



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ
ΠΟΡΩΝ

«Προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας μπεντονιτών
με τις μεθόδους της κεραμικής πλάκας και του κυανού του
μεθυλενίου»

Διπλωματική εργασία

Γεωργία Ε. Γρυπαίου Ισκεντερίδου

Εξεταστική επιτροπή:

Γεώργιος Χρηστίδης, Καθηγητής, Επιβλέπων

Πλάτων Γκαμαλέτσος, Επίκουρος Καθηγητής

Δρ. Αθανάσιος Κάραλης, Imerys

Χανιά

Σεπτέμβριος, 2022

Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας την παρούσα διπλωματική εργασία, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέπων καθηγητή μου κ. Γεώργιο Χρηστίδη για την πολύτιμη βοήθεια του στην εκπόνηση της εργασίας μου, για το ενδιαφέρον και την επιμονή την οποία έδειξε όσο αφορά την μετέπειτα σταδιοδρομία μου καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές τις οποίες μου έχει προσφέρει έως τώρα. Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Πλάτωνα Γκαμαλέτσο καθηγητή του Πολυτεχνείου Κρήτης καθώς και τον κ. Αθανάσιο Κάραλη για την συμμετοχή τους στην τριμελή επιτροπή αξιολόγησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Επιπρόσθετα θα ήθελα να ευχαριστώ την κ. Παγώνα Μακρή για την βοήθεια της στο εργαστηριακό κομμάτι υλοποίησης της παρούσας εργασίας καθώς και τον κ. Αντώνιο Στρατάκη για την βοήθεια του στο περιθλασίμετρο ακτινών Χ.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω τους γονείς μου οι οποίοι μου προσέφεραν την δυνατότητα και την υποστήριξη καθ' όλη την διάρκεια των ακαδημαϊκών μου σπουδών και τους φίλους τους οποίους γνώρισα στα ακαδημαϊκά μου χρονιά και έκαναν το ταξίδι αυτό μοναδικό.

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η εξέταση και η μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης μέσω περιθλασιμέτρου ακτινών Χ (XRD), 28 δειγμάτων μπεντονίτη από διάφορες περιοχές εκ των οποίων είναι η Μήλος, η Ινδία, η Νότια Αφρική καθώς και οι ΗΠΑ. Τα δείγματα αυτά, αρχικά υποβλήθηκαν σε ξήρανση και κονιοποίηση σε μορφή πούδρας και στη συνέχεια αναλύθηκαν ορυκτολογικά, μέσω της περιθλασιμετρίας των ακτίνων Χ (XRD) καθώς επίσης πραγματοποιήθηκε ο ποιοτικός και ο ποσοτικός προσδιορισμός αργιλικών ορυκτών. Η ποσοτική ανάλυση πραγματοποιείται για να ληφθούν ποσοστά των αργιλικών ορυκτών είτε στο χύδην πέτρωμα είτε στο αργιλικό κλάσμα. Ταυτοποιήθηκαν έως και 16 διαφορετικά ορυκτά, εκ των οποίων το κύριο συστατικό είναι ο σμεκτίτης (μοντομοριλλονίτης) περιεκτικότητας 95,9% έως και 52,4%. Συνυπάρχουν ακόμα ορυκτά της ομάδας των πλαγιокλαστών (αλβίτης), του πυριτίου (χαλαζίας), των καλιούχων αστρίων (σανιδινό, μικροκλινής), των ανθρακικών ορυκτών (ασβεσίτης), των μαρμαρυγιών (μοσχοβίτης, ιλλίτης, βιοτίτης), κλινοπτινόλιθου (ζεόλιθος), γιαιοσίτης, γύψος, χριστοβαλίτης, σιδηροπυρίτης, αλίτης και ανατάσης.

Ακόμα, στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων, που έχουν ως στόχο τον χαρακτηρισμό των εξεταζόμενων δειγμάτων καθώς και την μελέτη της προσροφητικής τους ικανότητας μέσω της μεθόδου της πορώδους κεραμικής πλάκας (plate test), με σκοπό να προσδιοριστεί η ικανότητα δείγματος μπεντονίτη να προσροφά νερό. Η συγκεκριμένη μέθοδος λειτούργησε ορθά και διαπιστώθηκε ότι τα νατριούχα δείγματα έχουν πολύ υψηλή περιεκτικότητά προσρόφησης νερού σε σχέση με τα ασβεστούχα δείγματα μπεντονίτη. Τα ενεργοποιημένα δείγματα έδειξαν επίσης μεγάλη ικανότητα προσρόφησης νερού, ενώ τα δείγματα που είχαν θερμανθεί στους 550°C δεν προσρόφησαν νερό.

Τέλος, εφαρμόστηκε η μέθοδος του κυανού του μεθυλενίου για τα ίδια δείγματα στην οποία εξετάστηκε ο προσδιορισμός και η εκτίμηση της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων του μπεντονίτη. Αυτό επιτεύχθηκε μετρώντας σε (ml) την προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου σε σχέση με τον ξηρό μπεντονίτη. Διαπιστώθηκε ικανή απορρόφηση κυανού από τα περισσότερα δείγματα εκτός από εκείνα τα οποία είχαν θερμανθεί στους 550°C που δεν προσρόφησαν περισσότερο από 2 ml κυανού του μεθυλενίου. Διαφορετική συμπεριφορά παρουσίασε το δείγμα USA Kinney, το οποίο προσρόφησε 31 ml κυανό του μεθυλενίου ενώ στο πείραμα της κεραμικής πλάκας δεν προσρόφησε αρκετό νερό αν και η περιεκτικότητά του σε σμεκτίτη είναι 95,9%.

Abstract

The purpose of the present Thesis is the examination and study of the mineralogical composition through X-ray diffractometer (XRD) of 28 bentonite samples from different regions of which are Milos, India, South Africa and the USA. These samples were first subjected to drying and pulverization in powder form and then analyzed mineralogically through X-ray diffraction (XRD) as well as qualitative and quantitative determination of clay minerals. The quantitative analysis is carried out to obtain percentages of clay minerals in either the bulk rock or the clay fraction. Up to 16 different minerals were identified, of which the main component is smectite (montmorillonite) with a content of 95,9% to 52,4%. There are also minerals of the plagioclase group (albite), silica (quartz), potassium feldspar (sanidine, microcline), carbonate minerals (calcite), mica (muscovite, illite, biotite), clinoptinolite (zeolite), jarosite, gypsum, cristobalite, pyrite, halite and anatase.

Furthermore, this Thesis presents the experimental results of the laboratory analyses, which aim to characterize the tested samples and to study their adsorptive capacity through the ceramic plate method, in order to determine the ability of bentonite samples to adsorb water, following the porous plate adsorption-absorption method (plate test). This method worked correctly and it was found that sodium samples display a very high water adsorption capacity compared to calcium bentonite samples. The Na-activated samples also showed high water adsorption capacity, while the samples heated at 550°C failed to adsorb water.

Finally, the methylene blue method was applied to the same samples in which the determination and estimation of the cation exchange capacity of bentonite was examined. This was achieved by measuring the absorbance of methylene blue relative to dry bentonite (ml). Methylene blue absorption was observed for most samples except those heated at 550°C which failed to absorb more than 2 ml of methylene blue. A different behavior was observed by the USA Kinney sample which absorbed 31 ml of methylene blue while in the ceramic plate experiment it did not adsorb enough water, although it has smectite content of 95.9%.

Πίνακας περιεχομένων

Ευχαριστίες	ii
Περίληψη	iii
Abstract	iv
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή.....	1
1.1 Ορυκτολογία Ελλάδος.....	1
1.2 Αργιλικά Ορυκτά	2
Κεφάλαιο 2: Θεωρητικό μέρος	4
2.1 Σμεκτίτης	4
2.1.1 Ορυκτολογικά χαρακτηριστικά των σμεκτιτών και φορτίο κρυσταλλικής δομής (ΦΚΔ).....	4
2.1.2 Ομάδες και κατηγορίες Σμεκτίτη	6
2.1.3 Ιδιότητες και χρήσεις	7
2.1.4 Ικανότητα προσρόφησης	8
2.2 Μπεντονίτης.....	9
2.2.1 Ορυκτολογικά χαρακτηριστικά των μπεντονιτών και ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων	10
2.2.2 Προέλευση Μπεντονίτη	11
2.2.3 Ιδιότητες Μπεντονίτη	11
2.2.4 Εφαρμογές του μπεντονίτη.....	12
2.2.5 Παραγωγή μπεντονίτη	14
2.2.6 Χαρακτηριστικά κοιτάσματά ανά τον κόσμο	15
Κεφάλαιο 3: Πειραματικό Μέρος	16
3.1 Δείγματα και προέλευση	16
3.2 Περιθλασιμετρία ακτινών-Χ.....	17
3.3 Μέθοδος Κεραμικής Πλάκας	19
3.3.1 Υπολογισμοί για τη Μέθοδο της κεραμικής πλάκας	21
3.3.2 Ενεργοποίηση δειγμάτων Μήλου.....	22
3.4 Μέθοδος Κυανού του Μεθυλενίου	23
3.4.1 Προετοιμασία του διαλύματος Κυανού του Μεθυλενίου (0,5%)	24
3.4.2 Εξοπλισμός για Παρασκευή διαλύματος.....	24
3.4.3 Εξοπλισμός και υλοποίηση της πειραματικής διαδικασίας	26
3.4.4 Υπολογισμοί για Μέθοδο του Κυανού του Μεθυλενίου	28
Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα.....	29
4.1 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης	29
4.2 Αποτελέσματα δοκιμής κεραμικής πλάκας (Plate test)	43

4.3 Αποτελέσματα προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου	46
Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα	53
Βιβλιογραφία	55

Εικόνα 1: Ορυκτοί πόροι στον Ελλαδικό χώρο (Τσιραμπίδης Α. & Φιλιππίδης Α. (2013)	1
Εικόνα 2: Τρισδιάστατη απεικόνιση τετραεδρικών και οκταεδρικών φύλλων και σχηματισμός του 1:1 στρώματος και του στρώματος 2:1. Οι μεγάλοι λευκοί κύκλοι είναι οξυγόνα, οι μεγάλοι γκριζοί κύκλοι είναι υδροξύλια, οι μικροί λευκοί κύκλοι είναι οκταεδρικά ιόντα και μικροί μαύροι κύκλοι είναι τετραεδρικά ιόντα. (Moore & Reynolds 1997).....	5
Εικόνα 3: (α) Σχηματική παρουσίαση του τετραέδρου και του τετραεδρικού κρυσταλλικού φορτίου. (β) οκταεδρικό κρυσταλλικό φορτίο. Τα Οα αναφέρονται στα ακραία οξυγόνα και τα Οβ αναφέρονται στα βασικά οξυγόνα (Brigatti et al. 2006).	7
Εικόνα 4: Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της Μήλου, τροποποιημένος κατά Fyticas et al (1986). 1 = Μεταμορφωμένο υπόβαθρο, 2 = Νεογενής ιζηματογενής ακολουθία, 3 = βασική πυροκλαστική σειρά, 4 = σύμπλεγμα δόμων λάβας και ρωών λάβας (Άνω Πλειόκαινο), 5 = πυροκλαστικά του Κατώτερου Πλειστόκαινου (πρωτόλιθοι μπεντονίτη), 6 = δόμοι λάβας του Κατώτερου Πλειστόκαινου, 7 = δόμοι Χαλέπας και Πλάκας, 8 = Ρυολιθικά συμπλέγματα Τραχήλα και Φυριπλάκας, 9 = Προϊόντα φρεατικής δραστηριότητας, 10 = Τεταρτογενές ιζήματα.. (Christidis, 1995)	9
Εικόνα 5: Ορυχείο μπεντονίτη της Μήλου (https://www.miloterranean.gr/el/geowalks/route-4-aggeria/).....	11
Εικόνα 6: Παραγωγή μπεντονίτη 2016 (www.oryktosploutos.net)	15
Εικόνα 7: Επιλεγμένα δείγματα μπεντονίτη Μήλου	17
Εικόνα 8: Δειγματοφορείς γεμισμένοι με πούδρα δειγμάτων προς εξέταση σε περιθλασίμετρο ακτίνων Χ (XRD).....	17
Εικόνα 9: Περιθλασίμετρο ακτίνων Χ (XRD)	18
Εικόνα 10: Γουδί (Αχάτης) για την λειοτρίβηση των δειγμάτων.	19
Εικόνα 11: Κεραμική Πλάκα (Test plate) 9 θέσεων.	20
Εικόνα 12: Δείγματα μπεντονίτη SO+H ₂ O πριν την τοποθέτηση στην κεραμική πλάκα.	21
Εικόνα 13: Δείγματα μπεντονίτη SO+H ₂ O μετά από 4 ώρες.....	21
Εικόνα 14: Κολλώδεις πάστες (gel) δειγμάτων SO Μήλου με προσθήκη νερού.	22
Εικόνα 15: Ξηραμένος ενεργοποιημένος μπεντονίτης έπειτα από 24 ώρες.	23
Εικόνα 16: Διηθητικό χαρτί δείγματος SO6, με σταγόνες στερεού μπεντονίτη με τελικό σημείο τα 35 ml κυανού του μεθυλενίου μετά από εμφάνιση "μπλε άλω".	24
Εικόνα 17: Άλας κυανού του μεθυλενίου MERCK NR 6040.	25
Εικόνα 18: Παρασκευή του διαλύματος κυανού του μεθυλενίου	27
Εικόνα 19: Δεξιά διάλυμα H ₂ SO ₄ 5N και αριστερά προετοιμασία δείγματος προς εξέταση.....	27
Εικόνα 20: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ(XRD), δειγμάτων SO2 και SO2+H ₂ O Μήλου.....	30
Εικόνα 21: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD), δειγμάτων SO3 και SO3+H ₂ O Μήλου.....	31
Εικόνα 22: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD), δείγματος SO5 και SO5+H ₂ O Μήλου.....	32
Εικόνα 23: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD), δείγματος SO6 και SO6+H ₂ O Μήλου.....	33
Εικόνα 24: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD), δειγμάτων SO7 και SO7+H ₂ O Μήλου	34
Εικόνα 25: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD), δείγματος South Africa.....	35
Εικόνα 26: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD), δείγματος A2 Australia	35

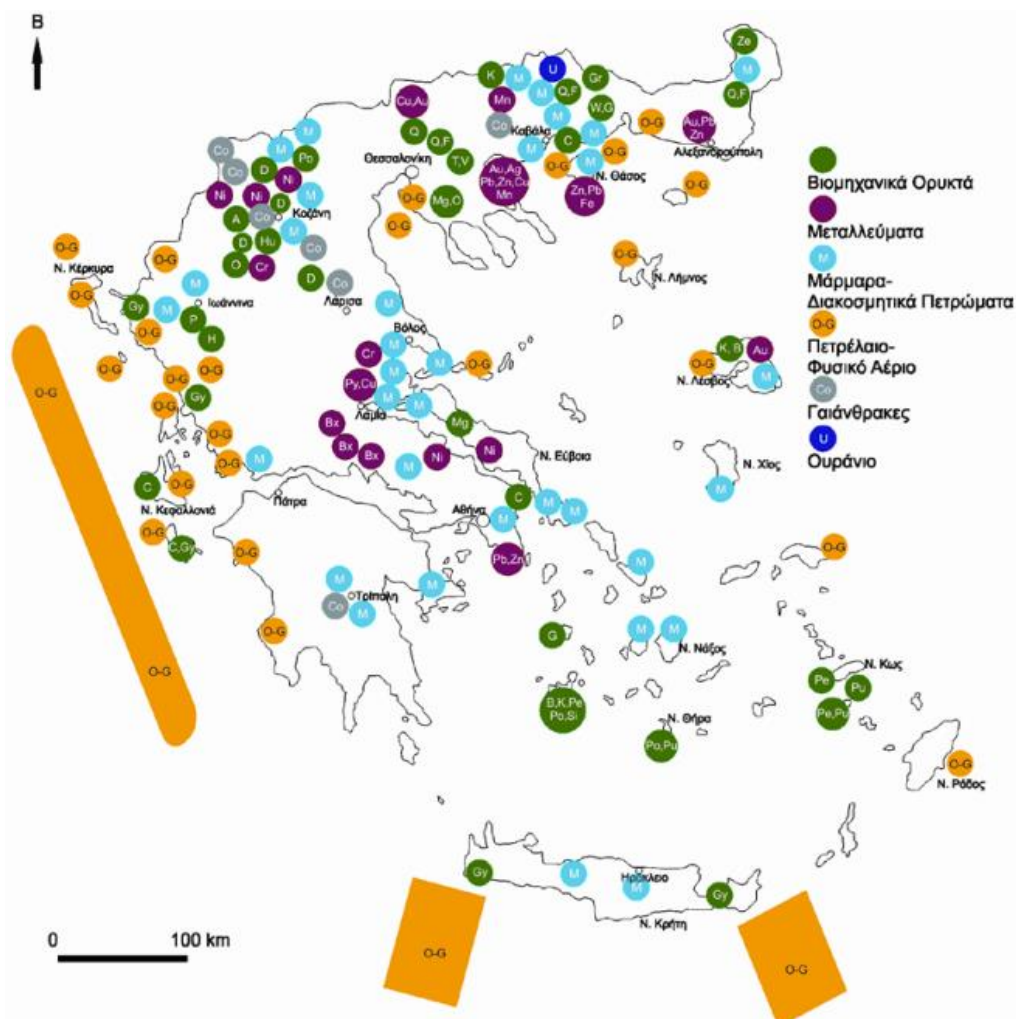
Εικόνα 27: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD), δείγματος Blue Low Yield (U.S.A.)	36
Εικόνα 28: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD), δείγματος Yellow Low Yield (U.S.A.)	37
Εικόνα 29: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X(XRD), δείγματος U.S.A. Kinney	37
Εικόνα 30: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD), δείγματος SWy-2 (U.S.A.) ..	38
Εικόνα 31: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD), δειγμάτων FB 68/17 Μήλου.	39
Εικόνα 32: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD), δειγμάτων FB 75/14 Μήλου.	40
Εικόνα 33: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD), δειγμάτων FB 75/16 Μήλου.	41
Εικόνα 34: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD), δειγμάτων FB 85/25 Μήλου.	42
Εικόνα 35: Συσχέτιση του ποσοστού προσρόφησης νερού (μέθοδος κεραμικής πλάκας) με το ποσοστό του σμεκτίτη στα διάφορα δείγματα.	45
Εικόνα 36: Διηθητικοί ηθμοί νατριούχων δειγμάτων FB με σταγόνες κυανού του μεθυλενίου με μπεντονίτη.	47
Εικόνα 37: Διηθητικοί ηθμοί ασβεστούχων δειγμάτων FB και του δείγματος S07 με σταγόνες κυανό του μεθυλενίου με μπεντονίτη.....	48
Εικόνα 38: Διηθητικοί ηθμοί δειγμάτων FB με θέρμανση στους 550°C.	49
Εικόνα 39: Διηθητικοί ηθμοί δειγμάτων S0, A2, και Νότιας Αφρικής με σταγόνες κυανό του μεθυλενίου με μπεντονίτη.	50
Εικόνα 40: Διηθητικοί ηθμοί δειγμάτων από τις Η.Π.Α, με σταγόνες κυανό του μεθυλενίου με μπεντονίτη.	51
Εικόνα 41: Συσχέτιση του όγκου κυανού του μεθυλενίου που προσροφήθηκε με το ποσοστό του σμεκτίτη στα διάφορα δείγματα.....	52

Πίνακας 1: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β), με το λογισμικό AutoQuan, δειγμάτων S02 και S02+H ₂ O Μήλου.	30
Πίνακας 2: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β), με το λογισμικό AutoQuan, δειγμάτων S03 και S03+H ₂ O Μήλου.	31
Πίνακας 3: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β), με το λογισμικό AutoQuan, δειγμάτων S05 και S05+H ₂ O Μήλου.	32
Πίνακας 4: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β), με το λογισμικό AutoQuan, δειγμάτων S05 και S05+H ₂ O Μήλου.	33
Πίνακας 5: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β), με το λογισμικό AutoQuan, δειγμάτων S07 και S07+H ₂ O Μήλου.	34
Πίνακας 6: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β), με το λογισμικό AutoQuan, δείγματος South Africa.	35
Πίνακας 7: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β), με το λογισμικό AutoQuan, δείγματος A2.	36
Πίνακας 8: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β), με το λογισμικό AutoQuan, δειγμάτων Blue High Yield και Yellow Low yield.	37
Πίνακας 9: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β), με το λογισμικό AutoQuan, δείγματος USA Kinney.	38
Πίνακας 10: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β), με το λογισμικό AutoQuan, δείγματος SWy-2.	38
Πίνακας 11: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β), με το λογισμικό AutoQuan, δειγμάτων FB 68/17 Μήλου.	39
Πίνακας 12: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β), με το λογισμικό AutoQuan, δειγμάτων FB 75/14 Μήλου.	40
Πίνακας 13: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β), με το λογισμικό AutoQuan, δειγμάτων FB 75/16 Μήλου.	41
Πίνακας 14: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β), με το λογισμικό AutoQuan, δειγμάτων FB 85/25 Μήλου.	42
Πίνακας 15: Αποτελέσματα του πειράματος της κεραμικής πλάκας (plate test).	44
Πίνακας 16: Αποτελέσματα προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου με χρήση προτύπου S06.	46
Πίνακας 17: Αποτελέσματα προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου με χρήση προτύπου SWy-2.	46

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

1.1 Ορυκτολογία Ελλάδος

Ο ορυκτός πλούτος αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της βιωσιμότητας, της οικονομίας καθώς και της ποιότητας ζωής του ανθρώπινου είδους. Η Ελλάδα είναι μια από τις χώρες η οποία έχει πολύτιμο ορυκτό πλούτο. Αναφέρεται ότι η Ελλάδα, σε παγκόσμια κλίμακα, είναι η μοναδική χώρα παραγωγής χουντίτη, πρώτη χώρα στην παραγωγή περλίτη, δεύτερη χώρα στην παραγωγή κίσηρης (ελαφρόπετρας) και μπεντονίτη, καθώς και πρώτη στην εξαγωγή προϊόντων λευκόλιθου/μαγνησίτη στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Επιπλέον, εξορύσσει περίπου 58 εκατ./χρόνο λιγνίτη που διαθέτετε αποκλειστικά για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Επίσης παράγει και εξάγει ακατέργαστο βωξίτη και αλουμίνια, συμπακνώματα γαληνίτη και σφαλερίτη και σιδηρονικέλιο. Παραγωγή χαλκού, αργύρου και χρυσού. Η ποικιλία των ορυκτών και μεταλλευμάτων που απαντώνται στην ελληνική επικράτεια, καθώς η ποιότητα, αλλά και η ποσότητά τους καθιστά την εκμετάλλευσή τους μια εξαιρετικά βιώσιμη και προσοδοφόρα δραστηριότητα.



Εικόνα 1: Ορυκτοί πόροι στον Ελλαδικό χώρο (Τσιραμπίδης Α. & Φιλιππίδης Α. (2013))

Βιομηχανικά ορυκτά & πετρώματα A=Αταπουλγίτης, B=Μπεντονίτης, C=Λευκά ανθρακικά, D=Διατομίτης, F=Άστριοι, G=Γρανάτης, Gr=Γραφίτης, Gy=Γύψος, H=Ορυκτό άλας, Hu=Χουντίτης, K=Καολίνης, Mg=Μαγνησίτης, O=Ολιβίνης, P=Φωσφορίτης, Pe=Περλίτης, Po=Ποζολάνη, Pu=Κίσηρη, Q=Χαλαζία, Si=Αμορφη πυριτία, T=Τάλκης, V=Βερμικουλίτης, W=Βολαστονίτης, Z=Ζεόλιθος.

Μάρμαρα-Διακοσμητικά πετρώματα M=Λευκά έως έγχρωμα μάρμαρα, δολομίτες, τραβερτίνες, όνυχες, αλάβαστρο, ψαμμίτες, σχιστόλιθοι, ηφαιστειακά πετρώματα, ζεολιθοφόροι τόφοι.

Μεταλλεύματα Ag=Άργυρος, Au=Χρυσός, Bx=Βωξίτης, Cu=Χαλκός, Cr=Χρώμιο, Fe=Σιδηροξείδια, Mn=Μαγγάνιο, Ni=Νικέλιο, Pb=Μόλυβδος, Py=Σιδηροπυρίτης, Zn=Ψευδάργυρος.

Ενεργειακοί ορυκτοί πόροι Co=Γαιάνθρακες, O-G=Πετρέλαιο-Φυσικό αέριο, U=ουρανιούχο κοίτασμα

1.2 Αργιλικά Ορυκτά

Η παρούσα διπλωματική εργασία ασχολήθηκε με τη κατηγορία των άργιλων οι οποίοι είναι σημαντικά βιομηχανικά πετρώματα με πολυάριθμες βιομηχανικές εφαρμογές λόγω των εξαιρετικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους. Οι σημαντικότερες άργιλοι που χρησιμοποιούνται από τη βιομηχανία είναι οι καολίνες, οι μπεντονίτες, οι αργίλοι σεπιόλιθου/παλυγορκίτη, οι κοινές άργιλοι και σχιστόλιθοι.

Υπάρχουν εκατοντάδες χρήσεις οι οποίες αποκαλύπτουν τη χρησιμότητα των αργίλων σε πολύ διαφορετικούς τομείς (Carretero and Lagaly, 2007). Οι σημαντικές ιδιότητες των αργίλων απορρέουν από την παρουσία λεπτοκόκκων αργιλικών ορυκτών, συνήθως μεγέθους 2 μm, το είδος των μη αργιλικών ορυκτών, την παρουσία ή απουσία οργανικής ύλης, τον τύπο και την ποσότητα των ανταλλάξιμων ιόντων και διαλυτών αλάτων και την υφή της αργίλου (Grim, 1968- Bennett & Hulbert, 1986).

Οι άργιλοι χρησιμοποιούνται από τη βιομηχανία είτε σε χύδην μορφή χωρίς σημαντικό εμπλουτισμό είτε μετά από εφαρμογή διαφόρων τεχνικών επεξεργασίας (Pruett & Pickering, 2006- Murray, 2007). Η επεξεργασία, η οποία μπορεί να περιλαμβάνει διάφορες φυσικές ή χημικές μεθόδους, όπως υγρή άλεση, μαγνητικό διαχωρισμό, επιλεκτική κροκίδωση, επίπλευση και επεξεργασία με ανόργανες ή οργανικές ενώσεις (Pickering & Murray, 1994- Christidis et al., 1997- Pruet & Pickering, 2006- Lagaly et al., 2006), διαφοροποιεί τις ιδιότητες και αυξάνει την περιεκτικότητα σε αργιλικά ορυκτά και, ως εκ τούτου, αυξάνει την προστιθέμενη αξία. Από τις σημαντικότερες χρήσεις της αργίλου είναι η γεωργία, οι βιομηχανίες μεταποίησης (κεραμικά, χαρτί, πλαστικό, καουτσούκ και βιομηχανίες τροφίμων), ο τομέας της προστασίας ή/και αποκατάστασης του περιβάλλοντος, η μηχανική, οι κατασκευές, η φαρμακευτική βιομηχανία κ.λπ. Πρόσφατα, μεγάλη προσοχή έχει δοθεί στην εφαρμογή των αργίλων στη διαμόρφωση νανοσύνθετων υλικών (LeBaron et al., 1999- Xue & Pinnavaia, 2007).

Πιο συγκεκριμένα, οι μπεντονίτες, οι οποίοι αποτελούν το κύριο αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι κολλοειδείς και εξαιρετικά πλαστικές άργιλοι, οι οποίες αποτελούνται κυρίως από μοντοριλλονίτη, ένα αργιλικό ορυκτό της ομάδας του σμεκτίτη. (Phillips et al., 1995- WHO, 2005- Bergaya and Lagaly, 2013). Οι μπεντονίτες είναι ευρέως διαδεδομένοι σε όλο τον κόσμο, αλλά περίπου το 90% της παγκόσμιας παραγωγής μπεντονίτη είναι συγκεντρωμένο σε 22 χώρες (WHO, 2005). Σχηματίζονται κυρίως από εξαλλοίωση πυροκλαστικών και/ή ηφαιστειοκλαστικών πετρωμάτων (Christidis and Huff, 2009).

Εκτεταμένα κοιτάσματα, που συνδέονται με μεγάλες εκρήξεις, έχουν σχηματιστεί επανειλημμένα στο παρελθόν. Υπάρχουν τρεις κύριοι μηχανισμοί σχηματισμού των μπεντονιτών με οικονομική σημασία σύμφωνα με τους Christidis & Huff (2009):

- (1) *in situ* διαγενετική εξαλλοίωση δηλαδή κοιτάσματα μπεντονίτη προερχόμενα από διαγενετική μετατροπή του ηφαιστειακού γυαλιού.
- (2) Κοιτάσματα μπεντονίτη προερχόμενα από υδροθερμική εξαλλοίωση του ηφαιστειακού γυαλιού.
- (3) Σχηματισμός ιζημάτων πλούσιων σε Mg-σμεκτίτη σε εσωτερικές και αλμυρές αλκαλικές λίμνες (Galan and Castillo, 1984), συγκεκριμένα σχηματισμός πλούσιων σε σμεκτίτες ιζημάτων σε αλμυρές λίμνες και περιβάλλοντα sabkha, συνήθως από τη διάλυση των κλαστικών κόκκων αργιλοπυριτικών ορυκτών. Αυτή η τελευταία διαδικασία δεν απαιτεί υποχρεωτικά αρχικά πυροκλαστικά ή ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα και παρατηρείται σε ξηρά κλίματα. Τα ιζηματογενή κοιτάσματα περιέχουν τριοκταεδρικούς σμεκτίτες (σαπωνίτη και στιβενσίτη) σε μικρές περιεκτικότητες, με αποτέλεσμα η ποιότητά τους να είναι συνήθως χαμηλή, μαζί με σεπιόλιθο και/ή παλυγορσκήτη.

Η σύσταση του μπεντονίτη ελέγχεται εν μέρει από το χημισμό του μητρικού πετρώματος και επηρεάζεται από μια πολύπλοκη αλληλεπίδραση διαφόρων παραγόντων, συμπεριλαμβανομένης της θερμοκρασίας και της χημείας των ρευστών.

Στην παρούσα εργασία, αναλύθηκαν 28 δείγματα μπεντονίτη, από διάφορες περιοχές, με βασικό σκοπό τη μελέτη των ορυκτολογικών και των χημικών χαρακτηριστικών τους με ποιοτική και ποσοτική ανάλυση, καθώς και την εξέταση της προσροφητικής ικανότητας τους με το πείραμα της κεραμικής πλάκας και του κυανού του μεθυλενίου.

Κεφάλαιο 2: Θεωρητικό μέρος

2.1 Σμεκτίτης

Οι σμεκτίτες είναι μια ομάδα φυλλοπυριτικών ορυκτών ειδών, τα σημαντικότερα από τα οποία είναι ο μοντμοριλλονίτης, ο μπεϊντελίτης, ο νοντρονίτης, ο σαπωνίτης, ο εκτορίτης και ο στιβενσίτης. Οι σμεκτίτες εμφανίζουν ιδιαίτερες χημικές και φυσικές ιδιότητες όπως μεγάλη ειδική επιφάνεια, μεγάλη κατιοντοανταλλακτική ικανότητα, δυνατότητα διόγκωσης σε πολικά διαλύματα, σταθερότητα, εκλεκτικότητα σε διάφορα ιόντα, δυνατότητα υποστήλωσης και γενικά αντιδράσεων σε ανόργανα και οργανικά υγρά.

Χαρακτηριστική είναι η διόγκωση, δηλαδή ικανότητα των σμεκτιτών να διπλασιάζουν ή και να τριπλασιάζουν την ενδοστρωματική τους απόσταση χωρίς να επέρχεται διαχωρισμός των στρωμάτων. Η τελευταία ιδιότητα εξαρτάται από το μέγεθος της κατιοντοανταλλακτικής ικανότητας και είναι αυτό που διακρίνει τους σμεκτίτες από τους μαρμαρυγίτες, τον πυροφυλλίτη και τον τάλκη, οι οποίοι έχουν μικρή ή και καθόλου ιοντοανταλλακτική ικανότητα (Λανταβός, 1992). Λόγω των ιδιοτήτων τους βρίσκουν πολλές εφαρμογές.

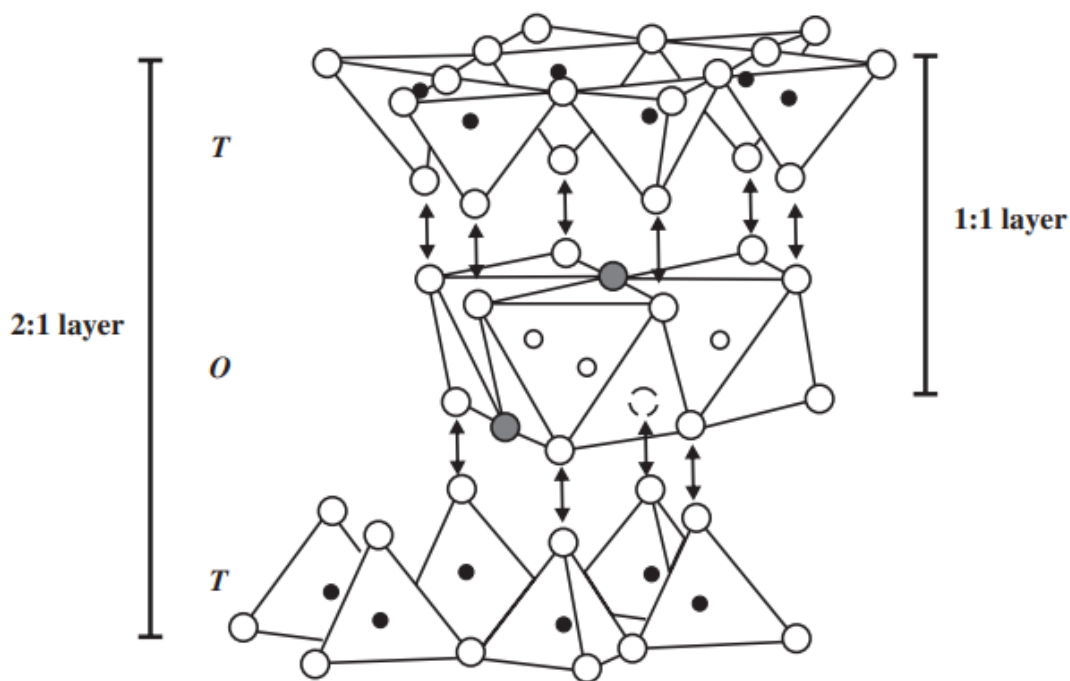
Η έλλειψη θετικών φορτίων στα στρώματα των σμεκτιτών κυμαίνεται από 0,4 μέχρι 1,2 e/uc^e (Λανταβός, 1992). Για αντιστάθμισμα αυτού του φορτίου, εισέρχονται κατιόντα στον ενδοστρωματικό χώρο (κυρίως Na^+ και Ca^{2+}), τα οποία είναι ανταλλάξιμα και συνήθως ενυδατωμένα. Η κατιοντοανταλλακτική τους ικανότητα κυμαίνεται μεταξύ 0,6 και 1,2 meq/100g g^{-1} . Στη φύση οι σμεκτίτες συνυπάρχουν με πολύμορφα του διοξειδίου του πυριτίου, όπως χαλαζίας και οπάλιος CT, ασβεσίτη, K-αστρίους, πλαγιόκλαστα κλπ. (Καραμάνης, 1997).

2.1.1 Ορυκτολογικά χαρακτηριστικά των σμεκτιτών και φορτίο κρυσταλλικής δομής (ΦΚΔ)

Τα ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη κρυσταλλώνονται στο μονοκλινές σύστημα με ομάδα συμμετρίας χώρου ($C2/m$). Το πιο χαρακτηριστικό ορυκτό της ομάδας του σμεκτίτη είναι ο μοντμοριλλονίτης αργλικό ορυκτό, που παίρνει το όνομά του από τη γαλλική πόλη Montmorillon, με μεγάλη ειδική επιφάνεια και ικανότητα να συγκρατεί νερό. Οι σμεκτίτες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, διοκταεδρικούς και τριοκταεδρικούς, ανάλογα με το αν μόνο οι δύο θέσεις (διοκταεδρικός σμεκτίτης) ή και οι τρεις οκταεδρικές θέσεις είναι κατειλημμένες (τριοκταεδρικός σμεκτίτης). Διοκταεδρικός σμεκτίτης για παράδειγμα είναι ο μοντμοριλλονίτης, ο μπεϊντελίτης, και ο νοντρονίτης, ενώ τριοκταεδρικοί σμεκτίτες είναι σαπωνίτης, ο εκτορίτης, και ο στιβενσίτης.

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

Σύμφωνα με το Güven (1988) ο μοντμοριλλονίτης ανήκει στους διοκταεδρικούς σμεκτίτες. Στην κρυσταλλική δομή του δύναται να υπάρξουν αντικαταστάσεις στις τετραεδρικές θέσεις Si^{4+} από Al^{3+} και στις οκταεδρικές θέσεις Al^{3+} από Mg^{2+} , Fe^{2+} , και Fe^{3+} αντίστοιχα. Το έλλειμμα φορτίου που προκύπτει εξισορροπείται από μονοθενή ή διθεθενή κατιόντα, τα οποία εισέρχονται στις ενδοστρωματικές θέσεις και καθιστούν δυνατή τη συνοχή μεταξύ των στρωμάτων. Οι πρώτες προσπάθειες για την εκτίμηση της πυκνότητας του φορτίου πραγματοποιήθηκαν από τους Weiss & Kantner (Weiss, 1969). Μια διαδεδομένη μέθοδος προσδιορισμού του ΦΚΔ των στρωμάτων των αργίλων είναι η μέθοδος του αλκυλαμμωνίου (Laird, 1987) που εφαρμόζεται ακόμα και σε περιπτώσεις πολυορυκτολογικών δειγμάτων. Ο προσδιορισμός του φορτίου κρυσταλλικής δομής σε δείγματα αργίλων μπορεί να γίνει και μέσω χημικών αναλύσεων με την προϋπόθεση της ύπαρξης στο δείγμα ενός μόνο αργιλικού ορυκτού. Στις μεθόδους προσδιορισμού του ΦΚΔ έχει προστεθεί και μια νέα μέθοδος των Christidis & Eberl (Christidis G. E., 2003) σύμφωνα με την οποία οι σμεκτίτες έχουν κορεστεί με K και έχουν εκτεθεί σε περιβάλλον ατμών αιθυλενογλυκόλης. Οι σμεκτίτες παρουσιάζουν ανομοιογένεια στο χημισμό και τη δομή τους, η οποία προκαλεί ανομοιογένεια στο μέγεθος του ΦΚΔ και στην κατανομή του στο κρυσταλλικό πλέγμα του σμεκτίτη (τετραεδρικό και οκταεδρικό φορτίο). Στην ανομοιογένεια του ΦΚΔ συνεισφέρουν επίσης η τάξη ή αταξία των κατιόντων του οκταεδρικού στρώματος και η ύπαρξη οκταεδρικών θέσεων τύπου cis ή trans .



Εικόνα 2: Τρισδιάστατη απεικόνιση τετραεδρικών και οκταεδρικών φύλλων και σχηματισμός του 1:1 στρώματος και του στρώματος 2:1. Οι μεγάλοι λευκοί κύκλοι είναι οξυγόνα, οι μεγάλοι γκριζοί κύκλοι είναι υδροξύλια, οι μικροί λευκοί κύκλοι είναι οκταεδρικά ιόντα και μικροί μαύροι κύκλοι είναι τετραεδρικά ιόντα. (Moore & Reynolds 1997)

Η κύρια δομική μονάδα του σμεκτίτη είναι το τετράεδρο $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Δηλαδή απαρτίζονται από παράλληλες στρώσεις τετραεδρικών και οκταεδρικών στιβάδων (TOT=tetrahedral-octahedral-

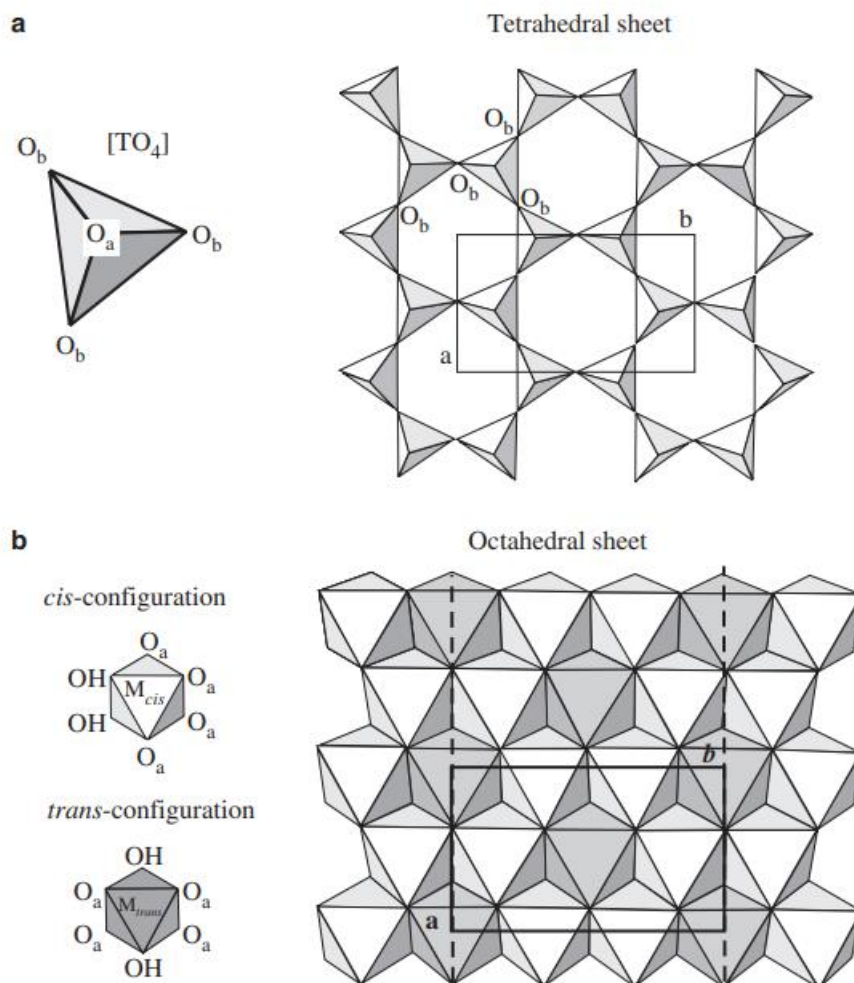
tetrahedral), οι οποίες έχουν μεγάλο μήκος συγκριτικά με το πάχος (1nm). Δύο TOT συγκρατούνται μαζί από ενδιάμεσα φορτισμένα κατιόντα (Eisenhour & Reisch, 2006)

2.1.2 Ομάδες και κατηγορίες Σμεκτίτη

- Νατριούχος σμεκτίτης
- Ασβεστούχος σμεκτίτης
- Μαγνησιούχος σμεκτίτης
- Καλιούχος Σμεκτίτης
- Λιθιούχος-Μαγνησιούχος σμεκτίτης

Όλα τα ορυκτά στην ομάδα του σμεκτίτη εμφανίζουν κοινά στη δομή τους , αλλά διαφέρουν στη χημική τους σύσταση. Με την περίθλαση ακτίνων-χ μπορούν να διαχωριστούν εν μέρη τα διάφορα είδη σμεκτιτών.

<u>Ορυκτό</u>	<u>Χημικός τύπος</u>
Μπεϊντελίτης	$(\text{Na,Ca})_{0.3}\text{Al}_2(\text{Si}_{3.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Μοντμοριλλονίτης	$(\text{Na,Ca})_{0.3}(\text{Al}_{1.7},\text{Mg}_{0.3})(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Νοντρονίτης	$\text{Na}_{0.3}\text{Fe}_2((\text{Si}_{3.7},\text{Al}_{0.3})\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Σαπωνίτης	$\text{Ca}_{0.3}(\text{Mg,Fe})_3((\text{Si}_{3.7},\text{Al}_{0.3})\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Εκτορίτης	$\text{Na}_{0.3}(\text{Mg}_{2.7},\text{Li}_{0.3})(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{F,OH})_2$
Στιβενσίτης	$\text{Na}_{0.2}(\text{Mg}_{2.8},\square_{0.2})(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{F,OH})_2$



Εικόνα 3: (α) Σχηματική παρουσίαση του τετραέδρου και του τετραεδρικού κρυσταλλικού φορτίου. (β) οκταεδρικό κρυσταλλικό φορτίο. Τα O_a αναφέρονται στα ακραία οξυγόνα και τα O_b αναφέρονται στα βασικά οξυγόνα (Brigatti et al. 2006).

2.1.3 Ιδιότητες και χρήσεις

Όσον αφορά τις κύριες βιομηχανικές εφαρμογές, οι φυσικοί σμεκτίτες μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες, τους νατριούχους σμεκτίτες, τους Ca-Mg σμεκτίτες και τις προσροφητικές γαίες Fuller. Μεγάλες ποσότητες νατριούχων σμεκτιτών Na και Ca-Mg σμεκτιτών με Na και γαίων Fuller χρησιμοποιούνται στα χυτήρια, στις γεωτρήσεις πετρελαίου, στη διαύγαση οίνου, στη σφαιροποίηση σιδηρομεταλλευμάτων και ζωοτροφών, ενώ χρησιμοποιούνται επίσης ως στεγανωτικά μέσα. Σημαντικές ποσότητες Na-σμεκτιτών χρησιμοποιούνται για διάφορους σκοπούς στην κατασκευή πολλών βιομηχανικών, χημικών και καταναλωτικών προϊόντων.

Μεγάλες ποσότητες Ca-Mg σμεκτιτών χρησιμοποιούνται άμεσα σε χυτήρια σιδήρου, σε γεωργικές βιομηχανίες και για το φιλτράρισμα και τον αποχρωματισμό διαφόρων τύπων ελαίων. Ένα σημαντικό μέρος των Ca-Mg σμεκτιτών που χρησιμοποιούνται για τον αποχρωματισμό ελαίων έχει υποστεί επεξεργασία με οξέα. Μεγάλες ποσότητες γαίων

χρησιμοποιούνται ως απορροφητικά μέσα για έλαια και λίπη, ως φορείς για εντομοκτόνα και για τον αποχρωματισμό ελαίων και λιπών. Φυσικοί Na σμεκτίτες απαντώνται σε εμπορικές ποσότητες σε λίγα μόνο μέρη, αλλά μεγάλα κοιτάσματα Ca-Mg σμεκτιτών και γαιών Fuller απαντούν σε όλες τις ηπείρους. (Smectite clay minerals: properties and uses, 1984)

2.1.4 Ικανότητα προσρόφησης

Ο βαθμός ενυδάτωσης των σμεκτιτικών αργίλων επηρεάζεται από:

- a) το είδος του ανταλλάξιμου κατιόντος,
- b) το μέγεθος και το φορτίο των κατιόντων
- c) την κατανομή και το μέγεθος του φορτίου κρυσταλλικής δομής των παρακείμενων πυριτικών φύλλων.

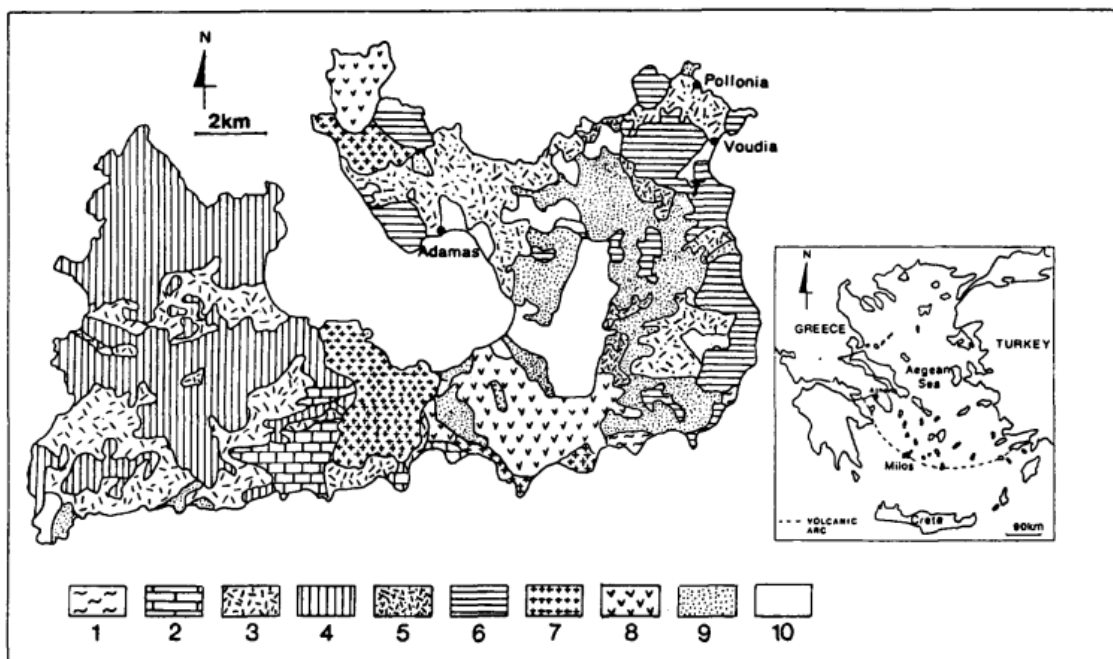
Η ενυδάτωση του ενδοστρωματικού χώρου των σμεκτιτών πραγματοποιείται σε διάφορα στάδια. Σε περίπτωση που η υγρασία κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα, ανάλογα με το ανταλλάξιμο κατιόν, πραγματοποιείται προσρόφηση ενός έως τεσσάρων στρωμάτων νερού. Σύμφωνα με τους White & Pichler (White, 1959) στις αργίλους με ανταλλάξιμο κατιόν ασβέστιο και μαγνήσιο επιτυγχάνεται μια γρήγορη προσρόφηση νερού έως ή λίγο παραπάνω από το όριο υδαρότητας. Αντιθέτως για τους νατριούχους / λιθιούχους σμεκτίτες το νερό που προσροφάται είναι αρκετά μεγαλύτερο από το όριο υδαρότητας. Ανάλογα με την ικανότητα διόγκωσης, οι φυσικοί σμεκτίτες ποικίλουν από διογκούμενοι έως μη διογκούμενοι. Αυτό εξαρτάται από τον τύπο του σμεκτίτη και το είδος του ανταλλάξιμου κατιόντος. Οι νατριούχοι / λιθιούχοι μπεντονίτες είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι στο να διογκώνονται σε υγρό περιβάλλον και ιδιαίτερα σε υδατικά διαλύματα με μικρή συγκέντρωση ηλεκτρολυτών. Τέλος, και οι μη διογκούμενοι σμεκτίτες (ασβεστούχοι), μέσω της αλκαλικής ενεργοποίησης με προσθήκη ανθρακικού άλατος ($\text{Ca-μπεντονίτης} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na-μπεντονίτης} + \text{CaCO}_3$), μπορούν να μετατραπούν σε διογκώσιμους, με αντικατάσταση του ανταλλάξιμου κατιόντος ασβεστίου και μαγνησίου από νάτριο. Η διαδικασία αυτή εφαρμόζεται στη βιομηχανία, ειδικά στην Ευρώπη γιατί τα κοιτάσματα φυσικών νατριούχων μπεντονιτών είναι σπάνια. Με την ενεργοποίηση επιτυγχάνεται αύξηση της ενυδάτωσης, αύξηση της διόγκωσης του σμεκτίτη, της αντοχής σε εφελκυσμό εν υγρώ και της θερμικής αντοχής.

Τι μπορεί να επιτευχθεί με την αντικατάσταση του ασβεστίου από το νάτριο; Το νάτριο Na^+ έχει μικρότερο σθένος από το ασβέστιο Ca^{2+} , γι' αυτό γύρω από τα φυλλάκια σμεκτίτη με Na^+ θα σχηματιστεί παχύτερη διπλή στιβάδα. Έτσι μπεντονίτης μπορεί και συγκρατεί περισσότερο νερό, με αποτέλεσμα να είναι καλύτερο στεγανωτικό υλικό. (Mitchell, and Soga, 2005)

2.2 Μπεντονίτης

Ο μπεντονίτης είναι ένα αργιλικό πέτρωμα και βιομηχανικό ορυκτό λεπτότατης υφής που πήρε το όνομά του από την τοποθεσία Fort Benton της πολιτείας Wyoming των Η.Π.Α. το οποίο περιέχει μοντμοριλλονίτη (τουλάχιστον 50% για να έχει εμπορική αξία). Ανακαλύφθηκε στα τέλη του 19ου αιώνα και σήμερα χρησιμοποιείται σε πλήθος εφαρμογών. Αρχικά μπεντονίτης ορίστηκε ως η κρυσταλλική άργιλος που προέρχεται από απόθεση και εξαλλοίωση ηφαιστειακού υλικού (τόφφου και ηφαιστειακής τέφρας) και αποτελούταν από μοντμοριλονίτη ή βειδελίτη και παρομοια ορυκτά που προέρχονται από το αρχικό ηφαιστειακό υλικό (Ross και Shannon 1926). Ωστόσο αργότερα ο ορισμός έγινε πιο γενικός από τον Grim το 1973, ο οποίος όρισε τον μπεντονίτη ως το πέτρωμα που αποτελείται κυρίως από τα ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη ανεξάρτητα από την προέλευσή τους. Αυτή η διευκρίνιση έγινε για να συμπεριληφθούν οι σμεκτίτες υδροθερμικής προέλευσης ή που προέρχονται από ιζηματογενή πετρώματα (Eisenhour & Reisch, 2006).

Ο μπεντονίτης της Μήλου περιέχει κυρίως Ca-μοντμοριλονίτη (>80%), χαλαζία, αστρίους, καολινίτη και αναλλοίωτο ηφαιστειακό γυαλί. Αποθέσεις μπεντονίτη έχουν εντοπιστεί στα νησιά Λέσβο και Χίο, καθώς και στην περιοχή Μέστης -Συκορράχης Έβρου (Christidis, 1995)



Εικόνα 4: Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της Μήλου, τροποποιημένος κατά Fyticas et al (1986). 1 = Μεταμορφωμένο υπόβαθρο, 2 = Νεογενής ιζηματογενής ακολουθία, 3 = βασική πυροκλαστική σειρά, 4 = σύμπλεγμα δόμων λάβας και ρωών λάβας (Άνω Πλειόκαινο), 5 = πυροκλαστικά του Κατώτερου Πλειστόκαινου (πρωτόλιθοι μπεντονίτη), 6 = δόμοι λάβας του Κατώτερου Πλειστόκαινου, 7 = δόμοι Χαλέπας και Πλάκας, 8 = Ρυολιθικά συμπλέγματα Τραχήλα και Φυριπλάκας, 9 = Προϊόντα φρεατικής δραστηριότητας, 10 = Τεταρτογενές ιζήματα.. (Christidis, 1995)

2.2.1 Ορυκτολογικά χαρακτηριστικά των μπεντονιτών και 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 δεδομένο pH (Bergaya, 2006) και παραδοσιακά εκφράζεται σε χιλιοστοϊσοδύναμα (meq) / 100 gr ξηρής αργίλου (Bergaya F. a., 1997). Η CEC ισούται με το άθροισμα των δύο τύπων φορτίων που προκύπτουν: α) από τη δομική αντικατάσταση στην οκταεδρική και/ή τετραεδρική στιβάδα και β) από θραυσμένους δεσμούς στα όρια των κρυστάλλων. Το φορτίο που εμφανίζεται στα άκρα των κρυστάλλων χαρακτηρίζεται ως μεταβλητό και η τιμή του μεταβάλλεται ανάλογα με τη φύση του διαλύματος (ιοντική ισχύ, pH). Η συνεισφορά του μεταβλητού φορτίου στο ολικό φορτίο εξαρτάται από τη μορφολογία των αργιλικών σωματιδίων και το λόγο πλευρικής / βασικής επιφάνειας. Στην περίπτωση των σμεκτιτών ποικίλλει μεταξύ 10 και 20% επί του συνολικού φορτίου (Anderson, 1991).

Όταν η περιεκτικότητά σε μοντμοριλλονίτη είναι μικρότερη από 60-80%, το υλικό χαρακτηρίζεται ως “μπεντονιτική άργιλος”. Σε κάποιες περιπτώσεις περιέχει σε μικρή αναλογία μπαϊντελίτη ή άλλα σμεκτιτικά ορυκτά και σε κάποιο ποσοστό μη αργιλικά ορυκτά. Οι πιο συνηθισμένες προσμίξεις του είναι: ιλλίτης, νοντρονίτης, καολίνη, παλυγορσκίτης, χαλαζίας, άστριοι, ασβεστίτης κ.ά.. καθώς και μικρές ποσότητες από διάφορα άλλα ορυκτά (Δημήρκου Ιωάννου, 1992).

Ο χημικός του τύπος, χωρίς να λαμβάνεται υπόψη το φαινόμενο της ισόμορφης υποκατάστασης, είναι: $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (περιλαμβάνεται το διασπαστικό νερό). Λόγω όμως της ισόμορφης υποκατάστασης, ιδιαίτερα των Al^{3+} των οκταέδρων από ιόντα μικρότερου σθένους όπως Mg^{2+} και Fe^{2+} , η παραπάνω δομική μονάδα αποκτά αρνητικό φορτίο. Επιπλέον συμβαίνει υποκατάσταση του πυριτίου των τετραέδρων από αργίλιο, αλλά σε μικρότερο βαθμό. Για να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα της δομικής μονάδας του μοντμοριλλονίτη, το αρνητικό φορτίο εξουδετερώνεται είτε από κατιόντα (Na^+ , H^+ , Li^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} κ.ά.) που μπορούν να ανταλλάγουν είτε από οργανικές ενώσεις και κατιόντα τα οποία προσροφώνται στον ενδοστρωματικό χώρο του ορυκτού μεταξύ των φύλλων.

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

2.2.2 Προέλευση Μπεντονίτη

Οι μπεντονίτες θεωρούνται ότι προέρχονται από την μετατροπή ηφαιστειακών πετρωμάτων, κυρίως ηφαιστειακής τέφρας, με την επίδραση υδροθερμικών διαλυμάτων που συνοδεύουν την ηφαιστειακή δραστηριότητα. Προϋπόθεση για το σχηματισμό του είναι το αλκαλικό περιβάλλον. Το απαιτούμενο άφθονο μαγνήσιο είναι δυνατό να περιέχεται στα ίδια τα πετρώματα που υφίστανται την εξαλλοίωση ή να περιέχεται στο θαλάσσιο νερό, όταν το περιβάλλον σχηματισμού του είναι το υποθαλάσσιο (Ζαχαρίου-Δώδου, 1995). Μερικά κοιτάσματα της παλαιοζωικής περιόδου ονομάζονται “μεταμπεντονίτες”, από το γεγονός ότι διογκώνονται πολύ λιγότερο και δεν έχουν συνήθως τις κολλοειδείς ιδιότητες των μπεντονιτών της καινοζωικής περιόδου, λόγω της μετατροπής του σμεκτίτη σε ιλλίτη.



Εικόνα 5: Ορυχείο μπεντονίτη της Μήλου (<https://www.miloterranean.gr/el/geowalks/route-4-aggeria/>)

2.2.3 Ιδιότητες Μπεντονίτη

Οι κυριότερες ιδιότητές που καθορίζουν και τα πεδία εφαρμογής των μπεντονιτών, είναι η πλαστικότητα, η μεγάλη ειδική επιφάνεια, η προσροφητική ικανότητα, οι κολλοειδείς ιδιότητες, η θιξοτροπία, η ιοντοανταλλακτική ικανότητα, οι στεγανοποιητικές και συνδετικές ιδιότητες κ.ά. Ο μπεντονίτης είναι το πιο διογκούμενο αργιλικό υλικό, καθώς ο αρχικός του όγκος μπορεί να αυξηθεί έως και 20 φορές λόγω της προσρόφησης του νερού, περίπου το 75% του όγκου του. Αντίθετα ο καολίνης, είναι μη διογκούμενο αργιλικό υλικό.

Θιξοτροπία ορίζεται ως η ιδιότητα που έχει κάποια άργιλος εάν αναμιχθεί με περίσσεια νερού, εφ' όσον το μέγεθος των αργιλικών ορυκτών είναι μικρό, να σχηματισθεί ένα αιώρημα, το οποίο μετά από λίγο πήζει, δημιουργώντας ένα πήκτωμα. Το πήκτωμα αυτό δεν ρέει όταν βρίσκεται σε ηρεμία, εάν όμως ανακινηθεί, μετατρέπεται ξανά σε αιώρημα και οφείλεται στο ότι, τα αιωρούμενα αργιλικά σωματίδια, σταδιακά, παίρνουν τέτοιες θέσεις, έτσι ώστε τα μόρια

του νερού να εγκλωβίζονται στα κενά που δημιουργούνται ανάμεσα στ' αργιλικά ορυκτά και δεν μπορούν να κινηθούν ελεύθερα.

Συμφώνα με τους Christidis et al. (2006) το ιξώδες, η αντοχή της γέλης και η θιξοτροπική συμπεριφορά των μπεντονιτών σχετίζεται με το φορτίο κρυσταλλικής δομής των σμεκτιτών. Παρόμοια σχέση είχε παρατηρηθεί και για τη διόγκωση τους. Επίσης διαπιστώθηκε ότι τόσο οι ρεολογικές όσο και οι ιδιότητες διόγκωσης εξαρτώνται από το ποσοστό των πλήρως διογκούμενων στρωμάτων και ότι η διόγκωση είναι αντιστρόφως ανάλογη με το ποσοστό των μη διογκούμενων στρωμάτων.

2.2.4 Εφαρμογές του μπεντονίτη

Οι μπεντονίτες βρίσκουν ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών εξαιτίας μερικών πολύ σημαντικών ιδιοτήτων τους, οι οποίες καθορίζονται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του σμεκτίτη, το φορτίο κρυσταλλικής δομής, το πολύ μικρό μέγεθος των κρυσταλλιτών, η περίσσεια αρνητικών φορτίων, η ποικιλία ως προς τη χημική τους σύσταση, η μεγάλη ικανότητα ιοντοεναλλαγής, η μεγάλη χημικά ενεργή ειδική επιφάνεια, η αλληλεπίδραση με οργανικές και ανόργανες ενώσεις, η ποικιλία των ανταλλάξιμων κατιόντων (Eisenhour & Reitch, 2006).

Με τις μοναδικές ιδιότητες του ο μπεντονίτης βρίσκει εφαρμογή σε πάρα πολλές εφαρμογές όπως παρουσιάζονται παρακάτω (Eisenhour & Reitch, 2009)

- **Χυτήρια:** Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ως συγκολλητικό υλικό για την παρασκευή άμμου χύτευσης για την παραγωγή χυτοσιδήρου, χάλυβα και μη σιδηρούχων χυτών. Οι μοναδικές ιδιότητες του μπεντονίτη μαζί με την παρουσία υγρασίας παράγουν καλούπια άμμου με καλή ρευστότητα, συμπαγοποίηση και θερμική σταθερότητα για την παραγωγή χυτών υψηλής ποιότητας.
- **Γεωτρήσεις:** Οι ρεολογικές ιδιότητες του μπεντονίτη και η θιξοτροπία των υδατικών αιωρημάτων, τον καθιστούν κατάλληλο για χρήση ως συστατικό της λάσπης σε γεωτρήσεις πετρελαίου. Οι λειτουργίες του είναι κυρίως η σταθεροποίηση της γεωτρήσης, η στεγανοποίηση των τοιχωμάτων της γεώτρησης και η αφαίρεση των τεμαχίων διάτρησης. Οι λάσπες μπεντονίτη χρησιμοποιούνται σε γεωτρήσεις πετρελαίου και νερού, γεωτρήσεις σήραγγας και γεωτρήσεις με μικροτρύπανι.
- **Κατασκευές:** Οι πολλοί μπεντονίτη χρησιμοποιούνται στην κατασκευή ειδικών θεμελίων, για την εκσκαφή διαφραγματικών τοίχων και βυθισμένων πασσάλων. Στη γεωθερμική μηχανική, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σε αυτοσκληρυνόμενα μείγματα που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τοιχωμάτων και σε κονιάματα. Τέλος, οι ιδιότητες στεγάνωσης με μπεντονίτη αξιοποιούνται καλύτερα στην περιβαλλοντική μηχανική, για να σφραγίζονται οι διηθητικές επιφάνειες του εδάφους και να οριοθετείται η βάση των χώρων υγειονομικής ταφής απορριμμάτων.

- **Ζωοτροφές:** Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ως συμπλήρωμα ζωοτροφών. Σύμφωνα με τους ευρωπαϊκούς κανονισμούς, ταξινομείται ως πρόσθετο τροφίμων, με αριθμό Ε (Ε558). Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ως βελτιωτικό στην παραγωγή σφαιριδίων για ζωοτροφές. Λόγω της υψηλής προσρόφησης, είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικός έναντι των μυκοτοξινών (πχ αφλατοξίνες).
- **Επεξεργασία νερού:** Λόγω της ιδιότητας ιοντοεναλλαγής, κροκίδωσης και ιζηματοποίησης, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται στην προστασία του περιβάλλοντος για τη διαύγαση του νερού και ως βοήθημα σε πολυηλεκτρολύτες και ανόργανα κροκιδωτικά.
- **Γεωργία:** Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ως εναλλακτής ιόντων για τη βελτίωση και τον καθαρισμό του εδάφους. Χρησιμοποιείται επίσης στην κηπουρική σε ενώσεις εδάφους και μίγματα για την προσρόφηση της υγρασίας και ως φορέας για διάφορα ζιζανιοκτόνα και φυτοφάρμακα.
- **Κεραμικά:** Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται για την ενίσχυση της πλαστικότητας της κεραμικής πάστας και ως παράγοντας κατά της καθίζησης σε κεραμικά σμάλτα.
- **Χαρτί:** Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται για τη βελτίωση της αποδοτικότητας της μετατροπής χαρτοπολτού σε χαρτί, καθώς και για τη βελτίωση της ποιότητας χαρτιού, εμποδίζοντας την συσσωμάτωση των ελαστικών σωματιδίων. Λόγω των προσροφητικών του ιδιοτήτων, ο μπεντονίτης είναι χρήσιμος στον αποχρωματισμό για την ανακύκλωση χαρτιού.
- **Παραγωγή κρασιού:** Στην οινοποίηση, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται για τη βελτίωση της διαύγασης και της σταθεροποίησης πρωτεϊνών.
- **Άμμος υγιεινής:** Λόγω της ιδιότητάς του να διογκώνεται, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται πολύ στις άμμους υγιεινής, λόγω του πλεονεκτήματος της προσρόφησης υγρών απεκκριμάτων σχηματίζοντας συσσωματώματα.
- **Σφαιροποίηση σιδηρομεταλλεύματος:** Λόγω της ικανότητας προσρόφησης νερού και των κολλοειδών ιδιοτήτων του, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ως πρόσθετο για τη μορφοποίηση των λεπτόκοκκων σιδηρομεταλλευμάτων σε σφαιρίδια.
- **Φαρμακευτική και τα καλλυντικά:** Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ως πληρωτικό υλικό στα φαρμακευτικά προϊόντα και για τις λειτουργίες απορρόφησης/προσρόφησης. Χρησιμοποιείται επίσης σε κρέμες και σκόνες στα καλλυντικά προσώπου.
- **Πρόσθετο σε απορρυπαντικά:** Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σε απορρυπαντικά για να μαλακώνει τα υφάσματα. Τα υγρά

καθαριστικά/σαπούνια χρησιμοποιούν τον μπεντονίτη ως παράγοντα εν αιώρησης και ενισχυτή ιξώδους.

- **Βιομηχανία τροφίμων (κρασί βρώσιμα έλαια και λίπη):** Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται στην απομάκρυνση ακαθαρσιών από έλαια, επειδή οι προσροφητικές του ιδιότητες είναι κρίσιμες για την επεξεργασία βρώσιμων ελαίων και λιπών. Στα ποτά, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ως παράγοντας διαύγασης.
- **Χρώματα και βερνίκια:** χρησιμοποιείται ως πηκτικό μέσο.
- **Καταλύτες:** Οι χημικώς τροποποιημένοι καταλύτες από μπεντονίτη βρίσκουν εφαρμογή σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών όπου η όξινη κατάλυση είναι βασικός μηχανισμός. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται στις διεργασίες αλκυλίωσης για την παραγωγή προσθέτων καυσίμων.

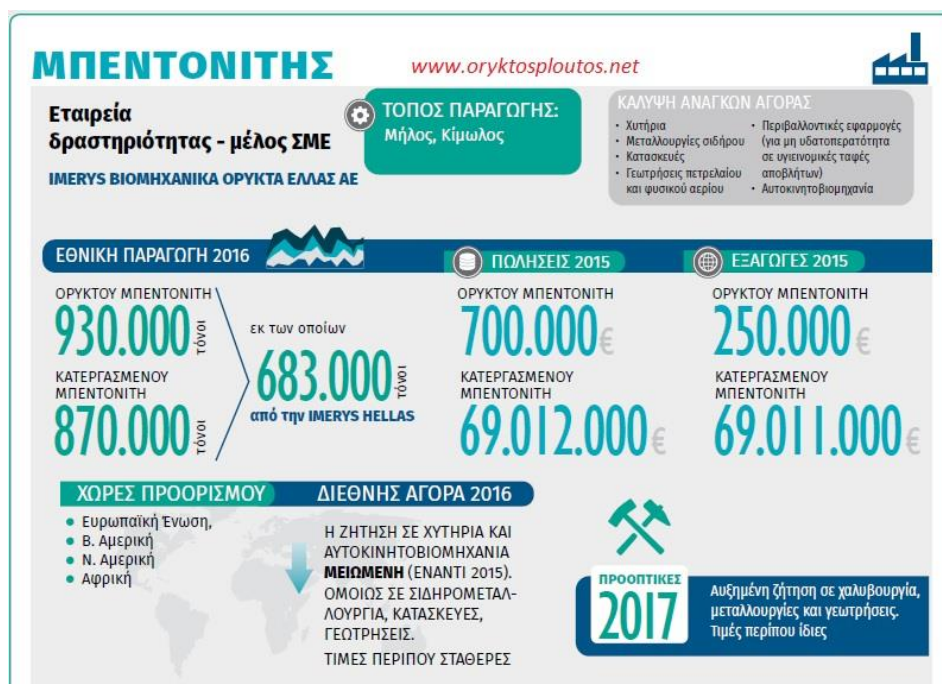
2.2.5 Παραγωγή μπεντονίτη

Κοιτάσματα μπεντονίτη έχουν βρεθεί σε 35 χώρες. Η Ελλάδα είναι η δεύτερη χώρα μετά τις Η.Π.Α. στην παραγωγή μπεντονίτη η οποία το 2011 ήταν 1,25 εκατ. τόνοι (Christidis, 1995). Η εξόρυξη γίνεται κυρίως στη Μήλο από την εταιρία S&B Βιομηχανικά Ορυκτά και σε μικρότερες ποσότητες στην Κίμωλο από την εταιρία “ΜΠΕΝΤΟΜΑΪΝ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΕΙΣ ΚΙΜΩΛΟΥ”.

Σήμερα, η εταιρία IMERYS κατέχει την πρώτη θέση στην παραγωγή μπεντονίτη στην Ευρώπη και είναι η μεγαλύτερη εξαγωγική εταιρία μπεντονίτη στον κόσμο. (ΗΠΑ, Γερμανία, Βουλγαρία, Ουγγαρία, Μαρόκο και Γεωργία). Για τις περισσότερες εφαρμογές ο μπεντονίτης ενεργοποιείται με κατεργασία με Na_2HCO_3 .

Η τιμή του μπεντονίτη εξαρτάται από το βαθμό επεξεργασίας, το μέγεθος των κόκκων και τη συσκευασία. Τα ενδεικτικά αποθέματα μπεντονίτη είναι 100 εκατ. τόνοι και η ακαθάριστη αξία τους 3,5 δισεκ. €.. Η εταιρία διατηρεί τα τελευταία χρόνια την ηγετική της θέση στην παγκόσμια αγορά, με ετήσιες πωλήσεις μπεντονίτη που ξεπερνούν τους 850.000 τόνους. Σχεδόν όλος (98%) εξάγεται στην ΕΕ και στη Β. Αμερική (Τσιραμπίδης 2005.)

Κατά το έτος 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). (Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων 2012)



Εικόνα 6: Παραγωγή μπεντονίτη 2016 (www.oryktosploutos.net)

2.2.6 Χαρακτηριστικά κοιτάσματά ανά τον κόσμο

ΗΠΑ: Μεγάλα κοιτάσματα μπεντονίτη ιζηματογενούς προέλευσης απαντούν στην περιοχή των Μαύρων Λόφων (Black Hills) μεταξύ των πολιτειών Γουαϊόμινγκ, Μοντάνας και Νότιας Ντακότας. Στις περιοχές αυτές παράγονται υψηλής ποιότητας νατριούχοι μπεντονίτες, οι οποίοι προορίζονται για τα χυτήρια μετάλλων και για την παραγωγή πολφών γεωτρήσεων. Στις περιοχές του Τέξας, Μισισσιπή και Αλαμπάμα (Grim, 1978) παράγονται ασβεστούχοι μπεντονίτες, οι οποίοι προορίζονται κυρίως για την παραγωγή αποξηραντικών μέσων.

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

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

Νότια Αμερική: Κοιτάσματα μπεντονίτη εμφανίζονται στις περιοχές Minas Gerais, Santa Catarin, Pariba, Parana, Sao Paulo Βραζιλία και Αργεντινή. Τα κοιτάσματα αυτά περιέχουν υψηλά ποσοστά μη αργλικών ορυκτών.

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

Κεφάλαιο 3: Πειραματικό Μέρος

3.1 Δείγματα και προέλευση

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν 28 δείγματα μπεντονίτη τα οποία αναγράφονται στο παρακάτω πίνακα. Τα δείγματα αυτά συλλέχθηκαν από διαφορετές περιοχές εκ των οποίων είναι η Μήλος, η Νότια Αφρική, η Ινδία και οι ΗΠΑ. Στα δείγματα S02, S03, S05, S06, S07 η ονοματολογία των οποίων προέρχεται από την χρονιά συλλογής τους από το πεδίο, προστέθηκε νερό (H_2O) ώστε να επιταχυνθεί η ανταλλαγή νατρίου και ακολούθησε σύγκριση με τα αρχικά δείγματα. Παρόμοια διαδικασία ακολουθήθηκε και με τα δείγματα FB με προσθήκη $NaCO_3$ (σόδα).

No	Δείγματα	Προέλευση
1	S02	Μήλος
2	S03	Μήλος
3	S05	Μήλος
4	S06	Μήλος
5	S07	Μήλος
6	S02+ H_2O	Μήλος
7	S03+ H_2O	Μήλος
8	S05+ H_2O	Μήλος
9	S06+ H_2O	Μήλος
10	S07+ H_2O	Μήλος
11	FB 68/17 550°C	Μήλος
12	FB 75/14 550°C	Μήλος
13	FB 85/25 550°C	Μήλος
14	FB 75/16 550°C	Μήλος
15	FB 68/17 Ca	Μήλος
16	FB 75/14 Ca	Μήλος
17	FB 85/25 Ca	Μήλος
18	FB 75/16 Ca	Μήλος
19	FB 68/17 Na	Μήλος
20	FB 75/14 Na	Μήλος
21	FB 85/25 Na	Μήλος
22	FB 75/16 Na	Μήλος
23	South Africa	Νότια Αφρική
24	A2	Ινδία
25	Blue low yield	ΗΠΑ
26	Yellow high yield	ΗΠΑ
27	U.S.A. Kinney	ΗΠΑ
28	SWy-2	ΗΠΑ



Εικόνα 7: Επιλεγμένα δείγματα μπεντονίτη Μήλου

3.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ

Η τεχνική ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) επιτρέπει την ακριβή ταυτοποίηση των διαφόρων αργιλικών και μη αργιλικών ορυκτών που υπάρχουν στα δείγματα και είναι η καλύτερη διαθέσιμη τεχνική για την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό όλων των ορυκτών που υπάρχουν σε αργιλικά πετρώματα. Οι έρευνες XRD πραγματοποιήθηκαν σε τυχαία προσανατολισμένες σκόνες των δειγμάτων. Οι αποστάσεις d (hkl), οι εντάσεις των ανακλάσεων, η ταυτοποίηση των ορυκτών και των αργιλικών κλασμάτων από τα τυχαία προσανατολισμένα διαγράμματα περίθλασης έγιναν σύμφωνα με τις τυποποιημένες διαδικασίες που περιγράφονται από τους Brindley & Brown (1980) και Moore & Reynolds (1997) για την ανάλυση περίθλασης ακτίνων Χ (XRD).



Εικόνα 8: Δειγματοφορείς γεμισμένοι με πούδρα δειγμάτων προς εξέταση σε περιθλασίμετρο ακτίνων Χ (XRD).

Οι αναλύσεις XRD τυχαία προσανατολισμένων κονιών των δειγμάτων έγιναν για να παράσχουν πληροφορίες σχετικά με τη φύση όλων των ορυκτών φάσεων που αποτελούν το δείγμα. Η προετοιμασία των δειγμάτων περιλάμβανε λειοτρίβηση σε γουδί ώστε να επιτευχθεί μέγεθος

κόκκων $< 10\mu\text{m}$. Για την πραγματοποίηση των αναλύσεων χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο τύπου AXSD8 ADVANCE της εταιρείας Bruker, το οποίο ανήκει στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Η ταυτοποίηση των ορυκτών φάσεων επιτεύχθηκε με τη χρήση του λογισμικού EVA DiffracPlus (BrukerAXS) και τη σύγκριση των ανακλάσεων των ορυκτών στα άγνωστα δείγματα με τη χρήση της βάσης δεδομένων COD. Για την ακριβέστερη ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν ειδικές συνθήκες ακτινοσκόπησης που περιλάμβαναν χρήση λυχνίας Cu, μονοχρωματιστή με φίλτρο Ni, τάση λυχνίας $U=35\text{kV}$ και ένταση ρεύματος $I=35\text{mA}$ στην περιοχή των γωνιών 2θ μεταξύ $4-70^\circ$, με βήμα 0.05° και χρόνο 198.8 s/ανά βήμα . Η επιλογή των συγκεκριμένων συνθηκών, μειώνει τον λεγόμενο “θόρυβο υποβάθρου” (background noise).

Το όργανο αυτό αποτελείται από τις εξής βασικές μονάδες:

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

Τα ακτινογραφήματα που προέκυψαν επεξεργάστηκαν ποιοτικά με το λογισμικό EVA και ποσοτικά αναλύθηκαν οι 28 ορυκτολογικές φάσεις με το πρόγραμμα AutoQuan, από όπου και εξήχθησαν τα ποσοτικά αποτελέσματα.



Εικόνα 9: Περιθλασίμετρο ακτίνων Χ (XRD)

3.3 Μέθοδος Κεραμικής Πλάκας

Σκοπός του συγκεκριμένου πειράματος είναι ο προσδιορισμός της ικανότητας προσρόφησης νερού από μπεντονίτη ο οποίος έχει λειοτριβηθεί με υγρασία 10% σε διάρκεια τεσσάρων ωρών με την μέθοδο πορώδους πλάκας (plate test).

Τα 28 δείγματα μπεντονιτών προζυγισμένα και λειοτριβημένα σε γουδί, τοποθετούνται σε χάρτινο ηθμό και αφήνονται να διαβραχούν για καθορισμένο χρονικό διάστημα επί πορώδους πλάκας συγκεκριμένων προδιαγραφών ημι-εμβαπτισμένη σε απιονισμένο νερό. Μετά την πάροδο του προκαθορισμένου χρονικού διαστήματος τεσσάρων ωρών, το διαβρεγμένο δείγμα ζυγίζεται άμεσα και υπολογίζεται η ποσότητα νερού που έχει προσροφήσει. Το πείραμα επαναλαμβάνεται εις διπλούν και λαμβάνεται ο μέσος όρος των μετρήσεων.



Εικόνα 10: Γουδί (Αχάτης) για την λειοτρίβηση των δειγμάτων.

Δείγμα κοκκώδους μπεντονίτη ξηραινείται μέχρι ποσοστού υγρασίας 10% και στην συνέχεια λειοτριβείται σε κοκκομετρία 80% min και -200 mesh. Ο λειοτριβημένος μπεντονίτης τοποθετείται κατόπιν σε φούρνο στους 105 °C όπου παραμένει καθ' όλη τη διάρκεια της νύχτας και ξηραίνεται πλήρως, δηλαδή η υγρασία του είναι 0%.

Η πορώδης πλάκα βρίσκεται τοποθετημένη εντός της γυάλινης λεκάνης επί των 4 κεραμικών στηριγμάτων εμβαπτισμένη σε απιονισμένο νερό. Η επιφάνεια της πλάκας ελέγχεται ούτως ώστε να είναι επίπεδη και ξεπλένεται με απιονισμένο νερό για απομάκρυνση τυχών ξένων σωματιδίων. Η στάθμη του νερού στην λεκάνη ρυθμίζεται στα 0,8 cm από την επιφάνεια της πλάκας η οποία ελέγχεται σε διάφορα σημεία κατά μήκος της επαφής νερού-πλάκας και η οποία πρέπει να βρίσκεται σε απόσταση 1 cm από της ακμές της πλάκας.

Ζυγίστηκε $0,500\text{g} \pm 0.001$ ξηρού λειοτριβημένου μπεντονίτη ο οποίος τοποθετήθηκε ομοιόμορφα στο κέντρο χάρτινου ηθμού με την βοήθεια δακτυλίου εσωτερικής διαμέτρου 4

cm, ο οποίος αφαιρέθηκε προσεκτικά και καθαρίστηκε με βουρτσάκι. Ο ηθμός με τον μπεντονίτη τοποθετήθηκαν με μεγάλη προσοχή επάνω στην πορώδη πλάκα για να μην διασκορπιστεί το δείγμα. Κατά την διαδικασία αυτή ήταν σημαντικό να μην παγιδευτεί αέρας κάτω από τους ηθμούς ώστε αυτοί να βρίσκονται σε πλήρη επαφή με τη πλάκα. Σε περίπτωση που παρατηρηθούν φυσαλίδες αέρα παγιδευμένες αναμεσά στους ηθμούς και την πλάκα λαμβάνονται μέτρα απομάκρυνσης τους.

Η τοποθέτηση έγινε συγχρόνως για όλα τα δείγματα μετά την προετοιμασία τους. Σε κάθε πλάκα μπορούν να τοποθετηθούν μέχρι και εννέα ηθμοί εκ των οποίων ο ένας παραμένει πάντα κενός, προκειμένου να προσδιοριστεί το βάρος του νερού που προσροφάται στον ηθμό. Όπως προαναφέρθηκε, σε κάθε δείγμα χρησιμοποιήθηκαν 2 ηθμοί δείγμα και υπολογίστηκε ο μέσος όρος.



Εικόνα 11: Κεραμική Πλάκα (Test plate) 9 θέσεων.

Μετά την τοποθέτηση των ηθμών, η πλάκα σκεπάζεται με κάλυμμα και τα δείγματα αφήνονται να διαβραχούν για ακριβώς τέσσερις ώρες. Στη συνέχεια αφαιρείται το κάλυμμα της κεραμικής πλάκας και οι ηθμοί λαμβάνονται προσεκτικά με την βοήθεια σπάτουλας και τοποθετούνται σε προ ζυγισμένη ύαλο ωρολογίου. Σε τελικό στάδιο η εκάστοτε μέτρηση σε γραμμάρια μέσω των παρακάτω υπολογισμών οδηγεί σε προσδιορισμό της ποσότητας νερού που προσροφήθηκε σε ποσοστό επί τοις εκατό .

Ενδεικτικά παραθέτονται εικόνες με δείγματα μπεντονίτη πριν την τοποθέτηση στην κεραμική πλάκα και αμέσως μετά το πέρας των τεσσάρων ωρών μέσα σε αυτήν ώστε να διαπιστωθεί η διαφορά στη διόγκωσή τους.



Εικόνα 12: Δείγματα μπεντονίτη $SO+H_2O$ πριν την τοποθέτηση στην κεραμική πλάκα.



Εικόνα 13: Δείγματα μπεντονίτη $SO+H_2O$ μετά από 4 ώρες.

3.3.1 Υπολογισμοί για τη Μέθοδο της κεραμικής πλάκας

Για κάθε πλάκα ζυγίζονται οι ηθμοί με το διαβρεγμένο μπεντονίτη και σημειώνεται το βάρος τους. Εν συνεχεία αφαιρείται από το ζυγισμένο, το απόβαρο (κενό) που υπολογίστηκε ως μέσος όρος του βάρους των διαβρεγμένων κενών ηθμών ώστε να υπολογιστεί το καθαρό βάρος του διαβρεγμένου μπεντονίτη. Τέλος αφαιρείται από το μικτό βάρος, το βάρος του ξηρού μπεντονίτη (0,5 g) για να υπολογιστεί το % ποσοστό προσρόφησης σύμφωνα με τον ακόλουθο τύπο:

$$\text{Τιμή Plate\%} = \frac{\text{Βολικό} - \text{Βηθμού} - \text{Βξηρό}}{\text{Βξηρό}} \times 100$$

Όπου:

$B_{ολικό}$ = το βάρος του ηθμού με τον διαβρεγμένο μπεντονίτη (g)

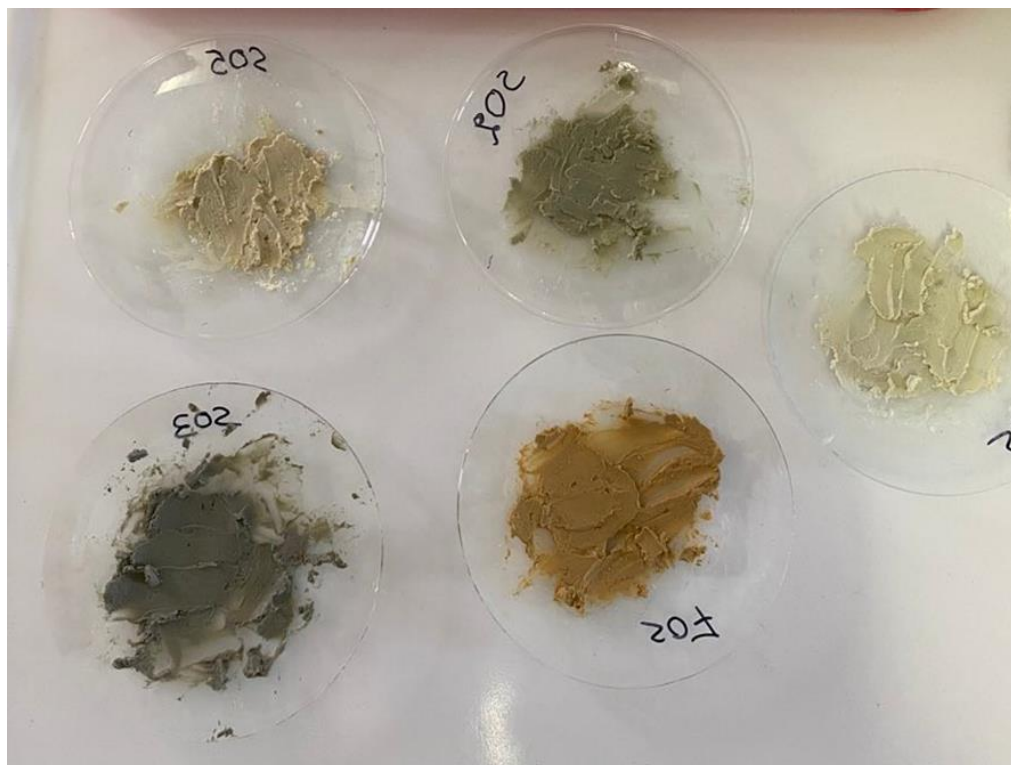
$B_{ξηρό}$ = το βάρος του ξηρού μπεντονίτη (0,5 g)

$B_{ηθμού}$ = ο μέσος όρος του βάρους των διαβρεγμένων κενών ηθμών (g)

3.3.2 Ενεργοποίηση δειγμάτων Μήλου

Διαπιστώθηκε ότι ορισμένα δείγματα από τα ορυχεία της Μήλου δεν ήταν πλήρως ενεργοποιημένα. Έτσι προστέθηκε μικρή ποσότητα νερό (H_2O) για την πλήρη ενεργοποίησή τους.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν απλή, σε υάλους τοποθετήθηκε δείγμα μαζί με νερό ώστε να δημιουργηθεί μια κολλώδης πάστα, έπειτα αφέθηκε για 24 ώρες για να στεγνώσει σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και στη συνέχεια ο αποξηραμένος μπεντονίτης λειοτριβήθηκε σε γουδί (αχάτης) και ακτινογραφήθηκε στο περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ.



Εικόνα 14: Κολλώδεις πάστες (gel) δειγμάτων SO Μήλου με προσθήκη νερού.



Εικόνα 15: Ξηραμένος ενεργοποιημένος μπεντονίτης έπειτα από 24 ώρες.

Ακόμα για τα δείγματα FB επίσης από τη Μήλο ακολουθήθηκε παρόμοια διαδικασία. Αρχικά, οι μπεντονίτες ξηράθηκαν στους 105°C για να εξαφανιστεί η περίσσια υγρασίας, έπειτα προστέθηκαν 3,5% ανθρακικού άλατος NaCO_3 (σόδα) σε 40% υγρασία δηλαδή νερό αναμίχθηκε δημιουργώντας μια κολλώδη πάστα (gel). Τα δείγματα τυλιχθήκαν με διαφανή μεμβράνη σε σκοτεινό μέρος και έπειτα από πέντε ημέρες τοποθετήθηκαν σε γουδί για λειοτρήβηση ώστε να ακτινογραφηθούν στο περιθλασιόμετρο (XRD). Τα ίδια δείγματα θερμανθήκαν και στους 550° C.

3.4 Μέθοδος Κυανού του Μεθυλενίου

Η μέθοδος του κυανού του μεθυλενίου είναι μια εκτίμηση της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων του μπεντονίτη. Η πραγματική ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του μπεντονίτη είναι υψηλότερη από αυτή που προσδιορίζεται με τη μέθοδο του κυανού του μεθυλενίου. Ένα καλά διασκορπισμένο δείγμα του μπεντονίτη τιτλοδοτείται με διάλυμα μπλε του μεθυλενίου έως ότου εμφανιστεί ένα "μπλε στεφάνι" (άλως), γύρω από μια σταγόνα αιωρήματος μπεντονίτη σε διηθητικό χαρτί.



Εικόνα 16: Διηθητικό χαρτί δείγματος S06, με σταγόνες στερεού μπεντονίτη με τελικό σημείο τα 35 ml κυανού του μεθυλενίου μετά από εμφάνιση "μπλε άλω".

3.4.1 Προετοιμασία του διαλύματος Κυανού του Μεθυλενίου (0,5%)

5 g σκόνης κυανού του μεθυλενίου MERCK NR 6040 διαλύονται σε 600 ml θερμού νερού απιονισμένου H_2O . Μετά από 24 ώρες το διάλυμα μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως των 1000 ml. Το αδιάλυτο υπόλειμμα βράζεται σε περίπου 100 ml H_2O . Μετά την ψύξη το διάλυμα διηθείται από διηθητικό χαρτί για να ελεγχθεί αν το κυανό του μεθυλενίου είναι πλήρως διαλυτοποιημένο και προστίθεται το στο ποτήρι ζέσεως. Στη συνέχεια το διάλυμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 1000 ml και ο όγκος του συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με απιονισμένο νερό και αναδεύεται μέχρι να επιτευχθεί ομοιογένεια, σε θερμοκρασία δωματίου. Το διάλυμα φυλάσσεται μακριά από το φως και μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για ένα μήνα. Επίσης η χρωστική ουσία μπλε του μεθυλενίου πρέπει να φυλάσσεται σε δροσερό και σκοτεινό μέρος για να παρατείνεται η διάρκεια ζωής του. (πηγή: www.di-corp.com)

3.4.2 Εξοπλισμός για Παρασκευή διαλύματος

α. Διάλυμα κυανό του μεθυλενίου ($C_{16}H_{18}N_6S_2Cl$) MB 319,85 (0,5%) από άλας κυανό του μεθυλενίου "MERCK NR" 6040.



Εικόνα 17: Άλας κυανού του μεθυλενίου MERCK NR 6040.

b. Θειικό οξύ (H_2SO_4 , διάλυμα 5N)

Η μέθοδος κυανού του μεθυλενίου (MBT) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων των στερεών που περιέχονται σε μια λάσπη γεώτρησης. Στη μέθοδο αυτή συμμετέχουν μόνο τα φυλλάρια του σμεκτίτη, ενώ ορυκτά όπως ο βαρύτης, τα ανθρακικά άλατα και η γύψος, δεν επηρεάζουν τα αποτελέσματα της δοκιμής, δεδομένου ότι δεν προσροφούν το μπλε του μεθυλενίου. Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων ορισμένων τυπικών αργίλων είναι οι εξής:

<u>Άργιλος</u>	<u>CEC</u> <u>(meq/100g)</u> <u>Χωρίς υγρασία</u>
Μπεντονίτης Wyoming	75
Μαλακός σχιστόλιθος	45
Καολινίτης	10
Θραύσματα γεωτρήσεων (drilling cuttings)	8 - 12

Για τα συστήματα λάσπης με βάση τον μπεντονίτη, η MBT παρέχει μια ένδειξη της ποσότητας των δραστικών αργιλικών ορυκτών που υπάρχουν στα στερεά της λάσπης γεώτρησης και για συστήματα λάσπης χωρίς μπεντονίτη, με βάση το νερό, ο MBT αντικατοπτρίζει την τάση για αντίδραση των στερεών της γεώτρησης. Η δοκιμή δεν μπορεί να κάνει διάκριση μεταξύ των τύπων των αργιλικών ορυκτών, αλλά αν η τάση για αντίδραση των στερεών είναι γνωστή ή

υποτίθεται ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσδιοριστεί το ποσοστό του σμεκτίτη που υπάρχει στα συστήματα με βάση τον μπεντονίτη.

3.4.3 Εξοπλισμός και υλοποίηση της πειραματικής διαδικασίας

1.	Κωνική φιάλη Erlenmeyer 250 ml
2.	Θερμή πλάκα
3.	Ράβδος ανάδευσης
4.	Υπεροξείδιο του υδρογόνου
5.	Θεικό οξύ 5N
6.	Μπλε του μεθυλενίου
7.	Πιπέτα 10 ml
8.	Σύριγγα 2cc γυαλί
9.	Ογκομετρικός κύλινδρος 50 mL βαθμονομημένος
10.	Σιφώνιο ασφαλείας

1. Ζυγίζονται με ακρίβεια 0,5000 g αλεσμένου αποξηραμένου μπεντονίτη (μπεντονίτης σε κόκκους δείγμα ο οποίος πρώτα ξηραίνεται μέχρι 10% υγρασία στη συνέχεια αλέθεται σε μέγεθος περίπου 85-90% - 200 mesh και τέλος ξηραίνεται σε σταθερό βάρος στους 105°C) και προστίθενται σε φιάλη Erlenmeyer (κωνική φιάλη) 250 ml που περιέχει 50 cm απιονισμένο νερό (H₂O).

2. Το αιώρημα αναδεύεται καλά για 3 λεπτά και βράζει για 5 λεπτά.

3. Το αιώρημα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου, έπειτα προστίθενται 2 ml διαλύματος H₂SO₄ 5N και αναδεύεται καλά για 30 δευτερόλεπτα.

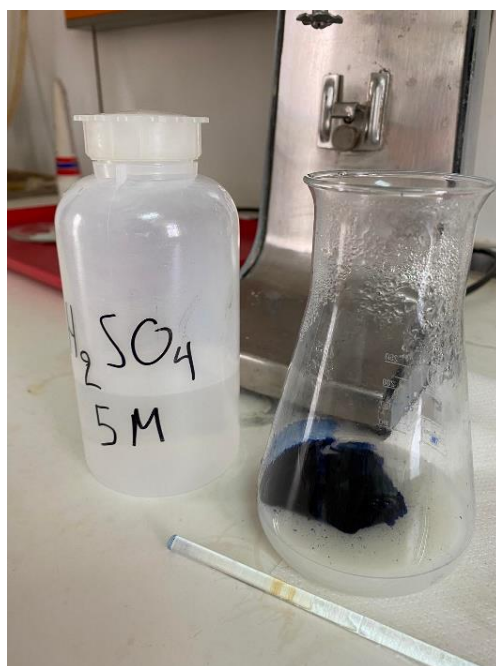
4. Προστίθεται διάλυμα κυανού του μεθυλενίου με προσαυξήσεις των 1,0 mL στον ηθμό (συνήθως 80 -90% του απαραίτητου όγκου του διαλύματος προστίθεται αμέσως). Μετά από κάθε προσθήκη, αναδεύεται η φιάλη έντονα για τουλάχιστον 20 δευτερόλεπτα, αφαιρείται μια σταγόνα δείγματος με τη βοήθεια ράβδου ανάδευσης και τοποθετείται στο διηθητικό χαρτί. Το τελικό σημείο της διαδικασίας επιτυγχάνεται όταν η χρωστική εμφανίζεται ως αχνός μπλε δακτύλιος ή άλως που περιβάλλει το χρωσμένο στερεό

5. Προστίθεται η κάθε σταγόνα στο διηθητικό χαρτί και σημειώνεται η συνολική ποσότητα κυανού του μεθυλενίου που προστέθηκε σε σχέση με την προηγούμενη σταγόνα ως αριθμός ml δίπλα στη σταγόνα. Το κατά προσέγγιση τελικό σημείο επιτυγχάνεται όταν ένας μπλε δακτύλιος περιβάλλει το χρωσμένο στερεό στο διηθητικό χαρτί. Στο σημείο αυτό, και χωρίς περαιτέρω προσθήκη κυανού του μεθυλενίου, αναδεύεται η φιάλη για άλλα δύο λεπτά και τοποθετείται άλλη μια σταγόνα στο διηθητικό χαρτί. Εάν ο μπλε δακτύλιος είναι και πάλι εμφανής γύρω από το στερεό, έχει επιτευχθεί το τελικό σημείο. Εάν ο δακτύλιος δεν

εμφανίζεται, συνεχίζονται οι προσθέσεις του μπλε του μεθυλενίου έως ότου σχηματιστεί μόνιμα ένας μπλε δακτύλιος μετά από δύο επιπλέον λεπτά ανάδευσης. Για αυξημένη ακρίβεια, μπορεί το κυανό του μεθυλενίου να προστίθεται κατά 0,5 ml αντί για 1,0 ml καθώς πλησιάζει το τελικό σημείο. Ο μπλε δακτύλιος είναι πιο εμφανής στη πίσω πλευρά του διηθητικού χαρτιού στο οποίο προστίθεται η σταγόνα.



Εικόνα 18: Παρασκευή του διαλύματος κυανού του μεθυλενίου .



Εικόνα 19: Δεξιά διάλυμα H_2SO_4 5N και αριστερά προετοιμασία δείγματος προς εξέταση.

3.4.4 Υπολογισμοί για Μέθοδο του Κυανού του Μεθυλενίου

Ξηρή βάση: Η διαδικασία επαναλαμβάνεται χρησιμοποιώντας το "εσωτερικό" πρότυπο δείγμα Wyoming. Στην συγκεκριμένη περίπτωση το δείγμα Wyoming δείχνει αντιπροσωπεύεται από το SWy-2 το οποίο χρησιμοποιείται για τα δείγματα

1. S.Africa
2. Blue low yield
3. Yellow high yield
4. SWy-2

Στην περίπτωση των δειγμάτων από την Μήλο, την Ινδία και το δείγμα Kinney που αναφέρονται παρακάτω ως εσωτερικό πρότυπο χρησιμοποιήθηκε το S06 το οποίο αποτελεί το δείγμα με την μεγαλύτερη απορρόφηση κυανό του μεθυλενίου

5. S02
6. S03
7. S05
8. S06
9. S07
10. FB 68/17
11. FB 75/14
12. FB 85/25
13. FB 75/16
14. A2
15. U.S.A Kinney

$$G = \frac{V1 (ml) \times 100}{V2 (ml)}$$

G: Τιμή μπλε του μεθυλενίου (%)

V1 (ml) : Κυανό του Μεθυλενίου που προσροφάται από το άγνωστο δείγμα

V2(ml): Κυανό του μεθυλενίου που απορροφάται από το δείγμα Wyoming

% μοντιμορillonίτης (περίπου) = $G \times 0,75$ (SWy-2) και $G \times 0,8$ (S06)

Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της πειραματικής διαδικασίας. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε αναφέρθηκε στο κεφάλαιο που προηγήθηκε. Συγκεκριμένα η παρουσίαση των αποτελεσμάτων και της επεξεργασίας αυτών περιλαμβάνει πειράματα που αναφέρονται στην προσρόφηση διαφόρων δειγμάτων μπεντονίτη μέσω της κεραμικής πλάκας αλλά και την μελέτη της μεθόδου του κυανού του μεθυλενίου καθώς επίσης και της μεθόδου περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD).

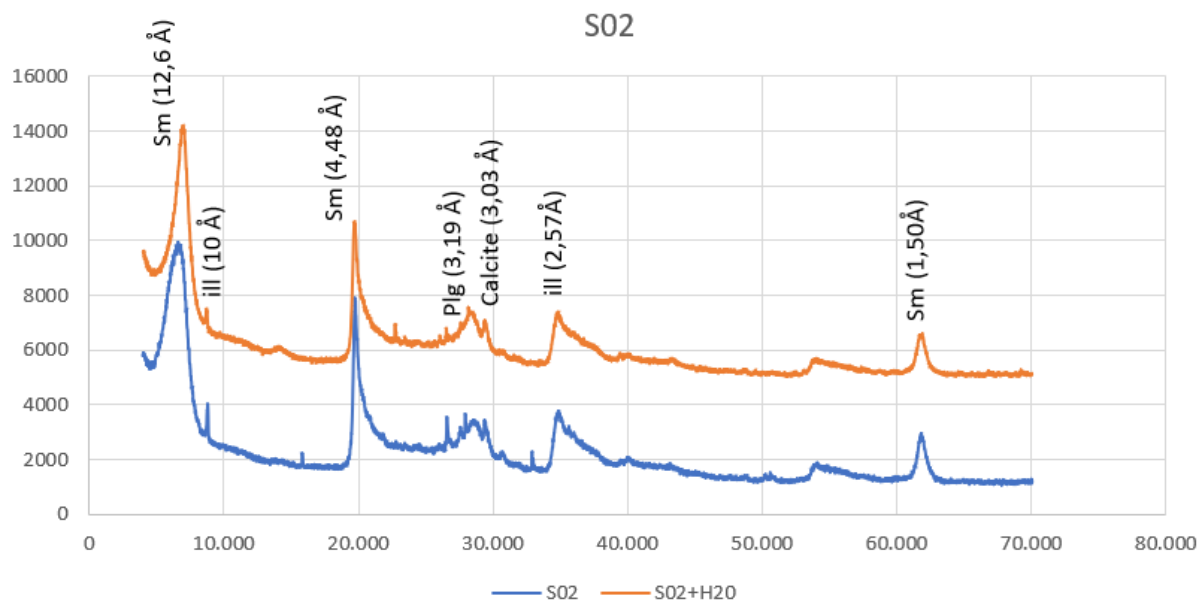
Η μέθοδος XRD είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνική για ποιοτική και ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση λεπτόκοκκων δειγμάτων. Η ποιοτική ανάλυση περιλαμβάνει ταυτοποίηση των αργιλικών ορυκτών με το πρόγραμμα EVA. Η ποσοτική ανάλυση πραγματοποιείται για να ληφθούν ποσοστά των αργιλικών ορυκτών είτε στο χύδην πέτρωμα είτε στο αργιλικό κλάσμα. Η ποσοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με το πρόγραμμα Autoquan 2.80.

4.1 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης

Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα από την ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία. Με τη βοήθεια της μεθόδου περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD) αλλά και του προγράμματος AutoQuan, μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα σε σχέση με την ορυκτολογική σύσταση του κάθε υλικού, για τον ποιοτικό αλλά και τον ποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων που περιέχει.

Αναλυτικότερα, στα δείγματα S02 και S02+ H₂O προσδιορίστηκαν ορυκτά όπως σμεκτίτης σε ποσοστό περίπου 78% καθώς και χαλαζίας, πλαγιόκλαστο, μοσχοβίτης/ιλλίτης, καλιούχος άστριος, ασβεστίτης και μικρά ποσοστά σιδηροπυρίτη. Στο S03 καθώς και στο S03+H₂O προσδιορίζονται εννέα ορυκτά και συγκεκριμένα σμεκτίτης σε περιεκτικότητα περίπου 58%, ιλλίτης, χαλαζίας, πλαγιόκλαστο, καλιούχος άστριος, ασβεστίτης και μικρά ποσοστά ανατάση, σιδηροπυρίτη και οπάλιο-CT. Στα δείγματα S05 και το S05+H₂O προσδιορίστηκε σμεκτίτης σε περιεκτικότητα 81%, ιλλίτης, χαλαζίας, πλαγιόκλαστο, καλιούχος άστριος και ασβεστίτης. Στο S06 και S06+H₂O προσδιορίστηκαν σμεκτίτης με περιεκτικότητα 86%, χαλαζίας, πλαγιόκλαστο, καλιούχος άστριος, ασβεστίτης και μικρό ποσοστό ανατάση. Τέλος, στα δείγματα S07 και S07+H₂O υπάρχει σμεκτίτης σε ποσοστό 62%, ιλλίτης, χαλαζίας, πλαγιόκλαστο, καλιούχος άστριος, ασβεστίτης, ανατάσης, οπάλιος-CT, ζεόλιθος (κλινοπτιλόλιθος) και γιαροσίτης. Ιδιαίτερη σημασία για όλα τα δείγματα S0 αποτελεί το γεγονός ότι το ποσοστό του σμεκτίτη δεν επηρεάζεται από την προσθήκη νερού κατά την ενεργοποίηση.

Sm= Σμεκτίτης, Ill= Ιλλίτης, Plg= Πλαγιόκλαστο, Kf= Καλιούχος Άστριος, Qtz= Χαλαζίας, Cc = Ασβεστίτης, Jar= Γιαροζίτης, O-CT= Οπάλιος-CT, Clp= Ζεόλιθος
--

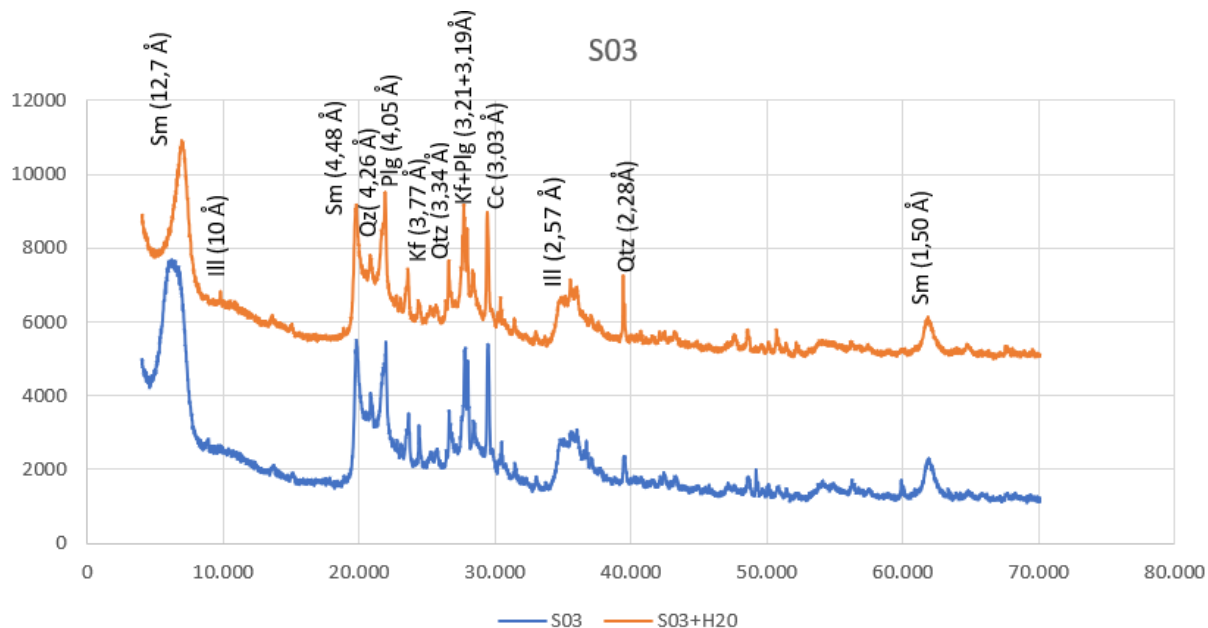


Εικόνα 20: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ(XRD), δειγμάτων S02 και S02+H₂O Μήλου.

Δείγματα	Ασβεστίτης	Μοσχοβίτης/ιλ	Πλαγιόκλαστο	Σιδηροπυρίτης	Χαλαζίας	Κ-άστριος	Σμεκτίτης
S02	1,3	11,3	5,3	0,4	1,1	3,9	76,7
S02+H2O	2,1	7,0	4,7	0,2	0,9	5,4	79,7

Πίνακας 1: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β), με το λογισμικό AutoQuan, δειγμάτων S02 και S02+H₂O Μήλου.

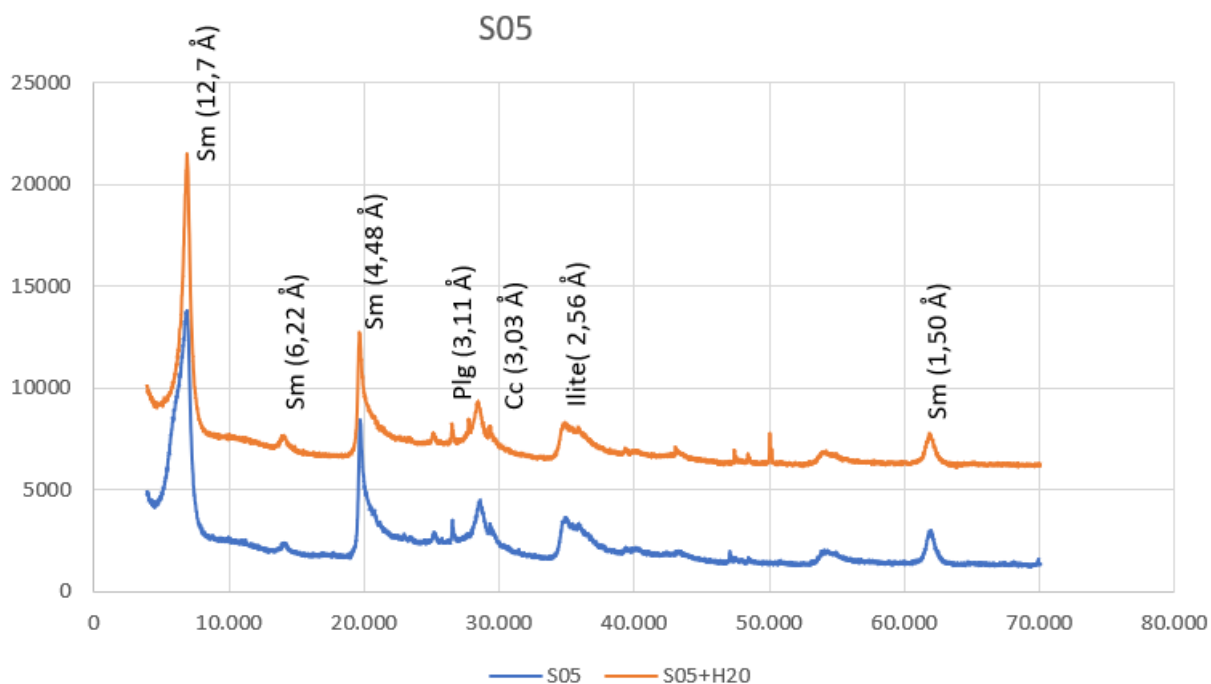
Προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας μπεντονιτών με τις μεθόδους της κεραμικής πλάκας και του κυανού του μεθυλενίου



Εικόνα 21: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD), δειγμάτων S03 και S03+H₂O Μήλου.

Δείγματα	Ασβεστίτης	Πλαγιόκλαστο	Σιδηροπυρίτης	Χαλαζίας	Κ-άστριος	Σμεκτίτης	Ανατάσης	Οπάλιος-CT	Ιλλίτης
S03	5,7	15,4	0,7	1,1	10,0	57,7	0,9	1,0	7,6
S03+H2O	6,1	14,7	0,7	1,8	11,6	58,3	1,1	1,9	4,0

Πίνακας 2: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β), με το λογισμικό AutoQuan, δειγμάτων S03 και S03+H₂O Μήλου.

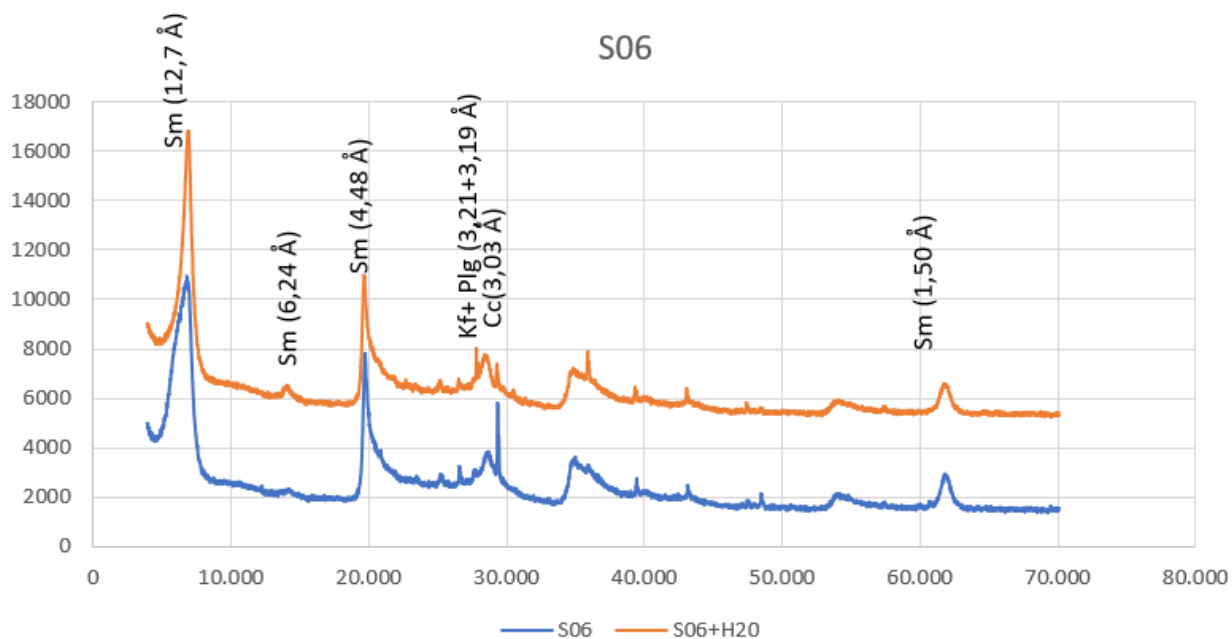


Εικόνα 22: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD), δείγματος S05 και S05+H₂O Μήλου.

Δείγματα	Ασβεσίτης	Πλαγιόκλαστο	Χαλαζίας	Κ-άστριος	Σμεκτίτης	Ανατάσης	Ιλλίτης
S05	2,7	2,4	0,5	4,4	80,7	1,2	8,3
S05+H ₂ O	2,3	4,7	1,3	4,5	82,0	1,3	4,0

Πίνακας 3: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β), με το λογισμικό AutoQuan, δειγμάτων S05 και S05+H₂O Μήλου.

Προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας μπεντονιτών με τις μεθόδους της κεραμικής πλάκας και του κυανού του μεθυλενίου

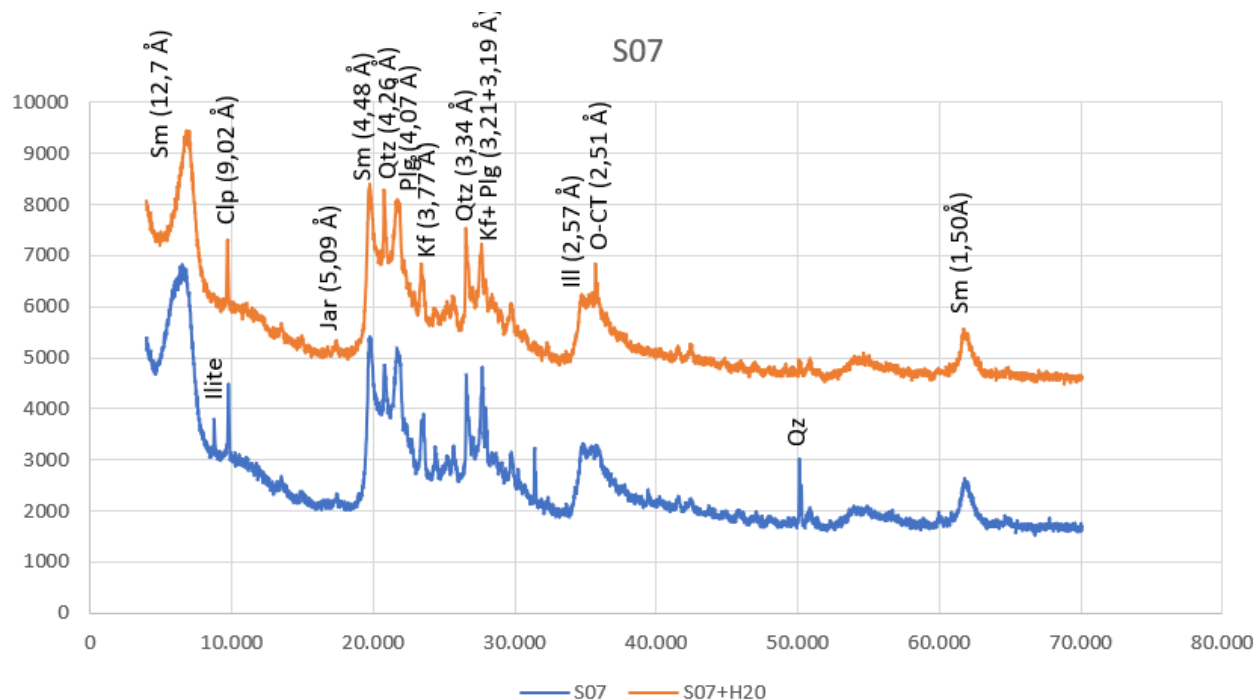


Εικόνα 23: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD), δείγματος S06 και S06+H₂O Μήλου.

Δείγματα	Ασβεστίτης	Πλαγιόκλαστο	Χαλαζίας	Κ-άστριος	Σμεκτίτης	Ανατάσης
S06	3,8	2,6	1,2	4,7	86,8	0,7
S06+H2O	3,8	4,1	1,3	4,3	85,6	0,9

Πίνακας 4: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β), με το λογισμικό AutoQuan, δειγμάτων S05 και S05+H₂O Μήλου.

Προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας μπεντονιτών με τις μεθόδους της κεραμικής πλάκας και του κυανού του μεθυλενίου



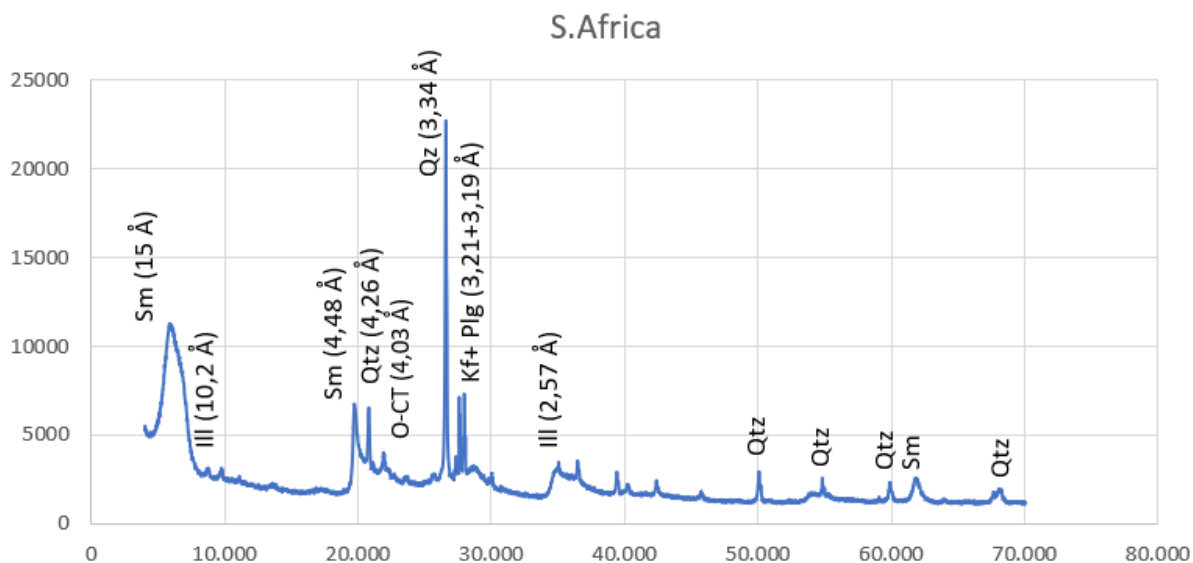
Εικόνα 24: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD), δειγμάτων S07 και S07+H₂O Μήλου

Δείγματα	Ασβεστίτης	Πλαγιόκλαστο	Χαλαζίας	Κ-άστριος	Σμεκτίτης	Ανατάσης	Οπάλιος-CT	Ιλλίτης	Ζεόλιθος	Γιαροσίτης
S07	0,9	8,2	2,4	11,4	61,5	1,1	1,3	3,3	9,1	0,9
S07+H2O	0,4	6,0	2,7	11,7	63,4	1,1	2,2	3,1	9,4	0,0

Πίνακας 5: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β), με το λογισμικό AutoQuan, δειγμάτων S07 και S07+H₂O Μήλου.

Τα δείγματα South Africa από την Νότια Αφρική περιέχει σμεκτιτη σε ποσοστό 55%, ιλλίτη, χαλαζία, πλαγιόκλαστο, καλιούχο άστριο, ασβεστίτη, ανάταση και οπάλιο CT. Το δείγμα A2 από την Ινδία περιέχει 93,1% σμεκτιτη σε συνδιασμό με ασβεστίτη, καλιούχο άστριο, ανάταση και μικρό πόσοστο αλίτη.

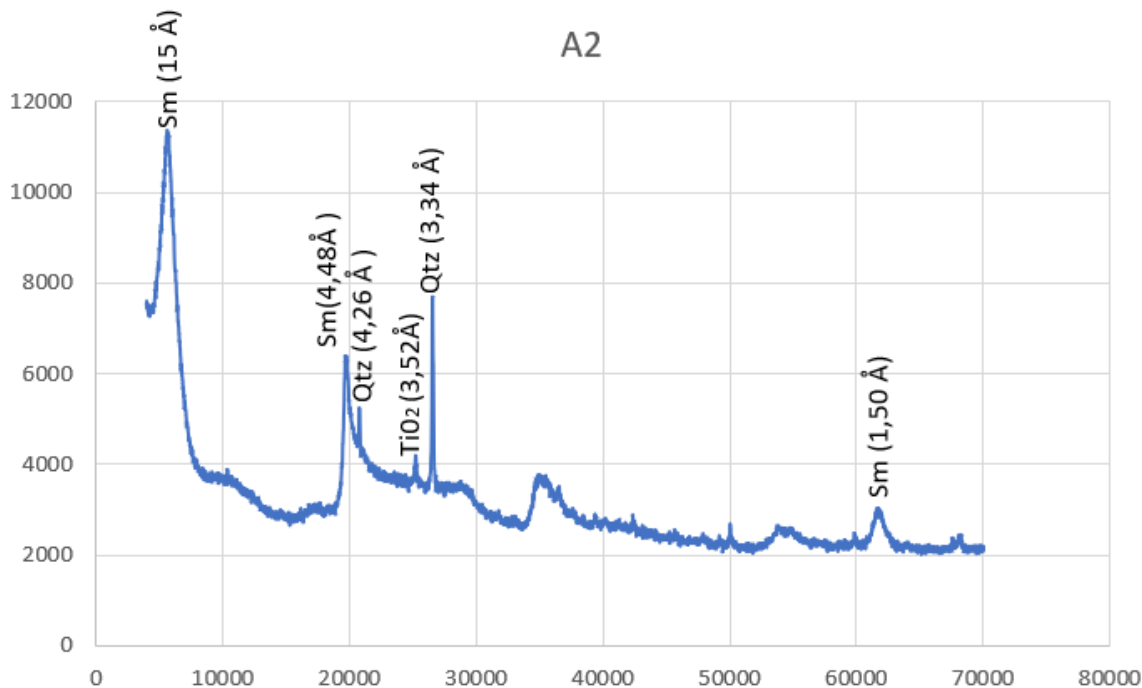
Προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας μπεντονιτών με τις μεθόδους της κεραμικής πλάκας και του κυανού του μεθυλενίου



Εικόνα 25: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD), δείγματος South Africa.

Δείγμα	Ασβεσίτης	Πλαγιόκλαστο	Χαλαζίας	Κ-άστριος	Σμεκτίτης	Ανατάσης	Ιλλίτης	Οπάλιος-CT
South Africa	2,0	7,2	14,2	6,8	55,0	0,5	6,0	8,4

Πίνακας 6: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.θ), με του λογισμικό AutoQuan, δείγματος South Africa.



Εικόνα 26: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD), δείγματος A2 Australia

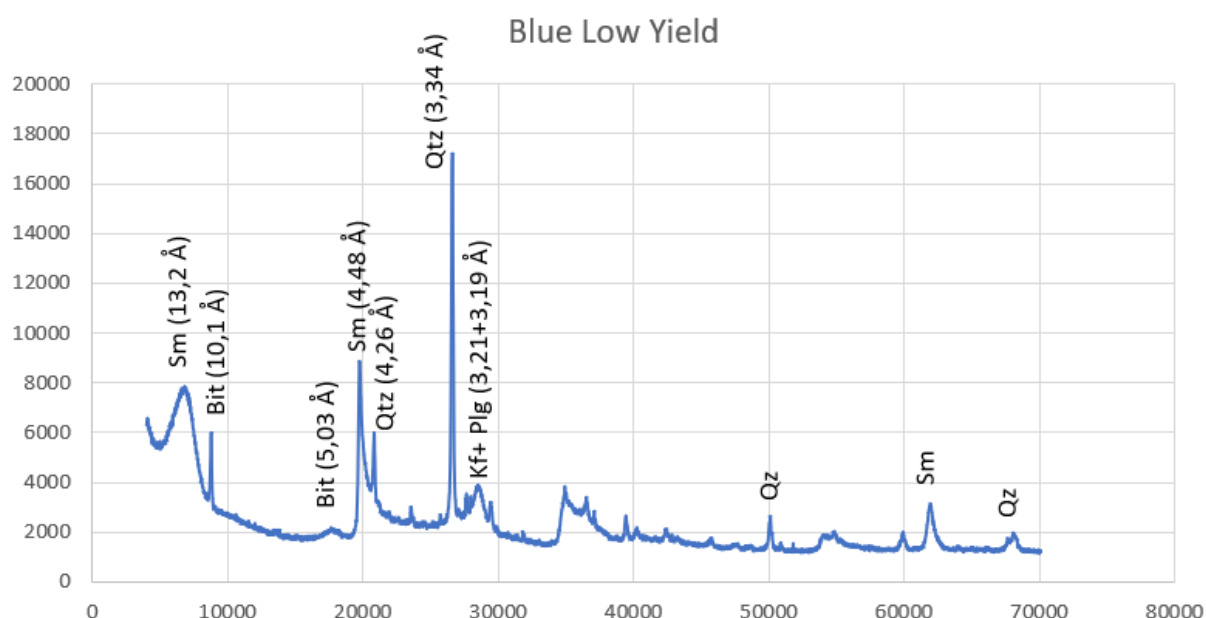
Προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας μπεντονιτών με τις μεθόδους της κεραμικής πλάκας και του κυανού του μεθυλενίου

Δείγμα	Ασβεστίτης	Χαλαζίας	Κ-άστριος	Σμεκτίτης	Ανατάσης	Αλίτης
A2	0,3	0,0	5,1	93,1	1,4	0,1

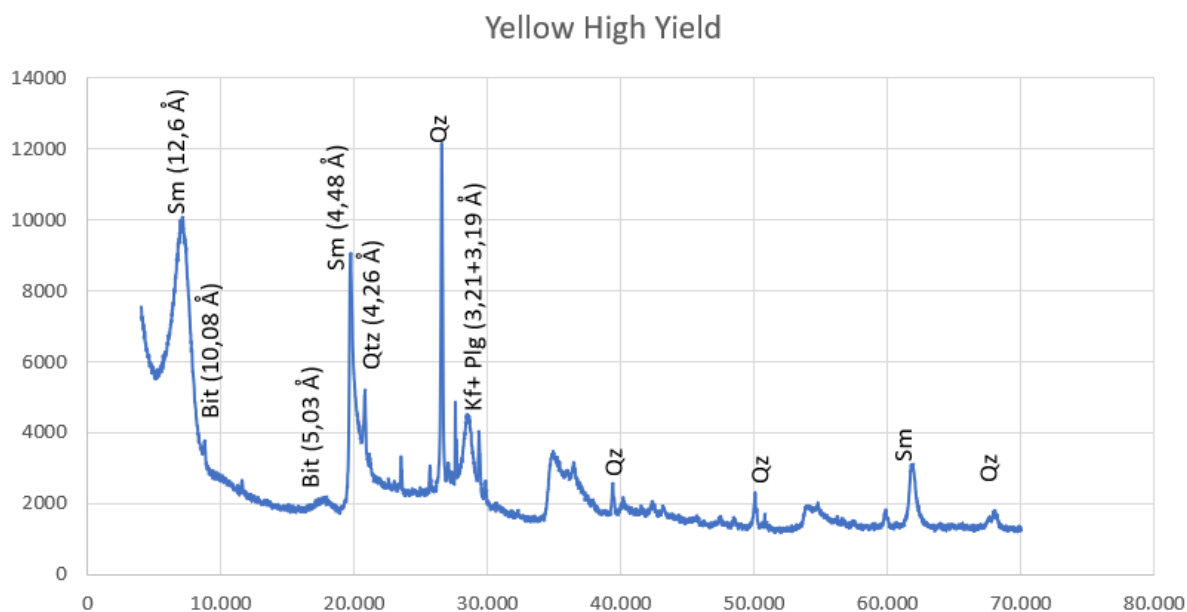
Πίνακας 7: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β), με το λογισμικό AutoQuan, δείγματος A2.

Χαρακτηριστικό όλων των δειγμάτων από τις Η.Π.Α είναι η παρουσία βιοτίτη. Ο σμεκτίτης στα δείγματα Blue low yield, Yellow high yield και SWy-2 κυμαίνεται σε επίπεδα 75-80% ενώ μαζί του απαντώνται ορυκτά όπως χαλαζίας, πλαγιόκλαστο, ασβεστίτης και βιοτίτης. Τα Yellow high yield και SWy-2 περιέχουν επίσης καλιούχο άστριο και μικρό ποσοστό γύψου.

Το δείγμα USA Kinney αποτελείται από σμεκτίτη (95,9%), πλαγιοκλάστο, χαλαζία και καλιούχο άστριο.



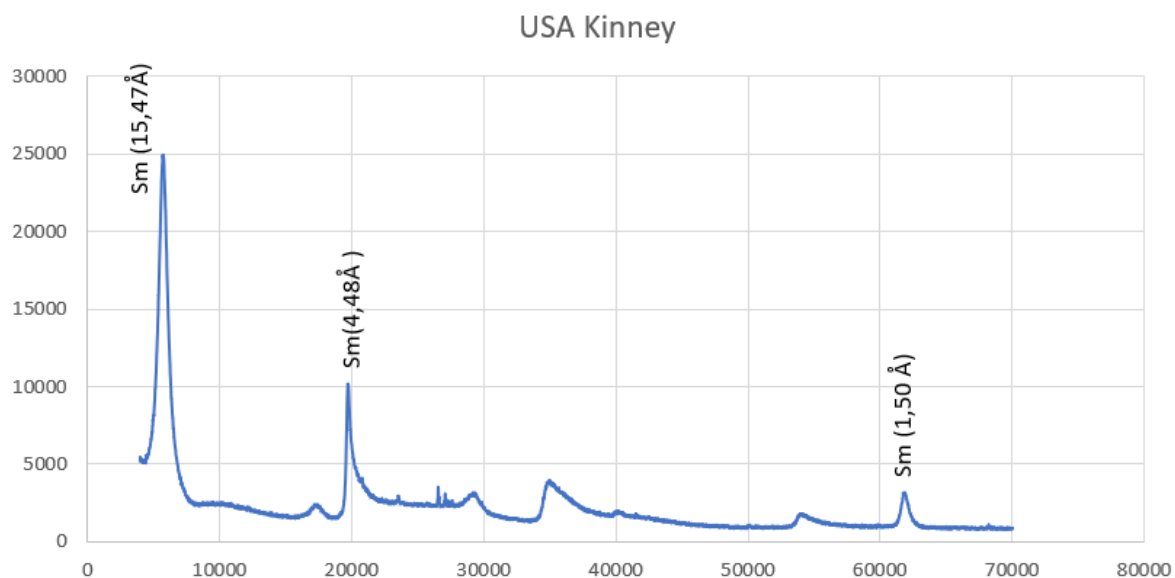
Εικόνα 27: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD), δείγματος Blue Low Yield (U.S.A.)



Εικόνα 28: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD), δείγματος Yellow Low Yield (U.S.A.)

Δείγματα	Ασβεστίτης	Πλαγιόκλαστο	Χαλαζίας	Κ-άστριος	Σμεκτίτης	Αλίτης	Βιοτίτης	Γύψος
Blue low yield	2,0	3,8	13,6		75,1	0,1	1,8	
Yellow high yield	1,9	3,3	8,9	4,5	80,2	0,1	0,8	0,4

Πίνακας 8: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.θ), με το λογισμικό AutoQuan, δειγμάτων Blue High Yield και Yellow Low yield.

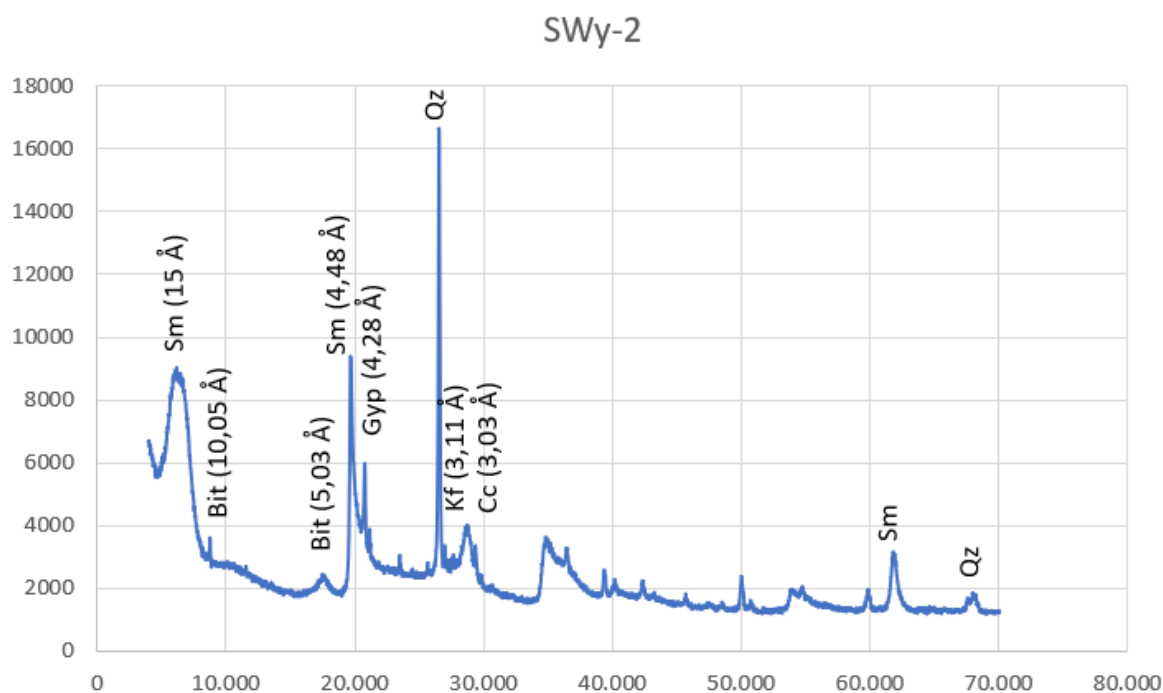


Εικόνα 29: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ(XRD), δείγματος U.S.A. Kinney

Προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας μπεντονιτών με τις μεθόδους της κεραμικής πλάκας και του κυανού του μεθυλενίου

Δείγμα	Πλαγιόκλαστο	Χαλαζίας	Κ-άστριος	Σμεκτίτης
U.S.A. Kinney	0,7	0,7	2,7	95,9

Πίνακας 9: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β), με το λογισμικό AutoQuan, δείγματος USA Kinney.



Εικόνα 30: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD), δείγματος SWy-2 (U.S.A.)

Δείγμα	Ασβεστίτης	Πλαγιόκλαστο	Χαλαζίας	Κ-άστριος	Σμεκτίτης	Βιοτίτης	Γύψος
SWy-2	1,9	3,3	12,2	3,5	75,0	3,1	1,1

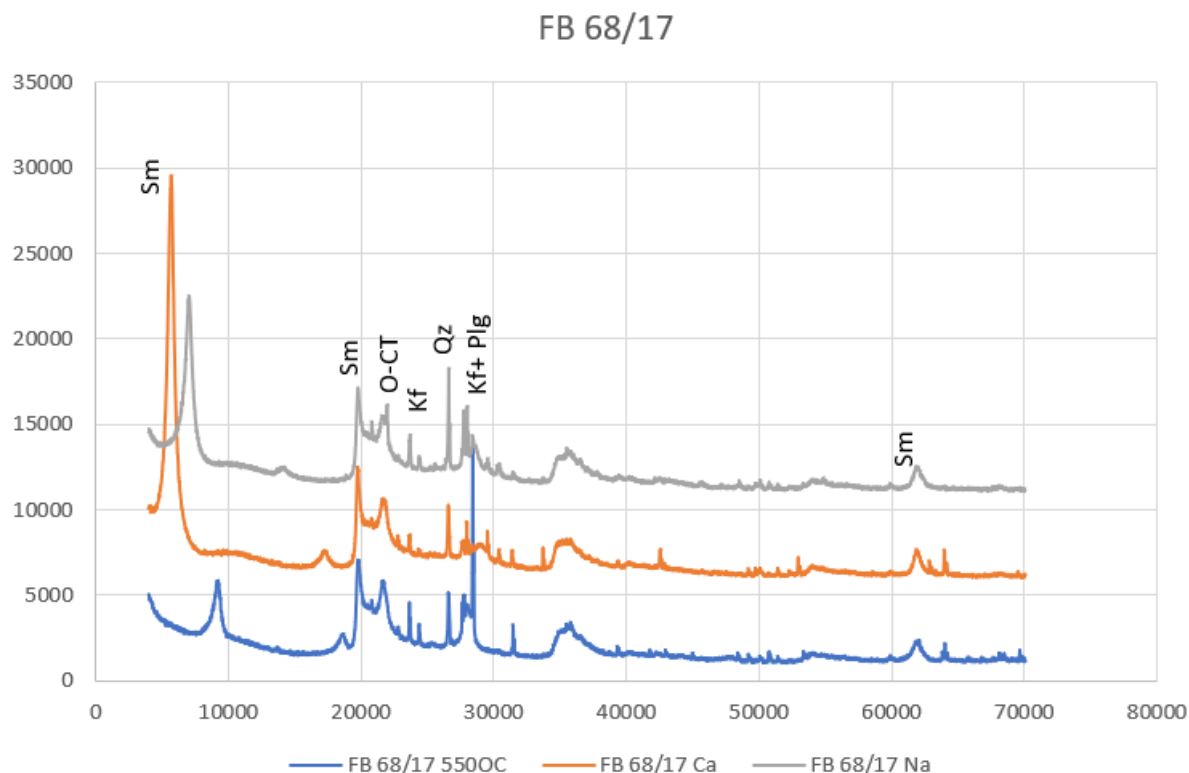
Πίνακας 10: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β), με το λογισμικό AutoQuan, δείγματος SWy-2.

Τα δείγματα FB ταξινομήθηκαν σε τρεις κατηγορίες αυτές των ασβεστούχων, των νατριούχων καθώς και με θέρμανση στους 550°C.

Στο FB 68/17 ο σμεκτίτης απαντά σε ποσοστό 60,4% (ασβεστούχος), 64,4% (νατριούχος) και 75,81% (550°C). Ακολουθούν χαλαζίας, καλιούχος άστριος, οπάλιος-CT, πλαγιόκλαστο, ασβεστίτης και μικρό ποσοστό ανατάση.

Το δείγμα FB 75/14 έχει περιεκτικότητα σε σμεκτίτη κατά προσέγγιση 78%. Επίσης απαντούν χαλαζίας, πλαγιόκλαστο, οπάλιος-CT και Κ-άστριος ενώ ανατάσης υπάρχει μόνο στο νατριούχο δείγμα.

Ομοίως για τα δείγματα FB 75/16 και FB 85/25 παρατηρηθήκαν τα ίδια ορυκτά με το δείγμα FB 85/25 να έχει την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε σμεκτίτη προσεγγιστικά 86% .

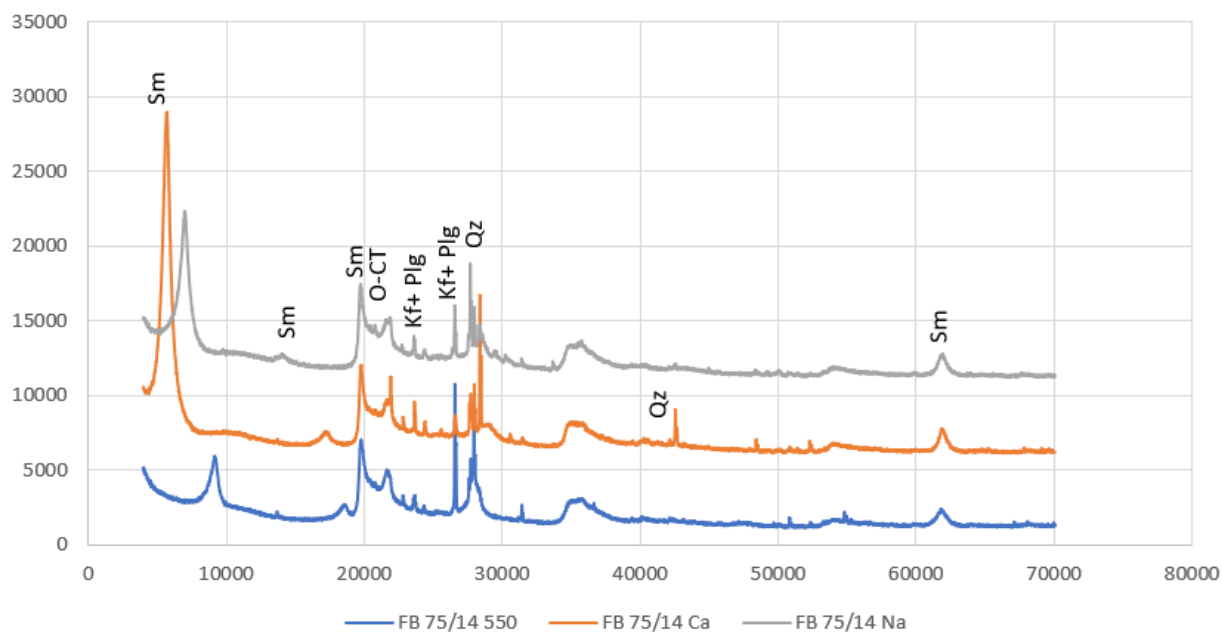


Εικόνα 31: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD), δειγμάτων FB 68/17 Μήλου.

Δείγματα	Ασβεστίτης	Πλαγιόκλαστο	Χαλαζίας	Κ-άστριος	Σμεκτίτης	Ανατάσης	Οπάλιος-CT
FB 68/17 550C	0,2	8,6	2,6	0,1	75,8	0,1	12,5
FB 68/17 Ca		28,7	1,9	0,8	52,4	0,1	8,2
FB 68/17 Na	1,2	10,5	3,5	3,2	64,4	0,6	16,6

Πίνακας 11: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β), με το λογισμικό AutoQuan, δειγμάτων FB 68/17 Μήλου.

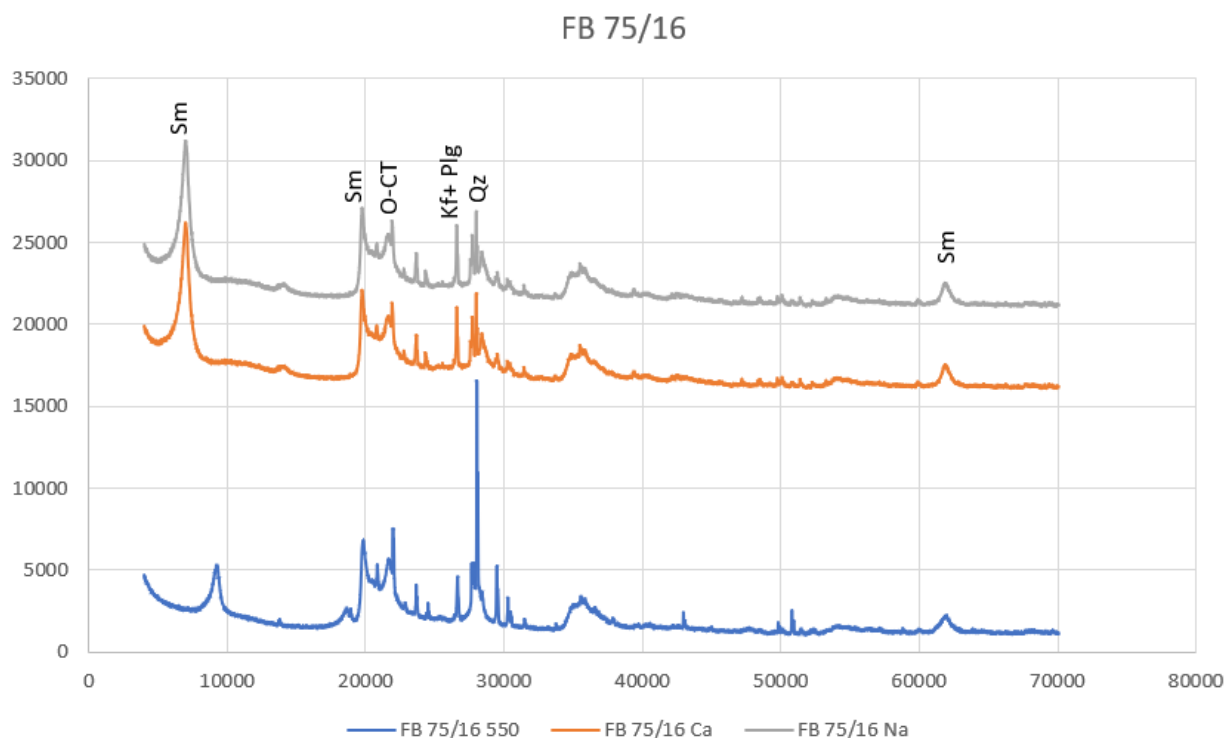
FB 75/14



Εικόνα 32: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD), δειγμάτων FB 75/14 Μήλου.

Δείγματα	Πλαγιόκλαστο	Χαλαζίας	Κ-άστριος	Σμεκτίτης	Ανατάσης	Οπάλιος-CT
FB 75/14 550C	5,0	4,3	0,9	79,7		10,2
FB 75/14 Ca	4,8	1,2	0,7	76,4		17,0
FB 75/14 Na	6,1	2,4	3,8	75,6	0,3	11,8

Πίνακας 12: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β), με το λογισμικό AutoQuan, δειγμάτων FB 75/14 Μήλου.

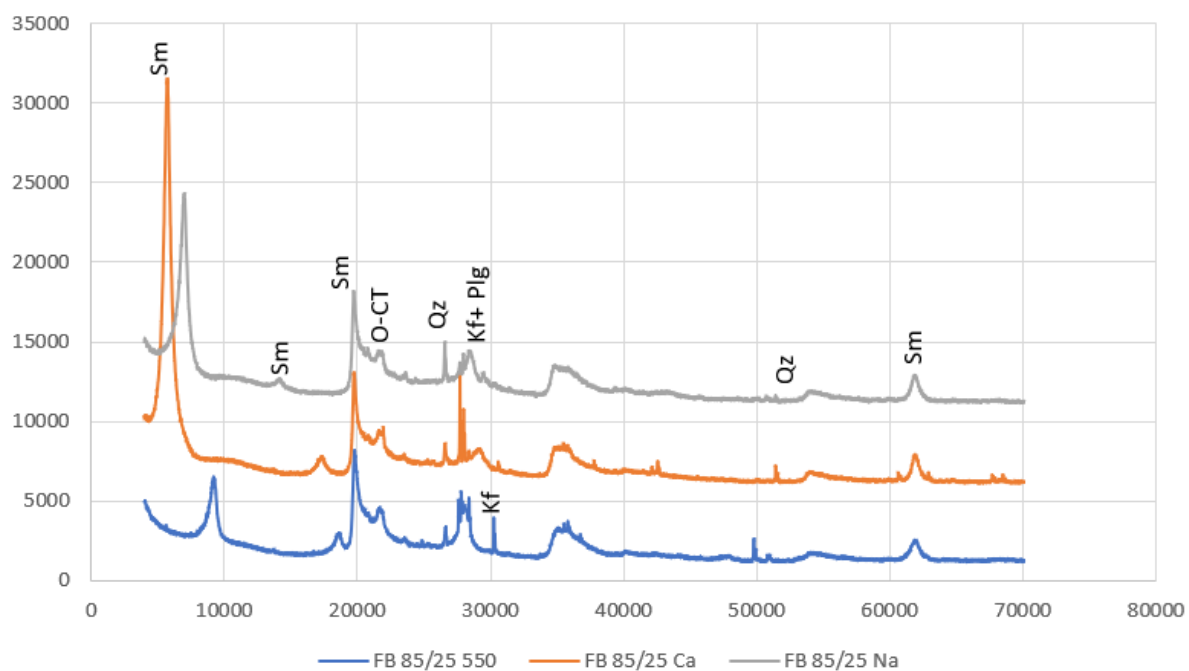


Εικόνα 33: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD), δειγμάτων FB 75/16 Μήλου.

Δείγματα	Ασβεστίτης	Πλαγιόκλαστο	Χαλαζίας	Κ-άστριος	Σμεκτίτης	Ανατάσης	Οπάλιος-CT
FB 75/16 550C	1,9	11,4	1,8	0,9	75,2	0,0	8,8
FB 75/16 Ca		7,3	1,9	1,0	78,6	0,1	11,1
FB 75/16 Na	1,7	10,3	2,6	1,4	79,2	0,1	4,7

Πίνακας 13: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β), με το λογισμικό AutoQuan, δειγμάτων FB 75/16 Μήλου.

FB 85/25



Εικόνα 34: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD), δειγμάτων FB 85/25 Μήλου.

Δείγματα	Ασβεσίτης	Πλαγιόκλαστο	Χαλαζίτης	Κ-άστριος	Σμεκτίτης	Ανατάσης	Οπάλιος-CT
FB 85/25 550C	0	3,5	1,2	1,0	85,9	0,0	8,3
FB 85/25 Ca	0,3	2,2	1,5	2,2	87,8	0,2	5,7
FB 85/25 Na	1,0	3,6	2,0	3,2	86,6	0,2	3,4

Πίνακας 14: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β), με το λογισμικό AutoQuan, δειγμάτων FB 85/25 Μήλου.

4.2 Αποτελέσματα δοκιμής κεραμικής πλάκας (Plate test)

Τα αποτελέσματα προσρόφησης νερού με τη μέθοδο της κεραμικής πλάκας παρουσιάζονται στον Πίνακα 15.

No	Δείγματα	Β.ΗΘΜΟΥ	Β.ΔΕΙΓΜ.ΞΗΡΟ	Β.Δ.Η.ΞΗΡΟ	Β.Δ+Η.ΥΓΡΟ	ΤΙΜΗ(%)PLATE	ΤΙΜΗ PLATE(%)Μ.Ο.	Σμεκτίτης
1	S02	0,6	0,5	1,1	5,4	304,8	371,1	76,7
1	S02	0,6	0,5	1,1	5,4	437,3		
2	S03	0,6	0,5	1,1	4,4	341,4	339,1	57,7
2	S03	0,6	0,5	1,1	4,4	336,8		
3	S05	0,6	0,5	1,1	5,9	494,9	495,2	80,7
3	S05	0,6	0,5	1,1	6,0	495,4		
4	S06	0,6	0,5	1,1	5,2	416,4	412,1	86,8
4	S06	0,6	0,5	1,1	5,1	407,8		
5	S07	0,6	0,5	1,1	3,6	257,0	261,5	61,5
5	S07	0,6	0,5	1,1	3,7	266,0		
6	S02+H2O	0,6	0,5	1,1	5,9	487,5	487,5	79,7
7	S03+H2O	0,6	0,5	1,1	4,6	362,0	362,0	58,3
8	S05+H2O	0,6	0,5	1,1	6,1	505,4	505,4	82,0
9	S06+H2O	0,6	0,5	1,1	5,6	456,6	456,6	85,6
10	S07+H2O	0,6	0,5	1,1	4,0	297,3	297,3	63,4
11	FB 68/17 550°C	0,6	0,5	1,1	2,0	96,2	97,8	75,8
11	FB 68/17 550°C	0,6	0,5	1,1	2,0	99,4		
12	FB 75/14 550°C	0,6	0,5	1,1	1,9	92,5	92,7	79,7
12	FB 75/14 550°C	0,6	0,5	1,1	1,9	92,8		
13	FB 85/25 550°C	0,6	0,5	1,1	2,1	109,7	105,1	85,9
13	FB 85/25 550°C	0,6	0,5	1,1	2,0	100,5		
14	FB 75/16 550°C	0,6	0,5	1,1	2,0	97,5	99,2	75,2
14	FB 75/16 550°C	0,6	0,5	1,1	2,0	100,8		
15	FB 68/17 Ca	0,6	0,5	1,1	2,7	172,9	172,9	52,4
15	FB 68/17 Ca	0,6	0,5	1,1	2,7	172,9		
16	FB 75/14 Ca	0,6	0,5	1,1	2,8	180,8	182,3	76,4

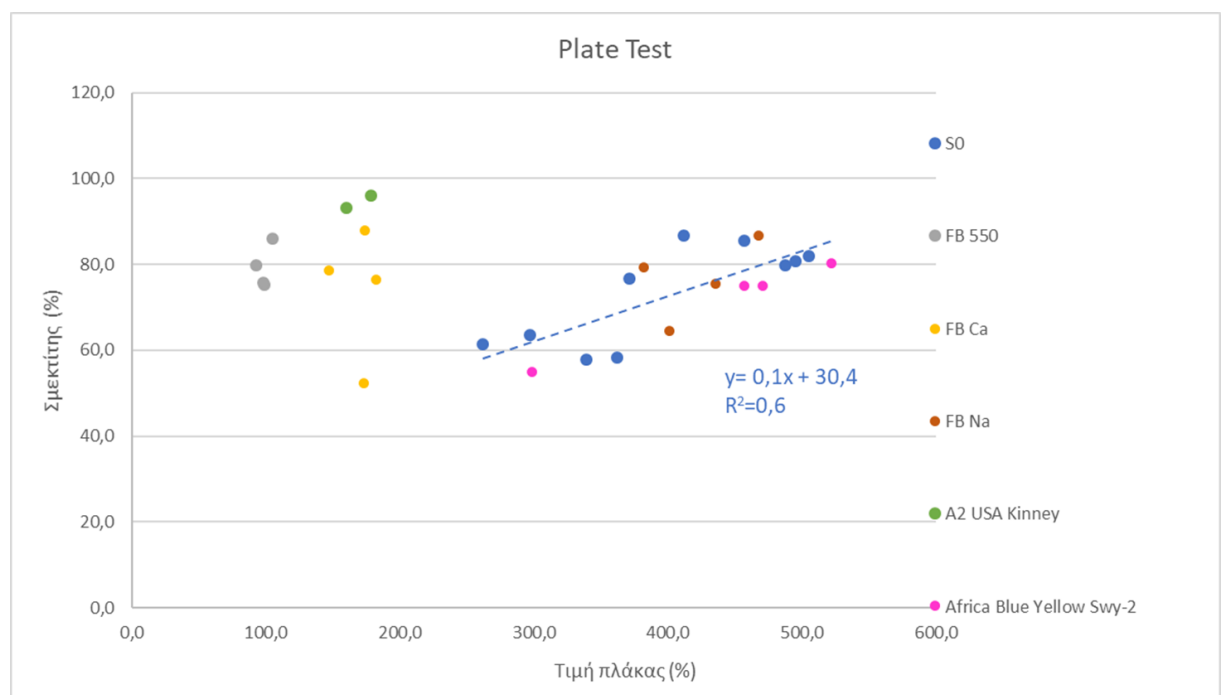
Προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας μπεντονιτών με τις μεθόδους της κεραμικής
πλάκας και του κυανού του μεθυλενίου

16	FB 75/14 Ca	0,6	0,5	1,1	2,8	183,8		
17	FB 85/25 Ca	0,6	0,5	1,1	2,7	172,6	173,5	87,8
17	FB 85/25 Ca	0,6	0,5	1,1	2,7	174,3		
18	FB 75/16 Ca	0,6	0,5	1,1	2,5	149,7	146,9	78,6
18	FB 75/16 Ca	0,6	0,5	1,1	2,4	144,0		
19	FB 68/17 Na	0,6	0,5	1,1	5,1	409,2	401,1	64,4
19	FB 68/17 Na	0,6	0,5	1,1	4,9	392,9		
20	FB 75/14 Na	0,6	0,5	1,1	5,4	435,3	435,7	75,6
20	FB 75/14 Na	0,6	0,5	1,1	5,4	436,2		
21	FB 85/25 Na	0,6	0,5	1,1	5,7	471,7	467,7	86,6
21	FB 85/25 Na	0,6	0,5	1,1	5,6	463,6		
22	FB 75/16 Na	0,6	0,5	1,1	4,8	382,9	381,6	79,2
22	FB 75/16 Na	0,6	0,5	1,1	4,8	380,4		
23	Africa	0,6	0,6	1,2	4,0	297,8	298,5	55,0
23	Africa	0,6	0,5	1,1	4,0	299,2		
24	A2	0,6	0,5	1,1	2,6	160,5	160,1	93,1
24	A2	0,6	0,5	1,1	2,6	159,8		
25	Blue low yield	0,6	0,5	1,1	5,6	458,5	456,9	75,1
25	Blue low yield	0,6	0,5	1,1	5,6	455,3		
26	Yellow high yield	0,6	0,5	1,1	6,2	521,4	522,1	80,2
26	Yellow high yield	0,6	0,5	1,1	6,2	522,7		
27	U.S.A. Kinney	0,6	0,5	1,1	2,8	178,6	178,4	95,9
27	U.S.A. Kinney	0,6	0,5	1,1	2,8	178,2		
28	SWy-2	0,6	0,5	1,1	5,8	479,9	470,4	75,0
28	SWy-2	0,6	0,5	1,1	5,6	460,9		

Πίνακας 15: Αποτελέσματα του πειράματος της κεραμικής πλάκας (plate test).

Η Εικόνα 35 παρουσιάζει την ικανότητα προσρόφησης νερού σύμφωνα με τη μέθοδο της κεραμικής πλάκας σε σχέση με το ποσοστό σε σμεκτίτη. Τα νατριούχα δείγματα FB εμφανίζουν έντονη προσρόφηση νερού, σε αντίθεση με τα ασβεστούχα δείγματα FB τα οποία δεν προσροφούν σημαντικές ποσότητες νερού. Τέλος, τα δείγματα FB έπειτα από θέρμανση στους 550°C, δείχνουν να έχουν χάσει εντελώς τις προσροφητικές ικανότητες. Τα δείγματα S0 και S0+H₂O εμφανίζουν μεγαλύτερη προσρόφηση μετά την προσθήκη νερού (Εικόνα 35). Παρόλα αυτά η προσρόφηση είναι ικανοποιητική και στα μη πλήρως ενεργοποιημένα δείγματα S0.

Από τα λοιπά δείγματα παρατηρείται μεγάλη προσροφητική ικανότητα σε Blue low yield, Yellow high yield και SWy-2, μέτρια στο δείγμα της Νότιας Αφρικής και σχετικά χαμηλή στο δείγμα A2 της Ινδίας και USA Kinney παρόλη την μεγάλη τους περιεκτικότητα σε σμεκτίτη (93,1% και 95,9% αντίστοιχα). Σαν γενικό συμπέρασμα στα νατριούχα δείγματα η προσρόφηση νερού αυξάνεται με αύξηση του περιεχόμενου σε σμεκτίτη. Αντίθετα τα ασβεστούχα δείγματα και τα δείγματα που θερμάνθηκαν στους 550°C δεν ακολουθούν αυτή την τάση και εμφανίζουν χαμηλή προσρόφηση νερού, ανεξάρτητα από το ποσοστό σε σμεκτίτη.



Εικόνα 35: Συσχέτιση του ποσοστού προσρόφησης νερού (μέθοδος κεραμικής πλάκας) με το ποσοστό του σμεκτίτη στα διάφορα δείγματα.

4.3 Αποτελέσματα προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου

Τα αποτελέσματα της προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου παρουσιάζονται στους πίνακες 16 και 17.

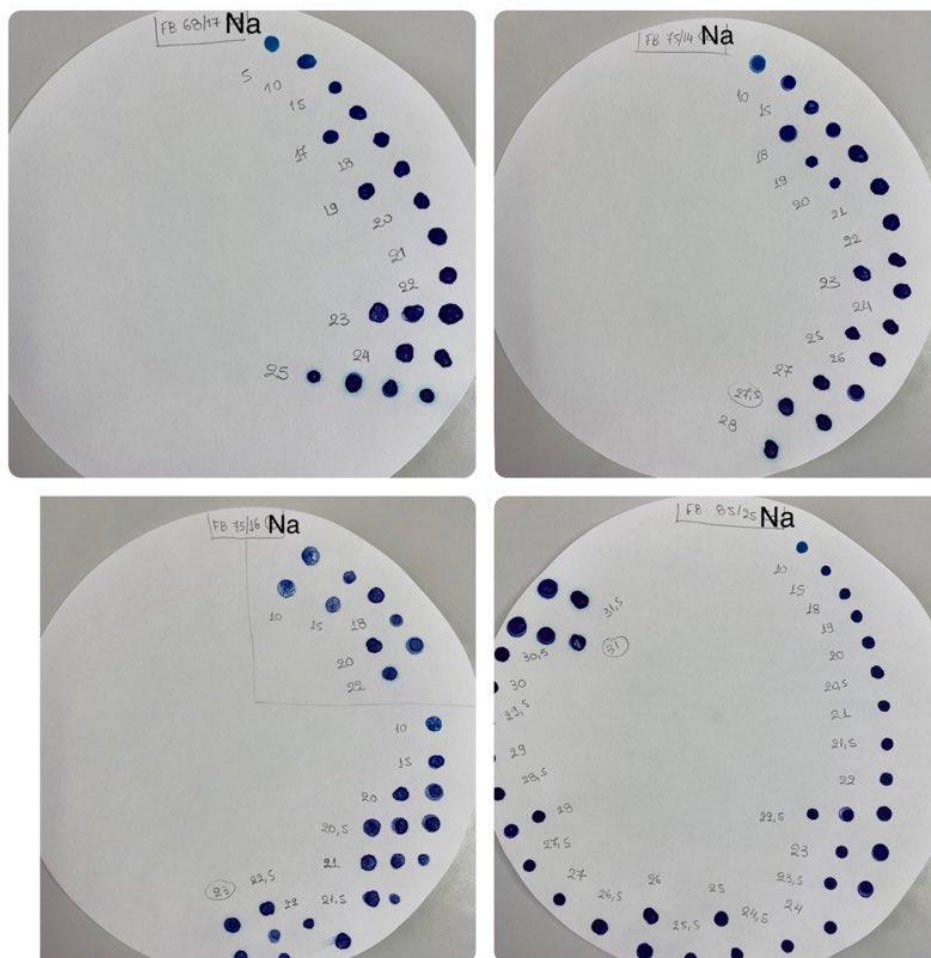
Δείγματα	Δακτύλιος Κυανού (ml)	G: Τιμή του Κυανού (%)	Σμεκτίτης (%)
S02	33	94,3	76,7
S03	19	54,3	57,7
S05	33	94,3	80,7
S06	35	100,0	86,8
S07	19	54,3	61,5
U.S.A. Kinney	31	134,8	95,9
FB 68/17 550C	2	5,71	75,8
FB 75/14 550C	1	2,86	79,7
FB 85/25 550C	1	2,86	85,9
FB 75/16 550C	2	5,71	75,2
FB 68/17 Ca	17	48,6	52,4
FB 75/14 Ca	19	54,3	76,4
FB 85/25 Ca	20	57,1	87,8
FB 75/16 Ca	15	42,9	78,6
FB 68/17 Na	25	71,4	64,4
FB 75/14 Na	28	80,0	75,6
FB 85/25 Na	31	88,6	86,6
FB 75/16 Na	23	65,7	79,2
A2	12	34,3	93,1
U.S.A. Kinney	31	88,6	95,9

Πίνακας 16: Αποτελέσματα προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου με χρήση προτύπου S06.

Africa	26	113,0	55,0
Blue low yield	23	100,0	75,1
Yellow high yield	25	108,7	80,2
SWy-2	23	100,0	75,0

Πίνακας 17: Αποτελέσματα προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου με χρήση προτύπου SWy-2.

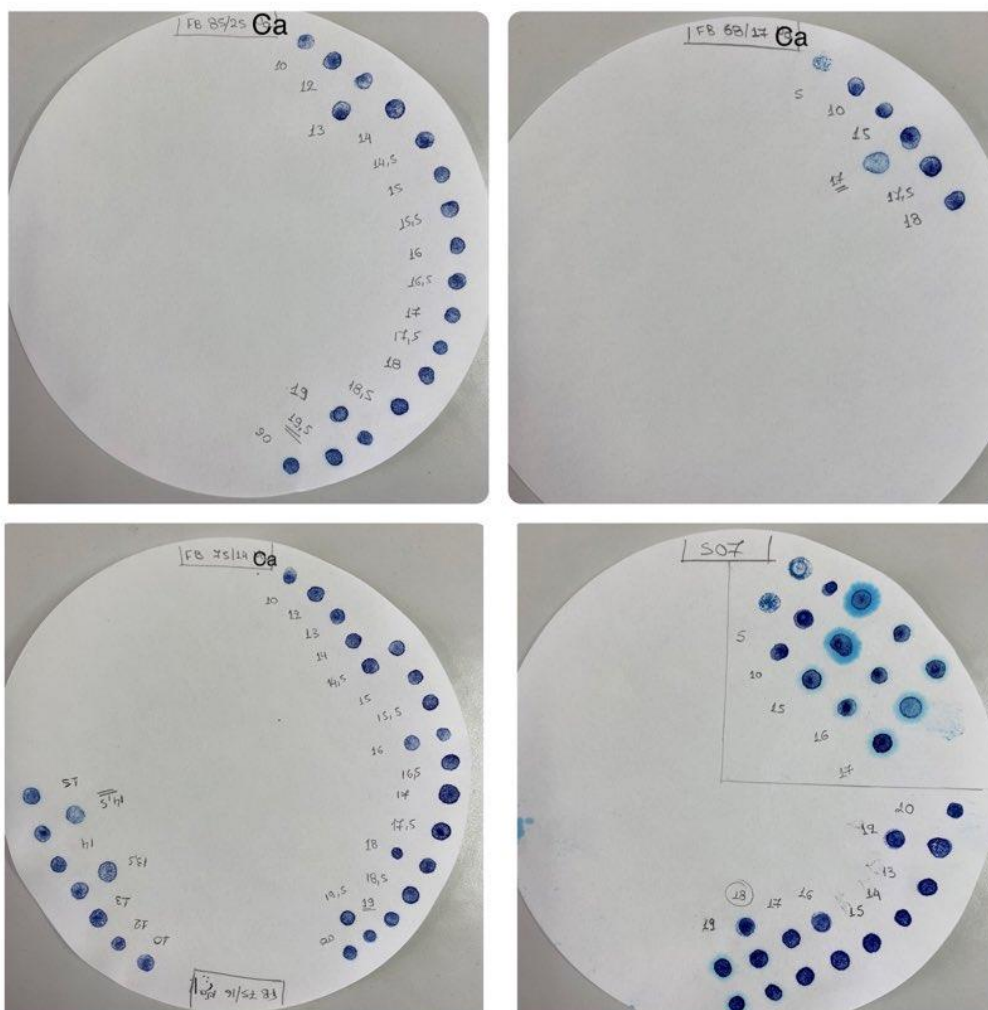
Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου πάνω στον κάθε ηθμό. Συγκεκριμένα μετράται σε (ml) ο όγκος του κυανού του μεθυλενίου που προσροφήθηκε από τον ξηρό μπεντονίτη. Αρχικά παρουσιάζονται τα νατριούχα δείγματα FB, τα οποία προσρόφησαν 23 ml έως και 31 ml κυανού του μεθυλενίου, όπως διακρίνεται από το μπλε στεφάνι που σχηματίζεται γύρω από την κηλίδα.



Εικόνα 36: Διηθητικοί ηθμοί νατρίουχων δειγμάτων FB με σταγόνες κυανού του μεθυλενίου με μπεντονίτη.

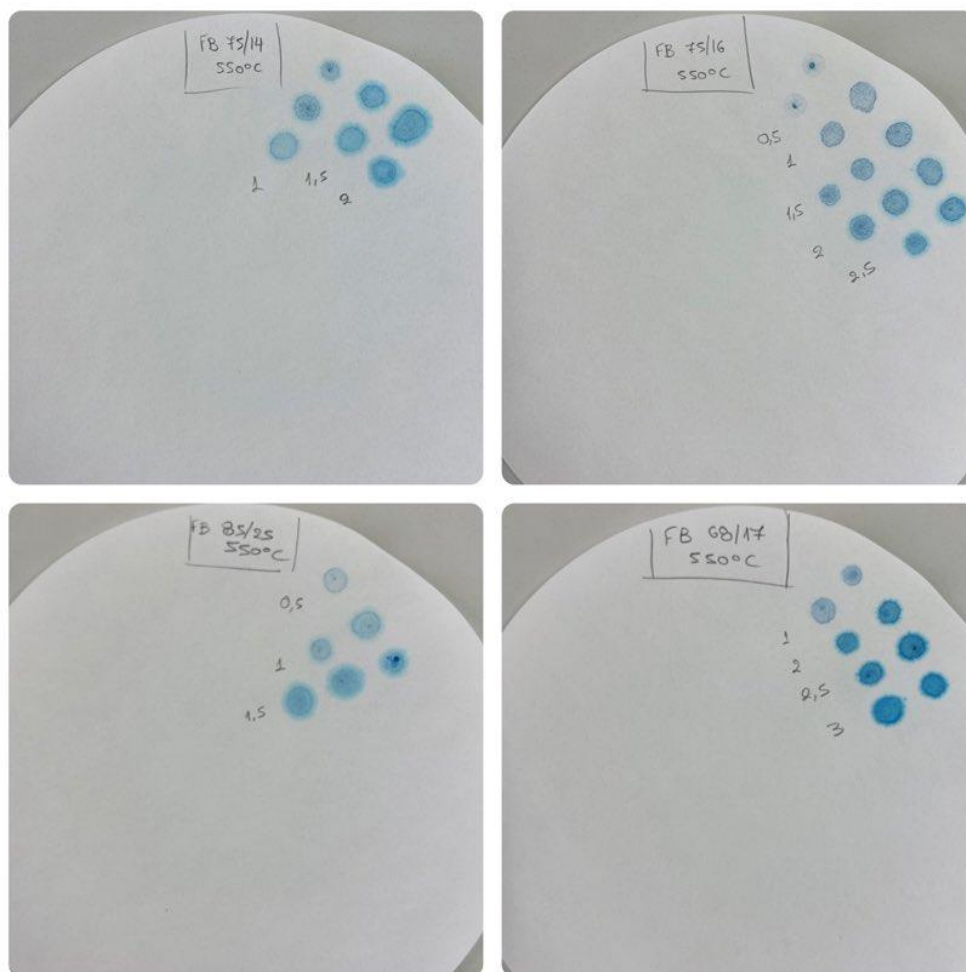
Ακολουθούν τα ασβεστούχα FB καθώς και τα FB με θέρμανση στους 550°C στα οποία παρατηρείται μηδαμινή απορρόφηση του κυανού του μεθυλενίου αφού το μπλε στεφάνι εμφανίζεται μετά από προσθήκη 1-2 ml διαλύματος κυανού του μεθυλενίου. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα δείγματα S0 τα οποία προσρόφησαν περίπου 33-34 ml εκτός από τα δείγματα S03 και S07 τα οποία παρουσίασαν μπλε δακτύλιο στα 19 ml Το δείγμα από την Ινδία A2 προσρόφησε 12 ml ενώ αυτό της Νοτίου Αφρικής μετά από προσθήκη 26 ml. Τέλος τα δείγματα από τις Η.Π.Α προσρόφησαν κατά μέσο όρο 23 ml εκτός από το δείγμα USA Kinney το οποίο προσρόφησε 31 ml κυανό του μεθυλενίου.

Προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας μπεντονιτών με τις μεθόδους της κεραμικής πλάκας και του κυανού του μεθυλενίου



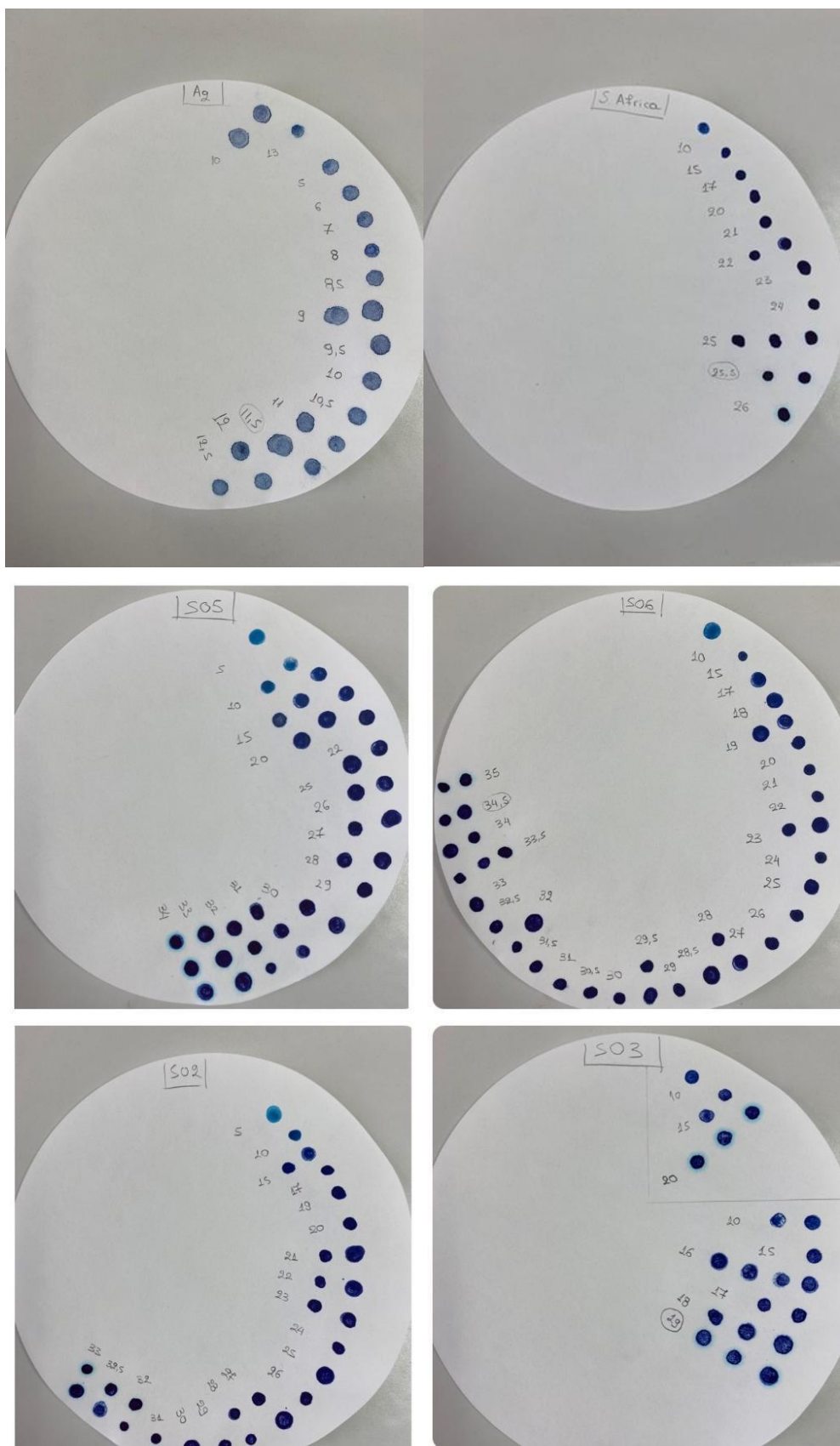
Εικόνα 37: Διηθητικοί ηθμοί ασθενούς δειγμάτων FB και του δείγματος S07 με σταγόνες κυανό του μεθυλενίου με μπεντονίτη.

Προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας μπεντονιτών με τις μεθόδους της κεραμικής πλάκας και του κυανού του μεθυλενίου

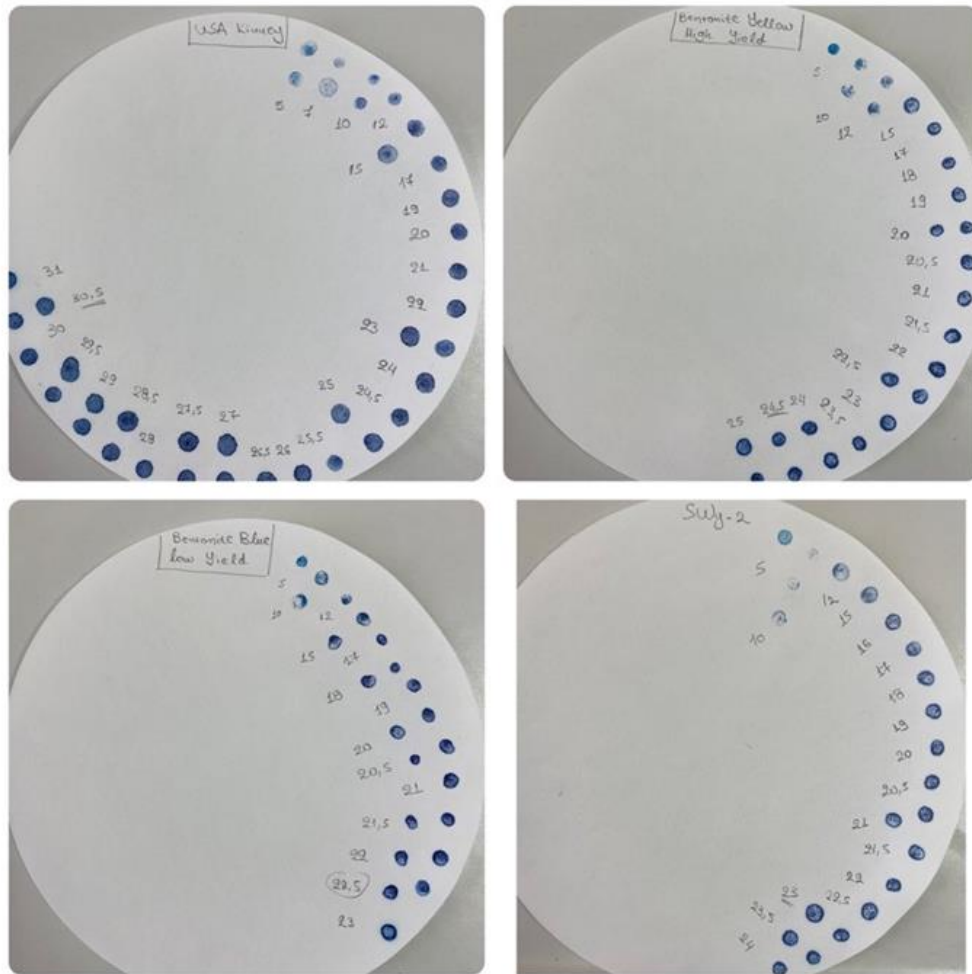


Εικόνα 38: Διηθητικοί ηθμοί δειγμάτων FB με θέρμανση στους 550°C.

Προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας μπεντονιτών με τις μεθόδους της κεραμικής πλάκας και του κυανού του μεθυλενίου



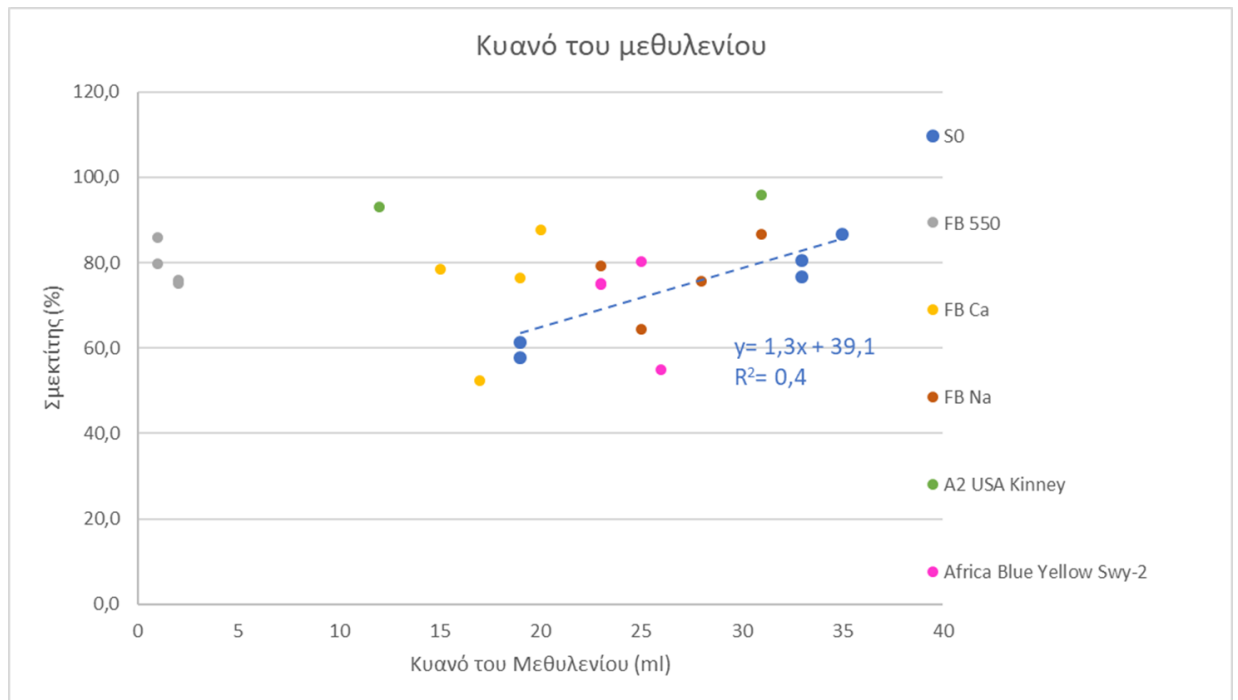
Εικόνα 39: Διηθητικοί ηθμοί δειγμάτων S0, A2, και Νότιας Αφρικής με σταγόνες κυανό του μεθυλενίου με μπεντονίτη.



Εικόνα 40: Διηθητικοί ηθμοί δειγμάτων από τις Η.Π.Α, με σταγόνες κυανό του μεθυλενίου με μπεντονίτη.

Από το διάγραμμα διασποράς (Εικόνα 41) παρατηρείται πως στα περισσότερα δείγματα S0, FB- Na, Africa, Blue low yield, Yellow high yield και SWy-2 η προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου συσχετίζεται ικανοποιητικά με την περιεκτικότητα σε σμεκτίτη. Αντίθετα, τα δείγματα FB-Ca εμφανίζουν μικρή ικανότητα προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου, ενώ τα FB 550 δεν προσροφούν καθόλου κυανό του μεθυλενίου. Επίσης τα δείγματα A2 και U.S.A Kinney παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές στην προσρόφηση κυανού του μεθυλενίου αν και έχουν παρόμοια περιεκτικότητα σε σμεκτίτη.

Προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας μπεντονιτών με τις μεθόδους της κεραμικής πλάκας και του κυανού του μεθυλενίου



Εικόνα 41: Συσχέτιση του όγκου κυανού του μεθυλενίου που προσροφήθηκε με το ποσοστό του σμεκτιτή στα διάφορα δείγματα.

Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα

Ορυκτολογική ανάλυση

- Τα δείγματα S0 αποτελούνται κυρίως από σμεκτίτη με περιεκτικότητες οι οποίες κυμαίνονται από 86,8% στο δείγμα S06 έως την πιο χαμηλή 57,7% στο S03. Τα δείγματα στα οποία προστέθηκε νερό παρουσιάζουν συγκρίσιμα ποσοστά σμεκτίτη. Επομένως το ποσοστό σε σμεκτίτη δεν επηρεάστηκε από την προσθήκη νερού.
- Επίσης στα δείγματα FB η ενεργοποίηση με νάτριο δεν επηρέασε το ποσοστό σε σμεκτίτη. Γενικά η περιεκτικότητα σε σμεκτίτη είναι ελαφρά υψηλότερη στα νατριούχα δείγματα σε σχέση με τα ασβεστούχα εκτός των δειγμάτων FB 85/25 και FB 75/14. Η διαφορά της τάξης του 1-2% εμπίπτει στο αναλυτικό σφάλμα της μεθόδου.
- Το δείγμα FB 68/17 στους 550° C έχει αρκετά υψηλότερο ποσοστό σε σμεκτίτη (75,8%) σε σχέση με τα FB 68/17-Na (64,4% σμεκτίτη) και FB 68/17-Ca (52,4% σμεκτίτη).
- Το U.S.A Kinney αποτελεί το δείγμα με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε σμεκτίτη 95,9% και ακολουθεί το δείγμα A2 από την Ινδία με 93,1% σμεκτίτη.
- Τα δείγματα με το χαμηλότερο ποσοστό σε σμεκτίτη είναι το FB 68/17 Ca με 52,4% και αμέσως μετά το δείγμα της Νότιας Αφρικής με ποσοστό 55% σμεκτίτη.

Μέθοδος της κεραμικής πλάκας (Plate test)

- Η μέθοδος εμφανίζει καλή επαναληπτικότητα
- Τα δείγματα S0 με προσθήκη νερού προσροφούν μεγαλύτερο ποσοστό νερού σε σχέση με τα αρχικά τους. Αυτό δείχνει ότι η προσθήκη νερού οδήγησε σε πληρέστερη αντικατάσταση του Ca από Na. Η μεγαλύτερη προσροφητικότητα βρίσκεται κατά φθίνουσα σειρά S05> S02> S06> S03> S07.
- Συμπεραίνεται πως τα νατριούχα δείγματα FB προσροφούν πολύ μεγαλύτερο ποσοστό νερού σε σχέση με τα ασβεστούχα, ενώ τα δείγματα FB μετά από θέρμανση στους 550°C δεν προσροφούν σχεδόν καθόλου νερό.
- Τα δείγματα A2 και U.S.A. Kinney παρόλο το μεγάλο τους ποσοστό σε σμεκτίτη δεν προσρόφησαν αρκετό νερό μέσω της κεραμικής πλάκας.
- Σε γενικές γραμμές παρατηρείται καλή συσχέτιση (γραμμική) του ποσοστού προσρόφησης νερού με το ποσοστό του σμεκτίτη αφού τα δείγματα βρίσκονται συγκεντρωμένα στην ευθεία γραμμικής παλινδρόμησης (όσο αυξάνει η περιεκτικότητα σε σμεκτίτη τόσο αυξάνει και η προσρόφηση σε νερό), εκτός των FB 550° C, FB Ca, A2 και U.S.A Kinney τα οποία δεν ακολουθούν την ίδια τάση.

Μέθοδος κυανού του μεθυλενίου

- Τα δείγματα S0 συμπεριφέρονται ακριβώς με τον ίδιο τρόπο όπως στην μέθοδο της κεραμικής πλάκας. Ο όγκος που κυανού του μεθυλενίου που προσροφήθηκε είναι 33-35 ml με εξαίρεση τα δείγματα S03 και S07 που απορροφήσαν 19 ml. Πρόκειται για τα ίδια δείγματα που προσροφήσαν το λιγότερο νερό σε σχέση με τα υπόλοιπα στο πείραμα της κεραμικής πλάκας

- Τα νατριούχα δείγματα FB προσρόφησαν από 31 ml το δείγμα FB 85/25-Na έως 23 ml το δείγμα FB 75/16-Na. Αντίστοιχα, ο μεγαλύτερος όγκος κυανού που προσρόφηθηκε από τα ασβεστούχα δείγματα ήταν πάλι στο FB 85/25 Ca 20 ml και ο μικρότερος στο FB 75/16 Ca 15 ml.
- Εντύπωση προκάλεσαν τα ασβεστούχα δείγματα U.S.A Kinney το οποίο προσρόφησε 31ml κυανό του μεθυλενίου με (95,9%) σμεκτίτη και το A2 που προσρόφησε 12 ml με 93,1% περιεκτικότητα σμεκτίτη.
- Το δείγμα South Africa παρότι εμφανίζει το χαμηλό ποσοστό περιεκτικότητας σε σμεκτίτη (55%) προσρόφησε ικανοποιητικό όγκο κυανό του μεθυλενίου 26 ml.
- Τα δείγματα Blue Low Yield και SWy-2 προσρόφησαν 23 ml κυανού του μεθυλενίου με ποσοστό σμεκτίτη (75%) και το δείγμα Yellow High Yield προσρόφησε 25 ml με (80%) περιεκτικότητα σμεκτίτη.
- Τέλος, στο διάγραμμα διασποράς παρατηρείται γραμμική συσχέτιση του όγκου του κυανού του μεθυλενίου που προσρόφηθηκε με το ποσοστό του σμεκτίτη αφού τα δείγματα βρίσκονται συγκεντρωμένα στην ευθεία γραμμικής παλινδρόμησης δηλαδή στα νατριούχα δείγματα η προσρόφηση νερού αυξάνεται με αύξηση του περιεχόμενου σε σμεκτίτη. Αντίθετα τα ασβεστούχα δείγματα FB 550° C, FB Ca, A2 τα οποία φαίνεται να αποκλίνουν, δεν ακολουθούν αυτή την τάση και εμφανίζουν χαμηλή προσρόφηση κυανού, ανεξάρτητα από το ποσοστό σε σμεκτίτη.

Βιβλιογραφία

Ξένη βιβλιογραφία

1. 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(pp. 1569-1576).
2. Bennett, R.H. & Hulbert, M.H. (1986) Clay Microstructure. Reidel, Dordrecht, The Netherlands
3. Bergaya, F. & Lagaly, G. (2006) General Introduction: Clays and Clay Minerals and Clay Science. In: Handbook of Clay Science (F. Bergaya, B.K.G. Theng & G. Lagaly, editors). Developments in Clay Science, 1. Elsevier, Amsterdam, pp. 1 –18.
4. Carretero, M.I. and Lagaly, G. (2007) Clays and Health An Introduction. Applied Clay Science, 36, 1-3. - References - Scientific Research Publishing.
5. Christidis G. 1992. Origin, physical and chemical properties of the bentonite deposits from the Aegean Islands of Milos, Kimolos and Chios, Greece. Ph.D. Thesis, University of Leicester, UK, 458p
6. Christidis, G., 1995. Origin of the Bentonite Deposits of Eastern Milos, Aegean, Greece: Geological, Mineralogical and Geochemical Evidence. Clays and Clay Minerals, 43(1), pp.63-77.
7. Christidis, G.E. (1995) Mechanism of illitization of bentonites in the geothermal field of Milos Island, Greece. Evidence based on mineralogy, chemistry, particle thickness and morphology. Clays and Clay Minerals, 43, 567–594.
8. Christidis, G. and Huff, W., 2009. Geological Aspects and Genesis of Bentonites. Elements, 5(2), pp.93-98.
9. D' Ascanio, V., Greco, D., Menicagli, E., Santovito, E., Catucci, L., Logrieco, A. and Avantaggiato, G., 2022. The role of geological origin of smectites and of their physico-chemical properties on aflatoxin adsorption.
10. Di-corp.com. 2022. *Home*. [online] Available at: <<https://www.di-corp.com/>>
11. Eisenhour, D. & Reisch, F. (2006) Bentonite. In: Industrial Minerals & Rocks, 7th edition (J. Elzea Kogel, N.C. Trivedi, J.M. Barker & S.T. Krukowski, editors). Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Littleton, Colorado, USA, pp. 357–381.
12. Eisenhour, F. R. (2006). Book of Industrial Minerals and Rocks. Bentonite (pp. 357-368)
13. Elzea-Kogel J. et al., editors. Society of Mining, Metallurgy and Exploration, Littleton Colorado, USA, pp. 383– 399.
14. Grim, R.E. (1968) Clay Mineralogy. McGraw-Hill, New York, 596 pp
15. LeBaron, P. and Pinnavaia, T., 2001. Clay Nanolayer Reinforcement of a Silicone Elastomer. Chemistry of Materials, 13(10), pp.3760-3765.
16. Mason, B. and Moore, C. (1982) Principles of Geochemistry. Wiley, New York. - References - Scientific Research Publishing, 2022
17. Mitchell, J.K. and K. Soga, 2005, Fundamentals of Soil Behavior, 3rd edition, Wiley 2022.[online]Available:<https://www.researchgate.net/publication/245088414_James_K_Mitchell_and_Kenichi_Soga_Fundamentals_of_Soil_Behavior_third_ed_John_Wiley_Sons_Inc_Hoboken_NJ_2005_577_pp_US_13000_ISBN_0-471-46302-7> .

18. Odom, I. (1984). Smectite clay Minerals: properties and uses. Phil. I. Odom, Trans.R.Soc. London, Vol. 25 (pp. 391-409).
19. Pruett, R.J. & Pickering, S.M. Jr. (2006) Clays. Kaolin. In: Industrial Minerals and Rocks, 7th edition
20. Ross, C. and Shannon, E., 1926. THE MINERALS OF BENTONITE AND RELATED CLAYS AND THEIR PHYSICAL PROPERTIES1. Journal of the American Ceramic Society, 9(2), pp.77-96.
21. WHO (World Health Organization), Geneva, Switzerland (2005), Bentonite, kaolin, and selected clay minerals. World health organization, international programme on chemical safety vol p. 231

Ελληνική βιβλιογραφία

22. Καραμάνης, Δημήτρης, “Μελέτη της δέσμευσης ραδιενεργών ρύπων από υποσυλωμένα φυλλόμορφα αργιλοπηριτικά υλικά”, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1997.
23. Γιαννακάς, Ανδρέας, “Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη ιδιοτήτων καινοτόμων νανοςύνθετων υλικών PS, PE-αργίλων”, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2009.
24. Δημήτρου-Ιωάννου, Ανθούλα, “Επίδραση ορισμένων εδαφικών συστατικών στην κινητική της προσρόφησης του φωσφόρου”, Γεωργικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1992.
25. Ζαχαρίου-Δώδου, Μαρία, “Διαχείριση βιομηχανικών αποβλήτων”, ΕΜΠ, 1995
26. Λανταβός, Αθανάσιος, “Καταλυτική δραστηριότητα περοβσκιτών LA2-XSRXN:O4 και σχετικών δομών LA-NI-O υποστηριζόμενων σε αδρανή υλικά”, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1992.
27. Πεχλιβάνογλου, Κωνσταντίνος, “Ορυκτολογική και γεωχημική μελέτη των ιζημάτων του κόλπου της Αλεξανδρούπολης”, ΑΠΘ, 1995.
28. ΣΜΕ (Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων) 2012. Έκθεση δραστηριοτήτων 2011. Αθήνα, 48σ
29. Τσιραμπίδης Α. & Φιλίπιδης Α. (2013). Ορυκτοί Πόροι Ελλάδος: Αποθέματα και Αξία. Τομέας ΟρυκτολογίαςΠετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 46 σελ
30. Τσιραμπίδης Α. 2005. Ο Ορυκτός Πλούτος της Ελλάδος. Εκδόσεις Γιαχούδη, Θεσσαλονίκη, 391σ