



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΜΟΡΦΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΣΕ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΕΣ ΣΕ
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΞΗΡΑΝΣΗΣ ΚΑΙ ΥΨΗΛΗΣ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ, ΜΕ
ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ RIETVELD»**

ΣΤΑΥΡΟΣ ΓΕΩΡΓΙΑΔΗΣ

ΧΑΝΙΑ – ΜΑΙΟΣ 2020

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

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων με τίτλο «Προσδιορισμός άμορφου στοιχείου στον μπεντονίτη σε συνθήκες ολικής υγρασίας και θερμοκρασίας εξάτμισης με τη μέθοδο Rietveld».

Εξεταστική Επιτροπή:

Καθηγητής Δρ. ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΧΡΗΣΤΙΔΗΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

Δρ. ΙΩΑΝΝΗΣ ΜΑΡΑΝΤΟΣ (ΓΕΩΛΟΓΟΣ ΠΓΜΕ)

Δρ. ΑΝΤΩΝΙΟΣ ΣΤΡΑΤΑΚΗΣ (ΕΔΙΠ)

Ευχαριστίες

Αισθάνομαι την ανάγκη να αφιερώσω αυτή την σελίδα σε όλους τους ανθρώπους που συνέβαλλαν στην ολοκλήρωση αυτής μου της προσπάθειας. Η παρούσα διπλωματική είναι αποτέλεσμα μιας σειράς αλληλεπιδράσεων με πολλά άτομα που με συμβούλευσαν και επηρέασαν την τελική της διαμόρφωση.

Πρώτα από όλα θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς και θερμές μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου εργασίας, Δρ. Γεώργιο Χρηστίδη ο οποίος δέχτηκε να εκτελέσω την παρακάτω διπλωματική εργασία. Επίσης θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στον Δρ. Ιωάννη Μάραντο ο οποίος δέχτηκε να είναι μέλος της εξεταστικής μου επιτροπής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Δρ. Αντώνιο Στρατάκη βοηθό του τμήματος ορυκτολογίας για την πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχε. Το τεχνικό κομμάτι και η εκτέλεση των μετρήσεων στο Περιθλασίμετρο Ακτίνων-Χ δεν θα είχε πραγματοποιηθεί χωρίς τον χρόνο και τον εργαστηριακό χώρο που μου αφιέρωσε. Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω και στην κυρία Μακρή Παγώνα για την εποικοδομητική συνεργασία μας. Η βοήθεια και οι οδηγίες της συνέβαλαν θετικά στην εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής. Επιπρόσθετα θα ήθελα να απευθύνω ευχαριστίες στην κυρία Παντελάκη Όλγα όπως και στον κύριο Πετράκη Βαγγέλη καθώς χωρίς τον εργαστηριακό χώρο και τον εξοπλισμό που μου παρείχαν η έρευνα μου δεν θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω και στα αγαπημένα μου πρόσωπα. Όλους τους φίλους εντός και εκτός ακαδημαϊκού κύκλου που με την βοήθεια και την κατανόηση τους από την αρχή μέχρι το τέλος της φοιτητικής μου πορείας με βοήθησαν να ανοίξω ένα νέο κύκλο ζωής, γεμάτο εμπειρίες, γνώσεις και συναισθήματα

Τέλος το μεγαλύτερο ευχαριστώ το απευθύνω από τα βάθη της καρδιάς μου τους γονείς μου, Ανδρέα και Ολυμπία όπως και τον αδερφό μου Δημήτρη που είναι πάντα δίπλα μου ανεξαρτήτως τις δυσκολίες, στηρίζουν τις επιλογές μου, με συμβουλεύουν και κάνουν τα πάντα για την εκπλήρωση των στόχων μου. Η παρούσα διπλωματική εργασία είναι αφιερωμένη στον αδερφό μου Δημήτρη.

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οκτώ (8) δείγματα μπεντονίτη από τη Μήλο, Βουλγαρία, Ινδία και ΗΠΑ. Ο σκοπός της μελέτης τους ήταν ο προσδιορισμός του άμορφου υλικού που περιέχεται σε αυτούς. Τα δείγματα των μπεντονιτών μελετήθηκαν με τη έπειτα από δύο διαφορετικές διαδικασίες επεξεργασίας. Η μελέτη (ορυκτολογία των δειγμάτων) και ο προσδιορισμός έγινε με τη τεχνική της περιθλασιμετρίας ακτίνων - X (XRD) και με χρήση του λογισμικού EVA (DIFFRACplus Evaluation)

Οι δύο διαφορετικές διαδικασίες επεξεργασίας των δειγμάτων μπεντονίτη ήταν στη μια περίπτωση η ξήρανση τους επί 24 ώρες στους 105° C και στη δεύτερη περίπτωση η έκθεσή τους σε περιβάλλον 100% υγρασίας για 24 ώρες. Κάθε δείγμα πριν από τις διαδικασίες επεξεργασίας που προαναφέρθηκαν λειοτριβήθηκαν και κοσκινίσθηκαν για να επιτευχθεί το επιθυμητό και αναγκαίο μέγεθος κόκκων των δειγμάτων για την πραγματοποίηση των μετρήσεων περιθλασιμετρίας ακτίνων - X (XRD). Το κάθε δείγμα μπεντονίτη αναμείχθηκε με ορισμένη ποσότητα οξειδίου του ψευδαργύρου, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως εσωτερικό πρότυπο. Αυτή του η χρήση βασίστηκε στις ισχυρές ανακλάσεις του καθώς και στο ότι δε περιέχει καθόλου άμορφο υλικό. Παράλληλα, το εξαιρετικά μικρό μέγεθος των σωματιδίων του, εξαλείφει την ελάχιστη απορρόφηση από το εσωτερικό πρότυπο.

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 τα αποτελέσματα και την αξιολόγησή τους, προσδιορίστηκε ότι τόσο σε συνθήκες ξήρανσης όσο και σε συνθήκες υγρασίας οι μπεντονίτες της μελέτης μας παρουσιάζουν ποσοστά άμορφου υλικού. Λόγω του θετικού πρόσημου των ποσοστών υφίστανται ενδείξεις για παρουσία άμορφου υλικού.

Abstract

Eight (8) bentonite samples from Milos, Bulgaria, India and the USA were studied in this paper. The purpose of their study was to determine the amorphous material contained in them. Bentonite samples were studied after two different processing procedures. The study (mineralogy of the samples) and the determination was done with the technique of X-ray diffraction (XRD) using EVA software (DIFFRAC plus Evaluation).

The two different methods for processing bentonite samples were, in the first case, drying them for 24 hours at 105°C and in the second case exposing them to an environment of 100% humidity for 24 hours. Each sample was ground and sifted before the aforementioned processing procedures to achieve the desired and required grain size of the samples for the X-ray radiation diffraction (XRD) measurement. Each bentonite sample was mixed with a certain amount of zinc oxide, which was used as an internal standard. This use was based on its strong reflections and the fact that it does not contain any amorphous material. At the same time, the extremely small size of its particles eliminates the slightest absorption by the internal pattern.

The process of quantifying phases involving the recognition of the main and secondary phases was done using AutoQuan software, which uses the BGMN code. The quantitative determination of the amorphous material was achieved using the internal standard. The Rietveld method used is a sensitive technique for quantitative analysis of bentonites using an internal template. It depends on many parameters and in order to give accurate results the steps for processing must be carefully handled by the operator.

From the results and their evaluation, it was determined that both in drying and in wet conditions the bentonites of our study do show percentages of amorphous material. The study shows that the positive percentages indicate the existence of amorphous mass.

Πίνακας Περιεχομένων

Ευχαριστίες	iv
Περίληψη	v
Abstract	vi
Κατάλογος Εικόνων	ix
Κατάλογος Πινάκων	ix
Κατάλογος Σχημάτων	x
Κατάλογος Εξισώσεων	x
Κατάλογος Γραφημάτων	x
1ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ : ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΕΣ.....	1
1.0 Γενικά στοιχεία για τους μπεντονίτες.....	1
1.1 Δομή Σμηκτίτη.....	3
1.1.1 Νατριούχοι Μπεντονίτες.....	4
1.1.2 Ασβεστούχοι Μπεντονίτες.....	4
1.1.3 Σύγκριση Ασβεστούχων και Νατριούχων Μπεντονιτών.....	4
1.2 Γένεση των μπεντονιτών.....	6
1.3 Παραγωγή Μπεντονίτη	7
1.4 Ιδιότητες Μπεντονίτη	9
1.4.1 Φορτίο Κρυσταλλικής Δομής	10
1.4.2 Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων.....	10
1.4.3 Ενυδάτωση και Ικανότητα Διόγκωσης	11
1.4.4 Μέγεθος Κρυσταλλιτών και Ειδική Επιφάνεια	11
1.4.5 Κολλοειδείς Ιδιότητες	12
1.4.6 Συνδετική Ικανότητα	13
1.4.7 Υψηλή Διασπαρτότητα και Ικανότητα Αιώρησης.....	13
1.5 Εφαρμογές Μπεντονίτη	14
1.6 Τροποποιήσεις Μπεντονίτη	17
1.6.1 Όξινη ενεργοποίηση.....	17
1.6.2 Οργανική τροποποίηση του μπεντονίτη	18

1.6.3 Υποστύλωση του μπεντονίτη με μεταλλικά πολυκατιόντα	19
1.6.4 Θερμική κατεργασία – Ενεργοποίηση με μικροκύματα	21
1.6.5 Ανοργανο-οργανο-μπεντονίτες	22
2 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ : ΜΕΘΟΔΟΣ RIETVELD	24
2.0 Αρχή της Μεθόδου RIETVELD	24
2.1 Μέθοδος Rietveld και ποσοτική ανάλυση	26
2.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ	28
2.2.1 Ποσοτική ανάλυση ορυκτών με χρήση αναλυτικών τεχνικών ακτίνων-Χ.....	29
2.2.2 Χρήσεις της περίθλασης σκόνης ακτίνων Χ.....	30
2.3 Ποσοτική ανάλυση με τη προσθήκη προτύπου	31
3 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	33
3.0 Εισαγωγή	33
3.1 Περιγραφή δειγμάτων	33
3.2 Πειραματική διαδικασία προετοιμασίας δειγμάτων	34
3.3 Πειραματικές συνθήκες	36
3.3.1 Συνθήκες ξηρού περιβάλλοντος	36
3.3.2 Συνθήκες υγρού περιβάλλοντος.....	37
3.4 Περιθλασίμετρο ακτίνων Brucker AXS X D8 advance	40
3.5 Λογισμικό Autoquan.....	40
4 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....	41
4.1 Περιγραφή δειγμάτων	41
5 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ/ ΓΕΝΙΚΗ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	49
5.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	49
5.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	50
Παράρτημα	51
Βιβλιογραφία	75
Ελληνική Βιβλιογραφία:	75
Διεθνής Βιβλιογραφία.....	76

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Ορυχείο μπεντονίτη της S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε. στην περιοχή Αγγεριά της Μήλου (Plimer και Πέτρου, 2000).	2
Εικόνα 2:	15

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Παραγωγή του μπεντονίτη (tons) για τα έτη 2004-2008 (Virta, 2010).....	8
Πίνακας 2: Η κωδικοποίηση των μπεντονιτών που εξετάστηκαν και περιοχές προέλευσης..	33
Πίνακας 3: Δείγματα και οι ποσότητες τους που ξηράνθηκαν.	36
Πίνακας 4: Ποσότητες (σε g) οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δειγμάτων.	37
Πίνακας 5: Δείγματα και οι ποσότητες για προσομοίωση σε συνθήκες υγρασίας 100%.	37
Πίνακας 6: Ποσότητες (σε g) οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δειγμάτων.	38
Πίνακας 7: Οι ποσοτικοί προσδιορισμοί των δειγμάτων μπεντονιτών μετά από θέρμανση στους 105°C.	39
Πίνακας 8: Οι ποσοτικοί προσδιορισμοί των δειγμάτων μπεντονιτών μετά από έκθεση σε συνθήκες υγρασίας 100%.	39
Πίνακας 9: Ποσοστά φάσεων δειγμάτων σε συνθήκες ξήρανσης.	45
Πίνακας 10: Ποσοστά φάσεων δειγμάτων σε συνθήκες υγρασία	46
Πίνακας 11: Ποσοστά εσωτερικού προτύπου και άμορφης μάζας για τις δυο συνθήκες μελέτης.	47

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1: Η δομή του σμηκτίτη (Grim, 1968).	3
Σχήμα 2: Κατιόντα σε ανταλλάξιμη μορφή (Na^+ , ή Ca^{2+}) και αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια μπεντονίτη (Bellingham, 2009).	4
Σχήμα 3: Διόγκωση του μπεντονίτη.	4
Σχήμα 4: Παράμετροι που καθορίζουν και επηρεάζουν το ιξώδες των μπεντονιτών (Αντωναράς, 2015).	12
Σχήμα 5: Δομή του όξινα ενεργοποιημένου μπεντονίτη (Πανταζίδου 2010).	18
Σχήμα 6: Σχηματικό διάγραμμα παραγωγής υποστυλωμένου μπεντονίτη (Valenzuela Díaz and de Souza Santos, 2001).	20
Σχήμα 7: Η ένταση στο σημείο γ _i αποτελείται από τη συμβολή των εντάσεων των ανακλάσεων στα σημεία ΘH1, ΘH2 και στο θόρυβο.	25
Σχήμα 8: Ποσοτική ανάλυση ενός δείγματος Βωξίτη με τη μέθοδο RIETVELD	28
Σχήμα 9: Διάγραμμα κοκκομετρικής ανάλυσης δειγμάτων μεντονιτών που μελετήθηκαν.	35

Κατάλογος Εξισώσεων

Εξίσωση 1: Υπολογισμός Έντασης	25
Εξίσωση 2: Σχετικό βάρος της φάσης p.	26
Εξίσωση 3	26
Εξίσωση 4	27
Εξίσωση 5	27

Κατάλογος Γραφημάτων

Γράφημα 1: Ακτινογράφημα Ινδίας-Ελλάδας	42
Γράφημα 2: Ακτινογράφημα Ινδίας-Η.Π.Α.	42
Γράφημα 3: Ακτινογράφημα Ινδίας-Ελλάδας-Η.Π.Α.	43
Γράφημα 4: Ακτινογράφημα Ελλάδας-Βουλγαρίας-Η.Π.Α.	43

1ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ : ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΕΣ

1.0 Γενικά στοιχεία για τους μπεντονίτες

Ο μπεντονίτης αποτελεί μία κατηγορία βιομηχανικής αργίλου, ο οποίος χρησιμοποιείται από την προϊστορική εποχή. Η εφαρμογή τους ξεκίνησε σε πρώτη φάση από την κεραμική και επεκτάθηκε σε περισσότερες βιομηχανικές δραστηριότητες, όπως στη φαρμακευτική και στη νανοτεχνολογία, με την πάροδο των ετών. Ο μπεντονίτης εντοπίστηκε για πρώτη φορά στην περιοχή Fort Benton των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής. Η Ελλάδα αποτελεί τη δεύτερη χώρα παραγωγής μπεντονίτη σε παγκόσμια κλίμακα (1^η θέση κατατάσσονται οι Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής), με δυναμικό παραγωγής περίπου 1 εκ. τόνους ανά έτος (Αντωνάρης, 2015).

Ειδικότερα, ο μπεντονίτης αποτελεί μία βιομηχανική άργιλο, όπου οφείλει την προέλευση της στην επί τόπου εξαλλοίωση της ηφαιστειακής τέφρας, η οποία αποτελείται από ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη, ιδιαίτερα μοντομοριλλονίτη (de Paiva et al., 2008, Schoonheydt & Bergaya, 2011). Εκτός από μοντομοριλλονίτη μπορεί να υπάρχει μπάϊντελίτης ή νοντρονίτης. Στην περίπτωση όπου η περιεκτικότητά αντιστοιχεί σε μικρότερο ποσοστό από 60-80%, τότε το ορυκτό υλικό χαρακτηρίζεται ως “μπεντονιτική άργιλος”. Ειδικότερα, ο μπεντονίτης αποτελεί μία βιομηχανική άργιλο όπου οφείλει την προέλευση της στην ηφαιστειακή τέφρα. Στην παρουσία του σμεκτίτη οφείλονται οι βασικές ιδιότητες του μπεντονίτη. Ανάλογα με την προέλευσή τους, οι μπεντονίτες περιέχουν διάφορα σύνδρομα αργιλικά ορυκτά, όπως για παράδειγμα καολινίτη, ιλλίτη, ατταπουλγκίτη ή μη αργιλικά ορυκτά, όπως ασβεστίτη, χαλαζία, άστριο, οπάλιο-CT, ζεολίθους (συνήθως κλινοπτιλόλιθος) και γύψο.

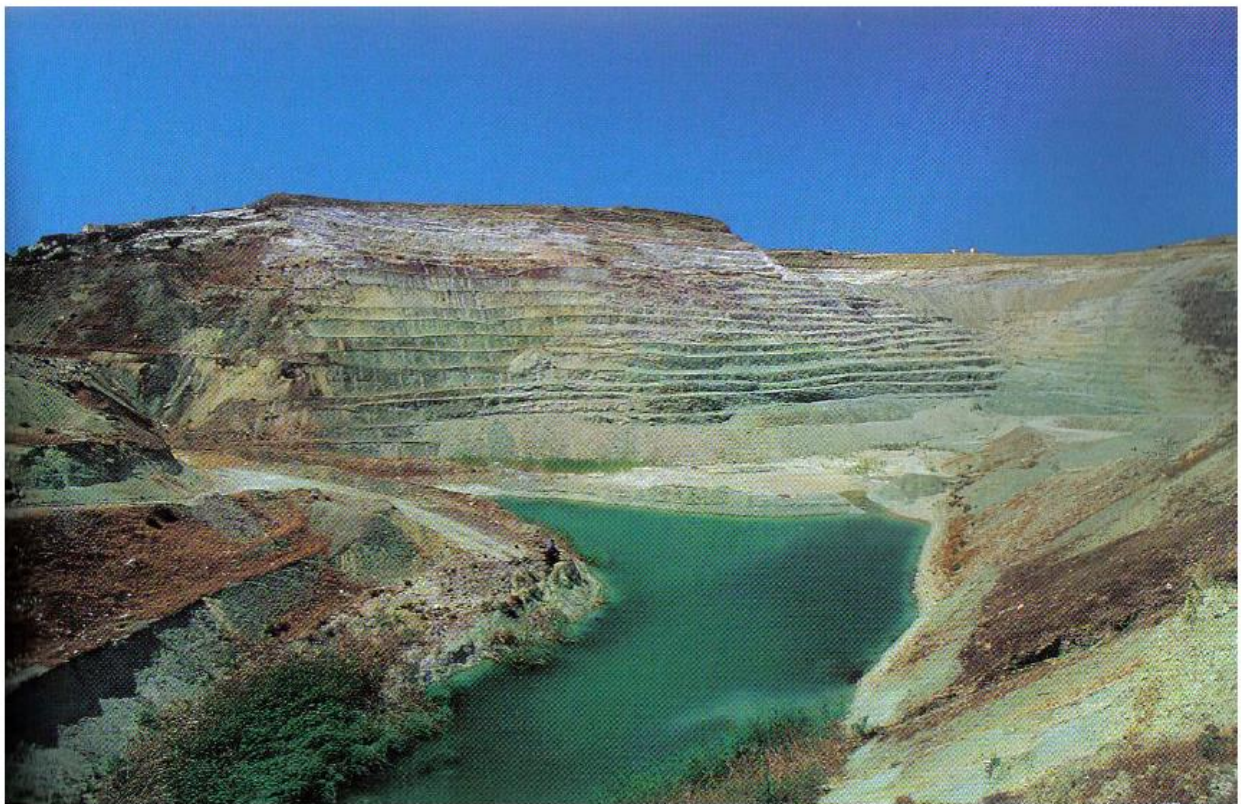
Πιο συγκεκριμένα, η γένεσή του οφείλεται στην εξαλλοίωση ηφαιστειακών υλικών, κυρίως ηφαιστειακής τέφρας, υπό την επιρροή των υδροθερμικών διαλυμάτων, τα οποία συνδέονται με την ηφαιστειακή δραστηριότητα. Απαραίτητη προϋπόθεση για το σχηματισμό του αποτελεί το αλκαλικό περιβάλλον. Το απαιτούμενο άφθονο μαγνήσιο είναι πιθανό να υπάρχει στα πετρώματα τα οποία υφίστανται την εξαλλοίωση ή να απαντάται στο θαλασσίνο νερό, στην περίπτωση όπου το περιβάλλον σχηματισμού του είναι το υποθαλάσσιο. (Ζαχαρίου - Δώδου, 1995).

Μερικά κοιτάσματα της Παλαιοζωικής περιόδου ονομάζονται “μετα-μπεντονίτες”, από το γεγονός ότι διογκώνονται πολύ λιγότερο και δεν έχουν συνήθως τις κολλοειδείς

ιδιότητες των μπεντονιτών της Καινοζωικής περιόδου, λόγω της μετατροπής σε ιλλίτη (Moorlock & Highley, 1991). Κοιτάσματα μπεντονίτη έχουν βρεθεί σε 35 χώρες.

Οι βασικότερες ιδιότητες του μπεντονίτη οι οποίες καθορίζουν τα πεδία εφαρμογής του, αποτελούν η πλαστικότητα, η μεγάλη ειδική επιφάνεια, η προσροφητική ικανότητα, οι κολλοειδείς ιδιότητες, η θιξοτροπική και ιοντοανταλλακτική ικανότητα, οι στεγανοποιητικές και οι συνδετικές ιδιότητες.

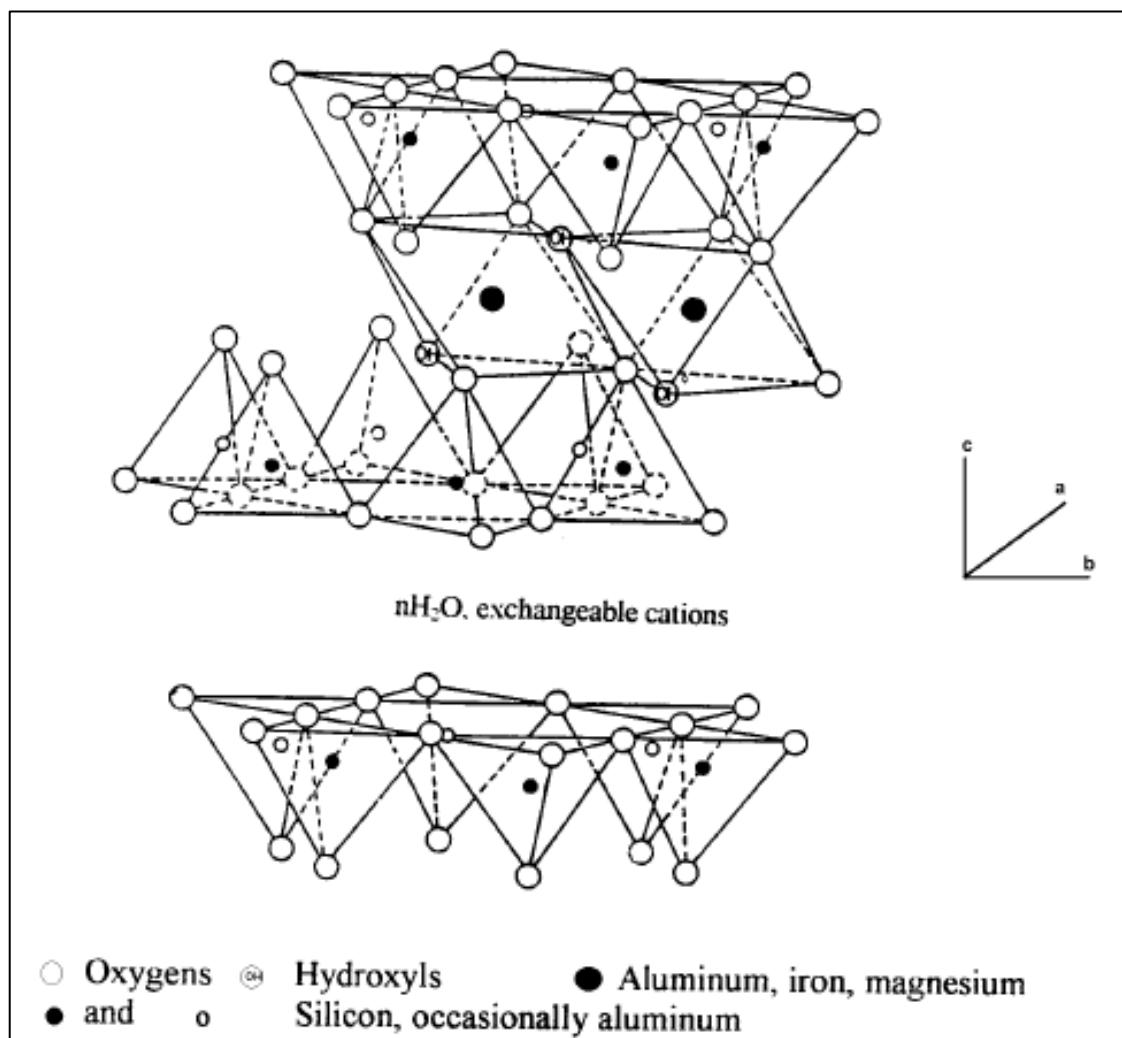
Τα μεγαλύτερα κοιτάσματα μπεντονίτη εντοπίζονται στις Η.Π.Α., την Ελλάδα, την Ιταλία, την Ουγγαρία, την Αργεντινή, το Περού, τον Καναδά, το Μεξικό, τη Νότια Αφρική, τη Γερμανία, την Ισπανία, την Αλγερία, το Μαρόκο και την Κύπρο. Στην ελληνική επικράτεια οι σημαντικότερες περιοχές για την εύρεση των κοιτασμάτων μπεντονίτη αποτελούν τα νησιά Μήλος και Κίμωλος, ενώ σε μικρότερες ποσότητες υπάρχουν και στα νησιά Λέσβος και Χίος. Ειδικότερα, τα αποθέματα μπεντονίτη στη Μήλο υπολογίζονται σε 30 εκατομμύρια τόνους, ενώ στο ανατολικό τμήμα του το πάχος των αποθεμάτων φτάνει στα 50 μέτρα, αποτελώντας τα μεγαλύτερα στην ευρωπαϊκή ήπειρο (Κατερινόπουλος και Σταματάκης, 1995). Στην Εικόνα 1 παρακάτω απεικονίζεται το ορυχείο μπεντονίτη στην περιοχή Αγγεριά της Μήλου.



Εικόνα 1: Ορυχείο μπεντονίτη της S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε. στην περιοχή Αγγεριά της Μήλου (Plimer και Πέτρου, 2000).

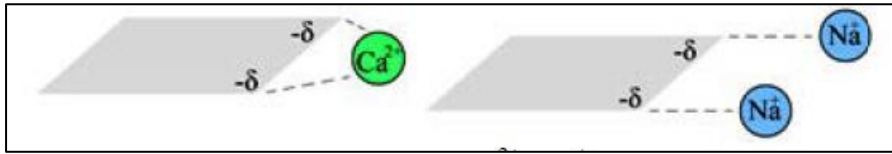
1.1 Δομή Σμηκτίτη

Στο Σχήμα 1, απεικονίζεται η δομή του σμηκτίτη. Η δομή αποτελείται από δύο στιβάδες τετραέδρων Si^{4+} , μέρος του οποίου αντικαθίσταται ισόμορφα από Al^{3+} , και μια οκταεδρική στιβάδα από Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Li^{+} (ανάλογα με την προέλευση του μπεντονίτη). Παράλληλα, ο μπεντονίτης αποτελείται από ενδοστρωματικά ανταλλάξιμα κατιόντα K, Na, Ca, Mg καθώς και H_2O , τα οποία εξισορροπούν το φορτίο που προκύπτει από τις αντικαταστάσεις στο πλέγμα (Valenzuela Díaz & de Souza Santos, 2001).



Σχήμα 1: Η δομή του σμηκτίτη (Grim, 1968).

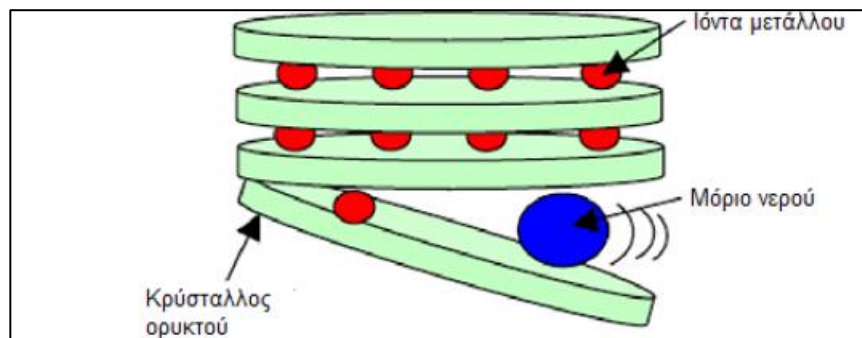
Οι φυσικοί μπεντονίτες ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες με βάση το ανταλλάξιμο ιόν (Na^{+} ή Ca^{2+}), στο μοντμοριλλονίτη, όπως αναπαρίσταται στο Σχήμα 2 (Bellingham, 2009).



Σχήμα 2: Κατιόντα σε ανταλλάξιμη μορφή (Na^+ , ή Ca^{2+}) και αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια μπεντονίτη (Bellingham, 2009).

1.1.1 Νατριούχοι Μπεντονίτες

Νατριούχοι μπεντονίτες ή ισχυρά διογκούμενοι μπεντονίτες (τύπος Wyoming). Σε αυτούς παρατηρείται σε μεγάλο βαθμό διόγκωση τους λόγω της προσρόφησης, όπως αναπαρίσταται στο Σχήμα 3. Στην περίπτωση όπου υπάρχει περίσσεια ποσότητα νερού, οι μπεντονίτες παραμένουν σε μορφή αιωρήματος.



Σχήμα 3: Διόγκωση του μπεντονίτη. (Βάβουρας, 2013)

1.1.2 Ασβεστούχοι Μπεντονίτες

Ασβεστούχοι μπεντονίτες ή μη διογκούμενους μπεντονίτες. Οι μπεντονίτες αυτοί δε διαθέτουν σημαντική ικανότητα διόγκωσης τους σε μεγάλη κλίμακα, με αποτέλεσμα να παρατηρείται ταχεία καθίζησή τους (Tsivilis, Tsantilas, Kakali, Chaniotakis, & Sakellariou, 2003).

1.1.3 Σύγκριση Ασβεστούχων και Νατριούχων Μπεντονιτών

Έχει διαπιστωθεί η ύπαρξη αρκετών ενδιάμεσων μορφών ανάμεσα στους ασβεστούχους και στους νατριούχους μπεντονίτες, εξαιτίας της περιεκτικότητας των οξειδίων του αργιλίου προς τα αλκάλια. Συνεπώς, η αύξηση της περιεκτικότητας του μπεντονίτη σε αλκάλια (Na_2O , K_2O), συνεπάγεται μικρότερη συγκέντρωση σε οξείδια του αργιλίου (Al_2O_3),

του σιδήρου (Fe_2O_3) και αντιστρόφως μεγαλύτερη ικανότητα διόγκωσης του ορυκτού (Ζαχαρίου-Δώδου, 1995).

Οι νατριούχοι μπεντονίτες εμφανίζουν υψηλότερη διογκωσιμότητα, διασπορά, συνδετική ικανότητα και ιξώδες, σε σύγκριση με τους αντίστοιχους ασβεστούχους (Gleason, Daniel, & Eykholt, 1997). Μία σημαντική διαφορά που υπάρχει ανάμεσα στις δύο κατηγορίες των μπεντονιτών αποτελεί η ικανότητα δέσμευσης των κατιόντων νατρίου ενός ελεύθερου αρνητικού σθένους στον ενδοστρωματικό χώρο του μοντμοριλλονίτη, έναντι της δέσμευσης δύο ελεύθερων αρνητικών σθενών από τα κατιόντα ασβεστίου, τα οποία συνήθως υπάρχουν σε διαφορετικά στρώματα (Magzoub et al., 2019). Συνέπεια αποτελεί η μεγαλύτερη ελευθερία κίνησης των αργιλικών φύλλων υπό την επίδραση των κατιόντων νατρίου, με αποτέλεσμα να παρέχουν καλύτερη διασπορά και ιξώδες, ενώ παράλληλα τα αιωρήματα των νατριούχων μπεντονιτών να αποκτούν καλύτερες θιξοτροπικές και ζελατινοειδείς ιδιότητες (Krishna, Murty, & Jai Prakash, 2000).

Αντίθετα, τα κατιόντα του ασβεστίου και του μαγνησίου (Mg^{2+}), στα οποία παρατηρείται συνήθως το φαινόμενο ένωσης ανάμεσα σε ζεύγη αργιλικών φύλλων, συμβάλλουν στην κροκίδωση του αργιλικού υλικού (Magzoub et al., 2019). Οι μπεντονίτες αυτοί είναι χαμηλής ποιότητας και για τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους πραγματοποιείται η μέθοδος ιονανταλλαγής Ca^{2+} , Mg^{2+} με κατιόντα Na^+ στον ενδοστρωματικό χώρο. Το φαινόμενο της ιονανταλλαγής του Ca^{2+} από Na^+ είναι γνωστό ως «ενεργοποίηση» του μπεντονίτη (Λεοντόπουλος, 2012). Στην πράξη χρησιμοποιείται ανθρακικό νάτριο για την ενεργοποίηση του μπεντονίτη λόγω της μεγάλης διαλυτότητας στο νερό, του χαμηλού κόστους, και της υψηλής απόδοσης στην ενεργοποίηση. Διακρίνονται τρεις τρόποι ενεργοποίησης του μπεντονίτη με νάτριο:

1. Η «ξηρή μέθοδος», που περιλαμβάνει συνάλεση του μπεντονίτη σε ξηρή μορφή με ανθρακικό νάτριο και ενεργοποίηση κατά την εφαρμογή του.
2. Η «υγρή μέθοδος», όπου το ορυκτό υφίσταται μετατροπή με την επίδραση του υδατικού διαλύματος ανθρακικού νατρίου σε πλαστική μάζα και επακολουθεί η ενεργοποίηση του μπεντονίτη κατά τη διαδικασία της εξώθησης.
3. Η ενεργοποίηση εντός υγρού διαλύματος, στην περίπτωση όπου το ανθρακικό νάτριο προστίθεται σε αιώρημα του ορυκτού (Λεοντόπουλος, 2012).

1.2 Γένεση των μπεντονιτών

Τα περιβάλλοντα γένεσης του μπεντονίτη διακρίνονται ως εξής:

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

Κατά τη διαγενετική εξαλλοίωση, τα θραύσματα του ηφαιστειακού γυαλιού (τέφρας) αποτίθενται σε υδάτινα οικοσυστήματα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία στρωμάτων που εκτείνονται σε μεγάλες περιοχές και έχουν πάχος από μερικά εκατοστά μέχρι και λίγα μέτρα (Elzea & Murray, 1994).

Η ηφαιστειακή τέφρα οφείλει την προέλευση της σε ηφαιστειακές εκρήξεις και καταλήγει στη θάλασσα ή σε χερσαίες λεκάνες. Ο μηχανισμός της ηφαιστειακής έκρηξης καθορίζει το πάχος των στρωμάτων και το μέγεθος των σωματιδίων, ενώ οι πυκνότερες αποθέσεις σχηματίζονται στην περιοχή γύρω από τον ηφαιστειακό πόρο. Τα ηφαιστειακά αναβλήματα μετακινούνται σε αρκετή απόσταση και διαφορετικές κατευθύνσεις, ενώ η ψύξη τους πριν από την εναπόθεση έχει ως συνέπεια την επίτευξη της θερμικής ισορροπίας, λίγο μετά την εναπόθεση των θραυσμάτων (Elzea & Murray, 1990, Bertog et al., 2007).

Οι μπεντονίτες που σχηματίζονται κατά τη διαγένεση εμφανίζουν διαφορές ως προς τη χημική σύσταση στο είδος του σμεκτίτη, καθώς και στη περιεκτικότητα των μη αργιλικών ορυκτών, όπως ζεόλιθοι και χριστοβαλίτης. Απόρροια των διαφορών αποτελεί η αποκλίνουσα συμπεριφορά ανάμεσα τους, όσον αφορά στις φυσικές ιδιότητες, στις ρεολογικές ιδιότητες καθώς και τις ιδιότητες διόγκωσης.

Σχετικά με τη δεύτερη διαδικασία σχηματισμού των μπεντονιτών, παρατηρούνται δυο τύποι υδροθερμικών εξαλλοιώσεων. Κατά τον πρώτο τύπο υδροθερμικής εξαλλοίωσης, η πηγή ενέργειας εντοπίζεται σε βάθος και συσχετίζεται με ένα μαγματικό σώμα το οποίο ψύχεται. Η εξαλλοίωση των ηφαιστειακών πετρωμάτων πραγματοποιείται υπό την επίδραση της ροής των υδροθερμικών ρευστών σε ρηξιγενείς ζώνες ενώ, σχηματίζονται επιμήκη ή ελλειπτικά σώματα, με παράλληλη κατεύθυνση ως προς τον άξονα του ρήγματος.

Στον δεύτερο τύπο υδροθερμικής εξαλλοίωσης, η ψύξη του μητρικού πετρώματος (μετά το πυροκλαστικό ρεύμα), διατηρεί ένα υδροθερμικό σύστημα με συνέπεια να πραγματοποιείται εξαλλοίωση. Απαραίτητη προϋπόθεση για το μηχανισμό αυτό είναι η ύπαρξη

διαφοράς στη θερμοκρασία ανάμεσα στο υπό ψύξη πέτρωμα και της υδατικής φάσης. Αξίζει να επισημανθεί πως στη δεύτερη μέθοδο, η πηγή ενέργειας αποτελεί το υπό ψύξη πυροκλαστικό υλικό (Christidis, 2008).

Ο συγκεκριμένος τύπος της εξαλλοίωσης λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες 300- 800°C που σχετίζονται με την τοποθέτηση του πυροκλαστικού υλικού. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αντιστοιχούν στα μητρικά πετρώματα των μπεντονιτών της Μήλου, οι οποίοι κατά τον σχηματισμό τους με τη συγκεκριμένη διαδικασία, διακρίνονται σε ομοιόμορφα στρώματα, με αρκετό πάχος, ενώ οι διαστάσεις τους εξαρτώνται από τις διαστάσεις της πυροκλαστικής ροής (Christidis, 2008).

Κατά την τρίτη διαδικασία, ο σχηματισμός του μπεντονίτη σε χερσαία αλατούχααλκαλικά περιβάλλοντα συνδέεται με τη δημιουργία παλυγορσκήτη ή/και σεπιολίθου. Συνυπάρχουν διοκταεδρικοί σμεκτίτες κλαστικής προέλευσης, των οποίων η συγκέντρωση καθορίζεται από το πρωτογενές υλικό και οι τριοκταεδρικοί σμεκτίτες πλούσιοι σε Mg (κυρίως σαπωνίτης ή στιβενσίτης), αυθιγενούς προέλευσης. Η δημιουργία των σαπωνιτών οφείλεται στην εξαλλοίωση κλαστικών ορυκτών αργίλου, όπως ο καολινίτης, ο σμεκτίτης, ο χλωρίτης ή ο ιλλίτης, καθώς και από ανθρακικά άλατα (Jones & Galan, 1988).

Αξίζει να τονιστεί πως τα αυθιγενή αργιλικά ορυκτά εντοπίζονται στο κέντρο της λεκάνης, σε αντίθεση με τα κλαστικά αργιλικά ορυκτά τα οποία βρίσκονται στην περιφέρεια της λίμνης, με αποτέλεσμα ο λόγος των αργιλικών προς των κλαστικών να σηματοδοτεί σημείο εντοπισμού της απόστασης από την πηγή (Galan & Castillo, 1984, Velde & Meunier, 1987, Kastritis et al., 2003).

1.3 Παραγωγή Μπεντονίτη

Ο καλύτερης ποιότητας φυσικός νατριούχος μπεντονίτης παράγεται στις δυτικές πολιτείες των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής. Ο μπεντονίτης που παράγεται τόσο στην Ελλάδα, όσο και στην Αυστραλία, στη Ρωσία, στην Ινδία και στην Ουκρανία χαρακτηρίζεται ως νατριοασβεστούχος (Πανταζίδου, 2010). Η Ελλάδα διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην παγκόσμια παραγωγή μπεντονίτη, με κύριο εξορυκτικό κέντρο τη Μήλο και δευτερεύων την Κίμωλο. Αξίζει να επισημανθεί ότι η Μήλος αποτελεί το μεγαλύτερο εξορυκτικό και εξαγωγικό κέντρο σε ολόκληρη τη Γηραιά Ήπειρο (εξαγωγές > 1 Mt/έτος). Παρακάτω παρατίθεται ο Πίνακας 1 σχετικά με την παραγωγή του μπεντονίτη σε διάφορες χρονικές περιόδους ανά χώρα (Virta, 2010).

Χώρα	2004	2005	2006	2007	2008
Αυστραλία	265.000	223.000	220.000	255.000	250.000
Βουλγαρία	225.000	181.000	134.000	99.000	100.000
Κροατία	16.000	18.391	16.410	19.578	19.500
Κύπρος	155.717	150.000	150.000	150.000	150.000
Γερμανία	404.549	352.374	363.998	384.709	385.000
Ελλάδα	1.030.556	1.124.795	1.125.000	950.000	950.000
Ιταλία	475.000	446.000	470.000	599.775	599.000
Τουρκία	850.000	925.000	950.000	930.000	900.000
Ουκρανία	300.000	300.000	300.000	300.000	300.000
Η.Π.Α.	4.550.000	4.710.000	4.940.000	4.820.000	5.030.000

Πίνακας 1: Παραγωγή του μπεντονίτη (tons) για τα έτη 2004-2008 (Virta, 2010).

Η παγκόσμια παραγωγή του μπεντονίτη αθροιστικά για το 2008 ήταν 11.7 Mt.. Η βασική χώρα παραγωγής είναι η Αμερική, ενώ ακολουθούν η Ελλάδα, όπου της αντιστοιχεί το 8% της παγκόσμιας παραγωγής και η Τουρκία. Με βάσει τα στοιχεία του Συνδέσμου Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων, η συνολική παραγωγή μπεντονίτη στην Ελλάδα ήταν 845.000 τόνους και 860.000, το 2009 και το 2010, αντίστοιχα (Virta, 2011).

Το 2016, η εξόρυξη μπεντονίτη από τα ορυχεία της Μήλου έφτασε περίπου τους 900.000 τόνους, ενώ ο αντίστοιχος κατεργασμένος τους 683.000 τόνους. Ο μεγαλύτερος όγκος της παραγωγής εξάγεται κυρίως στην Ευρωπαϊκή αγορά και στη Βόρεια Αμερική (Καναδάς). Η «IMERYS ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ ΕΛΛΑΣ ΑΕ», αποτελεί την κύρια παραγωγό μπεντονίτη στην Ελλάδα και στην Ευρώπη, έχοντας παράλληλα να επιδείξει σημαντική εξορυκτική δραστηριότητα και σε άλλες περιοχές (ΗΠΑ, Γερμανία, Βουλγαρία, Ουγγαρία, Μαρόκο, Γεωργία). Επιπλέον, αποτελεί την κύρια εξαγωγική εταιρεία μπεντονίτη σε παγκόσμια κλίμακα (Τζεφέρης, 2017).

Τα κοιτάσματα του μπεντονίτη έχουν διάφορους χρωματισμούς, όπως λευκό, σταχτί, κίτρινο, πράσινο, κιτρινοπράσινο, μαύρο, ανάλογα με την προέλευση και τη χημική τους σύσταση. Κιτρινοπράσινο ή γκρι χρώμα ορυκτού εντοπίζεται συχνά στην επιφάνεια, εξαιτίας της ύπαρξης του τρισθενούς σιδήρου (Fe^{+3}) στη δομή του σμηκτίτη. Επίσης στην επιφάνεια οι μπεντονίτες εμφανίζουν κυψελώδη δομή "pop-corn", η οποία προέρχεται από τις αλληπάλληλες διογκώσεις και συρρικνώσεις, που δημιουργούνται από εναλλαγή υγρών και ξηρών περιόδων.

Τα κοιτάσματα του μπεντονίτη στους βαθύτερους γεωλογικούς σχηματισμούς διαθέτουν συχνά μία κηρώδη υφή και το χρώμα τους είναι μπλε-πράσινο, διότι ο σίδηρος βρίσκεται σε δισθενή μορφή (Fe^{+2}). Η ύπαρξη κιτρινοπράσινου χρώματος του μπεντονίτη στα βαθύτερα στρώματα, οφείλεται στην οξείδωση εντός των εδαφικών ρωγμών (Δημήρκου-Ιωάννου, 1992, Περράκη, 2007).

1.4 Ιδιότητες Μπεντονίτη

Η περιεκτικότητα του μπεντονίτη σε μοντμοριλλονίτη αποτελεί τον καθοριστικό παράγοντα των ιδιοτήτων του. Ιδιότητες οι οποίες απορρέουν από τα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά του μπεντονίτη, όπως για παράδειγμα η συνδετική ισχύς, η ικανότητα προσρόφησης, η διασπορά, οι ρεολογικές, πληρωτικές και ηλεκτροστατικές ιδιότητες, η ιοντοανταλλακτική ικανότητα και οι καταλυτικές ιδιότητες (Σαββίδης, 1999).

Παράλληλα, οι ιδιότητες των μπεντονιτών με μεγάλης κλίμακα βιομηχανική εφαρμογή είναι οι εξής:

- Φορτίο κρυσταλλικής δομής.
- Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων.
- Ενυδάτωση και ικανότητα διόγκωσης.
- Μέγεθος κρυσταλλιτών και ειδική επιφάνεια.
- Κολλοειδείς ιδιότητες.
- Συνδετική ικανότητα.
- Υψηλή διασπορά και ικανότητα αιώρησης.

Οι ιδιότητες των μπεντονιτών καθορίζονται από τα παρακάτω χαρακτηριστικά (Μακρή, 2011):

- Τα χαρακτηριστικά του σμεκτίτη.
- Το φορτίο κρυσταλλικής δομής.
- Το μικρό μέγεθος των κρυσταλλιτών.
- Την περίσσεια των αρνητικών φορτίων.
- Την ποικιλία ως προς τη χημική τους σύσταση.
- Τη μεγάλη χημικά ενεργή ειδική επιφάνεια.
- Την αλληλεπίδραση με οργανικές και ανόργανες ενώσεις.
- Την ποικιλία των ανταλλάξιμων κατιόντων.

1.4.1 Φορτίο Κρυσταλλικής Δομής

Το αρνητικό φορτίο που παρουσιάζεται λόγω των ιοντικών υποκαταστάσεων στην τετραεδρική και οκταεδρική στιβάδα αποτελεί μία εκ των βασικών και σημαντικών ιδιοτήτων των σμεκτιτών. Ο προσδιορισμός του φορτίου είναι σημαντική για τεχνολογικές εφαρμογές, διότι η κατανομή του φορτίου διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις εφαρμογές του. Οι μέθοδοι προσδιορισμού του φορτίου της κρυσταλλικής δομής των αργιλικών περιλαμβάνουν κορεσμό με αλκυλαμμώνιο, χημική ανάλυση και προσδιορισμό του χημικού τύπου με την προϋπόθεση να μην υπάρχουν προσμίξεις διαφόρων ορυκτών στο δείγμα, καθώς και κορεσμό με Κ και έκθεσης των σμεκτιτών σε ατμούς αιθυλενογλυκόλης (Christidis & Eberl, 2003).

1.4.2 Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα (Cation Exchange Capacity – CEC) των αργιλικών ορυκτών ορίζεται ως η ποσότητα των κατιόντων που είναι διαθέσιμα για ανταλλαγή σε συγκεκριμένη τιμή pH. Μετριέται σε χιλιοστοϊσοδύναμα (meq) κατιόντος ανά 100g ξηρής αργίλου (Bergaya, 2006, Bergaya et al., 1997). Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα ισούται με το άθροισμα των δύο τύπων φορτίων που προκύπτουν:

- Από ατελείς δεσμούς που υπάρχουν στα άκρα των κρυστάλλων.
- Από τη δομική αντικατάσταση στην οκταεδρική και ή τετραεδρική στιβάδα.

Το φορτίο που απαντάται στα όρια των κρυστάλλων δεν είναι σταθερό, με αποτέλεσμα η τιμή του να αλλάζει, εξαρτώμενη από παράγοντες που συνδέονται με τη φύση του διαλύματος, όπως για παράδειγμα η ιοντική ισχύ και το pH. Η συμβολή του μεταβλητού φορτίου στο συνολικό φορτίο συσχετίζεται με δύο παράγοντες, τη μορφολογία των αργιλικών σωματιδίων, καθώς και το λόγο της πλευρικής προς τη βασική επιφάνεια. Όταν γίνεται αναφορά για τους σμεκτιίτες, τότε υπάρχει μία συνεισφορά εύρους της τάξης από 1 μέχρι και 10% επί του ολικού φορτίου (Anderson, 1991).

Αξίζει να επισημανθεί η σημασία των ανταλλάξιμων ιόντων στην εμπορική εκμετάλλευση των σμεκτιτικών αργίλων. Οι σμεκτιίτες με κυρίαρχο ανταλλάξιμο ιόν το νάτριο διασπείρονται εύκολα στο νερό, ενώ παράλληλα υφίστανται πλήρης ανάπτυξη των κολλοειδών ιδιοτήτων. Το φαινόμενο παρατηρείται εξαιτίας της επίδρασης του νατρίου στην ανάπτυξη ποικίλων στρωμάτων νερού συγκεκριμένης κατεύθυνσης στις ενδοστρωματικές

επιφάνειες, συνεπώς επιτυγχάνεται πλήρης διαχωρισμός των μεμονωμένων σμεκτιτικών κρυστάλλων.

Από την άλλη πλευρά, οι σμεκτίτες με κυρίαρχο ανταλλάξιμο ιόν το ασβέστιο ή το μαγνήσιο, ακόμα και σε συνθήκες πλήρης ενυδάτωσης υφίστανται περιορισμένη διόγκωση. Τέλος, η περιεκτικότητα των ανταλλάξιμων κατιόντων στους σμεκτίτες που προέρχονται από εξαλλοίωση του ηφαιστειακού γυαλιού σε θαλάσσιο περιβάλλον, υφίστανται επιρροή από την παρουσία των ιόντων των διαλυμάτων των πόρων (Odom, 1984).

1.4.3 Ενυδάτωση και Ικανότητα Διόγκωσης

Η ενυδάτωση και η διόγκωση των σμεκτιτικών αργίλων εξαρτώνται από το είδος του ανταλλάξιμου κατιόντος, το φορτίο και το μέγεθος των κατιόντων, καθώς και το μέγεθος και τη κατανομή του φορτίου κρυσταλλικής δομής των πυριτικών φύλλων.

Ο ενδοστρωματικός χώρος των σμεκτιτών ενυδατώνεται σε διάφορα στάδια, αναλόγως με την υγρασία που επικρατεί στα στρώματα. Σε υψηλά επίπεδα υγρασίας και σε αντιστοιχία με το ανταλλάξιμο ιόν, πραγματοποιείται προσρόφηση νερού από ένα μέχρι και τέσσερα στρώματα. Στις αργίλους με κυρίαρχο ανταλλάξιμο ιόν το ασβέστιο και το μαγνήσιο, διαπιστώνεται ταχεία προσρόφηση νερού έως το όριο υδαρότητας. Από την άλλη πλευρά, η ποσότητα του νερού που έχει προσροφηθεί αντιστοιχεί σε μεγαλύτερη τιμή του ορίου υδαρότητας στους νατριούχους και λιθιούχους σμεκτίτες (Αντωναράς, 2015).

Το είδος του ανταλλάξιμου κατιόντος και ο τύπος του σμεκτίτη αποτελούν τα κριτήρια για την ικανότητα διόγκωσης των φυσικών σμεκτιτών. Οι νατριούχοι/λιθιούχοι μπετονίτες χαρακτηρίζονται από ευαισθησία στη διόγκωση σε συνθήκες υγρού περιβάλλοντος, με την παρουσία υδατικών διαλυμάτων και σε χαμηλή περιεκτικότητα ηλεκτρολυτών. Στους ασβεστούχους/μαγνησιούχους σμηκτίτες αντικατάσταση με νάτριο μπορεί να οδηγήσει σε διόγκωση διαμέσου της αλκαλικής ενεργοποίησης.

1.4.4 Μέγεθος Κρυσταλλιτών και Ειδική Επιφάνεια

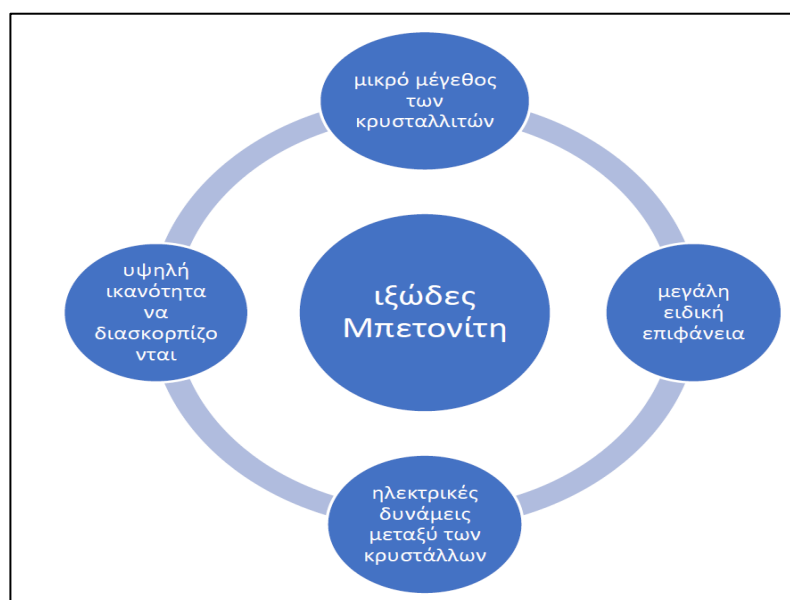
Το μέγεθος των σμεκτιτικών κρυστάλλων κυμαίνεται από 0,2 έως 2μm, με μέσο μέγεθος περίπου 0,5μm. Οι μεμονωμένοι κρύσταλλοι είναι συχνά αλλοτριόμορφοι, ενώ σε σπάνιες περιπτώσεις είναι ρομβικοί ή εξαγωνικοί ελασματοειδείς. Η κρυσταλλική μορφή και

το είδος του σμεκτίτη επηρεάζουν τις φυσικές και ρεολογικές ιδιότητες των σμεκτιτικών αργίλων (Grim & Güven,1978; Güven,1988).

Η ειδική επιφάνεια των σμεκτιτών εμφανίζει ανάλογη σχέση εξάρτησης με το βαθμό απολέπτυνσης των φυλλαρίων του μοντοριλλονίτη. Το φαινόμενο συμβαίνει λόγω της αλληλοσύνδεσης των κρυστάλλων κατά τη διάρκεια της ανάπτυξής τους, δημιουργώντας ημικρυστάλλους, οι οποίοι διαχωρίζονται δύσκολα εξαιτίας των ισχυρών δυνάμεων συνάφειας. Οι διαφορές του μεγέθους των συσσωματωμάτων είναι σημαντικές, επειδή επηρεάζουν την ιοντοεναλλαγή, το ιξώδες και την απώλεια κατά τη διάρκεια της διήθησης. Οι φυσικοί σμεκτίτες στους οποίους τα δισθενή κατιόντα αντικαθιστώνται από τα μονοσθενή, παρουσιάζουν μικρότερο πραγματικό μέγεθος κρυστάλλου και μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια στα συστήματα αργίλου νερού (Güven, 1992).

1.4.5 Κολλοειδείς Ιδιότητες

Στην περίπτωση όπου οι σμεκτιτικοί άργιλοι βρίσκονται σε υδατικό διάλυμα, τότε παρατηρείται ο διαχωρισμός των κρυσταλλιτών, εξαιτίας της ενυδάτωσης. Η αιώρηση των κρυσταλλιτών στο νερό συμβαίνει λόγω του μεγέθους τους, ενώ δημιουργούνται απωστικές δυνάμεις ανάμεσα τους, εξαιτίας του σχηματισμού ηλεκτρικού δυναμικού. Συνεπώς, σχηματίζεται κολλοειδές σύστημα.



Σχήμα 4: Παράμετροι που καθορίζουν και επηρεάζουν το ιξώδες των μπετονιτών (Αντωναράς, 2015).

Από το παραπάνω σχήμα (Σχήμα 4) προκύπτουν οι παράγοντες βάσει των οποίων οι νατριούχοι μπεντονίτες αναπτύσσουν ιξώδες:

- Στο μικρό μέγεθος των κρυσταλλιτών,
- Τη μεγάλη ειδική επιφάνεια,
- Την υψηλή ικανότητα σχετικά με τη διασπορά τους και
- Στις ηλεκτρικές δυνάμεις που αναπτύσσονται ανάμεσα στους κρυστάλλους, σε μικρότερο βαθμό.

Οι φυσικοί νατριούχοι μπεντονίτες, οι ενεργοποιημένοι με νάτριο, ο εκτορίτης και ο σαπωνίτης εμφανίζουν υψηλό ιξώδες και θιξοτροπική συμπεριφορά (μετάπτωση από κατάσταση πηκτώματος, σε κατάσταση αιωρήματος), λόγω της παρουσίας ανταλλάξιμου νατρίου. Από την άλλη πλευρά, οι ασβεστούχοι– μαγνησιούχοι σμεκτίτες εμφανίζουν χαμηλό ιξώδες και θιξοτροπική συμπεριφορά (Αντωναράς, 2015).

1.4.6 Συνδεδετική Ικανότητα

Η επιτυχής εφαρμογή του μπεντονίτη στη σφαιροποίηση διαφόρων προϊόντων και στη μεταλλουργία συσχετίζεται με τη συνδεδετική του ικανότητα. Οι νατριούχοι μπεντονίτες παρουσιάζουν υψηλού βαθμού αντοχή κατά τη συμπίεση σε συνθήκες ενυδάτωσης του υλικού, ενώ αντίθετα σε συνθήκες ξήρανσης, η αντοχή τους κρίνεται μη ικανοποιητική. Αντίθετα, οι ασβεστούχοι μπεντονίτες εμφανίζουν μέτρια αντοχή σε συμπίεση σε συνθήκες ενυδάτωσης και μεγάλη αντοχή, σε συμπίεση σε συνθήκες ξήρανσης (Αντωναράς, 2015).

1.4.7 Υψηλή Διασπαρτότητα και Ικανότητα Αιώρησης

Οι μπεντονίτες εμφανίζουν ιδιότητες οι οποίες συνδέονται με την κολλοειδή τους συμπεριφορά, εξαιτίας του μικρού μεγέθους των σωματιδίων τους. Ειδικότερα, σημαντικές ιδιότητες είναι η διασπορά σε ρευστά με σχηματισμό αιωρημάτων και γαλακτωμάτων. Οι απωστικές δυνάμεις ανάμεσα στα σωματίδια λαμβάνουν χώρα, διότι υπάρχουν ομώνυμα ηλεκτρικά φορτία, με αποτέλεσμα να μην παρατηρούνται συσσωματώσεις. Συνεπώς, τα σωματίδια υφίστανται αιώρηση και αποφεύγεται η καθίζηση τους, εντός του συστήματος διασποράς (Αντωναράς, 2015).

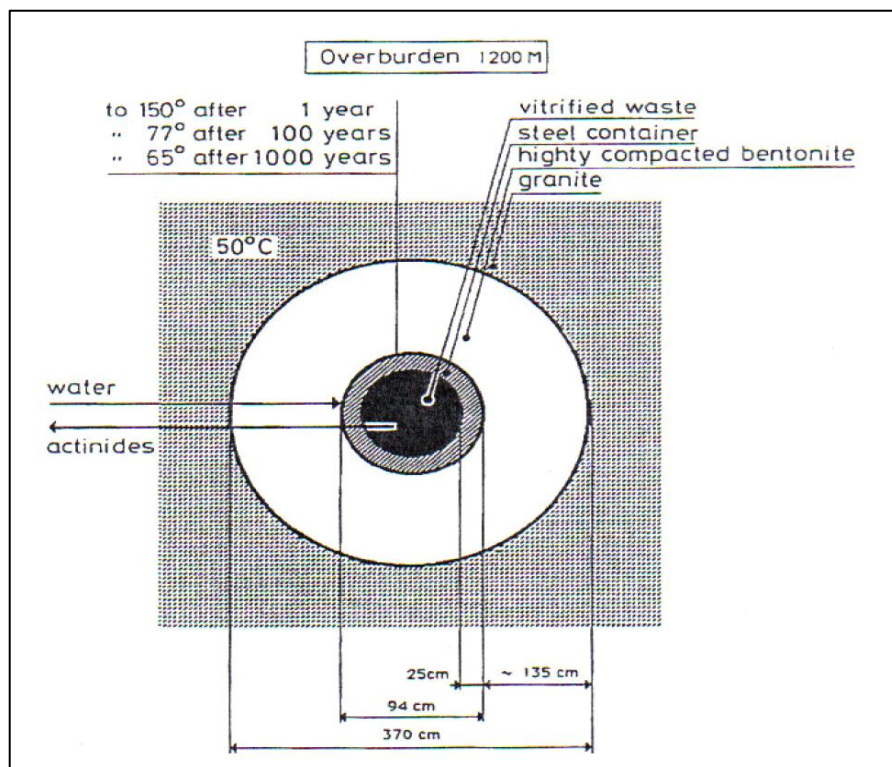
1.5 Εφαρμογές Μπεντονίτη

Ο μπεντονίτης βρίσκει ευρεία εφαρμογή στη βιομηχανία, εξαιτίας των ιδιοτήτων του. Οι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται στα χυτήρια ως συνδετικό υλικό της άμμου στην κατασκευή των καλουπιών για τη χύτευση των μετάλλων, προσδίδοντας πλαστικότητα (Κατερινόπουλος & Σταματάκης, 1995).

Επιπρόσθετα, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται στην κατασκευή σιηράγγων, σε διαφραγματικά τοιχώματα, ως θιξοτροπικό πρόσθετο και ως υποστηρικτικό και λιπαντικό υλικό. Επίσης, εφαρμόζεται σε διάνοιξη μικροσηράγγων, διαμέσου της τεχνικής της προώθησης σωλήνων και ως υλικό στεγανοποίησης στην κατασκευή χώρων ταφής απορριμμάτων, διασφαλίζοντας μακροχρόνια προστασία των υπόγειων υδάτων από ενδεχόμενες ρυπαίνουσες ουσίες (Κατερινόπουλος & Σταματάκης, 1995).

Παράλληλα, εφαρμόζεται εκτεταμένα ως συνδετικό υλικό στη σφαιροποίηση του λειοτριβημένου σιδηρομεταλλεύματος για τη δημιουργία σφαιριδίων, τα οποία ακολούθως χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη τροφοδοσίας των υψικαμίνων, με απώτερο σκοπό την παραγωγή χυτοσιδήρου ή χάλυβα. Απαραίτητη προϋπόθεση για την χρήση του ως πρώτη ύλη αποτελεί η αντοχή στη συμπίεση, η ρευστότητα και η διαπερατότητα (Περράκη-Λοϊσίου, 2007).

Αξιοσημείωτο αποτελεί το γεγονός της εφαρμογής του υλικού στην απομάκρυνση και στην ταφή των ραδιενεργών αποβλήτων, εξαιτίας της ικανότητας συγκράτησης των ραδιενεργών κατιόντων. Επιπλέον, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται στην ταφή των ραδιενεργών αποβλήτων εξαιτίας της πλαστικής παραμόρφωσης του, συνεπώς παρεμποδίζει τη μεταβίβαση ισχυρών τάσεων στα δοχεία με τα ραδιενεργά απόβλητα (Εικόνα 2).



Εικόνα 2:

Εφαρμογή μπεντονίτη στην ταφή ραδιενεργών αποβλήτων

(Περράκη-Λοϊσίου, 2007).

Σημαντική θεωρείται η χαρακτηριστική ιδιότητα της υδατοστεγανότητάς του, που συντελεί στη μείωση σε μεγάλο βαθμό της επιρροής του ύδατος στα δοχεία, σε βάθος χιλιετίας, με αποτέλεσμα να έχει διαπιστωθεί μείωση της τοξικότητας των αποβλήτων κατά 99%, σε σχέση με την αρχική τους συγκέντρωση. Παράλληλα, η ιοντοανταλλακτική ικανότητα του μπεντονίτη, επιμηκύνει το χρόνο διέλευσης των ραδιενεργών ουσιών από τα στρώματα του (Περράκη-Λοϊσίου, 2007).

Ο νατριούχος μπεντονίτης αποτελεί βασικό συστατικό των πολφών που χρησιμοποιούνται στις υδρογεωτρήσεις μικρής διαμέτρου οπών, στην εξόρυξη ορυκτών και φρεατίων παρακολούθησης του υπεδάφους. Παράλληλα, χρησιμοποιείται στις οριζόντιες γεωτρήσεις, με σκοπό την τοποθέτηση υπογείων αγωγών και καλωδίων για δημόσια χρήση (Eisenhour, 2009). Στις περισσότερες περιπτώσεις των τεχνικών γεωτρήσεων, γίνεται χρήση αραιού πολφού. Η χρήση του μπεντονίτη εμφανίζει τα εξής πλεονεκτήματα:

- Δημιουργεί στα τοιχώματα της γεώτρησης ένα λεπτό προστατευτικό επίστρωμα, με αποτέλεσμα ν' αναπτύσσεται η συνοχή των πετρωμάτων, εξαιτίας της κάλυψης των ρωγμών τους.
- Ασκει μεγαλύτερη υδροστατική πίεση στα τοιχώματα της γεώτρησης και συνεπώς παρεμποδίζεται η είσοδος ύδατος από τα υδροφόρα στρώματα στη γεώτρηση. Εξαιτίας της επίδρασης μεγαλύτερου ιξώδους, αυξάνεται η ικανότητα ανόδου στην επιφάνεια των θραυσμάτων της γεώτρησης.

- Πραγματοποιείται αποτελεσματικότερη λίπανση της διατηρητικής στήλης.

Η δημιουργία προστατευτικού στρώματος και η ανάπτυξη μεγαλύτερης υδροστατικής πίεσης στα τοιχώματα, ελαχιστοποιούν την ανάγκη περιφραγματικής σωλήνωσης της γεώτρησης. Από την άλλη πλευρά, τα μειονεκτήματα χρησιμοποίησης του πολφού (λάσπη) στις γεωτρήσεις περιλαμβάνουν το κόστος, τη ρύπανση του χώρου λόγω της παρουσίας της, καθώς και την ανάγκη χρήσης ειδικού εξοπλισμού ανάμιξης του μπεντονίτη με το νερό (Murray H., 2007).

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σε μεγάλη κλίμακα στη χαρτοβιομηχανία. Σε συνδυασμό με κατιονικά πολυμερή, επιτυγχάνεται η καθίζηση των ινών κυτταρίνης κατά την τεχνική της κατασκευής χαρτιού (Murray H., 2007). Η χρήση του μπεντονίτη συντελεί στην κατακράτηση στερεών, τη βελτίωση του ρυθμού αποστράγγισης και ομοιόμορφου σχηματισμού φύλλων στην υγρή ζώνη των μηχανών χάρτου (Langley, 1990). Η προσθήκη μπεντονίτη σε ποσοστό 0,2% είναι πιθανό να συμβάλλει σε αύξηση της παραγωγή του χαρτιού της τάξης του 30%. Οι ενεργοποιημένοι με οξύ μπεντονίτες εφαρμόζονται στην κατασκευή αντιγραφικού χαρτιού χωρίς καρμπόν, το οποίο αποτελείται από τρία φύλλα. Οι ανώτερες επιφάνειες των μεσαίων και κατώτερων φύλλων καλύπτονται με άργιλο, που δρα ως στερεό οξύ, το οποίο έρχεται σε επαφή με μικροενσωματωμένες βαφές που βρίσκονται στις κάτω πλευρές των ανώτερων δύο φύλλων και πραγματοποιείται χημική αντίδραση (Eisenhour, 2009).

Μία άλλη εφαρμογή του μπεντονίτη αποτελεί η διαύγαση ελαίων. Τα ζωικά και φυτικά έλαια περιέχουν πολλές μη επιθύμητες προσμίξεις όπως για παράδειγμα φωσφορικές ενώσεις, ιχνοστοιχεία και ελεύθερα λιπαρά οξέα, οι οποίες είναι σε θέση να παράγουν ανεπιθύμητα προϊόντα οξείδωσης και να μειώσουν τη διάρκεια ζωής του προϊόντος. Οι λευκαντικές άργιλοι αφαιρούν πολλές από τις ανεπιθύμητες προσμίξεις, καθώς και χημικές χρωστικές ενώσεις όπως η χλωροφύλλη, η ξανθοφύλλη και η καροτίνη. Οι ασβεστούχοι μπεντονίτες είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικοί ως λευκαντικές άργιλοι, στην περίπτωση όπου το πορώδες τους είναι αναπτυγμένο, μετά από επεξεργασία με οξέα (Eisenhour, 2009).

Ο νατριούχος μπεντονίτης βρίσκει ευρεία εφαρμογή ως διαυγαστικό μέσο στην αφαίρεση των ρύπων από το κρασί και τους χυμούς. Κατά τη διαύγαση, το προσροφητικό μέσο προστίθεται στο υγρού, με απώτερο στόχο να απομακρυνθούν οι αιωρούμενες πρωτεΐνες και άλλα οργανικά κολλοειδή, τα οποία καθιζάνουν κατά την ψύξη του υγρού. Η μεγάλη ειδική επιφάνεια και το υψηλό αρνητικό φορτίο του σμεκτίτη καθιστά τον μπεντονίτη ιδανικό μέσο

για την προσρόφηση των θετικά φορτισμένων ενώσεων, όπως για παράδειγμα οι πρωτεΐνες, τα λίπη, τα έλαια, και την αφαίρεσή τους, διαμέσου της καταβύθισης.

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται στην άμμο υγιεινής των κατοικίδιων ζώων, εξαιτίας της ικανότητας απορρόφησης των απεκκριμάτων με τη μορφή σβώλων, και τη μετέπειτα απομάκρυνση τους, παρέχοντας τη δυνατότητα στον καταναλωτή επαναχρησιμοποίησης του υπολοίπου της άμμου υγιεινής (Περράκη - Λοϊσίου, 2007).

Παράλληλα ο επεξεργασμένος μπεντονίτης έχει πολλαπλές χρήσεις στη βιομηχανία, καθώς παράγονται αρκετά προϊόντα διαμέσου της εφαρμογής του. Έτσι, οι βιομηχανίες τροφίμων, φαρμάκων, χρωμάτων και άλλες χρησιμοποιούν τον μπεντονίτη για την παραγωγή καλλυντικών, πλαστικών, κεραμικών, χρωμάτων και απορρυπαντικών (Κατερινόπουλος & Σταματάκης, 1995).

1.6 Τροποποιήσεις Μπεντονίτη

Η ενεργοποίηση του μπεντονίτη επιδρά καταλυτικά στις ιδιότητες του και επιτυγχάνεται διαμέσου μηχανικής (ξήρανση και λεπτομερής λειοτρίβηση) ή χημικής επεξεργασίας. Κατά τη χημική ενεργοποίηση πραγματοποιείται ελεγχόμενη ανταλλαγή ιόντων σε ατελή σημεία του κρυσταλλικού πλέγματος του μοντμοριλλονίτη.

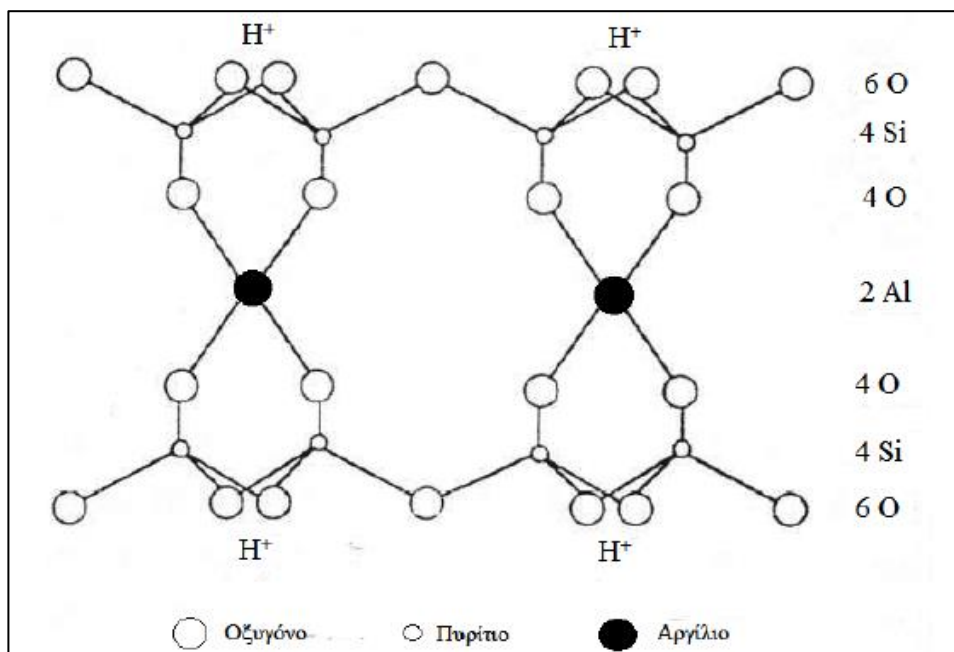
1.6.1 Όξινη ενεργοποίηση

Η όξινη ενεργοποίηση του μπεντονίτη αποτελεί μία μη πολύπλοκη μέθοδο βελτίωσης της προσροφητικής ικανότητας του. Κατά την όξινη ενεργοποίηση, ο μπεντονίτης εκχυλίζεται με την επίδραση ανόργανων ισχυρών οξέων, όπως H_2SO_4 , HCl , HNO_3 (Γάσπαρης & Κτενάς, 2018).

Οι όξινα ενεργοποιημένοι μπεντονίτες σε λειοτριβημένη μορφή διαθέτουν μεγάλη ειδική επιφάνεια και μικροπορώδες, συνεπώς εμφανίζουν άριστες ιδιότητες ρόφησης και χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά υλικά και καταλύτες. Οι παράγοντες που συντελούν στη μεταβολή του υλικού κατά την ενεργοποίηση αποτελούν το είδος, η συγκέντρωση και η ποσότητα του οξέος, η ποσότητα και η κοκκομετρία του μπεντονίτη, η θερμοκρασία και ο χρόνος αντίδρασης (El Mouzdahir et al., 2010). Κατά την ενεργοποίηση του μπεντονίτη με ανόργανα οξέα πραγματοποιείται μια σειρά χημικών αντιδράσεων, οι οποίες είναι:

- Διαλυτοποίηση των προσμίξεων.

- Ιοντοανταλλαγή των ιόντων ασβεστίου (Ca^{2+}), καλίου (K^+) και νατρίου (Na^+) με κατιόντα υδρογόνου στον ενδοστρωματικό χώρο του μοντμοριλλονίτη.
- Διαλυτοποίηση μέρους των ιόντων (Al^{3+}), στα τετραεδρικά φύλλα και μέρους ιόντων αργιλίου (Al^{3+}), μαγνησίου (Mg^{2+}), σιδήρου (Fe^{3+}) στα οκταεδρικά φύλλα μοντμοριλλονίτη (Benguella & Yacouta-Nour 2009, Doulia et al., 2009).



Σχήμα 5: Δομή του όξινα ενεργοποιημένου μπεντονίτη (Πανταζίδου 2010).

1.6.2 Οργανική τροποποίηση του μπεντονίτη

Η ικανότητα του μπεντονίτη στην προσρόφηση και στη δέσμευση των ρύπων από υδατικά διαλύματα και ύδατα μπορεί να αυξηθεί για να επιτευχθεί κατάλληλη εκλεκτικότητα του υλικού για συγκεκριμένα μόρια, σε συνδυασμό με την ένθεση του κατάλληλου τροποποιητικού μορίου, στον ενδοστρωματικό χώρο. Μια σημαντική μέθοδος τροποποίησης αποτελεί η δημιουργία οργανόφιλων μπεντονιτών με οργανικά μόρια. Οι μέθοδοι σύνθεσης οργανόφιλων μπεντονιτών συμπεριλαμβάνουν τη σύζευξη της επιφάνειας του μοντμοριλλονίτη με επιφανειοδραστικά μόρια (surfactants). Τα συγκεκριμένα μόρια διαθέτουν αμφιπολικό χαρακτήρα, συνεπώς τα πολικά (υδρόφιλα) και μη πολικά (υδρόφοβα) τμήματα είναι διακριτά.

Η οργανική τροποποίηση της επιφάνειας του μοντμοριλλονίτη επιδρά στις ιδιότητες του ορυκτού ελαττώνοντας την επιφανειακή ενέργεια, καθώς και τις ελκτικές δυνάμεις ανάμεσα στα φύλλα. Ταυτόχρονα, αυξάνει την ικανότητα διαβροχής της ανόργανης επιφάνειας από τις πολυμερικές αλυσίδες και την απόσταση ανάμεσα στα επίπεδα της αργίλου.

Το μέγεθος και ο τρόπος διάταξης των οργανικών τροποποιητών στον ενδοστρωματικό χώρο του μοντμοριλλονίτη, επηρεάζουν τα επιφανειακά χαρακτηριστικά, το πορώδες και την προσροφητική συμπεριφορά των μπεντονιτών. Η ενυδάτωση των ανταλλάξιμων ιόντων νατρίου (Na^+) και η φύση των ομάδων Si-O προσδίδουν υδρόφιλο χαρακτήρα στην επιφάνεια του ορυκτού. Συνεπώς, οι οργανικές ουσίες προς απομάκρυνση δεν είναι σε θέση να ανταγωνιστούν τα ισχυρά δεσμευμένα μόρια του νερού, στις θέσεις προσρόφησης της επιφάνειας, με αποτέλεσμα ο μοντμοριλλονίτης να μη διαθέτει την απαραίτητη προσροφητική ικανότητα για τα οργανικά μόρια. Από την άλλη πλευρά, οι αλληλεπιδράσεις με ή χωρίς πολικές ιδιότητες οργανικά μόρια, καθίστανται ισχυρότερες διαμέσου της οργανικής τροποποίησης του μπεντονίτη, συνεπώς η προσρόφηση τους από τα διαλύματα είναι εντονότερη (Λεοντόπουλος, 2012).

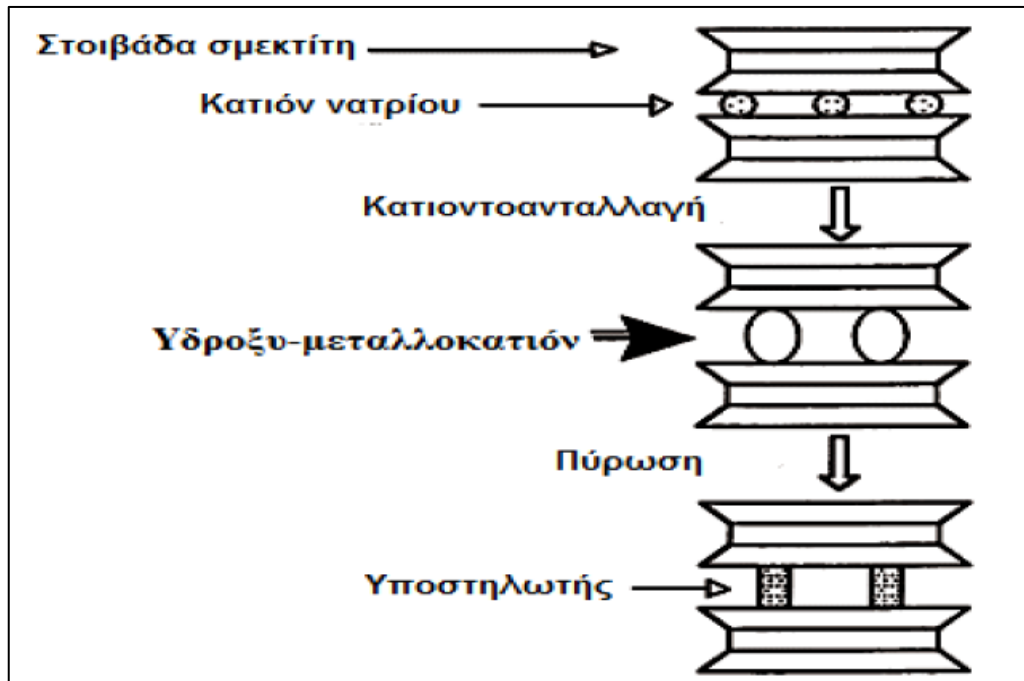
Μια ανάλογη προσέγγιση παρέχει τη δυνατότητα εφαρμογής των κατιοντικών τασιενεργών με στόχο την άμεση σύνθεση οργανόφιλου μπεντονίτη, εντός της υγρής φάσης των αποβλήτων. Έπειτα, ο οργανικά τροποποιημένος μπεντονίτης, είναι εφικτό να χρησιμοποιηθεί για την αποβολή των ανεπιθύμητων ουσιών από το υδατικό διάλυμα, όπως των χρωμάτων. Συνεπώς, η αφαίρεση ενός σταδίου επί του συνόλου της διεργασίας, ελαττώνει το κόστος της διαδικασίας. Ως εναλλακτική μέθοδο, διαμέσου την οποίας ο μπεντονίτης είναι δυνατό να αποκτήσει υδρόφοβο χαρακτήρα, αποτελεί η χρησιμοποίηση των κατιοντικών πολυμερών, τα οποία έχουν στη σύστασή τους οργανικά κατιόντα με μη-πολικές ομάδες. Ο κατιοντικός πολύ-ηλεκτρολύτης EPI-DMA (polyepichlorohydrin – dimethylamine), προσδίδει θετικό φορτίο κατά την είσοδο του στον ενδοστρωματικό χώρο του μοντμοριλλονίτη και μεταβάλλει τις ιδιότητες του ορυκτού, καθιστώντας τον μπεντονίτη πολύ καλό προσροφητικό μέσο αρνητικά φορτισμένων ρυπαντικών ουσιών, όπως τα ανιοντικά αλλά και τα μη-ιοντικά χρώματα, από το νερό (Li et al., 2009).

1.6.3 Υποστύλωση του μπεντονίτη με μεταλλικά πολυκατιόντα

Η παραγωγή του υποστυλωμένου μπεντονίτη πραγματοποιείται με ανταλλαγή μεταλλικών πολυκατιόντων στο μοντμοριλλονίτη και μετατροπή των πολυοξακατιόντων σε δεσμευμένα οξείδια, στον ενδοστρωματικό χώρο του ορυκτού (Valenzuela Díaz & de Souza Santos, 2001).

Ο σχηματισμός των μπεντονιτών με τον παραπάνω τρόπο, έχει ως αποτέλεσμα τη διατήρηση σε μόνιμη βάση του ενδοστρωματικού τους χώρου, ενώ παράλληλα υπάρχει η

δυνατότητα καθορισμού και ελέγχου του ύψους των υποστρωμάτων. Αρκετά διαφορετικά κατιόντα υποστήλωσης (όπως Al, Ni, Zr, Fe, Cr, Mg, Si, Bi, Be, B, Nb, Ta, Mo, Ti και Cu) έχουν χρησιμοποιηθεί με αναφορές σε επιστημονική βιβλιογραφία (Bouberka et al. 2005, Bouberka et al. 2006, Bouberka et al.,2009).



Σχήμα 6: Σχηματικό διάγραμμα παραγωγής υποστρωμένου μπεντονίτη (Valenzuela Díaz and de Souza Santos, 2001).

Σε ορισμένες περιπτώσεις, η υδρόλυση λαμβάνει χώρα στον ενδοστρωματικό χώρο (Σκορδύλης, 1995).

Η μέθοδος που παρέχει καλύτερη απόδοση διότι πραγματοποιείται ορθότερος έλεγχος του βαθμού υδρόλυσης. Τα υποστηλωμένα υλικά που προκύπτουν από τη διαδικασία έχουν μεγάλο μικροπορώδες και αυξημένη ειδική επιφάνεια. Επιπρόσθετα, τα υποστηλωμένα υλικά διαθέτουν θερμική σταθερότητα, ώστε οι προσροφητικές και καταλυτικές τους ιδιότητες να προκύπτουν θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 500°C. Η πολυπλοκότητα των δομών των υδροξυμεταλλοκατιόντων, τα οποία χρησιμοποιούνται ως πρόδρομα υποστηλώματα, προκαλεί προβλήματα όσον αφορά στην εφαρμογή της μεθόδου. Το βασικότερο εντοπίζεται στην επίτευξη τελικών προϊόντων με επαναλήψιμες σταθερές ιδιότητες. Οι πιο σπουδαίες αιτίες επιρροής στην υφή και στη δομή του προϊόντος αποτελούν:

- Ο βαθμός υδρόλυσης ο οποίος καθορίζει το μέγεθος και το φορτίο του υδροολιγομερούς.

- Η θερμοκρασία και το pH.
- Ο χρόνος αντίδρασης παρεμβολής.
- Η συγκέντρωση και ο τρόπος ανάμιξης του διαλύματος του προς παρεμβολή συστατικού και του αιωρήματος του μπεντονίτη.
- Ο τρόπος απομάκρυνσης των ολιγομερών τα οποία δεν παρεμβλήθηκαν μεταξύ των φυλλών (διαδοχικές εκπλύσεις ή μεμβράνες ώσμωσης).
- Ο τρόπος ξήρανσης όπου είναι πιθανό να συντελέσει στη διαμόρφωση του πορώδους (Σκαρίμπας, 1992; Σκορδίλης, 1995).

1.6.4 Θερμική κατεργασία – Ενεργοποίηση με μικροκύματα

Μία απλή διαδικασία τροποποίησης του μοντμοριλλονίτη αποτελεί η έκθεση σε μεγάλες θερμοκρασίες και σε αρκετή διάρκεια. Η αύξηση της ειδικής επιφάνειας, ως αποτέλεσμα της θερμικής κατεργασίας του μπεντονίτη, επιφέρει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη της προσροφητικής ικανότητας του. Κατά την αφυδάτωση και την αφυδροξυλίωση, υπό την επίδραση παροχής θερμότητας στο ορυκτό πραγματοποιείται συχνά και μεταφορά των οκταεδρικών κατιόντων, εντός του οκταεδρικού πλέγματος. Επιπλέον των δομικών μεταβολών που παρατηρούνται στο μοντμοριλλονίτη, η θερμική κατεργασία επηρεάζει την υφή και την ικανότητα διασποράς της αργίλου (Bojemueller et al., 2001).

Η ανάπτυξη του πορώδους και της απόστασης ανάμεσα στα επίπεδα της αργίλου στο τελικό προϊόν, συνδέεται με την απώλεια των ροφημένων μορίων νερού από την επιφάνεια και τον ενδοστρωματικό χώρο του ορυκτού. Αφού ολοκληρωθεί η επεξεργασία του μπεντονίτη σε θερμοκρασία της τάξης των 750°C, το βάρος ελαττώνεται κατά μεγάλο ποσοστό το οποίο μπορεί να ανέλθει έως και 13.7% (AlAsheh et al., 2003).

Η έκθεση του μπεντονίτη σε υψηλές θερμοκρασίες επιφέρει την απόφυλλοποίηση των αργιλοπυριτικών φύλλων. Συνέπεια του φαινομένου αποτελεί ο σχηματισμός νέων κέντρων προσρόφησης, με στόχο την αποβολή των ρυπογόνων ενώσεων από τα υδατικά διαλύματα. Η απόδοση της μεθόδου ελέγχεται από τη θερμοκρασία έκθεσης. Κατά το παρελθόν, υπήρξαν περιπτώσεις που η επίδραση υψηλής θερμοκρασίας στον μπεντονίτη, κατά την κατεργασία του, επέφερε μείωση της προσροφητικής ικανότητας (El Mouzdahir et al., 2010).

Η έρευνα σχετικά με την τροποποίηση του μπεντονίτη υπό την επίδραση των μικροκυμάτων αποτελεί ενδιαφέρον πεδίο διότι θεωρείται πως πλεονεκτεί έναντι των συμβατικών μεθόδων. Πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η ταχύτητα της επεξεργασίας ως απόρροια της γρήγορης εισόδου των μικροκυμάτων στον πυρήνα, των υπό επεξεργασία

υλικών. Κατά τη θέρμανση με τη χρήση συμβατικού φούρνου διαπιστώνεται μείωση της διάχυσης της θερμότητας από την επιφάνεια προς το εσωτερικό του μπεντονίτη. Από την άλλη πλευρά, η ενεργοποίηση με μικροκύματα προσφέρει μηδαμινή απώλεια ενέργειας και την επίτευξη των υψηλών αποδόσεων. Παράλληλα, σπουδαία κρίνεται η ικανότητα για γρήγορο άνοιγμα και κλείσιμο της συσκευής, διαμέσου της οποίας πραγματοποιείται η ενεργοποίηση του υλικού (Damardji et al., 2009). Επιστημονική μελέτη για την απομάκρυνση της χρωστικής κυανό του μεθυλενίου από τα υγρά απόβλητα, με χρήση διαφόρων τύπων τροποποιημένων μπεντονιτών, έδειξε πως ο ενεργοποιημένος με χρήση μικροκυμάτων μπεντονίτης, εμφάνισε αυξημένη προσροφητική ικανότητα έναντι του φυσικού αλλά και του όξινα ενεργοποιημένου μπεντονίτη (Banat et al., 2007).

1.6.5 Ανοργανο-οργανο-μπεντονίτες

Η παραγωγή των υποστυλωμένων και των οργανόφιλων μπεντονιτών υλοποιείται διαμέσου της αντικατάστασης των ανταλλάξιμων κατιόντων, τα οποία υπάρχουν στο διαστρωματικό χώρο του μοντοριλλονίτη, με μεταλλικά πολυκατιόντα και τασιενεργά, αντίστοιχα. Ο συνδυασμός των δύο μεθόδων είναι σε θέση να αποδώσει ένα καινοτόμο τύπο τροποποιημένου μπεντονίτη, ο οποίος να διαθέτει βέλτιστες ιδιότητες. Οι υποστυλωμένοι άργιλοι εμφανίζουν ασθενή συνάφεια ως προς τους οργανικούς ρύπους, λόγω του υδρόφιλου χαρακτήρα της επιφανείας τους. Η επεξεργασία τους με επιφανειοδραστικές ουσίες προσδίδει στην επιφάνεια οργανόφιλο χαρακτήρα και παρέχει τους λεγόμενους "άνοργανο-οργανο-μπεντονίτες", οι οποίοι αποτελούν αποτελεσματικά προσροφητικά μέσα, για την απομάκρυνση οργανικών ρυπογόνων ουσιών από το νερό. Στην περίπτωση όπου το υποστυλωμένο αργιλικό υλικό έρθει σε επαφή με διάλυμα που περιέχει τεταρτοταγή ιόντα αλκυλαμμωνίου, τότε λαμβάνει χώρα η προσρόφηση τους στην επιφάνεια του μπεντονίτη, καθώς και στα υποστυλώματα (Bouberka et al., 2005, Bouberka et al., 2009).

Μια δεύτερη μέθοδος παραγωγής "άνοργανο-οργανο-μπεντονίτη", αποτελεί με την προσθήκη χουμικού οξέος. Οι υποστυλωμένοι άργιλοι βρίσκουν εφαρμογή στην απομάκρυνση του χουμικού οξέος από υδατικά διαλύματα, όμως μετά από δύο ή τρεις κύκλους επανειλημμένης χρήσης, το μέσο δε διαθέτει τις ιδιότητες για επιπλέον προσρόφηση. Το παραγόμενο υλικό με την ολοκλήρωση της φάσης της προσρόφησης των χουμικών μεγαλομορίων, είναι σε θέση να επαναχρησιμοποιηθεί, με αιώτερο στόχο την αποβολή δευτερογενών ρύπων από τα υγρά απόβλητα. Παράλληλα, υπάρχει η δυνατότητα εισόδου του

χουμικού οξέος εντός του ενδοστρωματικού χώρου του μοντμοριλλονίτη, με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι αποστάσεις ανάμεσα στα στρωματά του.

Ο υποστυλωμένος μπεντονίτης ο οποίος υφίσταται τροποποίηση λόγω της προσρόφησης του χουμικού οξέος, εμφανίζει αυξημένη ικανότητα απομάκρυνσης κατιοντικών χρωμάτων από το υδατικό διάλυμα, έως και σε διπλάσιο ποσοστό, σε σύγκριση με το αρχικό υποστυλωμένο υλικό (Vinod & Anirudhan, 2003).

2^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ : ΜΕΘΟΔΟΣ RIETVELD

2.0 Αρχή της Μεθόδου RIETVELD

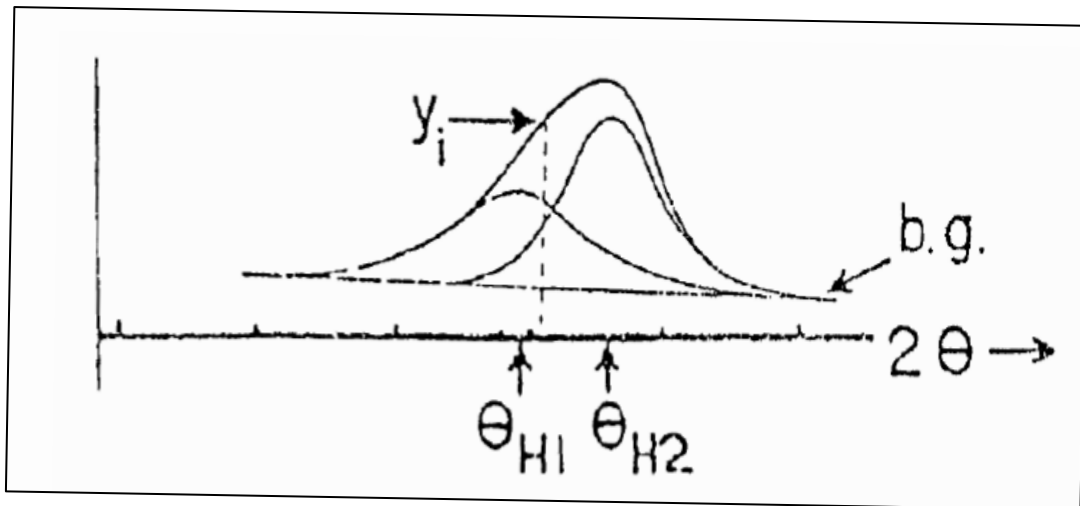
Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής μιας κρυσταλλικής φάσης γίνεται κανονικά με μετρήσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων-X σε μονοκρυστάλλους. Παρόλα αυτά, σημαντικό ποσοστό κρυσταλλικών φάσεων, όπως διάφορα ορυκτά καθώς και σύγχρονα κεραμικά υλικά, δεν αναπτύσσονται σε μονοκρυστάλλους αλλά σε πολυκρυσταλλική μορφή. Τέτοιες φάσεις είναι πολλά αργιλικά ορυκτά, οξείδια του μαγγανίου και σιδήρου, ζεόλιθοι, κλπ. Οι σύγχρονοι υπεραγωγοί υψηλών θερμοκρασιών, ιδιαίτερα αυτοί με Bi ($\text{Bi}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+z}$) κρυσταλλώνονται πάντα πολυκρυσταλλικά. Στη συγκεκριμένη περίπτωση θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν μέθοδοι κόνεως για την επίλυση της δομής ή την εκλέπτυνσή της.

Η βασική δυσκολία αποτελεί η αλληλοκάλυψη (overlapping) ανακλάσεων με όμοια πλεγματική απόσταση (d), διότι συνεπάγεται αλληλοκάλυψη περισσότερων ανακλάσεων στην ίδια θέση γωνίας 2θ στο γωνιόγραμμα περιθλασιμετρίας.

Τα τελευταία 30 χρόνια δύο γεγονότα αποτέλεσαν ορόσημο στην επίλυση της κρυσταλλικής δομής με μετρήσεις κόνεως :

- Η κατασκευή αυτόματων περιθλασιμέτρων κόνεως με ηλεκτρονικούς υπολογιστές, όπου παρέχουν ταχείες και καλές μετρήσεις.
- Η εφαρμογή της μεθόδου RIETVELD, για την εκλέπτυνση της κρυσταλλικής δομής με μετρήσεις κόνεως. Ωστόσο, η μέθοδος RIETVELD δεν αποτελεί μέθοδο άμεσης επίλυσης κρυσταλλικής δομής αλλά εκλέπτυνσης της.

Βασική αρχή της μεθόδου RIETVELD αποτελεί ότι κάθε σημείο μέτρησης ($\Delta 2\theta$) αντιστοιχεί σε μία ανεξάρτητη παρατήρηση. Βάσει της συγκεκριμένης αρχής, το πρόβλημα της αλληλοκάλυψης ανακλάσεων επιλύεται, χωρίς μεγάλη δυσκολία (Σχήμα 7).



Σχήμα 7: Η ένταση στο σημείο y_i αποτελείται από τη συμβολή των εντάσεων των ανακλάσεων στα σημεία θ_{H1} , θ_{H2} και στο θόρυβο.

Διαμέσου της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων, για κάθε σημείο ($\Delta 2\theta$), υπολογίζεται μια ένταση μέσω της εκλέπτυνσης των παραμέτρων της κρυσταλλικής δομής, του θορύβου και των παραμέτρων της μορφής των ανακλάσεων, μέχρι το υπολογισμένο γωνιόγραμμα, με βάση ένα μοντέλο δομής, ταυτίζεται πλήρως με το πειραματικά μετρημένο γωνιόγραμμα.

Ένας βασικός περιορισμός στην εφαρμογή της μεθόδου αποτελεί η ύπαρξη ενός μοντέλου δομής, με σκοπό την εκκίνηση της εκλέπτυνσης. Επιπρόσθετα, η μέθοδος είναι κατάλληλη για τη μελέτη μεταβολών κρυσταλλικής δομής συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η παρουσία διδυμίας συντελεί θετικά στη στατιστική κατανομή των κόκκων στη σκόνη.

Παράλληλα, κάθε σημείο Y_i ($\Delta 2\theta$) σε ένα γωνιόγραμμα κατά τη μέθοδο RIETVELD, αποτελεί μία ανεξάρτητη παρατήρηση. Η υπολογισμένη ένταση, Y_{ic} , για κάθε σημείο ισοδυναμεί με την εξίσωση:

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

Εξίσωση 1: Υπολογισμός Έντασης

S = Συντελεστής προσαρμογής

L_{hkl} = Συντελεστής Lorentz - και Polarizations factor

F_{hkl} = Παράγων δομής,

f_j = Ατομικός παράγων σκέδασης.

x_j, y_j, z_j = συντεταγμένες των ατόμων στην κρυσταλλική κυψελίδα.

p_{hkl} = Συντελεστής προσανατολισμού

P_{hkl} = Συντελεστής συχνότητας μιας ανάκλασης

A = Συντελεστής απορρόφησης

Y_{bi} = Ένταση θορύβου στη θέση i .

Φ = Συνάρτηση μορφής μιας ανάκλασης

2.1 Μέθοδος Rietveld και ποσοτική ανάλυση

Στην περίπτωση παρουσίας περισσότερων κρυσταλλικών φάσεων στο δείγμα, πραγματοποιείται εκλέπτυνση ενός συντελεστή προσαρμογής, S , για κάθε φάση. Ερευνητές απέδειξαν την επίτευξη της ακριβούς ποσοτικής ανάλυσης μέσω των συντελεστών προσαρμογής, S . Η τιμή R-Bragg υποδηλώνει την καλή εφαρμογή, περιγράφει πόσο καλά ταιριάζει ένα μοντέλο στα πειραματικά δεδομένα. Κατά τη βελτιστοποίηση Rietveld, είναι επιθυμητή μια μικρή τιμή R-Bragg, που συνεπάγεται ότι η διαφορά μεταξύ των υπολογισμών και των πειραματικών δεδομένων είναι μικρή. Με τιμή R Bragg 8-9% έχουν διαπιστωθεί λάθη στις θέσεις των ατόμων έως 0.3 Å (Hill & Howard, 1987).

$$W_p = S_p \cdot (ZMV)_p \bigg/ \sum_{i=1}^n S_i (ZMV)_i$$

Εξίσωση 2: Σχετικό βάρος της φάσης p .

W_p = Σχετικό βάρος της φάσης p .

S_p = Συντελεστής προσαρμογής,

Z = Αριθμός μορίων στην κυψελίδα,

M = Βάρος μορίου,

V = όγκος της κυψελίδας.

Παρόμοιος τύπος υπάρχει σύμφωνα με άλλους ερευνητές (Bish & Howard, 1988):

$$S_p = \frac{W_p}{\rho_p} \cdot K \cdot \frac{\bar{\rho}}{2\mu}$$

Εξίσωση 3

ρ = Ειδικό βάρος,

—
 ρ = Μέσο ειδικό βάρος του δείγματος,

—
 μ = Μέσο του δείγματος.

— —
όπου, ρ , μ και K είναι άγνωστα.

Εφ' όσον υλοποιηθεί η κανονικοποίηση σε 100%, ισχύει:

$$S_p = \frac{w_p}{\rho_p} \cdot \sum_{i=1}^n S_i \cdot \rho_i$$

Εξίσωση 4

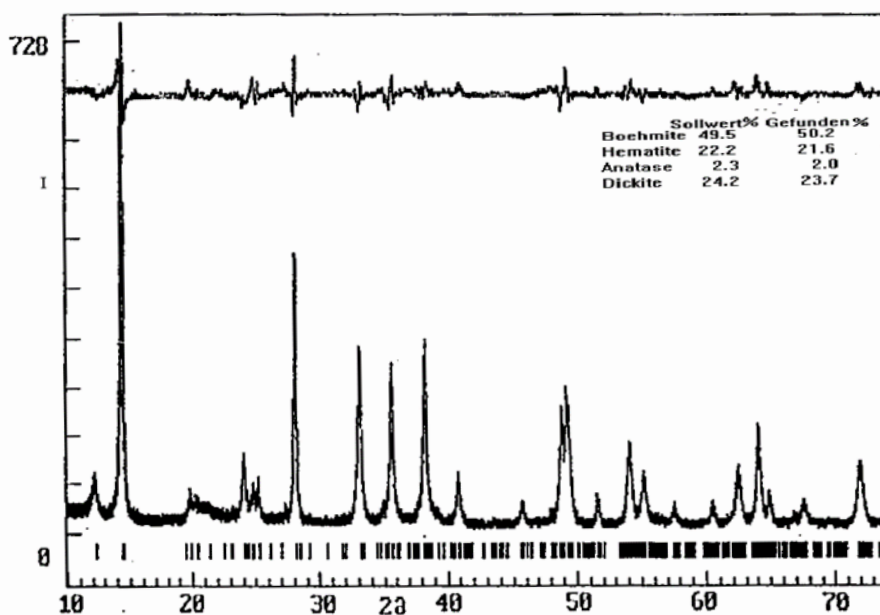
$$W_p = \frac{S_p \cdot \rho_p}{\sum_{i=1}^n S_i \cdot \rho_i}$$

Εξίσωση 5

Σε περίπτωση όπου προστεθεί μία φάση αναφοράς, όπως για παράδειγμα κορούνδιο, μπορεί να προσδιοριστεί το ποσοστό του άμορφου υλικού βάσει συγκεκριμένης μεθόδου (Chung, 1974).

Τα πλεονεκτήματα της ποσοτικής ανάλυσης με τη μέθοδο RIETVELD είναι:

- Η εκλέπτυνση και κατ' επέκταση η ποσοτική ανάλυση πραγματοποιείται με μοντέλο που ανταποκρίνεται στον πραγματικό χημισμό, τις σταθερές πλέγματος, το εύρος των ανακλάσεων (Κρυσταλλικότητα), καθώς και των λοιπών σταθερών της κάθε κρυσταλλικής φάσης.
- Η αλληλοκάλυψη ανακλάσεων των διαφόρων φάσεων δε διαδραματίζει κάποιο ρόλο, εφόσον επιλύεται από την αρχή λειτουργίας της μεθόδου.
- Χρησιμοποιείται όλο το γωνιόγραμμα, συνεπώς συνολικά οι ανακλάσεις, και όχι μεμονωμένες, όπως στη περίπτωση της κλασσικής ποσοτικής ανάλυσης και αναπαρίσταται στο Σχήμα 8.
- Προβλήματα προσανατολισμού λαμβάνονται υπ' όψιν και επιλύονται.



Σχήμα 8: Ποσοτική ανάλυση ενός δείγματος βωξίτη με τη μέθοδο RIETVELD.

Τα τελευταία χρόνια, η καλύτερη ποσοτική ανάλυση διεξάγεται με την μέθοδο RIETVELD διότι δίνει τα ακριβέστερα αποτελέσματα. Ωστόσο, το μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί πως απαιτεί αρκετά καλές γνώσεις κρυσταλλογραφίας και φυσικά πάντα τη γνώση των κρυσταλλικών δομών των φάσεων οι οποίες θα αναλυθούν. Επειδή η μέθοδος είναι χρονοβόρα, σε περίπτωση πολλών δειγμάτων με παρεμφερή σύσταση, προτείνεται η ανάλυση ένας μικρού αριθμού δειγμάτων με τη μέθοδο RIETVELD, τα οποία θα χρησιμοποιηθούν ως δείγματα αναφοράς για την κλασσική ποσοτική ανάλυση με τους αλγόριθμους του (Chung, 1974; Chung, 1975).

2.2 Περιθλασιμετρία ακτινών X

Οι ακτίνες X ανακαλύφθηκαν από τον Rontgen το 1878 και θεωρήθηκαν αρχικά ως τύπος ακτινοβολίας με ιδιότητες πολύ διαφορετικές από την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην υπεριώδη, οπτική και υπέρυθη περιοχή του φάσματος. Τα πρώτα πειράματα του Rontgen έδειξαν ότι οι ακτίνες X δεν ανακλώνται, διαθλώνται ή πολώνονται, αλλά διεισδύουν αρκετά βαθιά σε υλικά, προφανώς χωρίς να προκαλούν βλάβη ή άλλες (μόνιμες) αλλαγές. Αν και είναι καλά τεκμηριωμένο ότι οι ακτίνες X παρουσιάζουν ανάλογα χαρακτηριστικά με την

ακτινοβολία μεγαλύτερων μηκών κύματος και ότι υψηλές δόσεις αυτού του τύπου ακτινοβολίας στους (βιολογικούς) ιστούς μπορούν να προκαλέσουν αποτελεσματικά αποχρωματισμούς και άλλες βλάβες, η ακτινοβολήση ανόργανων υλικών με ακτίνες X γενικά θεωρείται ότι δεν τους προκαλεί καμία βλάβη. Έτσι, οι ακτίνες X χρησιμοποιούνται επίσης συχνά για τη δομική και τη συνθετική ανάλυση αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς (και πολλών άλλων) υλικών.

Η περίθλαση ακτινών X (X-ray diffraction, XRD) κάνει χρήση της σκέδασης των ακτινών X από τα ατομικά ηλεκτρονιακά νέφη. Ο προσανατολισμός και η σχετική ένταση των ανακλάσεων περιέχουν πληροφορίες για τη κρυσταλλογραφική δομή των υλικών που μελετώνται. Μέσω της χρήσης κατάλληλων βάσεων δεδομένων, η XRD επιτρέπει την ποιοτική ταυτοποίηση των ενώσεων και τον ποσοτικό προσδιορισμό της σχετικής τους αφθονίας του υπό ελέγχου δείγματος (Hammond, 1997; Sands, 1997; Guinier, 1994; Bish & Post, 1990; Young, 1993).

Με την εμφάνιση ισχυρότερων πηγών ακτινών X, έχουν επίσης αρχίσει να χρησιμοποιούνται άλλες μορφές φασματοσκοπίας ακτινών X, που απαιτούν πολύ μονοχρωματική ακτινοβολία στην οποία μπορεί να μεταβάλλεται συνεχώς η ενέργεια ή το μήκος κύματος. Ειδικά ορισμένες από τις μορφές της φασματοσκοπίας απορρόφησης ακτινών X (X-ray absorption spectroscopy, XAS) αποδεικνύονται χρήσιμες για μη καταστροφικό χαρακτηρισμό υλικών πολιτιστικής κληρονομιάς, ενώ αυτές οι πηγές έχουν επίσης οδηγήσει στην ανάπτυξη των μικροσκοπικών ισοδυνάμων των XRF και XRD. Μέσω της XAS είναι δυνατόν να ληφθούν πληροφορίες σχετικά με τη χημική κατάσταση συγκεκριμένων (ανόργανων) συστατικών ενός υλικού.

2.2.1 Ποσοτική ανάλυση ορυκτών με χρήση αναλυτικών τεχνικών ακτινών-X

Η ορυκτολογική ανάλυση είναι πολύ σημαντική σε πολλούς τομείς της επιστήμης και της βιομηχανίας. Η γνώση της ορυκτολογικής σύστασης ενός πετρώματος είναι επομένως ζωτικής σημασίας.

Η ανακάλυψη των ακτινών X οδήγησε σε τρεις βασικές χρήσεις αυτών:

- Για τη δημιουργία εικόνων από αδιαφανή υλικά. Βασίζεται στη σχέση μεταξύ της πυκνότητας των υλικών και της απορρόφησης των ακτινών X. Οι εφαρμογές περιλαμβάνουν μια ποικιλία ιατρικών και βιομηχανικών εφαρμογών.

- Τη κρυσταλλογραφία ακτίνων X, που βασίζεται στη διττή φύση των ακτίνων X – κυματική και σωματιδιακή – και χρησιμοποιούνται για την άντληση πληροφοριών για τη δομή των κρυσταλλικών υλικών.
- Τη φασματομετρία φθορισμού ακτίνων X, που βασίζεται σε χαρακτηριστική δευτερογενή ακτινοβολία που εκπέμπεται από υλικά όταν διεγείρονται από μια πηγή ακτίνων X υψηλής ενέργειας και χρησιμοποιείται κυρίως για τον προσδιορισμό των ποσοτήτων συγκεκριμένων στοιχείων στα υλικά.

2.2.2 Χρήσεις της περίθλασης σκόνης ακτίνων X

Η πιο διαδεδομένη χρήση της περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη είναι η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών ενώσεων με βάση το πρότυπο διάθλασης τους. Παρακάτω παρατίθενται ορισμένες χρήσεις της τεχνικής αυτής:

- Αναγνώριση μονοφασικών υλικών - ορυκτών, χημικών ενώσεων, κεραμικών ή άλλων τεχνητών υλικών.
- Προσδιορισμός πολλαπλών φάσεων σε μικροκρυσταλλικά μίγματα (δηλ. ορυκτά)
- Προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής υλικών
- Ταυτοποίηση και δομική ανάλυση ορυκτών
- Αναγνώριση άμορφων υλικών σε μερικούς κρυσταλλικά μείγματα
- Κρυσταλλογραφική δομική ανάλυση και υπολογισμοί μοναδιαίων κυψελίδων για κρυσταλλικά υλικά.
- Ποσοτικός προσδιορισμός των ποσοτήτων διαφορετικών φάσεων σε πολυφασικά μείγματα.

Πέρα από τη ποσοτική αναλυτική χρήση των ακτίνων X, αυτές βρίσκουν εφαρμογή και στον ποιοτικό προσδιορισμό και χαρακτηρισμό διάφορων δειγμάτων και υλικών. Η ποιοτική ανάλυση συνήθως περιλαμβάνει την αναγνώριση μιας φάσης ή φάσεων σε ένα δείγμα με σύγκριση με πρότυπα ορυκτά (δηλ. δεδομένα που έχουν συλλεχθεί σε βάσεις δεδομένων) και σχετική εκτίμηση των αναλογιών των διαφόρων φάσεων σε πολυφασικά δείγματα με σύγκριση μέγιστες εντάσεις που αποδίδονται στις προσδιορισμένες φάσεις.

Η ποσοτική ανάλυση των δεδομένων περίθλασης συνήθως αναφέρεται στον προσδιορισμό των ποσοτήτων διαφορετικών φάσεων σε πολυφασικά δείγματα. Η ποσοτική ανάλυση μπορεί επίσης να θεωρηθεί ως προς τον προσδιορισμό των ιδιαίτερων

χαρακτηριστικών των μεμονωμένων φάσεων, συμπεριλαμβανομένου του ακριβούς προσδιορισμού της κρυσταλλικής δομής ή του μεγέθους και του σχήματος κρυσταλλίτη. Στην ποσοτική ανάλυση γίνεται προσπάθεια να προσδιοριστούν τα δομικά χαρακτηριστικά και οι αναλογίες φάσεων με ποσοτικοποιημένη αριθμητική ακρίβεια από τα ίδια τα πειραματικά δεδομένα. Παρόλο που τα πρότυπα και τα δομικά δεδομένα χρησιμοποιούνται ως σημείο εκκίνησης, η πιο επιτυχημένη ποσοτική ανάλυση συνήθως περιλαμβάνει τη μοντελοποίηση του ακτινογραφήματος έτσι ώστε το υπολογισθέν πρότυπο να προσεγγίσει το πειραματικό.

Όλες οι ποσοτικές αναλύσεις απαιτούν ακριβή προσδιορισμό του προτύπου περίθλασης για ένα δείγμα τόσο ως προς τις θέσεις κορυφής όσο και ως προς τις εντάσεις. Ενώ μερικά είδη αναλύσεων βασίζονται στην ύπαρξη προτιμώμενου προσανατολισμού, τα περισσότερα απαιτούν ένα δείγμα σκόνης ομοιόμορφα, τυχαία προσανατολισμένο (ιδανικά 1-2 μm) για να παράγει εντάσεις που αντικατοπτρίζουν με ακρίβεια τη δομή και τη σύνθεση της φάσης ή των φάσεων που αναλύθηκαν.

Η επιτυχής εφαρμογή ποσοτικών μεθόδων απαιτεί προσεκτική προετοιμασία δειγμάτων, δεδομένα καλής ποιότητας και πολύ λεπτομερή κατανόηση του υλικού το οποίο μελετάται και των πιθανών πηγών σφάλματος στα πειράματά. Γνωρίζοντας ότι τα δεδομένα περίθλασης εξαρτώνται πολύ από το περιθλασίμετρο και το σύστημα συλλογής δεδομένων, η εφαρμογή ποσοτικών μεθόδων που περιλαμβάνουν αναλογίες μέγιστων εντάσεων απαιτεί προσεκτική βαθμονόμηση με καλά γνωστά πρότυπα πριν επιχειρηθεί μια ποσοτική ανάλυση.

2.3 Ποσοτική ανάλυση με τη προσθήκη προτύπου

Αυτή η μέθοδος απαιτεί μία ποικιλία προτύπων περίθλασης από παρασκευασμένα δείγματα στα οποία προστίθενται διάφορες ποσότητες ενός πολύ γνωστού προτύπου στο κάθε μίγμα που μελετάται και αναλύεται. Αυτή η μέθοδος αναπτύχθηκε και εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ευρέως στη στοιχειακή ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X. Λόγω της επίπονης προετοιμασίας του δείγματος και των σφαλμάτων δεδομένων που συναντώνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις αμφοτέρων των φάσεων, σπάνια εφαρμόζεται στη περίθλαση ακτίνων X.

Η μέθοδος του εσωτερικού προτύπου, ή τροποποιήσεις του, είναι η ευρέως εφαρμοζόμενη τεχνική για το ποσοτικό προσδιορισμό με την τεχνική XRD. Η άμεση εφαρμογή αυτής της μεθόδου απαιτεί προσεκτική προετοιμασία των προτύπων για τον προσδιορισμό των καμπυλών βαθμονόμησης, αλλά μπορεί να παράγει ποσοτικούς προσδιορισμούς προσδιορισμένων φάσεων οι οποίοι είναι ουσιαστικά ανεξάρτητοι από άλλες φάσεις του δείγματος.

3^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.0 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο επιδιώκεται η περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που εφαρμόστηκε στην εργασία, οι πειραματικές και υπολογιστικές τεχνικές καθώς και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν.

3.1 Περιγραφή δειγμάτων

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν οκτώ (8) δείγματα μπεντονίτη από τη Μήλο, Βουλγαρία, Ινδία και ΗΠΑ. Τα δείγματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Τα δείγματα των μπεντονιτών εξετάστηκαν έπειτα από δύο διαδικασίες επεξεργασίας. Στη πρώτη περίπτωση τα δείγματα μετρήθηκαν αφού ξηράθηκαν επί 24 ώρες στους 105 °C και στη δεύτερη περίπτωση μετά έκθεση σε περιβάλλον 100% υγρασίας.

Πίνακας 2: Η κωδικοποίηση των μπεντονιτών που εξετάστηκαν και περιοχές προέλευσης.

Κωδικός	Περιοχή προέλευσης
B4	Ινδία
B6	Ινδία
B03086/8	Μήλος
B03112/1	Μήλος
B13636/3	Μήλος
LOT 204	Βουλγαρία
STx-1b	ΗΠΑ
SWy-2	ΗΠΑ

Στις πειραματικές διαδικασίες που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο χρησιμοποιήθηκαν :

- 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

3.2 Πειραματική διαδικασία προετοιμασίας δειγμάτων

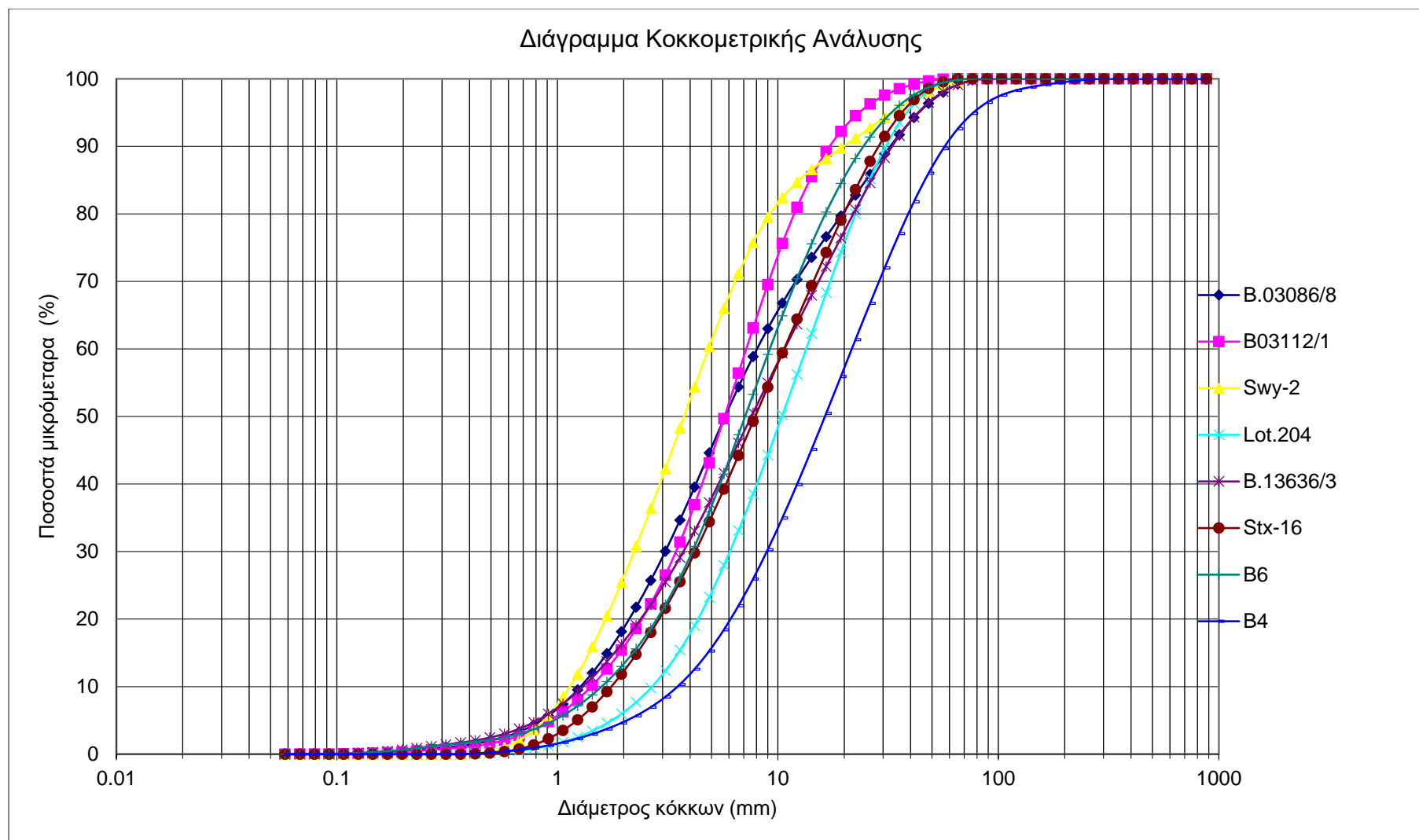
Η πειραματική διαδικασία ξεκινά με τη λειοτριβήση περίπου 15g από κάθε δείγμα. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο εμπλουτισμού. Η λειοτριβήση πραγματοποιείται με στόχο το μέγεθος κόκκων του υλικού – μπεντοτινών να μην είναι δυνατόν να διέλθει από κόσκινο με διάμετρο πόρων 20mm. Το κάθε λειοτριβημένο δείγμα κοσκινίζεται από το κόσκινο με διάμετρο πόρων 20mm και το υλικό που διαπερνά το κόσκινο χρησιμοποιείται για την ανάλυση. Η ποσότητα που λαμβάνεται από τη κοσκίνιση πρέπει να είναι μεγαλύτερη των 5g, αφού για την ανάλυση θα απαιτηθούν 2g από κάθε δείγμα και η ανάλυση θα πραγματοποιηθεί σε δύο διαφορετικές πειραματικές συνθήκες, όπως θα αναλυθεί στα επόμενα.

Η λειοτριβήση και η κοσκίνιση των δειγμάτων είχε απώτερο στόχο τη λήψη υλικού με διάμετρο κόκκων μικρότερη από 63μm. Κατόπιν της παραπάνω διαδικασίας κοσκίνισης όλα τα δείγματα επαναλειοτριβήθηκαν σε γουδί αχάτη. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική ανάλυση με τη χρήση της μεθόδου των ακτίνων Laser.

Η κοκκομετρική ανάλυση προσδιορίζει το μέγεθος των κόκκων και την κατανομή τους. Η κατανομή αποτυπώνεται με κοκκομετρικές καμπύλες των χαρακτηριστικών διαμέτρων των διαφόρων κόκκων που συνθέτουν τα εν λόγω δείγματα.

Η μέθοδος των ακτίνων Laser παρέχει τη δυνατότητα προσδιορισμού, με καλή ακρίβεια, το μέγεθος των κόκκων αρκετά μικρής διαμέτρου έως και 0,1μm και δεύτερον απαλλάσσει από τη χρήση κοσκίνων μικρής διαμέτρου. Αντίθετα η διέλευση λεπτόκοκκου υλικού από κόσκινα μικρής διαμέτρου 125 μm, 63 μm, ή 45 μm προκαλεί έμφραξη των κοσκίνων. Αποτέλεσμα αυτού, η λάθος εκτίμηση της κοκκομετρικής διαβάθμισης του υλικού συναρτήσει της διαμέτρου των κόκκων.

Από το διάγραμμα στο Σχήμα 9 που ακολουθεί προσδιορίζεται και γίνεται αντιληπτό το μέγεθος των κόκκων κάθε δείγματος.



Σχήμα 9: Διάγραμμα κοκκομετρικής ανάλυσης δειγμάτων μεντονιτών που μελετήθηκαν.

Στη δεξιά πλευρά του γραφήματος φαίνεται ο κωδικός κάθε δείγματος μπεντονίτη. Η ακριβής ποσότητα για την δημιουργία των δειγμάτων είναι 1,2g για τις δυο συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν.

3.3 Πειραματικές συνθήκες

3.3.1 Συνθήκες ξηρού περιβάλλοντος

Ζυγίσθηκαν, περίπου 3g από κάθε δείγμα και τοποθετήθηκαν σε κάψες για την εισαγωγή τους σε φούρνο ξήρανσης στους 105°C.

Πίνακας 3: Δείγματα και οι ποσότητές τους που ξηράνθηκαν.

Δείγμα	Ποσότητα (g)
B4	3,02
B6	3,00
Lot204	3,02gr
Swy-2	3,03gr
STx-1b	3,02gr
B03112/1	3,00
B03086/8	3,02
B13636/3	3,03
ZnO	3,50

Αφού ζυγίστηκαν οι ποσότητες και τοποθετήθηκαν στις κάψες, ξηράνθηκαν στους 105°C, για 24 h. Στη συνέχεια από κάθε κάψα ζυγίστηκαν 1,2g κάθε δείγματος και 0,2g εσωτερικού πρότυπου ZnO. Ακολούθησε ανάμιξη και άλεση των δειγμάτων στο γουδί αχάτη έτσι ώστε να επιτευχθεί όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ομογενοποίηση. Στη συνέχεια το κάθε δείγμα τοποθετήθηκε τους δειγματοφορείς και επαναξηράνθηκαν για μία ώρα στους 105°C. Έπειτα ο κάθε δειγματοφορέας τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα (≈ 15 min) ώστε να έρθουν από θερμοκρασία περιβάλλοντος σε ξηρές συνθήκες. Τέλος, ακολουθεί ακτινογράφιση στο Περιθλασίμετρο ακτίνων-X.

Πίνακας 4: Ποσότητες (σε g) οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δειγμάτων.

Όνομα	Δείγμα	Zinc Oxide	Συνολικό Δείγμα
Lot204(1)	1.20055	0.20013	1.40068
Lot204(2)	1.20071	0.20051	1.40122
B03086/8(1)	1.20078	0.20030	1.40108
B03086/8(2)	1.20070	0.20058	1.40128
b13636/3(1)	1.20025	0.20075	1.40100
b13636/3(2)	1.20086	0.20025	1.40111
b03112/1(1)	1.20088	0.20083	1.40171
b03112/1(2)	1.20069	0.20060	1.40129
Swy-2(1)	1.20045	0.20053	1.40098
Swy-2(2)	1.20055	0.20039	1.40094
STx-1b(1)	1.20099	0.20090	1.40189
STx-1b(2)	1.20097	0.20043	1.40140
B6(1)	1.20067	0.20051	1.40118
B6(2)	1.20064	0.20052	1.40116
B4(1)	1.20059	0.20088	1.40147
B4(2)	1.20097	0.20019	1.40116

3.3.2 Συνθήκες υγρού περιβάλλοντος

Ζυγίσθηκαν, περίπου 3g από κάθε δείγμα και τοποθετήθηκαν σε κάψες για την εισαγωγή τους σε ξηραντήρα ο οποίος στον πυθμένα του είχε νερό για την προσομοίωση της 100% υγρασίας.

Πίνακας 5: Δείγματα και οι ποσότητες για προσομοίωση σε συνθήκες υγρασίας 100%.

Δείγμα	Ποσότητα (g)
B4	2,90
B6	2,91
Lot204	2,87
Swy-2	2,77
STx-1b	2,81
B03112/1	2,88
B03086/8	2,93
B13636/3	2,79
ZnO	3,50

Αφού ζυγίστηκαν οι ποσότητες, τοποθετήθηκαν στις κάψες και έπειτα εισήχθησαν στον ξηραντήρα. Ο ξηραντήρας, προηγουμένως είχε τοποθετηθεί σε κλίβανο στους 30°C, για

24 h, με σκοπό τη πλήρη ξήρανσή του από οποιαδήποτε πτητική ουσία. Τα δείγματα παρέμειναν στον ξηραντήρα για 1 μήνα. Στη συνέχεια από κάθε κάψα ζυγίστηκαν 1,2g κάθε δείγματος και 0,2g εσωτερικού πρότυπου ZnO. Ακολούθησε ανάμιξη και άλεση των δειγμάτων στο γουδί αχάτη έτσι ώστε να επιτευχθεί όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ομογενοποίηση. Στη συνέχεια το κάθε δείγμα τοποθετήθηκε τους δειγματοφορείς και τα ομογενοποιημένα δείγματα τοποθετήθηκαν ξανά στον ξηραντήρα, έτσι ώστε να αποκατασταθεί η υγρασία στο 100%. Τέλος, ακολουθεί ακτινογράφιση στο Περιθλασίμετρο ακτίνων-X.

Πίνακας 6: Ποσότητες (σε g) οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δειγμάτων.

Όνομα	Δείγμα	Zinc Oxide	Συνολικό δείγμα
Lot204(1)	1.20019	0.20013	1.40032
Lot204(2)	1.20035	0.20051	1.40086
B03086/8(1)	1.20085	0.20030	1.40115
B03086/8(2)	1.20054	0.20058	1.40112
b13636/3(1)	1.20020	0.20075	1.40095
b13636/3(2)	1.20081	0.20025	1.40106
b03112/1(1)	1.20024	0.20083	1.40107
b03112/1(2)	1.20039	0.20060	1.40099
Swy-2(1)	1.20040	0.20053	1.40093
Swy-2(2)	1.20085	0.20039	1.40124
STx-1b(1)	1.20033	0.20090	1.40123
STx-1b(2)	1.20019	0.20043	1.40062
B6(1)	1.20044	0.20051	1.40095
B6(2)	1.20064	0.20052	1.40116
B4(1)	1.20086	0.20088	1.40174
B4(2)	1.20057	0.20019	1.40076

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 πέμπτο δεκαδικό ψηφίο, αφού έγινε στρογγυλοποίηση του πέμπτου δεκαδικού.

Σημαντικό ρόλο και στις δυο περιπτώσεις παίζει ο προσανατολισμός των κρυστάλλων διότι επηρεάζει την διαδικασία ποσοτικοποίησης των δειγμάτων (Hill & Howard, 1987). Στην εργασία χρησιμοποιήθηκαν ειδικά διαμορφωμένοι δειγματοφορείς με πλευρική οπή, η οποία επιτρέπει πλευρική τροφοδοσία του δείγματος χωρίς προσανατολισμό.

Πίνακας 7: Οι ποσοτικοί προσδιορισμοί των δειγμάτων μπεντονιτών μετά από θέρμανση στους 105°C.

Όνομα	Δείγμα g	Zinc Oxide g	Συνολικό Δείγμα g	%	AutoQuan	R _{wp}
Lot204(1)	1.20055	0.20013	1.40068	14.29	15.05	5.54
Lot204(2)	1.20071	0.20051	1.40122	14.31	14.59	5.26
B03086/8(1)	1.20078	0.20030	1.40108	14.30	15.45	7.08
B03086/8(2)	1.20070	0.20058	1.40128	14.31	13.90	6.57
b13636/3(1)	1.20025	0.20075	1.40100	14.33	13.85	6.81
b13636/3(2)	1.20086	0.20025	1.40111	14.29	14.11	6.73
b03112/1(1)	1.20088	0.20083	1.40171	14.33	13.79	6.58
b03112/1(2)	1.20069	0.20060	1.40129	14.32	13.58	6.24
Swy-2(1)	1.20045	0.20053	1.40098	14.31	13.85	8.74
Swy-2(2)	1.20055	0.20039	1.40094	14.30	13.96	7.46
STx-1b(1)	1.20099	0.20090	1.40189	14.33	13.69	6.70
STx-1b(2)	1.20097	0.20043	1.40140	14.30	13.85	6.84
B6(1)	1.20067	0.20051	1.40118	14.31	14.46	3.51
B6(2)	1.20064	0.20052	1.40116	14.31	13.98	3.45
B4(1)	1.20059	0.20088	1.40147	14.33	14.48	3.95
B4(2)	1.20097	0.20019	1.40116	14.29	15.69	3.94

Πίνακας 8: Οι ποσοτικοί προσδιορισμοί των δειγμάτων μπεντονιτών μετά από έκθεση σε συνθήκες υγρασίας 100%.

Όνομα	Δείγμα g	Zinc Oxide g	Συνολικό Δείγμα g	%	AutoQuan	R _{wp}
Lot204(1)	1.20019	0.20013	1.40032	14.29	14.15	5.53
Lot204(2)	1.20035	0.20051	1.40086	14.31	14.56	5.52
B03086/8(1)	1.20085	0.20030	1.40115	14.30	13.95	5.68
B03086/8(2)	1.20054	0.20058	1.40112	14.32	13.80	8.00
b13636/3(1)	1.20020	0.20075	1.40095	14.33	14.05	5.98
b13636/3(2)	1.20081	0.20025	1.40106	14.29	18.00	5.26
b03112/1(1)	1.20024	0.20083	1.40107	14.33	16.89	6.37
b03112/1(2)	1.20039	0.20060	1.40099	14.32	15.66	4.54
Swy-2(1)	1.20040	0.20053	1.40093	14.31	13.99	6.83
Swy-2(2)	1.20085	0.20039	1.40124	14.30	13.91	5.59
STx-1b(1)	1.20033	0.20090	1.40123	14.34	13.59	5.47
STx-1b(2)	1.20019	0.20043	1.40062	14.31	14.21	9.55
B6(1)	1.20044	0.20051	1.40095	14.31	13.66	5.51
B6(2)	1.20064	0.20052	1.40116	14.31	14.84	3.75
B4(1)	1.20086	0.20088	1.40174	14.33	13.40	7.78
B4(2)	1.20057	0.20019	1.40076	14.29	12.69	6.09

3.4 Περιθλασίμετρο ακτίνων Brucker AXS X D8 advance

Το περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ που χρησιμοποιήθηκε είναι το D8 advance της Brucker AXS και ανήκει στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Τα βασικά συστατικά μέρη του οργάνου είναι τα ακόλουθα :

- λυχνία των ακτίνων-Χ
- μονάδα παραγωγής υψηλής τάσεως
- απαριθμητής ακτίνων-Χ
- γωνιόμετρο
- ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής κρούσεων
- μονάδα του υπολογιστή

3.5 Λογισμικό Autoquan

Στην παρούσα εργασία προσδιορίστηκε το περιεχόμενο σε άμορφο υλικό σειράς δειγμάτων με τη μέθοδο Rietveld, με χρήση του λογισμικού Autoquan. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των φάσεων που απαρτίζουν τα δείγματα πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του κώδικα BGMN του λογισμικού Rayflex Autoquan 2.8 που βασίζεται στη μέθοδο Rietveld.

Η μέθοδος Rietveld όπως αναφέρεται και παραπάνω είναι μια από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους ποσοτικής ανάλυσης, η οποία χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια. Το βασικό της πλεονέκτημα έναντι άλλων μεθόδων ποσοτικής ανάλυσης είναι η καλύτερη χρήση των δεδομένων περιθλασιμετρίας που προκύπτουν.

Ο κώδικας BGMN® είναι ένα πρόγραμμα με εξαιρετικά χαρακτηριστικά σύγκλισης το οποίο δεν απαιτεί καμία ενέργεια από τον χρήστη κατά τον υπολογισμό. Αυτό επιτυγχάνεται με τον καθορισμό των συνθηκών γεωμετρίας του οργάνου, αφενός, και αφετέρου με τον περιορισμό του εύρους τιμών όλων των παραμέτρων που πρέπει να προσαρμοστούν. Η προσαρμογή του υποβάθρου περίθλασης γίνεται αυτόματα κατά τη διάρκεια του υπολογισμού. Η μοντελοποίηση του προτιμώμενου προσανατολισμού και η δυνατότητα για την περιγραφή των διαταραχών πλέγματος ενσωματώνονται επίσης από τον κώδικα BGMN®.

Το AUTOQUAN συνδυάζει το αναλυτικό δυναμικό του BGMN® σε μια επιφάνεια χρήστη. Αφού επιλεγθούν τα αρχεία δεδομένων, η γεωμετρία του οργάνου και οι φάσεις που περιέχονται στο δείγμα, ξεκινά ο υπολογισμός. Η γραφική παράσταση των μετρούμενων

μεγεθών και της γραμμής απόκλισης από την καμπύλη που δίνει το ακτινογράφημα (fitting) ενώ η διαδικασία υπολογισμού βρίσκεται ακόμη σε εξέλιξη επιτρέπει την έγκαιρη αναγνώριση μιας ελλιπούς ποσοτικής ανάλυσης. Πρωταρχικό στοιχείο του AUTOQUAN είναι η βάση δεδομένων των φάσεων, η οποία επεκτείνεται συνεχώς. Η αποθήκευση των μετρούμενων τιμών, οι συνθήκες γεωμετρίας του οργάνου, οι φάσεις που περιέχονται στο δείγμα και τα αποτελέσματα διευκολύνουν περαιτέρω υπολογισμούς.

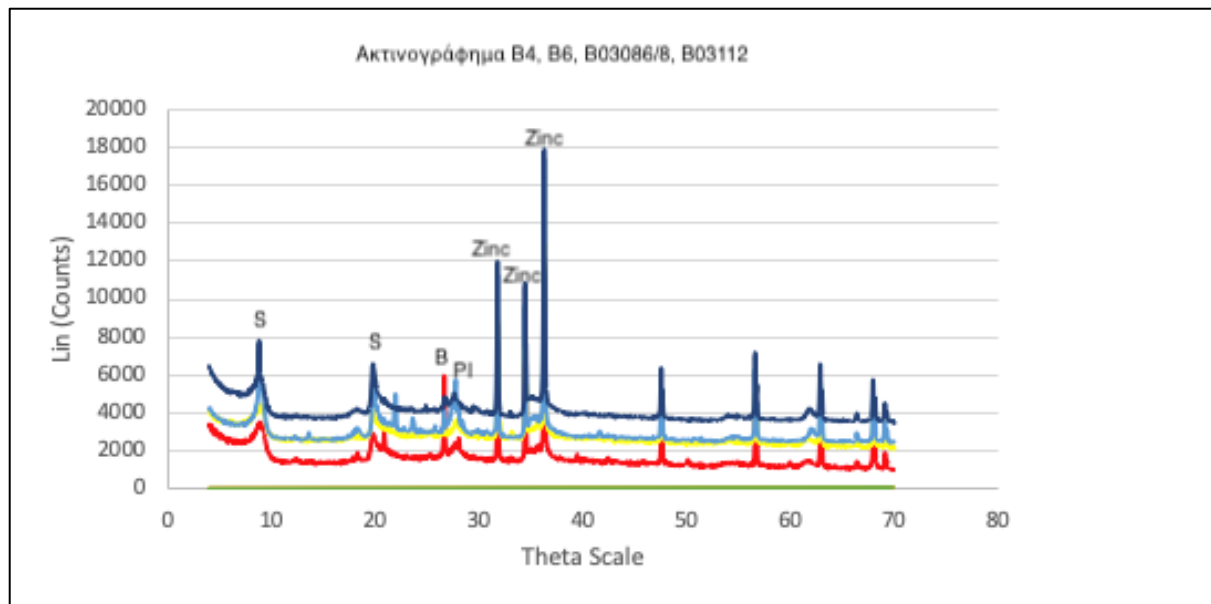
4^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

4.1 Περιγραφή δειγμάτων

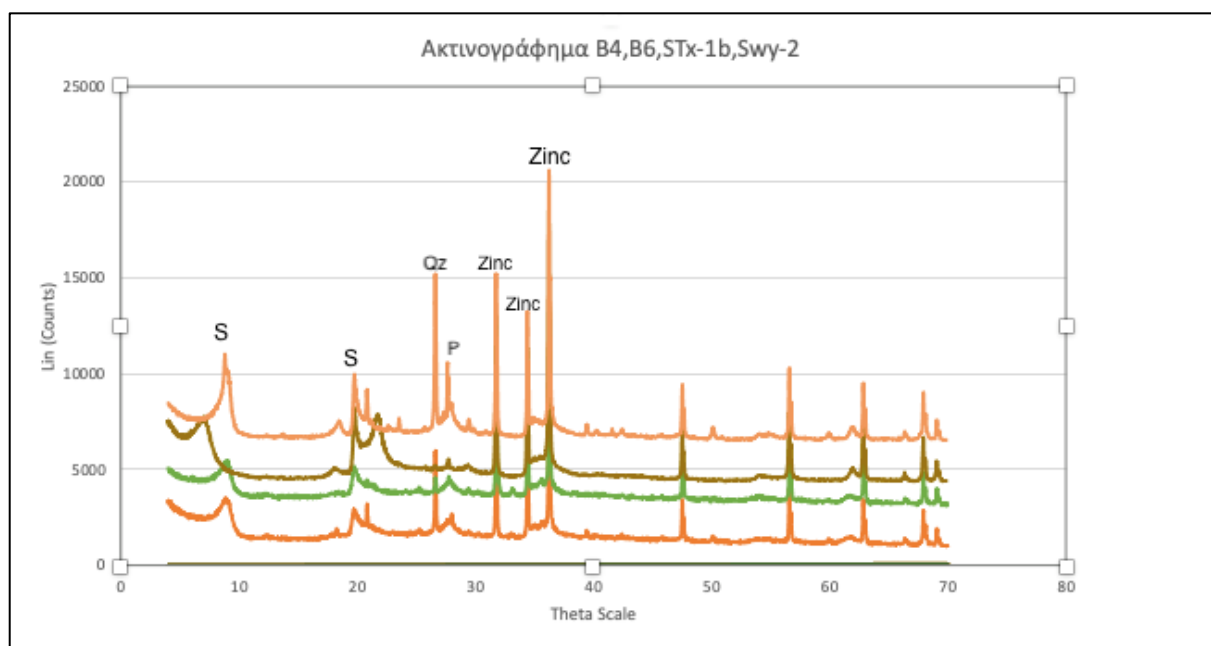
Τα ακτινογραφήματα των μπεντονιτών καταγράφηκαν σε δύο διαφορετικές σε συνθήκες. Στη πρώτη περίπτωση τα δείγματα ξηράθηκαν επί 24 ώρες στους 105° C και στη δεύτερη περίπτωση μετά από έκθεση σε περιβάλλον 100% υγρασίας. Σε όλα τα δείγματα κυρίαρχο ορυκτό είναι ο σμεκτίτης με κύριο ανταλλάξιμο κατιόν το Ca^{2+} και σε μικρότερο ποσοστό ο σμεκτίτης με κύριο ανταλλάξιμο κατιόν το Na^{1+} , εκτός από το δείγμα B4 το οποίο δε περιέχει καθόλου σμεκτίτη με κύριο ανταλλάξιμο κατιόν το Na^{1+} (προέλευση Ινδία). Σε μικρότερα ποσοστά υπάρχουν καλιούχοι άστριοι με την μορφή του σανίδινου και ασβεστίτης σε όλα σχεδόν τα δείγματα. Ακόμη απαντά πλαγιόκλαστο, κυρίως αλβίτης και ανδεσίνης, ενώ σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζεται χαλαζίας, βιοτίτης, καολινίτης, δολομίτης, και ανατάσης.

Τα παρακάτω ακτινογραφήματα παρουσιάζουν τις κύριες φάσεις των μπεντονιτών στους 105° C. Ο τίτλος του κάθε ακτινογραφήματος που σημειώνεται από πάνω, υποδηλώνει τη σειρά με την οποία απεικονίζεται το διάγραμμα του κάθε δείγματος.

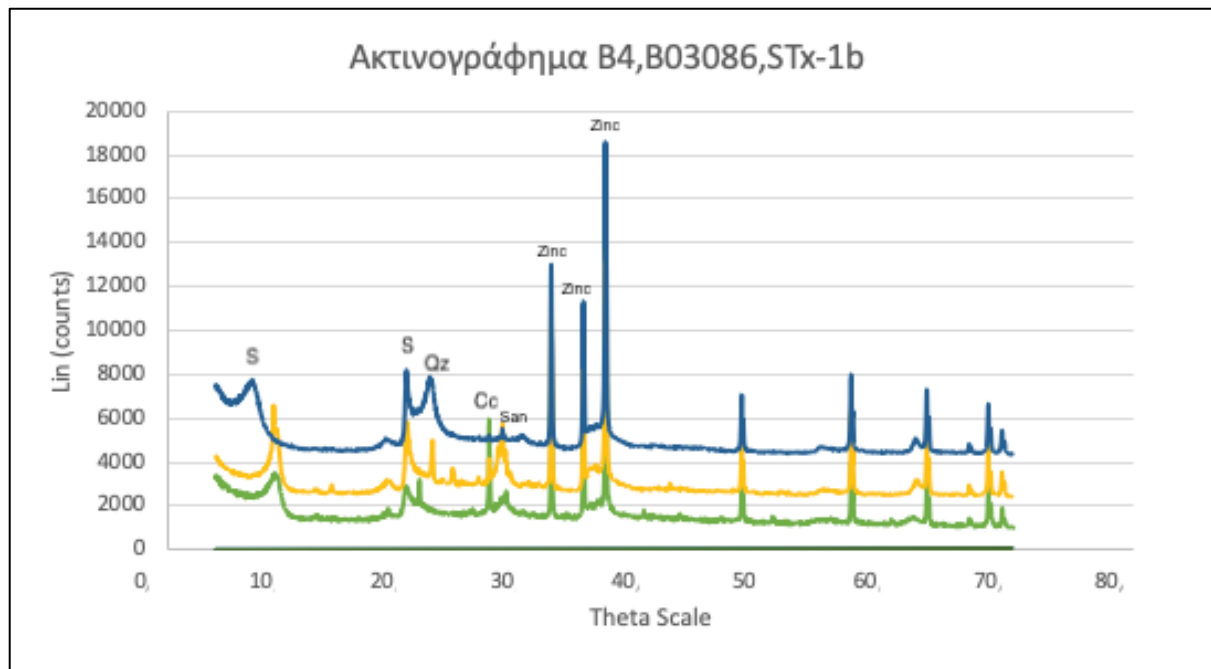
Π.χ το διάγραμμα του δείγματος B4 που βλέπουμε αρχικά στον τίτλο του πρώτου ακτινογραφήματος εντοπίζεται στο κάτω μέρος με χρώμα κόκκινο και ου το κάθε εξής.



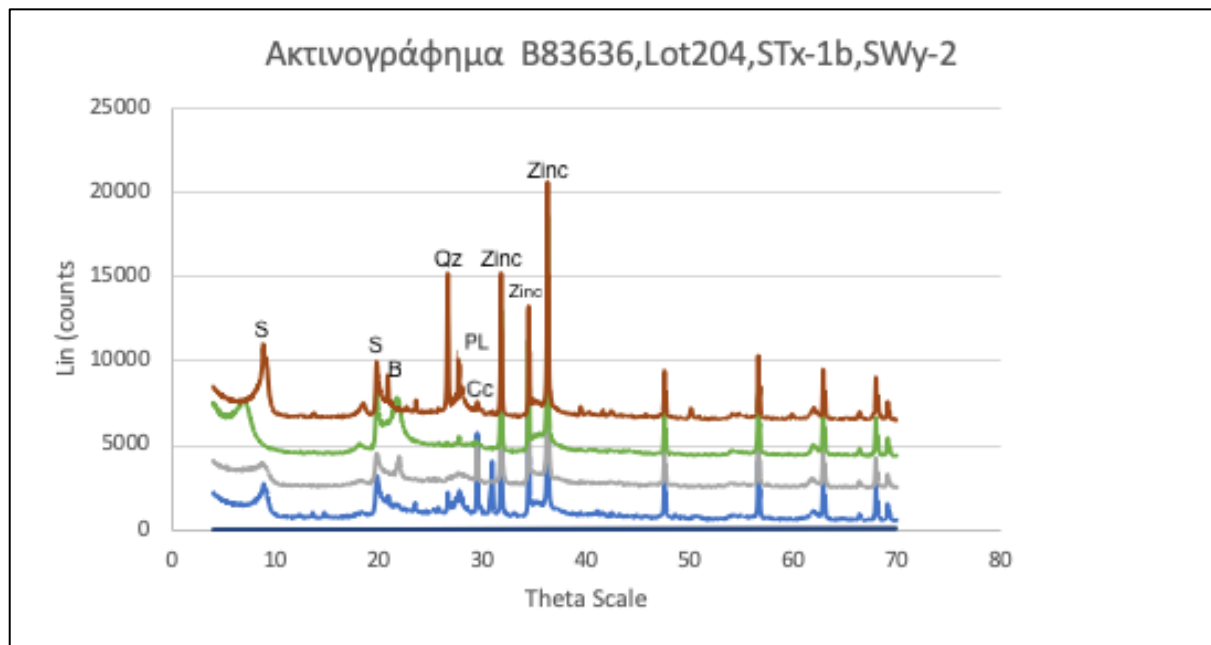
Γράφημα 1: Ακτινογράφημα Ινδίας-Ελλάδας



Γράφημα 2: Ακτινογράφημα Ινδίας-Η.Π.Α.



Γράφημα 3: Ακτινογράφημα Ινδίας-Ελλάδας-Η.Π.Α.



Γράφημα 4: Ακτινογράφημα Ελλάδας-Βουλγαρίας-Η.Π.Α.

Επεξήγηση των συμβόλων:

- S: Σμεκτίτης
- B: Βιοτίτης
- Qz: Χαλαζίας
- Pl: Πλαγιόκλαστο
- Cc: Ασβεστίτης
- San: Σανίδινο

Με την εισαγωγή των κατάλληλων ορυκτών για κάθε δείγμα, επιτεύχθηκε η ταύτιση των ανακλάσεων μεταξύ των πειραματικών και θεωρητικών γωνιογραμμάτων. Αποτέλεσμα αυτής της ενέργειας ήταν να μειωθεί το συστηματικό σφάλμα.

Κάθε δείγμα αναλύθηκε δυο φορές. Ο Πίνακας 9 αναφέρει τα ποσοστά των φάσεων των δειγμάτων σε ξήρανση στους 105° C και ο Πίνακας 10 καταγράφει τα ποσοστά των φάσεων των δειγμάτων μετά από έκθεση σε περιβάλλον 100% υγρασίας. Οι φάσεις του σμεκτίτη προέκυψαν 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 ορισμένα να έχουν διαφορετικές περιεκτικότητες ενώ σε μερικές περιπτώσεις κάποιες φάσεις εμφανίζονται μόνο στο ένα επαναληπτικό δείγμα. Στον παρακάτω πίνακα (

Πίνακας 11) φαίνονται τα ποσοστά εσωτερικού προτύπου και άμορφης μάζας για τις δυο συνθήκες μελέτης.

Ποσοστά φάσεων δειγμάτων σε συνθήκες 105 °C																		
Κωδικοί Δειγμάτων	Άμωφα Μάζα (%)	Smectite	Quartz	Plagioclase	Calcite	Clinoptilolite	Gibbsite	Goethite	Hematite	Kaolinite	Anatase	Maghemite	Nontronite	Muscovite	Cristobalite	Dolomite	Pyrite	Sandine
Lot.204 (1)	6.3	69.6	0.25	4.0	2.19	-	-	-	-	-	0.48	-	-	-	14.49	-	0.37	2.3
Lot.204 (2)	0.0	75.8	0.31	4.14	3.13	-	2.78	-	-	12.07	0.52	3.02	-	-	13.27	-	0.21	2.6
B.03086/8 (1)	-8.31	52.2	0.5	13.6	1.3	-	-	-	-	0.8	-	-	-	6.0	3.7	-	-	10.3
B.03086/8 (2)	-2.4	65.1	0.76	10.74	0.95	-	-	-	-	0.92	-	-	-	7.88	4.04	-	-	12.1
B.03112/1 (1)	-0.1	79.8	0.15	7.41	1.7	-	-	-	-	0.86	-	-	-	6.83	-	-	-	3.4
B.03112/1 (2)	-0.6	79.4	1.1	6.63	1.25	-	-	-	-	0.18	-	-	-	6.92	-	-	-	5.1
B.13636/3 (1)	0.0	70.9	1.38	10.81	3.33	-	-	-	-	1.5	0.95	-	-	-	0.36	3.84	1.52	5.4
B.13636/3 (2)	0.0	69.3	1.76	9.6	3.4	-	-	-	-	2.08	0.97	-	-	-	0.3	3.79	1.44	7.4
Swy-2 (1)	5.0	66.5	8.7	12.7	2.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.8
Swy-2 (2)	5.6	65.6	10.4	9.9	2.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.1
B6 (1)	-0.1	78.14	1.52	8.58	1.72	0.70	-	3.73	2.99	1.55	0.93	0.51	-	-	-	-	-	-
B6 (2)	-1.1	78.9	1.37	9.37	1.54	0.49	-	4.01	2.39	1.4	1.05	0.54	12.6	-	-	-	-	-
B4 (1)	6.4	65.6	6.5	10.1	1.3	1.3	1.3	4.3	0.7	1.4	1.0	-	-	-	-	-	-	-
B4(2)	7.1	65.5	6.9	11.1	0.9	0.3	1.5	3.8	0.7	1.0	1.3	7.68	-	-	-	-	-	-
STx-1b (1)	-2.0	71.8	0.87	1.71	0.99	-	-	-	-	0.98	-	-	-	-	25.7	-	-	-
STx-1b (2)	0.0	64.6	0.45	-	1.69	-	-	-	-	0.83	-	-	-	-	32.50	-	-	-

Πίνακας 9: Ποσοστά φάσεων δειγμάτων σε συνθήκες ξήρανσης.

Ποσοστά φάσεων δειγμάτων σε συνθήκες 100% υγρασίας																			
Κωδικοί Δειγμ/των	Αμορφη Μάζα (%)	Smectite	Quartz	Plagioclase	Calcite	Clinoptilolite	Biotite	Goethite	Hematite	Kaolinite	Anatase	Maghemite	Nontronite	Andesine	Cristobalite	Dolomite	Pyrite	Illite	Sanidine
Lot.204 (1)	2.2	72.3	0.8	3.3	3.0	-	-	-	-	-	1.4	-	-	-	12.9	-	-	-	4.1
Lot.204 (2)	1.7	78.1	0.8	1.9	2.9	-	-	-	-	-	1.3	-	-	-	10.3	-	-	-	3.1
B.03086/8 (1)	23.0	58.7	0.9	7.8	0.7	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	3.0	5.5
B.03086/8 (2)	29.2	39.7	1.4	10.5	2.6	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-	-	-	-	5.9	10.1
B.03112/1 (1)	29.8	61.7	0.8	-	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.3	3.0
B.03112/1 (2)	25.7	64.8	1.1	-	1.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.1	3.6
B.13636/3 (1)	11.52	57.4	3.5	-	9.4	-	-	-	-	-	-	3.86	-	-	-	5.88	-	5.11	2.24
B.13636/3 (2)	13.89	60.0	2.9	-	6.7	-	-	-	-	-	-	4.23	-	-	-	3.86	-	6.25	2.17
Swy-2 (1)	0.0	70.9	13.4	7.4	1.8	-	3.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.2
Swy-2 (2)	0.0	70.9	12.7	6.4	1.7	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.5
B6 (1)	4.0	73.8	2.1	5.5	2.6	1.0	-	3.6	3.5	-	1.4	2.6	-	-	-	-	-	-	-
B6 (2)	0.0	79.5	2.2	2.0	2.2	1.3	-	2.5	2.7	-	2.6	0.6	-	-	-	-	-	-	-
B4 (1)	7.6	30.9	13.0	23.0	4.8	-	-	2.9	5.5	9.7	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-
B4(2)	22.1	26.4	10.9	13.5	4.1	-	-	1.5	3.9	16.5	1.1	-	-	-	-	-	-	-	-
STx-1b (1)	0.4	56.4	0.7	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	37.1	-	-	4.2	0.6
STx-1b (2)	0.0	46.0	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	48.0	-	-	5.2	1.9

Πίνακας 10: Ποσοστά φάσεων δειγμάτων σε συνθήκες υγρασίας

Στον

Πίνακας 11 φαίνονται τα ποσοστά εσωτερικού προτύπου και άμορφης μάζας για τις δυο συνθήκες μελέτης και αποκαλύπτει ότι η μέθοδος Rietveld δίνει στην πλειονότητα των δειγμάτων που ξηράνθηκαν στους 105°C χαμηλότερες τιμές ZnO από αυτές που εισαγάγαμε ως εσωτερικό πρότυπο στα μελετούμενα δείγματα. Επομένως με εξαίρεση τα δείγματα SWy-2 και B4, οι μπεντονίτες δεν περιέχουν άμορφο υλικό. Τα δείγματα SWy-2 και B4 περιέχουν περίπου 5,5% και 6,7% άμορφο υλικό. Αντίθετα, σε συνθήκες πλήρους ενυδάτωσης οι περιεκτικότητες ZnO που προσδιορίστηκαν με το Autoquan ήταν πάντοτε υψηλότερες ή ίσες με τις πραγματικές. Παρόλα αυτά, η επαναληπτικότητα των μετρήσεων ήταν σε όλες τις περιπτώσεις καλή με εξαίρεση το δείγμα B03086/8 σε συνθήκες ξήρανσης και το δείγμα B4 σε συνθήκες 100% υγρασίας τα οποία παρουσίασαν μεγαλύτερες διακυμάνσεις μεταξύ των

Πίνακας 11: Ποσοστά εσωτερικού προτύπου και άμορφης μάζας για τις δυο συνθήκες μελέτης.

Κωδικοί Δειγμ/των	Συνθήκες υγρασίας 100%			Συνθήκες ξήρανσης 105 °C		
	ZnO (%)	ZnO (AutoQuan) (%)	Άμορφη Μάζα (%)	ZnO (%)	ZnO (AutoQuan) (%)	Άμορφη Μάζα (%)
Lot204(1)	14.29	14.60	2.20	14.29	15.05	6.30
Lot204(2)	14.31	14.56	1.70	14.31	14.29	0.00
B03086/8(1)	14.30	17.50	23.00	14.30	13.45	-8.30
B03086/8(2)	14.32	18.45	29.20	14.31	13.92	-2.40
b13636/3(1)	14.33	15.95	11.52	14.33	14.12	-2.40
b13636/3(2)	14.29	16.25	13.89	14.29	14.28	0.00
b03112/1(1)	14.33	18.60	29.80	14.33	14.31	-0.10
b03112/1(2)	14.32	17.98	25.7	14.32	14.24	-0.60
Swy-2(1)	14.31	14.31	0.00	14.31	15.0	5.00
Swy-2(2)	14.30	14.30	0.00	14.30	15.11	5,60
STx-1b(1)	14.34	14.39	0.40	14.33	14.05	-2.00
STx-1b(2)	14.31	14.30	0.00	14.30	14.31	0,00
B6(1)	14.31	14.85	4.00	14.31	14.30	-0.10
B6(2)	14.31	14.30	0.00	14.31	14.16	-1.10
B4(1)	14.33	15.42	7.60	14.33	15.23	6.4
B4(2)	14.29	17.43	22.10	14.29	15.30	7.1

Η μέθοδος μελέτης, Rietveld είναι αποτελεσματική, εξαιρετικά γρήγορη και κατάλληλη για ποσοτική ανάλυση σε πολυκρυσταλλικά λεπτόκοκκα πετρώματα σαν τους μπεντονίτες που μελετήθηκαν. Τα δείγματα που αναλύθηκαν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρότυπα αναφοράς για τους συγκεκριμένους μπεντονίτες και πιθανότατα τη περιοχή προέλευσης. Το σημαντικότερο ίσως βήμα στη διαδικασία των μετρήσεων είναι η προσεκτική

και με ακρίβεια προετοιμασία και επεξεργασία των δειγμάτων μελέτης, αλλά και η ίδια η τελική μέτρηση.

Από τους Πίνακας 9 και Πίνακας 10 προκύπτει πως και στις δύο συνθήκες (υγρασίας και ξήρανσης) καταγράφονται τα ίδια ορυκτά για το κάθε δείγμα με διαφορετικές περιεκτικότητες, κατά κύριο λόγο. Αυτό οφείλεται στη διαφορετική περιεκτικότητα σε άμορφο υλικό που προσδιορίστηκαν στις διαφορετικές συνθήκες.

5^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ/ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

5.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα διπλωματική εργασία αφορούσε μια προσπάθεια προσδιορισμού του άμορφου στοιχείου που εμπεριέχεται στον μπεντονίτη σε συνθήκες υγρασίας 100% και θερμοκρασίας 105°C με τη μέθοδο Rietveld. Σαν γενικό συμπέρασμα της θεωρητικής ανασκόπησης, ο μπεντονίτης όπως και άλλοι ορυκτοί πόροι ξεχώρισε ως πυλώνας για την βιωσιμότητα της οικονομικής ανάπτυξης και ποιότητα ζωής.

Όπως προέκυψε από την ερευνητική διαδικασία που εφαρμόστηκε, η μέθοδος Rietveld ενδείκνυται για την μελέτη σμεκτιτών αργίλων όπως είναι ο μπεντονίτης. Ξεχώρισε ως αποτελεσματική και γρήγορη μέθοδος στην ποιοτική ανάλυση πολυκρυσταλλικών λεπτόκοκκων πετρωμάτων, καταδεικνύοντας στατιστικά σημαντικά αποτελέσματα για τους υπό έρευνα μπεντονίτες στις συνθήκες που θέσαμε. Λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω, τα δείγματα που επιλέχθηκαν και αναλύθηκαν για την συγκεκριμένη έρευνα μπορούν να αξιοποιηθούν ως πρότυπα των μπεντονιτών που μελετήθηκαν καθώς και πιθανών άλλων από την ίδια περιοχή προέλευσης. Ωστόσο υπογραμμίζεται πως το σημαντικότερο ίσως βήμα στη διαδικασία των μετρήσεων είναι η προσεκτική και με ακρίβεια προετοιμασία και επεξεργασία των δειγμάτων μελέτης, αλλά και η ίδια η τελική μέτρηση που θα πρέπει να γίνεται σχολαστικά σε κάθε περίπτωση.

Αξιοσημείωτοι είναι οι παράγοντες που ξεχωρίσαμε ως αναφορά τα τελικά αποτελέσματα που προέκυψαν. Όπως παρατηρήθηκε η ακρίβεια των μετρήσεων, η προετοιμασία των δειγμάτων, η προσεκτική εφαρμογή της βελτίωσης, οι ελλειπείς καρτέλες των ορυκτών που χρησιμοποιούνται από το λογισμικό καθώς και η εμπειρία του ερευνητή πάνω στην έρευνα αφορούν περιορισμούς της ερευνητικής διαδικασίας. Επηρεάζουν τόσο τον ερευνητικό σχεδιασμό όσο και την διεκπεραίωση της μελέτης ενώ επίσης καθορίζουν την αξιοπιστία και επιστημονική εγκυρότητα των εκάστοτε ερευνών που δημοσιεύονται.

Από τις μετρήσεις και αναλύσεις που εφαρμόσαμε στα παραπάνω κεφάλαια και λόγω των αποτελεσμάτων που προέκυψαν, υποθέτουμε πως τα θετικά ποσοστά της άμορφης μάζας σε συνθήκες υγρασίας 100% υπονοούν την ύπαρξη άμορφου υλικού με λίγες εξαιρέσεις.

Τέλος παρατηρήθηκε, ότι σε συνθήκες πλήρους υγρασίας και ξήρανσης ότι στο ίδιο δείγμα, εμφανίζονται τα ίδια ορυκτά με διαφορετικές περιεκτικότητες ενώ σε μερικές περιπτώσεις κάποιες φάσεις εμφανίζονται μόνο στο ένα επαναληπτικό δείγμα. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται όπως προαναφέρθηκε στη διαφορετική περιεκτικότητα σε άμορφο υλικό που

προσδιορίστηκαν στις διαφορετικές συνθήκες και στην ετερογένεια των συγκεκριμένων δειγμάτων .

5.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Με την ολοκλήρωση της πτυχιακής και ερευνητικής ανασκόπησης ως αναφορά τα ορυκτά γίνεται αντιληπτός ο ορυκτός πλούτος της γης αλλά και συγκεκριμένα της Ελλάδας. Η εκμετάλλευση και εφαρμογή τους σε διάφορους τομείς επιστήμης, βιομηχανίας και γενικής ανάπτυξης καθιστά την ορυκτολογική ανάλυση αναγκαία. Οι έρευνες και τα πειράματα που αφορούν την ορυκτολογική σύσταση των πετρωμάτων επομένως ενθαρρύνονται και κρίνονται ζωτικής σημασίας για την διάνθηση των γνώσεων μας με άμεσο τρόπο.

Επιπρόσθετες μελλοντικές ενέργειες που προτείνουμε αφορούν την μελέτη εξειδικευμένων φυσικοχημικών ιδιοτήτων ορισμένων ορυκτών.

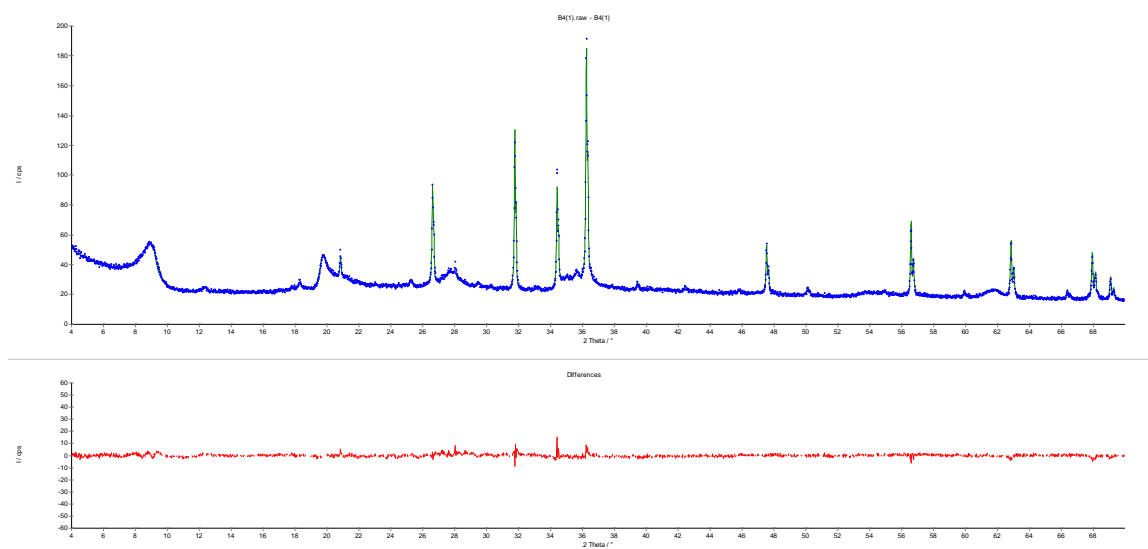
Επιπλέον αφού η ποιότητα και ποσότητα των ορυκτών καθιστά την εκμετάλλευσή τους βιώσιμη και προσοδοφόρα, εύλογα δημιουργείται η ανάγκη για περαιτέρω εξειδίκευση και των εμπλεκόμενων ερευνητών και ανθρωπίνου δυναμικού στον κλάδο.

Ειδικότερα, περαιτέρω μελέτη ως αναφορά συγκεκριμένα τον μπεντονίτη θα μπορούσε να θέτει διαφορετικές μεταβλητές και συνθήκες υγρασίας για τον προσδιορισμό της άμορφης μάζας. Εναλλακτικά διατηρώντας τις ίδιες συνθήκες υγρασίας με την παρούσα μελέτη θα μπορούσε να τεθεί διαφορετικό πρότυπο αναφοράς για τον προσδιορισμό της άμορφης μάζας. Εύστοχη θα ήταν και η επεξεργασία παραπάνω δειγμάτων με διαφορετικές ιδιότητες για την ανάμειξη εσωτερικού προτύπου. Την έρευνα θα μπορούσε να ευνοήσει επίσης και η αναζήτηση και εφαρμογή άλλων μεθόδων για την επίδραση της πλήρης σχετικής υγρασίας και τον ακριβή προσδιορισμό της άμορφης μάζας. Ολοκληρώνοντας, χρήσιμη θα ήταν μελέτη φάσεων που δεν υπολογίζονται από την μέθοδο Rietveld.

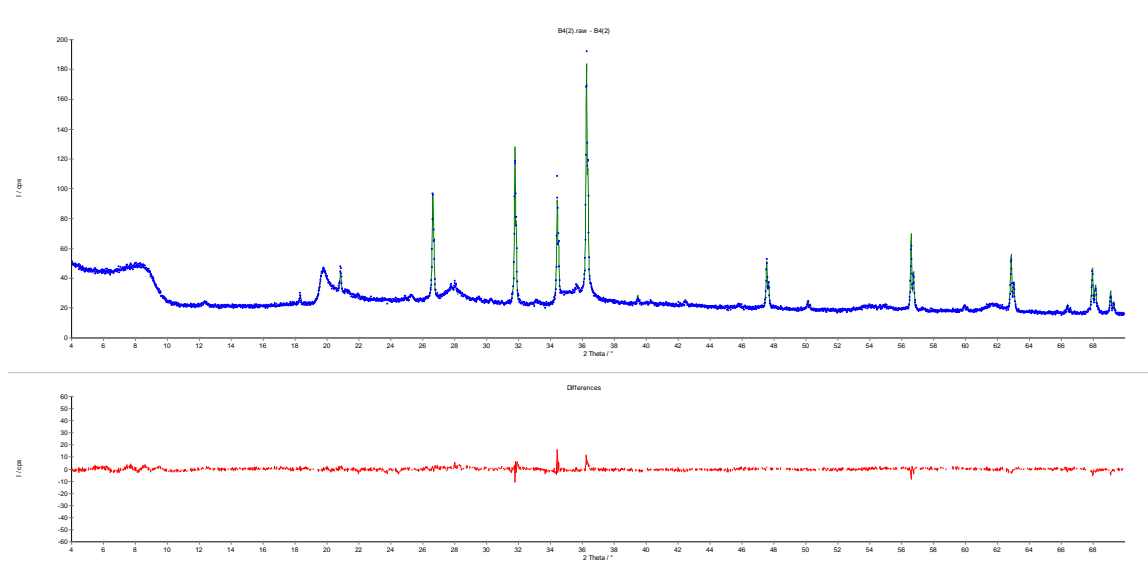
Παράρτημα

105°C

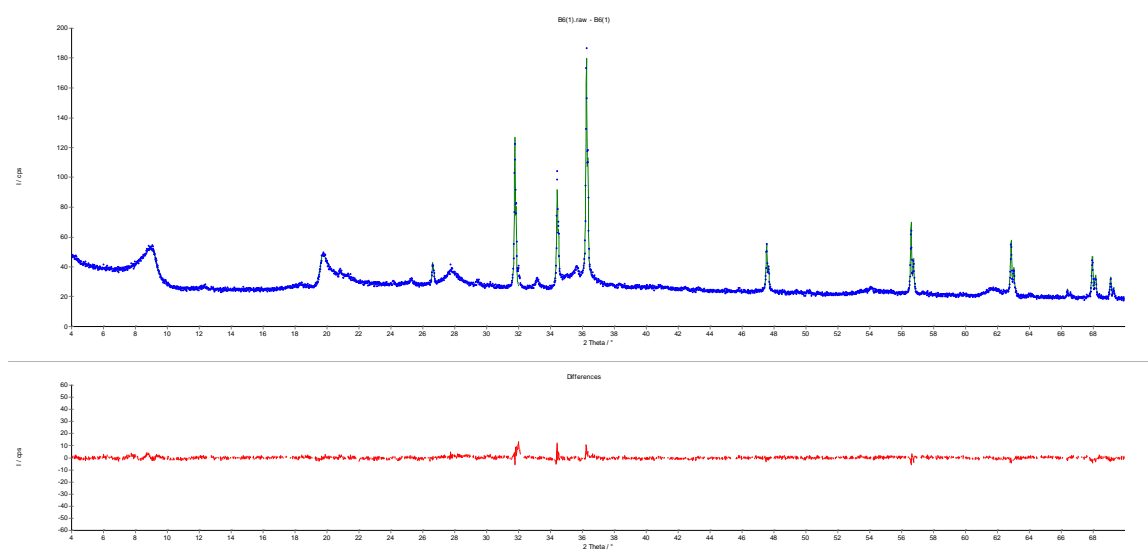
B4(1)



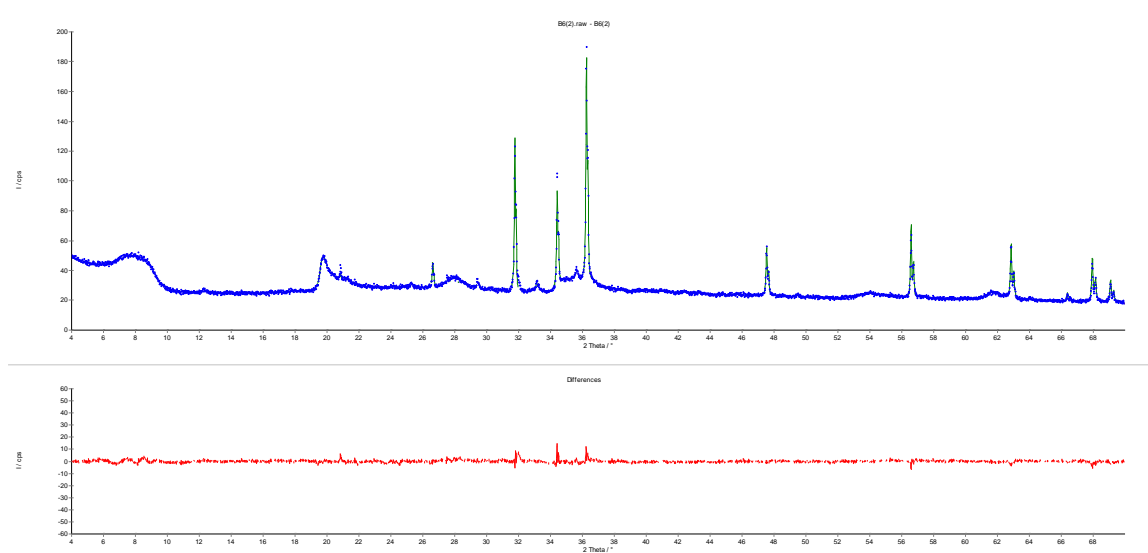
B4(2)



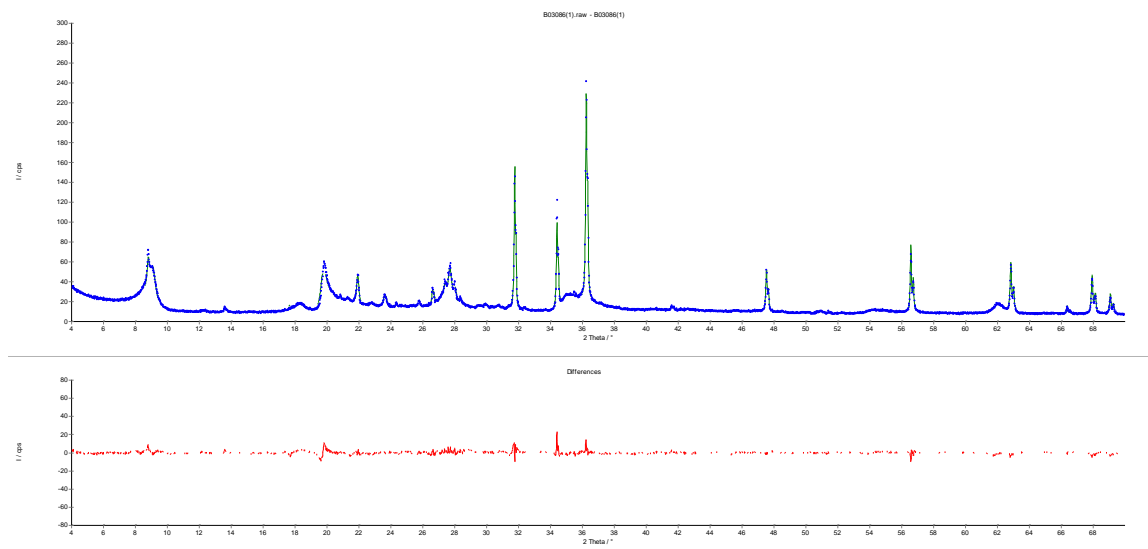
B6(1)



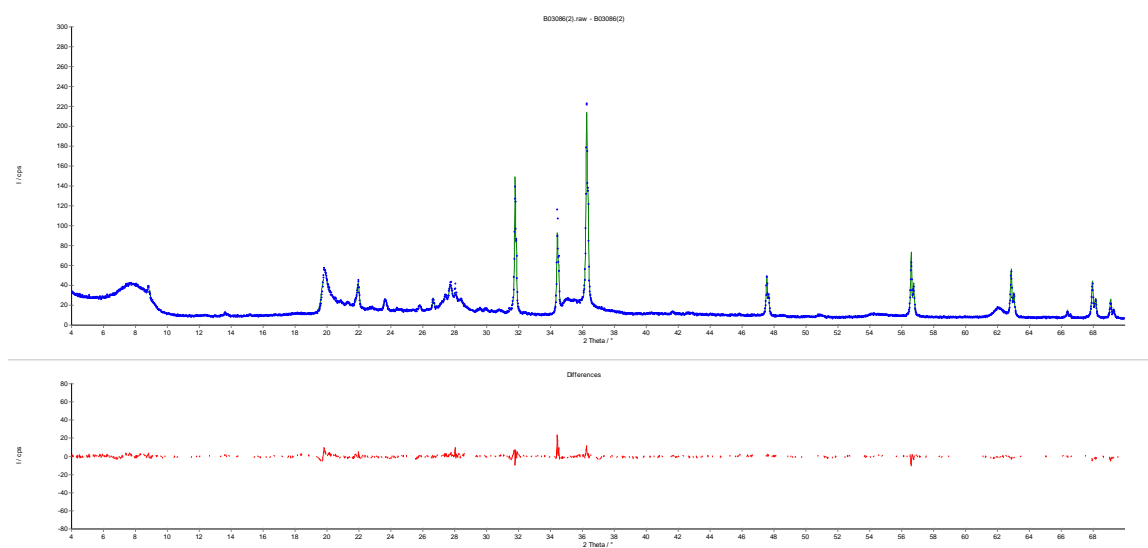
B6(2)



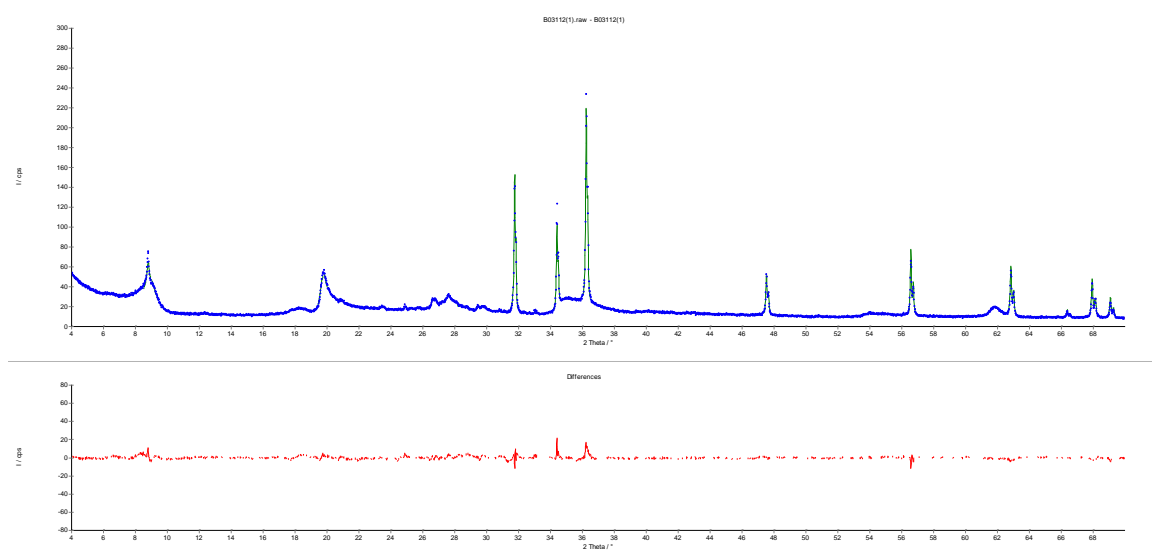
B03086/8(1)



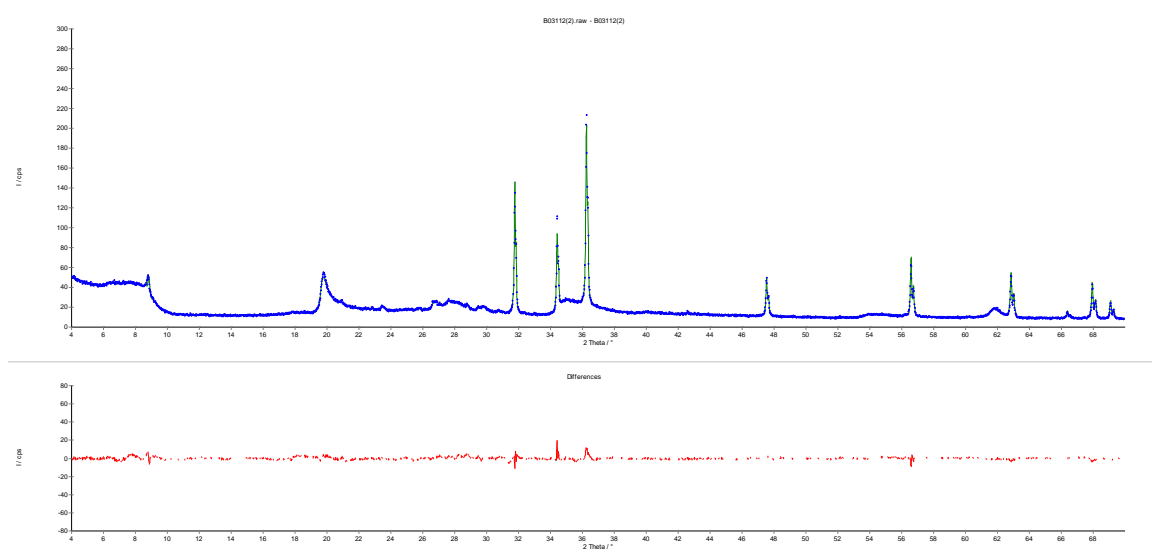
B03086/8(2)



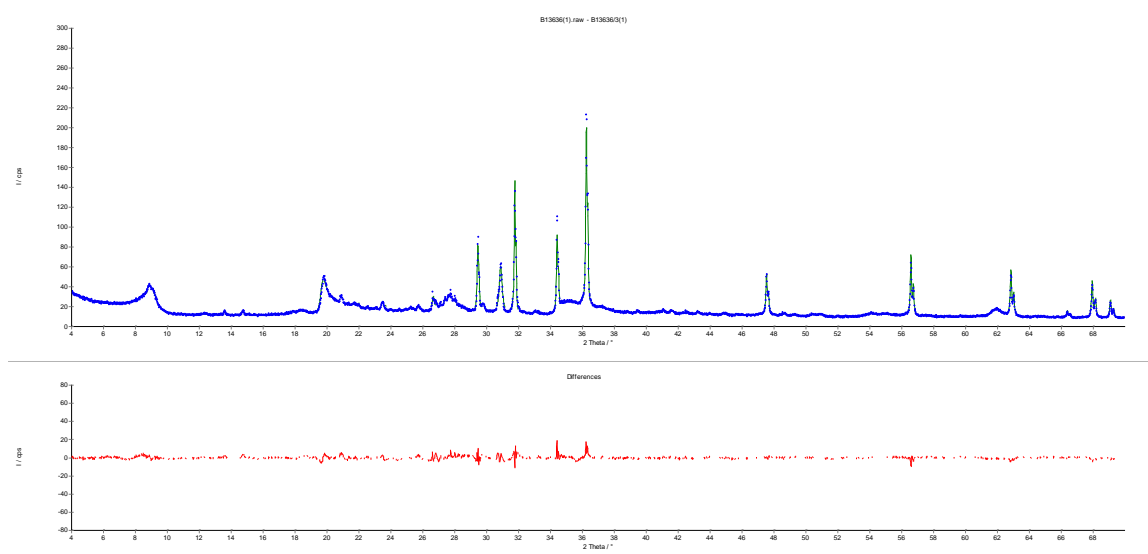
B03112/1(1)



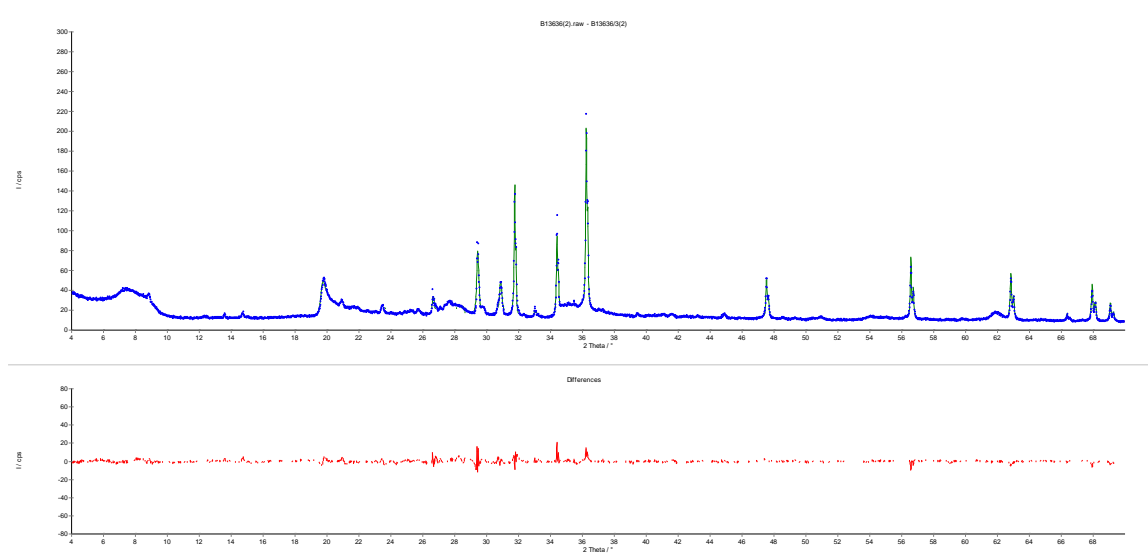
B03112/1(2)



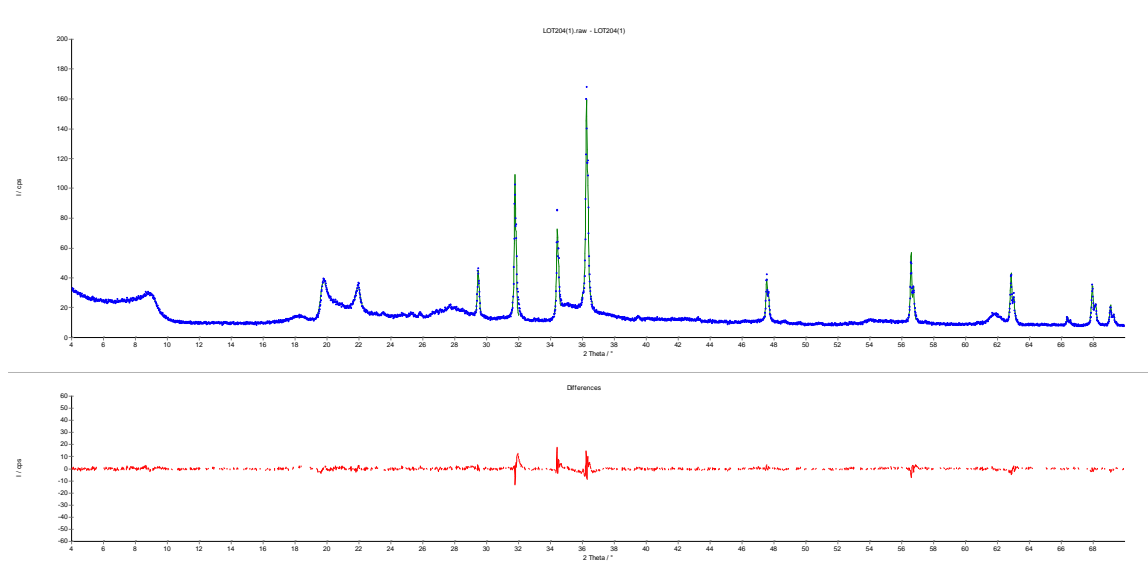
B13636/3(1)



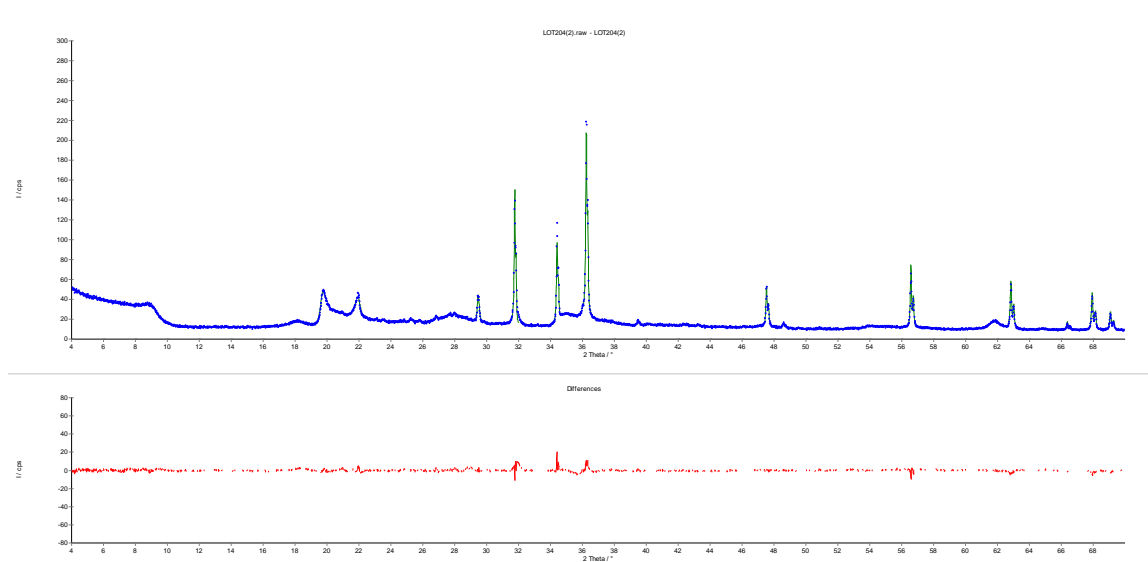
B13636/3(2)



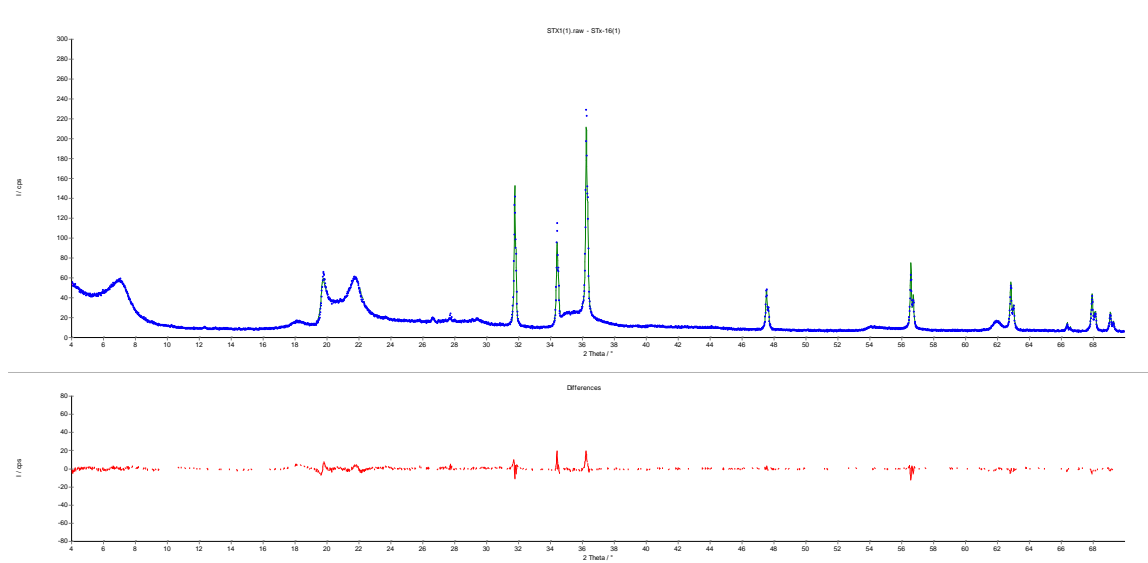
LOT204(1)



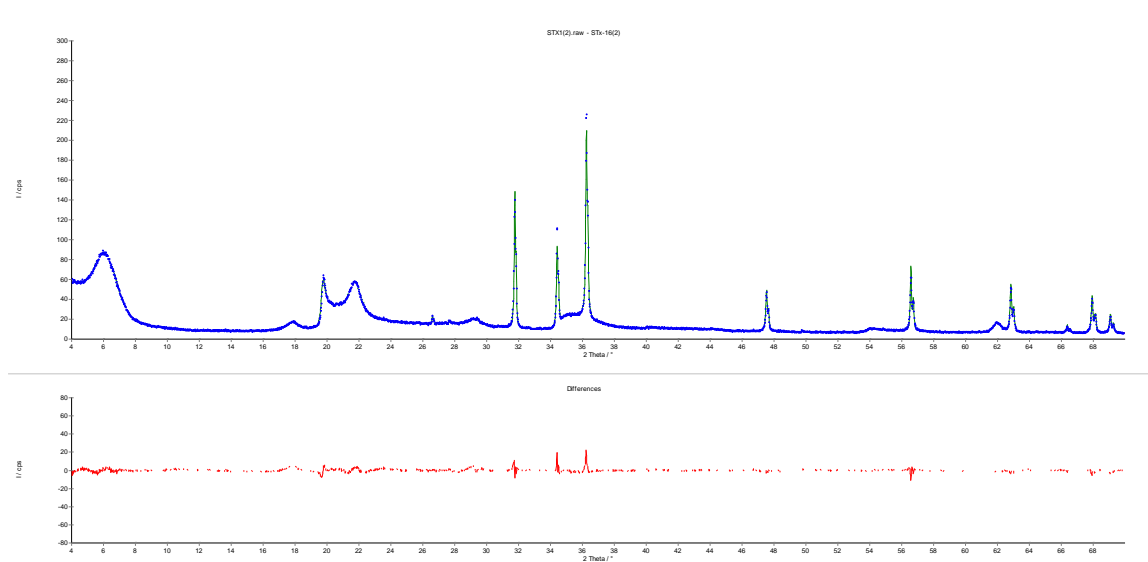
LOT204(2)



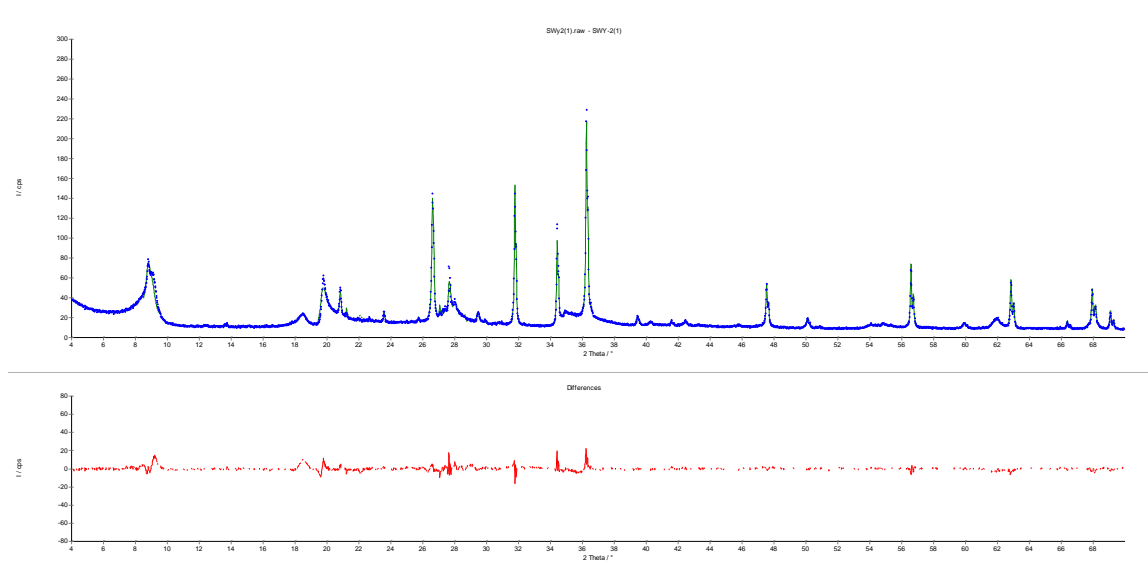
STx-1b(1)



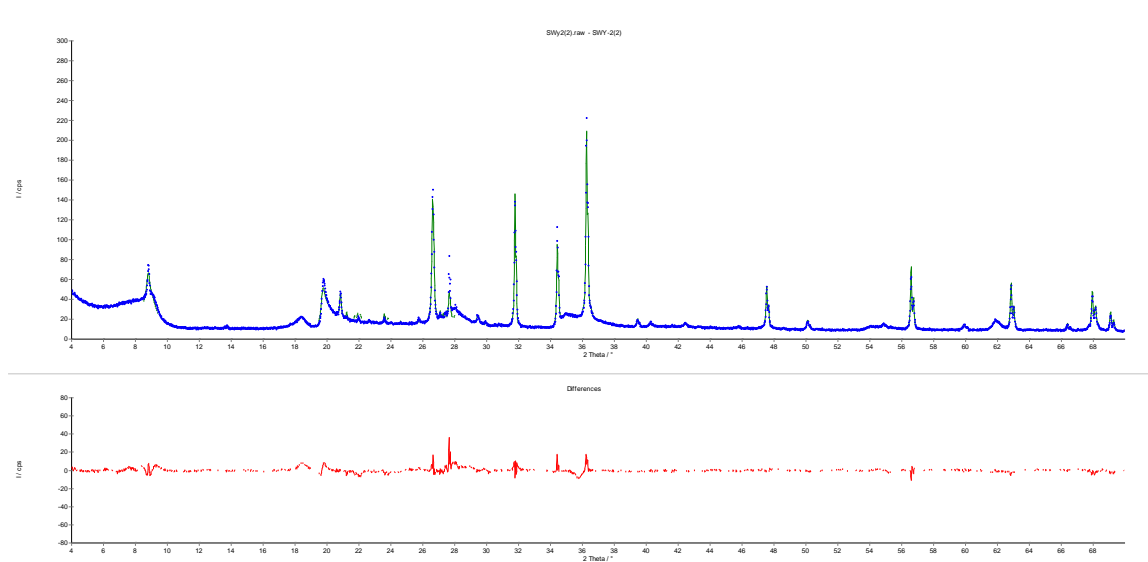
STx-1b(2)



SWy-2(1)

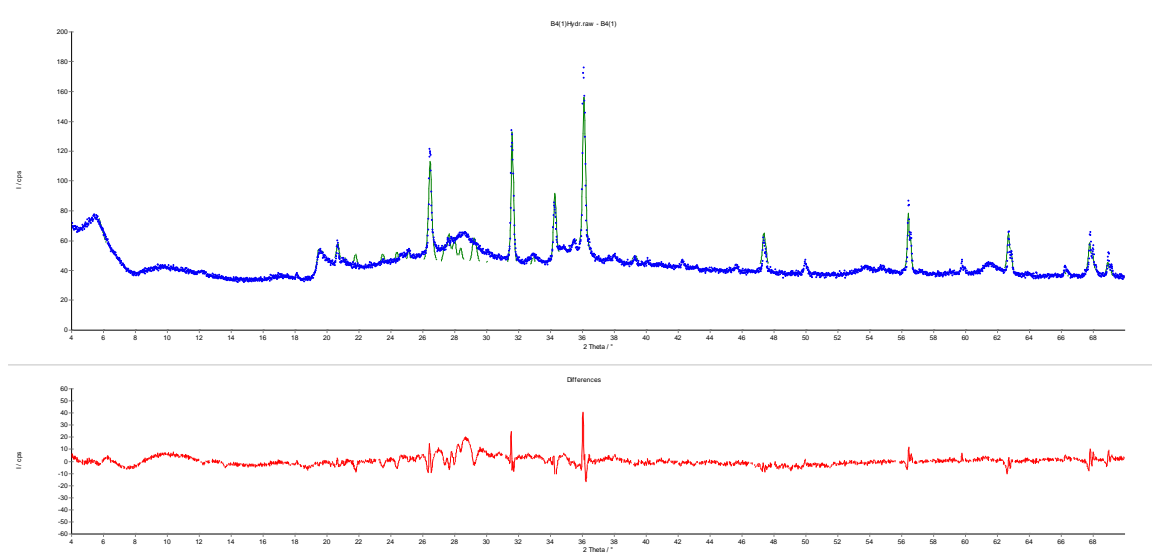


SWy-2(2)

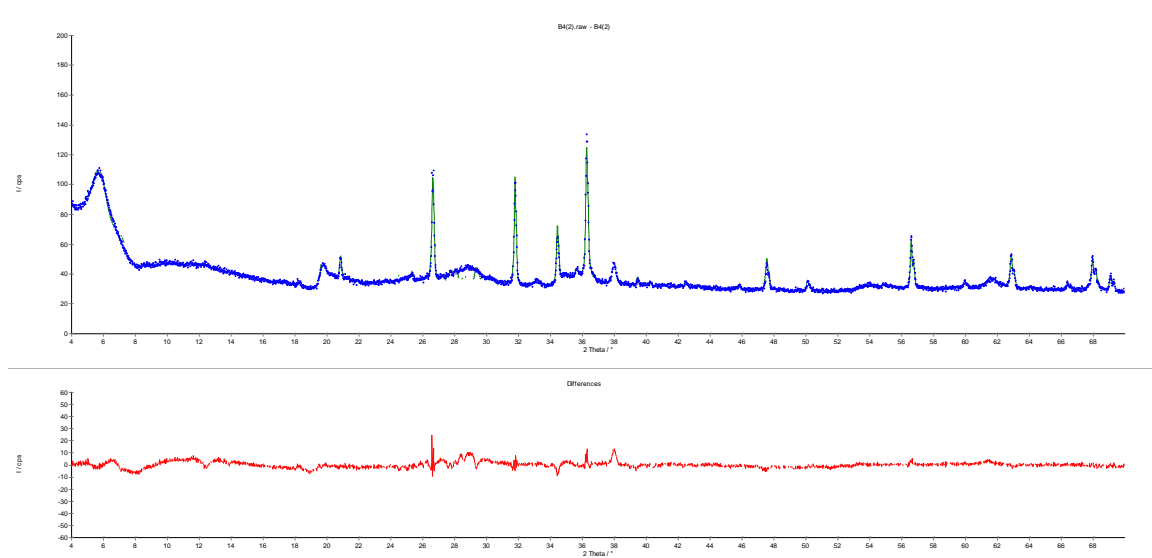


100% υγρασία

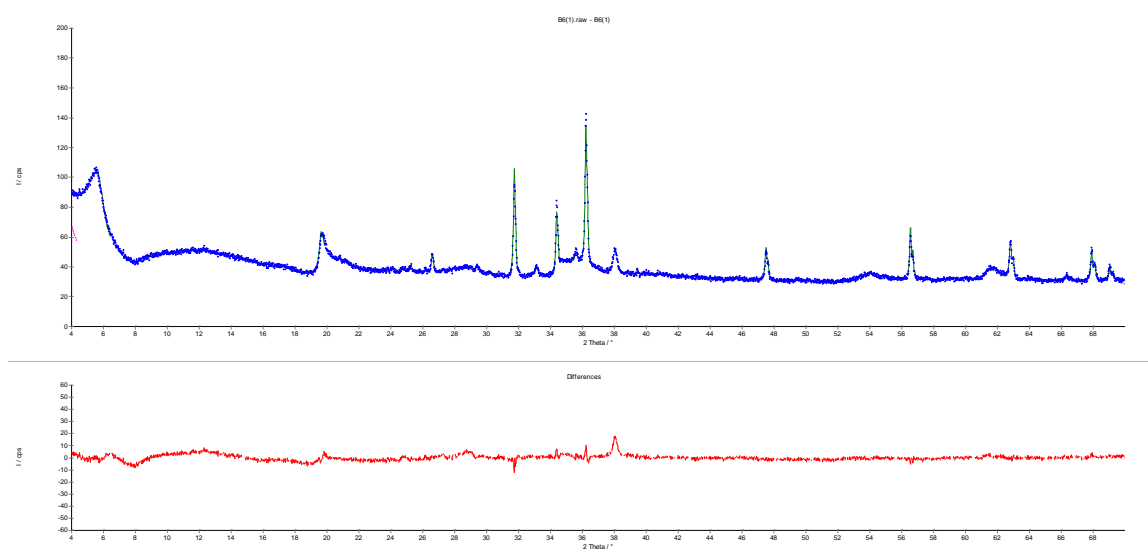
B4(1)



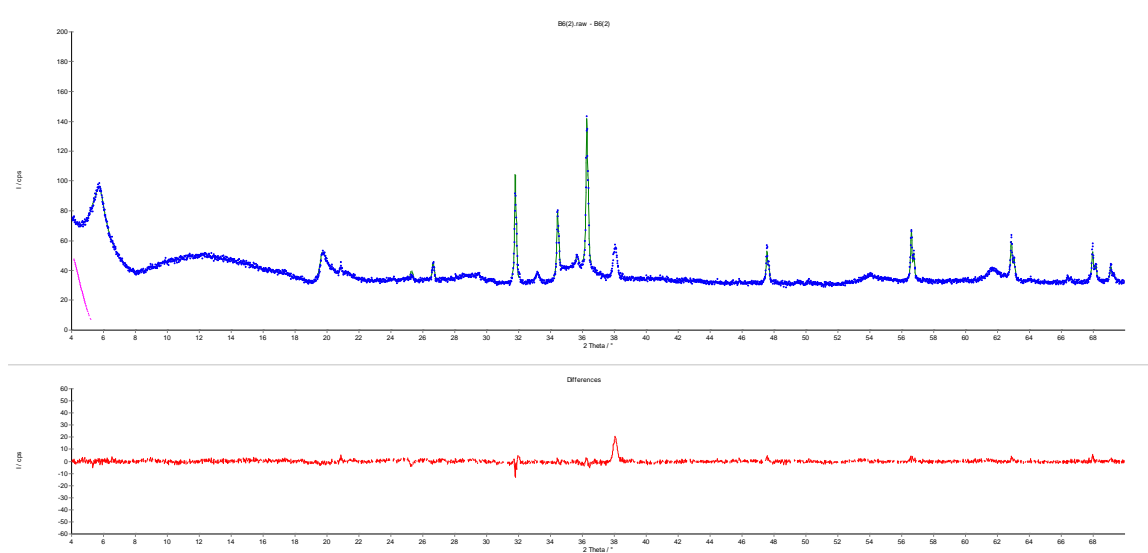
B4(2)



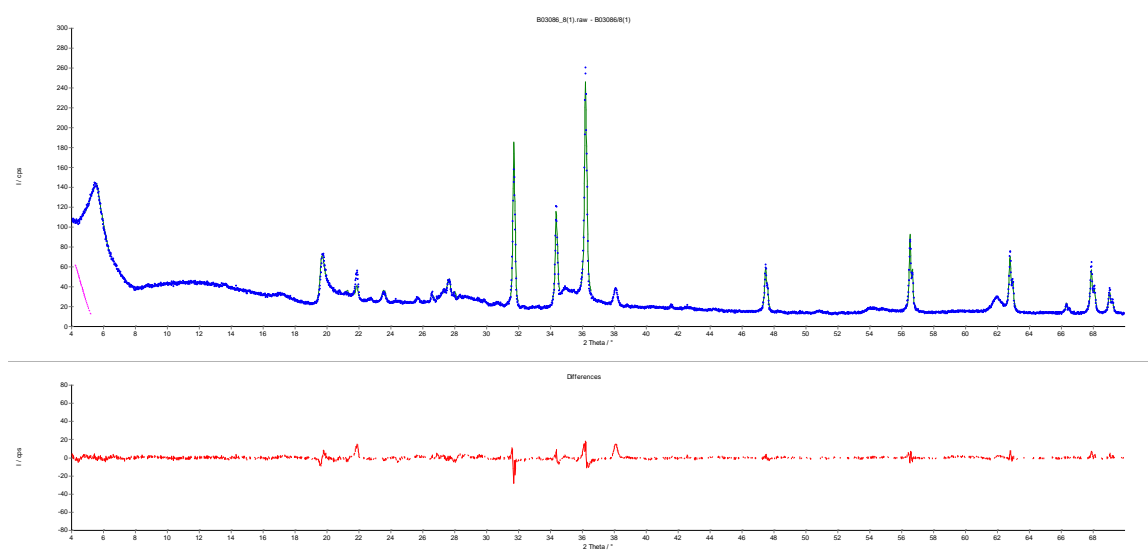
B6(1)



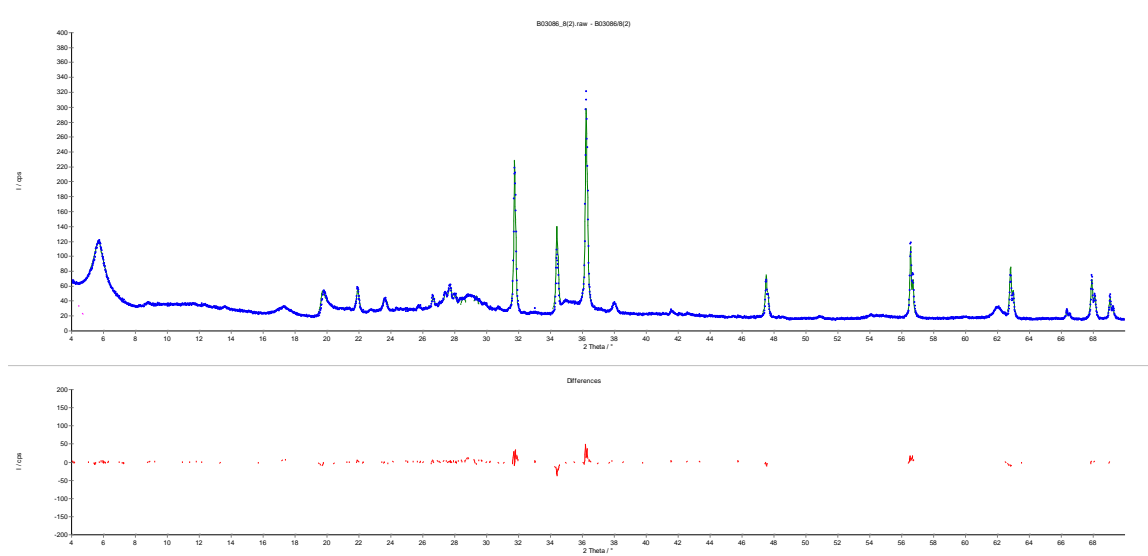
B6(2)



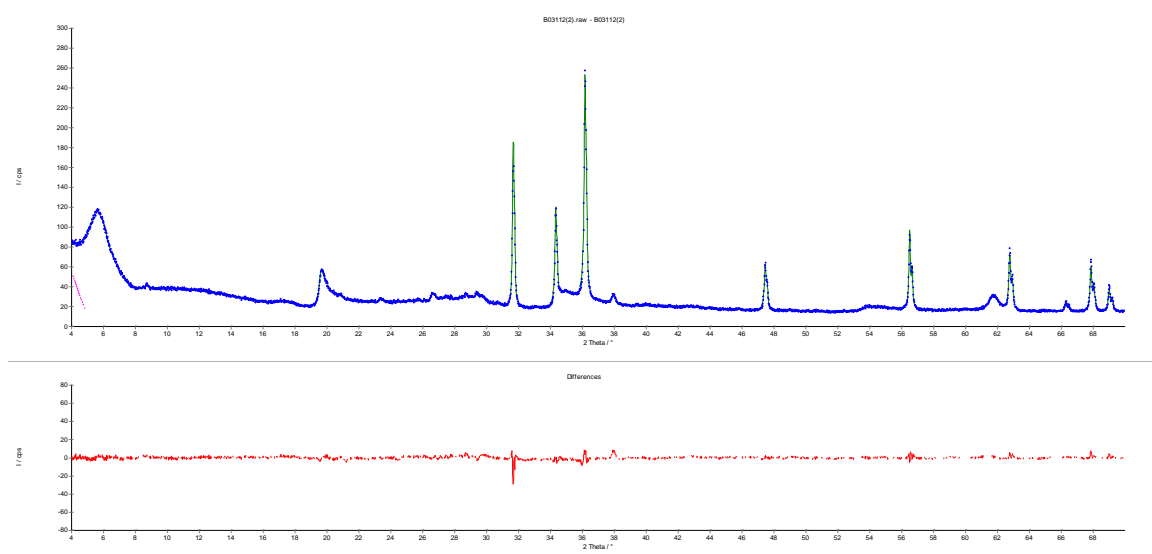
B03086/8(1)



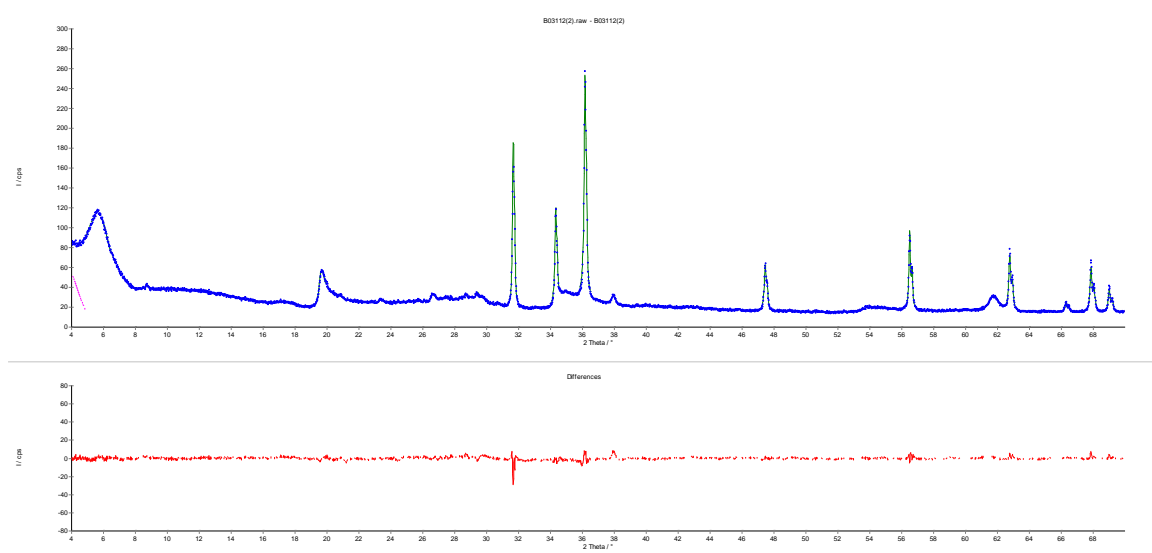
B03086/8(2)



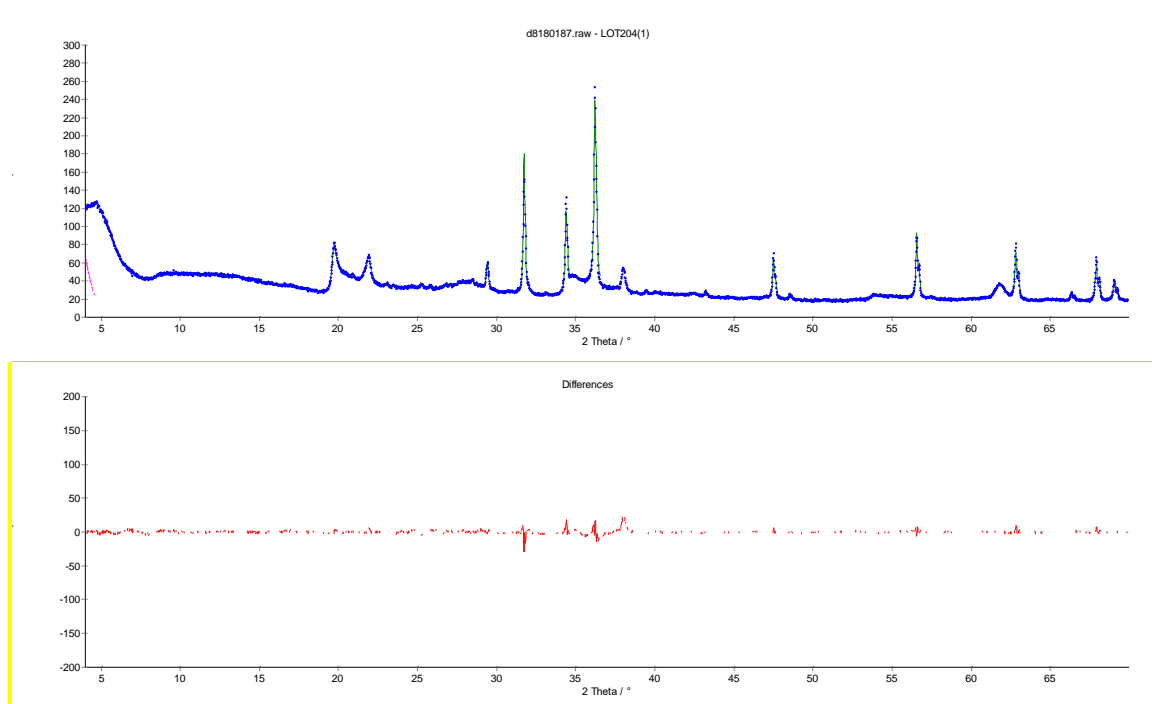
B03112/1(1)



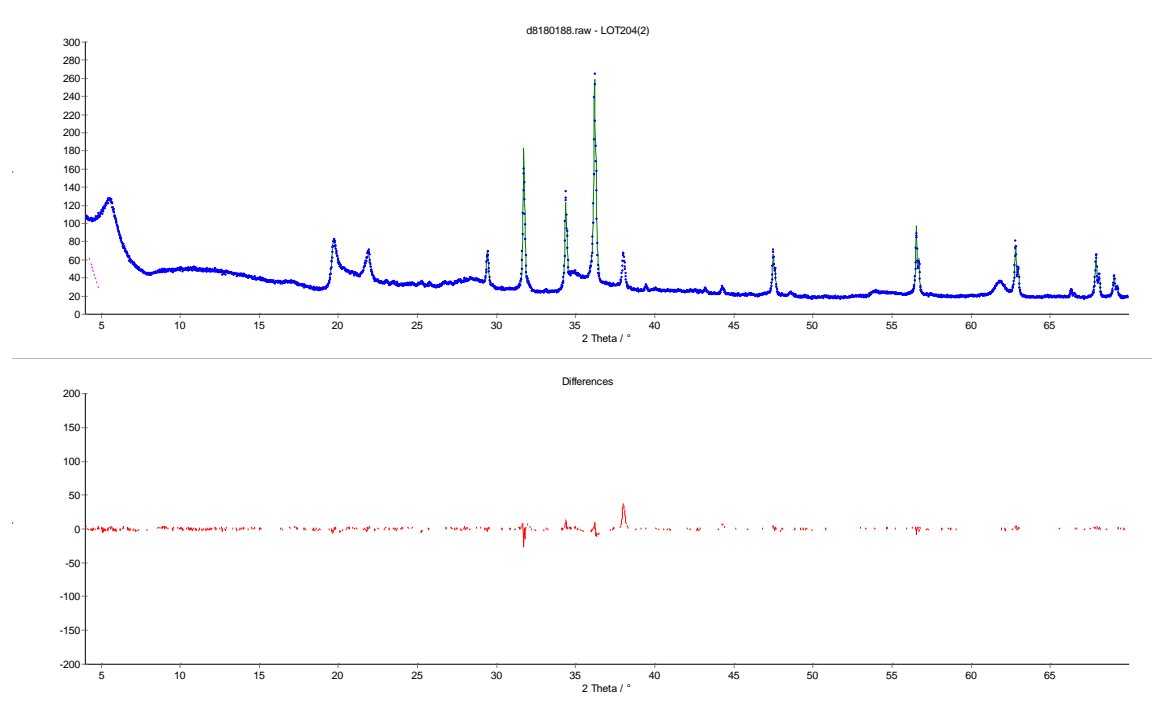
B03112/1(2)



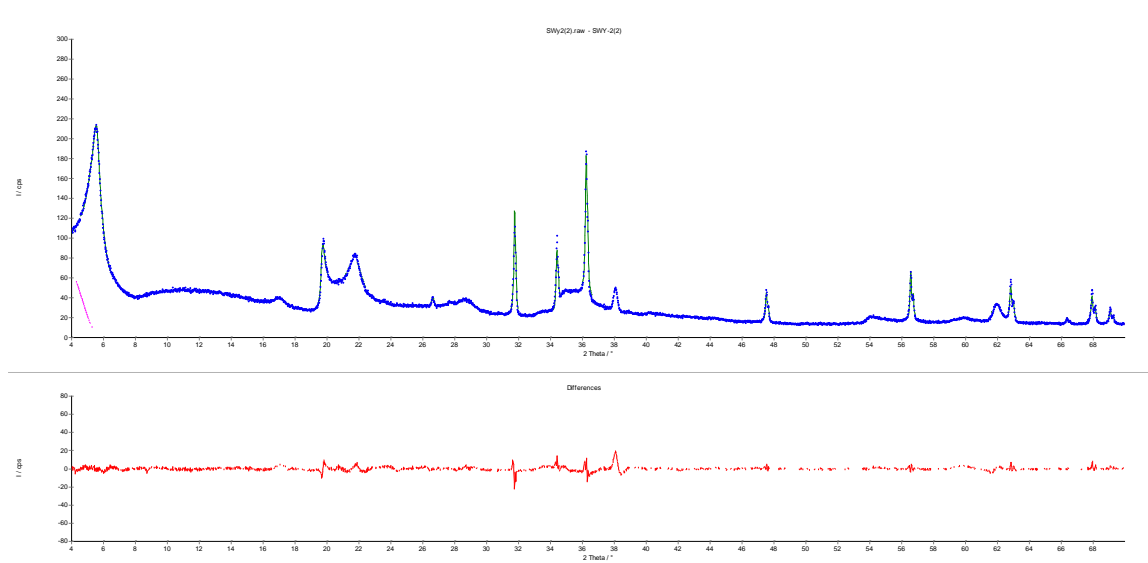
LOT-204(1)



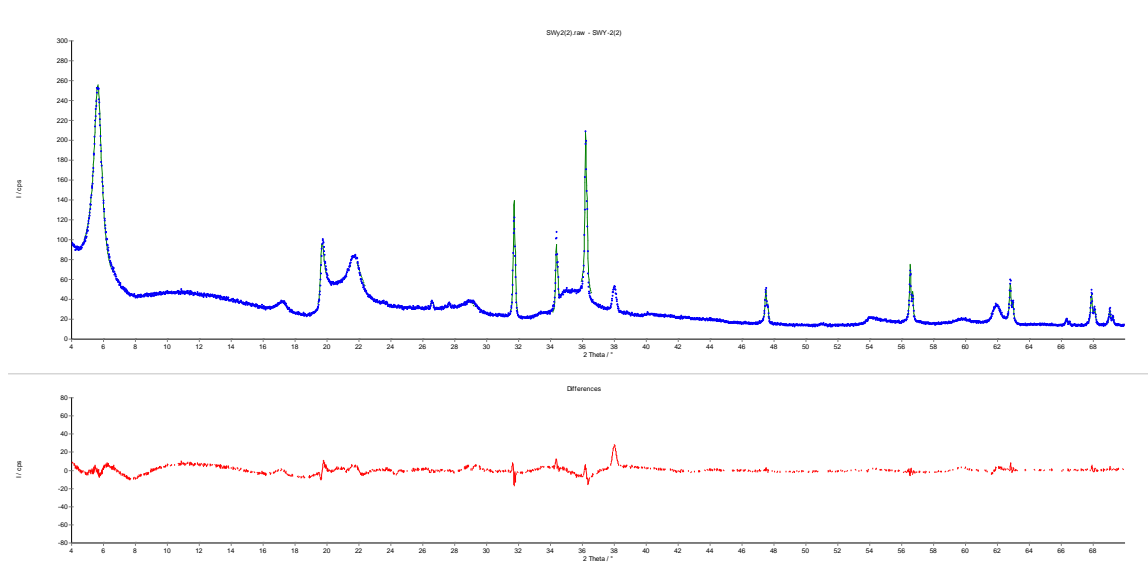
LOT-204(2)



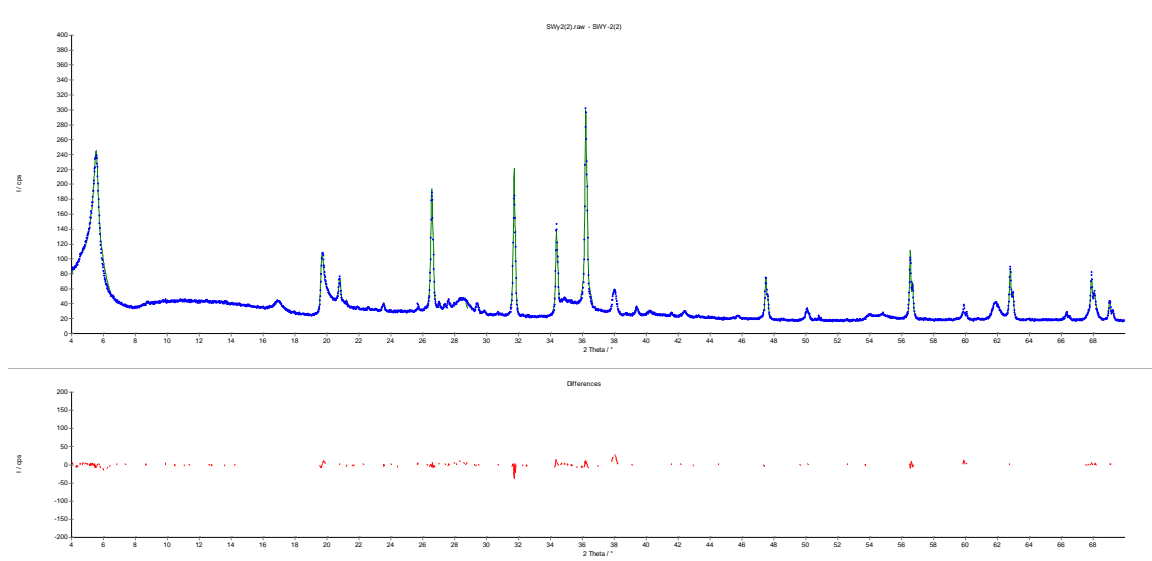
STx-1b(1)



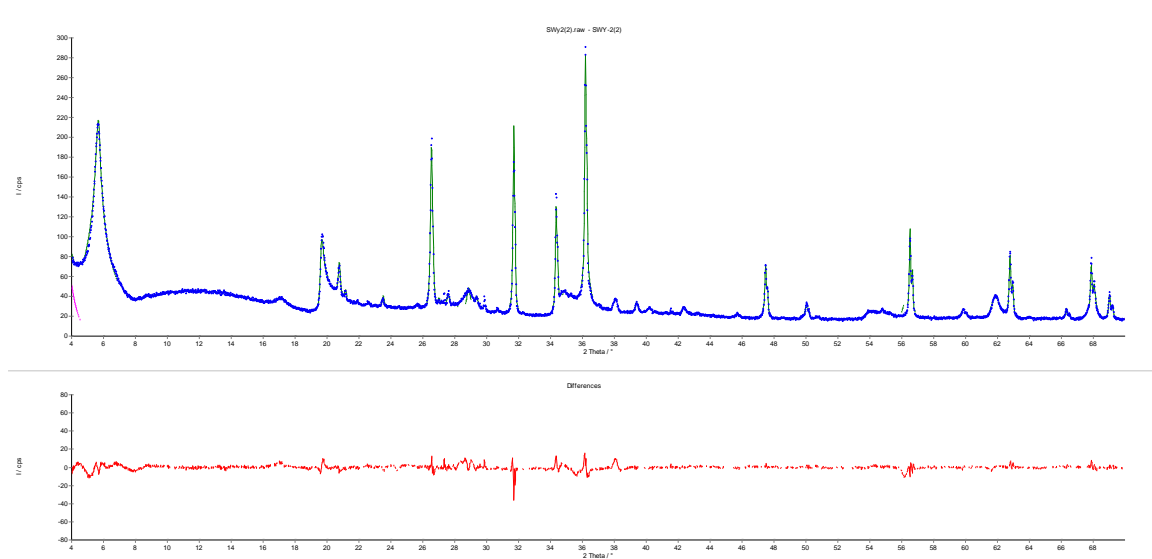
STx-1b(2)

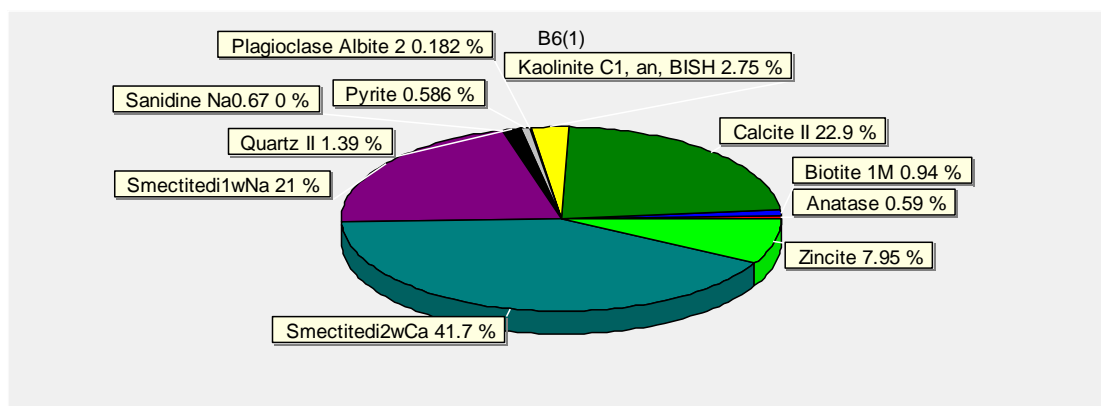
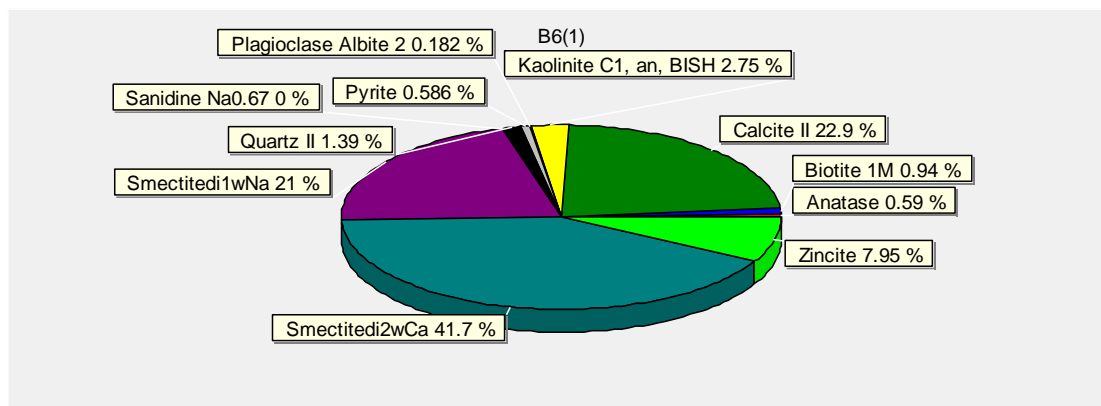
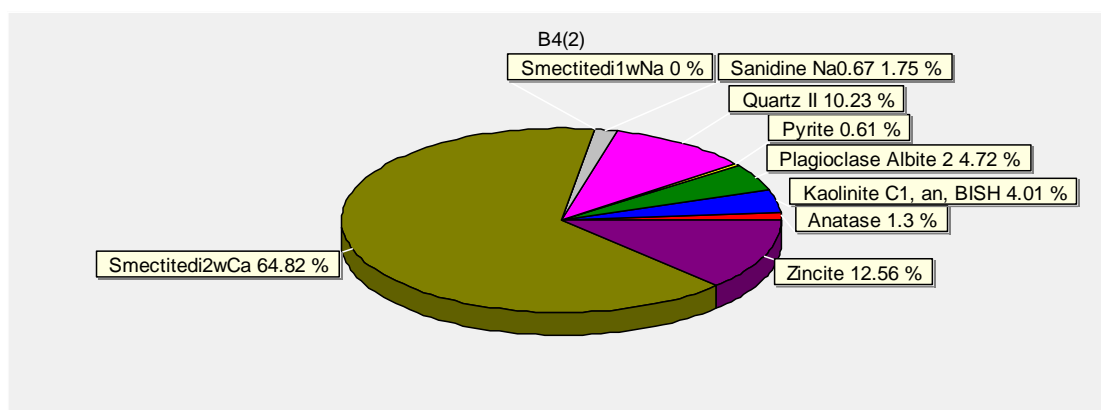
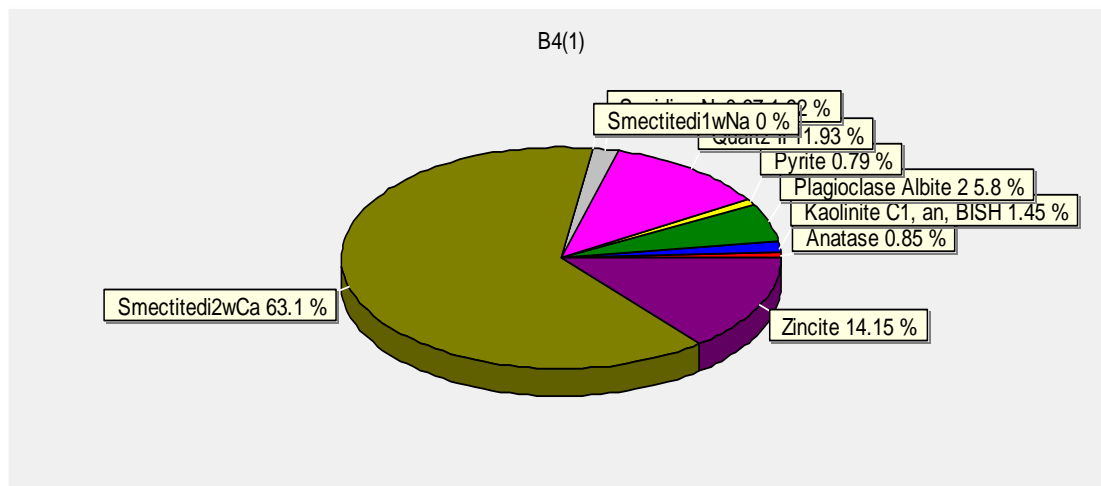


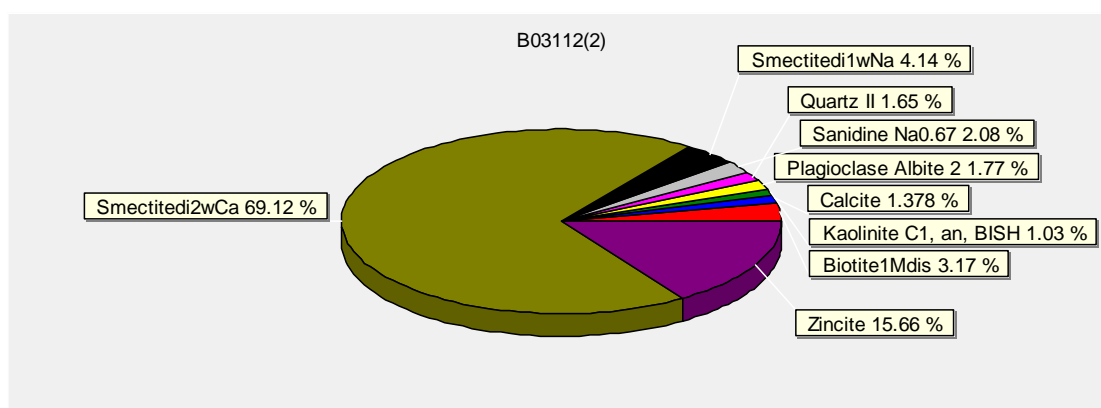
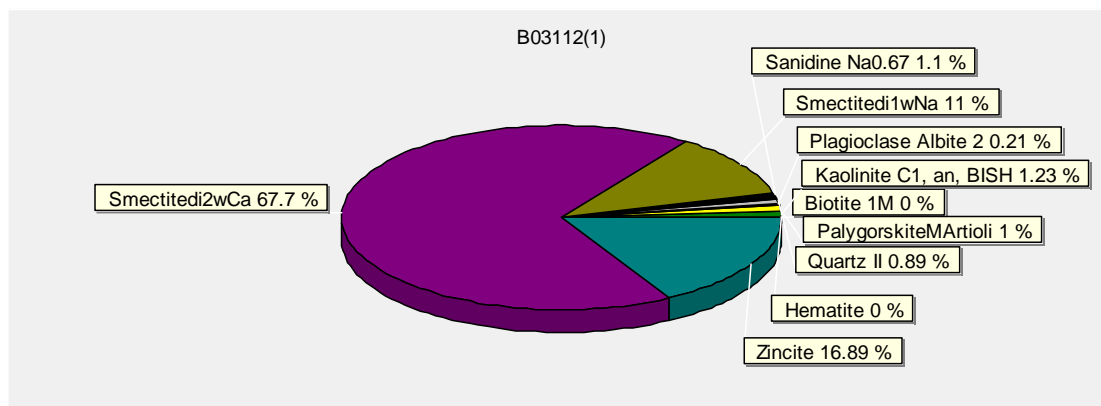
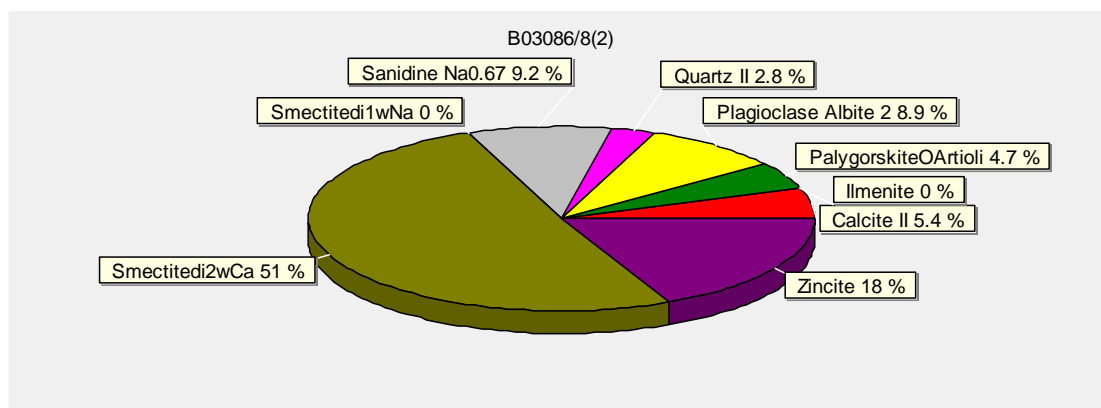
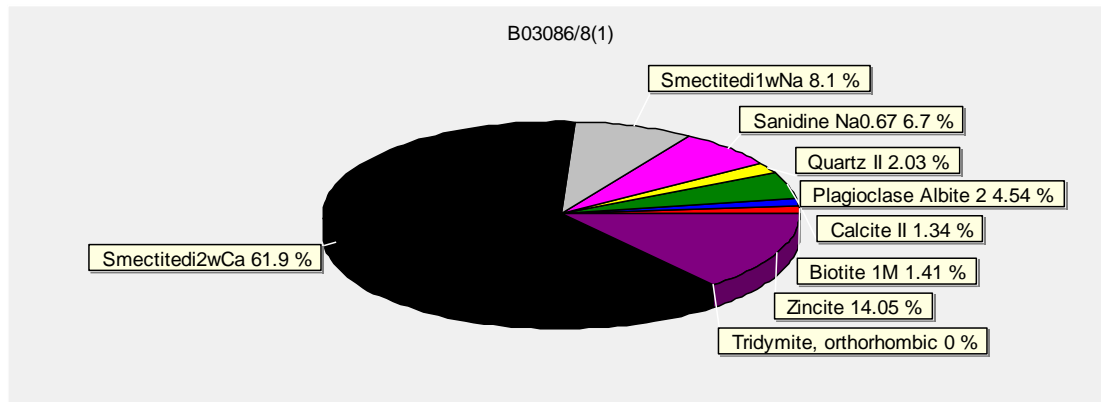
SWy-2(1)

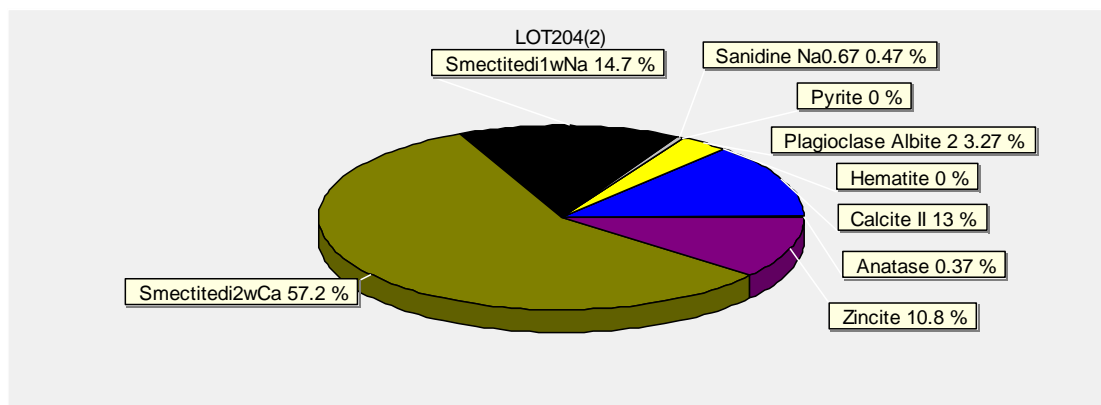
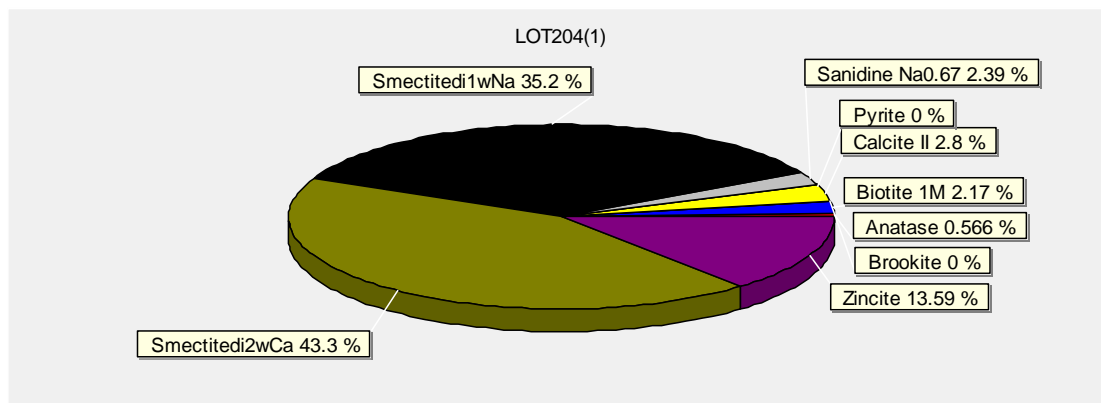
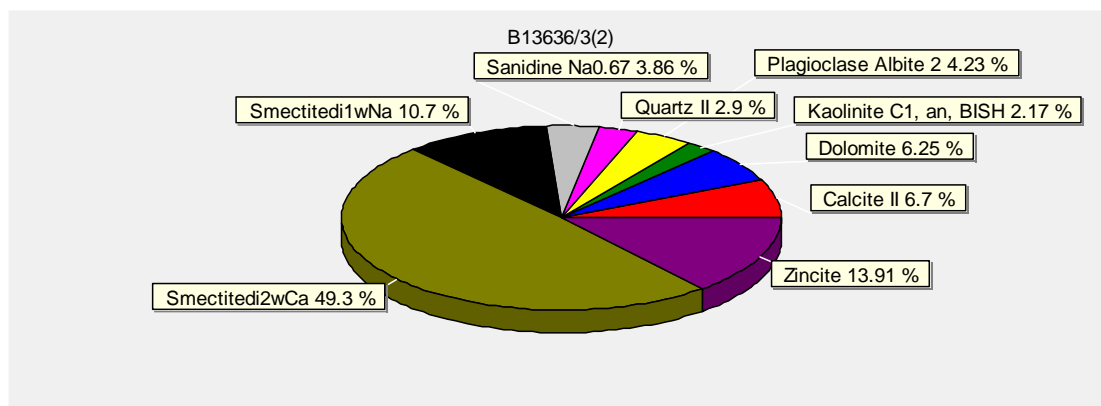
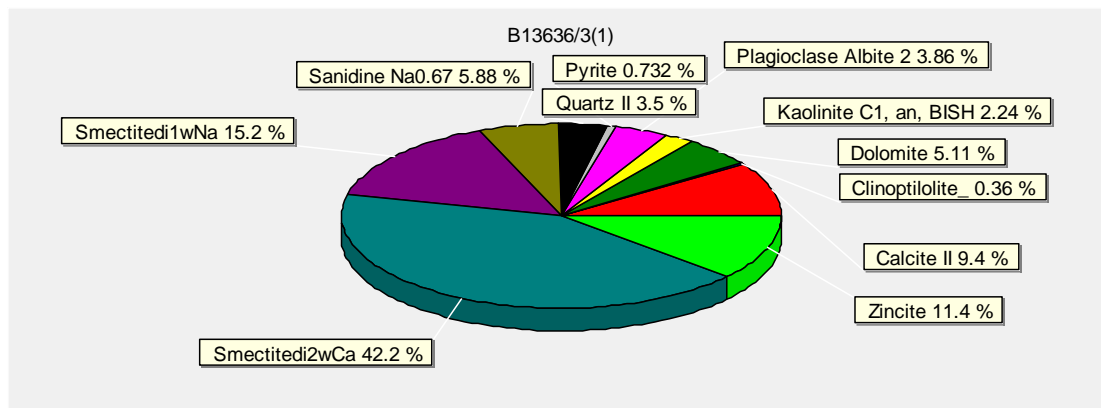


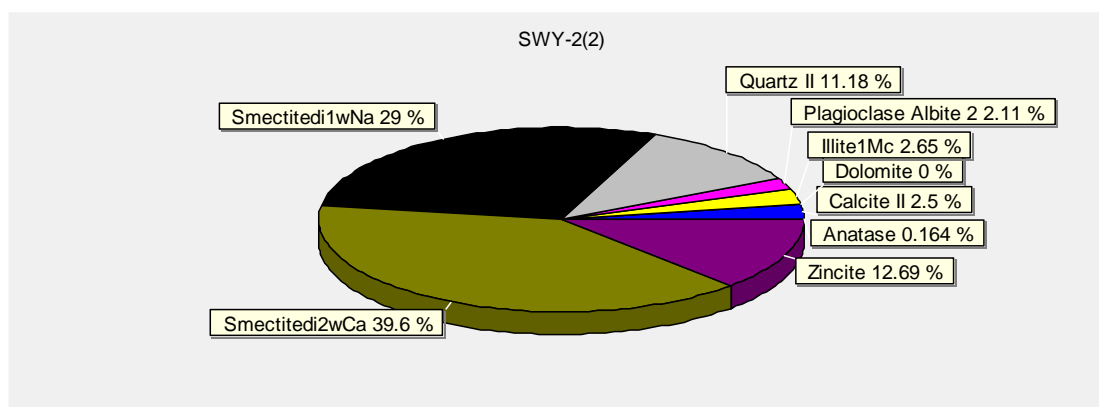
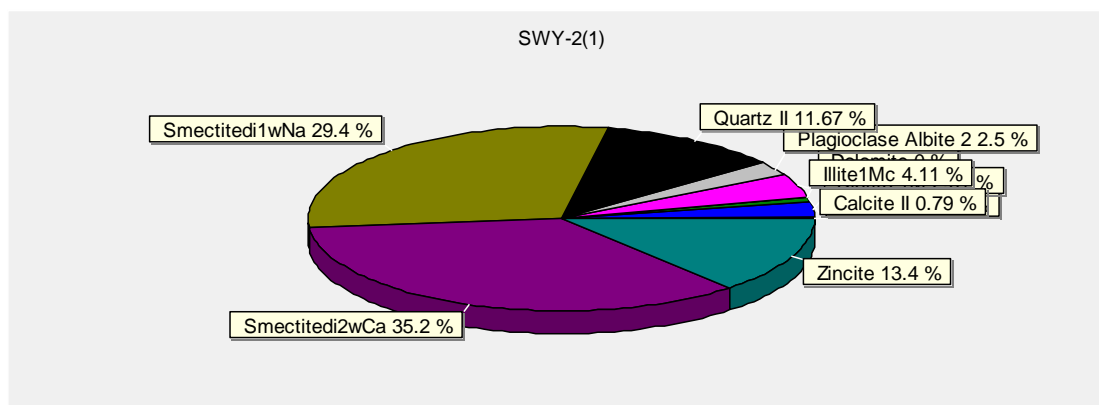
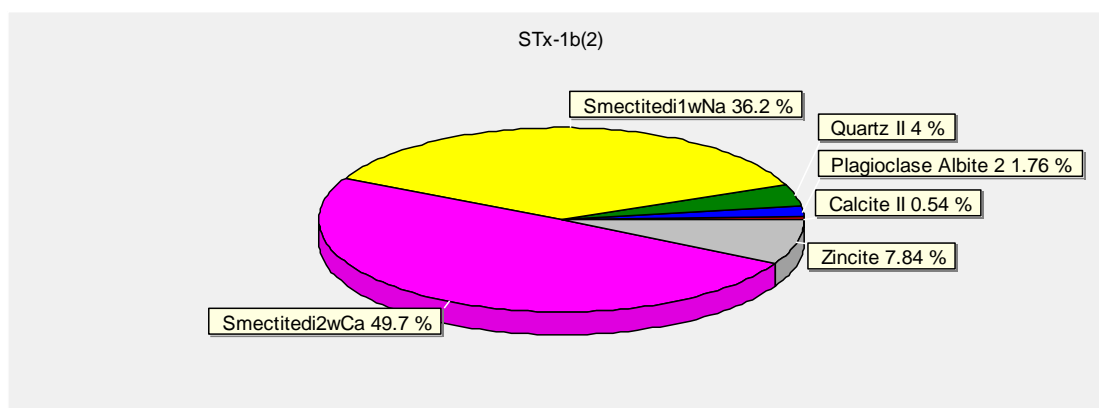
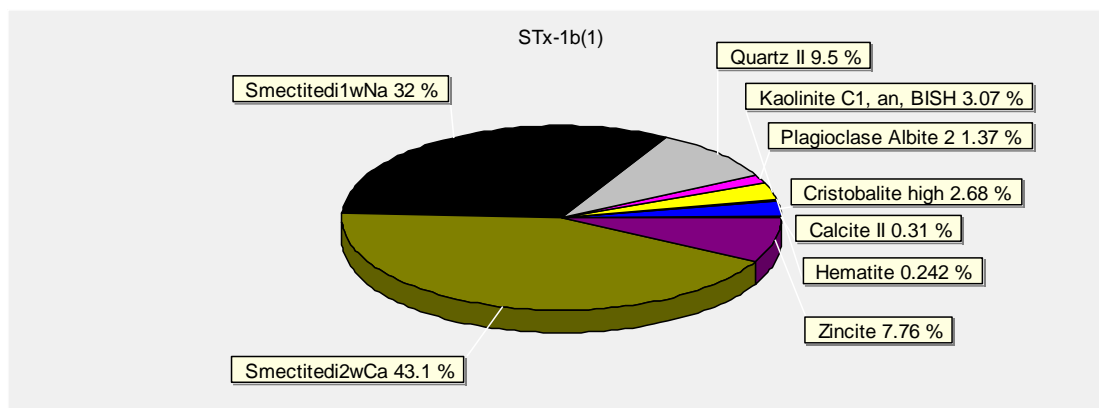
SWy-2(2)

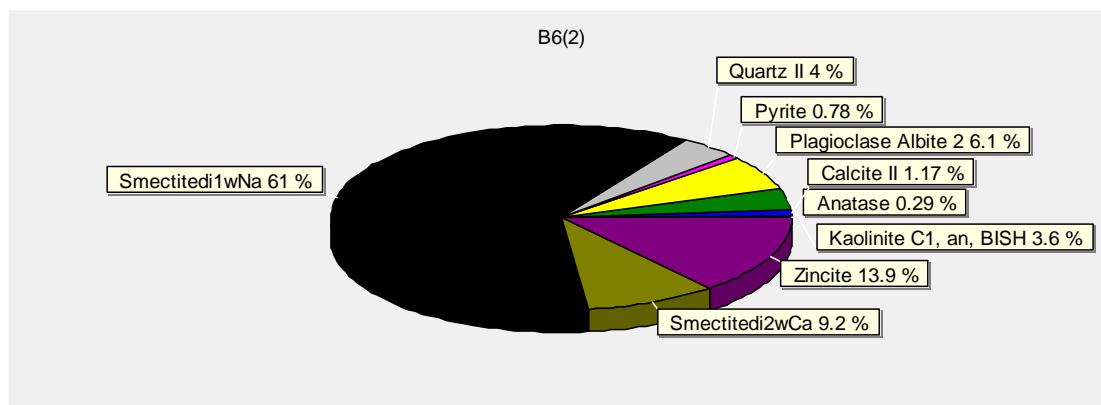
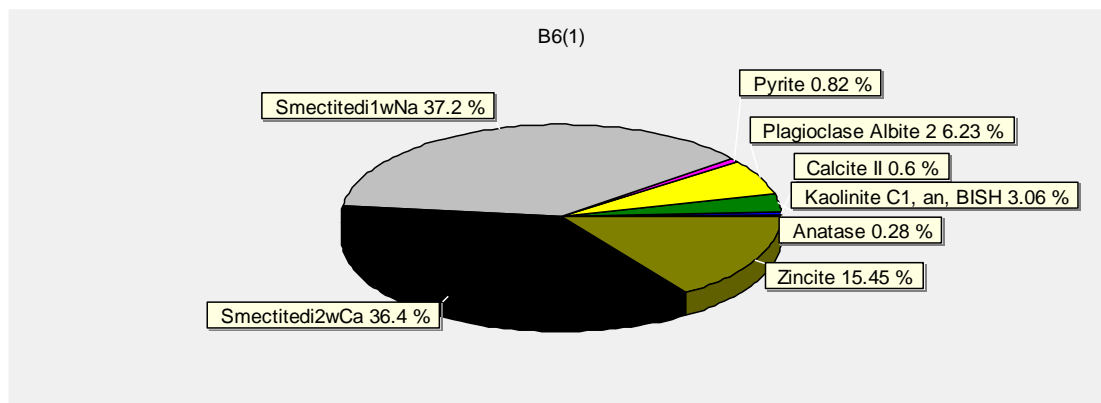
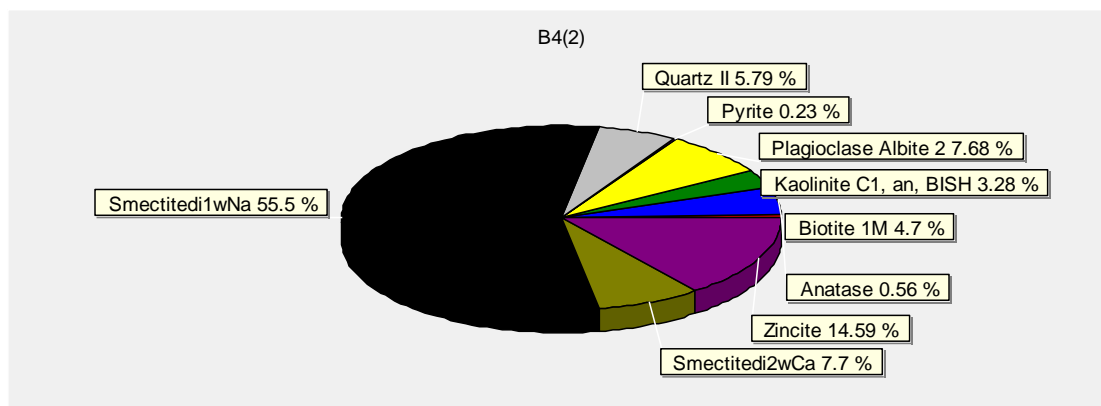
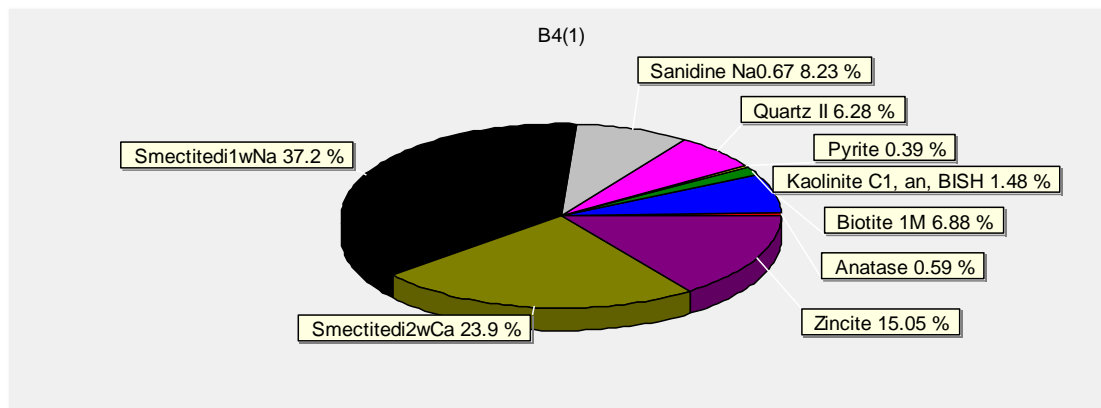


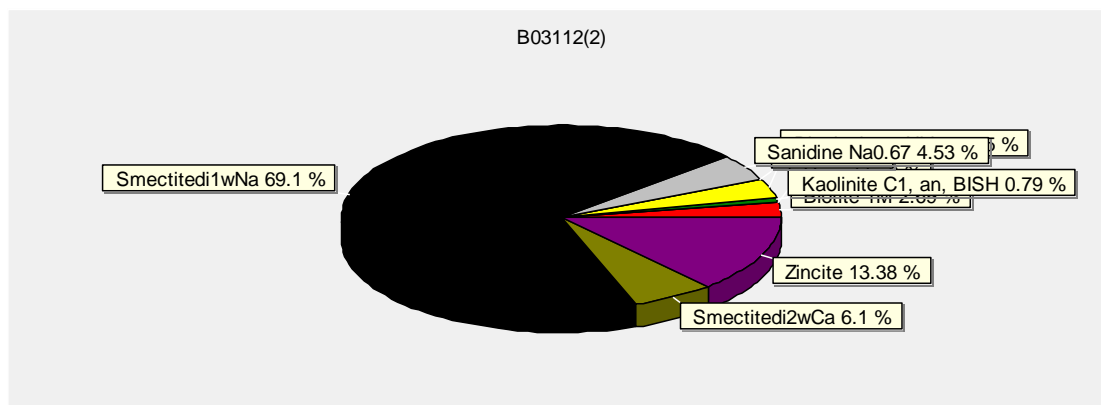
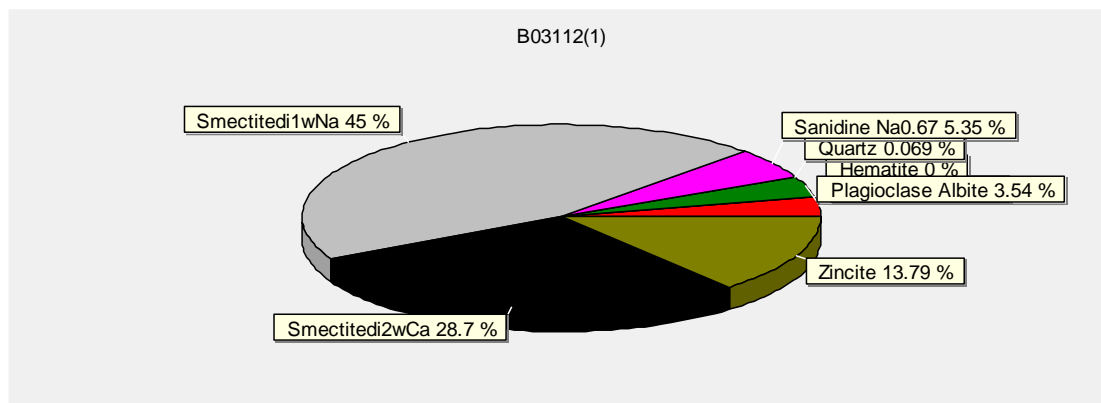
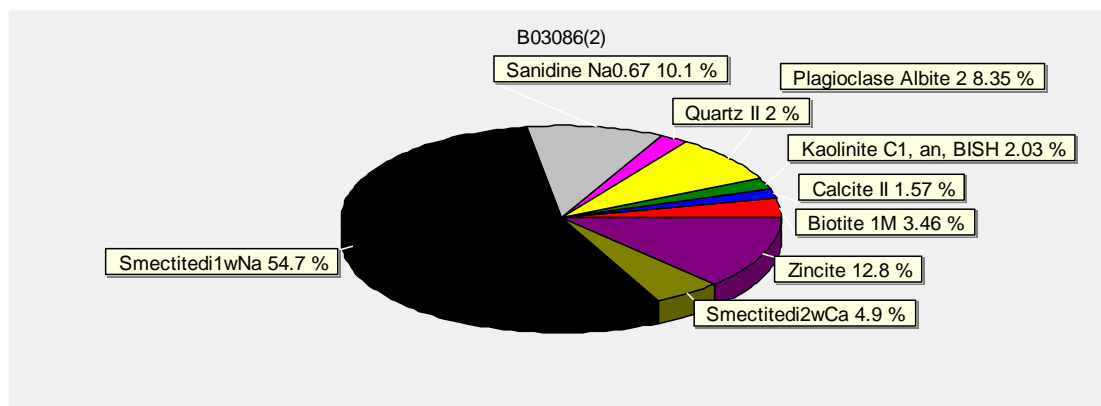
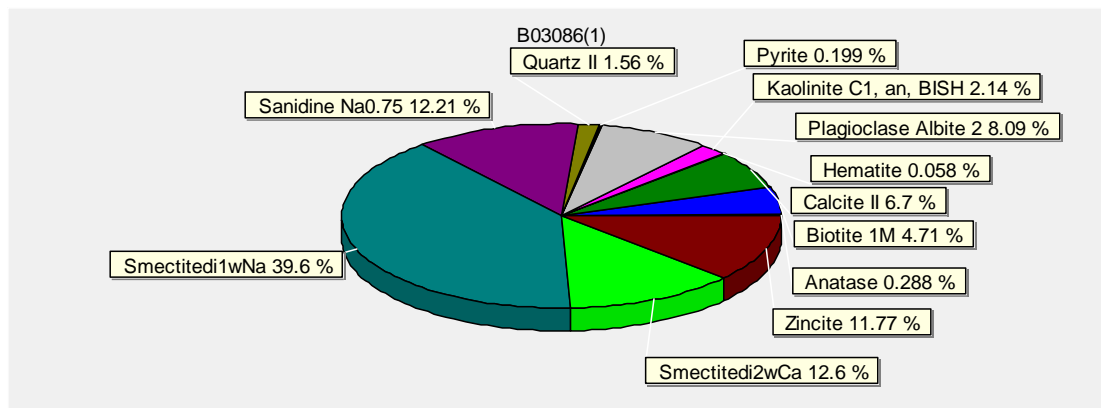


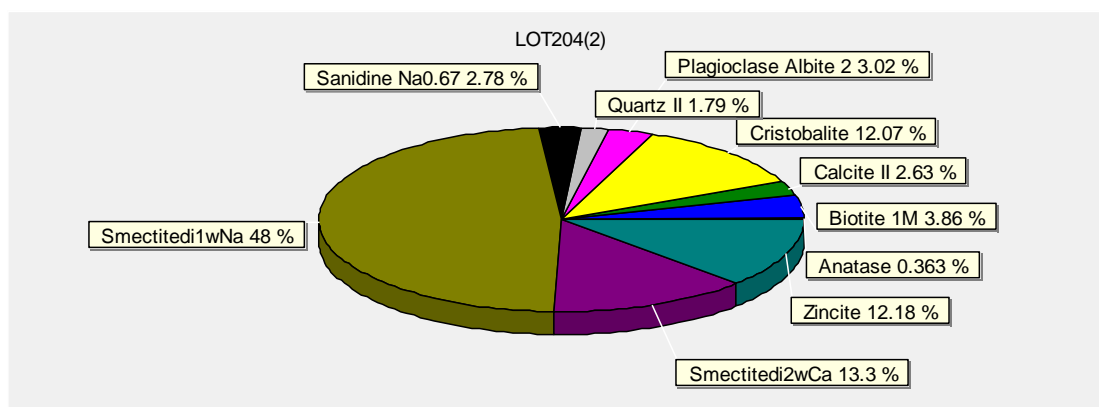
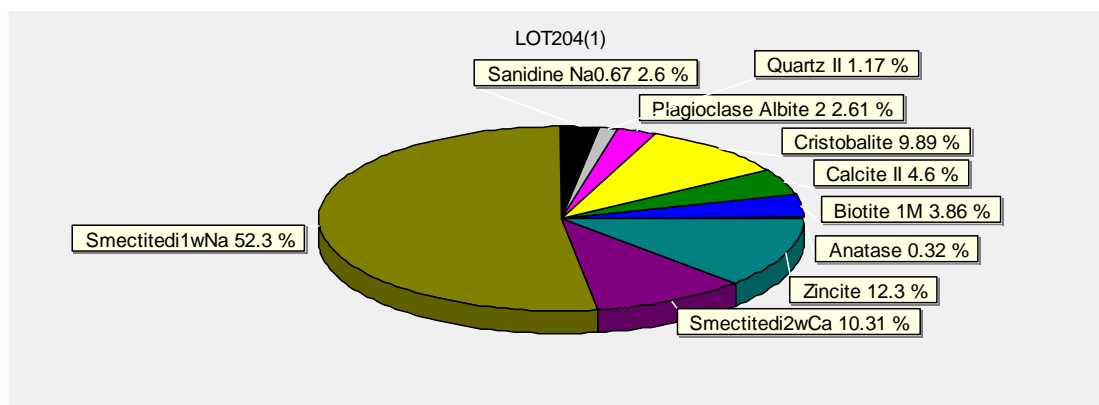
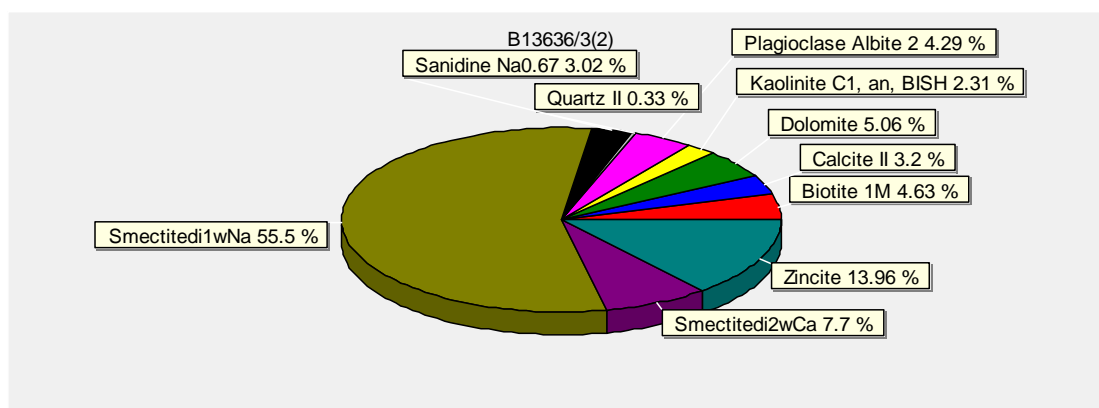
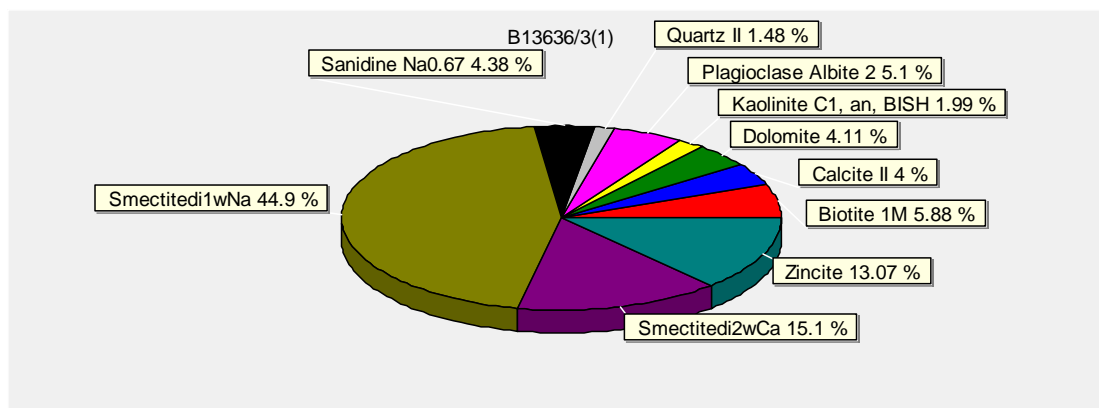


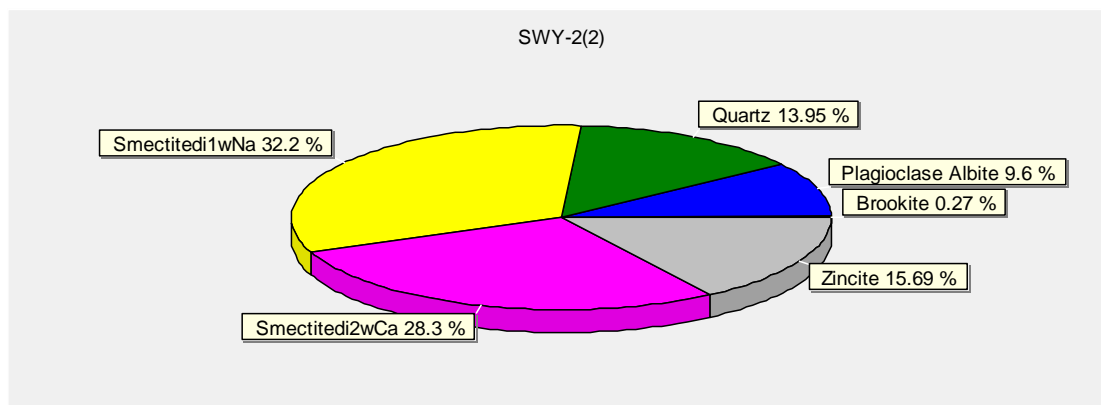
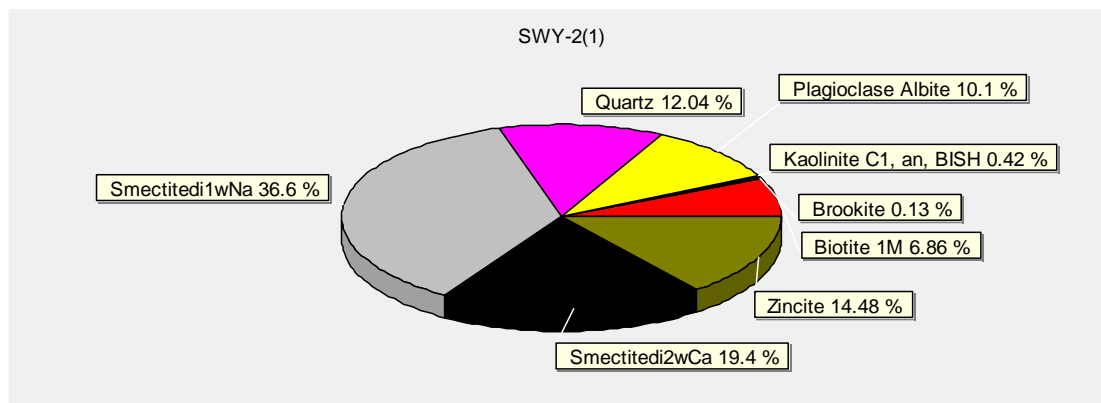
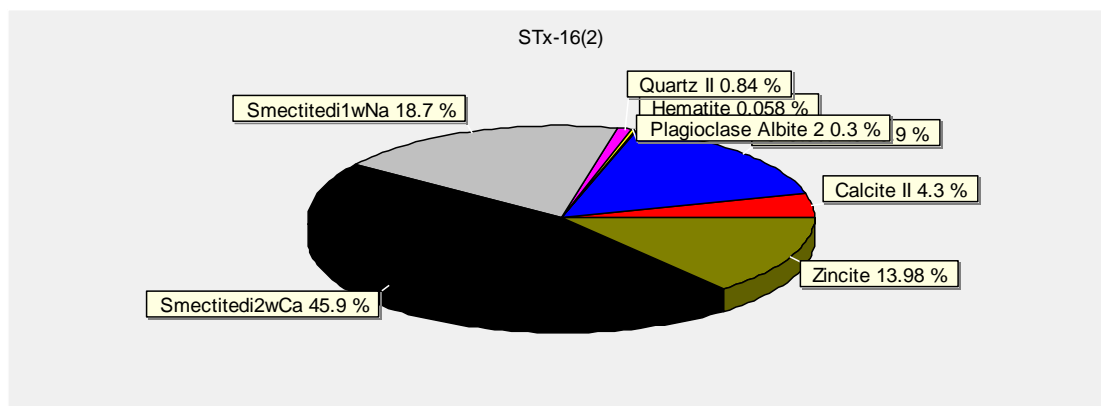
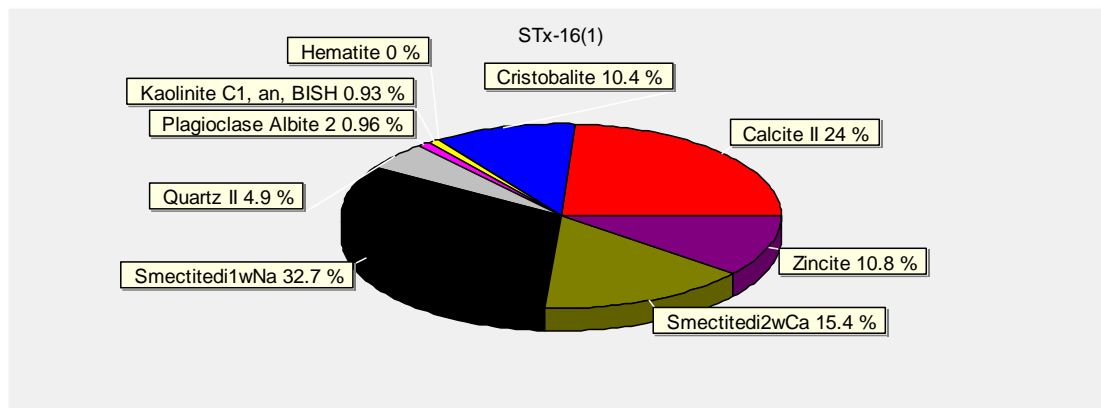












Βιβλιογραφία

Ελληνική Βιβλιογραφία:

- Αντωναράς, Α. Χαρακτηρισμός Σμεκτιτών σε Εμπορικούς Μπετονίτες. Πολυτεχνείο Κρήτης - Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά, 2015.
- Βάβουρας, Χ. Μπεντονίτης οι Εφαρμογές του στα Τεχνικά Έργα. Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης- Τμήμα Πολιτικών Εργών, Θεσσαλονίκη 2013.
- Γάσπαρης, Δ., Κτενάς, Π. "Πειραματική Ανάλυση του Ελληνικού Μπεντονίτη. Γεωγραφική Εξάπλωση και Τεχνικές Ιδιότητες του Ορυκτού". ΤΕΙ Πολιτικών Μηχανικών, Πάτρα, 2018.
- Δημήρκου-Ιωάννου, Ανθούλα, "Επίδραση ορισμένων εδαφικών συστατικών στην κινητική της προσρόφησης του φωσφόρου", Γεωργικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1992.
- Ζαχαρίου-Δώδου, Μαρία, "Διαχείριση βιομηχανικών αποβλήτων", Ε.Μ.Π., 1995.
- Κατερινόπουλος Α. και Σταματάκης Μ., "Εφαρμοσμένη ΟρυκτολογίαΠετρολογία: Τα Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα και οι Χρήσεις τους", Τμήμα Γεωλογίας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1995.
- Λεοντόπουλος Χαράλαμπος, "ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ", Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2012.
- Μακρή Π. Κατανομή του φορτίου κρυσταλλικής δομής σμεκτιτών σε μπεντονίτες της νήσου Μήλου και επίδρασή του σε φυσικές ιδιότητες μπεντονιτών, Χανιά, 2011.
- Πανταζίδου, Ι.-Ι., "Σχεδιασμός και τεχνοοικονομική ανάλυση κυκλώματος εκχύλισης μπεντονίτη με οξαλικό οξύ", [Διπλωματική Εργασία], Ε.Μ.Π., 2010.
- Περδικάτης, Β. (2003). Ποσοτική Ορυκτολογική Ανάλυση με Περιθλασιμετρία Ακτίνων – Χ. Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Περράκη-Λοϊσίου Θ., "Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα (Σημειώσεις)", Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Αθηνών, Σχολή Μηχανικών ΜεταλλείωνΜεταλλουργών, Τομέας Γεωλογικών Επιστημών, 2007 .
- Περράκη, Θ. Βιομηχανικά ορυκτά, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2007.
- Σαββίδης, Χρύσανθος, "Σταθεροποίηση/στερεοποίηση βαρέων μετάλλων σε στερεά βιομηχανικά απόβλητα", ΕΜΠ, 1999.
- Σκαρίμπας, Στέλιος, "Παρασκευή και καταλυτική δράση περοβσκιτών LAMO3 (M=Ni, CO, MN) παρασκευασμένων σε χαμηλές θερμοκρασίες μέσω διπυρηνικών συμπλόκων σε καθαρή μορφή και υποστηριγμένων σε φυλλόμορφα αργιλοπυριτικά υλικά, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1992.

Σκορδύλης, Κωνσταντίνος, “Σύνθεση, χαρακτηρισμός και καταλυτική δραστηριότητα ετερογενοποιημένων ομογενών καταλυτών του μαγγανίου επι φυλλομόρφων πηλών (σμεκτιτών) καθώς και των προϊόντων διάσπασης αυτών”, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1995.

Τζεφέρης, Π. (2017). Μπεντονίτης και Περγλίτης: ο απολογισμός του 2016, διαθέσιμο στο διαδικτυακό ιστότοπο: http://www.oryktosploutos.net/2017/05/2016_29.html

Διεθνής Βιβλιογραφία

A. Guinier, X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies. Dover Publications, Dover, UK, 1994, ISBN: 0486680118, 378 pp.

Al-Asheh, S., Banat, F., Abu-Aitah, L., Adsorption of phenol using different types of activated Bentonites, Separation and Purification Technology, 33 (2003), 1-10.

Anderson, S. a. (1991). Cesium-adsorption method for measuring accessible structural surface charge. Στο S. a. Anderson, Soil Science Society of America journal, Vol. 55 (σσ. 1569-1576).

Banat, F., Al-Asheh, S., Al-Anbar, S., Al-Refaie, S., Microwave- and acid- treated bentonite as adsorbents of methylene blue from a simulated dye wastewater, Bulletin of Engineering Geology and the Environment, 66 (2007), 53–58.

Bellingham, B. K., Method for Irrigation Scheduling Based on Soil Moisture Data Acquisition, United States Committee on Irrigation and Drainage, (2009). Irrigation District Conference.

Benguella, B., Yacouta-Nour, A., Adsorption of Bezanyl Red and Nylomine Green from aqueous solutions by natural and acid-activated bentonite, Desalination, 235 (2009), 276–292.

Bergaya, F. a. (1997). CEC of clays: measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. Στο F. a. Bergaya, Applied Clay Science, Vol. 12 (p. 275-280).

Bergaya, F. L. (2006). Cation and Anion Exchange. Στο F. L. Bergaya, Handbook of Clay Science (p. 979-1001).

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. & Howard, S.A (1988). Journal of Applied Crystallography. Vol.21, p.p. 86

Bojemueller, E., Nennemann, A., Lagaly, G., Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites, Applied Clay Science 18 (2001), 277–284.

- Bouberka, Z., Kacha, S., Kameche, M., Elmaleh, S., Derriche, Z., Sorption study of an acid dye from an aqueous solution using modified clays, *Journal of Hazardous Materials*, B119 (2005), 117–124.
- Bouberka, Z., Khenifi, A., Ait Mahamed, H., Haddou, B., Belkaid, N., Bettahar, N., Derriche, Z., Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009), 378–385.
- Bouberka, Z., Khenifi, A., Benderdouche, N., Derriche, Z., Removal of Supranol Yellow 4GL by adsorption onto Cr-intercalated montmorillonite, *Journal of Hazardous Materials*, B133 (2006), 154–161.
- Ch. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, IUCr Texts on Crystallography, No. 3. International Union of Crystallography/Oxford University Press, Oxford, 1997, 249 pp, ISBN 0-19-855966-6.
- Ch. Lahanier, G. Amsel, Ch. Heitz, M. Menu and H.H. Andersen, *Proceedings of the International Workshop on Ion-Beam Analysis in the Arts and Archaeology*, Pont-A-Mousson, Abbaye des Premontres, France, February 18-20, 1985-editorial, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, B14 (1986) 1.
- Christidis GE (2008). Do bentonites have contradictory characteristics? An attempt to answer unanswered questions. *Clay Minerals* 43: 515-529.
- Christidis, G. E. (2003). Determination of layer charge characteristics of smectites. Στο G. E. Christidis, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 51 (σσ. 644–655.).
- Chung, F.H. (1974): *Journal of Applied Crystallography*. Vol. 7, p.p. 519-525.
- Chung, F.H. (1974): *Journal of Applied Crystallography*. Vol. 7, p.p. 526-531.
- Chung, F.H. (1975): *Journal of Applied Crystallography*. Vol. 8, p.p. 17-20.
- D.E. Sands, *Introduction to Crystallography*. Dover Publications, Dover, UK, 1994, ISBN: 0486678393.
- D.L. Bish and J.E. Post (Eds.), *Modern Powder Diffraction*, *Reviews in Mineralogy*, Vol. 2. The Mineralogical Society of America, Washington, DC, 1990, 369 pp, ISBN 0-939950-24-3.
- Damardji, B., Khalaf, H., Duclaux, L., David, B., Preparation of TiO₂-pillared montmorillonite as photocatalyst Part I. Microwave calcination, characterization, and adsorption of a textile azo dye, *Applied Clay Science*, 44 (2009), 201–205.
- Douli, D., Leodopoulos, Ch., Gimouhopoulos, K., Rigas, F., Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 340 (2009), 131.
- Eisenhour, D. a. (2009). *Bentonite and its Impact on Modern Life*.

- El Mouzdahir, Y., Elmchaouri, A., Mahboub, R., Gil, A., Korili, S.A., Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay mineral, *Desalination*, 250 (2010), 335–338. Eren.
- 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.
- 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.
- Georg Will (2006), *Powder Diffraction, The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*, Springer.
- Gleason, M. H., Daniel, D. E., & Eykholt, G. R. (1997). Calcium and sodium bentonite for hydraulic containment applications. *Journal of Geotechnical Engineering*, 123(5), 438–445. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0241\(1997\)123:5\(438\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(1997)123:5(438))
- Grim, R. E.; *Clay Mineralogy*; 2nd ed.; McGraw-Hill; New York, 1968.
- Grim, R.E and Güven, N. (1978), « Bentonites », Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam. GOEHNER, R. P. (1982). *Adv. X-ray Anal.* 25, 309-313.
- Güven N. (1988). Smectite. In: Baley S.W. (Editor). *Hydrous Phyllosilicates. Reviews in Mineralogy. Mineralogical Society of America*, Vol. 19 (pp. 497-559).
- Güven, N., & Fripiat, J. J. (1992). The coordination of aluminum ions in the palygorskite structure. *Clays and Clay Minerals*, 40(4), 457-461.
- 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.
- Kastritis, I.D., Kacandes, G.H. & Mposkos, E. (2003). The palygorskite and Mg-Fesmectite 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.
- Langley, J. H. (1990). Production of paper and paper board. US Patent 4.
- Li, Q., Yue, Q.-Y., Su, Y., Gao, B.-Y., Li, J., Two-step kinetic study on the adsorption and desorption of reactive dyes at cationic polymer/bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 165 (2009), 1170–1178.

- Murray H., H. (2007). Applied clay mineralogy “Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and common clays. Στο H. Murray, Developments in clay science 2.
- Moorlock B S P & Highley D E (1991) An appraisal of fuller’s earth resources in England and Wales. Tech. Rep. Brit. Geol. Sum. WG/9 1/7
- Musaab I. Magzoub, Ibnelwaleed A. Hussein, Mustafa S. Nasser, Mohamed Mahmoud, Abdullah S. Sultan & Abdelbaki Benamor, An Investigation of the Swelling Kinetics of Bentonite Systems Using Particle Size Analysis, Journal of Dispersion Science and Technology, 2019, doi.org/10.1080/01932691.2019.1612758
- Odom, I.E.,(1984). Smectite Clay Minerals: Properties and Uses, Philosophical Transactions of the Royal Society A, London 311, 391-409.
- Plimer I. και Πέτρου Ν., (2000), "Μήλος: Η Γεωλογική Ιστορία", Αθήνα.
- R. Van Grieken and A. Markowicz (Eds.), Handbook of X-ray Spectrometry, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 2002.
- R.A. Young (Ed.), The Rietveld Method, IUCr Monograph on Crystallography, No. 5, International Union of Crystallography/Oxford University Press, Oxford, 1993, 298 pp, ISBN 0-19-855577-6.
- S.A. Johansson and J.L. Campbell, PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis. Wiley, Chichester, 1988.
- Tsivilis, S., Tsantilas, J., Kakali, G., Chaniotakis, E., & Sakellariou, A. (2003). The permeability of Portland limestone cement concrete. Cement and Concrete Research, 33(9), 1465–1471. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00092-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00092-9)
- Valenzuela Díaz F. R., de Souza Santos, P.,(2001). Studies on the acid activation of brazilian smectitic clays, Quimica Nova, 24(3), 345-353.
- 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.
- Vinod, V.P., Anirudhan, T.S., Adsorption behavior of basic dyes on the humic acid immobilized pillared clay, Water, Air, & Soil Pollution, 150 (2003), 193–217.
- Virta, R.L., U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2011.
- Virta, R.L., USGS 2008 Minerals Yearbook, Clay and Shale, September 2010.