



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΣΜΕΚΤΙΤΩΝ ΣΕ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ
ΤΗΣ ΜΗΛΟΥ»**

ΘΕΟΔΩΡΙΔΟΥ ΝΙΚΟΛΙΝΑ ΤΖΩΡΤΖΙΝΑ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΔΡ. ΧΡΗΣΤΙΔΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

ΔΡ. ΓΚΑΜΑΛΕΤΣΟΣ ΠΛΑΤΩΝ, ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΔΡ. ΜΑΚΡΗ ΠΑΓΩΝΑ (ΕΔΙΠ)

Χανιά 2024

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	5
ΑΡΓΙΛΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ ΚΑΙ ΣΜΕΚΤΙΤΕΣ	5
1.1 ΓΕΝΙΚΑ	5
1.2 ΓΕΝΕΣΗ ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ	5
1.3 ΔΟΜΗ ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ	7
1.4 Η ΟΜΑΔΑ ΤΟΥ ΣΜΕΚΤΙΤΗ	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	13
ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΕΣ	13
2.1 ΓΕΝΙΚΑ	13
2.2 ΓΕΝΕΣΗ ΤΩΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ	15
2.2.1 Διαγενετική εξαλλοίωση ηφαιστειακής τέφρας ή τόφφων	17
2.2.2 Υδροθερμική εξαλλοίωση πυριγενών πετρωμάτων	17
2.2.3 Δημιουργία ιζημάτων πλούσια σε σμεκτίτη	18
2.2.4 Άλλοι τρόποι γένεσης	18
2.3 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ	19
2.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ	20
2.4.1 Ιοντοανταλλακτική ικανότητα	20
2.4.2 Προσροφητική Ικανότητα	21
2.4.3 Κρυσταλλικό μέγεθος και ειδική επιφάνεια	21
2.4.4 Κρυσταλλική δομή και χημική σύσταση	22
2.4.5 Κolloειδείς και ρεολογικές ιδιότητες	22
2.4.6 Ενυδάτωση και Αφυδάτωση	23
2.4.7 Οργανικές Αντιδράσεις	24
2.5 ΧΡΗΣΕΙΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	31
ΦΟΡΤΙΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ	31
3.1 ΓΕΝΙΚΑ	31
3.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ	31

3.2.1 Μέθοδος αλκυλαμμωνίου (AMM)	32
3.2.2 Μέθοδος που βασίζεται στο χημικό τύπο (SFM)	34
3.2.3 Η Μέθοδος με το πρόγραμμα Layer Charge (Christidis and Eberl, 2003)	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	38
ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ-ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	38
4.2 Πειραματικές τεχνικές	39
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	41
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	41
5.1 Ακτινογραφίες δειγμάτων	41
5.2 Φορτίο Κρυσταλλικής Δομής	50
5.3 Ποιοτικός προσδιορισμός ορυκτολογικών φάσεων στο αργιλικό κλάσμα	53
5.4 Χωρική Απεικόνιση αποτελεσμάτων φορτίου κρυσταλλικής δομής	57
5.4 Αποτελέσματα της κατανομής του ΦΚΔ στο προφίλ της Αγγεριάς	61
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	64
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	64
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	65

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της κατανομής του φορτίου κρυσταλλικής δομής (ΦΚΔ) σμεκτιτών σε τομή κοιτάσματος μπεντονίτη της Ανατολικής Μήλου. Τα δείγματα προέρχονται από το ορυχείο της Αγγεριάς στη Μήλο.

Στα πρώτα κεφάλαια αναλύεται το θεωρητικό υπόβαθρο όσον αφορά στη γένεση και τη δομή των αργιλικών ορυκτών, τους τρόπους γένεσης των κοιτασμάτων μπεντονίτη, η ταξινόμηση των μπεντονιτών, οι χρήσεις καθώς και οι ιδιότητές τους. Τέλος, γίνεται αναφορά στο ΦΚΔ και στις μεθόδους προσδιορισμού του.

Στη συνέχεια περιγράφονται οι πειραματικές τεχνικές που ακολουθήθηκαν, και πιο συγκεκριμένα η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του ΦΚΔ των σμεκτιτών. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια προετοιμασίας των δειγμάτων απομακρύνθηκε το αργιλικό κλάσμα, ακολούθησε κορεσμός με χλωριούχο κάλιο (KCl), φυγοκέντριση των αιωρημάτων -ώστε το αργιλικό κλάσμα να καθιζάνει στον πυθμένα κάθε σωλήνα- και εκ νέου κορεσμός με KCl, έκπλυση των δειγμάτων από την περίσσεια KCl, τοποθέτηση δειγμάτων στους δειγματοφορείς και τέλος ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων με χρήση της μεθόδου της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ κόνεως (PXRD).

Ο προσδιορισμός του ΦΚΔ πραγματοποιήθηκε από τη θέση της βασικής ανάκλασης 001 του σμεκτίτη, σύμφωνα με την τροποποιημένη μέθοδο των Christidis & Eberl (2003). Επιπρόσθετα, το ΦΚΔ μέρους των δειγμάτων συγκρίθηκε με το ΦΚΔ που προσδιορίστηκε από άλλους ερευνητές με την κλασσική μέθοδο των Christidis & Eberl (2003), και πραγματοποιήθηκε γεωστατιστική ανάλυση των δεδομένων που περιλάμβανε αφ' ενός σύγκριση αυτών των τιμών ΦΚΔ σε σχέση με τις τιμές ΦΚΔ που προέκυψαν από την κλασσική μέθοδο από άλλους ερευνητές και αφ' ετέρου πρόβλεψη των τιμών ΦΚΔ σε θέσεις της τομής που δεν υπήρχαν δείγματα. Η απεικόνιση της κατανομής του φορτίου πραγματοποιήθηκε με χρήση του προγράμματος MATLAB.

Συμπερασματικά, όσον αφορά στην κατανομή του ΦΚΔ του σμεκτίτη στην τομή κοιτάσματος, παρατηρούνται σμεκτίτες χαμηλού, ενδιάμεσου και υψηλού φορτίου. Πιο συγκεκριμένα, εντοπίζουμε σμεκτίτες χαμηλού φορτίου στα κεντρικά και ανατολικά τμήματα της τομής, και σμεκτίτες υψηλού φορτίου κυρίως στα ανατολικά αλλά και τα δυτικά τμήματα της τομής.

1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Ο όρος «άργιλος» αναφέρεται σε ένα φυσικό υλικό που αποτελείται κυρίως από λεπτόκοκκα ορυκτά, το οποίο είναι γενικά πλαστικό με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας νερού και σκληραίνει όταν στεγνώσει ή θερμανθεί. Ο όρος «αργιλικό ορυκτό» αναφέρεται σε φυλλοπυριτικά ορυκτά και σε ορυκτά που προσδίδουν πλαστικότητα στην άργιλο και τα οποία σκληραίνουν κατά την ξήρανση ή τη θέρμανση (Guggenheim and Martin, 1995).

Τα αργιλικά ορυκτά είναι το κύριο συστατικό των λεπτόκοκκων ιζημάτων και πετρωμάτων. Αποτελούν σημαντικό συστατικό των εδαφών, θαλάσσιων λιμναίων και δελταϊκών ιζημάτων που καλύπτουν το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας της Γης. Υπάρχουν επίσης σε όλα σχεδόν τα ιζηματογενή πετρώματα, οι εμφανίσεις των οποίων καλύπτουν περίπου το 75% της επιφάνειας της γης. Τα αργιλικά ορυκτά που σχηματίζονται στο έδαφος αντικατοπτρίζουν κυρίως το κλίμα, την αποστράγγιση και τον τύπο πετρώματος που απαντούν στις διάφορες περιοχές (Huggett, 2005).

1.2 ΓΕΝΕΣΗ ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ

Τα ορυκτά της αργίλου που σχηματίζονται σε διαφορετικά περιβάλλοντα υπό ποικίλες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης μπορεί να παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες. Ο τρόπος σχηματισμού έχει ως συνέπεια τις διαφοροποιήσεις στην κρυσταλλοχημική σύσταση, τις φυσικές ιδιότητες, τις φυσικοχημικές ιδιότητες και την τεχνική συμπεριφορά (για παράδειγμα ένας καολίνης που σχηματίζεται σε ένα γεωλογικό περιβάλλον με έναν καολίνη που σχηματίζεται σε ένα άλλο). Οι ειδικές ιδιότητες των αργίλων εξαρτώνται από την προέλευση. Οι άργιλοι εμφανίζονται σε πολλά διαφορετικά γεωλογικά περιβάλλοντα: διαβρωμένα εδάφη, ηπειρωτικά και θαλάσσια ιζήματα, ηφαιστειακές αποθέσεις, γεωθερμικά πεδία, αλλοίωση πετρωμάτων που προκαλείται από εισβολή πλουτωνικών πετρωμάτων και υδροθερμικών ρευστών και πολύ χαμηλής ποιότητας μεταμορφωμένα πετρώματα. Τα αργιλικά ορυκτά σχηματίζονται ως επί το πλείστον από προϋπάρχοντα ορυκτά, κυρίως από πυριτικά με μετασχηματισμό ή/και νεοσχηματισμό, όταν τα

πετρώματα έρχονται σε επαφή με νερό, αέρα ή ατμό. Ενώ πολλά κοινά πυριγενή και μεταμορφωμένα πυριτικά πετρώματα καταστρέφονται από τις διεργασίες διάβρωσης, τα φυλλοπυριτικά, ο χαλαζίας και ορισμένα βαρέα ορυκτά είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά και σε αυτό το περιβάλλον η κρυστάλλωση και η ανάπτυξη των αργιλικών ορυκτών είναι ευνοϊκές. Η διάβρωση, η μεταφορά και η εναπόθεση αυτών των αποσαθρωμένων φλοιών σε λίμνες, θάλασσες και ωκεανούς, οδηγούν σε ιζηματογενείς ακολουθίες όπου το υλικό μεγέθους αργίλου, που αποτελείται κυρίως από φυλλοπυριτικά και Fe-οξείδια/-υδροξείδια, αποτελεί περίπου το 50% του όγκου των ιζηματογενών πετρωμάτων. Η μεταφορά, η απόθεση, ο ενταφιασμός και η διαγένεση των αποσαθρωμένων υλικών συνήθως μεταβάλλουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες των αργιλικών ορυκτών και επηρεάζουν ακόμη και τη μετατροπή τους σε άλλα αργιικά ορυκτά (Galan, 2006).

Οι περισσότερες άργιλοι προκύπτουν από την αλληλεπίδραση υδατικών διαλυμάτων με πετρώματα. Η διάλυση και η ανακρυστάλλωση είναι διαδικασίες με τις οποίες σχηματίζονται και μετασχηματίζονται αργιικά ορυκτά. Οι άργιλοι δεν είναι σταθερές σε άνυδρα περιβάλλοντα. Η αναλογία νερού-πετρώματος καθορίζει το ρυθμό και τον τύπο της χημικής αντίδρασης και τελικά τον τύπο του αργιλικού ορυκτού που σχηματίζεται. Όταν υπάρχουν μεγάλες ποσότητες νερού, τα πετρώματα τείνουν να είναι πολύ ασταθή και διαλύονται στο μεγαλύτερο μέρος τους. Η διάλυση είναι το πρώτο βήμα των περισσότερων αλληλεπιδράσεων νερού-πετρώματος. Όσο μεγαλύτερη είναι η εισροή νερού τόσο πιο έντονη είναι η διαλυτοποίηση του πετρώματος. Καθώς η αναλογία νερού προς πέτρωμα πλησιάζει το ένα, κατά την αλληλεπίδραση, ορισμένα στοιχεία διαλύονται ενώ άλλα παραμένουν σε υπολειμματικά ή νεοσχηματισμένα ορυκτά στο εξαλλοιωμένο πέτρωμα. Τα νεοσχηματισμένα ορυκτά είναι αργιικά ορυκτά (Velde, 1995).

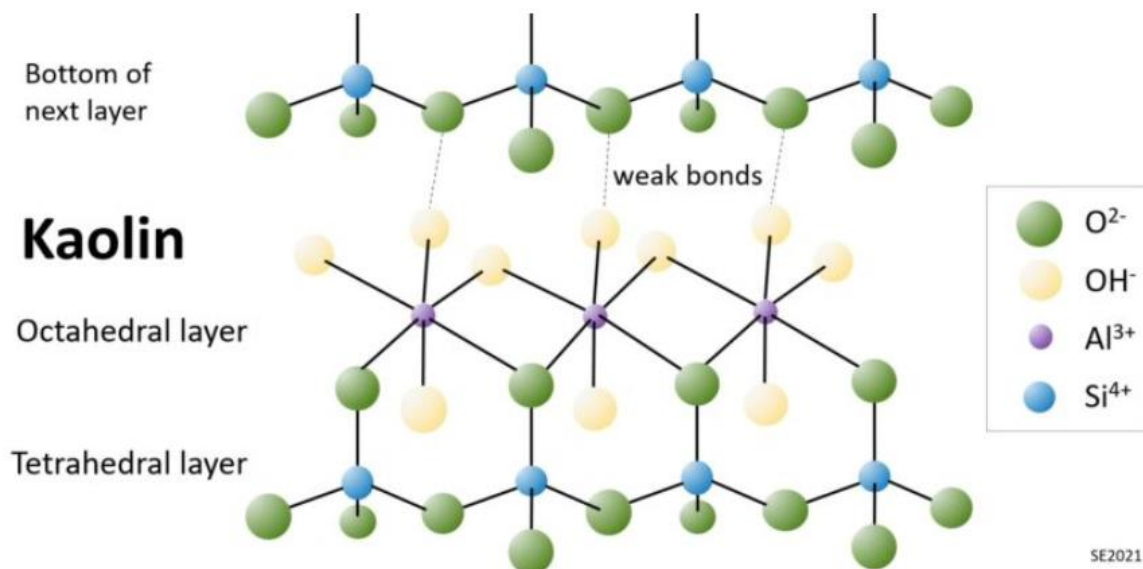
Τα αργιικά ορυκτά απαντούν κοντά στην επιφάνεια της Γης, όπου ο στερεός φλοιός έρχεται σε επαφή με την ατμόσφαιρα και την υδρόσφαιρα παρουσία μεταβλητών ποσοτήτων ιόντων όπως σίδηρος, μαγνήσιο, μέταλλα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών κλπ. Θεωρούνται ως σημαντικά συστατικά του εδάφους και σχηματίζονται από διαγενετική και υδροθερμική εξαλλοίωση των πετρωμάτων παρουσία νερού. Βρίσκονται συνήθως σε λεπτόκοκκα ιζηματογενή πετρώματα όπως οι κοινές άργιλοι, οι αργιτικοί σχιστοπηλοί και η ιλύς. Τα αργιικά ορυκτά έχουν την ικανότητα να συγκρατούν νερό και διαλυμένα μέταλλα λόγω της ύπαρξης ηλεκτρικού φορτίου στην επιφάνειά τους. Καθώς το νερό είναι απαραίτητο για το σχηματισμό ορυκτών αργίλου, τα περισσότερα από τα ορυκτά της αργίλου είναι γνωστά ως ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά ή ένυδρα φυλλοπυριτικά ορυκτά του αργίλου (Neeraj Kumari and Chandra Mohan, 2021).

1.3 ΔΟΜΗ ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ

Τα αργιλικά ορυκτά αποτελούνται κυρίως από πυρίτιο, αργίλιο ή μαγνήσιο, σίδηρο, οξυγόνο ή/και υδροξύλιο, με προσθήκη διαφόρων κατιόντων. Αυτά τα ιόντα και οι ομάδες OH^- οργανώνονται σε δισδιάστατες δομές δύο τύπων, που ονομάζονται στιβάδες. Οι τετραεδρικές στιβάδες έχουν γενική σύσταση T_2O_5 όπου T = τετραεδρικό κατιόν, κυρίως Si, με μικρά ποσοστά σε Al ή Fe^{3+} . Το πυρίτιο βρίσκεται στο κέντρο των τετραέδρων και τα ανιόντα οξυγόνου καταλαμβάνουν τις τέσσερις κορυφές. Τα μεμονωμένα τετράεδρα συνδέονται με γειτονικά τετράεδρα μοιράζοντας τρεις κορυφές (τα τρία βασικά οξυγόνα), και συνθέτουν μια διάταξη εξαγωνικού δακτυλίου. Η τέταρτη κορυφή προσανατολίζεται κάθετα προς τη στιβάδα και το οξυγόνο της αποτελεί επίσης μέρος της οκταεδρικής στιβάδας. Οι οκταεδρικές στιβάδες περιλαμβάνουν Al, Mg, Fe^{2+} ή Fe^{3+} και ιόντα οξυγόνου και υδροξυλίου στις έξι κορυφές των οκταέδρων. Τα μεμονωμένα οκτάεδρα συνδέονται πλευρικά με τα γειτονικά οκτάεδρα και κάθετα με τα τετράεδρα, με τα μοιραζόμενα οξυγόνα. Το επίπεδο ένωσης των τετραεδρικών και οκταεδρικών στιβάδων περιλαμβάνει τα κορυφαία οξυγόνα των τετραέδρων που επιμερίζονται από κοινού στα τετράεδρα και τα οκτάεδρα, καθώς και τα υδροξύλια (Chamley, 1989).

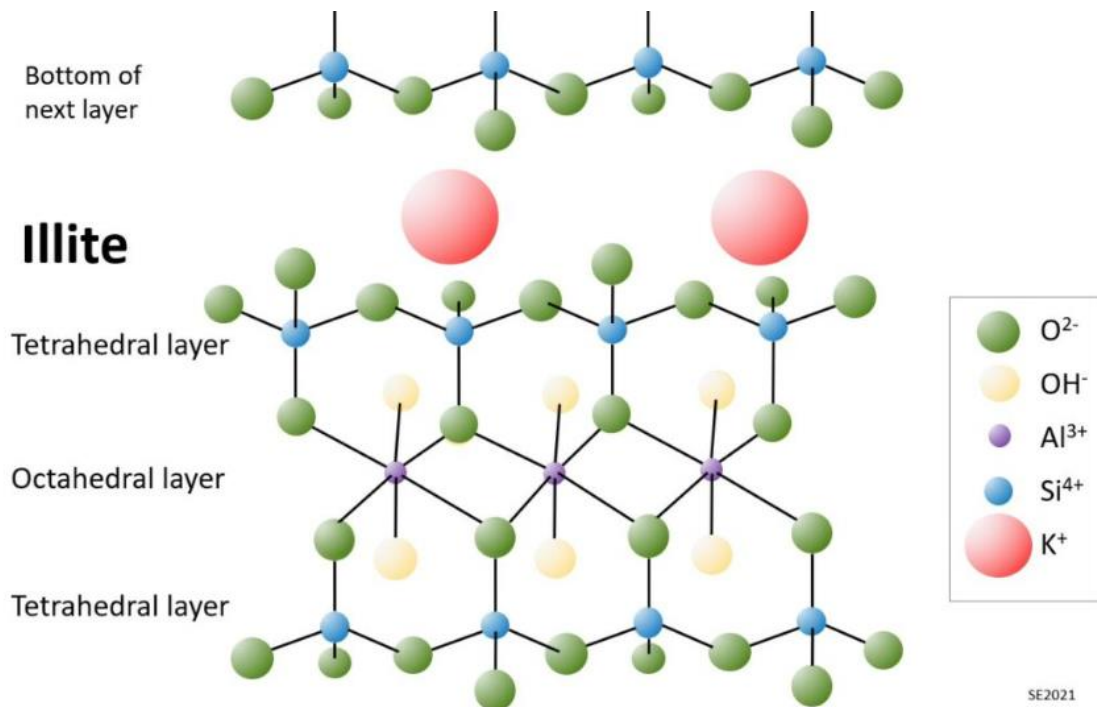
Η δομή που προκύπτει από τη διάταξη τετραεδρικών και οκταεδρικών φύλλων ονομάζεται στρώμα ή φύλλο. Υπάρχουν δύο κύριοι τύποι στρωμάτων ή φύλλων (Chamley, 1989):

- Τύπος 1:1 ή T.O. Το στρώμα αποτελείται από τη τοποθέτηση μιας τετραεδρικής στιβάδας πάνω σε μία οκταεδρική στιβάδα. Αντιπροσωπευτικά ορυκτά είναι τα ορυκτά της ομάδας του καολίνη (πχ. καολινίτης, αλλοϋσίτης, κλπ.) και η ομάδα του σερπεντίνη.



Εικόνα 1.2 Σχηματική δομή καολίνη (δομή 1:1). (<https://environmental-geology-dev.pressbooks.tru.ca/chapter/clay-minerals/>)

- Τύπος 2:1 ή T.O.T. Τα στρώματα αποτελούνται από μία οκταεδρική στιβάδα που βρίσκεται μεταξύ δύο τετραεδρικών στιβάδων. Η σχετική διάταξη και των δύο τετραεδρικών φύλλων είναι τέτοια, έτσι ώστε όλα τα κορυφαία οξυγόνα να δείχνουν προς το οκταεδρικό φύλλο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη, των μαρμαρυγιών (ιλλίτης), του τάλκη και του πυροφυλλίτη.



Εικόνα 1.3 Σχηματική απεικόνιση δομής φυλλοπυριτικών ορυκτών με δομή (2:1) που αντιστοιχεί στον ιλλίτη. Το στρώμα (φύλλο) αποτελείται από μία οκταεδρική στιβάδα (O) μεταξύ δύο τετραεδρικών στιβάδων (T). (<https://environmental-geology-dev.pressbooks.tru.ca/chapter/clay-minerals/>)

Μεταξύ δύο διαδοχικών στρώσεων 2:1 βρίσκεται ο λεγόμενος ενδοστρωματικός χώρος. Όταν τα στρώματα είναι ηλεκτροστατικά ουδέτερα, ο ενδοστρωματικός χώρος είναι κενός. Πολλά αργιλικά ορυκτά χαρακτηρίζονται από περίσσεια αρνητικού φορτίου κρυσταλλικής δομής (ΦΚΔ) το οποίο εξουδετερώνεται από ενυδατωμένα κατιόντα (κυρίως K, Na, Mg, Ca) ή ομάδες υδροξυλίου. Αυτά τα κατιόντα τοποθετούνται στον ενδοστρωματικό χώρο. Οι ενδιάμεσες ομάδες υδροξειδίων συχνά ενώνονται πλευρικά για να σχηματίσουν μία πρόσθετη οκταεδρική στιβάδα, σχηματίζοντας τον τύπο 2:1:1 ή T.O.T.O. Τέτοια δομή εμφανίζουν οι χλωρίτες (Chamley, 1989).

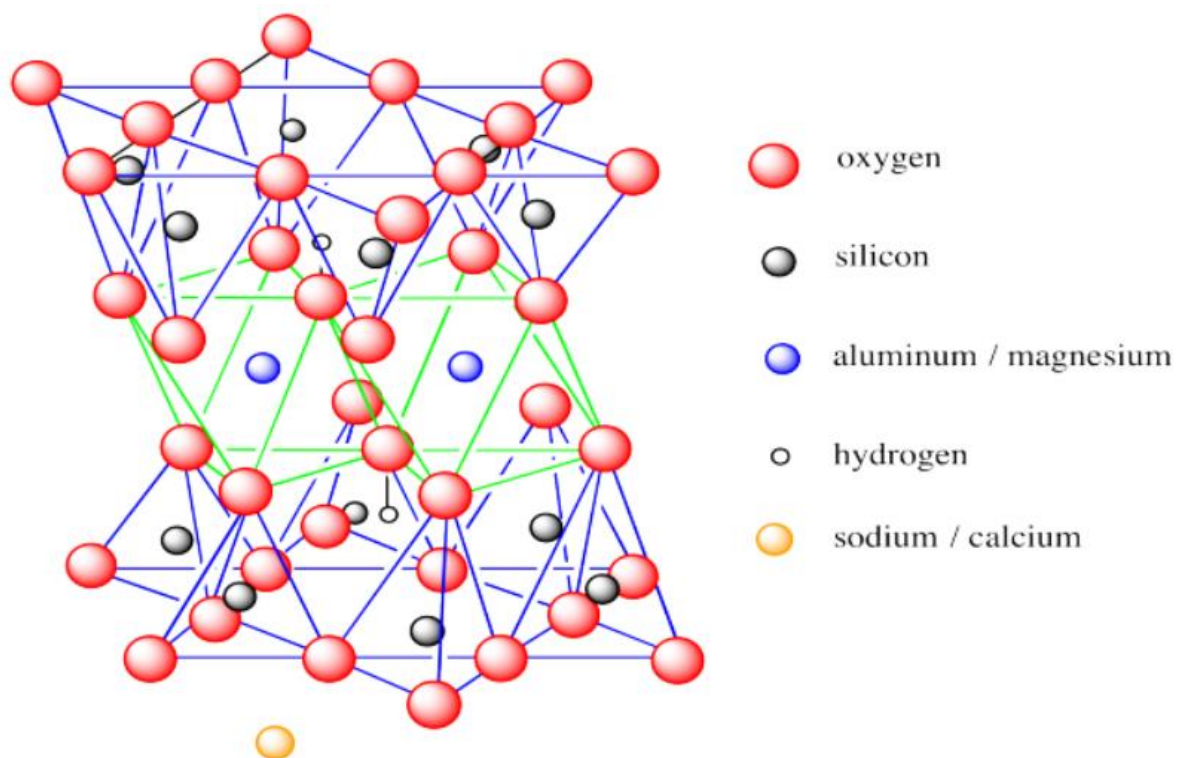
Τα βασικά χαρακτηριστικά των φυλλοπυριτικών ορυκτών είναι τα συνεχή δισδιάστατα τετραεδρικά φύλλα T_2O_5 , τα τετράεδρα των οποίων σχηματίζουν ένα εξαγωνικό πλέγμα. Το κορυφαίο οξυγόνο στην τέταρτη κορυφή των τετράεδρων, που συνήθως κατευθύνεται κατακόρυφα ή σχεδόν κατακόρυφα στην τετραεδρική στιβάδα, αποτελεί μέρος της αμέσως υποκείμενης οκταεδρικής στιβάδας, στην οποία τα οκτάεδρα συνδέονται με κοινές ακμές.

Το επίπεδο σύνδεσης της τετραεδρικής και της οκταεδρικής στιβάδας αποτελείται από τα κοινά κορυφαία οξυγόνα (τα O^{2-} που είναι ελεύθερα, στις κορυφές των τετραέδρων) και των μη κοινών ομάδων OH^- που βρίσκονται σε προβολή στο κέντρο κάθε εξαπλού δακτυλίου τετραέδρων. Συνήθως τα κατιόντα στα οκταεδρικά φύλλα είναι τα Al , Mg , Fe^{3+} και Fe^{2+} όμως και άλλα κατιόντα όπως Li , Cr , Mn , Ni , Cu , Zn εμφανίζονται σε ορισμένα ορυκτά. Υπάρχουν δύο είδη οκταεδρικών φύλλων. Εάν όλα τα οκτάεδρα είναι κατειλημμένα, το φύλλο ονομάζεται τριοκταεδρικό και εάν τα δύο τρίτα των οκτάεδρων είναι κατειλημμένα και το τρίτο οκτάεδρο είναι κενό, το φύλλο ονομάζεται διοκταεδρικό (Brown, 1984).

1.4 Η ΟΜΑΔΑ ΤΟΥ ΣΜΕΚΤΙΤΗ

Η ομάδα του σμεκτίτη ανήκει στα φυλλοπυριτικά ορυκτά τύπου 2:1 με τρία φύλλα (T-O-T) με φορτίο κρυσταλλικής δομής (ΦΚΔ) 0,2 - 0,6 ηλεκτρόνια ανά μονάδα τύπου $O_{10}(OH_2)$ και έχουν την ικανότητα να διογκώνονται με προσρόφηση νερού και άλλων μορίων μεταξύ των στρώσεων 2:1. Τα κατιόντα της ενδιάμεσης στιβάδας είναι συνήθως εύκολα ανταλλάξιμα με αντίστοιχα κατιόντα που βρίσκονται σε εξωτερικά διαλύματα. Τόσο οι τριοκταεδρικοί όσο και οι οκταεδρικοί σμεκτίτες εμφανίζονται με ένα ευρύ φάσμα συστάσεων. Το φορτίο στα στρώματα προέρχεται από τετραεδρικές ή/και οκταεδρικές υποκαταστάσεις (Brown, 1984).

Τα κυριότερα ορυκτά του σμεκτίτη είναι ο νατριούχος μοντμοριλλονίτης, ο ασβεστούχος μοντμοριλλονίτης, ο σαπωνίτης και ο εκτορίτης (μαγνησιούχοι σμεκτίτες), ο νοντρονίτης, και ο βειδελλίτης (Murray, 2007).



Εικόνα 1.4 Σχηματική απεικόνιση δομής μοντμοριλλονίτη (<https://employees.csbsju.edu/cschaller/Principles%20Chem/network/NWalumina.htm>)

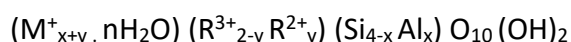
Στους τριοκταεδρικούς σμεκτίτες, ο εκτορίτης προέρχεται από τον τάλκη με αντικατάσταση του Li^+ για οκταεδρικό Mg^{2+} . Στον σαπωνίτη, το ΦΚΔ προέρχεται κυρίως από την αντικατάσταση του τετραεδρικού Si από Al^{3+} . Ο σαπωνίτης διαφέρει από τους άλλους σμεκτίτες καθώς μέρος του αρνητικού τετραεδρικού φορτίου εξισορροπείται με αντικατάσταση του οκταεδρικού Mg^{2+} από τρισθενή κατιόντα (Al^{3+} ή Fe^{3+}), δηλαδή το οκταεδρικό φύλλο συχνά φέρει θετικό φορτίο. Ωστόσο, το τετραεδρικό φορτίο, λόγω αντικατάστασης του Si^{4+} από το Al^{3+} είναι πολύ μεγαλύτερο και εξισορροπεί κάθε πιθανό θετικό οκταεδρικό φορτίο (Christidis, 2011).

Το ΦΚΔ εξισορροπείται από τα ενδοστρωματικά κατιόντα που είναι ανταλλάξιμα και από εκεί προκύπτει μία από τις πιο σημαντικές ιδιότητες, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων. Το φορτίο αυτό είναι «μόνιμο», επειδή δεν επηρεάζεται από το pH του υδατικού μέσου στο οποίο απαντούν οι σμεκτίτες. Εκτός από το μόνιμο φορτίο, τα αργιλικά ορυκτά ενδέχεται να φέρουν «μη μόνιμο φορτίο», που εξαρτάται από το pH και προκύπτει κυρίως από την πρόσληψη ή αφαίρεση ιόντων H^+ από λειτουργικές ομάδες στις άκρες των κρυστάλλων, σύμφωνα με το pH του υδατικού μέσου (Christidis, 2011).

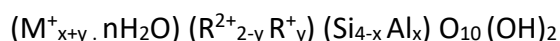
Ο θεωρητικός τύπος του σμεκτίτη είναι $(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (κατιόντα ενδοστρωματικού χώρου) και η θεωρητική σύνθεση χωρίς τα ενδοστρωματικά κατιόντα είναι SiO_2 66,7%, Al_2O_3

28,3% και H₂O 5%. Ωστόσο, στους σμεκτίτες υπάρχει σημαντική υποκατάσταση στην οκταεδρική στιβάδα και μερική υποκατάσταση στην τετραεδρική στιβάδα. Όπως προαναφέρθηκε, στην τετραεδρική στιβάδα, υπάρχει υποκατάσταση του πυριτίου από αργίλιο έως και 15% και στην οκταεδρική στιβάδα, του αργιλίου από μαγνήσιο και σίδηρο. Εάν οι οκταεδρικές θέσεις πληρούνται κυρίως από αργίλιο, ο σμεκτίτης είναι βεϊδελλίτης - αν συμπληρώνεται από μαγνήσιο, το ορυκτό είναι σαπωνίτης, και αν συμπληρώνεται από σίδηρο, το ορυκτό είναι νοτρονίτης. Ο πιο κοινός σμεκτίτης είναι ο Ca μοντμοριλλονίτης, που σημαίνει ότι το φορτίο του στρώματος εξισορροπείται από το κατιόντα ασβεστίου. Ο Na-μοντμοριλλονίτης εμφανίζεται όταν η ανεπάρκεια φορτίου εξισορροπείται από ιόντα νατρίου και το νερό (Murray, 2007).

Σύμφωνα με Brigatti *et al.* (2006), ο γενικός τύπος για τους διοκταεδρικούς σμεκτίτες είναι:



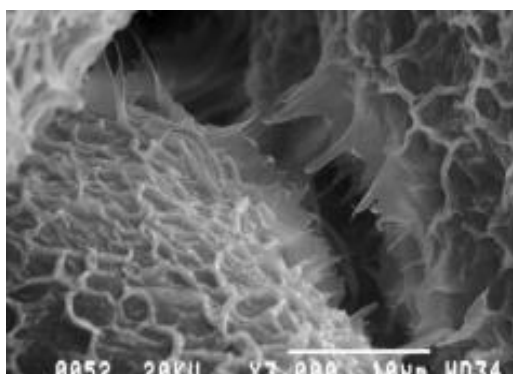
Αντίστοιχα ο γενικός τύπος για τους τριοκταεδρικούς σμεκτίτες είναι (Brigatti *et al.*, 2006):



όπου x, y είναι το ΦΚΔ που προκύπτει από υποκαταστάσεις στις τετραεδρικές και τις οκταεδρικές θέσεις, αντίστοιχα. Τα R²⁺, R³⁺ και R⁺ είναι το γενικό δισθενές, τρισθενές και μονοσθενές οκταεδρικό κατιόν, αντίστοιχα, ενώ M⁺ είναι το γενικό ανταλλάξιμο κατιόν και τ η είναι ο αριθμός των μορίων προσροφημένου νερού.



Εικόνα 1.5 Σμεκτίτης Διοκταεδρικός



Εικόνα 1.6 Σμεκτίτης Τριοκταεδρικός

(<https://www.minersoc.org/images-of-clay.html>)

Τα ενδοστρωματικά ιόντα νατρίου και ασβεστίου είναι ενυδατωμένα. Οι Na-σμεκτίτες έχουν ένα μοριακό στρώμα νερού, ενώ οι Ca-σμεκτίτες έχουν δύο μοριακά στρώματα νερού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα στους Na-σμεκτίτες η παράμετρος c είναι περίπου 12,5 Å ενώ στους Ca-σμεκτίτες η παράμετρος c είναι περίπου 15 Å (Grim και Guven, 1978).

Ο Na-μοντμοριλλονίτης και ο εκτορίτης εμφανίζουν ικανότητα ανταλλαγής του ενδοστρωματικού νερού και των ανταλλάξιμων κατιόντων από πολικά οργανικά μόρια

όπως η αιθυλενογλυκόλη, οι τεταρτοταγείς αμίνες και οι πολυαλκοόλες, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε πολύ χρήσιμα προϊόντα που ονομάζονται οργανοφιλικές άργιλοι (organoclays). Οι Na-μοντμοριλλονίτες έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια περίπου 150–200 m²/g. Η μεγάλη ειδική επιφάνεια και το υψηλό ΦΚΔ προσδίδουν στον Na-μοντμοριλλονίτη υψηλή ικανότητα προσρόφησης και πολύ υψηλό ιξώδες. Ο Ca-μοντμοριλλονίτης έχει γενικά μεγαλύτερο μέγεθος σωματιδίων, μικρότερη ειδική επιφάνεια (50–80 m²/g), χαμηλότερο δείκτη διόγκωσης και χαμηλότερο ιξώδες σε σχέση το Na-μοντμοριλλονίτη (Murray, 2007).

Μια μοναδική ιδιότητα του Na-μοντμοριλλονίτη και του εκτορίτη είναι η θιξοτροπία. Η θιξοτροπία είναι η ικανότητα να σχηματίζεται ένα πήκτωμα (gel) όταν το αιώρημα είναι ακίνητο και να γίνεται ρευστό όταν αναδεύεται ή αναδεύεται και καθιστά τον Na-μοντμοριλλονίτη εξαιρετικό πρόσθετο σε λάσπες γεωτρήσεων. Το πολύ λεπτό μέγεθος σωματιδίων, η ικανότητα διόγκωσης και το σχήμα του δίνουν στον Na-μοντμοριλλονίτη την ικανότητα να σχηματίζει σχεδόν αδιαπέραστες μεμβράνες στην κίνηση του νερού και τον καθιστά πολύ καλό στεγανωτικό (Murray, 2007). Τόσο ο Na-μοντμοριλλονίτης όσο και ο Ca-μοντμοριλλονίτης έχουν καλές συνδετικές/συγκολλητικές ιδιότητες για συγκόλληση άμμου σε καλούπια χυτηρίων. Αυτές οι ιδιότητες είναι η αντοχή σε συμπίεση, η ρευστότητα, η διαπερατότητα και η ανθεκτικότητα (Grim and Guven, 1978).

Συνοψίζοντας τα χαρακτηριστικά του σμεκτίτη συμπεραίνουμε ότι οι φυσικές και χημικές ιδιότητες καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων, τις αντικαταστάσεις στο πλέγμα και την ειδική επιφάνεια. Επίσης πρόκειται για αργιλικό ορυκτό τύπου 2:1 με υψηλό ΦΚΔ, με μέτρια έως υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, πολύ λεπτό μέγεθος σωματιδίων, μεγάλη ειδική επιφάνεια, υψηλή προσροφητική ικανότητα, υψηλό ιξώδες, θιξοτροπία, πολύ χαμηλή διαπερατότητα, μέτρια έως υψηλή ικανότητα διόγκωσης, υψηλή αντοχή σε συμπίεση και μεγάλη πλαστικότητα.

ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΕΣ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ

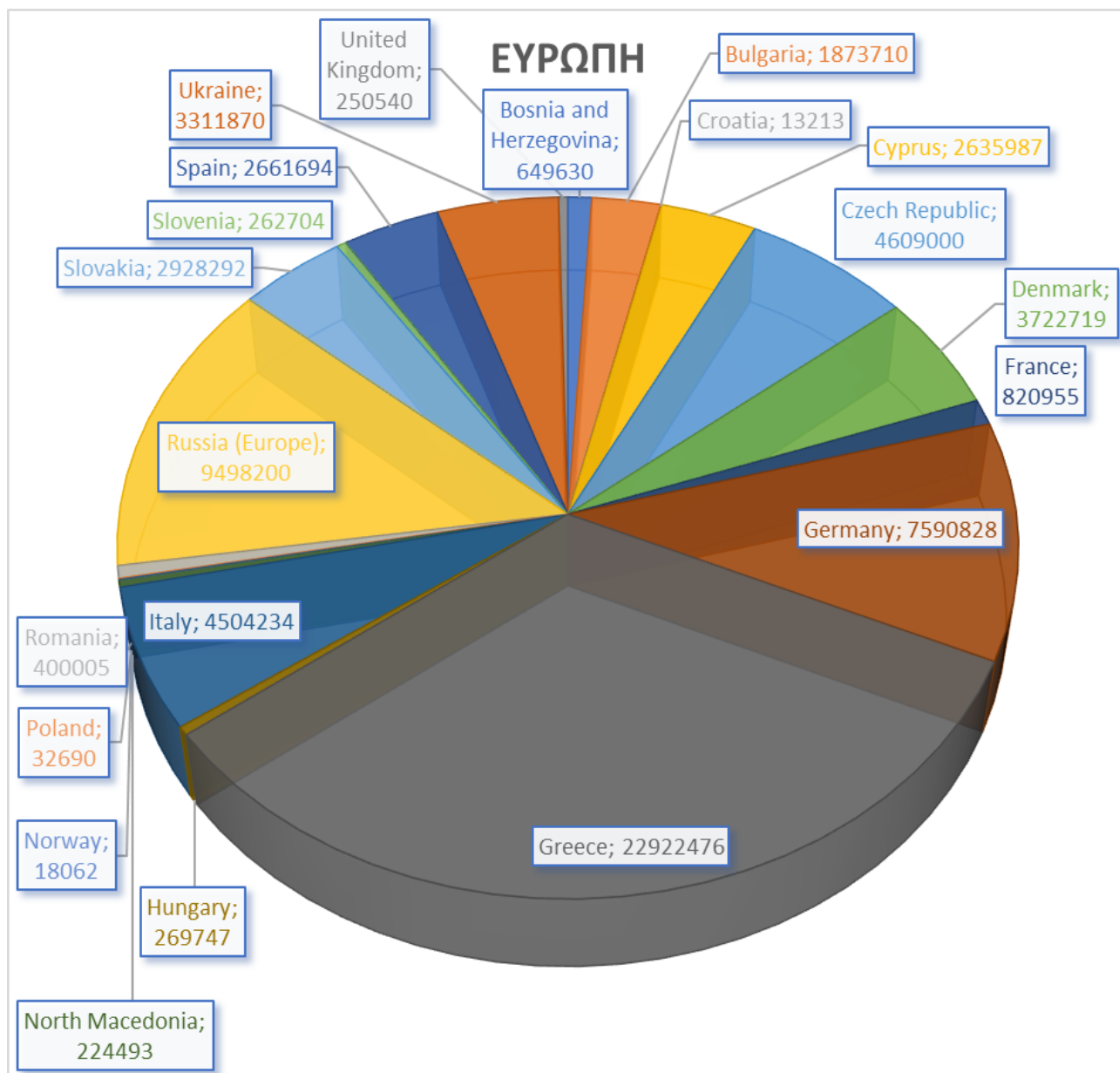
Ο μπεντονίτης αποτελείται κατά κύριο λόγο από μοντμοριλλονίτη. Επιπλέον αποτελείται και από άλλα ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη. Οι μοντμοριλλονίτες διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τη χημική σύσταση, την ιοντοανταλλακτική ικανότητα, το μέγεθος των κρυσταλλιτών και την κατανομή του φορτίου. (Καντσού, 2010). Άλλα ορυκτά που βρίσκονται στον μπεντονίτη μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες: (1) αυτά που είναι ηφαιστειακής προέλευσης, (2) δευτερογενή ορυκτά που σχηματίζονται επιτόπου ως αποτέλεσμα της διαγένεσης και της διάβρωσης και (3) αυτά που είναι κλαστικής προέλευσης. Στα τυπικά ηφαιστειακά ορυκτά περιλαμβάνονται οι άστριοι, ο βιοτίτης, ο χαλαζίας, ο απατίτης, το ζirkόνιο, ο μαγνητίτης και οι αμφίβολοι. Περιστασιακά υπάρχει επίσης αναλλοίωτο ηφαιστειακό γυαλί (Industrial Minerals & Rocks, Don Eisenhower and Franz Reisch).

Το όνομα του το πήρε το 1898 από την τοποθεσία Fort Benton στην πολιτεία του Wyoming των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής όπου ανακαλύφθηκε. Τα κυριότερα κοιτάσματα μπεντονίτη βρίσκονται στις ΗΠΑ, στην Ελλάδα, στην Κίνα, στην Ινδία, Ιταλία, Γερμανία, Τουρκία, Αυστραλία και Νότια Αφρική. Στην Ελλάδα στη Μήλο βρίσκεται ένα από τα μεγαλύτερα κοιτάσματα μπεντονίτη στην Ευρώπη.



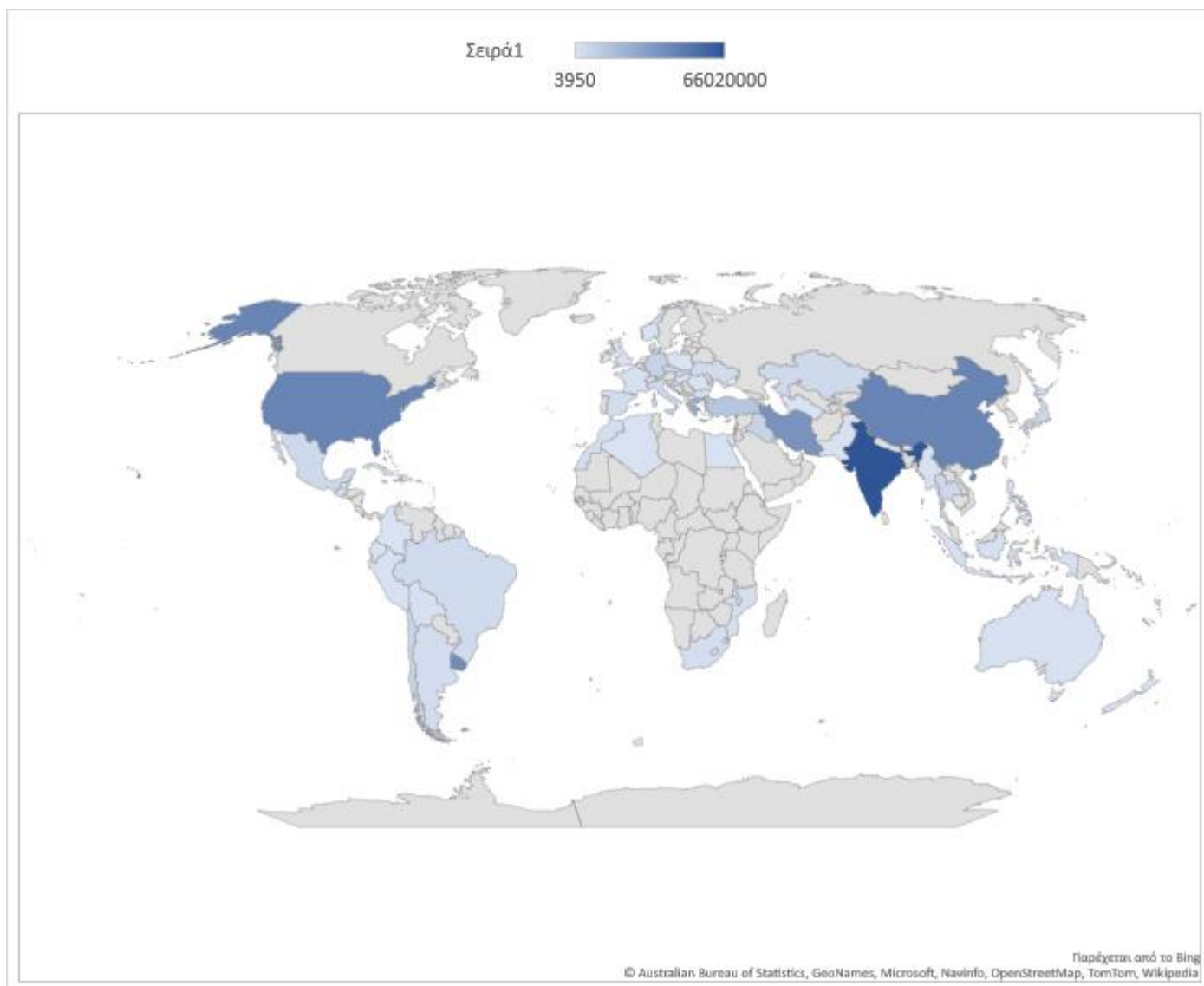
Εικόνα 2.1 Μπεντονιτική άργιλος (πηγή clariant.com)

Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζεται ενδεικτικά η παραγωγή μπεντονίτη (σε τόνους) στην Ευρώπη για τα έτη 2001-2019. Συμπεραίνουμε ότι η Ελλάδα κατατάσσεται πρώτη σε παραγωγή μεταξύ των Ευρωπαϊκών χωρών. (<http://www.euromines.org> και World Mining Data 2021, C. Reichl, M. Schatz, Volume: 36, Minerals Production, Vienna 2021).



Σχήμα 2.1 Παραγωγή μπεντονίτη στην Ευρώπη 2001-2019

Σε παγκόσμιο επίπεδο συμπεραίνουμε ότι τη μεγαλύτερη παραγωγή τα τελευταία σχεδόν 20 χρόνια (2001-2019) είχε η Ασία, με πρώτη την Ινδία και δεύτερη την Κίνα, ενώ ακολουθούν οι Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής. (<http://www.euromines.org> και World Mining Data 2021, C. Reichl, M. Schatz, Volume: 36, Minerals Production, Vienna 2021).



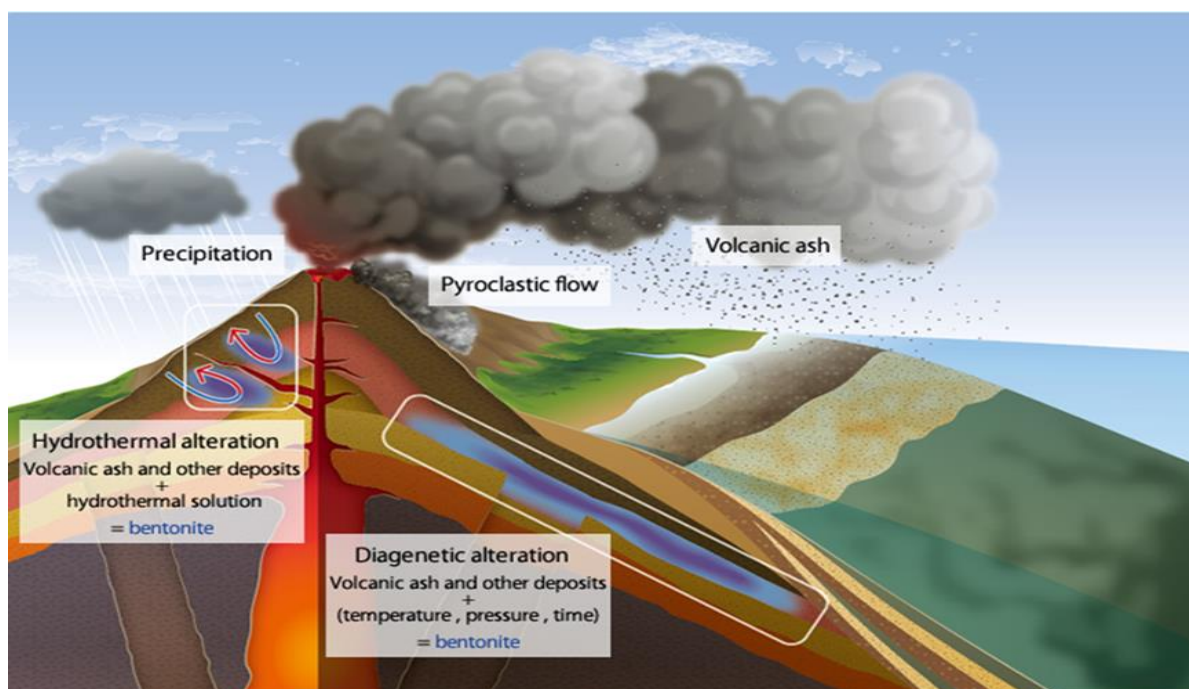
Εικόνα 2.2 Συγκριτικός πίνακας παγκόσμιας παραγωγής μπεντονίτη

2.2 ΓΕΝΕΣΗ ΤΩΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ

Κοιτάσματα μπεντονίτη συναντώνται σε ηφαιστειογενείς περιοχές. Η μετατροπή των ηφαιστειακών πυροκλαστικών πετρωμάτων σε σμεκτίτη είναι μια συνήθης διαδικασία, η οποία συχνά παράγει κοιτάσματα μπεντονίτη εμπορικής αξίας. Σύμφωνα με τους Christidis & Huff (2009), απόδειξη της ηφαιστειακής φύσης των αρχικών πετρωμάτων του μπεντονίτη είναι η παρουσία αρχικών πυριγενών ορυκτών (β-χαλαζίας, βιοτίτης, σανίδινο, ζirkόνιο, απατίτης, ιλμενίτης, μαγνητίτης) η παρουσία θραυσμάτων γυαλιού που μπορεί να είναι μερικώς αλλοιωμένα ή ψευδομορφικώς αντικατεστημένα από σμεκτίτη- και το πρότυπο κατανομής χαρακτηριστικών ιχνοστοιχείων, όπως οι σπάνιες γαίες (REE). Η αλλοίωση του γυαλιού μπορεί να συμβεί μέσω κρυστάλλωσης σε ατμιδική φάση που συνδέεται συχνά με τη συγκόλληση των πυρομβριτών, τη διαγένεση ενταφιασμού, τη μεταμόρφωση επαφής,

την υδροθερμική δραστηριότητα και με υδρόλυση είτε σε αλκαλικές λίμνες και σε θαλάσσια ιζήματα είτε από διηθημένα υπόγεια ύδατα.

Η κρυστάλλωση σε ατμιδική φάση δεν αποτελεί σημαντική διαδικασία στο σχηματισμό μπεντονίτη. Οι μπεντονίτες σχηματίζονται ως αποτέλεσμα της αλλοίωσης της υάλου από μια ρευστή φάση, οπότε σχηματίζονται σε υδατικά περιβάλλοντα, συνήθως σε ρηχές θάλασσες ή λίμνες. Ωστόσο, η μετατροπή της ηφαιστειακής υάλου σε σμεκτίτες είναι συχνά ατελής και θραύσματα γυαλιού μπορεί να διατηρούνται ακόμη και σε παλαιά ηφαιστειοϊζηματογενή στρώματα (Weaver, 1989). Στην πραγματικότητα, τα περισσότερα εμπορικά κοιτάσματα μπεντονίτη περιέχουν θραύσματα υάλου.



Σχήμα 2.2 Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας κοιτασμάτων μπεντονίτη (<https://www.kunimine.co.jp/english/bent/basic.html>)

Οι σχηματισμοί των αργλικών ορυκτών στη Μήλο είναι επιφανειακοί ή υποεπιφανειακοί. Τα κοιτάσματα είναι προϊόντα εξαλλοίωσης των ηφαιστειακών πετρωμάτων που προϋπήρχαν. Πρόκειται για εξαλλοίωση *in situ* και αυτό εξηγεί τις ακανόνιστες μορφές των κοιτασμάτων. Επιπλέον τα φλεβικά κοιτάσματα υποδεικνύουν ότι ο σχηματισμός των κοιτασμάτων πραγματοποιήθηκε ταυτόχρονα με τη δίοδο υδροθερμικών διαλυμάτων δια μέσω των ηφαιστειακών πετρωμάτων. Οι παράγοντες που συμβάλλουν στην εξαλλοίωση των ηφαιστειακών πετρωμάτων ώστε να σχηματιστούν τα αργλικά κοιτάσματα στη Μήλο-είναι πρώτον η παρουσία ηφαιστειακών πετρωμάτων πλούσιων σε αργίλιο και πυρίτιο και δεύτερον το pH των ανερχόμενων υδροθερμικών διαλυμάτων (για $pH > 7$ σχηματίζεται ο μπεντονίτης) (Λεοντόπουλος, 2012).

2.2.1 ΔΙΑΓΕΝΕΤΙΚΗ ΕΞΑΛΛΟΙΩΣΗ ΗΦΑΙΣΤΕΙΑΚΗΣ ΤΕΦΡΑΣ Η ΤΟΦΩΝ

Η δημιουργία των μπεντονιτών είναι αποτέλεσμα της εξαλλοίωσης ηφαιστειακής υάλου από μία ρευστή φάση, συνήθως θαλασσινό νερό (Χρηστίδης, 2006). Στους μπεντονίτες αυτούς υπάρχουν θραύσματα ηφαιστειακού γυαλιού και άλλων μορφών ηφαιστειακής τέφρας και αργιλικά ορυκτά μη πυριγενούς προέλευσης. Υπάρχουν φορές που η μετατροπή της ηφαιστειακής υάλου σε σμεκτίτη δεν ολοκληρώνεται, με αποτέλεσμα τα θραύσματα φρέσκου γυαλιού να παραμένουν. Χαρακτηριστικά κοιτάσματα βρίσκονται στις ΗΠΑ, στην Αγγλία, στη Ρωσία και στη Γερμανία. Ωστόσο η εξαλλοίωση μπορεί να συμβεί και σε γλυκό νερό. Χαρακτηριστικά κοιτάσματα απαντούν στον Καναδά, Τσεχία Αργεντινή κ.α. Στην Αυστραλία και στον Καναδά συναντώνται μπεντονίτες που έχουν σχηματιστεί σε περιβάλλοντα σχηματισμού γαιανθράκων.

Τα περισσότερα κοιτάσματα μπεντονίτη έχουν σχηματιστεί από εξαλλοίωση τέφρας με σύσταση ρυόλιθο-δακίτη με επικρατέστερους τους λατίτες. Η μεγάλη περιεκτικότητα σε SiO_2 δεν ευνοεί τη δημιουργία μπεντονιτών. Αντιθέτως η παρουσία του Mg την ευνοεί. Η περιεκτικότητα σε Mg των μπεντονιτών σε σχέση με το μητρικό πέτρωμα είναι συχνά μεγαλύτερη λόγω κινούμενου νερού πλούσιου σε μαγνήσιο δια μέσω της τέφρας. Η διαδικασία της εξαλλοίωσης της τέφρας περιλαμβάνει ενυδάτωση της υάλου και κρυστάλλωση σμεκτίτη. Η εξαλλοίωση αυτή λαμβάνει χώρα συγχρόνως με τη συσσώρευση του ηφαιστειακού υλικού. Η διαγενετική εξαλλοίωση της ηφαιστειακής υάλου σε υδάτινο περιβάλλον δημιουργεί μπεντονίτη λεπτών στρωμάτων που παρουσιάζουν μεγάλη οριζόντια εξάπλωση.

Τα πιο αντιπροσωπευτικά κοιτάσματα μπεντονίτη σχηματισμένου με διαγένεση είναι στην περιοχή των Μαύρων Λόφων στα σύνορα του Wyoming και Montana στις ΗΠΑ. Πρόκειται για κοιτάσματα Κρητιδικής ηλικίας που προήλθαν από διαγενετική εξαλλοίωση ηφαιστειακής τέφρας σε περιβάλλον ρηχής θάλασσας (Χρηστίδης, 2006).

2.2.2 ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΕΞΑΛΛΟΙΩΣΗ ΠΥΡΙΓΕΝΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ

Η υδροθερμική εξαλλοίωση, η οποία περιλαμβάνει επίσης την εξαλλοίωση που προκαλείται από αέρια και ατμούς μετά την απόθεση πυροκλαστικών πετρωμάτων (Grim and Güven 1978), είναι μία άλλη διαδικασία για το σχηματισμό μπεντονίτη και διακρίνεται σε δύο είδη (Christidis & Huff, 2009):

- 1) η εξαλλοίωση όπου η πηγή ενέργειας για τη θέρμανση του ρευστού βρίσκεται σε βάθος και συνδέεται με μαγματική διείσδυση και

2) η εξαλλοίωση όπου η πηγή ενέργειας είναι το ίδιο το πυριγενές πέτρωμα το οποίο ψύχεται

Σύμφωνα με τους Christidis & Huff 2009, στην πρώτη περίπτωση, η εξαλλοίωση λαμβάνει χώρα μέσω ροής ρευστού σε ρηξιγενείς ζώνες, σχηματίζοντας επιμήκη ή ελλειπτικά σώματα μπεντονίτη που συχνά εμφανίζουν ζώνωση παράλληλα με τον άξονα του δομικού χαρακτηριστικού (Ddani *et al.*, 2005; Yildiz and Kuşcu, 2007). Στη δεύτερη περίπτωση, η θερμότητα των μητρικών πετρωμάτων συντηρεί ένα υδροθερμικό σύστημα, οδηγώντας σε εξαλλοίωση. Η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του πετρώματος που ψύχεται και της υδατικής φάσης (θαλασσινό νερό ή γλυκό νερό) μπορεί να διατηρήσει τη ροή του ρευστού. Αυτός ο τύπος εξαλλοίωσης ευνοείται από υψηλές θερμοκρασίες κατά την τοποθέτηση των μητρικών πετρωμάτων ή των λαβών, όπως είναι σύνηθες στις πυροκλαστικές ροές (300 έως 800°C σύμφωνα με τους Cas and Wright, 1988).

Τα περισσότερα από τα κοιτάσματα μπεντονίτη της Μήλου, στην Ελλάδα, προέρχονται από την εξαλλοίωση των πυροκλαστικών ροών και παρουσιάζουν διαφορές σε σύγκριση με τα αντίστοιχα διαγενετικά και τα τυπικά υδροθερμικά κοιτάσματα. Είναι στρωματοκαθοριζόμενα κοιτάσματα, όπως και οι διαγενετικοί μπεντονίτες, αλλά έχουν μεγάλο πάχος και απλώνονται σε περιορισμένες αποστάσεις που καθορίζονται από τις διαστάσεις της πυροκλαστικής ροής (Christidis & Huff, 2009).

2.2.3 ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΠΛΟΥΣΙΑ ΣΕ ΣΜΕΚΤΙΤΗ

Ένας σπανιότερος μηχανισμός γένεσης είναι ο σχηματισμός μπεντονίτη σε ιζηματογενές περιβάλλον. Ο σχηματισμός αυτός ονομάζεται νεοσχηματισμός. Η διαδικασία αυτή δεν απαιτεί την ύπαρξη ηφαιστειογενούς μητρικού πετρώματος και σχετίζεται με τη γένεση τριοκταεδρικών σμεκτιτών, σεπιόλιθου και παλυγκορσκήτη (Christidis & Huff, 2009).

2.2.4 ΆΛΛΟΙ ΤΡΟΠΟΙ ΓΕΝΕΣΗΣ

Εκτός από τους προαναφερθέντες τρόπους γένεσης σε αρκετά κοιτάσματα μπεντονίτη δεν έχει αποδοθεί ξεκάθαρος τρόπος γένεσης. Στις περιπτώσεις αυτές, πιθανολογούνται άλλοι τρόποι γένεσης όπως η αποσάθρωση (Χρηστίδης, 2006).

2.3 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ

Η ταξινόμηση των μπεντονιτών γίνεται με βάση τον τρόπο γένεσής τους (Christidis & Huff, 2009) και διακρίνονται σε:

- (1) Διαγενετικούς που σχηματίζονται από διαγενετική εξαλλοίωση του ηφαιστειακού γυαλιού,
- (2) Υδροθερμικούς από υδροθερμική εξαλλοίωση του ηφαιστειακού γυαλιού και
- (3) Ιζηματογενείς με σχηματισμό ιζημάτων πλούσιων σε σμεκτίτη σε αλμυρές λίμνες και περιβάλλοντα sabkha, που συχνά συνδέονται με σεπιόλιθο και/ή παλυγορσκήτη.

Με βάση την ικανότητα διόγκωσης τους ταξινομούνται σε (Harben & Kužvart, 1997):

- Νατριούχους μπεντονίτες ή ισχυρά διογκώμενους μπεντονίτες (τύπος Wyoming) οι οποίοι έχουν ως επικρατέστερο ανταλλάξιμο ιόν το νάτριο. Σε περίσσεια νερού σχηματίζουν ένα είδος πηκτώματος.
- Ασβεστιούχους μπεντονίτες ή μη διογκωμένους μπεντονίτες. Αυτού του είδους οι μπεντονίτες έχουν ως επικρατέστερο ανταλλάξιμο ιόν, το ασβέστιο ή το μαγνήσιο. Σε περίσσεια νερού καθιζάνουν με μεγάλη ταχύτητα.

Ο εξορυσσόμενος μπεντονίτης σπάνια χρησιμοποιείται ως έχει. Οι μπεντονίτες οι οποίοι παρουσιάζουν υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο ή μαγνήσιο και χαμηλή περιεκτικότητα σε νάτριο, χαρακτηρίζονται ως “μπεντονίτες χαμηλής ποιότητας” (low-quality bentonites). Οι ιδιότητες αυτών των μπεντονιτών βελτιώνονται με ανταλλαγή των προσροφημένων από αυτούς ιόντων Ca^{2+} ή Mg^{2+} με ιόντα Na^+ . Η επεξεργασία μέσω της οποίας επιτυγχάνεται η αντικατάσταση των ανεπιθύμητων κατιόντων με επιθυμητά, καλείται “ενεργοποίηση του μπεντονίτη” (Χρηστίδης, 2006).

Υπάρχουν τρεις μέθοδοι για την ενεργοποίηση του μπεντονίτη με νάτριο (Λεοντόπουλος, 2012):

1. Η “ξηρή μέθοδος” κατά την οποία ο ξηρός μπεντονίτης αλέθεται μαζί με ανθρακικό νάτριο και η ενεργοποίηση επέρχεται ως επί το πλείστον κατά τη χρήση του,
2. Η “υγρή μέθοδος”, όταν ο μπεντονίτης με την προσθήκη υδατικού διαλύματος ανθρακικού νατρίου έρχεται στη μορφή πλαστικής μάζας-πάστας και η ενεργοποίηση λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια εξώθησης (extrusion), και
3. Η ενεργοποίηση με υγρό διάλυμα, όταν το ανθρακικό νάτριο προστίθεται σε αιώρημα μπεντονίτη και η ενεργοποίηση συμβαίνει στο διάλυμα.

2.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ

Οι μπεντονίτες εμφανίζουν ένα ευρύ πεδίο χρήσεων λόγω ορισμένων πολύ σημαντικών ιδιοτήτων τους. Οι ιδιότητες αυτές καθορίζονται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του σμεκτίτη (Odom, 1984):

- το φορτίο κρυσταλλικής δομής (ΦΚΔ),
- το πολύ μικρό μέγεθος των κρυσταλλιτών,
- η περίσσεια αρνητικών φορτίων
- η ποικιλία ως προς τη χημική τους σύσταση
- η μεγάλη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων
- η μεγάλη χημικά ενεργή ειδική επιφάνεια
- η αλληλεπίδραση με οργανικές και ανόργανες ενώσεις
- η ποικιλία των ανταλλάξιμων κατιόντων

2.4.1 ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ

Η ιοντοανταλλαγή είναι μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες των σμεκτιτών καθώς άλλες ιδιότητες του (όπως η ικανότητα διόγκωσης) οφείλονται σε αυτή. Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα (Cation Exchange Capacity, CEC) ορίζεται ως η ποσότητα των κατιόντων που είναι διαθέσιμα για ανταλλαγή. Πρόκειται για αντικατάσταση κατιόντων στον ενδοστρωματικό χώρο του σμεκτίτη από άλλα κατιόντα.

Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων είναι η ικανότητα μιας αργίλου ή ενός εδάφους να συγκρατεί και να ανταλλάσσει κατιόντα. Είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα του εδάφους που επηρεάζει τη σταθερότητα της δομής του εδάφους, τη διαθεσιμότητα θρεπτικών ουσιών, το pH του εδάφους και την αντίδραση του εδάφους στα λιπάσματα και άλλα βελτιωτικά (Hazleton και Murphy, 2007).

Τα συνηθέστερα ανταλλάξιμα ιόντα είναι το ασβέστιο, το νάτριο, το μαγνήσιο, το κάλιο και το υδρογόνο. Τα κυριότερα κοιτάσματα μπεντονιτών έχουν το ασβέστιο και το μαγνήσιο ως ανταλλάξιμο κατιόν. Ο τρόπος γένεσης των σμεκτιτικών ορυκτών καθορίζει σε μεγάλο βαθμό το είδος των ιόντων που είναι ανταλλάξιμα (Odom, 1984).

Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα ισούται με το άθροισμα των δύο τύπων φορτίων που προκύπτουν (Μακρή, 2011):

α) από τη δομική αντικατάσταση στην οκταεδρική και/ή τετραεδρική στιβάδα και

β) από θραυσμένους δεσμούς στα όρια των κρυστάλλων (μεταβλητό φορτίο). Μονάδα μέτρησης της CEC είναι $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ (Hazleton και Murphy, 2007).

Ενδεικτικά, ο καθαρός σμεκτίτης έχει ιοντοανταλλακτική ικανότητα 70-130 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ (Odom, 1984).

2.4.2 ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ

Προσρόφηση είναι η διεργασία κατά την οποία μόρια ενός αερίου ή υγρού έρχονται σε επαφή και προσκολλώνται σε μία στερεή επιφάνεια. Η επιφάνεια της οποίας συμβαίνει η προσρόφηση ονομάζεται προσροφητικό μέσο, ενώ η ουσία που συγκρατείται καλείται προσροφημένη ουσία. Η ικανότητα προσρόφησης εξαρτάται από την ειδική επιφάνεια και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ορυκτού. Η προσρόφηση διακρίνεται σε φυσική και στη χημική. Ο διαχωρισμός αυτός οφείλεται στη φύση των δυνάμεων που αναπτύσσονται ανάμεσα στα άτομα ή μόρια της ουσίας που προσροφάται και της στερεής επιφάνειας.

Στη φυσική προσρόφηση, η συγκράτηση των μορίων στην επιφάνεια οφείλεται στις δυνάμεις Van der Waals. Η ενέργεια που τη χαρακτηρίζει είναι χαμηλή και παρατηρείται περισσότερο σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η φυσική προσρόφηση χαρακτηρίζεται από σχετικά ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις με μικρή ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητικού μέσου. Τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και η συγκράτηση είναι αντιστρεπτή.

Η χημική προσρόφηση (ή χημειορόφηση) είναι για μία χημική σύνδεση με αντίδραση και είναι μη-αντιστρεπτή διεργασία. Δημιουργείται χημικός δεσμός μεταξύ των μορίων της προσροφούμενης ουσίας και της επιφάνειας προσρόφησης. Εμφανίζονται ανακατατάξεις μεταξύ των ηλεκτρονίων του συστήματος με αποτέλεσμα την ανάπτυξη χημικών δεσμών. Επομένως, λαμβάνει χώρα μία χημική αντίδραση που συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας (Odom, 1984).

2.4.3 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΑΙ ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ

Το μέγεθος των σμεκτιτικών κρυστάλλων κυμαίνεται από 0,2- 2 μm με μέσο όρο μεγέθους 0,5 μm (Grim and Guven, 1978; Odom, 1984). Η μορφολογία των κρυστάλλων ποικίλλει καθώς το σχήμα τους μπορεί να είναι ρομβικό, εξαγωνικό, ελασματοειδές, κυματοειδές ή ακόμα και φυλλώδες. Το σχήμα των κρυστάλλων και τα χαρακτηριστικά των συσσωματωμάτων επιδρούν στις φυσικές και ρεολογικές ιδιότητες τους. Ακόμη και όταν διασκορπίζονται στο νερό, οι κρύσταλλοι των σμεκτιτών σχηματίζουν συσσωματώματα και

όχι μονοκρυστάλλους. Εξαιτίας της δημιουργίας συσσωματωμάτων, το μέγεθος και η επιφάνεια των σμεκτιτικών αργίλων είναι συχνά μικρότερα από το πραγματικό μέγεθος και την επιφάνεια των σωματιδίων.

Οι φυσικοί σμεκτίτες που περιέχουν νάτριο ή λίθιο ως κύριο ανταλλάξιμο ιόν εμφανίζουν μικρότερο μέγεθος κρυστάλλου και μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια στα συστήματα αργίλου-νερού.

Ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων και την περιεκτικότητα σε μοντμοριλλονίτη, η εξωτερική επιφάνεια κυμαίνεται μεταξύ 30 και 100 m²/gr. Η ολική εξωτερική και εσωτερική ειδική επιφάνεια ενός κρυστάλλου μοντμοριλλονίτη υπολογίζεται σε 800 m²/gr (Μακρή, 2011).

2.4.4 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Όπως έχει αναφερθεί εκτενέστερα στην παράγραφο 1.4, οι άργιλοι σμηκτίτη αποτελούνται από στρώματα αρνητικά φορτισμένων ατόμων οξυγόνου εντός των οποίων αρκετοί τύποι θετικά φορτισμένων κατιόντων είναι στερεωμένοι σε συγκεκριμένες θέσεις. Σε ένα δισδιάστατο σχηματικό διάγραμμα, μπορούν να φανούν τέσσερα στρώματα ατόμων οξυγόνου που ορίζουν τα άνω και κάτω τετραεδρικά φύλλα που περιέχουν τετρασθενή (Si) και μερικές φορές τρισθενή κατιόντα (Al³⁺ και Fe³⁺). Οι κορυφές των τετραέδρων δείχνουν το ένα προς το άλλο και τα άτομα οξυγόνου στις κορυφές αποτελούν μέρος ενός οκταεδρικού φύλλου που μπορεί να περιέχει τρισθενή κατιόντα (Al, Fe), δισθενή κατιόντα (Fe, Mg), τόσο δισθενή όσο και τρισθενή κατιόντα ή δισθενή και μονοσθενή (Li) κατιόντα (Odom, 1984).

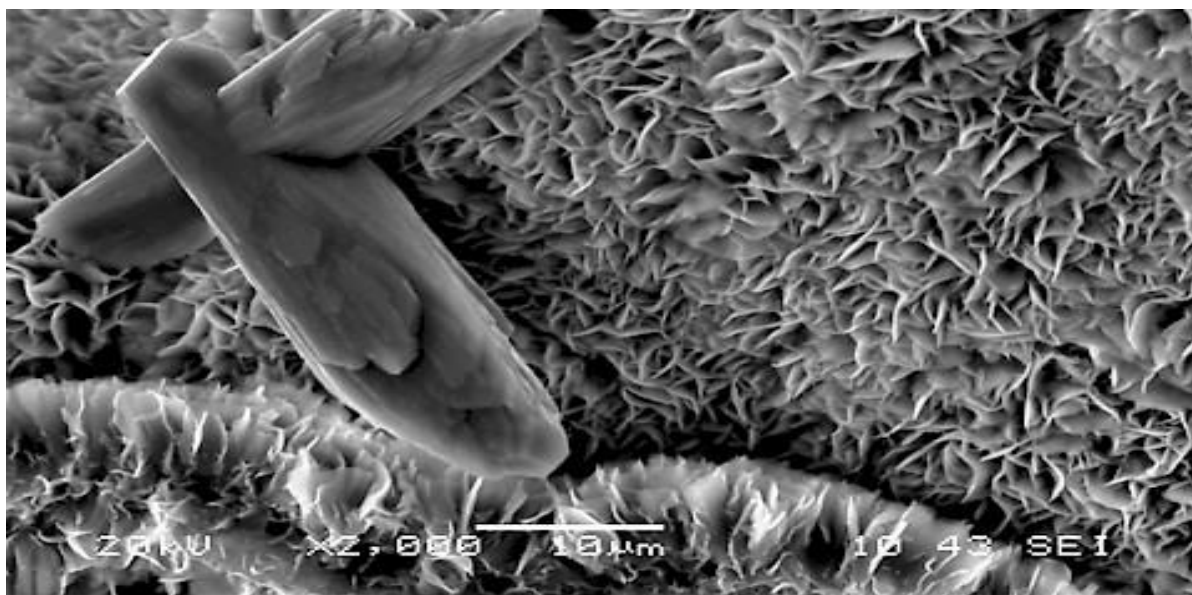
2.4.5 ΚΟΛΛΟΕΙΔΕΙΣ ΚΑΙ ΡΕΟΛΟΓΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Όταν ορισμένες σμεκτιτικές άργιλοι προστίθενται σε μικρές ποσότητες στο νερό, επιτυγχάνεται διαχωρισμός και διασκορπισμός των κρυσταλλιτών λόγω των χημικών ιδιοτήτων τους και της ενυδάτωσης των ενδοκρυσταλλικών ιόντων. Επιπλέον, το ηλεκτρικό τους δυναμικό αναγκάζει τα σωματίδια να απωθούνται μεταξύ τους και επειδή οι κρύσταλλοι είναι τόσο μικροί μπορούν να παραμείνουν αιωρούμενοι στο υγρό επ' αόριστον έτσι ώστε να επιτευχθεί μια κολλοειδής κατάσταση (Odom, 1984).

Η ικανότητα να προσδίδουν υψηλό ιξώδες και η ανάπτυξη της θιξοτροπίας είναι μοναδικές ιδιότητες του φυσικώς απαντώμενου μοντμοριλλονίτη, εκτορίτη και ορισμένων σαπωνιτών

που είναι πλούσιοι σε ανταλλάξιμο νάτριο. Αντίθετα οι Ca-Mg σμεκτίτες δεν δίνουν τιμές υψηλού ιξώδους ούτε εμφανίζουν θιξοτροπική συμπεριφορά ακόμη και όταν το ποσοστό στερεών στα αιωρήματα είναι πολύ υψηλό (Odom, 1984).

Θιξοτροπία ονομάζεται η ιδιότητα κατά την οποία σχηματίζεται ένα πήκτωμα (αρχικά αιώρημα που πήζει) όταν αργιλικά ορυκτά με μικρό μέγεθος αναμιχθούν με περίσσεια νερού. Εάν το πήκτωμα αυτό ανακινηθεί θα γίνει αιώρημα. Αυτό οφείλεται στο ότι τα αιωρούμενα συσσωματώματα του Na-σμεκτίτη διογκώνονται και εγκλωβίζουν μόρια νερού καθώς τα φυλλάρια απομακρύνονται μεταξύ τους. Το σύστημα φυλλάρια σμεκτίτη-μόρια νερού δημιουργεί πηκτώματα (gels) με εσωτερική δομή. Η εφαρμογή τάσης μπορεί να χαλάσει τη δομή πηκτώματος και έτσι το αιώρημα μπορεί να κινηθεί και πάλι ελεύθερα (eclass.upatras.gr).



Εικόνα 2.5 Σμεκτίτης με δομή Card house (www.minersoc.org/gallery.php?id=2)

2.4.6 ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ ΚΑΙ ΑΦΥΔΑΤΩΣΗ

Όταν θερμαίνονται οι σμεκτίτες χάνουν το προσροφημένο και το κρυσταλλικό νερό. Η απώλεια προσροφημένου νερού, το μεγαλύτερο μέρος του οποίου βρίσκεται στον ενδοστρωματικό χώρο, συμβαίνει σε χαμηλές θερμοκρασίες (100-200 °C). Η ποσότητα του προσροφημένου νερού εξαρτάται από τη φύση των προσροφημένων ιόντων, από την προεπεξεργασία των δειγμάτων και σε μικρότερο βαθμό από τη δομή του σμεκτίτη. Όταν το Na είναι το κύριο ανταλλάξιμο κατιόν, το προσροφημένο νερό συνήθως χάνεται σε ένα στάδιο, αλλά όταν κυριαρχούν Ca και το Mg, το προσροφημένο νερό χάνεται σε δύο στάδια.

Οι σμεκτίτες παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις της θερμοκρασίας στην οποία απομακρύνεται το κρυσταλλικό νερό (θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης). Αυτές οι διακυμάνσεις σχετίζονται κυρίως με την κρυσταλλική δομή και τη χημική σύσταση, καθώς η απώλεια OH περιλαμβάνει διάσπαση της πυριτικής δομής.

Η επανενυδάτωση των σμεκτιτών μετά από θέρμανση σε διάφορες θερμοκρασίες δεν είναι πλήρως κατανοητή όσο είναι η αφυδάτωση. Εάν απομακρυνθεί όλο το προσροφημένο νερό από τις σμεκτιτικές άργιλους, θα συμβεί μερική επανενυδάτωση, το εύρος της οποίας εξαρτάται από τη σχετική υγρασία και τις ιδιότητες της άργιλου. Οι σμεκτίτες που περιέχουν κυρίως ανταλλάξιμα ιόντα Ca και Mg συνήθως επανενυδατώνονται πιο γρήγορα και σε χαμηλότερη σχετική υγρασία, σε σχέση με τους σμηκτίτες που περιέχουν ανταλλάξιμο Na. Αυτό οφείλεται στις ιδιότητες ενυδάτωσης των Ca και Mg. Επίσης, η ταχύτητα ενυδάτωσης ενός Ca-Mg σμηκτίτη φαίνεται να είναι μεγαλύτερη εάν υπάρχει μερική υποκατάσταση του Mg για το Al στην οκταεδρική στιβάδα (Odom, 1984).

Όταν οι σμεκτιτικές άργιλοι δεν θερμαίνονται πολύ πάνω από τους 200 °C, συνήθως επανυδατώνονται πλήρως παρουσία νερού, αν και γενικά μπορεί να υπάρχουν επιπτώσεις σε ορισμένες ιδιότητες, όπως στη διόγκωση και/ή τη διασπορά. Η εμπειρία στην ξήρανση μπεντονιτών έχει δείξει ότι για να διατηρηθούν οι αρχικές ιδιότητες δεν θα πρέπει να απομακρύνονται τα τελευταία ίχνη του ενδοστρωματικού νερού και στις περισσότερες βιομηχανικές διεργασίες η περιεκτικότητα σε προσροφημένο νερό σπάνια είναι μικρότερη από 8% (Odom, 1984).

2.4.7 ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Οι προσροφητικές και καταλυτικές επιδράσεις των σμεκτιτικών άργιλων στις οργανικές ενώσεις έχουν θεμελιώδη σημασία στις αντιδράσεις σχηματισμού πετρελαίου κατά την καταγένεση, στις διαδικασίες σχηματισμού εδάφους και στη χημική εξέλιξη ορισμένων οργανικών ενώσεων. Οι σμεκτίτες έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια για προσρόφηση και κατάλυση οργανικών μορίων λόγω του μικρού τους μεγέθους σωματιδίων και του μεγάλου μεγέθους και της χημικής δραστηριότητας των στρωμάτων οξυγόνου που σχηματίζουν τις βασικές επιφάνειες της αρνητικά φορτισμένης δομής 2:1. Ο αριθμός οργανικών ενώσεων που αλληλεπιδρούν με ποικίλους τρόπους με τις σμεκτιτικές άργιλους είναι πολύ μεγάλος λόγω των πολλών τύπων δεσμών που είναι δυνατοί μεταξύ των επιφανειών του οξυγόνου και των οργανικών μορίων (Odom, 1984).

2.5 ΧΡΗΣΕΙΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ

Από εμπορική άποψη, υπάρχουν δύο κύριοι τύποι φυσικού μπεντονίτη, ο νατριούχος και ο ασβεστούχος. Ο Na-μπεντονίτης χαρακτηρίζεται από την ικανότητά του να προσροφά μεγάλες ποσότητες νερού και να σχηματίζει παχύρρευστα, θιξοτροπικά αιωρήματα. Ο Ca μπεντονίτης, αντίθετα, χαρακτηρίζεται από χαμηλή προσρόφηση νερού και ικανότητες διόγκωσης και αδυναμία να παραμείνει αιωρούμενος στο νερό. Κάθε τύπος μπεντονίτη έχει τις δικές του μοναδικές εφαρμογές (Eisenhour and Brown, 2009). Πρόκειται για ένα πολύ χρήσιμο και ευέλικτο υλικό που χρησιμοποιείται σε μεγάλη ποικιλία προϊόντων και υπηρεσιών. Ως εκ τούτου, ο μπεντονίτης αποκαλείται συχνά "η άργιλος με τις χίλιες χρήσεις" (essentialminerals.org).

Το ευρύ πεδίο χρήσεων του οφείλεται στις χαρακτηριστικές του ιδιότητες οι οποίες καθορίζονται από το ΦΚΔ, το πολύ μικρό μέγεθος των κρυσταλλιτών, την περίσσεια αρνητικών φορτίων, τη χημική τους σύσταση, τη μεγάλη ικανότητα ιοντοανταλλαγής, το είδος των ανταλλάξιμων κατιόντων, τη μεγάλη χημικά ενεργή επιφάνεια, την αλληλεπίδραση με οργανικές και ανόργανες ενώσεις, την υψηλή ικανότητα προσρόφησης και διόγκωσης, το υψηλό ιξώδες, τη θιξοτροπία και το χρώμα (Μακρή, 2011, Murray, 2007).

Οι μεγαλύτερες ποσότητες μπεντονίτη χρησιμοποιούνται στις άμμους χυτηρίων, γεωτρήσεις πετρελαίου, φιλτράρισμα, διαύγαση βρώσιμων ελαίων, σφαιροποίηση σιδηρομεταλλευμάτων, σφαιροποίηση ζωοτροφών, στεγανοποίηση, σε άμμους υγιεινής, στη βιομηχανία φυτοφαρμάκων, ως προσροφητικό λαδιού και γράσου κλπ. Μικρότερες ποσότητες χρησιμοποιούνται σε ιατρική, φαρμακευτική, καλλυντικά, κατασκευές, σε προϊόντα γύψου, διάθεση ραδιενεργών αποβλήτων, κεραμικά, λιπαντικά, λιπάσματα, απορρυπαντικά, καταλύτες, επίστρωση χαρτιού, κόλλες, καθαρισμό νερού κλπ (Odom 1984).

Παρακάτω αναφέρονται κάποιες από αυτές τις χρήσεις.

Άμμοι χυτηρίων: Πολλά εκατομμύρια τόνοι χρησιμοποιούνται ετησίως στη μεταλλουργική βιομηχανία, ως συνδετικό υλικό της άμμου, για την κατασκευή καλουπιών χύτευσης. Οι σμεκτίτες αναμιγνύονται με άμμο και νερό σε ποσοστό 5 - 10 %, για να γίνει η άμμος πλαστική και συνεκτική, ώστε να μπορεί να καλουπωθεί γύρω από ένα πρότυπο. Αφού καλουπωθεί και αφαιρεθεί το καλούπι, ο σμεκτίτης πρέπει να δώσει στην άμμο επαρκή αντοχή για να διατηρήσει το σχήμα της κοιλότητας πριν, κατά τη διάρκεια και μετά την έκχυση του τηγμένου μετάλλου στο καλούπι. Οι ιδιότητες των σμεκτιτών που είναι κρίσιμες στη χρήση του χυτηρίου είναι η αντοχή σε συμπίεση και εφελκυσμό, η υγρή εφελκυστική αντοχή, η ρευστότητα και η ανθεκτικότητα (Odom, 1984).

Η διαπερατότητα είναι επίσης μία σημαντική ιδιότητα γιατί επιτρέπει σε οποιοδήποτε αέριο που υπάρχει στο λιωμένο μέταλλο να διαφύγει μέσω του καλουπιού. Και οι Na-μοντμοριλλονίτες και οι Ca-μοντμοριλλονίτες χρησιμοποιούνται στις άμμους χυτηρίων. Καθένας από αυτούς τους μοντμοριλλονίτες έχει διαφορετικές ιδιότητες και σε πολλές περιπτώσεις, τα μείγματα αυτών των δύο μπεντονιτών παρέχουν τις βέλτιστες ιδιότητες που χρειάζονται σε ένα χυτήριο (Murray, 2007).

Γεωτρήσεις πετρελαίου: Ο Na-μπεντονίτης χρησιμοποιείται σε υγρά γεωτρήσεων για την εξερεύνηση πετρελαίου και φυσικού αερίου από τη δεκαετία του 1920. Είναι επίσης ένα κύριο συστατικό σε υγρά που χρησιμοποιούνται για τη διάνοιξη οπών μικρής διαμέτρου για εξερεύνηση νερού και ορυκτών και σε φρεάτια για καταγραφή και παρακολούθησης περιβαλλοντικής ρύπανσης. Επιπλέον, χρησιμοποιείται στη σχετικά νέα τεχνική γεώτρησης για την τοποθέτηση καλωδίων και αγωγών κάτω από κτίρια, δρόμους, αυτοκινητόδρομους και περιβαλλοντικά ευαίσθητες περιοχές χωρίς την ανάγκη όρυξης επιφανειακής τάφρου. Αυτά τα ρευστά είναι κατάλληλα για εφαρμογές σε γεωτρήσεις λόγω της ικανότητάς τους να λιπαίνουν τον σωλήνα διάτρησης και την κεφαλή κοπής και να αναρτούν τις κοπές του τρυπανιού ώστε να μπορούν να αφαιρεθούν εύκολα από τη γεώτρηση. Ο μπεντονίτης στο ρευστό περιορίζει την απώλεια του υγρού στο έδαφος και στο πέτρωμα γύρω από την οπή διάτρησης (Eisenhour & Brown, 2009).

Οι σμεκτίτες που χρησιμοποιούνται για πολφούς γεωτρήσεων πρέπει να πληρούν τα πρότυπα του Αμερικάνικου Ινστιτούτου Πετρελαίου (API) ή της Ένωσης Εταιρειών Υλικών Πετρελαίου (OCMA) (Odom, 1984).

Τεχνικά Έργα: Ο νατριούχος μπεντονίτης χρησιμοποιείται από τα μέσα της δεκαετίας του 1940 για την in situ κατασκευή φραγμάτων χαμηλής διαπερατότητας που περιορίζουν την κίνηση των υπόγειων υδάτων και για τη δημιουργία επί τόπου θεμελίων σε κτίρια με τη μέθοδο της κατασκευής τάφρων με πολφό (slurry trench). Σε αυτή τη διαδικασία, ο πολτός μπεντονίτη τοποθετείται σε μια τάφρο κατά την εκσκαφή έτσι ώστε αυτή να διατηρείται συνεχώς γεμάτη. Καθώς το νερό του πολφού διαρρέει από την τάφρο στο έδαφος, ο μπεντονίτης σχηματίζει μια λεπτή μεμβράνη στα τοιχώματα της τάφρου. Αυτή επιβραδύνει την κίνηση του νερού, επιτρέποντας στην υδροστατική πίεση του πολφού πάνω στο φιλμ του μπεντονίτη να σταθεροποιήσει τα τοιχώματα της τάφρου. Με αυτήν την πρακτική, τα ορύγματα μπορούν να ανασκαφούν σε βάθη εκατό ποδιών ή περισσότερο, ακόμη και σε πολύ ασταθή εδάφη. Μπεντονίτης αναμεμιγμένος με χώμα, τσιμέντο ή άλλα υλικά επίχωσης, ανάλογα με τις απαιτήσεις του έργου, μπορεί στη συνέχεια να τοποθετηθεί στην τάφρο. Τέτοια εμπόδια-φράγματα χρησιμοποιούνται συνήθως για να σχηματίσουν σταθερούς πυρήνες χαμηλής διαπερατότητας κατά την κατασκευή φραγμάτων χώματος. Αυτή η τεχνική χρησιμοποιείται επίσης ευρέως για το σχηματισμό φραγμάτων χαμηλής διαπερατότητας γύρω από τοποθεσίες επικίνδυνων αποβλήτων για τον περιορισμό των ρύπων μέχρι να ολοκληρωθεί η αποκατάσταση του χώρου. Όταν χρησιμοποιείται

σκυρόδεμα ως επίχωση, μπορεί να δημιουργηθεί ένας επιτόπιος τοίχος θεμελίωσης χωρίς την ανάγκη εκσκαφής μεγάλων οπών, τοποθέτησης μορφών και στη συνέχεια επίχωσης γύρω από το εξωτερικό της θεμελίωσης. Αυτή η πρακτική χρησιμοποιείται συνήθως για την κατασκευή νέων κτιρίων σε αστικές περιοχές με κυκλοφοριακό φόρτο. Τα προϊόντα με βάση τον μπετονίτη χρησιμοποιούνται επίσης σε σήραγγες διάτρησης για αυτοκινητόδρομους και μετρό και για την εγκατάσταση αγωγών για τη μεταφορά πόσιμου νερού, όμβριων υδάτων και λυμάτων. Σε αυτές τις εφαρμογές, ο μπετονίτης χρησιμοποιείται σε μηχανές διάνοιξης σήραγγας για τη σταθεροποίηση της επιφάνειας εκσκαφής, τη λίπανση της μηχανής καθώς κινείται μέσα στη γη, και τη σφράγιση της ουράς της μηχανής για την αποφυγή πλημμύρας, όταν η διάνοιξη γίνεται κάτω από τον υδροφόρο ορίζοντα (Eisenhour & Brown, 2009).

Φιλτράρισμα, αποχρωματισμός, λεύκανση και διαύγαση: Ο μπετονίτης χρησιμοποιείται για τη διαύγαση των κρασιών καθώς δεσμεύει τα σωματίδια που θολώνουν το κρασί. Ο νατριούχος μπετονίτης χρησιμοποιείται ως διογκωτικός παράγοντας για τη διαύγαση κρασιού. Ο μπετονίτης εισάγεται στο υγρό για την απομάκρυνση των αιωρούμενων πρωτεϊνών και άλλων οργανικών κολλοειδών που διαφορετικά θα καθίζαναν ή θα δημιουργούσαν θολότητα (Eisenhour & Brown 2009). Οι Na-σμεκτίτες που έχουν ανοιχτό χρώμα και υψηλή διασπορά προτιμώνται για χρήση στην οινοποιία. Οι σμεκτίτες χρησιμοποιούνται επίσης για τη διαύγαση της μύρας, του ξιδιού και των χυμών φρούτων (Odom, 1984).

Οι ασβεστιούχοι μπετονίτες χρησιμοποιούνται για τη διαύγαση και τον αποχρωματισμό ζωικών, φυτικών και ορυκτών ελαίων. Τα ζωικά και φυτικά έλαια περιέχουν πολλά συστατικά που μπορούν να παράγουν ανεπιθύμητα προϊόντα οξείδωσης και να μειώσουν τη διάρκεια ζωής του προϊόντος. Οι λευκαντικές άργιλοι αφαιρούν πολλές από αυτές τις ουσίες, καθώς και ενώσεις που παράγουν χρώμα όπως η χλωροφύλλη και η β-καροτίνη. Οι Ca-μπετονίτες είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικοί στη λεύκανση αφού έχουν υποστεί επεξεργασία με οξύ για τη βελτίωση του πορώδους τους (Eisenhour & Brown, 2009). Η ενεργοποίηση με οξύ ενισχύει τις ιδιότητες που υπάρχουν ήδη στην άργιλο μεταβάλλοντας ορισμένα χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά χωρίς να καταστρέφει την κρυσταλλική δομή. Το θειικό οξύ χρησιμοποιείται πιο συχνά στη διαδικασία ενεργοποίησης, αλλά το υδροχλωρικό οξύ είναι επίσης αποτελεσματικό (Murray, 2007).

Σφαιροποίηση σιδηρομεταλλευμάτων: Οι άργιλοι σμηκτίτη χρησιμοποιούνται ευρέως ως συνδετικός παράγοντας στην σφαιροποίηση ζωοτροφών, σιδηρομεταλλεύματος και άλλων λεπτόκοκκων στερεών (Odom, 1984). Όσον αφορά στη σφαιροποίηση σιδηρομεταλλεύματος γίνεται η χρήση του φυσικού Na-μπετονίτη ως συνδετικού παράγοντα. Σε αυτή τη διαδικασία, το μέταλλευμα πρώτα λειοτριβείται για να απελευθερωθεί το οξείδιο του σιδήρου. Η λεπτότητα του κονιοποιημένου συμπυκνώματος σιδηρομεταλλεύματος δημιουργεί προβλήματα χειρισμού κατά τη μεταφορά και την

επεξεργασία στην υψικάμινο. Αυτά τα προβλήματα επιλύονται αναμειγνύοντας μια μικρή ποσότητα μπεντονίτη και νερού με το λεπτομερώς αλεσμένο συμπύκνωμα σιδηρομεταλλεύματος και στη συνέχεια περνώντας το μείγμα μέσω ενός σφαιροποιητή για να παραχθούν σφαιρικά σφαιρίδια διαμέτρου περίπου 1 cm. Αυτά τα σφαιρίδια ξηραίνονται και στη συνέχεια πυροσυσσωματώνονται. Μετά την ψύξη, σφαιρίδια μπορούν να αντέξουν τη μεταφορά και το χειρισμό σε μεγάλες αποστάσεις χωρίς να σπάσουν (Eisenhour & Brown, 2009).

Χαρτοποιία: Η χρήση του μπεντονίτη στην παραγωγή χαρτιού, βελτιώνει αρκετές βασικές λειτουργίες των μηχανών χαρτιού, συμπεριλαμβανομένης της συγκράτησης στερεών, του ρυθμού αποστράγγισης και του ομοιόμορφου σχηματισμού φύλλων. Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ευρέως σε συνδυασμό με κατιονικά πολυμερή για την κροκίδωση των ινών κυτταρίνης κατά την παραγωγή χαρτιού. Η χρήση μπεντονίτη βελτιώνει αρκετές βασικές διεργασίες στο υγρό άκρο των μηχανών χαρτιού, συμπεριλαμβανομένης της κατακράτησης στερεών, του ρυθμού αποστράγγισης και του ομοιόμορφου σχηματισμού φύλλων. Η προσθήκη 0,2%κ.β μπεντονίτη μπορεί να αυξήσει την παραγωγή χαρτιού έως και 30%. Οι ενεργοποιημένοι με οξύ μπεντονίτες χρησιμοποιούνται για την κατασκευή χαρτιού αντιγραφής, το οποίο συνήθως αποτελείται από τρία φύλλα. Οι άνω επιφάνειες του μεσαίου και του κάτω φύλλου είναι επικαλυμμένες με άργιλο, η οποία χρησιμεύει ως στερεό οξύ που αντιδρά με ενσωματωμένες μικροκάψουλες που περιέχουν χρωστικές, οι οποίες στερεώνονται στις κάτω πλευρές των δύο άνω φύλλων. Όταν ασκείται πίεση στο πάνω φύλλο, οι μικροκάψουλες της βαφής σπάνε και αντιδρούν με την όξινη άργιλο για να σχηματίσουν μια μόνιμη έγχρωμη βαφή (Eisenhour & Brown, 2009).

Ραδιενεργά απόβλητα: Η εξάλειψη του κινδύνου μεταφοράς ραδιονουκλιδίων από τα ραδιενεργά απόβλητα που αποθηκεύονται στο υπέδαφος είναι ο στόχος που έχουν θέσει όλες οι χώρες που χρησιμοποιούν την πυρηνική ενέργεια. Η αρχή του σχεδιασμού είναι ότι τα ραδιενεργά απόβλητα υψηλού βαθμού ραδιενέργειας, όπως τα εξαντλημένα καύσιμα και τα προϊόντα από την επεξεργασία των αποβλήτων, περικλείονται σε δοχεία-κιβώτια, γύρω από τα οποία τοποθετείται συμπιεσμένος Να-μπεντονίτης. Αυτά τα δοχεία τοποθετούνται σε κατακόρυφα φρεάτια ή μακριές οριζόντιες σήραγγες σε βάθος 300-800 m. Τα απόβλητα χαμηλής και μέσης ραδιενέργειας έχουν μικρότερη διάρκεια ζωής και μπορούν να αποθηκευτούν σε μικρότερο βάθος. Η επιλογή των σμεκτιτικών αργίλων βασίζεται στο γεγονός ότι αυτός ο τύπος "αργιλικού απομονωτικού υλικού" έχει τις ακόλουθες πολύτιμες ιδιότητες (Pusch, 2006) :

- (i) πολύ χαμηλή υδραυλική αγωγιμότητα,
- (ii) πολύ χαμηλή ικανότητα διάχυσης ανιόντων και αρκετά χαμηλή ικανότητα μεταφοράς θετικά φορτισμένων ραδιονουκλιδίων,

- (iii) υψηλό δυναμικό διόγκωσης για την αυτοσφράγιση των κενών και των ανοιγμάτων του υλικού στεγάνωσης (buffer) και των επαφών του με το πέτρωμα και τα δοχεία,
- (iv) καλές ρεολογικές ιδιότητες, όπως επαρκής φέρουσα ικανότητα για την ελαχιστοποίηση της καθίζησης των βαρέων δοχείων και επαρκής ελαστικότητα για την αποφυγή της μεταφοράς υψηλών τεκτονικά προκαλούμενων διατμητικών τάσεων στα δοχεία,
- (v) επαρκή θερμική αγωγιμότητα για τη μεταφορά της θερμότητας που προκαλείται από τη ραδιενεργή διάσπαση των αποβλήτων,
- (vi) ικανότητα διήθησης κολλοειδών και
- (vii) ικανότητα διήθησης μικροβίων.

Ζωοτροφές: Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ως πρόσθετη ύλη ζωοτροφών επειδή ανήκει στην ομάδα των συνδετικών, αντισυσσωματοποιητικών παραγόντων και πηκτικών ουσιών, για χρήση σε όλα τα ζωικά είδη (Εκτελεστικός Κανονισμός (ΕΕ) αριθ. 1060/2013). Οι Na- και Ca-σμεκτίτες δρουν ως προσροφητικά μέσα για τα βακτήρια και ορισμένα ένζυμα, τα οποία όταν απομακρυνθούν από το ζώο, προάγουν την ταχύτερη ανάπτυξη και την καλύτερη υγεία (Murray, 2007).

Άμμοι υγιεινής: Η βιομηχανία εκμεταλλεζόμενη την ικανότητα προσρόφησης για υγρά και τον χρησιμοποιεί στους άμμους υγιεινής κατοικίδιων ζώων. Τόσο οι Na-μπεντονίτες όσο και οι Ca-μπεντονίτες χρησιμοποιούνται ως συστατικά στην άμμο για γάτες, αλλά για πολύ διαφορετικούς λόγους. Ο Ca-μπεντονίτης χρησιμοποιείται λόγω της υψηλής προσροφητικής του ικανότητας. Ο μπεντονίτης αποξηραίνεται, θρυμματίζεται και διαμορφώνεται σε κοκκώδες προϊόν για χρήση ως πληρωτικό υλικό για το δοχείο της άμμου υγιεινής (Murray 2007). Ο Na-μπεντονίτης περικλείει τα περιττώματα των κατοικίδιων ζώων σε συσσωματώματα λόγω της προσροφητικότητας, τα οποία μπορούν να απομακρυνθούν εύκολα και πλήρως από το δοχείο άμμου, μειώνοντας την ποσότητα της άμμου που χρησιμοποιείται και διατηρώντας τα δοχεία άμμου καθαρά και χωρίς οσμές. Η άμμος για κατοικίδια ζώα είναι ίσως η πιο ευρέως αναγνωρισμένη εφαρμογή για τον μπεντονίτη λόγω της άμεσης χρήσης της από τους καταναλωτές (Eisenhour & Brown, 2009).

Φαρμακευτική: Τα αργιλικά ορυκτά χρησιμοποιούνται ως γαστρεντερικά προστατευτικά, αντιόξινα και αντιδιαρροϊκά σκευάσματα. Επίσης εφαρμόζονται τοπικά (στο εξωτερικό του σώματος ή σε μια περιορισμένο τμήμα του σώματος) ως δερματολογικά προστατευτικά ή για αισθητικούς λόγους. Οι σμεκτίτες χρησιμοποιούνται ως αντιόξινα λόγω της ουδετεροποιητικής δράσης του H^+ . Ενδείκνυνται για τη θεραπεία γαστρικών ελκών. Οι σμεκτίτες επίσης χρησιμοποιούνται ως αντιδιαρροϊκά λόγω της υψηλής ικανότητας προσρόφησης νερού. Χρησιμοποιούνται και ως προστατευτικά για το δέρμα γιατί μπορούν να προσκολληθούν στο δέρμα, σχηματίζοντας ένα φιλμ που προστατεύει μηχανικά το

δέρμα από εξωτερικούς φυσικούς ή χημικούς παράγοντες. Επιπρόσθετα, οι σμεκτίτες χρησιμοποιούνται ως έκδοχα σε καλλυντικά και φαρμακευτικά παρασκευάσματα ως παράγοντες που βοηθούν την αποσύνθεση μέσω της ικανότητάς τους να διογκώνονται παρουσία νερού (Carretero *et al.*, 2006)

Βαφές: Οι μοντμοριλλονίτες χρησιμοποιούνται ευρέως σε χρώματα. Οι λευκοί μπεντονίτες προτιμούνται εάν είναι διαθέσιμοι. Οι καλύτεροι είναι εκείνοι που φέρουν νάτριο ως ανταλλάξιμο κατιόν και είναι ιδιαίτερα κολλοειδείς και πλήρως διασπειρόμενοι. Στα χρώματα με βάση το νερό, οι μοντμοριλλονίτες νατρίου ή/και λιθίου είναι παράγοντες αιωρήσεως και πύκνωσης. Αυτοί οι μοντμοριλλονίτες χρησιμοποιούνται επίσης ως γαλακτωματοποιητές τόσο σε συνθέσεις χρωμάτων με βάση το νερό και το λάδι (Murray, 2007).



ΦΟΡΤΙΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ**3.1 ΓΕΝΙΚΑ**

Το φορτίο κρυσταλλικής δομής (ΦΚΔ) ορίζεται ως «η συνολική απόκλιση αρνητικού φορτίου από μια ιδανική, διοκταεδρική ή τριοκταεδρική σύσταση η οποία δεν έχει υποκαταστάσεις» (CMS Nomenclature Committee, Glossary 2020 https://www.clays.org/clay_glossary/). Το ΦΚΔ είναι μια από τις πιο χαρακτηριστικές παραμέτρους των αργιλικών ορυκτών. Καθορίζει τις ιδιότητες του υλικού, οι οποίες είναι σημαντικές για βιομηχανικές εφαρμογές (Czimerova *et al.*, 2006). Το φορτίο είναι ίσως το μοναδικό πιο σημαντικό χαρακτηριστικό των 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών καθώς επηρεάζει την ικανότητα κατακράτησης κατιόντων, την ικανότητα των αργίλων να προσροφούν νερό και διάφορα πολικά οργανικά μόρια, καθώς επίσης και την ικανότητα διόγκωσης και τις ρεολογικές ιδιότητες (MacEwan and Wilson, 1984; Guven, 1988; Christidis, 2011). Επιπλέον, το μέγεθος του φορτίου στιβάδας χρησιμεύει ως κριτήριο για την ταξινόμηση των 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών (Mermut and Lagaly, 2001).

Το ΦΚΔ εκφράζεται σε γραμμομόρια φορτίου ανά γραμμομόριο δομικής μονάδας (molc molfu^{-1}) ή ανά γραμμομόριο κυψελίδας (molc moluc^{-1}) (Μακρή, 2011).

Το μόνιμο φορτίο οφείλεται σε ισομορφικές υποκαταστάσεις στις τετραεδρικές και τις οκταεδρικές στιβάδες. Για παράδειγμα, κάθε αντικατάσταση του Si(IV) από το Al(III) στα τετράεδρα ή του Al(III) από το Mg(II) στα οκτάεδρα δημιουργεί αρνητικό φορτίο στρώματος ίσο με ένα ηλεκτρόνιο (e). Το μόνιμο φορτίο σχετίζεται με τη δομή και τη σύσταση του ορυκτού. Το μεταβλητό φορτίο προέρχεται από αντιδράσεις συγκεκριμένων λειτουργικών ομάδων στα άκρα σωματιδίων αργίλου. Στους σμεκτίτες το μόνιμο φορτίο είναι πολύ υψηλότερο σε σχέση με το μεταβλητό φορτίο. (Czimerova *et al.*, 2006).

3.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ

Το συνολικό ΦΚΔ του σμεκτίτη και η ετερογένεια αυτού του φορτίου από στρώμα σε στρώμα έχει προσδιοριστεί με μια ποικιλία μεθόδων, όπως (Christidis, 2011):

- τη μικροθερμιδομετρία (Talibudeen and Goulding, 1983), στην οποία η θερμότητα που απελευθερώνεται κατά τον προσδιορισμό μιας ισόθερμης ανταλλαγής σχετίζεται με διαφορετικές θέσης ανταλλαγής και ως εκ τούτου με την ετερογένεια του φορτίου.

Η μικροθερμιδομετρική μέθοδος είναι δύσκολο να εφαρμοστεί χωρίς εξειδικευμένο εξοπλισμό και δεν δίνει το συνολικό ΦΚΔ, αλλά μια εκτίμηση.

- τη μέτρηση του χημικού τύπου χρησιμοποιώντας χημικές μεθόδους ή μεθόδους δέσμης ηλεκτρονίων (Weaver and Pollard, 1973; Newman and Brown, 1987; Christidis and Dunham, 1993, 1997, Laird & Fleming, 2007) στην οποία μετρείται η περιεκτικότητα σε οξείδιο ενός καθαρού δείγματος σμεκτίτη και στη συνέχεια μετατρέπεται σε χημικό τύπο.

Αν και δυνητικά είναι η πιο ακριβής μέθοδος για τον προσδιορισμό του συνολικού φορτίου δεν μπορεί να προσδιορίσει την ετερογένεια του φορτίου μεταξύ των στρωμάτων. Επιπρόσθετα, μπορεί να επηρεαστεί από την παρουσία άλλων ορυκτών.

- με ανάλυση XRD μετά από κορεσμό με ανόργανα ή οργανικά κατιόντα (Tettenhorst & Johns 1966; Čičel & Machajdik, 1981; Stul & Mortier, 1974; Lagaly, 1981, 1994; Olis *et al.*, 1990; Christidis & Eberl, 2003).

Η περίθλαση ακτίνων-Χ έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς για τον προσδιορισμό του μεγέθους και της ετερογένειας του ΦΚΔ στους σμεκτίτες. Σε αυτές τις μεθόδους, το αργιλικό κλάσμα είτε υφίσταται κορεσμό με ένα ανόργανο κατιόν χαμηλής ενέργειας ενυδάτωσης, κατά προτίμηση κάλιο, και στη συνέχεια υποβάλλεται σε επεξεργασία με αιθυλενογλυκόλη (Tettenhorst & Johns, 1966; Čičel & Machajdik, 1981; Christidis & Eberl, 2003), είτε υφίσταται κορεσμό με ιόντα αλκυλαμμωνίου. Και οι δύο διαδικασίες υποθέτουν ότι ο σμεκτίτης αποτελείται από μια τυχαία ενδοστρωμάτωση 2:1 φύλλων σμεκτίτη με διαφορετικά φορτία.

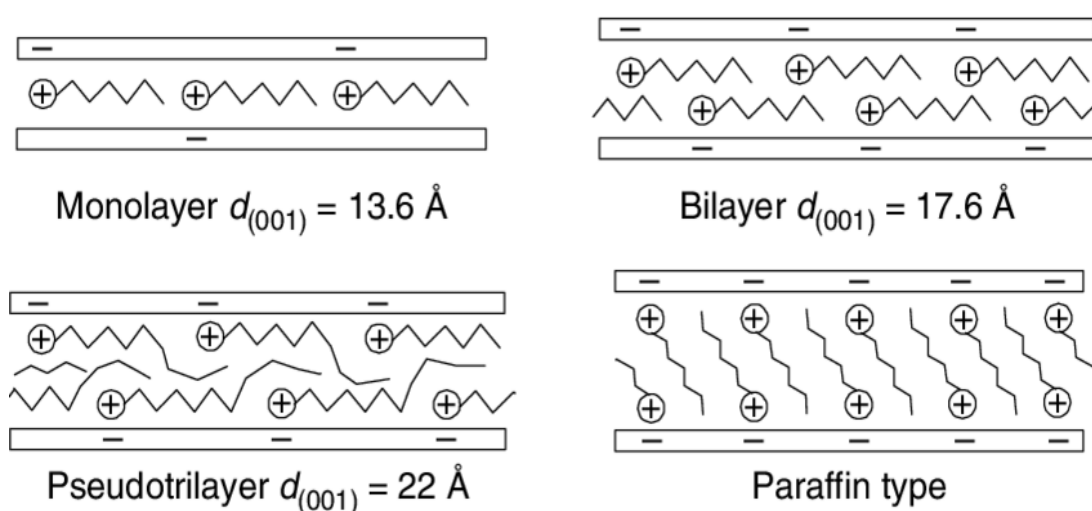
Οι κυριότερες μέθοδοι για τον προσδιορισμό του ΦΚΔ αναλύονται παρακάτω.

3.2.1 ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΛΚΥΛΑΜΜΩΝΙΟΥ (AMM)

Η μέθοδος αλκυλαμμωνίου (AMM) ή ανταλλαγής ιόντων αλκυλαμμωνίου για τον προσδιορισμό του κρυσταλλικού φορτίου σμεκτιτών και βερμικουλιτών εισήχθη από τους Lagaly και Weiss (1969). Αυτή η μέθοδος προσφέρει ορισμένα πλεονεκτήματα έναντι της μεθόδου του χημικού τύπου, όπως πληροφορίες σχετικά με την ετερογένεια του ΦΚΔ, το ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του φορτίου των σμεκτιτών σε αργιλικά ορυκτά με μικτές δομές, και ότι οι προσδιορισμοί βασίζονται σε δεδομένα

περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD) που λαμβάνονται εύκολα. Η διαδικασία που εμπλέκεται στον υπολογισμό του ΦΚΔ από δεδομένα XRD, ωστόσο, έχει αναθεωρηθεί αρκετές φορές (Lagaly and Weiss, 1971; Stul and Mortier, 1974; Lagaly and Weiss, 1976) για να αντιμετωπίσει τις αβεβαιότητες σχετικά με την πυκνότητα πλήρωσης του ενδοστρωματικού χώρου με κατιόντα αλκυλαμμωνίου. Ωστόσο προκύπτουν ερωτήματα για την ακρίβεια των τιμών του ΦΚΔ που προσδιορίζονται με την AMM (Laird *et al.*, 1989).

Οι κορεσμένες με αλκυλαμμώνιο άργιλοι παρασκευάζονται με ανταλλαγή των ενδοστρωματικών κατιόντων με κατιόντα αλκυλαμμωνίου ευθείας αλυσίδας, που περιέχουν 6–18 άτομα άνθρακα. Ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα (n_c) και το ΦΚΔ της αργίλου, τα κατιόντα αλκυλαμμωνίου μπορούν να διαταχθούν στον ενδοστρωματικό χώρο με διάταξη τύπου μονής στιβάδας, διπλής στιβάδας, ψευδοτριπλής στιβάδας ή με διάταξη τύπου παραφίνης. Οι βασικές αποστάσεις που λαμβάνονται για διαμορφώσεις μονοστιβάδας, διπλής στιβάδας, ψευδοτριπλής στιβάδας είναι 13,6 Å, 17,6 Å και 22 Å αντίστοιχα. Στη διάταξη τύπου παραφίνης, η απόσταση d αυξάνεται γραμμικά με το n_c . Η μέθοδος αλκυλαμμωνίου υποθέτει ότι στις διατάξεις απλής στιβάδας και διπλής στιβάδας τα μόρια αλκυλαμμωνίου τοποθετούνται επίπεδα, παράλληλα με τις τετραεδρικές στιβάδες (Lagaly, 1981, 1994). Εάν η επίπεδη επιφάνεια που απαιτείται για κάθε κατιόν αλκυλαμμωνίου (A_c) υπερβαίνει τη μέση επίπεδη επιφάνεια που είναι διαθέσιμη για κάθε θέση φόρτισης (A_e), τα σύμπλοκα αλκυλαμμωνίου-αργίλου μετατοπίζονται από διάταξη μονοστιβάδας σε διάταξη διπλής στιβάδας (Χρησιτίδης, 2011).



Εικόνα 3.1 Σχηματική διαμόρφωση των ιόντων αλκυλαμμωνίου στα ενδιάμεσα στρώματα του σμεκτίτη, (Christidis, 2011).

Σύμφωνα με τους Mermut and Lagaly (2001), σε ορυκτά αργίλου 2:1 χαμηλού φορτίου, η διάταξη του αλκυλαμμωνίου εξαρτάται από το μήκος της αλυσίδας των κατιόντων. Οι κοντές αλυσίδες είναι διατεταγμένες σε μονές στιβάδες. Το εμβαδόν ενός ιόντος

αλκυλαμμωνίου, A_c , προσδιορίζεται από την ακόλουθη εξίσωση (Lagaly and Weiss, 1969; Lagaly, 1981, 1994):

$$A_c = 1.27 \times 4.5 n_c + 14 (\text{\AA}^2),$$

όπου n_c είναι ο αριθμός των ατόμων άνθρακα στην αλκυλική αλυσίδα.

Η επιφάνεια ανά θέση φορτίου (A_e) είναι ίση με $ab/2$ όπου τα a και b είναι οι αποστάσεις των πλεγματικών επιπέδων ανά μονάδα κυψελίδας. Όταν η διάταξη των ιόντων αλκυλαμμωνίου στη μονή στιβάδα είναι πυκνή, τότε το εμβαδόν ενός ιόντος αλκυλαμμωνίου A_c θα είναι ίσο με A_e και το φορτίο μπορεί να υπολογιστεί από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\xi = \frac{A_e}{A_c} = \frac{ab/2}{5.67n_c(I) + 14}$$

Για παράδειγμα, σε έναν μοντμοριλλονίτη οι αποστάσεις των πλεγματικών επιπέδων είναι 46.5 \AA^2 (το μισό του οποίου είναι 23.25 \AA^2) και το ΦΚΔ ισούται με:

$$\xi = \frac{23,25}{5.67n_c(I) + 14},$$

όπου το I αντιπροσωπεύει μια διάταξη μονής στιβάδας ιόντων αλκυλαμμωνίου.

Η ΑΜΜ χρησιμοποιείται παρά τις σημαντικές ελλείψεις, οι οποίες περιλαμβάνουν δυσκολία στην προετοιμασία του δείγματος και υπο- ή υπερεκτίμηση του φορτίου μόνιμου στρώματος σμεκτιτών υψηλού και χαμηλού ΦΚΔ αντίστοιχα (Χρηστίδης, 2011).

3.2.2 ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΟΥ ΒΑΣΙΖΕΤΑΙ ΣΤΟ ΧΗΜΙΚΟ ΤΥΠΟ (SFM)

Η μέθοδος του χημικού τύπου (structural formula method) στηρίζεται στον υπολογισμό των χημικών τύπων των ορυκτών. Η διαδικασία για τον υπολογισμό του φορτίου κρυσταλλικής δομής περιλαμβάνει τρία στάδια (Christidis, 2007,2008,2011):

Πρώτα προσδιορίζονται τα γραμμοϊσοδύναμα του κάθε κατιόντος σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$G_i = \frac{C_i z_i}{A W_i},$$

όπου G_i είναι γραμμοϊσοδύναμο κατιόντος i ανά γραμμάριο αργίλου, z_i είναι το σθένος του κατιόντος και $A W_i$ είναι το ατομικό βάρος του κατιόντος.

Το δεύτερο στάδιο αφορά στον υπολογισμό του αριθμού των γραμμομορίων (moles) κάθε κατιόντος ανά γραμμομόριο χημικού τύπου, με βάση την ακόλουθη σχέση:

$$Bi = \frac{Gi F}{zi \sum Gi} ,$$

όπου F είναι το φορτίο ανιόντων πλέγματος (- 22.000 γραμμομορίων φορτίου ανά γραμμομόριο χημικού τύπου).

Τέλος τα κατιόντα τοποθετούνται σε τετραεδρικές, οκταεδρικές και ενδιάμεσες θέσεις με βάση τους κανόνες του Pauling. Στις κενές θέσεις στις τετραεδρικές θέσεις τοποθετείται Al ώστε $Si + Al = 4$. Τα υπόλοιπα ιόντα Al, Mg και Fe τοποθετούνται σε οκταεδρικές θέσεις. Τέλος, τα Ca, Na και K τοποθετούνται σε ανταλλάξιμες θέσεις.

Αφού προσδιοριστεί ο χημικός τύπος, το φορτίο υπολογίζεται με αφαίρεση των φορτίων των τετραεδρικών και οκταεδρικών κατιόντων από το συνολικό ανιοντικό φορτίο της δομής (F). Το συνολικό φορτίο είναι το καθαρό ανιοντικό φορτίο ανά μονάδα τύπου και θα πρέπει να είναι ίσο αλλά αντίθετο σε πρόσημο με το συνολικό φορτίο των κατιόντων των στιβάδων. Το τετραεδρικό φορτίο είναι η διαφορά μεταξύ του θεωρητικού τετραεδρικού ανιοντικού φορτίου (-16.000) και του αθροίσματος των φορτίων των τετραεδρικών κατιόντων (Si^{4+} και Al^{3+}). Τέλος, το οκταεδρικό φορτίο είναι η διαφορά μεταξύ του θεωρητικού οκταεδρικού ανιοντικού φορτίου (-6.000) και του αθροίσματος των φορτίων των τετραεδρικών κατιόντων (Al^{3+} , Fe^{3+} και Mg^{2+}).

Με την SFM μπορεί να προσδιοριστεί το οκταεδρικό και τετραεδρικό φορτίο των σμεκτιτών. Η SFM, αν και είναι η πιο ακριβής για τον προσδιορισμό του συνολικού φορτίου, δεν μπορεί να προσδιορίσει την ετερογένεια του φορτίου και μπορεί να επηρεαστεί από την παρουσία προσμίξεων όπως χαλαζίας, οπάλιος-CT, άλλα αργιλικά ορυκτά, οξείδια σιδήρου ή άμορφα υλικά εντός του αργιλικού κλάσματος. Αυτές οι προσμίξεις μπορούν συχνά να ανιχνευθούν και να ποσοτικοποιηθούν με XRD ή να αφαιρεθούν με χημικές επεξεργασίες. Παρόλο που οι αναλύσεις επηρεάζονται από την παρουσία προσμίξεων, ο προσδιορισμός του συνολικού φορτίου δεν επηρεάζεται από αυτές. Ωστόσο, η μέθοδος παρουσιάζει αδυναμία όταν υπάρχει περίσσεια κατιόντων όπως το Ca (για παράδειγμα $CaCO_3$ σε ασβεστιούχο σμεκτίτη). Επομένως ορυκτά όπως ο ασβεστίτης ή η γύψος πρέπει να αφαιρεθούν πριν από τη χημική ανάλυση. Αντίθετα, οι προσμίξεις επηρεάζουν τον υπολογισμό του τετραεδρικού ή οκταεδρικού φορτίου (Laird, 1994).

Ο χημικός τύπος προσδιορίζεται είτε από χημικές αναλύσεις του αργιλικού κλάσματος (συνήθως <2 μm μέγεθος κλάσματος), είτε από μικροαναλύσεις σε ηλεκτρονικό μικροαναλυτή ή ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Οι τεχνικές δέσμης ηλεκτρονίων για τον προσδιορισμό των χημικών τύπων (Ηλεκτρονική Μικροανάλυση- EPMA, Αναλυτική Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης - AEM-TEM) έχουν ορισμένες αδυναμίες λόγω της ύπαρξης λεπτόκοκκων προσμίξεων όπως Fe-, Mn-, Ti- ή άμορφα οξείδια, λόγω αναλυτικών περιορισμών ή λόγω πειραματικών περιορισμών και σφαλμάτων.

3.2.3 Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΜΕ ΤΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ LAYER CHARGE (CHRISTIDIS AND EBERL, 2003)

Η μέθοδος βασίζεται στο πρόγραμμα “Layer Charge” και απαιτεί λιγότερο χρόνο και κόστος σε σχέση με τις προϋπάρχουσες για τον προσδιορισμό του φορτίου κρυσταλλικής δομής.

Η μέθοδος βασίζεται σε συγκρίσεις μεταξύ πειραματικών ακτινογραφημάτων XRD προσανατολισμένων δειγμάτων, αφού πρώτα κορεστούν με κάλιο και μετά εκτεθούν σε αιθυλενογλυκόλη, και υπολογισμένων ακτινογραφημάτων XRD. Στο πρόγραμμα υπάρχουν αποθηκευμένα ακτινογραφήματα 174 δειγμάτων διαφορετικού φορτίου και κατανομής φορτίου, με τυχαία ενδοστρωμάτωση φύλλων με διαστρωματικές αποστάσεις 17,1 Å, 13,5 Å και 9,98 Å.

Το πρόγραμμα LayerCharge γράφτηκε σε γλώσσα προγραμματισμού Visual Basic, τον κώδικα που χρησιμοποιείται από τη συνάρτηση μακροεντολής του Microsoft Excel, για τον προσδιορισμό του συνολικού ΦΚΔ και της κατανομής του φορτίου για 100% διογκούμενους σμεκτίτες από διαγράμματα XRD δειγμάτων κορεσμένων με κάλιο και εκτεθειμένων σε ατμούς αιθυλενογλυκόλης. Κατά τον κορεσμό με κάλιο, σχηματίζονται τρεις τύποι στρωμάτων με βασικές αποστάσεις d 17,1 Å, 13,5 Å και 9,98 Å. Οι σμεκτίτες με απόσταση $d(001)$ 17,1 Å που προσροφούν δύο στρώματα γλυκόλης έχουν χαμηλότερο φορτίο. Οι σμεκτίτες με απόσταση $d(001)$ 13,5 Å που προσροφούν ένα στρώμα γλυκόλης έχουν ενδιάμεσο φορτίο. Οι σμεκτίτες με απόσταση $d(001)$ 9,98 Å δεν προσροφούν γλυκόλη και έχουν υψηλότερο φορτίο. Τα πειραματικά ακτινογραφήματα συγκρίνονται με τα αποθηκευμένα ακτινογραφήματα είτε με αντιστοίχιση των θέσεων των κορυφών των βασικών ανακλάσεων (001) είτε με ταύτιση ολόκληρου του ακτινογραφήματος. Το πρόγραμμα εντοπίζει το υπολογισμένο ακτινογράφημα που ελαχιστοποιεί το άθροισμα των τετραγώνων των διαφορών είτε των έξι βασικών ανακλάσεων 001 είτε ολόκληρου του ακτινογραφήματος σε σχέση με το πειραματικό ακτινογράφημα. Ανακλάσεις μπορεί να εξαιρεθούν από την ανάλυση εάν δεν είναι καλά καθορισμένες ή εάν υπάρχουν παρεμβολές από άλλες φάσεις. Επιπρόσθετα, όλη η συνήθης ανάλυση μπορεί να τερματιστεί σε οποιαδήποτε τιμή 2θ έως και 35° .

Το πρόγραμμα επιλέγει αυτόματα το υπολογισμένο και αποθηκευμένο ακτινογράφημα που ταιριάζει καλύτερα με το πειραματικό ακτινογράφημα. Μετά την επιλογή τα δύο ακτινογραφήματα συγκρίνονται οπτικά και εφόσον η αντιστοίχιση είναι καλή, προσδιορίζεται η αναλογία των τριών στρωμάτων και το ΦΚΔ. Γενικά οι αντιστοιχίσεις αυτές δεν είναι τέλειες. Τα πειραματικά ακτινογραφήματα θα μπορούσαν να ταυτοποιηθούν με μεγαλύτερη ακρίβεια με λεπτομερή μοντελοποίηση (Sakharov *et al.*, 1999), όμως είναι χρονοβόρα διαδικασία και αποφεύγεται για λόγους ταχύτητας και ευκολίας.

Και οι δύο μέθοδοι (αντιστοίχιση με βάση τις έξι βασικές ανακλάσεις και αντιστοίχιση με βάση ολόκληρο το ακτινογράφημα) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό του ΦΚΔ καθώς η διαφορά στο αποτέλεσμα δεν υπερβαίνει το 5% στην κατανομή των τριών τύπων στρωμάτων. Η επίδραση αυτής της διαφοράς στον προσδιορισμό του φορτίου δεν υπερβαίνει το 2%. Το συνολικό σφάλμα για τον προσδιορισμό του μέσου ΦΚΔ δεν υπερβαίνει το 3,5% για ΦΚΔ 0,50 ηλεκτρόνια ανά μισή κυψελίδα. Επομένως, αυτή η μέθοδος είναι μια καλή προσέγγιση για το προσδιορισμό του φορτίου των σμεκτιτών καθώς επίσης παρέχει αξιόπιστα δεδομένα και πληροφορίες τόσο για βασική έρευνα όσο και για βιομηχανικούς σκοπούς.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος αυτή με μία διαφοροποίηση. Συγκεκριμένα ακολουθήθηκε η διαδικασία προετοιμασίας των δειγμάτων όπως περιγράφεται σε επόμενο κεφάλαιο (κορεσμός με κάλιο, έκθεση σε αιθυλενογλυκόλη κτλ.) καθώς και η διαδικασία δημιουργίας διαγραμμάτων XRD. Ωστόσο για τον προσδιορισμό του φορτίου κρυσταλλικής δομής δεν χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Layer Charge αλλά μια απλουστευμένη εκδοχή της μεθόδου που περιγράφεται από την εξίσωση $y = -19,74x + 24,65$ (Christidis and Eberl, 2003). Στην εξίσωση αυτή x είναι η τιμή d της ανάκλασης 001 του σμεκτίτη και y το ΦΚΔ. Επομένως, η εξίσωση δείχνει τη σχέση μεταξύ του φορτίου κρυσταλλικής δομής και των τιμών d (001) των ανακλάσεων.

4.1 Περιγραφή προετοιμασίας των δειγμάτων

Προκειμένου να προσδιοριστεί το φορτίο κρυσταλλικής δομής ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- ✓ Συλλογή 10 gr από κάθε δείγμα.
- ✓ Λειοτρίβηση σε γουδί από αχάτη.
- ✓ Τοποθέτηση των δειγμάτων σε ποτήρια ζέσεως στα οποία προστέθηκαν 200ml απιονισμένου νερού.
- ✓ Μέτρηση αγωγιμότητας αιωρημάτων με αγωγιμόμετρο.
- ✓ Εάν η αγωγιμότητα ξεπερνούσε τα 50μS τα αιωρήματα φυγοκεντρίζονταν επανειλημμένα σε φυγοκεντρικό διαχωριστή με διαδοχικές προσθήκες απιονισμένου νερού μέχρι να μειωθεί η αγωγιμότητα. Τα φιαλίδια με τα αιωρήματα τοποθετούνταν ανά δύο και αντιδιαμετρικά στο φυγοκεντρικό διαχωριστή αφού πρώτα ζυγίζονταν ώστε να είναι ισοβαρή. Η διάρκεια της φυγοκέντρισης ήταν 8 min και η ταχύτητα περιστροφής 9000 στροφές.
- ✓ Διασπορά των αιωρημάτων νερό στα ποτήρια ζέσεως για 2 ώρες ώστε να αποχωριστεί το <2μm αργλικό κλάσμα.
- ✓ Λήψη 25ml αιωρήματος του κάθε δείγματος και τοποθέτηση σε πλαστικούς σωλήνες φυγοκέντρισης, όπου ακολουθούσε φυγοκέντριση για 10 min σε 9000 στροφές ανά λεπτό. Το αργλικό κλάσμα (<2μm) συγκεντρωνόταν στον πυθμένα του κάθε σωλήνα.
- ✓ Κορεσμός με χλωριούχο κάλιο (KCl). Στο αργλικό κλάσμα που είχε συγκεντρωθεί στον πυθμένα του σωλήνα αφαιρέθηκε το απιονισμένο νερό και προστέθηκαν 15 ml KCl 1 M. Ακολούθησε ανάδευση των δειγμάτων σε συσκευή υπερήχων και στη συνέχεια τα δείγματα αφέθηκαν σε ηρεμία για 20 λεπτά.

- ✓ Φυγοκέντρωση των αιωρημάτων ώστε το αργιλικό κλάσμα να καθιζάνει στον πυθμένα κάθε σωλήνα και εκ νέου κορεσμός με KCl με προσθήκη εκ νέου 15 ml KCl 1 M σε κάθε δείγμα/σωλήνα.
- ✓ Τα δείγματα αφέθηκαν σκεπασμένα για 24 ώρες ώστε να κορεστούν με κάλιο, στη συνέχεια φυγοκεντρήθηκαν και απομακρύνθηκε το υπερκείμενο διάλυμα.
- ✓ Έκπλυση των δειγμάτων από την περίσσεια KCl. Για το σκοπό αυτό, προστέθηκε απιονισμένο νερό, και τα αιωρήματα αναδεύτηκαν στη συσκευή υπερήχων και στη συνέχεια φυγοκεντρήθηκαν. Αυτή η διαδικασία επαναλήφθηκε πέντε φορές.
- ✓ Στο τελικό ίζημα προστέθηκε ελάχιστη ποσότητα νερού, το πυκνό αιώρημα αναδεύτηκε εκ νέου στη συσκευή υπερήχων και τοποθετήθηκε σε γυάλινο δειγματοφορέα. Οι δειγματοφορείς (γυαλάκια) αφέθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι να στεγνώσει το δείγμα.
- ✓ Τέλος, τα γυαλάκια με τα αργιλικά κλάσματα τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα γλυκόλης και έπειτα σε φούρνο στους 60°C για 24 ώρες.
- ✓ Ακτινογράφιση με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD).

4.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

Η βασική πειραματική τεχνική που χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να ολοκληρωθεί η παρούσα διπλωματική εργασία είναι αυτή της «Περιθλασιμετρίας Ακτίνων-X (XRD)».

Για την υλοποίηση της πειραματικής αυτής τεχνικής χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο ακτίνων-X D8 Advance της εταιρείας Bruker AXS το οποίο βρίσκεται στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων στο Πολυτεχνείο Κρήτης.

Με το περιθλασιμέτρο ακτίνων-X επιτυγχάνεται η απευθείας μέτρηση των γωνιών και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-X σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως (Κωστάκης 1999).

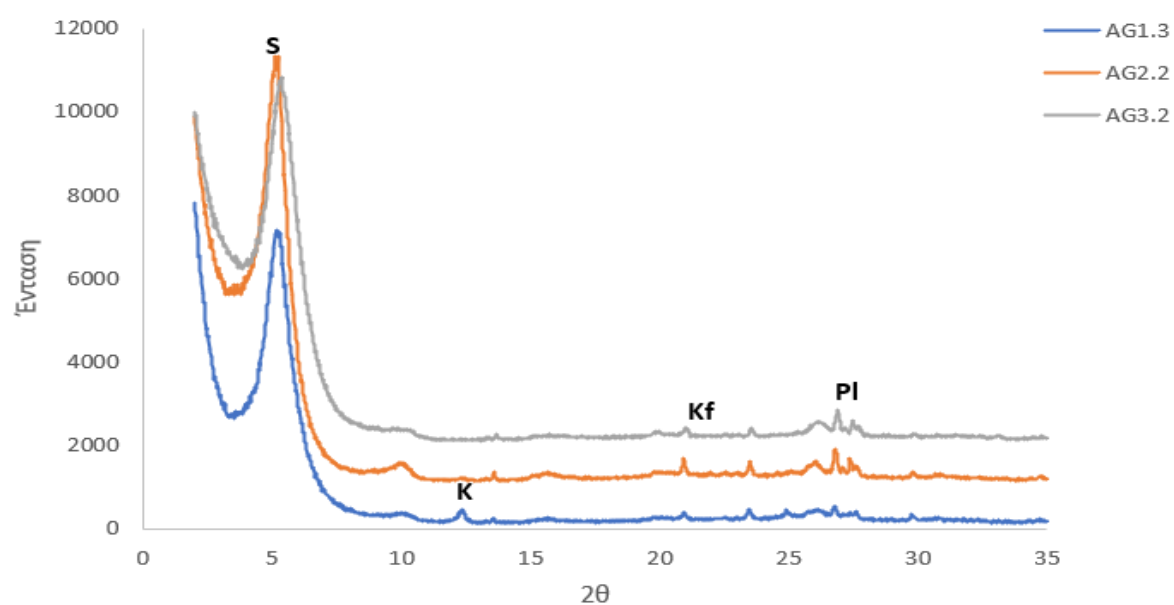
Οι βασικές μονάδες ενός περιθλασιμέτρου ακτίνων-X είναι οι ακόλουθες:

- η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσεως
- η λυχνία των ακτίνων-X
- το γωνιόμετρο

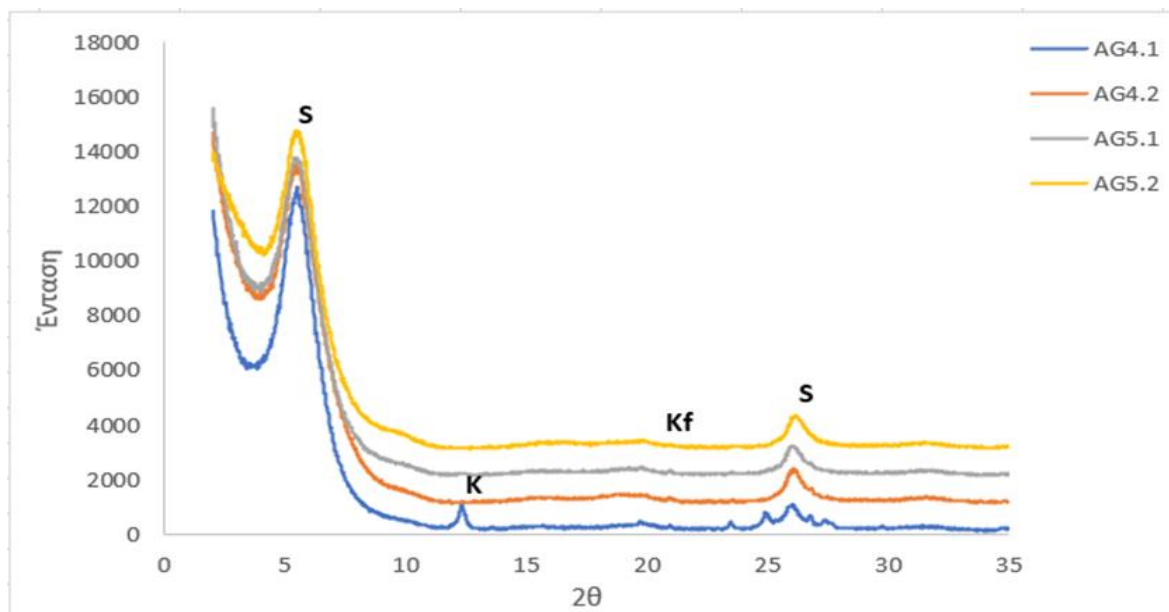
- ο απαριθμητής ακτίνων-Χ με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων
- η μονάδα του υπολογιστή

Η ανάλυση με XRD πραγματοποιήθηκε σε εύρος γωνιών 2θ από 2 έως 35 μοίρες, με βήμα 0.02° και χρόνο παραμονής 4 δευτερόλεπτα ανά βήμα. Στο αυτόματο περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ, ο μετρητής-ανιχνευτής καταγράφει τις γωνίες στις οποίες τα πλεγματικά επίπεδα ανακλούν τις ακτίνες Χ, καθώς και τις εντάσεις των ανακλώμενων ακτίνων-Χ. Η γωνιακή θέση (2θ) και οι εντάσεις των ανακλώμενων κορυφών της ακτινοβολίας (ανακλάσεις ή peaks) παράγουν ένα ακτινοδιάγραμμα. Με βάση τη θέση της γωνίας 2θ , οδηγούμαστε στην αναγνώριση μιας ορυκτής φάσης. (Κανελλόπουλος, 2017). Τα ακτινοδιαγράμματα που προέκυψαν από την περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ επεξεργάστηκαν με τη χρήση του λογισμικού EVA ώστε να πραγματοποιηθεί η ποιοτική (ορυκτολογική) ανάλυση των δειγμάτων.

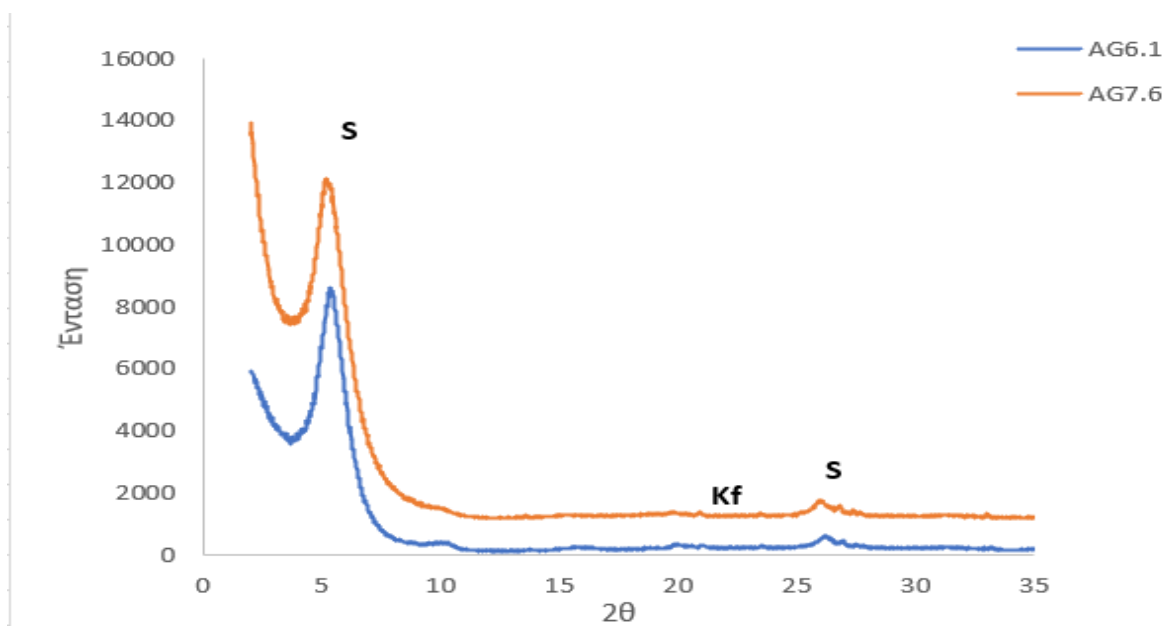
5.1 ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ



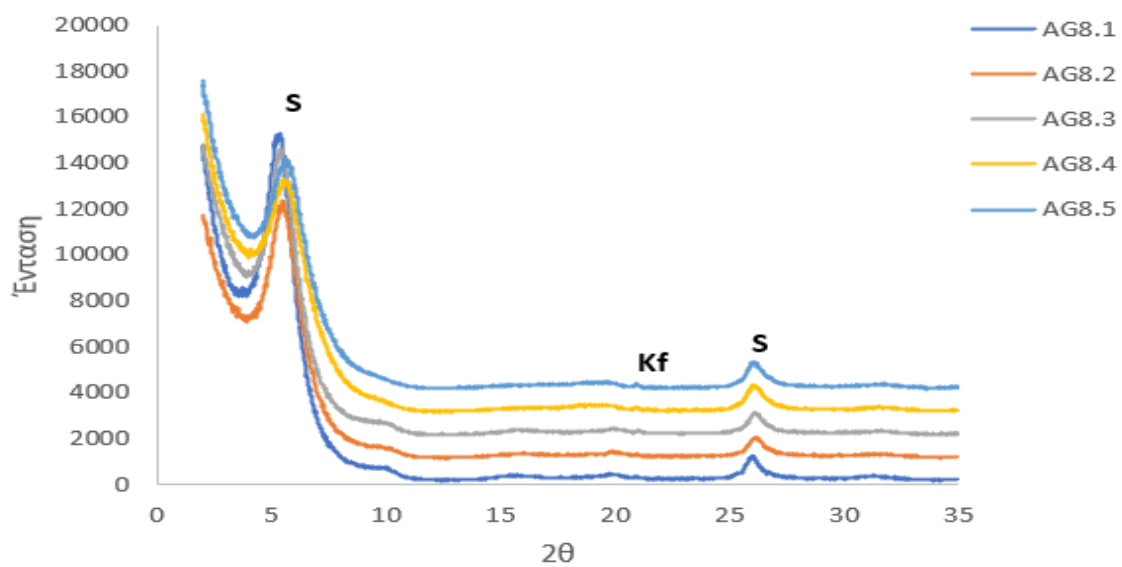
Σχήμα 5.1 Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη από την περιοχή της Αγγερίδας από θέσεις στο πρώτο, στο δεύτερο και στο τρίτο πάτωμα του ορυχείου.



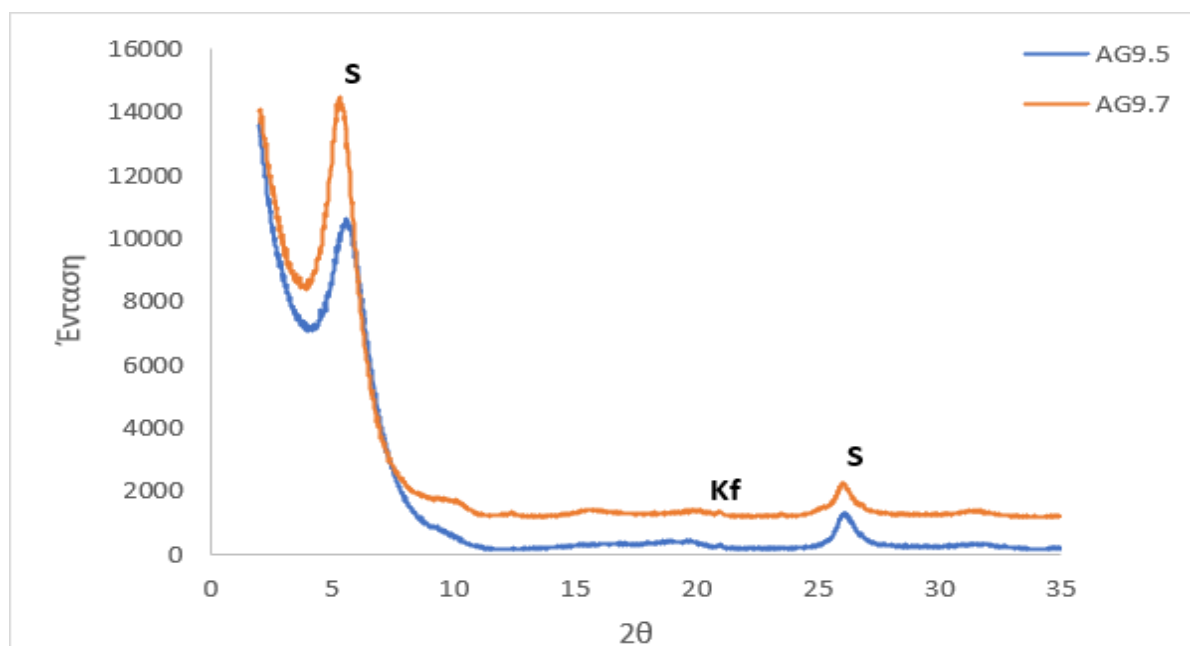
Σχήμα 5.2 Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη από την περιοχή της Αγγεριάς από θέσεις στο τέταρτο και στο πέμπτο πάτωμα του ορυχείου.



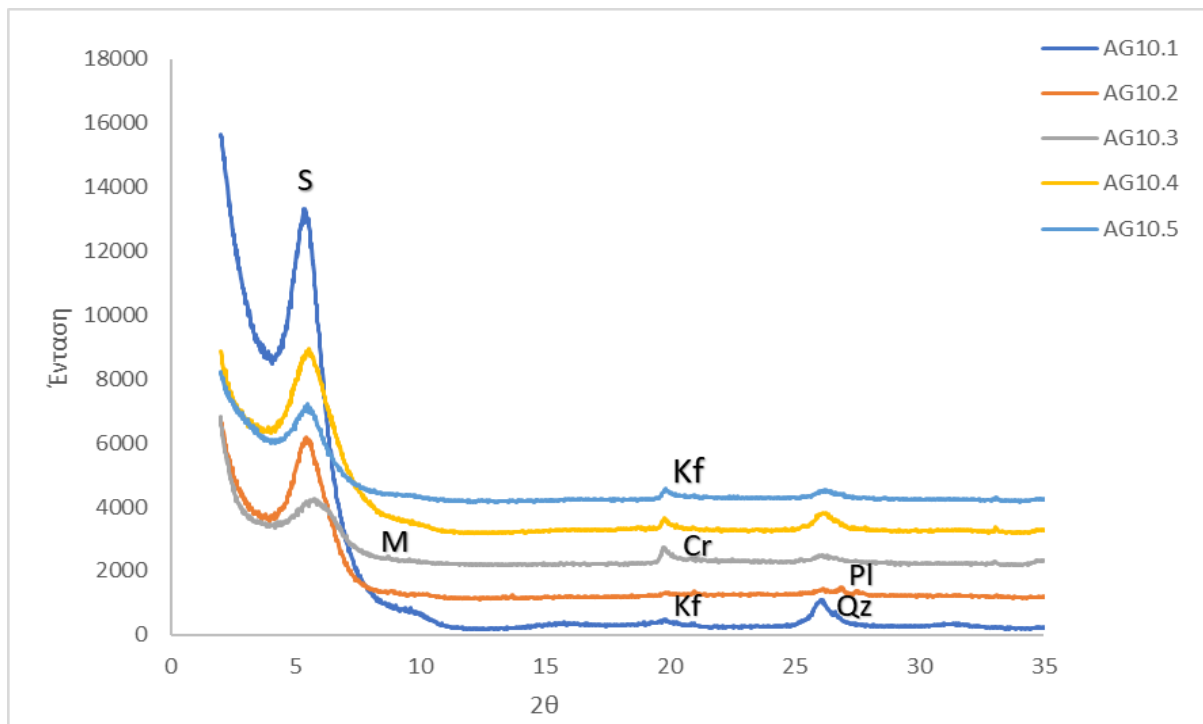
Σχήμα 5.3 Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη από την περιοχή της Αγγεριάς από θέσεις στο έκτο και στο έβδομο πάτωμα του ορυχείου.



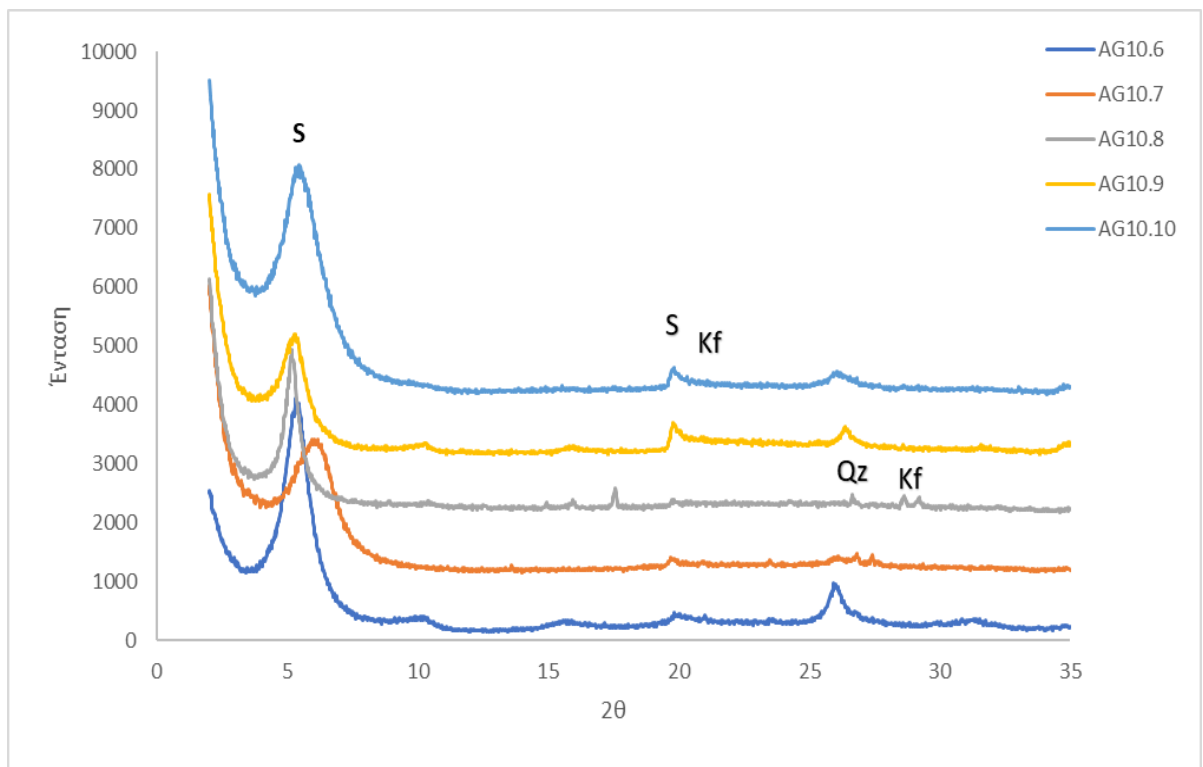
Σχήμα 5.4 Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη από την περιοχή της Αγγελιάς από θέσεις στο όγδοο πάτωμα του ορυχείου.



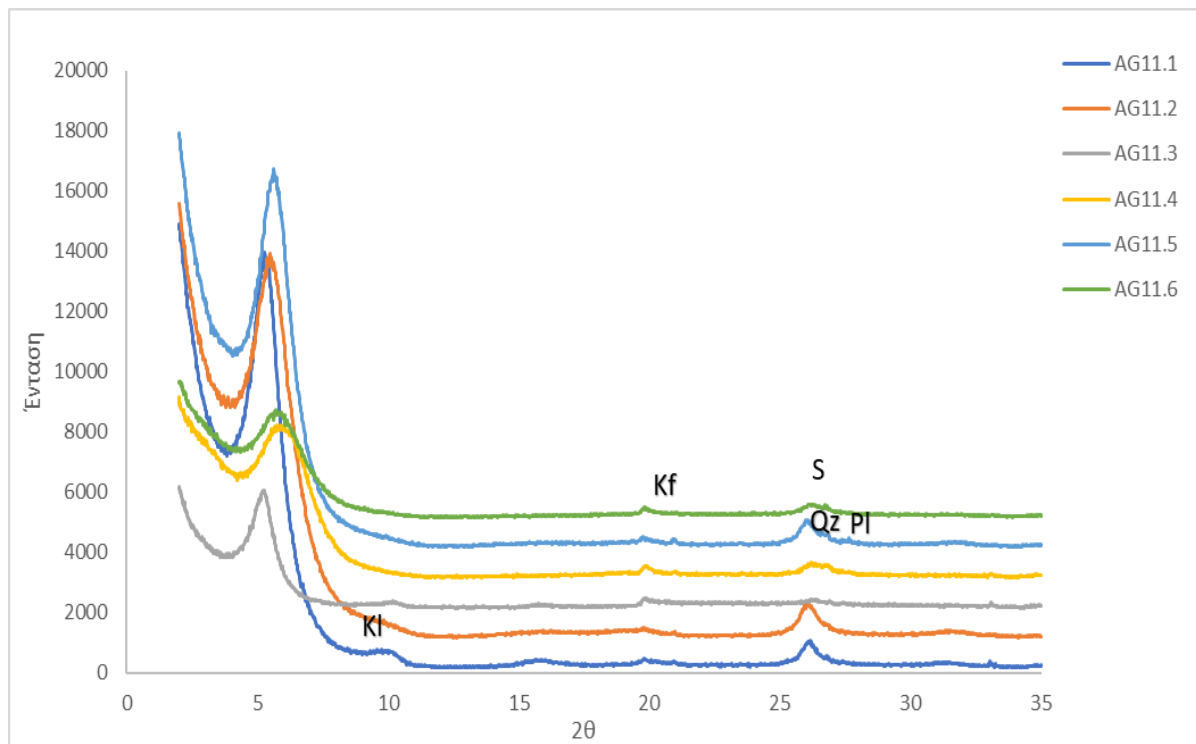
Σχήμα 5.5 Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη από την περιοχή της Αγγελιάς από θέσεις στο ένατο πάτωμα του ορυχείου.



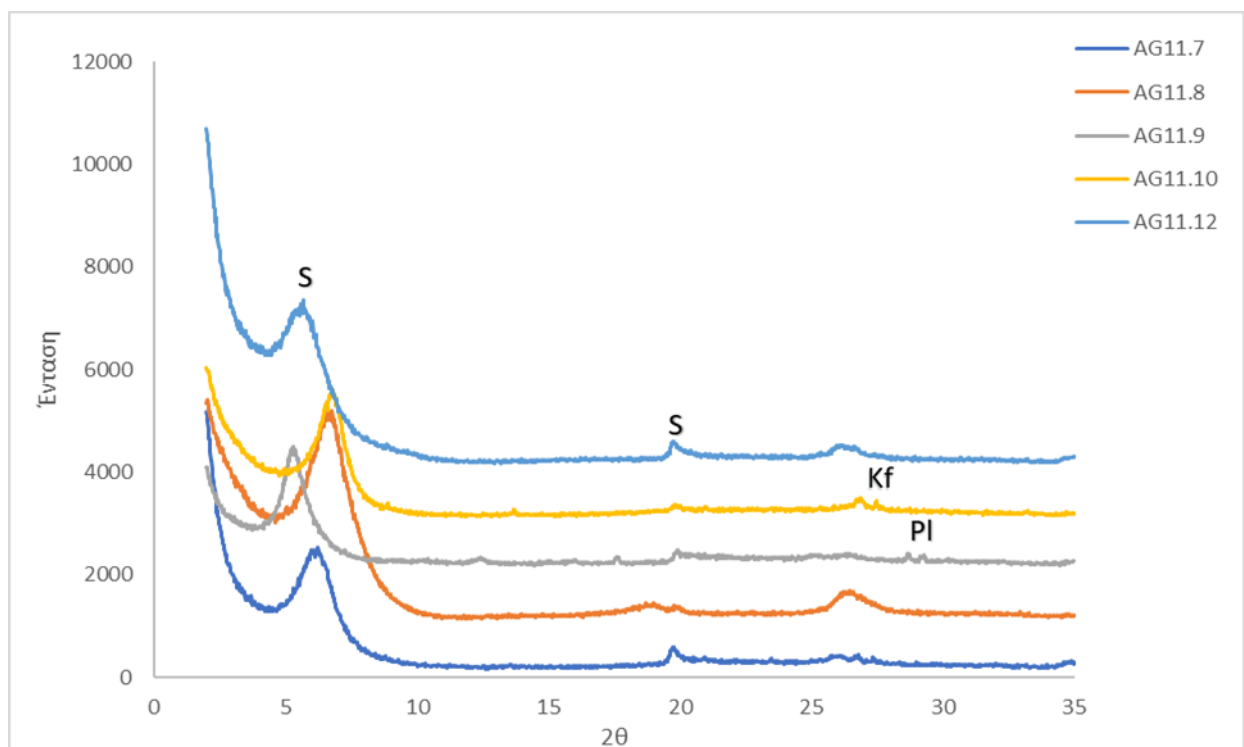
Σχήμα 5.6 Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη από την περιοχή της Αγγερίδας από θέσεις στο δέκατο πάτωμα του ορυχείου.



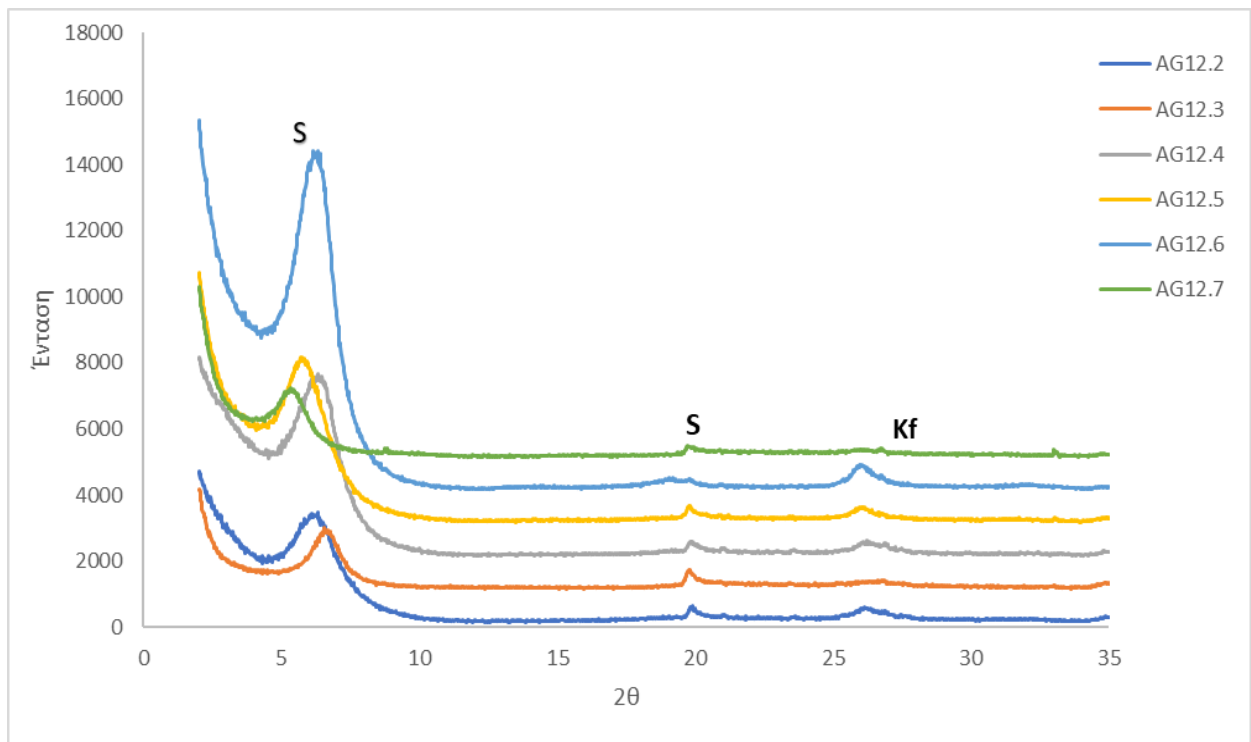
Σχήμα 5.7 Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη από την περιοχή της Αγγερίδας από θέσεις στο δέκατο πάτωμα του ορυχείου.



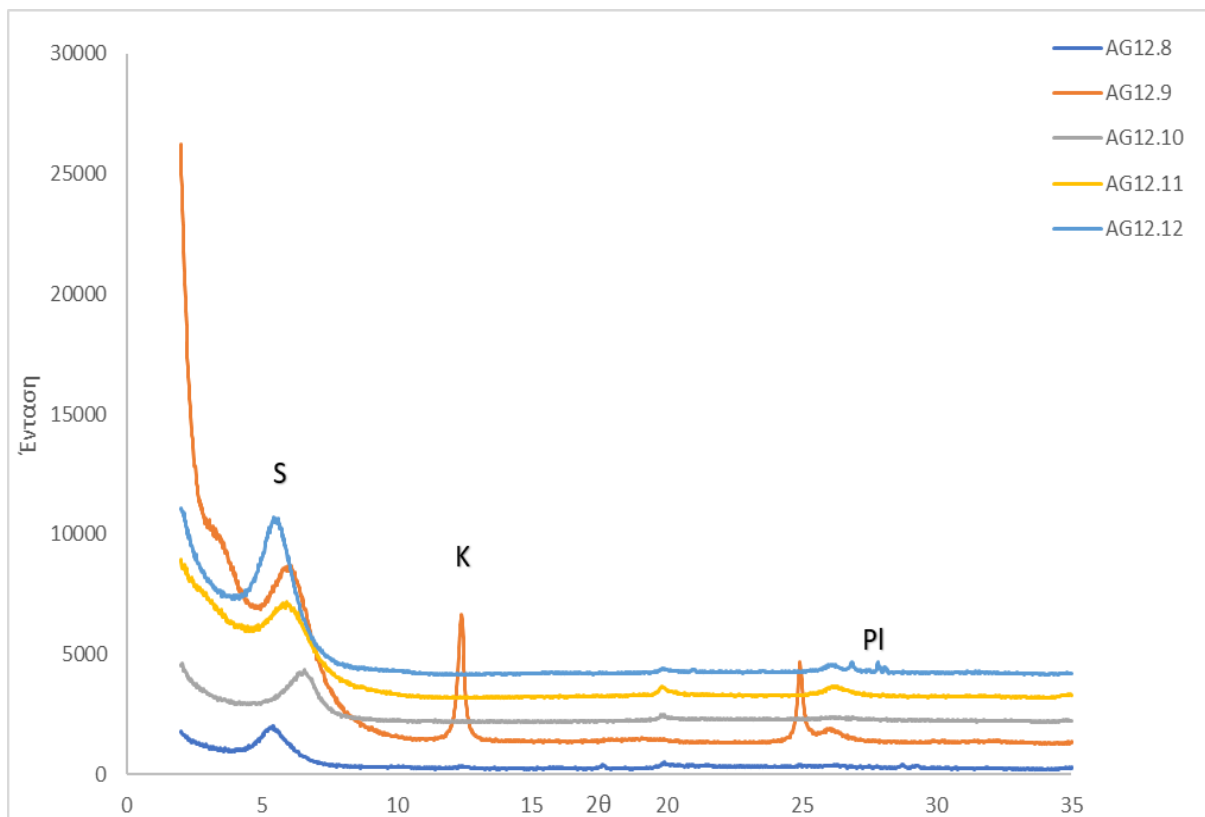
Σχήμα 5.8 Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη από την περιοχή της Αγγελιάς από θέσεις στο εντέκατο πάτωμα του ορυχείου.



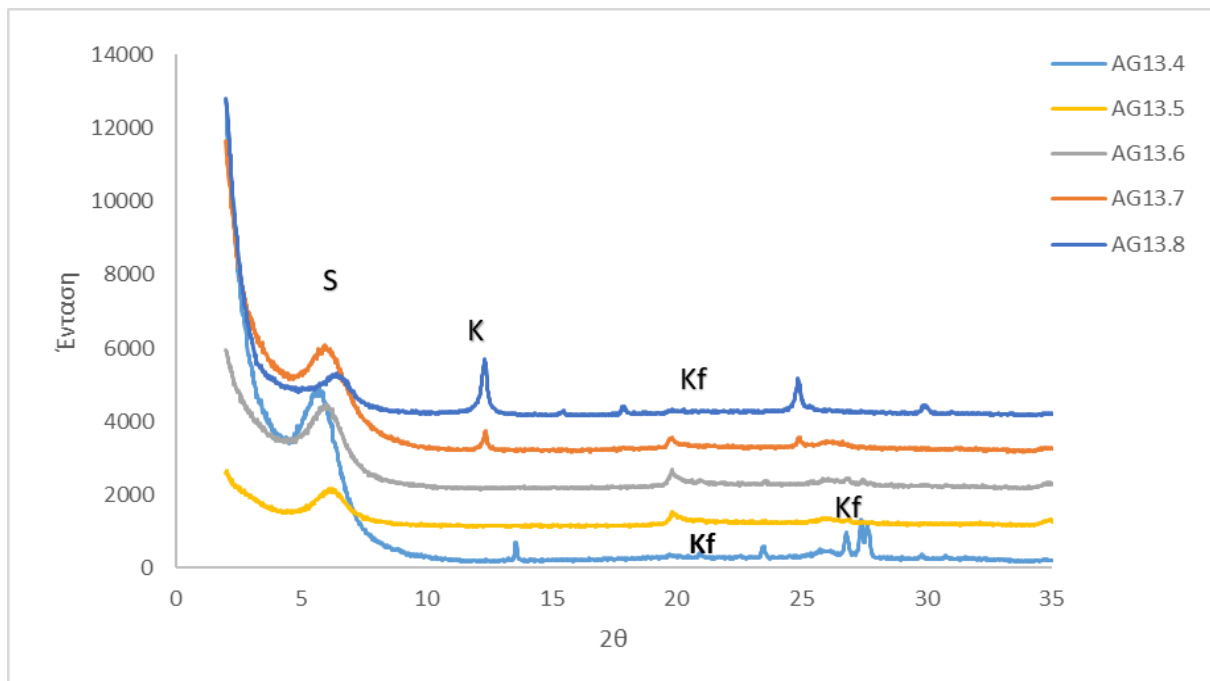
Σχήμα 5.9 Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη από την περιοχή της Αγγελιάς από θέσεις στο εντέκατο πάτωμα του ορυχείου.



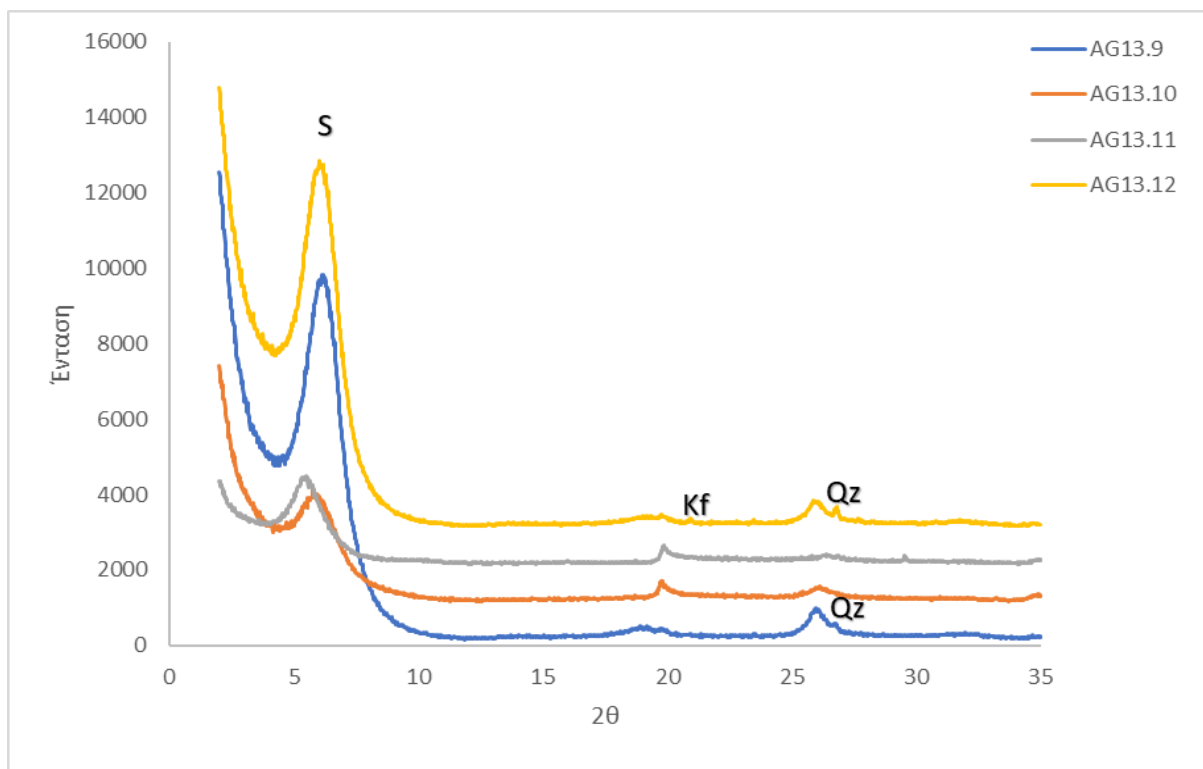
Σχήμα 5.10 Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη από την περιοχή της Αγγελιάς από θέσεις στο δωδέκατο πάτωμα του ορυχείου.



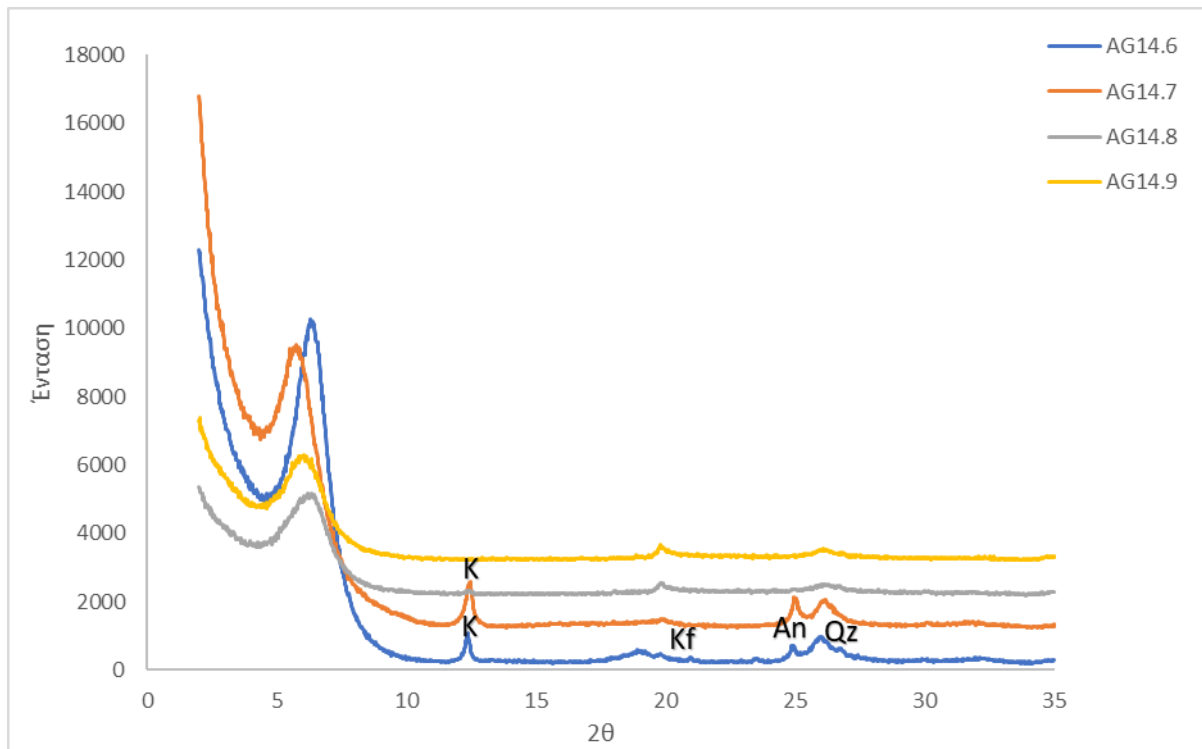
Σχήμα 5.11 Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη από την περιοχή της Αγγελιάς από θέσεις στο δωδέκατο πάτωμα του ορυχείου.



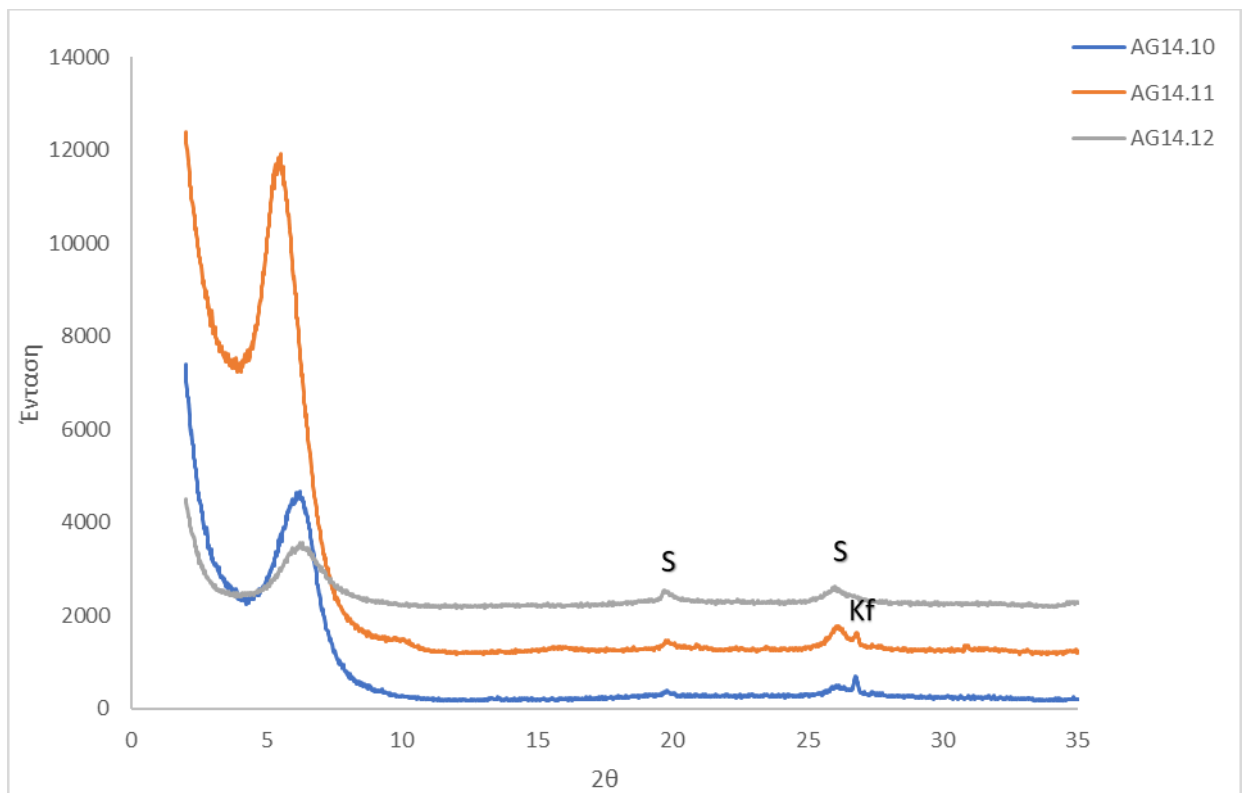
Σχήμα 5.12 Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη από την περιοχή της Αγγελιάς από θέσεις στο δέκατο τρίτο πάτωμα του ορυχείου.



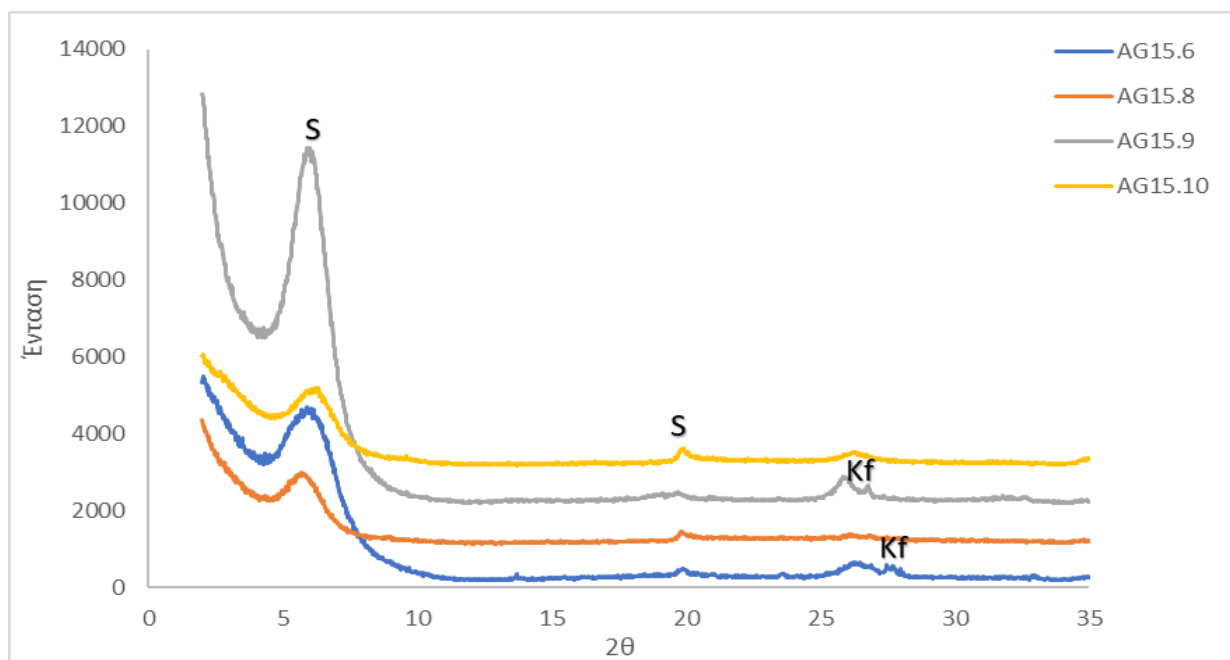
Σχήμα 5.13 Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη από την περιοχή της Αγγελιάς από θέσεις στο δέκατο τρίτο πάτωμα του ορυχείου.



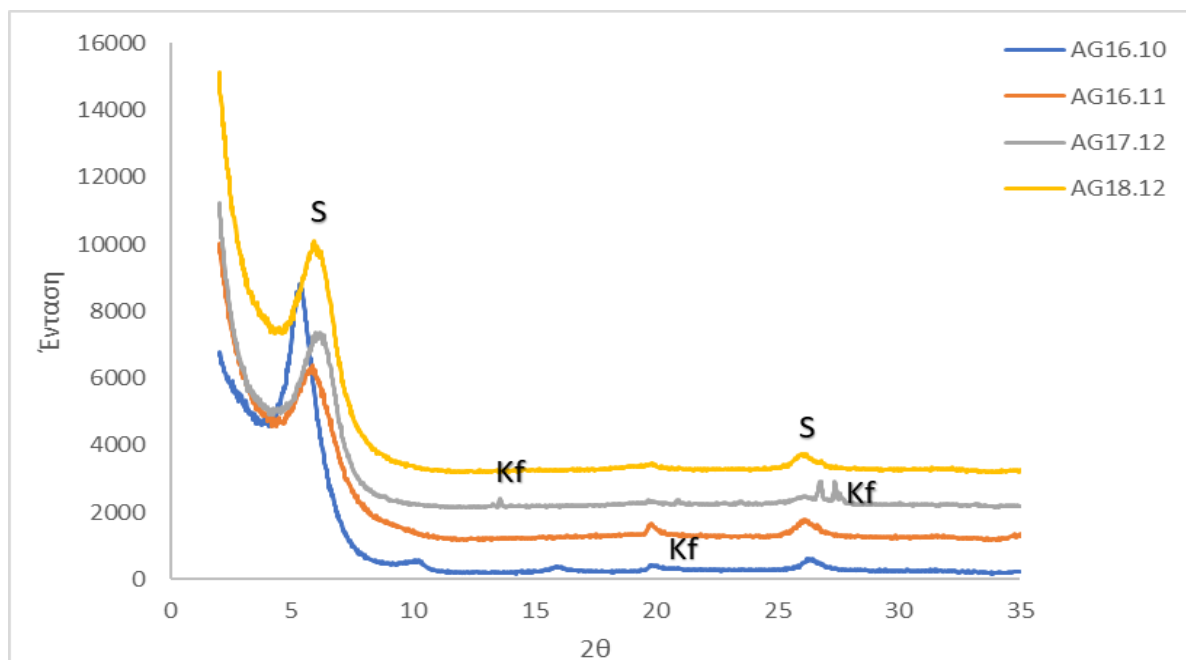
Σχήμα 5.14 Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη από την περιοχή της Αγγερίδας από θέσεις στο δέκατο τέταρτο πάτωμα του ορυχείου.



Σχήμα 5.15 Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη από την περιοχή της Αγγερίδας από θέσεις στο δέκατο τέταρτο πάτωμα του ορυχείου.



Σχήμα 5.16 Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη από την περιοχή της Αγγελιάς από θέσεις στο δέκατο πέμπτο πάτωμα του ορυχείου.



Σχήμα 5.17 Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη από την περιοχή της Αγγελιάς από θέσεις στο δέκατο έκτο, δέκατο έβδομο και δέκατο όγδοο πάτωμα του ορυχείου.

Στα παραπάνω ακτινοδιαγράμματα:

- S : σμεκτίτης
- Kf : καλλιούχος άστριος (σανίδινο)
- Pl : πλαγιόκλαστο (κυρίως αλβίτης)
- M : μαρμαρυγίες,
- Cr: χριστοβαλίτης (οπάλιος -CT)
- An : ανατάσης
- Qz :χαλαζίας
- Kl : κλινοπτινόλιθος
- K : καολινίτης.

5.2 ΦΟΡΤΙΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ

Με βάση τον τύπο συσχέτισης της βασικής ανάκλασης 001 με το φορτίο κρυσταλλικής δομής (Christidis and Eberl, 2003) προσδιορίστηκε το ΦΚΔ των υπό εξέταση δειγμάτων:

Πίνακας 5.1 Τιμές του ΦΚΔ για τα συγκεκριμένα δείγματα

ΔΕΙΓΜΑ	d(001)	ΦΚΔ (=24,65-d(001))/19,74	ΔΕΙΓΜΑ	d(001)	ΦΚΔ (=24,65-d(001))/19,74
AG 1,3	17,04	0,39	AG 11,12	15,64	0,46
AG 2,2	17,14	0,38	AG 12,2	14,31	0,52
AG 3,2	16,56	0,41	AG 12,3	13,38	0,57
AG 4,1	16,07	0,43	AG 12,4	13,94	0,54
AG 4,2	16,21	0,43	AG 12,5	15,36	0,47
AG 5,1	16,26	0,43	AG 12,6	14,17	0,53
AG 5,2	15,92	0,44	AG 12,7	16,51	0,41
AG 6,1	16,36	0,42	AG 12,8	16,42	0,42
AG 7,6	16,85	0,40	AG 12,9	14,89	0,49
AG 8,1	16,49	0,41	AG 12,10	13,53	0,56
AG 8,2	16,13	0,43	AG 12,11	15,02	0,49
AG 8,3	16,32	0,42	AG 12,12	16,21	0,43
AG 8,4	15,82	0,45	AG 13,4	15,68	0,45
AG 8,5	15,65	0,46	AG 13,5	14,29	0,52
AG 9,5	15,85	0,45	AG 13,6	14,74	0,50
AG 9,7	16,73	0,40	AG 13,7	14,84	0,50
AG 10,1	16,40	0,42	AG 13,8	13,67	0,56

AG 10,2	16,13	0,43	AG 13,9	14,3	0,52
AG 10,3	15,44	0,47	AG 13,10	15,19	0,48
AG 10,4	15,96	0,44	AG 13,11	16,34	0,42
AG 10,5	16,19	0,43	AG 13,12	14,48	0,52
AG 10,6	16,48	0,41	AG 14,6	13,93	0,54
AG 10,7	14,69	0,50	AG 14,7	15,38	0,47
AG 10,8	17,01	0,39	AG 14,8	14,00	0,54
AG 10,9	16,62	0,41	AG 14,9	14,71	0,50
AG 10,10	16,34	0,42	AG 14,10	14,28	0,53
AG 11,1	16,71	0,40	AG 14,11	16,10	0,43
AG 11,2	16,11	0,43	AG 14,12	14,13	0,53
AG 11,3	16,88	0,39	AG 15,6	14,99	0,49
AG 11,4	14,88	0,49	AG 15,8	15,52	0,46
AG 11,5	15,65	0,46	AG 15,9	14,88	0,49
AG 11,6	15,27	0,48	AG 15,10	14,23	0,53
AG 11,7	14,19	0,53	AG 16,10	16,50	0,41
AG 11,8	13,29	0,58	AG 16,11	15,42	0,47
AG 11,9	16,71	0,40	AG 17,12	14,38	0,52
AG 11,10	13,06	0,59	AG 18,12	14,90	0,49

Το φορτίο κρυσταλλικής δομής προσδιορίστηκε με δύο τρόπους. Ο πρώτος τρόπος αφορά τη χρήση της εξίσωσης που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία και ο δεύτερος τρόπος πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του προγράμματος layer charge από τους Yadeta Chemedda και Olebode Bankole και μετρήθηκε δύο φορές. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται για ορισμένα δείγματα οι τιμές του φορτίου υπολογισμένα με τους δύο προαναφερόμενους τρόπους καθώς και οι αποκλίσεις στην τιμή του ΦΚΔ .

	YADETA & OLEBODE 1	YADETA & OLEBODE 2	ΠΑΡΟΥΣΑ ΕΡΓΑΣΙΑ		
ΔΕΙΓΜΑ	ΦΚΔ	ΦΚΔ	ΦΚΔ	Απόκλιση 1	Απόκλιση 2
AG 1,3	0,42	0,42	0,39	-0,03	-0,03
AG 2,2	0,42	0,43	0,38	-0,04	-0,05
AG 3,2	0,43	0,43	0,41	-0,02	-0,02
AG 3,3	0,43	0,43	0,45	0,02	0,02
AG 3,8	0,44	0,44	0,41	-0,03	-0,03
AG 4,1	0,44	0,44	0,43	-0,01	-0,01
AG 4,2	0,45	0,45	0,43	-0,02	-0,02
AG 4,8	0,41	0,42	0,39	-0,02	-0,03
AG 5,1	0,43	0,44	0,43	0,00	-0,01
AG 5,2	0,43	0,45	0,44	0,01	-0,01

AG 6,1	0,43	0,43	0,42	-0,01	-0,01
AG 7,6	0,43	0,43	0,40	-0,03	-0,03
AG 8,1	0,45	0,44	0,41	-0,04	-0,03
AG 8,2	0,43	0,43	0,43	0,00	0,00
AG 8,3	0,44	0,44	0,42	-0,02	-0,02
AG 8,4	0,47	0,46	0,45	-0,02	-0,01
AG 8,5	0,47	0,47	0,46	-0,01	-0,01
AG 9,5	0,47	0,45	0,45	-0,02	0,00
AG 9,7	0,42	0,43	0,40	-0,02	-0,03
AG 10,1	0,44	0,45	0,42	-0,02	-0,03
AG 10,2	0,47	0,45	0,43	-0,04	-0,02
AG 10,6	0,41	0,43	0,41	0,00	-0,02
AG 11,1	0,42	0,42	0,40	-0,02	-0,02
AG 11,2	0,43	0,43	0,43	0,00	0,00
AG 11,5	0,44	0,44	0,46	0,02	0,02
AG 12,6	0,50	0,50	0,53	0,03	0,03
AG 12,9	0,45	0,49	0,49	0,04	0,00
AG 12,12	0,42	0,44	0,43	0,01	-0,01
AG 13,4	0,44	0,44	0,45	0,01	0,01
AG 13,8	0,43	0,43	0,45	0,02	0,02
AG 13,9	0,49	0,49	0,52	0,03	0,03
AG 13,12	0,50	0,50	0,52	0,02	0,02
AG 14,6	0,51	0,51	0,54	0,03	0,03
AG 14,7	0,46	0,45	0,47	0,01	0,02
AG 14,11	0,44	0,44	0,43	-0,01	-0,01
AG 15,9	0,49	0,49	0,49	0,00	0,00
AG 17,12	0,50	0,50	0,52	0,02	0,02
AG 18,12	0,49	0,50	0,49	0,00	-0,01
Τυπικό σφάλμα μέσου όρου			0,0031		

5.3 ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΣΤΟ ΑΡΓΙΛΙΚΟ ΚΛΑΣΜΑ

Εκτός από τον προσδιορισμό του φορτίου κρυσταλλικής δομής πραγματοποιήθηκε και ποιοτικός προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων του αργιλικού κλάσματος των υπό μελέτη δειγμάτων. Τα αποτελέσματα των οποίων παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες:

Πίνακας 5.3 Ποιοτικός προσδιορισμός ορυκτολογικών φάσεων για δείγματα μπεντονίτη από την περιοχή της Αγγερίας από θέσεις στο πρώτο, δεύτερο, τρίτο, τέταρτο, πέμπτο, έκτο και έβδομο πάτωμα του ορυχείου.

	AG1,3	AG2,2	AG3,2	AG4,1	AG4,2	AG5,1	AG5,2	AG6,1	AG7,6
Μοντμοριλλονίτης	v	v	v	v	v	v	v	v	v
Κ-άστριος	v	v	v	v		v	v	v	v
Πλαγιόκλαστα		v	v						
Καολινίτης	v	v		v					

Πίνακας 5.4 Ποιοτικός προσδιορισμός ορυκτολογικών φάσεων για δείγματα μπεντονίτη από την περιοχή της Αγγερίας από θέσεις στο όγδοο, ένατο και δέκατο πάτωμα του ορυχείου.

	AG8,1	AG8,2	AG8,3	AG8,4	AG8,5	AG9,5	AG9,7	AG10,1	AG10,2
Μοντμοριλλονίτης	v	v	v	v	v	v	v	v	v
Κ-άστριος	v	v	v	v	v	v		v	v
Χαλαζίας								v	
Πλαγιόκλαστα									v

Πίνακας 5.5 Ποιοτικός προσδιορισμός ορυκτολογικών φάσεων για δείγματα μπεντονίτη από την περιοχή της Αγγερίας από θέσεις στο δέκατο πάτωμα του ορυχείου.

	AG10,3	AG10,4	AG10,5	AG10,6	AG10,7	AG10,8	AG10,9	AG10,10
Μοντμοριλλονίτης	v	v	v	v	v	v	v	v
Κ-άστριος		v	v	v	v	v	v	v
Χαλαζίας						v		
Χριστοβαλίτης	v							
Μαρμαρυγίες	v							

Πίνακας 5.6 Ποιοτικός προσδιορισμός ορυκτολογικών φάσεων για δείγματα μπεντονίτη από την περιοχή της Αγγερίας από θέσεις στο εντέκατο πάτωμα του ορυχείου.

	AG11,1	AG11,2	AG11,3	AG11,4	AG11,5	AG11,6	AG11,7	AG11,8
Μοντμοριλλονίτης	v	v	v	v	v	v	v	v
Κ-άστριος	v	v		v	v	v	v	
Χαλαζίας					v			
Πλαγιόκλαστα					v			
Κλινοπτιλόλιθος	v							

Πίνακας 5.7 Ποιοτικός προσδιορισμός ορυκτολογικών φάσεων για δείγματα μπεντονίτη από την περιοχή της Αγγερίας από θέσεις στο εντέκατο και δωδέκατο πάτωμα του ορυχείου.

	AG11,9	AG11,10	AG11,12	AG12,2	AG12,3	AG12,4	AG12,5	AG12,6
Μοντμοριλλονίτης	v	v	v	v	v	v	v	v
Κ-άστριος	v	v		v		v	v	
Πλαγιόκλαστα	v							

Πίνακας 5.8 Ποιοτικός προσδιορισμός ορυκτολογικών φάσεων για δείγματα μπεντονίτη από την περιοχή της Αγγερίας από θέσεις δωδέκατο και δέκατο τρίτο πάτωμα του ορυχείου.

	AG12,7	AG12,8	AG12,9	AG12,10	AG12,11	AG12,12	AG13,4	AG13,5
Μοντμοριλλονίτης	v	v	v	v	v	v	v	v
Κ-άστριος							v	
Πλαγιόκλαστα						v		
Καολινίτης			v					

Πίνακας 5.9 Ποιοτικός προσδιορισμός ορυκτολογικών φάσεων για δείγματα μπεντονίτη από την περιοχή της Αγγερίας από θέσεις στο δέκατο τρίτο και δέκατο τέταρτο πάτωμα του ορυχείου.

	AG13,6	AG13,7	AG13,8	AG13,9	AG13,10	AG13,11	AG13,12	AG14,6
Μοντμοριλλονίτης	v	v	v	v	v	v	v	v
Κ-άστριος	v			v	v		v	v
Χαλαζίας				v			v	v
Καολινίτης			v					v
Ανατάσης								v

Πίνακας 5.10 Ποιοτικός προσδιορισμός ορυκτολογικών φάσεων για δείγματα μπεντονίτη από την περιοχή της Αγγερίας από θέσεις στο δέκατο τέταρτο και δέκατο πέμπτο πάτωμα του ορυχείου.

	AG14,7	AG14,8	AG14,9	AG14,10	AG14,11	AG14,12	AG15,6
Μοντμοριλλονίτης	v	v	v	v	v	v	v
Κ-άστριος	v			v	v		v

Πίνακας 5.11 Ποιοτικός προσδιορισμός ορυκτολογικών φάσεων για δείγματα μπεντονίτη από την περιοχή της Αγγερίας από θέσεις στο δέκατο πέμπτο, δέκατο έκτο, δέκατο έβδομο και δέκατο όγδοο πάτωμα του ορυχείου.

	AG15,8	AG15,9	AG15,10	AG16,10	AG16,11	AG17,12	AG18,12
Μοντμοριλλονίτης	v	v	v	v	v	v	v
Κ-άστριος	v	v		v		v	v
Σιδηρίτης						v	

5.4 ΧΩΡΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΦΟΡΤΙΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ

Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω το σύνολο των δειγμάτων που συλλέχθηκαν από το προφίλ της Αγγερίας είναι 120. Το διάστημα δειγματοληψίας ήταν 10 m, ενώ το ύψος της κάθε βαθμίδας ήταν 2,5 m. Με βάση αυτά τα δεδομένα απεικονίστηκε το φορτίο με τη βοήθεια του Δρ. Εμμ. Βαρουχάκη, Επίκουρου Καθηγητή στο Εργαστήριο Γεωπεριβαλλοντικής Μηχανικής. Για τον προσδιορισμό της κατανομής του ΦΚΔ στο προφίλ χρησιμοποιήθηκαν μέθοδοι γεωστατιστικής ανάλυσης.

Οι θέσεις όπου καταγράφεται ένα γεγονός, ή μετράται ένα φυσικό μέγεθος, συχνά αναπαριστώνται ως σημεία στο γεωγραφικό χώρο των δυο διαστάσεων. Ένα τέτοιο σημειοσύνολο μπορεί να περιέχει μόνο γεωγραφική πληροφορία (π.χ. συντεταγμένες ηφαιστειών σε έναν ευρύτερο γεωγραφικό χώρο), ή να περιέχει γεωγραφική πληροφορία μαζί με πληροφορία για την τιμή φυσικών μεγεθών. Στην πρώτη περίπτωση (σημειοσύνολα με χωρική μόνο πληροφορία), η γεωστατιστική εξετάζει κατά πόσον η δεδομένη κατανομή σημείων στο χώρο είναι ομοιόμορφη (ή τυχαία, ή ομαδοποιημένη), όπου αναφερόμαστε στην ανάλυση χωρικών προτύπων. Στη δεύτερη περίπτωση (σημειοσύνολα με τιμές φυσικού μεγέθους και με γεωγραφικές συντεταγμένες), η γεωστατιστική εξετάζει προβλήματα χωρικής παρεμβολής του τύπου: πώς μπορούν να υπολογιστούν οι τιμές ενός φυσικού μεγέθους σε όλες τις θέσεις μιας περιοχής, αν έχουμε στη διάθεσή μας τιμές μόνο σε ορισμένες θέσεις και πόσο ακριβείς θα είναι οι υπολογιζόμενες τιμές (Βαϊόπουλος και Σκιάνης, 2007).

Η ανάλυση με μεθόδους απόστασης, επικεντρώνεται στο πόσο απέχει, από κάθε σημείο, το πλησιέστερο σε αυτό (κριτήριο απόστασης γειτονικού σημείου). Στον έλεγχο εγγύτερου γείτονα, υπολογίζονται οι ποσότητες d και δ , που προσδιορίζονται από τις σχέσεις (Βαϊόπουλος και Σκιάνης, 2007):

$$d = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i$$

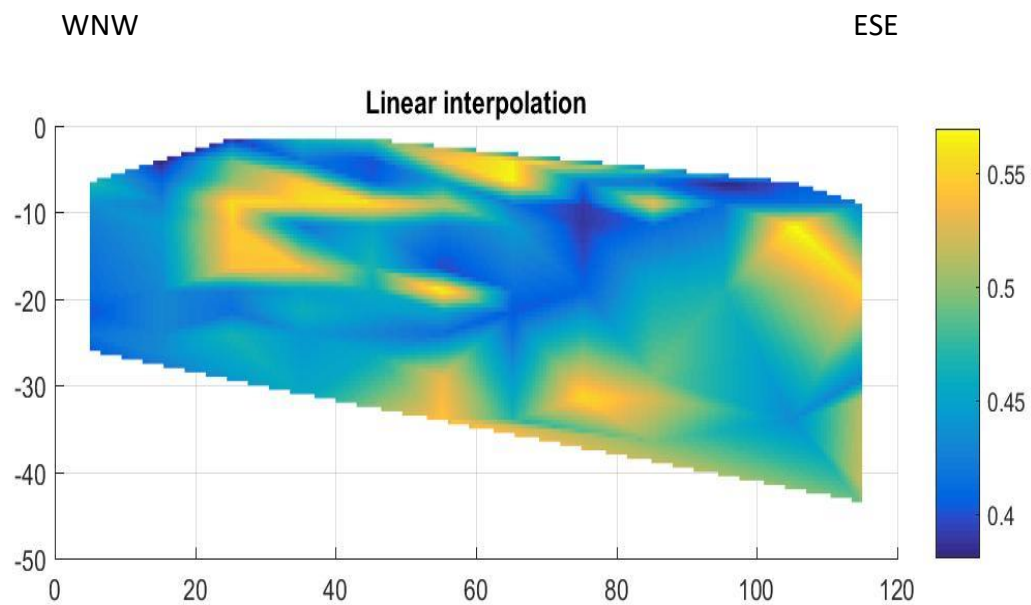
$$\delta = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{A}{n}}$$

όπου:

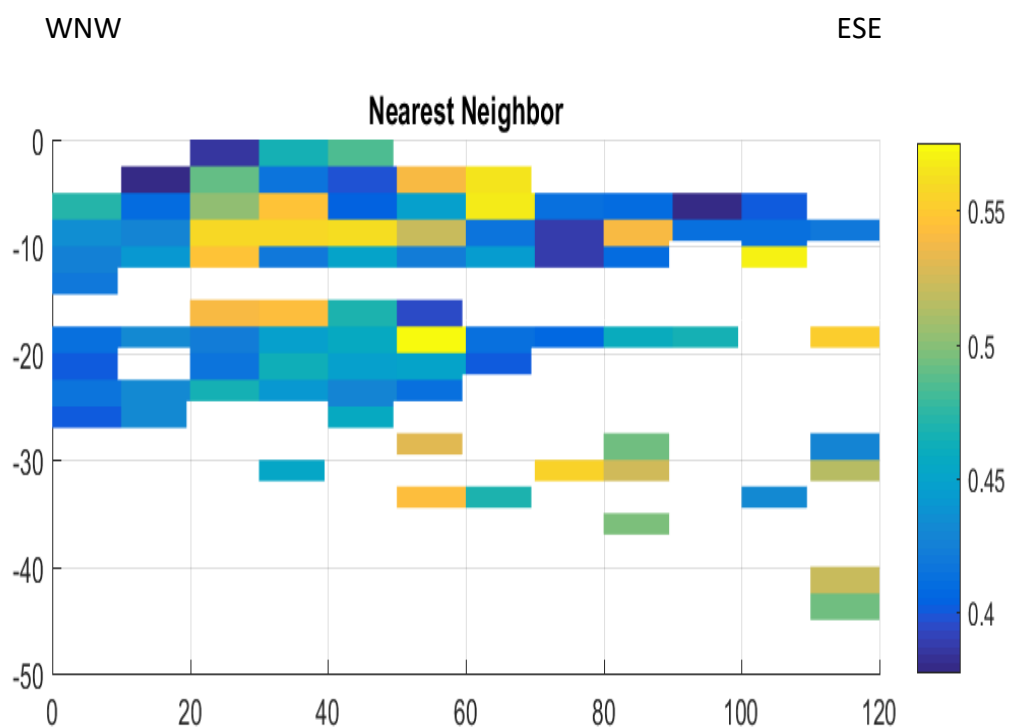
- n είναι ο αριθμός των σημείων της χωρικής κατανομής,
- d_i είναι η απόσταση σημείου i από το πλησιέστερο γειτονικό σημείο,

- Α είναι το εμβαδόν της επιφάνειας της χωρικής κατανομής,
- d είναι η παρατηρούμενη μέση απόσταση από το πλησιέστερο γειτονικό σημείο και

το δ είναι η αναμενόμενη μέση απόσταση από το πλησιέστερο γειτονικό σημείο.

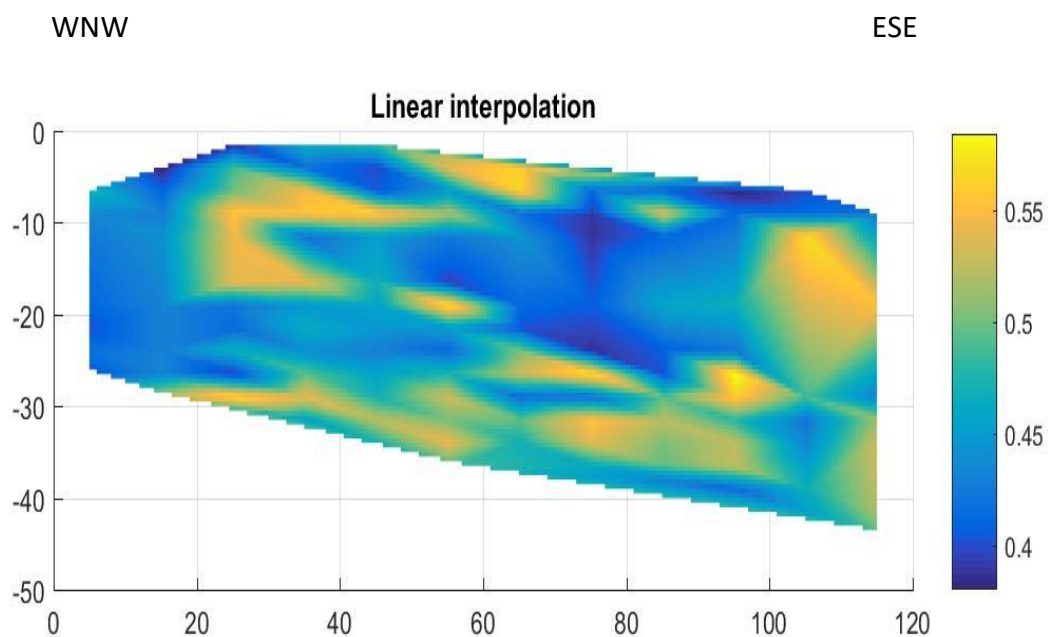


Σχήμα 5.18 Χωρική απεικόνιση κατανομής ΦΚΔ 86 δειγμάτων.

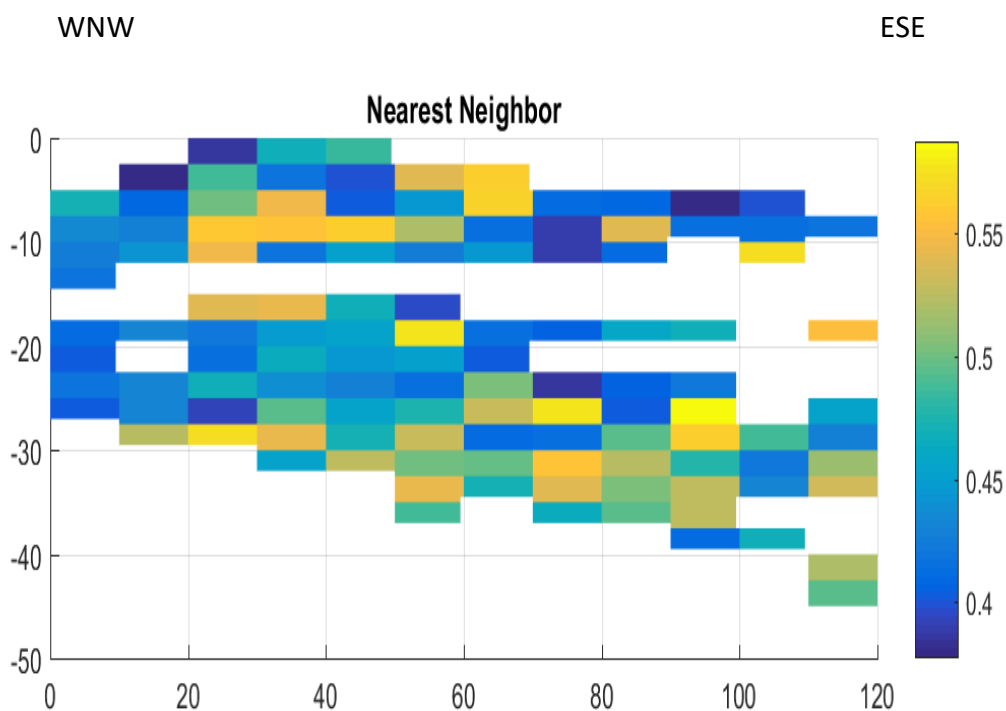


Σχήμα 5.19 Χρωματική απεικόνιση κατανομής ΦΚΔ 86 δειγμάτων.

Στο παρακάτω σχήμα 5.20 φαίνεται η απεικόνιση της κατανομής του φορτίου όσον αφορά στο σύνολο των 120 δειγμάτων. Για τη συγκεκριμένη απεικόνιση χρησιμοποιήθηκε το γνωστό ΦΚΔ 86 δειγμάτων. Για τα υπόλοιπα 34 δείγματα το πρόγραμμα προσδιόρισε με εκτίμηση το φορτίο.



Σχήμα 5.20 Χωρική απεικόνιση κατανομής ΦΚΔ 120 δειγμάτων. Στον κατακόρυφο άξονα η βάση 0 είναι το πατάρι 1 και ακολουθούν ανά 2,5m τα επόμενα πατάρια. Στον οριζόντιο άξονα οι θέσεις δειγματοληψίας είναι ανά 10m.



Σχήμα 5.21 Χρωματική απεικόνιση κατανομής ΦΚΔ 120 δειγμάτων.

Στον παρακάτω πίνακα 5.12 αναγράφονται οι τιμές του φορτίου κρυσταλλικής δομής που υπολογίστηκαν για τα 34 δείγματα καθώς και οι τιμές οι οποίες προβλέφθηκαν από το πρόγραμμα. Συγκρίνοντας τις τιμές διαπιστώνεται ότι η εκτίμηση του προγράμματος όσον αφορά στον προσδιορισμό του ΦΚΔ για τα 34 δείγματα είναι πολύ κοντά στο πραγματικό ΦΚΔ των δειγμάτων.

Υπολογισμός	Πρόβλεψη
0,505	0,509
0,387	0,418
0,407	0,406
0,421	0,449
0,394	0,423
0,495	0,503
0,475	0,484
0,530	0,510
0,575	0,549
0,402	0,417
0,587	0,583
0,456	0,451
0,524	0,522
0,571	0,544
0,543	0,528
0,471	0,480
0,412	0,426
0,417	0,440
0,563	0,549
0,488	0,477
0,525	0,516
0,502	0,509
0,497	0,492
0,479	0,487
0,421	0,423
0,540	0,527
0,504	0,502
0,525	0,526
0,533	0,532
0,489	0,487
0,463	0,459
0,528	0,509
0,413	0,426
0,468	0,466

Πίνακας 5.12 Τιμές ΦΚΔ που υπολογίστηκαν και προβλέφθηκαν για 34 δείγματα.

5.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΟΥ ΦΚΔ ΣΤΟ ΠΡΟΦΙΛ ΤΗΣ ΑΓΓΕΡΙΑΣ

Στο σχήμα 5.21 παρουσιάζεται η κατανομή του φορτίου στο προφίλ της Αγγεριάς στη Μήλο. Διακρίνονται 18 βαθμίδες και 120 δείγματα. Οι περιοχές με λευκό χρώμα είναι αυτές στις οποίες δεν πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία. Η διαφοροποίηση του φορτίου εμφανίζεται με χρωματική διαφορά. Παρατηρούμε ότι στο σύνολο του προφίλ οι τιμές του φορτίου δεν είναι σταθερές, επομένως η κατανομή του φορτίου δεν είναι ομοιόμορφη.

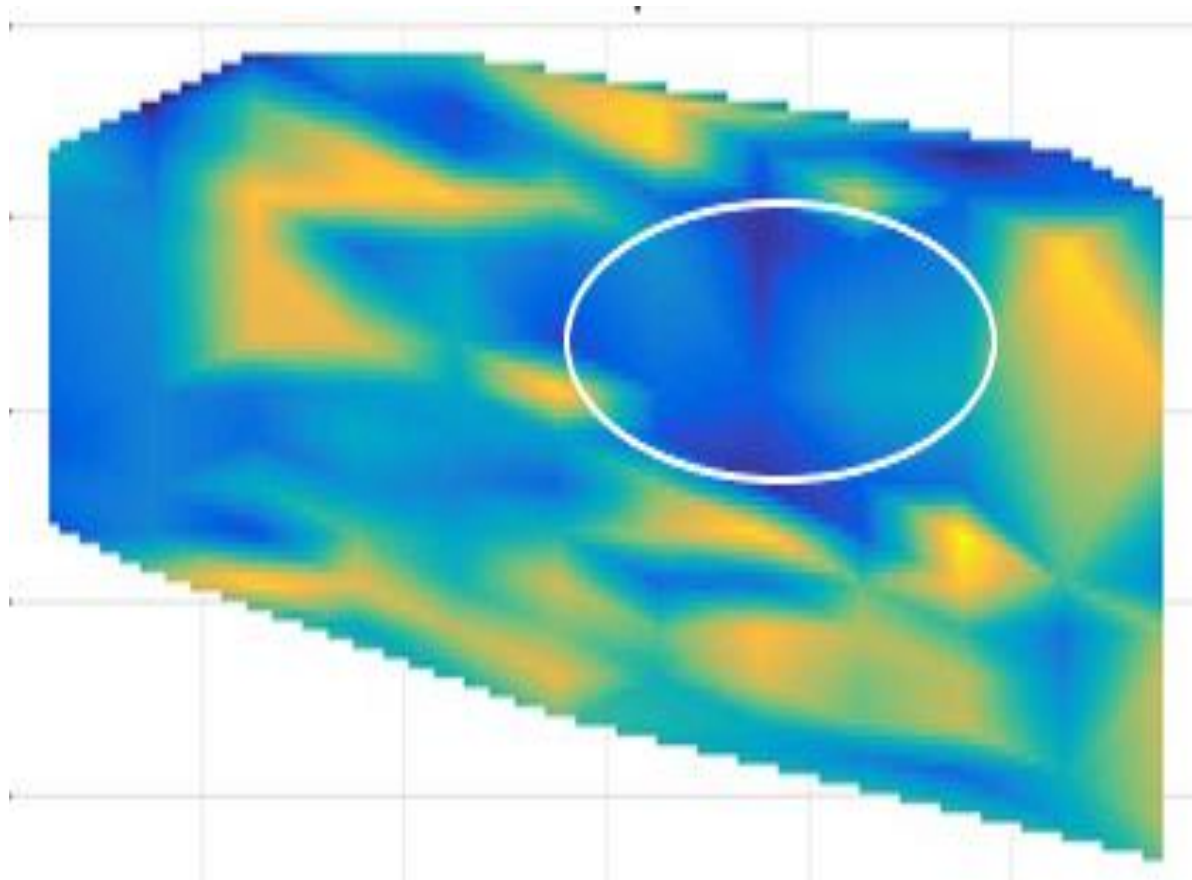
Ο σμεκτίτης χαμηλού φορτίου παρουσιάζει φορτίο μικρότερο των 0,425 e/μισή κυψελίδα, ο σμεκτίτης ενδιάμεσου φορτίου έχει φορτίο από 0,425 - 0,47 e/μισή κυψελίδα και ο σμεκτίτης υψηλού φορτίου εμφανίζει φορτίο μεγαλύτερο από 0,47 e/μισή κυψελίδα (Christidis *et al.*, 2006).

Με βάση τον άνω διαχωρισμό, συμπεραίνουμε ότι στο προφίλ της Αγγεριάς στο σύνολο της δειγματοληψίας εμφανίζονται σμεκτίτες χαμηλού φορτίου σε ποσοστό 34%, σμεκτίτες ενδιάμεσου φορτίου σε ποσοστό 32% και σμεκτίτες υψηλού φορτίου σε ποσοστό 34%.

Στη βαθμίδα 1 εμφανίζονται σμεκτίτες χαμηλού και ενδιάμεσου φορτίου. Στη βαθμίδα 2 παρατηρούνται σμεκτίτες χαμηλού, ενδιάμεσου και υψηλού φορτίου. Στη βαθμίδα 3 παρουσιάζονται σμεκτίτες κυρίως χαμηλού φορτίου με λίγα δείγματα ενδιάμεσου και ακόμα λιγότερα υψηλού φορτίου. Στη βαθμίδα 4 εμφανίζονται εξίσου σμεκτίτες υψηλού και ενδιάμεσου φορτίου και ελάχιστοι χαμηλού φορτίου. Στη βαθμίδα 5 παρατηρούνται κυρίως σμεκτίτες χαμηλού φορτίου. Στη βαθμίδα 6 δεν ήταν εφικτό να πραγματοποιηθεί δειγματοληψία παρά μόνο για ένα δείγμα το οποίο εμφανίζεται να είναι σμεκτίτης χαμηλού φορτίου. Στη βαθμίδα 7 έχουμε δύο δείγματα σμεκτίτη υψηλού φορτίου, ένα ενδιάμεσου και ένα χαμηλού. Στη βαθμίδα 8 υπερτερούν σμεκτίτες ενδιάμεσου φορτίου και στη βαθμίδα 9 παρατηρούνται σμεκτίτες ενδιάμεσου και χαμηλού φορτίου. Στη βαθμίδα 10 εμφανίζονται σμεκτίτες ενδιάμεσου και χαμηλού φορτίου, καθώς και ένα δείγμα σμεκτίτη υψηλού φορτίου. Στη βαθμίδα 11 υπερτερούν οι σμεκτίτες υψηλού φορτίου έναντι των σμεκτιτών ενδιάμεσου και χαμηλού φορτίου που έχουν ίση παρουσία. Στη βαθμίδα 12 επίσης υπερτερούν οι σμεκτίτες υψηλού φορτίου έναντι των σμεκτιτών ενδιάμεσου φορτίου και των λιγοστών σμεκτιτών χαμηλού φορτίου. Στη βαθμίδα 13 παρατηρούνται ισόποσοι σμεκτίτες υψηλού και ενδιάμεσου φορτίου, ενώ στη βαθμίδα 14 οι σμεκτίτες υψηλού φορτίου υπερτερούν έναντι των σμεκτιτών ενδιάμεσου φορτίου. Στη βαθμίδα 15 υπάρχουν σμεκτίτες υψηλού φορτίου. Στη βαθμίδα 16 έχουμε ένα δείγμα χαμηλού και ένα ενδιάμεσου φορτίου. Τέλος στις βαθμίδες 17 και 18 όπου υπάρχουν από ένα δείγμα φαίνεται να είναι σμεκτίτες υψηλού φορτίου.

WNW

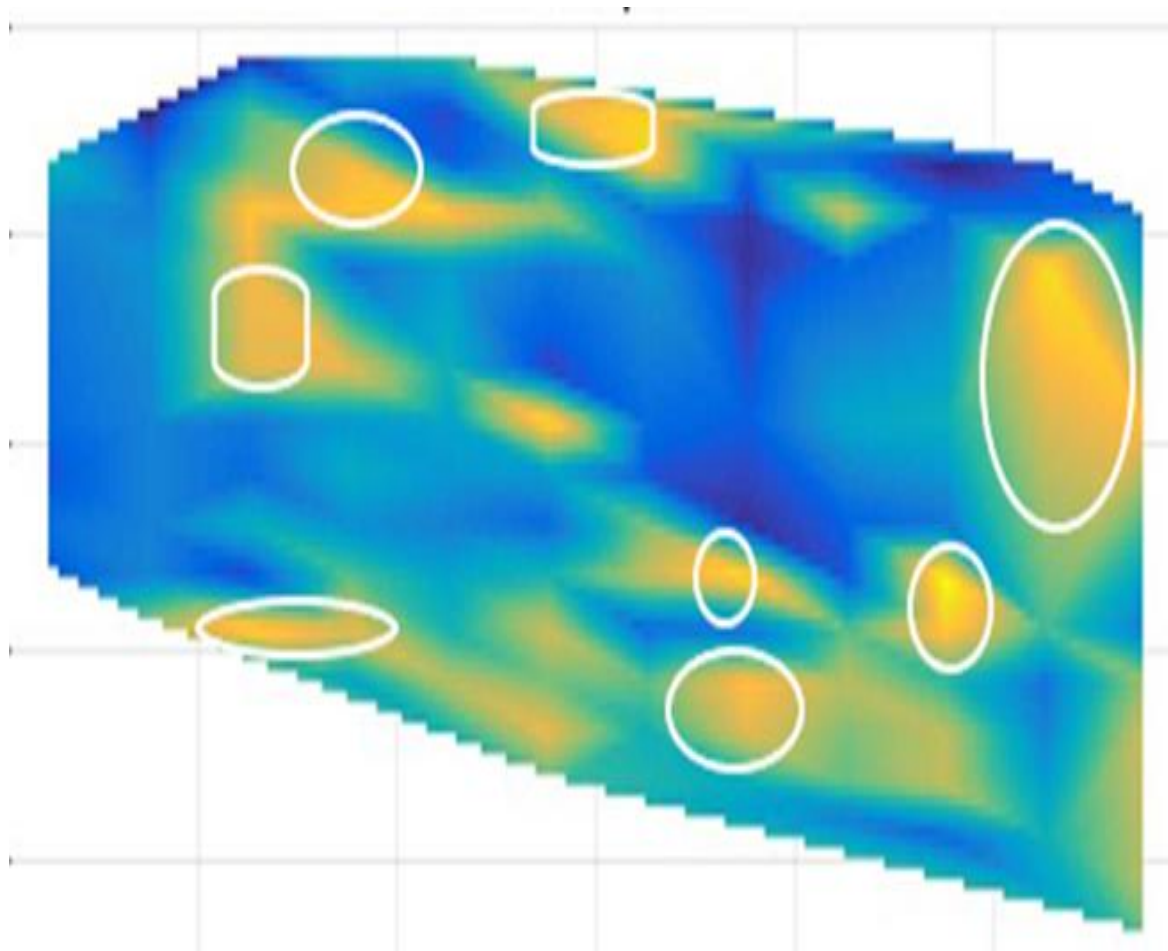
ESE



Σχήμα 5.22 Απεικόνιση κύριας περιοχής εμφάνισης σμεκτιτών χαμηλού φορτίου (περιοχή με σημειωμένη με την έλλειψη). Στο κατώτερο επίπεδο του κατακόρυφου άξονα από πάνω προς τα κάτω βρίσκεται η βαθμίδα (πατάρι) 1 και ακολουθούν ανά 2,5m οι επόμενες βαθμίδες. Στον οριζόντιο άξονα από αριστερά προς τα δεξιά είναι οι θέσεις δειγματοληψίας ανά 10m.

WNW

ESE



Σχήμα 5.23 Απεικόνιση κύριων περιοχών εμφάνισης σμεκτιτών υψηλού φορτίου (περιοχές σημειωμένες με λευκό περίγραμμα). Στο κατώτερο επίπεδο του κατακόρυφου άξονα από πάνω προς τα κάτω βρίσκεται η βαθμίδα 1 και ακολουθούν ανά 2,5m οι επόμενες βαθμίδες. Στον οριζόντια άξονα από αριστερά προς τα δεξιά είναι οι θέσεις δειγματοληψίας ανά 10m.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα δείγματα που συλλέχθηκαν από το κοίτασμα της Αγγεριάς αποτελούνται κυρίως από σμεκτίτη. Επιπρόσθετα είναι εμφανής η παρουσία των καλιούχων αστρίων στα περισσότερα δείγματα. Σε λιγότερα δείγματα εμφανίζεται ο χαλαζίας και τα πλαγιόκλαστα, ενώ σε ελάχιστα δείγματα παρουσιάζεται καολινίτης, κλινοπτιλόλιθος, μαρμαρυγίας, σιδηρίτης, χριστοβαλίτης και ανατάσης.

Όσον αφορά την κατανομή του φορτίου κρυσταλλικής δομής (ΦΚΔ) στην περιοχή δειγματοληψίας του κοιτάσματος συμπεραίνουμε ότι παρατηρούνται σμεκτίτες χαμηλού, ενδιάμεσου και υψηλού φορτίου. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τα σχήματα 5.20 και 5.21 παρατηρείται μια αύξηση του φορτίου κρυσταλλικής δομής από την πρώτη έως την τελευταία βαθμίδα. Στις πρώτες βαθμίδες εμφανίζονται σμεκτίτες κυρίως χαμηλού και ενδιάμεσου χαρακτήρα με κάποιες περιοχές τοπικά όπου εμφανίζονται σμεκτίτες υψηλού φορτίου. Αντίθετα στις ανώτερες βαθμίδες παρατηρούνται κυρίως σμεκτίτες υψηλού και ενδιάμεσου φορτίου ενώ τοπικά κάποιοι σμεκτίτες χαμηλού φορτίου.

Συμπερασματικά, παρατηρώντας το σχήμα 5.20 εντοπίζουμε στα κεντρικά και ανατολικά σμεκτίτες χαμηλού φορτίου και σμεκτίτες υψηλού φορτίου κυρίως στα ανατολικά αλλά και δυτικά του προφίλ.

Η ετερογένεια της κατανομής του φορτίου κρυσταλλικής δομής πιθανόν να οφείλεται στο μηχανισμό γένεσης του κοιτάσματος.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Brigatti M.F., Galan E. and Theng B.K.G. Structures and mineralogy of clay minerals / Chapter 2, Handbook of Clay Science edited by Bergaya, Theng & Lagaly, Elsevier 2006.
2. Brown (1984), Crystal structures of clay minerals and related phyllosilicates.
3. Carretero M.I. , C.S.F. Gomes and F. Tateo, Clays and Human health, Chapter 11.5, Handbook of Clay Science edited by Bergaya, Theng & Lagaly, Elsevier 2006.
4. Cas RAF, Wright JV (1988) Volcanic Successions, Modern and Ancient. Unwin Hyman, London, 528 pp
5. Chamley, H. (1989), Clay Minerals. In: Clay Sedimentology. Springer, Berlin, Heidelberg.
6. Christidis & Huff (2009), Geological Aspects and Genesis of Bentonites.
7. Christidis, G.E., Blum, A.E. & Eberl, D.D. (2006) Influence of layer charge and charge heterogeneity of smectites on the flow behavior and swelling of bentonites. Applied Clay Science, 34, 125–138.
8. Christidis (2007) Layer Charge and charge distribution of smectites: A parameter which controls important physical properties of bentonites, Bulletin of the Geological Society of Greece, 40(2), 690–699.
9. Christidis (2008), Validity of the structural formula method for layer charge determination of smectites: A reevaluation of published data.
10. Christidis (2011) The concept of layer charge of smectites and its implications for important smectite-water properties.
11. Christidis and Eberl (2003), Determination of layer-charge characteristics of smectites, Clays and Clay Minerals, Vol. 51, No. 6, 644–655.
12. Christidis, G., Dunham, A.C., (1993). Compositional variations in smectites derived from intermediate volcanic rocks. A case study from Milos Island, Greece. Clay Miner. 28, 255–273.
13. Christidis, G., Dunham, A.C., (1997). Compositional variations in smectites. Part II: alteration of acidic precursors. A case study from Milos Island, Greece. Clay Miner. 32, 255–273.
14. Čičel, V. & Machajdik, D. (1981) Potassium- and ammonium-treated montmorillonites. I. Interstratified structures with ethylene glycol and water. Clays and Clay Minerals, 29, 40–46.
15. Czimerova *et al*, Traditional and novel methods for estimating the layer charge of smectites, Elsevier, Applied Clay Science 34 (2006) 2–13.
16. Ddani M, Meunier A, Zahraoui M, Beaufort D, El Wartiti M, Fontaine D, Boukili B, El Mahi B (2005) Clay mineralogy and chemical composition of bentonites from the Gourougou volcanic massif (northeast Morocco). Clays and Clay Minerals 53: 250-267
17. Don D. Eisenhour and Richard K. Brown (2009), Bentonite and Its Impact on Modern Life.
18. Federal Ministry of Agriculture, Regions and Tourism, World Mining Data 2021 - Volume 36 - C. Reichl, M. Schatz Minerals Production - ISBN 978-3-901074-50-9 Vienna, 2021.
19. Galan, Genesis of clay minerals, Chapter 14, Handbook of Clay Science edited by Bergaya, Theng & Lagaly, Elsevier 2006.

20. Grim, R.E. and Güven, N. (1978) Bentonites, Geology, Mineralogy, Properties and Uses, Development in Sedimentology, Volume 24, Elsevier.
21. Guggenheim, S. and Martin, R.T. (1995) Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the Aipea Nomenclature and Cms Nomenclature Committees. Clays and Clay Minerals, 43, 255-256.
22. Güven, N. (1988). Smectites. In S. W. Bailey, (Ed.), Hydrous Phyllosilicates (pp. 497–552). Reviews in Mineralogy, 19, Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
23. Harben, P.W. and Kuzvart, M., 1997. Industrial minerals - global geology, Industrial Minerals Information Ltd.
24. Hazelton, P.A. and Murphy, B.W. (2007), Interpreting Soil Test Results: What Do All the Numbers Mean? CSIRO Publishing, Melbourne.
25. Huggett J.M. (2005), Clay Minerals.
26. Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses 7th Edition, Kogel, Jessica Elzea; Trivedi, Nikhil C.; Barker, James M.; Krukowski, Stanley T., (2006), Society for Mining, Metallurgy, and Exploration.
27. Lagaly, G. & Weiss A. (1969) Determination of the layer charge in mica-type layer silicates. In: Proceedings of the International Clay Conference, Tokyo, 1 (L. Heller, editor). Israel University Press, Jerusalem, pp. 61–80.
28. Lagaly, G. & Weiss A. (1971) Anordnung und Orientierung kationischer Tenside auf Silicatoberflächen, IV: Anordnung von n-Alkylammoniumionen bei niedrig geladenen Schichtsilicaten. Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, 243, 48–55.
29. Lagaly, G. (1981) Characterization of clays by organic compounds. Clay Minerals, 16, 1-21.
30. Lagaly, G. (1994) Layer charge determination by alkylammonium ions. In: Layer Charge Characteristics of 2:1 Silicate Clay Minerals (A.R. Mermut, editor). CMS Workshop Lectures, 6. The Clay Minerals Society, Boulder, Colorado, USA, pp. 1–46.
31. Lagaly, G. and Weiss, A. (1976) The layer charge of smectitic layer silicates: Proc. Internat. Clay Conf. Mexico, 1975, Applied Publ. Ltd., Wilmette, Illinois, USA, 1976, 157–172.
32. Laird, D.A. (1994) Evaluation of the structural formula and alkylammonium methods of determining layer charge. Pp. 80 – 103 in: Layer Charge Characteristics of 2:1 Silicate Clay Minerals (A.R. Mermut, editor). CMS Workshop lectures, 6. The Clay Minerals Society, Boulder Colorado.
33. Laird *et al.* (1989), Evaluation of the alkylammonium method of determining layer charge, Clays and Clay Minerals, Vol. 37, No. 1, 41–46.
34. Laird, D. & Fleming, P. (2007). Analysis of layer charge, cation and anion exchange capacities, and synthesis of reduced charge clays. In A. Ulery, & R. Drees (Eds.) Methods of soil analysis. Part 5. Mineralogical Methods (pp. 484–508), SSSA Book Series, 5. Soil Science Society of America, Madison WI.
35. MacEwan, D. A. C. & Wilson, M. J. (1984) Interlayer and intercalation complexes of clay minerals. In G. W. Brindley & G. Brown, (Eds.), Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification (pp. 197–248). Monograph 5. Mineralogical Society.

36. Mermut and Lagaly (2001), Baseline studies of the clay minerals society source clays: Layer-charge determination and characteristics of those minerals containing 2:1 layers, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 49, No. 5, 393–397, 2001.
37. Murray (2007), *Applied Clay Mineralogy Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskites, Sepiolite, and Common Clays*, Elsevier.
38. Neeraj Kumari and Chandra Mohan (2021), *Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties*, *Clays and Clay Minerals*, edited by Gustavo Morari Do Nascimento, Intechopen, 2021
39. Newman, A.C.D., Brown, G., 1987. The chemical constitution of clays. In: Newman, A.C.D. (Ed.), *Chemistry of Clays and Clay Minerals*. Mineralogical Society, London, pp. 1–128.
40. Odom (1984), Smectite clay Minerals: Properties and Uses, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 311, No. 1517, *Clay Minerals: Their Structure, Behaviour and Use* (Jun. 14, 1984), pp. 391–409.
41. Olis, A.C., Malla, P.B. & Douglas, L.A. (1990) The rapid estimation of the layer charges of 2:1 expanding clays from a single alkylammonium ion expansion. *Clay Minerals*, 25, 39–50.
42. Pusch, *Clays and Nuclear Waste Management*, Chapter 11.4, *Handbook of Clay Science* edited by Bergaya, Theng & Lagaly, Elsevier 2006.
43. Sakharov, B.A., Lindgreen, H., Salyn, A. and Drits, V.A. (1999) Determination of illite-smectite structures using multispecimen X-ray diffraction profile fitting. *Clays and Clay Minerals*, 47, 555–566.
44. Stul, M.S. & Mortier, W.J. (1974) The heterogeneity of the charge density in montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, 22, 391–396.
45. Talibudeen, O., Goulding, K.W.T., 1983. Charge heterogeneity in smectites. *Clays Clay Miner.* 31, 37–42.
46. Tettenhorst, R. & Johns, W.D. (1966) Interstratification in montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 15, 85–93.
47. Velde 1995, *Origin and Mineralogy of Clays, Clays and the Environment*.
48. Weaver, C.E., 1989, *Clays, Muds and Shales*, Elsevier.
49. Weaver, C.E., Pollard, L.D., 1973. *The Chemistry of Clay Minerals*. Elsevier, Amsterdam, pp. 55–77.
50. Yildiz A, Kuşcu M (2007) Mineralogy, chemistry and physical properties of bentonites from Başören, Kütahya, W. Anatolia, Turkey. *Clay Minerals* 42: 399–414.

Ελληνική βιβλιογραφία:

51. Βαϊόπουλος Δ.Α. και Σκιάνης Γ. (2007), *Εγχειρίδιο στατιστικής – γεωστατιστικής*.
52. Κανελλόπουλος Χρήστος (2017), *Περιθλασιομετρία ακτίνων-Χ – Οδηγός εκτέλεσης και αποτίμησης ακτινοδιαγραμμάτων με χρήση του λογισμικού EVA της Bruker*.
53. Καντσού Παρασκευή (2010), *Κατανομή του φορτίου κρυσταλλικής δομής σμεκτιτών σε ελληνικούς μπεντονίτες*, Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης

54. Κωστάκης Γ. (1999), Κεφάλαια ακτινοσκοπίας των κρυστάλλων.
55. Λεοντόπουλος Χαράλαμπος (2012), Μελέτη της προσροφητικής ικανότητας ελληνικού μπεντονίτη, Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ).
56. Μακρή Παγώνα (2011), Κατανομή του φορτίου κρυσταλλικής δομής σμεκτιτών σε μπεντονίτες της νήσου Μήλου και επίδραση του σε φυσικές ιδιότητες, Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης.
57. Χρηστίδης Γεώργιος (2006), Κοιτασματολογία II (Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα).

Ηλεκτρονικές Πηγές:

- <http://www.euromines.org>
- <https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/GEO412/Lecture%2011.pdf>
- <https://essentialminerals.org/essential-minerals/bentonite/>
- <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32013R1060&from=NL>
- <https://www.clariant.com/en/Business-Units/Additives-and-Adsorbents/Bentonite>
- <https://www.clays.org>
- https://www.clays.org/clay_glossary/
- <https://employees.csbsju.edu/cschaller/Principles%20Chem/network/NWalumina.htm>
- <https://environmental-geology-dev.pressbooks.tru.ca/chapter/clay-minerals/>
- <https://www.gminsights.com/>
- <https://www.jstor.org/>
- <https://www.kunimine.co.jp/english/bent/basic.html>
- <https://www.minersoc.org/images-of-clay.html>
- <https://www.researchgate.net>
- <https://www.sciencedirect.com/>
- <https://www.world-mining-data.info/>