



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στην ορυκτολογία και την
ποζολανικότητα ιλλίτη και καολινίτη»

ΚΑΚΑΡΑΚΗ ΑΦΡΟΔΙΤΗ

Τριμελής εξεταστική επιτροπή

ΧΡΗΣΤΙΔΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

ΓΚΑΜΑΛΕΤΣΟΣ ΠΛΑΤΩΝ, ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

Δρ. ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΟΥ ΓΕΩΡΓΙΟΣ, Μέλος ΕΔΙΠ

ΧΑΝΙΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2022

ΠΡΟΛΟΓΟΣ-ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο της διπλωματικής μου εργασίας του προπτυχιακού προγράμματος σπουδών της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, στο Εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας.

Με την ευκαιρία της ολοκλήρωσης αυτής της εργασίας θα επιθυμούσα να ευχαριστήσω θερμά τα μέλη της τριμελούς επιστημονικής επιτροπής:

Τον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας καθηγητή κύριο Γεώργιο Χρηστίδη, για την ανάθεση του θέματος, τη βοήθεια καθώς και την εξαιρετική συνεργασία μας καθ'όλη την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας .

Τον επίκουρο καθηγητή κύριο Πλάτωνα Γκαμαλέτσο για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή καθώς και για τον χρόνο που διέθεσε για την αξιολόγηση και για την διόρθωση της εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Τριανταφύλλου Γεώργιο μέλος ΕΔΙΠ της Σχολής Μηχ.Ο.Π., για την βοήθεια του αλλά και την υποστήριξή του σε όλη την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω το προσωπικό της Σχολής Μηχ.Ο.Π. και πιο συγκεκριμένα την κα. Ελένη Χαμηλάκη και το Δρ. Αντώνη Στρατάκη για τη βοήθεια τους στην πραγματοποίηση εργαστηριακών μετρήσεων της παρούσας εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως αντικείμενο τη μελέτη της επίδρασης της θερμικής επεξεργασίας στην ορυκτολογία και την ποζολανικότητα δειγμάτων ιλλίτη και καολινίτη. Τα ορυκτά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν είναι ο καολινίτης, KGa-2 (Kaolinite, poorly-ordered) Warren-Country, Georgia, USA και ο ιλλίτης, Shale w/85%, illite, Rochester, NY, USA.

Τα υλικά λειοτριβήθηκαν προκειμένου να επιτευχθεί η κατάλληλη κοκκομετρία και συνέχεια πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές πειραμάτων. Η πρώτη αφορούσε την έψηση σε θερμοκρασίες 500, 600, 700, 800, 900, 950 και 1.000°C. Η δεύτερη διαδικασία αφορούσε την αξιολόγηση της ποζολανικότητας τόσο των αρχικών δειγμάτων καολινίτη/ιλλίτη όσο και των προϊόντων της έψησης τους, με χρήση της δοκιμής Chapelle.

Ο χαρακτηρισμός των πρώτων υλών και των προϊόντων της θερμικής επεξεργασίας περιλαμβάνει μεθόδους που εστιάζουν : α) στον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των αρχικών πρώτων υλών ιλλίτη και καολινίτη και στην διερεύνηση των μετατροπών που υφίσταται η ορυκτολογική σύσταση των υλικών αυτών κατά την έψηση σε διαφορετικές θερμοκρασίες και β) στον προσδιορισμό χαρακτηριστικών που σχετίζονται με μεταβολές στη δομή μέσω της διαδικασίας θερμικής επεξεργασίας. Στην πρώτη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων – X (XRD), ενώ στη δεύτερη η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR). Επιπλέον, προσδιορίστηκε και η κατανομή μεγέθους των κόκκων των αρχικών δειγμάτων με τη μέθοδο της σκέδασης ακτίνων laser.

Η ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος καολινίτη έδειξε ότι το δείγμα αποτελείται από (% κ.β.): 94,9% καολινίτη, 2,1% ιλλίτη, 2,5% ανατάση και 0,5% χαλαζία. Όσο αφορά το δείγμα του ιλλίτη τα ποσοστά συμμετοχής των φάσεων στο ολικό δείγμα είναι : 73,2% ιλλίτης/μαρμαρυγίας, 22,6% χαλαζίας, 1,7% αγκερίτης και 2,3% χλωρίτης. Σύμφωνα με τα ακτινογραφήματα των προϊόντων έψησης του δείγματος του καολινίτη φαίνεται πως στη θερμοκρασία των 600°C ολοκληρώνεται η διαδικασία της θερμικής διάσπασης του ορυκτού και έτσι δημιουργείται ο μετακαολίνης. Στα ακτινογραφήματα των προϊόντων έψησης του δείγματος ιλλίτη, παρατηρείται πως η καταστροφή της κρυσταλλικής του δομής καθώς και η πορεία αφυδροξυλίωσης του, λαμβάνει χώρα σταδιακά και σχεδόν ολοκληρώνεται σε θερμοκρασία άνω των 950°C. Σε ότι αφορά στην κατανομή μεγέθους κόκκων, ο καολινίτης παρουσιάζει συντελεστή ομοιομορφίας $U=8,03$ και ο ιλλίτης $U=6,69$. Αντίστοιχα ο συντελεστής ή βαθμός διαβάθμισης προσδιορίστηκε στο 0,87 και 0,81 αντίστοιχα. Στα αποτελέσματα του δείγματος του καολινίτη KGa-2 της μελέτης φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) παρουσιάζονται τρεις χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης στα 3620 cm^{-1} , 3695 cm^{-1} και 3652 cm^{-1} . Η ένταση των δονήσεων αυτών ελαττώνεται στο φάσμα των 500°C, αυτό οφείλεται στη διαδικασία της αφυδροξυλίωσης και στην μετατροπή του καολινίτη σε μετακαολινίτη. Στη

θερμοκρασία των 600°C δεν ανιχνεύεται καμία από τις τρεις χαρακτηριστικές ταινίες. Στα φάσματα που αφορούν τα διαγράμματα φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR) για τα δείγματα του ιλλίτη προκύπτει πως υπάρχει μια μόνο χαρακτηριστική ταινία απορρόφησης στα 3623 cm⁻¹, η οποία είναι παρούσα μέχρι και το φάσμα των 900°C. Επίσης, οι δονήσεις του χαλαζία τόσο στο αρχικό δείγμα όσο και στα προϊόντα έψησης παρατηρούνται στα φάσματα όλων των θερμοκρασιών. Ύστερα από την παρατήρηση και την μελέτη των αποτελεσμάτων Chappelle που δείχνουν την αξιολόγηση της ποζολανικότητας του καολινίτη προκύπτει ότι, το ορυκτό αυτό είναι εξαιρετικά ποζολανικό στην θερμοκρασία έψησης των 600°C. Το δείγμα KGa-2 που χρησιμοποιήθηκε είναι φτωχά κρυσταλλωμένο, γι αυτό τον λόγο ο μετακαολίνης που προκύπτει από την έψηση είναι ένα εξαιρετικά ποζολανικό υλικό. Όσον αφορά την αξιολόγηση της ποζολανικότητας των προϊόντων έψησης του ιλλίτη φαίνεται πως το ορυκτό αυτό είναι ιδιαίτερα δραστικό στις θερμοκρασίες 900°C, 950°C και 1000°C.

Πίνακας περιεχομένων

ΠΡΟΛΟΓΟΣ-ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	2
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	8
1.1 Αργιλικά ορυκτά	8
1.1.1 Δομή και σύσταση των ορυκτών της αργίλου.....	9
1.2 Καολινίτης	10
1.2.1 Κοιτάσματα καολίνη της Ελλάδας	13
1.2.2 Θερμική αποσύνθεση καολινίτη και μετατροπή σε μετακαολίνη	14
1.3 Ιλλίτης	17
1.3.1 Ιλλίτης σε ιζήματα του Αιγαίου	19
1.3.2 Αργιλικός σχιστόλιθος.....	19
1.4 Ποζολάνες.....	20
1.4.1 Ποζολανική αντίδραση	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	23
2.1 Μέθοδοι ανάλυσης και χαρακτηρισμού των υλικών.....	23
2.2 Μέθοδος περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD).....	23
2.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR).....	26
2.4 Κατανομή μεγέθους κόκκων των αρχικών δειγμάτων με κοκκομετρικό αναλυτή σκέδασης ακτινών laser.....	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	29
3.1 Μεθοδολογία των πειραμάτων θερμικής επεξεργασίας των δειγμάτων.....	29
3.2 Αξιολόγηση της ποζολανικότητας των προϊόντων έψησης - Δοκιμή Chapelle.....	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	37
4.1 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης των δειγμάτων	37
4.1.1. Αρχικά δείγματα.....	37
4.1.2. Προϊόντα έψησης.....	40
4.2 Αποτελέσματα της κατανομής μεγέθους κόκκων των αρχικών δειγμάτων ιλλίτη και καολινίτη με κοκκομετρικό αναλυτή ακτίνων laser.....	45
4.3 Αποτελέσματα της μελέτης φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)	48
4.4 Αποτελέσματα της δοκιμής Chapelle.....	55
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	61
Συμπεράσματα	61
Βιβλιογραφία	63

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1 : Τεμάχιο Καολίνη από τη νήσο Μήλο.....	11
Εικόνα 2 : Κρυσταλλικό πλέγμα του καολινίτη. Τύπος κρυσταλλικού πλέγματος 1:1.....	11
Εικόνα 3: Χρήσεις καολίνη (από Robertson,1961).....	13
Εικόνα 4 : Σχηματική αναπαράσταση των αλλαγών στην κρυσταλλική δομή του καολινίτη κατά τη διάρκεια της έψησης.....	15
Εικόνα 5 : Ιλλίτης.....	17
Εικόνα 6 : Κρυσταλλική δομή ιλλίτη. Τύπος κρυσταλλικού πλέγματος 2:1.....	18
Εικόνα 7: Illite Shale (Rochester-New York-USA).....	20
Εικόνα 8: Περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD) τύπου D8-Advance της Brucker AXS.....	24
Εικόνα 9 : Διαφόρων τύπων ειδικοί δειγματοφορείς που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD).....	26
Εικόνα 10: Μετασχηματισμός Fourier του συμβολογραφήματος σε φάσμα.....	27
Εικόνα 11: Ηλεκτρικός κλίβανος υψηλών θερμοκρασιών εργαστηρίου πετρολογίας.....	30
Εικόνα 12 : Μεταλλικοί δειγματοφορείς πληρωμένοι με τα αρχικά δείγματα καολίνη/ιλλίτη αλλά και των προϊόντων της έψησης τους που χρησιμοποιήθηκαν για την ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων.....	30
Εικόνα 13 : Τιτλοδότηση-Αποχρωματισμός διαλύματος.....	33
Εικόνα 14 : Δείγματα καολινίτη/ιλλίτη και ένα τυφλό διάλυμα CaO που αναδεύονται συνεχόμενα σε θερμοκρασία των 90°C για 16 ώρες. Πρώτο στάδιο πειράματος.....	34
Εικόνα 15 : Προσθήκη 250ml σακχαρόζης και ανάδευση για 20 min. Δεύτερο στάδιο πειράματος.....	35
Εικόνα 16 : Διήθηση των δειγμάτων μετά την προσθήκη σακχαρόζης και τιτλοδότηση με 0,1M HCl, 50ml διηθήματος. Τρίτο και τελευταίο στάδιο πειράματος	36
Εικόνα 17: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) του αρχικού δείγματος του καολινίτη. ilt = ιλλίτης, Kln =Καολινίτης, Qz = χαλαζίας, Ant = Ανατάσης	38
Εικόνα 18 : Γράφημα από τη μελέτη ημιποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης του δείγματος καολινίτη με το λογισμικό AutoQuan	38
Εικόνα 19: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) του αρχικού δείγματος του ιλλίτη. Chl =Χλωρίτης, ilt =Ιλλίτης , Ms = Μοσχοβίτης , Qz = Χαλαζίας, Ank =Ανκερίτης	39

Εικόνα 20 : Γράφημα από τη μελέτη ημιποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης του δείγματος ιλλίτη με το λογισμικό AutoQuan».....	39
Εικόνα 21 : Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) των προϊόντων έψησης του καολινίτη. Kln=Καολινίτης, ilt=Ιλλίτης, Qz=Χαλαζίας, Tlc=Τάλκης, Ant=Ανατάσης, Sp=Σπινέλιος.....	43
Εικόνα 22 : Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) των προϊόντων έψησης του ιλλίτη. Chl=Χλωρίτης, ilt=Ιλλίτης, Qz=Χαλαζίας, He=Αιματίτης, Ank=Αγκερίτης.....	44
Εικόνα 23 : Καμπύλες συχνότητας από την κοκκομετρική ανάλυση των αρχικών δειγμάτων ιλλίτη και καολινίτη.....	47
Εικόνα 24 : Αθροιστικές καμπύλες κατανομής μεγέθους κόκκων των αρχικών δειγμάτων ιλλίτη και καολινίτη.....	47
Εικόνα 25 : Διαγράμματα φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR) του αρχικού δείγματος καολινίτη και των προϊόντων της έψησής του, σε θερμοκρασίες 500, 600 και 700 °C.....	50
Εικόνα 26: Διαγράμματα φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR) των προϊόντων της έψησης του δείγματος καολινίτη, σε θερμοκρασίες 800, 900, 950 και 1000°C	51
Εικόνα 27: Διαγράμματα φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR) του αρχικού δείγματος ιλλίτη και των προϊόντων της έψησής του, σε θερμοκρασίες 500, 600 και 700 °C	53
Εικόνα 28 : Διαγράμματα φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR) των προϊόντων της έψησης του δείγματος ιλλίτη, σε θερμοκρασίες 800, 900, 950 και 1000°C	54
Εικόνα 29 : Μεταβολή των τιμών της δοκιμής Chapelle για τα προϊόντα της θερμικής επεξεργασίας των δειγμάτων καολινίτη (χρήση 2g CaO ως υλικού αναφοράς).....	56
Εικόνα 30 : Μεταβολή των τιμών της δοκιμής Chapelle για τα προϊόντα της θερμικής επεξεργασίας των δειγμάτων καολινίτη (χρήση 3g CaO ως υλικού αναφοράς)	57
Εικόνα 31 : Μεταβολή των τιμών της δοκιμής Chapelle για τα προϊόντα της θερμικής επεξεργασίας των δειγμάτων ιλλίτη (χρήση 2g CaO ως υλικού αναφοράς).....	59
Εικόνα 32 : Μεταβολή των τιμών της δοκιμής Chapelle για τα προϊόντα της θερμικής επεξεργασίας των δειγμάτων ιλλίτη (χρήση 2g CaO ως υλικού αναφοράς).....	60

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Αντιδράσεις σχηματισμού μετακαολίνη, σπινέλιου, ψευδο-μουλλίτη και μουλλίτη.....	16
Πίνακας 2: Απώλειες πύρωσης των δειγμάτων έψησης του καολινίτη και του ιλλίτη.....	42
Πίνακας 3 : Αποτελέσματα d ₁₀ , d ₃₀ , d ₅₀ , d ₆₀ , d ₉₀ , U και C _C	46
Πίνακας 4 : Μεταβολή των χαρακτηριστικών δονήσεων του αρχικού δείγματος καολινίτη και των προϊόντων έψησής του σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας, στη μελέτη FTIR.....	49

Πίνακας 5 : Μεταβολή των χαρακτηριστικών δονήσεων του αρχικού δείγματος ιλλίτη και των προϊόντων έψης του σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας, στη μελέτη FTIR.....	52
Πίνακας 6 : Πίνακας αποτελεσμάτων της δοκιμής Chapelle για τα προϊόντα της θερμικής επεξεργασίας των δειγμάτων καολινίτη (χρήση 2 g CaO ως υλικού αναφοράς).....	56
Πίνακας 7 : Πίνακας αποτελεσμάτων της δοκιμής Chapelle για τα προϊόντα της θερμικής επεξεργασίας των δειγμάτων καολινίτη (χρήση 3 g CaO ως υλικού αναφοράς).....	57
Πίνακας 8 : Πίνακας αποτελεσμάτων της δοκιμής Chapelle για τα προϊόντα της θερμικής επεξεργασίας των δειγμάτων ιλλίτη (χρήση 2 g CaO ως υλικού αναφοράς).....	59
Πίνακας 9: Πίνακας αποτελεσμάτων της δοκιμής Chapelle για τα προϊόντα της θερμικής επεξεργασίας των δειγμάτων ιλλίτη (χρήση 3 g CaO ως υλικού αναφοράς).....	60

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1 Αργιλικά ορυκτά

Ο όρος «άργιλος» (clay) χαρακτηρίζει λεπτόκοκκα κλαστικά υλικά του εδάφους με μέγεθος κόκκων μικρότερο από 2 μm (αργιλικό κλάσμα) (Putnis, 1995) και σχηματισμούς πλούσιους σε αργιλικά ορυκτά., ανεξάρτητα από τον τρόπο γένεσης ή εμφάνισής τους. Επίσης, αναφέρεται σε μια ομάδα ένυδρων αργιλοπυριτικών ορυκτών με συγκεκριμένες ιδιότητες, που δίνουν τη δυνατότητα χρήσης σε πολλαπλές βιομηχανικές εφαρμογές (Μπουρλίβα, 2013).

Τα αργιλικά ορυκτά αντιπροσωπεύουν περίπου το 50% της ιζηματογενούς λιθόσφαιρας, συμπεριλαμβανομένης και της ζώνης διαβρώσεως του φλοιού της Γης. Η ηπειρωτική χλωρίδα και κυρίως τα καλλιεργούμενα φυτά δεν μπορούν να υπάρξουν χωρίς το έδαφος, στο οποίο τα αργιλικά ορυκτά μαζί με το humus αποτελούν όχι μόνο την κυριότερη δεξαμενή τροφής αλλά και τον ρυθμιστή του υδατικού συστήματος. Στη γεωλογική ιστορία της Γης τα αργιλικά ορυκτά έχουν σχηματιστεί και εξακολουθούν να σχηματίζονται από την αλληλεπίδραση της λιθόσφαιρας, της υδρόσφαιρας της ατμόσφαιρας και της βιόσφαιρας. (Τσώλη-Καταγά, 1990).

Τα αργιλικά ορυκτά αποτελούν δευτερογενή προϊόντα της χημικής αποσάθρωσης και σχηματίζονται από την εξαλλοίωση των πρωτογενών πετρογενετικών ορυκτών, των αστρίων, των μαρμαρυγιών, των αμφιβόλων, των πυροξένων και του ολιβίνη, όταν βρεθούν σε κατάλληλες κλιματικές συνθήκες και σε κατάλληλη χρονική διάρκεια.

Τα κύρια περιβάλλοντα στα οποία υπάρχουν ή μπορούν να σχηματιστούν τα αργιλικά ορυκτά είναι:

- α) Το περιβάλλον αποσάθρωσης μεταξύ της επιφάνειας της γης και της ατμόσφαιρας.
- β) Το περιβάλλον ιζηματογένεσης επί ή κοντά στον πυθμένα των δέλτα ποταμών, στους κόλπους, τις λίμνες ή τους ωκεανούς.
- γ) Τα περιβάλλοντα διαγένεσης/υδροθερμικά που χαρακτηρίζονται από υψηλότερες θερμοκρασίες και/ ή πιέσεις σε ιζηματογενή ή περιβάλλοντα αποσάθρωσης.

Οι πιθανοί μηχανισμοί για το σχηματισμό αργιλικών ορυκτών συνοψίζονται ως εξής:

- α) Νεοσχηματισμός λόγω καθίζησης από διάλυμα,

β) Νεοσχηματισμός λόγω κρυστάλλωσης από άμορφο κολλοειδές υλικό,

γ) Μετασχηματισμός από ένα προϋπάρχον μη αργιλικό ορυκτό,

δ) Μετασχηματισμός των φύλλων (layers) από ένα προϋπάρχον αργιλικό ορυκτό (ή συγγενές φυλλοπυριτικό, π.χ μαρμαρυγίας) κατά το οποίο διατηρείται σημαντικό μέρος της τάξης της δομής (Τσώλη-Καταγά, 1990).

1.1.1 Δομή και σύσταση των ορυκτών της αργίλου

Η κρυσταλλική δομή των αργιλικών ορυκτών είναι αποτέλεσμα του συνδυασμού δύο βασικών δομικών ενοτήτων. Η πρώτη δομική ενότητα συνίσταται από τετράεδρα πυριτίου, κάθε ένα από τα οποία αποτελείται από ένα άτομο πυριτίου που ισαπέχει από τέσσερα άτομα οξυγόνου, έτσι ώστε να σχηματίζουν ένα τετράεδρο, το κέντρο του οποίου περιέχει το ιόν πυριτίου. Στη δεύτερη δομική ενότητα κάθε μεταλλικό ιόν (αργιλίου, σιδήρου ή μαγνησίου) τοποθετείται στο κέντρο ενός οκταέδρου, στις κορυφές του οποίου υπάρχουν δύο ή τέσσερα (4) ιόντα OH^- και τέσσερα ή δύο ιόντα O^{2-} για την εξουδετέρωση των ασθενών, δηλαδή οκτάεδρο αργιλίου (αργίλιο με 6 δεσμούς αργιλίου) (Τάντος Β. & Παπαϊωάννου Α., 2006). Οι άργιλοι παρουσιάζονται υπό μορφή φυλλωδών κρυσταλλιτών. Κάθε τέτοια στοιχειώδης μονάδα (φύλλο) αποτελείται από 2-3 στιβάδες. Στην περίπτωση των δύο στιβάδων διακρίνουμε ένα τετράεδρο και ένα οκτάεδρο (δομή 1:1. Στην περίπτωση των τριών στιβάδων διακρίνουμε μία οκταεδρική στιβάδα ανάμεσα σε δύο τετράεδρικές στιβάδες. Παρακάτω διακρίνονται οι βασικοί τύποι φυλλοειδούς κρυσταλλικού πλέγματος, σύμφωνα με τη διάταξη των τετραεδρικών (T) και οκταεδρικών (O) στιβάδων στο πλέγμα (Meunier, 2005):

Ορυκτά δομής 1:1 (ή T-O): σχηματίζονται από την εναλλαγή μιας τετραεδρικής και μιας οκταεδρικής στιβάδας. Διακρίνονται σε διοκταεδρικά ορυκτά δομής 1:1, με πιο αντιπροσωπευτικά ορυκτά εκείνα της ομάδας του **καολινίτη** (καολινίτης, αλλοϋσίτης δικίτης, νακρίτης) και τριοκταεδρικά με πιο χαρακτηριστικά εκείνα της ομάδας του σερπεντίνη.

Ορυκτά δομής 2:1 (ή T-O-T): αποτελούνται από μία οκταεδρική στιβάδα που βρίσκεται ανάμεσα σε δυο τετραεδρικές στιβάδες. Σημαντικοί εκπρόσωποι της ομάδας αυτής που περιλαμβάνει πλήθος αργιλικών ορυκτών είναι οι διοκταεδρικοί σμεκτίτες (μοντμοριλλονίτης, βεϊδελλίτης, νοντρονίτης, σαπωνίτης) και τα μη διογκούμενα διοκταεδρικά πυριτικά ορυκτά της ομάδας του **ιλλίτη** (ιλλίτης, γλαυκονίτης).

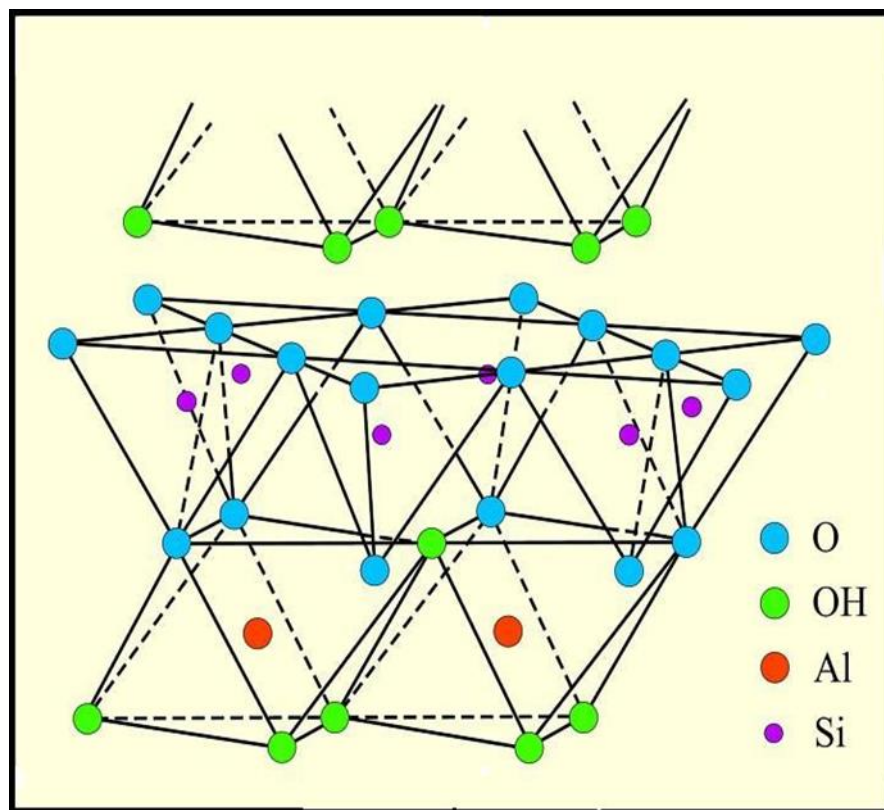
1.2 Καολινίτης

Ο καολινίτης είναι ένυδρο αργιλοπυριτικό ορυκτό, το οποίο ανήκει στην ομάδα των αργίλων και αποτελεί το κύριο ορυκτό της ομάδας του καολίνη. Η χημική σύσταση του είναι $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ και περιέχει 39,5% Al_2O_3 , 46,5% SiO_2 και 14% H_2O . Όταν ο καολινίτης περιέχει Fe ή Mn, τότε αποκτά μια ελαφρά κίτρινη ή φαιά απόχρωση. Εκτός από τον ορυκτό καολινίτη, στους καολίνες είναι δυνατόν να συνυπάρχουν και άλλα ορυκτά, όπως χαλαζίας, μαρμαρυγίας, άστριοι (κύρια ορθόκλαστο), καθώς επίσης και μικρή ποσότητα ιλλίτη και μοντμοριλλονίτη. Ο καολίνης μπορεί και σχηματίζει μάζες, στις οποίες με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου με μεγάλη μεγέθυνση διακρίνονται μικροί εξαγωνικοί κρύσταλλοι. Το ορυκτό κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα. Η κρυσταλλική του δομή βασίζεται σε συνεχείς στιβάδες τετραέδρων SiO_4 , τα οποία έχουν τρία κοινά οξυγόνα και συνδέονται ανά ζεύγη με τις ελεύθερες κορυφές του κρυσταλλικού πλέγματος με αργίλιο και υδροξείδιο. Τα φύλλα αυτά συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς δεσμούς, οι οποίοι καθορίζουν επίσης τον τέλειο σχισμό του καολινίτη καθώς και τη δυνατότητα της τοποθέτησης του ενός φύλλου πάνω στο άλλο. Η διαδικασία αυτή, στη συνέχεια, οδηγεί σε μια κάποια αλλαγή στη συμμετρία της όλης κρυσταλλικής δομής.

Ο καολινίτης με σκληρότητα 1 στην κλίμακα Mohs και πυκνότητα $2.540\text{-}2.600 \text{ kg/m}^3$ είναι λιπαρός στην αφή. Κατά τη θέρμανση του στους $500\text{-}600^\circ\text{C}$ χάνει νερό και στους $1.000\text{-}1.200^\circ\text{C}$ αποσυντίθεται εκλύοντας θερμότητα και σχηματίζοντας πρώτα σπινέλιο και ύστερα μουλλίτη. Η μετατροπή αυτή αποτελεί τη βάση της παραγωγής κεραμικών. Συστατικό πολλών αργίλων, ο καολινίτης, σχηματίζεται κατά την αποσάθρωση και την υδροθερμική εξαλλοίωση των πετρωμάτων που είναι πλούσια σε αστρίους (Μιχόπουλος, 2010).



Εικόνα 1: Τεμάχιο Καολίνη από τη νήσο Μήλο.



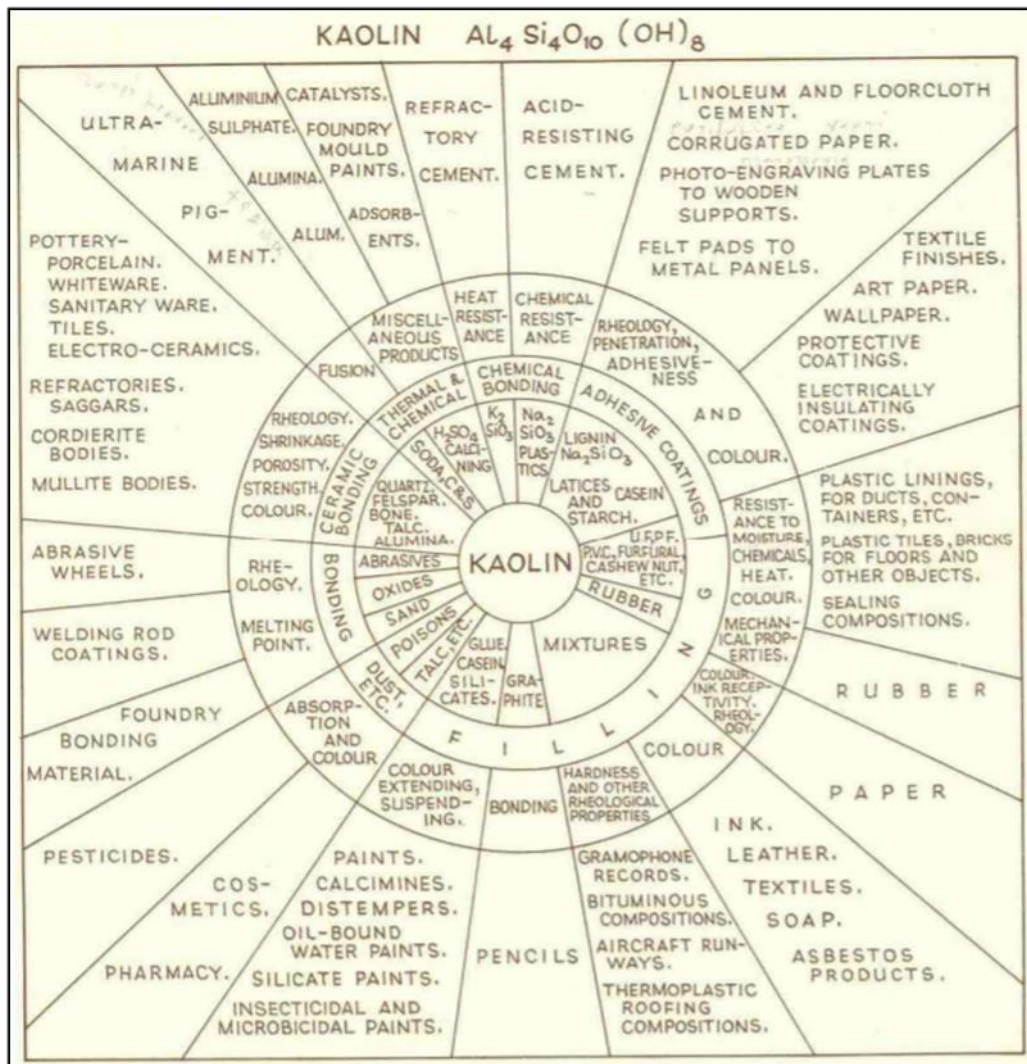
Εικόνα 2 : Κρυσταλλικό πλέγμα του καολινίτη. Τύπος κρυσταλλικού πλέγματος 1:1.

Οι εφαρμογές που δύναται να χρησιμοποιηθεί ο καολίνης εξαρτώνται από την κοκκομετρική του διαβάθμιση, η οποία αποδίδεται με αντίστοιχες κοκκομετρικές καμπύλες. Η μορφή των συγκεκριμένων καμπύλων παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για τις δυνατές χρήσεις του καολίνης, πιο συγκεκριμένα για την ποιότητα του και επομένως για την τιμή του τελικού προϊόντος. Ο χονδρόκοκκος καολίνης χρησιμοποιείται ως πληρωτικό υλικό (filler), ενώ ο καολίνης που έχει λεπτότερη κοκκομετρία είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί ως υλικό επικάλυψης (coating).

Η κοκκομετρική διαβάθμιση της πρώτης ύλης, σχετίζεται άμεσα με το ιξώδες των αιωρημάτων του καολίνη. Σύμφωνα με τις διεθνείς προδιαγραφές, ο καολίνης που χρησιμοποιείται για λεπτά κεραμικά (fine ceramics) πρέπει να περιέχει $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2) < 1.6\%$ και να είναι λεπτόκοκκος.

Για την κατασκευή κεραμικών προϊόντων, τα οποία ψήνονται σε υψηλές θερμοκρασίες, ο χρησιμοποιούμενος καολίνης θα πρέπει να περιέχει όσο το δυνατόν υψηλότερο ποσοστό Al_2O_3 και όσο το δυνατόν μικρότερο ποσοστό εύτηκτων συστατικών ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$). Επίσης, η παρουσία στην πρώτη ύλη των οξειδίων Fe_2O_3 , FeO και TiO_2 θεωρείται επιβλαβής, ιδιαίτερα όταν αυτή πρόκειται να χρησιμοποιηθεί στην παρασκευή ειδών πορσελάνης, καθώς προκαλούν τοπικά έγχρωμες κηλίδες στο κεραμικό.

Βάσει των τεχνολογικών ιδιοτήτων τους, τέλος, οι καολίνες διακρίνονται σε «πλαστικούς» και σε «ισχνούς». Οι πλαστικοί καολίνες που διακρίνονται για την υψηλή τους ποιότητα είναι κατάλληλοι για την παρασκευή πορσελάνης. Μεγάλα κοιτάσματα τέτοιου τύπου βρίσκονται στην περιοχή Kauling της Κίνας, στο Karlsbad της Τσεχοσλοβακίας, στην Κορνουάλλη της Αγγλίας και σε άλλες περιοχές του πλανήτη. Οι ισχνοί καολίνες, από την άλλη πλευρά, περιέχουν μικρές ποσότητες λεπτογαιωδών συστατικών και χρησιμοποιούνται τόσο στην κεραμική και στην παρασκευή πυρίμαχων πλίνθων, όσο και στη χαρτοβιομηχανία. Στην τελευταία περίπτωση χρησιμοποιούνται οι ισχνοί καολίνες που είναι φτωχοί σε Fe.



Εικόνα 3: Χρήσεις Καολίνη (Robertson, 1961).

1.2.1 Κοιτάσματα καολίνη της Ελλάδας

Στην Ελλάδα ο καολίνης προέρχεται από την υδροθερμική και ατμιδική εξαλλοίωση των αστρίων ηφαιστειακών κυρίως αλλά και πλουτώνειων πετρωμάτων. Συνήθως βρίσκεται με τη μορφή ακανόνιστων συγκεντρώσεων στους όξινους ηφαιστίτες και τόφφους στην Μήλο, την Κίμωλο, τη Σαντορίνη και τη Μυτιλήνη. Συνοδεύεται συχνά από κονδύλους άμορφου SiO₂, ο οποίος σχηματίζεται κατά την καολινιτίωση. Τα αποθέματα καολίνη της Ελλάδας είναι αρκετά εκατομμύρια τόνοι και αποτελούν σημαντικό τομέα του ορυκτού πλούτου με τα σημαντικότερα κοιτάσματα να απαντούν στη Μήλο και στη Μυτιλήνη.

Αρχικά, στην περιοχή της Μήλου ο καολινίτης εντοπίζεται σε αρκετές εκτάσεις. Παρόλα αυτά δεν είναι σε όλες τις περιοχές εκμεταλλεύσιμος, αφού η ποιότητα, όπως και τα αποθέματά του, δεν είναι σε όλες τις περιπτώσεις κατάλληλα. Η ποιότητα αλλά και τα αποθέματά του εξαρτώνται συνήθως από τοπικούς παράγοντες και κυρίως από το

πέτρωμα, από το οποίο προέκυψαν, αλλά και από την έκταση της εξαλλοίωσης. Τα κοιτάσματα του όρμου του «Εμπορίου» καθώς και εκείνα του «Κάλαμου» και της «Παλιόχωρας» βρίσκονται μέσα σε ανδρεσιτικές λάβες και ανέρχονται σε χιλιάδες τόνους καολίνη.

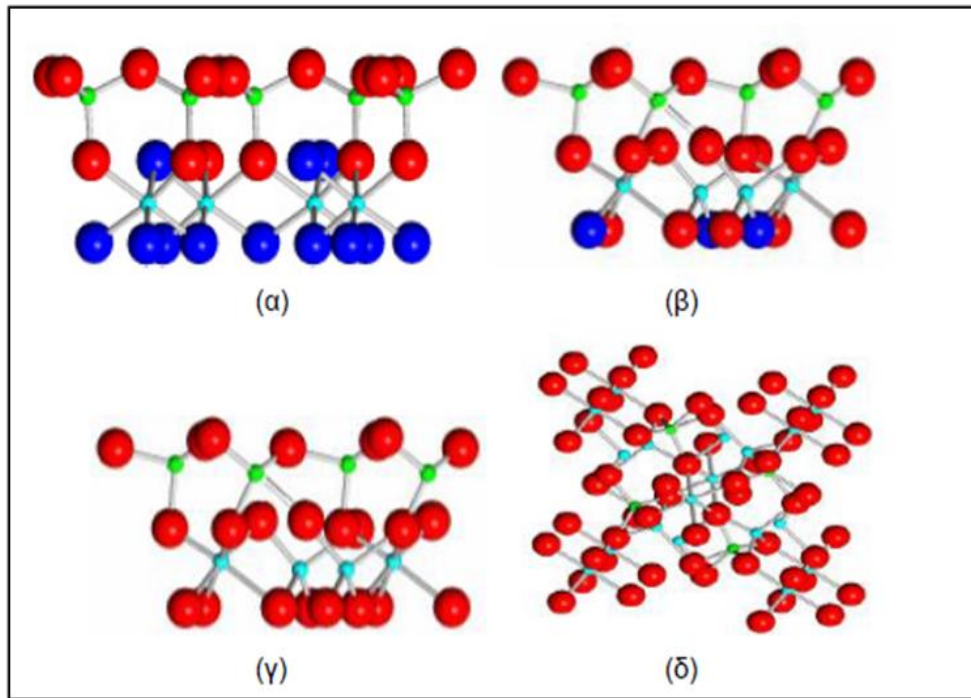
Στην περίπτωση της Μυτιλήνης τα κοιτάσματα του καολίνη βρίσκονται στα χωριά «Μεσότοπος» και «Πέτρα» και εντοπίζονται μέσα σε τόφφους και δακτιτικά πετρώματα. Η μορφή τους είναι ακανόνιστη και δημιουργήθηκαν από μετεκρηξιγενή υδροθερμική δραστηριότητα. Ο καολινίτης σε αυτές τις δυο περιοχές είναι υψηλής ποιότητας.

1.2.2 Θερμική αποσύνθεση καολινίτη και μετατροπή σε μετακαολίνη

Το δείγμα καολίνη το οποίο μελετήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν ο καολίνης KGa-2 (Kaolinite, poorly-ordered) Warren-Country, Georgia, USA. Ο καολίνης αυτός παρουσιάζει δομή με δομικές ατέλειες και παρέχεται ως άργιλος αναφοράς από την Αμερικάνικη Clay Minerals Society. Είναι ένα μαλακό, λευκό ορυκτό, παρ' όλα αυτά υπάρχει περίπτωση να το συναντήσουμε και σε άλλες αποχρώσεις λόγω προσμίξεων.

Από τη θερμική κατεργασία του καολινίτη, σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 450 °C, προκύπτει ο μετακαολίνης. Εξαιτίας της αρκετά ισχυρής ποζολανικότητάς του ο μετακαολίνης είναι ένα υλικό υψηλής προστιθέμενης αξίας. Κατά τη διάρκεια έψησης του καολινίτη, σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, υπάρχει σταδιακή απομάκρυνση των ενδομημένων στο κρυσταλλικό πλέγμα OH^- και ταυτόχρονη μετατροπή του οκταεδρικού αργιλίου $\text{Al}^{3+[\text{VI}]}$ σε $\text{Al}^{3+[\text{IV}]}$ και τελικά σε Al με τετραεδρική συνδιάταξη ($\text{Al}^{3+[\text{IV}]}$) (Phung-ThiThu-Ha, 2013).

Οι σταδιακές αλλαγές της δομής του καολινίτη κατά τη διάρκεια της έψησης, δίνονται σχηματικά στην εικόνα που ακολουθεί.



Εικόνα 4: Σχηματική αναπαράσταση των αλλαγών στην κρυσταλλική δομή του καολινίτη κατά τη διάρκεια της έψησης (Φίτος, 2014).

Πιο συγκεκριμένα:

1. παρατηρείται η δομή του καολινίτη ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),
2. παρατηρείται η δομή του καολινίτη μετά την έψηση του στους $400\text{-}500^\circ\text{C}$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H} + y\text{O} - 2$) (μερική αφυδροξυλίωση)
3. παρατηρείται η δομή του μετακαολινίτη ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) (πλήρης αφυδροξυλίωση)
4. παρατηρείται η δομή του μουλλίτη ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)

Ο μετακαολινίτης παραμένει αναλλοίωτος, όταν η θερμοκρασία έψησης δεν ξεπερνάει τους 950°C , και έτσι αρχίζει να δημιουργείται ένα είδος σπινέλιου. Όσο η θερμοκρασία έψησης αυξάνεται, σχηματίζεται ψευδο-μουλλίτης και σε ακόμη μεγαλύτερες θερμοκρασίες σχηματίζεται μουλλίτης. Αυτά συμβαίνουν σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

Πίνακας 1: Αντιδράσεις σχηματισμού μετακαολινίτη, σπινέλιου, ψευδο-μουλλίτη και μουλλίτη κατά τη θερμική επεξεργασία καολίνη (Φίτος, 2014).

Θερμοκρασίες έψησης	Αντιδράσεις
450°C-550°C	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ Καολινίτης \rightarrow Μετακαολινίτης
> 800°C	$2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$ Μετακαολινίτης \rightarrow Σπινέλιος
800 έως 1.100°C	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \rightarrow 2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) + \text{SiO}_2$ Σπινέλιος \rightarrow Ψευδο-μουλίτης
$\simeq 1.400^\circ\text{C}$	$2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$ Ψευδο-μουλίτης \rightarrow Μουλλίτης

Ο μετακαολίνης μπορεί να χαρακτηριστεί ως ποζολανικό υλικό, δεδομένου ότι:

1. Αποτελεί ένα δραστικό αργιλοπυριτικό υλικό. Η θερμική επεξεργασία, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη διάσπαση του κρυσταλλικού πλέγματος του καολινίτη, οδηγεί στην ενεργοποίηση του Al και Si.
2. Αντιδρά με το $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ο μετακαολίνης παρουσία H_2O αντιδρά με το $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και παράγονται ενυδατωμένες ενώσεις ασβεστίου, αργιλίου και πυριτίου.
3. Η ποζολανικότητα του μετακαολίνης συνδέεται άμεσα με την κρυσταλλικότητα του καολινίτη από τον οποίο προέρχεται. Καολινίτης με μεγάλη κρυσταλλικότητα μετατρέπεται σε μετακαολινίτη μικρότερης δραστικότητας (Tironi et al., 2014)
4. Η αντίδραση του μετακαολίνης (AS_2) με το $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{CH})$, μπορεί να αποδοθεί σύμφωνα με την παρακάτω γενικευμένη αντίδραση. Η αντίδραση αυτή έχει έννοια μόνο ως προς το είδος των προϊόντων και των αντιδρώντων και όχι ως προς τους συντελεστές τους (Kostush et al., 1996)



1.3 Ιλλίτης

Ο ιλλίτης $K_{1,5-1,0}Al_4(OH)_4[(Al_{1,5-1,0}Si_{6,5-7,0})O_{20}]$ προέρχεται από την αποσάθρωση των μαρμαρυγιών με την απομάκρυνση του καλίου και την αύξηση του ενδοκρυσταλλικού νερού. Είναι ορυκτό, του οποίου η δομή έχει στοιχεία δομής του μοντοριλλονίτη, του βερμικουλίτη και των χλωριτών.



Εικόνα 5: Ιλλίτης.

Ο σχισμός του ιλλίτη είναι τέλειος κατά (001), η σκληρότητα του είναι από 1 έως 2 στην κλίμακα Mohs, ενώ η πυκνότητά του είναι από 2,6 g/cm³ έως 2,9 g/cm³. Το χρώμα του ιλλίτη είναι λευκό αλλά παρουσιάζει μεγάλη ποικιλία χρωμάτων.

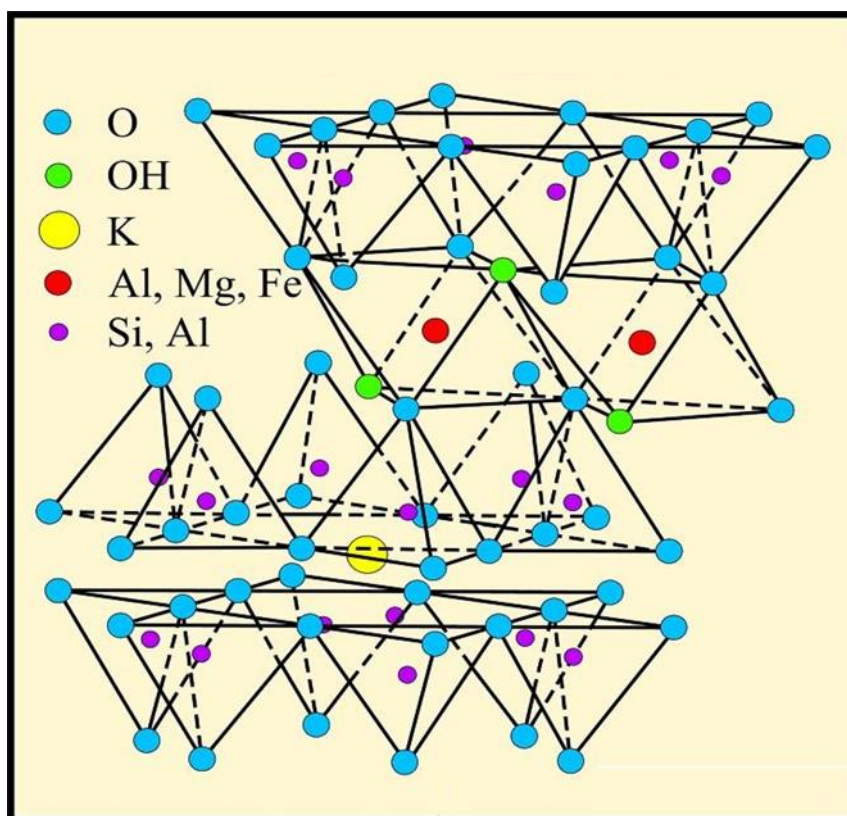
Στη συνέχεια παρατίθενται οι οπτικές ιδιότητες του ιλλίτη:

- Δείκτες διαθλάσεως : $n_\alpha = 1,54-1,57$
 $n_\beta = 1,57-1,61$
 $n_\gamma = 1,57-1,61$
- Διπλοθλαστικότητα : 0,03
- Γωνία οπτικών αξόνων : $2V_\alpha$ μικρότερη από 10°

Ο ιλλίτης από την άποψη της κρυσταλλικής δομής και της χημικής σύστασης είναι όμοιος με της μαρμαρυγίες. Η κρυσταλλική του δομή είναι όμοια με το λεπτομερή μοσχοβίτη, $K_2Al_4(OH)_4(Al_2Si_6O_{20})$, (2:1) καθώς αποτελείται από δύο φύλλα πυριτικών τετραέδρων με ένα κεντρικό οκταεδρικό φύλλο. Ωστόσο, ο ιλλίτης έχει κατά μέσον όρο ελαφρώς περισσότερο Si^{4+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} και νερό και ελαφρώς λιγότερο Al^{3+} στα τετράεδρα και K^+ στον ενδοστρωματικό χώρο από ότι ο μοσχοβίτης. Ο τρόπος σύνδεσης των φύλλων του ιλλίτη παρουσιάζει μεγαλύτερη ποικιλία λόγω της ανάπτυξης ασθενέστερων

ενδοστρωματικών δυνάμεων, που οφείλονται στα λιγότερα ενδοστρωματικά κατιόντα, τα οποία υπάρχουν στη δομή του. Σε αυτή την ομάδα ορυκτών ανήκει και ο πλούσιος σε σίδηρο γλαυκονίτης (πράσινος).

Τα ορυκτά της ομάδας του ιλλίτη, τα οποία κυριαρχούν στα αργιλικά πετρώματα, προέρχονται από την αποσάθρωση των πυριτικών ορυκτών, κυρίως των αστρίων, και από την αποδόμηση του μοσχοβίτη. Ο σχηματισμός του ιλλίτη ευνοείται γενικά από τις αλκαλικές συνθήκες και από τις υψηλές συγκεντρώσεις του Al^{3+} και του K^+ . Τα μέλη της ομάδας του ιλλίτη χαρακτηρίζονται από αιχμές 10 angstrom (\AA) στο (001) και στα 3.3 angstrom (\AA) στο (003) που παραμένουν αμετάβλητες στον κορεσμό με γλυκόλη, στον κορεσμό καλίου, ακόμα και στην θέρμανση στους 550°C . Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται η δομή του ιλλίτη και του μοσχοβίτη. (Θεωδορίκας, 2017 και Καραντζή, 2007)



Εικόνα 6: Κρυσταλλική δομή ιλλίτη. Τύπος κρυσταλλικού πλέγματος 2:1 (Καραντζή, 2007).

Το αργιλικό ορυκτό ιλλίτης ανήκει στα διοκταεδρικά φυλλοπυριτικά ορυκτά, διότι στα κέντρα των οκταεδρικών θέσεων εισέρχονται τρισθενή κατιόντα (Al^{3+}) καταλαμβάνοντας μόνο τις δυο από τις τρεις οκταεδρικές θέσεις (2/3).

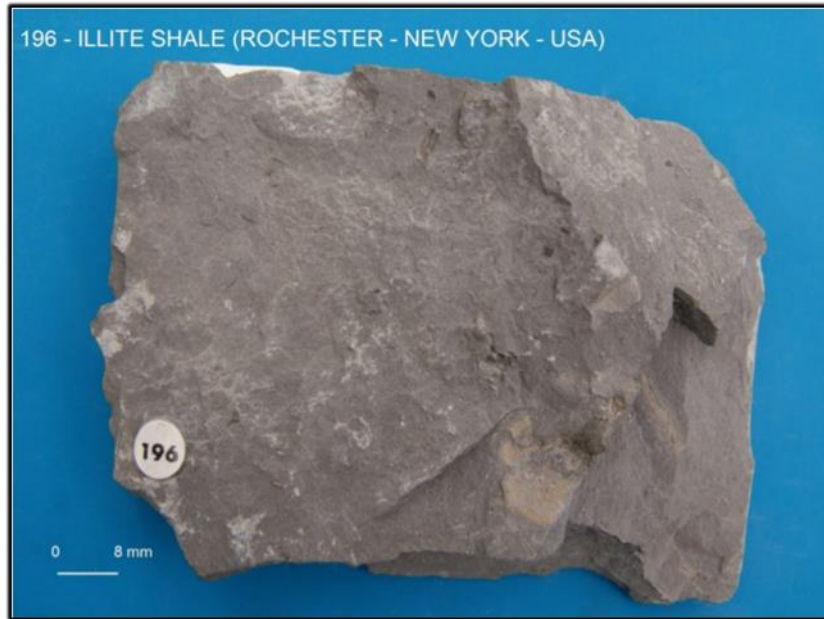
1.3.1 Ιλλίτης σε ιζήματα του Αιγαίου

Η ομάδα του ιλλίτη είναι η δεύτερη πιο συχνά απαντώμενη ομάδα των αργιλικών ορυκτών (με μέσο όρο 32%) και οι πιο υψηλές τιμές της ομάδας εμφανίζονται στην περιοχή του Βορείου Αιγαίου και στην λεκάνη του Ιονίου. Στην περιοχή αυτή οι συγκεντρώσεις φτάνουν το 40% με 50% μέσα στο Ελληνικό τόξο. Οι συγκεντρώσεις του ιλλίτη μειώνονται στα δυτικά της λεκάνης του Ιονίου, νότια της Σικελίας καθώς και στην λεκάνη του Levantine.

1.3.2 Αργιλικός σχιστόλιθος

Ο αργιλικός σχιστόλιθος είναι ένα πέτρωμα λεπτόκοκκο με πολύ χαμηλό βαθμό μεταμόρφωσης. Ο σχηματισμός του οφείλεται στη μεταμόρφωση της σχιστής αργίλου ή του αργιλικού σχίστη. Στο σημείο αυτό να επισημανθεί ότι δεν είναι πάντα εύκολος ο διαχωρισμός μεταξύ του ιζηματογενούς αργιλικού σχίστη και του μεταμορφωμένου αργιλικού σχιστόλιθου. Ο αργιλικός σχιστόλιθος παρουσιάζει αρκετές φορές υπολειμματική στρώση και έχει πολύ καλή σχιστότητα. Η όψη τους γενικά είναι ομογενής και το χρώμα τους ποικίλει. Οι αποχρώσεις που παρουσιάζει ο σχιστόλιθος αυτός είναι γκρίζες έως γκριζομπλέ και ο ιστός του μικρολεπιδοβλαστικός.

Το δείγμα του ιλλίτη το οποίο μελετήθηκε κατά την διεξαγωγή της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν συγκεκριμένα το Shale w/85%, illite ½ kg, Rochester, NY, USA.



Εικόνα 7: Illite Shale (Rochester-New York-USA).

1.4 Ποζολάνες

Ως ποζολάνες ορίζονται φυσικά ή τεχνητά πυριτικά ή αργιλοπυριτικά υλικά, η χαρακτηριστική ιδιότητα των οποίων είναι ότι σε λεπτότατο καταμερισμό και με παρουσία υγρασίας, ενώνονται χημικά με την υδράσβεστο $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στη συνήθη θερμοκρασία και σχηματίζουν υδραυλικές ενώσεις. Υδραυλική ιδιότητα είναι η ικανότητα που έχει ένα υλικό, όταν σε λεπτόκοκκο διαμερισμό μετά από ανάμιξη με νερό, πήζει και σκληρύνεται στον αέρα ή εντός νερού. Οι ποζολάνες είναι κονίες, οι οποίες ανήκουν στην κατηγορία των εν δυνάμει υδραυλικών κονιών και διακρίνονται σε φυσικές και σε τεχνητές ανάλογα με την προέλευσή τους.

Οι **φυσικές ποζολάνες** είναι φυσικά ή τεχνητά πυριτικά ή αργιλοπυριτικά υλικά που βρίσκονται αυτούσιες στο περιβάλλον και είναι κυρίως ηφαιστιογενείς. Έρευνες έχουν αποκαλύψει τη χρήση τους σε οικίες της Δήλου ήδη από τον 2^ο π.Χ αιώνα αλλά και σε μνημεία της Ρωμαϊκής εποχής. Τον 20^ο αιώνα χρησιμοποιήθηκαν σε μεγάλα έργα της στον Ισθμό της Κορίνθου αλλά και στη Διώρυγα του Σουέζ. Σχηματίζουν υδραυλικές ενώσεις καθώς σε λεπτόκοκκο καταμερισμό με την παρουσία υγρασίας ενώνονται χημικά με την υδράσβεστο. Στις φυσικές ποζολάνες περιλαμβάνονται διάφορες ηφαιστειακές γαίες, όπως για παράδειγμα η ελληνική θηραϊκή γη, η ιταλική pozzolana, η οποία έδωσε το όνομα της σ' αυτή την κατηγορία των υδραυλικών κονιών καθώς και η γερμανική trass,

Οι **τεχνητές ποζολάνες** παρασκευάζονται από αργίλους και σχιστόλιθους με θερμική κατεργασία, δηλαδή πύρωση σε θερμοκρασίες 700 – 900°C. Τεχνητές ποζολάνες είναι ακόμα και οι σκωρίες των υψικαμίνων και η ιπτάμενη τέφρα, η οποία είναι η σκόνη που παράγεται από την καύση λιθανθράκων και λιγνιτών σε εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

Οι ποζολανικές κονίες θεωρούνται κονίες υδραυλικής ασβέστου. Η αντοχή τους είναι σχεδόν διπλάσια από εκείνη των κονιών της υπερυδραυλικής ασβέστου (υδράσβεστος με ιδιαίτερα υψηλό δείκτη υδραυλικότητας).

1.4.1 Ποζολανική αντίδραση

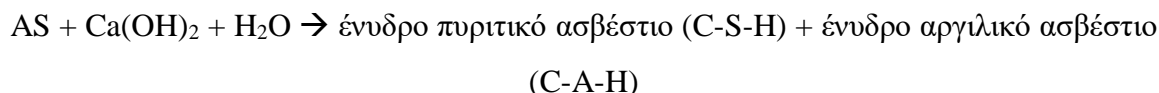
Με τον όρο ποζολανική αντίδραση ορίζονται όλες εκείνες οι αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται μεταξύ των ενεργών συστατικών της ποζολάνης, του υδροξειδίου του ασβεστίου Ca(OH)_2 και του νερού. Ο όρος αυτός, παρ' όλο που αποτελεί μια προσέγγιση, γίνεται αποδεκτός τόσο σε τεχνικό όσο και σε πρακτικό επίπεδο. Ενώ παρουσιάζεται μεγάλη δυσκολία στην παρακολούθηση της εξέλιξης των ενεργών φάσεων της ποζολάνης κατά τη διαδικασία της ενυδάτωσης, η μείωση του ελεύθερου ασβεστίου στο σύστημα καθώς και η αύξηση της διάλυσης των πυριτικών και των αργιλικών σε οξύ, δίνουν μια καλή εκτίμηση της προόδου της ποζολανικής αντίδρασης.

Κατά το στάδιο πήξης – ωρίμανσης των κονιαμάτων τύπου ασβέστου – ποζολάνης, λαμβάνει χώρα η αντίδραση μεταξύ της υδρασβέστου (Ca(OH)_2) και των άμορφων αργιλοπυριτικών συστατικών (AS) μιας ποζολάνης, προς σχηματισμό ένυδρων ασβεστο-αργιλικών (C-A-H) και ασβεστο-πυριτικών (C-S-H) ενώσεων. Η στοιχειομετρία της αντίδρασης, εξαρτάται από το είδος των αργιλοπυριτικών συστατικών μιας ποζολάνης. Οι παράμετροι που είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με την ποζολανική αντίδραση είναι τόσο το μέγιστο ποσοστό Ca(OH)_2 , το οποίο μπορεί να δεσμεύσει, όσο και ο ρυθμός με τον οποίο γίνεται η δέσμευση. Αυτές οι παράμετροι, εξαρτώνται από τη φύση της ποζολάνης και συγκεκριμένα από την ποσότητα των ενεργών φάσεων που περιέχει. Η ετερογένεια, αλλά και οι πολύπλοκες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την ενυδάτωση των ποζολανικών υλικών, καθιστούν αδύνατη την ανάπτυξη ενός μοντέλου για την ποζολανική αντίδραση, περιορίζοντας έτσι την ανάλυση της σε ταυτοποίηση τάσεων.

Η πρωταρχική ποζολανική αντίδραση ξεκινάει με την προσβολή του SiO_2 ή του πλέγματος $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ από τα ιόντα OH^- . Μπορεί να θεωρηθεί ότι τα ιόντα OH^- προσκολλώνται στο πυρίτιο και στα άλλα άτομα του πλέγματος με αποτέλεσμα τη διάσπαση των δεσμών

μεταξύ των τελευταίων και των ατόμων οξυγόνου. Εφόσον αυτό συμβεί αρκετές φορές, τα πυριτικά ανιόντα αποκολλούνται από το πλέγμα. Στη συνέχεια, οι ομάδες Si-OH αντιδρούν με το ασβέστιο με τελικό αποτέλεσμα τον σχηματισμό του ένυδρων ασβεστο-πυριτικών (C-S-H) φάσεων, οι οποίες είναι κυρίως υπεύθυνες για την ανάπτυξη των αντοχών (Hilt et al., 1961 & Taylor, 1997).

Χαρακτηριστικά η ποζολανική αντίδραση θα μπορούσε να περιγραφεί απλά ως εξής:



Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι παράγοντες που καθορίζουν τη συνολική ποσότητα του συνδυασμένου ασβέστη που απαιτείται για να ενεργοποιήσει τις ποζολάνες (Massazza, 1998):

- Η φύση των ενεργών φάσεων: οι ενεργές φάσεις είναι διαφορετικές σε κάθε ποζολάνη, με αποτέλεσμα να καθιστούν περισσότερο ή λιγότερο δραστική μια ποζολάνη συγκριτικά με μια άλλη.
- Το περιεχόμενο σε ποζολάνη: είναι προφανές ότι για συγκρίσιμες λοιπές φυσικές ιδιότητες, όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του αναμειγμένου ασβεστίτη, τόσο υψηλότερη είναι και η περιεκτικότητα της ποζολάνης, σε ενεργές φάσεις και χαμηλότερη σε κρυσταλλικές φάσεις π.χ χαλαζίας, σανίδινο, μουλλίτης, μαγνητίτης. Έχει διαπιστωθεί ασθενής συσχέτιση μεταξύ αυτών των ενεργών και κρυσταλλικών φάσεων στο βαθμό που η ποσότητα αναμειγμένου ασβεστίτη εξαρτάται από αυτές αντίστοιχα.
- Η περιεκτικότητά τους σε δραστικό SiO₂ : το περιεχόμενο SiO₂ των ενεργών φάσεων κυμαίνεται μεταξύ 45-85% και είναι ανάλογο της δραστικότητας της ποζολάνης.
- Η αναλογία ασβέστου-ποζολάνης στο μίγμα : η ποσότητα της ασβέστου που δεσμεύεται από τα ενεργά συστατικά μιας ποζολάνης, αυξάνεται αυξανόμενου του λόγου ασβέστου / ποζολάνης.
- Ο χρόνος ωρίμανσης.

Ο ρυθμός της ποζολανικής αντίδρασης εξαρτάται από (Massazza, 1993 & 1998):

- Την ειδική επιφάνεια ποζολάνης : η βραχυπρόθεσμη δραστηριότητα εξαρτάται ουσιαστικά από την ειδική επιφάνεια (BET) της ποζολάνης, ενώ στην

μακροπρόθεσμη η χημική και ορυκτολογική σύσταση της ποζολάνης διαδραματίζει εξίσου σημαντικό ρόλο. Η ταχύτητα της αντίδρασης των ποζολανικών υλικών είναι ανάλογη με την ειδική τους επιφάνεια.

- Την αναλογία νερού/στερεών φάσεων στο μίγμα: ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση του περιεχόμενου νερού στο μίγμα.
- Την θερμοκρασία: η αύξηση της θερμοκρασίας εκφράζει την ταχύτητα της αντίδρασης ασβέστου-φυσικής ποζολάνης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 Μέθοδοι ανάλυσης και χαρακτηρισμού των υλικών

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται όλες οι αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, για τον χαρακτηρισμό των πρώτων υλών και των προϊόντων της θερμικής τους επεξεργασίας. Οι τεχνικές αυτές περιλαμβάνουν μεθόδους που εστιάζουν: α) στον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των αρχικών πρώτων υλών ιλλίτη και καολινίτη και στη διερεύνηση των μετατροπών που υφίστανται τα υλικά αυτά κατά την έψηση σε διαφορετικές θερμοκρασίες και β) στον προσδιορισμό των δομικών μεταβολών που εκείνα υφίστανται μέσω της διαδικασίας θερμικής επεξεργασίας. Στην πρώτη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων – X (XRD), ενώ στη δεύτερη η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR).

Επιπλέον, αξιολογήθηκε και η κατανομή μεγέθους των κόκκων των αρχικών δειγμάτων με τη μέθοδο της σκέδασης ακτίνων laser, τεχνική που σχετίζεται με το χαρακτηρισμό των φυσικών ιδιοτήτων των πρώτων υλών. Τέλος η δοκιμή Chapelle που χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση της ποζολανικότητας των προϊόντων της θερμικής επεξεργασίας των δειγμάτων ιλλίτη και καολινίτη, αναπτύσσεται αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο.

2.2 Μέθοδος περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD)

Η μέθοδος περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD) είναι μια κλασική μέθοδος ορυκτολογικής ανάλυσης. Χρησιμοποιείται προκειμένου να μελετηθεί η κρυσταλλική δομή ενός ορυκτού ή να προσδιοριστούν οι κύριες ορυκτές φάσεις ενός πετρώματος (ποιοτική και ποσοτική ανάλυση).

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων-X γνωστού μήκους κύματος (λ) και γωνία (θ) πάνω στα πλεγματικά επίπεδα των εξεταζόμενων δειγμάτων που είναι παράλληλα μεταξύ τους σε απόσταση d . Μετρώντας τις γωνίες περίθλασης μπορούν να υπολογιστούν οι ενδοκρυσταλλικές αποστάσεις d , οι οποίες είναι μοναδικές για κάθε προσδιοριζόμενο ορυκτό.

Σύμφωνα με την εξίσωση του Bragg ισχύει ότι:

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

Συνήθως, η ακτινογραφική μελέτη γεωλογικών δειγμάτων πραγματοποιείται εισάγοντας το δείγμα σε κονιοποιημένη μορφή σε ειδικούς υποδοχείς. Με συγκεκριμένα περιθλασίμετρα ακτίνων-X, π.χ: μ XRD, μπορούμε να εκτελέσουμε ανάλυση και σε επίπεδες επιφάνειες π.χ: απευθείας σε μεταλλογραφικά παρασκευάσματα (Κανελλόπουλος, 2017).



Εικόνα 8: Περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD) τύπου D8-Advance (Brucker AXS), του Εργαστηρίου Γενικής & Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχ. Ο. Π.

Για την πραγματοποίηση των αναλύσεων χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου **AXS D8 ADVANCE** της εταιρείας **Bruker**, που ανήκει στο Εργαστήριο Γενικής & Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Ο ποιοτικός προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων έγινε με τη χρήση του λογισμικού **DiffraC Plus (Bruker AXS)** και τη βάση δεδομένων PDF. Για την ακριβέστερη ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν

ειδικές συνθήκες ακτινοσκόπησης που περιελάμβαναν 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 .

Για τον προσδιορισμό του ποσοστού συμμετοχής των ορυκτολογικών φάσεων σε κάθε δείγμα (ημιποσοτική ανάλυση), χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό AutoQuan (Rayflex), το οποίο βασίζεται στη μέθοδο εκλέπτυνσης της κρυσταλλικής δομής Rietveld.

Προετοιμασία παρασκευασμάτων

Το στάδιο της προετοιμασίας των δειγμάτων είναι ιδιαίτερα σημαντικό, αφού εκτός της κονιοποίησης του δείγματος, πολλές φορές απαιτείται και περαιτέρω προεργασία (Jackson, 1979; Brindley and Brown, 1980; Moore and Reynolds, 1989; Bish, 1992; Iyengar, 1997). Σε κάθε περίπτωση το δείγμα οφείλει να είναι αντιπροσωπευτικό του υλικού που θα μελετηθεί. Υλικά, όπως εδάφη που περιέχουν οργανικό υλικό και πετρώματα με αργιλικά ορυκτά, απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή και περαιτέρω προεργασίες, αφού η συγκεκριμένη μέθοδος δυσκολεύει την αναγνώριση τους. Σε κάθε περίπτωση, κατά την κονιοποίηση και κατά την εκτέλεση της μέτρησης το δείγμα δεν πρέπει να έχει υγρασία και για αυτό το λόγο φυλάσσεται σε ξηραντήρα.

Μεγάλη προσοχή πρέπει να δίνεται επιπλέον και στην κονιοποίηση του δείγματος, καθώς η ατελής κονιοποίηση οδηγεί σε κακής ποιότητας ακτινοδιαγράμματα (υψηλός θόρυβος κτλ). Για τις συνήθεις αναλύσεις, το δείγμα θα πρέπει να είναι σε κοκκομετρία $<45\text{ }\mu\text{m}$ και προκειμένου να επιτευχθεί η συγκεκριμένη κοκκομετρία, είναι αναγκαίο το δείγμα να κονιοποιείται σε αχάτινο γουδί χειρός. Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής, αντιπροσωπευτική ποσότητα υλικού από τα δυο δείγματα αρχικά λειοτριβήθηκε σε αχάτινο ιγδίο και εν συνεχεία κοσκινίστηκε σε κόσκινο με άνοιγμα βροχίδας $45\mu\text{m}$. Οι ποσότητες υλικού που προέκυψαν από την κοσκίνιση ($> 45\mu\text{m}$) χρησιμοποιήθηκαν τόσο στις αναλύσεις χαρακτηρισμού των πρώτων υλών, όσο και για την πραγματοποίηση του πειραματικού σταδίου της θερμικής επεξεργασίας των δειγμάτων ιλλίτη και καολινίτη. Στη μελέτη της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X, χρησιμοποιήθηκαν μεταλλικοί δειγματοφορείς με τους οποίους πληρωνόταν το υλικό πριν από κάθε μέτρηση (Εικόνα 9).



Εικόνα 9 :Διαφόρων τύπων ειδικοί δειγματοφορείς που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD).

2.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

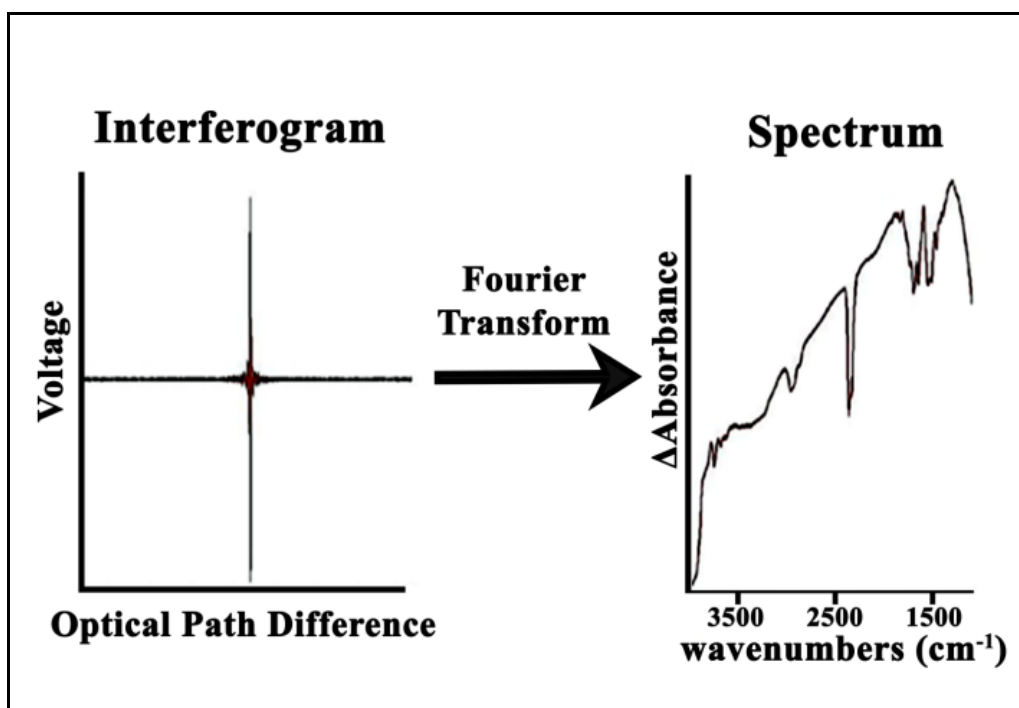
Το υπέρυθρο είναι το τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που εκτείνεται πέρα από το ορατό και φτάνει μέχρι την περιοχή των μικροκυμάτων. Διακρίνεται σε τρεις περιοχές(Νικολαΐδης, 2016):

1. το Εγγύς υπέρυθρο, NIR ($14000-4000\text{cm}^{-1}$),
2. το Κυρίως υπέρυθρο, Mid-IR ($4000-400\text{ cm}^{-1}$)
3. το Άπω υπέρυθρο, Far-IR ($400-20\text{cm}^{-1}$)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι μια μέθοδος εύκολης και γρήγορης ταυτοποίησης της ύπαρξης χαρακτηριστικών ομάδων σε ένα μόριο. Η υπέρυθρη ακτινοβολία με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR), που επιτρέπει την ανάλυση την ανάλυση μικρής ποσότητας δείγματος με αυξημένη διακριτική ικανότητα, χρησιμοποιήθηκε για την εξέταση των αργιλικών δειγμάτων. Η ανάλυση κατά Fourier αφορά την ανάλυση μιας μαθηματικής συνάρτησης ή μιας πειραματικά λαμβανομένης καμπύλης. Η μέθοδος βασίζεται στην καταγραφή φάσματος με συμβολομετρικές μετρήσεις είναι μη καταστρεπτική, παρουσιάζει μεγάλη αξιοπιστία και ταχύτητα λήψης φάσματος (Μπουρλίβα, 2013). Επομένως, η φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier λαμβάνει το υπέρυθρο φάσμα με σκοπό να συλλέξει ένα συμβολογράφημα (interferogram) ενός συγκεκριμένου δείγματος χρησιμοποιώντας ένα συμβολόμετρο (interferometer). Συνήθως, χρησιμοποιείται ένα συμβολόμετρο τύπου Michelson. Κατόπιν εκτελείται ένας μετασχηματισμός Fourier (FT) στο συμβολογράφημα για τη λήψη όλου του φάσματος. Ένα φασματόμετρο FT-IR, συλλέγει και ψηφιοποιεί το συμβολογράφημα, εκτελεί το μετασχηματισμό Fourier και δίνει το φάσμα, δηλαδή το διάγραμμα της εκατοστιαίας

διαπερατότητας του δείγματος (%T) συναρτήσει του μήκους κύματος (λ) ή του κυματάριθμου ($1/\lambda$). Το συμβολογράφημα παρέχει πληροφορίες για την κάθε υπέρυθη συχνότητα που προέρχεται από την πηγή. Το σήμα που μετράται, επειδή δεν μπορεί να ερμηνευθεί απευθείας, ολοκληρώνεται μέσω του μετασχηματισμού Fourier. Ο μετασχηματισμός αυτός εκτελείται από τον υπολογιστή, ο οποίος παρουσιάζει τις τελικές φασματικές πληροφορίες. Τα φάσματα υπέρυθρου ενός υλικού απεικονίζονται γραφικώς ως μεταβολή της διαπερατότητας συναρτήσει του κυματάριθμου σε cm^{-1} .

Η υπέρυθη (IR) φασματοσκοπία έχει χρησιμοποιηθεί για πολλά χρόνια για τη διερεύνηση της δομής και των χημικών ιδιοτήτων των αργλικών ορυκτών. Τα φάσματα IR των αργλικών ορυκτών εξαρτώνται από τη χημική τους σύσταση, τις ισόμορφες υποκαταστάσεις, στην σειρά στοίβαξης των στρωμάτων τους και στις τροποποιήσεις των δομών τους. Επομένως, η φασματοσκοπία FTIR είναι η τεχνική η οποία παρέχει πληροφορίες, όχι μόνο για τη δομή και τη σύσταση των αργλικών ορυκτών αλλά και για την αλληλεπίδραση που έχουν με διάφορα μόρια (Petit & Madejona, 2013).



Εικόνα 10: Μετασχηματισμός Fourier του συμβολογραφήματος σε φάσμα (Νικολαΐδης, 2016).

Προετοιμασία παρασκευασμάτων

Για τη λήψη των φασμάτων FTIR αρχικά παρασκευάστηκε ένα δισκίο από 0,1 g βρωμιούχο κάλιο (KBr), το οποίο λειτούργησε ως τυφλό δείγμα για τις μετέπειτα

μετρήσεις. Εν συνέχεια, παρασκευάστηκαν δισκία τα οποία περιείχαν τόσο το υπό εξέταση υλικό όσο και βρωμιούχο κάλιο σε αναλογία 1:100. Για την ομογενοποίηση του μείγματος πριν την δημιουργία δισκίων, χρησιμοποιήθηκε αχάτινο ιγδίο στο οποίο πραγματοποιήθηκε από κοινού ανάμιξη και λειοτρίβηση των δυο υλικών. Στη συνέχεια το ομογενοποιημένο μείγμα τοποθετήθηκε σε υδραυλική πρέσα και ασκήθηκε πίεση 10 τόνων. Από αυτή τη διαδικασία προέκυψε δισκίο, το οποίο τοποθετήθηκε στο φασματοσκόπιο και έγιναν οι απαραίτητες μετρήσεις διαπερατότητας της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Τα παραγόμενα δισκία τοποθετήθηκαν σε ειδικό ξηραντήρα, για να μην προσροφήσουν υγρασία, επειδή το KBr είναι υγροσκοπικό. Η περιοχή καταγραφής των φασμάτων ήταν η μέση υπέρυθρη περιοχή μεταξύ 400 και 4000 cm^{-1} .

2.4 Κατανομή μεγέθους κόκκων των αρχικών δειγμάτων με κοκκομετρικό αναλυτή σκέδασης ακτινών laser

Ο σκοπός της συγκεκριμένης μεθόδου είναι η κοκκομετρική ανάλυση των αρχικών δειγμάτων του καολινίτη/ιλλίτη μετρώντας την ισοδύναμη διάμετρο σφαίρας με όγκο ίσο με αυτόν του σωματιδίου (dv). Προκειμένου να προσδιοριστεί η κατανομή μεγέθους ενός ιζήματος με τη μέθοδο της σκέδασης με ακτίνες laser, είναι απαραίτητες οι ακόλουθες προϋποθέσεις (Konert & Vandenberghe, 1997) :

- α) πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψιν το συνολικό εύρος του μεγέθους των κόκκων, ώστε να αποφεύγονται οι παραμορφώσεις από μεγαλύτερα και μικρότερα σωματίδια και
- β) το ίζημα να μην έχει υποστεί κροκίδωση και να έχουν απομακρυνθεί τα ανθρακικά συστατικά και η περιεχόμενη οργανική ύλη.

Το εύρος μέτρησης της συγκεκριμένης μεθόδου κυμαίνεται από 0,05 μm έως 1000 μm (1 mm) και αναφέρεται σε σωματίδια, τα οποία είναι πολύ λεπτά και δεν υπολογίζονται εύκολα με τις γνωστές μεθόδους. Η σκέδαση ακτίνων σε αιωρούμενα σωματίδια αποτελεί την αρχή λειτουργίας της μεθόδου. Όταν η δέσμη laser διέρχεται από το δείγμα, το οποίο πρόκειται να αναλυθεί, σκεδάζεται και σχηματίζει ένα μεγάλο εύρος γωνιών σε σχέση με τον ανιχνευτή. Το εύρος των γωνιών ποικίλει όχι μόνο ανάλογα με το μέγεθος αλλά και με τη πυκνότητα των σωματιδίων των δειγμάτων που είναι προς εξέταση (Σταμπολιάδης, 2001).

Οι κοκκομετρικές αναλύσεις, πραγματοποιήθηκαν με το όργανο ανάλυσης Malvern Mastersizer S του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η πηγή laser, η οποία είναι τύπου He-Ne ($\lambda=0,63\mu\text{m}$), είναι

από τα κυριότερα τμήματα του οργάνου Mastersizer S της Malvern και προσφέρει ακρίβεια αλλά και μικρότερο σήμα θορύβου από ότι προσφέρουν οι ακτίνες laser μεγαλύτερου μήκους κύματος.

Τα ιζήματα, τα οποία είναι πλούσια σε αργιλικά ορυκτά εμφανίζουν συχνά συσσωματώματα (Moore & Reynolds, 1997). Πριν την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε συσκευή υπερήχων σε χαμηλές συχνότητες και για αρκετά μικρό χρονικό διάστημα, έτσι ώστε να αποφευχθεί η μεταβολή του μεγέθους των σωματιδίων των αργιλικών ορυκτών και κατά συνέπεια η αλλοίωση των αποτελεσμάτων της κοκκομετρικής ανάλυσης (Donghuai et al., 2002).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1 Μεθοδολογία των πειραμάτων θερμικής επεξεργασίας των δειγμάτων

Η πειραματική μεθοδολογία της παρούσας διπλωματικής εργασίας περιελάμβανε δυο κύριες διαδικασίες. Η πρώτη αφορούσε στην πραγματοποίηση πειραμάτων έψησης των δειγμάτων καολινίτη και ιλλίτη σε θερμοκρασίες 500, 600, 700, 800, 900, 950 και 1000°C. Η δεύτερη διαδικασία αφορούσε την αξιολόγηση της ποζολανικότητας των αρχικών δειγμάτων καολινίτη/ιλλίτη και των προϊόντων της έψησης τους, με τη δοκιμή Chapelle.

Οι συνθήκες στις οποίες λαμβάνει χώρα η θερμική επεξεργασία υλικών που είναι πλούσια σε αργιλικά ορυκτά, είναι εξαιρετικής σημασίας για την ποζολανική ενεργότητα των προϊόντων της έψησης (Sabir et al., 2001). Στην παρούσα διπλωματική εργασία ακολουθήθηκε η πειραματική μεθοδολογία θερμικής επεξεργασίας που εφάρμοσαν οι He et al. (1994, 1995), οι οποίοι μελέτησαν τη θερμική συμπεριφορά και ποζολανικότητα δειγμάτων καολινίτη και ιλλίτη έπειτα από την έψηση τους σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Από το αρχικά δείγματα καολινίτη-ιλλίτη κοκκομετρίας $> 45\mu\text{m}$ ζυγίστηκαν περίπου 5 g υλικού, τα οποία νωρίτερα ξηράνθηκαν σε ηλεκτρικό φούρνο (Multitherm N11/HR) για 24 ώρες στους 105°C, για απομάκρυνση της φυσικής υγρασίας που έχουν τυχόν προσροφήσει τα δείγματα. Η έψηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε ηλεκτρικό κλίβανο υψηλών θερμοκρασιών της εταιρίας Nabertherm (Model D-2804), στον οποίο υπάρχει η δυνατότητα προγραμματισμού των συνθηκών θερμικής επεξεργασίας που ήταν οι ακόλουθες (Εικόνα 11): ο ρυθμός θέρμανσης έως τους 100°C ήταν 7°C/λεπτό, έπειτα και μέχρι τους 400°C 5,7°C/λεπτό και από το σημείο εκείνο μέχρι την τελική θερμοκρασία

έψησης των δειγμάτων ο ρυθμός αύξησης ήταν $1,37^{\circ}\text{C}/\text{λεπτό}$. Τα δείγματα ξηράνθηκαν στην κάθε θερμοκρασία έψησης για 2 ώρες. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας έψησης τα δείγματα τα οποία ήταν μέσα σε πορσελάνινες κάψες απομακρύνονταν αμέσως από τον κλίβανο για τοποθετούνταν σε ξηραντήρα για να ψυχθούν.

Τα προϊόντα της έψησης φυλάχθηκαν σε διπλή πλαστική σακούλα και μέσα σε πλαστικά δοχεία που περιείχαν silica gel, τα οποία εν συνεχεία τοποθετήθηκαν σε εργαστηριακό ξηραντήρα.



Εικόνα 11: Ηλεκτρικός κλίβανος υψηλών θερμοκρασιών του Εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας.



Εικόνα 12: Μεταλλικοί δειγματοφορείς πληρωμένοι με τα αρχικά δείγματα καολίνη/ιλλίτη αλλά και των προϊόντα της έψησης τους, που χρησιμοποιήθηκαν για την ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων.

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων έψησης για την κάθε θερμοκρασία υπολογίζεται η απώλεια πύρωσης του κάθε δείγματος. Η καταγραφή της απώλειας πύρωσης ή Loss On Ignition (L.O.I) γίνεται ώστε να παρατηρηθεί ο τρόπος με τον οποίο η αλλαγή της θερμοκρασίας μεταβάλλει την ποζολανικότητα και συνεπώς την ορυκτολογική σύσταση του υλικού. Το L.O.I, αποτελεί την επί τοις % απώλεια βάρους του δείγματος επί του αρχικού ξηρού βάρους μετά από πύρωση σε υψηλή θερμοκρασία. Για την πραγματοποίηση της μεθόδου πρέπει να υπάρχει ο κατάλληλος εξοπλισμός, ο οποίος αποτελείται από:

1. ζυγό ακριβείας
2. κάψα πορσελάνης (κατάλληλη για πολύ υψηλές θερμοκρασίες)
3. ξηραντήριο
4. λαβίδα
5. κλίβανο μέσων και υψηλών θερμοκρασιών

Το δείγμα που θα μελετηθεί πρέπει να είναι κονιοποιημένο και απαιτείται ποσότητα 1 g δείγματος. Η διαδικασία, η οποία ακολουθείται, για τον προσδιορισμό της απώλειας πύρωσης είναι η εξής.

Αρχικά καταγράφεται το βάρος της πορσελάνινης κάψας και του δείγματος. Έπειτα, η κάψα μαζί με το δείγμα τοποθετούνται στον κλίβανο. Μετά το πέρας των δύο ωρών και, αφού η θερμοκρασία έχει πέσει κάτω από τους 100°C, με τη βοήθεια λαβίδας η κάψα βγαίνει από τον φούρνο και τοποθετείται στον ξηραντήρα, ο οποίος θα πρέπει να περιέχει αναγεννημένο silica gel. Το δείγμα παραμένει μέσα στον ξηραντήρα μέχρι να κρυώσει. Στη συνέχεια, καταγράφεται το βάρος του δείγματος (πρέπει να υπάρχει απώλεια βάρους) (Τριανταφύλλου, 2011).

Η απώλεια πύρωσης (%) προσδιορίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$L.O.I = \frac{B_{\Delta} - B_M}{B_{\Delta}} \times 100$$

Όπου B_{Δ} : βάρος του δείγματος πριν την θέρμανση.

B_M : βάρος του δείγματος μετά την θέρμανση.

3.2 Αξιολόγηση της ποζολανικότητας των προϊόντων έψησης - Δοκιμή Chapelle

Η δοκιμή Chapelle είναι μια χημική μέθοδος, η οποία εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό της ποζολανικότητας ενός υλικού. Μέσω αυτής της μεθόδου καταγράφεται η ποσότητα υδροξειδίου του ασβεστίου $\text{Ca}(\text{OH})_2$, το οποίο καταναλώνεται-δεσμεύεται από το προς μελέτη δείγμα σε διάλυμα που περιέχει τα δυο υλικά. Ουσιαστικά πρόκειται για χημική μέθοδο ανάλυσης που καταγράφει την πορεία της ποζολανικής αντίδρασης και αποτελεί κριτήριο για την αξιολόγηση της ποζολανικότητας ενός υλικού. Στην παρούσα διπλωματική εργασία αξιολογήθηκε με τη δοκιμή Chapelle, η ποζολανικότητα των “ενεργοποιημένων” με θερμική επεξεργασία αργιλικών δειγμάτων, μέσω της ικανότητάς τους να αντιδρούν με το υδροξείδιο του ασβεστίου (ποζολανική αντίδραση).

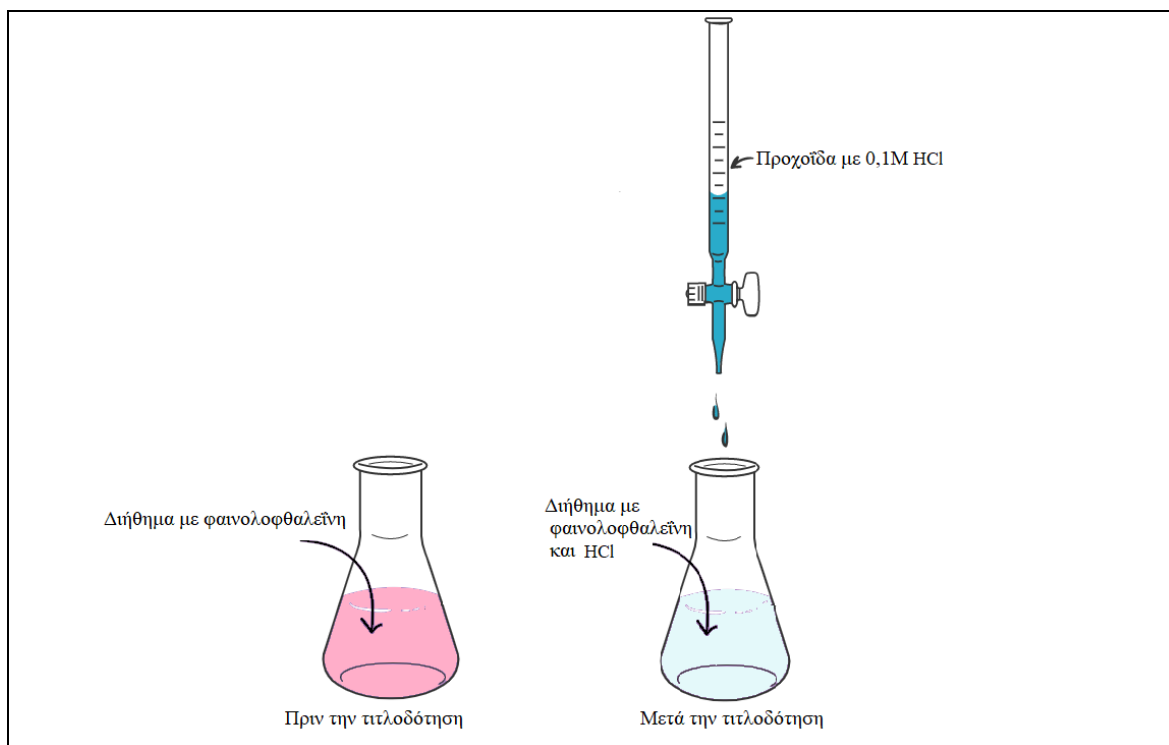
Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία ακολουθεί τις βασικές αρχές που ορίζει το Γαλλικό Πρότυπο (French norm NF-P 18-513, 2009), το οποίο εξειδικεύεται στην αξιολόγηση της ποζολανικότητας δειγμάτων μετακαολινίτη και είναι μια μέθοδος που επιτυγχάνει τον άμεσο προσδιορισμό της κατανάλωσης υδροξειδίου του ασβεστίου από το εκάστοτε ποζολανικό υλικό.

Η αρχή λειτουργίας της δοκιμής Chapelle συνοψίζεται στα εξής στάδια: Αρχικά, αναμειγνύονται 1 g του υπό εξέταση υλικού με 2 g CaO . Προκειμένου να παρασκευαστεί η απαραίτητη ποσότητα οξειδίου του ασβεστίου (CaO), χρησιμοποιήθηκε εμπορικό δείγμα ανθρακικού ασβεστίου CaCO_3 , ($M_B=100.09 \text{ g/mol}$) της εταιρίας Merck, το οποίο πυρώθηκε για δύο ώρες σε κλίβανο έψησης σε θερμοκρασία 1.000°C , για να επιτευχθεί πλήρης διάσπαση του ασβεστίτη. Εν συνεχεία το προϊόν της πύρωσης τοποθετείται σε ξηραντήρα για 30 λεπτά, ώστε να έρθει το δείγμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Με τη χρήση ενός ιγδίου αχάτη πραγματοποιείται από κοινού ανάμιξη και περαιτέρω λειοτρίβηση του δείγματος με το CaO . Το μείγμα μαζί με 250ml απιονισμένου νερού τοποθετείται σε κωνική φιάλη των 500ml, η οποία είναι καλά κλεισμένη. Το διάλυμα αφήνεται να θερμανθεί και να αναδευτεί για 16 ώρες πάνω σε μαγνητικό θερμαινόμενο αναδευτήρα, σε θερμοκρασία 90°C .

Με την πάροδο των 16 ωρών διακόπτεται η διαδικασία ανάδευσης και το μείγμα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στη συνέχεια προστίθενται 250ml σακχαρόζης. Ακολουθεί ανάδευση για 20 λεπτά για να ομογενοποιηθεί πλήρως το διάλυμα και μετά πραγματοποιείται διήθηση και λαμβάνονται 50ml διηθήματος. Στην ποσότητα αυτή προστίθενται λίγες σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλεΐνης, με αποτέλεσμα το διάλυμα από άχρωμο να γίνεται έντονο ροζ. Το διάλυμα τιτλοδοτείται με 0,1 M HCl , το με

προχοΐδα των 50ml, η οποία έχει τοποθετηθεί πάνω από το διάλυμα. Κατά τη διαδικασία της τιτλοδότησης υπολογίζεται η ποσότητα του όγκου του υδροχλωρικού οξέος σε ml που απαιτείται μέχρι το διάλυμα να γίνει εκ νέου άχρωμο. Το σημείο αυτό ορίζει και τέλος της αντίδρασης μεταξύ της προστιθέμενης ποσότητας HCl με την εναπομείνασα ποσότητα υδροξειδίου του ασβεστίου στο διάλυμα, αυτή δηλαδή που δεν έχει δεσμευτεί από την προσθήκη του εξεταζόμενου ως προς την ποζολανικότητα του κατά περίπτωση υλικού.



Εικόνα 13: Τιτλοδότηση-Αποχρωματισμός διαλύματος.

Μετά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων προκύπτουν τα mg του Ca(OH)_2 που αντέδρασαν με το εκάστοτε ποζολανικό υλικό, από τον ακόλουθο τύπο (Ferraz et al., 2015):

$$\text{mg Ca(OH)}_2 / \text{gram of calcined material} = 2 \times \left(\frac{V_2 - V_1}{V_2} \right) \times \frac{74}{56} \times 1000$$

Όπου V_2 : ο όγκος HCl που καταναλώθηκε από δοκιμή με το εκάστοτε δείγμα αναφοράς (τυφλό διάλυμα -προσθήκη μόνο CaO)

V_1 : ο όγκος HCl που καταναλώθηκε από το διάλυμα με την προσθήκη 1 g. ποζολάνης και της ποσότητας CaO σε γραμμάρια.

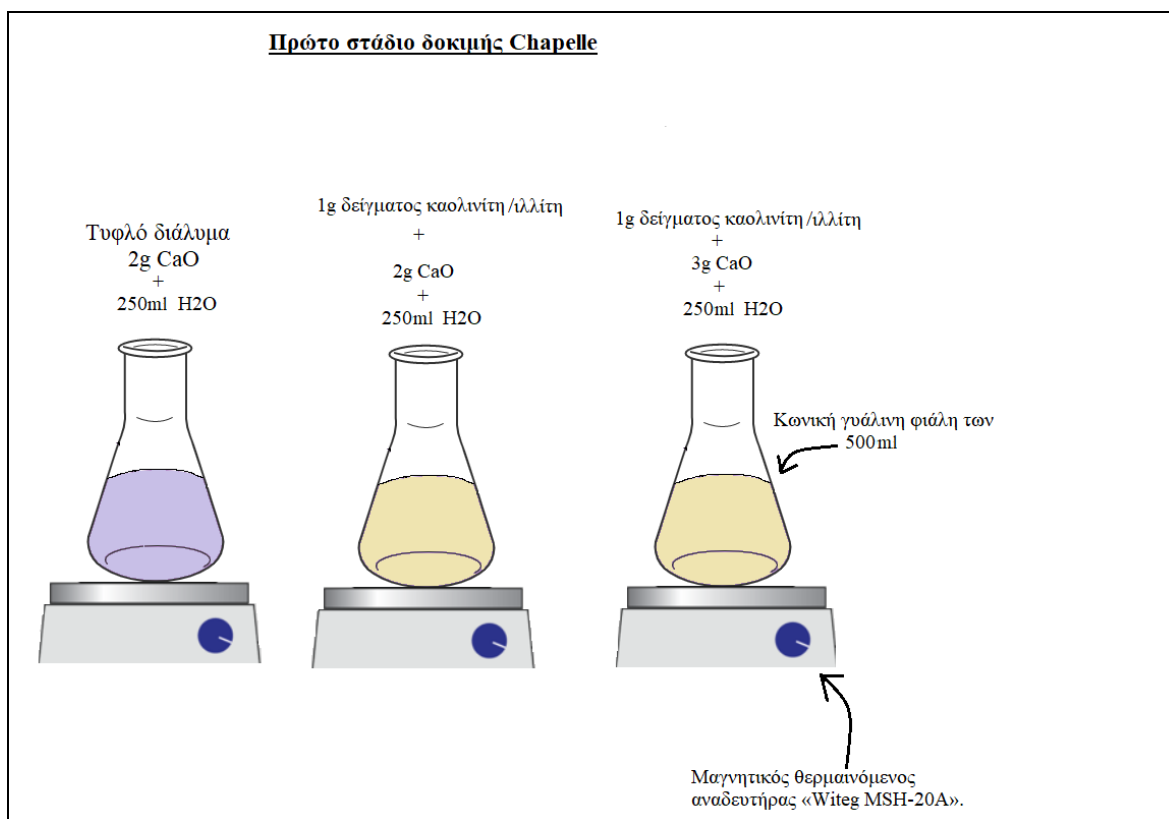
Επίσης εξετάστηκε και η επίδραση στα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας ως προς τις μετρούμενες τιμές Chapelle, της ποσότητας δείγματος αναφοράς CaO που

χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της ποζολανικότητας των υλικών. Έτσι πραγματοποιήθηκαν δοκιμές Chapelle με ανάμιξη ενός γραμμαρίου υλικού που είχε υποστεί θερμική επεξεργασία με δυο και με τρία γραμμάρια CaO.

Στάδια δοκιμής Chapelle

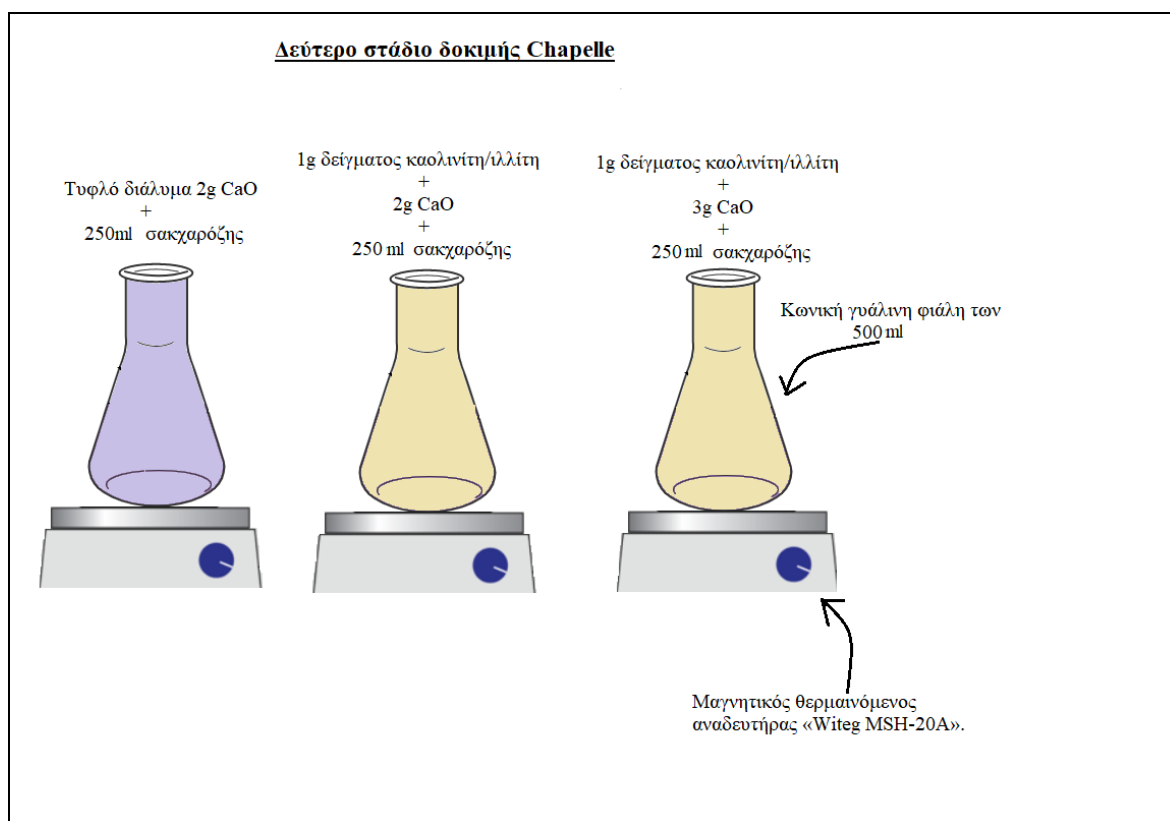
Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται τα στάδια της δοκιμής Chapelle, όπως πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Στην εικόνα 14, φαίνονται τρεις κωνικές γυάλινες φιάλες των 500 ml, οι οποίες είναι τοποθετημένες πάνω σε έναν μαγνητικό θερμαινόμενο αναδευτήρα «Witeg MSH-20A». Η πρώτη φιάλη, περιέχει το τυφλό διάλυμα CaO 2g (δηλαδή 2g CaO, τα οποία έχουν αναμιχθεί με 250 ml H₂O) για αυτό και το λευκό χρώμα του διαλύματος. Η δεύτερη φιάλη, περιέχει 1 g από το δείγμα του καολινίτη/ιλλίτη, 2g CaO και 250 ml H₂O. Η τρίτη φιάλη, περιέχει 1g καολινίτη/ιλλίτη αναμεμιγμένο με 3g CaO και 250 ml H₂O. Τα τρία αυτά μείγματα αναδεύθηκαν για 16 ώρες στους 90°C.



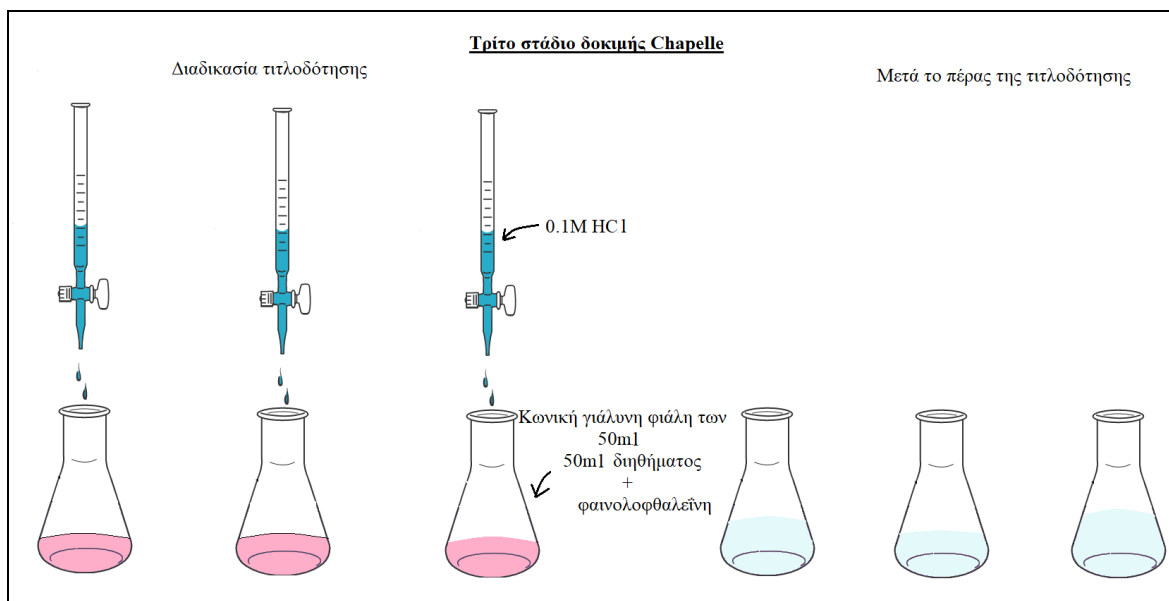
Εικόνα 14: Δείγματα καολινίτη/ιλλίτη και ένα τυφλό διάλυμα CaO που αναδεύονται συνεχόμενα σε θερμοκρασία των 90°C για 16 ώρες. Πρώτο στάδιο πειράματος.

Στην εικόνα 15, απεικονίζεται το στάδιο στο οποίο προστίθενται 250 ml σακχαρόζης. Τα τρία μείγματα έχουν αφεθεί αρχικά να ψυχθούν για 1 ώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στην συνέχεια, με την βοήθεια ογκομετρικών σωλήνων υπολογίστηκε η ποσότητα της σακχαρόζης που απαιτείται και τα μείγματα αναδεύονται για άλλα 20 λεπτά, έτσι ώστε να επιτευχθεί καλή ομογενοποίηση. Η ανάδευση γίνεται πάλι σε μαγνητικό θερμαινόμενο αναδευτήρα, αυτή τη φορά χωρίς θέρμανση.



Εικόνα 15: Προσθήκη 250ml σακχαρόζης και ανάδευση για 20 min. Δεύτερο στάδιο πειράματος.

Στην εικόνα 16, παρουσιάζεται το τελευταίο στάδιο της δοκιμής Chapelle, όπου πραγματοποιείται η διήθηση των μειγμάτων. Τα 50 ml διηθήματος που προκύπτουν από τα τρία μείγματα, τιτλοδοτούνται με 0,1M HCl. Πριν την τιτλοδότηση των μειγμάτων προστέθηκαν 2-3 σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλεΐνης. Με την προσθήκη του δείκτη το διάλυμα χρωματίστηκε ροζ και με την προσθήκη του HCl γίνεται άχρωμο. Το σημείο αυτό ορίζει και το τέλος της αντίδρασης μεταξύ της προστιθέμενης ποσότητας HCl με την εναπομείνασα ποσότητα υδροξειδίου του ασβεστίου στο διάλυμα.



Εικόνα 16: Διήθηση των δειγμάτων μετά την προσθήκη σακχαρόζης και τιτλοδότηση, με 0,1M HCl, 50ml διηθήματος. Τρίτο και τελευταίο στάδιο πειράματος.

Παρασκευή διαλύματος HCl 0.1M

Σε έναν καθαρό και στεγνό ογκομετρικό σωλήνα των 1000 ml γίνεται προσθήκη 100 ml απιονισμένου νερού. Ύστερα, προστίθενται 8,3 ml καθαρού HCl και το διάλυμα αναδεύεται συνεχώς. Στη συνέχεια προστίθενται άλλα 700 ml απιονισμένου νερού, συνεχίζεται η ανάδευση και το διάλυμα αφήνεται να κρυώσει. Τέλος, προστίθεται απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή του σωλήνα.

Παρασκευή σακχαρόζης

Για φιάλη των 1.000 ml απαιτούνται 240 g ζάχαρης και απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή της φιάλης.

Για φιάλη των 2.000ml απαιτούνται 480 g ζάχαρης και απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή της φιάλης.

Παρασκευή δείκτη φαινολοφθαλείνης

Απαιτείται φαινολοφθαλείνη 0,1 w/v % (δηλαδή 0,1 g φαινολοφθαλείνης σε 100ml H₂O) σε αιθανόλη 50 v/v % (δηλαδή 50 ml αιθανόλης σε 50mL H₂O)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

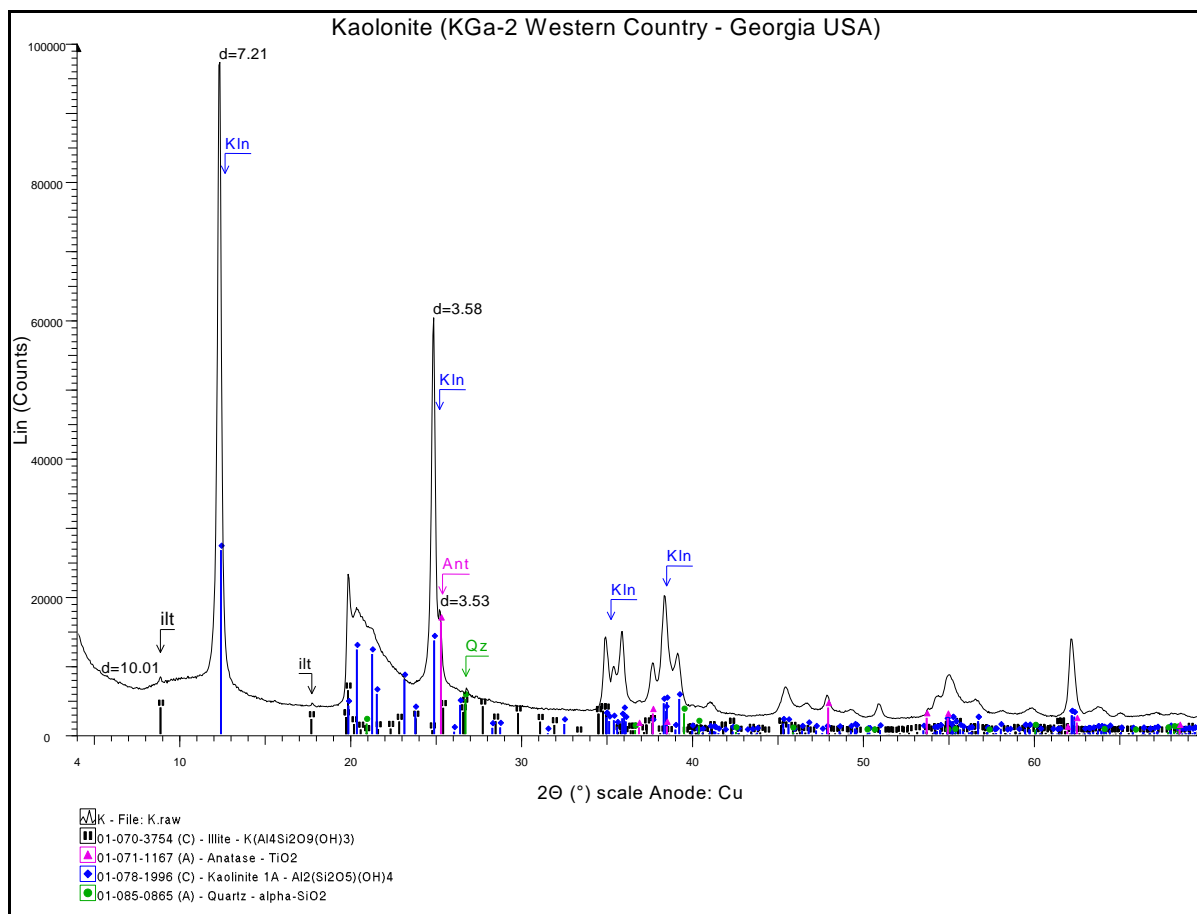
4.1 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης των δειγμάτων

4.1.1. Αρχικά δείγματα

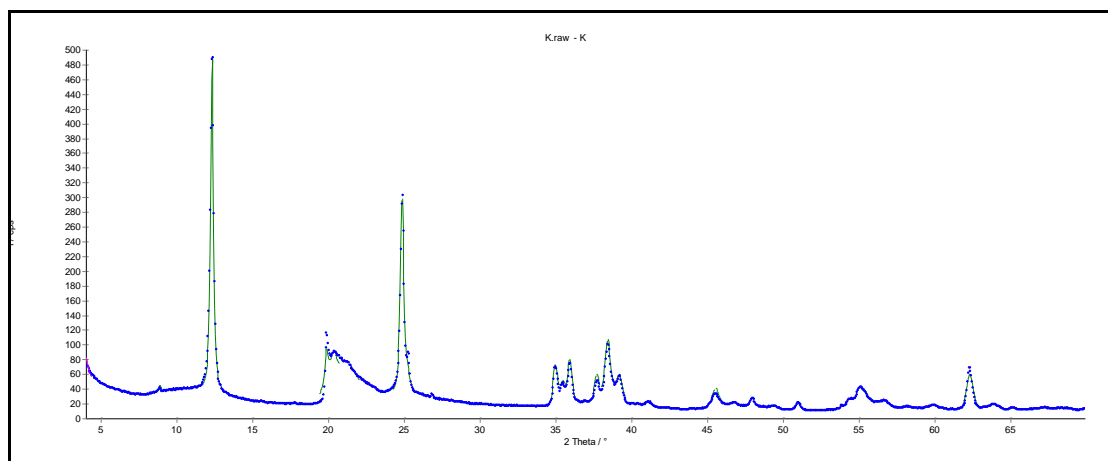
Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των αρχικών δειγμάτων. Στις Εικόνες 17 και 19, παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) των αρχικών δειγμάτων καολίνη και ιλλίτη, αντίστοιχα. Επίσης, στις Εικόνες 18 και 20 παρουσιάζονται τα γραφήματα που προέκυψαν από την επεξεργασία των ανωτέρων ακτινογραφημάτων με το λογισμικό AutoQuan, ώστε να προσδιοριστεί η % κ.β. αναλογία συμμετοχής των ορυκτολογικών φάσεων σε κάθε δείγμα (ποσοτική ανάλυση).

Η ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων με τη χρήση του λογισμικού EVA Diffraction Plus έδειξε πως στο δείγμα KGa-2 επικρατεί η ορυκτολογική φάση του Καολινίτη με τις χαρακτηριστικές ανακλάσεις σε $d_{001} = 7.21 \text{ \AA}$ και $d_{002} = 3.58 \text{ \AA}$. Ανιχνεύτηκε η παρουσία ιλλίτη ($d_{001} = 10.01 \text{ \AA}$), ενώ από τα μη αργιλικά ορυκτά που συμμετέχουν στη σύσταση του δείγματος προσδιορίστηκαν χαλαζίας (SiO_2) και ανατάσης (TiO_2 , $d_{001} = 3.53 \text{ \AA}$). Τα ποσοστά συμμετοχής των φάσεων αυτών στο ολικό δείγμα σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης με το λογισμικό AutoQuan είναι (% κ.β.): 94,8 % καολινίτης, 2,1 % ιλλίτης, 2,5 % ανατάσης και 0,5 % χαλαζίας.

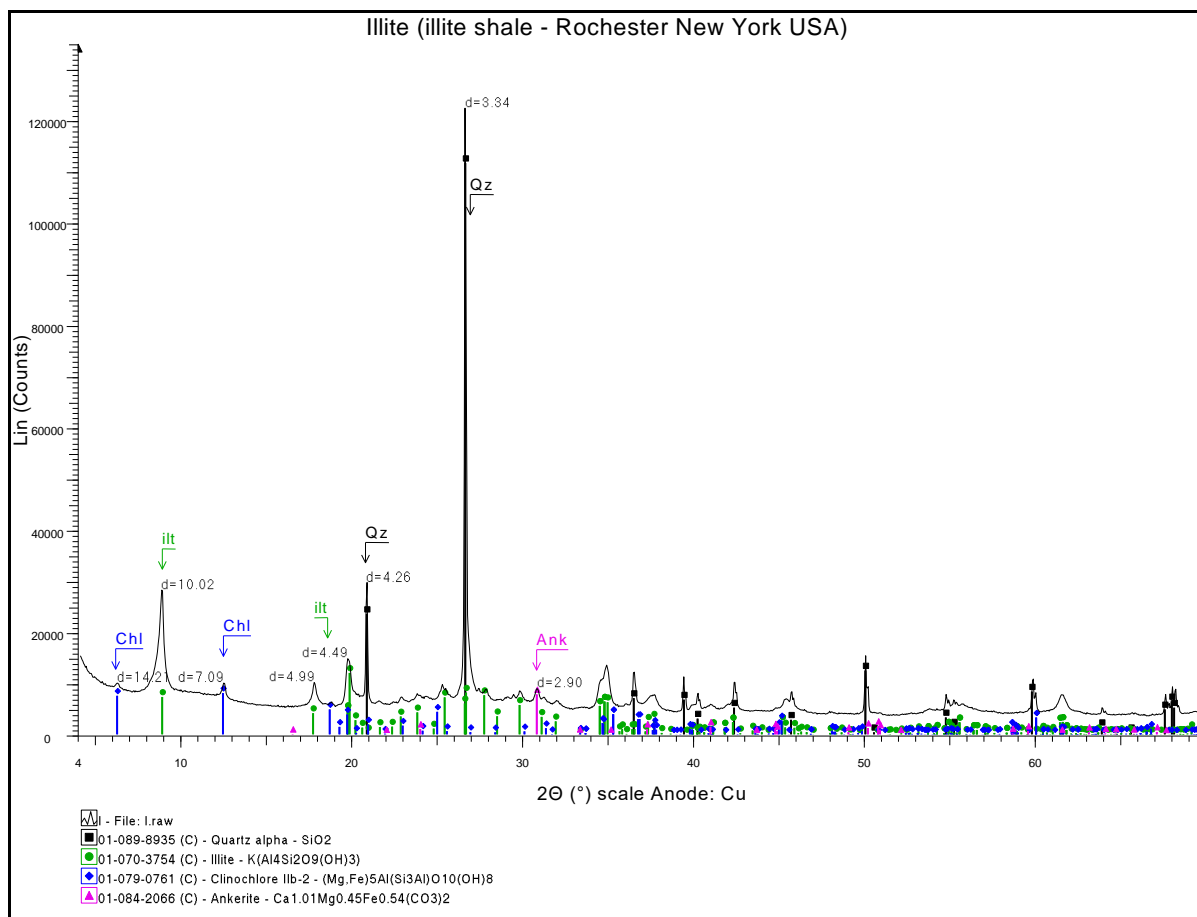
Όσο αφορά το δείγμα του ιλλίτη η ταυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων που συμμετέχουν στο δείγμα, έδειξε πως εκτός από τις χαρακτηριστικές ανακλάσεις της συγκεκριμένης φάσης σε $d_{001} = 10.03 \text{ \AA}$ και $d_{002} = 4.49 \text{ \AA}$, σημαντική είναι στο ακτινοδιάγραμμα η παρουσία της χαρακτηριστικής πρώτης ανάκλασης του χαλαζία (SiO_2 , $d_{001} = 3.34 \text{ \AA}$). Επί μέρους ορυκτολογικά συστατικά που ανιχνεύτηκαν στο δείγμα περιλαμβάνουν φάσεις χλωρίτη και αγκερίτη. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ημιποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης το δείγμα αποτελείται από (% κ.β.): 73,2 % ιλλίτη/μαρμαρυγία, 22,6 % χαλαζία, 1,2% αγκερίτη και 2,3% χλωρίτη. Διαπιστώνεται λοιπόν πως το δείγμα ιλλίτη έχει σαφώς περισσότερα ποσοστά προσμίξεων σε σχέση με το δείγμα του καολινίτη που είναι πιο αμιγές.



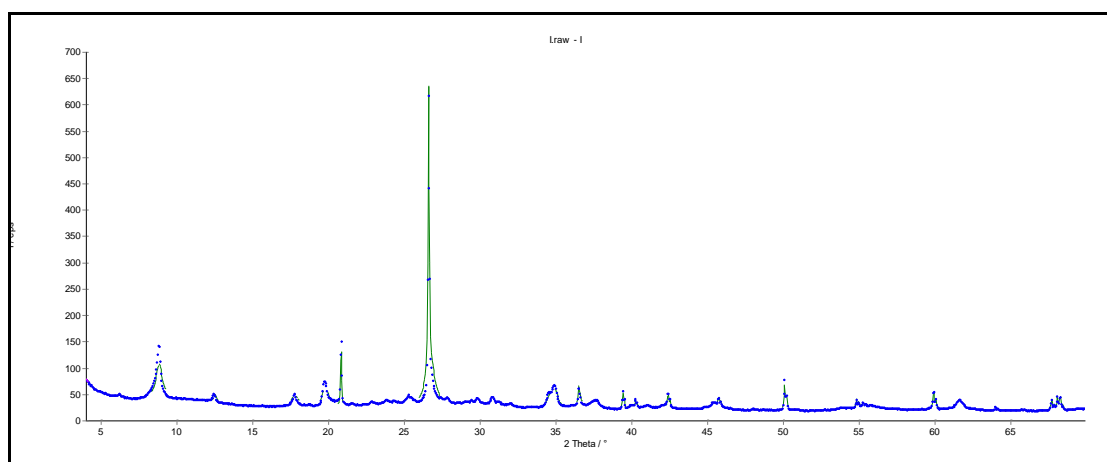
Εικόνα 17: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) του αρχικού δείγματος του καολινίτη. ilt = Ιλλίτης, Kln = Καολινίτης, Qz = Χαλαζίας, Ant = Ανατάσης.



Εικόνα 18: Γράφημα από τη μελέτη ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης του δείγματος καολινίτη, με το λογισμικό AutoQuan.



Εικόνα 19: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασίμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) του αρχικού δείγματος του ιλλίτη. Chl=Χλωρίτης, ilt=Ιλλίτης/μαρμαρυγίας, Qz= Χαλαζίας, Ank=Αγκερίτης.



Εικόνα 20: Γράφημα από τη μελέτη ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης του δείγματος ιλλίτη, με το λογισμικό AutoQuan.

4.1.2. Προϊόντα έψησης

Είναι γνωστό πως η θερμική επεξεργασία πολλών αργιλικών ορυκτών οδηγεί μέσω της διαδικασίας αφυδροξυλίωσης, σε μερική ή πλήρη διάσπαση της δομής του κρυσταλλικού τους πλέγματος, δημιουργώντας μεταβατικές φάσεις που παρουσιάζουν υψηλή αντιδραστικότητα (Sayanam et. al, 1989, Ambroise et. al, 1986). Η έψηση οδηγεί συνήθως είτε στο σχηματισμό άμορφου υλικού, είτε σε μια αργιλοπυριτική δομή που παρουσιάζει ατέλειες. Είναι χαρακτηριστικό το παράδειγμα του μετακαολίνη, που προέρχεται από τη θερμική επεξεργασία καολίνη υψηλής καθαρότητας σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες που σε συνδυασμό με εκτεταμένη λειοτρίβηση, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας υπέρλεπτης κονίας με εξαιρετικές ποζολανικές ιδιότητες. Ωστόσο, δεν είναι όλες οι μορφές αργίλων ή σχιστόλιθων ικανές να δώσουν υλικά με ποζολανικές ιδιότητες, έπειτα από πύρωση (Hoffman, 2006).

Στις εικόνες 21 και 22, παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα που προέκυψαν από την ορυκτολογική ανάλυση των προϊόντων της θερμικής επεξεργασίας των υπό εξέταση δειγμάτων καολινίτη και ιλλίτη αντίστοιχα από τους 500 έως και τους 1000°C.

Όσον αφορά τα προϊόντα έψησης του δείγματος καολινίτη, στους 500°C είναι ορατή ακόμα στο ακτινογράφημα η κύρια ανάκλαση της φάσης σε $d_{001} = 7.21 \text{ \AA}$ (αν και η ένταση της ανάκλασης είναι σαφώς μικρότερη σε σύγκριση με το ακτινογράφημα του αρχικού δείγματος). Συνεπώς, στη συγκεκριμένη θερμοκρασία δεν έχει ολοκληρωθεί η διαδικασία θερμικής διάσπασης του ορυκτού, γεγονός που λαμβάνει χώρα στους 600°C όπου δεν εμφανίζονται ανακλάσεις καολινίτη στο σχετικό ακτινογράφημα. Συνεπώς, στη θερμοκρασία αυτή ολοκληρώνεται η διαδικασία αφυδροξυλίωσης του καολινίτη.

Η κύρια ανάκλαση της μικρής ποσότητας ιλλίτη που ανιχνεύτηκε στο αρχικό δείγμα σε $d_{001} = 10.01 \text{ \AA}$ παραμένει μέχρι και τα προϊόντα έψησης των 900°C, ενώ έπειτα απουσιάζει από τα ακτινογραφήματα των υψηλότερων θερμοκρασιών. Η ορυκτή φάση του ανατάση (TiO_s), δεν υφίσταται κάποια μεταβολή από τη διαδικασία της θερμικής επεξεργασίας, μιας και η κύρια ανάκλαση σε $d_{001} = 3.53 \text{ \AA}$ είναι ορατή ακόμα και τους 1000°C έψησης.

Στις υψηλότερες θερμοκρασίες έψησης του δείγματος του καολινίτη και συγκεκριμένα από τους 900°C και πάνω, έχουμε την εμφάνιση-δημιουργία μιας νέας ορυκτολογικής φάσης που συνδέεται με φαινόμενα μετασχηματισμού αλλά και ανακρυστάλλωσης του καολινίτη στην πορεία της θερμικής του επεξεργασίας και πιο συγκεκριμένα σπινέλιου

($d_{001} = 2.44 \text{ \AA}$). Τέλος, στην θερμοκρασία των 900°C παρατηρείται η παρουσία τάλκη ($d_{001} = 9.35 \text{ \AA}$) η οποία οφείλεται σε μόλυνση.

Στα ακτινογραφήματα των προϊόντων έψησης του δείγματος που περιέχει ιλλίτη, παρατηρείται σταδιακή ελάττωση της έντασης της κύριας ανάκλασης της φάσης με την αύξηση των θερμοκρασιών έψησης ($d_{001} \simeq 10 \text{ \AA}$). Συνεπώς, η καταστροφή της κρυσταλλικής δομής του ιλλίτη και η πορεία αφυδροξυλίωσης του, λαμβάνει χώρα σταδιακά και σχεδόν ολοκληρώνεται όταν η θερμική επεξεργασία του δείγματος γίνεται σε θερμοκρασία άνω των 950°C . Η μικρή ποσότητα χλωρίτη που είναι παρούσα στο αρχικό δείγμα φαίνεται πως διασπάται μετά τους 800°C , ενώ στα ακτινογραφήματα είναι ισχυρές οι δυο κύριες εντάσεις των ανακλάσεων της περιεχόμενης ποσότητας χαλαζία στο δείγμα ($d_{001} = 3.34 \text{ \AA}$ και $d_{002} = 4.26 \text{ \AA}$), ακόμα και στους 1000°C .

Η θερμική επεξεργασία οδηγεί και στη δημιουργία νέων κρυσταλλικών φάσεων στα προϊόντα έψησης του ιλλίτη. Πιο, συγκεκριμένα μετά τους 900°C παρατηρείται ο σχηματισμός αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ανιχνεύτηκε η παρουσία οξειδίου του ασβεστίου στα δείγματα. Και οι δύο αυτές φάσεις συνδέονται με τη διάσπαση του αγκερίτη $\text{Ca(Fe,Mg,Mn)(CO}_3)_2$ που ανιχνεύτηκε στο αρχικό δείγμα του ιλλίτη και η οποία λαμβάνει χώρα μετά τους 600°C .

Οι μετατροπές που υφίστανται οι ορυκτολογικές φάσεις πολλών αργιλικών ορυκτών κατά το στάδιο της θερμικής τους επεξεργασίας οδηγεί στη δημιουργία άμορφου υλικού, που έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της ποζολανικής τους ενεργότητας (Emmerich, 2011). Στην περίπτωση των δειγμάτων που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, η αύξηση του υποβάθρου που παρατηρείται στα ακτινογραφήματα των προϊόντων έψησης του καολινίτη μετά τους 600°C μεταξύ 15 και $35^\circ (2\theta)$, αποδίδεται στην ύπαρξη-δημιουργία άμορφου υλικού ως αποτέλεσμα της θερμικής του επεξεργασίας. Το φαινόμενο αυτό δεν είναι στο ίδιο βαθμό ορατό στα ακτινογραφήματα των προϊόντων έψησης του ιλλίτη.

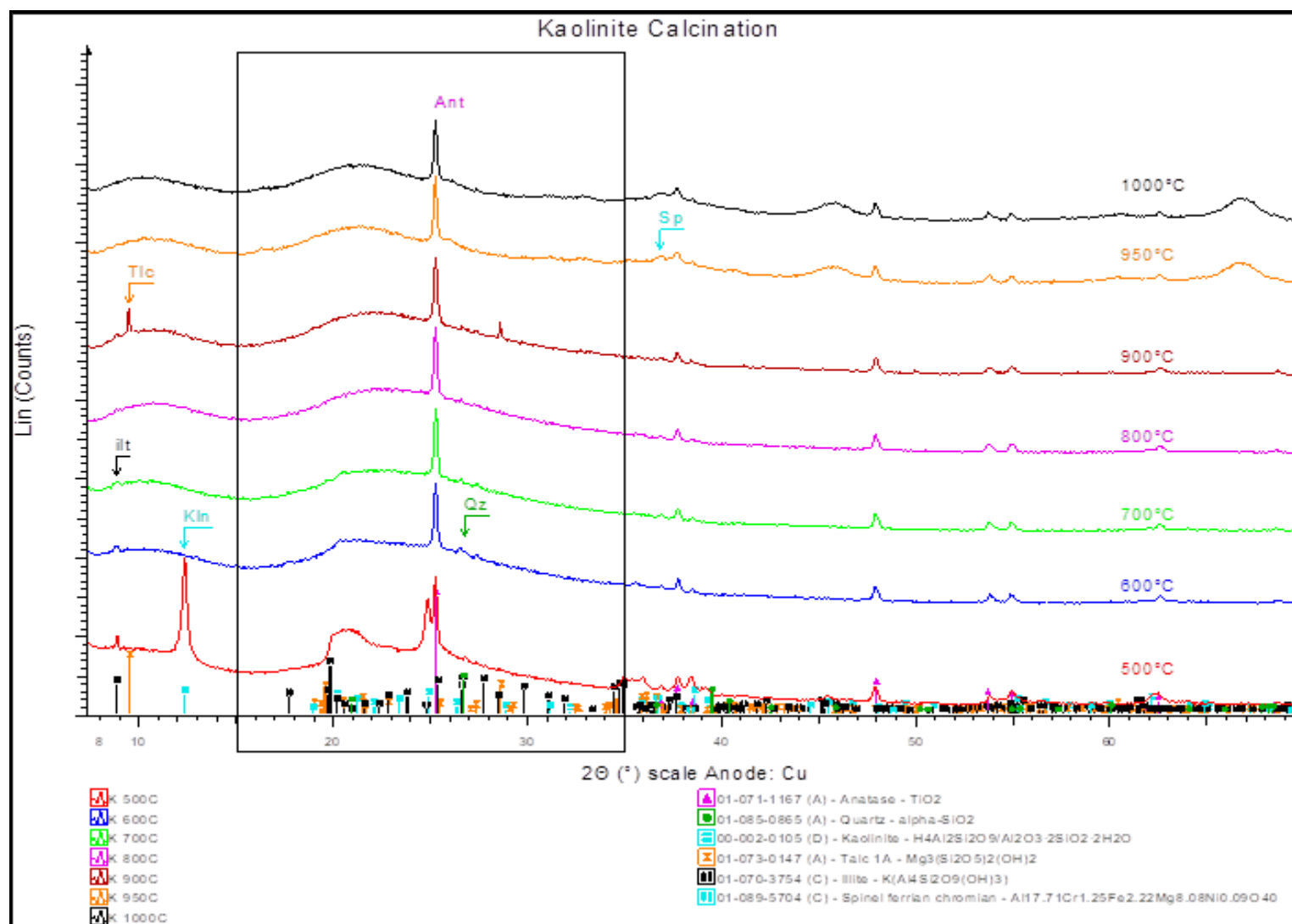
Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων θερμικής επεξεργασίας των δειγμάτων ιλλίτη και καολινίτη για κάθε θερμοκρασία έψησης υπολογιζόταν η απώλεια πύρωσης (Loss on Ignition) Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται όλες οι υπολογισμένες τιμές απώλειες πύρωσης για τα δείγματα στο στάδιο της θερμικής τους επεξεργασίας.

Πίνακας 2: Απώλειες πύρωσης των δειγμάτων έψησης του καολινίτη και του ιλλίτη.

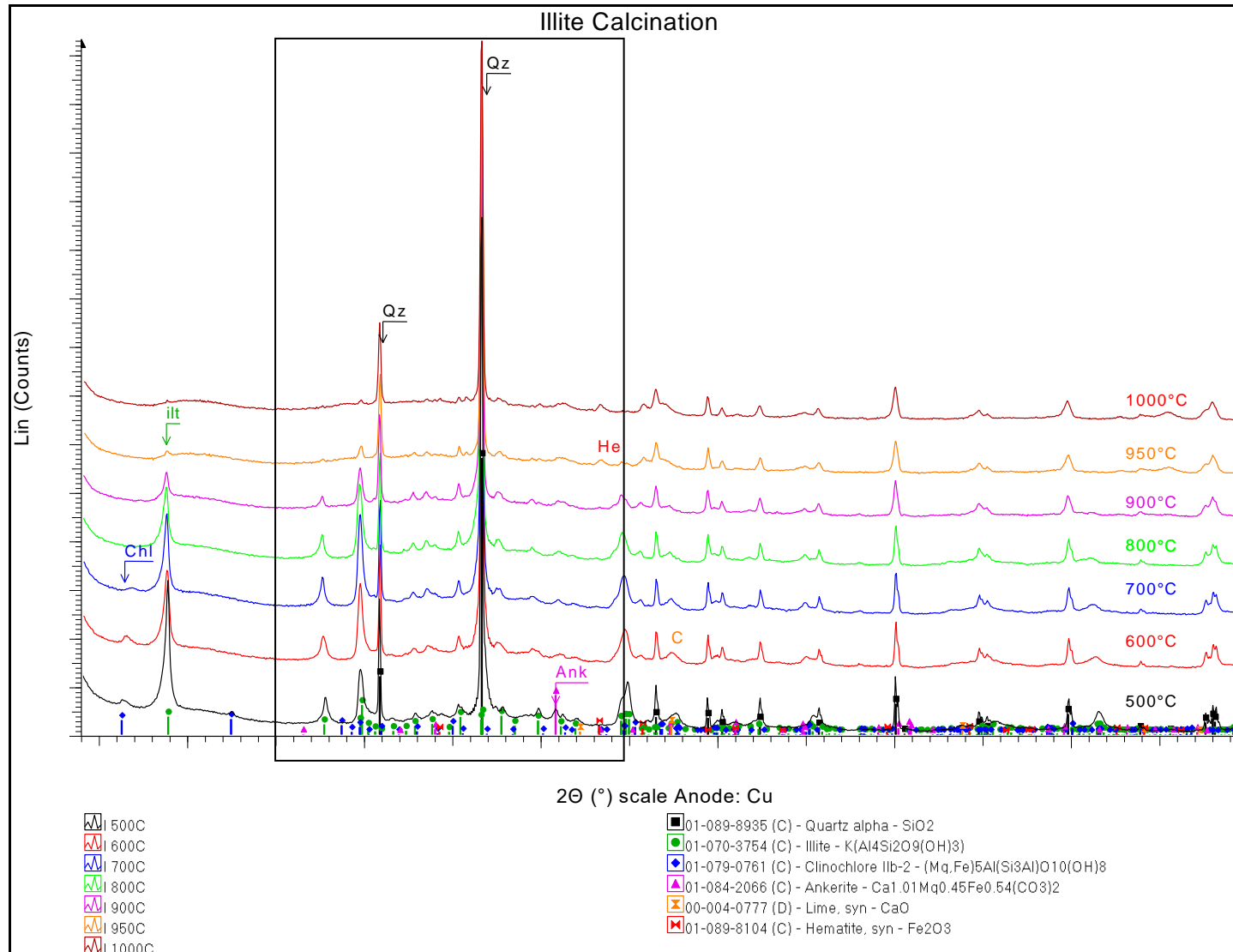
Θερμοκρασίες έψησης (°C)	Καολινίτης L.O.I (%)	Ιλλίτης L.O.I (%)
500	10,88	2,42
600	13,55	5,15
700	14,13	5,83
800	14,20	5,93
900	14,26	6,16
950	14,42	6,03
1000	14,47	6,45

Όπως παρατηρείται, όσο η θερμοκρασία έψησης αυξάνεται τόσο αυξάνεται και η απώλεια πύρωσης των δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα, για το δείγμα καολινίτη, οι τιμές της ξεκινούν από το 10,88% στους 500°C και καταλήγουν στο 14,47% στους 1.000°C. Οι τιμές αυτές δικαιολογούνται και από τη βιβλιογραφία καθώς εκεί υπολογίζονται κοντά στο 13,3%. (Tironi, Trezza, Irassar, Scian 2011). Μέχρι τη θερμοκρασία των 500°C η απώλεια βάρους που καταγράφεται σχετίζεται κυρίως με τη διαδικασία αφυδροξυλίωσης (απομάκρυνση των OH⁻). Σημαντική διαφοροποίηση στις τιμές της απώλειας πύρωσης παρατηρείται μετά τους 500°C, γεγονός που σχετίζεται άμεσα με τη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται διάσπαση του πλέγματος του καολινίτη και σχηματισμός μετακαολινίτη. Μετά τους 800°C οι τιμές της απώλειας πύρωσης έχουν μικρή αυξητική τάση, σχετιζόμενη κυρίως με τη διάσπαση της μικρής ποσότητας ιλλίτη που περιέχει το δείγμα.

Όσον αφορά το δείγμα του ιλλίτη, οι τιμές της απώλειας πύρωσης ξεκινάνε από το 2,42% στους 500°C και φτάνουν στο 6,45% στους 1.000°C.



Εικόνα 21:Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD)των προϊόντων έψησης του καολινίτη.Κln=Καολινίτης, ill=Ιλλίτης, Qz=Χαλαζίας, Tlc=Τάλκης, Ant=Ανατάσης, Sp=Σπινέλιος. Η παρουσία τάλκη οφείλεται σε μόλυνση.



Εικόνα 22: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) των προϊόντων έγνησης του ιλλίτη. Chl=Χλωρίτης, ilt=Ιλλίτης, Qz=Χαλαζία, He=Αιματίτης, Ank=Αγκερίτης.

4.2 Αποτελέσματα της κατανομής μεγέθους κόκκων των αρχικών δειγμάτων ιλλίτη και καολινίτη με κοκκομετρικό αναλυτή ακτίνων laser.

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη μελέτη κατανομής μεγέθους των κόκκων, για τα αρχικά δείγματα ιλλίτη και καολινίτη που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, σε διαγράμματα αθροιστικής συχνότητας εμφάνισης (Εικόνα 23) και καμπυλών κατανομής μεγέθους (Εικόνα 24), ως προς τη διάμετρο των κόκκων τους (σε ημιλογαριθμική κλίμακα).

Μετά την παρατήρηση αυτών των διαγραμμάτων μπορεί να γίνει ο προσδιορισμός ποσοτικών μεγεθών, όπως για παράδειγμα το εύρος των διαμέτρων των κόκκων του υλικού αλλά και το ποσοστό (κατά βάρος) του υλικού, το οποίο είναι μικρότερο από κάποια συγκεκριμένη διάμετρο. Τέλος, είναι δυνατόν να προσδιοριστούν και οι διάμετροι d_{10} , d_{30} , d_{50} , d_{60} και d_{90} του δείγματος.

Η ομοιομορφία ενός υλικού, μπορεί να καθοριστεί από την κλίση της αθροιστικής καμπύλης συχνότητας μεταξύ των διαμέτρων d_{10} και d_{60} . Αριθμητικά εκφράζεται ως συντελεστής ομοιομορφίας ή ανομοιομορφίας U (uniformity coefficient) και προέρχεται από την αναλογία $\frac{d_{60}}{d_{10}}$ του Hazen, όπου d_{10} και d_{60} είναι οι διάμετροι των κόκκων σε ποσοστά διερχόμενων αντίστοιχα 10% και 60% του βάρους πάνω στην αθροιστική καμπύλη κατανομής μεγέθους (Εικόνα 30). Επιπλέον, μπορεί να υπολογιστεί ο βαθμός διαβάθμισης C_c ενός υλικού με τον τύπο (ASTM D2487, 2000) μέσω της αθροιστικής καμπύλης συχνότητας. Ο υπολογισμός γίνεται σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$C_c = \frac{d_{30}^2}{d_{60} \times d_{10}}$$

Όπου :

- d_{10} και d_{60} είναι οι διάμετροι των κόκκων σε ποσοστά διερχόμενων αντίστοιχα 10% και 60%.
- d_{30} , είναι η διάμετρος των κόκκων σε ποσοστό διερχόμενων 30%.

Ο συντελεστής C_c χαρακτηρίζει τον βαθμό διαβάθμισης των δειγμάτων ανάμεσα στις διαμέτρους d_{10} και d_{60} σε σχέση με τη διάμετρο d_{30} . Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται αναλυτικά οι τιμές όλων των ανωτέρω μεγεθών που προέκυψαν από τη μελέτη της κοκκομετρικής κατανομής των δειγμάτων.

Ο βαθμός ομοιομορφίας των δύο δειγμάτων προσδιορίζεται από τις τιμές του συντελεστή ομοιομορφίας U . Αν ο συντελεστής ομοιομορφίας U είναι μικρότερος από 8, τότε το υλικό είναι ομοιόμορφο. Στην περίπτωση που ο συντελεστής U ομοιομορφίας είναι μεγαλύτερος από 15, τότε το υλικό είναι ανομοιόμορφο (Γκικόκα, 2014).

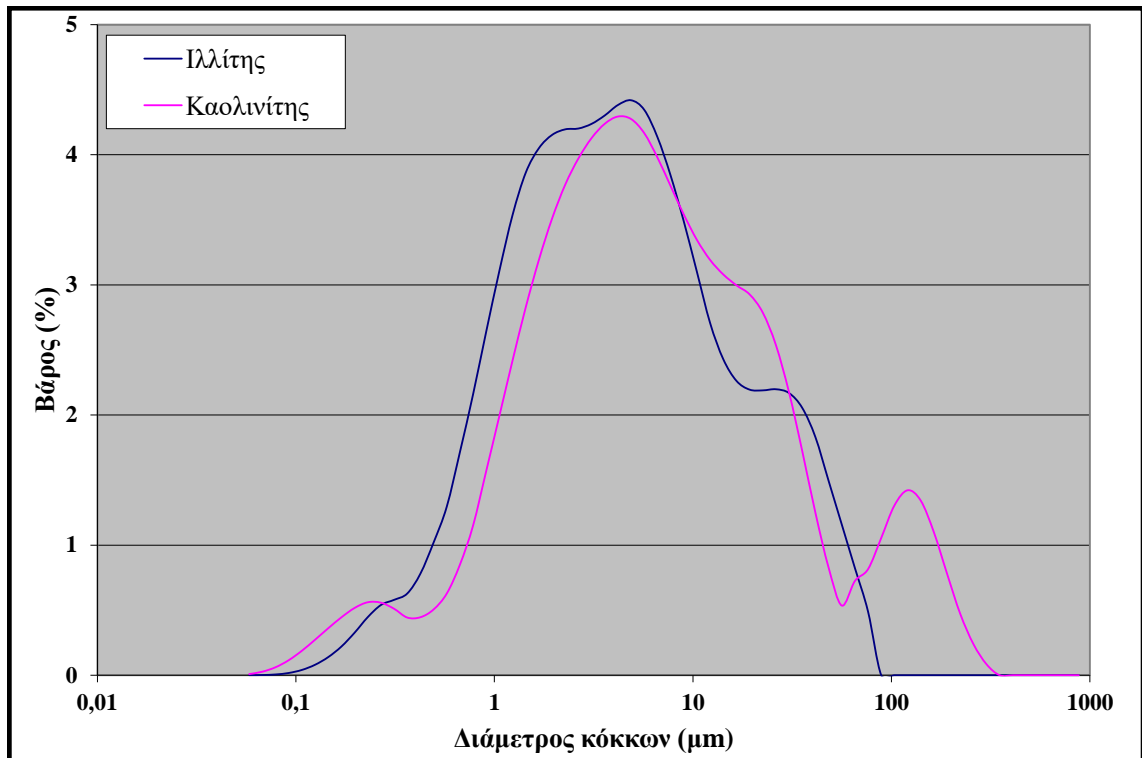
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα τα δυο δείγματα εμφανίζουν ένα σχετικά ικανοποιητικό βαθμό ομοιομορφίας. Το δείγμα του ιλλίτη παρουσιάζει συντελεστή ομοιομορφίας $U=6,69$ και το δείγμα του καολινίτη παρουσιάζει ελαφρά υψηλότερη τιμή ίση με $U=8,03$. Συνεπώς το δείγμα ιλλίτη παρουσιάζεται να είναι συγκριτικά πιο ομοιόμορφο με τον καολινίτη να παρουσιάζει ωστόσο, συγκριτικά καλύτερη διαβάθμιση των κόκκων του μιας και η τιμή του συντελεστή C_c που προκύπτει για το δείγμα αυτό είναι μεγαλύτερη από εκείνη του ιλλίτη.

Πίνακας 3: Αποτελέσματα d_{10} , d_{30} , d_{50} , d_{60} , d_{90} , U και C_c .

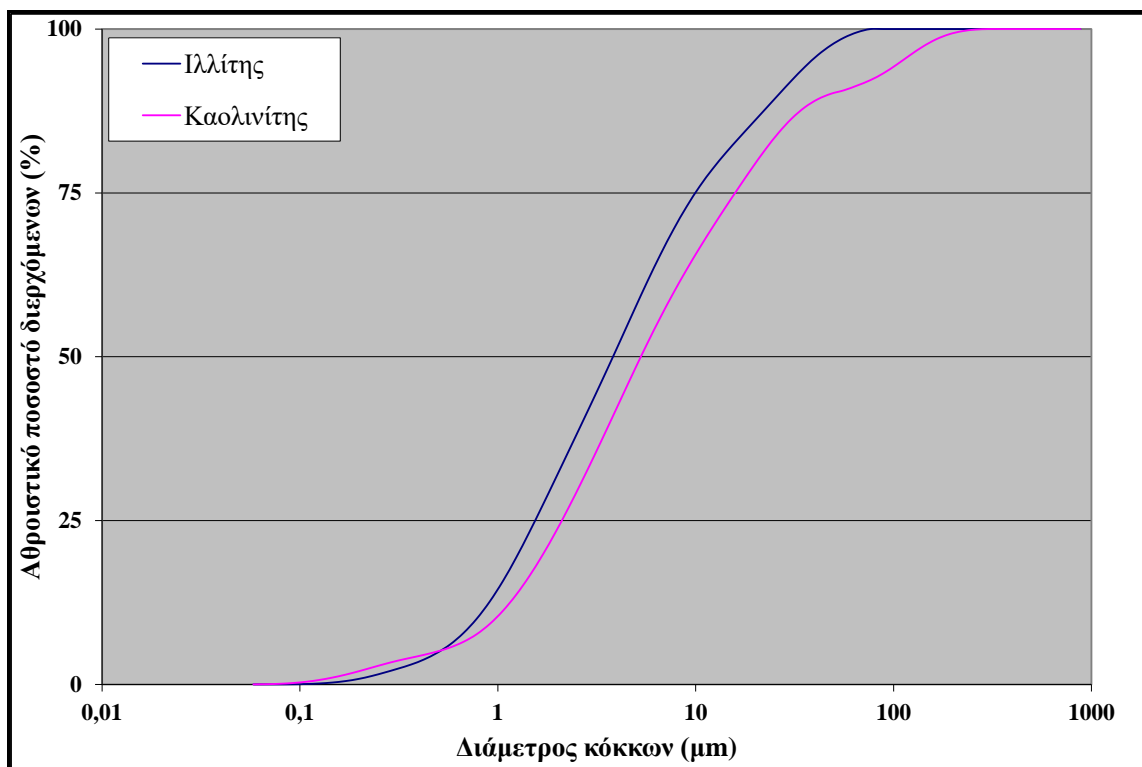
Δείγμα	$d_{10}(\mu\text{m})$	$d_{30}(\mu\text{m})$	$d_{50}(\mu\text{m})$	$d_{60}(\mu\text{m})$	$d_{90}(\mu\text{m})$	U	C_c
Ιλλίτης	0,78	1,86	3,81	5,44	26,58	6,96	0,81
Καολινίτης	0,97	2,56	5,30	7,79	46,56	8,03	0,87

Η κατανομή κόκκων των δυο δειγμάτων είναι κατά κύριο λόγο διπληθυσμιακή. Το δείγμα του ιλλίτη που περιέχει και μεγαλύτερα ποσοστά σε προσμίξεις και ειδικότερα χαλαζία, εμφανίζει μεγαλύτερο ποσοστό πληθυσμού κόκκων με μέγεθος κοντά στα $35\mu\text{m}$, ενώ ο αντίστοιχος πληθυσμός που απαντάται στην καμπύλη συχνότητας του δείγματος καολινίτη έχει μέγεθος περίπου $20\mu\text{m}$,

Η ανάλυση των αθροιστικών καμπυλών κατανομής των μεγέθους κόκκων των αρχικών δειγμάτων φανέρωσε πως από τα αρχικά υλικά ο ιλλίτης παρουσιάζεται περισσότερο λεπτόκοκκος μιας και οι τιμές d_{90} υπολογίστηκαν σε 26,58 και 46,56 για το δείγμα ιλλίτη και καολινίτη, αντίστοιχα., Ωστόσο και για τα δυο υλικά η αρχική τους κοκκομετρική κατανομή χαρακτηρίζεται ως αρκετά λεπτομερής.



Εικόνα 23: Καμπύλες συχνότητας από την κοκκομετρική ανάλυση των αρχικών δειγμάτων ιλλίτη και καολινίτη.



Εικόνα 24: Αθροιστικές καμπύλες κατανομής μεγέθους κόκκων των αρχικών δειγμάτων ιλλίτη και καολινίτη.

4.3 Αποτελέσματα της μελέτης φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, ως μια ποιοτική αξιολόγηση της μετατροπής των ορυκτολογικών φάσεων των δειγμάτων ιλλίτη και καολινίτη κατά το στάδιο της θερμικής τους επεξεργασίας.

Στις εικόνες 25 και 26 παρουσιάζονται τα διαγράμματα φασματοσκοπίας υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) του αρχικού δείγματος του καολινίτη, καθώς και εκείνα των προϊόντων έψησης του υλικού σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Επιπρόσθετα, στις εικόνες 27 και 28 παρουσιάζονται τα διαγράμματα FTIR για το αρχικό δείγμα του ιλλίτη καθώς και για τα αντίστοιχα προϊόντα της θερμικής του επεξεργασίας. Στους Πίνακες 4 & 5, παρουσιάζονται αναλυτικά οι κυριότερες δονήσεις που ανιχνεύτηκαν στα διαγράμματα της μελέτης, στα αρχικά δείγματα και στα προϊόντα της θερμικής τους επεξεργασίας.

Γενικά ο καολινίτης παρουσιάζει τέσσερις χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης στην περιοχή έκτασης των δομικών OH, 3700 έως 3600 cm^{-1} . Η κορυφή κοντά στα 3620 cm^{-1} αντιπροσωπεύει τις εσωτερικές ομάδες του OH μεταξύ των τετραεδρικών και των οκταεδρικών στιβάδων, ενώ οι ταινίες στα 3695, 3669 και 3652 cm^{-1} , προέρχονται από την εσωτερική οκταεδρική επιφάνεια των ομάδων του OH (Hollanders, 2016).

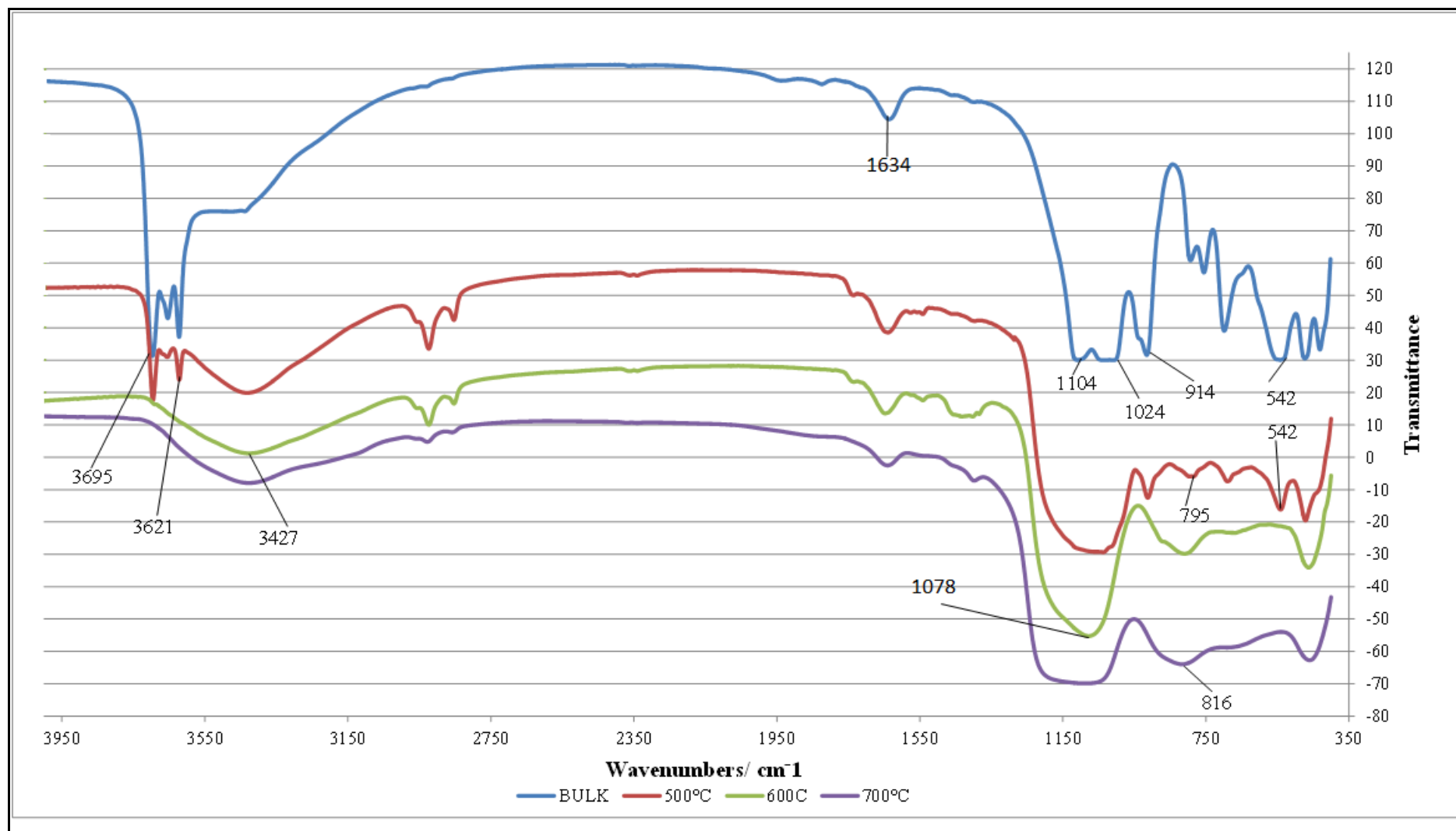
Στην περίπτωση του δείγματος καολινίτη KGa-2, η ατέλεια που παρουσιάζεται στη δομή του εντοπίζεται κυρίως στην περιοχή 3670-3650 cm^{-1} , όπου αντί για δυο ταινίες απορρόφησης παρουσιάζεται μόνο μία ευρεία ταινία κοντά στα 3652 cm^{-1} , ενώ απουσιάζει η ταινία στα 3669 cm^{-1} η οποία εμφανίζεται πάντα σε δομές καολινίτη που είναι καλά κρυσταλλωμένος (Εικόνα 25). Οι υπόλοιπες δυο χαρακτηριστικές ταινίες που αποδίδονται η πρώτη στις εντός επιπέδου συμμετρικές δονήσεις τάσης των OH-ομάδων των οκταεδρικών στιβάδων και η δεύτερη στις δονήσεις τάσης των OH-ομάδων που βρίσκονται μεταξύ των τετραεδρικών και οκταεδρικών στιβάδων, είναι εμφανείς στο φάσμα του αρχικού δείγματος σε 3695 και 3620 cm^{-1} , αντίστοιχα (Madejova, 2003).

Στο φάσμα των 500°C είναι ορατή μια ελάττωση των εντάσεων των δονήσεων σε 3695 και 3620 cm^{-1} , που είναι σαφώς εντονότερη στην ενδιάμεση ταινία στα 3652 cm^{-1} η οποία ταυτόχρονα μετατοπίζεται στα 3655 cm^{-1} , σε σχέση με το φάσμα του αρχικού δείγματος. Οι μεταβολές αυτές σχετίζονται με τη διαδικασία αφυδροξυλίωσης που λαμβάνει χώρα και τη συνεπακόλουθη μετατροπή του καολινίτη σε μετακαολινίτη, η οποία φαίνεται πως

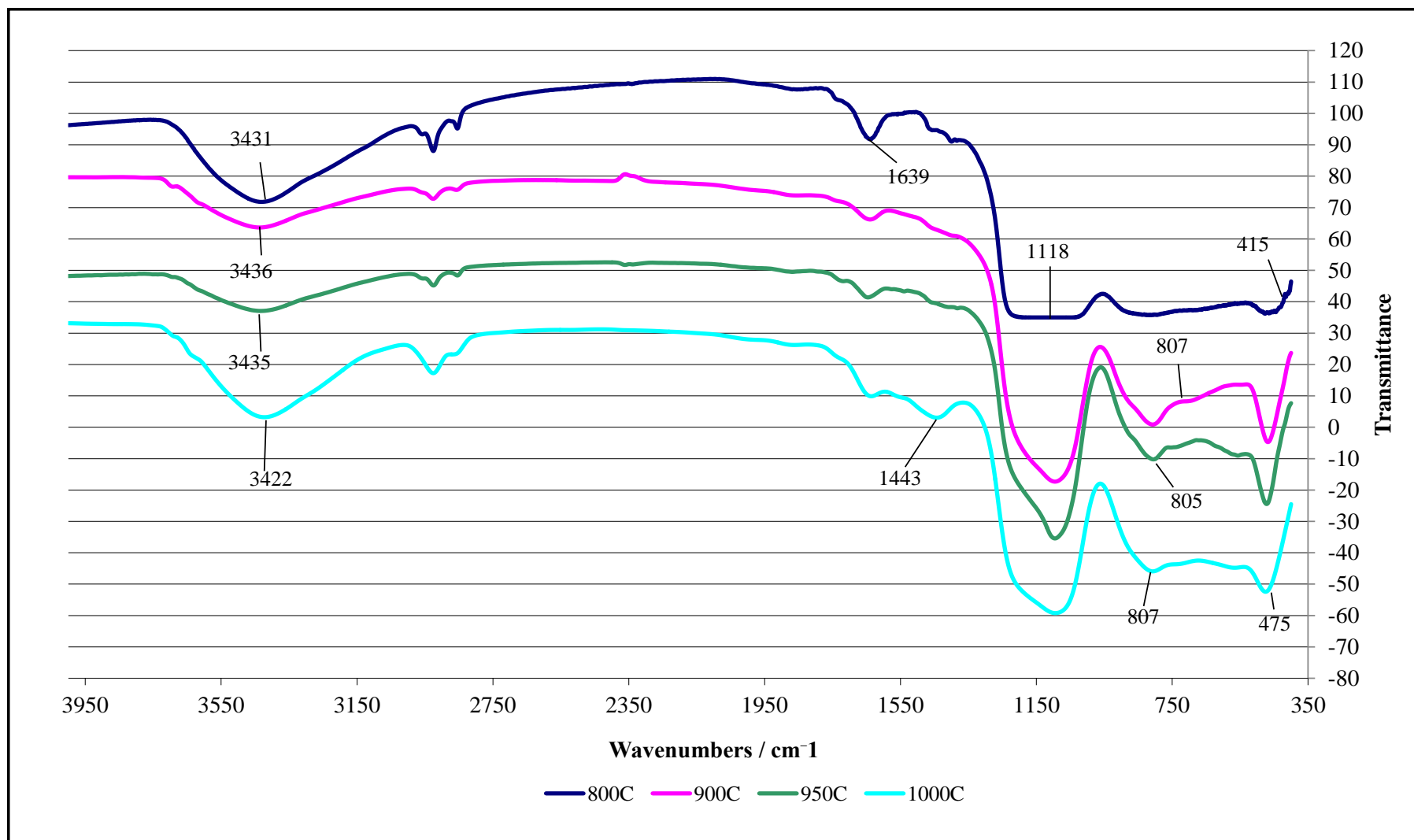
ολοκληρώνεται πλήρως στη θερμοκρασία των 600°C, όπου δεν ανιχνεύτηκε καμία από αυτές τις τρεις αυτές χαρακτηριστικές ταινίες στο φάσμα FTIR. Στην ίδια θερμοκρασία η κορυφή με την ισχυρή δόνηση σε 1078 cm⁻¹, αποδίδεται στο σχηματισμό του μετακαολινίτη (Chukanov & Chervonnyi, 2016). Η παρουσία άμορφου υλικού στα προϊόντα της θερμικής επεξεργασίας του καολινίτη η οποία είχε σχολιαστεί στα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των προϊόντων της έψησης, σχετίζεται με την παρουσία τριών χαρακτηριστικών ταινιών κοντά στα 1095, 807 και 470 cm⁻¹ που είναι ορατές σε όλα τα φάσματα μετά τους 700°C (Farmer, 1974).

Πίνακας 4: Μεταβολή των χαρακτηριστικών δονήσεων του αρχικού δείγματος καολινίτη και των προϊόντων έψησης του σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας, στη μελέτη FTIR.

Wavenumbers (cm ⁻¹)	Αρχικό δείγμα Καολινίτη	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	950 °C	1000 °C
Από 3695 έως 1634	3695	3695	3427	3427	3431	3436	3435	3422
	3652	3655	1647	1640	1639	1639	1645	1636
	3620	3621	1432					1443
	3433	3432						
	1634	1638						
Από 1104 έως 754	1104	1037	1078	1094	1094	1095	1095	1094
	1024	912	810	816	814	807	805	807
	914	795						
	792							
	754							
Από 697 έως 429	697	690	463	460	475	468	472	475
	542	541			415			
	472	471						
	429							



Εικόνα 25: Διαγράμματα φασματοσκοπίας υπερώθρου (FTIR) του αρχικού δείγματος καολινίτη και των προϊόντων της έψης του, σε θερμοκρασίες 500, 600 και 700 °C.

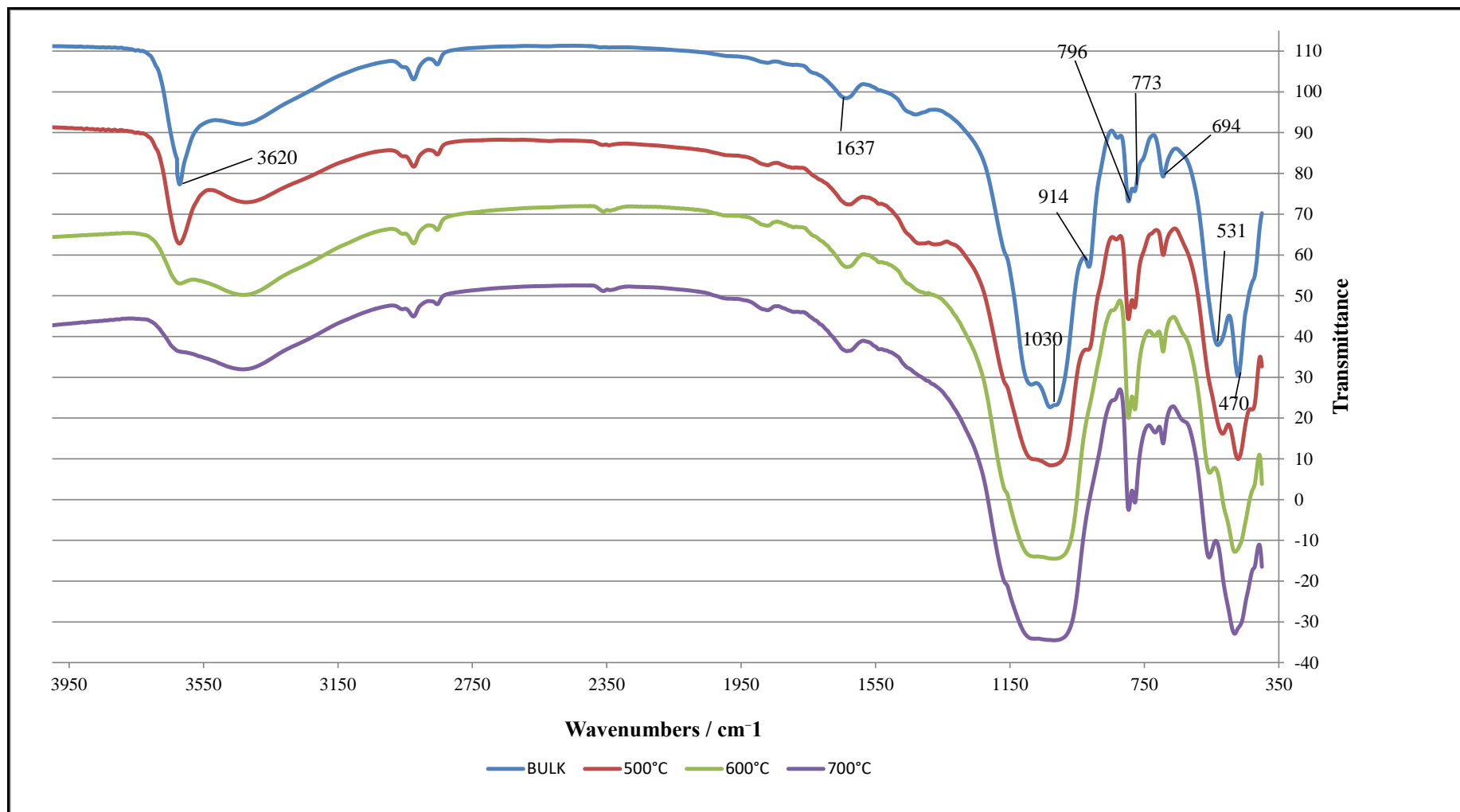


Εικόνα 26: Διαγράμματα φασματοσκοπίας υπεράυθρου (FTIR) των προϊόντων της έψησης του δείγματος καολινίτη, σε θερμοκρασίες 800, 900, 950 και 1000°C

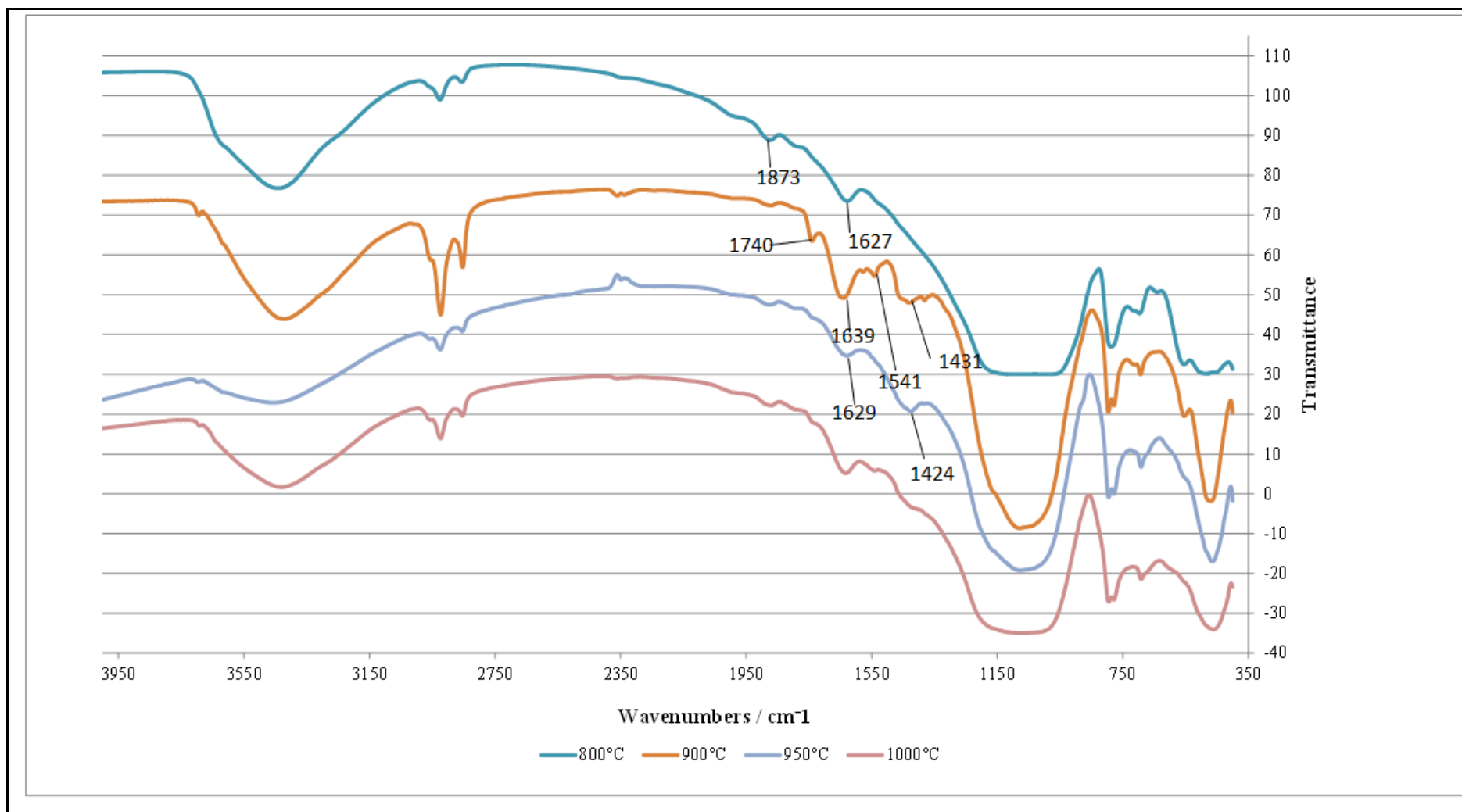
Στην περίπτωση των φασμάτων FTIR για τα δείγματα του ιλλίτη, μόνο μια μοναδική ταινία στα 3623 cm^{-1} είναι παρούσα στα φάσματα στην περιοχή MIR. Η ταινία αυτή του ιλλίτη που οφείλεται στις δονήσεις έκτασης Al-Al-OH είναι παρούσα μέχρι και το φάσμα των 900°C , ενώ απουσιάζει σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η παρατήρηση αυτή βρίσκεται σε καλή συσχέτιση με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης, όπου η διάσπαση του ιλλίτη καταγράφηκε σε θερμοκρασίες πλησίον των 950°C . Χαρακτηριστικές της έντονης παρουσίας ποσότητας χαλαζία τόσο στο αρχικό δείγμα και στα προϊόντα της θερμικής επεξεργασίας, είναι και οι δονήσεις του συγκεκριμένου ορυκτού σε 797, 778 και 695 cm^{-1} περίπου, που παρατηρούνται στα φάσματα όλων των θερμοκρασιών.

Πίνακας 5. Μεταβολή των χαρακτηριστικών δονήσεων του αρχικού δείγματος ιλλίτη και των προϊόντων έψης του σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας, στη μελέτη FTIR.

Wavenumbers (cm^{-1})	Αρχικό δείγμα Ιλλίτη	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	950 °C	1000 °C
Από 3620 έως 1637	3620	3621	3623	3623	3623	3423	3457	3431
	1637	3422	3431	3432	3441	1740	1629	1632
		1626	1636	1635	1873	1639	1424	
					1627	1541		
						1431		
Από 1030 έως 773	1030	1025	1015	1019	1053	1078	1074	1067
	914	797	797	796	788	796	795	795
	796	778	778	778		778	778	778
	773			717				
Από 694 έως 470	694	693	694	694	696	693	692	691
	531	517	555	557	555	554	464	461
	470	471	480	481	480	469		



Εικόνα 27: Διαγράμματα φασματοσκοπίας υπερώθρου (FTIR) του αρχικού δείγματος ιλλίτη και των προϊόντων έψησής του, σε θερμοκρασίες 500, 600 και 700 °C.



Εικόνα 28: Διαγράμματα φασματοσκοπίας υπεράυθρου (FTIR) των προϊόντων της έγνησης του δείγματος υλίτη, σε θερμοκρασίες 800, 900, 950 και 1000 °C.

4.4 Αποτελέσματα της δοκιμής Chappelle

Προκειμένου να εκτιμηθεί η δραστικότητα των ποζολανικών υλικών, γίνεται χρήση διαφόρων μεθόδων, οι οποίες αξιοποιούν την αντίδραση της κατανάλωσης CaO . Κατ' αυτόν τον τρόπο καταγράφεται η ελάττωση του περιεχόμενου CaO σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα και υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Η δοκιμή αυτή αποτελεί μια ταχεία μέθοδο μελέτης της πορείας της αντίδρασης του υλικού με την υδράσβεστο.

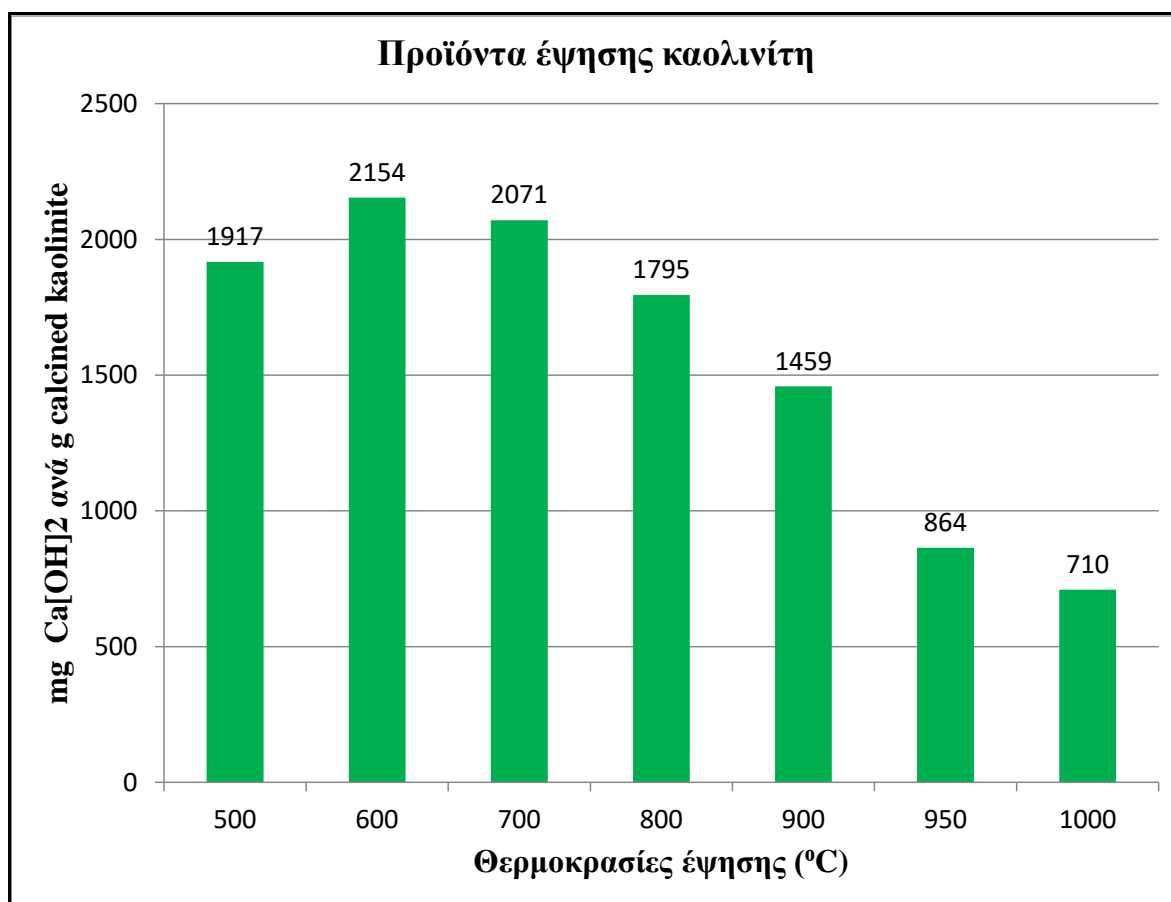
➤ Καολινίτης

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεθόδου Chappelle που δείχνουν την αξιολόγηση της ποζολανικότητας του καολινίτη. Η επίδραση του CaO στα διαλύματα είναι ιδιαίτερα φανερή και φαίνεται να παρουσιάζονται διαφοροποιήσεις στα δυο διαγράμματα. Οι τιμές της δοκιμής Chappelle για τα προϊόντα της θερμικής επεξεργασίας καολινίτη με χρήση 2g CaO ως υλικού αναφοράς είναι αρκετά υψηλότερες από τις τιμές Chappelle για τα προϊόντα της θερμικής επεξεργασίας του καολινίτη με χρήση 3g CaO ως υλικού αναφοράς. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτού, φαίνεται ιδιαίτερα έντονα στην θερμοκρασία των 600°C εφόσον η διαφορά στις τιμές φτάνει το 15,78%. Αυτό συμβαίνει, γιατί όταν γίνεται ανάμιξη 2g CaO με 1g καολινίτη η ποζολάνη δεσμεύει περισσότερο Ca(OH)_2 . Αντιθέτως, όταν η ανάμιξη γίνεται με 3g CaO και 1g καολινίτη, η ποζολάνη δεσμεύει λιγότερο Ca(OH)_2 .

Με αύξηση της θερμοκρασίας έψησης η τιμή Chappelle ελαττώνεται και στις δυο περιπτώσεις. Η αιτία που προκαλεί τη μείωση αυτή βασίζεται στις εσωτερικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αύξηση της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα στους 500°C οι τιμές Chappelle φαίνονται να είναι υψηλές, στους 600°C υπάρχει κορύφωση της ποζολανικότητας, πράγμα λογικό εφόσον σε αυτή την θερμοκρασία έψησης δημιουργείται ο μετακαολίνης, ο οποίος είναι ένα ιδιαίτερα ενεργό υλικό. Τέλος, από τους 700°C έως τους 1000°C οι τιμές εμφανίζουν μια σταδιακή μείωση, αυτό συμβαίνει διότι ο καολινίτης στις υψηλές θερμοκρασίες χάνει τη δραστικότητά του.

Πίνακας 6 : Πίνακας αποτελεσμάτων της δοκιμής Chapelle για τα προϊόντα της θερμικής επεξεργασίας των δειγμάτων καολινίτη (χρήση 2 g CaO ως υλικού αναφοράς)

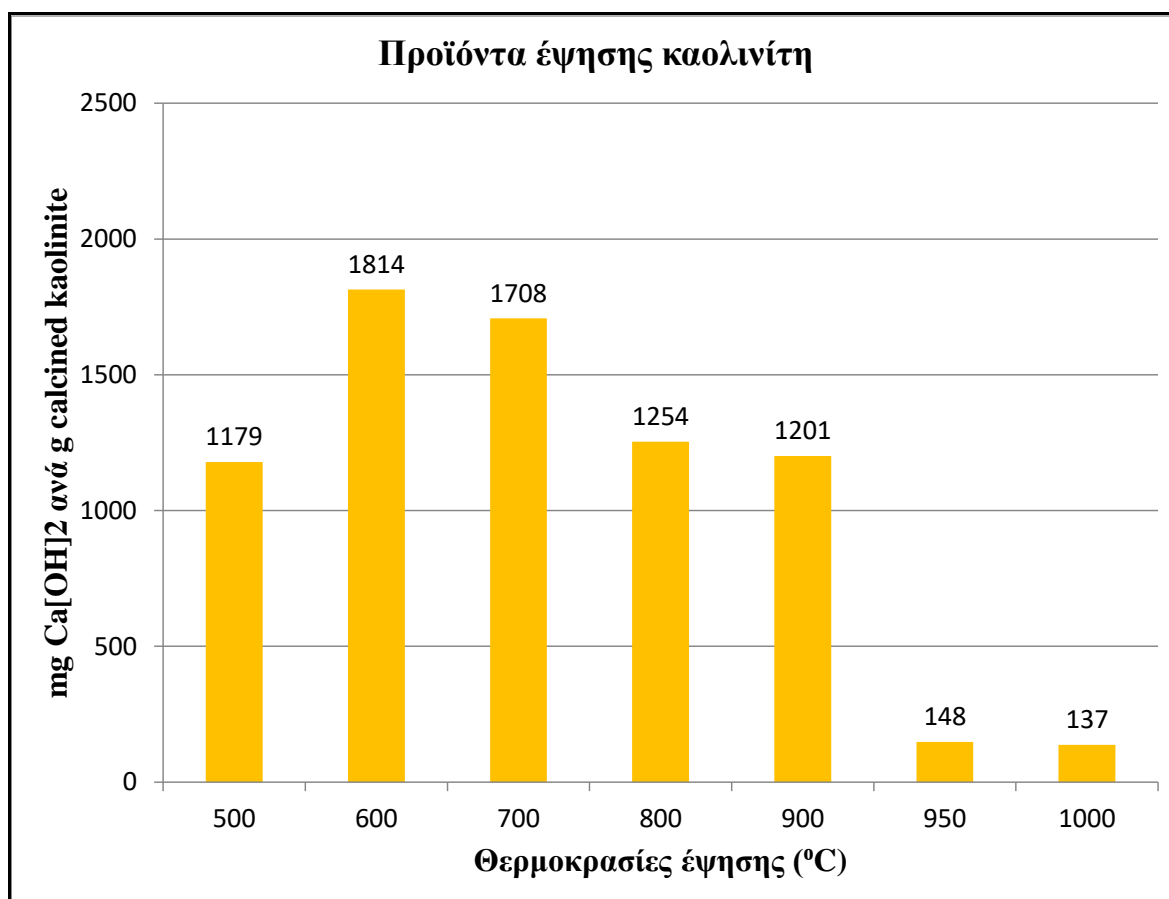
Θερμοκρασίες έψησης (°C)	HCl (ml)	74/56	Τυφλό 2g (ml)	Τιμή Chapelle mg Ca(OH) ₂ /g calcined kaolinite
1000	49,00	1,32	67	710
950	45,10	1,32	67	864
900	30,00	1,32	67	1459
800	21,50	1,32	67	1795
700	14,50	1,32	67	2071
600	12,40	1,32	67	2154
500	18,40	1,32	67	1917



Εικόνα 29: Μεταβολή των τιμών της δοκιμής Chapelle για τα προϊόντα της θερμικής επεξεργασίας των δειγμάτων καολινίτη (χρήση 2 g CaO ως υλικού αναφοράς)

Πίνακας 7: Πίνακας αποτελεσμάτων της δοκιμής Chapelle για τα προϊόντα της θερμικής επεξεργασίας των δειγμάτων καολινίτη (χρήση 3 g CaO ως υλικού αναφοράς)

Θερμοκρασίες έψησης (°C)	HCl (ml)	74/56	Τυφλό 3g (ml)	Τιμή Chapelle mg Ca(OH) ₂ /g calcined kaolinite
1000	89,50	1,32	94,40	137
950	89,10	1,32	94,40	148
900	51,50	1,32	94,40	1201
800	49,60	1,32	94,40	1254
700	33,40	1,32	94,40	1708
600	29,60	1,32	94,40	1814
500	52,30	1,32	94,40	1179



Εικόνα 30: Μεταβολή των τιμών της δοκιμής Chapelle για τα προϊόντα της θερμικής επεξεργασίας των δειγμάτων καολινίτη (χρήση 3 g CaO ως υλικού αναφοράς)

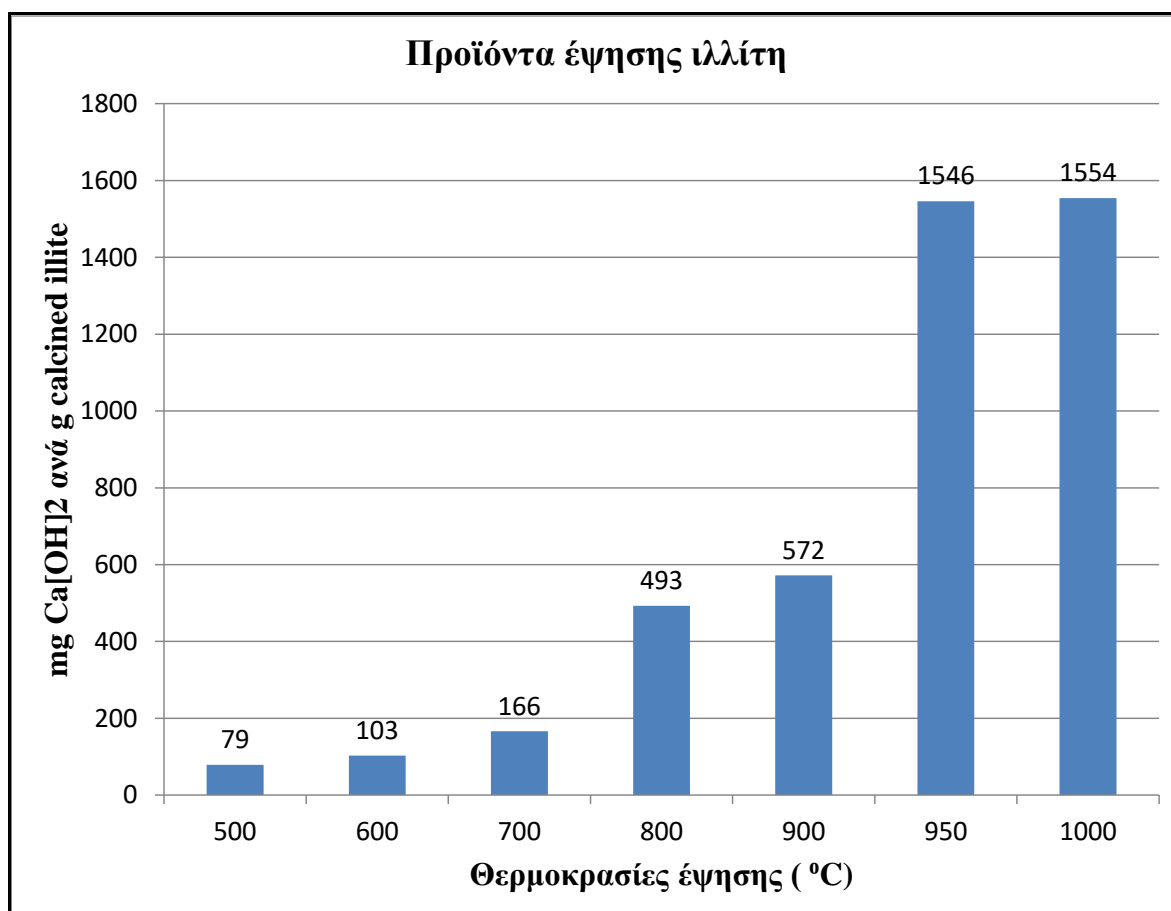
➤ **Ιλλίτης**

Η αξιολόγηση της ποζολανικότητας των προϊόντων της θερμικής επεξεργασίας των δειγμάτων του ιλλίτη γίνεται με τρόπο αντίστοιχο όπως έγινε και για τα δείγματα του καολινίτη. Από τους πίνακες είναι δυνατόν να αντληθούν χρήσιμες πληροφορίες τόσο για τα ml του HCl που καταναλώθηκαν όσο και για τις τελικές τιμές Chappelle. Πιο συγκεκριμένα παρατηρείται πως στην τιτλοδότηση το τυφλό διάλυμα που περιείχε 2g CaO και 250 ml H₂O προσρόφησε 67 ml HCl (πίνακας 8) ενώ το τυφλό διάλυμα που περιείχε 3g CaO και 250 ml H₂O προσρόφησε 94,4 ml HCl (πίνακας 9). Επομένως υπάρχει μια διαφορά της τάξεως του 29%.

Όσο αναφορά τα διαγράμματα υπάρχει μια σταδιακή αύξηση της ποζολανικότητας. Στους 500°C οι τιμές της ποζολανικότητας παρουσιάζονται αρκετά μικρές ενώ από τους 900°C μέχρι τους 1000°C η δραστηριότητα του ιλλίτη εκτινάσσεται, πράγμα λογικό εφόσον ο ιλλίτης γίνεται ένα αρκετά ενεργό υλικό όταν ψηθεί στη θερμοκρασία των 900°C. Σημαντικό είναι να αναφερθεί επίσης, πως ο χαλαζίας δεν συνεισφέρει καθόλου στην αύξηση της ποζολανικότητας του σχιστόλιθου καθώς αυτός παραμένει μέχρι και στις υψηλές θερμοκρασίες έψησης (π.χ 900°C, 950°C και 1000°C) και είναι μια καθαρά κρυσταλλική φάση. Η παραπάνω αναφορά μπορεί να επιβεβαιωθεί και από τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των προϊόντων έψησης του ιλλίτη. Στα ακτινογραφήματα αυτά, παρατηρήθηκε ότι είναι ισχυρές οι δύο κύριες εντάσεις των ανακλάσεων της περιεχόμενης ποσότητας χαλαζία στο δείγμα ακόμα και στους 1000°C έψησης του δείγματος. Τέλος, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ημιποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης το δείγμα του ιλλίτη αποτελείται από περισσότερα ποσοστά προσμίξεων τα οποία έχουν επίδραση στην ποζολανική συμπεριφορά του μετά την έψηση.

Πίνακας 8 : Πίνακας αποτελεσμάτων της δοκιμής Chapelle για τα προϊόντα της θερμικής επεξεργασίας των δειγμάτων ιλλίτη (χρήση 2 g CaO ως υλικού αναφοράς)

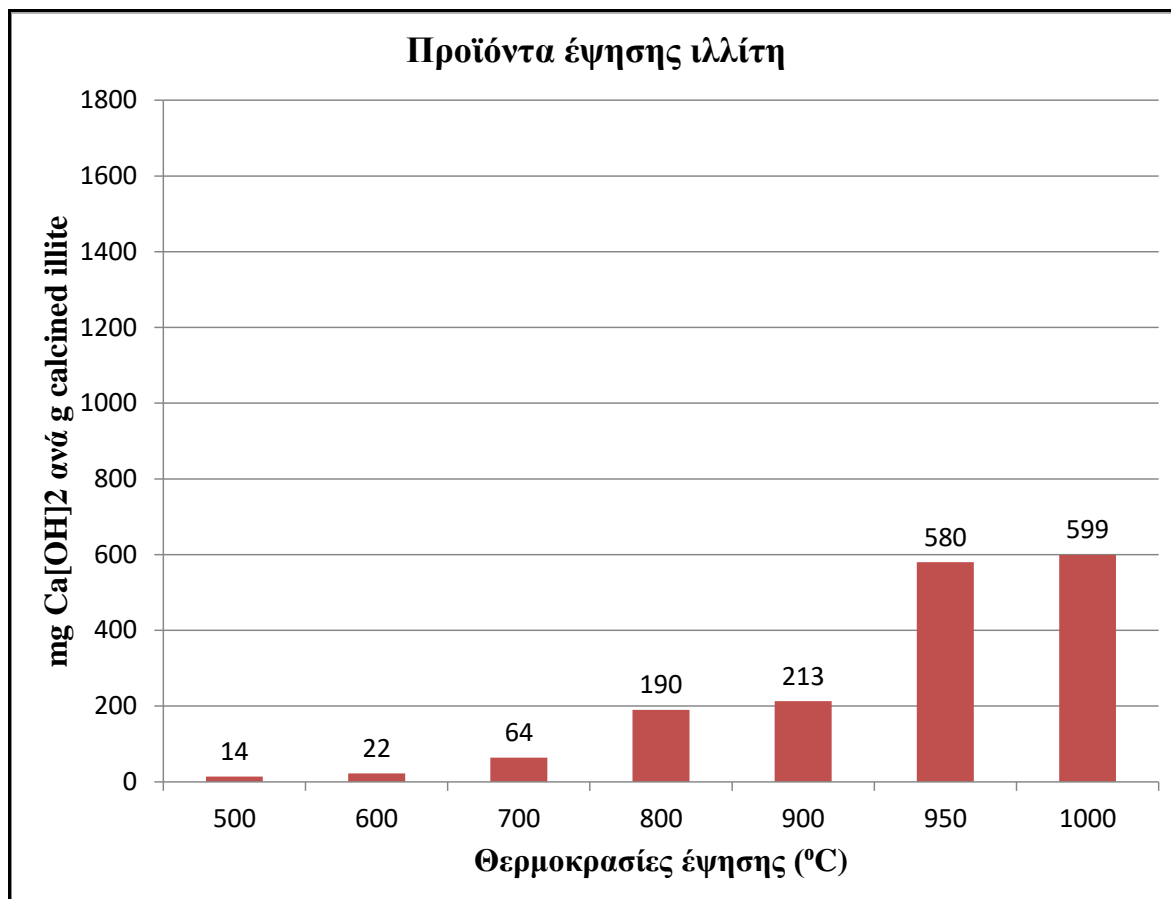
Θερμοκρασίες έψησης (°C)	HCl (ml)	74/56	Τυφλό 2g (ml)	Τιμή Chapelle mg Ca(OH) ₂ /g calcined illite
1000	27,60	1,32	67,00	1554
950	27,80	1,32	67,00	1546
900	52,50	1,32	67,00	572
800	54,50	1,32	67,00	493
700	62,80	1,32	67,00	166
600	64,40	1,32	67,00	103
500	65,00	1,32	67,00	79



Εικόνα 31: Μεταβολή των τιμών της δοκιμής Chapelle για τα προϊόντα της θερμικής επεξεργασίας των δειγμάτων ιλλίτη (χρήση 2 g CaO ως υλικού αναφοράς)

Πίνακας 9: Πίνακας αποτελεσμάτων της δοκιμής Chapelle για τα προϊόντα της θερμικής επεξεργασίας των δειγμάτων ιλλίτη (χρήση 3 g CaO ως υλικού αναφοράς)

Θερμοκρασίες (°C)	HCl (ml)	74/56	Τυφλό 3g (ml)	Τιμή Chapelle mg Ca(OH) ₂ /g calcined illite
1000	73,00	1,32	94,40	599
950	73,70	1,32	94,40	580
900	86,80	1,32	94,40	213
800	87,60	1,32	94,40	190
700	92,10	1,32	94,40	64
600	93,60	1,32	94,40	22
500	93,90	1,32	94,40	14

**Εικόνα 32:** Μεταβολή των τιμών της δοκιμής Chapelle για τα προϊόντα της θερμικής επεξεργασίας των δειγμάτων ιλλίτη (χρήση 3 g CaO ως υλικού αναφοράς)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Συμπεράσματα

Ύστερα από την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας και της επεξεργασίας των αποτελεσμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας, προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα :

- Από το λογισμικό AutoQuan παρατηρήθηκε ότι τα ποσοστά συμμετοχής των φάσεων στο ολικό δείγμα του καολινίτη είναι (% κ.β.): 94,8 % καολινίτης, 2,1 % ιλλίτης, 2,5 % ανατάσης και 0,5 % χαλαζίας. Αντίστοιχα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ημιποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης το δείγμα του ιλλίτη αποτελείται από (% κ.β.): 73.2 % ιλλίτη/μαρμαρυγία, 22,6 % χαλαζία, 1,2% αγκερίτη, και 2,3% χλωρίτη. Διαπιστώνεται λοιπόν πως το δείγμα ιλλίτη έχει σαφώς περισσότερα ποσοστά προσμίξεων σε σχέση με το δείγμα του καολινίτη που είναι πιο αμιγές.
- Σύμφωνα με τα ακτινογραφήματα των προϊόντων έψησης του δείγματος του καολινίτη φαίνεται πως στη θερμοκρασία των 600°C ολοκληρώνεται η διαδικασία της θερμικής διάσπασης του ορυκτού. Συνεπώς, στην θερμοκρασία αυτή ολοκληρώνεται η διαδικασία αφυδροξυλίωσης του και έτσι δημιουργείται ο μετακαολίνης ο οποίος εμφανίζει εξαιρετικές ποζολανικές ιδιότητες.
- Στα ακτινογραφήματα των προϊόντων έψησης του δείγματος που περιέχει ιλλίτη, παρατηρείται πως η καταστροφή της κρυσταλλικής του δομής καθώς και η πορεία αφυδροξυλίωσης του, λαμβάνει χώρα σταδιακά και σχεδόν ολοκληρώνεται όταν η θερμική επεξεργασία του δείγματος γίνεται σε θερμοκρασία άνω των 950°C. Οι δυο κύριες ανακλάσεις του χαλαζία στο δείγμα είναι ισχυρές ακόμη και στους 1000°C, πράγμα που επηρεάζει την ποζολανικότητα του ιλλίτη.
- Από τα αποτελέσματα της κατανομής μεγέθους κόκκων των αρχικών δειγμάτων ιλλίτη και καολινίτη με αναλυτή ακτίνων laser προέκυψε ότι και τα δυο δείγματα παρουσιάζουν ένα σχετικά ικανοποιητικό βαθμό ομοιομορφίας. Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα του ιλλίτη φαίνεται να είναι πιο ομοιόμορφο με τον καολινίτη να παρουσιάζει ωστόσο, συγκριτικά καλύτερη διαβάθμιση των κόκκων του μιας και η τιμή του συντελεστή CC που προκύπτει για το δείγμα αυτό είναι μεγαλύτερη από εκείνη του ιλλίτη. Όπως προκύπτει από τη μελέτη των διαγραμμάτων Η κατανομή των κόκκων των δυο δειγμάτων είναι κατά κύριο λόγο διπληθυσμιακή. Τέλος, ο ιλλίτης

παρουσιάζεται περισσότερο λεπτόκοκκος από τον καολινίτη. Ωστόσο και για τα δυο υλικά η κατανομή χαρακτηρίζεται ως αρκετά λεπτομερής.

- Στα αποτελέσματα του δείγματος του καολινίτη KGa-2 της μελέτης φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) παρουσιάζονται τρεις χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης κοντά στα 3620 cm⁻¹, 3695 cm⁻¹ και 3652 cm⁻¹. Η ένταση των δονήσεων αυτών ελαττώνεται στο φάσμα των 500°C. Η ελάττωση οφείλεται στη διαδικασία της αυδροξυλίωσης και στην μετατροπή του καολινίτη σε μετακαολινίτη, που ολοκληρώνεται στη θερμοκρασία των 600°C. Στη θερμοκρασία αυτή δεν ανιχνεύεται καμία από τις τρεις αυτές ταινίες, ανιχνεύεται όμως η ταινία στα 1078 cm⁻¹ που αντιστοιχεί στον μετακαολίνη. Τέλος, σε όλα τα φάσματα μετά τους 700°C παρουσιάζονται οι ταινίες στα 1095 cm⁻¹, 807 cm⁻¹ και 470 cm⁻¹ οι οποίες αντιστοιχούν στην παρουσία άμορφου υλικού.
- Στα φάσματα που αφορούν τα διαγράμματα φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR) για τα δείγματα του ιλλίτη προκύπτει πως υπάρχει μια μόνο χαρακτηριστική ταινία στα 3623 cm⁻¹, η οποία είναι παρούσα μέχρι και το φάσμα των 900°C. Επίσης, οι δονήσεις του χαλαζία τόσο στο αρχικό δείγμα όσο και στα προϊόντα έψησης παρατηρούνται στα φάσματα όλων των θερμοκρασιών. Επομένως, η φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR) επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα των ακτινογραφημάτων των προϊόντων έψησης του δείγματος του ιλλίτη.
- Ύστερα από την παρατήρηση και την μελέτη των αποτελεσμάτων Chappelle που δείχνουν την αξιολόγηση της ποζολανικότητας του καολινίτη προκύπτει ότι, το ορυκτό αυτό είναι εξαιρετικά ποζολανικό στην θερμοκρασία έψησης των 600°C, εφόσον τότε δημιουργείται ο μετακαολίνης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η ποζολανική δραστηριότητα του μετακαολίνης σχετίζεται άμεσα με την κρυσταλλικότητα του καολινίτη. Ένας καλά κρυσταλλωμένος καολινίτης μετατρέπεται σε ένα λιγότερο δραστικό μετακαολίνη. (Kakali et al. 2001) . Στην παρούσα διπλωματική εργασία το δείγμα του καολινίτη KGa-2 που χρησιμοποιήθηκε είναι φτωχά κρυσταλλωμένο, γι αυτό τον λόγο ο μετακαολίνης που προκύπτει από την έψηση είναι ένα εξαιρετικά ποζολανικό υλικό.
- Όσον αφορά την αξιολόγηση της ποζολανικότητας των προϊόντων έψησης του ιλλίτη φαίνεται πως το ορυκτό αυτό είναι ιδιαίτερα δραστικό στις θερμοκρασίες 900°C, 950°C και 1000°C. Η παρουσία προσμίξεων και ειδικότερα η παρουσία του χαλαζία, που είναι κρυσταλλική φάση, δεν συνεισφέρει στην ποζολανικότητα.

Βιβλιογραφία

Ελληνική βιβλιογραφία

- Γκικόκα Α., (2014). Ορυκτολογική και γεωχημική μελέτη ιζημάτων από Νεογενείς λεκάνες της Κρήτης. Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Θεοδωρίκας Σ., (2010). Ορυκτολογία-Πετρολογία, Εκδόσεις Ερωδίδος, Θεσσαλονίκη.
- Κανελλόπουλος Χ., (2017). Περιθλασιομετρία ακτίνων-Χ (XRD). Οδηγός εκτέλεσης και αποτίμησης ακτινοδιαγραμμάτων με χρήση του λογισμικού EVA της Bruker. Συνοδευτικές σημειώσεις παραδόσεων,. Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.
- Καραντζή Α., (2007). Κατανομή ορυκτολογικών φάσεων σε πελαγικά ιζήματα με υδρίτες της περιοχής ηφαιστειών λάσπης Αναξίμανδρος στην ανατολική μεσόγειο. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Μιχόπουλος Α., (2010). Ισόθερμες προσρόφησης του Cu(II), Zn(II), Ni(II), Cd(II) από καολινίτη καθώς και από δύο εδάφη της τάξεως των Alfisols. Μεταπτυχιακή Μελέτη, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.
- Μπουρλίβα Α., (2013). Χρήση φυσικών αργίλων στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων στα υδάτινα διαλύματα και αστικά λύματα. Διδακτορική διατριβή. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Νικολαΐδης Α., (2016). Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier χρονικής ανάλυσης της οξειδοαναγωγας της BaZ από το βακτήριο *thermos thermophilus*. Διδακτορική διατριβή, Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο Κύπρου, Λεμεσός.
- Πήλιχος Μ., (2014). Γεωλογική χαρτογράφηση στην περιοχή Πόρτο Εννιά της Αττικής. Πτυχιακή Εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα.
- Σωτηρέλης Ν., (2016): Μελέτη αλληλεπίδρασης οξειδίου του γραφενίου και καολινίτη σε πειράματα διαλείποντος έργου και κορεσμένης στήλης. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Τάντος Β., Παπαϊωάννου Α., (2006) : Δασική Εδαφολογία.
- Τριανταφύλλου Γ., (2011): Αξιολόγηση Νεογενών ασβεστολιθικών πετρωμάτων Κρήτης για τη διερεύνηση δυνατότητας παραγωγής φυσικών υδραυλικών κονιών. Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Τσώλη-Καταγά, (1990). Άργιλοι – Ιδιότητες και εφαρμογές. Πανεπιστημιακά συγγράμματα.
- Φασουλέτου Δ., (2020): Μελέτη αλληλεπίδρασης νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου με καολινίτη. Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Αθήνα.
- Φίτος Μ., (2014). Ποζολανική δραστηριότητα μηχανικά ενεργοποιημένων μετακαολινών και εφαρμογή τους στην τεχνολογία σκυροδέματος. Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Ξένη βιβλιογραφία

- Alp I., Deveci H., Sungun Y.H., Yilmaz A.O., Kesimal A. and Yilmaz E., (2009). Pozzolan Characteristics Of A Natural Raw Material For Use In Blended Cements. Iranian Journal of Science & Technology, Transaction B, Engineering.
- Bish, D. L., Post, J.E., (1989). Powder Diffraction. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, vol 20.
- Brindley, G. W., Brown, G., (1980). Crystal structures of clay minerals and their identification. Mineralogical Society Monograph, n .5.
- Changling He, Bjarne Osbaeck and Emil Makovicky,(1995). Pozzolan reactions of six principal clay minerals: activation, reactivity assessments and technological effects. Cement and Concrete Research.
- Chukanov & Chervonnyi, (2016): Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds.
- Donghuai, Sun, Blomendal, J., Rea, D.K., Vandenberghe, J., Jiang, F., Zhisheng, An, Ruixia Su., (2002). Grain-size distribution functions of polymodal sediments in hydraulic and aeolian environments and numerical partitioning of the sedimentary components. Sedimentary Geology 152 pp. 263-277.
- Fernandez R., Martirena F., Scrivener K., (2010). The origin of the pozzolan activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. Cement and Concrete Research.
- Farmer, V.C., (1974). Infrared Spectra of Minerals, Mineralogical Society, London.
- Ferraz E., Andreajkovicova S., Hajjaji W., Velosa A. L., Santos Silva A. and Rocha F., (2015). Pozzolan Activity of Metakaolins By The French Standard Of The Modified Chapelle Test: A Direct Methodology. ACTA GEODYNAMICA ET GEOMATERIALIA..
- French norm metakaolinite NF-P 18-513, (2009). Chapelle test modified (Annexe A).
- He C., Makovicky E., Osbaeck B., (1995). Thermal stability and pozzolan activity of calcined kaolin. Applied Clay Science.
- Hollanders Sofie, (2016): Pozzolan reactivity of pure calcined clays.
- Iyengar, S. S., Buhrke V. E., Jenkins, R., Smith, D. K., (1997). Sample Preparation for Clays In Preparation of Specimens for X-ray Fluorescence and X-ray Diffraction Analysis. Wiley-VCH.
- Jackson, M. L., (1979). Soil Chemical Analysis - Advanced Course Madison, Wis.
- Konert M. & Vandenberghe J., (1997). Comparison of laser grain size analysis with pipette and sieve analysis: a solution for the underestimation of the clay fraction. Sedimentology 44, 523 – 535.
- Madejova J., (2003). .FTIR techniques in clay mineral studies. Vibrational Spectroscopy, Vol. 31, pp. 1-10.
- Maravelaki-Kalaitzaki P., Kallithrakas-Kontos N., (2003). Pigment and terracotta analyses of Hellenistic figurines in Crete. Analytica Chimica Acta.
- Massazza F., (1993): Pozzolan Cements , Italy.

- Massazza F., (1998): Pozzolana and Pozzolan Cements in : Hewlett, P.C. (ed.) Lea's Chemistry of Cement and Concrete Elsevier, Oxford, pp. 471-635.
- Moore, D. M., Reynolds, R.C., (1989). X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press.
- Moore D, Reynolds R., (1997). X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press; 2nd edition.
- Phung T. T. H., (2013). Metakaolin as an Additive in Composite Cement. Thesis. Bauhaus University: Faculty of Civil Engineering of the Weimar
- Pontes J., Santos Silva A. and Faria P., (2013). Evaluation of Pozzolan Reactivity of Artificial Pozzolans. Materials Science Forum.
- Putnis A., (1995). An Introduction to Mineral Sciences. Cambridge University Press, United Kingdom.
- Quarcioni V.A., Chotoli F.F., Coelho A.C.V., Cincotto M.A., (2014). Indirect and direct Chapelle's methods for the determination of lime consumption in pozzolan materials. IMPRACON STRUCTURES AND MATERIALS JOURNAL.
- Rafia F., Dietmar S., (2019). Influence of heat treatment and mechanical activation on reactivity of natural pozzolan for geopolymer synthesis. Conference paper: Proceedings of 2nd International Conference of Sustainable Building Materials.
- Robertson, R., (1960). Mineral Use Guide, New Zealand, Dunedin, OTAGO: Cleaver-Hume press LTD.
- Singh N. B., 2022. Clays and clay minerals in the construction industry. Minerals 2022.
- Sabir, B.B., Wild, S., Bai, J., (2001). Metakaolin and calcined clays as Pozzolans for concrete: a review. Cement & Concrete Composites, Vol.23, pp. 441-454.
- Taylor, H.F.W., (1997). Cement Chemistry. 2nd edition, London : Thomas Telford
- Tironi A., Trezza M.A., Irassar E.F., Scian A.N., (2012): Thermal treatment of kaolin : effect on the pozzolan activity. Procedia Materials Science.
- Tironi A., Trezza M.A., Scian A.N., Irassar E.F., (2014): Potential use of Argentine kaolinitic clays as pozzolan material Applied Clay Science.
- Tironi, A., Castellano, C., Bonavetti, V., Trezza, M., Scian, A & Irassar, E. (2014). "Kaolinitic calcined clays – Portland cement system: Hydration and properties", Construction and Building Materials, 64, pp.15–221.
- Hoffman, G., (2006). Pozzolans and Supplementary Cementitious Materials. In Industrial Minerals & Rocks, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, 7th Edition.
- Worrall W.E., (1986). Clays and ceramic raw materials. Elsevier applied Science Publishers, London.
- Petit, S. and Madejova, J., (2013). Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Developments in Clay Science, Volume 5, pp. 213-231.
- <https://www.orykta.gr/oryktes-protos-yles-tis-ellados/latomika-orykta/biomihanika-orykta/62-pozolanes>