



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

**ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΣΜΕΚΤΙΤΩΝ ΣΕ  
ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΕΣ ΤΗΣ ΝΗΣΟΥ ΜΗΛΟΥ ΚΑΙ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΕ ΦΥΣΙΚΕΣ  
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ



ΠΑΓΩΝΑ ΜΑΚΡΗ  
ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ  
ΧΑΝΙΑ, 2011

---

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Ο τίτλος της διατριβής είναι «Κατανομή του φορτίου κρυσταλλικής δομής σμεκτιτών σε μπεντονίτες της νήσου Μήλου και επίδρασή του σε φυσικές ιδιότητες των μπεντονιτών». Η έγκριση του θέματος έγινε στην 8<sup>η</sup> Γενική Συνέλευση Ειδικής Σύνθεσης (Συνεδρίαση 07-05-2004).

Η κάτωθι **επταμελής εξεταστική επιτροπή** ορίστηκε στην 5<sup>η</sup> Γενική Συνέλευση Ειδικής Σύνθεσης (Συνεδρίαση 08-12-2010) και είναι η εξής:

#### **ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

**Καθηγητής Γεώργιος Χρηστίδης** (Επιβλέπων Καθηγητής) - Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Πολυτεχνείου Κρήτης.

**Καθηγητής Θεόδωρος Μαρκόπουλος** (Μέλος συμβουλευτικής επιτροπής) - Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Πολυτεχνείου Κρήτης.

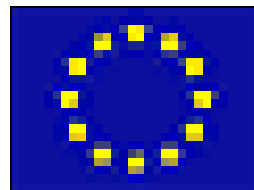
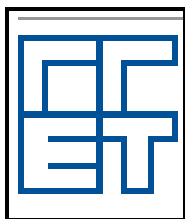
**Ομότιμος Καθηγητής Βασίλειος Περδικάκης** (Μέλος συμβουλευτικής επιτροπής) - Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Πολυτεχνείου Κρήτης.

**Καθηγήτρια Θεοδώρα Περράκη** - Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

**Καθηγητής Μιχαήλ Σταματάκης** - Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

**Επίκουρος Καθηγητής Γεώργιος Αλεβίζος** - Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Πολυτεχνείου Κρήτης.

**Λέκτορας Εμμανουήλ Στειακάκης** - Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Πολυτεχνείου Κρήτης.



Η παρούσα διδακτορική διατριβή αποτελεί το 03ΕΔ209 υποέργο του Προγράμματος Ενίσχυσης Ερευνητικού Δυναμικού (ΠΕΝΕΔ) - 2003», το οποίο συγχρηματοδοτείται από Εθνικούς και Κοινοτικούς πόρους. Το Ευρωπαϊκό Κοινοτικό Ταμείο συμμετέχει με ποσοστό 75% ενώ το Ελληνικό Υπουργείο Ανάπτυξης-Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας σε ποσοστό 25%.

This dissertation is part of the 03ED209 research project, implemented within the framework of the «Reinforcement Programme of Human Research Manpower (PENED)», and co-financed by National and Community funds (75% from E.U.-European Social Fund and 25% from the Greek Ministry of Development-General Secretariat of Research and Technology).

**Τίτλος έργου:** «Κατανομή του μεγέθους και της ετερογένειας του φορτίου κρυσταλλικής δομής σμεκτιτών σε ελληνικούς μπεντονίτες και επίδραση αυτών σε φυσικές ιδιότητες και εφαρμογές».

**Συμπράττοντες φορείς:** Πολυτεχνείο Κρήτης και S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε.

**ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Προτού γίνει η παρουσίαση των επιστημονικών στοιχείων και συμπερασμάτων, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους εκείνους τους ανθρώπους που με βοήθησαν, μου συμπαραστάθηκαν και με στήριξαν ηθικά και υλικά κατά τη διεκπεραίωση αυτής της διδακτορικής διατριβής.

Πρώτα από όλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντά μου Καθηγητή κ. Γιώργο Χρηστίδη για τη συμπαράσταση και την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε καθώς και για την εμπιστοσύνη που μου έχει δείξει όλα αυτά τα χρόνια. Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συνεπιβλέποντες κ.κ. Βασίλη Περδικάτη, Ομότιμο Καθηγητή και Θεόδωρο Μαρκόπουλο, Καθηγητή και Αντιπρύτανη Ακαδημαϊκών Υποθέσεων και Προσωπικού του Πολυτεχνείου Κρήτης, για τα σχόλια και τις εύστοχες παρατηρήσεις τους.

Επίσης, εκφράζω τις ευχαριστίες μου στα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής κα. Θεοδώρα Περράκη, Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, τον κ. Μιχάλη Σταματάκη, Καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, τον κ. Γιώργο Αλεβίζο, Επίκουρο Καθηγητή του Πολυτεχνείου Κρήτης και τον κ. Μανώλη Στειακάκη, Λέκτορα του Πολυτεχνείου Κρήτης, οι οποίοι με μεγάλη προθυμία δέχτηκαν να αξιολογήσουν την παρούσα διατριβή και να συνεισφέρουν επιστημονικά και τεχνικά στην ολοκλήρωσή της όποτε τους ζητήθηκε.

Ακόμα, αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω θερμά όλους όσους μου παραχώρησαν τη χρήση των Εργαστηρίων του Πολυτεχνείου Κρήτης, γιατί διαφορετικά η εκπόνηση της διατριβής δεν θα ήταν εφικτή. Συγκεκριμένα, τα μέλη ΔΕΠ και όλο το προσωπικό των Εργαστηρίων Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας, Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας, Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, Εφαρμοσμένης Γεωλογίας, Εμπλουτισμού του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και του Εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης που από τη μεριά τους βοήθησαν με τον καλύτερο δυνατό τρόπο για την ολοκλήρωση της διατριβής.

Συγκεκριμένα, τον Ομότιμο Καθηγητή κ. Αντώνιο Φώσκολο που αρκετές φορές έδωσε λύση σε πρακτικά προβλήματα που προέκυψαν κατά τη διάρκεια των πειραματικών διεργασιών. Ακόμα τη Λέκτορα Δέσποινα Πεντάρη για το πλήθος των χημικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθειά της, την Δρ. Ευτυχία Ρεπούσκου για τη βοήθειά της στη λήψη φωτογραφιών με το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης, την αγαπημένη Πάολα Ροτόντο για τη βοήθειά της στις μετρήσεις με το Φλογοφωτόμετρο, τον υποψήφιο διδάκτορα του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Αντώνη Στρατάκη για τη σημαντική του συνεισφορά στις μετρήσεις στο Περιθλασίμετρο Ακτίνων-Χ, τον Διονύση Βαβαδάκη για τη βοήθειά του στην πραγματοποίηση των εργαστηριακών μετρήσεων των γεωτεχνικών ιδιοτήτων, την φίλη Όλγα Παντελάκη και τον συνάδελφο Βαγγέλη Πετράκη για την παραχώρηση χρήσης του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού για την προετοιμασία των δειγμάτων (π.χ. λειοτρίβηση, ξήρανση δειγμάτων). Τη φίλη μου Δρ. Ράνια Τζωράκη και τον συνάδελφό μου Δρ. Δανιήλ Μωραΐτη για την βοήθεια τους στο τεχνικό κομμάτι της πραγματοποίησης των χημικών αναλύσεων.

Επιπλέον, θα ήταν παράλειψή μου να μην ευχαριστήσω το Δρ. Ιωάννη Μάραντο, αφού μέρος των ορυκτολογικών αναλύσεων πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (IGME). Επιπλέον, την κα. Christina Shriner και τον κ. Graig Moore από το Τμήμα Γεωλογίας του Πανεπιστημίου της Ινδιανάπολις, Η.Π.Α με τους οποίους μου δόθηκε η ευκαιρία να συνεργαστώ κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής, καθώς και το προσωπικό των Εργαστηρίων της Εταιρείας OMAC στην Ιρλανδία.

Η διατριβή αυτή εκπονήθηκε στα πλαίσια ΠΕΝΕΔ-2003 σε συνεργασία με την Εταιρεία S&B Βιομηχανικά Ορυκτά. Με αυτό τον τρόπο μου δόθηκε η ευκαιρία να συνεργαστώ με ανθρώπους της παραγωγής μπεντονίτη και να μοιραστώ τις αγωνίες του σχετικά με τον τρόπο εξόρυξης του υλικού. Ένα τμήμα της παρούσας διατριβής αφορούσε τη δειγματοληψία μπεντονιτών σε ορυχεία της Εταιρείας στη Μήλο, η οποία πραγματοποιήθηκε το καλοκαίρι του 2006 και 2007, αντίστοιχα. Με αφορμή αυτά θα ήταν παράλειψή μου να μην ευχαριστήσω από βάθους καρδιάς δύο ανθρώπους της Εταιρείας, τον Μηχανικό Μεταλλείων-Μεταλλουργών

κ. Ηλία Ρηγόπουλο και το Γεωλόγο κ. Θεόδωρο Κούτλε για την άψογη συνεργασία μας.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ επίσης στο σύντροφο της ζωής μου Γιώργο για τη διαρκή ηθική συμπαράσταση από μέρους του ακόμα και σε δύσκολες στιγμές. Εύχομαι και σε αυτόν πολύ γρήγορα να ολοκληρώσει τη συγγραφή του διδακτορικού του. Ακόμα ευχαριστώ τις φίλες και τους φίλους μου Βίκυ, Κατερίνα, Μαρία, Δέσποινα, Αλέξη, Λευτέρη, Γιώργο, Κώστα, τις συναδέλφους μου Έλενα, Δήμητρα, Πάολα, Ιωάννα, Ξένια και Νίκο που δεν σταμάτησαν να με ενθαρρύνουν και να με υποστηρίζουν ψυχολογικά όλο το διάστημα που εργαζόμουν στο Γραφείο Δημοσίων και Διεθνών Σχέσεων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Τελειώνοντας, θα ήθελα να εκφράσω την απεριόριστη ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου Γιώργο (να είσαι καλά εκεί ψηλά και να είσαι περήφανος για όλους μας) και Μαρία καθώς και στην αδερφή μου Κωνσταντίνα για την αμέριστη ηθική και υλική τους υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Αντικείμενο της διατριβής είναι ο προσδιορισμός του μεγέθους και της κατανομής του φορτίου κρυσταλλικής δομής (ΦΚΔ) σμεκτιτών σε μπεντονίτες της νήσου Μήλου και η επίδρασή του σε φυσικές ιδιότητες των μπεντονιτών. Για αυτό το σκοπό συλλέχθηκαν 145 δείγματα μπεντονίτη από δύο προφίλ μπεντονίτη της Ανατολικής Μήλου, από τα κοιτάσματα της Αγίας Ειρήνης και Αγγεριάς-Κουφής αντίστοιχα.

Η ορυκτολογία των δειγμάτων μπεντονίτη προσδιορίστηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD) και Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με δυνατότητα μικροανάλυσης (SEM-EDS). Επίσης πραγματοποιήθηκαν χημικές αναλύσεις για κύρια στοιχεία, ιχνοστοιχεία και σπάνιες γαίες με Φασματοφωτόμετρο μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS). Και στα δύο προφίλ ο διοκταεδρικός ασβεστούχος σμεκτίτης είναι το κυρίαρχο ορυκτό. Συνυπάρχουν επίσης σε διάφορα ποσοστά πλαγιόκλαστα, καλιούχοι άστριοι, πολύμορφα του πυριτίου (χαλαζίας, οπάλιος-CT), ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτης, δολομίτης, ανκερίτης, σιδηρίτης) καολινίτης, κλινοπτιλόλιθος, αμφίβολοι, μαρμαρυγίες, βρουκίτης/ανατάσης, σιδηροπυρίτης, μαρκασίτης και αιματίτης. Η κύρια μάζα των μπεντονιτών αποτελείται από σμεκτίτη που προκύπτει από τη ψευδομορφική αντικατάσταση του ηφαιστειακού γυαλιού. Ο μπεντονίτης του πρώτου προφίλ προέρχεται από εξαλλοίωση πυροκλαστικών ρευμάτων ανδεσιτικής σύστασης, ενώ στο δεύτερο προφίλ ο μπεντονίτης προέρχεται από εξαλλοίωση λαβών ρυοδακτιτικής / δακτιτικής σύστασης. Τα διαγράμματα των σπάνιων γαιών κανονικοποιημένων ως προς χονδρίτη είναι χαρακτηριστικά πετρωμάτων ασβεσταλκαλικής σύστασης.

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του μεγέθους του ΦΚΔ και της ετερογένειάς του με τη χρήση της μεθόδου των Christidis & Eberl (2003), σε αργιλικό κλάσμα σμεκτιτών των 2μm. Το προφίλ της Αγίας Ειρήνης χαρακτηρίζεται από μια ανωμαλία φορτίου στα κατώτερα τμήματα του κοιτάσματος, το οποίο οφείλεται στην υδροθερμική δραστηριότητα μετά τη δημιουργία των μπεντονιτών. Το προφίλ Αγγεριάς-Κουφής χαρακτηρίζεται από μια αυξητική τάση του ΦΚΔ προς τις ανώτερες βαθμίδες του προφίλ που σχετίζεται με τις επικρατούσες γεωχημικές-υδρολογικές συνθήκες κατά τη δημιουργία των μπεντονιτών στο

υδροθερμικό σύστημα. Για λόγους σύγκρισης προσδιορίστηκε το ΦΚΔ από το χημικό τύπο σύμφωνα με τις μεθόδους του Stevens (1945) και του Köster (1977), από χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν σε αργιλικό κλάσμα μικρότερο των 0,2μm σε επιλεγμένους σμεκτίτες. Οι τιμές του ΦΚΔ που προσδιορίστηκαν με τη χρήση των δύο μεθόδων έχουν απόκλιση μικρότερη από  $\pm 0.02$  φορτία /  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$  (ισοδύναμα φορτίου /μισή κυψελίδα ή eq/huc). Με την εφαρμογή της δοκιμής Green-Kelly (1953) σε αργιλικό κλάσμα των 2μm σμεκτιτών προσδιορίστηκε η θέση του ΦΚΔ. Κατά μήκος της τομής της Αγίας Ειρήνης στα σημεία που παρατηρήθηκε η ύπαρξη σμεκτιτών υψηλού φορτίου προέκυψε ότι φορτίο αυτό προέρχεται κυρίως από τις υποκαταστάσεις στις τετραεδρικές στιβάδες. Τα υπόλοιπα τμήματα του κοιτάσματος περιέχουν σμεκτίτες με κατά κύριο λόγο οκταεδρικό φορτίο. Στους σμεκτίτες του προφίλ της Αγγεριάς-Κουφής υπερτερεί το οκταεδρικό φορτίο που συγκεντρώνεται κυρίως στα κατώτερα τμήματα της τομής και σταδιακά μειώνεται στα ανώτερα τμήματα του προφίλ. Επιπλέον, προέκυψε ότι το ΦΚΔ σχετίζεται με τα κοκκομετρικά κλάσματα της αργίλου. Όσο πιο λεπτόκοκκο είναι το κλάσμα τόσο πιο βειδελιτικό χαρακτηρίζεται το υλικό. Τέλος από τη λήψη φωτογραφιών με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο φαίνεται ότι οι χαμηλού φορτίου σμεκτίτες έχουν κυψελοειδή μορφή ενώ οι υψηλού φορτίου εμφανίζονται με τη μορφή επίπεδων κρυστάλλων. Οι διαφοροποιήσεις που παρατηρήθηκαν στο ΦΚΔ και στην ετερογένεια των σμεκτιτών πιστεύεται ότι επιδρούν στα ποιοτικά χαρακτηριστικά των κοιτασμάτων μπεντονίτη και σχετίζονται κυρίως με τις επικρατούσες συνθήκες κατά το σχηματισμό των μπεντονιτών. Επομένως, η γνώση του μεγέθους του ΦΚΔ αποτελεί καθοριστικό παράγοντα στην εκμετάλλευση των κοιτασμάτων μπεντονίτη.

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα (CEC), η ελεύθερη διόγκωση, το όριο υδαρότητας και η υδραυλική αγωγιμότητα των σμεκτιτών επηρεάζονται από το περιεχόμενο σε σμεκτίτη, το μέγεθος και την ετερογένεια του ΦΚΔ καθώς και τη θέση του φορτίου κρυσταλλικής δομής (τετραεδρική/οκταεδρική υποκατάσταση). Παρατηρήθηκε η αναμενόμενη θετική συσχέτιση μεταξύ της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας και του ΦΚΔ. Επίσης παρατηρήθηκε ότι η ύπαρξη μεγάλων ποσοστών σμεκτικών φύλλων υψηλού φορτίου αυξάνει την τιμή της CEC, ενώ αντίθετα τα σμεκτιτικά φύλλα χαμηλού φορτίου συνδέονται με μικρότερες τιμές ιοντοεναλλακτικής ικανότητας. Επιπλέον φαίνεται ότι η θέση

του ΦΚΔ είναι διαφορετική στα διάφορα κοκκομετρικά κλάσματα. Συγκεκριμένα, στους σμεκτίτες του αργιλικού κλάσματος 0,2  $\mu\text{m}$  η ιοντοεναλλακτική ικανότητα σχετίζεται με υποκαταστάσεις στην τετραεδρική στιβάδα, ενώ αντίθετα στο αργιλικό των 2 $\mu\text{m}$  σχετίζεται με οκταεδρικές υποκαταστάσεις. Όσο αφορά στην ελεύθερη διόγκωση παρατηρήθηκε μείωσή της με αύξηση του ΦΚΔ τόσο στους σμεκτίτες χαμηλού-ενδιάμεσου φορτίου όσο και στους αντίστοιχους υψηλού φορτίου. Η διόγκωση τείνει να αυξάνεται με αύξηση του ποσοστού των στρωμάτων χαμηλού φορτίου, ενώ τα σμεκτιτικά φύλλα υψηλού φορτίου φαίνεται ότι δεν επηρεάζουν τη διόγκωση. Η θέση του ΦΚΔ φαίνεται ότι δεν επηρεάζει τη διόγκωση. Όσον αφορά το όριο υδαρότητας παρατηρήθηκε αύξησή του με μείωση του ΦΚΔ. Η αναλογία των στρωμάτων 17.1 Å και 9.98 Å επηρεάζει θετικά και αρνητικά αντίστοιχα το όριο υδαρότητας, ενώ οι αυξημένες υποκαταστάσεις στην οκταεδρική στιβάδα μειώνουν το όριο υδαρότητας. Η υδραυλική αγωγιμότητα των σμεκτιτών χαμηλού-ενδιάμεσου φορτίου αυξάνεται καθώς μειώνεται το ΦΚΔ. Για τους σμεκτίτες υψηλού φορτίου δεν παρατηρήθηκε κάποια μεταβολή. Η υδραυλική αγωγιμότητα τείνει να αυξάνεται με αύξηση της περιεκτικότητας των πλήρως διογκώσιμων σμεκτιτικών φύλλων και να μειώνεται με αύξηση των μη διογκώσιμων σμεκτιτικών φύλλων.

Η συνεισφορά της διατριβής συνίσταται στο ότι για πρώτη φορά στην διεθνή και ελληνική βιβλιογραφία μελετάται η κατανομή και το εύρος της ανομοιογένειας του ΦΚΔ σε κοιτάσματα μπεντονίτη και γίνεται προσπάθεια κατανόησης της επίδρασης του μηχανισμού που ελέγχει τη δημιουργία των μπεντονιτών υπό υδροθερμικές συνθήκες σε ενεργές ηφαιστειακές περιοχές. Τέλος, σε βιομηχανική κλίμακα τα αποτελέσματα πιστεύεται ότι θα βελτιώσουν την ανταγωνιστικότητα των προϊόντων μπεντονίτη.

**ABSTRACT**

This Thesis aims at studying the distribution of magnitude and the heterogeneity of layer charge of smectites in Greek bentonites and their influence on physical properties of bentonites. For this purpose, 145 bentonite samples were collected from two bentonite profiles in Eastern Milos in Agia Irini deposit and in Aggeria-Koufi deposit.

The bentonite samples were investigated by XRD diffraction, scanning electron microscopy (SEM-EDS) and chemical analysis for major, trace and rare earth elements (REE) using ICP-MS. In both profiles, dioctahedral Ca-smectite is the most abundant mineral. Other minerals present are plagioclase, K-feldspar, SiO<sub>2</sub> polymorphs (quartz, opal-CT), carbonate minerals (calcite, dolomite, ankerite, siderite), kaolinite, clinoptilolite, amphiboles, mica, brookite/anatase, pyrite, marcasite and hematite. They have formed principally at the expense of volcanic glass frequently in pseudomorphic textures. The bentonite in profile of Agia Irini was formed at the expense of an andesitic pyroclastic flow, whereas in the profile of Aggeria-Koufi was formed from alteration of a rhyodacitic-dacite lava. In both profiles the normalized REE patterns display fractionation that is typical of calc-alkaline volcanic rocks.

The method of Christidis & Eberl (2003) was used for the measurement of layer charge and charge distribution. The profile of Agia Irini is characterized by a layer charge anomaly in the lower sectors of the deposit, which reflects the influence of hydrothermal activity after the formation of bentonite. The profile of Aggeria-Koufi is characterized by gradual increase of layer charge towards the surface and is considered to reflect the geochemical-hydrological conditions prevailing during bentonite formation, in a hydrothermal *s.l.* system. For terms of comparison, the layer charge of the < 0,2 µm clay fraction of selected smectites was determined from the structural formula, according to the methods of Stevens (1945) and Köster (1977). The layer charge of values determined with the use of these two methods differ by less than ± 0.02 electrons per half unit cell (e/huc). The Green – Kelly test (Green-Kelly, 1953) was used to distinguish montmorillonite and beidellite. The test showed that beidellitic layers dominate in the western side of Agia Irini profile, whereas they increase towards the surface of Aggeria Koufi profile. Additionally, the layer charge is related with the clay fraction. The finer fraction is enriched in beidellitic layers. Finally, the low charge smectites occur as wavy flakes forming the well-known honeycomb textures. In contrast the high charge smectites tend to form platy or lamellar crystals. The differences in

the distribution of magnitude and heterogeneity of layer charge affect the qualitative characteristics of bentonite and are related mainly with the prevailed conditions of the bentonite formation. Consequently, the knowledge of layer charge magnitude constitutes a decisive factor in the bentonite exploitation.

The cation exchange capacity (CEC), free swelling and the geotechnical properties, such as liquid limit and hydraulic conductivity, were studied. These properties depend on the smectite content, the magnitude and the heterogeneity of layer charge (tetrahedral / octahedral substitution). There is a positive correlation between the cation exchange capacity and the layer charge of smectites. High percentages of high charge smectitic layers increase the CEC values. In contrast, low charge smectitic layers are connected with lower CEC values. Moreover, it appears that layer charge distribution is different in different clay fractions. In the  $< 0,2 \mu\text{m}$  clay fraction the CEC is related with tetrahedral substitutions, whereas in the  $< 2 \mu\text{m}$  clay fraction it is related with octahedral substitutions. Then, the free swelling is inversely correlated with low-intermediate charge smectites as well as with their high charge counterparts. The free swelling tends to increase with the increase of low charge layers, but there is no correlation with the fraction of high charge layers. In addition there is not any correlation between layer charge distribution and free swelling. The liquid limit seems to increase with the reduction of layer charge. Also there is positive correlation between the proportion of  $17.1 \text{ \AA}$  layers and the liquid limit and a negative one between the proportion of  $9.98 \text{ \AA}$  layers and the same property. Furthermore an increase of octahedral charge decreases the liquid limit. A negative relation holds between hydraulic conductivity and low – intermediate charge smectites. The hydraulic conductivity tends to increase with increase of the fraction of swelling smectitic layers, and reduce with the increase of non swelling smectitic layers.

Regarding the contribution of this Thesis, it is the first time the distribution of layer charge magnitude and heterogeneity of smectites has been studied in bentonite deposits, and has become a tool to understand the mechanisms which control the formation of bentonites under hydrothermal conditions in active volcanic terrains. Finally, the results of this study will improve the competitiveness of bentonite products in various industrial applications.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

|                                                                          |           |
|--------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>                                        | <b>1</b>  |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο: ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΕΣ.....</b>                                     | <b>4</b>  |
| 2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ.....                                                 | 4         |
| 2.2 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΣΜΕΚΤΙΤΩΝ.....                                   | 4         |
| 2.2.1 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ.....                                        | 8         |
| 2.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΓΕΝΕΣΗΣ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ.....                       | 9         |
| 2.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ.....                                           | 15        |
| 2.4.1 ΦΟΡΤΙΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ (ΦΚΔ).....                               | 15        |
| 2.4.2 ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ.....                                | 16        |
| 2.4.3 ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ ΚΑΙ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΔΙΟΓΚΩΣΗΣ.....                             | 17        |
| 2.4.4 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΑΙ ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ.....                      | 18        |
| 2.4.5 ΚΟΛΛΟΕΙΔΕΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....                                         | 19        |
| 2.4.6 ΣΥΝΔΕΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ.....                                           | 20        |
| 2.4.7 ΥΨΗΛΗ ΔΙΑΣΠΑΡΤΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΑΙΩΡΗΣΗΣ.....                    | 20        |
| 2.5 ΧΡΗΣΕΙΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ.....                                             | 21        |
| 2.5.1 ΣΦΑΙΡΟΠΟΙΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ.....                              | 22        |
| 2.5.2 ΕΡΓΑ ΠΟΛΙΤΙΚΟΥ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥ.....                                      | 23        |
| 2.5.3 ΧΥΤΗΡΙΑ ΜΕΤΑΛΛΟΥ.....                                              | 23        |
| 2.5.4 ΠΟΛΦΟΙ ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ.....                                             | 25        |
| 2.5.5 ΧΑΡΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ.....                                               | 25        |
| 2.5.6 ΛΕΥΚΑΝΣΗ ΚΑΙ ΑΦΑΙΡΕΣΗ ΡΥΠΩΝ.....                                   | 26        |
| 2.5.7 ΑΠΟΡΡΟΦΗΤΙΚΗ ΑΜΜΟΣ ΥΓΙΕΙΝΗΣ ΚΑΤΟΙΚΙΔΙΩΝ.....                       | 27        |
| 2.5.8 ΑΠΟΞΗΡΑΝΤΙΚΑ ΜΕΣΑ.....                                             | 27        |
| 2.5.9 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΤΑΣΕΙΣ.....                                            | 28        |
| 2.6 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ.....                            | 29        |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο: ΦΟΡΤΙΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ (ΦΚΔ) - ΜΕΘΟΔΟΙ</b>            |           |
| <b>ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ.....</b>                                                | <b>31</b> |
| 3.1 ΟΡΙΣΜΟΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ.....                              | 31        |
| 3.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΦΚΔ ΣΕ ΣΜΕΚΤΙΤΕΣ.....                      | 34        |
| 3.2.1 ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΛΚΥΛΑΜΜΩΝΙΟΥ.....                                         | 37        |
| 3.2.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΚΔ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΧΗΜΙΚΟ ΤΥΠΟ.....                      | 40        |
| 3.2.3 ΤΕΝΙΚΕΣ ΜΙΚΡΟΑΚΤΙΝΑΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ ΤΟΥ ΤΥΠΟΥ ΤΗΣ              |           |
| ΔΟΜΗΣ.....                                                               | 42        |
| 3.3 ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΦΚΔ.....                      | 44        |
| 3.3.1 ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ «LAYER CHARGE».....                                      | 45        |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο: ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΝΗΣΟΥ ΜΗΛΟΥ.....</b>                        | <b>48</b> |
| 4.1 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ.....                                            | 48        |
| 4.1.1 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ.....                                          | 49        |
| 4.1.2 ΝΕΟΓΕΝΗ ΙΖΗΜΑΤΑ.....                                               | 50        |
| 4.1.3 ΗΦΑΙΣΤΕΙΑΚΗ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑ.....                                     | 51        |
| 4.1.4 ΑΛΛΟΥΒΙΑΚΕΣ ΑΠΟΘΕΣΕΙΣ.....                                         | 53        |
| 4.2 ΓΕΩΘΕΡΜΙΚΟ ΠΕΔΙΟ ΤΗΣ ΜΗΛΟΥ.....                                      | 53        |
| 4.3 ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ ΑΡΓΙΑΚΩΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ.....                                 | 54        |
| 4.4 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΗΦΑΙΣΤΕΙΑΚΩΝ                   |           |
| ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ.....                                                          | 55        |
| 4.5 ΓΕΝΕΣΗ ΤΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ ΤΗΣ ΜΗΛΟΥ.....                                | 58        |
| 4.6 ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ ΤΗΣ ΜΗΛΟΥ.....              | 61        |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο: ΦΥΣΙΚΕΣ &amp; ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ.....</b> | <b>62</b> |
| 5.1 ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΣΜΕΚΤΙΤΩΝ.....                            | 62        |
| 5.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΙΟΓΚΩΣΗΣ ΤΩΝ ΑΡΓΙΑΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ.....                       | 66        |
| 5.2.1 ΔΙΟΓΚΩΣΗ ΣΜΕΚΤΙΤΩΝ.....                                            | 67        |
| 5.3 <u>ΕΙΔΗ</u> ΔΙΟΓΚΩΣΗΣ ΤΩΝ ΣΜΕΚΤΙΤΙΚΩΝ ΑΡΓΙΑΩΝ.....                   | 68        |
| 5.3.1 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΙΟΓΚΩΣΗ.....                                          | 68        |

|                                                                                                            |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.3.1.1 ΔΙΟΓΚΩΣΗ ΔΙΠΛΗΣ ΣΤΙΒΑΔΑΣ (DOUBLE-LAYER SWELLING).....                                              | 71         |
| 5.3.1.2 ΔΙΟΓΚΩΣΗ ΣΤΑΘΕΡΟΥ ΟΓΚΟΥ (CO – VOLUME).....                                                         | 75         |
| 5.3.1.3 ΔΙΟΓΚΩΣΗ BROWN.....                                                                                | 76         |
| 5.4 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΔΙΟΓΚΩΣΗΣ.....                                                | 76         |
| 5.4.1 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ.....                                                                             | 76         |
| 5.4.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΘΕΣΗΣ ΤΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ.....                              | 78         |
| 5.5 ΠΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ – ΟΡΙΑ ATTERBERG.....                                                                     | 79         |
| 5.6 ΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ.....                                                                   | 82         |
| 5.7 ΣΠΟΥΔΑΙΟΤΗΤΑ ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ (ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ) ΣΕ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.....                              | 84         |
| 5.7.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΝΤΑΛΛΑΞΙΜΟΥ ΚΑΤΙΟΝΤΟΣ ΣΤΗΝ ΥΔΡΑΥΛΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ.....                   | 88         |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6ο: ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ.....</b>                                   | <b>90</b>  |
| 6.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ.....                                                                                     | 90         |
| 6.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ.....                                                                             | 92         |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7ο: ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ &amp; ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ ΤΗΣ ΜΗΛΟΥ.....</b>                     | <b>95</b>  |
| 7.1 ΓΕΝΙΚΑ.....                                                                                            | 95         |
| 7.2 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ.....                                                       | 95         |
| 7.2.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ.....                                                                             | 95         |
| 7.2.2 ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....                                                            | 96         |
| 7.2.2.1 ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΕΝΕΣΕΩΝ.....                                             | 106        |
| 7.3 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM).....                                                             | 115        |
| 7.4 ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ.....                                                                                         | 117        |
| 7.4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ.....                                                                             | 117        |
| 7.4.2 ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....                                                               | 117        |
| 7.4.2.1 ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ.....                                                                                | 117        |
| 7.4.2.2 ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ.....                                                                                  | 122        |
| 7.4.2.3 ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ.....                                                                                 | 127        |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8ο: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΤΥΠΟΥ ΦΚΔ.....</b>       | <b>133</b> |
| 8.1 ΓΕΝΙΚΑ.....                                                                                            | 133        |
| 8.1.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΦΚΔ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ LAYER CHARGE.....                               | 134        |
| 8.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΘΟΔΟΥ ΤΟΥ ΧΗΜΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ.....                                                            | 147        |
| 8.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΕΤΡΑΕΔΡΙΚΟΥ / ΟΚΤΑΕΔΡΙΚΟΥ ΦΚΔ ΣΤΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ..... | 162        |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9ο: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΦΥΣΙΚΩΝ &amp; ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ.....</b>                      | <b>170</b> |
| 9.1 ΓΕΝΙΚΑ.....                                                                                            | 170        |
| 9.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ.....                                                                           | 170        |
| 9.3 ΟΡΟΣ «GRADE» ΣΕ ΚΟΙΤΑΣΜΑ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ ΤΗΣ ΜΗΛΟΥ.....                                                     | 175        |
| 9.3.1 ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ.....                                                                      | 176        |
| 9.4 Ο ΟΡΟΣ «ΠΟΙΟΤΗΤΑ» (QUALITY) ΣΕ ΚΟΙΤΑΣΜΑ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ ΤΗΣ ΜΗΛΟΥ.....                                      | 185        |
| 9.4.1 ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΔΙΟΓΚΩΣΗ.....                                                                               | 185        |
| 9.4.2 ΟΡΙΟ ΥΔΑΡΟΤΗΤΑΣ.....                                                                                 | 196        |
| 9.5 ΥΔΡΑΥΛΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ.....                                                                             | 209        |
| 9.6 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ.....                                                            | 216        |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10ο: ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>                                                            | <b>220</b> |
| 10.1 ΦΟΡΤΙΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ & ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΑ.....                                                          | 220        |

|                                                                     |            |
|---------------------------------------------------------------------|------------|
| 10.2 ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ & ΦΟΡΤΙΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ.....        | 224        |
| 10.3 ΦΥΣΙΚΕΣ & ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ..... | 230        |
| 10.4 ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....                              | 232        |
| 10.5 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....                                                 | 233        |
| <b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>                                            | <b>235</b> |
| <b>ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΩΝ.....</b>                                  | <b>254</b> |
| <b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.....</b>                                             | <b>255</b> |
| <b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ.....</b>                                            | <b>264</b> |
| <b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ.....</b>                                           | <b>270</b> |
| <b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙV.....</b>                                            | <b>272</b> |
| <b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V.....</b>                                             | <b>277</b> |
| <b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ VI.....</b>                                            | <b>287</b> |
| <b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ VII.....</b>                                           | <b>295</b> |
| <b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ VIII.....</b>                                          | <b>302</b> |

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>**

|                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| Σχήμα 2.1: Δομή Σμεκτίτη.....                                               | 5  |
| Σχήμα 2.2: Κρυσταλλική δομή τριοκταεδρικών – διοκταεδρικών σμεκτιτών.....   | 6  |
| Σχήμα 2.3: Κυριότεροι διοκταεδρικοί και τριοκταεδρικοί σμεκτίτες.....       | 7  |
| Σχήμα 2.4: Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας κοιτασμάτων μπεντονίτη..... | 12 |

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>**

|                                                                                                                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση των διαφορετικών τύπων φορτίου κρυσταλλικής δομής: Α) Ισόμορφες υποκαταστάσεις (μόνιμο φορτίο), Β) Θραυσμένοι δεσμοί (μεταβλητό φορτίο)..... | 32 |
| Σχήμα 3.2: Διατάξεις των κατιόντων αλκυλαμμωνίου στις ενδοστρωματικές θέσεις των 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών.....                                                             | 38 |
| Σχήμα 3.3: Μορφή του προγράμματος Layer Charge.....                                                                                                                          | 47 |

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>**

|                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Σχήμα 4.1: Γεωλογικός χάρτης της Μήλου – Περιοχές με τα κυριότερα κοιτάσματα μπεντονίτη..... | 49 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>**

|                                                                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Σχήμα 5.1: Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας ενός συστήματος αργίλου-νερού..... | 63 |
| Σχήμα 5.2: Σχηματική απεικόνιση της ενυδάτωσης του νατρίουχου σμεκτίτη.....                                        | 66 |
| Σχήμα 5.3: Δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των σωματιδίων αργίλου σε υδατικό διάλυμα.....                            | 66 |
| Σχήμα 5.4: Σχηματική απεικόνιση της διάσπασης και της δημιουργίας ημικρυστάλλων.....                               | 67 |
| Σχήμα 5.5: Σχηματική απεικόνιση της διόγκωσης του μοντμοριλλονίτη.....                                             | 69 |
| Σχήμα 5.6: Δημιουργία διπλής στιβάδας στην επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών.....                                    | 72 |
| Σχήμα 5.7: Τρόποι σύνδεσης της αργίλου με τα προσροφημένα κατιόντα.....                                            | 77 |
| Σχήμα 5.8: Σχηματική απεικόνιση των Ορίων Atterberg.....                                                           | 81 |
| Σχήμα 5.9: Τύποι γεωσυνθετικών μεμβρανών.....                                                                      | 87 |

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup>**

|                                                  |    |
|--------------------------------------------------|----|
| Σχήμα 6.1: Τομή κοιτάσματος Αγίας Ειρήνης.....   | 91 |
| Σχήμα 6.2: Τομή κοιτάσματος Αγγεριάς-Κουφής..... | 91 |

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7<sup>ο</sup>**

|                                                                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Σχήμα 7.1: Ακτινοδιαγράμματα (XRD) μπεντονιτών από το προφίλ της Αγίας Ειρήνης.....                                                                                        | 97  |
| Σχήμα 7.2: Ακτινοδιαγράμματα (XRD) μπεντονιτών από το προφίλ Αγγεριάς-Κουφής.....                                                                                          | 101 |
| Σχήμα 7.3: Κατανομή του σμεκτίτη στην τομή της Αγίας Ειρήνης.....                                                                                                          | 107 |
| Σχήμα 7.4: Κατανομή των καλιούχων αστρίων (υψισανίδινου) στην τομή της Αγίας Ειρήνης.....                                                                                  | 108 |
| Σχήμα 7.5: Κατανομή των πλαγιόκλάστων στην τομή της Αγίας Ειρήνης.....                                                                                                     | 109 |
| Σχήμα 7.6: Κατανομή του οπάλιου - CT στην τομή της Αγίας Ειρήνης.....                                                                                                      | 110 |
| Σχήμα 7.7: Κατανομή του σμεκτίτη στην τομή της Αγγεριάς-Κουφής.....                                                                                                        | 111 |
| Σχήμα 7.8: Κατανομή των καλιούχων αστρίων (υψισανίδινου) στην τομή της Αγγεριάς-Κουφής.....                                                                                | 112 |
| Σχήμα 7.9: Κατανομή των πλαγιόκλάστων στην τομή της Αγγεριάς-Κουφής.....                                                                                                   | 113 |
| Σχήμα 7.10: Κατανομή του οπάλιου - CT στην τομή της Αγγεριάς-Κουφής.....                                                                                                   | 114 |
| Σχήμα 7.11: Φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.....                                                                                                           | 116 |
| Σχήμα 7.12: Προβολή Al και Mg ως προς Ti και Fe ως προς Si.....                                                                                                            | 121 |
| Σχήμα 7.13: Προβολή των ιχνοστοιχείων Ba, Nb και Ga ως προς το Ti, σε δείγματα μπεντονίτη των υπό μελέτη προφίλ.....                                                       | 124 |
| Σχήμα 7.14: Απεικόνιση της σύστασης των μητρικών πετρωμάτων από τα οποία έχουν προέλθει οι μπεντονίτες των δύο προφίλ, με βάση το διάγραμμα Nb/Y-Zr/TiO <sub>2</sub> ..... | 125 |
| Σχήμα 7.15: Διάγραμμα των ιχνοστοιχείων των δειγμάτων μπεντονίτη από τα προφίλ Αγίας Ειρήνης και Αγγεριάς-Κουφής, κανονικοποιημένα ως προς τη σύσταση του Χονδρίτη.....    | 126 |
| Σχήμα 7.16: Προβολή των σπάνιων γαιών Yb και Y ως προς Lu, Ge ως προς La για δείγματα.....                                                                                 | 129 |

|                                                                                                                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| μπεντονίτη των εξεταζόμενων προφίλ.....                                                                                                                                                           |     |
| Σχήμα 7.17: Διάγραμμα των συγκεντρώσεων των σπάνιων γαιών των δειγμάτων μπεντονίτη από τα προφίλ Αγίας Ειρήνης και Αγγεριάς-Κουφής, κανονικοποιημένα ως προς το χονδρίτη C1 .....                 | 130 |
| Σχήμα 7.18: Διάγραμμα των ασύμβατων χημικών στοιχείων των δειγμάτων μπεντονίτη των προφίλ: Α)Αγία Ειρήνη και Β)Αγγεριά-Κουφή αντίστοιχα, κανονικοποιημένο ως προς τη σύσταση του C1 Χονδρίτη..... | 132 |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8<sup>ο</sup></b>                                                                                                                                                                     |     |
| Σχήμα 8.1: Αντιπροσωπευτικά προσανατολισμένα ακτινοδιαγράμματα K-σμεκτιτών διαφορετικού φορτίου.....                                                                                              | 135 |
| Σχήμα 8.2: Ταύτιση πειραματικού-θεωρητικού ακτινοδιαγράμματος με το πρόγραμμα Layer Charge για σμεκτίτες διαφορετικού φορτίου και διαφορετικών αναλογιών στρωμάτων 17.1Å /13.5Å /9.98Å.....       | 136 |
| Σχήμα 8.3: Κατανομή ολικού φορτίου στο προφίλ της Αγίας Ειρήνης.....                                                                                                                              | 140 |
| Σχήμα 8.4: Κατανομή στρωμάτων χαμηλού φορτίου στο προφίλ της Αγίας Ειρήνης.....                                                                                                                   | 141 |
| Σχήμα 8.5: Κατανομή στρωμάτων υψηλού φορτίου στο προφίλ της Αγίας Ειρήνης.....                                                                                                                    | 142 |
| Σχήμα 8.6: Κατανομή ολικού φορτίου στο προφίλ της Αγγεριάς-Κουφής.....                                                                                                                            | 144 |
| Σχήμα 8.7: Κατανομή στρωμάτων χαμηλού φορτίου στο προφίλ της Αγγεριάς-Κουφής .....                                                                                                                | 145 |
| Σχήμα 8.8: Κατανομή στρωμάτων υψηλού φορτίου στο προφίλ της Αγγεριάς-Κουφής .....                                                                                                                 | 146 |
| Σχήμα 8.9: Διάγραμμα που απεικονίζει τη συσχέτιση μεταξύ του τετραεδρικού Al και του οκταεδρικού Mg στους σμεκτίτες της τομής Αγγεριάς-Κουφής .....                                               | 152 |
| Σχήμα 8.10: Διάγραμμα συσχέτισης Si και Fe στους σμεκτίτες της τομής Αγγεριάς-Κουφής.....                                                                                                         | 152 |
| Σχήμα 8.11: Διάγραμμα που απεικονίζει τη σχέση μεταξύ του τετραεδρικού Si και του ολικού Al στους σμεκτίτες της τομής Αγγεριάς-Κουφής.....                                                        | 153 |
| Σχήμα 8.12: Απεικόνιση της σχέσης μεταξύ του Al και Fe στις οκταεδρικές θέσεις των σμεκτιτών της τομής Αγγεριάς-Κουφής.....                                                                       | 153 |
| Σχήμα 8.13: Απεικόνιση της σχέσης μεταξύ του Al και Mg στις οκταεδρικές θέσεις των σμεκτιτών της τομής Αγγεριάς-Κουφής.....                                                                       | 154 |
| Σχήμα 8.14: Διάγραμμα συσχέτισης οκταεδρικού Fe και Mg στους σμεκτίτες της τομής Αγγεριάς-Κουφής.....                                                                                             | 154 |
| Σχήμα 8.15: Συσχέτιση των τιμών του ΦΚΔ που προσδιορίστηκε από τη μέθοδο Layer Charge και τη μέθοδο του χημικού τύπου.....                                                                        | 159 |
| Σχήμα 8.16: Συσχέτιση του ολικού φορτίου/Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> με το λόγο Si: <sup>IV</sup> Al.....                                                                                     | 160 |
| Σχήμα 8.17: Συσχέτιση του ολικού φορτίου/Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> με το λόγο Al+Fe:Mg.....                                                                                                 | 161 |
| Σχήμα 8.18: Τοποθέτηση ιόντων Li <sup>+</sup> στις οκταεδρικές θέσεις μοντμοριλλονίτη μετά από θέρμανση στους 260° C για 24h.....                                                                 | 162 |
| Σχήμα 8.19: Ενδεικτικά διαγράμματα XRD σμεκτιτών με τετραεδρικό/οκταεδρικό φορτίο..                                                                                                               | 164 |
| Σχήμα 8.20: Κατανομή οκταεδρικού φορτίου στους σμεκτίτες της τομής (προφίλ) της Αγίας Ειρήνης.....                                                                                                | 168 |
| Σχήμα 8.21: Κατανομή οκταεδρικού φορτίου στους σμεκτίτες της τομής (προφίλ) της Αγγεριάς-Κουφής.....                                                                                              | 169 |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9<sup>ο</sup></b>                                                                                                                                                                     |     |
| Σχήμα 9.1: Συσχέτιση του ΦΚΔ και του pH των αιωρημάτων μπεντονίτη.....                                                                                                                            | 173 |
| Σχήμα 9.2: Συσχέτιση pH και περιεκτικότητας ανθρακικών ορυκτών στα δείγματα μπεντονίτη.....                                                                                                       | 174 |
| Σχήμα 9.3: Προβολή της διακύμανσης των μετρούμενων τιμών της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των επιλεγμένων ολικών δειγμάτων μπεντονίτη.....                                                        | 178 |
| Σχήμα 9.4: Συγκέντρωση των μη αργλικών ορυκτών στα εξεταζόμενα δείγματα μπεντονίτη.....                                                                                                           | 179 |
| Σχήμα 9.5: Συσχέτιση ανταλλάξιμου νατρίου (Na) και περιεχόμενου σμεκτίτη.....                                                                                                                     | 179 |
| Σχήμα 9.6: Απεικόνιση των τιμών της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των 0,2μm του αργλικού κλάσματος.....                                                                                            | 181 |
| Σχήμα 9.7: Συσχέτιση του φορτίου κρυσταλλικής δομής και της ιοντοεναλλακτικής                                                                                                                     | 182 |

|                                                                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ικανότητας των 0,2μm σμεκτίτη.....                                                                                                                              |     |
| Σχήμα 9.8: Συσχέτιση μεταξύ της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας και του ποσοστού σμεκτιτικών φύλλων χαμηλού φορτίου στο αργιλικό κλάσμα < 0,2μm.....               | 183 |
| Σχήμα 9.9: Συσχέτιση μεταξύ της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας και του ποσοστού σμεκτιτικών φύλλων υψηλού φορτίου στο αργιλικό κλάσμα < 0,2μm.....                | 183 |
| Σχήμα 9.10: Επίδραση του τετραεδρικού φορτίου στην ιοντοεναλλακτική ικανότητα των σμεκτιτών στο αργιλικό κλάσμα < 0,2μm.....                                    | 184 |
| Σχήμα 9.11: Επίδραση του οκταεδρικού φορτίου στην ιοντοεναλλακτική ικανότητα των σμεκτιτών στα αρχικά δείγματα.....                                             | 184 |
| Σχήμα 9.12: Ιστόγραμμα του δείκτη διόγκωσης των εξεταζόμενων δειγμάτων μπεντονίτη της Αγίας Ειρήνης.....                                                        | 188 |
| Σχήμα 9.13: Μεταβολή του όγκου διόγκωσης των μπεντονιτών της Αγίας Ειρήνης.....                                                                                 | 189 |
| Σχήμα 9.14: Συσχέτιση διόγκωσης σμεκτιτών και περιεχόμενου σμεκτίτη.....                                                                                        | 190 |
| Σχήμα 9.15: Κατανομή των μη αργιλικών ορυκτών στα υπό μελέτη δείγματα μπεντονίτη της Αγίας Ειρήνης.....                                                         | 191 |
| Σχήμα 9.16: Προβολή του όγκου διόγκωσης και ΦΚΔ των δειγμάτων μπεντονίτη.....                                                                                   | 192 |
| Σχήμα 9.17: Συσχέτιση του δείκτη διόγκωσης των σμεκτιτών με το ποσοστό των σμεκτιτικών φύλλων χαμηλού φορτίου στα δείγματα μπεντονίτη.....                      | 193 |
| Σχήμα 9.18: Μεταβολή του δείκτη διόγκωσης σε σχέση με το ποσοστό των σμεκτιτικών φύλλων υψηλού φορτίου στα δείγματα μπεντονίτη.....                             | 194 |
| Σχήμα 9.19: Συσχέτιση του δείκτη διόγκωσης με τη θέση του ΦΚΔ.....                                                                                              | 195 |
| Σχήμα 9.20: Επίδραση του φορτίου κρυσταλλικής δομής στη διόγκωση των σμεκτιτών.....                                                                             | 196 |
| Σχήμα 9.21: Ιστόγραμμα του ορίου υδαρότητας επιλεγμένων μπεντονιτών από το προφίλ της Αγίας Ειρήνης που προσδιορίστηκαν με τις μεθόδους Casagrande & Κώνου..... | 199 |
| Σχήμα 9.22: Συσχέτιση του ορίου υδαρότητας με τις μεθόδους Κώνου & Casagrande .....                                                                             | 199 |
| Σχήμα 9.23: Μεταβολή του ορίου υδαρότητας με τις μεθόδους Casagrande & Κώνου .....                                                                              | 200 |
| Σχήμα 9.24: Συσχέτιση ορίου υδαρότητας σμεκτιτών και περιεχόμενου σμεκτίτη (μέθοδος Casagrande).....                                                            | 201 |
| Σχήμα 9.25: Συσχέτιση ορίου υδαρότητας σμεκτιτών και περιεχόμενου σμεκτίτη (μέθοδος Κώνου).....                                                                 | 201 |
| Σχήμα 9.26: Προβολή ορίου υδαρότητας (μέθοδος Casagrande) με το φορτίο κρυσταλλικής δομής των σμεκτιτών.....                                                    | 202 |
| Σχήμα 9.27: Προβολή ορίου υδαρότητας (μέθοδος Κώνου) με το φορτίο κρυσταλλικής δομής των σμεκτιτών.....                                                         | 203 |
| Σχήμα 9.28: Συσχέτιση μεταξύ του ορίου υδαρότητας (μέθοδος Casagrande) και των πλήρως διογκώσιμων στρωμάτων σμεκτίτη.....                                       | 204 |
| Σχήμα 9.29: Συσχέτιση μεταξύ του ορίου υδαρότητας (μέθοδος Casagrande) και των μη διογκώσιμων στρωμάτων σμεκτίτη.....                                           | 204 |
| Σχήμα 9.30: Συσχέτιση μεταξύ του ορίου υδαρότητας (μέθοδος Κώνου) και των πλήρως διογκώσιμων στρωμάτων σμεκτίτη.....                                            | 205 |
| Σχήμα 9.31: Συσχέτιση μεταξύ του ορίου υδαρότητας (μέθοδος Κώνου) και των μη διογκώσιμων στρωμάτων σμεκτίτη.....                                                | 205 |
| Σχήμα 9.32: Επίδραση της θέσης των υποκαταστάσεων στο όριο υδαρότητας με τη μέθοδο Casagrande.....                                                              | 206 |
| Σχήμα 9.33: Επίδραση των υποκαταστάσεων στο όριο υδαρότητας με τη μέθοδο Κώνου.....                                                                             | 206 |
| Σχήμα 9.34: Συσχέτιση φορτίου κρυσταλλικής δομής και ορίου υδαρότητας (μέθοδος Casagrande).....                                                                 | 208 |
| Σχήμα 9.35: Συσχέτιση φορτίου κρυσταλλικής δομής και ορίου υδαρότητας (μέθοδος Κώνου).....                                                                      | 208 |
| Σχήμα 9.36: Ιστόγραμμα της υδραυλικής αγωγιμότητας αντιπροσωπευτικών δειγμάτων μπεντονίτη από το προφίλ της Αγίας Ειρήνης.....                                  | 211 |
| Σχήμα 9.37: Μεταβολή των τιμών της υδραυλικής αγωγιμότητας σε σχέση με τη θέση δειγματοληψίας στο προφίλ της Αγίας Ειρήνης.....                                 | 211 |
| Σχήμα 9.38: Επίδραση του περιεχόμενου σμεκτίτη στην υδραυλική αγωγιμότητα.....                                                                                  | 212 |

|                                                                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Σχήμα 9.39: Προβολή του ΦΚΔ και της υδραυλικής αγωγιμότητας των δειγμάτων μπεντονίτη.....                                                  | 213 |
| Σχήμα 9.40: Συσχέτιση του ποσοστού των πλήρως διογκώσιμων σμεκτιτικών φύλλων και της υδραυλικής αγωγιμότητας των δειγμάτων μπεντονίτη..... | 214 |
| Σχήμα 9.41: Συσχέτιση του ποσοστού των αδιόγκωτων σμεκτιτικών φύλλων και της υδραυλικής αγωγιμότητας των δειγμάτων μπεντονίτη.....         | 214 |
| Σχήμα 9.42: Μεταβολή της υδραυλικής αγωγιμότητας ανάλογα με τη θέση ανάπτυξης του φορτίου κρυσταλλικής δομής.....                          | 215 |
| Σχήμα 9.43: Επίδραση του φορτίου κρυσταλλικής δομής στις τιμές της διαπερατότητας των σμεκτιτών.....                                       | 216 |
| Σχήμα 9.44: Συσχέτιση ορίου υδαρότητας (με τη μέθοδο Casagrande) και διόγκωσης.....                                                        | 217 |
| Σχήμα 9.45: Συσχέτιση ορίου υδαρότητας (με τη μέθοδο Κώνου) και διόγκωσης.....                                                             | 217 |
| Σχήμα 9.46: Συσχέτιση διόγκωσης και υδραυλικής αγωγιμότητας.....                                                                           | 218 |
| Σχήμα 9.47: Συσχέτιση μεταξύ ορίου υδαρότητας (μέθοδος Casagrande) και υδραυλικής αγωγιμότητας.....                                        | 219 |
| Σχήμα 9.48: Συσχέτιση μεταξύ ορίου υδαρότητας (μέθοδος Κώνου) και υδραυλικής αγωγιμότητας.....                                             | 219 |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10<sup>ο</sup></b>                                                                                                             |     |
| Σχήμα 10.1: Κατανομή του φορτίου κρυσταλλικής δομής (α), των στρωμάτων 17.1Å (β) & 9.98Å (γ) των σμεκτιτών της Αγίας Ειρήνης.....          | 222 |
| Σχήμα 10.2: Κατανομή του φορτίου κρυσταλλικής δομής (α), των στρωμάτων 17.1Å (β) & 9.98Å (γ) των σμεκτιτών της Αγγελιάς-Κουφής.....        | 223 |
| Σχήμα 10.3: Μεταβολή του Si <sup>4+</sup> στο αργιλικό κλάσμα <0,2μm των σμεκτιτών της Αγγελιάς-Κουφής.....                                | 227 |
| Σχήμα 10.4: Μεταβολή του Mg <sup>2+</sup> στο αργιλικό κλάσμα <0,2μm των σμεκτιτών της Αγγελιάς-Κουφής.....                                | 228 |

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>**

|                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Πίνακας 2.1: Ταξινόμηση των σμεκτιτών.....                                                | 8  |
| Πίνακας 2.2: Υδροθερμικά κοιτάσματα μπεντονίτη.....                                       | 13 |
| Πίνακας 2.3: Τιμές ιοντοεναλλακτικής ικανότητας αντιπροσωπευτικών αργιλικών ορυκτών.....  | 17 |
| Πίνακας 2.4: Προσεγγιστικές τιμές της ειδικής επιφάνειας ορισμένων αργιλικών ορυκτών..... | 19 |
| Πίνακας 2.5: Παγκόσμια παραγωγή μπεντονίτη ανά χώρα.....                                  | 29 |

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>**

|                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Πίνακας 5.1: Τιμές Ορίων Atterberg και δείκτης πλαστικότητας για εδάφη πλούσια σε αργιλικά ορυκτά..... | 82 |
| Πίνακας 5.2: Συντελεστής υδροπερατότητας γεωλογικών σχηματισμών.....                                   | 83 |

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7<sup>ο</sup>**

|                                                                                                                                        |         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Πίνακας 7.1: Ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων των δειγμάτων μπεντονίτη από το κοίτασμα της Αγίας Ειρήνης.....                | 98-100  |
| Πίνακας 7.2: Ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων των δειγμάτων μπεντονίτη από το κοίτασμα της Αγγελιάς-Κουφής.....              | 102-105 |
| Πίνακας 7.3: Εκατοστιαία συγκέντρωση κύριων στοιχείων σε αντιπροσωπευτικά δείγματα μπεντονίτη από το κοίτασμα της Αγίας Ειρήνης.....   | 120     |
| Πίνακας 7.4: Εκατοστιαία συγκέντρωση κύριων στοιχείων σε αντιπροσωπευτικά δείγματα μπεντονίτη από το κοίτασμα της Αγγελιάς-Κουφής..... | 120     |
| Πίνακας 7.5: Συγκέντρωση ιχνοστοιχείων (ppm) σε αντιπροσωπευτικά δείγματα μπεντονίτη από το κοίτασμα της Αγίας Ειρήνης.....            | 123     |
| Πίνακας 7.6: Συγκέντρωση ιχνοστοιχείων (ppm) σε αντιπροσωπευτικά δείγματα μπεντονίτη από το κοίτασμα της Αγγελιάς-Κουφής.....          | 123     |
| Πίνακας 7.7: Συγκέντρωση σπάνιων γαιών (ppm) σε αντιπροσωπευτικά δείγματα μπεντονίτη από το κοίτασμα της Αγίας Ειρήνης.....            | 128     |
| Πίνακας 7.8: Συγκέντρωση σπάνιων γαιών (ppm) σε αντιπροσωπευτικά δείγματα μπεντονίτη από το κοίτασμα της Αγγελιάς-Κουφής.....          | 128     |

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8<sup>ο</sup>**

|                                                                                                                                                                                               |         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Πίνακας 8.1: Κατανομή φορτίου/ $\text{Si}_4\text{O}_{10}$ και αναλογίας στρωμάτων διαφορετικού φορτίου (ετερογένεια φορτίου), για τα δείγματα σμεκτίτη από το προφίλ της Αγίας Ειρήνης.....   | 139     |
| Πίνακας 8.2: Κατανομή φορτίου/ $\text{Si}_4\text{O}_{10}$ και αναλογίας στρωμάτων διαφορετικού φορτίου (ετερογένεια φορτίου), για τα δείγματα σμεκτίτη από το προφίλ της Αγγελιάς-Κουφής..... | 143     |
| Πίνακας 8.3: Χημική ανάλυση των σμεκτιτών της Αγγελιάς-Κουφής και οι δομικοί τους τύποι.....                                                                                                  | 149-150 |
| Πίνακας 8.4: Χημικοί τύποι των σμεκτιτών που αναλύθηκαν, σύμφωνα με τη μέθοδο του Stevens.....                                                                                                | 155-156 |
| Πίνακας 8.5: Χημικοί τύποι των σμεκτιτών που αναλύθηκαν, σύμφωνα με τη μέθοδο του Köster.....                                                                                                 | 156     |
| Πίνακας 8.6: Εκατοστιαία συγκέντρωση τετραεδρικού φορτίου στους σμεκτίτες της Αγγελιάς-Κουφής.....                                                                                            | 157     |
| Πίνακας 8.7: Φορτίο κρυσταλλικής δομής/ $\text{Si}_4\text{O}_{10}$ , υπολογισμένο με τις μεθόδους του χημικού τύπου και του προγράμματος Layer Charge.....                                    | 158     |
| Πίνακας 8.8: Κατανομή τετραεδρικού(T)/οκταεδρικού(O) φορτίου σύμφωνα με τη μέθοδο Green-Kelly και χαρακτηρισμός των σμεκτιτών από το προφίλ της Αγίας Ειρήνης.....                            | 165     |
| Πίνακας 8.9: Κατανομή τετραεδρικού(T)/οκταεδρικού(O) φορτίου σύμφωνα με τη μέθοδο Green-Kelly και χαρακτηρισμός των σμεκτιτών από το προφίλ της Αγγελιάς-Κουφής.....                          | 166     |

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9<sup>ο</sup>**

|                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Πίνακας 9.1: Αποτελέσματα pH αιωρημάτων μπεντονίτη των προφίλ της Αγίας Ειρήνης..... | 172 |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                            |         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| και της Αγγεριάς-Κουφής, αντίστοιχα.....                                                                                                                                   |         |
| Πίνακας 9.2: Αποτελέσματα αγωγιμότητας αιωρημάτων μπεντονίτη των προφίλ της Αγίας Ειρήνης και της Αγγεριάς-Κουφής, αντίστοιχα.....                                         | 174     |
| Πίνακας 9.3: Αποτελέσματα ιοντοεναλλακτικής ικανότητας για επιλεγμένα δείγματα μπεντονίτη από την Αγγεριά-Κουφή και αργιλικού κλάσματος των 0,2μm των ιδίων δειγμάτων..... | 177     |
| Πίνακας 9.4: Αποτελέσματα ιοντοεναλλακτικής ικανότητας μπεντονιτών από την Αγγεριά-Κουφή αναγόμενα σε 100% σμεκτίτη.....                                                   | 180     |
| Πίνακας 9.5: Αποτελέσματα διόγκωσης (ml gel / 10 gr αργίλου) των δειγμάτων από το προφίλ της Αγίας Ειρήνης.....                                                            | 187-188 |
| Πίνακας 9.6: Δείκτης διόγκωσης των εξεταζόμενων μπεντονιτών της Αγίας Ειρήνης ύστερα από αναγωγή σε 100% σμεκτίτη.....                                                     | 195     |
| Πίνακας 9.7: Αποτελέσματα του ορίου υδαρότητας (LL) επιλεγμένων μπεντονιτών από το προφίλ της Αγίας Ειρήνης σύμφωνα με τις μεθόδους Casagrande & Κώνου.....                | 198     |
| Πίνακας 9.8: Αποτελέσματα του ορίου υδαρότητας των μπεντονιτών της Αγίας Ειρήνης (αναγωγή σε 100% σμεκτίτη) σύμφωνα με τις μεθόδους Casagrande & Κώνου.....                | 207     |
| Πίνακας 9.9: Αποτελέσματα της υδραυλικής αγωγιμότητας δειγμάτων μπεντονίτη από το προφίλ της Αγίας Ειρήνης.....                                                            | 210     |
| Πίνακας 9.10: Τιμές υδραυλικής αγωγιμότητας των δειγμάτων μπεντονίτη από το προφίλ της Αγίας Ειρήνης, με αναγωγή σε 100% σμεκτίτη.....                                     | 215     |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10<sup>ο</sup></b>                                                                                                                                             |         |
| Πίνακας 10.1: Υπολογισμένες τιμές της μέσης τιμής, της διασποράς του ΦΚΔ και των στρωμάτων 17.1Å & 9.98Å.....                                                              | 221     |
| Πίνακας 10.2: Ορυκτολογική σύσταση των μπεντονιτών της Μήλου.....                                                                                                          | 224     |
| Πίνακας 10.3: Εκατοστιαία συγκέντρωση τετραεδρικού φορτίου στο αργιλικό κλάσμα σμεκτιτών.....                                                                              | 230     |

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>: ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Το νησί της Μήλου είναι σχεδόν εξ' ολοκλήρου ένα ηφαιστειακό νησί και βρίσκεται στο νοτιοδυτικό άκρο του νησιωτικού συμπλέγματος των Κυκλάδων, το οποίο ανήκει γεωλογικά στην Πελαγονική ζώνη. Σύμφωνα με τη θεωρία των λιθοσφαιρικών πλακών, η Μήλος βρίσκεται πάνω στην ευρασιατική πλάκα και απέχει περίπου 220 χιλιόμετρα από το σημερινό όριο της σύγκρουσης και καταβύθισης της αφρικανικής πλάκας κάτω από αυτήν, με ταχύτητα 2,5 εκατοστά το χρόνο και με γωνία 35° περίπου. Το νησί βρίσκεται ακόμα και σήμερα σε φάση καταβύθισης, δηλαδή υφίσταται τα αποτελέσματα μιας κυρίως αργής καθοδικής κίνησης ιδιαίτερα στο νότιο τμήμα του. Τα πετρώματα της Μήλου είναι ηφαιστειακά και ηφαιστειοκλαστικά υλικά όξινης έως ενδιάμεσης σύστασης, πλούσια σε υαλώδη μάζα. Η εξαλλοίωση τέτοιου είδους υλικών σχετίζεται με κοιτάσματα μπεντονίτη. Η Μήλος έως και σήμερα είναι το μεγαλύτερο κέντρο παραγωγής και επεξεργασίας μπεντονίτη στην Ευρωπαϊκή Ένωση με παραγωγή που ανέρχεται στους 950.000 τόνους ετησίως. Η εξόρυξη και η πρώτη επεξεργασία πραγματοποιείται στη Μήλο και εν συνεχεία εξάγεται σε ποσοστό που υπερβαίνει το 90%, με ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών εφαρμογών.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή χωρίζεται αρχικά σε δύο μέρη, το θεωρητικό και το πειραματικό μέρος. Το θεωρητικό τμήμα περιλαμβάνει τα πρώτα πέντε κεφάλαια στα οποία γίνεται βιβλιογραφική προσέγγιση του θέματος. Στο πειραματικό μέρος της διατριβής γίνεται αναφορά στις θέσεις δειγματοληψίας και παρουσίαση των πειραματικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για την διεκπεραίωση της διατριβής. Επιπλέον παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εκτενή μελέτη.

Αναλυτικότερα, το **πρώτο κεφάλαιο** περιλαμβάνει την εισαγωγή στο θέμα μελέτης και αναφέρει συνοπτικά τη δομή της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Στο **δεύτερο κεφάλαιο** πραγματοποιείται περιγραφή των μπεντονιτών. Συγκεκριμένα, δίνεται ο ορισμός του μπεντονίτη, η δομή και ταξινόμηση των σμεκτιτών καθώς και η ταξινόμηση των μπεντονιτών. Επιπροσθέτως, παρατίθενται οι μηχανισμοί γένεσης κοιτασμάτων μπεντονίτη και οι ιδιότητες που τους προσδίδουν εμπορική και βιομηχανική αξία. Στο τέλος του κεφαλαίου

αναφέρονται οι κυριότερες χρήσεις και τα παγκοσμίως αντιπροσωπευτικά κοιτάσματα μπεντονιτών. Το **τρίτο κεφάλαιο** του θεωρητικού τμήματος της διατριβής αυτής επικεντρώνεται στο φορτίο κρυσταλλικής δομής (ΦΚΔ) των σμεκτιτών, δίδεται ο ορισμός του, περιγράφονται οι γνωστές μέθοδοι προσδιορισμού του ΦΚΔ, συγκεκριμένα η μέθοδος του αλκυλαμμωνίου και η μέθοδος προσδιορισμού που στηρίζεται στο χημικό τύπο και εν συνεχεία περιγράφεται η προτεινόμενη μέθοδος προσδιορισμού του ΦΚΔ των Christidis & Eberl (2003). Στο **τέταρτο κεφάλαιο** παρουσιάζονται τα βιβλιογραφικά στοιχεία σχετικά τη γεωλογία της νήσου Μήλου. Περιγράφεται η γεωλογική τοποθέτηση του νησιού (κρυσταλλικό υπόβαθρο, νεογενή ιζήματα, ηφαιστειακή δραστηριότητα, αλλουβιακές αποθέσεις) καθώς και το γεωθερμικό πεδίο της Μήλου. Δίδεται έμφαση στην ανάπτυξη των αργιλικών κοιτασμάτων και περιγράφεται η ορυκτολογική και γεωχημική μελέτη των ηφαιστειακών πετρωμάτων. Στο τέλος του κεφαλαίου γίνεται αναφορά στη γένεση των κοιτασμάτων και στα γεωλογικά χαρακτηριστικά των μπεντονιτών της Μήλου. Στο **πέμπτο κεφάλαιο** περιγράφονται διεξοδικά οι μελετώμενες φυσικές και γεωτεχνικές ιδιότητες των μπεντονιτών, όπως η ιοντοεναλλακτική ικανότητα των σμεκτιτών. Στη συνέχεια ακολουθεί αναλυτική περιγραφή της διόγκωσης και του μηχανισμού της (κρυσταλλική διόγκωση, διόγκωση διπλού στρώματος, διόγκωση σταθερού όγκου, διόγκωση Brown). Έπειτα περιγράφονται οι παράμετροι που επηρεάζουν τη διαδικασία διόγκωσης και συγκεκριμένα, οι ιδιότητες των κατιόντων καθώς και το μέγεθος και η θέση του φορτίου κρυσταλλικής δομής. Τέλος, περιγράφεται η πλαστικότητα – όρια Atterberg, η διαπερατότητα των γεωλογικών σχηματισμών, η σπουδαιότητα των αργιλικών ορυκτών σε γεωτεχνικές ιδιότητες με έμφαση στο μπεντονίτη και η επίδραση του ανταλλάξιμου κατιόντος στην υδραυλική αγωγιμότητα του μπεντονίτη. Στο **έκτο κεφάλαιο** παρατίθενται η περιγραφή των θέσεων δειγματοληψίας και ο τρόπος δειγματοληψίας των δειγμάτων μπεντονίτη από τα δύο ορυχεία της Ανατολικής Μήλου, από την περιοχή της Αγίας Ειρήνης και της Αγγεριάς-Κουφής. Έπειτα αναφέρονται οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του ΦΚΔ, της ετερογένειάς του, της προέλευσής του και τον προσδιορισμό των φυσικών & γεωτεχνικών ιδιοτήτων των μπεντονιτών. Οι μέθοδοι αυτοί είναι η περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD), η φασματοφωτομετρία

ατομικής απορρόφησης, η φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS), η φλογοφωτομετρία, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και το περατόμετρο πίπτοντος (μεταβλητού) φορτίου. Στο **έβδομο κεφάλαιο** παρουσιάζονται τα ορυκτολογικά χαρακτηριστικά επιλεγμένων δειγμάτων μπεντονίτη από το προφίλ της Αγίας Ειρήνης και της Αγγεριάς-Κουφής αντίστοιχα. Έπειτα παρουσιάζεται μικροσκοπική ανάλυση αντιπροσωπευτικών δειγμάτων μπεντονίτη και στο τέλος του κεφαλαίου δίδονται τα γεωχημικά χαρακτηριστικά των μπεντονιτών. Στο **όγδοο κεφάλαιο** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του φορτίου κρυσταλλικής δομής και της ετερογένειάς του που προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο Layer Charge. Έπειτα, πραγματοποιείται συσχέτιση των τιμών του φορτίου που προκύπτουν από το προτεινόμενο πρόγραμμα και των τιμών που προσδιορίζονται διαμέσου του χημικού τύπου επιλεγμένων σμεκτιτών. Ο χημικός τύπος των σμεκτιτών προσδιορίστηκε σύμφωνα με τους Stevens (1945) και Köster (1977). Στο τέλος του κεφαλαίου παρατίθενται τα αποτελέσματα που προέκυψαν σχετικά με την προέλευση του ΦΚΔ που προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Green-Kelly (1953). Στο **ένατο κεφάλαιο** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσδιοριζόμενων φυσικών ιδιοτήτων (ιοντοεναλλακτική ικανότητα και δείκτης διόγκωσης) καθώς επίσης και των γεωτεχνικών ιδιοτήτων των μπεντονιτών (όριο υδαρότητας και υδραυλική αγωγιμότητα) και έπειτα ελέγχονται οι παράμετροι που μεταβάλλουν τις τιμές τους, όπως για παράδειγμα το περιεχόμενο σε σμεκτίτη, το φορτίο κρυσταλλικής δομής και η ετερογένειά του. Στο **δέκατο κεφάλαιο** παρατίθενται τα συμπεράσματα και οι προτάσεις. Τέλος, παρατίθενται η Βιβλιογραφία και τα Παραρτήματα.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο: ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΕΣ**

### **2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ**

Ο όρος μπεντονίτης χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1898 από τον Knight, με σκοπό να περιγράψει μια άργιλο, η οποία εντοπίσθηκε στην περιοχή Fort Benton των Η.Π.Α. Από τις αρχές του εικοστού αιώνα έγινε δεκτό ότι οι μπεντονίτες απαντούν κυρίως με την μορφή στρωμάτων μέσα σε ιζηματογενή πετρώματα, τα οποία δημιουργήθηκαν την εποχή του Κρητιδικού και Τριτογενούς από εξαλλοίωση ηφαιστειακού υλικού. Αυτή ήταν μια πρώτη προσέγγιση του όρου μπεντονίτη. Στη συνέχεια ακολούθησαν κάποιοι άλλοι ορισμοί του υλικού με βάση τον τρόπο γένεσής του, την ορυκτολογία αλλά και τις βιομηχανικές του χρήσεις.

Συγκεκριμένα οι Ross & Shannon (1926), όρισαν σαν μπεντονίτη ένα πέτρωμα, που αποτελείται κατά κύριο λόγο από ένα αργιλικό ορυκτό, το σμεκτίτη, το οποίο προέρχεται από αφυέλωση (διαδικασία στην οποία η ηφαιστειακή ύαλος μετατρέπεται σε λεπτομερή κρυσταλλικά ή κρυπτοκρυσταλλικά ορυκτά (π.χ. σμεκτίτες, ζεόλιθοι, οπάλιος)) ενός ηφαιστειακού υλικού, συνήθως τόφφου ή ηφαιστειακής τέφρας. Το υλικό περιέχει κρυστάλλους διάφορων μεγεθών μέσα στο ηφαιστειακό γυαλί, όπως άστριους (κυρίως σανίδινο και ολιγόκλαστο), βιοτίτη, χαλαζία, πυρόξενους και ζιρκόνιο (Stamatakis, 1989, Stamatakis et al., 1998). Ο πιο πλήρης ορισμός του μπεντονίτη, ως βιομηχανικό πέτρωμα, δόθηκε από το R.E.Grim στο παγκόσμιο συνέδριο αργίλων στην Μαδρίτη της Ισπανίας, στις 27 Ιουνίου του 1972 (Lefond, 1983). Σύμφωνα με αυτόν, μπεντονίτης είναι μια άργιλος, η οποία αποτελείται κατά μεγάλο μέρος από ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη, με κύριο αντιπρόσωπο τον μοντμοριλλονίτη, ανεξάρτητα από το μηχανισμό γένεσής του. Πήρε την ονομασία του από την τοποθεσία Fort Benton της πολιτείας Wyoming των Η.Π.Α., όπου πρωτοανακαλύφθηκε και άρχισε να εξορύσσεται.

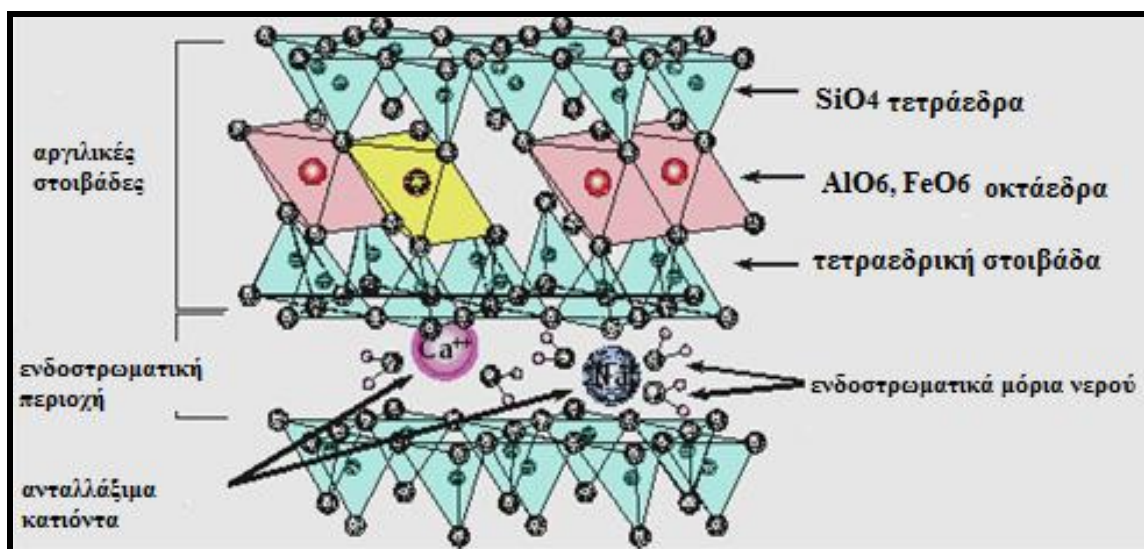
### **2.2 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΣΜΕΚΤΙΤΩΝ**

Παλαιότερα οι κατατάξεις των αργιλικών ορυκτών γίνονταν με βάση κυρίως τη χημική σύστασή τους και όχι τη δομή τους. Αργότερα, η ταξινόμηση αυτών γινόταν λαμβάνοντας υπόψη κυρίως τη δομή τους και όχι τόσο τη χημική

σύσταση. Στις μέρες μας, γίνεται προσπάθεια να συμπεριληφθούν και οι δύο παράμετροι. Η ταξινόμηση των σμεκτιτών έγινε για πρώτη φορά από τους Ross & Hendricks (1945), εν συνεχεία ο Brown (1955), ακολούθησαν οι Warshaw & Roy (1961), οι Brigatti & Poppi (1981), ο Bailey (1982), ο Güven (1988), οι Drits et al. (1998) και οι Christidis & Eberl (2003).

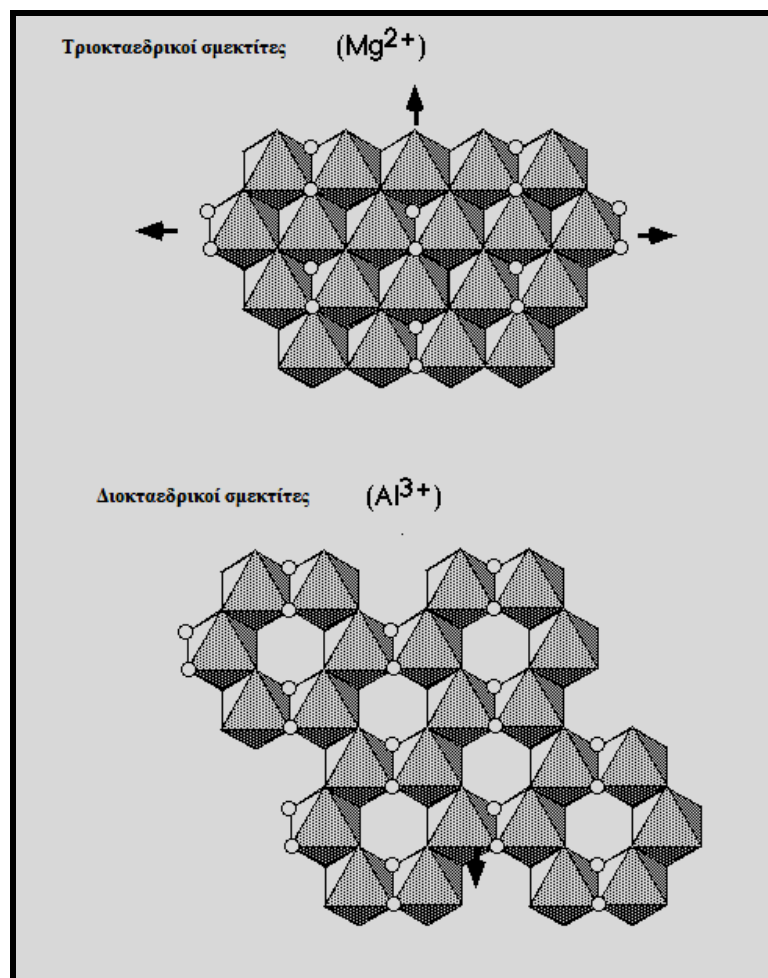
Γενικά η ταξινόμηση των αργιλικών ορυκτών γίνεται με βάση:

α) τον τύπο των στιβάδων, για παράδειγμα χαρακτηρίζονται ως 1:1 ή 2:1 φυλλοπυριτικά ορυκτά. Τα ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη δομικά ανήκουν στα φυλλοπυριτικά ορυκτά με δομή 2:1. Χαρακτηρίζονται επομένως από την ύπαρξη μιας οκταεδρικής στιβάδας μεταξύ δύο τετραεδρικών στιβάδων. Η οκταεδρική στιβάδα είναι τύπου γκιψίτη  $[Al(OH)_6]$ , δηλαδή αποτελείται από θετικά φορτισμένα ιόντα αργιλίου ( $Al^{3+}$ ) που περιβάλλονται από αρνητικά ιόντα οξυγόνου ( $O^{2-}$ ) και υδροξύλια ( $OH^-$ ). Τα αρνητικά ιόντα διευθετούνται με τέτοιο τρόπο γύρω από το κατιόν του αργιλίου ώστε να σχηματίζονται οκτάεδρα. Οι τετραεδρικές στιβάδες αποτελούνται από τετράεδρα πυριτίου τα οποία καταλαμβάνουν το κέντρο του τετραέδρου, ενώ αρνητικά φορτισμένα ιόντα οξυγόνου καταλαμβάνουν τις κορυφές του τετραέδρου. Παρακάτω παρουσιάζεται ένα σχηματικό διάγραμμα της δομής των σμεκτιτών (σχήμα 2.1), στο οποίο οι δομικές μονάδες συγκρατούνται μεταξύ τους με κατιόντα, τα οποία είναι ικανά να εξισορροπήσουν το αρνητικό φορτίο που προκύπτει από τις αντικαταστάσεις του αργιλίου στις οκταεδρικές θέσεις του πυριτίου στις τετραεδρικές θέσεις από άλλα κατιόντα και με μόρια νερού.



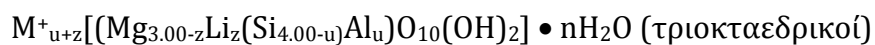
Σχήμα 2.1: Δομή Σμεκτίτη (πηγή: [www.snowdriftfarm.com/form\\_rhassoul.html](http://www.snowdriftfarm.com/form_rhassoul.html)).

β) το βαθμό πλήρωσης της οκταεδρικής στιβάδας (σχήμα 2.2), όπου διακρίνονται σε διοκταεδρικούς και τριοκταεδρικούς αντίστοιχα.



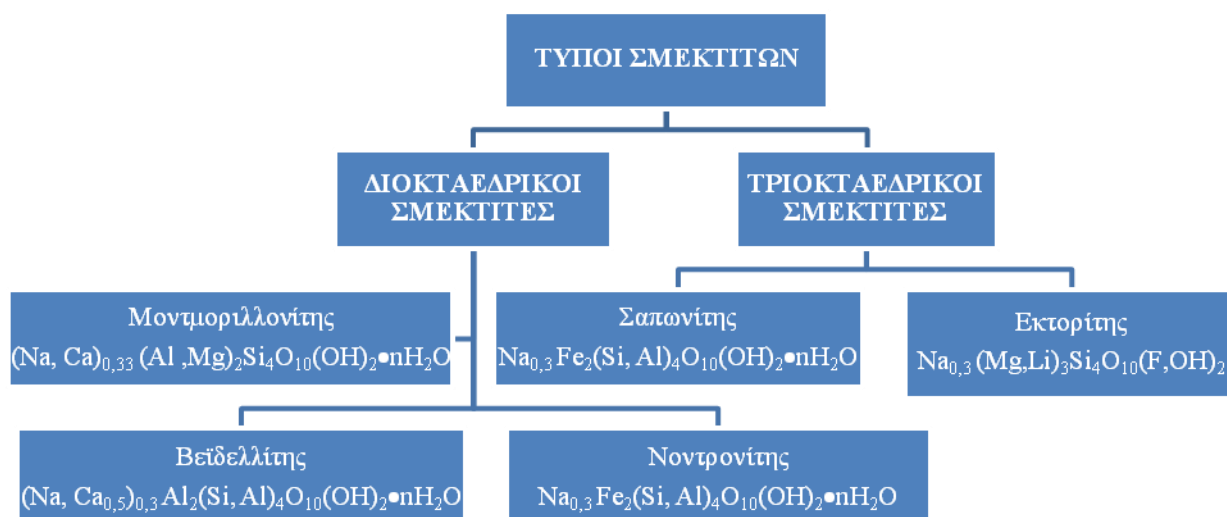
Σχήμα 2.2: Κρυσταλλική δομή τριοκταεδρικών – διοκταεδρικών σμεκτιτών (πηγή: [www.mycoad.com/eng\\_5\\_15.htm](http://www.mycoad.com/eng_5_15.htm)).

Ο θεωρητικός χημικός τύπος των σμεκτιτών είναι ο εξής:



Όπου M<sup>+</sup> αντιπροσωπεύει τα ανταλλάξιμα κατιόντα (κυρίως Mg, Ca, Na και K).

Οι κυριότεροι διοκταεδρικοί – τριοκταεδρικοί σμεκτίτες είναι οι εξής (σχήμα 2.3):



Σχήμα 2.3: Κυριότεροι διοκταεδρικοί και τριοκταεδρικοί σμεκτίτες.

γ) το φορτίο κρυσταλλικής δομής, ως κριτήριο στην ταξινόμηση των σμεκτιτών (Christidis et al., 2006). Συγκεκριμένα λαμβάνονται υπόψη, το μέγεθος του φορτίου κρυσταλλικής δομής, η θέση του φορτίου κρυσταλλικής δομής, η δομή της οκταεδρικής στιβάδας και ο περιεχόμενος σίδηρος (Fe) στην οκταεδρική στιβάδα. Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζεται συνοπτικά η ταξινόμηση των σμεκτιτών ανάλογα με τα δομικά χαρακτηριστικά τους.

Πίνακας 2.1: Ταξινόμηση των σμεκτιτών (Christidis et al., 2006, Emmerich et al., 2009).

| Δομικά χαρακτηριστικά               | Περιορισμοί                                    | Χαρακτηρισμός                  |
|-------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------|
| Φορτίο κρυσταλλικής δομής (mol/f.u) | <0.425                                         | χαμηλού φορτίου                |
|                                     | 0.425-0.47                                     | ενδιάμεσου φορτίου             |
|                                     | >0.47                                          | υψηλού φορτίου                 |
| Οκταεδρική δομή                     | w <sub>cv</sub> 100-75%, w <sub>tv</sub> 0-25% | cv                             |
|                                     | w <sub>cv</sub> 74-50%, w <sub>tv</sub> 26-50% | cv/tv                          |
|                                     | w <sub>cv</sub> 49-25%, w <sub>tv</sub> 51-75% | tv/cv                          |
|                                     | w <sub>cv</sub> 24-0%, w <sub>tv</sub> 76-100% | tv                             |
| Περιεχόμενος Fe (mol/fu)            | 0-0.30 (0-15%)                                 | -                              |
| (% Fe στην οκταεδρική στιβάδα)      | 0.31-1 (16-50%)                                | σιδηρούχος                     |
| Θέση φορτίου κρυσταλλικής δομής     | O 100-90%, T 0-10%                             | μοντμοριλλονίτης               |
|                                     | O 89-50%, T 11-50%                             | βεϊδελλιτικός μοντμοριλλονίτης |
|                                     | O 49-10%, T 51-90%                             | μοντμοριλλονιτικός βεϊδελλίτης |
|                                     | O 9-0%, T 91-100%                              | βεϊδελλίτης                    |

### 2.2.1 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ

Η ταξινόμηση των μπεντονιτών γίνεται κυρίως με βάση τον τρόπο γένεσης αυτών καθώς επίσης και με την ικανότητα διόγκωσής τους, όταν είναι ενυδατωμένοι ή όταν προστίθεται σε αυτούς νερό. Συγκεκριμένα έως προς την πρώτη κατηγοριοποίηση, διακρίνονται σύμφωνα με τους Christidis & Huff (2009) σε:

- κοιτάσματα μπεντονίτη προερχόμενα από διαγενετική μετατροπή του ηφαιστειακού γυαλιού.
- κοιτάσματα μπεντονίτη προερχόμενα από υδροθερμική εξαλλοίωση του ηφαιστειακού γυαλιού.

- σχηματισμό πλούσιων σε σμεκτίτες ιζημάτων σε αλμυρές λίμνες και περιβάλλοντα sabkha, συνήθως από τη διάλυση των κλαστικών κόκκων αργιλοπυριτικών ορυκτών. Αυτή η τελευταία διαδικασία δεν απαιτεί υποχρεωτικά αρχικά πυροκλαστικά ή ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα και παρατηρείται σε ξηρά κλίματα. Τα ιζηματογενή κοιτάσματα περιέχουν τριοκταεδρικούς σμεκτίτες (σαπωνίτη και στιβενσίτη) σε μικρές περιεκτικότητες, με αποτέλεσμα η ποιότητά τους να είναι συνήθως χαμηλή σε σεπιόλιθο και/ή παλυγορσκήτη.

Τέλος, η ταξινόμηση με βάση την ικανότητα διόγκωσης είναι η εξής (Harben & Kužvart, 1997):

- Διογκούμενοι (τύπος Wyoming) ή νατριούχοι μπεντονίτες. Αυτού του είδους οι μπεντονίτες έχουν ως επικρατέστερο ανταλλάξιμο ιόν, το νάτριο. Σε περίσσεια νερού σχηματίζουν ένα είδος πηκτώματος (gel).
- Μη διογκούμενοι ή ασβεστούχοι μπεντονίτες. Αυτού του είδους οι μπεντονίτες έχουν ως επικρατέστερο ανταλλάξιμο ιόν, το ασβέστιο ή το μαγνήσιο. Σε περίσσεια νερού καθιζάνουν με μεγάλη ταχύτητα, ενώ μερικοί από αυτούς διογκώνονται λίγο περισσότερο από ότι μια κοινή άργιλος.

### **2.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΓΕΝΕΣΗΣ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ**

Σύμφωνα με τον Keller (1977), οι παράγοντες που επιδρούν στη διαδικασία της μπεντονιτίωσης (διαδικασία σχηματισμού μπεντονιτών) είναι συνοπτικά οι παρακάτω:

- ο τύπος του μητρικού πετρώματος (γρανίτες, ηφαιστείτες, γνεύσιοι κ.τ.λ)
- το περιβάλλον γένεσης
- η ενέργεια (χημική ή θερμική) των υπόγειων και επιφανειακών νερών
- ο χρόνος δράσης
- οι γεωχημικές διεργασίες που επιδρούν στην ανάπτυξη της δομής των αργιλικών ορυκτών.

Στοιχεία για την ύπαρξη πυριγενών αρχικών πετρωμάτων των μπεντονιτών είναι: α) η ύπαρξη πρωτογενών πυριγενών ορυκτών (β-χαλαζίας, βιοτίτης, σανίδινο, ζirkόνιο, απατίτης, ιλμενίτης, μαγνητίτης), β) η ύπαρξη θραυσμάτων γυαλιού που μπορεί να είναι μη εξαλλοιωμένα και εν μέρει τροποποιημένα ή ψευδομορφικώς αντικατεστημένα από σμεκτίτες και γ) η κατανομή χαρακτηριστικών στοιχείων, όπως για παράδειγμα των σπάνιων γαιών (Rare Earth Elements - REE). Η εξαλλοίωση του γυαλιού συχνά συνδέεται με τη συγκόλληση των πυρομβριτών, τη διαγένεση ενταφιασμού, τη μεταμόρφωση επαφής, την υδροθερμική δραστηριότητα, την υδρόλυση είτε σε αλκαλικές λίμνες και θαλάσσια ιζήματα, είτε από τα διηθημένα υπόγεια ύδατα. Η κρυστάλλωση από ατμική φάση (gas phase crystallization) δεν αποτελεί σημαντική διαδικασία στη γένεση των κοιτασμάτων μπεντονίτη. Η δημιουργία των μπεντονιτών είναι αποτέλεσμα της εξαλλοίωσης του ηφαιστειακού γυαλιού από μία ρευστή φάση. Επομένως, οι μπεντονίτες σχηματίζονται σε υδάτινο περιβάλλον, συνήθως σε ρηχές θάλασσες ή λίμνες. Εν τούτοις, η μετατροπή του ηφαιστειακού γυαλιού σε σμεκτίτες συχνά δεν ολοκληρώνεται και τα θραύσματα φρέσκου γυαλιού ενδέχεται να διατηρούνται ακόμη και σε παλαιά ηφαιστειο-ιζηματογενή πετρώματα. Στην πραγματικότητα, τα περισσότερα οικονομικά κοιτάσματα μπεντονίτη περιέχουν μη εξαλλοιωμένα θραύσματα γυαλιού.

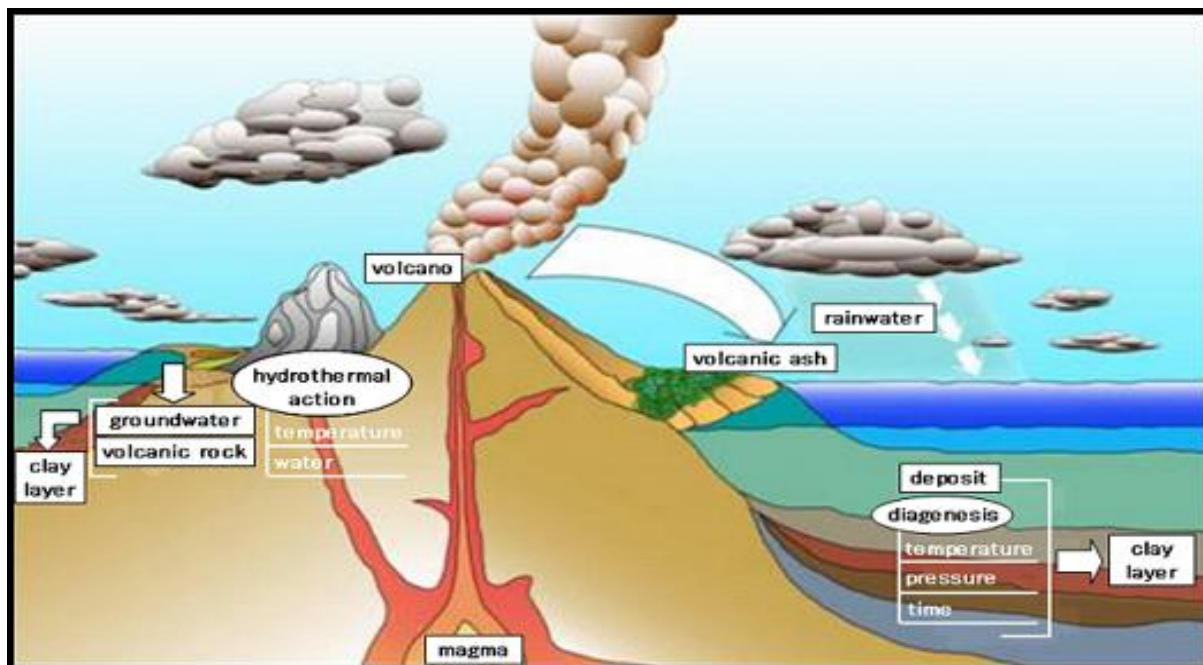
Για να σχηματιστούν σμεκτίτες αντί των ζεόλιθων, κατά τη διάρκεια της διαγενετικής μετατροπής του ηφαιστειακού γυαλιού είναι απαραίτητη η απομάκρυνση αλκαλίων και η ύπαρξη υψηλών λόγων ενεργών συγκεντρώσεων ( $Mg^{2+}$ ) / ( $H^+$ ) (Senkayı et al., 1984, Christidis, 1998). Το μαγνήσιο συχνά διατίθεται από τη ρευστή φάση, ιδιαίτερα όταν το μητρικό πέτρωμα είναι όξινο. Επιπλέον, η υψηλή αναλογία ύδατος/πετρωμάτων, ενός ανοικτού συστήματος, είναι απαραίτητη για το σχηματισμό σμεκτιτών, ανεξάρτητα από το μητρικό πέτρωμα και διευκολύνεται από την υψηλή διαπερατότητα. Η χαμηλή διαπερατότητα άρα και χαμηλή αναλογία νερού/πετρώματος ευνοεί το σχηματισμό ζεόλιθων (Christidis, 1998).

Η διαγενετική εξαλλοίωση του ηφαιστειακού γυαλιού σε υδάτινο περιβάλλον παράγει λεπτά στρώματα μπεντονίτη, με πάχος από μερικά εκατοστά έως και μερικά μέτρα όπου εκτείνονται σε μεγάλες περιοχές (Elzea & Murray, 1990). Για

το λόγο αυτό, τα στρώματα μπεντονίτη που σχηματίστηκαν σε προηγούμενες εποχές είναι χρήσιμα και για στρωματογραφικές συσχετίσεις (Huff et al., 1999). Το μητρικό πέτρωμα είναι συνήθως ηφαιστειακή τέφρα, προερχόμενη από εκρήξεις μεγάλης ισχύος (δηλ. υποπλίνιες ή πλίνιες) ή από μεταφορά ως ηφαιστειοκλαστικό ίζημα (σχήμα 2.4). Το πάχος του στρώματος, το μέγεθος σωματιδίων των θραυσμάτων γυαλιού και τα υπολείμματα των πυριγενών ορυκτών εξαρτώνται από τον τύπο της ηφαιστειακής έκρηξης. Η διαγενετική εξαλλοίωση των θραυσμάτων ηφαιστειακού γυαλιού σε μπεντονίτη διευκολύνεται από τη ροή ρευστών, η οποία διατηρείται από τις υδραυλικές κλίσεις του εδάφους και ελέγχεται από τη διαπερατότητά του (Christidis & Huff, 2009). Οι διαφοροποιήσεις της θερμοκρασίας δε θεωρούνται σημαντικές στη διατήρηση της μεταφερόμενης ροής, επειδή η θερμική ισορροπία επανέρχεται αμέσως μετά από την εναπόθεση των ηφαιστειακών θραυσμάτων. Αυτό συμβαίνει επειδή τα ηφαιστειακά αναβλύσματα διανύουν μεγάλες αποστάσεις και ψύχονται πριν την εναπόθεση. Τέτοιου είδους κοιτάσματα μπεντονιτών απαντώνται στο Ουαϊόμινγκ, στη Μοντάνα και το Τέξας (ΗΠΑ), τα κοιτάσματα fullers earth στην Αγγλία και οι μπεντονίτες στη Βαυαρία της Γερμανίας (Christidis & Huff, 2009).

Η υδροθερμική εξαλλοίωση είναι μία άλλη σημαντική διαδικασία για το σχηματισμό μπεντονίτη. Περιλαμβάνει επίσης τη μετατροπή που προκαλείται από τα αέρια και τους ατμούς μετά την απόθεση των πυροκλαστικών πετρωμάτων (Grim & Güven, 1978) (σχήμα 2.4). Διακρίνονται δύο είδη υδροθερμικής εξαλλοίωσης: α) η εξαλλοίωση όπου η πηγή ενέργειας της θέρμανσης του ύδατος βρίσκεται σε βάθος και συνδέεται με το μαγματικό σώμα και β) η εξαλλοίωση όπου η πηγή ενέργειας είναι το ίδιο το πυροκλαστικό πέτρωμα που ψύχεται. Στην πρώτη περίπτωση, η μετατροπή γίνεται μέσω της ροής ρευστού, διαμέσου ζωνών ρηγμάτωσης διαμορφώνοντας επιμήκη ή ελλειπτικά σώματα μπεντονίτη που συχνά χωρίζονται σε ζώνες παράλληλα με τον άξονα του δομικού χαρακτηριστικού γνωρίσματος (Ddani et al., 2005, Yildiz & Kuşcu, 2007). Στη δεύτερη περίπτωση, η ψύξη του μητρικού πετρώματος συντηρεί ένα υδροθερμικό σύστημα οδηγώντας σε εξαλλοίωση. Το υδροθερμικό σύστημα είναι ενεργό όσο η διαφορά θερμοκρασίας ανάμεσα στο πέτρωμα που ψύχεται και την υδάτινη φάση (θαλασσινό ή φρέσκο νερό) μπορεί να διατηρήσει τη ρευστή ροή. Στην περίπτωση

αυτή ο μαγματικός θάλαμος βρίσκεται σε μικρά βάθη και η θερμική ενέργεια μπορεί επίσης να συντηρήσει υδροθερμικό σύστημα για αρκετό χρόνο. Με άλλα λόγια, αυτός ο τύπος μετατροπής ευνοείται από υψηλές θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης, όπως άλλωστε είναι σύνηθες στις ροές πυροκλαστικών πετρωμάτων (300 με 800°C σύμφωνα με τους Cas & Wright, 1988).



Σχήμα 2.4: Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας κοιτασμάτων μπεντονίτη ([πηγή: www.kunimine.co.jp/english/bent/bent\\_01.htm](http://www.kunimine.co.jp/english/bent/bent_01.htm)).

Αυτού του είδους τα υδροθερμικά κοιτάσματα παρουσιάζουν μερικές σημαντικές διαφορές σε σύγκριση με τα διαγενετικά και υδροθερμικά (μαγματικής προέλευσης) αντίστοιχά τους. Είναι στρωματοκαθοριζόμενα, όπως και οι διαγενετικοί μπεντονίτες, αλλά έχουν πολύ μικρότερο πάχος και εκτείνονται σε αποστάσεις περιορισμένες από τις διαστάσεις των πυροκλαστικών ρευμάτων. Ένα κοίτασμα τέτοιου είδους μπορεί να υπερβαίνει σε πάχος τα 60 μ. αν αποτελείται από σειρά διαδοχικών ροών (Christidis & Huff, 2009). Χαρακτηριστικά υδροθερμικά κοιτάσματα μπεντονίτη (πίνακας 2.2) από προϋπάρχουσες πυροκλαστικές αποθέσεις έχουν σχηματιστεί σε διάφορες χώρες του κόσμου (Deer et al., 1992).

Πίνακας 2.2: Υδροθερμικά κοιτάσματα μπεντονίτη σε αλκαλικό περιβάλλον (Deer et al., 1992).

| ΠΕΡΙΟΧΗ              | ΜΗΤΡΙΚΟ ΠΕΤΡΩΜΑ              | ΠΡΟΙΟΝ                  |
|----------------------|------------------------------|-------------------------|
| <u>Ελλάδα: Μήλος</u> | δακίτης και τόφφοι           | ασβεστούχοι μπεντονίτες |
| Ιταλία: Σαρδηνία     | τραχειτική ηφαιστειακή τέφρα | ασβεστούχοι μπεντονίτες |
| Ιαπωνία: W.Honshu    | ρυολιθική τέφρα & κίσσηρη    | νατριούχοι μπεντονίτες  |

Σε αρκετές περιπτώσεις, υψηλής ποιότητας μπεντονίτες, πλούσιοι σε σμεκτίτες, σχηματίζονται από πετρώματα με φαινομενικά μη ευνοϊκή σύσταση. Στην πραγματικότητα, αν και οι διοκταεδρικοί σμεκτίτες σχηματίζονται από την εξαλλοίωση όλων σχεδόν των ηφαιστειακών πετρωμάτων, οι τραχυανδεσίτες θεωρούνται τα πιο κατάλληλα μητρικά πετρώματα (Grim & Güven, 1978). Τα όξινα πετρώματα δεν είναι κατάλληλα, επειδή υψηλή αναλογία  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ευνοεί το σχηματισμό του οπάλιου-CT και αλκαλικών ζεολίθων (ευλανδίτες και μορντενίτες). Εν τούτοις, έχουν επίσης παρατηρηθεί υψηλής ποιότητας μπεντονίτες άνευ οπάλιου-CT, οι οποίοι σχηματίζονται από εξαλλοίωση όξινων πετρωμάτων (Christidis, 1998, Ddani et al., 2005). Από την άλλη μεριά, τα τραχυανδεσιτικά ή ακόμη και τα βασαλτικά-ανδεσιτικά πυροκλαστικά πετρώματα δύνανται επίσης να παράγουν μπεντονίτες με άφθονο οπάλιο-CT, που είναι εν μέρει τουλάχιστον βιογενούς προέλευσης (Christidis, 2006).

Απαντήσεις σε ερωτήματα σχετικά με το πώς σχηματίζονται οι μπεντονίτες από όξινα πετρώματα (δηλ. με «ακατάλληλη» σύσταση) μπορούν να δοθούν από πειράματα προσομοίωσης της μετατροπής του ηφαιστειακού γυαλιού σε κλειστά ή σχεδόν ανοιχτά συστήματα. Το ασβέστιο, το μαγνήσιο και το πυρίτιο είναι ευκίνητα στοιχεία κατά την εξαλλοίωση (Shiraki et al., 1987, Daux et al., 1997). Σε πειράματα εξομοίωσης ανοιχτών συστημάτων, το διαθέσιμο πυρίτιο εξαρτάται από το βαθμό ροής της ρευστής φάσης, μειώνεται με αύξηση του βαθμού ροής και κατά τη συσσώρευση πυριτίου στη ρευστή φάση, η καθίζηση του ελεύθερου  $\text{SiO}_2$  μειώνεται με την αύξηση του βαθμού ροής (Daux et al., 1997). Αντίθετα, η απομάκρυνση του αργιλίου δεν είναι σημαντική. Αυτό εγείρει το ερώτημα αναφορικά με τις παραμέτρους που ελέγχουν το βαθμό της ροής της ρευστής φάσης κατά τη διάρκεια του σχηματισμού του μπεντονίτη. Η απάντηση μπορεί να

αναζητηθεί στις διαδικασίες του σχηματισμού των μπεντονιτών. Η μετατροπή των διαπερατών, θερμών, πυροκλαστικών ροών βοηθάει την κυκλοφορία του νερού και τη μεταφορά ρευστών. Όσο υπάρχουν διαφορές θερμοκρασίας μέσα στο ηφαιστειακό πέτρωμα και ανάμεσα στο ηφαιστειακό πέτρωμα και τη ρευστή φάση, οι οποίες μπορούν να διατηρήσουν τη ροή ρευστής φάσης, το σύστημα παραμένει ενεργό. Οι διαφοροποιήσεις της θερμοκρασίας ελέγχουν: α) τη σειρά σχηματισμού των νεοσχηματισμένων ορυκτών (σμεκτίτες, οπάλιος-CT, ζεόλιθοι, αυθιγενείς άστριοι) και β) την κατανομή του φορτίου κρυσταλλικής δομής και την ετερογένεια του φορτίου των σμεκτιτών, μέσα σ' ένα κοίτασμα μπεντονίτη (Christidis & Huff, 2009).

Κατά την έναρξη της μετατροπής, οι διαφορές της θερμοκρασίας ανάμεσα στο ηφαιστειακό πέτρωμα και τη ρευστή φάση είναι οι υψηλότερες, μεγιστοποιώντας τη ροή ρευστής φάσης και την απομάκρυνση του πυριτίου σε σχέση με το αργίλιο. Υψηλές διαφορές θερμοκρασίας μπορούν να συντηρηθούν για μεγάλα χρονικά διαστήματα επίσης εάν υπάρχει ενεργός μαγματικός θάλαμος σε μικρό βάθος, ο οποίος δημιουργεί υψηλή θερμική ροή. Ο οπάλιος-CT και οι ζεόλιθοι δεν ευνοούνται επειδή το πυρίτιο και τα αλκάλια απομακρύνονται από το εξαλλοιωμένο ηφαιστειακό γυαλί. Επομένως ο σχηματισμός υψηλής ποιότητας μπεντονιτών από όξινα πετρώματα είναι εφικτός όταν οι υψηλές διαφορές της θερμοκρασίας διατηρούνται για αρκετό χρόνο, διατηρώντας υψηλό λόγο ενεργοτήτων  $(Mg^{2+})/(H^+)$  και χαμηλή ενεργή συγκέντρωση  $H_4SiO_4$  στους πόρους των ρευστών. Σε υδροθερμικά συστήματα, που χαρακτηρίζονται από υψηλού βαθμού ροή θαλασσινού νερού διαμέσου ρωγμών, αυτές οι συνθήκες είναι μάλλον συνηθισμένες. Πυροκλαστικά πετρώματα που έχουν αποθεθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες δε μπορούν να συντηρήσουν υψηλό βαθμό ροής για μεγάλο χρονικό διάστημα, έτσι τα ρευστά είναι κορεσμένα σε άμορφο  $SiO_2$ , το οποίο καθιζάνει σχηματίζοντας τελικά οπάλιο-CT. Παρόμοιες διαδικασίες αναμένονται και σε υδροθερμικά συστήματα με μέτρια ροή ρευστού. Σε όλα τα συστήματα, ο βαθμός κρυστάλλωσης των σμεκτιτών σε σχέση με την ταχύτητα καθίζησης του  $SiO_2$  καθορίζει την τελική ορυκτολογική παραγένεση. Τέλος, κατά τη διάρκεια της διαγένεσης, μπορούν να σχηματιστούν μπεντονίτες με υψηλή περιεκτικότητα σε σμεκτίτες, εάν διατηρηθεί η ροή του ρευστού για ικανό χρονικό διάστημα (Christidis & Huff, 2009).

## 2.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ

Οι μπεντονίτες έχουν ένα ευρύ πεδίο χρήσεων εξαιτίας μερικών πολύ σημαντικών ιδιοτήτων τους, οι οποίες καθορίζονται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του σμεκτίτη, όπως το φορτίο κρυσταλλικής δομής, το πολύ μικρό μέγεθος των κρυσταλλιτών, η περίσσεια αρνητικών φορτίων, η ποικιλία ως προς τη χημική τους σύσταση, η μεγάλη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, η μεγάλη χημικά ενεργή ειδική επιφάνεια, η αλληλεπίδραση με οργανικές και ανόργανες ενώσεις, η ποικιλία των ανταλλάξιμων κατιόντων (Harben & Kužvart, 1997, Marray, 2000, Eisenhour & Brown, 2009). Παρακάτω περιγράφονται εκείνες οι ιδιότητες που παίζουν καθοριστικό ρόλο στις βιομηχανικές τους εφαρμογές.

### 2.4.1 ΦΟΡΤΙΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ (ΦΚΔ)

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

Σύμφωνα με το Güven (1988) ο μοντμοριλλονίτης ανήκει στους διοκταεδρικούς σμεκτίτες, ο θεωρητικός χημικός τύπος του οποίου είναι:  $(Al_xFe_y^{2+}Mg_z)_{2,00}(Si_{4,00-(u+v)}Fe_v^{3+}Al_u)O_{10}(OH)_2M^{+u+v+z}$ , όπου  $M^+$  αντιπροσωπεύει τα ανταλλάξιμα κατιόντα (κυρίως Mg, Ca, Na και K). Στην κρυσταλλική δομή του δύναται να υπάρξουν αντικαταστάσεις στις τετραεδρικές θέσεις  $Si^{4+}$  από  $Al^{3+}$  και στις οκταεδρικές θέσεις  $Al^{3+}$  από  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , και  $Fe^{3+}$  αντίστοιχα. Το έλλειμμα φορτίου που προκύπτει εξισορροπείται από μονοσθενή ή δισθενή κατιόντα, τα οποία εισέρχονται στις ενδοστρωματικές θέσεις και καθιστούν δυνατή τη συνοχή μεταξύ των στρωμάτων.

Οι πρώτες προσπάθειες για την εκτίμηση της πυκνότητας του φορτίου πραγματοποιήθηκαν από τους Weiss & Kantner (1960). Μια διαδεδομένη μέθοδος προσδιορισμού του ΦΚΔ των στρωμάτων των αργίλων είναι η μέθοδος του αλκυλαμμωνίου (Laird et al., 1987) που εφαρμόζεται ακόμα και σε περιπτώσεις

πολυορυκτολογικών δειγμάτων. Ο προσδιορισμός του φορτίου κρυσταλλικής δομής σε δείγματα αργίλων μπορεί να γίνει και μέσω χημικών αναλύσεων με την προϋπόθεση της ύπαρξης στο δείγμα ενός μόνο αργλικού ορυκτού. Στις μεθόδους προσδιορισμού του ΦΚΔ έχει προστεθεί και μια νέα μέθοδος των Christidis & Eberl (2003) σύμφωνα με την οποία οι σμεκτίτες έχουν κορεστεί με Κ και έχουν εκτεθεί σε περιβάλλον ατμών αιθυλενογλυκόλης.

Οι σμεκτίτες παρουσιάζουν ανομοιογένεια στο χημισμό και τη δομή τους, η οποία προκαλεί ανομοιογένεια στο μέγεθος του ΦΚΔ και στην κατανομή του στο κρυσταλλικό πλέγμα του σμεκτίτη (τετραεδρικό και οκταεδρικό φορτίο). Στην ανομοιογένεια του ΦΚΔ συνεισφέρουν επίσης η τάξη ή αταξία των κατιόντων του οκταεδρικού στρώματος και η ύπαρξη οκταεδρικών θέσεων τύπου *cis* ή *trans*.

#### **2.4.2 ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ**

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα (Cation Exchange Capacity – CEC) των αργλικών ορυκτών ορίζεται ως η ποσότητα των κατιόντων που είναι διαθέσιμα για ανταλλαγή σε δεδομένο pH (Bergaya et al., 2006) και παραδοσιακά εκφράζεται σε χιλιοϊσοδύναμα (meq) / 100 gr αργίλου ξηρής αργίλου (Bergaya & Vayer, 1997). Η CEC ισούται με το άθροισμα των δύο τύπων φορτίων που προκύπτουν: α) από τη δομική αντικατάσταση στην οκταεδρική και/ή τετραεδρική στιβάδα και β) από θραυσμένους δεσμούς στα όρια των κρυστάλλων. Το φορτίο που εμφανίζεται στα άκρα των κρυστάλλων χαρακτηρίζεται ως μεταβλητό και η τιμή του μεταβάλλεται ανάλογα με τη φύση του διαλύματος (ιοντική ισχύ, pH). Η συνεισφορά του μεταβλητού φορτίου στο ολικό φορτίο εξαρτάται από τη μορφολογία των αργλικών σωματιδίων και το λόγο πλευρικής / βασικής επιφάνειας. Στη περίπτωση των σμεκτιτών ποικίλλει μεταξύ 10 και 20% επί του συνολικού φορτίου (Aderson & Sposito, 1991). Ενδεικτικές τιμές της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας σε ουδέτερο pH (pH=7), για διάφορα αργλικά ορυκτά δίνονται στον πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3: Τιμές ιοντοεναλλακτικής ικανότητας αντιπροσωπευτικών αργιλικών ορυκτών (Grim, 1968).

| Ορυκτό                         | Ιοντοεναλλακτική ικανότητα<br>(meq/100gr) |
|--------------------------------|-------------------------------------------|
| Καολινίτης                     | 3 - 15                                    |
| Αλλοϋσίτης • 2H <sub>2</sub> O | 5 - 10                                    |
| Αλλοϋσίτης • 4H <sub>2</sub> O | 40 - 50                                   |
| Ιλλίτης                        | 10 - 40                                   |
| Μοντμοριλλονίτης               | 70 - 120                                  |
| Χλωρίτης                       | 10 - 30                                   |
| Σεπιόλιθος /παλυγορσκήτης      | 20 - 30                                   |

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

#### 2.4.3 ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ ΚΑΙ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΔΙΟΓΚΩΣΗΣ

Ο βαθμός ενυδάτωσης των σμεκτιτικών αργίλων επηρεάζεται από: α) το είδος του ανταλλάξιμου κατιόντος, β) το μέγεθος και το φορτίο των κατιόντων και γ) την κατανομή και το μέγεθος του φορτίου κρυσταλλικής δομής των παρακείμενων πυριτικών φύλλων.

Η ενυδάτωση του ενδοστρωματικού χώρου των σμεκτιτών πραγματοποιείται σε διάφορα στάδια. Σε περίπτωση που η υγρασία κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα, ανάλογα με το ανταλλάξιμο κατιόν, πραγματοποιείται προσρόφηση ενός έως τεσσάρων στρωμάτων νερού. Σύμφωνα με τους White & Pichler (1959) στις αργίλους με ανταλλάξιμο κατιόν ασβέστιο και μαγνήσιο επιτυγχάνεται μια γρήγορη προσρόφηση νερού έως ή λίγο παραπάνω από το όριο υδαρότητας. Αντιθέτως για τους νατριούχους / λιθιούχους σμεκτίτες το νερό που προσροφάται είναι αρκετά μεγαλύτερο από το όριο υδαρότητας.

Ανάλογα με την ικανότητα διόγκωσης, οι φυσικοί σμεκτίτες ποικίλουν από διογκούμενοι έως μη διογκούμενοι. Αυτό εξαρτάται από τον τύπο του σμεκτίτη και το είδος του ανταλλάξιμου κατιόντος. Οι νατριούχοι / λιθιούχοι μπεντονίτες είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι στο να διογκώνονται σε υγρό περιβάλλον και ιδιαίτερα σε υδατικά διαλύματα με μικρή συγκέντρωση ηλεκτρολυτών. Τέλος, και οι μη διογκούμενοι σμεκτίτες (ασβεστούχοι), μέσω της αλκαλικής ενεργοποίησης (προσθήκη ανθρακικού άλατος ( $\text{Ca-μπεντονίτης} + \text{NaHCO}_3 \Rightarrow \text{Na-μπεντονίτης} + \text{CaCO}_3$ )), μπορούν να μετατραπούν σε διογκώσιμους, με αντικατάσταση του ανταλλάξιμου κατιόντος ασβεστίου και μαγνησίου από νάτριο. Η διαδικασία αυτή εφαρμόζεται στη βιομηχανία, ειδικά στην Ευρώπη γιατί τα κοιτάσματα φυσικών νατριούχων μπεντονιτών είναι σπάνια. Με την ενεργοποίηση επιτυγχάνεται αύξηση της ενυδάτωσης, αύξηση της διόγκωσης, της αντοχής σε εφελκυσμό εν υγρώ και της θερμικής αντοχής.

#### **2.4.4 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΑΙ ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ**

Σύμφωνα με τους Grim & Güven (1978), το μέγεθος των σμεκτιτικών κρυστάλλων κυμαίνεται μεταξύ 0,2 και 2  $\mu\text{m}$  με μέσο μέγεθος περίπου 0,5  $\mu\text{m}$ . Από άποψη μορφολογίας, οι μεμονωμένοι κρύσταλλοι συνήθως δεν έχουν συγκεκριμένο σχήμα και σπανιότερα είναι ρομβικοί ή εξαγωνικοί, ελασματοειδείς ή ινώδεις. Η κρυσταλλική μορφή και τα χαρακτηριστικά των σμεκτιτικών συσσωματωμάτων που σχηματίζονται μπορούν να επηρεάζουν σημαντικά τις φυσικές και ρεολογικές ιδιότητες των σμεκτιτικών αργίλων. Είναι ενδιαφέρον ότι οι σμεκτιτικοί κρύσταλλοι ακόμα και όταν διασκορπίζονται στο νερό τείνουν να σχηματίσουν συσσωματώματα παρά μονοκρυστάλλους. Στο πεδίο των βιομηχανικών εφαρμογών των σμεκτιτών, εξαιτίας της συσσωμάτωσης, το

μέγεθος και η ειδική επιφάνεια των σμεκτιτικών κρυστάλλων είναι συχνά αρκετά μεγαλύτερα από το πραγματικό μέγεθος και την ειδική επιφάνεια των μεμονωμένων κρυστάλλων. Αυτό συμβαίνει επειδή κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης, οι κρύσταλλοι αλληλοσυνδέονται σχηματίζοντας ημικρυστάλλους (quasicrystals) με αποτέλεσμα να είναι δύσκολο να διαχωριστούν εκτός αν η δύναμη συνάφειας δεν είναι ισχυρή. Οι διαφορές στο πραγματικό μέγεθος των σμεκτιτικών συσσωματωμάτων είναι πολύ σημαντικές στον προσδιορισμό των ιδιοτήτων τους, όπως η ιοντοεναλλαγή (Neal & Cooper, 1983), το ιξώδες και η απώλεια κατά τη διήθηση.

Οι φυσικοί σμεκτίτες, που περιέχουν νάτριο ή λίθιο ως κύριο ανταλλάξιμο ιόν, έχουν το μικρότερο πραγματικό μέγεθος κρυστάλλου και τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια στα συστήματα αργίλου-νερού. Επειδή το φυσικό κρυσταλλικό μέγεθος τείνει να είναι μικρό, η πίεση διόγκωσης τείνει να αποχωρίσει τους αλληλοσυνδεδεμένους κρυστάλλους (Odom, 1984).

Ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων (μικκύλια) και την περιεκτικότητα σε μοντμοριλλονίτη, η εξωτερική επιφάνεια κυμαίνεται μεταξύ 30 και 100 m<sup>2</sup>/gr. Η μέγιστη εσωτερική επιφάνεια ενός κρυστάλλου μοντμοριλλονίτη υπολογίζεται σε 800 m<sup>2</sup>/gr, αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή των κρυστάλλων ιλλίτη που δεν υπερβαίνει τα 150 m<sup>2</sup>/gr του καολινίτη 50-60 m<sup>2</sup>/gr και ορισμένων άλλων πυριτικών ορυκτών μικρότερη από 5 m<sup>2</sup>/gr (πίνακας 2.4).

Πίνακας 2.4: Προσεγγιστικές τιμές της ειδικής επιφάνειας ορισμένων αργιλικών ορυκτών (Moorlock & Highley, 1991).

| Ορυκτό               | Ειδική επιφάνεια(m <sup>2</sup> /gr) |
|----------------------|--------------------------------------|
| Μοντμοριλλονίτης     | 800                                  |
| Ιλλίτης              | 150                                  |
| Καολινίτης           | 50                                   |
| Άλλα πυριτικά ορυκτά | <5                                   |

#### 2.4.5 ΚΟΛΛΟΕΙΔΕΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Ορισμένες σμεκτιτικές άργιλοι όταν έρθουν σε επαφή με νερό, λόγω των χημικών τους ιδιοτήτων και της ενυδάτωσης επιτυγχάνεται διαχωρισμός και διασκορπισμός των κρυσταλλιτών. Επιπροσθέτως, λόγω της ανάπτυξης

ηλεκτρικού δυναμικού οι κρύσταλλοι απωθούνται μεταξύ τους, ενώ λόγω του πολύ μικρού τους μεγέθους έχουν την ικανότητα να αιωρούνται στο νερό και να δημιουργείται με αυτό τον τρόπο ένα κολλοειδές σύστημα.

Το ιξώδες που αναπτύσσουν οι νατριούχοι μπεντονίτες οφείλεται: α) στο μικρό μέγεθος των κρυσταλλιτών, β) τη μεγάλη ειδική επιφάνεια, γ) την υψηλή ικανότητα να διασκορπίζονται και δ) σε μικρότερο βαθμό στις ηλεκτρικές δυνάμεις μεταξύ των κρυστάλλων.

Οι φυσικοί νατριούχοι μπεντονίτες, οι ενεργοποιημένοι με νάτριο καθώς επίσης ο εκτορίτης και ο σαπωνίτης παρουσιάζουν υψηλό ιξώδες και θιξοτροπική συμπεριφορά (μετάπτωση από κατάσταση πηκτώματος (gel) σε κατάσταση αιωρήματος (sol)) (Christidis & Scott, 1996) εξαιτίας των μεγάλων ποσοτήτων ανταλλάξιμου νατρίου. Αντίθετα οι ασβεστούχοι – μαγνησιούχοι σμεκτίτες δεν αναπτύσσουν υψηλό ιξώδες και θιξοτροπική συμπεριφορά.

#### **2.4.6 ΣΥΝΔΕΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ**

Εξαιτίας της συνδετικής ικανότητας, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σε μεγάλες ποσότητες στη βιομηχανία χύτευσης μετάλλων για την κατασκευή καλουπιών και στην παρασκευή σφαιροποιημένων προϊόντων. Οι νατριούχοι μπεντονίτες έχουν μεγάλη αντοχή σε συμπίεση κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης του υλικού, ενώ έχουν μικρή αντοχή κατά την ξήρανση. Αντιθέτως, οι ασβεστούχοι μπεντονίτες έχουν μέτρια αντοχή σε συμπίεση κατά την ενυδάτωση και πολύ υψηλή αντοχή σε συμπίεση κατά την ξήρανση.

#### **2.4.7 ΥΨΗΛΗ ΔΙΑΣΠΑΡΤΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΑΙΩΡΗΣΗΣ**

Οι μπεντονίτες έχουν ικανότητας διασποράς μέσα σε ρευστά καθώς και τη δημιουργία αιωρημάτων και γαλακτωμάτων. Οι ιδιότητες αυτές σχετίζονται με την κολλοειδή συμπεριφορά τους, η οποία οφείλεται στο μικρό μέγεθος των τεμαχιδίων ( $10^{-7}$  έως  $10^{-4}$  εκατοστά). Τα τεμαχίδια αυτά δεν καταβυθίζονται αλλά αιωρούνται στο μέσο διασποράς, γιατί έχουν ομώνυμα ηλεκτρικά φορτία με αποτέλεσμα να απωθούνται και να μην δημιουργούνται μεγαλύτερα τεμαχίδια.

## 2.5 ΧΡΗΣΕΙΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ

Η χρήση των αργίλων για τον καθαρισμό του κρασιού, των χυμών φρούτων και άλλων υγρών ήταν γνωστή από την αρχαιότητα (π.χ. Διοσκουρίδης, βοτανολόγος) όπως και η τροποποίηση των ιδιοτήτων των αργίλων με προσρόφηση οργανικών ενώσεων. Οι αρχαίοι Έλληνες χρησιμοποιούσαν ταννίνες λαχανικών σε αργίλους για να δημιουργήσουν αμιγή ερυθρόμαυρα αργιλικά υλικά κατάλληλα για διακόσμηση. Ενεργοποιημένες όξινες άργιλοι χρησιμοποιούνται στη διύλιση βρώσιμων φυτικών ελαίων συμπεριλαμβανομένου του ελαιολάδου (ραφινარიσμένο ελαιόλαδο) και λιπών φυτικής ή ζωικής προέλευσης. Σήμερα, οι άργιλοι χρησιμοποιούνται επίσης ως άμμοι υγιεινής για οικόσιτα ζώα, για τον καθαρισμό κηλίδων ελαίων ή λιπών, ως υλικά λεύκανσης, και ως έκδοχα στη φαρμακευτική ή στην παρασκευή ποικίλων χημικών προϊόντων. Ο ασβεστούχος μπεντονίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αποχρωματισμό, απόσπηση και αφυδάτωση φυτικών και ζωικών ελαίων.

Μεταξύ των αργιλικών ορυκτών οι σμεκτίτες παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα. Γι' αυτό, τα περισσότερα αργιλούχα υλικά που διαθέτονται από βιομηχανίες υγιεινής διατροφής ανήκουν στην κατηγορία των σμεκτιτών. Το πιο συνηθισμένο είδος τους είναι ο ασβεστούχος μοντμοριλλονίτης που είναι το περισσότερο προτιμώμενο είδος μεταξύ των αργιλικών ορυκτών. Έχει αποτελέσει θέμα πολλών ερευνητικών μελετών και έχει αναγνωριστεί από επιστήμονες και λαϊκούς για τις ασυνήθιστες ιδιότητές του. Οι κρύσταλλοι μοντμοριλλονίτη παρουσιάζουν μια ιδιαίτερα μεγάλη επιφάνεια η οποία προάγει περισσότερο την προσροφητική και απορροφητική ικανότητά του. Ο ασβεστούχος μοντμοριλλονίτης, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, έχει ειδική επιφάνεια 800 m<sup>2</sup>/g, ενώ η ικανότητα αυτού του ορυκτού να προσροφά τοξίνες είναι μεγαλύτερη από οποιοδήποτε άλλο αργιλικό ή μη ορυκτό.

Η ανθρώπινη και ζωική χρήση ως χωνευτικού του ασβεστούχου μοντμοριλλονίτη είναι γνωστή σε παγκόσμια κλίμακα τα τελευταία χρόνια. Κοιτάσματα αυτού του ορυκτού έχουν χρησιμοποιηθεί για εκατοντάδες χρόνια από ιθαγενείς θεραπευτές της Αμερικής, ως εσωτερικό ή εξωτερικό θεραπευτικό υλικό. Αυτοί οι ιθαγενείς χρησιμοποίησαν το υλικό για επάλειψη ανοικτών τραυμάτων και για στομαχικές ή εντερικές διαταραχές.

Ο ασβεστούχος μοντμοριλλονίτης είναι γνωστός ως «ζωντανή άργιλος», γιατί αποτελείται από στοιχεία που προάγουν την παραγωγή ενζύμων σε όλους τους ζωντανούς οργανισμούς. Τα οφέλη από τη χρήση αυτού του ορυκτού έχουν επιβεβαιωθεί ερευνητικά από πολλά πανεπιστήμια και ερευνητικά κέντρα. Το Terramin (εμπορικό προϊόν πλούσιο σε ασβεστούχο μοντμοριλλονίτη) μπορεί να βοηθήσει στη βελτίωση της υγείας, από τον εμπλουτισμό του εδάφους με ουσιώδη ιχνοστοιχεία, μέχρι τη βελτίωση της ποιότητας των τροφών των φυτών και ζώων και την αφαίρεση των τοξινών από το σώμα (Τσιραμπίδης, 2004).

Εν κατακλείδι, οι εφαρμογές του μπεντονίτη (ή άργιλος με τις χίλιες χρήσεις) είναι πολλές και οι κυριότερες από αυτές περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω. Φυσικά πριν την διοχέτευσή του στην αγορά, ακολουθείται ένα πλήθος διεργασιών με στόχο την επεξεργασία του μετά την εξόρυξη, έτσι ώστε να είναι κατάλληλος για ιδιαίτερες εφαρμογές. Συγκεκριμένα, μετά την εξόρυξή του από το ορυχείο, ο μπεντονίτης μεταφέρεται σε μονάδα επεξεργασίας και αποθηκεύεται ανάλογα με την ποιότητά του. Στη μονάδα επεξεργασίας, στρώματα μπεντονιτικών αργίλων διαφορετικών ποιοτήτων συχνά αναμειγνύονται κατά την επεξεργασία προκειμένου να επιτευχθεί πιο ομοιογενής ποιότητα του τελικού προϊόντος. Συνήθη στάδια επεξεργασίας του μπεντονίτη περιλαμβάνουν εξώθηση, ξήρανση, άλεση, διαχωρισμό, αεροταξινόμηση, φυγοκέντρωση, συσσωμάτωση, έκπλυση με οξύ και ανταλλαγή κατιόντων. Οι συγκεκριμένες μέθοδοι επεξεργασίας που χρησιμοποιούνται εξαρτώνται τόσο από τη φύση του ακατέργαστου μπεντονίτη όσο και από την επιθυμητή τελική του χρήση. Γενικά, η επεξεργασία είναι σχεδιασμένη έτσι ώστε να μεγιστοποιεί την ευκολία διασποράς της αργίλου, να αυξάνει την επιφάνειά της και σε κάποιες περιπτώσεις, να αυξάνει το περιεχόμενο σε μοντμοριλλονίτη. Οι στόχοι αυτοί και επομένως τα στάδια που απαιτούνται για την επίτευξή τους συχνά αλληλοσχετίζονται (Eisenhour & Brown, 2009).

### **2.5.1 ΣΦΑΙΡΟΠΟΙΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ**

Η ανάπτυξη της διαδικασίας σφαιροποίησης σιδηρομεταλλεύματος στα τέλη της δεκαετίας του 1950 ανέδειξε σε παγκόσμια κλίμακα τη χρήση κοκκώδους εμπλουτισμένου σιδηρομεταλλεύματος από πτωχά κοιτάσματα, για την κατασκευή χάλυβα. Η χρήση φυσικού νατριούχου μπεντονίτη ως συνδετικού

υλικού ήταν ουσιώδης στην ανάπτυξη αυτών των κοιτασμάτων (Devaney, 1956). Σε αυτήν τη διαδικασία, το πτωχό σιδηρομεταλλεύμα συνθλίβεται σε λεπτούς κόκκους ώστε να ελευθερωθεί το οξείδιο του σιδήρου από το μητρικό πέτρωμα (ταινιωτός σιδηρούχος σχηματισμός). Η λειοτρίβηση του συμπυκνώματος σιδηρομεταλλεύματος που προκύπτει δημιουργεί προβλήματα διαχείρισης κατά τη μεταφορά και κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας στην υψικάμινο. Τα προβλήματα αυτά επιλύονται αναμειγνύοντας μια μικρή ποσότητα μπεντονίτη (0,5% κ.β) (Marray, 2007) και νερού με το λειοτριβημένο συμπύκνωμα σιδηρομεταλλεύματος και στη συνέχεια το μίγμα περνά από τον σφαιροποιητή (pelletizer) ώστε να παραχθούν σφαιρικά συσσωματώματα (pellets) διαμέτρου 1 εκ.. Τα συσσωματώματα ξηραίνονται και στη συνέχεια τήκονται. Σε κάποιες περιπτώσεις, συμπυκνώματα σιδηρομεταλλεύματος που έχουν αναμιχθεί με μπεντονίτη συμπίεζονται κάτω από υψηλή πίεση ώστε να δημιουργηθούν μπρικέτες. Περίπου 20% της παγκόσμιας παραγωγής μπεντονίτη καταναλώνεται στην σφαιροποίηση σιδηρομεταλλεύματος (Eisenhour & Brown, 2009).

### **2.5.2 ΕΡΓΑ ΠΟΛΙΤΙΚΟΥ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥ**

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ολόένα και περισσότερο σε έργα πολιτικού μηχανικού, κυρίως ως υποστηρικτικό, λιπαντικό και θιξοτροπικό πρόσθετο σε θεμελιώσεις, σε σήραγγες, σε διάνοιξη μικροσηράγγων με τη μέθοδο προώθησης σωλήνων και σε γεωτρήσεις οριζόντιας κατεύθυνσης. Χρησιμοποιείται ως υλικό χαμηλής διαπερατότητας για τη στεγανοποίηση της βάσης και της επικάλυψης των χωματερών, επιπλέον και για την κατασκευή περιφερειακών, κάθετων τοιχωμάτων που λειτουργούν ως διαφράγματα. Επιπροσθέτως μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη στεγανοποίηση φραγμάτων σε τεχνητές λίμνες, σε χώρους απόθεσης ραδιενεργών ή τοξικών αποβλήτων και ως βασικό υλικό στην κατασκευή γεωσυνθετικών αργιλικών επενδύσεων.

### **2.5.3 ΧΥΤΗΡΙΑ ΜΕΤΑΛΛΟΥ**

Μεταξύ των πιο σημαντικών εφαρμογών του μπεντονίτη είναι στα χυτήρια μετάλλου. Μηχανές, τύμπανα φρένου, κελύφη κιβωτίων ταχυτήτων οχημάτων, καλύμματα ανθρωποθυρίδων, σωλήνες αποχετεύσεων οδών, ορειχάλκινοι σύνδεσμοι σωλήνων νερού, τηγάνια από χυτοσίδηρο και πολλά άλλα ακόμα

παράγονται από καλούπια χυτηρίων που περιέχουν μπεντονίτη. Στα περισσότερα χυτήρια σιδηρούχων και μη σιδηρούχων μετάλλων σε ολόκληρο τον κόσμο, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ως συνδετικό υλικό σε μια διαδικασία που είναι γνωστή ως χύτευση με τη μέθοδο της υγρής άμμου. Στην περίπτωση αυτή, ο μπεντονίτης αναμειγνύεται με άμμο, κάρβουνο και μια μικρή ποσότητα νερού ώστε να σχηματιστεί ένα μίγμα, το οποίο τοποθετείται σε μια μήτρα που σχηματίζει δύο μισά. Όταν σχηματιστεί αυτό το σχήμα, τα μοντέλα αφαιρούνται, τα δύο μισά της μήτρας ενώνονται και το λιωμένο μέταλλο χυτεύεται στην κοιλότητα του ανοιχτού καλουπιού. Αφού το μέταλλο στερεοποιηθεί και εν μέρει κρυώσει, η άμμος απομακρύνεται και το μεταλλικό καλούπι καθαρίζεται περαιτέρω και υφίσταται επεξεργασία (Eisenhour & Brown, 2009). Το μίγμα άμμου και αργίλου στη συνέχεια ανακυκλώνεται προκειμένου να σχηματίσει ένα νέο καλούπι. Νέα άμμος, άργιλος, κάρβουνο και νερό προστίθενται συνεχώς στο ανακυκλωμένο μίγμα καθώς μέρος των χρησιμοποιημένων υλικών καταστρέφονται και αφαιρούνται. Οι νατριούχοι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται στη διαδικασία αυτή, είτε αυτοτελούς, είτε ως μίγματα με άλλα πρόσθετα. Ο τύπος και η ποσότητα μπεντονίτη που χρησιμοποιείται εξαρτάται από το μέταλλο που χυτεύεται, το μέγεθος και την πολυπλοκότητα της χύτευσης, και τον τύπο του εξοπλισμού χύτευσης. Άλλα πρόσθετα όπως άμυλο και ξυλάλευρο μπορούν να χρησιμοποιηθούν προκειμένου να τροποποιήσουν τις ιδιότητες της χύτευσης στα καλούπια άμμου. Συγκρινόμενα με άλλα συνεκτικά υλικά, τα συνδετικά χαρακτηριστικά του μπεντονίτη παρέχουν καλύτερη σύνδεση των κόκκων της άμμου στο καλούπι προτού, κατά τη διάρκεια και αφότου έχει χυτευτεί το λιωμένο μέταλλο, καθιστώντας έτσι τη χύτευση μετάλλου ταχεία, πολύ ευέλικτη και οικονομική. Οι φυσικοί νατριούχοι μπεντονίτες από τις ΗΠΑ είναι γνωστό ότι αποδίδουν ιδιαίτερα καλά σε εφαρμογές χυτηρίου και χρησιμοποιούνται ευρέως για το σκοπό αυτό. Η βιομηχανία χύτευσης μετάλλων εκτιμάται ότι αποτελεί τον κύριο καταναλωτή μπεντονίτη με 25% περίπου της συνολικής παραγωγής παγκοσμίως (Eisenhour & Brown, 2009).

#### **2.5.4 ΠΟΛΦΟΙ ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ**

Ο νατριούχος μπεντονίτης έχει χρησιμοποιηθεί σε υγρά γεωτρήσεων στην έρευνα για πετρέλαιο και φυσικό αέριο από τη δεκαετία του 1920. Αποτελεί επίσης κύριο συστατικό υγρών που χρησιμοποιούνται στις γεωτρήσεις μικρής διαμέτρου όπως για νερό, εξόρυξη ορυκτών και φρεατίων περιβαλλοντικής παρακολούθησης. Επιπρόσθετα, χρησιμοποιείται στη σχετικά νέα τεχνική οριζόντιας γεώτρησης για την τοποθέτηση καλωδίων για υπηρεσίες δημόσιας χρήσης και αγωγών κάτω από κτήρια, δρόμους και οδούς ταχείας κυκλοφορίας (Eisenhour & Brown, 2009). Συνήθως, στις γεωτρήσεις χρησιμοποιείται αραιός πολφός (λάσπη), που σχηματίζεται από τη διασπορά υλικών αργιλικής κυρίως σύστασης σε νερό. Το πιο διαδεδομένο υλικό για το σχηματισμό λάσπης είναι ο μπεντονίτης. Η χρησιμοποίηση της λάσπης μπεντονίτη σε σύγκριση με τη χρήση καθαρού νερού, παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα (Murray, 2007): α) σχηματίζει στα τοιχώματα της γεώτρησης λεπτό προστατευτικό επίστρωμα το οποίο φράζει τις ρωγμές των πετρωμάτων και αυξάνει τη συνοχή τους ώστε να αποφεύγονται οι καταπτώσεις, β) η υδροστατική πίεση που ασκείται στα τοιχώματα της γεώτρησης είναι μεγαλύτερη με αποτέλεσμα να συγκρατούνται καλύτερα τα τοιχώματα και να εμποδίζεται η εισροή νερού από τα υδροφόρα στρώματα στη γεώτρηση, γ) λόγω μεγαλύτερου ιξώδους, έχει τη δυνατότητα να ανεβάσει στην επιφάνεια της γεώτρησης πολύ πιο μεγάλα και βαριά τρίμματα και δ) επιτυγχάνεται καλύτερη λίπανση της διατρητικής στήλης. Τα συγκεκριμένα αναφερόμενα πλεονεκτήματα (α & β) της λάσπης μπεντονίτη, περιορίζουν στο ελάχιστο την ανάγκη περιφραγματικής σωλήνωσης της γεώτρησης. Στα μειονεκτήματα μπορεί να περιληφθεί το κόστος, η ρύπανση του χώρου που προκαλεί η χρησιμοποίησή του και η ανάγκη χρησιμοποίησης ειδικού εξοπλισμού ανάμιξής του με το νερό (αναμικτήρας).

#### **2.5.5 ΧΑΡΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ**

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ευρέως σε συνδυασμό με κατιονικά πολυμερή για την καθίζηση ινών κυτταρίνης κατά τη διάρκεια της κατασκευής χάρτου (Murray, 2007). Η χρήση του μπεντονίτη βελτιώνει αρκετές βασικές διαδικασίες στην υγρή ζώνη των μηχανών χάρτου, συμπεριλαμβανομένης της κατακράτησης στερεών, ρυθμού αποστράγγισης και ομοιόμορφου σχηματισμού φύλλων

(Langley & Holroyd, 1990). Η προσθήκη 0,2% μπεντονίτη μπορεί να αυξήσει την παραγωγή χαρτιού έως 30% σε μια χαρτοβιομηχανία. Οι ενεργοποιημένοι με οξύ μπεντονίτες χρησιμοποιούνται στην κατασκευή αντιγραφικού χαρτιού χωρίς καρμπόν, το οποίο χαρακτηριστικά αποτελείται από τρία φύλλα. Οι ανώτερες επιφάνειες των μεσαίων και κατώτερων φύλλων καλύπτονται με άργιλο, η οποία λειτουργεί ως στερεό οξύ το οποίο αντιδρά με μικροενσωματωμένες βαφές που βρίσκονται στις κάτω πλευρές των ανώτερων δύο φύλλων. Όταν ασκείται πίεση στο πάνω φύλλο, οι μικροκάψουλες της βαφής χωρίς χρώμα σπάνε και αντιδρούν με την όξινη άργιλο για να σχηματίσουν μια μόνιμα χρωματισμένη βαφή (Eisenhour & Brown, 2009).

### **2.5.6 ΛΕΥΚΑΝΣΗ ΚΑΙ ΑΦΑΙΡΕΣΗ ΡΥΠΩΝ**

Κατά τη διάρκεια του περασμένου αιώνα, οι ασβεστούχοι μπεντονίτες άρχισαν να χρησιμοποιούνται ολοένα και περισσότερο για την αφαίρεση ρύπων και τον αποχρωματισμό ή «λεύκανση» ζωικών, φυτικών ελαίων και ορυκτελαίων. Τα ζωικά και φυτικά έλαια περιέχουν αρκετές ανεπιθύμητες προσμίξεις όπως, φωσφορικές ενώσεις, ιχνοστοιχεία και ελεύθερα λιπαρά οξέα που μπορούν να παράγουν ανεπιθύμητα προϊόντα οξειδωσης και να μειώσουν τη διάρκεια ζωής του προϊόντος. Οι λευκαντικές άργιλοι αφαιρούν πολλές από αυτές τις ουσίες, καθώς και ενώσεις που παράγουν χρώμα όπως χλωροφύλλη, ξανθοφύλλη και καροτίνη. Οι ασβεστούχοι μπεντονίτες είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικοί ως λευκαντικές άργιλοι αφού έχουν υποστεί επεξεργασία με οξέα για βελτίωση του πορώδους τους. Λόγω των σημαντικών λευκαντικών ιδιοτήτων τους, η παγκόσμια παραγωγή ενεργοποιημένου με οξύ μπεντονίτη υπερβαίνει τις δεκάδες χιλιάδες τόνους τον χρόνο (Eisenhour & Brown, 2009). Ο νατριούχος μπεντονίτης έχει μακρά ιστορία όσον αφορά στη χρήση του ως διαυγαστικό μέσο για την αφαίρεση ρύπων από το κρασί και τους χυμούς. Η διαύγαση είναι μια διαδικασία κατά την οποία ένα προσροφητικό μέσο εισάγεται μέσα στο υγρό για να αφαιρέσει τις αιωρούμενες πρωτεΐνες και άλλα οργανικά κολλοειδή που κατά τ' άλλα καταβυθίζονται ή δημιουργούν αχλή όταν το υγρό ψύχεται. Λόγω του μικρού τους μεγέθους και της διαλυτότητάς τους, αυτές οι ανεπιθύμητες ενώσεις είναι δύσκολο να αφαιρεθούν με συμβατική διήθηση. Η μεγάλη ειδική επιφάνεια και το υψηλό αρνητικό φορτίο του σμεκτίτη καθιστά τον μπεντονίτη ιδανικό για την

προσρόφηση θετικά φορτισμένων ενώσεων όπως οι πρωτεΐνες, και την αφαίρεσή τους μέσω καταβύθισης.

### **2.5.7 ΑΠΟΡΡΟΦΗΤΙΚΗ ΑΜΜΟΣ ΥΓΙΕΙΝΗΣ ΚΑΤΟΙΚΙΔΙΩΝ**

Πριν το 1980, τα περισσότερα προϊόντα απορροφητικής άμμου υγιεινής αποτελούνταν από άμμο ή αργίλους που δεν σβολιάζουν. Στα τέλη της δεκαετίας του 80, βρέθηκε ότι ο νατριούχος μπεντονίτης ήταν ιδανικός στο να σχηματίζει σβόλους τα περιττώματα των γατών. Ο νατριούχος μπεντονίτης εσωκλείει τα περιττώματα των κατοικίδιων σε σβόλους απορροφητικής αργίλου, τα οποία μπορούν να απομακρυνθούν εύκολα και εντελώς από το δοχείο υγιεινής, μειώνοντας έτσι την ποσότητα της άμμου που χρησιμοποιείται και διατηρώντας τα δοχεία υγιεινής καθαρά και χωρίς οσμές. Η ανάπτυξη άμμου υγιεινής με βάση άργιλο, και ιδιαίτερα η άμμος υγιεινής που σβολιάζει (clamping clay), έχει συμβάλλει σημαντικά στην αποδοχή των γατών ως κατοικίδια ζώα εσωτερικού χώρου. Κατά τη διάρκεια της περασμένης δεκαετίας, η ετήσια κατανάλωση άμμου υγιεινής έχει υπερδιπλασιαστεί. Η απορροφητική άμμος υγιεινής πλέον καταναλώνει περίπου το 25% της παραγωγής μπεντονίτη στις ΗΠΑ και την Ευρώπη. Η απορροφητική άμμος για κατοικίδια ζώα αποτελεί ίσως την πιο διαδεδομένη εφαρμογή για τον μπεντονίτη λόγω της άμεσης χρήσης του από τους καταναλωτές (Eisenhour & Brown, 2009).

### **2.5.8 ΑΠΟΞΗΡΑΝΤΙΚΑ ΜΕΣΑ**

Οι ασβεστούχοι/μαγνησιούχοι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται ως αποξηραντές γιατί έχουν υψηλό επιφανειακό φορτίο και μεγάλη ειδική επιφάνεια (Marray, 2007). Δεν είναι ασύνηθες για μπεντονίτες αποξηραντές να έχουν δυνατότητες ανταλλαγής κατιόντων που να υπερβαίνουν τα 130 meq/100g. Παρά το ότι οι ασβεστούχοι – μαγνησιούχοι μπεντονίτες έχουν μικρή ικανότητα διόγκωσης στο νερό, λειτουργούν καλά ως αφυγραντές εξαιτίας της μεγαλύτερης ενέργειας ενυδάτωσης σε σχέση με αυτή των νατριούχων μπεντονιτών (Güven, 1992, Eisenhour & Brown, 2009).

### 2.5.9 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΤΑΣΕΙΣ

Η ζήτηση για μπεντονίτη για χρήση στην σφαιροποίηση σιδηρομεταλλεύματος, στις γεωτρήσεις και τα χυτήρια μετάλλου αναμένεται να διατηρηθεί μεγάλη καθώς οι οικονομίες Βραζιλίας, Ρωσίας, Ινδίας και Κίνας συνεχίζουν να αναπτύσσονται. Επίσης, η αγορά της άμμου υγιεινής για γάτες αναμένεται να επιδείξει σημαντική ανάπτυξη καθώς Αμερικανοί και Ευρωπαίοι καταναλωτές συνεχίζουν να απομακρύνονται από άμμους που δεν συσσωματώνουν τους ρύπους και καταναλωτές Βραζιλίας, Ρωσίας, Ινδίας και Κίνας και σε άλλες χώρες υιοθετούν τη χρήση άμμου υγιεινής για πρώτη φορά. Η κατανάλωση μπεντονίτη για έργα πολιτικού μηχανικού και εφαρμογές περιβαλλοντικών στεγανοποιήσεων αναμένεται να αυξηθεί καθώς η παγκόσμια έμφαση στην περιβαλλοντική υπευθυνότητα συνεχίζει να αυξάνεται. Η έρευνα σε ενώσεις νανοσύνθετων υλικών που περιέχουν σμεκτίτη αναμένεται να επιταχυνθεί, καθώς η επιστήμη των υλικών ολοένα και περισσότερο δείχνει έμφαση σε αλληλεπιδράσεις νανοκλίμακας μεταξύ υλικών. Ενεργές περιοχές ανάπτυξης περιλαμβάνουν ελαφριά ανταλλακτικά αυτοκινήτων, ταινίες συσκευασίας τροφών χαμηλής διαπερατότητας και υψηλής απόδοσης αθλητικό εξοπλισμό. Άλλες τρέχουσες εξελίξεις περιλαμβάνουν τη χρήση του μπεντονίτη ως λειτουργικού συστατικού σε καλλυντικά, ως φορέα για τα ζιζανιοκτόνα για να βελτιώνουν την αποτελεσματικότητα και να μειώνουν τη χρήση, σε ενώσεις μόνωσης για ηλεκτρολογικά εξαρτήματα, σε ηλεκτρικά αγωγίμες ενώσεις για χρήση σε συστήματα γείωσης, ως υλικά φραγμών για αποθήκευση πυρηνικών αποβλήτων και για την αφαίρεση ρύπων από υγρά απόβλητα. Την τελευταία δεκαετία, διαπιστώθηκε σημαντική αύξηση στην έρευνα σε αργιλικά ορυκτά και τον ρόλο τους στην υγεία των ζώων και του ανθρώπου. Τα αργιλικά ορυκτά ανέκαθεν ήταν γνωστό ότι διέθεταν ιδιότητες ίασης αλλά η πραγματική αποτελεσματικότητά τους και οι μηχανισμοί με τους οποίους λειτουργούν μόνο τώρα εξετάζονται με λεπτομέρεια.

Οι τεχνολογίες εξόρυξης και επεξεργασίας επίσης θα συνεχίσουν να αναπτύσσονται ώστε να συμβαδίζουν με τις νέες εφαρμογές και την αυξημένη ζήτηση για μπεντονίτη. Στην εξόρυξη, ιδιαίτερη προσοχή δίδεται σε περισσότερο αποτελεσματικές μεθόδους, οι οποίες απαιτούν λιγότερο χρόνο και επιτρέπουν

μεγαλύτερη επιλεξιμότητα όσον αφορά τις ποιότητες αργίλου που λαμβάνονται. Νέες μέθοδοι παραγωγής επίσης αναζητούνται συνεχώς ώστε να βελτιωθούν οι ρυθμοί παραγωγής και να μειωθεί το κόστος ενώ παράλληλα να διατηρηθεί ένα υψηλό επίπεδο ελέγχου ποιότητας. Επιπρόσθετα, νέες διαδικασίες παραγωγής αναπτύσσονται συνεχώς ώστε να κατευθύνονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της αργίλου προκειμένου να πληρούνται οι τωρινές και οι μελλοντικές απαιτήσεις της αγοράς.

Οι μοναδικές ιδιότητες του μπεντονίτη είναι σίγουρο ότι τον καθιστούν ένα ολοένα πιο σημαντικό και επιθυμητό υλικό τα επόμενα χρόνια στον τομέα της υγείας, της νανοτεχνολογίας ή κάποια άγνωστη ακόμα εφαρμογή.

## 2.6 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ

Η κατανάλωση μπεντονίτη σε παγκόσμια κλίμακα έχει αυξηθεί σταθερά από τις αρχές του 1900 καθώς και ο αριθμός των περιοχών στις οποίες παράγεται. Πρόσφατα στατιστικά στοιχεία παραγωγής αποκαλύπτουν ότι σημαντικές ποσότητες μπεντονίτη παράγονται σε 23 τουλάχιστον χώρες (πίνακας 2.5).

Πίνακας 2.5: Παγκόσμια παραγωγή μπεντονίτη, ανά χώρα<sup>1-2</sup> (USGS, 2008).

| Χώρα <sup>3</sup>         | 2003           |   | 2004           |   | 2005           |      | 2006           |      | 2007 <sup>e</sup> |   |
|---------------------------|----------------|---|----------------|---|----------------|------|----------------|------|-------------------|---|
| Αργεντινή                 | 146.845        |   | 163.028        |   | 247.101        | r    | 256.165        | r    | 255.000           |   |
| Αυστραλία <sup>e, 4</sup> | 145.000        |   | 265.000        |   | 223.000        |      | 220.000        |      | 255.000           |   |
| Βραζιλία, εμπλουτισμένος  | 198.981        |   | 227.126        | r | 221.300        | r    | 235.481        | r, p | 240.000           | p |
| Κύπρος                    | 144.859        |   | 155.717        |   | 150.000        | e    | 150.000        |      | 150.000           |   |
| Γερμανία                  | 478.796        |   | 404.549        |   | 352.374        |      | 363.998        | r    | 365.000           |   |
| <b>Ελλάδα<sup>e</sup></b> | <b>950.000</b> |   | <b>950.000</b> |   | <b>950.000</b> |      | <b>950.000</b> |      | <b>950.000</b>    |   |
| Ιταλία <sup>e</sup>       | 474.000        |   | 475.000        |   | 446.000        |      | 470.000        | r, 5 | 599.775           | 5 |
| Ιαπωνία                   | 425.945        |   | 455.282        |   | 421.629        |      | 420.000        |      | 420.000           |   |
| Μεξικό                    | 464.056        |   | 564.015        |   | 425.630        |      | 435.273        | r, p | 435.000           |   |
| Μαρόκο                    | 67.700         |   | 85.400         |   | 85.400         | e    | 80.400         |      | 81.000            |   |
| Φιλιπίνες                 | 3.720          | r | 3.560          | 5 | 1.000          | r, 5 | 1.000          | r, e | 1.000             |   |
| Νότια Αφρική <sup>6</sup> | 145.060        |   | 55.859         |   | 139.833        |      | 32.878         |      | 45.778            | p |
| Ισπανία <sup>e</sup>      | 103.174        |   | 156.760        |   | 105.000        |      | 105.000        | r    | 105.000           |   |
| Τουρκία                   | 831.146        |   | 850.000        | e | 925.000        | e    | 950.000        |      | 930.000           |   |
| ΗΠΑ                       | 3.770.000      |   | 4.550.000      |   | 4.710.000      |      | 4.940.000      |      | 4.820.000         | 5 |

e: Κατ' εκτίμηση. p: Προκαταρκτικά. r: Αναθεωρημένα.

1. Παγκόσμια σύνολα, δεδομένα των Η.Π.Α. και τα κατ' εκτίμηση δεδομένα στρογγυλοποιημένα σε λιγότερο από τρία ψηφία, ενδέχεται να μην έχουν προστεθεί στα σύνολα που παρουσιάζονται.
2. Ο πίνακας περιλαμβάνει δεδομένα μέχρι τις 21 Αυγούστου 2008.
3. Εκτός από τις χώρες που απαριθμούνται, ο Καναδάς και η Κίνα θεωρείται ότι παράγουν μπεντονίτη, αλλά η παραγωγή δεν αναφέρεται και οι διαθέσιμες πληροφορίες είναι ανεπαρκείς για να δώσουν αξιόπιστες εκτιμήσεις των επιπέδων παραγωγής.
4. Περιλαμβάνει μπεντονιτικές αργίλους.
5. Αναφερόμενο σχέδιο.
6. Ενδέχεται να περιλαμβάνει και άλλους αργίλους.

- ΗΠΑ: Μεγάλα κοιτάσματα μπεντονίτη ιζηματογενής προέλευσης απαντώνται στην περιοχή των Μαύρων Λόφων (Black Hills) μεταξύ των πολιτειών Γουαϊόμινγκ, Μοντάνας και Νότιας Ντακότας. Στις περιοχές αυτές παράγονται υψηλής ποιότητας νατριούχοι μπεντονίτες, οι οποίοι προορίζονται για τα χυτήρια μετάλλου και για την παραγωγή πολφών γεωτρήσεων. Τις επόμενες δεκαετίες ένα μεγάλο μέρος θα προορίζεται για χρήσεις, όπως για παράδειγμα ως απορροφητική άμμος υγιεινής κατοικίδιων. Στις περιοχές του Τέξας, Μισισσιπή και Αλαμπάμα (Grim & Güven, 1978) παράγονται ασβεστούχοι μπεντονίτες, οι οποίοι προορίζονται κυρίως για την παραγωγή αποξηραντικών μέσων.
- Ευρώπη: Τα κυριότερα κοιτάσματα μπεντονίτη στην Ευρώπη, υπάρχουν κυρίως στην Ελλάδα, Τουρκία, Γερμανία, Αγγλία, Ισπανία και Ιταλία. Η **Ελλάδα** είναι δεύτερη παραγωγός χώρα στο κόσμο σε μπεντονίτη μετά τις ΗΠΑ, με παραγωγή περίπου 950.000 τόνους ετησίως (πίνακας 2.5). Τα κυριότερα κοιτάσματα στη χώρα μας απαντώνται στη νήσο Μήλο, με αρκετά μεγάλο πάχος που φτάνει τα 50 μέτρα. Σε μικρότερη έκταση κοιτάσματα μπεντονίτη απαντώνται στην Κίμωλο. Τα κοιτάσματα αυτά έχουν δημιουργηθεί από την υδροθερμική εξαλλοίωση πυροκλαστικών υλικών σε υποθαλάσσιο περιβάλλον και σε χαμηλές θερμοκρασίες (Christidis & Scott, 1996). Τέλος, στο Ελλαδικό χώρο μικρές εμφανίσεις απαντώνται σε Χίο, Έβρο, Σάμο κ.τ.λ.
- Γερμανία: Ο παραγόμενος μπεντονίτης προορίζεται για χύτευση μετάλλων, στην παρασκευή εντομοκτόνων, τη βιομηχανία τροφίμων κ.τ.λ. Τα κοιτάσματα είναι ασβεστούχα και έχουν δημιουργηθεί κατά το Ολιγόκαινο και Μειόκαινο.
- Αφρική: Τα κυριότερα κοιτάσματα μπεντονίτη απαντώνται στο Μαρόκο, με εκτιμημένα αποθέματα περίπου 1.8 Mt. Στην Νότια Αφρική τα κοιτάσματα είναι μικρότερης έκτασης, αλλά εκεί παράγονται και όξινα ενεργοποιημένοι μπεντονίτες.
- Νότια Αμερική: Κοιτάσματα μπεντονίτη εμφανίζονται στις περιοχές Minas Gerais, Santa Catarina, Pariba, Parana, Sao Paulo Βραζιλία και Αργεντινή. Οι εμφανίσεις είναι χωρίς εμπορική αξία, διότι οι αποθέσεις περιέχουν υψηλά ποσοστά μη αργιλικών ορυκτών.
- Ασία: Τα κυριότερα κοιτάσματα νατριούχου ή και ασβεστούχου μπεντονίτη εντοπίζονται στην Ινδία, Ιαπωνία και Κίνα.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο: ΦΟΡΤΙΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ (ΦΚΔ) - ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ**

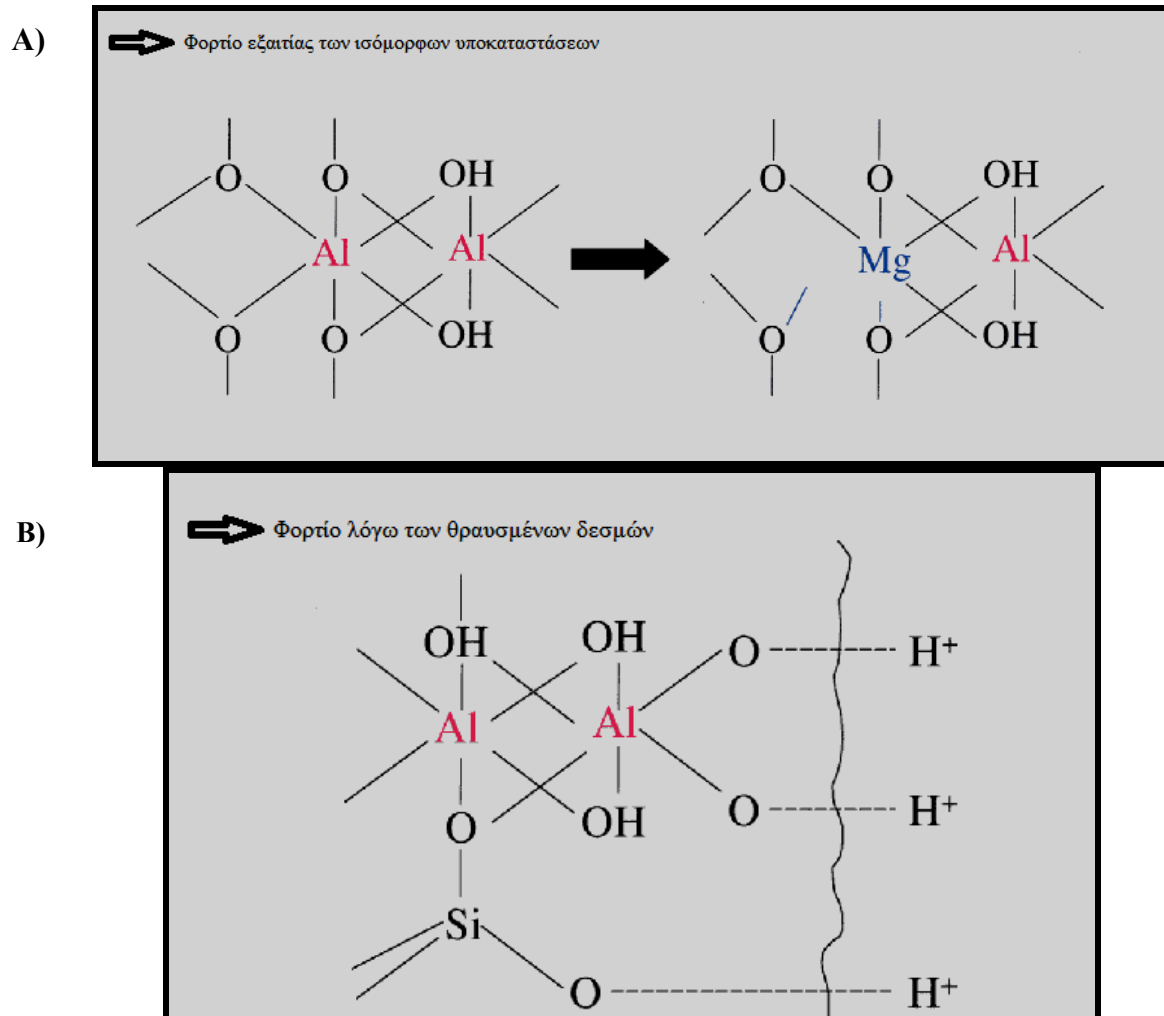
### **3.1 ΟΡΙΣΜΟΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ**

Το φορτίο κρυσταλλικής δομής (layer charge) είναι ίσως το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό των 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών (Czimerova et al, 2006). Επιπλέον, το επιφανειακό φορτίο μαζί με το εμβαδόν της επιφάνειας και τη φύση των ανταλλάξιμων κατιόντων είναι πρωταρχικές ιδιότητες ελέγχου της τάσης για αντίδραση των αργίλων, τόσο στο φυσικό περιβάλλον όσο και σε βιομηχανικές εφαρμογές. Το επιφανειακό φορτίο ασκεί μεγάλη επίδραση: α) στην ικανότητα των αργίλων να συγκρατούν κατιόντα (ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων – cation exchange capacity (CEC)), β) στην επιλεκτικότητα που παρουσιάζουν οι άργιλοι κατά τη διάρκεια της ανταλλαγής κατιόντων, γ) στην ενυδάτωση, δ) στη διόγκωση, ε) στη ρεολογία των αργίλων, και στ) στη συγγενή προσρόφηση οργανικών μορίων από τις αργίλους και στην ικανότητα της επιφάνειας της αργίλου να καταλύει διάφορες οργανικές αντιδράσεις (Laird, 2006).

Είναι γενικά αποδεκτό ότι η κατάταξη των αργλικών ορυκτών με δομή 2:1, η οποία εξακολουθεί να προβληματίζει, μπορεί να επιλυθεί λαμβάνοντας υπόψη το μέγεθος του φορτίου κρυσταλλικής δομής. Μελέτες πάνω στο χημισμό των αργλικών ορυκτών επιβεβαιώνουν ακόμα, τη σημασία του φορτίου κρυσταλλικής δομής για το χαρακτηρισμό των 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών (Newman & Brown, 1987).

Το φορτίο των επιφανειών των αργλικών ορυκτών προέρχεται από την ισόμορφη υποκατάσταση των κατιόντων μέσα στην κρυσταλλική δομή του αργλικού ορυκτού και από τις ιονίζουσες ομάδες πάνω στις εξωτερικές επιφάνειες των ορυκτών (Johnston & Tombácz, 2002). Το επιφανειακό φορτίο που οφείλεται σε ισομορφικές υποκαταστάσεις φύλλων τετραεδρικών και οκταεδρικών δομών καλείται **μόνιμο φορτίο** (σχήμα 3.1Α), επειδή δεν εξαρτάται από το pH, την ιοντική ισχύ του διαλύματος και το σθένος των αντίθετων φορτισμένων ιόντων. Για παράδειγμα, κάθε αντικατάσταση του Si (IV) από Al (III) σε τετραεδρικές θέσεις ή του Al (III) από Mg (II) σε οκταεδρικές θέσεις, συμβάλλει σ' ένα αρνητικό φορτίο στιβάδας ισόποσο με εκείνο ενός ηλεκτρονίου (e) (Czimerova et al, 2006). Οι θέσεις του σταθερού φορτίου βρίσκονται πρώτιστα

στις επιφάνειες των 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών και ζεόλιθων. Οι καολινίτες και άλλα φυλλοπυριτικά ορυκτά με δομή 1:1 ενδέχεται να έχουν κάποιο μόνιμο φορτίο αλλά ακόμη και σε αυτή την περίπτωση είναι ελάχιστο και δύσκολο ν' αποδειχθεί κατηγορηματικά. Το επιφανειακό φορτίο που προκύπτει από τις ιονίζουσες ομάδες (συχνά αποκαλούμενες ως «θραυσμένοι δεσμοί» «broken bonds» ή «dangling bonds») πάνω στις εξωτερικές επιφάνειες των ορυκτών καλείται **μεταβλητό φορτίο** (σχήμα 3.1B), επειδή το μέγεθος του φορτίου εξαρτάται από το pH, την ιοντική ισχύ (Bergaya et al., 2006) και την ύπαρξη ιόντων ή ομάδων ιόντων ικανών ν' αντιδράσουν με ομάδες επιφάνειας. Οι θέσεις του μεταβλητού φορτίου βρίσκονται στις πλευρικές άκρες των φυλλοπυριτικών και των εκτεθειμένων επιφανειών των υδροξειδίων των μετάλλων και είναι λίγες στις αργιλοπυριτικές αργίλους και στα περισσότερα πρωτογενή ορυκτά.



Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση των διαφορετικών τύπων φορτίου κρυσταλλικής δομής. A) Ισόμορφες υποκαταστάσεις (μόνιμο φορτίο), B) Θραυσμένοι δεσμοί (μεταβλητό φορτίο) ([πηγή: www.pedosphere.com](http://www.pedosphere.com)).

Η ορολογία που σχετίζεται με το επιφανειακό φορτίο συχνά προκαλεί σύγχυση, ιδιαίτερα επειδή κάποιοι όροι αναφέρονται στις ολικές ιδιότητες ενός δείγματος (Laird & Fleming, 2007). Ο όρος *επιφανειακό φορτίο* ή πιο σωστά *πυκνότητα επιφανειακού φορτίου* (μόρια φορτίου ανά τετραγωνικό μέτρο) χρησιμοποιείται και όταν αναφερόμαστε στη μέση τιμή ιδιοτήτων ενός δείγματος που περιέχει πολλές ορυκτές φάσεις και για μια συγκεκριμένη ιδιότητα μιας μοναδικής ορυκτής φάσης. Η πυκνότητα ειδικού φορτίου (μόρια φορτίου ανά χιλιόγραμμα) σχετίζεται άμεσα με την επιφανειακή πυκνότητα φορτίου μέσω του συγκεκριμένου εμβαδού της επιφάνειας (τετραγωνικά μέτρα ανά χιλιόγραμμα) του δείγματος ή του ορυκτού. Η *ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων* δεν είναι μονάδα μέτρησης μιας ιδιότητας της επιφάνειας της αργίλου, είναι μονάδα μέτρησης της ικανότητας ενός δείγματος να συγκρατεί ανταλλάξιμα κατιόντα, που σχετίζονται με τη μάζα μιας συγκεκριμένης ορυκτής φάσης.

Το φορτίο κρυσταλλικής δομής εκφράζεται σε γραμμομόρια φορτίου ανά γραμμομόριο δομικής μονάδας ( $\text{mol}_c \text{mol}_{fu}^{-1}$ ) ή ανά γραμμομόριο κυψελίδας ( $\text{mol}_c \text{mol}_{uc}^{-1}$ ). Εντούτοις, το φορτίο κρυσταλλικής δομής δεν μπορεί να σχετιστεί άμεσα με την τιμή της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας, επειδή το φορτίο που εξισορροπείται από δεσμευμένα μη-ανταλλάξιμα κατιόντα (π.χ., το  $\text{K}^+$  σε ιλλίτες) δεν προσμετράται στην ιοντοεναλλακτική ικανότητα, ενώ συμπεριλαμβάνεται στο ΦΚΔ. Επιπλέον, τα δείγματα φυσικής αργίλου περιέχουν συχνά πολλές οργανικές και ανόργανες φάσεις και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φάσεων αυτών επιδρούν ουσιαστικά στην ιοντοεναλλακτική ικανότητα. Για παράδειγμα, οι επιστρώσεις υδροξειδίων των μετάλλων στις επιφάνειες αργίλου μπορούν να καλύψουν πολυάριθμες πιθανές θέσεις ανταλλαγής κατιόντων. Θεωρητικά, η πυκνότητα επιφανειακού φορτίου ενός δείγματος αργίλου μπορεί να καθοριστεί από τη διαίρεση της τιμής της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας με το εμβαδόν της επιφάνειας. Εντούτοις, αυτή η προσέγγιση δεν συνιστάται, γιατί θεωρεί ότι η μεθοδολογία που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του εμβαδού της επιφάνειας εξετάζει τις ίδιες επιφάνειες που είναι διαθέσιμες για αντιδράσεις ανταλλαγής κατιόντων. Η μέθοδος προσρόφησης αζώτου ( $\text{N}_2$ ) για τον καθορισμό του εμβαδού της επιφάνειας δε συνάδει με αυτή την υπόθεση επειδή προσδιορίζει μόνο τις εξωτερικές επιφάνειες, ενώ τα ανταλλάξιμα κατιόντα προέρχονται και από εσωτερικές και από εξωτερικές επιφάνειες. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για

τη μέτρηση του συνολικού επιφανειακού εμβαδού των αργίλων βασίζονται γενικά στην προσρόφηση ατμών είτε νερού είτε πολικών οργανικών μορίων. Όμως τα πολικά μόρια τείνουν να συγκεντρώνονται γύρω από προσροφημένα ανταλλάξιμα κατιόντα και στις θέσεις του επιφανειακού φορτίου αντί να εξαπλώνονται ομοιόμορφα στις αργλικές επιφάνειες. Ως εκ τούτου, η προσρόφηση ατμών των πολικών μορίων επηρεάζεται έντονα από την πυκνότητα του επιφανειακού φορτίου (Chiou & Rutherford, 1997, Laird, 1999).

Ο καλύτερος τρόπος για να καθοριστεί η πυκνότητα επιφανειακού φορτίου στα σχετικώς καθαρά δείγματα των 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών είναι πρώτα να καθοριστεί το ΦΚΔ και έπειτα να διαιρεθεί με το εμβαδόν της επιφάνειας ανά μοναδιαία κυψελίδα. Σε πολλές έρευνες, το ΦΚΔ είναι πιο χρήσιμη ποσότητα από την πυκνότητα επιφανειακού φορτίου, αφού χρησιμοποιείται στην ταξινόμηση των φυλλοπυριτικών ορυκτών και παρέχει ένα σχετικά βολικό μέτρο επιφανειακού φορτίου, που μπορεί εύκολα να σχετιστεί με την ανταλλαγή κατιόντων, την ενυδάτωση, τη διόγκωση και άλλες ιδιότητες των αργίλων.

### **3.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΦΚΔ ΣΕ ΣΜΕΚΤΙΤΕΣ**

Το συνολικό ΦΚΔ των σμεκτιτών και η ετερογένειά του έχει προσδιοριστεί με τις εξής μεθόδους: α) με μικρο-θερμιδομετρία (micro-calorimetry) (Talibudeen & Goulding, 1983, Christidis & Eberl, 2003) στην οποία η θερμότητα που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της ιοντοεναλλαγής σχετίζεται με διάφορους τύπους θέσεων ανταλλαγής και επομένως με ετερογένεια φορτίου, β) από τον χημικό τύπο χρησιμοποιώντας χημικές μεθόδους ή μεθόδους ηλεκτρονικής δέσμης (Weaver & Pollard, 1973, Newman & Brown, 1987, Christidis & Dunham, 1993, 1997, Christidis & Eberl, 2003) στις οποίες μετριέται η περιεκτικότητα των οξειδίων ενός καθαρού δείγματος σμεκτίτη και στη συνέχεια προσδιορίζεται ο συντακτικός τύπος, και γ) με ανάλυση των ακτινοδιαγραμάτων XRD μετά από κορεσμό με ανόργανα ή οργανικά κατιόντα (Tettenhorst & Johns, 1966, Stul & Mortier, 1974, Čičel & Machajdik, 1981, Lagaly, 1981, 1994, Olis et al., 1990, Christidis & Eberl, 2003)

Όλες οι μέθοδοι έχουν μειονεκτήματα. Η μικρο-θερμιδομετρική μέθοδος είναι ποιοτική, είναι δύσκολο να εφαρμοστεί χωρίς εξειδικευμένο εξοπλισμό και δεν

αποδίδει συνολικό φορτίο κρυσταλλικής δομής. Εν συνεχεία, οι χημικές μέθοδοι, αν και δυνητικά είναι οι πιο ακριβείς για τον προσδιορισμό του συνολικού φορτίου κρυσταλλικής δομής, δεν μπορούν να προσδιορίσουν την ετερογένεια του φορτίου κρυσταλλικής δομής και επηρεάζονται από την παρουσία προσμείξεων, όπως πολύμορφα του διοξειδίου του πυριτίου (χαλαζίας, οπάλιο-CT), άλλα αργιλικά ορυκτά, καθώς και οξείδια σιδήρου ή άμορφα υλικά (γέλες πυριτίου, αλουμινίου) στο αργιλικό κλάσμα. Οι προσμείξεις αυτές συχνά μπορούν να εντοπιστούν και να ποσοτικοποιηθούν με περιθλασιμετρία ακτίνων - X (XRD), ή να αφαιρεθούν με χημικές διεργασίες. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούν μικροδέσμη ηλεκτρονίων για τον προσδιορισμό του χημικού τύπου (ηλεκτρονική μικροανάλυση, με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή ή ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, αναλυτική ηλεκτρονική μικροσκοπία που συνδέεται με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης AEM-TEM) θεωρούνται μέθοδοι ακριβείας, αλλά έχουν περιορισμούς όπως όλες οι μέθοδοι για τον προσδιορισμό φορτίου, είτε λόγω της ύπαρξης λεπτόκοκκων προσμίξεων, όπως οξείδια σιδήρου, μαγγανίου, τιτανίου ή άμορφα οξείδια που σχετίζονται με τις αργίλους, είτε λόγω αναλυτικών περιορισμών όπως η πτητικότητα ελαφρών στοιχείων ή λόγω περιορισμών και λαθών κατά τη διάρκεια των πειραματικών διαδικασιών (Velde, 1984, Warren & Ransom, 1992, Christidis & Dunham 1993, 1997).

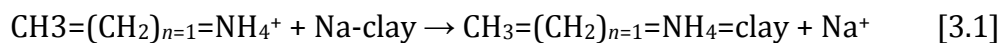
Η περιθλασιμετρία ακτίνων - X, έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς για να προσδιοριστεί το συνολικό φορτίο κρυσταλλικής δομής καθώς και η ετερογένεια φορτίου των σμεκτιτών. Σε αυτές τις μεθόδους, το αργιλικό κλάσμα είτε υπόκειται σε κορεσμό με ένα ανόργανο κατιόν χαμηλής ενέργειας ενυδάτωσης, κατά προτίμηση κάλιο, και στη συνέχεια υφίσταται επεξεργασία με αιθυλενογλυκόλη (Tettenhorst & Johns, 1966, Čičel & Machajdik, 1981), είτε με ιόντα αλκυλαμμωνίου (Lagaly, 1994). Και οι δύο μέθοδοι προϋποθέτουν ότι ο σμεκτίτης εμφανίζει τυχαία ενδοστρομάτωση, λόγω της ετερογένειας φορτίου. Η μέθοδος του αλκυλαμμωνίου δεν χρησιμοποιεί ακραία μέλη σμεκτίτες με διαφορετικά φορτία κρυσταλλικής δομής αλλά αντίθετα προσδιορίζει συνεχή κατανομή των φορτίων κρυσταλλικών δομών. Αντίθετα, ο κορεσμός με κάλιο δημιουργεί τυχαία ενδοστρομάτωση τριών ακραίων μελών με αποστάσεις βασικών επιπέδων 17, 14 και 10 Å, που αντιστοιχούν σε κρυσταλλικές δομές με φορτία κρυσταλλικών δομών -0,28, -0,6 και -1,0 ισοδύναμα φορτίου ανά μισή κυψελίδα, αντίστοιχα

(Tettenhorst & Johns, 1966, Čičel & Machajdik, 1981). Η προσέγγιση των Tettenhorst & Johns υπολογίζει μονάχα σχετικές αναλογίες των στρωμάτων με διαφορετικό φορτίο και όχι το συνολικό φορτίο κρυσταλλικής δομής. Η μέθοδος του αλκυλαμμωνίου είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική παρά τις σημαντικές της ατέλειες, οι οποίες περιλαμβάνουν δυσκολία στην προετοιμασία του δείγματος και υποτίμηση ή υπερεκτίμηση του μόνιμου φορτίου κρυσταλλικής δομής σμεκτιτών υψηλού και χαμηλού φορτίου (Maes et al., 1979, Laird et al., 1989, Laird, 1994). Σύμφωνα με τους Laird & Fleming (2007), παρατηρείται διαφορά ανάμεσα στο συνολικό φορτίο που προσδιορίζεται με τη μέθοδο χημικού τύπου και στο μόνιμο φορτίο που προσδιορίζεται με τη μέθοδο αλκυλαμμωνίου. Συγκεκριμένα, οι τιμές του φορτίου κρυσταλλικής δομής, βάσει της μεθόδου του αλκυλαμμωνίου, είναι κατά 40% μικρότερες από τις τιμές που προκύπτουν από το χημικό τύπο για τις υψηλού φορτίου αργίλους, ενώ υπερβαίνουν τις τιμές που προκύπτουν από το χημικό τύπο για τους χαμηλού φορτίου αργίλους. Η αιτία της απόκλισης των τιμών του φορτίου κρυσταλλικής δομής μεταξύ των δύο μεθόδων οφείλεται στις ανακριβείς υποθέσεις της παραδοσιακής προσέγγισης για την πυκνότητα συγκέντρωσης κατιόντων αλκυλαμμωνίου στον ενδοστρωματικό χώρο (Laird, 1994). Ανεξάρτητα από τα αίτια της διαφοράς, είναι γνωστό ότι η παραδοσιακή προσέγγιση για τον υπολογισμό του φορτίου κρυσταλλικής δομής βασισμένου στις μεταβάσεις από μονή σε διπλή στιβάδα ιόντων αλκυλαμμωνίου υποτιμά σημαντικά το μόνιμο φορτίο των περισσότερων 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών. Στην παραδοσιακή προσέγγιση, η βαθμιαία μετάβαση από μονή σε διπλή στιβάδα ερμηνεύεται ως στοιχείο για την ετερογένεια του φορτίου κρυσταλλικής δομής (Lagaly & Weiss, 1976, Lagaly, 1981). Ενώ θεωρητικά οι βαθμιαίες μεταβάσεις μονο- διπλοστιβάδων προκαλούνται από την ετερογένεια του φορτίου κρυσταλλικής δομής, εντούτοις μπορούν να προκληθούν και από την τοπική (κλίμακα νανομέτρων) αναδιοργάνωση των ιόντων αλκυλαμμωνίου στον ενδοστρωματικό χώρο (Laird, 1994). Λόγω αυτού του προβλήματος, η ακρίβεια των πολυάριθμων δημοσιευμένων ιστογραμμάτων που αναφέρονται στην ετερογένεια του φορτίου κρυσταλλικής δομής είναι αμφισβητήσιμη και η χρήση της μεθόδου αλκυλαμμωνίου που συνάγει την ετερογένεια του φορτίου κρυσταλλικής δομής δεν συνιστάται.

### 3.2.1 ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΛΚΥΛΑΜΜΩΝΙΟΥ

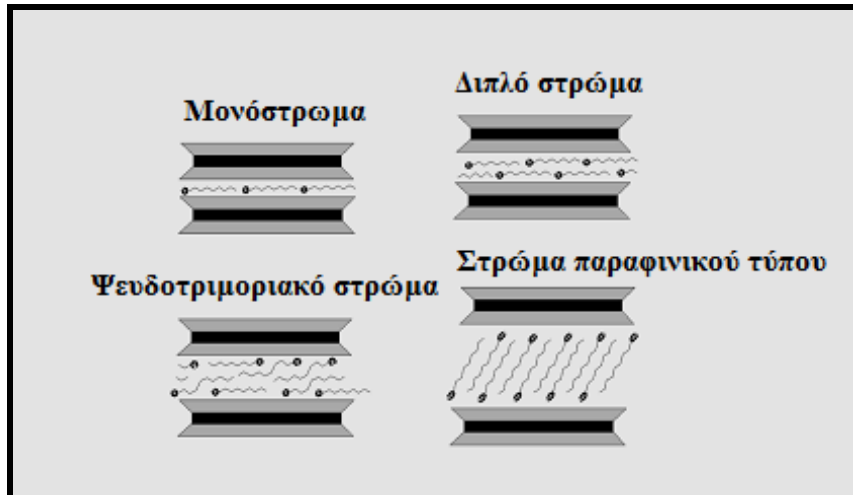
Πρώτος ο Weiss (1963) παρατήρησε μια γραμμική σχέση ανάμεσα στο βασικό διάστημα και στο φορτίο κρυσταλλικής δομής του αλκυλαμμωνίου στα 2:1 φυλλοπυριτικά ορυκτά. Αργότερα, οι Lagaly & Weiss (1969) χρησιμοποίησαν αυτήν την σχέση ως βάση για τη «μέθοδο αλκυλαμμωνίου», για τον καθορισμό του φορτίου κρυσταλλικής δομής. Διάφοροι μελετητές (Lagaly & Weiss, 1971 Stul & Mortier, 1974, Rühlicke & Kohler, 1981, Stanjek & Friedrich, 1986, Laird et al., 1989; Olis et al., 1990) πρότειναν βελτιώσεις στη μέθοδο αλκυλαμμωνίου, γιατί όπως αναφέρθηκε παραπάνω παρουσιάζει ατέλειες.

Για τη μέθοδο αλκυλαμμωνίου απαιτείται επίπονη προετοιμασία του δείγματος. Το πρώτο βήμα είναι η στοιχειομετρική ανταλλαγή των ανόργανων ανταλλάξιμων κατιόντων με κατιόντα ν-αλκυλαμμωνίου που σχηματίζουν ευθείες αλυσίδες (Εξίσωση 3.1).



Τα δείγματα προετοιμάζονται χρησιμοποιώντας τα κατιόντα αλκυλαμμωνίου με μήκη ανθρακικής αλυσίδας που περιέχουν από 6 (εξαλκυλαμμώνιο) ως 18 άτομα άνθρακα ( $n_c$ ) (οκταδεσιλαμμώνιο). Κατόπιν απομακρύνεται η περίσσεια κατιόντων αλκυλαμμωνίου, ξηραίνονται και αναλύονται με περιθλασιμετρία ακτίνων - X. Οι Lagaly & Weiss (1969) παρατήρησαν ότι τα κατιόντα αλκυλαμμωνίου σχηματίζουν μονοστιβάδες, διπλοστιβάδες, ψευδοτριπλοστιβάδες ή διατάξεις τύπου παραφίνης στο ενδιάμεσο διάστημα των 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών (σχήμα 3.2) ανάλογα με το  $n_c$  και το φορτίο κρυσταλλικής δομής της αργίλου. Τα χαρακτηριστικά βασικά διαστήματα των 13.6, 17.6, και 22 Å αντιστοιχούν σε διατάξεις μονοστιβάδων, διπλοστιβάδων και ψευδοτριπλοστιβάδων αντίστοιχα, ενώ τα βασικά διαστήματα για δείγματα με διατάξεις τύπου παραφίνης αυξάνονται γραμμικά με το  $n_c$ . Οι Lagaly & Weiss (1969) πρότειναν τρεις διαφορετικές τεχνικές για την εκτίμηση του φορτίου κρυσταλλικής δομής από τη σχέση βασικό διάστημα- $n_c$ . Οι τρεις τεχνικές είναι βασισμένες α) στο κρίσιμο μήκος της αλυσίδας άνθρακα, που συνδέεται με μετάβαση από απλή σε διπλή στιβάδα, β) στο κρίσιμο μήκος της αλυσίδας άνθρακα, που συνδέεται με μετάβαση από διπλή σε ψευδοτριπλή στιβάδα και γ) στην κλίση της σχέσης  $n_c$ -βασικό διάστημα για δείγματα που παρουσιάζουν

διατάξεις αλκυλαμμωνίου τύπου παραφίνης. Οι τελευταίες δύο τεχνικές δεν χρησιμοποιούνται ευρέως και έχει τεθεί ζήτημα για την ακρίβειά τους (Mermut, 1994). Από την άλλη μεριά, ο καθορισμός του φορτίου κρυσταλλικής δομής που βασίζεται στη μετάβαση από απλή σε διπλή στιβάδα έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως και δίνει συναφή αποτελέσματα. Εν τούτοις, η ακρίβεια των αποτελεσμάτων είναι ένα ερώτημα.



Σχήμα 3.2: Διατάξεις των κατιόντων αλκυλαμμωνίου στις ενδοστρωματικές θέσεις των 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών (κατά Lagaly and Weiss, 1969). Σε αυτό το σχέδιο τα οριζόντιο-ριγωτά πολύγωνα απεικονίζουν τις στοιβάδες των 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών, οι γραμμές ζιγκ-ζαγκ απεικονίζουν τις αλκυλικές ουρές των κατιόντων αλκυλαμμωνίου και οι μικροί κύκλοι απεικονίζουν το θετικά φορτισμένο αμμώνιο επικεφαλής της ομάδα των κατιόντων αλκυλαμμωνίου (Laird & Fleming, 2007).

Η παραδοσιακή προσέγγιση για τον υπολογισμό του φορτίου κρυσταλλικής δομής υποθέτει ότι τα σύμπλοκα αλκυλαμμωνίου-αργίλου μετατοπίζονται από διάταξη απλής στιβάδας σε διάταξη διπλοστιβάδας, όταν η μέση επιφάνεια που καταλαμβάνει ένα μόριο αλκυλαμμωνίου ( $A_c$ ) υπερβαίνει τη μέση διαθέσιμη επιφάνεια ανά θέση φορτίου ( $A_e$ ) στον ενδοστρωματικό χώρο ενός 2:1 φυλλοπυριτικού ορυκτού. Οι Lagaly και Weiss (1971) υπολόγισαν τις τιμές του ( $A_c$ ) σε  $\text{\AA}^2$  από την παρακάτω εξίσωση:

$$A_c = 5.67(n_c) + 14 \quad [3.2]$$

και τις τιμές του  $A_e$  από την εξίσωση

$$A_e = \frac{[d(100)d(010)]}{2\sigma} \quad [3.3]$$

όπου το  $d(100)d(010)$  είναι οι αποστάσεις των πλεγματικών επιπέδων ανά μονάδα κυψελίδας και  $\sigma$  είναι το φορτίο κρυσταλλικής δομής ( $\text{mol}\cdot\text{mol}_{\text{Fu}}^{-1}$ ). Αν υποτεθεί ότι  $d(100)d(010) = 46.5 \text{ \AA}^2$ , όπως είναι χαρακτηριστικό για τα διοκταεδρικά 2:1 φυλλοπυριτικά ορυκτά, τότε το φορτίο κρυσταλλικής δομής μπορεί να προσδιοριστεί από την εξίσωση:

$$\sigma = \frac{23.25}{5.67(nc^*) + 14} \quad [3.4]$$

όπου  $nc^*$  είναι το κρίσιμο μήκος της κρίσιμης αλυσίδας άνθρακα που συνδέεται με τη μετάβαση από απλή σε διπλή στιβάδα (δηλ., το μήκος αλυσίδας άνθρακα κατιόντος αλκυλαμμωνίου, που αναγκάζει την άργιλο να σχηματίσει διάταξη διπλοστιβάδας από απλή στιβάδα).

Οι περισσότερες, εάν όχι όλες, οι μεταβάσεις απλών-διπλοστιβάδων δεν εμφανίζονται απότομα, αλλά βαθμιαία σε μια σειρά ιόντων αλκυλαμμωνίου με αυξανόμενο αριθμό ατόμων άνθρακα. Οι διατάξεις πλήρους απλής στιβάδας και διπλοστιβάδας διακρίνονται από τα χαρακτηριστικές πρώτες βασικές ανακλάσεις 13.6 και 17.6  $\text{\AA}$  αντίστοιχα στα διαγράμματα ακτίνων – X, και από ανακλάσεις υψηλότερης τάξης, ακριβή υποπολλαπλάσια των βασικών διαστημάτων. Τα ακτινοδιαγράμματα δειγμάτων με τιμές πρώτων βασικών ανακλάσεων  $d(001)$  μεταξύ 13.6 και 17.6  $\text{\AA}$  εμφανίζουν ανακλάσεις υψηλότερης τάξης, μη ακριβή υποπολλαπλάσια της πρώτης ανάκλασης. Επιπλέον η πρώτη βασική ανάκλαση (001) είναι ευρεία. Τέτοια στοιχεία είναι ενδεικτικά τυχαίας ενδοστρωμάτωσης μονοστιβάδων και διπλοστιβάδων. Η παραδοσιακή προσέγγιση αντιμετώπισης του προβλήματος είναι να χρησιμοποιηθεί η μέγιστη καμπύλη μετανάστευσης του MacEwan για να υπολογιστούν οι σχετικές περιεκτικότητες των φύλλων με διατάξεις μονοστιβάδας και διπλοστιβάδας για κάθε  $nc^*$  και να κατασκευαστούν ιστογράμματα που ν' απεικονίζουν την κατανομή του φορτίου κρυσταλλικής δομής (Lagaly & Weiss, 1976 Lagaly, 1981). Οι μέσες τιμές του φορτίου κρυσταλλικής δομής ενός δείγματος υπολογίζονται από τις σταθμισμένες μέσες τιμές του φορτίου κρυσταλλικής δομής με χρήση των ιστογραμμάτων.

Το μεγάλο πλεονέκτημα της μεθόδου αλκυλαμμωνίου είναι η δυνατότητα καθορισμού του φορτίου κρυσταλλικής δομής των σμεκτιτών και των βερμικουλιτών σε δείγματα που περιέχουν και άλλα ορυκτά. Αυτό καθίσταται δυνατό επειδή τα μέγιστα των κύριων βασικών ανακλάσεων των διαγραμμάτων XRD των διογκωμένων σμεκτιτών και βερμικουλιτών, μετά από κορεσμό με αλκυλαμμώνιο είναι ανεξάρτητα από τα αντίστοιχα ορυκτά όπως του χαλαζία του καολινίτη και/ή άλλων ορυκτών, που ενδέχεται να συνυπάρχουν στο δείγμα. Επιπλέον, είναι τουλάχιστον εννοιολογικά δυνατό να καθοριστεί ταυτόχρονα το φορτίο κρυσταλλικής δομής και των σμεκτιτών και των βερμικουλιτών στο ίδιο δείγμα, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο αλκυλαμμωνίου.

Εντούτοις, απαιτείται ιδιαίτερα μεγάλη προσοχή στην ερμηνεία των ακτινοδιαγραμμάτων XRD σε δείγματα όπου εφαρμόζεται η μέθοδος αλκυλαμμωνίου και περιέχουν ιλλίτες. Τα κατιόντα αλκυλαμμωνίου εκτοπίζουν το K από τον ενδοστρωματικό χώρο των ιλλιτών (Mackintosh & Lewis, 1968, Mackintosh et al., 1971) και οι διογκώμενοι με αλκυλαμμώνιο ιλλίτες χαρακτηρίζονται από πρώτη βασική ανάκλαση XRD, η οποία μπορεί να θεωρηθεί ως ανάκλαση βερμικουλίτη (Laird et al., 1987).

### **3.2.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΚΔ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΧΗΜΙΚΟ ΤΥΠΟ**

Η παραδοσιακή μέθοδος προσδιορισμού του φορτίου κρυσταλλικής δομής των φυλλοπυριτικών ορυκτών (structural formula – SF) στηρίζεται στον υπολογισμό των χημικών τύπων των ορυκτών (Deer et al., 1992) και είναι μια τυποποιημένη μέθοδος προσδιορισμού φορτίου. Σύμφωνα με τους Grim & Güven (1978) και Newman & Brown (1987) υπάρχουν διάφοροι τρόποι υπολογισμού της SF μεθόδου των φυλλοπυριτικών ορυκτών. Στην περίπτωση των σμεκτιτών οι υπολογισμοί των δομικών μονάδων συνήθως πραγματοποιούνται με βάση 44 ανιονικά φορτία ανά μοναδιαία κυψελίδα (per unit cell (puc)) ή 22 ανιονικά φορτία ανά μισή κυψελίδα (per half unit cell (huc)). Εναλλακτικά, εκφράζεται με τη μορφή των 22 ή 11 ατόμων οξυγόνου puc ή rhuc αντίστοιχα.

Πριν από τη χημική ανάλυση, αφαιρούνται σύνδρομα λεπτόκοκκα ορυκτά (τα πολύμορφα πυριτίου, άστριοι, ζεόλιθοι και άλλα αργιλικά ορυκτά), άμορφες προσμίξεις (τριοξείδιο του αργιλίου, διοξείδιο του πυριτίου, οργανικής ύλης) ή

υδροξείδια του σιδήρου (Jackson, 1985). Η μέθοδος αναφέρεται ως η παραδοσιακή SF μέθοδος (traditional structural formula (TSF)).

Ο υπολογισμός του χημικού τύπου των αργιλικών ορυκτών βασίζεται στα στοιχειώδη οξείδια και στην κατανομή διαφόρων κατιόντων σε τετράεδρα, οκτάεδρα και ενδιάμεσες θέσεις σύμφωνα με τους κανόνες του Pauling (Pauling, 1960). Εν συντομία, για χημικό τύπο σε επίπεδο μισής κυψελίδας, οι κενές τετραεδρικές θέσεις του τετράεδρου συμπληρώνονται με αργίλιο έτσι ώστε  $Si + Al = 4$ . Το εναπομείναν αργίλιο, το μαγνήσιο και ο σίδηρος τοποθετούνται σε οκτάεδρες θέσεις. Ο σίδηρος θεωρείται ότι είναι τρισθενής ( $Fe^{3+}$ ), εκτός αν η ύπαρξη  $Fe^{2+}$  επαληθεύεται από ανεξάρτητη υγρή χημική ανάλυση ή από φασματοσκοπία Mössbauer. Τέλος, το ασβέστιο, το νάτριο και το κάλιο τοποθετούνται σε ανταλλάξιμες θέσεις.

Η εφαρμογή της μεθόδου TSF στους σμεκτίτες έχει δείξει ότι το φορτίο κρυσταλλικής δομής κυμαίνεται μεταξύ 0,2 και 0,6 αντίστοιχα ανά μισή κυψελίδα, όπου το ανώτερο φορτίο κρυσταλλικής δομής διαχωρίζει τους σμεκτίτες από τους βερμικουλίτες (Brigatti et al., 2006, Guggenheim et al., 2006). Η μέθοδος TSF μπορεί να κατανείμει το φορτίο των φυλλοπυριτικών ορυκτών σε τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις, αλλά δε μπορεί να καθορίσει την ετερογένεια του φορτίου κρυσταλλικής δομής στα διάφορα μέρη της αναλυόμενης αργίλου.

Επειδή το αργιλικό κλάσμα ενδέχεται να μην αποτελείται μόνο από ένα ορυκτό, η ακρίβεια των υπολογισμών επηρεάζεται από την ύπαρξη άλλων ορυκτών. Σύμφωνα με το Laird (1994), η ύπαρξη προσμίξεων έχει μικρή επίδραση στις τιμές του συνολικού φορτίου κρυσταλλικής δομής με τη μέθοδο του χημικού τύπου, εκτός αν η «μόλυνση» δημιουργεί περίσσεια κάποιων κατιόντων (για παράδειγμα μόλυνση σε ασβεστούχο - σμεκτίτη με  $CaCO_3$ ). Ωστόσο, εάν υπάρχουν προσμείξεις είναι δύσκολο να προσδιοριστούν με ακρίβεια το τετραεδρικό και το οκταεδρικό φορτίο καθώς και το μόνιμο και το μεταβλητό φορτίο (Laird, 1994). Σ' αυτή την περίπτωση, η ποιότητα της SF μπορεί να αυξηθεί εάν προσδιοριστούν ποσοτικά οι προσμίξεις, συνήθως με περιθλασιμετρία ακτίνων - X. Έτσι η ακρίβεια της SF εξαρτάται από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου XRD για αυτές τις προσμείξεις, το οποίο μπορεί να είναι πολύ χαμηλό για το χαλαζία και υψηλότερο για ορυκτά, όπως ο ιλλίτης ή ο καολινίτης (Warren & Ransom, 1992). Οι

διορθώσεις του χημικού τύπου είναι δύσκολες αν υπάρχουν προσμίξεις ορυκτών με πιο σύνθετες SF όπως ιλλίτης, χλωρίτης ή άστριοι. Η μόλυνση από λεπτόκοκκα πολύμορφα πυριτίου, που είναι πολύ κοινές προσμίξεις στους σμεκτίτες, δύναται να ανιχνευθεί αν το πυρίτιο στις τετραεδρικές θέσεις υπερβαίνει τα 4 άτομα phuc. Για να ξεπεραστεί η επίδραση των προσμίξεων χρησιμοποιείται συχνά το κλάσμα  $<0,2 \mu\text{m}$ . Ωστόσο, ο χημισμός του αργιλικού κλάσματος μπορεί να μην είναι αντιπροσωπευτικός όλου του αργιλικού κλάσματος (Nadeau et al., 1985).

### **3.2.3 ΤΕΝΙΚΕΣ ΜΙΚΡΟΑΚΤΙΝΑΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ ΤΟΥ ΤΥΠΟΥ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ**

Πρόσφατα, οι τεχνικές ηλεκτρονικής δέσμης όπως η ηλεκτρονική μικροανάλυση (EMPA) και η αναλυτική ηλεκτρονική μικροσκοπία (AEM) έχουν εφαρμοστεί επιτυχώς στη λήψη αξιόπιστου χημικού τύπου των σμεκτιτών (Altaner & Grim, 1990, Banfield et al., 1991, Christidis & Dunham, 1993, 1997, Ddani et al., 2005, Christidis, 2006, Christidis & Mitsis, 2006). Τα πλεονεκτήματα των τεχνικών ηλεκτρονικής δέσμης έναντι της μεθόδου TSF, που χρησιμοποιεί ολόκληρο το αργιλικό κλάσμα είναι: α) η δυνατότητα υπολογισμού της SF σε μικρούς τομείς διαμέτρου αρκετών μικρών και έτσι να εκτιμηθεί η ετερογένεια (και άρα το φορτίο κρυσταλλικής δομής) του εν λόγω ορυκτού από έναν στατιστικά σημαντικό αριθμό μικροαναλύσεων, β) δεν επηρεάζεται από τις πιο αδρομερείς προσμίξεις των ορυκτών, που μπορούν εύκολα να αναγνωριστούν και να αναλυθούν ξεχωριστά, γ) δεν επηρεάζεται από την ύπαρξη λεπτόκοκκων πολύμορφων του πυριτίου και οξειδίων του σιδήρου, μαγγανίου και τιτανίου, τα οποία ανιχνεύονται εύκολα με την οπίσθια σκέδαση ηλεκτρονίων (BSE) (Christidis, 2006) και δ) η μέθοδος επιτρέπει την έρευνα της υφής των δειγμάτων αργίλου και ως εκ τούτου την ετερογένεια των αργιλικών ορυκτών που μπορεί να συνδέονται μ' αυτά τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα, εάν αυτά υπάρχουν. Το φορτίο κρυσταλλικής δομής των σμεκτιτών που προσδιορίζεται από τις τεχνικές ηλεκτρονικής δέσμης δεν υπερβαίνει τα 0.62 eq/phuc (Christidis, 2006).

Τα κύρια μειονεκτήματα των τεχνικών ηλεκτρονικής δέσμης για την ανάλυση των σμεκτιτών περιλαμβάνουν (Christidis & Dunham, 1997): α) απώλεια στοιχείων, όπως τα αλκάλια, λόγω της πτητικότητάς τους, υπό την επίδραση της ηλεκτρονικής δέσμης, που οδηγεί στην υποτίμηση του φορτίου κρυσταλλικής δομής β) αβεβαιότητα σχετικά με την κατανομή βασικών στοιχείων όπως του

μαγνησίου σε οκταεδρικές ή/και ενδοστρωματικές θέσεις, γ) η ύπαρξη λεπτόκοκκων προσμίξεων (κυρίως υδροξείδια του σιδήρου) κάτω από την επιφάνεια του δείγματος και δ) τα χαμηλά σύνολα που οφείλονται στην απώλεια στοιχείων, στην αδυναμία ανάλυσης του κρυσταλλικού και προσροφημένου ύδατος, στο μέσο- ή/και μικροπορώδες μεταξύ των σμεκτιτικών κρυστάλλων και στην ανεπαρκή προετοιμασία δειγμάτων. Το τελευταίο περιλαμβάνει την τραχύτητα της επιφάνειας και το ακατάλληλο πάχος επίστρωσης άνθρακα. Εντούτοις, τα περισσότερα από αυτά τα μειονεκτήματα μπορούν να ξεπεραστούν. Ως εκ τούτου, η χρήση της φασματομετρίας ενεργειακής διασποράς (EDS) που χρησιμοποιεί χαμηλή τάση επιτάχυνσης ηλεκτρονίων (10 kV) και χαμηλό ρεύμα δείγματος (1–2 nA) ελαχιστοποιεί την απώλεια χημικών στοιχείων.

Επίσης, οι μέθοδοι προετοιμασίας του δείγματος έχουν βελτιωθεί ακόμη και στην περίπτωση των δύσκολων (πολύ μαλακών) υλικών, όπως οι μπεντονίτες. Η ύπαρξη λεπτόκοκκων υδροξειδίων σιδήρου κάτω από την επιφάνεια του δείγματος περιορίζεται από την περιορισμένης έκτασης αναλυόμενη περιοχή (~5  $\mu\text{m}^2$ ) και το βάθος διείσδυσης ακτίνων (<1  $\mu\text{m}$ ) (Christidis, 2006). Το δυσκολότερο πρόβλημα αφορά στην κατανομή του μαγνησίου, που τοποθετείται σε οκταεδρικές θέσεις αν και υπάρχουν αρκετές αναφορές για ύπαρξη ανταλλάξιμου μαγνησίου. Στη μέθοδο TSF, το αργλικό κλάσμα μπορεί να κατασταθεί ομοιόμορφο χρησιμοποιώντας κατάλληλο κατιόν δείκτη, επομένως το μαγνήσιο μπορεί ασφαλώς να τοποθετηθεί σε οκταεδρικές θέσεις. Σε αυτές τις περιπτώσεις, ο συνολικός αριθμός κατιόντων σε οκτάεδρα είναι πολύ κοντά στην ιδανική πλήρωση διοκταεδρικής δομής, ενώ σε μερικές περιπτώσεις υπερβαίνει ελαφρώς τα 2 άτομα (Schultz, 1969, Vogt & Köster, 1978, Newman & Brown, 1987). Παρόμοια δεδομένα για ιδανική πλήρωση διοκταεδρικής δομής λήφθηκαν από τον Christidis (2006) χρησιμοποιώντας μικροαναλύσεις. Αυτό σημαίνει ότι στις μικροαναλύσεις είναι σχετικά ασφαλές να θεωρηθεί ότι οι διοκταεδρικοί σμεκτίτες έχουν 2 οκταεδρικά κατιόντα ανά μισή κυψελίδα και ότι το επιπλέον μαγνήσιο μπορεί να τοποθετηθεί στις ενδοστρωματικές θέσεις. Μια ανεξάρτητη μέθοδος αξιολόγησης της αξιοπιστίας των χημικών τύπων είναι η ισορροπία μεταξύ του φορτίου κρυσταλλικής δομής και του φορτίου των ανταλλάξιμων κατιόντων. Ένα αρκετά χαμηλότερο φορτίο κρυσταλλικής δομής σε σύγκριση με το φορτίο των ενδιάμεσων κατιόντων ή αντίστροφα, δείχνει μία λανθασμένη SF,

που πρέπει να απορριφθεί. Στην πραγματικότητα, στις σωστές αναλύσεις η απόκλιση μεταξύ του φορτίου κρυσταλλικής δομής και του φορτίου ανταλλάξιμων κατιόντων αποδίδεται μόνο στη στρογγυλοποίηση των λαθών κατά τη διάρκεια των υπολογισμών. Οι Christidis & Dunham (1993, 1997) πρότειναν ως μέγιστη απόκλιση μεταξύ του φορτίου κρυσταλλικής δομής και του φορτίου των ανταλλάξιμων κατιόντων την τιμή  $\pm 0.02$  rhuc επειδή αν και το συνολικό κατιονικό φορτίο πρέπει να είναι ίσο με 22 θετικά φορτία, κάθε είδους μόλυνσης από προσμίξεις ή η απώλεια χημικών στοιχείων κατά τη διάρκεια της ανάλυσης μπορεί να παράγει λανθασμένο χημικό τύπο. Ένα υψηλό σύνολο οκταεδρικών κατιόντων σε μια ισορροπημένη SF που λαμβάνεται είτε από μικροανάλυση είτε από χημική ανάλυση αργυλικού κλάσματος, που δεν έχει κατασταθεί ομοϊοντικό χρησιμοποιώντας ένα άλλο κατιόν δείκτη αποτελεί ένδειξη, ότι μέρος του μαγνησίου πρέπει να τοποθετηθεί σε ανταλλάξιμες θέσεις (Christidis, 2008).

### **3.3 ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΦΚΔ**

Μέχρι σήμερα ο υπολογισμός του ΦΚΔ πραγματοποιούνταν με τους τρόπους που περιγράφηκαν στις παραπάνω ενότητες. Μια προτεινόμενη καινοτόμος μέθοδος προσδιορισμού του ΦΚΔ, σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα και μικρό κόστος είναι αυτή που βασίζεται στο πρόγραμμα «Layer Charge» (Christidis & Eberl, 2003).

Το πρόγραμμα Layer Charge γράφτηκε χρησιμοποιώντας ως γλώσσα προγραμματισμού την Visual Basic. Ο κώδικας προέρχεται από μία μακρο συνάρτηση του Microsoft Excel, για να προσδιορίσει το ολικό φορτίο κρυσταλλικής δομής και τις κατανομές του φορτίου για 100% διογκούμενους σμεκτίτες, από τα διαγράμματα XRD δειγμάτων μπεντονίτη κορεσμένων με κάλιο, και εκτεθειμένων σε ατμούς αιθυλενογλυκόλης.

Μετά τον κορεσμό με κάλιο και την έκθεση σε ατμούς γλυκόλης, σχηματίζονται τρεις τύποι ακραίων σμεκτιτικών φύλλων που εμφανίζουν τυχαία ενδοστρωμάτωση. Τα ακραία σμεκτιτικά φύλλα έχουν πρώτες βασικές ανακλάσεις 17.1 Å, 13.5 Å και 9.98 Å. Οι αποστάσεις αυτές είναι προσεγγίσεις, επειδή, για παράδειγμα, η απόσταση 17.1 Å μπορεί να ποικίλλει μεταξύ 17.3 έως 16.6 Å (Srodon, 1980). Οι τιμές των πρώτων βασικών ανακλάσεων των τριών

τύπων στρωμάτων θεωρούνται ότι σχετίζονται με διαφορετικά φορτία κρυσταλλικής δομής. Χαμηλότερο φορτίο έχουν οι σμεκτίτες με  $d(001)=17.1 \text{ \AA}$  που αντιστοιχεί σε δύο στρώματα γλυκόλης, ενδιάμεσο φορτίο έχουν οι σμεκτίτες με  $d(001)=13.5 \text{ \AA}$  που αντιστοιχεί σε ένα στρώμα γλυκόλης και υψηλότερο φορτίο έχουν οι σμεκτίτες με  $d(001)=9.98 \text{ \AA}$ , οι οποίοι δεν απορροφούν γλυκόλη. Η διαφορά της διόγκωσης για τους τρεις τύπους αυτών των στρωμάτων ενδεχόμενα να προέρχεται από την αλληλεπίδραση του φορτίου και της ενέργειας ενυδάτωσης του κατιόντος καλίου (K) (Eberl, 1980).

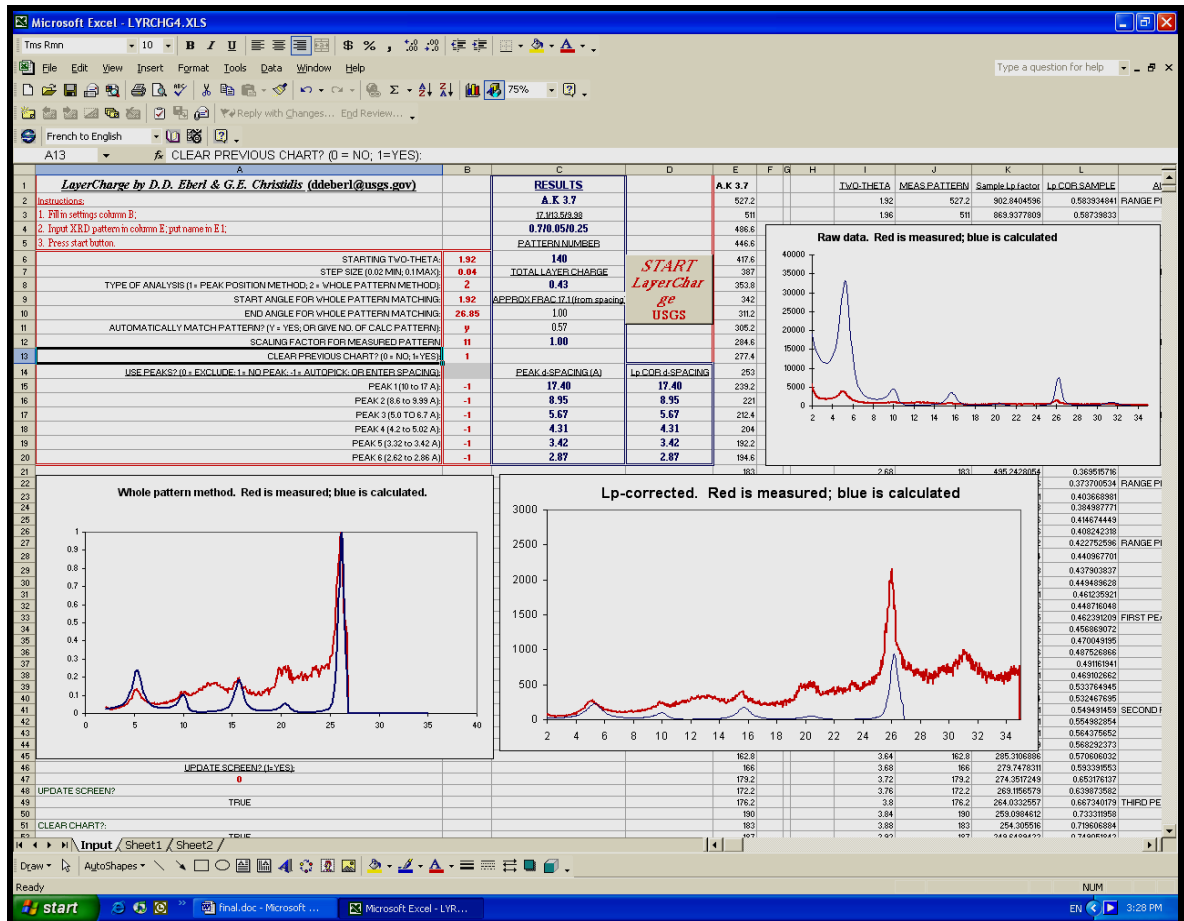
### 3.3.1 ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ «*LAYER CHARGE*»

Το πρόγραμμα έχει καταχωρημένα στη βιβλιοθήκη του 194 υπολογισμένα ακτινογραφήματα σμεκτιτών με διαφορετικό ΦΚΔ και διαφορετική κατανομή ΦΚΔ (Christidis & Eberl, 2003). Το ΦΚΔ προσδιορίζεται με σύγκριση του πειραματικού ακτινογραφήματος με τα υπολογισμένα ακτινογραφήματα και επιλογή εκείνου που ελαχιστοποιεί το άθροισμα των τετραγώνων των διαφορών των δύο ακτινογραφήματων λαμβάνοντας υπόψη είτε έξι βασικές ανακλάσεις (001) είτε ολόκληρο το ακτινογράφημα (σχήμα 3.3). Υπάρχει δυνατότητα εξαίρεσης ανακλάσεων από την ανάλυση εάν αυτές δεν είναι καλά προσδιορισμένες ή αν υπάρχουν παρεμβολές από άλλες φάσεις και ολόκληρη η συνήθης ανάλυση του ακτινογραφήματος μπορεί να τερματιστεί σε οποιαδήποτε τιμή  $2\theta$  έως  $35^\circ$ . Το πρόγραμμα αυτόματα επιλέγει το υπολογισμένο ακτινογράφημα, το οποίο ταιριάζει καλύτερα στο πειραματικό ενώ προσδιορίζεται η σχετική αναλογία των τριών στρωμάτων σμεκτίτη και υπολογίζεται αυτόματα το φορτίο κρυσταλλικής δομής. Οι ταυτοποιήσεις γενικά δεν είναι τέλειες, πιθανότητα εξαιτίας των μικρών διακυμάνσεων στις ακριβείς θέσεις των βασικών ανακλάσεων των τριών ακραίων μελών. Τα πειραματικά ακτινογραφήματα θα μπορούσαν να ταυτοποιούνται με μεγαλύτερη ακρίβεια αν γινόταν μοντελοποίηση ακριβείας (Sakharov et al., 1999), όμως η παρούσα μέθοδος αποφεύγει αυτή την πολύ χρονοβόρα διαδικασία (ο προσδιορισμός διαρκεί περίπου 1 εβδομάδα ανά δείγμα) χάριν ταχύτητας και ευκολίας.

Για την πλειονότητα των σμεκτιτών, και οι δύο διαθέσιμες προσεγγίσεις αποδίδουν παρόμοιο αποτέλεσμα, το οποίο διαφέρει λιγότερο από 5% στην κατανομή των τριών ακραίων μελών (Christidis & Eberl, 2003). Επομένως και οι

δύο μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό φορτίου κρυσταλλικής δομής. Αυτή τη στιγμή η τεχνική χρησιμοποιείται αποκλειστικά για σμεκτίτες και εξετάζεται η δυνατότητα εφαρμογής του για δείγματα που περιέχουν τυχαία διαστρωματωμένες ανάμικτες κρυσταλλικές δομές ιλλίτη/σμεκτίτη (I/S).

Το συνολικό σφάλμα για τον προσδιορισμό του συνολικού μέσου φορτίου κρυσταλλικής δομής δεν υπερβαίνει το 3,5% ( $\pm 0.02$  eq/huc) για φορτίο κρυσταλλικής δομής 0.50 ανά μισή κυψελίδα. Επομένως, η μέθοδος αποτελεί καλή προσέγγιση για τον προσδιορισμό φορτίου κρυσταλλικής δομής σμεκτιτών. Μπορεί να παρέχει αξιόπιστες πληροφορίες τόσο σε επίπεδο βασικής έρευνας όσο και για βιομηχανικούς σκοπούς. Η μέθοδος δεν αντιμετωπίζει την επιρροή της θέσης φορτίου (τετραεδρικό έναντι οκταεδρικού φορτίου) στον προσδιορισμό του φορτίου κρυσταλλικής δομής. Το έλλειμμα αυτό θα μπορούσε να αποτελέσει πηγή σφάλματος, επειδή το τετραεδρικό φορτίο επηρεάζει τη διόγκωση των κρυσταλλικών δομών, και μπορεί εν μέρει να συμβάλλει στην παρατηρούμενη διαφορά μεταξύ των τιμών του μετρημένου και του υπολογισμένου φορτίου κρυσταλλικής δομής ακόμα για σμεκτίτες χαμηλού φορτίου (Christidis & Eberl, 2003).



Σχήμα 3.3: Μορφή του προγράμματος Layer Charge (Christidis & Eberl, 2003).

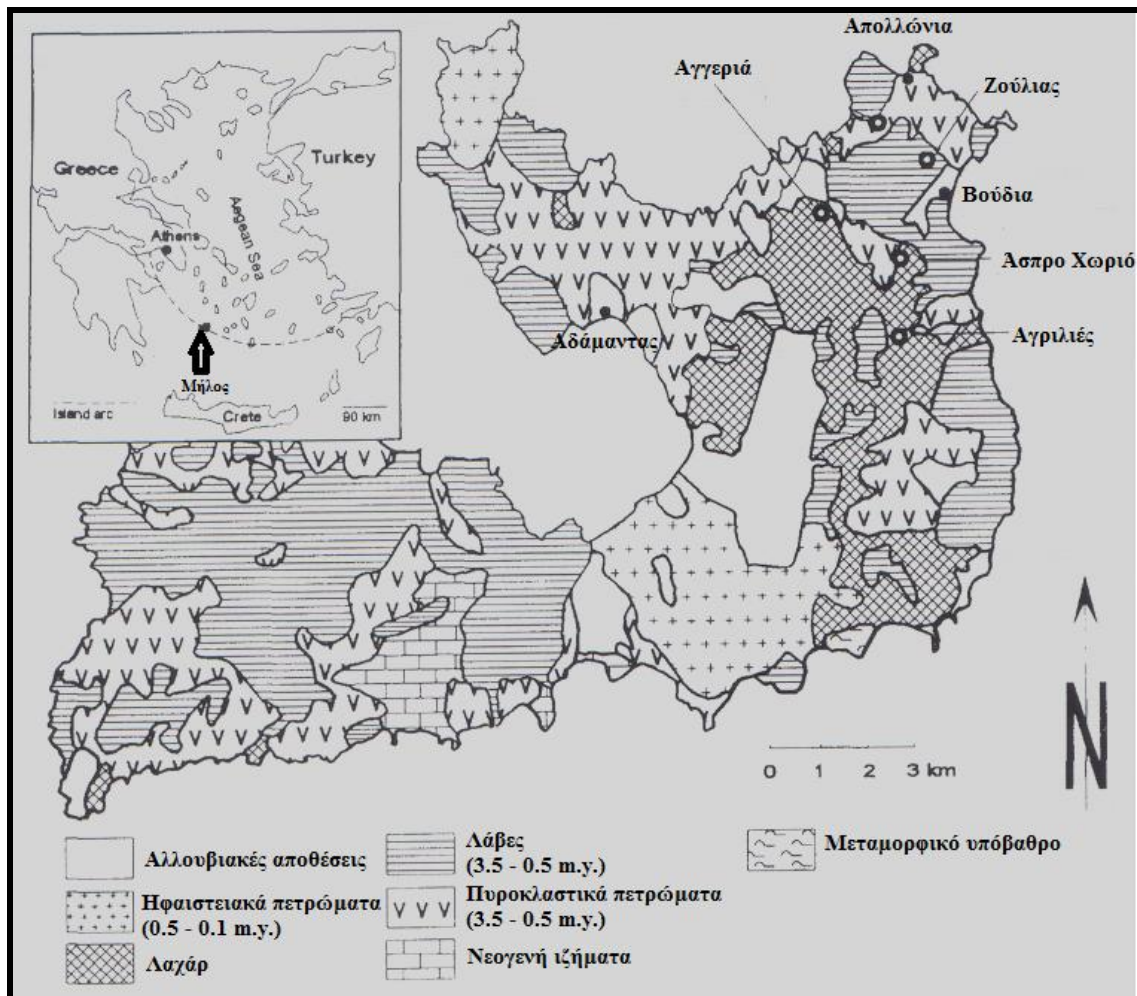
**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο: ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΝΗΣΟΥ ΜΗΛΟΥ****4.1 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ**

Το νησί της Μήλου βρίσκεται στο κεντρικό μέρος του νότιου Αιγαίου (στη νοτιοδυτική περιοχή των Κυκλάδων), έχει έκταση 151 Km<sup>2</sup> και ανήκει στην Πελαγονική ζώνη. Η Μήλος βρίσκεται στο δυτικό τμήμα του ηφαιστειακού τόξου του Νότιου Αιγαίου. Σύμφωνα με τη θεωρία των λιθοσφαιρικών πλακών, το νησί αυτό βρίσκεται πάνω στην Ευρασιατική πλάκα (Fyticas et al., 1986). Απέχει περίπου 220 χιλιόμετρα από το σημερινό όριο της σύγκρουσης και καταβύθισης της Αφρικανικής πλάκας κάτω από την Ευρασιατική, με ταχύτητα 2,5 εκατοστά το χρόνο και με γωνία 35° περίπου και η οποία άρχισε το Πλειόκαινο (Carouto et al., 1970, Papazaxos, 1976).

Η ηφαιστειακή δραστηριότητα της Μήλου άρχισε το Ανώτερο Πλειόκαινο και ολοκληρώθηκε το Ολόκαινο (3,5-0,08 Ma, Fontaine, 2003). Η τελευταία σημαντική ηφαιστειακή έκρηξη έγινε πριν 90.000 χρόνια, αλλά η Μήλος θα πρέπει να θεωρείται ακόμα ένα δυνητικά ενεργό ηφαίστειο.

Το νησί αποτελείται από τις εξής τέσσερις λιθολογικές ενότητες (Φυτίκας, 1977): α) το κρυσταλλικό υπόβαθρο του νησιού, το οποίο εμφανίζεται κυρίως στις νοτιοανατολικές ακτές του νησιού (ακρωτήρι Σπάθα, ανατολικά του όρμου Καλάμου). Χαρακτηρίζεται από μεταμορφωμένα πετρώματα υψηλής πίεσης / χαμηλής θερμοκρασίας ηλικίας Μέσου Ηώκαινου, τα οποία υπέστησαν ανάδρομη μεταμόρφωση χαμηλής θερμοκρασίας / χαμηλής πίεσης στα όρια μεταξύ Ολιγόκαινου και Μειόκαινου. Με βάσει τα ραδιοχρονολογικά δεδομένα K - Ar και Rb - Sr, το πρώτο συμβάν έχει ηλικία  $45 \pm 5$  Ma, ενώ το δεύτερο το  $25 \pm 5$  Ma (Altherr et al., 1979). Πάνω από το κρυσταλλικό υπόβαθρο που είναι πτυχωμένο και έντονα διαβρωμένο, αποτέθηκαν επικλυσιγενώς β) τα θαλάσσια ιζήματα του Μειόκαινου - Πλειόκαινου. Η σειρά αυτή, που δεν απαντά σε ολόκληρο το νησί, αρχίζει με ένα κοκκινωπό κροκαλοπαγές και τελειώνει με στρωμένους ασβεστόλιθους. Οι σημαντικότερες εμφανίσεις βρίσκονται στο νότιο και νοτιοδυτικό τμήμα του νησιού. Έπονται γ) τα προϊόντα της ηφαιστειακής δράσης που άρχισε από το Ανώτερο Πλειόκαινο και τελείωσε στο τέλος του Τεταρτογενούς, τα οποία ποικίλουν από ρυόλιθους έως χαμηλής περιεκτικότητας σε πυρίτιο ανδεσίτες (Fyticas et al., 1986). Η ηφαιστειακή δραστηριότητα, η οποία

έλαβε χώρα κάτω από εναέριες και υποθαλάσσιες συνθήκες, άρχισε να εμφανίζεται αρχικά στο δυτικό τμήμα του νησιού μεταναστεύοντας αργότερα στο ανατολικό τμήμα κατά το Τεταρτογενές. Από τη μεταγενέστερη εξαλλοίωση αυτών των ηφαιστειακών πετρωμάτων προέκυψαν τόσο εκτεταμένα κοιτάσματα μπεντονίτη, όσο και μικρά κοιτάσματα καολίνη (Fyticas et al., 1986). Τη σειρά κλείνουν δ) οι πρόσφατες αλλουβιακές αποθέσεις. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται ο γεωλογικός χάρτης της Μήλου καθώς και τα σημαντικότερα κοιτάσματα μπεντονίτη, κυρίως στο ανατολικό τμήμα του νησιού (σχήμα 4.1).



Σχήμα 4.1: Γεωλογικός χάρτης της Μήλου – Περιοχές με τα κυριότερα κοιτάσματα μπεντονίτη (Decher et al., 1996).

#### 4.1.1 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

Από πλευράς ηλικίας οι παλαιότεροι σχηματισμοί είναι τα μεταμορφωμένα πετρώματα, που αποτελούν το έντονα τεκτονισμένο κρυσταλλικό υπόβαθρο, το οποίο εμφανίζεται σε σχετικά μικρή έκταση σε ορισμένα σημεία του νησιού (Τσόκας, 1985). Απαντάται κυρίως στις νοτιοανατολικές ακτές του νησιού, ενώ

τεμάχη του βρίσκονται και ως ξενόλιθοι μέσα σε ηφαιστειακά πετρώματα και το λαχάρ του νησιού. Η περιορισμένη επιφανειακή εξάπλωσή τους οφείλεται στην κάλυψή του από ηφαιστειογενείς σχηματισμούς ή και από νεογενή ιζήματα.

Λιθολογικά, το υπόβαθρο περιλαμβάνει καθαρό μάρμαρο, μάρμαρο με λίγα πυριτικά ορυκτά, ασβεστιτικούς μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους και μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους, οι οποίοι εναλλάσσονται με πετρώματα που προέρχονται από τη μεταμόρφωση πυριγενών πετρωμάτων. Υπάρχουν επίσης και κυανοσχιστόλιθοι.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω το υπόβαθρο είναι αρκετά τεκτονισμένο, μάλιστα στις επιφανειακές εμφανίσεις, οι διευθύνσεις των ρηγμάτων και των κατατμήσεων παρουσιάζουν ευρύ φάσμα προσανατολισμών. Επικρατέστερες είναι οι διευθύνσεις ΒΔ-ΝΑ, ΒΒΑ-ΝΝΔ και Α-Δ. Τέλος παρουσιάζεται έντονη μικροπτύχωση.

Η γένεση των μεταμορφωμένων πετρωμάτων του κρυσταλλικού υποβάθρου της Μήλου θεωρείται ότι έλαβε χώρα κατά τη διάρκεια δυο μεταμορφικών γεγονότων. Το παλαιότερο, ηλικίας 64 Ma, στο όριο του Ανώτερου Κρητιδικού και Παλαιογενούς, χαρακτηρίζεται από συνθήκες υψηλής πίεσης και εκπροσωπείται κυρίως από γλαυκο-φανιτικούς σχιστόλιθους, ενώ το νεότερο, ηλικίας 33 Ma, μεταξύ κατώτερου και Μέσου Ολιγόκαινου, χαρακτηρίζεται από συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ανάλογες της πρασινοσχιστολιθικής φάσης (Fytikas et al., 1976). Μία τρίτη κατηγορία μεταμορφωμένων πετρωμάτων, που απαντάται, είναι οι εκλογίτες, οι οποίοι εντοπίστηκαν στη περιοχή της Παλαιοχώρας ως ξενόλιθοι (Kornprobst et al., 1979) και στη περιοχή Νύχια ΒΔ του Αδάμαντα.

#### **4.1.2 ΝΕΟΓΕΝΗ ΙΖΗΜΑΤΑ**

Οι νεογενείς αποθέσεις είναι θαλάσσια ιζήματα του Μειόκαινου, του Πλειόκαινου και του κατώτερου Πλειστόκαινου και αποτελούνται από σχηματισμούς κροκαλοπαγών και ασβεστόλιθων. Οι σχηματισμοί αυτοί δεν καλύπτουν όλη την έκταση του νησιού, οι κύριες εμφανίσεις απαντώνται στο νότιο και νοτιοδυτικό τμήμα του.

Τα κροκαλοπαγή εναποτέθηκαν επικλυσιγενώς στο υπόβαθρο και αποτελούνται από εναλλαγές στρώσεων, όσον αφορά το μέγεθος και την πετρογραφική σύσταση, η οποία σχετίζεται με την πετρογραφική σύσταση του υποβάθρου. Συγκεκριμένα, οι κροκάλες προέρχονται από μεταμορφωμένα πετρώματα, όμοια με εκείνα που εμφανίζονται στο κρυσταλλικό υπόβαθρο του νησιού. Μέσα στα κροκαλοπαγή υπάρχουν στρώσεις από κόκκινη άργιλο και λεπτές αργιλικές διαστρώσεις κοκκινοκίτρινες (Φυτίκας, 1977).

Οι ασβεστόλιθοι παρουσιάζουν στρώση και χαρακτηρίζονται σαν λεπτοστρωματώδεις μέχρι μεσοστρωματώδεις. Είναι συνήθως λίγο ή καθόλου μαργαϊκοί και σε μεγάλο βαθμό απολιθωματοφόροι. Τέλος, είναι έντονα τεκτονισμένοι και η παρουσία ρηγμάτων και κατακλάσεων είναι εμφανής με κύριες διευθύνσεις B-N και A-Δ, ενώ σπανιότερα παρατηρείται η διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ (Τσόκας, 1985). Τα θαλάσσια ιζήματα ακολουθούνται από προϊόντα ηφαιστειακής δράσης.

#### **4.1.3 ΗΦΑΙΣΤΕΙΑΚΗ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑ**

Η ηφαιστειακή δραστηριότητα άρχισε το Ανώτερο Πλειόκαινο, εποχή που σημειώθηκε έντονη εκρηκτική δραστηριότητα. Τα ηφαιστειακά πετρώματα περιλαμβάνουν εναλλαγές πυροκλαστικών προϊόντων, που αποτελούν τα παλαιότερα μέλη της ηφαιστειακής σειράς. Σε αυτά συγκαταλέγονται ρεύματα κίσηρης στο βόρειο τμήμα του νησιού, τόφφοι που αποτέθηκαν στη χέρσο και εναλλαγές απολιθωματοφόρων τοφφιτικών οριζόντων που αποτέθηκαν σε θαλάσσιο περιβάλλον. Στο τέλος της σειράς αυτής εμφανίζεται μια ιγνιμβριτική σειρά περιορισμένης έκτασης. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι ολόκληρο το νησί υπέστη αλλεπάλληλες ανυψώσεις και καταβυθίσεις κατά τη διάρκεια του Ανώτερου Πλειόκαινου και του Πλειστόκαινου. Σύμφωνα με το Φυτίκα (1977), ολόκληρο το νησί έγινε χέρσος μετά την ολοκλήρωση της ηφαιστειακής δραστηριότητας, πριν από 480.000 χρόνια περίπου και αυτό βασίζεται στο γεγονός ότι πολλές τέφρες ηφαιστειακής προέλευσης αποτέθηκαν τότε σε θαλάσσιο περιβάλλον.

Οι δύο προηγούμενες φάσεις εκρήξεων ακολουθούνται, μετά από μικρό διάλειμα, από εκχυτική δραστηριότητα κατά κύριο λόγο, που δημιούργησε

πολυάριθμους δόμους και ρεύματα λαβών. Η σύσταση των λαβών κυμαίνεται από ανδεσιτική μέχρι ρυολιθική ενώ η δραστηριότητα των δόμων δημιούργησε λατυποπαγή, λίγα πυροκλαστικά προϊόντα και πυροκλαστικά ρεύματα. Εν κατακλείδι, δημιουργήθηκαν περιορισμένα ρεύματα λάσπης, εκτός από το σχηματισμό που ονομάστηκε «πράσινο λαχάρ».

Σύμφωνα με τους Φυτίκα (1989) και Κρεμμύδα (2005), στη Μήλο έχουν αναγνωριστεί πέντε ενότητες ηφαιστειακών σχηματισμών και είναι οι παρακάτω:

- Πυροκλαστική σειρά βάσης: Η ενότητα αυτή περιορίζεται στο νοτιοδυτικό τμήμα του νησιού και έχει ηλικία Μέσο-Ανώτερο Πλειόκαινο (3,4-3 Ma). Αποτελείται κυρίως από προϊόντα υποθαλάσσιων εκρήξεων ενώ σε ορισμένες περιοχές απαντώνται απολιθωματοφόρες ιζηματογενείς στρώσεις. Κυριαρχούν οι πυροκλαστικοί σχηματισμοί με ρυολιθική σύσταση και είναι κυρίως ιγκνιμβρίτες ενώ οι μαξιλαροειδείς λάβες βασικής ανδεσιτικής σύστασης και λατυποπαγή απαντώνται σε μικρότερη έκταση.
- Σύμπλεγμα δόμων και λαβών: Η ενότητα αυτή απαντάται μόνο στο δυτικό τμήμα του νησιού. Έχει ηλικία Ανώτερο Πλειόκαινο (2,4-2 Ma) που ακολούθησε όπως και η προηγούμενη ενότητα την υποθαλάσσια εκρηκτική δραστηριότητα. Στην ενότητα αυτή εκτός των άλλων συμμετέχουν πυροκλαστικά πετρώματα (π.χ. ιγκνιμβρίτες), ηφαιστειακά λατυποπαγή και διάπυρα νέφη τα οποία προέρχονται από εκρήξεις μικρών ηφαιστειακών κέντρων.
- Σειρά πυροκλαστικών πετρωμάτων και δόμων: Δημιουργήθηκε το Κατώτερο Πλειστόκαινο και έχει ηλικία 2-0,85 Ma. Αποτελείται από ηφαιστειο-ιζηματογενείς πυροκλαστικούς σχηματισμούς και δόμους λάβας με ρυολιθική σύσταση στα ανατολικά και βόρεια τμήματα του νησιού.
- Σύμπλεγμα ρυολίθων της Φυριπλάκας (νότιο τμήμα) και του Τράχηλα (βόρειο τμήμα του νησιού): Δημιουργήθηκε κατά τη διάρκεια του τέταρτου ηφαιστειακού κύκλου, το Ανώτερο Πλειστόκαινο (0,38-0,09 Ma). Κατά τη περίοδο αυτή παρατηρούνται εναλλαγές εκρηκτικών φάσεων και φάσεων έκχυσης λάβας, η οποία έδωσε ρυολιθικά λατυποπαγή.

- Προϊόντα φρεατικών δραστηριοτήτων: Όπου απαντώνται κυρίως στην ανατολική Μήλο, γιατί εκεί υπάρχουν πολλοί κρατήρες (Fytikas & Marinelli, 1976), κυρίως βόρεια από την περιοχή Ζεφυρία. Στις νοτιοανατολικές εμφανίσεις κυριαρχούν τα μεταμορφικά τεμάχη, ενώ στις βορειότερες κυριαρχούν τεμάχη πυροκλαστικών υλικών. Χαρακτηρίζονται ως νεότερες αποθέσεις, από το Πλειστόκαινο έως σήμερα. Σημαντικό προϊόν της φρεατικής δραστηριότητας είναι και το πράσινο λαχάρ (Φυτίκας, 1977). Η ηλικία του πράσινου λαχάρ είναι 0,2 Ma, ενώ έχει καλύψει τα πλειοκαινικά και πλειστοκαινικά ηφαιστειακά πετρώματα.

#### **4.1.4 ΑΛΛΟΥΒΙΑΚΕΣ ΑΠΟΘΕΣΕΙΣ**

Οι αλλουβιακές αποθέσεις είναι περιορισμένης έκτασης και έχουν σχετικά μικρό πάχος. Απαντώνται κυρίως στην κοιλάδα της Ζεφυρίας, τον Προβατά και τον Αδάμαντα. Μεταξύ των υλικών των αλλουβιακών αποθέσεων κυριαρχούν γενικά αυτά που προέρχονται από την ηφαιστειακή δραστηριότητα ή από τα διάφορα λαχάρ (κυρίως του πράσινου). Τα υλικά είναι συχνά εξαλλοιωμένα (πριν ή και μετά την απόθεση), σε αργιλικά κυρίως προϊόντα.

#### **4.2 ΓΕΩΘΕΡΜΙΚΟ ΠΕΔΙΟ ΤΗΣ ΜΗΛΟΥ**

Στο νησί της Μήλου εντοπίζεται ένα ενδιαφέρον γεωθερμικό πεδίο της Ελλάδας και από τα πιο σημαντικά του κόσμου. Αυτό οφείλεται στις ευνοϊκές γεωλογικές συνθήκες της περιοχής, συγκεκριμένα στην τεκτονική, την ηφαιστειότητα και την ύπαρξη μάγματος σε μικρά βάθη. Στο νησί υπάρχουν πολλές επιφανειακές εκδηλώσεις θερμότητας, όπως για παράδειγμα ατμίδες (θερμοκρασία μέχρι 102° C) που εντοπίζονται κυρίως στο ανατολικό και νοτιοανατολικό τμήμα του, με θερμά αέρια, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S και H<sub>2</sub>O, τα οποία διαφεύγουν μέσω των ρηγμάτων που βρίσκονται στους ρυολιθικούς δόμους, τις λάβες και στο μεταμορφωμένο υπόβαθρο. Επιπροσθέτως στο νησί εντοπίζονται θερμές πηγές (θερμοκρασία μέχρι 75° C), οι οποίες είναι κοντά στο επίπεδο της θάλασσας, όπου αναβλύζει γλυκό ή υφάλμυρο νερό και σε μερικές περιπτώσεις ανέρχονται μαζί και αέρια αναβλήματα. Επίσης υπάρχουν υποθαλάσσιες διαφυγές αερίων (55° C και πλέον) και θερμά εδάφη (μέχρι 100° C) (Φυτίκας, 1977). Η έρευνα για τη γεωθερμία στη Μήλο ξεκίνησε το 1971 από το Ινστιτούτο

Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (ΙΓΜΕ). Το 1973 προσδιορίσθηκαν τα σημαντικότερα γεωθερμικά χαρακτηριστικά και εν συνεχεία συντάχθηκε γεωλογικός – ηφαιστειολογικός χάρτης του νησιού, μαζί με χάρτη των επιφανειακών εκδηλώσεων θερμότητας.

Η κυκλοφορία των υδροθερμικών ρευστών πραγματοποιείται μέσω ορισμένων ζωνών κατείσδυσης. Μάλιστα, έχει διαπιστωθεί ότι το ανατολικό τμήμα του νησιού παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον, λόγω της κυκλοφορίας ρευστών υψηλής ενθαλπίας. Στο δυτικό τμήμα η υδροθερμική κυκλοφορία σχετίζεται κυρίως με τους δόμους λάβας σε αντίθεση με το ανατολικό, όπου αυτή ευνοείται από το μεταμορφωμένο κρυσταλλικό υπόβαθρο.

#### **4.3 ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ**

Στα εξαλλοιωμένα ηφαιστειακά πετρώματα της Μήλου έχουν αναπτυχθεί κυρίως υπό την επίδραση των υδροθερμικών ρευστών, εμφανίσεις μεταλλικών και μη μεταλλικών ορυκτών καθώς επίσης και κοιτάσματα καολίνη, περλίτη και μπεντονίτη. Γενικά, τα κοιτάσματα καολίνη απαντούν στα ρηχότερα στρωματογραφικά σημεία όπου ευνοήθηκε η ανάπτυξη όξινου περιβάλλοντος και τα δε δεύτερα στα βαθύτερα στρωματογραφικά σημεία σε αλκαλικό περιβάλλον (Franzini et al., 1963, Stamatakis et al., 1996).

Τα κοιτάσματα καολινών εμφανίζονται κυρίως στα δυτικά και στο νοτιοανατολικό τμήμα του νησιού, ενώ τα σημαντικότερα κοιτάσματα μπεντονίτη, από οικονομικής απόψεως, συγκεντρώνονται στο βόρειο-ανατολικό τμήμα του νησιού (σχήμα 4.1) (Christidis et al., 1995, Decher et al., 1996). Τα κοιτάσματα μπεντονίτη έχουν ηλικία Κατώτερου Πλειστόκαινου και σύμφωνα με τους Christidis et al. (1995) διακρίνονται σε τρεις ομάδες, ανάλογα με την γεωγραφική τους κατανομή. Συγκεκριμένα στην πρώτη ομάδα, ανήκουν τα κοιτάσματα που εντοπίζονται στις περιοχές Άσπρο Χωριό, Τσαντίλι, Ζούλιας, στη δεύτερη ομάδα είναι τα κοιτάσματα της Αγγεριάς, Κουφής και Αγίας Ειρήνης, ενώ στην τρίτη υπάγονται αυτά στις θέσεις Άνω και Κάτω Κώμια, Ρέμα, Γαρυφαλάκαινα και Μαυρογιάννη. Μεταξύ της δεύτερης και τρίτης ομάδας υπάρχει το κοιτάσμα στις Αγριλιές, το οποίο δε μπορεί να ενσωματωθεί σε καμιά από τις προαναφερθείσες ομάδες. Γενικά τα κοιτάσματα έχουν μικρή εξάπλωση

και συνήθως ακανόνιστη ή σπανιότερα φακοειδή μορφή. Επιπλέον, σε κάποια κοιτάσματα παρατηρείται ζωνώδης κατανομή γύρω από τα αρχικά πετρώματα και τα διαφορετικού βαθμού προϊόντα εξαλλοίωσης. Στην πραγματικότητα δεν έχει παρατηρηθεί κάποια συγκεκριμένη σχέση μεταξύ του σχηματισμού καολινίτη και μοντμοριλλονίτη και της αρχικής λιθολογίας ή της ηλικίας του ηφαιστειακού πετρώματος.

#### **4.4 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΗΦΑΙΣΤΕΙΑΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ**

Τα ορυκτολογικά και χημικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα μπεντονιτών της Μήλου δείχνουν ότι τα κοιτάσματα ενδέχεται να μην έχουν προέλθει από έναν κοινό μητρικό πέτρωμα (Christidis et al., 1995). Επιπλέον η σημαντικά διαφορετική γεωχημική σύσταση αυτών των πετρωμάτων δείχνει την ύπαρξη τουλάχιστον δύο ηφαιστειακών κέντρων που ήταν ενεργά κατά τη διάρκεια του Κατώτερου Πλειστόκαινου, καθένα από τα οποία περιλαμβάνει αρκετά ηφαιστειακά κέντρα. Το πρώτο ηφαιστειακό κέντρο έδωσε ηφαιστειακά προϊόντα ανδεσιτικής-δακιτικής σύστασης, και περιλαμβάνει τα κοιτάσματα μπεντονίτη της πρώτης και δεύτερης ομάδας, ενώ το δεύτερο ηφαιστειακό κέντρο έδωσε προϊόντα όξινης σύστασης και περιλαμβάνει τα κοιτάσματα της τρίτης ομάδας. Επιπλέον, η ύπαρξη σύνθετων κοιτασμάτων μπεντονίτη με περισσότερους από ένα ορίζοντες φανερώνει ότι τα ηφαιστειακά χαρακτηριστικά μεταβάλλονταν με το χρόνο σε κάθε ένα ηφαιστειακό κέντρο.

Σύμφωνα με τους Christidis et al. (1995) οι πρόδρομοι μπεντονίτες της πρώτης και δεύτερης ομάδας δύναται να ήταν ενδιάμεσα πετρώματα (δακίτες-ανδεσίτες) με μέτρια περιεκτικότητα μαγνησίου δίνοντας έτσι μια εύλογη εξήγηση για την πηγή του MgO, η οποία αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα σε αρκετά κοιτάσματα (Grim & Güven, 1978). Όπως φαίνεται η κύρια πηγή MgO ήταν πιθανώς τα μητρικά πετρώματα, με μια πιθανή μικρής κλίμακας λήψη μαγνησίου από το θαλασσινό νερό. Σημαντική λήψη μαγνησίου από θαλασσινό νερό δεν φαίνεται να έχει συμβεί ακόμη και στους μπεντονίτες της τρίτης ομάδας, αν και αυτοί προήλθαν από ρυολιτικά μητρικά πετρώματα. Επίσης, έχει πιθανώς συμβεί μια μικρής κλίμακας κινητικότητα του μαγνησίου μετά από τη διάλυση του ηφαιστειακού γυαλιού, συμβάλλοντας στην ετερογένεια του μικροπεριβάλλοντος,

που επηρεάζει το χημισμό των κρυστάλλων σμεκτίτη (Christidis & Dunham, 1993). Κατά συνέπεια, η λήψη μαγνησίου μέσω των υποθαλάσσιων θερμών πηγών (Wetzenstein, 1972) δεν φαίνεται πιθανή.

Αρκετά κοιτάσματα πιθανώς έχουν προέλθει από εξαλλοίωση όξινων πετρωμάτων, τα οποία δε φαίνεται να ευνοούν το σχηματισμό των μπεντονιτών υψηλής ποιότητας (Grim & Güven, 1978). Μετά την αρχική ενυδάτωση και την ανταλλαγή κατιόντων μεταξύ της ρευστής φάσης και του ηφαιστειακού γυαλιού (White & Claasen, 1980, White 1983, Shiraki & Iijama, 1990), απελευθερώνονται αλκάλια και αλκαλικές γαίες, αυξάνοντας το pH και την αλατότητα, εάν το σύστημα είναι επαρκώς κλειστό (Hay & Sheppard, 1977). Κάτω από τέτοιες συνθήκες, οι σμεκτίτες, σε γενικές γραμμές, σχηματίζονται στα αρχικά στάδια της εξαλλοίωσης (Dibble & Tiller, 1981, Hay & Guldman, 1987), υπό χαμηλή αλατότητα και αλκαλικότητα του ρευστού των πόρων (Sheppard & Gude, 1973), επειδή οι ζεόλιθοι, και όχι οι σμεκτίτες, ευνοούνται από υψηλές αναλογίες ενεργών συγκεντρώσεων  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+) / \text{H}^+$  (Hess, 1966). Η πολύ χαμηλή περιεκτικότητα αλκαλίων των μπεντονιτών της Μήλου και η έλλειψη άφθονων ζεόλιθων δείχνει ότι το σύστημα ήταν ανοικτό και τα αλκάλια απομακρύνθηκαν. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι γενικά οι συνθήκες εκχύλισης αλκαλίων ευνοούν το σχηματισμό των σμεκτιτών έναντι των αλκαλικών ζεόλιθων (Senkayi et al., 1984). Η επακόλουθη διάλυση του γυαλιού που έχει υποστεί έκπλυση, οδήγησε πιθανώς στο σχηματισμό του σμεκτίτη, που ακολουθήθηκε από την κρυστάλλωση των καλιούχων αστρίων και / ή ζεόλιθων στα κενά των πόρων που σχηματίστηκαν από τη διάλυση του ηφαιστειακού γυαλιού. Η εμφάνιση των καλιούχων αστρίων φανερώνει υψηλή αναλογία λόγου ενεργών συγκεντρώσεων  $\text{K}^+ / \text{H}^+$  και υψηλή συγκέντρωση πυριτίου.

Η αναλογία πυριτίου / αργιλίου των ρυολιθικών γυαλιών είναι υψηλότερη απ' ό,τι αυτή στους σμεκτίτες. Δεδομένου ότι οι πυριτικοί αλκαλικοί ζεόλιθοι όπως ο κλινοπτιλόλιθος και / ή ο μορντενίτης με αναλογίες πυριτίου / αργιλίου παρόμοιες με εκείνες των πυριτικών γυαλιών (Gottardi & Galli, 1985) δεν είναι παρόντες για να δεσμεύσουν την περίσσεια πυριτίου, συνεπάγεται ότι αυτό είτε θα καταβυθιστεί σχηματίζοντας πολύμορφα πυριτίου (συνήθως οπάλιο-CT) είτε θα μεταναστεύσει (Henderson et al., 1971). Στην περίπτωση που μελετάται, το

πυρίτιο που είναι σε περίσσεια και καθιζάνει ευνοεί το σχηματισμό οπάλιου- CT, η ύπαρξη του οποίου επηρεάζει τις ιδιότητες των μπεντονιτών και την απόδοσή τους σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές (Christidis, 1992). Από την άλλη μεριά, τα ενδιάμεσα πετρώματα έχουν αναλογίες πυριτίου / αργιλίου κοντά σ' εκείνες των σμεκτιτών και δεν ευνοούν το σχηματισμό ελεύθερων φάσεων του διοξειδίου του πυριτίου. Συνεπώς, τουλάχιστον στην περίπτωση της Μήλου, τα γεωχημικά χαρακτηριστικά των πρόδρομων πετρωμάτων επηρεάζουν τις φυσικές ιδιότητες των μπεντονιτών και τις βιομηχανικές τους εφαρμογές (Christidis, 1992). Μάλιστα οι εξορυκτικές διαδικασίες των μπεντονιτών της ομάδας 3 (περιοχή Κώμιας) έχουν σταματήσει λόγω των φτωχών τους φυσικών ιδιοτήτων.

Επιπλέον, μικρές ποσότητες σμεκτιτών έχουν σχηματιστεί εις βάρος των πλαγιοκλάστων (Christidis et al., 1995). Η μετατροπή προχωρά βαθμιαία, από είσοδο μαγνησίου στην επιφάνεια των πλαγιοκλάστων που έχουν εξαλλοιωθεί. Η πηγή του μαγνησίου δύναται να είναι το ίδιο το γυαλί (ανακατανομή) ή / και (μικρότερης σημασίας) το θαλασσινό νερό (μετασωμάτωση). Η συμμετοχή μεγάλων ποσοτήτων μαγνησίου αποσταθεροποιεί τη δομή των πλαγιοκλάστων, διευκολύνοντας τη διαλυτοποίησή τους και το σχηματισμό των σμεκτιτών. Εντούτοις, η διευθέτηση στις δομικές μονάδες του ηφαιστειακού γυαλιού μπορεί ν' αλλάξει μετά από εκχύλιση του ασβεστίου και του νατρίου (Casey & Bunker, 1990) και αυτό με τη σειρά του δύναται ν' αυξήσει την ανοχή για το μαγνήσιο. Η επιπλέον προσθήκη μαγνησίου αποσταθεροποιεί περαιτέρω τα πλαγιόκλαστα, τα οποία μπορεί να διαλυθούν και να σχηματιστούν σμεκτίτες. Το απελευθερωμένο ασβέστιο πιθανώς να συμμετέχει στο σχηματισμό ασβεστίτη. Το γεγονός ότι ο ασβεστίτης «προτιμά» να βρίσκεται περισσότερο στους μπεντονίτες που προέρχονται από ενδιάμεσα πετρώματα, δεν είναι ασυμβίβαστο με αυτή την εξήγηση.

Η ύπαρξη του σιδηροπυρίτη δεν υποδεικνύει απαραίτητως υδροθερμική δραστηριότητα, δεδομένου ότι κατά τη διάρκεια της μετατροπής το θείο λαμβάνεται από το θαλασσινό νερό για να αντισταθμίσει τη διήθηση των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών (Mottl & Holland, 1978, Shiraki et al., 1987). Κατά συνέπεια η πτητικότητα του οξυγόνου ( $fO_2$ ) ενδέχεται να είναι ένας σημαντικός παράγοντας που καθορίζει την κατάσταση οξείδωσης του θείου και

την κινητικότητα του σιδήρου, συμβάλλοντας περαιτέρω στη ετερογένεια των σμεκτιτών (Christidis & Dunham, 1993).

#### **4.5 ΓΕΝΕΣΗ ΤΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ ΤΗΣ ΜΗΛΟΥ**

Αρκετά μοντέλα σχηματισμού των μπεντονιτών της Μήλου αναφέρονται στην ελληνική και ξένη βιβλιογραφία. Αρχικά, σύμφωνα με τον Wentsestein (1969, 1972) ο σχηματισμός μπεντονίτη πραγματοποιήθηκε σε θαλάσσιο περιβάλλον με απευθείας εξαλλοίωση του ηφαιστειακού γυαλιού (**διαγενετική εξαλλοίωση**). Αργότερα οι Fytikas & Marinelli (1977) και οι Dietrich et al. (1992) ισχυρίστηκαν ότι η δημιουργία κοιτασμάτων μπεντονίτη οφείλεται στην ύπαρξη των υδροθερμικών ρευστών, οι θερμοκρασίες των οποίων κυμαίνονται μεταξύ 160°C και 230°C (**υδροθερμική εξαλλοίωση**). Οι Lüttig & Wiedenbein (1991) ανέφεραν ότι οι μπεντονίτες είναι προϊόντα μιας πολυφασικής μετατροπής του θαλασσινού νερού και των υδροθερμικών ρευστών (**διαγενετική και υδροθερμική εξαλλοίωση**). Αργότερα οι Christidis et al. (1995) υποστήριξαν ότι η μπεντονιτίωση (μετατροπή αρχικά της ηφαιστειακής υάλου και μετά των φαινοκρυστάλλων, που βρίσκονται μέσα στις λάβες και στους πυροκλαστίτες σε καθαρό μοντμοριλλονίτη (μπεντονίτη)) σχετίζεται με τη θέρμανση θαλασσινού νερού από τα ζεστά ηφαιστειακά πετρώματα. Αντίθετα οι Decher et al. (1996) θεώρησαν ότι οι μπεντονίτες σχηματίστηκαν από θερμά μετεωρικά νερά.

Ο μεγάλος όγκος των κοιτασμάτων, η σχεδόν ολοκληρωτική μετατροπή του ηφαιστειακού γυαλιού σε σμεκτίτη και η έκπλυση του νατρίου, καλίου και ασβεστίου δείχνουν μια μαζική ροή ρευστού και υψηλές αναλογίες νερού / πετρώματος, που είναι αναμενόμενες λόγω του υποθαλάσσιου περιβάλλοντος της εξαλλοίωσης (Christidis et al., 1995). Ωστόσο, δεν είναι σαφές γιατί υπήρξε ροή ρευστού κατά τη διάρκεια της μετατροπής.

Βαρύτητα που να «οδηγεί» τη ροή δεν υφίσταται, επειδή η στάθμη της θάλασσας είναι το βασικό επίπεδο των εναποτεθέντων ιζημάτων (Hay & Guldman, 1987). Η συμπίεση των μητρικών πετρωμάτων δεν αποτελεί εύλογη αιτία επειδή αυτά δεν ενταφιάστηκαν ποτέ κάτω από μεγάλο πάχος υπερκειμένων. Ροή καθοδηγούμενη από τη συμπίεση των γύρω πετρωμάτων, επίσης απορρίπτεται,

επειδή αυτά τα πετρώματα δεν υποβλήθηκαν ποτέ σε βαθύ ενταφιασμό. Η τελευταία πιθανότητα είναι να υποτεθεί ότι η ροή οδηγείται από τη θερμότητα.

Τα μητρικά πετρώματα στα κοιτάσματα της δεύτερης και τρίτης ομάδας ήταν πιθανώς πυροκλαστικές ροές, η θερμοκρασία των οποίων, ανάλογα με το μηχανισμό της έκρηξης, κυμαινόταν μεταξύ 300 και 850°C (Fisher & Schmincke, 1984, Cas & Wright, 1988). Τέτοιες θερμοκρασίες είναι πάρα πολύ υψηλές για το σχηματισμό μπεντονίτη αν και στο υποθαλάσσιο περιβάλλον οι θερμοκρασίες πρέπει να είναι σημαντικά χαμηλότερες. Η συμπεριφορά των πυροκλαστικών ρευμάτων όταν εισάγονται στο θαλασσινό νερό δεν είναι γνωστή και μόνο υποθέσεις έχουν γίνει (Cas & Wright, 1988). Με τα υπάρχοντα γεωλογικά δεδομένα δεν είναι βέβαιο αν οι ηφαιστειακές εκρήξεις ήταν υποθαλάσσιες ή υπόγειες, αν και ο βαθμός της εξαλλοίωσης υποδεικνύει τις υποθαλάσσιες εκρήξεις. Σύμφωνα με τον Weaver (1989), ο βαθμός μετατροπής σε πολλά ηφαιστειακά γυαλιά έχει άμεση εξάρτηση με την πηγή του γυαλιού, δηλαδή οι υποθαλάσσιες εκρήξεις ευνοούν τη μετατροπή, επειδή επιτρέπουν την ανάμειξη του θαλασσινού νερού με ηφαιστειακό γυαλί, με αποτέλεσμα υψηλές αναλογίες νερού / πετρώματος. Οι ελαφρώς ουδέτερες αλκαλικές συνθήκες ενός τέτοιου περιβάλλοντος και ο ανοικτός χαρακτήρας του συστήματος οδηγεί σε συνθέσεις των πόρων του διαλύματος με υψηλές αναλογίες  $\text{Na}^+ / \text{K}^+$  σε σύγκριση με το μητρικό πέτρωμα, επειδή το νάτριο έχει κατά προτίμηση εκχυλιστεί (White & Claasen, 1980). Αυτό ενδέχεται να οδήγησε σε υψηλές αναλογίες  $\text{K}^+ / \text{Na}^+$  στο γυαλί μετά την έκπλυσή του, προωθώντας έτσι το σχηματισμό ενός αυθιγενούς καλιούχου αστρίου. Επιπλέον, οι υποθαλάσσιες εκρήξεις διευκολύνουν την ταχεία ψύξη του ηφαιστειακού γυαλιού, οδηγώντας σε ένα σχηματισμό μεγάλων διάκενων στο δίκτυο τετραέδρων πυριτίου και ευκολότερη εγκατάσταση του καλίου, το οποίο δύναται να συμμετάσχει στο σχηματισμό του αυθιγενούς καλιούχου αστρίου. Τελικά, οι υποθαλάσσιες εκρήξεις μπορεί να έχουν δημιουργήσει το ηφαιστειακό λατυποπαγές, που αποτελεί το μητρικό πέτρωμα των μπεντονιτών της πρώτης ομάδας. Είναι πιθανό η μετατροπή να ελεγχόταν από μία αντίδραση μεταξύ ενός σχετικά θερμού υαλώδους πετρώματος και του κρύου θαλασσινού νερού. Δημιουργήθηκε θερμική βαθμίδα (temperature gradient) που διευκόλυνε τη ροή ρευστού και τη μετανάστευση των χημικών στοιχείων. Η θερμοκρασία, τουλάχιστον κατά τη διάρκεια της καθίζησης των

καλιούχων αστρίων ήταν πολύ χαμηλή, φανερώνοντας μία πιθανή μείωση της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια του σχηματισμού του μπεντονίτη. Το σύστημα ήταν θερμοδυναμικά ανοικτό, επομένως ενδέχεται να μην έχει συμπεριφερθεί ως γεω-αυτόκλειστο (Alexiev & Djourova, 1988), με αποτέλεσμα να μην ευνοηθεί ιδιαίτερα ο σχηματισμός των ζεόλιθων.

Η ύπαρξη ορυκτών, όπως ο γιαροσίτης, ο αλουνίτης/ νατροαλουνίτης, που αντικαθιστούν το σιδηροπυρίτη (Christidis, 1989) ή που εμφανίζονται σε μικρές φλέβες, οι οποίες είναι σταθερές σε όξινα περιβάλλοντα με υψηλή ενεργότητα θείου (Hemley et al., 1969, Knight, 1977), είναι σε αντίθεση με τις φυσικοχημικές συνθήκες, που καθορίζουν τη σταθερότητα στα πεδία των σμεκτιτών και του καλιούχου αστρίου. Επίσης, οι σμεκτίτες, στους περισσότερους μπεντονίτες, αντικαθίστανται συνήθως από απομονωμένους κρυστάλλους ή συσσωματώματα (booklets) καλά κρυσταλλωμένου καολινίτη και / ή ινώδους αλλοϋσίτη, τα οποία είναι χαρακτηριστικά υδροθερμικά ορυκτά που σχηματίστηκαν κάτω από σχετικά όξινες συνθήκες σε διάφορα σημεία της Κιμώλου κοντά στην ανατολική Μήλο. Επιπλέον, τα γεωλογικά χαρακτηριστικά των κοιτασμάτων καθώς και η έλλειψη συστηματικών ζωνών εξαλλοίωσης, αποδεικνύουν ότι η υδροθερμική εξαλλοίωση ενδέχεται να μην είναι ο κύριος παράγοντας που μετέτρεψε τα μητρικά ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα σε μπεντονίτες αλλά να είναι ένα χωριστό, πιο πρόσφατο γεγονός (Christidis et al., 1995).

Οι μπεντονίτες της Μήλου είναι ασβεστούχοι με κύριο ορυκτολογικό συστατικό το σμεκτίτη, κυρίως μοντμοριλλονίτη και βειδελλίτη. Τα ανταλλάξιμα κατιόντα τους είναι κυρίως το ασβέστιο με αρκετό μαγνήσιο ή περισσότερο μαγνήσιο και νάτριο από ότι ασβέστιο (Christidis, 1992). Σε όλα τα κοιτάσματα του νησιού κυριαρχούν οι διοκταεδρικοί σμεκτίτες. Σύμφωνα με τις ορυκτολογικές μελέτες, με τα ορυκτά του σμεκτίτη συνυπάρχουν πλαγιόκλαστα κυρίως στους μπεντονίτες της πρώτης και δεύτερης ομάδας, εκτός από το κοίτασμα Τσαντίλη. Οι καλιούχοι άστριοι είναι άφθονοι στην τρίτη ομάδα και στο κοίτασμα Τσαντίλη. Επιπλέον, στα κοιτάσματα μπεντονίτη της Μήλου, επουσιώδεις φάσεις είναι ο καολινίτης, ο ασβεστίτης, ο δολομίτης, ο ανκερίτης, οπάλιος - CT. Τα σύνδρομα ορυκτά, κυρίως τα θειικά άλατα και σουλφίδια (σιδηροπυρίτης – μαρκασίτης), τα οποία συγκεντρώνονται συνήθως στις φλέβες.

Τέλος στα κοιτάσματα Αγριλιές και Γαρυφαλάκαινα απαντώνται κλινοπτιλόλιθος και μορντενίτης (Christidis et al., 1995).

#### **4.6 ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ ΤΗΣ ΜΗΛΟΥ**

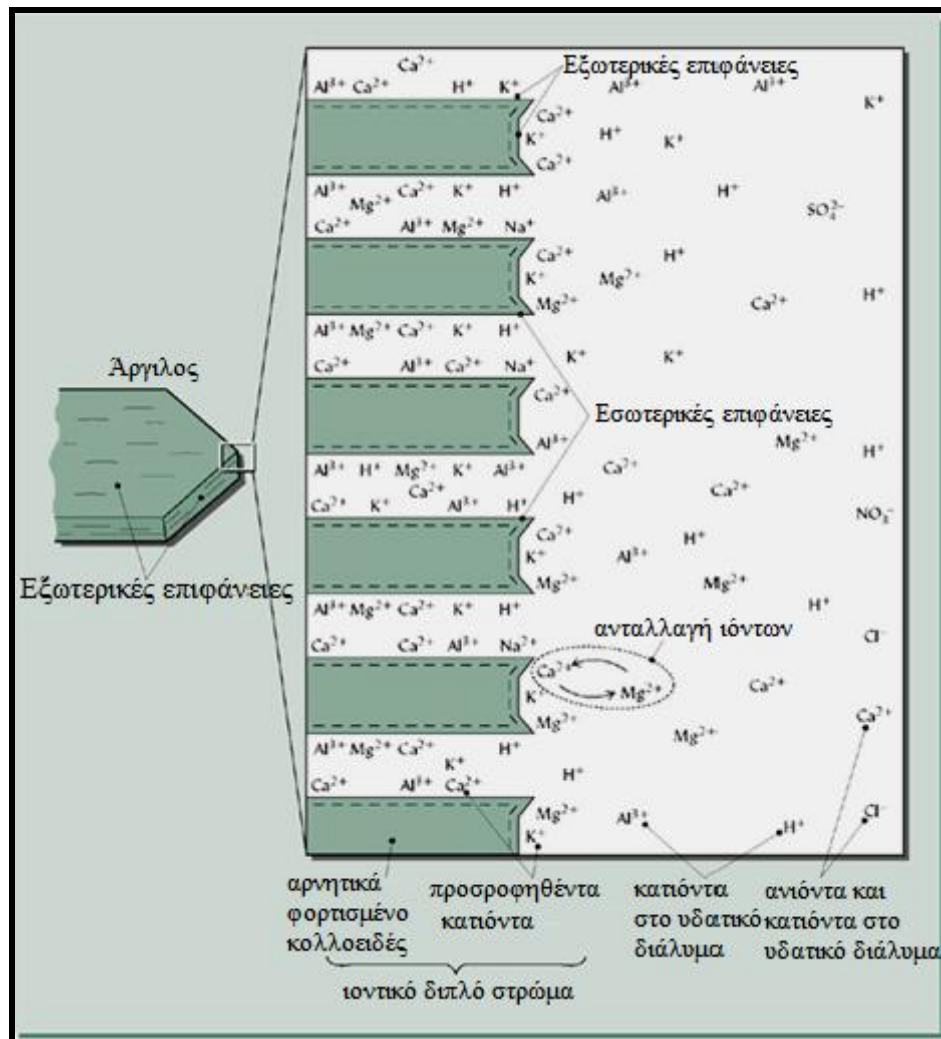
Τα κοιτάσματα μπεντονίτη είναι στρωματοειδή και τα περισσότερα από αυτά αποτελούνται από ένα ή περισσότερους ορίζοντες μπεντονίτη, με διαφορετικά λιθολογικά χαρακτηριστικά ή διαφορετικό χρώμα. Οι μπεντονίτες της πρώτης και δεύτερης ομάδας είναι σκούρου πράσινου ή μπλε χρώματος και μετατρέπονται σε ανοιχτό κίτρινο χρώμα στους ανώτερους στρωματογραφικούς ορίζοντες, λόγω της οξειδωσης του σιδήρου μετά από παρατεταμένη έκθεση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Οι μπεντονίτες της τρίτης ομάδας και του κοιτάσματος στις Αγριλιές είναι ανοιχτού γκρι ή υπόλευκου χρώματος. Στις περιοχές των κοιτασμάτων που εμφανίζονται κιτρινωπές ή κοκκινωπές κηλίδες οφείλονται στην παρουσία σουλφιδίων και οξειδίων του σιδήρου, αντίστοιχα.

Επιπλέον τα κοιτάσματα διακρίνονται από τα υπερκείμενα στρώματα αλλά το υπόβαθρό τους δεν είναι γνωστό με βεβαιότητα. Η εξαλλοίωση των μητρικών τους πετρωμάτων είναι σχεδόν πλήρης, ενώ η έντασή της έχει άμεση σχέση με τη φύση του αρχικού πετρώματος. Τόσο τα γεωλογικά χαρακτηριστικά τους, όσο και η κατανομή τους στο χώρο αποδεικνύουν ότι οι μπεντονίτες της δεύτερης και τρίτης ομάδας έχουν προέλθει, πιθανώς *in situ*, από πυροκλαστικές ροές, ενώ εκείνοι της πρώτης ομάδας από τα ηφαιστειακά λαυτοπαγή. Η γεωλογική, στρωματογραφική και παλαιοντολογική μελέτη, αποδεικνύει ότι η απόθεση των μητρικών πυροκλαστικών πετρωμάτων έλαβε χώρα σε υποθαλάσσιες συνθήκες. Εντούτοις, δεν είναι βέβαιο εάν οι εκρήξεις που δημιούργησαν τα αρχικά πετρώματα ήταν στη χέρσο ή υποθαλάσσιες (Christidis et al., 1995).

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο: ΦΥΣΙΚΕΣ & ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ****5.1 ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΣΜΕΚΤΙΤΩΝ**

Η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων (cation exchange capacity, CEC) των αργιλικών ορυκτών οφείλεται κατά κύριο λόγο, όπως ήδη έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, στην ισόμορφη αντικατάσταση κατιόντων  $\text{Si}^{4+}$  και  $\text{Al}^{3+}$  στο κρυσταλλικό πλέγμα των αργιλικών ορυκτών από κατιόντα χαμηλότερου σθένους  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  και  $\text{Fe}^{2+}$ . Το αρνητικό φορτίο που δημιουργείται από αυτή τη διαδικασία εξισορροπείται από ευκίνητα κατιόντα που είναι χαλαρά συνδεδεμένα (συγκρατούνται από δυνάμεις Coulomb) στις ενδοστρωματικές θέσεις των αργιλικών ορυκτών, με συνέπεια να μπορούν να ανταλλάσσονται από άλλα κατιόντα που βρίσκονται σε ένα υδατικό μέσο (σχήμα 5.1). Όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός της ισόμορφης αντικατάστασης (δηλαδή όσο περισσότερα κατιόντα έχουν αντικατασταθεί) τόσο μεγαλύτερη είναι η ικανότητα δέσμευσης κατιόντων. Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα οφείλεται εκτός από την ισόμορφη αντικατάσταση στα αργιλοπυριτικά φύλλα, σε πολύ μικρό βαθμό στην ύπαρξη θραυσμένων δεσμών στα άκρα των κρυστάλλων, η οποία εξαρτάται από το pH.

Η ιοντοεναλλαγή χαρακτηρίζεται ως μια φυσική ανακατανομή των ανταλλάξιμων ιόντων μέσω διάχυσης μεταξύ των φάσεων του ιοντοεναλλάκτη (αργιλικού ορυκτού) και του αιωρήματος ενός ετερογενούς συστήματος (Persaud & Wierenga, 1982). Ο μηχανισμός της ανταλλαγής ιόντων αποδίδεται στις ηλεκτροστατικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ του αρνητικά φορτισμένου κατιοντοεναλλάκτη και των κατιόντων του διαλύματος.



Σχήμα 5.1: Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας ενός συστήματος αργίλου-νερού.

Οι αντιδράσεις ανταλλαγής κατιόντων είναι ταχείες, ενώ οι κυριότερες ιδιότητες που επηρεάζουν την αντικατάσταση των προσροφημένων κατιόντων είναι το μέγεθος και το σθένος του ιόντος και το φορτίο κρυσταλλικής δομής των αργιλικών ορυκτών. Γενικά όσο πιο μεγάλο είναι το σθένος του ιόντος τόσο ισχυρότερη είναι η προσρόφηση, ενώ μεταξύ ιόντων ίδιου σθένους η ικανότητα αυτή αυξάνεται αυξανόμενης της ιοντικής ακτίνας. Επομένως τα δισθενή ιόντα προσροφούνται γρηγορότερα και συγκρατούνται ισχυρότερα σε σχέση με τα μονοσθενή ιόντα. Για τα δισθενή κατιόντα η σειρά που σχετίζεται με την δύναμη αντικατάστασης είναι η εξής:  $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ , ενώ για τα μονοσθενή είναι  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$  (Huertas et al., 2001, Meunier, 2005).

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα εκφράζεται από διάφορα μοντέλα (Laird & Shang, 1997) και εξισώσεις χημικής ισορροπίας, συγκεκριμένα από: α) το θερμοδυναμικό μοντέλο που στηρίζεται στη θεωρία της «Διαχεόμενης Διπλής Στιβάδας» ως εξής:

$$\frac{\Gamma_1}{\Gamma} = \frac{z}{\Gamma \sqrt{B}} \sinh^{-1} \left[ \frac{\Gamma * \sqrt{B}}{z + \sqrt{m_2^o}} \right] \quad [5.1]$$

όπου:

$\Gamma_1$ : είναι το προσροφηθέν κατιόν σε % χιλιοστοϊσοδύναμα ανά  $\text{cm}^2$  της επιφάνειας της αργίλου

$\Gamma$ : η εναλλακτική ικανότητα σε % χιλιοστοϊσοδύναμα ανά  $\text{cm}^2$  της επιφάνειας της αργίλου

$z$ :  $\frac{m_1^o}{\sqrt{m_2^o}}$  εκφρασμένη σε  $[\text{moles} / \text{lt}]^{1/2}$

$B$ : σταθερά ίση με  $1.08 \times 10^{15}$

$m_1^o$ : συγκέντρωση μονοσθενούς κατιόντος στον ηλεκτρολύτη εκφρασμένη σε  $\text{moles} / \text{lt}$

$m_2^o$ : συγκέντρωση δισθενούς κατιόντος στον ηλεκτρολύτη εκφρασμένη σε  $\text{moles} / \text{lt}$

β) το μη θερμοδυναμικό μοντέλο στηριζόμενο στην εξίσωση του Νόμου των Μαζών ή εξίσωση Vanselow που έχει τη μορφή

$$\frac{(\alpha_A)^{V_A} * (\alpha_{Bad})^{V_B}}{(\alpha_B)^{V_B} * (\alpha_{Aad})^{V_A}} \quad [5.2]$$

όπου:

$\alpha_A$  και  $\alpha_B$ : οι ενεργότητες των ηλεκτρολυτών στο διάλυμα που περιέχει τα κατιόντα A και B

$V_A$  και  $V_B$ : ο αριθμός των γραμμομορίων των ιόντων A και B

γ) το μηχανιστικό μοντέλο που σχετίζεται με την ενέργεια ενυδάτωσης και τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, σύμφωνα με την εξίσωση Στατιστικής Θερμοδυναμικής ή εξίσωση Davies, Krishnamoorthy – Overstreet.

$$\frac{(\alpha_A)^{V_A} * (\mathbf{n}_{Bad})^{V_B}}{(\alpha_B)^{V_B} * (\mathbf{n}_{Aad})^{V_A} \chi [\Sigma q_1 n_1]^{V_B - V_A}} \quad [5.3]$$

όπου:

$\alpha_A$  και  $\alpha_B$ : οι ενεργότητες των ηλεκτρολυτών στο διάλυμα που περιέχει τα κατιόντα A και B

$V_A$  και  $V_B$ : αριθμός των γραμμομορίων των ιόντων A και B

$\mathbf{n}_A$  και  $\mathbf{n}_B$ : αριθμός των γραμμομορίων των προσροφημένων κατιόντων A και B

q: παράμετρος που εκφράζει το σθένος των ιόντων και τη γεωμετρία της επιφάνειας του προσροφώντος κolloειδούς.

και

δ) από το μοντέλο των Gaines & Thomas, όπου η σταθερά της θερμοδυναμικής ισορροπίας εκφράζεται ως ακολούθως (Μωραΐτης, 2006):

$$K_a = \frac{A_c^{z_B} f_A^{z_B} m_B^{z_A} \gamma_B^{z_A}}{B_c^{z_A} f_B^{z_A} m_A^{z_B} \gamma_A^{z_B}} \quad [5.4]$$

όπου:

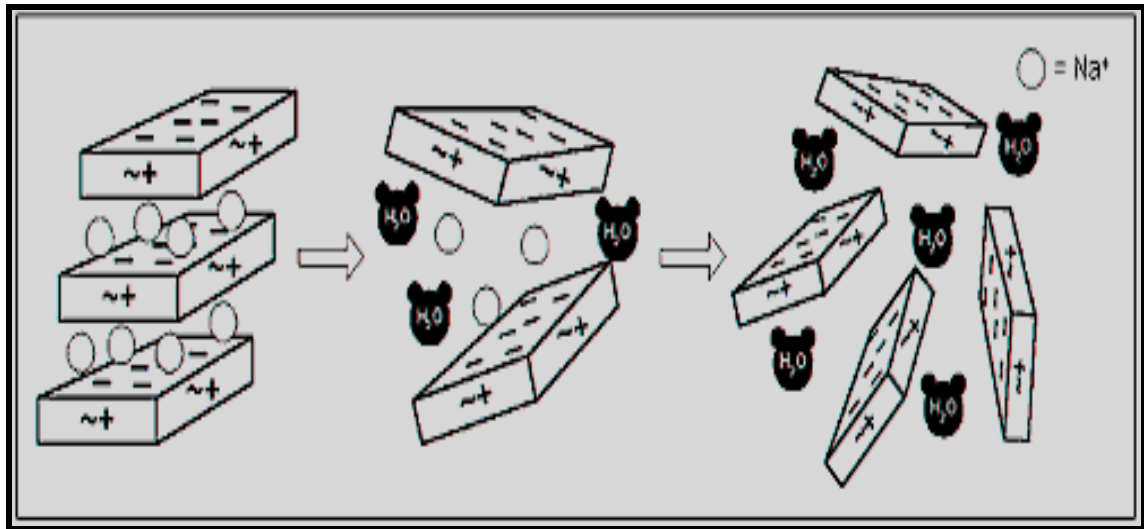
$\alpha A_c^{z_B}$ : ενεργότητα του ιόντος,  $A^{z_B}$  στον ιοντοανταλλάκτη

$\gamma_B^{z_A}, \gamma_A^{z_B}$ : συντελεστές ενεργότητας των ιόντων  $B^{z_A}, A^{z_B}$  στο διάλυμα όταν το διάλυμα περιέχει μόνο το κάθε ιόν χωριστά.

$f_A^{z_B}, f_B^{z_A}$ : συντελεστές ενεργότητας των ιόντων  $B^{z_A}, A^{z_B}$  στον ιοντοανταλλάκτη όταν αυτός είναι ομοϊοντικός σε κάθε ιόν χωριστά.

Τα πιο συνηθισμένα ανταλλάξιμα ιόντα των σμεκτιτικών αργίλων είναι το νάτριο, ασβέστιο, μαγνήσιο και σε μικρότερο βαθμό το υδρογόνο και τα κατιόντα του καλίου και λιθίου. Η ιοντοεναλλαγή είναι μια από τις πιο σημαντικές ιδιότητες των σμεκτιτών, αφού επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις βιομηχανικές εφαρμογές των μπεντονιτών και ο ρόλος της είναι καθοριστικός. Για παράδειγμα, οι σμεκτιτικές άργιλοι που έχουν ως κύριο ανταλλάξιμο ιόν το νάτριο, εμφανίζουν υψηλή ικανότητα διόγκωσης και σημαντικές ρεολογικές ιδιότητες. Αυτό συμβαίνει γιατί το νάτριο οδηγεί σε ανάπτυξη πολλαπλών στρωμάτων νερού παράλληλα

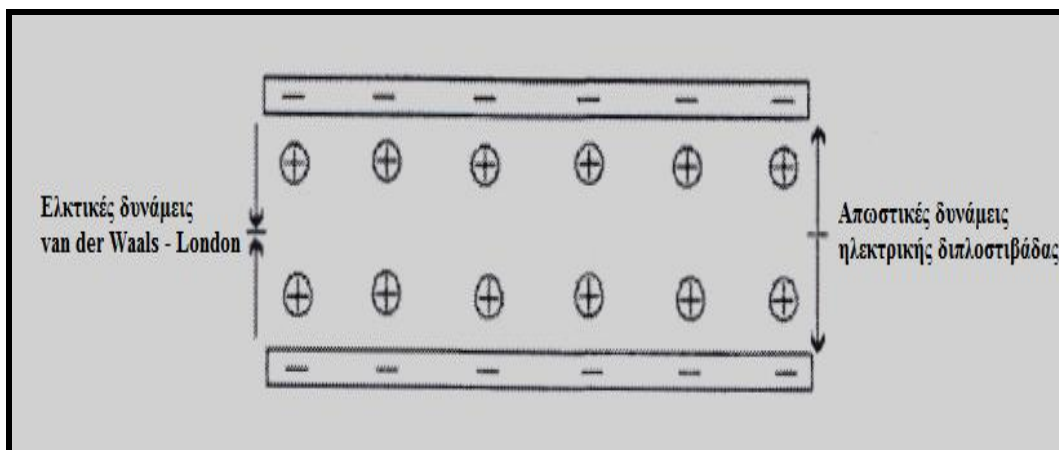
προσανατολισμένων στις ενδοστρωματικές επιφάνειες. Η ενυδάτωση, που συνδέεται με το νάτριο, μπορεί να προκαλέσει διόγκωση σε σημείο πλήρους διαχωρισμού των μεμονωμένων σμεκτιτικών κρυστάλλων (σχήμα 5.2) και έτσι να οδηγήσει σε υψηλό βαθμό διασποράς και μέγιστη ανάπτυξη κολλοειδών ιδιοτήτων, δηλαδή υψηλό φυσικό ιξώδες.



Σχήμα 5.2: Σχηματική απεικόνιση της ενυδάτωσης του νατριούχου σμεκτίτη.

## 5.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΙΟΓΚΩΣΗΣ ΤΩΝ ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ

Εάν οι σμεκτιτικές άργιλοι τοποθετηθούν σε υδατικό διάλυμα, τότε τα πολικά μόρια του νερού εισέρχονται, μέσω της ενυδάτωσης των κατιόντων, στον ενδοστρωματικό χώρο με αποτέλεσμα τη διόγκωση (swelling) της αργίλου. Η διόγκωση αυτή είναι αποτέλεσμα της επικράτησης των απωστικών δυνάμεων έναντι των ελκτικών δυνάμεων (σχήμα 5.3) που αναπτύσσονται στο σύστημα αργίλου και νερού και πραγματοποιείται σε διάφορα στάδια.

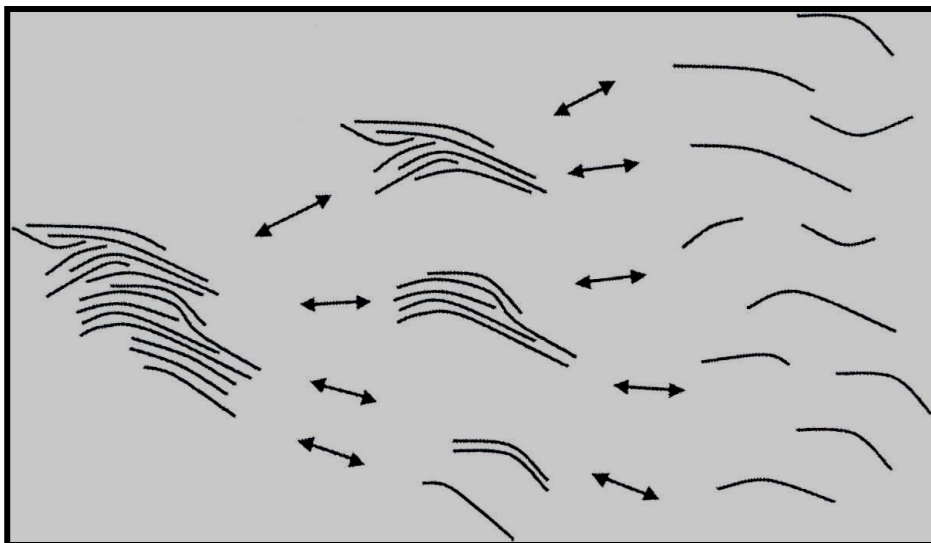


Σχήμα 5.3: Δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των σωματιδίων αργίλου σε υδατικό διάλυμα.

Βέβαια διόγκωση δε συμβαίνει σε όλες τις αργίλους. Για παράδειγμα στην περίπτωση των μαρμαρυγιών δεν ισχύει η συνθήκη διόγκωσης, διότι το ιόν του  $K^+$  στις ενδοστρωματικές θέσεις δεν ενυδατώνεται, ενώ οι ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις είναι πολύ ισχυρές λόγω του μεγάλου αρνητικού φορτίου της κρυσταλλικής δομής. Αντίθετα ο μοντμοριλλονίτης, εάν προστεθεί σε νερό, αρχίζει να διογκώνεται λόγω της ενυδάτωσης των κατιόντων στις ενδοστρωματικές θέσεις και της επικράτησης των απωστικών δυνάμεων μεταξύ των φυλλαρίων.

### 5.2.1 ΔΙΟΓΚΩΣΗ ΣΜΕΚΤΙΤΩΝ

Η διόγκωση των σμεκτιτών είναι πολύπλοκη διαδικασία (Laird, 2006). Οι σμεκτίτες διογκώνονται από το προσροφημένο νερό ή τους πολικούς οργανικούς διαλύτες που βρίσκονται μεταξύ των ημικρυστάλλων (quasicrystals) σμεκτίτη και/ή μεταξύ των μεμονωμένων στρωμάτων εντός των ημικρυστάλλων. Οι ημικρύσταλλοι είναι σύνολα στρωμάτων των 2:1φυλλοπηριτικών ορυκτών με παράλληλο προσανατολισμό προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα c και τυχαία προσανατολισμένοι ως προς τους άξονες a και b, αντίστοιχα. Κάθε ημικρύσταλλος αποτελείται από δύο έως και λίγες δεκάδες μεμονωμένα στρώματα συγκρατημένα μεταξύ τους. Οι ημικρύσταλλοι μπορούν να διασπαστούν, σχηματίζοντας διάφορους μικρότερους ημικρυστάλλους και αντιστρόφως διάφοροι μικρότεροι ημικρύσταλλοι μπορούν να ενωθούν μαζί για να σχηματίσουν έναν ενιαίο μεγαλύτερο ημικρύσταλλο (σχήμα 5.4) (Laird, 2006, Pils et al. 2007).



Σχήμα 5.4: Σχηματική απεικόνιση της διάσπασης και της δημιουργίας ημικρυστάλλων (Laird, 2006).

Τέτοιου είδους διόγκωση εμφανίζεται όταν η άργιλος έχει διασπαρεί μέσα στο διαλύτη ή όταν η άργιλος έχει εκτεθεί σε μία ατμόσφαιρα που έχει υψηλή τάση ατμών διαλύτη. Η διόγκωση εμφανίζεται επίσης όταν μικρά κατιόντα αντικαθίστανται από μεγαλύτερα οργανικά κατιόντα ή από μεγαλύτερα πολυμερή κατιόντα υδροξειδίων των μετάλλων στον ενδοστρωματικό χώρο. Κάθε μία από τις μορφές της διόγκωσης αντιπροσωπεύει διαφορετικές διαδικασίες και ελέγχεται από διαφορετικές δυνάμεις.

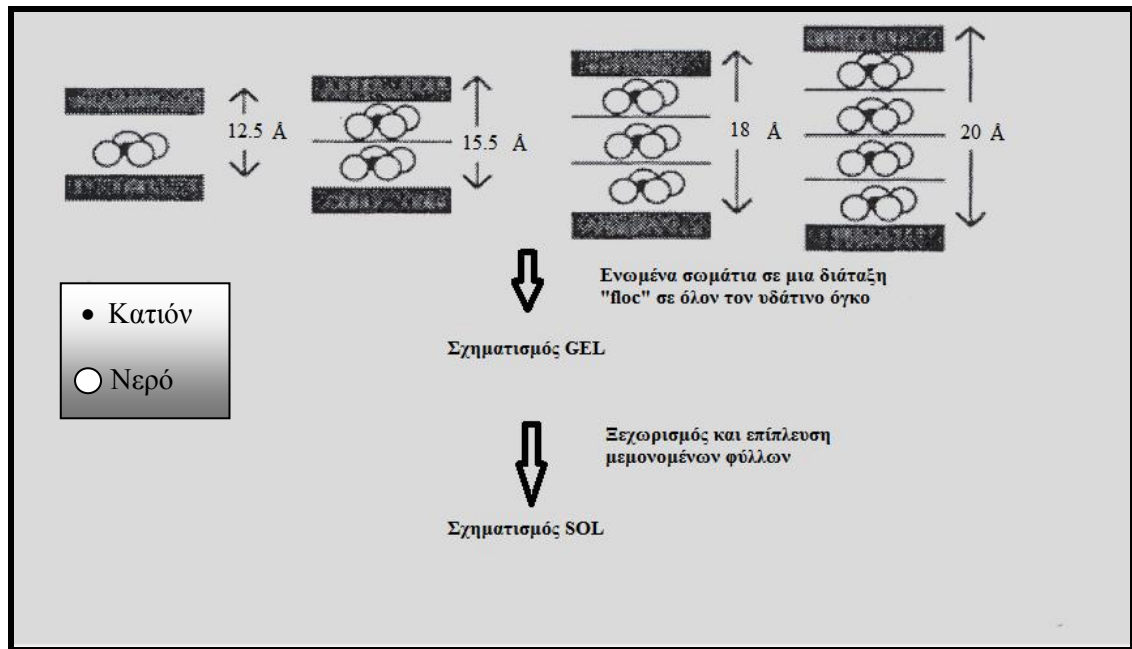
Έτσι, για να γίνει πλήρως κατανοητή η διόγκωση του σμεκτίτη είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε το σύνολο του συστήματος, συμπεριλαμβανομένων: της ποσότητας αργίλου στο σύστημα σε σχέση με τη μάζα ή τον όγκο στη ρευστή φάση, των ιδιοτήτων της αργίλου (καθαρότητα, ειδική επιφάνεια, φορτίο κρυσταλλικής δομής, μορφολογία των μεμονωμένων στρωμάτων), της φύσης των ανταλλάξιμων και μη-ανταλλάξιμων κατιόντων στις ενδοστρωματικές θέσεις, της ποσότητας και της ενεργότητας όλων των διαλυμένων μορίων σε ισορροπία μέσα στο διάλυμα ή στην ατμόσφαιρα και της θερμοκρασίας του συστήματος. Επιπλέον, κάποιες φάσεις της διόγκωσης του σμεκτίτη παρουσιάζουν υστέρηση, δηλαδή εμφανίζουν διαφορετικές ισόθερμες κατά τη διαδικασία της προσρόφησης και εκρόφησης του νερού (Laird et al., 1995). Ως εκ τούτου πρέπει να γνωρίζουμε και την ιστορία του δείγματος.

### **5.3 ΕΙΔΗ ΔΙΟΓΚΩΣΗΣ ΤΩΝ ΣΜΕΚΤΙΤΙΚΩΝ ΑΡΓΙΛΩΝ**

#### **5.3.1 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΙΟΓΚΩΣΗ**

Η κρυσταλλική διόγκωση εμφανίζει υστέρηση, όπως αναφέρθηκε παραπάνω (Laird et al, 1995) και σχετίζεται με το φορτίο κρυσταλλικής δομής των σμεκτιτών. Σε αυτή τη διαδικασία 0 έως 4 στρώματα μορίων νερού (σχήμα 5.5) παρεμβάλλονται στις ενδοστρωματικές θέσεις μεταξύ των 2:1 δομικών μονάδων στους ημικρυστάλλους σμεκτίτη. Τα ενυδατωμένα στρώματα που περιέχουν 0, 1, 2, 3, και 4 στρώματα μορίων ύδατος εμφανίζουν διακριτά  $d_{001}$  (βασικά) διαστήματα περίπου 10.0, 12.5, 15.0, 17.5 και 20.0 Å, αντίστοιχα. Συχνά τα μετρούμενα  $d$ -διαστήματα παρεκκλίνουν από αυτές τις ιδανικές τιμές, εξαιτίας τυχαίας ενδοστρωμάτωσης με διαφορετικό αριθμό στρωμάτων μορίων νερού και/ή διαφορών στη διάταξη των μορίων νερού των ενδιάμεσων στρωμάτων. Τα ελεύθερα ανιόντα αποκλείονται από τα ενδιάμεσα στρώματα και έτσι τα

ανταλλάξιμα κατιόντα του ενδοστρωματικού χώρου εξισορροπούν στοιχειομετρικά το αρνητικό επιφανειακό φορτίο που δημιουργείται από την ισόμορφη αντικατάσταση. Τα ανιόντα, εντούτοις, ενδέχεται να εισαχθούν στον ενδοστρωματικό χώρο εάν αποτελούν μέρος ενός σύνθετου κατιόντος, όπως είναι το πολυμερές  $(OH)_yAl_x^{+(3x-y)}$ .



Σχήμα 5.5: Σχηματική απεικόνιση της διόγκωσης του μοντμοριλλονίτη.

Η κρυσταλλική διόγκωση ελέγχεται από την ισορροπία μεταξύ των ισχυρών δυνάμεων έλξης και απώθησης (Norrish, 1954, Kittrick, 1969) και μπορεί να περιγραφεί με το ενεργειακό δυναμικό της έλξης και της απώθησης (Laird, 1996). Το ενεργειακό δυναμικό έλξης είναι ηλεκτροστατικό και δημιουργείται κυρίως από την έλξη δυνάμεων Coulomb μεταξύ των περιοχών αρνητικού επιφανειακού φορτίου, που προκαλείται από την ισόμορφη αντικατάσταση, και του θετικού φορτίου των ανταλλάξιμων κατιόντων. Οι αλληλεπιδράσεις λόγω δυνάμεων Van der Waals μεταξύ γειτονικών στρωμάτων δύνανται επίσης να συμβάλουν στο συνολικό ενεργειακό δυναμικό της έλξης. Το ενεργειακό δυναμικό της απώθησης προέρχεται από τη μερική ενέργεια ενυδάτωσης των ενδοστρωματικών κατιόντων (διαφορά ανάμεσα στην κατάσταση ενυδάτωσης του κατιόντος μέσα στο ενδιάμεσο στρώμα και στην κατάσταση δυναμικού ενυδάτωσης του κατιόντος, που ήταν μέσα στο διάλυμα ή στην ατμόσφαιρα σε ισορροπία) και σε μικρότερη έκταση από τη μερική ενυδάτωση της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας των κρυστάλλων. Η παρακάτω εξίσωση 5.5 (Laird, 1996) είναι αυτή

που συσχετίζει τα διάφορα ενεργειακά δυναμικά ( $\text{J m}^{-2}$ ), τα οποία πιστεύεται πως ελέγχουν την κρυσταλλική διόγκωση. Κατά συνθήκη, οι ενέργειες που συμβάλλουν στην έλξη μεταξύ των στρωμάτων έχουν αρνητικό πρόσημο, ενώ εκείνες που συμβάλλουν στην απώθηση μεταξύ των στρωμάτων έχουν θετικό πρόσημο.

$$\Delta G_{rs} = \left( \frac{z_i B \sigma^2 (D + r_s)}{\beta_1} \right) - \frac{H}{12B} \left( \frac{1}{(2D)^2} + \frac{1}{(2D + 2T)^2} - \frac{2}{(2D + T)^2} \right) + \left( \frac{\sigma z_i e}{2r_i} + \frac{\sigma e}{2r_s} \right) \left( \frac{1}{\beta_i} - \frac{1}{\beta_B} \right) + \frac{L}{(2D)^{12}} \quad [5.5]$$

όπου:

$\Delta G_{rs}$ : ελεύθερη ενέργεια λόγω της μηχανικής αντίστασης

$z_i$ : σθένος του ενδοστρωματικού κατιόντος

$\sigma$ : πυκνότητα επιφανειακού φορτίου

$D$ : πάχος ενδοστρωματικού στρώματος

$T$ : πάχος των βασικών δομικών μονάδων

$r_s$ : ακτίνα επιρροής του επιφανειακού φορτίου

$r_i$ : ακτίνα επιρροής των ενδοστρωματικών κατιόντων

$H$ : σταθερά Hamaker

$e$ : σθένος πρωτονίου

$\beta_1$ : διηλεκτρική σταθερά του ενδοστρωματικού χώρου

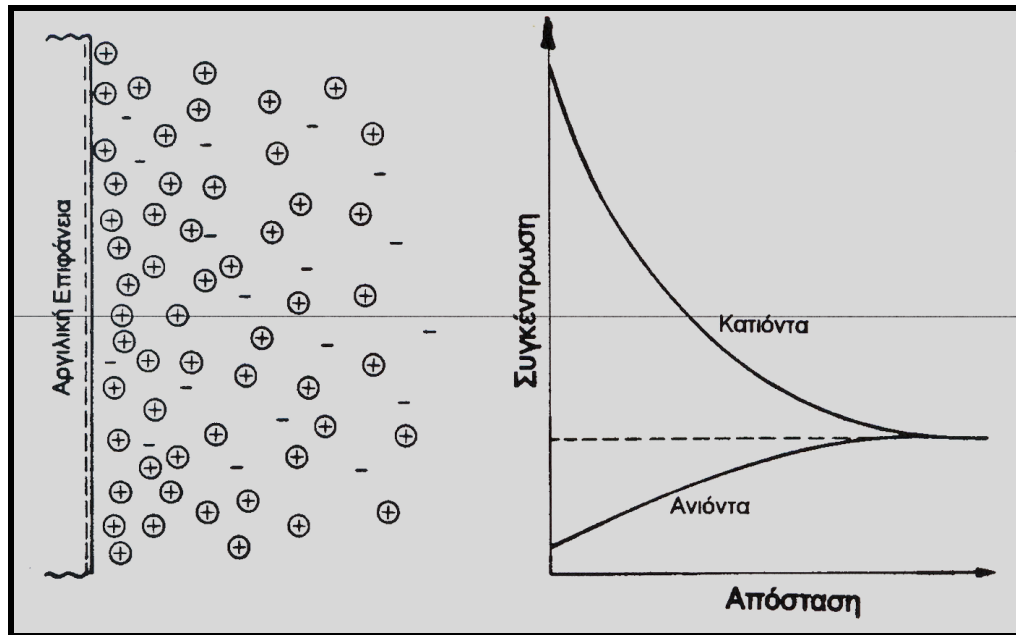
$\beta_B$ : διηλεκτρική σταθερά του διαλύματος

Ο πρώτος όρος στη δεξιά πλευρά της εξίσωσης 5.5 αντιστοιχεί στην έλξη λόγω δυνάμεων Coulomb, ο δεύτερος αντιστοιχεί σε δυνάμεις Van der Waals που αναπτύσσονται μεταξύ των γειτονικών στρωμάτων και ο τρίτος αντιστοιχεί στην απώθηση λόγω ενυδάτωσης των ενδοστρωματικών κατιόντων και των φορτισμένων επιφανειών. Το γεγονός ότι η ενεργότητα του νερού που προκαλεί διόγκωση ή συρρίκνωση του ενδοστρωματικού χώρου αυξάνεται με την αύξηση του φορτίου κρυσταλλικής δομής οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το ενεργειακό δυναμικό της έλξης αυξάνεται γρηγορότερα με την αύξηση του φορτίου κρυσταλλικής δομής απ' ό,τι το ενεργειακό δυναμικό της απώθησης. Αυτό συμβαίνει επειδή η έλξη λόγω δυνάμεων Coulomb μεταξύ των κατιόντων του ενδοστρωματικού χώρου και των φορτισμένων επιφανειών αυξάνεται γεωμετρικά με την πυκνότητα του επιφανειακού φορτίου, ενώ το ενεργειακό

δυναμικό της απώθησης, λόγω της ενυδάτωσης των ενδοστρωματικών κατιόντων και των φορτισμένων επιφανειών, αυξάνεται γραμμικά με την πυκνότητα του επιφανειακού φορτίου. Ως εκ τούτου, η εξίσωση 5.5 προβλέπει αυξανόμενη τάση της αργίλου για συρρίκνωση με την αύξηση του φορτίου κρυσταλλικής δομής.

#### **5.3.1.1 ΔΙΟΓΚΩΣΗ ΔΙΠΛΗΣ ΣΤΙΒΑΔΑΣ (DOUBLE-LAYER SWELLING)**

Ενώ η κρυσταλλική διόγκωση είναι μια διαδικασία που εμφανίζεται μέσα στους ημικρυστάλλους, η διόγκωση διπλής στιβάδας είναι μια διαδικασία που εμφανίζεται μεταξύ των ημικρυστάλλων (Laird, 2006). Το μεγαλύτερο μέρος του συνολικού επιφανειακού φορτίου των σμεκτιτών εντοπίζεται μέσα στα ενδιάμεσα στρώματα των ημικρυστάλλων και δε συμμετέχει στο σχηματισμό διαχεόμενης διπλής στιβάδας (diffuse double layer-DDL), η οποία αναπτύσσεται στη διεπιφάνεια στερεού (αργλικών σωματιδίων) – υγρού (υδατική φάση) (σχήμα 5.6). Εντούτοις, ένα μικρό μέρος του συνολικού φορτίου εντοπίζεται στις εξωτερικές επιφάνειες ενός ημικρυστάλλου. Η αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια μαζί με τη διαχεόμενη στιβάδα των κατιόντων που την περιβάλλουν δημιουργούν διπλή ηλεκτρική στιβάδα (electric double layer). Η συγκέντρωση των κατιόντων μέσα στη διάχυτη στιβάδα είναι 100-1000 φορές μεγαλύτερη από εκείνη του εξωτερικού διαλύματος και το αλγεβρικό άθροισμα των φορτίων που εντοπίζονται στο χώρο της είναι κατ' απόλυτη τιμή ίσο προς το φορτίο του αργλικού σωματιδίου. Το θετικό φορτίο αναπτύσσεται επειδή τα ανταλλάξιμα κατιόντα συγκρατούνται αδύναμα από τις εξωτερικές επιφάνειες και τείνουν να διασκορπιστούν από τις περιοχές υψηλής συγκέντρωσης κοντά στην επιφάνεια προς τις περιοχές χαμηλής συγκέντρωσης μέσα στο διάλυμα. Η διασπορά των κατιόντων είναι αντίθετη με την ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ του θετικού φορτίου των κατιόντων και του αρνητικού επιφανειακού φορτίου. Συγχρόνως, τα ανιόντα του ολικού διαλύματος τείνουν να διασκορπιστούν προς την περιοχή χαμηλής συγκέντρωσης ανιόντων κοντά στην επιφάνεια του ημικρυστάλλου αλλά εμποδίζονται από την ηλεκτροστατική απώθηση των αρνητικά φορτισμένων επιφανειών.



Σχήμα 5.6: Δημιουργία διπλής στιβάδας στην επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών (πηγή: <http://appliedgeophysics.lbl.gov>).

Ο διαχωρισμός του αρνητικού επιφανειακού φορτίου από το θετικό φορτίο των ανταλλάξιμων κατιόντων στη διαχεόμενη διπλή στιβάδα είναι υπεύθυνος για την κολλοειδή συμπεριφορά των σμεκτιτών στα αιωρήματα. Όταν δύο θετικά φορτισμένα κολλοειδή σωματίδια πλησιάζουν το ένα το άλλο στο διάλυμα, λόγω της κίνησης Brown, οι διαχεόμενες διπλές στιβάδες τους επικαλύπτονται και αναπτύσσεται μεταξύ τους ηλεκτροστατική απωθητική δύναμη. Αυτή η απωθητική δύναμη σταθεροποιεί τα κολλοειδή αιωρήματα.

Ακολουθεί μια συνοπτική αναφορά των βασικών εξισώσεων που περιγράφουν τη κατανομή και τη συμπεριφορά των κατιόντων στη διαχεόμενη διπλή στιβάδα. Οι Gouy–Charman (1910) υποστήριξαν ότι τα κατιόντα συμπεριφέρονται σα σημειακά φορτία, μπορούν να πλησιάσουν την φορτισμένη επιφάνεια των φυλλαρίων της αργίλου απεριόριστα και η κατανομή τους στη διαχεόμενη στιβάδα ακολουθεί την κατανομή Boltzmann. Η θεμελιώδης εξίσωση των Gouy–Charman για το μόνιμο φορτίο στις επιφάνειες περιγράφει τη σχέση μεταξύ της πυκνότητας επιφανειακού φορτίου ( $\sigma$ ), του επιφανειακού δυναμικού ( $\psi_0$ ), του σθένους των ανταλλάξιμων κατιόντων ( $z_+$ ) και της συγκέντρωσης ηλεκτρολυτών του μαζικού διαλύματος ( $c_0$ ), ως εξής:

$$\sigma = (2c_0\varepsilon_r\varepsilon_0RT/\pi)^{1/2}\sinh(z_+F\psi_0/2RT) \quad [5.6]$$

όπου  $\epsilon_r$  είναι η σχετική διηλεκτρική σταθερά του μέσου,  $\epsilon_o$  είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού,  $F$  είναι η σταθερά του Faraday,  $R$  είναι η σταθερά αερίου και  $T$  είναι η θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin. Η εξίσωση [5.6] μπορεί να μετασχηματιστεί για να εκφράσει το επιφανειακό δυναμικό ως συνάρτηση της πυκνότητας επιφανειακού φορτίου ως εξής:

$$\psi_o = (2RT/z+F) \sinh^{-1}(\sigma/(2c_o\epsilon_r\epsilon_oRT/\pi/2)^{1/2}) \quad [5.7]$$

Η εξίσωση των Poisson-Boltzmann περιγράφει την επίδραση του επιφανειακού δυναμικού, της συγκέντρωση ηλεκτρολυτών στο ολικό διάλυμα ( $c_o$ ) και του σθένος ( $z$ ) στο ηλεκτρικό δυναμικό της περιοχής της διαχεόμενης στιβάδας ( $\psi$ ) μεταξύ της επιφάνειας και κάποιας απόστασης ( $x$ ) από την επιφάνεια.

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{8\pi zFc_o}{\epsilon_r\epsilon_o} \sinh \frac{zF\psi_o}{RT} \quad [5.8]$$

Μετά από δύο ολοκληρώσεις, η εξίσωση των Poisson-Boltzmann μπορεί να μετασχηματιστεί έτσι ώστε να προβλέψει το ηλεκτρικό δυναμικό ( $\psi_x$ ) σε κάποια απόσταση ( $x$ ) από την επιφάνεια:

$$\psi_x = \frac{2RT}{zF} \ln \left( \frac{\exp(\kappa x) + \tanh(\lambda)}{\exp(\kappa x) - \tanh(\lambda)} \right) \quad [5.9]$$

όπου:

$$\kappa = \left( \frac{8\pi z^2 F^2 c_o}{\epsilon_r \epsilon_o RT} \right)^{0.5} \quad \lambda = \left( \frac{zF\psi_o}{4RT} \right) \quad [5.10]$$

Η εξίσωση του Boltzmann αναφέρεται στο κατιόν ( $c_+$ ) και το ανιόν ( $c_-$ ) στη θέση  $x$ , τις συγκεντρώσεις στο τοπικό ηλεκτρικό δυναμικό και την ιοντική συγκέντρωση σε ολικό διάλυμα,

$$c_+ = c_0 \exp(-z_+ e\psi_x/kT) \quad [5.11]$$

$$c_- = c_0 \exp(z_- e\psi_x/kT)$$

όπου  $e$  είναι το φορτίο πρωτονίου και  $k$  είναι η σταθερά του Boltzmann.

Ο Stern (1924) αναγνώρισε ότι υπό ορισμένες συνθήκες η θεωρία DDL παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα και εισήγαγε τροποποιήσεις στη θεωρία των Gouy–Charman, στηριζόμενος στην παραδοχή ότι τα κατιόντα έχουν διαστάσεις. Επιπλέον, σε υδατικά διαλύματα τα κατιόντα είναι ενυδατωμένα και το μέγεθος της ενυδάτωσης διαφέρει από κατιόν σε κατιόν. Επίσης, πρότεινε ότι μερικά κατιόντα θα συγκρατούνται πιο έντονα δίπλα στην επιφάνεια και ότι τα ανιόντα θα αποκλείονται από αυτή τη ζώνη. Το αποκαλούμενο στρώμα Stern έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των επιφανειακών δυναμικών, τα οποία ελέγχουν τα διαχεόμενα διπλά στρώματα ανάλογα με τη πυκνότητα του επιφανειακού φορτίου, που εξουδετερώνεται από τα κατιόντα που βρίσκονται στο στρώμα. Το στρώμα Stern θεωρείται ότι έχει πάχος περίπου ίσο με αυτό της διαμέτρου των προσροφημένων ενυδατωμένων κατιόντων (δηλαδή, ένα μονόστρωμα από προσροφημένα ενυδατωμένα κατιόντα). Η θερμική κίνηση εισάγει συνεχώς νέα κατιόντα στο στρώμα Stern και εκτοπίζει άλλα πίσω στη περιοχή του διαχεόμενου διπλού στρώματος. Εντούτοις, η αναλογία του επιφανειακού φορτίου που εξουδετερώνεται από τα κατιόντα στο στρώμα Stern παραμένει σταθερή εκτός αν διαταραχθεί το σύστημα. Με αύξηση του σθένους των ανταλλάξιμων κατιόντων, τυχόν αύξηση της συγκέντρωσης αλάτων στο ολικό διάλυμα και/ή μείωση της ενέργειας ενυδάτωσης των ανταλλάξιμων κατιόντων, προκαλεί αύξηση του τμήματος του επιφανειακού φορτίου που εξουδετερώνεται από τα κατιόντα στο στρώμα Stern (Shainberg & Kemper, 1966).

Τα μέχρι σήμερα πειραματικά δεδομένα για τη σχέση μεταξύ της διόγκωσης διπλής στιβάδας και του φορτίου κρυσταλλικής δομής είναι διφορούμενα. Η Foster (1953) έδειξε ότι δεν υπάρχει σχέση μεταξύ του φορτίου κρυσταλλικής δομής και του όγκου που προκύπτει από τη διόγκωση, για τους νατριούχους σμεκτίτες. Αντίθετα, ο Low (1980) έδειξε ότι υπάρχει ανάλογη σχέση μεταξύ της διόγκωσης διπλής στιβάδας και του ΦΚΔ, για τους νατριούχους σμεκτίτες. Εντούτοις, και στις δύο μελέτες δεν προσδιορίζεται επακριβώς αν αυτές

αναφέρονται σε κρυσταλλική διόγκωση, διόγκωση διπλού στρώματος και διάσπαση και ή σχηματισμό ημικρυστάλλων. Ως εκ τούτου, καμία δεν παρέχει σαφή εικόνα για τη σχέση μεταξύ της διόγκωσης διπλής στιβάδας και του φορτίου κρυσταλλικής δομής.

#### **5.3.1.2 ΔΙΟΓΚΩΣΗ ΣΤΑΘΕΡΟΥ ΟΓΚΟΥ (CO - VOLUME)**

Τα μόρια νερού συγκρούονται συνεχώς με τα κολλοειδή σωματίδια στα υδάτινα αιωρήματα. Κάθε σύγκρουση μεταφέρει την κινητική ενέργεια του μορίου νερού προς το κολλοειδές και αντιστρόφως. Το αποτέλεσμα είναι ότι τα αιωρούμενα κολλοειδή βρίσκονται σε διαρκή κίνηση γνωστή και ως θερμική ή κίνηση Brown. Εάν οι κινήσεις είναι ανισότροπες, το κολλοειδές θα έχει καθαρή μετακίνηση προς μια κατεύθυνση, δηλαδή παρατηρείται διάχυση. Εντούτοις, τα κολλοειδή βρίσκονται επίσης σε διαρκή περιστροφική κίνηση. Επειδή τα μεμονωμένα στρώματα σμεκτίτη είναι ανισότροπα, η μεγαλύτερη διάστασή τους καθορίζει τον ελάχιστο ελεύθερο όγκο τους λόγω περιστροφής (Laird, 2006). Επιπλέον, όταν δύο ελεύθερα περιστρεφόμενα σωματίδια σμεκτίτη πλησιάσουν το ένα το άλλο, η πρώτη αλληλεπίδρασή τους θα οφείλεται στη διατομή των διπλών στιβάδων τους, η οποία θα έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας απωθητικής δύναμης, πριν οι στιβάδες έρθουν πραγματικά σ' επαφή. Ως εκ τούτου, ο όγκος λόγω περιστροφής καθορίζεται από την μεγαλύτερη διάσταση της στιβάδας συν δύο φορές το μήκος της διπλής στιβάδας.

Το φορτίο κρυσταλλικής δομής δεν επηρεάζει άμεσα τη διόγκωση σε σταθερό όγκο ενός αιωρήματος σμεκτίτη. Εντούτοις, τα περισσότερα αιωρήματα σμεκτίτη είναι ένα μίγμα μεμονωμένων στρωμάτων και μικρών ημικρυστάλλων. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι ημικρύσταλλοι βρίσκονται σε δυναμική κατάσταση, αφού σχηματίζονται συνεχώς νέοι ενώ άλλοι διασπώνται. Θεωρητικά, το φορτίο κρυσταλλικής δομής θα επηρεάσει το μέγεθος της κινητικής ενέργειας που απαιτείται για το σχηματισμό και τη διάσπαση ενός ημικρυστάλλου και ως εκ τούτου θα επηρεάσει το μέγεθος και το μέσο αριθμό στρωμάτων ανά ημικρύσταλλο μέσα σ' ένα αιώρημα. Κατά συνέπεια, οι μακροσκοπικές μετρήσεις της συνολικής διόγκωσης σε «ένα φάσμα διόγκωσης σταθερού όγκου» αναμένεται να παρουσιάζουν μια αντίστροφη σχέση με το φορτίο κρυσταλλικής δομής (Laird, 2006).

### **5.3.1.3 ΔΙΟΓΚΩΣΗ BROWN**

Η διόγκωση Brown είναι η τελική κατάσταση της διασποράς/πλήρους αποσυσσωμάτωσης για έναν ημικρύσταλλο σμεκτίτη. Στη διόγκωση Brown, τα μεμονωμένα φύλλα σμεκτίτη είναι ευρέως διασκορπισμένα στο υδατικό αιώρημα, και δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ τους. Λόγω της τυχαίας θερμικής κίνησης, τα μεμονωμένα φύλλα διαχέονται μακριά από τις περιοχές με σχετικά υψηλή συγκέντρωση και κατευθύνονται προς τις περιοχές με σχετικά χαμηλή συγκέντρωση μεμονωμένων σμεκτιτικών φύλλων. Η διόγκωση Brown των σμεκτιτών καθοδηγείται από την εντροπία και δεν επηρεάζεται από το φορτίο κρυσταλλικής δομής (Laird, 2006).

## **5.4 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΔΙΟΓΚΩΣΗΣ**

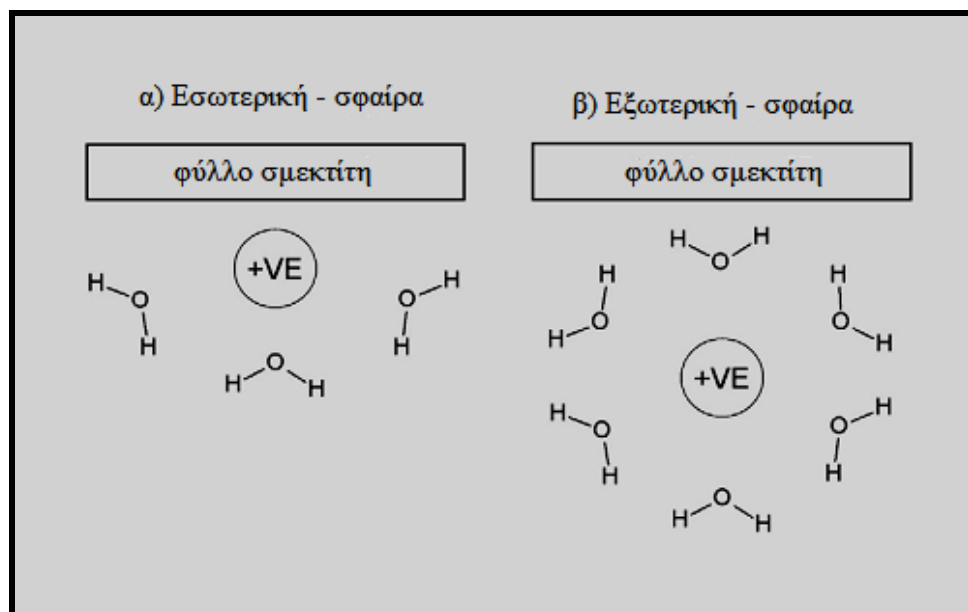
### **5.4.1 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ**

Το είδος, το μέγεθος και το φορτίο των ανταλλάξιμων κατιόντων που υπάρχουν στις ενδοστρωματικές θέσεις επηρεάζουν σημαντικά την ενυδάτωση και το εύρος της διόγκωσης (Falconer & Mattson, 1933, Lutz, 1935, Norrish, 1954). Οι Hendricks et al. (1940) ανέφεραν ότι η διαδικασία διόγκωσης ξεκινά από την ενυδάτωση των ανταλλάξιμων κατιόντων των ενδιάμεσων στρωμάτων. Αρχικές μελέτες με κατασκευή ισόθερμων καμπυλών προσρόφησης νερού από μοντμοριλλονίτες κορεσμένους με διαφορετικά μονοσθενή ανταλλάξιμα κατιόντα ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  και  $\text{Cs}^+$ ) έδειξαν ότι όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος του κατιόντος, τόσο λιγότερο νερό προσροφάται (Mooney et al. 1952). Επίσης μελέτες στηριζόμενες στην περιθλασιμετρία ακτίνων-X έδειξαν ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ του βαθμού διόγκωσης και της ενέργειας ενυδάτωσης για μονοσθενή κατιόντα (Norrish, 1954). Σμεκτιτικές άργιλοι κορεσμένοι με μονοσθενή κατιόντα με υψηλότερες ενέργειες ενυδάτωσης εμφανίζουν να διογκώνονται περισσότερο από εκείνους που περιέχουν κατιόντα με χαμηλότερες ενέργειες ενυδάτωσης, για παράδειγμα τα κατιόντα  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ . Και στις δύο αυτές μελέτες η σχέση μεταξύ του προσροφημένου νερού και της διόγκωσης είναι λιγότερο σαφής για τα πολυσθενή κατιόντα. Αυτό εν μέρει μπορεί να αποδοθεί στη χαμηλότερη διηλεκτρική σταθερά κοντά σε πολυσθενή ιόντα.

Σύμφωνα με τους Bradley et al. (1937), οι νατριούχοι μοντμοριλλονίτες σχηματίζουν μέχρι τέσσερα στρώματα ενυδάτωσης, ενώ πιο πρόσφατες μελέτες

αναφέρουν γενικά την ανάπτυξη τριών στρωμάτων (Slade et al., 1991, Cases et al., 1992, Amorim et al., 2007), όπως συμβαίνει και στους λιθιούχους μοντμοριλλονίτες (Boek et al., 1995). Αντίθετα, οι καλιούχοι μοντμοριλλονίτες σχηματίζουν μόνο ένα και εν συνεχεία δύο στρώματα από την αύξηση της ποσότητας του προσροφημένου νερού (Chávez-Páez et al., 2001).

Ο τρόπος σύνδεσης της επιφάνειας της αργίλου και του προσροφημένου κατιόντος διακρίνεται ως α) σύμπλοκο εσωτερικής-σφαίρας ή β) σύμπλοκο εξωτερικής-σφαίρας (Sposito, 1989). Στην πρώτη περίπτωση δεν παρεμβάλλεται κανένα μόριο νερού μεταξύ της αργίλου και του κατιόντος, ενώ στη δεύτερη περίπτωση παρεμβάλλεται τουλάχιστον ένα μόριο νερού (σχήμα 5.7). Σύμφωνα με τους Boek et al (1995), τα κατιόντα λιθίου ( $\text{Li}^+$ ) και νατρίου ( $\text{Na}^+$ ) σχηματίζουν αρχικά σύμπλοκα εσωτερικής-σφαίρας με τα μόρια νερού των ενδιάμεσων στρωμάτων που δεσμεύονται ισχυρά στην τετραεδρική στιβάδα. Ένα μεγάλο ποσοστό από αυτά τα σύμπλοκα εσωτερικής-σφαίρας μετατρέπονται σε σύμπλοκα εξωτερικής-σφαίρας κατά την προσθήκη περαιτέρω νερού. Το κατιόν καλίου ( $\text{K}^+$ ) σχηματίζει μόνο σύμπλοκα εσωτερικής-σφαίρας.



Σχήμα 5.7: Τρόποι σύνδεσης της αργίλου με τα προσροφημένα κατιόντα (Sposito, 1989).

Τέλος πρέπει να αναφερθεί ότι υπάρχει μια σημαντική διαφορά στη συμπεριφορά μεταξύ του μονοσθενούς και του δισθενούς κατιόντος που προσροφώνται στην επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών (Young & Smith, 2000). Τα κατιόντα υψηλού σθένους είναι πιο ισχυρά συνδεδεμένα με την επιφάνεια των

φύλλων του σμεκτίτη απ' ότι τα κατιόντα χαμηλού σθένους (Norrish 1954, Young & Smith, 2000, Chávez-Páez et al., 2001).

#### **5.4.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΘΕΣΗΣ ΤΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ**

Το φορτίο κρυσταλλικής δομής καθώς και η θέση που εμφανίζεται στους σμεκτίτες μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τα χαρακτηριστικά διόγκωσής του. Οι Chávez - Páez et al., (2001) μελέτησαν την επίδραση του φορτίου στα χαρακτηριστικά της διόγκωσης νατριούχων και ασβεστιούχων σμεκτιτικών αργίλων χρησιμοποιώντας μοντμοριλλονίτη τύπου Wyoming και μοντμοριλλονίτη τύπου Otay. Διαπίστωσαν ότι ο μοντμοριλλονίτης τύπου Otay με καθαρά οκταεδρικό φορτίο (100%) και φορτίο 1.00 eq ανά κυψελίδα έχει μεγαλύτερο αριθμό κατιόντων στις ενδοστρωματικές θέσεις από το μοντμοριλλονίτη τύπου Wyoming που έχει φορτίο 0.75 eq ανά κυψελίδα, το οποίο εντοπίζεται κυρίως σε οκταεδρικές θέσεις (67%). Επιπλέον διαπίστωσαν ότι και για τα δύο κατιόντα ο μοντμοριλλονίτης Otay βρέθηκε να παρουσιάζει μικρότερο βασικό διάστημα - d για μια δεδομένη περιεκτικότητα νερού από τον αντίστοιχο μοντμοριλλονίτη Wyoming.

Αργότερα οι Tambach et al., (2004), έκαναν μια παρόμοια σύγκριση, αλλά σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν δύο νατριούχοι μοντμοριλλονίτες, ένας με αποκλειστικά οκταεδρικό φορτίο και τιμή 1.00 eq ανά κυψελίδα και ένας δεύτερος με φορτίο 0.75 eq ανά κυψελίδα, με τετραεδρικές και οκταεδρικές υποκαταστάσεις. Και οι δύο σχημάτισαν σταθερά τελικά μέχρι τρία στρώματα ενυδάτωσης με παρόμοια διαστήματα - d. Επιπλέον, και στα δύο είδη μοντμοριλλονιτών το μονό στρώμα νερού σχημάτισε σύμπλοκα εσωτερικής-σφαίρας με την αργλική επιφάνεια, ενώ κατά τη δημιουργία δύο και τριών στρωμάτων διαφοροποιήθηκε η συμπεριφορά των μοντμοριλλονιτών. Συγκεκριμένα, ο μοντμοριλλονίτης με τις τετραεδρικές και οκταεδρικές υποκαταστάσεις σχημάτισε τόσο σύμπλοκα εσωτερικής όσο και εξωτερικής - σφαίρας, ενώ ο καθαρά οκταεδρικός μοντμοριλλονίτης σχημάτισε μόνο σύμπλοκα εξωτερικής - σφαίρας. Οι Greathouse & Sposito (1998) και Hensen & Smit (2002) απέδωσαν αυτού του είδους τη συμπεριφορά στις υποκαταστάσεις που υπάρχουν στις στιβάδες της αργίλου. Ο σχηματισμός των συμπλόκων εσωτερικής-σφαίρας

ευνοείται στις αργίλους που περιέχουν έναν αυξημένο αριθμό τετραεδρικών υποκαταστάσεων, οι οποίες βρίσκονται πιο κοντά στον ενδοστρωματικό χώρο και αλληλεπιδρούν έντονα με τα ανταλλάξιμα κατιόντα. Επιπροσθέτως οι σμεκτίτες με καθαρά τετραεδρικό φορτίο (π.χ. βειδελλίτης) δεν διογκώνονται εύκολα πέρα από ένα μονό στρώμα σε συμβατικά πειράματα διόγκωσης (Newman & Brown, 1987).

Η επιρροή του συνολικού επιφανειακού φορτίου και του φορτίου της ενδοστρωματικής επιφάνειας του αργλικού ορυκτού στον καθορισμό της έκτασης της κρυσταλλικής διόγκωσης μελετήθηκε από τους Slade et al., (1991). Σύμφωνα με αυτή τη μελέτη, το υψηλό επιφανειακό φορτίο οδηγεί σε μια περιορισμένου κρυσταλλική διόγκωση, η οποία ήταν μηδενική για φορτίο 1.14 eq ανά κυψελίδα. Για λιγότερο φορτισμένους σμεκτίτες (0.74 eq -1.04 eq ανά κυψελίδα) παρατηρήθηκε διόγκωση από 15.5 Å σε 18.5 Å, η οποία σχετίζεται με την προσθήκη ενός τρίτου στρώματος νερού μεταξύ των πυριτικών στιβάδων. Οι υψηλού φορτίου σμεκτίτες διογκώθηκαν μόνο σε χαμηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολυτών (π.χ. 0.25 M NaCl).

Σύμφωνα με τους Smith et al., (2004), η αύξηση του φορτίου κρυσταλλικής δομής οδηγεί στο σχηματισμό περισσότερων σταδίων διόγκωσης και επιδρά παρόμοια με την αύξηση της ενέργειας ενυδάτωσης του ιόντος στις ενδοστρωματικές θέσεις λόγω μεταβολής του μεγέθους ή του φορτίου του (Whitley & Smith, 2004).

### **5.5 ΠΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ – OPIA ATTERBERG**

Η παρουσία του νερού είναι καθοριστική για τη μηχανική συμπεριφορά των συνεκτικών εδαφών. Με αύξηση της περιεχόμενης υγρασίας επιτυγχάνεται μεταβολή της κατάστασης του εδάφους από τη στερεή στην υδαρή κατάσταση που ορίζεται ως πλαστικότητα των εδαφών και εξαρτάται κατά κύριο λόγο από την περιεκτικότητα και το είδος των αργλικών ορυκτών που περιέχει. Εδάφη πλούσια σε αργλικά ορυκτά αναπτύσσουν υψηλή πλαστικότητα, λόγω της ιδιότητας που έχουν να δεσμεύουν στην επιφάνειά τους νερό. Αντίθετα τα εδάφη που συνίστανται από μη αργλικά ορυκτά παρουσιάζουν μικρή πλαστικότητα,

ακόμα και εάν το μέγεθος των ορυκτών αυτών είναι τόσο μικρό όσο και των αργιλικών.

Ο Atterberg εισήγαγε ένα σύστημα για να περιγράψει την μετάπτωση του εδάφους από τη ρευστή στην πλαστική, εν συνεχεία στην ημιστερεή και τέλος στη στερεή κατάσταση, ανάλογα με τα ποσοστά της περιεχόμενης υγρασίας. Τα όρια Atterberg (σχήμα 5.8) είναι τα εξής:

α) Το **όριο υδαρότητας ( $LL$  ή  $w_L$ )** το οποίο ορίζεται ως το (%) ποσοστό της περιεχόμενης υγρασίας που διαχωρίζει την πλαστική από την υδαρή κατάσταση. Δηλαδή για περιεχόμενη υγρασία πάνω από το όριο υδαρότητας το έδαφος συμπεριφέρεται περισσότερο σαν ρευστή μάζα (λάσπη). Αμέσως κάτω από αυτό το όριο, το έδαφος θα συμπεριφέρεται ως εύπλαστο υλικό. Το όριο αυτό μπορεί να προσδιοριστεί με χρήση της συσκευής Casagrande (ASTM D4318) ή της συσκευής πενетроμέτρου πίπτοντος κώνου (BS1377:1990).

β) Το **όριο πλαστικότητας ( $PL$  ή  $w_p$ )** που αντιστοιχεί στο χαμηλότερο ποσοστό υγρασίας στο οποίο το έδαφος μεταβαίνει από την πλαστική στην ημιστερεή κατάσταση. Εάν δηλαδή, η περιεχόμενη υγρασία είναι μεταξύ του ορίου πλαστικότητας και του ορίου υδαρότητας, το έδαφος θα συμπεριφέρεται ως εύπλαστο υλικό. Κάτω από αυτό το όριο, το έδαφος όντας κορεσμένο ή μη τείνει να είναι εύθρυπτο όταν επιχειρήσουμε να το πλάσουμε. Ο προσδιορισμός του ορίου πλαστικότητας γίνεται με την εύρεση της περιεχόμενης υγρασίας σε εδαφικό δείγμα το οποίο θα αρχίσει να θρυμματίζεται όταν πλάθεται σε λεπτές ίνες, διαμέτρου 3 mm ή μικρότερες.

γ) Το **όριο συρρίκνωσης ( $SL$ )** που αντιστοιχεί στη περιεχόμενη υγρασία κάτω από την οποία ο όγκος του εδαφικού δείγματος παραμένει σταθερός με συνεχιζόμενη ξήρανση. Για μικρότερη περιεκτικότητα νερού, το δείγμα παύει να είναι κορεσμένο. Εξίσου σημαντικός παράγοντας στο χαρακτηρισμό των εδαφών είναι και ο **δείκτης πλαστικότητας ( $PI$ )** που ορίζεται ως η περιοχή ανάμεσα στο όριο υδαρότητας και το όριο πλαστικότητας,  $PI = LL - PL$  και έχει άμεση σχέση με το μέγεθος κόκκων του εδάφους και με την πετρογραφική τους σύσταση. Όσο πιο λεπτόκοκκο είναι το έδαφος, τόσο μεγαλύτερος είναι ο δείκτης πλαστικότητας.



Πίνακας 5.1: Τιμές ορίων Atterberg και δείκτη πλαστικότητας για εδάφη πλούσια σε αργιλικά ορυκτά (Τσιαμπάος, 1988).

|                                                                | Όριο πλαστικότητας (%)<br>(PL)                     | Όριο υδαρότητας (%)<br>(LL) | Δείκτης πλαστικότητας<br>(%)<br>(PI) |
|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| Μοντμοριλλονίτης<br>(με ανταλλάξιμα κατιόντα<br>Na και Li)     | 50-100                                             | >100                        | 300-600                              |
| Μοντμοριλλονίτης<br>(με ανταλλάξιμα κατιόντα<br>Mg, K, Al, Ca) |                                                    |                             | 50-300                               |
| Ιλλίτης                                                        | 35-60                                              | 60-90                       | 25-50                                |
| Καολινίτης                                                     | 25-40                                              | 30-75                       | 1-40                                 |
| Χλωρίτης                                                       | αντίστοιχο ιλλίτη ή καολινίτη ή<br>δεν εμφανίζεται | 44-47                       | ≈10                                  |

Τα όρια υδαρότητας και πλαστικότητας χρησιμοποιούνται διεθνώς για την αναγνώριση και κατάταξη των εδαφών με βάση το διάγραμμα Casagrande και σε συνδυασμό με την μέθοδο της κοκκομετρικής ανάλυσης σύμφωνα πάντα με τις προδιαγραφές ASTM.

## 5.6 ΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ

Η διαπερατότητα (ή περατότητα) (permeability) ενός γεωλογικού σχηματισμού καλείται το μέτρο της ικανότητάς του να επιτρέπει την ροή ρευστών διαμέσου των κόκκων του. Το ρευστό μπορεί να είναι αέριο ή υγρό. Συνήθως πρόκειται για νερό και για αυτό το λόγο πολλές φορές στη βιβλιογραφία αναφέρεται και ως υδροπερατότητα ή υδραυλική αγωγιμότητα (Trauger, 2006). Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την περατότητα των εδαφών ή πετρωμάτων είναι η κοκκομετρία, ο όγκος των κενών, το σχήμα και η υφή των κόκκων, η ορυκτολογική σύσταση, η δομή, οι ασυνέχειες και ο βαθμός κορεσμού.

Η ροή του ρευστού μέσα σε ένα σχηματισμό περιγράφεται από το Νόμο του Darcy, σύμφωνα με τον οποίο  $Q = K \cdot A \cdot \frac{\Delta h}{L}$  [5.12]

όπου:

Q: ρυθμός ροής (παροχή) του ρευστού

K: συντελεστής περατότητας του πορώδους μέσου για το συγκεκριμένο ρευστό (σε περίπτωση που το ρευστό έχει μέση θερμοκρασία 20° C τότε το K αναφέρεται και ως συντελεστής ή σταθερά περατότητας, k)

A: εμβαδόν της διατομής του σωλήνα που είναι πληρωμένος με το εξεταζόμενο υλικό

Δh: διαφορά του υδραυλικού φορτίου από δεδομένο επίπεδο αναφοράς

L: συνολικό μήκος σωλήνα

Ο συντελεστής διαπερατότητας (k) ισούται με την ταχύτητα ροής του νερού κάτω από την επίδραση μοναδιαίας υδραυλικής βαθμίδας. Επομένως το k έχει διαστάσεις ταχύτητας (cm/sec ή m/sec). Στον πίνακα 5.2 δίδονται ενδεικτικές τιμές του συντελεστή διαπερατότητας των γεωλογικών σχηματισμών. Υλικά όπως χαλίκια και άμμος (χονδρόκοκκα υλικά) χαρακτηρίζονται από μεγάλη υδατοπερατότητα, ενώ υλικά όπως η ιλύς και η άργιλος (λεπτόκοκκα υλικά) χαρακτηρίζονται από μικρή υδατοπερατότητα. Ο βαθμός της υδατοπερατότητας εκφράζεται αριθμητικά μέσω του συντελεστή υδατοπερατότητας.

Πίνακας 5.2: Συντελεστής υδροπερατότητας γεωλογικών σχηματισμών (Driscoll, 1986).

| Χαρακτηρισμός σχηματισμού | k (m/sec)           |
|---------------------------|---------------------|
| Υψηλής περατότητας        | $>10^{-3}$          |
| Μέσης περατότητας         | $10^{-3} - 10^{-5}$ |
| Χαμηλής περατότητας       | $10^{-5} - 10^{-7}$ |
| Σχεδόν αδιαπέρατος        | $10^{-7} - 10^{-9}$ |
| Αδιαπέρατος               | $<10^{-9}$          |

Η μέτρηση του συντελεστή περατότητας μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με επί τόπου μετρήσεις που προκύπτουν από την επεξεργασία δεδομένων δοκιμαστικών αντλήσεων, είτε μέσω εργαστηριακών δοκιμών στηριζόμενες στη

μέθοδο του σταθερού φορτίου για σχηματισμούς μέσης και υψηλής περατότητας και τη μέθοδο του μεταβλητού φορτίου για σχηματισμούς χαμηλής περατότητας. Στην πρώτη μέθοδο το νερό αναγκάζεται να ρέει μέσα στο δείγμα με σταθερή υδραυλική κλίση, ενώ στην δεύτερη μέθοδο ο μανομετρικός σωλήνας που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του υδραυλικού φορτίου μέσα στο δείγμα είναι και τροφοδότης νερού. Κατ' αυτό τον τρόπο, το επίπεδο του νερού μειώνεται μέσα στο σωλήνα κατά τη διάρκεια της εργαστηριακής δοκιμής (μεταβαλλόμενη υδραυλική κλίση). Η επιλογή της μεθόδου στηρίζεται αφενός στη κοκκομετρία του δείγματος και αφετέρου στο νομόγραμμα με βάση τον εμπειρικό τύπο Hazen,  $k=(d_{10})^2/100$  (Hazen, 1911).

### **5.7 ΣΠΟΥΔΑΙΟΤΗΤΑ ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ (ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ) ΣΕ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

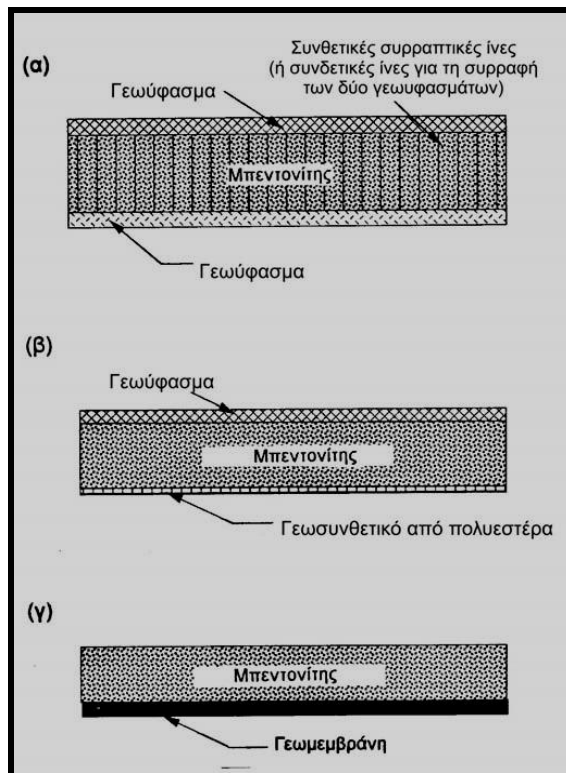
Γενικά το δυναμικό διόγκωσης (SP), η διαπερατότητα και συμπίεστότητα των εδαφών με γεωτεχνικές εφαρμογές επηρεάζονται από: α) τα αργιλικά ορυκτά (είδος, σθένος ανταλλάξιμων κατιόντων και ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, β) δομή εδάφους (αρχικό μέγεθος πόρων), γ) τα χαρακτηριστικά των πόρων του εδάφους (θερμοκρασία, ιξώδες), δ) τις φυσικοχημικές ιδιότητες του ρευστού και της αργίλου (ενυδατωμένη ιοντική ακτίνα, σθένος και συγκέντρωση) (Alawaji, 1999).

Όπως αναφέρθηκε στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο, ο μπεντονίτης βρίσκει πολλές εφαρμογές σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών και άλλων δραστηριοτήτων. Οι κυριότερες ιδιότητες των μπεντονιτών που τους καθιστούν κατάλληλους για γεωτεχνικές εφαρμογές είναι: α) η ικανότητα διόγκωσης, β) η ιοντοεναλλακτική ικανότητα και γ) το πολύ μικρό μέγεθος κόκκων συγκρινόμενο με το μέγεθος άλλων αργιλικών ορυκτών όπως για παράδειγμα του ιλλίτη και καολινίτη (Koch, 2002). Συγκεκριμένα οι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται ευρέως σε έργα πολιτικού μηχανικού (Andrejkoníčová et al., 2008), όπως εδαφικά φράγματα, στεγανωτικές μεμβράνες και μεμβράνες κάλυψης χώρων υγειονομικής ταφής, στην κατασκευή γεωσυνθετικών αργιλικών μεμβρανών και κατακόρυφων αδιαπέρατων εδαφικών τοίχων και σε χώρους διάθεσης των υψηλού επιπέδου ραδιενεργών πυρηνικών αποβλήτων (HLRW) (Ahn & Jo, 2009), δρώντας ως πληρωτικό υλικό (filler).

Οι νατριούχοι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται τουλάχιστον από τα μέσα της δεκαετίας του 1940, για τη δημιουργία επιτόπιων φραγμάτων χαμηλής διαπερατότητας στην κίνηση των υπόγειων υδάτων και για τον επιτόπιο σχηματισμό θεμελίων για κτίρια στην εφαρμογή μιας πρακτικής που είναι γνωστή ως κατασκευή τάφρου σκαμμένης με αιώρημα μπεντονίτη. Σε αυτή τη διαδικασία, αιώρημα μπεντονίτη τοποθετείται σε τάφρο κατά τη διάρκεια της εκσκαφής ώστε αυτή να διατηρείται συνεχώς γεμάτη. Καθώς νερό από το αιώρημα διαρρέει από την τάφρο μέσα στο έδαφος, ο μπεντονίτης σχηματίζει ένα λεπτό στρώμα πάνω στα τοιχώματα της τάφρου. Αυτό επιβραδύνει περαιτέρω την κίνηση του νερού, επιτρέποντας την υδροστατική πίεση του αιωρήματος προς το στρώμα μπεντονίτη να σταθεροποιήσει τα τοιχώματα της τάφρου. Με αυτή την πρακτική, μπορεί να γίνει εκσκαφή στις τάφρους σε βάθος μεγαλύτερο των 30 μέτρων, ακόμα και στην περίπτωση πολύ ασταθών εδαφών. Ο μπεντονίτης αναμειγνύεται με χώμα, τσιμέντο ή άλλο υλικό επιχωμάτωσης, ανάλογα με τις απαιτήσεις του έργου, και στη συνέχεια τοποθετείται στην τάφρο. Τέτοια φράγματα χρησιμοποιούνται συνήθως για το σχηματισμό σταθερών πυρήνων χαμηλής διαπερατότητας κατά τη διάρκεια της κατασκευής επιχωμάτων φραγμάτων. Το Φράγμα Wanarum στον ποταμό Columbia νότια της πολιτείας της Ουάσινγκτον στις ΗΠΑ είναι ένα παράδειγμα αυτής της κατασκευαστικής μεθόδου. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται επίσης ευρέως για το σχηματισμό φραγμών χαμηλής διαπερατότητας γύρω από περιοχές απόθεσης επικίνδυνων αποβλήτων, προκειμένου να περιορίσουν τους ρύπους μέχρις ότου ολοκληρωθεί η εξυγίανση του χώρου. Εκεί όπου χρησιμοποιείται τσιμέντο ως υλικό επιχωμάτωσης, μπορεί να δημιουργηθεί επιτόπιο τοίχωμα θεμελίων χωρίς την ανάγκη εκσκαφής μεγάλων οπών, πρόκλησης πήξης σε καλούπια και στη συνέχεια επιχωμάτωσης εξωτερικά των θεμελίων. Η πρακτική αυτή χρησιμοποιείται ευρέως για την κατασκευή νέων κτιρίων σε πυκνοκατοικημένες αστικές περιοχές. Τα προϊόντα με βάση το μπεντονίτη χρησιμοποιούνται επίσης στη διάνοιξη σηράγγων σε αυτοκινητοδρόμους ταχείας κυκλοφορίας και υπόγειων σιδηροδρόμων και για την τοποθέτηση αγωγών για τη μεταφορά πόσιμου νερού, όμβριων υδάτων και ακάθαρτων υδάτων υπονόμων. Στις εφαρμογές αυτές, ο μπεντονίτης εφαρμόζεται από τα μηχανήματα διάνοιξης σηράγγων για τη σταθεροποίηση των παρειών της εξόρυξης, τη λίπανση των μηχανημάτων καθώς αυτά μετακινούνται μέσα στο

έδαφος, και τη μόνωση της ουράς του μηχανήματος για την αποφυγή πλημμύρας εκεί όπου η διάνοιξη πραγματοποιείται κάτω από το επίπεδο των υπόγειων υδάτων (Eisenhour & Brown, 2009).

Επιπλέον μια σημαντική εφαρμογή των αργιλικών ορυκτών είναι η τοποθέτησή τους σε χώρους υγειονομικής ταφής. Τα κριτήρια που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στο σχεδιασμό κατάλληλων χώρων απόθεσης στερεών, υγρών ή αέριων αποβλήτων και στη βελτίωση της τεχνολογίας κατασκευής αυτών είναι τα εξής: α) γεωτεχνικά κριτήρια (διαπερατότητα εδάφους, pH εδαφικού νερού, ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, φύση των επιφανειακών εδαφικών στρώσεων), β) γεωλογικά κριτήρια (φύση του υποβάθρου, ρήγματα), γ) υδρογεωλογικά κριτήρια (παρουσία υδροφόρων, ποιότητα υπόγειου νερού), δ) τοπογραφικά κριτήρια (κλίση του φυσικού εδάφους, διαβρωσιμότητα εδάφους) και ε) επιφανειακή υδρολογία (ένταση και κατανομή των βροχοπτώσεων, εξατμισοδιαπνοή, ποτάμια, πηγές). Τα αργιλικά υλικά χρησιμοποιούνται κυρίως σε στρώσεις που έχουν υποστεί συμπίκνωση, ως η μοναδική επένδυση του πυθμένα των μη-επικίνδυνων αποβλήτων. Στη περίπτωση των επικίνδυνων αποβλήτων, οι συμπτυκνωμένες αργιλικές στρώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με κάποια άλλη στεγανωτική επένδυση, για παράδειγμα συνθετικές μεμβράνες ή γεωσυνθετικές μεμβράνες (Geosynthetic Clay Liners, GCL). Οι τελευταίες χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά το 1988, για να απομονώσουν τον πυθμένα και τα περιμετρικά πρηνή των σύγχρονων χώρων απόθεσης υγρών και στερεών αποβλήτων. Αυτού του είδους οι μεμβράνες κατασκευάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να έχουν χαμηλή διαπερατότητα και υψηλή ικανότητα προσρόφησης. Αποτελούνται από ένα λεπτό στρώμα νατριούχου ή ασβεστούχου μπεντονίτη σε κόκκους ή σκόνη που τοποθετείται ανάμεσα σε δύο στρώματα γεωσυνθετικού υλικού, συνήθως γεωυφάσματος ή γεωμεμβράνης (Bouazza, 2002, Lorenzetti et al., 2004) (σχήμα 5.9). Η υδραυλική απόδοση των γεωσυνθετικών αργιλικών μεμβρανών εξαρτάται στις περισσότερες περιπτώσεις από την υδραυλική αγωγιμότητα του μπεντονίτη. Οι μόνες εξαιρέσεις είναι οι γεωσυνθετικές μεμβράνες που περιέχουν γεωμεμβράνες, οι οποίες εφαρμόζονται κατά τη διάρκεια της κατασκευής (π.χ. με καλυπτόμενη ταινία).



Σχήμα 5.9: Τύποι γεωσυνθετικών μεμβρανών (πηγή: <http://users.ntua.gr/kavvadas/Books/Env%20Geotechnics/Ch-6-7.pdf>).

Για να μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι άργιλοι ως στεγανωτικές μεμβράνες στον πυθμένα και στις παρειές των αποδεκτών πρέπει: α) ο συντελεστής υδραυλικής αγωγιμότητας (διαπερατότητας) της συμπυκνωμένης αργλικής στρώσης να είναι σε: i) χώρους ταφής μη επικίνδυνων και επικίνδυνων αποβλήτων  $k < 10^{-9}$  m/sec, και ii) χώρους ταφής αδρανών αποβλήτων  $k < 10^{-7}$  m/sec, β) να ληφθεί υπόψη ότι ο συντελεστής υδραυλικής αγωγιμότητας των αργλικών υλικών επηρεάζεται από την υγρασία συμπύκνωσης και την εφαρμοζόμενη ενέργεια. Στις συνήθεις περιπτώσεις επιχωμάτων οδοποιίας, άργιλοι χαμηλής και μέσης πλαστικότητας συμπυκνώνονται με υγρασία περί τη βέλτιστη τιμή ( $W_{opt} \pm 2\%$ ), ενώ άργιλοι μεγάλης πλαστικότητας συμπυκνώνονται με υγρασία μεγαλύτερη της βέλτιστης. Στην περίπτωση συμπύκνωσης των αργίλων για την κατασκευή στεγανωτικών μεμβρανών (clay liners) η κρίσιμη ιδιότητα είναι η διαπερατότητα και συνεπώς η συμπύκνωση των αργίλων γίνεται συνήθως με υγρασία ελαφρά μεγαλύτερη της μέγιστης τιμής. Συγκεκριμένα, η διαπερατότητα μειώνεται σημαντικά (κατά 10-100 φορές) με αύξηση της υγρασίας συμπύκνωσης κατά 2 – 3% πάνω από τη βέλτιστη τιμή. Επιπροσθέτως,

η υδραυλική αγωγιμότητα μειώνεται με αύξηση της ενέργειας συμπύκνωσης, γ) τα αργιλικά ορυκτά συρρικνώνονται με αποτέλεσμα να ρηγματώνονται, ενώ η συρρίκνωση έχει άμεση συνάρτηση με το δείκτη πλαστικότητας της αργίλου και δ) η ύπαρξη χημικών ουσιών στο υγρό στράγγισμα, μπορούν να μεταβάλλουν τις ιδιότητες της αργίλου.

Τέλος, ο μπεντονίτης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην απομάκρυνση και την αποθήκευση ραδιενεργών αποβλήτων, λόγω του ότι κατά την πύρωσή του στους 900° C - 1000° C, χάνει την ιοντοεναλλακτική του ικανότητα και έτσι συγκρατεί σταθερά τα ραδιενεργά κατιόντα, τα οποία έχει προσλάβει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ο μπεντονίτης λόγω της πλαστικότητάς του, της υδατοστεγανότητάς του και της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως περίβλημα δοχείων αποθήκευσης ραδιενεργών αποβλήτων, δημιουργώντας ένα προστατευτικό κάλυμμα για την αποφυγή μετάδοσης μεγάλων πιέσεων από τα περιβάλλοντα πετρώματα στα δοχεία με τα ραδιενεργά απόβλητα.

#### **5.7.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΝΤΑΛΛΑΞΙΜΟΥ ΚΑΤΙΟΝΤΟΣ ΣΤΗΝ ΥΔΡΑΥΛΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ**

Η υδραυλική αγωγιμότητα του μπεντονίτη που έχει υποστεί συμπύκνωση σχετίζεται άμεσα: α) με τις φυσικές του ιδιότητες, λόγω χάρη με την περιεκτικότητα σε νερό, την ξηρή πυκνότητα και το περιεχόμενο ποσοστό μοντμοριλλονίτη και β) τη χημική του σύσταση, συγκεκριμένα την ιοντοεναλλακτική ικανότητά του (Ahn & Jo, 2009). Γενικά ο συμπυκνωμένος νατριούχος μπεντονίτης χρησιμοποιείται εκτενέστερα σε σχέση με τον ασβεστούχο μπεντονίτη λόγω της υψηλής ικανότητας διόγκωσής του και της πολύ χαμηλής υδραυλικής αγωγιμότητάς του. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι ο συμπυκνωμένος μπεντονίτης έχει χαμηλότερη υδραυλική αγωγιμότητα σε σχέση με έναν μη συμπυκνωμένο λόγω της μεγαλύτερης ξηρής πυκνότητάς του που οδηγεί σε μια πολύ χαμηλή αναλογία κενού χώρου.

Μεταξύ των γεωτεχνικών εφαρμογών που επιβάλλεται κατά τη χρήση βελτιστοποιημένων υλικών με μεγάλη ειδική επιφάνεια και ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, όπως για παράδειγμα ο νατριούχος μοντμοριλλονίτης που παρουσιάζει μεγάλη προσρόφηση, είναι η κατασκευή των γεωσυνθετικών

αργιλικών μεμβρανών. Οι ανωτέρω απαιτήσεις μπορούν να ικανοποιηθούν επίσης με τη χρήση ενός μη ενεργοποιημένου ασβεστιούχου μπεντονίτη, αλλά συγκριτικά με το νατριούχο μπεντονίτη χρειάζονται μεγαλύτερες ποσότητες. Ο ασβεστούχος μπεντονίτης έχει το πλεονέκτημα να είναι λιγότερο ευαίσθητος σε επαφή με πολυσθενή ανόργανα ή οργανικά κατιόντα. Η αρχική χρήση του ασβεστιούχου μπεντονίτη σε μια γεωσυνθετική αργιλική μεμβράνη μειώνει την επίδραση της ανταλλαγής ιόντων. Εξαιτίας της μικρότερης προσρόφησης νερού από ένα ασβεστούχο μπεντονίτη, η περιεκτικότητα σε υγρασία στην κορεσμένη κατάσταση και ο αντίστοιχος δείκτης πλαστικότητας είναι πολύ χαμηλότερα από εκείνα του νατριούχου μπεντονίτη. Αυτό συνεπάγεται ότι ο ασβεστούχος μπεντονίτης σε μια γεωσυνθετική αργιλική μεμβράνη χρειάζεται μικρότερη περιεκτικότητα σε υγρασία και είναι λιγότερο ευαίσθητος στις μειώσεις νερού στους χώρους υγειονομικής ταφής (Andrejkoníčová et al., 2008). Επιπλέον, η υψηλή περιεκτικότητα σε μπεντονίτη είναι απαραίτητη για να επιτευχθεί χαμηλή διαπερατότητα και κατά συνέπεια η γεωσυνθετική μεμβράνη είναι πιο ανθεκτική στις μηχανικές και χημικές επιδράσεις. Ο κίνδυνος της «απενεργοποίησης» ελαχιστοποιείται διαμέσου της απώλειας της ικανότητας διόγκωσης, τη μείωση της απόστασης των στρωμάτων της αργίλου, τη συρρίκνωση και την αύξηση της διαπερατότητας.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6ο: ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ****6.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ**

Η πλειονότητα των κοιτασμάτων μπεντονίτη της Μήλου υφίσταται εκμετάλλευση από την Εταιρεία S&B Βιομηχανικά Ορυκτά (Industrial Minerals), τα αποθέματα της οποίας συγκεντρώνονται κυρίως στο ΒΑ τμήμα του νησιού.

Η συνολική έκταση των ορυχείων μπεντονίτη είναι 2.855 στρέμματα από τα οποία τα 1.778 αποτελούν ιδιοκτησία της Εταιρίας, ενώ τα υπόλοιπα 1.077 είναι εκτάσεις μισθωμένες από ιδιώτες. Τα βεβαιωμένα – εκμεταλλεύσιμα αποθέματα εκτιμώνται σε 25 εκατομμύρια τόνους και είναι αρκετά για την κάλυψη της ζήτησης για τα επόμενα 25 χρόνια. Σε εξέλιξη βρίσκεται ερευνητικό έργο με γεωτρήσεις και γεωφυσικές διασκοπήσεις με στόχο τον εντοπισμό νέων αποθεμάτων στις υπάρχουσες εκμεταλλεύσεις ή νέα κοιτάσματα.

Ο αρχικός στόχος της ερευνητικής ομάδας ήταν η δειγματοληψία κοιτασμάτων μπεντονίτη της Ανατολικής Μήλου σε κατακόρυφες και οριζόντιες τομές (profiles). Η δειγματοληψία περιελάμβανε συλλογή αντιπροσωπευτικών δειγμάτων από όλους του ορίζοντες μπεντονίτη με τρόπο ώστε να αποφευχθεί η λήψη υλικών που έχουν επηρεαστεί από τη διάβρωση. Στα πλαίσια της δειγματοληψίας τον Ιούλιο του 2005 συλλέχθηκαν 75 δείγματα από ένα κάρναβο διαστάσεων 130m x 30m, στο ορυχείο της Αγίας Ειρήνης (σχήμα 6.1). Το διάστημα δειγματοληψίας ήταν 12 μέτρα ενώ το ύψος της κάθε βαθμίδας ήταν 2,5-3 μέτρα περίπου. Ο κάρναβος περιελάμβανε 9 βαθμίδες. Από κάθε μία βαθμίδα λήφθηκαν μέχρι 11 δείγματα και αυτό γιατί λόγω μορφολογίας του πρανούς δεν ήταν εφικτή η συλλογή σε ορισμένα σημεία των βαθμίδων. Το προφίλ αυτό επιλέχθηκε μετά από συνεννόηση με την εταιρεία S&B Industrial Minerals με βάση τη διαφοροποίηση που παρουσίαζε στην «ποιότητα» του μπεντονίτη. Το κοίτασμα της Αγίας Ειρήνης στη θέση δειγματοληψίας αποτελείται από τρεις ευδιάκριτους στρωματοειδείς ορίζοντες με διεύθυνση ΔΒΔ-ΑΝΑ. Το πέτρωμα ήταν αρκετά εύθρυπτο, ειδικότερα στα χαμηλότερα επίπεδα του ορυχείου με εμφανίσεις αρκετών επιφανειακών οξειδώσεων, ενώ τα μητρικά πετρώματα ήταν πυροκλαστικά ρεύματα. Επιπλέον, συλλέχθηκαν 70 δείγματα από ένα κάρναβο 7 βαθμίδων, διαστάσεων 130m x 30m, ο οποίος σχεδιάστηκε στην περιοχή της Αγγελιάς-Κουφής (σχήμα 6.2). Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία συλλογής

δειγμάτων. Στο ορυχείο αυτό παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα ήταν πιο συμπαγή σε σχέση με αυτά που πάρθηκαν από το πρώτο ορυχείο με πολλές επιφανειακές οξειδώσεις και ευδιάκριτη την εξαλλοίωση της λάβας, ως μητρικού πετρώματος, σε μπεντονίτη.

ΔΒΔ

ΑΝΑ

↑  
B

Σχήμα 6.1: Τομή κοιτάσματος Αγίας Ειρήνης.

ΔΒΔ

ΑΝΑ

↑  
B

Σχήμα 6.2: Τομή κοιτάσματος Αγγεριά-Κουφή.

Μετά το πέρας της δειγματοληψίας και για χάριν ευκολίας πριν την έναρξη των πειραματικών διεργασιών έγινε κωδικοποίηση των δειγμάτων, ανάλογα με τη θέση δειγματοληψίας. Συγκεκριμένα, τα χαρακτηρίσαμε με το κωδικό B i.k όπου B: το όνομα του ορυχείου, i: η θέση της βαθμίδας του προφίλ από το οποίο προέρχεται το δείγμα και k: η θέση του δείγματος πάνω στην κάθε βαθμίδα του προφίλ με κατεύθυνση από ΔΒΔ προς ΑΝΑ.

## **6.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ**

Οι αρχές λειτουργίας των πειραματικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για την ολοκλήρωση της παρούσας διδακτορικής διατριβής περιγράφονται αναλυτικά στο Παράρτημα Ι.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε, περιλαμβάνει αρχικά ορυκτολογική και γεωχημική μελέτη αντιπροσωπευτικών δειγμάτων μπεντονίτη των υπό μελέτη τομών. Η ορυκτολογική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με περιθλασίμετρο (XRD) τύπου D-8 Bruker Advance του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η ακτινογράφιση των μη προσανατολισμένων δειγμάτων μπεντονίτη έγινε με λυχνία χαλκού στα 35kV/35mA, με χρήση μονοχρωμάτορα γραφίτη και ανιχνευτή τύπου στερεάς κατάστασης, πυριτίου πολλαπλών καναλιών τύπου νήματος Lynx Eye της εταιρίας Bruker με φίλτρο Νικελίου 0,5%. Πραγματοποιήθηκε στο διάστημα  $3^{\circ}$  (ή  $4^{\circ}$ ) -  $70^{\circ}$  με βήμα σάρωσης (scanning step)  $0,019^{\circ}$  και χρόνο παραμονής 30sec ανά step. Ακολούθησε ποιοτικός ορυκτολογικός προσδιορισμός δειγμάτων μπεντονίτη με το λογισμικό πρόγραμμα EVA. Εν συνεχεία έγινε ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων των πρωτογενών ορυκτών (χαλαζίας, πλαγιόκλαστα) και δευτερογενών ορυκτών (σμεκτίτης, καολινίτης, σανίδινο, δολομίτης, ασβεστίτης, σιδηρίτης, ανατάσης/βρουκίτης κ.τ.λ) με χρήση του λογισμικού προγράμματος AutoQuan. Επιπροσθέτως, έγινε επιλογή ορισμένων δειγμάτων μπεντονίτη για τη μελέτη τους στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης τύπου JEOL JSM 5400 του Εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Έπειτα, έγινε προσδιορισμός των κύριων στοιχείων, ιχνοστοιχείων και σπάνιων γαιών σε επιλεγμένα δείγματα αρχικού μπεντονίτη και από τα δύο εξεταζόμενα προφίλ με τη βοήθεια της

φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) στα Εργαστήρια της Εταιρίας OMAC στην Ιρλανδία.

Για τον προσδιορισμό του φορτίου κρυσταλλικής δομής και της ετερογένειάς του με τη μέθοδο των Christidis & Eberl (2003) καθώς και τη θέση προέλευσής του με τη μέθοδο Green-Kelly (περιγραφή των μεθοδολογιών στο Παράρτημα III) αντίστοιχα, έγινε αρχικά αποχωρισμός του αργιλικού κλάσματος των 2  $\mu\text{m}$  και ακολούθησε παρασκευή προσανατολισμένων δειγμάτων. Η ακτινογράφιση των προσανατολισμένων αργιλικών δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με περιθλασίμετρο τύπου D-8 Bruker Advance του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Μέρος των δειγμάτων ακτινογραφήθηκαν σε Εργαστήριο του Ινστιτούτου Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (ΙΓΜΕ). Η ανάλυση με XRD πραγματοποιήθηκε στο διάστημα  $2^\circ - 35^\circ$  για τον προσδιορισμό του ΦΚΔ και  $2^\circ - 15^\circ$  για τον προσδιορισμό της θέσης του ΦΚΔ με βήμα σάρωσης 0,04 και χρόνο παραμονής 6sec ανά step και για τις δύο πειραματικές τεχνικές.

Επιπλέον πραγματοποιήθηκε αποχωρισμός 0,2  $\mu\text{m}$  αργιλικού κλάσματος για την πραγματοποίηση χημικών αναλύσεων (περιγραφή στο Παράρτημα II). Η χημική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο σε μονάδα τύπου Perkin-Elmer A Analyst 100 του Εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων επεξεργάστηκαν και προέκυψαν οι χημικοί τύποι των σμεκτιτών μέσω των οποίων προσδιορίστηκαν τα φορτία κρυσταλλικής δομής και εν γένει συγκρίθηκαν με τις τιμές που προσδιορίστηκαν με το πρόγραμμα Layer Charge (Christidis & Eberl, 2003).

Οι φυσικές και γεωτεχνικές ιδιότητες που συσχετίστηκαν με το ΦΚΔ, την ετερογένειά του και τη θέση προέλευσής του είναι η ιοντοεναλλακτική ικανότητα, η ελεύθερη διόγκωση, το όριο υδαρότητας και η υδραυλική αγωγιμότητα. Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα των αρχικών δειγμάτων μπεντονίτη προσδιορίστηκε με φλογοφωτόμετρο τύπου Jenway PFP7 του Εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης, ενώ η ιοντοεναλλακτική ικανότητα του αργιλικού κλάσματος των 0,2  $\mu\text{m}$  προσδιορίστηκε από τους χημικούς τύπους των σμεκτιτών, μέσω των χημικών αναλύσεων, όπως αναφέρθηκε στην παραπάνω

παράγραφο. Η μέτρηση της ελεύθερης διόγκωσης πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Ο υπολογισμός του ορίου υδαρότητας πραγματοποιήθηκε με τις πειραματικές τεχνικές Casagrande και Κώνου στο Εργαστήριο Τεχνικής Γεωλογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Τέλος ο συντελεστής υδραυλικής αγωγιμότητας προσδιορίστηκε με περατόμετρο μεταβλητού (πίπτοντος) φορτίου με τη χρήση οιδημέτρου εμπρόσθιας φόρτισης της Εταιρείας Controls στο ίδιο Εργαστήριο. Στο Παράρτημα IV παρατίθενται λεπτομερώς η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την πραγματοποίηση των εργαστηριακών μετρήσεων.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7<sup>ο</sup>: ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ & ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ ΤΗΣ ΜΗΛΟΥ****7.1 ΓΕΝΙΚΑ**

Το πρώτο στάδιο της διατριβής μετά τη συλλογή των δειγμάτων, περιελάμβανε ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων των μπεντονιτών των τομών (προφίλ) των ορυχείων Αγίας Ειρήνης και Αγγεριάς-Κουφής, με τη χρήση των λογισμικών προγραμμάτων EVA και AutoQuan. Επίσης, μελετήθηκαν τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των ορυκτολογικών φάσεων των μπεντονιτών με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και λήφθηκαν φωτογραφίες. Στη συνέχεια, μελετήθηκαν τα γεωχημικά χαρακτηριστικά αντιπροσωπευτικών δειγμάτων μπεντονίτη από τις δύο τομές, βάσει των συγκεντρώσεων των κύριων στοιχείων (major elements), ιχνοστοιχείων (trace elements), συμπεριλαμβανομένων και των σπάνιων γαιών (rare – earth elements, REE). Εν συνεχεία, εκτιμήθηκε η σύσταση των μητρικών πετρωμάτων των συγκεκριμένων μπεντονιτών και έγινε η ερμηνεία της κινητικότητας κυρίως των ιχνοστοιχείων και σπάνιων γαιών.

**7.2 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ****7.2.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ**

Ορυκτολογική εξέταση πραγματοποιήθηκε σε 105 ολικά δείγματα μπεντονίτη, εκ των οποίων τα 50 προέρχονταν από το προφίλ της Αγίας Ειρήνης και 55 από το προφίλ της Αγγεριάς-Κουφής. Η μελέτη περιελάμβανε: α) ποιοτική ανάλυση με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων – X, με το λογισμικό πρόγραμμα EVA και β) ποσοτική ανάλυση των κρυσταλλικών φάσεων με το πρόγραμμα AutoQuan. Σε ορισμένα από τα δείγματα χρησιμοποιήθηκε ως πρόσθετη φάση το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO - zincite) σε ποσοστό  $\approx 11\%$ , η οποία δε συναντάται σε γεωλογικά δείγματα. Στα δείγματα που είχε προστεθεί το ZnO ακολούθησε κανονικοποίηση του συνόλου των κρυσταλλικών φάσεων στο 100. Στα υπόλοιπα δείγματα στα οποία δεν προστέθηκε ZnO πραγματοποιήθηκε απευθείας προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων.

Στα σχήματα 7.1 και 7.2 παρουσιάζονται ενδεικτικά ορισμένα ακτινοδιαγράμματα XRD των μπεντονιτών των δύο εξεταζόμενων προφίλ, ενώ τα υπόλοιπα παρατίθενται στο Παράρτημα V. Μετά την ποιοτική αξιολόγηση των δειγμάτων, ακολούθησε ποσοτική ανάλυση και τα αποτελέσματα των εκατοστιαίων συγκεντρώσεων των ορυκτολογικών φάσεων που προσδιορίστηκαν στα δείγματα παρουσιάζονται στους πίνακες 7.1 και 7.2.

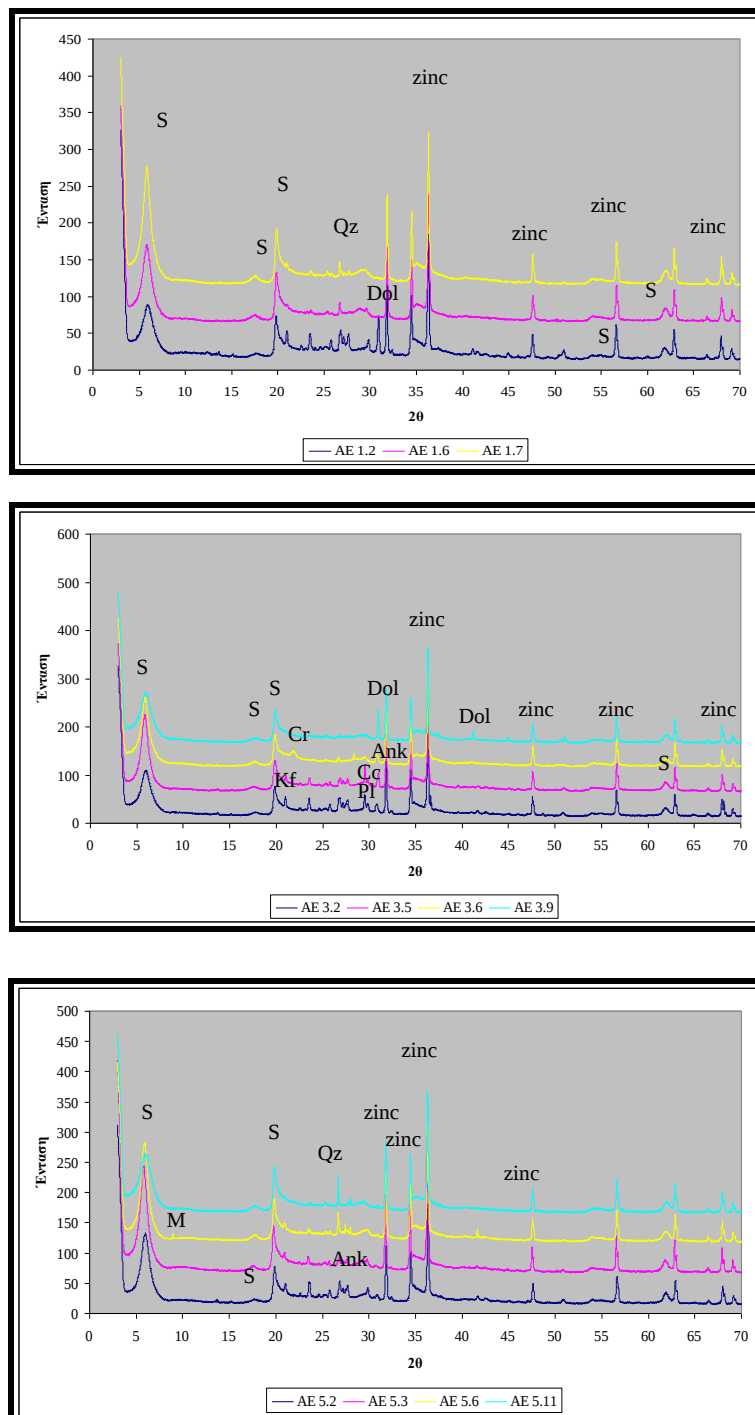
### **7.2.2 ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ**

Και στα δύο προφίλ κυριαρχούν οι διοκτεδρικοί σμεκτίτες όπως αυτό φαίνεται από τη θέση της κορυφής 060 ( $\approx 1,49 \text{ \AA}$ ) με κυρίαρχο ανταλλάξιμο κατιόν το  $\text{Ca}^{2+}$  ή/και  $\text{Mg}^{2+}$  ( $d_{001} \approx 15 \text{ \AA}$ ), εκτός από δύο δείγματα μπεντονίτη του κοιτάσματος της Αγίας Ειρήνης που περιέχουν νατριούχους σμεκτίτες ( $d_{001} \approx 12 \text{ \AA}$ ). Επιπροσθέτως, σε μικρότερα ποσοστά υπάρχουν καλιούχοι άστριοι με τη μορφή του υψισανίδινου και πλαγιόκλαστα που έχουν σύσταση κυρίως ανδεσίνη και λαβραδορίτη, αντίστοιχα. Ακόμα εμφανίζονται σε ακόμα μικρότερες συγκεντρώσεις οπάλιος-CT, ανατάσης ή βρουκίτης, χαλαζίας, καολινίτης, ασβεστίτης, δολομίτης και ιλλίτης. Τέλος προσδιορίστηκαν ίχνη σιδηροπυρίτη, αιματίτη, σιδηρίτη, ανκερίτη, κεροσίλβης, μαρκασίτη και κλινοπτιλόλιθου.

Αναλυτικότερα, στο κοίτασμα της Αγίας Ειρήνης οι κυριότερες ορυκτολογικές φάσεις είναι ο σμεκτίτης σε ποσοστά που κυμαίνονται από 65,8% έως 97,5%, υψισανίδινο που έχει μεγάλο εύρος περιεκτικότητας και κυμαίνεται από 0,2 έως 30,6%, ο οπάλιος-CT με συγκεντρώσεις 0,2-14,5%, τα πλαγιόκλαστα με ποσοστό 0,7-5,8%, ενώ ο ανατάσης/βρουκίτης δεν ξεπερνά το 1%. Επιπλέον, σε μερικά δείγματα εκτός των άλλων ορυκτών υπάρχει καολινίτης σε ποσοστό 0,1-3,6%, ασβεστίτης <5,3%, δολομίτης 0,5-16,3%, μαρμαρυγίς σε ποσοστό 2,2% έως 5,5%, ανκερίτης <3,7%, χαλαζίας <1,4%, ενώ σιδηροπυρίτης, αιματίτης, κλινοπτιλόλιθος, σιδηρίτης, κεροσίλβη και μαρκασίτης δεν υπερβαίνουν το 1%.

Στο κοίτασμα της Αγγεριάς-Κουφής ο σμεκτίτης κυμαίνεται από 70,3% έως 99,7%, το υψισανίδινο κυμαίνεται από 0,2 έως 18,6%, ο οπάλιος-CT από 0,3 έως 20,8%, τα πλαγιόκλαστα από 0,7 ως 14,8%, ενώ ο ανατάσης/βρουκίτης δεν

ξεπερνά το 1%. Επιπροσθέτως, σε ορισμένα δείγματα υπάρχει καολινίτης (5,3-6,7%), ασβεστίτης <2,0%, χαλαζίας <6,8% και ίχνη αιματίτη, σιδηροπυρίτη, κλινοπτιλόλιθου, σιδηρίτη, κεροστίλβης και ανκερίτη. Απουσιάζει ο δολομίτης, ενώ μαρμαρυγίες εμφανίζονται σε ένα μόνο δείγμα σε πολύ μικρό ποσοστό.



Σχήμα 7.1: Ακτινοδιαγράμματα (XRD) μπεντονιτών από το προφίλ της Αγίας Ειρήνης.

Εξήγηση των συμβολισμών: S: σμεκτίτης, Qz: χαλαζίας, Cr/Tr: χριστοβαλίτης/τριδυμίτης (οπάλιος-CT), Kf: καλιούχοιάστριοι, Pl: πλαγιόκλαστα, zinc: ζινκίτης, Cc: ασβεστίτης, Dol: δολομίτης, Ank: ανκερίτης, M: μαρμαρυγίες.

Πίνακας 7.1: Ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων των δειγμάτων μπεντονίτη από το κοίτασμα της Αγίας Ειρήνης.

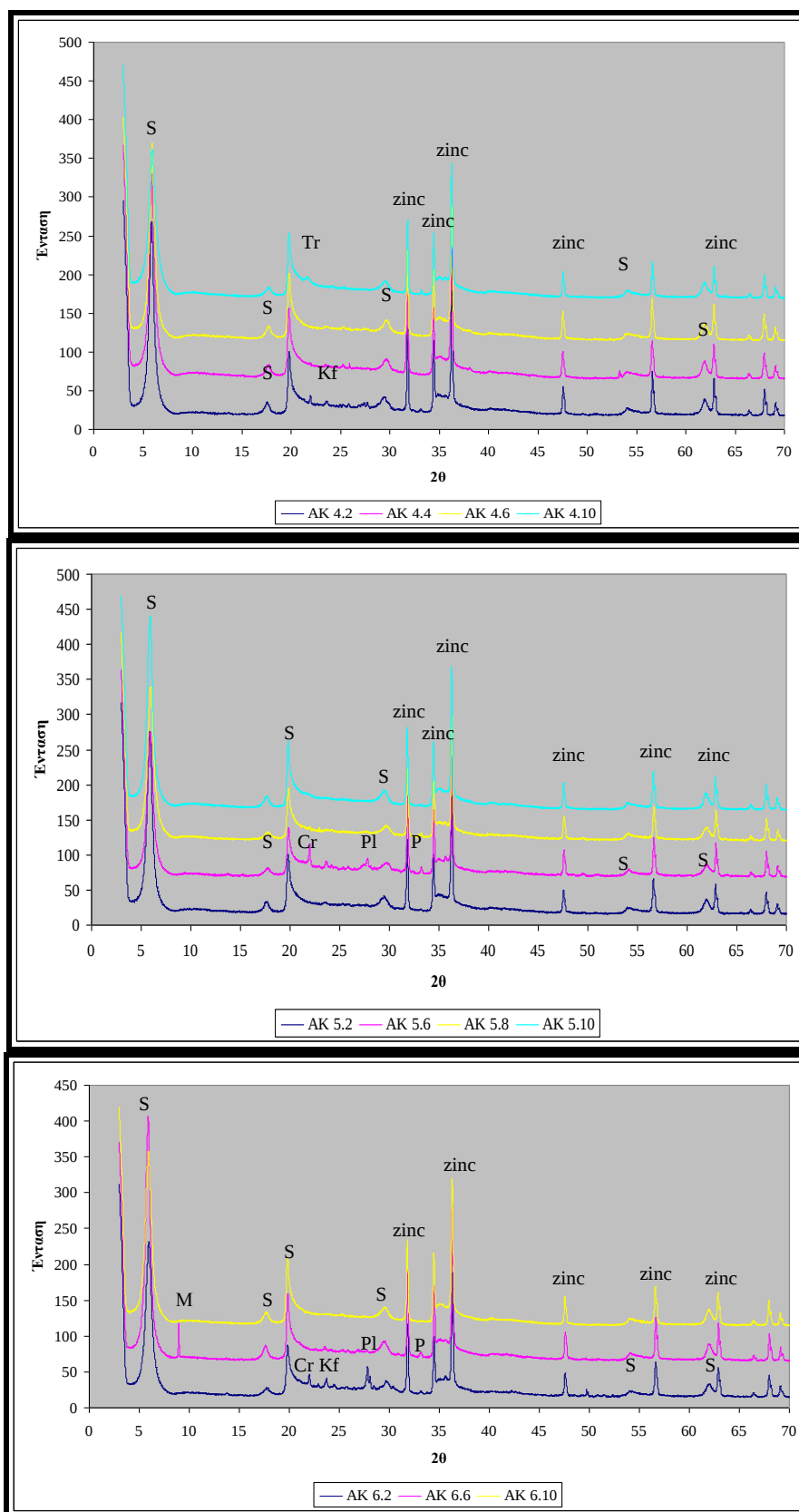
|        | Σμεκτίτης | Ανατάσης/<br>Βρουκίτης | Σανίδινο | Πλαγιόκλαστο | Καολινίτης | Σιδηροπυρίτης | Χαλαζίας | Ανκε/της | Ασβεστίτης | Δολ/της | Μαρμαρυγίες | Σιδ/της | Κεροσιλίβη | Μαρκ/της | Οπάλιος -<br>CT | Σύνολο |
|--------|-----------|------------------------|----------|--------------|------------|---------------|----------|----------|------------|---------|-------------|---------|------------|----------|-----------------|--------|
| AE1.1  | 85,2      | 0,2                    | 6,5      |              |            |               |          |          |            |         | 5,5         |         |            |          | 2,6             | 100,0  |
| AE2.1  | 65,8      |                        | 30,6     |              |            |               |          |          |            |         | 3,6         |         |            |          |                 | 100,0  |
| AE3.1  | 70,5      |                        | 24,0     | 1,6          |            |               |          |          | 4,0        |         |             |         |            |          |                 | 100,1  |
| AE4.1  | 73,4      | 0,6                    | 25,8     |              |            | 0,1           |          |          |            |         |             | 0,2     |            |          |                 | 100,1  |
| AE1.2  | 73,1      | 0,5                    | 15,9     | 1,2          | 3,6        |               | 0,7      |          |            | 5,1     |             |         |            |          |                 | 100,1  |
| AE1.6  | 91,6      | 0,3                    | 3,6      | 2,6          |            |               | 0,8      |          | 1,1        |         |             |         |            |          |                 | 100,0  |
| AE7.6  | 93,1      | 0,1                    | 1,9      |              |            | 0,4           | 1,7      |          | 0,9        |         |             |         |            | 1,9      |                 | 100,0  |
| AE2.2  | 81,0      | 0,8                    | 16,2     | 0,9          | 1,2        |               |          |          |            |         |             |         |            |          |                 | 100,1  |
| AE2.5  | 92,6      | 0,5                    | 4,7      | 1,4          |            |               | 0,8      |          |            |         |             |         |            |          |                 | 100,0  |
| AE2.6  | 98,3      | 0,3                    | 0,2      |              |            |               | 1,2      |          |            |         |             |         |            |          |                 | 100,0  |
| AE2.8  | 93,1      | 0,5                    | 1,4      | 1,6          |            |               | 0,5      | 1,3      | 1,8        |         |             |         |            |          |                 | 100,2  |
| AE2.9  | 90,9      | 0,5                    | 1,7      | 1,28         |            | 0,43          |          |          | 2,60       |         | 2,60        |         |            |          |                 | 100,0  |
| AE2.11 | 85,6      | 0,4                    | 2,5      | 2,1          |            | 0,8           | 0,4      |          | 5,3        |         |             | 1,3     | 1,6        |          |                 | 100,0  |
| AE 3.2 | 77,6      | 0,6                    | 15,6     | 1,5          |            |               | 1,4      | 1,1      | 2,2        |         |             |         |            |          |                 | 100,0  |
| AE 3.5 | 86,5      | 0,4                    | 9,2      | 1,5          |            |               |          |          | 1,3        | 1,2     |             |         |            |          |                 | 100,1  |
| AE 3.6 | 85,1      | 0,3                    |          |              |            |               | 1,7      | 3,7      |            |         |             |         | 0,8        |          | 9,3             | 100,9  |

Πίνακας 7.1: Ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων των δειγμάτων μπεντονίτη από το κοίτασμα της Αγίας Ειρήνης (συνέχεια).

|        | Σμεκτίτης | Ανατάσης/Βρουκίτης | Σανίδινο | Πλαγιόκλαστα | Σιδηροπυρίτης | Χαλαζίας | Ανκερίτης | Ασβεστίτης | Δολομίτης | Μαρμαρυγίες | Κλινοπτιλόλιθος | Σιδηρίτης | Οπάλιος - CT | Σύνολο |
|--------|-----------|--------------------|----------|--------------|---------------|----------|-----------|------------|-----------|-------------|-----------------|-----------|--------------|--------|
| AE4.2  | 78,2      | 0,4                | 15,9     | 2,3          | 0,3           |          |           |            |           | 2,9         |                 |           |              | 100,0  |
| AE4.4  | 84,9      |                    | 0,3      |              |               | 0,2      |           | 0,1        |           |             |                 |           | 14,5         | 100,0  |
| AE4.6  | 93,1      | 0,5                | 1,5      | 1,6          |               | 1,1      | 0,6       | 1,8        |           |             |                 |           |              | 100,2  |
| AE5.2  | 81,8      | 0,4                | 15,8     | 1,6          |               | 0,2      |           |            |           |             |                 |           |              | 99,8   |
| AE5.3  | 90,7      | 0,3                | 7,3      |              |               | 0,4      |           | 1,4        |           |             |                 |           |              | 100,1  |
| AE5.4  | 89,2      | 0,3                | 4,4      |              | 0,1           | 0,5      | 2         | 2,8        |           |             |                 | 0,6       |              | 99,9   |
| AE5.5  | 90        | 0,3                | 2,1      | 0,7          |               |          |           |            |           |             |                 |           | 7            | 100,1  |
| AE5.6  | 84,2      | 0,6                | 5,1      | 3,9          |               | 1,4      |           | 1,5        |           | 3,3         |                 |           |              | 100,0  |
| AE5.8  | 92,1      |                    | 0,2      | 0,7          |               | 0,3      | 2,7       |            |           |             |                 |           | 4            | 100,0  |
| AE5.10 | 87,7      | 0,4                | 1,2      | 3,3          | 0,4           | 0,1      | 2,1       |            |           | 2,2         | 0,8             |           | 1,8          | 100,0  |
| AE1.7  | 93,9      | 0,3                | 2,8      | 2,4          |               | 0,6      |           |            |           |             |                 |           |              | 100,0  |
| AE2.7  | 94,1      | 0,3                | 1,6      | 2,4          |               | 1,3      |           |            |           |             |                 |           | 0,3          | 100,0  |
| AE3.7  | 87,7      | 0,9                | 1,6      | 5,8          |               | 0,4      |           | 3,1        | 0,5       |             |                 | 0,1       |              | 100,1  |
| AE 4.7 | 95,4      | 0,4                | 1,6      | 1,8          | 0,9           |          |           |            |           |             |                 |           |              | 100,1  |
| AE5.7  | 94,1      | 0,2                | 2,5      |              |               |          | 1,8       |            |           |             |                 | 0,3       | 1,1          | 100,0  |
| AE7.7  | 95,6      | 0,2                | 2,3      | 1,3          |               | 0,6      |           | 0,5        |           |             |                 |           |              | 100,5  |
| AE9.7  | 96        | 0,3                | 2,6      | 1,1          |               | 0,1      | 0,3       |            |           |             |                 | 0,1       |              | 100,5  |

Πίνακας 7.1: Ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων των δειγμάτων μπεντονίτη από το κοίτασμα της Αγίας Ειρήνης (συνέχεια).

|        | Σμεκτίτης | Ανατάσης/Βρουκίτης | Σανίδινο | Πλαγιόκλαστα | Καολινίτης | Σιδηροπυρίτης | Χαλαζίας | Ασβεστίτης | Δολομίτης | Μαρμαρυγίες | Κλινοπτιλόλιθος | Σιδηρίτης | Οπάλιος<br>- CT | Σύνολο |
|--------|-----------|--------------------|----------|--------------|------------|---------------|----------|------------|-----------|-------------|-----------------|-----------|-----------------|--------|
| AE6.6  | 96,8      | 0,2                | 1,7      | 1            |            |               | 0,2      |            |           |             |                 |           |                 | 99,9   |
| AE8.6  | 96,3      | 0,4                | 1,0      | 2,2          |            |               | 0,1      |            |           |             |                 |           |                 | 100,0  |
| AE8.7  | 91,6      | 0,2                | 0,9      |              |            |               | 0,6      |            |           |             |                 |           | 6,8             | 100,1  |
| AE8.8  | 83,7      | 0,2                |          |              |            | 0,4           | 0,4      | 1,4        |           |             | 0,8             |           | 13,1            | 100,0  |
| AE8.10 | 92,5      | 0,4                | 3,1      |              |            |               | 0,5      |            |           | 3,5         |                 |           |                 | 100,0  |
| AE9.9  | 90,2      | 1,0                | 8,2      |              |            | 0,2           | 0,4      |            |           |             |                 |           |                 | 100,0  |
| AE9.6  | 95,8      | 0,4                | 1,6      | 1,4          |            |               | 0,3      | 0,6        |           |             |                 |           |                 | 100,1  |
| AE3.11 | 93,2      | 1,0                | 2,9      | 1,7          |            | 0,8           | 0,5      |            |           |             |                 |           |                 | 100,1  |
| AE5.11 | 93,7      | 0,4                | 0,8      | 3,2          |            | 0,1           | 1,4      |            | 0,4       |             |                 |           |                 | 100,0  |
| AE6.11 | 94,0      | 0,3                | 3,0      | 1,9          |            |               | 0,8      |            |           |             |                 |           |                 | 100,0  |
| AE7.11 | 93,1      | 0,6                | 3,5      | 1,0          | 0,1        |               | 0,4      | 1,3        |           |             |                 |           |                 | 100,0  |
| AE8.11 | 87,2      | 0,5                | 9,1      | 0,8          |            |               | 0,9      | 1,5        |           |             |                 |           |                 | 100,0  |
| AE9.11 | 89,6      | 0,4                | 8,2      | 1,5          |            | 0,4           | 0,1      |            |           |             |                 |           |                 | 100,2  |
| AE 1.9 | 93,0      | 0,48               | 1,69     | 1,28         |            | 0,43          |          |            |           | 2,6         |                 |           |                 | 99,5   |
| AE 3.9 | 86,2      | 0,4                | 1,2      | 2,4          |            | 0,6           | 0,2      |            | 6,9       | 2,4         |                 |           |                 | 100,3  |
| AE4.9  | 89,5      | 0,5                | 1,3      | 1,8          |            | 0,3           | 1,4      | 1,0        |           | 4,1         |                 | 0,1       |                 | 100,0  |
| AE5.9  | 96,3      | 0,4                | 1,1      |              |            | 0,6           | 1,2      |            |           |             |                 | 0,3       | 0,2             | 100,1  |
| AE6.9  | 97,5      | 0,2                | 0,6      | 1,3          |            | 0,1           | 0,2      |            |           |             |                 | 0,2       |                 | 100,1  |
| AE7.9  | 86,7      | 0,4                | 10,9     | 0,9          |            |               | 1,2      |            |           |             |                 |           |                 | 100,1  |
| AE8.9  | 86,9      |                    | 11,5     | 1,2          |            |               |          |            |           |             |                 |           |                 | 99,6   |



Σχήμα 7.2: Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη προερχόμενα από το προφίλ Αγγεριά-Κουφή.

Πίνακας 7.2: Ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων των δειγμάτων μπεντονίτη από το κοίτασμα της Αγγερίας-Κουφής.

|        | Σμεκτίτης | Ανατάσης/Βρουκίτης | Σανίδιν ο | Πλαγιόκλαστα | Σιδηροπυρίτης | Αιματίτης | Ασβεστίτης | Κεροσίλβη | Κλινοπτιλόλιθος | Οπάλιος - CT | Άθροισμα |
|--------|-----------|--------------------|-----------|--------------|---------------|-----------|------------|-----------|-----------------|--------------|----------|
| AK1.1  | 91,3      | 0,2                |           | 8,5          |               |           |            |           |                 |              | 100,0    |
| AK1.3  | 96,1      | 0,3                | 1,1       | 1,9          |               |           |            |           |                 | 0,7          | 100,1    |
| AK2.1  | 89        | 0,2                | 1,1       | 5,2          |               |           |            | 4,4       | 0,2             |              | 100,1    |
| AK3.1  | 98,5      | 0,4                | 1,1       |              |               |           |            |           |                 |              | 100,0    |
| AK4.1  | 90        |                    | 5,3       | 2,3          |               | 0,6       |            |           |                 | 1,4          | 99,6     |
| AK5.1  | 93,3      | 0,1                | 3,5       | 2,0          |               | 0,4       |            |           |                 | 0,8          | 100,1    |
| AK6.1  | 84,0      |                    | 6,2       | 7,4          |               | 0,7       |            |           |                 | 1,7          | 100,0    |
| AK7.1  | 89,0      |                    | 6,1       | 1,6          |               | 0,9       |            |           |                 | 2,4          | 100,0    |
| AK1.2  | 94,3      | 0,4                | 0,7       | 2,2          | 0,5           |           | 2,0        |           |                 |              | 100,1    |
| AK2.2  | 93,7      | 0,3                | 2,5       | 3,1          | 0,2           |           |            |           |                 | 0,3          | 100,1    |
| AK3.2  | 96,1      | 0,2                | 2,5       | 1,3          |               | 0,1       |            |           |                 |              | 100,2    |
| AK4.2  | 94,2      | 0,1                | 2,8       | 1,6          |               | 0,3       |            |           |                 | 1,0          | 100,0    |
| AK5.2  | 98,1      | 0,1                | 0,8       | 1,0          |               |           |            |           |                 |              | 100,0    |
| AK6.2  | 84,6      |                    | 2,1       | 12,1         |               | 0,3       |            |           |                 | 1,0          | 100,1    |
| AK 7.2 | 91,6      | 0,3                | 1,5       | 5,0          |               |           | 1,7        |           |                 |              | 100,1    |
| AK 7.4 | 99,6      | 0,5                |           |              |               |           |            |           |                 |              | 100,1    |

Πίνακας 7.2: Ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων των δειγμάτων μπεντονίτη από το κοίτασμα της Αγγελιάς-Κουφής (συνέχεια).

|        | Σμεκτίτης | Ανατάσης/Βρουκίτης | Σανίδινο | Πλαγιόκλαστα | Καολινίτης | Σιδηροπυρίτης | Αιματίτης | Χαλαζίας | Ασβεστίτης | Μαρμαρυγίες | Κλινοπτιλόλιθος | Οπάλιος - CT | Άθροισμα |
|--------|-----------|--------------------|----------|--------------|------------|---------------|-----------|----------|------------|-------------|-----------------|--------------|----------|
| AK1.5  | 75,5      |                    | 5,0      | 3,0          | 5,3        |               |           | 6,8      |            |             |                 | 4,4          | 100,0    |
| AK2.5  | 93,2      | 0,2                | 0,3      | 3,0          |            |               |           |          |            |             |                 | 3,3          | 100,0    |
| AK3.5  | 97,1      | 0,5                | 1,1      | 1,3          |            |               |           |          |            |             |                 |              | 100,0    |
| AK4.5  | 95,4      | 0,3                | 3,0      | 1,3          |            |               |           |          |            |             |                 |              | 100,0    |
| AK5.5  | 94,5      |                    |          | 3,9          |            |               | 0,9       |          |            |             |                 | 0,6          | 99,9     |
| AK6.5  | 86,9      |                    |          | 12,5         |            |               | 0,2       |          |            |             | 0,4             |              | 100,0    |
| AK7.5  | 96,6      |                    | 2,2      | 1,2          |            |               |           |          |            |             |                 |              | 100,0    |
| AK1.6  | 83,3      | 0,2                |          |              |            |               | 0,3       |          | 1,3        |             |                 | 15,0         | 100,1    |
| AK2.6  | 99,9      | 0,1                |          |              |            |               |           |          |            |             |                 |              | 100,0    |
| AK3.6  | 83,5      | 0,3                |          |              |            | 0,1           |           |          |            |             |                 | 16,1         | 100,0    |
| AK4.6  | 96,6      | 0,5                | 1,7      | 1,2          |            |               |           |          |            |             |                 |              | 100,0    |
| AK5.6  | 87,6      |                    | 4,3      | 4,8          |            |               | 1,1       |          |            |             |                 | 2,3          | 100,1    |
| AK6.6  | 93,0      | 0,2                | 0,8      | 1,7          |            |               | 0,7       |          | 0,6        | 3,0         |                 |              | 100,0    |
| AK7.6  | 83,6      | 1,2                | 3,1      | 0,7          | 11,0       |               | 0,3       | 0,1      |            |             |                 |              | 100,0    |
| AK 4.3 | 98,1      | 0,4                | 1,6      |              |            |               |           |          |            |             |                 |              | 100,1    |

Πίνακας 7.2: Ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων των δειγμάτων μπεντονίτη από το κοίτασμα της Αγγελιάς-Κουφής (συνέχεια).

|        | Σμεκτίτης | Ανατάσης/Βρουκίτης | Σανίδινο | Πλαγιόκλαστα | Καολινίτης | Σιδηροπυρίτης | Αιματίτης | Χαλαζίας | Ανκερίτης | Ασβεστίτης | Μαρμαρυγίες | Οπάλιος<br>- CT | Άθροισμα |
|--------|-----------|--------------------|----------|--------------|------------|---------------|-----------|----------|-----------|------------|-------------|-----------------|----------|
| AK4.4  | 99,6      | 0,3                |          |              |            |               |           | 0,1      |           |            |             |                 | 100,0    |
| AK4.7  | 84,1      | 0,3                | 9,6      | 5,7          |            | 0,3           |           |          |           |            |             |                 | 100,0    |
| AK4.9  | 99,7      | 0,3                |          |              |            |               |           |          |           |            |             |                 | 100,0    |
| AK5.3  | 98,4      | 0,2                | 1,3      |              |            |               |           |          |           |            |             |                 | 99,9     |
| AK5.4  | 97,4      | 0,4                | 2,2      |              |            |               |           |          |           |            |             |                 | 100,0    |
| AK5.7  | 70,3      |                    |          | 8,9          |            |               |           |          |           |            |             | 20,8            | 100,0    |
| AK5.9  | 92,5      | 0,4                | 4,0      | 1,0          |            |               |           |          |           |            |             | 2,2             | 100,1    |
| AK7.3  | 83,2      | 0,7                | 1,3      | 14,8         |            |               |           |          |           |            |             |                 | 100,0    |
| AK7.9  | 96,5      | 0,2                | 1,9      | 0,7          |            |               | 0,7       |          |           |            |             |                 | 100,0    |
| AK1.8  | 99,4      | 0,7                |          |              |            |               |           |          |           |            |             |                 | 100,1    |
| AK2.8  | 99,7      | 0,1                |          |              |            |               | 0,2       |          |           |            |             |                 | 100,0    |
| AK3.8  | 98,4      | 0,5                | 0,2      |              |            |               | 0,2       |          |           |            | 0,7         |                 | 100,0    |
| AK4.8  | 97,2      | 0,6                | 1,1      | 0,9          |            |               |           |          |           |            |             | 0,3             | 100,1    |
| AK5.8  | 97,3      | 0,1                | 0,8      | 1,5          |            |               | 0,3       |          |           |            |             | 0,1             | 100,1    |
| AK 7.8 | 72,4      | 0,5                | 18,6     | 1,3          | 6,7        |               |           |          | 0,4       | 0,3        |             |                 | 100,2    |

Πίνακας 7.2: Ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων των δειγμάτων μπεντονίτη από το κοίτασμα της Αγγελιάς-Κουφής (συνέχεια).

|        | Σμεκτίτης | Ανατάσης/Βρουκίτης | Σανίδινο | Πλαγιόκλαστα | Σιδηροπυρίτης | Αιματίτης | Χαλαζίας | Ασβεστίτης | Σιδηρίτης | Οπάλιος<br>- CT | Άθροισμα |
|--------|-----------|--------------------|----------|--------------|---------------|-----------|----------|------------|-----------|-----------------|----------|
| AK1.10 | 98,8      | 0,7                |          |              | 0,3           |           |          |            | 0,2       |                 | 100,0    |
| AK2.10 | 79,8      | 0,3                |          |              | 0,8           |           |          | 1,1        |           | 18,1            | 100,1    |
| AK3.10 | 98,8      | 0,4                |          | 0,8          |               |           |          |            |           |                 | 100,0    |
| AK4.10 | 98,5      | 0,1                |          |              |               | 0,5       |          |            |           | 1,0             | 100,1    |
| AK5.10 | 99,9      |                    |          |              |               |           |          |            |           |                 | 99,9     |
| AK6.10 | 99,5      | 0,5                |          |              |               |           |          |            |           |                 | 100,0    |
| AK7.10 | 93,8      |                    |          |              |               |           | 3,0      | 0,2        |           | 2,9             | 99,9     |
| AK4.11 | 89,6      | 0,1                |          |              |               | 0,7       |          |            |           | 9,7             | 100,1    |
| AK5.11 | 97,8      | 0,6                | 1,5      |              |               |           |          |            |           |                 | 99,9     |
| AK7.11 | 96,8      | 0,2                | 0,4      | 2,7          |               |           |          |            |           |                 | 100,1    |

**7.2.2.1 ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΕΝΕΣΕΩΝ**

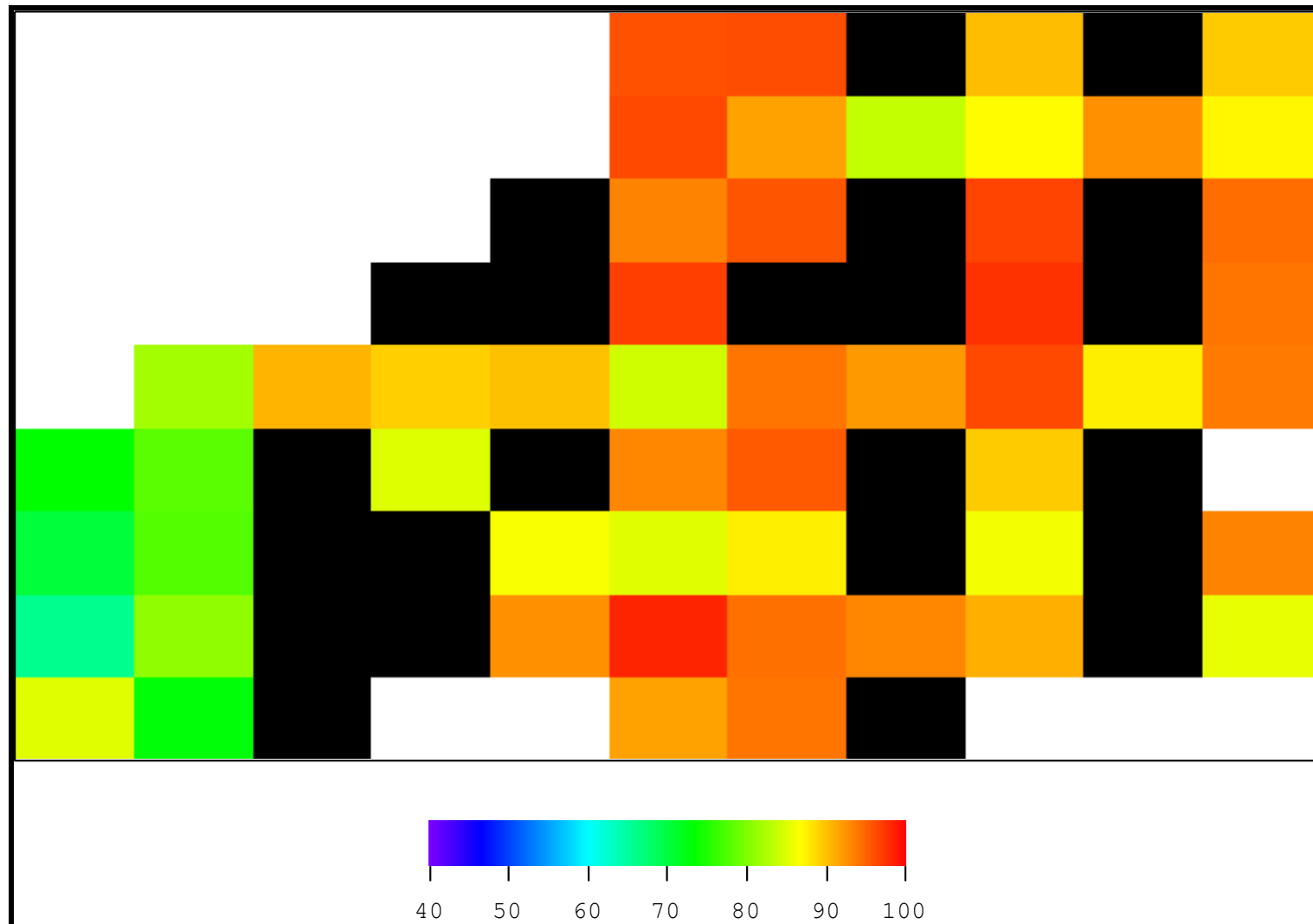
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η προβολή της κατανομής των κύριων ορυκτολογικών φάσεων σμεκτίτη, υψισανίδινου, πλαγιόκλαστων και οπάλιου-CT των δειγμάτων μπεντονίτη, μέσω του προγράμματος TRANSFR3. Στη γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων οι περιοχές μαύρου χρώματος αντιστοιχούν σε δείγματα στα οποία δεν έγινε ποσοτική εκτίμηση των ορυκτολογικών φάσεων, ενώ από τις λευκές περιοχές δεν πάρθηκαν δείγματα κατά τη δειγματοληψία. Παρατηρώντας τα διαγράμματα αυτά διαπιστώνεται ότι εάν και δεν εμφανίζεται κάποια σαφής τάση μεταβολής στην κατανομή των φάσεων, υπάρχουν ορισμένες διαφοροποιήσεις στις κατανομές τους κατά μήκος των τομών κοιτασμάτων.

Όσον αφορά το κοίτασμα της Αγίας Ειρήνης το κυρίαρχο ορυκτό είναι ο σμεκτίτης. Το ποσοστό εμφάνισής του είναι σχετικά χαμηλό στις δύο πρώτες στήλες στα δυτικά τμήματα της τομής (65,8 – 85,2%) με αυξητική τάση προς τα ανατολικά που φτάνει μέχρι το 95,4% (σχήμα 7.3). Ο καλιούχος άστριος εμφανίζει αντίστροφη κατανομή σε σχέση με το σμεκτίτη. Συγκεκριμένα, οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του υψισανίδινου εμφανίζονται στα δυτικά τμήματα της τομής, συγκεκριμένα στις δύο πρώτες στήλες (30.6%) και σταδιακά μειώνεται προς τα ανατολικά της τομής σε ποσοστό που δεν ξεπερνά το 5,8% (σχήμα 7.4). Το ποσοστό των πλαγιοκλάστων σε αυτή την τομή είναι σχετικά χαμηλό (<2,5%), εκτός από τρία δείγματα, δύο στο κέντρο και ένα στο ανατολικό τμήμα της τομής που το ποσοστό φτάνει τα 5,8% (σχήμα 7.5). Ο οπάλιος-CT εμφανίζεται μόνο σε ορισμένες περιοχές κυρίως στο κέντρο της τομής (σχήμα 7.6).

Η τομή Αγγεριά-Κουφή έχει σε όλη την έκτασή της υψηλό ποσοστό σμεκτίτη που σε κάποιες θέσεις φτάνει το 99,7% (σχήμα 7.7). Το υψισανίδινο εμφανίζει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο ανατολικό και πάνω τμήμα καθώς και σε δύο δείγματα στο κέντρο της τομής (σχήμα 7.8). Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις πλαγιοκλάστων εντοπίζονται σε κάποιες θέσεις στα πάνω τμήματα και σε δύο δείγματα στο δυτικό και κάτω τμήμα του προφίλ (σχήμα 7.9). Τέλος ο οπάλιος-CT εμφανίζεται σε διάφορες θέσεις της τομής με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του (16,1 – 20,8%) στο κέντρο και κάτω ανατολικό τμήμα της τομής (σχήμα 7.10).

ΔΒΔ

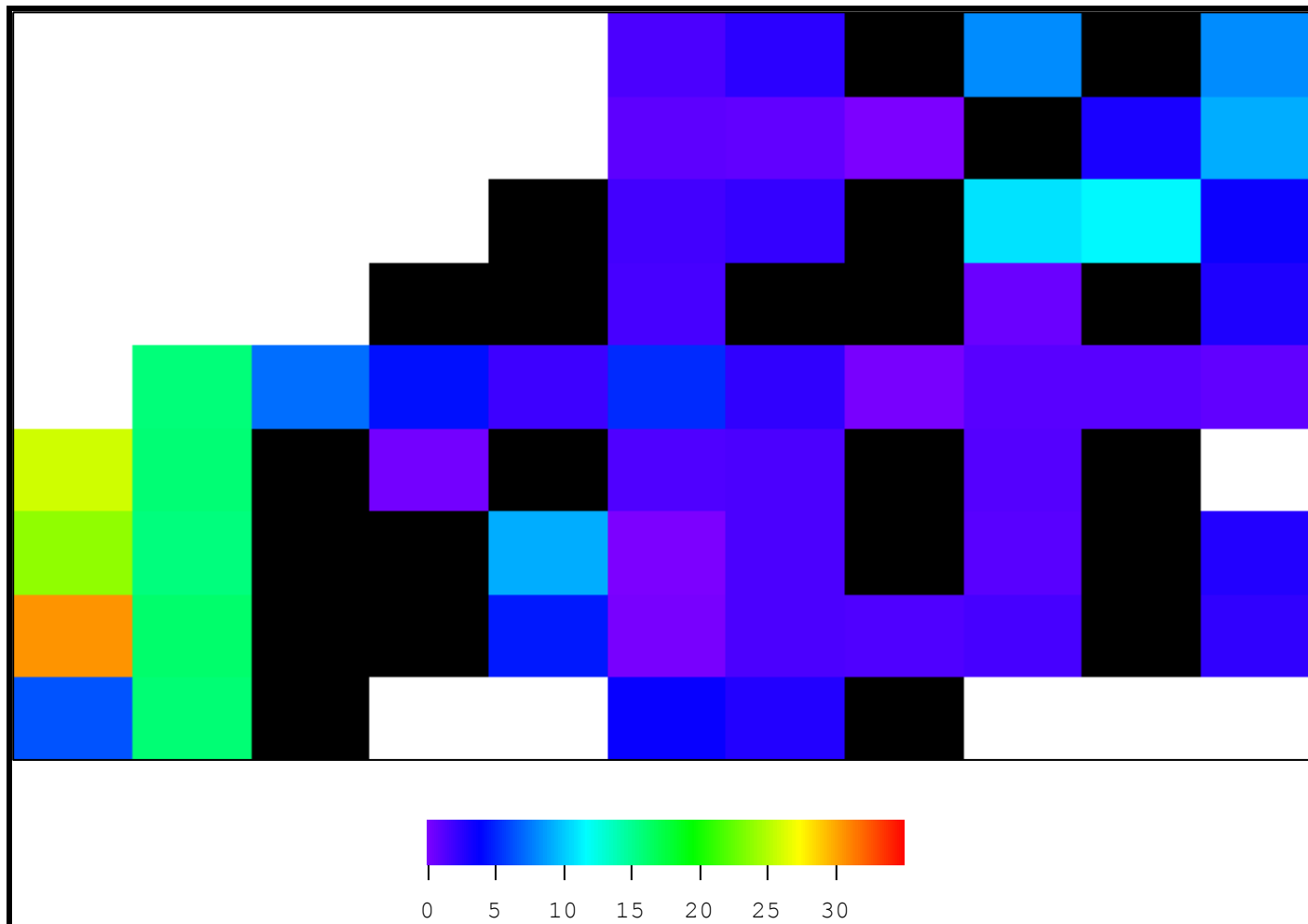
ΑΝΑ



Σχήμα 7.3: Κατανομή του σμεκτίτη στην τομή της Αγίας Ειρήνης.

ΔΒΔ

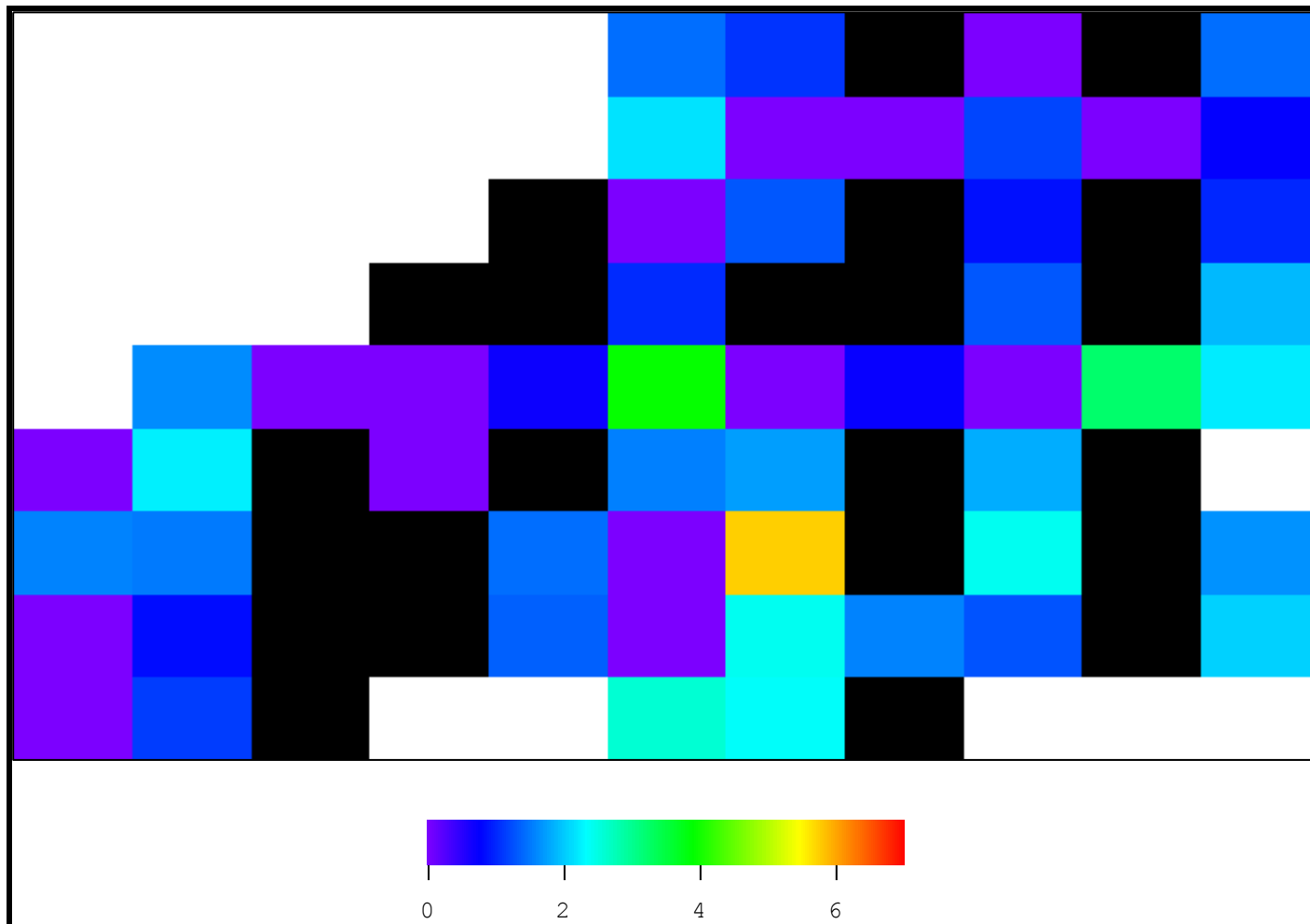
ΑΝΑ



Σχήμα 7.4: Κατανομή των καλιούχων αστρίων (υψισανιδίνου) στην τομή της Αγίας Ειρήνης.

ΔΒΔ

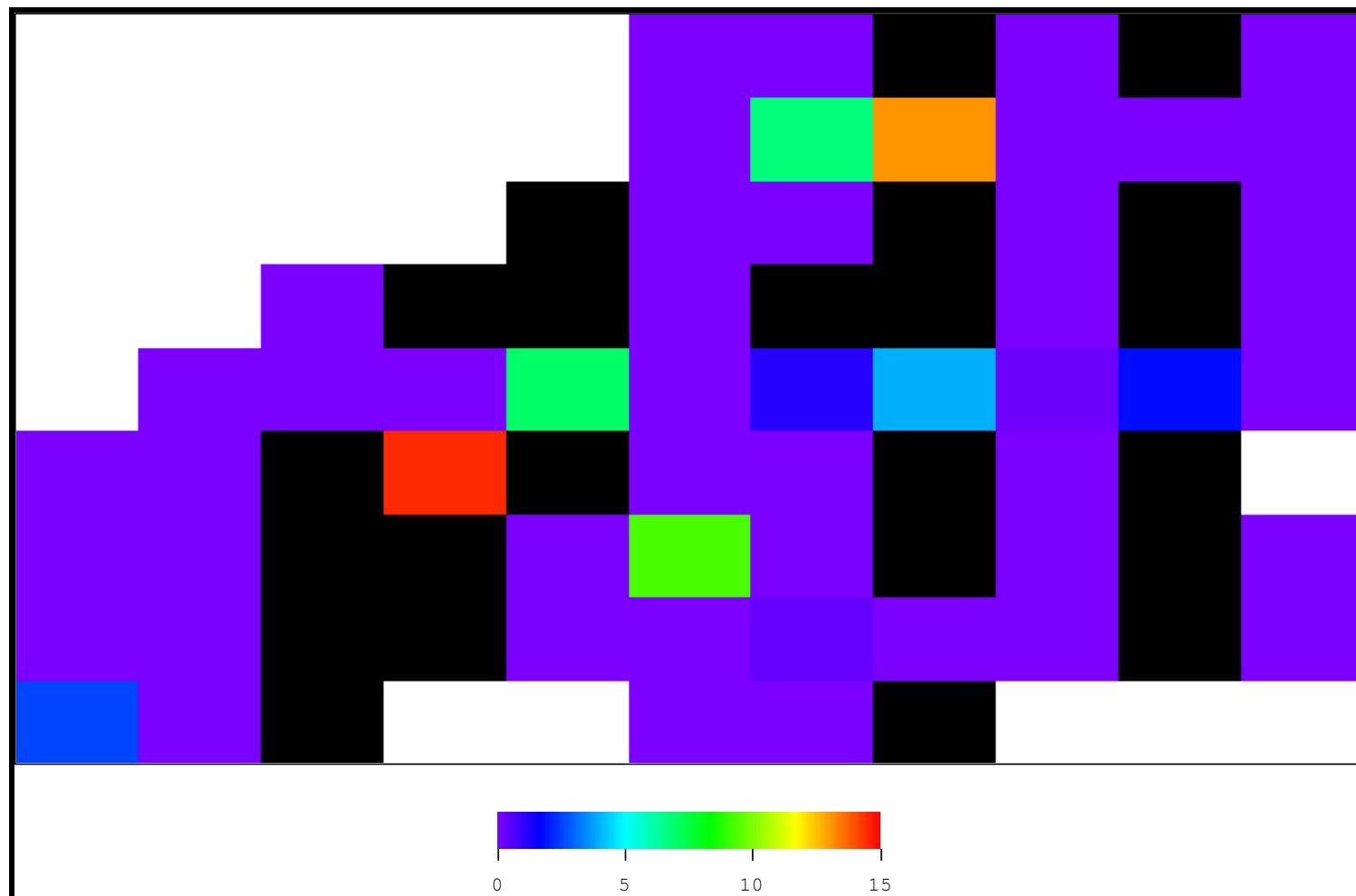
ΑΝΑ



Σχήμα 7.5: Κατανομή των πλαγιοκλάστων στην τομή της Αγίας Ειρήνης.

ΔΒΔ

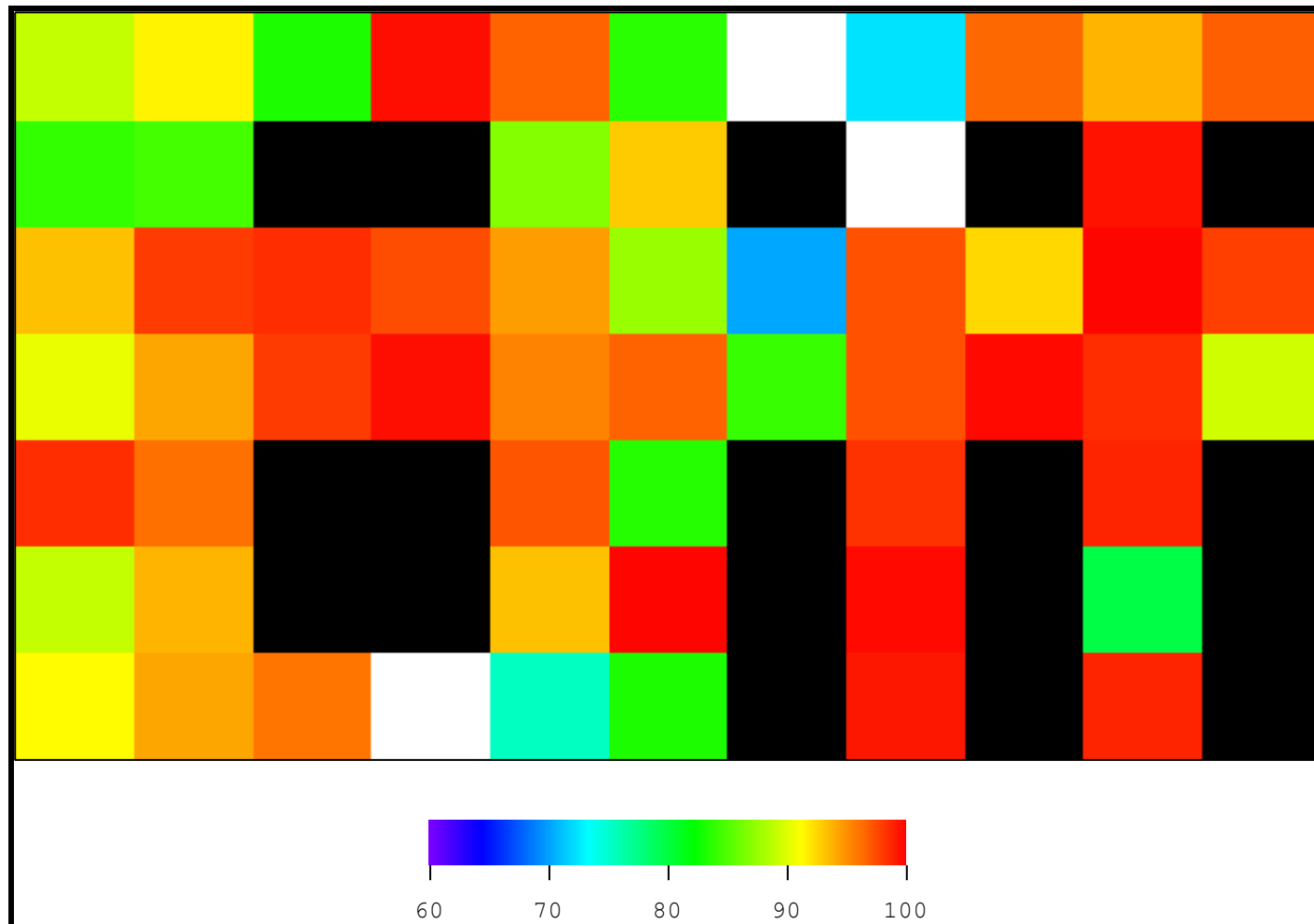
ΑΝΑ



Σχήμα 7.6: Κατανομή του οπάλιου-CT στην τομή της Αγίας Ειρήνης.

ΔΒΔ

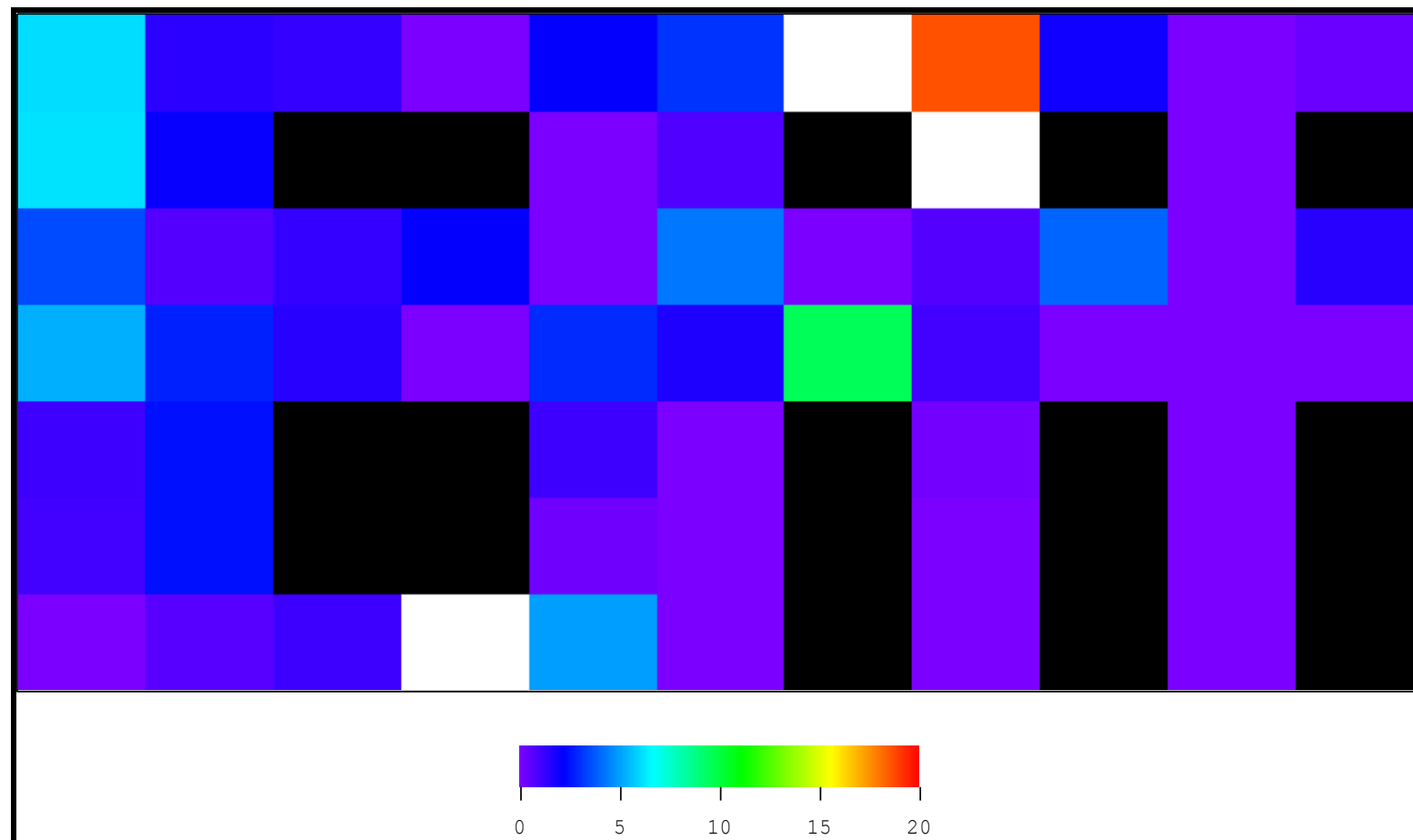
ΑΝΑ



Σχήμα 7.7: Κατανομή του σμεκτίτη στην τομή της Αγγερίδας-Κουφής.

ΔΒΔ

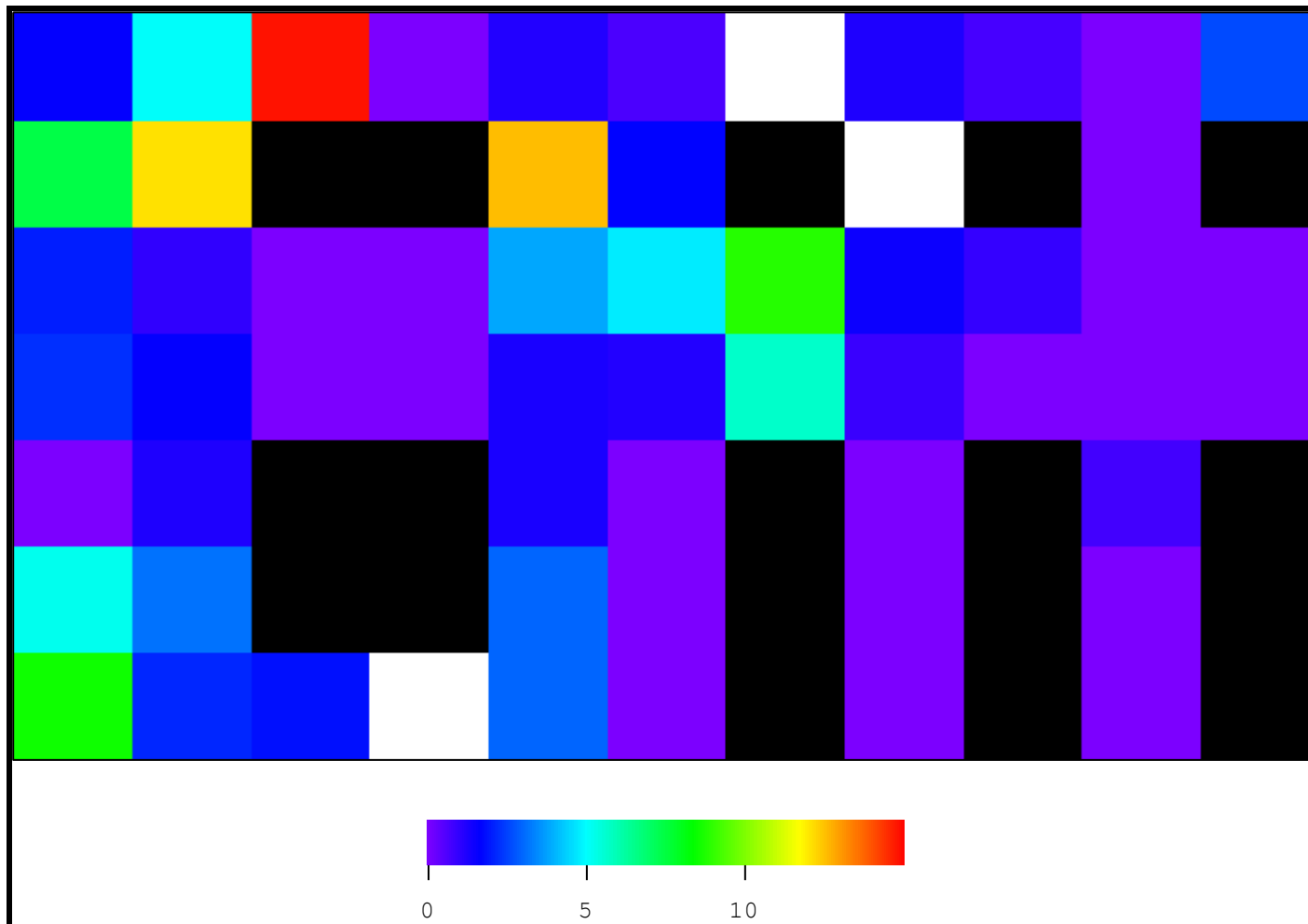
ΑΝΑ



Σχήμα 7.8: Κατανομή των καλιούχων αστρίων (υψισανιδίνου) στην τομή της Αγγερίας-Κουφής.

ΔΒΔ

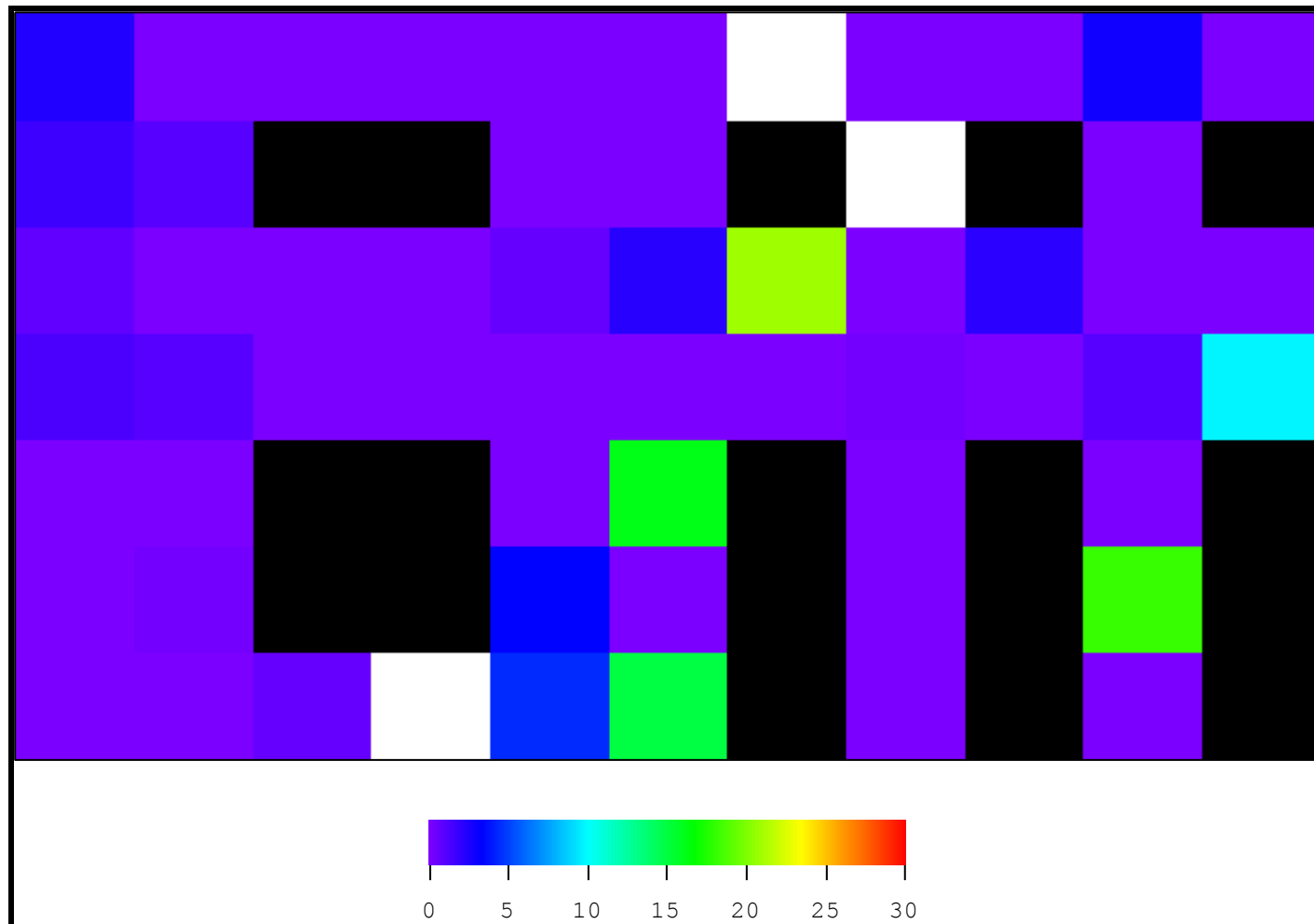
ΑΝΑ



Σχήμα 7.9: Κατανομή των πλαγιοκλάστων στην τομή της Αγγερίας-Κουφής.

ΔΒΔ

ΑΝΑ

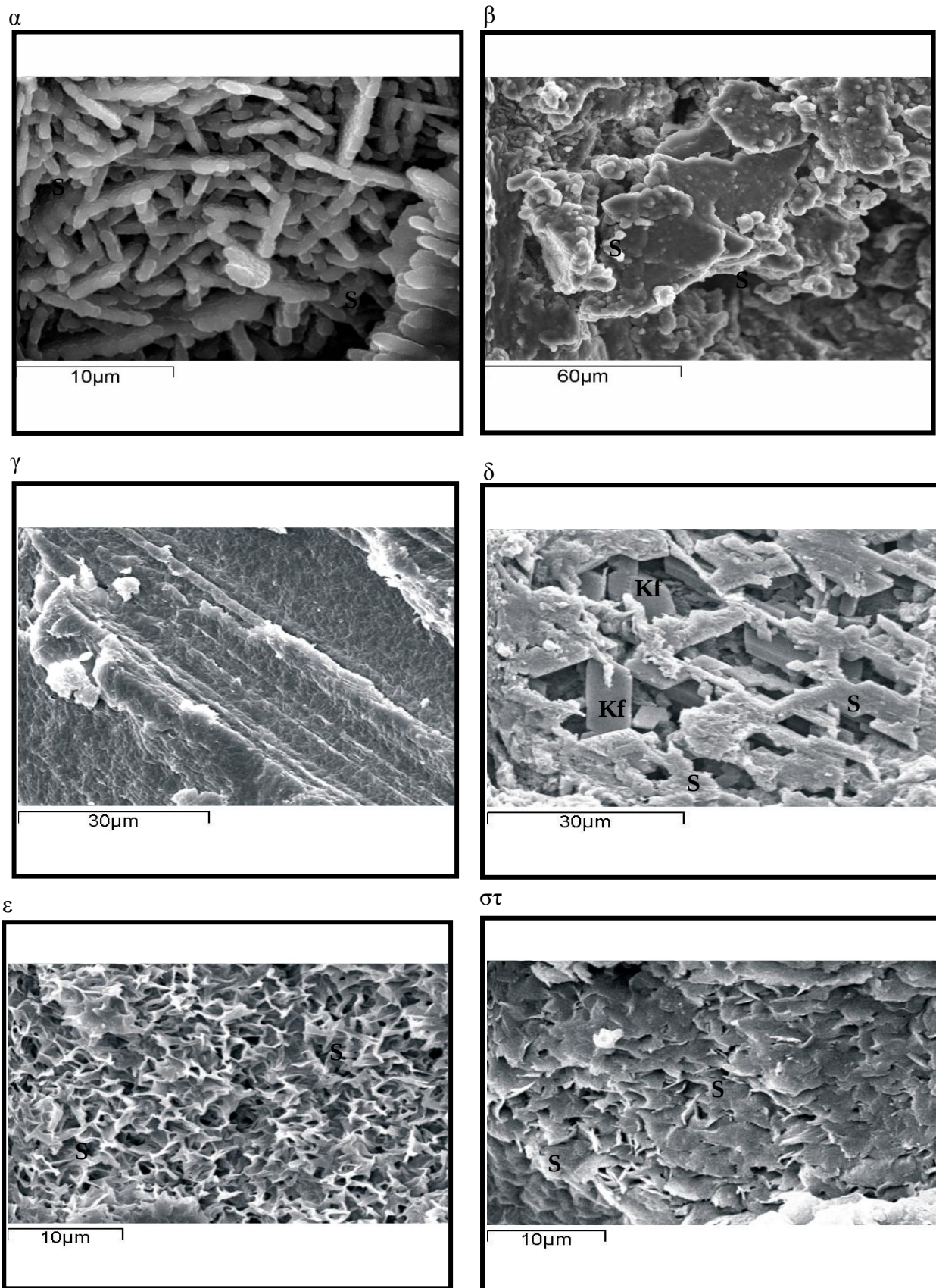


Σχήμα 7.10: Κατανομή του οπάλιου-CT στην τομή της Αγγελιάς-Κουφής.

### **7.3 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)**

Η μελέτη των δειγμάτων μπεντονίτη ολοκληρώθηκε με τη λήψη φωτογραφιών με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Παρατηρείται ότι η κύρια μάζα των αναλυθέντων δειγμάτων αποτελείται από σμεκτίτη (σχήμα 7.11α-β) που προκύπτει από τη ψευδομορφική αντικατάσταση του ηφαιστειακού γυαλιού (σχήμα 7.11γ). Επιπλέον ευδιάκριτοι είναι οι αλκαλικοί άστριοι (σχήμα 7.11δ) που αντιπροσωπεύονται, γενικά, από κρυστάλλους υψισανίδινου, οι οποίοι πιθανώς να έχουν σχηματιστεί κατά τη μπεντονιτίωση ή και πιο μετά.

Επιπροσθέτως, στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ελήφθησαν φωτογραφίες σε δείγματα που επιλέχθηκαν με βάση τη διαφοροποίηση που παρατηρήθηκε στο φορτίο κρυσταλλικής δομής των σμεκτιτών. Οι σμεκτίτες χαμηλού φορτίου εμφανίζονται με τη μορφή κυψελοειδών κρυστάλλων (σχήμα 7.11ε), ενώ οι σμεκτίτες υψηλού φορτίου παρουσιάζονται με μορφή επίπεδων κρυστάλλων (σχήμα 7.11στ).



Σχήμα 7.11: Φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. S: σμεκτίτης, Kf: καλιούχοι άστριοι.

## **7.4 ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ**

### **7.4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ**

Αναλύθηκαν συνολικά 20 αντιπροσωπευτικά δείγματα μπεντονίτη από τα δύο προφίλ στο Εργαστήριο της εταιρείας OMAC στην Ιρλανδία. Η μέθοδος για την προετοιμασία τους περιγράφεται στο Παράρτημα II. Έγινε προσπάθεια τα δείγματα που εστάλησαν για αναλύσεις να είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα στις περιοχές μελέτης. Οι αναλύσεις αυτές έγιναν με τη μέθοδο της φασματομετρίας μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) για των προσδιορισμό των κύριων στοιχείων, ιχνοστοιχείων και σπάνιων γαιών.

Τα κύρια στοιχεία που μετρήθηκαν είναι το πυρίτιο (Si), αργίλιο (Al), σίδηρος (Fe), μαγνήσιο (Mg), ασβέστιο (Ca), τιτάνιο (Ti), κάλιο (K), νάτριο (Na), φώσφορος (P), μαγγάνιο (Mn) ενώ προσδιορίστηκε και η απώλεια πύρωσης (LOI).

Τα ιχνοστοιχεία που προσδιορίστηκαν είναι Ba, Ga, Hf, Nb, Rb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Y και Zr. Επίσης προσδιορίστηκαν οι σπάνιες γαίες La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tb, Ho, Tm, Yb και Lu.

### **7.4.2 ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ**

#### **7.4.2.1 ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ**

Η συμπεριφορά των κύριων στοιχείων κατά τη διάρκεια της εξαλλοίωσης των ηφαιστειακών πετρωμάτων σχετίζεται άμεσα με τον τύπο του μητρικού πετρώματος. Συγκεκριμένα, το αργίλιο και το τιτάνιο συμπεριφέρονται «υπολειμματικά» τόσο κατά την εξαλλοίωση των όξινων πετρωμάτων (π.χ ρυόλιθος) όσο και των ενδιάμεσων πετρωμάτων (π.χ ανδεσίτης), δηλαδή είναι ουσιαστικά αμετακίνητα. Αντίθετα το πυρίτιο συμπεριφέρεται με διαφορετικό τρόπο κατά την εξαλλοίωση των δύο διαφορετικών τύπων πετρωμάτων. Κατά τη διάρκεια της εξαλλοίωσης ενός όξινου πετρώματος σε σμεκτίτη λαμβάνει χώρα ταυτόχρονη απελευθέρωση πυριτίου το οποίο είτε μεταναστεύει από το σύστημα κάτω από κατάλληλες συνθήκες, είτε καθιζάνει ως οπάλιος-CT. Αντίθετα, οι ανδεσίτες έχουν λόγο Si:Al παρόμοιο με αυτόν του σμεκτίτη, με αποτέλεσμα να μη λαμβάνει χώρα μετανάστευση πυριτίου. Επίσης, το ασβέστιο

παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά στους διαφορετικούς τύπους πετρωμάτων. Συγκεκριμένα, τα όξινα πετρώματα περιέχουν μικρότερες περιεκτικότητες ασβεστίου σε σχέση με τα ενδιάμεσα πετρώματα. Επειδή οι σμεκτίτες είναι το κύριο και σε πολλές περιπτώσεις το μοναδικό προϊόν εξαλλοίωσης και το ασβέστιο εμφανίζεται μόνο στις ενδοστρωματικές θέσεις του σμεκτίτη να αναμένεται ότι σε ένα ηφαιστειακό γυαλί ενδιάμεσης σύστασης με περιεκτικότητα 5% σε CaO η πλεονάζουσα ποσότητα μεταναστεύει από το σύστημα γιατί οι σμεκτίτες σπάνια περιέχουν > 1,5% CaO. Έτσι στα ρυολιθικά πετρώματα το ασβέστιο συμπεριφέρεται «υπολειμματικά» επειδή η περιεκτικότητά του στο μητρικό πέτρωμα δεν υπερβαίνει αυτή του σμεκτίτη. Όμοια το μαγνήσιο απαντά σε μικρότερες συγκεντρώσεις στους ρυόλιθους απ' ό,τι στους ανδεσίτες. Τέλος, τα αλκάλια είναι ευκίνητα κατά τη διάρκεια της εξαλλοίωσης και απελευθερώνονται τόσο από τα όξινα όσο και από τα βασικά πετρώματα (Christidis, 1998).

Στον πίνακα 7.3 παρουσιάζεται η εκατοστιαία κατά βάρος σύσταση αντιπροσωπευτικών δειγμάτων μπεντονίτη από το προφίλ της Αγίας Ειρήνης σε οξείδια των κύριων στοιχείων. Τα ποσοστά των οξειδίων των κύριων στοιχείων κυμαίνονται ως εξής: SiO<sub>2</sub>: 51,02-56,2%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 15,63-18,04%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 4,15-6,2%, MgO: 3,36-4,22%, CaO: 1,32-2,31%, TiO<sub>2</sub>: 0,45-0,76%, K<sub>2</sub>O: 0,36-1,44% και Na<sub>2</sub>O: 0,38-0,94%. Επίσης, η απώλεια πύρωσης (LOI) κυμαίνεται μεταξύ 16,79% και 20,60%. Εν συνεχεία, στον πίνακα 7.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης αντιπροσωπευτικών δειγμάτων μπεντονίτη από το προφίλ της Αγγεριάς-Κουφής. Οι περιεκτικότητες των οξειδίων των κύριων στοιχείων κυμαίνονται ως εξής: SiO<sub>2</sub>: 47,75-58,23%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 15,91-19,45%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3,34-7,05%, MgO: 2,38-3,92%, CaO: 1,06-1,93%, TiO<sub>2</sub>: 0,62-0,78%, K<sub>2</sub>O: 0,23-0,58% και Na<sub>2</sub>O: 0,35-1,01%, ενώ η απώλεια πύρωσης (LOI) κυμαίνεται μεταξύ 13,31% και 21,92%. Με βάση τα παραπάνω δεδομένα, οι συγκεντρώσεις των κύριων στοιχείων για τα δύο προφίλ είναι παραπλήσιες, με εξαίρεση την συγκέντρωση του K<sub>2</sub>O στα δείγματα μπεντονίτη του κοιτάσματος της Αγίας Ειρήνης, να είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με αυτές των δειγμάτων από το προφίλ της Αγγεριάς-Κουφής. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην ύπαρξη υψηλών ποσοστών καλιούχων αστρίων στο συγκεκριμένο προφίλ.

Σχετικά με την κινητικότητα των κύριων στοιχείων στα υπό μελέτη κοιτάσματα αποδεικνύεται ότι τόσο το Al όσο και το Ti (σχήμα 7.12α) είναι δυσκίνητα στοιχεία κατά το σχηματισμό των μπεντονιτών των δύο προφίλ με τη γραμμή τάσης να διέρχεται από την αρχή των αξόνων. Παρατηρείται επίσης ότι οι συγκεντρώσεις Al στο κοίτασμα της Αγίας Ειρήνης είναι μεγαλύτερες σε σχέση με αυτές του προφίλ της Αγγεριάς-Κουφής.

Σύμφωνα με το σχήμα 7.12β το Mg μειώνεται καθώς αυξάνεται το Ti και στα δύο προφίλ, με εξαίρεση ένα δείγμα από το προφίλ της Αγίας Ειρήνης και δύο δείγματα από το προφίλ της Αγγεριάς-Κουφής που δεν ακολουθούν την τάση.

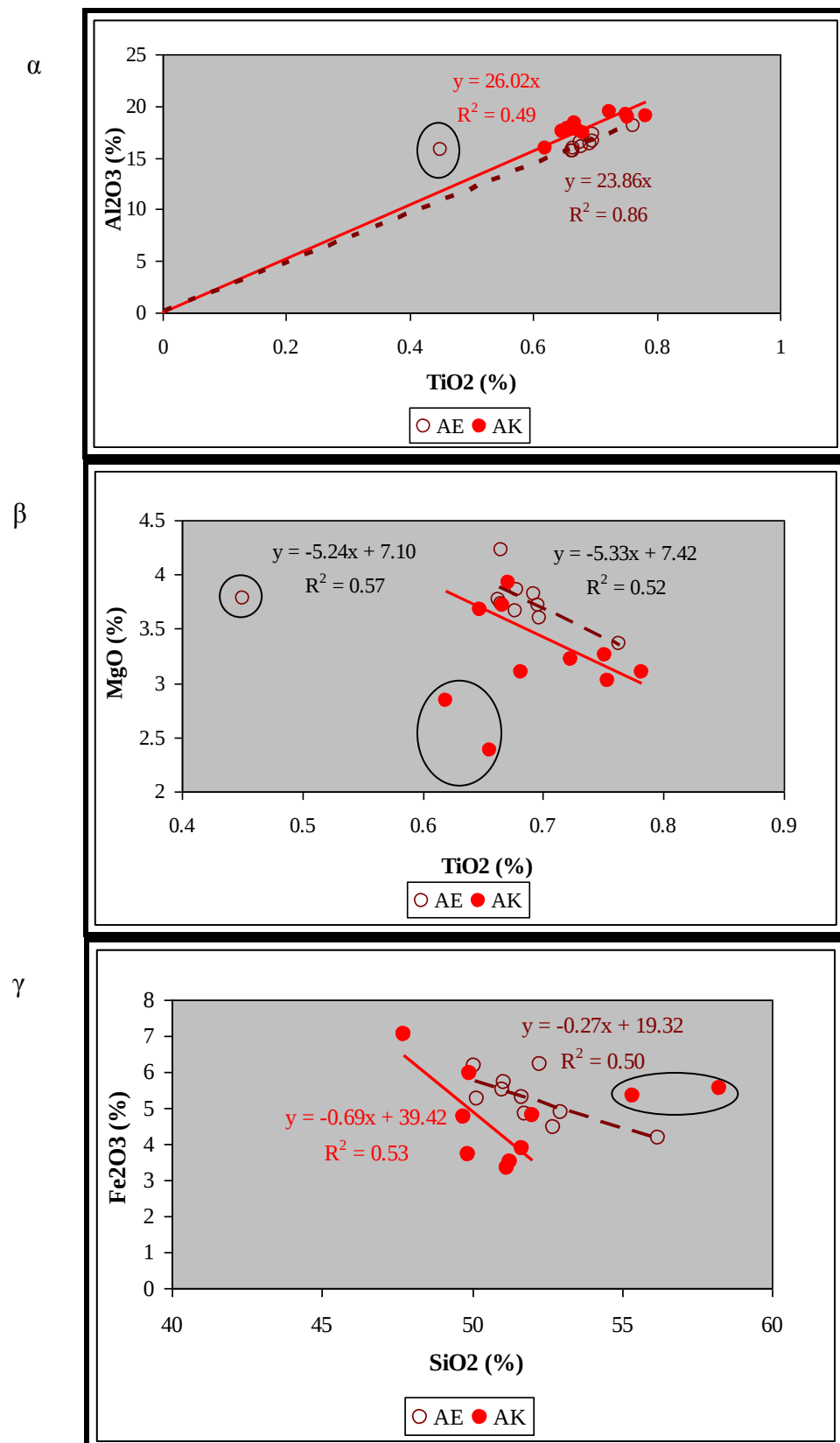
Από το σχήμα 7.12γ προκύπτει ότι ο Fe και το Si έχουν αντίστροφη σχέση μεταξύ τους, ενώ εξαιρούνται δύο δείγματα από το προφίλ της Αγγεριάς-Κουφής.

Πίνακας 7.3: Εκατοστιαία συγκέντρωση κύριων στοιχείων σε αντιπροσωπευτικά δείγματα από το κοίτασμα της Αγίας Ειρήνης.

| ΑΔ      | SiO <sub>2</sub> % | TiO <sub>2</sub> % | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | MnO % | MgO % | CaO % | Na <sub>2</sub> O % | K <sub>2</sub> O % | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> % | LOI   | ΑΘΡΟΙΣΜΑ |
|---------|--------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|---------------------|--------------------|---------------------------------|-------|----------|
| ΑΕ 1.1  | 56,20              | 0,45               | 15,82                            | 4,15                             | 0,037 | 3,78  | 1,97  | 0,94                | 0,36               | 0,05                            | 16,79 | 100,54   |
| ΑΕ 2.10 | 52,97              | 0,76               | 18,04                            | 4,86                             | 0,011 | 3,36  | 2,24  | 0,51                | 0,54               | 0,37                            | 18,66 | 102,34   |
| ΑΕ 2.6  | 51,76              | 0,70               | 17,25                            | 4,84                             | 0,007 | 3,71  | 1,62  | 0,68                | 0,41               | 0,11                            | 20,60 | 101,7    |
| ΑΕ 3.3  | 52,73              | 0,70               | 16,59                            | 4,47                             | 0,004 | 3,59  | 1,61  | 0,77                | 1,44               | 0,06                            | 20,25 | 102,22   |
| ΑΕ 4.5  | 51,09              | 0,69               | 16,28                            | 5,71                             | 0,048 | 3,82  | 1,50  | 0,67                | 0,71               | 0,22                            | 20,71 | 101,46   |
| ΑΕ 5.9  | 50,16              | 0,66               | 15,91                            | 5,24                             | 0,011 | 3,73  | 2,31  | 0,48                | 0,50               | 0,75                            | 20,04 | 99,8     |
| ΑΕ 6.4  | 50,07              | 0,66               | 15,63                            | 6,15                             | 0,018 | 3,77  | 1,32  | 0,67                | 0,74               | 0,10                            | 21,27 | 100,41   |
| ΑΕ 7.11 | 52,25              | 0,68               | 16,06                            | 6,20                             | 0,010 | 3,86  | 1,37  | 0,50                | 0,98               | 0,08                            | 18,83 | 100,83   |
| ΑΕ 7.7  | 51,02              | 0,67               | 15,64                            | 5,52                             | 0,007 | 4,22  | 1,43  | 0,55                | 0,54               | 0,12                            | 20,18 | 99,89    |
| ΑΕ 9.10 | 51,68              | 0,68               | 16,49                            | 5,28                             | 0,007 | 3,67  | 1,60  | 0,38                | 1,06               | 0,32                            | 18,52 | 99,69    |

Πίνακας 7.4: Εκατοστιαία συγκέντρωση κύριων στοιχείων σε αντιπροσωπευτικά δείγματα από το κοίτασμα της Αγγερίδας-Κουφής.

| ΑΔ      | SiO <sub>2</sub> % | TiO <sub>2</sub> % | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | MnO % | MgO % | CaO % | Na <sub>2</sub> O % | K <sub>2</sub> O % | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> % | LOI   | ΑΘΡΟΙΣΜΑ |
|---------|--------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|---------------------|--------------------|---------------------------------|-------|----------|
| ΑΚ 1.11 | 51,27              | 0,72               | 19,45                            | 3,49                             | 0,010 | 3,22  | 1,60  | 0,59                | 0,23               | 0,25                            | 20,01 | 100,85   |
| ΑΚ 1.1  | 58,23              | 0,66               | 17,85                            | 5,53                             | 0,014 | 2,38  | 1,93  | 1,01                | 0,47               | 0,20                            | 13,31 | 101,59   |
| ΑΚ 1.6  | 55,36              | 0,62               | 15,91                            | 5,32                             | 0,016 | 2,84  | 1,31  | 0,54                | 0,33               | 0,16                            | 18,61 | 101,02   |
| ΑΚ 2.9  | 51,67              | 0,67               | 18,40                            | 3,86                             | 0,010 | 3,71  | 1,61  | 0,65                | 0,25               | 0,22                            | 19,18 | 100,25   |
| ΑΚ 3.3  | 52,01              | 0,65               | 17,56                            | 4,81                             | 0,027 | 3,68  | 1,36  | 0,58                | 0,38               | 0,14                            | 19,28 | 100,48   |
| ΑΚ 4.6  | 49,89              | 0,67               | 17,69                            | 3,69                             | 0,036 | 3,92  | 1,51  | 0,56                | 0,36               | 0,18                            | 21,92 | 100,43   |
| ΑΚ 5.8  | 47,75              | 0,68               | 17,37                            | 7,05                             | 0,013 | 3,10  | 1,39  | 0,60                | 0,26               | 0,05                            | 21,82 | 100,09   |
| ΑΚ 7.11 | 51,17              | 0,75               | 19,09                            | 3,34                             | 0,015 | 3,26  | 1,85  | 0,66                | 0,23               | 0,29                            | 20,96 | 101,61   |
| ΑΚ 7.2  | 49,75              | 0,75               | 18,91                            | 4,75                             | 0,009 | 3,02  | 1,36  | 0,80                | 0,36               | 0,18                            | 19,55 | 99,44    |
| ΑΚ 7.6  | 49,92              | 0,78               | 19,04                            | 5,95                             | 0,082 | 3,11  | 1,06  | 0,35                | 0,58               | 0,05                            | 19,84 | 100,78   |



Σχήμα 7.12\*: Προβολή Al και Mg ως προς Ti (α-β), Fe και Fe ως προς Si (γ).  
\* ο κύκλος περικλείει δείγματα που δεν ακολουθούν την τάση.

#### 7.4.2.2 ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ

Η συμπεριφορά των χημικών στοιχείων που υπάρχουν στο μάγμα σχετίζεται άμεσα με το σθένος τους, την ιοντική τους ακτίνα καθώς επίσης και με το είδος των χημικών δεσμών που δημιουργούν. Κάθε ορυκτό έχει την τάση να επιλέγει διάφορα ιχνοστοιχεία που θα συγκρατήσει στο πλέγμα του, αντικαθιστώντας κάποια από τα κύρια στοιχεία (Κορωναίος, 1991, Brownlow, 1996). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, οι περιεκτικότητες πολλών ιχνοστοιχείων στα διάφορα πετρώματα να είναι ενδεικτικές των ορυκτών που έχουν κρυσταλλωθεί σε αυτά.

Στους πίνακες 7.5 και 7.6 δίνονται οι περιεκτικότητες των μετρούμενων συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων σε ppm (part per million, μέρη ανά εκατομμύριο) στα αναλυμένα δείγματα των δύο προφίλ. Μελετώντας τους πίνακες αυτούς παρατηρούμε ότι τα δείγματα μπεντονίτη προερχόμενα από το προφίλ της Αγίας Ειρήνης εμφανίζουν διασπορά όσο αφορά τις συγκεντρώσεις του Ba. Το Sr εμφανίζεται συνήθως σε μικρότερες συγκεντρώσεις στα δείγματα μπεντονίτη της Αγγεριάς-Κουφής. Επιπλέον φαίνεται ότι το Rb δεν ακολουθεί τη γενική τάση για τα δείγματα ΑΕ 3.3, ΑΕ 7.11, ΑΕ 9.10, ΑΚ1.1, ενώ οι συγκεντρώσεις των Υ και U για το δείγμα ΑΚ 7.6 είναι αρκετά μεγαλύτερες σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα του προφίλ της Αγγεριάς-Κουφής. Τέλος τα δείγματα της Αγγεριάς-Κουφής έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις Ζr σε σχέση με τα δείγματα της Αγίας Ειρήνης. Στα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία δεν παρατηρείται αξιόλογη διαφοροποίηση των συγκεντρώσεών τους στα διάφορα δείγματα μπεντονίτη.

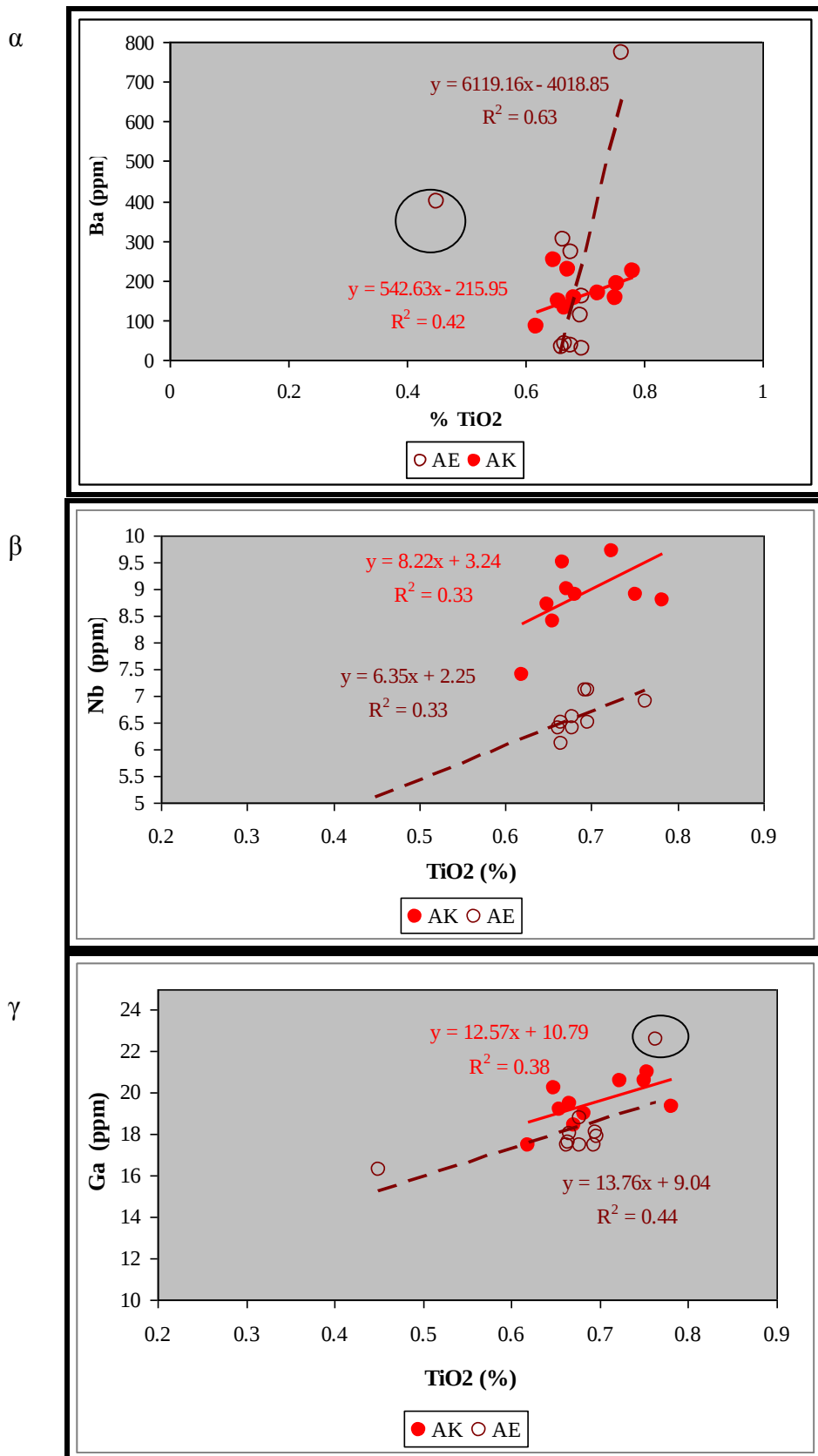
Στα διαγράμματα 7.13α, 7.13β και 7.13γ αντίστοιχα, μελετάται η συσχέτιση των συγκεντρώσεων διάφορων ιχνοστοιχείων με το δυσκίνητο στοιχείο Ti. Συγκεκριμένα ερευνάται η σχέση μεταξύ του Ba, Nb και Ga ως προς το TiO<sub>2</sub>. Παρατηρούμε ότι τα συγκεκριμένα ιχνοστοιχεία παρουσιάζουν θετική συσχέτιση ως προς το TiO<sub>2</sub>. Βέβαια υπάρχουν δείγματα που δεν ακολουθούν τις παραπάνω τάσεις και περικλείονται με ένα κύκλο.

Πίνακας 7.5: Συγκέντρωση ιχνοστοιχείων (ppm) σε αντιπροσωπευτικά δείγματα από το κοίτασμα της Αγίας Ειρήνης.

| ΑΔ      | Ba(ppm) | Ga(ppm) | Hf(ppm) | Nb(ppm) | Rb(ppm) | Sc(ppm) | Sn(ppm) | Sr(ppm) | Ta(ppm) | Th(ppm) | U(ppm) | V(ppm) | W(ppm) | Y(ppm) | Zr(ppm) |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|---------|
| ΑΕ 1.1  | 397,2   | 16,3    | 5       | 7,6     | 26,4    | 9       | 2       | 114,1   | 1,3     | 5       | 3,6    | 82     | 5,8    | 15,2   | 149     |
| ΑΕ 2.10 | 773,2   | 22,6    | 5       | 6,9     | 34      | 16      | 1       | 168,6   | 1,1     | 3       | 4,5    | 147    | 1,2    | 20,5   | 157     |
| ΑΕ 2.6  | 28,4    | 18,1    | 5       | 7,1     | 24,2    | 16      | 2       | 135,9   | 1       | 4       | 3,6    | 160    | 1,1    | 13,9   | 161     |
| ΑΕ 3.3  | 158,4   | 17,9    | 5       | 6,5     | 63,5    | 15      | 2       | 118,9   | 1       | 3       | 4,6    | 123    | 0,8    | 9,8    | 146     |
| ΑΕ 4.5  | 111,1   | 17,5    | 5       | 7,1     | 35,2    | 14      | 2       | 116,8   | 1       | 3       | 1,6    | 107    | 1,1    | 11,8   | 140     |
| ΑΕ 5.9  | 302,7   | 17,6    | 5       | 6,1     | 33,5    | 15      | 1       | 132,3   | 1       | 4       | 10,3   | 131    | 0,9    | 16,4   | 145     |
| ΑΕ 6.4  | 32,8    | 17,5    | 5       | 6,4     | 28,9    | 13      | 2       | 115,8   | 1       | 4       | 1      | 90     | 0,8    | 11,4   | 146     |
| ΑΕ 7.11 | 34,4    | 18,8    | 5       | 6,6     | 56,5    | 16      | 1       | 111,6   | 1       | 3       | 1,8    | 114    | 2,3    | 12,7   | 149     |
| ΑΕ 7.7  | 41,2    | 18      | 5       | 6,5     | 24      | 14      | 2       | 107,5   | 0,9     | 4       | 2,7    | 104    | 3,6    | 11,2   | 143     |
| ΑΕ 9.10 | 269,2   | 17,5    | 5       | 6,4     | 80,8    | 13      | 1       | 101,8   | 0,9     | 4       | 3,6    | 136    | 1      | 25,5   | 147     |

Πίνακας 7.6: Συγκέντρωση ιχνοστοιχείων (ppm) σε αντιπροσωπευτικά δείγματα από το κοίτασμα της Αγγεριάς-Κουφής.

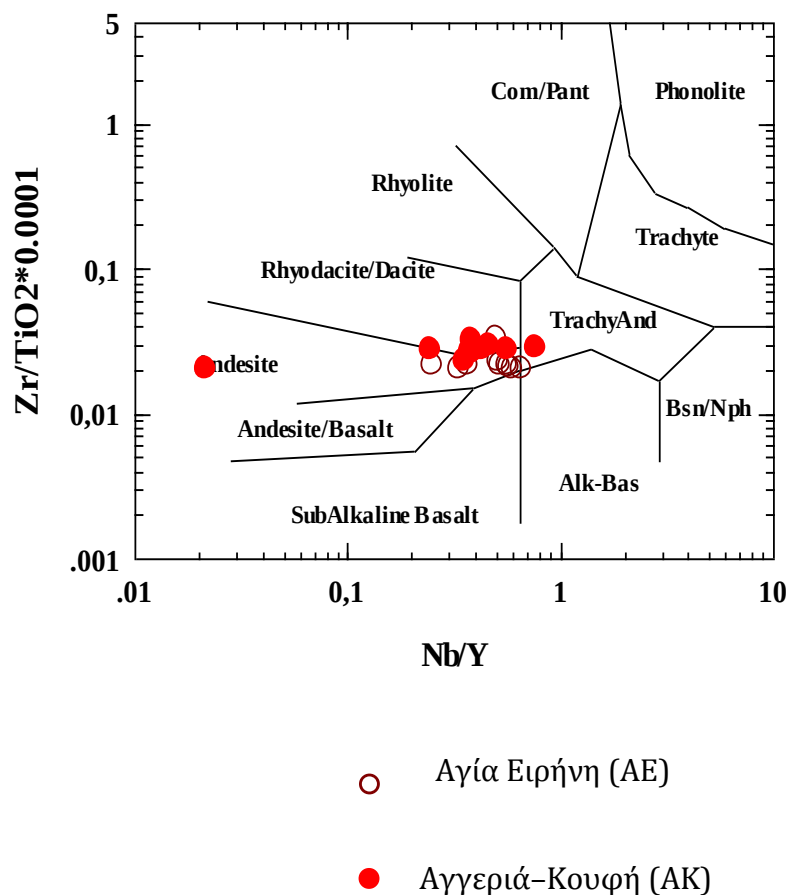
| ΑΔ      | Ba(ppm) | Ga(ppm) | Hf(ppm) | Nb(ppm) | Rb(ppm) | Sc(ppm) | Sn(ppm) | Sr(ppm) | Ta(ppm) | Th(ppm) | U(ppm) | V(ppm) | W(ppm) | Y(ppm) | Zr(ppm) |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|---------|
| ΑΚ 1.11 | 166,5   | 20,6    | 6       | 9,7     | 26,4    | 13      | 2       | 52,7    | 1,4     | 5       | 2,2    | 112    | 1,1    | 22,7   | 202     |
| ΑΚ 1.1  | 148,1   | 19,2    | 6       | 8,4     | 50,1    | 12      | 2       | 168,1   | 1,2     | 5       | 4,9    | 124    | 1,6    | 17,9   | 197     |
| ΑΚ 1.6  | 81,6    | 17,5    | 5       | 7,4     | 32,6    | 15      | 2       | 59,1    | 1,2     | 5       | 2,3    | 139    | 1      | 20,9   | 145     |
| ΑΚ 2.9  | 132,3   | 19,5    | 6       | 9,5     | 23,1    | 12      | 2       | 55,3    | 1,3     | 6       | 3,8    | 134    | 2,8    | 24,7   | 217     |
| ΑΚ 3.3  | 248,9   | 20,2    | 6       | 8,7     | 37      | 13      | 1       | 66,6    | 1,3     | 5       | 7      | 145    | 1      | 23     | 174     |
| ΑΚ 4.6  | 226,6   | 18,4    | 6       | 9       | 35,1    | 11      | 2       | 69,7    | 1,2     | 5       | 0,8    | 102    | 0,9    | 16     | 189     |
| ΑΚ 5.8  | 153,4   | 19      | 6       | 8,9     | 18,6    | 13      | 2       | 62,3    | 1,2     | 6       | 0,8    | 157    | <0,5   | 23,3   | 180     |
| ΑΚ 7.11 | 154,3   | 20,6    | 7       | 8,9     | 12,8    | 16      | 1       | 87,2    | 1,2     | 5       | 2,5    | 127    | 0,9    | 36,4   | 208     |
| ΑΚ 7.2  | 190,6   | 21      | 7       | 10,2    | 17,6    | 12      | 2       | 101,2   | 1,4     | 6       | 2,5    | 98     | 1,1    | 13,4   | 216     |
| ΑΚ 7.6  | 224,3   | 19,3    | 6       | 8,8     | 37,1    | 20      | 2       | 55,4    | 1,2     | 5       | 23,8   | 159    | 3,3    | 404,4  | 154     |



Σχήμα 7.13\*: Προβολή των ιχνοστοιχείων Ba, Nb και Ga ως προς το Ti, σε δείγματα μπεντονίτη των υπό μελέτη προφίλ.

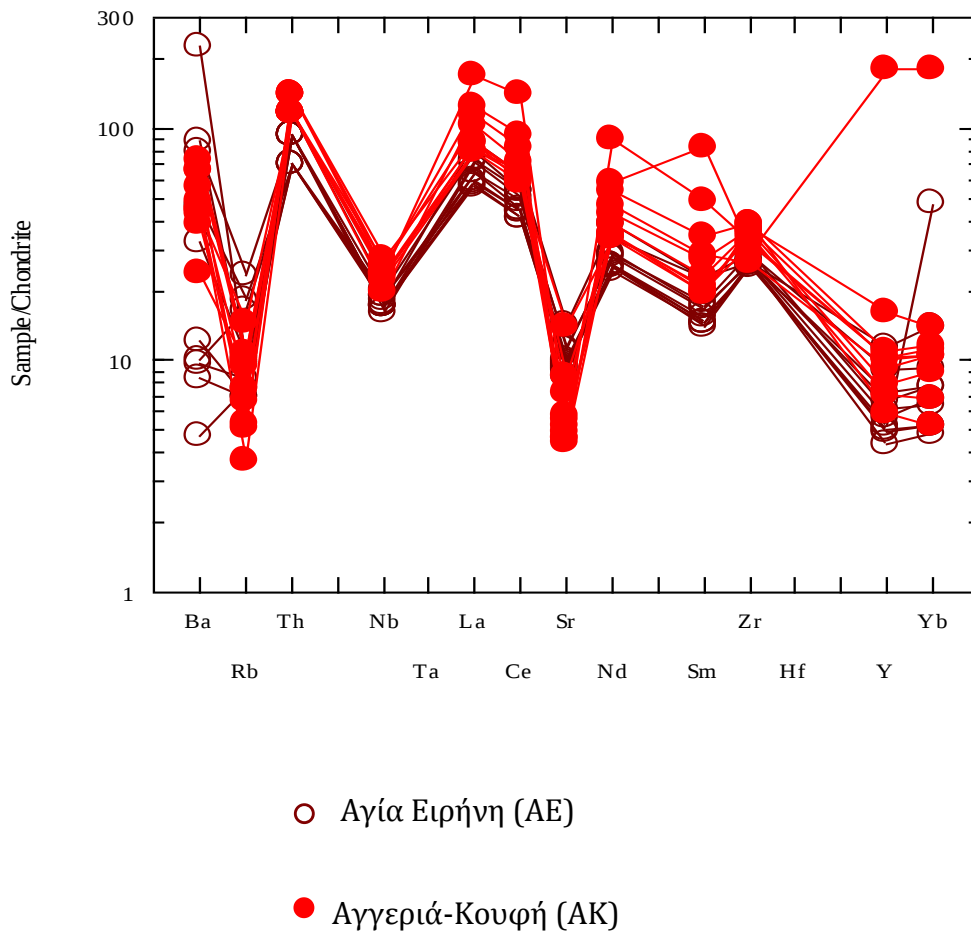
\* ο κύκλος περικλείει δείγματα που δεν ακολουθούν την τάση.

Η χημική σύσταση των μπεντονιτών σχετίζεται άμεσα με τη σύσταση των μητρικών τους πετρωμάτων (Christidis et al., 1995). Για αυτό το λόγο έγινε μια προσπάθεια προσέγγισης της σύστασης των μητρικών πετρωμάτων που εντοπίστηκαν μέσω του διαγράμματος των δυσκίνητων στοιχείων Nb/Y-Zr/TiO<sub>2</sub> (Winchester & Floyd, 1977). Σύμφωνα με το σχήμα 7.14, υπάρχει διαφορά στη σύσταση των πρωτολίθων των δύο προφίλ. Παρατηρείται ότι το μητρικό πέτρωμα του προφίλ της Αγίας Ειρήνης είναι κυρίως ανδεσιτικής προέλευσης, με εξαίρεση ενός δείγματος που τείνει να έχει ρυοδακιτική/δακιτική προέλευση. Όσον αφορά το προφίλ της Αγγελιάς-Κουφής παρουσιάζει πιο όξινη σύσταση σε σχέση με το προφίλ της Αγίας Ειρήνης. Συγκεκριμένα η σύστασή του είναι κυρίως ρυοδακιτική/δακιτική έως τραχυανδεσιτική.



Σχήμα 7.14: Απεικόνιση της σύστασης των μητρικών πετρωμάτων από τα οποία έχουν προέλθει οι μπεντονίτες των δύο προφίλ, με βάση το διάγραμμα Nb/Y-Zr/TiO<sub>2</sub> (Winchester & Floyd, 1977).

Επιπλέον, παρουσιάζεται η κατανομή των ιχνοστοιχείων κανονικοποιημένη ως προς τη σύσταση του Χονδρίτη (σχήμα 7.15). Σύμφωνα με αυτό το διάγραμμα τα κοιτάσματα μπεντονίτη και των δύο προφίλ έχουν χαμηλές συγκεντρώσεις σε Rb, Nb, Sr και Y και σχετικά υψηλές οι συγκεντρώσεις των Th, La, και Ce. Επιπλέον, παρατηρείται ότι συγκεντρώσεις του Ba διαφέρουν από δείγμα σε δείγμα ιδίως για τα δείγματα προερχόμενα από την Αγία Ειρήνη.



Σχήμα 7.15: Διάγραμμα των ιχνοστοιχείων των δειγμάτων μπεντονίτη από τα προφίλ Αγίας Ειρήνης και Αγγεριάς-Κουφής, κανονικοποιημένα ως προς τη σύσταση του Χονδρίτη.

#### **7.4.2.3 ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ**

Η μελέτη της γεωχημείας των σπάνιων γαιών καθώς και των ιχνοστοιχείων μιας σειράς γενετικά συγγενών πετρωμάτων οδηγεί στην κατανόηση της ιστορίας της εξέλιξής τους, ενώ επιπλέον επιτρέπει τη συσχέτισή τους με τα μητρικά πετρώματα.

Οι σπάνιες γαίες έχουν παρόμοιες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Παρά την ομοιότητα που παρουσιάζουν στη χημική τους συμπεριφορά τα στοιχεία αυτά μπορούν να διαχωριστούν μερικώς μεταξύ τους κατά τη διάρκεια των πετρολογικών ή ορυκτολογικών διαδικασιών. Οι σπάνιες γαίες έχουν την τάση να συγκεντρώνονται περισσότερο στις πυριτικές φάσεις παρά στα σουλφίδια (Κορωναίος, 1991).

Όπως φαίνεται από τους πίνακες 7.7 και 7.8 εμφανίζονται σε μικρές ποσότητες στα ορυκτά των εξετασθέντων προφίλ. Επιπλέον, παρατηρείται ότι σε γενικές γραμμές οι συγκεντρώσεις των σπάνιων γαιών είναι μεγαλύτερες στα δείγματα του κοιτάσματος της Αγγελιάς-Κουφής σε σχέση με τα δείγματα της Αγίας Ειρήνης. Στα πλαίσια της μελέτης της συσχέτισης των σπάνιων γαιών των δειγμάτων μπεντονίτη, κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα των Yb και Y ως προς Lu (σχήμα 7.16α και σχήμα 7.16β) και Ge ως προς La (σχήμα 7.16γ). Σε όλα τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται θετική συσχέτιση μεταξύ των χημικών στοιχείων και μάλιστα με πολύ υψηλό συντελεστή συσχέτισης.

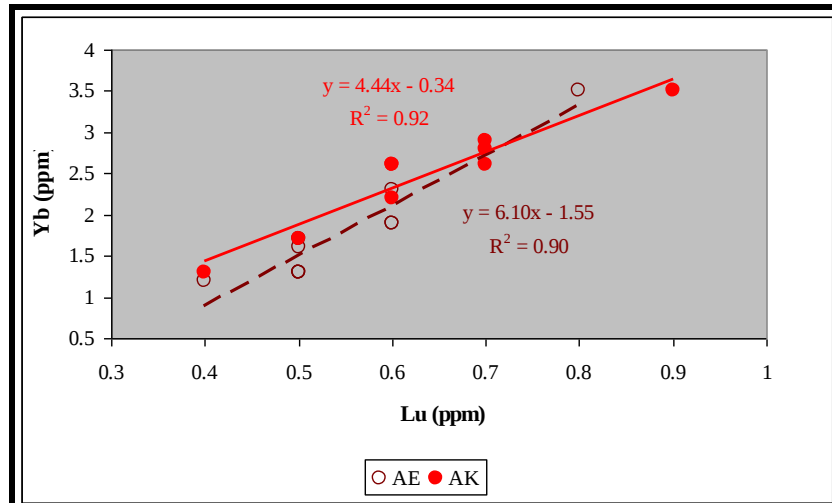
Πίνακας 7.7: Συγκέντρωση σπάνιων γαιών (ppm) σε αντιπροσωπευτικά δείγματα από το κοίτασμα της Αγίας Ειρήνης.

| ΑΔ     | Ce(ppm) | Dy(ppm) | Er(ppm) | Eu(ppm) | Gd(ppm) | Ho(ppm) | La(ppm) | Lu(ppm) | Nd(ppm) | Pr(ppm) | Sm(ppm) | Tb(ppm) | Tm(ppm) | Yb(ppm) |
|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| AE 1.1 | 51,7    | 2,8     | 1,9     | 1,1     | 3,5     | 0,8     | 29,1    | 0,6     | 19,9    | 6       | 3,9     | 0,7     | 0,5     | 1,9     |
| AE2.10 | 60,9    | 3,9     | 2,4     | 1,8     | 4,7     | 0,9     | 32      | 0,6     | 27,8    | 7,4     | 5,3     | 0,9     | 0,6     | 2,3     |
| AE 2.6 | 46,2    | 3       | 1,8     | 1,2     | 3,5     | 0,8     | 23,7    | 0,5     | 20,2    | 5,8     | 4,1     | 0,7     | 0,5     | 1,6     |
| AE 3.3 | 42,1    | 2,3     | 1,4     | 1,3     | 3       | 0,6     | 21,8    | 0,4     | 17,9    | 5,2     | 3,2     | 0,6     | 0,4     | 1,2     |
| AE4.5  | 41,7    | 2,5     | 1,4     | 1,3     | 3,2     | 0,7     | 21,3    | 0,5     | 18,3    | 5       | 3,6     | 0,7     | 0,5     | 1,3     |
| AE5.9  | 48,6    | 3,2     | 2,1     | 1,4     | 3,5     | 0,9     | 26,1    | 0,6     | 20,8    | 5,6     | 4       | 0,8     | 0,5     | 1,9     |
| AE6.4  | 42,8    | 2,4     | 1,5     | 1,1     | 3       | 0,6     | 23,6    | 0,5     | 18      | 5,3     | 3,4     | 0,6     | 0,5     | 1,3     |
| AE7.11 | 39,7    | 2,5     | 1,7     | 1,2     | 2,6     | 0,7     | 21,1    | 0,5     | 17,4    | 4,9     | 3,4     | 0,6     | 0,5     | 1,7     |
| AE 7.7 | 39,8    | 2,5     | 1,4     | 1,2     | 3,1     | 0,6     | 20,5    | 0,5     | 18,4    | 5       | 3,4     | 0,7     | 0,5     | 1,3     |
| AE9.10 | 51,5    | 4,6     | 3,3     | 1,8     | 5       | 1,1     | 26,7    | 0,8     | 23,8    | 6,6     | 5,3     | 1       | 0,8     | 3,5     |

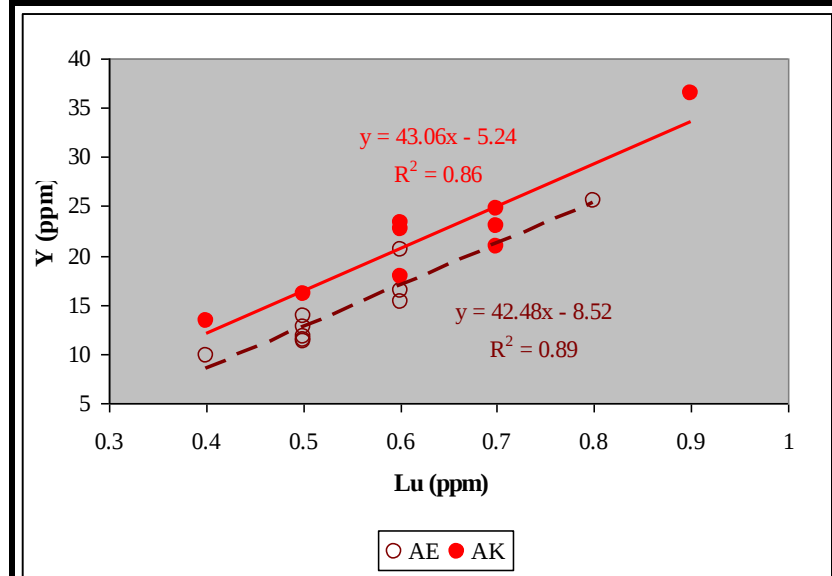
Πίνακας 7.8: Συγκέντρωση σπάνιων γαιών (ppm) σε αντιπροσωπευτικά δείγματα από το κοίτασμα της Αγγελιάς-Κουφής.

| ΑΔ      | Ce(ppm) | Dy(ppm) | Er(ppm) | Eu(ppm) | Gd(ppm) | Ho(ppm) | La(ppm) | Lu(ppm) | Nd(ppm) | Pr(ppm) | Sm(ppm) | Tb(ppm) | Tm(ppm) | Yb(ppm) |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| AK 1.11 | 68,2    | 4,1     | 2,6     | 1,6     | 4,9     | 1       | 38,3    | 0,6     | 27,7    | 7,7     | 5,4     | 1       | 0,6     | 2,6     |
| AK 1.1  | 56,4    | 3,2     | 2       | 1,4     | 3,9     | 0,9     | 29,1    | 0,6     | 23,7    | 6,8     | 4,6     | 0,8     | 0,6     | 2,2     |
| AK 1.6  | 78,4    | 4,1     | 2,4     | 1,7     | 5,9     | 1       | 42,1    | 0,7     | 33,4    | 9,1     | 6,6     | 0,9     | 0,6     | 2,6     |
| AK 2.9  | 89,4    | 5,6     | 2,8     | 2,4     | 6,9     | 1,2     | 46,1    | 0,7     | 38,4    | 10,6    | 8       | 1,2     | 0,6     | 2,9     |
| AK 3.3  | 60,5    | 4,2     | 2,6     | 1,6     | 4,3     | 1,1     | 31,9    | 0,7     | 25      | 7,1     | 4,7     | 0,9     | 0,7     | 2,8     |
| AK 4.6  | 56,6    | 3,2     | 1,9     | 1,4     | 3,7     | 0,8     | 31,8    | 0,5     | 24,5    | 6,8     | 4,9     | 0,8     | 0,5     | 1,7     |
| AK 5.8  | 134,4   | 5,8     | 2,8     | 3,6     | 8,5     | 1,3     | 61,6    | 0,6     | 63,4    | 16,7    | 11,2    | 1,4     | 0,7     | 2,6     |
| AK 7.11 | 62,6    | 5,3     | 3,6     | 2       | 5,9     | 1,4     | 29,5    | 0,9     | 30,8    | 7,7     | 6,4     | 1,1     | 0,8     | 3,5     |
| AK 7.2  | 60,2    | 2,8     | 1,5     | 1,3     | 3,8     | 0,7     | 32,1    | 0,4     | 24,9    | 7,4     | 4,5     | 0,7     | 0,5     | 1,3     |
| AK 7.6  | 60,2    | 55,9    | 40,8    | 7,6     | 39,3    | 13      | 29,8    | 7,5     | 41,5    | 8,7     | 19,2    | 8,2     | 6,8     | 44,5    |

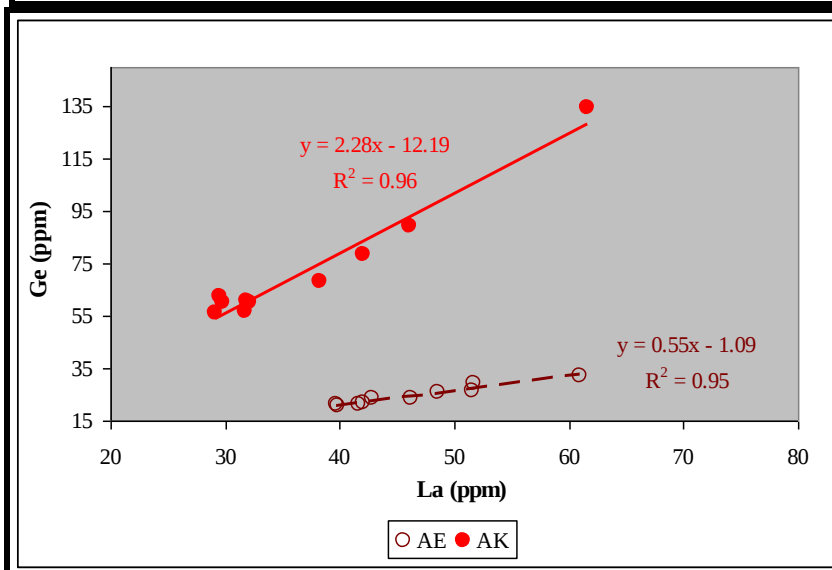
α



β

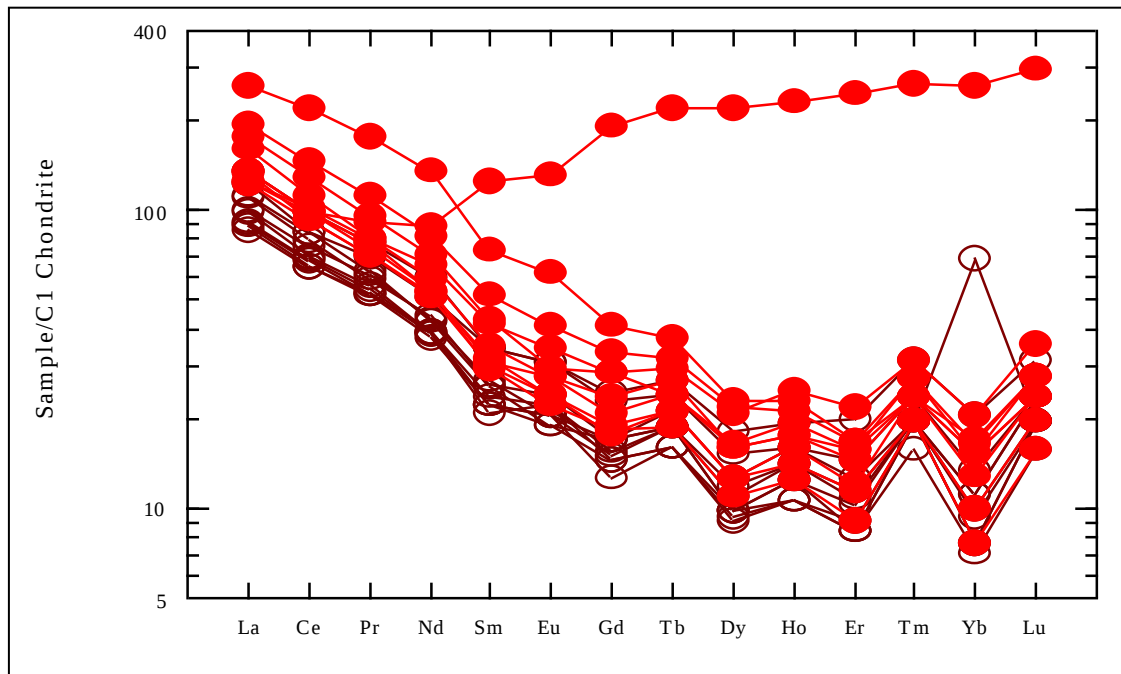


γ



Σχήμα 7.16\*: Προβολή των σπάνιων γαιών Yb και Y ως προς Lu (α-β), Ge ως προς La (γ) για δείγματα μπεντονίτη των εξεταζόμενων προφίλ.

Από τις κατανομές των σπάνιων γαιών κανονικοποιημένες ως προς τη σύσταση του χονδρίτη C1 (σχήμα 7.17) προκύπτει ότι τα δείγματα από το προφίλ της Αγγελιάς-Κουφής έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σπάνιες γαίες σε σχέση με τα δείγματα της Αγίας Ειρήνης. Επιπλέον, παρατηρείται ότι οι ελαφριές σπάνιες γαίες (LREE) δηλαδή τα στοιχεία από La έως Nd, τα οποία παρουσιάζουν μικρότερους ατομικούς αριθμούς και μικρότερα ατομικά βάρη είναι πιο εμπλουτισμένες από τα στοιχεία Tb έως Lu, τα οποία χαρακτηρίζονται έως βαριές σπάνιες γαίες (HREE) με μεγαλύτερους ατομικούς αριθμούς και ατομικά βάρη. Το δείγμα AK 7.6 δεν ακολουθεί τη γενική τάση και χαρακτηρίζεται από σημαντικό εμπλουτισμό σε βαριές σπάνιες γαίες.



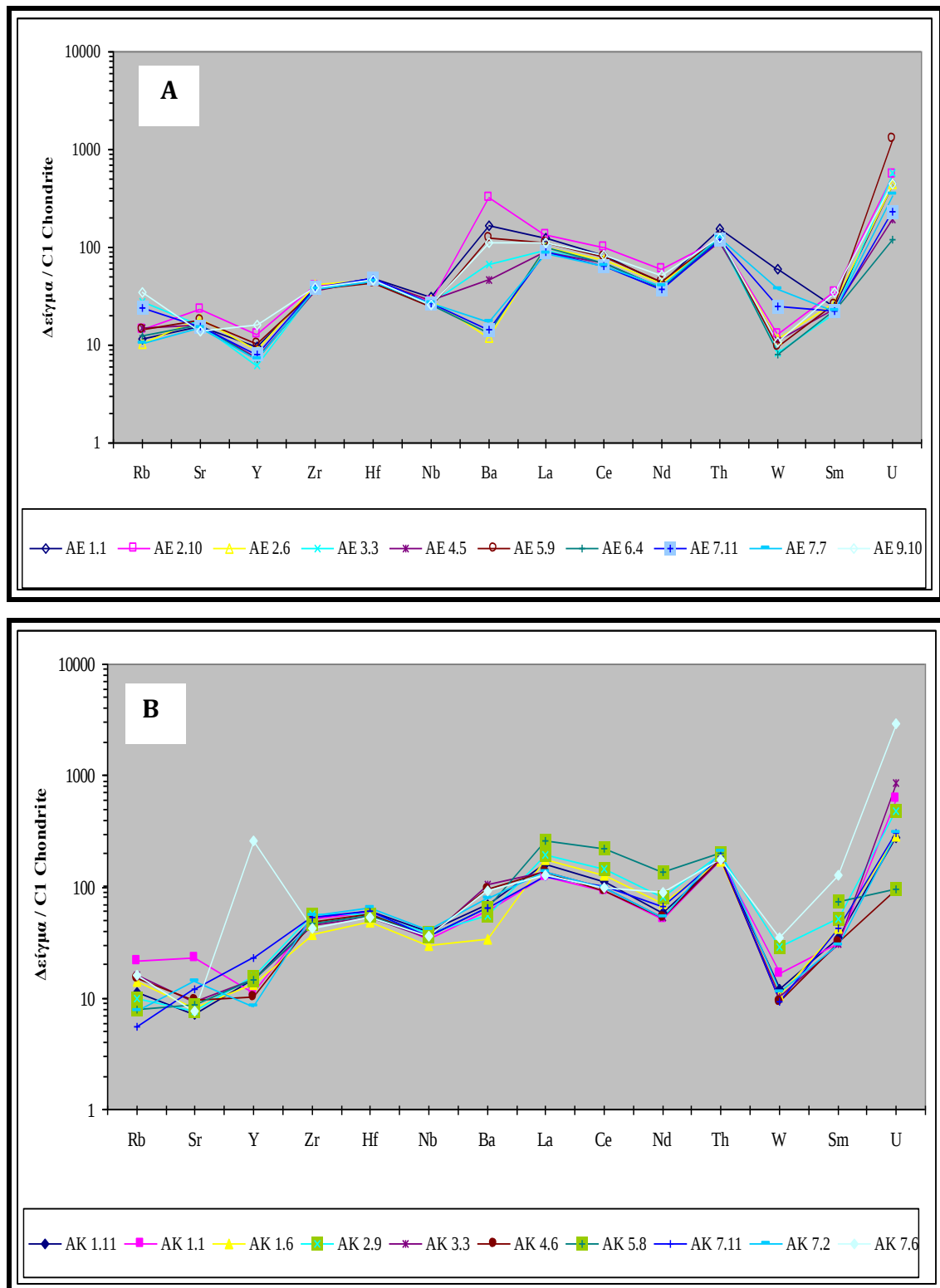
○ Αγία Ειρήνη (ΑΕ)

● Αγγελιά-Κουφή (ΑΚ)

Σχήμα 7.17: Διάγραμμα των συγκεντρώσεων των σπάνιων γαιών των δειγμάτων μπεντονίτη από τα προφίλ Αγίας Ειρήνης και Αγγελιά-Κουφή, κανονικοποιημένων ως προς το χονδρίτη C1.

Οι δύο κυριότερες διεργασίες διαφοροποίησης, που μπορούν να δημιουργήσουν ένα ευρύ φάσμα συστάσεων σε μια σειρά πυριγενών πετρωμάτων, είναι η κλασματική κρυστάλλωση και η μερική τήξη. Ο πιο ασφαλής δείκτης για να διαπιστωθεί ποια από τις δύο διεργασίες προκάλεσε τη δημιουργία των πετρωμάτων είναι η μελέτη των στοιχείων που χαρακτηρίζονται ως συμβατά (compatible elements) και ασύμβατα στοιχεία (incompatible elements), αντίστοιχα. Ο χαρακτηρισμός αυτός στηρίζεται στην κατανομή ενός στοιχείου ανάμεσα στις δύο φάσεις (τήγμα – ορυκτή φάση). Η κατανομή αυτή ποσοτικοποιείται με το συντελεστή κατανομής του Nernst  $K_d = C_S/C_L$  όπου  $C_S$  η συγκέντρωση του στοιχείου στην ορυκτή φάση και  $C_L$  η συγκέντρωση του στοιχείου στο τήγμα (Rollinson, 1993, Brownlow, 1996). Από την παραπάνω σχέση προκύπτει ότι τα στοιχεία που έχουν  $K_d > 1$  χαρακτηρίζονται ως συμβατά ενώ τα ασυμβίβαστα ή ασύμβατα στοιχεία έχουν  $K_d < 1$ , κατά την πορεία των δύο διεργασιών διαφοροποίησης. Ως γενικός κανόνας ισχύει ότι τα ασύμβατα στοιχεία (π.χ Sr, Ba, Rb) είναι ευκίνητα ενώ στα στοιχεία υψηλού ιοντικού δυναμικού (π.χ Ta, Sc) είναι δυσκίνητα (Pearce, 1983).

Στα υπό μελέτη δείγματα μπεντονίτη των δύο προφίλ, κανονικοποιήθηκαν οι συγκεντρώσεις των ασύμβατων στοιχείων ως προς τη σύσταση του χονδρίτη C1 και παρατηρήθηκαν ορισμένες διαφοροποιήσεις στις συγκεντρώσεις τους. Συγκεκριμένα, στα δείγματα μπεντονίτη προερχόμενα από το κοίτασμα της Αγίας Ειρήνης (σχήμα 7.18A) παρατηρείται μια σχετικά μεγάλη διασπορά των συγκεντρώσεων του Ba, W, και U από δείγμα σε δείγμα. Τα στοιχεία Rb, Y, Sr, Nd και Ce εμφανίζουν μικρότερη διασπορά, ενώ οι συγκεντρώσεις των στοιχείων του Zr, Hf, Sm και Nb δε διαφοροποιούνται μεταξύ των δειγμάτων. Στα δείγματα του κοιτάσματος της Αγγεριάς-Κουφής (σχήμα 7.18B), εντοπίζονται σημαντικές διαφορές στις συγκεντρώσεις των στοιχείων W, U, Sm και Sr, μικρότερες στις συγκεντρώσεις των στοιχείων Ba, Rb και Y (εξαιρείται το δείγμα AK 7.6), La, Ce, Nd, ενώ για τα στοιχεία Zr, Hf, Nb, Th οι μετρούμενες συγκεντρώσεις δε διαφοροποιούνται ουσιαστικά μεταξύ των δειγμάτων.



Σχήμα 7.18: Διάγραμμα των ασύμβατων χημικών στοιχείων των δειγμάτων μπεντονίτη των προφίλ: Α) Αγία Ειρήνη και Β) Αγγεριά-Κουφή αντίστοιχα, κανονικοποιημένο ως προς τη σύσταση του C1 Χονδρίτη.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8<sup>ο</sup>: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΤΥΠΟΥ ΦΚΔ**

### **8.1 ΓΕΝΙΚΑ**

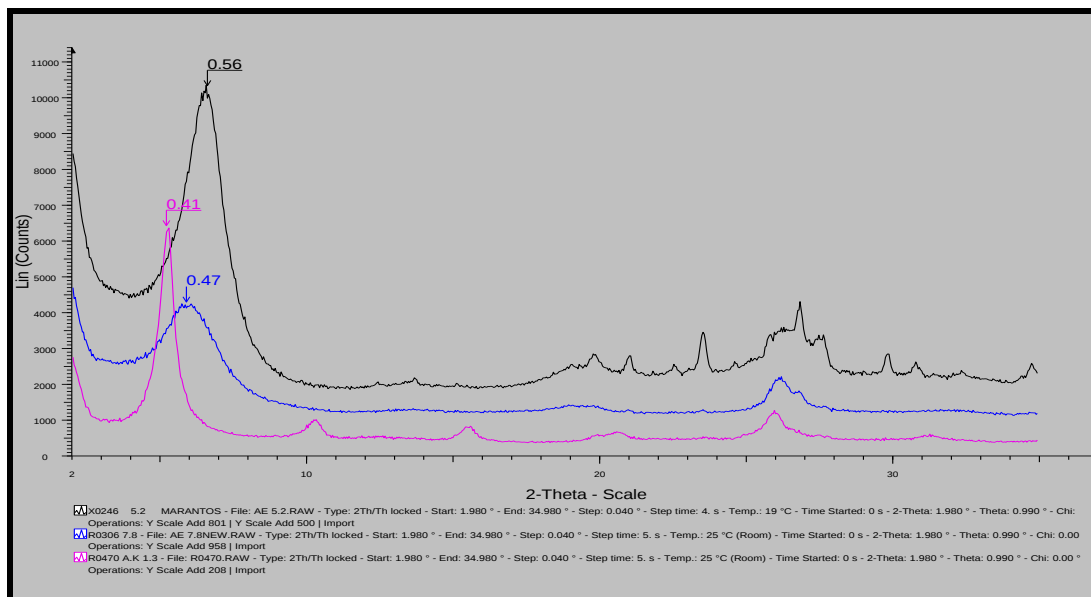
Το φορτίο κρυσταλλικής δομής (ΦΚΔ) όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο είναι το έλλειμα φορτίου που προκαλείται από αντικαταστάσεις στο πλέγμα των ορυκτών, το οποίο εξισορροπείται από πλήρως ανταλλάξιμα κατιόντα ή από δεσμευμένα στοιχεία και αποτελεί ίσως τη πιο σημαντική ιδιότητα γιατί επηρεάζει φυσικές και χημικές ιδιότητες των σμεκτιτών και κατ' επέκταση τις βιομηχανικές εφαρμογές του. Μάλιστα η συμπεριφορά του μπεντονίτη ποικίλει ανάλογα με το ΦΚΔ λόγω χάριν στις κολλοειδείς ιδιότητες. Παρά ταύτα, μέχρι το 2006 δεν υπήρχε σαφής διαχωρισμός των σμεκτιτών ανάλογα με το ΦΚΔ και με αφορμή το συγκεκριμένο γεγονός οι Christidis et al. (2006) πρότειναν μια μέθοδο διαχωρισμού των διοκταεδρικών σμεκτιτών που είναι πλούσιοι σε αργίλιο. Σύμφωνα με τους παραπάνω συγγραφείς η διάκριση των σμεκτιτών με βάση το φορτίο κρυσταλλικής δομής (ΦΚΔ) ανά μισή κυψελίδα (rhfu) είναι ως εξής: α) σμεκτίτες **χαμηλού ΦΚΔ** με  $\Phi\text{ΚΔ} < 0.42$  rhfu (ή 0.36 rhfu για τους σμεκτίτες με τετραεδρικό φορτίο) με θέση της πρώτης βασικής ανάκλασης (μετά από κορεσμό με K και διόγκωση σε ατμούς αιθυλενογλυκόλης) από d(001) 16.6 Å έως 17.1 Å, β) σμεκτίτες **υψηλού ΦΚΔ** με  $\Phi\text{ΚΔ} > 0.48$  rhfu (0.42 rhfu για τους σμεκτίτες με τετραεδρικό φορτίο) με εμφάνιση της πρώτης βασικής ανάκλασης περίπου στα 14.0 Å και της τρίτης d(003) στα 4.6 – 4.7 Å και γ) σμεκτίτες με **ενδιάμεσο ΦΚΔ**, μεταξύ 0.425 και 0.475 rhfu (ή μεταξύ 0.365 και 0.415 για τους σμεκτίτες με τετραεδρικό φορτίο) με εμφάνιση της πρώτης βασικής ανάκλασης στα 16.0 Å έως 16.6 Å.

Η νέα αυτή μέθοδος στηρίζεται στην παραπάνω διάκριση των σμεκτιτών είναι σχετικά γρήγορη και οικονομικά συμφέρουσα και έχει γίνει αποδεκτή από τη διεθνή επιστημονική κοινότητα. Το πρόγραμμα Layer Charge αναμφισβήτητα προσδιορίζει τις τιμές του ΦΚΔ καθώς και την ετερογένειά του, με τη μόνη διαφορά ότι η ακρίβεια της μεθόδου επηρεάζεται από τη θέση του ΦΚΔ. Συγκεκριμένα το ΦΚΔ σμεκτιτών που έχουν τετραεδρικό φορτίο (βειδελλίτης ή νοντρονίτης) υπερεκτιμάται με αποτέλεσμα να χρειάζεται διόρθωση. Η διόρθωση

αυτή επιτυγχάνεται με την γραμμική εξίσωση  $y=0.92x+0.11$ , όπου  $y$  είναι το μετρούμενο φορτίο και  $x$  είναι το πραγματικό φορτίο των σμεκτιτών.

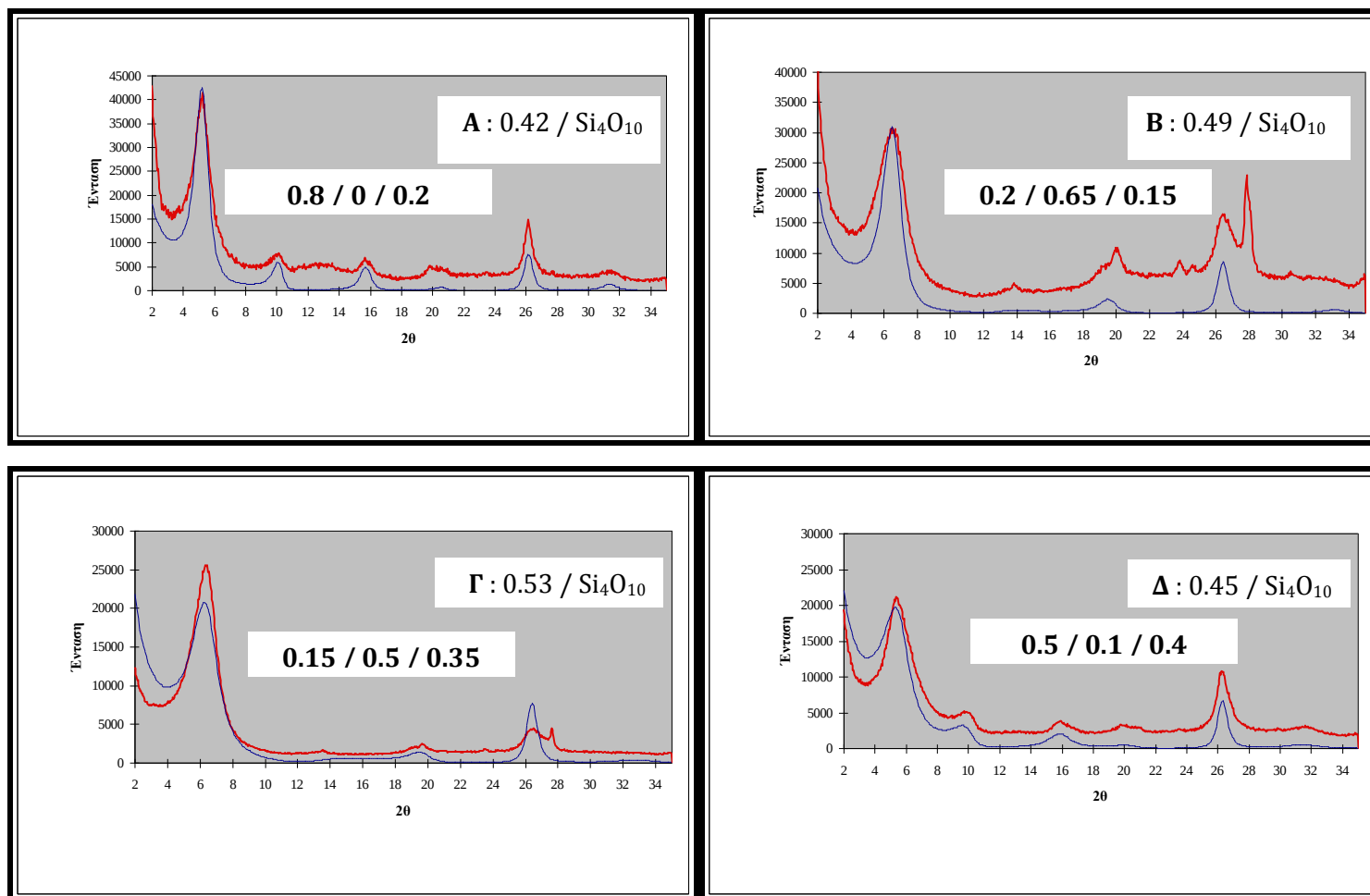
### **8.1.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΦΚΔ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ LAYER CHARGE**

Ο προσδιορισμός του μεγέθους του φορτίου κρυσταλλικής δομής και της κατανομής του φορτίου κρυσταλλικής δομής σμεκτιτών στα κοιτάσματα μπεντονιτών της Αγίας Ειρήνης και της Αγγεριάς-Κουφής αντίστοιχα, πραγματοποιήθηκε με το πρόγραμμα Layer Charge, χρησιμοποιώντας προσανατολισμένα δείγματα αργιλικών κλασμάτων. Το πρόγραμμα όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο έχει τη δυνατότητα να επιλέγει το κατάλληλο διάγραμμα που βρίσκεται στη βιβλιοθήκη του και έπειτα να ελαχιστοποιεί το άθροισμα των τετραγώνων των διαφορών μεταξύ: α) των 6 πρώτων βασικών (001) ανακλάσεων του πειραματικού και του θεωρητικού (υπολογισμένου) διαγράμματος ή/και β) του ολικού πειραματικού και θεωρητικού διαγράμματος, στα οποία οι πειραματικές και θεωρητικές εντάσεις των ανακλάσεων έχουν κανονικοποιηθεί ως προς την πιο έντονη ανάκλαση. Το πρόγραμμα στη συνέχεια προσδιορίζει την αναλογία των στρωμάτων  $17.1\text{\AA} / 13.5\text{\AA} / 9.98\text{\AA}$ , δηλαδή την ετερογένεια του ΦΚΔ και υπολογίζει το ολικό ΦΚΔ. Ενδεικτικά ακτινοδιαγράμματα, K-σμεκτιτών διαφορετικού φορτίου παρουσιάζονται στο σχήμα 8.1, ενώ τα ακτινοδιαγράμματα των υπολοίπων αναλυθέντων δειγμάτων σμεκτίτη παρουσιάζονται στο Παράρτημα VI. Μια γενική παρατήρηση που προκύπτει μελετώντας το παρακάτω σχήμα είναι ότι η πρώτη βασική ανάκλαση (001) μετατοπίζεται προς μεγαλύτερες γωνίες  $2\theta$  όσο αυξάνεται το ΦΚΔ.



Σχήμα 8.1: Αντιπροσωπευτικά προσανατολισμένα ακτινοδιαγράμματα Κ-σμεκτιτών διαφορετικού φορτίου.

Η μέθοδος στηρίζεται αποκλειστικά στη σύγκριση ακτινοδιαγραμμάτων σμεκτιτών που έχουν κορεστεί με κάλιο και διογκωθεί σε περιβάλλον αιθυλενογλυκόλης (κόκκινο διάγραμμα) με πρότυπα διαγράμματα XRD (μπλε διάγραμμα). Ενδεικτικά, στο σχήμα 8.2 παρουσιάζεται η ταύτιση μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού διαγράμματος XRD μερικών εξεταζόμενων δειγμάτων σμεκτίτη με διαφορετικό φορτίο και διαφορετικές αναλογίες χαμηλών/ενδιάμεσων/υψηλών στρωμάτων σμεκτίτη. Πολλές φορές τα δείγματα στα 2μm δεν περιείχαν καθαρό σμεκτίτη αλλά μικρές ποσότητες προσμίξεων πλαγιόκλαστου, καολινίτη, καλιούχου αστρίου (υψισανιδίνου). Αυτό ακριβώς φαίνεται ξεκάθαρα στο σχήμα 8.2B-Γ, χωρίς όμως να επηρεάζεται ο προσδιορισμός του φορτίου.



Σχήμα 8.2 Α-Δ: Ταύτιση πειραματικού-θεωρητικού ακτινοδιαγράμματος με το πρόγραμμα Layer Charge για σμεκτίτες διαφορετικού φορτίου και διαφορετικών αναλογιών στρωμάτων 17.1Å /13.5Å /9.98Å.

Η μέθοδος εφαρμόστηκε σε 75 δείγματα αργιλικού κλάσματος των 2μm μπεντονίτη από το προφίλ της Αγίας Ειρήνης και σε 70 δείγματα αργιλικού κλάσματος 2μm προερχόμενα από το προφίλ της Αγγεριάς-Κουφής. Η λεπτομερής περιγραφή της προετοιμασίας των δειγμάτων γίνεται στο Παράρτημα ΙΙΙ. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή της προτεινόμενης μεθόδου για τα δείγματα της Αγίας Ειρήνης παρουσιάζονται στον πίνακα 8.1, ενώ για τα δείγματα της Αγγεριάς-Κουφής στον πίνακα 8.2.

Στη συνέχεια έγινε επεξεργασία των αποτελεσμάτων με τη βοήθεια του λογισμικού προγράμματος TRNSFRM3, στο οποίο εισήχθησαν τα μετρούμενα μεγέθη και προέκυψε δισδιάστατη μεταβολή τους των δύο υπό μελέτη προφίλ (σχήματα 8.3 – 8.8). Συγκεκριμένα, στο σχήμα 8.3 παρουσιάζεται η κατανομή του ολικού ΦΚΔ για το προφίλ της Αγίας Ειρήνης. Το δυτικό τμήμα της τομής περιέχει σμεκτίτες με φορτίο κρυσταλλικής δομής μεγαλύτερο από 0.50 φορτία /  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$  (μισή κυψελίδα ή rhfu). Ο πυρήνας που προκύπτει από τα δείγματα σμεκτίτη με υψηλό φορτίο ακολουθείται από μία στενή ζώνη, η οποία περιέχει σμεκτίτες με φορτίο μικρότερο από 0.425 φορτία /  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$  (τυπικός σμεκτίτης χαμηλού φορτίου). Τέλος, στο κέντρο και στα ανατολικά τμήματα του προφίλ εμφανίζονται σμεκτίτες με ενδιάμεσο φορτίο (0.43 – 0.47 φορτία /  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$ ). Αυτή η ανωμαλία υψηλού φορτίου που παρατηρείται στην τομή αποδίδεται σε μεταγενέστερες υδροθερμικές διαδικασίες. Στο σχήμα 8.6 παρουσιάζεται η κατανομή ολικού φορτίου στην κατακόρυφη τομή του ορυχείου της Αγγεριάς-Κουφής. Παρατηρείται σταδιακή αύξηση του φορτίου από τα κατώτερα προς τα ανώτερα τμήματα της τομής. Η κατανομή φορτίου αυτού του τύπου πιστεύεται ότι συνδέεται με τη γένεση του κοιτάσματος. Εν συνεχεία παρουσιάζεται η ανομοιογένεια του ΦΚΔ, η οποία εκφράζεται σε σχετικά ποσοστά των τριών τύπων στρωμάτων. Συγκεκριμένα, στο σχήμα 8.4 απεικονίζεται η κατανομή των στρωμάτων χαμηλού φορτίου (17.1Å) στο προφίλ της Αγίας Ειρήνης, σύμφωνα με το οποίο στον πυρήνα υψηλού φορτίου του δυτικού τμήματος του προφίλ, το ποσοστό χαμηλών φορτίων στο σμεκτίτη δεν ξεπερνά το 45%. Στο κέντρο και στο ανατολικό τμήμα του προφίλ το ποσοστό των στρωμάτων χαμηλού φορτίου αυξάνεται και ανέρχεται σε 75% - 80%. Σε αντίθεση, η εμφάνιση των υψηλών φορτίων (9.98Å) έχει αντίστροφη τάση κατά μήκος της τομής, σε σχέση

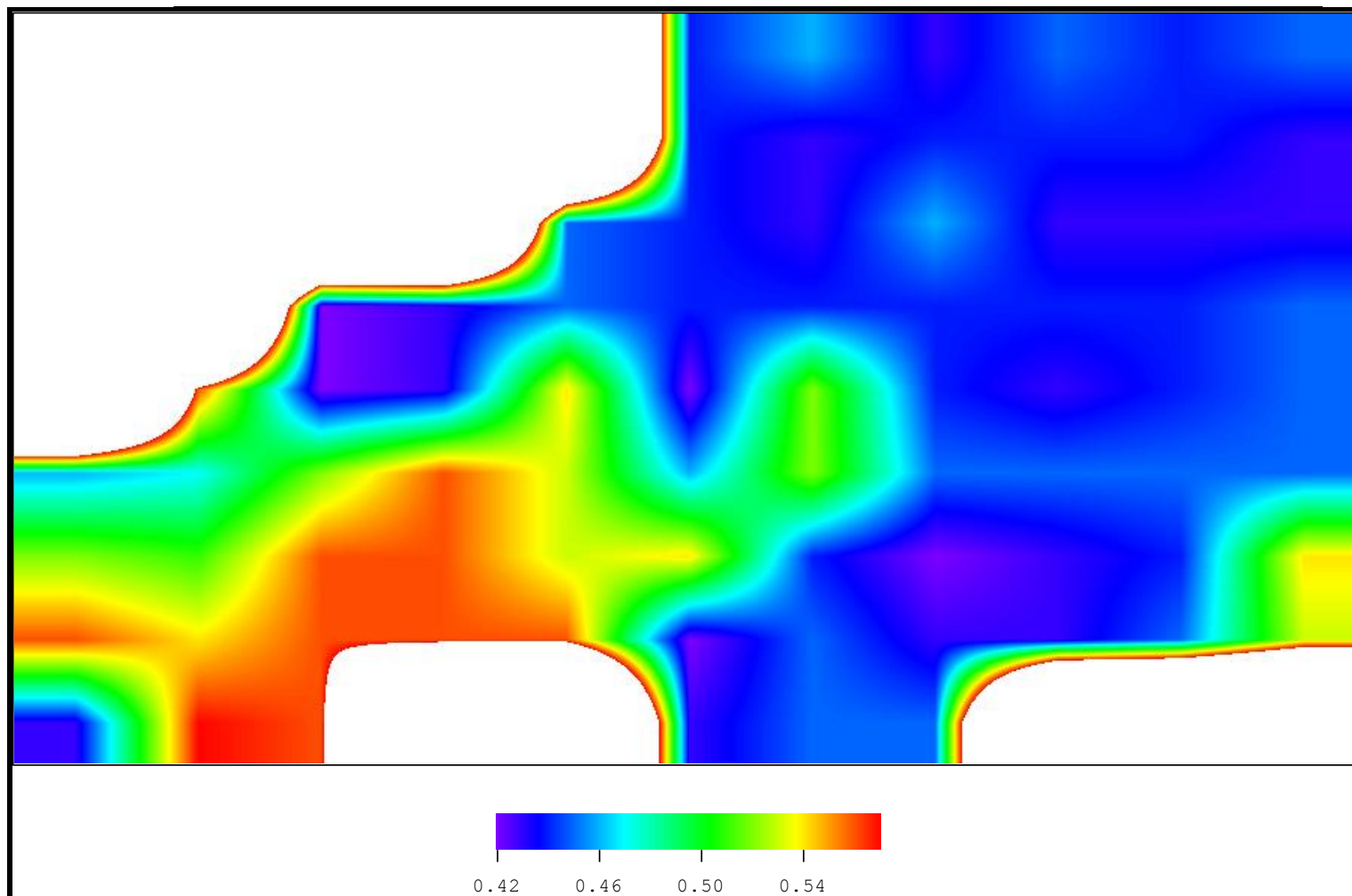
με αυτή των χαμηλών φορτίων από δυτικά προς τα ανατολικά του κοιτάσματος (σχήμα 8.5). Αναλυτικότερα, οι σμεκτίτες στον πυρήνα υψηλού φορτίου αποτελούνται κυρίως από στρώματα υψηλού φορτίου σε ποσοστό που κυμαίνεται στο 45% με ελάττωση προς τα ανατολικά. Όσο αφορά στην ετερογένεια του φορτίου κρυσταλλικής δομής των σμεκτιτών του προφίλ της Αγγελιάς-Κουφής, παρατηρείται μια πιο ομαλή διαφοροποίηση στα ποσοστά των διαφόρων τύπων στρωμάτων σε σχέση με τα δείγματα του προφίλ της Αγίας Ειρήνης. Όπως παρατηρείται στο σχήμα 8.7, οι τέσσερις βαθμίδες στα κατώτερα τμήματα του κοιτάσματος της Αγγελιάς-Κουφής περιέχουν κυρίως σμεκτίτες με στρώματα χαμηλού φορτίου σε ποσοστό 55% έως 80%, ενώ στις ανώτερες βαθμίδες εντοπίστηκαν δείγματα σμεκτιτών με χαμηλό ποσοστό στρωμάτων χαμηλού φορτίου έως 15%. Τέλος, τα δείγματα του συγκεκριμένου προφίλ παρουσιάζουν ποσοστό στρωμάτων υψηλού φορτίου που κυμαίνεται από 15% έως 45% και είναι διάσπαρτα στο κοίτασμα (σχήμα 8.8).

Πίνακας 8.1: Κατανομή φορτίου / Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub> και αναλογίας στρωμάτων διαφορετικού φορτίου (ετερογένεια φορτίου), για τα δείγματα σμεκτίτη από το προφίλ της Αγίας Ειρήνης.

| ΑΔ      | Φορτίο/Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> | 17.1 Å/13.5 Å/9.98 Å | ΑΔ      | Φορτίο/Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> | 17.1 Å/13.5 Å/9.98 Å | ΑΔ      | Φορτίο/Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> | 17.1 Å/13.5 Å/9.98 Å |
|---------|----------------------------------------|----------------------|---------|----------------------------------------|----------------------|---------|----------------------------------------|----------------------|
| ΑΕ 1.1  | 0.43±0.02                              | 0.75/0/0.25          | ΑΕ 4.1  | 0.46±0.02                              | 0.45/0.1/0.45        | ΑΕ 6.10 | 0.44±0.02                              | 0.35/0.4/0.25        |
| ΑΕ 1.2  | 0.57±0.02                              | 0.2/0.3/0.5          | ΑΕ 4.2  | 0.47±0.02                              | 0.3/0.35/0.35        | ΑΕ 6.11 | 0.45±0.02                              | 0.6/0/0.4            |
| ΑΕ 1.3  | 0.56±0.02                              | 0.2/0.35/0.45        | ΑΕ 4.3  | 0.52±0.02                              | 0.35/0.3/0.35        | ΑΕ 7.5  | 0.45±0.02                              | 0.6/0/0.4            |
| ΑΕ 1.6  | 0.43±0.02                              | 0.45/0.4/0.15        | ΑΕ 4.4  | 0.56±0.02                              | 0.2/0.35/0.45        | ΑΕ 7.6  | 0.45±0.02                              | 0.5/0.1/0.4          |
| ΑΕ 1.7  | 0.45±0.02                              | 0.25/0.5/0.25        | ΑΕ 4.5  | 0.53±0.02                              | 0.25/0.4/0.35        | ΑΕ 7.7  | 0.43±0.02                              | 0.6/0.2/0.2          |
| ΑΕ 1.8  | 0.45±0.02                              | 0.25/0.5/0.25        | ΑΕ 4.6  | 0.46±0.02                              | 0.5/0.05/0.45        | ΑΕ 7.8  | 0.46±0.02                              | 0.3/0.35/0.35        |
| ΑΕ 2.1  | 0.56±0.02                              | 0.2/0.35/0.45        | ΑΕ 4.7  | 0.52±0.02                              | 0.35/0.3/0.35        | ΑΕ 7.9  | 0.43±0.02                              | 0.7/0.05/0.25        |
| ΑΕ 2.2  | 0.54±0.02                              | 0.2/0.4/0.4          | ΑΕ 4.8  | 0.45±0.02                              | 0.55/0.1/0.35        | ΑΕ 7.10 | 0.43±0.02                              | 0.6/0.2/0.2          |
| ΑΕ 2.3  | 0.56±0.02                              | 0.2/0.35/0.45        | ΑΕ 4.9  | 0.45±0.02                              | 0.5/0.1/0.4          | ΑΕ 7.11 | 0.43±0.02                              | 0.6/0.2/0.2          |
| ΑΕ 2.4  | 0.56±0.02                              | 0.2/0.35/0.45        | ΑΕ 4.10 | 0.45±0.02                              | 0.55/0.1/0.35        | ΑΕ 8.6  | 0.44±0.02                              | 0.6/0.1/0.3          |
| ΑΕ 2.5  | 0.56±0.02                              | 0.2/0.35/0.46        | ΑΕ 5.2  | 0.56±0.02                              | 0.15/0.4/0.45        | ΑΕ 8.7  | 0.43±0.02                              | 0.5/0.35/0.15        |
| ΑΕ 2.6  | 0.42±0.02                              | 0.65/0.2/0.15        | ΑΕ 5.3  | 0.42±0.02                              | 0.7/0.1/0.2          | ΑΕ 8.8  | 0.44±0.02                              | 0.6/0.1/0.3          |
| ΑΕ 2.7  | 0.45±0.02                              | 0.6/0/0.4            | ΑΕ 5.4  | 0.43±0.02                              | 0.75/0/0.25          | ΑΕ 8.9  | 0.44±0.02                              | 0.5/0.25/0.25        |
| ΑΕ 2.8  | 0.43±0.02                              | 0.6/0.15/0.25        | ΑΕ 5.5  | 0.54±0.02                              | 0.2/0.4/0.4          | ΑΕ 8.10 | 0.44±0.02                              | 0.5/0.2/0.3          |
| ΑΕ 2.9  | 0.43±0.02                              | 0.5/0.3/0.2          | ΑΕ 5.6  | 0.42±0.02                              | 0.55/0.3/0.15        | ΑΕ 8.11 | 0.43±0.02                              | 0.6/0.15/0.25        |
| ΑΕ 2.10 | 0.45±0.02                              | 0.5/0.1/0.4          | ΑΕ 5.7  | 0.52±0.02                              | 0.35/0.3/0.35        | ΑΕ 9.6  | 0.44±0.02                              | 0.4/0.35/0.25        |
| ΑΕ 2.11 | 0.53±0.02                              | 0.15/0.5/0.35        | ΑΕ 5.8  | 0.44±0.02                              | 0.6/0.1/0.3          | ΑΕ 9.7  | 0.46±0.02                              | 0.45/0.1/0.45        |
| ΑΕ 3.1  | 0.42±0.02                              | 0.75/0.1/0.15        | ΑΕ 5.9  | 0.43±0.02                              | 0.7/0.05/0.25        | ΑΕ 9.8  | 0.43±0.02                              | 0.75/0/0.25          |
| ΑΕ 3.2  | 0.51±0.02                              | 0.2/0.5/0.3          | ΑΕ 5.10 | 0.44±0.02                              | 0.55/0.2/0.25        | ΑΕ 9.9  | 0.45±0.02                              | 0.6/0/0.4            |
| ΑΕ 3.3  | 0.56±0.02                              | 0.15/0.4/0.45        | ΑΕ 5.11 | 0.45±0.02                              | 0.5/0.1/0.4          | ΑΕ 9.10 | 0.44±0.02                              | 0.5/0.2/0.3          |
| ΑΕ 3.5  | 0.53±0.02                              | 0.2//0.45/0.35       | ΑΕ 6.4  | 0.42±0.02                              | 0.8/0/0.2            | ΑΕ 9.11 | 0.45±0.02                              | 0.55/0.1/0.35        |
| ΑΕ 3.6  | 0.54±0.02                              | 0.2/0.4/0.4          | ΑΕ 6.5  | 0.43±0.02                              | 0.75/0/0.25          |         |                                        |                      |
| ΑΕ 3.7  | 0.44±0.02                              | 0.35/0.4/0.25        | ΑΕ 6.6  | 0.45±0.02                              | 0.35/0.3/0.35        |         |                                        |                      |
| ΑΕ 3.8  | 0.42±0.02                              | 0.75/0.1/0.15        | ΑΕ 6.7  | 0.44±0.02                              | 0.55/0.2/0.25        |         |                                        |                      |
| ΑΕ 3.9  | 0.43±0.02                              | 0.6/0.15/0.25        | ΑΕ 6.8  | 0.44±0.02                              | 0.55/0.2/0.25        |         |                                        |                      |
| ΑΕ 3.11 | 0.54±0.02                              | 0.3/0.3/0.4          | ΑΕ 6.9  | 0.44±0.02                              | 0.55/0.2/0.25        |         |                                        |                      |

ΔΒΔ

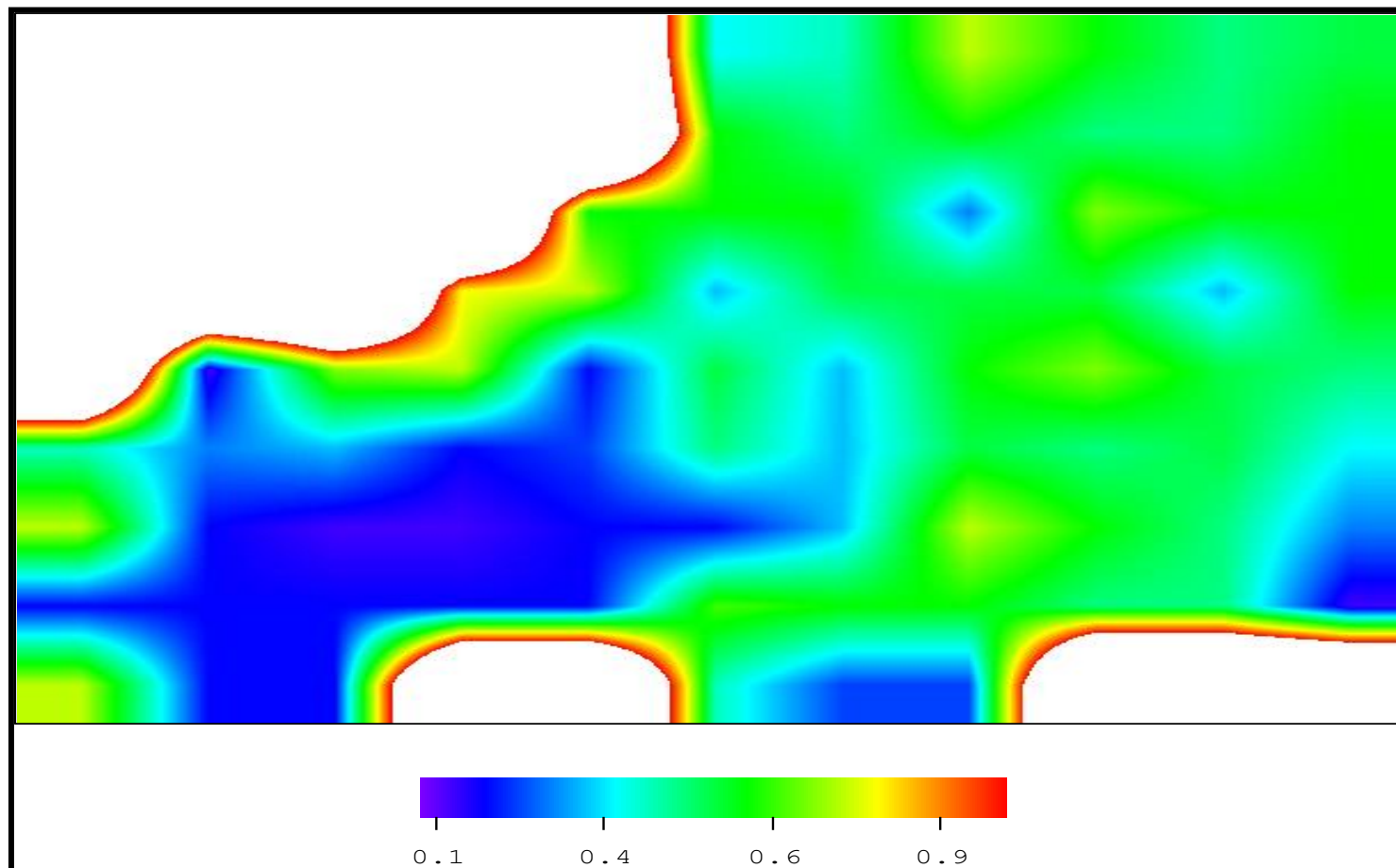
ΑΝΑ



Σχήμα 8.3: Κατανομή ολικού φορτίου στο προφίλ της Αγίας Ειρήνης.

ΔΒΔ

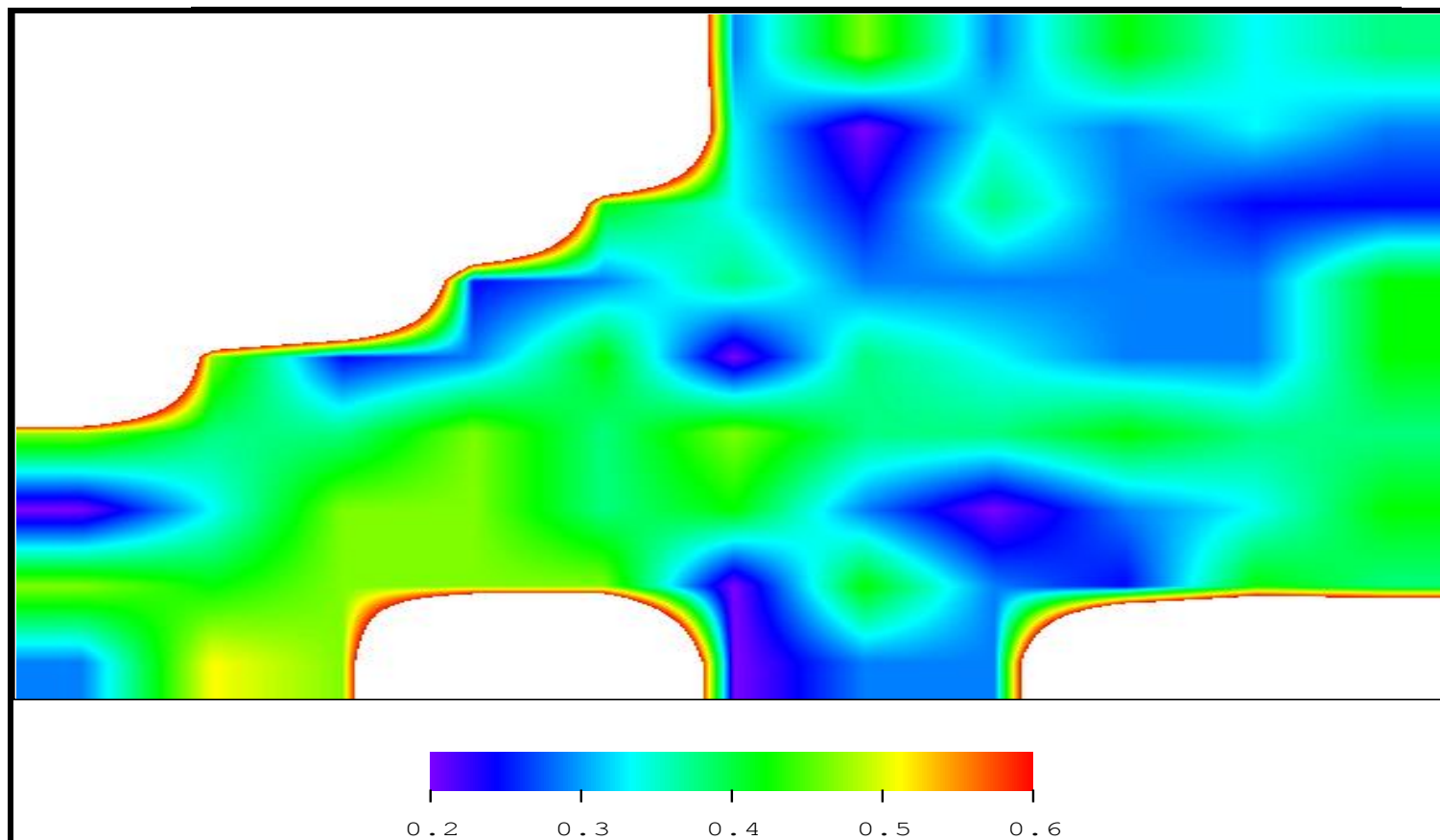
ΑΝΑ



Σχήμα 8.4: Κατανομή στρωμάτων χαμηλού φορτίου στο προφίλ της Αγίας Ειρήνης.

ΔΒΔ

ΑΝΑ



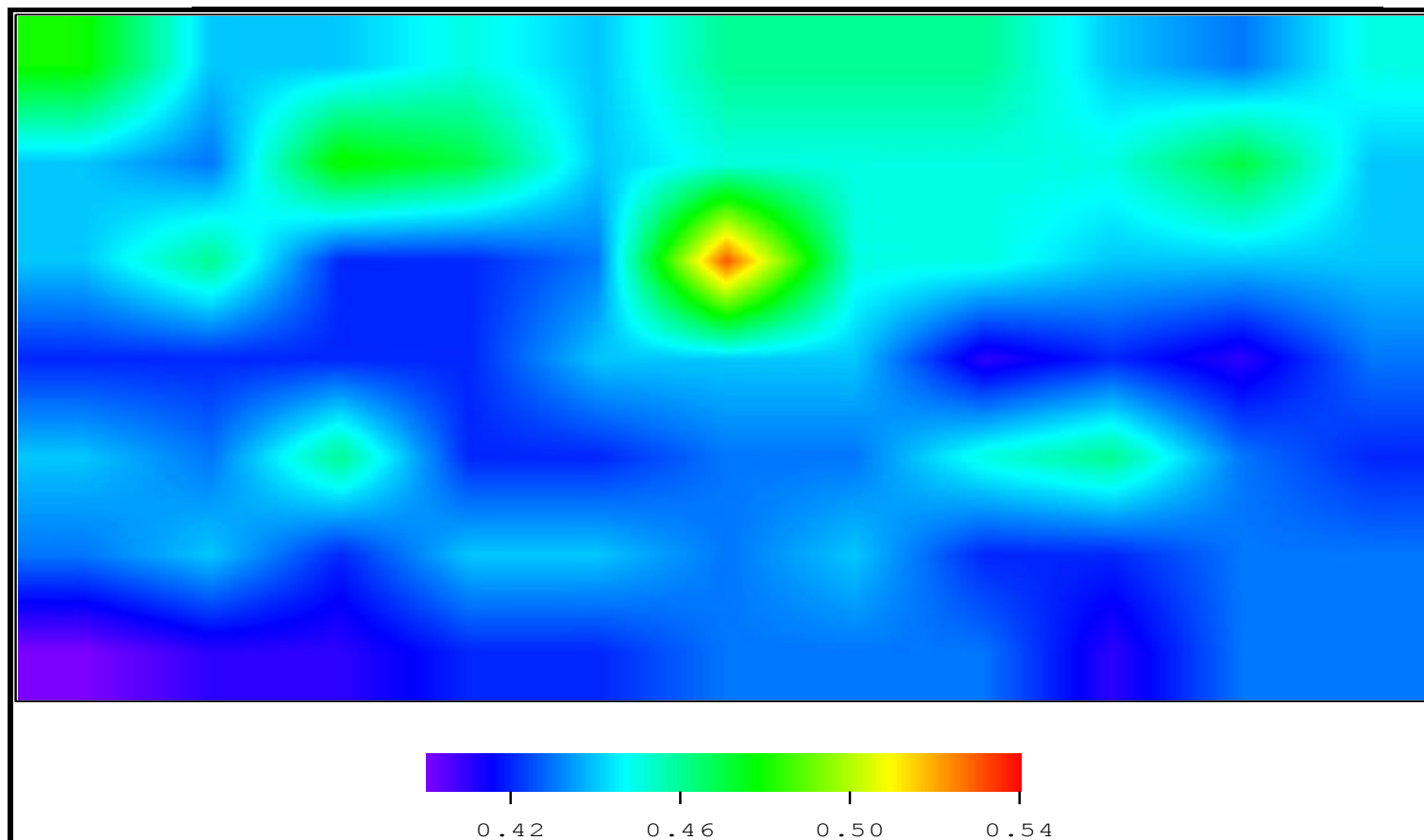
Σχήμα 8.5: Κατανομή στρωμάτων υψηλού φορτίου στο προφίλ της Αγίας Ειρήνης.

Πίνακας 8.2: Κατανομή φορτίου / Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub> και αναλογίας στρωμάτων διαφορετικού φορτίου (ετερογένεια φορτίου), για τα δείγματα σμεκτίτη από το προφίλ της Αγγεριάς-Κουφής.

| ΑΔ      | Φορτίο/Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> | 17.1 Å/13.5 Å/9.98 Å | ΑΔ     | Φορτίο/Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> | 17.1 Å/13.5 Å/9.98 Å | ΑΔ      | Φορτίο/Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> | 17.1 Å/13.5 Å/9.98 Å |
|---------|----------------------------------------|----------------------|--------|----------------------------------------|----------------------|---------|----------------------------------------|----------------------|
| AK 1.1  | 0.4±0.02                               | 0.8/0.2/0            | AK 3.5 | 0.42±0.02                              | 0.75/0.1/0.15        | AK 5.8  | 0.45±0.02                              | 0.5/0.15/0.35        |
| AK 1.2  | 0.41±0.02                              | 0.8/0.05/0.15        | AK 3.6 | 0.42±0.02                              | 0.7/0.1/0.2          | AK 5.9  | 0.44±0.02                              | 0.5/0.2/0.3          |
| AK 1.3  | 0.41±0.02                              | 0.8/0.05/0.16        | AK 3.7 | 0.43±0.02                              | 0.75/0/0.25          | AK 5.10 | 0.44±0.02                              | 0.6/0.05/0.35        |
| AK 1.5  | 0.42±0.02                              | 0.75/0.1/0.15        | AK 3.8 | 0.45±0.02                              | 0.6/0/0.4            | AK 5.11 | 0.44±0.02                              | 0.55/0.2/0.25        |
| AK 1.6  | 0.43±0.02                              | 0.6/0.2/0.2          | AK 3.9 | 0.45±0.02                              | 0.55/0.1/0.35        | AK 6.1  | 0.44±0.02                              | 0.5/0.2/0.3          |
| AK 1.7  | 0.43±0.02                              | 0.6/0.2/0.3          | AK3.10 | 0.43±0.02                              | 0.6/0.15/0.25        | AK 6.2  | 0.43±0.02                              | 0.6/0.2/0.2          |
| AK 1.8  | 0.43±0.02                              | 0.65/0.1/0.25        | AK3.11 | 0.42±0.02                              | 0.7/0.1/0.2          | AK 6.3  | 0.48±0.02                              | 0.3/0.5/0.2          |
| AK 1.9  | 0.41±0.02                              | 0.9/0/0.1            | AK 4.1 | 0.42±0.02                              | 0.7/0.15/0.15        | AK 6.4  | 0.47±0.02                              | 0.2/0.65/0.15        |
| AK 1.10 | 0.43±0.02                              | 0.6/0.15/0.25        | AK 4.2 | 0.42±0.02                              | 0.65/0.2/0.15        | AK 6.5  | 0.44±0.02                              | 0.6/0.1/0.3          |
| AK 1.11 | 0.43±0.02                              | 0.65/0.1/0.25        | AK 4.3 | 0.42±0.02                              | 0.55/0.3/0.15        | AK 6.6  | 0.45±0.02                              | 0.5/0.1/0.4          |
| AK 2.1  | 0.43±0.02                              | 0.6/0.15/0.25        | AK 4.4 | 0.42±0.02                              | 0.7/0.1/0.2          | AK 6.7  | 0.45±0.02                              | 0.55/0.1/0.35        |
| AK 2.2  | 0.44±0.02                              | 0.6/0.05/0.35        | AK 4.5 | 0.44±0.02                              | 0.55/0.2/0.25        | AK 6.9  | 0.45±0.02                              | 0.35/0.55/0.1        |
| AK 2.3  | 0.44±0.02                              | 0.5/0.2/0.3          | AK 4.6 | 0.44±0.02                              | 0.6/0.05/0.35        | AK 6.10 | 0.47±0.02                              | 0.5/0.3/0.2          |
| AK 2.4  | 0.44±0.02                              | 0.5/0.2/0.3          | AK 4.7 | 0.44±0.02                              | 0.6/0.05/0.35        | AK 6.11 | 0.44±0.02                              | 0.55/0.2/0.25        |
| AK 2.5  | 0.45±0.02                              | 0.55/0.1/0.35        | AK 4.8 | 0.41±0.02                              | 0.8/0.05/0.15        | AK 7.1  | 0.48±0.02                              | 0.3/0.5/0.2          |
| AK 2.6  | 0.43±0.02                              | 0.6/0.15/0.25        | AK 4.9 | 0.42±0.02                              | 0.7/0.1/0.2          | AK 7.2  | 0.44±0.02                              | 0.55/0.2/0.25        |
| AK 2.7  | 0.44±0.02                              | 0.6/0.1/0.3          | AK4.10 | 0.41±0.02                              | 0.8/0.05/0.15        | AK 7.3  | 0.44±0.02                              | 0.55/0.2/0.25        |
| AK 2.8  | 0.42±0.02                              | 0.7/0.1/0.2          | AK4.11 | 0.43±0.02                              | 0.65/0.1/0.25        | AK 7.4  | 0.45±0.02                              | 0.45/0.2/0.35        |
| AK 2.9  | 0.42±0.02                              | 0.75/0.1/0.15        | AK 5.1 | 0.44±0.02                              | 0.7/0/0.3            | AK 7.5  | 0.44±0.02                              | 0.6/0.05/0.35        |
| AK 2.10 | 0.43±0.02                              | 0.6/0.2/0.2          | AK 5.2 | 0.46±0.02                              | 0.2/0.5/0.3          | AK 7.6  | 0.46±0.02                              | 0.4/0.2/0.2          |
| AK 2.11 | 0.43±0.02                              | 0.65/0.1/0.25        | AK 5.3 | 0.42±0.02                              | 0.75/0.1/0.15        | AK 7.8  | 0.46±0.02                              | 0.3/0.35/0.35        |
| AK 3.1  | 0.44±0.02                              | 0.5/0.2/0.3          | AK 5.4 | 0.42±0.02                              | 0.7/0.15/0.15        | AK 7.9  | 0.44±0.02                              | 0.35/0.4/0.25        |
| AK 3.2  | 0.42±0.02                              | 0.75/0.1/0.15        | AK 5.5 | 0.43±0.02                              | 0.6/0.15/0.25        | AK 7.10 | 0.43±0.02                              | 0.6/0.2/0.2          |
| AK 3.3  | 0.46±0.02                              | 0.5/0.05/0.45        | AK 5.6 | 0.53±0.02                              | 0.15/0.5/0.35        | AK 7.11 | 0.45±0.02                              | 0.45/0.2/0.35        |
| AK 3.4  | 0.42±0.02                              | 0.8/0/0.2            | AK 5.7 | 0.45±0.02                              | 0.6/0/0.4            |         |                                        |                      |

ΔΒΔ

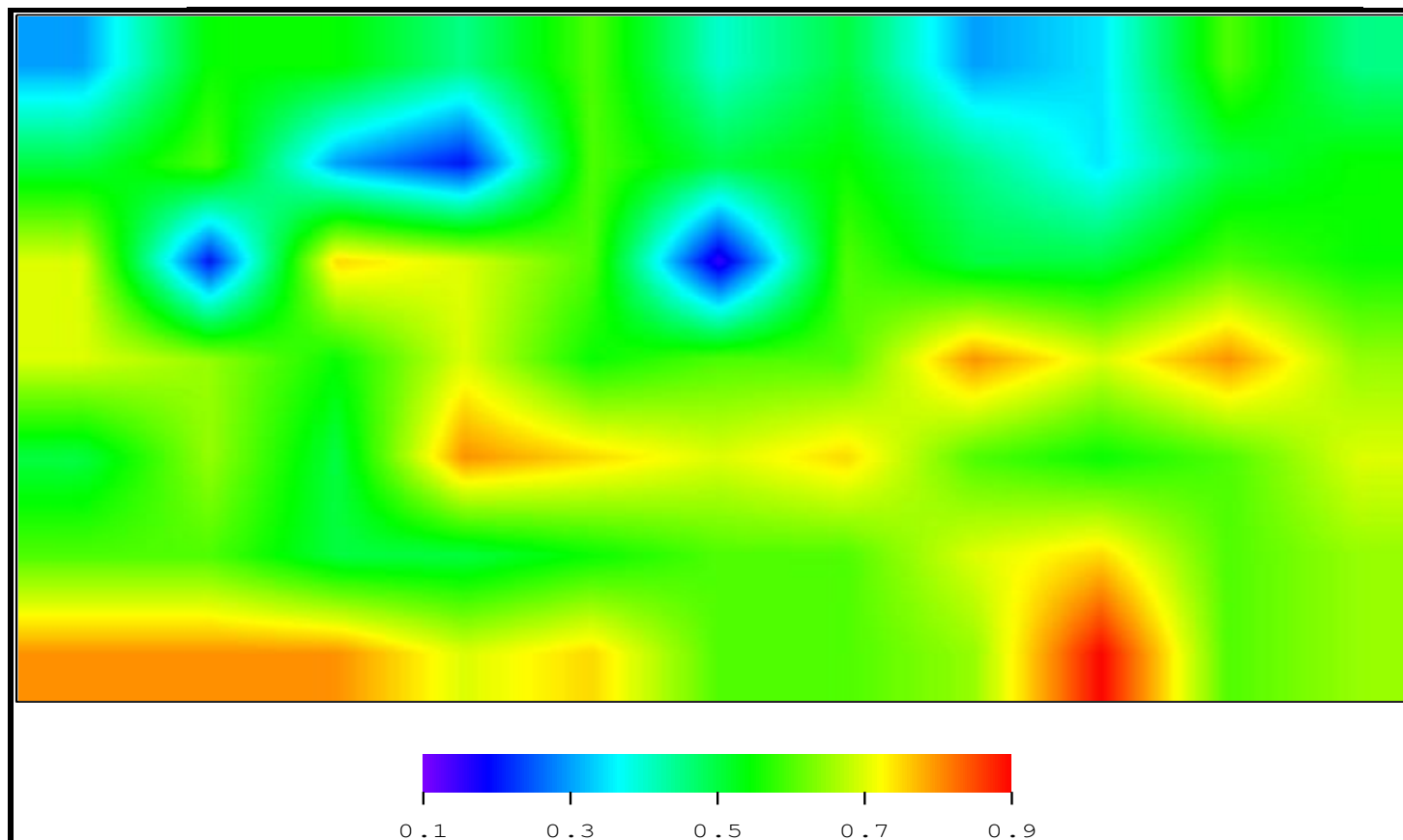
ΑΝΑ



Σχήμα 8.6: Κατανομή ολικού φορτίου στο προφίλ της Αγγεριάς-Κουφής.

ΔΒΔ

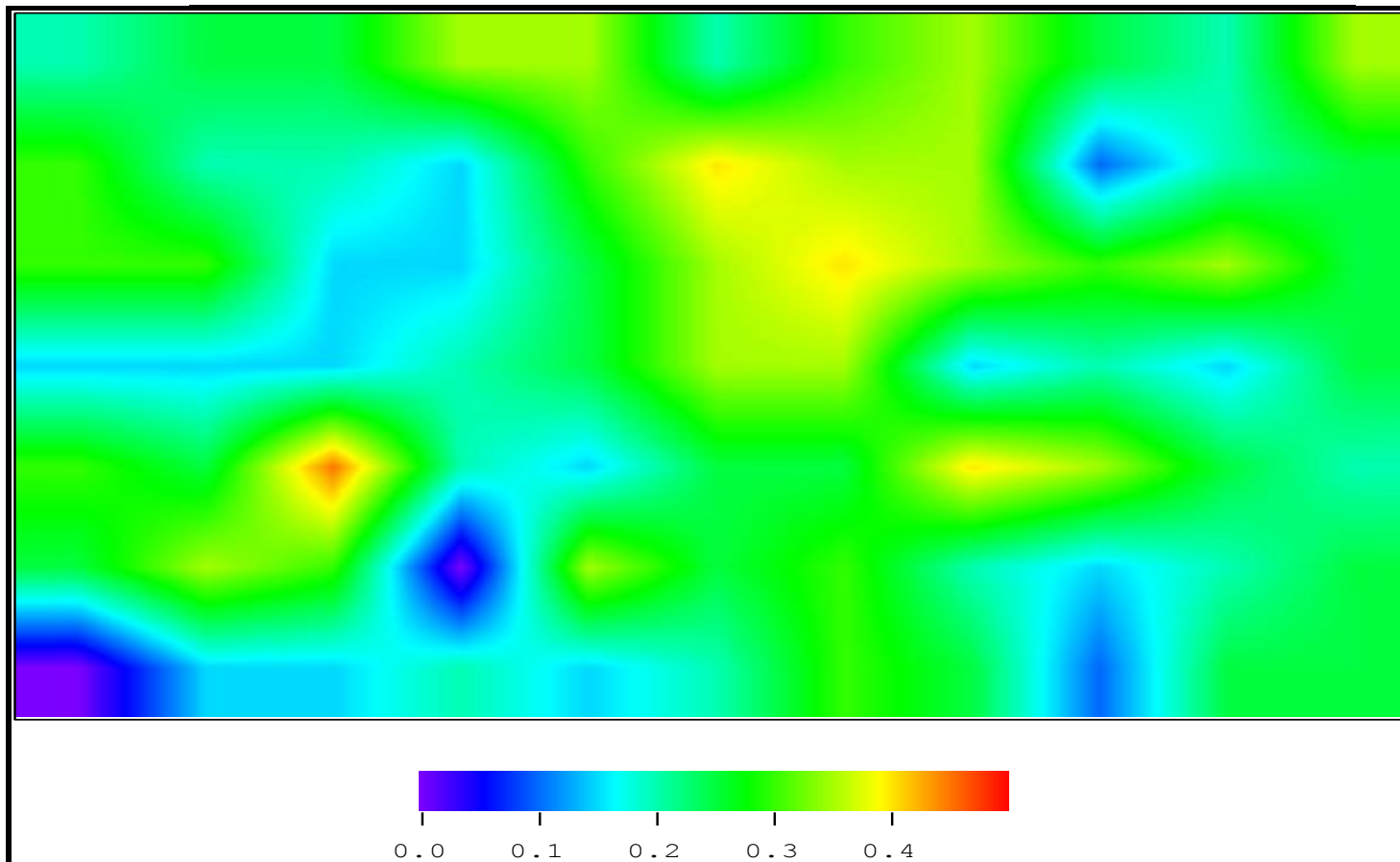
ΑΝΑ



Σχήμα 8.7: Κατανομή των στρωμάτων χαμηλού φορτίου στο προφίλ της Αγγεριάς-Κουφής.

ΔΒΔ

ΑΝΑ



Σχήμα 8.8: Κατανομή στρωμάτων υψηλού φορτίου στο προφίλ της Αγγερίας-Κουφής.

## **8.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΘΟΔΟΥ ΤΟΥ ΧΗΜΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ**

Μέχρι πρότινος ο υπολογισμός του ΦΚΔ καθώς και η ετερογένειά του πραγματοποιείτο με τις κλασικές μεθόδους, όπως με τη μέθοδο του αλκυλαμμωνίου, ή μέσω του χημικού τύπου.

Στην παρούσα διατριβή, για λόγους σύγκρισης προσδιορίστηκε το ΦΚΔ από το χημικό τύπο μέσω χημικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν σε επιλεγμένους σμεκτίτες. Η επιλογή των δειγμάτων έγινε με κριτήριο την καθαρότητά τους, ώστε το αργιλικό κλάσμα των 0,2  $\mu\text{m}$  να αποτελείται από καθαρό σμεκτίτη χωρίς προσμίξεις. Ο κύριος λόγος για τον οποίο έγινε ανάλυση του αργιλικού κλάσματος είναι γιατί η μέθοδος Layer Charge έχει βαθμονομηθεί με βάση τη μέθοδο του χημικού τύπου.

Ο χημικός τύπος των διογκούμενων 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών προσδιορίζεται από την αναλογία των κατιόντων, ύστερα από χημικές αναλύσεις του αργιλικού κλάσματος (συνήθως κλάσμα  $<2 \mu\text{m}$ ). Στη συγκεκριμένη μελέτη πραγματοποιήθηκε όπως προαναφέρθηκε χημική ανάλυση σε αργιλικό κλάσμα των 0,2  $\mu\text{m}$  αφού είχε προηγηθεί απομάκρυνση του άμορφου αργιλίου (Al) / πυριτίου (Si) με τη μέθοδο εκχυλίσεως με  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  εν ψυχρώ. Η προετοιμασία των δειγμάτων περιγράφεται αναλυτικά στο Παράρτημα II.

Η μέθοδος του χημικού τύπου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του οκταεδρικού και τετραεδρικού φορτίου αντίστοιχα, αλλά αδυνατεί να προσδιορίσει την ετερογένεια του φορτίου κρυσταλλικής δομής στο αργιλικό κλάσμα, πράγμα που επιτυγχάνεται με το πρόγραμμα Layer Charge. Επιπλέον, είναι δύσκολο με τη μέθοδο του χημικού τύπου να προσδιοριστεί με ακρίβεια το οκταεδρικό, τετραεδρικό, μόνιμο και παροδικό οκταεδρικό φορτίο όταν υπάρχουν προσμίξεις (Laird, 1994, Christidis, 2008).

Η στοιχειομετρική αναλογία των στοιχείων των σμεκτιτών υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικές μεθόδους (Wolters et al., 2009). Η πρώτη μέθοδος (Stevens, 1945) στηρίζεται στην υπόθεση της ύπαρξης των 22 αρνητικών φορτίων ανά κυψελίδα. Συγκεκριμένα στη μέθοδο αυτή

ακολουθούνται τα εξής βήματα: α) αρχικά προσδιορίζεται ο αριθμός των γραμμοϊσοδυνάμων του κάθε κατιόντος  $G_i = C_{zi} / A_{Wi}$ , όπου:  $G_i$ : γραμμοϊσοδύναμο κατιόντος  $i$  ανά  $g$  αργίλου,  $z_i$ : το σθένος του κατιόντος και  $A_{Wi}$ : το ατομικό βάρος του κατιόντος. Εν συνεχεία υπολογίζεται ο αριθμός των moles κάθε κατιόντος ανά mole χημικού τύπου:  $B_i = G_i F / z_i \Sigma G_i$ , όπου  $F$  είναι το αρνητικό φορτίο του πλέγματος (-22.000 moles φορτίου ανά mole χημικού τύπου).

Στη δεύτερη μέθοδο το μετρούμενο φορτίο κρυσταλλικής δομής, όπως υπολογίστηκε από το πρόγραμμα Layer Charge λαμβάνεται υπόψη στον υπολογισμό της δομής όπως συστήνεται από τον Köster (1977). Στη προκείμενη περίπτωση, χρησιμοποιείται ο σχετικός αριθμός κατιόντων ( $rKZ$ ) και το σχετικό φορτίο κατιόντος ( $rKL$ ). Τα εκατοστιαία ποσοστά των βαρών των οξειδίων από τις χημικές αναλύσεις μετασχηματίστηκαν σε τιμές  $rKZ$  και  $rKL$  αντίστοιχα. Οι τιμές  $rKL$  αντιστοιχούν στα ισοδύναμα κατιόντα που χρησιμοποιούνται από τους Bain & Smith (1992). Οι Bain & Smith και ο Stevens χρησιμοποίησαν αναλογικά ένα παράγοντα που είναι ισοδύναμος του παράγοντα του Köster  $X = \Sigma rKL / (22 - \xi)$ , όπου  $\xi$  είναι το ολικό φορτίο που έχει μετρηθεί με διάφορες μεθόδους (π.χ. μέθοδος του αλκυλαμμωνίου, μέθοδος των Christidis & Eberl (2003)). Σε αντίθεση με τον Köster, ο Stevens αναφέρει μόνο 22 ανιοντικά φορτία αντί για 22 ανιοντικά φορτία μείον το μετρούμενο φορτίο κρυσταλλικής δομής. Υπολογίζοντας το λόγο  $rKZ / rKL$  προκύπτει ο αριθμός των κατιόντων ανά μισή κυψελίδα. Αναλυτικότερα σε αυτή τη μέθοδο επιτυγχάνεται: α) υπολογισμός των moles κάθε κατιόντος:  $rKZ = (O * N * 1000) / M$ , όπου  $rKZ$ : είναι ο σχετικός αριθμός κατιόντων,  $O$ : είναι η εκατοστιαία μάζα των οξειδίων,  $N$ : ο αριθμός κατιόντων στα οξείδια και  $M$ : το μοριακό βάρος των οξειδίων. β) προσδιορισμός του σχετικού φορτίου των κατιόντων:  $rKL = rKZ * C$ , όπου:  $rKL$ : είναι το σχετικό φορτίο του κατιόντος,  $rKZ$ : ο σχετικός αριθμός κατιόντων και  $C$ : το φορτίο κατιόντος.

Τέλος και για τις δύο μεθόδους τα κατιόντα τοποθετούνται στις τετραεδρικές, οκταεδρικές και ανταλλάξιμες θέσεις με βάση τον κανόνα του Pauling. Ο χημικός τύπος των σμεκτιτών υπολογίστηκε με βάση τα 11 οξυγόνα (μισή κυψελίδα – huc ή f.u) (πίνακας 8.3).

Πίνακας 8.3: Χημική ανάλυση των σμεκτιτών της Αγγερίας-Κουφής και οι δομικοί τους τύποι.

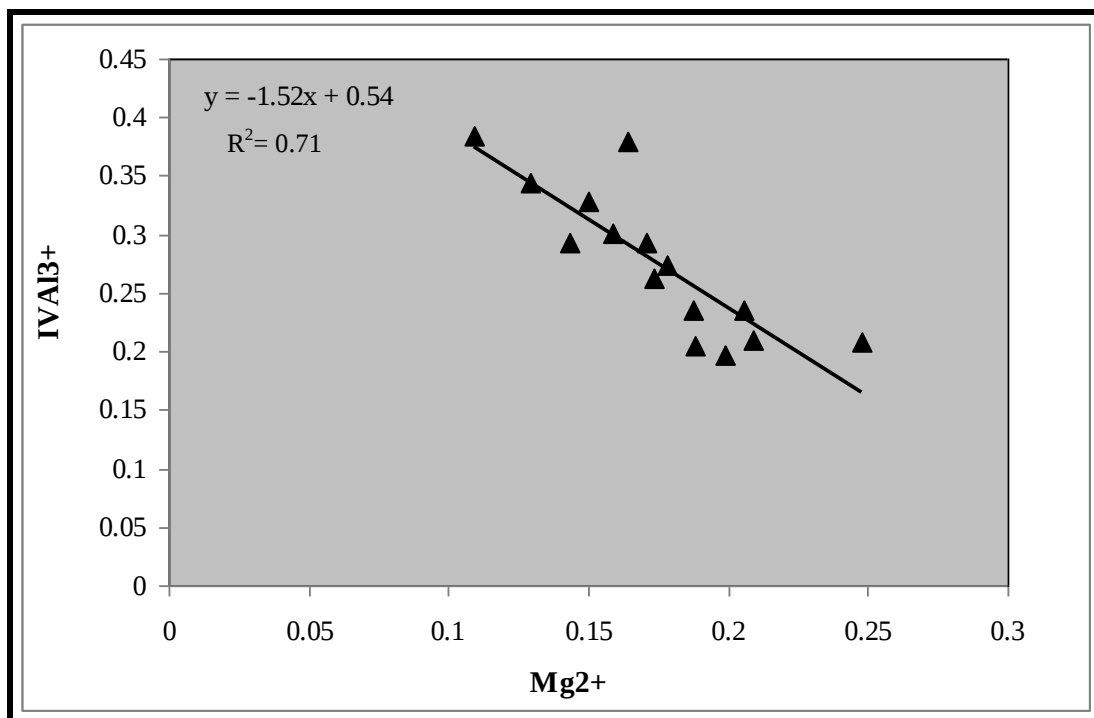
| ΑΔ                                                                         | ΑΚ 1.8 | ΑΚ 2.8 | ΑΚ 3.8 | ΑΚ 4.8 | ΑΚ 5.8 | ΑΚ 7.8 | ΑΚ 1.6 | ΑΚ 3.6 | ΑΚ 4.6 | ΑΚ 5.6 | ΑΚ 7.6 | ΑΚ 1.2 | ΑΚ 3.2 | ΑΚ 4.2 | ΑΚ 6.2 |
|----------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                                                           | 62,73  | 64,56  | 62,07  | 64,00  | 62,00  | 62,82  | 62,40  | 62,53  | 61,73  | 59,14  | 61,03  | 63,44  | 62,66  | 62,90  | 62,50  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                             | 27,56  | 27,59  | 28,22  | 26,02  | 26,90  | 29,90  | 23,58  | 25,05  | 27,64  | 27,40  | 29,56  | 24,36  | 25,85  | 25,00  | 27,75  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                             | 5,18   | 4,71   | 3,59   | 4,12   | 6,79   | 3,73   | 6,30   | 5,96   | 3,62   | 5,21   | 4,74   | 6,55   | 4,40   | 4,04   | 3,24   |
| MgO                                                                        | 2,22   | 2,70   | 2,46   | 2,74   | 1,70   | 2,13   | 2,20   | 2,09   | 2,13   | 2,15   | 2,33   | 2,11   | 2,55   | 2,89   | 2,28   |
| CaO                                                                        | 0,26   | 0,13   | 0,15   | 0,25   | 0,20   | 0,17   | 0,55   | 0,56   | 0,60   | 0,34   | 0,31   | 0,16   | 0,28   | 0,51   | 0,27   |
| Na <sub>2</sub> O                                                          | 2,45   | 2,58   | 2,75   | 2,72   | 3,68   | 2,66   | 2,75   | 2,84   | 2,50   | 3,40   | 2,14   | 3,24   | 2,92   | 3,00   | 3,00   |
| K <sub>2</sub> O                                                           | 0,30   | 0,18   | 0,10   | 0,18   | 0,38   | 0,58   | 0,62   | 0,26   | 0,54   | 0,42   | 0,28   | 0,14   | 0,29   | 0,25   | 0,33   |
| ΑΘΡΟΙΣΜΑ                                                                   | 100,70 | 102,45 | 99,34  | 100,02 | 101,65 | 101,99 | 98,40  | 99,29  | 98,75  | 98,05  | 100,38 | 100,00 | 98,97  | 98,59  | 99,37  |
| Δομικός τύπος για κάθε 11 άτομα Ο, σύμφωνα με τη μέθοδο του Stevens (1945) |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Τετραεδρικά κατιόντα                                                       |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| <sup>IV</sup> Si <sup>4+</sup>                                             | 3,71   | 3,74   | 3,70   | 3,79   | 3,67   | 3,66   | 3,80   | 3,76   | 3,71   | 3,62   | 3,62   | 3,80   | 3,76   | 3,79   | 3,73   |
| <sup>IV</sup> Al <sup>3+</sup>                                             | 0,29   | 0,26   | 0,30   | 0,21   | 0,33   | 0,34   | 0,20   | 0,24   | 0,29   | 0,38   | 0,38   | 0,20   | 0,24   | 0,21   | 0,27   |
| Οκταεδρικά κατιόντα                                                        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| <sup>VI</sup> Al <sup>3+</sup>                                             | 1,63   | 1,62   | 1,68   | 1,61   | 1,55   | 1,71   | 1,50   | 1,54   | 1,67   | 1,60   | 1,68   | 1,51   | 1,60   | 1,57   | 1,68   |
| <sup>VI</sup> Fe <sup>3+</sup>                                             | 0,23   | 0,21   | 0,16   | 0,18   | 0,30   | 0,16   | 0,29   | 0,27   | 0,16   | 0,24   | 0,21   | 0,30   | 0,20   | 0,18   | 0,15   |
| <sup>VI</sup> Mg <sup>2+</sup>                                             | 0,14   | 0,17   | 0,16   | 0,21   | 0,15   | 0,13   | 0,20   | 0,19   | 0,17   | 0,16   | 0,11   | 0,19   | 0,21   | 0,25   | 0,18   |
| Ενδοστρωματικά κατιόντα                                                    |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Ca <sup>2+</sup>                                                           | 0,06   | 0,03   | 0,04   | 0,06   | 0,05   | 0,04   | 0,14   | 0,14   | 0,15   | 0,09   | 0,08   | 0,04   | 0,07   | 0,13   | 0,07   |
| Na <sup>+</sup>                                                            | 0,28   | 0,29   | 0,32   | 0,31   | 0,42   | 0,30   | 0,32   | 0,33   | 0,29   | 0,40   | 0,25   | 0,38   | 0,34   | 0,35   | 0,35   |
| K <sup>+</sup>                                                             | 0,02   | 0,01   | 0,01   | 0,01   | 0,03   | 0,04   | 0,05   | 0,02   | 0,04   | 0,03   | 0,02   | 0,01   | 0,02   | 0,02   | 0,03   |
| <sup>VI</sup> Mg <sup>2+</sup>                                             | 0,06   | 0,06   | 0,06   | 0,03   | 0,00   | 0,05   | 0,00   | 0,00   | 0,02   | 0,03   | 0,10   | 0,00   | 0,02   | 0,01   | 0,02   |

Πίνακας 8.3: Χημική ανάλυση των σμεκτιτών της Αγγερίας-Κουφής και οι δομικοί τους τύποι (συνέχεια).

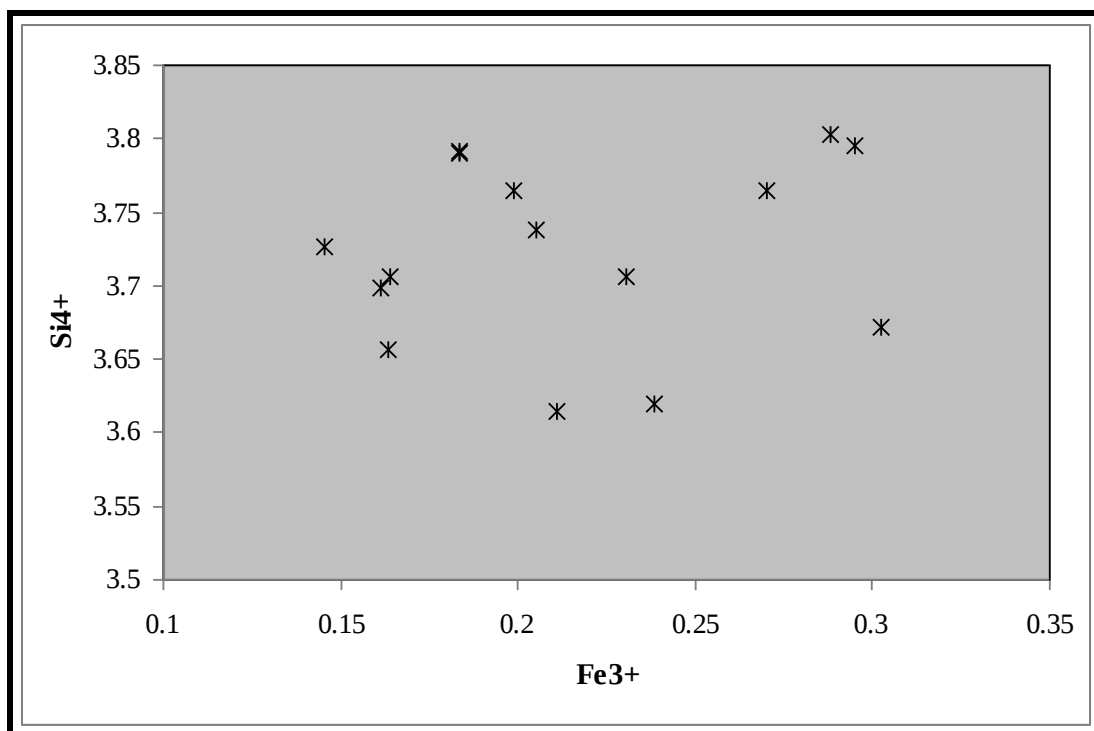
|                                | AK 1.8                                                                    | AK 2.8 | AK 3.8 | AK 4.8 | AK 5.8 | AK 7.8 | AK 1.6 | AK 3.6 | AK 4.6 | AK 5.6 | AK 7.6 | AK 1.2 | AK 3.2 | AK 4.2 | AK 6.2 |
|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                | Δομικός τύπος για κάθε 11 άτομα O, σύμφωνα με τη μέθοδο του Köster (1977) |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|                                | Τετραεδρικά κατιόντα                                                      |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| <sup>IV</sup> Si <sup>4+</sup> | 3,69                                                                      | 3,72   | 3,68   | 3,78   | 3,68   | 3,64   | 3,81   | 3,76   | 3,71   | 3,61   | 3,59   | 3,79   | 3,76   | 3,79   | 3,72   |
| <sup>IV</sup> Al <sup>3+</sup> | 0,31                                                                      | 0,28   | 0,32   | 0,22   | 0,32   | 0,36   | 0,19   | 0,24   | 0,29   | 0,39   | 0,41   | 0,21   | 0,24   | 0,21   | 0,28   |
|                                | Οκταεδρικά κατιόντα                                                       |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| <sup>VI</sup> Al <sup>3+</sup> | 1,60                                                                      | 1,59   | 1,65   | 1,60   | 1,55   | 1,68   | 1,50   | 1,54   | 1,67   | 1,58   | 1,64   | 1,51   | 1,59   | 1,56   | 1,67   |
| <sup>VI</sup> Fe <sup>3+</sup> | 0,23                                                                      | 0,20   | 0,16   | 0,18   | 0,30   | 0,16   | 0,29   | 0,27   | 0,16   | 0,24   | 0,21   | 0,29   | 0,20   | 0,18   | 0,15   |
| <sup>VI</sup> Mg <sup>2+</sup> | 0,17                                                                      | 0,20   | 0,18   | 0,22   | 0,14   | 0,16   | 0,20   | 0,19   | 0,17   | 0,18   | 0,15   | 0,19   | 0,22   | 0,25   | 0,18   |
|                                | Ενδοστρωματικά κατιόντα                                                   |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Ca <sup>2+</sup>               | 0,03                                                                      | 0,02   | 0,02   | 0,03   | 0,03   | 0,02   | 0,04   | 0,04   | 0,05   | 0,03   | 0,04   | 0,01   | 0,02   | 0,04   | 0,02   |
| Na <sup>+</sup>                | 0,14                                                                      | 0,14   | 0,16   | 0,16   | 0,21   | 0,15   | 0,19   | 0,20   | 0,18   | 0,29   | 0,12   | 0,21   | 0,20   | 0,20   | 0,21   |
| K <sup>+</sup>                 | 0,01                                                                      | 0,01   | 0,00   | 0,01   | 0,01   | 0,02   | 0,03   | 0,01   | 0,03   | 0,02   | 0,01   | 0,01   | 0,01   | 0,01   | 0,02   |
| <sup>VI</sup> Mg <sup>2+</sup> | 0,02                                                                      | 0,03   | 0,04   | 0,02   | 0,01   | 0,02   | 0,00   | 0,00   | 0,02   | 0,02   | 0,06   | 0,00   | 0,01   | 0,01   | 0,02   |

Αν και οι εξεταζόμενοι σμεκτίτες προέρχονται από το ίδιο ορυχείο εντούτοις εμφανίζονται ορισμένες διαφοροποιήσεις όσο αναφορά τις συγκεντρώσεις των οκταεδρικών και τετραεδρικών κατιόντων στη δομή τους και τη μεταξύ τους σχέση. Αυτό πιστεύεται ότι συνδέεται με το μηχανισμό γένεσης του κοιτάσματος.

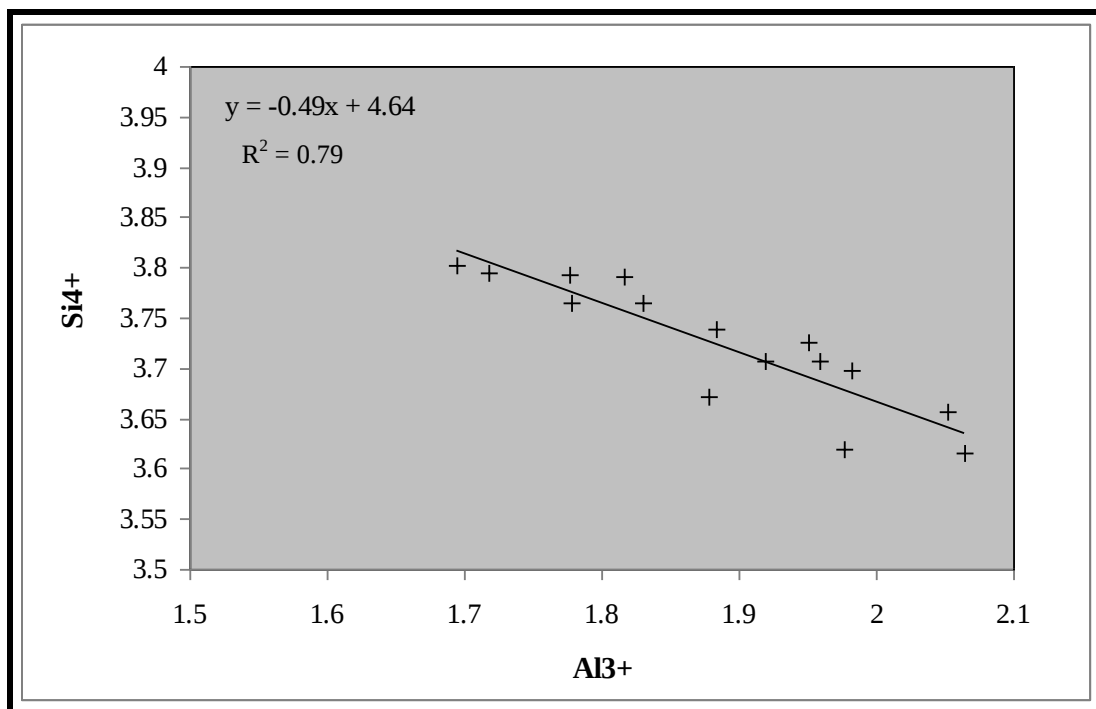
Για τη συσχέτιση μεταξύ των τετραεδρικών και οκταεδρικών κατιόντων επιλέχθηκαν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή της μεθόδου του Stevens. Αναλυτικότερα, στο σχήμα 8.9 παρουσιάζεται η αρνητική συσχέτιση μεταξύ του τετραεδρικού Al και του οκταεδρικού Mg στη δομή των σμεκτιτών με συσχέτιση  $r = 0,84$ . Είναι ενδιαφέρον να αναφερθεί ότι δεν παρατηρείται κάποια συσχέτιση μεταξύ του Si και του Fe, λόγω της μεγάλης διασποράς μεταξύ των περιεκτικοτήτων των στοιχείων (σχήμα 8.10). Επίσης, παρατηρείται αρνητική συσχέτιση μεταξύ του Si και του ολικού Al, ( $r = 0.89$ , σχήμα 8.11) καθώς επίσης και μεταξύ του οκταεδρικού Al και των άλλων οκταεδρικών κατιόντων σε όλους τους σμεκτίτες που αναλύθηκαν. Το  $^{VI}Al$  έχει καλή συσχέτιση με το Fe ( $r = 0.84$ , σχήμα 8.12), η ίδια τάση έχει αναφερθεί και από τους Christidis & Dunham (1993), αν και οι Grim & Güven (1978) αναφέρουν ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ του οκταεδρικού Al και Fe, ενώ οι Weaver & Pollard (1973) αναφέρουν ότι υπάρχει μια σχετικά μικρή συσχέτιση. Η αρνητική σχέση μεταξύ του  $^{VI}Al$  και του Mg όπως φαίνεται στο σχήμα 8.13 ( $r = 0,56$ ) έχει αναφερθεί στο παρελθόν από τους Grim & Güven (1978) και προηγουμένως από τους Weaver & Pollard (1973). Σύμφωνα με το σχήμα 8.14, η συσχέτιση μεταξύ του Fe και του Mg δεν είναι ξεκάθαρη στους συγκεκριμένους σμεκτίτες, εάν και οι Christidis & Dunham (1993) έχουν εντοπίσει θετική συσχέτιση μεταξύ των δύο οκταεδρικών κατιόντων. Αντίθετα οι Weaver & Pollard (1973) προσδιόρισαν μια ασθενή αρνητική συσχέτιση για σμεκτίτες που προέρχονται από πετρώματα ενδιάμεσης σύστασης.



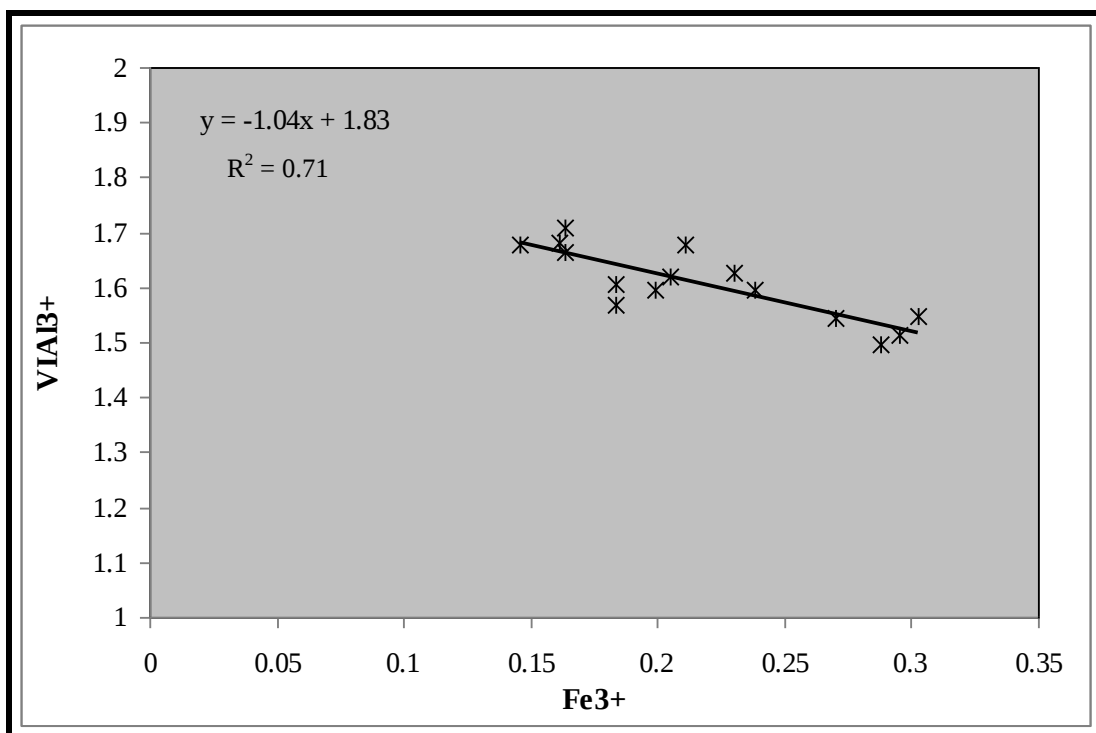
Σχήμα 8.9: Διάγραμμα που απεικονίζει τη συσχέτιση μεταξύ του τετραεδρικού Al και του οκταεδρικού Mg στους σμεκτίτες της τομής Αγγεριάς-Κουφής.



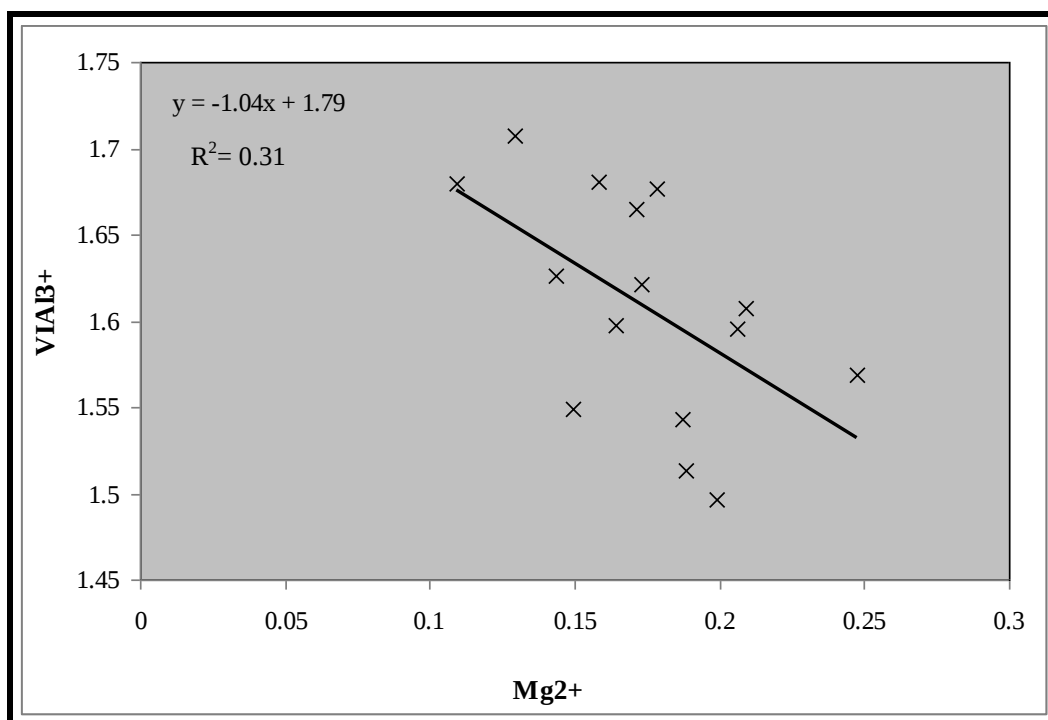
Σχήμα 8.10: Διάγραμμα συσχέτισης Si και Fe στους σμεκτίτες της τομής Αγγεριάς-Κουφής.



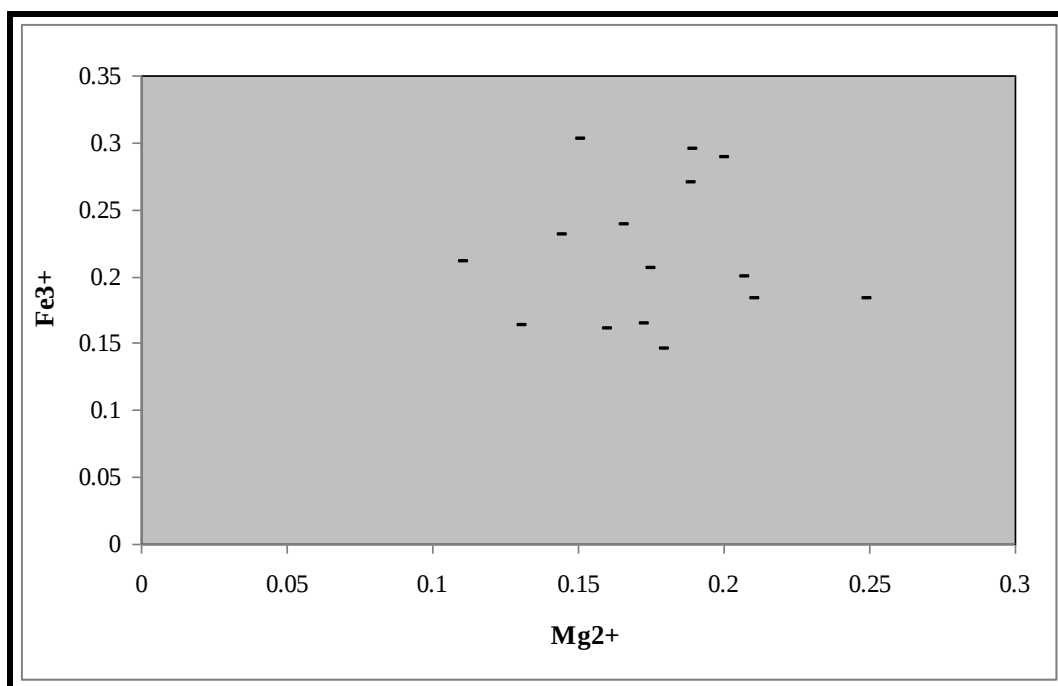
Σχήμα 8.11: Διάγραμμα που απεικονίζει τη σχέση μεταξύ του τετραεδρικού Si και του ολικού Al στους σμεκτίτες της τομής Αγγεριάς-Κουφής.



Σχήμα 8.12: Απεικόνιση της σχέσης μεταξύ του Al και Fe στις οκταεδρικές θέσεις των σμεκτιτών της τομής Αγγεριάς-Κουφής.



Σχήμα 8.13: Απεικόνιση της σχέσης μεταξύ του Al και Mg στις οκταεδρικές θέσεις των σμεκτιτών της τομής Αγγεριάς-Κουφής.



Σχήμα 8.14: Διάγραμμα συσχέτισης οκταεδρικού Fe και Mg στους σμεκτίτες της τομής Αγγεριάς-Κουφής.

Ο γενικός χημικός τύπος των μοντμοριλλονιτών έχει τη μορφή  $M^{v+}_{x/v} (Si_{4-y}Al_y)[(Al,Fe^{3+})_{2-z}(Mg,Fe^{2+})_z]O_{10}(OH)_2$  με  $x = \xi = 0.2-0.6$ ,  $x = y+z$ ,  $y < z$  και  $M^{v+}$  που αντιστοιχεί στα ενδοστρωματικά κατιόντα, όπως για παράδειγμα  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  ή  $Mg^{2+}$ . Στις τετραεδρικές στιβάδες το άθροισμα των κατιόντων είναι 4. Όλα τα κατιόντα Si τοποθετούνται στην τετραεδρική στιβάδα ενώ οι κενές θέσεις συμπληρώνονται με Al ( $IVAl$ ). Το εναπομείναν Al τοποθετείται στις οκταεδρικές στιβάδες ( $VIAl$ ) μαζί με τον τρισθενή σίδηρο και το μαγνήσιο με άθροισμα κατιόντων 2. Σε περίπτωση που το άθροισμα ξεπερνά το 2, τότε το πλεονάζον Mg τοποθετείται στις ενδοστρωματικές θέσεις μαζί με K, Na, Ca. Με αυτό τον τρόπο προέκυψαν οι χημικοί τύποι των εξεταζόμενων σμεκτιτών (πίνακας 8.4 και πίνακας 8.5). Παρατηρώντας τους πίνακες αυτούς προκύπτουν διαφορές στους χημικούς τύπους ανάλογα με τη μέθοδο υπολογισμού τους. Μάλιστα πιο έντονες είναι οι διαφορές στο ανταλλάξιμο κατιόν του Na που προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Köster. Τα υπόλοιπα κατιόντα έχουν σχεδόν παραπλήσιες τιμές στους χημικούς τύπους που υπολογίστηκαν με τις δύο μεθόδους.

Πίνακας 8.4: Χημικοί τύποι των σμεκτιτών που αναλύθηκαν, σύμφωνα με τη μέθοδο του Stevens (1945).

| ΑΔ     | Χημικός τύπος σμεκτιτών                                                                                                                 |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| AK 1.8 | $K_{0,02}^{+}, Na_{0,28}^{+}, Ca_{0,06}^{2+}, Mg_{0,06}^{2+} (Al_{1,63}, Fe_{0,23}^{3+} Mg_{0,14}) [Si_{3,71} Al_{0,29} O_{10} (OH)_2]$ |
| AK 2.8 | $K_{0,01}^{+}, Na_{0,29}^{+}, Ca_{0,03}^{2+}, Mg_{0,06}^{2+} (Al_{1,62}, Fe_{0,21}^{3+} Mg_{0,17}) [Si_{3,74} Al_{0,26} O_{10} (OH)_2]$ |
| AK 3.8 | $K_{0,01}^{+}, Na_{0,32}^{+}, Ca_{0,04}^{2+}, Mg_{0,06}^{2+} (Al_{1,68}, Fe_{0,16}^{3+} Mg_{0,16}) [Si_{3,70} Al_{0,30} O_{10} (OH)_2]$ |
| AK 4.8 | $K_{0,01}^{+}, Na_{0,31}^{+}, Ca_{0,06}^{2+}, Mg_{0,03}^{2+} (Al_{1,61}, Fe_{0,18}^{3+} Mg_{0,21}) [Si_{3,79} Al_{0,21} O_{10} (OH)_2]$ |
| AK 5.8 | $K_{0,03}^{+}, Na_{0,42}^{+}, Ca_{0,05}^{2+}, (Al_{1,55}, Fe_{0,30}^{3+} Mg_{0,15}) [Si_{3,67} Al_{0,33} O_{10} (OH)_2]$                |
| AK 7.8 | $K_{0,04}^{+}, Na_{0,30}^{+}, Ca_{0,04}^{2+}, Mg_{0,05}^{2+} (Al_{1,71}, Fe_{0,16}^{3+} Mg_{0,13}) [Si_{3,66} Al_{0,34} O_{10} (OH)_2]$ |
| AK 1.6 | $K_{0,05}^{+}, Na_{0,32}^{+}, Ca_{0,14}^{2+} (Al_{1,50}, Fe_{0,29}^{3+} Mg_{0,20}) [Si_{3,80} Al_{0,20} O_{10} (OH)_2]$                 |
| AK 3.6 | $K_{0,02}^{+}, Na_{0,33}^{+}, Ca_{0,14}^{2+} (Al_{1,54}, Fe_{0,27}^{3+} Mg_{0,19}) [Si_{3,76} Al_{0,24} O_{10} (OH)_2]$                 |
| AK 4.6 | $K_{0,04}^{+}, Na_{0,29}^{+}, Ca_{0,15}^{2+}, Mg_{0,02}^{2+} (Al_{1,67}, Fe_{0,16}^{3+} Mg_{0,17}) [Si_{3,71} Al_{0,29} O_{10} (OH)_2]$ |
| AK 5.6 | $K_{0,03}^{+}, Na_{0,40}^{+}, Ca_{0,09}^{2+}, Mg_{0,03}^{2+} (Al_{1,60}, Fe_{0,24}^{3+} Mg_{0,16}) [Si_{3,62} Al_{0,38} O_{10} (OH)_2]$ |
| AK 7.6 | $K_{0,02}^{+}, Na_{0,25}^{+}, Ca_{0,08}^{2+}, Mg_{0,10}^{2+} (Al_{1,68}, Fe_{0,21}^{3+} Mg_{0,11}) [Si_{3,62} Al_{0,38} O_{10} (OH)_2]$ |

Πίνακας 8.4: Χημικοί τύποι των σμεκτιτών που αναλύθηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο του Stevens (1945) (συνέχεια).

| ΑΔ     | Χημικός τύπος σμεκτιτών                                                                                                       |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| AK 1.2 | $K_{0,01}^+, Na_{0,38}^+, Ca_{0,04}^{2+}(Al_{1,51}, Fe_{0,30}^{3+}Mg_{0,19})[Si_{3,80}Al_{0,20}O_{10}(OH)_2]$                 |
| AK 3.2 | $K_{0,02}^+, Na_{0,34}^+, Ca_{0,07}^{2+}, Mg_{0,02}^{2+}(Al_{1,60}, Fe_{0,20}^{3+}Mg_{0,21})[Si_{3,76}Al_{0,24}O_{10}(OH)_2]$ |
| AK 4.2 | $K_{0,02}^+, Na_{0,35}^+, Ca_{0,13}^{2+}, Mg_{0,01}^{2+}(Al_{1,57}, Fe_{0,18}^{3+}Mg_{0,25})[Si_{3,79}Al_{0,21}O_{10}(OH)_2]$ |
| AK 6.2 | $K_{0,03}^+, Na_{0,35}^+, Ca_{0,07}^{2+}, Mg_{0,02}^{2+}(Al_{1,68}, Fe_{0,15}^{3+}Mg_{0,18})[Si_{3,73}Al_{0,27}O_{10}(OH)_2]$ |

Πίνακας 8.5: Χημικοί τύποι των εξεταζόμενων σμεκτιτών, σύμφωνα με τη μέθοδο του Köster (1977).

| ΑΔ     | Χημικός τύπος σμεκτιτών                                                                                                       |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| AK 1.8 | $K_{0,01}^+, Na_{0,14}^+, Ca_{0,03}^{2+}, Mg_{0,02}^{2+}(Al_{1,60}, Fe_{0,23}^{3+}Mg_{0,17})[Si_{3,69}Al_{0,31}O_{10}(OH)_2]$ |
| AK 2.8 | $K_{0,01}^+, Na_{0,14}^+, Ca_{0,02}^{2+}, Mg_{0,03}^{2+}(Al_{1,59}, Fe_{0,20}^{3+}Mg_{0,20})[Si_{3,72}Al_{0,28}O_{10}(OH)_2]$ |
| AK 3.8 | $Na_{0,16}^+, Ca_{0,02}^{2+}, Mg_{0,04}^{2+}(Al_{1,65}, Fe_{0,16}^{3+}Mg_{0,18})[Si_{3,68}Al_{0,32}O_{10}(OH)_2]$             |
| AK 4.8 | $K_{0,01}^+, Na_{0,16}^+, Ca_{0,03}^{2+}, Mg_{0,02}^{2+}(Al_{1,60}, Fe_{0,18}^{3+}Mg_{0,22})[Si_{3,78}Al_{0,22}O_{10}(OH)_2]$ |
| AK 5.8 | $K_{0,01}^+, Na_{0,21}^+, Ca_{0,03}^{2+}, Mg_{0,01}^{2+}(Al_{1,55}, Fe_{0,30}^{3+}Mg_{0,14})[Si_{3,68}Al_{0,32}O_{10}(OH)_2]$ |
| AK 7.8 | $K_{0,02}^+, Na_{0,15}^+, Ca_{0,02}^{2+}, Mg_{0,02}^{2+}(Al_{1,68}, Fe_{0,16}^{3+}Mg_{0,16})[Si_{3,64}Al_{0,36}O_{10}(OH)_2]$ |
| AK 1.6 | $K_{0,03}^+, Na_{0,19}^+, Ca_{0,04}^{2+}(Al_{1,50}, Fe_{0,29}^{3+}Mg_{0,20})[Si_{3,81}Al_{0,19}O_{10}(OH)_2]$                 |
| AK 3.6 | $K_{0,01}^+, Na_{0,20}^+, Ca_{0,04}^{2+}(Al_{1,54}, Fe_{0,27}^{3+}Mg_{0,19})[Si_{3,76}Al_{0,24}O_{10}(OH)_2]$                 |
| AK 4.6 | $K_{0,03}^+, Na_{0,18}^+, Ca_{0,05}^{2+}, Mg_{0,02}^{2+}(Al_{1,67}, Fe_{0,16}^{3+}Mg_{0,17})[Si_{3,71}Al_{0,29}O_{10}(OH)_2]$ |
| AK 5.6 | $K_{0,02}^+, Na_{0,29}^+, Ca_{0,03}^{2+}, Mg_{0,02}^{2+}(Al_{1,58}, Fe_{0,24}^{3+}Mg_{0,18})[Si_{3,61}Al_{0,39}O_{10}(OH)_2]$ |
| AK 7.6 | $K_{0,01}^+, Na_{0,12}^+, Ca_{0,04}^{2+}, Mg_{0,06}^{2+}(Al_{1,64}, Fe_{0,21}^{3+}Mg_{0,15})[Si_{3,59}Al_{0,41}O_{10}(OH)_2]$ |
| AK 1.2 | $K_{0,01}^+, Na_{0,21}^+, Ca_{0,01}^{2+}(Al_{1,51}, Fe_{0,29}^{3+}Mg_{0,19})[Si_{3,79}Al_{0,21}O_{10}(OH)_2]$                 |
| AK 3.2 | $K_{0,01}^+, Na_{0,20}^+, Ca_{0,02}^{2+}, Mg_{0,01}^{2+}(Al_{1,59}, Fe_{0,20}^{3+}Mg_{0,22})[Si_{3,76}Al_{0,24}O_{10}(OH)_2]$ |
| AK 4.2 | $K_{0,01}^+, Na_{0,20}^+, Ca_{0,04}^{2+}, Mg_{0,01}^{2+}(Al_{1,56}, Fe_{0,18}^{3+}Mg_{0,25})[Si_{3,79}Al_{0,21}O_{10}(OH)_2]$ |
| AK 6.2 | $K_{0,02}^+, Na_{0,21}^+, Ca_{0,02}^{2+}, Mg_{0,02}^{2+}(Al_{1,67}, Fe_{0,15}^{3+}Mg_{0,18})[Si_{3,72}Al_{0,28}O_{10}(OH)_2]$ |

Οι εξεταζόμενοι σμεκτίτες, με βάση τη θέση του φορτίου κρυσταλλικής δομής, όπως προκύπτει από τη μέθοδο Stevens χαρακτηρίζονται κατά κύριο

λόγο ως μοντμοριλλονιτικοί βειδελλίτες (με τετραεδρικό φορτίο > 51%) εκτός από τα δείγματα AK 4.8, AK 1.6 και AK 4.2 που χαρακτηρίζονται ως βειδελλιτικοί μοντμοριλλονίτες (με τετραεδρικό φορτίο: 50%, 45% και 46% αντίστοιχα). Ο ίδιος χαρακτηρισμός προκύπτει και με βάση το χημικό τύπο που προκύπτει από τη μέθοδο του Köster με τη μόνη διαφορά ότι ένα επιπλέον δείγμα το AK 1.2 χαρακτηρίζεται ως βειδελλιτικός μοντμοριλλονίτης (με τετραεδρικό φορτίο: 50%) (πίνακας 8.6).

Πίνακας 8.6: Εκατοστιαία συγκέντρωση τετραεδρικού φορτίου στους σμεκτίτες της Αγγερίδας-Κουφής.

|        | Τετραεδρικές υποκαταστάσεις (%) |                              |
|--------|---------------------------------|------------------------------|
|        | < 0.2 $\mu\text{m}$ (Stevens)   | < 0.2 $\mu\text{m}$ (Köster) |
| AK 1.8 | 67                              | 65                           |
| AK 2.8 | 60                              | 57                           |
| AK 3.8 | 66                              | 63                           |
| AK 4.8 | 50                              | 50                           |
| AK 5.8 | 69                              | 69                           |
| AK 7.8 | 73                              | 71                           |
| AK 1.6 | 45                              | 45                           |
| AK 3.6 | 56                              | 55                           |
| AK 4.6 | 65                              | 60                           |
| AK 5.6 | 69                              | 69                           |
| AK 7.6 | 78                              | 73                           |
| AK 1.2 | 51                              | 50                           |
| AK 3.2 | 53                              | 55                           |
| AK 4.2 | 46                              | 48                           |
| AK 6.2 | 61                              | 62                           |

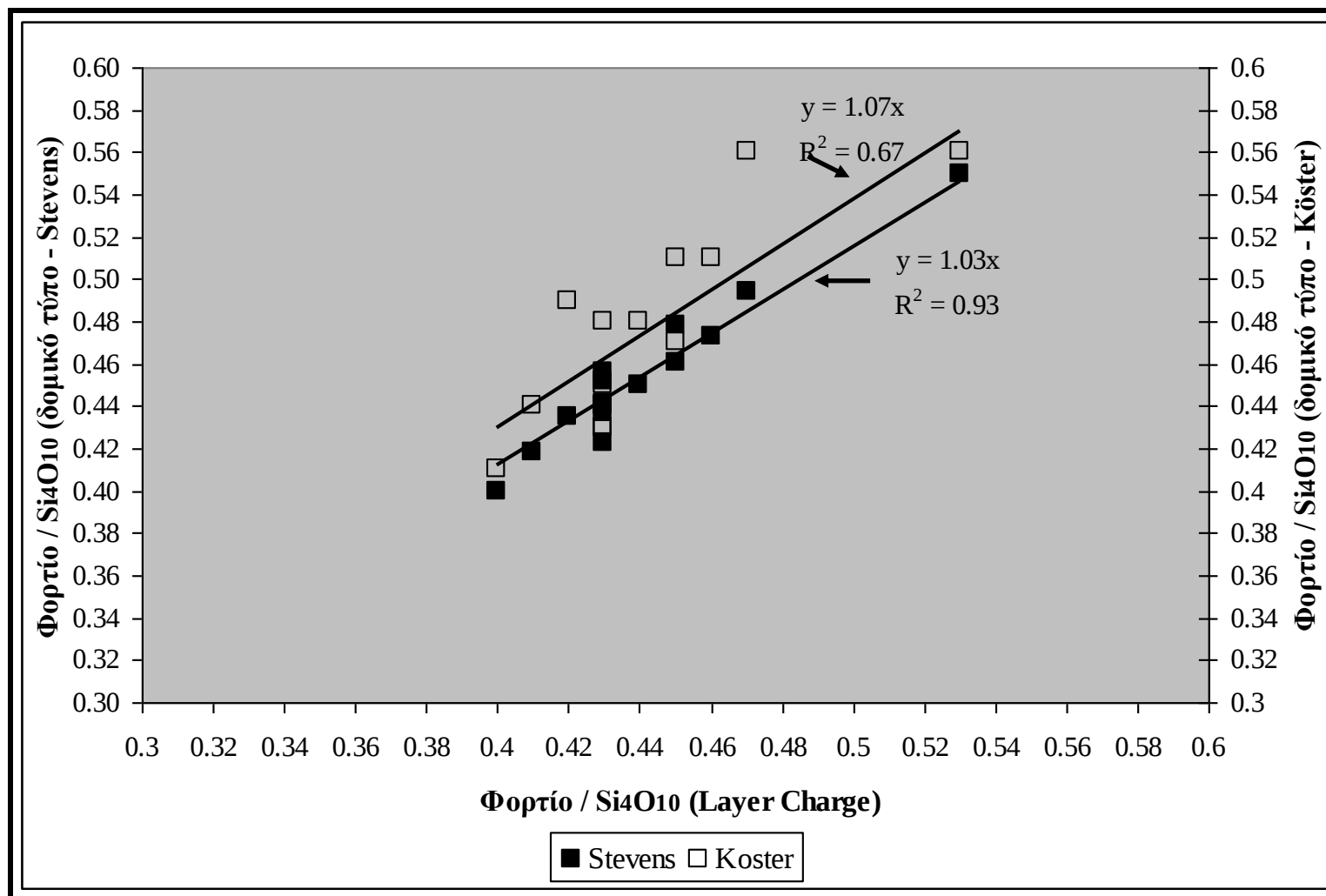
Το φορτίο κρυσταλλικής δομής υπολογισμένο σύμφωνα με τον Stevens είναι σχεδόν ταυτόσημο με το μετρούμενο φορτίο από το πρόγραμμα Layer Charge, ενώ διαφέρει από το προσδιορισμένο φορτίο σύμφωνα με τον Köster (1977)

(πίνακας 8.7). Παρόλα αυτά, και οι δύο μέθοδοι εφαρμόζονται για σύγκριση. Έπειτα, πραγματοποιείται γραφικά σύγκριση των τιμών του ΦΚΔ που προκύπτουν από το πρόγραμμα Layer Charge και των τιμών του ΦΚΔ όπως αυτό προσδιορίζεται από το χημικό τύπο. Από τη σύγκριση αυτή προκύπτει ότι η μέθοδος του Stevens που προσδιορίζει άμεσα το ΦΚΔ, δίνει παραπλήσιες τιμές φορτίου με το πρόγραμμα Layer Charge με σχεδόν τέλεια συσχέτιση ( $r = 0,96$ ). Αντίθετα, η μέθοδος του Köster, με την οποία επιτυγχάνεται έμμεσος προσδιορισμός του ΦΚΔ, υπερεκτιμά το φορτίο κρυσταλλικής δομής σε σχέση με τις άλλες δύο μεθόδους (πίνακας 8.7, σχήμα 8.15) και έχει ικανοποιητική συσχέτιση ( $r = 0,82$ ) με τις τιμές του φορτίου που προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο Layer Charge.

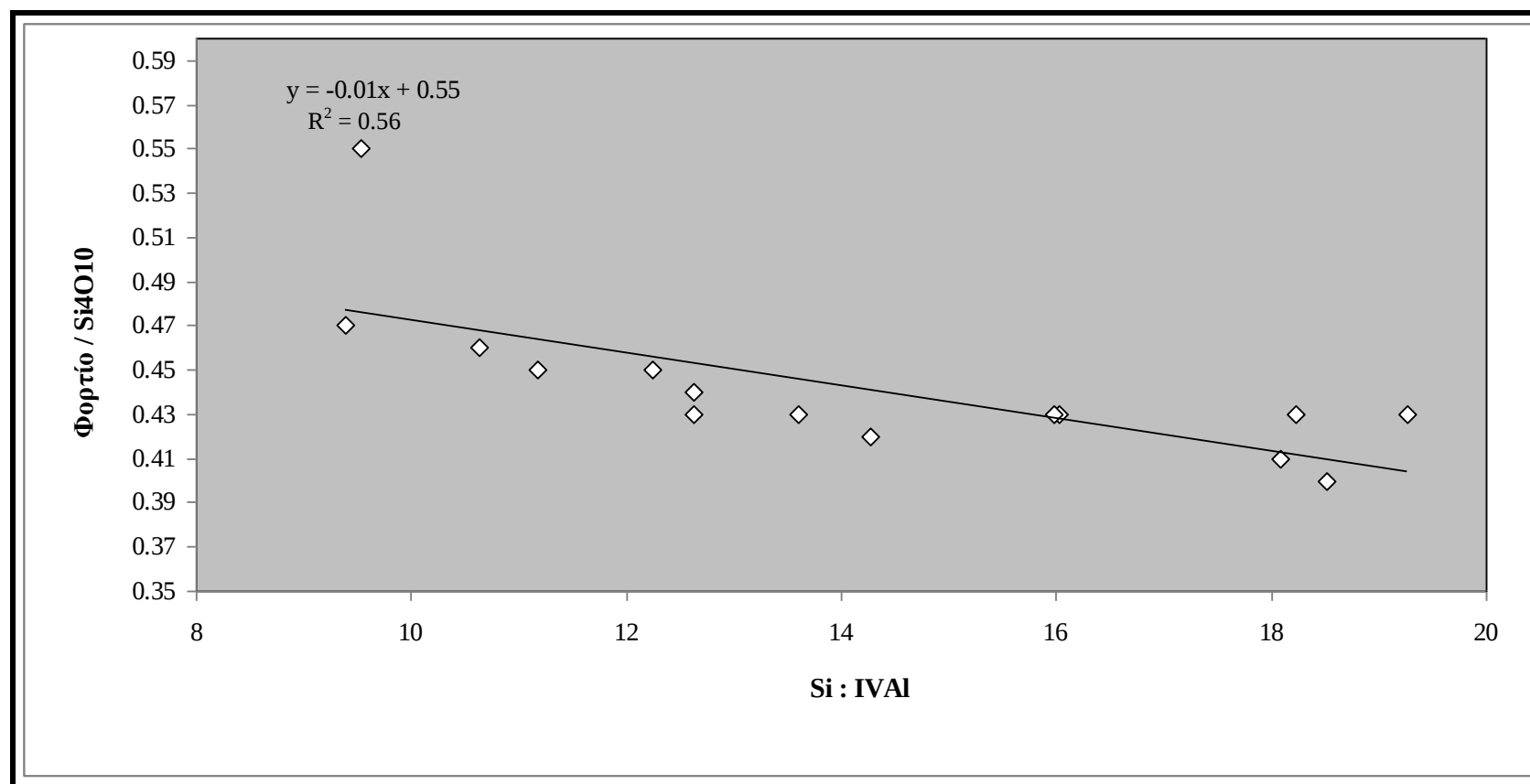
Πίνακας 8.7: Φορτίο κρυσταλλικής δομής/ $\text{Si}_4\text{O}_{10}$ , υπολογισμένο με τις μεθόδους του χημικού τύπου και του προγράμματος Layer charge.

| ΑΔ     | Φορτίο (Stevens) | Φορτίο (Köster) | Φορτίο (Layer Charge) | ΑΔ     | Φορτίο (Stevens) | Φορτίο (Köster) | Φορτίο (Layer Charge) |
|--------|------------------|-----------------|-----------------------|--------|------------------|-----------------|-----------------------|
| AK 1.8 | 0.44             | 0.48            | 0.43                  | AK 4.6 | 0.45             | 0.48            | 0.44                  |
| AK 2.8 | 0.44             | 0.49            | 0.42                  | AK 5.6 | 0.55             | 0.56            | 0.53                  |
| AK 3.8 | 0.46             | 0.51            | 0.45                  | AK 7.6 | 0.49             | 0.56            | 0.47                  |
| AK 4.8 | 0.42             | 0.44            | 0.41                  | AK 1.2 | 0.40             | 0.41            | 0.4                   |
| AK 5.8 | 0.48             | 0.47            | 0.45                  | AK 3.2 | 0.44             | 0.44            | 0.43                  |
| AK 7.8 | 0.47             | 0.51            | 0.46                  | AK 4.2 | 0.46             | 0.44            | 0.43                  |
| AK 1.6 | 0.44             | 0.43            | 0.43                  | AK 6.2 | 0.45             | 0.45            | 0.43                  |
| AK 3.6 | 0.42             | 0.43            | 0.43                  |        |                  |                 |                       |

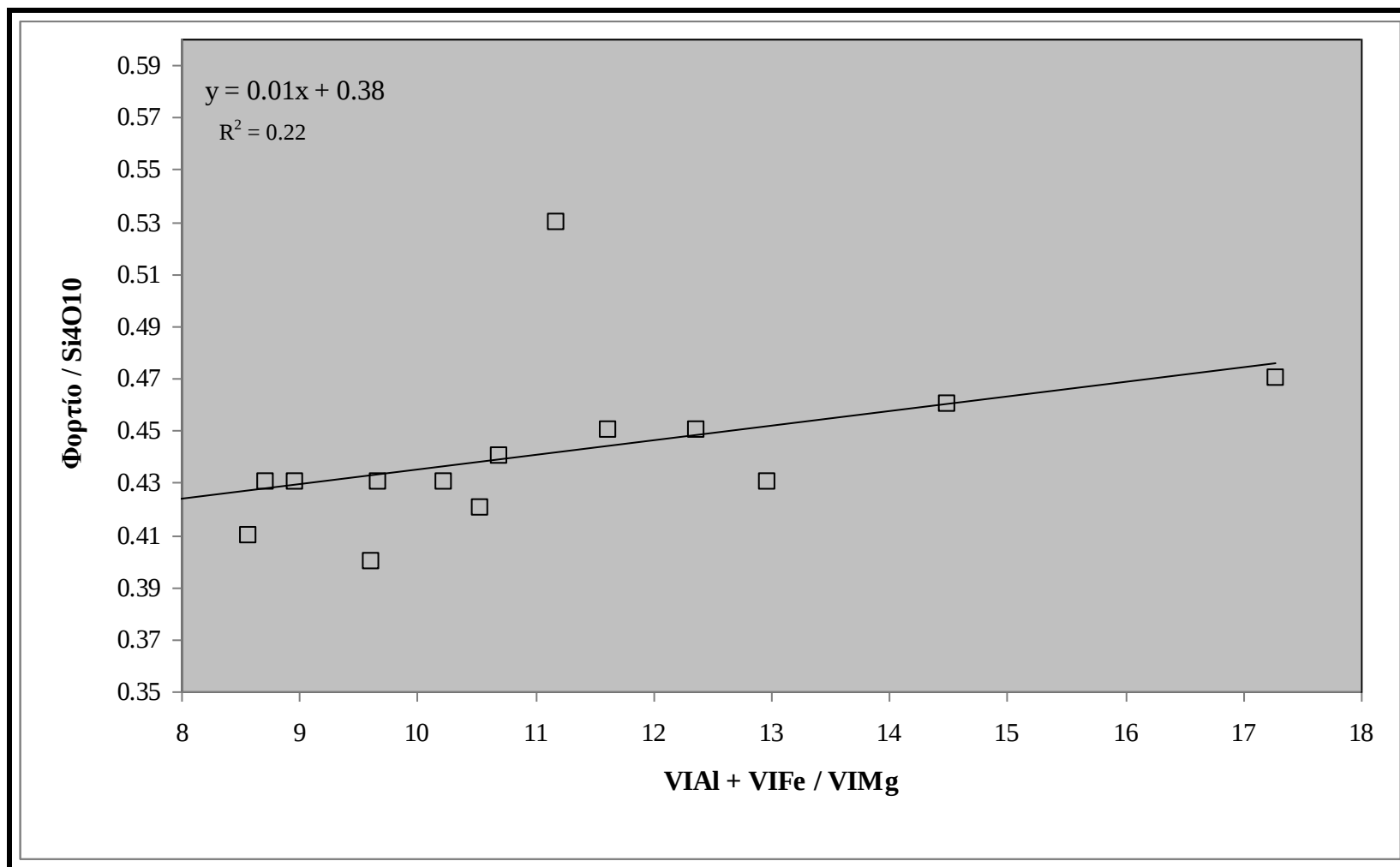
Το ολικό φορτίο κρυσταλλικής δομής συσχετίζεται με τη θέση των υποκαταστάσεων (Weaver & Pollard, 1973). Λόγω του ότι οι σμεκτίτες χαρακτηρίζονται ως βεϊδελλίτες αναμένεται μείωση του ΦΚΔ με ελάττωση των αντικαταστάσεων στην τετραεδρική στιβάδα (σχήμα 8.16) με συσχέτιση  $r = 0,75$ , ενώ αντιθέτως αυξάνεται καθώς μειώνονται οι αντικαταστάσεις στην οκταεδρική στιβάδα με συσχέτιση  $r = 0,47$  (σχήμα 8.17).



Σχήμα 8.15: Συσχέτιση των τιμών του ΦΚΔ που προσδιορίστηκε από τη μέθοδο Layer Charge και τη μέθοδο του χημικού τύπου.



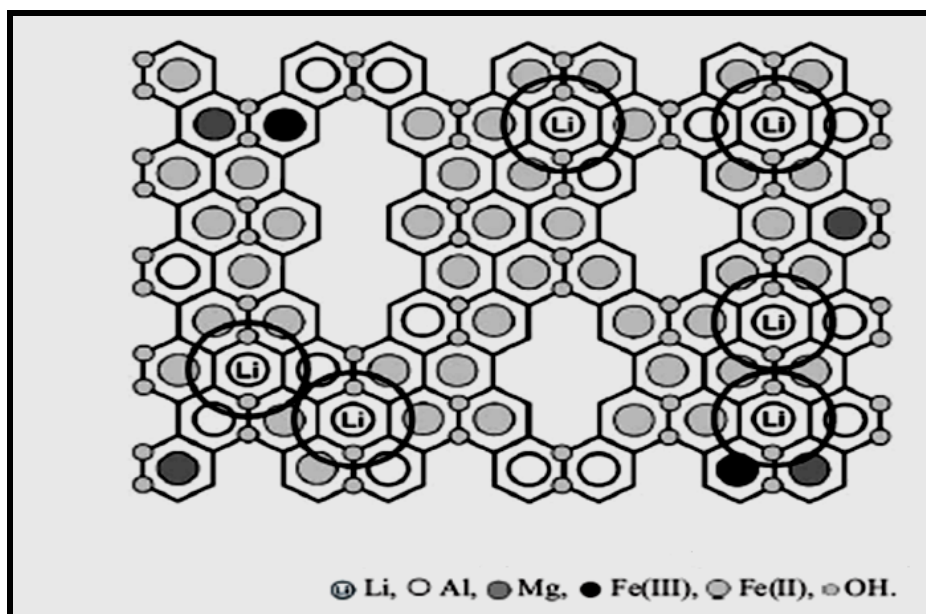
Σχήμα 8.16: Συσχέτιση του ολικού φορτίου /  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$  με το λόγο  $\text{Si}:\text{IVAl}$ .



Σχήμα 8.17: Συσχέτιση του ολικού φορτίου / Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub> με το λόγο Al + Fe:Mg.

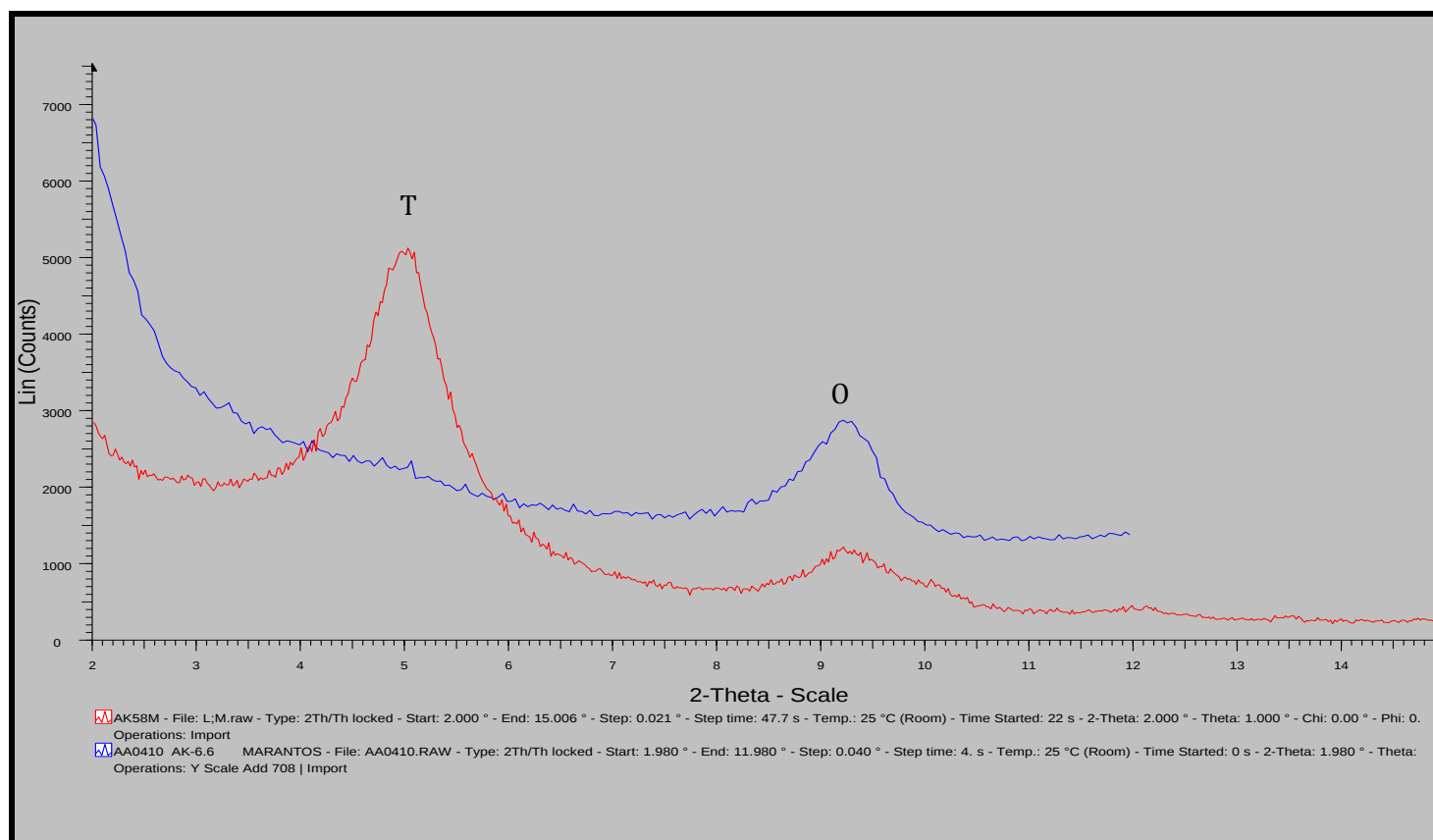
### 8.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΕΤΡΑΕΔΡΙΚΟΥ / ΟΚΤΑΕΔΡΙΚΟΥ ΦΚΔ ΣΤΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ

Οι Hofmann & Klemen (1950) πρώτοι παρατήρησαν την απώλεια ανταλλάξιμου  $\text{Li}^+$  και μείωση του φορτίου κρυσταλλικής δομής, όταν μοντμοριλλονίτης κορεσμένος με  $\text{Li}^+$  θερμαίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες ( $200^\circ - 300^\circ \text{C}$ ). Ο μηχανισμός μείωσης φορτίου, που υποστηρίχθηκε πρώτα από τους Hofmann & Klemen (1950) και στη συνέχεια από τους Greene-Kelly (1953), επικαλείται τη μετανάστευση ιόντων  $\text{Li}^+$  σε κενές οκταεδρικές θέσεις (σχήμα 8.20) ωσότου εξουδετερωθεί το φορτίο που προέρχεται από την οκταεδρική στιβάδα (Lim & Jackson, 1986, Jaynes & Bigham, 1987). Η διαφοροποίηση του μοντμοριλλονίτη από το βεϊδελλίτη στηρίζεται στην κατάρρευση του μοντμοριλλονίτη στα  $9.5 \text{ \AA}$  μετά από κορεσμό με  $\text{Li}^+$  και θέρμανση στους  $200^\circ - 300^\circ \text{C}$ . Αντίθετα, αν μετά τον κορεσμό με  $\text{Li}^+$ , θέρμανση παραμένει η διόγκωση στα  $17.8 \text{ \AA}$  μετά από κορεσμό σε ατμούς γλυκερόλης το ορυκτό χαρακτηρίζεται ως βεϊδελλίτης. Αν και η δοκιμή Greene-Kelly διαφοροποιεί το μοντμοριλλονίτη από το βεϊδελλίτη, εντούτοις, για μη ιδανικές φάσεις μερική διόγκωση συμβαίνει μετά από έκθεση σε ατμούς γλυκερόλης, εάν τα δείγματα περιέχουν περισσότερο από 30% τετραεδρικό φορτίο ή λιγότερο από 70%  $\text{Li}^+$  στις ενδοστρωματικές θέσεις (Malla & Douglas, 1987).



Σχήμα 8.18: Τοποθέτηση ιόντων  $\text{Li}^+$  στις οκταεδρικές θέσεις μοντμοριλλονίτη μετά από θέρμανση στους  $260^\circ \text{C}$  για 24h (Komadel et al., 2006).

Για την διάκριση μεταξύ τετραεδρικού και οκταεδρικού φορτίου ακολουθήθηκε η διαδικασία Green-Kelly σε 103 αντιπροσωπευτικά δείγματα αργλικού κλάσματος 2  $\mu\text{m}$ , εκ των οποίων τα 50 από το προφίλ της Αγίας Ειρήνης και 53 από το προφίλ της Αγγεριάς-Κουφής. Η διαδικασία της προετοιμασίας των δειγμάτων περιγράφεται στο Παράρτημα III. Η επιλογή των δειγμάτων έγινε με τέτοιο τρόπο ώστε να συλλεχθούν δείγματα από όλους τους ορίζοντες μπεντονίτη στα δύο προφίλ. Ο προσδιορισμός του ποσοστού τετραεδρικό /οκταεδρικό φορτίο έγινε από τη σχετική επιφάνεια των ανακλάσεων στα 17.8 Å και 9.5 Å (σχήμα 8.19) που αντιστοιχούν σε βεϊδελλίτη (τετραεδρικό φορτίο) και μοντμοριλλονίτη (οκταεδρικό φορτίο), αντίστοιχα. Τα ακτινοδιαγράμματα που προέκυψαν από την εφαρμογή της μεθόδου Green-Kelly στα 2 $\mu\text{m}$  του αργλικού κλάσματος παρατίθενται στο Παράρτημα VII. Μετά την αξιολόγησή τους προέκυψαν οι αναλογίες τετραεδρικού / οκταεδρικού φορτίου, ενώ ακολούθησε η ταξινόμηση των σμεκτιτών ανάλογα με τη θέση του φορτίου κρυσταλλικής δομής (πίνακες 8.8 & 8.9).



Σχήμα 8.19: Ενδεικτικά διαγράμματα XRD σμεκτιτών με τετραεδρικό/οκταεδρικό φορτίο (T: Σμεκτίτης με τετραεδρικό φορτίο (βειδελλίτης), O: Σμεκτίτης με οκταεδρικό φορτίο (μοντοριλλονίτης)).

Πίνακας 8.8: Κατανομή τετραεδρικού(T)/οκταεδρικού(O) φορτίου σύμφωνα με τη μέθοδο Green-Kelly και χαρακτηρισμός των σμεκτιτών από το προφίλ της Αγίας Ειρήνης.

| ΑΔ      | % T | % O | Χαρακτηρισμός σμεκτιτή            | ΑΔ     | % T | % O | Χαρακτηρισμός σμεκτιτή            | ΑΔ      | % T | % O | Χαρακτηρισμός σμεκτιτή            |
|---------|-----|-----|-----------------------------------|--------|-----|-----|-----------------------------------|---------|-----|-----|-----------------------------------|
| ΑΕ 1.2  | 81  | 19  | μοντμοριλλοντικός<br>βειδελλίτης  | ΑΕ 1.6 | 13  | 87  | βειδελλιτικός<br>μοντμοριλλονίτης | ΑΕ 2.10 | 68  | 32  | μοντμοριλλοντικός<br>βειδελλίτης  |
| ΑΕ 2.2  | 74  | 26  | μοντμοριλλοντικός<br>βειδελλίτης  | ΑΕ 2.6 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | ΑΕ 4.10 | 84  | 16  | μοντμοριλλοντικός<br>βειδελλίτης  |
| ΑΕ 3.2  | 81  | 19  | μοντμοριλλοντικός<br>βειδελλίτης  | ΑΕ 3.6 | 4   | 96  | μοντμοριλλονίτης                  | ΑΕ 5.10 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  |
| ΑΕ 4.2  | 74  | 26  | μοντμοριλλοντικός<br>βειδελλίτης  | ΑΕ 4.6 | 27  | 73  | βειδελλιτικός<br>μοντμοριλλονίτης | ΑΕ 6.10 | 24  | 76  | βειδελλιτικός<br>μοντμοριλλονίτης |
| ΑΕ 5.2  | 88  | 12  | μοντμοριλλοντικός<br>βειδελλίτης  | ΑΕ 5.6 | 32  | 68  | βειδελλιτικός<br>μοντμοριλλονίτης | ΑΕ 7.10 | 50  | 50  | βειδελλιτικός<br>μοντμοριλλονίτης |
| ΑΕ 2.1  | 78  | 22  | μοντμοριλλοντικός<br>βειδελλίτης  | ΑΕ 6.6 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | ΑΕ 8.10 | 35  | 65  | βειδελλιτικός<br>μοντμοριλλονίτης |
| ΑΕ 2.3  | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | ΑΕ 7.6 | 58  | 42  | μοντμοριλλοντικός<br>βειδελλίτης  | ΑΕ 9.10 | 50  | 50  | βειδελλιτικός<br>μοντμοριλλονίτης |
| ΑΕ 2.4  | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | ΑΕ 8.6 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | ΑΕ 3.11 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  |
| ΑΕ 2.5  | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | ΑΕ 9.6 | 17  | 83  | βειδελλιτικός<br>μοντμοριλλονίτης | ΑΕ 5.11 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  |
| ΑΕ 2.7  | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | ΑΕ 2.7 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | ΑΕ 6.11 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  |
| ΑΕ 2.8  | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | ΑΕ 3.7 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | ΑΕ 7.11 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  |
| ΑΕ 2.9  | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | ΑΕ 4.7 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | ΑΕ 8.11 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  |
| ΑΕ 2.11 | 93  | 7   | βειδελλίτης                       | ΑΕ 5.7 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | ΑΕ 9.11 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  |
| ΑΕ 5.3  | 57  | 43  | μοντμοριλλοντικός<br>βειδελλίτης  | ΑΕ 6.7 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  |         |     |     |                                   |
| ΑΕ 5.4  | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | ΑΕ 7.7 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  |         |     |     |                                   |
| ΑΕ 5.5  | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | ΑΕ 8.7 | 26  | 74  | βειδελλιτικός<br>μοντμοριλλονίτης |         |     |     |                                   |
| ΑΕ 5.6  | 32  | 68  | βειδελλιτικός<br>μοντμοριλλονίτης | ΑΕ 9.7 | 11  | 89  | βειδελλιτικός<br>μοντμοριλλονίτης |         |     |     |                                   |
| ΑΕ 5.7  | 16  | 84  | βειδελλιτικός<br>μοντμοριλλονίτης |        |     |     |                                   |         |     |     |                                   |
| ΑΕ 5.8  | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  |        |     |     |                                   |         |     |     |                                   |
| ΑΕ 5.9  | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  |        |     |     |                                   |         |     |     |                                   |

Πίνακας 8.9: Κατανομή τετραεδρικού(Τ)/οκταεδρικού(Ο) φορτίου σύμφωνα με τη μέθοδο Green-Kelly και χαρακτηρισμός των σμεκτιτών από το προφίλ της Αγγεριάς-Κουφής.

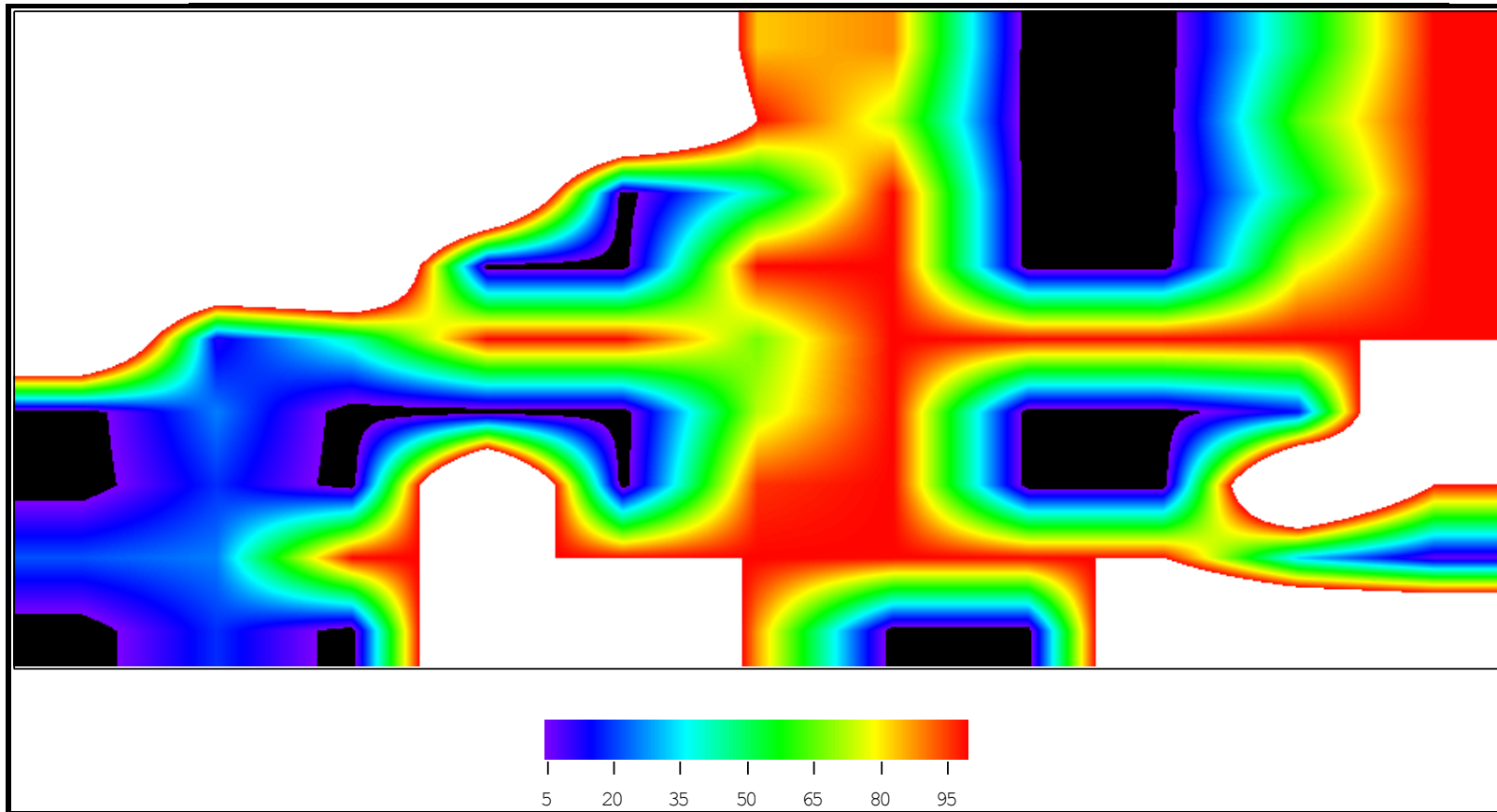
| ΑΔ     | % Τ | % Ο | Χαρακτηρισμός σμεκτίτη            | ΑΔ     | % Τ | % Ο | Χαρακτηρισμός σμεκτίτη            | ΑΔ      | % Τ | % Ο | Χαρακτηρισμός σμεκτίτη            |
|--------|-----|-----|-----------------------------------|--------|-----|-----|-----------------------------------|---------|-----|-----|-----------------------------------|
| AK 1.1 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | AK 1.5 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | AK 1.8  | 12  | 88  | βειδελλιτικός<br>μοντμοριλλονίτης |
| AK 2.1 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | AK 2.5 | 52  | 48  | μοντμοριλλονιτικός<br>βειδελλίτης | AK 2.8  | 11  | 89  | βειδελλιτικός<br>μοντμοριλλονίτης |
| AK 3.1 | 11  | 89  | βειδελλιτικός<br>μοντμοριλλονίτης | AK 3.5 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | AK 3.8  | 32  | 68  | βειδελλιτικός<br>μοντμοριλλονίτης |
| AK 4.1 | 37  | 63  | βειδελλιτικός<br>μοντμοριλλονίτης | AK 4.5 | 40  | 60  | βειδελλιτικός<br>μοντμοριλλονίτης | AK 4.8  | 50  | 50  | βειδελλιτικός<br>μοντμοριλλονίτης |
| AK 5.1 | 49  | 51  | βειδελλιτικός<br>μοντμοριλλονίτης | AK 5.5 | 71  | 29  | μοντμοριλλονιτικός<br>βειδελλίτης | AK 5.8  | 86  | 14  | μοντμοριλλονιτικός<br>βειδελλίτης |
| AK 6.1 | 35  | 65  | βειδελλιτικός<br>μοντμοριλλονίτης | AK 6.5 | 42  | 58  | βειδελλιτικός<br>μοντμοριλλονίτης | AK 7.8  | 60  | 40  | μοντμοριλλονιτικός<br>βειδελλίτης |
| AK 7.1 | 31  | 69  | βειδελλιτικός<br>μοντμοριλλονίτης | AK 7.5 | 29  | 71  | βειδελλιτικός<br>μοντμοριλλονίτης | AK 1.10 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  |
| AK 1.2 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | AK 1.6 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | AK 2.10 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  |
| AK 2.2 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | AK 2.6 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | AK 3.10 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  |
| AK 3.2 | 6   | 94  | μοντμοριλλονίτης                  | AK 3.6 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | AK 4.10 | 5   | 95  | μοντμοριλλονίτης                  |
| AK 4.2 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | AK 4.6 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | AK 5.10 | 9   | 91  | μοντμοριλλονίτης                  |
| AK 5.2 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | AK 5.6 | 13  | 87  | βειδελλιτικός<br>μοντμοριλλονίτης | AK 6.10 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  |
| AK 6.2 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | AK 6.6 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | AK 7.10 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  |
| AK 7.2 | 61  | 39  | μοντμοριλλονιτικός<br>βειδελλίτης | AK 7.6 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  |         |     |     |                                   |
| AK 2.4 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  | AK 1.7 | 10  | 90  | μοντμοριλλονίτης                  |         |     |     |                                   |
| AK 3.4 | 45  | 55  | βειδελλιτικός<br>μοντμοριλλονίτης | AK 2.7 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  |         |     |     |                                   |
| AK 4.4 | 16  | 84  | βειδελλιτικός<br>μοντμοριλλονίτης | AK 3.7 | 0   | 100 | μοντμοριλλονίτης                  |         |     |     |                                   |
| AK 5.4 | 47  | 53  | βειδελλιτικός<br>μοντμοριλλονίτης | AK 4.7 | 70  | 30  | μοντμοριλλονιτικός<br>βειδελλίτης |         |     |     |                                   |
| AK 6.4 | 67  | 33  | μοντμοριλλονιτικός<br>βειδελλίτης | AK 5.7 | 81  | 19  | μοντμοριλλονιτικός<br>βειδελλίτης |         |     |     |                                   |
| AK 7.4 | 72  | 28  | μοντμοριλλονιτικός<br>βειδελλίτης | AK 6.7 | 33  | 67  |                                   |         |     |     |                                   |

Η κατανομή του οκταεδρικού φορτίου με τη βοήθεια του προγράμματος TRNSFRM3 απεικονίστηκε γραφικά (σχήμα 8.20, σχήμα 8.21). Στη γραφική απεικόνιση της θέσης του φορτίου, οι μαύρες περιοχές αντιστοιχούν σε δείγματα που δεν προσδιορίστηκε η θέση του φορτίου, ενώ από τις λευκές περιοχές δεν ήταν εφικτή η συλλογή δειγμάτων μπεντονίτη κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας.

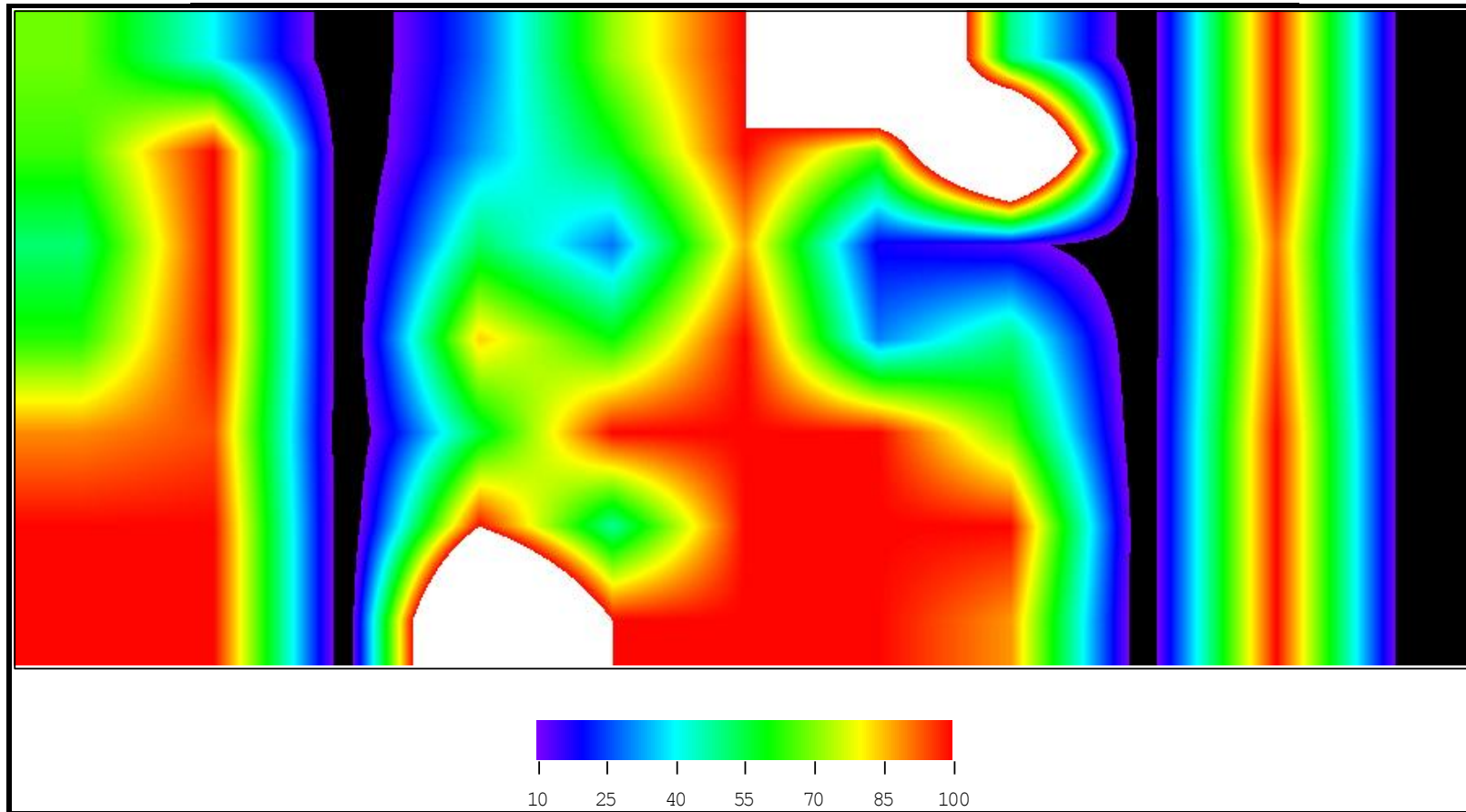
Σύμφωνα με το σχήμα 8.20, σε διάφορες θέσεις κατά μήκος της τομής της Αγίας Ειρήνης όπου παρατηρήθηκε η ύπαρξη σμεκτιτών υψηλού φορτίου με τη μέθοδο Green-Kelly προέκυψε ότι φορτίο αυτό προέρχεται κυρίως από τις υποκαταστάσεις στις τετραεδρικές στιβάδες, σε ποσοστό που κυμαίνεται από 70% έως 90%. Τα υπόλοιπα τμήματα του κοιτάσματος περιέχουν σμεκτίτες με κατά κύριο λόγο οκταεδρικό φορτίο. Τέλος, παρατηρώντας το σχήμα 8.21 που αντιστοιχεί σε δείγματα σμεκτίτη προερχόμενα από το προφίλ της Αγγεριάς-Κουφής προκύπτει ότι υπερτερεί το οκταεδρικό φορτίο σε ποσοστό 85-100%, που συγκεντρώνεται κυρίως στα κατώτερα τμήματα της τομής και σταδιακά μειώνεται στα ανώτερα τμήματα του προφίλ.

ΔΒΔ

ΑΝΑ



Σχήμα 8.20: Κατανομή οκταεδρικού φορτίου στους σμεκτίτες της τομής (προφίλ) της Αγίας Ειρήνης.



Σχήμα 8.21: Κατανομή οκταεδρικού φορτίου στους σμεκτίτες της τομής (προφίλ) της Αγγεριάς-Κουφής.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9ο: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΦΥΣΙΚΩΝ & ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ****9.1 ΓΕΝΙΚΑ**

Οι σμεκτίτες ως κύριο ορυκτό στα κοιτάσματα ελέγχουν τη συμπεριφορά των μπεντονιτών σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές. Η διαφοροποίηση της χημικής σύστασης των σμεκτιτών επιδρά στις φυσικοχημικές ιδιότητες των μπεντονιτών, με αποτέλεσμα μπεντονίτες φτωχοί σε σμεκτίτες μπορεί να είναι εξίσου καλοί σε ορισμένες εφαρμογές με μπεντονίτες πλουσιότερους σε σμεκτίτη. Το κύριο χαρακτηριστικό των κοιτασμάτων μπεντονίτη είναι η μεγάλη ποικιλία των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους, με αποτέλεσμα τη μεταβολή της συμπεριφοράς του υλικού σε γειτονικές αποστάσεις σε ένα κοίτασμα.

Η αξιολόγηση των κοιτασμάτων μπεντονίτη πραγματοποιείται λαμβάνοντας υπόψη δύο παραμέτρους: α) την περιεκτικότητα σε σμεκτίτη (grade) και β) την ποιότητά τους (quality). Στα μεταλλικά κοιτάσματα οι όροι «grade» και «quality» είναι συνώνυμοι. Αντιθέτως για τα κοιτάσματα μπεντονίτη ο όρος «grade» χρησιμοποιείται για να εκφράσει το περιεχόμενο σε σμεκτίτη και ο όρος «quality» χρησιμοποιείται για να εκφράσει την αναμενόμενη συμπεριφορά του υλικού σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές του (Inglethorpe et al., 1993, Christidis & Scott, 1996).

**9.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ**

Οι μπεντονιτικές άργιλοι στις περισσότερες από τις εφαρμογές τους (π.χ. ρευστά γεωτρήσεων, παρασκευή τσιμέντου, βιομηχανία χρωμάτων και χαρτιού κ.τ.λ.) χρησιμοποιούνται ως υδάτινα αιωρήματα, δεδομένου ότι παρουσιάζουν τάση για σχηματισμό πηκτώματος υπό ορισμένες συνθήκες pH και συγκέντρωσης ηλεκτρολυτών. Επιπλέον, η γνώση των ρεολογικών τους ιδιοτήτων είναι απαραίτητη και μπορεί να καθορίσει τις προϋποθέσεις χρήσης τους, ενώ η κατανόηση των μηχανισμών δημιουργίας της δομής του πηκτώματος είναι επίσης μεγάλου ενδιαφέροντος, δεδομένου ότι η βελτιστοποίησή της είναι ζωτικής σημασίας (Benna et al., 1999). Οι διαφορετικοί τρόποι σύνδεσης των φυλλόμορφων αργιλικών ορυκτών ως απόρροια της αλληλεπίδρασης μεταξύ των άκρων και των επιφανειών είναι επιφάνεια-επιφάνεια (F-F), άκρη-άκρη (E-E), και άκρη-επιφάνεια (E-F). Στη βιβλιογραφία αναφέρονται διάφορες απόψεις όσον

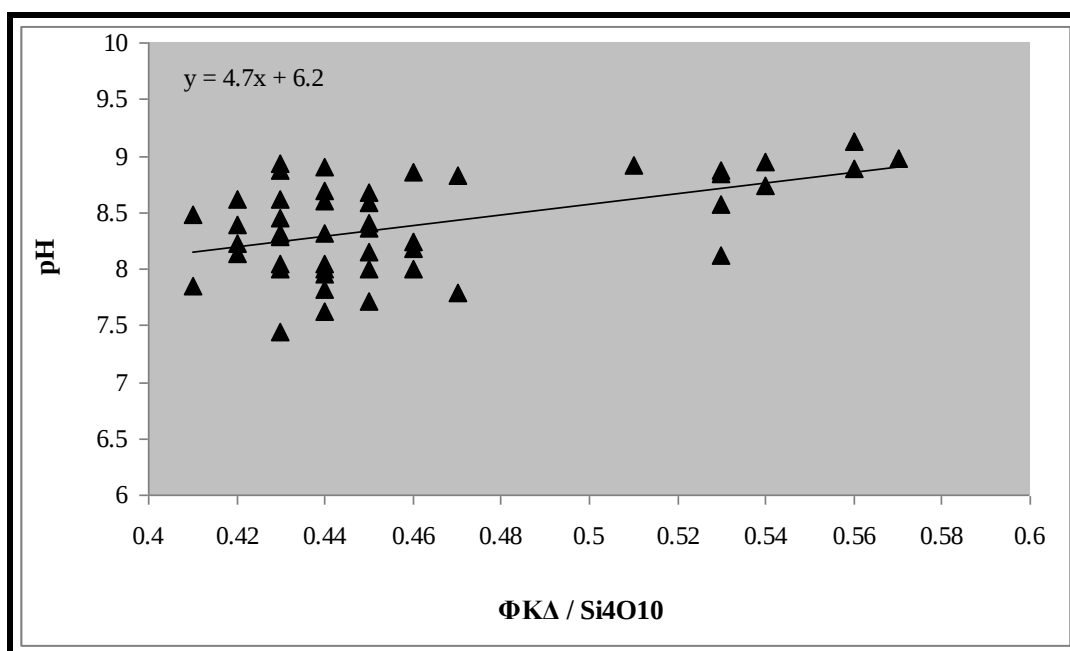
αφορά στη δημιουργία πηκτώματος των σμεκτιτικών αργίλων στο φυσικό pH των αργίλων. Ο Van Olphen (1977) αναφέρει ότι οφείλεται στην ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων άκρων και των θετικά φορτισμένων επιφανειών των αργιλικών σωματιδίων. Οι Norrish (1954), Callaghan & Ottewil (1974) και Moos (1992) αναφέρουν ότι η δημιουργία του πηκτώματος αποδίδεται στις μεγάλης ακτίνας απωστικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ άκρης-άκρης (E-E) ή/και επιφάνειας-επιφάνειας (F-F) της διπλής στιβάδας.

Το pH και η ηλεκτρική αγωγιμότητα μετρήθηκαν σε αιωρήματα αντιπροσωπευτικών δειγμάτων μπεντονίτη των προφίλ της Αγίας Ειρήνης και της Αγγελιάς-Κουφής που προετοιμάστηκαν σύμφωνα με το πρωτόκολλο του Αμερικάνικου Ιδρύματος Πετρελαίου (American Petroleum Institute (API 13A, 1993) προσθέτοντας 6.42% κ.β μπεντονίτη σε απιονισμένο νερό. Το pH των αιωρημάτων μετρήθηκε με εργαστηριακό πεχάμετρο τύπου WTW inolab – Ph Level 1 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ το αγωγιμόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου Hach Co 150.

Οι προσδιοριζόμενες τιμές του pH των αιωρημάτων μπεντονιτών της Αγγελιάς-Κουφής και της Αγίας Ειρήνης κυμαίνονται μεταξύ 7,5 και 9 (πίνακας 9.1). Γενικά διαπιστώθηκε ότι οι σμεκτίτες χαμηλού φορτίου έχουν την τάση να δημιουργούν αιωρήματα με χαμηλότερες τιμές pH (π.χ. AE 7.6, AE 9.6, AK 4.10, AK 7.10), ενώ οι υψηλότερες τιμές pH προέρχονται από τους σμεκτίτες υψηλού φορτίου (π.χ. AE 1.2, AE 2.2) (σχήμα 9.1). Όσο αφορά τις τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των αιωρημάτων προέκυψε ότι για τα εξεταζόμενα δείγματα μπεντονίτη της Αγίας Ειρήνης κυμαίνονται από 50 έως 613  $\mu\text{S}$ , ενώ για τα αιωρήματα των μπεντονιτών της Αγγελιάς-Κουφής είναι σαφώς μικρότερες από αυτές του προηγούμενου προφίλ και κυμαίνονται μεταξύ 27 και 372  $\mu\text{S}$  (πίνακας 9.2).

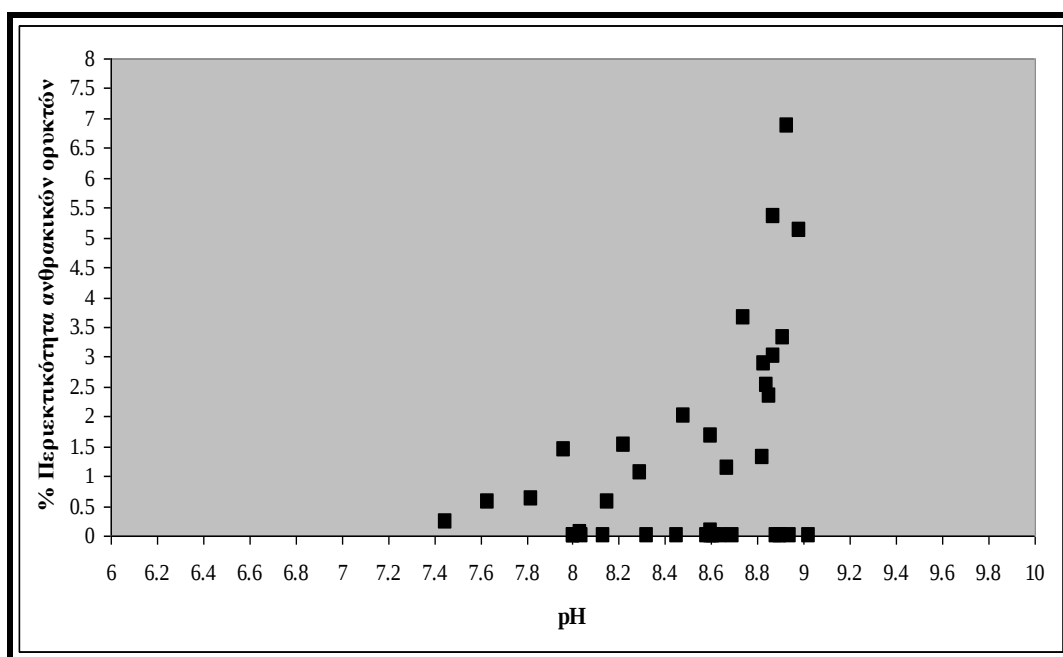
Πίνακας 9.1: Αποτελέσματα pH αιωρημάτων μπεντονίτη των προφίλ της Αγίας Ειρήνης και της Αγγεριάς-Κουφής, αντίστοιχα.

| Δείγμα  | pH  | Δείγμα  | pH  |
|---------|-----|---------|-----|
| ΑΕ 1.2  | 9,0 | ΑΚ 1.1  | 8,9 |
| ΑΕ 1.6  | 8,7 | ΑΚ 1.2  | 8,5 |
| ΑΕ 2.2  | 8,9 | ΑΚ 1.6  | 8,8 |
| ΑΕ 2.5  | 8,9 | ΑΚ 1.10 | 8,9 |
| ΑΕ 2.6  | 8,6 | ΑΚ 1.11 | 9,1 |
| ΑΕ 2.8  | 8,9 | ΑΚ 2.2  | 8,7 |
| ΑΕ 2.10 | 9,0 | ΑΚ 2.6  | 8,3 |
| ΑΕ 2.11 | 8,9 | ΑΚ 2.8  | 9,0 |
| ΑΕ 3.2  | 8,9 | ΑΚ 2.9  | 8,8 |
| ΑΕ 3.3  | 9,1 | ΑΚ 2.10 | 8,3 |
| ΑΕ 3.5  | 8,8 | ΑΚ 3.2  | 8,0 |
| ΑΕ 3.6  | 8,7 | ΑΚ 3.3  | 8,2 |
| ΑΕ 3.9  | 8,9 | ΑΚ 3.6  | 8,6 |
| ΑΕ 4.2  | 8,8 | ΑΚ 3.10 | 8,9 |
| ΑΕ 4.4  | 8,6 | ΑΚ 4.2  | 8,1 |
| ΑΕ 4.5  | 8,1 | ΑΚ 4.4  | 8,4 |
| ΑΕ 4.6  | 8,9 | ΑΚ 4.6  | 8,3 |
| ΑΕ 5.2  | 8,0 | ΑΚ 4.10 | 7,9 |
| ΑΕ 5.6  | 8,2 | ΑΚ 5.2  | 8,0 |
| ΑΕ 5.9  | 8,8 | ΑΚ 5.6  | 8,6 |
| ΑΕ 5.11 | 8,7 | ΑΚ 5.8  | 8,4 |
| ΑΕ 6.4  | 8,6 | ΑΚ 5.10 | 8,1 |
| ΑΕ 6.5  | 8,0 | ΑΚ 6.2  | 8,5 |
| ΑΕ 6.6  | 8,0 | ΑΚ 6.6  | 8,2 |
| ΑΕ 7.6  | 7,7 | ΑΚ 6.10 | 7,8 |
| ΑΕ 7.7  | 8,6 | ΑΚ 7.2  | 8,6 |
| ΑΕ 7.11 | 9,0 | ΑΚ 7.6  | 8,2 |
| ΑΕ 8.6  | 8,0 | ΑΚ 7.8  | 7,8 |
| ΑΕ 8.8  | 8,0 | ΑΚ 7.10 | 7,5 |
| ΑΕ 9.6  | 7,6 | ΑΚ 7.11 | 8,4 |
| ΑΕ 9.9  | 8,6 |         |     |
| ΑΕ 9.10 | 8,9 |         |     |



Σχήμα 9.1: Συσχέτιση του ΦΚΔ και του pH των αιωρημάτων μπεντονίτη.

Το pH των υδάτινων αιωρημάτων μπεντονίτη επηρεάζει τις τεχνικές εφαρμογές τους και ορισμένες βασικές ιδιότητες συμπεριλαμβανομένης της προσρόφησης και των ρεολογικών ιδιοτήτων (Tombácz & Szekeres, 2004, Christidis et al., 2006). Οι τιμές του καθορίζονται από τη συγκέντρωση στερεού : υγρού και το είδος του ανταλλάξιμου κατιόντος στους σμεκτίτες (ιδιαίτερα  $\text{Na}^+$  ή  $\text{Ca}^{2+}$ ). Επιπλέον, επηρεάζεται από τα ανθρακικά ορυκτά όταν αυτά απαντούν ακόμα και σε μικρές περιεκτικότητες (Kaufhold et al., 2008). Αυτό φαίνεται στο σχήμα 9.2, στο οποίο απεικονίζεται η μεταβολή του pH των δειγμάτων μπεντονίτη συναρτήσει της συγκέντρωσης των ανθρακικών ορυκτών (ασβεστίτη + δολομίτη + ανκερίτη + σιδηρίτη) στα δείγματα. Συγκεκριμένα το pH τείνει να αυξάνεται με αύξηση της περιεκτικότητας των ανθρακικών ορυκτών.



Σχήμα 9.2: Συσχέτιση pH και περιεκτικότητα ανθρακικών ορυκτών στα δείγματα μπεντονίτη.

Πίνακας 9.2: Αποτελέσματα αγωγιμότητας αιωρημάτων μπεντονίτη των προφίλ της Αγίας Ειρήνης και της Αγγεριάς-Κουφής αντίστοιχα.

| Δείγμα  | Αγωγιμότητα (μS) | Δείγμα  | Αγωγιμότητα (μS) |
|---------|------------------|---------|------------------|
| ΑΕ 2.1  | 421              | ΑΚ 4.6  | 66               |
| ΑΕ 2.11 | 426              | ΑΚ 6.10 | 63               |
| ΑΕ 2.8  | 364              | ΑΚ 7.10 | 104              |
| ΑΕ 2.3  | 489              | ΑΚ 2.6  | 97               |
| ΑΕ 2.4  | 445              | ΑΚ 4.4  | 68               |
| ΑΕ 2.9  | 613              | ΑΚ 4.10 | 57               |
| ΑΕ 2.7  | 405              | ΑΚ 2.8  | 184              |
| ΑΕ 2.5  | 458              | ΑΚ 7.8  | 159              |
| ΑΕ 8.6  | 71               | ΑΚ 3.6  | 73               |
| ΑΕ 3.9  | 538              | ΑΚ 2.9  | 144              |
| ΑΕ 5.11 | 304              | ΑΚ 3.3  | 71               |
| ΑΕ 9.9  | 263              | ΑΚ 7.11 | 27               |
| ΑΕ 9.10 | 144              | ΑΚ 1.6  | 76               |
| ΑΕ 3.3  | 192              | ΑΚ 7.6  | 48               |
| ΑΕ 1.1  | 408              | ΑΚ 7.2  | 31               |
| ΑΕ 6.4  | 144              | ΑΚ 1.1  | 270              |
| ΑΕ 7.11 | 196              | ΑΚ 5.8  | 31               |
| ΑΕ 4.5  | 243              | ΑΚ 4.6  | 372              |
| ΑΕ 2.10 | 278              | ΑΚ 1.11 | 121              |
| ΑΕ 5.9  | 121              |         |                  |
| ΑΕ 7.7  | 50               |         |                  |

Οι κυριότερες φυσικο-τεχνικές ιδιότητες που προσδιορίστηκαν στα πλαίσια της εκπόνησης της εν λόγω διατριβής είναι η ιοντοεναλλακτική ικανότητα αρχικών δειγμάτων μπεντονίτη και αργιλικού κλάσματος 0,2  $\mu\text{m}$  από το κοίτασμα της Αγγεριάς-Κουφής. Επιπλέον, προσδιορίστηκε ο δείκτης διόγκωσης (Swelling Index), το όριο υδαρότητας (Liquid Limit - LL) με τις μεθόδους Casagrande και Κώνου και η υδραυλική αγωγιμότητα (Hydraulic Conductivity) σε αντιπροσωπευτικά δείγματα μπεντονίτη από το ορυχείο της Αγίας Ειρήνης.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις πειραματικές μετρήσεις αναφέρονται σε ολικά δείγματα μπεντονίτη, τα οποία σύμφωνα με την ορυκτολογική σύσταση που δίδεται στο 7<sup>ο</sup> κεφάλαιο περιέχουν εκτός από σμεκτίτη και άλλες προσμίξεις. Επομένως, τα αποτελέσματα δεν αναφέρονται σε καθαρό σμεκτίτη αλλά στο ποσοστό σμεκτίτη που περιέχει ο μπεντονίτης. Ως εκ τούτου τα αποτελέσματα χρήζουν διόρθωσης με αναγωγή των υπολογισμένων τιμών των ιδιοτήτων σε 100% σμεκτίτη για να είναι δυνατή η άμεση σύγκριση.

### **9.3 ΟΡΟΣ «GRADE» ΣΕ ΚΟΙΤΑΣΜΑ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ ΤΗΣ ΜΗΛΟΥ**

Οι Inglethorpe et al. (1993) υποστηρίζουν ότι ο όρος «grade» σε ένα κοίτασμα μπεντονίτη μπορεί να προσδιοριστεί διαμέσου της μέτρησης της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (CEC), ή της ολικής διαθέσιμης ειδικής επιφάνειας των μπεντονιτών.

Υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι προσδιορισμού της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας μιας αργίλου (Molinar, 1994), είτε μέσω χημικής ανάλυσης απ' όπου προσδιορίζεται ο δομικός τύπος της αργίλου είτε μέσω ιοντοεναλλαγής προσδιορίζοντας τον αριθμό των ιόντων που εισέρχονται ή εξέρχονται από την άργιλο. Μερικές από τις ενώσεις που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό είναι τα κατιόντα  $\text{Ba}^+$ , μόρια χρωστικών ενώσεων όπως κυανό του μεθυλαινίου, η προσρόφηση αλκυλαμμωνίου ή προσρόφηση οργανικών συμπλόκων ή ραδιενεργοί ιχνηλάτες, όπως  $^{22}\text{Na}^+$ .

Το περιεχόμενο σε σμεκτίτη επηρεάζεται από τη μετατροπή του σμεκτίτη σε άλλες φάσεις π.χ. καολινίτη, μεικτή δομή ιλλίτη/σμεκτίτη και σε σμεκτίτη χαμηλότερου φορτίου ή τη δημιουργία ορισμένων φάσεων π.χ. ανθρακικών ή

θεικών ορυκτών από υδροθερμικά διαλύματα, οι οποίες πρακτικά αραιώνουν το περιεχόμενο σε σμεκτίτη (Chrisitidis & Scott, 1996).

### **9.3.1 ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ**

Η **ιοντοεναλλακτική ικανότητα** (CEC) ενός υλικού είναι κυρίως αποτέλεσμα των ισόμορφων υποκαταστάσεων οι οποίες λαμβάνουν χώρα στις οκταεδρικές θέσεις (μοντοριλλονίτης, εκτορίτης), ή στις τετραεδρικές θέσεις (βειδελλίτης, νοτρονίτης, σαπωνίτης) ή σε κενές οκταεδρικές θέσεις των αργιλικών ορυκτών (στιβενσίτης) με αποτέλεσμα τη δημιουργία αρνητικού φορτίου. Στις οκταεδρικές στιβάδες οι κυριότερες εμφανιζόμενες υποκαταστάσεις είναι του  $Al^{3+}$  από  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  ή  $Fe^{3+}$ , ενώ στις τετραεδρικές στιβάδες του  $Si^{4+}$  από το  $Al^{3+}$  και μερικές φορές από  $Fe^{3+}$  (στο νοτρονίτη). Το αρνητικό φορτίο που προκύπτει εξισορροπείται από τα ενδοστρωματικά κατιόντα που χαρακτηρίζονται ως ανταλλάξιμα. Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα, σε μικρότερο βαθμό οφείλεται στην ύπαρξη θραυσμένων δεσμών στα άκρα των κρυστάλλων, λόγω της μεταβολής του pH (η μεγαλύτερη τιμή ικανότητας ανταλλαγής σε κατιόντα προσδιορίζεται σε pH ~ 10). Επίσης εξαρτάται και από την κοκκομετρία του υλικού. Η θεωρητική προσέγγιση της θεωρίας της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας έγινε αναλυτικά στο 5ο κεφάλαιο της διατριβής.

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα, η οποία εκφράζεται σε χιλιοστοϊσοδύναμα ανταλλασσόμενου ιόντος ανά 100 gr προσροφητικού μέσου (meq/100gr) προσδιορίστηκε τόσο σε αρχικά δείγματα μπεντονίτη όσο και στο αργιλικό κλάσμα των 0,2  $\mu m$  των ίδιων δειγμάτων. Για τον προσδιορισμό της χρησιμοποιήθηκαν οι εξής μέθοδοι: α) στα αρχικά δείγματα μπεντονίτη χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος κορεσμού των δειγμάτων με οξικό νάτριο ( $CH_3COONa$ ) (1M) και οξικό αμμώνιο ( $CH_3COONH_4$ ) (1M) με τα ανταλλάξιμα κατιόντα του  $Na^+$  να προσδιορίζονται με το φλογοφωτόμετρο τύπου Jenway PFP7, ενώ β) στα 0,2  $\mu m$  αργιλικού κλάσματος χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του χημικού τύπου, η οποία ενδείκνυται λόγω της απουσίας προσμίξεων στη συγκεκριμένη κοκκομετρία. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας παρατίθεται λεπτομερώς στο Παράρτημα IV.

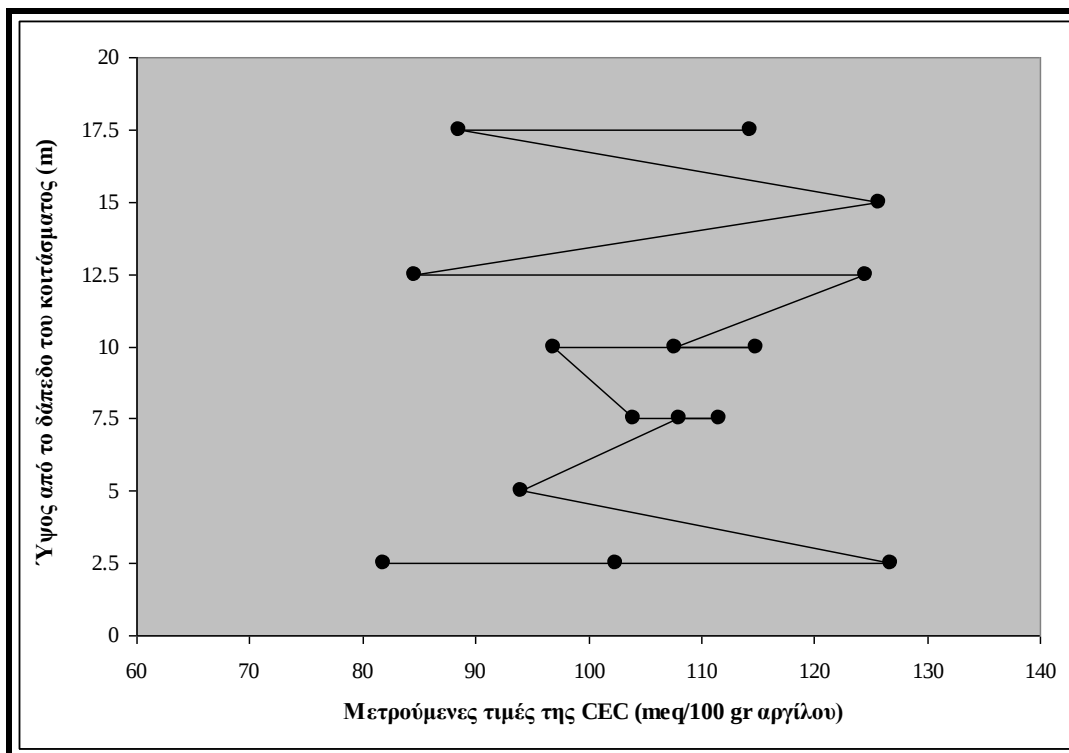
Συνολικά επιλέχθηκαν 15 αντιπροσωπευτικά δείγματα μπεντονίτη από το κοίτασμα της Αγγεριάς-Κουφής. Η επιλογή του ορυχείου έγινε έπειτα από την ορυκτολογική ανάλυση με στόχο να επιλεγθούν δείγματα με τις λιγότερες επιθυμητές προσμίξεις για τον προσδιορισμό της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας. Σύμφωνα με τις εργαστηριακές μετρήσεις, οι τιμές της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των δειγμάτων μπεντονίτη κυμαίνονται από 82-126 meq/100gr περίπου. Σε αντίθεση οι τιμές της CEC που προσδιορίστηκαν στο αργιλικό κλάσμα μικρότερο των 0,2  $\mu\text{m}$  είναι μεγαλύτερες και κυμαίνονται από 108 έως 137 meq/100gr (πίνακας 9.3). Γενικά παρατηρείται ότι όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των κόκκων τόσο μεγαλύτερες είναι οι τιμές της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας. Εντούτοις, στο αργιλικό κλάσμα τριών δειγμάτων (AK 5.8, AK 1.2, AK 6.2) οι τιμές της CEC είναι μικρότερες από ότι στο ολικό δείγμα. Παρόμοιες συμπεριφορές έχουν αναφερθεί και σε άλλες μελέτες (Kaufhold et al., 2002, Wolters et al., 2009).

Πίνακας 9.3: Αποτελέσματα ιοντοεναλλακτικής ικανότητας για επιλεγμένα δείγματα μπεντονίτη από την Αγγεριά-Κουφή και αργιλικού κλάσματος των 0,2 $\mu\text{m}$  των ιδίων δειγμάτων.

|        | Αρχικό δείγμα            | < 0,2 $\mu\text{m}$      |
|--------|--------------------------|--------------------------|
| Δείγμα | CEC (meq/100 gr αργίλου) | CEC (meq/100 gr αργίλου) |
| AK 1.8 | 82                       | 119                      |
| AK 2.8 | 94                       | 108                      |
| AK 3.8 | 108                      | 121                      |
| AK 4.8 | 97                       | 111                      |
| AK 5.8 | 125                      | 123                      |
| AK 7.8 | 89                       | 123                      |
| AK 1.6 | 102                      | 134                      |
| AK 3.6 | 112                      | 118                      |
| AK 4.6 | 115                      | 126                      |
| AK 5.6 | 85                       | 137                      |
| AK 7.6 | 114                      | 128                      |
| AK 1.2 | 127                      | 103                      |
| AK 3.2 | 104                      | 119                      |
| AK 4.2 | 108                      | 130                      |
| AK 6.2 | 126                      | 117                      |

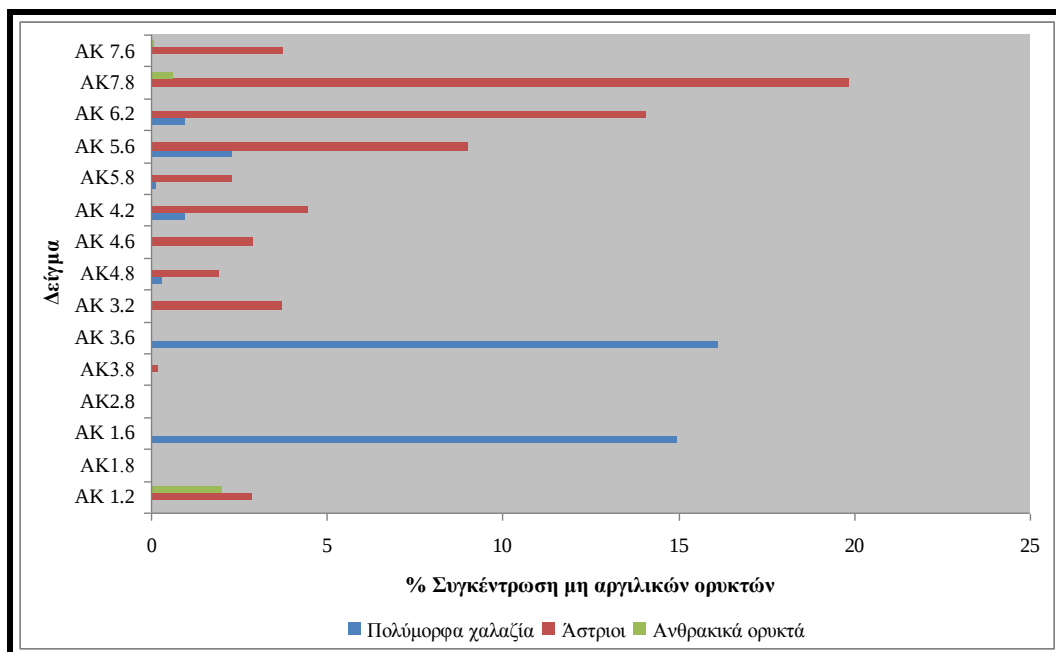
Παρατηρώντας το σχήμα 9.3 προκύπτει ότι η ιοντοεναλλακτική ικανότητα των δειγμάτων μπεντονίτη δεν ακολουθεί κάποια συστηματική τάση σε σχέση με τη θέση δειγματοληψίας του δείγματος στο κοίτασμα. Όπως φαίνεται οι τιμές της

ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των δειγμάτων προερχόμενα από τις κατώτερες βαθμίδες (1<sup>η</sup> & 2<sup>η</sup> βαθμίδα) του κοιτάσματος κυμαίνονται από 82 έως 127 meq/100 gr αργίλου, στις ενδιάμεσες βαθμίδες (3<sup>η</sup> & 4<sup>η</sup> βαθμίδα) μεταξύ 97 και 115 meq/100 gr αργίλου, ενώ στις ανώτερες βαθμίδες (5<sup>η</sup>, 6<sup>η</sup> και 7<sup>η</sup> βαθμίδα) οι τιμές της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας κυμαίνονται μεταξύ 85 και 126 meq/100 gr αργίλου.



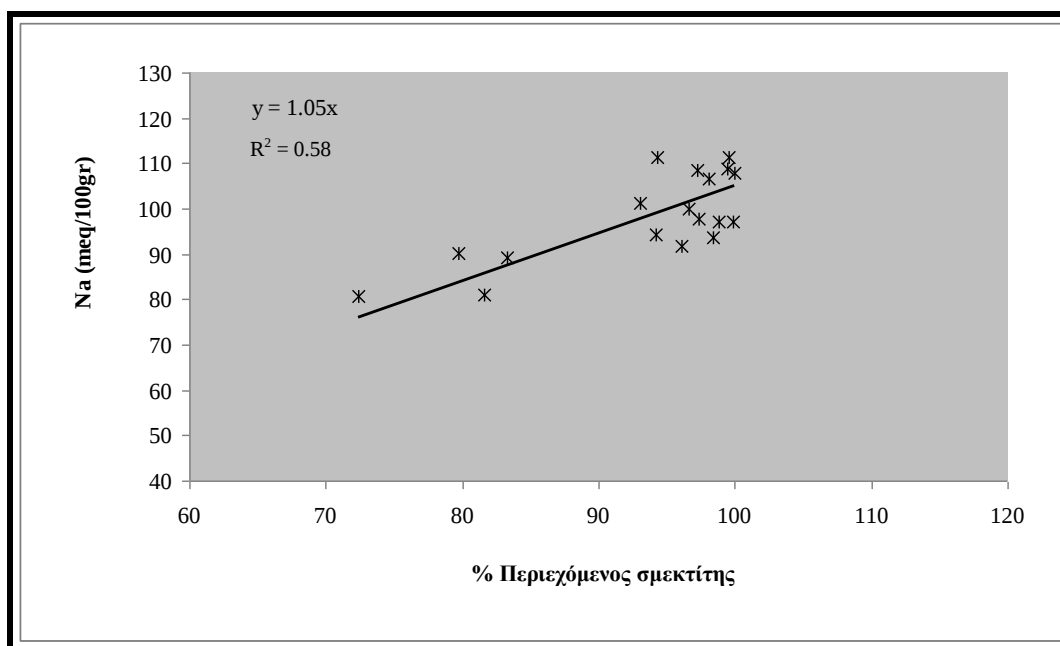
Σχήμα 9.3: Προβολή της διακύμανσης των μετρούμενων τιμών της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των επιλεγμένων ολικών δειγμάτων μπεντονίτη.

Τα δείγματα μπεντονίτη εκτός από ορυκτά του σμεκτίτη περιέχουν και μη αργιλικά ορυκτά. Στο σχήμα 9.4 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι περιεκτικότητές τους (ο ποσοτικός προσδιορισμός των συγκεκριμένων ορυκτολογικών φάσεων παρατίθενται στο 7<sup>ο</sup> Κεφάλαιο (πίνακας 7.2)). Παρατηρείται ότι σε ορισμένα δείγματα οι συγκεντρώσεις των μη αργιλικών ορυκτών ξεπερνούν το 10%, όπως για παράδειγμα στα δείγματα AK 1.6 (με 15% οπάλιο-CT), AK 3.6 (με 16% οπάλιο-CT), AK 5.6 (με 2.3% οπάλιο-CT και 9% αστρίους) και AK 7.8 (με 20% αστρίους). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να παρατηρούνται σχετικά χαμηλές τιμές της CEC στα συγκεκριμένα δείγματα.



Σχήμα 9.4: Συγκέντρωση των μη αργιλικών ορυκτών στα εξεταζόμενα δείγματα μπεντονίτη.

Σύμφωνα με τον Gillott (1987) η ιοντοεναλλακτική ικανότητα των αργίλων σχετίζεται άμεσα και με το ποσοστό του διογκούμενου αργιλικού ορυκτού που συμμετέχει στη σύσταση του εδάφους. Πράγματι, σύμφωνα με το σχήμα 9.5 η CEC των ολικών δειγμάτων μπεντονίτη παρουσιάζει αυξημένες τιμές καθώς αυξάνεται το ποσοστό του περιεχόμενου σμεκτίτη, ως κυρίαρχου ορυκτού όπως προσδιορίστηκε με τις πειραματικές μεθόδους που αναφέρονται στο 7<sup>ο</sup> κεφάλαιο ( $r = 0,76$ ).



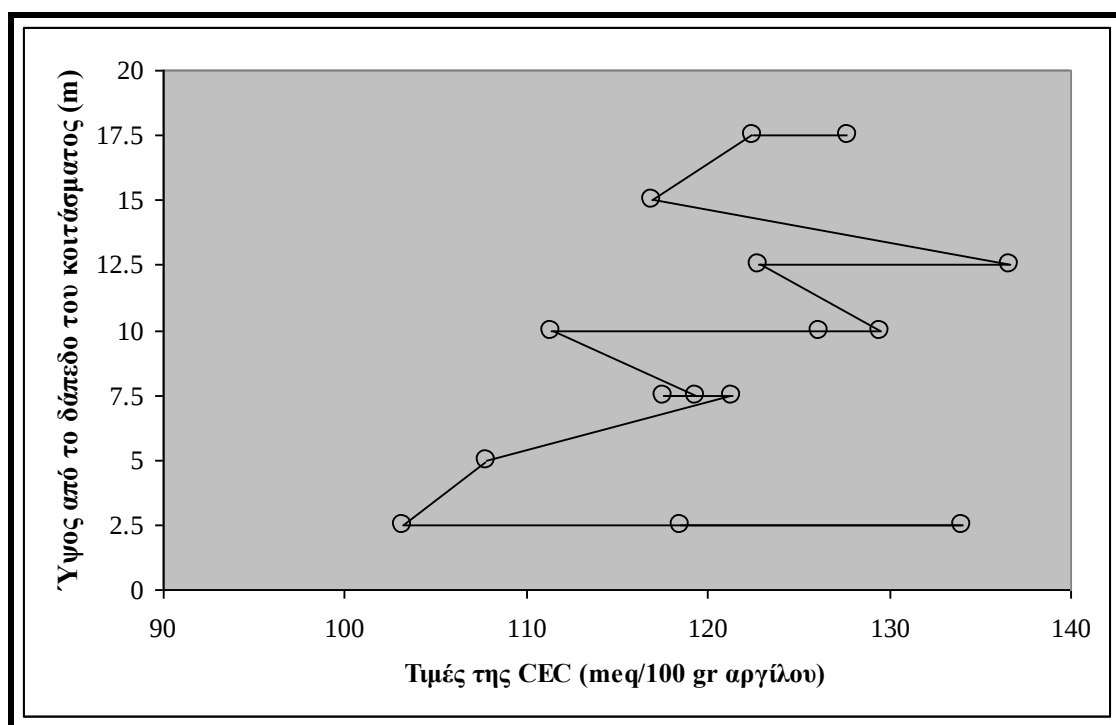
Σχήμα 9.5: Συσχέτιση ανταλλάξιμου νατρίου (Na) και περιεχόμενου σμεκτίτη.

Οι τιμές της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας που αντιστοιχούν αποκλειστικά σε 100% σμεκτίτη παρουσιάζονται στον πίνακα 9.4.

Πίνακας 9.4: Αποτελέσματα ιοντοεναλλακτικής ικανότητας μπεντονιτών από την Αγγεριά-Κουφή αναγόμενα σε 100% σμεκτίτη.

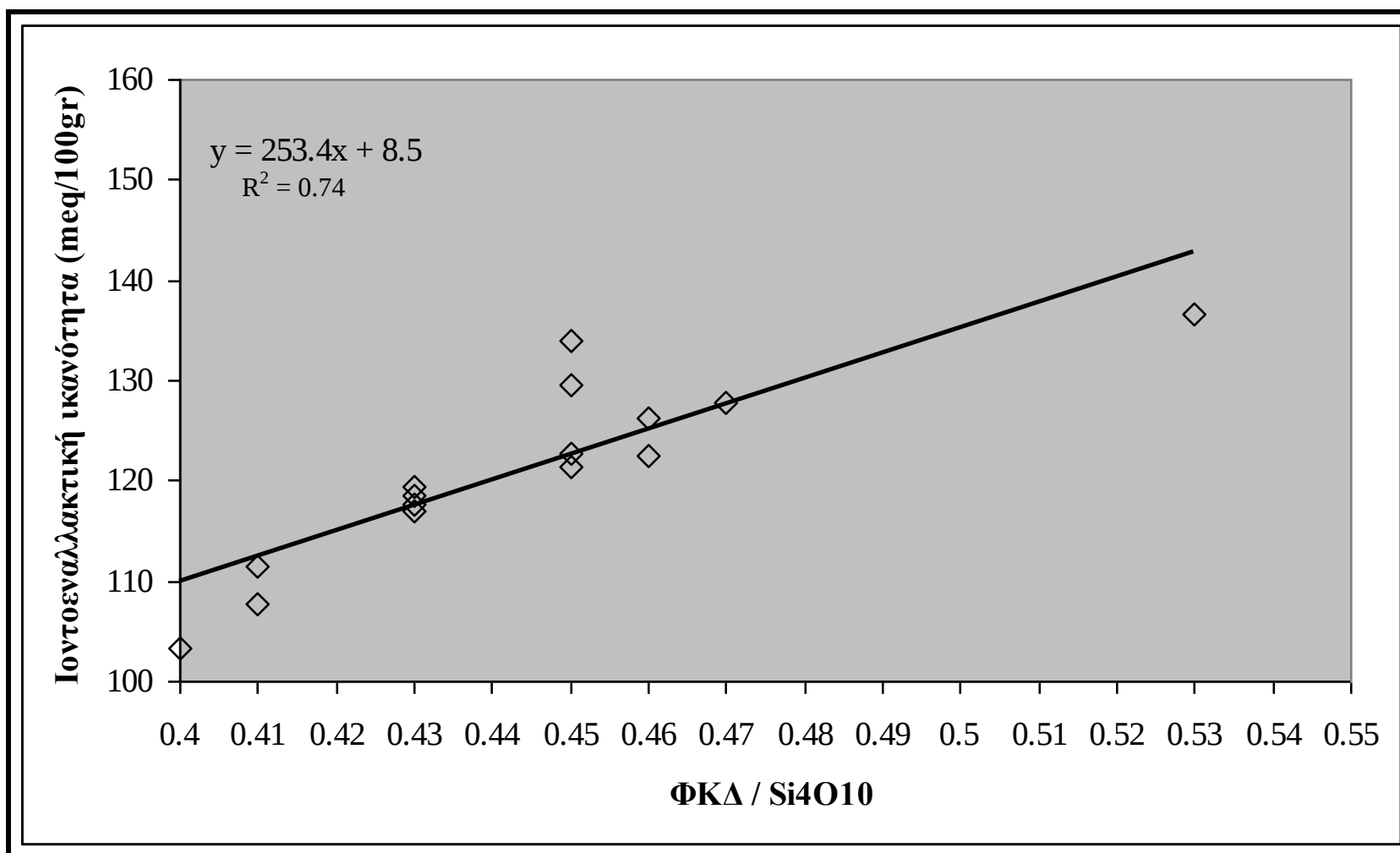
| Δείγμα | % Περιεχόμενος σμεκτίτης | Αναγόμενη CEC (meq/100 gr) |
|--------|--------------------------|----------------------------|
| AK 1.8 | 99,4                     | 82                         |
| AK 2.8 | 99,7                     | 94                         |
| AK 3.8 | 98,4                     | 110                        |
| AK 4.8 | 97,2                     | 100                        |
| AK 5.8 | 97,3                     | 128                        |
| AK 7.8 | 72,4                     | 122                        |
| AK 1.6 | 83,3                     | 123                        |
| AK 3.6 | 83,5                     | 134                        |
| AK 4.6 | 96,6                     | 119                        |
| AK 5.6 | 87,6                     | 97                         |
| AK 7.6 | 83,6                     | 137                        |
| AK 1.2 | 94,3                     | 135                        |
| AK 3.2 | 96,1                     | 108                        |
| AK 4.2 | 94,2                     | 114                        |
| AK 6.2 | 84,6                     | 149                        |

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω υπολογίστηκε η CEC και σε αργιλικό κλάσμα. Λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας που ελήφθησαν για το αργιλικό κλάσμα  $< 0,2 \mu\text{m}$ , κατασκευάστηκε το σχήμα 9.6. Παρατηρείται τάση αύξησης της CEC προς τα ανώτερα τμήματα του προφίλ, με εξαίρεση τα δείγματα στη βάση του προφίλ.



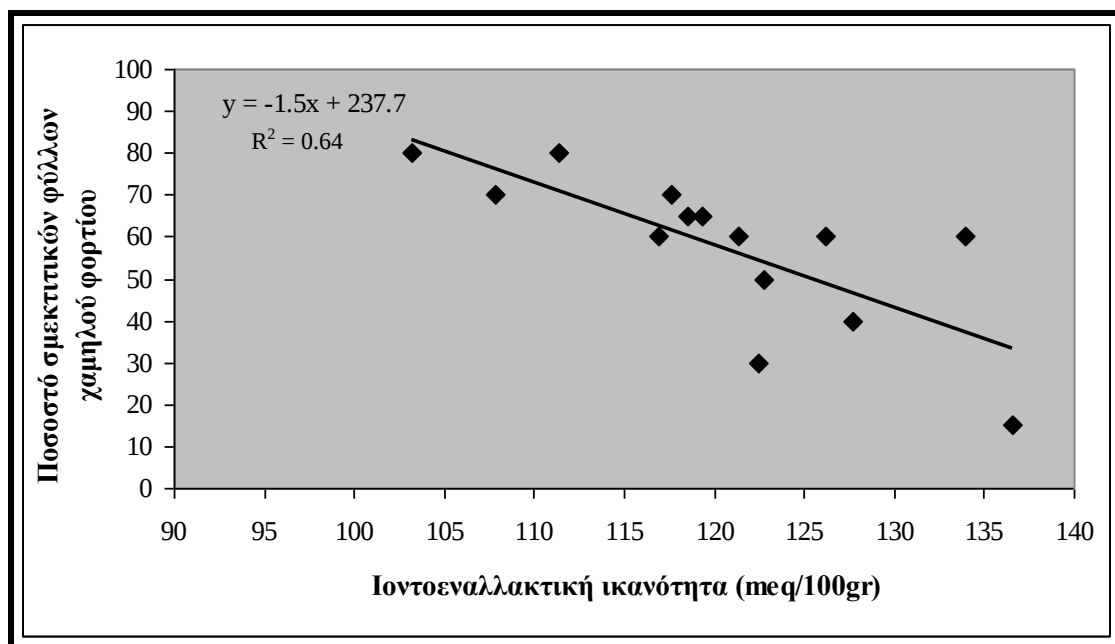
Σχήμα 9.6: Απεικόνιση των τιμών της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των 0,2  $\mu\text{m}$  του αργιλικού κλάσματος.

Το μέγεθος και η θέση του φορτίου κρυσταλλικής δομής λόγω των ισόμορφων αντικαταστάσεων στις τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις του σμεκτίτη ελέγχει τόσο τη διόγκωση όσο και την CEC (Grim & Kulbicki, 1961, Schultz, 1969, Maes et al., 1979, Lagaly, 1994, Kaufhold et al., 2002). Όπως φαίνεται στο σχήμα 9.7, η ιοντοεναλλακτική ικανότητα αυξάνεται καθώς αυξάνεται το ΦΚΔ στη δομή του σμεκτίτη ( $r = 0,86$ ).

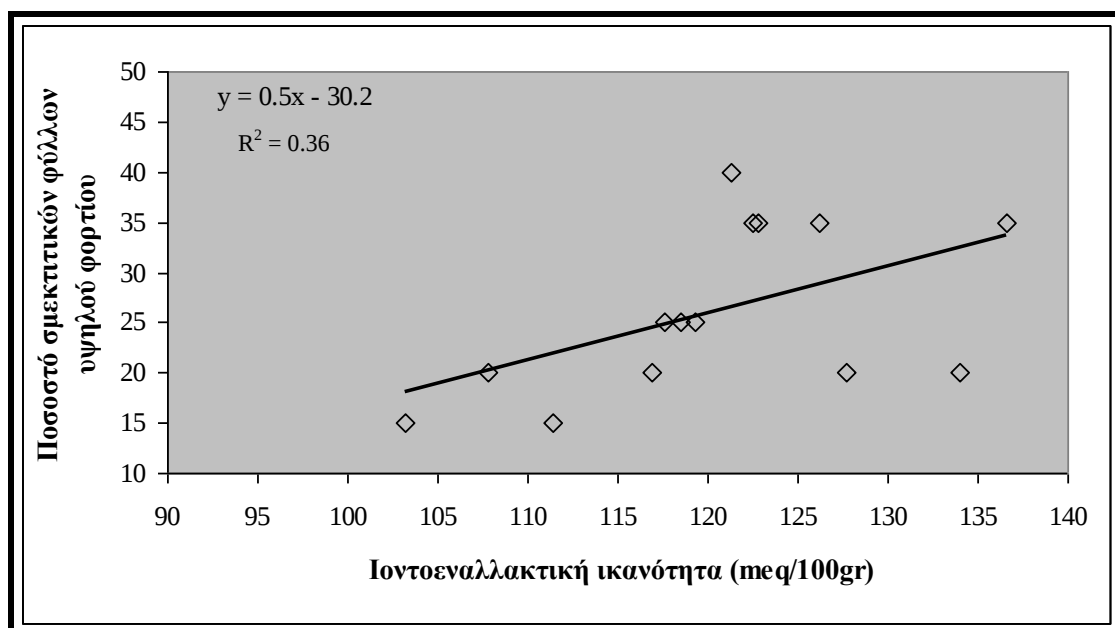


Σχήμα 9.7: Συσχέτιση του φορτίου κρυσταλλικής δομής και της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των 0,2  $\mu\text{m}$  σμεκτίτη.

Επιπλέον, η ιοντοεναλλακτική ικανότητα επηρεάζεται από την ετερογένεια του ΦΚΔ. Από το σχήμα 9.8 προκύπτει ότι τα δείγματα που αποτελούνται από μεγάλα ποσοστά πλήρως διογκώσιμων σμεκτιτών (χαμηλού φορτίου) έχουν μικρότερες τιμές ιοντοεναλλακτικής ικανότητας ( $r=0,8$ ). Επίσης η παρουσία μεγάλων ποσοστών μη διογκώσιμων σμεκτιτικών φύλλων (υψηλού φορτίου) αυξάνει την CEC των σμεκτιτών ( $r=0,6$ ) (σχήμα 9.9).

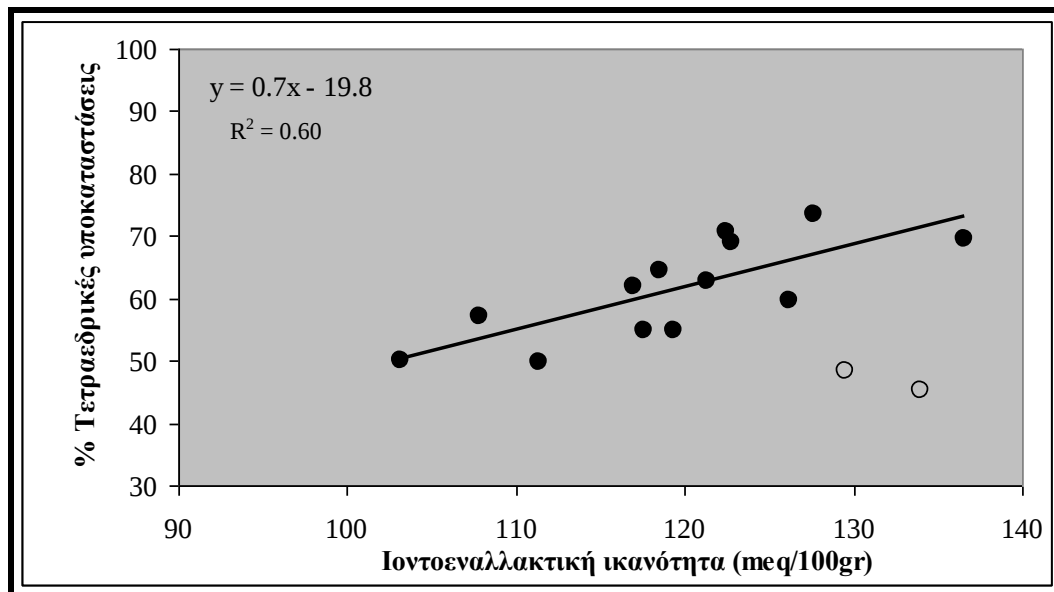


Σχήμα 9.8: Συσχέτιση μεταξύ της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας και του ποσοστού σμεκτιτικών φύλλων χαμηλού φορτίου στο αργλικό κλάσμα < 0,2  $\mu\text{m}$ .



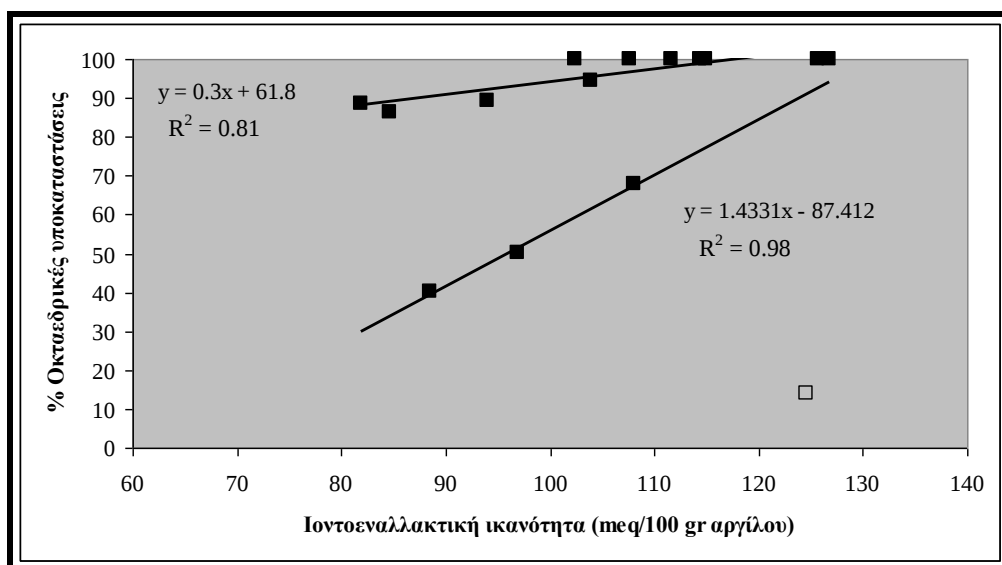
Σχήμα 9.9: Συσχέτιση μεταξύ της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας και του ποσοστού σμεκτιτικών φύλλων υψηλού φορτίου στο αργλικό κλάσμα < 0,2  $\mu\text{m}$ .

Σύμφωνα με το σχήμα 9.10 σε αργιλικό κλάσμα  $< 0,2 \mu\text{m}$ , η αύξηση της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας σχετίζεται με αύξηση των υποκαταστάσεων στην τετραεδρική στιβάδα ( $r=0,77$ ). Τα δείγματα AK 1.6 και AK 4.2 δεν ακολουθούν την γενική τάση.



Σχήμα 9.10: Επίδραση του τετραεδρικού φορτίου στην ιοντοεναλλακτική ικανότητα των σμεκτιτών στο αργιλικό κλάσμα  $< 0,2 \mu\text{m}$ .

Σύμφωνα με το σχήμα 9.11, η αύξηση της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των αρχικών δειγμάτων επιτυγχάνεται με αύξηση του ποσοστού του οκταεδρικού φορτίου τόσο για τους μοντμοριλλονίτες ( $r=0,9$ ) όσο και για τους βεϊδελλίτες ( $r=0,99$ ), με εξαίρεση το δείγμα AK 5.8 που δεν ακολουθεί τις δύο τάσεις.



Σχήμα 9.11: Επίδραση του οκταεδρικού φορτίου στην ιοντοεναλλακτική ικανότητα των σμεκτιτών στα αρχικά δείγματα.

#### **9.4 Ο ΟΡΟΣ «ΠΟΙΟΤΗΤΑ» (QUALITY) ΣΕ ΚΟΙΤΑΣΜΑ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ ΤΗΣ ΜΗΛΟΥ**

Η ποιότητα των κοιτασμάτων μπεντονίτη σχετίζεται με τις φυσικοχημικές ιδιότητες του υλικού είτε στη φυσική είτε στην τροποποιημένη (formed) μορφή του. Στο εργαστήριο μπορεί να προσδιοριστεί, μέσω των εξής τριών πειραματικών μεθόδων: α) της ενεργοποίησης με ανθρακικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), β) του τεστ της ελεύθερης διόγκωσης και γ) του ορίου υδαρότητας (Inglethorpe et al., 1993).

Η ποιότητα πιθανώς επηρεάζεται από την υδροθερμική εξαλλοίωση διαμέσου διαφόρων μηχανισμών οι οποίοι είναι πολύ σημαντικοί για τη διόγκωση. Οι μηχανισμοί αυτοί, οι οποίοι δεν επηρεάζουν το περιεχόμενο σε σμεκτίτη των μπεντονιτών είναι οι εξής: α) μείωση του pH του πηκτώματος (επηρεάζει τη δημιουργία των θετικά φορτισμένων άκρων προωθώντας τη δημιουργία συσσωμάτων των σωματιδίων της αργίλου με σύνδεση άκρη (edge) – επιφάνεια (face) σύμφωνα με τη θεωρία της διπλής διαχεόμενης στιβάδας), β) δημιουργία σμεκτιτών με χαμηλότερα φορτία κρυσταλλικής δομής, γ) δημιουργία σμεκτιτών με διαφορετικές διαστάσεις πλέγματος που προκαλείται είτε από τη διαφορετική σύσταση της οκταεδρικής στιβάδας ή / και από την οξείδωση – αναγωγή του Fe (Christidis & Scott, 1996).

##### **9.4.1 ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΔΙΟΓΚΩΣΗ**

Η διερεύνηση των διογκούμενων αργίλων και η αξιοποίηση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από επιμέρους εργαστηριακές δοκιμές, έχει απασχολήσει πολλούς ερευνητές σε βάθος χρόνων. Τα τελευταία 25 χρόνια και στην Ελλάδα αρκετοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με τη μελέτη των διογκούμενων αργιλικών εδαφών (Χριστοδούλιας κ.α, 2006). Η δυσμενής επίδραση της ύπαρξης διογκούμενων αργιλικών ορυκτών στο έδαφος και οι επιπτώσεις που σχετίζονται άμεσα με τη διόγκωση και τη συρρίκνωση του εδάφους, λόγω της παρουσίας τους, είναι γεωτεχνικά προβλήματα γνωστά σε διεθνές επίπεδο. Η διόγκωση είναι μια φυσικοχημική διεργασία συνδεδεμένη άμεσα με την αύξηση της υγρασίας του εδάφους, που λαμβάνει χώρα κάτω από συγκεκριμένες περιβαλλοντικές-κλιματολογικές συνθήκες και επηρεάζει

φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των εδαφικών σχηματισμών. Η συμπεριφορά των διογκούμενων αργίλων στις κατασκευές είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς μπορεί να επιφέρει μέχρι και αστοχία του φορέα. Γι' αυτό το λόγο κρίνεται απαραίτητη η μελέτη των συνιστωσών που την επηρεάζουν.

Όταν τα αργιλικά συσσωματώματα έρθουν σε επαφή με υδατικό μέσο τότε τα πολικά μόρια νερού συνδέονται με τα αργιλικά ορυκτά με τρεις τρόπους (Schoonheydt & Johnston, 2006, Lagaly, 2006, Pusch, 2006): α) προσροφώνται στις επιφάνειες των αργιλικών ορυκτών, β) συγκρατούνται στους πόρους μεταξύ των μεμονωμένων κρυστάλλων ή συσσωματωμάτων κρυστάλλων ή γ) εισχωρούν στον ενδοστρωματικό χώρο, διαμέσου της ενυδάτωσης των κατιόντων, με αποτέλεσμα την αύξηση της απόστασης μεταξύ των φύλλων των αργιλικών ορυκτών, γνωστή ως **διόγκωση** της αργίλου. Πλήρης περιγραφή της έννοιας της διόγκωσης γίνεται στο 5<sup>ο</sup> κεφάλαιο.

Οι ιδιότητες διόγκωσης των μπεντονιτών της Μήλου προσδιορίζονται από το δείκτη διόγκωσης, δηλαδή τον όγκο ελεύθερης διόγκωσης εκπεφρασμένο σε ml πηκτώματος (gel)/10 gr αργίλου. Για τον προσδιορισμό του δείκτη διόγκωσης επιλέχθηκαν 18 δείγματα μπεντονίτη που αντιστοιχούν σε διάφορες θέσεις του προφίλ της Αγίας Ειρήνης. Η επιλογή των δειγμάτων έγινε λαμβάνοντας υπόψη τη διαφοροποίηση του φορτίου κρυσταλλικής δομής που προσδιορίστηκε με το λογισμικό πρόγραμμα Layer Charge γιατί απώτερος στόχος είναι η συσχέτιση μεταξύ του ΦΚΔ και της ετερογένειάς του με το δείκτη διόγκωσης.

Η μέτρηση του όγκου της ελεύθερης διόγκωσης πραγματοποιήθηκε αρχικά στα δείγματα χωρίς να προηγηθεί ενεργοποίηση του μπεντονίτη με  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Εν συνεχεία όλα τα δείγματα ενεργοποιήθηκαν με ανθρακικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) σε ποσοστό 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 5,5% και 6% και μετρήθηκε ο όγκος του πηκτώματος σε κάθε μία περίπτωση ξεχωριστά. Ο δείκτης διόγκωσης είναι ο μέγιστος ο όγκος διόγκωσης που καταγράφεται σε ένα δείγμα. Η μέθοδος προετοιμασίας των δειγμάτων περιγράφεται λεπτομερώς στο Παράρτημα IV. Το ποσοστό του ανθρακικού νατρίου που απαιτείται για την ενεργοποίηση των μπεντονιτών εξαρτάται από το ποσοστό του περιεχόμενου σμεκτίτη και του φορτίου κρυσταλλικής δομής. Οι μπεντονίτες που αναπτύσσουν τη μέγιστη διόγκωση με προσθήκη 4-5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  αποτελούνται από σμεκτίτες που είναι

πλούσιοι σε Ca. Όταν η ανάπτυξη της μέγιστης διόγκωσης επιτυγχάνεται μετά την προσθήκη 1-2%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  στα δείγματα μπεντονίτη κυριαρχούν σμεκτίτες πλούσιοι σε Na (Christidis et al., 2006). Αντίστοιχα χαμηλά ποσοστά  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  απαιτούνται για την ενεργοποίηση Ca-μπεντονιτών με μικρό περιεχόμενο σε σμεκτίτη.

Οι τιμές του δείκτη διόγκωσης που προέκυψαν από τις μετρήσεις παρουσιάζονται στον πίνακα 9.5. Συγκεκριμένα, οι μπεντονίτες με κωδικό ΑΕ 3.9, ΑΕ 1.2, ΑΕ 3.5 αναπτύσσουν τη μέγιστη διόγκωση με προσθήκη 4%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Τα δείγματα ΑΕ 1.6, ΑΕ 2.5, ΑΕ 5.2, ΑΕ 1.7, ΑΕ 4.4, ΑΕ 2.11, ΑΕ 3.2, ΑΕ 8.8, ΑΕ 2.8, και ΑΕ 2.6 αποκτούν τη μέγιστη διόγκωση με προσθήκη 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Τέλος, τα δείγματα ΑΕ 5.3, ΑΕ 5.11 και ΑΕ 3.6 παρουσιάζουν τη μέγιστη διόγκωση με 5.5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ενώ τα δείγματα ΑΕ 9.9 ΑΕ 9.6 εμφανίζουν τη μέγιστη διόγκωση με 6%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Επομένως στα περισσότερα μελετώμενα δείγματα μπεντονίτη δείκτης διόγκωσης εμφανίζεται μετά από ενεργοποίηση με 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

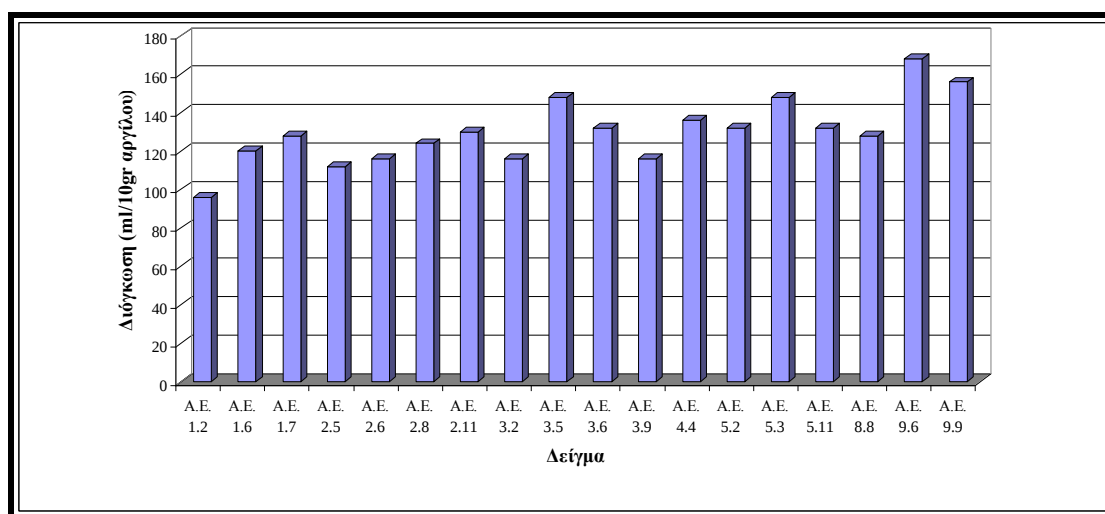
Πίνακας 9.5: Αποτελέσματα διόγκωσης (ml gel / 10 gr αργίλου) των δειγμάτων από το προφίλ της Αγίας Ειρήνης. Με έντονους χαρακτήρες δίνεται ο δείκτης διόγκωσης.

|         | $\text{Na}_2\text{CO}_3$<br>0 % | $\text{Na}_2\text{CO}_3$<br>1 % | $\text{Na}_2\text{CO}_3$<br>2 % | $\text{Na}_2\text{CO}_3$<br>3 % | $\text{Na}_2\text{CO}_3$<br>4 % | $\text{Na}_2\text{CO}_3$<br>5 % | $\text{Na}_2\text{CO}_3$<br>5,5 % | $\text{Na}_2\text{CO}_3$<br>6 % |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| ΑΕ 1.2  | 28                              | 44                              | 92                              | 88                              | <b>96</b>                       | 86                              | -                                 | 80                              |
| ΑΕ 1.6  | 36                              | 76                              | 116                             | 116                             | 118                             | <b>120</b>                      | -                                 | 118                             |
| ΑΕ 1.7  | 32                              | 56                              | 108                             | 120                             | 124                             | <b>128</b>                      | -                                 | 124                             |
| ΑΕ 2.5  | 32                              | 56                              | 96                              | 104                             | 100                             | <b>112</b>                      | -                                 | 104                             |
| ΑΕ 2.6  | 40                              | 52                              | 72                              | 68                              | 104                             | <b>116</b>                      | -                                 | 108                             |
| ΑΕ 2.8  | 36                              | 52                              | 100                             | 108                             | 104                             | <b>124</b>                      | -                                 | 114                             |
| ΑΕ 2.11 | 32                              | 64                              | 96                              | 120                             | 120                             | <b>130</b>                      | -                                 | 124                             |
| ΑΕ 3.2  | 24                              | 68                              | 100                             | 104                             | 112                             | <b>116</b>                      | -                                 | 100                             |
| ΑΕ 3.5  | 32                              | 80                              | 108                             | 130                             | <b>148</b>                      | 142                             | -                                 | 146                             |
| ΑΕ 3.6  | 36                              | 76                              | 108                             | 114                             | 112                             | 128                             | <b>132</b>                        | 128                             |
| ΑΕ 3.9  | 28                              | 56                              | 94                              | 112                             | <b>116</b>                      | 112                             | -                                 | 106                             |
| ΑΕ 4.4  | 40                              | 88                              | 112                             | 116                             | 124                             | <b>136</b>                      | -                                 | 128                             |
| ΑΕ 5.2  | 20                              | 56                              | 96                              | 112                             | 124                             | <b>132</b>                      | -                                 | 124                             |
| ΑΕ 5.3  | 40                              | 56                              | 72                              | 100                             | 120                             | 108                             | <b>148</b>                        | 136                             |

Πίνακας 9.5: Αποτελέσματα διόγκωσης (ml gel / 10 gr αργίλου) των δειγμάτων από το προφίλ της Αγίας Ειρήνης. Με έντονους χαρακτήρες δίνεται ο δείκτης διόγκωσης (συνέχεια).

|         | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>0 % | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>1 % | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>2 % | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>3 % | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>4 % | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>5 % | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>5,5 % | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>6 % |
|---------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|
| ΑΕ 5.11 | 36                                     | 70                                     | 74                                     | 84                                     | 108                                    | 110                                    | <b>132</b>                               | 112                                    |
| ΑΕ 8.8  | 32                                     | 56                                     | 92                                     | 96                                     | 108                                    | <b>128</b>                             | -                                        | 116                                    |
| ΑΕ 9.6  | 40                                     | 48                                     | 80                                     | 108                                    | 132                                    | 164                                    | 148                                      | <b>168</b>                             |
| ΑΕ 9.9  | 36                                     | 64                                     | 100                                    | 116                                    | 132                                    | 148                                    | 124                                      | <b>156</b>                             |

Συγκεντρωτικά οι δείκτες διόγκωσης παρουσιάζονται στο σχήμα 9.12 και όπως φαίνεται οι δείκτες διόγκωσης των δειγμάτων μπεντονίτη της Αγίας Ειρήνης κυμαίνονται από 96 έως 168 ml/10 gr αργίλου. Η ελάχιστη τιμή αντιστοιχεί στο δείγμα ΑΕ 1.2 (96 ml/10 gr αργίλου) που προέρχεται από την πρώτη βαθμίδα του κοιτάσματος στο δυτικό τμήμα της τομής. Η χαμηλή τιμή πιθανώς οφείλεται στην υδροθερμική εξαλλοίωση, ενώ η μέγιστη τιμή της διόγκωσης αντιστοιχεί στο δείγμα ΑΕ 9.6 (168 ml/10 gr αργίλου) το οποίο έχει συλλεχθεί από την ένατη βαθμίδα του προφίλ.

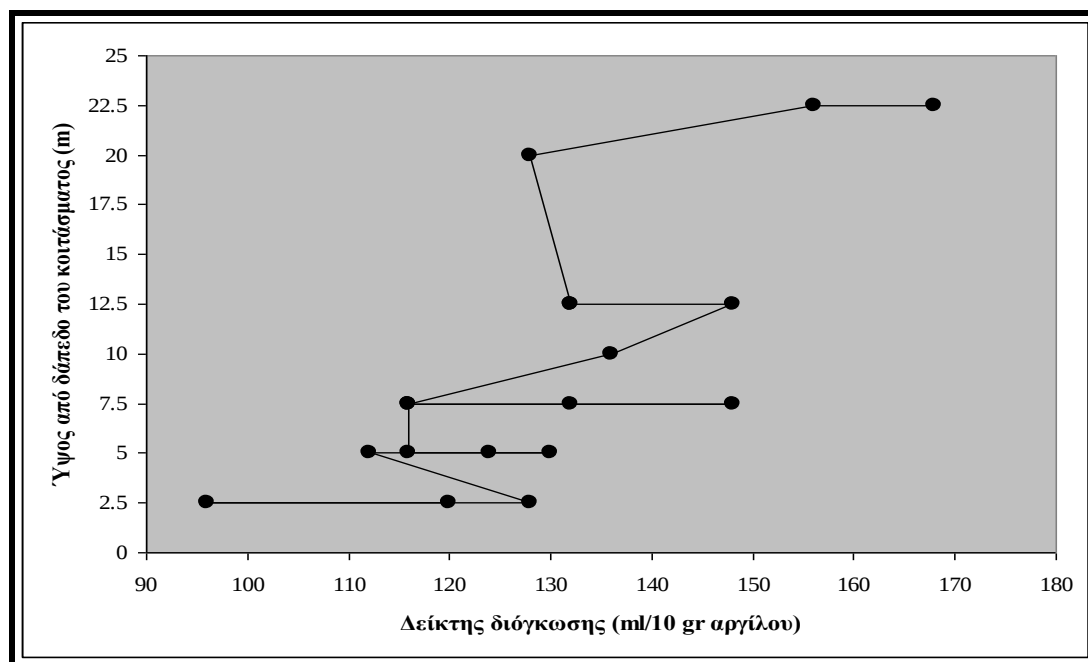


Σχήμα 9.12: Ιστόγραμμα του δείκτη διόγκωσης των εξεταζόμενων δειγμάτων μπεντονίτη της Αγίας Ειρήνης.

Επιπλέον παρατηρείται ότι ορισμένα δείγματα μπεντονίτη χαμηλού και ενδιάμεσου φορτίου (π.χ. ΑΕ 5.3, ΑΕ 9.6 ΑΕ 9.9) αναπτύσσουν μεγαλύτερους δείκτες διόγκωσης σε σχέση με αυτούς του υψηλού φορτίου σμεκτίτες (π.χ. ΑΕ 1.2, ΑΕ 2.5). Η επίδραση του φορτίου κρυσταλλικής δομής στο ποσοστό του Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> για την επίτευξη της μέγιστης ελεύθερης διόγκωσης μπορεί να προκύψει

από τη σύγκριση των δειγμάτων ΑΕ 3.6 και ΑΕ 3.9 που έχουν παρόμοιο ποσοστό περιεχόμενου σμεκτίτη. Το ΑΕ 3.6 (υψηλού φορτίου – 0.54 rhfu) απαιτεί 5,5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ενώ το ΑΕ 3.9 (ενδιάμεσου φορτίου – 0.43 rhfu) απαιτεί 4%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

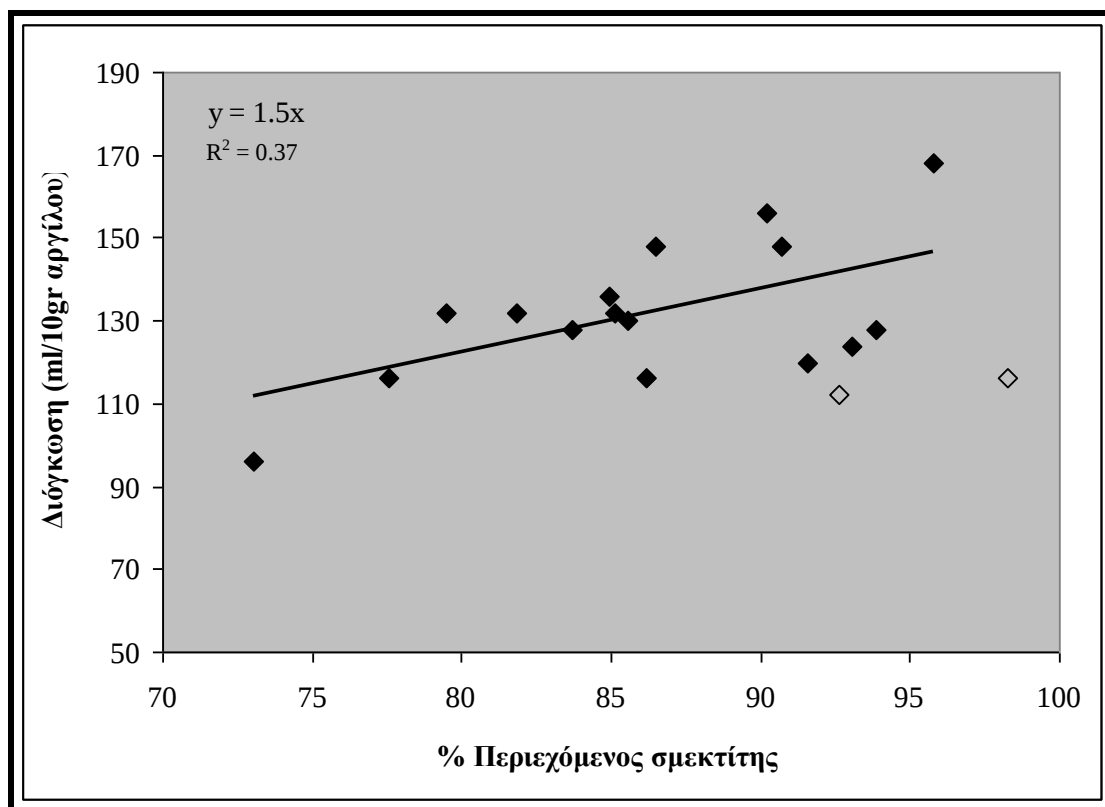
Στο σχήμα 9.13 παρατηρείται ότι μεταβάλλεται ο δείκτης διόγκωσης μπεντονιτών μέσα στο ίδιο κοίτασμα. Συγκεκριμένα παρατηρείται τάση για αύξηση του δείκτη διόγκωσης από τα χαμηλότερα στα ανώτερα τμήματα του κοιτάσματος της Αγίας Ειρήνης.



Σχήμα 9.13: Μεταβολή του όγκου διόγκωσης των μπεντονιτών της Αγίας Ειρήνης.

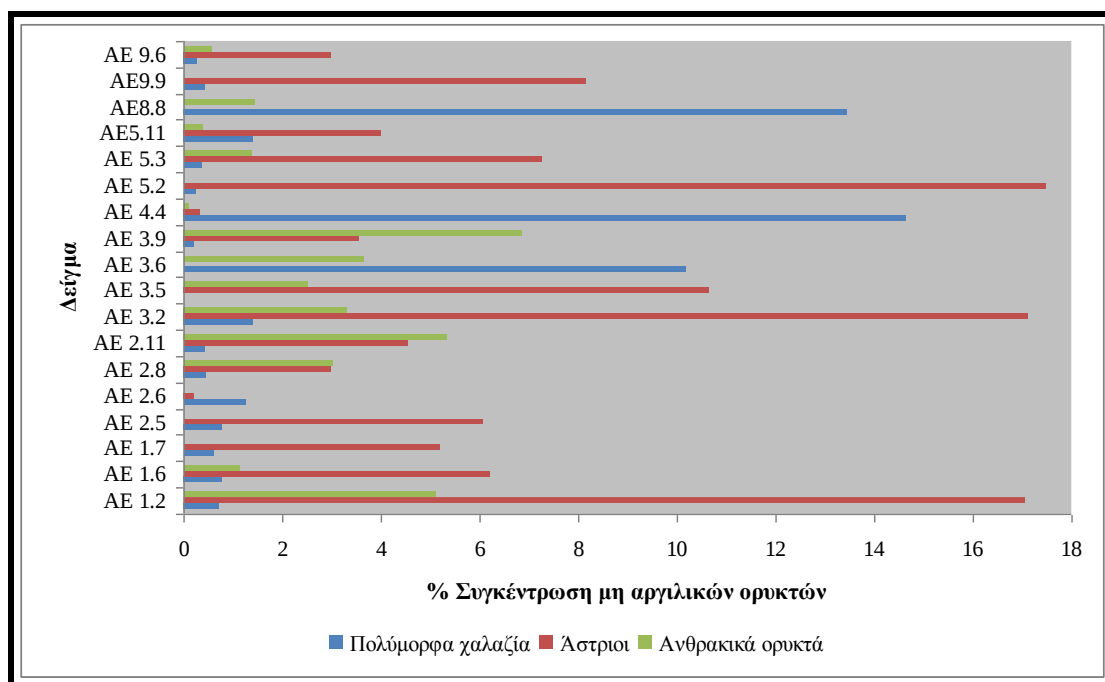
Η διόγκωση επηρεάζεται από δύο συνιστώσες: (Christidis & Scott, 1996): α) τη συνιστώσα της «καθαρής διόγκωσης (pure swelling component)» που είναι το αποτέλεσμα της ικανότητας διόγκωσης των αργλικών ορυκτών (και κυρίως του σμεκτίτη) και σχετίζεται με το φορτίο κρυσταλλικής δομής και β) τη συνιστώσα που εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε σμεκτίτη (grade component) και η οποία αντιστοιχεί στο ποσοστό των μη αργλικών ορυκτών, όπως π.χ. άστριοι (αλκαλικοί άστριοι & πλαγιόκλαστα), χαλαζίας, ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτης, δολομίτης), οξείδια και υδροξείδια Ti, Fe. Και οι δύο συνιστώσες επηρεάζονται από δευτερογενείς διεργασίες όπως για παράδειγμα η υδροθερμική εξαλλοίωση.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης που παρουσιάζονται στο 7ο κεφάλαιο, το μοναδικό αργιλικό ορυκτό που απαντάται στα εξεταζόμενα δείγματα είναι ο σμεκτίτης. Όπως προκύπτει από το σχήμα 9.14 ο περιεχόμενος σμεκτίτης επηρεάζει σημαντικά τον όγκο της διόγκωσης. Η σχέση μεταξύ των δύο μεγεθών είναι θετική ( $r=0,61$ ), με εξαίρεση τα δείγματα ΑΕ 2.5 και ΑΕ 2.6 (άδειος ρόμβος) τα οποία δεν ακολουθούν την τάση.



Σχήμα 9.14: Συσχέτιση διόγκωσης σμεκτιτών και περιεχόμενου σμεκτίτη.

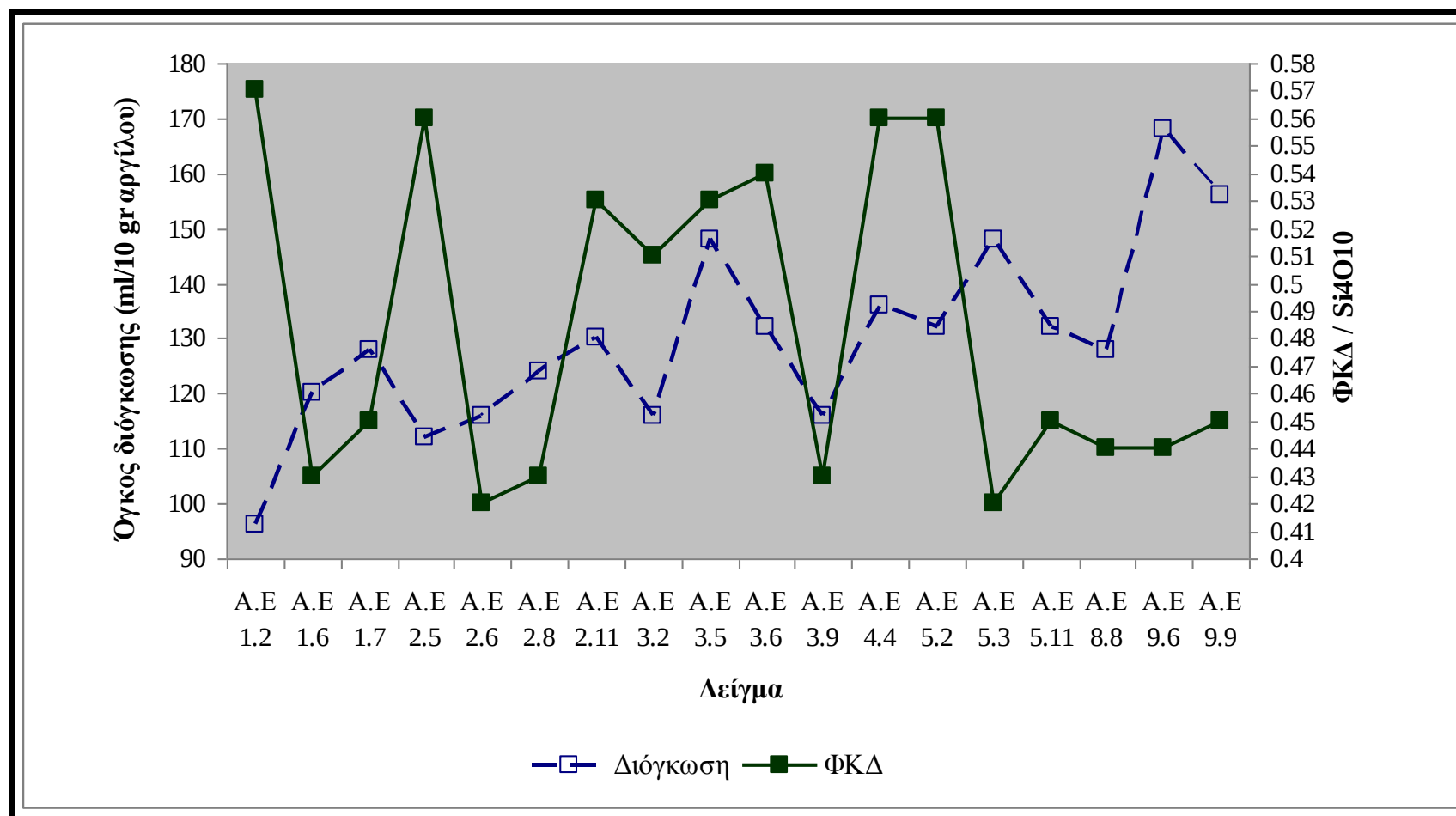
Ακόμα προκύπτει ότι τα δείγματα ΑΕ 8.8 και ΑΕ 3.9 εάν και έχουν ενδιάμεσο φορτίο κρυσταλλικής δομής δεν παρουσιάζουν την αναμενόμενη αυξημένη διόγκωση. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην ύπαρξη αυξημένων ποσοστών μη αργιλικών ορυκτών κυρίως ανθρακικών ορυκτών και οπάλιου – CT. Πράγματι, όπως παρατηρείται στο σχήμα 9.15 το ΑΕ 8.8 περιέχει  $\approx 13\%$  οπάλιο-CT και το ΑΕ 3.9  $\approx 7\%$  δολομίτη.



Σχήμα 9.15: Κατανομή των μη αργιλικών ορυκτών στα υπό μελέτη δείγματα μπεντονίτη της Αγίας Ειρήνης.

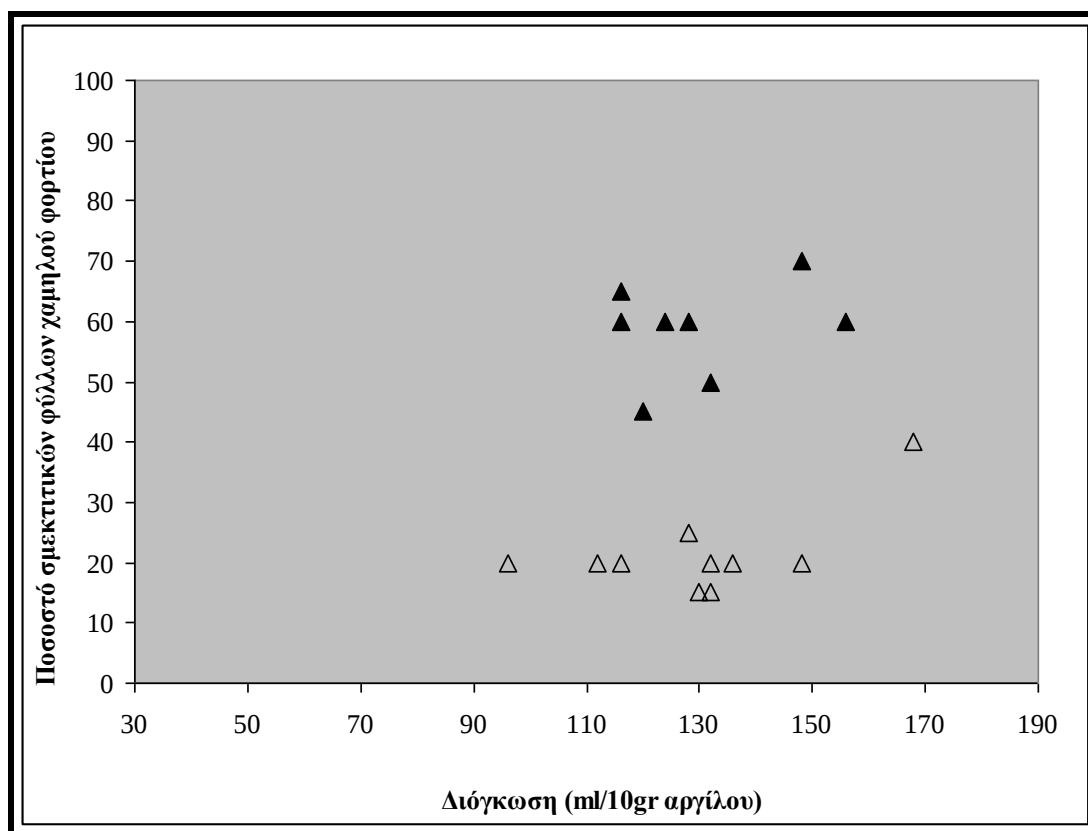
Όπως η ιοντοεναλλακτική ικανότητα έτσι και η διόγκωση επηρεάζεται από το φορτίο κρυσταλλικής δομής (Davidtz & Low, 1970, Siguin et al., 1993, Laird, 2006, Anderson et al., 2009), την ετερογένειά του (Christidis et al., 2006) και την προέλευσή του (τετραεδρική ή οκταεδρική) (Foster, 1953).

Από το σχήμα 9.16 προκύπτει ότι ο δείκτης διόγκωσης για τους σμεκτίτες υψηλού φορτίου κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα (π.χ. 96, 112, 116 ml/10 gr αργίλου) ενώ οι χαμηλού-ενδιάμεσου φορτίου σμεκτίτες έχουν την ικανότητα να αναπτύσσουν αρκετά μεγαλύτερη διόγκωση που φτάνει τα 168 ml/10 gr αργίλου.

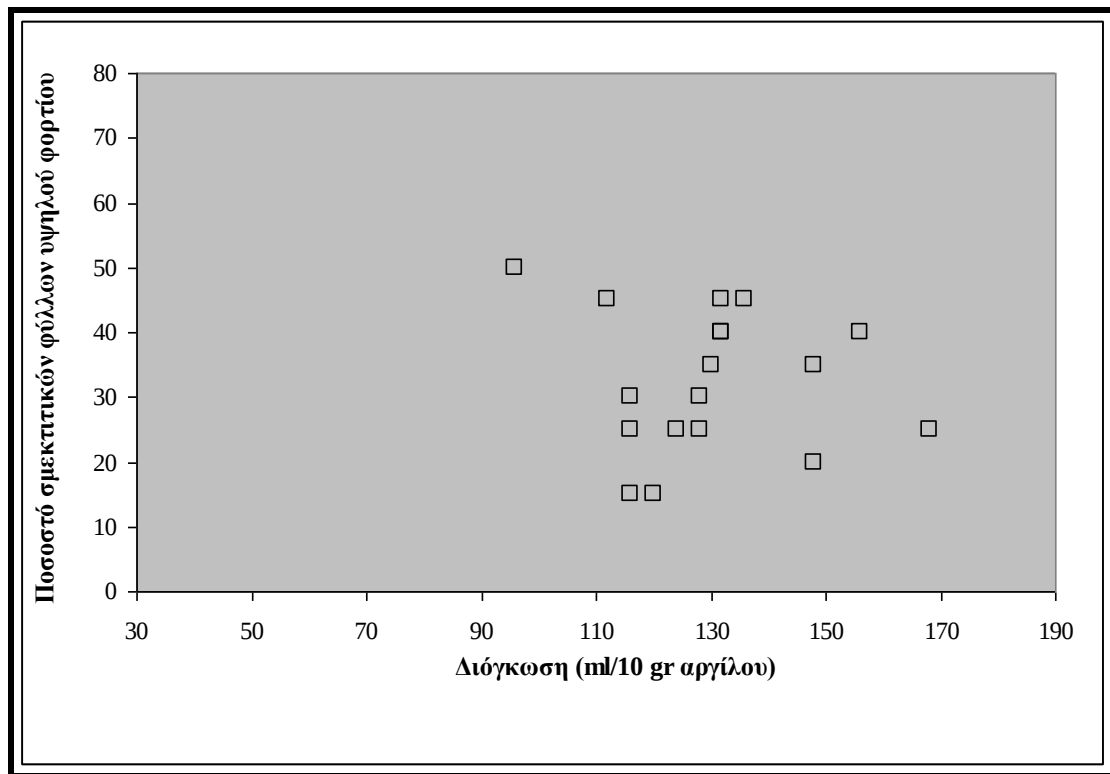


Σχήμα 9.16: Προβολή του όγκου διόγκωσης και ΦΚΔ των δειγμάτων μπεντονίτη.

Στα σχήματα 9.17 & 9.18 παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ της περιεκτικότητας των πλήρως διογκώσιμων και μη διογκώσιμων σμεκτιτικών φύλλων που απαντώνται στους σμεκτίτες και του δείκτη διόγκωσης. Η διόγκωση έχει τη τάση να αυξάνεται με αύξηση του ποσοστού του χαμηλού φορτίου των σμεκτιτών. Παρατηρούνται δύο τάσεις ανάλογα με την περιεκτικότητα των σμεκτιτικών φύλλων χαμηλού φορτίου. Αντίθετα δεν παρουσιάζεται σημαντική συσχέτιση μεταξύ του δείκτη διόγκωσης και ποσοστού σμεκτιτικών φύλλων υψηλού φορτίου, αν και γενικά η σχέση τους είναι αρνητική.

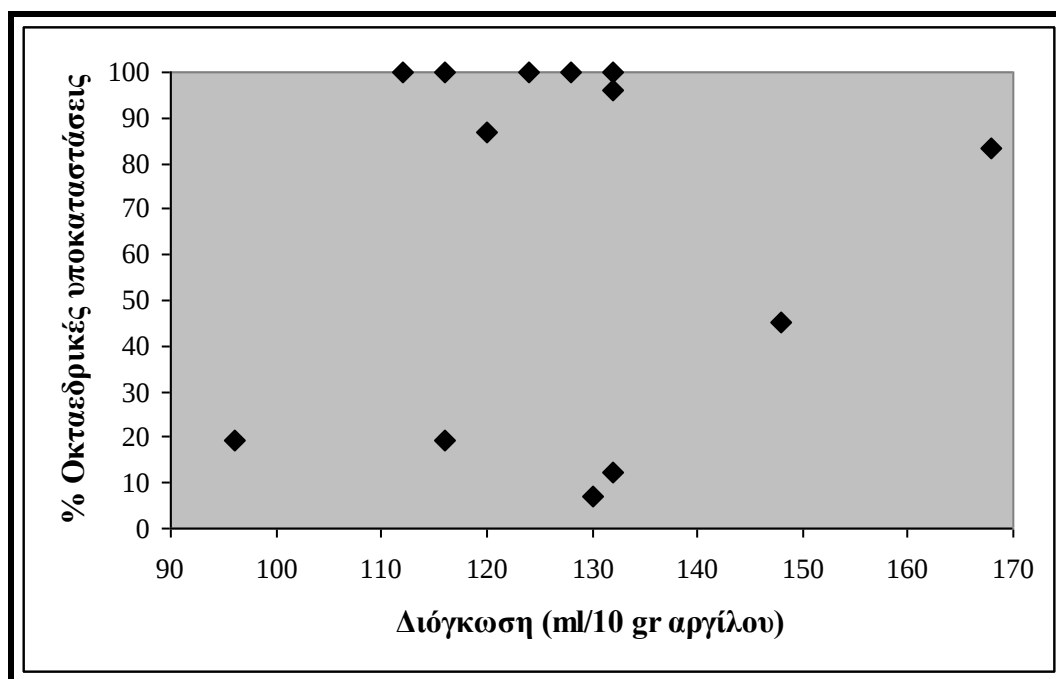


Σχήμα 9.17: Συσχέτιση του δείκτη διόγκωσης των σμεκτιτών με το ποσοστό των σμεκτιτικών φύλλων χαμηλού φορτίου στα δείγματα μπεντονίτη.



Σχήμα 9.18: Μεταβολή του δείκτη διόγκωσης σε σχέση με το ποσοστό των σμεκτιτικών φύλλων υψηλού φορτίου στα δείγματα μπεντονίτη.

Εκτός των άλλων η διόγκωση επηρεάζεται και από τη θέση του φορτίου κρυσταλλικής δομής. Οι Davidtz & Low (1970) μελέτησαν τη σχέση μεταξύ των υποκαταστάσεων και της διόγκωσης νατριούχων μοντοριλλονιτών και συμπέραναν ότι η διόγκωση μειώνεται καθώς αυξάνονται οι οκταεδρικές υποκαταστάσεις είτε του  $\text{Al}^{3+}$  από το  $\text{Mg}^{2+}$ , είτε του  $\text{Al}^{3+}$  από το  $\text{Fe}^{2+}$ . Στην παρούσα εργασία δεν παρουσιάζεται κάποια τάση μεταξύ της θέσης του φορτίου και του δείκτη διόγκωσης (σχήμα 9.19).



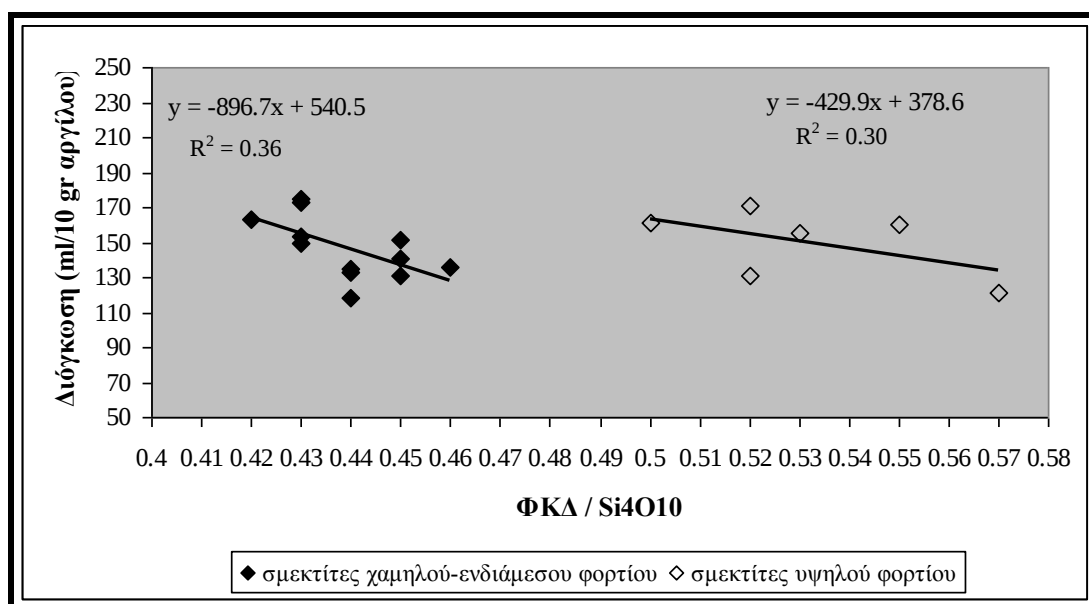
Σχήμα 9.19: Συσχέτιση του δείκτη διόγκωσης με τη θέση του ΦΚΔ.

Υστερα από αναγωγή σε 100% σμεκτίτη, οι πραγματικές τιμές της διόγκωσης που αντιστοιχούν αποκλειστικά στα ορυκτά του σμεκτίτη παρουσιάζονται στον πίνακα 9.6.

Πίνακας 9.6: Δείκτης διόγκωσης των εξεταζόμενων μπεντονιτών της Αγίας Ειρήνης ύστερα από αναγωγή σε 100% σμεκτίτη.

| Δείγμα  | % Περιεχόμενος σμεκτίτης | Μέγιστη διορθωμένη διόγκωση (ml/10 gr) | Δείγμα  | % Περιεχόμενος σμεκτίτης | Μέγιστη διορθωμένη διόγκωση (ml/10 gr) |
|---------|--------------------------|----------------------------------------|---------|--------------------------|----------------------------------------|
| ΑΕ 1.2  | 73,1                     | 131                                    | ΑΕ 3.9  | 86,2                     | 135                                    |
| ΑΕ 1.6  | 91,6                     | 131                                    | ΑΕ 4.4  | 84,9                     | 160                                    |
| ΑΕ 1.7  | 93,9                     | 136                                    | ΑΕ 5.2  | 81,8                     | 161                                    |
| ΑΕ 2.5  | 92,6                     | 121                                    | ΑΕ 5.3  | 90,7                     | 163                                    |
| ΑΕ 2.6  | 98,3                     | 118                                    | ΑΕ 5.11 | 93,7                     | 141                                    |
| ΑΕ 2.8  | 93,1                     | 133                                    | ΑΕ 8.8  | 83,7                     | 153                                    |
| ΑΕ 2.11 | 85,6                     | 152                                    | ΑΕ 9.6  | 95,8                     | 175                                    |
| ΑΕ 3.2  | 77,6                     | 150                                    | ΑΕ 9.9  | 90,2                     | 173                                    |
| ΑΕ 3.5  | 86,5                     | 171                                    |         |                          |                                        |
| ΑΕ 3.6  | 85,1                     | 155                                    |         |                          |                                        |

Στο σχήμα 9.20 παρουσιάζεται η συσχέτιση μεταξύ του φορτίου κρυσταλλικής δομής των σμεκτιτών με το δείκτη διόγκωσης όπως προέκυψε ύστερα από την αναγωγή του σε 100% σμεκτίτη. Επιπλέον πριν την κατασκευή αυτού του διαγράμματος έγινε στα δείγματα ΑΕ 1.2, ΑΕ 5.2, ΑΕ 2.11 και ΑΕ 3.2 (με τετραεδρικό φορτίο,  $T > 80\%$ ) διόρθωση του ΦΚΔ που προσδιορίστηκε με το Layer Charge με την εξίσωση που αναφέρεται στο 8ο κεφάλαιο (παράγραφος 8.1) έτσι ώστε να προκύψει το πραγματικό ΦΚΔ. Στα δείγματα σμεκτιτών χαμηλού-ενδιάμεσου φορτίου (0.41 ισοδύναμα φορτία/μισή κυψελίδα – 0.46 φορτία/μισή κυψελίδα) με υψηλά ποσοστά πλήρως διογκώσιμων φύλλων (40-70%) εκτός από το δείγμα ΑΕ 1.7 που περιέχει 25% (σύμφωνα με τον πίνακα 8.1), ο δείκτης διόγκωσης ελαττώνεται καθώς αυξάνεται το ΦΚΔ ( $r=0,6$ ). Η ίδια τάση ακολουθείται και από τους σμεκτίτες υψηλού φορτίου ( $>0.5$  ισοδύναμα φορτία/μισή κυψελίδα), οι οποίοι περιέχουν μικρά ποσοστά πλήρως διογκώσιμων φύλλων (15-20%) (σύμφωνα με τον πίνακα 8.1) ( $r=0,55$ ).



Σχήμα 9.20: Επίδραση του φορτίου κρυσταλλικής δομής στη διόγκωση των σμεκτιτών.

#### 9.4.2 ΟΡΙΟ ΥΔΑΡΟΤΗΤΑΣ

Το όριο υδαρότητας (LL) αντιστοιχεί στο ποσοστό της περιεχόμενης υγρασίας που απαιτείται για να την ροή μείγματος μπεντονίτη-νερού χωρίς την επιβολή εξωτερικής τάσης και είναι ένα μέτρο της ποιότητας του μπεντονίτη (Inglethorpe et al., 1993, Christidis & Scott, 1996). Οι τιμές του μεταβάλλονται

ανάλογα με το κυρίαρχο ανταλλάξιμο κατιόν στις ενδοστρωματικές θέσεις του σμεκτίτη. Έτσι στους νατριούχους μπεντονίτες τα όρια υδαρότητας κυμαίνονται από 550 έως 700 ενώ στους ασβεστούχους – μαγνησιούχους μπεντονίτες κυμαίνονται μεταξύ 100 – 200 (Inglethorpe et al., 1993).

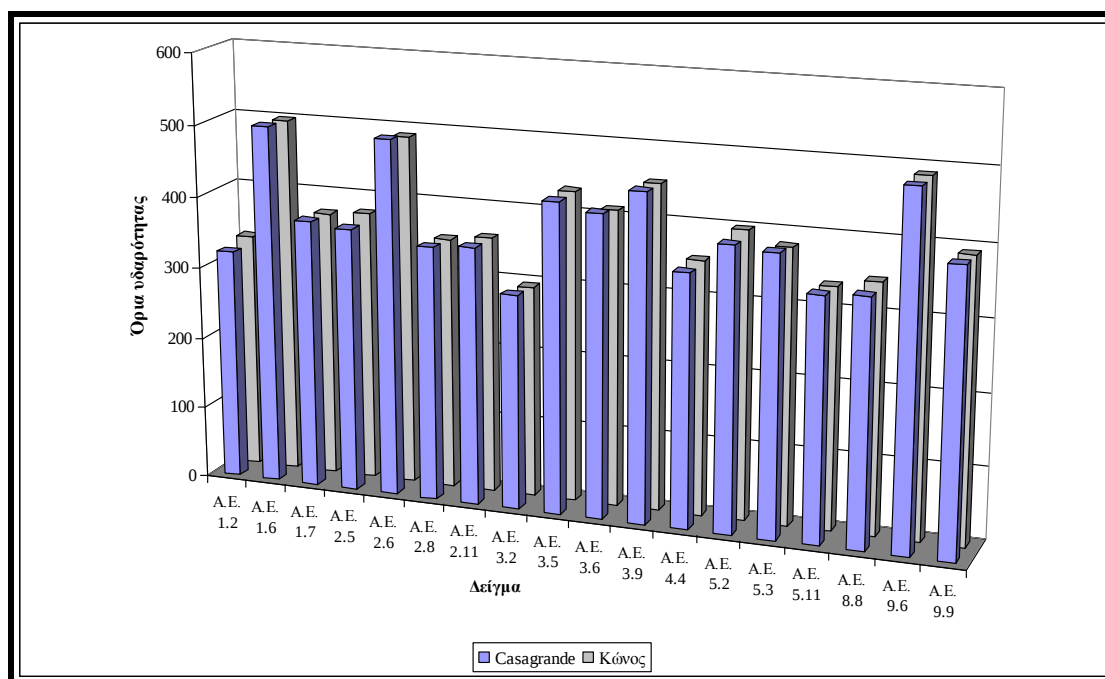
Συνήθως η αξιολόγηση της ανταλλαγής ανθρακικού νατρίου των μπεντονιτών γίνεται χρησιμοποιώντας είτε τη δοκιμή της ελεύθερης διόγκωσης είτε του ορίου υδαρότητας σε περίπτωση που η πρώτη ύλη είναι ο ασβεστούχος – μαγνησιούχος μπεντονίτης. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό του ορίου υδαρότητας περιλαμβάνει προσδιορισμό των LL μετά από προσθήκη του ποσοστού ανθρακικού νατρίου κατά το οποίο επιτυγχάνεται η μέγιστη ελεύθερη διόγκωση όπως περιγράφεται στην προηγούμενη παράγραφο. Το ποσοστό του ανθρακικού νατρίου το οποίο προκαλεί τη μέγιστη διόγκωση των αργίλων αναφέρεται ως βέλτιστη περιεκτικότητα ανθρακικού νατρίου.

Για τον προσδιορισμό του ορίου υδαρότητας χρησιμοποιήθηκαν δύο ευρέως διαδεδομένες πειραματικές τεχνικές, η μέθοδος Casagrande και η μέθοδος του Κώνου αντίστοιχα στα ίδια δείγματα στα οποία προσδιορίστηκε ο δείκτης διόγκωσης. Η προετοιμασία των δειγμάτων και η περιγραφή των πειραματικών τεχνικών παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα IV.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του ορίου υδαρότητας παρατίθενται στον πίνακα 9.8. Με βάση τα αποτελέσματα του συγκεκριμένου πίνακα κατασκευάστηκε ιστόγραμμα του υπολογισμένου ορίου υδαρότητας των εξεταζόμενων δειγμάτων μπεντονίτη με τις δύο μεθόδους. Όπως προκύπτει από τον πίνακα 9.7 και το διάγραμμα 9.21 το δείγμα με τις υψηλότερες τιμές ορίου υδαρότητας και με τις δύο μεθόδους είναι το ΑΕ 1.6 (511 - 499%) ακολουθούν με παραπλήσιες τιμές τα δείγματα ΑΕ 2.6 (497 – 489%) και ΑΕ 9.6 (489 – 490%) ενώ εκείνο με το μικρότερο όριο υδαρότητας είναι το ΑΕ 3.2 (299 – 295%).

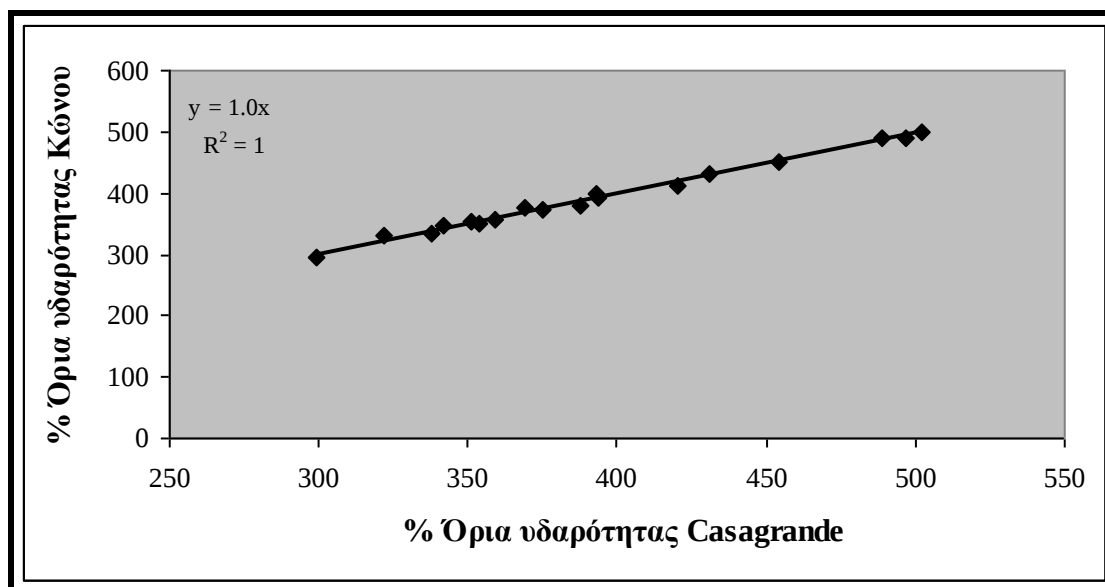
Πίνακας 9.7: Αποτελέσματα του ορίου υδαρότητας (LL) επιλεγμένων μπεντονιτών από το προφίλ της Αγίας Ειρήνης σύμφωνα με τις μεθόδους Casagrande & Κώνου.

| Δείγμα  | Όρια υδαρότητας<br>(Casagrande) | Όρια υδαρότητας<br>(Κώνος) |
|---------|---------------------------------|----------------------------|
| ΑΕ 1.2  | 333                             | 330                        |
| ΑΕ 1.6  | 511                             | 499                        |
| ΑΕ 1.7  | 377                             | 372                        |
| ΑΕ 2.5  | 367                             | 377                        |
| ΑΕ 2.6  | 497                             | 489                        |
| ΑΕ 2.8  | 354                             | 351                        |
| ΑΕ 2.11 | 359                             | 358                        |
| ΑΕ 3.2  | 299                             | 295                        |
| ΑΕ 3.5  | 438                             | 432                        |
| ΑΕ 3.6  | 428                             | 411                        |
| ΑΕ 3.9  | 463                             | 452                        |
| ΑΕ 4.4  | 351                             | 353                        |
| ΑΕ 5.2  | 393                             | 399                        |
| ΑΕ 5.3  | 397                             | 381                        |
| ΑΕ 5.11 | 342                             | 334                        |
| ΑΕ 8.8  | 342                             | 346                        |
| ΑΕ 9.6  | 489                             | 490                        |
| ΑΕ 9.9  | 398                             | 392                        |



Σχήμα 9.21: Ιστόγραμμα του ορίου υδαρότητας επιλεγμένων μπεντονιτών από το προφίλ της Αγίας Ειρήνης που προσδιορίστηκαν με τις μεθόδους Casagrande & Κώνου.

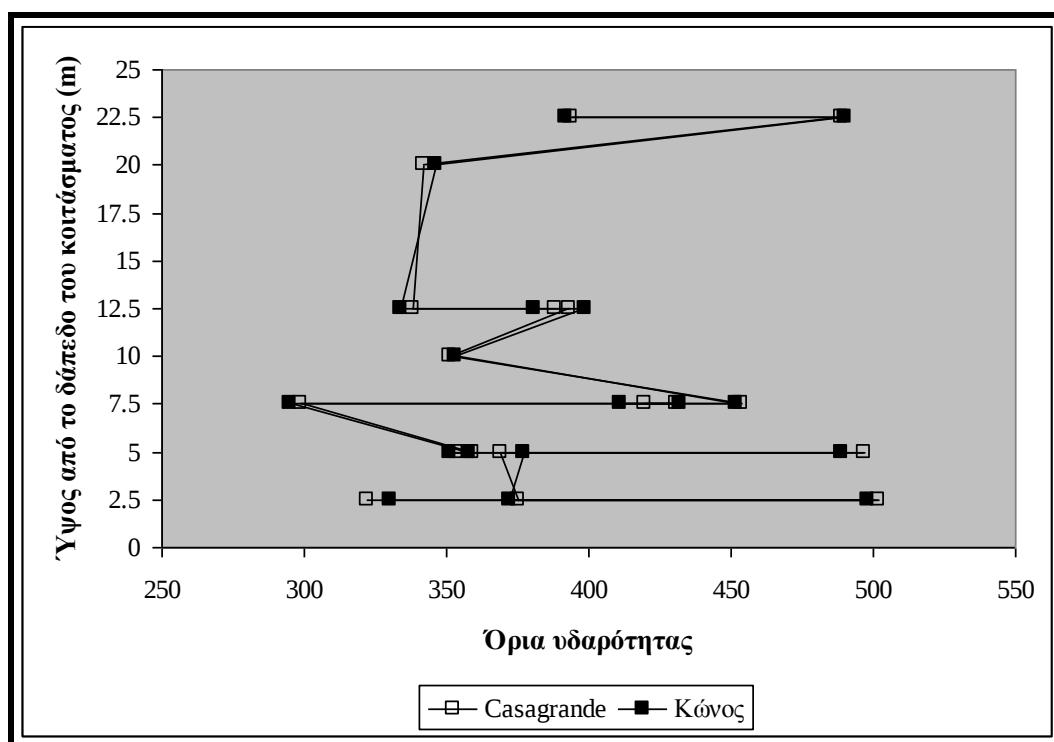
Όπως φαίνεται στο σχήμα 9.22 οι δύο μέθοδοι προσδιορισμού του ορίου υδαρότητας δίνουν σχεδόν ταυτόσημες τιμές ( $r=1$ ).



Σχήμα 9.22: Συσχέτιση του ορίου υδαρότητας με τις μεθόδους Κώνου και Casagrande.

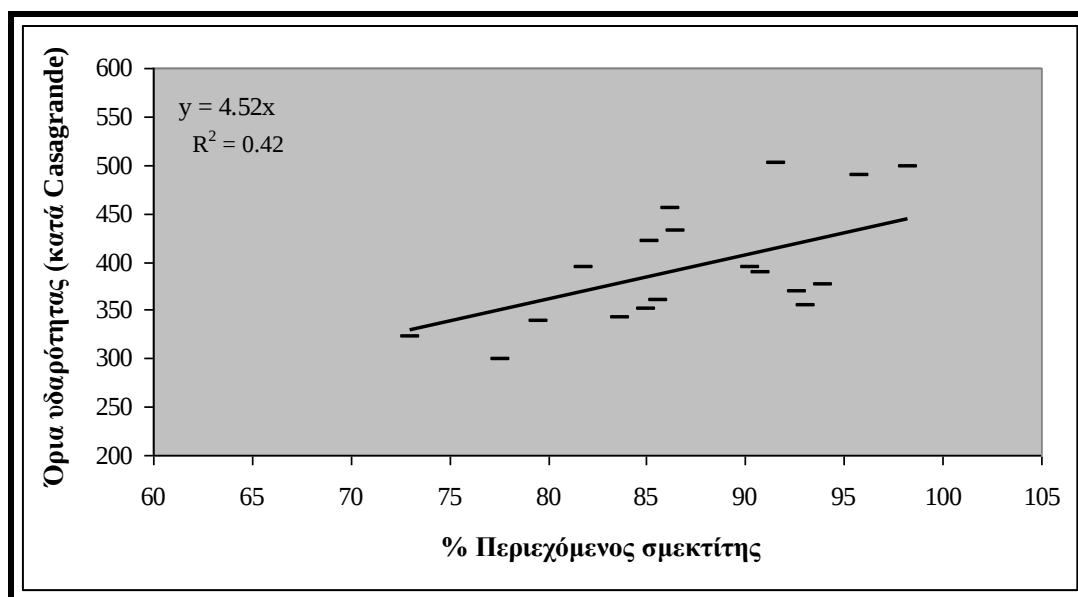
Στο σχήμα 9.23 απεικονίζεται η μεταβολή των ορίων υδαρότητας από τις κατώτερες στις ανώτερες βαθμίδες του κοιτάσματος της Αγίας Ειρήνης. Τα

δείγματα που προέρχονται από τις τέσσερις κατώτερες βαθμίδες του προφίλ έχουν όρια υδαρότητας 299 - 511% (κατά Casagrande) και 295 έως 499% (κατά Κώνου). Στις επόμενες πέντε βαθμίδες οι τιμές του LL κυμαίνονται από 342 έως 489% (κατά Casagrande) και από 334 έως 490% (κατά Κώνου). Δεν παρατηρείται κάποια συστηματική μεταβολή του ορίου υδαρότητας στο κοίτασμα της Αγίας Ειρήνης.

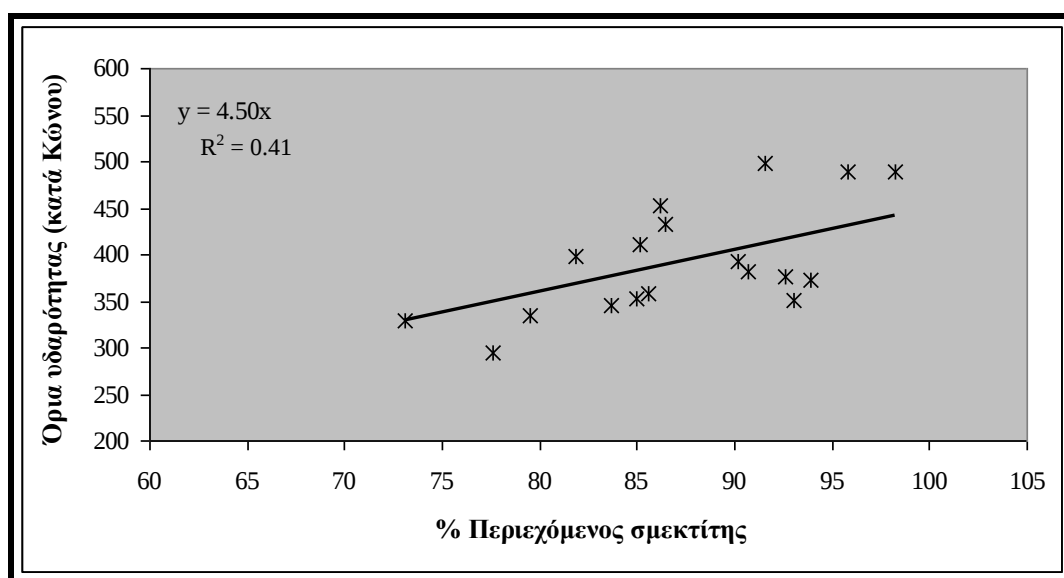


Σχήμα 9.23: Μεταβολή του ορίου υδαρότητας με τις μεθόδους Casagrande & Κώνου.

Σύμφωνα με τα σχήματα 9.24 & 9.25 οι προσδιορισμένες τιμές του ορίου υδαρότητας επηρεάζονται θετικά από τον περιεχόμενο σμεκτίτη στα δείγματα μπεντονίτη. Οι συντελεστές συσχέτισης που προέκυψαν είναι  $r = 0,65$  και  $r = 0,64$  για τη μέθοδο Casagrande και τη μέθοδο Κώνου αντίστοιχα.

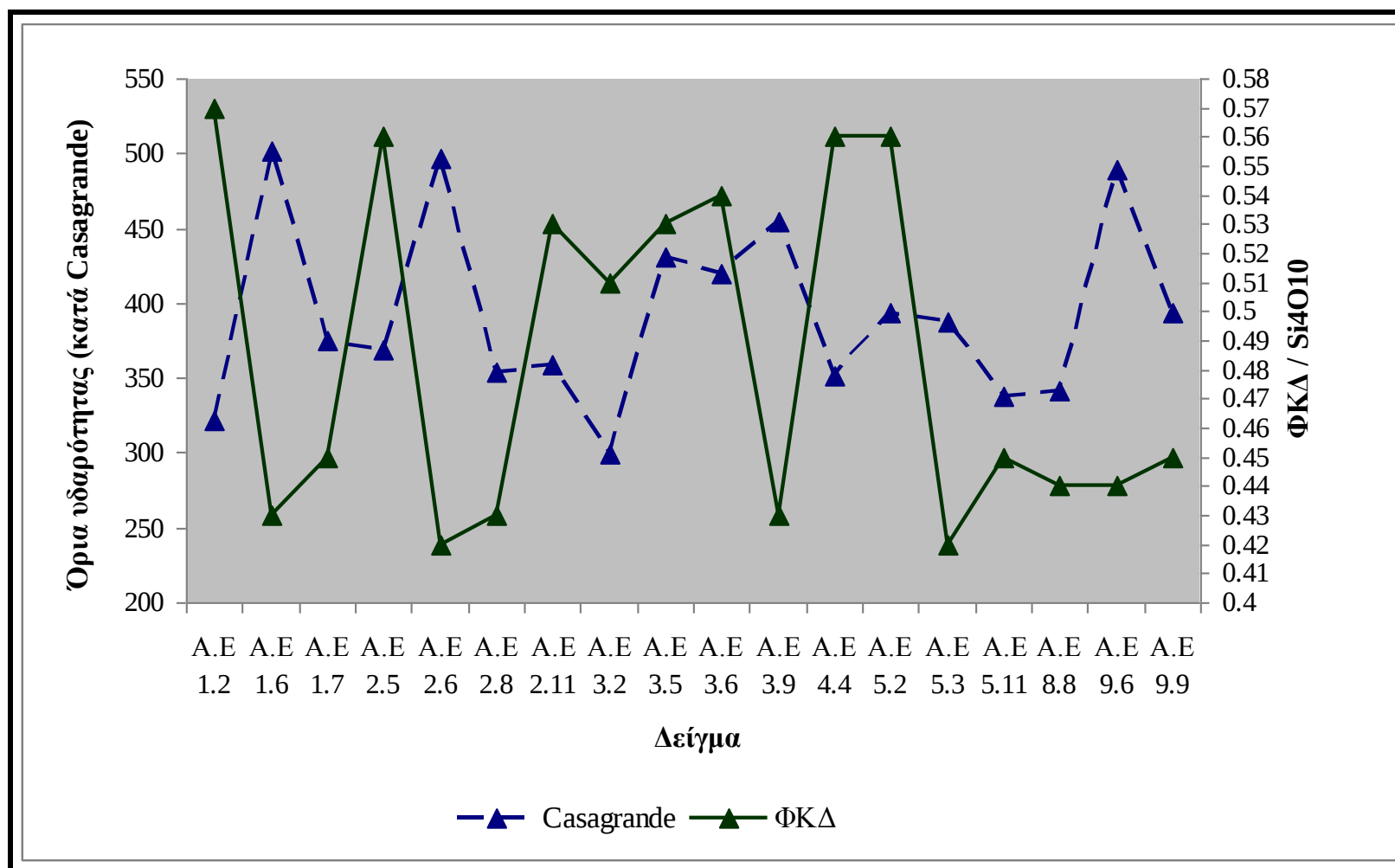


Σχήμα 9.24: Συσχέτιση ορίου υδαρότητας σμεκτιτών και περιεχόμενου σμεκτίτη (μέθοδος Casagrande).

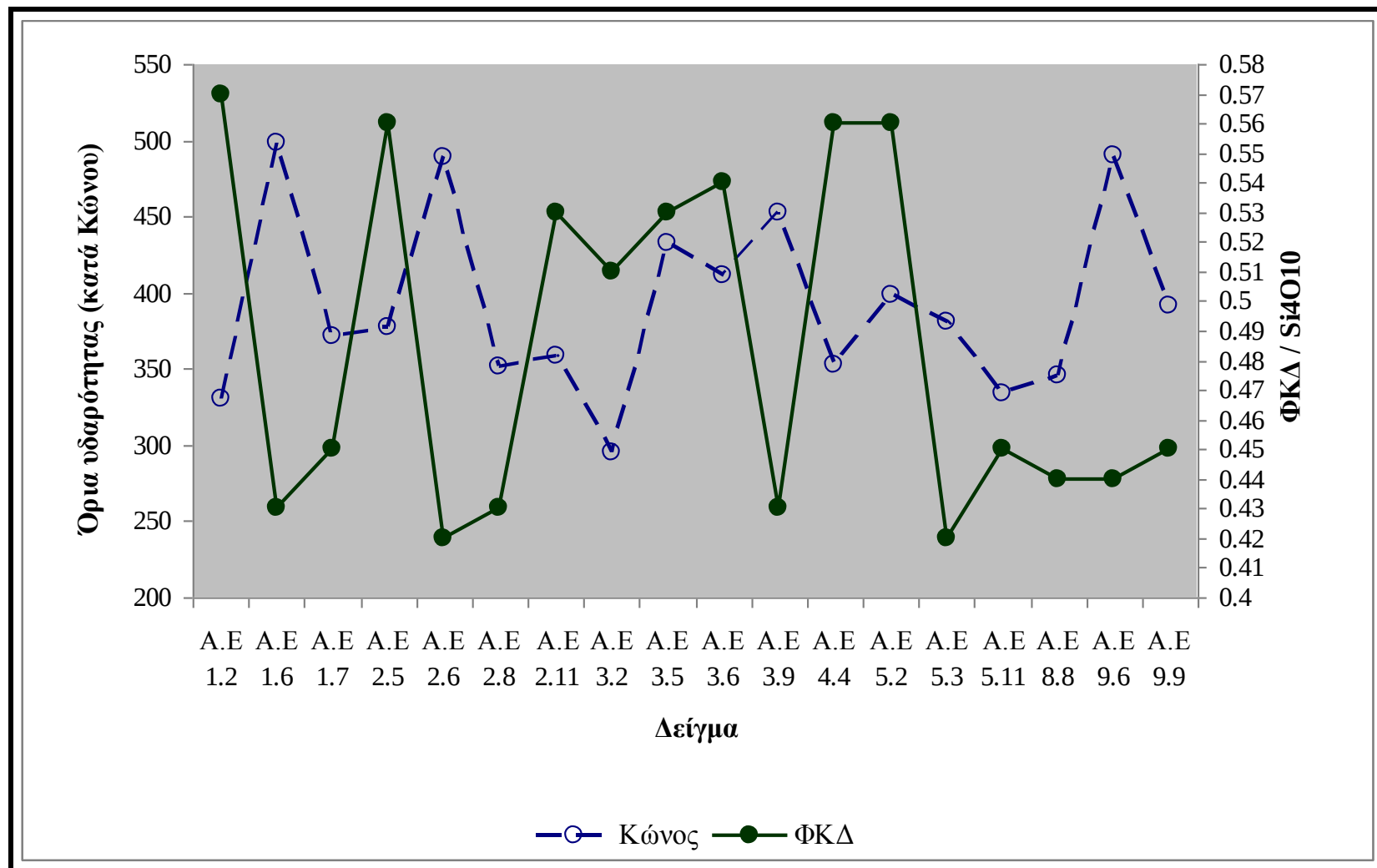


Σχήμα 9.25: Συσχέτιση ορίου υδαρότητας σμεκτιτών και περιεχόμενου σμεκτίτη (μέθοδος Κώνου).

Το όριο υδαρότητας όπως προκύπτει από τα σχήμα 9.26 & 9.27 μεταβάλλεται ανάλογα με το φορτίο κρυσταλλικής δομής του σμεκτίτη που περιέχεται στους μπεντονίτες. Γενικά όσο αυξάνεται το ΦΚΔ μειώνεται και το απαιτούμενο ποσοστό υγρασίας για την επίτευξη του διαχωρισμού της πλαστικής από την υδαρή κατάσταση τόσο στους σμεκτίτες χαμηλού-ενδιάμεσου φορτίου όσο και στους σμεκτίτες υψηλού φορτίου. Για τους σμεκτίτες με  $\Phi\text{ΚΔ} < 0.47$  rhfu τα LL είναι μεταξύ 335 και 502%, ενώ για σμεκτίτες  $> 0.47$  rhfu, τα όρια υδαρότητας κυμαίνονται μεταξύ 300 και 430 %.

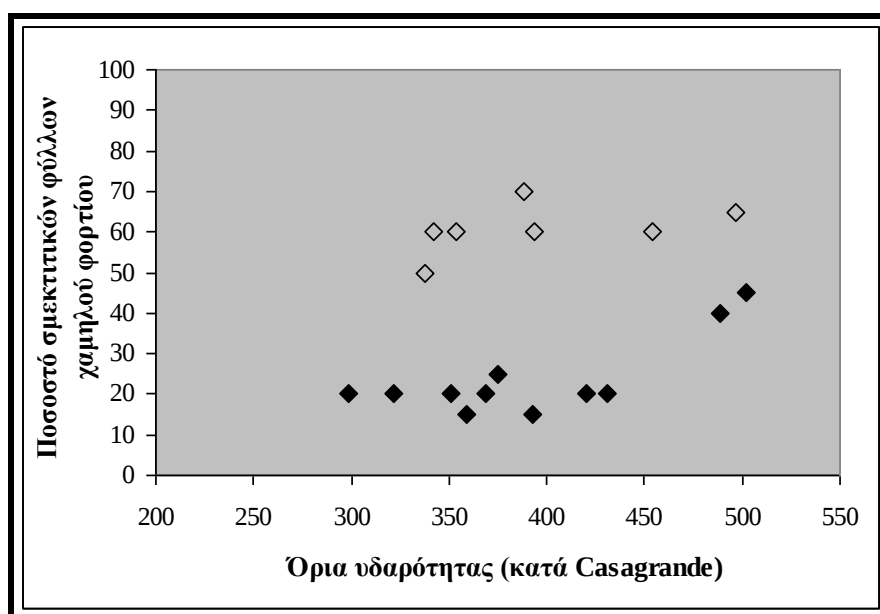


Σχήμα 9.26: Προβολή του ορίου υδαρότητας (μέθοδος Casagrande) με το φορτίο κρυσταλλικής δομής των σμεκτιτών.

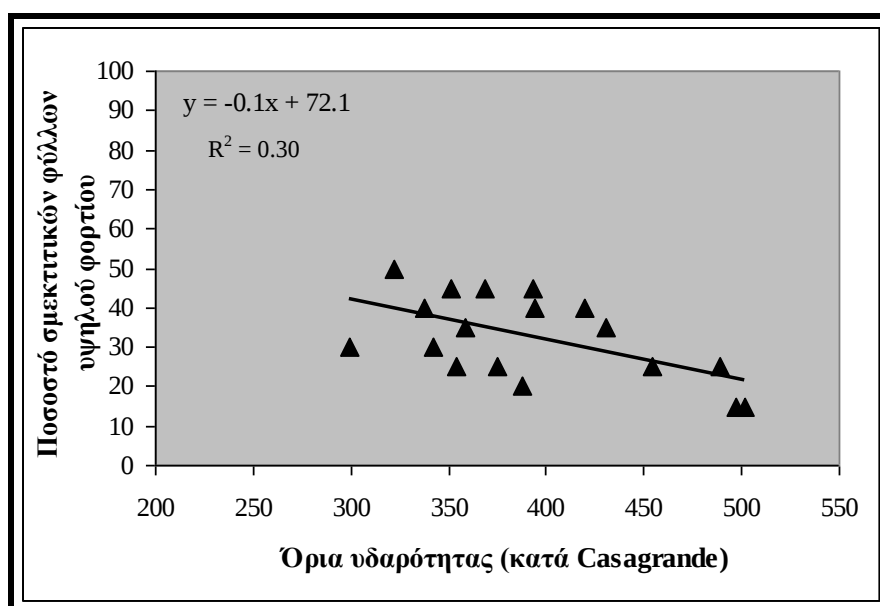


Σχήμα 9.27: Προβολή του ορίου υδαρότητας (μέθοδος Κώνου) με το φορτίο κρυσταλλικής δομής των σμεκτιτών.

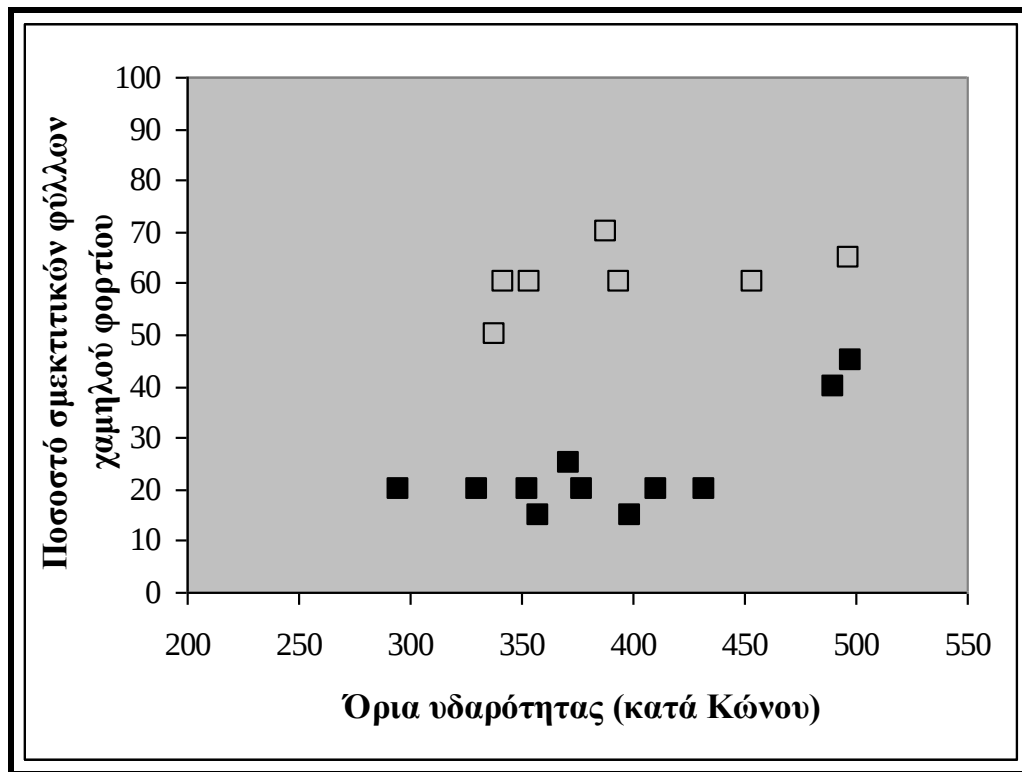
Στα σχήματα 9.28 έως 9.31 παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ του ποσοστού εμφάνισης των στρωμάτων 17.1Å και 9.98Å των σμεκτιτών και των τιμών του ορίου υδαρότητας. Παρατηρούνται δύο τάσεις στα πλήρως διογκώσιμα φύλλα ανάλογα με την περιεκτικότητα των σμεκτιτικών φύλλων χαμηλού φορτίου (σχήμα 9.28 & σχήμα 9.30). Η διακύμανση του LL είναι η ίδια και για τις δύο ομάδες δειγμάτων. Αντίθετα, η εμφάνιση μη διογκώσιμων σμεκτιτικών φύλλων σε δείγματα μπεντονίτη μειώνει το όριο υδαρότητας ( $r=0,55$ ) (σχήμα 9.29 & σχήμα 9.31).



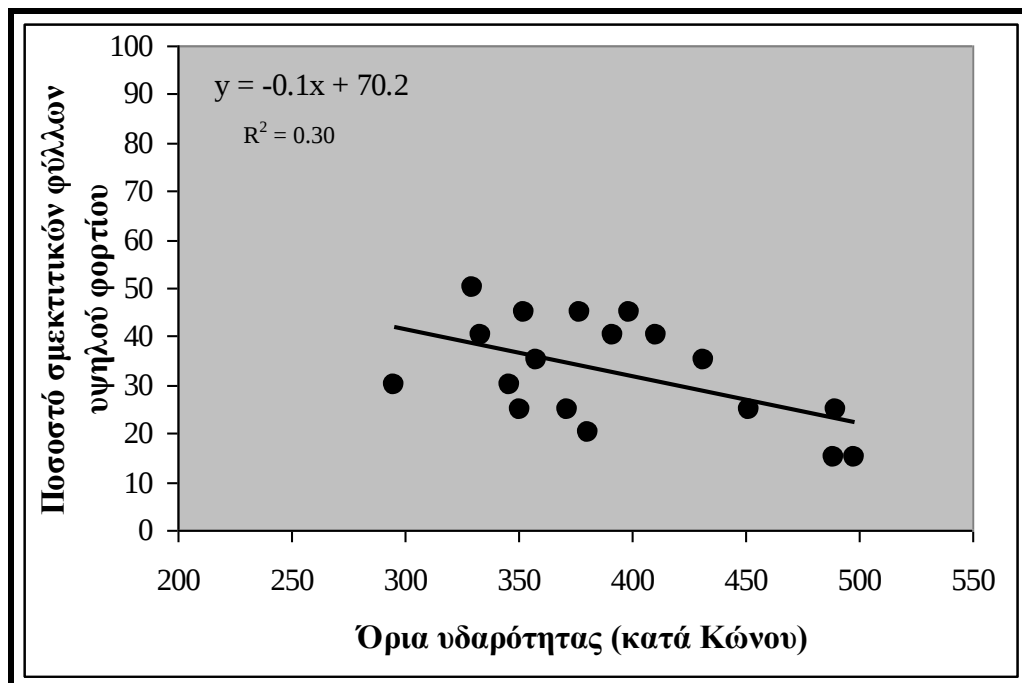
Σχήμα 9.28: Συσχέτιση μεταξύ του ορίου υδαρότητας (μέθοδος Casagrande) και των πλήρως διογκώσιμων στρωμάτων σμεκτίτη.



Σχήμα 9.29: Συσχέτιση μεταξύ του ορίου υδαρότητας (μέθοδος Casagrande) και των μη διογκώσιμων στρωμάτων σμεκτίτη.

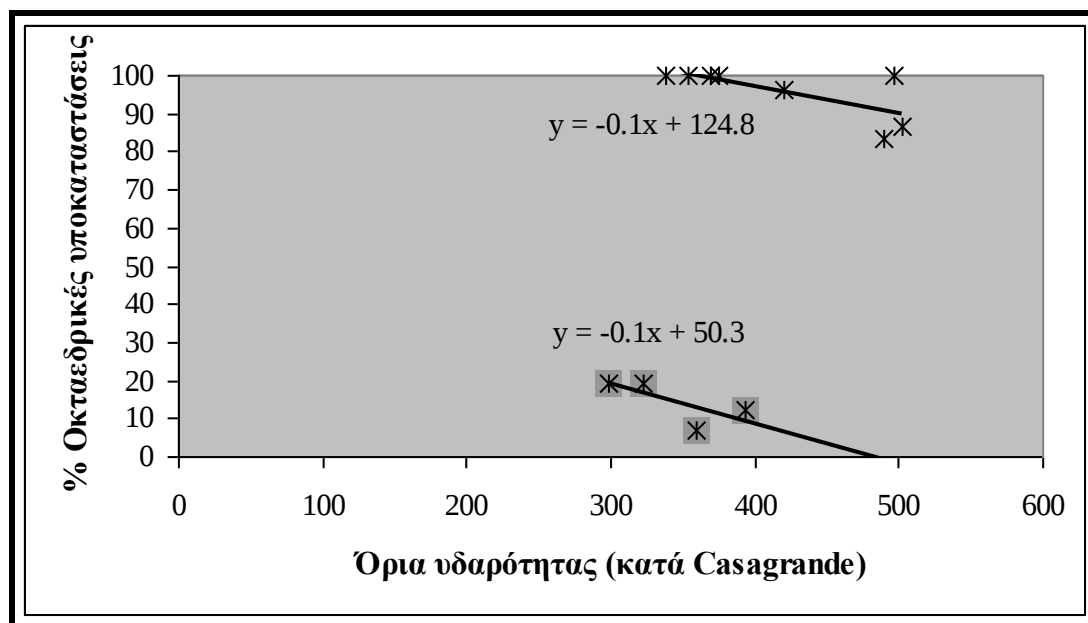


Σχήμα 9.30: Συσχέτιση μεταξύ του ορίου υδαρότητας (μέθοδος Κώνου) και των πλήρως διογκώσιμων στρωμάτων σμεκτίτη.

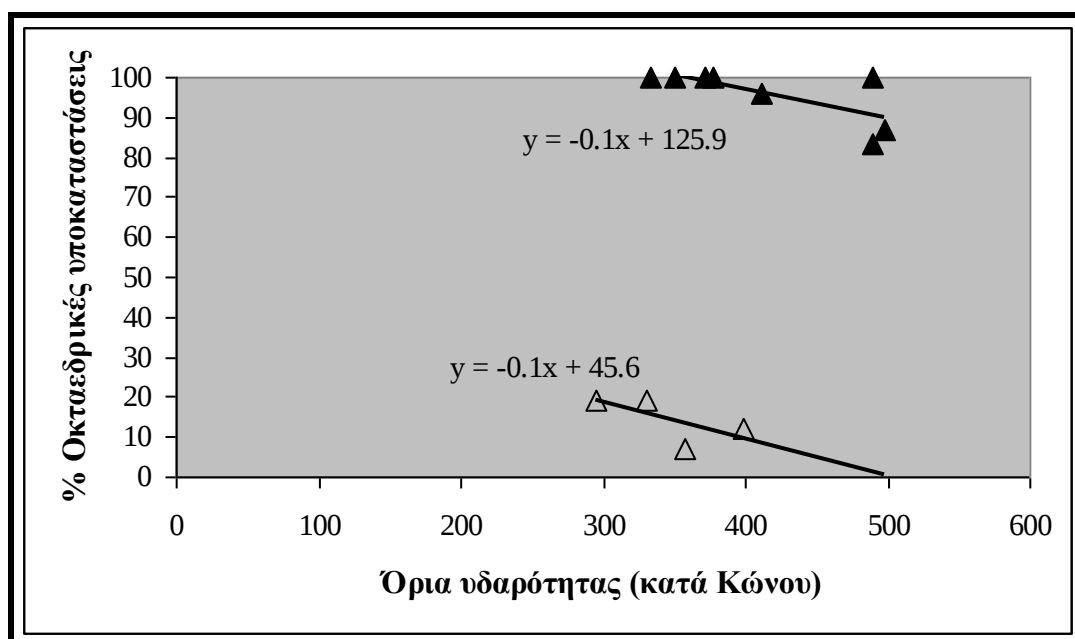


Σχήμα 9.31: Συσχέτιση μεταξύ του ορίου υδαρότητας (μέθοδος Κώνου) και των μη διογκώσιμων στρωμάτων σμεκτίτη.

Μεταξύ των άλλων, το όριο υδαρότητας μεταβάλλεται ανάλογα και με τη θέση του ΦΚΔ. Τόσο στους μπεντονίτες που περιέχουν μοντμοριλλονίτη όσο και σε αυτούς που περιέχουν βειδελλίτη, οι οκταεδρικές αντικαταστάσεις φαίνεται ότι επηρεάζουν τη συμπεριφορά του υλικού σύμφωνα με τα σχήματα 9.32 & 9.33.



Σχήμα 9.32: Επίδραση της θέσης των υποκαταστάσεων στο όριο υδαρότητας με τη μέθοδο Casagrande.



Σχήμα 9.33: Επίδραση των υποκαταστάσεων στο όριο υδαρότητας με τη μέθοδο του Κώνου.

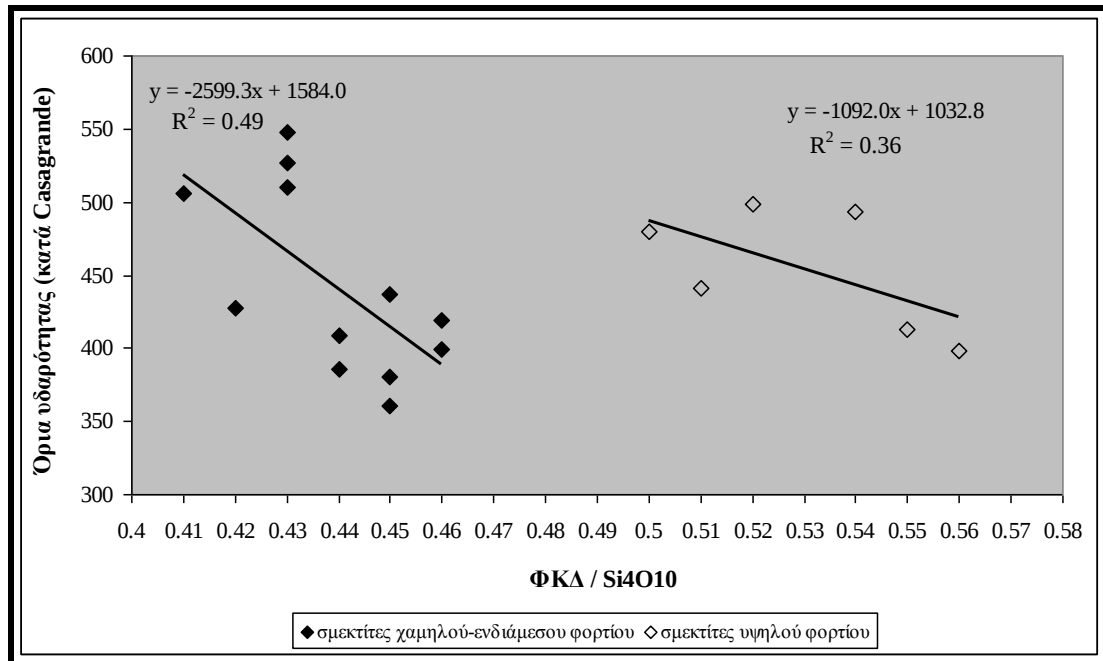
Ύστερα από την αναγωγή σε 100% σμεκτίτη, οι τιμές των ορίων υδαρότητας κατά Casagrande και Κώνου παρουσιάζονται στον πίνακα 9.8.

Πίνακας 9.8: Αποτελέσματα του ορίου υδαρότητας των μπεντονιτών της Αγίας Ειρήνης (αναγωγή σε 100% σμεκτίτη) σύμφωνα με τις μεθόδους Casagrande & Κώνου.

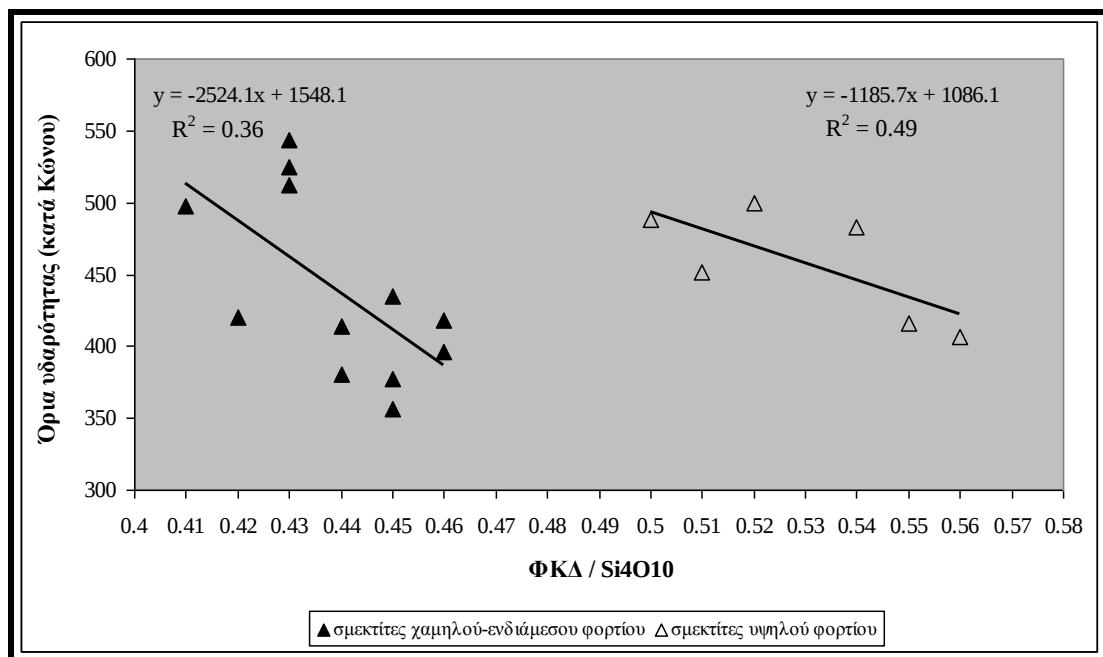
| Δείγμα  | % Περιεχόμενος<br>σμεκτίτης | Αναγόμενο όριο<br>υδαρότητας<br>(Casagrande) | Αναγόμενο όριο<br>υδαρότητας<br>(Κώνος) |
|---------|-----------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------|
| ΑΕ 1.2  | 73,1                        | 441                                          | 452                                     |
| ΑΕ 1.6  | 91,6                        | 548                                          | 544                                     |
| ΑΕ 1.7  | 93,9                        | 399                                          | 396                                     |
| ΑΕ 2.5  | 92,6                        | 398                                          | 407                                     |
| ΑΕ 2.6  | 98,3                        | 506                                          | 498                                     |
| ΑΕ 2.8  | 93,1                        | 380                                          | 377                                     |
| ΑΕ 2.11 | 85,6                        | 420                                          | 418                                     |
| ΑΕ 3.2  | 77,6                        | 386                                          | 380                                     |
| ΑΕ 3.5  | 86,5                        | 499                                          | 500                                     |
| ΑΕ 3.6  | 85,1                        | 493                                          | 483                                     |
| ΑΕ 3.9  | 86,2                        | 527                                          | 525                                     |
| ΑΕ 4.4  | 84,9                        | 413                                          | 416                                     |
| ΑΕ 5.2  | 81,8                        | 480                                          | 488                                     |
| ΑΕ 5.3  | 90,7                        | 428                                          | 420                                     |
| ΑΕ 5.11 | 93,7                        | 361                                          | 356                                     |
| ΑΕ 8.8  | 83,7                        | 409                                          | 414                                     |
| ΑΕ 9.6  | 95,8                        | 510                                          | 512                                     |
| ΑΕ 9.9  | 90,2                        | 437                                          | 435                                     |

Σύμφωνα με τα σχήματα 9.34 & 9.35, το όριο υδαρότητας προσδιοριζόμενο με τη μέθοδο Casagrande και Κώνου αντίστοιχα επηρεάζεται από το φορτίο κρυσταλλικής δομής των σμεκτιτών. Στους σμεκτίτες με χαμηλό έως ενδιάμεσο φορτίο το όριο υδαρότητας μειώνεται καθώς αυξάνεται το ΦΚΔ ( $r=0,7$ ) (με μέθοδο Casagrande) & ( $r=0,6$ ) (με μέθοδο Κώνου), ενώ μείωση παρατηρείται και

στους σμεκτίτες με υψηλό φορτίο ( $r=0,6$ ) (με μέθοδο Casagrande) & ( $r=0,7$ ) (με μέθοδο Κώνου).



Σχήμα 9.34: Συσχέτιση φορτίου κρυσταλλικής δομής και ορίου υδαρότητας (μέθοδος Casagrande).



Σχήμα 9.35: Συσχέτιση φορτίου κρυσταλλικής δομής και ορίου υδαρότητας (μέθοδος Κώνου).

### 9.5 ΥΔΡΑΥΛΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

Προκειμένου να προσδιοριστεί η υδραυλική αγωγιμότητα ορισμένων δειγμάτων από το προφίλ της Αγίας Ειρήνης αναπτύχθηκε μια σειρά εργαστηριακών δοκιμών. Οι δοκιμές αυτές περιλαμβάνουν τη χρήση της συσκευής μονοδιάστατης στερεοποίησης και το οιδήμετρο εμπρόσθιας φόρτισης.

Η υδραυλική αγωγιμότητα ( $k$ ) είναι η ικανότητα ενός πορώδους μέσου να επιτρέπει τη ροή νερού υπό την εφαρμογή υδραυλικής πίεσης (Trauger, 2006). Είναι μια σημαντική ιδιότητα που εμπλέκεται σε πολλές γεωτεχνικές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα στις στερεοποιήσεις αργιλικών εδαφών, στη χρήση αργίλων για φραγμούς, στις διαφορικές καθιζήσεις, στις αστοχίες πρανών, στην εσωτερική διάβρωση αργιλικών πυρήνων φραγμάτων κ.τ.λ (Σακελλαρίου, 2003, Χριστοδουλοπούλου & Τσώλη-Καταγά, 2004).

Ο νόμος του Darcy:  $v = -k \, dh/ds$  (όπου  $dh/ds$  η υδραυλική βαθμίδα,  $i$ ) περιγράφει την ταχύτητα εκφόρτισης του νερού ( $v$ ) σε κορεσμένα εδάφη για γραμμικές συνθήκες ροής. Το  $k$  ορίζεται ως **υδραυλική αγωγιμότητα ή συντελεστής διαπερατότητας ή υδροπερατότητας, με μονάδες ταχύτητας (m/sec ή cm/sec)** (Hoeks et al., 1987). Ο συντελεστής μπορεί να υπολογιστεί απευθείας, εφόσον μετρηθούν άμεσα τα υπόλοιπα μεγέθη. Προς τούτο, χρησιμοποιείται η σχέση  $Q = k \cdot A \cdot (\Delta h/L)$ . Η παροχή του νερού ( $Q$ ) που διέρχεται από ένα πορώδες μέσο είναι ανάλογη του συντελεστή υδατοπερατότητας ( $k$ ), της διατομής αναφοράς ( $A$ ) και της πτώσης του υδραυλικού φορτίου ( $\Delta h$ ) και αντιστρόφως ανάλογη του μήκους ροής ( $L$ ).

Ο υπολογισμός του συντελεστή διαπερατότητας γίνεται είτε κατ' εκτίμηση (με εμπειρικούς τύπους και διαγράμματα), είτε με χρήση περατομέτρων σταθερού ή πίπτοντος φορτίου στο εργαστήριο, είτε στην ύπαιθρο με δοκιμές άντλησης (pumping out tests) ή με δοκιμές εισπίεσης (pumping in tests).

Στη συγκεκριμένη διατριβή η υδραυλική αγωγιμότητα προσδιορίστηκε σε 13 δείγματα μπεντονίτη διαφορετικού φορτίου κρυσταλλικής δομής και ετερογένειας ΦΚΔ με τη μέθοδο του μεταβλητού (κατερχόμενου) φορτίου. Τα δείγματα αρχικά ενεργοποιήθηκαν με την απαιτούμενη ποσότητα  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη διόγκωση, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ελεύθερης

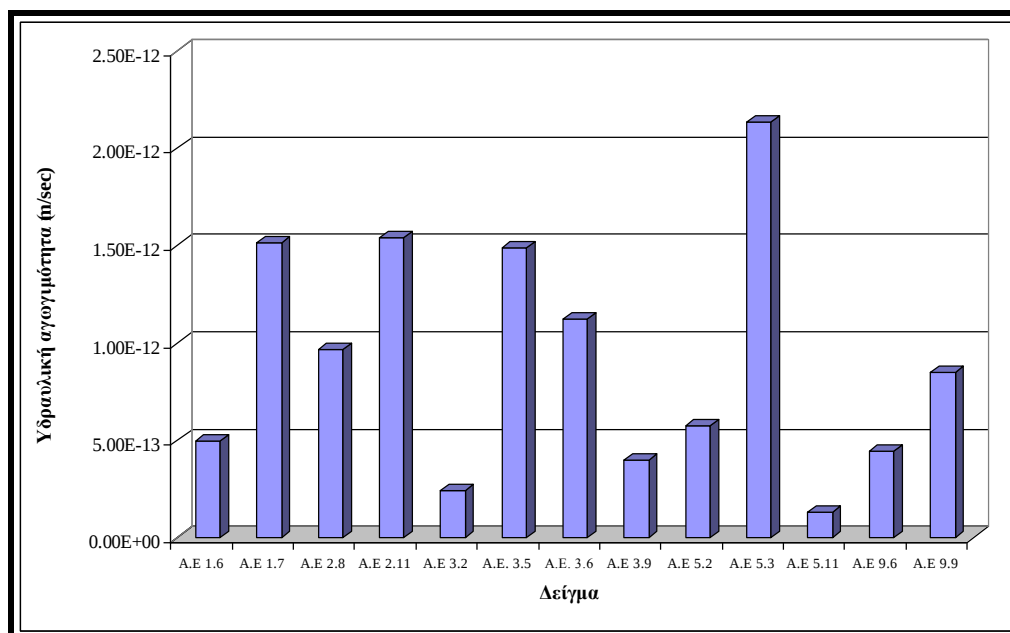
διόγκωσης και να αποφευχθούν τυχόν αστοχίες κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Έπειτα προστέθηκε η βέλτιστη υγρασίας που προέκυψε από τα όρια υδαρότητας  $+2\%$  ( $W_{opt} \pm 2\%$ ), σύμφωνα με προδιαγραφές ASTM και ακολούθησε η στερεοποίηση εφαρμόζοντας τάση 10 – 12 KPa. Η εργαστηριακή προετοιμασία τους για τη διεξαγωγή των μετρήσεων περιγράφεται αναλυτικά στο Παράρτημα IV.

Τα αποτελέσματα των δοκιμών με το οιδήμετρο αξιολογήθηκαν και προέκυψαν οι τιμές της υδραυλικής αγωγιμότητας, οι οποίες παρουσιάζονται στον πίνακα 9.10. Οι μετρούμενες τιμές της υδραυλικής αγωγιμότητας κυμαίνονται από  $1.31 \cdot 10^{-13}$  έως  $2.13 \cdot 10^{-12}$  m/sec. Σύμφωνα με πίνακα 9.9 και το σχήμα 9.36, το δείγμα AE 5.11, που χωροταξικά βρίσκεται περίπου στη μέση και προς τα ανατολικά του κοιτάσματος της Αγίας Ειρήνης, έχει τη μικρότερη τιμή υδραυλικής αγωγιμότητας ενώ τη μεγαλύτερη υδραυλική αγωγιμότητα εμφανίζει το δείγμα AE 5.3 από την ίδια βαθμίδα με το προηγούμενο αλλά δυτικότερα της τομής.

Πίνακας 9.9: Αποτελέσματα της υδραυλικής αγωγιμότητας δειγμάτων μπεντονίτη από το προφίλ της Αγίας Ειρήνης.

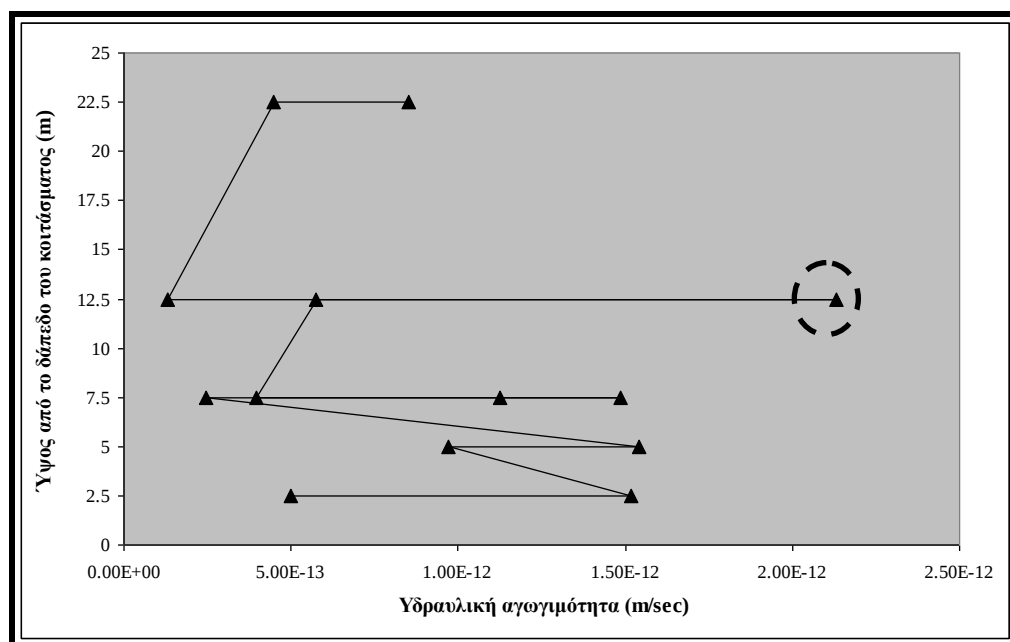
| Δείγμα  | Υδραυλική αγωγιμότητα (m/sec) |
|---------|-------------------------------|
| AE 1.6  | $5,00 \cdot 10^{-13}$         |
| AE 1.7  | $1,52 \cdot 10^{-12}$         |
| AE 2.8  | $9,69 \cdot 10^{-13}$         |
| AE 2.11 | $1,54 \cdot 10^{-12}$         |
| AE 3.2  | $2,46 \cdot 10^{-13}$         |
| AE 3.5  | $1,48 \cdot 10^{-12}$         |
| AE 3.6  | $1,13 \cdot 10^{-12}$         |
| AE 3.9  | $3,97 \cdot 10^{-13}$         |
| AE 5.3  | $2,13 \cdot 10^{-12}$         |
| AE 5.2  | $5,73 \cdot 10^{-13}$         |
| AE 5.11 | $1,31 \cdot 10^{-13}$         |
| AE 9.6  | $4,46 \cdot 10^{-13}$         |
| AE 9.9  | $8,50 \cdot 10^{-13}$         |

Στη συνέχεια κατασκευάστηκε το ιστόγραμμα της υδραυλικής αγωγιμότητας των δειγμάτων μπεντονίτη (σχήμα 9.36).



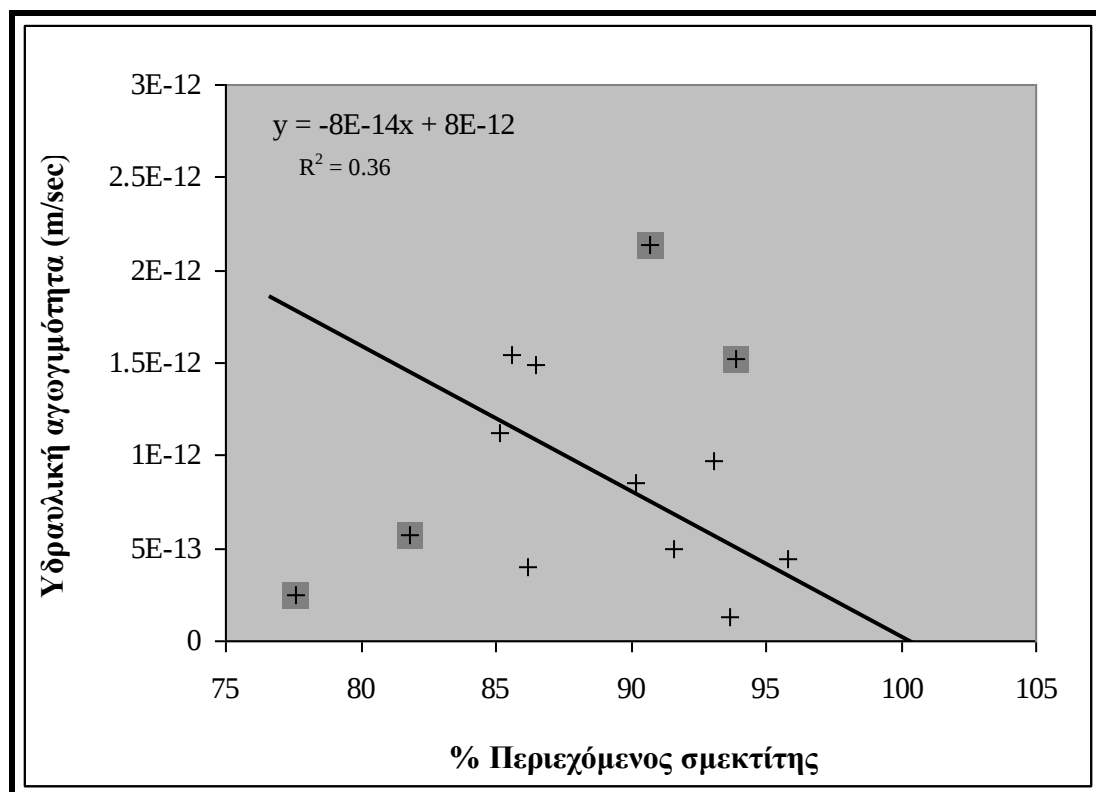
Σχήμα 9.36: Ιστόγραμμα της υδραυλικής αγωγιμότητας αντιπροσωπευτικών δειγμάτων μπεντονίτη από το προφίλ της Αγίας Ειρήνης.

Από το σχήμα 9.37 προκύπτει ότι η υδραυλική αγωγιμότητα των εξεταζόμενων μπεντονιτών από το προφίλ της Αγίας Ειρήνης εμφανίζει τάση μείωσης με αύξηση της απόστασης από το δάπεδο του ορυχείου με εξαίρεση το δείγμα AE 5.3 (διακ. κύκλος).



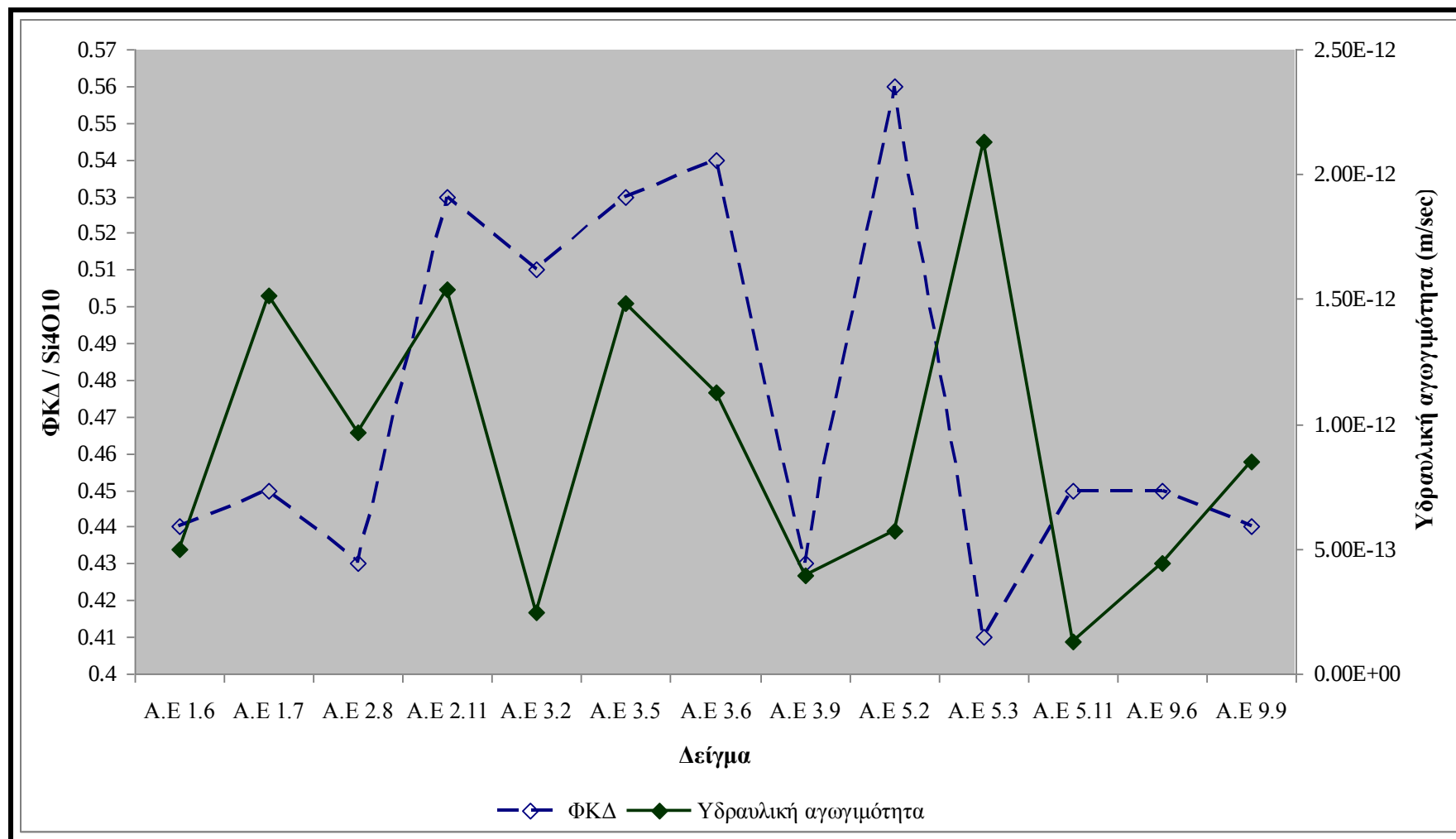
Σχήμα 9.37: Μεταβολή των τιμών της υδραυλικής αγωγιμότητας σε σχέση με τη θέση δειγματοληψίας στο προφίλ της Αγίας Ειρήνης.

Σύμφωνα με το σχήμα 9.38 η υδραυλική αγωγιμότητα των ενεργοποιημένων νατριούχων μπεντονιτών μειώνεται καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητά τους σε σμεκτίτη ( $r=0,6$ ). Κάτι ανάλογο έχει αναφερθεί και από τους Andrejkonitch et al. (2008), για ασβεστούχο μπεντονίτη. Βέβαια υπάρχουν τα δείγματα υψηλού φορτίου τετραεδρικής προέλευσης AE 3.2, AE 5.2, AE 5.3, και του ενδιάμεσου φορτίου οκταεδρικής προέλευσης AE 1.7, τα οποία δεν ακολουθούν τη συγκεκριμένη τάση.



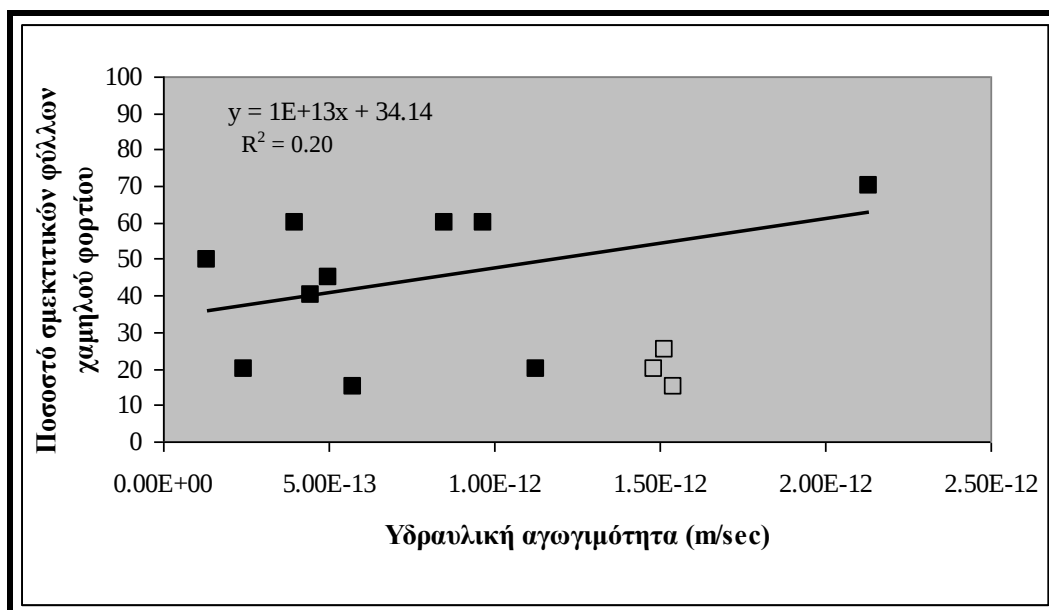
Σχήμα 9.38: Επίδραση του περιεχόμενου σμεκτίτη στην υδραυλική αγωγιμότητα.

Σύμφωνα με το σχήμα 9.39, η υδραυλική αγωγιμότητα των μπεντονιτών μεταβάλλεται καθώς διαφοροποιείται το φορτίο κρυσταλλικής δομής των σμεκτιτών.

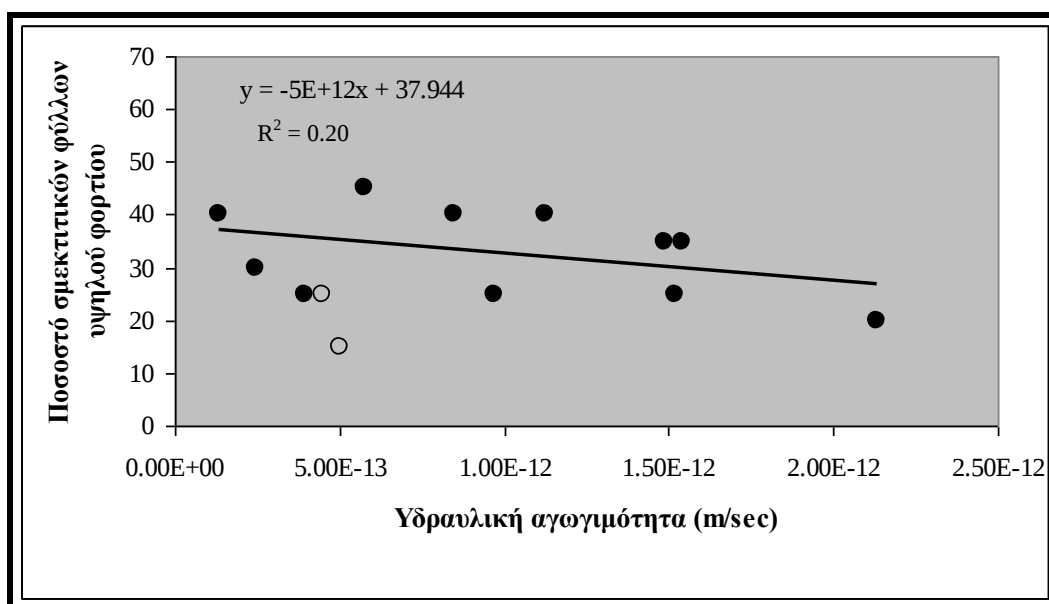


Σχήμα 9.39: Προβολή του ΦΚΔ και της υδραυλικής αγωγιμότητας των δειγμάτων μπεντονίτη.

Σε γενικές γραμμές η υδραυλική αγωγιμότητα των δειγμάτων μπεντονίτη τείνει να αυξάνεται με αύξηση της περιεκτικότητας των πλήρως διογκώσιμων σμεκτιτικών φύλλων και να μειώνεται με αύξηση των μη διογκώσιμων στρωμάτων (σχήματα 9.40 ( $r=0,45$ ) & 9.41 ( $r=0,45$ )). Βέβαια παρατηρείται μεγάλη διασπορά των τιμών που πιθανόν να οφείλεται στην ετερογένεια του δειγμάτων μπεντονίτη. Τα δείγματα που δεν ακολουθούν τη τάση απεικονίζονται με σχήματα χωρίς χρώμα.

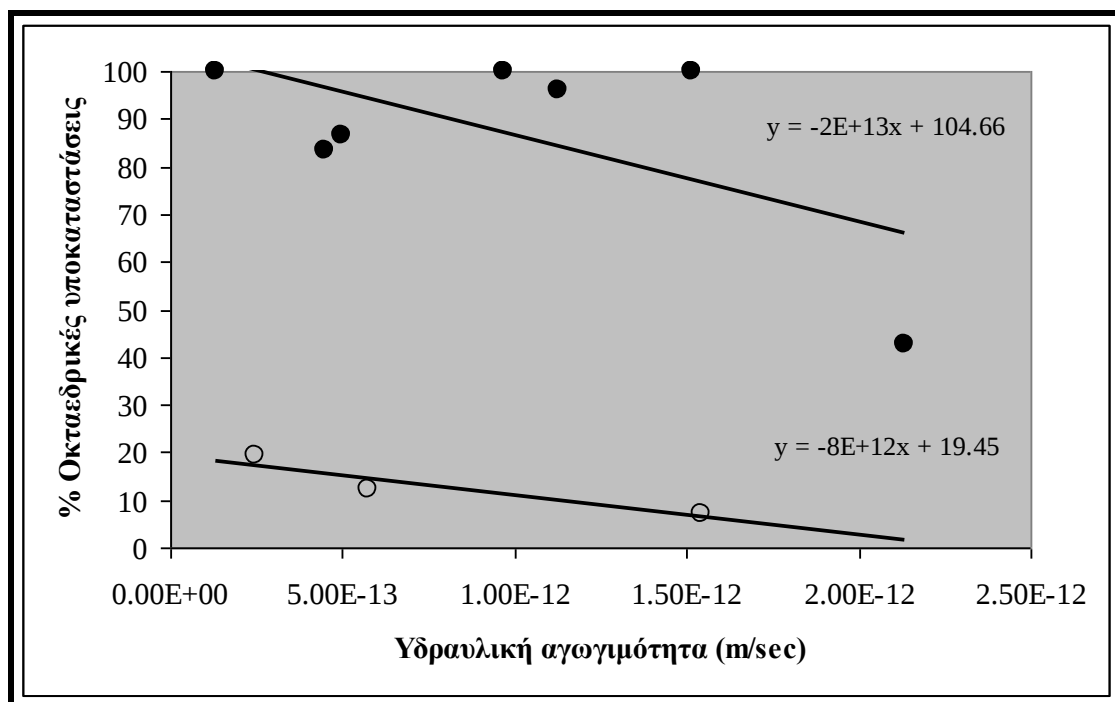


Σχήμα 9.40: Συσχέτιση του ποσοστού των πλήρως διογκώσιμων σμεκτιτικών φύλλων και της υδραυλικής αγωγιμότητας των δειγμάτων μπεντονίτη.



Σχήμα 9.41: Συσχέτιση του ποσοστού των αδιόγκωτων σμεκτιτικών φύλλων και της υδραυλικής αγωγιμότητας των δειγμάτων μπεντονίτη.

Τα δείγματα μπεντονίτη που εμφανίζουν χαμηλή υδραυλική αγωγιμότητα έχουν υψηλότερα ποσοστά σμεκτιτών με οκταεδρικές υποκαταστάσεις (σχήμα 9.42).



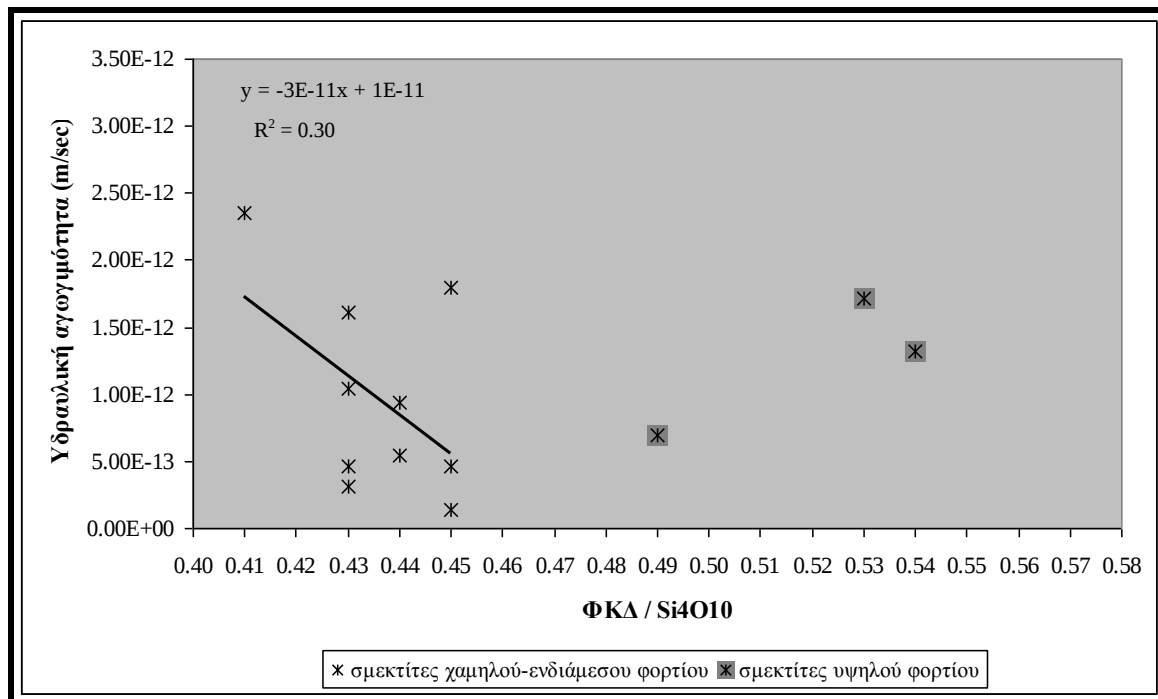
Σχήμα 9.42: Μεταβολή της υδραυλικής αγωγιμότητας ανάλογα με τη θέση ανάπτυξης του φορτίου κρυσταλλικής δομής.

Οι αναγόμενες τιμές της υδραυλικής αγωγιμότητας σε 100% σμεκτίτη παρουσιάζονται στο πίνακα 9.10.

Πίνακας 9.10: Τιμές υδραυλικής αγωγιμότητας των δειγμάτων μπεντονίτη από το προφίλ της Αγίας Ειρήνης, με αναγωγή σε 100% σμεκτίτη.

| Δείγμα  | % Περιεχόμενος σμεκτίτης | Αναγόμενη υδραυλική αγωγιμότητα (m/sec) | Δείγμα  | % Περιεχόμενος σμεκτίτης | Αναγόμενη υδραυλική αγωγιμότητα (m/sec) |
|---------|--------------------------|-----------------------------------------|---------|--------------------------|-----------------------------------------|
| ΑΕ 1.6  | 91,6                     | 5,46 e <sup>-13</sup>                   | ΑΕ 5.2  | 81,8                     | 7,00 e <sup>-13</sup>                   |
| ΑΕ 1.7  | 93,9                     | 1,62 e <sup>-12</sup>                   | ΑΕ 5.3  | 90,7                     | 2,35 e <sup>-12</sup>                   |
| ΑΕ 2.8  | 93,1                     | 1,04 e <sup>-12</sup>                   | ΑΕ 5.11 | 93,7                     | 1,40 e <sup>-13</sup>                   |
| ΑΕ 2.11 | 85,6                     | 1,80 e <sup>-12</sup>                   | ΑΕ 9.6  | 95,8                     | 4,66 e <sup>-13</sup>                   |
| ΑΕ 3.2  | 77,6                     | 3,17 e <sup>-13</sup>                   | ΑΕ 9.9  | 90,2                     | 9,42 e <sup>-13</sup>                   |
| ΑΕ 3.5  | 86,5                     | 1,72 e <sup>-12</sup>                   |         |                          |                                         |
| ΑΕ 3.6  | 85,1                     | 1,32 e <sup>-12</sup>                   |         |                          |                                         |
| ΑΕ 3.9  | 86,2                     | 4,61 e <sup>-13</sup>                   |         |                          |                                         |

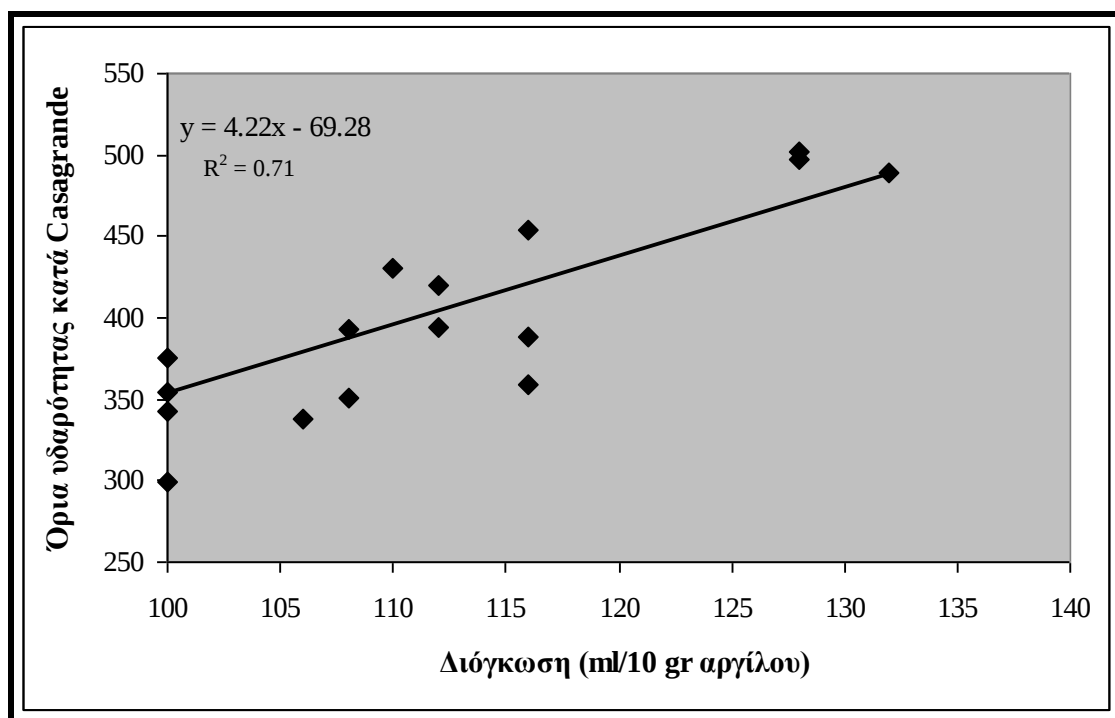
Σύμφωνα με το σχήμα 9.43 η υδραυλική αγωγιμότητα για τους σμεκτίτες με ΦΚΔ μεταξύ -0,41 eq / rhfu έως -0,45 eq / rhfu έχει την τάση να μειώνεται καθώς αυξάνεται το ΦΚΔ ( $r=0,55$ ) ενώ για τους σμεκτίτες υψηλού φορτίου δεν εξάγεται κανένα συμπέρασμα.



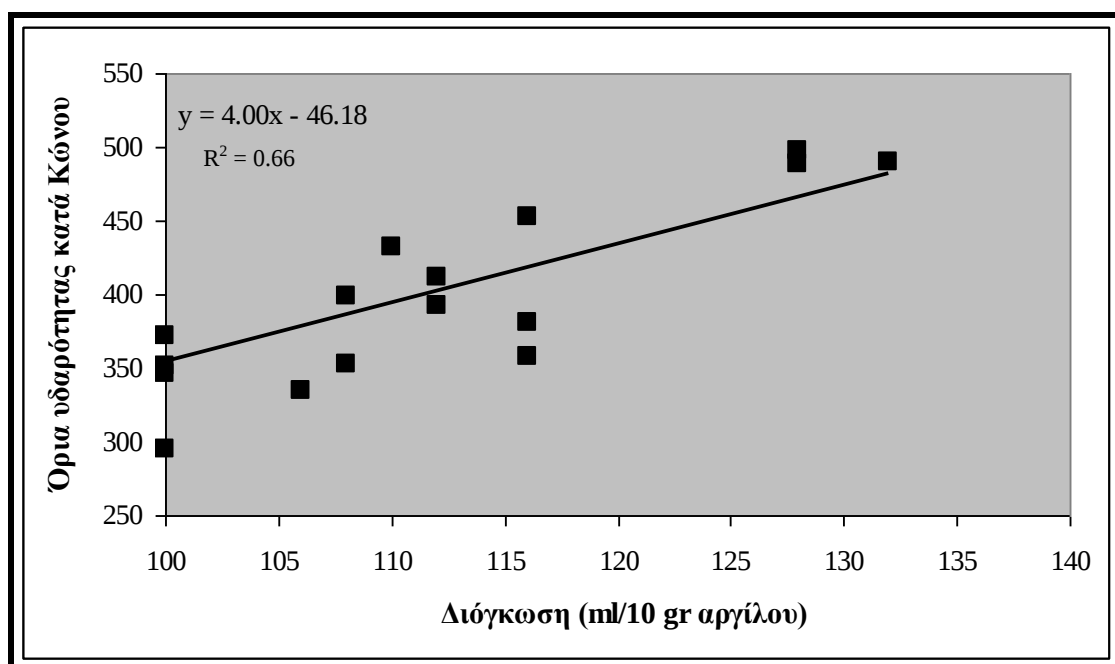
Σχήμα 9.43: Επίδραση του φορτίου κρυσταλλικής δομής στις τιμές της διαπερατότητας των σμεκτιτών.

## 9.6 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ

Η σύγκριση μεταξύ των ορίων υδαρότητας και του δείκτη διόγκωσης φαίνεται στα σχήματα 9.44 & 9.45. Το όριο υδαρότητας εμφανίζει θετική συσχέτιση με το δείκτη διόγκωσης με  $r=0,84$  (μέθοδος Casagrande) και  $r=0,81$  (μέθοδος Κώνου).



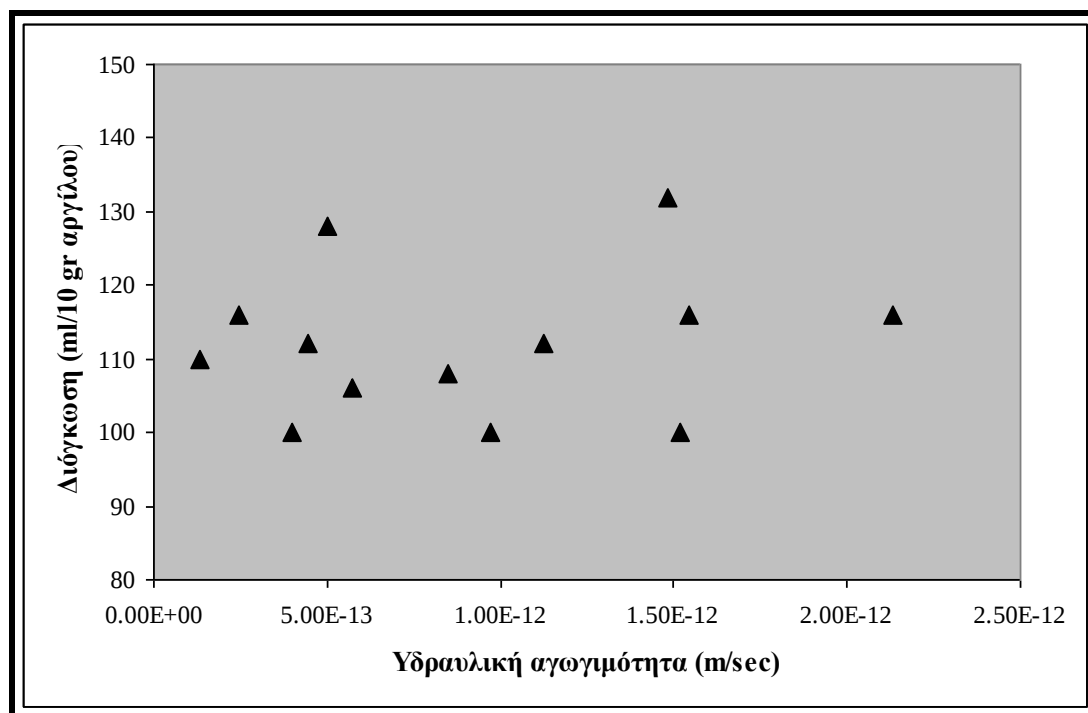
Σχήμα 9.44: Συσχέτιση ορίου υδαρότητας (με τη μέθοδο Casagrande) και διόγκωσης.



Σχήμα 9.45: Συσχέτιση ορίου υδαρότητας (με τη μέθοδο Κώνου) και διόγκωσης.

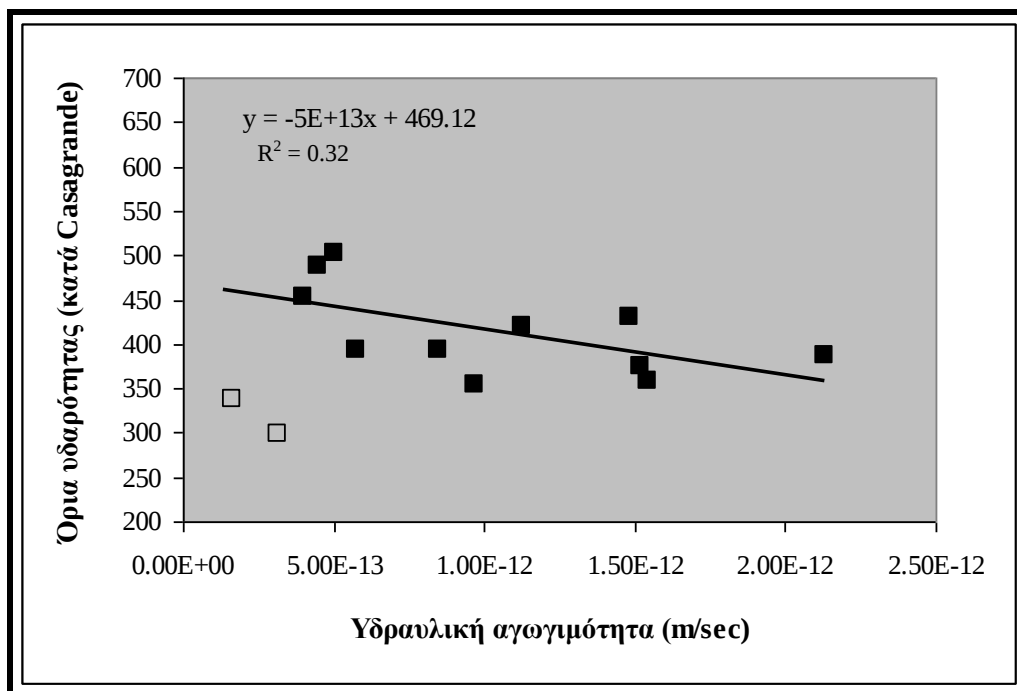
Οι Ashmawy et al. (2002) που μελέτησαν τη διαπερατότητα σε λεπτόκοκκα υλικά (π.χ. ιλύς, άργιλος), κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η μεγαλύτερη διόγκωση επιτυγχάνεται στα δείγματα με τη χαμηλότερη υδραυλική αγωγιμότητα, ενώ τα αντίθετο ισχύει για τα ιδιαίτερα διαπερατά δείγματα (π.χ. χαλίκια, άμμος). Η σχέση μεταξύ της συμπεριφοράς της διόγκωσης και της

υδραυλικής αγωγιμότητας έχει μελετηθεί και από τους Jo et al. (2001), οι οποίοι παρατήρησαν υψηλή συσχέτιση. Η συσχέτιση αποδόθηκε στο γεγονός ότι παρόμοιοι μηχανισμοί ελέγχουν τη διόγκωση και την υδραυλική αγωγιμότητα. Στην παρούσα διατριβή δεν παρατηρήθηκε καμία συσχέτιση μεταξύ του δείκτη διόγκωσης και της υδραυλικής αγωγιμότητας των νατριούχων μπεντονιτών.

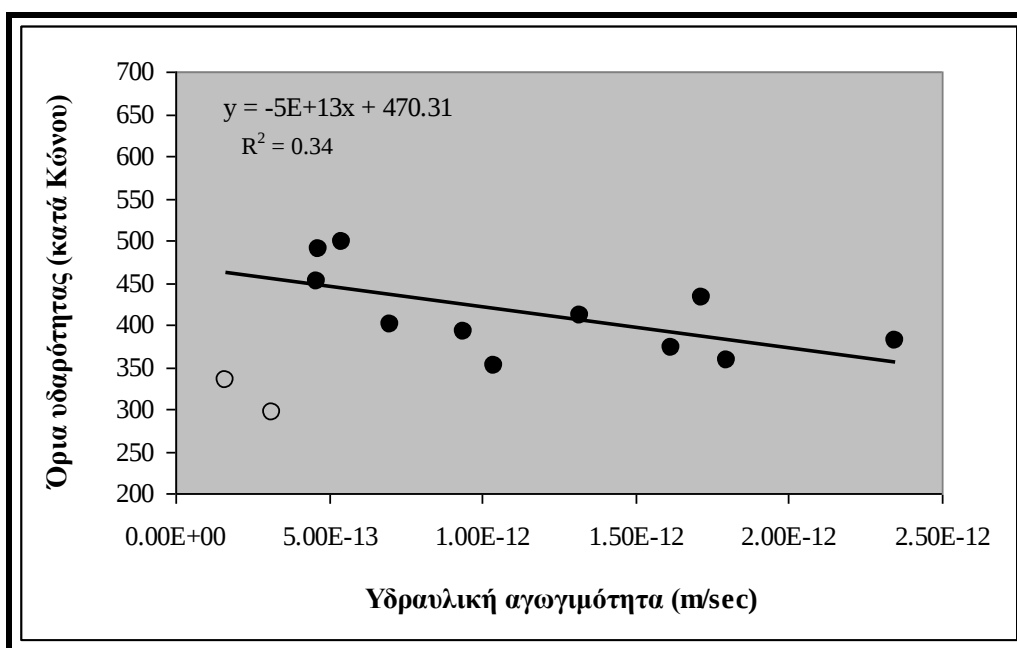


Σχήμα 9.46: Συσχέτιση διόγκωσης και υδραυλικής αγωγιμότητας.

Στα σχήματα 9.47 και 9.48 οι τιμές της υδραυλικής αγωγιμότητας επηρεάζονται από το όριο υδαρότητας. Παρατηρείται αρνητική συσχέτιση με  $r=0,57$  υπολογίζοντας το όριο υδαρότητας με τη μέθοδο Casagrande και  $r=0,58$  προσδιορίζοντας το όριο υδαρότητας με τη μέθοδο του Κώνου. Εξαιρούνται τα δείγματα AE 3.2 και AE 5.11 (τρίγωνο χωρίς χρώμα), τα οποία δεν ακολουθούν την τάση και αυτό πιθανόν να οφείλεται στο ότι περιέχουν μικρά ποσοστά σμεκτίτη (77,6% και 79,5% αντίστοιχα) σε σχέση με τα υπόλοιπα εξεταζόμενα δείγματα μπεντονίτη.



Σχήμα 9.47: Συσχέτιση μεταξύ ορίου υδαρότητας (μέθοδος Casagrande) και υδραυλικής αγωγιμότητας.



Σχήμα 9.48: Συσχέτιση μεταξύ ορίου υδαρότητας (μέθοδος Κώνου) και υδραυλικής αγωγιμότητας.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10<sup>ο</sup>: ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ****10.1 ΦΟΡΤΙΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ & ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΑ**

Ο προσδιορισμός του μεγέθους και της κατανομής του ΦΚΔ στα δείγματα σμεκτίτη από το προφίλ της Αγίας Ειρήνης και Αγγελιάς-Κουφής, πραγματοποιήθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων – X και χρήση του εξειδικευμένου λογισμικού Layer Charge. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας οι τιμές των κύριων ανακλάσεων d(001) μεταβάλλονται ανάλογα με την τιμή του φορτίου κρυσταλλικής δομής. Λαμβάνοντας υπόψη την προτεινόμενη ταξινόμηση των σμεκτιτών των Christidis et al. (2006), το εύρος των τιμών των d(001) που προέκυψαν από τα ακτινοδιαγράμματα των σμεκτιτών που μελετήθηκαν κατηγοριοποιήθηκαν σε τρεις ομάδες:

- Οι σμεκτίτες χαμηλού φορτίου χαρακτηρίζονται από d(001) μεταξύ των ορίων  $16,6 \leq d(001) \leq 17,5 \text{ \AA}$  με καλά εκπεφρασμένες τις κορυφές των 6 πρώτων (001) ανακλάσεων.
- Οι σμεκτίτες ενδιάμεσου φορτίου έχουν d(001) μεταξύ  $16 \leq d(001) \leq 16,5 \text{ \AA}$ .
- Ενώ οι σμεκτίτες υψηλού φορτίου έχουν d(001) μεταξύ  $13,3 \leq d(001) \leq 15,7 \text{ \AA}$  και η ανάκλαση (002) απουσιάζει από τα διαγράμματα XRD.

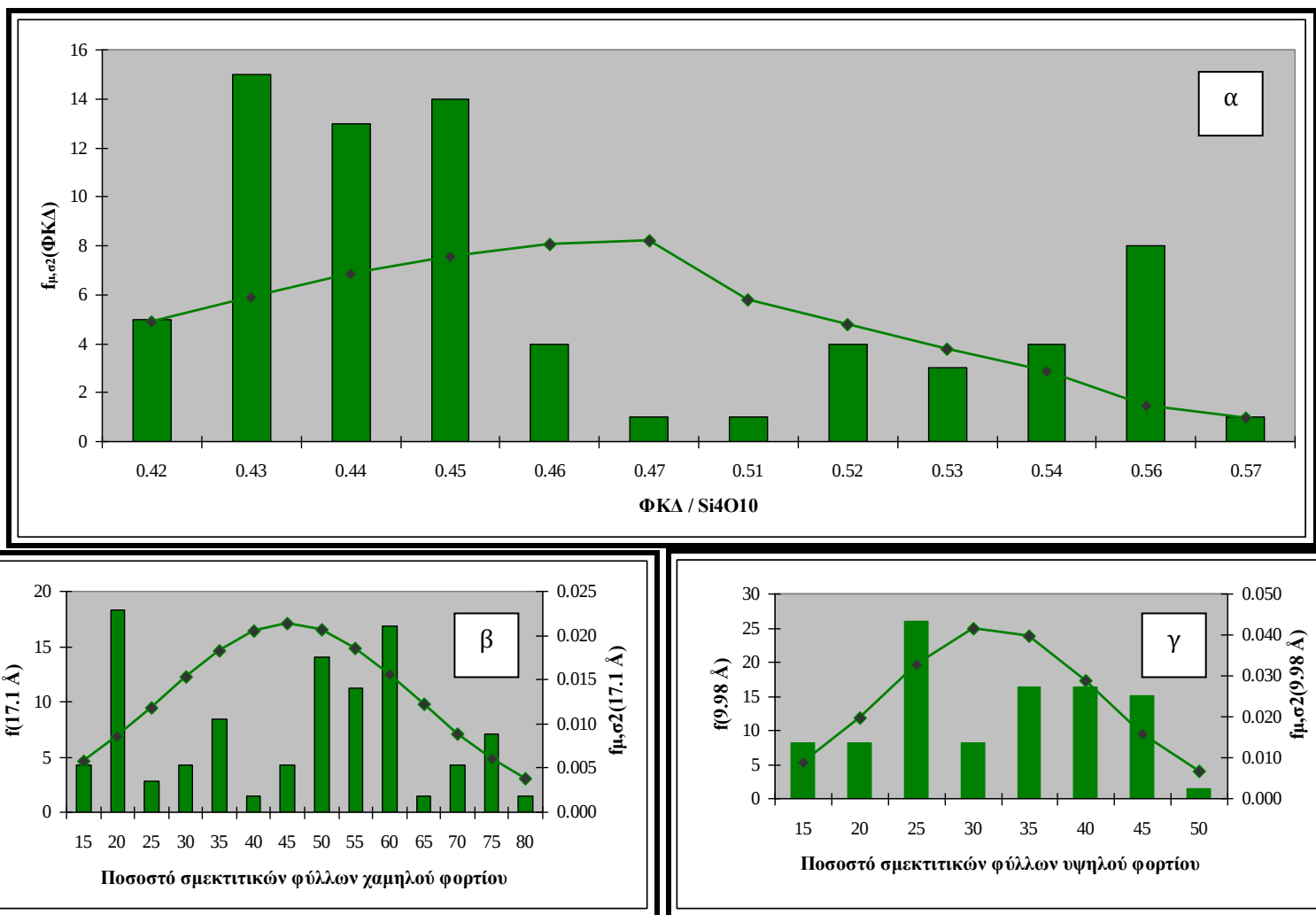
Το φορτίο κρυσταλλικής δομής καθώς και η αναλογία των στρωμάτων  $17.1 \text{ \AA} / 13.5 \text{ \AA} / 9.98 \text{ \AA}$  των σμεκτιτικών φύλλων του προφίλ της Αγίας Ειρήνης και της Αγγελιάς-Κουφής αντίστοιχα εμφανίζουν ανομοιογένεια από δείγμα σε δείγμα στο ίδιο προφίλ. Για να διαπιστωθεί εάν ήταν τυχαία ή κανονική η κατανομή των μετρούμενων τιμών του ΦΚΔ, των σμεκτιτικών φύλλων υψηλού και χαμηλού φορτίου στα προφίλ, τα δεδομένα αυτά περιγράφηκαν από ένα στατιστικό μοντέλο, τη συνάρτηση πυκνότητας της κανονικής κατανομής (normal distribution) (ή κατανομή Gauss),  $f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$ , όπου  $\sigma > 0$  η τυπική απόκλιση και  $\mu$  η μέση τιμή της μεταβλητής (πίνακας 10.1), με  $-\infty < \mu < +\infty$ ,  $\pi \approx 3,14$  και  $e \approx 2,71$ .

Πίνακας 10.1: Υπολογισμένες τιμές της μέσης τιμής, της διασποράς του ΦΚΔ, και των στρωμάτων 17.1Å & 9.98Å.

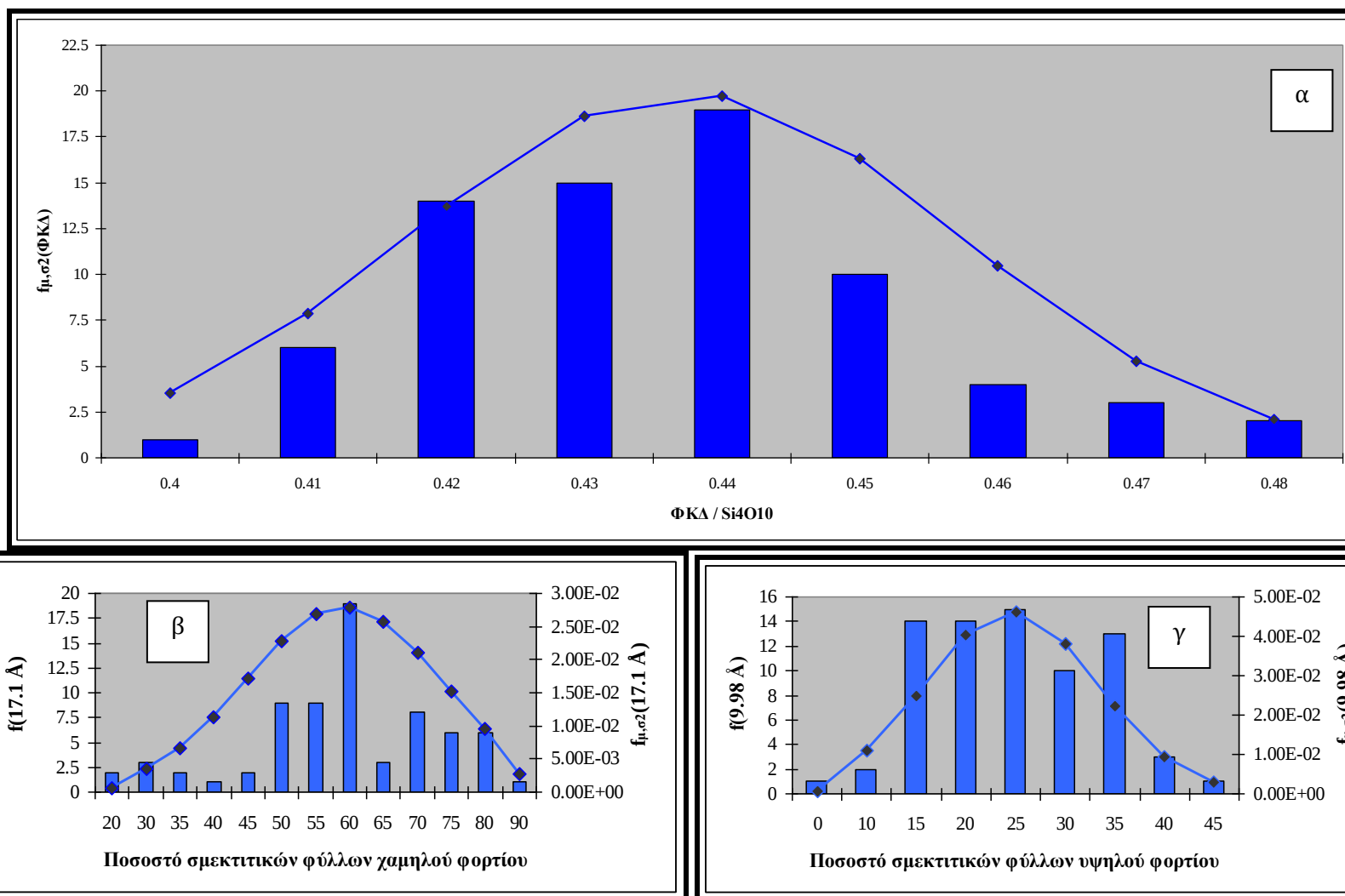
|               | ΦΚΔ  |      | 17.1Å |    | 9.98Å |    |
|---------------|------|------|-------|----|-------|----|
|               | μ    | σ    | μ     | σ  | μ     | σ  |
| Αγία Ειρήνη   | 0.47 | 0.05 | 45    | 19 | 32    | 10 |
| Αγγεριά-Κουφή | 0.44 | 0.02 | 59    | 14 | 25    | 9  |

Όπως προέκυψε για το προφίλ της Αγίας Ειρήνης, οι τιμές του φορτίου κρυσταλλικής δομής δεν είναι κανονικά κατανομημένες γύρω από τη μέση τιμή με το 70% των δειγμάτων να έχουν φορτία μικρότερα από 0.47 eq/huc (σχήμα 10.1 α). Αντιθέτως η αναλογία των 17.1 Å ακολουθεί μια κανονική κατανομή (σχήμα 10.1 β) με το 65% των δειγμάτων μπεντονίτη να είναι σχετικά ομοιόμορφα κατανομημένες στις δύο πλευρές του μέσου. Η κατανομή των στρωμάτων υψηλού φορτίου είναι κανονική με το 75% των μελετώμενων μπεντονιτών να περιέχουν από 20% έως 40% μη διογκώσιμα σμεκτιτικά στρώματα (σχήμα 10.1 γ). Στο προφίλ της Αγγεριάς-Κουφής οι τιμές του φορτίου κρυσταλλικής δομής του 79% των δειγμάτων μπεντονίτη είναι πρακτικά κατανομημένες γύρω από τη μέση τιμή, (σχήμα 10.2 α). Επιπλέον, τα στρώματα χαμηλού φορτίου τείνουν προς κανονική κατανομή με το 69% των δειγμάτων να περιέχουν από 45% έως 70% πλήρως διογκώσιμα στρώματα (σχήμα 10.2 β). Τέλος τα στρώματα υψηλού φορτίου ακολουθούν επίσης κανονική κατανομή με το 90% των δειγμάτων μπεντονίτη να περιέχουν 15% - 35% μη διογκώσιμα στρώματα σμεκτιτών (σχήμα 10.2 γ). Το ΦΚΔ του δείγματος ΑΚ 5.6 είναι πολύ υψηλό σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα του προφίλ και ως εκ τούτου δεν συμπεριλήφθηκε στην κατανομή.

Οι διαφοροποιήσεις που παρατηρήθηκαν στο ΦΚΔ και στην ετερογένεια πιθανόν να επηρεάζουν την ποιότητα κοιτασμάτων μπεντονίτη και οφείλονται κυρίως στο τρόπο δημιουργίας των κοιτασμάτων μπεντονίτη (π.χ. υδροθερμική εξαλλοίωση), το περιβάλλον γένεσης, καθώς επίσης και στις συνθήκες που επικράτησαν μετά το σχηματισμό των μπεντονιτών. Καθένας από τους παράγοντες αυτούς επιφέρει ένα θετικό ή αρνητικό αποτέλεσμα και όλοι μαζί συντελούν στη διαμόρφωση του τελικού αποτελέσματος.



Σχήμα 10.1: Κατανομή του φορτίου κρυσταλλικής δομής (α) και των στρωμάτων 17.1 Å (β) & 9.98 Å (γ) των σμεκτιτών της Αγίας Ειρήνης.



Σχήμα 10.2: Κατανομή του φορτίου κρυσταλλικής δομής (α) και των στρωμάτων 17.1 Å (β) & 9.98 Å (γ) των σμεκτιτών της Αγγεριάς-Κουφής.

Η προτεινόμενη νέα μέθοδος «Layer Charge» θεωρείται μια αξιόπιστη μέθοδος προσδιορισμού του φορτίου κρυσταλλικής δομής καθώς και της ετερογένειάς του, εφαρμοζόμενη σε αργλικό κλάσμα των 2  $\mu\text{m}$ . Οι τιμές του ΦΚΔ που προσδιορίστηκαν μέσω του χημικού τύπου - μέθοδος Stevens (1945) και μέθοδος Köster (1977) – δεν παρουσίασαν σημαντικές αποκλίσεις σε σχέση με τις τιμές του ΦΚΔ που προσδιορίστηκαν με το πρόγραμμα Layer Charge. Η απόκλιση δεν είναι μεγαλύτερη από  $\pm 0.2$  φορτία /  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$  (ισοδύναμα φορτίου /μισή κυψελίδα ή eq/huc). Από την εφαρμογή της μεθόδου στα δείγματα μπεντονίτη επιβεβαιώνεται ότι: α) δεν επηρεάζεται από την εμφάνιση προσμίξεων όπως για παράδειγμα καολινίτη, χαλαζία, καλιούχων αστρίων που υπάρχουν στο αργλικό κλάσμα, β) ότι είναι οικονομικός και σχετικά μη χρονοβόρος τρόπος προσδιορισμού του ΦΚΔ, σε σχέση με τις παραδοσιακές μεθόδους υπολογισμού.

## 10.2 ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ & ΦΟΡΤΙΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ

Η εξαλλοίωση των μητρικών πετρωμάτων των κοιτασμάτων μπεντονιτών των προφίλ της Αγίας Ειρήνης και της Αγγεριάς-Κουφής αντίστοιχα είναι πλήρης. Η κύρια ορυκτολογική φάση που εμφανίζεται στις ζώνες εξαλλοίωσης είναι ο διοκταεδρικός σμεκτίτης με κύριο ανταλλάξιμο κατιόν του  $\text{Ca}^{2+}$ , σε ποσοστό που κατά θέσεις πλησιάζει το 100%. Εκτός αυτού εμφανίζονται και ορισμένες προσμίξεις οι οποίες παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 10.2.

Πίνακας 10.2: Ορυκτολογική σύσταση των μπεντονιτών της Μήλου.

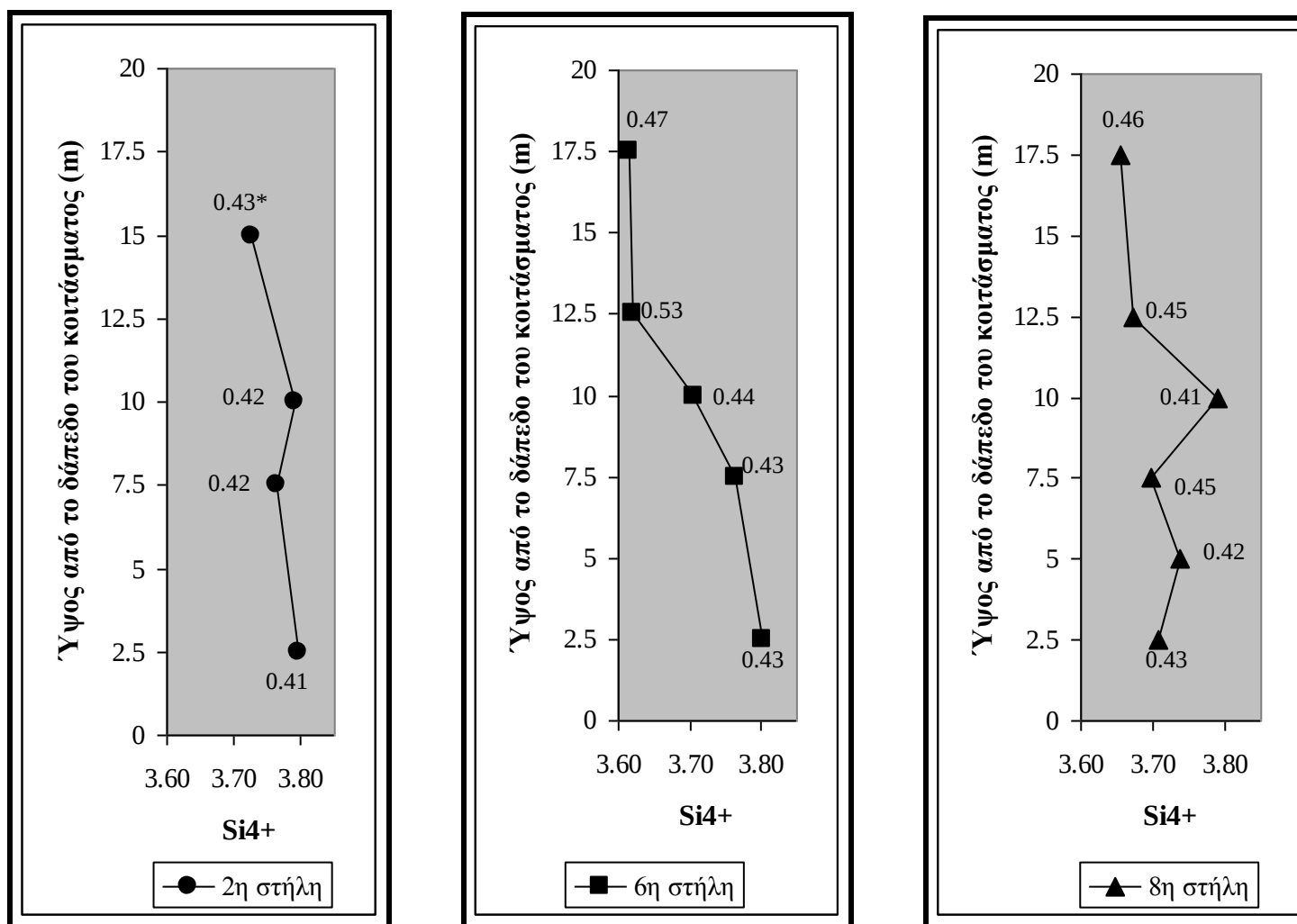
|                             | ΑΓΙΑ ΕΙΡΗΝΗ | ΑΓΓΕΡΙΑ-ΚΟΥΦΗ |
|-----------------------------|-------------|---------------|
| σμεκτίτης (%)               | 65,8 - 97,5 | 70,3 - 99,7   |
| καλιούχοι άστριοι (%)       | 0,2 - 30,6  | 0,2 - 18,6    |
| πλαγιόκλαστα (%)            | 0,7 - 5,8   | 0,7 - 14,8    |
| οπάλιος-CT (%)              | 0,2 - 14,5  | 0,3 - 20,8    |
| ανατάσης/βρουκίτης (%)      | 0 - 1       | 0 - 1         |
| καολινίτης (%)              | 0,1 - 3,6   | 5,3 - 6,7     |
| ασβεστίτης (%)              | 0 - 5,3     | 0 - 2         |
| δολομίτης (%)               | 0,5 - 16,3  | -             |
| μαρμαρυγίες (%)             | 2,2 - 5,5   | ίχνη          |
| ανκερίτης (%)               | 0 - 3,7     | ίχνη          |
| χαλαζίας (%)                | 0 - 1,4     | 0 - 6,8       |
| σιδηροπυρίτης-αιματίτης (%) | 0 - 1       | ίχνη          |
| κλινοπτιλόλιθος (%)         | 0 - 1       | ίχνη          |
| σιδηρίτης (%)               | 0 - 1       | ίχνη          |
| μαρκασίτης (%)              | 0 - 1       | ίχνη          |

⇒ Οι κρύσταλλοι σμεκτίτη σχηματίζουν χαρακτηριστικές δομές ανάλογα με το ΦΚΔ. Οι χαμηλού φορτίου έχουν κυψελοειδή μορφή, ενώ οι υψηλού φορτίου έχουν τη μορφή επίπεδων κρυστάλλων. Οι σμεκτιτικές νιφάδες έχουν σχηματιστεί εις βάρος του ηφαιστειακού γυαλιού που έχει οδηγήσει σε ψευδόμορφες δομές αντικατάστασης (σχήμα 7.11γ).

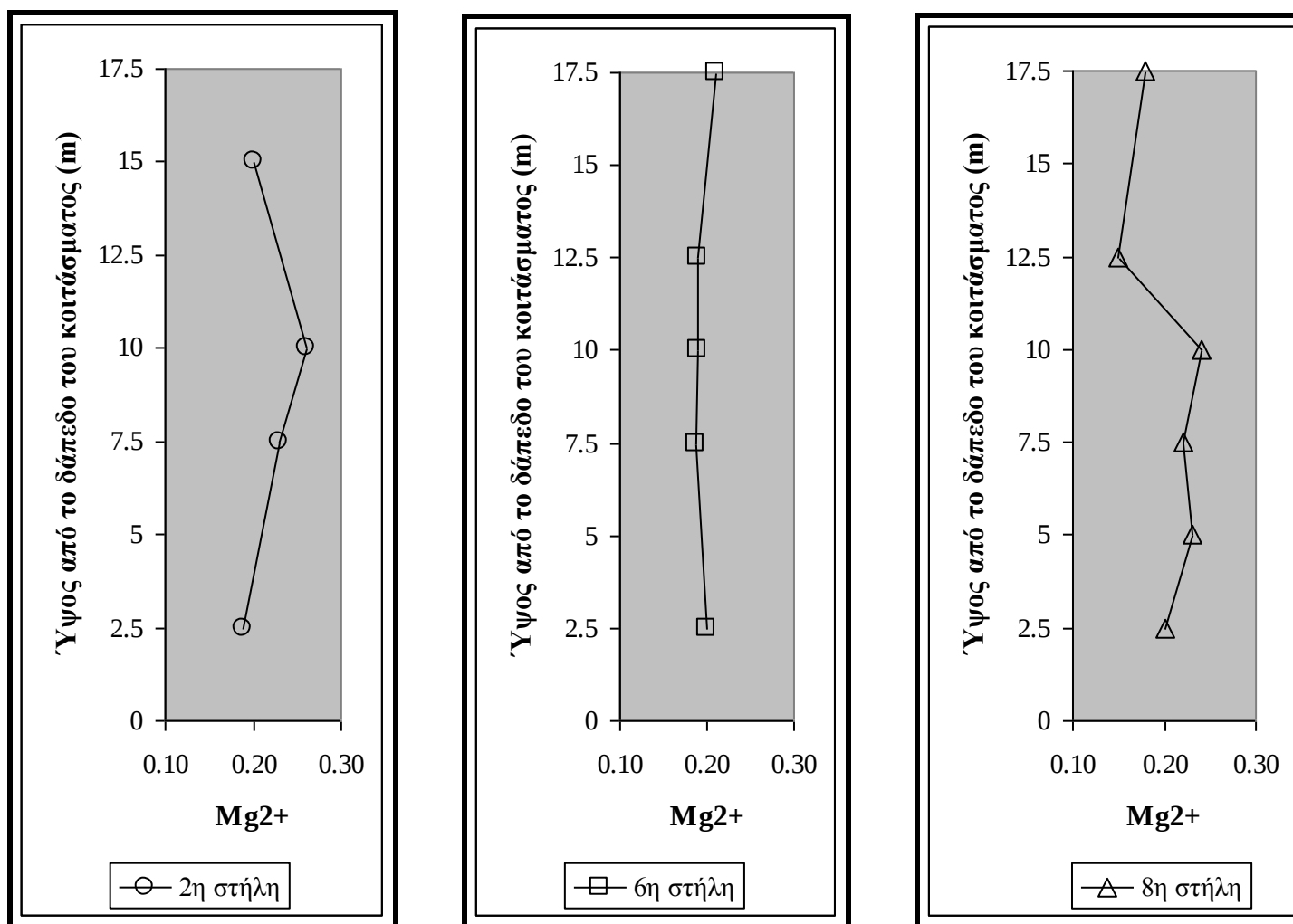
⇒ Η κατανομή του φορτίου κρυσταλλικής δομής στο προφίλ της Αγίας Ειρήνης φαίνεται να μην ακολουθεί συγκεκριμένη τάση. Πιστεύεται ότι το αρχικό φορτίο των σμεκτιτών κυμαινόταν από 0.425 έως 0.47 eq/huc κατά τη δημιουργία των μπεντονιτών. Η εμφάνιση σμεκτιτών υψηλού φορτίου με φορτίο κρυσταλλικής δομής μεγαλύτερο από 0.50 φορτία /  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$  σχετίζεται με τη μετέπειτα υδροθερμική εξαλλοίωση των μπεντονιτών σε χαμηλότερα pH, όπου η αύξηση του λόγου Mg/Al στο ρευστό διευκόλυνε τη δημιουργία τους. Κατά την εξαλλοίωση των μπεντονιτών απελευθερώθηκε Al και Si από τα οποία σχηματίστηκε καολινίτης. Το απελευθερωμένο Si μετανάστευσε εκτός του πυρήνα των υψηλών φορτίων και με αυτό τον τρόπο δημιουργήθηκαν περιμετρικά του πυρήνα σμεκτίτες χαμηλού-ενδιάμεσου φορτίου. Οι σμεκτίτες χαμηλού φορτίου που εντοπίζονται κυρίως στο κέντρο της τομής δημιουργήθηκαν πιθανόν κατά τη μπεντονιτίωση, σε ευνοϊκές συνθήκες τοπικών μικροπεριβαλλόντων (π.χ. τοπικός εμπλουτισμός σε Mg).

⇒ Στο προφίλ της Αγγεριάς-Κουφής οι σμεκτίτες προέρχονται από ενδιάμεσα πετρώματα στα οποία παρατηρείται μια γενικά αρνητική σχέση μεταξύ του  $^{IV}\text{Al}$  και του  $^{VI}\text{Mg}$  στη δομή τους. Μια παρόμοια συμπεριφορά φαίνεται να παρουσιάζουν μεταξύ τους το  $^{IV}\text{Si}$  και το ολικό Al, καθώς και το  $^{VI}\text{Al}$  με το  $^{VI}\text{Fe}$ , όσο και με το  $^{VI}\text{Mg}$ . Αντιθέτως δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ του  $^{IV}\text{Si}$  και του  $^{VI}\text{Fe}$  καθώς και μεταξύ των οκταεδρικών κατιόντων  $^{VI}\text{Fe}$  και  $^{VI}\text{Mg}$  (8<sup>ο</sup> κεφάλαιο, παράγραφος 8.2, σχήματα 8.9 έως 8.14). Στους σμεκτίτες του προφίλ το φορτίο κρυσταλλικής δομής εμφανίζει κανονική κατανομή. Στις κατώτερες βαθμίδες απαντώνται σμεκτίτες χαμηλού φορτίου (< 0.425 rhfu) και προχωρώντας προς τις ανώτερες βαθμίδες εντοπίζονται σμεκτίτες ενδιάμεσου φορτίου (0.425 - 0.47 rhfu). Τα δείγματα σμεκτιτών υψηλού φορτίου είναι τοπικού χαρακτήρα. Η

κατανομή του φορτίου πιστεύεται ότι συνδέεται με τη γένεση του κοιτάσματος. Σύμφωνα με το σχήμα 10.3 στο οποίο απεικονίζεται η μεταβολή του Si σε κατακόρυφες προβολές (2-4-6 στήλη) του προφίλ προκύπτει ότι ο βαθμός απομάκρυνσης του Si από το μητρικό πέτρωμα αυξάνεται από τις χαμηλότερες προς τις υψηλότερες βαθμίδες του προφίλ. Αυτό αποτελεί ένδειξη αύξησης του ρυθμού ροής του ρευστού κατά τη διάρκεια της εξαλλοίωσης των ηφαιστειακών πετρωμάτων προς τις ανώτερες βαθμίδες του προφίλ. Αντίθετα, όπως φαίνεται από το σχήμα 10.4 το Mg παραμένει σχεδόν σταθερό.



Σχήμα 10.3: Μεταβολή του  $Si^{4+}$  των 0,2  $\mu m$  σμεκτιτών της Αγγερίας-Κουφής. (\*: το μέγεθος του ΦΚΔ για το κάθε δείγμα).



Σχήμα 10.4: Μεταβολή του  $Mg^{2+}$  στο αργιλικό κλάσμα  $< 0,2 \mu m$  των σμεκτιτών της Αγγεριάς-Κουφής.

⇒ Η αναλογία των στρωμάτων  $17.1\text{\AA} / 13.5\text{\AA} / 9.98\text{\AA}$  εμφανίζει έντονη διαφοροποίηση στην τομή της Αγίας Ειρήνης. Συγκεκριμένα, κυρίως στο κέντρο και στα ανατολικά τμήματα του κοιτάσματος εντοπίστηκαν σμεκτίτες με υψηλά ποσοστά διογκώσιμων φύλλων που ανέρχονται σε 80%, ενώ στο δυτικό τμήμα εμφανίζονται κυρίως μη διογκώσιμα σμεκτιτικά φύλλα σε ποσοστό που αγγίζει το 45-50% και μερικώς διογκώσιμα (κατά θέσεις  $\approx 45\%$ ).

⇒ Η ετερογένεια των φορτίων κρυσταλλικής δομής στην τομή της Αγγεριάς-Κουφής εμφανίζει μια πιο ομαλή διαφοροποίηση στα ποσοστά των διαφόρων τύπων στρωμάτων σε σχέση με τα δείγματα του προφίλ της Αγίας Ειρήνης. Στα κατώτερα τμήματα του κοιτάσματος εντοπίζονται κυρίως σμεκτιτικά στρώματα χαμηλού φορτίου σε ποσοστό 55% έως 80%, ενώ στις ανώτερες βαθμίδες τα πλήρως διογκώσιμα στρώματα περιορίζονται σε αρκετά χαμηλό ποσοστό που δεν υπερβαίνει το 15%.

⇒ Σύμφωνα με τη μέθοδο Green-Kelly (1953), στους σμεκτίτες της τομής της Αγίας Ειρήνης και συγκεκριμένα στον πυρήνα του δυτικού τμήματός της, ο οποίος περιελάμβανε σμεκτίτες υψηλού φορτίου, το φορτίο προέρχεται κυρίως από τις υποκαταστάσεις που λαμβάνουν χώρα στις τετραεδρικές στοιβάδες, σε ποσοστό που κυμαίνεται από 70% έως 90%. Επομένως ο σμεκτίτης χαρακτηρίζεται ως βειδελλίτης. Τα υπόλοιπα τμήματα της τομής περιέχουν σμεκτίτες με κατά κύριο λόγο οκταεδρικό φορτίο.

⇒ Στο προφίλ της Αγγεριάς-Κουφής κυριαρχεί το οκταεδρικό φορτίο σε ποσοστό που κυμαίνεται από 85 έως 100% επομένως οι σμεκτίτες χαρακτηρίζονται ως μοντμοριλλονίτες. Οι οκταεδρικοί σμεκτίτες συγκεντρώνονται κυρίως στα κατώτερα τμήματα της τομής ενώ η περιεκτικότητά τους μειώνεται σταδιακά προς τα ανώτερα τμήματα του προφίλ. Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των  $0,2\text{ }\mu\text{m}$  του αργιλικού κλάσματος αποδεικνύουν ότι το φορτίο κρυσταλλικής δομής επηρεάζεται κατεξοχήν από τις τετραεδρικές υποκαταστάσεις του  $\text{Si}^{4+}$  από  $\text{Al}^{3+}$ . Στον πίνακα 10.3 παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα προσδιορισμού των τετραεδρικών υποκαταστάσεων σε διαφορετική κοκκομετρία αργιλικού κλάσματος. Παρατηρώντας τον πίνακα προκύπτει ότι διαφορετικά μέρη του αργιλικού κλάσματος έχουν διαφορετική

αναλογία τετραεδρικού/οκταεδρικού φορτίου. Όσο λεπτότερο είναι το αργλικό κλάσμα τόσο περισσότερες είναι οι αντικαταστάσεις που προκύπτουν στις τετραεδρικές θέσεις του σμεκτίτη. Βέβαια στα 2  $\mu\text{m}$  του αργλικού κλάσματος σε ορισμένα δείγματα όπως προκύπτει δεν ανιχνεύονται αντικαταστάσεις  $\text{Si}^{4+}$  από  $\text{Al}^{3+}$ . Στην πραγματικότητα υπάρχουν τετραεδρικές υποκαταστάσεις αλλά είναι μικρότερες του 30% του ολικού φορτίου και με τη μέθοδο Green-Kelly δεν δύναται να ανιχνευτούν (Mallas & Douglas, 1987). Επομένως τα 0,2  $\mu\text{m}$  είναι πιο βεϊδελλιτικά από το ολικό κλάσμα.

Πίνακας 10.3: Εκατοστιαία συγκέντρωση τετραεδρικού φορτίου στο αργλικό κλάσμα σμεκτιτών.

|        | Τετραεδρικές υποκαταστάσεις (%) |                               |                              |
|--------|---------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
|        | < 2 $\mu\text{m}$               | < 0,2 $\mu\text{m}$ (Stevens) | < 0,2 $\mu\text{m}$ (Köster) |
| AK 1.8 | 12                              | 67                            | 65                           |
| AK 2.8 | 11                              | 60                            | 57                           |
| AK 3.8 | 32                              | 66                            | 63                           |
| AK 4.8 | 50                              | 50                            | 50                           |
| AK 5.8 | 86                              | 69                            | 69                           |
| AK 7.8 | 60                              | 73                            | 71                           |
| AK 1.6 | 0                               | 45                            | 45                           |
| AK 3.6 | 0                               | 56                            | 55                           |
| AK 4.6 | 0                               | 65                            | 60                           |
| AK 5.6 | 14                              | 69                            | 69                           |
| AK 7.6 | 0                               | 78                            | 73                           |
| AK 1.2 | 0                               | 51                            | 50                           |
| AK 3.2 | 6                               | 53                            | 55                           |
| AK 4.2 | 0                               | 46                            | 48                           |
| AK 6.2 | 0                               | 61                            | 62                           |

### 10.3 ΦΥΣΙΚΕΣ & ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ

Τα γεωχημικά χαρακτηριστικά των μητρικών πετρωμάτων καθώς και ο τρόπος σχηματισμού των μπεντονιτών επηρεάζουν τις φυσικές και γεωτεχνικές ιδιότητές τους και κατ' επέκταση τις βιομηχανικές χρήσεις τους. Γενικότερα:

⇒ Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα επηρεάζεται από το μέγεθος των αργλικών σωματιδίων.

⇒ Η σύγκριση της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των σμεκτιτών με το ΦΚΔ έδειξε ότι η σχέση τους εκφράζεται μέσα από μια γραμμική σχέση της μορφής  $y=253,4x+8,5$ , όπου  $x$  το ΦΚΔ που προσδιορίστηκε με το πρόγραμμα Layer Charge και  $y$  η ιοντοεναλλακτική ικανότητα των σμεκτιτών που προσδιορίστηκε από τη χημική ανάλυση των 0,2 μm αργιλικού κλάσματος. Επιπλέον στο κλάσμα 0,2 μm διαπιστώθηκε ότι η ιοντοεναλλακτική ικανότητα παρουσιάζει αύξηση με αύξηση των υποκαταστάσεων στην τετραεδρική στιβάδα. Αντίθετα, στα ολικά δείγματα μπεντονίτη η CEC επηρεάζεται από τις υποκαταστάσεις στην οκταεδρική στιβάδα. Τέλος η ιοντοεναλλακτική ικανότητα αυξάνεται στις περιπτώσεις που υπερτερούν τα μη διογκώσιμα σμεκτιτικά φύλλα σε βάρος των πλήρως διογκώσιμων σμεκτιτικών φύλλων.

⇒ Η ελεύθερη διόγκωση επηρεάζεται από την τιμή του φορτίου κρυσταλλικής δομής τη θέση του και την αναλογία των στρωμάτων  $17.1\text{\AA}$  και  $9.98\text{\AA}$  των σμεκτιτών. Μεγάλη διόγκωση επιτυγχάνεται σε σμεκτίτες κυρίως χαμηλού-ενδιάμεσου φορτίου. Αν και οι μπεντονίτες κατέστησαν ομοϊοντικοί μετά από την ενεργοποίησή τους με  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ακολουθώντας τη βιομηχανική πρακτική, η ανταλλαγή Ca από το Na πιστεύεται ότι δεν ολοκληρώθηκε ειδικά στους σμεκτίτες υψηλού φορτίου, λόγω της υψηλής επιλεκτικότητας του Ca, η οποία συχνά σχετίζεται με τα στερητικά φαινόμενα που συνδέονται με τη διόγκωση. Επιπλέον η διόγκωση περιορίζεται σε περίπτωση που το φορτίο προέρχεται από υποκαταστάσεις στην τετραεδρική στιβάδα λόγω του ότι αναπτύσσονται ισχυρές δυνάμεις μεταξύ των φορτισμένων θέσεων τετραεδρικής στιβάδας και των κατιόντων στις ενδοστρωματικές θέσεις. Τέλος η διόγκωση των ολικών δειγμάτων μπεντονίτη αυξάνεται στη περίπτωση που υπερτερούν τα πλήρως διογκώσιμα σμεκτιτικά φύλλα σε βάρος των μη διογκώσιμων σμεκτιτικών φύλλων.

⇒ Το όριο υδαρότητας των μπεντονιτών πιστεύεται ότι ελέγχεται από τους ίδιους μηχανισμούς που προκαλούν τη διόγκωση των σμεκτιτών. Μπορεί να θεωρηθεί ως ένας δείκτης της ευαισθησίας του ασβεστιούχου-μαγνησιούχου μπεντονίτη στην ανταλλαγή νατρίου. Η διαφορά στις τιμές του οφείλεται στο βαθμό αποσύνδεσης των αργιλικών σωματιδίων, παρουσία κατιόντων  $\text{Na}^+$ .

⇒ Το όριο υδαρότητας αυξάνεται με την ανταλλαγή  $\text{Ca}^{2+}$  από ιόντα  $\text{Na}^+$ , μέσω της αντίδρασης:  $\text{Ca-μπεντονίτης} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na-μπεντονίτης} + \text{CaCO}_3$  ειδικά στους σμεκτίτες χαμηλού-ενδιάμεσου φορτίου (π.χ. ΑΕ 9.6, ΑΕ 1.6, ΑΕ 2.6, ΑΕ 3.9). Πολλές φορές όμως δεν αποκτά την αναμενόμενη τιμή του κυρίως στους σμεκτίτες υψηλού φορτίου ειδικά όταν αυτό προέρχεται από τις αντικαταστάσεις στην τετραεδρική στιβάδα (π.χ. ΑΕ 1.2, ΑΕ 3.2, ΑΕ 5.2) επιπροσθέτως και λόγω της ύπαρξης μη αργιλικών ορυκτών (π.χ. ΑΕ 8.8, ΑΕ 4.4, ΑΕ 5.11).

⇒ Οι μπεντονίτες με διαφορετικά ποσοστά περιεχόμενου σμεκτίτη και διαφορετικού φορτίου κρυσταλλικής δομής παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά σχετικά με τη διαπερατότητά τους. Επιπλέον η υδραυλική αγωγιμότητα των νατριούχων-μπεντονιτών (λεπτόκοκκο υλικό) μειώνεται καθώς αυξάνεται το όριο ρευστότητάς τους.

#### **10.4 ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ**

Η συμβολή της παρούσας διατριβής έγκειται στο ότι για πρώτη φορά παρουσιάζεται συστηματική μελέτη κατανομής φορτίου σμεκτιτών σε κοιτάσματα μπεντονίτη όχι μόνο στην Ελλάδα αλλά και σε διεθνές επίπεδο. Επιπλέον με τα συμπεράσματα που προκύπτουν θα απαντηθούν σημαντικά ερωτήματα που απασχολούν τη βιομηχανία. Συγκεκριμένα:

α) η προτεινόμενη τεχνική προσδιορισμού του μεγέθους και της ανομοιογένειας του ΦΚΔ είναι πολύ πιο γρήγορη και πιο οικονομική από τις σήμερα υπάρχουσες τεχνικές και δεδομένου ότι το ΦΚΔ είναι ίσως η πιο σημαντική ιδιότητα των σμεκτιτών, θα συντελέσει σε καλύτερο έλεγχο ποιότητας των τελικών προϊόντων μπεντονίτη.

β) ο προσδιορισμός του φορτίου κρυσταλλικής δομής (ΦΚΔ) θα συνεισφέρει στη βελτιστοποίηση της διαδικασίας ενεργοποίησης των κοιτασμάτων μπεντονίτη. Σε βιομηχανική κλίμακα η αλκαλική ενεργοποίηση επιτυγχάνεται με ανάμειξη της ακατέργαστης αργίλου (με τη φυσική της υγρασία, περίπου 35-40% κ.β.  $\text{H}_2\text{O}$ ) με σόδα ή διάλυμα σόδας. Οι παράμετροι που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη έτσι ώστε ο μπεντονίτης να μην είναι υποενεργοποιημένος ή υπερενεργοποιημένος με αποτέλεσμα να χάνει μέρος από τις πολύτιμες ιδιότητές του είναι το περιεχόμενο σε σμεκτίτη στους μπεντονίτες, το φορτίο κρυσταλλικής

δομής και η ετερογένεια των σμεκτιτών. Οι σμεκτίτες με υψηλό φορτίο κρυσταλλικής δομής εμφανίζουν μικρό δείκτη διόγκωσης σε σχέση με τους σμεκτίτες χαμηλού-ενδιάμεσου φορτίου. Επιπλέον οι σμεκτίτες υψηλού φορτίου απαιτούν μεγαλύτερη ποσότητα ανθρακικού νατρίου για την ενεργοποίησή τους σε σχέση με τους χαμηλού-ενδιάμεσου φορτίου.

γ) το ΦΚΔ επηρεάζει κύριες φυσικές και γεωτεχνικές ιδιότητες των μπεντονιτών (π.χ. ιοντοεναλλακτική ικανότητα, ελεύθερη διόγκωση, όριο υδαρότητας, υδραυλική αγωγιμότητα), επομένως αναμένεται ότι προκαλεί διακυμάνσεις στην ποιότητα των κοιτασμάτων σε διάφορες τελικές του εφαρμογές. Έχοντας αυτό υπόψη μπορεί να υπάρξει μια πιο ορθολογική εκμετάλλευση των ήδη υπαρχόντων κοιτασμάτων.

δ) θα βοηθήσει έτσι ώστε η αξιολόγηση νέων κοιτασμάτων μπεντονίτη να γίνεται λαμβάνοντας υπόψη και τις τιμές του ΦΚΔ, τη θέση του και την ετερογένειά του.

ε) η γνώση του ΦΚΔ και της ετερογένειας θα βοηθήσει στη βελτιστοποίηση σύνθεσης προηγμένων προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας νέων τεχνολογιών (πχ νανοτεχνολογία), όπως οι οργανοφιλικόι μπεντονίτες.

### **10.5 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ**

Ως επέκταση αυτής της διατριβής για μελλοντική έρευνα προτείνεται:

α) ο εμπλουτισμός της βιβλιοθήκης του προγράμματος Layer Charge έτσι ώστε να είναι δυνατός ο προσδιορισμός του φορτίου κρυσταλλικής δομής και της ετερογένειας και άλλων αργιλικών ορυκτών εκτός από το σμεκτίτη,

β) ο εμπλουτισμός της βιβλιοθήκης του προγράμματος με δείγματα σμεκτίτη με φορτίο κυρίως τετραεδρικής προέλευσης, έτσι ώστε να είναι δυνατός ο απευθείας προσδιορισμός του ΦΚΔ χωρίς να επιβάλλεται η διόρθωση των τιμών με μαθηματική εξίσωση στους βεϊδελλιτικούς σμεκτίτες,

γ) περαιτέρω διερεύνηση της θέσης του φορτίου κρυσταλλικής δομής στα διάφορα κοκκομετρικά κλάσματα του αργιλικού κλάσματος των σμεκτιτών διότι είναι περιορισμένες οι πληροφορίες σχετικά με το θέμα αυτό. Μοναδική αναφορά στο συγκεκριμένο θέμα έγινε από τους Nadeau et al. (1985) σε ένα βεϊδελλίτη, και

δ) λεπτομερής μελέτη της επίδρασης του ΦΚΔ του σμεκτίτη των μπεντονιτών στις ιδιότητες που είναι υπεύθυνες για διάφορες χρήσεις του, όπως:

- ⇒ ως συνδετικού υλικού στη βιομηχανία χύτευσης μετάλλων
- ⇒ ως καταλύτη σε χημικές αντιδράσεις
- ⇒ ως προσροφητικού μέσου για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών
- ⇒ σε ενώσεις νανοσύνθετων υλικών.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΞΕΝΗ BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Abdioğlu, A. and Arslan, M. (2005). *Mineralogy, geochemistry and genesis of bentonites of the Ordu area, NE Turkey*. Clay Minerals, Vol. 40, pp 131–151.

Ahn, H-Sig, Jo, Ho-Y (2009). *Influence of exchangeable cations on hydraulic conductivity of compacted bentonite*. Applied Clay Science, Vol. 44, pp 144-150.

Alawaji, H.A. (1999). *Swell and compressibility characteristics of sand–bentonite mixtures inundated with liquids*. Applied Clay Science, Vol. 15, pp 411-430.

Alberti, A. and Brigatti, M.F. (1985). *Crystal chemical differences in Al-rich smectites as shown by multivariate analysis of variance and discriminant analysis*. Clay and Clay Minerals, Vol. 33, No 6, pp 546-558.

Alexiev, B., and Djourova, E. (1988). *Genetic features of zeolitic rocks in Bulgaria*. In Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites. D. Kallo and H.S. Sherry, eds. Budapest: Akademiai Kiado, pp 77-85.

Altaner, S.P., Grim, R.E. (1990). *Mineralogy, chemistry and diagenesis of tuffs in the Sucker Creek Formation (Miocene), Eastern Oregon*. Clays and Clay Minerals, Vol. 38, pp 561–572.

Amadeu Carlos dos Muchangos (2006). *The mobility of rare-earth and other elements in the process of alteration of rhyolitic rocks to bentonite (Lebombo Volcanic Mountainous Chain, Mozambique)*. Journal of Geochemical Exploration, Vol. 88, pp 300-303.

Amorim, C.L.G., Lopes, R.T., Barros, R.C., Queiroz, J.C. (2007). *Effect of clay–water interactions on clay swelling by X-ray diffraction*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A, Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 580, pp 768–770.

Anderson, R.L., Ratcliffe, I., Greenwell, H.C., Williams, P.A., Cliffe, S., Coveney, P.V. (2009). *Clay swelling – A challenge in the oilfield*. Earth – Science Reviews, article in press.

Anderson, S.J., and Sposito, G. (1991). *Cesium-adsorption method for measuring accessible structural surface charge*. Soil Science Society of America journal, Vol. 55, pp 1569-1576.

Andrejkovičá, S., Janotka, I., Komadel, P. (2008). *Evaluation of geotechnical properties of bentonite from Lieskovec deposit, Slovakia*. Applied Clay Science, Vol. 38, pp 297-303.

Andrejkovičová, S., Rocha, F., Janotka, I., Komadel, P. (2008). *An investigation into the use of blends of two bentonites for geosynthetic clay liners*. Geotextiles and Geomembranes, Vol. 26, pp 436-445.

API-American Petroleum Institute (1990). *Specification for oil-well drilling-fluid materials*. Specification 13A, pp 1-3.

Arslan, M., Abdioğlu, E., and Kadir, S. (2010). *Mineralogy, geochemistry, and origin of bentonite in upper cretaceous pyroclastic units of the Tirebolu area, Giresun, Northeast Turkey*. Clays and Clay Minerals, Vol. 58 No 1, pp 120–141.

Arthur H. Brownlow (1996). *Geochemistry*. Second edition, Upper Saddle River, New Jersey, pp 426-437.

Ashmawy, A.K., El-Hajji, D., Sotelo, N., and Naim, M. (2002). *Hydraulic performance of polymer-treated bentonite in inorganic landfill leachates*. Clays and Clay Minerals, Vol. 50, pp 546-553.

Bailey, S.W. (1982). *Nomenclature for regular interstratifications*. American Mineralogist, Vol. 67, pp 394-398.

Bain, D.C. and Smith, B.F.L (1992). *Chemical analysis*. Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods (M.J. Wilson, editor). Chapman & Hall. London.

Banfield, J.F., Jones, B.R., Veblen, D.R. (1991). *An AEM–TEM study of weathering and diagenesis, Albert Lake, Oregon: I diagenetic modification of the sedimentary assemblage*. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 55, pp 2795–2810.

Benna, M., Ariguib, N., Magnin, A. and Bergaya, F. (1999). *Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions*. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 218, pp 442-445.

Bergaya, F., and Vayer, M (1997). *CEC of clays: measurement by adsorption of a copper ethylene-diamine complex*. Applied Clay Science, Vol. 12, pp 275-280.

Bergaya, F., Lagaly, G., and Vayer, M (2006). *Cation and Anion Exchange*. Handbook of Clay Science, pp 979-1001.

Boek, E.S., Coveney, P.V., Skipper, N.T. (1995). *Monte Carlo molecular modeling studies of hydrated Li-, Na-, K-smectites: understanding the role of potassium as a clay swelling inhibitor*. Journal of the American Chemical Society, Vol. 117, pp 12608–12617.

Bouazza, A. (2002). *Geosynthetic clay liners*. Geotextiles and Geomembranes, Vol. 20, pp 3-17.

Bradley, W.F., Grim, R.E., Clark, G.L. (1937). *A study of the behaviour of montmorillonite upon wetting*. Zeitschrift für Kristallographie, Vol. 97, pp 216–222.

Brigatti, M.F. and Poppi, L. (1981). *A mathematical model to distinguish the members of the dioctahedral smectite series*. Clay Minerals, Vol. 16, pp 81-89.

- Brigatti, M.F., Galan, E., Theng, B.K.G. (2006). *Structures and mineralogy of clay minerals*. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.). *Handbook of Clay Science*. Elsevier, Amsterdam, pp. 19–86.
- Brown, G. (1955). *Report of the clay minerals group subcommittee on nomenclature of clay minerals*. Clay Minerals Bulletin, Vol. 2, pp 294-301.
- Brownlow, A. H. (1996). *Geochemistry*. Prentice-Hall. Old Tappan, N. J.
- Caballero, E., Jiménez De Cisneros, C., Huertas, F.J., Huertas F., Pozzuoli, A., and Linares, J. (2005). *Bentonites from Cabo de Gata, Almería, Spain: a mineralogical and geochemical overview*. Clay Minerals, Vol. 40, pp 463–480.
- Callaghan, I.C. and Ottewill, R.H. (1974). *Interparticle forces in montmorillonite gels*. Faraday Discussions of the Chemical Society, Vol. 57, pp 110-118.
- Caputo, M., Pieri, L., and Unguendoli, M. (1970). *Geometric investigation of the subsidence in the Po Delta*. Boll. Geofis. Teor. Appl. Vol. 13, pp 187–207.
- Cas, R.A.F., and Wright, J.V. (1988). *Volcanic Successions*. Modern and Ancient. London: Unwin Hyman.
- Cases, J.M., Berend, I., Besson, G., Francois, M., Uriot, J.P., Thomas, F., Poirer, J.E. (1992). *Mechanism of adsorption and desorption of water-vapor by homoionic montmorillonite.1. The sodium-exchanged form*. Langmuir 8, pp 2730–2739.
- Casey, W.H., and Bunker, B. (1990). *Leaching of mineral and glass surfaces during dissolution*. In *Reviews in Mineralogy*, Vol. 23, Mineral Water Interface Geochemistry, pp 397-426.
- Chávez-Páez, M., de Pablo, L., de Pablo, J.J. (2001b). *Monte Carlo simulations of Ca-montmorillonite hydrates*. Journal of Chemical Physics, Vol. 114, pp 10948–10953.
- Chávez-Páez, M., van Workum, K., de Pablo, L., de Pablo, J.J. (2001a). *Monte Carlo simulations of Wyoming sodium montmorillonite hydrates*. Journal of Chemical Physics, Vol. 114, pp 1405–1413.
- Chiou, C.T. and Rutherford, D.W. (1997). *Effects of exchanged cation and layer charge on the sorption of water and EGME vapors on montmorillonites clays*. Clays and Clay Minerals, Vol. 45, pp 867-880.
- Chittamart, N., Suddhiprakarn, A., Kheoruenromne, Ir., and Gilkes R.J. (2010). *Layer – Charge characteristics of smectite in Thai Vertisols*. Clay and Clay Minerals, Vol. 58, No 2, pp 247-262.
- Christidis, G. (1989). *Mineralogy, physical and chemical properties of bentonite deposits of Milos Island, Greece*. M.Sc.thesis, University of Hull, University Kingdom.
- Christidis, G. (2001). *Geochemical correlation of bentonites from Milos Island, Aegean, Greece*. Clay Minerals, Vol. 36, pp 295-306.

Christidis, G., Dunham, A.C. (1993). *Compositional variations in smectites derived from intermediate Volcanic rocks. A case study from Milos Island, Greece*. Clays and Clay Minerals, Vol. 28, pp 255–273.

Christidis, G., Dunham, A.C. (1997). *Compositional variations in smectites. Part II: alteration of acidic precursors. A case study from Milos Island, Greece*. Clays and Clay Minerals, Vol. 32, pp 255–273.

Christidis, G., Scott, P.W. (1996). Physical and chemical properties of the bentonite deposits of Milos Island, Greece. Trans. Inst. Min. Metall. B 105, B165–B174.

Christidis, G.E, Scott, P.W. (1997). *The origin and control of colour of white bentonites from the Aegean islands of Milos and Kimolos, Greece*. Mineralium Deposita, Vol. 32, pp 271-279.

Christidis, G.E. (1992). *Origin physical and chemical properties, of the bentonite deposits from the Aegean islands of Milos, Kimolos, and Chios, Greece*. Ph.D., Department of Geology, University of Leicester, England.

Christidis, G.E. (1998). *Comparative study of the mobility of major and trace elements during alteration of an andesine and a rhyolite to bentonite, in the islands of Milos and Kimolos, Aegean, Greece*. Clays and Clay Minerals, Vol. 46 No 4, pp 379-399.

Christidis, G.E. (2001). *Formation and growth of smectites in bentonites: A case study from Kimolos Island, Aegean, Greece*. Clay and Clay Minerals, Vol. 49, No 3, pp 204-215.

Christidis, G.E. (2006). *Genesis and compositional heterogeneity of smectites. Part III: alteration of basic pyroclastic rocks. A case study from the Troodos ophiolite complex, Cyprus*. Am. Mineral, Vol. 91, pp 685–701.

Christidis, G.E. (2008). *Validity of the structural formula method for layer charge determination of smectites: A re-evaluation of published data*. Applied Clay Science, Vol. 42, pp 1-7.

Christidis, G.E., and Huff, W.D. (2009). *Geological Aspects and Genesis of Bentonites*. Elements, Vol. 5, pp 93-98.

Christidis, G.E., Blum, A.E., Eberl, D.D. (2006). *Influence of layer charge and charge distribution of smectites on the flow behaviour and swelling of bentonites*. Applied Clay Science, Vol. 34, pp 125-138.

Christidis, G.E., Eberl, D.D. (2003). *Determination of layer charge characteristics of smectites*. Clays and Clay Minerals, Vol. 51, pp 644–655.

Christidis, G.E., Mitsis, I. (2006). *A new Ni-rich stevensite from the ophiolite complex of Othrys, central Greece*. Clays and Clay Minerals, Vol. 54, pp 653–666.

- Christidis, G.E., Scott, P.W., and Marcopoulos, Th. (1995). *Origin of the bentonite deposits of eastern Milos, Aegean, Greece: geological, mineralogical and geochemical evidence*. Clays and Clay Minerals, Vol. 43, pp 63-77.
- Čičel, V. and Machajdik, D. (1981). *Potassium and ammonium treated montmorillonites. I. Interstratified structures with ethylene glycol and water*. Clays and Clay Minerals, Vol. 29, pp 40-46.
- Czimerová, A., Buják, J., Dohrmann R. (2006). *Traditional and novel methods for estimating the layer charge of smectites*. Applied Clay Science, Vol. 34, pp 2-13.
- Dananaj, I., Frankovská, J., Janotka I. (2005). *The influence of smectites content on microstructure and geotechnical properties of calcium and sodium bentonites*. Applied Clay Science, Vol. 28, pp 223-232.
- Daux, V., Guy, C., Advocat, T., Crovisier J.-L., Stille, P. (1997). *Kinetic aspects of basaltic glass dissolution at 90 °C: role of aqueous silicon and aluminum*. Chemical Geology, Vol. 142, pp 109-126.
- Davidtz, J.C., and Low, Ph.F. (1970). *Relation between crystal-lattice configuration and swelling of montmorillonites*. Clay and Clay Minerals, Vol. 18, pp 325-332.
- Ddani, M., Meunier, A., Zahraoui, M., Beaufort, D., E. Wartiti, M., Fontaine, C., Boukili, B., El Mahi, B. (2005). *Clay mineralogy and chemical composition of bentonites from the Gourougou Volcanic massif (northeast Morocco)*. Clays and Clay Minerals, Vol. 53, pp 250-267.
- Decher, A., Bechtel, A., Echle, W., Friedrich, G., and Hoernes, S. (1996). *Stable isotope geochemistry of bentonites from the island of Milos (Greece)*. Chemical Geology, Vol. 129, pp 101-113.
- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J. (1992). *An Introduction to the Rock Forming Minerals*. 2nd edition. Longman, London.
- Devaney, F.D. (1956). *Process of Preparing Indurated Pallets of Iron Ore Fines*. US Patent 2, pp 172, 713.
- Dibble, Jr., W.E., and Tiller, W. (1981). *Kinetic model of zeolite paragenesis of tuffaceous sediments*. Clay and Clay Minerals, Vol. 29, pp 323-330.
- Dietrich, V., Nuesch, R. and Balanti, D. (1992). *The origin of the Milos bentonite deposits*. Abstract. 6<sup>th</sup> Congress Geological Society, Athens, Greece, pp 31-32.
- Driscoll, F.G. (1986). *Groundwater and Wells*. Second Edition, Johnson Filtration Systems Inc., st. Paul-Minnesota, USA.
- Drits, V.A., Lindgreen, H., Salyn, A.L., Ylagan, R., and McCarty, D.K. (1998). *Semiquantitative determination of trans-vacant and cis-vacant 2:1 layers in illites and illitesmectites by thermal analysis and X-ray diffraction*. American Mineralogist, Vol. 83, pp 1188-1198.

Eberl, D.D. (1980). *Alkali cation selectivity and fixation by clay minerals*. Clays and Clay Minerals, Vol. 28, pp 161 – 172.

Egloffstein, Th.A. (2001). *Natural bentonites – influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self - healing capacity of bentonites used in GCLs*. Geotextiles and Geomembranes, Vol. 19, pp 427-444.

Eisenhour D.D., and Brown R.K. (2009). *Bentonite and its Impact on Modern Life*. Elements, Vol. 5, pp 83-88.

Elzea, J.M., Murray, H.H. (1990). *Variation in the mineralogical, chemical and physical properties of the Cretaceous Clay Spur bentonite in Wyoming and Montana \_USA*. Applied Clay Science, Vol. 5, pp 229–248.

Emmerich, K., Wolters, F., Kahr, G., and Lagaly, G. (2009). *Clay profiling: The classification of montmorillonites*. Clays and Clay Minerals, Vol. 57, pp 104-114.

Falconer, J.G., Mattson, S. (1933). *The laws of soil colloidal behaviour*. XIII. Osmotic inhibition, Soil Science, Vol. 36, p 317.

Fisher, R.V. and Schmincke, H.U. (1984). *Pyroclastic Rocks*. Berlin: Springer-Verlag.

Fontaine, F.Jh., Rabinowicz, M., Boulègue, J. (2003). *Hydrothermal processes at Milos Island (Greek Cyclades) and the mechanisms of compaction-induced phreatic eruptions*. Earth and Planetary Science Letters, Vol. 210, pp 17-33.

Foster, M.D. (1953). *Geochemical studies of clay minerals: II. Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonites*. American Mineralogist, Vol. 38, pp 994-1006.

Fytikas, M. (1989). *Updating of the geological and geothermal research on Milos Island*. Geothermics, Vol. 18, No 4, pp 485-496.

Fytikas, M., and Marinelli, G. (1976). *Geology and geothermics of the island of Milos (Greece)*. ed. Proceedings of the International Congress on Thermal Waters, Geothermal Energy and Volcanism of the Mediterranean area, Athens, Vol. 1, pp 516-524.

Fytikas, M., Innocenti, F., Kolios, N., Manetti, P., Mazzuoli R., Poli, G., Rita, F. & Villari L. (1986). *Volcanology and petrology of volcanic products from the island of Milos and neighbouring islets*. J. Volcanol. Geotherm, Vol. 28, pp 297-317.

Gill, R. (1997). *Modern analytical Geochemistry, An Introduction to Quantitative Chemical Analysis Techniques for Earth, Environmental and Materials Scientists*. Wesley Longman, Essex England, pp 67-76 & 215-234.

Gillott, E.J. (1987). *Clay in Engineering Geology*. Elsevier, Amsterdam, p 449.

Gottardi, G., and Galli, E. (1985). *Natural Zeolites*. Springer Verlag, Berlin, p 409.

- Greathouse, J., Sposito, G. (1998). *Monte-Carlo and molecular dynamics studies of interlayer structure in Li(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-smectites*. The Journal of Physical Chemistry B 120, pp 2406–2414.
- Greene-Kelly, R. (1953). *Irreversible dehydration in montmorillonites*. Clay Minerals Bulletin, Vol. 2, pp 53-56.
- Greene-Kelly, R. (1955). *Dehydration of montmorillonite minerals*. Mineralogical Magazine, Vol. 30, pp 604-615.
- Grim, R.E. (1968). *Clay Mineralogy*. 2<sup>nd</sup> edition, McGraw-Hill, New York.
- Grim, R.E., and Güven, N. (1978). *Bentonites-geology, mineralogy, properties, and uses*. Elsevier, NY, p 256.
- Grim, R.E., and Kulbicki, G. (1961). *Montmorillonite: High temperature reactions and classification*. American Mineralogist, Vol. 46, pp 1329-1369.
- Güven, N. (1988). *Smectite*. In: Baley S.W. (Editor). *Hydrous Phyllosilicates*. Reviews in Mineralogy. Mineralogical Society of America, Vol. 19, pp 497-559.
- Güven, N. (1992). *Molecular aspects of clay-water interactions*. In: Güven, N., Pollastro RM (eds) *Clay-Water Interface and its Rheological Implications*. Workshop Lecture Series, Vol. 4, The Clay Minerals Society, Chantilly, VA, pp 2-79.
- Guggenheim, S., Adams, M.J., Bain, D.C., Bergaya, F., Brigatti, M.F., Drits, V.A., Formoso, M.L.L., Galan, E., Kogure, T., Stanjek, H. (2006). *Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l' Etude dea Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006*. Clay Minerals, Vol. 41, pp 863–877.
- Harben, P.W. and Kužvart, M. (1997). *A Global Geology*. Industrial Minerals, London, p 128.
- Hay, R.L., and Guldman, S.G (1987). *Diagenetic alteration of silicic ash in Searles lake, California*. Clay & Clay Minerals, Vol. 35, pp 449-457.
- Hay, R.L., and Sheppard R.A. (1977). *Zeolites in open hydrologic systems*. In Reviews in Mineralogy, Vol. 4, Mineralogy and geology of Natural Zeolites, pp 93-102.
- Hazen, A. (1911). *Discussion of dams on sand foundations*. Transactions. American Society of Civil Engineers, Vol. 73, pp 199-203.
- Hemley, J.J., Hostetler, P.B., Gude, A.U., and Mountjoy W.T. (1969). *Some stability relationships of alunite*. Economic Geology, Vol. 64, pp 599-611.
- Henderson, J. H., Jacson, M.L., Syers, J.K., Clayton R.N., and Rex, R.W. (1971). *Cristobalite authigenic origin in relation to montmorillonite and quartz origin in bentonites*. Clays and Clay Minerals, Vol. 19, pp 229-238.

- Hendricks, S.B., Nelson, R.A., Alexander, L.T. (1940). *Hydration mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various cations*. Journal of the American Chemical Society, Vol. 62, p 1940.
- Hensen, E.J.M., Smit, B. (2002). *Why clays swell*. Journal of Physical Chemistry B 106, pp 12664–12667.
- Hoeks, J., Glas, H., Hofkamp, J., and Ryhiner, A.H. (1987). *Bentonite liners for isolation of waste disposal sites*. Water Management & Research, Vol. 5, pp 93-105.
- Hofmann, U., and Klemen, R. (1950). *Verlust der Austauschfähigkeit von Lithiumionen an Bentonite durch Erhitzung*. Zeitschrift Anorganische Chemie, Vol. 262, pp 95–99.
- Hrobáriková, J., Madejová J., and Komadel P. (2001). *Effect of heating temperature on Li-fixation, layer charge and properties of fine fractions of bentonites*. Journal of Materials Chemistry, Vol. 11, pp 1452-1457.
- Huertas, F.J., Carretero, P., Delgado, J., Linares, J., and Samper, J. (2001). *An experimental study on the ion-exchange behavior of the smectite of Cabo de Gata (Almería, Spain): FEBEX Bentonite*. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 239, pp 409-416.
- Huff, W.D., Müftüoğlu, E., Kolata, DR, Bergström, SM (1999). *K-bentonite bed preservation and its event-stratigraphic significance*. Acta Universitatis Carolinae-Geologica, Vol. 43, pp 491-493.
- Inglethorphe, S.D.J., Morgan, D.J., Highley, D.E., Bloodworth, A.D. (1993). *Industrial minerals laboratory manual: Bentonite*. Br. Geol. Surv. Tech. Rep. (WG/93/20).
- Jackson, M.L., (1985). *Soil Chemical Analysis—Advanced Course*. 2nd edition. Author, Madison, Wisconsin.
- Jaynes, W.F. and. Bigham, J.M. (1987). *Charge Reduction, Octahedral Charge, and Lithium Retention in heated, Li-saturated smectites*. Clay and Clay Minerals, Vol. 35, No 6, pp 440-448.
- Jo, H.Y., Katsumi, T., Benson, C.H., and Edil, T.B. (2001). *Hydraulic conductivity and swelling of non-prehydrated GCLs permeated with single species salt solutions*. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, Vol. 127, pp 557-567.
- Johnston, C.T., and Tombácz, E. (2002). *Surface chemistry of soil minerals*. pp. 37–67. In J.B. Dixon and D.G. Schulze (ed.). Soil mineralogy with environmental applications. SSSA Book Ser. 7. SSSA, Madison WI.
- Kadir, S. (2007). *Mineralogy, geochemistry and genesis of smectite in Pliocene Volcaniclastic rocks of the Doğanbey formation, Beyşehir basin, Konya, Turkey*. Clays and Clay Minerals, Vol. 55, No 4, pp 402–422.

- Kaufhold, S., and Dohrmann, R. (2008). *Detachment of colloidal particles from bentonites in water*. Applied Clay Science, Vol. 39, pp 50-59.
- Kaufhold, S., Dohrmann, R., Koch, D., and Houben, G. (2008). *The pH of aqueous bentonite suspensions*. Clay and Clay Minerals, Vol. 56, No 3, pp 338-343.
- Kaufhold, S., Dohrmann, R., Ufer, K., and Meyer, F.M. (2002). *Comparison of methods for the quantification of montmorillonite in bentonites*. Applied Clay Science, Vol. 22, pp 145-151.
- Keller, W.D. (1977). *Scan electron micrographs of kaolins collected from diverse environments of origin. IV. Georgia kaolin and kaolinizing source rocks*. Clay & Clay Minerals, Vol. 25, pp 311-345.
- Kiipli, T., Kiipli, E., Kallaste, T., Hints, R., Somelar, P., and Kirsimäe, K. (2007). *Altered Volcanic ash as an indicator of marine environment, reflecting pH and sedimentation rate – example from the Ordovician kinnekulle bed of Baltoscandia*. Clays and Clay Minerals, Vol. 55, No 2, pp 177-188.
- Kittrick, J.A. (1969). *Interlayer forces in montmorillonites and vermiculite*. Soil Science Society of America Journal, Vol. 33, pp 217-222.
- Knight, J.E. (1977). *A thermodynamical study of alunite, enargite, luzonite and tennantite deposits*. Economic Geology, Vol. 72, pp 1321-1336.
- Koch, D. (2002). *Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cut-off walls*. Applied Clay Science, Vol. 21, pp 1-11.
- Komadel, P. (2003). *Chemically modified smectites*. Clay Minerals, Vol. 38, pp 127-138.
- Komadel, P., Madejová, J., Stucki, J.W. (2006). *Structural Fe (III) reduction in smectites*. Applied Clay Science, Vol. 34, pp 88-94.
- Kornprobst, J., Kienast, J.-R. and Vilminot, J.-C. (1979). *The high-pressure assemblages at Milos, Greece: A contribution to the basement of the Cyclades archipelago*. Contrib. Miner. Petrol., Vol. 69, pp 49-63.
- Köster, H.M. (1977). *Die Berechnung kristallchemischer Strukturformeln Vol.n 2:1 - Schichtsilikaten unter Berücksichtigung der gemessenen Zwischenschichtladungen und Kationenumtauschkapazitäten, sowie der Darstellung der Ladungsverteilung in der Struktur mittels Dreieckskoordinaten*. Clay Minerals, Vol. 12, pp 45-54.
- Lagaly, G. (1981). *Characterization of clays by organic compounds*. Clay Minerals, Vol. 16, pp 1-21.
- Lagaly, G. (1994). *Layer charge determination by alkylammonium ions*. In: Mermut, A.R. (Ed.), *Layer Charge Characteristics of 2:1 Silicate Clay Minerals*. CMS Workshop lectures, Vol. 6. The Clay Minerals Society, Boulder Colorado, pp 2-46.

Lagaly, G. (2006). *Colloid clay science*. Handbook of Clay Science, Chapter 5, pp 141-246.

Lagaly, G. and Weiss, A. (1969). *Determination of the Layer Charge in Mica-type Silicates*. Proc. Int. Clay Conf. 1969 Tokyo, Vol. 1, pp 61-80, Israel Universities Press, Jerusalem.

Lagaly, G., and Weiss, A. (1971). *The layer charge of smectitic layer silicates*. Proc. Inter. Clay Conference. Mexico, pp 157-172.

Lagaly, G., and Weiss, A. (1976). *Problems in layer-charge determination of montmorillonites*. Clay Minerals, Vol. 11, pp 173-187.

Laird D.A. (1996). *Model for Crystalline Swelling of 2:1 phyllosilicates*. Clays and Clay Minerals, Vol. 44, No 4, pp 553-559.

Laird D.A. (1999). *Layer charge influences on the hydration of expandable 2:1 phyllosilicate*. Clays and Clay Minerals, Vol. 47, pp 630-636.

Laird, D., and Fleming, P. (2007). *Analysis of Layer Charge, Cation and Anion Exchange Capacities and Synthesis of Reduced Charge Clays*. USDA-ARS, Chapter 17, National Soil Tilth Laboratory, Ames, Iowa.

Laird, D.A. (1994). *Evaluation of the structural formula and alkylammonium methods of determining layer charge*. In: Mermut, A.R. (Ed.), *Layer Charge Characteristics of 2:1 Silicate Clay Minerals*. CMS Workshop Lectures, Vol. 6, The Clay Minerals Society, Boulder Colorado, pp 80-103.

Laird, D.A. (2006). *Influence of layer charge on swelling of smectites*. Applied Clay Science, Vol. 34, pp 74-87.

Laird, D.A., and Shang, C. (1997). *Relationship between cation exchange selectivity and crystalline swelling in expanding 2:1 phyllosilicates*. Clays and Clay Minerals, Vol. 45, No 5, pp 681-689.

Laird, D.A., Scott, A.D. and Fenton, T.E. (1989). *Evaluation of the alkylammonium method of determining layer charge*. Clays and Clay Minerals, Vol. 37, pp 41-46.

Laird, D.A., Scott, A.D., and Fenton, T.E. (1987). *Interpretation of Alkylammonium Characterization of Soil Clays*. Soil Science Society of America Journal, Vol. 51, pp 1659-1663.

Laird, D.A., Shang, C., and Thompson, M.L. (1995). *Hysteresis in Crystalline Swelling of Smectites*. Journal of colloid and Interface science, Vol. 171, pp 240-245.

Langley, J., Holroyd, D. (1990). *Production of paper and paper board*. US Patent 4.

Laribi, S., Fleureau, J-M., Grossiord, J-L., and Kbir-Ariguib N. (2006). *Effect of pH on the rheological behavior of pure and interstratified smectite clays*. Clay and Clay Minerals, Vol. 54, No 1, pp 29-37.

- Likos, W.J., and Lu, N. (2006). *Pore-scale analysis of bulk Volume change from crystalline interlayer swelling in Na<sup>+</sup>- and Ca<sup>2+</sup>-smectite*. Clay and Clay Minerals, Vol. 54, No 4, pp 515-528.
- Lim, C.H. and Jackson, M.L. (1986). *Expandable Phyllosilicate reactions with Lithium on heating*. Clay and Clay Minerals, Vol. 34, No 3, pp 346-352.
- Lorenzetti, R. J., Bartelt-Hunt, S. L., Burns, S.E., Smith, J. A. (2005). *Hydraulic conductivities and effective diffusion coefficients of geosynthetic clay liners with organobentonite amendments*. Geotextiles and Geomembranes, Vol. 23, pp 385-400.
- Low, P.F. (1980). *The swelling of clay: II. Montmorillonites*. Soil Science Society of America Journal, Vol. 44, pp 667-676.
- Luckham, P.F., Rossi, S. (1999). *The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions*. Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 82, pp 43-92.
- Lüttig, G.W. & Wiedendein, F.W. (1991). *Bentonite and related deposits-world economic significance and situation in Greece*. Bull. Geol. Soc. Greece, Vol. 25, pp 101-111.
- Lutz, J.F. (1935). *The relation of soil erosion to certain inherent soil properties*. Soil Science, Vol. 40, pp 439-457.
- Mackintosh, E.E., and D.G. Lewis. (1968). *Displacement of potassium from micas by dodecylammonium chloride*. Trans. Int. Congr. Soil Sci. 9th 2, pp 695-703.
- Mackintosh, E.E., Lewis, D.G., and Greenland, D.J. (1971). *Dodecylammonium-mica complexes: I. Factors affecting the exchange reactions*. Clay and Clay Minerals, Vol. 19, pp 209-218.
- Madsen, Fr.T., and Müller-Volnmoos, M. (1989). *The Swelling Behaviour of Clays*. Applied Clay Science, Vol. 4, pp 143-156.
- Maes, A., Stuhl, M.S., and Cremers, A. (1979). *Layer charge-cation exchange capacity relationships in montmorillonites*. Clay and Clay Minerals, Vol. 27, pp 387-392.
- Mallas, P.B., and Douglas, L.A. (1987). *Problems in identification of montmorillonite and beidellite*. Clay and Clay Minerals, Vol. 35, No 3, pp 232-236.
- Murray, H.H. (2000). *Traditional and new applications for kaolin, smectites, and palygorskite: a general overview*. Applied Clay Science, Vol. 17, pp 207-221.
- Murray, H.H. (2007). *Applied clay mineralogy "Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and common clays"*. Developments in clay science 2.

Mazzieri, F., Di Emidio, G., and Van Impe, P.O. (2010). *Diffusion of calcium chloride in a modified bentonite: Impact on osmotic efficiency and hydraulic conductivity*. Clay and Clay Minerals, Vol. 58, No 3, pp 351-363.

Mehra, O.P. and Jackson, M.L. (1960). *Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate-system buffered with sodium bicarbonate*. 7th National conference on Clays and Clay Minerals, Washington, D.C., pp 317-327.

Mermut, A.R. and Lagaly, G. (2001). *Baseline studies of the clay minerals society source clays: Layer – charge determination and characteristics of those minerals containing 2:1 layers*. Clays and Clay minerals, Vol. 49, No 5, pp 393-397.

Meunier, A. (2005). *Clays*. Springer, pp 207-213.

Molinard, A. (1994). *Physicochemical and gas adsorption properties of ion exchanged alumina pillared clays*. Ph thesis. U. Antwerpen

Montes-Hernandez, G., Duplay, J., Gèraud, Y., Martinez, L. (2006). *Several textural properties of compacted and cation-exchanged bentonite*. Journal of Physics and Chemistry of the Earth, Vol. 67, pp 1769-1774.

Mooney, R.W., Keenan, A.G., Wood, L.A. (1952). *Adsorption of water vapor by montmorillonite. II. Effect of exchangeable ions and lattice swelling as measured by X-Ray diffraction*. Journal of the American Chemical Society, Vol. 74, pp 1371–1374.

Morgan D.J., and Inglethorpe, S.D. (1992). *Laboratory assessment of bentonite deposits*. National Conference on “Geological Resources of Thailand: Potential for Future Development.

Mottl, M.J., and Holland, H.D. (1978). *Chemical exchange during hydrothermal alteration of basalt by seawater – I. Experimental results for major and minor components of seawater*. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 42, pp 1103-1115.

Nadeau, P.H., Farmer, V.C., McHardy, W.J., Bain, D.C. (1985). *Compositional variations of the Unterrupsroth beidellite*. American Mineralogist, Vol. 70, pp 1004–1010.

Neal, C., Cooper, D.M. (1983). *Extended version of Gouy-Chapman electrostatic theory as applies to exchange behavior of clay in natural waters*. Clay & Clay Minerals, Vol. 31, pp 367-376.

Newman, A.C.D. and Brown, G. (1987). *The chemical constitution of clays*. Chemistry of Clays and Clay Minerals (A.C.D Newman, editor). Mineralogical Society, London.

Norrish, K. (1954). *The swelling of montmorillonites*. Discussions of the Faraday Society, Vol. 18, pp 120-134.

Odom, I.E. (1984). *Smectite clay Minerals: properties and uses*. Phil. Trans.R.Soc. London, Vol. 25, pp 391-409.

- Olis, A.C., Malla, P.B. and Douglas, L.A. (1990). *The rapid estimation of the layer charges of 2:1 expanding clays from a single alkylammonium ion expansion*. Clay Minerals, Vol. 25, pp 39–50.
- Papazachos, B. C. (1976). *Seismotectonics of the Northern Aegean Area*. Tectonophysics, Vol. 33, pp 199-209.
- Pauling, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y.
- Pearce, J.A. (1983). *Role of the sub-continental lithosphere in magma genesis at active continental basalts and mantle xenoliths*. eds Hawkesworth C.J. & Norry M.J., Shiva, Nantwich, p 230,249.
- Petrov, R.J., Kerry Rowe, R., and Quigley, R.M. (1997). *Selected Factors Influencing GCL Hydraulic Conductivity*. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, Vol. 123, No 8, pp 683-695.
- Pusch, (2006). *Mechanical properties of clays and clay minerals*. Handbook of Clay Science, Chapter 6, pp 247- 259.
- Pusch, R., Kasbohm, J., Pacovsky, J., Cechova, Z. (2007). *Are all smectite clays suitable as "buffers"*. Journal of Physics and Chemistry of the Earth, Vol. 32, pp 116-122.
- Rinaldi, M., Campos Venuti, M., (2003). *The submarine eruption of the Bombarda Volcano, Milos Island, Cyclades, Greece*. Bull Volcano, Vol. 65, pp 282-293.
- Roberts, A.A., Shimaoka, T. (2008). *Analytical study on the suitability of using bentonite coated gravel as a landfill liner material*. Waste Management, Vol. 28, pp 2635-2644.
- Rollinson, H.R. (1993). *Using geochemical data: Evaluation, presentation, interpretation*. Longman, p 352.
- Ross, C.S. and Hendricks, S.B. (1945). *Minerals of the Montmorillonite Group*. United States Geological Survey Professional Paper, No. 205-B, p 79.
- Ross, C.S., and Shannon, E.V. (1926). *The minerals of bentonite and related clays and their physical properties*. American Ceramic Society Journal, Vol. 9(2), pp 77-96.
- Rühlicke, G., and Kohler, E.E. (1981). *A simplified procedure for determining layer charge by the n-alkylammonium method*. Clay Minerals, Vol. 16, pp 305–307.
- Schoonheydt, R.A. & Johnston, C.T (2006). *Surface and interface chemistry of clay minerals*. Handbook of Clay Science, Chapter 3, pp 87- 113.
- Schultz, L.G. (1969). *Lithium and potassium absorption, dehydroxylation temperature and structural water content of aluminous smectites*. Clays and Clay Minerals, Vol. 17, pp 115-149.

- Senkayi, AL., Dixon, JB., Hossner, LR., Abder-Ruhman, M., Fanning, DS. (1984). *Mineralogy and genetic relationships of tonstein, bentonite, and lignite strata in the Eocene Yegua Formation of east-central Texas*. Clay and Clay Minerals, Vol. 32, pp 259-271.
- Shainberg, I., Kemper, W.D., 1966. *Hydration status of adsorbed cations*. Soil Sci. Soc. Am. Proc., Vol. 30, pp 707-713.
- Sheppard, R.A., and Gude, A.J. 3rd (1973). *Zeolites and associated authigenic silicate minerals in tuffaceous rocks of the Big Sandy Formation, Mohave Country, Arizona*. U.S. Geological Survey Professional Paper, Vol. 830, p 36.
- Shiraki, R., and Iijama, T. (1990). *Na-K ion exchange reaction between rhyolitic glass and (Na, K) Cl solution under hydrothermal conditions*. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 54, pp 2923-2931.
- Shiraki, R., Sakai, H., Endoh, M., and Kushima N. (1987). *Experimental studies on rhyolite- and andesine – seawater interactions at 300 °C and 1000 bars*. Geochemica Journal, Vol. 21, pp 139-148.
- Siguín, D., Ferreira, S., Froufe, L., Garcia, F. (1993). *The relationship between isomorphic substitutions and swelling in montmorillonites*. Journal of Materials Science, Vol. 28, pp 6163-6166.
- Siguín, D., Ferreira, S., Froufe, L., Garcia, F. (1994). *Smectites: the relationship between their properties and isomorphic substitution*. Journal of Materials Science, Vol. 29, pp 4379-4384.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman (2005). *Principles of Instrumental Analysis*. 5<sup>th</sup> Edition.
- Slade, P.G., Quirk, J.P., Norrish, K. (1991). *Crystalline swelling of smectite samples in concentrated NaCl solutions in relation to layer charge*. Clays and Clay Minerals, Vol. 39, No 3, pp 234-238.
- Smith, D.E., Wang, Y., Whitley, H.D. (2004). *Molecular simulations of hydration and swelling in clay minerals*. Fluid Phase Equilibria, Vol. 222, pp 189-194.
- Sposito, G. (1989). *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York.
- Srodon, J. (1980). *Precise identification of illite/smectite interstratifications by X-ray powder diffraction*. Clays and Clay Minerals, Vol. 28, pp 401 – 411.
- Stamatakis M.G. (1989b). *Authigenic silicates and silica polymorphs in the Miocene saline-alkaline deposits of the Karlovassi basin, Samos Island, Greece*. Economic Geology, Vol. 84, pp 788-798.
- Stamatakis M.G., Hall A., Lutat U. & Walsh J.N. (1998). *Mineralogy, origin and commercial value of the zeolite-rich tuffs in the Petrota-Pentalofos area, Evros County, Greece*. Estudios Geologicos 54, pp 315-322.

- Stamatakis M.G., Lutat U., Regueiro Emm., Calvo J.P. (1996). *Milos: The mineral Island*. Industrial Minerals N° 341, pp 57-61.
- Stanjek, H., and R. Friedrich. (1986). *The determination of layer charge by curve-fitting of lorentz- and polarization-corrected X-ray diagrams*. Clay Minerals, Vol. 21, pp 183–190.
- Stern, O. (1924). *Zur theorie der electrolytischen doppelshicht*. Z. Elektrochem, Vol. 30, pp 508–516.
- Stevens, R.E. (1945). *A system for calculating analyses of micas and related minerals to end members*. U.S. Geol. Survey Bull., 950, pp 101-119.
- Stul, M.S. and Mortier, W.J. (1974). *The heterogeneity of the charge density in montmorillonites*. Clays and Clay Minerals, Vol. 22, pp 391 – 396.
- Talibudeen, O. and Goulding, K.W.T. (1983). *Charge heterogeneity in smectites*. Clays and Clay Minerals, Vol. 31, pp 37–42.
- Tambach, T.J., Hensen, E.J.M., Smit, B. (2004). *Molecular simulations of swelling clay minerals*. Journal of Physical Chemistry B, Vol. 108, pp 7586–7596.
- Tettenhorst, R. and Johns, W.D. (1966). *Interstratification in montmorillonites*. Clays and Clay Minerals, Vol. 15, pp 85 – 93.
- Tombácz, E. and Szekeres, M. (2004). *Colloidal behaviour of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes*. Applied Clay Science, Vol. 27, pp 75-94.
- Trauger, R. (2006). *Clay Liners and Barriers*. 7<sup>th</sup> Edition, Industrial Minerals & Rocks, USA, p 1232.
- Valsami-Jones, E., Baltatzis, E., Bailey, E.H, Boyce, A.J, Alexander, J.L., Magganas, A., Anderson, L., Waldron, S., Ragnarsdottir, K.V. (2005). *The geochemistry of fluids from an active shallow submarine hydrothermal system: Milos island, Hellenic Volcanic Arc*. Journal of Volcanology and Geothermal Research, Vol. 148, pp 130-151.
- Van Olphen, H. (1977). *Introduction to Clay Colloid Chemistry*. 2nd edition, Wiley and Sons, New York.
- Velde, B. (1984). *Electron microprobe analysis of clay minerals*. Clay Minerals, Vol. 19, pp 243 –247.
- Vogt, K., Köster, H.M. (1978). *Zur Mineralogie, Kristallchemie und Geochemie einiger Montmorillonite aus Bentoniten*. Clay Minerals, Vol. 13, pp 25–43.
- Warren, E.A., Ransom, B. (1992). *The influence of analytical error upon the interpretation of chemical variations in clay minerals*. Clay Minerals, Vol. 27, pp 193–209.

- Warshaw, C.M. and Roy, R. (1961). *Classification and a scheme for the identification of layer silicates*. Geological Society of American Bulletin, Vol. 72, pp 1455-1492.
- Weaver, C.E. and Pollard, L.D. (1973). *The Chemistry of Clay Minerals*. pp 55-77, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- Weiss, A. (1963). *Mica-type layer silicates with alkylammonium ions*. Clays and Clay Minerals, Vol. 10, pp 191-224.
- Weiss, A. and Kanter, I. (1960). *Aber ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der Schichtladung von quellungsfähigen Silikaten*. Z. Naturforschg. Vol. 16b. p 804.
- Wetzenstein, W. (1969). *Die Bentonitlagerstätten im Ostteil der Insel Milos/Griechenland und ihre mineralogische Zusammensetzung*. Ph.D Thesis. Univ. Stuttgart. Germany. p 63.
- Wetzenstein, W. (1972). *Die bentonitlagerstätten im Osteil der Insel Milos und ihre mineralogische Zusammensetzung*. Bull. Geol. Soc. Greece 6. pp 144-171.
- White, A. F., and Claasen, H.C. (1980). *Kinetic model for the short-term dissolution of a rhyolitic glass*. Chemical Geology, Vol. 28, pp 91-109.
- White, A.F. (1983). *Surface chemistry and dissolution kinetics of glassy rocks at 25 °C*. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 47, pp 805-815.
- White, W.A., Pichler, E. (1959). *Water Sorption Characteristics of Clay Minerals*. Illinois State Geological Survey, Circular, p 266.
- Whitley, H.D., Smith, D.E. (2004). *Free energy, energy, and entropy of swelling in Cs-, Na-, and Sr-montmorillonite clays*. Journal of Physical Chemistry, Vol. 120, p 5387.
- Winchester, J.A., and Floyd, P.A. (1977). *Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements*. Chem. Geol. Vol. 20, pp 235-343.
- Wolters, F., Lagaly, G., Kahr, G., Nuesch, R., and Emmerich, K. (2009). *A comprehensive characterisation of dioctahedral smectites*. Clays and Clay Minerals, Vol. 57, pp 115-133.
- Yildiz, A. and Kuşcu, M. (2007). *Mineralogy, chemistry and physical properties of bentonites from Başören, Kütahya, W Anatolia, Turkey*. Clay Minerals, Vol. 42, pp 399-414.
- Young, D.A., Smith, D.E. (2000). *Simulations of clay mineral swelling and hydration: dependence upon interlayer ion size and charge*. Journal of Physical Chemistry B, Vol. 104, pp 9163-9170.
- Zielinski, R.A. (1982). *The mobility of uranium and other elements during alteration of rhyolite ash to montmorillonite: A case study in the troublesome formation, Colorado, U.S.A*. Chemical Geology, pp 185-204.

**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

Γαμβρούδης, Χ.Χ. (2006). «Διερεύνηση διαπερατότητας συμπυκνωμένων λεπτόκοκκων γεωυλικών». Μεταπτυχιακή Εργασία. Πολυτεχνείο Κρήτης.

Κλειδοπούλου, Μ. και Βαβαδάκης, Δ. (2008). «Υδρογεωλογία και Υδροτεχνικά Έργα». Εργαστηριακές Ασκήσεις. Πολυτεχνείο Κρήτης.

Κορωνάιος, Α. (1991). «Ορυκτολογία, πετρολογία και γεωχημεία του πλουτωνίτη του Ανατ. Βαρνούντα (Β.Δ. Μακεδονία)». Διδακτορική Διατριβή. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Κρεμμύδας, Ι. (2005). «Διερεύνηση δυνατότητας εξαγωγής  $Al_2O_3$  από καολίνες της νήσου Μήλου». Διδακτορική Διατριβή. Πανεπιστήμιο Πατρών.

Κωστάκης Γ. (2003). «Εισαγωγή στην Αξιολόγηση των Βιομηχανικών Ορυκτών». Σημειώσεις Παραδόσεων. Πολυτεχνείο Κρήτης.

Μακρή, Π. (2001). «Προσδιορισμός πάχους κρυστάλλων βιοχημικών αργίλων με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ». Διπλωματική Εργασία. Πολυτεχνείο Κρήτης.

Μακρή, Π. (2003). «Μελέτη επίδρασης του βαθμού λειοτρίβησης στις ιδιότητες του χρώματος πληρωτικών υλικών (Τάλκης-Αλλουσίτης-Ασβεστόλιθος)». Μεταπτυχιακή Εργασία. Πολυτεχνείο Κρήτης.

Μωραΐτης, Δ.Γ. (2006). «Θερμοδυναμική μελέτη της ιοντοανταλλαγής  $K^+ \rightarrow Na^+$ ,  $Cs^+ \rightarrow Na^+$ ,  $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^+$ ,  $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^+$ ,  $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^+$ , σε κλινοπτιλόλιθο και κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία ηλεκτρονίων και ακτινοβολία γάμα». Διδακτορική Διατριβή. Πολυτεχνείο Κρήτης.

Νικητάκη, Ο.Κ. (2004). «Επίδραση αλκαλικού περιβάλλοντος στην κρυσταλλική δομή και τις φυσικές ιδιότητες του μπεντονίτη της Μήλου». Διπλωματική Εργασία. Πολυτεχνείο Κρήτης.

Νικητάκη, Ο.Κ. (2007). «Επίδραση του Μεγέθους και της Ετερογένειας του Φορτίου Σμεκτιτικών Στρωμάτων στην Παρασκευή Οργανόφιλων Μπεντονιτών». Μεταπτυχιακή Εργασία. Πολυτεχνείο Κρήτης.

Πασσά, Κ-Σ. (2007). «Βιομηχανικά ορυκτά για περιβαλλοντικές χρήσεις: Μελέτη φυσικών, χημικών και ορυκτολογικών ιδιοτήτων του περλίτη της νήσου Μήλου». Μεταπτυχιακή Εργασία. Τμήμα Γεωλογίας Πανεπιστημίου Πατρών.

Σακελλαρίου, Μ. (2003). «Εργαστηριακές Δοκιμές Εδαφομηχανικής». Εργαστήριο Δομικής Μηχανικής. Σχολή Αγρονόμων και Τοπογράφων Μηχανικών. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Στειακάκης Ε. (2008). «Εδαφομηχανική». Εργαστηριακές Ασκήσεις. Πολυτεχνείο Κρήτης.

Τζιμόπουλος, Χ.Δ., Σακελλαρίου, Μ., και Γιαννόπουλος, Σ.Ι. (2000). «Μελέτη της Υδραυλικής Αγωγιμότητας Κορεσμού στο Ύπαιθρο με Στατιστικές και Γεωστατιστικές Μεθόδους». Τεχν. Χρον. Επιστ. Έκδ. ΤΕΕ, Ι. τεύχος 1.

Τσιαμπάος, Γ. (1988). «Τεχνικογεωλογικοί χαρακτήρες των μαργών Ηρακλείου Κρήτης». Διδακτορική Διατριβή. Πανεπιστήμιο Πατρών.

Τσιραμπίδης Α. (2004). «Η χρήση επεξεργασμένων ή συνθετικών ορυκτών στην παρασκευή τροφίμων, φαρμάκων, καλλυντικών και άλλων προϊόντων». Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας. Τομ. XXXVI. Πρακτικά 10<sup>ου</sup> Διεθνούς Συνεδρίου. Θεσ/νίκη.

Τσόκας, Γ.Ν. (1985). «Γεωφυσική διασκόπηση των νησιών Μήλος και Κίμωλος». Διδακτορική Διατριβή. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Φυτίκας, Μ. (1977). «Γεωλογική και γεωθερμική μελέτη της νήσου Μήλου». Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών. Αθήνα.

Φώσκολος, Α.Η. (1994). «Εισαγωγή στην Γεωχημεία». Σημειώσεις Παραδόσεων. Πολυτεχνείο Κρήτης, σελ 101-106, Χανιά.

Χατζηϊωάννου, Θ.Π. & Κούππαρη Μ.Α. (1997). «Ενόργανη Ανάλυση». Εκδόσεις Δ. Μαυρομάτη. Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Χρηστίδης Γ. (2009). «Κοιτασματολογία II (Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα)». Σημειώσεις Παραδόσεων. Πολυτεχνείο Κρήτης.

Χριστοδούλιας, Ι., Χατζηγώγος, Θ., Σταυριδάκης, Β., και Τσότσος, Σ. (2006). «Διογκούμενα Αργιλικά Εδάφη: Συσχετισμός Φυσικών Χαρακτηριστικών με Παραμέτρους Διόγκωσης». 5<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Γεωτεχνικής & Γεωπεριβαλλοντικής Μηχανικής. ΤΕΕ. Ξάνθη.

Χριστοδουλοπούλου, Τ. και Τσώλη-Καταγά, Π. (2004). «Επίδραση της μικροδομής και της ορυκτολογικής σύστασης στην εργαστηριακή υδραυλική αγωγιμότητα των μαργών της Βορείου Πελοποννήσου». Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας. Τομ. XXXVI. Πρακτικά 10<sup>ου</sup> Διεθνούς Συνεδρίου. Θεσ/νίκη.

**ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

<http://appliedgeophysics.lbl.gov>  
[www.geoengineer.org](http://www.geoengineer.org)  
[www.kunimine.co.jp/english/bent/bent\\_01.htm](http://www.kunimine.co.jp/english/bent/bent_01.htm)  
[www.mycoad.com/eng\\_5\\_15.htm](http://www.mycoad.com/eng_5_15.htm)  
[www.pedosphere.com](http://www.pedosphere.com)  
[www.snowdriftfarm.com/form\\_rhassoul.html](http://www.snowdriftfarm.com/form_rhassoul.html)  
<http://users.ntua.gr/kavvadas/Books/Env%20Geotechnics/Ch-6-7.pdf>  
<http://www.s.andb.gr>  
<http://www.ima-na.org>  
<http://www.sfu.ca/~aroudgar/Tutorials/lecture10.pdf>

- **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι:** ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ
  - **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ:** ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ: Α) ΤΟΥ ΑΡΧΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ Β) ΤΩΝ 2  $\mu\text{m}$  ΑΡΓΙΛΙΚΟΥ ΚΛΑΣΜΑΤΟΣ Γ) ΤΩΝ 0,2  $\mu\text{m}$  ΑΡΓΙΛΙΚΟΥ ΚΛΑΣΜΑΤΟΣ
  - **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ:** ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ: Α) ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ (ΦΚΔ), Β) ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΕΤΡΑΕΔΡΙΚΟΥ / ΟΚΤΑΕΔΡΙΚΟΥ ΦΚΔ
  - **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙV:** ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ: Α) ΦΥΣΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ (ιοντοεναλλακτικής ικανότητας – δείκτη διόγκωσης), Β) ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ (όριο υδαρότητας – υδραυλική αγωγιμότητα)
  - **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V:** ΑΚΤΙΝΟΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ ΤΗΣ ΜΗΛΟΥ
  - **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ VI:** ΑΚΤΙΝΟΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΟΥ ΦΚΔ
  - **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ VII:** ΑΚΤΙΝΟΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΕΤΡΑΕΔΡΙΚΟΥ/ΟΚΤΑΕΔΡΙΚΟΥ ΦΚΔ
  - **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ VIII:** ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ
-

**ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ «ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (XRD)»**

Η ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD). Ως ακτίνες-X χαρακτηρίζονται συνήθως οι ακτίνες εκείνες που καλύπτουν το μέρος του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με μήκη κύματος μεταξύ 0,1 και περίπου 100 Å (Κωστάκης, 1999).

Το περιθλασίμετρο ακτίνων-X που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου D-8 Siemens, του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Το όργανο αυτό αποτελείται από τις εξής βασικές μονάδες:

- **τη λυχνία των ακτίνων-X.** Οι ακτίνες-X παράγονται σε σωλήνες υψηλού κενού.
- **τη μονάδα παραγωγής υψηλής τάσεως,** δηλαδή μια γεννήτρια. Η υψηλή τάση εφαρμόζεται μεταξύ του νήματος του σωλήνα παραγωγής ακτίνων-X και ενός μεταλλικού τεμαχιδίου (χαλκού, σιδήρου, κοβαλτίου, κ.τ.λ).
- **τον απαριθμητή ακτίνων-X,** ο οποίος περιστρέφεται με κάποια σταθερή γωνιακή ταχύτητα  $2\theta / \text{min}$  και το επίπεδο του δείγματος περιστρέφεται με γωνιακή ταχύτητα  $\theta / \text{min}$ , ίση προς το ήμισυ εκείνης του απαριθμητή.
- **το γωνιόμετρο,** το οποίο βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων-X.
- **την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων**
- **τη μονάδα του υπολογιστή,** ο οποίος καθοδηγεί το σύστημα και αξιολογεί τα δεδομένα που προκύπτουν από την εξέταση των δειγμάτων.

Με τη μέθοδο του περιθλασίμετρου ακτίνων-X είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-X που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως καθώς και των γωνιών πρόσπτωσης (Κωστάκης, 1999).

Ο πρώτος που χρησιμοποίησε τις ακτίνες-X για κρυσταλλογραφική ανάλυση ήταν ο Bragg το 1913. Η περίθλαση των ακτίνων-X στους κρυστάλλους συμβαίνει όταν ακτίνες-X προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία σε πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου (σχήμα Ι-1). Αν θεωρηθεί ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες

πλεγματικών επιπέδων, τα οποία σε κάθε ομάδα είναι παράλληλα και διαδέχεται το ένα το άλλο πάντα στην ίδια απόσταση, την απόσταση  $d$ , τότε σύμφωνα με την εξίσωση του Bragg ισχύει:

$$\lambda = \frac{2d \sin \theta}{n}$$

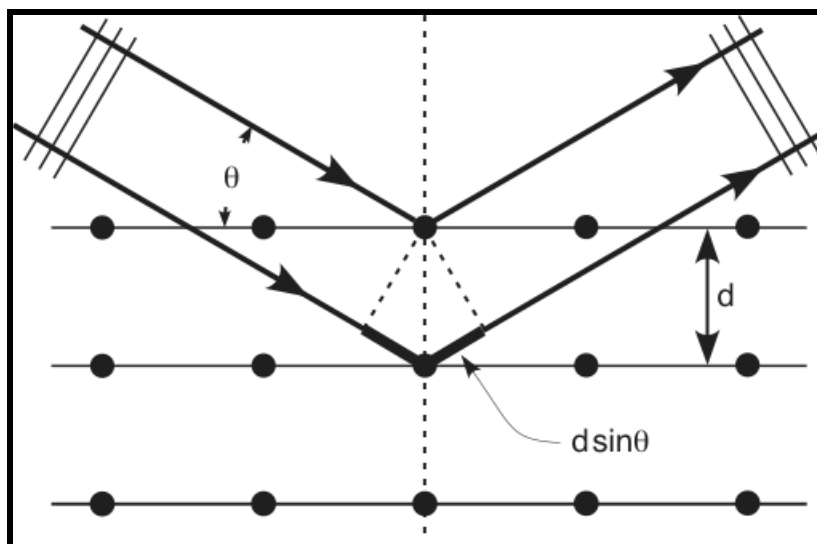
όπου:

$\lambda$  : μήκος κύματος

$d$  : πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου

$\theta$  : γωνία πρόσπτωσης

$n$  : τάξη ανάκλασης



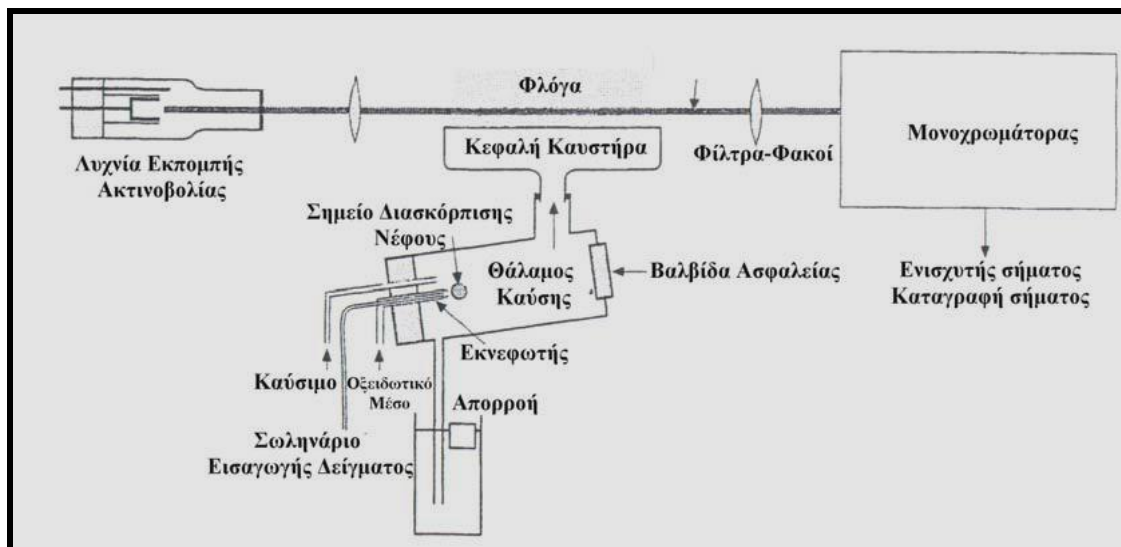
Σχήμα Ι-1: Περίθλαση των ακτίνων-Χ σύμφωνα με την εξίσωση του Bragg.

#### **ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ «ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑΣ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ»**

Χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στα 2  $\mu\text{m}$  και 0,2  $\mu\text{m}$  αργλικού κλάσματος αντιπροσωπευτικών δειγμάτων μπεντονίτη. Ο προσδιορισμός των χημικών στοιχείων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης. Το μοντέλο του οργάνου που χρησιμοποιήθηκε είναι Perkin-Elmer A Analyst 100.

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης ανήκει στις οπτικές μεθόδους ενόργανης ανάλυσης. Η διάταξη της μεθόδου περιλαμβάνει μία πηγή ακτινοβολίας,

ένα κελί ατομοποίησης του δείγματος και έναν ανιχνευτή μονοχρωμάτορα (σχήμα Ι-2).



Σχήμα Ι-2: Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Gill, 1997).

Η ιδιότητα που μετράται είναι η απορροφούμενη ακτινοβολία από τα ελεύθερα και στη θεμελιώδη κατάσταση βρισκόμενα άτομα του υπό προσδιορισμού στοιχείου. Η μέθοδος θεμελιώθηκε το 1955 και χρησιμοποιείται ευρέως στον ποσοτικό προσδιορισμό πολλών μεταλλοϊόντων. Κατά τον προσδιορισμό με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης πραγματοποιούνται δύο διαδικασίες. Αρχικά ατομοποιείται το υπό εξέταση στοιχείο και ακολουθεί διέγερση των παραγόμενων ατόμων. Η διέγερση επιτυγχάνεται με απορρόφηση ακτινοβολίας, συγκεκριμένου μήκους κύματος που αντιστοιχεί στην απαιτούμενη ενέργεια για ηλεκτρονική μετάπτωση από τη θεμελιώδη κατάσταση σε μια διεγερμένη. Όταν η ακτινοβολία αυτού του μήκους κύματος διέλθει μέσα από τα άτομα του μεταλλοϊόντος μέρος της απορροφάται ενώ τα άτομα διεγείρονται. Η παρατηρούμενη απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος και ακολουθεί το νόμο των Lambert-Beer:  $A = \log P_0/P = -\log T = \epsilon bc$

όπου:

A: απορρόφηση,  $P_0$ : ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, P: ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας, T: διαπερατότητα, b: απόσταση μέσα στο διάλυμα που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας,  $\epsilon$ : μοριακή απορροφητικότητα (σταθερά αναλογίας), c: συγκέντρωση.

Το στάδιο της ατομοποίησης είναι το σημαντικότερο και η διαδικασία που ακολουθείται έχει σημαντική επίδραση στην ευαισθησία και στην ακρίβεια της μεθόδου (Guidoboni, 1978).

#### **ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ «ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑΣ ΜΑΖΑΣ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ»**

Η φασματομετρία μάζας (Mass Spectrometry) συνδυασμένη με το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (Inductively Coupled Plasma), ως πηγή ατομοποίησης των στοιχείων (μετάλλων και κάποιων αμέταλλων), είναι η πλέον ευαίσθητη τεχνική πολυστοιχειακής ανάλυσης (Scoog et al., 2005).

Τα κύρια τμήματα ενός οργάνου ICP-MS (σχήμα Ι-3) είναι τα εξής:

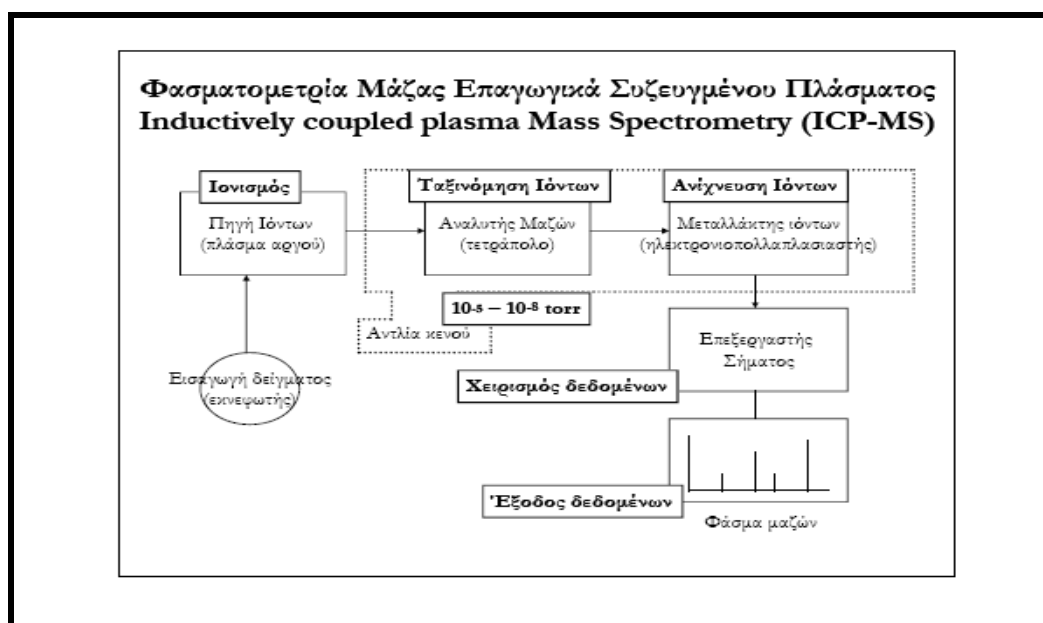
- **το σύστημα εισαγωγής του δείγματος.** Το υγρό δείγμα εισάγεται με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας στον εκνεφωτή με σταθερή ροή, όπου μετατρέπεται σε αερόλυμα με πολύ μικρές σταγόνες (aerosol).
- **το σύστημα ατομοποίησης του ICP.** Εξ' ορισμού το πλάσμα είναι ένα αέριο (αργό, Ar) σε πολύ υψηλή θερμοκρασία, τα άτομα ή μόρια του οποίου είναι ιονισμένα. Με την εφαρμογή ραδιοσυχνότητας το αέριο αργό (Ar) θερμαίνεται επαγωγικά σε υψηλή θερμοκρασία (6000-10000 K) (Χατζηϊωάννου & Κούππαρη, 1997). Επιπλέον, το αέριο εμπλουτίζεται με ηλεκτρόνια, με τη βοήθεια ενός σπινθήρα. Τα ηλεκτρόνια επιταχυνόμενα ιονίζουν τα άτομα του αργού, που με τη σειρά τους συγκρούονται και ιονίζουν άλλα άτομα αργού (συντηρώντας έτσι το πλάσμα). Τέλος, οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην περιοχή του πλάσματος και αφορούν στο δείγμα είναι:
  - απομάκρυνση του διαλύτη από το δείγμα
  - διάσπαση των συστατικών του δείγματος
  - ατομοποίηση των στοιχείων
  - διέγερση και ιοντισμός (λόγω της σύγκρουσης με τα ιόντα του αργού)
- **το σύστημα εισαγωγής των ιόντων.** Τα ιόντα που δημιουργούνται στην περιοχή του πλάσματος, οδηγούνται στον αναλυτή μάζας, ως δέσμη ιόντων μέσω δυο κώνων με πολύ μικρή οπή, με τη βοήθεια ηλεκτρικών πεδίων

που λειτουργούν ως φακοί ιόντων (ion lenses) στην είσοδο του αναλυτή μάζας.

- **ο αναλυτής μάζας.** Ο αναλυτής μάζας διαχωρίζει και ταξινομεί τα ιόντα με βάση το λόγο μάζας προς φορτίο  $m/z$ , και έτσι προκύπτει τελικά ένα φάσμα μάζας που ουσιαστικά είναι η καταγραφή του πλήθους των ιόντων που αντιστοιχούν σε κάθε τιμή  $m/z$ .

- **Ο ανιχνευτής ιόντων.** Πρόκειται για ένα πολλαπλασιαστή ηλεκτρονίων που ανιχνεύει εντάσεις ρεύματος μικρότερες από  $10^{-15}$  A. Το σήμα αυτό με μια σειρά από διαδικασίες πολλαπλασιάζεται ώστε να μπορεί να καταγραφεί.

- **το σύστημα καταγραφής και η έξοδος των αποτελεσμάτων σε Η/Υ.**



Σχήμα Ι-3: Σχηματική απεικόνιση των τμημάτων ενός ICP-MS.

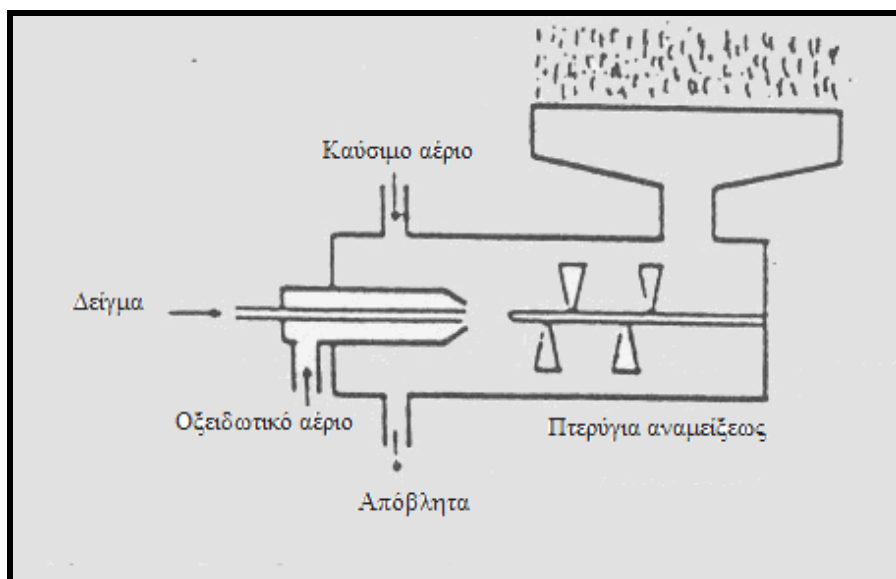
### ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ «ΦΛΟΓΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑΣ»

Η φλογοφωτομετρία εφαρμόζεται γενικά στον προσδιορισμό των αλκαλίων και των μετάλλων των αλκαλίων κυρίως στην ανάλυση των στοιχείων ασβεστίου, καλίου, νατρίου κ.τ.λ. δηλαδή στοιχεία που διεγείρονται εύκολα απορροφώντας ενέργεια από μια οξειδωτική φλόγα προπανίου, ακετυλενίου ή υδρογόνου (Χατζηϊωάννου & Κούππαρη, 1997). Στη συνέχεια εκπέμπουν την απορροφηθείσα ενέργεια, με μορφή

ακτινοβολίας δίνοντας φάσματα εκπομπής. Σήμερα η μέθοδος χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στη βιομηχανία.

Ο προσδιορισμός του ανταλλάξιμου νατρίου στις ενδοστρωματικές θέσεις του σμεκτίτη πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης με τη μέθοδο της φλογοφωτομετρίας. Το μοντέλο του φλογοφωτόμετρου (flame photometer) που χρησιμοποιήθηκε είναι Jenway PFP7.

Το υπό εξέταση στοιχείο που επιθυμείται να προσδιοριστεί εισάγεται στη συσκευή ως διάλυμα ενός αλατός του (π.χ. το Na με μορφή διαλύματος NaCl). Μέρος αυτού ψεκάζεται με μορφή νέφους στην οξειδωτική φλόγα (Χατζηϊωάννου & Κούππαρη, 1997), όπου ο διαλύτης εξατμίζεται το δε άλας εξαερούμενο, διασπάται στα επιμέρους ελεύθερα άτομα (σχήμα Ι-4). Μέρος των ατόμων του προσδιοριζόμενου στοιχείου διεγείρονται στη θερμοκρασία της φλόγας και κατά την αποδιέγερση εκπέμπουν ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος. Το καύσιμο και ο αέρας (ή το οξυγόνο) εισάγονται στο θάλαμο μίξης του καυστήρα με ελεγχόμενες ταχύτητες. Ο αέρας στο σημείο της εισόδου στο θάλαμο μίξης του καυστήρα εξασφαλίζει την αναρρόφηση του διαλύματος του προσδιοριζόμενου δείγματος καθώς και τη σταθερή συγκέντρωση του ψεκαζόμενου δείγματος στο χώρο καύσης. Ειδικό σύστημα ψεκασμού που βρίσκεται συνήθως στον πυθμένα του θαλάμου μίξης εξασφαλίζει την εκτόξευση μέρους του δείγματος εντός του καυστήρα, με μορφή λεπτών σταγονιδίων (atomizer). Η ακτινοβολία που εκπέμπει το προσδιοριζόμενο στοιχείο κατά την αποδιέγερσή του, με τη βοήθεια φακών και κατόπτρων οδηγείται μέσω ενός φίλτρου σε φωτοκύτταρο. Το φίλτρο είναι ειδικά κατασκευασμένο για κάθε στοιχείο ώστε να απορροφά την ακτινοβολία των μη προσδιοριζόμενων στοιχείων (Schoog et al., 2005).



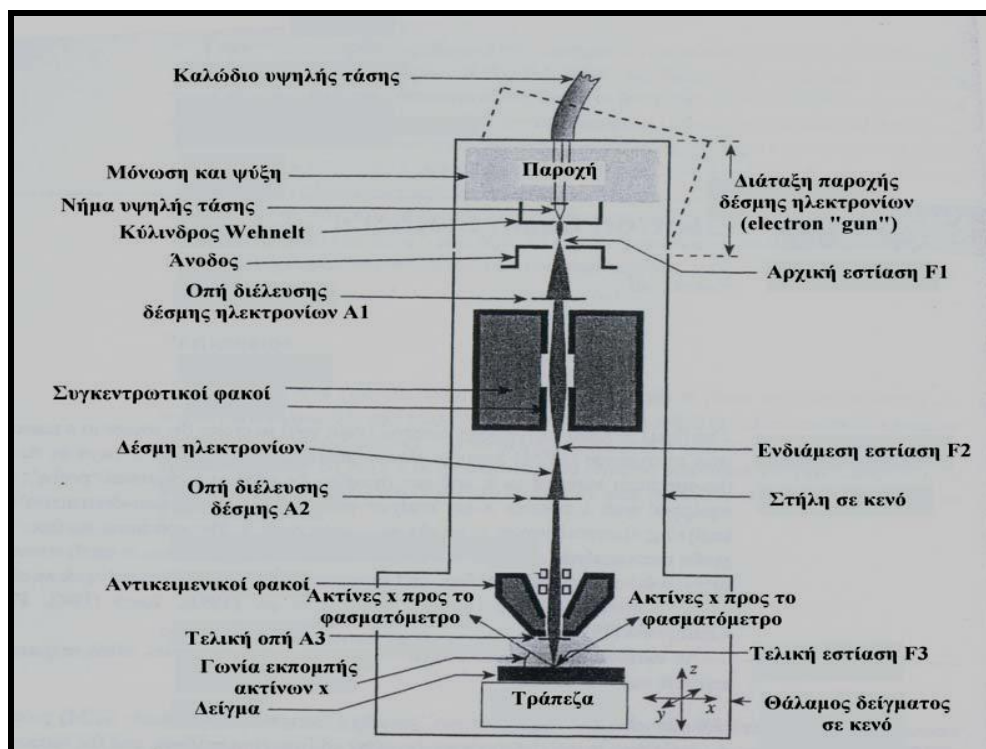
Σχήμα Ι-4: Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας του φλογοφωτόμετρου (Χατζηϊωάννου & Κούππαρη, 1997).

### **ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)**

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε για την διεκπεραίωση της διατριβής είναι τύπου JEOL JSM 5400 του Εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Η αρχή λειτουργίας του στηρίζεται στην εκπομπή δευτερογενών ή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από μια επιφάνεια όταν αυτή σαρώνεται από προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (1-40 KeV) που εστιάζεται στο δείγμα με τη βοήθεια ηλεκτρομαγνητικών φακών. Ειδικά συστήματα επιτρέπουν την κίνηση της δέσμης αλλά και του δείγματος. Ο βομβαρδισμός με ηλεκτρόνια προκαλεί τη διέγερση των ατόμων στην περιοχή εστίασης και την επακόλουθη εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας και ακτίνων-X που είναι χαρακτηριστικές για το κάθε στοιχείο (Gill, 1997).

Οι κυριότερες μονάδες του οργάνου (σχήμα Ι-5) είναι το νήμα εκπομπής ηλεκτρονίων, οι συγκεντρωτικοί φακοί, οι αντικειμενικοί φακοί, η τράπεζα που τοποθετείται το δείγμα και οι ανιχνευτές ηλεκτρονίων.



Σχήμα Ι-5: Σχηματική απεικόνιση του μικροσκοπίου σάρωσης SEM (Gill, 1997).

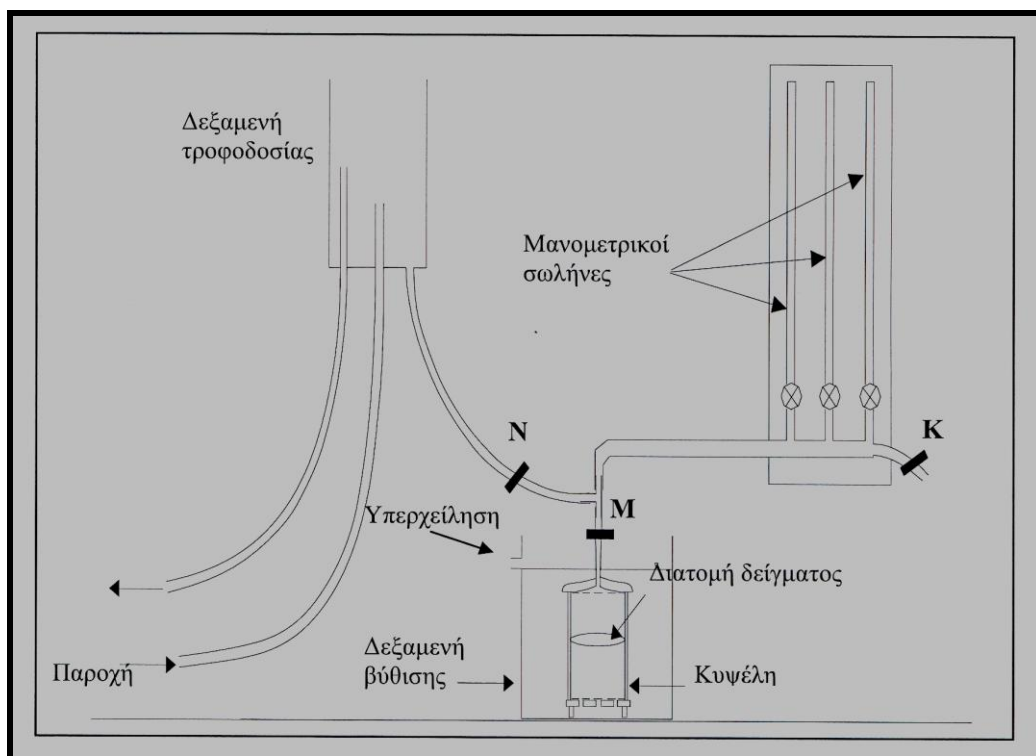
### ΠΕΡΑΤΟΜΕΤΡΟ ΜΕΤΑΒΛΗΤΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ

Η ροή στο περατόμετρο μεταβλητού φορτίου περιγράφεται από τον νόμο του Darcy:  $Q = K \cdot A \cdot \frac{\Delta h}{L}$ , με την υδραυλική κλίση να μην είναι σταθερή. Αυτό συμβαίνει γιατί ο ίδιος ο μανομετρικός σωλήνας που καταγράφει το υδραυλικό φορτίο τροφοδοτεί και το δείγμα με νερό. Η στάθμη του μειώνεται με το χρόνο και αυτό συνεπάγεται συνεχής μεταβολή της υδραυλικής κλίσης και συγκεκριμένα παρατηρείται μείωσής της. Η επιλογή του μανομετρικού σωλήνα βασίζεται στην κοκκομετρία του υλικού.

Το περατόμετρο του μεταβλητού φορτίου απεικονίζεται στο σχήμα Ι-5. Αποτελείται από μια κυψέλη για την τοποθέτηση του δείγματος, μια δεξαμενή βύθισης της κυψέλης και τρεις μανομετρικούς σωλήνες διαφορετικής διαμέτρου, οι οποίοι τροφοδοτούν με νερό το δείγμα που είναι σε κυψέλη οιδημέτρου. Επιπροσθέτως, όλη η διάταξη περιλαμβάνει και μια βοηθητική δεξαμενή τροφοδοσίας, προκειμένου να πληρούνται οι μανομετρικοί σωλήνες με νερό και τρεις βαλβίδες.

Ο δειγματολήπτης περιέχει δείγμα το οποίο έχει στερεοποιηθεί και πρέπει να διασφαλίζεται ότι το δείγμα τοποθετήθηκε συμπαγώς και δεν δημιουργούνται περιμετρικά κοιλώματα προνομιακής κίνησης του νερού. Με τη στερεοποίηση επιτυγχάνεται βαθμιαία μείωση του όγκου του κορεσμένου εδάφους με τη πάροδο του χρόνου, μέσω της κίνησης του νερού που εκρέει από τα κενά των πόρων κατά την επίδραση του επιβαλλόμενου φορτίου. Πιθανόν η διαδικασία κορεσμού να είναι αναγκαίο να συνεχιστεί για 12-24 ώρες ή ακόμα περισσότερο σε περίπτωση που το δείγμα είναι πολύ χαμηλής διαπερατότητας. Όταν το νερό εμφανιστεί στην κορυφή της κυψέλης θεωρείται ότι το δείγμα έχει «κορεστεί».

Απαραίτητη προϋπόθεση για την αξιοπιστία των μετρήσεων είναι να μην κυκλοφορεί αέρας από τις ενώσεις. Η εξαέρωση του όλου συστήματος επιτυγχάνεται με την βοήθεια των τριών παραπάνω βαλβίδων.



Σχήμα Ι-6: Σχηματική απεικόνιση του περατόμετρου μεταβλητού φορτίου.

**A)** Ο προσδιορισμός των κύριων στοιχείων, ιχνοστοιχείων και σπάνιων γαιών σε επιλεγμένα αρχικά δείγματα μπεντονίτη και από τα δύο εξεταζόμενα προφίλ έγινε μέσω του φασματοφωτόμετρου ICP-MS. Πριν την χημική ανάλυση έγινε προετοιμασία αυτών, η οποία περιλαμβάνει:

- Τοποθέτηση των δειγμάτων σε ξηραντήριο για απομάκρυνση της υγρασίας στους 105° C για 24 h.
- Λεοτρίβηση αυτών σε αχάτη μέχρι την επιθυμητή κοκκομετρία των 75  $\mu\text{m}$ .
- Αποστολή και πραγματοποίηση χημικής ανάλυσης σε Εργαστήριο της εταιρείας OMAC στην Ιρλανδία.

**B)** Η προετοιμασία των δειγμάτων για την πραγματοποίηση των χημικών αναλύσεων στο αργιλικό κλάσμα των 2 $\mu\text{m}$  έχει ως εξής:

- Αρχικά λήψη του αργιλικού κλάσματος των 2 $\mu\text{m}$  (όπως περιγράφεται στο Παράρτημα ΙΙΙ).
- Απομάκρυνση της υγρασίας του αργιλικού κλάσματος με ξήρανση στους 105° C.
- Λειοτρίβησή του σε αχάτη.
- Εν συνεχεία απομακρύνθηκε το άμορφο αργίλιο (Al) / πυρίτιο (Si) με τη μέθοδο εκχυλίσεως με  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  εν ψυχρώ. Αναλυτικότερα, ζυγίστηκαν 1 g αργιλικού κλάσματος (<75 $\mu\text{m}$ ), όπου τοποθετήθηκαν σε σωλήνες φυγοκέντρου και προστέθηκαν 80 ml  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,5 N. Εν συνεχεία έγινε ανάδευση αυτών για 16 ώρες περίπου, εν ψυχρώ. Ακολούθησε φυγοκέντρωση στις 2200 στροφές για 10 λεπτά και απομάκρυνση του αιωρήματος. Το υλικό από κάθε σωλήνα τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα στους 60° C, με στόχο την απομάκρυνση της υγρασίας για την περαιτέρω επεξεργασία αυτών.
- Ακολούθησε απομάκρυνση των οξειδίων του σιδήρου από τα δείγματα με τη μέθοδο Mehra – Jackson (1960). Συγκεκριμένα ζυγίστηκαν 150 mg από το κάθε δείγμα και τοποθετήθηκαν σε πλαστικούς σωλήνες. Στη συνέχεια προστέθηκαν σε κάθε ένα από αυτά 40 ml κιτρικού νατρίου ( $\text{Sodium Citrate} \bullet 2 \text{H}_2\text{O}$ ) (0,3M) και 5 ml όξινου ανθρακικού νατρίου ( $\text{NaHCO}_3$ ) (1M). Οι σωλήνες αναδεύονταν μέχρι ωσότου αναμιχθεί καλά το

περιεχόμενο και θερμάνθηκαν για αρκετά λεπτά σε υδατόλουτρο στους 80° C. Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης το περιεχόμενο του κάθε σωλήνα αναδεύονταν με θερμόμετρο και μόλις η θερμοκρασία έφτασε στους 80° C, προστέθηκε μικρή ποσότητα διθειονικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), ενώ συγχρόνως το κάθε αιώρημα αναδεύονταν έντονα για ένα λεπτό. Οι σωλήνες θερμάνθηκαν για 15 λεπτά περίπου και κατά διαστήματα, αναδεύονταν. Στη συνέχεια οι πλαστικοί σωλήνες απομακρυνθήκαν από το υδατόλουτρο και οδηγήθηκαν στη φυγόκεντρο. Πραγματοποιήθηκαν πέντε εκπλύσεις με απιονισμένο νερό, ακολουθούμενες από φυγοκεντρήσεις (9000 στροφές για 6 λεπτά) και στο τέλος της πέμπτης φυγοκέντρωσης το υλικό από κάθε σωλήνα τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα στους 60° C.

- Μετά υπολογίστηκε η απώλεια πύρωσης του κάθε υλικού. Συγκεκριμένα ζυγίστηκαν σε ζυγαριά ακριβείας τα δείγματα και τοποθετήθηκαν σε χωνευτήρια λευκόχρυσου και μετά στο φούρνο για 3,5 ώρες στους 1050°C. Κατόπιν τα δείγματα ζυγίστηκαν εκ νέου. Η διαφορά του τελικού από το αρχικό βάρος εκφρασμένη επί τοις εκατό αντιστοιχεί στο ποσοστό του νερού που περιέχεται μέσα στους κρυστάλλους.

- προσδιορισμός των στοιχείων K, Na, Ca, Mg, Al, Fe και Si. Σε όλα τα δείγματα, τα οποία είχαν υποστεί απώλεια πύρωσης, προστέθηκε πενταπλάσια ποσότητα συντηκτικού μέσου, ανθρακικού λιθίου ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) (1M) και βορικού οξέος ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) (2M). Στη συνέχεια τα χωνευτήρια λευκόχρυσου με τα υλικά τοποθετήθηκαν στο φούρνο για 20 min περίπου, στους 980°C. Τα ποτήρια με τα χωνευτήρια τοποθετήθηκαν σε οριζόντιο αναταράχτη για μία μέρα. Ακολούθησε διαλυτοποίηση των τηγμάτων με 10ml αραιό νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$ ) (1M). Στη συνέχεια τα διαλύματα μεταφέρθηκαν σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml και αραιώθηκαν.

- Προσδιορισμός K, Na: Για τον προσδιορισμό των στοιχείων κάλιο και νάτριο κατασκευάστηκαν τρία πρότυπα (standards) διαλύματα. Το πρώτο είχε συγκέντρωση καλίου 0,5 ppm και συγκέντρωση νατρίου 1 ppm, το δεύτερο είχε συγκέντρωση καλίου 1 ppm και συγκέντρωση νατρίου 2,5 ppm και το τρίτο είχε συγκέντρωση καλίου 2 ppm και συγκέντρωση

νατρίου 6 ppm. Σε κάθε ένα από αυτά τα πρότυπα διαλύματα προστέθηκαν 10 ml χλωριούχου καισίου ( $\text{CsCl}_2$ ) με συγκέντρωση 10 ppm και αραιώθηκαν μέχρι τα 100 ml. Στη συνέχεια ελήφθησαν 10 ml από το κάθε δείγμα και αφού προστέθηκαν 5 ml χλωριούχου καισίου αραιώθηκαν μέχρι τα 50 ml και μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών.

- ο Προσδιορισμός Ca: Για τον προσδιορισμό αυτού του στοιχείου, κατασκευάστηκαν τρία πρότυπα (standards) διαλύματα, όπου το πρώτο είχε συγκέντρωση ασβεστίου 0,3 ppm, το δεύτερο είχε συγκέντρωση 0,5 ppm και το τρίτο είχε συγκέντρωση ασβεστίου 1 ppm. Σε κάθε ένα από αυτά τα πρότυπα προστέθηκαν 10 ml οξειδίου του λανθανίου ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) με συγκέντρωση 10.000 ppm και αραιώθηκαν μέχρι τα 100 ml. Τέλος πάρθηκαν 20 ml από το κάθε και αφού προστέθηκαν 2,5 ml οξειδίου του λανθανίου, το διάλυμα αραιώθηκε μέχρι τα 25 ml.

- ο Προσδιορισμός Mg: Για τον προσδιορισμό του μαγνησίου κατασκευάστηκαν τρία πρότυπα (standards) διαλύματα με συγκεντρώσεις 0,3, 2 και 5 ppm αντίστοιχα. Σε κάθε ένα από αυτά τα πρότυπα προστέθηκαν 10 ml οξειδίου του λανθανίου ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) με συγκέντρωση 10.000 ppm και αραιώθηκαν μέχρι τα 100 ml. Στη συνέχεια πάρθηκε 10 ml από το κάθε δείγμα και αφού προστέθηκαν 10 ml οξειδίου του λανθανίου, τα διαλύματα αραιώθηκαν μέχρι τα 100 ml.

- ο Προσδιορισμός Fe: Για τον προσδιορισμό του σιδήρου κατασκευάστηκαν τρία πρότυπα (standards) διαλύματα με συγκεντρώσεις 1, 3 και 5 ppm αντίστοιχα. Προστέθηκαν σε κάθε ένα από αυτά 20 ml χλωριούχου ασβεστίου (1M) και αραιώθηκαν στα 100 ml. Στη συνέχεια πάρθηκαν 5 ml από το κάθε δείγμα, προστέθηκαν 10 ml χλωριούχου ασβεστίου ( $\text{CaCl}_2$ ) (1M) και ακολούθησε αραιώση μέχρι τα 50 ml.

- ο Προσδιορισμός Al: Για τον προσδιορισμό του αργιλίου κατασκευάστηκαν τέσσερα πρότυπα (standards) διαλύματα με συγκεντρώσεις 5, 10, 30 και 50 ppm αντίστοιχα. Προστέθηκαν σε κάθε ένα από αυτά 10 ml οξειδίου του λανθανίου και αραιώθηκαν στα 100 ml. Έπειτα ελήφθησαν 10 ml από το κάθε δείγμα και προστέθηκαν 5 ml οξειδίου του λανθανίου και ακολούθησε αραιώση μέχρι τα 50 ml.

ο Προσδιορισμός Si: Για τον προσδιορισμό του πυριτίου κατασκευάστηκαν τέσσερα πρότυπα (standards) διαλύματα με συγκεντρώσεις 10, 30, 50 και 100 ppm αντίστοιχα. Προστέθηκαν σε κάθε ένα από αυτά 10 ml οξειδίου του λανθανίου και αραιώθηκαν στα 100 ml. Τέλος πάρθηκαν 10 ml από το κάθε δείγμα και προστέθηκαν 5 ml οξειδίου του λανθανίου και ακολούθησε αραιώση μέχρι τα 50 ml.

Τέλος οι ογκομετρικές φιάλες με τα διαλύματα οδηγήθηκαν στη συσκευή ατομικής απορρόφησης με φλόγα για το ποσοτικό προσδιορισμό των παραπάνω στοιχείων.

**Γ)** Η προετοιμασία των δειγμάτων για την πραγματοποίηση των χημικών αναλύσεων των 0,2  $\mu\text{m}$  αργιλικού κλάσματος είναι παρόμοια με αυτή που περιγράφηκε παραπάνω και έχει ως εξής:

- Για τη συλλογή των 0,2  $\mu\text{m}$  του αργιλικού κλάσματος αρχικά πάρθηκαν από το κάθε δείγμα τα 2  $\mu\text{m}$ , περίπου 1000 ml αιωρήματος. Εν συνεχεία έγινε φυγοκέντρηση του αιωρήματος για 14 λεπτά στις 3000 στροφές της φυγοκέντρου. Το αιώρημα που προέκυψε από αυτή τη διαδικασία φυλάχθηκε σε μεγάλα ποτήρια ζέσεως όπου θερμάνθηκαν στους 85° C για αρκετές μέρες με στόχο την απομάκρυνση της υγρασίας.
- Από το ίζημα απομακρύνθηκε το άμορφο αργίλιο (Al) και το πυρίτιο (Si) (όπως περιγράφεται παραπάνω).
- Ακολούθησε απομάκρυνση των οξειδίων του σιδήρου από τα δείγματα με τη μέθοδο Mehra – Jackson (η περιγραφή της μεθόδου γίνεται στην ενότητα Β του ίδιου Παραρτήματος).
- Προσδιορίστηκε η απώλεια πύρωσης των δειγμάτων.
- Προσδιορίστηκαν τα στοιχεία K, Na, Ca, Mg, Mn, Al, Fe και Si στα δείγματα που είχαν υποστεί απώλεια πύρωσης. Στη συνέχεια τα διαλύματα μεταφέρθηκαν σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml και αραιώθηκαν.

ο Προσδιορισμός K, Na: Για τον προσδιορισμό των στοιχείων καλίου και νατρίου κατασκευάστηκαν τρία πρότυπα (standards) διαλύματα. Το πρώτο είχε συγκέντρωση καλίου 0,3 ppm και συγκέντρωση νατρίου 0,5 ppm, το δεύτερο είχε συγκέντρωση

καλίου 0,5 ppm και συγκέντρωση νατρίου 1 ppm και το τρίτο είχε συγκέντρωση καλίου 1 ppm και συγκέντρωση νατρίου 2 ppm. Σε κάθε ένα από αυτά τα πρότυπα διαλύματα προστέθηκαν 10 ml χλωριούχου καυσίτου ( $\text{CsCl}_2$ ) με συγκέντρωση 10 ppm και αραιώθηκαν μέχρι τα 100 ml. Στη συνέχεια ελήφθησαν 5 ml από το κάθε δείγμα και αφού προστέθηκαν 5 ml χλωριούχου καυσίτου αραιώθηκαν μέχρι τα 50 ml και μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών.

- ο Προσδιορισμός Ca: Για τον προσδιορισμό του ασβεστίου, κατασκευάστηκαν δύο πρότυπα (standards) διαλύματα, το πρώτο με συγκέντρωση ασβεστίου 0,1 ppm και το δεύτερο με συγκέντρωση 0,3 ppm. Σε κάθε ένα από αυτά τα πρότυπα προστέθηκαν 10 ml οξειδίου του λανθανίου με συγκέντρωση 10.000 ppm και αραιώθηκαν μέχρι τα 100 ml. Τέλος πάρθηκαν 5 ml από το κάθε και αφού προστέθηκαν 5 ml οξειδίου του λανθανίου, το διάλυμα αραιώθηκε μέχρι τα 50 ml.

- ο Προσδιορισμός Mg: Για τον προσδιορισμό του μαγνησίου κατασκευάστηκαν τρία πρότυπα (standards) διαλύματα με συγκεντρώσεις 0,3, 0,5 και 1 ppm αντίστοιχα. Σε κάθε ένα από αυτά τα πρότυπα προστέθηκαν 10 ml οξειδίου του λανθανίου με συγκέντρωση 10.000 ppm και αραιώθηκαν μέχρι τα 100 ml. Στη συνέχεια πάρθηκε 5 ml από το κάθε δείγμα και αφού προστέθηκαν 5 ml οξειδίου του λανθανίου, τα διαλύματα αραιώθηκαν μέχρι τα 50 ml.

- ο Προσδιορισμός Mn: Για τον προσδιορισμό του μαγγανίου κατασκευάστηκαν τρία πρότυπα (standards) διαλύματα με συγκεντρώσεις 0,5, 1 και 1,5 ppm αντίστοιχα. Προστέθηκαν σε κάθε ένα από αυτά 10 ml χλωριούχου ασβεστίου (1M) και αραιώθηκαν στα 100 ml. Στη συνέχεια πάρθηκαν 5 ml από το κάθε δείγμα και προστέθηκε 5 ml χλωριούχου ασβεστίου ( $\text{CaCl}_2$ ) (1M).

- ο Προσδιορισμός Fe: Για τον προσδιορισμό του σιδήρου κατασκευάστηκαν τρία πρότυπα (standards) διαλύματα με συγκεντρώσεις 1, 3 και 6 ppm αντίστοιχα. Προστέθηκαν σε κάθε ένα

από αυτά 10 ml χλωριούχου ασβεστίου (1M) και αραιώθηκαν στα 100 ml. Στη συνέχεια πάρθηκαν 5 ml από το κάθε δείγμα, προστέθηκαν 5 ml χλωριούχου ασβεστίου ( $\text{CaCl}_2$ ) (1M) και ακολούθησε αρραίωση μέχρι τα 50 ml.

- ο Προσδιορισμός Al: Για τον προσδιορισμό του αργιλίου κατασκευάστηκαν τρία πρότυπα (standards) διαλύματα με συγκεντρώσεις 5, 10 και 30 ppm αντίστοιχα. Προστέθηκαν σε κάθε ένα από αυτά 10 ml οξειδίου του λανθανίου και αραιώθηκαν στα 100 ml. Στη συνέχεια πάρθηκε 5 ml από το κάθε δείγμα, προστέθηκαν 5 ml οξειδίου του λανθανίου και ακολούθησε αρραίωση μέχρι τα 50 ml.

- ο Προσδιορισμός Si: Για τον προσδιορισμό του πυριτίου κατασκευάστηκαν τρία πρότυπα (standards) διαλύματα με συγκεντρώσεις 5, 10 και 30 ppm αντίστοιχα. Προστέθηκαν σε κάθε ένα από αυτά 10 ml οξειδίου του λανθανίου και αραιώθηκαν μέχρι τα 100 ml. Στη συνέχεια πάρθηκε 5 ml από το κάθε δείγμα, προστέθηκαν 5 ml οξειδίου του λανθανίου και ακολούθησε αρραίωση μέχρι τα 50 ml.

Τέλος οι ογκομετρικές φιάλες με τα διαλύματα οδηγήθηκαν στη συσκευή ατομικής απορρόφησης με φλόγα για το ποσοτικό προσδιορισμό των παραπάνω στοιχείων.

**A)** Για τον προσδιορισμό του φορτίου κρυσταλλικής δομής του σμεκτίτη ακολουθήθηκε η παρακάτω μεθοδολογία:

- Τα αρχικά δείγματα λειοτριβήθηκαν με γουδί από αχάτη.
- Τοποθετήθηκαν 10 γραμμάρια δείγματος και 100 ml απιονισμένου νερού σε ποτήρι ζέσεως των 250 ml στη συνέχεια έγινε διασπορά των αιωρημάτων, τα οποία αφέθηκαν για μια ώρα.
- Στη συνέχεια προστέθηκαν επιπλέον 100 ml απιονισμένου νερού, ακολούθησε διασπορά και αφέθηκαν για μιάμιση ώρα.
- Ελήφθησαν με σιφώνιο των 25 ml αιωρήματος από τα ανώτερα 2 cm κάθε δείγματος και τοποθετήθηκαν σε ισάριθμους πλαστικούς σωλήνες φυγοκέντρησης. Ακολούθησε φυγοκέντρωση για έξι περίπου λεπτά έτσι ώστε να επιτευχθεί απομάκρυνση του νερού και συγκέντρωση του αργλικού κλάσματος.
- Ακολούθησε κορεσμός των αργλικών κλασμάτων με χλωριούχο κάλιο (KCl) (1M) και πλύσιμο πέντε φορές αυτών με στόχο την απομάκρυνση των ελεύθερων ιόντων χλωρίου και καλίου.
- Τοποθετήθηκαν τα υλικά πάντα τα σε μορφή αιωρήματος σε γυάλινους δειγματοφορείς για παρασκευή προσανατολισμένων δειγμάτων και αφέθηκαν να ξηρανθούν σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.
- Τα προσανατολισμένα δείγματα κορέστηκαν από ατμούς αιθυλενογλυκόλης σε θερμοκρασία 60°C για 16 ώρες.
- Ακολούθησε ορυκτολογική ανάλυση των προσανατολισμένων δειγμάτων με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων – X (XRD).

**Β)** Για την διάκριση μεταξύ του τετραεδρικού και του οκταεδρικού φορτίου ακολουθήθηκε η διαδικασία γνωστή ως Green Kelly, ως εξής:

- Επιλέχθηκαν δείγματα από αντιπροσωπευτικές κατακόρυφες - οριζόντιες τομές των δύο προφίλ μπεντονίτη και λειοτριβήθηκαν με γουδί από αχάτη.
- Αποχωρίστηκε το αργιλικό κλάσμα όπως αυτό περιγράφηκε προηγουμένως.
- Έγινε κορεσμός του αργιλικού κλάσματος με χλωριούχο λίθιο (LiCl) (1M) και πλύσιμο με στόχο την απομάκρυνση των ελεύθερων ιόντων χλωρίου και λιθίου.
- Τα αργιλικά κλάσματα ξηράνθηκαν στους 60°C για μια μέρα.
- Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο φούρνο στους 300°C για 24 ώρες.
- Ακολούθησε διασπορά των υλικών και τοποθέτηση των αιωρημάτων σε γυάλινους δειγματοφορείς για να κατασκευαστούν προσανατολισμένα δείγματα.
- Στη συνέχεια έγινε κορεσμός αυτών από ατμούς γλυκερόλης σε θερμοκρασία 60°C για 16 ώρες.
- Ακολούθησε ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων - X (XRD).
- Τέλος προσδιορίστηκε το φορτίο τετραεδρικής και οκταεδρικής στιβάδας με τη βοήθεια του λογισμικού προγράμματος Eva.

**A)** Για τις μετρήσεις της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των δειγμάτων μπεντονίτη ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα:

- Ξήρανση επιλεγμένων δειγμάτων μπεντονίτη.
- Τοποθέτηση 10 – 100 mg δείγματος σε σωλήνα φυγοκέντρου.
- Πρόσθεση 10 ml οξικού νατρίου, στη συνέχεια ανάδευση και άφραση εν ηρεμία για δέκα λεπτά περίπου και τέλος φυγοκέντρωση. Η ίδια διαδικασία ακολουθείται για άλλες τρεις φορές.
- Έπεται πλύσιμο των δειγμάτων πέντε φορές με μεθανόλη.
- Εν συνεχεία προστίθενται 10 ml οξικού αμμωνίου ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) (1M) σε κάθε ένα από τα δείγματα, για τέσσερις φορές. Τα αιωρήματα που προκύπτουν από τις φυγοκεντρήσεις φυλάσσονται σε ογκομετρικές φιάλες των 100 ml.
- Τέλος κατασκευάζονται τρία πρότυπα διαλύματα με συγκέντρωση 0.5, 1 και 3 ppm  $\text{Na}^+$  και γίνεται η χημική ανάλυση με Φλογοφωτόμετρο για τον προσδιορισμό του ανταλλάξιμου  $\text{Na}^+$ .

Για τη μέτρηση της ελεύθερης διόγκωσης ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- Τοποθέτηση των δειγμάτων σε πορσελάνες και έπειτα σε ξηραντήρα για την απομάκρυνση της υγρασίας στους  $105^\circ \text{C}$  για 24 h.
- Λειοτρίβηση σε πλανητικό σφαιρόμυλο έτσι ώστε η κοκκομετρία τους να είναι  $\leq 63 \mu\text{m}$ .
- Από το κάθε δείγμα ελήφθη ποσότητα 17.5 gr περίπου που χωρίστηκε σε 7 τμήματα (2,5 gr το κάθε τμήμα).
- Τα 7 τμήματα τοποθετήθηκαν σε 7 ύαλους ωρολογίου και σε κάθε ύαλο προστέθηκε 1-6%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
- Σε κάθε μια από τις ύαλους προστέθηκαν 5 ml νερού με ταυτόχρονη ανάδευση ώστε το μείγμα να γίνει όσο το δυνατό περισσότερο ομοιογενές.
- Αφέθησαν 24 h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για να επιτευχθεί ενεργοποίηση των μπεντονιτών.
- Έπειτα τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους  $105^\circ \text{C}$  για 3 h για να απομακρυνθεί η υγρασία.

- Ακολούθησε λειοτριβήση σε γουδί από αχάτη.
- Κάθε ένα από τα δείγματα χωρίστηκε σε δέκα μέρη περίπου και προστέθηκε σε ογκομετρικό κύλινδρο των 100 ml που περιείχε 100 ml απιονισμένου νερού.
- Τα δείγματα παρέμειναν στους ογκομετρικούς κυλίνδρους για 24 h και ύστερα μετρήθηκε η διόγκωσή τους.

**Β)** Τα δείγματα που προορίζονταν για τον υπολογισμό του ορίου υδαρότητας με τις πειραματικές τεχνικές Casagrande και Κώνου, προετοιμάστηκαν ως εξής:

- Ενεργοποιήθηκαν με ποσότητα  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  που αντιστοιχεί στη μέγιστη διόγκωση, όπως προέκυψε από τις δοκιμές διόγκωσης.
- Προστέθηκαν 450 ml νερού ώστε να γίνει ανάδευση του μίγματος.
- Αφέθησαν 24 h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για να επιτευχθεί ομογενοποίηση των δειγμάτων.
- Έπειτα τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους  $105^\circ \text{C}$  για αρκετές ώρες για να απομακρυνθεί η υγρασία.
- Εν συνεχεία λειοτριβήθηκαν σε πλανητικό σφαιρόμυλο σε κοκκομετρία  $\leq 75 \mu\text{m}$ .
- Προστέθηκε μια ποσότητα νερού (500 ml περίπου) σε κάθε ένα από αυτά τα δείγματα και έγινε ανάδευση αυτών μέσα σε μια λεκάνη. Αμέσως μετά καλύφθηκαν με μεμβράνη και αφέθησαν 24 h έτσι ώστε να επιτευχθεί ομογενοποίηση.
- Ακολούθησε λήψη ποσότητας για την εφαρμογή της μεθόδου Casagrande και λήψη άλλης ποσότητας για τη μέθοδο του Κώνου.

Αναλυτικά για τις πειραματικές τεχνικές προσδιορισμού του ορίου υδαρότητας ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα:

**Μέθοδος Casagrande:**

- Λήψη 50 – 55 gr περίπου δείγματος από την πλαστική μάζα που προέκυψε όπως περιγράφεται παραπάνω.
- Τοποθέτησή τους σε στρώση μέγιστου βάθους 1 cm (στο σημείο επαφής κυπέλλου βάσης), μέσα στο κύπελλο της συσκευής με προσοχή για αποφυγή εγκλεισμού φυσαλίδων αέρος μέσα στη μάζα του. Με το όργανο χάραξης διαχωρίζεται το δείγμα σε δύο τμήματα με βάθος 1 cm και πλάτος χαραγής 2 mm.
- Στη συνέχεια περιστρέφεται ο στρόφαλος της συσκευής με συχνότητα 2 κτύπους ανά δευτερόλεπτο χωρίς να συγκρατείται η βάση με τα χέρια μέχρι που τα χείλη της χαραγής στη βάση να έρθουν σε επαφή κατά 12,5 mm περίπου σε μήκος. Ταυτόχρονα καταγράφεται ο αριθμός των κτύπων μέχρι τη συνένωση των δύο τμημάτων.
- Μετά τη συνένωση λαμβάνεται δείγμα που τοποθετείται σε κάψα και εν συνεχεία σε ξηραντήριο.
- Έπειτα πραγματοποιήθηκαν 4 δοκιμές και μετρήσεις με τη συγκεκριμένη πειραματική τεχνική, για το κάθε επιλεγμένο δείγμα.

Για να είναι αποδεκτές οι δοκιμές πρέπει ο αριθμός των κτύπων να μην ξεπερνά τους 50. Επίσης, ο αριθμός των κτύπων των δύο πρώτων δοκιμών πρέπει να είναι μικρότερος από 25 και ο αριθμός των κτύπων των δύο επόμενων πάνω από 25. Ακολουθώντας, αφού καταγραφούν 4 διαφορετικές υγρασίες που αντιστοιχούν σε 4 διαφορετικούς αριθμούς κτύπων κατασκευάζεται ένα διάγραμμα x-y. Στον άξονα x τοποθετούνται οι δεκαδικοί λογάριθμοι των 4 τιμών κτύπων και στον άξονα y οι αντίστοιχες υγρασίες. Το **όριο υδαρότητας** υπολογίζεται από το διάγραμμα και είναι η % υγρασία που αντιστοιχεί στο log25 των κτύπων.

#### **Μέθοδος Κώνου:**

- Λήψη 90 – 95 gr περίπου δείγματος από την πλαστική μάζα που προέκυψε όπως περιγράφεται παραπάνω.
- Τοποθέτηση του δείγματος στο μεταλλικό κύπελλο της συσκευής μέχρι να καλυφθεί τελείως με προσοχή για αποφυγή εγκλεισμού φυσαλίδων αέρος μέσα στη μάζα του.
- Έπειτα το κύπελλο τοποθετείται στη βάση της συσκευής.
- Στη συνέχεια μετακινείται ο κώνος έως ότου έρθει σ' επαφή στο πάνω μέρος του ποτηριού έτσι ώστε να υπάρχει μέγιστη απόσταση 1 mm μεταξύ του κώνου και του ποτηριού, το οποίο είναι γεμάτο με ενεργοποιημένο δείγμα.
- Μηδενίζεται το πενετόμετρο και με το πάτημα ενός κουμπιού ενεργοποιείται η πτώση του κώνου και εν συνεχεία η διείσδυσή του στο υλικό ενώ ταυτόχρονα καταγράφονται στο πενετόμετρο τα mm που διείσδυσε ο κώνος στο κύπελλο.
- Στη συνέχεια γίνονται 4 δοκιμές και μετρήσεις για το κάθε δείγμα.

Για να είναι αποδεκτές οι δοκιμές της συγκεκριμένης τεχνικής θα πρέπει καταρχήν το βάθος διείσδυσης να μην ξεπερνάει τα 40 mm. Το ιδανικότερο είναι το βάθος διείσδυσης των δύο πρώτων δοκιμών να είναι λιγότερο από 20 mm και το βάθος διείσδυσης των δύο επόμενων να είναι μεγαλύτερο από 20 mm. Αφού υπάρξει καταγραφή 4 διαφορετικών υγρασιών, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, και καταγραφή 4 διαφορετικών βαθών διεισδύσεων που αντιστοιχούν στις υγρασίες κατασκευάζεται ένα διάγραμμα x-y. Στον άξονα x τοποθετούνται οι 4 τιμές βάθους διείσδυσης σε mm και στον άξονα y οι αντίστοιχες υγρασίες. Το **όριο υδαρότητας** υπολογίζεται από το διάγραμμα και είναι η % υγρασία που αντιστοιχεί στο βάθος διείσδυσης 20 mm.

Η προετοιμασία των δειγμάτων για τον προσδιορισμό της υδραυλικής αγωγιμότητας περιλαμβάνει τα εξής:

- Αρχικά απομακρύνθηκε η υγρασία από τα δείγματα στους 105°C για 24h.

- Ακολούθησε ενεργοποίηση ατών με ποσότητα  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  που αντιστοιχεί στη μέγιστη διόγκωση, όπως προέκυψε από τις δοκιμές διόγκωσης.
- Λειοτριβήθηκαν σε πλανητικό σφαιρόμυλο με κοκκομετρία  $\leq 1 \text{ mm}$ .
- Στη συνέχεια έγινε ενεργοποίηση των επιλεγμένων δειγμάτων μπεντονίτη με ποσότητα  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  που αντιστοιχεί στη μέγιστη διόγκωση, όπως προέκυψε από τις δοκιμές διόγκωσης.
- Αφέθησαν για 24 h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για να επιτευχθεί ομογενοποίηση των δειγμάτων.
- Έπειτα τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους  $105^\circ \text{C}$  για αρκετές ώρες, ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία.
- Εν συνεχεία λειοτριβήθηκαν σε πλανητικό σφαιρόμυλο.
- Μετά σε κάθε ένα από τα δείγματα προστέθηκε νερό που αντιστοιχεί στην υγρασία που υπολογίστηκε με βάση τις πειραματικές τεχνικές προσδιορισμού της υδαρότητας.
- Αφέθηκαν για 24 h σκεπασμένα με μεμβράνη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στο περατόμετρο – οιδήμετρο.
- Έγινε η στερεοποίηση τους κάτω από βάρος 200 – 250 gr για 24 h.
- Τέλος, έγινε ο υπολογισμός του συντελεστή υδραυλικής αγωγιμότητας από τη σχέση  $k=0.02304*((\alpha*L)/(A*t))*\log(h_1/h_2)$ , όπου:

$$h_1 = y_1 - h_0 \text{ (cm)}$$

$$h_2 = y_2 - h_0 \text{ (cm)}$$

$$t = t_2 - t_1 \text{ (s)}$$

L: ύψος δείγματος (cm)

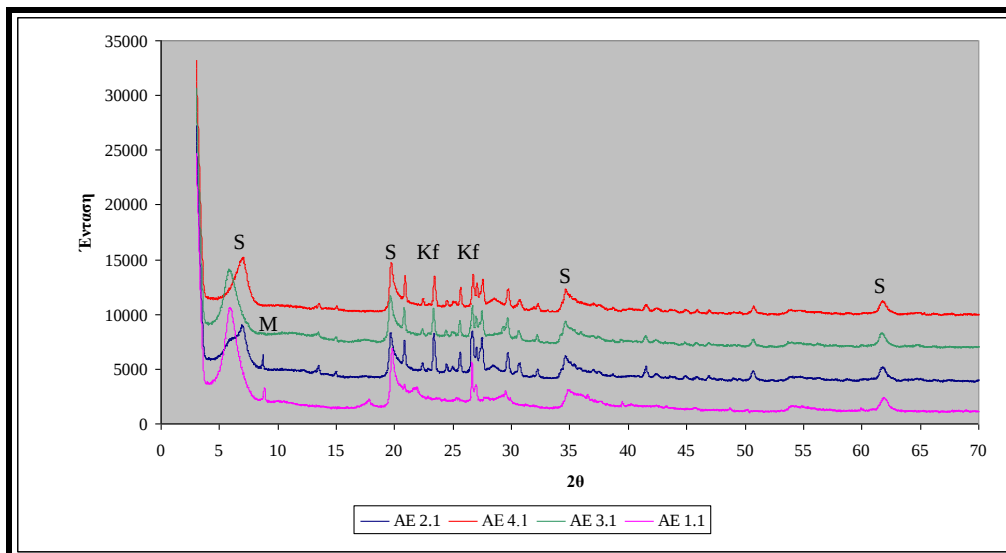
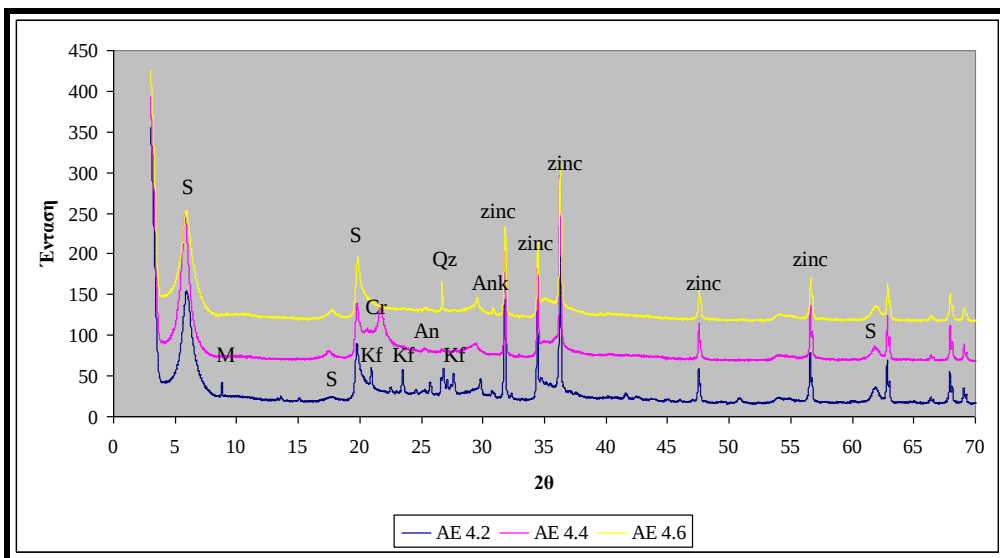
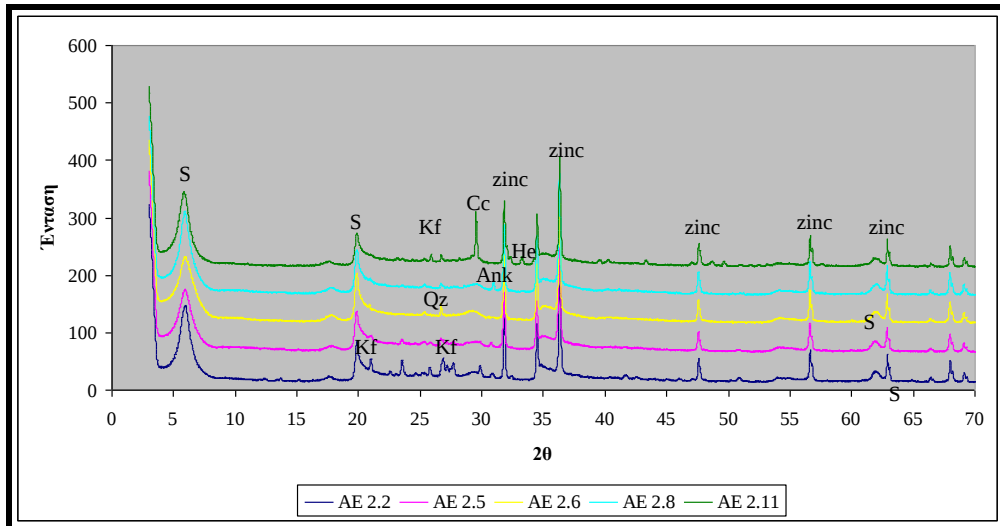
A: εμβαδόν διατομής του δείγματος ( $\text{cm}^2$ )

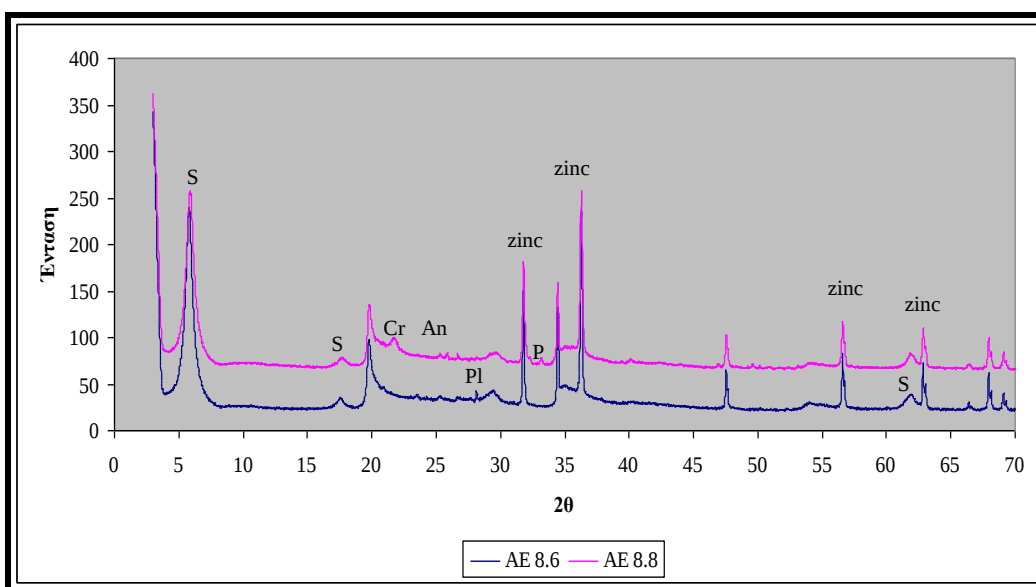
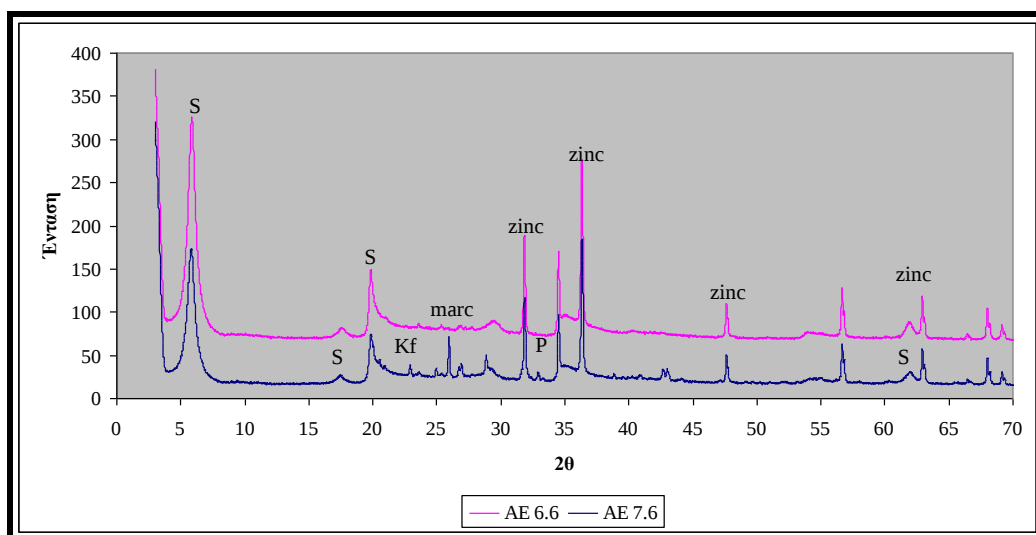
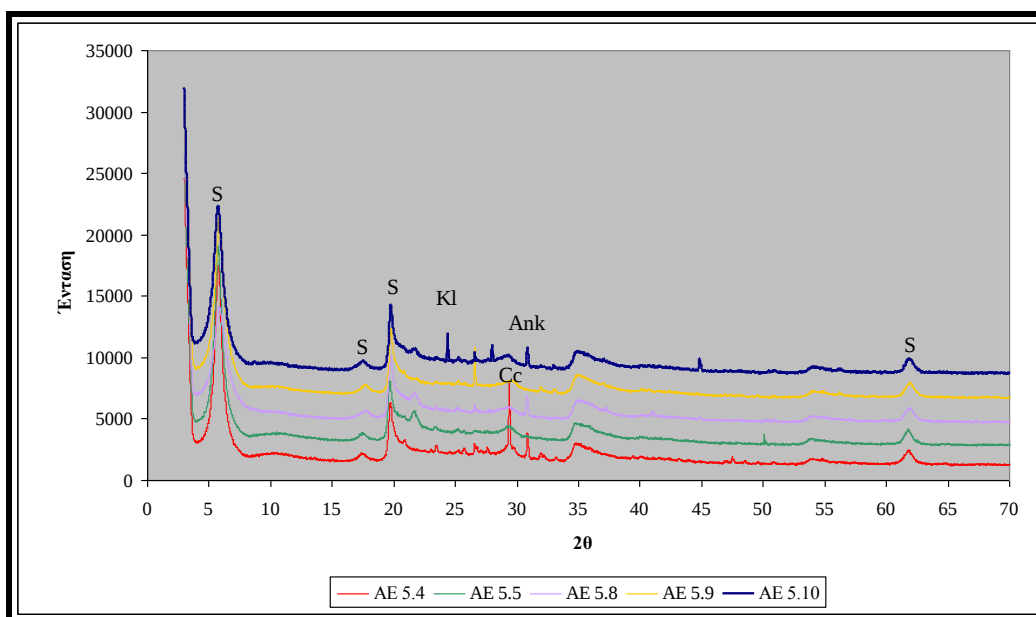
$\alpha$ : εμβαδόν διατομής της προχοϊδας ( $\text{cm}^2$ )

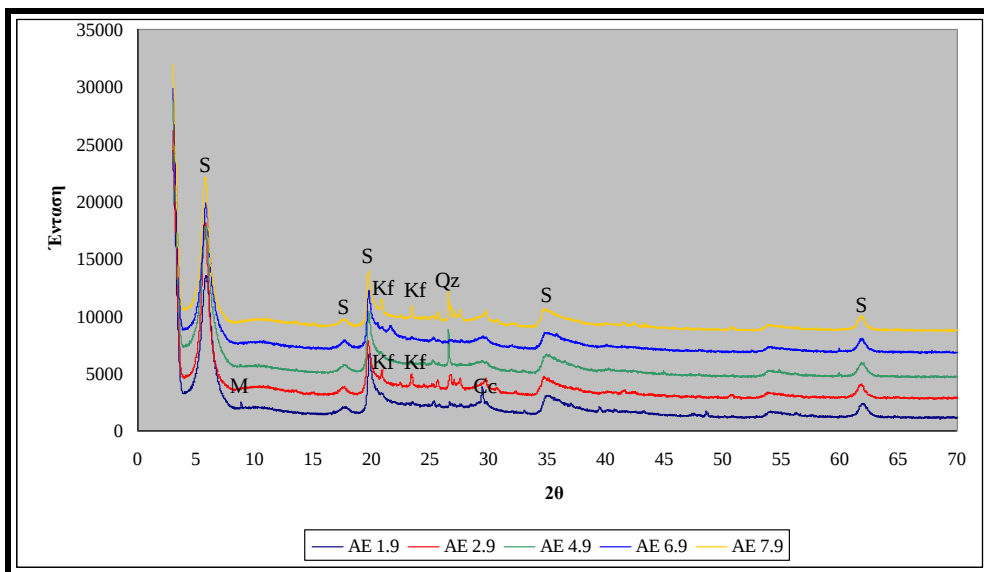
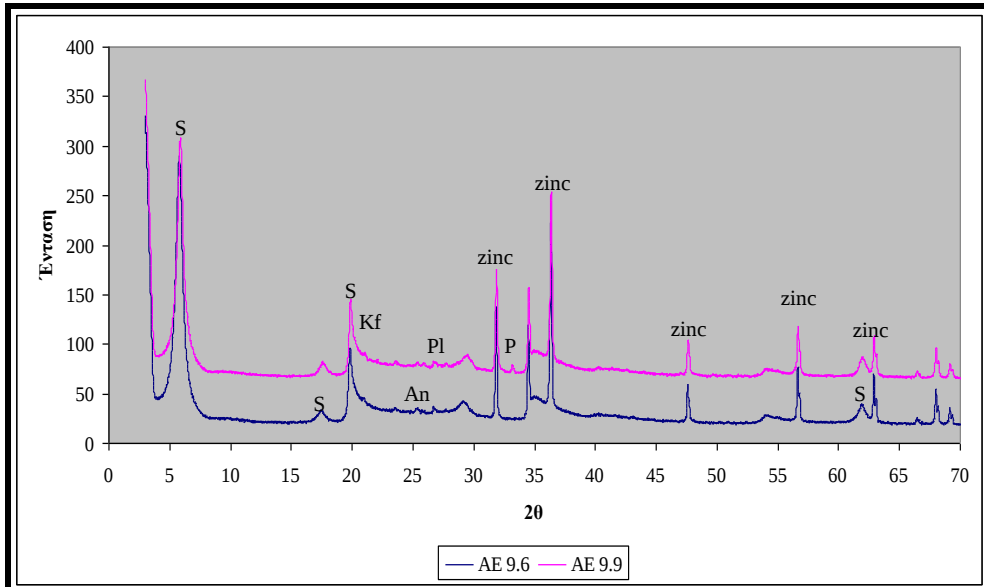
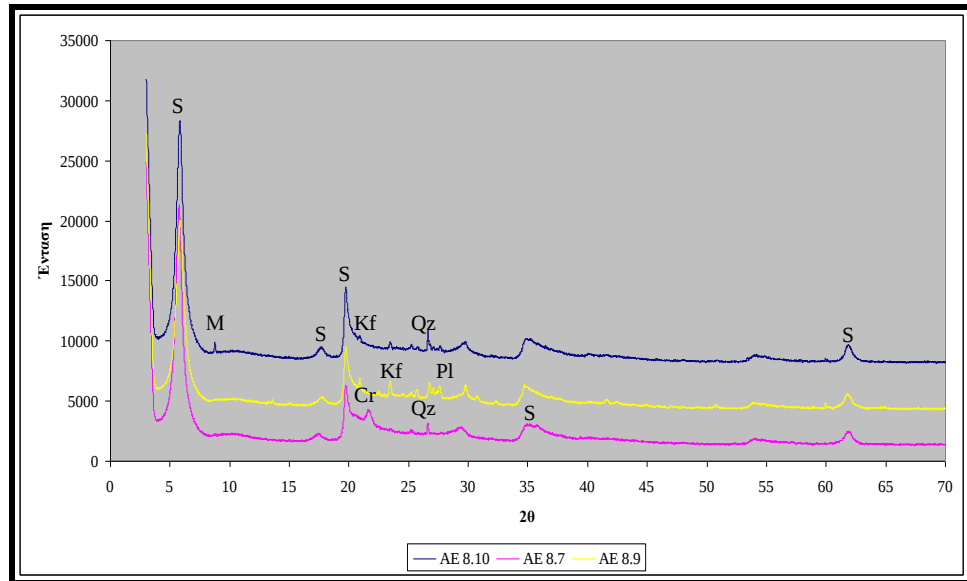
$h_0$ : ύψος της υπερχείλισης πάνω από δεδομένο επίπεδο

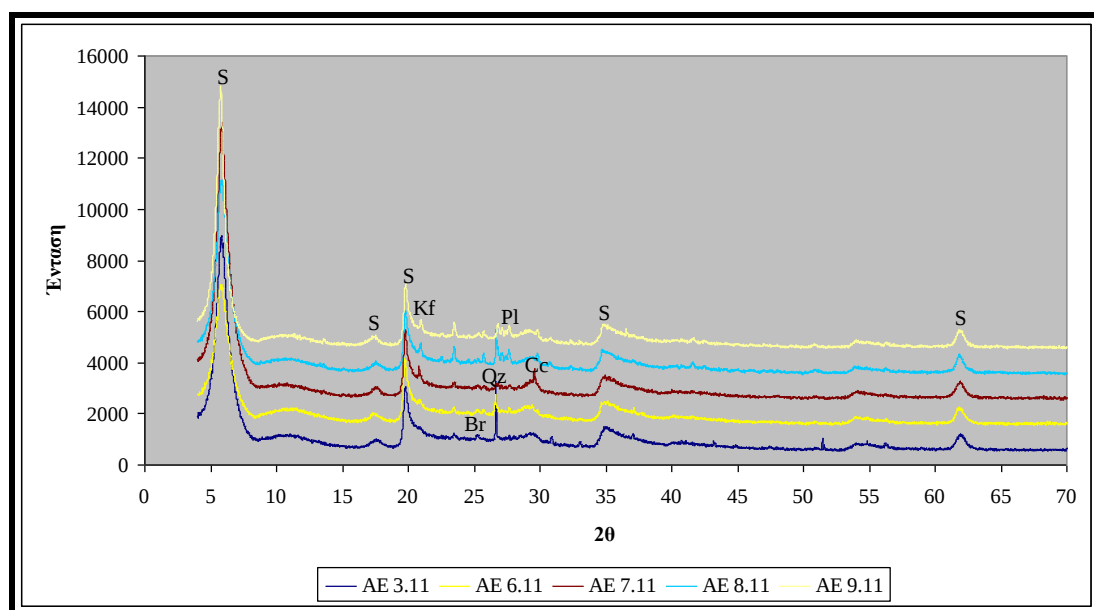
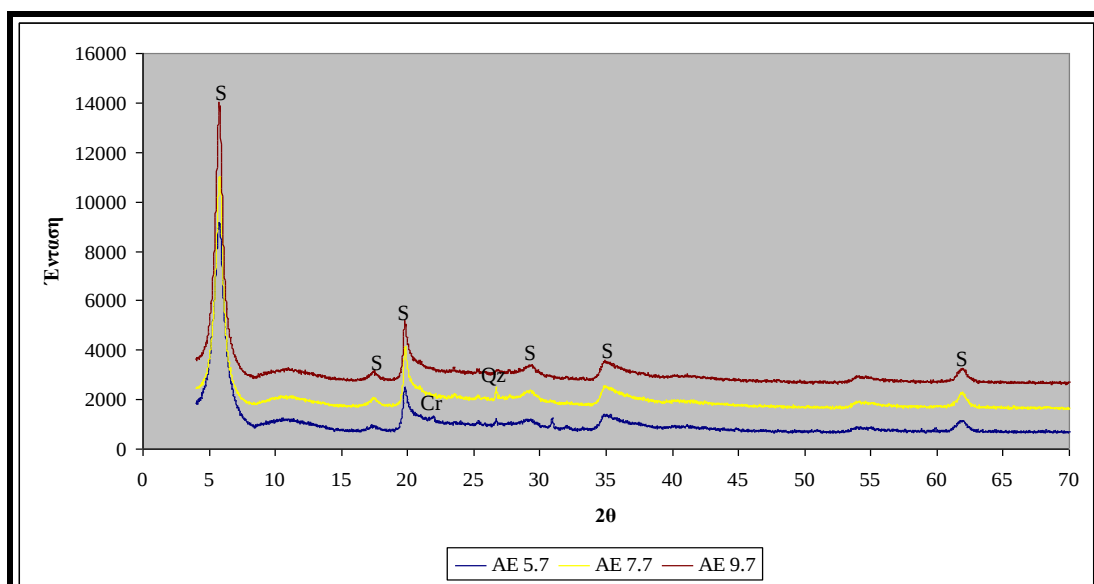
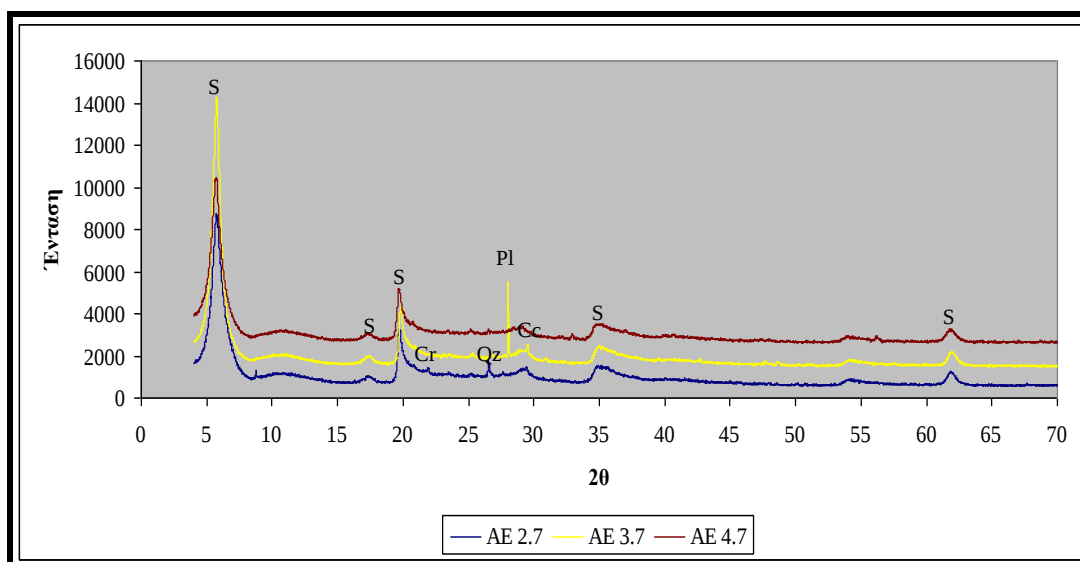
$y_1$ : ύψος της στάθμης της προχοϊδας πάνω από δεδομένο επίπεδο σε χρόνο  $t_1$

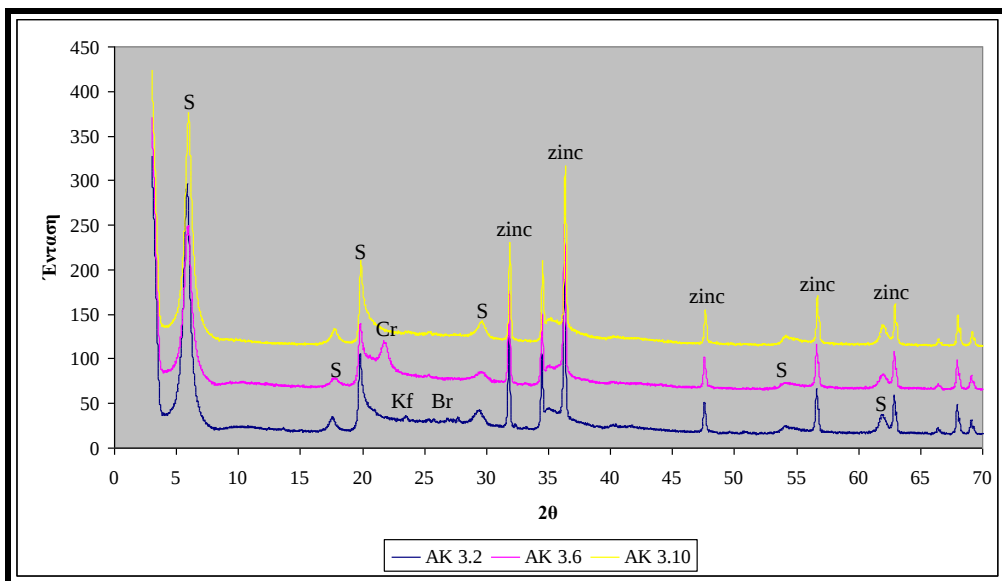
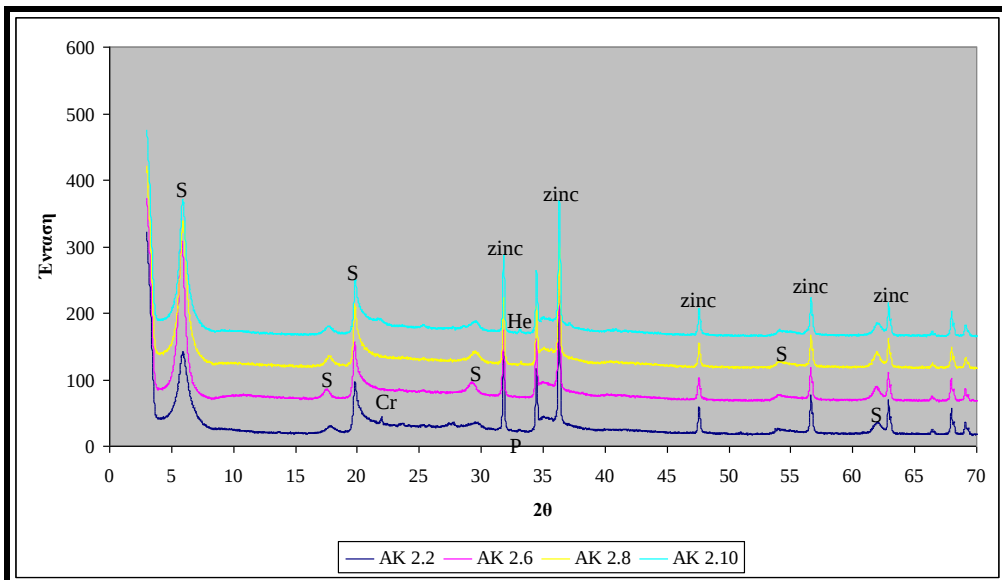
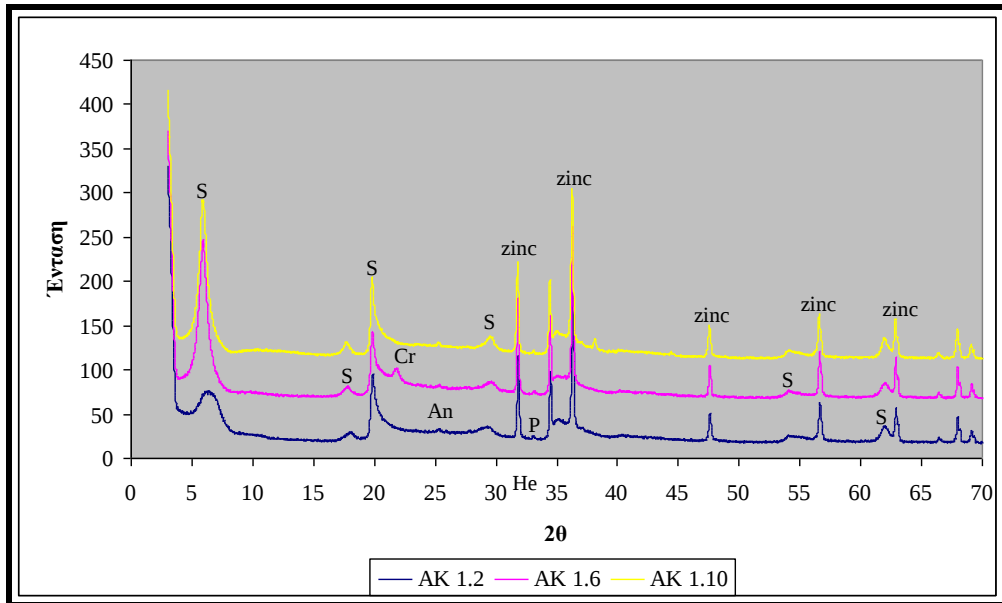
$y_2$ : ύψος της στάθμης της προχοϊδας πάνω από δεδομένο επίπεδο σε χρόνο  $t_2$

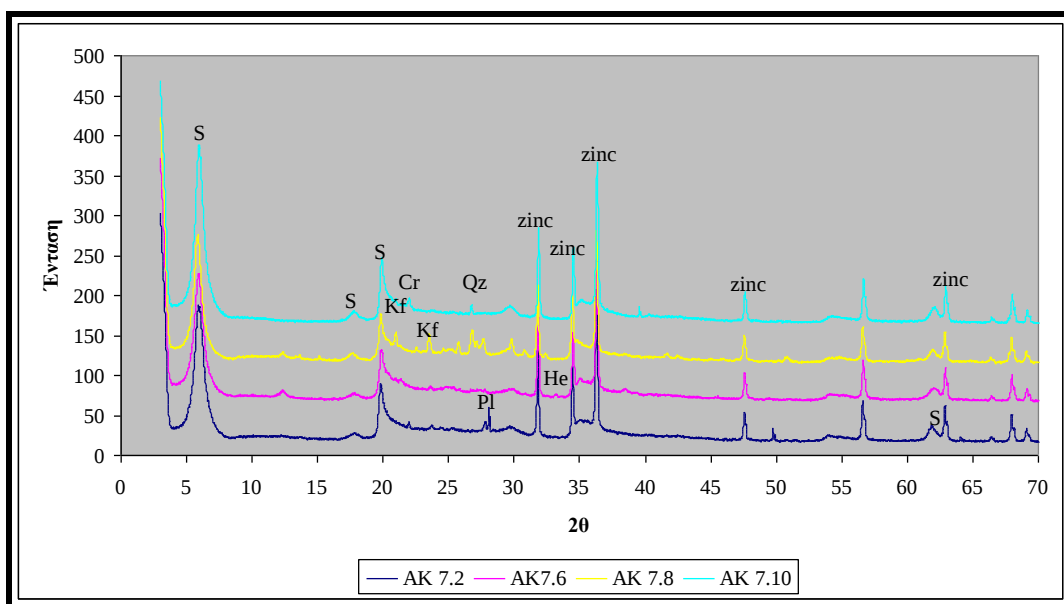
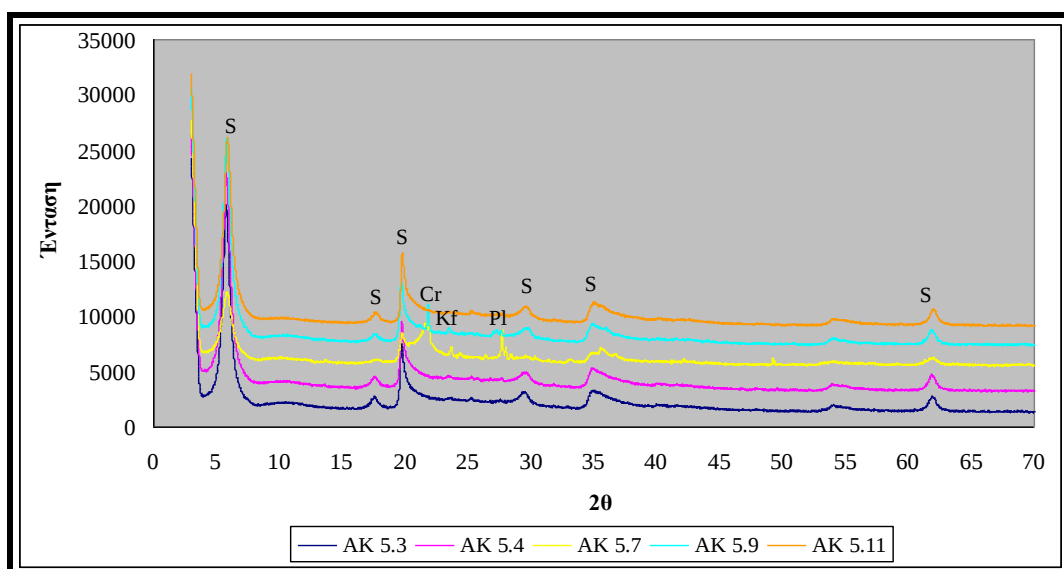
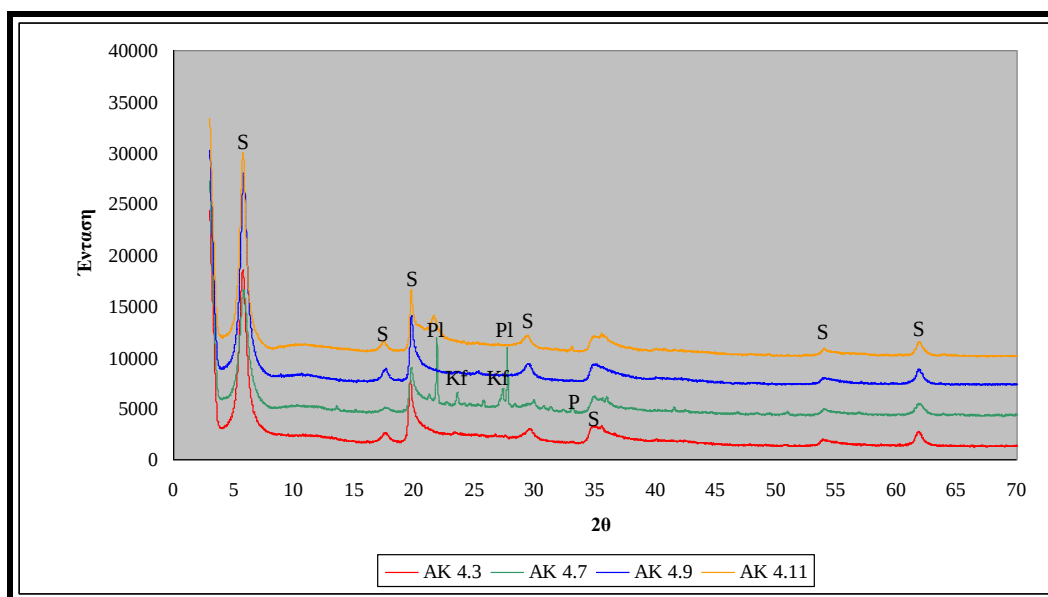


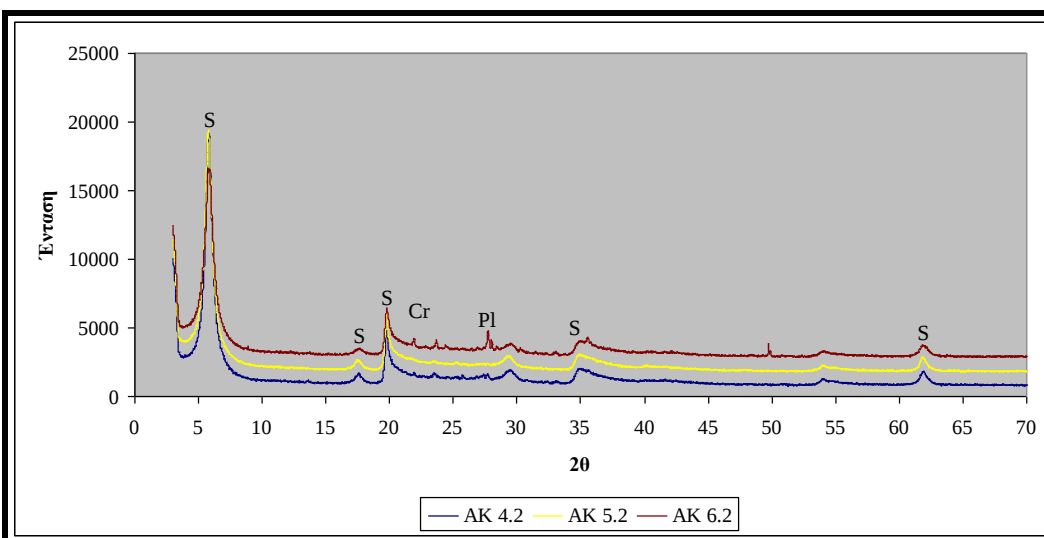
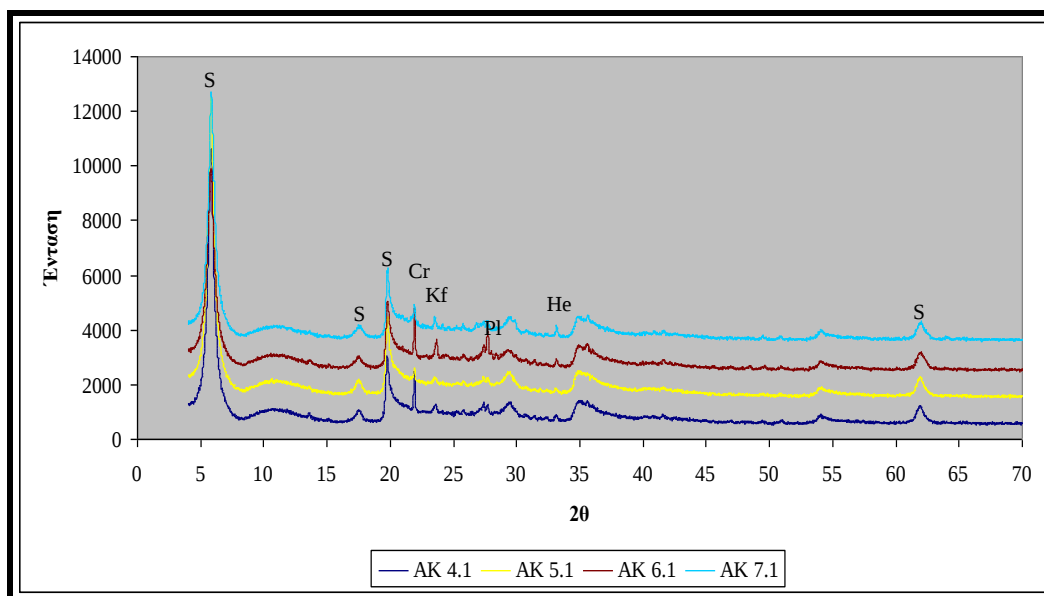
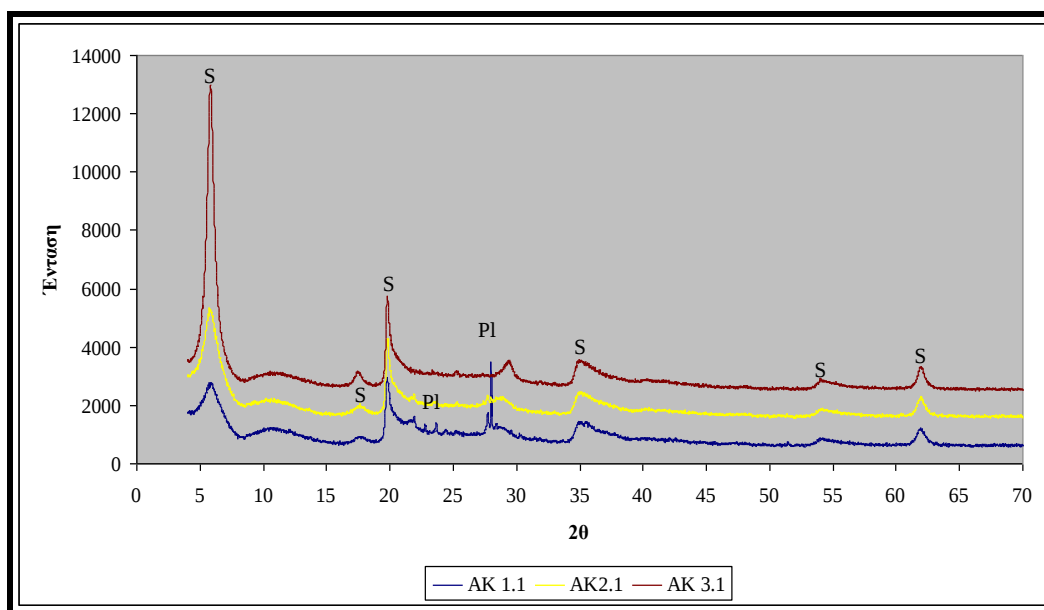


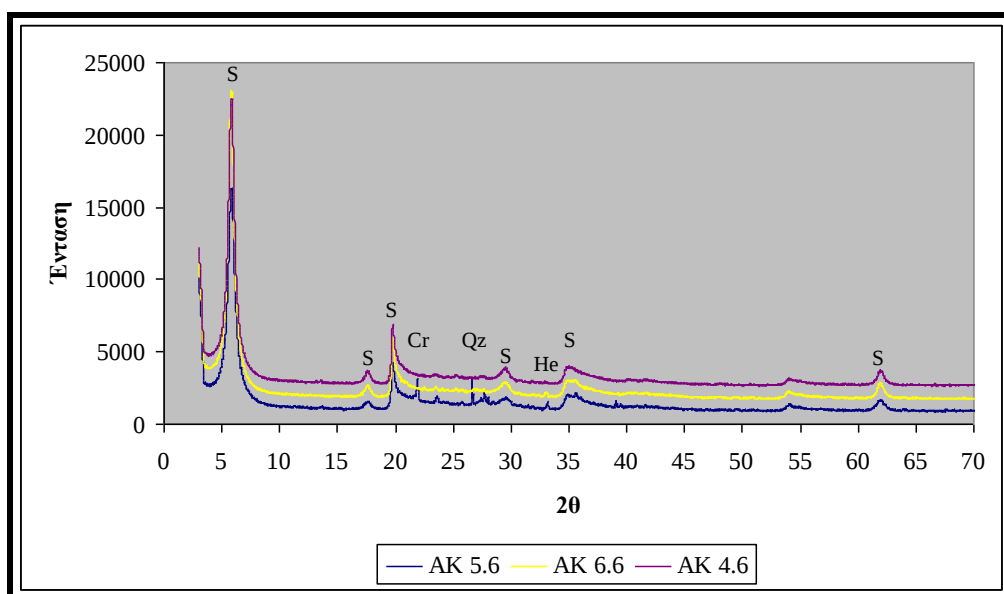
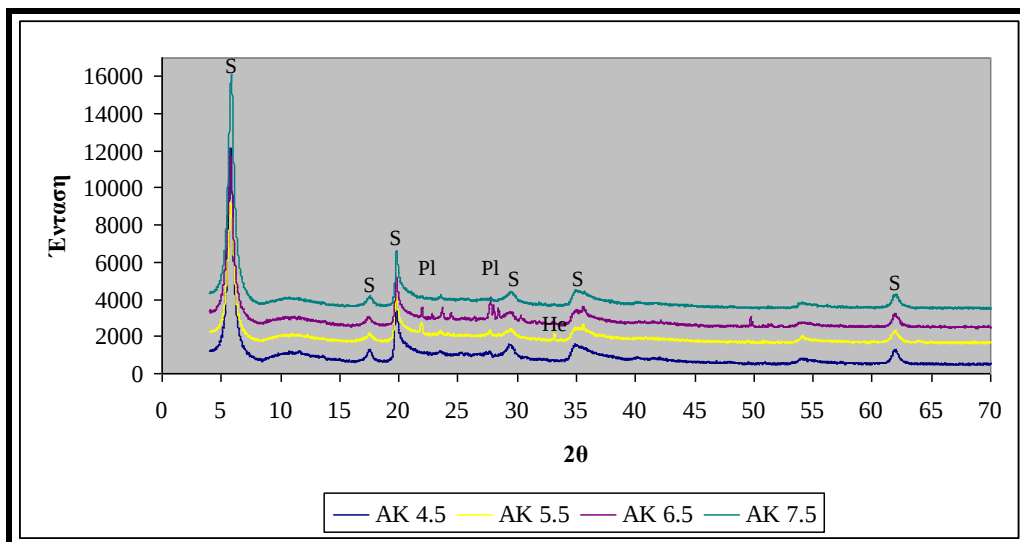
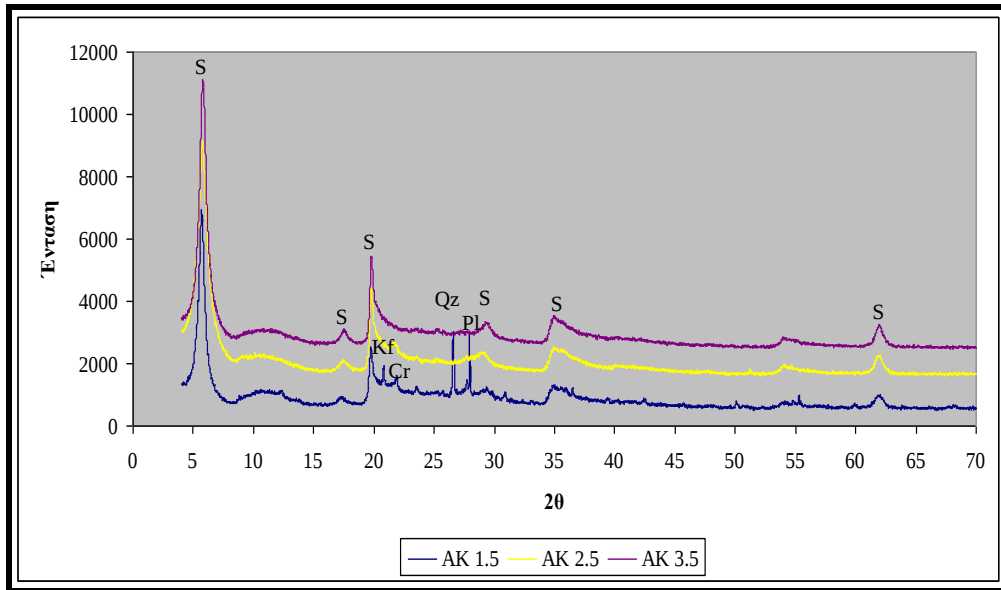


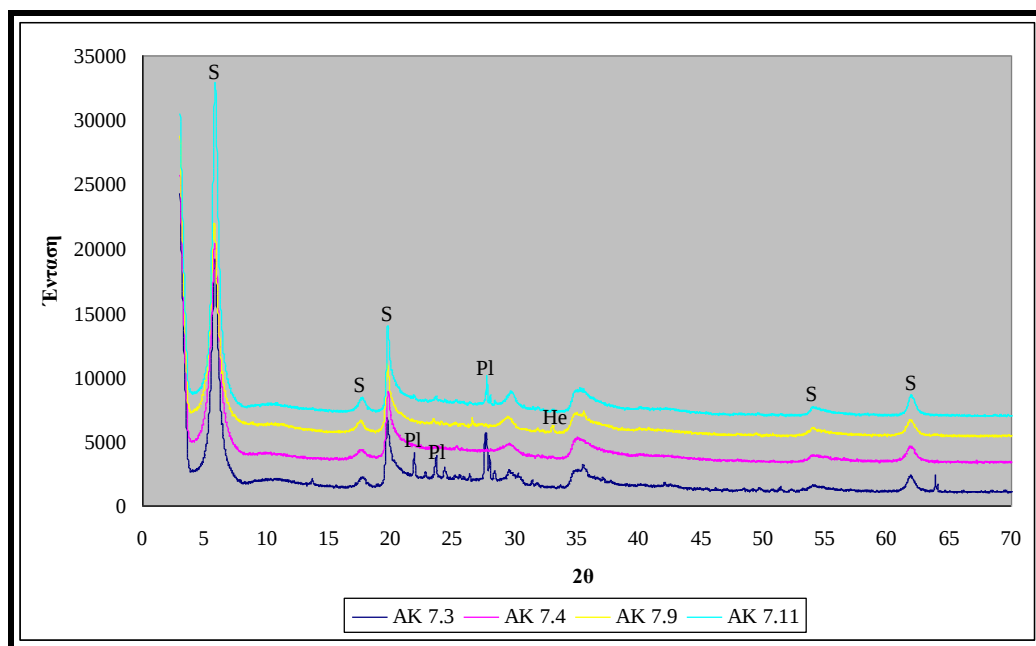
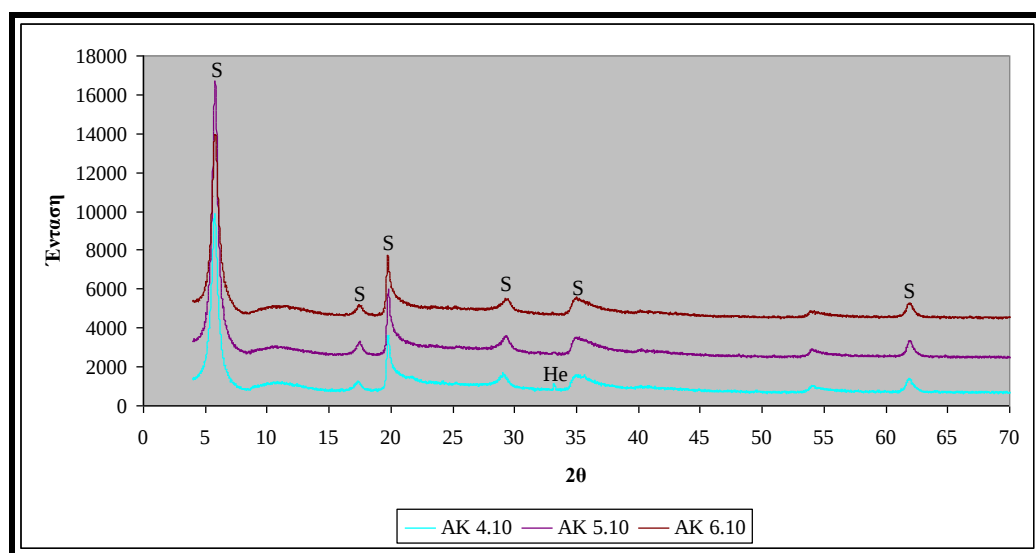
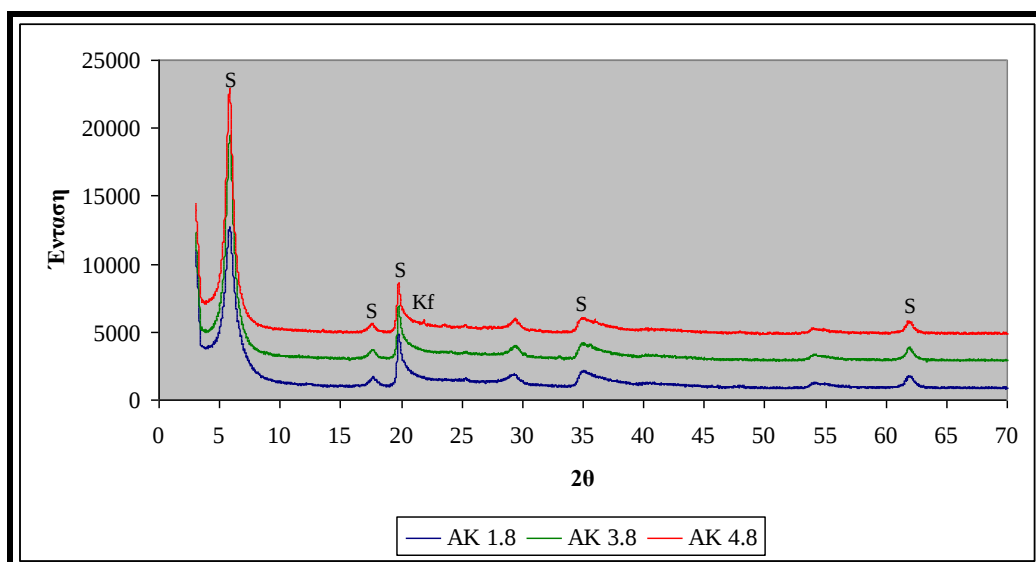




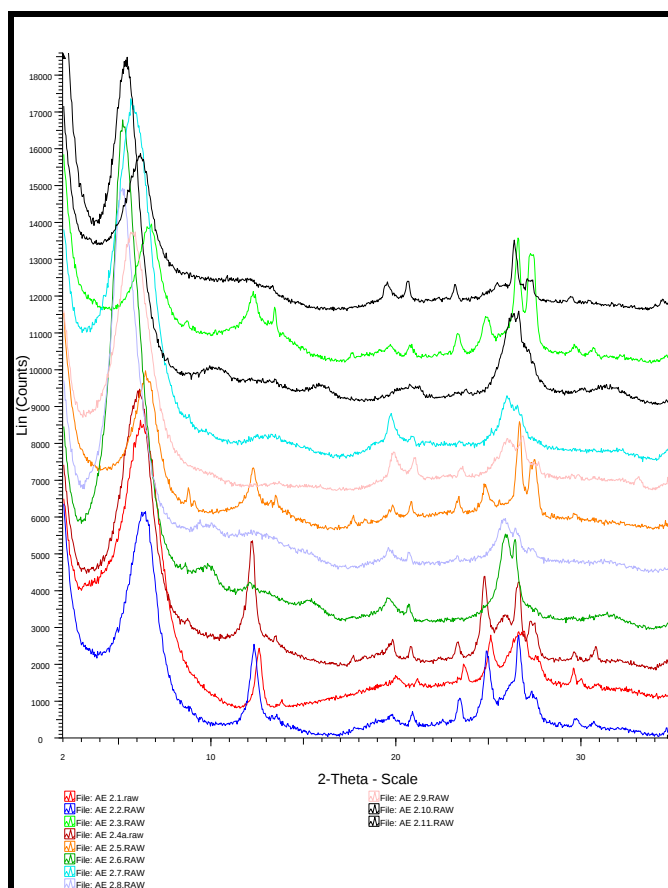
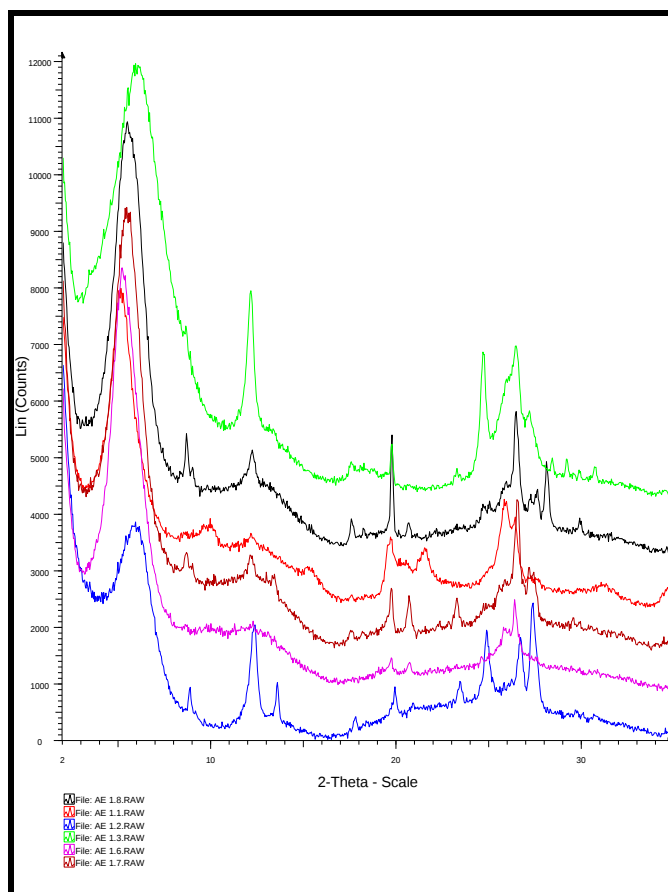


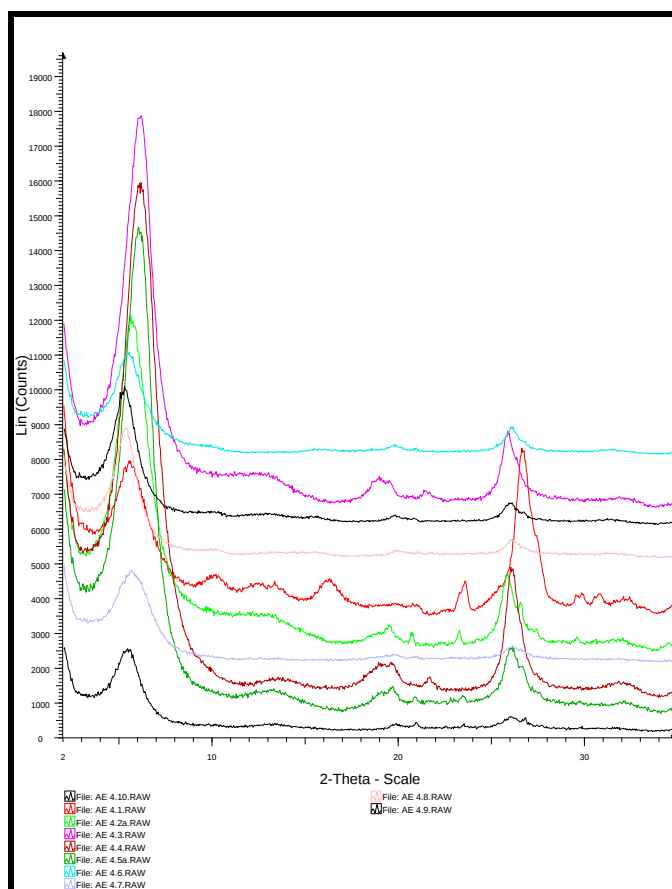
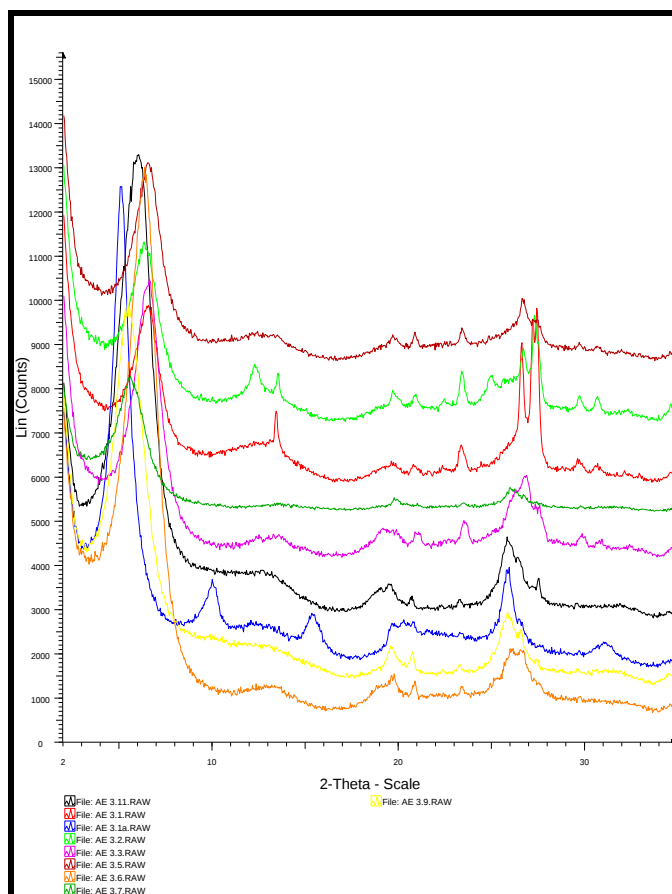


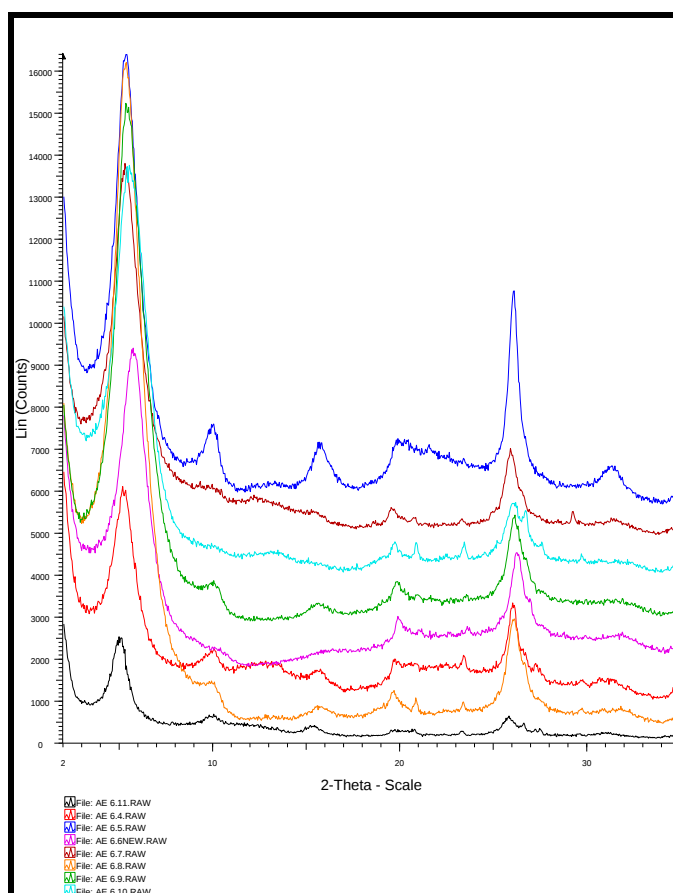
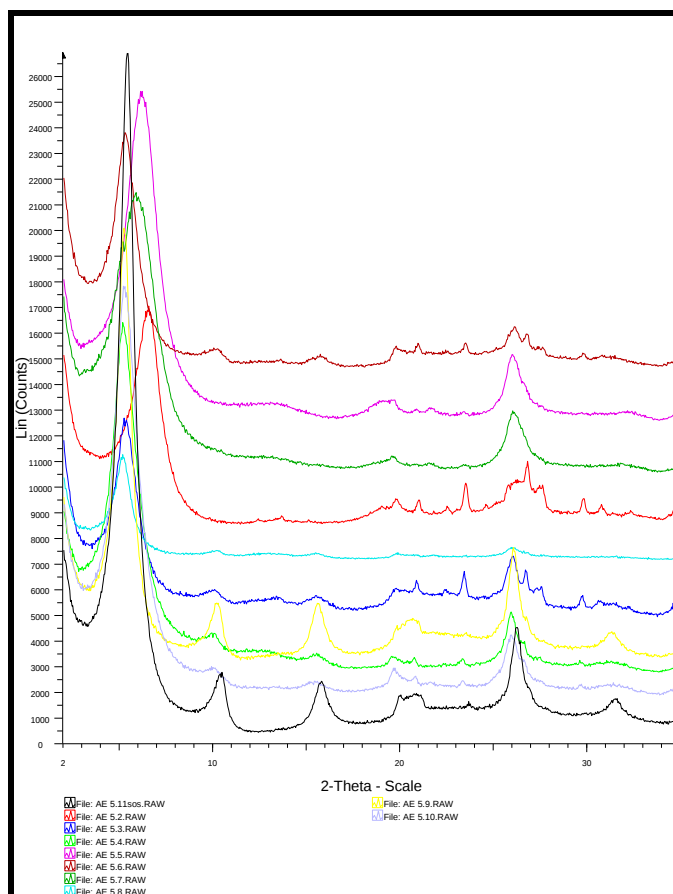


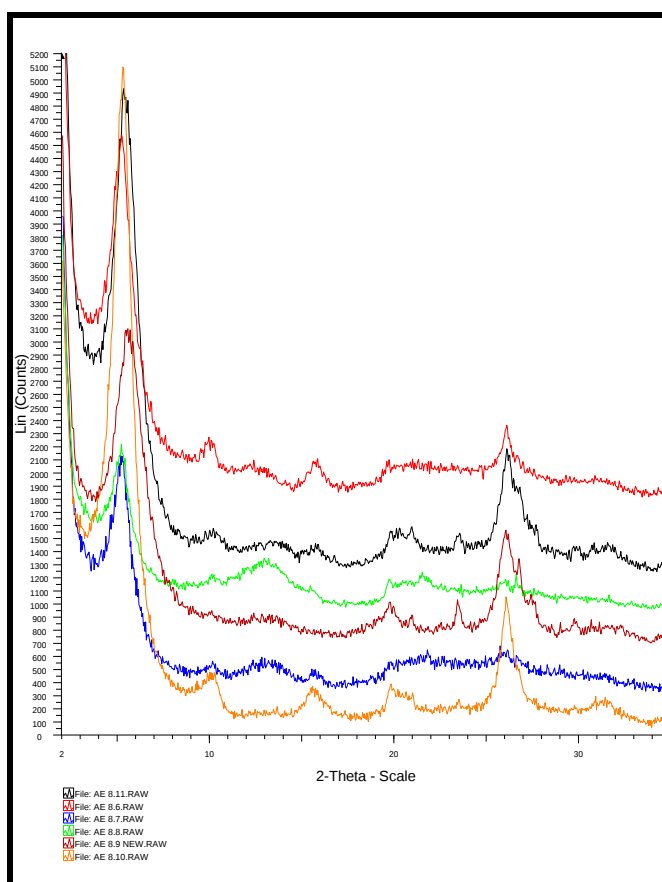
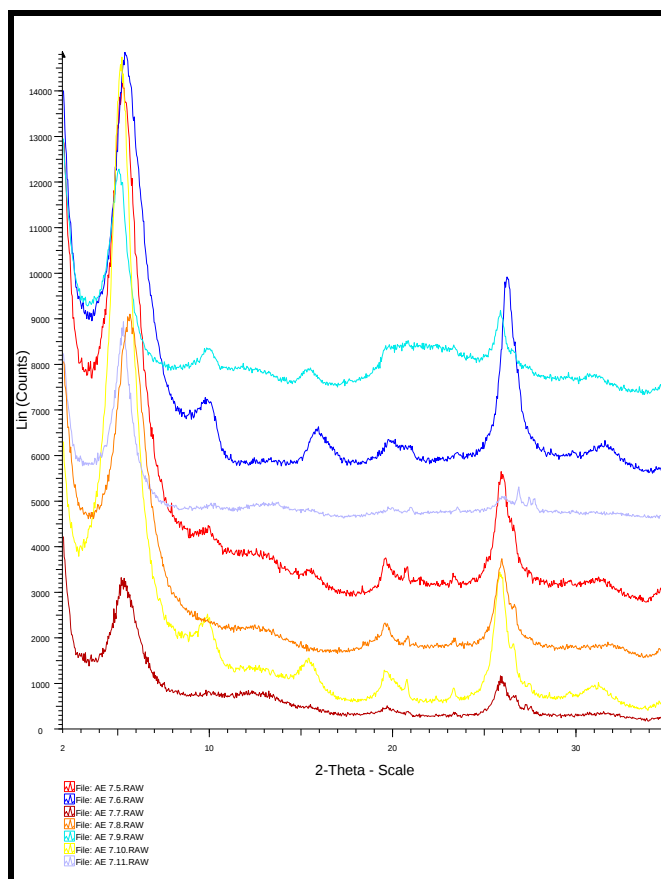


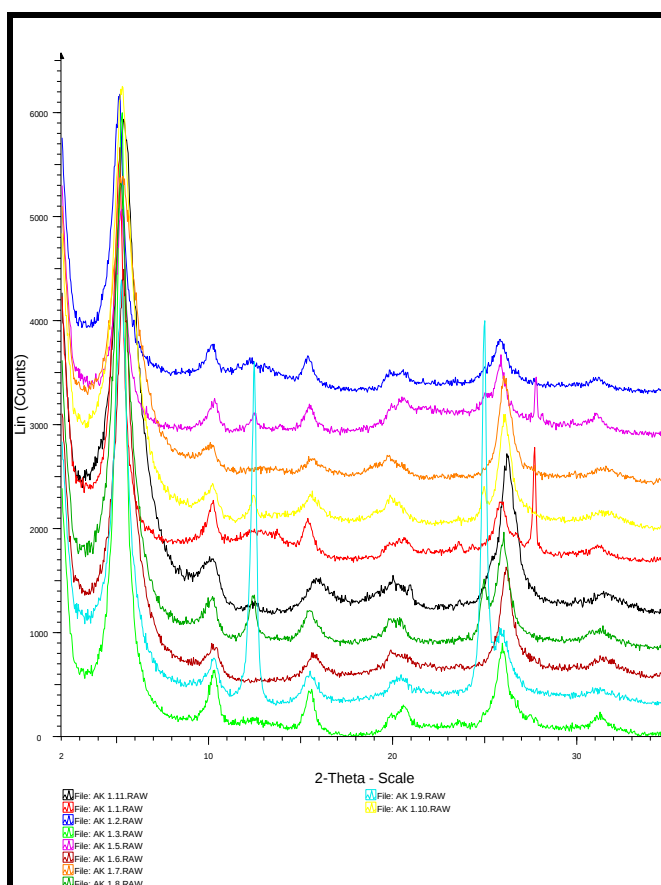
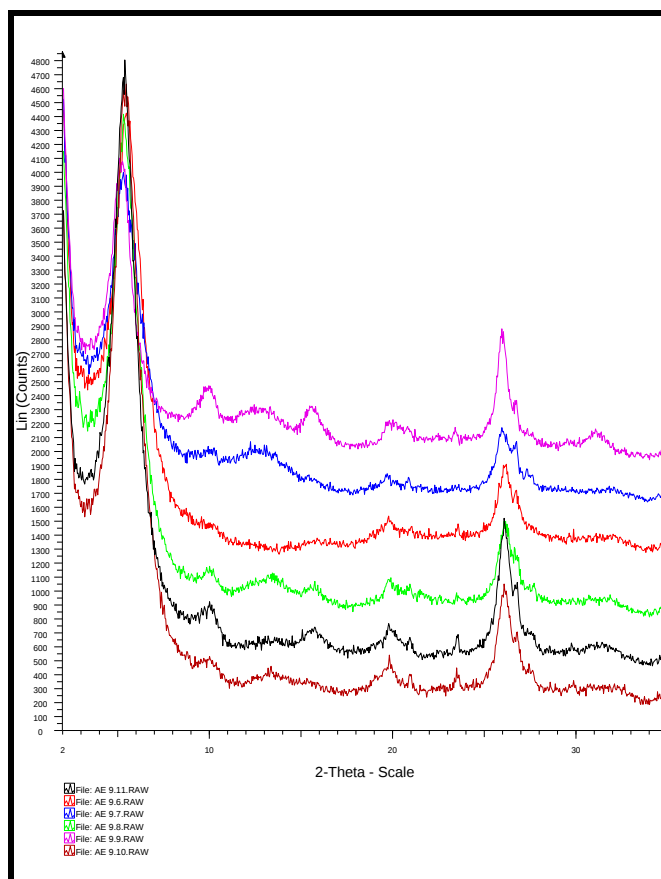
Εξήγηση των συμβολισμών: S: σμεκτίτης, K: καολινίτης, Qz: χαλαζίας, Cr/Tr : χριστοβαλίτης/τριδυμίτης (οπάλιος – CT), Kf: καλιούχοι άστριοι, Pl: πλαγιόκλαστα, An/Br: ανατάσης/βρουκίτης, zinc: ζινκίτης, P: σιδηροπυρίτης, He: αιματίτης, Cc: ασβεστίτης, Dol: δολομίτης, Si: σιδηρίτης, Ank: ανκερίτης, M: μαρμαρυγίες, marc: μαρκασίτης, Kl: κλινοπτιλόλιθος, M: μαρμαρυγίες.

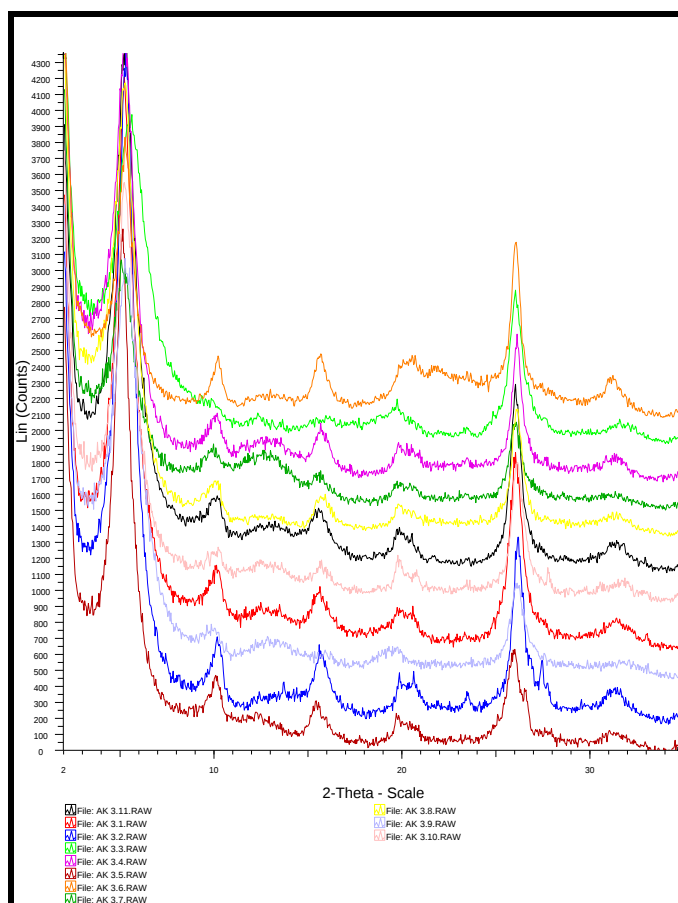
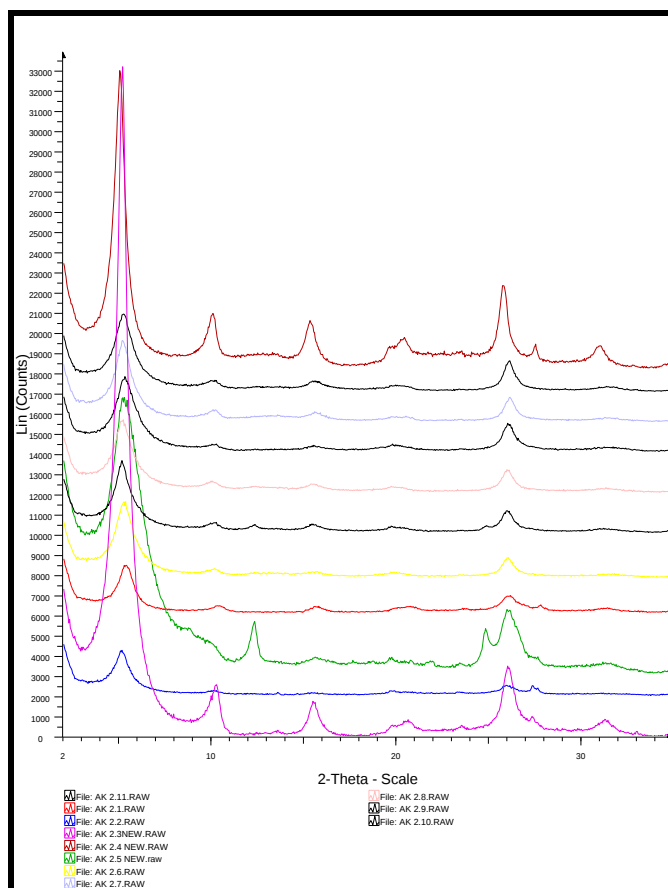


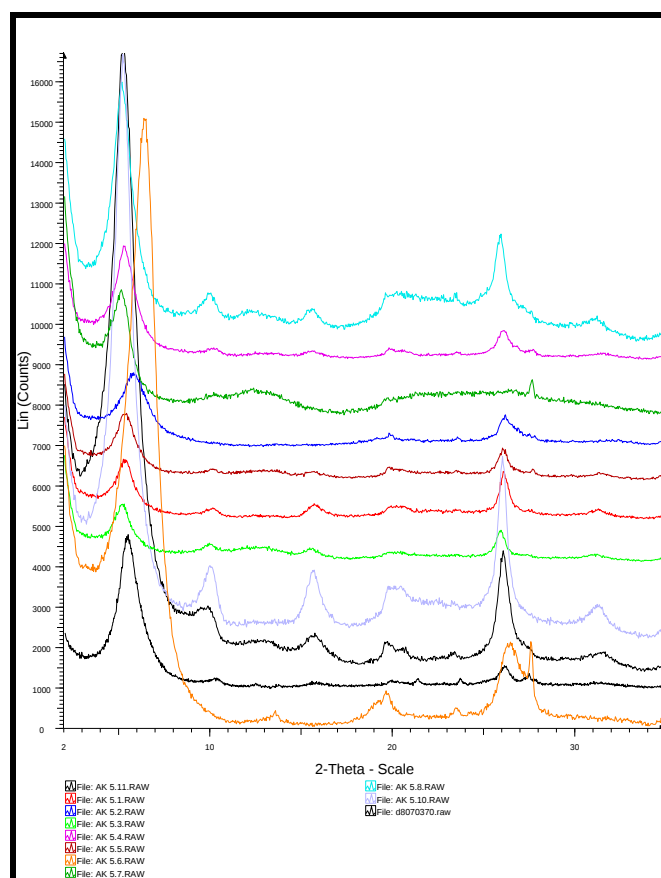
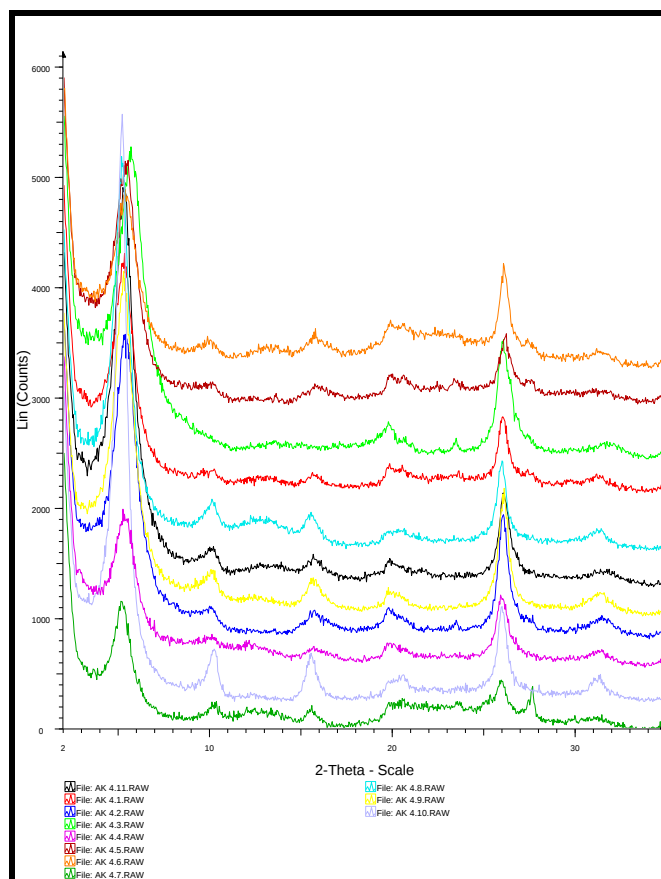


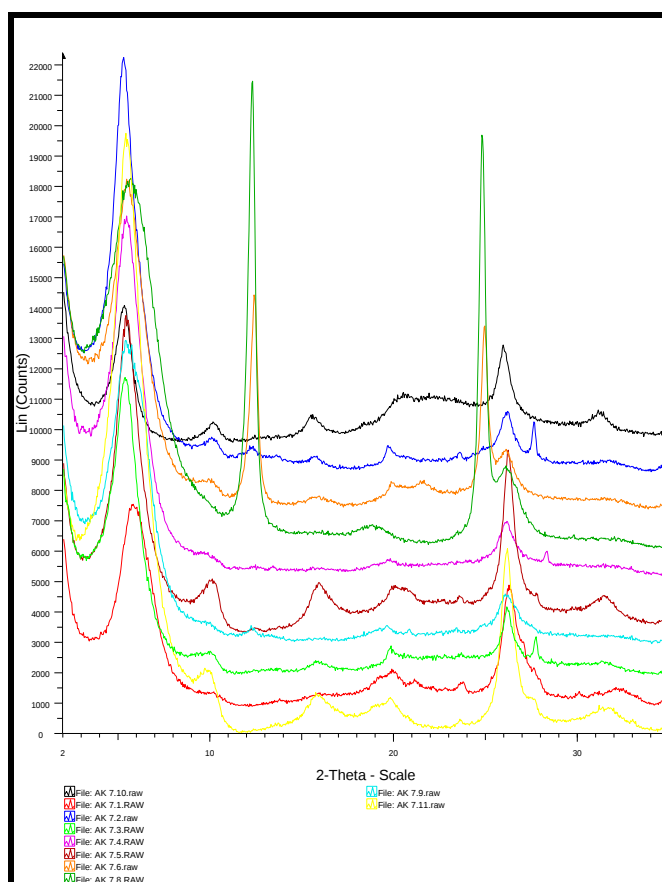
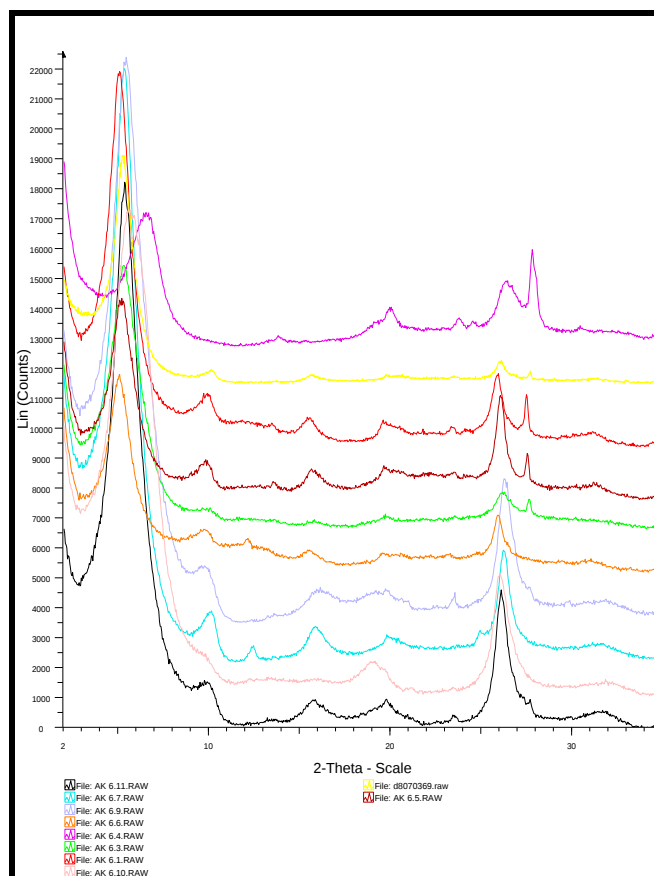


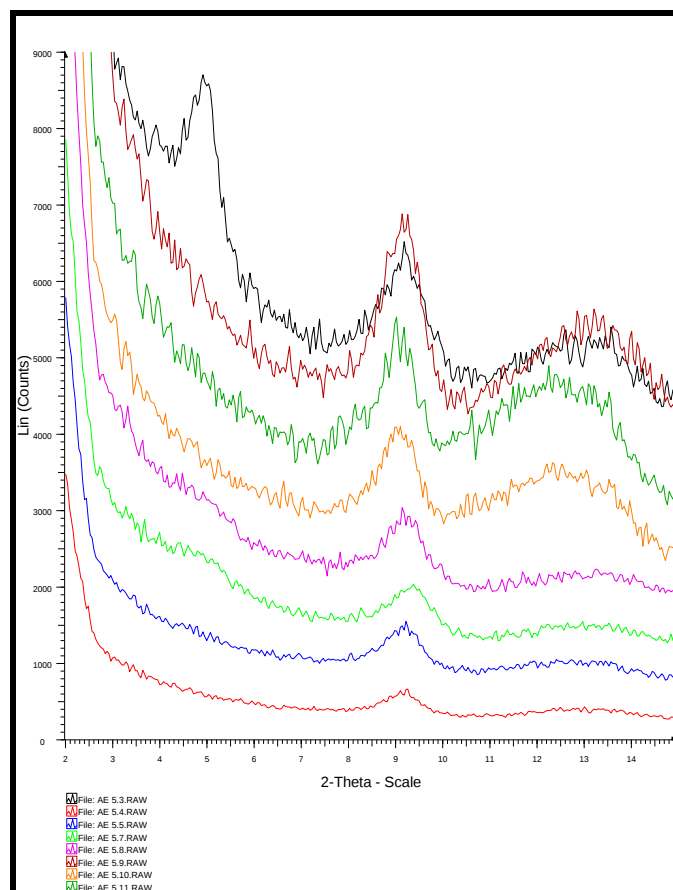
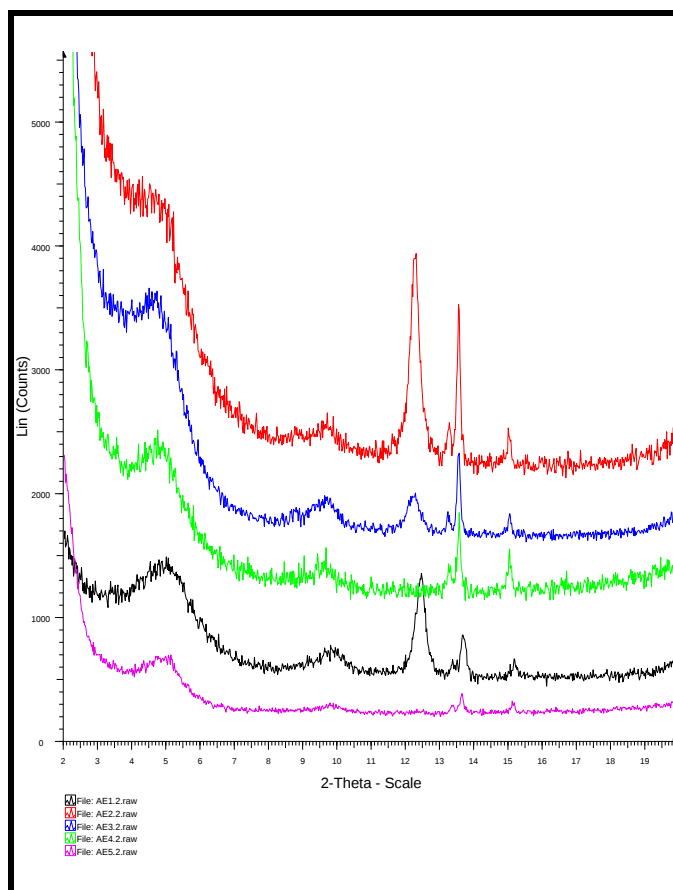


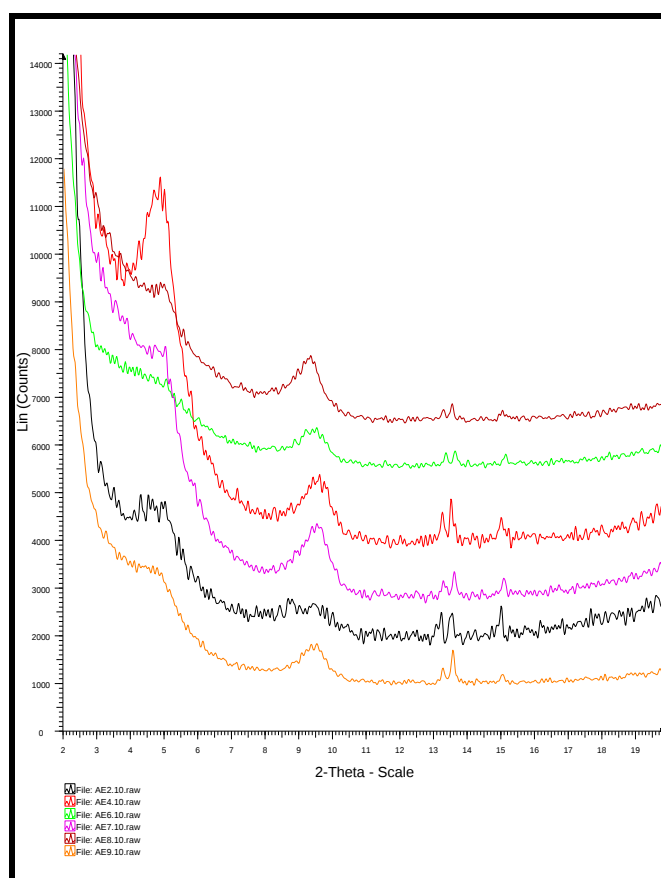
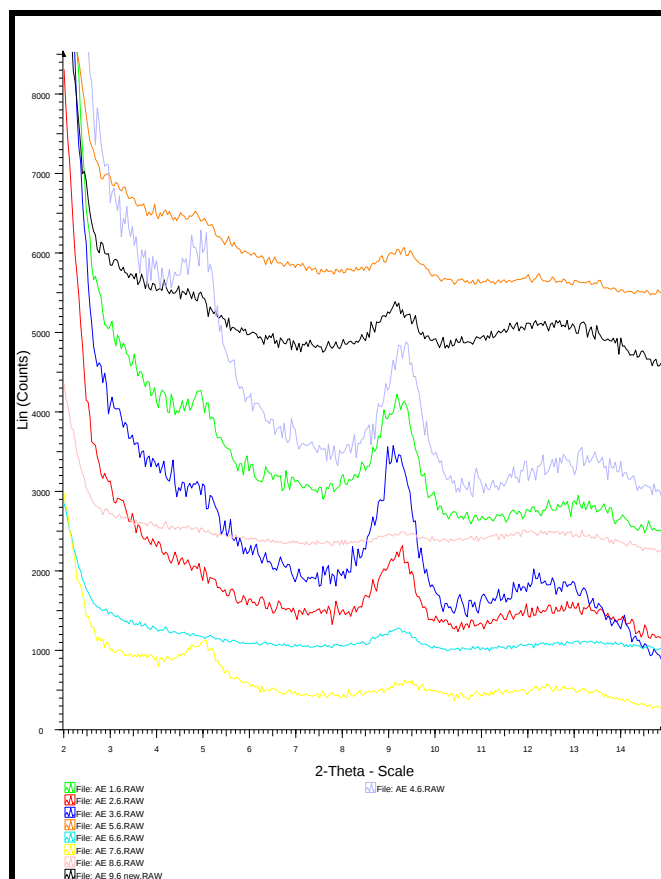


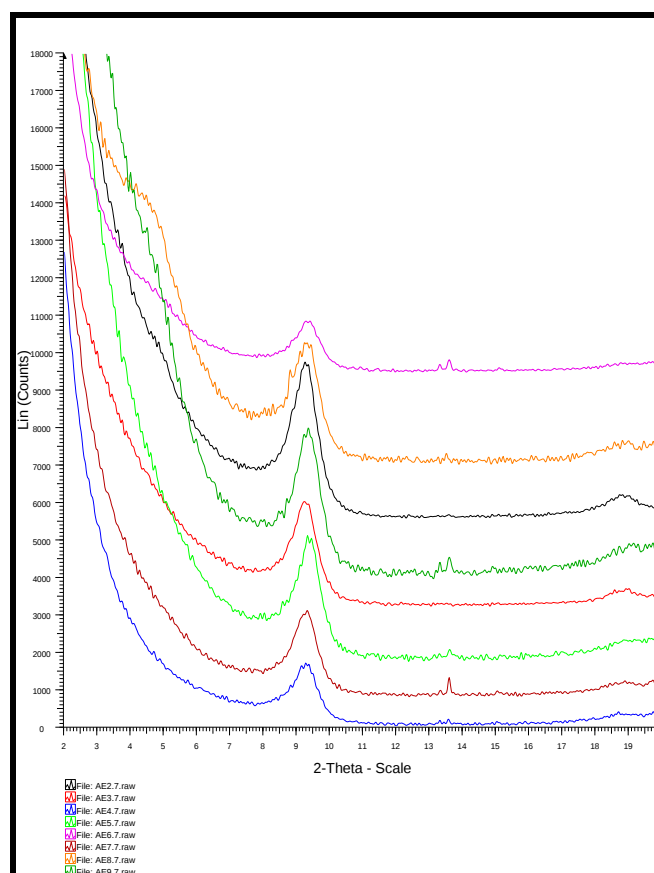
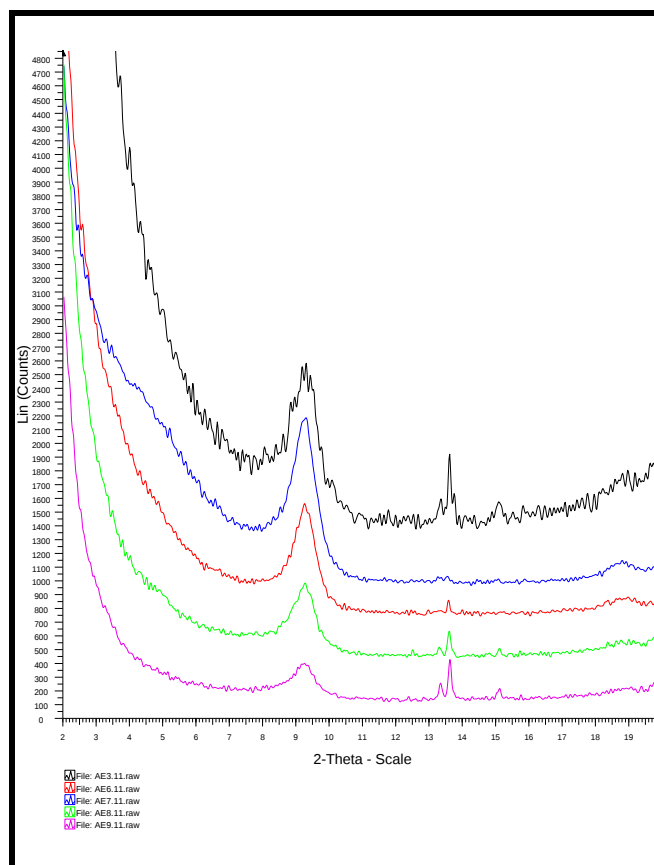


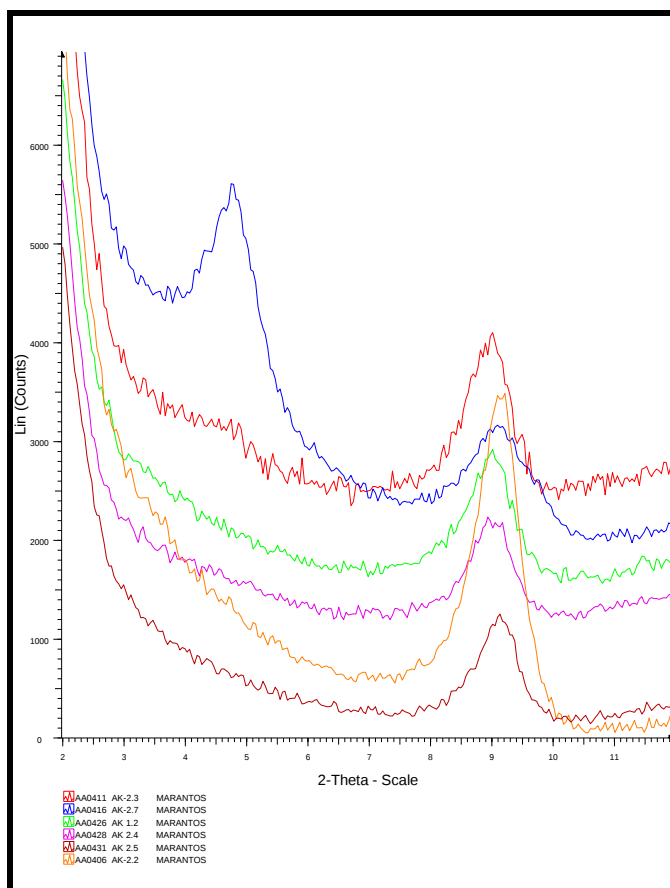
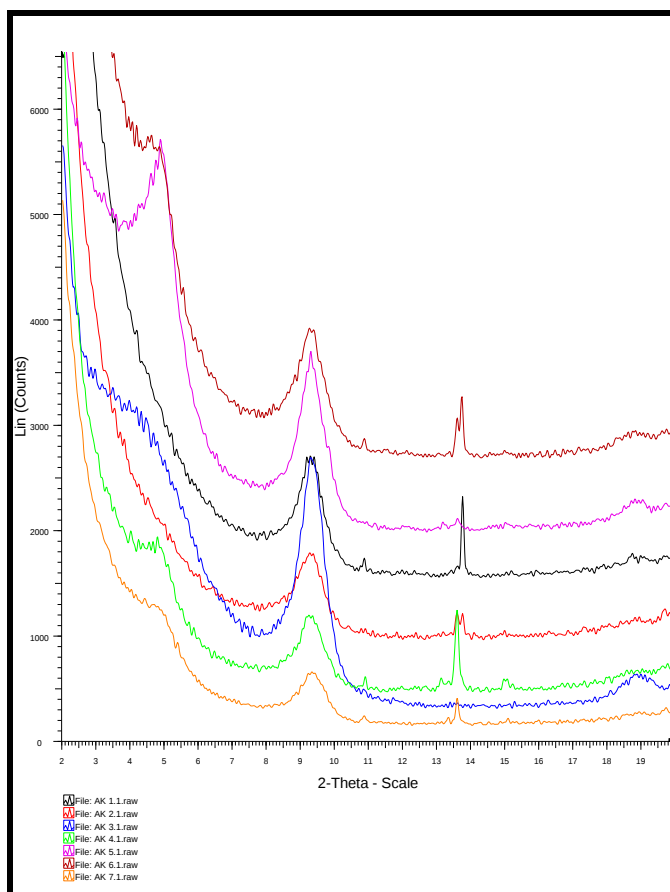


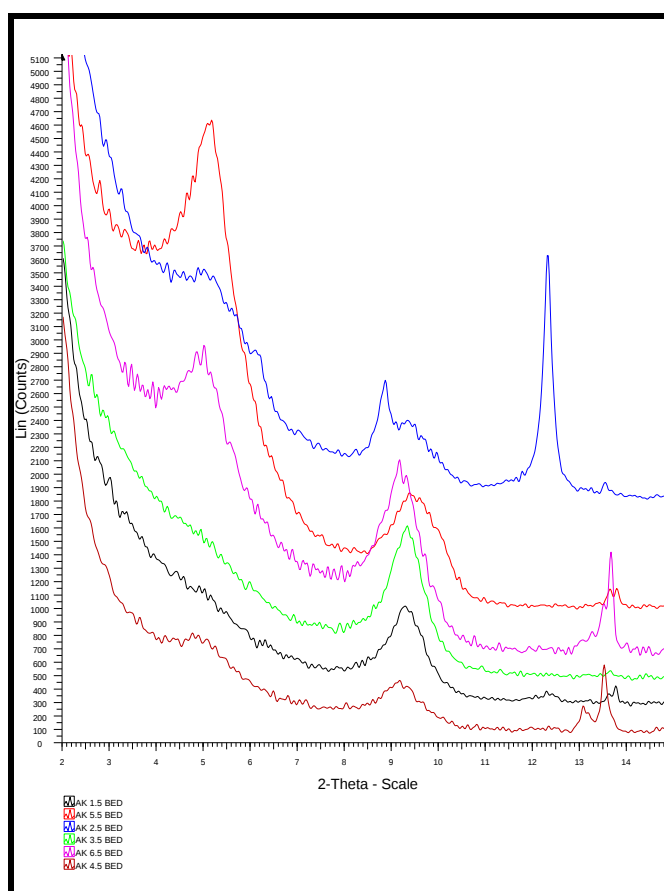
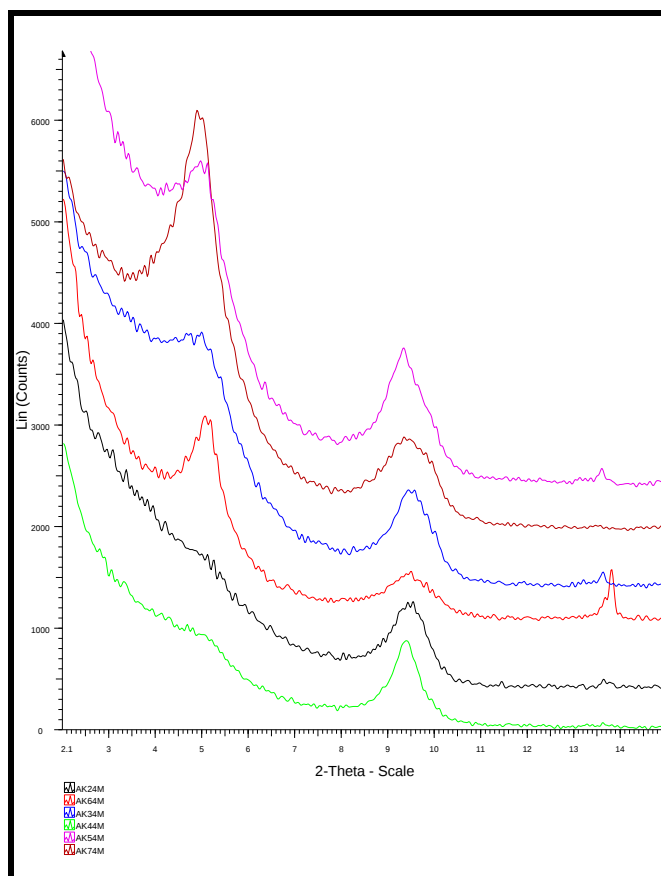


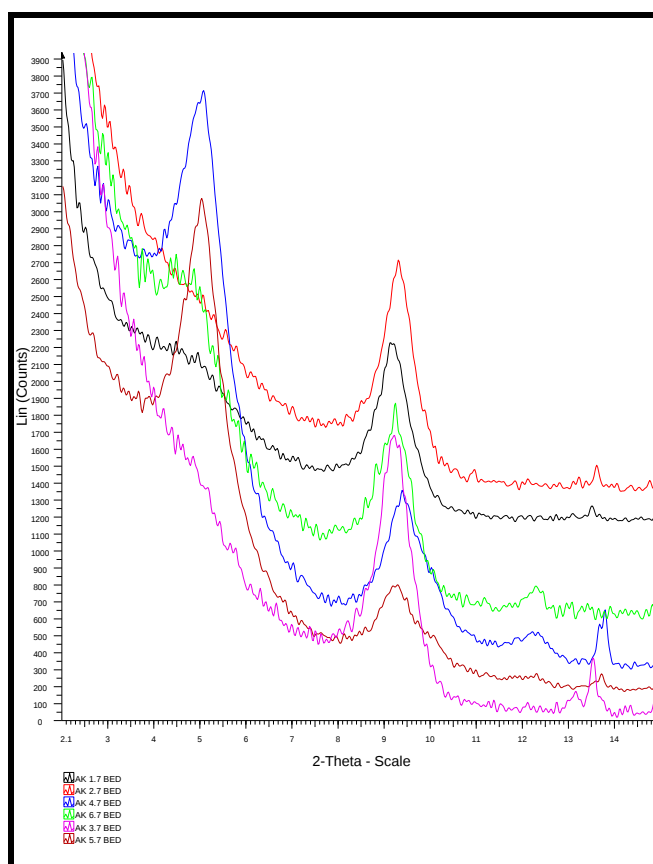
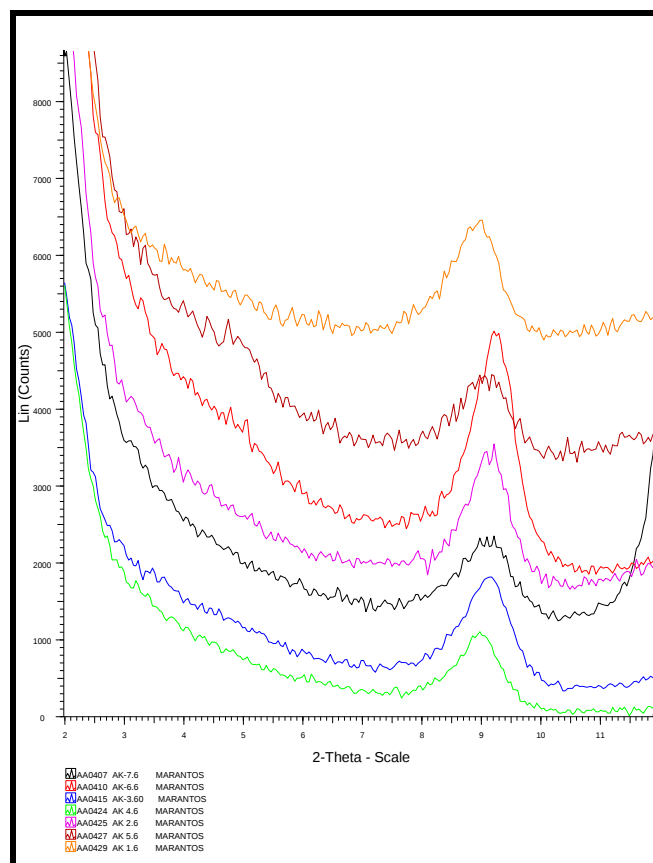


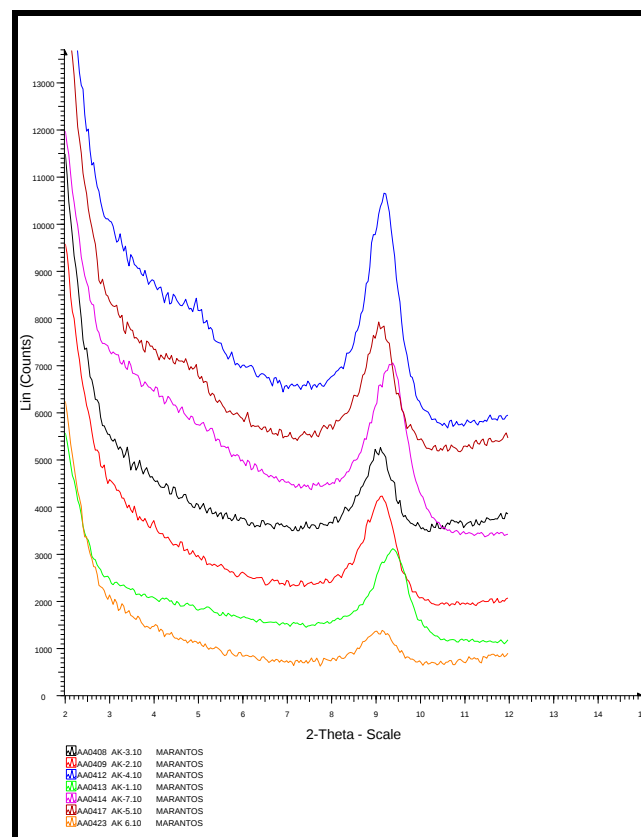
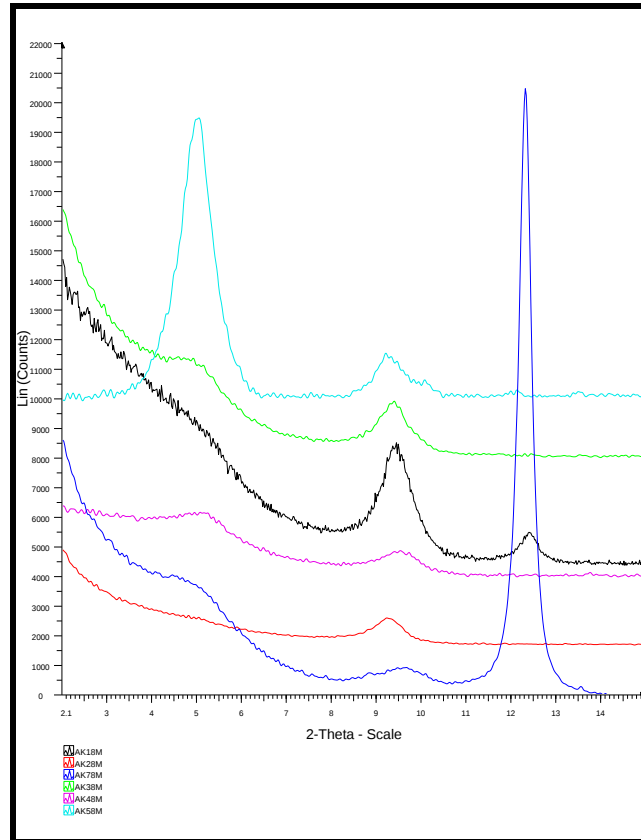












**A) ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΔΙΟΓΚΩΣΗ**

|                           |                                                                                                  |                                          |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Ογκομετρικός<br>Κύλινδρος | <u>Δείγμα:</u> 2,5 gr μπεντονίτης<br>& ποσοστό (%) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>κατά βάρος | Όγκος δείγματος<br>(ml)<br>μετά από 24 h |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|

ΑΕ 5.3

|                 |     |    |
|-----------------|-----|----|
| 1 <sup>ος</sup> | 0   | 10 |
| 2 <sup>ος</sup> | 1   | 14 |
| 3 <sup>ος</sup> | 2   | 18 |
| 4 <sup>ος</sup> | 3   | 25 |
| 5 <sup>ος</sup> | 4   | 30 |
| 6 <sup>ος</sup> | 5   | 27 |
| 7 <sup>ος</sup> | 5,5 | 37 |
| 8 <sup>ος</sup> | 6   | 34 |

ΑΕ 5.11

|                 |     |      |
|-----------------|-----|------|
| 1 <sup>ος</sup> | 0   | 9    |
| 2 <sup>ος</sup> | 1   | 17,5 |
| 3 <sup>ος</sup> | 2   | 18,5 |
| 4 <sup>ος</sup> | 3   | 21   |
| 5 <sup>ος</sup> | 4   | 27   |
| 6 <sup>ος</sup> | 5   | 27,5 |
| 7 <sup>ος</sup> | 5,5 | 33   |
| 8 <sup>ος</sup> | 6   | 28   |

|                           |                                                                                                  |                                          |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Ογκομετρικός<br>Κύλινδρος | <u>Δείγμα:</u> 2,5 gr μπεντονίτης<br>& ποσοστό (%) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>κατά βάρος | Όγκος δείγματος<br>(ml)<br>μετά από 24 h |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|

## ΑΕ 3.9

|                 |     |      |
|-----------------|-----|------|
| 1 <sup>ος</sup> | 0   | 7    |
| 2 <sup>ος</sup> | 1   | 14   |
| 3 <sup>ος</sup> | 2   | 23,5 |
| 4 <sup>ος</sup> | 3   | 28   |
| 5 <sup>ος</sup> | 4   | 29   |
| 6 <sup>ος</sup> | 5   | 28   |
| 7 <sup>ος</sup> | 5,5 | -    |
| 8 <sup>ος</sup> | 6   | 26,5 |

## ΑΕ 1.6

|                 |     |      |
|-----------------|-----|------|
| 1 <sup>ος</sup> | 0   | 9    |
| 2 <sup>ος</sup> | 1   | 19   |
| 3 <sup>ος</sup> | 2   | 29   |
| 4 <sup>ος</sup> | 3   | 29   |
| 5 <sup>ος</sup> | 4   | 29,5 |
| 6 <sup>ος</sup> | 5   | 30   |
| 7 <sup>ος</sup> | 5,5 | -    |
| 8 <sup>ος</sup> | 6   | 29,5 |

|                           |                                                                                                  |                                          |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Ογκομετρικός<br>Κύλινδρος | <u>Δείγμα:</u> 2,5 gr μπεντονίτης<br>& ποσοστό (%) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>κατά βάρος | Όγκος δείγματος<br>(ml)<br>μετά από 24 h |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|

## ΑΕ 1.2

|                 |     |      |
|-----------------|-----|------|
| 1 <sup>ος</sup> | 0   | 7    |
| 2 <sup>ος</sup> | 1   | 11   |
| 3 <sup>ος</sup> | 2   | 23   |
| 4 <sup>ος</sup> | 3   | 22   |
| 5 <sup>ος</sup> | 4   | 24   |
| 6 <sup>ος</sup> | 5   | 21,5 |
| 7 <sup>ος</sup> | 5,5 | -    |
| 8 <sup>ος</sup> | 6   | 20   |

## ΑΕ 2.5

|                 |     |    |
|-----------------|-----|----|
| 1 <sup>ος</sup> | 0   | 8  |
| 2 <sup>ος</sup> | 1   | 14 |
| 3 <sup>ος</sup> | 2   | 24 |
| 4 <sup>ος</sup> | 3   | 26 |
| 5 <sup>ος</sup> | 4   | 25 |
| 6 <sup>ος</sup> | 5   | 28 |
| 7 <sup>ος</sup> | 5,5 | -  |
| 8 <sup>ος</sup> | 6   | 26 |

|                           |                                                                                                  |                                          |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Ογκομετρικός<br>Κύλινδρος | <u>Δείγμα:</u> 2,5 gr μπεντονίτης<br>& ποσοστό (%) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>κατά βάρος | Όγκος δείγματος<br>(ml)<br>μετά από 24 h |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|

## ΑΕ 3.6

|                 |     |      |
|-----------------|-----|------|
| 1 <sup>ος</sup> | 0   | 9    |
| 2 <sup>ος</sup> | 1   | 19   |
| 3 <sup>ος</sup> | 2   | 27   |
| 4 <sup>ος</sup> | 3   | 28,5 |
| 5 <sup>ος</sup> | 4   | 28   |
| 6 <sup>ος</sup> | 5   | 32   |
| 7 <sup>ος</sup> | 5,5 | 33   |
| 8 <sup>ος</sup> | 6   | 32   |

## ΑΕ 3.5

|                 |     |      |
|-----------------|-----|------|
| 1 <sup>ος</sup> | 0   | 8    |
| 2 <sup>ος</sup> | 1   | 20   |
| 3 <sup>ος</sup> | 2   | 27   |
| 4 <sup>ος</sup> | 3   | 32,5 |
| 5 <sup>ος</sup> | 4   | 37   |
| 6 <sup>ος</sup> | 5   | 35,5 |
| 7 <sup>ος</sup> | 5,5 | -    |
| 8 <sup>ος</sup> | 6   | 36,5 |

|                           |                                                                                                  |                                          |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Ογκομετρικός<br>Κύλινδρος | <u>Δείγμα:</u> 2,5 gr μπεντονίτης<br>& ποσοστό (%) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>κατά βάρος | Όγκος δείγματος<br>(ml)<br>μετά από 24 h |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|

## ΑΕ 9.9

|                 |     |    |
|-----------------|-----|----|
| 1 <sup>ος</sup> | 0   | 9  |
| 2 <sup>ος</sup> | 1   | 16 |
| 3 <sup>ος</sup> | 2   | 25 |
| 4 <sup>ος</sup> | 3   | 29 |
| 5 <sup>ος</sup> | 4   | 33 |
| 6 <sup>ος</sup> | 5   | 37 |
| 7 <sup>ος</sup> | 5,5 | 31 |
| 8 <sup>ος</sup> | 6   | 39 |

## ΑΕ 5.2

|                 |     |    |
|-----------------|-----|----|
| 1 <sup>ος</sup> | 0   | 5  |
| 2 <sup>ος</sup> | 1   | 14 |
| 3 <sup>ος</sup> | 2   | 24 |
| 4 <sup>ος</sup> | 3   | 28 |
| 5 <sup>ος</sup> | 4   | 31 |
| 6 <sup>ος</sup> | 5   | 33 |
| 7 <sup>ος</sup> | 5,5 | -  |
| 8 <sup>ος</sup> | 6   | 31 |

|                           |                                                                                                  |                                          |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Ογκομετρικός<br>Κύλινδρος | <u>Δείγμα:</u> 2,5 gr μπεντονίτης<br>& ποσοστό (%) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>κατά βάρος | Όγκος δείγματος<br>(ml)<br>μετά από 24 h |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|

## ΑΕ 1.7

|                 |     |    |
|-----------------|-----|----|
| 1 <sup>ος</sup> | 0   | 8  |
| 2 <sup>ος</sup> | 1   | 14 |
| 3 <sup>ος</sup> | 2   | 27 |
| 4 <sup>ος</sup> | 3   | 30 |
| 5 <sup>ος</sup> | 4   | 31 |
| 6 <sup>ος</sup> | 5   | 32 |
| 7 <sup>ος</sup> | 5,5 | -  |
| 8 <sup>ος</sup> | 6   | 31 |

## ΑΕ 4.4

|                 |     |    |
|-----------------|-----|----|
| 1 <sup>ος</sup> | 0   | 10 |
| 2 <sup>ος</sup> | 1   | 22 |
| 3 <sup>ος</sup> | 2   | 28 |
| 4 <sup>ος</sup> | 3   | 29 |
| 5 <sup>ος</sup> | 4   | 31 |
| 6 <sup>ος</sup> | 5   | 34 |
| 7 <sup>ος</sup> | 5,5 | -  |
| 8 <sup>ος</sup> | 6   | 32 |

|                           |                                                                                                  |                                          |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Ογκομετρικός<br>Κύλινδρος | <u>Δείγμα:</u> 2,5 gr μπεντονίτης<br>& ποσοστό (%) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>κατά βάρος | Όγκος δείγματος<br>(ml)<br>μετά από 24 h |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|

## ΑΕ 2.11

|                 |     |      |
|-----------------|-----|------|
| 1 <sup>ος</sup> | 0   | 8    |
| 2 <sup>ος</sup> | 1   | 16   |
| 3 <sup>ος</sup> | 2   | 24   |
| 4 <sup>ος</sup> | 3   | 30   |
| 5 <sup>ος</sup> | 4   | 30   |
| 6 <sup>ος</sup> | 5   | 32,5 |
| 7 <sup>ος</sup> | 5,5 | -    |
| 8 <sup>ος</sup> | 6   | 31   |

## ΑΕ 9.6

|                 |     |    |
|-----------------|-----|----|
| 1 <sup>ος</sup> | 0   | 10 |
| 2 <sup>ος</sup> | 1   | 12 |
| 3 <sup>ος</sup> | 2   | 20 |
| 4 <sup>ος</sup> | 3   | 27 |
| 5 <sup>ος</sup> | 4   | 33 |
| 6 <sup>ος</sup> | 5   | 41 |
| 7 <sup>ος</sup> | 5,5 | 37 |
| 8 <sup>ος</sup> | 6   | 42 |

|                           |                                                                                                  |                                          |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Ογκομετρικός<br>Κύλινδρος | <u>Δείγμα:</u> 2,5 gr μπεντονίτης<br>& ποσοστό (%) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>κατά βάρος | Όγκος δείγματος<br>(ml)<br>μετά από 24 h |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|

## ΑΕ 3.2

|                 |     |    |
|-----------------|-----|----|
| 1 <sup>ος</sup> | 0   | 6  |
| 2 <sup>ος</sup> | 1   | 17 |
| 3 <sup>ος</sup> | 2   | 25 |
| 4 <sup>ος</sup> | 3   | 26 |
| 5 <sup>ος</sup> | 4   | 28 |
| 6 <sup>ος</sup> | 5   | 29 |
| 7 <sup>ος</sup> | 5,5 | -  |
| 8 <sup>ος</sup> | 6   | 25 |

## ΑΕ 8.8

|                 |     |    |
|-----------------|-----|----|
| 1 <sup>ος</sup> | 0   | 8  |
| 2 <sup>ος</sup> | 1   | 14 |
| 3 <sup>ος</sup> | 2   | 23 |
| 4 <sup>ος</sup> | 3   | 24 |
| 5 <sup>ος</sup> | 4   | 27 |
| 6 <sup>ος</sup> | 5   | 32 |
| 7 <sup>ος</sup> | 5,5 | -  |
| 8 <sup>ος</sup> | 6   | 29 |

|                           |                                                                                                  |                                          |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Ογκομετρικός<br>Κύλινδρος | <u>Δείγμα:</u> 2,5 gr μπεντονίτης<br>& ποσοστό (%) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>κατά βάρος | Όγκος δείγματος<br>(ml)<br>μετά από 24 h |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|

## ΑΕ 2.8

|                 |     |      |
|-----------------|-----|------|
| 1 <sup>ος</sup> | 0   | 9    |
| 2 <sup>ος</sup> | 1   | 13   |
| 3 <sup>ος</sup> | 2   | 25   |
| 4 <sup>ος</sup> | 3   | 27   |
| 5 <sup>ος</sup> | 4   | 26   |
| 6 <sup>ος</sup> | 5   | 31   |
| 7 <sup>ος</sup> | 5,5 | -    |
| 8 <sup>ος</sup> | 6   | 28,5 |

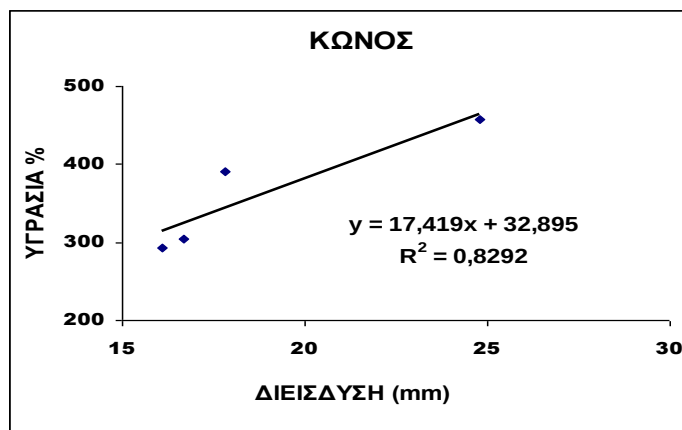
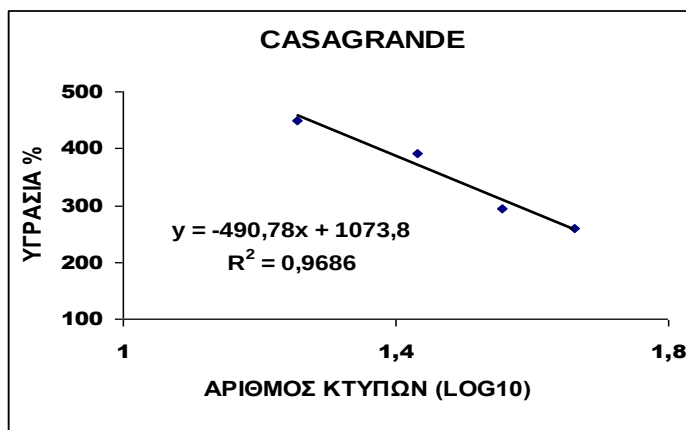
## ΑΕ 2.6

|                 |     |    |
|-----------------|-----|----|
| 1 <sup>ος</sup> | 0   | 10 |
| 2 <sup>ος</sup> | 1   | 13 |
| 3 <sup>ος</sup> | 2   | 18 |
| 4 <sup>ος</sup> | 3   | 17 |
| 5 <sup>ος</sup> | 4   | 26 |
| 6 <sup>ος</sup> | 5   | 29 |
| 7 <sup>ος</sup> | 5,5 | -  |
| 8 <sup>ος</sup> | 6   | 27 |

**Β) ΟΡΙΑ ΥΔΑΡΟΤΗΤΑΣ**

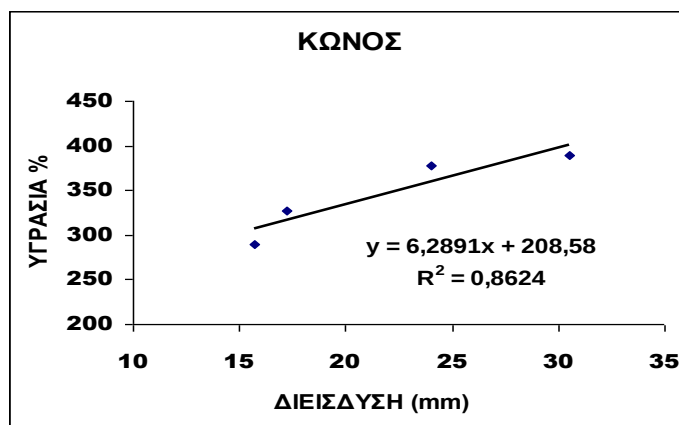
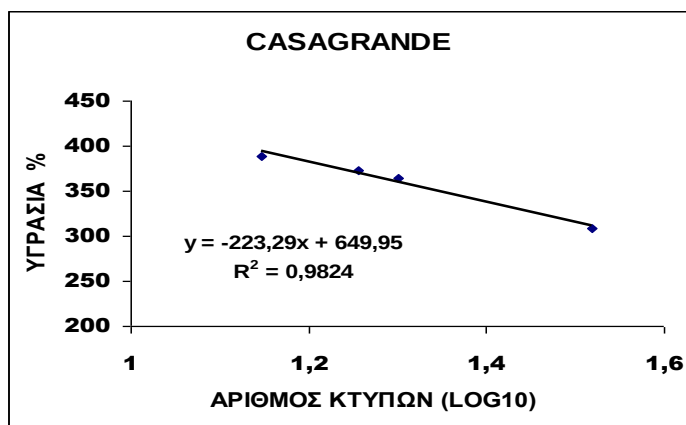
|                                    |                               |
|------------------------------------|-------------------------------|
| Κωδικός δείγματος                  | A.E. 5.3                      |
| LL με τη μέθοδο Casagrande : 397 % | LL με τη μέθοδο κώνου : 381 % |

|   | ΔΟΚΙΜΗ                                                       | CASAGRANDE |       |       |       | ΚΩΝΟΣ |       |       |       |
|---|--------------------------------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   | Αριθμός δοκιμής                                              | 1          | 2     | 3     | 4     | 1     | 2     | 3     | 4     |
|   | Αριθμός κάψας                                                | 1 c        | 2 c   | 3 c   | 4 c   | 1 κ   | 2 κ   | 3 κ   | 4 κ   |
|   | Casagrande (αριθμός κτύπων) /<br>Βάθος διείσδυσης Κώνου (mm) | 18         | 27    | 36    | 46    | 24,80 | 18,80 | 17,70 | 16,10 |
| A | Βάρος υγρού δείγματος + κάψας (g)                            | 50,20      | 56,20 | 58,60 | 59,30 | 59,60 | 56,00 | 56,00 | 60,00 |
| B | Βάρος ξηρού δείγματος + κάψας (g)                            | 42,10      | 45,60 | 45,00 | 45,50 | 50,00 | 44,70 | 45,00 | 47,10 |
| Γ | Βάρος νερού (Γ = A - B) (g)                                  | 8,10       | 10,60 | 13,60 | 13,80 | 9,60  | 11,70 | 11,00 | 12,90 |
| Δ | Βάρος κάψας (g)                                              | 40,30      | 42,90 | 40,40 | 40,20 | 47,90 | 41,70 | 41,40 | 42,70 |
| E | Βάρος ξηρού δείγματος (E=B-Δ) (g)                            | 1,80       | 2,70  | 4,60  | 5,30  | 2,10  | 3,00  | 3,60  | 4,40  |
| Z | Περιεχόμενη υγρασία<br>(Z= Γ * 100 / E) %                    | 450        | 392   | 295   | 260   | 457   | 390   | 305   | 293   |



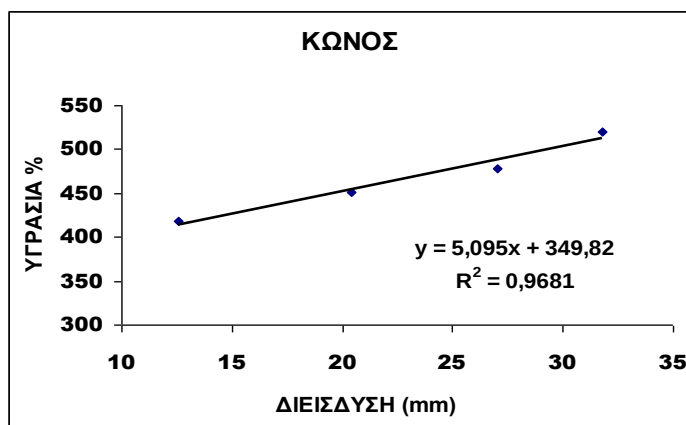
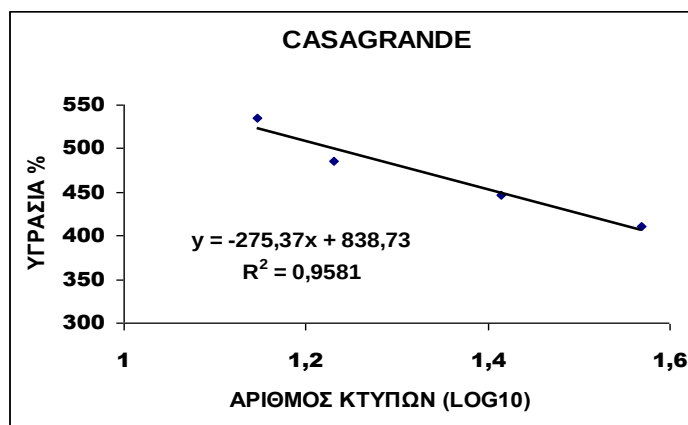
|                                    |                               |
|------------------------------------|-------------------------------|
| Κωδικός δείγματος                  | A.E. 5.11                     |
| LL με τη μέθοδο Casagrande : 342 % | LL με τη μέθοδο κώνου : 334 % |

|   | ΔΟΚΙΜΗ                                                    | CASAGRANDE |       |       |       | ΚΩΝΟΣ |       |       |       |
|---|-----------------------------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   | Αριθμός δοκιμής                                           | 1          | 2     | 3     | 4     | 1     | 2     | 3     | 4     |
|   | Αριθμός κάψας                                             | 1 c        | 2 c   | 3 c   | 4 c   | 1 κ   | 2 κ   | 3 κ   | 4 κ   |
|   | Casagrande (αριθμός κτύπων) / Βάθος διείσδυσης Κώνου (mm) | 14         | 18    | 20    | 33    | 30,50 | 24,00 | 17,20 | 15,70 |
| A | Βάρος υγρού δείγματος + κάψας (g)                         | 55,70      | 58,30 | 60,70 | 57,20 | 57,30 | 60,00 | 54,40 | 58,60 |
| B | Βάρος ξηρού δείγματος + κάψας (g)                         | 44,40      | 44,10 | 47,20 | 46,10 | 45,90 | 45,60 | 43,60 | 45,80 |
| Γ | Βάρος νερού (Γ = A - B) (g)                               | 11,30      | 14,20 | 13,50 | 11,10 | 11,30 | 14,40 | 10,80 | 12,80 |
| Δ | Βάρος κάψας (g)                                           | 41,50      | 40,30 | 43,30 | 42,50 | 43,00 | 41,80 | 40,30 | 41,40 |
| E | Βάρος ξηρού δείγματος (E=B-Δ) (g)                         | 2,90       | 3,80  | 3,70  | 3,60  | 2,90  | 3,80  | 3,30  | 4,40  |
| Z | Περιεχόμενη υγρασία<br>(Z= Γ * 100 / E) %                 | 389        | 373   | 364   | 308   | 389   | 378   | 327   | 290   |



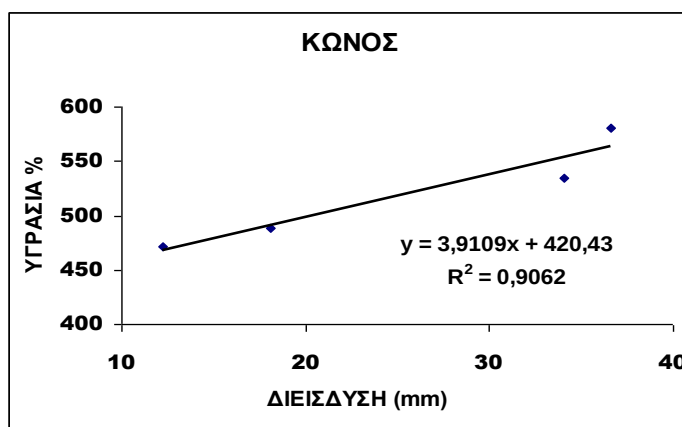
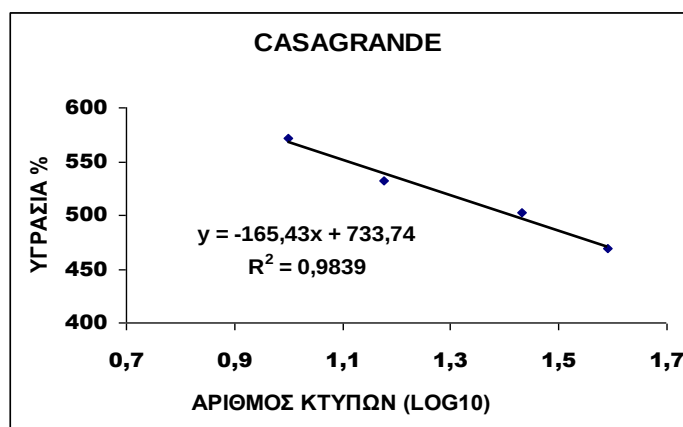
|                                    |                               |
|------------------------------------|-------------------------------|
| Κωδικός δείγματος                  | A.E. 3.9                      |
| LL με τη μέθοδο Casagrande : 463 % | LL με τη μέθοδο κώνου : 452 % |

|   | ΔΟΚΙΜΗ                                                       | CASAGRANDE |       |       |       | ΚΩΝΟΣ |       |       |       |
|---|--------------------------------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   | Αριθμός δοκιμής                                              | 1          | 2     | 3     | 4     | 1     | 2     | 3     | 4     |
|   | Αριθμός κάψας                                                | 1 c        | 2 c   | 3 c   | 4 c   | 1 κ   | 2 κ   | 3 κ   | 4 κ   |
|   | Casagrande (αριθμός κτύπων) /<br>Βάθος διείσδυσης Κώνου (mm) | 14         | 17    | 26    | 37    | 31,80 | 27,00 | 20,40 | 12,60 |
| A | Βάρος υγρού δείγματος + κάψας (g)                            | 62,70      | 58,48 | 54,16 | 51,46 | 58,30 | 62,03 | 57,30 | 52,99 |
| B | Βάρος ξηρού δείγματος + κάψας (g)                            | 49,81      | 43,65 | 43,41 | 43,65 | 44,46 | 45,07 | 44,40 | 42,99 |
| Γ | Βάρος νερού (Γ = A - B) (g)                                  | 12,89      | 14,83 | 12,47 | 7,81  | 13,84 | 16,96 | 12,90 | 10,00 |
| Δ | Βάρος κάψας (g)                                              | 47,40      | 40,60 | 40,62 | 41,75 | 41,80 | 41,52 | 41,54 | 40,60 |
| E | Βάρος ξηρού δείγματος (E=B-Δ) (g)                            | 2,41       | 3,05  | 2,79  | 1,90  | 2,66  | 3,55  | 2,86  | 2,39  |
| Z | Περιεχόμενη υγρασία<br>(Z= Γ * 100 / E) %                    | 535        | 486   | 447   | 411   | 520   | 478   | 451   | 418   |



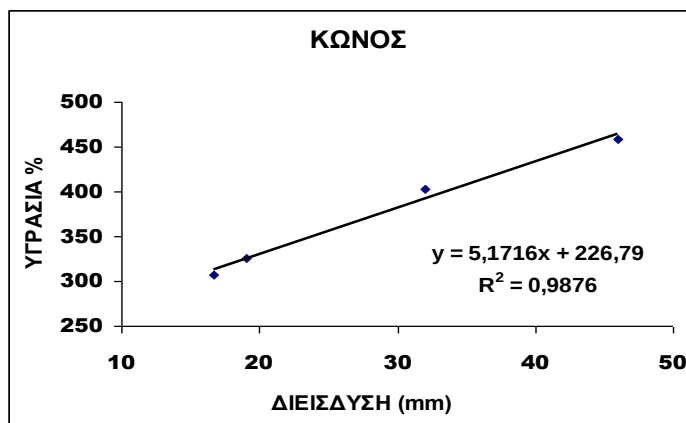
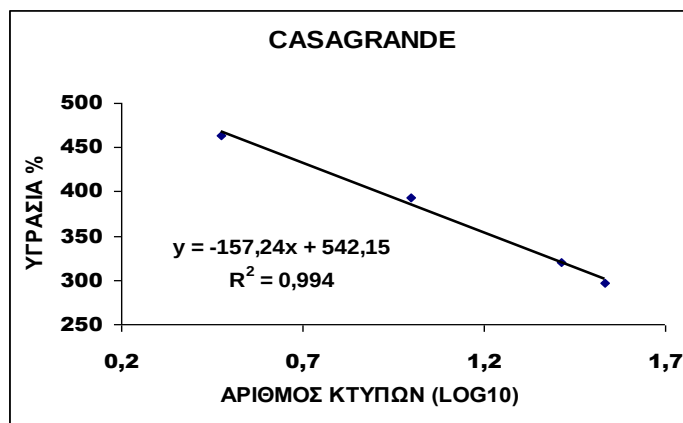
|                                    |                               |
|------------------------------------|-------------------------------|
| Κωδικός δείγματος                  | A.E. 1.6                      |
| LL με τη μέθοδο Casagrande : 511 % | LL με τη μέθοδο κώνου : 499 % |

|   | ΔΟΚΙΜΗ                                                       | CASAGRANDE |       |       |       | ΚΩΝΟΣ |       |       |       |
|---|--------------------------------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   | Αριθμός δοκιμής                                              | 1          | 2     | 3     | 4     | 1     | 2     | 3     | 4     |
|   | Αριθμός κάψας                                                | 1 c        | 2 c   | 3 c   | 4 c   | 1 κ   | 2 κ   | 3 κ   | 4 κ   |
|   | Casagrande (αριθμός κτύπων) /<br>Βάθος διείσδυσης Κώνου (mm) | 10         | 15    | 27    | 39    | 36,60 | 34,10 | 18,13 | 12,24 |
| A | Βάρος υγρού δείγματος + κάψας (g)                            | 61,60      | 66,11 | 61,84 | 59,83 | 59,20 | 65,24 | 65,13 | 55,37 |
| B | Βάρος ξηρού δείγματος + κάψας (g)                            | 44,66      | 50,88 | 50,25 | 46,82 | 43,33 | 49,66 | 49,77 | 43,80 |
| Γ | Βάρος νερού (Γ = A - B) (g)                                  | 16,94      | 15,23 | 11,59 | 13,01 | 15,87 | 15,58 | 15,36 | 11,57 |
| Δ | Βάρος κάψας (g)                                              | 41,70      | 48,02 | 47,94 | 44,05 | 40,60 | 46,75 | 46,63 | 41,35 |
| E | Βάρος ξηρού δείγματος (E=B-Δ) (g)                            | 2,96       | 2,86  | 2,31  | 2,77  | 2,73  | 2,91  | 3,14  | 2,45  |
| Z | Περιεχόμενη υγρασία<br>( Z= Γ * 100 / E ) %                  | 572        | 532   | 502   | 469   | 581   | 535   | 489   | 472   |



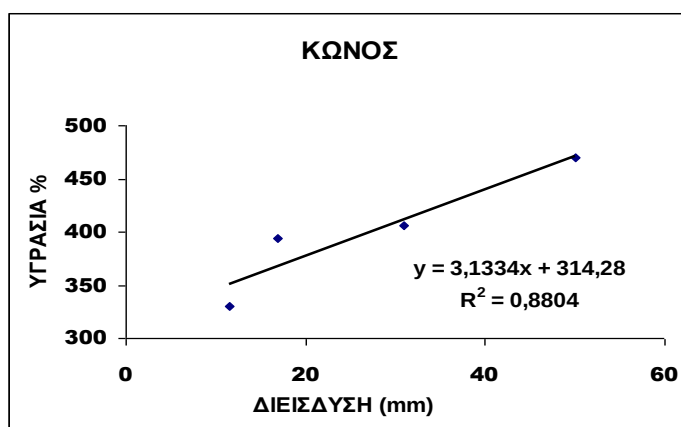
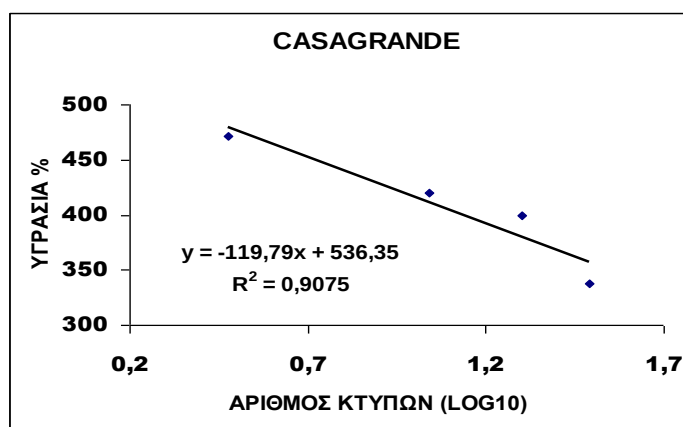
|                                    |                               |
|------------------------------------|-------------------------------|
| Κωδικός δείγματος                  | A.E. 1.2                      |
| LL με τη μέθοδο Casagrande : 333 % | LL με τη μέθοδο κώνου : 330 % |

|   | ΔΟΚΙΜΗ                                                    | CASAGRANDE |       |       |       | ΚΩΝΟΣ |       |       |       |
|---|-----------------------------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   | Αριθμός δοκιμής                                           | 1          | 2     | 3     | 4     | 1     | 2     | 3     | 4     |
|   | Αριθμός κάψας                                             | 1 c        | 2 c   | 3 c   | 4 c   | 1 κ   | 2 κ   | 3 κ   | 4 κ   |
|   | Casagrande (αριθμός κτύπων) / Βάθος διείσδυσης Κώνου (mm) | 3          | 11    | 26    | 34    | 46,00 | 32,00 | 19,00 | 16,67 |
| A | Βάρος υγρού δείγματος + κάψας (g)                         | 62,65      | 57,80 | 57,17 | 57,17 | 59,40 | 56,49 | 53,78 | 54,88 |
| B | Βάρος ξηρού δείγματος + κάψας (g)                         | 45,45      | 46,02 | 46,43 | 44,61 | 43,94 | 43,47 | 43,46 | 44,92 |
| Γ | Βάρος νερού ( Γ = A - B ) (g)                             | 17,2       | 11,78 | 10,74 | 12,56 | 15,46 | 13,02 | 10,32 | 9,96  |
| Δ | Βάρος κάψας (g)                                           | 41,74      | 43,01 | 43,07 | 40,39 | 40,57 | 40,24 | 40,30 | 41,68 |
| E | Βάρος ξηρού δείγματος (E=B-Δ) (g)                         | 3,71       | 3,01  | 3,36  | 4,22  | 3,37  | 3,23  | 3,16  | 3,24  |
| Z | Περιεχόμενη υγρασία<br>( Z= Γ * 100 / E ) %               | 463        | 393   | 320   | 297   | 459   | 403   | 326   | 307   |



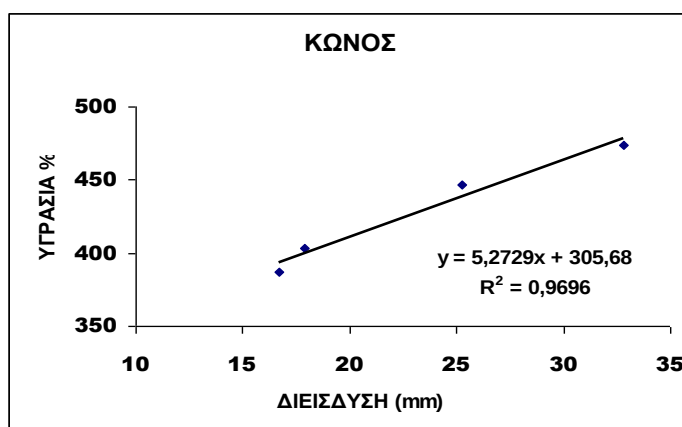
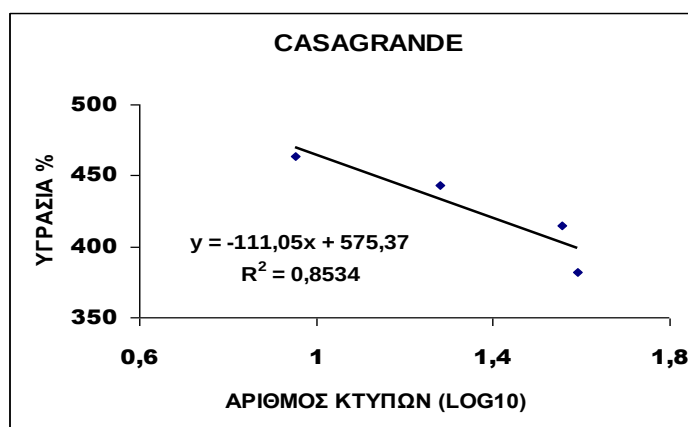
|                                    |                               |
|------------------------------------|-------------------------------|
| Κωδικός δείγματος                  | A.E. 2.5                      |
| LL με τη μέθοδο Casagrande : 367 % | LL με τη μέθοδο κώνου : 377 % |

|   | ΔΟΚΙΜΗ                                                    | CASAGRANDE |       |       |       | ΚΩΝΟΣ |       |       |       |
|---|-----------------------------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   | Αριθμός δοκιμής                                           | 1          | 2     | 3     | 4     | 1     | 2     | 3     | 4     |
|   | Αριθμός κάψας                                             | 1 c        | 2 c   | 3 c   | 4 c   | 1 κ   | 2 κ   | 3 κ   | 4 κ   |
|   | Casagrande (αριθμός κτύπων) / Βάθος διείσδυσης Κώνου (mm) | 3          | 11    | 20    | 31    | 50,00 | 31,00 | 16,84 | 11,59 |
| A | Βάρος υγρού δείγματος + κάψας (g)                         | 70,50      | 57,26 | 52,45 | 54,88 | 73,40 | 63,43 | 60,03 | 56,83 |
| B | Βάρος ξηρού δείγματος + κάψας (g)                         | 50,78      | 43,57 | 42,75 | 44,62 | 48,17 | 46,86 | 46,29 | 46,73 |
| Γ | Βάρος νερού (Γ = A - B) (g)                               | 19,72      | 13,69 | 9,70  | 10,26 | 25,23 | 16,57 | 13,74 | 10,10 |
| Δ | Βάρος κάψας (g)                                           | 46,60      | 40,31 | 40,32 | 41,58 | 42,80 | 42,78 | 42,80 | 43,67 |
| E | Βάρος ξηρού δείγματος (E=B-Δ) (g)                         | 4,18       | 3,26  | 2,43  | 3,04  | 5,37  | 4,08  | 3,49  | 3,06  |
| Z | Περιεχόμενη υγρασία<br>(Z= Γ * 100 / E) %                 | 472        | 420   | 399   | 338   | 470   | 406   | 394   | 330   |



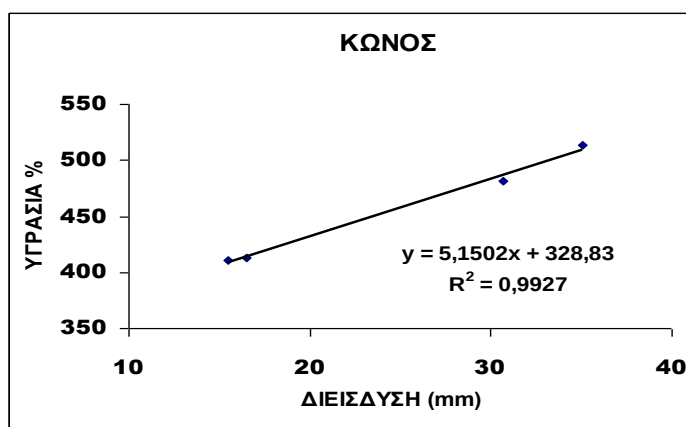
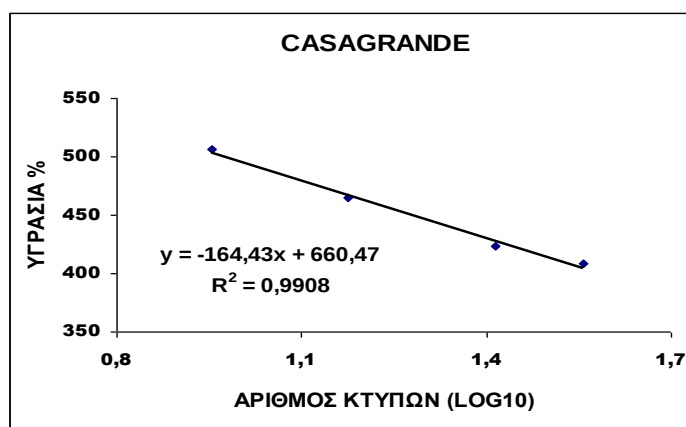
|                                    |                               |
|------------------------------------|-------------------------------|
| Κωδικός δείγματος                  | A.E. 3.6                      |
| LL με τη μέθοδο Casagrande : 428 % | LL με τη μέθοδο κώνου : 411 % |

|   | ΔΟΚΙΜΗ                                                    | CASAGRANDE |       |       |       | ΚΩΝΟΣ |       |       |       |
|---|-----------------------------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   | Αριθμός δοκιμής                                           | 1          | 2     | 3     | 4     | 1     | 2     | 3     | 4     |
|   | Αριθμός κάψας                                             | 1 c        | 2 c   | 3 c   | 4 c   | 1 κ   | 2 κ   | 3 κ   | 4 κ   |
|   | Casagrande (αριθμός κτύπων) / Βάθος διείσδυσης Κώνου (mm) | 9          | 19    | 36    | 39    | 32,80 | 25,22 | 17,88 | 16,70 |
| A | Βάρος υγρού δείγματος + κάψας (g)                         | 62,10      | 59,30 | 54,80 | 60,46 | 57,40 | 65,35 | 60,19 | 59,18 |
| B | Βάρος ξηρού δείγματος + κάψας (g)                         | 46,22      | 43,97 | 43,29 | 44,39 | 44,27 | 45,89 | 45,06 | 47,19 |
| Γ | Βάρος νερού ( Γ = A - B ) (g)                             | 15,88      | 15,33 | 11,51 | 16,07 | 13,13 | 19,46 | 14,59 | 11,99 |
| Δ | Βάρος κάψας (g)                                           | 42,80      | 40,51 | 40,52 | 40,19 | 41,5  | 41,44 | 41,44 | 44,09 |
| E | Βάρος ξηρού δείγματος (E=B-Δ) (g)                         | 3,42       | 3,46  | 2,77  | 4,20  | 2,77  | 4,35  | 3,62  | 3,10  |
| Z | Περιεχόμενη υγρασία<br>( Z= Γ * 100 / E ) %               | 464        | 443   | 415   | 382   | 474   | 447   | 403   | 387   |



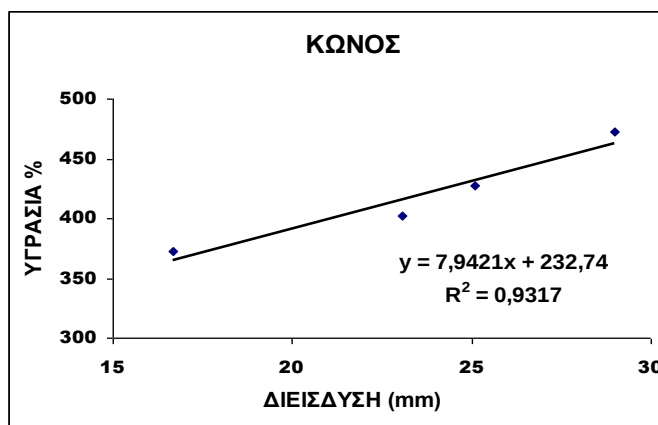
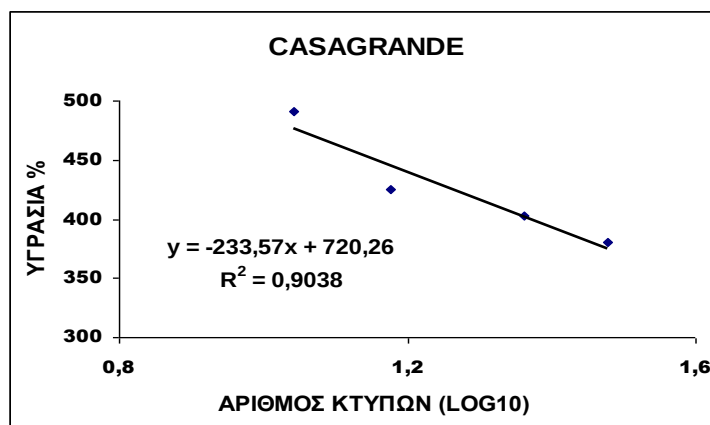
|                                    |                               |
|------------------------------------|-------------------------------|
| Κωδικός δείγματος                  | A.E. 3.5                      |
| LL με τη μέθοδο Casagrande : 438 % | LL με τη μέθοδο κώνου : 432 % |

|   | ΔΟΚΙΜΗ                                                    | CASAGRANDE |       |       |       | ΚΩΝΟΣ |       |       |       |
|---|-----------------------------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   | Αριθμός δοκιμής                                           | 1          | 2     | 3     | 4     | 1     | 2     | 3     | 4     |
|   | Αριθμός κάψας                                             | 1 c        | 2 c   | 3 c   | 4 c   | 1 κ   | 2 κ   | 3 κ   | 4 κ   |
|   | Casagrande (αριθμός κτύπων) / Βάθος διείσδυσης Κώνου (mm) | 9          | 15    | 26    | 36    | 35,10 | 30,64 | 16,54 | 15,52 |
| A | Βάρος υγρού δείγματος + κάψας (g)                         | 58,80      | 60,54 | 57,12 | 53,27 | 57,10 | 63,97 | 51,84 | 57,01 |
| B | Βάρος ξηρού δείγματος + κάψας (g)                         | 43,52      | 46,39 | 45,99 | 42,84 | 44,04 | 44,48 | 42,63 | 44,56 |
| Γ | Βάρος νερού (Γ = A - B) (g)                               | 15,28      | 14,15 | 11,13 | 10,43 | 13,06 | 19,49 | 9,21  | 12,45 |
| Δ | Βάρος κάψας (g)                                           | 40,50      | 43,35 | 43,36 | 40,29 | 41,50 | 40,43 | 40,40 | 41,53 |
| E | Βάρος ξηρού δείγματος (E=B-Δ) (g)                         | 3,02       | 3,04  | 2,63  | 2,55  | 2,54  | 4,05  | 2,23  | 3,03  |
| Z | Περιεχόμενη υγρασία<br>(Z= Γ * 100 / E) %                 | 506        | 465   | 423   | 409   | 514   | 481   | 413   | 411   |



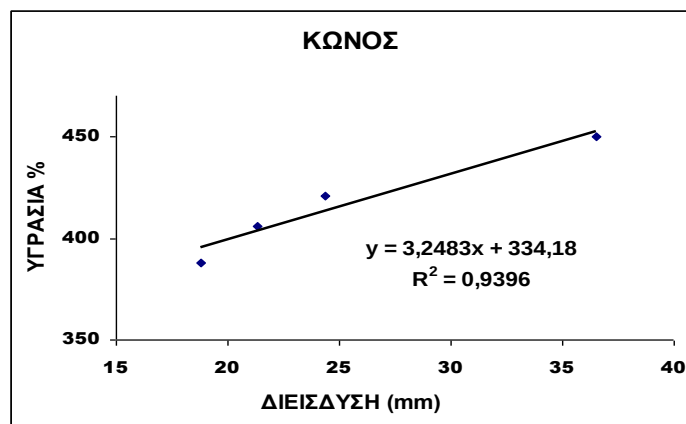
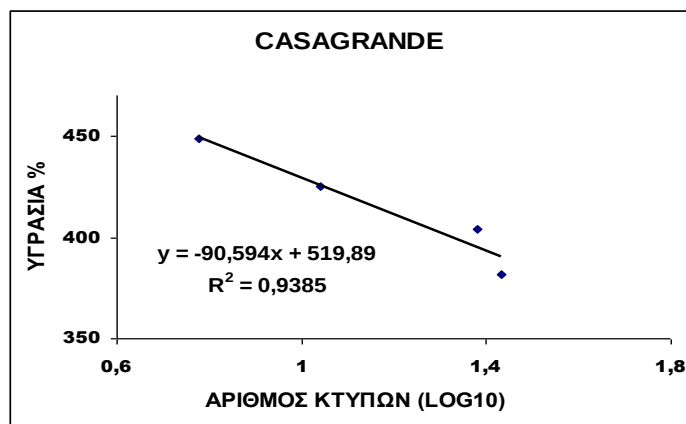
|                                    |                               |
|------------------------------------|-------------------------------|
| Κωδικός δείγματος                  | A.E. 9.9                      |
| LL με τη μέθοδο Casagrande : 398 % | LL με τη μέθοδο κώνου : 392 % |

|   | ΔΟΚΙΜΗ                                                    | CASAGRANDE |       |       |       | ΚΩΝΟΣ |       |       |       |
|---|-----------------------------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   | Αριθμός δοκιμής                                           | 1          | 2     | 3     | 4     | 1     | 2     | 3     | 4     |
|   | Αριθμός κάψας                                             | 1 c        | 2 c   | 3 c   | 4 c   | 1 κ   | 2 κ   | 3 κ   | 4 κ   |
|   | Casagrande (αριθμός κτύπων) / Βάθος διείσδυσης Κώνου (mm) | 11         | 15    | 23    | 30    | 29,00 | 25,10 | 23,05 | 16,66 |
| A | Βάρος υγρού δείγματος + κάψας (g)                         | 59,60      | 60,09 | 56,82 | 54,53 | 56,90 | 72,74 | 71,63 | 51,51 |
| B | Βάρος ξηρού δείγματος + κάψας (g)                         | 43,34      | 46,09 | 45,52 | 45,54 | 42,98 | 52,20 | 52,20 | 42,68 |
| Γ | Βάρος νερού ( Γ = A - B ) (g)                             | 16,26      | 14,00 | 11,30 | 8,99  | 13,92 | 20,54 | 19,43 | 8,83  |
| Δ | Βάρος κάψας (g)                                           | 40,30      | 42,80 | 42,72 | 43,18 | 40,40 | 47,40 | 47,37 | 40,31 |
| E | Βάρος ξηρού δείγματος (E=B-Δ) (g)                         | 3,04       | 3,29  | 2,80  | 2,36  | 2,94  | 4,80  | 4,83  | 2,37  |
| Z | Περιεχόμενη υγρασία<br>( Z= Γ * 100 / E ) %               | 491        | 425   | 403   | 381   | 473   | 428   | 402   | 373   |



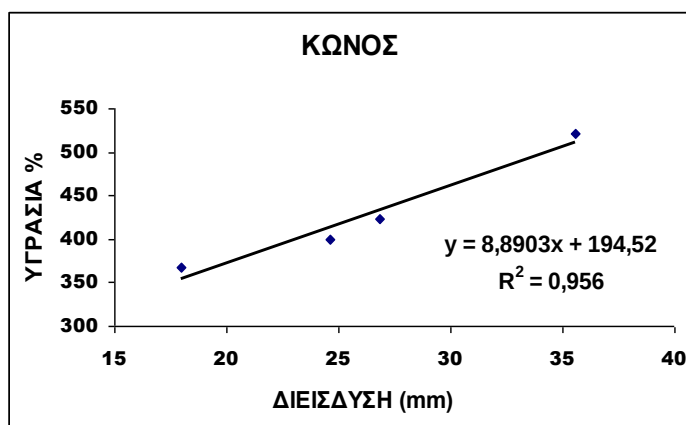
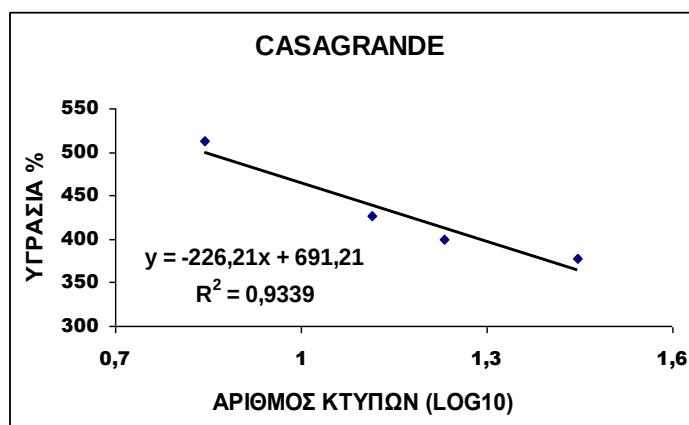
|                                    |                               |
|------------------------------------|-------------------------------|
| Κωδικός δείγματος                  | A.E. 5.2                      |
| LL με τη μέθοδο Casagrande : 393 % | LL με τη μέθοδο κώνου : 399 % |

|   | ΔΟΚΙΜΗ                                                       | CASAGRANDE |       |       |       | ΚΩΝΟΣ |       |       |       |
|---|--------------------------------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   | Αριθμός δοκιμής                                              | 1          | 2     | 3     | 4     | 1     | 2     | 3     | 4     |
|   | Αριθμός κάψας                                                | 1 c        | 2 c   | 3 c   | 4 c   | 1 κ   | 2 κ   | 3 κ   | 4 κ   |
|   | Casagrande (αριθμός κτύπων) /<br>Βάθος διείσδυσης Κώνου (mm) | 6          | 11    | 24    | 27    | 36,50 | 24,39 | 21,35 | 18,82 |
| A | Βάρος υγρού δείγματος + κάψας (g)                            | 72,90      | 62,54 | 58,85 | 54,57 | 61,10 | 59,86 | 56,19 | 55,68 |
| B | Βάρος ξηρού δείγματος + κάψας (g)                            | 52,45      | 46,65 | 46,04 | 43,89 | 43,92 | 43,93 | 43,32 | 44,35 |
| Γ | Βάρος νερού (Γ = A - B) (g)                                  | 20,45      | 15,89 | 12,81 | 10,68 | 17,18 | 15,93 | 12,87 | 11,33 |
| Δ | Βάρος κάψας (g)                                              | 47,90      | 42,91 | 42,87 | 41,09 | 40,10 | 40,15 | 40,15 | 41,43 |
| E | Βάρος ξηρού δείγματος (E=B-Δ) (g)                            | 4,55       | 3,74  | 3,17  | 2,80  | 3,82  | 3,78  | 3,17  | 2,92  |
| Z | Περιεχόμενη υγρασία<br>(Z= Γ * 100 / E) %                    | 449        | 425   | 404   | 382   | 450   | 421   | 406   | 388   |



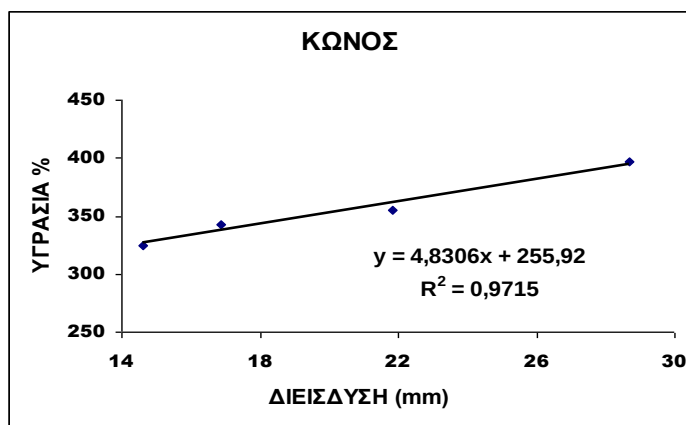
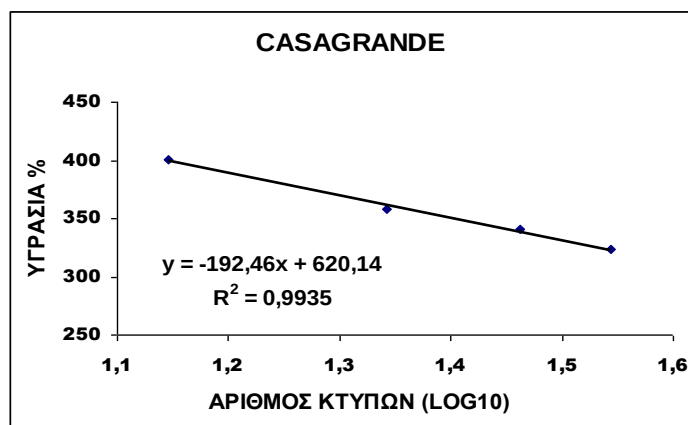
|                                    |                               |
|------------------------------------|-------------------------------|
| Κωδικός δείγματος                  | A.E. 1.7                      |
| LL με τη μέθοδο Casagrande : 377 % | LL με τη μέθοδο κώνου : 372 % |

|   | ΔΟΚΙΜΗ                                                    | CASAGRANDE |       |       |       | ΚΩΝΟΣ |       |       |       |
|---|-----------------------------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   | Αριθμός δοκιμής                                           | 1          | 2     | 3     | 4     | 1     | 2     | 3     | 4     |
|   | Αριθμός κάψας                                             | 1 c        | 2 c   | 3 c   | 4 c   | 1 κ   | 2 κ   | 3 κ   | 4 κ   |
|   | Casagrande (αριθμός κτύπων) / Βάθος διείσδυσης Κώνου (mm) | 7          | 13    | 17    | 28    | 35,60 | 26,81 | 24,65 | 17,99 |
| A | Βάρος υγρού δείγματος + κάψας (g)                         | 61,40      | 56,62 | 54,77 | 57,50 | 62,50 | 55,26 | 63,38 | 56,57 |
| B | Βάρος ξηρού δείγματος + κάψας (g)                         | 44,00      | 43,50 | 43,30 | 45,86 | 45,89 | 44,31 | 46,15 | 44,33 |
| Γ | Βάρος νερού ( Γ = A - B ) (g)                             | 17,40      | 13,12 | 11,47 | 11,64 | 16,61 | 10,95 | 17,23 | 12,24 |
| Δ | Βάρος κάψας (g)                                           | 40,60      | 40,42 | 40,42 | 42,78 | 42,7  | 41,83 | 41,84 | 41,00 |
| E | Βάρος ξηρού δείγματος (E=B-Δ) (g)                         | 3,40       | 3,08  | 2,87  | 3,08  | 3,19  | 2,58  | 4,31  | 3,33  |
| Z | Περιεχόμενη υγρασία<br>( Z= Γ * 100 / E ) %               | 512        | 426   | 400   | 378   | 521   | 424   | 399   | 368   |



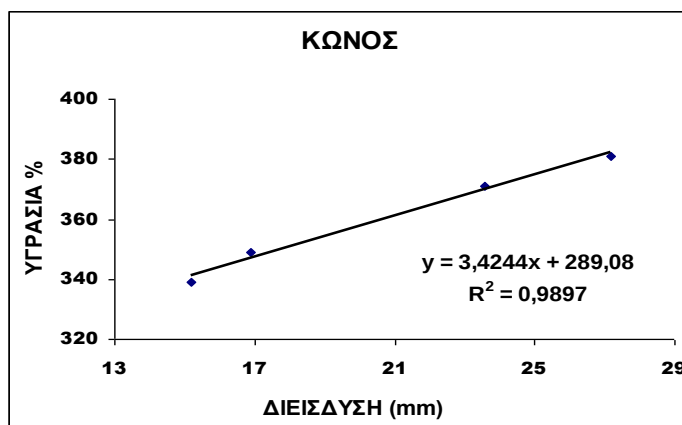
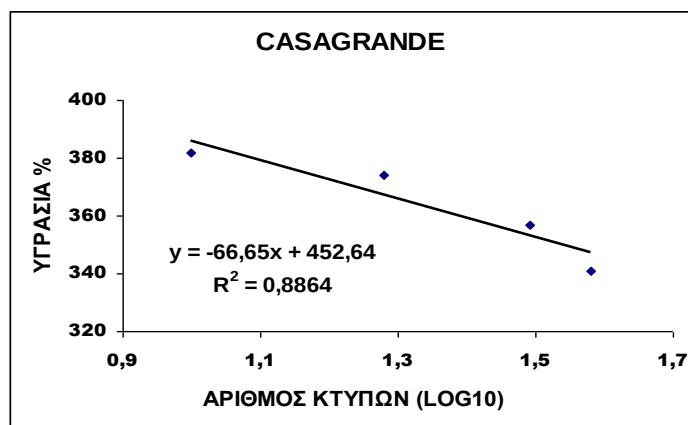
|                                    |                               |
|------------------------------------|-------------------------------|
| Κωδικός δείγματος                  | A.E. 4.4                      |
| LL με τη μέθοδο Casagrande : 351 % | LL με τη μέθοδο κώνου : 353 % |

|   | ΔΟΚΙΜΗ                                                    | CASAGRANDE |       |       |       | ΚΩΝΟΣ |       |       |       |
|---|-----------------------------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   | Αριθμός δοκιμής                                           | 1          | 2     | 3     | 4     | 1     | 2     | 3     | 4     |
|   | Αριθμός κάψας                                             | 1 c        | 2 c   | 3 c   | 4 c   | 1 κ   | 2 κ   | 3 κ   | 4 κ   |
|   | Casagrande (αριθμός κτύπων) / Βάθος διείσδυσης Κώνου (mm) | 14         | 22    | 29    | 35    | 28,70 | 21,85 | 16,89 | 14,60 |
| A | Βάρος υγρού δείγματος + κάψας (g)                         | 59,60      | 53,14 | 63,57 | 57,03 | 52,00 | 53,64 | 54,37 | 52,42 |
| B | Βάρος ξηρού δείγματος + κάψας (g)                         | 45,13      | 46,05 | 51,04 | 44,15 | 43,75 | 45,25 | 44,36 | 43,77 |
| Γ | Βάρος νερού (Γ = A - B) (g)                               | 14,47      | 7,09  | 12,53 | 12,88 | 8,25  | 8,35  | 10,01 | 8,65  |
| Δ | Βάρος κάψας (g)                                           | 41,52      | 44,07 | 47,37 | 40,16 | 41,67 | 42,94 | 41,44 | 41,11 |
| E | Βάρος ξηρού δείγματος (E=B-Δ) (g)                         | 3,61       | 1,98  | 3,67  | 3,99  | 2,08  | 2,35  | 2,92  | 2,66  |
| Z | Περιεχόμενη υγρασία<br>(Z= Γ * 100 / E) %                 | 401        | 358   | 341   | 323   | 397   | 355   | 343   | 325   |



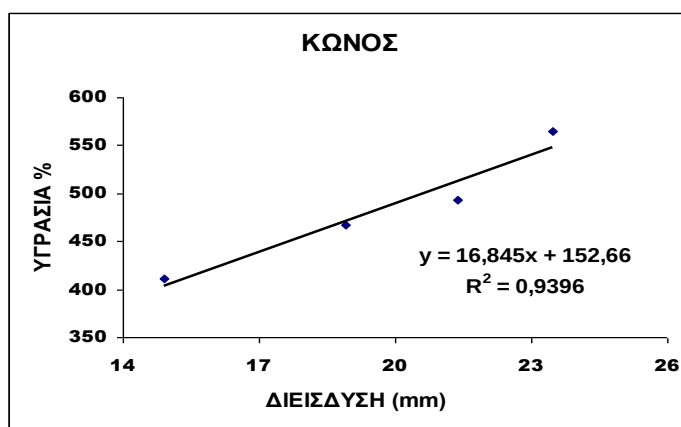
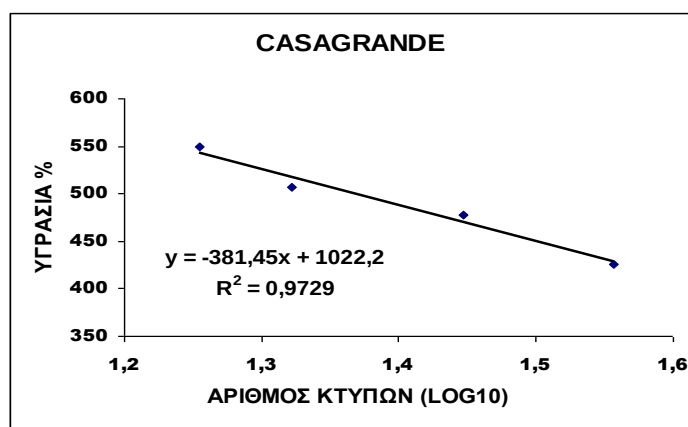
|                                    |                               |
|------------------------------------|-------------------------------|
| Κωδικός δείγματος                  | A.E. 2.11                     |
| LL με τη μέθοδο Casagrande : 359 % | LL με τη μέθοδο κώνου : 358 % |

|   | ΔΟΚΙΜΗ                                                    | CASAGRANDE |       |       |       | ΚΩΝΟΣ |       |       |       |
|---|-----------------------------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   | Αριθμός δοκιμής                                           | 1          | 2     | 3     | 4     | 1     | 2     | 3     | 4     |
|   | Αριθμός κάψας                                             | 1 c        | 2 c   | 3 c   | 4 c   | 1 κ   | 2 κ   | 3 κ   | 4 κ   |
|   | Casagrande (αριθμός κτύπων) / Βάθος διείσδυσης Κώνου (mm) | 10         | 19    | 31    | 38    | 27,18 | 23,56 | 16,90 | 15,20 |
| A | Βάρος υγρού δείγματος + κάψας (g)                         | 55,72      | 54,86 | 54,70 | 54,64 | 53,60 | 57,44 | 52,21 | 63,78 |
| B | Βάρος ξηρού δείγματος + κάψας (g)                         | 45,63      | 44,53 | 44,02 | 43,79 | 45,21 | 46,36 | 43,10 | 51,71 |
| Γ | Βάρος νερού ( Γ = A - B ) (g)                             | 10,09      | 10,33 | 10,68 | 10,85 | 8,39  | 11,08 | 9,11  | 12,07 |
| Δ | Βάρος κάψας (g)                                           | 42,99      | 41,77 | 41,03 | 40,61 | 43,01 | 43,37 | 40,49 | 48,15 |
| E | Βάρος ξηρού δείγματος (E=B-Δ) (g)                         | 2,64       | 2,76  | 2,99  | 3,18  | 2,20  | 2,99  | 2,61  | 3,56  |
| Z | Περιεχόμενη υγρασία<br>( Z= Γ * 100 / E ) %               | 382        | 374   | 357   | 341   | 381   | 371   | 349   | 339   |



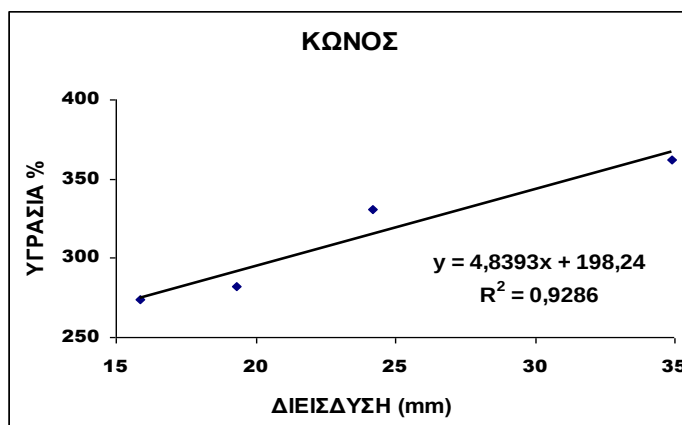
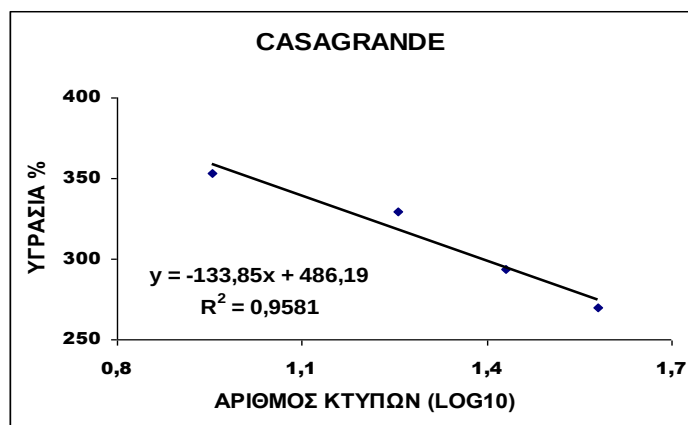
|                                    |                               |
|------------------------------------|-------------------------------|
| Κωδικός δείγματος                  | A.E. 9.6                      |
| LL με τη μέθοδο Casagrande : 489 % | LL με τη μέθοδο κώνου : 490 % |

|   | ΔΟΚΙΜΗ                                                    | CASAGRANDE |       |       |       | ΚΩΝΟΣ |       |       |       |
|---|-----------------------------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   | Αριθμός δοκιμής                                           | 1          | 2     | 3     | 4     | 1     | 2     | 3     | 4     |
|   | Αριθμός κάψας                                             | 1 c        | 2 c   | 3 c   | 4 c   | 1 κ   | 2 κ   | 3 κ   | 4 κ   |
|   | Casagrande (αριθμός κτύπων) / Βάθος διείσδυσης Κώνου (mm) | 18         | 21    | 28    | 36    | 23,48 | 21,38 | 18,90 | 14,92 |
| A | Βάρος υγρού δείγματος + κάψας (g)                         | 62,19      | 54,54 | 58,90 | 56,88 | 60,27 | 56,96 | 67,85 | 56,33 |
| B | Βάρος ξηρού δείγματος + κάψας (g)                         | 44,90      | 42,88 | 43,60 | 46,62 | 46,60 | 46,12 | 47,45 | 44,40 |
| Γ | Βάρος νερού ( Γ = A - B ) (g)                             | 17,29      | 11,66 | 15,30 | 10,26 | 13,67 | 10,84 | 20,40 | 11,93 |
| Δ | Βάρος κάψας (g)                                           | 41,75      | 40,58 | 40,40 | 44,21 | 44,18 | 43,92 | 43,08 | 41,50 |
| E | Βάρος ξηρού δείγματος (E=B-Δ) (g)                         | 3,15       | 2,30  | 3,20  | 2,41  | 2,42  | 2,20  | 4,37  | 2,90  |
| Z | Περιεχόμενη υγρασία<br>( Z= Γ * 100 / E ) %               | 549        | 507   | 478   | 426   | 565   | 493   | 467   | 411   |



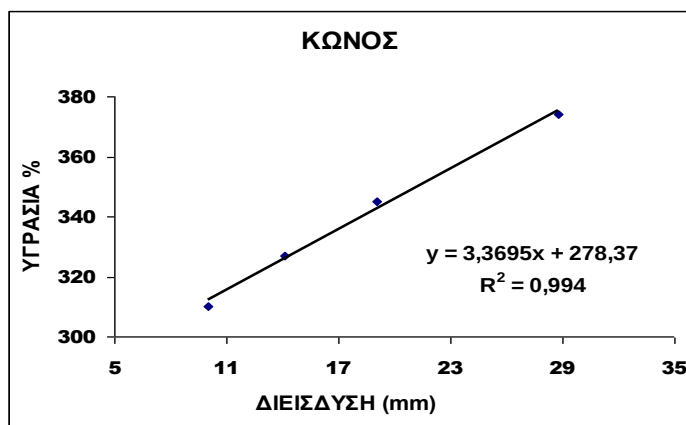
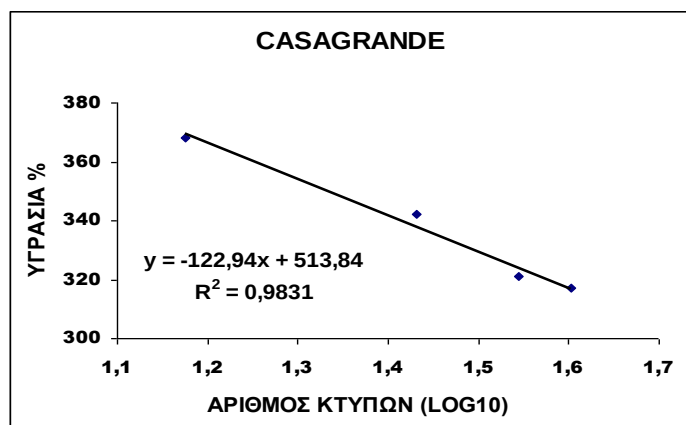
|                                    |                               |
|------------------------------------|-------------------------------|
| Κωδικός δείγματος                  | A.E. 3.2                      |
| LL με τη μέθοδο Casagrande : 299 % | LL με τη μέθοδο κώνου : 295 % |

|   | ΔΟΚΙΜΗ                                                    | CASAGRANDE |       |       |       | ΚΩΝΟΣ |       |       |       |
|---|-----------------------------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   | Αριθμός δοκιμής                                           | 1          | 2     | 3     | 4     | 1     | 2     | 3     | 4     |
|   | Αριθμός κάψας                                             | 1 c        | 2 c   | 3 c   | 4 c   | 1 κ   | 2 κ   | 3 κ   | 4 κ   |
|   | Casagrande (αριθμός κτύπων) / Βάθος διείσδυσης Κώνου (mm) | 9          | 18    | 27    | 38    | 34,90 | 24,17 | 19,32 | 15,85 |
| A | Βάρος υγρού δείγματος + κάψας (g)                         | 53,06      | 56,15 | 59,51 | 54,61 | 63,83 | 53,66 | 63,82 | 57,13 |
| B | Βάρος ξηρού δείγματος + κάψας (g)                         | 43,36      | 46,17 | 46,18 | 44,12 | 51,50 | 44,38 | 47,33 | 45,75 |
| Γ | Βάρος νερού (Γ = A - B) (g)                               | 9,70       | 9,98  | 13,33 | 10,49 | 12,33 | 9,28  | 16,49 | 11,38 |
| Δ | Βάρος κάψας (g)                                           | 40,61      | 43,14 | 41,65 | 40,23 | 48,09 | 41,58 | 41,49 | 41,59 |
| E | Βάρος ξηρού δείγματος (E=B-Δ) (g)                         | 2,75       | 3,03  | 4,53  | 3,89  | 3,41  | 2,80  | 5,84  | 4,16  |
| Z | Περιεχόμενη υγρασία<br>(Z= Γ * 100 / E) %                 | 353        | 329   | 294   | 270   | 362   | 331   | 282   | 274   |



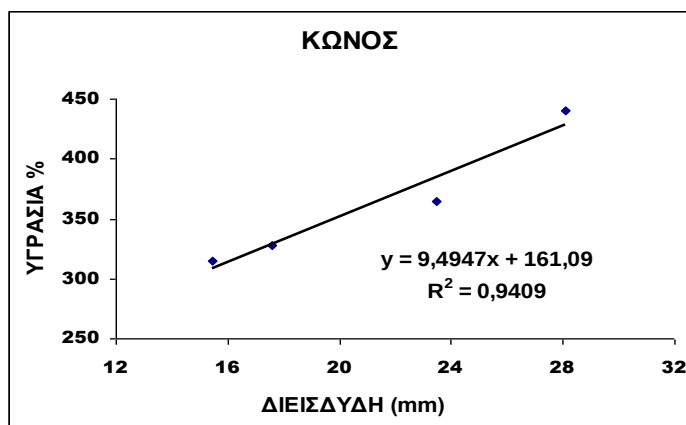
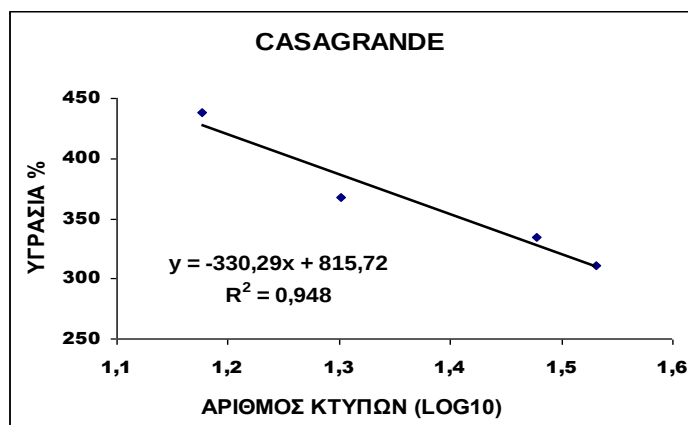
|                                    |                               |
|------------------------------------|-------------------------------|
| Κωδικός δείγματος                  | A.E. 8.8                      |
| LL με τη μέθοδο Casagrande : 342 % | LL με τη μέθοδο κώνου : 346 % |

|   | ΔΟΚΙΜΗ                                                    | CASAGRANDE |       |       |       | ΚΩΝΟΣ |       |       |       |
|---|-----------------------------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   | Αριθμός δοκιμής                                           | 1          | 2     | 3     | 4     | 1     | 2     | 3     | 4     |
|   | Αριθμός κάψας                                             | 1 c        | 2 c   | 3 c   | 4 c   | 1 κ   | 2 κ   | 3 κ   | 4 κ   |
|   | Casagrande (αριθμός κτύπων) / Βάθος διείσδυσης Κώνου (mm) | 15         | 27    | 35    | 40    | 28,80 | 19,05 | 14,12 | 10,01 |
| A | Βάρος υγρού δείγματος + κάψας (g)                         | 60,95      | 62,88 | 57,60 | 61,11 | 59,78 | 63,98 | 56,56 | 53,50 |
| B | Βάρος ξηρού δείγματος + κάψας (g)                         | 46,69      | 45,48 | 47,36 | 47,23 | 47,21 | 47,61 | 46,06 | 43,68 |
| Γ | Βάρος νερού ( Γ = A - B ) (g)                             | 14,26      | 17,40 | 10,24 | 13,88 | 12,57 | 16,37 | 10,50 | 9,82  |
| Δ | Βάρος κάψας (g)                                           | 42,81      | 40,39 | 44,17 | 42,85 | 43,85 | 42,87 | 42,85 | 40,51 |
| E | Βάρος ξηρού δείγματος (E=B-Δ) (g)                         | 3,88       | 5,09  | 3,19  | 4,38  | 3,36  | 4,74  | 3,21  | 3,17  |
| Z | Περιεχόμενη υγρασία<br>( Z= Γ * 100 / E ) %               | 368        | 342   | 321   | 317   | 374   | 345   | 327   | 310   |



|                                    |                               |
|------------------------------------|-------------------------------|
| Κωδικός δείγματος                  | A.E. 2.8                      |
| LL με τη μέθοδο Casagrande : 354 % | LL με τη μέθοδο κώνου : 351 % |

|   | ΔΟΚΙΜΗ                                                    | CASAGRANDE |       |       |       | ΚΩΝΟΣ |       |       |       |
|---|-----------------------------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   | Αριθμός δοκιμής                                           | 1          | 2     | 3     | 4     | 1     | 2     | 3     | 4     |
|   | Αριθμός κάψας                                             | 1 c        | 2 c   | 3 c   | 4 c   | 1 κ   | 2 κ   | 3 κ   | 4 κ   |
|   | Casagrande (αριθμός κτύπων) / Βάθος διείσδυσης Κώνου (mm) | 15         | 20    | 30    | 34    | 28,10 | 23,48 | 17,60 | 15,46 |
| A | Βάρος υγρού δείγματος + κάψας (g)                         | 57,08      | 57,72 | 61,97 | 56,54 | 62,89 | 56,78 | 59,96 | 62,10 |
| B | Βάρος ξηρού δείγματος + κάψας (g)                         | 45,99      | 44,92 | 47,69 | 45,36 | 47,40 | 43,85 | 46,86 | 45,79 |
| Γ | Βάρος νερού ( Γ = A - B ) (g)                             | 11,09      | 12,80 | 14,28 | 11,18 | 15,49 | 12,93 | 13,10 | 16,31 |
| Δ | Βάρος κάψας (g)                                           | 43,46      | 41,44 | 43,41 | 41,77 | 43,88 | 40,31 | 42,86 | 40,61 |
| E | Βάρος ξηρού δείγματος (E=B-Δ) (g)                         | 2,53       | 3,48  | 4,28  | 3,59  | 3,52  | 3,54  | 4,00  | 5,18  |
| Z | Περιεχόμενη υγρασία<br>( Z= Γ * 100 / E ) %               | 438        | 368   | 334   | 311   | 440   | 365   | 328   | 315   |



|                                    |                               |
|------------------------------------|-------------------------------|
| Κωδικός δείγματος                  | A.E. 6.5                      |
| LL με τη μέθοδο Casagrande : 497 % | LL με τη μέθοδο κώνου : 489 % |

|   | ΔΟΚΙΜΗ                                                    | CASAGRANDE |       |       |       | ΚΩΝΟΣ |       |       |       |
|---|-----------------------------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   | Αριθμός δοκιμής                                           | 1          | 2     | 3     | 4     | 1     | 2     | 3     | 4     |
|   | Αριθμός κάψας                                             | 1 c        | 2 c   | 3 c   | 4 c   | 1 κ   | 2 κ   | 3 κ   | 4 κ   |
|   | Casagrande (αριθμός κτύπων) / Βάθος διείσδυσης Κώνου (mm) | 18         | 26    | 28    | 32    | 24,60 | 20,68 | 18,88 | 16,78 |
| A | Βάρος υγρού δείγματος + κάψας (g)                         | 57,55      | 55,83 | 55,14 | 52,37 | 55,03 | 61,94 | 55,14 | 57,40 |
| B | Βάρος ξηρού δείγματος + κάψας (g)                         | 44,07      | 42,97 | 42,87 | 43,44 | 43,90 | 47,04 | 43,07 | 45,39 |
| Γ | Βάρος νερού ( Γ = A - B ) (g)                             | 13,48      | 12,86 | 12,27 | 8,93  | 11,13 | 14,90 | 12,07 | 12,01 |
| Δ | Βάρος κάψας (g)                                           | 41,60      | 40,38 | 40,30 | 41,49 | 41,85 | 44,06 | 40,52 | 42,74 |
| E | Βάρος ξηρού δείγματος (E=B-Δ) (g)                         | 2,47       | 2,59  | 2,57  | 1,95  | 2,05  | 2,98  | 2,55  | 2,65  |
| Z | Περιεχόμενη υγρασία<br>( Z= Γ * 100 / E ) %               | 546        | 497   | 477   | 458   | 543   | 500   | 473   | 453   |

