

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ



Τίτλος Διπλωματικής Εργασίας

***« Γεωχημική - Ορυκτοχημική μελέτη του παλυγκορσκίτη
της περιοχής Βεντζίων Γρεβενών »***

Αθανάσιος Δ. Βλαμίδης

Εξεταστική Επιτροπή

Βασίλειος Περδικάτσης, Καθηγητής (επιβλέπων)

Θεόδωρος Μαρκόπουλος, Καθηγητής

Γεώργιος Κωστάκης, Καθηγητής

Χανιά
Μάρτιος, 2009

Εισαγωγή

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μελετήθηκε γεωχημικά-ορυκτοχημικά ο παλυγορσκήτης της περιοχής Βεντζίων του νομού Γρεβενών. Ο παλυγορσκήτης ανήκει στην οικογένεια των ένυδρων ινωδών πυριτικών ορυκτών πλούσιων σε Mg-Al. Ο χημικός του τύπος είναι $(\text{Mg,Al})_5(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Συνώνυμο του παλυγορσκήτη είναι ο ατταπουλγίτης. Η ονομασία ατταπουλγίτης έχει δοθεί στο ορυκτό από την περιοχή Attapulgis της Γεωργίας των Η.Π.Α. όπου και είχε ανακαλυφθεί σε κοιτάσματα. Εντοπίζεται σε πολλές περιοχές ανά τον κόσμο, με διάφορους μηχανισμούς γένεσης. Στη βιομηχανία βρίσκει πληθώρα εφαρμογών, οι οποίες στηρίζονται στις προσροφητικές, τις ρεολογικές, και τις καταλυτικές ιδιότητες του.

Η αναλυτική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε ήταν :

- ~ Κοκκομετρική ανάλυση
- ~ Ανάλυση σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία με φασματομετρία ακτίνων-X (XRF)
- ~ Ορυκτολογική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων-X (XRD)
- ~ Θερμοανάλυση με θερμοβαρυμετρία
- ~ Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Μελετήθηκαν πέντε δείγματα που αναφέρονται ως DA0506/01, DA0506/02, DA0506/03, DA0506/04 και DA0506/05.

Οι κοκκομετρικές αναλύσεις και η μικροσκοπία σάρωσης έγιναν στο εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας και στο εργαστήριο Εμπλουτισμού.

Οι αναλύσεις σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία, με φασματομετρία ακτίνων-X, έγιναν στο εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας.

Οι ορυκτολογικές αναλύσεις, με περίθλαση ακτίνων-X, έγιναν στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας.

Οι θερμοαναλύσεις με θερμοβαρυμετρία έγιναν στο εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων.

Για τον προσδιορισμό της κοκκομετρίας των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της υγρής κοσκίνησης και η μέθοδος διάχυσης με ακτίνες Laser με τη χρήση του αναλυτή Mastersizer S της Malvern. Η σειρά των κοσκίνων που χρησιμοποιήθηκε στην ανάλυση ήταν σύμφωνη της Αμερικανικής κλίμακας ASTM. Τα επιμέρους κλάσματα των κόκκων, φωτογραφήθηκαν σε στερεοσκοπικό μικροσκόπιο και από τα αδρόκοκκα, παρασκευάστηκαν λεπτές τομές για μικροσκοπική παρατήρηση.

Η ανάλυση των δειγμάτων σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία έγινε με τη χρήση φασματομέτρου φθορισμού ακτίνων-X (XRF) σε κλάσματα $-63\mu\text{m}$.

Η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD). Οι αναλύσεις έγιναν στα κλάσματα $-63\mu\text{m}$ και $-2\mu\text{m}$ στο σύνολο των δειγμάτων.

Η μέθοδος της θερμοανάλυσης χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της συμπεριφοράς του υλικού συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η ανάλυση έγινε σε θερμοκρασίες από 20 έως 900°C με ταχύτητα θέρμανσης 10⁰C/min σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα. Για την γραφική απεικόνιση και ποσοτική ερμηνεία των θερμοδιαγραμμάτων των δειγμάτων, κατασκευάστηκαν οι καμπύλες TG (Thermogravimetry) και η διαφορική της ως προς τη θερμοκρασία DTG. Οι αναλύσεις έγιναν στα κλάσματα -63μm.

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), επέτρεψε τη λεπτομερή απεικόνιση, σε μεγάλες μεγεθύνσεις, με διακριτική ικανότητα -0,1μm, των ορυκτών των δειγμάτων.

Πρόλογος

Η διπλωματική εργασία, πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος σπουδών της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και αναφέρεται στη γεωχημική ορυκτοχημική μελέτη παλυγορσκήτη της περιοχής Βεντζίων του νομού Γρεβενών.

Οι εργαστηριακές αναλύσεις έγιναν σε πέντε δείγματα τα οποία επιλέχτηκαν από τη διεύθυνση της εταιρείας ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε. Η εν λόγω εταιρεία δραστηριοποιείται στο χώρο των βιομηχανικών ορυκτών και στην περιοχή Γρεβενών, αξιοποιεί κοιτάσματα παλυγορσκήτη και σαπωνίτη που εντοπίστηκαν από την ίδια πριν μερικά χρόνια.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους με βοήθησαν στο διάστημα που μεσολάβησε για την ολοκλήρωση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας.

Ευχαριστώ θερμά,

την τριμελή εξεταστική επιτροπή και καθηγητές του Πολυτεχνείου Κρήτης, κ.κ. Βασίλειο Περδικάτση, για την επιλογή του θέματος, την άριστη συνεργασία και τη συστηματική επίβλεψη της διπλωματικής, Θεόδωρο Μαρκόπουλο και Γεώργιο Κωστάκη, για την αμέριστη συμπαράστασή, αλλά και τις πολύτιμες συμβουλές που μου παρείχαν σε εργαστηριακό και θεωρητικό επίπεδο.

Επίσης ευχαριστώ θερμά,

τη γενική διεύθυνση της εταιρείας ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε. και ιδιαίτερα τους κυρίους Γ. Κακαντέ και Ι. Καστρίτη για την υποστήριξή τους στην προσπάθειά μου αυτή. Το ευχάριστο περιβάλλον εργασίας και συνεργασίας κατά τη διάρκεια της πρακτικής άσκησης, που προηγήθηκε στο εργοστάσιο εκμετάλλευσης του παλυγορσκήτη, τους καλοκαιρινούς μήνες του έτους 2004, αλλά και η μετέπειτα καλή διάθεση της διεύθυνσης για συνεργασία στο στάδιο της διπλωματικής εργασίας, αποτέλεσε κινητήριο δύναμη, σε καθημερινή βάση, για την προσπάθεια εκπόνησης της εργασίας αυτής.

Επίσης ευχαριστώ,

την καθηγήτρια, κυρία Βάμβουκα Δέσποινα και την κυρία Ρεπούσκου Ευτυχία για τη βοήθεια τους στη θερμική ανάλυση και στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) αντίστοιχα, επίσης τα μέλη ΕΤΕΠ, Σκουνάκη Αντώνιο και Αποστολάκη Γεώργιο και τους διδακτορικούς και μεταπτυχιακούς φοιτητές του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Δανιήλ Μωραΐτη, Αντώνη Στρατάκη, Πάολα Ροτόντο, Χρύσα Αποστολάκη και Ελένη Καστανάκη για τα εύστοχα σχόλιά τους και την πολύτιμη βοήθειά τους σε εργαστηριακό και θεωρητικό επίπεδο.

A.4 Πίνακας Περιεχομένων

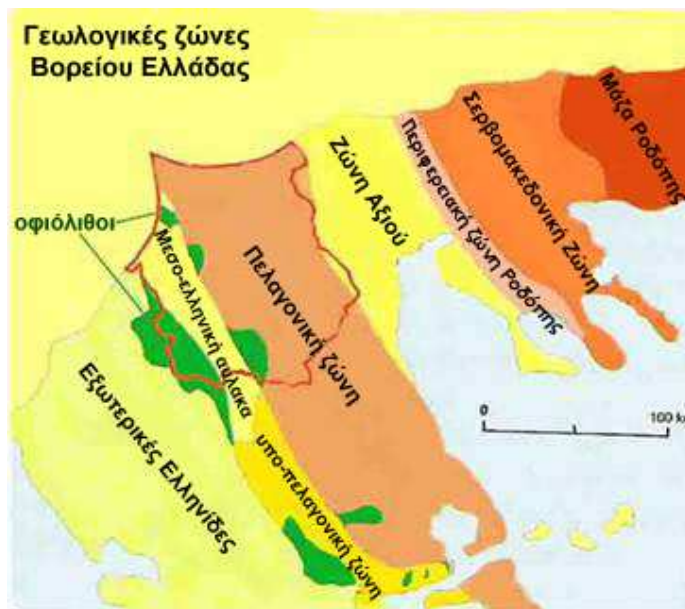
Εισαγωγή.....	i
Μέρος Α (Βιβλιογραφικά δεδομένα).....	1
1. Γεωλογικά στοιχεία δυτικής Μακεδονίας.....	1
2. Το ορυκτό παλυγορσκήτης	2
2.1 Γενικά για τον παλυγορσκήτη	2
2.2 Γένεση παλυγορσκήτη	3
2.3 Παγκόσμια κοιτάσματα παλυγορσκήτη.....	4
2.3.1 Κοιτάσματα παλυγορσκήτη στις Η.Π.Α.	5
2.3.2 Κοιτάσματα παλυγορσκήτη Μεξικού.....	5
2.3.3 Κοιτάσματα παλυγορσκήτη Γαλλίας.....	5
2.3.4 Κοιτάσματα παλυγορσκήτη Ισπανίας.....	5
2.3.5 Κοιτάσματα παλυγορσκήτη Νότιας Αυστραλίας	6
2.3.6 Κοιτάσματα παλυγορσκήτη Ινδίας	6
2.3.7 Κοιτάσματα παλυγορσκήτη Ελλάδας.....	7
2.4 Κρυσταλλική δομή.....	9
2.5 Χρήσεις και εφαρμογές.....	12
3. Κοκκομετρική ανάλυση (Γενικά)	13
3.1 Μέθοδος υγρής κοσκίνησης (Γενικά).....	13
3.2 Αναλυτής Laser (Γενικά).....	14
4. Ανάλυση σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία με φασματομετρία ακτίνων-X (XRF).....	15
4.1 Αρχή της μεθόδου.....	15
4.2 Ανάλυση-μέτρηση ακτίνων-X	16
4.3 Βαθμονόμηση της διάταξης.....	17
4.4 Όρια ανίχνευσης	17
4.5 Προετοιμασία δειγμάτων	17
4.6 Ποιοτική-ποσοτική ανάλυση	18
5. Ανάλυση ορυκτολογική με περίθλαση ακτίνων-X (XRD)	19
5.1 Περίθλαση των ακτίνων-X (νόμος του Bragg)	19
5.2 Μέθοδος περιθλασίμετρου ακτίνων-X	20
6. Θερμοανάλυση.....	22
6.1 Σκοπός	22
6.2 Περιγραφή εξοπλισμού.....	22
6.3 Πειραματική διαδικασία	23
6.4 Επεξεργασία αποτελεσμάτων	23
7. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	24

Μέρος Β (Περιγραφή εργαστηριακών αναλύσεων)	25
1. Κοκκομετρική ανάλυση	25
1.1 Μετρήσεις Laser	31
1.2 Διαδικασία μέτρησης δειγμάτων	31
2. Ανάλυση σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία με φασματομετρία ακτίνων-X (XRF)	33
3. Ορυκτολογική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων-X (XRD)	34
4. Θερμοανάλυση	36
5. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	37
Μέρος Γ (Συζήτηση)	39
1. Ορυκτολογική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων-X (XRD)	39
2. Αναλύσεις σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία με φασματομετρία ακτίνων-X (XRF)	40
3. Θερμοανάλυσεις με θερμοζυγό (διαγράμματα TG-DTG)	42
4. Κοκκομετρικές αναλύσεις	48
Μέρος Δ (Συμπεράσματα-Προτάσεις)	55
Μέρος Ε (Παράρτημα μετρήσεων)	57
1. Διαγράμματα αναλύσεων XRD	57
2. Πίνακες αναλύσεων XRD	67
3. Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης TG και DTG	68
4. Αποτελέσματα και διαγράμματα των κοκκομετρικών αναλύσεων	73
5. Διαγράμματα κατανομών απαριθμητή Laser	78
6. Αποτελέσματα αναλύσεων (XRF)	84
Μέρος Ζ (Βιβλιογραφία)	85
1. Ελληνική	85
2. Διεθνής	85

Μέρος Α (Βιβλιογραφικά δεδομένα)

1. Γεωλογικά στοιχεία δυτικής Μακεδονίας

Γεωλογικά ο χώρος της Δυτικής Μακεδονίας αποτελείται από την Πελαγονική ζώνη και τη ζώνη της Πίνδου. Η πρώτη χαρακτηρίζεται από μεταμορφωμένα πετρώματα και γρανίτες Παλαιοζωϊκής-Μεσοζωϊκής ηλικίας, ενώ η δεύτερη από φλύσχη και ασβεστολίθους του Μεσοζωϊκού-Καινοζωϊκού. Τόσο στις δυτικές παρυφές της Πελαγονικής όσο και στις ανατολικές τις Πίνδου αναπτύσσονται οφιολιθικά πετρώματα (βλ Χάρτη 1.α). Μεγάλο μέρος των δύο παραπάνω γεωτεκτονικών ζωνών καλύπτεται από ιζήματα της μολάσσας της Μεσοελληνικής αύλακας, των μεταορογενετικών λιγνιτοφόρων λεκανών Πτολεμαΐδας, Κοζάνης και Σερβίων και της λεκάνης Βεντζι-ων.



Χάρτης 1.α : Όρια γεωτεκτονικών ζωνών στον Ελλαδικό χώρο (Rassios, PhD, 2004).

Η Μεσοελληνική αύλακα τοποθετείται περίπου στον άξονα της ηπειρωτικής Ελλάδας. Αντιπροσωπεύει ένα αργοορογενετικό επιμήκες βύθισμα που άρχισε να σχηματίζεται στην περιοχή κατά το Ηώκαινο, αμέσως μετά την παροξυσματική φάση ορογένεσης, παράλληλα προς τις νεοαναδυθείσες οροσειρές. Το βύθισμα αυτό εκτεινόταν από την Αλβανία έως την Θεσσαλία και λειτούργησε ως λεκάνη συλλογής των προϊόντων αποσάθρωσης των ορεινών όγκων των ζωνών Πελαγονικής και Πίνδου. Το μήκος της Μεσοελληνικής αύλακας στον Ελληνικό χώρο ξεπερνά τα 130 Km ενώ το πλάτος της μερικές φορές φθάνει τα 40 Km. Η ιζηματογένεση φαίνεται ότι γινόταν κοντά στο επίπεδο της θάλασσας γεγονός που είχε ως αποτέλεσμα να αποκόπτεται περιοδικά η επικοινωνία με την ανοικτή θάλασσα (γρήγορη συσσώρευση κλαστικού υλικού) και στο βύθισμα να λειτουργεί

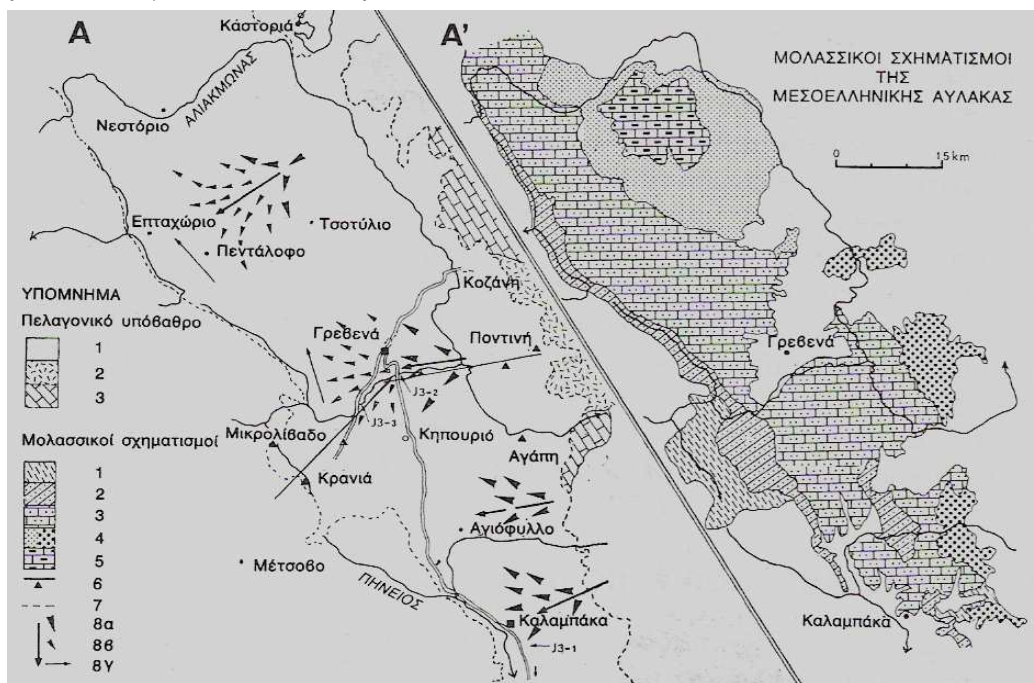
γούν εναλλάξ ή και παράλληλα θαλάσσια, λιμνοθαλάσσια και ηπειρωτικά περιβάλλοντα ιζηματογένεσης.

Με τον τρόπο αυτό δημιουργήθηκε ένα πλήθος σχηματισμών η προέλευση των οποίων είναι ανάλυση με τις περιοχές τροφοδοσίας (οροσειρές τις Πίνδου και της Πελαγονικής ζώνης) των υλικών ιζηματογένεσης (βλ. Χάρτη 1.β).

Συγκεκριμένα η οροσειρά της Πίνδου έδινε στην αύλακα κλαστικό υλικό από τα ιζηματογενή πετρώματα της ζώνης της Πίνδου και τους οφιολίθους που ήταν επωθημένοι πάνω σ' αυτή, ενώ από την Πελαγονική οροσειρά δινόταν κλαστικό υλικό που ήταν κυρίως από μεταμορφωμένα πετρώματα (γνεύσιους, μάρμαρα, κρυσταλλικούς σχιστόλιθους, ασβεστόλιθους και οφιολίθους).

Αποτελέσματα της τροφοδοσίας αυτής είναι η λιθοστρωματική επαλληλία της Μεσοελληνικής αύλακας να μην είναι σταθερή σε όλη την έκτασή της και να παρατηρούνται οι εξής σχηματισμοί (από τα κατώτερο στα ανώτερα):

1. *Σχηματισμοί Κρανιάς*. Θαλάσσια κροκαλοπαγή, ψαμμίτες και άμμοι πάχους 2 έως 3.000 μ. Ηλικία Άνω Ηώκαινο.
2. *Σχηματισμοί Επταχωρίου*. Επικρατούν οι μάργες εντός των οποίων μερικές φορές εντοπίζονται μικρά σώματα γαγάτη. Πάχος 600-1500 μ. Ηλικία Κατώτερο-Μέσο Ολιγόκαινο.
3. *Σχηματισμοί Πενταλόφου-Μετεώρων*. Αποτελούνται κυρίως από Κροκαλοπαγή και δευτερευόντως από μάργες. Πάχος ~3.000 μ. Ηλικία Ανώτερο Ολιγόκαινο.
4. *Σχηματισμοί Τσοτύλιου*. Μάργες και ψαμμίτες λιμναίας φάσης με μικρά λιγνιτικά κοιτάσματα. Πάχος 600-2.900 μ. Ηλικία Κατώτερο-Μέσο Μειόκαινο.



Χάρτης 1.β: Χάρτης δυτικής Μακεδονίας — Γρεβενών, τροφοδοσία κλαστικού υλικού, ιζηματογένεση και στρώσεις μολασσικών σχηματισμών (Κατσικάτσος, 1992).

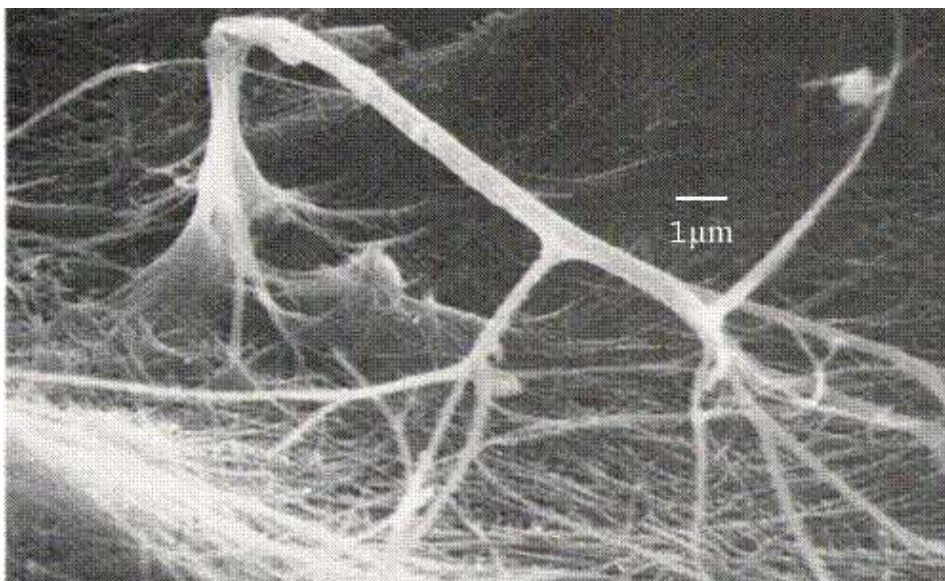
Όλοι οι παραπάνω σχηματισμοί παρουσιάζουν μεταξύ τους γωνιακή ασυμφωνία γεγονός που φανερώνει ότι δεν επρόκειτο για ένα μόνιμο και σταθερό περιβάλλον ιζηματογένεσης αλλά για έναν χώρο με συνεχή τεκτονική δραστηριότητα. Η χωροθέτηση και η ηλικία των σχηματισμών φανερώνει μια μετανάστευση του βυθίσματος από τα δυτικά προς τα ανατολικά.

2. Το ορυκτό παλυγορσκήτης

2.1 Γενικά για τον παλυγορσκήτη

Ο παλυγορσκήτης ανήκει στην οικογένεια των φυλλοπυριτικών ορυκτών πλούσιων σε Mg-Al, μαζί με το σεπιόλιθο. Τα δύο ορυκτά είναι γνωστά σαν χορμίτες και η εμφάνισή κοιτασμάτων τους ανά τον κόσμο δεν είναι συχνή σχετικά με άλλα ορυκτά της ομάδας των φυλλοπυριτικών. Επιπρόσθετα, οι δυσκολίες ταυτοποίησης των ορυκτών αυτών, ιδίως κατά τη διάρκεια ορυκτολογικής ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων-X (XRD), εμπόδισαν την συλλογή γενικών πληροφοριών για τη συγκεκριμένη ομάδα. Παρ'όλα αυτά, τα ορυκτά έγιναν γνωστά λόγω των πολλών και χρήσιμων ιδιοτήτων τους. Ιστορικά αναφέρεται φυλή Ινδιάνων η οποία ονόμαζε τον παλυγορσκήτη White Earth και τον χρησιμοποιούσε για την παρασκευή κεραμικών, 800 περίπου χρόνια πριν. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναφερθεί πολλά κοιτάσματα παλυγορσκήτη ανά τον κόσμο. Επίσης, έχει συγκεντρωθεί πληθώρα πληροφοριών που αφορούν στις συνθήκες γένεσης του ορυκτού, στους τύπους κοιτασμάτων που εμφανίζεται, πληροφορίες για την κρυσταλλική του δομή, για της φυσικοχημικές του ιδιότητες, για τις χρήσεις και τις εφαρμογές του (A. Singer and E. Galan, 1984).

Ο παλυγορσκήτης έχει χαρακτηριστικό ινώδη ιστό (βλ. Εικ.2.1). Ο χημικός του τύπος είναι $(\text{Mg,Al})_5(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$.



Εικόνα 2.1: Ινώδης ιστός παλυγορσκήτη (A. Singer and E. Galan, 1984)

Είναι αρκετά ελαφρύς, (ειδικό βάρος $2,4\text{gr/cm}^3$), έχει καλό σχισμό (110) και σκληρότητα 2. Τα χρώμα του μπορεί να είναι λευκό, υπόλευκο-κίτρινο, γκριζό ή γκριζοπράσινο. Ο ινώδης ιστός του, εξασφαλίζει στο ορυκτό μεγάλη ενεργή επιφάνεια και πορώδες. Η διάταξη των τετράεδρων $[\text{SiO}_4]^{4-}$ και των οκταέδρων $[\text{Mg}(\text{O/OH})_6]$ στη δομή του, έχει σαν συνέπεια το σχηματισμό ανοικτών διαύλων (καναλιών) παράλληλων στον κρυσταλλογραφικό άξονα c (βλ. σελ 20). Επίσης στη

δομή του, υπάρχουν ταινίες (ribbons), οι οποίες ενώνονται με αναστροφή των SiO_4^{4-} -τετράεδρων διαμέσου Si-O-Si δεσμών. Σε κάθε αναστροφή των τετράεδρων παρατηρείται η ύπαρξη δομικών ασυνεχειών η οποία οδηγεί σε πρόσληψη ιόντων H^+ και προσδεδεμένου H_2O καθώς και μικρού αριθμού ανταλλάξιμων κατιόντων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ύπαρξη περιορισμένης ιοντοανταλλακτικής ικανότητας. Οι δύο προηγούμενες ιδιαιτερότητες της δομής του ορυκτού έχουν άμεση σχέση με τις εφαρμογές του ορυκτού στην βιομηχανία (Χρηστίδης, 2002).

Συνώνυμο του παλυγορσκίτη είναι ο ατταπουλγίτης. Η ονομασία ατταπουλγίτης έχει δοθεί στο ορυκτό από την περιοχή Attapulgis της Γεωργίας των Η.Π.Α. όπου βρέθηκαν και τα μεγαλύτερα κοιτάσματά του. Στην κρυσταλλογραφία απαντά με την ονομασία παλυγορσκίτης (Palygorskite) την οποία οφείλει σε περιοχή της Ρωσίας. Σε μερικές περιοχές είναι γνωστός και σαν mountain leather, λόγω της υφής του, που μοιάζει με εκείνη του δέρματος. Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα αναφέρεται σαν παλυγορσκίτης.

2.2 Γένεση παλυγορσκίτη

Τα περιβάλλοντα σχηματισμού του παλυγορσκίτη ποικίλλουν. Αυτά μπορεί να είναι θαλάσσια ή ηπειρωτικά (λιμναία), ενώ μπορεί να σχηματίζεται και σε περιβάλλον πυριγενών πετρωμάτων.

Σε θαλάσσιο περιβάλλον δεν ευνοείται ο σχηματισμός μεγάλων κοιτασμάτων με εξαίρεση τα κοιτάσματα της Γεωργίας-Φλόριδας των Η.Π.Α. Θεωρούνται ότι δημιουργούνται από αντίδραση μεταξύ σμεκτίτη και SiO_2 , το οποίο συνήθως προέρχεται από πυριτικούς σχηματισμούς (διάτομα κυρίως). Στη διαδικασία αυτή τα ιόντα Al και Fe προέρχονται από σμεκτίτη και Mg από το ρευστό των πόρων, που είναι κυρίως θαλάσσιο νερό. Δηλαδή η χέρσος παρέχει SiO_2 και άλλα οξείδια και καθαρό νερό και η θάλασσα Mg και αλκαλικότητα. Κατάλληλο περιβάλλον αναπτύσσεται σε παραθαλάσσιες τοποθεσίες με λιμνοθάλασσες που υπόκεινται έντονη εξάτμιση, κοντά στη χέρσο.

Σε ηπειρωτικό, λιμναίο περιβάλλον, παρατηρείται ζωνώδης κατανομή των διάφορων ορυκτολογικών τύπων, ανάλογα με τη θέση στη λεκάνη ιζηματογένεσης. Συγκεκριμένα παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης των Mg-πυριτικών ορυκτών και ελάττωση των κλαστικών ορυκτών προς το κέντρο της λεκάνης. Καθώς ελαττώνεται η προσφορά των κλαστικών ιζημάτων, παρατηρείται η ακόλουθη ορυκτολογική ακολουθία: καολίνης + σμεκτίτης + ιλλίτης + χλωρίτης + παλυγορσκίτης + σεπίόλιθος. Κατά τον τρόπο αυτό η προσέγγιση από τη ζώνη του καολίνη προς τη ζώνη του σεπίόλιθου αντιστοιχεί σε ελάττωση της κλαστικής ιζηματογένεσης και αντίστοιχα αύξηση της καθίζησης ορυκτών, όπως ο παλυγορσκίτης από το διάλυμα. Συμπεριλαμβάνεται και η περίπτωση όπου ο παλυγορσκίτης αναπτύσσεται σε βάρος του μαγνησίτη. Ο μαγνησίτης, προέρχεται από οφιολίθους και εμφανίζεται με την μορφή κροκάλων. Η αντικατάσταση είναι πιο έντονη στα όρια της λιμναίας λεκάνης, ενώ σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η ανάμειξη του νερού της λίμνης με εδαφικό

νερό που προέρχεται από τους οφιολίθους. Σε αυτό το γεγονός σημαντικός είναι ο ρόλος διακύμανσης της στάθμης της λίμνης, που επιτρέπει ακριβώς την ανάμειξη των δύο τύπων υδάτων, σε περιόδους ανόδου της στάθμης της επιφάνειας της λίμνης.

Σε ηπειρωτικό περιβάλλον, σε ασβεστούχα εδάφη κα αλλούβια, το ορυκτό απαντά σε ημίξηρα –ξηρά κλιματικά περιβάλλοντα. Γενικά τα ινώδη αργιλικά ορυκτά είναι ασταθή σε κλίμακα με ετήσια βροχόπτωση που δεν υπερβαίνει τα 300 mm. Οι πιο χαρακτηριστικές εμφανίσεις απαντούν σε ασβεστούχα εδάφη. Ο παλυγορσκήτης μπορεί να καθιζάνει απευθείας από το υγρό των πόρων, είτε να αντικαθιστά σμεκτίτη, καολίνη ή μαρμαρυγίες. Το Mg που απαιτείται για το σχηματισμό των ινωδών ορυκτών προέρχεται από την μετατροπή του ασβεστίτη με υψηλή περιεκτικότητα σε Mg σε καθαρό ασβεστίτη. Τα ανθρακικά ορυκτά θεωρείται ότι δημιουργούνται διαμέσου κατακόρυφης κίνησης του εδαφικού νερού λόγω έντονης εξάτμισης. Η ύπαρξη ασβεστίτη προϋποθέτει pH τουλάχιστον 7,8 για το εδαφικό νερό. Αρχικά το μετεωρικό νερό διεισδύει αρκετά σε βαθύτερους εδαφικούς ορίζοντες, διαλύοντας άλατα και πυριτικά ορυκτά. Στη συνέχεια τα διαλυμένα συστατικά καθιζάνουν όταν ελαττωθεί ο όγκος του εδαφικού νερού λόγω εξάτμισης, οπότε το νερό ανέρχεται σε μικρότερα βάθη διαμέσου τριχοειδών.

Σε πυριγενή πετρώματα έχει αναφερθεί η παρουσία φλεβών κυρίως σε βασικά-υπερβασικά πετρώματα. Η προέλευση τους θεωρείται υδροθερμική, ενώ δεν έχει διευκρινιστεί αν τα Mg-ούχα ορυκτά αντικαθιστούν προϋπάρχουσες φάσεις ή αν καθιζάνουν κατευθείαν από το υδροθερμικό διάλυμα (Χρηστίδης, 2002).

2.3 Παγκόσμια κοιτάσματα παλυγορσκήτη

Στη διεθνή βιβλιογραφία, από τους A. Singer and E. Galan, 1984, αναφέρονται διάφορα κοιτάσματα παλυγορσκήτη ανά τον κόσμο. Αναφέρονται κοιτάσματα στις Η.Π.Α., στο Μεξικό, στην Γαλλία, Ισπανία, Αραβία, Τουρκία, Νότια Αυστραλία, Ιαπωνία, Ρωσία και Ινδία. Στα κοιτάσματα αυτά προστίθενται τα κοιτάσματα παλυγορσκήτη της Ελλάδας. Στη συνέχεια θα γίνει αναφορά στα γεωλογικά στοιχεία των διαφόρων κοιτασμάτων, στα περιβάλλοντα εναπόθεσης των ιζημάτων, τη γεωλογική ηλικία κάθε κοιτάσματος κ.α.

2.3.1 Κοιτάσματα παλυγορσκήτη στις Η.Π.Α.

Τα κοιτάσματα των Η.Π.Α. εντοπίζονται βόρεια της Φλόριντας και της Γεωργίας και κυρίως στο χέρσο τμήμα ανάμεσα στον Κόλπο του Μεξικού και τον Ατλαντικό Ωκεανό. Τα ιζήματα είναι κυρίως Μειόκαινου και σ' αυτά εντοπίζεται κυρίως παλυγορσκήτης και σεπιόλιθος. Ο παλυγορσκήτης σχηματίστηκε σε θαλάσσιο περιβάλλον κυρίως από τη μετάβαση μοντιοριλλονίτη σε παλυγορσκήτη. Ο παλυγορσκήτης άρχισε να σχηματίζεται διαγενετικά, κατά το κατώτερο Μειόκαινο κατά τη διάρκεια παλίρροιας και σταμάτησε προς τις αρχές του μέσου Μειόκαινου. Ο παλυγορσκήτης εντοπίζεται στην περιοχή μαζί με σμεκτίτες, ιλλίτη, δολομίτη, ασβεστίτη, οπάλιο και μίκα.

2.3.2 Κοιτάσματα παλυγορσκήτη Μεξικού

Τα κοιτάσματα του Μεξικού βρίσκονται απομονωμένα. Είναι μικρής έκτασης, της τάξεως των δέκα μέτρων, έχουν φακοειδές σχήμα και παρουσιάζονται μαζί με δολομίτες. Το πάχος των φακών εκτίνεται από μερικά χιλιοστά μέχρι ένα μέτρο, με ιζήματα λευκού, κιτρινωπού, ή καφέ χρώματος. Τα κοιτάσματα αυτά πιστεύεται ότι σχηματίστηκαν με απευθείας κρυστάλλωση κλαστικού υλικού σε θαλάσσια νερά αυξημένης αλατότητας, ή σχηματίστηκαν διαγενετικά από μετάβαση του δολομίτη σε παλυγορσκήτη.

2.3.3 Κοιτάσματα παλυγορσκήτη Γαλλίας

Τα κοιτάσματα παλυγορσκήτη της Γαλλίας, εντοπίζονται νότιας της Ρεννέ και βόρεια της Νάντ. Τα ιζήματα είναι Ηωκαίνου και Ολιγοκαίνου και η εναπόθεση έγινε σε θαλάσσιο ή ηπειρωτικό αλλά πάντα παραθαλάσσιο. Ο παλυγορσκήτης εμφανίζεται σε στρώματα μαζί με δολομίτη και ασβεστίτη και μερικές φορές μόνος ή σχετίζεται με σιδηρούχο ιλλίτη και πιο σπάνια με σμεκτίτη. Ο σχηματισμός του παλυγορσκήτη έγινε μέσω καθίζησης κλαστικού υλικού σε ρηχά θαλάσσια-λιμναία νερά αυξημένης αλατότητας.

2.3.4 Κοιτάσματα παλυγορσκήτη Ισπανίας

Ο παλυγορσκήτης της Ισπανίας συνοδεύεται από σεπιόλιθο σε οικονομικές και μη αποθέσεις. Τα κοιτάσματα παλυγορσκήτη της Ισπανίας δημιουργήθηκαν σε θαλάσσιο περιβάλλον, κάτω από ξηρές άνυδρες κλιματολογικές συνθήκες.

Διαχωρίζονται και αναφέρονται τρεις λεκάνες ιζηματογένεσης του παλυγορσκή της περιοχής.

i) Η λεκάνη Tajo (The Tajo basin)

Η πρώτη λεκάνη ιζηματογένεσης εντοπίζεται κεντρικά της χερσονήσου και οριοθετείται από τη Guadarrama και το Grodos-Sierras από τα βόρειο-βορειοδυτικά, από τα όρη του Τολέντο από τα νότια και από την Ηβρική χερσόνησο από τα ανατολικά. Ο σχηματισμός της λεκάνης έγινε κατά τη διάρκεια της Αλπικής ορογένεσης και η ιζηματογένεση κατά τη διάρκεια του Τεταρτογενούς. Το υπόβαθρο της λεκάνης συνίσταται από ιζήματα του Κρητιδικού και του Παλαιογενούς με υπερκείμενα ιζήματα του Νεογενούς.

ii) Η λεκάνη Duero (The Duero basin)

Βρίσκεται βόρεια της Ηβρικής χερσονήσου. Τα ιζήματα που καλύπτουν την περιοχή, πιστεύεται ότι είναι ηλικίας Μειόκαινου. Τα υλικά πλήρωσης της λεκάνης διαχωρίζονται σε τρία στρώματα. Το ανώτερο, το μέσο και το κατώτατο. Παλυγορσκή της εντοπίζεται στο μέσο στρώμα σε πάχος 1 εκ. ανάμεσα σε στρώματα γύψου (υποκείμενα) και στρώματα ασβεστολίθου (υπερκείμενα).

Στις δύο προηγούμενες λεκάνες ο παλυγορσκή της εντοπίζεται ελάχιστα, με μεγαλύτερες σχετικώς συγκεντρώσεις στη δεύτερη λεκάνη.

iii) Η λεκάνη Torrejon (The Torrejon basin)

Παλυγορσκή της εντοπίζεται κυρίως στην τρίτη λεκάνη κατά το Τεταρτογενές. Γεωγραφικά, η λεκάνη βρίσκεται στη νοτιότερη ακτογραμμή της Ισπανίας, ανάμεσα στη Σεβίλλη και τη Καντίζ. Η λεκάνη εκτείνεται σε μια περιοχή 250km². Ο παλυγορσκή της βρίσκεται ανάμεσα σε αποθέσεις σμεκτιτών, ασβεστολίθων και χαλαζιακής άμμου. Εμφανίζεται μαζί με ιλλίτη, σαπωνίτη, χλωρίτη, σεπιόλιθο και δολομίτη.

2.3.5 Κοιτάσματα παλυγορσκή Νότιας Αυστραλίας

Τα κοιτάσματα παλυγορσκή Αυστραλίας εντοπίζονται νοτιοανατολικά της νότιας Αυστραλίας. Τα ιζήματα είναι Πλειστόκαινου και πιστεύεται ότι ο παλυγορσκή της σχηματίστηκε διαγενετικά από in situ αντίδραση σμεκτίτη με διαλύματα πλούσια σε Ca και Mg.

2.3.6 Κοιτάσματα παλυγορσκή Ινδίας

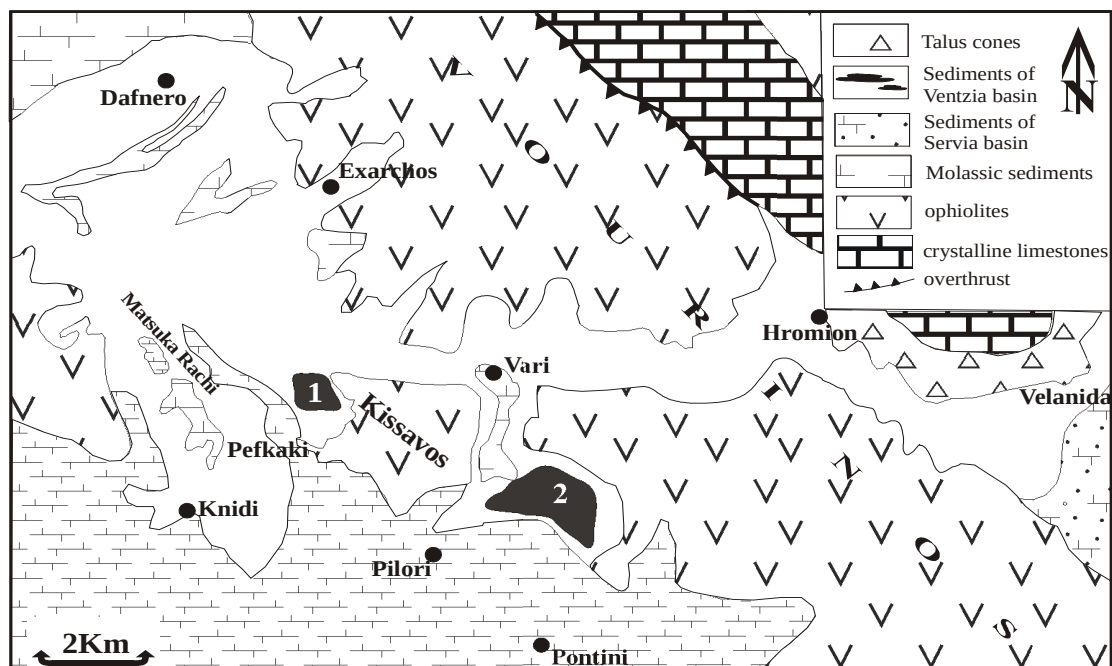
Ο παλυγορσκή της εμφανίζεται στην Ινδία σε μεγάλες οικονομικές συγκεντρώσεις. Η ηλικία των ιζημάτων προσδιορίζεται μεταξύ του κατώτερου Κρητιδικού και του Ηώκαινου.

2.3.7 Κοιτάσματα παλυγορσκήτη Ελλάδας

Τα Ελληνικά κοιτάσματα παλυγορσκήτη εντοπίζονται στη Βορειοδυτική Μακεδονία και συνοδεύονται από κοιτάσματα σαπωνίτη.

Ο παλυγορσκήτης Βεντζίων σύμφωνα με τους I.D. Kastiris, E. Mposkos, G.H. Kacandes, (2003) φαίνεται ότι έχει σχηματιστεί διαγενετικά από in-situ αντίδραση σμεκτίτη με διαλύματα πλούσια σε πυρίτιο, ενώ η σμεκτιτική άργιλος (σαπωνίτης) από μετατροπή προϋπάρχοντας σμεκτικού υλικού το οποίο μεταφέρθηκε στη λεκάνη Βεντζίων από τα πετρώματα του υποβάθρου.

Η λεκάνη Βεντζίων βρίσκεται ΒΑκά της πόλης των Γρεβενών. Το μήκος της ανέρχεται σε ~22 Km το μέγιστο πλάτος της είναι ~6 Km και καλύπτει μία έκταση περίπου 70 Km² (Χάρτης 2.3.α). Αποτελεί τμήμα μιας πολύ μεγαλύτερης μεταορογενετικής ηπειρωτικής λεκάνης η οποία αναπτύχθηκε στη Δυτ. Μακεδονία κατά το Ανώτερο Πλειόκαινο-Κατώτερο Πλειστόκαινο. Η διαφοροποίηση της Λεκάνης Βεντζίων από το υπόλοιπο τμήμα της Πλειο-Πλειστοκαινικής λεκάνης οφείλεται στο Κοιτασματολογικό κριτήριο καθόσον σ' αυτή απαντούν κοιτάσματα παλυγορσκήτη και σαπωνίτη.

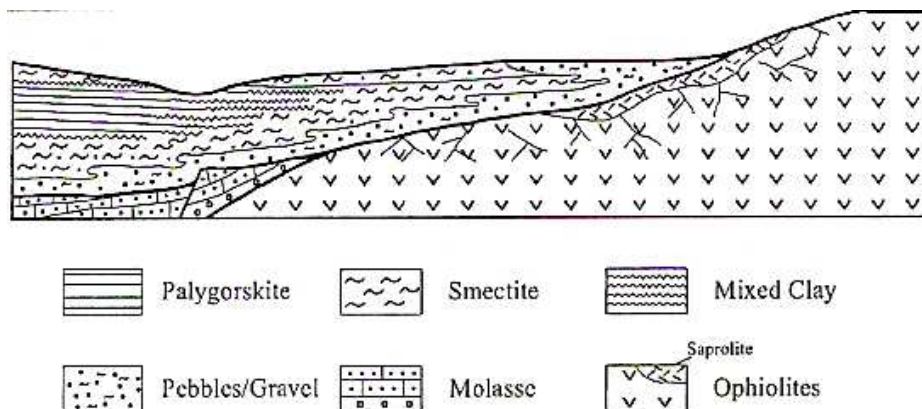


Χάρτης 2.3.α: Γεωλογικός χάρτης της λεκάνης Βεντζίων (Φύλλο Κνίδη, Ι.Γ.Μ.Ε., 1993)

Το υπόβαθρο της λεκάνης Βεντζίων συνίσταται κυρίως από υπερβασικά του οφιολιθικού συμπλέγματος του Βούρινου και μολασσικά ιζήματα της μεσοελληνικής αύλακας. Τα ιζήματα που εντοπίζονται σ' αυτή έχουν αποκλειστικά κλαστική προέλευση, το μέγιστο πάχος τους ανέρχεται στα 200 μ. περίπου και συνδέονται απευθείας με τα πετρώματα του υποβάθρου.

Στα κοιτάσματα παλυγορσκήτη-σαπωνίτη της λεκάνης Βεντζίων, σύμφωνα πάντα με τους παραπάνω ερευνητές, παρατηρείται μια ζωνώδης κατανομή των διαφόρων τύπων αργίλων, με τις σα-

πωνιτικές αργίλους στην περιφέρεια της λεκάνης, τις μεικτές (σαπωνιτικές/παλυγορσκιτικές) αμέσως μετά και τις παλυγορσκιτικές στο κέντρο (βλ. Σχήμα 2.3.β).



Σχήμα 2.3.β: Λεκάνη ιζηματογένεσης ορυκτών στην περιοχή Κνίδης Γρεβενών (I.D. Kastiris & G.H. Kacandes & E. Mposkos, 2003).

Το χρώμα του παλυγορσκίτη Βεντζίων είναι γκριζο, πράσινο ή καστανό, ενώ του σαπωνίτη παρουσιάζει μεγαλύτερη ποικιλία με προεξέχον το πράσινο. Μετά από ξήρανση τα χρώματα του παλυγορσκίτη «ανοίγουν» προς το άσπρο ενώ του σαπωνίτη παραμένουν ίδια. Η υφή των παλυγορσκιτικών αργίλων είναι κατά κανόνα ψευδοαμμούχος, ενώ των σαπωνιτών κηρώδης. Τα στρώματα παλυγορσκίτη ή σαπωνίτη έχουν πάχος, που κινείται κατά κανόνα μεταξύ 1 και 5 μ. και είναι διαδοχικά με συνολικό πάχος που σε αρκετές θέσεις ξεπερνά τα 20 μ.

Η χημική σύσταση του παλυγορσκίτη και του σαπωνίτη Βεντζίων δίνεται στους Πίνακες 2.3.α και β.

Οξείδια	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O
Περιεκτικότητα (%)	58,70	6,47	12,20	8,15	0,53
Οξείδια	Na ₂ O	CaO	MnO	TiO ₂	LOI
Περιεκτικότητα (%)	0,09	0,27	0,12	0,33	11,90

Πίνακας 2.3.α : χημική σύσταση παλυγορσκίτη

Οξείδια	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O
Περιεκτικότητα (%)	53,50	4,53	14,0	12,70	0,02
Οξείδια	Na ₂ O	CaO	MnO	TiO ₂	LOI
Περιεκτικότητα (%)	0,05	0,83	14,0	0,20	13,18

Πίνακας 2.3.β : χημική σύσταση σαπωνίτη

Από τους παραπάνω πίνακες φαίνεται ότι ο παλυγορσκίτης είναι πλουσιότερος σε SiO₂ από τον σαπωνίτη ο οποίος είναι πλουσιότερος σε Fe₂O₃. Το MgO κινείται περίπου στα ίδια επίπεδα και

στα δύο ορυκτά. Ο παλυγορσκίτης Βεντζίων παρουσιάζει άριστες απορροφητικές και ρεολογικές ιδιότητες καλύπτοντας προδιαγραφές πολλών εφαρμογών (I.D. Kastitis et.al, 2003).

2.4 Κρυσταλλική δομή

Το πρώτο μοντέλο κρυσταλλικής δομής του παλυγορσκίτη, παρουσιάστηκε από τον Bradley το 1940 και ξανά το 1963 από τον Preisinger. Ο Chisholm το 1990 και το 1992, διέκρινε δύο μοντέλα της κρυσταλλικής δομής. Το πρώτο περιγράφεται σαν μονοκλινές και το δεύτερο σαν ορθορομβικό. Το 1994, οι Artioli & Galli και αργότερα οι Artioli et al. (1994) και ο Perego (1998) παρουσίασαν λεπτομερέστατα τα δύο μοντέλα της κρυσταλλικής δομής του παλυγορσκίτη. Ο Giustello et al. (2004) μελέτησαν και εκλέπτυναν την κρυσταλλική δομή του παλυγορσκίτη με περιθλασιμετρία νετρονίων. Απέδειξαν την ύπαρξη δύο κρυσταλλικών δομών, μια μονοκλινή και μια ορθορομβική. Οι κρυσταλλογραφικές σταθερές δίδονται στο πίνακα 2.4

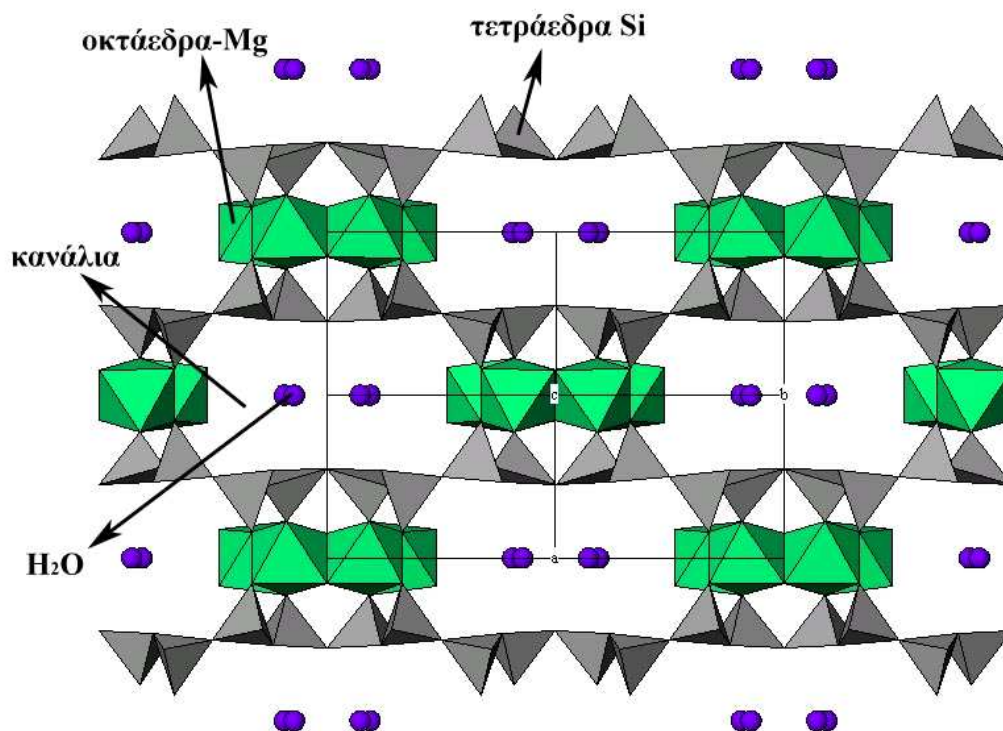
Μοντέλο δομής	(M) παλυγορσκίτης	(O) παλυγορσκίτης
Χημικός τύπος	$(\text{Mg, Al})_4\text{Si}_8(\text{O, OH, H}_2\text{O})_{26} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
Ομάδα συμμετρίας	<i>C2/m</i>	<i>Pbmn</i>
<i>a</i> (Å)	13.337(4)	12.672(3)
<i>b</i> (Å)	17.879(5)	17.875(5)
<i>c</i> (Å)	5.264(2)	5.236(2)
β (°)	105.27(2)	90°
<i>V</i> (Å ³)	1210.3(5)	1186.2(4)
Βάρος δειγ. (%)	44.6(4)	55.4(4)

Πίνακας 2.4: Κρυσταλλογραφικές σταθερές παλυγορσκίτη (Roberto Giustetto¹ and Giacomo Chiari, 2004).

Από τον παραπάνω πίνακα προκύπτει, ότι και τα δύο μοντέλα δομής του παλυγορσκίτη, μονοκλινές και ορθορομβικό, μπορούν να απαντώνται στο ίδιο δείγμα.

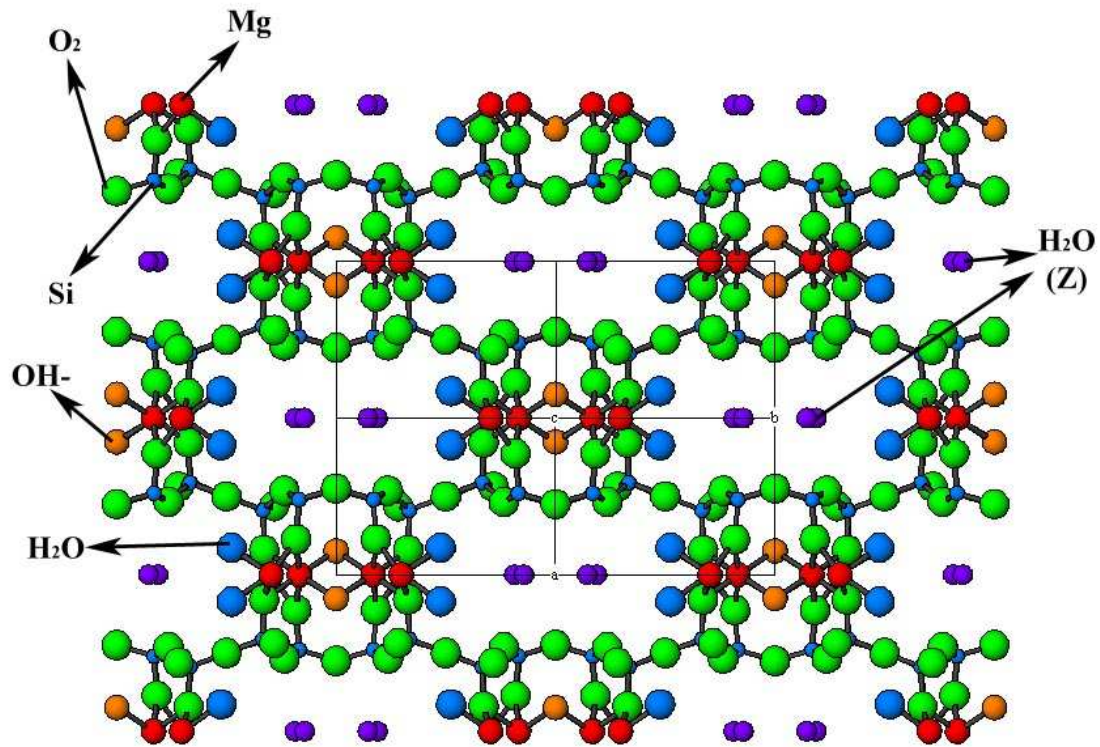
Σύμφωνα πάντα με τους παραπάνω ερευνητές, κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα *c*, δημιουργούνται κανάλια ζεολιθικού τύπου, τα οποία πληρούνται από ασθενώς συνδεδεμένο μη κρυσταλλικό νερό. Ο ίδιος κρυσταλλογραφικός άξονας συμπίπτει με τον άξονα ανάπτυξης των ι-νών του παλυγορσκίτη.

Στις εικόνες 2.4.α και β, περιγράφεται το ορθορομβικό μοντέλο της κρυσταλλικής δομής του παλυγορσκίτη.



Εικόνα 2.4.α: Ορθορομβικό μοντέλο δομής παλυγορσκήτη με διάταξη πολυέδρων κάθετα [001]

Στην παραπάνω εικόνα, διακρίνουμε τη διάταξη των οκταέδρων του Mg και των τετραέδρων του Si στην δομή του παλυγορσκήτη. Η τομή της δομής είναι παράλληλα του επιπέδου (001). Οι κενοί χώροι που προκύπτουν από τη διάταξη των οκταέδρων Mg και των τετραέδρων και Si, αναφέρονται ως κανάλια ή αλλιώς διάυλοι. Διακρίνονται δύο τύπου νερού. Τα χημικά δεσμευμένα μόρια H_2O και το ζεολιθικό νερό. Το ζεολιθικό νερό είναι πιο χαλαρά δεσμευμένο στη δομή του παλυγορσκήτη και αποδεσμεύεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ($210-220^{\circ}C$) από ότι το κρυσταλλικό νερό ($470-490^{\circ}C$).



Εικόνα 2.4.β: Ορθορομβικό μοντέλο δομής παλυγορσκήτη, με διάταξη δεσμών [001]

Στην εικόνα 2.4.β διακρίνουμε τη διάταξη των τετραέδρων και των υπόλοιπων μορίων της δομής παλυγορσκήτη. Η τομή του μοντέλου είναι παράλληλα στο επίπεδο (001). Διακρίνονται τα άτομα του πυριτίου (Si), του μαγνησίου (Mg) και του OH^- , καθώς και οι δεσμοί σχηματισμού των τετραέδρων και των οκταέδρων. Τα χημικά δεσμευμένα μόρια νερού (H_2O) διακρίνονται από το ζεολιθικό νερό ($\text{H}_2\text{O-Z}$).

2.5 Χρήσεις και εφαρμογές

Οι εφαρμογές του παλυγορσκήτη, στηρίζονται στις προσροφητικές, τις ρεολογικές, και τις καταλυτικές ιδιότητες του. Οι ιδιότητες αυτές μπορούν να τροποποιηθούν με κατάλληλη επεξεργασία όπως ενεργοποίηση με οξέα ή επίδραση με οργανικές ενώσεις. Χρησιμοποιείται στους πολφούς γεωτρήσεων για σταθεροποίηση του σώματος της γεώτρησης, για ενίσχυση του ιξώδους του πολφού και ως φορέας καταλυτών. Σε αντίθεση με τον μπεντονίτη, η ανάμειξή του με θαλασσινό νερό δεν προκαλεί προβλήματα στην διόγκωση του πολφού, καθιστώντας τον έτσι χρήσιμο σε θαλάσσιες γεωτρήσεις. Χρησιμοποιείται επίσης ως πληρωτικό στα χρώματα και ελαστικά, ως αποχρωστικό υλικό, στην παρασκευή χημικών προϊόντων, στην επεξεργασία τροφίμων (βοηθά στην πέψη), ως φίλτρο καθαρισμού λαδιών, ως προσθετικό σε λιπάσματα, στα φυτοφάρμακα (όταν συνδυάζεται με μπεντονίτη) και στη φαρμακοβιομηχανία. Στην τελευταία εφαρμογή χρησιμοποιείται ευρύτατα γιατί απορροφά τοξίνες, βακτήρια και αλκαλοειδή.

Επίσης χρησιμοποιείται για παρασκευή NCR (non carbon paper) χάρτου, ως στιλβωτική ουσία και ως προσθετικό σε σαπούνια σε υγρά απορρυπαντικά και σε λιπαντικά. Όταν είναι υγρός παρουσιάζει συγκολλητικές και πλαστικές ιδιότητες. Επίσης χρησιμοποιείται ευρέως ως άμμος υγιεινής για κατοικίδια.

Ο παλυγορσκήτης έχει την ιδιότητα να απορροφά έντονα το νερό λόγω της ύπαρξης των διαύλων που προκύπτουν από την δομή των τετράεδρων του κρυσταλλικού του πλέγματος. Η ανάμειξή του με νερό δημιουργεί πηχτή γέλη, καλών ρεολογικών ιδιοτήτων. Έχει υψηλή αντοχή στην θερμοκρασία και δεν εναλλάσσεται με ηλεκτρολύτες, γεγονός που αφήνει ανεπηρέαστο το ιξώδες του.

Στα τσιμεντοκονιάματα βρίσκει εφαρμογές λόγω της απορροφητικότητάς του, συμβάλλοντας ενεργά στην στερεοποίηση του τσιμέντου.

3. Κοκκομετρική ανάλυση (Γενικά)

Η κοκκομετρική ανάλυση προσδιορίζει το μέγεθος των κόκκων και την κατανομή τους. Η κατανομή αποτυπώνεται με κοκκομετρικές καμπύλες των χαρακτηριστικών διαμέτρων των διαφόρων κόκκων που συνθέτουν τα εν λόγω δείγματα. Παρέχει πληροφορίες για τις συνθήκες μεταφοράς, ταξινόμησης και απόθεσης των ιζημάτων και επιπλέον ενδείξεις για τις διεργασίες (χημικές αντιδράσεις, εξαλλοιώσεις κ.α.), που έλαβαν χώρα στο χώρο απόθεσης των ιζημάτων πριν από την τελική τους λιθοποίηση.

Για τη κοκκομετρική ανάλυση των δειγμάτων παλυγορσκήτη, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της υγρής κοσκίνησης και ο αναλυτής Laser Mastersizer S της Malvern.

3.1 Μέθοδος υγρής κοσκίνησης (Γενικά)

Μία από τις χρησιμοποιούμενες μεθόδους κοκκομετρικής ανάλυσης, είναι η μέθοδος υγρής κοσκίνησης.

Ο ακριβής προσδιορισμός της διαμέτρου των κόκκων που συνθέτουν ένα δείγμα, απαιτεί την πλήρη εξάλειψη συσσωματωμάτων, ώστε τελικά το δείγμα να βρίσκεται στη φυσική του κοκκομετρία. Τα συσσωματώματα, σε δείγματα αργίλων, εμφανίζονται συχνά και η ύπαρξή τους στα δείγματα των κοκκομετρικών αναλύσεων, αλλοιώνει τα αποτελέσματα των κατανομών των κόκκων στα επιμέρους κλάσματα. Δημιουργείται έτσι μια εικονική κατανομή των κόκκων, η οποία απέχει κατά πολύ από τη φυσική κοκκομετρία του δείγματος. Επιπλέον, η μέθοδος της κοσκίνησης, επιτρέπει τη λήψη επιμέρους κλασμάτων διαβαθμισμένου υλικού, για περαιτέρω εξέταση (ανά κλάσμα) όπως μακροσκοπικός έλεγχος των κόκκων με χρήση μικροσκοπίου, παρασκευή λεπτών τομών, χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις κ.τ.λ.

Η ανάλυση των δειγμάτων με τη μέθοδο της υγρής κοσκίνησης, προϋποθέτει μια σειρά διαδικασιών και επεξεργασίας των δειγμάτων. Για την αποφυγή των συσσωματωμάτων και για τη διατήρηση του δείγματος σε αυτή τη μορφή, γίνεται εμποτισμός του δείγματος σε νερό και χρήση κατάλληλου διασπορέα που κρατά τους κόκκους μεμονωμένους. Ο καταμερισμός των κόκκων σε κλάσματα επιτυγχάνεται με τη χρήση κοσκίνων*.

* Η αποφυγή των συσσωματωμάτων και ο καταμερισμός των κόκκων σε κλάσματα εξηγείται στο πειραματικό μέρος.

3.2 Αναλυτής Laser (Γενικά)

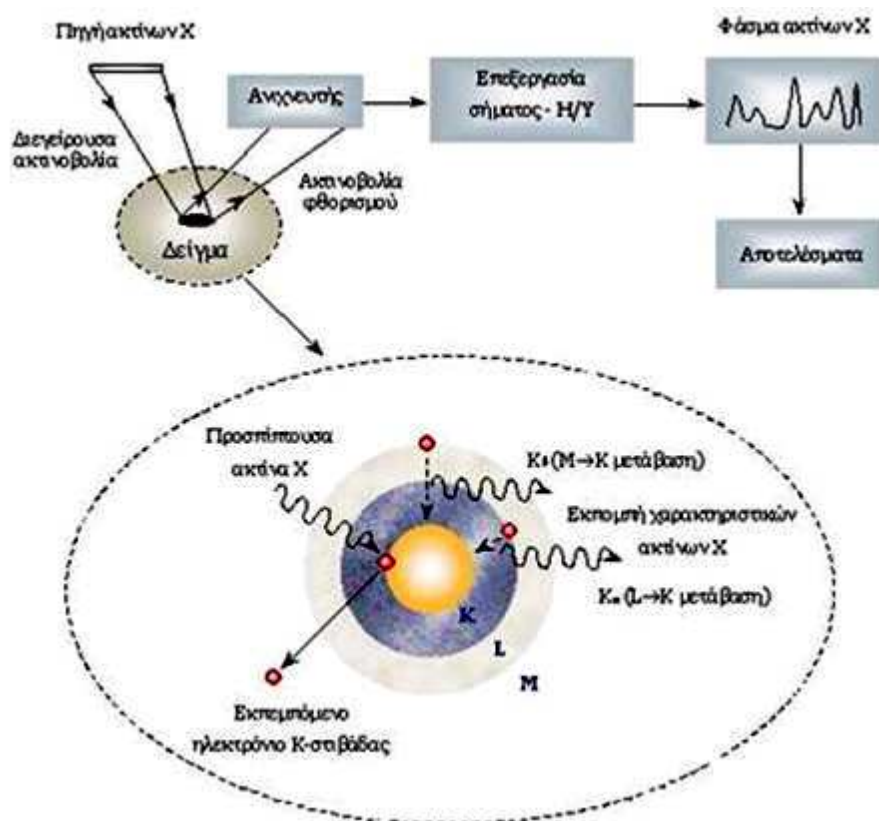
Η μέθοδος των ακτίνων Laser επιλέχτηκε για δύο λόγους. Πρώτον παρέχει τη δυνατότητα προσδιορισμού, με καλή ακρίβεια, το μέγεθος των κόκκων αρκετά μικρής διαμέτρου έως και 0,1μm (τα κόσκινα δεν θα μπορούσαν να εμφανίσουν κατανομή μικρότερη των 45 μm) και δεύτερον απαλλάσσει από τη χρήση κοσκίνων μικρής διαμέτρου. Αντίθετα η διέλευση λεπτόκοκκου υλικού από κόσκινα μικρής διαμέτρου 125 μm, 63 μm, ή 45 μm προκαλεί έμφραξη των κοσκίνων. Αποτέλεσμα αυτού, η λάθος εκτίμηση της κοκκομετρικής διαβάθμισης του υλικού συναρτήσει της διαμέτρου των κόκκων.

4. Ανάλυση σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία με φασματομετρία ακτίνων-X (XRF)

4.1 Αρχή της μεθόδου

Η φασματομετρία ακτίνων-X αποτελεί μια από τις βασικές αναλυτικές μεθόδους γεωλογικού υλικού. Είναι μη καταστρεπτική αναλυτική μέθοδος εφόσον το δείγμα αναλύεται σε στερεά κατάσταση, συνήθως κονιοποιημένο, δίχως χημικές επεξεργασίες και διαλυτοποιήσεις. Η αρχή της μεθόδου είναι η εξής.

Όταν ένα άτομο βομβαρδιστεί με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτή του δεσμού των ηλεκτρονίων του, τότε εκδιώκονται ηλεκτρόνια από εσωτερικές σε εξωτερικές στιβάδες. Οι κενές θέσεις των ηλεκτρονίων που δημιουργούνται καλύπτονται από ηλεκτρόνια που πέφτουν στις θέσεις αυτές από τις εξωτερικές στιβάδες. Η πλήρωση των θέσεων αυτών συνοδεύεται με εκπομπή ακτίνων-X, ενέργειας ίσης με τη διαφορά ενέργειας της αντίστοιχης εξωτερικής από την εσωτερική στιβάδα.



Σχήμα 4.1: Η αρχή λειτουργίας και η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF

Ο μηχανισμός φθορισμού ακτίνων-X περιγράφεται στο Σχήμα 4.1. Ένα ηλεκτρόνιο εσωτερικής ατομικής στιβάδας διεγείρεται από προσπίπτουσα ακτινοβολία κατάλληλης ενέργειας. Κατά τη μετάπτωση του ατόμου στη βασική του κατάσταση, ηλεκτρόνιο ανώτερης ενεργειακής στάθμης καταλαμβάνει την κενή θέση της εσωτερικής στιβάδας και η μετάβαση συνοδεύεται από την εκπομπή φωτονίου ενέργειας στην περιοχή των ακτίνων X. Στο φάσμα ακτίνων X ενός ατόμου που υποβάλ-

λεται στην ανωτέρω διαδικασία, εμφανίζεται μια σειρά χαρακτηριστικών ενεργειών ή μήκους κύματος. Η ενεργειακή θέση ή το μήκος κύματος οδηγεί στην ταυτοποίηση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα (ποιοτική ανάλυση), ενώ από την έντασή τους προκύπτουν οι σχετικές ή απόλυτες συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος (ημι-ποσοτική ή ποσοτική ανάλυση).

Η διέγερση του δείγματος για εκπομπή ακτίνων-X, γίνεται με ειδικές λυχνίες ακτίνων-X, ενέργειας πολλαπλάσιας αυτής που θέλουμε να διεγείρουμε.

Οι ακτίνες-X αποτελούν μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Το μήκος κύματός τους αλληλοκαλύπτεται με την ακτινοβολία-γ και τις μικρού μήκους κύματος υπεριώδεις ακτίνες. Το φάσμα τους αποτελείται από το συνεχές και το χαρακτηριστικό, με σχετικά λίγες συγκεκριμένες τιμές.

Το συνεχές φάσμα δημιουργείται εξ' αιτίας του φρεναρίσματος των ηλεκτρονίων στο ηλεκτροστατικό πεδίο των ατόμων που βομβαρδίζονται. Η χαρακτηριστική ακτινοβολία δημιουργείται μέσω διέγερσης των ηλεκτρονίων εσωτερικών στοιβάδων των ατόμων K, L, M. Τις χαρακτηριστικές ακτινοβολίες που δημιουργούνται τις αποκαλούμε με το όνομα τις σειρές τους, π.χ. από τη σειρά K διακρίνουμε τις γραμμές Kα και Kβ ενώ από τη σειρά L τις Lα_{2,1}, Lβ₁,...Lγ₁.

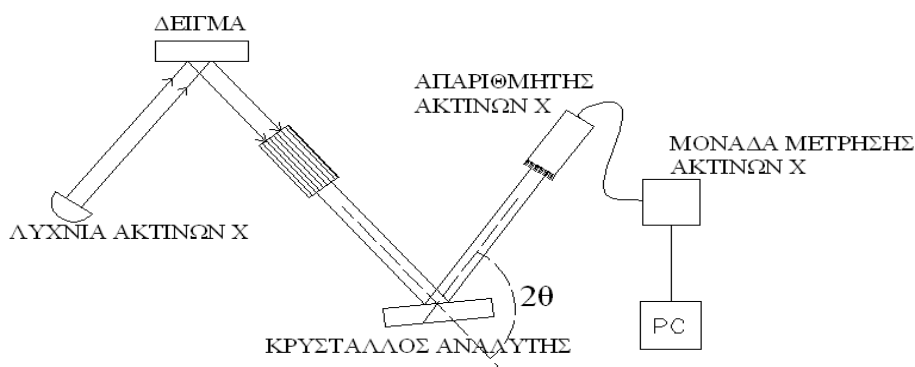
4.2 Ανάλυση-μέτρηση ακτίνων-X

Η γεωμετρία του φασματομέτρου ακτίνων-X είναι όμοια με αυτή του περιθλασίμετρου ακτίνων-X. Ο προσδιορισμός του μήκους κύματος γίνεται με τη βοήθεια της εξίσωσης του Bragg.

Εξίσωση Bragg : $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$

(2.α)

όπου θ γωνία περίθλασης και 2d η ενδοκρυσταλλική απόσταση ενός μονοκρυστάλλου αναλυτή (βλ. Σχήμα 4.2.)



Σχήμα 4.2: Σχηματική διάταξη φασματομέτρου ακτίνων-X

Η μέγιστη γωνία θ στο γωνιόμετρο είναι 75° , το αναλυόμενο μήκος κύματος κυμαίνεται από 12 έως και 0,4 Å και τα στοιχεία που μπορούν να αναλυθούν είναι από ατομικό αριθμό 11(Na) έως και 92 (U).

Προκειμένου να έχουμε τον καλύτερο δυνατό διαχωρισμό μεταξύ δύο γραμμών με συγκεκριμένο $\Delta\lambda$ χρησιμοποιούμε διαφόρους κρυστάλλους. Η σχέση που δίνει τα κριτήρια επιλογής του αναλυτή κρυστάλλου για συγκεκριμένα λ και $\Delta\lambda$ είναι η ακόλουθη,

$$d\theta/d\lambda = n/2d \cdot 1/\cos\theta$$

(2.β)

Ο συνηθέστερος κρύσταλλος που χρησιμοποιείται στα φασματομέτρα, ο LiF με $2d = 4,028\text{\AA}$. Οι ακτίνες-X μετρώνται με τη βοήθεια ειδικών απαριθμητών, οι οποίοι διακρίνονται σε αναλογικούς ροής αερίου και σπινθηριστικούς. Οι πρώτοι είναι ευαίσθητοι σε ανάλυση ελαφρών στοιχείων ($Z < 33$) οι δε δεύτεροι σε ανάλυση βαρέων στοιχείων ($Z > 33$).

4.3 Βαθμονόμηση της διάταξης

Για ποσοτική μελέτη με τη μέθοδο XRF απαιτείται βαθμονόμηση του συστήματος με πρότυπα δείγματα, γνωστής περιεκτικότητας, στην περιοχή συγκεντρώσεων του υπό εξέταση δείγματος.

4.4 Όρια ανίχνευσης

Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις που είναι δυνατόν να προσδιοριστούν μέσω της φασματοσκοπίας XRF, καθορίζονται κυρίως από τον αναλυτή κρύσταλλο, την υψηλή τάση, το ρεύμα της λυχνίας ακτίνων X και το χρόνο μέτρησης. Ανάλογα με το είδος του στοιχείου που προσδιορίζεται και τη βασική σύνθεση του δείγματος τα κατώτερα όρια ανίχνευσης κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 2 και 100 ppm.

4.5 Προετοιμασία δειγμάτων

Οι μέθοδοι προετοιμασίας των δειγμάτων ποικίλουν ανάλογα με το είδος της ανάλυσης. Η ομοιογένεια του δείγματος είναι σημαντικός παράγοντας για την ποιότητα της ανάλυσης. Δείγματα σε μορφή λεπτών κόκκων ($\sim 20\mu$) διαμορφώνονται συνήθως σε δισκία με τη βοήθεια υδραυλικής πρέσσας. Για την ανάλυση των κύριων στοιχείων δημιουργούνται υαλώματα σε θερμοκρασία $>900^\circ\text{C}$ με την προσθήκη $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ και σε αναλογία 1:5 μέρη $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

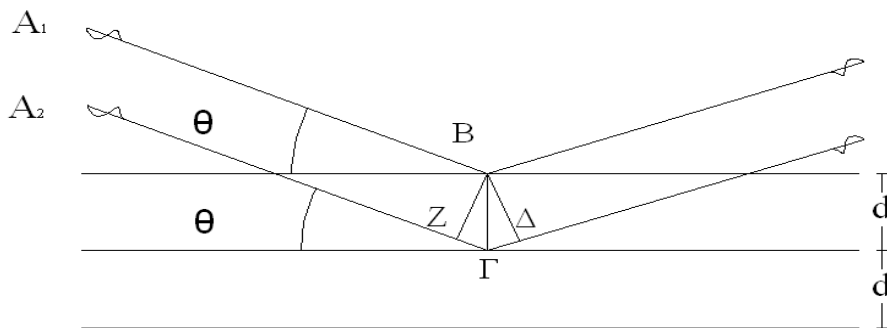
4.6 Ποιοτική-ποσοτική ανάλυση

Μετά το βομβαρδισμό του δείγματος με ακτίνες-X, το δείγμα διεγείρεται και εκπέμπει ακτίνες-X των στοιχείων που το αποτελούν. Σαρώνοντας μια συγκεκριμένη περιοχή 2θ με το γωνιόμετρο του φασματομέτρου παρατηρούμε ανακλάσεις εφόσον πληρούται η εξίσωση του Bragg. Λύνοντας την εξίσωση του Bragg ως προς λ , προσδιορίζουμε το αντίστοιχο χημικό στοιχείο. Η ένταση των ακτίνων-X για κάθε ανάκλαση, είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας του αντίστοιχου στοιχείου στο δείγμα.

5. Ανάλυση ορυκτολογική με περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

5.1 Περίθλαση των ακτίνων-X (νόμος του Bragg)

Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-X πάνω στους κρυστάλλους, οφείλεται στην αλληλεπίδρασή των με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων, που έχει σαν αποτέλεσμα τη σκέδαση των ακτίνων-X. Η περίθλαση των ακτίνων-X στους κρυστάλλους ερμηνεύεται με το νόμο του Bragg (βλ. Σχήμα 5.1), σαν ανάκλαση των ακτίνων-X (A_1, A_2), οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία σε ισαπέχοντα (d) πλεγμιακά επίπεδα ενός κρυστάλλου.



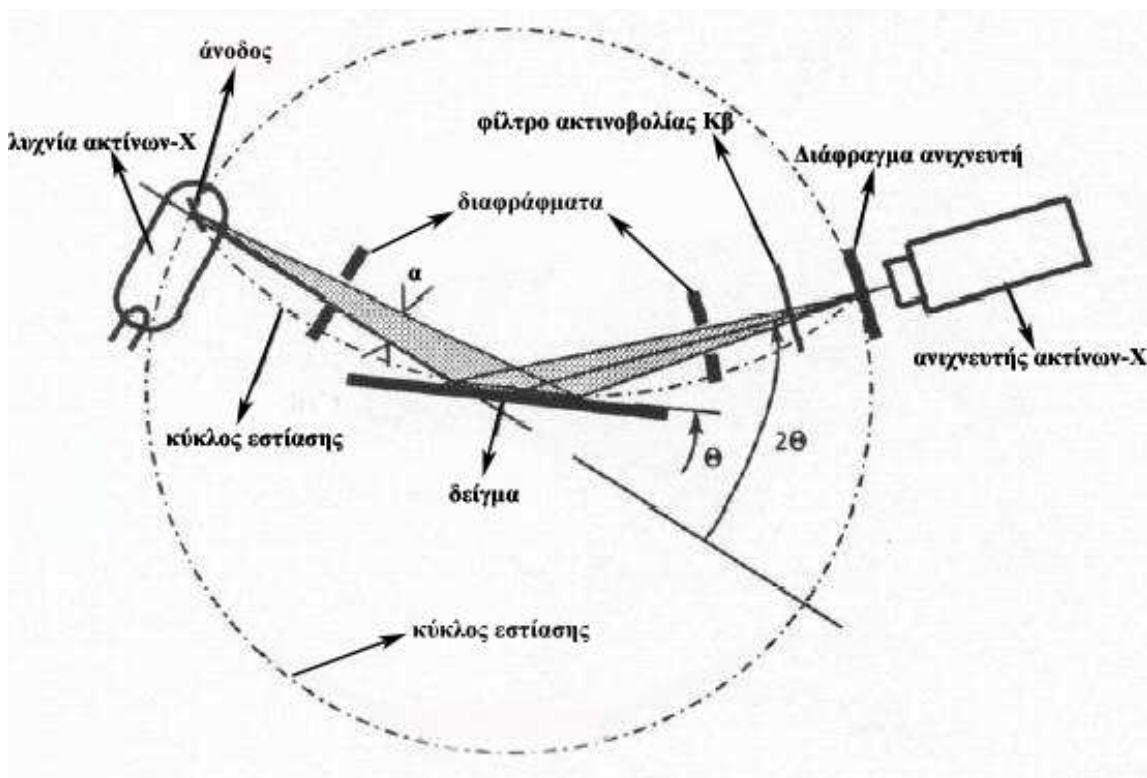
Σχήμα 5.1: Ανάκλαση των ακτίνων-X, σύμφωνα με το νόμο του Bragg

Αν εξετάσουμε τις παράλληλες ακτίνες A_1, A_2 του Σχήματος 5.1., που προσπίπτουν με γωνία θ , πάνω στα ισαπέχοντα πλεγμιακά επίπεδα, παρατηρούμε ότι κατά την ανάκλαση αποκτούν μια διαφορά πορείας που είναι ίση με το άθροισμα των μηκών $Z\Gamma + \Gamma\Delta = 2Z\Gamma$. Στο τρίγωνο $BZ\Gamma$ ισχύει $Z\Gamma = B\Gamma \cdot \sin \theta = 2d \sin \theta$, συνεπώς $Z\Gamma + \Gamma\Delta = 2d \cdot \sin \theta$. Προκειμένου οι ανακλώμενες ακτίνες να είναι σε φάση το $Z\Gamma + \Gamma\Delta$ θα πρέπει να είναι ίσο ή πολλαπλάσιο του λ . Μετρώντας τη διαφορά πορείας με μονάδα το μήκος κύματος λ των ακτίνων-X, προκύπτει η σχέση $n \cdot \lambda = 2d \sin \theta$, που ονομάζεται εξίσωση του Bragg. Το n είναι ακέραιος αριθμός και αποτελεί την τάξη του λ . Δεδομένου ότι στην σχέση $n \cdot \lambda = 2d \sin \theta$, με σταθερό λ , έχουμε δύο αγνώστους, το d και n , η εξίσωση δίνεται στη μορφή $\lambda = \frac{d}{n} 2 \sin \theta$. Εδώ το n είναι η τάξη της ανάκλασης HKL με την τιμή d . π.χ. $d_{(001)} = 2d_{(002)}$, δηλαδή η $d_{(002)}$ με $n=2$, έχει την μισή τιμή της $d_{(001)}$.

5.2 Μέθοδος περιθλασίμετρου ακτίνων-X

Με τη μέθοδο του περιθλασίμετρου ακτίνων-X, είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-X, που προκύπτουν από ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως.

Οι βασικές μονάδες που συνθέτουν το περιθλασίμετρο (βλ. Σχήμα 5.2) είναι η μονάδα παραγωγής της υψηλής τάσεως, η λυχνία ακτίνων-X, το γωνιόμετρο, ο απαριθμητής των ακτίνων-X με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων και τέλος η μονάδα του μικροϋπολογιστή μέσω του οποίου καθοδηγείται ολόκληρο το σύστημα και αξιολογούνται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εξέταση του δείγματος.



Σχήμα 5.2: Γεωμετρία γωνιομέτρου περιθλασιμετρίας ακτίνων-X τύπου Bragg Brentano

Το προς ανάλυση δείγμα βρίσκεται σε μορφή σκόνης μέσα στη κοιλότητα ενός μεταλλικού ή πλαστικού πλακιδίου. Η κοιλότητα αυτή έχει βάθος περίπου 1mm και διάμετρο 25 cm έτσι που να προσφέρει χώρο για μάζα του δείγματος της τάξεως του ενός γραμμαρίου, την οποία κατανέμουμε έτσι στη κοιλότητα του πλακιδίου, ώστε να σχηματίζει επίπεδη επιφάνεια. Το παρασκεύασμα αυτό, τοποθετείται στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασίμετρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων-X. Επίσης, το επίπεδο του παρασκευάσματος, πρέπει να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου του απαριθμητή.

Ταυτόχρονα, ως προς τον ίδιο άξονα γύρω από τον οποίο διαγράφει τον κύκλο, ο απαριθμητής περιστρέφεται με σταθερή γωνιακή ταχύτητα. Την ίδια στιγμή περιστρέφεται και το επίπεδο του

δείγματος, με γωνιακή ταχύτητα ίση με το μισό εκείνης του απαριθμητή. Με την ταυτόχρονη αυτή κίνηση, ο απαριθμητής σχηματίζει ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος, όπως επίσης και με το σημείο εξόδου των ακτίνων-X της λυχνίας. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος, που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων-X, ώστε να πληρούται η εξίσωση του Bragg.

Κατά την περιφορά του απαριθμητή των ακτίνων-X με σταθερή ταχύτητα με μέγιστη γωνία 150° , γίνεται δυνατή η ακριβής καταγραφή των ανακλάσεων και των εντάσεων αυτών.

Το ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X κάθε κρυσταλλικής ουσίας, είναι χαρακτηριστικό γι' αυτή και κατά συνεπεία αποτελεί ένα είδος ταυτότητας βάση της οποίας μπορούμε να προσδιορίσουμε τις κρυσταλλικές φάσεις του δείγματος. Για κάθε μια από τις ουσίες αυτές, υπάρχουν μετρήσεις σε βάσεις δεδομένων που περιέχουν τις τιμές $d_{hkl}^\dagger$, τις εντάσεις των αντίστοιχων ανακλάσεων, λεπτομέρειες τις μεθόδου καταγραφής των καθώς και διάφορα στοιχεία που αφορούν σε φυσικές ιδιότητες κάθε ουσίας. Η αξιολόγηση γίνεται με ειδικό λογισμικό το Diffrac Plus, και το αρχείο PDF (Powder Diffraction File) που επιτρέπει τον ποιοτικό και ημιποσοτηκό προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων του δείγματος.

[†] Οι δείκτες hkl χαρακτηρίζουν την ανάκλαση που προκαλεί ένα πλεγματοειδές επίπεδο, το οποίο και περιγράφουν σαν πλεγματοειδές επίπεδο (hkl).

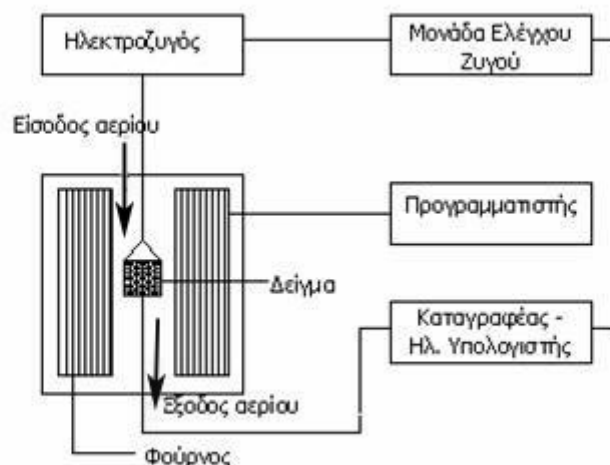
6. Θερμοανάλυση

6.1 Σκοπός

Σκοπός της θερμοανάλυσης με θερμοζυγό, είναι η μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς των δειγμάτων, της απώλειας ή αύξησης του βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

6.2 Περιγραφή εξοπλισμού

Τα πειράματα θέρμανσης πραγματοποιούνται με το θερμοζυγό TGA-6 της Perkin Elmer. Ο θερμοζυγός υποστηρίζεται από ηλεκτρονικό υπολογιστή για τον έλεγχο της λειτουργίας και τη διαχείριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τη βοήθεια του λογισμικού Pyris. Η διάταξη της συσκευής φαίνεται στο Σχήμα 6.2. Τα κύρια μέρη του θερμοζυγού είναι ο φούρνος και ο ηλεκτρονικός μικροζυγός. Η θερμοκρασιακή κλίμακα λειτουργίας του φούρνου κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1000°C, με ακρίβεια 2°C και ο ρυθμός θέρμανσης κυμαίνεται μεταξύ 0 και 100°C/min.



Σχήμα 6.2: Διάγραμμα της συσκευής του θερμοζυγού

Για την εκτέλεση ενός πειράματος τοποθετείται το δείγμα στον δειγματοφορέα και κατόπιν στον υποδοχέα μέσα στον φούρνο. Ο υποδοχέας συνδέεται με το ζυγό μέσω ενός βραχίονα με δύο μέρη, ο οποίος αντισταθμίζεται από ένα υπόβαθρο. Ο βραχίονας στηρίζεται σε ηλεκτρικό πηνίο το οποίο βρίσκεται μέσα σε μαγνητικό πεδίο. Η θέση του βραχίονα υπολογίζεται από ένα οπτικό αισθητήρα και οποιαδήποτε εκτροπή, προκαλεί παροχή ρεύματος στο πηνίο. Η σχετική αλλαγή θέσης του βραχίονα, σε σχέση με τη θέση αναφοράς, προσδιορίζει τη μέτρηση μεταβολής της μάζας του δείγματος.

6.3 Πειραματική διαδικασία

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη θερμοανάλυση είχαν κοκκομετρία διαμέτρου -63 μm . Για την εκτέλεση του πειράματος καύσης τοποθετούνται περίπου 20 με 25 mg δείγματος στον υποδοχέα μέσα στο φούρνο. Στη συνέχεια γίνεται ρύθμιση της συσκευής σε συγκεκριμένες συνθήκες. Η ρύθμισή έγινε για εύρος θερμοκρασιών από 0 έως 900 $^{\circ}\text{C}$, με σταθερό ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας (10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Ο ρυθμός 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ είναι αρκετά αργός και σε συνδυασμό με τη μικρή μάζα και κοκκομετρία του δείγματος εξασφαλίζει τον κινητικό έλεγχο της αντίδρασης.

6.4 Επεξεργασία αποτελεσμάτων

Τα αποτελέσματα της θερμοανάλυσης παρουσιάζονται σε διαγράμματα απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας (καμπύλη TG). Για την καλύτερη ερμηνεία της συμπεριφοράς των δειγμάτων κατασκευάστηκε η καμπύλη DTG (Differential Thermo Gravimetric) η οποία αναφέρεται επίσης σε απώλεια βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας. Αναφέρεται ότι η καμπύλη DTG είναι η διαφορική της TG ως προς τη θερμοκρασία και χρησιμοποιείται επειδή είναι πιο ευαίσθητη στις μεταβολές μάζας από την καμπύλη TG.

7. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Περιγραφή της Τεχνικής

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης είναι μια αρκετά διαδεδομένη τεχνική για τη μορφολογική μελέτη των υλικών με αρκετά υψηλή ανάλυση (~6nm). Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής στηρίζεται στην εκπομπή δευτερογενών ή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από μια επιφάνεια όταν αυτή σαρώνεται από μια καλά εστιασμένη προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων αρκετά υψηλής ενέργειας. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφάνειας. Η διακύμανση στην ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζει τη φωτεινότητα ενός καθοδικού σωλήνα (CRT) ο οποίος σαρώνεται συγχρονισμένα με την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων. Με τον τρόπο αυτό αναπαράγεται η εικόνα της επιφάνειας στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα.

Επίσης χημική μικρο-ανάλυση της επιφάνειας μπορεί να επιτευχθεί σε ένα μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων αναλύοντας της ακτίνες-X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της ενεργειακής διασποράς των ακτίνων-X, ένα τέτοιο μικροσκόπιο είναι δυνατόν να δώσει ημιποσοτική ή και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

Μέρος Β (Περιγραφή εργαστηριακών αναλύσεων)

1. Κοκκομετρική ανάλυση

Η διαδικασία κοκκομετρικής ανάλυσης των δειγμάτων ξεκινά με την αντιπροσωπευτική δειγματοληψία μιας ποσότητας αργίλου στην αρχική της μορφή. Η τελική (και προς ανάλυση) ποσότητα του δείγματος, συγκεντρώνεται σταδιακά με συνεχή ανάμειξη και ενδιάμεσο δειγματισμό υλικού για τη διασφάλιση της αντιπροσωπευτικότητας αυτού.

Για τη μέτρηση της υγρασίας του τελευταίου το δείγμα τοποθετείται σε κάψα και ζυγίζεται. Στη συνέχεια παραμένει για 24 ώρες σε φούρνο τις 55°C για την απομάκρυνση της υγρασίας. Μετά την έξοδό του από το φούρνο, η κάψα με το δείγμα, τοποθετείται σε ξηραντήρα για περίπου πέντε λεπτά[‡]. Μετά την έξοδό του από τον ξηραντήρα, η κάψα ξαναζυγίζεται προσδίδοντας έτσι τη διαφορά βάρους μεταξύ των δύο ζυγίσεων στο ποσοστό υγρασίας του δείγματος. Η μέτρηση αυτή είναι σημαντική διότι πρέπει να είναι γνωστή η ακριβής εν ξηρώ ποσότητα δείγματος η οποία θα περάσει στη συνέχεια από τα κόσκινα. Ενδεχόμενο λάθος μέτρησης τις εν ξηρώ ποσότητας δείγματος, επηρεάζει σημαντικά τις κοκκομετρικές κατά βάρος (και όχι μόνο) κατανομές μια και αυτές προκύπτουν αναλογικά της αρχικής εν ξηρώ ποσότητας δείγματος.

Η διαδικασία που ακολουθεί, στοχεύει στην απομόνωση και συλλογή του μεγαλύτερου ποσοστού λεπτόκοκκου υλικού του δείγματος.

Το ζυγισμένο δείγμα μπαίνει σε ποτήρι ζέσεως (το οποίο γεμίζεται με νερό μέχρι να καλυφθεί εξολοκλήρου το δείγμα) και παραμένει εκεί για 24 ώρες με σκοπό να εμποτιστεί και να αποκολληθούν τα συσσωματώματα[§]. Για την επιπλέον διάσπαση των συσσωματωμάτων γίνεται χρήση επιλεγμένου διασπορέα (πεντοφωσφορικού νατρίου) στον παραπάνω πολφό.

Ο διασπορέας που χρησιμοποιήθηκε κατασκευάστηκε με αναλογία 25gr πεντοφωσφορικού νατρίου ανά 500ml νερού και ρύθμιση του pH αυτού σε τιμή που κυμαίνεται μεταξύ 8,3 και 8,5. Η αναλογία διασπορέα και βάρους δείγματος ήταν, 100ml ανά 50 gr δείγματος.

Τέλος χρησιμοποιήθηκε συσκευή παραγωγής υπερήχων. Ο υπέρηχος βοηθά σημαντικά στη λύση των συσσωματωμάτων, χωρίς να επηρεάζει τη φυσική κοκκομετρία του δείγματος.

Στη συνέχεια ο πολφός βγαίνει από το ποτήρι ζέσεως και αναδεύεται έντονα για περίπου ένα λεπτό. Μετά το τέλος της ανάδευσης, ο πολφός καθιζάνει ελεύθερα. Μετά την πάροδο ορισμένου χρόνου, οι κόκκοι μεγάλης διαμέτρου, όπως αδρανή και εναπομείναντα συσσωματώματα καθιζάνουν πολύ γρήγορα. Αντίθετα, οι κόκκοι μικρότερης διαμέτρου μένουν υπό τη μορφή αιωρήματος στο ποτήρι ζέσεως. Το αιώρημα αυτό συλλέγεται, φυγοκεντρείται και ξηραίνεται. Η προηγούμενη διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου ο εναπομένων πολφός στο ποτήρι σταματά να εμφανίζει

[‡] Το υλικό έχει την ιδιότητα να απορροφά γρήγορα την υγρασία του περιβάλλοντος μεταβάλλοντας αισθητά το βάρος του.

[§] Ο ρόλος των συσσωματωμάτων εξηγήθηκε στην παράγραφο 1.

αιώρημα στην κορυφή αυτού και το νερό μετά την ανάδευσή του να παραμένει σχεδόν διαυγές. Τα αιωρήματα συλλέγονται και ξηραίνονται σε φούρνο στους 55⁰C.

Μετά και τη συλλογή του μεγαλύτερου ποσοστού του λεπτόκοκκου κλάσματος κόκκων, το υλικό που παραμένει στο ποτήρι ζέσεως αποτελείται κυρίως από συμπαγείς κόκκους αδρανών υλικών καθώς και ενός μικρού ποσοστού λεπτόκοκκου υλικού.

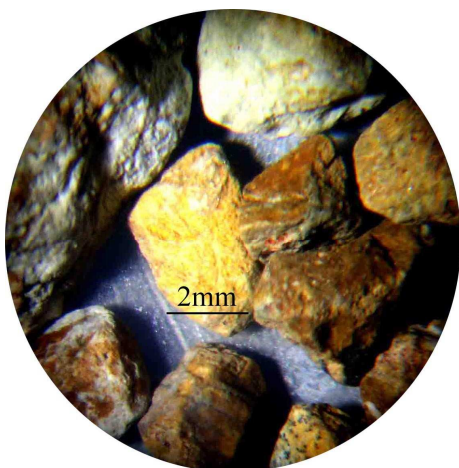
Η ποσότητα που παραμένει στο ποτήρι ζέσεως θα περάσει εν υγρώ από επιλεγμένη σειρά κοσκίνων. Η σειρά που χρησιμοποιήθηκε είναι η Αμερικανική ASTM και κατά μειούμενο διαδοχικά μέγεθος οπής, από πάνω προς τα κάτω, χρησιμοποιήσαμε τα κόσκινα 2mm-1mm-0,5mm-0,250mm-0,125mm και τη βάση των κοσκίνων.

Η διαδικασία ξεκινά με λεπτομερή καθαρισμό και καταγραφή του βάρους των κοσκίνων με ακρίβεια δύο δεκαδικών ψηφίων. Τα κόσκινα τοποθετούνται στην προαναφερθείσα σειρά και το υλικό περνά από αυτή εν υγρώ. Τα κόσκινα ξεπλένονται προσεχτικά με υδροβολέα μικρής οπής^{**}. Η διαδικασία συνεχίζεται με την είσοδο των κοσκίνων, με το μεικτό τους βάρος αυτή τη φορά, σε φούρνο, σε θερμοκρασία 55⁰C, για 24 ώρες. Ακολουθεί μηχανική δόνηση των κοσκίνων για περίπου πέντε λεπτά και τα κόσκινα ζυγίζονται εκ νέου. Τα νέα βάρη που καταγράφονται είναι απαλλαγμένα υγρασίας και ενδεικτικά των φυσικών βαρών των ταξινομημένων κλασμάτων. Τα κλάσματα συλλέγονται και αποθηκεύονται σε πλαστικά δοχεία πάνω στα οποία αναγράφονται τα κόσκινα στα οποία παρεμβάλλονταν το δείγμα. Είναι απαραίτητο να αναφερθεί ότι το φυγοκεντρισμένο υλικό, που λήφθηκε κατά τη διαδικασία ανάκτησης του λεπτόκοκκου υλικού, θεωρητικά^{††} αναγράφεται σαν διερχόμενο των 0,125mm ή - (μείον) 0,125mm.

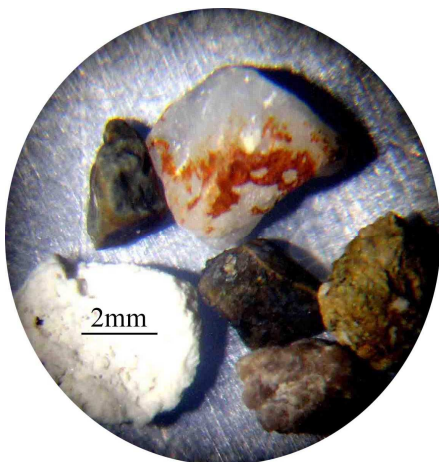
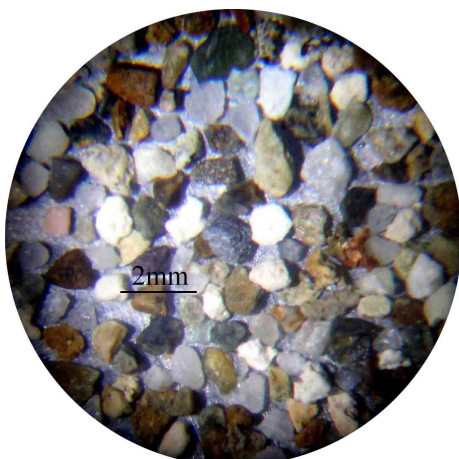
Στο σημείο αυτό, ελέγχουμε το βαθμό αποδέσμευσης των κόκκων και διάσπασης των συσσωματωμάτων, κάθε κλάσματος ξεχωριστά, με τη βοήθεια μικροσκοπίου. Η χρήση ψηφιακής μηχανής επέτρεψε τη λήψη φωτογραφιών, όσων προσφέρονται για καλή μακροσκοπική εξέταση, οι οποίες παρουσιάζονται στη συνέχεια.

^{**} η μικρή οπή μειώνει τη συγκέντρωση περιττού νερού στη βάση των κοσκίνων

^{††} μέχρι και την επιβεβαίωση της μέτρησης Laser

DA0506/01**Εικόνα 1: DAO506/01 +2mm****Εικόνα 2: DAO506/01**

Στα κλάσματα +2 και +1mm του δείγματος DAO506/01, διακρίνονται κόκκοι υπερβασικών πετρωμάτων. Στο κλάσμα των +2mm, η παρουσία αυτών, επιβεβαιώνεται και από τις φωτογραφίες της τομής του δείγματος.

DA0506/05**Εικόνα 3: DAO506/05 +2mm****Εικόνα 4: DAO506/05 +1mm****Εικόνα 5: DAO506/05 + 0.5mm**

Στα κλάσματα +2,+1και +0,5mm του δείγματος DAO506/01, διακρίνονται κόκκοι υπερβασικών πετρωμάτων και κόκκοι χαλαζία. Η αναγνώριση των κόκκων αυτών έγινε και από την παρατήρηση της τομής του κλάσματος των +2mm.

1.1 Διαδικασία παρασκευής λεπτών τομών

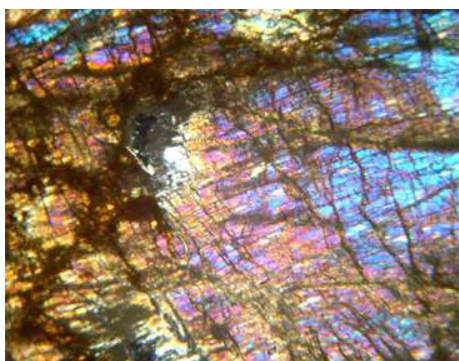
Αρχικά επιλέγονται τα κλάσματα, οι κόκκοι των οποίων θα χρησιμοποιηθούν για τη παρασκευή των τομών. Επιλέγονται τα κλάσματα DA0506/01 (+2mm) και το DAO506/05 (+2mm)^{††}. Οι κόκκοι των παραπάνω κλασμάτων συγκολλούνται στο κέντρο της βάσης ενός πλαστικού καλουπιού. Στο καλούπι προστίθεται ρητίνη και οι κόκκοι πλέον βρίσκονται υπό τη μορφή εγκλείσματος στη ρητίνη. Η παρασκευή της ρητίνης έγινε με αναλογία 1:2 HY5161 (HARDENER): CY219 (ARALDITE). Μετά την παρασκευή της ρητίνης γίνεται η διαμόρφωση των επιφανειών των γυάλινων φορέων, πάνω στις οποίες θα συγκολληθούν τα εγκλείσματα της ρητίνης. Η διαμόρφωση των επιφανειών γίνεται με τρίψιμό αυτών, αρχικά με γυαλόχαρτο και στη συνέχεια με silicon carbide powder 400 και 600. Το τρίψιμο γίνεται προκειμένου να σχηματιστεί αδρή επιφάνεια στους γυάλινους φορείς για καλύτερη συγκόλληση της ρητίνης πάνω σε αυτούς. Οι επιφάνειες των εγκλεισμάτων και των γυάλινων δειγματοφορέων που θα συγκολληθούν ζεσταίνονται σε 25⁰C και σε 70⁰C αντίστοιχα επίσης για να δημιουργηθούν καλύτερες συνθήκες συγκόλλησης. Μόλις οι επιφάνειες ζεσταθούν κολλιούνται μεταξύ τους με κόλλα araldite και ρητίνης αναλογίας 1:1. Στη συνέχεια το συσσωμάτωμα παραμένει για περίπου 24 ώρες σε πρέσα χαμηλής πίεσεως για την διασφάλιση της κόλλησης.

Μετά την πάροδο των 24ώρων ωρών το συσσωμάτωμα απαλλάσσεται του μεγαλύτερου μέρους της ρητίνης με τη βοήθεια δισκοπλάνης. Στο ίδιο μηχάνημα αφαιρείτε και το υπόλοιπο κομμάτι της ρητίνης μέχρι και το πάχος των 50μm στον κυπελλοειδή προωθούμενο δίσκο. Εν συνεχεία οι τομές τρίβονται στο χέρι σε ανθρακοπυρίτιο (silicon carbide powder) 600 μέχρι να φτάσουν στο επιθυμητό πάχος των 30μm^{§§} περίπου. Στο πάχος των 30μm περίπου οι τομές μπορούν να παρατηρηθούν στο πολωτικό μικροσκόπιο ώστε να αναγνωριστούν και να φωτογραφηθούν τα διάφορα ορυκτά που βρίσκονται στους κόκκους των δειγμάτων.

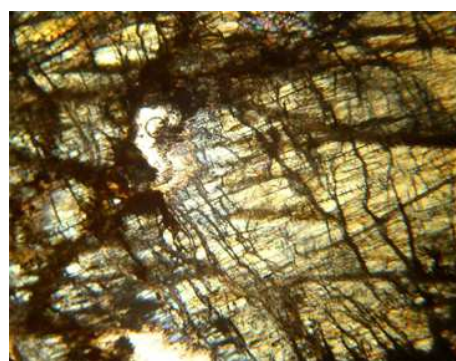
^{††} Τα υπόλοιπα δείγματα δεν συγκέντρωσαν κόκκους στο κόσκινο των +2mm.

^{§§} Το τελικό πάχος είναι εκείνο που εμφανίζει την καλύτερη μικροσκοπική παρατήρηση.

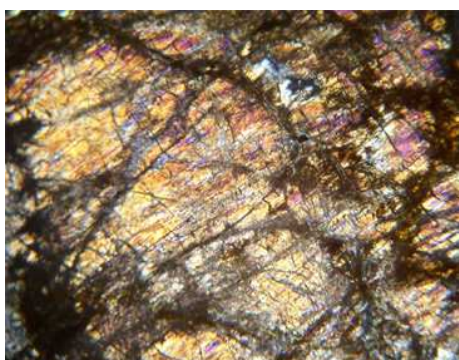
DA0506/01



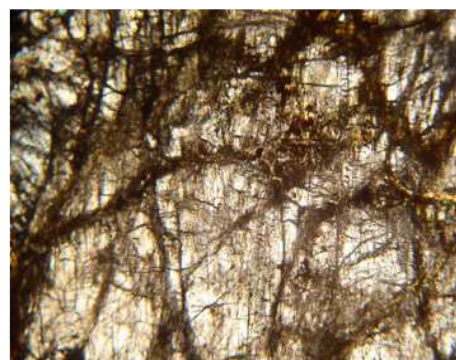
Εικόνα 1: σερπεντιωμένος ολιβίνης (XP) 2



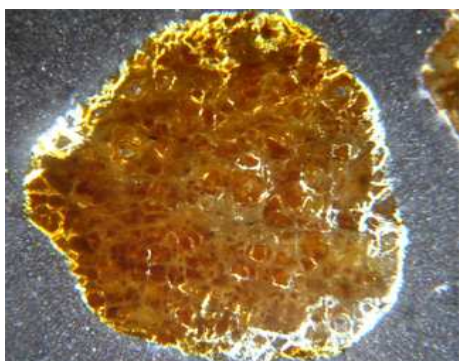
Εικόνα 2: σερπεντιωμένος ολιβίνης (PP) 2



Εικόνα 3: σερπεντιωμένος ολιβίνης (XP) 5



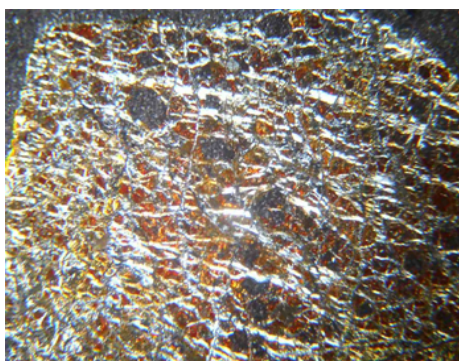
Εικόνα 4: σερπεντιωμένος ολιβίνης (PP) 8



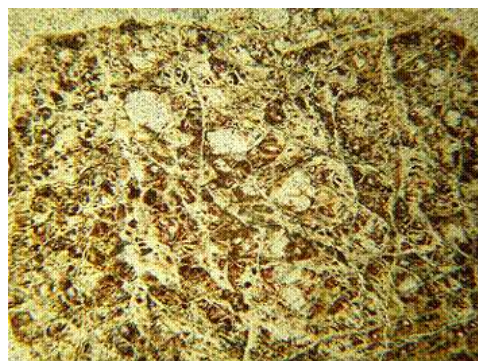
Εικόνα 5: σερπεντιωμένος ολιβίνης (XP) 9



Εικόνα 6: σερπεντιωμένος ολιβίνης (PP) 11

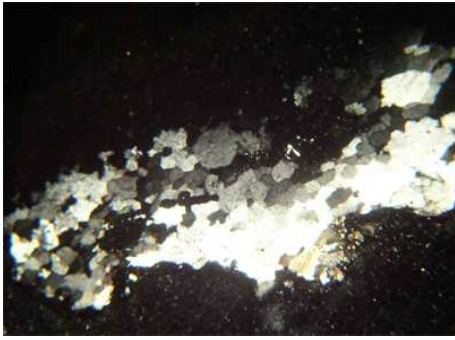


Εικόνα 7: σερπεντιωμένος ολιβίνης (XP) 13

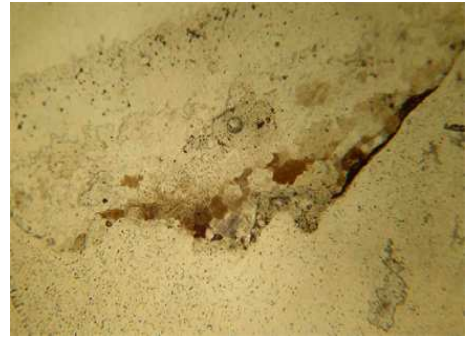


Εικόνα 8: σερπεντιωμένος ολιβίνης (PP) 14

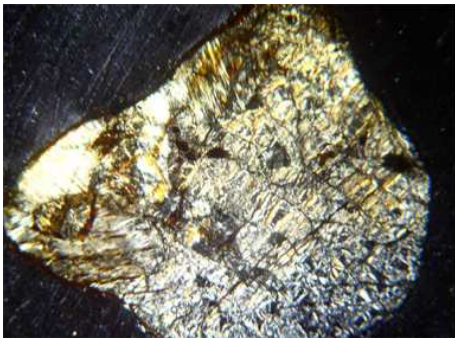
DA0506/05



Εικόνα 9: χαλαζίτης (XP) 17



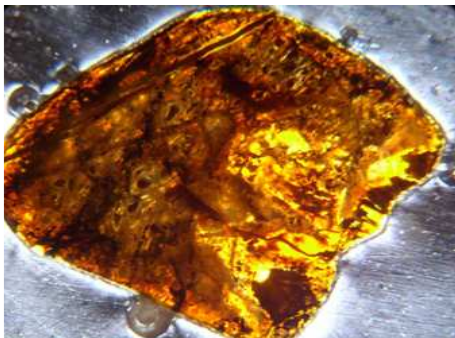
Εικόνα 10: χαλαζίτης (PP) 18



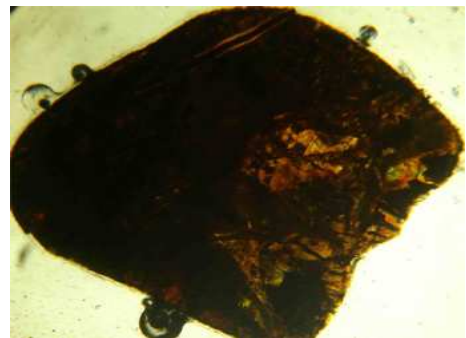
Εικόνα 11: σερπεντιωμένος ολιβίνης (XP) 20



Εικόνα 12: σερπεντιωμένος ολιβίνης (PP) 22



Εικόνα 13: σερπεντιωμένος ολιβίνης (XP) 23



Εικόνα 14: σερπεντιωμένος ολιβίνης (PP) 25

Στις προηγούμενες εικόνες των τομών^{***}, διακρίνουμε τα εξής.

Στο κλάσμα των +2mm του δείγματος DAO506/01 και στις εικόνες 1 και 3, φαίνονται καθαρά τα χρώματα του ολιβίνης και οι φλέβες του σερπεντίνης.

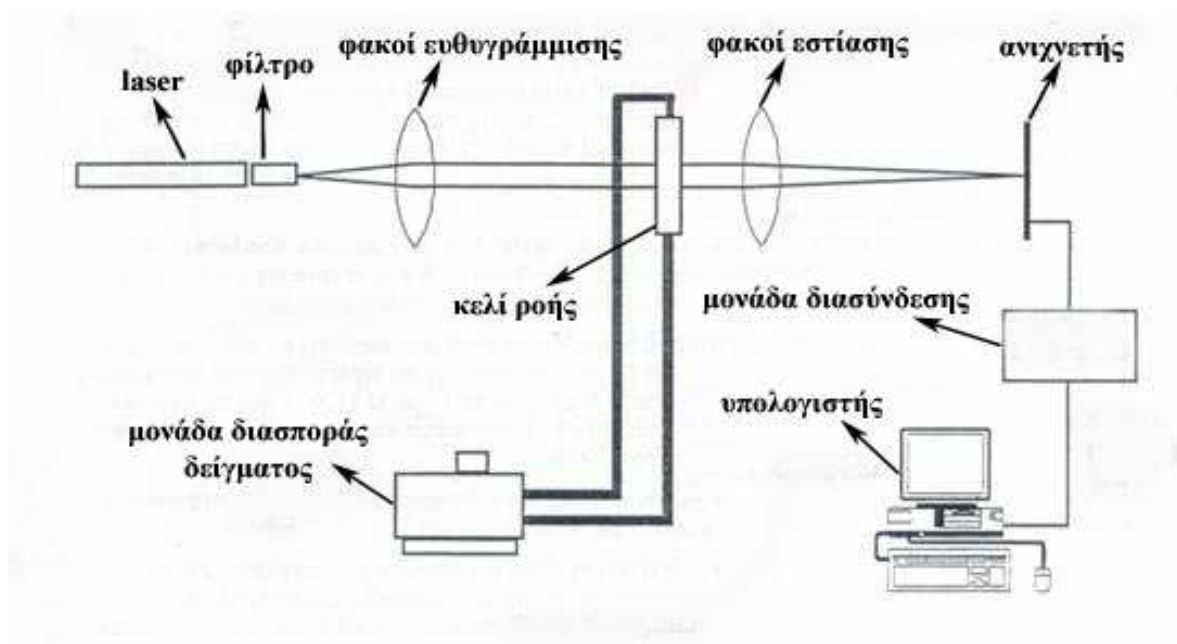
Στο κλάσμα των +2mm του δείγματος DAO506/05 και στις εικόνες 9 και 10, διακρίνονται οι κόκκοι χαλαζίτη, ενώ στις υπόλοιπες οι κόκκοι των υπερβασικών πετρωμάτων, κυρίως σερπεντιωμένου ολιβίνης.

^{***} αριστερά η εικόνα σε διασταυρωμένα nicols και δεξιά η αντίστοιχή της σε παράλληλα nicols

1.1 Μετρήσεις Laser

Κάθε δείγμα ξεχωριστά προστίθενται σε μια δεξαμενή (μονάδα διασποράς δείγματος) με νερό, η οποία συνδέεται με την κυψελίδα μέτρησης (κελί ροής). Ο πολφός με τη βοήθεια μιας αντλίας κυκλοφορεί συνεχώς μεταξύ της δεξαμενής και της κυψελίδας.

Οι ακτίνες οδηγούνται πάνω στη κυψελίδα, διέρχονται από τον πολφό και συγκεντρώνονται στους ανιχνευτές του οργάνου με τη βοήθεια φακών εστίασης (βλ. Σχήμα 1.1).



Σχήμα 1.1: Διάταξη της συσκευής κοκκομετρικής ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων Laser

Ειδικό πρόγραμμα, με δεδομένες τις γωνίες εκτροπής των ακτίνων από τους κόκκους και τις τιμές ορισμένων οπτικών ιδιοτήτων των στερεών και του μέσου διασποράς, υπολογίζει την κατανομή όγκου κατά μέγεθος του υλικού.

1.2 Διαδικασία μέτρησης δειγμάτων

Σε ποτήρι ζέσεως αραιώνεται μικρή ποσότητα δείγματος με νερό και το ποτήρι τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων, ενώ δίνονται στο πρόγραμμα οι παράμετροι της άσκησης. Στη συνέχεια γίνεται ευθυγράμμιση της ακτίνας Laser, μετρείται το υπόστρωμα (background) και στη συνέχεια αποχύνεται το δείγμα στη δεξαμενή του νερού. Ακολουθεί η μέτρηση και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Το φύλλο των αποτελεσμάτων περιλαμβάνει το ποσοστό όγκου του υλικού το οποίο βρίσκεται σε κάθε εύρος μεγέθους κόκκων καθώς και το αθροιστικό ποσοστό του κάθε μεγέθους αυτού.

Τα στοιχεία που προκύπτουν από τις μετρήσεις του αναλυτή Laser παρουσιάζονται γραφικά σε ημιλογαριθμικό διάγραμμα. Οι καμπύλες περιγράφουν τις κατανομές και την αθροιστική καμπύλη επί τοις εκατό κατά όγκο (% κ.ο.) των θεωρητικά συγκρατούμενων και διερχόμενων κόκκων από συγκεκριμένα εύρη διαμέτρων. Τα προηγούμενα διαγράμματα παρουσιάζονται στο παράρτημα.

2. Ανάλυση σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία με φασματομετρία ακτίνων-X (XRF)

Προετοιμασία δειγμάτων

Οι αναλύσεις σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία των πέντε δειγμάτων, έγιναν σε κλάσματα των -63 μ m. Για τη συλλογή αυτών των κλασμάτων κάθε δείγμα ξεχωριστά, διήλθε εν υγρώ από κόσκινο διαμέτρου 63 μ m και στη συνέχεια ξηράθηκε σε φούρνο στους 55 °C για 24 ώρες περίπου. Μετά την ξήρανσή τους, τα δείγματα ξαναζυγίστηκαν για τον υπολογισμό της υγρασίας αυτών. Τα βάρη των δειγμάτων καταγράφηκαν και παρουσιάζονται στον πίνακα 2.1.α. του παραρτήματος. Η προηγούμενη διαδικασία, είναι απαραίτητη για τον προσδιορισμό της ακριβούς εν ξηρώ ποσότητας των δειγμάτων βάση της οποίας γίνεται και ο υπολογισμός της ποσότητας του συντηκτικού με την οποία θα αναμειχθούν τα δείγματα. Η ποσότητα του συντηκτικού $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ υπολογίζεται σαν πεντάπλάσια της εν ξηρώ ποσότητας του κάθε δείγματος.

Μετά την ανάμειξη των δειγμάτων με το συντηκτικό, τα δείγματα ξαναζυγίζονται, εισέρχονται σε κλίβανο σε θερμοκρασία 1000 °C και παραμένουν εκεί για τέσσερις ώρες μέχρις ότου ρευστοποιηθούν και μπορούν να χυτευτούν. Η χύτευσή γίνεται αμέσως μετά την έξοδο τους από το φούρνο, σε ειδικά καλούπια τα οποία δίνουν το απαραίτητο σχήμα στο ρευστό, ώστε να μπορεί να τοποθετηθεί στους δειγματοφορείς του XRF. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων του XRF παρουσιάζονται στο παράρτημα.

3. Ορυκτολογική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

Προετοιμασία δειγμάτων για τις αναλύσεις XRD

Οι ορυκτολογικές αναλύσεις έγιναν με το περιθλασίμετρο D500 Siemens με λυχνία χαλκού και μονοχρωμάτορα γραφίτη, με σάρωση 3° - 70° , $0,03^{\circ}$ βήμα και $3''$ /βήμα σε δύο κλάσματα από κάθε δείγμα. Οι πρώτες αναλύσεις έγιναν σε κλάσματα $-63\mu\text{m}$. Για τη συλλογή τους, τα δείγματα διήλθαν εν υγρώ από κόσκινο διαμέτρου $0,063\text{mm}$, συλλέχτηκαν, δειγματίστηκαν με τη βοήθεια υδάτινου διαλύματος και έγιναν ειδικά προσανατολισμένα παρασκευάσματα σε γυαλάκια. Τα δείγματα παρέμειναν στα γυαλάκια για 24 ώρες (φυσική ξήρανση)^{†††} και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε μεταλλικούς δειγματοφορείς για να μετρηθούν στο περιθλασίμετρο.

Οι δεύτερες αναλύσεις έγιναν σε κλάσματα $-2\mu\text{m}$. Για τη συλλογή τους, έγινε εφαρμογή του νόμου του Stokes (Σχέση 3) με τη βοήθεια λογισμικού προγράμματος και στηλών Attenburg.

$$\text{Νόμος του Stock : } V = \frac{h [\text{cm}]}{t [\text{sec}]} = \frac{2}{9} \cdot G \cdot \frac{D_1 - D_2}{\eta} \cdot r^2 \quad \text{Σχέση 3}$$

όπου,

$G = 981 [\text{cm sec}^{-2}]$

$D_1 = \text{ειδικό βάρος ορυκτού} [\text{gr cm}^{-3}]$

$D_2 = \text{ειδικό βάρος υγρού} [\text{gr cm}^{-3}]$

$r = \text{ακτίνα κόκκου} [\text{cm}]$

$\eta = \text{ιξώδες υγρού} [\text{H}_2\text{O}, 25^{\circ}\text{C } 0,089]$

$h = \text{ύψος πτώσης πολφού} [\text{cm}]$

Ποσότητα περίπου πέντε γραμμαρίων υλικού από κάθε δείγμα αναμειγμένο με νερό χρησιμοποιήθηκε για την δημιουργία πολφού. Ο πολφός μπήκε σε στήλη, αναδεύτηκε για μερικά δευτερόλεπτα και αφέθηκε να καθιζάνει. Το πρόγραμμα υπολογίζει χρόνους πτώσης κόκκων διάφορης διαμέτρου, λαμβάνοντας υπ'όψην το ειδικό βάρος και τη διάμετρο αυτών, το ύψος του πολφού και τη θερμοκρασία περιβάλλοντος (βλ. Εικ. 3). Για τη συλλογή του κλάσματος των $-2\mu\text{m}$, υπολογίσαμε τον χρόνο πτώσης όλων των κόκκων διαμέτρου μεγαλύτερης των $2\mu\text{m}$ στις εννέα ώρες. Σαν παραμέτρους δώσαμε ύψος πτώσης πολφού 10 cm , πυκνότητα υλικού 2.4 gr/cm^3 και θερμοκρασία περιβάλλοντος 20°C .

^{†††} η φυσική ξήρανση αποτρέπει τη δημιουργία ρωγμών στην επιφάνεια των δειγμάτων. Μη ομοιόμορφη κατανομή του δείγματος στους δειγματοφορείς μεταβάλλει τις μετρήσεις του περιθλασίμετρου.

The screenshot shows a software window titled "Atterberg". Inside, a message box states "This program calculates settling times". The interface is divided into two main sections: "Parameters" and "Calculate:".

Parameters:

- Grain size: μm (input: 2)
- Spec. gravity: (input: 2.4)
- Temperature: (input: 20)
- Height of fall: cm (input: 10)

Settling time:

- Days: (input: 0)
- Hours: (input: 9)
- Minutes: (input: 8)
- Seconds: (input: 49)

Calculate:

- Buttons for "Time", "Height", and "Grain size".
- An "Info" button.
- An "OK" button with a green checkmark icon.

Εικόνα 3: Υπολογισμός χρόνου πτώσης κλάσματος $-2\mu\text{m}$

Για την αποφυγή των συσσωματωμάτων, όσο αυτό ήταν εφικτό σε αυτό το μέγεθος διαμέτρου κόκκων, έγινε χρήση πεντοφωσφορικού νατρίου για τη διασπορά του πολφού.

Μετά την πάροδο των εννέα ωρών, με τη βοήθεια πιπέτας, συλλέχτηκε προσεχτικά το πάνω μέρος του πολφού. Στη συνέχεια το αιώρημα της πιπέτας ενσταλλάχτηκε σε ειδικά γυαλάκια. Μετά την πάροδο $24^{\text{ωv}}$, προστέθηκε νέα ποσότητα αιωρήματος, ίδιας κοκκομετρίας, στα γυαλάκια για εξασφαλιστεί η επαρκής ποσότητα δείγματος για αξιόπιστη μέτρηση από το περιθλασίμετρο.

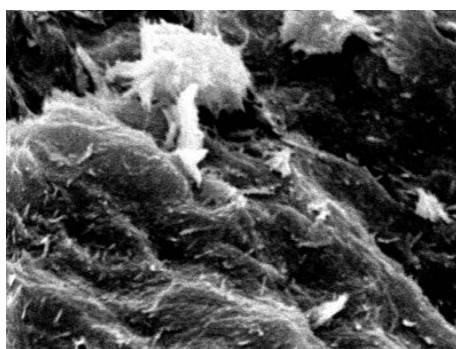
Μετά τη μέτρηση των παρασκευασμάτων της προηγούμενης παραγράφου, έγινε επανάληψη της μέτρησης για αυτά τα δείγματα. Για τη δεύτερη μέτρηση, τα παρασκευάσματα τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα γλυκόλης και ταυτόχρονα σε φούρνο σε θερμοκρασία 55°C προκειμένου να κορεστούν σε γλυκόλη. Η γλυκόλη προκαλεί διόγκωση των ορυκτών της σμεκτιτικής ομάδας, ξεχωρίζοντάς τα έτσι από τα υπόλοιπα μη διογκούμενα ορυκτά. Η διαφοροποίηση αυτή παρουσιάζεται σαν μετατόπιση των γωνιών 2θ των βασικών ανακλάσεων σε μικρότερες γωνίες, δηλαδή σε μεγαλύτερες τιμές d , σε σχέση με την πρώτη μέτρηση απουσία γλυκόλης. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων XRD παρουσιάζονται στο παράρτημα.

4. Θερμοανάλυση

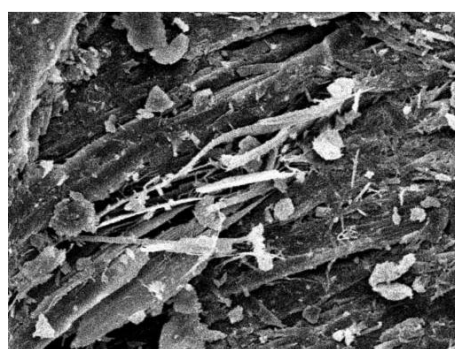
Οι θερμικές αναλύσεις έγιναν σε κλάσματα διαμέτρου - 63μm. Η προετοιμασία των δειγμάτων περιελάμβανε διέλευση εν υγρώ, από κόσκινο διαμέτρου 63μm (ASTM), μίας ποσότητας περίπου πέντε γραμμαρίων από κάθε δείγμα. Το υλικό της κοσκίνησης ξηράθηκε για 24 ώρες σε φούρνο, σε θερμοκρασία 55 °C. Μετά την απώλεια της υγρασίας το υλικό τρίφτηκε ελαφρώς με τη βοήθεια γουδιού, για την απαλλαγή των συσσωματωμάτων και εν συνεχεία, ποσότητα περίπου 20 με 30 mg από κάθε δείγμα δειγματοίστηκαν για να δοθούν για ανάλυση στο θερμοζυγό. Τα αποτελέσματα των θερμικών αναλύσεων παρουσιάζονται στο παράρτημα.

5. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

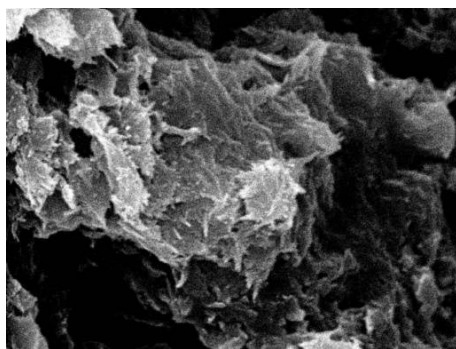
Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης έγινε σε δύο κλάσματα διαμέτρου $-2\mu\text{m}$ καθώς και σε ένα συσσωμάτωμα το οποίο δειγματίστηκε από την αρχική μορφή του δείγματος. Η δειγματοληψία των κλασμάτων $-2\mu\text{m}$ έγινε με χρήση στήλης Attenburg, με τη βοήθεια του προγράμματος Attenburg. Χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης τύπου JEOL 5400, με χρησιμοποιούμενη τάση 15 KeV. Η περαιτέρω προετοιμασία των δειγμάτων για ανάλυση, περιελάμβανε συγκόλληση αυτών σε δειγματοφορείς και στη συνέχεια επιχρύσωση, προκειμένου να καθιστεί το δείγμα αγωγίμο, σε συσκευή επιμετάλλωσης BAL-TEC SCD 005. Για τη λήψη των φωτογραφιών χρησιμοποιήθηκε το δείγμα DAO506/01. Έγινε προσπάθεια να απεικονιστεί ο ινώδης ιστός του παλυγορσκήτη μέσω των φωτογραφιών που ακολουθούν.



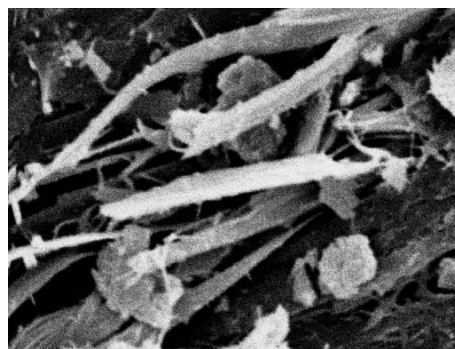
Εικόνα 5.1



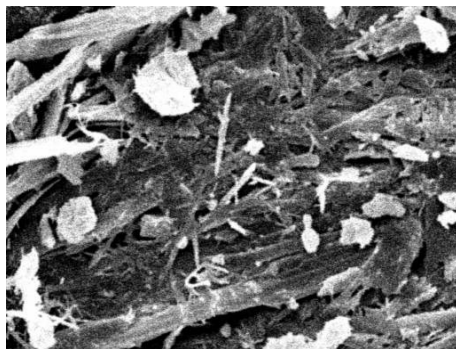
Εικόνα 5.2



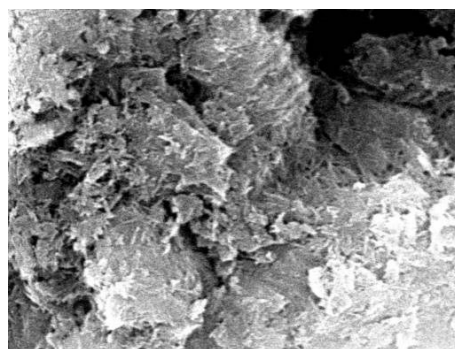
Εικόνα 5.3



Εικόνα 5.4

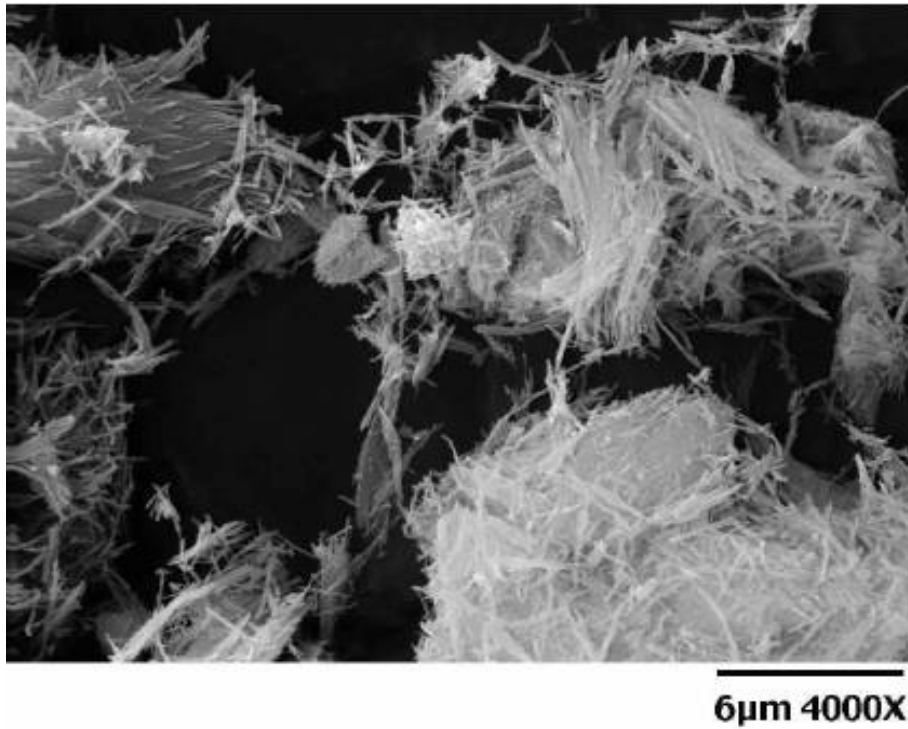


Εικόνα 5.5



Εικόνα 5.6

Στην εργασία των Giacomo Chiari et al, 2003, φωτογραφήθηκαν οι ίνες παλυγορσκήτη με τη βοήθεια ESEM (Environmental Electron Scanning Microscope) από δείγμα κοιτάσματος παλυγορσκήτη του Μεξικού (βλ. Εικόνα 5.7).



Εικόνα 5.7: Ινώδης ιστός παλυγορσκήτη (ESEM)

Στην εικόνα 5.7, διακρίνονται καθαρά οι ίνες του παλυγορσκήτη, οι οποίες είναι αρκετά μικρότερες της τάξεως των 6μm.

Μέρος Γ (Συζήτηση)

1. Ορυκτολογική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

Οι ορυκτολογικές αναλύσεις με περίθλαση ακτίνων -X, στα κλάσματα -63μm και -2μm των πέντε δειγμάτων προσδιόρισαν την ύπαρξη παλυγορσκήτη⁺⁺⁺ στα δείγματα DAO506/01, DAO506/02 και DAO506/05 και στα δύο κλάσματα. Ωστόσο παλυγορσκήτης βρέθηκε στο δείγμα DAO506/03, στο κλάσμα των -2μm άλλα και των -63μm, σε μικρή όμως ποσότητα. Στο δείγμα DAO506/04 δεν εντοπίστηκε παλυγορσκήτης. (βλ. Πίνακα παραρτήματος). Η ύπαρξη του σαπωνίτη, σε όλα τα δείγματα εκτός του DAO506/02, δικαιολογείται λόγω της συχνής συνύπαρξης ορυκτών της ομάδας του σμεκτίτη σε κοιτάσματα παλυγορσκήτη.

Η εμφάνιση των αργιλικών ορυκτών ήταν εντονότερη στο κλάσμα των -2μm. Αυτό είναι κάτι αναμενόμενο, δεδομένου ότι, το κλάσμα των -2μm, είναι το κατεξοχήν αργιλικό. Κατά τη δειγματοληψία του κλάσματος των -2μm από τη στήλη Atterberg, τα αργιλικά ορυκτά, λόγω μικρότερης διαμέτρου και μικρότερου βάρους παραμένουν στην κορυφή της στήλης, για συγκεκριμένο χρόνο. Συνεπώς θα παρουσιάζουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο κλάσμα των -2μm σε σχέση με τα πιο αδρόκοκκα κλάσματα, τα οποία καθιζάνουν ταχύτερα στη στήλη. Τα αδρόκοκκα ορυκτά, εμφανίζουν αντίστοιχα μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο κλάσμα των -63μm, χωρίς φυσικά να απουσιάζουν και τα αργιλικά ορυκτά από το κλάσμα αυτό.

Επίσης σε αρκετά δείγματα εμφανίζεται το ορυκτό αντιγορίτης. Η ύπαρξη αντιγορίτη στα δείγματα θεωρείται αναμενόμενη μια και η γένεσή του είναι συχνή στα όρια επαφής μεταμορφωμένων σερπεντινών, οι οποίοι καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο μέρος των περιβαλλόντων πετρωμάτων των κοιτασμάτων των Γρεβενών.

Συχνή επίσης είναι και η εμφάνιση του χαλαζία σε όλα τα δείγματα εκτός του DAO506/04. Από την ομάδα των αστρίων, εμφανίζεται αλβίτης και ανορθίτης σε δύο από τα δείγματα. Αλβίτης εμφανίζεται στο δείγμα DAO506/03 στο κλάσμα των -63μm και ανορθίτης στο δείγμα DAO506/05 στο κλάσμα των -63μm. Η ύπαρξη του χαλαζία και των αστρίων, πιθανώς οφείλεται στην τροφοδοσία, της λεκάνης ιζηματογένεσης, από ξεχωριστό γεωλογικό περιβάλλον, διαφορετικό των βασικών-υπερβασικών πετρωμάτων. Στο δείγμα DAO506/04, στο οποίο δεν εντοπίστηκε παλυγορσκήτης, βρέθηκε αραγονίτης ενώ στο δείγμα DAO506/05 βρέθηκε δολομίτης. Ο αραγονίτης εμφανίζεται συχνά με ασβεστίτη, δολομίτη και σερπεντίνες. Η εμφάνιση του ιλλίτη στο δείγμα DAO506/03 επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι ο ιλλίτης σχηματίζεται, σε μερικές περιπτώσεις, από επανακρυστάλλωση ορυκτών της ομάδας του σμεκτίτη.

Τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X δίνονται αναλυτικά στο παράρτημα.

⁺⁺⁺ οι αναλύσεις έγιναν με αναζήτηση και των δύο μοντέλων κρυσταλλικής δομής του παλυγορσκήτη, του μονοκλινούς και του ορθορομβικού μοντέλου.

2. Αναλύσεις σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία με φασματομετρία ακτίνων-X (XRF)

Οι αναλύσεις σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία με φασματομετρία ακτίνων-X, των δειγμάτων έγιναν στα κλάσματα των -63 μ m. Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων, κατασκευάστηκε πίνακας με τις περιεκτικότητες επί τοις εκατό των στοιχείων που συμμετέχουν σε κάθε δείγμα. Σύμφωνα με αυτές, τα δείγματα περιέχουν σε μεγάλα ποσοστά 59-65% διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂), οξείδια του μαγνησίου (MgO) 11-17%, τριοξείδια του σιδήρου (Fe₂O₃) 5,55-9,2% και τριοξείδια του αργιλίου (Al₂O₃) 5-20% (βλ. Πίνακα 2.1).

/	Na ₂ O (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	Loss (%)	Final (%)
1	0,00	14,52	0,56	0,31	0,43	0,12	9,24	7,15	65,63	0,60	1.62	100,18
2	0,00	16,93	0,27	0,08	0,35	0,08	7,75	4,80	64,75	0,26	4.54	99,82
3	4,07	2,47	2,83	1,65	0,74	0,06	5,80	19,31	61,85	1,01	0.37	100,17
4	0,00	11,11	2,00	36,68	0,55	0,11	5,58	9,75	33,56	1,00	0.72	101,07
5	0,00	11,93	0,71	12,53	0,39	0,23	6,83	5,44	59,08	2,41	0.64	100,18

Πίνακας 2.1: χημική σύσταση δειγμάτων DAO506/01-DAO506/05

Συγκριτικά με τα ποσοστά οξειδίων των I.D. Kastitis & G.H. Kacandes & E. Mposkos, παρατηρούμε τα εξής.

Τα ποσοστά SiO₂, παραμένουν ίδια μόνο στο δείγμα DAO506/05. Στα υπόλοιπα δείγματα, εκτός του DAO506/04, παρουσιάζονται αυξημένα κατά 2-6%. Στο DAO506/04 το ποσοστό SiO₂ είναι μόλις 33%. Η μείωση ποσοστού SiO₂ στο DAO506/04 ήταν αναμενόμενη, αφού δεν εντοπίστηκε παλυγορσκή ή χαλαζία στο συγκεκριμένο δείγμα με τη βοήθεια της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X XRD. Εν αντιθέσει, στο δείγμα DAO506/04, βρέθηκαν μεγάλα ποσοστά CaO, σε μορφή αραγωνίτη και ασβεστίτη. Στα υπόλοιπα δείγματα η αύξηση ποσοστού SiO₂ ενδεχομένως να οφείλεται στην παρουσία χαλαζία.

Τα ποσοστά Al₂O₃, παραμένουν ίδια στα δείγματα DAO506/01, DAO506/02, DAO506/04 και DAO506/05. Στο δείγμα DAO506/03 το ποσοστό Al₂O₃ είναι αυξημένο κατά 13% περίπου, ενδεχομένως στην παρουσία ιλλίτη που παρουσιάζεται μόνο σ' αυτό το δείγμα.

Τα ποσοστά MgO, κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα στα δείγματα DAO506/01, DAO506/02, DAO506/04 και DAO506/05. Στο δείγμα DAO506/03 είναι μειωμένα κατά 10% περίπου. Το μικρό ποσοστό είναι αναμενόμενο, αφού δεν βρέθηκαν μεγάλες ποσότητες παλυγορσκή και σαπωνίτη στο δείγμα.

Τα ποσοστά Fe₂O₃, κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα σε όλα τα δείγματα, παρουσιάζοντας μια διακύμανση της τάξεως 1-2%. Τα ποσοστά οξειδίων του σιδήρου, οφείλονται στην παρουσία, εν μέρει, οξειδίων του σιδήρου, καθώς και στην παρουσία σιδήρου στο πλέγμα του παλυγορσκή (προφορική πληροφορία από τον κ. Περδικάτη).

Τα ποσοστά K_2O , κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα στα δείγματα DAO506/01, DAO506/02 και DAO506/05. Στα δείγματα DAO506/03 και DAO506/04, είναι αυξημένα κατά 2%. Το αυξημένο ποσοστό K_2O , οφείλεται στην παρουσία ιλλίτη στο δείγμα DAO506/03.

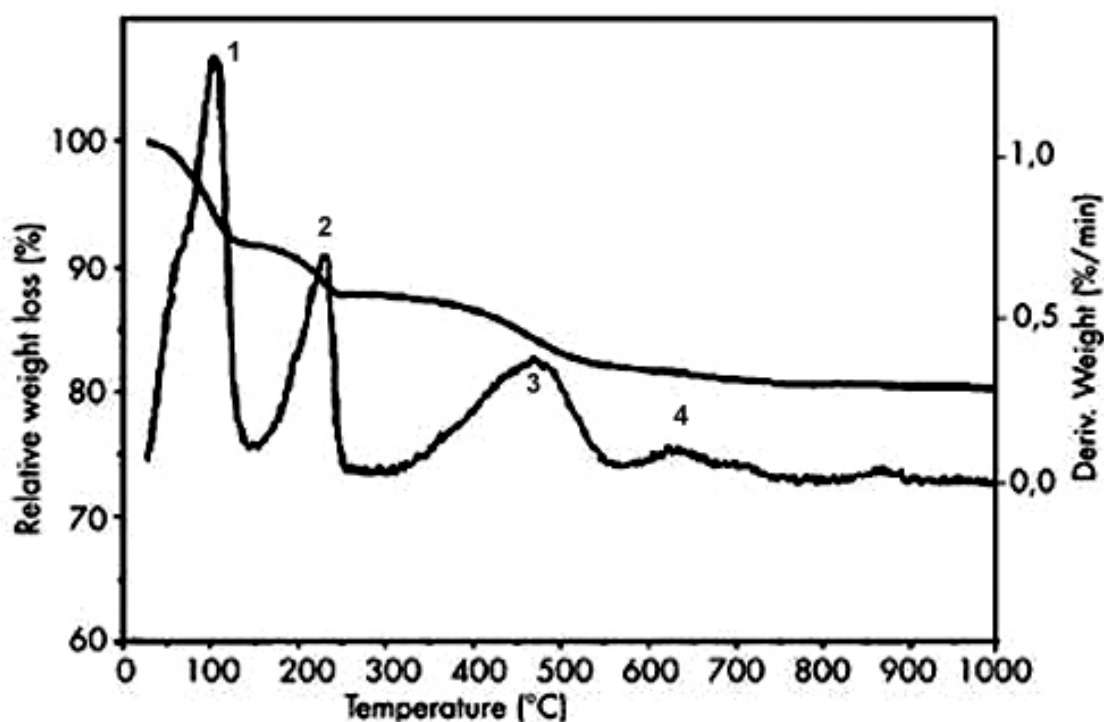
Στα δείγματα DAO506/01, DAO506/02, DAO506/04 και DAO506/05 δεν ανιχνεύτηκαν Na_2O . Ποσοστό 4% Na_2O ανιχνεύτηκε στο DAO506/03. Το υψηλό σχετικά ποσοστό Na_2O του δείγματος, οφείλεται στην παρουσία αλβίτη.

Τα ποσοστά CaO , κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα στα δείγματα DAO506/01, DAO506/02 και DAO506/03. Στο δείγμα DAO506/04 είναι αυξημένα κατά 35% περίπου και στο δείγμα DAO506/05 κατά 11%. Στο δείγμα DAO506/04, σύμφωνα πάντα με τη βοήθεια της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X, εντοπίζονται αραγονίτης και ασβεστίτης, που δικαιολογούν το αυξημένο ποσοστό CaO στο δείγμα. Στο δείγμα DAO506/05, φαίνονται καθαρές ανακλάσεις δολομίτη και ασβεστίτη. Τα δύο αυτά ορυκτά συμβάλουν στην αύξηση του ποσοστού του CaO στο δείγμα, λόγω της περιεκτικότητάς τους σε Ca . Τα ποσοστά MnO και TiO_2 , παραμένουν ίδια στο σύνολο των δειγμάτων.

Οι αναλύσεις σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία με φασματομετρία ακτίνων-X είναι σε συμφωνία με της ορυκτολογικές αναλύσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων-X.

3. Θερμοανάλυσεις με θερμοζυγό (διαγράμματα TG-DTG)

Η θερμοανάλυση με θερμοβαρυμετρία, συνέβαλε στην ερμηνεία της συμπεριφοράς των ορυκτών των δειγμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας. Θα γίνει αναφορά σε κάθε δείγμα ξεχωριστά και θα ερμηνευτούν οι απώλειες βάρους στις διάφορες περιοχές θερμοκρασιών. Οι καμπύλες οι οποίες καταγράφονται, είναι η TG και η διαφορικής αυτής DTG (βλ. σελ. 31). Τα διαγράμματα DTG των δειγμάτων DAO506/01, DAO506/02 και DAO506/05, τα οποία είχαν και τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε παλυγορσκήτη, θα συγκριθούν με το διάγραμμα DTG της εργασίας των ROBERTO GIUSTETTO* and GIACOMO CHIARI, 2004, με δείγματα παλυγορσκήτη του Μεξικού. Σύμφωνα με τους παραπάνω ερευνητές, προκύπτουν τέσσερις περιοχές απώλειας βάρους από την ερμηνεία της καμπύλης DTG. Η πρώτη απώλεια (βλ. Διάγραμμα Δ3), εντοπίζεται στους 110-120°C. Στη θερμοκρασία αυτή χάνεται η υγρασία του δείγματος και ένα ποσοστό του χαλαρά δεσμευμένου ζεολιθικού νερού. Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στην πρώτη κορυφή (1) DTG του διαγράμματος 3.



Διάγραμμα 3: Καμπύλες TG και DTG δείγματος παλυγορσκήτη Μεξικού (ROBERTO GIUSTETTO* and GIACOMO CHIARI, 2004)

Η δεύτερη απώλεια εντοπίζεται στους 220-230°C. Αντιστοιχεί στην δεύτερη κορυφή (2) DTG του διαγράμματος. Στη θερμοκρασία αυτή χάνεται και το υπόλοιπο ζεολιθικό νερό. Οι δύο τελευταίες απώλειες οδηγούν σε 12,5% μείωση του αρχικού βάρους του δείγματος. Η τρίτη απώλεια (3) DTG εντοπίζεται στους 450-480°C. Προκαλεί μείωση βάρους κατά 5%. Η απώλεια οφείλεται στην

απελευθέρωση του δεσμευμένου χημικά νερού (κρυσταλλικό νερό), από τη δομή του παλυγορσκήτη. Αυτή είναι και η θερμοκρασία στην οποία αρχίζει η καταστροφή της κρυσταλλικής δομής του παλυγορσκήτη. Τέλος, παρατηρείται μια μικρή απώλεια στους 700°C, η οποία οφείλεται στην καταστροφή των υδροξειδίων και στην μετατροπή της άμορφης μάζας του δείγματος σε κλινοεσταντίτη. (ROBERTO GIUSTETTO* and GIACOMO CHIARI, 2004).

Στα δείγματα του παλυγορσκήτη Γρεβενών, φαίνονται καθαρά οι κορυφές που περιγράφηκαν προηγουμένως. Στα περισσότερα δείγματα, εκτός των DAO506/01 DAO506/02 όπου βρέθηκε μόνο παλυγορσκήτης και χαλαζίας, υπήρχαν και άλλα ορυκτά. Οι θερμοκρασίες διάσπασης αυτών των ορυκτών σύμφωνα με τη βιβλιογραφία R.C. Mackenzie 1970, Volume 1, αναφέρονται στη συνέχεια.

Ο σαπωνίτης εμφανίζει τρεις βασικές απώλειες βάρους. Η πρώτη εντοπίζεται συνήθως στους 120-150 °C και η δεύτερη στους 270-300 °C. Οι δύο προηγούμενες απώλειες αντιστοιχούν σε απώλεια υγρασίας και ζεολιθικού νερού από τη δομή του σαπωνίτη. Η καταστροφή της δομής του σαπωνίτη αναφέρεται στους 800-860 °C.

Επίσης αναφέρεται η θερμοκρασία διάσπασης του ιλλίτη στους 650 °C, του αραγονίτη μεταξύ των 800-900 °C, του δολομίτη μεταξύ των 740-900 °C, του αντιγορίτη μεταξύ των 600-780 °C και του ασβεστίτη στους 850 °C.

Ερμηνεία διαγραμμάτων TG και DTG

3.1 DAO506/01

Περίπου 29mg δείγματος δόθηκαν στο θερμοζυγό για θερμοανάλυση. Το δείγμα περιείχε αρκετό παλυγορσκήτη, ίχνη αντιγορίτη και χαλαζία. Η συνολική απώλεια βάρους του δείγματος ήταν 17,1 %, χάνοντας περίπου 4,7mg από το αρχικό του βάρος. Η καμπύλη DTG εμφάνισε έξι περιοχές απώλειας βάρους (βλ. Πίνακα 3.1).

Εύρος θερμοκρασιών (°C)	Ποσοστό απώλειας (%)
90-100	8,30
210-220	3,10
410-420	2,70
470-480	2,40
600-610	0,33
660-670	0,34
Σύνολο (%)	17,00

Πίνακας 3.1 : Περιοχές καταγραφής απωλειών βάρους δείγματος DAO506/01

Η πρώτη απώλεια στους 90-100°C ήταν 8,3%. Το ποσοστό αυτό ανάγεται σε απώλεια υγρασίας, το οποίο χάνεται εύκολα σε μικρές σχετικά θερμοκρασίες. Η δεύτερη απώλεια εντοπίζεται στους 210-220°C και ήταν 3,1%. Το ποσοστό αυτό οφείλεται στην απώλεια υγρασίας και του ζεολιθικού νερού. Και οι δύο αυτές κορυφές είναι χαρακτηριστικές του παλυγορσκήτη. Στο σημείο αυτό η συνολική απώλεια ήταν 11,4%. Η τρίτη απώλεια στους 440-450°C ήταν 2,7%, λόγω της απώλειας του υπόλοιπου ζεολιθικού νερού. Η επόμενη απώλεια στους 470-480°C, οφείλεται στην απώλεια κρυσταλλικού νερού και οδηγεί στην καταστροφή της δομής του παλυγορσκήτη. Η απώλεια βάρους ήταν 2,4%. Η πέμπτη απώλεια, στους 600-610°C, ήταν 0,33% και αντιστοιχεί στη θερμοκρασία καταστροφής του αντιγορίτη. Τέλος η έκτη απώλεια, στους 660-670°C ήταν 0,34% και αντιστοιχεί στην μετατροπή του παλυγορσκήτη σε "άνυδρο παλυγορσκήτη".

3.2 DAO506/02

Για τη θερμοανάλυση του δείγματος δόθηκαν περίπου 28mg. Το δείγμα περιείχε παλυγορσκήτη και χαλαζία. Η συνολική απώλεια βάρους του δείγματος ήταν 5,43mg, το 19% περίπου του αρχικού δείγματος. Η καμπύλη DTG εμφάνισε πέντε περιοχές απώλειας βάρους (βλ. Πίνακα 3.2).

Εύρος θερμοκρασιών (°C)	Ποσοστό απώλειας (%)
90-100	8,36
220-240	3,10
430-440	5,46
650-670	1,32
780	1,08
Σύνολο (%)	19,30

Πίνακας 3.2 : Περιοχές καταγραφής απωλειών βάρους δείγματος DAO506/02

Η πρώτη απώλεια στους 90-100°C ήταν 8,36%. Το ποσοστό αυτό οφείλεται σε απώλεια υγρασίας και χαλαρά δεσμευμένου ζεολιθικού νερού. Η δεύτερη απώλεια, στους 220-240°C ήταν 3,89% οφείλεται στην απώλεια του δεσμευμένου ζεολιθικού νερού. Η συνολική απώλεια των δύο προηγούμενων κορυφών ήταν 12,3%. Η τρίτη απώλεια, στους 430-440°C, ήταν 5,46% και αντιστοιχεί σε απώλεια κρυσταλλικού νερού και καταστροφή της κρυσταλλικής δομής. Η επόμενη απώλεια, στους 650-670°C, ήταν 1,32%, αντιστοιχεί στην μετατροπή του παλυγορσκήτη σε "άνυδρο παλυγορσκήτη", ενώ η πέμπτη περιοχή, στους 780°C, φανέρωσε μια εξώθερμη αντίδραση, η οποία πιθανόν να οφείλεται στην οξείδωση του περιεχόμενου σιδήρου στη δομή του παλυγορσκήτη.

3.3 DAO506/03

Για τη θερμική ανάλυση του δείγματος δόθηκαν στο θερμοζυγό περίπου 38mg. Το δείγμα περιείχε ιλλίτη και χαλαζία και μικρές ποσότητες παλυγορσκήτη, σαπωνίτη, αντιγορίτη και αλβίτη. Η συνολική απώλεια βάρους του δείγματος ήταν 2,60mg περίπου το 7,6% της αρχικής ποσότητας. Η καμπύλη DTG εμφάνισε πέντε περιοχές απωλειών βάρους(βλ. Πίνακα 3.3).

Εύρος θερμοκρασιών (°C)	Ποσοστό απώλειας (%)
40-50	2,57
110-120	0,78
220-230	0,22
480-490	3,07
700	0,97
Σύνολο (%)	7,60

Πίνακας 3.3 : Περιοχές καταγραφής απωλειών βάρους δείγματος DAO506/03

Η πρώτη απώλεια, 2,57%, στους 40-50°C αντιστοιχεί στην απώλεια υγρασίας. Αμέσως μετά η δεύτερη απώλεια, στους 110-120°C, ήταν 0,78% και αντιστοιχεί στην απώλεια χαλαρά δεσμευμένου ζεολιθικού νερού και υγρασίας. Η τρίτη απώλεια, στους 220-230°C, καταγράφει 0,22% μείωση βάρους και απώλεια ζεολιθικού νερού από τη δομή του παλυγορσκήτη. Η τέταρτη απώλεια, στους 480-490°C, αντιστοιχεί σε καταστροφή της δομής του παλυγορσκήτη και του ιλλίτη, και ήταν 3% περίπου. Η πέμπτη απώλεια, στους 700°C, ανήκει στον σαπωνίτη, καταγράφοντας μικρή μείωση βάρους 1%. Η τελευταία αυτή απώλεια αντιστοιχεί στην καταστροφή της δομής του σαπωνίτη ο οποίος δεν βρέθηκε σε μεγάλες ποσότητες στην ανάλυση XRD.

3.4 DAO506/04

Για τη θερμική ανάλυση του δείγματος δόθηκαν περίπου 29mg. Το δείγμα περιείχε λιγοστό σαπωνίτη και ασβεστίτη και αρκετό αραγονίτη. Συνολικά, η απώλεια του δείγματος ήταν σε ποσοστό 25% περίπου 7,5mg. Η καμπύλη DTG φανέρωσε πέντε περιοχές απωλειών (βλ. Πίνακα 3.4).

Εύρος θερμοκρασιών (°C)	Ποσοστό απώλειας (%)
80-90	3,90
270-280	0,31
420-430	1,34
580-590	0,90
780-790	18,69
Σύνολο (%)	25,00

Πίνακας 3.4 : Περιοχές καταγραφής απωλειών βάρους δείγματος DAO506/04

Οι πιο μαζικές απώλειες ήταν η πρώτη και η τελευταία, καταγράφοντας απώλειες 3,9 και 18,7% αντίστοιχα. Η πρώτη απώλεια (3,9%), στους 80-90°C, αντιστοιχεί στην απώλεια υγρασίας. Η δεύτερη απώλεια, στους 270-280°C, αντιστοιχεί στην απώλεια ζεολιθικού νερού από τον σαπωνίτη και καταγράφει απώλεια 0,31%. Η τρίτη και τέταρτη περιοχή, στους 420-430°C και στους 580-590°C, είχαν μικρές απώλειες, 1,34% και 0,90% αντίστοιχα. Πιθανόν να οφείλονται σε απώλεια κρυσταλλικού νερού από τη δομή του σαπωνίτη. Η πέμπτη απώλεια, στους 780-790 °C, ήταν η μεγαλύτερη σε ποσοστό 18,7%. Εμφανίζεται στο εύρος των θερμοκρασιών το οποίο συμπίπτει με τις θερμοκρασίες διάσπασης και των τριών ορυκτών που υπάρχουν στο δείγμα. Η θερμοκρασία διάσπασης του αραγονίτη εντοπίζεται ανάμεσα στους 800°C και τους 900°C, η θερμοκρασία διάσπασης του ασβεστίτη ανάμεσα στους 740°C και τους 900°C και η θερμοκρασία διάσπασης του σαπωνίτη ανάμεσα στους 800°C και τους 860°C. Αυτό δικαιολογεί και την μαζική απώλεια βάρους του δείγματος στην περιοχή αυτή του διαγράμματος.

3.5 DAO506/05

Για τη θερμική ανάλυση, 28mg δόθηκαν στο θερμοζυγό. Το δείγμα περιείχε αρκετό παλυγορσκήτη και δολομίτη, με μικρές ποσότητες ασβεστίτη και ίχνη αντιγορίτη. Συνολικά, το δείγμα έχασε 7,06mg, το 25,45% της αρχικής του ποσότητας. Η καμπύλη DTG φανέρωσε πέντε περιοχές απώλειας βάρους (βλ. Πίνακα 3.5).

Εύρος θερμοκρασιών (°C)	Ποσοστό απώλειας (%)
90-100	5,06
210-220	1,56
420-430	2,81
610-620	2,65
760-770	13,37
Σύνολο (%)	25,50

Πίνακας 3.5 : Περιοχές καταγραφής απωλειών βάρους δείγματος DAO506/05

Η πρώτη απώλεια, στους 90-100⁰C, ήταν 5,06% και αντιστοιχεί σε απώλεια υγρασίας. Η δεύτερη απώλεια, στους 210-220⁰C, ήταν 1,56% και αντιστοιχεί σε απώλεια υγρασίας και χαλαρά δεσμευμένου ζεολιθικού νερού από τη δομή του παλυγορσκήτη. Η τρίτη απώλεια, στους 420-430⁰C, καταγράφει ποσοστό 2,81% και όπως στα δείγματα DAO506/01, DAO506/02 και DAO506/03, αντιστοιχεί στην καταστροφή της δομής του παλυγορσκήτη. Η τέταρτη απώλεια ανήκει στον αντιγορίτη. Καταγράφει 2,65% απώλεια βάρους στους 610-620⁰C. Η τελευταία απώλεια ανήκει κυρίως στην διάσπαση του δολομίτη, όπως επίσης και του ασβεστίτη. Καταγράφει το μεγαλύτερο ποσοστό 13,37% στους 760-770⁰C. Οι τρεις πρώτες κορυφές είναι του παλυγορσκήτη και παρουσιάζονται σε ανάλογες περιοχές με τα δείγματα DAO506/01, DAO506/02 και DAO506/03, καταγράφουν όμως μικρότερες απώλειες σε σχέση με αυτά.

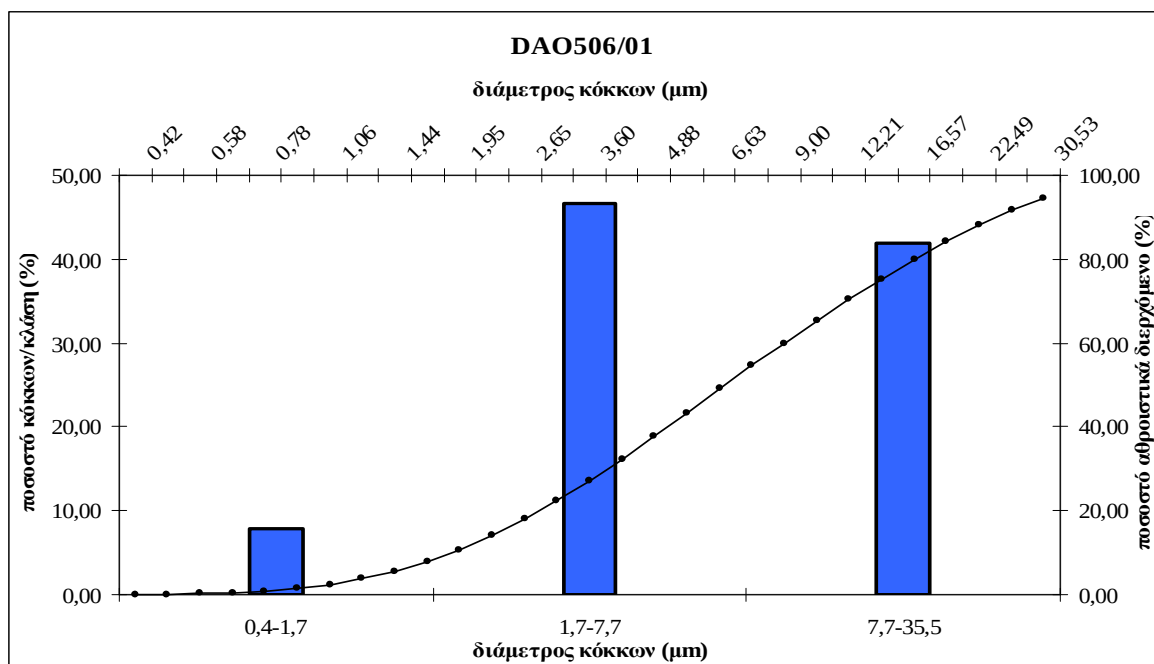
4. Κοκκομετρικές αναλύσεις

Με την εφαρμογή της μεθόδου υγρής κοσκίνησης και του απαριθμητή ακτίνων Laser, έγινε δυνατή η εύρεση της κατανομής των κόκκων στα επιμέρους κλάσματα. Οι κόκκοι των δειγμάτων κατανεμηθήκαν σε εύρος διαμέτρου από 2mm έως 0,09μm.

4.1 DAO506/01

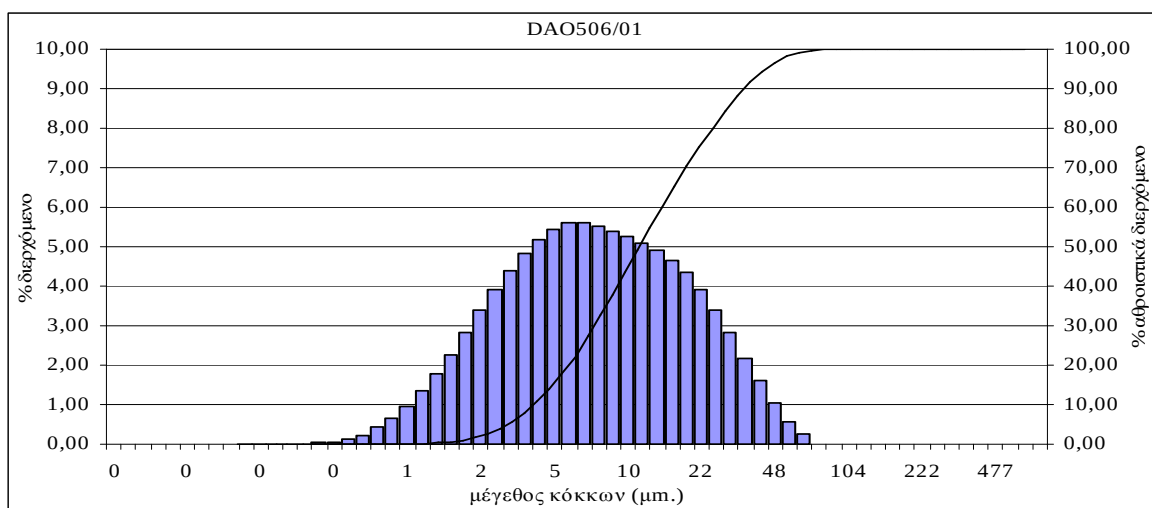
Η κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα έδειξε ότι το 88,78% του αρχικού δείγματος διέρχεται από το κόσκινο των 125 μm. Σε μικρότερο μέγεθος κόκκων ο αναλυτής Laser έδειξε ότι το αθροιστικά διερχόμενο ποσοστό κόκκων κάτω των 2, 10, 30 μm είναι 10, 60 και 91,50% αντίστοιχα.

Στο διάγραμμα 4.1 παρουσιάζονται, τα ποσοστά των κόκκων κάτω των 35μm σε κλάσεις (ιστόγραμμα) και σε καμπύλη αθροιστικά διερχόμενου ποσοστού.



Διάγραμμα 4.1: κατανομή κόκκων (-35μm), δείγματος DAO506/01

Από το προηγούμενο διάγραμμα προκύπτουν τα ποσοστά κόκκων ανά κλάση. Τα ποσοστά κόκκων στις κλάσεις του διαγράμματος είναι 20% στην πρώτη κλάση (0,4-1,7μm), 35% στη δεύτερη (1,7-7,7μm) και 38% στην τρίτη (7,7-35,5μm). Η συνολική κατανομή μεγέθους κόκκων του δείγματος, στο κλάσμα των -63μm, ήταν κανονική. Αναλυτικά η κατανομή αυτού του κλάσματος παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1



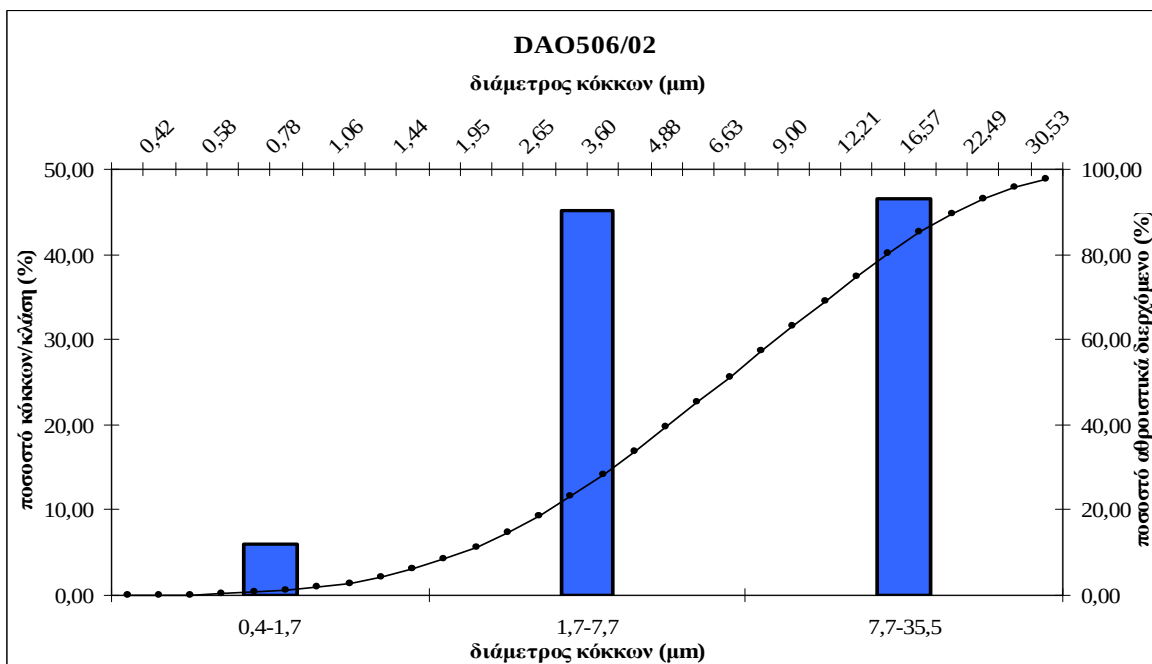
Φύλλο 5.1: Μέτρηση απαριθμητή Laser δείγματος DAO506/01

Με τη χρήση του κλάσματος +2mm, της ανάλυσης με κόσκινα, παρασκευάστηκε λεπτή τομή, έτσι ώστε να γίνει και οπτική εξακρίβωση των ορυκτών του δείγματος.

4.2 DAO506/02

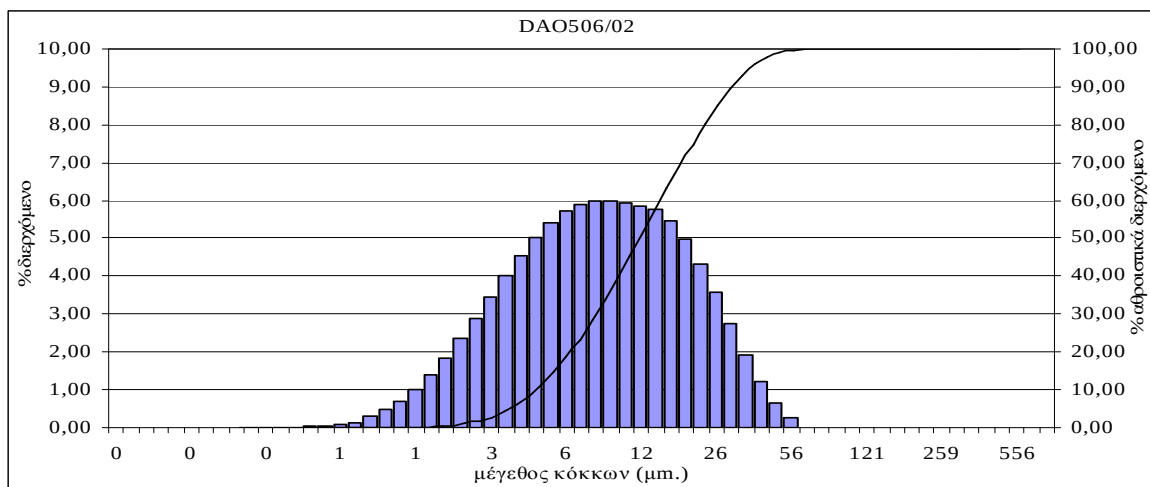
Η κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα έδειξε ότι το 95,29% του αρχικού δείγματος διέρχεται από το κόσκινο των 125 μm. Σε μικρότερο μέγεθος κόκκων ο αναλυτής Laser έδειξε ότι το αθροιστικά διερχόμενο ποσοστό κόκκων κάτω των 2, 10, 30 μm είναι 8, 57 και 93,20% αντίστοιχα.

Στο διάγραμμα 4.2 παρουσιάζονται, τα ποσοστά των κόκκων κάτω των 35μm σε κλάσεις (ιστόγραμμα) και σε καμπύλη αθροιστικά διερχόμενο ποσοστού.



Πίνακας 4.1: κατανομή κόκκων (<35μm), δείγματος DAO506/02

Τα ποσοστά κόκκων στις κλάσεις του διαγράμματος είναι 6% στην πρώτη κλάση (0,4-1,7 μ m), 45% στη δεύτερη (1,7-7,7 μ m) και 46% στην τρίτη (7,7-35,5 μ m). Η συνολική κατανομή μεγέθους κόκκων του δείγματος, στο κλάσμα των -63 μ m, ήταν κανονική και παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.2

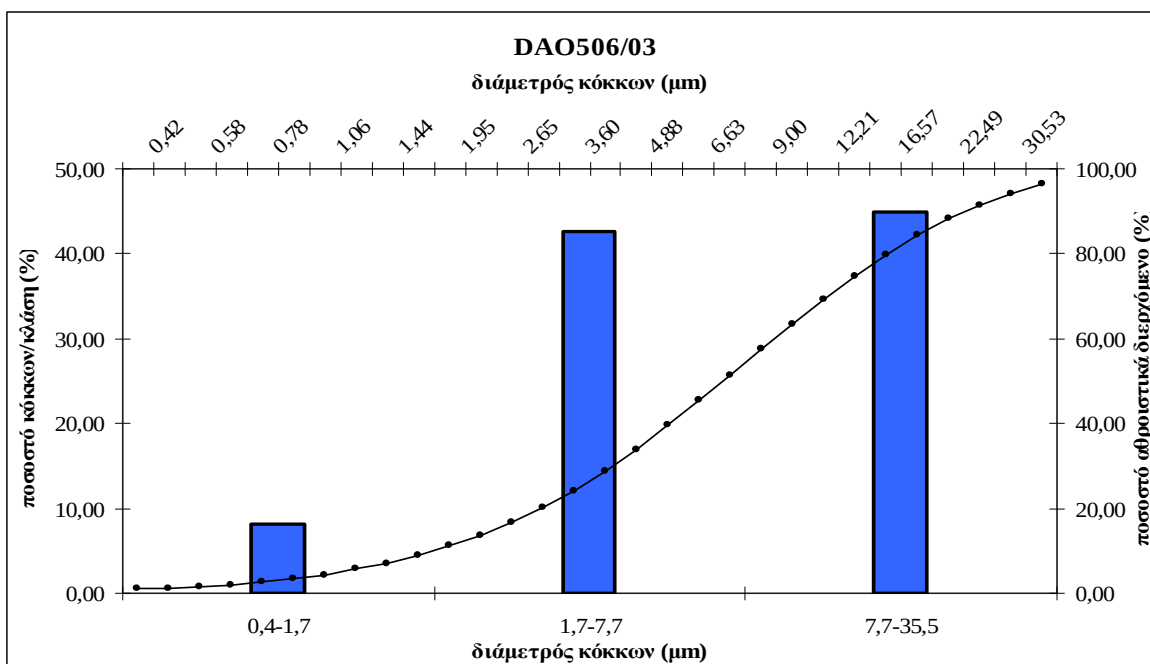


Πίνακας 4.2: Μέτρηση απεριθμητή Laser δείγματος DAO506/02

4.3 DA0506/03

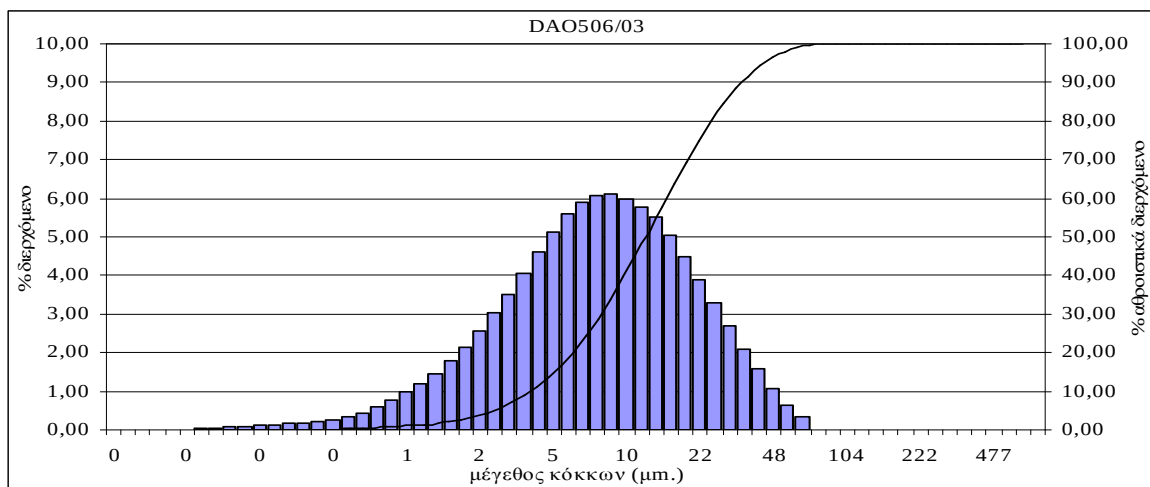
Η κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα έδειξε ότι το 99,54% του αρχικού δείγματος διέρχεται από το κόσκινο των 125 μ m. Σε μικρότερο μέγεθος κόκκων ο αναλυτής Laser έδειξε ότι το αθροιστικά διερχόμενο ποσοστό κόκκων κάτω των 2, 10, 30 μ m είναι 11, 57 και 91,60% αντίστοιχα.

Στο διάγραμμα 4.3 παρουσιάζονται, ποσοστά των κόκκων κάτω των 35 μ m σε κλάσεις (ιστόγραμμα) και σε καμπύλη αθροιστικά διερχόμενο ποσοστού.



Διάγραμμα 4.3: κατανομή κόκκων (-35 μ m), δείγματος DAO506/03

Τα ποσοστά κόκκων στις κλάσεις του διαγράμματος είναι 8% στην πρώτη κλάση (0,4-1,7 μ m), 42% στη δεύτερη (1,7-7,7 μ m) και 45% στην τρίτη (7,7-35,5 μ m). Η συνολική κατανομή μεγέθους κόκκων του δείγματος, στο κλάσμα των -63 μ m, ήταν κανονική και παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.3

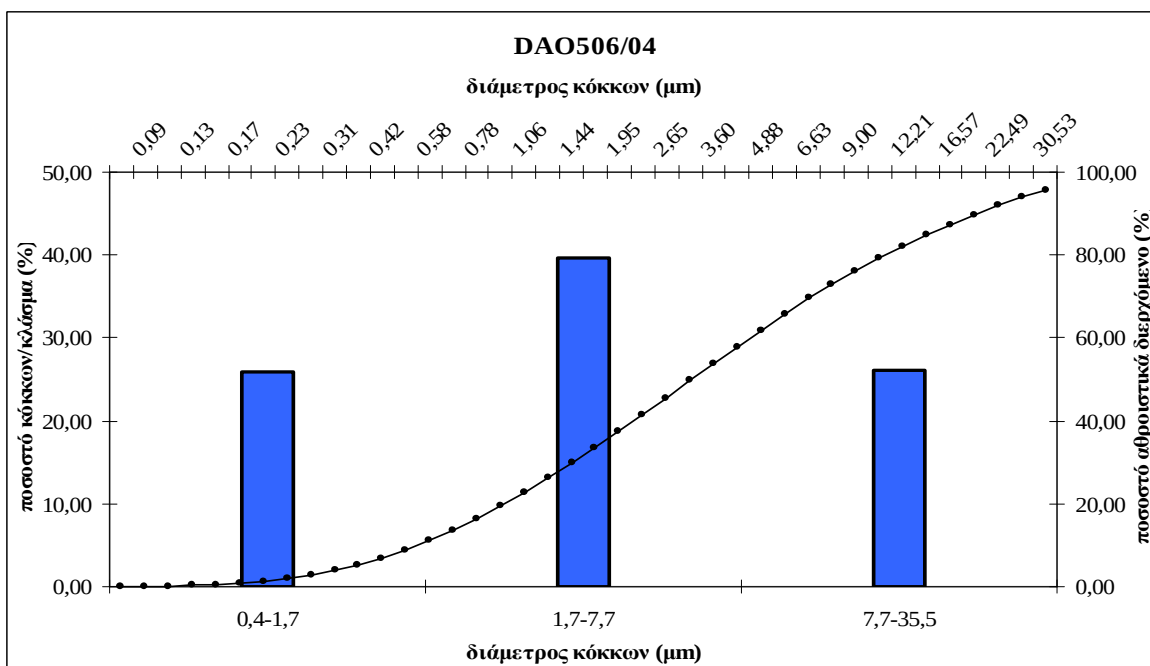


Πίνακας 4.3: Μέτρηση απარიθμητή Laser δείγματος DAO506/03

4.4 DA0506/04

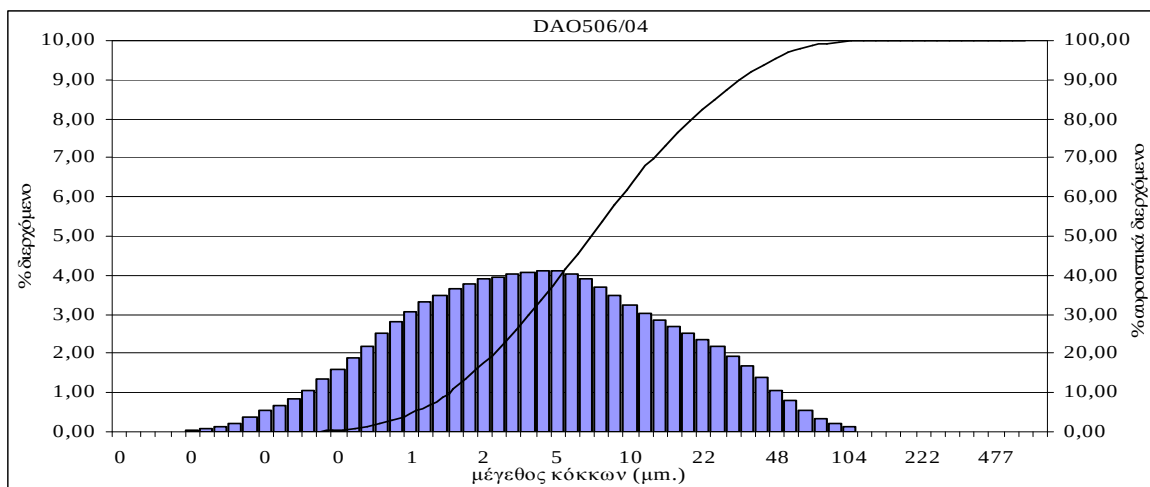
Η κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα έδειξε ότι το 99,16% του αρχικού δείγματος διέρχεται από το κόσκινο των 125 μ m. Σε μικρότερο μέγεθος κόκκων ο αναλυτής Laser έδειξε ότι το αθροιστικά διερχόμενο ποσοστό κόκκων κάτω των 2, 10, 30 μ m είναι 32, 71 και 90,98% αντίστοιχα.

Στο διάγραμμα 4.4 παρουσιάζονται, τα ποσοστά των κόκκων κάτω των 35 μ m σε κλάσεις (ιστόγραμμα) και σε καμπύλη αθροιστικά διερχόμενο ποσοστού.



Διάγραμμα 4.4: κατανομή κόκκων (-35 μ m), δείγματος DAO506/04

Τα ποσοστά κόκκων στις κλάσεις του διαγράμματος είναι 26% στην πρώτη κλάση (0,4-1,7 μ m), 40% στη δεύτερη (1,7-7,7 μ m) και 26% στην τρίτη (7,7-35,5 μ m). Η συνολική κατανομή μεγέθους κόκκων του δείγματος, στο κλάσμα των -63 μ m, ήταν κανονική και παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.4

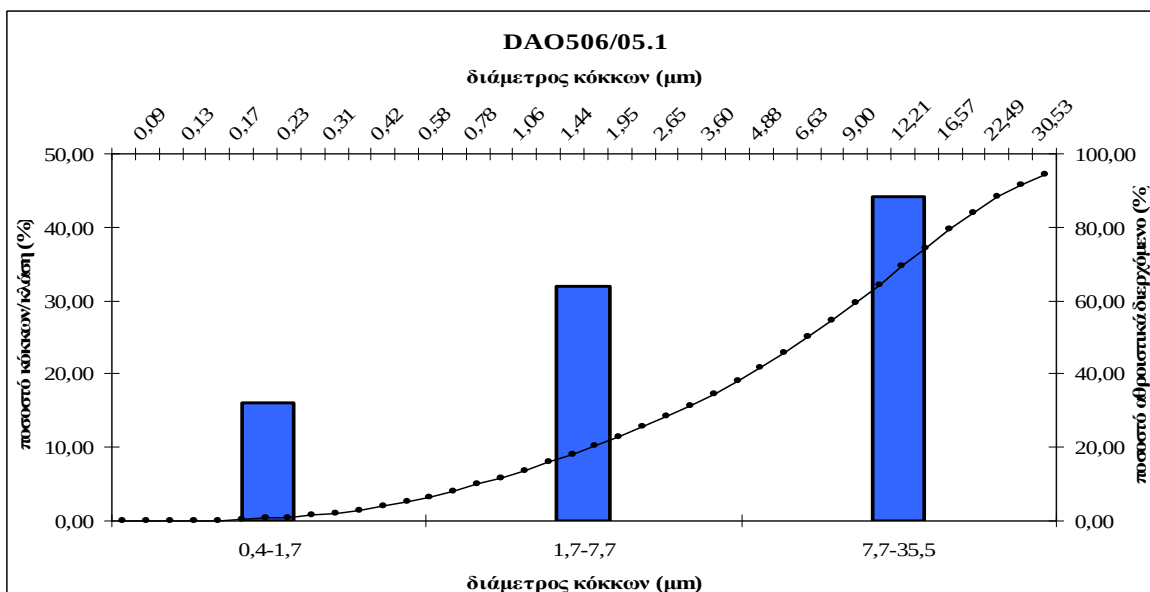


Πίνακας 4.4: Μέτρηση απαιριθμητή Laser δείγματος DAO506/04

4.5 DAO506/05

Η κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα έδειξε ότι το 92,98% του αρχικού δείγματος διέρχεται από το κόσκινο των 125 μ m. Στο συγκεκριμένο δείγμα έγιναν δύο αναλύσεις Laser. Η πρώτη μέτρηση φανέρωσε την ύπαρξη δύο πληθυσμών κόκκων γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τη δεύτερη μέτρηση. Στην πρώτη μέτρηση, το αθροιστικά διερχόμενο ποσοστό κόκκων κάτω των 2, 10, 30 μ m είναι 20, 55 και 88,16% αντίστοιχα. Στη δεύτερη το ποσοστό κόκκων κάτω των 2, 10, 30 μ m είναι 25, 64 και 94 % αντίστοιχα.

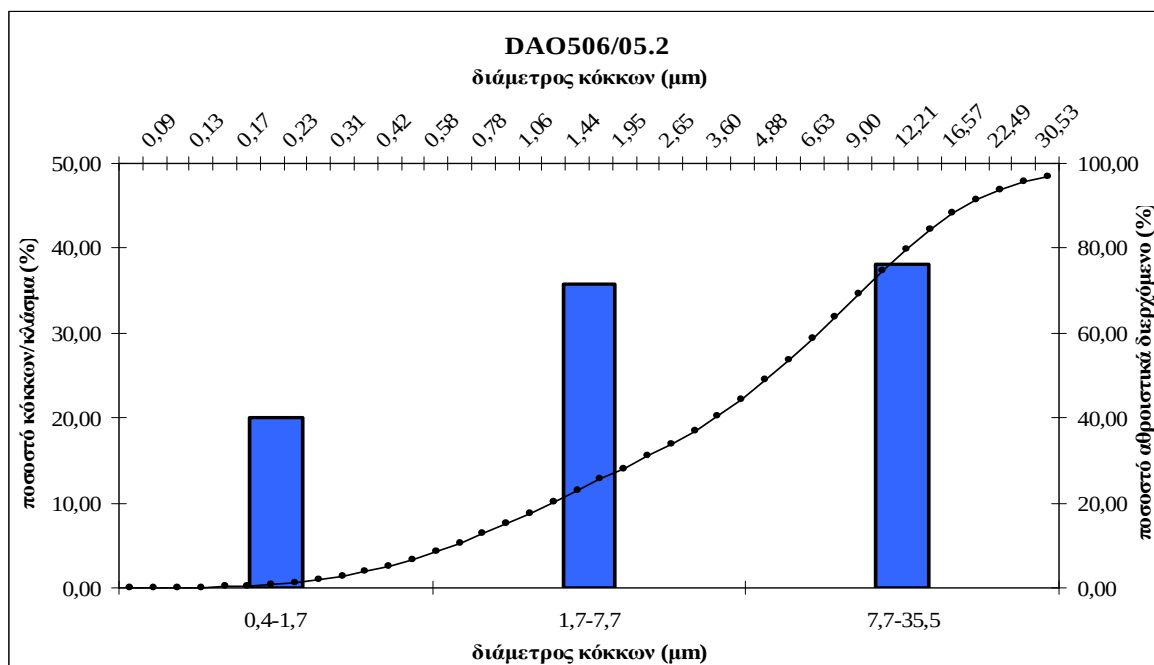
Στο διάγραμμα 4.5.1 παρουσιάζονται, τα ποσοστά των κόκκων, της πρώτης μέτρησης, κάτω των 35 μ m σε κλάσεις (ιστόγραμμα) και σε καμπύλη αθροιστικά διερχόμενο ποσοστού.



Διάγραμμα 4.5.1: κατανομή κόκκων (<35 μ m), δείγματος DAO506/05.1

Τα ποσοστά κόκκων στις κλάσεις του διαγράμματος είναι 16% στην πρώτη κλάση (0,4-1,7μm), 32% στη δεύτερη (1,7-7,7μm) και 44% στην τρίτη (7,7-35,5μm).

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται, τα ποσοστά των κόκκων, της δεύτερης μέτρησης, κάτω των 35μm σε κλάσεις (ιστόγραμμα) και σε καμπύλη αθροιστικά διερχόμενο ποσοστού.

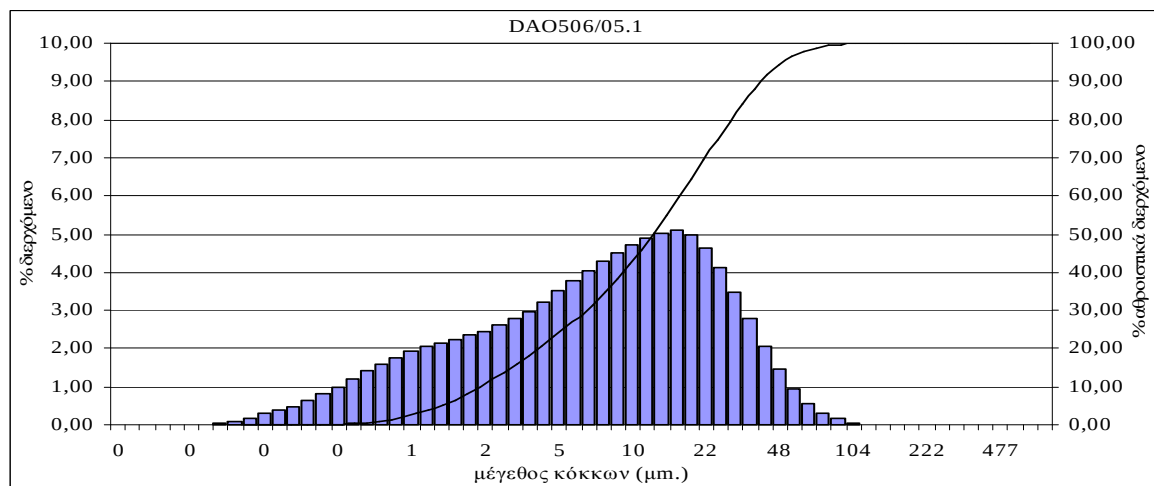


Διάγραμμα 4.5.2: κατανομή κόκκων (-35μm), δείγματος DAO506/05.2

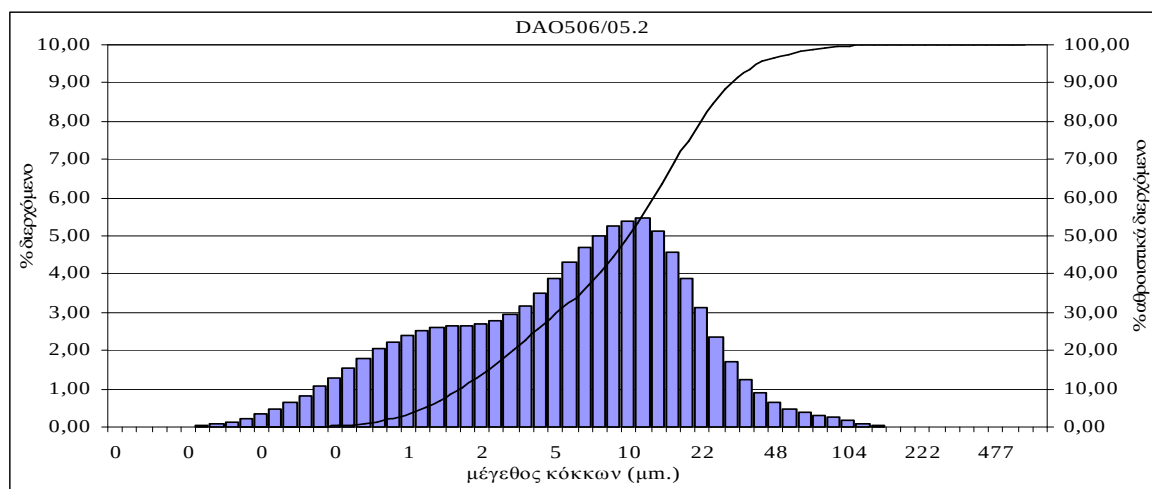
Τα ποσοστά κόκκων στις κλάσεις του διαγράμματος είναι 16% στην πρώτη κλάση (0,4-1,7μm), 32% στη δεύτερη (1,7-7,7μm) και 44% στην τρίτη (7,7-35,5μm).

Στις δύο προηγούμενες μετρήσεις, παρατηρούνται ίδια ποσοστά διαμέτρου κόκκων στο κλάσμα των -35,5μm. Τα ποσοστά διαμέτρου κόκκων διαφέρουν στις δύο πρώτες κλάσεις, και είναι μειωμένα κατά 7% περίπου, στο δεύτερο δείγμα, στην τρίτη κλάση.

Αναλυτικά, οι δύο κατανομές των κόκκων του δείγματος στο κλάσμα των -63μm, παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.5.1 και 4.5.2.



Πίνακας 4.5.1: Μέτρηση απεριθμητή Laser δείγματος DAO506/05.1



Πίνακας 4.5.2: Μέτρηση απεριθμητή Laser δείγματος DAO506/05.2

Μέρος Δ (Συμπεράσματα-Προτάσεις)

Συμπεράσματα

Από τη μελέτη των δειγμάτων του κοιτάσματος της περιοχής Βεντζίων του νομού Γρεβενών, προέκυψαν τα κάτωθι:

Οι κοκκομετρικές αναλύσεις με τη μέθοδο της υγρής κοσκίνησης αλλά και με τη μέθοδο διάχυσης ακτίνων Laser, βάση των κοκκομετρικών καμπυλών, αποδεικνύουν την ύπαρξη αργιλικού υλικού στα μελετούμενα δείγματα.

Με τη συλλογή των αδρόκοκκων κλασμάτων που προέκυψαν από τη μέθοδο της υγρής κοσκίνησης, παρασκευάστηκαν λεπτές τομές. Η παρουσία κόκκων υπερβασικού υλικού (ολιβίνη-σερπεντίνη) στα κλάσματα αυτά, αποδεικνύει την προέλευση των ιζημάτων, της λεκάνης της περιοχής Βεντζίων, από υπερβασικά πετρώματα.

Οι ορυκτολογικές αναλύσεις με περίθλαση ακτίνων Χ, προσδιόρισαν την ύπαρξη παλυγορσκήτη σε όλα τα δείγματα εκτός του DAO506/04. Ο παλυγορσκήτης, όπως αναφέρεται και από τους ROBERTO GIUSTETTO and GIACOMO CHIARI, (2004) εμφανίζεται και στις δύο μορφές (μονοκλινή και ορθορομβική) στο ίδιο δείγμα. Οι μεγαλύτερες ποσότητες παλυγορσκήτη, βρέθηκαν στα δείγματα DAO506/01, DAO506/02 και DAO506/05, ενώ σε μικρότερη ποσότητα στο δείγμα DAO506/03. Στο δείγμα DAO506/04, δεν εντοπίστηκε παλυγορσκήτης. Επίσης, σαπωνίτης προσδιορίστηκε σε όλα τα δείγματα εκτός του DAO506/02. Τα ποσοστά του σαπωνίτη ήταν αυξημένα στα δείγματα DAO506/01 και DAO506/04, ενώ ίχνη σαπωνίτη εντοπίστηκαν στα δείγματα DAO506/03 και DAO506/05. Στο δείγμα DAO506/04, όπου δεν εντοπίστηκε παλυγορσκήτης, εντοπίστηκε αντιγορίτης, η γένεση του οποίου είναι συχνή στα όρια επαφής σερπεντινών.

Οι αναλύσεις των δειγμάτων σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία με χρήση φασματομέτρου φθορισμού ακτίνων-Χ, επιβεβαίωσαν τις ορυκτολογικές αναλύσεις με περίθλαση ακτίνων-Χ. Επιπλέον, προσδιόρισαν τη χημική σύσταση των δειγμάτων και ανίχνευσαν ποσοστά νικελίου και χρωμίου στα δείγματα DAO506/01, DAO506/02 και DAO506/05 και σε μικρότερα ποσοστά στο δείγμα DAO506/03. Στο δείγμα DAO506/04, στο οποίο δεν βρέθηκε παλυγορσκήτης, δεν ανιχνεύθηκαν νικέλιο και χρώμιο. Η παρουσία νικελίου και χρωμίου αποδεικνύει την προέλευση των μελετούμενων δειγμάτων παλυγορσκήτη από υπερβασικά πετρώματα.

Οι θερμοαναλύσεις με θερμοβαρυμετρία επιβεβαίωσαν την παρουσία παλυγορσκήτη στα δείγματα DAO506/01, DAO506/02 και DAO506/05. Σύμφωνα με την εργασία των με την εργασία των ROBERTO GIUSTETTO and GIACOMO CHIARI, (2004), ο παλυγορσκήτης εμφανίζει τέσσερις περιοχές απώλειας βάρους. Η πρώτη απώλεια εντοπίζεται στους 110-120°C. Στη θερμοκρασία αυτή χάνεται η υγρασία του δείγματος και ένα ποσοστό του χαλαρά δεσμευμένου ζεολιθικού νερού. Η δεύτερη απώλεια εντοπίζεται στους 220-230°C. Στη θερμοκρασία αυτή χάνεται και το υπόλοιπο ζεολιθικό νερό. Οι δύο τελευταίες απώλειες οδηγούν σε 12,5% μείωση του αρχικού βάρους του δείγματος. Η τρίτη απώλεια εντοπίζεται στους 450-480°C. Προκαλεί μείωση βάρους κατά 5%.

Η απώλεια οφείλεται στην απελευθέρωση του δεσμευμένου χημικά νερού (κρυσταλλικό νερό), από τη δομή του παλυγορσκήτη. Αυτή είναι και η θερμοκρασία στην οποία αρχίζει η καταστροφή της κρυσταλλικής δομής του παλυγορσκήτη. Τέλος, παρατηρείται μια μικρή απώλεια στους 700°C, η οποία οφείλεται στην καταστροφή των υδροξειδίων και στην μετατροπή της άμορφης μάζας του δείγματος σε κλινοεσταντίτη.

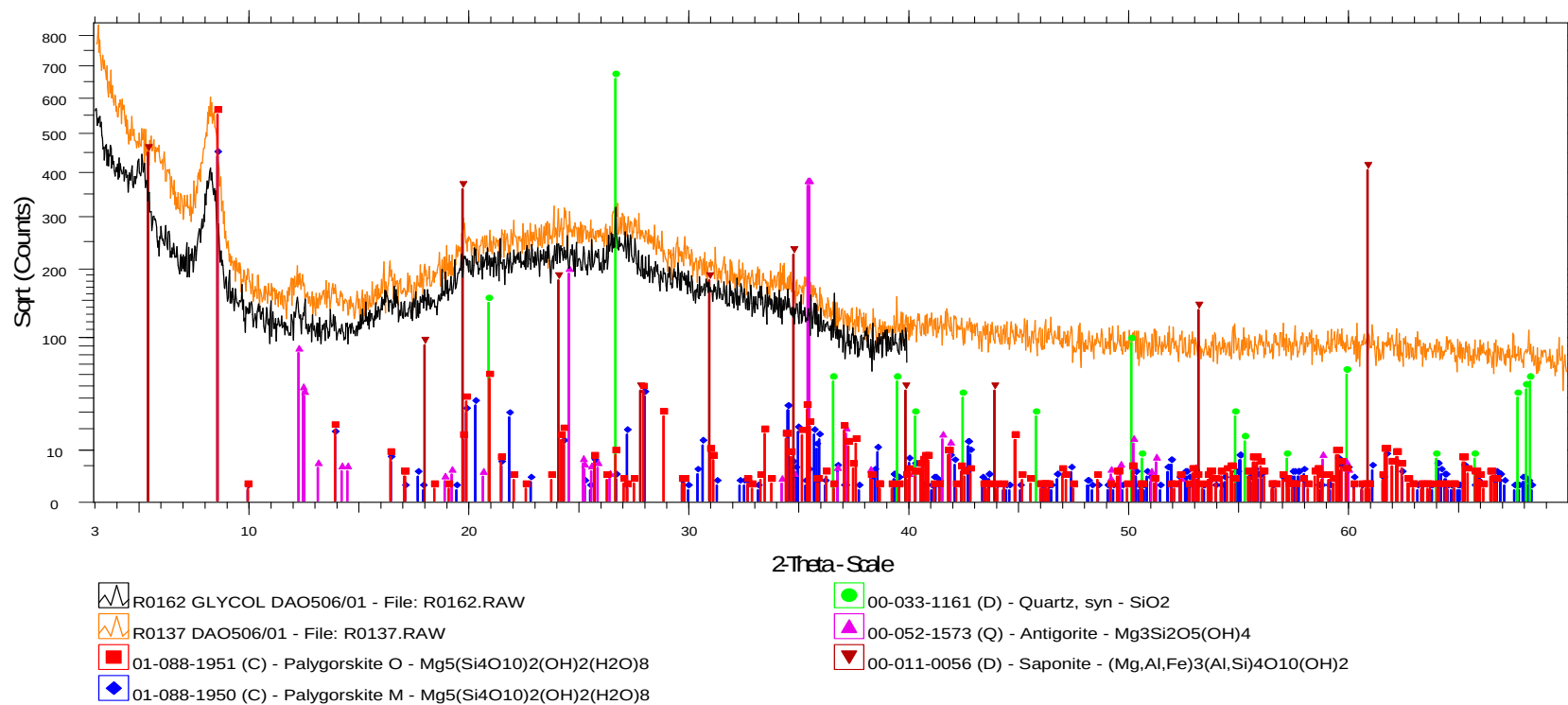
Τα δείγματα που περιείχαν παλυγορσκήτη παρουσίασαν ανάλογη συμπεριφορά με αυτή των ROBERTO GIUSTETTO and GIACOMO CHIARI. Οι απώλειες βάρους των δειγμάτων, εντοπίζονται στις ίδιες περιοχές θερμοκρασιών με παρόμοια ποσοστά.

Με τη βοήθεια ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), αποδεικνύεται μέσω φωτογραφιών η ινώδης μορφή του ιστού του παλυγορσκήτη.

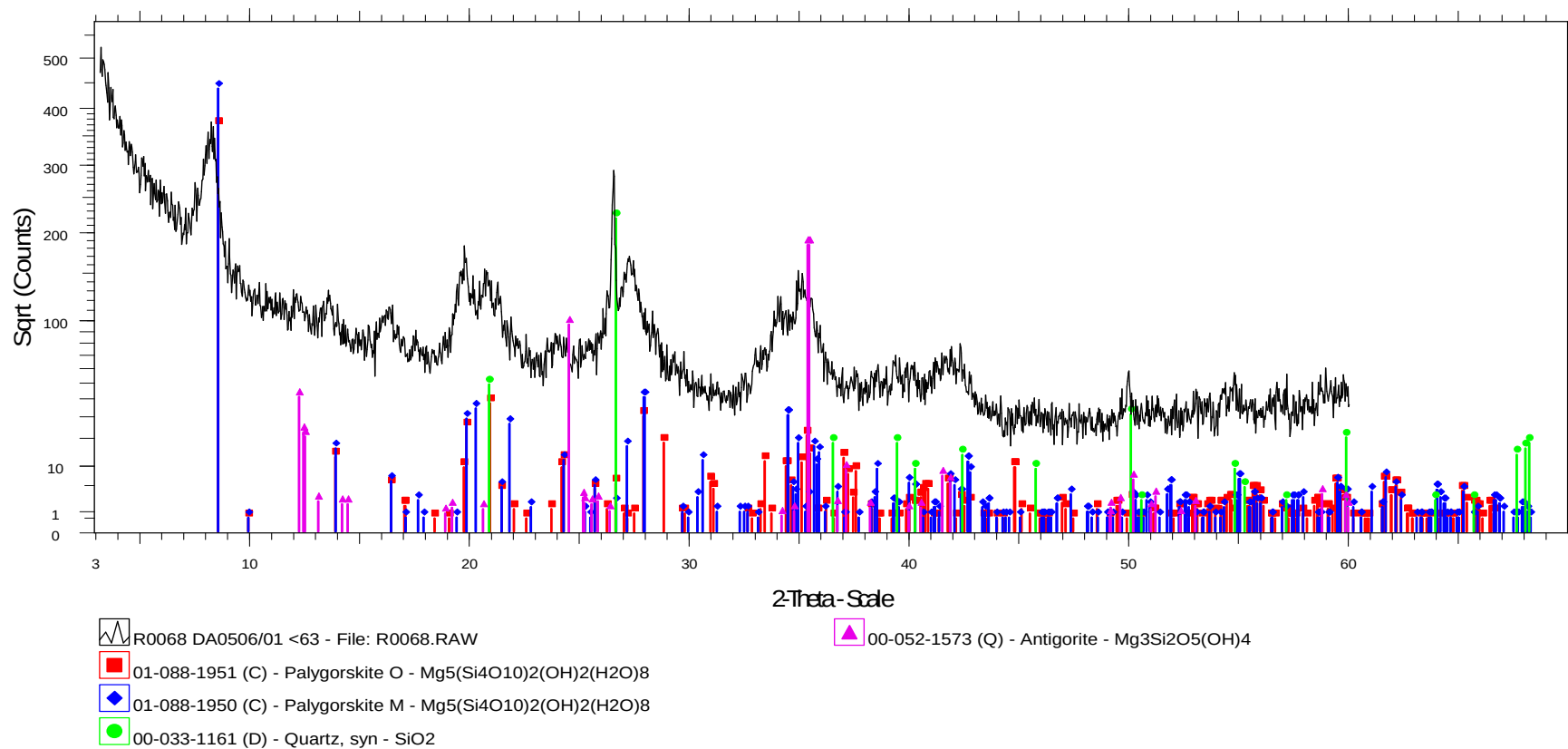
Προτάσεις

Στα πλαίσια της αναλυτικής μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, προτείνεται συστηματική ορυκτοχημική-ορυκτολογική μελέτη του κοιτάσματος παλυγορσκήτη, περιοχής Βεντζίων Γρεβενών, με συστηματική δειγματοληψία καννάβου.

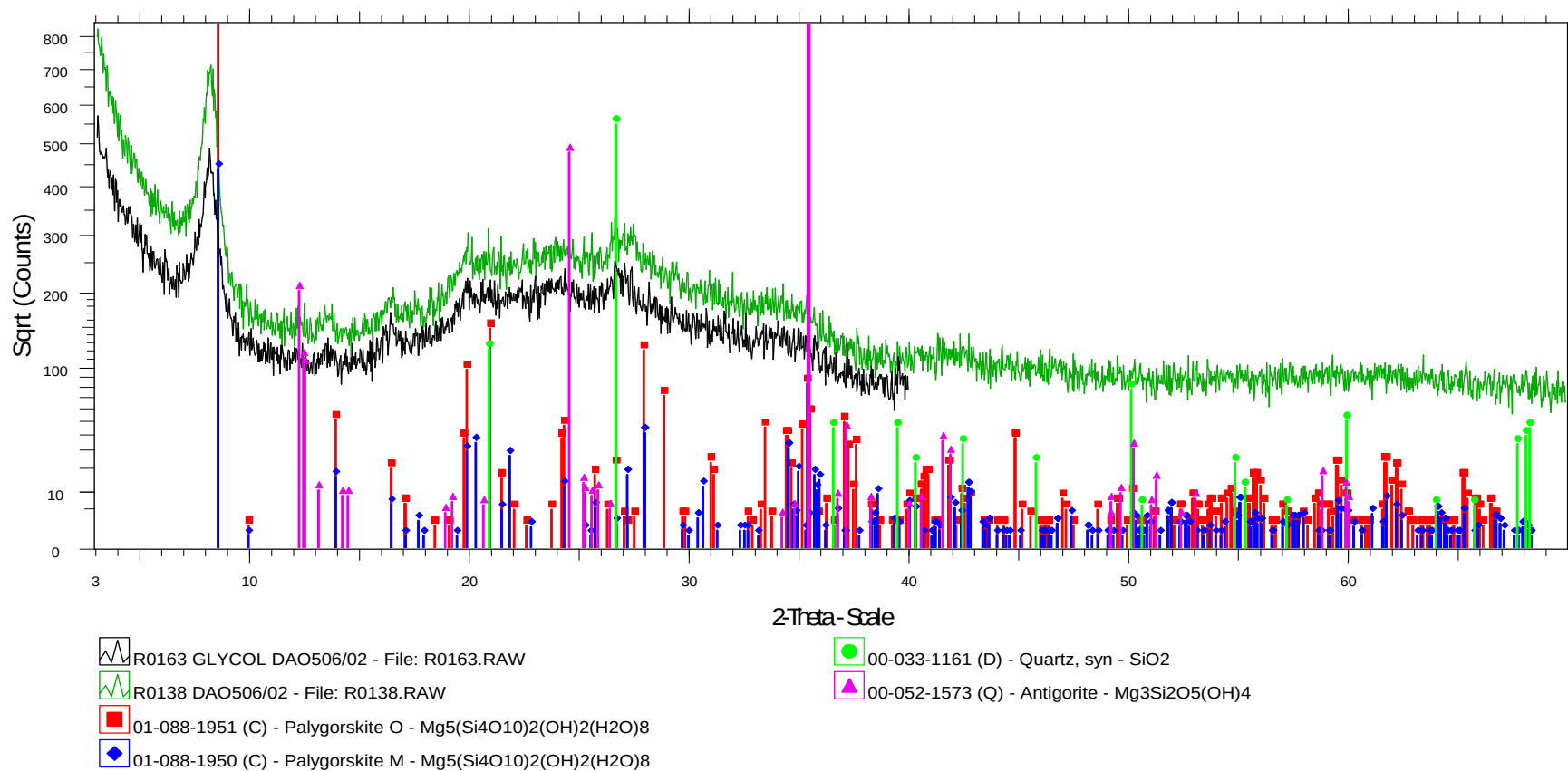
Η υλοποίηση του παραπάνω σχεδίου, είναι ικανή να παράσχει πληθώρα πληροφοριών που μπορούν να αφορούν σε ποιοτικό έλεγχο των δειγμάτων των γεωτρήσεων ή των δειγμάτων της παραγωγικής διαδικασίας.

Μέρος Ε (Παράρτημα μετρήσεων)**1. Διαγράμματα αναλύσεων XRD**

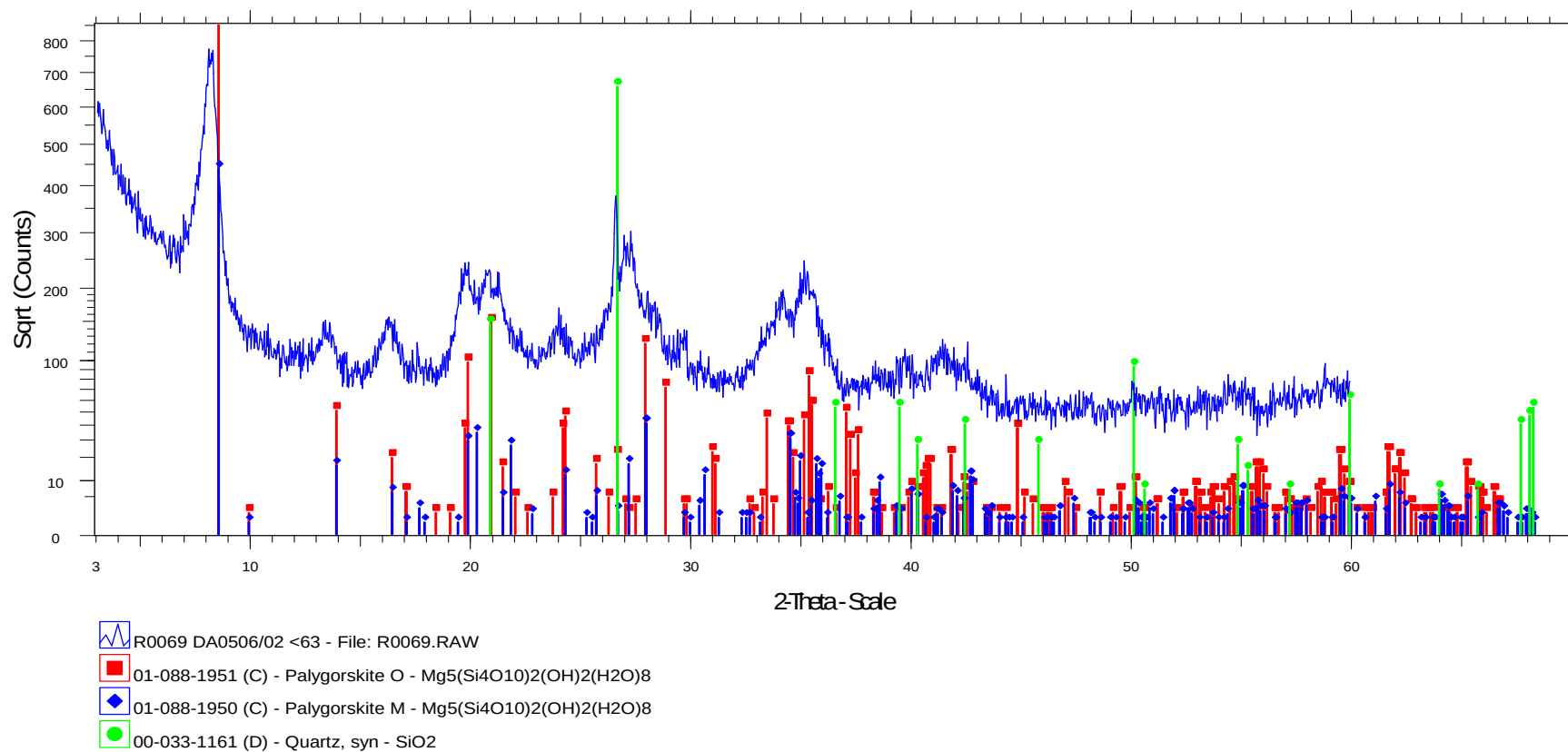
R0162 GLYCOL DAO506/01



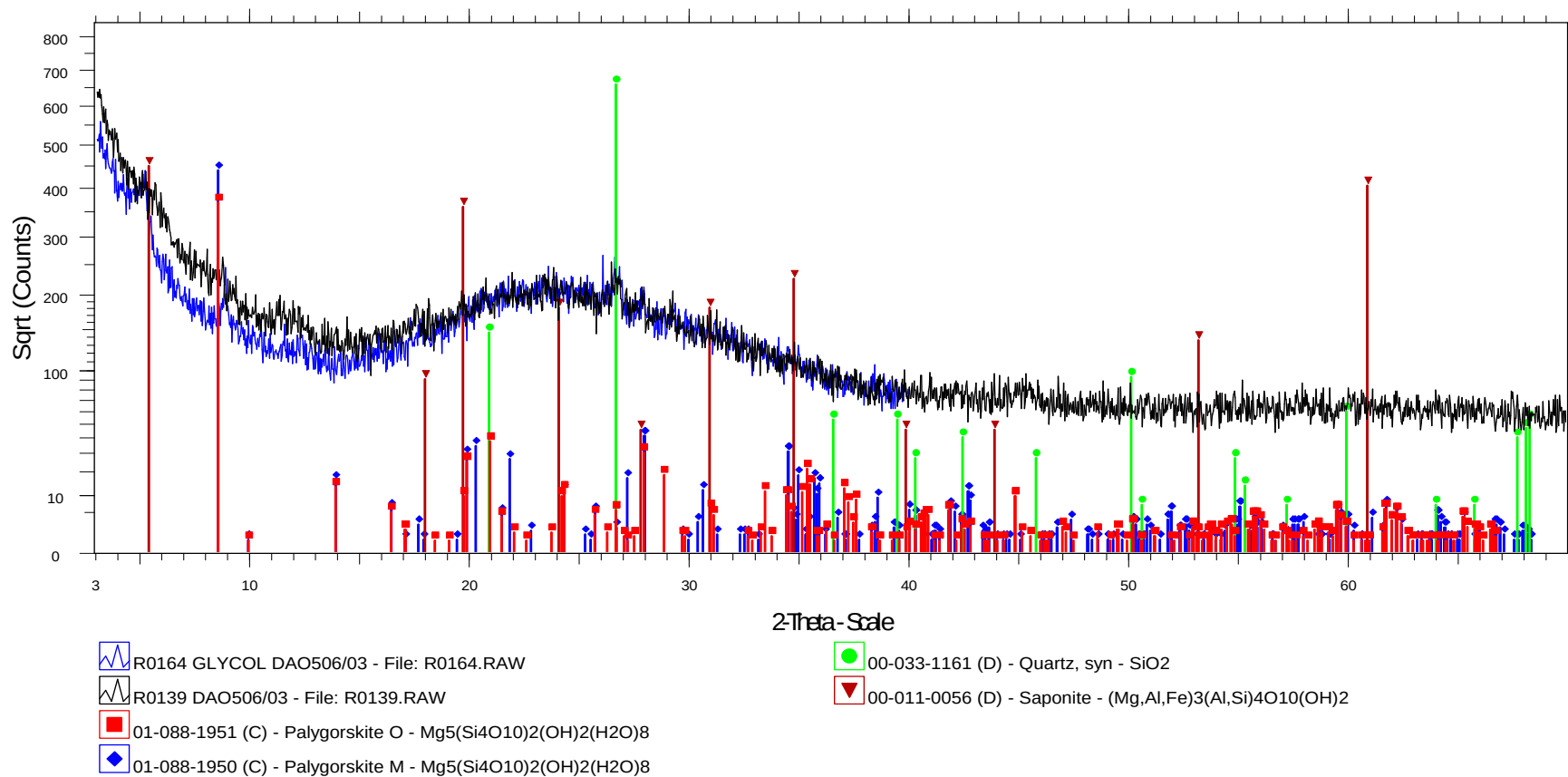
R0068 DA0506/01 <63



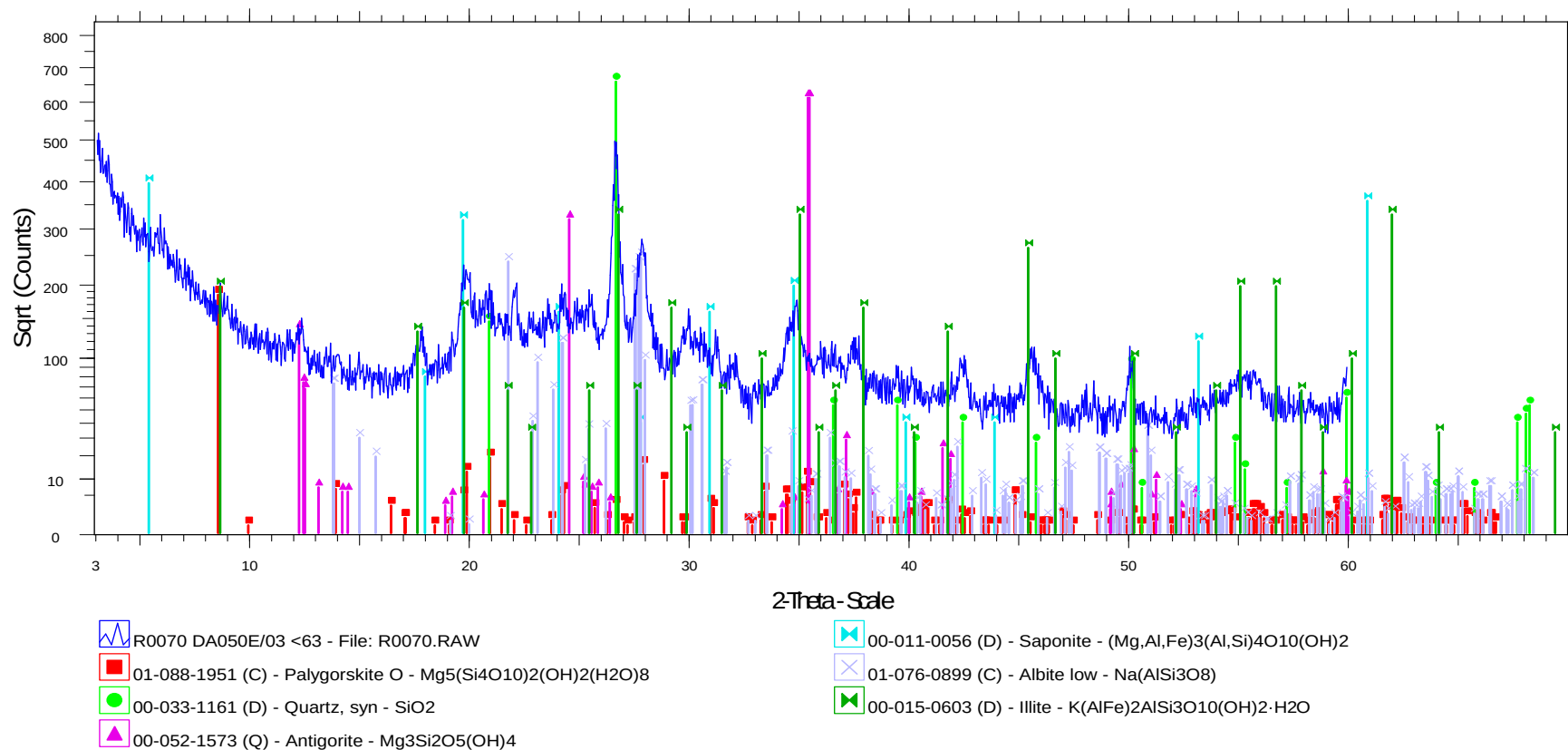
R0163 GLYCOL DAO506/02



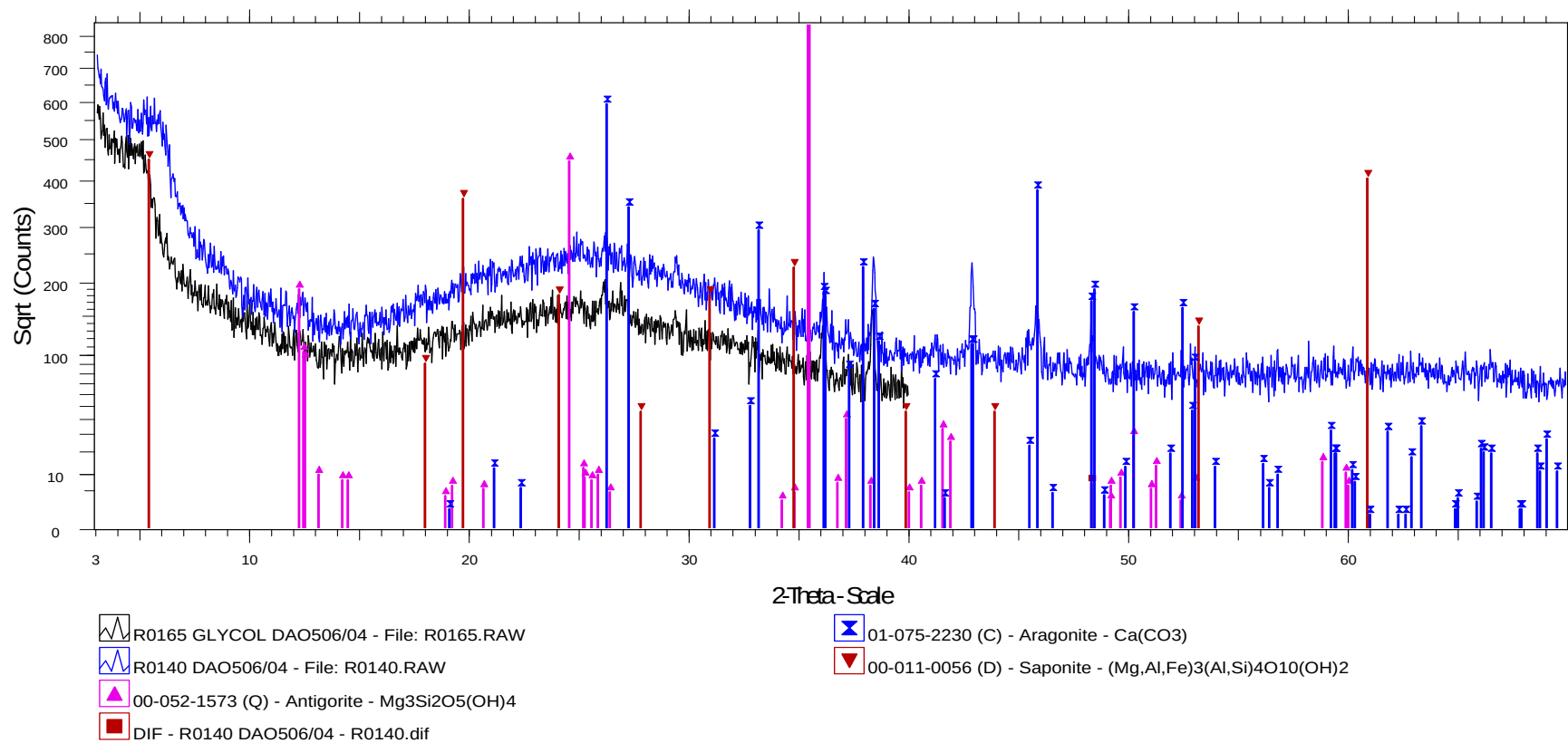
R0069 DA0506/02 <63



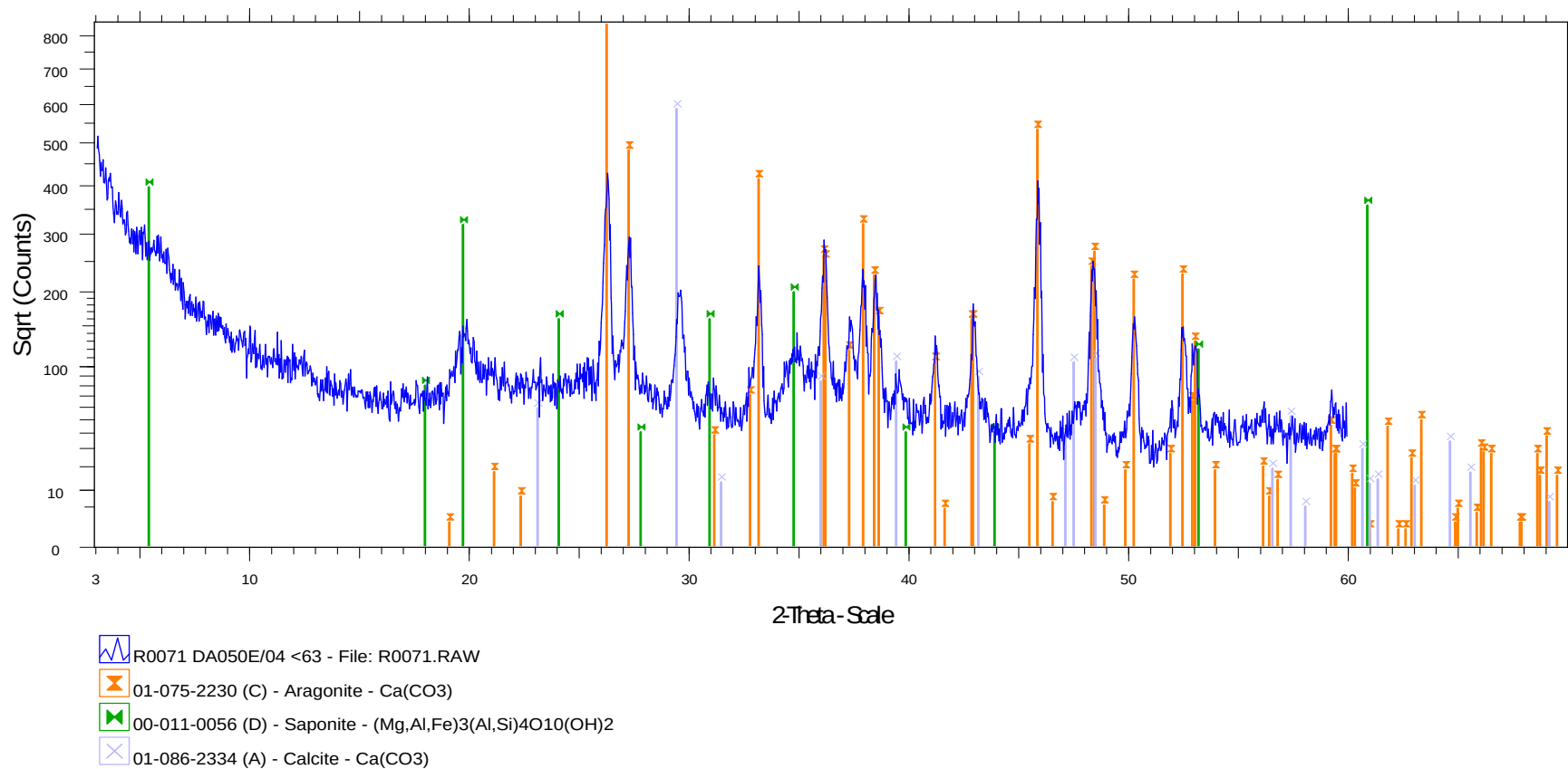
R0164 GLYCOL DAO506/03



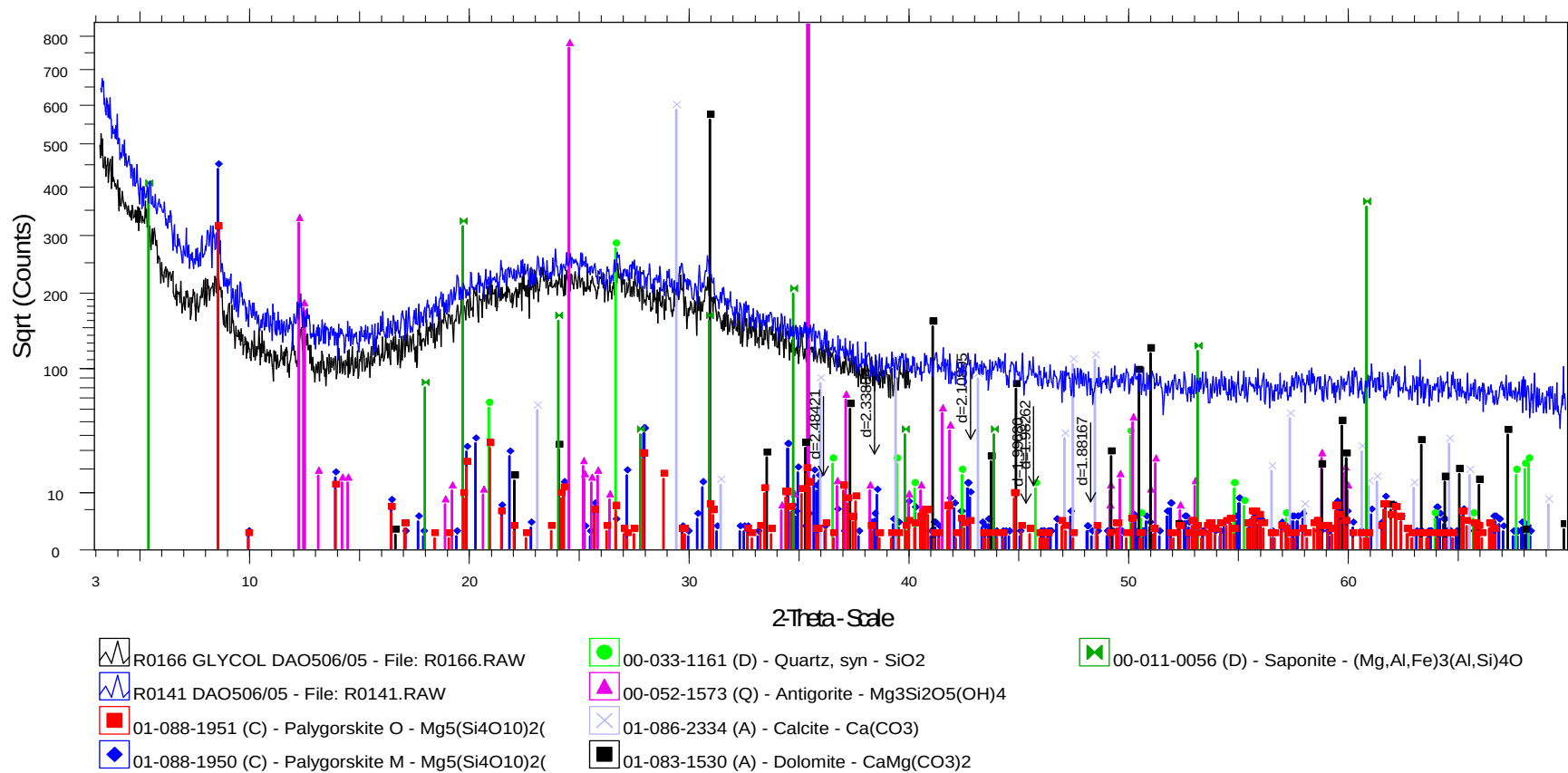
R0070 DA050E/03 <63



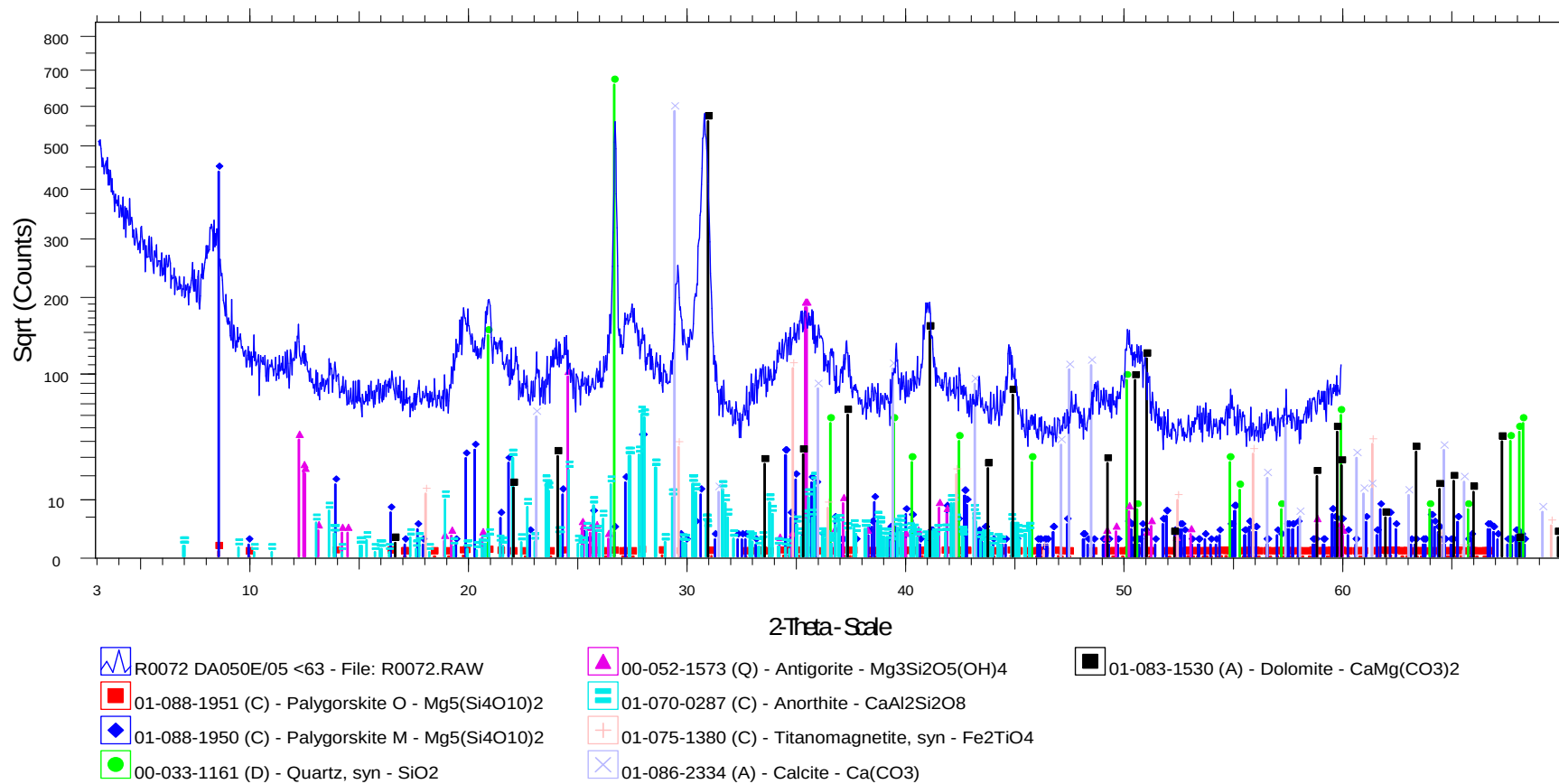
R0165 GLYCOL DAO506/04



R0071 DA050E/04 <63



R0166 GLYCOL DAO506/05



R0072 DA050E/05 <63

2. Πίνακες αναλύσεων XRD

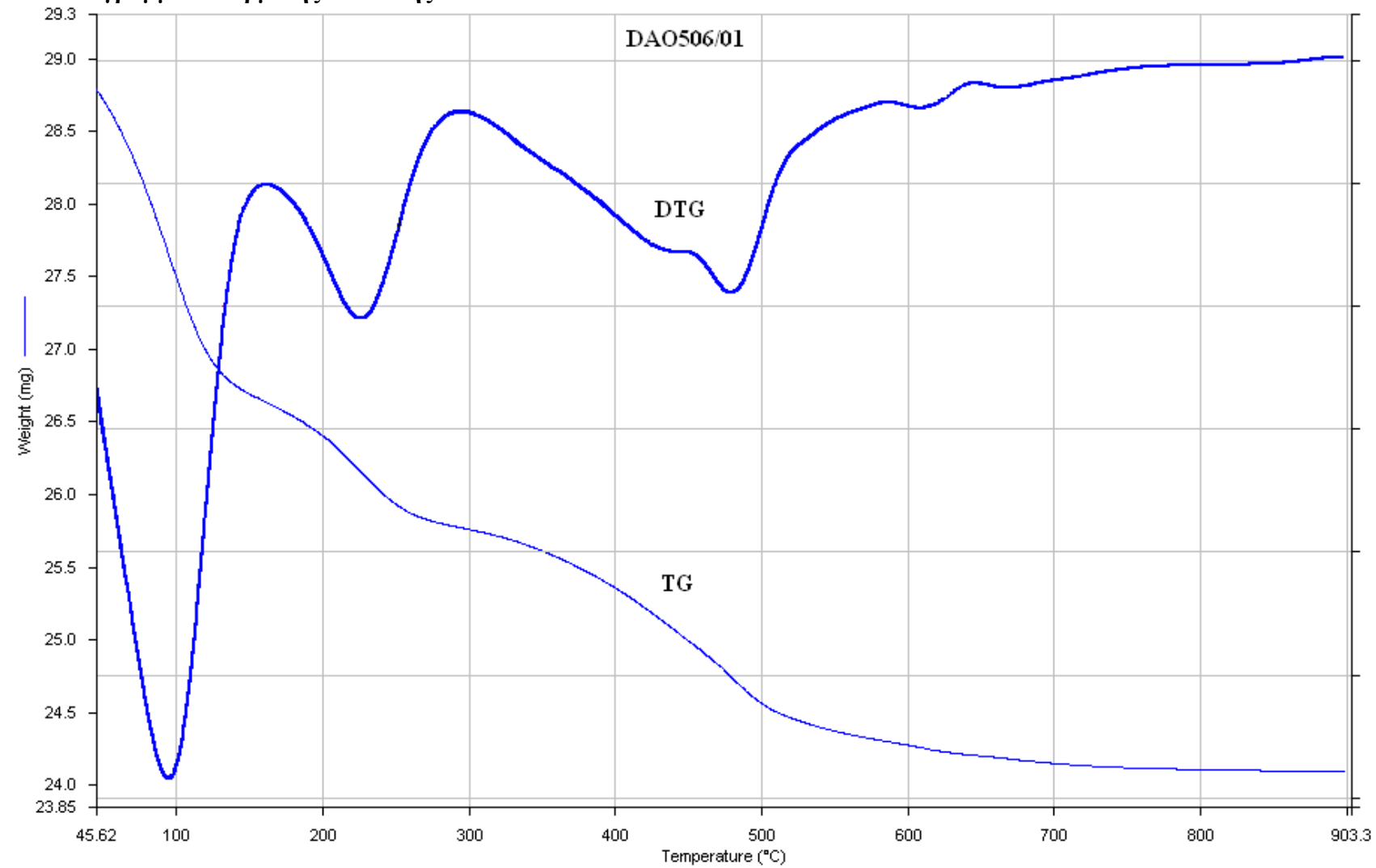
/	Palygorskite	Saponite	Antigorite	Dolomite	Aragonite	Calcite	Illite	Quartz
01	+++++	++	+	-	-	-	-	ίχνη
02	+++++	-	ίχνη	-	-	-	-	ίχνη
03	+	+	-	-	-	-	-	+
04	-	++	ίχνη	-	+	-	-	-
05	+++	+	+	+	-	ίχνη	-	ίχνη

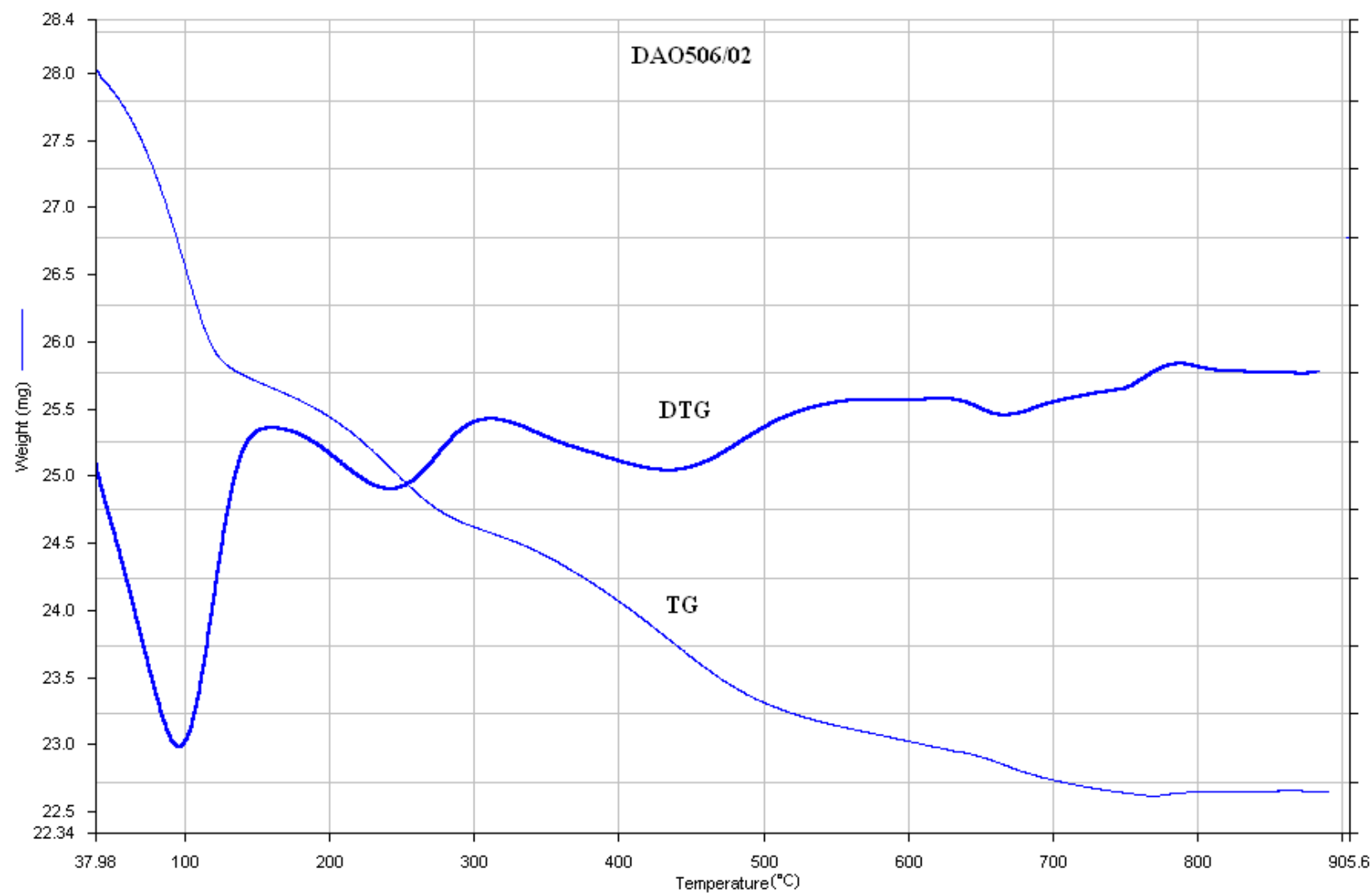
Πίνακας 2.1: ανάλυση XRD κλάσματος -2μm

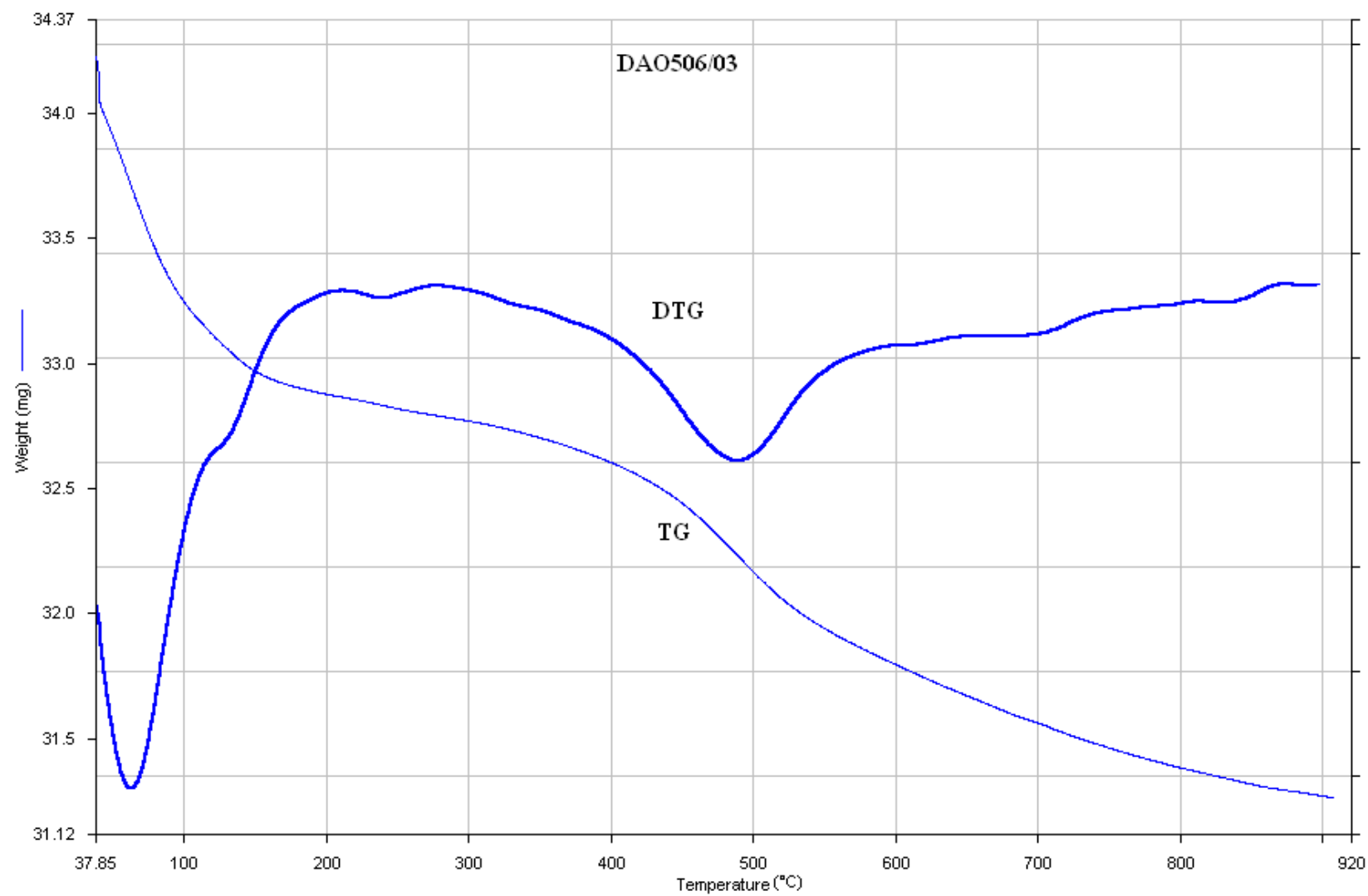
/	Palygorskite	Saponite	Antigorite	Dolomite	Aragonite	Calcite	Illite	Albite	Quartz	Anorthite
01	++++	-	+	-	-	-	-	-	+	-
02	++++	-	-	-	-	-	-	-	+	-
03	+	+	+	-	-	-	+	ίχνη	++	-
04	-	+	-	-	+++	+	-	-	-	-
05	+++	-	ίχνη	++	-	+	-	-	+	+

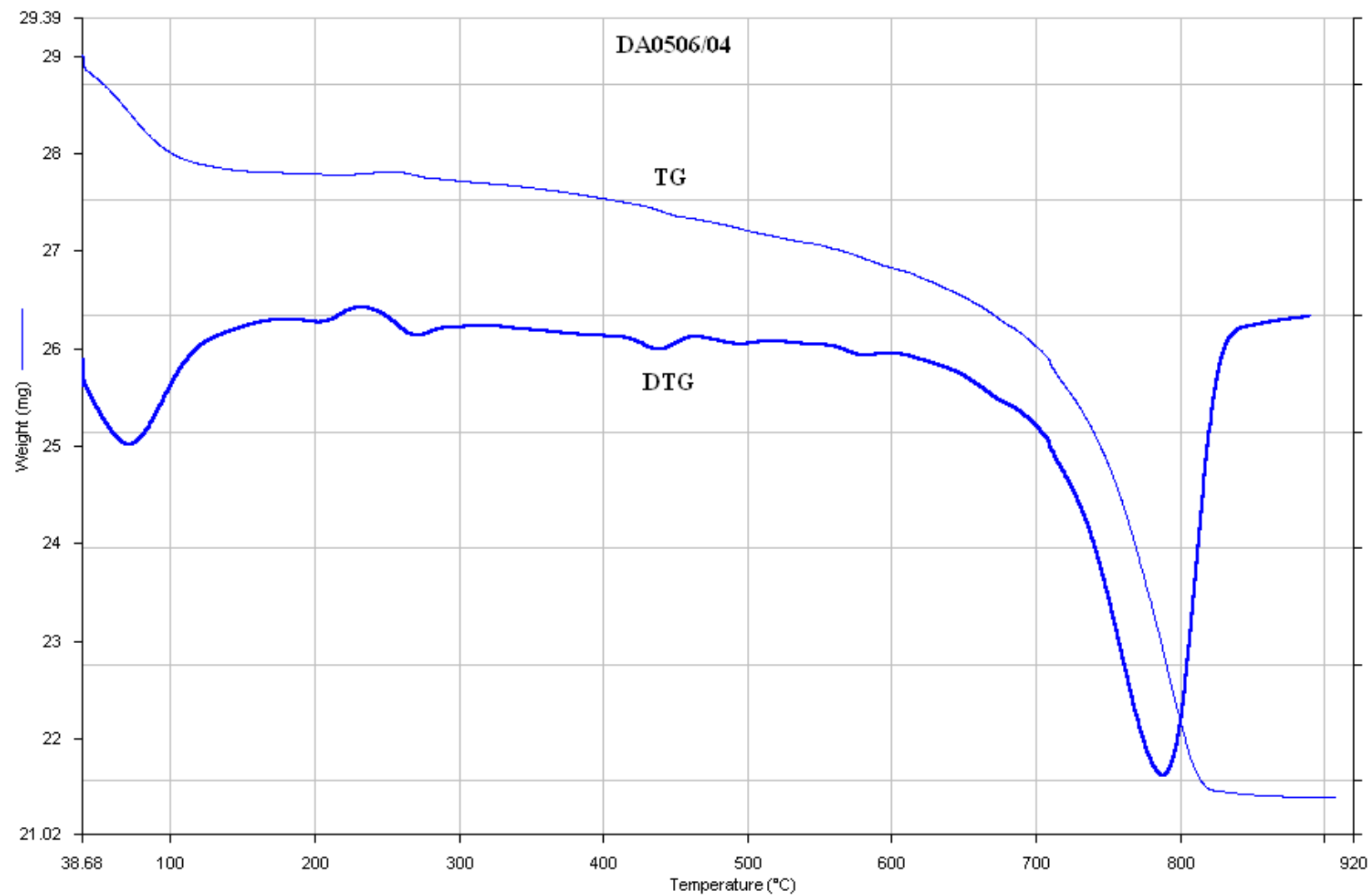
Πίνακας 2.2: ανάλυση XRD κλάσματος -63μm

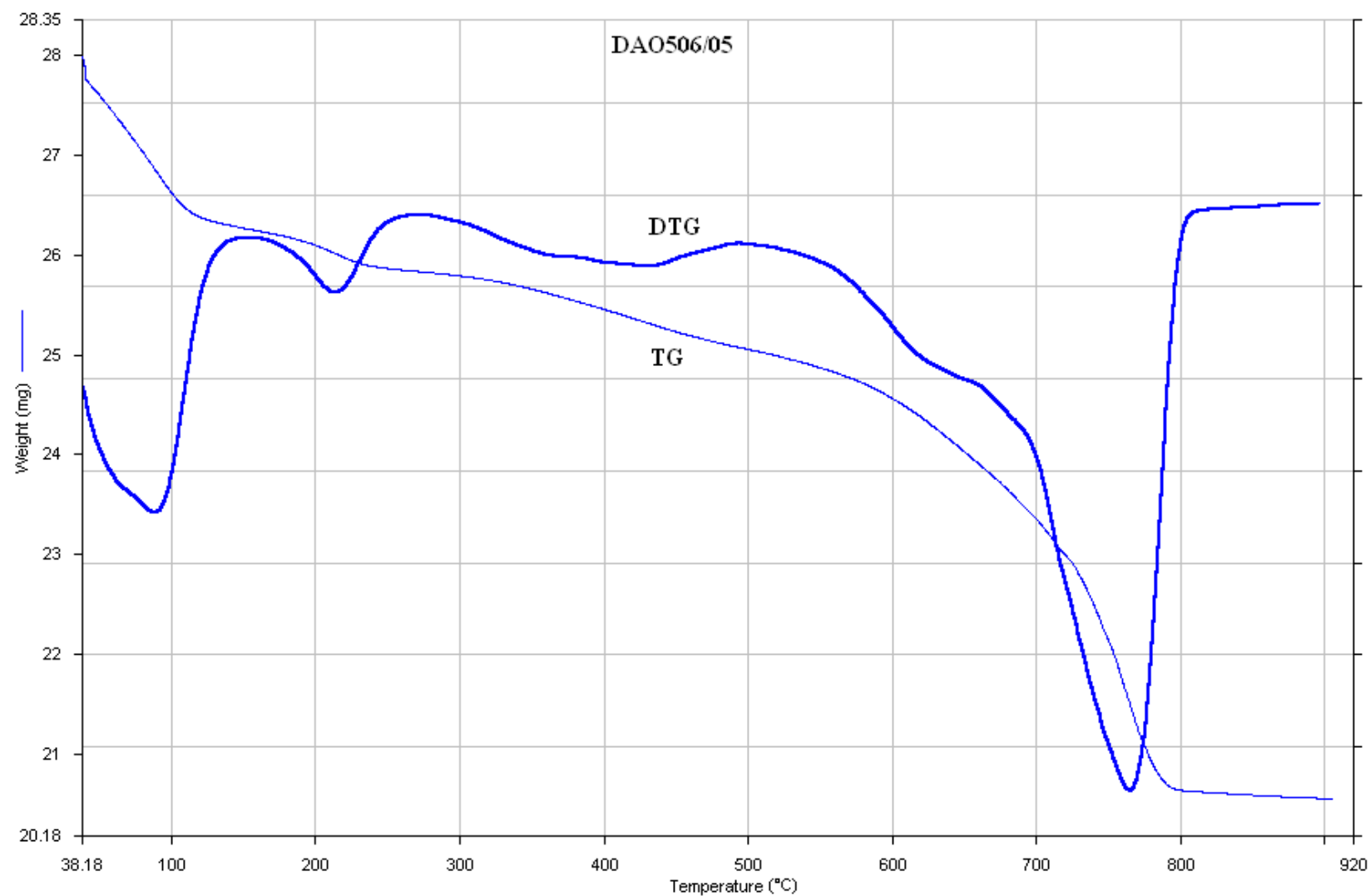
3. Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης TG και DTG











4. Αποτελέσματα και διαγράμματα των κοκκομετρικών αναλύσεων

Κωδικός δείγματος DA0506/01

- Μέτρηση υγρασίας

Μάζα πριν την ξήρανση : 19,85 gr

Μάζα μετά την ξήρανση : 16,04 gr

Ποσοστό υγρασίας : 19,20 %

- Μέθοδος υγρής κοσκίνισης

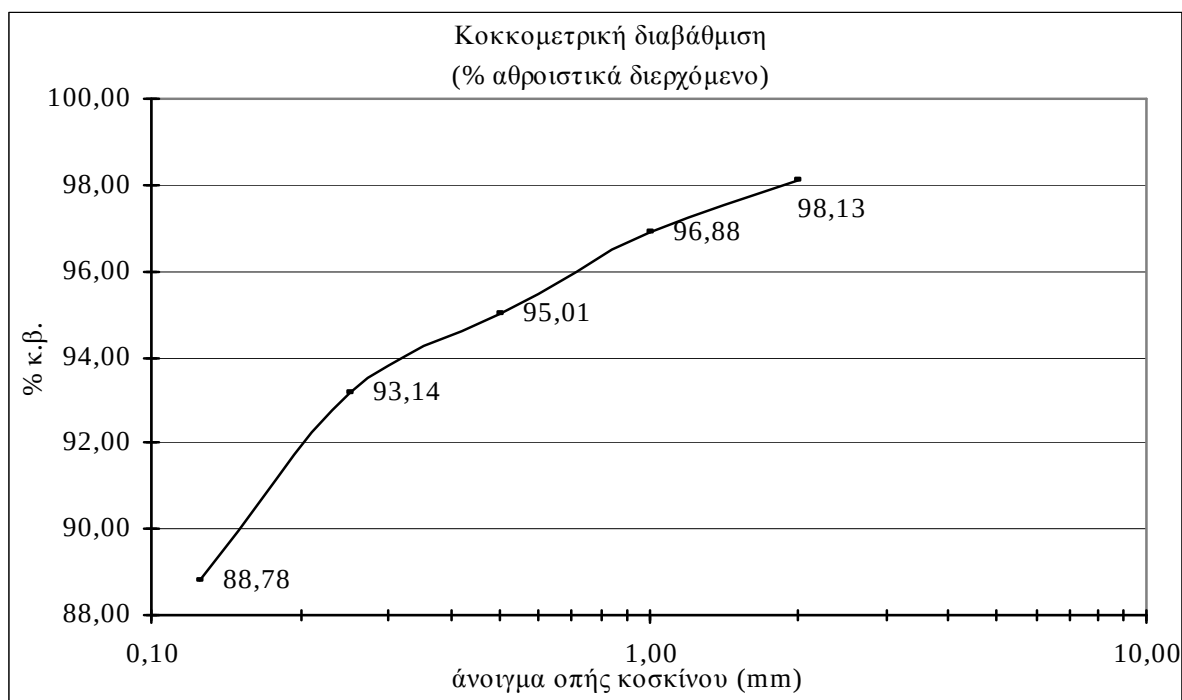
Μάζα μετά την ξήρανση : $M_i = 16,04\text{gr}$

Μάζα μετά την έκπλυση : $M_f = 15,92\text{gr}$

Απώλειες κατά την έκπλυση : $M_i - M_f = 0,12\text{gr}$

Μάζα υλικού φυγοκέντρισης : 12,92 gr

Μέγεθος οπής κοσκίνων mm	Βάρος συγκρατούμενου υλικού (R_i) gr	Βάρος % συγκρατούμε- νου υλικού $R_i/M_i \times 100$	Βάρος % αθροιστικό δι- ερχόμενο $100 - (R_i/M_i \times 100)$
2,00	0,30	1,87	98,13
1,00	0,20	1,25	96,88
0,500	0,30	1,87	95,01
0,250	0,30	1,87	93,14
0,125	0,70	4,36	88,78
βάση	14,12	88,03	
Ποσοστό % λεπτόκοκκου υλικού που διέρχεται από το κόσκινο 125 μm : 88,78 %			



Κωδικός δείγματος DA0506/02

- Μέτρηση υγρασίας**

Μάζα πριν την ξήρανση : 19,15 gr

Μάζα μετά την ξήρανση : 17,00 gr

Ποσοστό υγρασίας : 11,22 %

- Μέθοδος υγρής κοσκίνισης**

Μάζα μετά την ξήρανση : $M_i = 17,00\text{ gr}$

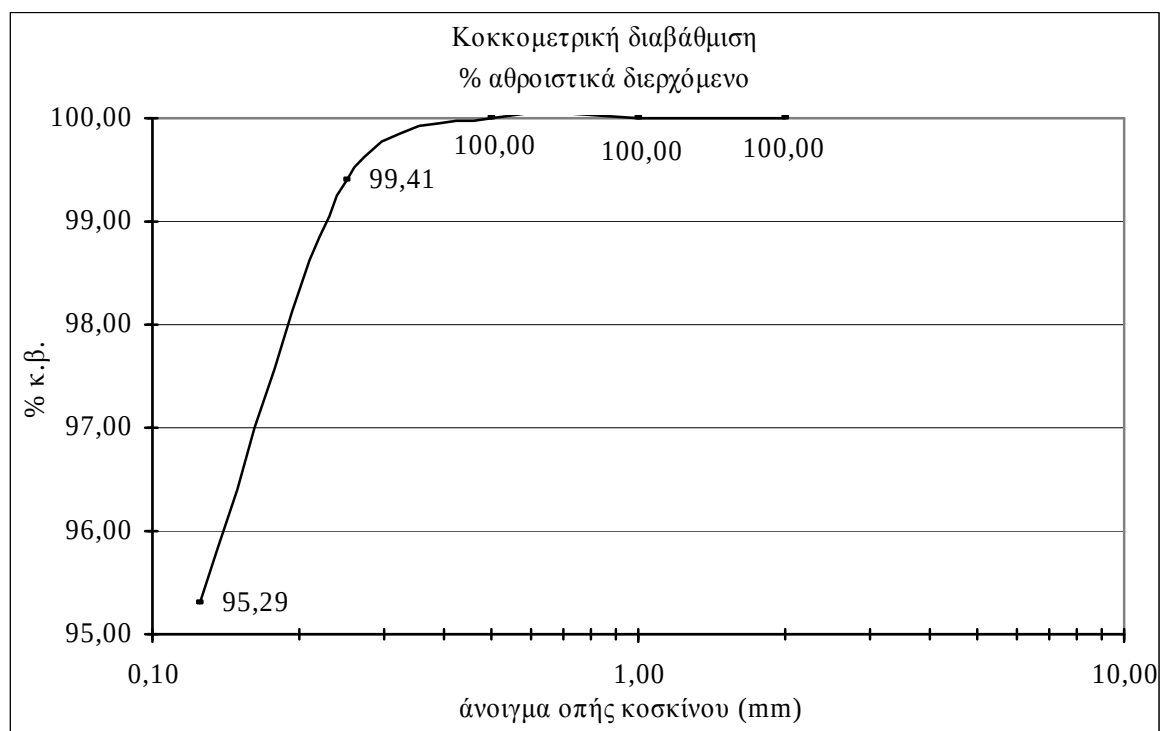
Μάζα μετά την έκπλυση : $M_f = 16,97\text{ gr}$

Απώλειες κατά την έκπλυση : $M_i - M_f = 0,03\text{ gr}$

Μάζα υλικού φυγοκέντρισης : 15,17 gr

Μέγεθος οπής κοσκίνων mm	Βάρος συγκρατούμενου υλικού (R_i) gr	Βάρος % συγκρατούμε- νου υλικού $R_i/M_i \times 100$	Βάρος % αθροιστικό δι- ερχόμενο $100 - (R_i/M_i \times 100)$
2,00	0,00	0,00	100
1,00	0,00	0,00	100
0,500	0,00	0,00	100
0,250	0,10	0,59	99,41
0,125	0,70	4,12	95,29
βάση	16,17	95,12	

Ποσοστό % λεπτόκοκκου υλικού που διέρχεται από το κόσκινο 125 μm : 95,29 %



Κωδικός δείγματος DA0506/03

- Μέτρηση υγρασίας**

Μάζα πριν την ξήρανση : 25,19 gr

Μάζα μετά την ξήρανση : 21,92 gr

Ποσοστό υγρασίας : 13,00 %

- Μέθοδος υγρής κοσκίνισης**

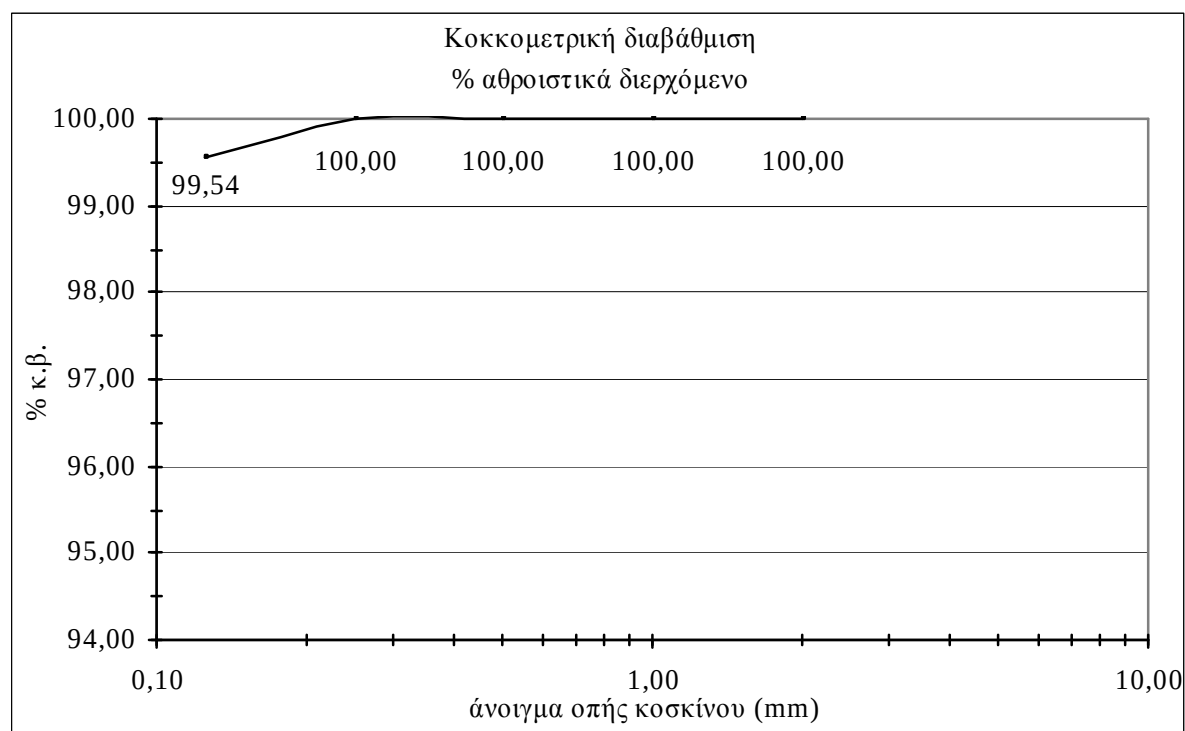
Μάζα μετά την ξήρανση : $M_i = 21,92\text{ gr}$

Μάζα μετά την έκπλυση : $M_f = 21,83\text{ gr}$

Απώλειες κατά την έκπλυση : $M_i - M_f = 0,09\text{ gr}$

Μάζα υλικού φυγοκέντρισης : 21,53 gr

Μέγεθος οπής κοσκίνων mm	Βάρος συγκρατούμενου υλικού (R_i) gr	Βάρος % συγκρατούμε- νου υλικού $R_i/M_i \times 100$	Βάρος % αθροιστικό δι- ερχόμενο $100 - (R_i/M_i \times 100)$
2,00	0,00	0,00	100
1,00	0,00	0,00	100
0,500	0,00	0,00	100
0,250	0,00	0,00	100
0,125	0,10	0,46	99,54
βάση	21,73	99,13	
Ποσοστό % λεπτόκοκκου υλικού που διέρχεται από το κόσκινο 125 μm : 99,54 %			



Κωδικός δείγματος DA0506/04

- Μέτρηση υγρασίας**

Μάζα πριν την ξήρανση : 21,08 gr

Μάζα μετά την ξήρανση : 11,94 gr

Ποσοστό υγρασίας : 43,35 %

- Μέθοδος υγρής κοσκίνισης**

Μάζα μετά την ξήρανση : $M_i = 11,94\text{gr}$

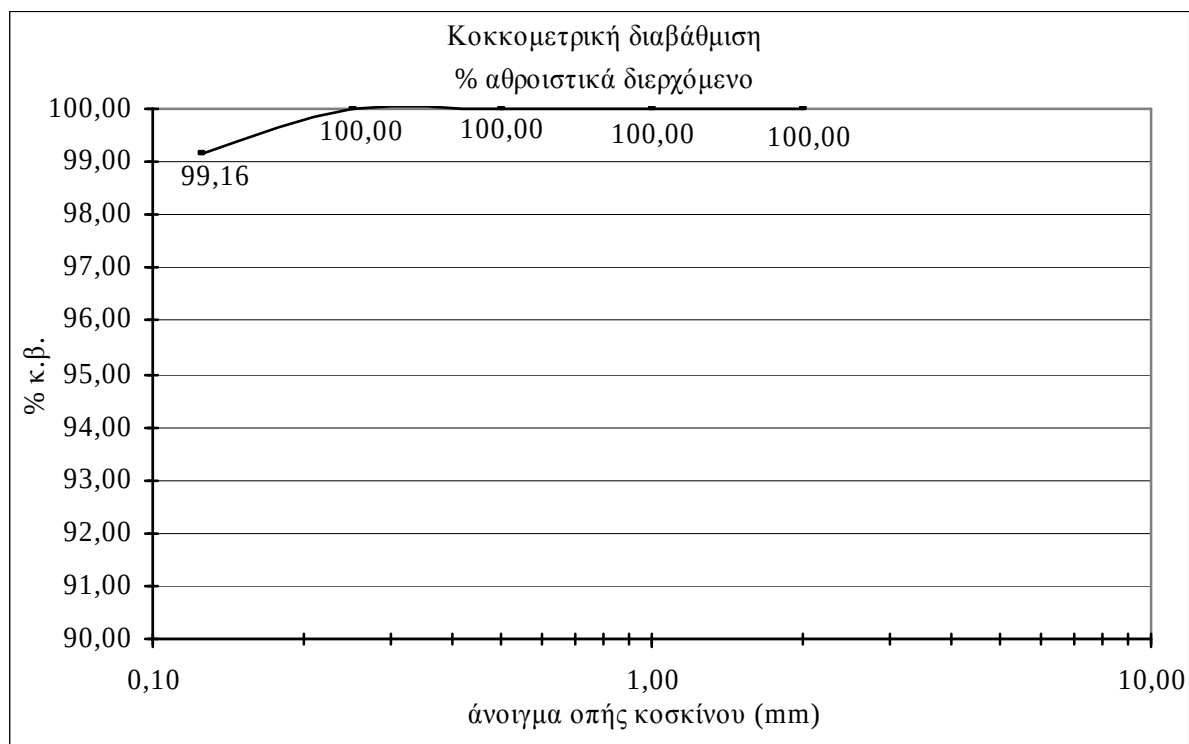
Μάζα μετά την έκπλυση : $M_f = 11,77\text{gr}$

Απώλειες κατά την έκπλυση : $M_i - M_f = 0,07\text{gr}$

Μάζα υλικού φυγοκέντρισης : 11,67 gr

Μέγεθος οπής κοσκίνων mm	Βάρος συγκρατούμενου υλικού (R_i) gr	Βάρος % συγκρατούμε- νου υλικού $R_i/M_i \times 100$	Βάρος % αθροιστικό δι- ερχόμενο $100 - (R_i/M_i \times 100)$
2,00	0,00	0,00	100
1,00	0,00	0,00	100
0,500	0,00	0,00	100
0,250	0,00	0,00	100
0,125	0,10	0,84	99,16
βάση	11,77	98,58	

Ποσοστό % λεπτόκοκκου υλικού που διέρχεται από το κόσκινο 125 μm : 99,16 %



Κωδικός δείγματος DA0506/05• **Μέτρηση υγρασίας**

Μάζα πριν την ξήρανση : 23,16 gr

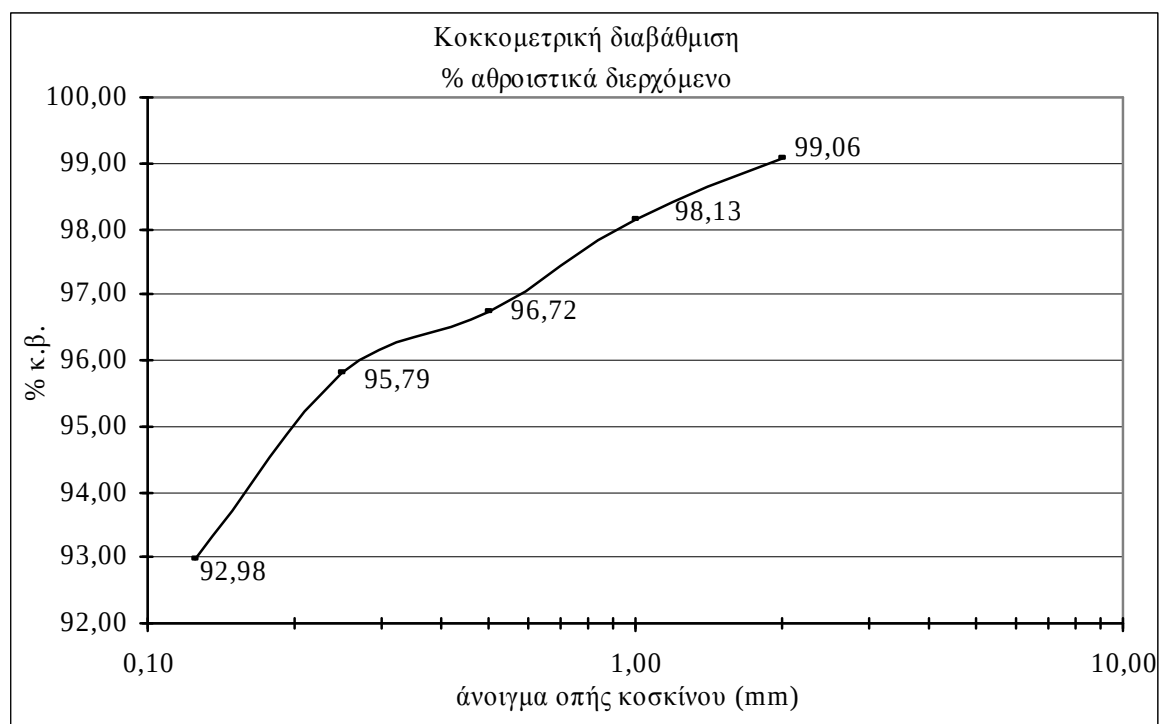
Μάζα μετά την ξήρανση : 21,37 gr

Ποσοστό υγρασίας : 7,72 %

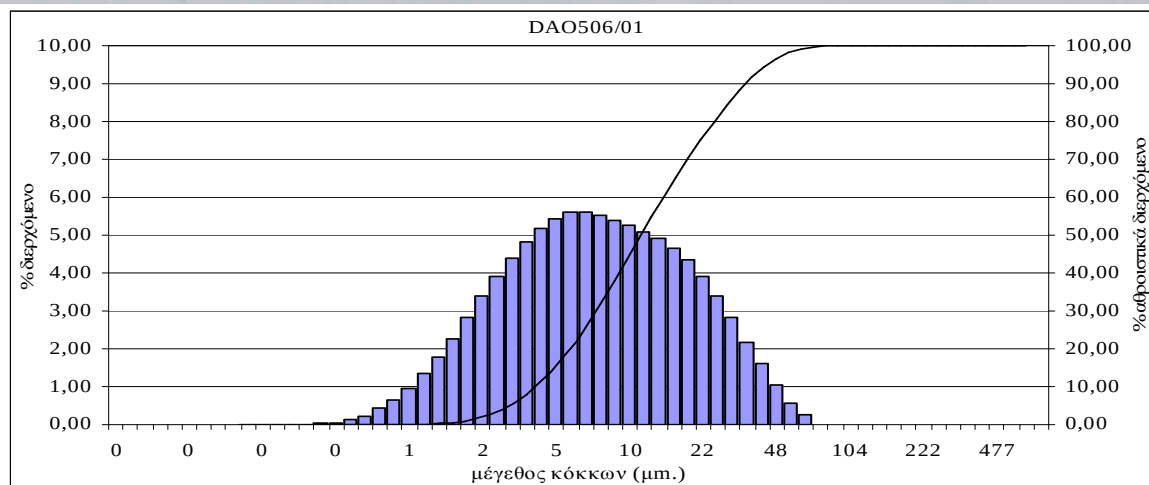
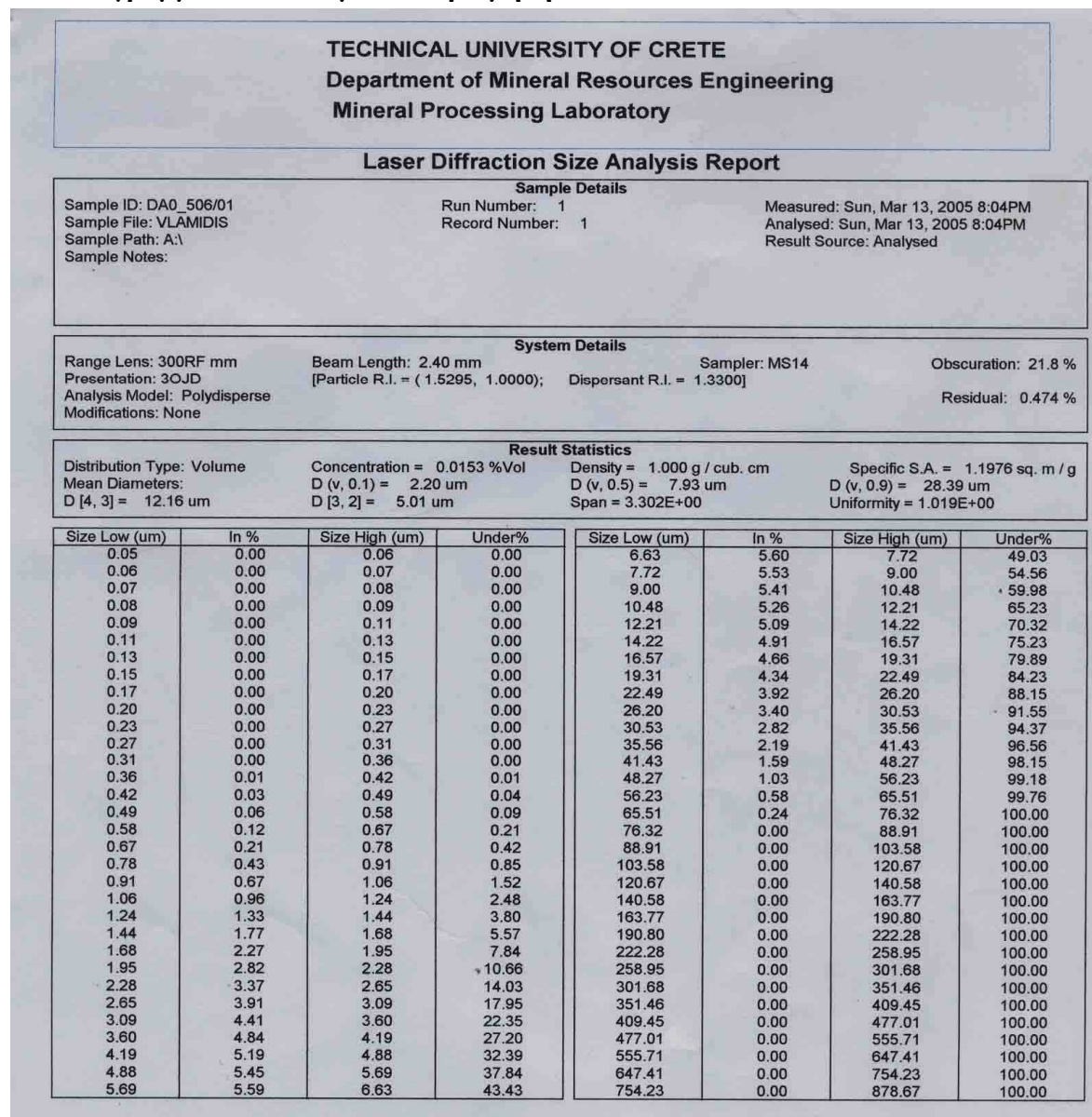
• **Μέθοδος υγρής κοσκίνισης**Μάζα μετά την ξήρανση : $M_i = 21,37\text{ gr}$ Μάζα μετά την έκπλυση : $M_f = 21,30\text{ gr}$ Απώλειες κατά την έκπλυση : $M_i - M_f = 0,07\text{ gr}$

Μάζα υλικού φυγοκέντρισης : 16,27 gr

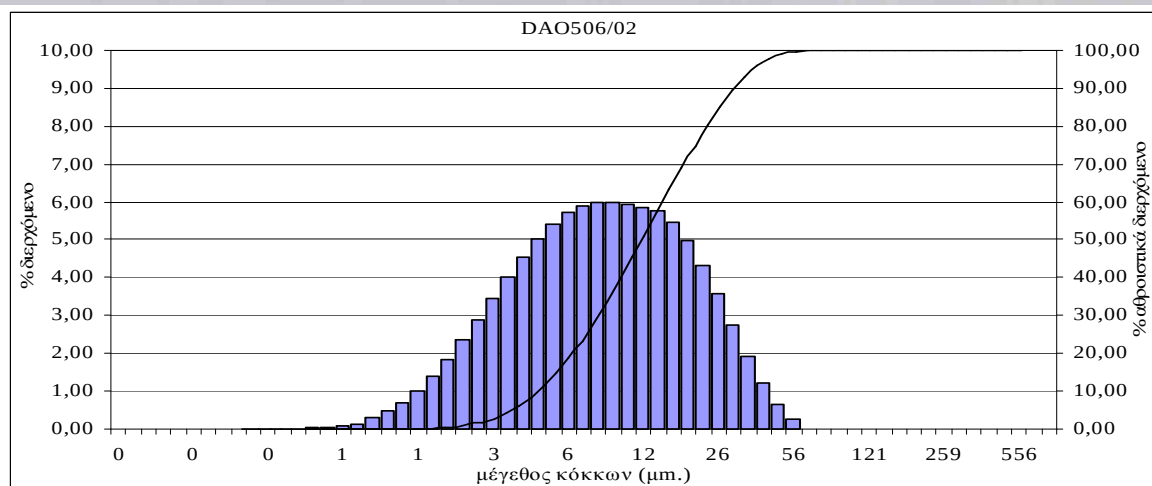
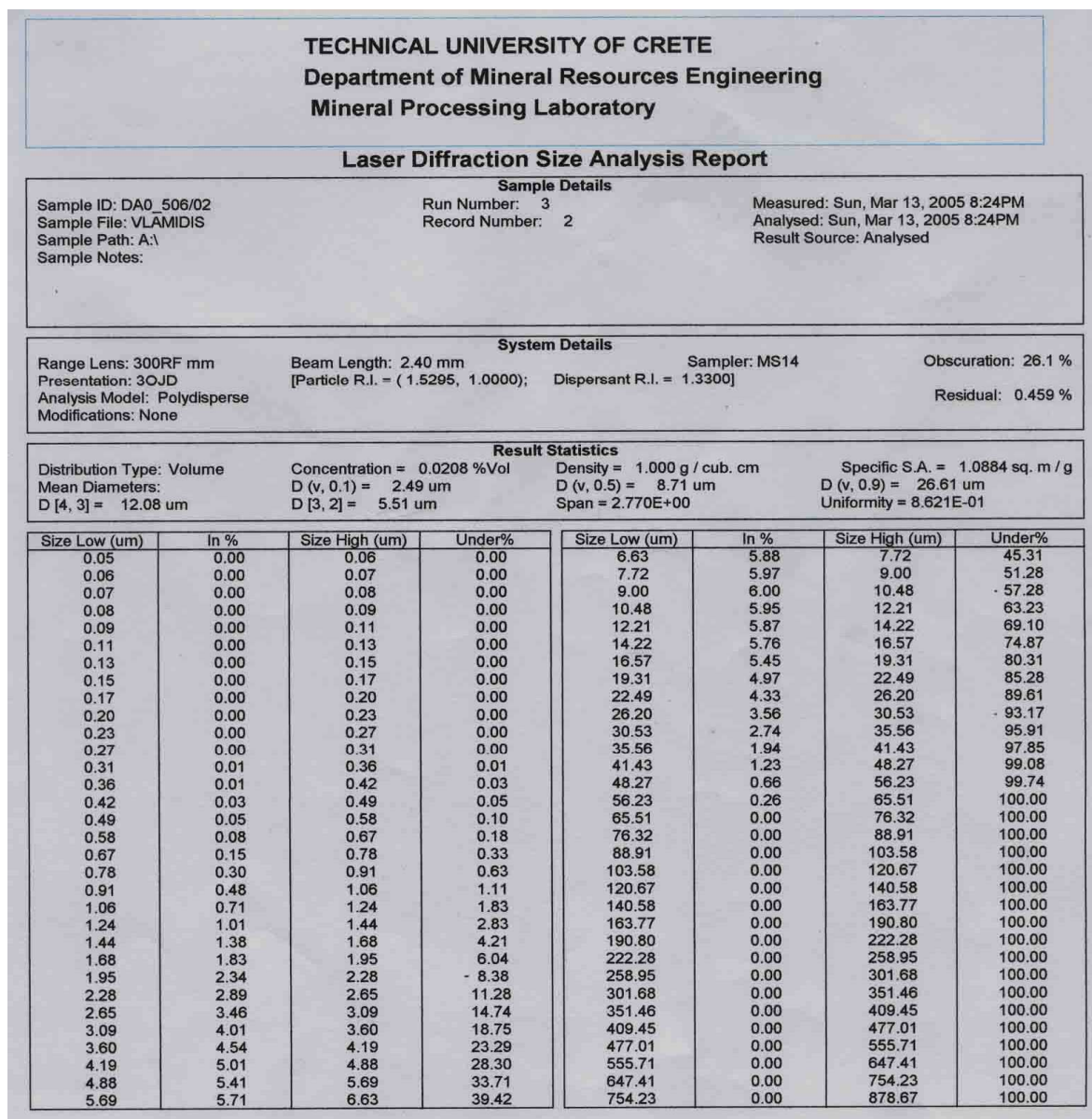
Μέγεθος οπής κοσκίνων mm	Βάρος συγκρατούμενου υλικού (R_i) gr	Βάρος % συγκρατούμε- νου υλικού $R_i/M_i \times 100$	Βάρος % αθροιστικό δι- ερχόμενο $100 - (R_i/M_i \times 100)$
2,00	0,20	0,94	99,06
1,00	0,20	0,94	98,13
0,500	0,30	1,40	96,72
0,250	0,20	0,94	95,79
0,125	0,60	2,81	92,98
βάση	19,80	92,65	

Ποσοστό % λεπτόκοκκου υλικού που διέρχεται από το κόσκινο 125 μm : 92,98 %

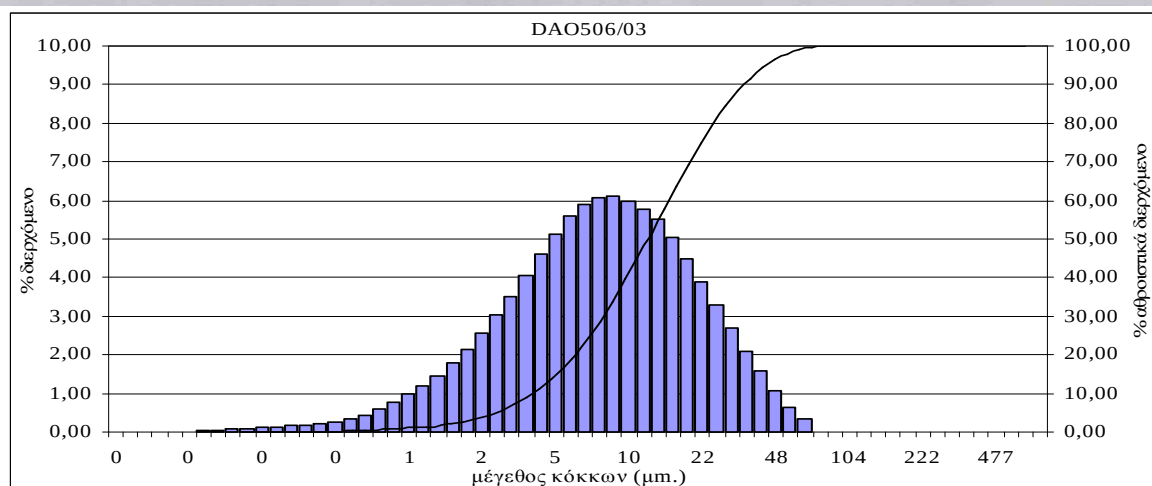
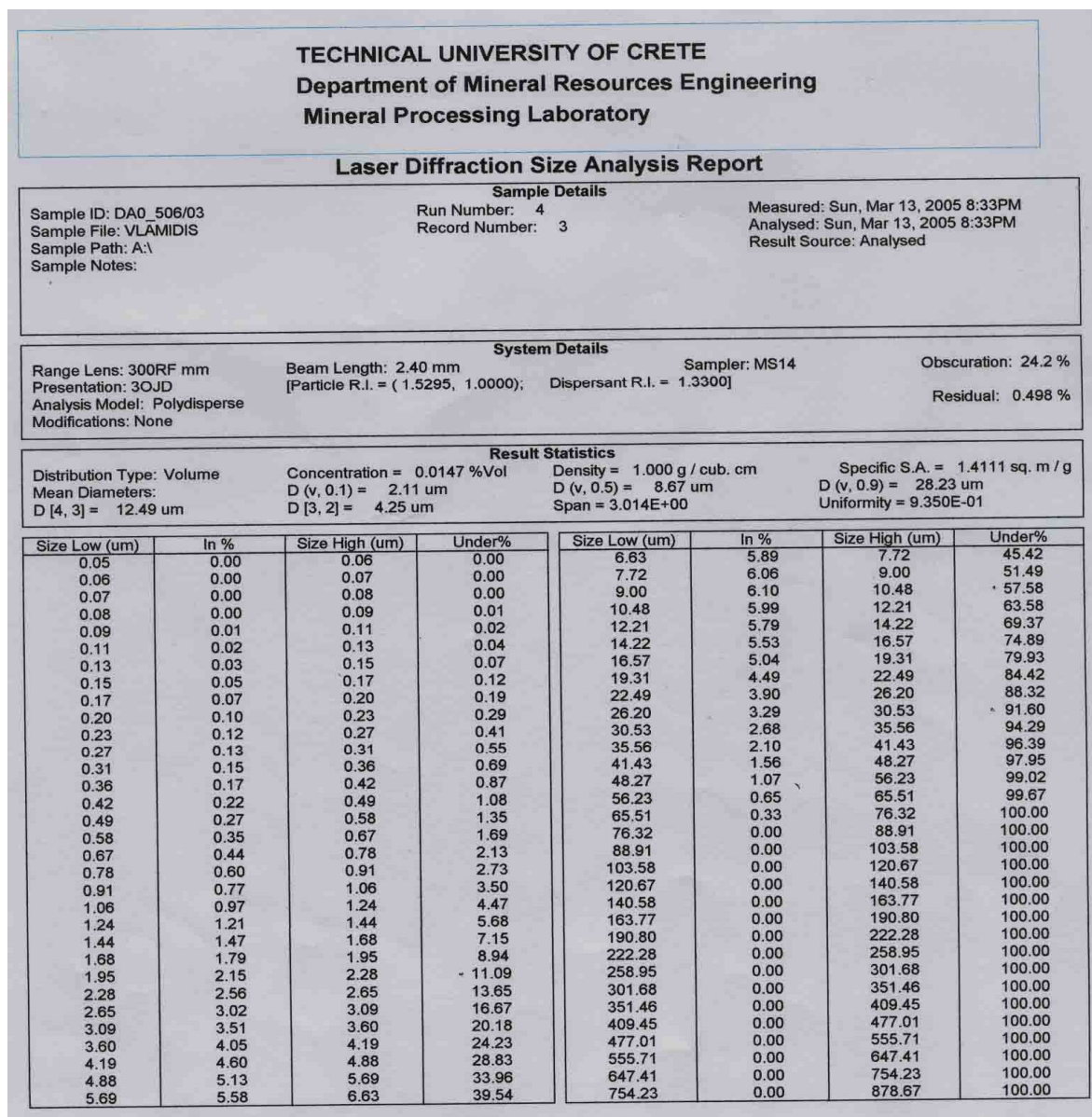
5. Διαγράμματα κατανομών απარიθμητή Laser



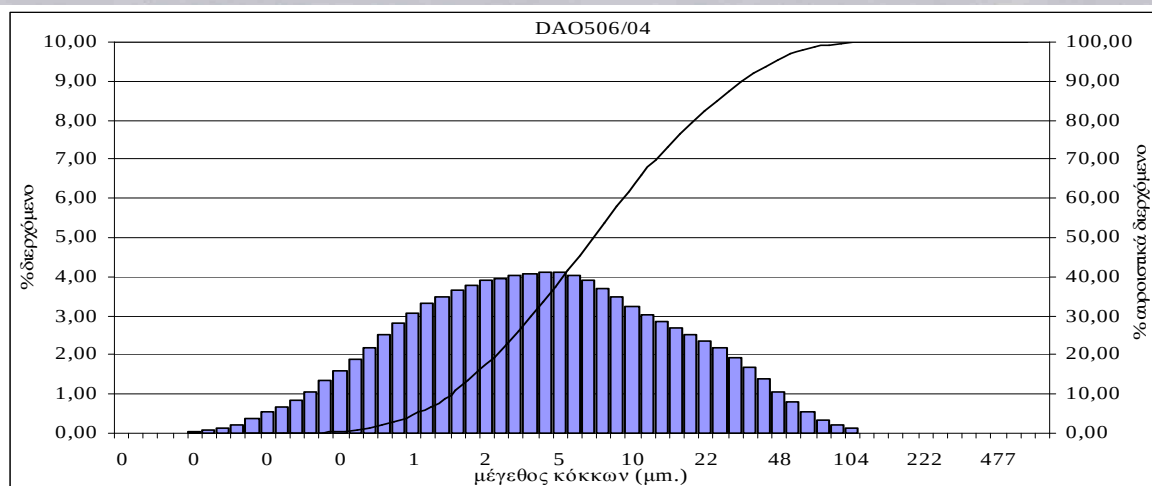
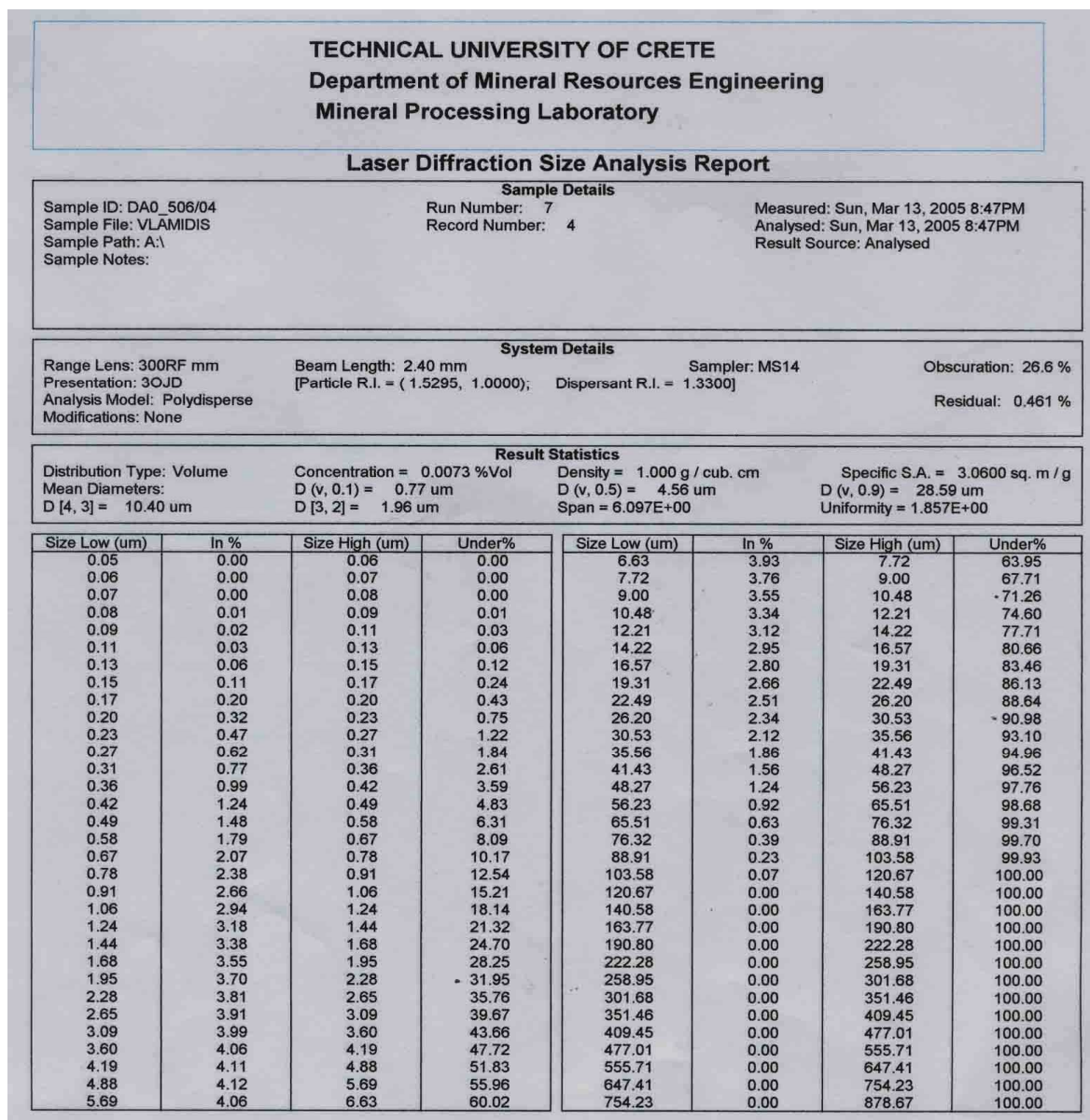
Φύλλο 5.1: Μέτρηση απარიθμητή Laser δείγματος DAO506/01



Φύλλο 5.2: Μέτρηση απριθμητή Laser δείγματος DAO506/02



Φύλλο 5.3: Μέτρηση απαριθμητή Laser δείγματος DAO506/03



Φύλλο 5.4: Μέτρηση απარიθμητή Laser δείγματος DAO506/04

TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE
Department of Mineral Resources Engineering
Mineral Processing Laboratory

Laser Diffraction Size Analysis Report

Sample ID: DA0_506/05.1
 Sample File: VLAMIDIS
 Sample Path: A:\
 Sample Notes:

Sample Details
 Run Number: 11
 Record Number: 6

Measured: Sun, Mar 13, 2005 9:04PM
 Analysed: Sun, Mar 13, 2005 9:04PM
 Result Source: Analysed

Range Lens: 300RF mm
 Presentation: 3OJD
 Analysis Model: Polydisperse
 Modifications: None

System Details
 Beam Length: 2.40 mm
 [Particle R.I. = (1.5295, 1.0000); Dispersant R.I. = 1.3300]

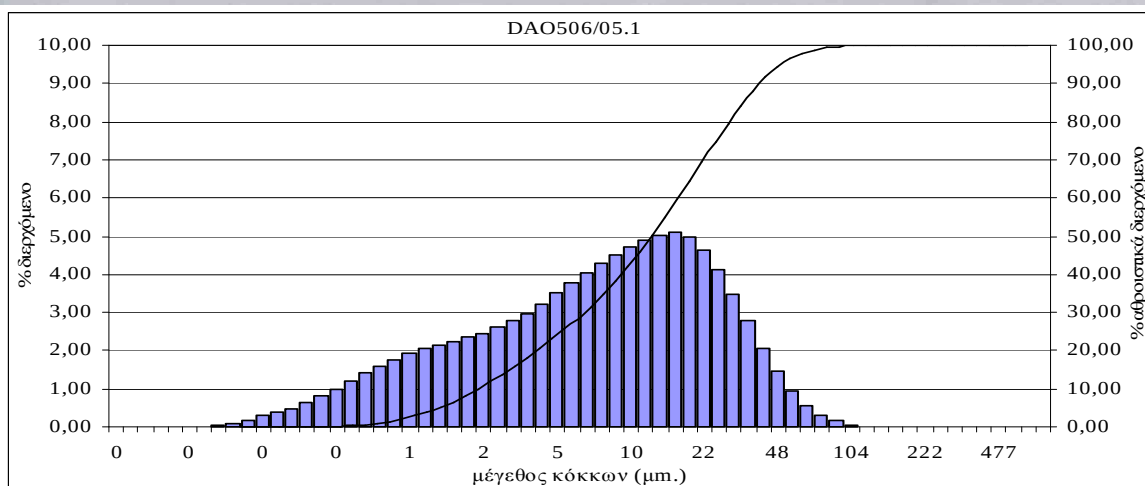
Sampler: MS14

Obscuration: 29.0 %

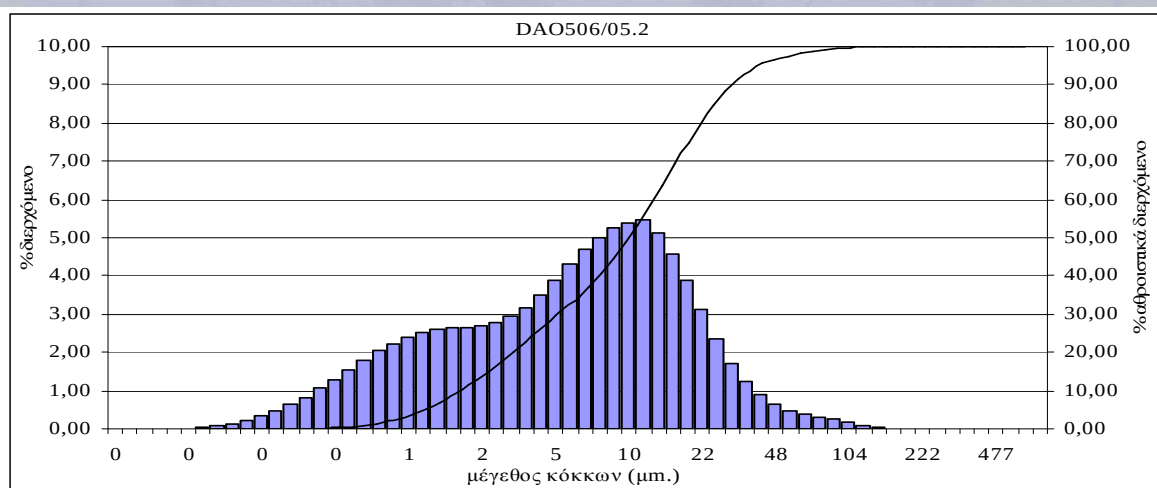
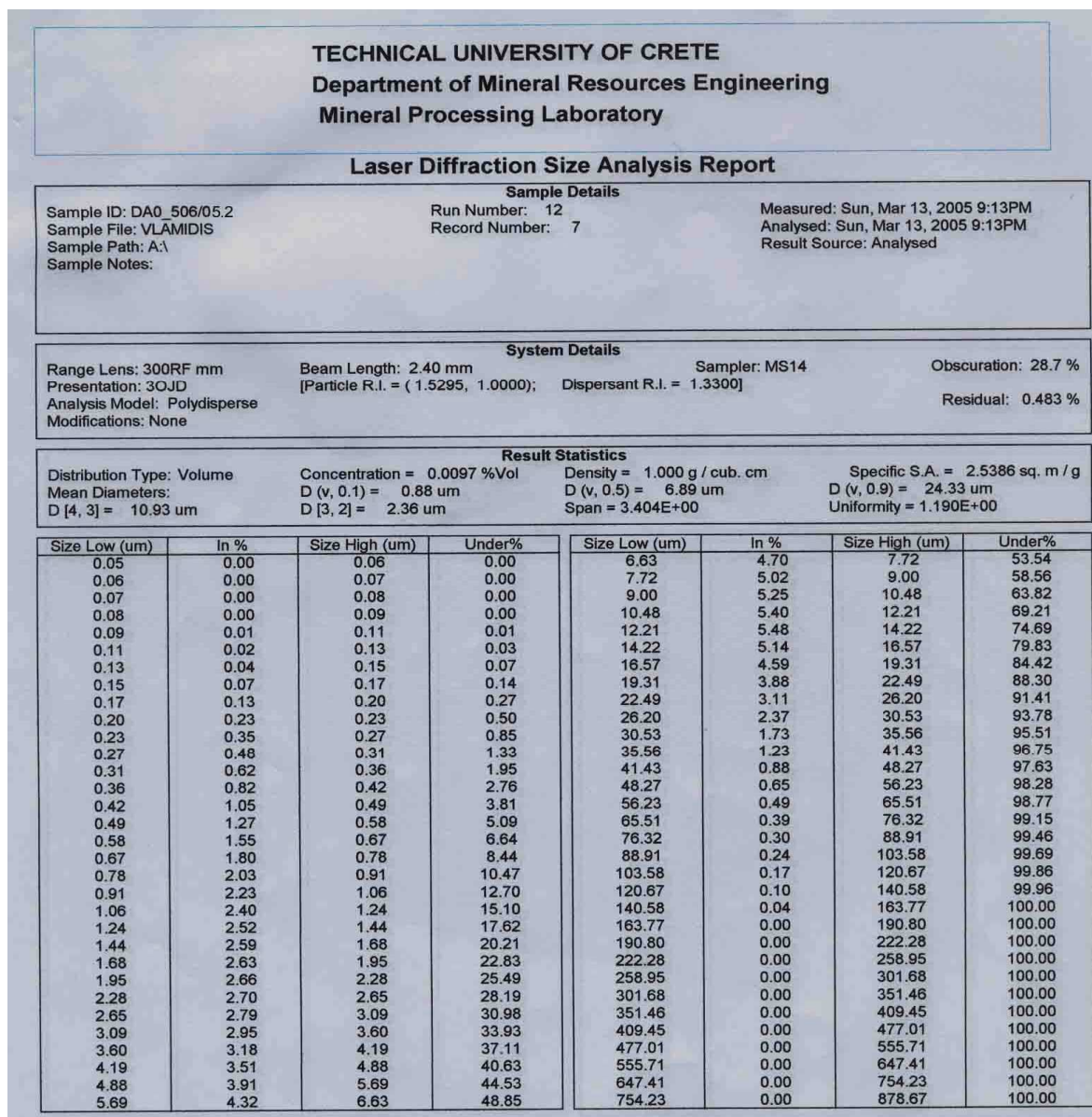
Residual: 0.558 %

Result Statistics
 Distribution Type: Volume
 Mean Diameters:
 D [4, 3] = 13.77 μm
 Concentration = 0.0119 %Vol
 D (v, 0.1) = 1.07 μm
 D [3, 2] = 2.87 μm
 Density = 1.000 g / cub. cm
 D (v, 0.5) = 8.92 μm
 Span = 3.575E+00
 Specific S.A. = 2.0893 sq. m / g
 D (v, 0.9) = 32.97 μm
 Uniformity = 1.147E+00

Size Low (μm)	In %	Size High (μm)	Under%	Size Low (μm)	In %	Size High (μm)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	6.63	4.04	7.72	45.95
0.06	0.00	0.07	0.00	7.72	4.28	9.00	50.23
0.07	0.00	0.08	0.00	9.00	4.51	10.48	54.73
0.08	0.00	0.09	0.00	10.48	4.71	12.21	59.44
0.09	0.00	0.11	0.00	12.21	4.88	14.22	64.32
0.11	0.01	0.13	0.01	14.22	5.02	16.57	69.34
0.13	0.02	0.15	0.03	16.57	5.12	19.31	74.46
0.15	0.04	0.17	0.08	19.31	4.97	22.49	79.43
0.17	0.09	0.20	0.17	22.49	4.62	26.20	84.05
0.20	0.17	0.23	0.34	26.20	4.11	30.53	88.16
0.23	0.28	0.27	0.62	30.53	3.47	35.56	91.64
0.27	0.38	0.31	1.00	35.56	2.77	41.43	94.41
0.31	0.49	0.36	1.49	41.43	2.08	48.27	96.49
0.36	0.65	0.42	2.13	48.27	1.46	56.23	97.95
0.42	0.83	0.49	2.97	56.23	0.94	65.51	98.89
0.49	1.00	0.58	3.96	65.51	0.55	76.32	99.44
0.58	1.21	0.67	5.17	76.32	0.31	88.91	99.75
0.67	1.40	0.78	6.57	88.91	0.19	103.58	99.94
0.78	1.58	0.91	8.15	103.58	0.06	120.67	100.00
0.91	1.75	1.06	9.90	120.67	0.00	140.58	100.00
1.06	1.91	1.24	11.80	140.58	0.00	163.77	100.00
1.24	2.04	1.44	13.84	163.77	0.00	190.80	100.00
1.44	2.14	1.68	15.98	190.80	0.00	222.28	100.00
1.68	2.24	1.95	18.22	222.28	0.00	258.95	100.00
1.95	2.34	2.28	20.56	258.95	0.00	301.68	100.00
2.28	2.46	2.65	23.02	301.68	0.00	351.46	100.00
2.65	2.60	3.09	25.61	351.46	0.00	409.45	100.00
3.09	2.77	3.60	28.38	409.45	0.00	477.01	100.00
3.60	2.98	4.19	31.36	477.01	0.00	555.71	100.00
4.19	3.24	4.88	34.60	555.71	0.00	647.41	100.00
4.88	3.52	5.69	38.12	647.41	0.00	754.23	100.00
5.69	3.79	6.63	41.91	754.23	0.00	878.67	100.00



Φύλλο 5.5.1: Μέτρηση απεριθμητή Laser δείγματος DAO506/05.1



Φύλλο 5.5.2: Μέτρηση απαριθμητή Laser δείγματος DAO506/05.2

6. Αποτελέσματα αναλύσεων (XRF)

/	Na ₂ O (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	Loss (%)	Final (%)
1	0,00	14,52	0,56	0,31	0,43	0,12	9,24	7,15	65,63	0,60	1,75	100,18
2	0,00	16,93	0,27	0,08	0,35	0,08	7,75	4,80	64,75	0,26	1,52	99,82
3	4,07	2,47	2,83	1,65	0,74	0,06	5,80	19,31	61,85	1,01	0,64	100,17
4	0,00	11,11	2,00	36,68	0,55	0,11	5,58	9,75	33,56	1,00	2,3	101,07
5	0,00	11,93	0,71	12,53	0,39	0,23	6,83	5,44	59,08	2,41	1,25	100,18

Πίνακας 6.1 : χημική σύσταση δειγμάτων

Μέρος Ζ (Βιβλιογραφία)

1. Ελληνική

1. Ζ. Γ. Αγιουτάντη & Σ. Π. Μερτίκα, (2003). 'Ένας πρακτικός οδηγός για τη Συγγραφή Τεχνικών Κειμένων', Εκδόσεις ΙΩΝ.
2. Κατσιακάτσου Γεώργιου Χ. (1992). Γεωλογία της Ελλάδας, Οργανισμός Εκδόσεων Διδακτικών Βιβλίων, Αθήνα.
3. Κωστάκη Γεώργιου, (2003). Εισαγωγή στην Αξιολόγηση Βιομηχανικών Ορυκτών
4. Μιγκίρου Γεώργιου Π. (1996). Βασικές αρχές & έννοιες στη Γεωλογία. Οργανισμός Εκδόσεων Διδακτικών Βιβλίων, Αθήνα.
5. Παπανικολάου Δημήτριου, (1996). Γεωλογία της Ελλάδας, Εκδόσεις Επτάλοφος Α.Β.Ε.Ε.
6. Χρηστίδη Γεώργιου, (2002). Κοιτασματολογία Βιομηχανικών Ορυκτών.

2. Διεθνής

1. Anne Ewing Rassios, PhD., A Geologists Guide to West Macedonia, Greece, Press, The Grevena Development Agency (2004).
2. A. Singer and E. Galan, Palygorskite – Sepiolite Occurrences, Genesis and Uses, Press Elsevier, (1984).
3. Giacomo Chiari*, Roberto Giustetto¹ and Gabriele Ricchiardi², Crystal structure refinements of palygorskite and Maya Blue from molecular modeling and powder synchrotron diffraction, (2003).
4. G. Larsen-G. V. Chilingar, Developments in Sedimentology, Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks, 2, (1983).
5. Haydn Murray, Professor of Indiana University. Industrial Clays Case Study, No 64, March 2002.
6. I.D. Kastiris & G.H. Kacandes & E. Mposkos, 'The palygorskite and Mg-Fe-smectite clay deposits of the Venzia basin, western Macedonia, Greece', Mineral Exploration and Sustainable Development, Eliopoulos et al. © 2003 Millpress, Rotterdam.
7. J. L. Martin Vivaldi and P. Fenoll-Ali. Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias. Universidad de Madrid, Madrid, Spain.
8. J. Torres-Ruiz^a, A. Lopez-Galindo^a, J. M. Gonaes-Lopez^b and A. Delgado^c, (1993).
9. MACKENZE, R. C., The Macanlay Institute for soil Research Craigiebuckler, Aberdeen, Volume 1, (1970), Academic Press-London New York.
10. MACKENZE, R. C. (Editor) 'Saponite from Allt Ribhein, Fiskavaig Bay, Skye', Min. Mag, (1957b).

11. Roberto Giustetto and Giacomo Chiari, Crystal structure refinement of palygorskite from neutron powder diffraction, (2004).
12. W. A. DEER F.R.S. and R. A. HOWIE and J. ZUSSMAN. AN INTRODUCTION TO THE ROCK-FORMING MINERALS, Press LONGMAN, (1983).
13. W. Hirsinger and M. Muller-Vonmoos and H. G. Wiedemann, Thermal analysis of palygorskite, May 1975.