

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΓΕΩΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ"

Μεταπτυχιακή Διατριβή

"Προσδιορισμός του Μεγέθους και της Κατανομής Φορτίου Κρυσταλλικής Δομής σε Σμεκτίτες με Μειωμένο Φορτίο"

Ευάγγελος Ν. Σκουμπρής Διπ. Μηχανικός Μεταλλείων - Μεταλλουργός

<u>Εξεταστική Επιτροπή</u> Χρηστίδης Γεώργιος, Καθηγητής (Επιβλέπων) Μαρκόπουλος Θεόδωρος, Καθηγητής Χρυσικός Γεώργιος, Ερευνητής Α'

ΧΑΝΙΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2010

προλογος

Ολοκληρώνοντας την παρούσα διατριβή, φτάνω στο ευτυχές σημείο να γράφω, με μεγάλη ικανοποίηση, τούτον τον πρόλογο. Θεωρώ υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω όλους όσους συντέλεσαν στη διεκπεραίωση των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Καταρχάς θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντά μου, καθηγητή κ. Χρηστίδη Γεώργιο, για το ενδιαφέρον, την επιμονή και το ζήλο που έδειξε όσον αφορά στη σταδιοδρομία μου καθώς και για την επίβλεψη της διπλωματικής μου εργασίας, για τη βοήθεια και τις πολύτιμες συμβουλές που μου προσέφερε. Επίσης, ευχαριστώ ιδιαίτερα τον κ. Μαρκόπουλο Θεόδωρο για τη συμμετοχή του στην τριμελή επιτροπή αξιολόγησης της εργασίας μου.

Ακολούθως, ιδιαίτερες ευχαριστίες θέλω να εκφράσω στον Δρ. Χρυσικό Γεώργιο, ερευνητή Α' του Ινστιτούτου Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή, την επίβλεψη του ερευνητικού τμήματος που αφορά τη φασματοσκοπία υπερύθρου καθώς και για τις σχολαστικές και σημαντικές επεξηγήσεις και συμβουλές που μου υπέδειξε. Κατά παρόμοιο τρόπο θέλω να ευχαριστήσω και τον κ. Γκιώνη Βασίλη, επίσης ερευνητή του προαναφερθέντος ινστιτούτου.

Στη συνέχεια οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους υποψήφιους διδάκτορες του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων κα. Μακρή Παγώνα, κα. Χατζηστάμου Βασιλική και κ. Πρατικάκη Αλέξανδρο για την πολύτιμη βοήθεια και τις συμβουλές τους.

Τέλος, ευχαριστώ ιδιαίτερα την οικογένειά μου για τη συμπαράσταση και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Χανιά, Οκτώβριος 2010

Ευάγγελος Σκουμπρής

Απόφοιτος της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Ε.Μ.Π.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κατάλογος σχημάτων	vi
Κατάλογος πινάκων	viii
Κατάλογος εικόνων	ix
Περίληψη	1
Summary	3

ΜΕΡΟΣ 1° – ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ Αργιλικά ορυκτά, μπεντονίτης και σμεκτίτες

Εισαγωγή 1 ^{ου} μέρους	4
Κεφάλαιο 1° – Αργιλικά ορυκτά	5
1.1. Αργιλικά ορυκτά, μπεντονίτες και σμεκτίτες	5
1.1.1. Γενικά στοιχεία	5
1.1.2. Δομή αργιλικών ορυκτών	6
1.1.3. Δομή των σμεκτιτών	9
1.2. Γένεση κοιτασμάτων μπεντονίτη	11
1.2.1. Διαγενετική εξαλλοίωση ηφαιστειακού γυαλιού	11
1.2.2. Υδροθερμική εξαλλοίωση ηφαιστειακού γυαλιού	13
1.2.3. Δημιουργία ιζημάτων πλούσιων σε σμεκτίτη	15
1.2.4. Διάφοροι και αβέβαιοι μηχανισμοί γένεσης	15
1.3. Χρήσεις των μπεντονιτών	16
1.3.1. Πολφοί γεωτρήσεων	16
1.3.2. Παραγωγή σιδήρου	17
1.3.3. Χυτήρια	
1.3.4. Βιομηχανία χάρτου	
1.3.5. Βιομηχανία χρωμάτων	19
1.3.6. Ιατροφαρμακευτικά και Καλλυντικά	19
1.3.7. Βιομηχανία τροφίμων – ποτών	
1.3.8. Έργα πολιτικού μηχανικού	
1.3.9. Περιβάλλον	
1.3.10. Κεραμικά	
1.3.11. Άμμοι υγιεινής	
1.3.12. Γεωργία – Ζωοτροφές	
1.3.13. Νανοσύνθετα υλικά σμεκτίτη / πολυμερούς	
Κεφάλαιο 2° – Ιδιότητες των σμεκτιτών	
2.1. Ιοντοεναλλαγή	25
2.2. Κρυσταλλικό μέγεθος – Ειδική επιφάνεια	27
2.3. Ενυδάτωση και διόγκωση	
2.4. Ρεολογικές ιδιότητες, ιξώδες και θιξοτροπία	
2.5. Αφυδάτωση και εκ νέου ενυδάτωση	
2.6. Ενεργοποίηση	
2.7. Συνδετική ικανότητα	

3.1. Φορτίο κρυσταλλικής δομής (ΦΚΔ)	Κεφάλαιο 3° – Φορτίο κρυσταλλικής δομής των σμεκτιτών	
3.2. Υπολογισμός του φορτίου Κρυσταλλικής δομής	3.1. Φορτίο κρυσταλλικής δομής (ΦΚΔ)	
3.2.1. Μέθοδος χημικού τύπου 40 3.2.2. Μέθοδος ζάκυλαμμονίου 41 3.2.3. Η Μέθοδος βάσει της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (CEC) 45 3.2.5. Μέθοδος βάσει της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (CEC) 46 3.3. Ελάττωση ΦΚΔ των σμεκτιτών 47 Κεφάλαιο 4° – Ενόργανες μέθοδοι ανάλυσης 48 4.1. Περιθλασιμετρία ακτίνων – Χ 48 4.1.1. Εισαγωγή 48 4.1.2. Μέθοδος τουκτολογικής ανάλυσης 48 4.1.3. Το ποριθλασίμετρο ακτίνων – Χ 48 4.1.3. Το ποριθλασίμετρο ακτίνων – Χ 48 4.1.2. Μέθοδος ορυκτολογικής ανάλυσης 49 4.1.3. Το ποριθλασίμετρο ακτίνων – Χ 48 4.2.0. Δονήσεις, ταινίες απορρόφησης και αποδώσεις 53 4.2.2. Δουήσεις, ταινίες απορρόφησης και αποδώσεις 54 4.2.3. Θεμελιώδεις μεταπτόσεις – Υπέρτονες – Αναρμουικότητα 56 MEPOΣ 2° – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 56 ΜΕΡΟΣ 2° – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 59 Κεφάλαιο 5° – Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας 60 5.1. Ελάττωση ΦΚΔ των σμεκτιτών 60 5.2. Υπολογισμός ΦΚΔ με το πρόγραμμα LayerCharge 62 5.3. Υπόλουσισμός ΦΚΔ με το πρόγραμμα LayerCharge 62	3.2. Υπολογισμός του φορτίου κουσταλλικής δομής	
3.2.2. Μέθοδος αλκυλαμμωνίου 41 3.2.3. Η Μέθοδος των Christidis & Eberl 44 3.2.5. Μέθοδος βάσει της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (CEC) 45 3.2.5. Μέθοδος μάσει της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (CEC) 46 3.3. Ελάττωση ΦΚΔ των σμεκτιτών 47 Κεφάλαιο 4° – Ενόργανες μέθοδοι ανάλυσης 48 4.1. Περιθλασιμετρία ακτίνων – Χ 48 4.1.1. Σισαγωγή 48 4.1.2. Μέθοδος ορυκτολογικής ανάλυσης 49 4.1.3. Το περιθλασίμετρο ακτίνων – Χ 51 4.2. Φασματοσκοπία υπερύθρου 52 4.2.1. Εισαγωγή 53 4.2.2. Δονήσεις, ταινίες απορρόφησης και αποδώσεις 54 4.2.3. Θεμελιόδεις μεταπτώσεις – Υπέρτονες – Αναρμονικότητα 55 4.2.4. Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) 56 4.2.5. Η τεχνική ΑΤR 56 Δ.2.5. Η τεχνική πειραματικής διαδικασίας 60 5.1. Ελάττωση ΦΚΔ των σμεκτιτών 60 5.2. Υπολογισμός ΦΚΔ με το πρόγραμμα LayerCharge 52 5.3. Υπολογισμός ΦΚΔ με το πρόγραμμα LayerCharge 62 5.4. Θερμοσταθμική ανάλυση - TGA 65 5.5. Ανάλυση με φασματοσκοπία υπερύθρου 66 <td< td=""><td>3.2.1. Μέθοδος γημικού τύπου</td><td></td></td<>	3.2.1. Μέθοδος γημικού τύπου	
3.2.3. Η Μέθοδος Γάου Christidis & Eberl	3.2.2. Μέθοδος αλκυλαμμωνίου	
3.2.4. Μέθοδος βάσει της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (CEC) 45 3.2.5. Μέθοδος κυανού του μεθυλενίου 46 3.3. Ελάττωση ΦΚΔ των σμεκτιτών 47 Κεφάλαιο 4° – Ενόργανες μέθοδοι ανάλυσης 48 4.1. Περιθλασιμετρία ακτίνων – Χ 48 4.1.1. Εισαγωγή 48 4.1.2. Μέθοδος ορυκτολογικής ανάλυσης 49 4.1.3. Το περιθλασίμετρο ακτίνων – Χ 48 4.1.2. Μέθοδος ορυκτολογικής ανάλυσης 49 4.1.3. Το περιθλασίμετρο ακτίνων – Χ 51 4.2. Φασματοσκοπία υπερύθρου 52 4.2.1. Εισαγωγή 53 4.2.2. Δονήσεις, ταινίες απορρόφησης και αποδώσεις 54 4.2.3. Θεμελιώδεις μεταπτώσεις – Υπέρτονες – Αναρμονικότητα 55 4.2.4. Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) 56 4.2.5. Η τεχνική ATR 56 ΜΕΡΟΣ 2° – ΠΕΓΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 59 Κεφάλαιο 5° – Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας 60 5.1. Ελάττωση ΦΚΔ των σμεκτιτών 60 5.2. Υπολογισμός της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (CEC) 63 5.4. Θερμοσταθμική ανάλυση - TGA 65 5.5. Ανάλυση με σαραματοτκοπία υπερύθρου (NIR) – Εξοπλισμός και μέθοδοι 66	3.2.3. Η Μέθοδος των Christidis & Eberl	
3.2.5. Μέθοδος κυανού του μεθυλενίου 46 3.3. Ελάττωση ΦΚΔ των σμεκτιτών 47 Κεφάλαιο 4° – Ενόργανες μέθοδοι ανάλυσης 48 4.1. Περιθλασιμετρία ακτίνων – Χ. 48 4.1.1. Εισαγωγή 48 4.1.2. Μέθοδος ορυκτολογικής ανάλυσης 49 4.1.3. Το περιθλασίμετρο ακτίνων – Χ. 48 4.1.3. Το περιθλασίμετρο ακτίνων – Χ. 51 4.2. Μέθοδος ορυκτολογικής ανάλυσης 49 4.1.3. Το περιθλασίμετρο ακτίνων – Χ. 51 4.2. Δασιματοσκοπία υπερύθρου 52 4.2.1. Εισαγωγή 53 4.2.2. Δονήσεις, ταινίες απορρόφησης και αποδώσεις 54 4.2.3. Θεμελιώδεις μεταπτώσεις – Υπέρτονες – Αναρμονικότητα 55 4.2.4. Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) 56 4.2.5. Η τεχνική ATR 56 MΕΡΟΣ 2° – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ Έρευνα στους σμεκτίτες μειωμένου ΦΚΔ Εισαγωγή 2 ^{α0} μέρους 59 Κεφάλαιο 5° – Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας 60 5.1. Ελάττωση ΦΚΔ των σμεκτιτών 60 5.2. Υπολογισμός ΦΚΔ με το πρόγραμμα LayerCharge 62 5.3. Υπόλογισμός της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (CEC) 63 5.4. Θερμο	3 2 4 Μέθοδος βάσει της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (CEC)	45
3.3. Ελάττωση ΦΚΔ των σμεκτιτών. 47 Κεφάλαιο 4° – Ενόργανες μέθοδοι ανάλυσης. 48 4.1. Περιθλασιμετρία ακτίνων – Χ. 48 4.1.1. Εισαγωγή 48 4.1.2. Μέθοδος ορυκτολογικής ανάλυσης. 49 4.1.3. Το περιθλασίμετρο ακτίνων – Χ. 51 4.2. Φασματοσκοπία υπερύθρου. 52 4.2.1. Εισαγωγή 53 4.2.2. Δονήσεις, ταινίες απορρόφησης και αποδώσεις 54 4.2.3. Θεμελιώδεις μεταπτώσεις – Υπέρτονες – Αναρμονικότητα 55 4.2.4. Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR). 56 4.2.5. Η τεχνική ATR. 56 MEPOΣ 2° – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ Έρευνα στους σμεκτίτες μειωμένου ΦΚΔ Εισαγωγή 2 ^ω μέρους 59 Κεφάλαιο 5° – Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας. 60 5.1. Ελάττωση ΦΚΔ των σμεκτιτών. 60 5.2. Υπολογισμός ΦΚΔ με το πρόγραμμα LayerCharge. 62 5.3. Υπολογισμός της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (CEC). 63 5.4. Θερμασσακοπία μέσου υπερύθρου (MIR) – Εξοπλισμός και μέθοδοι . 68 Κεφάλαιο 6° - Ανάλυση και επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων. 70 6.1. Προσδιορισμός ΦΚΔ με το πρόγραμμα LayerCharge. 70 6.2. Υπολογισμός τ	3.2.5 Métodoc kugyoú tou ustu keviou	46
 Κεφάλαιο 4° – Ενόργανες μέθοδοι ανάλυσης	3.3. Ελάττωση ΦΚΔ των σμεκτιτών	47
4.1. Περιθλασιμετρία ακτίνων – Χ. 48 4.1.1. Εισαγωγή 48 4.1.2. Μάθοδος ορυκτολογικής ανάλυσης. 49 4.1.3. Το περιθλασίμετρο ακτίνων – Χ. 51 4.2. Φασματοσκοπία υπερύθρου. 52 4.2.1. Εισαγωγή 53 4.2.2. Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR). 56 4.2.3. Θεμελιώδεις μεταπτώσεις – Υπέρτονες – Αναρμονικότητα 55 4.2.4. Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR). 56 4.2.5. Η τεχνική ATR. 56 MEPOΣ 2° – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ Έρευνα στους σμεκτίτες μειωμένου ΦΚΔ Εισαγωγή 2° ^{το} μέρους 59 Κεφάλαιο 5° – Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας. 60 5.1. Ελάττωση ΦΚΔ των σμεκτιτών. 60 5.2. Υπολογισμός ΦΚΔ με το πρόγραμμα LayerCharge 62 5.3. Υπολογισμός της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (CEC). 63 5.4. Θερμοσταθμική ανάλυση - TGA 65 5.5. Ανάλυση με φασματοσκοπία εγγός υπερύθρου (MIR) – Εξοπλισμός και μέθοδοι66 5.5.2. Φασματοσκοπία εγρός υπερύθρου (MIR) – Εξοπλισμός και μέθοδοι66 5.5.2. Φασματοσκοπία εγρός υπερύθρου (MIR) – Εξοπλισμός και μέθοδοι66 5.5.2. Φασματοσκοπία εγρός υπερύθρου (MIR) – Εξοπλισμός και μέθοδοι66 5.4	Κεφάλαιο 4° – Ενόργανες μέθοδοι ανάλυσης	48
4.1.1. Εισαγωγή 48 4.1.2. Μάθοδος ορυκτολογικής ανάλυσης 49 4.1.3. Το περιθλασίμετρο ακτίνων – Χ. 51 4.2. Φασματοσκοπία υπερύθρου 52 4.2.1. Εισαγωγή 53 4.2.2. Δονήσεις, ταινίες απορρόφησης και αποδώσεις 54 4.2.3. Θεμελιώδεις μεταπτώσεις – Υπέρτονες – Αναρμονικότητα 55 4.2.4. Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) 56 4.2.5. Η τεχνική ATR 56 MEPOΣ 2° – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ Έρευνα στους σμεκτίτες μειωμένου ΦΚΔ Εισαγωγή 2° ^{ου} μέρους 59 Κεφάλαιο 5° – Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας. 60 5.1. Ελάττωση ΦΚΔ των σμεκτιτών. 60 5.2. Υπολογισμός ΦΚΔ με το πρόγραμμα LayerCharge 62 5.3. Υπολογισμός ΦΚΔ με το πρόγραμμα LayerCharge 62 5.4. Θερμοσταθμική ανάλυση - TGA 65 5.5. Ανάλυση με φασματοσκοπία υπερύθρου (MIR) – Εξοπλισμός και μέθοδοι 66 5.5.1. Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου (NIR) – Εξοπλισμός και μέθοδοι 68 Κεφάλαιο 6° – Ανάλυση και επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων 70 6.1. Προσδιορισμός ΦΚΔ με το πρόγραμμα LayerCharge 70 6.2. Υπολογισμός της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (CEC) 73	4.1. Περιθλασιμετρία ακτίνων – Χ	48
4.1.2. Μέθοδος ορυκτολογικής ανάλυσης	4.1.1. Εισανωνή	
4.1.3. Το περιθλασίμετρο ακτίνων – Χ	4.1.2. Μέθοδος ορωκτολογικής ανάλυσης	49
4.2. Φασματοσκοπία υπερύθρου	4 1 3. Το περιθλασίμετορ ακτίνων – X	51
 4.2.1. Εισαγωγή	4.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου	52
4.2.2 Δονήσεις, ταινίες απορρόφησης και αποδώσεις	4.21 Figarový	
 4.2.3. Θεμελιώδεις μεταπτώσεις – Υπέρτονες – Αναρμονικότητα	4.2.2. Δονήσεις ταινίες αποροάφησης και αποδώσεις	55 54
4.2.4. Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR)	4.2.2. Δυνήθεις, ταινίες απορροφήσης και αποσωσείς	
4.2.5. Η τεχνική ΑΤR	4.2.5. Ochemiotic field intervention in the proves $4.2.5$. Ochemiotic field intervention in the proves $4.2.4$ diaguatogy of a standard level of the proves $4.2.5$.	
ΜΕΡΟΣ 2° – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ Έρευνα στους σμεκτίτες μειωμένου ΦΚΔ Εισαγωγή 2° ⁰⁰ μέρους 59 Κεφάλαιο 5° – Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας. 60 5.1. Ελάττωση ΦΚΔ των σμεκτιτών 60 5.2. Υπολογισμός ΦΚΔ με το πρόγραμμα LayerCharge. 62 5.3. Υπολογισμός της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (CEC) 63 5.4. Θερμοσταθμική ανάλυση - TGA 65 5.5. Ανάλυση με φασματοσκοπία υπερύθρου (MIR) – Εξοπλισμός και μέθοδοι 66 5.5.2. Φασματοσκοπία εγγύς υπερύθρου (NIR) – Εξοπλισμός και μέθοδοι 68 Κεφάλαιο 6° – Ανάλυση και επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων 70 6.1. Προσδιορισμός ΦΚΔ με το πρόγραμμα LayerCharge 70 6.2. Υπολογισμός της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (CEC) 73 6.3. Απώλειες βάρους και επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων 70 6.1. Προσδιορισμός ΦΚΔ με το πρόγραμμα LayerCharge 70 6.1. Προσδιορισμός ΦΚΔ με το πρόγραμμα LayerCharge 70 6.2. Υπολογισμός της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (CEC) 73 6.3. Απώλειες βάρους και θερμοκρασία αφυδροζυλίωσης 75 6.4. Νάλυση φασμάτων στο μέσο υπέρυθρο 78 6.4.1. Η περιοχή 3750 – 3500 cm ⁻¹ 80 6.5.2. Η περιοχή 5500 – 5500 cm ⁻¹ <td>4.2.5. Η τεχνική ATR</td> <td></td>	4.2.5. Η τεχνική ATR	
Έρευνα στους σμεκτίτες μειωμένου ΦΚΔ Εισαγωγή 2 ^{ου} μέρους 59 Κεφάλαιο 5 ^ο – Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας. 60 5.1. Ελάττωση ΦΚΔ των σμεκτιτών 60 5.2. Υπολογισμός ΦΚΔ με το πρόγραμμα LayerCharge 62 5.3. Υπολογισμός της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (CEC) 63 5.4. Θερμοσταθμική ανάλυση - TGA 65 5.5. Ανάλυση με φασματοσκοπία υπερύθρου 66 5.5.2. Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου (MIR) – Εξοπλισμός και μέθοδοι 66 5.5.2. Φασματοσκοπία εγγύς υπερύθρου (NIR) – Εξοπλισμός και μέθοδοι 68 Κεφάλαιο 6 ^ο – Ανάλυση και επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων 70 6.1. Προσδιορισμός ΦΚΔ με το πρόγραμμα LayerCharge 70 6.2. Υπολογισμός της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (CEC) 73 6.3. Απώλειες βάρους και θερμοκρασία αφυδροζυλίωσης 75 6.4.1. Η περιοχή 3750 – 3500 cm ⁻¹ 80 6.4.1. Η περιοχή 1175 – 675 cm ⁻¹ 84 6.5. Ανάλυση φασμάτων στο μέσο υπέρυθρο 88 6.5.1. Η περιοχή 7350 – 6750 cm ⁻¹ 90 6.5.1. Η περιοχή 750 – 3500 cm ⁻¹ 90 6.5.2. Η περιοχή 7550 – 5000 cm ⁻¹ 90 6.5.2. Η περιοχή 750 – 6750 cm ⁻¹ 90 6.5.	ΜΕΡΟΣ 2° – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
 Εισαγωγή 2^{ου} μέρους	Έρευνα στους σμεκτίτες μειωμένου ΦΚΔ	
 Κεφάλαιο 5° – Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας	Εισαγωγή 2 ^{ου} μέρους	59
 5.1. Ελάττωση ΦΚΔ των σμεκτιτών	Κεφάλαιο 5° – Περιγραφή πειραματικής διαδικα σ ίας	60
 5.2. Υπολογισμός ΦΚΔ με το πρόγραμμα LayerCharge	5.1 Ελάττωση ΦΚΑ των σμεκτιτών	60
 5.3. Υπολογισμός της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (CEC)	5.2. Υπολογισμός ΦΚΔ με το ποόγοαμμα LaverCharge	62
 5.4. Θερμοσταθμική ανάλυση - TGA	5.3. Υπολογισμός της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (CEC)	6 <u>2</u> 63
 5.1. Οσρμουτασματή αναλοσή 11011	5.4. Θεομοσταθιμκή ανάλυση - TGA	
 5.5.1. Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου (MIR) – Εξοπλισμός και μέθοδοι66 5.5.2. Φασματοσκοπία εγγύς υπερύθρου (NIR) – Εξοπλισμός και μέθοδοι68 Κεφάλαιο 6° – Ανάλυση και επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων	5.5. Ανάλυση με φασματοσκοπία υπερύθρου	
 5.5.1. Φασματοσκοπία εγγύς υπερύθρου (NIR) – Εξοπλισμός και μέθοδοι68 Κεφάλαιο 6° – Ανάλυση και επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων	5.5.1 Φασματοσκοπία μέσου υπερύθου (MIR) – Εξοπλισμός και μέθ	
 Κεφάλαιο 6° – Ανάλυση και επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων	5.5.2. Φασματοσκοπία εγγύς υπερύθρου (NIR) – Εξοπλισμός και μέθο	δοι68
 6.1. Προσδιορισμός ΦΚΔ με το πρόγραμμα LayerCharge	Κεφάλαιο 6° – Ανάλυση και επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων	70
 6.2. Υπολογισμός της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (CEC)	6.1. Προσδιορισμός ΦΚΑ με το πρόγραμμα LaverCharge	70
6.3. Απώλειες βάρους και θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης	6.2. Υπολογισμός της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (CEC).	
6.4. Ανάλυση φασμάτων στο μέσο υπέρυθρο	6.3. Απώλειες βάρους και θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης	75
6.4.1. Η περιοχή $3750 - 3500 \text{ cm}^{-1}$	6.4. Ανάλυση φασμάτων στο μέσο υπέουθοο	78
6.4.2. Η περιοχή 1175 – 675 cm ⁻¹	$6.4.1$ H π εριογή $3750 - 3500$ cm ⁻¹	
6.5. Ανάλυση φασμάτων στο εγγύς υπέρυθρο	$6.4.2 \text{ H} \pi_{\text{E010}} \text{m}^{-1}$	
6.5.1. Η περιοχή 7350 – 6750 cm ⁻¹	6.5 Ανάλυση ωασιμάτων στο εννύς υπέρυθρο	 88
6.5.2. Η περιοχή 5500 – 5000 cm ⁻¹	6.5.1 H περιογή $7350 - 6750$ cm ⁻¹	90 90
	$6.5.2$. H $\pi\epsilon_{0}$ ioyń $5500 - 5000$ cm ⁻¹	

6.5.3. Η περιοχή 4750 – 3950 cm ⁻¹	96
6.6. Συσχέτιση μεταξύ διαφορετικών φασματοσκοπικών δεικτών	99
6.6.1. Συσχέτιση της έκτασης Si-O εντός επιπέδου με CEC και ΦΚΔ	100
6.6.2. Συσχέτιση της (ν+δ) H_2O με CEC και ΦΚΔ	101
6.6.3. Παρατήρηση στην απορρόφηση (ν+δ) AlAlOH	103
Κεφάλαιο 7º – Συζήτηση και συμπεράσματα	104
ВІВЛІОГРАФІА	109

καταλογός σχηματών

1.1. Δομή της τετραεδρικής στιβάδας. (α) Τετραεδρική διευθέτηση Si και O. (b) Προοπτικό σχήμα της τετραεδρικής στιβάδας. (c) Προβολή τετραέδρου στο επίπεδο. (d) Κάτοψη της τετραεδρικής στιβάδας (διακεκομμένη γραμμή: περιοχή μοναδιαίας κυψελίδας)
1.2. Δομή οκταεδρικής στιβάδας. (α) Οκταεδρική στιβάδα Al ή Mg με O ή OH. (b) Προοπτικό σχήμα της οκταεδρικής στιβάδας. (c) Προβολή οκταέδρου στο επίπεδο. (d) Κάτοψη της οκταεδρικής στιβάδας (διακεκομμένη γραμμή: περιοχή μοναδιαίας κυψελίδας)
1.3. Τρισδιάστατο μοντέλο δομής των σμεκτιτών9
2.1. Δημιουργία κολλοειδών αιωρημάτων νατριούχων σμεκτιτών
2.2. Σχηματισμός άμορφου SiO ₂ στα όρια των πακέτων και μεταβολή του προσανατολισμού των πακέτων κατά την όξινη ενεργοποίηση σμεκτιτικών αργίλων
3.1. Διοκταεδρική (αριστερά) και τριοκταεδρική (δεξιά) δομή των σμεκτιτών
 3.2. Δυνατές διατάξεις των μορίων αλκυλαμμωνίου στον ενδοστρωματικό χώρο αργιλικών ορυκτών
4.1. Η σκέδαση Compton
4.2. Τα πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου49
4.3. Περίθλαση ακτίνων Χ σύμφωνα με την εξίσωση του Bragg
4.4. Η διάταξη Bragg-Brentano
4.5. Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα
4.6. Ενεργειακές στάθμες ενός αρμονικού και ενός αναρμονικού ταλαντωτή
4.7. Διάταξη ATR απλής ανάκλασης με οπτικό στοιχείο διαμαντιού
5.1. Σχηματική απεικόνιση της απομόνωσης του αργιλικού κλάσματος (Α) και του κορεσμού του SAz-1 σε λίθιο (Β)
5.2. Σφαίρα ολοκλήρωσης
6.1. Ακτινοδιαγράμματα των δειγμάτων LiSAz-1_060-135 (Α) και των δειγμάτων LiSAz-1_140-300 (Β) μετά από κορεσμό σε κάλιο και έκθεση σε ατμούς αιθυλαινογλυκόλης
6.2. Συσχέτιση της βασικής ανάκλασης 001 με το ΦΚΔ για τα δείγματα LiSAz-1_060-13072
6.3. Μεταβολή της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας σε σχέση με τη θερμοκρασία για τα δείγματα μειωμένου φορτίου που προήλθαν από τον SAz-1
6.4. Συσχέτιση της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των δειγμάτων με το φορτίο κρυσταλλικής δομής όπως προσδιορίστηκε από το πρόγραμμα LayerCharge74
6.5. Οι συνολικές απώλειες βάρους (1), οι απώλειες βάρους στην περιοχή 25-260°C (2) και οι απώλειες βάρους λόγω αφυδροξυλίωσης (3) σε σχέση με τη θερμοκρασία
6.6. Συσχέτιση της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας με τις συνολικές απώλειες βάρους (πράσινο χρώμα) και με τις απώλειες βάρους στην περιοχή 25-260°C (μαύρο χρώμα)77

6.7. Διάγραμμα θερμοκρασίας αφυδροξυλίωσης σε σχέση με τη θερμοκρασία κατεργασίας των δειγμάτων
6.8. Φάσματα απορρόφησης ATR των δειγμάτων LiSAz1 oriented equilibrated στο μέσο υπέρυθρο (3800 – 600 cm ⁻¹)
6.9. Φάσματα ATR 2 ^{ης} παραγώγου (συντελεστής εξομάλυνσης 21) για τα δείγματα LiSAz-1 oriented equilibrated στην περιοχή 3500-3750 cm ⁻¹
6.10. Μεταβολή της έντασης της ταινίας απορρόφησης των 3613 cm ⁻¹ σε σχέση με τη θερμοκρασία για τα δείγματα μειωμένου φορτίου που προήλθαν από τον SAz-1
6.11. Φάσματα ATR 2 ^{ης} παραγώγου (συντελεστής εξομάλυνσης 21) για τα δείγματα LiSAz-1 as received στην περιοχή 675-1175 cm ⁻¹
6.12. Η μεταβολή της θέσης της ταινίας απορρόφησης λόγω εκτάσεων Si-O εντός επιπέδου σε σχέση με τη θερμοκρασία κατεργασίας των δειγμάτων
6.13. Φάσματα των δειγμάτων LiSAz1_C50M180_open_overnight στο εγγύς υπέρυθρο (8000 – 4000 cm ⁻¹)
6.14. Φάσματα NIR $2^{\eta_{\varsigma}}$ παραγώγου (συντελεστής εξομάλυνσης 13) για τα δείγματα LiSAz-1 C050M180 open overnight στην περιοχή 6750-7350 cm ⁻¹ 91
6.15. Παράλληλη προβολή μεταξύ των θεμελιωδών απορροφήσεων (πάνω) και των υπέρτονων (κάτω) των δονήσεων έκτασης των δομικών υδροξυλίων για τον υπολογισμό της αναρμονικότητας
6.16. Φάσματα NIR 2 ^{ης} παραγώγου (συντελεστής εξομάλυνσης 13) για τα δείγματα LiSAz-1 C050M180 open overnight στην περιοχή 5000-5500 cm ⁻¹
6.17. Μεταβολή της θέσης της ταινίας απορρόφησης της (ν+δ) των μορίων του νερού σε σχέση με τη θερμοκρασία κατεργασίας των δειγμάτων96
6.18. Φάσματα NIR 2 ^{ης} παραγώγου (συντελεστής εξομάλυνσης 13) για τα δείγματα LiSAz-1 C050M180 open overnight στην περιοχή 3950-4750 cm ⁻¹ 97
6.19. Συσχέτιση μεταξύ των φασματοσκοπικών δεικτών
6.20. Συσχέτιση έκτασης Si-O εντός επιπέδου με την ιοντοεναλλακτική ικανότητα των δειγμάτων.100
6.21. Συσχέτιση έκτασης Si-O εντός επιπέδου με το φορτίο κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων101
6.22. Συσχέτιση της (ν+δ) του νερού με την ιοντοεναλλακτική ικανότητα των δειγμάτων102
6.23. Συσχέτιση της (ν+δ) του νερού με το φορτίο κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων102

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

3.1. Υποδιαίρεση του ΦΚΔ βάσει των αναλογιών μονού/διπλού στρώματος
3.2. Ταξινόμηση κατά φορτίο (Christidis & Eberl, 2006)45
4.1. Παραδείγματα βάθους διείσδυσης
5.1. Χημική ανάλυση (Α), και στοιχειακή ανάλυση ανά Ο ₂₀ (ΟΗ) ₄ (Β), για τον μοντμοριλλονίτη SAz-1
6.1. Το φορτίο κρυσταλλικής δομής όπως υπολογίστηκε με το πρόγραμμα LayerCharge
6.2. Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα για όλα τα δείγματα73
6.3. Συνολική απώλεια βάρους, απώλεια βάρους στην περιοχή 25-260 °C και απώλεια βάρους λόγω αφυδροξυλίωσης για όλα τα δείγματα75
6.4. Η θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης για όλα τα δείγματα77
6.5. Αποδόσεις κορυφών κατά Johnston (2001) σε σχέση με τις τιμές της παρούσας έρευνας για την περιοχή 1175 – 950 cm ⁻¹ . Οι τιμές που αναγράφονται με κόκκινο στον πίνακα μετά το βέλος αφορούν τις τιμές για το δείγμα των 300 °C
6.6. Αποδόσεις κορυφών της παρούσας έρευνας και σύγκριση με αποδώσεις από άλλες βιβλιογραφικές πηγές για την περιοχή 950 – 675 cm ⁻¹ . Οι τιμές που αναγράφονται με κόκκινο και πράσινο στον πίνακα μετά το βέλος αφορούν δείγμα LiSAz-1 κατεργασμένο στους 300 και 150 °C αντίστοιχα
6.7. Αναρμονικότητες στο αρχικό δείγμα (LiSAz-1_060, μπλε χρώμα) και στο τελικό δείγμα (LiSAz- 1_300, κόκκινο χρώμα)
6.8. Αποδόσεις των κυριότερων απορροφήσεων της περιοχής 4700-4000 cm ⁻¹ από διάφορες βιβλιογραφικές πηγές σε σχέση με την παρούσα έρευνα98

καταλογός εικόνων

5.1. Το περιθλασίμετρο ακτίνων Χ τύπου D8 Advance της Bruker AXS	63
5.2. Η διάταξη της συσκευής Kjeldahl	64
5.3. Το παρελκόμενο DuraSamplIR II της sensIR technologies	66
5.4. Το φωτόμετρο Vector 22/N της Bruker Optics	68

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία ερευνά την τροποποίηση των σμεκτιτών μετά από σταδιακή ελάττωση του φορτίου κρυσταλλικής δομής τους, χρησιμοποιώντας διάφορες αναλυτικές μεθόδους. Είναι δομημένη σε δύο μέρη, το θεωρητικό και το πειραματικό.

Στο θεωρητικό μέρος γίνεται αρχικά μια εισαγωγή η οποία αφορά τα αργιλικά ορυκτά, τους μπεντονίτες και τους σμεκτίτες. Αναφέρονται οι τρόποι γένεσης των μπεντονιτών καθώς και οι κύριες χρήσεις τους. Περιγράφεται η δομή των σμεκτιτών και γίνεται εκτενής αναφορά στις ιδιότητές τους. Έμφαση δίνεται στην κυριότερη εξ' αυτών, το φορτίο κρυσταλλικής δομής που είναι το κύριο θέμα της εργασίας, καθώς και στους τρόπους προσδιορισμού του. Επιπλέον, αναφέρονται θεωρητικά στοιχεία που αφορούν την παρασκευή συνθετικών σμεκτιτών ελαττωμένου φορτίου κρυσταλλικής δομής. Ακολουθούν ορισμένα εισαγωγικά στοιχεία για τις κυριότερες τεχνικές που εφαρμόστηκαν στο πειραματικό μέρος της εργασίας.

Στο πειραματικό μέρος γίνεται αναφορά στην έρευνα που διεξήχθη, η οποία αφορά την ελάττωση του φορτίου κρυσταλλικής δομής ενός πρότυπου σμεκτίτη, του SAz-1, και την ανάλυσή του με διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού. Οι τεχνικές που εφαρμόστηκαν περιλαμβάνουν την περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ, τη θερμοσταθμική ανάλυση, τον προσδιορισμό της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας με τη μέθοδο του κορεσμού σε οξικό αμμώνιο και τη φασματοσκοπία υπερύθρου. Παρατίθενται οι εργαστηριακές πρακτικές και η μεθοδολογία εφαρμογής τους. Ακολουθεί εκτενής επεξεργασία και ανάλυση των πειραματικών δεδομένων. Προέκυψαν σημαντικές συστηματικές συσχετίσεις μεταξύ των αποτελεσμάτων από τις διάφορες μεθόδους, οι οποίες αξιολογήθηκαν.

Μια από τις σημαντικότερες συσχετίσεις είναι η γραμμική συσχέτιση μεταξύ της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας και των συστηματικών μετατοπίσεων δυο ταινιών απορρόφησης στα φάσματα υπερύθρου (της έκτασης Si-O εντός επιπέδου στην περιοχή του μέσου υπέρυθρου και του συνδυασμού έκτασης και κάμψης των μορίων του νερού στην περιοχή του εγγύς υπέρυθρου). Οι παραπάνω ταινίες απορρόφησης μέσω αυτών των γραμμικών συσχετίσεων προτείνονται να χρησιμοποιηθούν ως φασματοσκοπικοί δείκτες για τον ημιποσοτικό ή/και ποσοτικό προσδιορισμό της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας καθώς και του ΦΚΔ των σμεκτιτών. Επίσης προέκυψαν σημαντικές γραμμικές συσχετίσεις μεταξύ της ιοντοεναλλακτικής

1

ικανότητας και της συνολικής απώλειας βάρους (25-900 °C) καθώς και της απώλειας βάρους στην περιοχή 25-260 °C. Επιπλέον τα δείγματα ομαδοποιούνται σε δυο κατηγορίες όσον αφορά στη θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης. Η πρώτη περιλαμβάνει τα δείγματα που έχουν θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης περίπου 650°C (δείγματα με θερμοκρασία κατεργασίας 60-135°C) ενώ η δεύτερη σε αυτά που έχουν θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης περίπου 635°C (δείγματα με θερμοκρασία κατεργασίας 140-300°C). Η θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης δεν ελαττώθηκε σταδιακά κατά την αύξηση της θερμοκρασίας κατεργασίας των δειγμάτων, γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία δύο διακριτών δομών με διαφορετικές θερμοκρασίες αφυδροξυλίωσης.

SUMMARY

The present dissertation examines the modifications of smectites after gradual decrease of layer charge using a variety of analytical techniques. Its structure is divided in two parts, a theoretical and an experimental one.

The theoretical part begins with an introduction on the silicate minerals, the bentonites and the smectites. There is a reference about the genesis and formation of bentonites as well as their main uses. The structure of smectites and their properties are described extensively. Emphasis is given on their main property, the layer charge which is the main topic of this work, as well as the methods of its determination. Furthermore, theoretical background about the production of synthetic reduced-charge smectites is given. Finally, the main analytical techniques used in the experimental part of the project are presented.

The experimental part focuses on the reduction of layer charge of a reference smectite, the SAz-1, and the characterization of the products with X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), saturation with ammonium acetate for the determination of the cation exchange capacity (CEC) and infrared spectroscopy. Moreover, the exact methodology applied for each technique is given. What follows is a presentation of the experimental data, resulting at important correlations between the results obtained from each individual technique, which were evaluated.

A linear correlation is observed between the CEC and the shift of two infrared absorption bands (the in-plane Si-O stretch in the mid-infrared region and the stretching and bending combination of water in the near-infrared region). These infrared absorption bands are intended to be used as spectroscopic indices for the semi-quantitative and/or quantitative determination of the CEC as well as the layer charge of the smectites. Other important results include the linear correlation between the CEC and the total weight loss (25-900 °C) as well as the weight loss in the region 25-260 °C. The samples are classified in two groups according to their dehydroxylation temperature. The first group includes samples thermally treated at 60-135 °C with dehydroxylation temperature at about 650 °C while the second group includes samples thermally treated at140-300 °C with dehydroxylation temperature ~635 °C. The decrease of the dehydroxylation temperature is not gradual, suggesting that a structure with higher dehydroxylation temperature.

ΜΕΡΟΣ 1° – ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ Αργιλικά ορυκτά, μπεντονίτης και σμεκτίτες

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το θεωρητικό μέρος της παρούσας εργασίας καλύπτει τα εισαγωγικά στοιχεία που αφορούν στα αργιλικά ορυκτά, στους μπεντονίτες και στους σμεκτίτες. Τα στοιχεία που αναφέρονται είναι απαραίτητα για την κατανόηση του αντικειμένου καθώς και για την κατανόηση του ερευνητικού τμήματος της εργασίας.

Αρχικά επιχειρείται εκτενής περιγραφή των αργιλικών ορυκτών και των σμεκτιτών και γίνεται αναφορά στη δομή τους. Επίσης περιγράφονται οι μηχανισμοί γένεσης των μπεντονιτών και παρατίθενται οι εφαρμογές τους.

Στη συνέχεια αναφέρονται οι ιδιότητες των σμεκτιτικών αργίλων. Ακολουθεί περιγραφή της κυριότερης ιδιότητάς τους που είναι το φορτίο κρυσταλλικής δομής και γίνεται μια πρώτη αναφορά για την παρασκευή συνθετικών σμεκτιτών ελαττωμένου φορτίου κρυσταλλικής δομής.

Τέλος, αναφέρονται κάποια εισαγωγικά – θεωρητικά στοιχεία για την περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ και για τη φασματοσκοπία υπερύθρου, τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας.

Κεφάλαιο 1° Αργιλικά ορυκτά

Το κεφάλαιο αποτελείται από τρία κύρια τμήματα. Στο πρώτο τμήμα θα αναφερθούν στοιχεία που αφορούν στα αργιλικά ορυκτά, τους μπεντονίτες και τους σμεκτίτες. Το δεύτερο τμήμα αναφέρεται στη γένεση των μπεντονιτών. Τέλος, στο τρίτο τμήμα γίνεται αναφορά στις χρήσεις και εφαρμογές των μπεντονιτών.

1.1. Αργιλικά ορυκτά, μπεντονίτες και σμεκτίτες

Στο υποκεφάλαιο αυτό γίνεται αρχικά παράθεση γενικών στοιχείων που αφορούν τα αργιλικά ορυκτά. Αποσαφηνίζονται οι έννοιες μπεντονίτης και σμεκτίτες. Ακολουθεί περιγραφή της δομής των αργιλικών ορυκτών και ακολούθως της δομής των σμεκτιτών.

1.1.1. Γενικά στοιχεία

Μια μεγάλη κατηγορία ορυκτών είναι τα πυριτικά ορυκτά (silicate minerals). Το πυρίτιο (Si) είναι το δεύτερο επικρατέστερο (περίπου 25%) στοιχείο του στερεού φλοιού της γης μετά το οξυγόνο, και φυσικά δεν απαντάται στοιχειακά αλλά ενωμένο με οξυγόνο σε ορυκτά και πετρώματα. Τα ορυκτά που δομούνται βάσει ενώσεων του πυριτίου λέγονται πυριτικά ορυκτά, αποτελούν περίπου το 90% του στερεού φλοιού της γης και διακρίνονται σε διάφορες επιμέρους κατηγορίες. Μια από αυτές είναι και η κατηγορία των φυλλοπυριτικών ορυκτών (phyllosilicates).

Τα φυλλοπυριτικά, ορυκτά όπως φαίνεται και από την ονομασία τους "φύλλο και πυριτικό", είναι ορυκτά που απαρτίζονται από παράλληλες στρώσεις τετραεδρικών και οκταεδρικών στιβάδων, όπως θα αναφερθεί και στη συνέχεια στην παράγραφο ανάλυσης της δομής τους. Οι στρώσεις αυτές έχουν μεγάλη ανάπτυξη σε δυο άξονες και μικρή στον κάθετο αυτών. Υποκατηγορία των φυλλοπυριτικών ορυκτών αποτελούν τα αργιλικά ορυκτά (clay minerals), τα οποία είναι ένυδρα πυριτικά ορυκτά του αργιλίου εμπεριέχοντας τις περισσότερες φορές διάφορα ποσοστά σιδήρου και μαγνησίου. Διακρίνονται και αυτά σε διάφορες ομάδες. Μια από τις ομάδες αυτές είναι η ομάδα των σμεκτιτών. Οι σμεκτίτες είναι τα κύρια αργιλικά ορυκτά που απαντούν στους μπεντονίτες, με κυριότερο αυτών τον μοντμοριλλονίτη. Άλλα κύρια ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών είναι ο βεϊδελλίτης, νοντρονίτης και ο σαπωνίτης.

1.1.2. Δομή αργιλικών ορυκτών

Όπως, εν συντομία, προαναφέρθηκε, τα φυλλάρια των αργιλικών ορυκτών αποτελούνται από στιβάδες (sheets) τετραέδρων και οκταέδρων. Ανάλογα με τη διάταξη και το πλήθος των στιβάδων έχουμε σχηματισμό των διάφορων ορυκτών.

Οι τετραεδρικές στιβάδες είναι εκείνες που αποτελούνται από τετράεδρα πυριτίου και οξυγόνου. Το άτομο του πυριτίου είναι τοποθετημένο στο κέντρο του τετραέδρου ενώ τα άτομα του οξυγόνου στις κορυφές του. Τα τρία από τα τέσσερα οξυγόνα των τετραέδρων τα μοιράζονται μεταξύ γειτονικών τετραέδρων. Τα οξυγόνα αυτά βρίσκονται όλα πάνω σε ένα επίπεδο, σχηματίζοντας χαρακτηριστικά εξάγωνα σε κάτοψη της στιβάδας. Το τέταρτο οξυγόνο ανήκει μόνο στο κάθε τετράεδρο, με τη συνολική διάταξη να είναι αυτή που φαίνεται στο σχήμα 1.1. Τα οξυγόνα αυτά ανήκουν επίσης όλα μαζί σε ένα επίπεδο, παράλληλο του επιπέδου που προαναφέρθηκε.



Σχήμα 1.1. Δομή της τετραεδρικής στιβάδας. (α) Τετραεδρική διευθέτηση Si και O. (b) Προοπτικό σχήμα της τετραεδρικής στιβάδας. (c) Προβολή τετραέδρου στο επίπεδο. (d) Κάτοψη της τετραεδρικής στιβάδας (διακεκομμένη γραμμή: περιοχή μοναδιαίας κυψελίδας) [38].

Η οκταεδρική στιβάδα αποτελείται από άτομα αργιλίου ή μαγνησίου συνδεδεμένα με έξι άτομα οξυγόνου ή υδροξύλια. Το άτομο του μετάλλου βρίσκεται στο κέντρο του κανονικού οκταέδρου και τα οξυγόνα ή υδροξύλια στις 6 κορυφές του. Όλες οι κορυφές των οκταέδρων μοιράζονται μεταξύ γειτονικών οκταέδρων. Στη διάταξη αυτή διακρίνονται 3 επίπεδα, τα δυο στα όρια της στιβάδας που περιέχουν το καθένα τα μισά άτομα οξυγόνου ή υδροξυλίου και ενδιάμεσα αυτών το τρίτο επίπεδο πάνω στο οποίο είναι τοποθετημένα τα άτομα του μετάλλου (Al, Mg ή Fe). Η διάταξη φαίνεται σχηματοποιημένη στο σχήμα 1.2.



Σχήμα 1.2. Δομή οκταεδρικής στιβάδας. (α) Οκταεδρική στιβάδα Al ή Mg με O ή OH. (b) Προοπτικό σχήμα της οκταεδρικής στιβάδας. (c) Προβολή οκταέδρου στο επίπεδο. (d) Κάτοψη της οκταεδρικής στιβάδας (διακεκομμένη γραμμή: περιοχή μοναδιαίας κυψελίδας) [38].

Χαρακτηριστικά παραδείγματα ορυκτών που απαρτίζονται από πακέτα στρωμάτων όπως αυτά που προαναφέρθηκαν αποτελούν ο πυροφυλλίτης, ο τάλκης, ο καολινίτης και ο χλωρίτης. Ο τάλκης είναι ένα 2:1 τριοκταεδρικό αργιλικό ορυκτό, το οποίο αποτελεί πρότυπο δομής για τις 2:1 δομές τριοκταεδρικών σμεκτιτών όπως ο σαπωνίτης και ο εκτορίτης, οι οποίοι προέρχονται από τυχαίες αντικαταστάσεις ατόμων στην τετραεδρική και οκταεδρική στιβάδα αντίστοιχα. Ο πυροφυλλίτης αποτελεί πρότυπη δομή των διοκταεδρικών σμεκτιτών όπως ο μοντμοριλλονίτης και ο βεϊδελλίτης, οι οποίοι αντίστοιχα σχηματίζονται με τυχαία αντικατάσταση ατόμων του δομικού πλέγματος. Ο καολινίτης αποτελεί ορυκτό με δομή 1:1, στην οποία το εύρος των αντικαταστάσεων των ατόμων είναι μικρό. Τέλος, ο χλωρίτης αποτελεί 2:2

1.1.3. Δομή των σμεκτιτών

Οι σμεκτίτες είναι αργιλικά ορυκτά 2:1, αποτελούνται δηλαδή από 2 τετραεδρικές στιβάδες και μια οκταεδρική ανάμεσα στις τετραεδρικές. Στο σχήμα 1.3 φαίνεται ένα απλοποιημένο μοντέλο που περιγράφει τη δομή των σμεκτιτών. Ανάλογα με τις αντικαταστάσεις των ατόμων και το ποσοστό πλήρωσης των οκταεδρικών θέσεων προκύπτουν διαφορετικά ορυκτά. Βασική διάκριση γίνεται στους διοκταεδρικούς και τους τριοκταεδρικούς σμεκτίτες, καθώς επίσης και στους σμεκτίτες με τετραεδρικό, οκταεδρικό ή και μικτό φορτίο κρυσταλλικής δομής (κατανομή του φορτίου). Κύρια ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών είναι ο μοντμοριλλονίτης, ο βειδελλίτης, ο νοντρονίτης, ο σαπωνίτης και ο εκτορίτης.



Σχήμα 1.3. Τρισδιάστατο μοντέλο δομής των σμεκτιτών [34].

Οι σμεκτίτες αποτελούνται από μεμονωμένους κρυσταλλίτες 2:1 φύλλων, οι οποίοι συνήθως έχουν μέγεθος μικρότερο από 1 μm. Οι δομικές μονάδες συγκρατούνται μεταξύ τους με μόρια νερού και κατιόντα τα οποία εισέρχονται στον ενδοστρωματικό χώρο εξισορροπώντας το έλλειμμα φορτίου που χαρακτηρίζει τις δομικές μονάδες των σμεκτιτών λόγω αντικατάστασης κατιόντων της δομής. Τα ανταλλάξιμα κατιόντα του ενδοστρωματικού χώρου είναι μεγάλα σε μέγεθος και δε μπορούν να ενσωματωθούν στο δομικό πλέγμα των σμεκτιτών.

Όσον αφορά στις αντικαταστάσεις των ιόντων στο δομικό πλέγμα των σμεκτιτών, στις τετραεδρικές θέσεις απαντάται κυρίως αντικατάσταση του Si⁺⁴ από Al⁺³ και σπανιότερα από Fe⁺³ [28]. Στην οκταεδρική στιβάδα το Al⁺³ μπορεί να αντικατασταθεί κατά κύριο λόγο από Mg⁺², Fe⁺³, Fe⁺², Li⁺¹ και λιγότερο από Zn, Cr και Ni. Οι οκταεδρικές στιβάδες μπορούν να περιέχουν τρισθενή ιόντα, δισθενή ιόντα, τρισθενή και δισθενή ιόντα μαζί ή δισθενή και μονοσθενή ιόντα μαζί.

Όταν στην οκταεδρική στιβάδα καταλαμβάνονται από κατιόντα όλες οι θέσεις (3/3), τότε προκύπτουν τριοκταεδρικοί σμεκτίτες και τα οκταεδρικά κατιόντα είναι κατά κύριο λόγο δισθενή. Στην περίπτωση που καταλαμβάνονται τα 2/3 των θέσεων από κατιόντα τότε ο σμεκτίτης χαρακτηρίζεται ως διοκταεδρικός και τα κατιόντα είναι είναι κατά κύριο λόγο τρισθενή [28].

Στον ενδοστρωματικό χώρο τα κυριότερα κατιόντα που απαντώνται είναι το Ca^{+2} , το Mg^{+2} , το Na^+ , και το K^+ , μαζί με το ένυδρο περίβλημά τους. Τα κατιόντα εξισορροπούν το έλλειμμα θετικού φορτίου που δημιουργείται από τις υποκαταστάσεις στη δομή. Ο υδρόφιλος χαρακτήρας των ενδοστρωματικών αργιλικών επιφανειών αυξάνει την τάση για προσρόφηση των ενυδατωμένων κατιόντων.

Ανάλογα με τον αριθμό των μορίων του νερού που προσροφώνται στον ενδοστρωματικό χώρο, οι κρυσταλλίτες του μοντμοριλλονίτη διογκώνονται παράλληλα προς την κατεύθυνση του κρυσταλλογραφικού άξονα c, και η απόσταση μεταξύ των στρωμάτων αυξάνεται. Αντίθετα, όταν τα μόρια του νερού απομακρύνονται, οι κρυσταλλίτες συρρικνώνονται παράλληλα με την κατεύθυνση c.

Βάσει της χημικής σύστασης του κάθε αργιλικού ορυκτού της ομάδας των σμεκτιτών προκύπτει για το καθένα από αυτά ένας ορυκτολογικός τύπος. Έτσι αναφέρονται οι ακόλουθοι σμεκτίτες:

- Montmonlloviths $-(Na,Ca)_{0,33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$
- $Beidellicite{A} Beidellicite{A} = (Na, Ca_{0,5})_{0,3}Al_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
- Novtpovíth $\zeta (Ca_{0,5}, Na)_{0,3}Fe^{3+}_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
- $\Sigma \alpha \pi \omega v i \tau \eta \varsigma (\frac{1}{2}Ca, Na)_{0,33} (Mg, Fe^{+2})_3 (Si, Al)_4 O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2 O_{10}(OH)_2$
- $E\kappa\tau op(\tau\eta\varsigma Na_{0,3}Mg_{2,7}Li_{0,3}Si_4O_{10}(OH)_2$

Στους παραπάνω χημικούς τύπους αναφέρεται ενδεικτικά, ότι το φορτίο κρυσταλλικής δομής είναι 0.33 e/μισή κυψελλίδα.

1.2. Γένεση κοιτασμάτων μπεντονίτη

Στο παρελθόν έχουν γίνει πολλές προτάσεις ταξινόμησης των μηχανισμών γένεσης των μπεντονιτών. Μια από αυτές είναι η ταξινόμηση κατά Grim & Güven, 1978 [14], η οποία αποδίδει τη γένεση των μπεντονιτών στους ακόλουθους τρόπους:

- Επί τόπου εξαλλοίωση ηφαιστειακής τέφρας ή τόφφων (διαγενετικά)
- Υδροθερμική εξαλλοίωση συνήθως πυριγενών πετρωμάτων
- Δευτερική εξαλλοίωση του πυριγενούς υλικού

Πέραν των προαναφερθέντων μηχανισμών γένεσης, υπάρχουν πολλά κοιτάσματα με ποικίλο, περίπλοκο και αβέβαιο μηχανισμό γένεσης [14]. Νεότερες απόψεις όσον αφορά στη γένεση των κοιτασμάτων μπεντονίτη, καθώς και στην ταξινόμησή τους βάσει του τρόπου γένεσης, αποτελούν αυτές των Christidis & Huff, 2009. Κατά τους Christidis & Huff, 2009 [2], οι μπεντονίτες δύναται να δημιουργηθούν με οποιονδήποτε από τους ακόλουθους τρείς τρόπους:

- 1. Διαγενετική εξαλλοίωση ηφαιστειακού γυαλιού
- 2. Υδροθερμική εξαλλοίωση ηφαιστειακού γυαλιού
- 3. Δημιουργία ιζημάτων πλούσιων σε σμεκτίτη

1.2.1. Διαγενετική εξαλλοίωση ηφαιστειακού γυαλιού

Αποτελεί τον πιο συνήθη τρόπο γένεσης των μπεντονιτών. Στους μπεντονίτες αυτούς συναντώνται τεμάχια ηφαιστειακού γυαλιού ή άλλων μορφών ηφαιστειακής τέφρας και χαρακτηριστικά μη αργιλικά ορυκτά πυριγενούς προέλευσης. Σε διάφορες θέσεις παρατηρείται βαθμιαία μετάβαση του κοιτάσματος σε γειτονικά στρώματα μη εξαλλοιωμένης τέφρας ή τόφφων. Σε κάποιες περιπτώσεις που λείπουν τα παραπάνω χαρακτηριστικά, καθίσταται πιθανός αυτός ο τρόπος γένεσης λόγω του ευρύτερου γεωλογικού πλαισίου. Υπάρχουν, βέβαια, και κάποιες περιπτώσεις όπου δεν υπάρχουν στην περιοχή ενδείξεις ηφαιστειακής δραστηριότητας, παρόλα αυτά, βάσει άλλων παραγόντων (π.χ. χημισμού), πιθανολογείται ο εν λόγω μηχανισμός γένεσης [14].

Τα διάφορα κοιτάσματα μπεντονιτών που σχηματίστηκαν με επιτόπου εξαλλοίωση ηφαιστειακής τέφρας ή τόφφων ενδέχεται να παρουσιάζουν διακυμάνσεις στον τύπο του σμεκτιτικού υλικού, στη χημική σύσταση και στην περιεκτικότητα μη αργιλικών ορυκτών όπως οι ζεόλιθοι και ο χριστοβαλίτης. Παρουσιάζουν, επίσης, σημαντικές διαφορές στις ρεολογικές ιδιότητες και στις ιδιότητες διόγκωσης.

Το περιβάλλον στο οποίο πραγματοποιήθηκε η εξαλλοίωση της ηφαιστειακής τέφρας μπορεί να ποικίλει. Συνήθως η εξαλλοίωση πραγματοποιείται σε ρηχό θαλάσσιο περιβάλλον. Σε άλλες περιπτώσεις, λιγότερο συχνά, πραγματοποιείται σε γλυκό νερό. Επίσης υπάρχουν αναφορές σχηματισμού σε εκβολές ποταμών και λιμνοθάλασσες. Ακόμη ο σχηματισμός μπορεί να λάβει χώρα σε περιβάλλον σχηματισμού γαιανθράκων. Σε κάθε περίπτωση η παρουσία νερού είναι ιδιαίτερα χρήσιμη γιατί βοηθάει στην ενυδάτωση των τεμαχιδίων του ηφαιστειακού γυαλιού. Ανεξάρτητα από το μητρικό πέτρωμα ανοικτά υδρολογικά στυστήματα χαρακτηριζόμενα από υψηλές αναλογίες νερού/πετρώματος, είναι απαραίτητα για το σχηματισμό μπεντονιτών [2].

Τα μητρικά πετρώματα τα οποία εξαλλοιώνονται μπορεί να έχουν σύσταση από ρυόλιθο έως βασάλτη. Τα περισσότερα όμως κοιτάσματα έχουν προέλθει από εξαλλοίωση όξινων μητρικών πετρωμάτων σύστασης ρυόλιθου – δακίτη. Η μεγάλη περιεκτικότητα σε SiO₂ (70%) δεν ευνοεί τη διαδικασία της εξαλλοίωσης, ενώ αντίθετα η παρουσία MgO σε ποσοστό 5-10% είναι πολύ σημαντική. Υψηλή περιεκτικότητα σε μαγνήσιο φαίνεται να ευνοεί την εξαλλοίωση ενώ ο βαθμός μετατροπής της ηφαιστειακής τέφρας σε σμεκτίτη είναι ανάλογος προς την περιεκτικότητά της σε μαγνήσιο [14].

Η διαδικασία εξαλλοίωσης είναι ουσιαστικά η αφυέλωση της τέφρας, η ενυδάτωση και η κρυστάλλωση του σμεκτίτη γύρω από πυρήνες κρυστάλλωσης. Συνοδεύεται από απώλεια αλκαλίων. Οι μπεντονίτες περιέχουν συχνά μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε μαγνήσιο σε σχέση με το μητρικό υλικό και αυτό γιατί έχουν παρατηρηθεί νερά πλούσια σε μαγνήσιο και κινούμενα δια μέσου της τέφρας.

Η διαδικασία της αφυέλωσης πραγματοποιείται γενικά στο νερό και δε θεωρείται αποτέλεσμα επιφανειακών διεργασιών διάβρωσης. Όπως θα αναφερθεί στη

12

συνέχεια, η γένεση μέσω της διαδικασίας αποσάθρωσης είναι πιθανή, αλλά σα μηχανισμός συνήθως έπεται της αφυέλωσης και επηρεάζει κυρίως το χαρακτήρα του μπεντονίτη [14].

Μελέτες δείχνουν ότι σμεκτίτης μπορεί να σχηματιστεί και από τα κρυσταλλικά συστατικά της μητρικής τέφρας. Σε σμεκτίτη εξαλλοιώνονται οι άστριοι ενώ ο βιοτίτης σπάνια εμφανίζεται εξαλλοιωμένος [45].

Ένα ακόμα προϊόν της διαδικασίας αφυέλωσης είναι ο χριστοβαλίτης. Δεν αποτελεί κρυσταλλικό συστατικό της τέφρας, και σχηματίζεται από το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου που απελευθερώνεται σε θερμοκρασία 25 °C. Ο σχηματισμός σε χαμηλή θερμοκρασία υποδεικνύεται λόγω ύπαρξης ατελειών στο κρυσταλλικό πλέγμα του. Επίσης η παρουσία χριστοβαλίτη έχει συνδεθεί με τη δράση χουμικών οξέων σε κοιτάσματα που συνδέονται με στρώματα γαιανθράκων [45].

Άλλα ορυκτά που προκύπτουν κατά την αφυέλωση του γυαλιού είναι οι ζεόλιθοι. Ο σχηματισμός τους ευνοείται σε περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας. Η παρουσία τους αναμένεται σε ηφαιστειακές τέφρες πλούσιες σε αλκάλια, όπου δεν πραγματοποιείται έκπλυση ώστε τα συστατικά αυτά να παραμείνουν στο περιβάλλον.

Τυπικά παραδείγματα μπεντονιτών που σχηματίστηκαν με διαγένεση είναι αυτά στο Wyoming στη Montana και στο Texas των Ηνωμένων Πολιτειών, τα fuller's earth της Αγγλίας και οι μπεντονίτες στη Βαυαρία της Γερμανίας [2].

1.2.2. Υδροθερμική εξαλλοίωση ηφαιστειακού γυαλιού

Σχηματισμός μπεντονίτη είναι δυνατός και από υδροθερμική εξαλλοίωση ηφαιστειακού γυαλιού. Στον μηχανισμό αυτό κατά τους Christidis & Huff, 2009 εμπεριέχεται και η δευτερική εξαλλοίωση όπως περιγράφεται από τους Grim & Güven, 1978. Η υδροθερμική εξαλλοίωση διακρίνεται σε δυο κατηγορίες κατά τους Christidis & Huff, 2009:

- Εξαλλοίωση όπου η ενεργειακή πηγή για τη θέρμανση του νερού βρίσκεται σε μεγάλο βάθος και συνδέεται με μία μαγματική διείσδυση.
- Εξαλλοίωση όπου την ενεργειακή πηγή αποτελεί το ίδιο το πυριγενές
 πέτρωμα καθώς ψύχεται.

Στην πρώτη περίπτωση η εξαλλοίωση συμβαίνει ως αποτέλεσμα της ροής υγρών μέσω διακλάσεων ή ρηγμάτων. Με αυτόν τον τρόπο σχηματίζονται επιμήκη ή ελλειπτικά σώματα μπεντονίτη. Στη δεύτερη περίπτωση η ψύξη του μητρικού πετρώματος διατηρεί ένα υδροθερμικό σύστημα που οδηγεί στην εξαλλοίωση. Το υδροθερμικό σύστημα είναι ενεργό όσο η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του ψυχώμενου πετρώματος και της υδάτινης φάσης είναι τέτοια ώστε να διατηρείται η ροή υγρών [2].

Κατά την υδροθερμική εξαλλοίωση τα χαρακτηριστικά των μητρικών πετρωμάτων συχνά διατηρούνται. Δημιουργείται μια αλληλουχία αργιλικών ορυκτών τα οποία διατάσσονται σε ζώνες μακριά από τη θερμική πηγή. Υπάρχουν όμως και πολλές θέσεις όπου το μόνο προϊόν της εξαλλοίωσης είναι ο σμεκτίτης [14]. Η υδροθερμική δράση αποδεικνύεται από την κατανομή των προϊόντων της εξαλλοίωσης.

Υπάρχουν περιπτώσεις όπου η εξαλλοίωση είναι μια αρκετά απλή χημική αντίδραση, όπου διαλύματα που μεταφέρουν πυριτικά άλατα, λίθιο και φθόριο, αντιδρούν με ανθρακικά ορυκτά σχηματίζοντας αργιλικά ορυκτά. Σε άλλες περιπτώσεις υδροθερμικά διαλύματα που διαρρέουν μέσω του μητρικού πετρώματος το μετασχηματίζουν σε σμεκτίτη μέσω πολύπλοκων αντιδράσεων. Κατά τη διαδικασία αυτή το πέτρωμα ενυδατώνεται και εμπλουτίζεται σε μαγνήσιο. Οι υδροθερμικές εξαλλοιώσεις ενδέχεται να επικαλύπτουν τις διεργασίες αφυέλωσης που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο [45].

Στο σχηματισμό των μπεντονιτών που έχουν προέλθει από υδροθερμική εξαλλοίωση, η αποσάθρωση δεν παίζει σημαντικό ρόλο. Αυτό αποδεικνύεται από το βάθος εξαλλοίωσης, την απουσία κατακόρυφων ορυκτολογικών και χημικών μεταβολών και την απουσία οποιασδήποτε εδαφοτομής [46].

Ο όρος δευτερική εξαλλοίωση κατά τους Grim & Güven, 1978, χρησιμοποιείται για να περιγράψει τις μεταβολές που πραγματοποιούνται σε ένα πυριγενές πέτρωμα αμέσως μετά την τοποθέτησή του, ως συνέπεια της αντίδρασης των αερίων και των ατμών που περιέχονται μέσα στη μάζα του, καθώς και στα υπόλοιπα συστατικά του. Εκεί όπου τα αέρια και οι ατμοί έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση, η εξαλλοίωση είναι εντονότερη. Κατά γενική ομολογία δεν υπάρχει ακριβής οριοθέτηση μεταξύ της δευτερικής εξαλλοίωσης και των υδροθερμικών διεργασιών ή την αφυέλωση. Υπάρχουν ωστόσο μερικοί μπεντονίτες για τους

14

οποίους η δευτερική εξαλλοίωση φαίνεται να είναι ο μοναδικός ή τουλάχιστον ο βασικός τρόπος γένεσης.

Ένα παράδειγμα δευτερικής εξαλλοίωσης συναντάται σε μια υαλώδη περλιτική ρυολιθική λάβα, όπου η εξαλλοίωση του περλίτη είναι εξαιρετικά ακανόνιστη. Υπάρχουν θέσεις όπου η εξαλλοίωση είναι πλήρης, δημιουργώντας μεγάλες μάζες μπεντονίτη πάχους πολλών μέτρων. Σε άλλες θέσεις ο σμεκτίτης είναι διεσπαρμένος μέσα στο γυαλί ή ο περλίτης δεν έχει εξαλλοιωθεί ή συχνά συναντώνται σμεκτιτικοί κόνδυλοι στο εσωτερικό του περλίτη. Επειδή δεν έχει παρατηρηθεί κάποια σχέση με ρωγμές και διείσδυση υδροθερμικών ρευστών από μία εξωτερική πηγή, θεωρείται ότι η δευτερική εξαλλοίωση προέκυψε ως συνέπεια των αερίων και των ατμών που υπήρχαν μέσα στο πυριγενές μητρικό πέτρωμα. Επίσης, υπάρχουν περιοχές στις οποίες απαντούν δείγματα εξαλλοιωμένα σε σμεκτίτη ή καολινίτη, των οποίων ο σχηματισμός εξαρτήθηκε πιθανότατα από τη σύσταση των αερίων και των ατμών ή/και από την πιθανότητα μετανάστευσης και την τοπική μετακίνηση των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών [46].

1.2.3. Δημιουργία ιζημάτων πλούσιων σε σμεκτίτη

Αν και σπανιότερα, ένας ακόμη μηχανισμός γένεσης είναι ο άμεσος σχηματισμός μπεντονίτη σε ιζηματογενή περιβάλλοντα. Η διαδικασία αυτή αναφέρεται ως νεοσχηματισμός [14].

Κατά τον τρόπο αυτό δεν απαιτείται κατ' ανάγκη η ύπαρξη πυριγενούς ή ηφαιστειογενούς μητρικού πετρώματος. Σα μηχανισμός απαντάται σε περιοχές με ξηρό κλίμα. Τα ιζηματογενή κοιτάσματα μπεντονίτη περιέχουν τριοκταεδρικούς σμεκτίτες (σαπωνίτης και στιβενσίτης) σε συνήθως μικρές περιεκτικότητες, εξού και η ποιότητά τους είναι κατώτερη [2].

Η δημιουργία ιζημάτων πλούσιων σε σμεκτίτη γένεται σε περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας, κυρίως από διάλυση κλαστικών σμεκτιτών, που συνήθως συνδέονται με σεπιόλιθο ή/και παλιγκορσκίτη [2].

1.2.4. Διάφοροι και αβέβαιοι μηχανισμοί γένεσης

Σε περιπτώσεις όπου δεν υπάρχει ένδειξη ηφαιστειακής δραστηριότητας, πυριγενούς υλικού ή κάποιας δομής που να προδίδει την ύπαρξη τέφρας, τόφφων ή

15

άλλων υλικών πυριγενούς προέλευσης, η προέλευση του μπεντονίτη φαίνεται να μη σχετίζεται με τους προαναφερθέντες μηχανισμούς. Ως συνέπεια, κατά τους Grim & Güven, 1978, πιθανολογούνται διάφοροι άλλοι τρόποι γένεσης οι οποίοι σπάνια μπορούν να τεκμηριωθούν.

Ένας από αυτούς είναι η αποσάθρωση. Παρόλο που υπάρχουν λίγα παραδείγματα μπεντονιτών που να προήλθαν από αποσάθρωση, η τελευταία φαίνεται να διαδραματίζει κάποιο ρόλο στη γένεσή τους. Πιθανότερα μητρικά πετρώματα θεωρείται ότι μπορεί να είναι πυριγενή ή και μεταμορφωμένα πετρώματα.

Ακόμη, πειράματα σύνθεσης έδειξαν ότι σμεκτίτες, καθώς και άλλα αργιλικά ορυκτά, μπορούν να παρασκευαστούν συνθετικά σε συνηθισμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης από μείγματα των συστατικών οξειδίων και υδροξειδίων. Συγκεκριμένα, μικρές ποσότητες MgO ευνοούν το σχηματισμό και οδηγούν στην ανάπτυξη σμεκτιτών.

1.3. Χρήσεις των μπεντονιτών

Λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους, οι μπεντονίτες βρίσκουν εφαρμογή σε ποικίλες χρήσεις. Στο κεφάλαιο αυτό θα αναφερθούν οι κυριότερες εξ' αυτών.

1.3.1. Πολφοί Γεωτρήσεων

Οι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται ως συστατικό των πολφών γεωτρήσεων, είτε πρόκειται για γεωτρήσεις άντλησης πετρελαίου είτε για γεωτρήσεις νερού. Η χρήση των μπεντονιτών στους πολφούς στοχεύει στα ακόλουθα [49]:

- Στη στεγανοποίηση και τη σταθεροποίηση των τοιχωμάτων των γεωτρήσεων
- Στη λίπανση και στην ψύξη των στελεχών και της διατρητικής στήλης του γεωτρύπανου
- Στην αφαίρεση και στη μεταφορά του θρυμματισμένου πετρώματος των γεωτρήσεων από τον πυθμένα μέχρι την επιφάνεια

Όσον αφορά στη στεγανοποίηση των τοιχωμάτων της γεώτρησης, η χρήση μπεντονιτών με υψηλή θιξοτροπία (όπως είναι οι νατριούχοι μπεντονίτες) βοηθά στην αποφυγή της διείσδυσης υγρών η αερίων στα γειτονικά πετρώματα. Ταυτόχρονα, η χρήση αυτών των μπεντονιτών σταθεροποιεί τα τοιχώματα της γεώτρησης, αφού τα πηκτώματα που σχηματίζονται όταν το γεωτρύπανο παύει να λειτουργεί στηρίζουν τεμάχια πετρωμάτων τα οποία ενδεχομένως να έπεφταν μέσα στη γεώτρηση. Ένας ακόμη λόγος που οι πολφοί λειτουργούν προς στεγανοποίηση και σταθεροποίηση είναι η ύπαρξη υδροστατικής πίεσης που ασκείται από τον πολφό στα τοιχώματα, εξισορροπώντας τις δυνάμεις και αναστέλλοντας την κυκλοφορία ρευστών και αερίων από τα γειτονικά πετρώματα στο εσωτερικό της γεώτρησης και αντίστροφα [49].

Η ψύξη των στελεχών και του κοπτικού άκρου γίνεται μέσω απαγωγής της θερμότητας από τον εν κυκλοφορία πολφό. Η προσθήκη μπεντονίτη δημιουργεί πολφό τέτοιο ώστε να μειώνει το συντελεστή τριβής μεταξύ διατρητικής στήλης και τοιχωμάτων της γεώτρησης, ενώ επίσης μειώνεται και ο συντελεστής τριβής μεταξύ κοπτικού άκρου και μετώπου της γεώτρησης [14]. Με τη μείωση της τριβής, αφενός παράγεται λιγότερη θερμότητα στο σύστημα, αφετέρου τα κοπτικά άκρα και στελέχη αποκτούν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής (υπόκεινται σε λιγότερες φθορές) [49].

Τέλος, η μεταφορά του θρυμματισμένου υλικού υποβοηθείται με τη χρήση του μπεντονίτη και αυτό γιατί αυξάνεται το ιξώδες του πολφού. Η ταχύτητα ανόδου του θρυμματισμένου υλικού κατά την κίνηση του πολφού μπορεί να θεωρηθεί ως η ταχύτητα κίνησης του ρευστού μείον την ταχύτητα καθίζησης των τεμαχιδίων. Η αύξηση του ιξώδους με τη χρήση μπεντονίτη μειώνει την ταχύτητα καθίζησης των τεμαχιδίων και συνολικά αυξάνει την ταχύτητα ανόδου τους. Επίσης, κατά την παύση της λειτουργίας, τα τεμαχίδια αιωρούνται και δεν καθιζάνουν, αλλά συνεχίζουν την άνοδό τους όταν το σύστημα επανεκκινηθεί [49].

1.3.2. Παραγωγή σιδήρου

Στη παραγωγή σιδήρου ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ως συνδετικό μέσο για τη σφαιροποίηση (pelletizing) των λεπτοδιαμερισμένων σιδηρομεταλλευμάτων που προκύπτουν κατά τον εμπλουτισμό ενός σιδηρομεταλλεύματος [30]. Τα σφαιρίδια αυτά (pellets) είναι κατάλληλα για την τροφοδοσία των υψικαμίνων της μεταλλουργίας. Ο μπεντονίτης, πέραν της συνδετικής ικανότητάς του, προσδίδει στα συσσωματώματα σιδήρου υψηλή αντοχή κατά τη θέρμανση και ξήρανση καθώς δεσμεύει το πλεονάζον νερό που εμπεριέχεται στο λεπτόκοκκο σιδηρομετάλλευμα μετά τον εμπλουτισμό. Χρησιμοποιούνται νατριούχοι μπεντονίτες.

1.3.3. Χυτήρια

Κατά την παραγωγή αντικειμένων και εξαρτημάτων από χυτοσίδηρο, χρησιμοποιούνται μήτρες (καλούπια) χύτευσης του τηγμένου μετάλλου ή κράματος. Οι μήτρες αυτές απαιτείται να έχουν μεγάλη αντοχή στη θερμότητα καθώς και της απαιτούμενες μηχανικές αντοχές ώστε να μπορούν να διατηρούν το σχήμα τους πριν αλλά και κατά τη χύτευση. Για τους σκοπούς αυτούς, τα κυριότερα υλικά κατασκευής είναι η χαλαζιακή άμμος και ο μπεντονίτης, υλικά που χαρακτηρίζονται από υψηλές θερμοκρασίες τήξης [14]. Στο μίγμα προστίθεται και νερό.

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σε ένα ποσοστό περίπου 5 με 10% στο συνολικό μείγμα και ο κύριος σκοπός της χρήσης του είναι να συνδέσει τους κόκκους της άμμου. Αποτελεί, δηλαδή, το συνδετικό υλικό. Παράλληλα προσδίδει πλαστικότητα και συνεκτικότητα στο μείγμα ώστε να είναι πιο εύκολη η μορφοποίησή του στο επιθυμητό σχήμα. Τελικά, οι μήτρες που κατασκευάζονται χαρακτηρίζονται από θερμική σταθερότητα και καλή ικανότητα ροής και συμπύκνωσης ώστε να επιτυγχάνεται υψηλή ποιότητα χύτευσης [31].

1.3.4. Βιομηχανία Χάρτου

Τα βιομηχανικά ορυκτά χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία χάρτου ως πληρωτικά υλικά, και επηρεάζουν θεμελιώδεις ιδιότητες του χαρτιού, όπως η φωτεινότητα, η αδιαφάνεια, η συνοχή και η αντοχή του [50]. Για την πλήρωση και την επικάλυψη χαρτιού χρησιμοποιείται καολίνης, τάλκης ή ασβεστίτης.

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται στη βιομηχανία του χαρτιού για τη βελτίωση της αποδοτικότητας της μετατροπής του πολτού σε χαρτί, τη βελτίωση της ποιότητας του χαρτιού και την απορρόφηση των ρητινών που μπορεί να εμποδίσουν τη λειτουργία των μηχανών, καθώς συμβάλλει στην απομάκρυνση ινών, ρητινών και άλλων βλαπτικών ουσιών από τον χαρτοπολτό [50]. Ακόμη, ο μπεντονίτης, είναι χρήσιμος και στη διαδικασία ανακύκλωσης χαρτιού επειδή έχει την ιδιότητα να το αποχρωματίζει. Επίσης, ο όξινος-ενεργοποιημένος μπεντονίτης χρησιμοποιείται ως ενεργό συστατικό στην βιομηχανική κατασκευή χαρτιού αντιγραφής χωρίς άνθρακα [51].

Προσθήκη περίπου 1% μπεντονίτη στο χαρτοπολτό τείνει να αποτρέψει τη συσσώρευση των λεπτών μορίων των ρητινών, της πίσσας, των κηρών, και του ρητινούχου υλικού που προκαλούν τις ατέλειες στο φύλλο χαρτιού. Επίσης, το ποσοστό αυτό μπεντονίτη στον πολτό αυξάνει τη συνοχή των χρωστικών ουσιών και την ομοιομορφία της κατανομής της χρωστικής ουσίας σε όλο το χαρτί [14].

1.3.5. Βιομηχανία Χρωμάτων

Στη βιομηχανία χρωμάτων, τα βιομηχανικά ορυκτά προστίθενται στα προϊόντα ως πληρωτικά αδρανή υλικά. Για τον μπεντονίτη, όμως, αυτός δεν είναι ο μόνος λόγος χρήσης του. Οι μπεντονίτες δρουν ως απορροφητικά ή/και προσροφητικά μέσα στα βερνίκια, λειτουργούν ως παράγοντες παρασκευής γαλακτωμάτων, πυκνώνουν το υλικό στο οποίο προστίθενται, εμποδίζουν την κατακάθιση, βελτιώνουν τη σταθερότητα της σύστασης των χρωμάτων και την ικανότητά τους να δημιουργούν επικαλύψεις [14]. Ανάλογα του διαλυτικού μέσου, μπορούν να χρησιμοποιηθούν υδρόφιλοι ή οργανόφιλοι μπεντονίτες ή και μείγμα αυτών. Οι μπεντονίτες δεν είναι απόλυτα αδρανείς σε σχέση με το μείγμα, όπως για παράδειγμα οι οργανόφιλοι μπεντονίτες αυξάνουν το ιξώδες και τη θιξοτροπία του αιωρήματος σε επαφή με τον οργανικό διαλύτη [45]. Γενικά, η ιδιότητες των μπεντονιτών που ενδιαφέρουν και προσδίδουν τις ιδιότητες που προαναφέρθηκαν, είναι τα ρεολογικά χαρακτηριστικά, το ιξώδες και η θιξοτροπία [30].

1.3.6. Ιατροφαρμακευτικά και Καλλυντικά

Στη φαρμακοβιομηχανία, ο μπεντονίτης, καθώς και άλλα βιομηχανικά ορυκτά, χρησιμοποιείται ως πληρωτικό υλικό. Πέραν αυτού χρησιμοποιείται και για τους ακόλουθους στόχους [14]:

- Δεσμεύει ανεπιθύμητες ουσίες και να δρα ως αντίδοτο σε περίπτωση δηλητηριάσεων
- Να δρα ως φορέας της φαρμακευτικής ουσίας και να πραγματοποιεί επιλεκτική αποδέσμευση αυτής.
- Να οδηγεί σε αύξηση της σταθερότητας κάποιων αντιβιοτικών όταν αυτά ενσωματωθούν σε πάστες μπεντονίτη
- Στην παρασκευή προστατευτικών κρεμών από πάστες μπεντονίτη
- Στην παραγωγή προϊόντων περιποίησης όπως μάσκες και κρέμες προσώπου, πούδρες κ.α.

Οι προσροφητικές και απορροφητικές ιδιότητες του μπεντονίτη είναι οι κύριες ιδιότητες για τις οποίες το ορυκτό βρίσκει εφαρμογή στη συγκεκριμένη βιομηχανία [30]. Πέραν αυτών όμως, τα ρεολογικά χαρακτηριστικά και η ικανότητα ενυδάτωσης επίσης αξιοποιούνται από την εν λόγω βιομηχανία.

1.3.7. Βιομηχανία Τροφίμων - Ποτών

Ο μπεντονίτης, λόγω της προσροφητικής ιδιότητάς του, χρησιμοποιείται στη βιομηχανία τροφίμων και ποτών ως "καθαριστικό" μέσο, και συγκεκριμένα βρίσκει εφαρμογή στον αποχρωματισμό (διαύγαση) των ελαίων, στον καθαρισμό προϊόντων όπως η ζάχαρη και το μέλι και στον καθαρισμό ποτών όπως η μπύρα, το κρασί, τα μεταλλικά νερά κ.α. [51].

Στην περίπτωση της διαύγασης των ελαίων και των λιπών (παραφίνες, κεριά κ.α.), η χρήση του μπεντονίτη στοχεύει στα ακόλουθα:

- Στον αποχρωματισμό των ελαίων
- Στην αφαίρεση των δυσάρεστων οσμών λόγω ανεπιθύμητων ουσιών
- Στη μεταβολή των χαρακτηριστικών του ελαίου στον επιθυμητό βαθμό
- Στην αφυδάτωση των ελαίων

Βαρύτητα δίνεται στην ικανότητα του μπεντονίτη να διηθείται ώστε να μπορεί με επιτυχία να απομακρυνθεί από το προϊόν. Οι συνθήκες επεξεργασίας κάθε ελαίου που αποχρωματίζεται είναι συγκεκριμένες και εξαρτώνται από τον τύπο του, ενώ τις περισσότερες φορές είναι απαραίτητο για τον αποχρωματισμό να προηγηθεί η ενεργοποίηση του μπεντονίτη με οξέα.

Αναφορικά με το κρασί, κατά την παραγωγή του, και σε διάφορα στάδια αυτής, χρησιμοποιείται μπεντονίτης για την απομάκρυνση ενζύμων και πρωτεϊνών που αιωρούνται μέσα στο κρασί. Έτσι, το τελικό προϊόν αποκτά διαύγεια και υψηλή καθαρότητα. Οι μπεντονίτες που χρησιμοποιούνται στην οινοποίηση είναι κατάλληλα επεξεργασμένοι και γίνεται έλεγχος για την αναγκαιότητα χρήσης τους.

1.3.8. Έργα Πολιτικού Μηχανικού

Οι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται σε έργα πολιτικού μηχανικού εδώ και πολλές δεκαετίες. Οι νατριούχοι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται ολοένα και περισσότερο σε έργα πολιτικού μηχανικού, κατά κύριο λόγο ως θιξοτροπικά πρόσθετα, υποστηρικτικά, στεγανοποιητικά και λιπαντικά μέσα σε διαφραγματικά τοιχώματα και θεμελιώσεις, σε σήραγγες, σε γεωτρήσεις οριζόντιας κατεύθυνσης, όπως υπόγειες σιδηροδρομικές γραμμές σε διάνοιξη μικροσηράγγων με τη μέθοδο προώθησης σωλήνων και σε στεγανοποίηση γεωλογικών σχηματισμών σε οποιοδήποτε έργο αυτό απαιτείται [50].

Πέραν αυτών, χρησιμοποιούνται και ως πρόσθετα στο τσιμέντο, ήτοι στο σκυρόδεμα και σε τσιμεντοκονιάματα καθώς και σε ασβεστοκονιάματα. Οι λόγοι που χρησιμοποιούνται σε αυτές τις εφαρμογές είναι ότι αυξάνουν την πλαστικότητα των μειγμάτων, την ικανότητα άντλησής τους, προσδίδουν στεγανοποιητικές ικανότητες και ελαττώνουν τον διαχωρισμό των αδρανών [30]. Πολύ συνηθισμένη είναι η χρήση των μπεντονιτών σε τσιμεντενέματα.

1.3.9. Περιβάλλον

Μια ακόμη χρήση του μπεντονίτη αφορά την προστασία του περιβάλλοντος. Έργα στα οποία χρησιμοποιούνται μπεντονίτες γι αυτό το σκοπό αποτελούν οι χώροι υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (XYTA) και υπολειμμάτων (XYTY), η απόθεση ραδιενεργών αποβλήτων, ο καθαρισμός υδάτινων λυμάτων και η απορρύπανση ρυπασμένων εδαφών και υδάτων.

Στους XYTA ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται στο κατώτερο τμήμα του χώρου (τάπητας), στην επικάλυψη κάθε τμήματος του XYTA που ολοκληρώνεται και στα

πρανή της εκσκαφής του ΧΥΤΑ έτσι ώστε να υπάρχει μικρή διαπερατότητα βλαβερών ουσιών στον υδροφόρο ορίζοντα και κατ' επέκταση στο περιβάλλον. Πέραν της διαπερατότητας, οι προσροφητικές ιδιότητες του μπεντονίτη είναι πολύ χρήσιμες για τον καθαρισμό των στραγγισμάτων. Σύμφωνα με τις περιβαλλοντικές οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, πρέπει να χρησιμοποιείται μπεντονίτης λόγω μικρής διαπερατότητας, διασφαλίζοντας έτσι τη μακροχρόνια προστασία των υπόγειων υδάτων από ρυπογόνες ουσίες.

Για τη απόθεση υγρών τοξικών αποβλήτων και διαλυμάτων που φέρουν ραδιενεργά υλικά χρησιμοποιούνται μπεντονίτες με υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων. Ο μπεντονίτης λειτουργεί ως μέσο προσρόφησης και σταθεροποίησης των ισοτόπων με μεγάλη ημιζωή, όπως του στροντίου και του καισίου, έναντι της διύλισης με καθαρισμό εν θερμώ. Εκτός από τους μπεντονίτες υψηλής ικανότητας ανταλλαγής ιόντων, έχει δειχθεί ότι, μερικές ιδιαίτερα υποβιβασμένες ποικιλίες ιλλιτών, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απόθεση των ραδιενεργών αποβλήτων, παρά το γεγονός ότι η ιοντοεναλλακτική ικανότητά τους είναι σχετικά χαμηλή [14].

Οι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται για την απορρύπανση θαλασσών από πετρελαιοκηλίδες λόγω των προσροφητικών ιδιοτήτων τους.

1.3.10. Κεραμικά

Οι σμεκτιτικές άργιλοι, και ιδιαίτερα αυτές με μικρό ποσοστό περιεχόμενου σιδήρου, προστίθενται στα κεραμικά για να προσδώσουν αντοχή και τις επιθυμητές υαλοποιητικές και χρωματικές ιδιότητες. Χρησιμοποιούνται σε μικρές ποσότητες ως πρώτες ύλες στα κεραμικά λόγω της υψηλής ποσότητας νερού που απαιτείται για να αποκτήσουν πλαστικότητα. Μερικές φορές οι σμεκτίτες προστίθενται στον καολίνη ώστε να βελτιώσουν τα χαρακτηριστικά της αιώρησής τους και στα δομικά αργιλικά προϊόντα ώστε να αυξήσουν την πλαστικότητα που απαιτείται για την εξώθηση [14].

1.3.11. Άμμοι Υγιεινής

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται στις άμμους υγιεινής των κατοικιδίων λόγω των προσροφητικών ιδιοτήτων του. Συνήθως, για τη χρήση αυτή, οι μπεντονίτες θερμαίνονται σε υψηλές θερμοκρασίες για να αυξηθεί η προσροφητική και αφυγραντική τους ικανότητα. Το συγκριτικό πλεονέκτημα του μπεντονίτη, έναντι άλλων υλικών που ενδέχεται να χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό, είναι ότι απορροφά τα υγρά απεκκρίματα σχηματίζοντας σβώλους που μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν, επιτρέποντας έτσι στον καταναλωτή να ξαναχρησιμοποιήσει την υπόλοιπη άμμο υγιεινής [50]. Το φαινόμενο είναι γνωστό ως clumping. Επίσης, η απορρόφηση των απεκκριμάτων καταστέλλει και τη δυσοσμία. Για ακόμη μεγαλύτερη απόδοση στην καταστολή της δυσοσμίας και στις εντομοαπωθητικές ικανότητες, ο μπεντονίτης αναμειγνύεται και με διάφορες χημικές ουσίες.

1.3.12. Γεωργία – Ζωοτροφές

Οι μπεντονίτες στη γεωργία χρησιμοποιούνται ως βελτιωτικά εδαφών. Ο όρος βελτιωτικό εδάφους περιέχει τόσο τις φυσικές/μηχανικές όσο και χημικές βελτιώσεις (θρεπτικά συστατικά).

Όσον αφορά στις φυσικές/μηχανικές βελτιώσεις, οι μπεντονίτες έχουν την ιδιότητα να προσροφούν και να κατακρατούν μεγάλες ποσότητες νερού, ενώ με μελέτη του τύπου και της ποσότητας του χρησιμοποιούμενου μπεντονίτη δύναται να ρυθμιστεί η υγρασία του εδάφους. Επίσης, διηθούν το νερό με τέτοιο τρόπο ώστε θρεπτικά στοιχεία καθώς και συστατικά των λιπασμάτων να μην απομακρύνονται από το έδαφος μετά από την πρώτη βροχή.

Όσον αφορά στις χημικές βελτιώσεις, οι μπεντονίτες, λόγω της ιοντοεναλλακτικής του ικανότητας, κατακρατούν διάφορα ιχνοστοιχεία που είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη της βλάστησης. Ακόμη, γίνεται χρήση μπεντονιτών που περιέχουν ανταλλάξιμα κατιόντα που απουσιάζουν από το έδαφος και είναι απαραίτητα, ώστε τελικά να το εμπλουτίσουν σε αυτά. Παράδειγμα αποτελούν οι ασβεστούχοι μπεντονίτες (το ασβέστιο είναι χρήσιμο για την ανάπτυξη των φυτών). Ακόμη οι μπεντονίτες μπορούν να διατηρούν την οργανική ύλη ώστε αυτή να προστατεύεται από αποσάθρωση και οξείδωση.

Μπεντονίτης προστίθεται επίσης και στις ζωοτροφές [30]. Η χρησιμότητα έγκειται στη συσσωμάτωση και τη σφαιροποίηση των λεπτόκοκκων ζωοτροφών. Προσθήκη μπεντονίτη στις ζωοτροφές επιβραδύνει τη διαδικασία χώνευσης καθιστώντας πιο αποτελεσματική την απορρόφηση των θρεπτικών συστατικών.

23

1.3.13. Νανοσύνθετα Υλικά Σμεκτίτη / Πολυμερούς [19]

Από τις πλέον πρόσφατες εφαρμογές των μπεντονιτών είναι η χρήση τους σε νανοσύνθετα υλικά. Ως «μήτρα» χρησιμοποιείται κάποιο πολυμερές και ως «ενισχυτικό» μέσο ο μπεντονίτης.

Τα υλικά αυτά είναι ελαφρύτερα σε σχέση με τα απλά πολυμερή πλαστικά, οπότε η χρήση τους σε μέσα μεταφοράς ή σε συσκευασίες υλών που πρόκειται να μεταφερθούν καθιστά τη μεταφορά οικονομικότερη. Πέραν αυτού σαν υλικά παρουσιάζουν αυξημένες μηχανικές αντοχές (ιδιότητες) οπότε δύνανται να αντικαταστήσουν μέρη που παλαιότερα κατασκευάζονταν από μέταλλα ή κράματα μετάλλων. Ακόμη παρουσιάζουν χαμηλή περατότητα σε υγρά και αέρια, αυξημένη αντοχή στη θερμότητα καθώς και υψηλότερη βιοδιασπασιμότητα.

Ένα τυπικό παράδειγμα χρήσης αυτών των υλικών είναι η αυτοκινητοβιομηχανία και συγκεκριμένα κάποια μέρη όπως οι προφυλακτήρες, τα καλύμματα του κινητήρα και το κάλυμμα του ιμάντα χρονισμού. Επίσης, χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρολογικό υλικό (ως μονωτικά) καθώς και σε συσκευασίες τροφίμων (λόγω χαμηλής περατότητας).

Κεφάλαιο 2°

Ιδιότητες των Σμεκτιτών

2.1. Ιοντοεναλλαγή

Η ιοντοεναλλαγή είναι μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες των σμεκτιτών. Ως ιοντοεναλλαγή ορίζεται η αντικατάσταση των κατιόντων που υπάρχουν στον ενδοστρωματικό χώρο των σμεκτιτών, εξισορροπώντας το φορτίο κρυσταλλικής δομής τους, από άλλα κατιόντα που είναι διαθέσιμα σε ένα διάλυμα (συνήθως υδατικό). Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα ή το μέγεθος της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας μιας αργίλου εκφράζεται σε χιλιοστοισοδύναμα ανά εκατό γραμμάρια (milliequivalents/100g) ξηρής αργίλου [38].

Τα πιο συνηθισμένα ανταλλάξιμα ιόντα είναι το ασβέστιο, το μαγνήσιο, το νάτριο, το κάλιο και το υδρογόνο, ενώ σπανιότερα απαντάται λίθιο. Τα σημαντικότερα κοιτάσματα μπεντονιτών έχουν ως ανταλλάξιμο κατιόν το ασβέστιο και το μαγνήσιο, ιόντα που έχουν παρόμοια χαρακτηριστικά ενυδάτωσης και παρόμοιες χημικές ιδιότητες. Κατά κανόνα τα ιόντα αυτά εμφανίζονται μαζί, και συνήθως το ανταλλάξιμο ασβέστιο ξεπερνά σε ποσοστό το ανταλλάξιμο μαγνήσιο [31].

Το είδος των ανταλλάξιμων κατιόντων των αργίλων καθορίζεται κυρίως από τον τρόπο γένεσής τους. Το κατιόν που καταλαμβάνει τις ανταλλάξιμες θέσεις ενός σμεκτίτη καθορίζει κατά πολύ τις ιδιότητές του και κατ' επέκταση και την εμπορική σημασία του. Για παράδειγμα, σε πλήρη ενυδάτωση, οι νατριούχοι σμεκτίτες εμφανίζουν πολύ υψηλότερη διόγκωση έναντι των ασβεστιτικών και μαγνησιούχων, δίνοντας αξιόλογες ρεολογικές ιδιότητες, υψηλό βαθμό διασποράς και υψηλό ιξώδες. Αυτό συμβαίνει γιατί το νάτριο οδηγεί σε ανάπτυξη πολλών προσανατολισμένων στρωμάτων νερού στις ενδοστρωματικές επιφάνειες, προκαλώντας διόγκωση και διάσπαση των σμεκτιτικών ημικρυστάλλων (quasicrystals) σε σημείο πλήρους διαχωρισμού των μεμονωμένων σμεκτιτικών κρυσταλλιτών. Στη φύση βέβαια, το νάτριο αντικαθίσταται πολύ εύκολα από το ασβέστιο και το μαγνήσιο, γεγονός που καθιστά τους φυσικούς νατριούχους σμεκτίτες ιδιαίτερα σπάνιους. Εξαίρεση αποτελούν κοιτάσματα στις δυτικές ΗΠΑ [45]. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι η παρουσία ανταλλάξιμων κατιόντων στους ενδοστρωματικούς χώρους ενός κρυσταλλίτη προκαλεί μια μικρή αύξηση της κύριας ανάκλασης από τα 9,13Å (πυροφυλλίτης) στα 9,6Å τουλάχιστον (άνυδρη μορφή) ή και περισσότερο αν τα ανταλλάξιμα κατιόντα έχουν μεγαλύτερο μέγεθος. Η διαφορά των ανακλάσεων του πυροφυλλίτη από το μοντμοριλλονίτη είναι μικρότερη συνήθως από τη διάμετρο των ανταλλάξιμων κατιόντων, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα κατιόντα καταλαμβάνουν θέσεις στις εξαγωνικές οπές των τετραεδρικών στιβάδων [38].

Πέραν των κατιόντων που βρίσκονται μεταξύ των στρώσεων ενδέχεται να υπάρχουν ανταλλάξιμα κατιόντα στα πλευρικά όρια των κρυστάλλων εξαιτίας θραυσμένων δεσμών. Στις ακμές των κρυστάλλων, και ανάλογα με το pH του διαλύματος, αναπτύσσεται αρνητικό ή θετικό φορτίο ικανό να δεσμεύσει ανταλλάξιμα κατιόντα ή ανιόντα. Το φορτίο αυτό χαρακτηρίζεται ως φορτίο εξαρτώμενο από το pH (pH dependent charge) ή παροδικό φορτίο (non-permanent charge) και η ποσότητα των ανταλλάξιμων κατιόντων εξαρτάται από το pH. Έτσι, η συνολική ιοντοεναλλακτική ικανότητα είναι υψηλότερη από αυτή που οφείλεται μόνο στα κατιόντα μεταξύ των στρώσεων.

Σύμφωνα με τους Weaver & Pollard (1973) [40], η συνολική ιοντοεναλλακτική ικανότητα ενός σμεκτίτη οφείλεται κατά περίπου 80% στο φορτίο που προκύπτει από τη δομική αντικατάσταση (μόνιμο φορτίο) και κατά περίπου 20% στα φορτία που προέρχονται από θραυσμένους δεσμούς στις ακμές των κρυστάλλων. Νεώτερες απόψεις δείχνουν ότι το παροδικό φορτίο δεν είναι σταθερό αλλά κυμαίνεται από 1% (Sondi et al. 1997, [36]) ως 14% (Anderson & Sposito, 1991).

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα καθαρών σμεκτιτών είναι συνήθως μεταξύ 70 και 130 meq/100g [31] και συνδέεται άμεσα με το φορτίο κρυσταλλικής δομής. Σε έναν τυπικό σμεκτίτη με φορτίο 0,30 eq/(Si,Al)₄O₁₀ η ιοντοεναλλακτική ικανότητα είναι περίπου 80-85 meq/100g.

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι υπολογισμού της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των σμεκτιτών, κυριότερες των οποίων είναι ο κορεσμός με κάποιο στοιχείο δείκτη όπως είναι το αμμώνιο (στις εργαστηριακές αναλύσεις της παρούσας διπλωματικής επελέγη η μέθοδος του κορεσμού με οξικό αμμώνιο) η μέθοδος του κυανού του μεθυλενίου [7], και διάφορες μέθοδοι που χρησιμοποιούν την έντονη προσρόφηση συμπλόκων (Co-hexamine, Cu-diethylamine, Cu-triethylamine) από τους σμεκτίτες.

2.2. Κρυσταλλικό μέγεθος – Ειδική επιφάνεια

Το κρυσταλλικό μέγεθος των σμεκτιτών ταυτίζεται σαν έννοια με την έννοια μέγεθος κόκκου. Αναφέρεται ως κρυσταλλικό μέγεθος και όχι ως μέγεθος κόκκου γιατί τα υπέρλεπτα τεμαχίδια των σμεκτιτών (συσσωματώματα σμεκτιτικών στρωμάτων) αναφέρονται αντίστοιχα ως ημι-κρύσταλλοι (quasicrystals) και όχι ως κόκκοι. Ένα τυπικό εύρος κρυσταλλικού μεγέθους των σμεκτιτών είναι από 0,01μm έως 2μm με μέσο μέγεθος περίπου 0,5μm. Μορφολογικά οι κρύσταλλοι είναι συνήθως ρομβικοί ή εξαγωνικοί, ελασματοειδής ή ινώδεις. Αναλυτικότερη ταξινόμηση των σμεκτιτικών κρυστάλλων, βάσει των γεωμετρικών – μορφολογικών χαρακτηριστικών τους, έχουν δώσει οι Grim & Güven (1978) [14]. Εν συντομία, οι κρύσταλλοι διακρίνονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

- Σφαιροειδή συσσωματώματα αποτελούμενα από τυχαία διατεταγμένα μικροσκοπικά σφαιρίδια (σμεκτίτης Otay)
- Συσσωματώματα αποτελούμενα από μεμονωμένους κρυσταλλίτες σμεκτίτη και μοιάζουν με εύκαμπτες ινώδεις μονάδες (σμεκτίτης Cheto)
- Ελασματοειδή συσσωματώματα που απαρτίζονται από σμεκτιτικούς κρυστάλλους και διακρίνονται στις ακόλουθες υποκατηγορίες:
 - Φυλλοειδή συσσωματώματα αποτελούμενα από μεμονωμένα φυλλάρια τα οποία είναι διπλωμένα, θρυμματισμένα και χαλαρά στιβαγμένα μεταξύ τους (σμεκτίτης Wyoming)
 - b. Συμπαγή ελασματοειδή συσσωματώματα, σχηματιζόμενα από μεμονωμένα αλλοτριόμορφα φυλλάρια (σμεκτίτης Wyoming)
 - c. Δικτυωτά συσσωματώματα αποτελούμενα από φυλλάρια που σχηματίζουν πλέγματα (σμεκτίτης Santa Rita)

Αναφερόμενοι στην ειδική επιφάνεια ενός κόκκου, αυτή ορίζεται ως η σχέση της εξωτερικής επιφάνειας του κόκκου προς το βάρος του. Προκύπτει, έτσι, η ακόλουθη σχέση [46]:

$$S_W = \frac{S}{W} = \frac{f}{k \cdot \rho} \cdot \frac{1}{d}$$
,όπου

27
S_{W} = ειδική επιφάνεια του κόκκου S = η εξωτερική επιφάνεια του κόκκου W = το βάρος του κόκκου d = η διάμετρός του k = σταθερά ρ = η πυκνότητα, και f = π = 3, 14

Μια πρώτη παρατήρηση για την παραπάνω σχέση είναι ότι καθώς η διάμετρος του κόκκου μειώνεται, η ειδική επιφάνεια αυξάνεται σαν τιμή. Πέραν αυτού, το μικρότερο κρυσταλλικό μέγεθος, η καλύτερη διασπορά και ο καλύτερος αποχωρισμός των αλληλοσυνδεδεμένων κρυστάλλων οδηγεί σε μεγαλύτερη τιμή ειδικής επιφάνειας. Ένα τυπικό εύρος ειδικής επιφάνειας των μπεντονιτών, ανάλογα με το κρυσταλλικό μέγεθος και την περιεκτικότητα σε μοντμοριλλονίτη είναι 30 - 100 m^2/g , ενώ μέσω διεργασιών διόγκωσης αυτή μπορεί να κυμανθεί από 400 – 700 m^2/g . Η μέγιστη τιμή ειδικής επιφάνειας που έχει μετρηθεί σε δείγμα μοντμοριλλονίτη είναι 760 m^2/g [45].

Η κρυσταλλική μορφή, τα χαρακτηριστικά των συσσωματωμάτων, καθώς και η τιμή της ειδικής επιφάνειας επηρεάζουν σημαντικά τις φυσικές και τις ρεολογικές ιδιότητες των αργίλων. Στη φύση, λόγω της συσσωμάτωσης των κρυστάλλων κατά τη γένεση και την ανάπτυξή τους, το κρυσταλλικό μέγεθος και η ειδική επιφάνεια που μετρούνται εργαστηριακά είναι μικρότερες της θεωρητικής. Ενδιαφέρον αποτελεί το γεγονός ότι οι σμεκτιτικοί κρύσταλλοι τείνουν να σχηματίζουν συσσωματώματα παρά μονοκρυστάλλους ακόμα και όταν διασκορπίζονται στο νερό. Εξαίρεση αποτελούν οι λιθιούχοι και σε μικρότερο βαθμό οι νατριούχοι σμεκτίτες, στους οποίους, λόγω μικρού κρυσταλλικού μεγέθους, η τάση διόγκωσης τείνει να αποχωρίσει πλήρως τους αλληλοσυνδεδεμένους κρυστάλλους.

2.3. Ενυδάτωση και διόγκωση

Η ενυδάτωση και η διόγκωση των σμεκτιτών είναι μια διαδικασία ιδιαίτερα πολύπλοκη. Ως ενυδάτωση περιγράφεται η διαδικασία όπου μόρια νερού εισέρχονται στον ενδοστρωματικό χώρο των σμεκτιτικών στρωμάτων όταν αυτά εκτεθούν σε αυξημένα επίπεδα υγρασίας. Ανάλογα με το ανταλλάξιμο κατιόν μπορεί να γίνει προσρόφηση μεταξύ ενός και τεσσάρων στρωμάτων μορίων νερού, τα οποία τοποθετούνται με συστηματικό τρόπο. Αποτέλεσμα της ενυδάτωσης είναι η διόγκωση (κατά τον άξονα c) του κρυσταλλίτη της αργίλου. Η διόγκωση λόγω εισόδου στρωμάτων νερού καλείται κρυσταλλική διόγκωση και οδηγεί το πολύ σε διπλασιασμό του όγκου της ξηρής αργίλου. Σε μερικούς σμεκτίτες, όπως ο μοντμοριλλονίτης, παρατηρείται μεγαλύτερη διόγκωση γεγονός που οφείλεται σε έναν άλλο μηχανισμό διόγκωσης, την οσμωτική διόγκωση. Όσον αφορά στην κρυσταλλική διόγκωση, υπάρχουν δυο κύριες απόψεις οι οποίες εξηγούν γιατί αυτή συμβαίνει στον μοντμοριλλονίτη και όχι στον πυροφυλλίτη και τον τάλκη [44].

Η πρώτη άποψη στηρίζεται στην ενυδάτωση των ενδοστρωματικών κατιόντων, τα οποία έχουν τέτοια ενέργεια ενυδάτωσης που υπερβαίνει τις ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των στρωμάτων. Τα πρότυπα ορυκτά πυροφυλλίτης και τάλκης δεν έχουν φορτίο και έτσι απουσιάζουν τα ενδοστρωματικά κατιόντα, συνεπώς δεν υπάρχει ενέργεια ενυδάτωσης οπότε δεν πραγματοποιείται διόγκωση.

Η δεύτερη άποψη δε στηρίζει τη διόγκωση στην ενυδάτωση των κατιόντων αλλά στην προσρόφηση νερού στην επιφάνεια των οξυγόνων δημιουργώντας δεσμούς υδρογόνου. Στην περίπτωση των πυροφυλλίτη και τάλκη οι δυνάμεις ενυδάτωσης (υδρογόνου) είναι πολύ μικρότερες από τις ελκτικές δυνάμεις Van der Waals μεταξύ των στρωμάτων, οπότε δεν υπάρχει διόγκωση και αποχωρισμός. Στην ουσία η επιφάνεια του τάλκη και του πυροφυλλίτη είναι υδρόφοβη. Στην περίπτωση του μοντμοριλλονίτη όμως τα φύλλα απέχουν πολύ περισσότερο μεταξύ τους, οι δυνάμεις Van der Waals πολύ μικρότερες και η είσοδος των μορίων του νερού ευνοείται.

Γενικά, πέραν των δυνάμεων Van der Waals, της ενυδάτωσης των κατιόντων και της γεωμετρίας των κρυσταλλιτών, θα πρέπει να λαμβάνονται και άλλες παράμετροι όπως η ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των φορτισμένων στρωμάτων, μεταξύ αυτών και των ενδοστρωματικών κατιόντων, η κατανομή και το είδος του φορτίου κλπ. Συνοπτικά, οι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται ο βαθμός ενυδάτωσης (και διόγκωσης) είναι οι ακόλουθοι:

29

- Το μέγεθος και η κατανομή του φορτίου κρυσταλλικής δομής και του συνολικού φορτίου του θεμελιώδους σωματιδίου του σμεκτίτη (Pratikakis et al. 2010)
- Το είδος του ανταλλάξιμου κατιόντος
- Το μέγεθος και το φορτίο των κατιόντων
- Την αλληλεπίδραση των μορίων του νερού με τα ανταλλάξιμα κατιόντα και την ενδοστρωματική επιφάνεια

Αν το φορτίο προκύπτει από αντικατάσταση στις τετραεδρικές θέσεις οδηγούμαστε σε εντοπισμό κυρίως πολυσθενών ανταλλάξιμων κατιόντων τα οποία μάλιστα διατάσσονται κοντά στην τετραεδρική πυριτική στιβάδα. Το αντίθετο συμβαίνει στους σμεκτίτες οκταεδρικού φορτίου όπου το φορτίο διανέμεται τυχαία μεταξύ της επιφάνειας των οξυγόνων, γεγονός που έχει μεγάλη σημασία στη βιομηχανία γιατί παίζει σημαντικό ρόλο στην ικανότητα διόγκωσης.

Όσον αφορά στα ανταλλάξιμα κατιόντα, ανάλογα με την τάση τους να ενυδατώνονται επηρεάζεται και η διευθέτηση των μορίων του νερού. Τα πολυσθενή κατιόντα ενισχύουν τη συνάφεια των πρώτων προσροφημένων στρωμάτων του νερού. Όταν προσροφώνται περισσότερα στρώματα νερού τα ιόντα φεύγουν από τη θέση τους ή ενεργούν αυξάνοντας την κινητικότητα των μορίων του νερού. Τα μονοσθενή ιόντα διαχωρίζονται από την επιφάνεια του ορυκτού ενισχύοντας τη συνάφεια των πρωμάτων του νερού και όσο περισσότερο διαχωρίζονται τόσο ομοιάζουν "διαλελυμένα" στο νερό.

Βάσει των προηγουμένων, σμεκτίτες με ανταλλάξιμο κατιόν Ca και Mg διογκώνονται λιγότερο σε σχέση με εκείνους που έχουν Na ή Li σαν ανταλλάξιμα κατιόντα. Βέβαια, το συμπέρασμα αυτό ισχύει κατά πλειοψηφία αλλά όχι πάντα. Στους φυσικούς σμεκτίτες η υψηλή περιεκτικότητα σε νάτριο δε συνδέεται άμεσα με υψηλή προσροφητικότητα. Υπάρχουν παράγοντες όπως το περιβάλλον ενυδάτωσης, οι αναλογίες των διαφορετικών τύπων ιόντων κ.α. που αναιρούν τον κανόνα. Συνεπώς απαιτείται πάντοτε έλεγχος της ικανότητας ενυδάτωσης για να χαρακτηριστεί ένα κοίτασμα μπεντονίτη αν είναι οικονομικά και βιομηχανικά εκμεταλλεύσιμο. Ένα παράδειγμα υψηλής ενυδάτωσης με ταυτόχρονη παρουσία Ca, Mg και Na αποτελεί αυτό του Odom (1984) [31], με εμφάνιση 20-25% ιόντων Ca και Mg και το υπόλοιπο Na. Αυτό ερμηνεύεται ως συνεργασία των δυο διαφορετικών τύπων ιόντων στα κοντινά (από την πυριτική στιβάδα) και απομακρυσμένα στρώματα νερού ώστε τελικά να επιτυγχάνεται η μέγιστη προσρόφηση.

Τέλος, η συνήθης βιομηχανική πρακτική είναι να γίνεται αντικατάσταση των δισθενών ιόντων από Να, διαδικασία που καλείται αλκαλική ενεργοποίηση [44]. Παράμετροι όπως η συγκέντρωση των χρησιμοποιούμενων διαλυμάτων (ανθρακικό άλας νατρίου), ο χρόνος επαφής και ο τρόπος που θα γίνει η ενεργοποίηση σε σχέση πάντα με την αργιλική πρώτη ύλη θα δώσει προϊόν διαφορετικών αναλογιών ιόντων και ιδιοτήτων.

2.4. Ρεολογικές ιδιότητες, ιξώδες και θιξοτροπία

Θιξοτροπία καλείται η ιδιότητα που έχει ένα σύστημα να μεταπίπτει από κατάσταση πηκτώματος (gel) σε κατάσταση αιωρήματος, ενώ ιξώδες είναι το φυσικό μέγεθος που προσδιορίζει την αντίσταση στην κίνηση ενός υγρού. Στη συνέχεια θα αναφερθεί ο μηχανισμός βάσει του οποίου οι σμεκτίτες δημιουργούν αιωρήματα και πηκτώματα.

Οι μπεντονίτες όταν βρεθούν σε υδάτινο περιβάλλον διογκώνονται. Εάν η ικανότητα διόγκωσης είναι μεγάλη τότε πολλές φορές οι κρυσταλλίτες διαχωρίζονται και διασκορπίζονται. Το ηλεκτρικό δυναμικό μεταξύ των κρυστάλλων τους οδηγεί σε απώθηση με αποτέλεσμα να παραμένουν σε αιώρηση δημιουργώντας ένα κολλοειδές σύστημα. Σε ποσοστό 2-3% οι σμεκτίτες είναι ικανοί να προκαλέσουν αντίσταση στη ροή του υγρού, και, καθώς σταματά η διατμητική τάση στο υγρό, αναπτύσσουν συνήθως μια άκαμπτη δομή πηκτώματος. Το θιξοτροπικό σύστημα μπορεί να μετατραπεί σε αιώρημα με ιξώδες μέσω διάτμησης ή αναταραχής.

Η ανάπτυξη υψηλού ιξώδους και θιξοτροπίας είναι χαρακτηριστικές ιδιότητες του φυσικού μοντμοριλλονίτη, του εκτορίτη και ορισμένων σαπωνιτικών αργίλων, ενώ άσβεστο-μαγνησιούχοι σμεκτίτες δεν παρουσιάζουν τις ιδιότητες αυτές. Στο σχήμα 2.1 απεικονίζεται γραφικά η δημιουργία κολλοειδών αιωρημάτων των νατριούχων σμεκτιτών.

Nat.H,O Care o Na®

Σχήμα 2.1. Δημιουργία κολλοειδών αιωρημάτων νατριούχων σμεκτιτών [46].

Το ιξώδες που αναπτύσσουν οι νατριούχοι σμεκτίτες οφείλεται κυρίως στις ηλεκτρικές δυνάμεις μεταξύ των κρυστάλλων, καθώς όμως και στους παρακάτω παράγοντες:

- Στο μικρό μέγεθος των κρυστάλλων
- Στη μεγάλη ειδική επιφάνεια
- Στην υψηλή ικανότητα να διασκορπίζονται

2.5. Αφυδάτωση και εκ νέου ενυδάτωση

Οι σμεκτίτες όταν θερμανθούν χάνουν, ανάλογα με την θερμοκρασία, το προσροφημένο και το κρυσταλλικό νερό. Ως προσροφημένο νοείται το νερό που βρίσκεται γύρω από τα κατιόντα μέσα στον ενδοστρωματικό χώρο και στις πλευρικές επιφάνειες, ενώ κρυσταλλικό νερό είναι το νερό του πλέγματος ή αλλιώς τα υδροξύλια που είναι δεσμευμένα στο κρυσταλλικό πλέγμα [45].

Το προσροφημένο νερό απομακρύνεται από το σμεκτίτη σε θερμοκρασίες μεταξύ 50 και 250 °C. Ο αριθμός των σταδίων που θα απομακρυνθεί το νερό αυτό και η θερμοκρασία στην οποία θα σημειωθεί η μεγαλύτερη απώλεια εξαρτάται από το είδος των προσροφημένων κατιόντων. Το προσροφημένο νερό χάνεται σε ένα στάδιο όταν το κατιόν είναι το νάτριο και σε δυο στάδια όταν τα ιόντα είναι το ασβέστιο και το μαγνήσιο.

Όταν αφαιρεθεί όλο το προσροφημένο νερό από μια άργιλο αυτή παρουσιάζει τάση για εκ νέου ενυδάτωση. Αυτό θα συμβεί αν η άργιλος εκτεθεί σε περιβάλλον με σχετική υγρασία. Η ποσότητα του νερού που θα ανακτηθεί εξαρτάται από τη σχετική αυτή υγρασία αλλά και από τις ιδιότητες της αργίλου. Έχει παρατηρηθεί ότι οι σμεκτίτες με ανταλλάξιμα κατιόντα ασβέστιο και μαγνήσιο ενυδατώνονται γρηγορότερα αυτών με κατιόν το νάτριο [14].

Όσον αφορά στο κρυσταλλικό νερό, η θερμοκρασία που αυτό απομακρύνεται από το πλέγμα διαφέρει πολύ στους σμεκτίτες. Οι διαφορές αυτές οφείλονται κατά κύριο λόγω στην κρυσταλλική δομή, στις δυνάμεις δεσμού κατιόντων υδροξυλιόντων καθώς και στη χημική σύσταση, δεδομένου ότι η απώλεια υδροξυλιόντων προκαλεί καταστροφή της πυριτικής δομής [31]. Ένα τυπικό θερμοκρασιακό εύρος όπου πραγματοποιείται η αφυδροξυλίωση στους σμεκτίτες είναι από 550-800 °C.

Η θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης εξαρτάται από το αν ο σμεκτίτης είναι cis ή trans vacant. Όσο μικρότερη είναι η απόσταση μεταξύ των υδροξυλίων τόσο λιγότερη θερμική ενέργεια απαιτείται για την αφυδροξυλίωση των ζευγών των υδροξυλίων [9]. Στους cis-vacant σμεκτίτες η απόσταση μεταξύ των υδροξυλίων είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τους trans-vacant. Συνεπώς η θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης στους cis-vacant είναι μεγαλύτερη από ότι στους trans-vacant (650-700°C και 500-550°C αντίστοιχα) [41].

Πάνω από τους 800 °C πραγματοποιείται μετατροπή σε σπινέλλιο, χαλαζία και κάποιες φορές γ-Fe₂O₃. Στους 1000 °C αρχίζει να δημιουργείται υαλώδης φάση, μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε σπινέλλιο και ο χαλαζίας μετατρέπεται σε χριστοβαλίτη. Στους 1300 °C έχουμε δημιουργία γυαλιού ενώ αρχίζει ο σχηματισμός και η κρυστάλλωση του μουλλίτη.

Πιο συγκεκριμένα για την περιοχή αφυδροξυλίωσης, στους διοκταεδρικούς μοντμοριλλονίτες και με περιορισμένη αντικατάσταση του αργιλίου από σίδηρο και μαγνήσιο η αφυδροξυλίωση σταματά στους $750 \,^{\circ}C$ ενώ παρουσιάζει αιχμή στο θερμοκρασιακό εύρος $680-700 \,^{\circ}C$. Εκτεταμένη αντικατάσταση του αργιλίου από σίδηρο οδηγεί σε μείωση της θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης. Για τον νοντρονίτη και τους σιδηρούχους μοντμοριλλονιτες η θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης είναι 500- $570 \,^{\circ}C$, αρκετά χαμηλότερα από το μοντμοριλλονίτη. Στον τριοκταεδρικό εκτορίτη και το σαπωνίτη η αφυδροξυλίωση ξεκινά συνήθως μετά τους $700 \,^{\circ}C$. Τέλος άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τη θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης είναι η οι δομικές ατέλειες του πλέγματος καθώς και οι ανάμειξη σμεκτιτών διαφορετικής σύστασης.

Η εκ νέου ενυδάτωση των σμεκτιτών που έχουν θερμανθεί σε υψηλές θερμοκρασίες πραγματοποιείται μέχρι ενός βαθμού. Ο βαθμός αυτός εξαρτάται από το βαθμό μεταβολής του πλέγματος κατά την απώλεια των υδροξυλιόντων.

Τέλος, οι σμεκτίτες που δε θερμαίνονται πολύ πάνω από τους $200 \,^{\circ}C$, παρότι μπορούν να ενυδατωθούν πλήρως, εντούτοις παρουσιάζουν διαφορές σε σχέση με την αρχική τους κατάσταση σε ιδιότητες όπως η διόγκωση και η ικανότητα διασποράς σε αιώρημα. Για να διατηρήσουν τις αρχικές τους ιδιότητες δε θα πρέπει να απομακρύνεται πλήρως το προσροφημένο νερό.

2.6. Ενεργοποίηση

Ενεργοποίηση με οργανικές ενώσεις

Ένα ακόμη χαρακτηριστικό των σμεκτιτών είναι η ικανότητα ενσωμάτωσης οργανικών ενώσεων μεταξύ των στρωμάτων τους. Η ικανότητα αυτή βρίσκει ιδιαίτερη εφαρμογή στην προσρόφηση οργανικών ρύπων και στην παρασκευή νανοσύνθετων υλικών (de Paiva et al. 2008 [8]). Οι σμεκτιτικές άργιλοι έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια ικανή να προσροφήσει οργανικά μόρια και να καταλύσει τις οργανικές αντιδράσεις, λόγω του μικρού τους μεγέθους και της χημικής δράσης των στρωμάτων οξυγόνου, στις βασικές επιφάνειες της αρνητικά φορτισμένης 2:1 δομής.

Η προσρόφηση οργανικών ενώσεων οδηγεί στον σχηματισμό οργανικών συμπλόκων σμεκτίτη, μεταβάλλοντας τις κύριες ανακλάσεις στα διαγράμματα XRD, φαινόμενο που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό μοντμοριλλονιτών σε φυσικά αργιλικά υλικά [38]. Επίσης, μεγάλος αριθμός οργανικών ενώσεων αλληλεπιδρούν με τους σμεκτίτες δημιουργώντας δεσμούς μεταξύ των επιφανειών οξυγόνου και των οργανικών μορίων [29].

Μια γνωστή τεχνική προσρόφησης οργανικής ένωσης που χρησιμοποιείται ευρέως στον προσδιορισμό των σμεκτιτών με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) είναι η προσρόφηση αιθυλενογλυκόλης ή γλυκερόλης. Αυτά τα οργανικά μόρια αντικαθιστούν το νερό στον ενδοστρωματικό χώρο, με αποτέλεσμα την αύξηση της απόστασης των ενδιάμεσων στρωμάτων, καθιστώντας ευκολότερη την αναγνώριση ενός σμεκτίτη με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ.

Μια ακόμη σημαντική κατηγορία μπεντονιτών είναι οι οργανόφιλοι μπεντονίτες. Οι τελευταίοι παρασκευάζονται με αντικατάσταση των ιόντων του

34

νατρίου από ιόντα αλκυλαμμωνίου ή άλλα οργανικά κατιόντα αμινών. Σαν υλικά είναι υδρόφοβα και έχουν καλή συνάφεια με τα οργανικά διαλυτικά μέσα και με τα πλαστικά οργανικά υλικά επιτρέποντας έτσι τη δημιουργία νανοσύνθετων πολυμερών.

<u>Αλκαλική ενεργοποίηση</u>

Ως αλκαλική ενεργοποίηση αναφέρεται η μέθοδος κατά την οποία πραγματοποιείται ανταλλαγή των ιόντων ασβεστίου από ιόντα νατρίου. Είναι μια πολύ οικονομική μέθοδος ώστε να μετατραπούν οι φυσικοί ασβεστούχοι άργιλοι σε νατριούχους, βελτιώνοντας ιδιότητες όπως η ενυδάτωση, η διόγκωση και το ιξώδες – θιξοτροπία [45].

Η αλκαλική ενεργοποίηση επιτυγχάνεται με ανάμειξη του ακατέργαστου μπεντονίτη με σόδα ή διάλυμα σόδας. Βέλτιστη απόδοση παρουσιάζεται όταν η ποσότητα της σόδας αντιστοιχεί στην ικανότητα ανταλλαγής ιόντων. Υπολογίζεται περίπου ότι χρειάζεται 3,7-4,2% άνυδρη σόδα επί ξηρού μπεντονίτη. Με την ενεργοποίηση οι κρύσταλλοι του μπεντονίτη αποχωρίζονται σε ακόμα μικρότερους κρυστάλλους, επηρεάζοντας θετικά τις ιδιότητες που προαναφέρθηκαν.

<u>Οζινη ενεργοποίηση</u>

Κατά την επεξεργασία των μπεντονιτών με οξέα παρουσιάζεται αύξηση της ειδικής επιφάνειας και της ικανότητας προσρόφησης. Η επεξεργασία αυτή πραγματοποιείται με ανάμιξη αργίλου σε διάλυμα οξέων όπου και πραγματοποιείται αντικατάσταση των ανταλλάξιμων κατιόντων από H⁺. Παράγοντες όπως η συγκέντρωση του οξέως, η θερμοκρασία, η πίεση και ο χρόνος επηρεάζουν το ποσοστό απομάκρυνσης των ιόντων από τις οκταεδρικές στιβάδες του μοντμοριλλονίτη [44]. Αποτέλεσμα αυτής της απομάκρυνσης είναι η δημιουργία άμορφου διοξειδίου του πυριτίου το οποίο στη συνέχεια αποτίθεται στα όρια των πακέτων των στρώσεων. Αποτέλεσμα αυτού είναι οι στρώσεις να απωθούνται μεταξύ τους και να αλλάζουν τον προσανατολισμό τους (σχήμα 2.2).



Σχήμα 2.2. Σχηματισμός άμορφου SiO₂ στα όρια των πακέτων και μεταβολή του προσανατολισμού των πακέτων κατά την όξινη ενεργοποίηση σμεκτιτικών αργίλων [10].

Τέλος, αύξηση της συγκέντρωσης του οξέως οδηγεί σε αύξηση:

- της ειδικής επιφάνειας, δηλαδή του όγκου των μικροπόρων
- της ποσότητας Al₂O₃ και Fe₂O₃ που απομακρύνεται από το κρυσταλλικό πλέγμα
- της περιεκτικότητας του ελεύθερου SiO₂ το οποίο είναι διαλυτό σε αραιωμένο διάλυμα ανθρακικού νατρίου.

2.7. Συνδετική ικανότητα

Οι μπεντονίτες έχουν την ικανότητα να δρουν ως συνδετικό μέσο και ως μέσο που βοηθάει τη συσσωμάτωση σε διαδικασίες παρασκευής σφαιροποιημένων προϊόντων. Ειδικότερα, στη βιομηχανία των χυτηρίων ο μπεντονίτης μπορεί και συνδέει τη χαλαζιακή άμμο των εκμαγείων. Η ικανότητα αυτή οφείλεται στις φορτισμένες επιφάνειες των φυλλαρίων, τα οποία σε ανάμειξη με την άμμο και επακόλουθη διαβροχή δημιουργούν ένα κολλώδες φιλμ γύρω από τους κόκκους της άμμου, οδηγώντας τους μετέπειτα σε συγκόλληση [14]. Με αντίστοιχο τρόπο οι μπεντονίτες μπορούν και σφαιροποιούν λεπτόκοκκα σιδηρομεταλλεύματα που προέρχονται από τη μεταλλουργική βιομηχανία.

Οι μπεντονίτες που προτιμώνται στη βιομηχανία χυτοσιδήρου είναι οι φυσικοί νατριούχοι οι οποίοι έχουν υψηλή θερμική αντίσταση προκειμένου να μην καταστρέφονται κατά την επαφή τους με το τήγμα. Βέβαια, πάντα υπάρχει μια ποσότητα που καταστρέφεται αν και γίνονται προσπάθειες ώστε να ανακυκλώνεται μεγάλο ποσοστό του χρησιμοποιούμενου μπεντονίτη λόγο κόστους.

Κεφάλαιο 3°

Φορτίο Κρυσταλλικής Δομής των Σμεκτιτών

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει εκτενής αναφορά στο φορτίο κρυσταλλικής δομής των σμεκτιτών. Θα γίνει αρχικά περιγραφή για το τι είναι το ΦΚΔ, ταξινόμηση και κατάταξη των σμεκτιτών ανάλογα του φορτίου τους και στη συνέχεια θα αναφερθούν μέθοδοι προσδιορισμού του. Τέλος, θα γίνει αναφορά στους συνθετικούς σμεκτίτες ελαττωμένου ΦΚΔ.

3.1. Φορτίο Κρυσταλλικής Δομής (ΦΚΔ) [28]

Μια από τις βασικότερες, και για κάποιους ίσως η σημαντικότερη, ιδιότητες των σμεκτιτών είναι το φορτίο κρυσταλλικής δομής. Το ΦΚΔ έχει μεγάλη βιομηχανική και γεωλογική σημασία γιατί επηρεάζει σημαντικές φυσικές και χημικές ιδιότητες των σμεκτιτών. Όπως προαναφέρθηκε στο κεφάλαιο 1, οι αντικαταστάσεις των ιόντων στο πλέγμα τους, οδηγεί σε έλλειμμα φορτίου. Τα ιόντα που αντικαθίστανται έχουν μεγαλύτερο σθένος, γεγονός που οδηγεί συνολικά τους μεμονωμένους κρυσταλλίτες να έχουν έλλειμμα θετικού ή περίσσεια αρνητικού φορτίου (ηλεκτρονίων). Ενδεικτικά στις τετραεδρικές θέσεις γίνεται αντικατάσταση του Si⁴⁺ από Al³⁺ και στις οκταεδρικές του Al³⁺ από Mg²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺ και άλλα ιόντα.

Θεωρητικά, ηλεκτρική ουδετερότητα υφίσταται όταν η οκταεδρική στιβάδα περιέχει τρισθενή κατιόντα σε ποσοστό 2/3 των οκταεδρικών θέσεων ή δισθενή κατιόντα σε όλες τις οκταεδρικές θέσεις με ταυτόχρονη παρουσία πυριτίου σε όλες τις τετραεδρικές θέσεις. Στην περίπτωση των φυλλοπυριτικών ορυκτών 2:1 τάλκη και πυροφυλλίτη, δεν παρατηρούνται αντικαταστάσεις στη δομή. Για τα περισσότερα 2:1 αργιλικά ορυκτά το μέγιστο ΦΚΔ είναι 1.00 ανά μισή μοναδιαία κυψελίδα (ή αλλιώς T₄O₁₀, 4 τετραεδρικά κατιόντα και 10 οξυγόνα). Στην περίπτωση λοιπόν που υπάρχει έλλειμμα φορτίου, η ουδετερότητα επαναφέρεται με εξισορρόπηση του φορτίου από ένα ή περισσότερα ιόντα που εισέρχονται στον ενδοστρωματικό χώρο. Τα πιο συνήθη αυτών είναι το Na και το Ca. Τα κατιόντα του ενδοστρωματικού χώρου παρουσιάζονται σε κάποια ορυκτά ως δεσμευμένα (fixed) και σε άλλα ως ανταλλάξιμα (exchangeable). Πέραν των κατιόντων, στον ενδοστρωματικό χώρο. Το ΦΚΔ παρουσιάζει ετερογένεια στους διάφορους σμεκτίτες. Η ετερογένεια αυτή οφείλεται στη θέση του φορτίου (τετραεδρικό – οκταεδρικό), στο μέγεθος του φορτίου (σμεκτίτες με ψηλό και χαμηλό ΦΚΔ) και στην τάξη των κατιόντων στην οκταεδρική στιβάδα καθώς και στην τοποθέτηση των οκταεδρικών κατιόντων σε θέσεις cis-trans. Στο σχήμα 3.1 παρουσιάζεται η διοκταεδρική και η τριοκταεδρική δομή των σμεκτιτών.



Σχήμα 3.1. Διοκταεδρική (αριστερά) και τριοκταεδρική (δεξιά) δομή των σμεκτιτών [47].

Όσον αφορά στο μέγεθος του φορτίου δεν υπάρχει σαφής αποδεκτός διαχωρισμός για τους σμεκτίτες υψηλού και χαμηλού φορτίου. Δυο καλά χαρακτηρισμένοι σμεκτίτες υψηλού και χαμηλού φορτίου είναι οι SAz-1 και SWy-1 αντίστοιχα. Πρόσφατα οι Christidis et al. (2006) πρότειναν μια μέθοδο διαχωρισμού των διοκταεδρικών σμεκτιτών που είναι πλούσιοι σε αργίλιο ανάλογα με το ΦΚΔ. Εν συντομία, η προτεινόμενη μέθοδος λαμβάνει υπόψη την επίδραση του ΦΚΔ στα ακτινογραφήματα XRD και στις κολλοειδείς ιδιότητες.

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι, πέραν από τη θεώρηση ότι το φορτίο κρυσταλλικής δομής δημιουργείται από αντικαταστάσεις των κατιόντων στη δομή των σμεκτιτών, πιθανολογούνται και οι ακόλουθοι λόγοι που δημιουργούν έλλειμμα φορτίου [15]:

- 1. κενές οκταεδρικές θέσεις λόγω ατελειών της δομής (στιβενσίτης),
- 2. αφυδρογόνωση των υδροξυλίων της δομής, έλλειμμα πρωτονίων (H^+) .

3.2. Υπολογισμός του Φορτίου Κρυσταλλικής Δομής [47]

Προσπάθειες για τον υπολογισμό του ΦΚΔ είχαν αρχίσει να γίνονται από τη δεκαετία του '40. Εντούτοις, ακόμα και σήμερα διενεργείται έρευνα για όλο και πιο καινοτόμες μεθόδους προσδιορισμού του φορτίου. Στην παράγραφο αυτή θα γίνει αναφορά στις παλαιότερες όσο και στις πιο σύγχρονες μεθόδους προσδιορισμού του φορτίου και της κατανομής αυτού.

3.2.1. Μέθοδος Χημικού τύπου [4]

Η μέθοδος του χημικού τύπου (structural formula method) στηρίζεται στον προσδιορισμό της αναλογίας των κατιόντων στη δομή των διογκούμενων 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών. Προσδιορίζεται έτσι ο χημικός τύπος του σμεκτίτη. Η μέθοδος, η οποία προσδιορίζει το μόνιμο φορτίο κρυσταλλικής δομής, περιλαμβάνει τρία στάδια.

α. Προσδιορισμός των γραμμοϊσοδύναμων του κάθε κατιόντος.

Ο υπολογισμός γίνεται βάσει της ακόλουθης σχέσης:

$$G_i = \frac{C_i z_i}{AW_i}$$
, όπου

G_i = γραμμοϊσοδύναμο κατιόντος i ανά γραμμάριο αργίλου,

 $z_i = \sigma \theta$ ένος του κατιόντος,

 AW_i = ατομικό βάρος του κατιόντος.

β. Υπολογισμός του αριθμού των moles κάθε κατιόντος ανά mole χημικού τύπου.

Ο υπολογισμός γίνεται βάσει της ακόλουθης σχέσης:

$$B_i = \frac{G_i F}{z_i \sum G_i}$$
, όπου

F = αρνητικό φορτίο πλέγματος (-22,000 moles φορτίου ανά mole χημικού τύπου).

γ. Τα κατιόντα τοποθετούνται σε τετραεδρικές, οκταεδρικές και ανταλλάξιμες θέσεις ακολουθώντας τους κανόνες του Pauling.

Τα απαραίτητα στοιχεία για τον προσδιορισμό του χημικού τύπου τα λαμβάνουμε από χημικές αναλύσεις με μία από τις ακόλουθες μεθόδους:

- Χημικές αναλύσεις του αργιλικού κλάσματος. Συνήθως αναλύεται κλάσμα μικρότερο των 2μm.
- Μικροαναλύσεις διαφόρων αργιλικών ορυκτών σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ή ηλεκτρονικό μικροαναλυτή.
- Μικροαναλύσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχομένων ηλεκτρονίων (AEM).

Με τη μέθοδο αυτή μπορεί να μετρηθεί το οκταεδρικό και το τετραεδρικό φορτίο, καθώς και το ολικό φορτίο κρυσταλλικής δομής. Ειδικά στη μέτρηση του ολικού φορτίου, η μέθοδος δεν επηρεάζεται από τυχών προσμείξεις.

Αντίθετα, λόγω της ύπαρξης λεπτόκοκκων προσμίξεων μεγέθους αργίλου, συχνά δε μπορεί να προσδιορίσει με ακρίβεια την κατανομή του φορτίου δηλαδή το οκταεδρικό ή τετραεδρικό φορτίο.

3.2.2. Μέθοδος Αλκυλαμμωνίου [4], [27]

Η μέθοδος αναπτύχθηκε στις αρχές της δεκαετίας του '60. Μετέπειτα έχουν προταθεί ποικίλες βελτιώσεις. Η προετοιμασία των παραγώγων αλκυλαμμωνίου αργίλου γίνεται με στοιχειομετρική ανταλλαγή των ανταλλάξιμων κατιόντων των 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών από ιόντα αλκυλαμμωνίου ευθείας αλυσίδας. Έτσι έχουμε την ακόλουθη σχηματική αντίδραση:

$$R - NH_4^+ + Na - clay = Na^+ + R - NH_4^+ - clay$$

Τα ιόντα αλκυλαμμωνίου είναι δυνατό να διαταχθούν σε μονό, διπλό και ψευδοτριπλό στρώμα καθώς και σε διάταξη παραφίνης στον ενδοστρωματικό χώρο. Αυτό καθορίζεται ανάλογα με το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας (n_c) του μορίου το αλκυλαμμωνίου καθώς και του φορτίου κρυσταλλικής δομής της αργίλου. Ακολουθεί σχηματική παράσταση των δυνατών διατάξεων (σχήμα 3.2).



Σχήμα 3.2. Δυνατές διατάξεις των μορίων αλκυλαμμωνίου στον ενδοστρωματικό χώρο αργιλικών ορυκτών [19].

Οι αποστάσεις των βασικών επιπέδων είναι 13,6Å, 17,6Å και 22Å αντίστοιχα με τη διάταξη μονού, διπλού και ψευδοτριπλού στρώματος, ενώ στη διάταξη παραφίνης η απόσταση είναι ανάλογη του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας (n_c) .

Η μέθοδος χρησιμοποιεί είτε το κρίσιμο μήκος ανθρακικής αλυσίδας για μετάβαση από μονή σε διπλή διάταξη των μορίων αλκυλαμμωνίου (σπανιότερα από διπλή σε ψευδοτριπλή στρωμάτωση), είτε την κλίση της καμπύλης d_{001} και n_c στις διατάξεις τύπου παραφίνης.

Τα παράγωγα αλκυλαμμωνίου – αργίλου μεταπίπτουν από μονή σε διπλή διάταξη στρωμάτων όταν η μέση επίπεδη επιφάνεια κάθε μορίου αλκυλαμμωνίου (A_c) υπερβαίνει τη μέση επίπεδη, διαθέσιμη σε κάθε φορτισμένη θέση, επιφάνεια για κάθε μόριο (A_e) . Η μέση επίπεδη επιφάνεια ενός μορίου αλκυλαμμωνίου υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$A_c = 5,67(n_c) + 14 \text{ (Å}^2)$$

καθώς η μέση επίπεδη, διαθέσιμη σε κάθε φορτισμένη θέση, επιφάνεια από τη σχέση:

$$A_e = \frac{ab}{2\sigma}$$
 (Å²), όπου

$$ab = επιφάνεια ανά κυψελίδα (46,5Å2) και$$

 $\sigma = φορτίο κρυσταλλικής δομής (molec · molfu-1).$

Από τις παραπάνω σχέσεις μπορεί να υπολογιστεί το ΦΚΔ ανά μισή κυψελίδα (per half unit cell – phuc) ως εξής:

$$\sigma = \frac{23.25}{5,67(n_c) + 14}$$

Πέραν όσων αναφέρθηκαν, αναλύσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων X (X-ray diffraction-XRD) έχουν δείξει πώς σμεκτίτες κορεσμένοι σε άλατα αλκυλαμμωνίου μήκους ανθρακικής αλυσίδας (n_e) 13, 14 και 15 παρουσιάζουν αποστάσεις βασικών επιπέδων d₀₀₁ μεταξύ 13,6Å και 17,6Å, δηλαδή μεταξύ μονού και διπλού στρώματος. Το φαινόμενο αυτό έχει ερμηνευτεί με τη θεώρηση τυχαίας ενδοστρωμάτωσης σμεκτιτικών φύλλων με μονό στρώμα (σε σμεκτίτες χαμηλού φορτίου) και με διπλό στρώμα ιόντων αλκυλαμμωνίου (σε σμεκτίτες υψηλού φορτίου). Υπολογίζοντας τις αναλογίες μονού και διπλού στρώματος και συσχετίζοντας αυτές με διάφορα δείγματα, το ΦΚΔ υποδιαιρείται στις ακόλουθες κατηγορίες (πίνακας 3.1):

Πίνακας 3.1. Υποδιαίρεση του ΦΚΔ βάσει των αναλογιών μονού/διπλού στρώματος.

ΦΚΔ	0,285	0,270	0,255	0,243
n _c	12-13	13-14	14-15	15-16

3.2.3. Η Μέθοδος των Christidis & Eberl [4], [5]

Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι αρκετά πρόσφατη (2003), και στηρίζεται σε σύγκριση διαγραμμάτων XRD των υπό εξέταση σμεκτιτών με πρότυπα θεωρητικά υπολογισμένα διαγράμματα XRD. Τα τελευταία έχουν υπολογιστεί για τυχαία ενδοστρωμάτωση τριών τύπων στρωμάτων:

- Πλήρως διογκώσιμα στρώματα χαμηλού φορτίου πάχους 17,1Å
- Μερικώς διογκώσιμα στρώματα ενδιάμεσου φορτίου πάχους 13,5Å
- Μη διογκώσιμα στρώματα υψηλού φορτίου πάχους 9,98Å

Οι υπό εξέταση σμεκτίτες υφίστανται κορεσμό με κάλιο και στη συνέχεια εκτίθενται σε ατμούς αιθυλαινογλυκόλης. Η μέθοδος μετρά τόσο το μέγεθος όσο και την κατανομή του ΦΚΔ, ενώ για τη μέτρηση χρησιμοποιείται το πρόγραμμα LayerCharge. Έχοντας το ακτινοδιάγραμμα του δείγματος το προαναφερθέν πρόγραμμα ακολουθεί τα ακόλουθα βήματα:

- Εντοπίζει το κατάλληλο πρότυπο διάγραμμα που βρίσκεται στη βιβλιοθήκη
 του το οποίο ελαχιστοποιεί το άθροισμα των τετραγώνων των διαφορών
 μεταξύ:
 - Είτε των 6 πρώτων 001 ανακλάσεων (βασικών ανακλάσεων) του πειραματικού και του πρότυπου ακτινοδιαγράμματος
 - Είτε του ολικού πειραματικού και πρότυπου ακτινοδιαγράμματος, στα οποία οι εντάσεις των ανακλάσεων έχουν κανονικοποιηθεί ως προς την πιο έντονη ανάκλαση
- Υπολογίζει τα σχετικά ποσοστά των στρωμάτων 17,1Å, 13,5Å και 9,98Å, δηλαδή την ετερογένεια του ΦΚΔ, καθώς και το συνολικό ΦΚΔ.

Η πρόταση των Christidis & Eberl ταξινομεί τους σμεκτίτες βάσει του φορτίου τους ως φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα (πίνακας 3.2).

 Χαμηλό ΦΚΔ (phuc)
 Υψηλό ΦΚΔ (phuc)
 Ενδιάμεσο ΦΚΔ (phuc)

 Οκταεδρικού φορτίου
 ΦΚΔ<0,42</td>
 ΦΚΔ>0,48
 0,425<ΦΚΔ<0,475</td>

 Τετραεδρικού φορτίου
 ΦΚΔ<0,365</td>
 ΦΚΔ>0,415
 0,365<ΦΚΔ<0,415</td>

Πίνακας 3.2. Ταξινόμηση κατά φορτίο (Christidis & Eberl, 2006).

Η πειραματική διαδικασία που πρέπει να ακολουθηθεί για την προετοιμασία των δειγμάτων καθώς και η αναλυτική εφαρμογή του προγράμματος LayerCharge περιγράφεται από τους Christidis & Eberl [5].

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής, για τη μέτρηση του φορτίου κρυσταλλικής δομής θα χρησιμοποιηθεί η μέθοδος Christidis & Eberl και θα γίνει χρήση του προγράμματος LayerCharge.

3.2.4. Μέθοδος βάσει της Ιοντοεναλλακτικής Ικανότητας (CEC)

Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στον υπολογισμό της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας και την αναγωγή της σε φορτίο κρυσταλλικής δομής. Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα εκφράζεται συνήθως ως η ποσότητα των συγκρατούμενων κατιόντων προς τη μάζα της αργίλου. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι να μετρηθούν τα κατιόντα που καταλαμβάνονται από τις φορτισμένες θέσεις της αργίλου εξισορροπώντας το φορτίο της ώστε να υπολογιστεί μετέπειτα η ιοντοεναλλακτική ικανότητα [7]. Στην παρούσα εργασία για παράδειγμα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος κορεσμού σε οξικό αμμώνιο.

Η τιμή της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας που προκύπτει ανάγεται σε ΦΚΔ. Στην ακόλουθη σχέση φαίνεται ο τρόπος με τον οποίο συνδέεται η ιοντοεναλλακτική ικανότητα με το ΦΚΔ:

$$CEC_{PERM} = \frac{1000LC}{M_{HUC}}$$
, όπου

 $CEC_{PERM} = η$ ιοντοεναλλακτική ικανότητα που αφορά το μόνιμο φορτίο (ανεξάρτητο από το pH) σε meq/g

 $M_{\rm HUC}$ = το μοριακό βάρος ανά μισή κυψελίδα

LC = το φορτίο κρυσταλλικής δομής ανά μισή κυψελίδα

Γνωρίζοντας το ποσοστό του σμεκτίτη μέσα σε έναν μπεντονίτη και υπολογίζοντας την ιοντοεναλλακτική ικανότητα και το μοριακό βάρος της μισής κυψελίδας είναι δυνατό να υπολογιστεί το ΦΚΔ από την παρακάτω σχέση [3]:

$$Mt\% = \frac{CEC_{PERM}M_{HUC}}{1000LC}$$
, όπου

Μτ% είναι το περιεχόμενο σε σμεκτίτη

Με τη μέθοδο είναι εύκολο να προσδιοριστεί το φορτίο σε καθαρούς σμεκτίτες, ενώ προβλήματα μπορούν να παρουσιαστούν σε δείγματα με προσμείξεις.

3.2.5. Μέθοδος κυανού του μεθυλενίου [7]

Μια ακόμη μέθοδος για τον προσδιορισμό του φορτίου είναι αυτή που βασίζεται στη μοριακή συσσώρευση κατιονικών χρωστικών μορίων (βαμμάτων) στους σμεκτίτες. Ένα τέτοιο βάμμα είναι το κυανό του μεθυλενίου. Η πυκνότητα του φορτίου καθορίζει τις αποστάσεις μεταξύ των προσροφημένων κατιόντων του κυανού του μεθυλενίου και συνεπώς και την ποσότητα και τον τύπο μοριακών συναθροισμάτων των μορίων του βάμματος. Οι μετρήσεις γίνονται με φασματοφωτομετρία ορατού – υπεριώδους (UV - Vis).

Οι προσδιορισμοί είναι κυρίως ποιοτικοί, αφού η μέθοδος δεν έχει ακόμη βαθμονομηθεί ώστε να παρέχει ποσοτικό προσδιορισμό του ΦΚΔ. Προς το παρόν έχει εφαρμοστεί σε ημι-συνθετικούς μοντμοριλλονίτες μειωμένου ΦΚΔ, ενώ δεν έχουν εκτιμηθεί οι παράμετροι που τυχόν επηρεάζουν την ακρίβεια της μεθόδου. Αυτό γιατί το πλήθος των δειγμάτων που έχει εφαρμοστεί η μέθοδος δεν είναι επαρκές για στατιστική ανάλυση, καθώς χρειάζεται να αναλυθούν δείγματα ποικίλου ΦΚΔ αλλά και με διαφορετική δομή, σύσταση και προέλευση.

Παρόλα αυτά, η μέθοδος είναι ταχύτατη, ενώ, επίσης, μπορεί να προσδιορίσει το ΦΚΔ με οπτική παρατήρηση αλλαγής του χρώματος του δείκτη. Αναλυτική πειραματική διαδικασία περιγράφεται στην αντίστοιχη βιβλιογραφική αναφορά [7].

3.3. Ελάττωση ΦΚΔ των σμεκτιτών

Όπως έχει ήδη προαναφερθεί, οι σμεκτίτες είναι ορυκτά που από τη φύση τους είναι αρνητικά φορτισμένα ή αλλιώς έχουν έλλειμμα θετικού φορτίου. Η ιδιαιτερότητα αυτή προσδίδει στους σμεκτίτες ιδιότητες τέτοιες που τους καθιστά ιδιαίτερα χρήσιμα στη βιομηχανία. Ελεγχόμενη τροποποίηση των ιδιοτήτων αυτών θα οδηγούσε σε υλικά με τις πλέον κατάλληλες ιδιότητες για διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές.

Όσον αφορά στην ελάττωση του ΦΚΔ των σμεκτιτών, ήδη από τη δεκαετία του '50 υπήρχε έντονη ερευνητική δραστηριότητα. Το ΦΚΔ είναι η σημαντικότερη ιδιότητα των σμεκτιτών διότι τα χαρακτηριστικά του επηρεάζουν όλες τις υπόλοιπες ιδιότητες. Έχουν, λοιπόν, προηγηθεί πολλές έρευνες που να πραγματεύονται τρόπους ελάττωσης και τρόπους ανάλυσης των σμεκτιτών αυτών.

Ο συνηθέστερος τρόπος για την ελάττωση του ΦΚΔ στηρίζεται στο φαινόμενο Hofmann-Klemen. Κατά το φαινόμενο αυτό πραγματοποιείται δέσμευση ιόντων μικρής ατομικής ακτίνας (Li⁺, Cu²⁺, Mg²⁺ ή Ni²⁺) στο πλέγμα του σμεκτίτη. Τα ιόντα αυτά βρίσκονται αρχικά στον ενδοστρωματικό χώρο. Κατόπιν θέρμανσης, τα κατιόντα αφυδατώνονται και μεταναστεύουν στο εσωτερικό των σμεκτιτικών στρωμάτων όπου και παγιδεύονται. Ταυτόχρονα ελαττώνεται το ΦΚΔ, επομένως και η CEC [22].

Οι θέσεις που δύναται να καταλάβουν τα κατιόντα είναι οι εξαγωνικές οπές τις τετραεδρικής στιβάδας ή οι κενές οκταεδρικές θέσεις της οκταεδρικής στιβάδας. Πρόσφατα οι Stackhouse και Coveney (2002) έδειξαν ότι είναι ενεργειακά προτιμώμενο για το λίθιο να καταλαμβάνει τις κενές οκταεδρικές θέσεις έναντι των εξαγωνικών οπών [37]. Επίσης, το λίθιο έλκεται περισσότερο στις οκταεδρικές θέσεις που είναι κοντά στο μαγνήσιο, ώστε να εξισορροπήσει το έλλειμμα θετικού φορτίου [22]. Η δέσμευση του λιθίου στην οκταεδρική στιβάδα έχει ως συνέπεια τη δημιουργία τοπικών τριοκταεδρικών δομών, όπως AlMgLiOH ή AlAlLiOH [22]. Το φαινόμενο Hofmann-Klemen δεν επηρεάζει τους σμεκτίτες με τετραεδρικό φορτίο, και χρησιμοποιείται ευρέως για τη διάκριση του μοντμοριλλονίτη από το βεϊδελλίτη (Greene-Kelly, 1952).

Κεφάλαιο 4° Ενόργανες μέθοδοι ανάλυσης

4.1. Περιθλασιμετρία ακτίνων – Χ

Η περιθλασιμετρία ακτίνων – Χ είναι μια ενόργανη μέθοδος ανάλυσης που βρίσκει εφαρμογή σε πολυάριθμα ερευνητικά και επιστημονικά πεδία. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον αποτελεί η εφαρμογή της μεθόδου στην ορυκτολογική ανάλυση ορυκτών και πετρωμάτων. Ακολουθούν κάποια εισαγωγικά – θεωρητικά στοιχεία.

4.1.1. Εισαγωγή

Οι ακτίνες X είναι η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που καλύπτει το εύρος από 0,01 έως 10 nm του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Παράγονται όταν δέσμη ηλεκτρονίων μεγάλης ενέργειας προσπίπτει σε υλικά. Τα ηλεκτρόνια εσωτερικών στιβάδων των ατόμων του υλικού απορροφούν την ενέργεια αυτή και μεταπηδούν σε υψηλότερες ενεργειακές στιβάδες. Μετά από πολύ μικρό χρόνο επανέρχονται στην αρχική τους στιβάδα εκπέμποντας την ενέργεια που είχαν δεσμεύσει. Υπάρχουν διάφορες θεωρίες που ερμηνεύουν το φαινόμενο, όπως η θεωρία της κλασσικής σκέδασης, της σκέδασης Compton (σχήμα 4.1), αλλά και η ερμηνεία του φαινομένου βάσει της κβαντικής φυσικής.



Σχήμα 4.1. Η σκέδαση Compton.

Η ακτινοβολία που παράγεται φαίνεται σαν ένα φάσμα συχνοτήτων αλλά κάποιες συχνότητες είναι αρκετά ισχυρές. Συγκεκριμένα πρόκειται για αυτές που ταυτίζονται με τις διάφορες μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων των ατόμων του συγκεκριμένου υλικού που χρησιμοποιούμε για την παραγωγή των ακτίνων. Υπάρχουν διαγράμματα που παρουσιάζουν τη χαρακτηριστική ακτινοβολία που παράγει κάθε υλικό (Ka₁, Kβ₁, κλπ.).

4.1.2. Μέθοδος ορυκτολογικής ανάλυσης

Η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ σαν μέθοδος ορυκτολογικής ανάλυσης παρέχει πληροφορίες για τη δομή των κρυστάλλων των ορυκτών. Επίσης είναι δυνατός ο προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων ενός πετρώματος. Η εφαρμογή της μεθόδου περιλαμβάνει την περίθλαση των ακτίνων Χ πάνω σε μονοκρυστάλλους ορυκτών ή σε σκόνες. Στην περίπτωση των αργιλικών ορυκτών αναλύονται και ειδικά παρασκευασμένα προσανατολισμένα δείγματα.

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ βασίζεται στην ικανότητα που έχουν τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων να αλληλεπιδρούν με τις ακτίνες Χ. Περίθλαση συμβαίνει όταν έχουμε μια σχεδόν μονοχρωματική δέσμη που κατευθύνεται και διέρχεται από ένα περιοδικά διατεταγμένο σύστημα ατόμων, όπως είναι τα πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου (σχήμα 4.2).



Σχήμα 4.2. Τα πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου.

Το φαινόμενο της περίθλασης συμβαίνει όταν οι ακτίνες Χ προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία στα πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου. Η προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων Χ περιθλάται στα κέντρα περίθλασης των κρυσταλλικών επιπέδων. Ανάλογα με τη γωνία πρόσπτωσης τα ανακλώμενα κύματα μπορούν είτε να βρίσκονται σε φάση, είτε να εμφανίζουν διαφορά φάσης. Όσο μικρότερη είναι η διαφορά φάσης τόσο η δέσμη που προκύπτει έχει μεγαλύτερη ένταση, με μέγιστη ένταση αυτή των ακτίνων που βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία φάσης. Η σχέση που εκφράζει το παραπάνω φαινόμενο είναι η εξίσωση του Bragg. Σχηματική αναπαράσταση της περίθλασης ακτίνων Χ σύμφωνα με την εξίσωση του Bragg παρουσιάζεται στο σχήμα 4.3.



Σχήμα 4.3. Περίθλαση ακτίνων Χ σύμφωνα με την εξίσωση του Bragg.

Η εξίσωση του Bragg δίνεται από τη σχέση:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$
, όπου

λ= το μήκος κύματος της ακτινοβολίας

- d= η πλεγματική απόσταση των επιπέδων περίθλασης του κρυστάλλου
- θ= η γωνία πρόσπτωσης
- n= η τάξη της ανάκλασης

Εάν το μήκος κύματος και η γωνία πρόσπτωσης είναι γνωστά, μπορεί να υπολογιστεί η τάξη της ανάκλασης και η απόσταση μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων. Με τις πληροφορίες αυτές μπορούν να υπολογιστούν οι σταθερές του

πλέγματος, η δομή η μορφή και το μέγεθος της στοιχειώδους κυψελίδας, ο αριθμός των ατόμων που περιέχονται σε μια στοιχειώδη κυψελίδα κ.α.

Προϋποθέσεις για να ισχύει η σχέση του Bragg είναι οι ακτίνες να είναι παράλληλες, να κραδαίνονται στο ίδιο σημείο, να υπάρχει τέλεια διάταξη των ατόμων και η ακτινοβολία να είναι μονοχρωματική.

4.1.3. Το περιθλασίμετρο ακτίνων Χ

Το περιθλασίμετρο ακτίνων Χ είναι ένα αυτοματοποιημένο όργανο με τη βοήθεια του οποίου γίνεται ανάλυση των δειγμάτων, ορυκτών και πετρωμάτων. Οι βασικές μονάδες που το συνθέτουν είναι οι ακόλουθες [43]:

- Μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης
- Λυχνία ακτίνων Χ
- Γωνιόμετρο
- Απαριθμητής ακτίνων Χ
- Ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων
- Μικροϋπολογιστής

Η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης είναι η μονάδα στην οποία παράγεται η υψηλή τάση που τροφοδοτεί τη λυχνία ακτίνων Χ. Η τάση αυτή είναι της τάξης των μερικών δεκάδων KV.

Η λυχνία ακτίνων X είναι ένας κατάλληλα διαμορφωμένος σωλήνας το εσωτερικό του οποίου βρίσκεται υπό κενό. Μέσα σε αυτόν υπάρχει η κάθοδος και η άνοδος. Η κάθοδος είναι ένα μεταλλικό νήμα το οποίο απελευθερώνει ηλεκτρόνια μετά από πυράκτωση με διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος. Η άνοδος είναι ένα στοιχείο (συνήθως κατασκευασμένο από χαλκό επάνω σε βάση άνθρακα) που βρίσκεται απέναντι από την κάθοδο. Εφαρμογή της προαναφερθείσας υψηλής τάσης μεταξύ ανόδου και καθόδου (δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου) οδηγεί σε επιτάχυνση των ηλεκτρονίων που απελευθερώνονται από την κάθοδο. Τα ηλεκτρόνια κατευθύνονται και προσκρούουν στην άνοδο με αποτέλεσμα να παράγονται ακτίνες X.

Το γωνιόμετρο είναι το τμήμα που φέρει το εξεταζόμενο δείγμα μέσα στον κατάλληλο δειγματοφορέα. Το γωνιόμετρο βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο του κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής. Ακόμη, το

γωνιόμετρο βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε το επίπεδο του παρασκευάσματος να είναι πάντα κάθετο στο επίπεδο του κύκλου.

Ο απαριθμητής περιστρέφεται με κάποια σταθερή ταχύτητα 2θ/min ενώ το επίπεδο του δείγματος με θ/min. Με τη σύγχρονη αυτή μετατόπιση είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται από το δείγμα, εφόσον αυτό βρίσκεται σε τέτοια γωνία (ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων X) ώστε να πληρείται η εξίσωση του Bragg για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων (hkl). Η διάταξη που μόλις περιγράφηκε καλείται διάταξη Bragg-Brentano και παρουσιάζεται στο σχήμα 4.4.



Σχήμα 4.4. Η διάταξη Bragg-Brentano.

Τέλος υπάρχει η ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων και η μονάδα του μικροϋπολογιστή. Με τον υπολογιστή γίνεται η καθοδήγηση του συστήματος καθώς και η αξιολόγηση των δεδομένων.

4.2. Φασματοσκοπία υπερύθρου

Η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται ευρύτατα στον χαρακτηρισμό των ορυκτών. Τα αποτελέσματα, είτε αυτούσια είτε σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους χαρακτηρισμού, παρέχουν σημαντικά στοιχεία που αφορούν την δομή και την σύσταση των ορυκτών. Όσον αφορά στα αργιλικά ορυκτά, εκτενής έρευνα με φασματοσκοπία υπερύθρου είχε ήδη ξεκινήσει από τη δεκαετία του '60. Η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι μεταξύ των τεχνικών που εφαρμόστηκαν στην παρούσα εργασία. Κρίθηκε, συνεπώς, σκόπιμο να συμπεριληφθεί μια συνοπτική εισαγωγική ενότητα γι αυτήν.

4.2.1. Εισαγωγή

Η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι μια τεχνική δονητικής φασματοσκοπίας που αφορά τον συντονισμό της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή του υπερύθρου (*infrared*, σχήμα 4.5) με τις δονητικές μεταπτώσεις της ύλης [17]. Παραδείγματα τρόπων δόνησης που ενδέχεται να διεγερθούν είναι οι κάμψεις και οι εκτάσεις των δεσμών (στην αγγλική ορολογία αποδίδονται με τους όρους bending και stretching αντίστοιχα). Μέσω διαφόρων τεχνικών, εξοπλισμού και μεθόδων γίνεται συστηματική καταγραφή της ακτινοβολίας που απορροφάται από το υπό μελέτη υλικό συναρτήσει της συχνότητας σε όλο το εύρος του υπέρυθρου φάσματος. Προκύπτει έτσι ένα "φάσμα" το οποίο είναι πλούσιο σε πληροφορία για την τοπική μοριακή δομή του υλικού, σε ότι αφορά την σύσταση και την αρχιτεκτονική του.

Wavelength λ	104	10 ² 1 1m	1 1 1	10 ⁻²	ור ו 10	r) ⁻⁶ 10 ⁻ 1 1nm	8 cm
Wavenumber \widetilde{v}			1 1	0 100 1	000 10	000		cm-
Frequency v	10 MH	10 ⁸ 12 16H	10 ¹⁰ z	10 ¹²	1 10 ¹⁴	10 ¹⁶	10 ¹⁸	s ⁻¹
Spectral Region	Radio- waves	Short waves	Mi- cro- waves	Infrar	near pa	Visible and Ultra- violet	X-rays	γ-rays

Σχήμα 4.5. Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα.

Συμβατικά, η περιοχή του υπέρυθρου χωρίζεται σε τρεις υποπεριοχές, οι ονομασίες των οποίων, καθώς και το εύρος αυτών είναι οι ακόλουθες:

- Άπω υπέρυθρο (Far IR): 400-10 cm⁻¹
- Μέσο υπέρυθρο (mid IR): 4000-400 cm⁻¹
- Εγγύς υπέρυθρο (near IR): 12500-4000 cm⁻¹

4.2.2. Δονήσεις, ταινίες απορρόφησης και αποδώσεις

Οι περισσότερες θεμελιώδεις μοριακές δονήσεις (δηλαδή αυτές μεταξύ της θεμελιώδους και της πρώτης διεγερμένης δονητικής κατάστασης) είναι ενεργές στην περιοχή του μέσου υπερύθρου, με εξαίρεση τις δονήσεις χαλαρά συνδεδεμένων διπόλων (π.χ. ιοντικοί δεσμοί) ή δεσμών μεταξύ βαρέων στοιχείων που εμφανίζονται στο άπω υπέρυθρο. Στο εγγύς υπέρυθρο παρατηρούνται απορροφήσεις που οφείλονται σε υπέρτονους (αρμονικές) των θεμελιωδών απορροφήσεων και σε συνδυασμούς μεταξύ των θεμελιωδών ή/και μεταξύ θεμελιωδών και υπέρτονων [1].

Η φασματοσκοπία NIR είναι καταλληλότερη για την καταγραφή δονήσεων που αφορούν Η και εμφανίζουν θεμελιώδεις στις υψηλές συχνότητες του μέσου υπερύθρου (π.χ. C-H 3000 cm⁻¹, NH 3200 cm⁻¹, OH 3500 cm⁻¹) [48]. Υλικά χωρίς Η, όπως το κοινό γυαλί, ο χαλαζίας, τα ανθρακικά άλατα κλπ. είναι πρακτικά διαφανή στο NIR. Στην περίπτωση των αργίλων, η φασματοσκοπία NIR καταγράφει αποκλειστικά το δονητικό φάσμα του H₂O και των OH, χωρίς παρεμβολή από το φάσμα της τετραεδρικής στιβάδας, ή από ενδεχόμενες άνυδρες προσμίξεις.

Στη διεθνή βιβλιογραφία καθώς και σε πολυάριθμα επιστημονικά άρθρα έχει γίνει προσπάθεια για την «χαρτογράφηση» των περιοχών απορρόφησης συγκεκριμένων δεσμών και τύπων δονήσεων, με βάση την οποία είναι συνήθως δυνατή η απόδοση των ταινιών απορρόφησης του φάσματος ενός άγνωστου υλικού. Ειδικότερα έχει γίνει προσπάθεια λεπτομερούς απόδοσης των απορροφήσεων σε σχέση με τα άτομα που συμμετέχουν σε χημικό δεσμό (ομοιοπολικό, ιοντικό, υδρογόνου κλπ) και την γεωμετρία των δεσμών αυτών.

Όπως προαναφέρθηκε, η σχετική έρευνα στα αργιλοπυριτικά ορυκτά είχε ήδη ξεκινήσει από τα μέσα της δεκαετίας του 60, ενώ ένα από τα πιο αντιπροσωπευτικά βιβλία αναφοράς με αμείωτη αξία μέχρι σήμερα, είναι αυτό του Farmer στα μέσα της δεκαετίας του 70. Από εκείνη την περίοδο όμως πολλά έχουν αλλάξει στην τεχνολογία της φασματοσκοπίας υπερύθρου, όπως για παράδειγμα η ανάπτυξη της φασματοσκοπίας υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier [17], με αποτέλεσμα η συλλογή των δεδομένων να είναι πιο αξιόπιστη και η ερμηνεία των φασμάτων λεπτομερέστερη.

4.2.3. Θεμελιώδεις μεταπτώσεις - Υπέρτονες - Αναρμονικότητα

Τα μόρια δεν είναι τέλειοι αρμονικοί ταλαντωτές και κατ' επέκταση οι υπέρτονοι των θεμελιωδών ταλαντώσεών τους δεν είναι ακέραια πολλαπλάσια αυτών. Η απόκλιση από την αρμονικότητα (αναρμονικότητα, Χ) είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την ύπαρξη του φάσματος εγγύς υπερύθρου.

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η σύγκριση μεταξύ των δονητικών επιπέδων ενός αρμονικού και ενός αναρμονικού ταλαντωτή (σχήμα 4.6) [1].



Σχήμα 4.6. Ενεργειακές στάθμες ενός αρμονικού και ενός αναρμονικού ταλαντωτή.

Όπως παρατηρείται και στο παραπάνω σχήμα, σε κάθε μετάβαση από μια στάθμη του αναρμονικού ταλαντωτή στην επόμενη (fundamental transition και hot bands), καθώς και κατά τη μετάβαση από τη θεμελιώδη ταλάντωση στην πρώτη (2ν), δεύτερη (3ν) κ.ο.κ. διεγερμένη, υπεισέρχεται η αναρμονικότητα, X, μετρούμενη σε μονάδες ενέργειας (cm⁻¹). Στο σχήμα φαίνονται επίσης οι σχέσεις που εκφράζουν την ενεργειακή διαφορά κάθε μετάβασης, σχέσεις που θα χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια

για τον υπολογισμό του συντελεστή αναρμονικότητας, x_e , που είναι αδιάστατο μέγεθος και ορίζεται από την σχέση $X = \overline{v} \cdot x_e$.

4.2.4. Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Τα σύγχρονα φωτόμετρα υπερύθρου δεν διαθέτουν μονοχρωμάτορα. Η πολυχρωματική ακτινοβολία της πηγής διαμορφώνεται από συμβολόμετρο (συνήθως Michelson και σπανιότερα Genzel), αλληλεπιδρά με το δείγμα, καταγράφεται συναρτήσει του χρόνου από τον ανιχνευτή και αναλύεται στο πεδίο των συχνοτήτων με μετασχηματισμό Fourier [17]. Με αυτόν τον τρόπο παρέχεται η δυνατότητα καταγραφής σε χρόνο της τάξης του s ολόκληρου του φάσματος καθιστώντας τη μέτρηση ταχύτερη σε σχέση με άλλες τεχνικές.

Ένα ακόμα πλεονέκτημα των φωτόμετρων μετασχηματισμού Fourier είναι ότι για δεδομένο χρόνο συλλογής δεδομένων ο λόγος σήματος προς θόρυβο (S/N) είναι περίπου 100 φορές μεγαλύτερος από αυτόν των συμβατικών φωτομέτρων και αυτό διότι η εξασφάλιση της επιθυμητής οπτικής διακριτικής ικανότητας δεν απαιτεί την παρεμβολή σχισμών, αλλά και γιατί το κάθε φάσμα μπορεί να αντιστοιχεί στο μέσο όρο μεγάλου αριθμού σαρώσεων σε μικρό χρονικό διάστημα [17]. Τέλος, τα φωτόμετρα FT εμφανίζουν σημαντικά μεγαλύτερη ακρίβεια και σταθερότητα στον προσδιορισμό της συχνότητας (άξονας x).

4.2.5. Η τεχνική ATR

Η τεχνική ATR (Attenuated Total Reflectance) ή Αποσβεννύμενη Ολική Ανάκλαση, είναι μια τεχνική κατά την οποία το δείγμα (με δείκτη διάθλασης n_2) βρίσκεται σε επαφή με έναν κρύσταλλο υψηλού δείκτη διάθλασης ($n_1 > n_2$) ο οποίος είναι περατός στο υπέρυθρο (ή απορροφά σε συχνότητες που δεν επηρεάζουν τη μέτρηση). Η προσπίπτουσα δέσμη κινείται εντός του κρυστάλλου και έρχεται σε επαφή με το δείγμα στην μεσεπιφάνεια κρυστάλλου-δείγματος υπό γωνία ολικής ανάκλασης (σχήμα 4.7). Απαιτείται η καλή επαφή κρυστάλλου-δείγματος, η οποία στην περίπτωση των στερεών δειγμάτων εξασφαλίζεται συνήθως με εφαρμογή πίεσης [48].



Σχήμα 4.7. Διάταξη ΑΤR απλής ανάκλασης με οπτικό στοιχείο διαμαντιού [6].

Αναλόγως του μήκους κύματος της ακτινοβολίας, της γωνίας πρόσπτωσης, και των δεικτών διάθλασης του κρυστάλλου και του δείγματος, το βάθος διείσδυσης (penetration depth) στο αραιό μέσο (δείγμα) μεταβάλλεται. Το βάθος διείσδυσης, d_p, ορίζεται ως εκείνο στο οποίο η ένταση της ακτινοβολίας υπερύθρου ελαττώνεται στο I_o/e (όπου I_o είναι ή ένταση της ακτινοβολίας στην μεσεπιφάνεια κρυστάλλου/δείγματος και ε είναι η βάση των νεπέρειων λογαρίθμων). Το βάθος διείσδυσης συναρτήσει των δεικτών διάθλασης n₁ και n₂, της γωνίας πρόσπτωσης θ και του μήκους κύματος της ακτινοβολίας στον αέρα λ_o, δίδεται από την σχέση:

$$\lambda_{\rm o} / d_{\rm p} = 2\pi n_1 [\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2]^{\frac{1}{2}}$$

Ακολουθούν παραδείγματα τιμών βάθους διείσδυσης, υπολογισμένα βάσει της σχέσης που προαναφέρθηκε (πίνακας 4.1). Οι τιμές λ 10μm και 3.3μm αντιστοιχούν σε 3000 cm⁻¹ και 1000 cm⁻¹ αντίστοιχα.

η1[6]	η_2	D _p (μm)								
		θ=	30°	θ=	45°	$\theta = 60^{\circ}$				
		$\lambda_0 = 10 \mu m$	$\lambda_0 = 3,3 \mu m$	$\lambda_0 = 10 \mu m$	$\lambda_0=3,3\mu m$	$\lambda_0 = 10 \mu m$	$\lambda_0 = 3,3 \mu m$			
3,4 (Si)	1,5	2	0,66	0,85	0,28	0,63	0,2			
4,0 (Ge)	1,5	1,2	0,4	0,66	0,22	0,51	0,17			

Πίνακας 4.1. Παραδείγματα βάθους διείσδυσης.

Συνεπώς, η τεχνική επιτρέπει την συλλογή του φάσματος υπερύθρου από τα επιφανειακά στρώματα δοκιμίου με πολύ μεγάλο φυσικό πάχος, το οποίο δεν θα επέτρεπε την διεξαγωγή μετρήσεων διαπερατότητας.

Η ευαισθησία της τεχνικής ATR μπορεί να αυξηθεί σημαντικά με αύξηση του αριθμού εσωτερικών ανακλάσεων, N>1. Τούτο επιτυγχάνεται με χρήση μεγαλύτερου κρυστάλλου με σχήμα τραπεζίου ή παραλληλεπιπέδου. Σε αυτή την περίπτωση, το πραγματικό βάθος διείσδυσης παραμένει d_p, αλλά το φαινόμενο βάθος διείσδυσης (effective penetration depth) ισούται με Nd_p και η ποιότητα του σήματος ενισχύεται xN. Η παραλλαγή της απλής ανάκλασης εφαρμόζεται μέσω φακοειδών κρυστάλλων σε μικρά δείγματα ή σε αυτά με πορώδεις ή ανώμαλες επιφάνειες τα οποία δεν εφάπτονται αποτελεσματικά στους κρυστάλλους πολλαπλών ανακλάσεων [48].

Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής ΑΤR συνοψίζονται στα ακόλουθα:

- συλλέγει το φάσμα της επιφάνειας του δείγματος που βρίσκεται σε επαφή με κρύσταλλο υψηλού δείκτη διάθλασης (n₁) ο οποίος δεν απορροφά στο υπέρυθρο
- είναι απολύτως μη καταστροφική για το δείγμα (αν ο κρύσταλλος δεν αντιδρά με αυτό).
- είναι ταχεία, επαναλήψιμη και κατάλληλη για την δημιουργία βάσεων δεδομένων
- είναι προσαρμόσιμη στις απαιτήσεις πολύ διαφορετικών πειραμάτων (υγρά, υμένια, κόνεις, θερμοκρασία, χημικές αντιδράσεις κλπ.)

Εξ' αιτίας των παραπάνω πλεονεκτημάτων, η τεχνική ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance-Fourier Transformation Infrared) ή αλλιώς φασματομετρία υπερύθρου αποσβεννύμενης ολικής ανάκλασης χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία για τη συλλογή των φασμάτων μέσου υπερύθρου.

ΜΕΡΟΣ 2° – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ Έρευνα στους σμεκτίτες μειωμένου ΦΚΔ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας θα γίνει αναφορά των πειραμάτων και των εργαστηριακών αναλύσεων που διεξήχθηκαν στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος "Μελέτη των παραμέτρων που επηρεάζουν τον προσδιορισμό του μεγέθους και της κατανομής του φορτίου κρυσταλλικής δομής των σμεκτιτών". Το ερευνητικό πρόγραμμα αποτέλεσε βασική έρευνα χρηματοδοτούμενη από το Πολυτεχνείο Κρήτης. Η παρούσα εργασία πραγματεύεται ένα τμήμα της βασικής έρευνας, αυτό που αφορά στους σμεκτίτες τεχνητά μειωμένου ΦΚΔ. Η έρευνα διενεργήθηκε μεταξύ Ιανουαρίου 2008 και Ιουλίου 2009.

Αρχικά γίνεται αναφορά στον υπό μελέτη μοντμοριλλονίτη, τον SAz-1. Ακολουθεί λεπτομερής περιγραφή της μεθόδου ελάττωσης του ΦΚΔ και παρουσιάζονται τα δείγματα σταδιακά ελαττωμένου ΦΚΔ που προέκυψαν. Στη συνέχεια αναφέρεται η μεθοδολογία των εργαστηριακών μεθόδων οι οποίες εφαρμόστηκαν, οι οποίες αφορούν τον υπολογισμό του ΦΚΔ, τη θερμοσταθμική ανάλυση, τη μέτρηση της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας, και τέλος τη φασματοσκοπία υπερύθρου.

Στη συνέχεια ακολουθεί το κεφάλαιο της παράθεσης και ανάλυσης των πειραματικών δεδομένων και σχολιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την κάθε μέθοδο. Ακολούθως, γίνεται συσχέτιση μεταξύ των δεδομένων που προέκυψαν από τις διαφορετικές μεθόδους που εφαρμόστηκαν.

Στο τελευταίο κεφάλαιο, γίνεται συζήτηση επί των παρατηρήσεων και των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την παραπάνω ανάλυση και έπονται τα συμπεράσματα και οι προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.

Κεφάλαιο 5°

Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

5.1. Ελάττωση ΦΚΔ των σμεκτιτών

Στην παρούσα έρευνα έγινε σταδιακή ελάττωση του ΦΚΔ με την τροποποιημένη μέθοδο Greene-Kelly, η οποία χρησιμοποιεί το τεστ Hofmann-Klemen [18]. Το κατιόν που επελέγη ήταν το λίθιο. Το ορυκτό που χρησιμοποιήθηκε είναι ο μοντμοριλλονίτης SAz-1 (Cheto Arizona). Ο SAz-1 είναι πρότυπος μοντμοριλλονίτης, και έχει σχεδόν αποκλειστικά οκταεδρικό φορτίο. Τα χαρακτηριστικά και η χημική σύσταση του SAz-1, όπως παρουσιάζονται κατά τον Gates, 2005, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 5.1).

Πίνακας 5.1. Χημική ανάλυση (A), και στοιχειακή ανάλυση ανά $O_{20}(OH)_4$ (B), για τον μοντμοριλλονίτη SAz-1 [12].

Λ	SiO ₂	TiO ₂	AI_2O_3	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Σύνολο	
	67,59	0,28	19,85	1,71	0,035	6,508	3,919	0,118	0,074	100,1	
D	Tot Fe	Tot Al	Tet Si	Tet Al	Tet Fe	Oct Al	Oct Fe	Oct Mg	Tot X	Oct X	Tet X
в	0,15	2,76	7,98	0,02	0	2,75	0,15	1,15	1,03	1,01	0,02

Αρχικά απομονώθηκε το αργιλικό κλάσμα (<2μm) με τη μέθοδο της διαφορικής καθίζησης. 10g SAz-1 τοποθετήθηκαν σε ποτήρι ζέσεως 500ml και προστέθηκαν 100ml απιονισμένου νερού. Έγινε πλήρης διασπορά του υλικού με τη βοήθεια συσκευής υπερήχων και το αιώρημα έμεινε σε ηρεμία για μία ώρα. Προστέθηκαν επιπλέον 100ml απιονισμένου νερού και έγινε ξανά διασπορά με τη βοήθεια συσκευής υπερήχων. Το αιώρημα έμεινε σε ηρεμία για μιάμιση ώρα. Με προχοΐδα των 25ml λήφθηκε από το ποτήρι ζέσεως έξι φορές η ποσότητα των 25ml (150ml) τα οποία τοποθετήθηκαν αντίστοιχα σε 6 σωλήνες φυγοκέντρησης. Η λήψη έγινε με προσοχή από τα ανώτερα τμήματα του αιωρήματος ώστε να μην παρασυρθούν στην προχοΐδα τα βαρύτερα τεμαχίδια που είχαν καθιζάνει. Έγινε φυγοκέντρηση και απομακρύνθηκε το νερό.

Στη συνέχεια ακολούθησε ο κορεσμός σε λίθιο. Σε κάθε σωλήνα φυγοκέντρησης εισήχθηκαν 10ml διαλύματος LiCl 1M και έγινε ανάδευση στη συσκευή υπερήχων. Ακολούθησε φυγοκέντρηση και απομάκρυνση του υγρού.

Προστέθηκαν ακόμη 10ml διαλύματος LiCl 1M και εκ νέου ανάδευση στη συσκευή υπερήχων. Τα αιωρήματα παρέμειναν σε ηρεμία για 24 ώρες.

Μετά την πάροδο των 24 ωρών έγινε ανάδευση στη συσκευή υπερήχων και απομακρύνθηκε το υγρό. Προστέθηκε μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού σε κάθε σωλήνα και έγινε ανάδευση, φυγοκέντριση και απομάκρυνση του νερού. Έγιναν 5 κύκλοι "έκπλυσης" ώστε να απομακρυνθεί πλήρως η περίσσεια των αλάτων (LiCl). Τέλος, οι σωλήνες φυγοκέντρησης εισήχθηκαν σε ξηραντήριο στους 60°C.

Στη συνέχεια ο κορεσμένος σε λίθιο SAz-1 συγκεντρώθηκε και λειοτριβήθηκε (σε ιγδίον αχάτη). Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε μέχρι να συγκεντρωθεί η απαιτούμενη ποσότητα αργιλικού κλάσματος SAz-1 κορεσμένου σε λίθιο (περίπου 15g). Επίσης, για λόγους ασφαλείας, συγκεντρώθηκε και μια μικρή ποσότητα υλικού προτού γίνει ο κορεσμός σε λίθιο. Όσα προαναφέρθηκαν απεικονίζονται σχηματικά στο ακόλουθο σχήμα (σχήμα 5.1).



Σχήμα 5.1. Σχηματική απεικόνιση της απομόνωσης του αργιλικού κλάσματος (A) και του κορεσμού του SAz-1 σε λίθιο (B).

Έχοντας συγκεντρώσει επαρκή ποσότητα κορεσμένου σε λίθιο SAz-1, ζυγίστηκαν δέκα τμήματα ποσότητας ~0,8g το καθένα και τοποθετήθηκαν σε κεραμικές κάψες. Το κάθε δείγμα θερμάνθηκε σε ξεχωριστή θερμοκρασία για 24 ώρες. Οι θερμοκρασίες που επιλέχθηκαν αρχικά ήταν οι 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 250 και 300°C. Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά την αρχική αξιολόγηση των δειγμάτων, κρίθηκε σκόπιμο να παρασκευαστούν έξι επιπλέον εμβόλιμα δείγματα. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε απότομη μείωση του ΦΚΔ στην περιοχή 100-140°C. Επιλέχθηκαν, λοιπόν, οι εξής επιπλέον θερμοκρασίες: 105, 110, 115, 125, 130, και 135°C. Η επωνυμία των δειγμάτων δόθηκε με βάση τη θερμοκρασία στην οποία θερμάνθηκαν και συγκεκριμένα LiSAz-1_xxx, όπου xxx η θερμοκρασία κατεργασίας από 060 έως 300°C.

5.2. Υπολογισμός ΦΚΔ με το πρόγραμμα LayerCharge

Προκειμένου να υπολογιστεί το ΦΚΔ των δειγμάτων με το πρόγραμμα LayerCharge, τα δείγματα αναλύθηκαν με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ που προϋποθέτει την ακόλουθη μεθοδολογία προετοιμασίας των δοκιμίων.

Αρχικά, λήφθηκε μικρή ποσότητα (~50mg) από το κάθε δείγμα και καθεμία τοποθετήθηκε σε σωλήνα φυγοκέντρησης. Έγινε κορεσμός σε κάλιο, κατά τον ίδιο τρόπο που περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο για το λίθιο. Ακολούθησε έκπλυση των δειγμάτων (5 κύκλοι) για την απομάκρυνση της περίσσειας άλατος (KCl).

Κατόπιν παρασκευάστηκαν προσανατολισμένα δείγματα: Ποσότητα ~2ml αιωρήματος από το κάθε δείγμα τοποθετήθηκε με πιπέττα Παστέρ σε κατάλληλο υάλινο δειγματοφορέα. Το σύστημα αφέθηκε σε ηρεμία για 24 ώρες στο περιβάλλον του εργαστηρίου έως ότου το νερό να εξατμιστεί. Στη συνέχεια τα δισκία τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα που περιείχε αιθυλαινογλυκόλη. Όλο το σύστημα τοποθετήθηκε σε ξηραντήριο στους 60°C για μια νύχτα ώστε τα δείγματα να κορεστούν στους ατμούς της αιθυλαινογλυκόλης. Τα υάλινα δισκία τοποθετήθηκαν σε κατάλληλους δειγματοφορείς και αναλύθηκαν στο περιθλασίμετρο τύπου D8 Advance της Bruker AXS (Εικόνα 5.1) του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Το περιθλασίμετρο είναι εξοπλισμένο με φίλτρο Ni και καταμετρητή LynxEye. Οι συνθήκες λήψης των ακτινοδιαγραμμάτων ήταν οι ακόλουθες:

- Εύρος 2θ = 2-35°
- Χρόνος παραμονής = 0,3s
- Βήμα 0,02°



Εικόνα 5.1. Το περιθλασίμετρο ακτίνων Χ τύπου D8 Advance της Bruker AXS.

Από τα ακτινοδιαγράμματα που προέκυψαν υπολογίστηκε το ΦΚΔ με το πρόγραμμα LayerCharge [5].

5.3. Υπολογισμός της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (CEC)

Ο προσδιορισμός της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο του κορεσμού με οξικό αμμώνιο. Ακολουθεί αναλυτική περιγραφή της μεθόδου.

Αρχικά, ποσότητα ~300mg από το κάθε δείγμα LiSAz-1_xxx (ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων) ξηράνθηκε στους 100°C για 24 ώρες. Μετά την ξήρανση τα δείγματα ξαναζυγίστηκαν με την ίδια ακρίβεια. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε σωλήνες φυγοκέντρησης και ακολούθως προστέθηκαν 10ml οξικού αμμωνίου. Έγινε προσεκτικά πλήρης διασπορά του υλικού σε συσκευή υπερήχων. Ακολούθησε φυγοκέντρηση και απομάκρυνση του υγρού. Στη συνέχεια προστέθηκαν εκ νέου 10ml οξικού αμμωνίου και έγινε πλήρης διασπορά με τη βοήθεια της συσκευής υπερήχων. Το αιώρημα παρέμεινε σε ηρεμία για 24 ώρες.
Έπειτα από την πάροδο των 24 ωρών, ακολούθησε νέα φυγοκέντρηση και απομάκρυνση του υγρού. Στη συνέχεια προστέθηκαν 10ml αιθυλικής αλκοόλης και έγινε πλήρης διασπορά. Ακολούθησε φυγοκέντρηση και απομάκρυνση του υγρού. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε 5 φορές ώστε να απομακρυνθεί πλήρως η περίσσεια οξικού αμμωνίου. Το ίζημα μεταφέρθηκε στο σφαιρικό αντιδραστήρα της συσκευής Kjeldahl που φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα (εικόνα 5.2). Αφού το αιώρημα θερμάνθηκε, προστέθηκε περίσσεια (30-35ml) NaOH 5N.



Εικόνα 5.2. Η διάταξη της συσκευής Kjeldahl.

Το προϊόν της απόσταξης (αμμωνία) μεταφέρθηκε σε κωνική φιάλη που περιείχε 25ml διαλύματος βορικού οξέως 1N, 5 σταγόνες δείκτη πράσινου της βρωμοκρεζόλης και 2 σταγόνες δείκτη ερυθρού του μεθυλίου. Το αρχικό χρώμα του διαλύματος στην κωνική φιάλη είναι βυσσινί. Η πρόσθεση της αμμωνίας μεταβάλλει, σε σύντομο χρονικό διάστημα, το χρώμα του διαλύματος σε κυανούν-πράσινο. Η αντίδραση αφέθηκε να συνεχιστεί για 20 λεπτά από την αλλαγή του χρώματος. Με αυτόν τον τρόπο εξασφαλίσθηκε ότι μεταφέρθηκε όλη η αμμωνία στην κωνική φιάλη.

Στη συνέχεια έγινε τιτλοδότηση του διαλύματος με αραιό θειικό οξύ (0,053N). Το τέλος της τιτλοδότησης σηματοδοτείται από την αλλαγή του χρώματος του διαλύματος σε ανοικτό ροζ (τελικό σημείο). Καταγράφθηκε ο όγκος του αραιού θειικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε. Η σχέση που δίνει την ιοντοεναλλακτική ικανότητα είναι η ακόλουθη:

$$CEC = [(A \cdot V)/W] \cdot 100$$
, όπου

CEC=η ιοντοεναλλακτική ικανότητα σε meq/100g Α=η κανονικότητα του θειικού οξέος (N) V=ο όγκος του θειικού οξέως που χρησιμοποιήθηκε κατά την τιτλοδότηση W=το βάρος του ξηρού δείγματος

Ως βάρος ξηρού δείγματος νοείται το βάρος του δείγματος μετά από θέρμανση στους 260°C. Τα δείγματα θα καταστρέφονταν αν θερμαίνονταν σε αυτή τη θερμοκρασία. Όπως προαναφέρθηκε ξηράνθηκαν στους 100°C πριν ζυγιστούν για τη μέτρηση της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας. Η απώλεια βάρους του κάθε δείγματος (ποσοστιαία) από τους 100 ως τους 260°C υπολογίστηκε βάσει της δοκιμής TGA (ακολουθεί αναφορά στην επόμενη παράγραφο). Έγινε αναγωγή του βάρους των δειγμάτων σε αυτό που θα είχαν μετά από ξήρανση στους 260°C. Η τιμή που προέκυψε χρησιμοποιήθηκε στην παραπάνω σχέση. Υπολογίστηκε με αυτόν τον τρόπο η ιοντοεναλλακτική ικανότητα όλων των δειγμάτων.

5.4. Θερμοσταθμική ανάλυση - TGA

Στα 16 δείγματα σταδιακά ελαττωμένου φορτίου κρυσταλλικής δομής (LiSAz-1_xxx) εφαρμόστηκε θερμοσταθμική ανάλυση (thermogravimetric analysis – TGA). Δοκίμια μάζας περίπου 50mg εισήχθηκαν στη συσκευή TGA σε συνθήκες περιβάλλοντος. Περιείχαν τη φυσική υγρασία από το περιβάλλον. Στη δοκιμή αυτή τα δείγματα θερμάνθηκαν από τους 25 έως τους 900 °C σταδιακά. Ο ζυγός ακριβείας ρυθμίστηκε να δίνει μέτρηση βάρους κάθε 1,5 °C αύξησης της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία αυξανόταν με ρυθμό 1 °C ανά λεπτό. Η θέρμανση έγινε σε ξηρό περιβάλλον (διοχέτευση καθαρού N₂).

Από τα αρχικά δεδομένα κατασκευάστηκαν διαγράμματα βάρους – θερμοκρασίας για όλα τα δείγματα. Επιπλέον, από τα αρχικά δεδομένα υπολογίστηκε η πρώτη παράγωγος μεταβολής του βάρους, ώστε να παρατηρηθούν με μεγαλύτερη ακρίβεια οι θερμοκρασίες απώλειας βάρους. Έγινε υπολογισμός της συνολικής απώλειας βάρους, αλλά και των απωλειών βάρους ανά περιοχή ενδιαφέροντος, για όλα τα δείγματα. Επιπλέον, προσδιορίστηκε η θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης για όλα τα δείγματα.

5.5. Ανάλυση με φασματοσκοπία υπερύθρου

Η σειρά των 16 δειγμάτων LiSAz-1_xxx υποβλήθηκε σε φασματοσκοπική ανάλυση μέσου και εγγύς υπερύθρου στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών. Στη συνέχεια θα περιγραφεί η κάθε μέθοδος και οι τεχνικές που ακολουθήθηκαν για τις μετρήσεις στο μέσο και εγγύς υπέρυθρο.

5.5.1. Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου (MIR) – Εξοπλισμός και Μέθοδοι

Τα φάσματα μέσου υπερύθρου (525 – 4000 cm⁻¹) μετρήθηκαν σε φωτόμετρο μετασχηματισμού Fourier (Equinox 55 της Bruker Optics) εξοπλισμένο με παρελκόμενο αποσβεννύμενης ολικής ανάκλασης με οπτικό στοιχείο διαμαντιού απλής ανάκλασης (DuraSampl*IR* II της sensIR technologies, εικόνα 5.3).



Εικόνα 5.3. Το παρελκόμενο DuraSampl/R ΙΙ της sensIR technologies.

Κάθε φάσμα αποτελεί μέσο όρο 100 σαρώσεων με διακριτική ικανότητα 2 cm⁻¹. Όπου απαιτήθηκε η εξάλειψη των ευρέων φασματικών χαρακτηριστικών ώστε να ενισχυθεί η διακριτική ικανότητα ασθενών στενών ταινιών υπολογίστηκε η

δεύτερη παράγωγος των φασμάτων απορρόφησης. Ο υπολογισμός έγινε με τον αλγόριθμο Savitzky-Golay μέσω του λογισμικού OPUS ενώ χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι συντελεστές εξομάλυνσης έως ότου να επιλεγεί αυτός που να δίνει τον βέλτιστο συνδυασμό διακριτικής ικανότητας και λόγου σήματος προς θόρυβο των ταινιών που ενδιαφέρουν.

Τα δείγματα στη συγκεκριμένη τεχνική χρησιμοποιούνται αυτούσια στην πρωτογενή τους μορφή χωρίς άλλη κατεργασία όπως π.χ. ανάμειξη με KBr και δισκιοποίηση. Έτσι τα δείγματα δεν αλλοιώνονται (π.χ. λόγω ιονεναλλαγής) και είναι περισσότερο αντιπροσωπευτικά. Ειδικότερα εφαρμόσθηκαν δυο διαφορετικοί τρόποι προετοιμασίας των δειγμάτων όσον αφορά τα δείγματα του SAz-1.

Μορφή κόνεως

Αφορά δείγματα τα οποία μετρήθηκαν «όπως παρελήφθησαν» (as received), δηλ, σε ισορροπία με την φυσική υγρασία του περιβάλλοντος. Κατά τον τρόπο αυτό, τα δείγματα μετρήθηκαν σε μορφή κόνεως με επιτόπου απόθεση μικροποσότητας αυτών (10-15mg) στο οπτικό στοιχείο (διαμάντι) της διάταξης ATR. Η καλή επαφή μεταξύ των κόκκων και της επιφάνειας του διαμαντιού εξασφαλίστηκε με ειδική πρέσα. Η μέθοδος προετοιμασίας των δειγμάτων σε μορφή κόνεως είναι μη καταστροφική, και το δείγμα, αν και ιδιαίτερα μικρό σε ποσότητα, μπορεί να ανακτηθεί.

<u>Προσανατολισμένα δείγματα</u>

Παρασκευάστηκαν υδατικά αιωρήματα των δειγμάτων (~3mg δείγματος σε ~3ml απεσταγμένου νερού, διασπορά σε λουτρό υπερήχων) τα οποία αποτέθηκαν πάνω στο οπτικό στοιχείο με πιπέττα Παστέρ και στη συνέχεια ξηράνθηκαν αργά με διαβίβαση ξηρού αερίου αζώτου (σε κατάλληλο θόλο) έως ότου να δημιουργηθεί ένα λεπτό υμένιο «ξηρού» υλικού πάνω στο οπτικό στοιχείο.

Κατά την απομάκρυνση του νερού του αιωρήματος, τα φυλλάρια του SAz-1, κατακάθονται παράλληλα με την οριζόντια επιφάνεια του κρυστάλλου και τοποθετούνται σε οριζόντιες στρώσεις, δημιουργώντας έτσι ένα προσανατολισμένο δείγμα. Τα προσανατολισμένα δείγματα έχουν το πλεονέκτημα ότι δίνουν πιο ευδιάκριτα και πιο ισχυρά peaks λόγω της καλύτερης επαφής τους με τον κρύσταλλο.

Μετά από την συλλογή φασμάτων υπό συνεχή ροή ξηρού N₂ μέχρι την πλήρη ξήρανση των δοκιμίων (που αντιστοιχεί με αυτήν της θερμικής κατεργασίας στους 100 °C), τα δείγματα αφέθηκαν ελεύθερα να εξισορροπήσουν με το περιβάλλον απορροφώντας υγρασία in situ και μετρήθηκαν εκ νέου. Στα δείγματα αυτά δόθηκαν οι πρόσθετοι κωδικοί "oriented dry" (ξηρή κατάσταση) και "oriented ambient" (κατάσταση περιβάλλοντος). Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι σε όλα τα φάσματα ATR έγινε η διόρθωση με το μήκος κύματος που απαιτείται ώστε αυτά να αντιστοιχούν σε σταθερό φυσικό πάχος (πίνακας 4.1 - παράγραφος 4.2.5).

5.5.2. Φασματοσκοπία εγγύς υπερύθρου (NIR) – Εξοπλισμός και Μέθοδοι

Για τη συλλογή των φασμάτων στο εγγύς υπέρυθρο (3600 – 12000 wavenumbers) χρησιμοποιήθηκε φωτόμετρο μετασχηματισμού Fourier (Vector 22/N της Bruker Optics, εικόνα 5.4) εξοπλισμένο με παρελκόμενο σφαίρας ολοκλήρωσης (σχήμα 5.2).



Εικόνα 5.4. Το φωτόμετρο Vector 22/N της Bruker Optics.



Σχήμα 5.2. Σφαίρα ολοκλήρωσης.

Κάθε φάσμα αντιπροσωπεύει μέσο όρο 200 σαρώσεων με διακριτική ικανότητα 4 cm⁻¹. Η δεύτερη παράγωγος των φασμάτων απορρόφησης στο εγγύς υπέρυθρο υπολογίστηκε όπως προηγουμένως με τον αλγόριθμο Savitzky-Golay. Τα δείγματα μετρήθηκαν με δυο τρόπους.

Απευθείας απόθεση στον αισθητήρα

Ποσότητα περίπου 25-30mg του εκάστοτε δείγματος αποτέθηκε στο παράθυρο της σφαίρας ολοκλήρωσης και στρώθηκε ελαφρά με επίπεδο γυαλί. Τα δείγματα αυτά ήταν εξισορροπημένα στην φυσική υγρασία του περιβάλλοντος του εργαστηρίου και κωδικοποιήθηκαν ως "as received".

Μέτρηση μέσα από φιαλίδια

Τα δείγματα (~300mg) τοποθετήθηκαν σε άχρωμα γυάλινα φιαλίδια, και στη συνέχεια εισήχθηκαν σε ξηραντήριο για τρεις ώρες στους 50°C. Σφραγίστηκαν ερμητικά αμέσως μετά την εξαγωγή τους από το ξηραντήριο και ακολούθως μετρήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (μέσα από το φιαλίδιο, με τις συνθήκες που προαναφέρθηκαν). Στα δείγματα αυτά δόθηκε ο χαρακτηρισμός "C50M180".

Στη συνέχεια τα φιαλίδια ανοίχθηκαν και αφέθηκαν στο περιβάλλον του εργαστηρίου ανοικτά για ένα βράδυ. Την επόμενη μέρα τα δοκίμια μετρήθηκαν ξανά αφού είχαν ισορροπήσει με την υγρασία του περιβάλλοντος του εργαστηρίου. Τα δείγματα αυτά ονομάστηκαν "C50M180 open overnight".

Κεφάλαιο 6°

Ανάλυση και επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει η αρχικά παράθεση και στη συνέχεια ανάλυση των πειραματικών δεδομένων. Θα ερμηνευθούν και θα σχολιαστούν τα αποτελέσματα από κάθε ξεχωριστή μέθοδο που εφαρμόστηκε. Επίσης, θα γίνει συσχέτιση μεταξύ των δεδομένων που προέκυψαν από τις μεθόδους που εφαρμόστηκαν.

6.1. Προσδιορισμός ΦΚΔ με το πρόγραμμα LayerCharge

Τα αποτελέσματα από τον υπολογισμό του ΦΚΔ με το πρόγραμμα LayerCharge παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα (πίνακας 6.1).

Θερμοκρασία (°C)	ΦKΔ (eq/huc)
60	0,54
80	0,53
100	0,5
105	0,46
110	0,44
115	0,44
120	0,42
125	0,4
130	0,39

Πίνακας 6.1. Το φορτίο κρυσταλλικής δομής όπως υπολογίστηκε με το πρόγραμμα LayerCharge.

Όπως παρατηρείται, τιμές για το ΦΚΔ υπολογίστηκαν μόνο μέχρι το δείγμα των 130 °C. Για τα δείγματα από τους 135 °C ως και τους 300 °C δεν υπολογίστηκε το ΦΚΔ. Αυτό συνέβη γιατί η τιμή του ΦΚΔ των δειγμάτων υψηλής θερμοκρασίας ήταν πέραν του κατώτερου ορίου εφαρμογής της μεθόδου (μικρότερη από 0,39 eq/huc).

Το πρόγραμμα LayerCharge χρησιμοποιεί ακτινοδιαγράμματα σμεκτιτών κορεσμένων με κάλιο και εκτεθειμένων σε ατμούς αιθυλενογλυκόλης για τον υπολογισμό του ΦΚΔ. Στο σχήμα 6.1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα ακτινοδιαγράμματα για όλα τα δείγματα SAz-1 ελαττωμένου φορτίου.



Σχήμα 6.1. Ακτινοδιαγράμματα των δειγμάτων LiSAz-1_060-135 (A) και των δειγμάτων LiSAz-1_140-300 (B) μετά από κορεσμό σε κάλιο και έκθεση σε ατμούς αιθυλαινογλυκόλης.

Από το σχήμα 6.1 φαίνεται ότι καθώς το ΦΚΔ του δείγματος ελαττώνεται η θέση της βασικής ανάκλασης 001 μετατοπίζεται προοδευτικά σε μικρότερες γωνίες 20. Συγκεκριμένα το δείγμα των 60 °C παρουσιάζει ανάκλαση σε γωνία 20=6,51° ενώ το δείγμα των 135 °C παρουσιάζει ανάκλαση σε γωνία 2θ =5,15°. Οι θέσεις των κορυφών των ανακλάσεων για τα δείγματα 60-135 βρίσκονται σε γραμμική σχέση με την τιμή του ΦΚΔ όπως υπολογίστηκε από το πρόγραμμα LayerCharge (σχήμα 6.2).

Από το δείγμα 140 έως το 180 η ένταση της συγκεκριμένης ανάκλασης εξασθενεί, ενώ τα δείγματα εμφανίζουν κάποιους ώμους οι οποίοι υποδηλώνουν μεικτή δομή αργίλων με τακτική ενδοστρωμάτωση μεταξύ μη διογκούμενων και διογκούμενων μοντμοριλλονιτικών φύλλων. Μετέπειτα, έως το τελικό δείγμα των 300 °C οι ανακλάσεις αποσβένονται πλήρως υποδηλώνοντας ότι έχει "καταστραφεί" όλος ο μοντμοριλλονίτης στο δείγμα, δηλαδή ότι το οκταεδρικό φορτίο των σμεκτιτικών στρωμάτων έχει ελαττωθεί σε τέτοιο βαθμό που τα φυλλάρια του μοντμοριλλονίτη δεν διογκώνονται πλέον. Αντίθετα εμφανίζεται μια νέα ανάκλαση περίπου στις 9,2° 2θ που αντιστοιχεί σε d=9,6 Å. Η ανάκλαση αυτή αντιστοιχεί στα τελείως αδιόγκωτα (collapsed) φύλλα του μοντμοριλλονίτη μετά την είσοδο του λιθίου στα κενά οκτάεδρα.



Σχήμα 6.2. Συσχέτιση της βασικής ανάκλασης 001 με το ΦΚΔ για τα δείγματα LiSAz-1_060-130.

6.2. Υπολογισμός της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (CEC)

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας για όλα τα δείγματα όπως υπολογίστηκαν με τη μέθοδο κορεσμού με οξικό αμμώνιο (πίνακας 6.2).

Δείγμα	CEC (meq/100g)	%αρχικής	Δείγμα	CEC (meq/100g)	%αρχικής
LiSAz-1_060	131,60	100,00	LiSAz-1_130	75,57	57,42
LiSAz-1_080	131,60	100,00	LiSAz-1_135	62,23	47,29
LiSAz-1_100	126,66	96,25	LiSAz-1_140	57,69	43,84
LiSAz-1_105	119,91	91,12	LiSAz-1_160	53,16	40,39
LiSAz-1_110	113,82	86,49	LiSAz-1_180	46,54	35,37
LiSAz-1_115	107,73	81,86	LiSAz-1_200	34,80	26,45
LiSAz-1_120	96,13	73,05	LiSAz-1_250	36,71	27,89
LiSAz-1_125	89,76	68,21	LiSAz-1_300	39,53	30,04

Πίνακας 6.2. Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα για όλα τα δείγματα.

Ακολουθεί διάγραμμα που παρουσιάζεται η μεταβολή της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας σε σχέση με τη θερμοκρασία κατεργασίας για όλα τα δείγματα (σχήμα 6.3).



Σχήμα 6.3. Μεταβολή της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας σε σχέση με τη θερμοκρασία για τα δείγματα μειωμένου φορτίου που προήλθαν από τον SAz-1.

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι η εξάρτηση της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας από την θερμοκρασία κατεργασίας του δείγματος παρουσιάζει σιγμοειδή συμπεριφορά. Η τιμή της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας στο αρχικό δείγμα (περίπου 130 meq/100g) παραμένει σταθερή μέχρι τους 100 °C και κατόπιν μειώνεται συστηματικά μέχρι τους 140-160 °C, οπότε σταθεροποιείται και πάλι σε τιμή περίπου 40 meq/100g. Από το 100 έως και το 140 φαίνεται μια απότομη μείωση της CEC. Ακολούθως, από το δείγμα 160 έως και το τελικό δείγμα, η τιμή της CEC καταλήγει σταδιακά σε ένα νέο πλατό. Οι μικρές διακυμάνσεις της τιμή της CEC στην περιοχή 200-300 °C εμπίπτουν στο σφάλμα μέτρησης της δοκιμής (±1 meq/100g, Christidis, 1998). Για τα δείγματα αυτά θεωρείται ότι πρακτικά η τιμή της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας είναι κοινή.

Μια ενδιαφέρουσα παρατήρηση αποτελεί η συσχέτιση της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των δειγμάτων με το φορτίο κρυσταλλικής δομής όπως προσδιορίστηκε από το πρόγραμμα LayerCharge. Η συσχέτιση αυτή αναφέρεται στα δείγματα που θερμάνθηκαν από τους 60 ως τους 130 °C και παρουσιάζεται στο ακόλουθο διάγραμμα (σχήμα 6.4).



Σχήμα 6.4. Συσχέτιση της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των δειγμάτων με το φορτίο κρυσταλλικής δομής όπως προσδιορίστηκε από το πρόγραμμα LayerCharge.

Θεωρητικά, η ιοντοεναλλακτική ικανότητα και το ΦΚΔ είναι μεγέθη ανάλογα μεταξύ τους, και χαρακτηρίζονται από μια γραμμική εξάρτηση (παράγραφος 3.2.4). Στο σχήμα 6.4 η παράμετρος R^2 με τιμή ~0,9 υποδηλώνει τη γραμμική αυτή εξάρτηση επιβεβαιώνοντας την ορθότητα των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν από τις μέχρι στιγμής αναφερθείσες αναλύσεις. Βέβαια, εάν δεν υπήρχαν σφάλματα στις μετρήσεις η παράμετρος R^2 στο παραπάνω διάγραμμα (σχήμα 6.4) θα ήταν πολύ κοντά στη μονάδα.

6.3. Απώλειες βάρους και θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι συνολικές απώλειες βάρους (25-900 °C), οι απώλειες βάρους στην περιοχή 25-260 °C και οι απώλειες βάρους λόγω αφυδροξυλίωσης (260-900 °C) για όλα τα δείγματα (πίνακας 6.3).

Δείγμα	(25-260), %	Συνολική, %	Λόγω αφυδροξυλίωσης, %
LiSAz-1_060	16,45	21,03	4,58
LiSAz-1_080	16,45	21,03	4,58
LiSAz-1_100	15,87	20,40	4,53
LiSAz-1_105	15,29	19,77	4,48
LiSAz-1_110	15,26	19,84	4,58
LiSAz-1_115	14,61	19,11	4,50
LiSAz-1_120	12,21	16,99	4,78
LiSAz-1_125	9,81	14,88	5,07
LiSAz-1_130	9,15	14,34	5,18
LiSAz-1_135	6,94	12,71	5,77
LiSAz-1_140	5,41	10,67	5,27
LiSAz-1_160	3,88	8,81	4,92
LiSAz-1_180	3,01	8,24	5,23
LiSAz-1_200	2,33	8,03	5,70
LiSAz-1_250	1,94	6,76	4,83
LiSAz-1 300	2,11	7,14	5,03

Πίνακας 6.3. Συνολική απώλεια βάρους, απώλεια βάρους στην περιοχή 25-260 °C και απώλεια βάρους λόγω αφυδροξυλίωσης για όλα τα δείγματα.

Τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα απεικονίζονται γραφικά στο ακόλουθο διάγραμμα (σχήμα 6.5).



Σχήμα 6.5. Οι συνολικές απώλειες βάρους (1), οι απώλειες βάρους στην περιοχή 25-260°C (2) και οι απώλειες βάρους λόγω αφυδροξυλίωσης (3) σε σχέση με τη θερμοκρασία.

Από τις καμπύλες 1 και 2 του σχήματος 6.5 φαίνεται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία κατεργασίας του υλικού τόσο ελαττώνεται η απώλεια βάρους λόγω απώλειας νερού. Ταυτόχρονα, η απώλεια βάρους λόγω αφυδροξυλίωσης (καμπύλη 3, σχήμα 6.5) είναι ~5% ανεξαρτήτως της θερμοκρασίας κατεργασίας, δηλαδή σχεδόν ταυτόσημη με τη θεωρητική τιμή. Αυτό αποδεικνύει ότι η επαγόμενη απώλεια βάρους αφορά αποκλειστικά την περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών (25-260 °C) και όχι τα φαινόμενα αφυδροξυλίωσης που ακολουθούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Ακόμη, οι καμπύλες 1 και 2 του σχήματος 6.5 έχουν σιγμοειδή μορφή ακολουθώντας τη σχέση που παρατηρείται μεταξύ της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας και της θερμοκρασίας κατεργασίας. Ενδιαφέρον αποτελεί η κατασκευή διαγράμματος συσχέτισης της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των δειγμάτων με τις απώλειες βάρους (σχήμα 6.6).



Σχήμα 6.6. Συσχέτιση της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας με τις συνολικές απώλειες βάρους (πράσινο χρώμα) και με τις απώλειες βάρους στην περιοχή 25-260°C (μαύρο χρώμα).

Η παράμετρος R^2 (goodness of fit) στις γραμμές τάσης που εκφράζουν το ποσοστό της διακύμανσης του ενός μεγέθους που εξηγείται από τη διακύμανση του άλλου είναι και στις δυο περιπτώσεις ιδιαίτερα κοντά στη μονάδα. Η γραμμική αυτή σχέση αποτελεί μια ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα παρατήρηση.

Τέλος, τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης αφορούν και τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας αφυδροξυλίωσης. Βάσει της πρώτης παραγώγου της απώλειας βάρους προσδιορίστηκε η ακριβής τιμή της θερμοκρασίας αφυδροξυλίωσης για κάθε δείγμα. Οι τιμές που προέκυψαν φαίνονται στον πίνακα 6.4 και στο σχήμα 6.7.

Δείγμα	Θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης (°C)	Δείγμα	Θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης (°C)
LiSAz-1_060	645	LiSAz-1_130	655
LiSAz-1_080	645	LiSAz-1_135	648
LiSAz-1_100	647	LiSAz-1_140	630
LiSAz-1_105	649	LiSAz-1_160	630
LiSAz-1_110	649	LiSAz-1_180	635
LiSAz-1_115	649	LiSAz-1_200	635
LiSAz-1_120	650	LiSAz-1_250	633
LiSAz-1_125	650	LiSAz-1_300	633

Πίνακας 6.4. Η θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης για όλα τα δείγματα.



Σχήμα 6.7. Διάγραμμα θερμοκρασίας αφυδροζυλίωσης σε σχέση με τη θερμοκρασία κατεργασίας των δειγμάτων.

Σε όλα τα δείγματα η θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης κυμαίνεται από 630-655 °C. Στο σχήμα 6.7 παρατηρείται ένας διαχωρισμός των δειγμάτων σε δύο ομάδες. Η πρώτη ομάδα αφορά στα δείγματα με υψηλότερη θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης (645-655 °C) και περιλαμβάνει τα δείγματα που υπέστησαν θερμική κατεργασία σε χαμηλή θερμοκρασία (<140 °C). Ο αρχικός σμεκτίτης SAz-1 στη φυσική του κατάσταση περιλαμβάνεται σε αυτή την ομάδα. Η δεύτερη ομάδα αφορά τα δείγματα με χαμηλότερη θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης (630-635 °C) και περιλαμβάνει τα δείγματα που υπέστησαν θερμική κατεργασία σε υψηλότερες θερμοκρασίες (>140 °C). Παρατηρείται επομένως ότι αυξανομένης της θερμοκρασίας κατεργασίας του υλικού, δημιουργείται μια νέα δομή η οποία χάνει τα υδροξύλιά της σε θερμοκρασία μικρότερη κατά 15-20 °C σε σχέση με την αρχική δομή.

6.4. Ανάλυση φασμάτων στο μέσο υπέρυθρο

Τα φάσματα ATR μέσου υπερύθρου (600-3800 cm⁻¹) των δειγμάτων που μελετήθηκαν (oriented equilibrated) συνοψίζονται στο σχήμα 6.8.



Σχήμα 6.8. Φάσματα απορρόφησης ATR των δειγμάτων LiSAz1 oriented equilibrated στο μέσο υπέρυθρο (3800 – 600 cm⁻¹).

Στο σχήμα 6.8 διακρίνονται τρεις κύριες περιοχές απορροφήσεων, στις οποίες έχουν αποδοθεί οι εξής δονήσεις:

- 3750 3500 cm⁻¹: θεμελιώδεις εκτάσεις Ο-Η των μονάδων ΟΗ και του H₂O
 [11, 12, 21, 22]
- $1550 1700 \text{ cm}^{-1}$: δονήσεις κάμψης H₂O
- 1175 675 cm⁻¹ που χωρίζεται σε δύο υποπεριοχές:
 - 1175 950 cm⁻¹: θεμελιώδεις εκτάσεις Si-O εντός και εκτός επιπέδου [11, 16]
 - 950 675 cm⁻¹: θεμελιώδεις κάμψεις O-H [11, 21]

Η προσεκτική μελέτη των φασμάτων του σχήματος 6.8 καταδεικνύει την συστηματική ελάττωση της έντασης των ταινιών που σχετίζονται με την παρουσία H₂O (3200-3500 cm⁻¹ και 1550-1700 cm⁻¹) αυξανομένης της θερμοκρασίας κατεργασίας και σε ποιοτική συμφωνία με τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης.

Αναλυτικότερη μελέτη των φασμάτων προϋποθέτει την εξέτασή τους ανά φασματική περιοχή. Για καλύτερη διακριτική ικανότητα σε ό,τι αφορά τις οξείες ταινίες του φάσματος, η ανάλυση θα βασιστεί στα φάσματα 2^{ης} παραγώγου με συντελεστή εξομάλυνσης 21.

6.4.1. Η περιοχή 3750 – 3500 cm⁻¹

Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται η εν λόγω περιοχή στα φάσματα από τα προσανατολισμένα και εξισορροπημένα με το περιβάλλον δείγματα (oriented equilibrated) και σημειώνονται και οι χαρακτηριστικές συχνότητες των κύριων ταινιών απορρόφησης (σχήμα 6.9).



Σχήμα 6.9. Φάσματα ATR 2^{ης} παραγώγου (συντελεστής εξομάλυνσης 21) για τα δείγματα LiSAz-1 oriented equilibrated στην περιοχή 3500-3750 cm⁻¹.

Στο αρχικό δείγμα που έχει υποστεί κατεργασία στους 60 °C παρατηρείται ισχυρή ταινία απορρόφησης στους 3613 cm⁻¹ και δευτερεύουσες ασθενείς ταινίες περί τους 3650 cm⁻¹. Καθώς αυξάνει η θερμοκρασία της κατεργασίας του δείγματος, οι παραπάνω ταινίες αυτές εξασθενούν προοδευτικά ενώ ταυτόχρονα εμφανίζονται δυο νέες, ισχυρότερες (οξύτερες) ταινίες απορρόφησης στα 3669 και 3641 cm⁻¹. Είναι σαφές ότι η φαινομενολογία αυτή αντιστοιχεί στην υποκατάσταση μίας δομής χαμηλών θερμοκρασιών από άλλη υψηλών θερμοκρασιών (two-mode behavior), και όχι στην συνεχή μεταβολή της δομής μεταξύ δύο ακραίων καταστάσεων (one-mode behavior).

Η πρόοδος του φαινομένου μπορεί να αποδοθεί ημιποσοτικά μέσω των αλλαγών στην ένταση της ταινίας των 3613 cm⁻¹. Στο διάγραμμα που ακολουθεί φαίνεται η ένταση της ταινίας των 3613 cm⁻¹ σε σχέση με τη θερμοκρασία κατεργασίας (σχήμα 6.10). Προκύπτει σιγμοειδής καμπύλη σε συμφωνία με την καμπύλη του σχήματος 6.3.



Σχήμα 6.10. Μεταβολή της έντασης της ταινίας απορρόφησης των 3613 cm⁻¹ σε σχέση με τη θερμοκρασία για τα δείγματα μειωμένου φορτίου που προήλθαν από τον SAz-1.

Στην φασματική περιοχή που εξετάζουμε, τα φάσματα 2^{ης} παραγώγου αποδίδονται αποκλειστικά στις εκτάσεις των δομικών υδροξυλίων της οκταεδρικής στιβάδας. Στα αρχικά δείγματα η απορρόφηση στα 3613 cm⁻¹ αποτελεί την κύρια

ταινία του φάσματος και πρέπει να συσχετιστεί με την παρουσία μονάδων AlAlOH [22]. Οι δευτερεύουσες ταινίες περί τους 3650 cm⁻¹ αναφέρονται για πρώτη φορά και πρέπει να σχετίζονται με την παρουσία υποκαταστάσεων (Fe, Mg) στην οκταεδρική στιβάδα.

Η εμφάνιση των νέων ταινιών στους 3669 και 3641 cm⁻¹ βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία με τα αποτελέσματα άλλων ερευνητών (3670 και 3641 cm⁻¹ αντίστοιχα) [22]. Η απορρόφηση στα 3670 cm⁻¹ αποδόθηκε από τους Madejova et. al. στο σχηματισμό τοπικών τριοκταεδρικών δομών (π.χ. AlMgLiOH). Η απορρόφηση στα 3641 cm⁻¹ αποδόθηκε από τη Madejova στις εκτάσεις των δομικών υδροξυλίων, οι οποίες μετατοπίστηκαν στη θέση αυτή από την αρχική τους θέση 3613 cm⁻¹ που παρουσίασαν τα χαμηλής θερμικής κατεργασίας δείγματα [24].

Οι παραπάνω αποδόσεις χρήζουν περαιτέρω διερεύνησης. Είναι προφανές ότι η οξύτητα των ταινιών αυτών σε σχέση με τις αντίστοιχες ταινίες των φυσικών μοντμοριλλονιτών και η σταθερή θέση μεγίστου που εμφανίζουν πρέπει να οφείλεται σε καλά καθορισμένες και ιδιαίτερα κανονικές («κρυσταλλικές») δομές δομικών ΟΗ. Επιπλέον παρατηρούμε ότι το ζεύγος των νέων ταινιών καθίσταται η κύρια υπογραφή των δειγμάτων υψηλής θερμοκρασίας, και άρα συσχετίζεται πιθανώς με ένα κύριο δομικό χαρακτηριστικό της οκταεδρικής στιβάδας, όπως είναι οι ομάδες AlAlOH.

Η θέση της ταινίας των 3669 cm⁻¹ προσεγγίζει αυτήν της έκτασης AlAlOH στον πυροφυλλίτη (3674 cm⁻¹ σύμφωνα με τους Russell & Fraser, 1994). Απορροφήσεις περί τους 3670 cm⁻¹ που αναφέρονται σε έρευνα των Zviagina et.al., 2004, αποδίδονται σε εκτάσεις AlAlOH τοπικών δομών τύπου πυροφυλλίτη μέσα στη δομή των σμεκτιτών [42]. Επίσης σημειώνεται ότι το φάσμα έκτασης OH του πυροφυλλίτη εμφανίζει συχνά μία δεύτερη οξεία αλλά ασθενή ταινία περί τους 3645 cm⁻¹ η οποία αποδίδεται σε μερική υποκατάσταση του Al από Fe(III) [11]. Η παρουσία της ταινίας στους 3641 cm⁻¹ θα μπορούσε να αποδοθεί κατά παρόμοιο τρόπο.

Σε κάθε περίπτωση, η πλήρης διαλεύκανση της προέλευσης των ταινιών στους 3669 και 3641 cm⁻¹ οι οποίες αποτελούν μονοσήμαντη υπογραφή των συντελούμενων δομικών αλλαγών, προϋποθέτει την συγκριτική μελέτη μοντμοριλλονιτών με άλλες τιμές οκταεδρικού φορτίου και διαφορετικό ποσοστό υποκατάστασης Al από Fe(III).

6.4.2. Η περιοχή 1175 – 675 cm⁻¹

Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται η εν λόγω περιοχή και σημειώνονται οι χαρακτηριστικές συχνότητες απορρόφησης (σχήμα 6.11). Χρησιμοποιήθηκαν τα φάσματα από τα δείγματα κόνεως, διότι έδειξαν σημαντικά καλύτερη εικόνα.



Σχήμα 6.11. Φάσματα ATR 2^{ης} παραγώγου (συντελεστής εξομάλυνσης 21) για τα δείγματα LiSAz-1 as received στην περιοχή 675-1175 cm⁻¹.

58

Τα φάσματα του σχήματος 6.11. βρίσκονται σε καλή συμφωνία με αντίστοιχα φάσματα της Madejova, 2005 [22]. Όπως και στην περιοχή έκτασης των δεσμών OH, τα φάσματα υποδεικνύουν ότι η αυξανόμενη θερμική κατεργασία των δειγμάτων συνεπάγεται την προοδευτική εξαφάνιση των ταινιών που χαρακτηρίζουν τον μοντμοριλλονίτη SAz-1 και την εμφάνιση πλειάδας νέων ταινιών που χαρακτηρίζονται από μικρό εύρος (δηλ. μεγάλη ένταση στην 2^η παράγωγο) και σταθερή θέση.

Σε ότι αφορά την υποπεριοχή 1175-950 cm⁻¹ που περιλαμβάνει εκτάσεις Si-O, αναλυτικότερες αποδόσεις ταινιών δίνονται από τον Johnston το 2001 [16]. Οι θέσεις των ταινιών απορρόφησης που παρατηρήθηκαν στην παρούσα έρευνα, καθώς και οι αποδόσεις τους συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα (πίνακας 6.5).

Πίνακας 6.5. Αποδόσεις κορυφών κατά Johnston (2001) σε σχέση με τις τιμές της παρούσας έρευνας για την περιοχή 1175 – 950 cm⁻¹. Οι τιμές που αναγράφονται με κόκκινο στον πίνακα μετά το βέλος αφορούν τις τιμές για το δείγμα των 300 °C.

Θέση [16]	Θέση (παρούσα εργασία)	Απόδοση
1117	1112→1122	Έκταση Si-O εντός επιπέδου
1075	1071	Έκταση Si-O εκτός επιπέδου
1046		Έκταση Si-O εντός επιπέδου
1020	1025→1061	Έκταση Si-O εντός επιπέδου
-	971	Έκταση Si-O εντός επιπέδου

Επισημαίνεται ότι η θέση της ταινίας των 1122 cm⁻¹ που παρατηρείται στο τελικό, ελαττωμένου ΦΚΔ, δείγμα είναι συμβατή με την ύπαρξη στρωμάτων τύπου πυροφυλλίτη [22], σε συμφωνία με την απόδοση του φάσματος έκτασης των δομικών OH.

Η απορρόφηση που παρατηρείται στα 971 cm⁻¹ αποδίδεται σε έκταση Si-O εντός επιπέδου [11]. Κατά την ελάττωση του φορτίου η ταινία αυτή μετατοπίζεται στα 984 cm⁻¹.

Η συνολική απόκριση των δονήσεων έκτασης της τετραεδρικής στιβάδας στην αύξηση της θερμοκρασίας κατεργασίας των δειγμάτων παραπέμπει σε ενίσχυση των δεσμών Si-O (αύξηση συχνότητας) και ελάττωση της αταξίας (ελάττωση εύρους ταινιών). Ενδεικτικά μπορεί να περιγραφεί μέσω της εξάρτησης της συχνότητας μεγίστου της ταινίας των 1112 cm⁻¹ η οποία προσδιορίζεται εύκολα μέσω των ελαχίστων στην 2^η παράγωγο διότι δεν παρουσιάζει σοβαρές επικαλύψεις με άλλες συναφείς ταινίες. Ακολουθεί γράφημα όπου παρουσιάζεται η μεταβολή της θέσης της ταινίας απορρόφησης των 1112 cm⁻¹ σε σχέση με τη θερμοκρασία (σχήμα 6.12).



Σχήμα 6.12. Η μεταβολή της θέσης της ταινίας απορρόφησης λόγω εκτάσεων Si-O εντός επιπέδου σε σχέση με τη θερμοκρασία κατεργασίας των δειγμάτων.

Τέλος, η περιοχή κάτω από τους 950 cm⁻¹ είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα διότι περιλαμβάνει τις δονήσεις κάμψης των δομικών ΟΗ και συνεπώς παρέχει πληροφορίες για την δομή της οκταεδρικής στιβάδας και τις αλλαγές που αυτή υφίσταται αυξανομένης της θερμοκρασίας κατεργασίας του δείγματος [11, 21]. Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται οι αποδόσεις των κορυφών όπως παρατηρήθηκαν στην παρούσα εργασία, σε σχέση με αποδόσεις από άλλες βιβλιογραφικές πηγές (πίνακας 6.6).

Πίνακας 6.6. Αποδόσεις κορυφών της παρούσας έρευνας και σύγκριση με αποδώσεις από άλλες βιβλιογραφικές πηγές για την περιοχή 950 – 675 cm⁻¹. Οι τιμές που αναγράφονται με κόκκινο και πράσινο στον πίνακα μετά το βέλος αφορούν δείγμα LiSAz-1 κατεργασμένο στους 300 και 150 °C αντίστοιγα.

assignment	Farmer 1974 [11]	Madejova 2003 [23]	Madejova and Komadel 2005 [21]	Madejova 2005 [22]	Gates 2005 [12]	this study
AlAlOH	915-950	916	915	915→922	915	912 → 928 +897
AlMgOH	near 840	844	850	842→851	836	835→844
AlFeOH	near 890		880	-	889	894 or 873
FeFeOH			820	-	-	-
FeMgOH			780	-	791	787→797
questionable			805	-	-	shoulder ≈ 804

Οι κύριες απορροφήσεις του υλικού που δεν έχει υποστεί θερμική κατεργασία και αποδίδονται σε κάμψεις AlAlOH και AlMgOH, συμβαδίζουν με όσα έχουν παρατηρηθεί σε προηγούμενες σχετικές εργασίες για το ίδιο θέμα. Οι απορροφήσεις στους 894 και 873 cm⁻¹ αν και δεν μπορούν με βεβαιότητα να αποδοθούν σε κάμψεις AlFeOH είναι σχετικά κοντά με τις τιμές που αναφέρονται στις πηγές [12] και [21]. Η κάμψη FeMgOH αρχικά παρατηρείται στους 787 cm⁻¹ για τα δείγματα που κατεργάστηκαν με χαμηλή θερμοκρασία. Η τιμή αυτή συνάδει των τιμών 780 και 791 cm⁻¹ που έχουν παρατηρηθεί στις πηγές [21] και [12] αντίστοιχα για την αντίστοιχη κάμψη. Η υπό αμφισβήτηση απορρόφηση στα 805 cm⁻¹ που παρατηρείται στην πηγή [21] ίσως να σχετίζεται με τον παρατηρούμενο ώμο στα 804 cm⁻¹ στην παρούσα εργασία (ο οποίος διακρίνεται καλύτερα με συντελεστή εξομάλυνσης 13).

Ανεξάρτητα από τις επί μέρους αποδόσεις των ταινιών, αυξανομένης της θερμοκρασίας παρατηρείται η εμφάνιση δύο ταινιών κάμψης AlAlOH (928, 897cm⁻¹) αντί μιας αρχικά, καθώς και η προοδευτική αύξηση (two- mode behavior) της συχνότητας κάμψης AlMgOH.

6.5. Ανάλυση φασμάτων στο εγγύς υπέρυθρο

Οι αρμονικές δονήσεις και οι συνδυασμοί πρώτης τάξης είναι ενεργές στην περιοχή 4000-8000 cm⁻¹ του εγγύς υπερύθρου. Στο σχήμα που ακολουθεί συνοψίζονται τα φάσματα όλων των δειγμάτων σε κατάσταση ισορροπίας με το περιβάλλον (σχήμα 6.13).



Σχήμα 6.13. Φάσματα των δειγμάτων LiSAz1_C50M180_open_overnight στο εγγύς υπέρυθρο (8000 – 4000 cm⁻¹).

Στο σχήμα 6.13 διακρίνονται τρείς κύριες περιοχές απορροφήσεων, για τις οποίες ισχύουν οι εξής γενικές αποδόσεις:

- 7350 6750 cm⁻¹: πρώτη αρμονική (2ν_{OH}) των θεμελιωδών OH εκτάσεων
 (ν_{OH} = 3622cm⁻¹ [22]) σε επικάλυψη με την πρώτη αρμονική των εκτάσεων
 των μορίων του νερού (2ν_W)
- 5500 5000 cm⁻¹: συνδυασμοί των εκτάσεων και των κάμψεων των μορίων του νερού $(ν_w + \delta_w)$ [22]
- 4750 3950 cm⁻¹: συνδυασμοί των εκτάσεων και των κάμψεων (ν_w + δ_w)
 των δομικών υδροξυλίων της οκταεδρικής στιβάδας, π.χ.
 ν_{AlAIOH} + δ_{AlAIOH} = 4516cm⁻¹ για το δείγμα LiSAz-1 (C050M180 open overnight) στους 60 °C.

Στη συνέχεια ακολουθεί εκτενέστερη ανάλυση της κάθε περιοχής μέσω των φασμάτων δεύτερης παραγώγου με συντελεστή εξομάλυνσης 13, της σειράς LiSAz-1_C050M180_open_overnight.

6.5.1. Η περιοχή 7350 – 6750 cm⁻¹

Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται η εν λόγω περιοχή και σημειώνονται και οι συχνότητες όπου παρατηρούνται οι απορροφήσεις (σχήμα 6.14).



Σχήμα 6.14. Φάσματα NIR 2^{ης} παραγώγου (συντελεστής εξομάλυνσης 13) για τα δείγματα LiSAz-1 C050M180 open overnight στην περιοχή 6750-7350 cm⁻¹.

Στο αρχικό υλικό κατόπιν κορεσμού με Li και ξήρανσης στους 60 °C παρατηρούνται δυο κύριες ταινίες απορρόφησης. Η πρώτη στα 7055 cm⁻¹ (7058 cm⁻¹, [22]) αποτελεί τον συνδυασμό της πρώτης υπέρτονης ($2v_{OH}$) των θεμελιωδών OH εκτάσεων στους $v_{OH} = 3613 cm^{-1}$ ($v_{OH} = 3622 cm^{-1}$, [22]). Οξύτερες ταινίες παρατηρούνται επίσης στους 7161 και 7125 cm⁻¹. Δεν αναφέρεται αναλυτική απόδοσή τους στην βιβλιογραφία, αλλά είναι πιθανό να αποτελούν τις αρμονικές των ασθενών απορροφήσεων που μετρήθηκαν στο μέσο υπέρυθρο περί τους 3650 cm⁻¹.

Η αύξηση της θερμοκρασίας κατεργασίας του δείγματος ακολουθείται από την προοδευτική εμφάνιση δυο στενών ταινιών απορρόφησης στους 7172 και 7114 cm⁻¹ σε συμφωνία με την τους Madejova et. al. [22]. Είναι προφανές ότι οι ταινίες αυτές αποτελούν την πρώτη αρμονική (2ν) των δονήσεων έκτασης (vOH) που παρατηρήθηκαν στο μέσο υπέρυθρο στους 3669 και 3641 cm⁻¹.

Η παράλληλη παρατήρηση των θεμελιωδών και υπερτόνων των δονήσεων έκτασης των δομικών ΟΗ επιτρέπει τον υπολογισμό της αναρμονικότητάς τους με βάση τον φορμαλισμό του σχήματος 4.6. Ακολουθεί διάγραμμα στο οποίο προβάλλονται παράλληλα οι ταινίες απορρόφησης (θεμελιώδεις και υπέρτονες) των δονήσεων έκτασης των δομικών υδροξυλίων (σχήμα 6.15).



Σχήμα 6.15. Παράλληλη προβολή μεταξύ των θεμελιωδών απορροφήσεων (πάνω) και των υπέρτονων (κάτω) των δονήσεων έκτασης των δομικών υδροξυλίων για τον υπολογισμό της αναρμονικότητας.

Υπολογίστηκαν οι ακόλουθες τιμές για το αρχικό δείγμα (60 °C) και για το τελικό δείγμα (300 °C) (πίνακας 6.7).

		761 1 2	
Μέσο υπέρυθρο	3669	3641	3613
Εγγύς υπέρυθρο	7172	7114	7055
Х	83	84	85,5
\overline{V}	3835	3809	3784

Πίνακας 6.7. Αναρμονικότητες στο αρχικό δείγμα (LiSAz-1_060, μπλε χρώμα) και στο τελικό δείγμα (LiSAz-1_300, κόκκινο χρώμα).

Στο αρχικό δείγμα και ειδικά στην κύρια απορρόφηση (3613 και 7055 cm⁻¹) η τιμή της αναρμονικότητας είναι X=85,5 cm⁻¹, ενώ σε αυτό που έχει υποστεί την μέγιστη θερμική κατεργασία μειώνεται ελαφρά σε X=83 και 84 cm⁻¹ για τις ταινίες των 3660 και 3641 cm⁻¹.

Αντίστοιχες τιμές (X=86 cm⁻¹) έχουν αναφερθεί από τους Gionis et. al. για τις εκτάσεις OH διοκταεδρικών αργίλων 2:1 [13], ενώ κατά τους Petit et. al. αναφέρεται μέση τιμή αναρμονικότητας για τις αντίστοιχες δονήσεις του τάλκη ίση με X=85.6 cm⁻¹ [33]. Συγκριτικά δίδεται η αναρμονικότητα της κύριας έκτασης OH του πυροφυλλίτη, X=87 cm⁻¹, η οποία υπολογίστηκε με βάση τον φορμαλισμό του σχήματος 4.6 λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές v_{OH} =3675 cm⁻¹ και $2v_{OH}$ =7176 cm⁻¹ [39].

6.5.2. Η περιοχή 5500 – 5000 cm⁻¹

Όπως προαναφέρθηκε, στην περιοχή αυτή παρουσιάζονται οι απορροφήσεις των συνδυασμών των εκτάσεων και των κάμψεων των μορίων του νερού $(v_w + \delta_w)$ [22]. Η αύξηση της θερμοκρασίας κατεργασίας του δείγματος συνεπάγεται σημαντικές αλλαγές στην θέση και την ένταση των ταινιών αυτών (σχήμα 6.16).



Σχήμα 6.16. Φάσματα NIR 2^{ης} παραγώγου (συντελεστής εξομάλυνσης 13) για τα δείγματα LiSAz-1 C050M180 open overnight στην περιοχή 5000-5500 cm⁻¹.

95

Παρατηρείται σταδιακή μετατόπιση της ταινίας απορρόφησης από τα 5245 στα 5267 cm⁻¹, καθώς στα χαμηλού φορτίου δείγματα εμφανίζεται και μια νέα ασθενής αλλά οξεία ταινία απορρόφησης στα 5290 cm⁻¹. Η τελευταία δεν φαίνεται να επηρεάζει τη θέση της κύριας ταινίας για το συνδυασμό $v_w + \delta_w$, η συχνότητα της οποίας θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης των δομικών αλλαγών. Ακολουθεί γράφημα που παρουσιάζει τη μεταβολή της θέσης της ταινίας απορρόφησης για το συνδυασμό έκτασης και κάμψης των μορίων του νερού σε σχέση με τη θερμοκρασία (σχήμα 6.17).



Σχήμα 6.17. Μεταβολή της θέσης της ταινίας απορρόφησης της (ν+δ) των μορίων του νερού σε σχέση με τη θερμοκρασία κατεργασίας των δειγμάτων.

6.5.3. Η περιοχή 4750 – 3950 cm⁻¹

Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται η εν λόγω περιοχή και σημειώνονται και οι συχνότητες όπου παρατηρούνται οι απορροφήσεις (σχήμα 6.18).



Σχήμα 6.18. Φάσματα NIR 2^{ης} παραγώγου (συντελεστής εξομάλυνσης 13) για τα δείγματα LiSAz-1 C050M180 open overnight στην περιοχή 3950-4750 cm⁻¹.

Στην περιοχή αυτή εμφανίζονται οι συνδυασμοί ν+δ των υδροξυλίων της οκταεδρικής στιβάδας. Είναι μια περιοχή όπου παρατηρούνται πολλές ταινίες απορρόφησης. Στη υπάρχουσα βιβλιογραφία αναφέρονται αναλυτικά διάφορες αποδόσεις των κορυφών σε συγκεκριμένες ταλαντώσεις, εντούτοις, λόγω του ότι η περιοχή αναφέρεται σε απορροφήσεις που αφορούν το συνδυασμό ν+δ ταλαντώσεων των δομικών υδροξυλίων, σε πολλά σημεία οι αποδόσεις αποκλίνουν. Θα παρατεθούν σε πίνακα συγκεντρωτικά οι αποδόσεις από τις κυριότερες βιβλιογραφικές πηγές που αφορούν τους διοκταεδρικούς σμεκτίτες με μικρή περιεκτικότητα σε σίδηρο, σε σχέση με τις απορροφήσεις που παρατηρήθηκαν στην παρούσα έρευνα (πίνακας 6.8).

Πίνακας 6.8. Αποδόσεις των κυριότερων απορροφήσεων της περιοχής 4700-4000 cm⁻¹ από διάφορες βιβλιογραφικές πηγές σε σχέση με την παρούσα έρευνα.

Πηγή	Alaloh	AlMgOH	AlFeOH	FeMgOH
Madejova 2000	4520	4466	4470	4340
Madejova 2005	4518, 4515	4466	4470	4339
Gates 2005	4513	4444	4455-4484	4331
Παρούσα Μελέτη	4516	4444	4474	4312, 4345

Με βάση τα παραπάνω, τα αποτελέσματά μας συμβαδίζουν περισσότερο με την μελέτη του Gates, τουλάχιστον σε ότι αφορά στην παρουσία των δύο σημαντικότερων ταινιών στους 4516 και 4444 cm⁻¹ (60 °C) και την απόδοσή τους σε ομάδες AlAlOH και AlMgOH, αντίστοιχα.

Η αύξηση της θερμοκρασίας κατεργασίας των δειγμάτων συνεπάγεται σημαντικές αλλαγές στα φάσματα που περιλαμβάνουν την προοδευτική εξαφάνιση των ταινιών χαμηλής θερμοκρασίας, και την εμφάνιση νέων πολύ οξύτερων. Οι κυριότερες από αυτές παρατηρούνται στα 4465 και στα 4536 cm⁻¹, σε συμφωνία με τους Madejova et. al. [22]. Η εμφάνιση των ταινιών ενδεχομένως παραπέμπει στον συνδυασμό των δύο αντίστοιχα ισχυρών θεμελιωδών εκτάσεων του μέσου υπερύθρου (3669, 3641 cm⁻¹) με μία από τις θεμελιώδεις ταινίες κάμψης του φάσματος, π.χ. AlAlOH. Ωστόσο, η ερμηνεία αυτή θα πρέπει να απορριφθεί διότι θα συνεπαγόταν την διατήρηση της διαφοράς συχνοτήτων των θεμελιωδών (περίπου 30 cm⁻¹) στις ταινίες συνδυασμού. Ωστόσο οι τελευταίες απέχουν μεταξύ τους περίπου 70 cm⁻¹ γεγονός που υποδεικνύει ότι οι συνδυασμοί περιλαμβάνουν τις δύο εκτάσεις και δύο διαφορετικές κάμψεις που απέχουν τουλάχιστον 30-40 cm⁻¹ μεταξύ τους. Οι υποψήφιες θεμελιώδεις κάμψεις μπορεί να είναι αυτές στους 928 και 897 cm⁻¹ (AlAlOH) ή μια εξ αυτών και αυτή που παρατηρείται στους 844 cm⁻¹ και αποδίδεται σε AlMgOH. Οι νέες ταινίες απορρόφησης ενδέχεται να αποδοθούν στην εμφάνιση μιας νέας δομής τύπου πυροφυλλίτη, σε μερικές υποκαταστάσεις πυροφυλλιτικού Al από Fe(III), αλλά και στην παρουσία δομών AlMgLiOH. Η μορφή των νέων απορροφήσεων (στενές και έντονες) υποδηλώνουν καλά οργανωμένο υλικό (ordered) και παρομοιάζουν με αυτές που παρατηρούνται στον πυροφυλλίτη. Εντούτοις, η απόδοση σε έναν νέο τύπο δομής (π.χ. AlMgLiOH) είναι αποδεκτή και έχει αναφερθεί σε διάφορες πηγές (Madejova et. al. 2006, Madejova and Komadel 2005, Madejova 2005, Gates 2000).

6.6. Συσχέτιση μεταξύ διαφορετικών φασματοσκοπικών δεικτών

Οι ταινίες απορρόφησης του συνδυασμού κάμψης και έκτασης των μορίων του νερού αλλά και της έκτασης Si-O εντός επιπέδου που σχολιάστηκαν πρωτύτερα θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως φασματοσκοπικοί δείκτες των δομικών αλλαγών. Η καμπύλες της μεταβολής της θέσης αυτών των ταινιών απορρόφησης σε σχέση με τη θερμοκρασία παρουσίασαν παραπλήσια σιγμοειδή συμπεριφορά. Αναμένεται λοιπόν η μεταξύ τους συσχέτιση να παρουσιάζει γραμμική σχέση (σχήμα 6.19).



Σχήμα 6.19. Συσχέτιση μεταξύ των φασματοσκοπικών δεικτών.
Από το σχήμα 6.19 φαίνεται ότι οι δυο φασματοσκοπικοί δείκτες παρουσιάζουν γραμμική εξάρτιση μεταξύ τους, περιγράφοντας ταυτόχρονα μια αυτοσυνεπή εικόνα των αλλαγών της δομής σε σχέση με τη θερμοκρασία κατεργασίας. Ακολουθεί συσχέτιση των φασματοσκοπικών δεικτών με την ιοντοεναλλακτική ικανότητα και το φορτίο κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων.

6.6.1. Συσχέτιση της έκτασης Si-O εντός επιπέδου με CEC και ΦΚΔ

Μια ταινία απορρόφησης που παρουσίασε ενδιαφέρουσα σταδιακή μετατόπιση είναι αυτή της έκτασης Si-O εντός επιπέδου. Έγινε, λοιπόν, συσχέτιση της μετατόπισης αυτής της απορρόφησης (1112-1122 cm⁻¹) με την ιοντοεναλλακτική ικανότητα και με το ΦΚΔ των δειγμάτων (σχήμα 6.20 και 6.21 αντίστοιχα). Οι θέσεις των κορυφών των ταινιών απορρόφησης λήφθηκαν από τα δείγματα oriented_equilibrated, από τη δεύτερη παράγωγο με συντελεστή εξομάλυνσης 13.



Σχήμα 6.20. Συσχέτιση έκτασης Si-O εντός επιπέδου με την ιοντοεναλλακτική ικανότητα των δειγμάτων.



Σχήμα 6.21. Συσχέτιση έκτασης Si-O εντός επιπέδου με το φορτίο κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων.

Η γραμμές τάσης των δυο παραπάνω συσχετίσεων παρουσίασαν R² περίπου 93% (σχήμα 6.20) και 95% (σχήμα 6.21), τιμές ιδιαίτερα κοντά στην τέλεια γραμμική σχέση μεταξύ των συσχετιζόμενων παραμέτρων.

6.6.2. Συσχέτιση της (ν+δ) H₂O με CEC και ΦΚΔ

Μια πρώτη παρατήρηση στα φάσματα του εγγύς υπερύθρου ήταν ότι η συγκεκριμένη ταινία απορρόφησης παρουσίασε σταδιακή μετατόπιση σε σχέση με την ελάττωση του φορτίου. Έπειτα από εύρεση των κορυφών της προκειμένης απορρόφησης (με τη βοήθεια του λογισμικού Opus) και συσχέτισής τους με τις τιμές της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας και του ΦΚΔ που μετρήθηκαν στα δείγματα προέκυψαν τα διαγράμματα που ακολουθούν (σχήμα 6.22 και 6.23 αντίστοιχα). Οι θέσεις των κορυφών των ταινιών απορρόφησης λήφθηκαν από τα δείγματα C050M180 open overnight, από τη δεύτερη παράγωγο με συντελεστή εξομάλυνσης 13.



Σχήμα 6.22. Συσχέτιση της (ν+δ) του νερού με την ιοντοεναλλακτική ικανότητα των δειγμάτων.



Σχήμα 6.23. Συσχέτιση της $(v+\delta)$ του νερού με το φορτίο κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων.

Η τιμή της παραμέτρου R^2 (περίπου 97%) δείχνει ότι η σχέση μεταξύ των συσχετιζόμενων παραμέτρων είναι ουσιαστικά απόλυτα γραμμική (εξαιρουμένων των σφαλμάτων τα οποία δε λήφθηκαν υπόψη κατά τον υπολογισμό της παραμέτρου R^2).

6.6.3. Παρατήρηση στην απορρόφηση (ν+δ) AlAlOH

Στην περιοχή του συνδυασμού (ν+δ) AlAlOH, παρατηρείται μια μεταβολή της συχνότητας της ταινίας απορρόφησης από την αρχική σε υψηλότερες τιμές, κατά την ελάττωση του φορτίου στον SAz-1. Η μετατόπιση 4516 \rightarrow 4519 cm⁻¹ φαίνεται να είναι γραμμική σε σχέση με την ιοντοεναλλακτική ικανότητα των δειγμάτων. Αυτό ισχύει για τα δείγματα χαμηλών θερμοκρασιών (60 έως και 110°C).

Η Νέες, όμως, στενές και ισχυρές, ταινίες απορρόφησης που προκύπτουν κατά τη διείσδυση του λιθίου στην οκταεδρική στιβάδα (4465 και 4536 cm⁻¹), επηρεάζουν σημαντικά τη θέση της (ν+δ) AlAlOH του μοντμοριλλονίτη, σε σημείο τέτοιο ώστε η συνδυαστική απορρόφηση να εμφανίζει πτωτική τάση και εκ νέου ανοδική με την περαιτέρω ελάττωση του φορτίου έως και το τελικό δείγμα των 300°C. Συνεπώς λόγω αυτής της συνθήκης δε μπορεί να γίνει μια πιο εκτεταμένη παρατήρηση για τη συγκεκριμένη απορρόφηση σε σχέση με την ιοντοεναλλακτική ικανότητα και το ΦΚΔ.

Κεφάλαιο 7°

Συζήτηση και συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε μια εκτενής ανάλυση των ιδιοτήτων του μοντμοριλλονίτη SAz-1, μετά από σταδιακή ελάττωση του φορτίου κρυσταλλικής δομής. Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει μια σύνοψη των παρατηρήσεων που προέκυψαν από την παρούσα έρευνα. Θα ακολουθήσουν οι προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.

Ελάττωση φορτίου κρυσταλλικής δομής

Το εύρος των διαφορετικών θερμοκρασιών κατεργασίας ήταν τέτοιο που κάλυψε εξολοκλήρου και με ακρίβεια το φαινόμενο της ελάττωσης του ΦΚΔ. Σε έρευνες που είχαν γίνει μέχρι σήμερα, το εύρος 60-300 °C είχε καλυφθεί με 6-8 διαφορετικές θερμοκρασίες [18, 20, 22-26]. Στην παρούσα έρευνα επιλέχθηκαν 16 διαφορετικές θερμοκρασίες οι 9 από τις οποίες κάλυπταν την περιοχή όπου το φαινόμενο της ελάττωσης του ΦΚΔ φάνηκε να λαμβάνει τη μεγαλύτερη έκτασή του, δηλαδή τη θερμοκρασιακή περιοχή 100-140 °C.

Η σπουδαιότητα μιας τόσο αναλυτικής προσέγγισης του φαινομένου έγκειται στο γεγονός ότι λήφθηκαν δεδομένα ικανά να περιγράψουν και να ερμηνεύσουν το φαινόμενο και τους μηχανισμούς του. Επιπλέον, τα δεδομένα που προέκυψαν έπειτα από την ανάλυση των δειγμάτων ήταν επαρκή για να επιτρέψουν συσχέτιση με δεδομένα που προέκυψαν από ενόργανες μεθόδους ανάλυσης.

Υπολογισμός φορτίου κρυσταλλικής δομής

Ο υπολογισμός του ΦΚΔ με το πρόγραμμα LayerCharge έδωσε αποτελέσματα για το θερμοκρασιακό εύρος 60-130 °C. Καλύφθηκε με αυτόν τον τρόπο σχεδόν όλη η περιοχή που λαμβάνει χώρα η ελάττωση του ΦΚΔ. Παρατηρήθηκε σημαντική συσχέτιση των τιμών του φορτίου με τις αντίστοιχες τιμές της CEC καθώς και με τις συστηματικές μετατοπίσεις που παρατηρήθηκαν στις ταινίες απορρόφησης των φασμάτων υπερύθρου. Αυτή ήταν άλλη μια επιβεβαίωση της επιτυχίας της μεθόδου στον προσδιορισμό του ΦΚΔ. Εντούτοις, δε μπόρεσαν να υπολογιστούν φορτία κάτω των 0,39eq/huc διότι βρίσκονται προς το παρόν εκτός του κατώτερου ορίου εφαρμογής της μεθόδου.

Υπολογισμός ιοντοεναλλακτικής ικανότητας

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα μετρήθηκε για όλη τη σειρά των δειγμάτων. Αποτέλεσε το κύριο δεδομένο για τη συσχέτιση με τις συστηματικές μετατοπίσεις των ταινιών απορρόφησης στα φάσματα υπερύθρου. Η καμπύλη ιοντοεναλλακτικής ικανότητας σε σχέση με τη θερμοκρασία κατεργασίας του δείγματος ήταν η αναμενόμενη.

Η ελάχιστη τιμή της CEC που αναμενόταν να έχουν τα δείγματα υψηλής θερμικής κατεργασίας (200, 250 και 300 °C) στην πραγματικότητα μετρήθηκε σχετικά υψηλότερη. Ενώ αναμενόταν να είναι περίπου 10% της αρχικής τιμής, η τιμή που μετρήθηκε ήταν περίπου 30%. Παρόλα αυτά, στις συσχετίσεις της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας με τα φάσματα υπερύθρου συμπεριλήφθηκαν οι εν λόγω τιμές, συνεισφέροντας θετικά στις γραμμικές συσχετίσεις οι οποίες προέκυψαν. Εν τούτοις το γεγονός χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

Υπολογισμός απωλειών βάρους και θερμοκρασίας αφυδροξυλίωσης

Βάσει των απωλειών βάρους πραγματοποιήθηκε αναγωγή του βάρους των δειγμάτων σε πραγματική ξηρή βάση ώστε να γίνει ακριβής ο υπολογισμός της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας. Τα δείγματα θα έπρεπε να ξηραθούν σε θερμοκρασία 260 °C ώστε να αναφέρονται σε πραγματική ξηρή βάση. Η ξήρανση αυτή θα κατέστρεφε τα δείγματα διότι θα οδηγούσε σε περαιτέρω διείσδυση λιθίου στο πλέγμα του SAz-1. Συνεπώς ο υπολογισμός των απωλειών βάρους ήταν απαραίτητος.

Παρατηρήθηκε ιδιαίτερα καλή συσχέτιση των απωλειών βάρους σε όλο το εύρος των μετρήσεων με την ιοντοεναλλακτική ικανότητα των δειγμάτων. Με αυτόν τον τρόπο έγινε μια επιπρόσθετη επιβεβαίωση της ορθότητας της καμπύλης CECθερμοκρασία κατεργασίας των δειγμάτων.

Ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα είναι η μεταβολή της θερμοκρασίας αφυδροξυλίωσης με αύξηση της θερμοκρασίας επεξεργασίας των λιθιούχων δειγμάτων. Η θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης δε μεταβλήθηκε σταδιακά με την πρόοδο της θερμικής κατεργασίας. Αντιθέτως παρατηρήθηκε μια ομαδοποίηση των δειγμάτων σε

δυο κατηγορίες. Η πρώτη περιλαμβάνει τα δείγματα που έχουν θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης περίπου 650 °C (δείγματα με θερμοκρασία κατεργασίας 60-135 °C) ενώ η δεύτερη σε αυτά που έχουν θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης περίπου 635 °C (δείγματα με θερμοκρασία κατεργασίας 140-300 °C). Επίσης δεν παρατηρείται κάποια τάση μεταβολής της θερμοκρασίας αφυδροξυλίωσης με αύξηση της θερμοκρασίας θερμικής κατεργασίας σε κάποια από αυτές τις κατηγορίες.

Φασματοσκοπία υπερύθρου

Η ανάλυση των φασμάτων υπερύθρου αποτέλεσε σημαντικό τμήμα της παρούσας έρευνα. Έγινε εκτενής μελέτη των φασμάτων ενώ η προϋπάρχουσα βιβλιογραφία αποτέλεσε σπουδαίο βοήθημα. Παρατηρήθηκε με επιτυχία η αλλαγή της δομής του μοντμοριλλονίτη SAz-1 μετά από κορεσμό με λίθιο και θερμική κατεργασία τόσο στη περιοχή του μέσου όσο και του εγγύς υπερύθρου.

Συγκεκριμένα οι ταινίες απορρόφησης που παρουσίασε το υλικό κατά τη θερμική κατεργασία ήταν τέτοιες που έδωσαν πληροφορία για τη δομή του. Στις περισσότερες περιπτώσεις οι ταινίες απορρόφησης που παρατηρούνταν στο αρχικό υλικό είχαν ελαττωμένη ένταση και αντικαταστάθηκαν από νέες υποδηλώνοντας την τροποποίηση της δομής του μοντμοριλλονίτη SAz-1. Η μετάβαση αυτή δεν ήταν σταδιακή αφού μέχρι μια θερμοκρασία κατεργασίας (~140 °C) τα δείγματα παρουσίασαν απορρόφηση σε κάποιες συγκεκριμένες συχνότητες, ενώ για μεγαλύτερες θερμοκρασίες κατεργασίας παρουσιάστηκαν νέες συχνότητες με την ομαδοποίηση που παρατηρήθηκε στα αντίστοιχα δείγματα σχετικά με τη θερμοκρασία αφυδροζυλίωσης.

Σε δυο συγκεκριμένες ταινίες απορρόφησης παρατηρήθηκε σταδιακή μετατόπιση με την αύξηση της θερμοκρασίας κατεργασίας. Οι δυο αυτές ταινίες απορρόφησης αφορούν την έκταση Si-O εντός επιπέδου και τον συνδυασμό έκτασης και κάμψης (ν+δ) των μορίων του νερού. Μάλιστα, παρατηρήθηκε γραμμική συσχέτιση των μετατοπίσεων αυτών με την τιμή της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας. Επίσης γραμμική ήταν η σχέση μεταξύ των μετατοπίσεων και των φορτίων που μετρήθηκαν με το πρόγραμμα LayerCharge. Η παρατήρηση αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική γιατί μέχρι σήμερα δεν είχε παρατηρηθεί και δεν υπήρχε κάποια σχετική ή/και αντίστοιχη αναφορά στη βιβλιογραφία. Επίσης, μια τέτοια σχέση, έστω και αν

αφορά τη μελέτη της ελάττωσης μόνο του οκταεδρικού ΦΚΔ, είναι ιδιαίτερα σημαντική γιατί μπορεί να αποτελέσει μέτρο ημιποσοτικού ή/και ποσοτικού προσδιορισμού της CEC, και έμμεσα του ΦΚΔ, των σμεκτιτών.

Η τροποποίηση του μοντμοριλλονίτη SAz-1 μετά από ελάττωση του ΦΚΔ περιγράφεται από μια φαινομενολογία παρόμοια για όλες τις μεθόδους ανάλυσης που εφαρμόστηκαν. Οι νέες ταινίες απορρόφησης που αντικαθιστούν τις προϋπάρχουσες στο μέσο και εγγύς υπέρυθρο, η εμφάνιση νέας βασικής ανάκλασης 001 στις 9,2° 20 ως αντικατάσταση της αρχικής βασικής ανάκλασης 001 στις 6,5° 20, καθώς και η απότομη μεταβολή (ελάττωση) της θερμοκρασίας αφυδροξυλίωσης των δειγμάτων αποτελούν τις κύριες υπογραφές των δειγμάτων υψηλής θερμικής κατεργασίας. Η μεταβολή της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας, του φορτίου κρυσταλλικής δομής, των απωλειών βάρους, των εντάσεων των ταινιών απορρόφησης, και της θέσης των σταδιακά μετατοπιζόμενων ταινιών απορρόφησης σε σχέση με τη θερμοκρασία κατεργασίας, παρουσιάζουν κοινή σιγμοειδή συμπεριφορά. Η συμπεριφορά αυτή περιγράφει και χαρακτηρίζει την υποκατάσταση μιας δομής χαμηλών θερμοκρασιών κατεργασίας από μια άλλη υψηλών θερμοκρασιών κατεργασίας.

Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

- Προτείνεται περαιτέρω έρευνα με φασματοσκοπία υπερύθρου και σε επιπλέον δείγματα μοντμοριλλονίτη με διαφορετική κατανομή φορτίου που θα έχουν υποστεί ελάττωση φορτίου με την ίδια μέθοδο και παρατήρηση των μετατοπίσεων των προαναφερθέντων ή/και άλλων ταινιών απορρόφησης. Με τον τρόπο αυτό είναι πιθανό να διεξαχθούν συμπεράσματα ικανά να καταστήσουν τη φασματοσκοπία υπερύθρου ως μια αξιόπιστη μέθοδο για τον ποσοτικό προσδιορισμό του φορτίου κρυσταλλικής δομής.
- Συγκριτική μελέτη μοντμοριλλονιτών με άλλες τιμές οκταεδρικού φορτίου και με διαφορετικό ποσοστό υποκατάστασης Al από Fe(III) στην οκταεδρική στιβάδα, ώστε να γίνει πλήρης διαλεύκανση της προέλευσης των ταινιών απορρόφησης στην περιοχή των εκτάσεων των δομικών υδροξυλίων. Μελέτη των μοντμοριλλονιτών αυτών και κατόπιν ελάττωσης του φορτίου κρυσταλλικής δομής τους.

- Περαιτέρω διερεύνηση και ερμηνεία του φαινομένου που παρατηρήθηκε στα δείγματα υψηλής θερμικής κατεργασίας (200, 250 και 300 °C), στα οποία η τιμή της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας που μετρήθηκε ήταν περίπου 30% της αρχικής τιμής ενώ αναμενόταν να είναι περίπου 10%.
- Υπολογισμός του ΦΚΔ δειγμάτων μοντμοριλλονίτη ελαττωμένου φορτίου και με άλλες μεθόδους πέραν του προγράμματος LayerCharge. Με αυτόν τον τρόπο θα ληφθεί τιμή και για τα δείγματα το φορτίο των οποίων ήταν εκτός του κατώτερου ορίου εφαρμογής του προγράμματος LayerCharge.
- Εφαρμογή περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ σε όλα τα νέα δείγματα ελαττωμένου φορτίου που θα παρασκευαστούν (στα δείγματα της παρούσας εργασίας υπάρχουν ήδη ακτινοδιαγράμματα για όλα τα δείγματα). Ανάλυση και επεξεργασία των ακτινοδιαγραμμάτων ενδεχομένως να βελτιώσει τη μέθοδο Christidis & Eberl η οποία χρησιμοποιεί ακτινοδιαγράμματα για τον υπολογισμό του φορτίου κρυσταλλικής δομής.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Διεθνής βιβλιογραφία

- 1. Bokobza L., 2002, Origin of Near-Infrared absorption bands, Near Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments Applications, H. W. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata, and H. M. Heise, eds., Wiley-VCH, Berlin.
- 2. Christidis G. E., Huff W. D., 2009, Geological Aspects and Genesis of Bentonites, Elements, Vol. 5, 93-98.
- 3. Christidis G. E., 2008, Validity of the structural formula method for layer charge determination of smectites: A re-evaluation of published data, Applied Clay Science, Vol. 42, 1-7.
- 4. Christidis G. E., 2007, Layer Charge and Charge Distribution of Smectites: A Parameter Which Controls Important Physical Properties of Bentonites, Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVII, Proceedings of the 11th International Congress, Athens.
- 5. Christidis G. E., Eberl D. D., 2003, Determination of Layer Charge Characteristics of Smectites, Clays and Clay Minerals, Vol. 51, No. 6, 644-655.
- 6. Coates J. P., Sanders A., 2000, A Universal Sample Handling System for FT-IR Spectroscopy, Spectroscopy Europe, Wiley-VCH, 12, (5), 12-22.
- 7. Czímerová A., Bujdák J., Dohrmann R., 2006, Traditional and Novel Methods for Estimating the Layer Charge of Smectites, Applied Clay Science, Vol. 34, 2-13.
- 8. De Paiva L. B., Morales A. R., Díaz F. R. V., 2008, Organoclays: Properties, preparation and applications, Applied Clay Science, Vol. 42, 8 24.
- 9. Drits V. A., Besson G., Muller F., 1995, An improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates, Clays and Clay Minerals, Vol. 43, No. 6, 718-731.
- 10. Fahn R., Fenderl K., 1983, Reaction Products of Organic Dye Molecules with Acid-treated Montmorillonite, Clay Minerals, Vol. 18, 447-458.
- 11. Farmer V. C., 1974, The Infrared Spectra of Minerals, Mineralogical Society, London.
- Gates W. P., 2005, Infrared spectroscopy and the chemistry of dioctahedral smectites, The application of vibrational spectroscopy to clay minerals and layered double hydroxides, CMS Workshop Lectures, Vol. 13, J. Theo Kloprogge ed., The Clay Mineral Society, Aurora, CO, 125-168.
- 13. Gionis V., Kacandes G. H., Kastritis I. D., Chryssikos G. D., 2006, On the structure of palygorskite by mid- and near- infrared spectroscopy, American Mineralogist, Vol. 91, 1125-1133.

- 14. Grim R. E., Güven N., 1978, Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses, Developments in Sedimentology, Vol. 24, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
- 15. Güven N., 1988, Smectites, in S. W. Bailey (editor), Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas), Reviews in Mineralogy, Vol. 19, Mineralogical Society of America.
- 16. Johnston C. T., Premachandra G. S., 2001, Polarized ATR-FTIR study of smectite in aqueous suspension, Langmuir, Vol. 17, 3712-3718.
- Kloprogge J. Theo., 2005, Short introduction to infrared and Raman spectroscopy, The application of vibrational spectroscopy to clay minerals and layered double hydroxides, CMS Workshop Lectures, Vol. 13, J. Theo Kloprogge ed., The Clay Mineral Society, Aurora, CO, 1-7.
- Komadel P., 2003, Chemically modified smectites, Clay Minerals, Vol. 38, 127-138.
- 19. LeBaron P. C., Wang Z., Pinnavaia T. J., 1999, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, Applied Clay Science, Vol. 15, 11–29.
- 20. Madejova J., Palkova H., Komadel P., 2006, Behaviour of Li⁺ and Cu²⁺ in heated montmorillonite: Evidence from far-, mid-, and near-IR regions, Vibrational Spectroscopy, Vol. 40, 80-88.
- 21. Madejova J., Komadel P., 2005, Information available from infrared spectra of the fine fractions of bentonites, The application of vibrational spectroscopy to clay minerals and layered double hydroxides, CMS Workshop Lectures, Vol. 13, J. Theo Kloprogge ed., The Clay Mineral Society, Aurora, CO, 65-98.
- 22. Madejova J., 2005, Studies of reduced-charge smectites by near infrared spectroscopy, The application of vibrational spectroscopy to clay minerals and layered double hydroxides, CMS Workshop Lectures, Vol. 13, J. Theo Kloprogge ed., The Clay Mineral Society, Aurora, CO, 169-202.
- 23. Madejova J., 2003, FTIR techniques in clay mineral studies, *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 31, 1–10.
- 24. Madejova J., Bujdak J., Petit S., Komadel P., 2000a, Effects of chemical composition and temperature of heating on the infrared spectra of Li- saturated dioctahedral smectites (I) Mid- infrared region, Clay Minerals, Vol. 35, 739-751.
- 25. Madejova J., Bujdak J., Petit S., Komadel P., 2000b, Effects of chemical composition and temperature of heating on the infrared spectra of Li- saturated dioctahedral smectites (II) Near- infrared region, Clay Minerals, Vol. 35, 753-761.

- 26. Madejova J., Arvaiova B., Komadel P., 1999, FTIR spectroscopic characterization of thermally treated Cu²⁺, Cd²⁺, and Li⁺ montmorillonites, Spectrochimica Acta, Part A, Vol. 55, 2467-2476.
- 27. Mermut A. R., Lagaly G., 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.
- 28. Moore D. M., Reynolds Jr. R. C., 1989, X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, Oxford University Press, New York.
- 29. Mortland M. M., 1970, Clay-Organic Complexes and Interactions, Advances in Agronomy, Vol. 22, 75-117.
- 30. Murray H. H., 2007, Bentonite Applications, Applied clay mineralogy: occurrences, processing, and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays, Developments in clay science, Vol. 2, Elsevier.
- 31. Odom I. E., 1984, Smectite clay minerals: properties and uses, Ser. A, Vol. 311, Philos. Trans. R. Soc. London.
- 32. Petit S., Righi D., Madejova J., 2006, Infrared spectroscopy of NH₄⁺- bearing and saturated clay minerals: A review of the study of layer charge, Applied Clay Science, Vol. 34, 22-30.
- 33. Petit S., Decarreau A., Martin F., Buchet R., 2004, Refined relationship between the position of the fundamental OH stretching and the first overtones for clays, Physics and Chemistry of minerals, Vol. 31, 585-592.
- 34. Ray S. S., Okamoto M., 2003, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, Prog. Polym. Sci., Vol. 28, 1539–1641.
- 35. Russell J. D., Fraser A. R., 1994, Infrared methods, In M. J. Wilson, Ed., Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods, Chapter 2, p. 11-67, Chapman and Hall, London.
- Sondi I., Milat O., Pravdic V., 1997, Electrokinetic potentials of clay surfaces modified by polymers, J. Colloid Interface Sci., Vol. 189, 66–73.
- 37. Stackhouse S., Coveney P. V., 2002, Study of Thermally Treated Lithium Montmorillonite by Ab Initio Methods, J. Phys. Chem., Vol. 106, B, 12470-12477.
- 38. Van Olphen H., 1977, An introduction to clay colloid chemistry: for clay technologists, geologists, and soil scientists, 2nd edition, A Wiley-Interscience Publication, New York.
- 39. Wang L., Zhang M., Redfern S. A. T., Zhang Z., 2002, Dehydroxylation and transformations of the 2:1 phyllosilicate pyrophyllite at elevated temperatures: An infrared spectroscopic study, Clays and Clay Minerals, Vol. 50, 272-283.

- 40. Weaver C. E., Pollard L. D., 1973, The Chemistry of Clay Minerals, Developments in Sedimentology, Vol. 15, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, London, New York.
- Wolters F., Emmerich K., 2007, Thermal reactions of smectites Relation of dehydroxylation temperature to octahedral structure, Thermochimica Acta, Vol. 462, 80-88.
- 42. Zviagina B. B., McCarty D. K., Środoń J., and Drits V. A., 2004, Interpretation of infrared spectra of dioctahedral smectites in the region of OH-stretching vibrations, Clays and Clay Minerals, Vol. 52, 399-410.

Ελληνική βιβλιογραφία

- 43. Κωστάκης Γ., 2008, σημειώσεις από το μεταπτυχιακό μάθημα "Ενόργανες μέθοδοι χημικής και ορυκτολογικής ανάλυσης", Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- 44. Νικητάκη Ο., 2007, Επίδραση του μεγέθους και της ετερογένειας του φορτίου σμεκτιτικών στρωμάτων στην παρασκευή οργανόφιλων μπεντονιτών, Μεταπτυχιακή Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- 45. Νικητάκη Ο., 2004, Επίδραση αλκαλικού περιβάλλοντος στην κρυσταλλική δομή και τις φυσικές ιδιότητες του μπεντονίτη της Μήλου, Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- 46. Χατζηστάμου Β., 2005, Χρήση Ελληνικών λιγνιτών για την ρύθμιση των ρεολογικών χαρακτηριστικών των πολφών γεωτρήσεων, Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- 47. Χρηστίδης Γ., 2007, σημειώσεις από το μεταπτυχιακό μάθημα "Νέες τεχνολογίες Αργίλων στην Προστασία του Περιβάλλοντος", Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Ηλεκτρονικές πηγές (διαδίκτυο)

- 48. Καμίτσος Ε. Ι., Χρυσικός Γ. Δ., 1999, Στοιχεία φασματοσκοπίας υπερύθρου, ΕΠΕΑΕΚ- ΠΜΣ: Εφηρμοσμένη Μοριακή Φασματοσκοπία, Υπεύθυνος Έργου: Σ.Κ. Φαραντός, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας. (http://tccc.iesl.forth.gr/AMS EPEAEK/courses/CrKam/IR-Lab Course.htm)
- 49. Σταματάκη Σ., 2005, Μηχανική Πετρελαίων, on-line υλικό διδασκαλίας, τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Ε.Μ.Π. (http://www.metal.ntua.gr/index.pl/notes7d1d24d9_gr_simeioseis)

- 50. S&B Βιομηχανικά ορυκτά Α.Ε. (http://www.s.andb.gr/gr/index.html)
- 51. Industrial Minerals Association North America, bentonite. (http://www.ima-na.org/bentonite)