

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Κατανομή του φορτίου
κρυσταλλικής δομής σμεκτιτών σε
ελληνικούς μπεντονίτες.

Διπλωματική Εργασία

Καντσού Παρασκευή

Εξεταστική Επιτροπή

Χρηστίδης Γεώργιος, Καθηγητής(Επιβλέπων)

Πεντάρη Δέσποινα, Λέκτορας

Ρεπούσκου Ευτυχία, Δρ. Γεωλόγος

ΧΑΝΙΑ 2010

Αφιερώνεται στην οικογένειά μου

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε υπο την επίβλεψη του καθηγητή Γεωργίου Χρηστίδη και είχε διάρκεια περίπου έξι μήνες.

Σκοπός της εργασίας ήταν η μέτρηση του κρυσταλλικού φορτίου της δομής των σμεκτιτών στους ελληνικούς μπεντονίτες, και συγκεκριμένα σε δείγματα από το ορυχείο της Αγίας Ειρήνης στην Μήλο, και η μελέτη της κατανομής του.

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια αναφορά στον σμεκτίτη και τα ορυκτά της ομάδας του, στο δεύτερο κεφάλαιο μια αναφορά στον μπεντονίτη, τη δομή, τις ιδιότητες και τις χρήσεις του και στο τρίτο μια αναφορά στον ορισμό του κρυσταλλικού φορτίου και στις βασικότερες μεθόδους μέτρησής του.

Στο τέταρτο κεφάλαιο περιγράφεται η μέθοδος προσδιορισμού φορτίου που χρησιμοποιήθηκε κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας, ενώ στο πέμπτο περιγράφεται η γεωλογία και η μορφολογία της νήσου Μήλου και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των κοιτασμάτων μπεντονίτη του νησιού, όπου και παραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία.

Στο έκτο κεφάλαιο παραθέτονται τα ακτινογραφήματα των δειγμάτων και η περιγραφή της ορυκτολογικής τους σύστασης και τέλος, στο έβδομο κεφάλαιο περιγράφεται η κατανομή του κρυσταλλικού φορτίου στο κίτασμα και τα τελικά συμπεράσματα.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Για την πραγματοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Καθηγητή κ.Γεώργιο Χρηστίδη, τόσο για την εμπιστοσύνη του ως προς την ανάθεση του θέματος, όσο και για την πολύτιμη βοήθειά του, την υποστήριξη, την άψογη συνεργασία και το ενδιαφέρον που έδειξε καθ'όλη τη διάρκεια των πειραματικών δοκιμών και της συγγραφής της.

Θέλω να ευχαριστήσω θερμά τις κυρίες Πεντάρη Δέσποινα, Λέκτορα στο τμήμα Μηχ.ΟΠ και Ρεπούσκου Ευτυχία, Δρ.Γεωλόγο που συμμετέχουν στην εξεταστική επιτροπή, για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους στο κείμενο και για την αποδοχή τους στην αξιολόγηση της εργασίας.

Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στην κυρία Μακρή Παγώνα για την ανεκτίμητη βοήθειά της και τις χρήσιμες συμβουλές της καθ'όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας, και κυρίως σε θέματα χρήσης του ιδιαίτερου λογισμικού που απαιτούσε η διεξαγωγή των αποτελεσμάτων της εργασίας μου.

Ευχαριστώ την κυρία Κατσιμίχα Δέσποινα και τον κύριο Πρατικάκη Αλέξη για την βοήθειά τους κατά τη διάρκεια των πειραματικών δοκιμών, καθώς επίσης και τον κύριο Στρατάκη Αντώνη από το εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας.

Ευχαριστώ από καρδιάς τους γονείς μου, Μανούσο και Χρυσούλα, και την αδελφή μου Γεωργία, για την στήριξή τους καθ'όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Είναι πάντα το κίνητρό μου για να συνεχίζω, να προσπαθώ και να βελτιώνομαι.

Τελειώνοντας, δεν θα μπορούσα να μην αναφέρω στις ευχαριστίες μου τους αγαπημένους μου φίλους Μαρονικολάκη Μυρτώ, Ματζάκο Παναγιώτη, Βασιλείου Ελένη, Κούτση Δήμητρα, Παπαχρήστο Ευθύμιο και Συροπούλου Μαρία τόσο για την υποστήριξή τους κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας μου, όσο και για όλα όσα έκαναν για μένα κατά τη διάρκεια των φοιτητικών μου χρόνων. Όλα είναι πιο όμορφα και πιο εύκολα όταν τα μοιράζεσαι !! Σας Ευχαριστώ!

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1	9
Σμεκτίτες	9
1.1 Εισαγωγή.....	9
1.2 Ορισμός.....	9
1.3 Δομή σμεκτίτη	10
1.4 Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του μοντμοριλλονίτη	10
1.5 Ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του μοντμοριλλονίτη	14
1.6 Φυσικές και Οπτικές Ιδιότητες Σμεκτίτη.....	15
1.7 Μέθοδοι προσδιορισμού σμεκτίτη σε μπεντονίτες.....	15
1.8 Θερμική Συμπεριφορά Σμεκτιτών	17
1.9 Ανταλλαγή Ιόντων και Ενδοκρυσταλλική Διόγκωση.....	18
Κεφάλαιο 2	20
Μπεντονίτες	20
2.1 Εισαγωγή.....	20
2.2 Ορισμός – Προέλευση	20
2.3 Γένεση – Αποθέματα – Γεωγραφική κατανομή.....	21
2.4 Παραγωγή Μπεντονίτη ανά τον κόσμο	24
2.5 Κατηγοριοποιήσεις μπεντονιτών	26
2.6 Ενεργοποίηση μπεντονιτών	26
2.6.1 Αλκαλική ενεργοποίηση	27

2.6.2 Όξινη ενεργοποίηση	27
2.6.3 Ενεργοποίηση με οργανικές ενώσεις	28
2.7 Έρευνα – Εξόρυξη – Επεξεργασία μπεντονίτη.....	29
2.8 Ιδιότητες μπεντονιτών.....	31
2.8.1 Ιοντοεναλλακτική Ικανότητα	32
2.8.2 Θιξοτροπία	33
2.9 Χαρακτηριστικά των μπεντονιτών	34
2.9.1 Μορφολογία και μέγεθος.....	34
2.9.2 Χημική και ορυκτολογική σύσταση	34
2.10 Κύριες χρήσεις μπεντονίτη	36
2.11 Μπεντονίτης: Υγεία και Ασφάλεια.....	40
2.12 Μπεντονίτης και Προστασία Περιβάλλοντος.....	40
Κεφάλαιο 3	42
Φορτίο Κρυσταλλικής Δομής	42
3.1 Εισαγωγή.....	42
3.2 Προέλευση Κρυσταλλικού Φορτίου	43
3.2.1 Μόνιμο Κρυσταλλικό Φορτίο.....	43
3.2.2 Μεταβλητό Κρυσταλλικό Φορτίο.....	43
3.3 Πηγή Φορτίου σε Αργίλικα Ορυκτά.....	43
3.4 Μέθοδοι Προσδιορισμού του Κρυσταλλικού Φορτίου	45
3.4.1 CEC.....	45
3.4.2 Στοιχειομετρικοί Συντελεστές	45
3.4.3 Η Μέθοδος του Αλκυλαμμωνίου.....	46

3.4.4 Μέθοδος Κορεσμού με Χρωστικά Μόρια	46
3.4.5 Η Μέθοδος Κορεσμού με KCL	47
Κεφάλαιο 4	48
Μέθοδος Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD).....	48
4.1 Εισαγωγή.....	48
4.2 Η μέθοδος XRD	48
4.3 Πειραματική Διαδικασία.....	49
4.3 Το πρόγραμμα Layer Charge	54
4.4 Πλεονεκτήματα μεθόδου, η ακρίβειά της και οι περιορισμοί.	55
Κεφάλαιο 5	57
Οι μπεντονίτες της Μήλου – Περιοχές Δειγματοληψίας	57
5.1 Εισαγωγή.....	57
5.2 Μορφολογία της νήσου Μήλου	57
5.3 Γεωλογία της νήσου Μήλου	59
5.4 Γεωλογικά χαρακτηριστικά των κοιτασμάτων της Μήλου	61
5.4 Ορυκτολογικά Χαρακτηριστικά των κοιτασμάτων της Μήλου	64
5.5 Η προέλευση των μπεντονιτών της Μήλου	66
Κεφάλαιο 6	69
Αποτελέσματα	69
6.1 Εισαγωγή.....	69
6.2 Διαγράμματα ανά Σειρά Δειγματοληψίας	69
Κεφάλαιο 7	1
Σύνθεση των Αποτελεσμάτων – Συμπεράσματα	1

7.1 Διάγραμμα Κατανομής Συνολικού Φορτίου.....	1
7.2 Ποσοστιαία Κατανομή Σμεκτίτη Χαμηλού Φορτίου στα Δείγματα	2
7.3 Ποσοστιαία Κατανομή Σμεκτίτη Υψηλού Φορτίου στα Δείγματα	4
7.4 Ποσοστιαία Κατανομή Σμεκτίτη Ενδιάμεσου φορτίου στα δείγματα.....	6
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	Error! Bookmark not defined.
Ελληνική Βιβλιογραφία	8
Ξένη Βιβλιογραφία	9
Πηγές Διαδικτύου	10

Κεφάλαιο 1

Σμεκτίτες

1.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στην ομάδα των σμεκτιτών και ιδιαίτερα στον μοντμοριλλονίτη, ως βασικό ορυκτό του μπεντονίτη. Περιγράφονται οι βασικές ιδιότητες, η κρυσταλλική δομή και η μεταξύ τους σύνδεση. Περιγράφονται επίσης οι βασικότερες μέθοδοι προσδιορισμού σμεκτιτών σε μπεντονίτες, όπως είναι η μέθοδος του περιθλασίμετρου ακτίνων X και η μέθοδος επίσταξης κυανού του μεθυλενίου.

1.2 Ορισμός

Οι σμεκτίτες είναι ομάδα αργιλικών ορυκτών με κυριότερους αντιπροσώπους το μοντμοριλλονίτη, το βειδελλίτη, το νοτρονίτη, το σαπωνίτη και τον εκτορίτη. Πιο συνηθισμένος σμεκτίτης των μπεντονιτών είναι ο μοντμοριλλονίτης αν και είναι συνηθισμένη η συνύπαρξη μοντμοριλλονίτη και βειδελλίτη τουλάχιστον στα ελληνικά κοιτάσματα. Αυτή η ποικιλία της χημικής σύστασης των σμεκτιτών σε ένα κοίτασμα επιδρά στις φυσικές και χημικές ιδιότητες των μπεντονιτών. Σαν αποτέλεσμα, αν και ένας μπεντονίτης πλούσιος σε σμεκτίτη έχει καλές φυσικές και χημικές ιδιότητες, πολλές φορές συμβαίνει μπεντονίτες φτωχοί σε σμεκτίτη να είναι εξίσου καλοί σε συγκεκριμένες εφαρμογές.

Το περιεχόμενο ενός μπεντονίτη σε σμεκτίτη περιγράφεται με τον όρο 'grade', δηλαδή περιεκτικότητα σε σμεκτίτη.

1.3 Δομή σμεκτίτη

Οι σμεκτίτες αποτελούνται από μεμονωμένους κρυσταλλίτες, οι περισσότεροι από τους οποίους έχουν μέγεθος μικρότερο από 2μm. Τα ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη μιας οκταεδρικής στοιβάδας μεταξύ δύο τετραεδρικών στοιβάδων.

Η οκταεδρική στιβάδα είναι τύπου γκιψίτη δηλαδή αποτελείται από θετικά φορτισμένα ιόντα αργιλίου, αρνητικά ιόντα οξυγόνου και υδροξύλια. Τα αρνητικά ιόντα διευθετούνται με τέτοιο τρόπο γύρω από το κατίον του αργιλίου ώστε να σχηματίζονται οκτάεδρα. Οι τετραεδρικές στιβάδες αποτελούνται από τετράεδρα πυριτίου τα οποία καταλαμβάνουν το κέντρο του τετραέδρου, ενώ τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα οξυγόνου καταλαμβάνουν τις κορυφές του τετραέδρου.

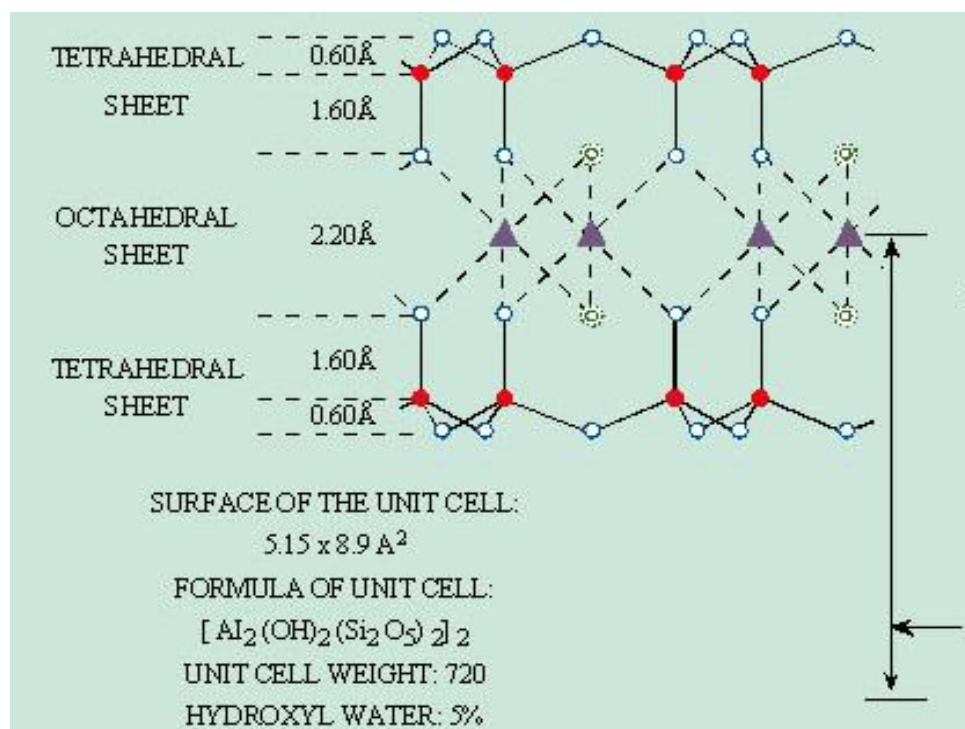
Οι σμεκτίτες, ανάλογα με τον βαθμό πλήρωσης της οκταεδρικής στιβάδας, διακρίνονται σε διοκταεδρικούς και τριοκταεδρικούς. Η δομή των τριοκταεδρικών στοιβάδων είναι ανάλογη της δομής του τάλκη με τη διαφορά ότι το κατίον του μαγνησίου μπορεί να αντικατασταθεί από τα κατιόντα λιθίου και σιδήρου. Επίσης, το ιόν του Si^{4+} μπορεί να αντικατασταθεί από Al^{3+} στις τετραεδρικές θέσεις. Η δομή των διοκταεδρικών περιγράφεται ακριβώς από κάτω, μιας και είναι η δομή του μοντμοριλλονίτη.

1.4 Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του μοντμοριλλονίτη

Ο μοντμοριλλονίτης ανήκει στα φυλλοπυριτικά ορυκτά. Ανακαλύφθηκε το 1847 στην Montmorillon στην [Vienne](#) της [Γαλλίας](#), περισσότερα από 50 χρόνια πριν από την ανακάλυψη του [μπεντονίτη](#) στις ΗΠΑ. Συναντάται σε πολλά σημεία σε όλο τον κόσμο.

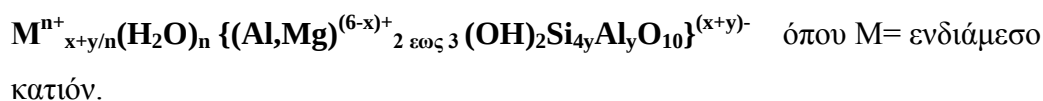
Το κρυσταλλικό του πλέγμα, όπως καθορίστηκε από τους Ross και Hendricks, αποτελείται από δύο στιβάδες τετραέδρων του πυριτίου, οι οποίες χωρίζονται από μια μονή στιβάδα ατόμων αργιλίου σε οκταεδρική σύνταξη, με άτομα υδρογόνου και

υδροξύλια. Στο τυπικό αυτό πλέγμα η μοριακή αναλογία είναι $\text{Al}_2\text{O}_3:4\text{SiO}_2$. Μερικά άτομα τρισθενή αργιλίου αντικαθίστανται από δισθενή άτομα μαγνησίου, με αποτέλεσμα την δημιουργία αρνητικού φορτίου, με αποτέλεσμα το πλέγμα να προσροφά και να συγκρατεί κατιόντα, κυρίως νάτριο και ασβέστιο. (Ο Ελληνικός Ορυκτός Πλούτος, ΣΜΕ, 1979)



Εικ.1.1Κρυσταλλικό πλέγμα του μοντμοριλλονίτη

Ο γενικός χημικός τύπος του μοντμοριλλονίτη έχει την μορφή:



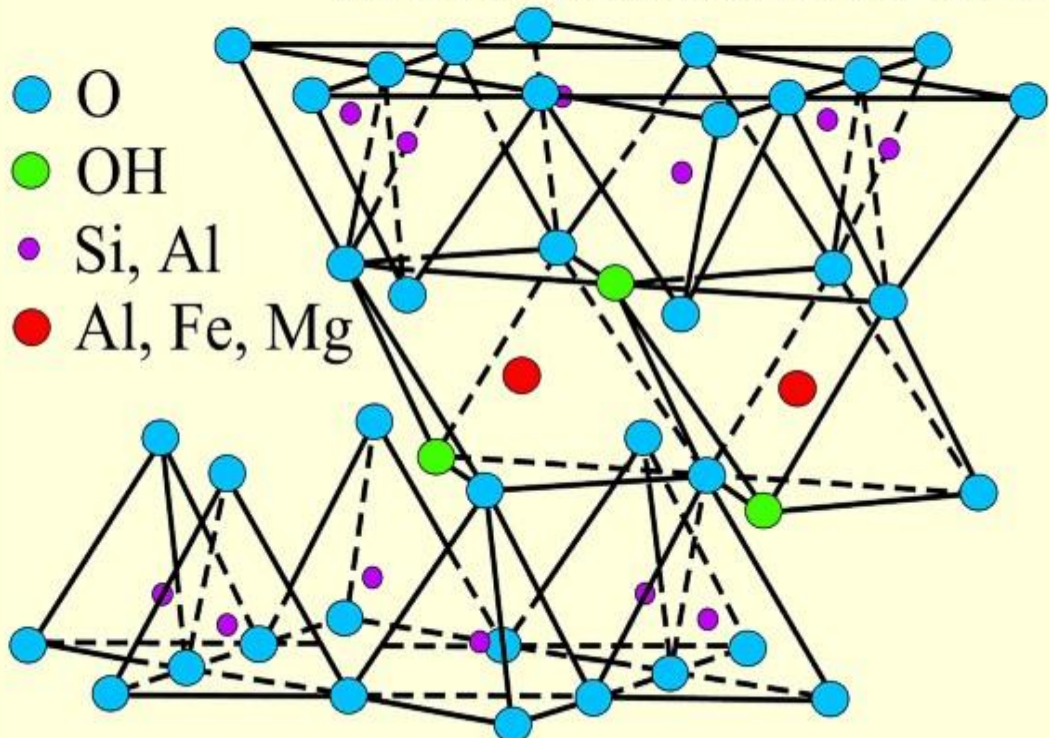
Οι μοντμοριλλονίτες με $x+y = 0,3$ είναι συνήθως τα κύρια ορυκτά των μπεντονιτών. Τόσο στις οκταεδρικές, όσο και στις τετραεδρικές θέσεις είναι δυνατή η αντικατάσταση του Al και του Si. Το Al των οκταεδρικών θέσεων αντικαθίσταται με (Mg, Fe) και Fe, ενώ το Si των τετραεδρικών θέσεων με Al (εως 10%). Το έλλειμμα φορτίου που δημιουργείται εξουδετερώνεται από κατιόντα που εισέρχονται ανάμεσα

στις στρώσεις. Τα κατιόντα αυτά μονοσθενή ή δισθενή, ενυδατώνονται και καθιστούν δυνατή την συνοχή μεταξύ των στρώσεων.

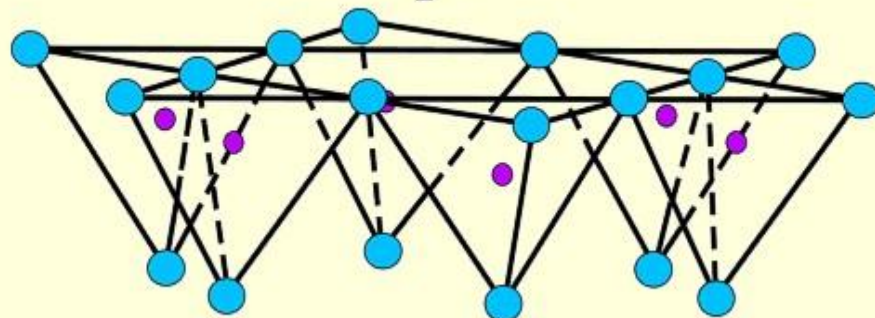
Ανάλογα με την ποσότητα των μορίων του νερού που βρίσκονται μεταξύ των πακέτων των τριών στιβάδων, η δομή του σμεκτίτη διογκούνται προς την κατεύθυνση του κρυσταλλογραφικού άξονα c, έτσι ώστε να είναι δυνατή η αύξηση της αποστάσεως μεταξύ δύο πακέτων έως σχεδόν το τριπλάσιο. Σε αυτή την ιδιότητα οφείλεται κατά μεγάλο μέρος η πλαστικότητα των πρώτων υλών που περιέχουν μοντομοριλλονίτη. Μια ανάλογη ξήρανση, δηλαδή απομάκρυνση των μορίων του νερού που βρίσκονται μεταξύ των πακέτων προκαλεί συρρίκνωση κατά την κατεύθυνση c.

Τα μονοσθενή (αλκάλια) και δισθενή (αλκαλικές γαίες) ιόντα που αντισταθμίζουν τα ελεύθερα φορτία των πυριτικών στιβάδων, δεν κατέχουν συγκεκριμένες θέσεις στη δομή και μπορούν να ανταλλάγουν εύκολα. Η αξιοποίηση αυτής της ιδιότητας προσφέρει την δυνατότητα να διαφοροποιήσουμε με τεχνητούς τρόπους σημαντικές τεχνολογικές ιδιότητες του ορυκτού. (Κωστάκης, 2003)

STRUCTURE OF MONTMORILLONITE



EXCHANGEABLE CATIONS
 $n \text{ H}_2\text{O}$



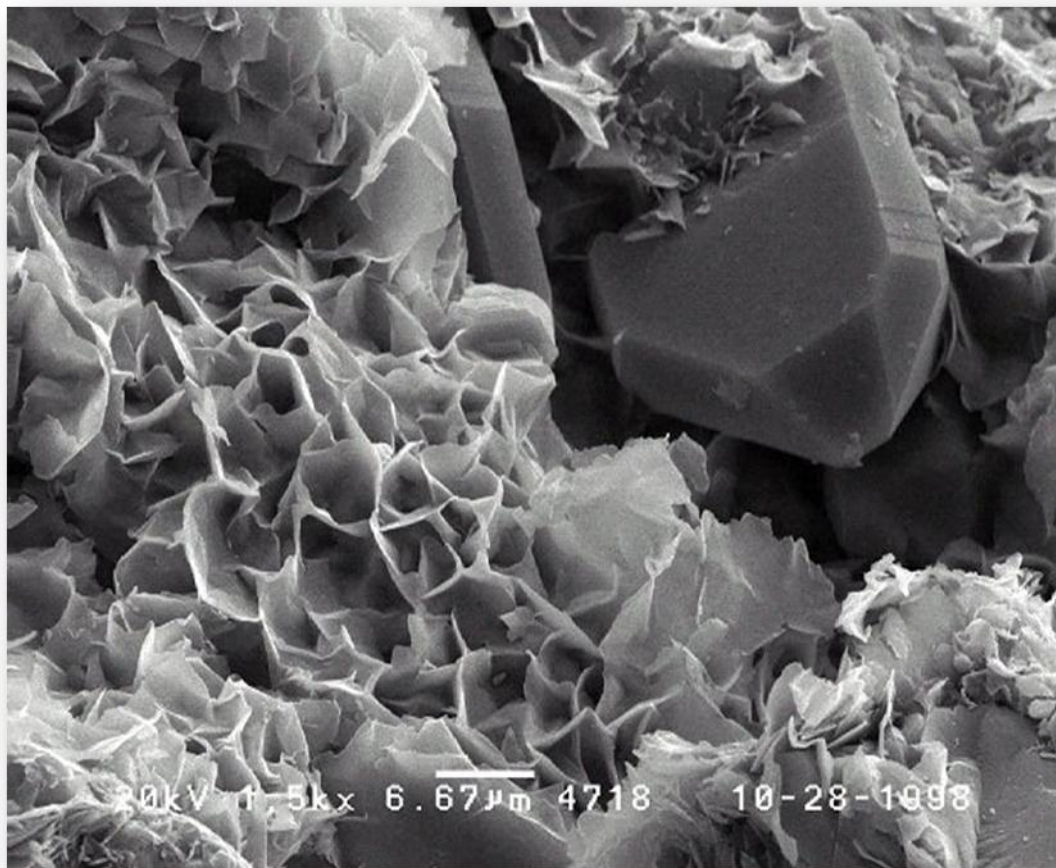
MODIFIED FROM GRIM (1962)

Εικόνα 1.2. Δομή των φυλλοπηριτικών ορυκτών τριων στρώσεων

1.5 Ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του μοντμοριλλονίτη

Τα σημαντικότερα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των σμεκτιτών, που καθορίζουν τις δυνατότητες χρήσεως των μπετονιτών είναι :

1. Η περίσσεια αρνητικών φορτίων
2. Ο ασθενής δεσμός μεταξύ των τριπλών στρώσεων
3. Το πολύ μικρό μέγεθος κόκκων.



Εικόνα 1.3. Κόκκοι χαλαζία και μοντμοριλλονίτης σε ψαμμίτης (SEM)

1.6 Φυσικές και Οπτικές Ιδιότητες Σμεκτίτη

Ο σμεκτίτης έχει τέλειο σχισμό κατά (001). Οι αποχρώσεις του ποικίλουν από ολόλευκο, γκρί, κίτρινο, κίτρινο με καστανή χροιά ή κίτρινο με πρασινωπή χροιά. Η πυκνότητά του κυμαίνεται από 2 ως 2.7, με μία μέση τιμή 2.35. Είναι από ημιδιαφανής ως αδιαφανής και έχει σκληρότητα 1.5 με 2 της κλίμακας Mohs. Η υφή του είναι αργιλώδης χωρίς ορατούς κρυστάλλους. Δεν παρατηρείται το φαινόμενο του φθορισμού σε αυτό το ορυκτό, έχει λευκή γραμμή κόνεως και είναι αλαμπής. Επίσης, δεν εμφανίζει πλεοχρωισμό.



Εικόνα 1.4. Ροζ ασβεστολιθικός μοντμοριλλονίτης (Maine, USA)

1.7 Μέθοδοι προσδιορισμού σμεκτίτη σε μπεντονίτες

Σε έναν μπεντονίτη ενδιαφέρει να βρεθεί το είδος του σμεκτίτη που περιέχεται αναφορικά με το είδος του ανταλλάξιμου κατιόντος και το ποσοστό αυτού στο δείγμα.

Το είδος του ανταλλάξιμου κατιόντος (Ca^{2+} , Mg^{2+} ή Na^{+}), μπορεί να προσδιοριστεί με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων X.

Σε κανονική υγρασία οι ανακλάσεις d_{001} ενός προσανατολισμένου παρασκευάσματος ασβεστιούχου σμεκτίτη είναι περίπου 15 Å, ενώ σε ένα σμεκτίτη κορεσμένο με μονοσθενή κατιόντα είναι 12.6 Å. Ταυτοχρόνως οι βασικές ανακλάσεις που

ακολουθούν στις υψηλότερες γωνίες 2θ έχουν τιμές d_{001} υποπολλαπλάσια της ανάκλασης 001.

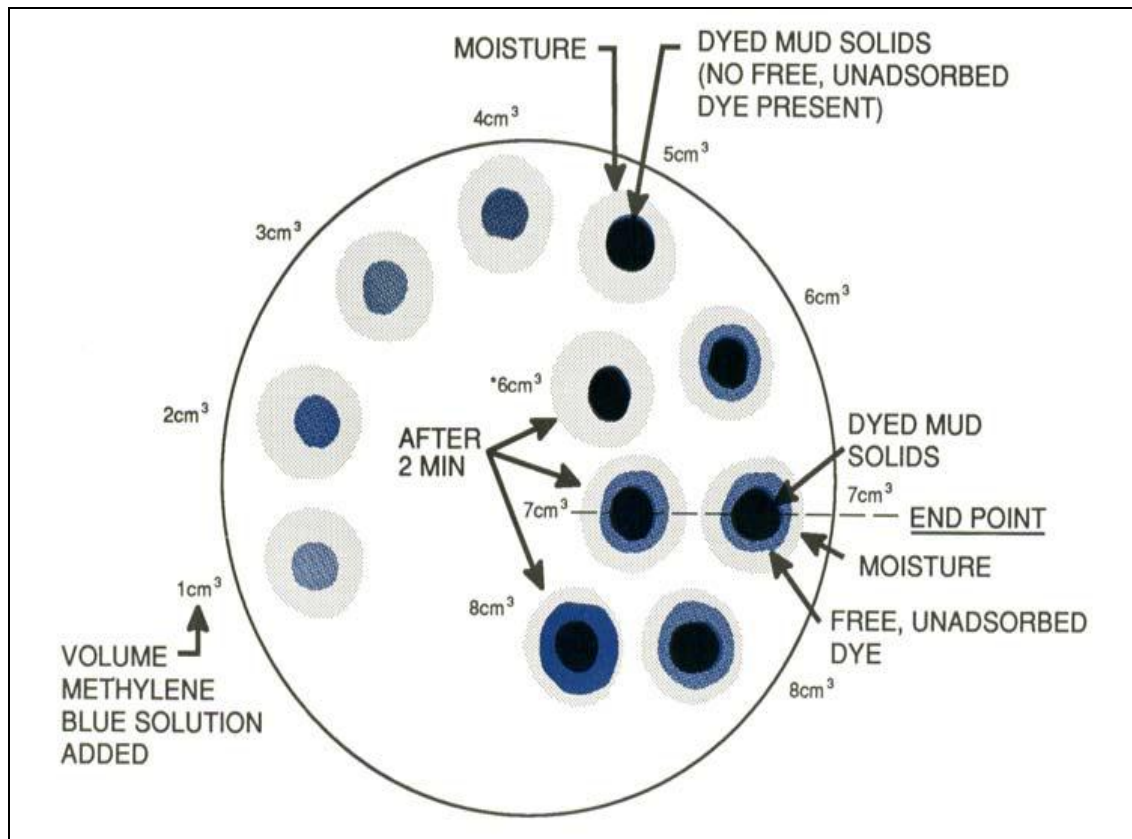
Σε σμεκτίτες που έχουν ενδιάμεσες αναλογίες ανταλλάξιμων μονοσθενών/δισθενών ιόντων οι τιμές d_{001} της πρώτης ανάκλασης κυμαίνονται μεταξύ 15.4 και 12.6 Å, ενώ οι τιμές των βασικών ανακλάσεων σε υψηλότερες γωνίες δεν είναι ακριβή υποπολλαπλάσια της d_{001} .

Ανεξαρτήτως του ανταλλάξιμου κατιόντος, όταν σμεκτίτες κορεστούν με αιθυλική γλυκόλη, όπως περιγράφεται σε επόμενο κεφάλαιο με τίτλο 'Προετοιμασία δείγματος', έχουν $d_{001}=17.2$ Å, ενώ όταν κορεστούν με γλυκερόλη $d_{001}=17.8$ Å. Η αναγνώριση σμεκτιτών που είναι κορεσμένοι με μεικτά μονοσθενή και δισθενή κατιόντα μπορεί να είναι σημαντική σε χρήσεις στις οποίες ενδιαφέρει το ιξώδες, όπως για παράδειγμα σε γεωτρήσεις, δεδομένου ότι τις βέλτιστες ρεολογικές ιδιότητες έχουν οι μπεντονίτες με ανταλλάξιμα Na^+ και $\text{Ca}^{2+}(\text{Mg}^{2+})$ σε αναλογία 3:2.

Εξέταση με την μέθοδο της περιθλασιομετρίας ακτίνων X μπορεί επίσης να οδηγήσει στην διάκριση ενός διοκταεδρικού ($d_{060} = 1,49-1,50$ Å) από έναν τριοκταεδρικό ($d_{060} = 1,52-1,53$ Å) σμεκτίτη. Ο πιο διαδεδομένος σμεκτίτης, ο μοντμοριλλονίτης, είναι διοκταεδρικός. (Κωστάκης, 2003)

Το ποσοστό του μοντμοριλλονίτη στον μπεντονίτη προσδιορίζεται με την μέθοδο επίσταξης κυανού μεθυλενίου (MBT). Διάλυμα κυανού του μεθυλενίου προστίθεται σε δείγμα αιωρήματος μπεντονίτη που έχει υποστεί επεξεργασία με υπεροξείδιο του υδρογόνου, το οποίο αφαιρεί από το διάλυμα μπεντονίτη οργανικά υλικά όπως κυτταρίνη.

Το πρώτο βήμα της διαδικασίας είναι η επίσταξη στο δείγμα σταγόνων κυανού μεθυλενίου και η διαρκής ανάδευση. Εναποτείνεται μία σταγόνα με την άκρη γυάλινης ράβδου σε ένα κομμάτι απορροφητικού χαρτιού και παρατηρείται το χρώμα που έχει ο κύκλος που προήλθε από την σταγόνα (Εικ.1.5). Όταν ο κύκλος διατηρεί ένα έντονο μπλέ χρώμα σημαίνει ότι το διάλυμα απορρόφησε την ποσότητα κυανού μεθυλενίου που μπορούσε, και από αυτήν την ποσότητα διαφαίνεται το ποσοστό μοντμοριλλονίτη που υπάρχει στο αιώρημα.



Εικόνα 1.5. Σχηματική αναπαράσταση του χαρτιού μετά από δοκιμές προσδιορισμού.

1.8 Θερμική Συμπεριφορά Σμεκτιτών

Οι σμεκτίτες αποδίδουν μεταξύ των 100 °C και των 200 °C το νερό που βρίσκεται μεταξύ των στρώσεων (ενδοστρωματικό νερό). Μεταξύ 550 και 800 αποχωρίζεται από την δομή το κρυσταλλικό νερό. Πάνω από τους 800 °C η δομή καταστρέφεται και σχηματίζεται σπινέλλιος, χαλαζίας και κατά περίπτωση γ -Fe₂O₃. Στους 1000 °C αρχίζει να δημιουργείται υαλώδης φάση, η περιεκτικότητα σε σπινέλλιο αυξάνεται, ενώ ο χαλαζίας αρχίζει να μετατρέπεται σε χριστοβαλίτη. Σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες (γύρω στους 1300 °C) σχηματίζεται γυαλί και αρχίζει ο σχηματισμός του μουλλίτη. Σε σμεκτίτες πλούσιους σε Mg δημιουργείται από τους περίπου 850 °C, εκτός από σπινέλλιο, ενσταντίτης (Mg₂(Si₂O₆)) αντί του μουλλίτη.

1.9 Ανταλλαγή Ιόντων και Ενδοκρυσταλλική Διόγκωση

Τα κατιόντα που βρίσκονται μεταξύ των στρώσεων της κρυσταλλικής δομής του μοντμοριλλονίτη είναι ανταλλάξιμα έναντι άλλων ανοργάνων και οργανικών κατιόντων. Η ποσότητα των ανταλλάξιμων ιόντων αυξάνεται με το ηλεκτροστατικό φορτίο των στρώσεων. Για έναν τυπικό σμεκτίτη ο οποίος έχει φορτίο στρώσεων ίσο με 0.30 φορτία ανα μισή κυψελίδα υπολογίζεται σε 80-85 meq/100g.

Εκτός από τα κατιόντα μεταξύ των στρώσεων μπορεί να είναι δεσμευμένα κατιόντα και στα όρια των σωματιδίων. Με αυξανόμενο pH, δημιουργούνται στα όρια των σωματιδίων φυλλοπυριτικών ορυκτών αρνητικά φορτία, τα οποία είναι ικανά να δεσμεύσουν κατιόντα. Η ποσότητα των κατιόντων που δεσμεύονται στις ακμές των σωματιδίων εξαρτάται έτσι από το pH, ενώ η συνολική ιοντοανταλλακτική ικανότητα είναι επί το πλείστον υψηλότερη από αυτή που οφείλεται στα ανταλλάξιμα κατιόντα μεταξύ των στρώσεων

Τα σμεκτιτικά φύλλα είναι δυνατόν ν'αποδεσμευτούν εντελώς σχηματίζοντας ένα κολλοειδές αιώρημα, στο οποίο τα ενδοστρωματικά κατιόντα διαχέονται γύρω από τις πυριτικές ενώσεις. Η απόθεση μεταξύ των στρωμάτων των διάχυτων ιόντων σταθεροποιεί την διασπορά των σωματιδίων του αιωρήματος. Με προσθήκη αλάτων είναι δυνατόν να αποσταθεροποιηθεί το αιώρημα και να επανασυμπτηχθούν οι στρώσεις.

Ενώ τα φυλλοπυριτικά ορυκτά που έχουν ενδοστρωματικά κατιόντα είναι υδρόφιλα και διογκώνονται κατά προτίμηση σε νερό ή υγρά, που αποτελούνται από μικρά διπολικά οργανικά μόρια (αιθανόλη, γλυκόλη, γλυκερίνη), η προσρόφηση οργανικών ενώσεων ευνοείται μέσω της ανταλλαγής των ανοργάνων κατιόντων με τα οργανικά κατιόντα. Με την επίστρωση με οργανικά κατιόντα τα φυλλοπυριτικά γίνονται υδρόφοβα και κατάλληλα για χρήση σε μη υδάτινα συστήματα.

Οι σμεκτίτες διογκώνονται με ιόντα νατρίου μεταξύ των στρώσεων, σε διαλύματα φτωχά σε ηλεκτρολύτες μέχρι τέτοια έκταση, ώστε η διόγκωση να φτάνει ακόμα και σε εκτεταμένο αποχωρισμό των φύλλων. Με την προσθήκη νατρίου μεταβάλλεται το πάχος των μυκλίων και έτσι στον εμπλουτισμένο σε νάτριο μπεντονίτη γίνεται πολύ μικρότερο από ότι στον αρχικό ασβεστιούχο.

Παρόλο που με τις τεχνολογικά υλοποιήσιμες μεθόδους δεν είναι δυνατός ο πλήρης αποχωρισμός των πυριτικών φύλλων, εντούτοις επιτυγχάνεται η μείωση του πάχους των χονδρότερων κρυστάλλων. Για το λόγο αυτό οι νατριούχοι μπεντονίτες μπορούν να σχηματίσουν ογκωδέστερη πηκτή (gel) απ'ότι οι ασβεστιούχοι μπεντονίτες και οι καολίνες.

Κεφάλαιο 2

Μπεντονίτης

2.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια εκτενής αναφορά στον μπεντονίτη. Περιγράφεται η χημική του σύσταση, τα σημαντικότερα κοιτάσματα και κέντρα εξόρυξης στον κόσμο, οι ιδιότητές του, οι χρήσεις του, οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της εξόρυξής του, η μέθοδος εξόρυξής του, οι τρόποι γένεσης καθώς και η διαδικασία της ενεργοποίησής του.

2.2 Ορισμός – Προέλευση

Με τον όρο ‘μπεντονίτης’ (bentonite) περιγράφονται άργιλοι που αποτελούνται κατά μεγάλο μέρος από ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών και ιδιαίτερα μοντμοριλλονίτη, τα οποία επηρεάζουν βασικές ιδιότητές του όπως είναι η διογκωσιμότητα μέσω προσθήκης H_2O ή ορισμένων οργανικών υγρών, η ικανότητα προσρόφησης μεγάλης ποσότητας H_2O και η πλαστικότητα.

Την ονομασία μπεντονίτης την έδωσε το 1897 ο W.K Knight και προέρχεται από την τοποθεσία Fort Benton της πολιτείας Wyoming των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής, όπου και πρωτοανακαλύφθηκε και άρχισε να εξορύσσεται αυτό το πέτρωμα(Εικ.2.1).

Ορυκτολογικά ο μπεντονίτης αποτελείται κυρίως από μοντμοριλλονίτη και, σε μικρότερη αναλογία, από βειδελίτη και άλλα ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη. Οι μοντμοριλλονίτες των διαφόρων κοιτασμάτων μπεντονιτών διαφέρουν μεταξύ τους, συχνά μάλιστα διαφέρει ο μοντμοριλλονίτης από θέση σε θέση του ίδιου κοιτάσματος, όσον αφορά την χημική σύσταση, το ηλεκτροστατικό φορτίο των

στρώσεων και την κατανομή του, την ιοντοανταλλακτική ικανότητα, την μορφολογία και το μέγεθος των κρυσταλλιτών.

Οι συνηθέστερες προσμίξεις του μπεντονίτη είναι ο καολινίτης και άλλα αργιλικά ορυκτά, οι άστριοι και ο χαλαζίας, ο βιοτίτης, οι ζεόλιθοι καθώς και ο αλουνίτης και ο χριστοβαλίτης.



Εικόνα 2.1. Μπεντονίτης

2.3 Γένεση – Αποθέματα – Γεωγραφική κατανομή

Οι μπεντονίτες προήλθαν από εξαλλοίωση της υέλου των ηφαιστειακών τόφων ή της ηφαιστειακής σποδού, με υδροθερμική δράση αλκαλικού περιβάλλοντος σε υποθαλάσσιες συνθήκες και ελαφρά αλκαλικό pH.

Τα στρώματα του μπεντονίτη είναι συνυφασμένα με τραχειτικά, ανδεσιτικά, δακιτικά και ρυολιτικά πετρώματα, μαζί με σποδό. Τα κοιτάσματα μπεντονίτη αποτελούνται συνήθως από διαφορετικού πάχους στρώματα, που βρίσκονται μέσα σε θαλάσσιες ή λιμναίες αποθέσεις.

Τα σπουδαιότερα κοιτάσματα μπεντονίτη βρίσκονται στις ΗΠΑ, στην Ελλάδα, στην Ιταλία, στην Ισπανία, την Ουγγαρία, την Αργεντινή, το Μαρόκο, το Περού και την Αλγερία. Τα σημαντικότερα ελληνικά κοιτάσματα είναι αυτά της Μήλου και της Κιμώλου, ενώ μικρότερες συγκεντρώσεις βρίσκονται στην Χίο και στην Λέσβο.

Τα περισσότερα κοιτάσματα της βορείου Αμερικής βρίσκονται μέσα σε θαλάσσιους σχηματισμούς, της κεντρικής Ευρώπης σε ανθρακοφόρους και των περιοχών της Μεσογείου σε ηφαιστειογενείς σχηματισμούς. Η ηλικία τους κυμαίνεται από το Σιλούριο ως το Τριτογενες.

Στη Μήλο τα κοιτάσματα μπεντονιτών εμφανίζονται στην ανατολική πλευρά του νησιού. Πρόκειται για στρωματοειδή κοιτάσματα, με πάχος που ξεπερνά τα 40 μέτρα και ανάλογα με την γεωγραφική τους θέση χωρίζονται σε τρεις ομάδες :

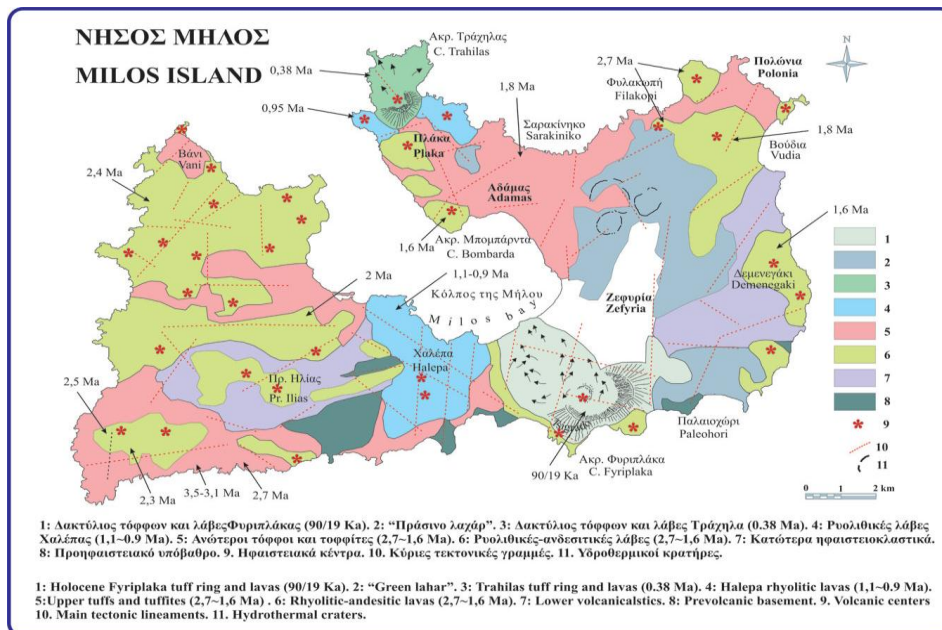
1. Άσπρο Χωριό, Τσαντίλη, Ζούλιας
2. Αγγεριά, Κουφή
3. Άνω Κώμια, Κάτω Κώμια, Ρέμα, Γαρουφαλάκαινα, Μαυρογιάννης

Το πιο σημαντικό από τα ενεργά ορυχεία της Μήλου είναι το ορυχείο της Αγγεριάς. Η εκμεταλλευσή του ξεκίνησε το 1985 από την εταιρεία ΑΕΕ ΑΡΓΥΡΟΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΒΑΡΥΤΙΝΗΣ, σημερινή ονομασία S&B Industrial Minerals, και συνεχίζεται μέχρι σήμερα κάνοντάς το το μεγαλύτερο ορυχείο μπεντονίτη της Ευρώπης και ένα από τα μεγαλύτερα ορυχεία του κόσμου. Η μέση ετήσια εξόρυξη είναι περίπου 1.000.000 τόνοι και το βάθος του πυθμένα είναι 30 μέτρα κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας. Η έκτασή τους συνεχώς αυξάνεται σε σημείο να έχει απορροφήσει και τα διπλανό μικρότερο ορυχείο της Αγίας Ειρήνης.

Πιο αναλυτικά οι μπεντονίτες της Μήλου περιγράφονται στο κεφάλαιο 5 της παρούσας εργασίας που έχει τον τίτλο

Οι μπεντονίτες στις Ηνωμένες Πολιτείες συναντώνται σε σχηματισμούς της Ανώτερης Κρητιδικής και Τριτογενούς ηλικίας. Οι σημαντικότερες αποθέσεις βρίσκονται στην περιοχή των Μαύρων Λόφων της Νότιας Ντακότα μεταξύ Γουαϊόμινγκ και Μοντάνα. Άλλες περιοχές που παρουσιάζουν ενδιαφέρον είναι οι πολιτείες Τέξας και Μισισσιππή. Τέλος, κοιτάσματα βρίσκονται και στα Βραχώδη Όρη

με πιο γνωστά εκείνα του Cheto της Αριζόνα και της κοιλάδας Amargosa της Νεβάδα.



Εικόνα 2.2 Γεωλογικός χάρτης της Μήλου.



Εικόνα 2.3 Το ορυχείο της Αγίας Ειρήνης στην Μήλο



Εικόνα 2.6 Χωματοτουργικό μηχανήμα εν ώρα εργασίας στο ορυχείο της Αγγεριάς

2.4 Παραγωγή Μπεντονίτη ανά τον κόσμο

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η παραγωγή μπεντονίτη ανά τον κόσμο το 1991, το 1995, το 1999 και το 2002. Στις πρώτες θέσεις βρίσκονται οι ΗΠΑ με παραγωγή πάνω από 3000 εκ.τόνους ανα έτος, ακολουθεί η Ελλάδα με παραγωγή που έχει φτάσει τους σχεδόν το 1 εκ.τόνους και μετά είναι η Γερμανία με περίπου 500 χιλιάδες τόνους. Ακολουθούν με εξίσου αξιόλογες παραγωγές η Ιαπωνία, η Ιταλία και η Τουρκία.

Χώρα	Παραγωγή μπεντονίτη (kilotonnes)				
	991	1995	1999	002	
Αλγερία	26	17	15	27	
Αργεντινή	08	111	129	89	
Αυστραλία	35	35	180	200	
Βραζιλία	130	150	275	165	
Κύπρος	59	50	139	125	
Αίγυπτος	6	2	50	50	
Γερμανία	5	529	50	500	
Ελλάδα	600	1 115	950	95	
Ουγγαρία	18	23	16	30	
Ιράν	40	55	5	0	
Ιταλία	40	91	500	500	
Ιαπωνία	554	478	28	400	
Μεξικό	145	73	209	400	
Μαρόκο	9	29	37	66	
Περού	1	27	20	18	
Πολωνία	35	6	5	30	
Ρουμανία	150	42	20	15	
Βόρεια Αφρική	65	71	5	218	
Ισπανία	15	173	150	150	
Τουρκία	124	602	90	600	
ΗΠΑ	3 4 0	3 820	4 0 0	3 970	
ΣΥΝΟΛΟ	360	9 800	1 400	1 300	

2.5 Κατηγοριοποιήσεις μπεντονιτών

Ως προς την γένεσή τους, οι μπεντονίτες διακρίνονται σε ηφαιστειογενείς-ιζηματογενείς που προέρχονται από ιζήματα τόφφων πλούσια σε γυαλί που απετέθησαν σε λιμναίες λεκάνες με αποτέλεσμα την *in situ* δημιουργία του μπεντονίτη, σε ηφαιστειογενείς-υδροθερμικούς οι οποίοι είναι συνήθως μικρότερα κοιτάσματα πολύ καλής ποιότητας, σε μπεντονίτες που δημιουργήθηκαν μέσω έκπλυσης ζωνών αποσάθρωσης και μεταφοράς και απόθεσης του υλικού σε μεγάλα κοιτάσματα, και τέλος, σε μπεντονίτες προερχόμενους από αποσάθρωση *in situ*.

Οι φυσικοί μπεντονίτες, ανάλογα με τα προσροφημένα κατιόντα τους, διακρίνονται σε δύο κατηγορίες :

α) τους μπεντονίτες νατρίου

β) μπεντονίτες ασβεστίου.

Οι μπεντονίτες νατρίου (ή αλλιώς διογκούμενοι μπεντονίτες) έχουν σαν κύριο ανταλλάξιμο ιόν το Na^+ . Είναι δυνατόν να διογκώνονται πολλές φορές σχετικά με τον αρχικό ξηρό τους όγκο, ενώ σε περίσσεια νερού σχηματίζουν ένα είδος gel.

Οι μπεντονίτες ασβεστίου (μη διογκούμενοι) έχουν σαν κύριο ανταλλάξιμο ιόν το Ca^{2+} . Οι μπεντονίτες αυτοί δεν παρουσιάζουν σημαντική διογκωσιμότητα, ενώ σε περίσσεια νερού καθιζάνουν γρήγορα. Όμως τα προσροφημένα κατιόντα μπορούν να εναλλαγούν (exchangeable cations) και να γίνει μετατροπή ενός φυσικού μπεντονίτη ασβεστίου σε μπεντονίτη νατρίου. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται αλκαλική ενεργοποίηση του μπεντονίτη.

2.6 Ενεργοποίηση μπεντονιτών

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο, αλκαλική ενεργοποίηση ονομάζεται η μετατροπή ενός μπεντονίτη από ασβεστιούχο σε νατριούχο, προκειμένου ν' αποκτήσει τις επιθυμητές για κάθε εφαρμογή ιδιότητες.

Εκτός από την αλκαλική ενεργοποίηση υπάρχει επίσης η όξινη ενεργοποίηση και η ενεργοποίηση με οργανικές ενώσεις.

2.6.1 Αλκαλική ενεργοποίηση

Από έναν ασβεστιούχο μπεντονίτη που έχει περιορισμένη διογκωσιμότητα μπορούμε να παράγουμε έναν ενεργό μπεντονίτη μέσω ανταλλαγής των ιόντων του ασβεστίου με ιόντα νατρίου. Σε βιομηχανική κλίμακα η ενεργοποίηση επιτυγχάνεται με ανάμειξη ακατέργαστου μπεντονίτη (με τη φυσική υγρασία, περίπου 35-40% του βάρους H_2O) με σόδα ή διάλυμα σόδας.

Για τη βέλτιστη αλκαλική ενεργοποίηση πρέπει η ποσότητα της προστιθέμενης σόδας να αντιστοιχεί στην ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, η οποία στους συνηθισμένους μπεντονίτες του εμπορίου είναι περίπου 70-80 meq/100g μπεντονίτη, στην οποία αντιστοιχούν 3,7-4,2% (επί του ξηρού μπεντονίτη) άνυδρη σόδα.

Με την ανταλλαγή των ιόντων οι ήδη λεπτοί κρύσταλλοι του μοντμοριλλονίτη αποχωρίζονται σε ακόμα λεπτότερους κρυστάλλους. Με τον τρόπο αυτό προκύπτει ένας ‘ενεργός’ μπεντονίτης με πολύ υψηλότερη θιξοτροπική ικανότητα, υψηλότερη πλαστικότητα, υδατοαπορροφητικότητα και πολύ υψηλότερο ιξώδες.

2.6.2 Όξινη ενεργοποίηση

Για την παραγωγή προϊόντων υψηλής ειδικής επιφάνειας και προσροφητικής ικανότητας, ο μπεντονίτης υφίσταται κατεργασία με οξέα. Με αυτόν τον τρόπο αντικαθίστανται ανταλλάξιμα κατιόντα του μπεντονίτη με H^+ και εκτός απ’ αυτό, ανάλογα με τις συνθήκες της αντιδράσεως (συγκέντρωση οξέος, θερμοκρασία, πίεση, χρόνος), απομακρύνονται μερικώς τα ιόντα των οκταεδρικών στρώσεων του μοντμοριλλονίτη, έτσι ώστε να προκύψουν άμορφα προϊόντα, κυρίως άμορφο διοξείδιο του πυριτίου.

Όταν η προσβολή με το οξύ δεν είναι εκτεταμένη, διατηρείται ένα μέρος των φυλλοπυριτικών φύλλων. Στα περιθώρια των πακέτων των φυλλοπυριτικών φύλλων αποτίθεται άμορφο διοξείδιο του πυριτίου, με αποτέλεσμα να απωθούνται μεταξύ τους οι στρώσεις των πακέτων και να μεταβάλλεται ο προσανατολισμός τους.

Με αυξανόμενη την συγκέντρωση οξέως αυξάνεται η ειδική επιφάνεια, ο όγκος των μικροπόρων, το ποσοστό της απομακρυνόμενης απ' το κρυσταλλικό πλέγμα ποσότητας σε Al_2O_3 και Fe_2O_3 καθώς και η περιεκτικότητα σε ελεύθερο SiO_2 , το οποίο είναι διαλυτό σε αραιωμένο διάλυμα σόδας.

2.6.3 Ενεργοποίηση με οργανικές ενώσεις

Μια σημαντική κατηγορία μπεντονιτών παράγεται από νατριούχους μπεντονίτες με αντικατάσταση του νατρίου από ενώσεις τετραπλού αλκυλικού αμμωνίου. Με ανταλλαγή ιόντων σχηματίζονται οργανόφιλοι μπεντονίτες, οι οποίοι σε οργανικά υγρά και διαλυτικά μέσα διασπείρονται σχηματίζοντας ένα είδος gel.

Σε βιομηχανική κλίμακα οι οργανόφιλοι μπεντονίτες παράγονται από αραιωμένα, συνήθως καθαρισμένα, αιωρήματα νατριούχου ή ενεργοποιημένου μπεντονίτη με προσθήκη διαλυμάτων αλάτων αλκυλικού αμμωνίου. Ο μπεντονίτης γίνεται οργανόφιλος και απωθείται από το νερό, κροκιδώνεται και καθιζάνει διαχωριζόμενος έτσι από το αιώρημα. Η κατάλληλη μέθοδος επιλέγεται ανάλογα με τον προορισμό του μπεντονίτη, για παράδειγμα ανάλογα με το αν ενοχλούν τα χονδρόκοκκα ορυκτά του μπεντονίτη (για χρήση στην βιομηχανία χρωμάτων) ή όχι (για χρήση σε πολφούς γεωτρήσεων) .

Σαν οργανόφιλοι μπεντονίτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν και μπεντονίτες που περιέχουν εκτορίτη. Για μια πλήρη ανταλλαγή ιόντων είναι απαραίτητα περίπου 80-100 med/100 gr οργανικών κατιόντων. Ο οργανόφιλος μπεντονίτης αποτελείται για τον λόγο αυτό από 40% οργανικό υλικό. Ενεργοποίηση του μπεντονίτη ως ένα βαθμό είναι επίσης εφικτή με την άλεσή του. (Κωστάκης, 2003)

2.7 Έρευνα – Εξόρυξη – Επεξεργασία μπεντονίτη

Ο βασικός τρόπος έρευνας για την ανεύρεση κοιτασμάτων μπεντονίτη είναι οι γεωτρήσεις. Σε μικρή κλίμακα όμως χρησιμοποιείται και το άνοιγμα στοών και πηγαδιών.

Η εξόρυξη του μπεντονίτη γίνεται με χρήση χωματουργικών μηχανημάτων σε υπαίθριες εκμεταλλεύσεις με την μέθοδο των ορθών βαθμίδων(Εικ.2.8).

Το προϊόν αφού αφαιρεθεί απ'την βαθμίδα, μεταφέρεται σε σπαστήρα για να ελλατωθεί η κοκκομετρία του, συγκεκριμένα για να σπάσουν τα πολύ μεγάλα τεμάχια που θα μπορούσαν να προκαλέσουν βλάβη και φθορές στους ταινιοδρόμους μεταφοράς του υλικού εντός των εγκαταστάσεων του εργοστασίου.

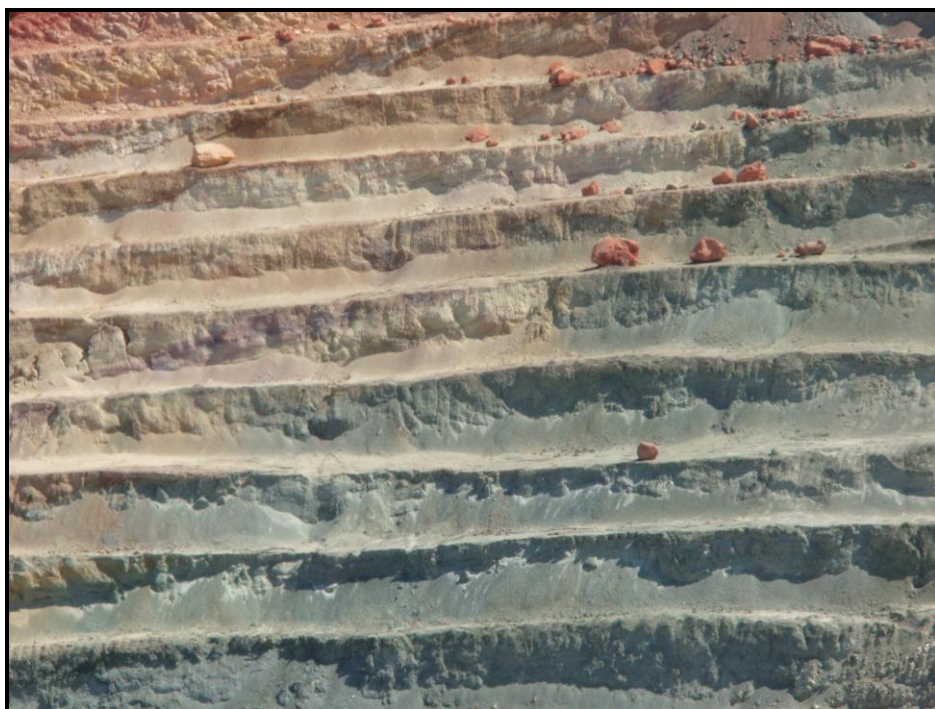
Έπειτα στρώνεται σε πλατείες φυσικής ξήρανσης για να ελλατωθεί το ποσοστό υγρασίας της μάζας του μέσω της ηλιακής ακτινοβολίας από 30% σε 22% κατά βάρος. Ανα τακτά χρονικά διαστήματα, το υλικό αναμοχλεύεται ώστε να ξηρανθεί όσο γίνεται πιο ομοιόμορφα. Η φυσική ξήρανση γίνεται για την εξοικονόμηση ενέργειας από την ξήρανση μέσω ξηραντηρίου.

Επόμενο στάδιο είναι η ξήρανση σε ξηραντήριο είτε περιστροφικό είτε ρευστοποιημένης κλίνης (fluidized bed) στους 600 βαθμούς Κελσίου ώστε η υγρασία να πέσει στο 10-15%, η ανάμειξη με την σόδα με σκοπό την ενεργοποίηση του ασβεστούχου μπεντονίτη και τέλος, η λειοτρίβηση του προϊόντος

(Εικ.2.7) ανάλογα με τις καθορισμένες απ'τον πελάτη προδιαγραφές. Η λειοτρίβηση γίνεται σε μύλους Roller-mill (Raymond κλπ) ή Ball-mill, με ρεύμα θερμού αέρα, σε κλειστό κύκλωμα με αεροδιαχωριστή.



Εικόνα 2.7 Λειοτριβμένος μπεντονίτης



Εικόνα 2.8 Η μέθοδος ορθών βαθμίδων του ορυχείου της Αγγεριάς (Μήλος)



Εικόνα 2.9 Πλατείες φυσικής ξήρανσης μπεντονίτη (Βούδια, Μήλος)

2.8 Ιδιότητες μπεντονιτών

Ο μπεντονίτης έχει χαρακτηριστεί ως ‘το ορυκτό με τις 1000 χρήσεις’. Η ευρεία χρήση του στις βιομηχανίες πολλών και διαφόρων ειδών (από χαρτοβιομηχανίες μέχρι φαρμακοβιομηχανίες) οφείλεται στις ιδιότητες του. Οι βασικές ιδιότητες του μπεντονίτη είναι:

- η μεγάλη ικανότητα προσρόφησης
- η μεγάλη ικανότητα διόγκωσης
- η μεγάλη ειδική και ενεργός επιφάνεια
- η υψηλή διασπαρτότητα ή διασπαρτική ικανότητα
- η μεγάλη συνδετική ικανότητα
- η ικανότητα αιώρησης
- η θιξοτροπία
- η ιοντοανταλλακτική ικανότητα

Οι παραπάνω κύριες ιδιότητες των μπεντονιτών προκύπτουν απ' τις σημαντικότερες ιδιαιτερότητες των σμεκτιτών οι οποίες, όπως έχει αναφερθεί και στο κεφάλαιο 1, είναι:

- το πολύ μικρό μέγεθος κόκκων
- η περίσσεια αρνητικών φορτίων
- ο ασθενής δεσμός μεταξύ των τριπλών στρώσεων.

2.8.1 Ιοντοεναλλακτική Ικανότητα

Αποτελεί την πιο σημαντική ιδιότητα των μπεντονιτών και αφορά στα ανταλλάξιμα ιόντα, που αρχικά προσροφώνται στις ενδοστρωματικές επιφάνειες. Τα συνηθέστερα ανταλλάξιμα ιόντα είναι το ασβέστιο και το μαγνήσιο, ενώ σπανιότερα εμφανίζονται νάτριο, κάλιο και υδρογόνο. Τα ενδοστρωματικά κατιόντα ενός σμεκτίτη μπορούν να ανταλλαγούν από άλλα ανόργανα και οργανικά κατιόντα, και η ιοντοανταλλακτική ικανότητα αυξάνεται ανάλογα με το ηλεκτροστατικό φορτίο των φύλλων.

Σύμφωνα με τους Weaver & Pollard (1973), η συνολική ικανότητα ανταλλαγής ιόντων των σμεκτιτικών αργίλων οφείλεται κατά 80% περίπου στα φορτία που προκύπτουν από υποκαταστάσεις στο πλέγμα και κατά 20% στα φορτία που προέρχονται από θραυσμένους δεσμούς στα όρια των κρυστάλλων. Το νάτριο, εξαιτίας του σθένους του, αντικαθίσταται εύκολα από το ασβέστιο και το μαγνήσιο με αποτέλεσμα οι σμεκτιτικές άργιλοι να συρρικνώνονται. Με αυξανόμενο pH, δημιουργούνται στα πλευρικά όρια ενός κρυστάλλου φυλλοπυριτικού ορυκτού αρνητικά φορτία, τα οποία είναι ικανά να δεσμεύσουν κατιόντα.

Ο ρόλος των ανταλλάξιμων ιόντων είναι καθοριστικός στις βιομηχανικές εφαρμογές των σμεκτιτικών αργίλων. Για παράδειγμα, οι σμεκτιτικές άργιλοι που έχουν ως ανταλλάξιμο ιόν το νάτριο εμφανίζουν υψηλή ικανότητα διόγκωσης και ρεολογικές ιδιότητες. Αυτό συμβαίνει γιατί το νάτριο οδηγεί σε ανάπτυξη πολλών προσανατολισμένων στρωμάτων νερού στις ενδοστρωματικές επιφάνειες.

Η ενυδάτωση μπορεί να προκαλέσει διόγκωση σε σημείο πλήρους διαχωρισμού των μεμονωμένων σμεκτιτικών κρυσταλλιτών και έτσι, να οδηγήσει σε υψηλό βαθμό διασποράς και μέγιστη ανάπτυξη κολλοειδών ιδιοτήτων, δηλαδή υψηλό φυσικό ιξώδες. Αντίθετα, οι σμεκτίτες με παρόμοιο χημισμό αλλά με ανταλλάξιμο ασβέστιο και μαγνήσιο, ακόμα και σε πλήρη ενυδάτωση εμφανίζουν μικρό βαθμό διόγκωσης.

Ο ρόλος της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας στην εμπορική εκμετάλλευση των μπεντονιτών είναι καθοριστικός μιας και σημαντικότερες ιδιότητες όπως η ικανότητα διόγκωσης και οι ρεολογικές ιδιότητες, επηρεάζονται από αυτήν.

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι υπολογισμού της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας, βιομηχανικής ή εργαστηριακής κλίμακας, όπως η μέθοδος κυανού του μεθυλενίου που περιγράφεται παρακάτω και του κορεσμού σε οξικό αμμώνιο.

2.8.2 Θιξοτροπία

Όταν ο μπεντονίτης προστεθεί στο νερό τότε, κάτω από προϋποθέσεις, δημιουργεί αιώρημα με θιξοτροπική συμπεριφορά. Η θιξοτροπία είναι η ιδιότητα εκείνη που έχουν κάποια υλικά, όπως ο μπεντονίτης, να μεταπίπτουν από κατάσταση πηκτώματος (gel) σε κατάσταση αιωρήματος (sol).

Η ιδιότητα αυτή παρατηρείται στους φυσικούς νατριούχους μπεντονίτες, καθώς και σε ορισμένους μπεντονίτες που έχουν ενεργοποιηθεί με νάτριο. Η θιξοτροπία είναι απαραίτητη ιδιότητα για τους μπεντονίτες που χρησιμοποιούνται σε πολφούς γεωτρήσεων.

2.9 Χαρακτηριστικά των μπεντονιτών

2.9.1 Μορφολογία και μέγεθος

Χαρακτηριστική για τους μπεντονίτες είναι η υψηλή περιεκτικότητα σωματιδίων με μέγεθος μικρότερο από 6 μm . Σ' αυτή την τάξη μεγέθους των σωματιδίων παρουσιάζονται οι μεγαλύτερες διαφορές μεταξύ των διαφόρων μπεντονιτών. Για τον λόγο αυτό η μελέτη του κλάσματος 0.6 μm μας δίνει σημαντικές πληροφορίες για τον μπεντονίτη.

Ανάλογα με το μέγεθος των κρυσταλλιτών και την περιεκτικότητα σε μοντμοριλλονίτη, η εξωτερική επιφάνεια των μπεντονιτών κυμαίνεται μεταξύ 30 και 100 m^2/g . Η εσωτερική επιφάνεια, η οποία γίνεται προσιτή μέσω διεργασιών διόγκωσης, κυμαίνεται από 400 ως 700 m^2/g . Η εσωτερική επιφάνεια προσδιορίζεται συνήθως μέσω απορροφήσεως γλυκερίνης. Η εσωτερική επιφάνεια ενός καθαρού μοντμοριλλονίτη υπολογίζεται σε 760 m^2/g .

Το χρώμα του μπεντονίτη είναι συνήθως κιτρινο-πράσινο η γκρι κοντά στην επιφάνεια του εδάφους και οφείλεται στην ύπαρξη τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}), ενώ σε βάθος > από 10 μέτρα, το χρώμα γίνεται μπλε-πράσινο και οφείλεται στο γεγονός ότι στα βαθύτερα στρώματα ο σίδηρος εμφανίζεται ως δισθενής (Fe^{2+}). Επειδή, η οξειδωση προχωρεί μέσω των ρωγμών του εδάφους, είναι δυνατόν να συναντήσουμε και στα βαθύτερα στρώματα μπεντονίτη με κιτρινο-πράσινο χρώμα.

Η αναλογία των ιοντοανταλλακτικών κατιόντων Na/Ca αυξάνεται από τον μπλε προς τον κίτρινο μπεντονίτη, όπως επίσης και η ποιότητά του.

2.9.2 Χημική και ορυκτολογική σύσταση

Η χημική ανάλυση του μπεντονίτη γίνεται με την μέθοδο φασματοσκοπίας ακτίνων-X φθορισμού και δεν παρουσιάζει συνηθώς δυσκολίες. Αυτό που είναι πολύ χρονοβόρο και μπορεί να είναι και ανέφικτο σε κάποιες περιπτώσεις είναι η ακριβής ορυκτολογική ανάλυση των σμεκτιτών που περιέχονται σ' έναν μπεντονίτη. Αυτό συμβαίνει γιατί πρέπει ή να προσδιορίσουμε ποσοτικά με ακρίβεια τα ποσοστά των

υπόλοιπων ορυκτών του μπεντονίτη που συνοδεύουν τον σμεκτίτη ή να τα διαχωρίσουμε.

Το είδος του περιεχόμενου σμεκτίτη, δηλαδή αν τα ανταλλάξιμα ιόντα του είναι κατά κύριο λόγο Ca^{2+} , Mg^{2+} ή Na^{+} , μπορεί να προσδιοριστεί με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ.

Το ποσοστό του μοντμοριλλονίτη στον μπεντονίτη, μπορεί να προσδιοριστεί με την μέθοδο επίσταξης διαλύματος κυανού μεθυλενίου (πχ. Κατά τις προδιαγραφές της Ενώσεως Γερμανών Τεχνικών Χυτηρίων, V.D.G- Merkblatt P-69/2.1-2.5)

Πίν. 8.2 Χημικές αναλύσεις φυσικών μπεντονιτών διαφόρων προελεύσεων

Σε ξηρό δείγμα	Η.Π.Α. Wyoming	Η.Π.Α. Mississippi	Ιταλία Ponze	Γερμανία Mossburg	Μήλος (Κώμα)	Μήλος (Τρογαλάς)
SiO_2	64.32	64.00	67.42	59.42	67.46	69.68
Al_2O_3	20.74	17.10	15.83	19.08	16.10	17.09
$\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$	3.49	4.70	0.88	4.64	3.60	2.16
TiO_2	0.14	-	-	0.26	0.26	0.20
CaO	0.52	1.50	2.64	2.14	2.62	0.96
MgO	2.30	3.80	1.09	4.72	1.40	2.18
Na_2O	2.59	0.20	0.30	0.08	0.72	0.44
H_2O	0.39	0.50	0.79	0.36	0.87	0.44
P_2O_4	0.01	-	-	ίχνη	ίχνη	ίχνη
SO_3	0.35	-	0.01	ίχνη	0.32	0.87
Απώλεια Πύρωσης	5.14	8.00	10.88	9.04	6.40	5.05
Σύνολο	99.99	99.80	99.84	99.74	99.75	100.09

Στον πίνακα 8.2, δίνονται χημικές αναλύσεις διαφόρων τύπων μπεντονίτη. Ο πρώτος τύπος, μπεντονίτης "Wyoming" των Η.Π.Α., χαρακτηρίζεται ως Na-ούχος μπεντονίτης ($\text{Na}_2\text{O}=2.59\%$, $\text{CaO}=0.52\%$), ενώ όλοι οι άλλοι είναι Ca-ούχοι μπεντονίτες ($\text{CaO}:0.96-2.64\%$, $\text{Na}_2\text{O}:0.08-0.72\%$).

2.10 Κύριες χρήσεις μπεντονίτη

Οι κύριες χρήσεις του μπεντονίτη είναι οι εξής:

1. Γεωτρήσεις πετρελαίου

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται στους πολφούς γεωτρήσεων πετρελαίου και νερού. Ο ρόλος του μπεντονίτη είναι κατά κύριο λόγο να δρα σαν λιπαντικό στα κοπτικά άκρα των γεωτρυπάνων και να στεγανοποιεί τα τοιχώματα της γεώτρησης. Επίσης, λόγω της θιξοτροπίας του, χρησιμοποιείται στον καθαρισμό των τοιχωμάτων αυτών. Η ζήτηση μπεντονίτη για τη συγκεκριμένη χρήση συνδέεται κυρίως με τις δραστηριότητες της παραγωγής πετρελαίου, αλλά χρησιμοποιείται και στις γεωτρήσεις νερού.

2. Στα χυτήρια

Στα χυτήρια εφαρμόζονται διάφορες μέθοδοι χύτευσης των μετάλλων, ανάλογα με τον τύπο του κράματος και το μέγεθος των χυτών. Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σε μείγματα προϊόντων άνθρακα και άλλων πρόσθετων υλικών στην παραδοσιακή και πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο ‘καλουπιών άμμου χυτηρίων’ και δρα ως συνδετικό υλικό της άμμου στην κατασκευή των καλουπιών. Τα περισσότερα προϊόντα χυτηρίων προορίζονται για την αυτοκινητοβιομηχανία.

3. Στην παραγωγή σιδήρου

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται στην σφαιροποίηση του λειοτριβημένου σιδηρομεταλλεύματος ως συνδετικό υλικό για την κατασκευή σφαιριδίων, τα οποία με τη σειρά τους χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη τροφοδοσίας των υψικαμίνων για την παραγωγή χυτοσιδήρου ή χάλυβα.

4. Άμμος Υγιεινής Κατοικιδίων ζώων

Το συγκριτικό πλεονέκτημα του μπεντονίτη είναι ότι απορροφά τα απορρίμματα σχηματίζοντας βόλους που μπορούν εύκολα ν' αφαιρεθούν(scoopable), επιτρέποντας έτσι στον καταναλωτή να χρησιμοποιήσει την υπόλοιπη ποσότητα της άμμου υγιεινής.

5. Έργα πολιτικού μηχανικού

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σε έργα πολιτικού μηχανικού, κατά κύριο λόγο ως θιξοτροπικό πρόσθετο, υποστηρικτικό και λιπαντικό μέσο σε διαφραγματικά τοιχώματα και θεμελιώσεις, σήραγγες, γεωτρήσεις οριζόντιας κατεύθυνσης και σε διάνοιξη μικροσηράγγων με τη μέθοδο προώθησης σωλήνων. Επίσης, σύμφωνα με τις Οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ο μπεντονίτης συνιστάται ως υλικό στεγανοποίησης στην κατασκευή των χώρων υγειονομικής ταφής απορριμάτων, διασφαλίζοντας μακροχρόνια προστασία των υπογείων υδάτων από ρυπαίνουσες ουσίες.

6. Βιομηχανία Χάρτου

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται για την βελτίωση των ιδιοτήτων του χάρτου καθώς συμβάλλει στην απομάκρυνση ινών, χρωμάτων, ρητινών και άλλων βλαπτικών ουσιών του χαρτοπολτού. Σε συνδιασμό με πολυμερή, μπορεί να συμβάλλει στην βελτίωση της συνοχής των συστατικών του πολφού αλλά και στον καθαρισμό του κυκλώματος του νερού.

7. Ειδικές Εφαρμογές

Πέρα από τις προαναφερθείσες χρήσεις, ο επεξεργασμένος μπεντονίτης έχει ποικίλες άλλες εφαρμογές στην βιομηχανία. Τα απορρυπαντικά, τα αφυγραντικά, τα καλλυντικά, τα χρώματα, τα πλαστικά, τα κεραμικά, η βιομηχανία τροφίμων είναι κάποιες από τις πολλές τελικές αγορές του μπεντονίτη.

Στην κεραμική, δεν μπορούν να κατασκευαστούν προϊόντα με υψηλή περιεκτικότητα σε μπεντονίτη, λόγω της μεγάλης του πλαστικότητας. Σε ορισμένα ειδικά κεραμικά, είναι δυνατόν η περιεκτικότητα σε μπεντονίτη να φτάσει το 5%, προκειμένου να βελτιστοποιηθούν ορισμένες ιδιότητες τους.

Ένα ποσοστό μπεντονίτη ~0,5%, προστιθέμενος σε βιοκεραμικά βελτιστοποιεί σημαντικά την πλαστικότητά τους και την αντοχή τους. Μεγαλύτερη περιεκτικότητα του κεραμικού σε μπεντονίτη αλλοιώνει το χρώμα του, δεδομένου ότι ο μπεντονίτης περιέχει σίδηρο, ο οποίος σε υψηλή θερμοκρασία σχηματίζει σκούρα καφέ υαλώματα.

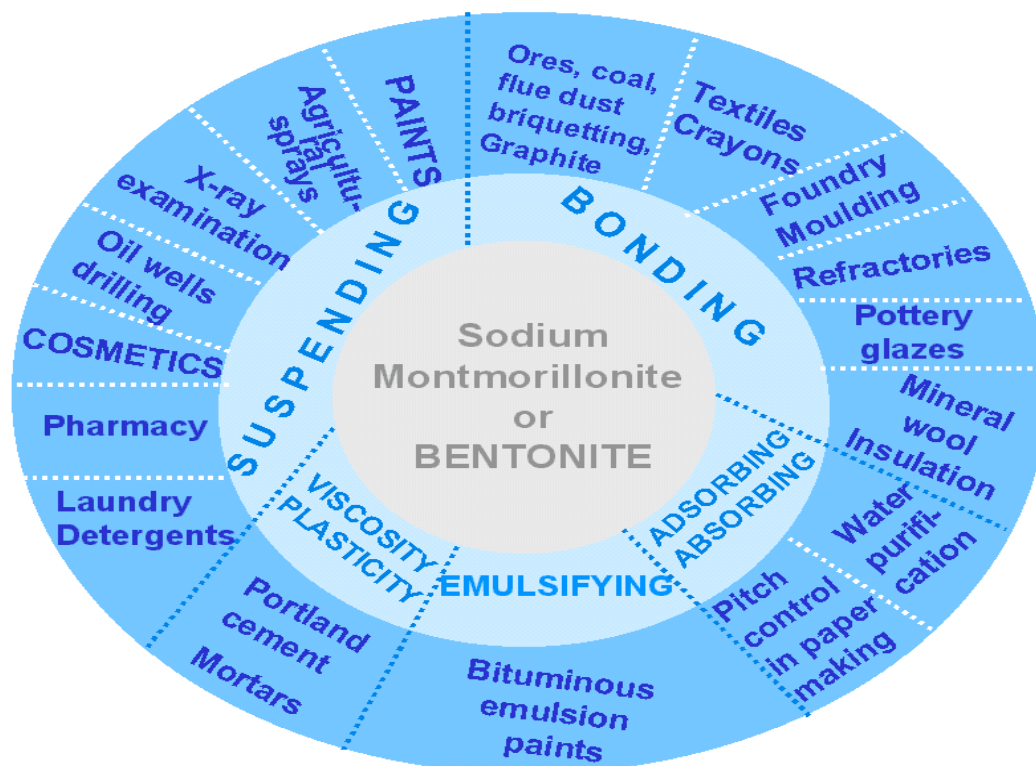
8. Περιβαλλοντικές εφαρμογές

Ο μπεντονίτης είναι ένα φυσικό υλικό που δεν απειλεί το περιβάλλον. Αντιθέτως, σε πολλές περιπτώσεις είναι το κατάλληλο υλικό για την προστασία του περιβάλλοντος και του νερού. Προϊόντα μπεντονίτη χρησιμοποιούνται σαν στεγανοποιητικά υλικά στην κατασκευή χώρων απόθεσης απορριμάτων.

Μπεντονίτης αναμιγμένος με χώμα ή άμμο χρησιμοποιείται στον πυθμένα και στο υπερκείμενο κάλυμμα χωματερών λόγω της χαμηλής του διαπερατότητας. Επιπλέον, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται στην παραγωγή Γεωσυνθετικών Αργιλικών Επενδύσεων (Geosynthetic Clay Liners GCLs), σαν στρώμα ανάμεσα σε δύο στρώματα γεωσυνθετικού υλικού. Οι ιδιαίτερες φυσικοχημικές ιδιότητες του μπεντονίτη εξασφαλίζουν μακρόχρονη προστασία στα υπόγεια νερά, μιας και δεν επιτρέπουν την μεταφορά ακάθαρτων νερών απ' την χωματερή στον υδροφόρο ορίζοντα.

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται επίσης για τον καθαρισμό ρυπασμένου νερού. Προσθήκη μπεντονίτη στο νερό έχει σαν αποτέλεσμα την απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών και την απορρόφηση βαρέων μετάλλων.

Και σε χώρους ταφής πυρηνικών αποβλήτων ο μπεντονίτης είναι ένα απ'τα στρώματα κάλυψης του πυθμένα. Σ'αυτή την χρήση αξιοποιείται τόσο η ικανότητά του να είναι αδιαπέραστος όσο και η ιδιότητα να διατηρεί την δομή του παρά τις υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται λόγω των ραδιενεργών αποβλήτων.



Διάγραμμα 1. Σχηματική απεικόνιση των βασικών ιδιοτήτων του μπεντονίτη και των εφαρμογών που εκμεταλλεύονται την κάθε ιδιότητα (European Bentonite Producers Association E.B.P.A)

2.11 Μπεντονίτης: Υγεία και Ασφάλεια

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται στην παραγωγή πολλών αγαθών. Όμως απευθείας επαφή των καταναλωτών με τον μπεντονίτη είναι πρακτικά ανύπαρκτη. Ο μπεντονίτης έχει αποδειχθεί πως είναι αδρανής σύμφωνα με τεστ που πραγματοποιήθηκαν σε ανεξάρτητα εργαστήρια. Είναι γεγονός πως στους αρχαίους χρόνους ο μπεντονίτης χρησιμοποιούνταν σε μάσκες προσώπου αλλά και σε φάρμακα καθώς φαίνεται να μην έχει δυσμενή επίδραση στο δέρμα ή στον οργανισμό σε περίπτωση κατάποσής του.

Κατά τη διαδικασία της εξόρυξης και της επεξεργασίας του μπεντονίτη, υπάρχει έκλυση σκόνης αν δεν τηρούνται τα κατάλληλα μέτρα προστασίας. Όπως και σε κάθε είδους σκόνη, η ποσότητα και η διάρκεια έκθεσης καθορίζει το επίπεδο του κινδύνου. Υπάρχουν νομοθετικά θεσπισμένα όρια έκθεσης στην σκόνη στην Ευρώπη, την Β.Αμερική και πολλές άλλες χώρες. Οι έκθεση των εργαζομένων πρέπει να υπακούει σε αυτά τα όρια προκειμένου να μην υπάρχει κίνδυνος για δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία τους.

2.12 Μπεντονίτης και Προστασία Περιβάλλοντος

Η βιομηχανία μπεντονίτη περιλαμβάνει πλέον στον προγραμματισμό της σχέδια αποκατάστασης περιβάλλοντος μετά το πέρας των εργασιών σε ένα ορυχείο. Ένα παράδειγμα τέτοιου προγραμματισμού είναι η Μήλος. Στην Μήλο παράγονται κάθε χρόνο 1 εκ.τόννοι μπεντονίτη (στοιχεία 2001), το 26% περίπου της συνολικής παραγωγής βιομηχανικών ορυκτών στην Ελλάδα, το μεγαλύτερο μέρος των οποίων εξάγεται σε χώρες της Ε.Ε, στις Η.Π.Α και στην Μέση Ανατολή.

Πέρα από την μεταλλευτική δραστηριότητα όμως, η οικονομία της Μήλου στηρίζεται και στον τουρισμό δημιουργώντας έτσι την ανάγκη για ισορροπία ανάμεσα σε αυτούς τους δύο τομείς. Για τον λόγο αυτό, οι εταιρείες που εκμεταλλεύονται τον ορυκτό πλούτο του νησιού προβαίνουν σε αποκατάσταση τοπίου σε πολλά σημεία του νησιού κάνοντας τους πρώην χώρους εξόρυξης ορυκτών να μοιάζουν στα μάτια των κατοίκων και των επισκεπτών σαν τμήμα του αναγλύφου της περιοχής.

Οι τεχνικές που ακολουθούνται στην αποκατάσταση τοπίου είναι:

1.Ανάπλαση και διαμόρφωση των προς αποκατάσταση επιφανειών, εφόσον απαιτείται συμπληρωματικά ή σε παλιές εκμεταλλεύσεις.

2.Κατασκευή των απαραίτητων τεχνικών έργων(κανάλια απορροής των υδάτων, αντιδιαβρωτικά έργα κ.λπ.).

3.Χωματοκάλυψη της επιφάνειας με γόνιμο έδαφος το οποίο έχει φυλαχτεί ειδικά γι'αυτό το σκοπό κατά το στάδιο της εξόρυξης.

4.Σπορά φυτών χειρωνακτικά ή με μηχανικά μέσα.

5.Φύτευση θάμνων και δένδρων με ιδιαίτερη προσοχή :

- Στη σωστή επιλογή φυτευτικού υλικού.
- Στην εφαρμογή ενισχυτικών τεχνικών στις φυτεύσεις
- Στη χρήση ενδημικού κατά προτίμηση φυτευτικού υλικού.

6.Περίφραξη για προστασία της βλάστησης από τη βοσκή.

7.'Αρδευση και συντήρηση φυτών(www.milosminingmuseum.gr).

Όμοια περίπτωση είναι και το ορυχείο στο Woburn Sands του Bedfordshire. Το ορυχείο διαδοχικά αποκαταστάθηκε προκαλώντας όσο τον δυνατόν μικρότερη διαταραχή στην τοπική πανίδα και χλωρίδα.

Κεφάλαιο 3

Φορτίο Κρυσταλλικής Δομής

3.1 Εισαγωγή

Το φορτίο κρυσταλλικής δομής είναι απ' τις σημαντικότερες παραμέτρους των αργιλικών ορυκτών καθώς καθορίζει ιδιότητες οι οποίες είναι πολύ σημαντικές για τις βιομηχανικές εφαρμογές των συγκεκριμένων ορυκτών. Αυτές είναι κυρίως οι ρεολογικές ιδιότητες όπως η διόγκωση και η συρρίκνωση, η ικανότητα να συγκατατούν κατιόντα, και οι ιδιότητες αργίλων που έχουν μετατραπεί όπως είναι για παράδειγμα οι 'οργανοάργιλοι' που χρησιμοποιούνται από την βιομηχανία και παρασκευάζονται από την προσρόφηση κατιονικών τασιενεργών ουσιών (Lagaly,1994) .

Το κρυσταλλικό φορτίο είναι είναι το αρνητικό φορτίο των αργιλικών στρωμάτων που εμφανίζουν οι σμεκτίτες λόγω υποκαταστάσεων στην τετραεδρική και οκταεδρική στιβάδα του πλεγματος τους.

Το φορτίο κρυσταλλικής δομής αποτελεί επίσης ένα από τα κριτήρια της ταξινόμησης των 2:1 αργιλικών ορυκτών (Newman,1987). Σ' αυτό το κεφάλαιο περιγράφονται τα είδη του κρυσταλλικού φορτίου, η προέλευσή του, η πηγή φορτίου σε αργιλικά ορυκτά, καθώς και βασικές μέθοδοι προσδιορισμού του κρυσταλλικού φορτίου.

3.2 Προέλευση Κρυσταλλικού Φορτίου

3.2.1 Μόνιμο Κρυσταλλικό Φορτίο

Το μόνιμο φορτίο οφείλεται στις ισομορφικές υποκαταστάσεις στις τετραεδρικές και οκταεδρικές στιβάδες. Για παράδειγμα, κάθε αντικατάσταση του πυριτίου (Si) από αργίλιο (Al) στα τετράεδρα ή αργιλίου από μαγνήσιο (Mg) στα οκτάεδρα συμβάλλει στην αρνητική φόρτιση του φύλλου κατά μια ποσότητα ίση με ένα ηλεκτρόνιο.

Το μόνιμο φορτίο σχετίζεται με την κρυσταλλική δομή και δεν αλλάζει με συνθήκες αντίδρασης για ένα ευρύ φάσμα τιμών Ph σε υδατικά διαλύματα. Στις εξαιρέσεις περιλαμβάνεται η επεξεργασία με οξύ (Janek et al., 1997; Bujdák et al., 1998), και η δέσμευση λιθίου (Jaynes and Bigham, 1987).

3.2.2 Μεταβλητό Κρυσταλλικό Φορτίο

Το μεταβλητό κρυσταλλικό φορτίο προέρχεται από αντιδράσεις συγκεκριμένων λειτουργικών ομάδων στα άκρα των σωματιδίων του αργίλου. Αυτές οι λειτουργικές ομάδες μπορούν να αντιδράσουν είτε ως οξέα Broensted είτε ως βάσεις (Brown and Rhodes, 1997). Για τους σμεκτίτες, το μόνιμο φορτίο είναι πολύ μεγαλύτερο από το μεταβλητό.

3.3 Πηγή Φορτίου σε Αργιλικά Ορυκτά

Μερικές άργιλοι παρουσιάζουν υψηλό αρνητικό φορτίο λόγω της υποκατάστασης των κατιόντων υψηλότερου σθένους από κατιόντα χαμηλότερου σθένους μέσα σε κανονικά ουδέτερους κρυστάλλους. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως ισομορφική υποκατάσταση. Κατά τη διάρκεια του σχηματισμού, το ιόν του Si^{4+} μπορεί ν' αντικατασταθεί από Al^{3+} στην τετραεδρική στιβάδα και τα ιόντα Al^{3+} και Fe^{3+} από Mg^{2+} και Fe^{2+} στην οκταεδρική στιβάδα.

Το χαμηλότερο σθένος του κατιόντος που υποκαθιστάται οδηγεί σε έλλειμμα αρνητικού φορτίου, το οποίο πρέπει να εξισορροπιστεί από ένα κατιόν είτε στον ενδοστρωματικό χώρο, είτε στα άκρα.

Αρνητικά φορτισμένες προσροφητικές επιφάνειες εμφανίζονται στις άκρες των αργιλικών ορυκτών, καθώς επίσης και σε χουμικές ενώσεις, αλλοφανή και υδροξείδια σιδήρου και αργιλίου. Επειδή τα φορτία αυτά εξαρτώνται από το pH του εδάφους, θεωρούνται ως μεταβλητά, σε σύγκριση με τα σταθερά φορτία που προκύπτουν από ισομορφική υποκατάσταση (Brady and Weil 1999).

Ένας μηχανισμός του εξαρτώμενου απ' το pH φορτίου σχετίζεται με το υδροξύλιο (OH^-) στις άκρες και στις επιφάνειες των οργανικών και ανόργανων κολλοειδών. Ανόργανα κολλοειδή με φορτίο που εξαρτάται απ' το pH περιλαμβάνουν αργίλους 1:1 (καολίνες) και υδροξείδια αργιλίου και σιδήρου.

Κάτω από μετρίως όξινες συνθήκες, δεν αναπτύσσεται μεταβλητό φορτίο σε αυτά τα κολλοειδή συστήματα, αλλά όσο το pH αυξάνεται, το υδρογόνο απομακρύνεται αντιδρώντας με τα ιόντα OH^- στο εδαφικό διάλυμα και σχηματίζει νερό, με αποτέλεσμα εμφάνιση αρνητικού φορτίου στις άκρες των κρυσταλλιτών. Αυτές οι αντιδράσεις είναι αναστρέψιμες. Όσο αυξάνεται το pH, αυξάνεται το αρνητικό φορτίο στις άκρες των σωματιδίων ενώ όσο το pH μειώνεται, μειώνεται και το αρνητικό φορτίο.

Σαν δεύτερος τρόπος αύξησης του αρνητικού φορτίου είναι η αφαίρεση των θετικά φορτισμένων ιόντων υδροξειδίου του αργιλίου $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, από τις πυριτικές αργίλους. Όσο το pH αυξάνεται ιόντα $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, αντιδρούν με ιόντα OH^- στο εδαφικό διάλυμα για να σχηματίσουν αδιάλυτο $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Ο Marshall (1964) πρότεινε ότι οι τετραεδρικές θέσεις ελλείμματος φορτίου παρέχουν μεγαλύτερες ενέργειες δεσμού από τις οκταεδρικές θέσεις, επειδή η απόσταση από την αιτία της έλλειψης φορτίου στα τετράεδρα είναι πιο κοντά στην επίπεδη επιφάνεια.

Το μέγεθος του διαστήματος μεταξύ των στρωμάτων μπορεί να προσδιορίσει ποια στοιχεία μπορούν να εισέλθουν στο μεσοδιάστημα στρωμάτων σε ένα αργιλικό ορυκτό.

Για παράδειγμα, ο μοντμοριλλονίτης θα επέτρεπε μόρια ή στοιχεία μεγαλύτερου μεγέθους ή στοιχεία να εισέλθουν στον ενδοστρωματικό χώρο. Αντιθέτως, οι διαστρωματικές επιφάνειες του βερμικουλίτη, με μικρότερη ικανότητα διόγκωσης από τον μοντμοριλλονίτη, είναι αρκετά μικρές και εμποδίζουν είσοδο πολλών στοιχείων. Δηλαδή, ο ενδοστρωματικός χώρος του βερμικουλίτη δρα ως μοριακό φίλτρο.

3.4 Μέθοδοι Προσδιορισμού του Κρυσταλλικού Φορτίου

3.4.1 CEC

Υπάρχουν εργαστηριακές μέθοδοι που είναι κατάλληλες για τον χαρακτηρισμό και τον προσδιορισμό του κρυσταλλικού φορτίου. Αυτές οι μέθοδοι βασίζονται στη σχέση μεταξύ του κρυσταλλικού φορτίου και άλλων παραμέτρων ή ιδιοτήτων των ορυκτών. Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC) είναι μια ιδιότητα των κατιόντων, η οποία εξισορροπεί τις αρνητικά φορτισμένες περιοχές της αργίλου (Tournassat et al., 2004). Η CEC εκφράζεται συνήθως ως η διατηρούμενη πλεονασματική ποσότητα κατιόντων διαιρεμένη με την μάζα του δείγματος. Περιλαμβάνει το μόνιμο και το μεταβλητό φορτίο. Είναι εύκολο να μετρηθεί σε δείγματα καθαρού σμεκτίτη αλλά ίσως προκύψουν προβλήματα σε δείγματα με προσμίξεις (Dohrmann, 2006).

3.4.2 Μέθοδος των στοιχειομετρικών συντελεστών

Το φορτίο των στρώσεων μπορεί να εκτιμηθεί από τους στοιχειομετρικούς συντελεστές του δομικού τύπου του σμεκτίτη. Ο δομικός τύπος, ο οποίος υπολογίζεται από τη χημική ανάλυση, εκφράζει μέση κατανομή στοιχείων στις τετραεδρικές και οκταεδρικές στιβάδες (Čícel and Komadel, 1994). Το φορτίο εκτιμάται σαν το άθροισμα των αντικαταστάσεων που λαμβάνουν χώρα στην τετραεδρική και οκταεδρική στιβάδα. Το φορτίο που προκύπτει από τον δομικό τύπο

επηρεάζεται καθοριστικά από σχετικά χαμηλές αποκλίσεις των στοιχειομετρικών συντελεστών στον τύπο και μπορεί να εξαρτάται από προσεγγίσεις που χρησιμοποιούνται στις υπολογιστικές μεθόδους. Επιπλέον, οι στοιχειομετρικοί συντελεστές είναι πολύ ευαίσθητοι στην ύπαρξη ορυκτών προσμίξεων και λάνθασμένων παραδοχών (Laird et al., 1989).

3.4.3 Η Μέθοδος του Αλκυλαμμωνίου

Η μέθοδος του αλκυλαμμωνίου βασίζεται στην σχέση μεταξύ της διάταξης των κατιόντων του αλκυλαμμωνίου που παρεμβάλλονται στα διαστήματα μεταξύ των στρώσεων και στην πυκνότητα του κρυσταλλικού φορτίου. Καθώς αυξάνει η πυκνότητα του φορτίου, η διάταξη αλλάζει από μονοστρωματική σε διστρωματική, ψευδοτριστρωματική, μέχρι τη λεγόμενη τύπου παραφίνης διάταξη με σχεδόν κάθετα προσανατολισμένες αλκυλικές αλυσίδες (Mermut and Lagaly, 2001). Η μέθοδος αυτή παρέχει πληροφορίες για την κατανομή και την πυκνότητα του κρυσταλλικού φορτίου.

Η μέθοδος του αλκυλαμμωνίου απαιτεί παρασκευή και ανάλυση με XRD μιας σειράς δειγμάτων επεξεργασμένα με κατιόντα αλκυλαμμωνίου που έχουν ευθείες ανθρακικές αλυσίδες διαφόρων μηκών. Στα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ο μεγάλος αριθμός δειγμάτων που απαιτείται.

Η μέθοδος αυτή δεν είναι ευαίσθητη σε μη αργιλικές προσμίξεις αλλά μπορεί να επηρεαστεί από το μέγεθος των αργιλικών τεμαχιδίων (Lagaly, 1994). Η καταλληλότητα αυτής της μεθόδου για τον χαρακτηρισμό του φορτίου των φυλλοπυριτικών ορυκτών είναι ένα θέμα που απαιτεί περαιτέρω μελέτη και έρευνα.

3.4.4 Μέθοδος Κορεσμού με Χρωστικά Μόρια

Μια από τις μεθόδους, η οποία χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό του κρυσταλλικού φορτίου και έχει ανακαλυφθεί πρόσφατα, βασίζεται στην προσρόφηση κατιονικών χρωστικών μορίων (Bujdák and Komadel, 1997). Η πυκνότητα φορτίου ελέγχει τις αποστάσεις μεταξύ απορροφημένων χρωστικών μορίων, και με αυτόν τον

τρόπο και την ποσότητα και το είδος της μοριακής βαφής που συσσωρεύεται στην αργιλική επιφάνεια (Bujdák et al., 2002).

Οι ποσοτητές των μοριακών βαφών που συσσωρεύονται μπορούν να εκτιμηθούν με χρήση του υπεριώδους ορατού φάσματος (UV-Vis). Η συσσώρευση των χρωστικών μορίων είναι πάρα πολύ ευαίσθητη στην πυκνότητα του κρυσταλλικού φορτίου. Η επιρροή των ορυκτών προσμίξεων δεν έχει παρατηρηθεί αλλά παρόλαυτα το φάσμα της ακτινοβολίας μπορεί να είναι πολύ ευαίσθητο στην παρουσία κάποιων ανταλλάξιμων κατιόντων (Czímerová et al., 2004)

Η μέθοδος αυτή δοκιμάστηκε σε μια σειρά δειγμάτων μοντμοριλονίτη ημε τεχνητό μειωμένο φορτίο. Μέχρι σήμερα δεν έχει εκτιμηθεί η επίδραση άλλων παραμέτρων στην ακρίβεια της μεθόδου. Κάτι τέτοιο θα μπορούσε να γίνει με χρήση ενός μεγάλου αριθμού δειγμάτων που να διαφέρει όχι μόνο στο φορτίο αλλά και στην δομή, την σύσταση, την προέλευση και άλλες παραμέτρους. Η μέθοδος αυτή παρέχει ποιοτικές πληροφορίες και όχι ποσοτικό χαρακτηρισμό φορτίου. Είναι μία μέθοδος εύκολη και γρήγορη. (Cenens and Schoonheydt, 1990). Επιπλέον, το κρυσταλλικό φορτίο μπορεί να εκτιμηθεί από οπτική παρατήρηση της αλλαγής του χρώματος.

3.4.5 Η Μέθοδος Κορεσμού με KCl

Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία και περιγράφεται αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο.

Κεφάλαιο 4

Μέθοδος Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD)

4.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η μέθοδος μέτρησης κρυσταλλικού φορτίου που χρησιμοποιήθηκε κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Περιγράφονται τα βασικά χαρακτηριστικά της μεθόδου, η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε μέχρι την μέτρηση του φορτίου των δειγμάτων καθώς και βασικές πληροφορίες για το λογισμικό στο οποίο στηρίζεται η μέθοδος, το Layer Charge. Το κείμενο συνοδεύεται από φωτογραφίες του εργαστηριακού εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκε.

4.2 Η μέθοδος XRD

Έχει προταθεί μία νέα μέθοδος για τον υπολογισμό του κρυσταλλικού φορτίου και της κατανομής του. Αυτή η μέθοδος βασίζεται σε σύγκρισεις μεταξύ προτύπων θεωρητικών ακτινογραφημάτων δειγμάτων που κορέστηκαν με κάλιο και στη συνέχεια εκτέθηκαν σε ατμούς αιθυλενογλυκόλης. Ο προσδιορισμός του φορτίου γίνεται σε προσανατολισμένα δείγματα στα οποία εμφανίζεται τυχαία ενδοστρωμάτωση τριών τύπων στρωμάτων.

Γενικά, τα ακτινογραφήματα των σμεκτιτών μπορούν να μοντελοποιηθούν θεωρώντας ότι αποτελούνται από τυχαίες διαστρωματώσεις πλήρως διαγκώσιμων φύλλων(17.1 Å), μερικώς διογκώσιμων φύλλων(13.5 Å) και μη διογκώσιμων φύλλων(9.98 Å).

Η συγκεκριμένη τεχνική δοκιμάστηκε σε 29 δείγματα καλώς χαρακτηρισμένων σμεκτιτών. Σύμφωνα με τα ακτινοδιαγράμματα XRD, οι σμεκτίτες κατηγοριοποιήθηκαν σε δύο ομάδες, τους σμεκτίτες χαμηλού φορτίου(ομάδα 1) και υψηλού φορτίου(ομάδα 2). Η ομάδα 1 χωρίζεται σε δύο υποκατηγορίες, την ομάδα 1a με φορτίο <0.425 και την υποομάδα 1b με φορτίο από 0.42 ως 0.47. Το φορτίο των σμεκτιτών της ομάδας 2 είναι >0.475 .

Το διαχωριστικό όριο μεταξύ των δύο ομάδων είναι η τιμή κρυσταλλικού φορτίου - 0.475. Στους σμεκτίτες χαμηλού φορτίου κυριαρχούν τα φύλλα $17.1 \text{ \AA}$ που διογκώνονται πλήρως, ενώ στους σμεκτίτες υψηλού φορτίου μόνο το 20% των φύλλων είναι πλήρως διογκώσιμα. Επομένως, η βασική διαφορά μεταξύ των σμεκτιτών χαμηλού και υψηλού φορτίου είναι η επικράτηση των φύλλων των $17.1 \text{ \AA}$ σε σχέση με τα φύλλα των 9.98 στους πρώτους. Οι περισσότεροι σμεκτίτες τύπου Wyoming και εκτορίτες αποτελούνται σχεδόν εξ ολοκλήρου από φύλλα των $17.1 \text{ \AA}$ και η μοναδική ικανότητα διογκώσής τους αποδίδεται στην παρουσία αυτών των χαμηλού φορτίου φύλλων.

Για τον παραπάνω λόγο, οι ιδιότητες των σμεκτιτών και οι βιομηχανικές τους εφαρμογές ορίζονται σε μεγάλο βαθμό από το ποσοστό των φύλλων των $17.1 \text{ \AA}$. Επιπλέον, γίνεται σαφές πως οι φυσικές ιδιότητες δύο σμεκτιτών με ίδια κρυσταλλοχημεία μπορούν να διαφέρουν αν έχουν διαφορετικά ποσοστά φύλλων χαμηλού και υψηλού φορτίου. Μη διογκώσιμα φύλλα ελέγχουν την συμπεριφορά των σμεκτιτών κατά την αποσάθρωση, διευκολύνοντας τον σχηματισμό στρωμάτων ιλλίτη μετά από διαδοχικούς κύκλους διαβροχής και ξήρανσης.

Η ακρίβεια της μεθόδου είναι καλύτερη από 3.5% για φορτίο $-0.50 \text{ e}^-/\mu\text{σιή κυψελίδα}$. Κατά συνέπεια, η μέθοδος αυτή είναι χρήσιμη για βασική έρευνα και για βιομηχανική χρήση.

4.3 Πειραματική Διαδικασία

Πριν μετρηθεί το φορτίο του δείγματός μας, είναι απαραίτητο να ακολουθηθεί μια συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία η οποία περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω.

Απαιτούνται 10-12 γραμμάρια λεπτόκοκκου υλικού. Αν το υλικό δεν είναι ικανοποιητικά λεπτόκοκκο, με την χρήση ενός γουδιού από αχάτη επιτυγχάνεται η ικανοποιητική του κονιοποίηση. Το υλικό μεταφέρεται σε πλαστική φιάλη και προστίθενται 250 ml απιονισμένου νερού. Τα φιαλίδια μένουν με το νερό και το δείγμα ένα βράδυ. Την επόμενη μέρα, αναδεύεται καλά το περιεχόμενο της κάθε φιάλης και μετράται αμέσως η αγωγιμότητα. Αν το φορτίο είναι μεγαλύτερο από 50 μS τότε το δείγμα/τα δείγματα χρειάζονται φυγοκέντριση και προσθήκη νέου απιονισμένου νερού.

Ζυγίζονται τα φιαλίδια ώστε ανα δύο να έχουν ακριβώς ίδιο βάρος (το αντίθετο θα προκαλούσε πρόβλημα στην συσκευή φυγοκέντρισης) και ανα ζευγάρι ίδιου βάρους τοποθετούνται αντικριστά στις υποδοχές της συσκευής φυγοκέντρισης. Τα δείγματα φυγοκεντρίζονται για 7 λεπτά σε ταχύτητα 9.000 στροφών/λεπτό.



Εικόνα 4.1 Η συσκευή φυγοκέντρισης Labware K-80

Μετά το πέρας της φυγοκέντρισης, αδειάζεται το νερό που έχει διαχωριστεί πλήρως από το στερεό, και αφού προσθεθεί νέα ποσότητα απιονισμένου νερού, αναδεύεται και μετράται η αγωγιμότητα. Αν αυτή είναι μεγαλύτερη από την επιθυμητή, η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Στα συγκεκριμένα δείγματα που επεξεργάστηκαν κατά

την εκπόνηση της συγκεκριμένης εργασίας, η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνονταν 5 με 6 φορές για κάθε δείγμα.

Στη συνέχεια, αφού τα δείγματα αποκτήσουν τις επιθυμητές τιμές αγωγιμότητας, αφήνονται να αιωρηθούν σε ποτήρια ζέσεως για 90 λεπτά. Έπειτα, με μια γυάλινη προχοίδα αφαιρούνται από κάθε ποτήρι 50 ml από το αιώρημα. Μεγάλη προσοχή απαιτείται αφενός να μην αναδευτεί το αιώρημα και αφετέρου να μην βυθιστεί η προχοίδα πολύ βαθιά και αφαιρέσει ποσότητα υλικού από τον πάτο του ποτηριού ζέσεως.

Τα 50 ml από κάθε δείγμα τοποθετούνται σε πλαστικούς σωλήνες φυγοκέντρισης. Ζυγίζονται πάλι, ομοίως με πριν, και φυγοκεντρίζονται για 7 λεπτά στις 7.000 στροφές/λεπτό. Με αυτόν τον τρόπο συλλέγεται το αργλικό κλάσμα που είναι μικρότερο από 2 μ m.



Εικόνα 4.3 Συσκευή φυγοκέντρισης Biofuge 22R

Όταν τελειώσει η φυγοκέντριση, αφαιρείται το νερό και προσθέτονται 25 ml, 1M KCl σε κάθε σωλήνα. Επαναλαμβάνεται η φυγοκέντριση και αφού απορριφθεί το KCl που προστέθηκε αρχικά, προσθέτεται νέα ποσότητα, πάλι 25ml, οι σωλήνες σκεπάζονται με πλαστική μεμβράνη και μένουν έτσι ακίνητοι στον δειγματοφορέα ένα βράδυ για να κορεστεί το δείγμα.

Την επόμενη μέρα ακολουθεί το ξέπλυμα του δείγματος από την περίσσεια KCl. Για να επιτευχθεί αυτό, φυγοκεντρείται 4-5 φορές με απιονισμένο νερό. Πρίν από κάθε φυγοκέντριση αναδεύεται το περιεχόμενο των σωλήνων στην συσκευή υπερήχων για περίπου 20 δευτερόλεπτα. Με αυτό τον τρόπο σπάνε τυχόν συσσωματώματα και το ίζημα αιωρείται.



Εικόνα 4.2 Η συσκευή εκπομπής υπερήχων

Αφού απομακρυνθεί η περίσσεια KCl, σειρά έχει το στάδιο επεξεργασίας στο οποίο πάνω σε γυάλινους δειγματοφορείς αποτίθεται ένα λεπτό στρώμα ιζήματος. Στο ίζημα που μένει στους σωλήνες μετά τις φυγοκεντρίσεις προστίθεται ελάχιστο νερό, ακολουθεί ανάδευση στους υπερήχους, δημιουργείται αιώρημα, το οποίο μεταφέρεται και με την βοήθεια μιας μικρής πιπέτας πάνω σε ένα γυαλάκι στρογγυλό, μικρής επιφάνειας και λείο. Αφήνεται να στεγνώσει όσο χρειαστεί και να δημιουργηθεί ένα λεπτό στρώμα ιζήματος πάνω στην επιφάνεια του γυαλιού.



Εικόνα 4.3 Έτοιμα γυαλάκια

Έπειτα τοποθετούνται τα γυαλάκια σε έναν ξηραντήρα με γλυκόλη και τα μετά στον φούρνο στους 60 βαθμούς Κελσίου για 24 ώρες. Αφού ολοκληρωθεί και αυτό το βήμα ,το φορτίο των δειγμάτων μας μπορεί να μετρηθεί.

Η ανάλυση XRD γίνεται για εύρος γωνιών από 2 ως $35^{\circ}2\theta$, με τη χρήση της συσκευής Siemens D500 XRD, χρησιμοποιώντας ακτινοβολία CuK α (40 kV, 30 mA), έναν μονοχρωματιστή γραφίτη, με βήμα $0.02^{\circ}2\theta$, με χρόνο ανα βήμα 4 δευτερόλεπτα. Τα ακτινογραφήματα μεταφέρονται σε υπολογιστή, μετατρέπονται σε μορφή MS Excel και φορτώνονται στο πρόγραμμα Layer Charge (Eberl and Christidis,2002).

4.3 Το πρόγραμμα Layer Charge

Το πρόγραμμα Layer Charge έχει γραφτεί σε γλώσσα προγραμματισμού Visual Basic, χρησιμοποιώντας μια σειρά μακροεντολών σε περιβάλλον Microsoft Excel®. Χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει συνολικά κρυσταλλικά φορτία και κατανομές φορτίου σε δείγματα σμεκτίτη κορεσμένα σε κάλιο και μετά από παραμονή σε ατμούς αιθυλενογλυκόλης σε σύγκριση με τα πρότυπα που υπάρχουν στην βιβλιοθήκη του προγράμματος Layer Charge.

Όπως προαναφέρθηκε, το πρόγραμμα Layer Charge μπορεί να εφαρμοστεί επιτυχώς για τον υπολογισμό του συνολικού φορτίου και την κατανομή του στους σμεκτίτες. Η προτεινόμενη μέθοδος χρησιμοποιεί είτε τη θέση των βασικών ανακλάσεων (peak position method), είτε την ταύτιση ολόκληρου του ακτινοδιαγράμματος (whole-profile fitting method), προσπαθώντας να ταυτίσει το πειραματικό ακτινοδιάγραμμα με θεωρητικά ακτινογραφήματα που βρίσκονται στη βιβλιοθήκη του προγράμματος.

Η μέθοδος των θέσεων βασικών ανακλάσεων είναι λιγότερο ακριβής για σμεκτίτες υψηλού φορτίου γιατί η θέση που υπολογίζεται για την βασική ανάκλαση 005, και μερικές φορές για την ανάκλαση 001, δεν είναι πάντα ακριβής. Σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιούμε την μέθοδο ταύτισης ακτινογραφημάτων

Η παρουσία άλλων αργιλικών ορυκτών ή μη αργιλικών ορυκτών με βασικές ανακλάσεις σε περίπου ίδιες θέσεις με τις βασικές ανακλάσεις των K-σμεκτιτών (για παράδειγμα ιλλίτης και χαλαζίας), μπορεί να οδηγήσει σε επιλογή λάθους πρότυπου διαγράμματος σύγκρισης, αν η μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι η μέθοδος της ταύτισης ακτινογραφημάτων, με αποτέλεσμα μη επαρκή ταύτιση που δίνει λάθος αποτέλεσμα. Σε αυτή την περίπτωση, η μέθοδος των θέσεων κορυφών είναι καταλληλότερη για τον υπολογισμό του φορτίου.

Για την πλειοψηφία των σμεκτιτών που εξετάστηκαν, και οι δύο τρόποι προσέγγισης δίνουν παρόμοιο αποτέλεσμα, το οποίο διαφέρει κατά $\pm 5\%$ στην κατανομή των διαφορετικών τύπων στρωμάτων. Η επιρροή αυτής της απόκλισης είναι αμελητέα κατά τον προσδιορισμό του κρυσταλλικού φορτίου και δεν προκαλεί σφάλμα μεγαλύτερο από $\pm 2\%$. Για αυτό τον λόγο, και οι δύο μέθοδοι είναι κατάλληλοι για τον προσδιορισμό του κρυσταλλικού φορτίου.

Αυτή τη στιγμή η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται μόνο για σμεκτίτες, ενώ υπό εξέταση είναι η εφαρμογή της σε δείγματα που περιέχουν μικτές αργίλους ιλλίτη-σμεκτίτη(I-S) με τυχαία ενδοστρωμάτωση.

4.4 Πλεονεκτήματα μεθόδου, η ακρίβειά της και οι περιορισμοί.

Αυτή η μέθοδος είναι πιο ταχεία από άλλες μεθόδους προσδιορισμού φορτίου κρυσταλλικής δομής. Πολύ σημαντικό πλεονέκτημα είναι το ότι δεν επηρεάζεται από προσμίξεις. Επίσης, μπορεί να παρέχει αξιόπιστες πληροφορίες για την μεταβολή του κρυσταλλικού φορτίου των σμεκτιτών και την κατανομή του κατά τη διάρκεια σημαντικών γεωλογικών διεργασιών, όπως η δημιουργία ιλλίτη κατά τη διάρκεια διαβροχής και ξήρανσης καθώς και κατά τη διάρκεια διαγένεσης.

Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση της επιρροής του κρυσταλλικού φορτίου και της κατανομής του στις φυσικές ιδιότητες των σμεκτιτών, όπως είναι η διόγκωση (swelling) και το ιξώδες (viscosity), και επομένως την επιρροή του στις βιομηχανικές εφαρμογές.

Μια βελτίωση που θα μπορούσε να γίνει στην μέθοδο αυτή είναι η αξιολόγηση της επιρροής της θέσης του κρυσταλλικού φορτίου στον προσδιορισμό του κρυσταλλικού φορτίου (Christidis and Eberl, 2003).

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η μέθοδος αυτή δεν προσδιορίζει την επιρροή της θέσης του φορτίου (τετραεδρικό σε αντίθεση με οκταεδρικό φορτίο) στον προσδιορισμό του κρυσταλλικού φορτίου (e.g Sato et al., 1992).

Η έλλειψη αυτή θα μπορούσε να είναι αιτία σφαλμάτων, επειδή το τετραεδρικό φορτίο επηρεάζει την διόγκωση των φύλλων, και μπορεί εν μέρει να συνεισφέρει στην διαφορά που παρατηρείται μεταξύ των μετρημένων και υπολογιζόμενων τιμών κρυσταλλικού φορτίου, ακόμη και σε σμεκτίτες χαμηλού φορτίου.

Ο κύριος περιορισμός της μεθόδου περιλαμβάνει την δυσκολία στην προσομοίωση των ασυνήθιστων δειγμάτων, όπως είναι τα Black Jack και τα LGS#74, και τα δύο

βειδελλίτες με ακραία φορτία για φύλλα των 9.98 Å (-0.54 και -1.0 αντίστοιχα). Έτσι, η ύπαρξη μεγάλου ποσοστού φύλλων με 9.98 Å με εξαιρετικά υψηλό ή χαμηλό φορτίο σε μερικούς σμεκτίτες υψηλού φορτίου και η επικράτηση φύλλων με τετραεδρικό φορτίο μπορεί να μειώσει την ακρίβεια του προσδιορισμού του κρυσταλλικού φορτίου, οδηγώντας σε υπερ- ή υποεκτίμηση της τάξης του 13%.

Παρόλαυτά, τέτοια δείγματα είναι εξαιρετικά ασυνήθιστα, και, σημαντικότερο απ'όλα, η ακρίβεια στην μέτρηση της κατανομής των διαφόρων τύπων φύλλων δεν επηρεάζεται. Η επιρροή του τετραεδρικού φορτίου στην ακρίβεια της μεθόδου είναι υπό έρευνα (Christidis and Eberl, 2003).

Κεφάλαιο 5

Οι μπεντονίτες της Μήλου – Περιοχές Δειγματοληψίας

5.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η γεωλογία και η μορφολογία της νήσου Μήλου, από την οποία συλλέχθηκαν τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία. Επίσης, περιγράφονται οι ιδιαιτερότητες κάθε κοιτάσματος του νησιού καθώς και ο τρόπος με τον οποίο δημιουργήθηκαν αυτά τα πλούσια κοιτάσματα.

5.2 Μορφολογία της νήσου Μήλου

Κατανοώντας την μορφολογία και τη γεωλογία της Μήλου, μπορούν να δικαιολογηθούν τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των μπεντονιτών, που είναι και το αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Το νησί της Μήλου, καθώς και τα νησιά Κίμωλος, Πολύαιγος και Αντίμηλος, βρίσκονται στο νοτιοδυτικό άκρο του νησιωτικού συμπλέγματος των Κυκλάδων και ανήκουν στο ενεργό ηφαιστειακό τόξο του νοτίου Αιγαίου. Είναι το πέμπτο σε μέγεθος νησί των Κυκλάδων και απέχει από το λιμάνι του Πειραιά 86 ναυτικά μίλια.

Η μορφολογία της Μήλου είναι χαμηλή και λοφώδης. Στο νοτιοδυτικό τμήμα του νησιού απαντάται η υψηλότερη κορυφή, ο Προφήτης Ηλίας με ύψος 751 m. ενώ η δεύτερη μεγαλύτερη βρίσκεται στην ίδια περιοχή και είναι το Χοντρό Βουνό με ύψος 636 m. Το 86% της έκτασης της Μήλου είναι υψομετρικά χαμηλότερο από 200 m,

ενώ μόλις το 2,2% της συνολικής της έκτασης αντιπροσωπεύεται από υψόμετρα μεγαλύτερα των 400 m.

Η μορφολογία του νησιού διαφέρει από άκρη σε άκρη και κύριο ρόλο σε αυτό διαδραματίζει η γεωλογία του νησιού. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι, στο νότιο και νοτιοδυτικό τμήμα του νησιού, οι μεγάλοι και πολυάριθμοι ηφαιστειακοί δόμοι επέδρασαν στη μορφολογία, κάνοντάς το πιο λοφώδες απ' ότι το ανατολικό. Σε αντιδιαστολή, στο ανατολικό τμήμα, η μεγάλη εξάπλωση των χαλαρών και εξαλλοιωμένων πετρωμάτων προσδίδει χαμηλό ανάγλυφο, με μεγαλύτερο υψόμετρο τα 251 m, της κορυφής Μουρτοράχη.

Οι μορφολογικοί τύποι που απαντώνται στο νησί της Μήλου είναι :

α. Χαμηλοί λόφοι με ήπιες πλαγιές, όπου κυριαρχούν τα πυροκλαστικά προϊόντα των ηφαιστειακών εκρήξεων, καθώς και οι εξαλλοιωμένοι σε αργιλικά ορυκτά, ηφαιστίτες.

β. Μορφές με μεγάλη μορφολογική ποικιλία και βαθμό εξαλλοίωσης των ηφαιστιτών.

γ. Λόφοι και μικρά υψώματα με απότομες πλαγιές, όπως η περίπτωση των ηφαιστειακών θόλων με ρεύματα λάβας.

δ. Κρατήρες φρεατικών εκρήξεων.

ε. Σχηματισμοί τύπου "πράσινου λαχάρ", οι οποίοι παρουσιάζουν επιφάνειες ήπιες έως και οριζόντιες, σχηματισμένες από χαλαρό υλικό, που διακόπτονται από βαθιές κοιλαδικές τομές, προερχόμενες από τις εποχιακές βροχοπτώσεις.

στ. Αλουβιακές χαμηλές πεδιάδες που έχουν πληρωθεί από υλικό ποικίλης προέλευσης, όπως είναι η πεδιάδα της Ζεφυρίας (Φυτίκας, 1977).

Οι ακτές της Μήλου παρουσιάζουν διαφορές στη μορφολογία τους οφειλόμενες στη διαφορετική σύσταση των λιθολογικών σχηματισμών που τις απαρτίζουν, καθώς και στην έντονη επίδραση της τεκτονικής των ρηγμάτων.

Στις νότιες, τις δυτικές και τις ανατολικές εξωτερικές ακτές του νησιού απαντώνται απότομες επιφάνειες, οι οποίες έχουν δημιουργηθεί από πρόσφατα ρήγματα και καταβυθίσεις. Οι βόρειες εξωτερικές ακτές αποτελούνται από μαλακούς πυροκλαστικούς σχηματισμούς, με αποτέλεσμα να χαρακτηρίζονται από πιο ήπια μορφολογία.

Τέλος, ο φυσικός κόλπος της Μήλου σχηματίζει εσωτερικές ακτές ποικίλης μορφολογίας. Κατά μήκος πυροκλαστικών και άλλων χαλαρών σχηματισμών παρατηρούνται ήπιες ακτές, ενώ κοντά σε δόμους και σε ρεύματα λαβών η μορφολογία των ακτών είναι ιδιαίτερα έντονη (Πασσά.2007).

5.3 Γεωλογία της νήσου Μήλου

Η Μήλος βρίσκεται στο νοτιοδυτικό άκρο του νησιωτικού συμπλέγματος των Κυκλάδων, το οποίο ανήκει γεωλογικά στην Πελαγονική ζώνη. Η Πελαγονική ζώνη, από το Μέσο-Ανώτερο Τριαδικό μέχρι και το Ανώτερο Ιουρασικό, αποτελούσε ένα εκτεταμένο υποθαλάσσιο ύβωμα, στο οποίο γινόταν ανθρακική ιζηματογένεση.

Στη συνέχεια, στο τέλος του Ανώτερου Ιουρασικού-Κατώτερου Κρητιδικού, το ύβωμα αυτό υπέστη τεκτονισμό από δύο ορογενετικές φάσεις και δέχθηκε την επώθηση οφιολιθικών μαζών, που προήλθαν τόσο από τον ωκεανό της Αλμωπίας, που βρισκόταν ανατολικά του Πελαγονικού αυτού υβώματος, όσο και από τον Μαλιακό ωκεανό, που βρισκόταν δυτικά του (Κατσικάτσος, 1992).

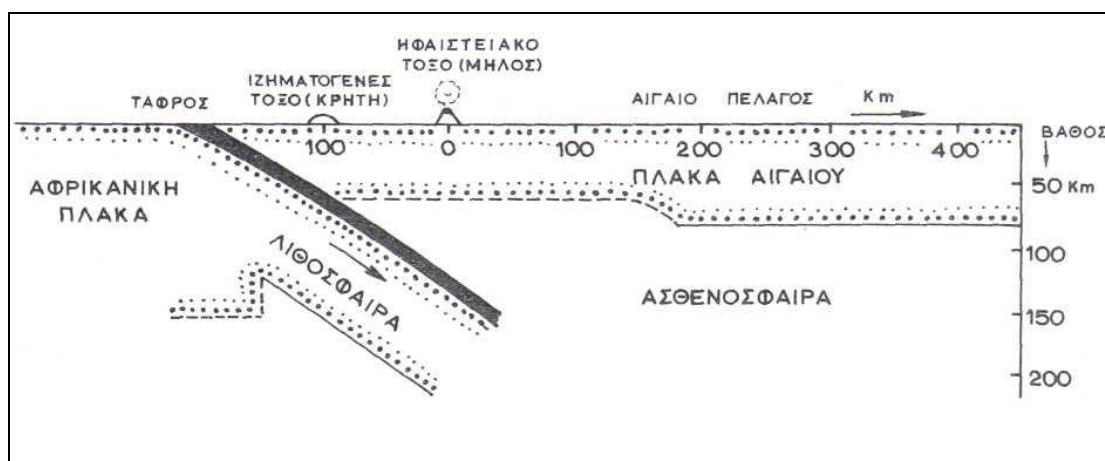
Το πελαγονικό υποθαλάσσιο ύβωμα μαζί με τις οφιολιθικές μάζες, που προήλθαν από τους παραπάνω ωκεανούς, δέχθηκαν, κατά το τέλος του Ανώτερου Ιουρασικού-Κατώτερου Κρητιδικού, με επώθηση ένα σύνολο από διάφορες σειρές σχηματισμών βαθιάς έως ωκεάνιας θάλασσας. Εν συνεχεία, ο παλαιογεωγραφικός χώρος της Πελαγονικής ζώνης αναδύθηκε και αφού διαβρώθηκε έντονα, βυθιζόταν και πάλι κατά το Μέσο-Ανώτερο Κρητιδικό, με αποτέλεσμα την ασύμφωνη απόθεση

ανθρακικών ιζημάτων μέχρι και το τέλος του Άνω Κρητιδικού. Τέλος, ο χώρος αυτός δέχθηκε κλαστικά ιζήματα φλύσχη (Κατσικάτσος, 1992).

Το νησιωτικό σύμπλεγμα των Κυκλάδων, στο οποίο ανήκει η Μήλος, μαζί με την Αττική και τη νότια Εύβοια αποτελούν την κρυσταλλική Αττικοκυκλαδική μάζα. Μέχρι την δεκαετία του '60 η Αττικοκυκλαδική μάζα εθεωρείτο από πολλούς ερευνητές ως το προ-αλπικό υπόβαθρο της Πελαγονικής μάζας.

Σήμερα, θεωρείται ως μία ετερογενής κρυσταλλική μάζα που αποτελείται από μία πολύπλοκη σειρά, διακριτών, κυρίως Μεσοζωϊκών, τεκτονικών καλυμμάτων. Η ακολουθία των καλυμμάτων είναι γνωστή σε μερικά νησιά, λόγω όμως του νησιωτικού χαρακτήρα της μάζας και της αποσπασματικής παρουσίας των καλυμμάτων, συχνά η συσχέτιση τους είναι δύσκολο να θεμελιωθεί (Καταγάζ, 2001).

Επιπλέον, κύριο γεωλογικό χαρακτηριστικό για τη νήσο Μήλο είναι το ότι αποτελεί τμήμα του εξωτερικού μετώπου του ενεργού ηφαιστειακού τόξου του νοτίου Αιγαίου και διέπεται από ασβεσταλκαλικού τύπου ηφαιστειότητα. Το τόξο αυτό είναι παράλληλο με το όριο των δύο λιθοσφαιρικών πλακών που συγκλίνουν: της Αφρικανικής πλάκας και της μικροπλάκας του Αιγαίου.



Εικ. 5.1 Αναπαράσταση της σημερινής κατάστασης μεταξύ των πλακών Αφρικής και Αιγαίου. Με μαύρο χρώμα σημειώνεται ο ωκεάνιος φλοιός που ήδη εξαφανίστηκε και περιορίζεται μόνο κατά μήκος του επιπέδου καταβύθισης (Parazachos, 1973).

Η Αφρικανική πλάκα βυθίζεται κάτω από την μικροπλάκα του Αιγαίου (εικόνα 2.1), έχοντας σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη στην περιοχή της σύγκλισης του συστήματος τόξου-τάφρου. Η τάφρος αντιπροσωπεύει τη γραμμή επαφής των δύο πλακών, ενώ το τόξο σχηματίζεται στην πλάκα που δεν βυθίζεται και σε απόσταση που μεταβάλλεται ανάλογα με την ηλικία του συστήματος.

Η ζώνη επαφής στη σύγκλιση των πλακών στον ελλαδικό χώρο είναι η ελληνική τάφρος, η οποία αναπτύσσεται παράλληλα και σε μήκος 1500 km, δυτικά και νότια του ελληνικού ιζηματογενούς τόξου (Πασσά.2007).

5.4 Γεωλογικά χαρακτηριστικά των κοιτασμάτων της Μήλου

Τα κοιτάσματα Κατώτερου Πλειστόκενου της ανατολικής Μήλου μπορούν να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες, σύμφωνα με την γεωγραφική τους θέση. Η πρώτη ομάδα περιλαμβάνει τα κοιτάσματα με ονομασίες Άσπρο Χωριό, Τσαντίλη και Ζούλιας, η δεύτερη τα κοιτάσματα της Αγγελιάς και Κουφής και η τρίτη τα κοιτάσματα Άνω Κόμια, Κάτω Κόμια, Ρέμα, Γαρυφαλάκαινα και Μαυρογιάννης. Ανάμεσα στα κοιτάσματα της δεύτερης και της τρίτης ομάδας, υπάρχει ένα κοίτασμα με ονομασία Αγριλιές που δεν εντάσσεται σε καμία απ' τις παραπάνω ομάδες.

Τα κοιτάσματα είναι στρωματοειδή και τα περισσότερα απ' αυτά είναι σύνθετα, αποτελούνται δηλαδή από περισσότερους από έναν διακριτούς μπεντονιτικούς ορίζοντες, έχοντας είτε διαφορετική λιθολογική σύσταση, είτε διαφορετικό χρώμα. Σαν παράδειγμα, το κοίτασμα Ζούλιας αποτελείται από δέκα διαφορετικούς μπεντονιτικούς ορίζοντες. Το πάχος των κοιτασμάτων στις εκμεταλλεύσεις ποικίλει από 10 ως 40 μέτρα.

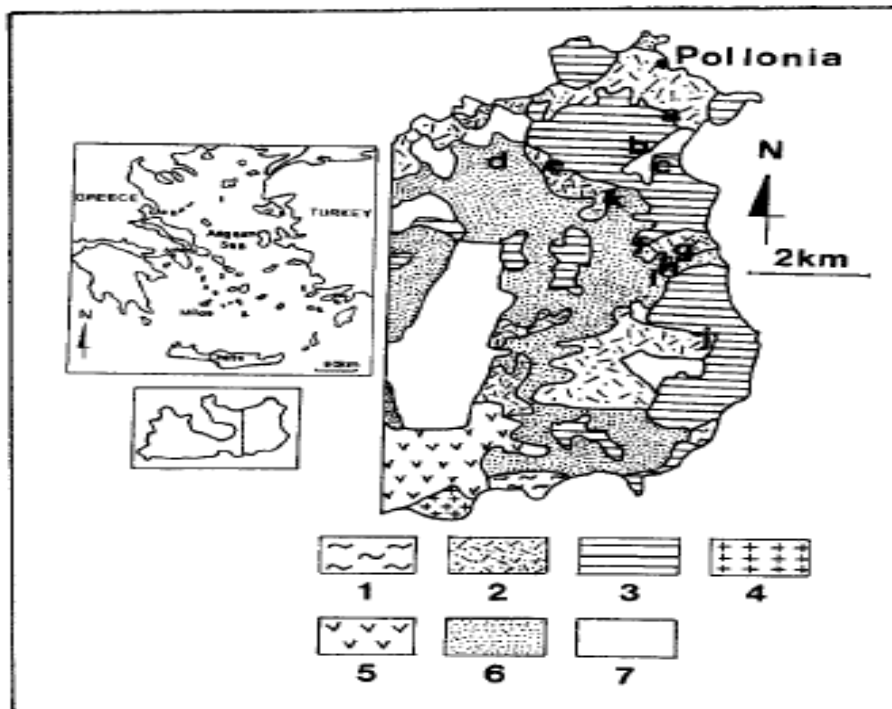
Οι μπεντονίτες των ομάδων 1 και 2 έχουν σκούρο πράσινο-μπλε χρώμα το οποίο μετατρέπεται σε φωτεινό και/ή θαμπό κίτρινο στους υψηλότερους ορίζοντες, πιθανόν λόγω της οξειδωσης του σιδήρου μετά από παρατεταμένη έκθεση στις καιρικές συνθήκες. Οι μπεντονίτες της ομάδας 3 και του κοιτάσματος της Αγριλιάς έχουν λευκό χρώμα με γκριζωπή απόχρωση. Όλα τα κοιτάσματα έχουν κατά τόπους

κηλιδώσεις κοκκινωπών και κιτρινωπών χρωματισμών, λόγω της παρουσίας οξειδίων σιδήρου και θειούχων αντίστοιχα. Τα κοιτάσματα μπεντονίτη έχουν σαφώς ορισμένο πάνω όριο, αλλά ο πυθμένας τους δεν είναι γνωστός με βεβαιότητα.

Τα γεωλογικά και χωρικά χαρακτηριστικά των κοιτασμάτων υποδηλώνουν πως τα κοιτάσματα των ομάδων 2 και 3 δημιουργήθηκαν *in situ*, πιθανόν από εξαλλοίωση πυροκλαστικών ροών, ενώ τα κοιτάσματα της ομάδας 1 σχηματίστηκαν από εκτεταμένα ηφαιστειακά λατυποπαγή πετρώματα. Γεωλογικά, τοπογραφικά και παλαιοντολογικά στοιχεία υποδεικνύουν ότι η απόθεση των μητρικών πυροκλαστικών πετρωμάτων έλαβε χώρα σε υποθαλάσσιο περιβάλλον.

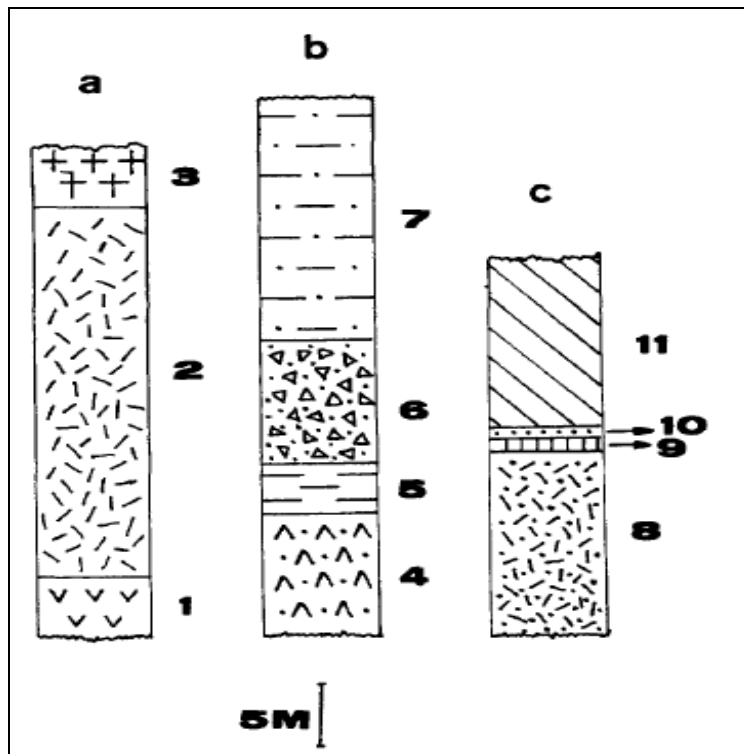
Τα περισσότερα κοιτάσματα περιέχουν οπάλιο, ο οποίος είναι είτε συγκεντρωμένος σε διακριτό στρώμα (ομάδες 1 και 2), είτε διάσπαρτος μέσα στην μάζα του μπεντονίτη (ομάδα 3 και Αγριλιές).

Η υδροθερμική εξαλλοίωση είναι παρούσα σε όλη την έκταση του νησιού με παραδείγματα μέσα ή και κοντά στα μπεντονιτικά κοιτάσματα. Οι αποδείξεις περιλαμβάνουν γύψο και φλέβες βαρύτη, δομές *stockwork* που χαρακτηρίζονται από θείο, πυριτίωση και θεούχες θερμές πηγές (*solfatara*) που είναι ακόμη ενεργές (Χρηστίδης, 1992).



Εικόνα 5.2 Τα κοιτάσματα μπεντονίτη στην Μήλο

1= μεταμορφωμένο υπόβαθρο, 2= πυροκλαστικά κατώτερου Πλειστόκενου, 3= δομές λάβας ανώτερου Πλειστόκενου, 4= δομές λάβας της Χαλέπας, 5= ρυολιτικό σύμπλεγμα Φυριπλάκας, 6= προϊόντα φρεατικής δραστηριότητας τεταρτογενής περιόδου, 7= τεταρτογενή ιζήματα, α= Ζούλιας, β= Άσπρο Χωριό, γ= Τσαντίλη.



Εικ.5.3 Σχηματική Τομή κοιτασμάτων μπεντονίτη στη Μήλο

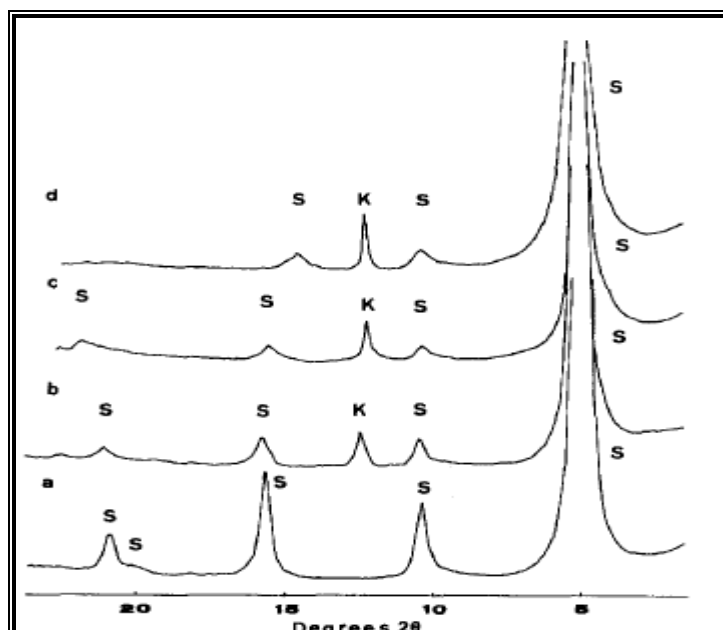
α) Κοίτασμα Κουφής, 1= πράσινος μπεντονίτης, 2= μπλε-πράσινος μπεντονίτης με πορφυριτική υφή, 3= κίτρινος μπεντονίτης, β) Κοίτασμα Αγγεριάς, 4= μπλε πράσινος πλαστικός μπεντονίτης, 5= κίτρινος μπεντονίτης, 6= κιτρινωπός μπεντονίτης με οπάλιο, 7= γκρι μπεντονίτης, γ) Κοίτασμα Άσπρο Χωριό, 8= μπλε-πράσινος μπεντονίτης με υφή τόφφου, 9= κοκκινωπός μπεντονίτης, 10= γκρι μπεντονίτης, 11= κιτρινωπός μπεντονίτης με στρώσεις πυριτικού οπάλιου στα ανώτερα στρώματα.

5.4 Ορυκτολογικά Χαρακτηριστικά των κοιτασμάτων της Μήλου

Ο διοκταεδρικός σμεκτίτης είναι η κύρια φάση που απαντά σε όλα τα κοιτάσματα. Στα κοιτάσματα της ομάδας 1 και 2 συναντώνται σε αφθονία πλαγιόκλαστα, ενώ στα κοιτάσματα της ομάδας 3 και Τσαντίλη υπάρχουν υψηλά ποσοστά καλιούχων αστρίων.

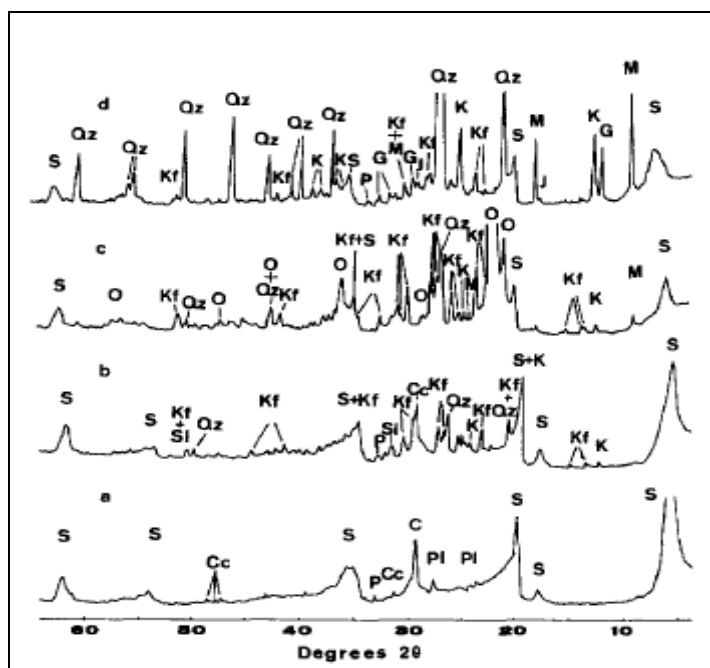
Ο καολινίτης, ο ασβεστίτης και οι ζεόλιθοι είναι δευτερεύουσες φάσεις, ενώ σουλφίδια και θειικά ορυκτά είναι σύνδρομα ορυκτά, συχνά συγκεντρωμένα σε φλέβες.

Τα αποτελέσματα XRD για προσανατολισμένα αργιλικά κλάσματα, επιβεβαιώνουν πως το βασικό αργιλικό ορυκτό είναι ο σμεκτίτης και το δευτερεύον ο καολινίτης. Υψηλές συγκεντρώσεις καολινίτη παρατηρούνται σε υλικά που έχουν επηρεαστεί από υδροθερμική εξαλλοίωση (Christidis et al, 1995).



Εικ.5.4 Αντιπροσωπευτικό διάγραμμα XRD για κλάσματα μπετονιτών μικρότερα των 2μm.

α) Κοίτασμα Αγγεριάς, b) Κοίτασμα Τσαντίλη, c) Κοίτασμα Γαρυφαλάκαινας, d) Κοίτασμα Αγριλίων, S= σμεκτίτης, K= καολινίτης



Εικ.5.5 Αντιπροσωπευτικό διάγραμμα XRD μπεντονιτών Μήλου

a)Κοίτασμα Αγγεριάς, b) Κοίτασμα Τσαντίλη, c) Κοίτασμα Γαρυφαλάκαινας, d) Κοίτασμα Αγγιλιών, S= σμεκτίτης, M= μαρμαρυγίες, G= γύψος, K= καολινίτης, Kf= καλιούχος άστριος, O= οπάλιος, Qz= χαλαζίας, J= ιαροσίτης, Pl= πλαγιόκλαστο, Cc= ασβεστίτης, P= πυρίτιο.

5.5 Η προέλευση των μπεντονιτών της Μήλου

Η παρουσία καλιούχων αστρίων υποδεικνύει πως οι μπεντονίτες της Μήλου πιθανόν να έχουν σχηματιστεί σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ο μεγάλος όγκος των κοιτασμάτων, η σχεδόν πλήρης μετατροπή της ηφαιστειακής ύαλου σε σμεκτίτη και η έκπλυση του νατρίου, καλίου και ασβεστίου υποδηλώνει μαζική ροή ρευστής φάσης. Για τη ροή αυτή ευθύνεται η θερμότητα.

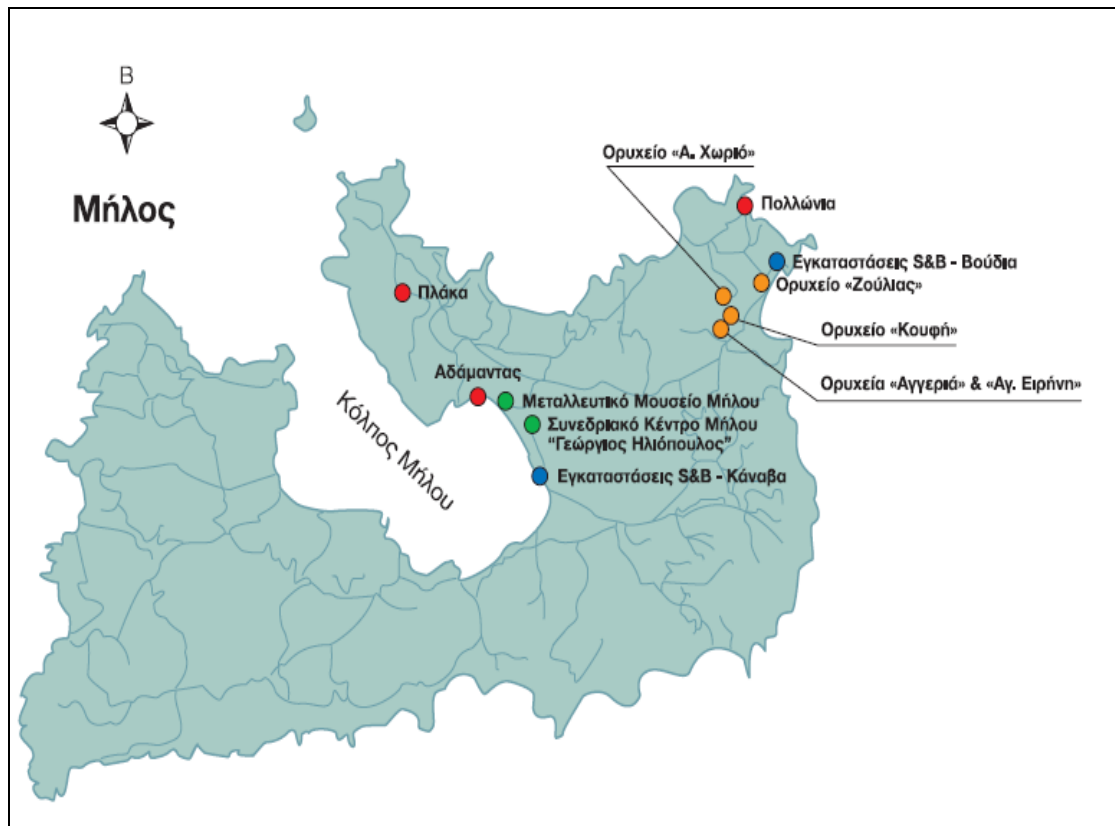
Τα κοιτάσματα των ομάδων 2 και 3 σχηματίστηκαν από εξαλλοίωση πυροκλαστικών ροών οι θερμοκρασία των οποίων κυμαίνονται μεταξύ 300 και 850 βαθμών Κελσίου. Τέτοιες θερμοκρασίες είναι πολύ υψηλές για σχηματισμό μπεντονιτών, όμως σε υποθαλάσσιες συνθήκες αυτές οι θερμοκρασίες είναι πολύ χαμηλότερες.

Είναι επομένως πολύ πιθανόν η μετατροπή να έγινε λόγω μιας βίαιης αντίδρασης μεταξύ της θερμής ροής ηφαιστειακού γυαλιού και του ψυχρού θαλασσινού νερού.

Τα κοιτάσματα μπεντονίτη της ανατολικής Μήλου, ηλικίας Κατώτερου Πλειστόκαινου, σχηματίστηκαν από αρχικά πετρώματα με διακριτά γεωχημικά χαρακτηριστικά, που ανήκουν σε δύο τουλάχιστον ηφαιστειακές δραστηριότητες, μέσω μιας σειράς βημάτων στην οποία περιλαμβάνονται :

- 1) Εκτίναξη ηφαιστειοκλαστικών πετρωμάτων, πιθανόν πυροκλαστικών ροών, μέσω υποθαλάσσιων εκρήξεων.
- 2) Ανάμιξη μεταξύ του ηφαιστειακού γυαλιού και του θαλασσινού νερού που οδήγησε σε:
 - a) Έντονες αντιδράσεις μεταξύ του κρύου θαλασσινού νερού και του ζεστού γυαλιού.
 - b) Απότομη, γρήγορη ψύξη του ηφαιστειακού γυαλιού που οδήγησε στον σχηματισμό μεγάλων διάκενων μέσα στην μάζα του παγωμένου γυαλιού.
 - c) Απομάκρυνση συγκεκριμένων χημικών στοιχείων, κυρίως του ασβεστίου και των αλκαλίων.
- 3) Μετατροπή του ηφαιστειακού γυαλιού και σχηματισμός σμεκτίτη, σε συνδυασμό με ανακατανομή μαγνησίου και σιδήρου χωρίς σημαντική αφομοίωση μαγνησίου από το θαλασσινό νερό. Ανακατανομή πυριτίου σε υλικά που προέρχονται από όξινα μητρικά υλικά οδηγούν σε καθίζηση οπάλιου-CT.
- 4) Κρυστάλλωση αυθιγενών καλιούχων αστρίων στους πόρους που σχηματίστηκαν κατά την διάλυση του ηφαιστειακού γυαλιού. Σε σημεία όπου η ενεργή συγκέντρωση του λόγου Na/H ήταν υψηλή, είναι πολύ πιθανός ο σχηματισμός μορδενίτη και/ή κλινοπιλόλιθου.

Το σχηματισμό του μπεντονίτη ακολούθησε υδροθερμική δραστηριότητα, η οποία τροποποίησε τόσο την ορυκτολογική, όσο και τη χημική σύσταση των κοιτασμάτων και επηρέασε τις φυσικές και χημικές ιδιότητές τους (Christidis et al, 1995).



Εικ.5. Χάρτης ορυχείων μπεντονίτη στη Μήλου

Στην εικόνα 5.6 φαίνεται η περιοχή δειγματοληψίας των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική, το ορυχείο της Αγίας Ειρήνης που βρίσκεται στην βοριοανατολική πλευρά του νησιού.

Συνολικά συλλέχθηκαν 31 δείγματα απ'το νοτιοανατολικό άκρο του ορυχείου. Η απόσταση δειγματοληψίας ήταν 11 μέτρα και η απόσταση των βαθμίδων ήταν 2.5-3 μέτρα.

Κεφάλαιο 6

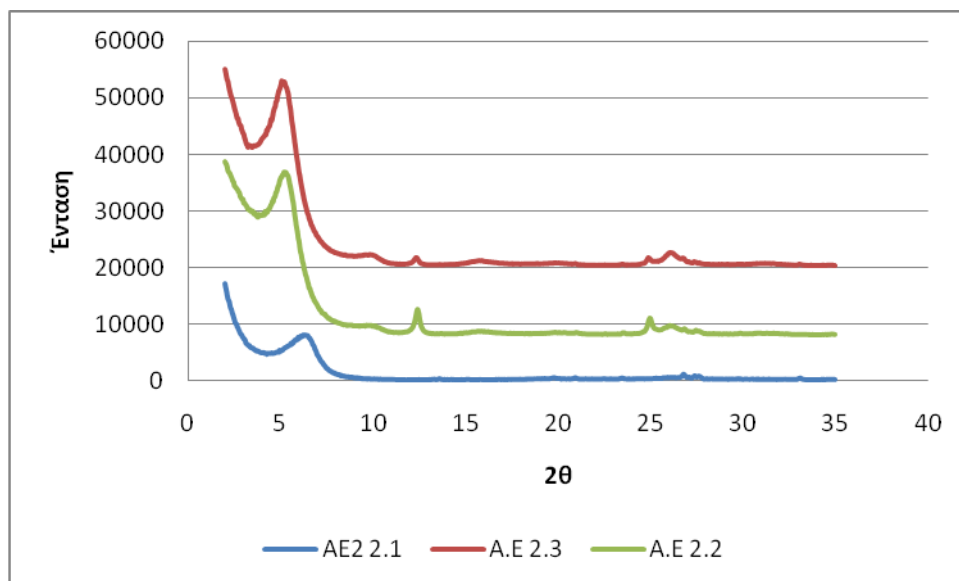
Αποτελέσματα

6.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παραθέτονται τα ακτινογραφήματα για κάθε βαθμίδα δειγματοληψίας και περιγράφονται τα κυριότερα ορυκτά που περιέχονται στο αργιλικό κλάσμα κάθε δείγματος.

6.2 Διαγράμματα ανά βαθμίδα Δειγματοληψίας

Βαθμίδα 2

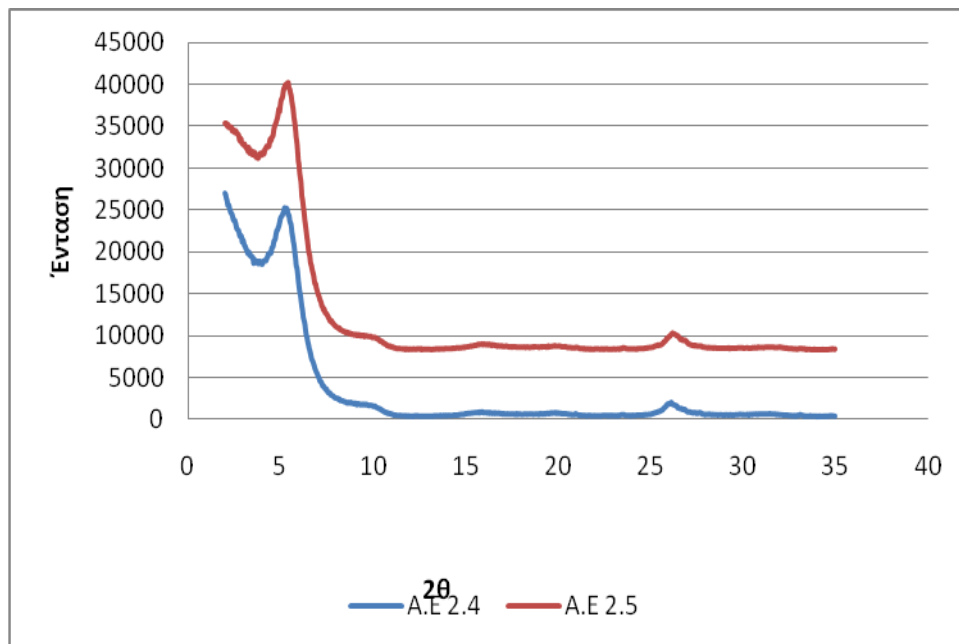


Σχήμα 6.2.1 Ακτινογραφήματα μπεντονιτών AE 2.1, AE2.2, AE 2.3.

Το δείγμα ΑΕ 2.1 περιέχει σμεκτίτη, καλιούχο άστριο και σιδηροπυρίτη.

Το δείγμα ΑΕ 2.2 περιέχει σμεκτίτη, καλιούχο άστριο και καολινίτη.

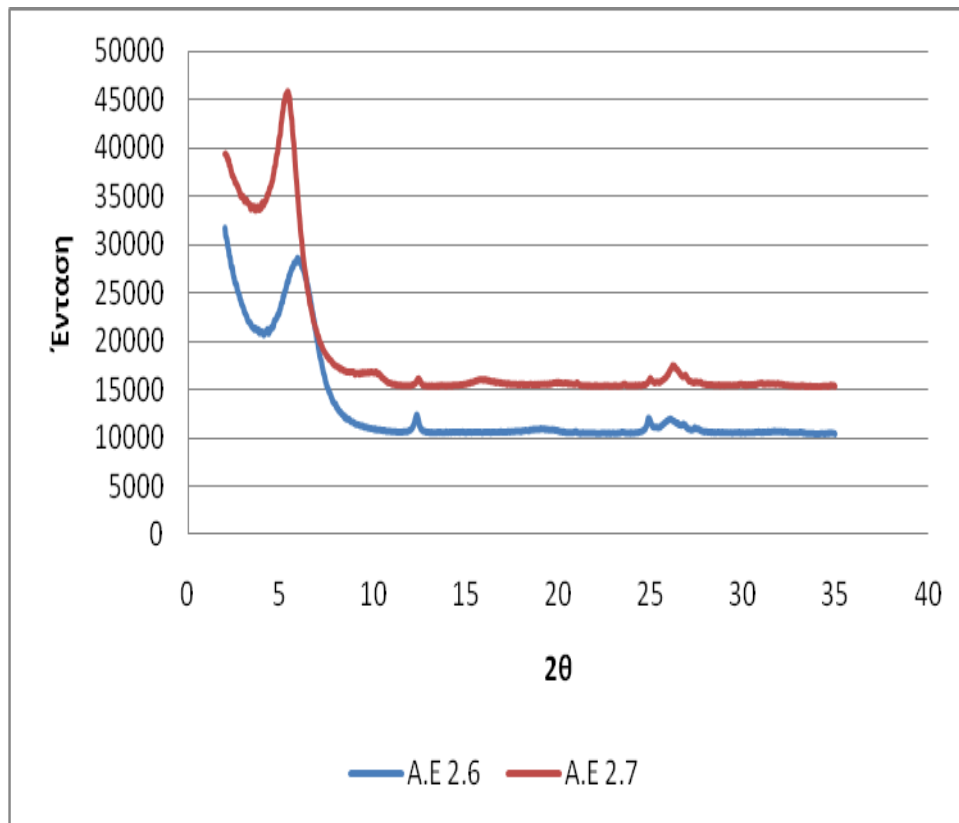
Το δείγμα ΑΕ 2.3 περιέχει σμεκτίτη, καλιούχο άστριο, καολινίτη, σιδηροπυρίτη και βρουκίτη



Σχήμα 6.2.2 Ακτινογραφήματα μπεντονιτών ΑΕ 2.4, ΑΕ 2.5.

Το δείγμα ΑΕ 2.4 περιέχει σμεκτίτη, καλιούχο άστριο και σιδηροπυρίτη

Το δείγμα ΑΕ 2.5 περιέχει σμεκτίτη, καλιούχο άστριο, σιδηροπυρίτη και βρουκίτη

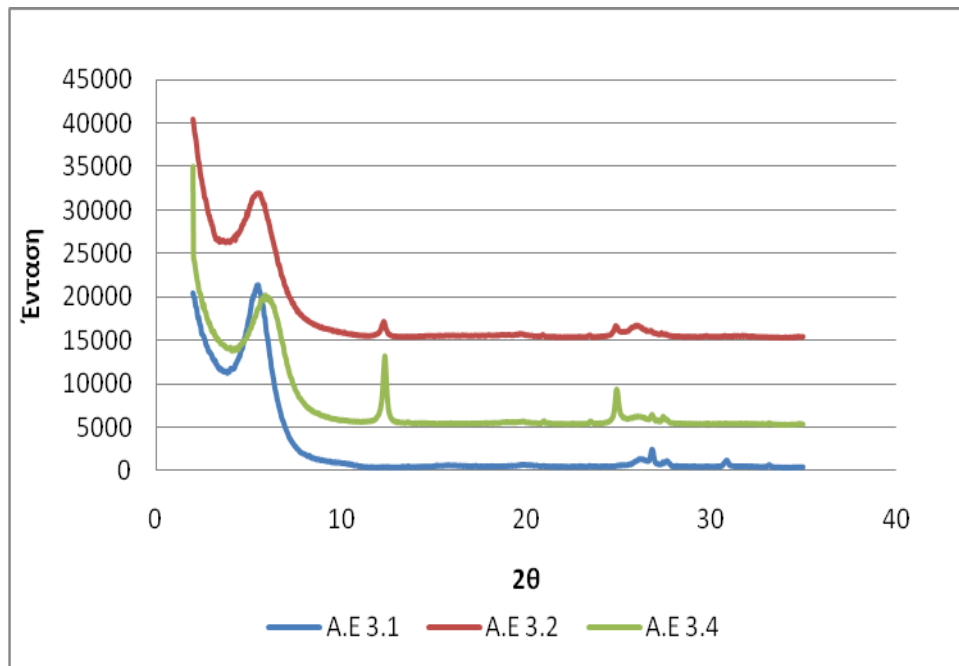


Σχήμα 6.2.3 Ακτινογραφήματα μπετονιτών ΑΕ 2.6, ΑΕ 2.7.

Το δείγμα ΑΕ 2.6 περιέχει σμεκτίτη, καολινίτη, καλιούχο άστριο, σιδηροπυρίτη και βρουκίτη

Το δείγμα ΑΕ 2.7 περιέχει σμεκτίτη, καολινίτη, καλιούχο άστριο και βρουκίτη.

Βαθμίδα 3

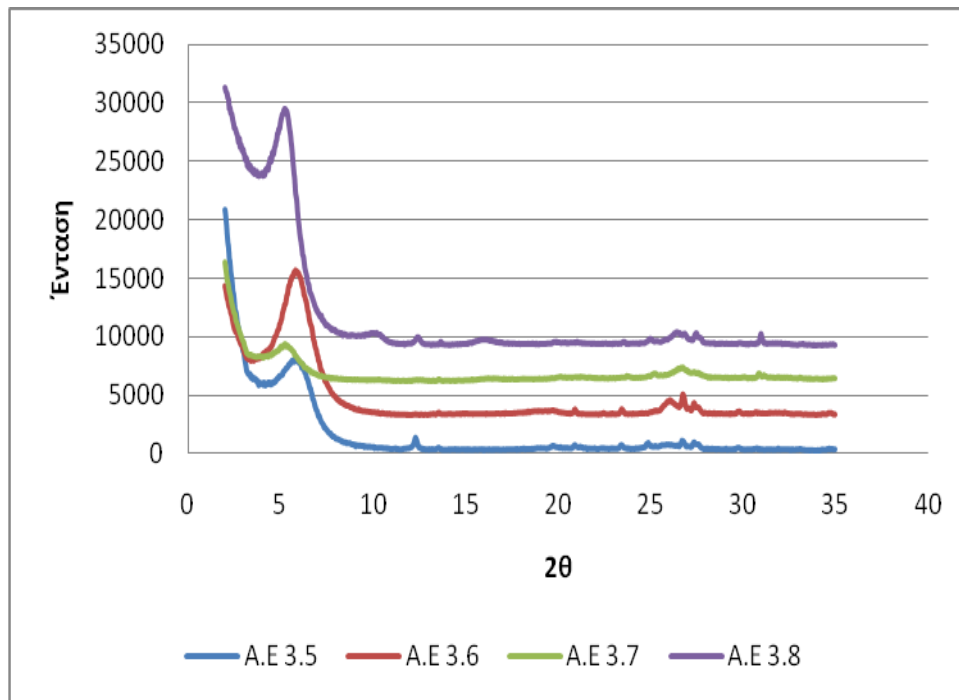


Σχήμα 6.2.4 Ακτινογραφήματα μπεντονιτών ΑΕ 3.1, ΑΕ 3.2, ΑΕ 3.4.

Το δείγμα ΑΕ 3.1 περιέχει σμεκτίτη, καλιούχο άστριο, βρουκίτη και σιδηροπυρίτη.

Το δείγμα ΑΕ 3.2 περιέχει σμεκτίτη, καολινίτη και σιδηροπυρίτη.

Το δείγμα ΑΕ 3.4 περιέχει σμεκτίτη, καολινίτη, καλιούχο άστριο, σιδηροπυρίτη και βρουκίτη.



Σχήμα 6.2.5 Ακτινογραφήματα μπεντονιτών AE 3.5, AE 3.6, AE 3.7, AE 3.8.

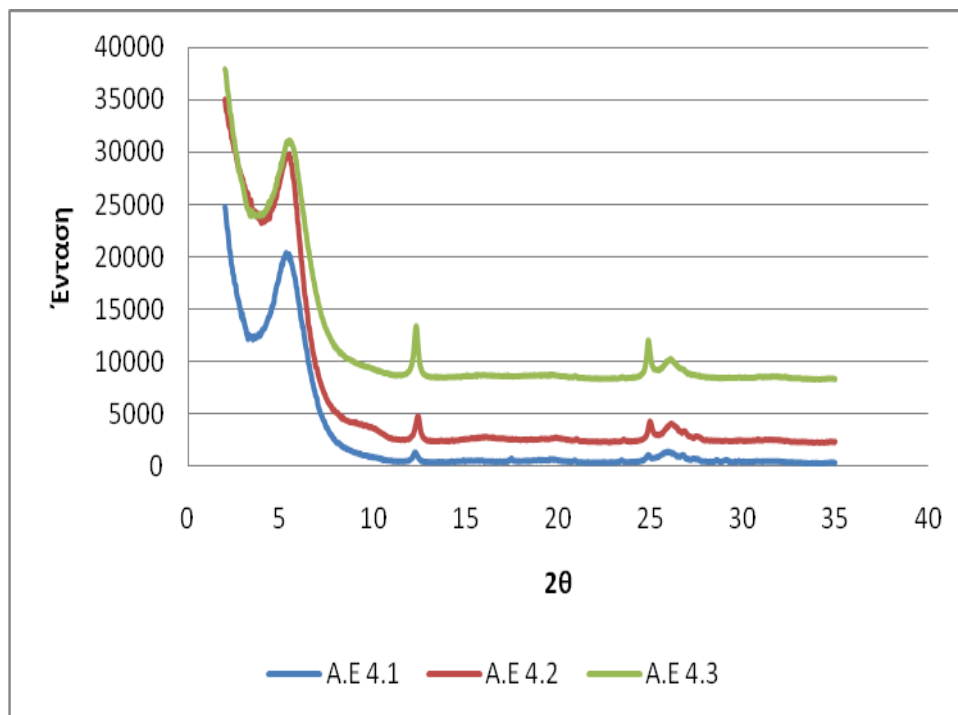
Το δείγμα AE 3.5 περιέχει σμεκτίτη, καολινίτη, καλιούχο άστριο και βρουκίτη.

Το δείγμα AE 3.6 περιέχει σμεκτίτη, καλιούχο άστριο, βρουκίτη και ανκερίτη.

Το δείγμα AE 3.7 περιέχει σμεκτίτη, καολινίτη, βρουκίτη, καλιούχο άστριο και δολομίτη.

Το δείγμα AE 3.8 περιέχει σμεκτίτη, καολινίτη, βρουκίτη, καλιούχο άστριο και δολομίτη.

Βαθμίδα 4

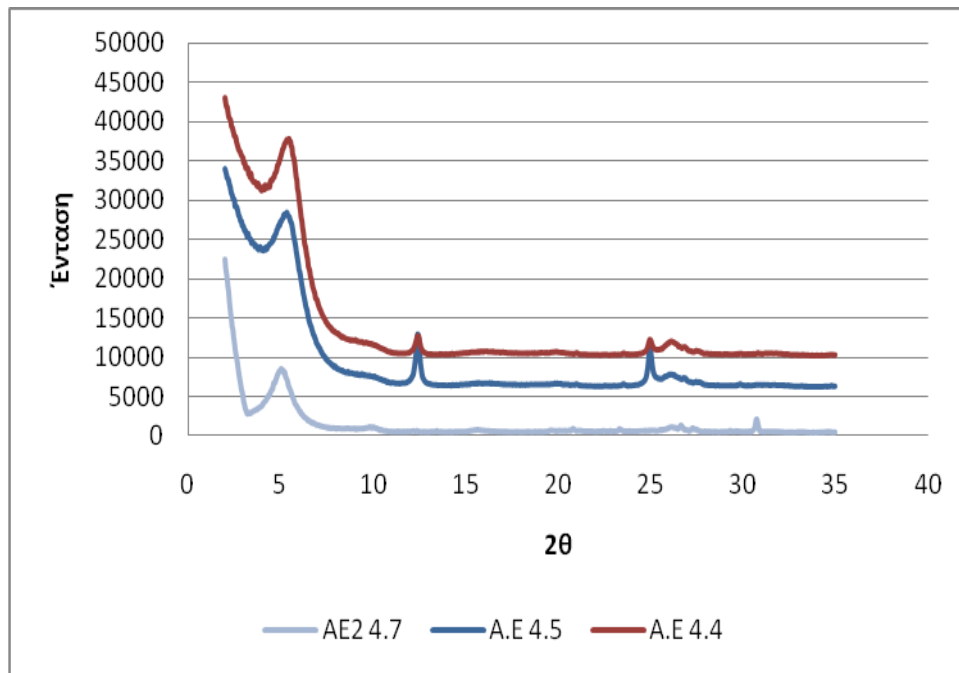


Σχήμα 6.2.6 Ακτινογραφήματα μπεντονιτών ΑΕ 4.1, ΑΕ 4.2, ΑΕ 4.3.

Το δείγμα ΑΕ 4.1 περιέχει σμεκτίτη, καολινίτη, καλιούχο άστριο και ιεροσίτη.

Το δείγμα ΑΕ 4.2 περιέχει σμεκτίτη, καολινίτη, καλιούχο άστριο και δολομίτη.

Το δείγμα ΑΕ 4.3 περιέχει σμεκτίτη, καλιούχους αστρίους και δολομίτη.



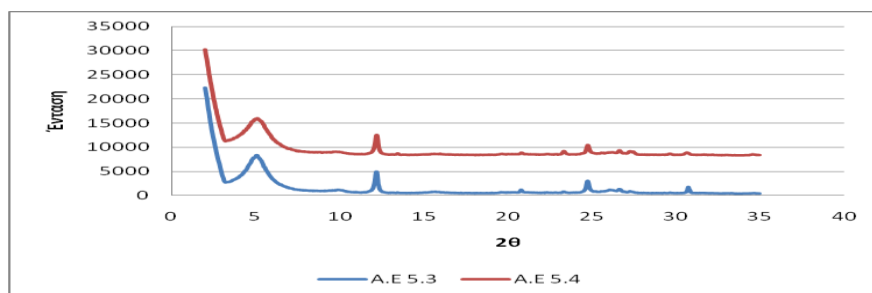
Σχήμα 6.2.7 Ακτινογραφήματα μπεντονιτών ΑΕ 4.7, ΑΕ 4.5, ΑΕ 4

Το δείγμα ΑΕ 4.4 περιέχει σμεκτίτη, καολινίτη, καλιούχο άστριο και ανκερίτη.

Το δείγμα ΑΕ 4.5 περιέχει σμεκτίτη, καολινίτη, καλιούχο άστριο, δολομίτη και σιδηροπυρίτη.

Το δείγμα ΑΕ 4.7 περιέχει σμεκτίτη, καολινίτη, καλιούχο άστριο, δολομίτη, ανκερίτη και ασβεστίτη.

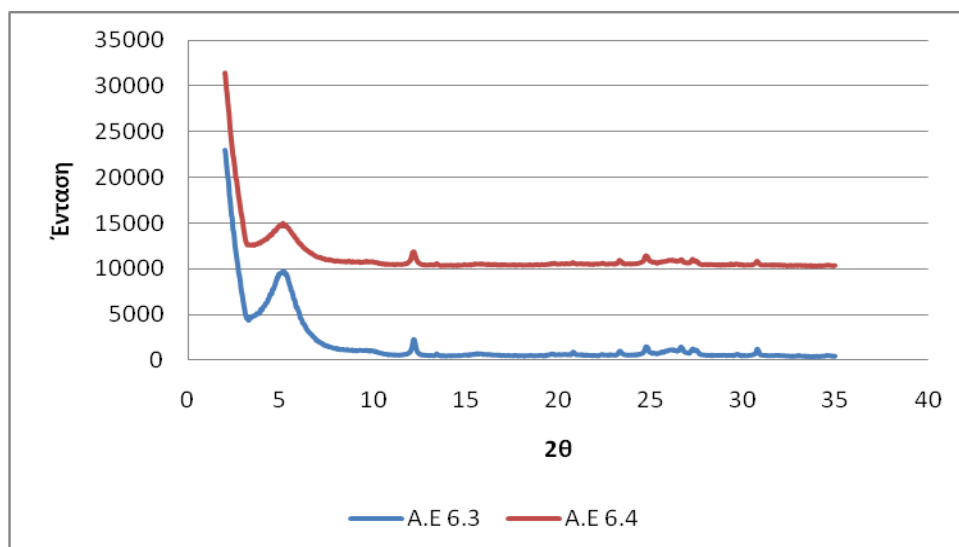
Βαθμίδα 5



Σχήμα 6.2.8 Ακτινογραφήματα μπεντονιτών AE 5.3, AE 5.4.

Τα δείγματα AE 5.3 και 5.4 περιέχουν σμεκτίτη, καολινίτη, ανκερίτη, καλιούχο άστριο και βρουκίτη.

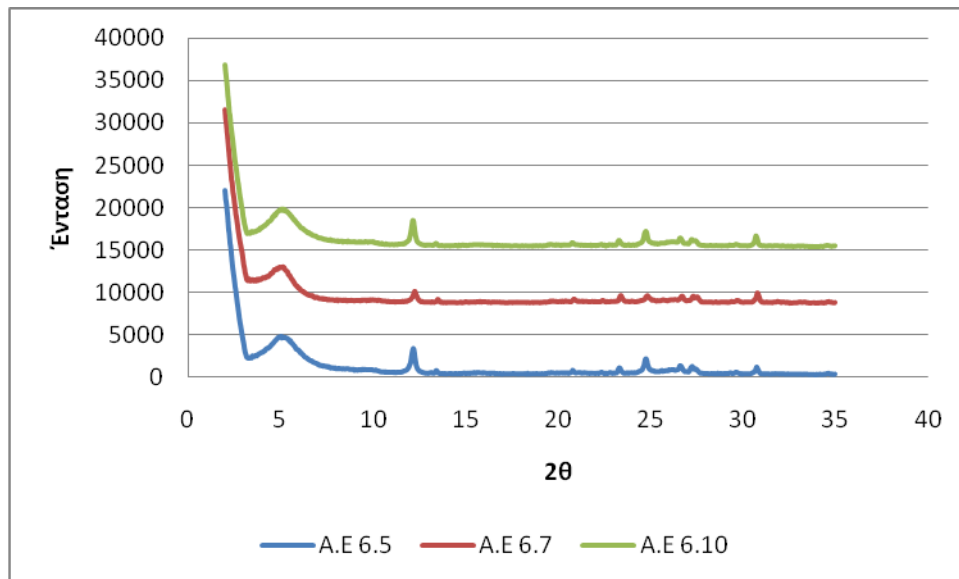
Βαθμίδα 6



Σχήμα 6.2.9 Ακτινογραφήματα μπεντονιτών AE 6.3, AE 6.4.

Το δείγμα AE 6.3 περιέχει σμεκτίτη, καολινίτη, καλιούχο άστριο, δολομίτη, σιδηροπυρίτη και βρουκίτη.

Το δείγμα AE 6.4 περιέχει σμεκτίτη, καολινίτη, καλιούχο άστριο, δολομίτη και βρουκίτη.



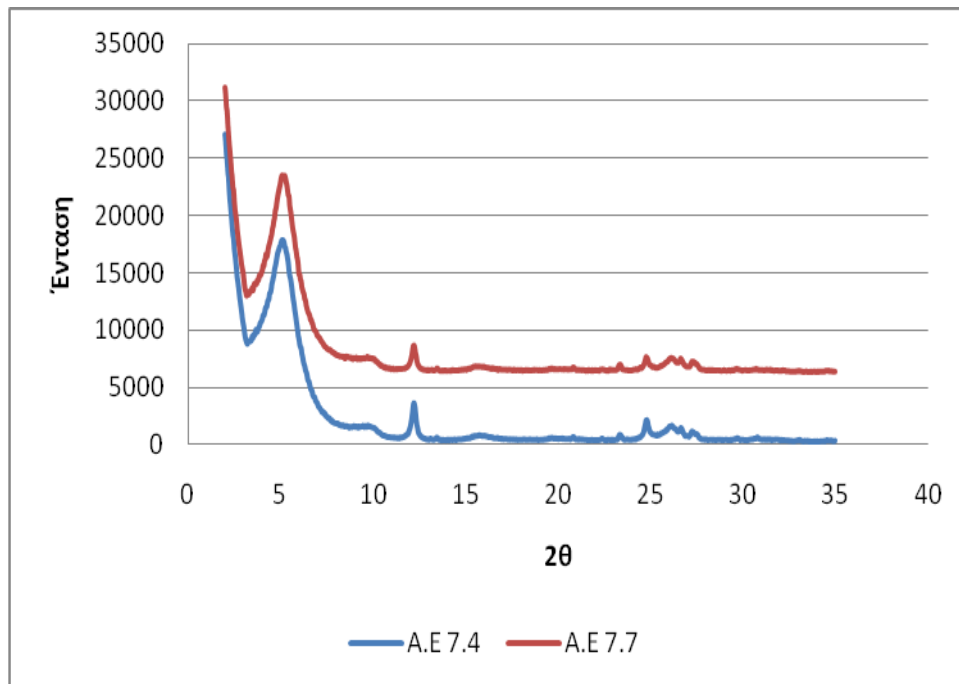
Σχήμα 6.2.10 Ακτινογραφήματα μπεντονιτών ΑΕ 6.5, ΑΕ 6.7, ΑΕ 6.10.

Το δείγμα ΑΕ 6.5 περιέχει σμεκτίτη, καολινίτη, καλιούχο άστριο, δολομίτη, ασβεστίτη και βρουκίτη.

Το δείγμα ΑΕ 6.7 περιέχει σμεκτίτη, καολινίτη, καλιούχο άστριο, σιδηροπυρίτη και βρουκίτη, ανκερίτη και ασβεστίτη.

Το δείγμα ΑΕ 6.10 περιέχει σμεκτίτη, καολινίτη, καλιούχο άστριο, σιδηροπυρίτη και βρουκίτη και ασβεστίτη.

Βαθμίδα 7

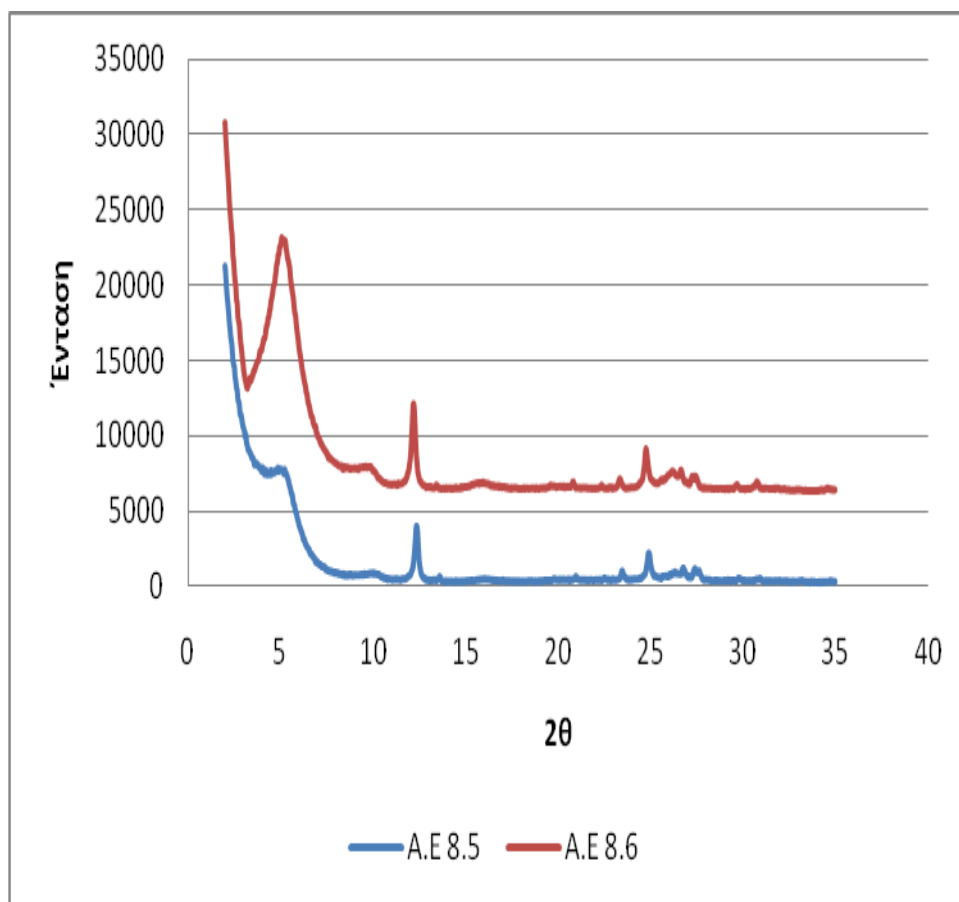


Σχήμα 6.2.11 Ακτινογραφήματα μπετονιτών ΑΕ 7.4, ΑΕ 7.7.

Το δείγμα ΑΕ 7.4 περιέχει σμεκτίτη, καολινίτη, καλιούχο άστριο, σιδηροπυρίτη, δολομίτη και βρουκίτη

Το δείγμα ΑΕ 7.7 περιέχει σμεκτίτη, καολινίτη, καλιούχο άστριο, σιδηροπυρίτη, δολομίτη και βρουκίτη.

Βαθμίδα 8



Σχήμα 6.2.12 Ακτινογραφήματα μπεντονιτών AE 8.5, AE 8.6.

Το δείγμα AE 8.5 περιέχει σμεκτίτη, καολινίτη, καλιούχο άστριο, σιδηροπυρίτη και ανκερίτη.

Το δείγμα AE 8.6 περιέχει σμεκτίτη, καολινίτη, καλιούχο άστριο, ανκερίτη, δολομίτη και βρουκίτη.

Σα γενικό συμπέρασμα τα εκτός από το σμεκτίτη όλα σχεδόν τα δείγματα περιέχουν καολινίτη καλιούχο άστριο και βρουκίτη. Επίσης οι ανώτεροι ορίζοντες περιέχουν ανθρακικά ορυκτά, κυρίως δολομίτη και ανκερίτη. Αντίθετα ο ασβεστίτης είναι παρών σε μικρές ποσότητες και σε λίγα δείγματα.

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

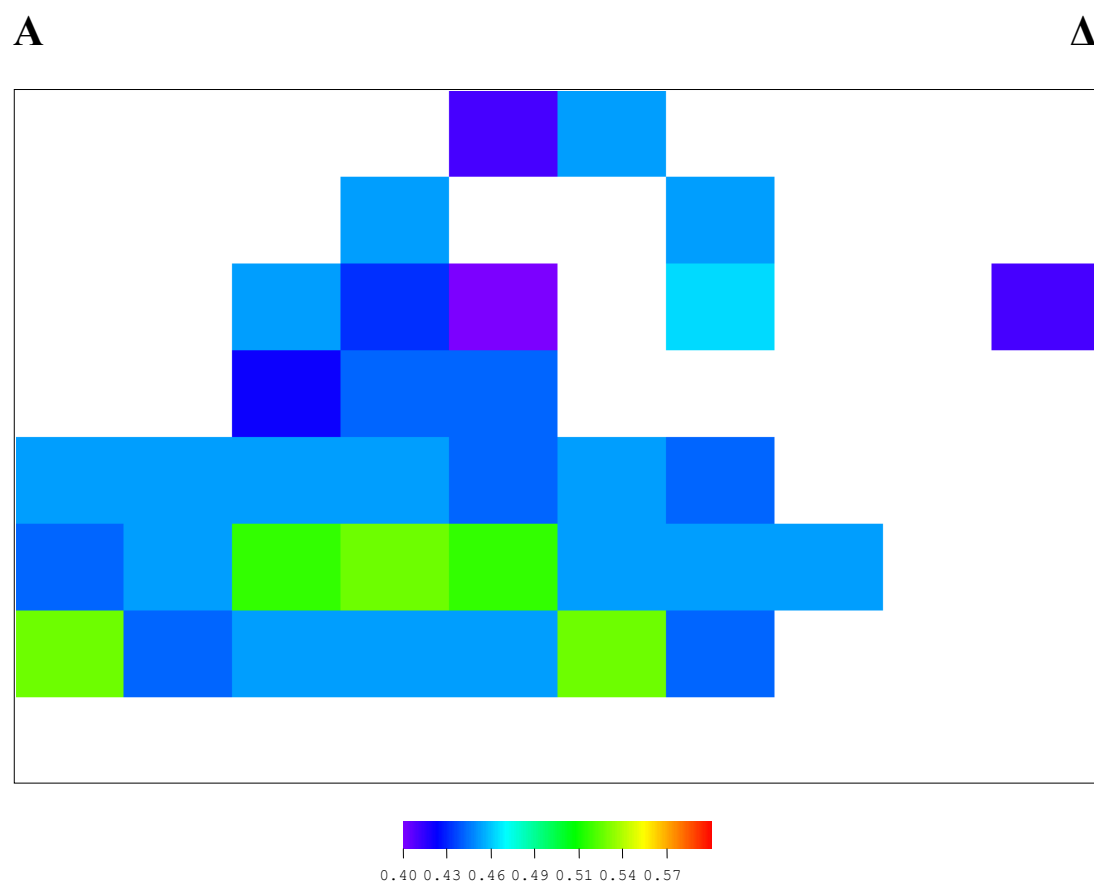
ΔΕΙΓΜΑ	ΣΜΕΚΤΙΤΗΣ	ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	Κ-ΑΣΤΡΙΟΣ	ΣΙΔΗΡΟΠΥΡΙΤΗΣ	ΒΡΟΥΚΙΤΗΣ	ΔΟΛΟΜΙΤΗΣ	ΑΝΚΕΡΙΤΗΣ	ΑΣΒΕΣΤΙΤΗΣ	ΙΕΡΟΣΙΤΗΣ
ΑΕ 2.1	+++++		+	+					
ΑΕ 2.2	+++++	+	+						
ΑΕ 2.3	+++++	+	+	+	+				
ΑΕ 2.4	+++++		+	+					
ΑΕ 2.5	+++++			+	+				
ΑΕ 2.6	+++++	+	+	+	+				
ΑΕ 2.7	+++++	+	+		+				
ΑΕ 3.1	+++++		+	+	+				
ΑΕ 3.2	+++++	+		+					
ΑΕ 3.4	+++++	+	+	+	+				
ΑΕ 3.5	+++++	+	+		+				
ΑΕ 3.6	+++++		+		+		+		
ΑΕ 3.7	+++++	+	+		+	+			
ΑΕ 3.8	+++++	+	+		+	+			
ΑΕ 4.1	+++++	+	+			+			+
ΑΕ 4.2	+++++	+	+						
ΑΕ 4.4	+++++	+	+		+	+	+		
ΑΕ 4.5	+++++	+	+	+	+	+	+		
ΑΕ 4.7	+++++	+	+			+	+	+	
ΑΕ 5.3	+++++	+	+		+		+		
ΑΕ 5.4	+++++	+	+		+		+		
ΑΕ 6.3	+++++	+	+	+	+	+			

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΜΕΚΤΙΤΗΣ	ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	Κ-ΑΣΤΡΙΟΣ	ΣΙΔΗΡΟΠΥΡΙΤΗΣ	ΒΡΟΥΚΙΤΗΣ	ΔΟΛΟΜΙΤΗΣ	ΑΝΚΕΡΙΤΗΣ	ΑΣΒΕΣΤΙΤΗΣ	ΙΕΡΟΣΙΤΗΣ
ΑΕ 6.4	+++++	+	+		+	+			
ΑΕ 6.5	+++++	+	+					+	
ΑΕ 6.7	+++++	+	+	+	+		+	+	
ΑΕ 6.10	+++++	+	+	+	+			+	
ΑΕ 7.4	+++++	+	+	+	+	+			
ΑΕ 7.7	+++++	+	+	+	+	+			
ΑΕ 8.5	+++++	+	+	+	+	+	+		
ΑΕ 8.6	+++++	+	+		+	+	+		

Κεφάλαιο 7

Σύνθεση των Αποτελεσμάτων – Συμπεράσματα

7.1 Διάγραμμα Κατανομής Συνολικού Φορτίου



Διάγραμμα 7.1 Κατανομή Συνολικού Φορτίου στο Κοίτασμα

Το παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζει την κατανομή φορτίου στο ορυχείο της Αγίας Ειρήνης απ' το οποίο συλλέχθηκαν τα δείγματα μπεντονίτη.

Διακρίνονται επτά βαθμίδες, οι οποίες αριθμούνται από κάτω προς τα πάνω. Οι έγχρωμες περιοχές αντιστοιχούν στα σημεία από τα οποία πήραμε δείγμα. Με λευκό απεικονίζονται οι θέσεις από τις οποίες δεν ήταν δυνατή η δειγματοληψία.

Οι διαφορετικοί χρωματισμοί που παρατηρούνται, αντιστοιχούν σε διαφορετικό φορτίο. Αναλύοντας το διάγραμμα με βάση το υπόμνημα, παρατηρείται πως στο συγκεκριμένο προφίλ επικρατούν μπεντονίτες με χαμηλό έως ενδιάμεσο φορτίο, δηλαδή με τιμές από 0.42-0.46 e/μισή κυψελίδα.

Στην πρώτη και στην δεύτερη βαθμίδα παρατηρούνται και περιοχές των οποίων το πράσινο χρώμα υποδηλώνει υψηλό φορτίο της τάξης των 0.51 e/ανά μισή κυψελίδα. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται πιθανώς στο μηχανισμό γένεσης του κοιτάσματος. Η περιοχή υψηλού φορτίου της δεύτερης βαθμίδας μπορεί να θεωρηθεί ως ξεχωριστό στρώμα.

Ένα άλλο σημείο του κοιτάσματος που παρουσιάζει ενδιαφέρον είναι στην 5^η βαθμίδα στο κέντρο του προφίλ, ένα δείγμα (AE 5.5) του οποίου το φορτίο παρουσιάζει εξαιρετικά χαμηλή τιμή, της τάξης των 0.40 e/ανά μισή κυψελίδα.

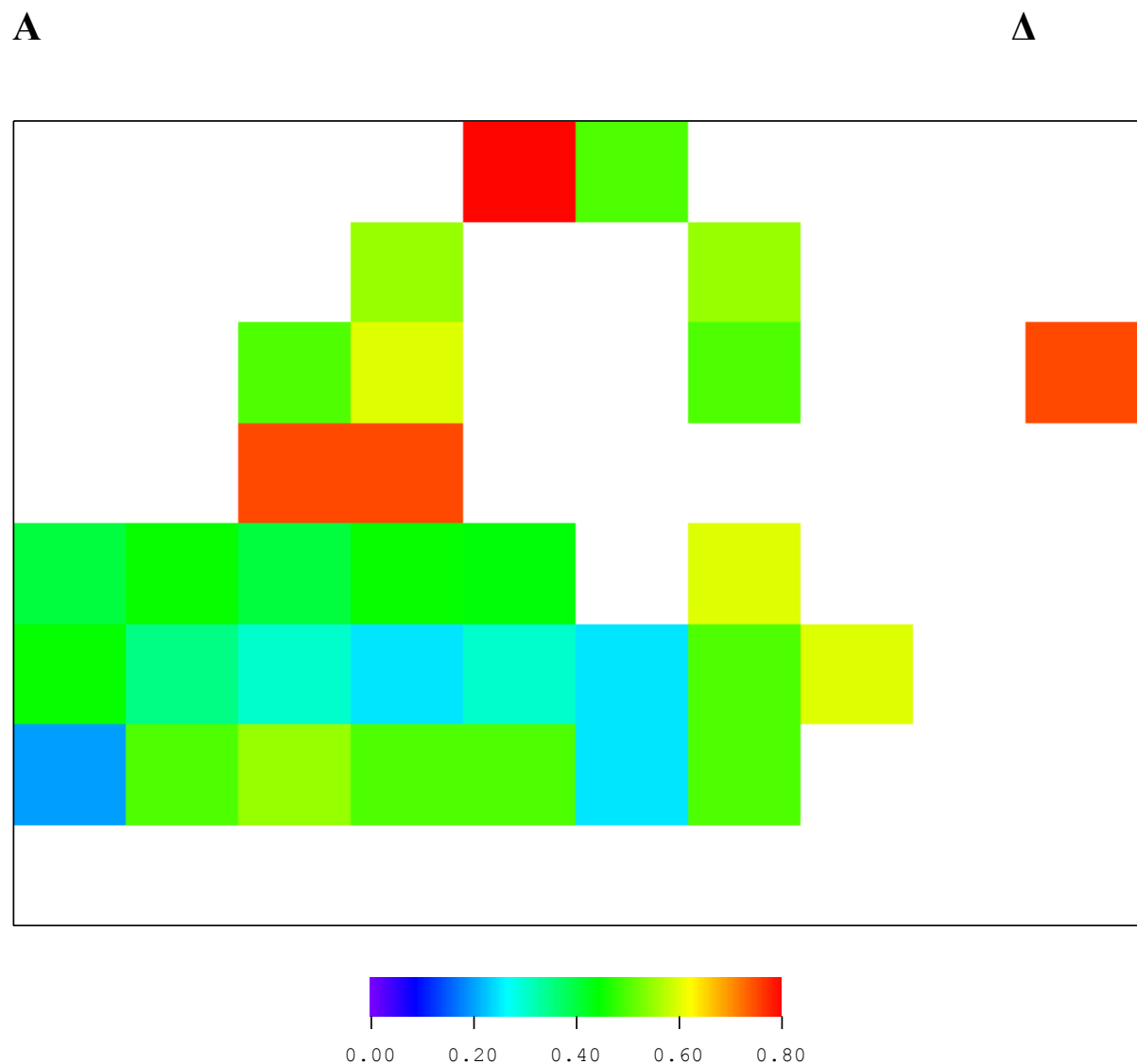
7.2 Ποσοστιαία Κατανομή Σμεκτίτη Χαμηλού Φορτίου στα Δείγματα

Πριν αναλυθεί το επόμενο διάγραμμα είναι σκόπιμο να αναφερθούμε πρώτα θεωρητικά στο περιεχόμενο της απεικόνισης.

Κάθε δείγμα που συλλέγεται, περιέχει σμεκτίτες οι οποίοι παρουσιάζουν ετερογένεια ως προς το κρυσταλλικό φορτίο τους. Ένα ποσοστό δηλαδή των σμεκτιτικών τους φύλλων είναι υψηλού φορτίου, ένα ποσοστό μεσαίου φορτίου και ένα ποσοστό χαμηλού.

Το διάγραμμα 6.3 απεικονίζει την κατανομή των σμεκτιτικών φύλλων χαμηλού φορτίου που περιέχουν τα δείγματα που εξετάστηκαν, ενώ το διάγραμμα 6.4 παρουσιάζει την κατανομή των σμεκτιτικών φύλλων υψηλού φορτίου.

Σε αυτό το σημείο, πρέπει να αναφερθεί πως σμεκτίτης χαμηλού φορτίου θεωρείται ο έχων φορτίο μικρότερο των 0.425 e/μισή κυψελίδα, μεσαίου φορτίου από 0.425 ως 0.47 e/μισή κυψελίδα, και υψηλού φορτίου από 0.475 e/μισή κυψελίδα και πάνω (Christidis et al.2006).



Διάγραμμα 7.2 Ποσοστιαία κατανομή σμεκτίτη χαμηλού φορτίου

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα, και όπως προκύπτει και από το υπόμνημα το οποίο δείχνει το ποσοστό των σμεκτιτικών φύλλων, τα περισσότερα δείγματα της πρώτης βαθμίδας έχουν σμεκτίτες χαμηλού φορτίου σε ποσοστό 45-

55%. Εξαίρεση αποτελούν δύο δείγματα τα οποία περιέχουν 20% το ένα και 30% σμεκτίτες χαμηλού φορτίου αντίστοιχα.

Στην δεύτερη βαθμίδα τα σμεκτιτικά φύλλα χαμηλού φορτίου αποτελούν το 25 με 30% των περισσότερων δειγμάτων, ενώ παρατηρείται και δείγμα με ποσοστό με περιεκτικότητα σμεκτιτικών φύλλων χαμηλού φορτίου περίπου 60% και δύο δείγματα με ποσοστό 50%.

Στην τρίτη βαθμίδα, τα πρώτα πέντε δείγματα με κατεύθυνση από Ανατολικά προς Δυτικά, έχουν ποσοστά σμεκτιτικών φύλλων χαμηλού φορτίου που κυμαίνονται μεταξύ 40 και 50%. Ένα δείγμα έχει ποσοστό 60%.

Ανεβαίνοντας προς τα πάνω, στις δύο επόμενες βαθμίδες συναντώνται δείγματα με περιεκτικότητα σε σμεκτίτη χαμηλού φορτίου που αγγίζει το 80%. Τα υπόλοιπα δείγματα έχουν περιεκτικότητες 45 ως 65%.

Τελειώνοντας, η 6^η βαθμίδα έχει δείγματα με ποσοστά σμεκτιτικών φύλλων χαμηλού φορτίου 40-50%, ενώ η 7^η έχει ένα δείγμα με 80% και ένα με 40%.

Συμπερασματικά, παρατηρείται ένας ορίζοντας με μικρό ποσοστό σμεκτιτικών φύλλων χαμηλού φορτίου στη 2^η βαθμίδα ενώ στη συνέχεια παρατηρείται σταδιακή αύξηση του ποσοστού των σμεκτιτικών φύλλων χαμηλού φορτίου προς μικρότερα βάθη. Ο ορίζοντας αυτός ταυτίζεται με τον ορίζοντα σμεκτιτών υψηλού φορτίου (Διάγραμμα 7.1)

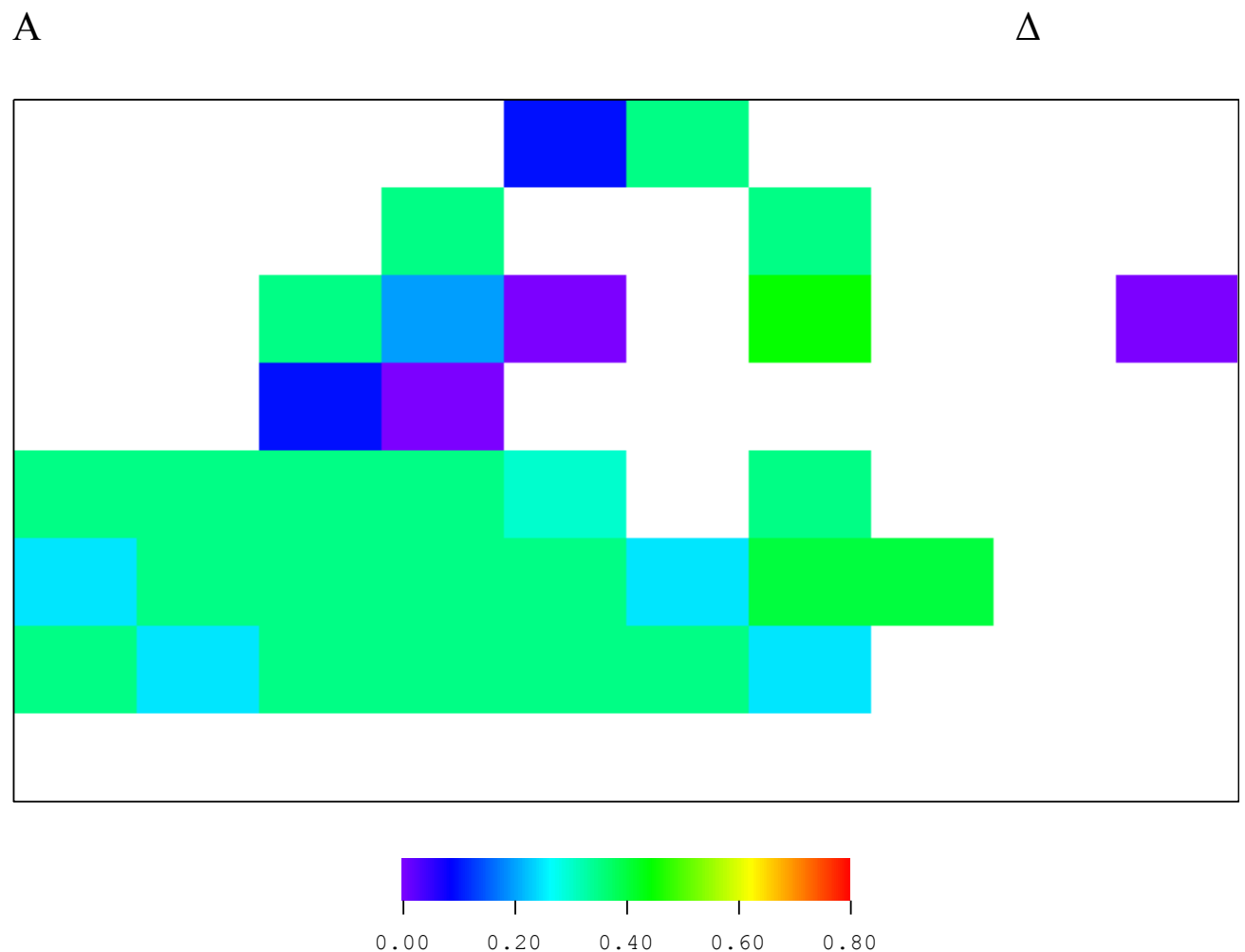
7.3 Ποσοστιαία Κατανομή Σμεκτίτη Υψηλού Φορτίου στα Δείγματα

Το διάγραμμα 7.3 δείχνει την ποσοστιαία κατανομή των σμεκτιτικών φύλλων υψηλού φορτίου. Στο υπόμνημα, όπως ακριβώς και στο διάγραμμα 7.2, τα διάφορα χρώματα αντιστοιχούν στα διάφορα ποσοστά φύλλων υψηλού φορτίου.

Ξεκινώντας την περιγραφή πάλι από τις κατώτερες βαθμίδες με κατεύθυνση προς τα πάνω, παρατηρείται στις βαθμίδες 1-4 μια ευρεία περιοχή στην οποία υπάρχουν σμεκτίτες υψηλού φορτίου σε ποσοστό περίπου 35%.

Στην 1^η και 2^η βαθμίδα, στο ανατολικό άκρο, παρατηρείται από ένα δείγμα σε κάθε βαθμίδα με ποσοστό 25%. Μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στο δυτικό άκρο της 3^{ης} βαθμίδας που φτάνει το 50% σε σμεκτιτικά φύλλα υψηλού φορτίου.

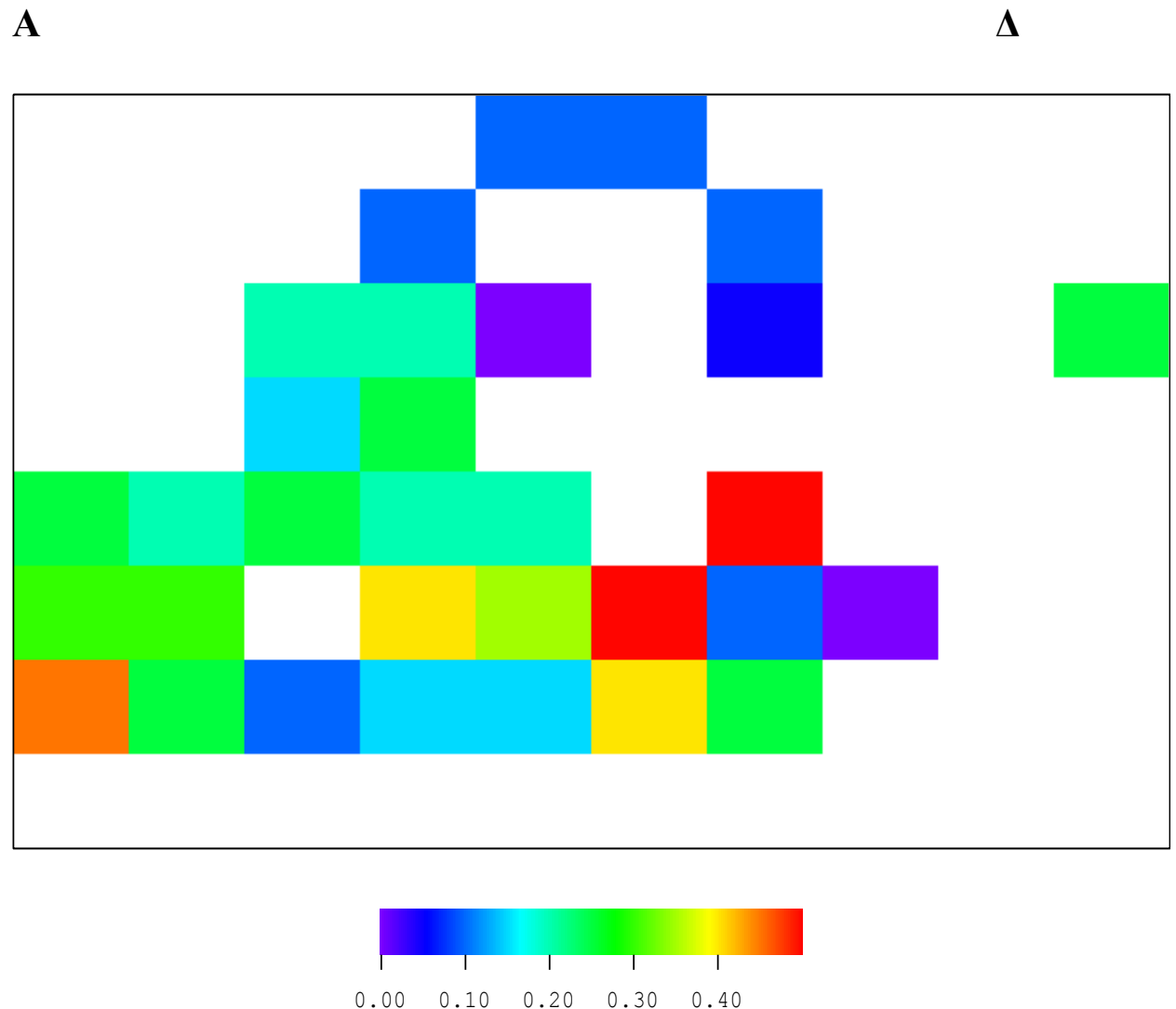
Οι βαθμίδες 3-7 έχουν γενικά χαμηλά ποσοστά σμεκτιτικών φύλλων υψηλού φορτίου.



Διάγραμμα 7.3 Ποσοστιαία κατανομή σμεκτιτικών φύλλων υψηλού φορτίου

Στην 7^η βαθμίδα, της οποίας τα δείγματα έχουν σύμφωνα με το διάγραμμα 7.2 ποσοστά 80% και 40% σε σμεκτιτικά φύλλα χαμηλού φορτίου, στο παρόν διάγραμμα παρατηρείται περιεκτικότητα σε σμεκτιτικών φύλλων υψηλού φορτίου 20% και 30% αντίστοιχα.

7.4 Ποσοστιαία Κατανομή Σμεκτίτη Ενδιάμεσου φορτίου στα δείγματα



Διάγραμμα 7.4 Ποσοστιαία κατανομή σμεκτιτικών φύλλων ενδιάμεσου φορτίου

Το διάγραμμα 7.4 δείχνει την κατανομή των σμεκτιτικών φύλλων ενδιάμεσου φορτίου στο κοίτασμα. Παρατηρείται ετερογένεια ως προς την κατανομή των φύλλων ενδιάμεσου φορτίου, ιδιαίτερα στις βαθμίδες 2-5. Σ' αυτές τις τέσσερις βαθμίδες απαντώνται σχεδόν όλα τα ποσοστά. Από >40% τέρμα ανατολικά της 1^{ης} βαθμίδας, μέχρι 0% 22 μέτρα πιο πέρα απ' το πρώτο δείγμα.

Στη 3^η βαθμίδα υπάρχει μία περιοχή με σχετική ομοιογένεια, με τιμές που κυμαίνονται από 20-35% στα πρώτα πέντε δείγματα με κατεύθυνση από ανατολικά προς δυτικά.

Στις βαθμίδες 5-7 επικρατούν χαμηλά ποσοστά από το κέντρο του προφίλ προς τα δυτικά.

Γενικά Συμπεράσματα για τους μπεντονίτες της Αγίας Ειρήνης:

Πρόκειται από ορυκτολογικής απόψεως για κοίτασμα πλούσιο σε σμεκτίτη. Δηλαδή έχει περιεκτικότητα σε σμεκτίτη πάνω από 90%.

Η μεγάλη περιεκτικότητα σε σμεκτίτη προσδίδει στον μπεντονίτη του κοιτάσματος τις ιδιότητες αυτού του ορυκτού, με σημαντικότερη την διογκωσιμότητα.

Πρόκειται για ασβεστούχο μπεντονίτη ο οποίος ενεργοποιείται με την ανάμιξη με σόδα (παράγρ.2.6.1).

Γενικά πρόκειται για κοίτασμα με χαμηλό ως ενδιάμεσο φορτίο κρυσταλλικής δομής, με εξαίρεση κάποιες περιοχές στην 1^η και 2^η βαθμίδα δειγματοληψίας όπου παρατηρούνται δείγματα με υψηλό κρυσταλλικό φορτίο δομής.

Η ετερογένεια του φορτίου κρυσταλλικής δομής που απαντάται στο κοίτασμα οφείλεται στον μηχανισμό γένεσης του κοιτάσματος.

Σχετικά με την ορυκτολογία του κοιτάσματος, από το σμεκτίτη όλα σχεδόν τα δείγματα περιέχουν καολινίτη, καλιούχο άστριο και βρουκίτη. Επίσης οι ανώτεροι ορίζοντες περιέχουν ανθρακικά ορυκτά, κυρίως δολομίτη και ανκερίτη. Αντίθετα ο ασβεστίτης είναι παρών σε μικρές ποσότητες και σε λίγα δείγματα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική Βιβλιογραφία

Καταγάς Χ., 2001, "Πετρολογία Μεταμορφωμένων Πετρωμάτων", Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Κατσίκατσος Γ., 1992, "Γεωλογία της Ελλάδος", Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Ο.Ε.Δ.Β., Αθήνα.

Κωστάκης, Γ.(2003). *Εισαγωγή στην αξιολόγηση των Βιομηχανικών Ορυκτών*, Σημειώσεις παραδόσεων, Χανιά.

Μπούκας, Δ.Π. (2008). *Μελέτη της επίδρασης φορτίου κρυσταλλικής δομής σμεκτιτών στο δείκτη διόγκωσης και στο όριο υδαρότητας μπεντονιτικών αργίλων*, Διπλωματική Εργασία, Χανιά.

Νικολάου, Μ.Ν.(2005). *Ορυκτά, Πετρώματα και Πολιτισμός*, Μουσείο Γουλανδρή Φυσικής Ιστορίας, Αθήνα.

Πασσά, Κ.(2007). *Μελέτη φυσικών, χημικών και ορυκτολογικών ιδιοτήτων του περλίτη της νήσου Μήλου*, Διπλωματική εργασία ειδίκευσης, Πατρα.

Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων (1979). *Ο Ελληνικός Ορυκτός Πλούτος*, Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων, Αθήνα.

Χατζηστάμου, Β.(2005). *Χρήση Λιγνιτών για την ρύθμιση των ρεολογικών χαρακτηριστικών των πολφών γεωτρήσεων*, Διπλωματική Εργασία, Χανιά.

Χρηστίδης, Γ. (2006). *Κοιτασματολογία 2, Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα*, Σημειώσεις Μαθήματος, Χανια.

Χρηστίδης, Γ. (2005). *Κοιτασματολογία 1, Γενικές αρχές, μεταλλικά ορυκτά*, Σημειώσεις από τις παραδόσεις του μαθήματος, Χανιά.

S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε. (2004), 1934- 2004 *Το χρονικό της S&B*, S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε

Ξένη Βιβλιογραφία

Christidis G. / Scott P. / Marcopoulos Th. (1995) ‘Clays and clay minerals’, pp 63-77, Volume 43, No 1.

Christidis G. / Eberl D. (2003) ‘ Clays and Minerals’, pp 644-655, Volume 51, No 6.

Czimerova A. / Bujdak J. / Dohrmann R. (2006) ‘Traditional and novel methods for estimating the layer charge of smectites,Applied Clay Science 34, pp 2-13.

Dohrmann, R., 2006-this issue. Cation Exchange Capacity Methodology III: Correct exchangeable calcium determination of calcareous clays using a new silver-thiourea method. To be published in this issue Appl. Clay Sci. 34, 47–57.

Lagaly G (1994) ‘Layer Charge determination by alkylammonium ions’, Pp. 2-46, Layer Charge Characteristics of 2:1 Silicate Clay Minerals,CMS Workshop Lectures.

Laird, D.A., Scott, A.D., Fenton, T.E., 1989. Evaluation of the alkylammonium method of determining layer charge. Clays Clay Miner. 37, 41–46.

Mermut, A.R., Lagaly, G., 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: layer-charge determination and characteristics of those minerals containing 2:1 layers. Clays Clay Miner. 49, 393–397.

Sato T / Watanabe T / Otsuka R (1992) ‘Effects of layer Charge, charge location and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites’ Clay and Clay Minerals, 40, 103-113.

Tournassat, Ch., Greneche, J-M., Tisserand, D., Charlet, L., 2004. The titration of clay minerals. I. Discontinuous backtitration technique combined with CEC measurements. J. Colloid Interface Sci. 273, 224–233.

Πηγές Διαδικτύου

www.metal.ntua.gr/uploads/3472/434/8/mpentoniths.ppt.

www.milosminingmuseum.gr

www.geo.auth.gr/miner2005/papers/paper_12.pdf

elena.civil.ntua.gr/ggeotechnenviron/Bentonite.pdf

http://nemertes.lis.upatras.gr/dspace/bitstream/123456789/802/1/Nimertis_Passa.pdf