



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΜΟΡΦΟΥ ΥΑΙΚΟΥ ΣΕ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΕΣ ΣΕ
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΧΑΜΗΛΗΣ-ΜΕΣΗΣ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΜΕ ΤΗ
ΜΕΘΟΔΟ RIETVELD»**



Βούδια, Μήλος

ΣΤΑΘΟΥΛΟΠΟΥΛΟΣ ΧΡΗΣΤΟΣ-ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ

ΧΑΝΙΑ 2018

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων με τίτλο «Προσδιορισμός άμορφου υλικού σε μπεντονίτες σε συνθήκες χαμηλής-μέσης σχετικής υγρασίας με τη μέθοδο Rietveld» .

Η τριμελής εξεταστική επιτροπή είναι η εξής:

Χρηστίδης Γεώργιος, Καθηγητής (Επιβλέπων) - Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

Δρ. Ιωάννης Μάραντος, Γεωλόγος ΙΓΜΕ

Δρ. Στρατάκης Αντώνιος, ΕΔΙΠ (Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό)- Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Πριν την παρουσίαση της διπλωματικής εργασίας, επιστημονικών στοιχείων και αποτελεσμάτων θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν με οποιονδήποτε τρόπο στην επιτυχή εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας.

Πρώτα από όλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Χρηστίδη Γεώργιο για τις γνώσεις που μου πρόσφερε, την ευκαιρία που μου έδωσε να εκπονήσω την παρακάτω διπλωματική εργασία και την εμπιστοσύνη προς εμένα για την εκτέλεση της. Χαρά μου που διδάχθηκα από έναν άνθρωπο με τόσες γνώσεις και εμπειρίες στο χώρο αυτό.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ για την παροχή του χώρου και των μέσων που μου παρείχε ο Δρ. Στρατάκης Αντώνιος για την εκτέλεση των μετρήσεων στο Περιθλασίμετρο Ακτίνων-Χ και την πολύτιμη βοήθεια του στον εργαστηριακό τομέα. Ευχαριστώ θερμά την κ. Μακρή Παγώνα για την διεξαγωγή, την βοήθεια στην αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της μελέτης, για τις παρατηρήσεις και σχόλια πάνω σε αυτή. Παράλειψη θα ήταν να μην ευχαριστήσω την κ. Παντελάκη Όλγα και τον κ. Πετράκη Ευάγγελο για τον χώρο του εργαστηρίου εμπλουτισμού και των εργαλείων που χρησιμοποίησα ώστε να ξεκινήσω την μελέτη.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους φίλους μου εντός και εκτός του ακαδημαϊκού περιβάλλοντος που έπαιξαν σημαντικό ρόλο στα φοιτητικά μου χρόνια από την αρχή μέχρι το τέλος, τα οποία θα θυμάμαι για πάντα. Ήταν μια εμπειρία ζωής, με άπειρα συναισθήματα για τον καθέναν από αυτούς.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την απεριόριστη ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου Ιωάννη και Σωτηρία και τον αδελφό μου Κωνσταντίνο που αδιάκοπα και ακούραστα είναι δίπλα μου, γεμάτοι συμβουλές σε όλους τους τομείς. Χωρίς την πίστη στις δυνατότητές μου, την αγάπη τους και την ανατροφή μου χωρίς καμία στέρηση παρά τους δύσκολους καιρούς που διανύουμε δεν θα μπορούσα να ολοκληρώσω τις σπουδές μου. Η παρούσα διπλωματική εργασία είναι αφιερωμένη φυσικά στην οικογένειά μου.

Χανιά 2018
Σταθουλόπουλος Χρήστος-Αθανάσιος

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι ο προσδιορισμός του άμορφου υλικού σε εμπορικούς μπεντονίτες με τη χρήση σύγχρονων τεχνικών χαρακτηρισμού. Ο προσδιορισμός έγινε σε δυο συνθήκες σχετικής υγρασίας, οι οποίες είναι συνθήκες δωματίου (χώρος εργαστηρίου με σχετική υγρασία ~45%) και συνθήκες μηδενικής σχετικής υγρασίας μετά από θέρμανση στους 250°C. Για αυτό το σκοπό επιλέχθηκαν οχτώ (8) δείγματα μπεντονίτη διαφορετικής προέλευσης (ΗΠΑ, Βουλγαρία, Μήλος, Ινδία) τα οποία αναμείχθηκαν με αναλογία εσωτερικού προτύπου (ZnO).

Η ορυκτολογία των δειγμάτων προσδιορίστηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD) με χρήση του λογισμικού EVA (DIFFRACplus Evaluation). Σε όλα τα δείγματα το κυρίαρχο ορυκτό είναι ο σμεκτίτης. Συνυπάρχουν επίσης σε διάφορα ποσοστά ορυκτά του πυριτίου (χαλαζίας), ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτης, δολομίτης, ανκερίτης), πλαγιόκλαστα (αλβίτης και ανδেসίτης) σανίδινο, σιδηροπυρίτης, βιοτίτης, χριστοβαλίτης, ανατάσης, καολινίτης, γύψος και μαγκεμίτης.

Η διαδικασία της ποσοτικοποίησης φάσεων που περιλαμβάνει την αναγνώριση των κύριων και δευτερευουσών φάσεων έγινε με χρήση του λογισμικού AutoQuan, το οποίο χρησιμοποιεί τον κώδικα BGMN. Ο ποσοτικός προσδιορισμός του άμορφου υλικού επιτεύχθηκε με τη χρήση του εσωτερικού προτύπου. Η μέθοδος Rietveld που χρησιμοποιείται είναι μια ευαίσθητη τεχνική για ποσοτική ανάλυση μπεντονιτών με χρήση εσωτερικού προτύπου. Εξαρτάται από πολλές παραμέτρους και για να αποδώσει ακριβή αποτελέσματα θα πρέπει τα βήματα για την επεξεργασία να είναι προσεκτικά από τον χειριστή.

Από την εκτίμηση, την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων και σε σύγκριση με τα δεδομένα που εισήχθησαν, παρατηρήθηκε ότι τόσο σε συνθήκες περιβάλλοντος όσο και σε συνθήκες ξήρανσης οι μπεντονίτες που επιλέχθηκαν να μελετηθούν δεν παρουσιάζουν ποσοστά άμορφου υλικού. Τα ποσοστά άμορφης μάζας είναι αρνητικά επομένως δεν προσδιορίστηκε η άμορφη μάζα με την επίδραση της υγρασίας. Εξαίρεση αποτελεί ο μπεντονίτης από το Τέξας όπου σε συνθήκες ξήρανσης παρουσιάζει χαμηλό ποσοστό άμορφης μάζας, ενώ σε συνθήκες υγρασίας περιβάλλοντος το άμορφο υλικό δεν μπορεί να προσδιοριστεί. Προτείνεται, ότι η ξήρανση των συγκεκριμένων δειγμάτων μπεντονίτη σε θερμοκρασία θα πρέπει να αποφεύγεται για μια τέτοια διεργασία διότι δεν αποδίδει κάποιο αποτέλεσμα.

ABSTRACT

The purpose of this study is to determine the amorphous material in commercial bentonites using modern characterization techniques. The assay was done in two relative humidity conditions, which are room conditions (laboratory space with a relative humidity $\sim 45\%$) and conditions of zero relative humidity after heating at 250°C . For this purpose were selected eight (8) bentonite samples of different origin (USA, Bulgaria, Milos, India) which was mixed with internal standard ratio (ZnO).

The mineralogy of the samples was determined by X-ray diffractometry (XRD) using EVA software (DIFFRACplus Evaluation). In all samples the dominant mineral is a smectite. Also exist in various percentages minerals silica (quartz), carbonates, minerals (calcite, dolomite, ankerite), plagioclase (albite and andesite) sanidine, pyrite, biotite, cristobalite, anatase, kaolinite, gypsum and magkemite.

The phase quantification process involving the identification of the main and secondary phases was done using the AutoQuan software, which uses the BGMN code. Quantitative determination of the amorphous material was achieved using the internal standard. The Rietveld method used is a sensitive technique for quantitative bentonite analysis using an internal standard. It depends on many parameters and to give accurate results, the steps for the treatment should be careful by the operator.

From the assessment, the evaluation of the results and compared to the data introduced, it was observed that both in ambient and drying conditions the bentonites chosen to be studied do not exhibit percentages of amorphous material. Amorphous mass percentages are negative, therefore, the amorphous mass was not determined by the influence of humidity. Exception is the bentonite from Texas where it has a low percentage of amorphous mass under drying conditions, while in humid conditions the amorphous material can not be determined. It is suggested that the drying of the particular bentonite samples at temperature should be avoided for such a process because it does not produce any effect.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	iv
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	v
ABSTRACT	vi
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ.....	vii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ-ΠΙΝΑΚΩΝ	ix
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	x

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο :ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΕΣ

1.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	1
1.2 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΣΜΕΚΤΙΤΩΝ.....	1
1.3 ΓΕΝΕΣΗ – ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ.....	4
1.3.1 Μηχανισμοί σχηματισμού μπεντονιτών.....	5
1.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ.....	6
1.4.1 Ιοντοεναλλακτική ικανότητα.....	7
1.4.2 Η διόγκωση και η ενυδάτωση.....	7
1.4.3 Συνδετική ικανότητα.....	8
1.4.4 Ικανότητα αιώρησης – Διασπαρτότητα.....	8
1.4.5 Υψηλό ιξώδες και θιξοτροπία.....	9
1.4.6 Ρεολογικές ιδιότητες.....	9
1.4.7 Μέγεθος κρυστάλλων – ειδική επιφάνεια.....	10
1.5 ΧΡΗΣΕΙΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ.....	11
1.5.1 Πολφοί γεωτρήσεων.....	12
1.5.2 Χυτήρια.....	13
1.5.3 Σφαιροποίηση ζωοτροφών και σιδήρου.....	14
1.5.4 Φαρμακευτικά είδη, καλλυντικά και ιατρικές εφαρμογές.....	14
1.5.5 Βιομηχανία χρωμάτων.....	16
1.5.6 Άμμοι υγιεινής.....	16
1.5.7 Βιομηχανία χαρτιού.....	16
1.5.8 Γεωργία.....	17
1.5.9 Έργα πολιτικού μηχανικού.....	17
1.5.10 Επεξεργασία ποτών.....	17
1.5.11 Διαύγαση φυτικών ελαίων.....	17
1.5.12 Περιβαλλοντικές εφαρμογές.....	18
1.6 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ.....	19
1.6.1 Ορυκτολογικές-Χημικές έρευνες.....	19
1.6.2 Ποιότητα και περιεκτικότητα σε σμεκτίτη.....	20
1.7 ΕΞΟΡΥΞΗ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ.....	21
1.8 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ.....	22

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ- ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	24
2.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	25
2.2.1 Προβλήματα προετοιμασίας δειγμάτων.....	26
2.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ.....	26
2.3.1 Συνθήκες περιβάλλοντος εργαστηρίου.....	26
2.3.2 Συνθήκες ξήρανσης.....	28
2.4 ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (XRD).....	32
2.4.1 Μέτρηση Ανακλάσεων.....	34
2.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ ΦΑΣΕΩΝ.....	35
2.5.1 Ποσοτική ανάλυση φάσεων-Ανάλυση πλήρους ακτινογραφήματος.....	37
2.6 ΜΕΘΟΔΟΣ RIETVELD.....	38
2.6.1 Αρχές της μεθόδου RIETVELD.....	38
2.6.2 Ποσοτική ανάλυση με τη μέθοδο RIETVELD.....	41
2.6.3 Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα της μεθόδου RIETVELD.....	41

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ...

3.1 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ.....	43
3.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ.....	51

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 ΣΥΖΗΤΗΣΗ- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	53
4.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	55

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΔΙΕΘΝΗΣ.....	56
ΕΛΛΗΝΙΚΗ.....	61
ΔΙΑΔΥΚΤΙΑΚΕΣ ΠΗΓΕΣ.....	62

Παράρτημα Ι: ΑΚΤΙΝΟΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ XRD ΣΕ ΣΥΝΝΟΗΚΕΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΜΕΤΑΞΥ ΠΑΡΑΤΗΡΟΥΜΕΝΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΖΟΜΕΝΩΝ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΔΙΑΘΛΑΣΗΣ.....	63
--	-----------

Παράρτημα ΙΙ: ΑΚΤΙΝΟΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ XRD ΣΕ ΣΥΝΝΟΗΚΕΣ ΞΗΡΑΝΣΗΣ ΚΑΙ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΜΕΤΑΞΥ ΠΑΡΑΤΗΡΟΥΜΕΝΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΖΟΜΕΝΩΝ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΔΙΑΘΛΑΣΗΣ.....	79
--	-----------

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ -ΠΙΝΑΚΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο :ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΕΣ

Σχ.1.2-1: Δομή Σμεκτίτη	2
Σχ.1.2-2: Κρυσταλλική δομή τριοκταεδρικών- διοκταεδρικών σμεκτιτών.....	3
Σχ.1.2-3: Κυριότεροι διοκταεδρικοί και τριοκταεδρικοί σμεκτίτες.....	4

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ- ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Πίν.2.1: Κωδικοί και προέλευση δειγμάτων.....	24
Σχ.2.2: Διάγραμμα κοκκομετρικής ανάλυσης δειγμάτων	25
Πίν.2.3.1: Ακριβείς ποσότητες δειγμάτων και ZnO σε συνθήκες περιβάλλοντος.....	28
Πίν.2.3.2: Ακριβείς ποσότητες δειγμάτων και ZnO σε συνθήκες ξήρανσης.....	31

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο: ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Σχ. 3.1-1: Ακτινογράφημα μπεντονιτών B4- B6- B03086/8- B03112.....	44
Σχ. 3.1-2: Ακτινογράφημα μπεντονιτών B13636/3- LOT.204- STx.1b- SWY.2.....	45
Σχ. 3.1-3: Ακτινογράφημα μπεντονιτών B4- B6- B03086/8- B03112.....	46
Σχ. 3.1-4 : Ακτινογράφημα μπεντονιτών B13636/3- LOT.204- STx.1b- SWY.2.....	47
Πίν. 3.1-1: Ποσοστά φάσεων δειγμάτων σε κανονικές συνθήκες.....	49
Πίν. 3.1-2: Ποσοστά φάσεων δειγμάτων σε συνθήκες ξήρανσης.....	50
Πίν. 3.2 : Ποσοστά εσωτερικού προτύπου για τις δυο συνθήκες μελέτης	52

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο :ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΕΣ

1.4.6: Δημιουργία κολλοειδών αιωρημάτων νατριούχων σμεκτιτών (Neal & Cooper, 1983).....	10
1.5.1:Συσκευασία μπεντονίτη για χρήση υλικού γεώτρησης της εταιρίας "Μεταλλουργία Μάνδρας Α.Β.Ε.Ε"	13
1.5.4: Εμπορική άργιλος μπεντονίτη για καλλυντική χρήση.....	15
1.5.6. : Άμμοι υγιεινής	16
1.7-1: Χωματοουργικό μηχάνημα με χρήση αποξεστήρα στο πίσω μέρος, στο ορυχείο της Αγγερίας (Μήλος).....	21
1.7-2: Φυσική ξήρανση μπεντονίτη στο Μελιδόνι Ρεθύμνου (Κρήτη).....	22

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ- ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

2.3.1: Υγρή άλεση δείγματος με αιθανόλη σε γουδί αχάτη.....	27
2.3.2-1: Δείγματα και ZnO (κάτω αριστερά) τοποθετημένα σε κάψες για εισαγωγή στον φούρνο.....	29
2.3.2-2: Φούρνος έψησης δειγμάτων στους 250°C (αριστερή εικόνα) και ξηραντήριο τοποθέτησης δειγμάτων στους 105°C (δεξιά εικόνα), του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης	30
2.3.2-3:Κάτοψη και πλάγια όψη των προσανατολισμένων δειγμάτων τοποθετημένα σε μεταλλικούς δειγματοφορείς, ώστε να γίνει ακτινογράφιση με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD).....	30
2.3.2-4: Ζυγός ακριβείας του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, όπου πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις.....	32
2.4: Περιθλασίμετρο ακτίνων-X D8 Advance, του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.....	34
2.4.1:Αναλυτική απεικόνιση της διαδικασίας μέτρησης με περίθλαση ακτίνων-X.....	35
2.5-1: Ενδεικτικό ακτινοδιάγραμμα του δείγματος B03086/8(2). Κατακόρυφος άξονας: Ένταση/ δευτερόλεπτο και οριζόντιος άξονας: γωνιακό εύρος 2θ.....	36
2.5-2: Διαφορά μεταξύ των παρατηρούμενων και υπολογιζόμενων προτύπων διάθλασης σκόνης. Κατακόρυφος άξονας: Ένταση/ δευτερόλεπτο και οριζόντιος άξονας: γωνιακό εύρος 2θ.....	36
2.5-3 : Ποσοστά φάσεων του δείγματος B03086/8 (1).....	37

2.6.1: Αλληλοκάλυψη ανακλάσεων και συμβολή των εντάσεων στις γωνίες Θ_{H1} και Θ_{H2}	38
---	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΕΣ

1.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Ο όρος μπεντονίτης περιγράφει μια άργιλο, η οποία εντοπίστηκε στην περιοχή Fort Benton των Η.Π.Α. Ως ορισμός του μπεντονίτη, χαρακτηρίζεται μια άργιλος πλούσια σε ορυκτά της ομάδας του σμηκτίτη, με κυριότερο αντιπρόσωπο τον μοντμοριλλονίτη, στα οποία οφείλονται οι βασικές ιδιότητες του μπεντονίτη (εκδόθηκε από το παγκόσμιο συνέδριο των Αργίλων στην Ισπανία (Μαδρίτη) από τον R.E.GRIM στις 27 Ιουνίου 1972). Βασικό συστατικό του είναι το αργιλικό ορυκτό μοντμοριλλονίτης του οποίου το όνομα έχει πάρει από το Montmorillon της νότιας Γαλλίας.

Οι μπεντονίτες ανήκουν στην κατηγορία των βιομηχανικών αργίλων. Οι βιομηχανικές άργιλοι έχουν χρησιμοποιηθεί από τον άνθρωπο, από προϊστορικούς χρόνους (όπως στην κατασκευή κεραμικών) μέχρι και σήμερα βρίσκουν εφαρμογή στην βιομηχανία και την τεχνολογία (όπως προϊόντα μεγάλης αξίας, τα νανοσύνθετα, τα καλλυντικά ή τα φαρμακευτικά είδη (de Paiva et al., 2008; Schoonheydt & Bergaya, 2011)).

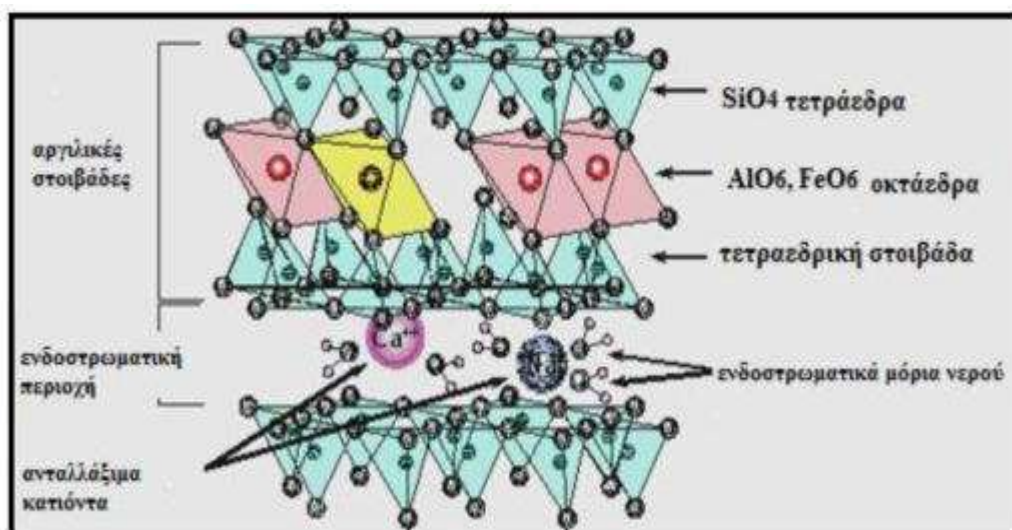
Ο όρος μπεντονίτης δεν χρησιμοποιείται με τον ίδιο τρόπο σε όλο τον κόσμο, ωστόσο. Επιπλέον διαφορετικοί όροι χρησιμοποιούνται σύμφωνα με τον τύπο του σμηκτίτη. Ουσιαστικά ο μπεντονίτης είναι μια άργιλος που έχει σχηματιστεί από την επί τόπου εξαλλοίωση της ηφαιστειακής τέφρας, η οποία αποτελείται από ορυκτά της ομάδας του σμηκτίτη. Ανάλογα με τη φύση της γένεσης τους οι μπεντονίτες περιέχουν σύνδρομα ορυκτά όπως χαλαζία, άστριο, οπάλιο-CT ζεολίθους (συνήθως κλινοπτιλόλιθο) και γύψο.

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. 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 από το Brown (1955). Ακολούθησαν οι Warshaw & Roy (1961), οι Brigatti (1981), Bailey (1982), Güven (1988), οι Drits et al (1988) και Christidis & Eberl (2003).

Γενικά η ταξινόμηση των αργιλικών ορυκτών γίνεται με βάση:

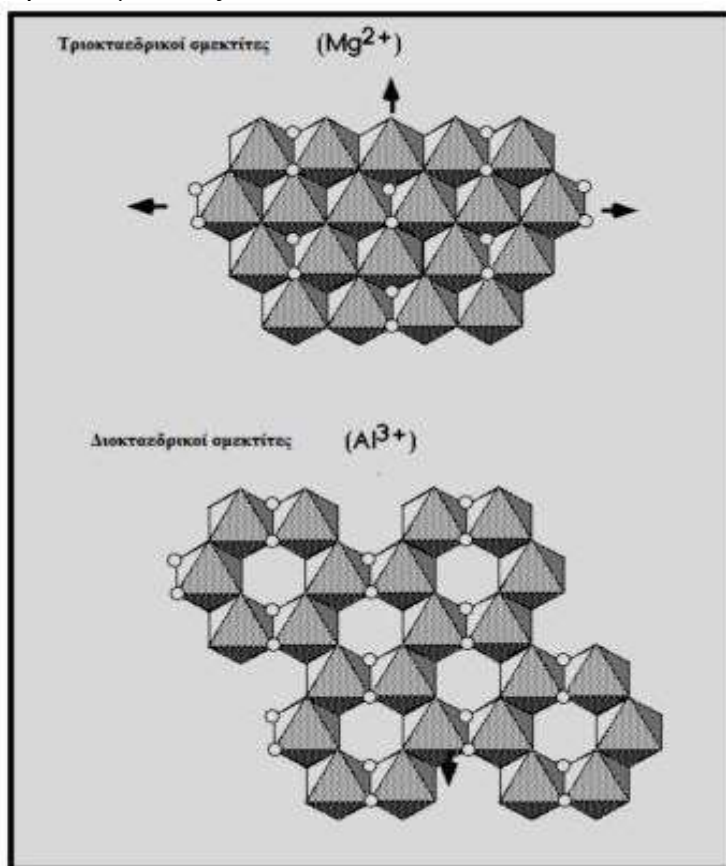
α) τον τρόπο διάταξης των δομικών στιβάδων. Διακρίνονται 1:1 ή 2:1 φυλλοπυριτικά ορυκτά με τα ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη δομικά να ανήκουν στα φυλλοπυριτικά ορυκτά με δομή 2:1. Χαρακτηρίζονται επομένως από την ύπαρξη μιας οκταεδρικής στιβάδας μεταξύ δύο τετραεδρικών στιβάδων. Η οκταεδρική στιβάδα 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 μια σχηματική απεικόνιση της δομής των σμεκτιτών (σχήμα 1.2-1), στην οποία οι δομικές μονάδες συγκρατούνται μεταξύ τους με κατιόντα, τα οποία εξισορροπούν το αρνητικό φορτίο που προκύπτει από τις αντικαταστάσεις του αργιλίου στις οκταεδρικές θέσεις του πυριτίου στις τετραεδρικές θέσεις από άλλα κατιόντα, και με μόρια νερού.



Σχήμα 1.2-1: Δομή Σμεκτίτη (πηγή:

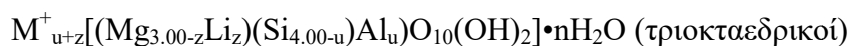
<http://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/28907#page/25/mode/1up>)

β) το βαθμό πλήρωσης της οκταεδρικής στιβάδας. Διακρίνονται διοκταεδρικοί και τριοκταεδρικοί σμεκτίτες.



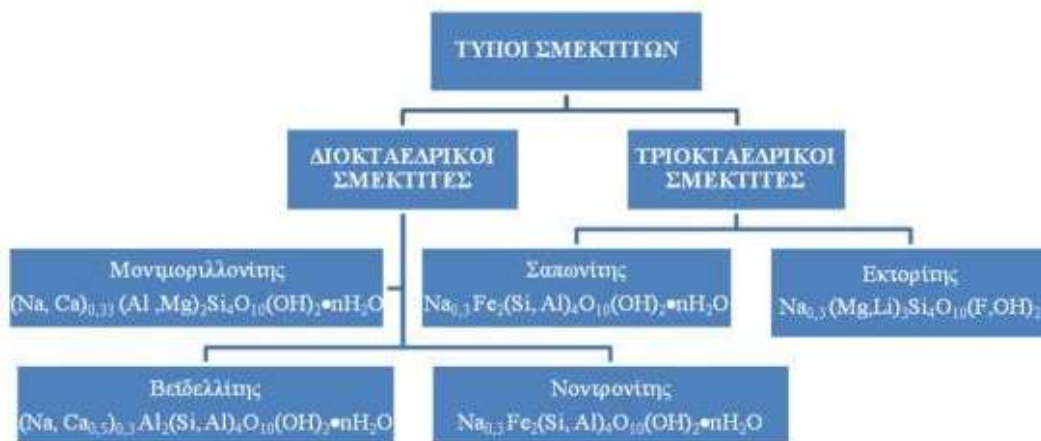
Σχήμα 1.1-2: Κρυσταλλική δομή τριοκταεδρικών-διοκταεδρικών σμεκτιτών
(πηγή: <http://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/28907#page/26/mode/1up>)

Ο θεωρητικός χημικός τύπος των σμεκτιτών είναι ο εξής:



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

Οι κυριότεροι διοκταεδρικοί και τριοκταεδρικοί σμεκτίτες είναι οι εξής:



Σχήμα 2-3: Κυριότεροι διοκταεδρικοί και τριοκταεδρικοί σμεκτίτες
(πηγή:<http://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/28907#page/27/mode/1up>)

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

1.3 ΓΕΝΕΣΗ –ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΗΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ

Τα κοιτάσματα μπεντονίτη σχηματίζονται από εξαλλοίωση ηφαιστειακού γυαλιού κυρίως σε θαλάσσια και σπανιότερα σε χερσαία περιβάλλοντα. Μεγάλα κοιτάσματα μπεντονίτη απαντούν σε πολλές περιοχές του κόσμου με αποτέλεσμα η γένεση των μπεντονιτών να θεωρείται μια κοινή γεωλογική διαδικασία (Grim & Güven, 1978, Elza & Murray 1994, Murray, 2007). Η εξαλλοίωση του ηφαιστειακού γυαλιού δεν παρατηρείται πάντα σε περιβάλλον που κυριαρχεί το νερό όπως το θαλασσίνο νερό ή σε παλαιότερα ιζηματογενή πετρώματα, παρόλο που ο ρόλος του νερού είναι απαραίτητος για τον σχηματισμό του μπεντονίτη (Hein & Scholl, 1978, Weaver, 1989).

Η απομάκρυνση των αλκαλίων και η υψηλή αναλογία κατιόντων μαγνησίου/κατιόντα υδρογόνου (Mg^{2+}/H^{+}) διευκολύνουν την μετατροπή ηφαιστειακού γυαλιού σε μπεντονίτη αντί για ζεόλιθο και σχηματίζεται ο σμεκτίτης. Όταν το μητρικό πέτρωμα είναι όξινο το μαγνήσιο παρέχεται από την υγρή φάση, ενώ όταν η σύστασή του είναι δακτιτική-ανδεσιτική τότε δεν είναι απαραίτητη μια εξωτερική πηγή Mg (Christidis et. al., 1995). Ανάλογα με την αναλογία νερού-πετρώματος διακρίνονται δυο συστήματα σχηματισμού. Υψηλές αναλογίες νερού-πετρώματος οδηγούν σε ένα ανοιχτό σύστημα που ευνοεί τον σχηματισμό σμεκτιτών σε μπεντονίτες ανεξάρτητα από τη σύσταση του μητρικού πετρώματος (Christidis, 1998). Υψηλές αναλογίες

νερού-πετρώματος διευκολύνονται από υψηλή διαπερατότητα του μητρικού πετρώματος. Αντίθετα χαμηλότερες αναλογίες νερού- πετρώματος ή κλειστά συστήματα ευνοούν το σχηματισμό ζεόλιθων (Hay & Sheppard, 2001), σε περιπτώσεις όπου το μητρικό πέτρωμα έχει χαμηλότερη διαπερατότητα. Ο σμεκτίτης σχηματίζεται από φτωχά κρυσταλλωμένες ή άμορφες προϋπάρχουσες φάσεις, συνήθως πηκτώματα (γέλες) σε διάφορα περιβάλλοντα. Ο συνηθέστερος σμεκτίτης που υπάρχει στους μπεντονίτες είναι ο μοντιοριλλονίτης. Σε μερικούς μπεντονίτες σπάνια υπάρχει ως δευτερεύον ορυκτό ο παλυγορσκίτης που αντικαθιστά τον σμεκτίτη.

1.3.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ

Υπάρχουν τρεις κύριοι μηχανισμοί σχηματισμού μπεντονίτη με οικονομική σημασία:

- Επί τόπου διαγενετική εξαλλοίωση ηφαιστειακού γυαλιού
- Υδροθερμική εξαλλοίωση ηφαιστειακού γυαλιού
- Σχηματισμός ιζήματος πλούσιου σε Mg-σμεκτίτη σε χερσαίες αλατούχες-αλκαλικές λίμνες και περιβάλλοντα sabhka

Επί τόπου διαγενετική εξαλλοίωση του ηφαιστειακού γυαλιού

Στην επί τόπου διαγενετική εξαλλοίωση τα θραύσματα του ηφαιστειακού γυαλιού (τέφρας) καταλήγουν σε υδατικά περιβάλλοντα και έτσι σχηματίζουν στρώματα πάχους μερικών εκατοστών έως λίγων μέτρων, τα οποία εκτείνονται σε μεγάλες περιοχές (Elzea & Murray, 1994). Αυτοί οι μπεντονίτες είναι χρήσιμοι για στρωματογραφικές συσχετίσεις (Kolata et al., 1996, Huff et al., 1999, Bertog 2007). Η ηφαιστειακή τέφρα προέρχεται από ηφαιστειακές εκρήξεις και καταλήγει σε θαλάσσιες περιοχές ή σε χερσαίες λεκάνες. Το πάχος των στρωμάτων και το μέγεθος των σωματιδίων που δημιουργούνται εξαρτώνται από τον μηχανισμό της ηφαιστειακής έκρηξης, ενώ πυκνότερες αποθέσεις σχηματίζονται κοντά στον ηφαιστειακό πόρο. Τα ηφαιστειακά αναβλήματα μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις και ψύχονται πριν από την εναπόθεση με αποτέλεσμα να επέρχεται θερμική ισορροπία λίγο μετά την εναπόθεση των θραυσμάτων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι οι μπεντονίτες Wyoming, Μοντάνας και Τέξας (Η.Π.Α.) (Elzea & Murray, 1990, Bertog et al., 2007). Παρ' όλο που οι μπεντονίτες της κατηγορίας αυτής έχουν κοινό τρόπο γένεσης, παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στη χημική σύσταση στο είδος του σμεκτίτη και στο ποσοστό των μη αργιλικών ορυκτών όπως ζεόλιθοι και χριστοβαλίτης με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν διαφορές στις φυσικές ιδιότητες, στις ρεολογικές ιδιότητες καθώς και τις ιδιότητες διόγκωσης.

Υδροθερμική εξαλλοίωση του ηφαιστειακού γυαλιού

Η υδροθερμική εξαλλοίωση είναι ένας άλλος τρόπος δημιουργίας των μπεντονιτών. Διακρίνονται δυο τύποι υδροθερμικών εξαλλοιώσεων, στον πρώτο η πηγή ενέργειας βρίσκεται σε βάθος και συνδέεται με ένα μαγματικό σώμα το οποίο ψύχεται και στον δεύτερο η πηγή ενέργειας είναι το ίδιο πυροκλαστικό υλικό καθώς ψύχεται. Στην πρώτη περίπτωση, η εξαλλοίωση των ηφαιστειακών πετρωμάτων γίνεται μέσω ροής υδροθερμικών ρευστών σε ρηξιγενείς ζώνες και δημιουργούνται επιμήκη ή ελλειπτικά σώματα παράλληλα προς τον άξονα του ρήγματος. Στην δεύτερη περίπτωση, η ψύξη του μητρικού πετρώματος (κυρίως πυροκλαστικό ρεύμα) συντηρεί ένα υδροθερμικό σύστημα και προκαλεί εξαλλοίωση. Για να διατηρηθεί η ροή του υγρού θα πρέπει να υπάρχει διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του πετρώματος που ψύχεται και της υδατικής φάσης (Cas & Wright, 1988). Αυτός ο τύπος της εξαλλοίωσης ευνοείται από υψηλή θερμοκρασία τοποθέτησης του πυροκλαστικού υλικού (300 έως 800°C). Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα μητρικά πετρώματα των μπεντονιτών της Μήλου. Οι μπεντονίτες που σχηματίζονται από υδροθερμική εξαλλοίωση είναι στρωματοκαθοριζόμενοι αλλά έχουν πολύ μεγαλύτερο πάχος και οι διαστάσεις τους ελέγχονται από τις διαστάσεις της πυροκλαστικής ροής (Christidis, 2008).

Σχηματισμός ιζήματος πλούσιου σε Mg-σμεκτίτη σε εσωτερικές αλατούχες-αλκαλικές λίμνες και περιβάλλοντα sabhka

Η δημιουργία μπεντονίτη σε εδαφικά αλατούχα-αλκαλικά περιβάλλοντα σχετίζεται με τον σχηματισμό παλυγορσκήτη ή/και σεπιολίθου. Διοκταεδρικοί σμεκτίτες κλαστικής προέλευσης, των οποίων η σύστασή εξαρτάται από το αρχικό υλικό και τριοκταεδρικοί σμεκτίτες πλούσιοι σε Mg (κυρίως σαπωνίτης ή και στιβενσίτης) αποτελούν τα δυο είδη σμεκτίτη στον τρίτο μηχανισμό γένεσης των μπεντονιτών. Οι σαπωνίτες προέρχονται από εξαλλοίωση κλαστικών ορυκτών αργίλου όπως ο καολινίτης, ο σμεκτίτης, ο χλωρίτης ή ο ιλλίτης (Jones & Galan, 1988) ή από ανθρακικά άλατα (Hayet al., 1986, Chahi et al., 1999) ενώ ο στιβενσίτης από την άμεση καθίζηση από τα υγρά των πόρων μαζί με σεπιόλιθο (Meunier, 2005). Ο λόγος των αυθιγενών/κλαστικών αργιλικών ορυκτών αποτελεί ένδειξη της απόστασης από την πηγή, γι αυτό τα κλαστικά αργιλικά ορυκτά εμφανίζονται στο περιθώριο των λιμνών, ενώ τα αυθιγενή στο κέντρο της λίμνης. (Galan & Castillo, 1984, Velde & Meunier, 1987, Kastiris et al., 2003)

1.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ

Οι σμεκτίτες έχουν κάποια ιδιαίτερα στοιχεία όπως ο ασθενής δεσμός μεταξύ των δομικών μονάδων 2:1, η κατανομή αρνητικού φορτίου και το πολύ μικρό μέγεθος κρυστάλλων τα οποία καθορίζουν τις ιδιότητες του μπεντονίτη. Οι κύριες ιδιότητες που παρουσιάζουν οι μπεντονίτες παρουσιάζονται παρακάτω (σύμφωνα με

την ιστοσελίδα του Μεταλλευτικού Μουσείου της Μήλου (https://www.milosminingmuseum.com/wp-content/uploads/2011/11/bentonite_gr.pdf και Odom,1984) :

- Ιοντοεναλλακτική ικανότητα
- Διόγκωση και ενυδάτωση
- Συνδετική ικανότητα
- Ικανότητα αραίωσης- Διασπαρτότητα
- Υψηλό ιξώδες και θιξοτροπία
- Ρεολογικές ιδιότητες
- Μέγεθος κρυστάλλων-ειδική επιφάνεια

1.4.1 Ιοντοεναλλακτική ικανότητα

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

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα μπορεί να οφείλεται στα δεσμευμένα ιόντα που βρίσκονται στα όρια των κρυστάλλων, εξαιτίας θραυσμένων δεσμών. Με αυξανόμενο pH δημιουργούνται στα πλευρικά όρια ενός κρυστάλλου φυλλοπυριτικού ορυκτού, αρνητικά φορτία τα οποία είναι ικανά να δεσμεύουν κατιόντα. (Κωστάκης 2003). Σύμφωνα με τους Weaver & Pollard (1973), η συνολική ικανότητα ανταλλαγής ιόντων των σμεκτιτικών αργίλων, οφείλεται κατά 80% περίπου στα φορτία που προκύπτουν από υποκαταστάσεις στο πλέγμα και κατά 20% στα φορτία που προέρχονται από θραυσμένους δεσμούς στα όρια των κρυστάλλων.

Ο ρόλος των ανταλλάξιμων ιόντων στις βιομηχανικές εφαρμογές των σμεκτιτικών αργίλων είναι καθοριστικός. Για παράδειγμα, οι σμεκτιτικοί άργιλοι που έχουν ως κυρίαρχο ανταλλάξιμο ιόν το νάτριο, ανεξάρτητα από το είδος τους, εμφανίζουν υψηλή ικανότητα διόγκωσης και ρεολογικές ιδιότητες. Στην εμπορική εκμετάλλευση των σμεκτιτών η ικανότητα αυτή είναι επίσης σημαντική αν αναλογιστεί κανείς ότι άλλες ιδιότητες όπως η ικανότητα διόγκωσης και οι ρεολογικές ιδιότητες οφείλονται στην ανταλλαγή αυτή.

1.4.2 Η διόγκωση και η ενυδάτωση

Οι σμεκτίτες, ιδιαίτερα οι νατριούχοι (διογκώσιμοι σμεκτίτες) έχουν την τάση να διογκώνονται όταν βρεθούν σε υγρό περιβάλλον και ιδιαίτερα σε υδατικά διαλύματα με μικρή συγκέντρωση ηλεκτρολυτών. Ανάλογα με την ποσότητα H₂O που βρίσκεται μεταξύ των 2:1 στρώσεων, οι κρύσταλλοι του σμεκτίτη (κυρίως

μοντμοριλλονίτη) τείνουν να αποχωρίζονται προς την κατεύθυνση εκείνη του κρυσταλλογραφικού άξονα c , ώστε να αυξάνεται η απόσταση μεταξύ των δύο δομικών μονάδων 2:1. Οι περισσότεροι διογκούμενοι μπεντονίτες είναι οι νατριούχοι και οι λιθιούχοι. Οι ασβεστούχοι και οι μαγνησιούχοι μπεντονίτες διογκώνονται λιγότερο, ωστόσο μπορούν να μετατραπούν σε διογκώσιμους με τη λεγόμενη αλκαλική ενεργοποίηση (δηλαδή με αντικατάσταση του Ca ή του Mg από Na). Οι ανταλλάξιμοι νατριούχοι μπεντονίτες συνήθως αναπτύσσουν υποδεέστερες φυσικές ιδιότητες σε σύγκριση με τους φυσικούς νατριούχους μπεντονίτες (Κωστάκης 2003). Σε περίπτωση ξήρανσης παρατηρείται το αντίθετο φαινόμενο, δηλαδή συρρίκνωση στη διεύθυνση του άξονα c .

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

1.4.3 Συνδετική ικανότητα

Η ικανότητα του μπεντονίτη να δρα ως συνδετικό μέσο διαφαίνεται όταν χρησιμοποιείται σε προπλάσματα χύτευσης (καλούπια) μετάλλων και στην σφαιροποίηση λεπτόκοκκων σιδηρομεταλλευμάτων ή γενικότερα σε διαδικασίες παρασκευής σφαιροποιημένων προϊόντων (π.χ. ζωοτροφές). Οι νατριούχοι μπεντονίτες έχουν πολύ ισχυρές συνδετικές ικανότητες στις άμμους χυτηρίων μετά την ξήρανση, υψηλή αντοχή σε συμπίεση εν ξηρώ και μέτριες αντοχές σε συμπίεση κατά την ενυδάτωση. Οι ασβεστούχοι μπεντονίτες συνήθως έχουν υψηλή αντοχή σε συμπίεση κατά την ενυδάτωση και μικρή έως μέτρια αντοχή σε ξήρανση. Έτσι ο μπεντονίτης δημιουργεί συνοχή κατά τη διεργασία σφαιροποίησης των υλικών και στα σχηματιζόμενα καλούπια των χυτηρίων μετάλλων, ενώ ταυτόχρονα προσροφά υγρασία από το προς επεξεργασία υλικό στις ενδοστρωματικές θέσεις.

1.4.4 Ικανότητα αιώρησης – Διασπαρτότητα

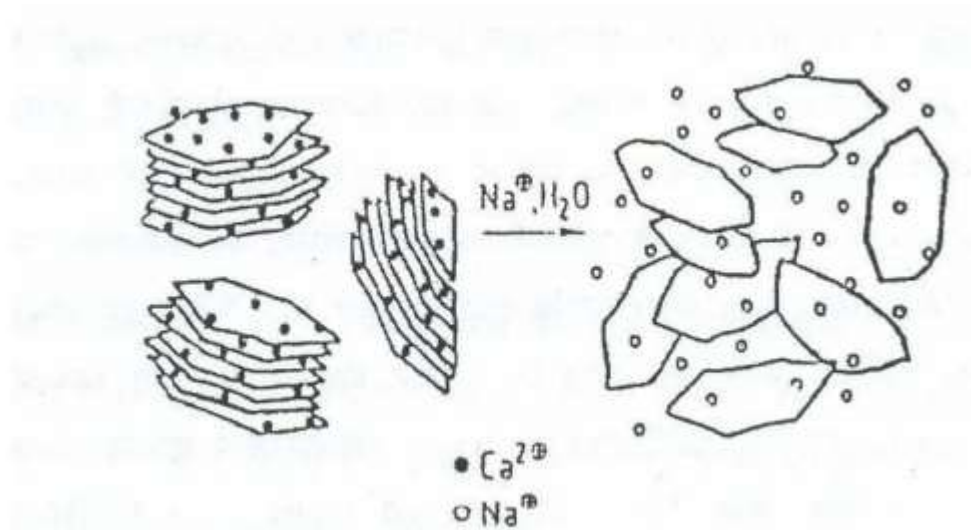
Στους μπεντονίτες δημιουργούνται αιωρήματα και γαλακτώματα λόγω της ιδιότητας της διασποράς σε ρευστά, όπου σχετίζεται άμεσα με την κολλοειδή συμπεριφορά τους, η οποία οφείλεται στο μικρό μέγεθος των τεμαχιδίων. Τα διασπαρμένα τεμαχίδια δεν καταβυθίζονται αλλά αιωρούνται στο μέσο διασποράς. Ιδιαίτερη σημασία στη χημική βιομηχανία έχουν τα γαλακτώματα.

1.4.5 Υψηλό ιζώδες και θιξοτροπία

Το ιζώδες και η θιξοτροπία παρατηρούνται στους φυσικούς νατριούχους μπεντονίτες, καθώς και σε ορισμένους μπεντονίτες που έχουν ενεργοποιηθεί με νάτριο. Η δημιουργία υψηλού ιζώδους και η θιξοτροπία είναι απαραίτητες προϋποθέσεις για μπεντονίτες που χρησιμοποιούνται σε πολφούς γεωτρήσεων (Christidis & Scott, 1996). Όταν ο μπεντονίτης προστεθεί σε νερό τότε κάτω από προϋποθέσεις δημιουργεί αώρημα υψηλού ιζώδους με εμφανή θιξοτροπική συμπεριφορά. Η θιξοτροπία είναι η ιδιότητα εκείνη που έχουν κάποια υλικά όπως ο μπεντονίτης να μεταπίπτουν από κατάσταση πηκτώματος σε κατάσταση αιωρήματος. Το ιζώδες σχετίζεται με την ικανότητα ενυδάτωσης του σμεκτίτη. Επιπλέον διείσδυση νερού μεταξύ των στρωμάτων μπορεί να οδηγήσει σε αποχωρισμό των κρυστάλλων του σμεκτίτη. Αρχικά παρατηρείται απότομη αύξηση του ιζώδους, ενώ με επιπλέον παραμονή κάποιου χρονικού διαστήματος το ιζώδες αυξάνει με προοδευτικά μικρότερους ρυθμούς.

1.4.6 Ρεολογικές ιδιότητες

Η ενυδάτωση και οι χημικές ιδιότητες των σμεκτιτικών αργίλων προκαλούν διαχωρισμό και διασκορπισμό των κρυστάλλων. Επιπλέον η ανάπτυξη ηλεκτρικού δυναμικού έχει ως αποτέλεσμα την απώθηση των κρυστάλλων και τη δυνατότητα αιώρησής τους στο υγρό, δημιουργώντας έτσι ένα κολλοειδές σύστημα. Επίσης οι άργιλοι αυτοί όταν προστίθενται στο νερό σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, μπορούν να προκαλέσουν αντίσταση σε ροή. Η δυνατότητα της ανάπτυξης μεγάλου ιζώδους και θιξοτροπίας οφείλονται στις μεγάλες ποσότητες ανταλλάξιμου νατρίου (Κωστάκης, 1999).



Εικόνα 1.4.6: Δημιουργία κολλοειδών αιωρημάτων νατριούχων σμεκτιτών (Neal & Cooper, 1983)

1.4.7 Μέγεθος κρυστάλλων- ειδική επιφάνεια

Ειδική επιφάνεια ενός κόκκου ορίζεται η σχέση της εξωτερικής επιφάνειας προς το βάρος του. Δηλαδή:

$$Sw = \frac{S}{W} = \left(\frac{f}{\kappa \cdot \rho} \right) * \frac{1}{d}$$

Όπου:

- S_w : ειδική επιφάνεια του κόκκου
- S :εξωτερική επιφάνεια του κόκκου
- W : το βάρος του κόκκου
- d : η διάμετρός του
- κ : σταθερά ($\kappa=\pi/6=0,524$)
- ρ : η πυκνότητα
- $f=\pi=3,14$

Η ειδική επιφάνεια είναι αντιστρόφως ανάλογη της διαμέτρου του κόκκου, όσο μικραίνει το μέγεθος κόκκου τόσο μεγαλώνει η ειδική επιφάνεια (Stamboliadis E., 1994).

Το μέγεθος των σμεκτιτών κυμαίνεται μεταξύ 0.01 μm -2 μm (Grim & Güven, 1978). Οι μεμονωμένοι κρύσταλλοι είναι ρομβικοί ή εξαγωνικοί, ελασματοειδείς ή ινώδεις. Η κρυσταλλική μορφή και τα χαρακτηριστικά των συσσωματωμάτων μπορούν να επηρεάζουν σημαντικά τις φυσικές και ρεολογικές ιδιότητες των σμεκτιτικών αργίλων. Είναι ενδιαφέρον ότι οι σμεκτιτικοί κρύσταλλοι ακόμα και όταν διασκορπίζονται στο νερό τείνουν να σχηματίσουν συσσωματώματα παρά

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

1.5 ΧΡΗΣΕΙΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ

Ο μπεντονίτης αναφέρεται και σαν άργιλος με τις χίλιες χρήσεις, λόγω του ότι χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. (Grim & Guven 1978, Κωστάκης 1999). Η αξία του οφείλεται, στις ορυκτολογικές του ιδιότητες, την ιοντοεναλλακτική του ικανότητα αλλά και τις προσροφητικές του ιδιότητες. Υπάρχουν δύο τύποι μπεντονίτη ανάλογα με το αν περιέχουν νάτριο ή ασβέστιο:

A. Οι διογκωμένοι ή Νατριούχοι (τύπος Wyoming):

Οι διογκωμένοι ή Νατριούχοι μπεντονίτες, έχουν ως κύριο ανταλλάξιμο ιόν τους το Na^+ , χαρακτηριστικό τους είναι ότι διογκώνονται σε μεγάλο βαθμό σε σχέση με τον αρχικό τους ξηρό όγκο. Ακόμη όταν έρθουν σε επαφή με το νερό σχηματίζουν ένα είδος πηκτώματος.

B. Οι μη διογκωμένοι ή Ασβεστούχοι:

Στους μη διογκωμένους ή Ασβεστούχους μπεντονίτες το κύριο ανταλλάξιμο ιόν είναι το Ca^+ , διογκώνονται σε πολύ μικρότερο βαθμό και παρουσιάζουν μεγαλύτερη ικανότητα απορρόφησης. Σε περίσσεια νερού καθιζάνουν γρήγορα.

Οι μπεντονίτες είναι εξαιρετικά χρήσιμοι για τις απορροφητικές ιδιότητές τους, οι οποίες απορρέουν από την υψηλή επιφάνεια και την τάση τους να απορροφούν το νερό στις θέσεις των στρώσεων. Η ενίσχυση των ιδιοτήτων αυτών επιτυγχάνεται με ενεργοποίηση του οξέος και επεξεργασία με οργανικά (Odom, 1984, Rupert et al., 1987, Boyd and Jaynes, 1994). Η ενεργοποίηση των οξέων αυξάνει την επιφάνεια (Grim, 1962, Rupert et al., 1987, Srasra κ.ά., 1989, Kaviratna και Pinnavaia, 1994) και τροποποιεί τη δομή των σμεκτιτών (Rupert et al. and Brown, 1992, Tkac et al., 1994).

Οι συνηθέστερες χρήσεις των μπεντονιτών είναι οι εξής:

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

- Γεωργία
- Έργα πολιτικού μηχανικού
- Επεξεργασία ποτών
- Διαύγαση φυτικών ελαίων
- Περιβαλλοντικές εφαρμογές

1.5.1 Πολφοί γεωτρήσεων

Η τεχνολογία των πολφών αναπτύχθηκε κυρίως λόγω των ιδιοτήτων του σμεκτίτη που είναι το κύριο συστατικό των μπεντονιτών. Το σύνολο των εταιριών γεωτρήσεων βασίζονται στην παρασκευή πολφών με μπεντονίτες σε συνδυασμό με νερό, φρέσκο ή θαλασσινό. Κατά την ανάμειξη του μπεντονίτη με φρέσκο νερό σχηματίζονται λεπτά φύλλα σμεκτίτη που βοηθά στον έλεγχο του ιξώδους, του κολλοειδούς και των απωλειών του ρευστού.

Με προσθήκη μπεντονίτη για την παρασκευή πολφού γεώτρησης μας δίνει τις παρακάτω ιδιότητες:

- Αύξηση της ικανότητας καθαρισμού του φρέατος. Η πίεση που ασκείται κατά την έξοδο του ρευστού από το κοπτικό άκρο έχει ως αποτέλεσμα να διατηρούνται τόσο ο πυθμένας του φρέατος, όσο και τα άκρα του κοπτικού καθαρά από θραύσματα. Η απομάκρυνση των θραυσμάτων είναι απαραίτητη αν αναλογιστεί κανείς ότι η συσσώρευση τους μπορεί να φράξει το δακτύλιο. Γι αυτό το λόγο θεωρείται ως η σπουδαιότερη λειτουργία των διατρητικών ρευστών. Σημαντικό ρόλο επίσης στην περίπτωση αυτή παίζει εκτός από την ταχύτητα του ρευστού, το ιξώδες και η πυκνότητά του.
- Δημιουργία λεπτού υποστρώματος στα τοιχώματα. Ένα βασικό πρόβλημα το οποίο ρυθμίζεται με το υπόστρωμα της λάσπης (filter cake) που δημιουργείται από τα στερεά του ρευστού της γεώτρησης, είναι η απώλεια ρευστού κατά την γεώτρηση. Κατά τη διάνοιξη μιας γεώτρησης τα στερεά εναποτίθενται στα τοιχώματα του φρέατος και το νερό εισέρχεται στους πόρους του πετρώματος. Αυτό πρέπει να περιορίζεται στο ελάχιστο, οπότε το ρευστό διαμορφώνεται έτσι ώστε να δημιουργείται ένα λεπτό υπόστρωμα στα τοιχώματα του φρέατος που δεν επιτρέπει τη διαφυγή υγρού στους πόρους των πετρωμάτων.
- Αιωρούμενα σωματίδια και απελευθέρωση τους στην επιφάνεια. Κατά την διαδικασία διάνοιξης μιας γεώτρησης, η διάτρηση δεν είναι συνεχής. Όταν το κοπτικό μηχάνημα έχει σταματήσει να λειτουργεί, θα πρέπει να δημιουργείται ένα είδος πηκτώματος έτσι ώστε να μην καθιζάνουν τα θραύσματα. Στην επαναφορά της διάτρησης, ο πολφός θα πρέπει να επιστρέφει στην αρχική του ρευστή φάση. Τέλος, η πυκνότητα του ρευστού της γεώτρησης θα πρέπει να ρυθμίζεται έτσι

ώστε να παρέχεται ικανή υδροστατική πίεση για εξισορρόπηση της πίεσης των ρευστών των πετρωμάτων αλλά και να είναι υψηλή ώστε να προκαλέσει θραύση των πετρωμάτων.



Εικόνα 1.5.1:Συσκευασία μπεντονίτη για χρήση υλικού γεώτρησης της εταιρίας "Μεταλλουργία Μάνδρας Α.Β.Ε.Ε"

1.5.2 Χυτήρια

Στη μεταλλουργική βιομηχανία για την παρασκευή άμμων χυτηρίων χρησιμοποιούνται μεγάλες ποσότητες, ετησίως. Με βάση τον τύπο του κράματος και το μέγεθος των χυτών χρησιμοποιούνται διάφοροι μέθοδοι χύτευσης των μετάλλων. Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται στη μέθοδο της άμμου καλούπιων χυτηρίων, για την παραγωγή σιδήρου και χάλυβα. Στην βιομηχανία χυτηρίων χρησιμοποιούνται τόσο οι νατριούχοι όσο και οι ασβεστούχοι μπεντονίτες, οι πρώτοι έχουν καλύτερη απόδοση λόγω μεγαλύτερης αντοχής σε εφελκυσμό σε υγρό (Christidis & Scott, 1996).

Η αναλογία ποικίλει από 5-10% , σμεκτιτικές άργιλοι με άμμο και νερό. Σκοπός της ανάμειξης είναι να αποκτήσει η άμμος πλαστικότητα και συνεκτικότητα, ώστε να είναι δυνατή η μορφοποίηση της σε καλούπια. Μετά τη χύτευση ο μπεντονίτης θα πρέπει να δίνει στην άμμο αρκετή σταθερότητα ώστε να διατηρεί το σχήμα πριν, κατά την διάρκεια και μετά τη χύτευση του τηγμένου μετάλλου στο καλούπι. Οι ιδιότητες των μετάλλων που είναι σημαντικές για την χύτευση είναι η θερμική σταθερότητα, η καλή ικανότητα ροής και συμπίκνωσης και η μεγάλη διάρκεια ζωής.

Χρήση των προϊόντων των χυτηρίων κυρίως κάνουν οι αυτοκινητοβιομηχανίες και οι κατασκευαστικές εταιρίες βιομηχανιών και γεωργικών μηχανημάτων (Grim & Guven, 1978).

1.5.3 Σφαιροποίηση ζωοτροφών και σιδήρου

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

Σκοπός του μπεντονίτη είναι να δεσμεύει το πλεονάζον νερό, αφού ο σίδηρος μετά από τον εμπλουτισμό, περιέχει υγρασία. Το σιδηρομετάλλευμα θα πρέπει να έχει τη μορφή κόνεως ώστε να μπορούν να διαχωριστούν οι προσμίξεις. Το τελικό προϊόν χρησιμοποιείται ως υλικό τροφοδοσίας στις καμίνους για την παραγωγή σιδήρου.

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

1.5.4 Φαρμακευτικά είδη , καλλυντικά και ιατρικές εφαρμογές

Τα τελευταία χρόνια επικρατεί μια αυξανόμενη τάση για χρήση νατριούχων μπεντονιτών στα φάρμακα και τα καλλυντικά και ιατρικές εφαρμογές. Σε φαρμακευτικές συνθέσεις χρησιμοποιούνται ως δραστικές ουσίες που χορηγούνται από το στόμα. Τέτοια σκευάσματα είναι οσμωτικά καθαρτικά , προστατευτικά γαστρεντερικού, αντιδιαρροϊκά που περιέχουν παλυγορσκήτη , καολινίτη και σμεκτίτη. Η θεραπευτική δράση τους βασίζεται στην υψηλή ικανότητα απορρόφησης, προσκολλώντας στη γαστρική και εντερική βλεννογόνο μεμβράνη όπου την προστατεύουν και μπορούν να απορροφούν τοξίνες, βακτήρια και ακόμη και ιούς. Παρ 'όλα αυτά, έχουν το μειονέκτημα ότι εξαλείφουν επίσης ένζυμα και άλλα απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία, πράγμα που καθιστά την παρατεταμένη χρήση τους μη ενδεδειγμένη. Η απέκκριση γίνεται κυρίως μέσω των κοπράνων όταν προκαλούν αφόδευση.

Χορηγούμενα φαρμακευτικά σκευάσματα είναι επίσης τα φάρμακα που εφαρμόζονται στο εξωτερικό του σώματος, εφαρμόζονται ως δερματολογικά προστατευτικά ή για καλλυντικούς λόγους. Τα ορυκτά που χρησιμοποιούνται ως δερματολογικά προστατευτικά είναι ο καολινίτης, ο τάλκης και σμεκτίτης τα οποία λόγω της απορροφητικής τους δύναμης είναι ουσίες ικανές να προσκολλώνται στο δέρμα σχηματίζοντας ένα στρώμα το οποίο το προστατεύει μηχανικά το δέρμα. Έχουν μια αναζωογονητική και αντισηπτική δράση που διακόπτουν την ανάπτυξη

βακτηρίων. Απορροφούν διαλυμένες και αιωρούμενες ουσίες όπως λίπη, τοξίνες, βακτήρια και ιούς. Η χρήση του παλυγορσκίτη θεωρείται καρκινογόνος αν εισπνευσθεί, αν και ορισμένοι συγγραφείς υποστηρίζουν ότι αυτά τα μέταλλα δεν είναι ούτε τοξικά ούτε επικίνδυνα (McConnachie et al, 1993, Santaren and Alvarez, 1994, Governi et al, 1995). Σε καλλυντικές χρήσεις τα αργιλικά ορυκτά χρησιμοποιούνται για την εξάλειψη της ακμής, σε κρέμες, σκόνες και γαλακτώματα. Έτσι δρουν ως αντιδρωτικά και δίνουν μια αδιαφάνεια στο δέρμα, αφαιρούν την λάμψη και καλύπτουν τις κηλίδες.

Η χρήση των αργιλικών ορυκτών χρησιμοποιείται ευρέως και στην ιατρική. Ο σμεκτίτης, ο καολινίτης, ο ιλλίτης και ο παλυγορσκίτης όταν αναμιχθούν με θαλασσινό νερό ή νερό λίμνης ή με ιαματικά νερά ή ανάμειξη με παραφίνη μπορούν να εφαρμοστούν για θεραπεία δερματολογικών παθήσεων, πηλοθεραπεία, ανακούφιση από χρόνιες ρευματικές φλεγμονές και αθλητικούς τραυματισμούς. Κύριες ιδιότητες των ορυκτών που χρησιμοποιούνται είναι : η ικανότητα απορρόφησης / προσρόφησης, η υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, οι πλαστικές ιδιότητες, οι ρεολογικές ιδιότητες, το μέγεθος των κόκκων και ο δείκτης ψύξης (Bettero et al, 1999, Cara et al, 1999, 2000, Ferrand and Yvon, 1991, Gorgoni et al, 1999, Jobstraibizer, 1999, Minguzzi et al, 1999, Sanchez et al, 2000, Summa and Tateo, 1998, Yvon and Ferrand, 1996, Veniale, 1997, Veniale and Setti, 1996). Χρησιμοποιούνται επίσης στην αισθητική ιατρική για τη θεραπεία συμπαγών λιποδυστροφιών στην αρχική τους κατάσταση και οι οποίες χρειάζονται προληπτική φροντίδα. Επιπλέον, συνιστάται η επιβράδυνση της διαδικασίας ανάπτυξης της κυτταρίτιδας, δεδομένου ότι διεγείρουν την φλεβική και λεμφική κυκλοφορία στην περιοχή εφαρμογής και ότι λειτουργούν ως αντιφλεγμονώδη (Martin Diaz, 1998).



Εικόνα 1.5.4: Εμπορική άργιλος μπεντονίτη για καλλυντική χρήση.

1.5.5. Βιομηχανία χρωμάτων

Οι μπεντονίτες που έχουν ενεργοποιηθεί με αμίνες (αζωτούχες οργανικές ενώσεις) χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα σε μπογιές. Οι θιξοτροπικές τους ιδιότητες βοηθούν στην πύκνωση του υλικού στο οποίο προστίθεται και παρεμποδίζουν την καθίζηση των στερεών σωματιδίων. Η προσθήκη οργανόφιλου μπεντονίτη σε βαριές χρωστικές ουσίες όπως το μίνιο και η σκόνη ψευδαργύρου, βελτιώνει την ευστάθεια της σύστασης τους και την ικανότητα τους να δημιουργούν επικαλύψεις.

1.5.6 Άμμοι υγιεινής

Κύριο χαρακτηριστικό των μπεντονιτών είναι η μεγάλη ικανότητα προσρόφησης. Για να αναπτυχθεί η ιδιότητα αυτή θα πρέπει οι άργιλοι που θα χρησιμοποιηθούν να θερμανθούν σε θερμοκρασίες 100-1000°C και να παραχθεί το υλικό το οποίο δεν διασπάται σε μικρότερους κόκκους. Για να ρυθμιστεί ο έλεγχος της οσμής και να εξασφαλιστούν οι απολυμαντικές και οι εντομοαπωθητικές ιδιότητες οι άμμοι αναμειγνύονται με διάφορα χημικά.



Εικόνα 1.5.6. : Άμμοι υγιεινής

1.5.7 Βιομηχανία χαρτιού

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

1.5.8 Γεωργία

Λόγω της ιοντοεναλλακτικής του ιδιότητας του μπεντονίτη χρησιμοποιείται για την τροποποίηση εδαφών. Κατακρατεί τα διάφορα ιχνοστοιχεία που είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη της βλάστησης. Συνήθως χρησιμοποιούνται οι ασβεστούχοι μπεντονίτες, οι οποίοι είναι πηγές ασβεστίου που βοηθά στην ανάπτυξη των φυτών. Επίσης διατηρούν την οργανική ύλη ώστε να προστατεύεται από αποσάθρωση και οξείδωση.

1.5.9 Έργα πολιτικού μηχανικού

Χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο ως θιξοτροπικό πρόσθετο, υποστηρικτικό και λιπαντικό μέσο σε διαφραγματικά τοιχώματα και θεμελιώσεις, σε σήραγγες, σε γεωτρήσεις οριζόντιας κατεύθυνσης και σε διάνοιξη μικροσυράγγων με τη μέθοδο προώθησης σωλήνων. Εκτός όμως από τις χρήσεις αυτές ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σαν πρόσθετο του σκυροδέματος σε αναλογία που κυμαίνεται από 0.5 % ως 3% του βάρους του τσιμέντου στο σκυρόδεμα. Έτσι το σκυρόδεμα γίνεται πιο ευκατέργαστο. Η προσθήκη του μπεντονίτη στο κονίαμα τσιμεντενέσεων σε ποσοστό 2-3% του βάρους του τσιμέντου αυξάνει ταχύτητα το ιξώδες του τσιμεντενέματος και αποτρέπει την έφραξη ακόμα και μεγάλου μεγέθους οπών.

1.5.10 Επεξεργασία ποτών

Οι προσροφητικές ιδιότητες των μπεντονιτών τους καθιστούν ικανούς για τον καθαρισμό ποτών όπως το κρασί και η μύρα. Ο χυμός των σταφυλιών, περιέχει φυτικές πρωτεΐνες οι οποίες είναι υπεύθυνες για το θάμπωμα στο κρασί. Οι πρωτεΐνες αυτές τείνουν να καθιζάνουν κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης. Η αναλογία που χρησιμοποιείται ο μπεντονίτης στην επεξεργασία των ποτών κυμαίνεται από 25-300gr ανά 100 lt.

1.5.11 Διαύγαση φυτικών ελαίων

Οι μεγάλες ποσότητες όξινων ενεργοποιημένων μπεντονιτών οι οποίοι αναφέρονται ως διαυγαστικές γαίες χρησιμοποιούνται από τη βιομηχανία ορυκτελαίων και τροφίμων. Η κύρια εφαρμογή τους είναι η καθαριότητα, ο αποχρωματισμός και η σταθερότητα των φυτικών ελαίων. Κατά την διαδικασία αυτή αφαιρούν τα φωσφολιπίδια, τα σαπούνια, τα ιχνοστοιχεία, τις οργανικές ενώσεις (χλωροφύλλη, ξανθοφύλλες, φαιοφυτίνη, τοκοφερόλες, καροτενοειδή και γκοσυπόλη) και προϊόντα αποικοδόμησης τους που προσδίδουν ανεπιθύμητα χρώματα στα βρώσιμα έλαια (Siddiqui, 1968, Kheok and Lim, 1982, Griffiths, 1990).

Κατά την διαδικασία της οξειδωσης μετατρέπονται τα ακόρεστα λιπαρά οξέα και γλυκερίδια σε υδροϋπεροξειδία τα οποία είναι επίσης ανεπιθύμητα.

1.5.12 Περιβαλλοντικές εφαρμογές

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται στην στερεοποίηση και σταθεροποίηση επικίνδυνων αποβλήτων. Πρόκειται για μια τεχνολογία που χρησιμοποιείται στη διαχείριση των επικίνδυνων και τοξικών αποβλήτων. Το απόβλητο αναμιγνύεται με υλικά που συντελούν στη δημιουργία μιας στερεής δομής μειωμένης τοξικότητας με παράλληλο εγκλωβισμό των επικίνδυνων και τοξικών ουσιών μέσα στη δομή αυτή. η χρήση της τεχνολογίας αυτής έχει επεκταθεί και στην επεξεργασία ρυπασμένων εδαφών με στόχο όχι την απομάκρυνση των ρύπων, αλλά την αλλαγή των χημικών και φυσικών παραμέτρων τους. Στόχος των μεθόδων σταθεροποίησης είναι:

- Η μετατροπή ρύπων σε αδιάλυτες ενώσεις
- Η μείωση της τοξικότητας των υφιστάμενων ρύπων
- Η βελτίωση των φυσικών χαρακτηριστικών των ρυπασμένων εδαφών
- Η μείωση της ελεύθερης επιφάνειας των κόκκων του εδάφους έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η δαλυτοποίηση και μεταφορά των ρύπων

Σκοπός των μεθόδων στερεοποίησης που επιτυγχάνεται με την προσθήκη κατάλληλων ποσοτήτων στερεοποιημένων υλικών στο έδαφος είναι η δημιουργία μιας εδαφικής μάζας η οποία χαρακτηρίζεται από αυξημένη αντοχή και μειωμένη συμπιεστότητα και διαπερατότητα. Οι μπεντονίτες είναι υδρόφιλα υλικά και αποτελούν ασθενείς προσροφητές οργανικών ρύπων. Η μετατροπή τους όμως σε οργανικές υδρόφοβες αργίλους, με αντικατάσταση των ανόργανων κατιόντων με οργανικά κατιόντα τους καθιστά άριστους προσροφητές οργανικών ρύπων.

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

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

υποκατάστατων. Οι μπεντονίτες ανήκουν στα υποκατάστατα αυτά και χρησιμοποιούνται κυρίως για την απομάκρυνση χρωμάτων και μεταλλικών ιόντων.

1.6 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ

1.6.1 Ορυκτολογικές-Χημικές έρευνες

Η αξιολόγηση των μπεντονιτών αρχίζει με την αναγνώρισή τους στο πεδίο. Ένας απλός οδηγός για την αναγνώρισή τους είναι η υφή αποξηράνσεως που είναι γνωστή ως υφή “popcorn” και σχηματίζεται από εναλλασσόμενες περιόδους υγρασίας και ξηρασίας (Christidis & Scott, 1993). Οι πλούσιοι σε σμεκτίτη μπεντονίτες που θεωρούνται μπεντονίτες υψηλής ποιότητας, είναι συμπαγείς, μαλακοί, με σαπωνοειδή υφή, είναι ολισθηροί όταν έρθουν σε επαφή με το νερό. Το χρώμα τους μεταβάλλεται ανάλογα με την φύση του μητρικού πετρώματος το ιστορικό της εξαλλοίωσης και την οξείδωσή του. Επίσης, το χρώμα μπορεί να τροποποιηθεί με υδροθερμικές διεργασίες που καταλήγουν στη δημιουργία θεικών αλάτων όπως αλουνίτης, γύψος ή γιαιοσίτης (Christidis & Scott, 1993). Πιο συγκεκριμένα, οι μπεντονίτες που προέρχονται από όξινα πετρώματα είναι πιο ανοιχτόχρωμοι ενώ εκείνοι που προέρχονται από ενδιάμεσα-βασικά πετρώματα έχουν σκούρο πράσινο- γκρι χρώμα, το οποίο όταν εκτεθούν στις επιφανειακές καιρικές συνθήκες αποκτούν κιτρινοπράσινο έως κίτρινο χρώμα. Υπάρχουν και οι λευκοί μπεντονίτες, μια ειδική περίπτωση αργίλων (Russell, 1991) όπου λόγω της λευκότητάς τους η αξία τους είναι πολύ μεγαλύτερη από τους συνηθισμένους μπεντονίτες.

Με την μακροσκοπική παρατήρηση και με χρήση περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) που πραγματοποιείται σε ολικό δείγμα παρέχονται πληροφορίες για το είδος και την περιεκτικότητα των ορυκτολογικών προσμίξεων (Bish & Ploetze, 2011). Επιπλέον, μπορούν να εξαχθούν πληροφορίες σχετικά με την διοκταεδρική ή την τριοκταεδρική δομή του σμεκτίτη. Μετά από κορεσμό με λίθιο μπορούν να ληφθούν πληροφορίες για την κατανομή του φορτίου κρυσταλλικής δομής με τη δοκιμή Green-Kelly (Brindley, 1984). Με την χρήση XRD μπορεί να διακριθεί ο σμεκτίτης από μικτές αργίλους ιλλίτη- σμεκτίτη που συχνά μοιάζουν με σμεκτίτη σε διαγράμματα XRD. Ο καθαρός σμεκτίτης μπορεί να διακριθεί από μικτές αργίλους ιλλίτη- σμεκτίτη λόγω της έλλειψης μετατόπισης των βασικών ανακλάσεων υψηλότερης τάξης (Moore & Reynolds, 1997).

Τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X, συμπληρώνονται από άλλες τεχνικές όπως η θερμική ανάλυση και η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR). Η χρήση της Διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) ή της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) σε συνδυασμό με τη Θερμοβαρυμετρία (TG) και την Ανάλυση Εκλύομενου Αερίου (EGA) παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την αποϋδροξυλίωση και την αποσύνθεση θερμότητας του σμεκτίτη που υπάρχει στον μπεντονίτη (Emmerich et al., 2011), η οποία είναι χρήσιμη για την εκτίμηση της πιθανής

συμπεριφοράς του μπεντονίτη στη χύτευση μετάλλων και στη σφαιροποίηση σιδήρου. Η φασματοσκοπία υπερύθρου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αναγνωρίσει τον τύπο σμηκτίτη που υπάρχει στον μπεντονίτη (Wyoming ή Cheto μοντμοριλλονίτη, βειδελλίτη, νοντρονίτη, σαπωνίτη κ.λπ.).

Οι τεχνικές δέσμης ηλεκτρονίων ,ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και διέλευσης (TEM) και η ηλεκτρονική μικροανάλυση (Pownceby & MacRae, 2011) και η ανάλυση εικόνας (Pirard & Sardini, 2011), παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τη δομή του μπεντονίτη και τη σχέση μεταξύ των κόκκων σμηκτίτη και των ορυκτών προσμίξεων. Τέλος, η χημική ανάλυση δεν είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στην αξιολόγηση των μπεντονίτη, διότι δεν βοηθά αποτελεσματικά στην αξιολόγηση των τεχνικών ιδιοτήτων και δεν παρέχει πολλά στοιχεία για τη φύση των παρόντων ορυκτών (Christidis & Scott, 1993).

1.6.2 Ποιότητα και περιεκτικότητα σε σμηκτίτη

Οι όροι ποιότητα (quality) και περιεκτικότητα στο χρήσιμο ορυκτό (grade) είναι συνώνυμοι στα βιομηχανικά ορυκτά και εκφράζουν την συγκέντρωση του χρήσιμου χημικού στοιχείου ή ορυκτού στην πρώτη ύλη. Στην περίπτωση του μπεντονίτη όμως, ο όρος ποιότητα αναφέρεται στην αναμενόμενη συμπεριφορά του μπεντονίτη στις διάφορες εφαρμογές ενώ με τον όρο περιεκτικότητα αναφερόμαστε στην συγκέντρωση του μπεντονίτη σε σμηκτίτη (Inglethorpe et al., 1993, Christidis & Scott, 1993).

Η ποιότητα ενός μπεντονίτη μπορεί να εκτιμηθεί στο εργαστήριο με ιοντοεναλλαγή με ανθρακικό νάτριο και επακόλουθο προσδιορισμό είτε του δείκτη ελεύθερης διόγκωσης είτε του ορίου υδαρότητας. Προσδιορίζεται το ποσοστό Na_2CO_3 που προστίθεται σε Ca και/ή Mg-μπεντονίτες που απαιτείται για να ληφθεί η βέλτιστη ιδιότητα. Κατά τους Christidis & Scott (1993) οι μπεντονίτες που έχουν ανταλλαγή με Na έχουν υποδεέστερες ιδιότητες για τις περισσότερες εφαρμογές σε σύγκριση με τους φυσικούς Na-μπεντονίτες.

Η αξιολόγηση του βαθμού του μπεντονίτη μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε άμεσα με ποσοτικές μεθόδους XRD (Bish & Ploetze, 2011) είτε έμμεσα με μέτρηση της CEC (ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων). Η ανταλλαγή ιόντων με κατιόντα αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών επηρεάζεται από την παρουσία ζεολίθων. Γενικά ο προσδιορισμός της CEC παρουσιάζει δυσκολίες (Ammann et al., 2005).

Η περιεκτικότητα σε σμηκτίτη και η ποιότητα του μπεντονίτη, επηρεάζουν την διόγκωση του μπεντονίτη και επηρεάζονται από το ποσοστό των προσμίξεων και από γεωλογικές διεργασίες (π.χ υδροθερμική αλλοίωση) λόγω μείωσης του pH. Η μείωση του pH μπορεί να δημιουργήσει φορτίο κρυσταλλικής δομής και να επηρεάσει την ενεργοποίηση με Na_2CO_3 , επειδή καταναλώνεται σημαντική αναλογία ανθρακικού αλατος για να εξουδετερωθεί η όξινη άργιλος (Christidis & Scott, 1993).

1.7 ΕΞΟΡΥΞΗ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ

Οι μπεντονίτες εξορύσσονται με επιφανειακές μεθόδους εκμετάλλευσης, με χρήση χωματουργικών οχημάτων (όπως μπουλντόζες και εκσκαφείς). Σπάνια χρησιμοποιούνται εκρηκτικά για την εξόρυξη μπεντονίτη διότι είναι μαλακό υλικό. Εκρηκτικά μπορεί να χρησιμοποιηθούν για απομάκρυνση του υπερκείμενου υλικού. Κατά την εξόρυξή του έχει υγρασία σε ποσοστό 25-35%. Έπειτα από επεξεργασία η οποία περιλαμβάνει ξήρανση, άλεση, ταξινόμηση μεγέθους και ενεργοποίηση με Na (στην περίπτωση των Ca-μπεντονιτών) προκύπτει ποσοστό υγρασίας 7-12%. Η ξήρανση διεξάγεται σε ανοικτές πλατείες σε χώρες με ξηρό κλίμα όπως η Ελλάδα και η Κύπρος και στη συνέχεια στο εργοστάσιο επεξεργασίας συνήθως σε περιστροφικούς ξηραντήρες. Η ξήρανση δεν είναι πλήρης αλλά μειώνει την υγρασία αρκετά και μειώνει το κόστος παραγωγής (Eisenhour & Reisch, 2006).



Εικόνα 1.7-1: Χωματουργικό μηχάνημα με χρήση αποξεστήρα στο πίσω μέρος, στο ορυχείο της Αγγερίας (Μήλος).

Σε υγρή διασπορά και φυγοκέντρωση υποβάλλονται οι μπεντονίτες ώστε να απομακρυνθούν οι προσμίξεις και να σχηματιστούν προϊόντα μεγάλης προστιθέμενης αξίας (καλλυντικά και φαρμακευτικά προϊόντα). Πραγματοποιείται λεπτή άλεση για μείωση του μεγέθους των σωματιδίων. Έπειτα, γίνεται εξώθηση του μπεντονίτη σε προϊόντα που μοιάζουν με ζυμαρικά και στην συνέχεια απορροφούνται και κατεργάζονται με οξύ (Eisenhour & Reisch, 2006).



Εικόνα 1.7-2: Φυσική ξήρανση μπεντονίτη στο Μελιδόνη Ρεθύμνου (Κρήτη)

1.8 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ

Τα κοιτάσματα μπεντονίτη είναι ευρέως διαδεδομένα σε όλο τον κόσμο. Οι σημαντικότεροι Na- μπεντονίτες εμφανίζονται σε Wyoming, Μοντάνας και Νότιας Ντακότα στις Ηνωμένες Πολιτείες και είναι γνωστοί ως μπεντονίτες τύπου Wyoming ή δυτικοί μπεντονίτες. Σχηματίστηκαν από εξαλλοίωση όξινης ηφαιστειακής τέφρας που μεταφέρθηκε από ηφαίστεια που βρίσκονται δυτικά των κοιτασμάτων (Murray, 2007).

Άλλοι εμπορικοί μπεντονίτες στις ΗΠΑ, οι οποίοι περιέχουν Ca/Mg-σμεκτίτη, βρίσκονται στην περιοχή των ακτών του Κόλπου του Μεξικού και στις νοτιοδυτικές πολιτείες της Καλιφόρνιας, της Αριζόνα και της Νεβάδας. Οι μπεντονίτες του Κόλπου του Μεξικού είναι γνωστοί ως νότιοι μπεντονίτες και εξορρύσσονται στο Τέξας, το Μισισιππή και την Αλαμπάμα. Εμφανίζονται με τη μορφή λεπτών στρωμάτων που σχηματίζονται επίσης από τη διαγενετική αλλοίωση της όξινης ηφαιστειακής τέφρας που αποτέθηκε στο θαλασσινό νερό και ανήκουν στους σχηματισμούς Eutaw, Ripley και Vicksburg με ηλικία που κυμαίνεται από το Ανώτερο Κρητιδικό έως το Μέσο Τριτογενές (Grim & Güven, 1978). Στις νοτιοδυτικές Πολιτείες απαντούν σημαντικά κοιτάσματα μπεντονίτη στο Cheto (Αριζόνα), στην κοιλάδα Amargoza (Νεβάδα) και στον Hector (Καλιφόρνια) και είναι νεότερης ηλικίας (Murray, 2007). Ένα κοινό χαρακτηριστικό αυτών των μπεντονιτών είναι ότι περιέχουν σμεκτίτη πλούσιο σε Mg.

Άλλα κοιτάσματα με οικονομική σημασία βρίσκονται στην Ινδία, τον Καναδά, το Μεξικό, την Αργεντινή, το Περού, την Βραζιλία και την Χιλή (Elzea & Murray, 1994, Eisenhour & Reisch, 2006, Murray 2007). Τα Καναδικά κοιτάσματα σε Saskatchewan και Alberta έχουν την ίδια ηλικία και γεωλογικά χαρακτηριστικά με τους μπεντονίτες του Wyoming και είναι πλούσια σε Ca-σμεκτίτη. Στην Αργεντινή απαντούν λευκοί μπεντονίτες (Lombardi et al., 2003, Allo & Murray, 2004).

Στην Ευρώπη τα μεγαλύτερα κοιτάσματα μπεντονίτη βρίσκονται στην Ελλάδα, στα νησιά της Μήλου, της Κιμώλου και της Χίου. Ακόμη υπάρχουν στην Ιταλία, την Ισπανία, Την Ουγγαρία, τη Σλοβακία, τη Βουλγαρία, το Ηνωμένο Βασίλειο, την Γερμανία, την Τουρκία την Κύπρο, τη Ρωσική Ομοσπονδία, την Αρμενία, τη Γεωργία το Αζερμπαϊτζάν και το Καζακστάν. Οι Ελληνικοί μπεντονίτες έχουν πάχος έως 100m και σχηματίστηκαν από υδροθερμικές εξαλλοιώσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τα ηφαιστειακά πετρώματα είχαν ποικίλη σύσταση, προέρχονται από τρία διαφορετικά ηφαιστειακά κέντρα και παρείχαν ενέργεια για την κυκλοφορία των ρευστών εξαλλοίωσης. Στη συνέχεια υδροθερμική εξαλλοίωση των μπεντονιτών οδήγησε στο σχηματισμό βαρύτη και μικτής αργίλου ιλλίτη/σμεκτίτη από μετατροπή του σμεκτίτη (Christidis, 1995).

Οι Ιταλικοί μπεντονίτες εμφανίζονται κυρίως στη Σαρδηνία. Έχουν διακριθεί δύο διαφορετικοί τύποι: ο πρώτος περιλαμβάνει τους επί τόπου εξαλλοιωμένα σώματα μέσα σε πυκνές ρεολιθικές-ρυοδακτιτικές πυροκλαστικές ακολουθίες που σχηματίζονται από δευτερογενή εξαλλοίωση και ο δεύτερος φακοειδείς αποθέσεις (Palomba et al., 2006). Στην Ισπανία και συγκεκριμένα στην περιοχή της Αλμερίας βρίσκονται μπεντονίτες Μειοκαινικής ηλικίας. Στην Αγγλία, Ca-μπεντονίτες ηλικίας Μέσου Ιουρασικού (Βαθώνιο) και Κάτω Κρητιδικού (Άπτιο) έχουν περιγραφεί σε Bath, Redhill και Aspley Heath στη νότια Αγγλία (Jeans et al., 1977, Jeans, 2006). Στην Κύπρο οι μπεντονίτες έχουν ηλικία Ανώτερου Κρητιδικού και σχηματίστηκαν από υδροθερμική αλλοίωση χαμηλής θερμοκρασίας των ανδεδιστικών έως των βασαλτικών-ανδεδιστικών πυροκλαστικών πετρωμάτων που σχετίζονται με το σύμπλεγμα του Τροόδους (Christidis, 2006). Τέλος, στην Τουρκία υπάρχουν πολυάριθμες εμφανίσεις Νεογενούς ηλικίας, υδροθερμικής προέλευσης που προέρχονται από αλλοίωση του γυαλιού σε υδατικά (κυρίως χερσαία) περιβάλλοντα (Kadir, 2007).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ- ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στην διαδικασία των πειραμάτων που έγιναν για την διπλωματική εργασία, στις πειραματικές τεχνικές και μεθόδους, στα εργαστηριακά όργανα που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και σε λεπτομέρειες για την λειτουργία τους.

Για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν οχτώ (8) δείγματα μπεντονίτη διαφορετικής προέλευσης (ΗΠΑ-Τέξας και Wyoming, Βουλγαρία, Μήλος, Ινδία). Αναλυτικά οι κωδικοί και η προέλευση των δειγμάτων φαίνεται στον Πίνακα 2.1. Τα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν για συνθήκες περιβάλλοντος εργαστηρίου και συνθήκες ξήρανσης στους 250°C, ώστε να κατανοήσουμε την πιθανή συμπεριφορά του άμορφου υλικού στους συγκεκριμένους μπεντονίτες.

Κωδικοί Δειγμάτων	Προέλευση
Lot.204	Βουλγαρία
B.03086/8	Ελλάδα
B.03112/1	Ελλάδα
B.13636/3	Ελλάδα
Swy-2	Αμερική
B6	Ινδία
B4	Ινδία
STx-1b	Τέξας

Πίνακας 2.1: Κωδικοί και προέλευση δειγμάτων

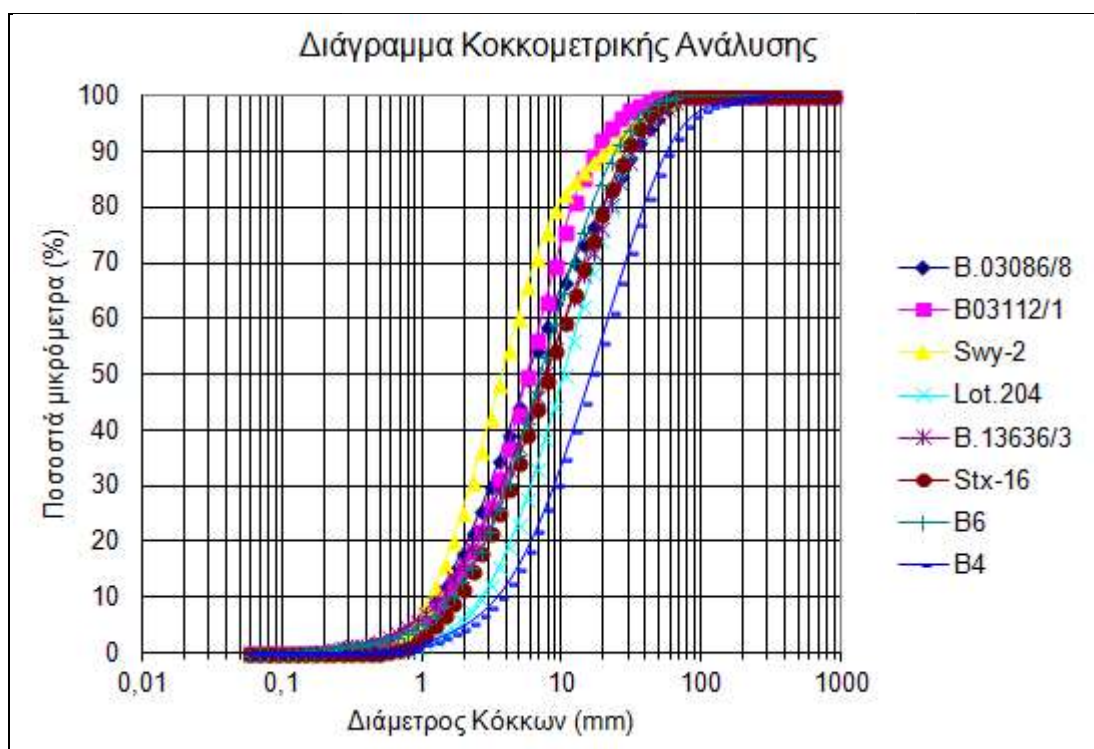
Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω:

- οχτώ (8) διαφορετικοί τύποι δειγμάτων μπεντονίτη
- εσωτερικό πρότυπο (οξείδιο του ψευδαργύρου)
- δοχείο αχάτη
- κόσκινο (20 και 45mm)
- σπάτουλες
- πλαστικά δοχεία ανακίνησης και μεταφοράς
- ζυγαριά ακριβείας
- σκεύη θέρμανσης (κάψες πορσελάνης)

- ύαλοι ωρολογίου
- μεταλλικοί δειγματοφορείς
- ακετόνη

2.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Αρχικά, λήφθηκε μια ποσότητα (περίπου 15g) από κάθε δείγμα. Στο εργαστήριο εμπλουτισμού έγινε η λειοτριβήση όλου του υλικού ώστε να διέλθει από το κόσκινο των 20mm. Αμέσως μετά την κοσκίνιση, δύο γραμμάρια (2g) από κάθε δείγμα χρησιμοποιήθηκαν για κοκκομετρική ανάλυση. Με το παρακάτω διάγραμμα κατανοούμε το μέγεθος κόκκου κάθε δείγματος. Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2-1 (διάγραμμα κοκκομετρικής ανάλυσης), το δείγμα B4 (Ινδικής προέλευσης) είναι το πιο αδρόκοκκο με το 50% του υλικού έχει μέγεθος κόκκου πάνω από 10mm. Το δείγμα αυτό λειοτριβήθηκε εκ νέου, για να καταλήξουμε στο επιθυμητό μέγεθος κόκκου.



Σχήμα 2.2: Διάγραμμα κοκκομετρικής ανάλυσης δειγμάτων

Στο σχήμα 2.2, δεξιά του γραφήματος φαίνεται η ονομασία (κωδικός) του κάθε δείγματος μεπεντονίτη. Η ακριβής ποσότητα για την δημιουργία των δειγμάτων είναι 1,2 g (γραμμάρια) για τις δυο συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν.

2.2.1 Προβλήματα προετοιμασίας δειγμάτων

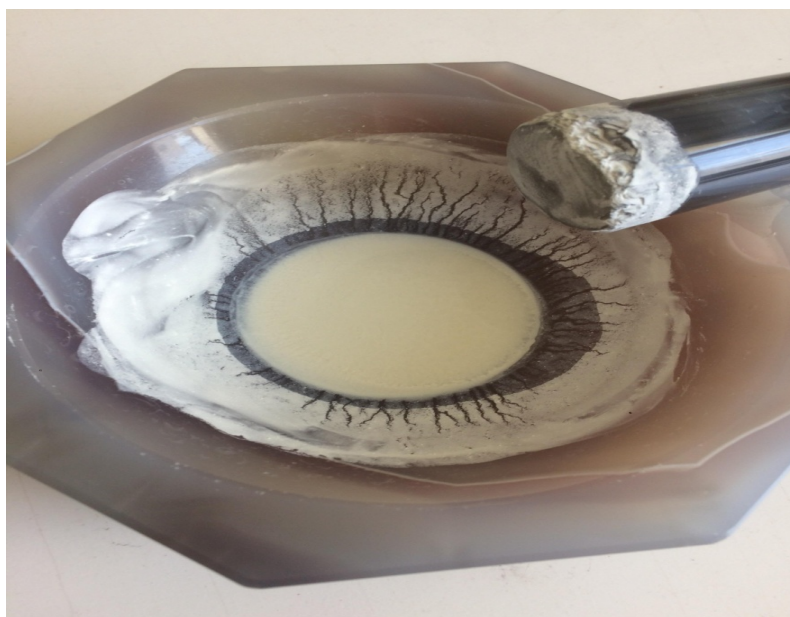
Η επιτυχής ποσοτική ανάλυση απαιτεί δείγματα με τυχαία προσανατολισμένους, ομοιόμορφα καταμερισμένους κρυστάλλους στη δέσμη ακτίνων-Χ. Η προετοιμασία των δειγμάτων για ποσοτική ανάλυση περιλαμβάνει μια διαδικασία πολλαπλών φάσεων και μια ποικιλία εξοπλισμού. Για να επιτευχθούν σφάλματα έντασης ανάκλασης μικρότερα από $\pm 1\%$ για μια μόνο φάση (100% δείγματος) απαιτούνται σωματίδια μεγέθους μεταξύ 0,5 και 1,0 μm . Αυτό το εύρος μεγέθους σωματιδίων στην πράξη είναι εξαιρετικά δύσκολο να επιτευχθεί. Οι καλύτερες προσεγγίσεις γενικά επιτυγχάνονται με εύρος μεγέθους κρυστάλλων 1-5 μm αν και οι στατιστικές υποβαθμίζονται περαιτέρω από το γεγονός ότι κάθε φάση σε ένα πολυφασικό δείγμα θα είναι μικρότερη από το 100% του συνόλου. Έτσι ένα στατιστικό σφάλμα που σχετίζεται με την ένταση $\pm 5\%$ για τις κύριες φάσεις μιας ποσοτικής ανάλυσης θα πρέπει να θεωρείται λογικό (Connolly James R, 2012).

Στο πείραμά μας, ορισμένα δείγματα επανεξετάστηκαν από την αρχή, διότι παρουσίαζαν μεγάλα σφάλματα κατά την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων. Αυτό συνέβη λόγω κακής κοκκομετρίας του δείγματος ή της κακής ανάμειξης του δείγματος με το εσωτερικό πρότυπο. Η διαδικασία για τα συγκεκριμένα δείγματα πραγματοποιήθηκε από την αρχή. Υπήρχαν δείγματα με μη αξιόπιστο σφάλμα και στις δυο συνθήκες μελέτης (συνθήκες εργαστηρίου και συνθήκες ξήρανσης).

2.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

2.3.1 Συνθήκες περιβάλλοντος εργαστηρίου

Σε συνθήκες περιβάλλοντος (χώρος εργαστηρίου), με σχετική υγρασίας 46 % RH τοποθετήθηκαν τα οχτώ (8) δείγματα, αφού πρώτα έγινε η ανάμειξη ως εξής: το κάθε δείγμα μπεντονίτη (1,2g) αναμείχθηκε με 0,2g οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO). Η προετοιμασία των δειγμάτων ακολουθεί την διαδικασία που περιγράφεται από τον Srodon (2001). Στα παρασκευάσματα έγινε μια προκαταρκτική λειοτρίβηση σε μέγεθος κόκκου κάτω των 10mm και υγρή άλεση με ακετόνη του θρυμματισμένου δείγματος που αναμείχθηκε με το ZnO για να ληφθεί μια στενή κατανομή μεγέθους κόκκων κάτω από 10mm. Οι προκύπτοντες πολτοί ξηράθηκαν (μέχρις ότου εξατμιστεί η ποσότητα ακετόνη) και ακολούθως κονιοποιήθηκαν εκ νέου σε γουδί αχάτη.



Εικόνα 2.3.1: Υγρή άλεση δείγματος με ακετόνη σε γουδί αχάτη.

Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) προτιμήθηκε ως εσωτερικό πρότυπο λόγω ισχυρών ανακλάσεων και της προφανούς απουσίας του άμορφου υλικού, όπως ελέγχθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ. Το πολύ μικρό μέγεθος των σωματιδίων ZnO (περίπου $1\mu\text{m}$) καθιστά τα αποτελέσματα της μικροαπορρόφησης ασήμαντα. Τα δείγματα παρέμειναν σε συνθήκες περιβάλλοντος μέσα σε ύαλους ωρολογίου για 30 ημέρες. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε κατάλληλους δειγματοφορείς, οι οποίοι επιτρέπουν την παρασκευή μη προσανατολισμένων δειγμάτων και ακτινογραφήθηκαν με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD).

Η υγρασία περιβάλλοντος των δειγμάτων (χώρος εργαστηρίου) μετρήθηκε με υγρόμετρο τύπου NI T8820 ακρίβειας $\pm 5\%$. Οι ακριβείς ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάμειξη των δειγμάτων αναφέρονται στον πίνακα 2.3.1. Ακόμη, το κάθε δείγμα χρησιμοποιείται δυο φορές για βέλτιστα αποτελέσματα και αποφυγή σφαλμάτων γι αυτό αναφέρονται με αρίθμηση (π.χ. Lot.204 (1) και Lot.204 (2)).

Κωδικοί Δειγμάτων	Βάρος Δείγματος (g)	Ποσότητα Zinc Oxide (g)
Lot.204 (1)	1,2034	0,2066
Lot.204 (2)	1,2040	0,2076
B.03086/8 (1)	1,2025	0,2099
B.03086/8 (2)	1,2056	0,2061
B.03112/1 (1)	1,2010	0,2077
B.03112/1 (2)	1,2022	0,2046
B.13636/3 (1)	1,2056	0,2061
B.13636/3 (2)	1,2070	0,2009
Swy-2 (1)	1,2030	0,2035
Swy-2 (2)	1,2065	0,2046
B6 (1)	1,2086	0,2016
B6 (2)	1,2026	0,2064
B4 (1)	1,2089	0,2026
B4(2)	1,2058	0,2012
STx-1b (1)	1,2028	0,2080
STx-1b (2)	1,2026	0,2079

Πίνακας 2.3.1: Ακριβείς ποσότητες δειγμάτων και ZnO σε συνθήκες περιβάλλοντος

2.3.2 Συνθήκες ξήρανσης

Στην συγκεκριμένη περίπτωση, μετρήθηκαν οι ακριβείς ποσότητες και τοποθετήθηκαν σε ειδικές κάψες πορσελάνης. Η ποσότητα του κάθε δείγματος που λήφθηκε πριν την ξήρανση στους 250°C ήταν 1,5g, ώστε μετά την απόλυτη ξήρανση να έχουμε την επιθυμητή ποσότητα (1,2g) για κάθε δείγμα. Όμοια εργαστήκαμε για το εσωτερικό πρότυπο, μετρήσαμε την ποσότητα των 0,5g ZnO για κάθε δείγμα, ώστε μετά την απόλυτη ξήρανση να έχουμε την επιθυμητή ποσότητα των 0,2g ZnO για να γίνει η ακριβής ανάμιξη. Τα δείγματα και το εσωτερικό πρότυπο τοποθετήθηκαν σε ξηραντήριο στους 250°C όπου παρέμειναν για 24 ώρες ώστε να επιτευχθεί η πλήρης ξήρανση τους. Μετά την χρονική περίοδο των 24 ωρών, ακολουθήθηκε η διαδικασία όπως περιγράφεται από τον Srodon (2001).



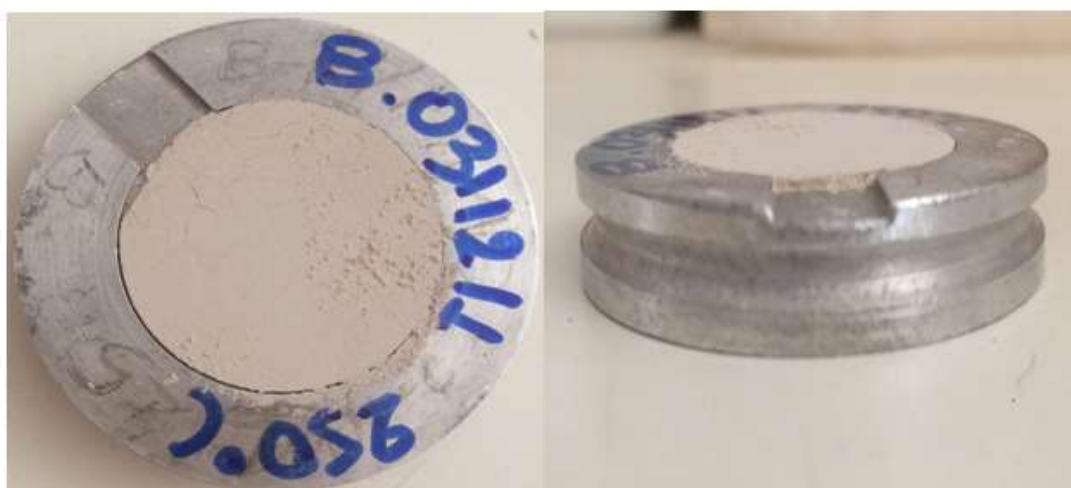
Εικόνα 2.3.2-1: Δείγματα και ZnO (κάτω αριστερά) τοποθετημένα σε κάψες για εισαγωγή στον φούρνο.

Πιο αναλυτικά, το κάθε ξηρό δείγμα ζυγίστηκε σε ζυγαριά ακριβείας, σε ποσότητα 1,2g μαζί με ξηρό εσωτερικό πρότυπο (ZnO) 0,2g. Ακολούθησε ανάμειξη κάθε δείγματος με το ZnO και άλεση σε γουδί αχάτη ώστε να αποφύγουμε αστοχίες στο μέγεθος κόκκου. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στους δειγματοφορείς και εισήχθησαν ξανά σε προθερμασμένο φούρνο αυτή τη φορά στους 105°C μέχρι την ακτινογράφιση τους (περίπου 20 min) ώστε να μην προσροφήσουν επιπλέον υγρασία. Μετά τη θέρμανση τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα που περιείχε silica gel για να ψυχθούν και στη συνέχεια ακτινογραφήθηκαν. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνουμε την ελάχιστη απορρόφηση υγρασίας.



Εικόνα 2.3.2-2: Φούρνος έψησης δειγμάτων στους 250°C (αριστερή εικόνα) και ξηραντήριο τοποθέτησης δειγμάτων στους 105°C (δεξιά εικόνα), του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης .

Σημαντικό ρόλο και στις δυο περιπτώσεις παίζει ο προσανατολισμός των κρυστάλλων διότι επηρεάζει την διαδικασία ποσοτικοποίησης των δειγμάτων (Hill & Howard, 1987). Στην παρούσα διπλωματική εργασία, χρησιμοποιήθηκαν ειδικά διαμορφωμένοι δειματοφορείς με πλευρική οπή, οι οποίοι επιτρέπουν πλευρική τροφοδοσία του δείγματος χωρίς προσανατολισμό (Εικόνα 2.3.2-3).



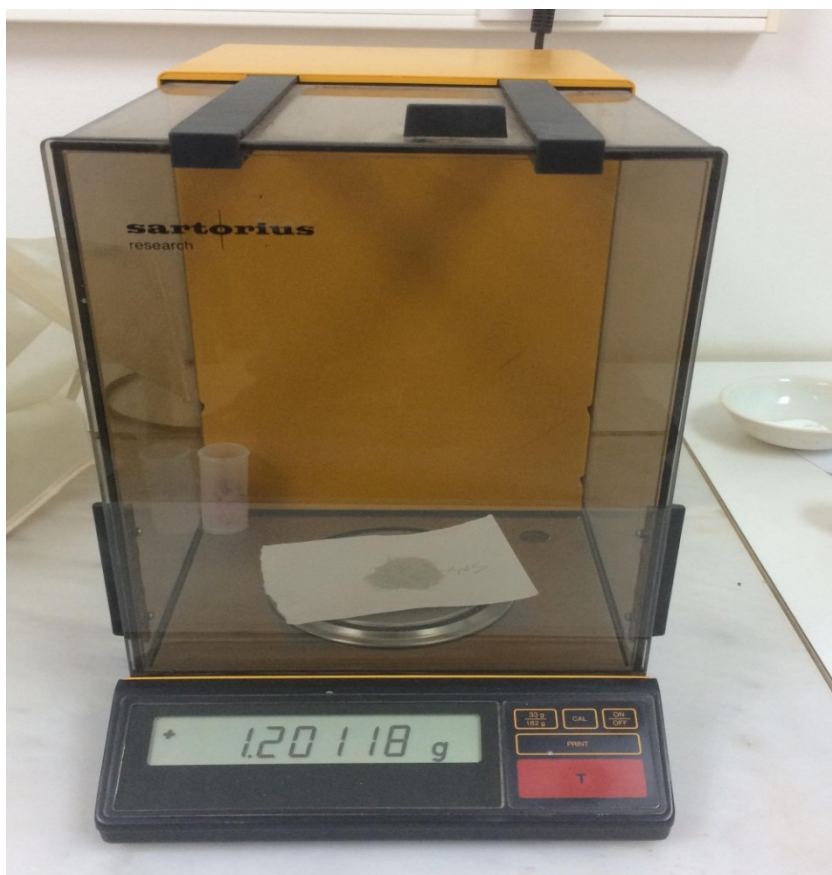
Εικόνα 2.3.2-3:Κάτοψη και πλάγια όψη των προσανατολισμένων δειγμάτων τοποθετημένα σε μεταλλικούς δειματοφορείς, ώστε να γίνει ακτινογράφιση με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD).

Οι ακριβείς ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάμειξη των δειγμάτων αναφέρονται στον πίνακα 2.3.2 για συνθήκες ξήρανσης στου 250°C.

Κωδικοί Δειγμάτων	Βάρος Δείγματος (g)	Ποσότητα Zinc Oxide (g)
Lot.204 (1)	1,2010	0,2044
Lot.204 (2)	1,2018	0,2064
B.03086/8 (1)	1,2008	0,2006
B.03086/8 (2)	1,2006	0,2009
B.03112/1 (1)	1,2016	0,2038
B.03112/1 (2)	1,2008	0,2003
B.13636/3 (1)	1,2000	0,2008
B.13636/3 (2)	1,2008	0,2004
Swy-2 (1)	1,2018	0,2026
Swy-2 (2)	1,2020	0,2020
B6 (1)	1,2005	0,2000
B6 (2)	1,2007	0,2003
B4 (1)	1,2007	0,2007
B4(2)	1,2021	0,2031
STx-1b (1)	1,2007	0,2004
STx-1b (2)	1,2008	0,2009

Πίνακας 2.3.2: Ακριβείς ποσότητες δειγμάτων και ZnO σε συνθήκες ξήρανσης

Οι μετρήσεις τόσο των δειγμάτων όσο και του εσωτερικού προτύπου ZnO, πριν την ανάμειξή τους, πραγματοποιήθηκαν σε ζυγαριά ακριβείας πέντε δεκαδικών ψηφίων που βρίσκεται στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Για κάθε μέτρηση σημειώσαμε ως το τέταρτο δεκαδικό ψηφίο, αφού έγινε στρογγυλοποίηση του πέμπτου δεκαδικού.



Εικόνα 2.3.2-4: Ζυγός ακριβείας του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, όπου πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις.

2.4 ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων-X σε σκόνη είναι ίσως η πιο κατάλληλη μέθοδος για τον ποσοτικό προσδιορισμό φάσεων σε πολυσύνθετα μίγματα. Ωστόσο, η ανάλυση με ακτίνες-X εξαρτάται από έναν αριθμό παραμέτρων, συμπεριλαμβανομένων των χαρακτηριστικών του δείγματος, την καθαρότητα και διαθεσιμότητα των προτύπων και την ποιότητα των δεδομένων περίθλασης. Συνήθως, οι ελάχιστες ανακλάσεις από κάθε φάση που χρησιμοποιούνται περιορίζουν την ακρίβεια των αποτελεσμάτων και καθιστούν τις αναλύσεις πιο ευαίσθητες (Chung, 1974, Smith, Snyder & Brownell 1979, Goehner 1982, Hubbard, Robbins & Snyder 1983, Pawloski 1985).

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-X πάνω στους κρυστάλλους του ορυκτού. Ο Bragg ερμήνευσε, την περίθλαση των ακτίνων-X στους κρυστάλλους σαν ανάκλαση τάξης n των ακτίνων-X, μήκους κύματος λ , οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία (θ) στα πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου (Κωστάκης, 1999).

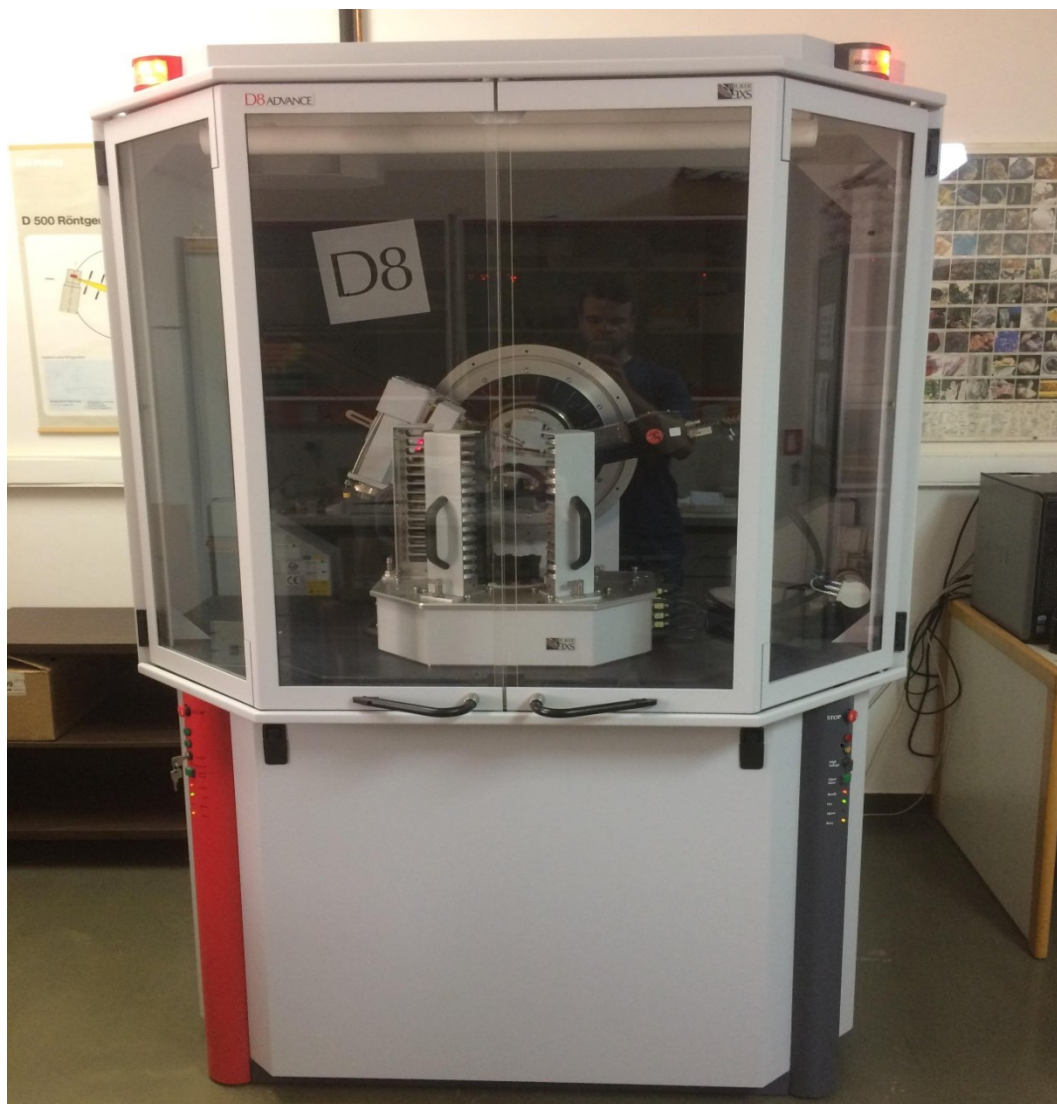
Έστω ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες πλεγματικών επιπέδων τα οποία σε κάθε ομάδα είναι παράλληλα και διαδέχεται το ένα το άλλο πάντα στην ίδια απόσταση, d . Τότε σύμφωνα με την εξίσωση του Bragg, για προσπίπτων μήκος κύματος της ακτινοβολίας- X λ που σχηματίζει γωνία θ με το επίπεδο και n ακέραιος που παριστάνει την τάξη της ανάκλασης ισχύει:

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

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. Με τη μέθοδο XRD 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 (Kostakis, 1999).

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

- τη λυχνία των ακτίνων- X : Οι ακτίνες- X παράγονται σε σωλήνες υψηλού κενού.
- τη μονάδα παραγωγής υψηλής τάσεως: δηλαδή μια γεννήτρια. Η υψηλή τάση εφαρμόζεται μεταξύ του νήματος του σωλήνα παραγωγής ακτίνων- X και ενός μεταλλικού τεμαχιδίου (χαλκού, σιδήρου, κοβαλτίου, κ.τ.λ.).
- τον απαριθμητή ακτίνων- X : ο οποίος περιστρέφεται με κάποια σταθερή γωνιακή ταχύτητα 2θ/min και το επίπεδο του δείγματος περιστρέφεται με γωνιακή ταχύτητα θ/min, ίση προς το ήμισυ εκείνης του απαριθμητή.
- το γωνιόμετρο: το οποίο βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής ακτίνων- X .
- την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής κρούσεων
- τη μονάδα του υπολογιστή: ο οποίος καθοδηγεί το σύστημα και αξιολογεί τα δεδομένα που προκύπτουν από την εξέταση των δειγμάτων.

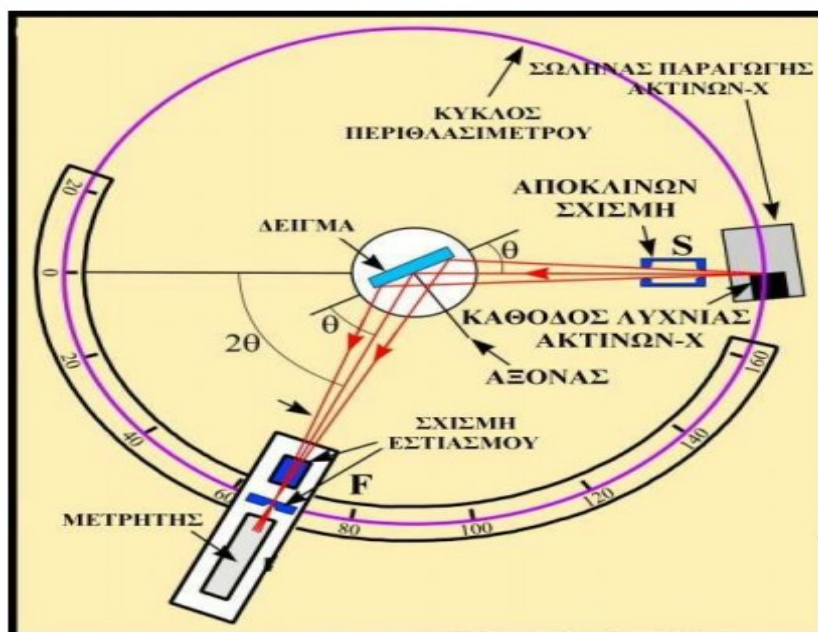


Εικόνα 2.4: Περιθλασίμετρο ακτίνων-X D8 Advance, του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

2.4.1 Μέτρηση Ανακλάσεων

Ο ανιχνευτής καταγράφει τις γωνίες στις οποίες οι οικογένειες πλεγματικών επιπέδων σκεδάζουν τις ακτίνες-X και τις εντάσεις των σκεδασμένων ακτίνων-X. Ο ανιχνευτής σαρώνεται γύρω από το δείγμα κατά μήκος ενός νοητού κύκλου, έτσι ώστε να συλλέξει όλες τις σκεδασμένες ακτίνες-X, ενώ οι ακτίνες-X παράγονται από την λυχνία χαλκού. Η γωνιακή θέση (2θ) και οι εντάσεις των σκεδασμένων κορυφών της ακτινοβολίας (ανακλάσεις ή peaks) παράγουν ένα πρότυπο δυο διαστάσεων. Κάθε ανάκλαση αντιπροσωπεύει την ακτίνα-X που σκεδάστηκε από μια συγκεκριμένη οικογένεια πλεγματικών επιπέδων (hkl). Η ολοκλήρωση της μέτρησης πραγματοποιείται σε χρόνο 10min. Ο μετρητής συνδέεται παράλληλα με ηλεκτρονικά κυκλώματα για την ενίσχυση του σήματος και την μετατροπή των παλμών / sec

(counts per second ή cps) R σε σχετική ένταση I , και πάντοτε σε συνάρτηση με γωνία 2θ .



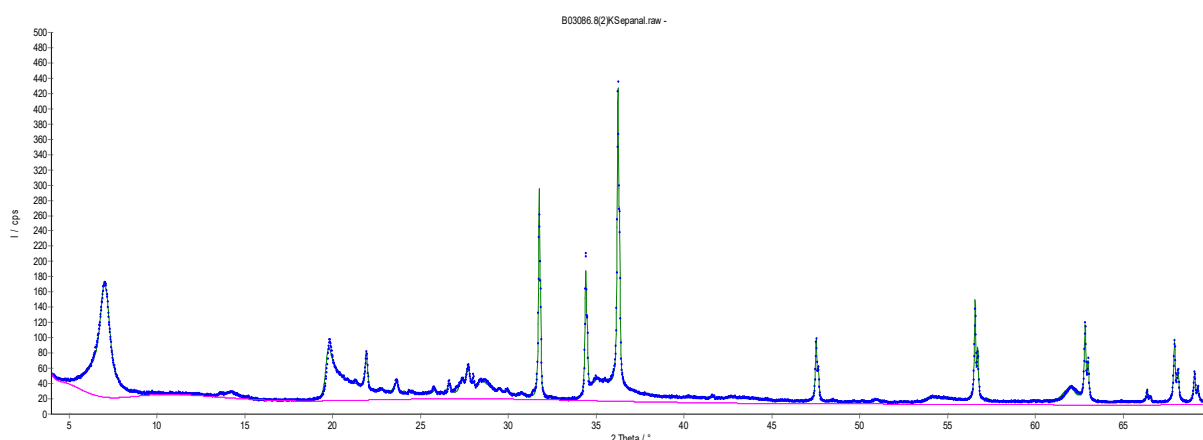
Εικόνα 2.4.1: Αναλυτική απεικόνιση της διαδικασίας μέτρησης με περίθλαση ακτίνων-X

2.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ ΦΑΣΕΩΝ

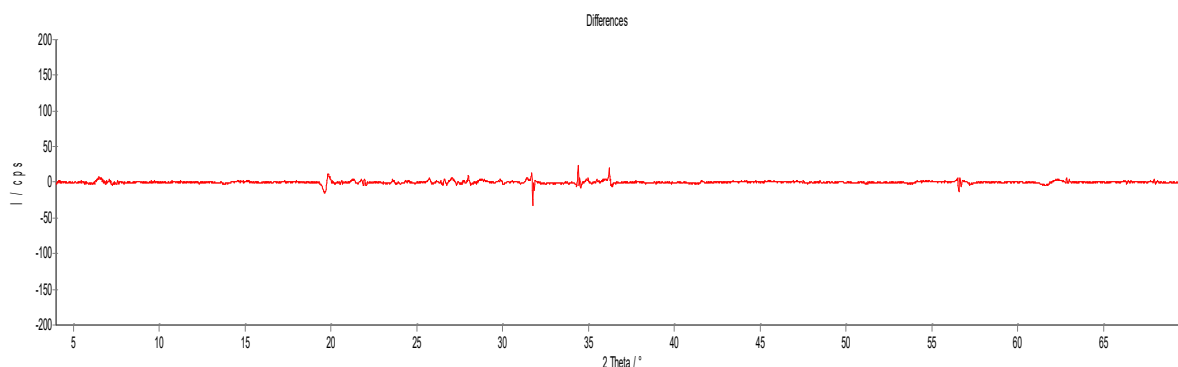
Μετά την ακτινογράφιση των δειγμάτων ακολούθησε ποιοτική ανάλυση με το λογισμικό πρόγραμμα EVA και ποσοτική ανάλυση των κρυσταλλικών φάσεων με το λογισμικό AutoQuan. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής, για κάθε δείγμα, είναι ένα πλήρες ακτινοδιάγραμμα πάνω στο οποίο θα εισάγουμε βασικά δομικά ορυκτολογικά δεδομένα και με την βοήθεια του υπολογιστή θα πραγματοποιηθεί η καλύτερη προσαρμογή στο πειραματικό πρότυπο. Η θεωρία αυτή βασίζεται στην ανάλυση πλήρους ακτινογραφήματος με χρήση εσωτερικού προτύπου όπως περιγράφεται από τη μέθοδο Rietveld.

Με κατάλληλα προγράμματα λογισμικού επιτυγχάνουμε, ποσοτικοποίηση μιας περιεκτικότητας σε άμορφη φάση με χρήση εσωτερικού προτύπου, τον υπολογισμό του στατιστικού σφάλματος για κάθε εκλεπτυσμένη παράμετρο και διόρθωση του πιθανού προσανατολισμού κρυσταλλίτη. Συγκεκριμένα το λογισμικό πρόγραμμα AutoQuan, περιλαμβάνει μια εκτεταμένη βάση δεδομένων που περιέχουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με ατομικές παραμέτρους, τις παραμέτρους πλέγματος και το μέγεθος κρυσταλλίτη. Σε όλα τα δείγματα στις δυο συνθήκες μελέτης, χρησιμοποιήθηκε ως πρόσθετη φάση το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) σε ποσοστό $\approx 14\%$.

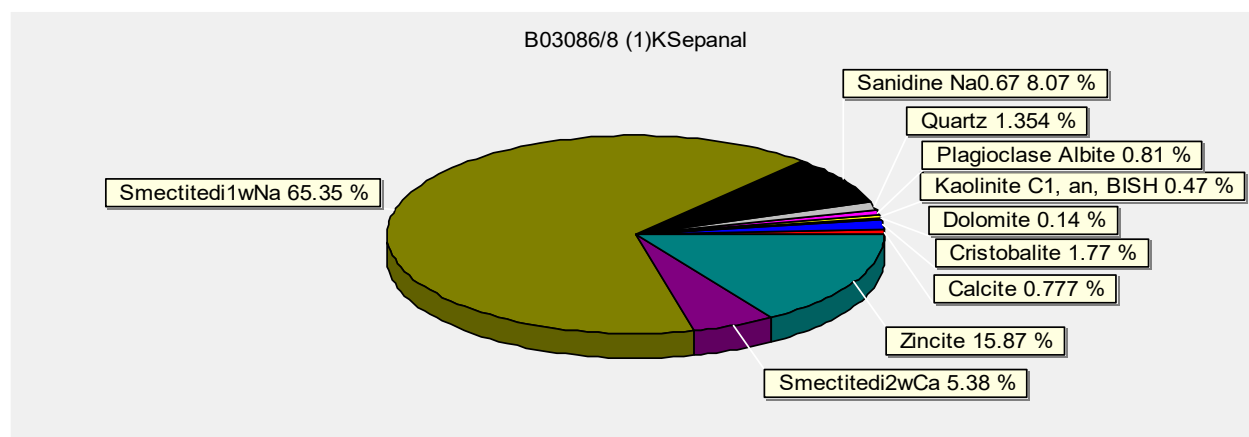
Στην εικόνα 2.5-1 παρουσιάζεται ένα ενδεικτικό ακτινοδιάγραμμα του δείγματος B03086/8(2) σε συνθήκες περιβάλλοντος ενώ, στην εικόνα 2.5-2 παρουσιάζεται το αντίστοιχο διάγραμμα που δείχνει την διαφορά μεταξύ των πειραματικών και υπολογιζόμενων ακτινογραφημάτων σκόνης. Στην εικόνα 2.5-3 απεικονίζεται διάγραμμα με τα ποσοστά των φάσεων του συγκεκριμένου δείγματος σε συνθήκες περιβάλλοντος. Στο Παράρτημα Ι βρίσκονται τα ακτινοδιαγράμματα όλων των δειγμάτων για τις συνθήκες υγρασίας περιβάλλοντος και στο Παράρτημα ΙΙ βρίσκονται τα ακτινοδιαγράμματα για τις συνθήκες πλήρους ξήρανσης.



Εικόνα 2.5-1: Ενδεικτικό ακτινοδιάγραμμα του δείγματος B03086/8(2). Κατακόρυφος άξονας: Ένταση/ δευτερόλεπτο και οριζόντιος άξονας: γωνιακό εύρος 2θ



Εικόνα 2.5-2: Διαφορά μεταξύ των παρατηρούμενων και υπολογιζόμενων προτύπων διάθλασης σκόνης. Κατακόρυφος άξονας: Ένταση/ δευτερόλεπτο και οριζόντιος άξονας: γωνιακό εύρος 2θ



Εικόνα 2.5-3 : Ποσοστά φάσεων του δείγματος B03086/8 (1)

2.5.1 Ποσοτική ανάλυση φάσεων-Ανάλυση πλήρους ακτινογραφήματος

Η μέθοδος RIETVELD (Rietveld, 1969) είναι ίσως η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη προσέγγιση για την ποσοτικοποίηση των κονιοποιημένων μιγμάτων χρησιμοποιώντας δεδομένα περίθλασης (Madsen et al., 2001). Αναλύει το πλήρες ακτινογράφημα, δεν επηρεάζεται από αλληλεπικαλύψεις ανακλάσεων, αφού το κάθε σημείο θεωρείται ξεχωριστή παρατήρηση και λαμβάνει υπόψη όλες τις φάσεις εντός ενός δεδομένου μείγματος που είναι κρυσταλλικές και οι κρυσταλλικές δομές τους είναι γνωστές. Η προσθήκη γνωστής ποσότητας ενός εσωτερικού προτύπου επιτρέπει την ποσοτικοποίηση οποιουδήποτε υλικού στο μείγμα το οποίο δεν έχει συμπεριληφθεί στο μοντέλο, όπως άμορφο υλικό και/ ή φάσεις που είναι άγνωστες ή έχουν άγνωστη κρυσταλλική δομή. Η μέθοδος ομαδοποιεί αυτές τις φάσεις χωρίς διαφοροποίηση. Αυτό σημαίνει ότι μια καθαρά κρυσταλλική μη χαρακτηρισμένη φάση θα θεωρηθεί ως “άμορφη/άγνωστη” κατά την ανάλυση.

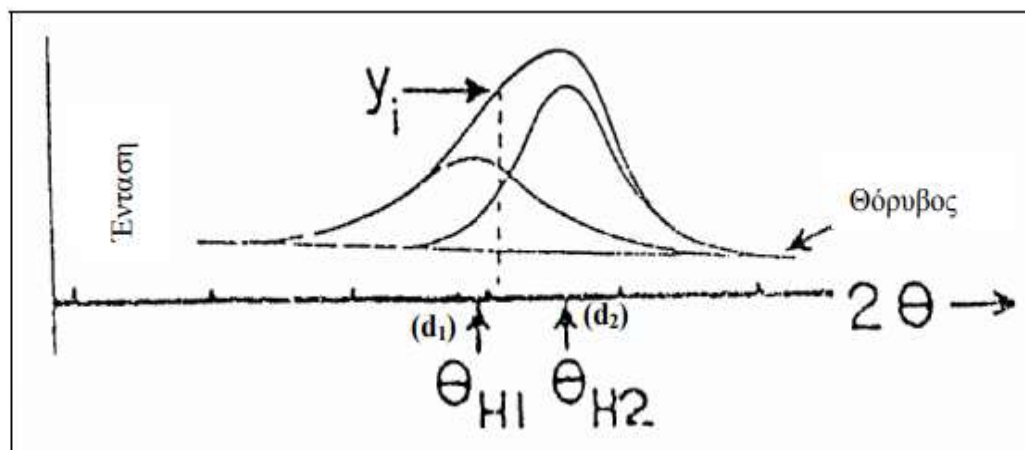
Η περίθλαση ακτίνων-X σε σκόνη (XRD) είναι μια από τις πλέον κατάλληλες τεχνικές για την ποσοτικοποίηση των ορυκτών φάσεων σε φυσικά και βιομηχανικά πολυκρυσταλλικά υλικά. Η μέθοδος προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα στην ταχύτητα επεξεργασίας και την απλότητα έναντι άλλων παραδοσιακών μεθόδων ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης που βασίζονται στη χημική σύσταση των δειγμάτων (Bish & Post, 1993). Η εμφάνιση σύγχρονων και αποτελεσματικών συστημάτων ανίχνευσης, σε συνδυασμό με τις αυξανόμενες υπολογιστικές δυνατότητες των συστημάτων και του λογισμικού ποσοτικοποίησης έχουν ως αποτέλεσμα τη δραστική μείωση των χρόνων συλλογής και επεξεργασίας δεδομένων και επιτρέπουν την ακριβή παρακολούθηση του περιεχομένου φάσης σε καλά βαθμονομημένα συστήματα (Gualtieri & Brignoli, 2004).

2.6 ΜΕΘΟΔΟΣ RIETVELD

Η μέθοδος Rietveld που περιγράφεται, βασίζεται στην μελέτη που έχει πραγματοποιηθεί από τον Β. Περδικάτη Ομότιμο Καθηγ. Του Πολυτεχνείου Κρήτης (2003), με σκοπό την ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ. Όμοια εφαρμόζεται και στην παρούσα εργασία για τον προσδιορισμό της άμορφης μάζας με την επίδραση της σχετικής υγρασίας.

2.6.1 Αρχές της μεθόδου RIETVELD

Ο ποσοτικός προσδιορισμός με τη μέθοδο Rietveld προέκυψε από την ανάγκη εκλέπτυνσης της κρυσταλλικής δομής ορυκτών με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ σε σκόνη. Η εκλέπτυνση της κρυσταλλικής δομής γίνεται κυρίως σε μονοκρυστάλλους ορυκτών. Όμως ένα μεγάλο ποσοστό κρυσταλλικών φάσεων δεν αναπτύσσονται σε μονοκρυστάλλους αλλά σε πολυκρυσταλλική μορφή (αργιλικά ορυκτά, οξείδια του μαγγανίου και σιδήρου, ζεόλιθοι, κλπ.). Επίσης στην παρούσα εργασία τα δείγματα είναι πολυκρυσταλλικά. Η μέθοδος Rietveld δίνει τη δυνατότητα της διερεύνησης της δομής σε πολυκρυσταλλικά υλικά με περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων-Χ. Επιπλέον γίνεται και ποσοτικός προσδιορισμός των διαφορετικών κρυσταλλικών φάσεων. Προσθέτοντας γνωστή ποσότητα μιας κρυσταλλικής φάσης που δεν συμμετέχει στο δείγμα μας μπορούμε να προσδιορίσουμε τις κρυσταλλικές φάσεις και το ποσό του αμόρφου (Post & Bish 1989).



Εικόνα 2.6.1: Αλληλοκάλυψη ανακλάσεων και συμβολή των εντάσεων στις γωνίες θ_{H1} και θ_{H2}

Η αλληλοκάλυψη ανακλάσεων με όμοιο d και διαφορετικούς δείκτες hkl αποτελεί ένα από τα κύρια προβλήματα στην εκλέπτυνση της δομής σε δείγματα πολυκρυσταλλικών φάσεων. Η συνέπεια των παραπάνω είναι ότι υπάρχει δυσκολία

στην εκτίμηση της έντασης για κάθε ανάκλαση (Εικόνα 2.6.1). Η βασική αρχή της μεθόδου Rietveld είναι ότι κάθε σημείο (γωνία 2θ) του γωνιογράμματος αποτελεί μία ανεξάρτητη παρατήρηση. Η πειραματική τιμή της έντασης σε κάθε θέση του γωνιογράμματος προκύπτει από την ένταση όλων των πιθανών ανακλάσεων μιας ή περισσοτέρων κρυσταλλικών φάσεων του δείγματος μας στο συγκεκριμένο σημείο ($\Delta 2\theta$) και την ένταση του θορύβου. Αυτό επιτυγχάνεται με την μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων. Η υπολογιζόμενη ένταση Y_{ic} σε κάθε σημείο του γωνιογράμματος ($\Delta 2\theta$) δίνεται από την παρακάτω σχέση:

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

Όπου

- S: Συντελεστής προσαρμογής
- L_{hkl} : Συντελεστής Lorentz και Polarizations factors
- F_{hkl} : Παράγων δομής
- $F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j * e^{2\pi i(h*x_j + k*y_j + l*z_j)}$
- f_j : Ατομικός παράγων σκέδασης. x_j, k_j, l_j : συντεταγμένες των ατόμων στην κρυσταλλογραφική κυψελίδα
- p_{hkl} : Συντελεστής προσανατολισμού
- P_{hkl} : Συντελεστής συχνότητας μιας ανάκλασης
- A : Συντελεστής απορρόφησης
- Y_{bi} : Ένταση θορύβου στη θέση i
- Φ : Συνάρτηση μορφής μιας ανάκλασης

Ο συντελεστής προσανατολισμού p_{hkl} διορθώνει τα λάθη που οφείλονται σε προσανατολισμό των κρυστάλλων κατά την παρασκευή του δείγματος. Ο συντελεστής απορρόφησης A εξαρτάται από τη γεωμετρία του γωνιομέτρου και συνήθως είναι σταθερός. Η ολοκληρωμένη ένταση I_{hkl} μιας ανάκλασης hkl κατανέμεται σε μια κανονικοποιημένη συνάρτηση καμπύλης Φ . Η συνάρτηση Φ περιλαμβάνει τεχνικές ιδιαιτερότητες του οργάνου καθώς και ιδιαιτερότητες του υλικού που μελετάται. Οι συναρτήσεις που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των ανακλάσεων του γωνιογράμματος είναι η Gauss (G), η Lorentz (L), η Pseudo-Voigt (pv) και η Pearson VII. Ιδιαιτερότητες του δείγματος περιγράφονται καλά από την εξίσωση Lorentz (L) ενώ η τροποποίηση της καμπύλης του γωνιογράμματος λόγω μηχανικών χαρακτηριστικών της διάταξης περιγράφονται από την εξίσωση Gauss. Ο συνδυασμός των εξισώσεων Gauss και Lorentz δίνουν τις εξισώσεις Pseudo-Voigt και Pearson VII οι οποίες περιγράφουν τα διαφορετικά φαινόμενα που τροποποιούν τις καμπύλες του γωνιογράμματος (Klug and Alexander 1974).

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα των αποτελεσμάτων περιλαμβάνουν το μέγεθος των κόκκων του δείγματος, τα φαινόμενα προσανατολισμού κατά την παρασκευή του δείγματος και την επιλογή του βήματος

και του χρόνου μέτρησης. Οι παράμετροι που δείχνουν την εξέλιξη της εκλέπτυνσης μεταξύ θεωρητικού μοντέλου και των πειραματικών δεδομένων είναι οι εξής: Για όλο το γωνιόγραμμα:

$$R_p = \frac{\sum |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum y_i(obs)}$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \right\}^{1/2}, w_i = \frac{1}{I(2\theta_i)}$$

$$R \text{ Bragg: } R_B = \frac{\sum |I_{hkl}(obs) - I_{hkl}(calc)|}{\sum I_{hkl}(obs)}$$

$$R_{expected} = \left\{ \frac{N - P}{\sum w_i(2\theta_i)} \right\}^{1/2}$$

$$\text{“Goodness of fit”}: S = \frac{R_{wp}}{R_{expected}}$$

Όπου:

- $Y_i(obs)$: Πειραματική τιμή της έντασης σε κάποιο σημείο του γωνιογράμματος
- $Y_i(calc)$: Υπολογιζόμενη τιμή της έντασης κατά την εκλέπτυνση
- W_i : Σχετικό σφάλμα σε κάθε σημείο του γωνιογράμματος και ισούται με το αντίστροφο του τυπικού σφάλματος (το τυπικό σφάλμα ισούται με την τετραγωνική ρίζα της έντασης σε ένα σημείο)
- i : βήμα της μέτρησης
- N : αριθμός των υπολογισμένων σημείων στο γωνιόγραμμα
- P : αριθμός παραμέτρων στις οποίες έγινε εκλέπτυνση

Ο υπολογισμός των συντελεστών R_{wp} και “Goodness of fit” αποτελεί το κύριο κριτήριο για την εξέλιξη της εκλέπτυνσης. Ο συντελεστής Goff για συντομία δίνεται και ως συντελεστής προσαρμογής S . Ενώ τα R_p και R_{wp} χαρακτηρίζουν όλο το γωνιόγραμμα, το $R \text{ Bragg}$ εξαρτάται από το μοντέλο της κρυσταλλικής δομής. Στην ιδανική περίπτωση της τέλει σύμπτωσης του θεωρητικού μοντέλου με το πειραματικό θα είχαμε $R_{wp}=R_{exp}$ και $S=1$. Τιμή $S>1.5$ υποδηλώνει λανθασμένη εκλέπτυνση ενώ όταν $S<1$ η εκλέπτυνση είναι καλή αλλά με περισσότερες παραμέτρους εκλέπτυνσης από ότι επιτρέπει η ποιότητα των μετρήσεων. Μία μικρή τιμή S μπορεί να προκύψει από μία υψηλή τιμή R_{exp} λόγω μικρού χρόνου μέτρησης καθώς και μια μικρή τιμή R_{wp} που προκύπτει από υψηλές τιμές θορύβου σε περίπτωση που δεν έχει προσαρμοστεί σωστά η ένταση του θορύβου (Περδικάτης, 2003). Τα χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής όπως οι αποστάσεις δεσμών, το ποσοστό κατοχής των θέσεων από ιόντα, το φορτίο της δομής καθώς και ο οπτικός έλεγχος του πειραματικού γωνιογράμματος είναι τα στοιχεία που ολοκληρώνουν τον έλεγχο της εκλέπτυνσης της δομής (Post & Bish 1989).

2.6.2 Ποσοτική ανάλυση με τη μέθοδο RIETVELD

Η ποσοτική ανάλυση μέσω της μεθόδου Rietveld έδειξε ότι μέσω των συντελεστών προσαρμογής S σε πολυκρυσταλλικές φάσεις μπορεί να φτάσει σε επίπεδο ακρίβειας (Hill & Howard 1987, Bish & Howard 1988). Η εξίσωση για τον ποσοτικό προσδιορισμό μια κρυσταλλικής φάσης p είναι η εξής (Hill & Howard, 1988):

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

Όπου:

- W_p : Η περιεκτικότητα της φάσης στο δείγμα
- S_p : Συντελεστής προσαρμογής
- Z : Αριθμός μορίων στην κυψελίδα
- M : Μοριακό βάρος
- V : όγκος της κυψελίδας
- I : Δείκτης φάσης

Η παραπάνω σχέση κανονικοποιεί τα αποτελέσματα στο 100%. Εάν προστεθεί μια φάση αναφοράς (στην περίπτωσή μας ZnO) μπορεί να προσδιοριστεί το ποσοστό του άμορφου υλικού όπως με τη μέθοδο Chung (1974).

2.6.3 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα της μεθόδου RIETVELD

Αρκετά πλεονεκτήματα περιγράφονται παρακάτω:

- Η εκλέπτυνση και κατ' επέκταση η ποσοτική ανάλυση γίνεται με μοντέλο που ανταποκρίνεται στο χημισμό, στις σταθερές πλέγματος, το εύρος ανακλάσεων και λοιπών σταθερών κάθε κρυσταλλικής φάσης.
- Το πρόβλημα της αλληλοκάλυψης των ανακλάσεων επιλύεται από την αρχή λειτουργίας της μεθόδου
- Δεν απαιτούνται πρότυπα καθαρών φάσεων για την ανάλυση.
- Η επικάλυψη των ανακλάσεων δεν επηρεάζει τις μετρήσεις.
- Η χρήση ολόκληρου του ακτινογραφήματος αντί για μερικές επιλεγμένες ανακλάσεις δημιουργεί μεγαλύτερη ακρίβεια.
- Οι προτιμώμενες επιδράσεις προσανατολισμού υπολογίζονται κατά μέσο όρο σε όλες τις κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις και μπορούν να μοντελοποιηθούν κατά τη διάρκεια της εκλέπτυνσης.

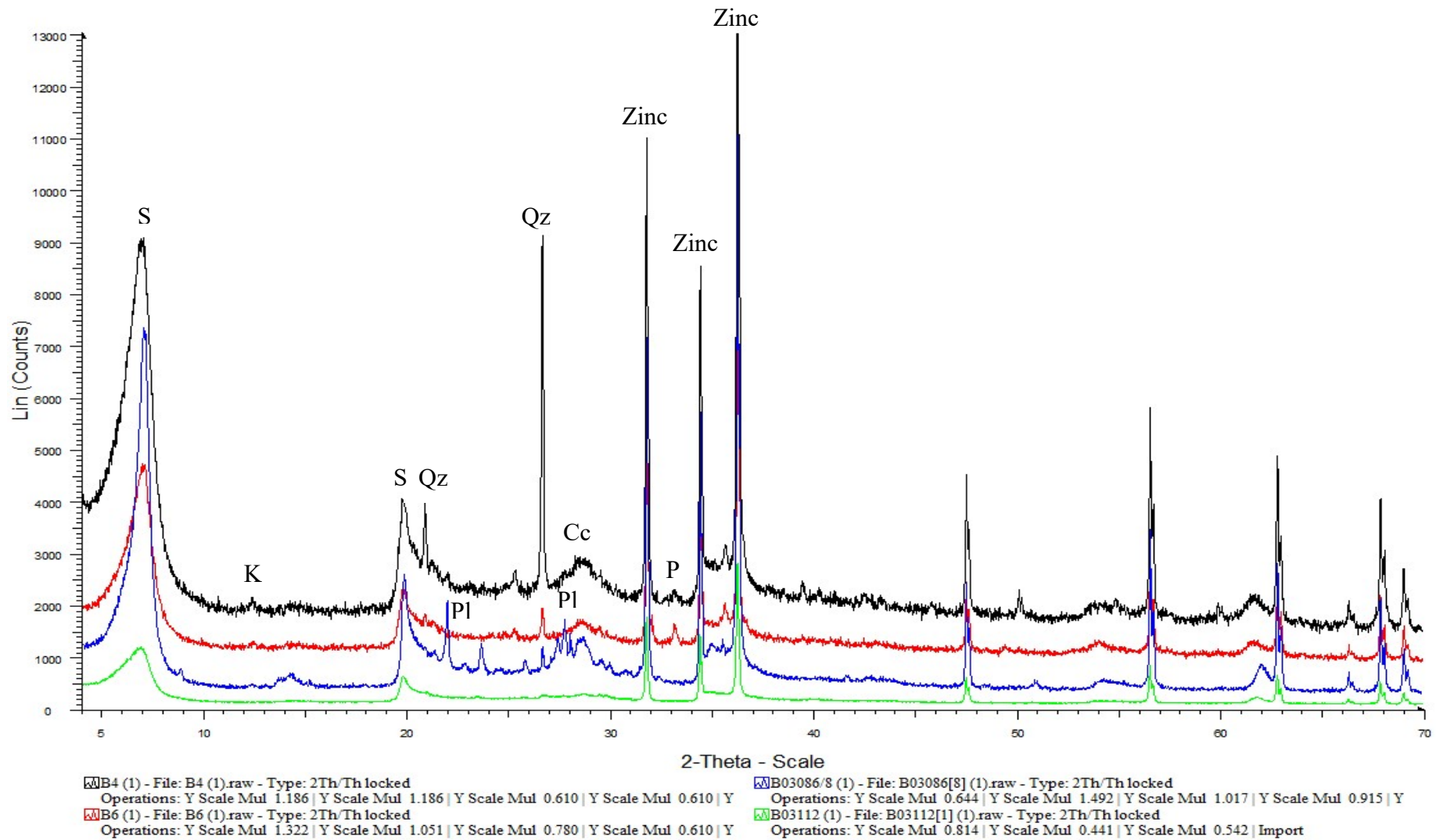
Κύριο μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι απαιτεί αρκετά καλές γνώσεις κρυσταλλογραφίας και γνώση των κρυσταλλικών δομών των φάσεων που θα αναλυθούν. Σημαντικός περιορισμός στη χρήση της μεθόδου είναι ότι για την εκκίνηση της εκλέπτυνσης χρειάζεται πάντοτε ένα μοντέλο δομής. Επίσης, απαιτεί ακριβή αντιστοίχιση των θέσεων κορυφών των ακτινογραφημάτων με συγκεκριμένες φάσεις, ώστε να ταιριάζουν καλύτερα με τα δεδομένα που εισάγουμε και να επιτύχουμε τις ελάχιστες αποκλίσεις. Η διαδικασία αυτή υλοποιείται στο λογισμικό EVA. Ακόμη η μέθοδος είναι χρονοβόρα για πολυκρυσταλλικές δομές (Περδικάτης, 2003).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

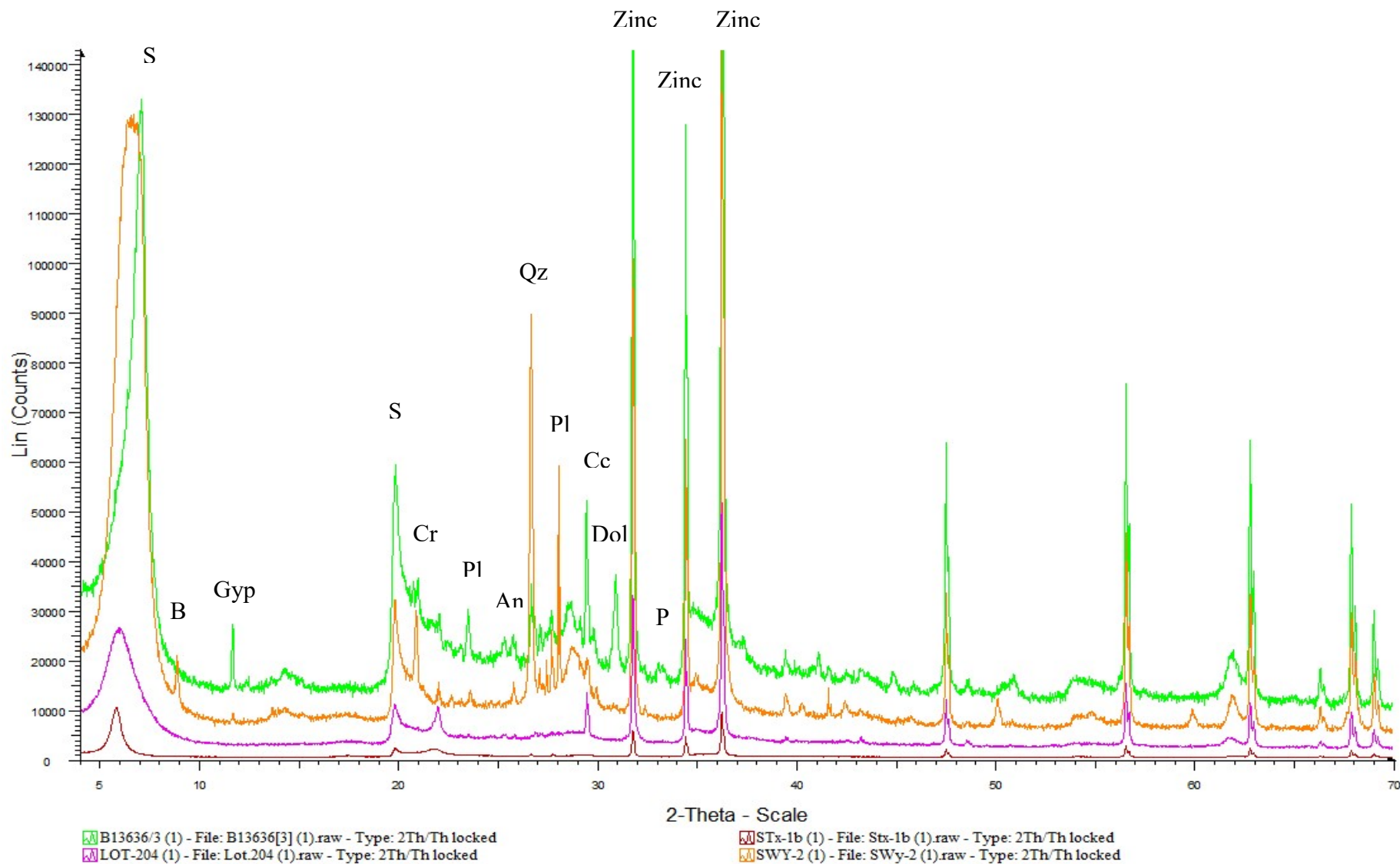
3.1 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ

Τα ακτινογραφήματα των μπεντονιτών σε συνθήκες υγρασίας περιβάλλοντος δίνονται στα Σχήματα 3.1-1 για τα δείγματα B4-B6-B03112- B03086/8 και 3.1-2 για τα δείγματα Lot.204- SWy.2- STx.1b- B13636/3. Σε συνθήκες ξήρανσης στους 250°C δίνονται στα Σχήματα 3.1-3 και 3.1-4 με τα αντίστοιχα δείγματα που αναφέρθηκαν παραπάνω. Σε όλα τα δείγματα κυρίαρχο ορυκτό είναι ο σμεκτίτης με κύριο ανταλλάξιμο κατιόν το Ca^{2+} , εκτός από τα δείγματα που έχουν προέλευση από τις ΗΠΑ που περιέχουν νατριούχους σμεκτίτες. Σε μικρότερα ποσοστά υπάρχουν καλιούχοι άστριοι με την μορφή του σανιδίνου και ασβεστίτης σε όλα σχεδόν τα δείγματα. Ακόμη απαντά πλαγιόκλαστο, κυρίως αλβίτης και ανδεσίνης, ενώ σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζεται χαλαζίας, βιοτίτης, καολινίτης, δολομίτης, ανατάσης και γύψος. Επιπροσθέτως παρατηρούνται ίχνη σιδηροπυρίτη, αιματίτη, χριστοβαλίτη, ιλλίτη και μαγκεμίτη.

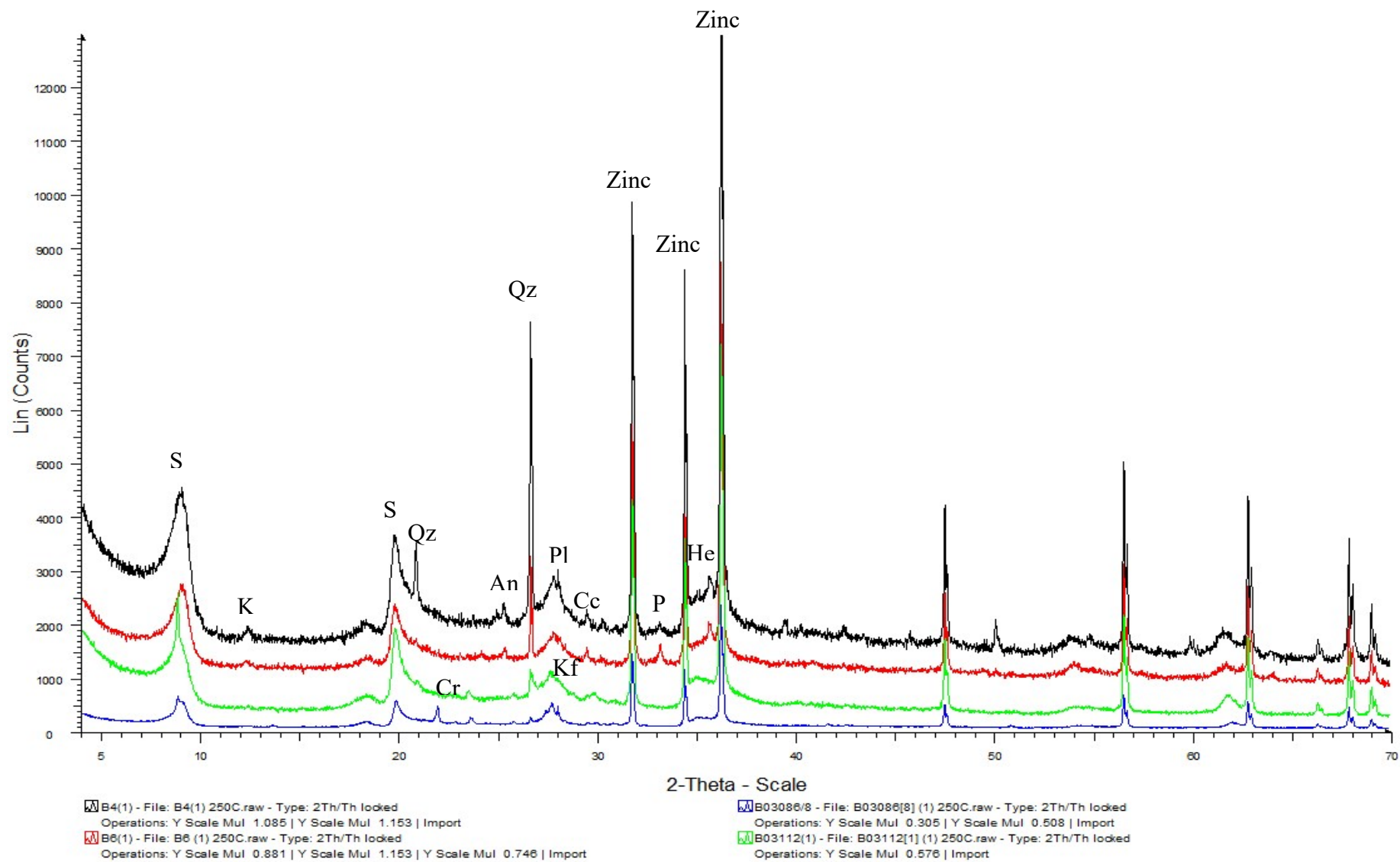
Στα ακτινογραφήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι κύριες φάσεις των μπεντονιτών που υπάρχουν στα δείγματα. Οι υπόλοιπες φάσεις βρίσκονται σε χαμηλά ποσοστά και δεν διακρίνονται εύκολα.



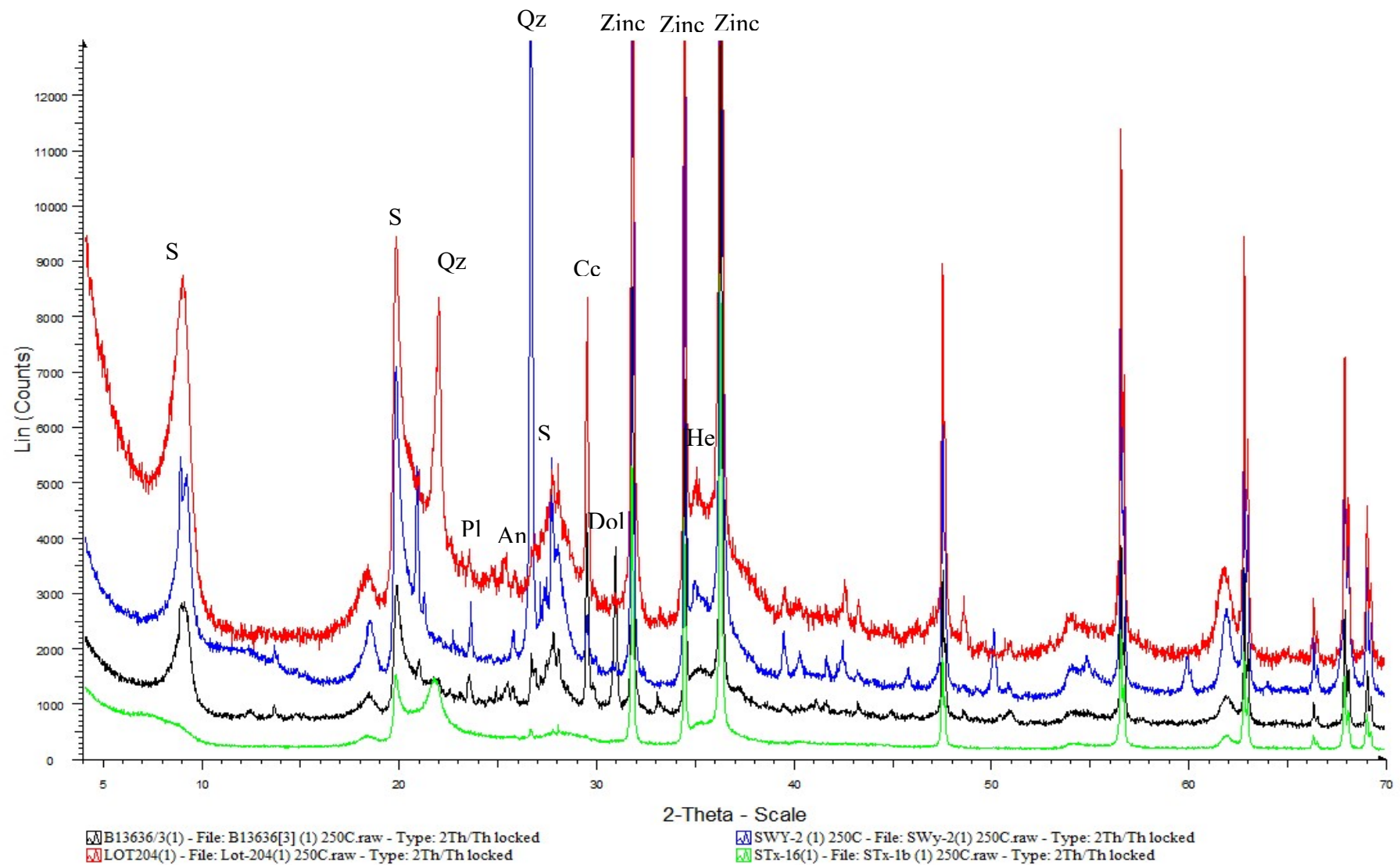
Σχήμα 3.1-1: Ακτινογράφημα μπεντονιτών B4- B6- B03086/8- B03112



Σχήμα 3.1-2: Ακτινογράφημα μπεντονιτών B13636/3- LOT.204- STx.1b- SWY.2



Σχήμα 3.1-3: Ακτινογράφημα μπεντονιτών B4- B6- B03086/8- B03112



Σχήμα 3.1-4 : Ακτινογράφημα μπεντονιτών B13636/3- LOT.204- STx.1b- SWY.2

Επεξήγηση των συμβολισμών: S:σμεκτίτης, Zinc:οξείδιο του ψευδαργύρου, Qz:χαλαζίας, Cc:ασβεστίτης, Kf:καλιούχος άστριος, Pl:πλαγιόκλαστο, An:ανατάση K:καολινίτης, B:βιοτίτης, Dol:δολομίτης Cr:χριστοβαλίτης, Gyr:γύψος, P:σιδηροπυρίτης, He:αιματίτης

Οι διακυμάνσεις των ποσοστών αναφέρονται αναλυτικά στον Πίνακα 3.1-1 για όλα τα δείγματα που βρίσκονται σε συνθήκες περιβάλλοντος με σχετική υγρασία 46% HR, όπως επίσης στον Πίνακα 3.1-2 αναφέρονται τα ποσοστά των δειγμάτων για τις συνθήκες πλήρους ξήρανσης στους 250°C. Η ταύτιση των ανακλάσεων μεταξύ των πειραματικών και των θεωρητικών γωνιογραμμάτων επιτεύχθηκε με την εισαγωγή των κατάλληλων ορυκτών για το κάθε δείγμα, με αποτέλεσμα να μειωθεί το συστηματικό σφάλμα κάτω από 5%. Στα περισσότερα δείγματα το σφάλμα είναι ικανοποιητικό σε συνθήκες περιβάλλοντος, ενώ σε συνθήκες ξήρανσης το σφάλμα πλησίασε την τιμή του 5%. Αξίζει να αναφέρουμε ότι σε συνθήκες περιβάλλοντος για την καλύτερη μοντελοποίηση του μοντμοριλλονίτη έγινε προσθήκη των στρωμάτων του σμεκτίτη που περιέχει ένα στρώμα νατριούχου και ένα στρώμα ασβεστούχου σμεκτίτη, ενώ σε συνθήκες ξήρανσης έγινε προσθήκη μηδενικού και ενός στρώματος νατριούχου σμεκτίτη.

Στα δείγματα που παρουσίαζαν μεγάλο συστηματικό σφάλμα (>15%) λόγω υψηλού μεγέθους κοκκομετρίας και πιθανόν κακής ανάμιξης του δείγματος με το εσωτερικό πρότυπο, έγινε επανεπεξεργασία. Τέτοια δείγματα υπήρχαν και στις δυο συνθήκες μελέτης. Τα δείγματα που επανεξετάστηκαν σε κανονικές συνθήκες ήταν τα εξής: B.03086/8, B13636/3, SWy-2, B6 και B4. Σε συνθήκες ξήρανσης επανεξετάστηκαν τα εξής δείγματα: B03112/1, SWy-2 και B4. Σημαντικό ρόλο για την ποσοτική ανάλυση έχει η κοκκομετρία των δειγμάτων. Ένα ικανοποιητικό εύρος μεγέθους είναι 1 έως 10 μ m, το οποίο στα περισσότερα δείγματα επιτεύχθηκε.

Ποσοστά φάσεων δειγμάτων σε συνθήκες περιβάλλοντος (%)															
Κωδικοί Δειγμάτων	Άμορφη Μάζα (%)	Σμεκτίτης	Χαλαζίας	Βιοτίτης	Ασβεστίτης	Ανδρασίτης	Σανίδιο	Καολινίτης	Δολομίτης	Χριστοβαλίτης	Ανατάσης	Γύψος	Σιδηροπυρίτης	Αιματίτης	Ελίτης
Lot.204 (1)	-14.5	81.8	-	-	3.2	1.9	3.8	-	-	21.3	0.6	-		-	2.0
Lot.204 (2)	-10.8	79.8	-	-	2.1	2.2	1.7	-	-	22.0	0.5	-	-	-	2.5
B.03086/8 (1)	-8.2	73.4	1.6	0.2	1.8	4.8	11.2	4.5	0.7	9.3	-	-	-	-	-
B.03086/8 (2)	-4.9	77.1	1.3	0.0	1.2	6.0	10.4	4.7	0.1	4.0	-	-	-	-	-
B.03112/1 (1)	-4.3	92.1	8.4	0.0	1.8	-	2.0	-	0.0	-	-	-	-	-	-
B.03112/1 (2)	-3.9	94.0	2.2	2.8	2.1	-	2.5	-	0.4	-	-	-	-	-	-
B.13636/3 (1)	-20.8	86.5	2.4	-	4.4	1.5	9.2	4.1	3.3	6.3	1.0	1.7	0.5	-	-
B.13636/3 (2)	-9.9	72.8	2.2	-	3.7	1.9	9.0	4.7	2.7	9.3	0.8	2.3	0.6	-	-
Swy-2 (1)	-68.9	130.4	13.9	0,9	5.1	13.8	3.1	-	-	-	-	1.3	-	-	-
Swy-2 (2)	-45.4	64.9	12.9	0.8	0.6	8.5	4.4	-	-	-	-	2.7	-	-	-
B6 (1)	-8.4	93.7	1.9	-	1.4	2.0	1.5	4.0	-	-	0.7	0.9	-	2.3	-
B6 (2)	-9.2	95.2	2.1	-	1.4	1.8	1.3	3.7	-	-	0.8	0.8	-	2.1	-
B4 (1)	-13.0	89.1	8.1	-	1.9	2.4	2.3	5.4	-	1.7	1.0	-	0.2	1.0	-
B4(2)	-10.2	85.7	8.2	-	1.8	3.1	2.4	5.9	-	1.1	1.0	-	0.2	0.8	
STx-1b (1)	-9.4	67.5	0.8	-	-	1.9	1.9	-	-	37.3	-	-	-	-	-
STx-1b (2)	-11.2	71.2	0.8	-	-	2.3	1.7	-	-	35.2	-	-	-	-	-

Πίνακας 3.1-1: Ποσοστά φάσεων δειγμάτων σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Ποσοστά φάσεων δειγμάτων σε συνθήκες ξήρανσης (%)															
Κωδικοί Δειγμάτων	Άμορφη Μάζα (%)	Σμεκτίνης	Χαλαζίας	Βιοτίτης	Ασβεστότης	Ανδρείτης	Σανιδίνο	Καολινίτης	Δολομίτης	Χριστοβαλίτης	Ανατάσης	Γόφος	Σιδηροπορίτης	Αιματίτης	Μαγνημίτης
Lot.204 (1)	-22.4	104.2	-	-	4.2	12.9	-	-	-	-	0.8	-	0.4	-	-
Lot.204 (2)	-15.4	98.1	-	-	4.2	11.9	-	-	-	-	0.7	-	0.4	-	-
B.03086/8 (1)	-29.1	95.3	0.0	3.0	1.2	15.7	7.8	1.1	0.9	4.2	-	-	-	-	-
B.03086/8 (2)	-32.2	99.9	0.7	0.0	1.6	20.6	6.9	0.8	0.4	0.0	-	-	-	-	-
B.03112/1 (1)	-15.6	97.7	1.1	-	1.5	6.0	5.8	2.4	-	-	0.4	-	-	0.1	0.6
B.03112/1 (2)	-19.9	101.6	0.4	-	2.0	9.7	5.7	0.0	-	-	0.4	-	-	0.1	0.0
B.13636/3 (1)	-23.0	93.3	0.8	-	3.7	11.6	5.3	1.2	4.2	-	1.3	0.3	1.3	-	-
B.13636/3 (2)	-28.2	96.0	0.5	-	3.9	12.1	6.7	1.7	4.5	-	1.3	0.3	1.1	-	-
Swy-2 (1)	-18.1	87.1	12.3	4.0	2.3	7.3	4.5		0.3	-	0.3	-	-	-	-
Swy-2 (2)	-18.2	87.4	12.6	4.0	2.1	7.2	3.9	-	0.7	-	0.3	-	-	-	-
B6 (1)	-29.4	108.3	2.7	-	2.1	11.2	-	0.9	-	-	1.2	-	-	3.0	-
B6 (2)	-28.0	109.2	1.5	-	2.2	10.0	-	1.0	-	-	1.0	-	-	3.1	-
B4 (1)	-36.5	109.6	7.1	-	1.9	13.4	1.3	0.8	-	-	1.3	-	-	1.0	0.2
B4(2)	-26.2	96.2	7.2	-	1.6	9.6	2.7	5.8	-	-	1.2	-	-	1.0	0.8
STx-1b (1)	11.9	61.7	0.3	-	-	0.8	-	-	-	25.2	-	-	-	-	-
STx-1b (2)	11.7	61.8	-	-	-	0.8	-	-	-	25.3	-	-	-	-	-

Πίνακας 3.1-2: Ποσοστά φάσεων δειγμάτων σε συνθήκες ξήρανσης.

Κάθε δείγμα αναλύθηκε δυο φορές. Η επαναληψιμότητα των μετρήσεων για συνθήκες περιβάλλοντος όσον αφορά τον σμεκτίτη, είναι $70 \pm 5\%$, ενώ σε συνθήκες ξήρανσης λόγω μεγάλων σφαλμάτων, $70 \pm 9\%$. Στις υπόλοιπες φάσεις προκύπτει διαφορά $\pm 1\%$ στις δυο συνθήκες επεξεργασίας. Το μοναδικό δείγμα που παρουσίασε μεγάλο σφάλμα στην εφαρμογή της μεθόδου Rietveld σε συνθήκες περιβάλλοντος ήταν το SWy-2, αφού το ποσοστό του εσωτερικού προτύπου που προσδιορίστηκε ήταν πολύ χαμηλό και το σφάλμα μετά από επανεπεξεργασία ήταν μεγαλύτερο του 10%. Αντίθετα σε συνθήκες ξήρανσης το σφάλμα μειώθηκε στο 7% περίπου όμως ούτε αυτό είναι ικανοποιητικό.

Στον πίνακα 3.1-1, παρατηρούνται τα ποσοστά του σμεκτίτη με κύριες φάσεις τον νατριούχο, τον ασβεστούχο και τον μαγνησιούχο σμεκτίτη, ενώ στον Πίνακα 3.1-2 σε συνθήκες ξήρανσης κυριαρχεί μόνο ο νατριούχος σμεκτίτης. Παρατηρείται ότι η το ποσοστό του σμεκτίτη σε ορισμένα δείγματα υπερβαίνουν το 100% διότι έχει συμπεριληφθεί και το αρνητικό ποσοστό άμορφης μάζας. Οι φάσεις του σμεκτίτη εισήχθησαν από το λογισμικό AutoQuan για να επιτευχθεί βέλτιστη μοντελοποίηση. Ακόμη παρατηρήθηκε, σε συνθήκες περιβάλλοντος και ξήρανσης ότι στο ίδιο δείγμα σε ίδιες συνθήκες, εμφανίζονται τα ίδια ορυκτά με διαφορετικές περιεκτικότητες ενώ σε μερικές περιπτώσεις κάποιες φάσεις εμφανίζονται μόνο στο ένα επαναληπτικό δείγμα. Για παράδειγμα σε συνθήκες περιβάλλοντος, το δείγμα B.03112/1(2) έχει μηδενικό ποσοστό δολομίτη σε σχέση με το B.03112/1(1), ενώ το B6(2) δεν περιέχει αλβίτη αντίθετα με το B6(1). Σε συνθήκες ξήρανσης, το δείγμα B.03086/1(1) δεν περιέχει χαλαζία ενώ το B.03086/1(2) εμφανίζει ένα μικρό ποσοστό, ενώ αντίθετα το δείγμα B.03112/1(1) περιέχει μικρό ποσοστό χαλαζία ενώ το επαναληπτικό δείγμα B.03112/1 (2) είναι ελεύθερο χαλαζία. Επίσης, το δείγμα Lot.204 σε συνθήκες ξήρανσης εμφανίζει μηδενικό ποσοστό ιλλίτη γι αυτό δεν αναφέρεται στον πίνακα 3.1-2.

3.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ

Στην μελέτη των δειγμάτων μπεντονίτη μετρήθηκε το βάρος του εσωτερικού προτύπου (ZnO) πριν την ανάμειξη με το κάθε δείγμα. Από την ποσοτική ανάλυση με το λογισμικό AutoQuan, προσδιορίστηκαν τα ποσοστά του ZnO για κάθε δείγμα. Στον παρακάτω Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται τα ποσοστά του ZnO σε συνθήκες περιβάλλοντος και σε συνθήκες ξήρανσης. Με την προσθήκη του ZnO μπορεί να προσδιοριστεί το ποσοστό του άμορφου υλικού.

Από τα αποτελέσματα του ZnO παρατηρούμε ότι σε συνθήκες περιβάλλοντος αλλά και συνθήκες ξήρανσης οι μπεντονίτες που μελετήσαμε δεν εμφανίζουν ποσοστό άμορφου υλικού. Αντίθετα λαμβάνουμε αρνητικό ποσοστό άμορφης μάζας όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του λογισμικού. Εξαίρεση αποτελεί ο μπεντονίτης με προέλευση το Τέξας ο οποίος περιέχει άμορφο υλικό σε συνθήκες

ξήρανσης. Ο ρόλος της υγρασίας είναι καθοριστικής σημασίας σε αργίλους και συγκεκριμένα στους μπεντονίτες στους οποίους έχει γίνει ανάμιξη με ZnO.

Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 3.1-1 το δείγμα SWy-2 παρουσιάζει πολύ μεγάλο αρνητικό ποσοστό άμορφης μάζας και μεγάλο σφάλμα το οποίο οφείλεται σε παράγοντες και παραμέτρους της μεθόδου. . Στον Πίνακα 3.2 η πρώτη στήλη για κάθε συνθήκη αναφέρεται στο αρχικό ποσοστό του ZnO που προσθέσαμε σε κάθε δείγμα, η δεύτερη στήλη δείχνει τα αποτελέσματα του ποσοστού του ZnO μέσω του λογισμικού και η τρίτη στήλη το ποσοστό της άμορφης μάζας όπως προκύπτει από την μέθοδο.

Κωδικοί Δειγμάτων	Συνθήκες Περιβάλλοντος			Συνθήκες Ξήρανσης		
	ZnO (%)	ZnO (AutoQuan) (%)	Άμορφη Μάζα (%)	ZnO (%)	ZnO (AutoQuan) (%)	Άμορφη Μάζα (%)
Lot.204 (1)	14.7	13.0	-14.5	14.5	12.2	-22.4
Lot.204 (2)	14.7	13.5	-10.8	14.7	13.0	-15.4
B.03086/8 (1)	14.9	14.5	-8.2	14.3	11.5	-29.1
B.03086/8 (2)	14.6	15.4	-4.9	14.3	11.4	-32.2
B.03112/1 (1)	14.7	15.4	-4.3	14.5	13.8	-15.6
B.03112/1 (2)	14.5	14.7	-3.9	14.3	12.5	-19.9
B.13636/3 (1)	14.3	13.4	-20.8	14.3	12.0	-23.0
B.13636/3 (2)	14.5	15.5	-9.9	14.3	11.5	-28.2
Swy-2 (1)	14.5	9.1	-68.9	14.4	12.5	-18.1
Swy-2 (2)	14.5	10.4	-45.4	14.4	12.5	-18.2
B6 (1)	14.3	13.8	-8.4	14.3	11.4	-29.4
B6 (2)	14.6	14.5	-9.2	14.3	11.5	-28.0
B4 (1)	14.4	13.8	-13.0	14.3	10.9	-36.5
B4(2)	14.3	13.1	-10.2	14.5	13.4	-26.2
STx-1b (1)	14.7	13.7	-9.4	14.3	15.9	11.9
STx-1b (2)	14.7	13.5	-11.2	14.3	15.7	11.7

Πίνακας 3.2 : Ποσοστά εσωτερικού προτύπου για τις δυο συνθήκες μελέτης.

Παρατηρείται από τον Πίνακα 3.2 ότι η μέθοδος μας δίνει χαμηλότερες τιμές ZnO από αυτές που εισάγουμε. Στις μετρήσεις αυτές υπάρχει σφάλμα ποσοτικοποίησης των δειγμάτων με αποτέλεσμα να παρουσιάζεται αρνητική τιμή ποσοστού άμορφης μάζας. Με αύξηση της θερμοκρασίας στα δείγματα παρατηρείται ότι το ποσοστό άμορφης μάζας μειώνεται σχεδόν στην διπλάσια τιμή εκτός του δείγματος STx-1b το οποίο η θερμοκρασία ευνοεί την διαδικασία και παρουσιάζεται άμορφη μάζα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 ΣΥΖΗΤΗΣΗ- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μέθοδος Rietveld που χρησιμοποιήθηκε, είναι αποτελεσματική και ταχεία και εφαρμόζεται εύκολα σε πολυκρυσταλλικά λεπτόκοκκα πετρώματα όπως είναι οι μπεντονίτες. Τα δείγματα που αναλύθηκαν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρότυπα αναφοράς για τους συγκεκριμένους μπεντονίτες. Η μέθοδος είναι κατάλληλη για την ποσοτική ανάλυση των μπεντονιτών. Ωστόσο για να εφαρμοστεί και να δώσει απόλυτα αποτελέσματα, απαιτεί αρκετά και προσεκτικά βήματα τόσο στην επεξεργασία των δειγμάτων όσο και στην ανάλυση τους. Το κύριο συμπέρασμα της εργασίας είναι ότι λόγω των αρνητικών ποσοστών της άμορφης μάζας συνεπάγεται ότι στις συνθήκες επεξεργασίας που εργαστήκαμε δεν υπάρχουν ενδείξεις για ύπαρξη άμορφου υλικού, με εξαίρεση το δείγμα του Τέξας (STx-1b) όπου σε συνθήκες ξήρανσης παρουσιάζει ένα μικρό ποσοστό άμορφης μάζας. Άρα υπάρχουν ενδείξεις, ότι το συγκεκριμένο δείγμα μπορεί να περιέχει άμορφο υλικό.

Όπως αναφέρεται στην ενότητα 3.1, σε συνθήκες περιβάλλοντος και ξήρανσης στο ίδιο δείγμα σε ίδιες συνθήκες, εμφανίζονται τα ίδια ορυκτά με διαφορετικές περιεκτικότητες ενώ σε μερικές περιπτώσεις κάποιες φάσεις εμφανίζονται μόνο στο ένα επαναληπτικό δείγμα. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην ετερογένεια των συγκεκριμένων δειγμάτων και οι διαφορές τους είναι $\pm 1\%$.

Τα περισσότερα δείγματα παρουσιάζουν μεγάλα σφάλματα με συνέπεια να λαμβάνουμε αρνητικά ποσοστά άμορφης μάζας. Αφού η ανάμιξη των δειγμάτων με το εσωτερικό πρότυπο έγινε κατά τον καλύτερο δυνατό τρόπο και επιτύχαμε την κατάλληλη κοκκομετρία, δεν έχει γίνει η βέλτιστη μοντελοποίηση των ακτινογραφημάτων ώστε να ταιριάζουν όλες οι ανακλάσεις σε κάποιο ορυκτό. Όλα τα δείγματα εμφανίζουν $S > 2$, ο οποίος είναι ο δείκτης που δείχνει ότι η εκλέπτυνση θα μπορούσε να βελτιωθεί (βλέπε κεφ. 2.6.1). Από τον δείκτη S εξαρτάται το συστηματικό σφάλμα R_{wp} , το οποίο μας δείχνει το πόσο καλή είναι η μοντελοποίηση των ακτινοδιαγραμμάτων. Με μια γρήγορη ματιά στα Παραρτήματα I και II θα παρατηρήσουμε ότι η μοντελοποίηση δεν είναι ικανοποιητική. Ιδιαίτερη σημασία έχει το δείγμα SWy-2 με προέλευση το Τέξας σε συνθήκες περιβάλλοντος, όπου έχει γίνει υπερεκτίμηση του σμεκτίτη και με το λογισμικό δεν μπορεί να καλύψει τις κορυφές του ακτινογραφήματος. Αποτέλεσμα αυτού, είναι το μεγάλο συστηματικό σφάλμα που παρουσιάζει η μέθοδος. Συνεπάγεται η αδυναμία ποσοτικοποίησης του δείγματος αν και το δείγμα επανεξετάστηκε.

Μια προσπάθεια μείωσης την φάσεων ή προσθήκη πιθανών φάσεων που περιέχονται στα δείγματα ώστε να καλύψουν τις κορυφές ανακλάσεων στα ακτινοδιαγράμματα αποδείχθηκε ανεπιτυχής και τα σφάλματα ήταν ακόμη μεγαλύτερα. Επίσης, σε επαναλήψεις των δειγμάτων δεν εμφανίστηκε κάποια

σημαντική αλλαγή στα αποτελέσματα. Με τον τρόπο αυτό μπορούμε να απορρίψουμε τυχόν σφάλματα κατά την προετοιμασία των δειγμάτων. Το πρόβλημα επικεντρώνεται στις ελλειπείς καρτέλες των ορυκτών που χρησιμοποιούνται από το λογισμικό AutoQuan και την κακή μοντελοποίηση των ακτινοδιαγραμμάτων.

Σε σύγκριση των δυο συνθηκών επεξεργασίας προκύπτει ότι σε συνθήκες περιβάλλοντος με σχετική υγρασία 46% HR αν λάβουμε ότι το σφάλμα της τάξης του 5% είναι αποδεκτό τότε παρατηρούμε ότι το ποσοστό άμορφης μάζας είναι αρνητικό έως και -10%. Αυτό σημαίνει ότι δεν υπάρχει άμορφη μάζα στους συγκεκριμένους μπεντονίτες. Σε συνθήκες ξήρανσης τα δείγματα των μπεντονιτών δεν εμφανίζουν κάποια βελτίωση όσον αφορά το ποσοστό της άμορφης μάζας, αντιθέτως παρουσιάζεται μεγαλύτερο ποσοστό και μεγαλύτερο σφάλμα (7-8%). Αυτό οφείλεται στην αδυναμία ποσοτικοποίησης των φάσεων στους συγκεκριμένους μπεντονίτες. Με την μελέτη σε συνθήκες ξήρανσης δεν καταφέραμε να διορθώσουμε τα αποτελέσματα και φαίνεται ότι στα δείγματα δεν υπάρχει άμορφη μάζα, αν αποδεχτούμε το σφάλμα. Οπότε με επεξεργασία των μπεντονιτών σε υψηλή θερμοκρασία ξήρανσης δεν έχουμε ενδείξεις για άμορφη μάζα. Εξαίρεση αποτελεί ο μπεντονίτης του Τέξας ο οποίος με ξήρανση στους 250°C απέδωσε μικρό ποσοστό άμορφης μάζας και το σφάλμα που προέκυψε είναι 6%. Άρα για το δείγμα αυτό η υγρασία έχει σημαντικό ρόλο για τον προσδιορισμό του αμόρφου.

Με την χρήση της μεθόδου Rietveld παρουσιάζονται μεγάλα σφάλματα τα οποία δεν μπορούν να διορθωθούν ούτε να μειωθούν με κάποιο τρόπο στην συγκεκριμένη εργασία. Με προσθήκη του ZnO και με εφαρμογή της μεθόδου Rietveld, ο προσδιορισμός της άμορφης φάσης αποδείχθηκε ότι ήταν δύσκολο να επιτευχθεί και τα αποτελέσματα παρουσιάζουν μεγάλα σφάλματα μέσω των λογισμικών. Η ξήρανση των μπεντονιτών της Μήλου, της Βουλγαρίας και της Ινδίας δεν διόρθωσαν το αποτέλεσμα, αντίθετα το δείγμα του Τέξας είχε ως αποτέλεσμα την διόρθωση των σφαλμάτων αλλά και την εμφάνιση μικρής ποσότητας άμορφης μάζας σε ποσοστό άμορφου της τάξης του 12%. Το δείγμα από την Αμερική σε συνθήκες περιβάλλοντος απέδωσε μεγάλα σφάλματα ενώ με την ξήρανση μειώθηκαν αλλά δεν εμφανίστηκε θετικό ποσοστό άμορφης μάζας. Εάν αποδεχτούμε τα σφάλματα τότε τα μελετώμενα δείγματα δε συνθήκες επεξεργασίας δεν παρουσιάζουν άμορφη μάζα, εκτός το δείγμα με προέλευση το Τέξας.

Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τα αποτελέσματα, είναι η ακρίβεια των μετρήσεων, η προετοιμασία των δειγμάτων, η προσεκτική εφαρμογή της βελτίωσης, οι ελλειπείς καρτέλες των ορυκτών που χρησιμοποιούνται από το λογισμικό και η εμπειρία του χειριστή με τα λογισμικά ποσοτικοποίησης.

4.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Ως επέκταση της διπλωματικής εργασίας για μελλοντική έρευνα προτείνονται:

- Μελέτη σε διαφορετικές συνθήκες υγρασίας για τον προσδιορισμό της άμορφης μάζας.
- Επεξεργασία περισσότερων δειγμάτων τα οποία θα έχουν το χαμηλότερο μέγεθος κόκκου και βέλτιστη ανάμειξη με εσωτερικό πρότυπο.
- Χρήση διαφορετικού πρότυπου αναφοράς για τον προσδιορισμό της άμορφης μάζας στις ίδιες συνθήκες υγρασίας με την παρούσα εργασία.
- Εισαγωγή περισσότερων φάσεων στις καρτέλες των λογισμικών για καλύτερη μοντελοποίηση των ακτινοδιαγραμμάτων XRD με την μέθοδο Rietveld.
- Εφαρμογή άλλης μεθόδου (αν υπάρχει) για την επίδραση της σχετικής υγρασίας και τον προσδιορισμό της άμορφης μάζας.
- Περαιτέρω μελέτη στο δείγμα SWy-2 με προέλευση την Αμερική για ανάλυση σφαλμάτων και μη ικανοποιητικών αποτελεσμάτων.
- Μελέτη για επιπρόσθετες φάσεις τις οποίες αδυνατεί να εμφανίσει η μέθοδος Rietveld

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΔΙΕΘΝΗΣ

- Allo, W. & Murray, H.H. (2004) Mineralogy, chemistry and potential applications of a white bentonite in San Juan Province, Argentina. *Applied Clay Science*, 25, 237–243.
- Ammann, I., Bergaya, F. & Lagaly, G. (2005) Determination of cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited. *Clay Minerals*, 40, 441–453.
- Bailey, S.W. (1982). Nomenclature for the regular interstratifications. *American Mineralogist*, Vol. 67, pp 394-398.
- Bettero, A., Marcazzan, M., Semenzato, A., 1999. Aspetti reologici e tensiometrici di matrici fangose di impiego termale e cosmetico. Proposta di un protocollo per la loro qualificazione. Atti Simposio “Argille per fanghi peloidi termali e per trattamenti dermatologici e cosmetici”, Montecatini Terme. *Miner. Petrogr. Acta XLII*, 277 – 286
- Bertog J, Huff W, Martin JE (2007) Geochemical and mineralogical recognition of the bentonites in the lower Pierre Shale Group and their use in regional stratigraphic correlation. *Geological Society of America Special Paper 427*: 23-50.
- BISH D. L. and HOWARD S. A. (1988), Quantitative Phase Analysis Using the Rietveld Method
- BISH D.L. and POST J.E (1993), Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method.
- Bish, D.M. & Ploetze, M. (2011) X-ray powder diffraction with emphasis on qualitative and quantitative analysis in industrial mineralogy. In: *Advances in the Characterization of Industrial Minerals* (G. Christidis, editor). EMU Notes in Mineralogy, 9. European Mineralogical Union and the Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, pp. 35–76.
- Boyd, S.A., Jaynes, W.F., 1994. Role of layer charge in organic contaminant sorption by organo-clays. In: Mermut, A.R. (Ed.), *Layer Charge Characteristics of 2:1 Silicate Clay Minerals*. CMS workshop lectures, vol. 6, pp. 47-77.
- Brigatti, M.F. and Poppi, L. (1981). A mathematical model to distinguish the members of the dioctahedral smectite series. *Clay Minerals*, Vol.16, pp 81-89.
- Brindley, G.W. (1984) Order-disorder in clay mineral structures. In: *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification* (G.W. Brindley & G. Brown, editors). Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, London, pp. 125–195.

- Brown, G. (1995). Report of the clay minerals group subcommittee on nomenclature of clay minerals. *Clay Minerals Bulletin*, Vol. 2, pp 294-301.
- Cara, S., Carcangiu, G., Tamanini, M., 1999. Proprietà termiche dei fanghi termali bentonitici: proposta di una metodologia speditiva per un controllo di qualità. *Atti Simposio “Argille per fanghi peloidi termali e per trattamenti dermatologici e cosmetici”*, Montecatini Terme. *Miner. Petrogr. Acta* XLII, 299 – 305.
- Cara, S., Carcangiu, G., Padalino, G., Palomba, M., Tamanini, M., 2000a. The bentonites in pelotherapy: chemical, mineralogical and technological properties of materials from Sardinia deposits (Italy). *Appl. Clay Sci.* 16, 117 – 124.
- Cara, S., Carcangiu, G., Padalino, G., Palomba, M., Tamanini, M., 2000b. The bentonites in pelotherapy: thermal properties of clay pastes from Sardinia (Italy). *Appl. Clay Sci.* 16, 125 – 132.
- Carretero M. Isabel (2002), Clay minerals and their beneficial effects upon human health.
- Cas, R.A.F. & Wright, J.V. (1988) *Volcanic Successions Modern and Ancient*. Unwin Hyman, London.
- Chahi, A., Düringer, P., Ais, M., Bouabdelli, M., Gaithier-Lafaye, F. & Fritz, B. (1999) Diagenetic transformation of dolomite into stevensite in lacustrine sediments from Jbel Rhassoul, Morocco. *Journal of Sedimentary Petrology*, 69, 1123–1135.
- Christidis GE (1998) Comparative study of the mobility of major and trace elements during alteration of an andesite and a rhyolite to bentonite, in the islands of Milos and Kimolos, Aegean, Greece. *Clays and Clay Minerals* 46: 379-399.
- Christidis GE (2008) Do bentonites have contradictory characteristics? An attempt to answer unanswered questions. *Clay Minerals* 43: 515-529.
- Christidis George E. (2011), *Industrial clays*.
- Christidis, G.E., Erbel, D.D. (2003). Determination of layer charge characteristics of smectites. *Clay and Clays Minerals*, Vol. 51, pp 644-655.
- Christidis George E. and Huff Warren D. (April 2009), *Geological Aspects and Genesis of Bentonites*.
- Christidis George E , Scott P.W. , Dunham A.C. (22 May, 1977), Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece.
- Christidis, G. & Scott, P.W. (1993) Laboratory evaluation of bentonites. *Industrial Minerals*, 311, 51–57.

- Christidis, G., Scott P.W. (1996). Physical and chemical properties of the bentonite desposits of Milos Island, Greece. Trans. Inst. Min. Metail. B 105,B165-B174.
- Christidis G.E. (1995) Mechanism of illitization of bentonites in the geothermal field of Milos island Greece: Evidence based on mineralogy, chemistry, particle thickness and morphology, Clays and Clay Minerals, 43, 569-585.
- Chung, F.H., 1974, Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns. I. Matrix-flushing method of quantitative multicomponent analysis. Jour. of Applied Crystallography, v. 7, p. 519-525.
- Connolly James R. (Spring 2012), Introduction Quantitative X-Ray Diffraction Methods.
- Ddani M, Meunier A, Zahraoui M, Beaufort D, El Wartiti M, Fontaine D, Boukili B, El Mahi B (2005) Clay mineralogy and chemical composition of bentonites from the Gourougou volcanic massif (northeast Morocco). Clays and Clay Minerals 53: 250-267.
- De Paiva, L.B., Morales, A.R. & Valenzuela Diaz, F.R. (2008) Organoclays: properties, preparation and applications. Applied Clay Science, 42, 8–24.
- Drits, V.A., Lindgreen, H., Salyn, A.L., Ylagan, R., and McCarty, D.K. (1988). Semiquantitative determination of trans-vacant and cis –vacant 2:1 layers in illites and illitesmectites by thermal analysis and X-ray diffraction. American Mineralogist, Vol. 83, pp 1188-1198.
- Eisenhour, D. & Reisch, F. (2006) Bentonite. In: Industrial Minerals & Rocks, 7th edition (J. Elzea Kogel, N.C. Trivedi, J.M. Barker & S.T. Krukowski, editors). Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Littleton, Colorado, USA, pp. 357–381.
- Elzea J, Murray HH (1994) Clays: Bentonite. In: Carr DD (ed) Industrial Minerals & Rocks, 6th edition. SME Littleton Co., pp 233-246
- Elzea, J. & Murray, H.H. (1990) Variation in the mineralogical, chemical and physical properties of the Cretaceous Clay Spur bentonite in Wyoming and Montana. Applied Clay Science 5, 229–248.
- Emmerich, K. (2011) Thermal analysis in the characterization and processing of industrial minerals. In: Advances in the Characterization of Industrial Minerals (G. Christidis, editor). EMU Notes in Mineralogy, 9. European Mineralogical Union and the Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, pp. 129–170.
- Ferrand, T., Yvon, J., 1991. Thermal properties of clay pastes for pelotherapy. Appl. Clay Sci. 16, 21 – 38.

- Gala'n, E. & Castillo, A. (1984) Sepiolite-palygorskite in Spanish Tertiary basins: Genetical patterns in continental environments. In: Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses (A. Singer & E. Gala'n, editors). Developments in Sedimentology, 37. Elsevier, Amsterdam, pp. 87–124.
- Gorgoni, C., Bertolani, M., Loschi Ghittoni, A.G., Pallante, P., 1999. Composizione, radioattività, mineralogia e reologia dei fanghi delle Salse Emiliane. Abstracts Simposio “Argille per fanghi peloidi termali e per trattamenti dermatologici e cosmetici” Montecatini Terme. Gruppo Ital. AIPEA.
- Governa, M., Valentino, M., Visona', I., Monaco, F., Amati, M., Scancarello, G., Scansetti, G., 1995. In vitro biological effects of clay minerals advised as substitutes for asbestos. Cell. Biol. Toxic. 11, 237 – 249.
- Griffiths, J., 1990. Acid activated bleaching clays. What's cooking in the oil industry?. Ind. Miner. 276, 55-67.
- Grim, R.E., 1962. Applied Clay Mineralogy. McGraw-Hill, New York, 422 pp.
- Grim, R.E and Güven, N. (1978), « Bentonites », Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam. GOEHNER, R. P. (1982). Adv. X-ray Anal. 25, 309-313.
- GUALTIERI, A.F. & BRIGNOLI, G., 2004. Rapid and accurate quantitative phase analysis using a fast detector. Journal of Applied Crystallography, 37: 8-13.
- Güven N. (1988). Smectite. In: Baley S.W. (Editor).Hydrous Phyllosilicates. Reviews in Mineralogy. Mineralogical Society of America, Vol. 19 (pp. 497-559).
- Hay, R.L., Pexton, R.E., Teague, T.T. & Kyser, T.K. (1986) Spring-related carbonate rocks, Mg-clays and associated minerals in Pliocene deposits of the Amargosa Desert, Nevada and California. Geological Society of America Bulletin, 97, 1488–1503.
- Hay, R.L. & Sheppard, R.A. (2001) Occurrence of zeolites in sedimentary rocks: An overview. In: Natural Zeolites: Properties Applications and Uses (D.L. Bish & D.W. Ming, editors). Reviews in Mineralogy, vol. 45. Mineralogical Society of America, Washington D.C., pp. 217–232.
- Hein, J.R. & Scholl, D.W. (1978) Diagenesis and distribution of Late Cenozoic volcanic sediments in the Southern Bering Sea. Geological Society of America Bulletin, 89, 197–210.
- Hill, R. J., and Howard, C. J. (1987). “Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method,” J. Appl. Crystallogr. 20, 467–474.
- Huff WD, Kolata DR, Bergström SM, Zhang Y-S (1996) Large-magnitude Middle Ordovician volcanic ash falls in North America and Europe: dimensions,

- emplacement and post-emplacement characteristics. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 73: 285-301.
- HUBBARD, C. R., ROBBINS, C. R. & SNYDER, R. L. (1983). *Adv., X-ray Anal.* 26, 149-156.
- Inglethorpe, S.D.J., Morgan, D.J., Highley, D.E. & Bloodworth, A.D. (1993) *Industrial minerals laboratory manual: bentonite*. British Geological Survey Technical Report, WG/93/20.
- Jeans, C.V. (2006) *Clay mineralogy of the Cretaceous strata of the British Isles*.
- J.E. Post and D.L. Bish (1989) Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 20, 277-308.
- Jobstraibizer, P., 1999. Definizione mineralogica e chimica del fango termale euganeo. Atti Simposio “Argille per fanghi peloidi termali e per trattamenti dermatologici e cosmetici”, Montecatini Terme. *Miner. Petrogr. Acta* XLII, 317 – 327
- Jones, B.F. & Gala'n, E. (1988) Sepiolite and palygorskite. In: *Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas)* (S.W. Bailey, editor). *Reviews in Mineralogy*, 19. Mineralogical Society of America, Washington D.C., pp. 631–674.
- Kadir, S. (2007) Mineralogy, geochemistry and genesis of smectite in Pliocene volcanoclastic rocks of the Doganbey Formation, Beysehir Basin, Konya, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, 55, 402–422.
- Kastritis, I.D., Kacandes, G.H. & Mposkos, E. (2003) The palygorskite and Mg-Fe-smectite clay deposits of the Ventzia basin, western Macedonia, Greece. In: *Mineral Exploration and Sustainable Development* (D. Eliopoulos et al., editors). Millpress, Rotterdam, pp. 891–894.
- Kaviratna, H., Pinnavaia, T., 1994. Acid hydrolysis of octahedral Mg 2+ sites in 2:1 layered silicates: An assessment of edge attack and gallery access mechanisms. *Clays Clay Miner.* 42, 717-723.
- Kheok, S.C., Lim, E.E., 1982. Mechanism of palm oil bleaching by montmorillonite clay activated at various acid concentrations. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 59, 129-131.
- KLUG, H.P. & ALEXANDER, L.E., 1974. *X-ray powder diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. Wiley, New York, 992 pp.
- Lombardi, B., Baschini, M. & Torres Sanchez, R.M. (2003) Bentonite deposits of northern Patagonia. *Applied Clay Science*, 22, 309–312.
- MADSEN, I.C., SCARLETT, N.V.Y., CRANSWICK, L.M.D. & LWIN, T., 2001. Outcomes of the International Union of Crystallography commission on powder

- diffraction round robin on quantitative phase analysis: samples 1a to 1h. *Journal of Applied Crystallography*, 34: 409-426.
- Martin Diaz, L., 1998. Arcillas, peloides y parafangos en medicina estetica. Tesis de Master Universitario de Medicina Estetica. Univ. Islas Baleares, 45 pp.
- McConnochie, K., Bevan, C., Newcombe, R.G., Lyons, J.P., Skidmore, W.J., Wagner, J.C., 1993. A study of Spanish sepiolite workers. *Thorax* 48, 370 – 374.
- Minguzzi, V., Morandi, N., Tagnin, S., Tateo, F., 1999. Le argille curative in uso negli stabilimenti termali emiliano-romagnoli: verifica della composizione e delle proprietà. *Atti Simposio ‘‘Argille per fanghi peloidi termali e per trattamenti dermatologici ecosmetici’’*, Montecatini Terme. *Miner. Petrogr. Acta* XLII, 287 – 298.
- Moore, D.M. & Reynolds, R.C. Jr (1997) *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2nd edition. Oxford University Press, Oxford, UK.
- Palomba, M., Padalino, G. & Marchi, M. (2006) Industrial mineral occurrences associated with Cenozoic volcanic rocks of Sardinia (Italy) Geological, mineralogical geochemical features and genetic implications. *Ore Geology Reviews*, 29, 118–145.
- Odom, I.E (1984), «Smectite Clay Minerals: properties and uses », *Phil.R.Soc. London*, pp.391- 409, Volume A.311.
- Pirard, E. & Sardini, P. (2011) Image analysis for advanced characterization of industrial minerals. In: *Advances in the Characterization of Industrial Minerals* (G. Christidis, editor). *EMU Notes in Mineralogy*, 9. European Mineralogical Union and the Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, pp. xx–xx.
- Pownceby, M. and MacRae, C.M. (2011) Electron microbeam analysis techniques used for the characterization of industrial minerals. In: *Advances in the Characterization of Industrial Minerals* (G. Christidis, editor). *EMU Notes in Mineralogy*, 9. European Mineralogical Union and the Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, pp. xx–xx.
- Rietveld, H. M. (1969). “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures,” *J. Appl. Crystallogr.* 2, 65–71.
- Rhodes, C.N., Brown, D.R., 1992. Structural characterization and optimization of acid-treated montmorillonite and high-porosity silica supports for ZnC12 alkylation catalysts. *J. Chem. Faraday Trans.* 88 (15), 2269-2274.
- Ross, C.S. and Hendricks, S.B. (1945). *Minerals of the Montmorillonite Group*. United States Geological Survey Professional Paper, No.205-B, p79.

- Rupert, J.P., Granquist, W.T., Pinnavaia, T.J., 1987. Catalytic properties of clay minerals. In: Newman, A.C.D. (Ed.), *Chemistry of Clays and Clay Minerals*. Mineralogical Society, London, pp. 275-318
- Russell, A. (1991) Speciality clays. Market niches taken by unique properties. *Industrial Minerals*, 285, 49–61
- Santaren, J. & Alvarez, A. (1994) Assessment of the health effects of mineral dusts. The sepiolite case. *Industrial Minerals*, 319, 101–117.
- Sanchez, C., Parras, J., Carretero, M.I., Barba, P., 2000a. Aplicaciones terapeuticas de las arcillas de Santa Cruz de Mudela (Ciudad Real). In: Pascual, J. (Ed.), *Integración Ciencia-Tecnología de las Arcillas en el Contexto Tecnológico-Social del Nuevo Milenio*. Sociedad Española de Arcillas, Spain, pp. 31 – 40.
- Sanchez, C., Parras, J., Carretero, M.I., Barba, P., 2000b. Behaviour of matured illitic– smectitic clays for pelotherapy. In: Gomes, C.S.F. (Ed.), *1st Latin American Clay Conference*. Associação Portuguesa de Argilas (APA), vol. 2, pp. 317 – 321.
- Santaren, J., Alvarez, A., 1994. Assessment of the health effects of mineral dusts. The sepiolite case. *Ind. Min.*, 101 – 117, April
- SCARLETT, N.V.Y., MADSEN, I.C., MANIAS, C. & RETALLACK, D., 2001. On-line X-ray diffraction for quantitative phase analysis: Application in the Portland cement industry. *Powder Diffraction*, 16: 71-80.
- Scarlett Nicola V.Y. and Madsen Ian C. (18 September 2006) Quantification of phases with partial or no known crystal structures.
- Schoonheydt, R.A. & Bergaya, F. (2011) Industrial clays as nanomaterials. In: *Advances in the Characterization of Industrial Minerals* (G. Christidis, editor). EMU Notes in Mineralogy, 9. European Mineralogical Union and the Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, pp. xx–xx.
- Siddiqui, M.K.H., 1968. *Bleaching earths*. Pergamon Press, Oxford, pp. 32-55.
- SMITH, S. T., SNYDER, R. L. & BROWNELL, W. E. (1979a). *Adv. X-ray Anal.* 22, 77–87.
- SNELLINGS Ruben , MACHIELS Lieven , MERTENS Gilles & ELSSEN Jan (2010), Rietveld refinement strategy for quantitative phase analysis of partially amorphous zeolitized tuffaceous rocks.
- Srasra, E., Bergaya, F., van Damme, H., Arguib, N.K., 1989. Surface properties of an activated bentonite. Decolorization of rape-seed oil. *Appl. Clay Sci.* 4, 411-421.
- ŚRODOŃ, J., DRITS, V.A., McCARTY, D.K., HSIEH, J.C.C. & EBERL, D.D., 2001. Quantitative X-ray diffraction analysis of clay bearing rocks from random preparations. *Clays and Clay Minerals*, 49: 514-528.

- Summa, V., Tateo, F., 1998. The use of pelitic raw materials in thermal centres: mineralogy, geochemistry, grain size and leaching test. Examples from the Lucania area (southern Italy). *Appl. Clay Sci.* 12, 403 – 417.
- Tkac, I., Komadel, P., Miiller, D., 1994. Acid treated montmorillonites: A study by ²⁹Si and ²⁷Al MAS-NMR. *Clay Miner.* 29, 11-19.
- Van Olphen, H. (1977). *Introduction to Clay Colloid Chemistry*. 2nd editin, Wiley and Sons, New York.
- Velde, B. & Meunier, A. (1987) Petrologic phase equilibria in natural clay systems. In: *Chemistry of Clays and Clay Minerals* (A.C.D. Newman, editor). Monograph 6, Mineralogical Society of London, pp. 423–458.
- Veniale, F., 1997. Applicazioni e utilizzazioni medico-sanitarie di materiali argillosi (naturali e modificati). In: Morandi, N., Dondi, M. (Eds.), *Argille e Minerali delle Argille. Guida alla Definizione di Caratteristiche e Proprieta' per gli Usi Industriali*. Corso di Formazione, Gruppo Ital. AIPEA. Rimini (Italy), pp. 205 – 239.
- Veniale, F., Setti, M., 1996. L'argilla di Pontestura/Al. Potenzialita di impiego nella formulazione di fanghi “peloidi”. In: Veniale, F. (Ed.), *Atti Convegno “Argille Curative”*, Salice Terme/PV. Gruppo Ital. AIPEA, pp. 139 – 145.
- Warshaw, C.M. and Roy, R. (1961). Classification and a scheme for the identification of layer silicates. *Geological Society of American Bulletin*. Vol. 72, pp 1455-1492.
- Weaver CE (1989) *Clays, Muds, and Shales. Developments in Sedimentology* 44, Elsevier, Amsterdam, 819 pp.
- Yvon, J., Ferrand, T., 1996. Preparation exsitu de peloides. Propietes thermiques, mechaniques et d'echange. In: Veniale, F. (Ed.), *Atti Convegno “Argille Curative”*, Salice Terme/PV. Gruppo Ital. AIPEA, pp. 67 – 78.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

- Θεοδωρίκας Σ. Στέργιος (2013). *Βιβλίο: Ορυκτολογία και Πετρολογία 4^η έκδοση*.
- Κωστάκης Γ. (2003). *Εισαγωγή στην αξιολόγηση των Βιομηχανικών Ορυκτών. Σημειώσεις παραδόσεων. Πολυτεχνείο Κρήτης*.
- Μακρή Π. (Χανιά, 2011). *Κατανομή του φορτίου κρυσταλλικής δομής σμεκτιτών σε μπεντονίτες της νήσου Μήλου και επίδρασή του σε φυσικές ιδιότητες μπεντονιτών*.

Περδικάκης Β. (Χανιά, 2003). Ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (Κλασικές μέθοδοι – Μέθοδος RIETVELD).

Σταμπολιάδης, Η. (1994). Εμπλουτισμός Μεταλλευμάτων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Κωστάκης, Γ. (1999), «Εισαγωγή στην Αξιολόγηση Βιομηχανικών Ορυκτών», Σημειώσεις παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

ΔΙΑΔΥΚΤΙΑΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

Web 1: <http://www.imerys-additivesformetallurgy.com/>

Web 2: <https://phdtheses.ekt.gr/eadd/>

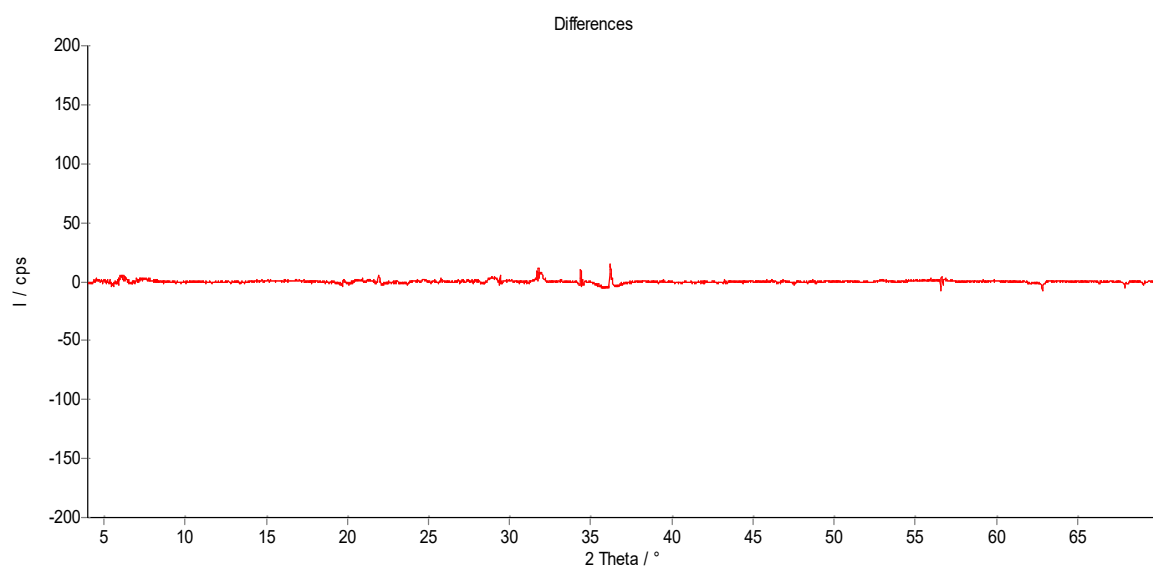
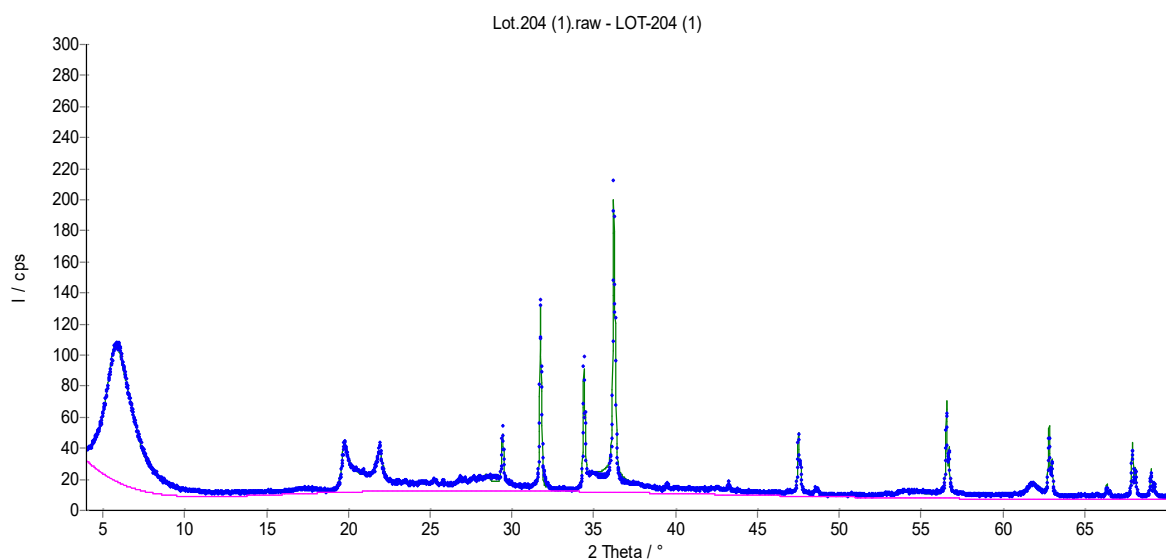
Web 3 : <https://www.milosminingmuseum.com>,

https://www.milosminingmuseum.com/wp-content/uploads/2011/11/bentonite_gr.pdf

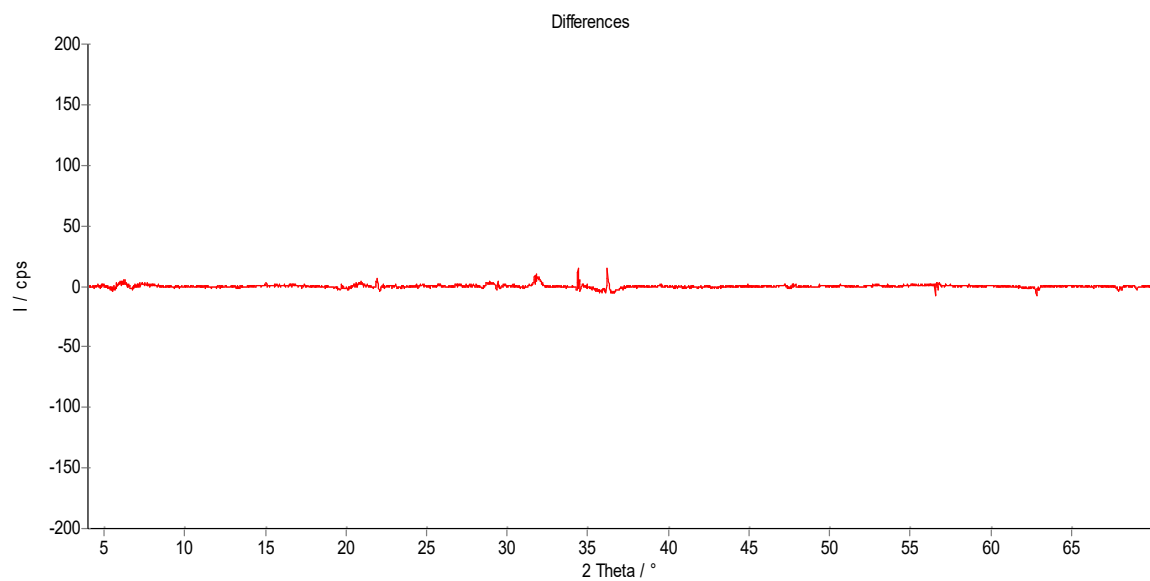
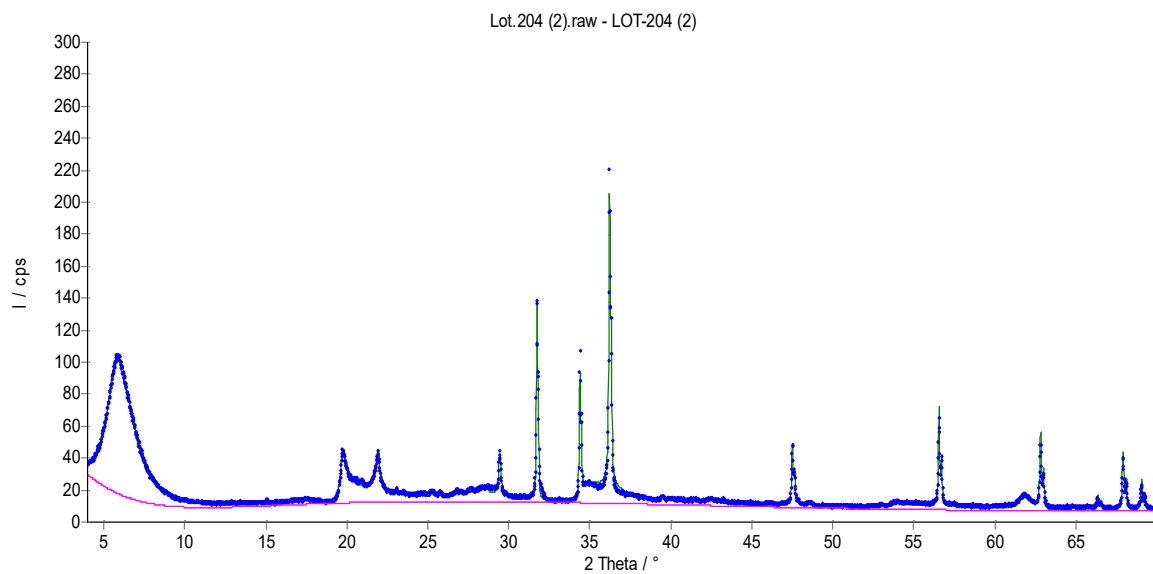
Web 4: <http://www.terracat.gr/el/>

Παράρτημα I: ΑΚΤΙΝΟΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ XRD ΣΕ ΣΥΝΝΟΗΚΕΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΜΕΤΑΞΥ ΠΑΡΑΤΗΡΟΥΜΕΝΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΖΟΜΕΝΩΝ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΔΙΑΘΛΑΣΗΣ

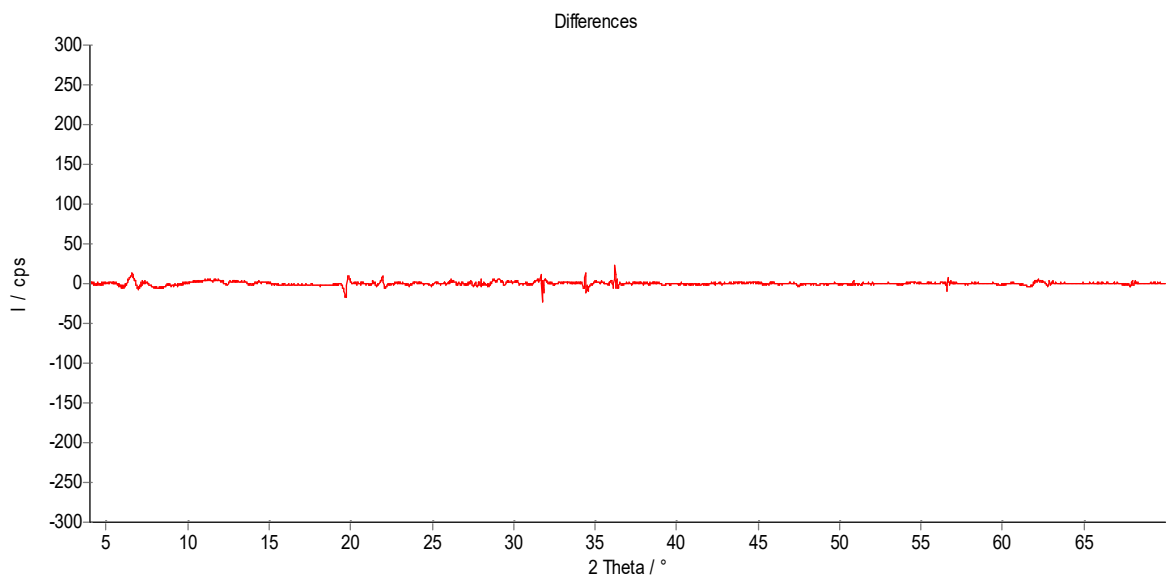
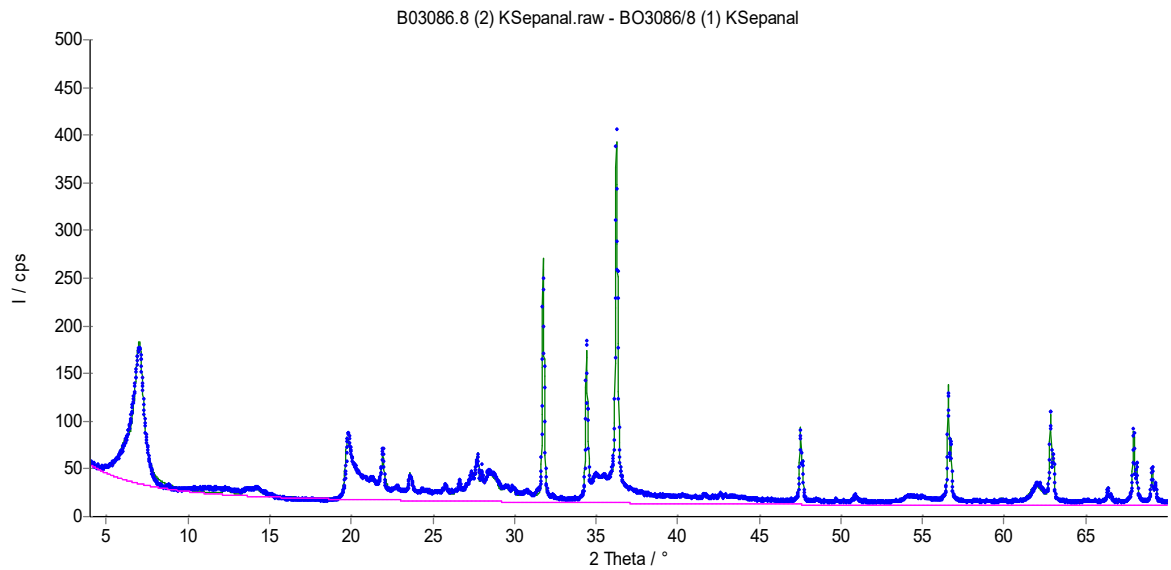
Lot.204 (1)



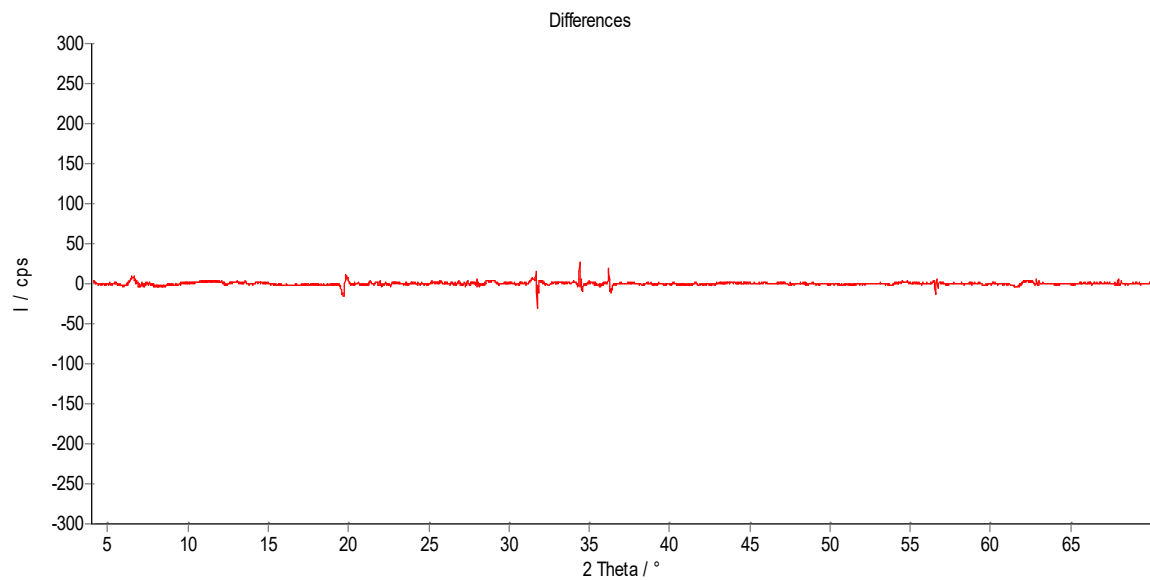
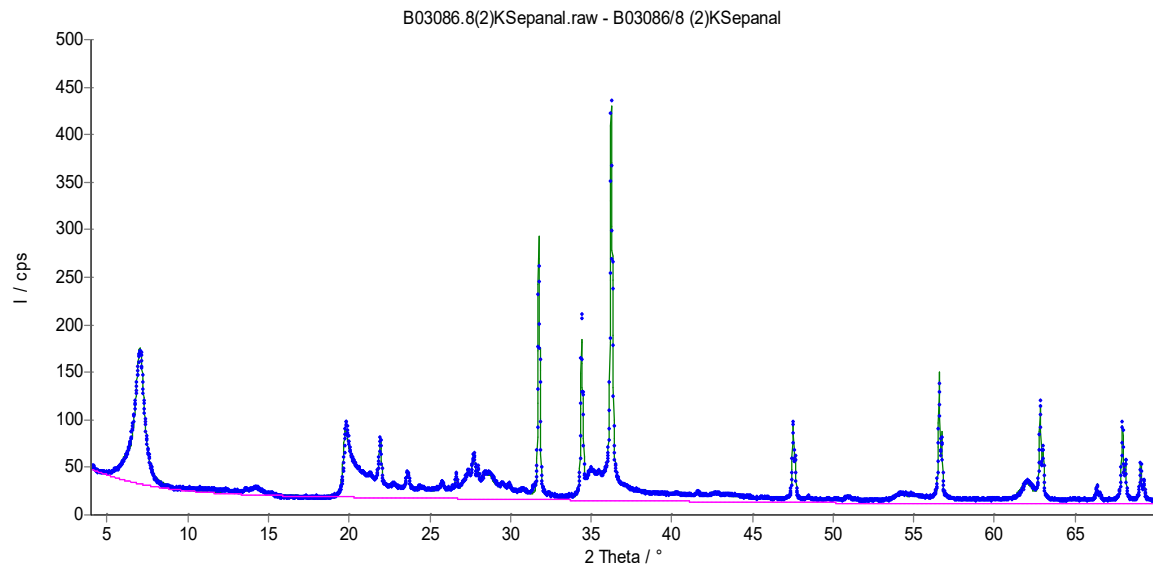
Lot.204 (2)



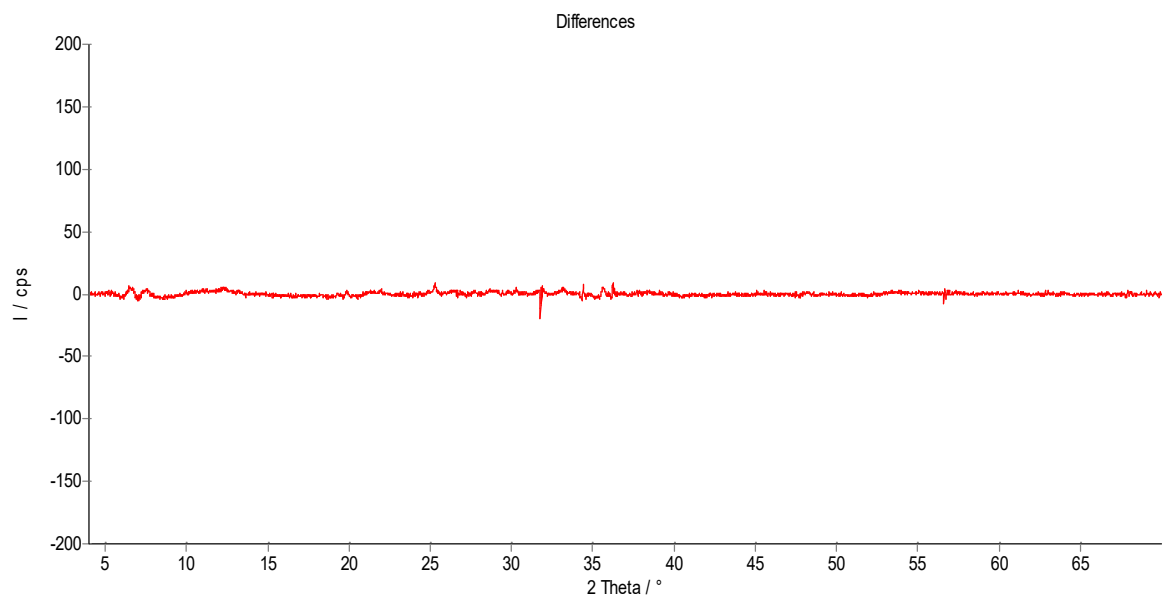
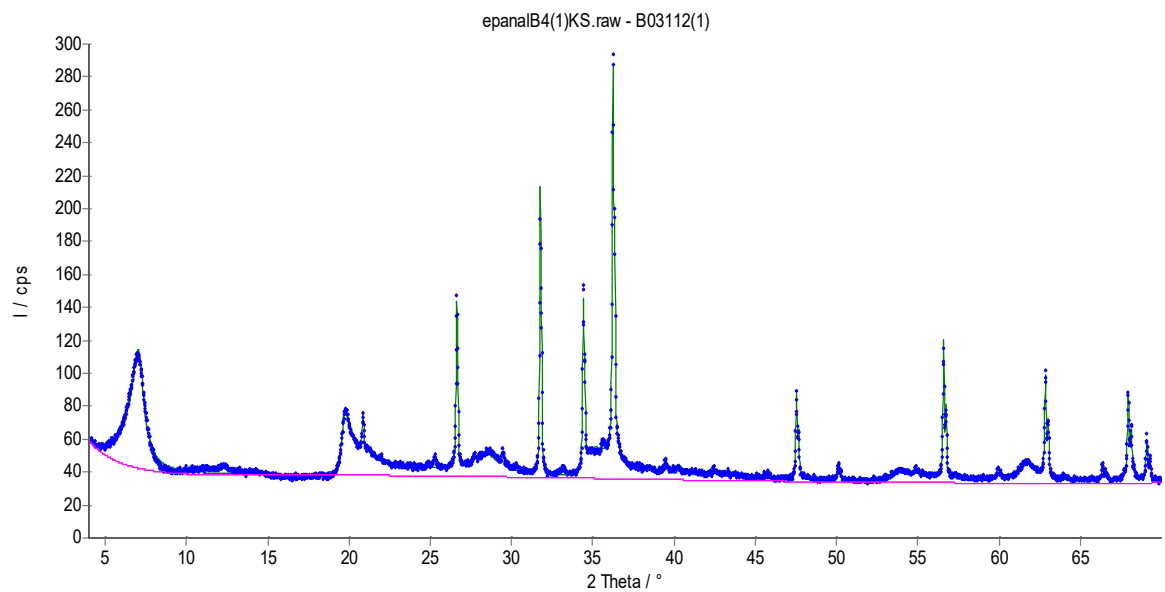
B.03086/8 (1)



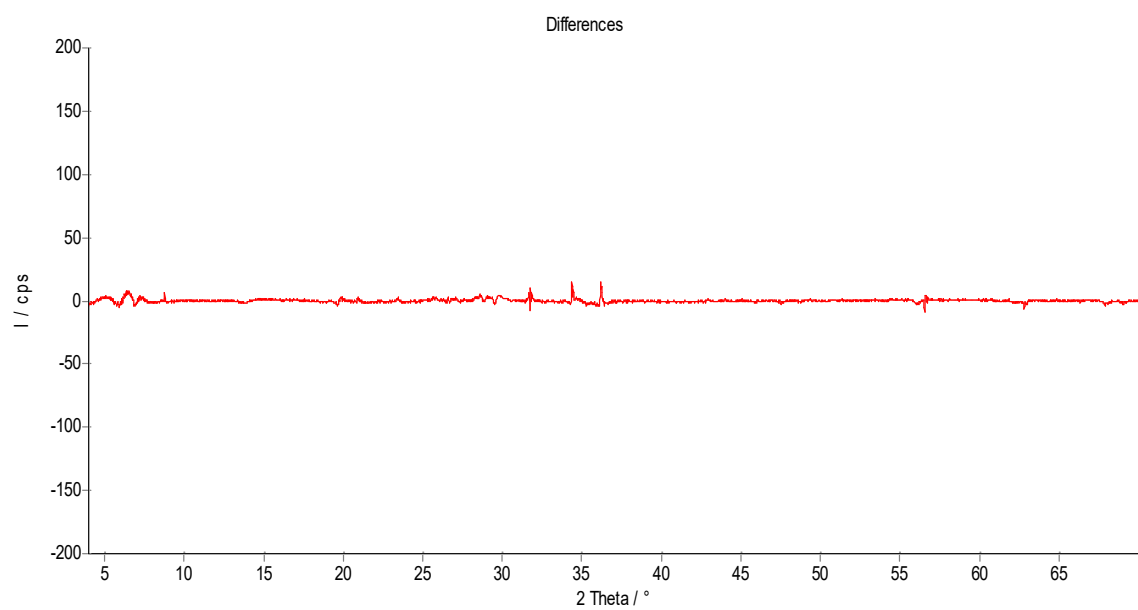
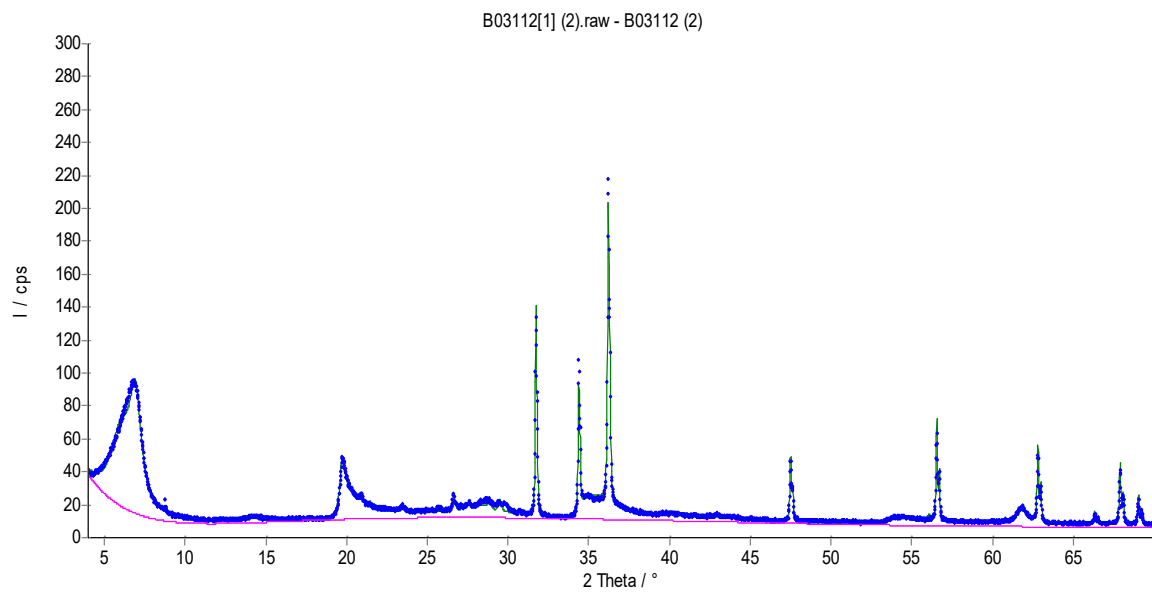
B.03086/8 (2)



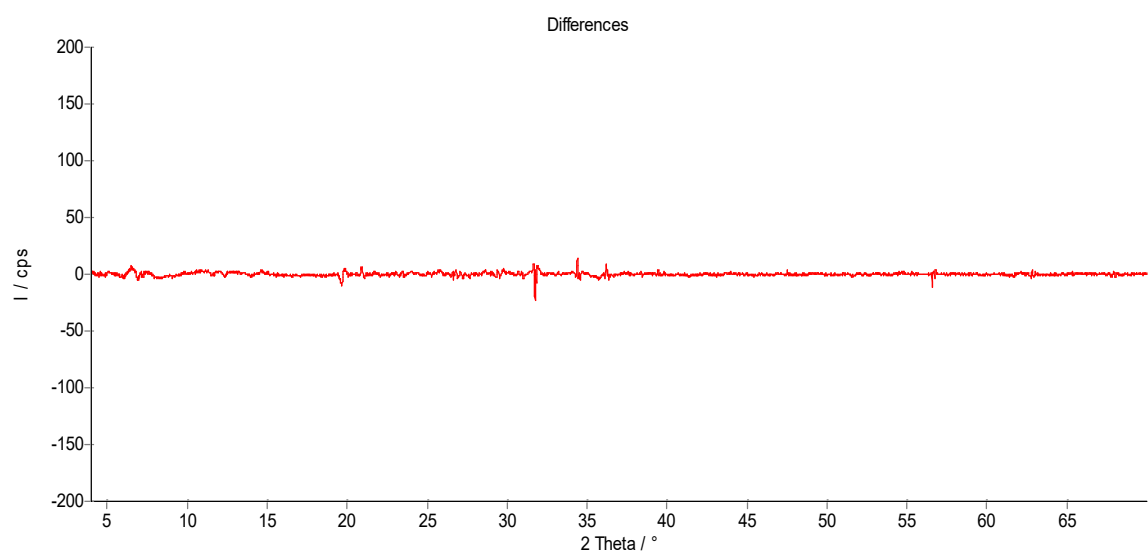
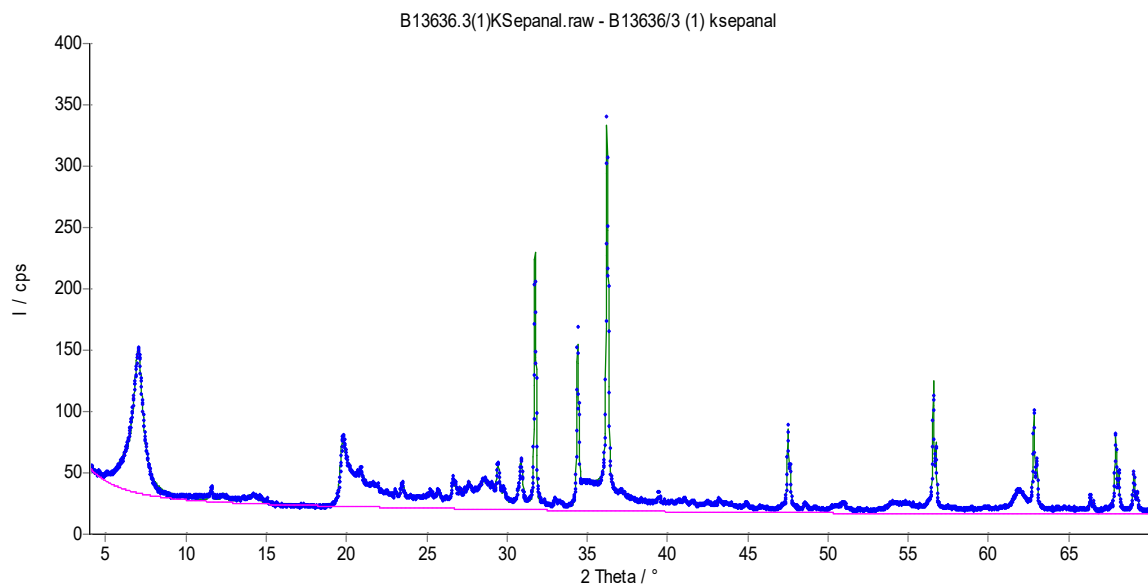
B.03112/1 (1)



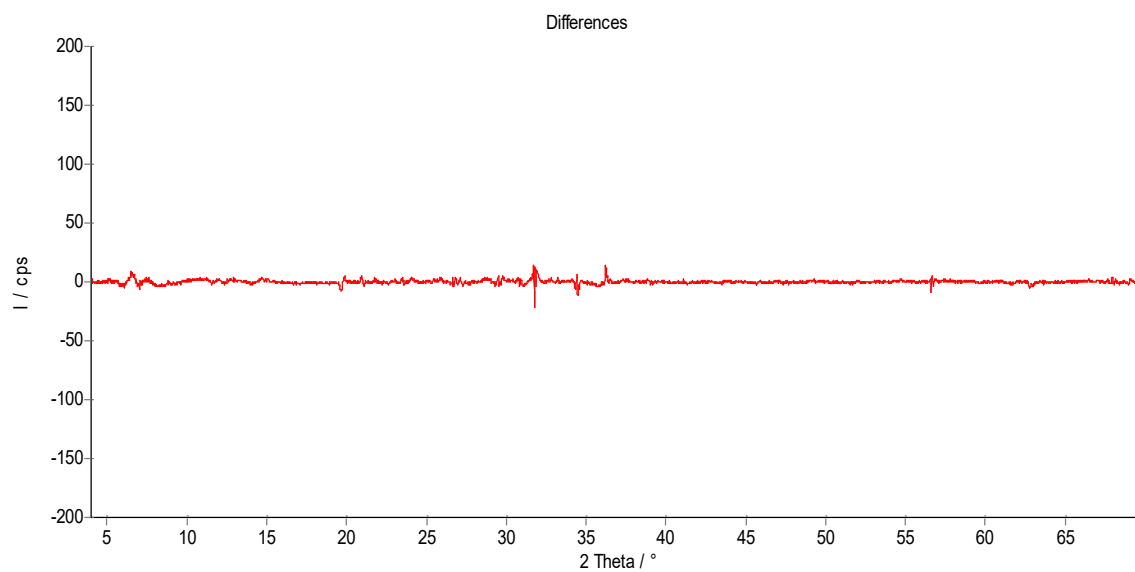
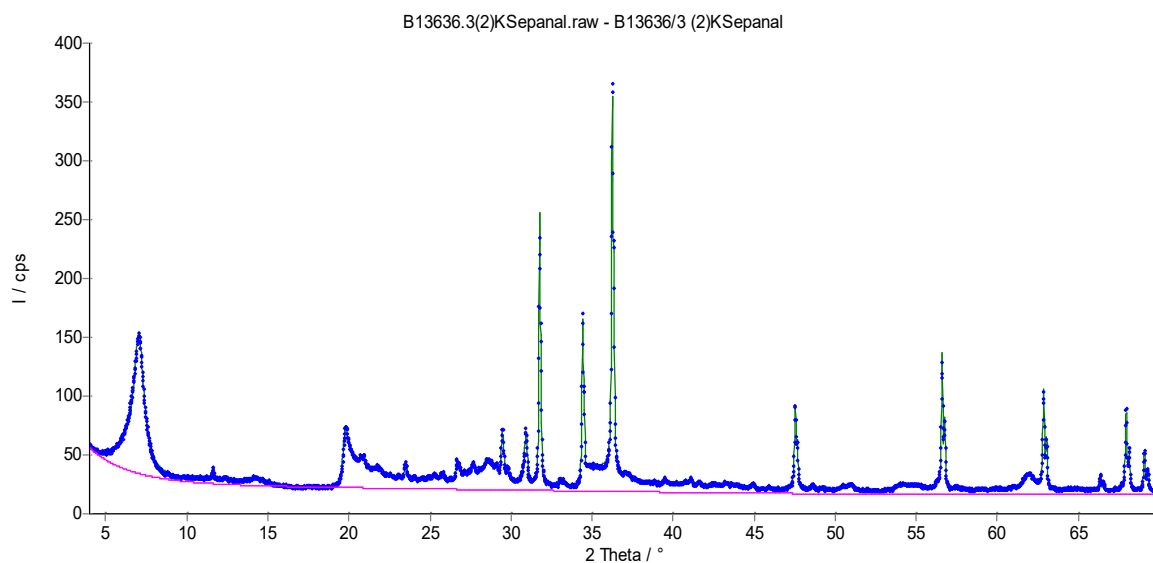
B.03112/1 (2)



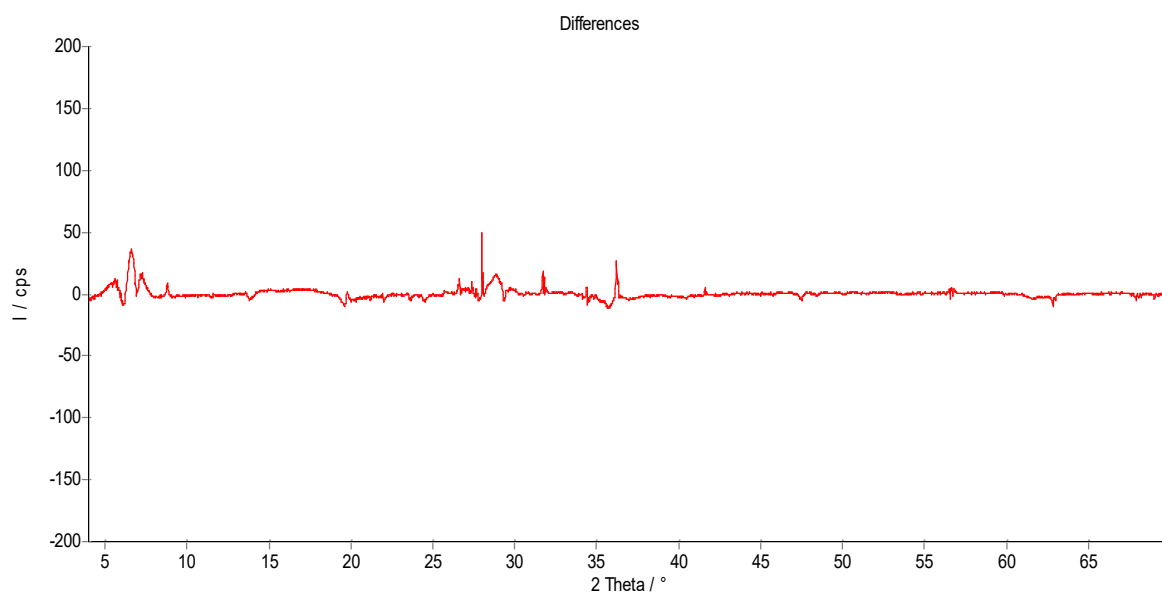
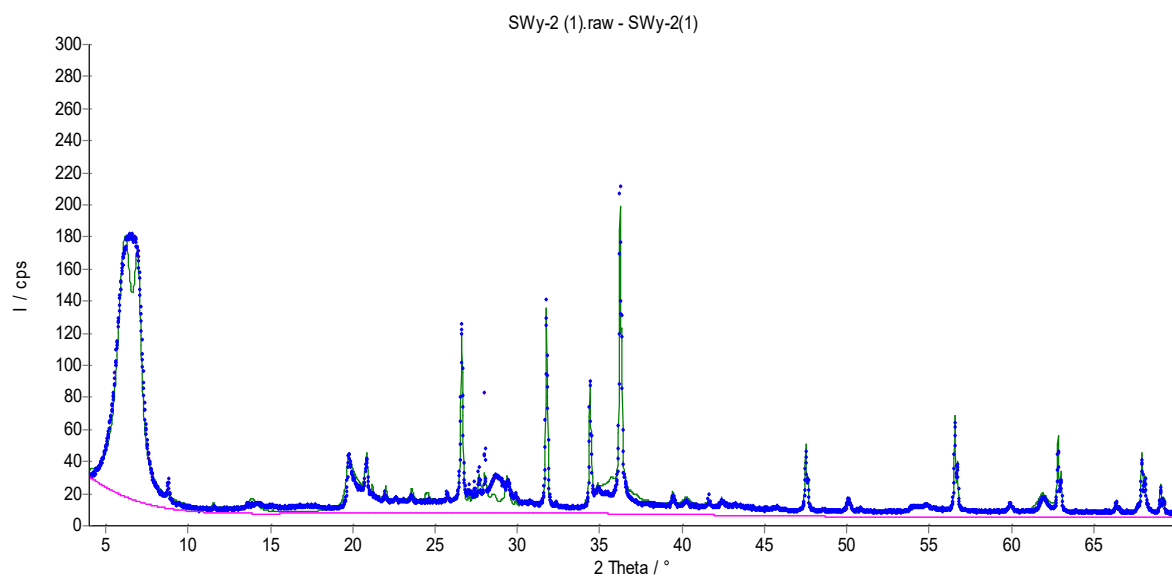
B.13636/3 (1)



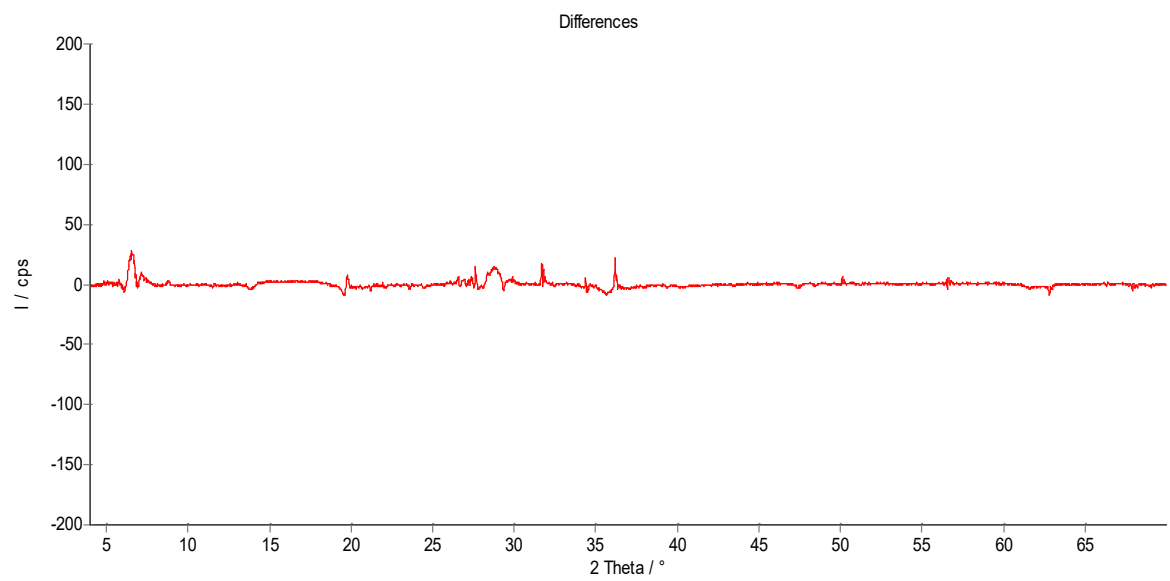
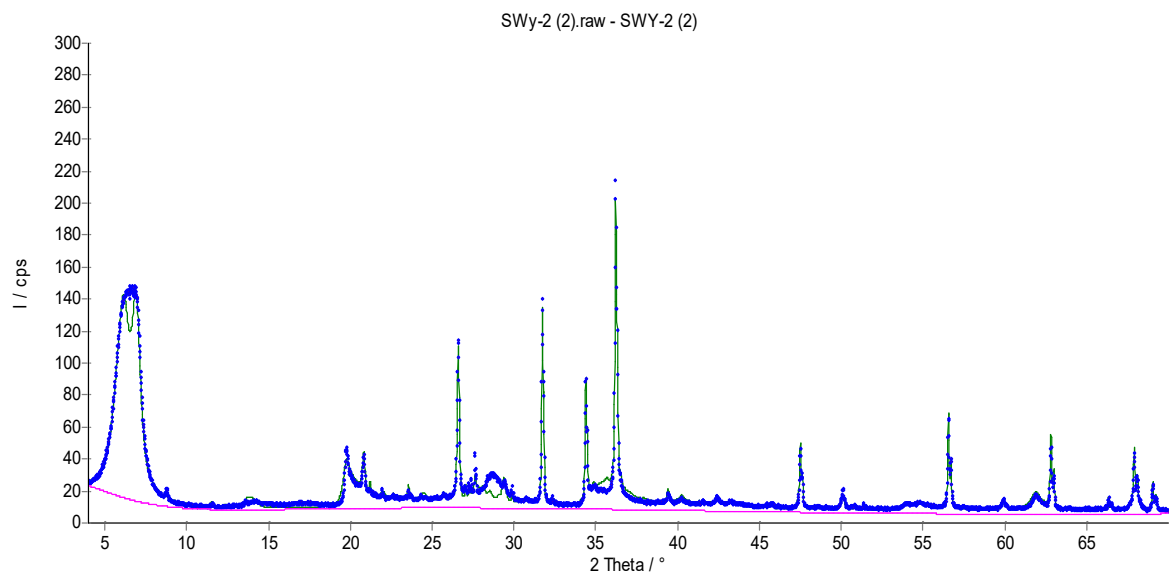
B.13636/3 (2)



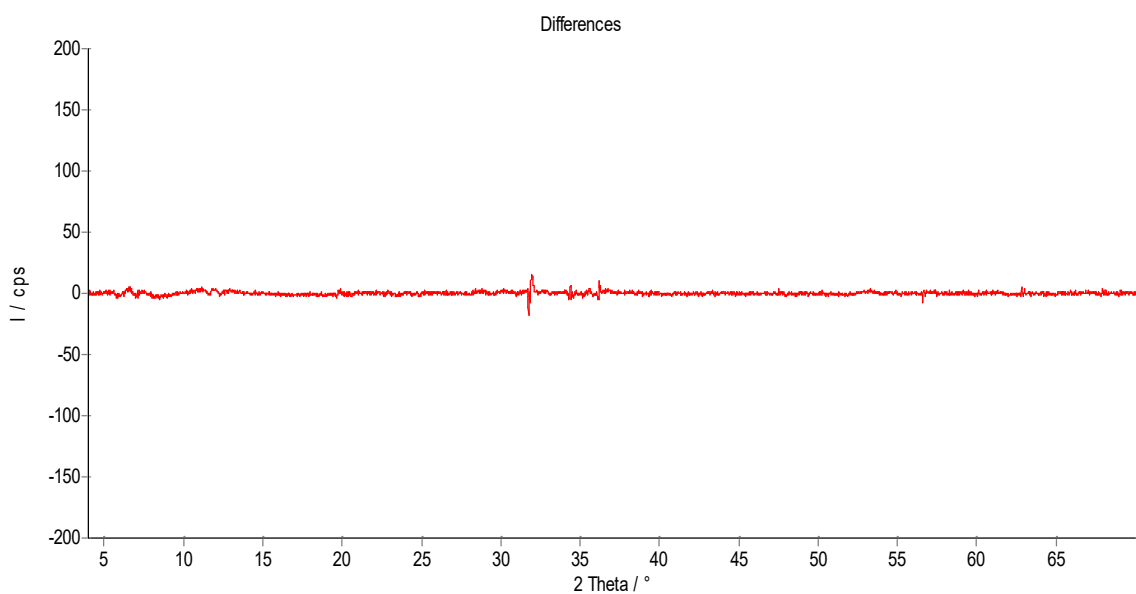
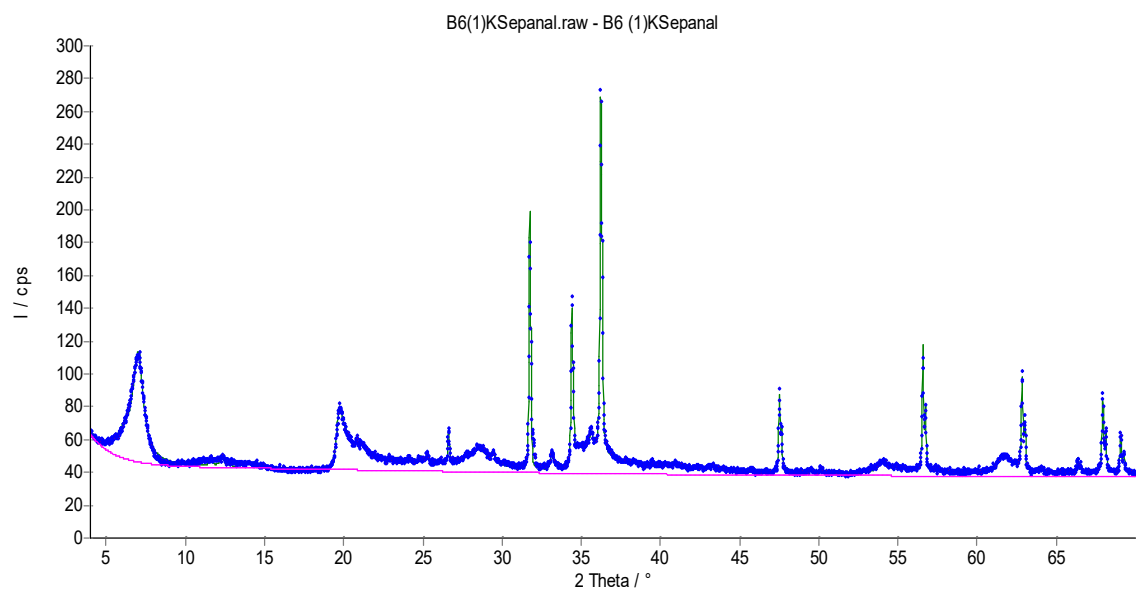
SWy-2 (1)



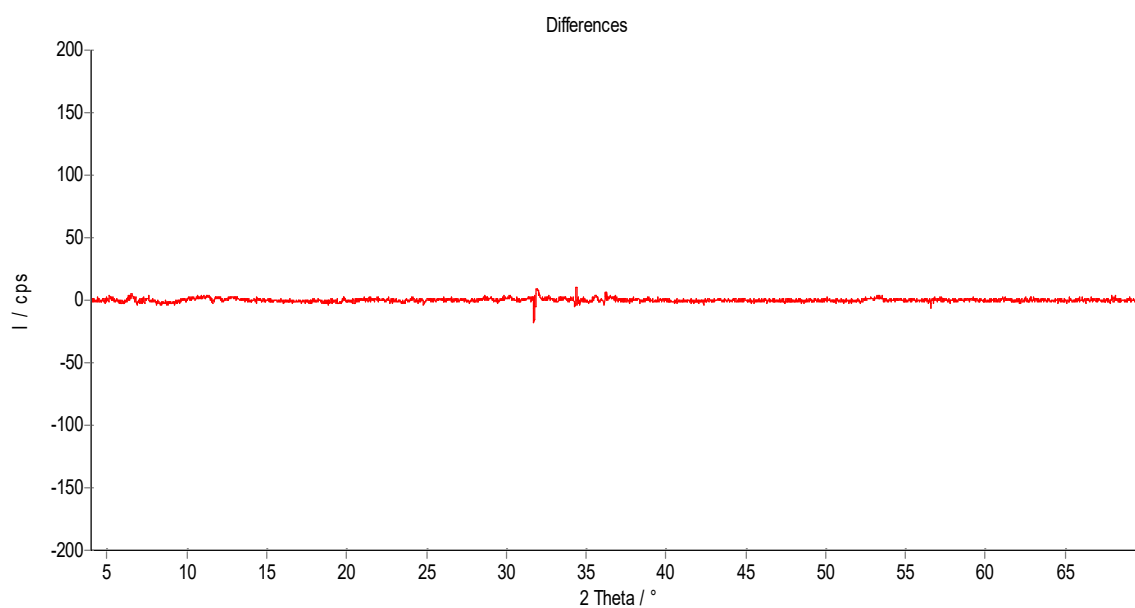
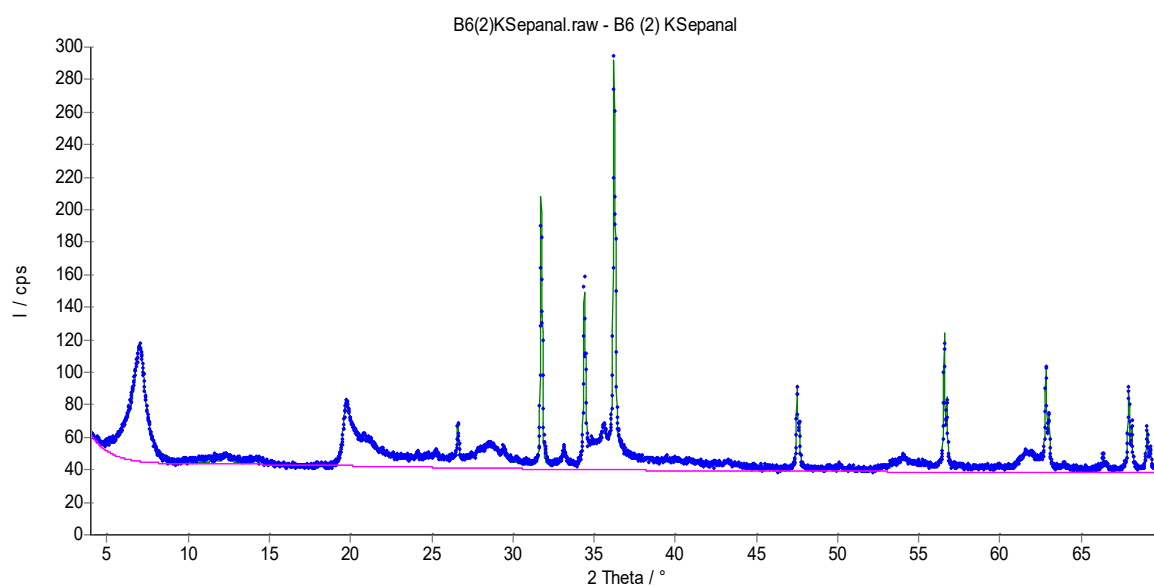
SWy-2 (2)



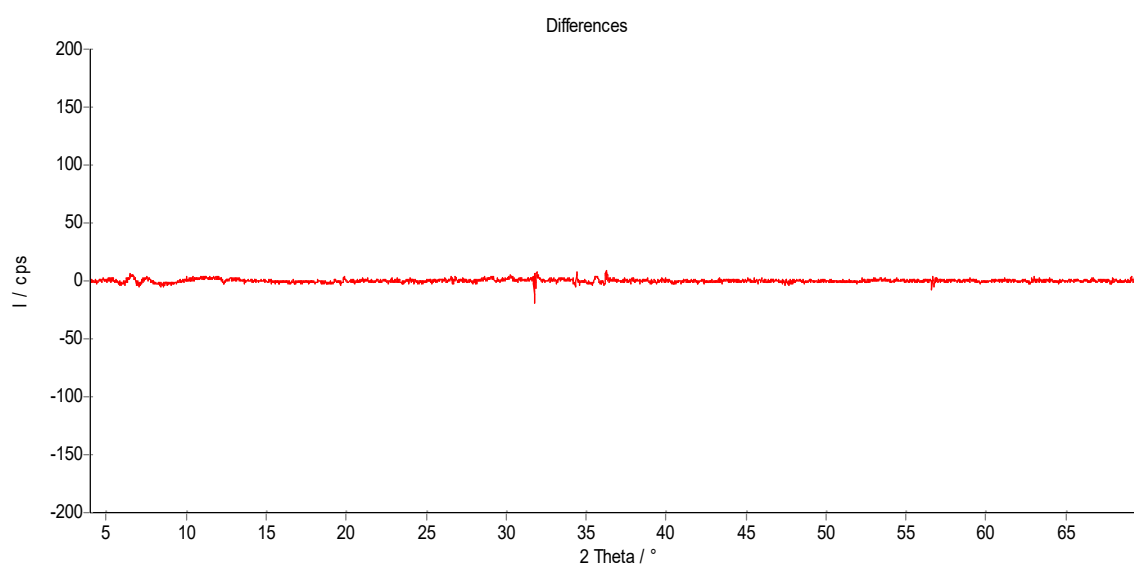
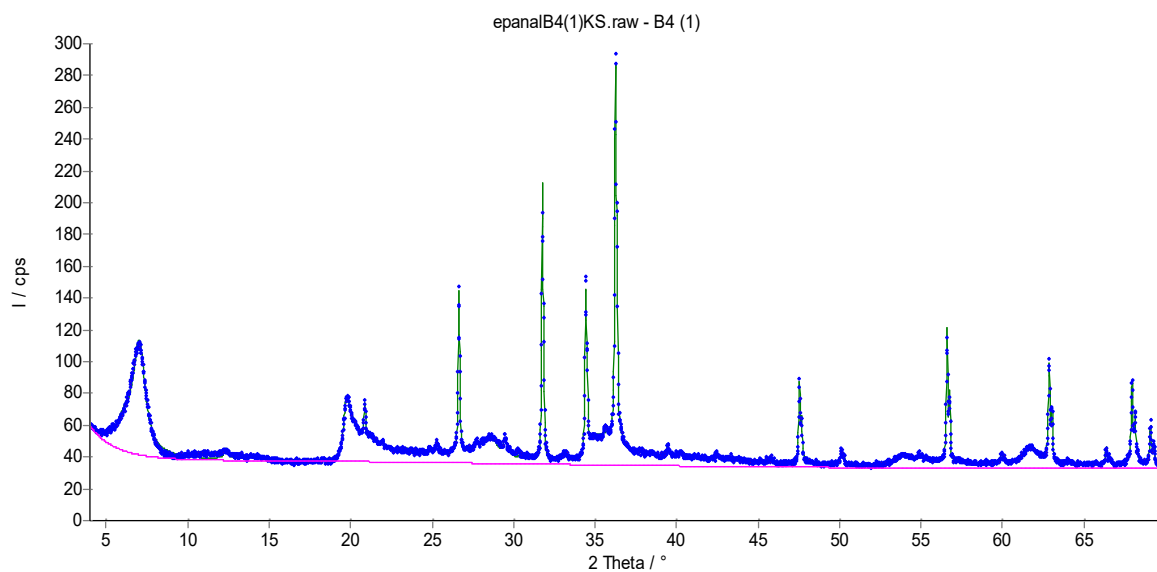
B6 (1)



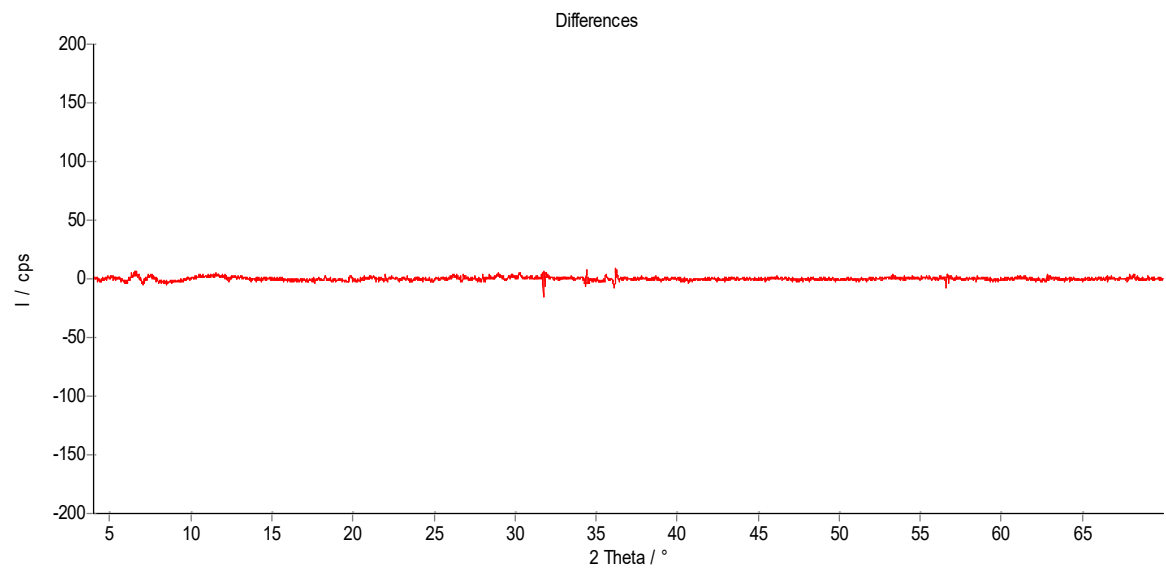
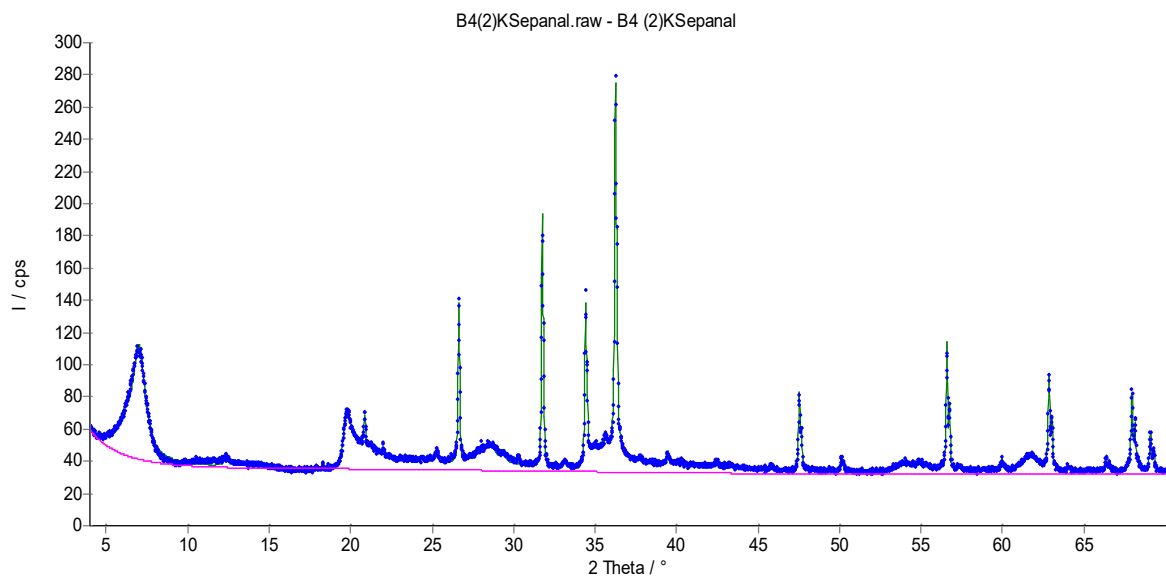
B6 (2)



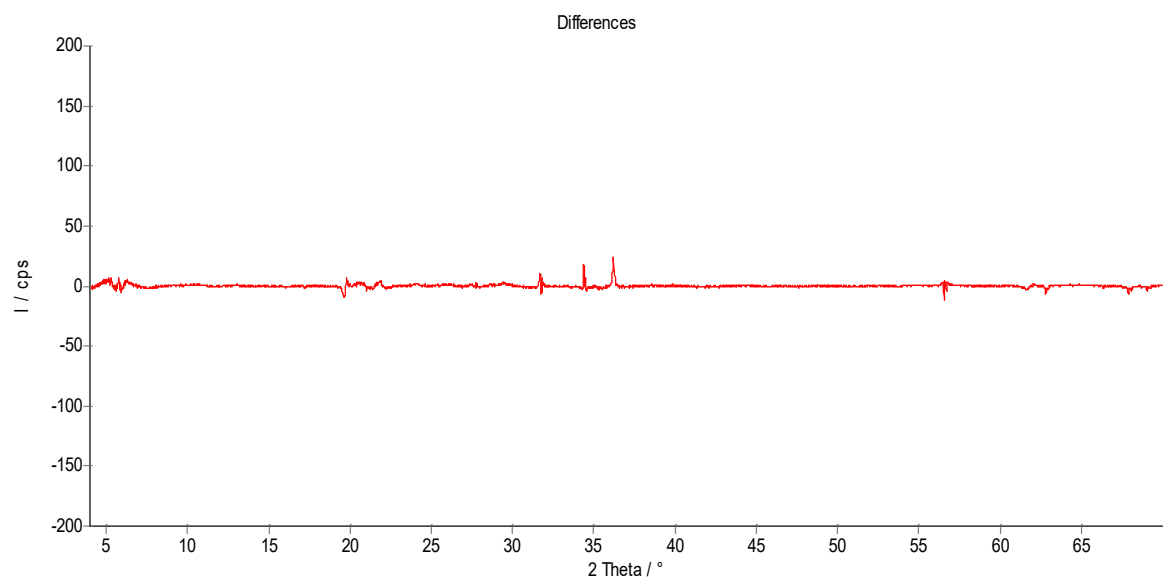
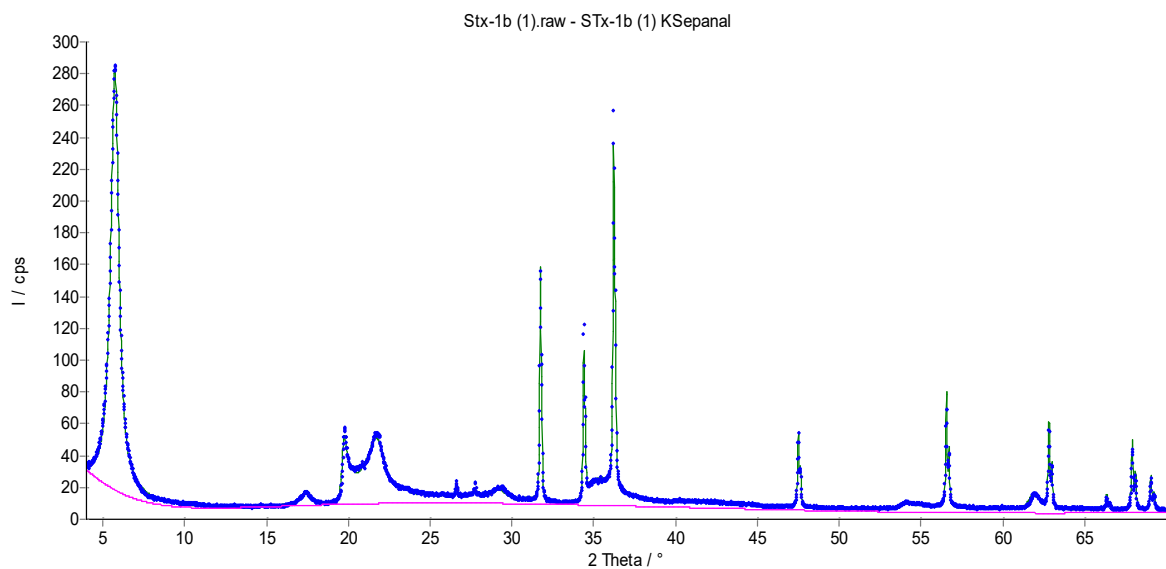
B4 (1)



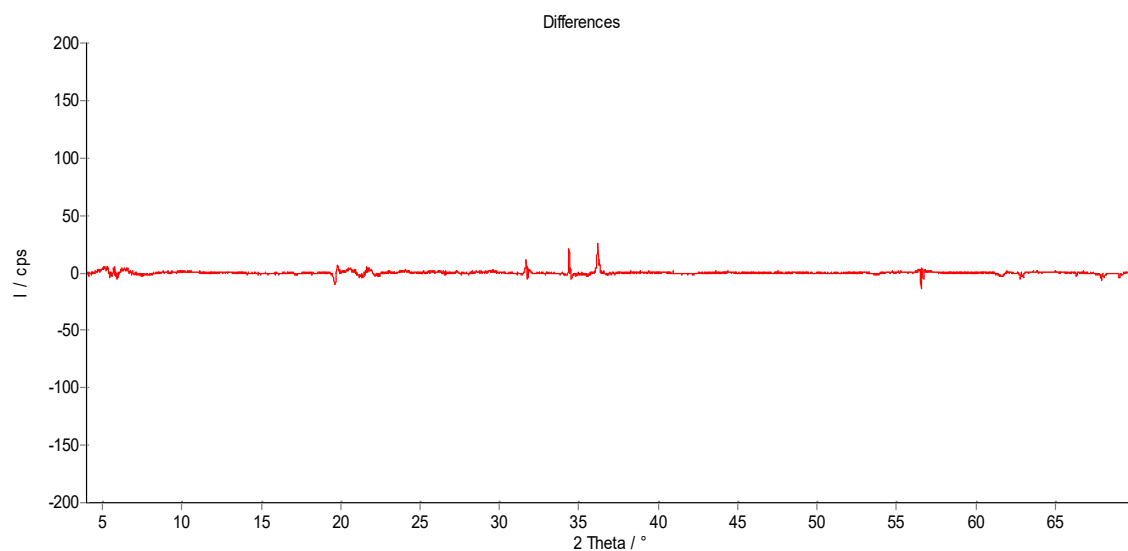
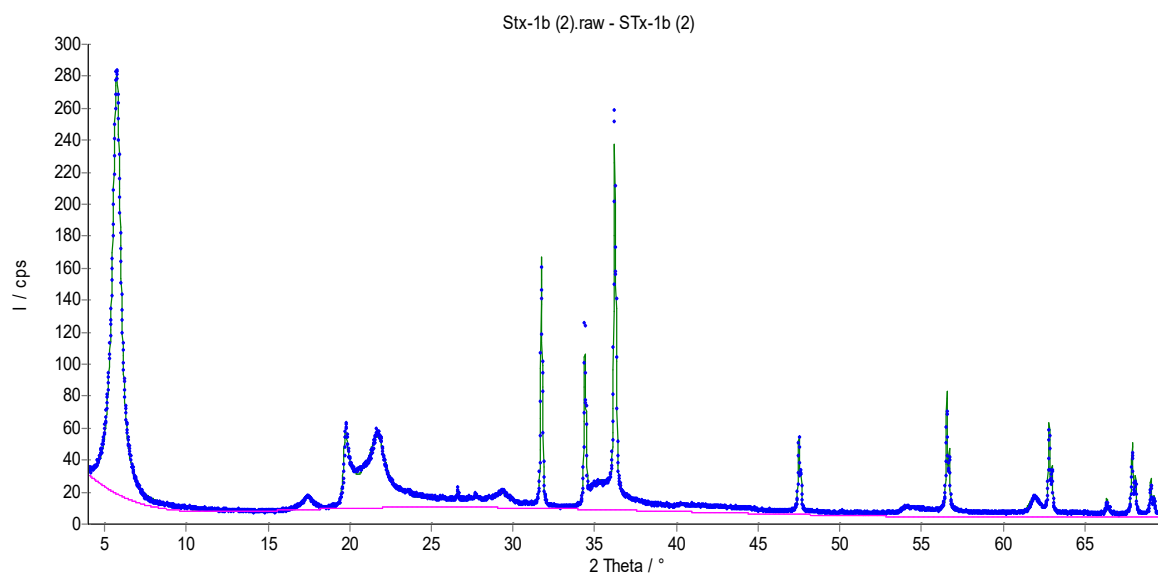
B4 (2)



STx-1b (1)

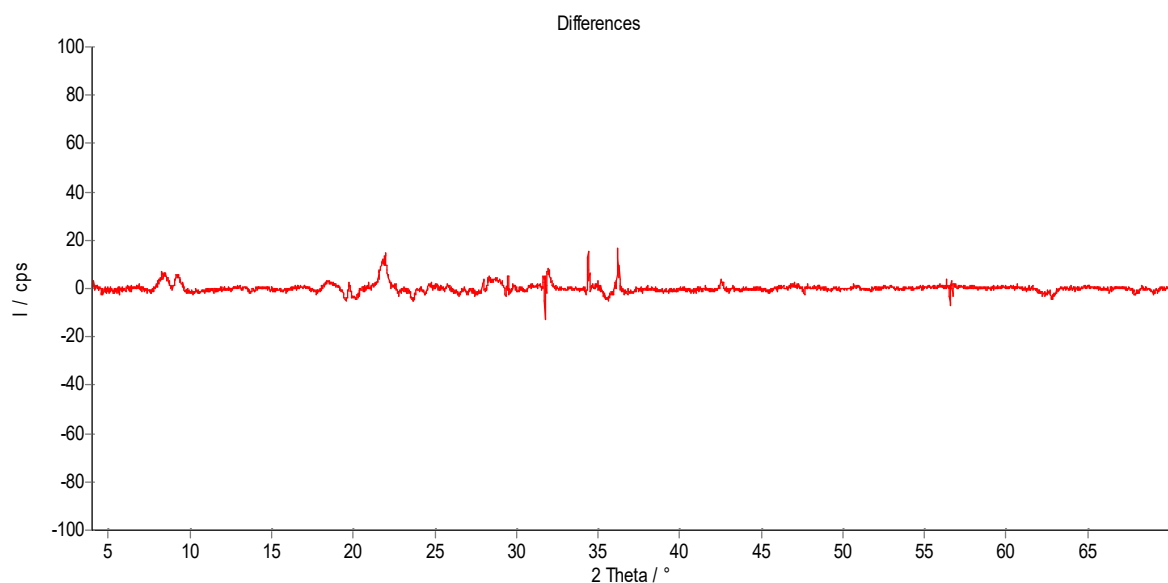
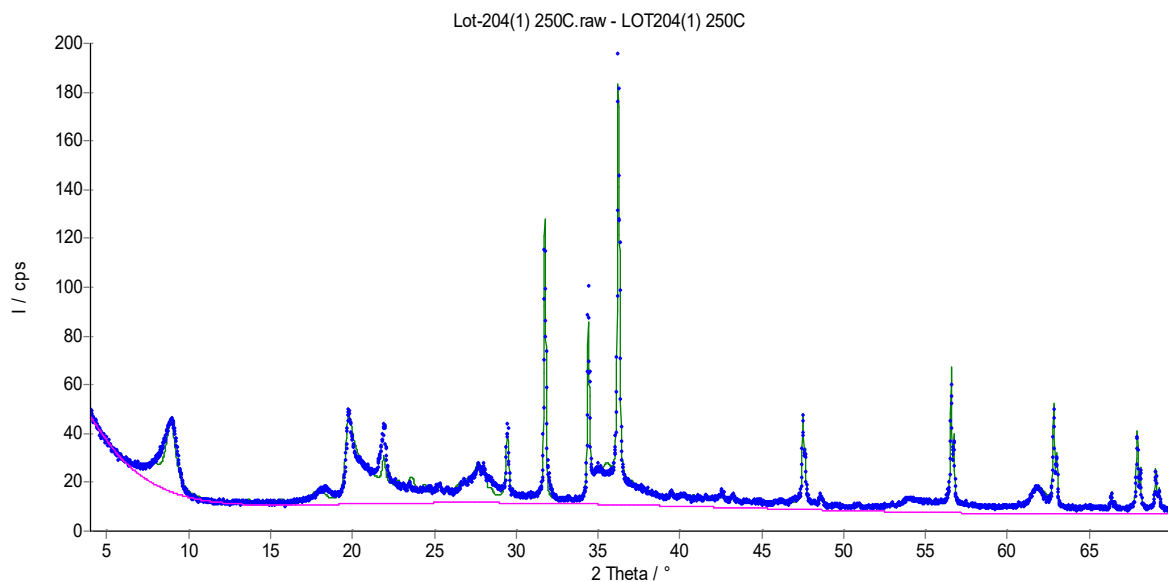


STx-1b (2)

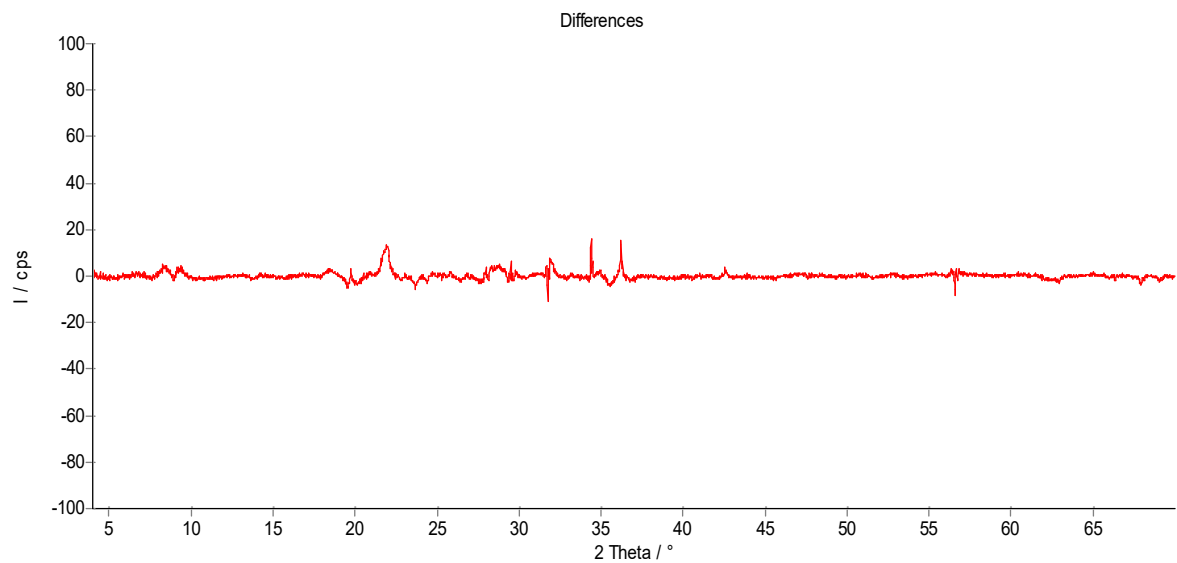
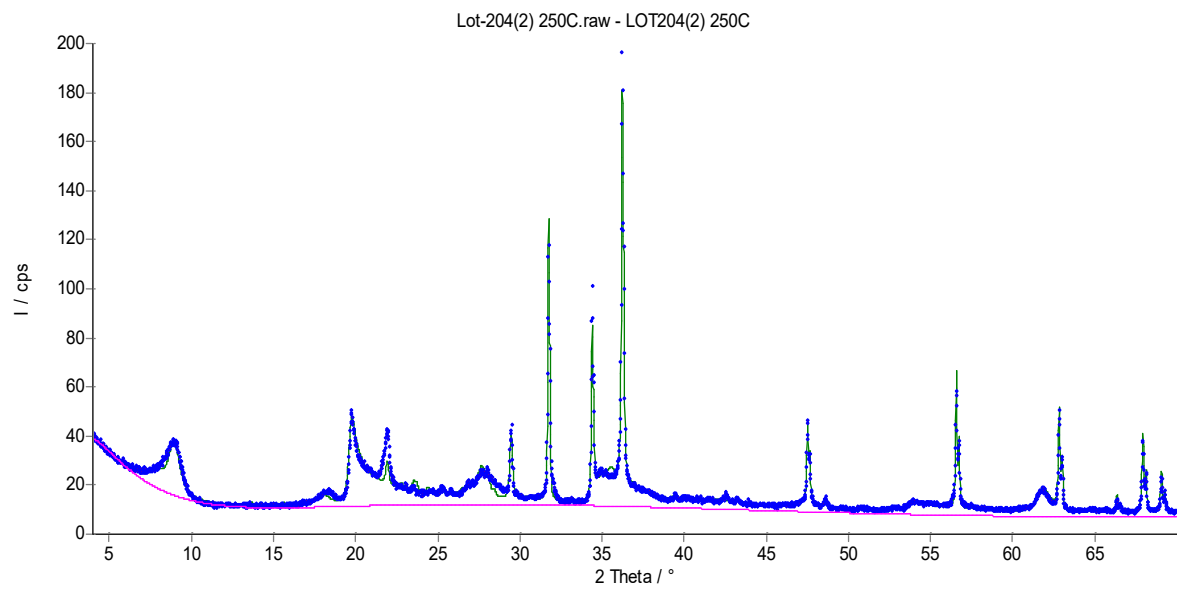


**Παράρτημα II: ΑΚΤΙΝΟΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΧRD ΣΕ ΣΥΝΝΟΗΚΕΣ ΞΗΡΑΝΣΗΣ
ΚΑΙ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΜΕΤΑΞΥ ΠΑΡΑΤΗΡΟΥΜΕΝΩΝ ΚΑΙ
ΥΠΟΛΟΓΙΖΟΜΕΝΩΝ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΔΙΑΘΛΑΣΗΣ**

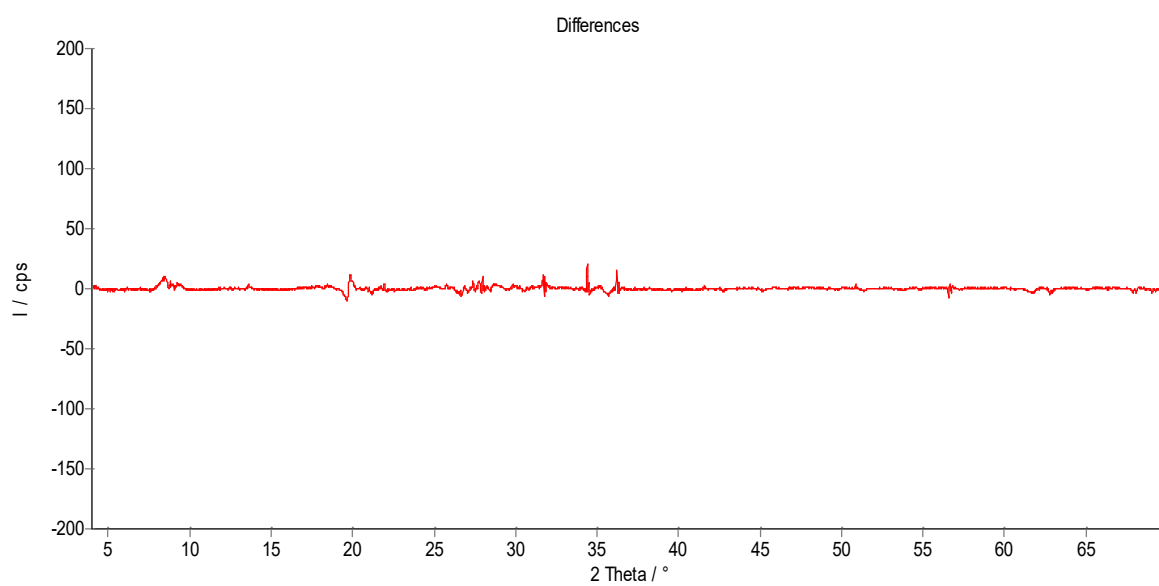
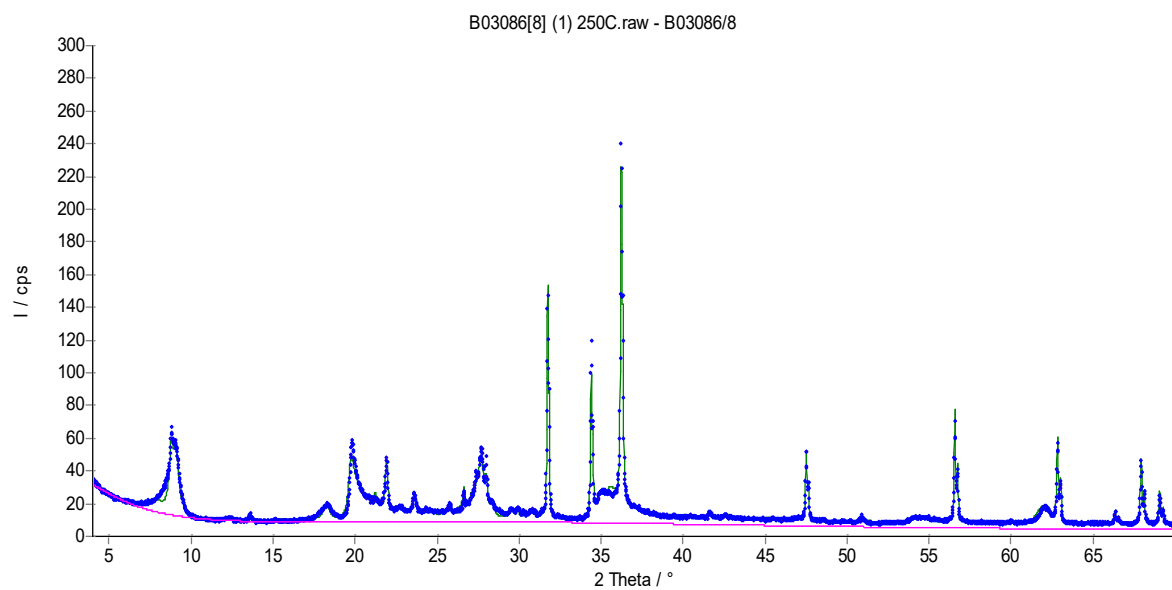
Lot.204 (1)



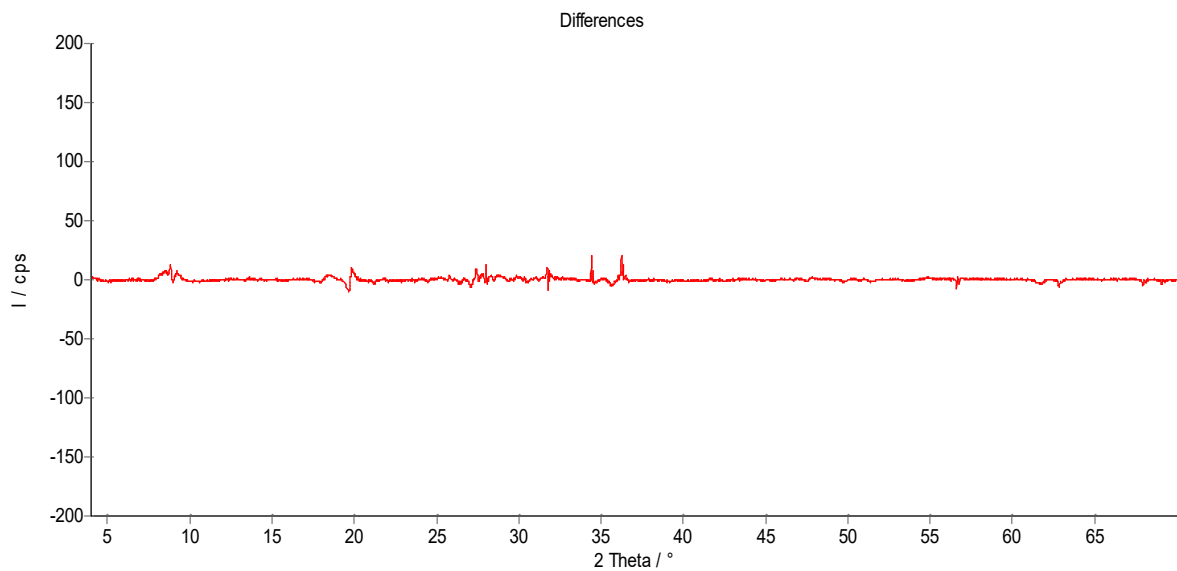
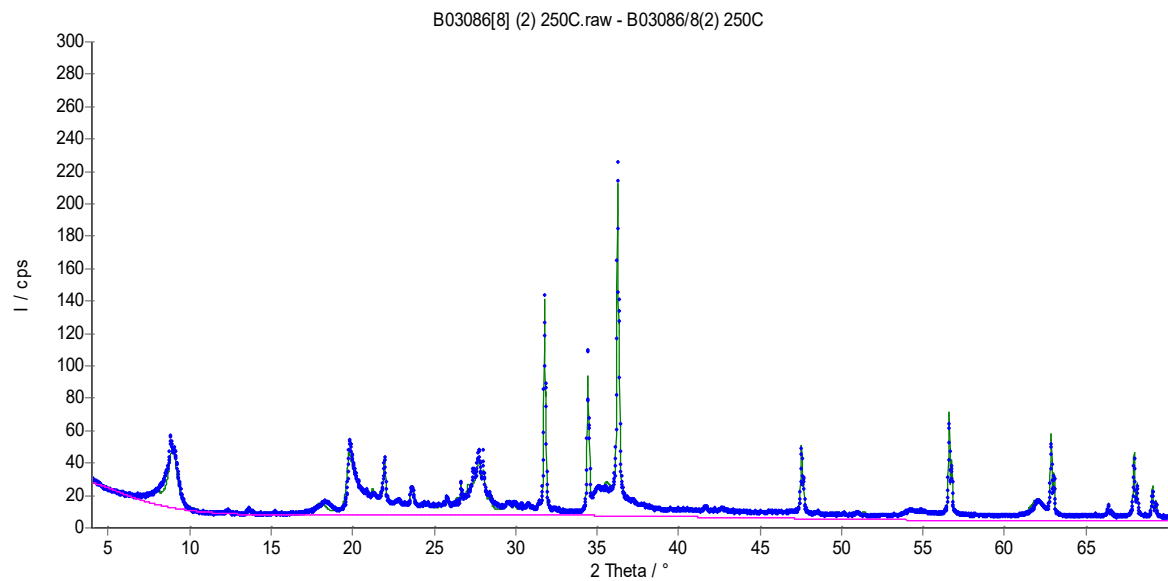
Lot.204 (2)



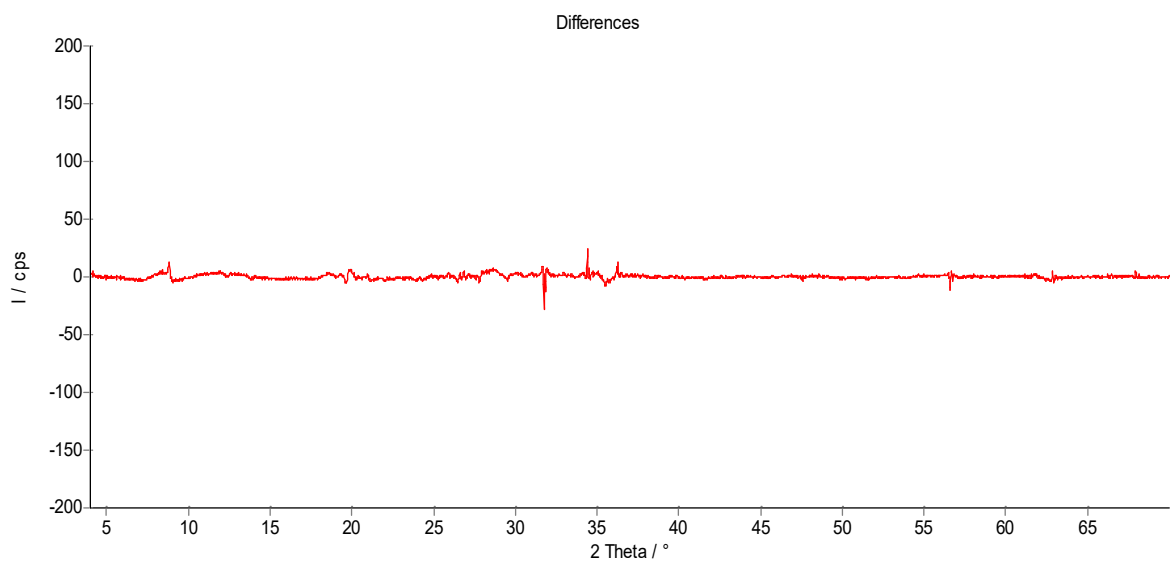
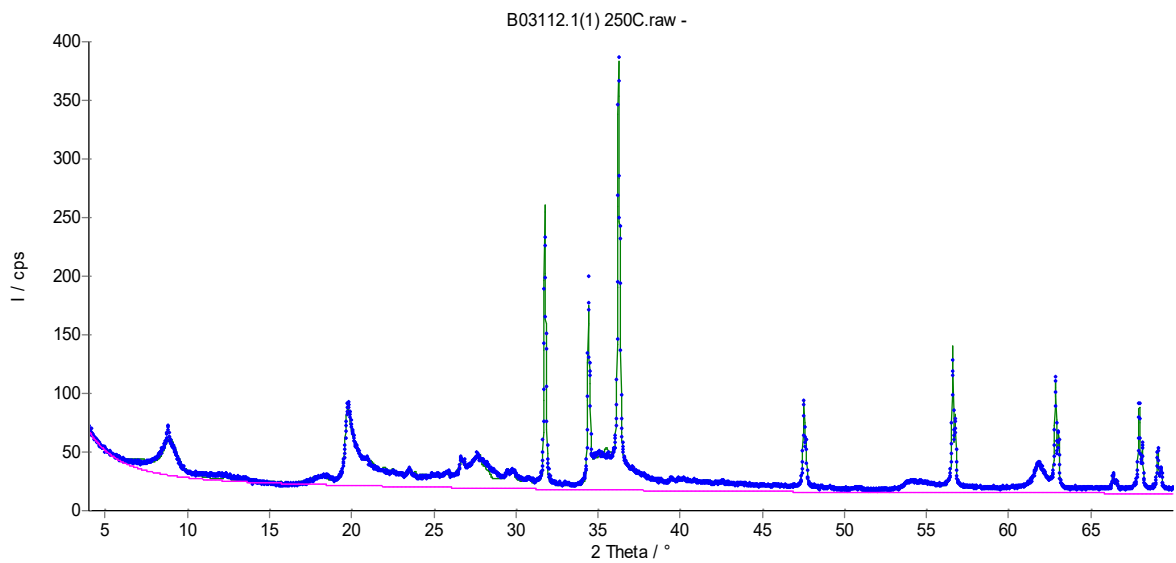
B.03086/8 (1)



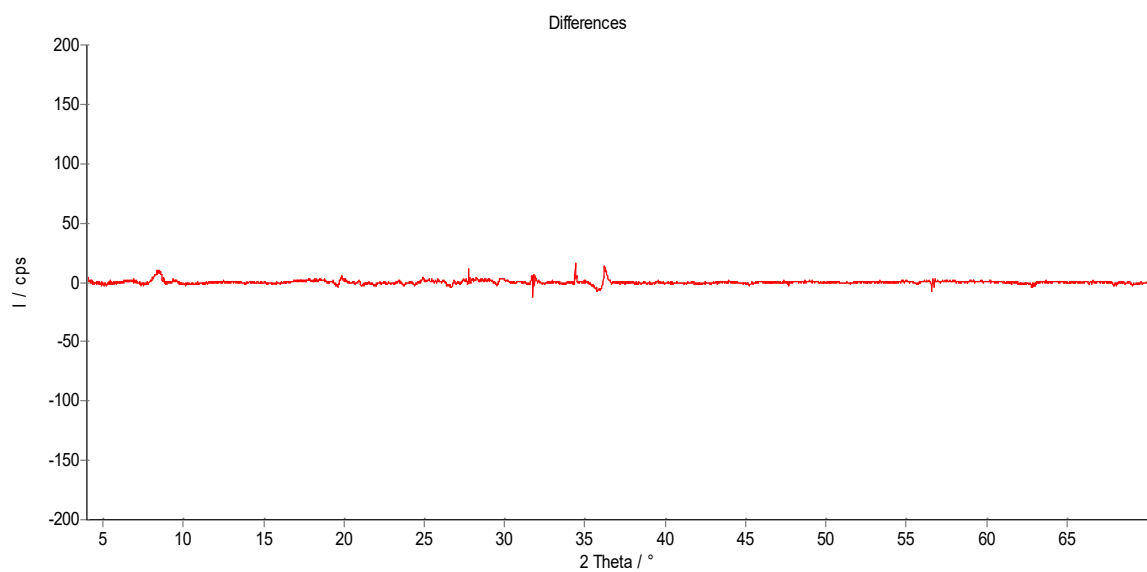
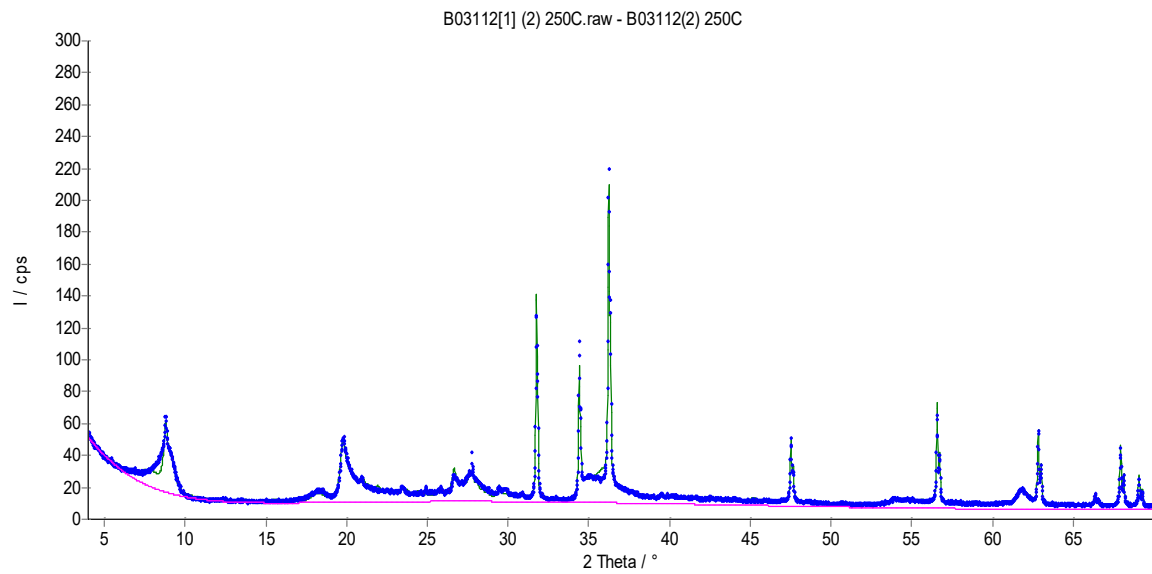
B.03086/8 (2)



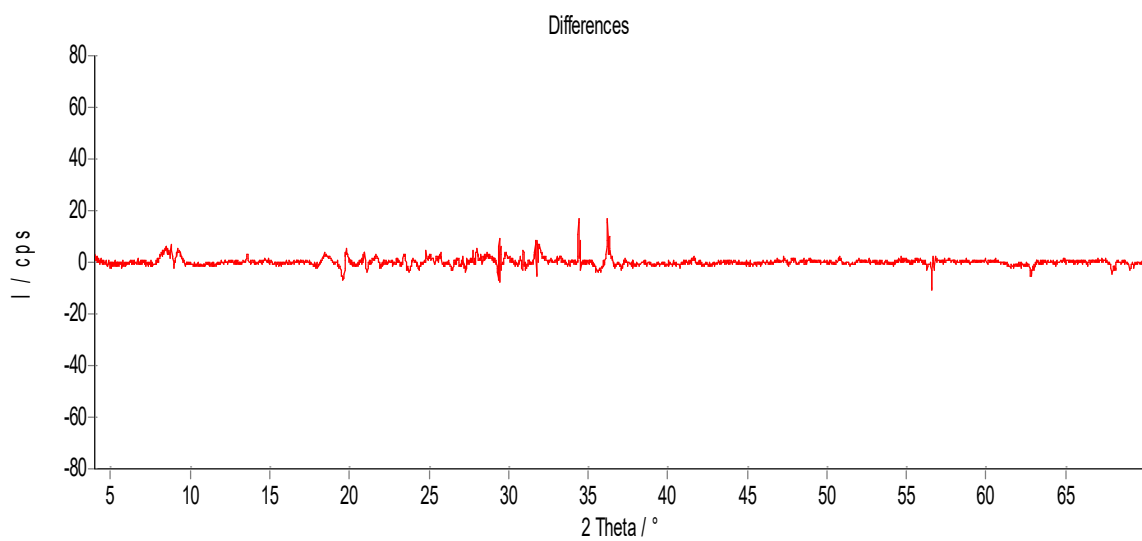
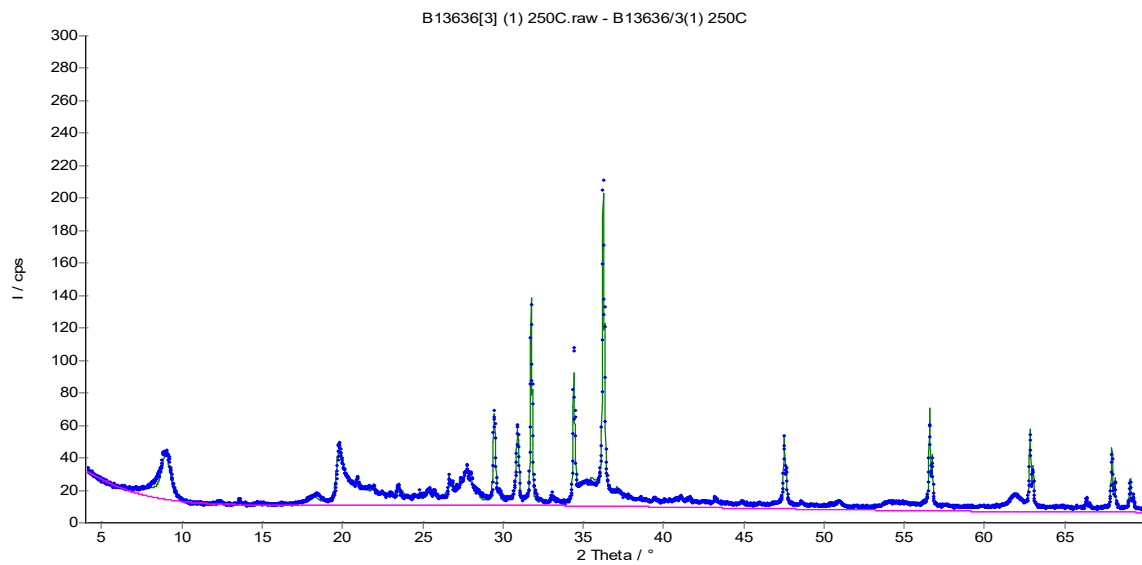
B.03112/1 (1)



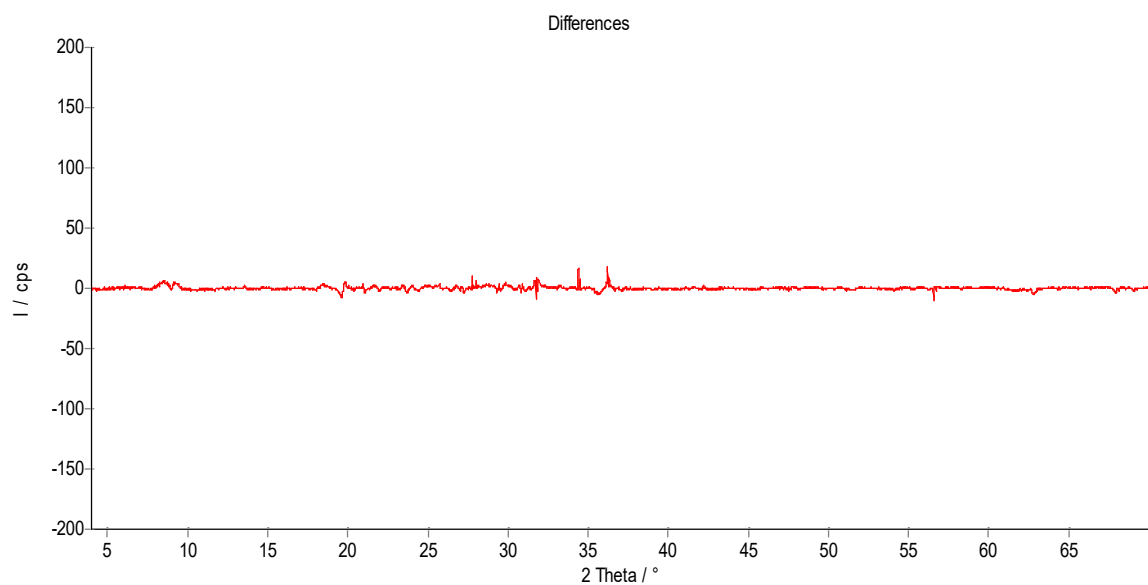
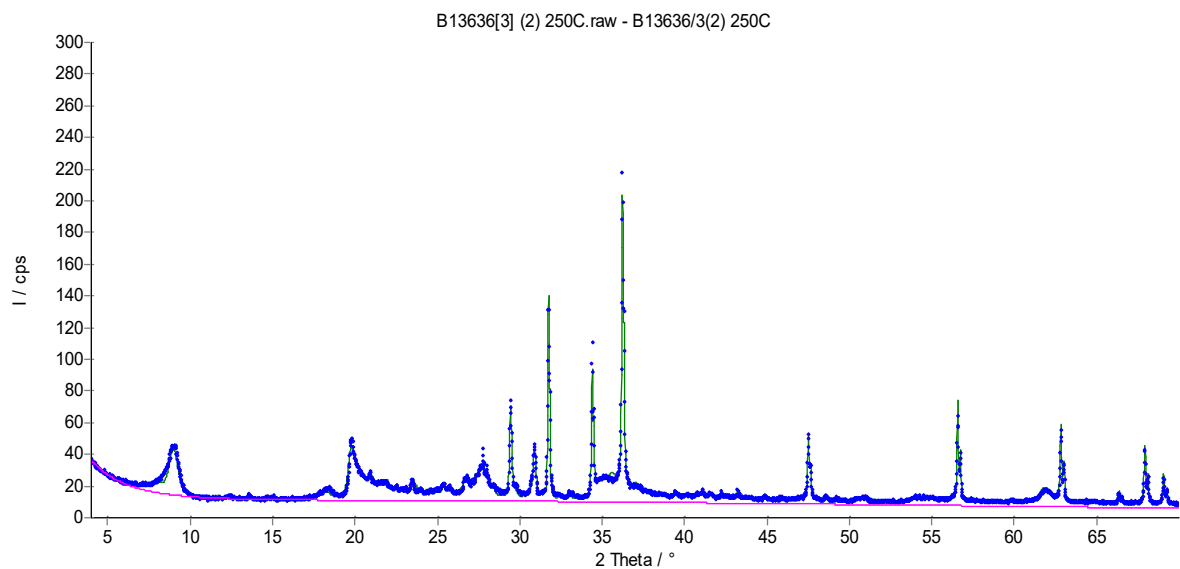
B.03112/1 (2)



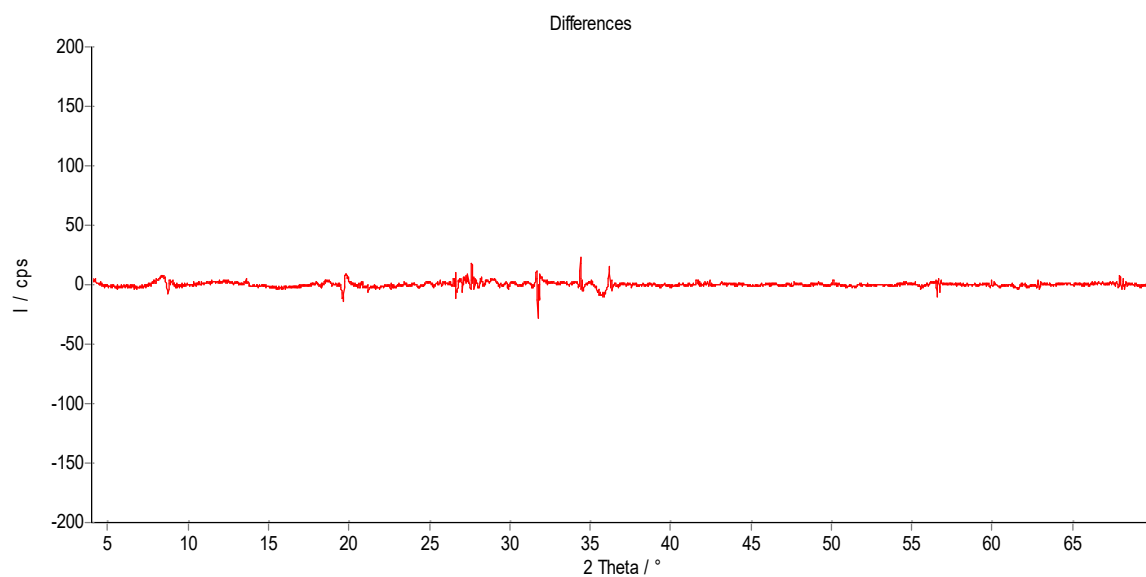
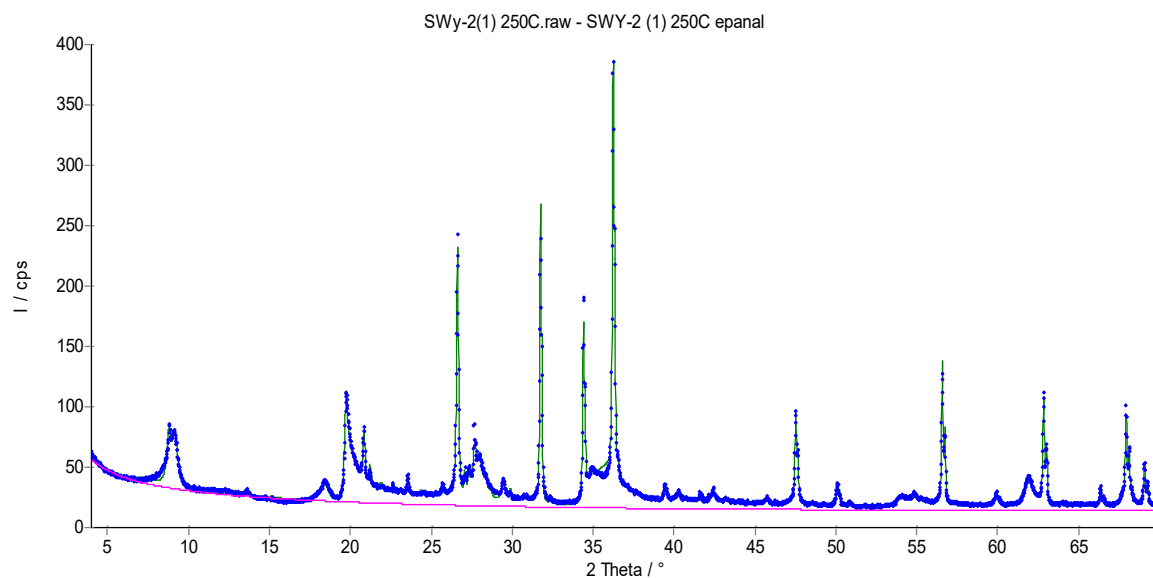
B.13636/3 (1)



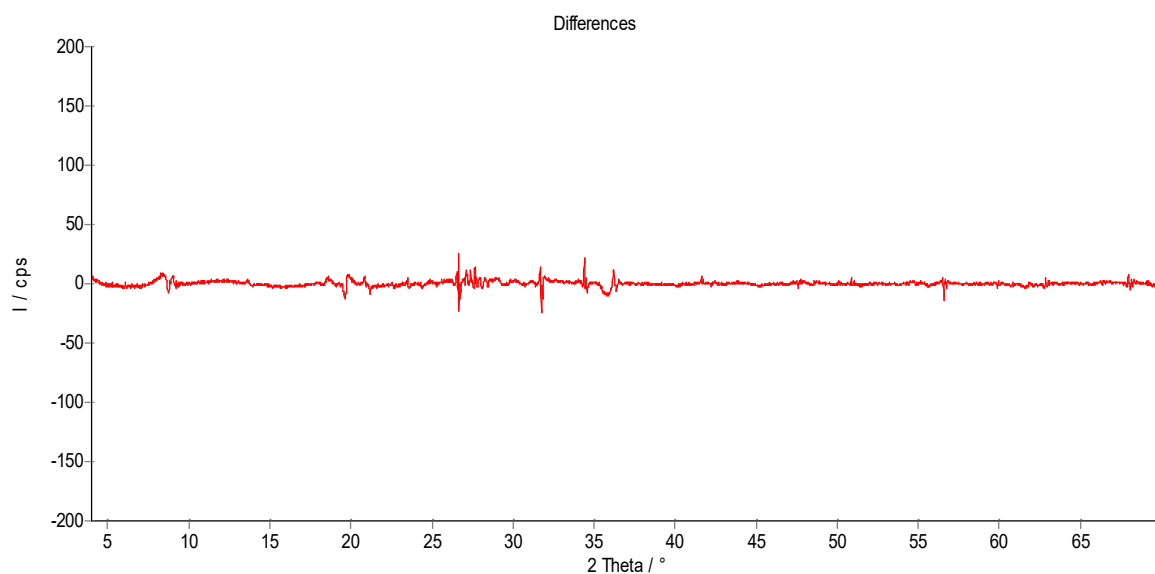
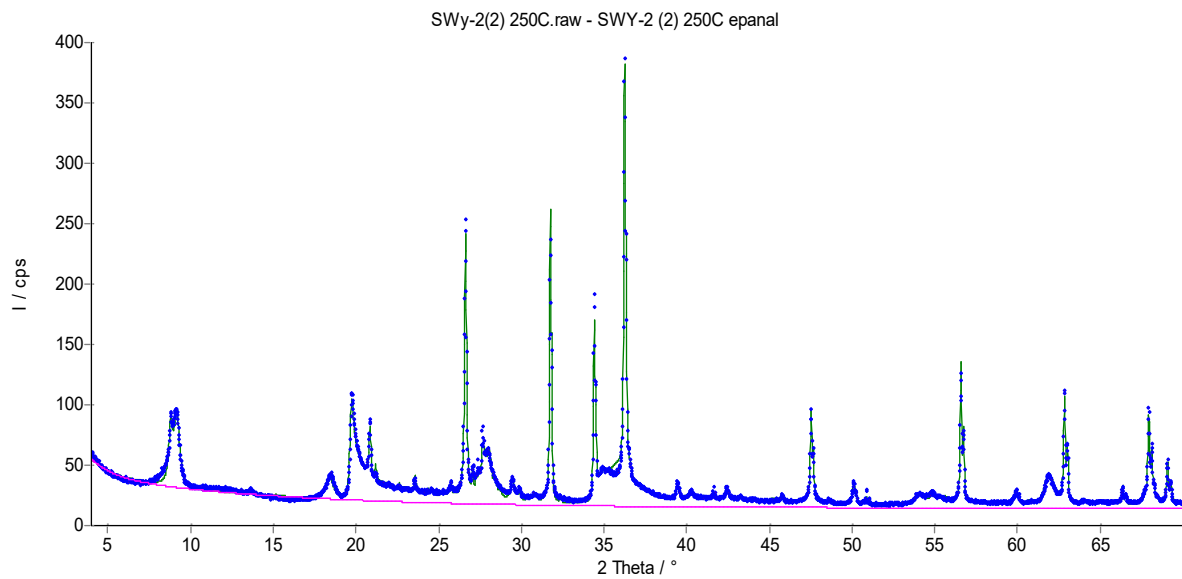
B.13636/3 (2)



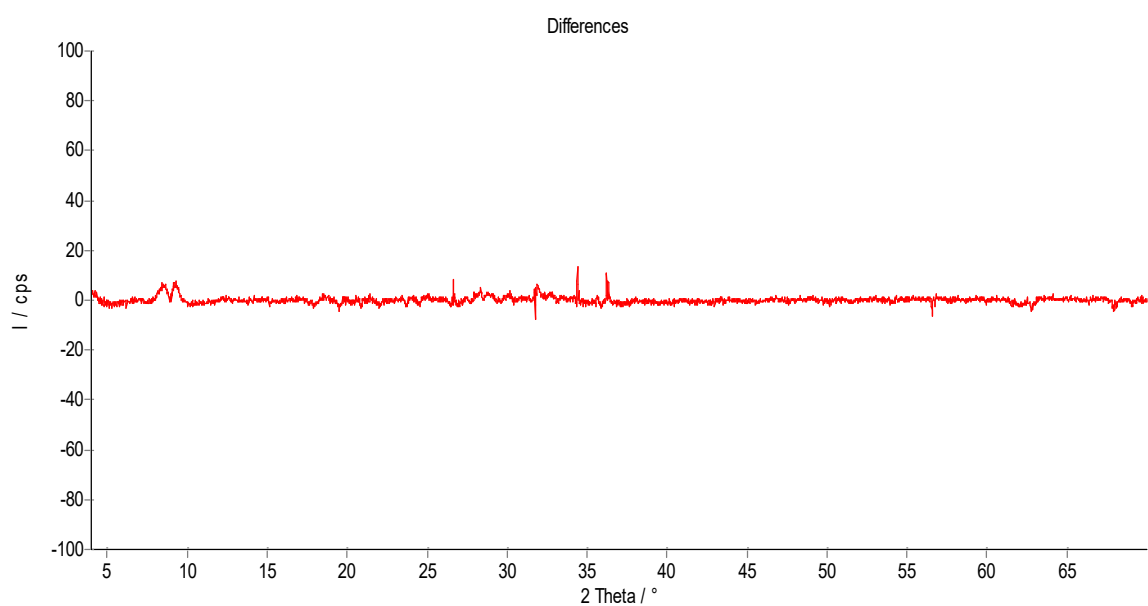
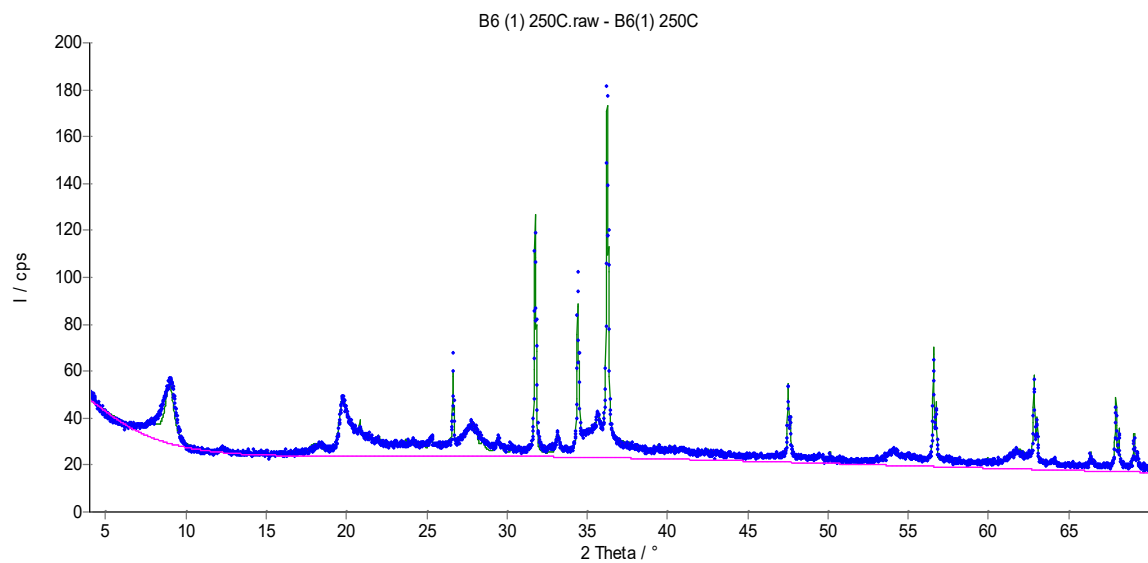
Swy-2 (I)



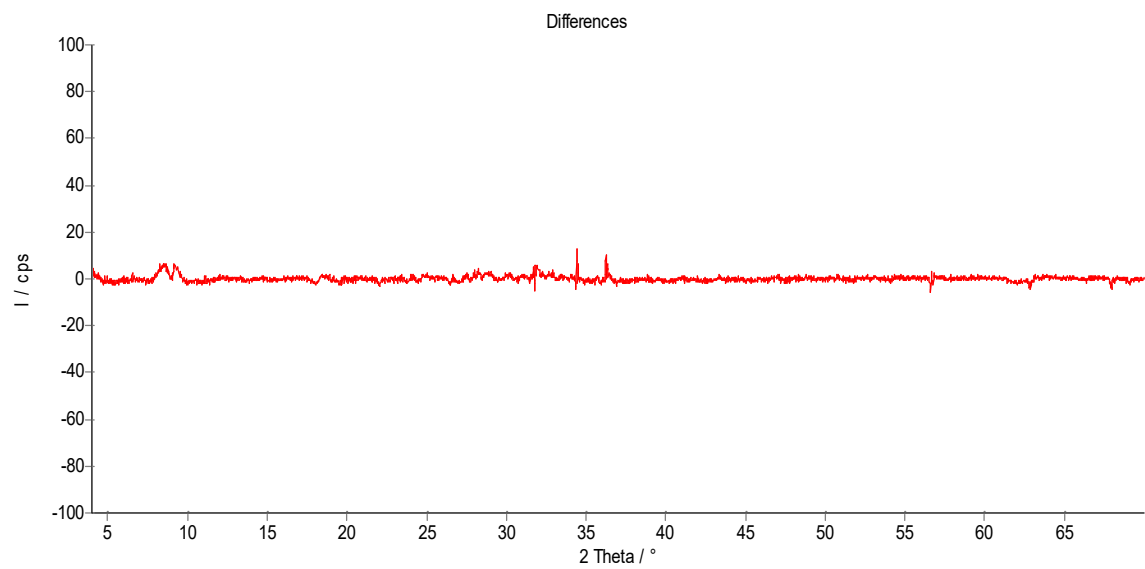
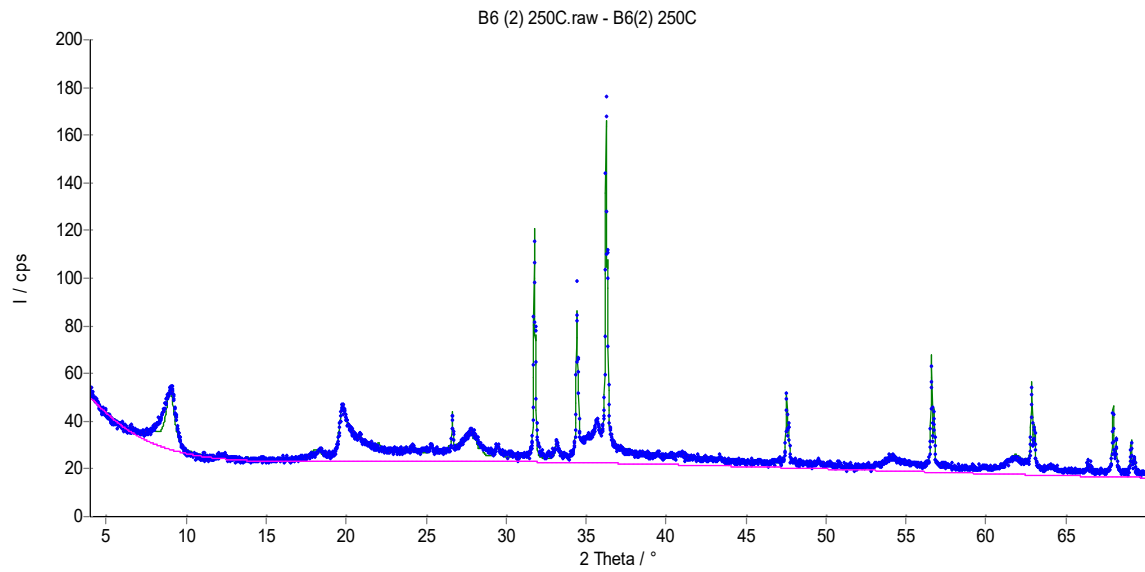
SWy-2 (2)



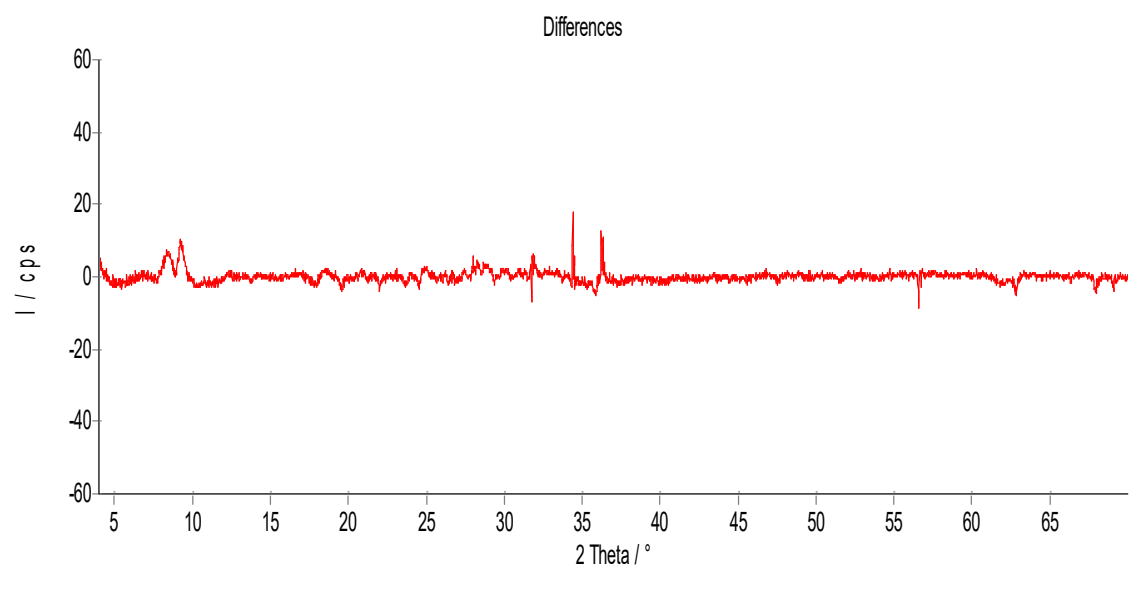
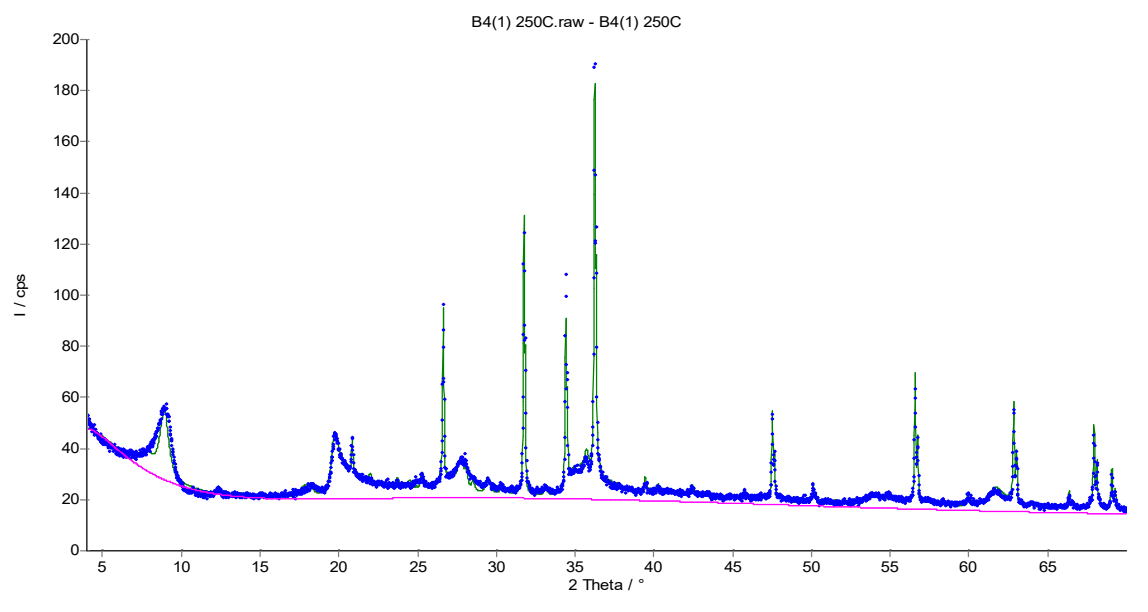
B6 (1)



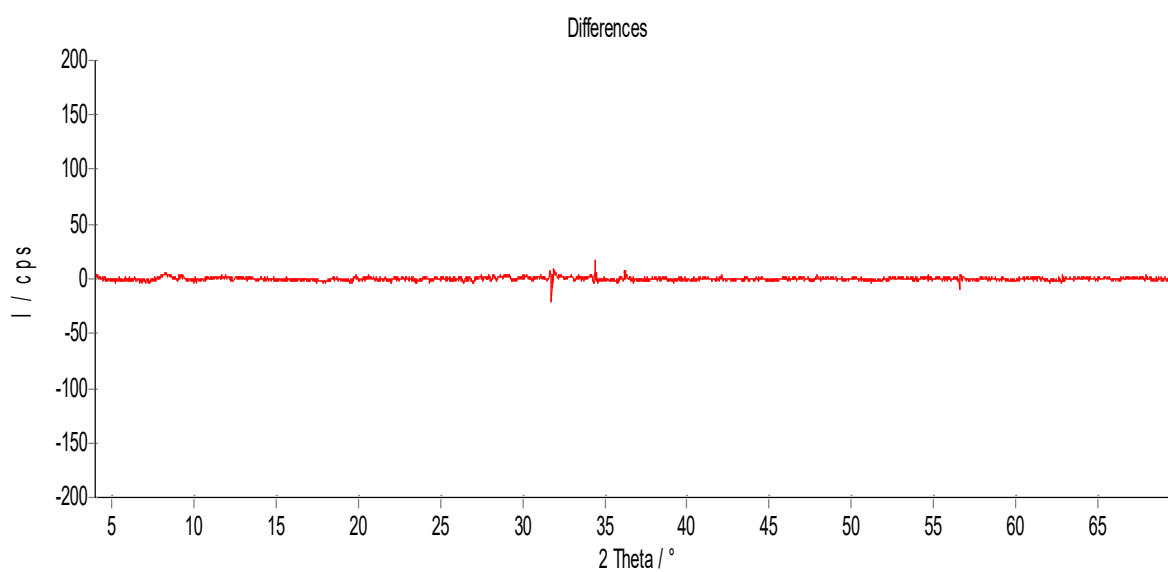
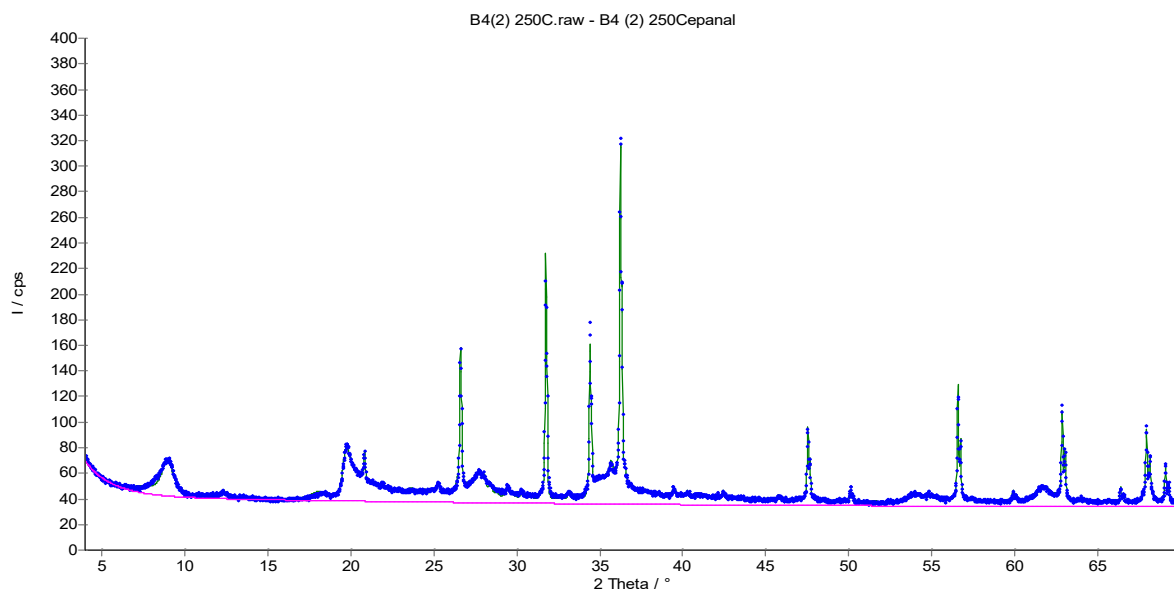
B6 (2)



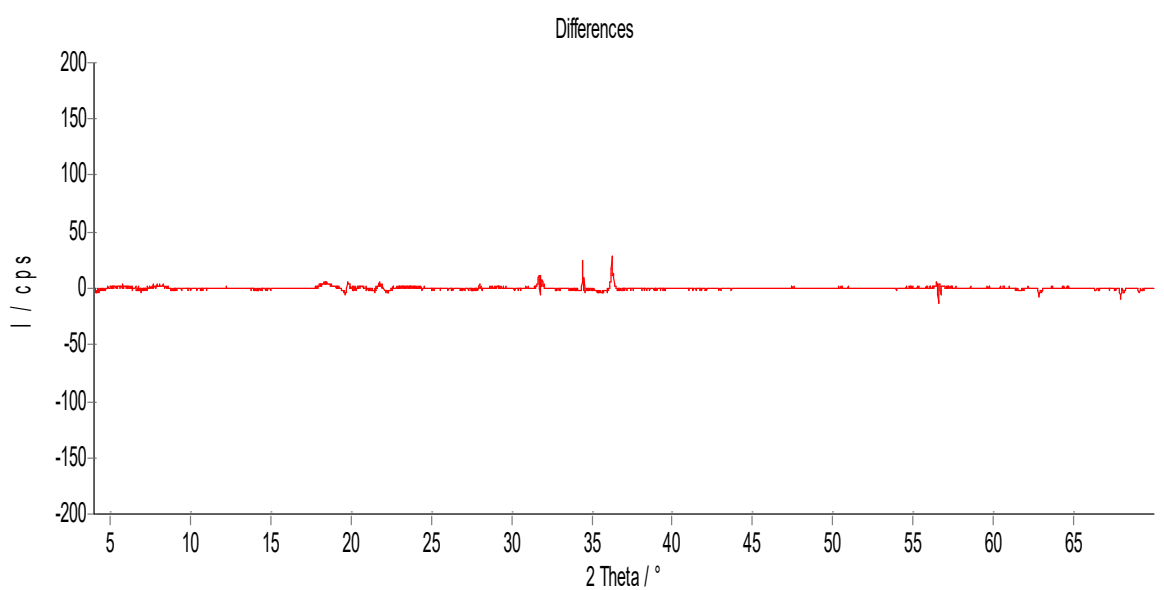
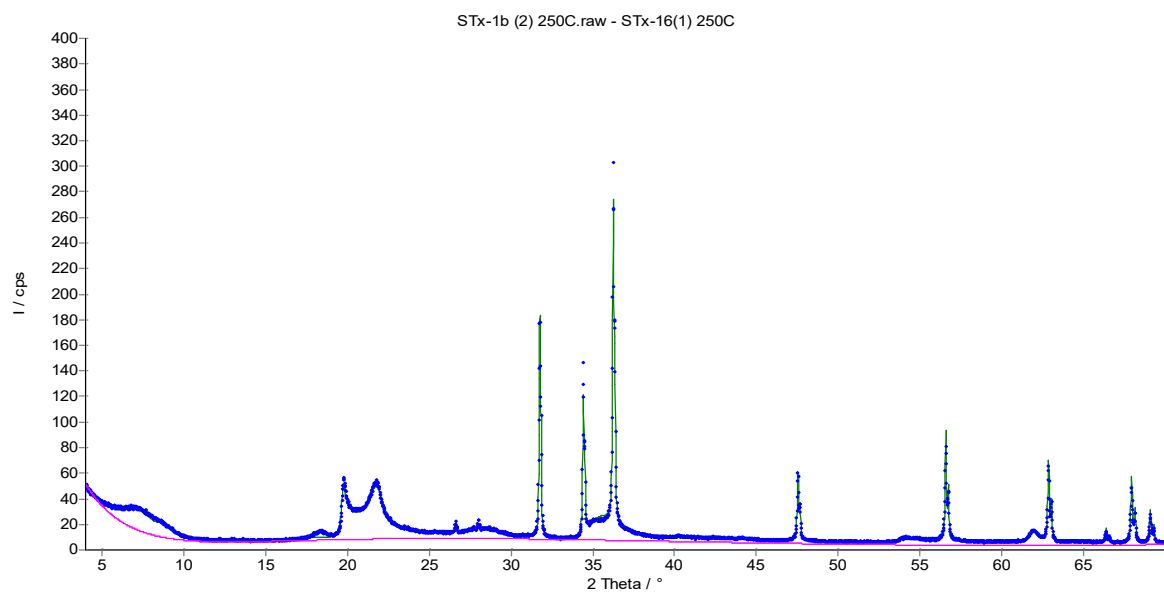
B4 (1)



B4 (2)



STx-1b (1)



STx-1b (2)

