

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ
ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΟ ΕΤΟΣ 2011 - 2012

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
«ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΩΝ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ
ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΛΑΤΟΜΕΙΟΥ ΞΥΛΟΦΑΓΟΥ ΤΗΣ
ΚΥΠΡΟΥ ΩΣ ΠΛΗΡΩΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»



ΝΙΚΟΛΑΪΔΗΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ

A.M 2006020061

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Μαρκόπουλος Θεόδωρος, καθηγητής (επιβλέπων)

Αλεβίζος Γεώργιος, επίκουρος καθηγητής

Δρ. Ρεπούσκου Ευτυχία

ΧΑΝΙΑ 2012

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5-6
Εισαγωγή.....	7-8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Ασβεστολιθικά πετρώματα	
1.1 Γένεση και σχηματισμός ασβεστόλιθων.....	9
1.2 Ταξινόμηση ασβεστόλιθων ως προς τον σχηματισμό τους.....	11
1.3 Πετρολογικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά ασβεστόλιθων.....	17
1.3.1 Κατηγορίες ασβεστόλιθων.....	18
1.3.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες ασβεστόλιθων.....	19
1.3.3 Μηχανικές ιδιότητες ασβεστόλιθων.....	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Ασβεστολιθικά αδρανή και δομικά υλικά	
2.1 Χρήσεις ασβεστολιθικών πετρωμάτων.....	21
2.2 Αδρανή υλικά.....	22
2.2.1 Ποιοτικός έλεγχος και ιδιότητες των αδρανών και δομικών υλικών....	23
2.2.2 Χρήσεις αδρανών και δομικών υλικών.....	25
2.3 Άμμος για κονιάματα.....	26
2.4 Βιοκλιματικά - οικολογικά υλικά.....	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Πληρωτικά υλικά	
3.1 Γενικά για τα πληρωτικά υλικά.....	29
3.2 Ιδιότητες των πληρωτικών υλικών.....	31
3.2.1 Κόστος των πληρωτικών υλικών.....	33
3.3 Απαιτήσεις παραπροϊόντων ασβεστολίθου.....	33
3.4 Χρήσεις πληρωτικών υλικών.....	36
3.4.1 Τσιμεντοβιομηχανία.....	36
3.4.2 Παραγωγή πλαστικών.....	39
3.4.3 Χαρτοβιομηχανία.....	43
3.4.4 Μεταλλουργία.....	45
3.4.5 Παραγωγή χρωμάτων.....	47
3.4.6 Βιομηχανία λιπασμάτων.....	50
3.4.7 Βιομηχανία κεραμικών.....	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Γεωλογία της Κύπρου	
4.1 Γεωλογία υφαλογενούς ασβεστόλιθου Κύπρου.....	56
4.2 Προέλευση υφαλογενούς ασβεστόλιθου Κύπρου.....	57

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Δειγματοληψία και προετοιμασία δειγμάτων

5.1 Δειγματοληψία υφαλογενούς ασβεστόλιθου	59
5.2 Προετοιμασία δειγμάτων.....	60

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Ανάλυση λεπτών τομών σε πολωτικό μικροσκόπιο

6.1 Ανάλυση λεπτών τομών σε πολωτικό μικροσκόπιο.....	64
---	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Ορυκτολογικές και χημικές αναλύσεις

7.1 Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων – Χ.....	69
7.1.1 Προετοιμασία δειγμάτων για δοκιμή XRD.....	72
7.1.2 Αποτελέσματα δοκιμής XRD.....	73
7.2 Χημικές αναλύσεις.....	78
7.2.1 Χημική ανάλυση με XRF.....	79
7.2.2 Αποτελέσματα δοκιμής XRF.....	80
7.2.5 Απώλεια πύρωσης (LOI).....	82

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: Κοκκομετρική ανάλυση

8.1 Κοκκομετρική ανάλυση με τη μέθοδο ακτίνων LASER.....	83
8.1.1 Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης με LASER.....	85
8.2 Χρωματική απόχρωση-λευκότητα.....	86
8.2.1 Φασματοφωτόμετρα.....	86
8.2.2 Σύστημα μέτρησης χρώματος CIE.....	87
8.2.3 Μεθοδολογία.....	90
8.2.4 Αποτελέσματα.....	91
8.3 Μέτρηση πυκνότητας με λύκιθο.....	92
8.3.1 Αποτελέσματα.....	93
8.4 Αδιάλυτο υπόλειμμα πρώτης ύλης.....	93
8.4.1 Περιγραφή της μεθόδου.....	93
8.4.2 Αποτελέσματα.....	94
8.5 Προσδιορισμός περιεκτικότητας υδατοδιαλυτών συστατικών.....	94
8.5.1 Περιγραφή της μεθόδου.....	95
8.5.2 Αποτελέσματα.....	95
8.6 Ελαιοαπορρόφηση.....	96
8.6.1 Γενικά.....	96
8.6.2 Περιγραφή μεθόδου.....	96
8.6.3 Αποτελέσματα.....	97
8.7 Μέτρηση pH υδατικού αιωρήματος.....	98

8.7.1 Περιγραφή της μεθόδου.....	98
8.7.2 Αποτελέσματα.....	98
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: Χαρακτηριστικά πληρωτικών υλικών που χρησιμοποιούνται στην αγορά	
9.1 Ελληνικός Χώρος.....	99
9.2 Εταιρείες.....	99
9.3 Παγκόσμια αγορά.....	103
9.4 Σύγκριση υλικού με τα προϊόντα αγοράς.....	104
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	107

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται προσπάθεια αξιολόγησης των φυσικοχημικών ιδιοτήτων ασβεστόλιθου με σκοπό την αξιοποίησή του σε εφαρμογές που αφορούν στα πληρωτικά υλικά.

Στη διπλωματική εργασία γίνεται επίσης μία εκτενής αναφορά στον ασβεστόλιθο και στα πληρωτικά υλικά καθώς και σε όλες τις πιθανές χρήσεις των παραπροϊόντων του.

Τα δείγματα του υφαλογενούς ασβεστόλιθου υποβλήθηκαν στις πιο κάτω εργαστηριακές δοκιμές:

- Παρασκευή λεπτών τομών και μελέτη τους στο πολωτικό μικροσκόπιο
- Θραύση, λειοτρίβηση, κοσκίνιση και κοκκομετρική ανάλυση
- Περιθλασιμετρία ακτίνων - Χ (XRD) και ακτίνων φθορισμού (XRF)
- Απώλεια Πύρωσης
- Κοκκομετρική ανάλυση με laser
- Χρωματική απόχρωση-λευκότητα
- Μέτρηση πυκνότητας με λύκιθο
- Προσδιορισμός Αδιάλυτου υπολείμματος πρώτης ύλης
- Προσδιορισμός Ελαιοαπορροφητικότητας
- Μέτρηση pH

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις εργαστηριακές μεθόδους όσο αφορά το προς εξέταση ανθρακικό υλικό έχουν ως εξής:

Χημική ανάλυση	1	2	3	4	5	6	7
Fe ₂ O ₃	0,04	0,08	0,04	2,85	0,1	0,06	0,07
MnO	0,01	0,01	0,01	0,05	0,01	0,01	0,01
CaO	44,85	34,6	44,53	39,52	32,7	36,38	39,06
K ₂ O	0,01	0	0,03	0,54	0,03	0,02	0,02
SiO ₂	0,43	0,52	0,48	17,43	0,53	0,49	0,57
Al ₂ O ₃	0,77	0,35	0,69	4,03	0	0,43	0,63
MgO	5,68	14,3	5,65	1,33	16,51	13,13	9,95

Na ₂ O	1,14	<0,2	0,81	<0,2	<0,2	0,3	0,47
Απώλεια Πύρωσης %	46,02	46,3	45,56	34,95	45,08	46,66	47,08
Πυκνότητα gr/cm ³	2,77	3,05	2,95	2,41	2,62	2,86	2,52
Ελαιοαπορρόφηση gr/100gr	18	15	17	20	16	18	16
pH	8,7	9,03	8,98	7,93	9,08	8,82	9,17
αδιάλυτο υπόλειμμα %	2,76	0,31	0,8	8,73	1,72	2,72	1,32

Από τα πιο πάνω αποτελέσματα παρατηρούμε ότι το υλικό και ειδικότερα το δείγμα 7 που είναι και το παραπροϊόν του λατομείου μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν πληρωτικό υλικό στην βιομηχανία πλαστικών λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε οξείδια Fe₂O₃, Al₂O₃, όπως επίσης στην βιομηχανία παραγωγής γυαλιού σαν συλλίπασμα χαλαζιακής άμμου.

Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία χαρτιού εφόσον έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε χαλαζία και υψηλή τιμή λευκότητας.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Είναι γνωστό ότι ο ασβεστόλιθος είναι από τα πιο ευρέως διαδεδομένα πετρώματα σε ολόκληρο τον κόσμο και αποτελούν τη βάση για πολλές εφαρμογές που αφορούν κυρίως αδρανή και δομικά υλικά. Η εκτεταμένη ζήτηση ασβεστολιθικών προϊόντων οδηγεί σε συνεχή αναζήτηση, εξόρυξη και εκμετάλλευση ασβεστολιθικών κοιτασμάτων κατάλληλων για συγκεκριμένες χρήσεις.

Στη προκείμενη διπλωματική εργασία θα εξεταστεί η εκμεταλλευσιμότητα υφαλογενούς ασβεστόλιθου περιοχής της Κύπρου και η σημασία των αποτελεσμάτων θα αποτελέσει σημαντικό παράγοντα για την αξιοποίησή του ως πληρωτικού υλικού.

Η εργασία χωρίζεται σε δύο ενότητες. Η πρώτη ενότητα αποτελεί το θεωρητικό υπόβαθρο και καλύπτεται από τα κεφάλαια 1, 2, 3 και 4 που αφορούν στους ασβεστόλιθους και κατ' επέκταση τους υφαλογενείς ασβεστόλιθους. Στο 1^ο κεφάλαιο αναφέρονται στοιχεία για την γένεση και τον σχηματισμό των πετρωμάτων αυτών, καθώς και τα γεωλογικά, πετρολογικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά τους, οι μηχανικές και φυσικοχημικές τους ιδιότητες και οι κατηγορίες των ασβεστόλιθων. Γίνεται επίσης ειδική αναφορά στην οικολογική και περιβαλλοντική χρήση των ασβεστόλιθων. Στο 2^ο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στις χρήσεις και τις ιδιότητες των ασβεστόλιθων καθώς και στα ασβεστολιθικά αδρανή δομικά υλικά αλλά και κονιάματα. Στο 3^ο κεφάλαιο αναλύονται τα πληρωτικά υλικά, επεξηγούνται οι ιδιότητές τους και αναπτύσσονται οι χρήσεις τους στη βιομηχανία. Στο 4^ο κεφάλαιο αναφέρεται η γεωλογία της Κύπρου και κατ' επέκταση η γεωλογία της περιοχής δειγματοληψίας.

Η δεύτερη ενότητα της διπλωματικής εργασίας έχει πρακτικό χαρακτήρα και καλύπτει όλη την πειραματική διαδικασία και μεθοδολογία. Ειδικά στο 5^ο κεφάλαιο δίνονται γεωλογικές πληροφορίες της ευρύτερης περιοχής της Κύπρου και πιο συγκεκριμένα της περιοχής από την οποία έγινε η δειγματοληψία. Επίσης

παρατίθεται η διαδικασία της δειγματοληψίας και της προετοιμασίας των δειγμάτων έτσι ώστε να υποβληθούν στις διάφορες εργαστηριακές δοκιμές.

Ακολουθώντας στα κεφάλαια 6, 7, 8 και 9 παρουσιάζονται οι εργαστηριακές δοκιμές στις οποίες υποβλήθηκαν τα προς εξέταση δείγματα. Οι δοκιμές αυτές έγιναν σε συνεργασία με το Εργαστήριο Πετρολογίας, το Εργαστήριο Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων, το Εργαστήριο Ορυκτολογίας και το εργαστήριο Γεωχημείας.

Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των εργαστηριακών δοκιμών προκύπτουν συγκεκριμένα συμπεράσματα τα οποία παρατίθενται στο κεφάλαιο 10 το οποίο αποτελεί το τελευταίο κεφάλαιο της δεύτερης ενότητας. Στο τελευταίο κεφάλαιο παρατίθενται επίσης και προτάσεις για μελλοντική έρευνα σε σχέση πάντοτε με το θέμα.

Στα παραρτήματα παρατίθενται εικόνες, πίνακες και άλλα στοιχεία που μπορούν να βοηθήσουν τον αναγνώστη της εργασίας στην καλύτερη κατανόησή της.

Από τη θέση αυτή θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Μαρκόπουλο Θεόδωρο για την ανάθεση και επίβλεψη της εργασίας αυτής, την κα. Ρεπούσκου Ευτυχία για την πολύτιμη βοήθεια της κατά την εκπόνηση του εργαστηριακού μέρους της διπλωματικής καθώς και τον κ. Αλεβίζο Γεώργιο για τη βοήθειά του στην επεξεργασία των διαγραμμάτων XRD και τη φωτογράφιση των λεπτών τομών. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω το εργαστηριακό προσωπικό των Εργαστηρίων Πετρολογίας, Γεωχημείας, Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων και Ορυκτολογίας για τη συνεργασία τους και για την βοήθεια που μου παρείχαν κατά την διεξαγωγή της απαιτούμενης πειραματικής εργασίας της παρούσας διπλωματικής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΙΚΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ

Ο ασβεστόλιθος είναι πέτρωμα με κυριότερο ορυκτό συστατικό το ανθρακικό ασβέστιο [CaCO_3] (ορυκτός ασβεστίτης). Είναι τυπικό ιζηματογενές πέτρωμα, χημικό ή βιογενές ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού του. Ως πέτρωμα καταλαμβάνει μεγάλες εκτάσεις, κυρίως με μορφή στρωμάτων και σπάνια σε ακανόνιστες μάζες.

1.1 ΓΕΝΕΣΗ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΩΝ

Η γένεση των ασβεστόλιθων ακολουθεί τη διαδικασία της ιζηματογένεσης. Μέχρι τον τελικό σχηματισμό ενός ιζηματογενούς πετρώματος μεσολαβούν τα παρακάτω τέσσερα στάδια:

α. Αποσάθρωση (weathering)

Αποσάθρωση ενός πετρώματος καλούμε τις φυσικές, χημικές και βιολογικές καταστροφικές διεργασίες που υφίσταται το πέτρωμα, οι οποίες συντελούν στην αλλαγή του χαρακτήρα του μητρικού πετρώματος (σύσταση, μορφή, ιστός, χρώμα κλπ.). Όλες αυτές οι διεργασίες συμβαίνουν σε θερμοκρασίες μικρότερες από 100°C και πιέσεις 1kb.

Στη φυσική αποσάθρωση ενός πετρώματος διαταράσσεται η συνοχή και οι μηχανικές ιδιότητές του. Οι φυσικές αποσαθρώσεις είναι εντονότερες σε περιοχές με ξηρό κλίμα.

Στη χημική αποσάθρωση προκαλείται μεταβολή της χημικής σύστασης ενός ή περισσότερων ορυκτών του πετρώματος από το νερό και από τα διαλυμένα σε αυτό συστατικά.

Οι βιολογικές αποσαθρωτικές επιδράσεις είναι κυρίως χημικές. Οι χημικές αποσαθρώσεις είναι εντονότερες σε υγρές και θερμές περιοχές. Η καταστροφή των πετρωμάτων από φυσικά ή βιολογικά αίτια διευκολύνει τη χημική αποσάθρωση. Συνήθως συνεπιδρούν όλοι οι παράγοντες.

β. Μεταφορά (transportation)

Ως διάβρωση χαρακτηρίζεται το φαινόμενο που συντελεί στη μεταφορά των υλικών της αποσάθρωσης στις χαμηλότερες περιοχές του ανάγλυφου της επιφάνειας της Γής.

Οι παράγοντες που συμβάλλουν στη διάβρωση είναι το νερό, ο άνεμος, ο πάγος και η βαρύτητα. Τα στερεά υλικά της αποσάθρωσης που μετακινήθηκαν από τη θέση προέλευσης τους λόγω των πιο πάνω παραγόντων ονομάζονται κλαστικά υλικά.

Τον ίδιο όρο χρησιμοποιούμε επίσης στα πετρώματα (κλαστικά πετρώματα) που αποτελούνται κυρίως από κλαστικούς κόκκους. Χερσαία συστατικά αποκαλούμε τα προϊόντα της διάβρωσης της ξηράς που προέκυψαν κάτω από ατμοσφαιρικές συνθήκες. Τα υλικά της αποσάθρωσης μεταφέρονται μηχανικά ως κλαστικά υλικά ή εν διαλύσει ή σε κολλοειδή κατάσταση.

γ. Απόθεση (deposition)

Απόθεση καλείται η διεργασία της συσσώρευσης των υλικών της αποσάθρωσης σε στρώματα ή ανώμαλες μάζες. Οι διεργασίες που συμβάλλουν στην απόθεση των υλικών της αποσάθρωσης είναι:

- Φυσικές
- Χημικές
- Βιολογικές

δ. Διαγένεση (diagenesis)

Διαγένεση καλείται το φαινόμενο της μετατροπής των ασύνδετων υλικών των ιζημάτων σε πετρώματα συμπαγή με την επίδραση ορισμένων παραγόντων. Η διαγένεση συντελείται στις κοιλότητες του στερεού φλοιού της Γής, στις θαλάσσιες λεκάνες και στους ωκεανούς.

Οι διαγενετικές εργασίες αρχίζουν αμέσως μετά την απόθεση του ιζήματος μέχρι τη στιγμή της αρχιμεταμόρφωσης. Δεν υπάρχουν συγκεκριμένα όρια αποπεράτωσης της διαγένεσης και έναρξης της μεταμόρφωσης.

Τα διαγενετικά φαινόμενα που συμβάλλουν στην αύξηση της συνεκτικότητας των υλικών των ιζημάτων είναι πολλά. Η συμπίεση που προέρχεται από τα υπερκείμενα στρώματα προκαλεί σμίκρυνση των πόρων των υποκείμενων υλικών, απομάκρυνση του ύδατος και αύξηση της συνεκτικότητας. Αυτό προϋποθέτει μικρές πιέσεις, διότι διαφορετικά προκαλείται μεταμόρφωση. Η θερμοκρασία του διαγενετικού περιβάλλοντος πρέπει να είναι μικρότερη των 300°C. Η κυκλοφορία διαλυμάτων στους πόρους του πετρώματος και η απόθεση νέων συστατικών που βρίσκονται σε διάλυση συντελεί στη συγκόλληση των ιζημάτων. Η ανακρυστάλλωση μέρους του ιζήματος συντελεί στη συγκόλληση του ιζήματος. Τα ασβεστολιθικά ιζήματα υφίστανται ανακρυστάλλωση λόγω των υδατικών διαλυμάτων που κυκλοφορούν σε αυτά.

Τα ιζηματογενή πετρώματα (sedimentary rocks) σχηματίζονται από την απόθεση και συγκόλληση των υλικών της αποσάθρωσης που αιωρούνται στο νερό ή στον αέρα, από την απόθεση υλικών ηφαιστειακής προέλευσης, από την καταβύθιση ιόντων διαλυμάτων, από τη συσσώρευση σκελετικών στοιχείων διαφόρων ζωικών ή φυτικών οργανισμών. Με τη διεργασία της διαγένεσης μετατρέπονται τα χαλαρά ιζήματα σε συμπαγή ιζηματογενή πετρώματα. Τα υλικά της αποσάθρωσης μπορεί να προέρχονται από πυριγενή, από μεταμορφωμένα, ακόμα και από παλιότερα ιζηματογενή πετρώματα. Τα ιζηματογενή πετρώματα αποτελούν το 7,9% του συνολικού όγκου των πετρωμάτων της Γής και καλύπτουν το 79% της επιφάνειάς της. Συγκεκριμένα από το συνολικό ποσοστό των ιζηματογενών πετρωμάτων το 2% ανήκει στους ασβεστόλιθους και τους δολομίτες.

Το ουσιώδες γνώρισμα των ιζηματογενών πετρωμάτων είναι η στρώση η οποία επιτυγχάνεται στο στάδιο της απόθεσης λόγω της διαβάθμισης των υλικών αποσάθρωσης [Θεοδωρίκας, 2002].

1.2 ΤΑΞΙΝΟΜΙΣΗ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΩΝ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΤΟΥΣ

Για την ταξινόμηση των ασβεστόλιθων έχουν προταθεί πολλές κατατάξεις, μορφολογικές ή/και γενετικές, οι οποίες χρησιμοποιούν συγκεκριμένες ιδιότητες,

όπως λόγου χάρη το χρώμα, το μέγεθος των κρυστάλλων, τη σύσταση, τον ιστό, την υφή κ.α.

Τα ιζηματογενή πετρώματα, λόγω του τρόπου σχηματισμού των, έχουν κατά κανόνα στρωσιγενή όψη και περικλείουν απολιθώματα, δηλαδή σκελετικά στοιχεία ή κελύφη οργανισμών που έζησαν και πέθαναν στην περιοχή της ιζηματογένεσης. Τα απολιθώματα αυτά σε ορισμένες περιπτώσεις είναι ευδιάκριτα, ωστόσο τις περισσότερες φορές είναι κατακερματισμένα λόγω της διαγένεσης και δεν μπορούν εύκολα να αναγνωριστούν. Από τα απολιθώματα οι ειδικοί επιστήμονες μπορούν να προσδιορίσουν τη γεωλογική ηλικία των ιζηματογενών πετρωμάτων. Τα ιζηματογενή πετρώματα, επίσης, χαρακτηρίζονται από την παρουσία ορισμένων ορυκτών, όπως είναι για παράδειγμα τα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου και του μαγνησίου.

Τα ιζηματογενή πετρώματα ανάλογα με τις συνθήκες γένεσής τους μπορούν να διακριθούν σε τέσσερις μεγάλες κατηγορίες:

- κλαστικά ή μηχανικά ιζήματα
- χημικά ιζήματα
- βιογενή ιζήματα
- ηφαίστεια ιζήματα

Η παραπάνω διάκριση σε πάρα πολλές περιπτώσεις δεν είναι εύκολη κι αυτό γιατί τα ιζηματογενή πετρώματα έχουν σχηματιστεί με σύνθετο τρόπο (π.χ. παράλληλη χημική και οργανική ιζηματογένεση).

Η ταξινόμηση των ασβεστόλιθων κατά το μέγεθος των κόκκων αποτελείται από τρεις κατηγορίες:

- Ασβεστολουτίτες (κόκκοι <62μm)
- Ασβεσταρενίτες (κόκκοι 62μm – 2mm) και
- Ασβεστορουδίτες (>2mm)

Η ταξινόμηση αυτή είναι καθαρά μορφομετρική, αν και έχει περιορισμένες γενετικές προεκτάσεις, αναφορικά με το πιθανό επίπεδο μεταφοράς και απόθεσης των κόκκων.

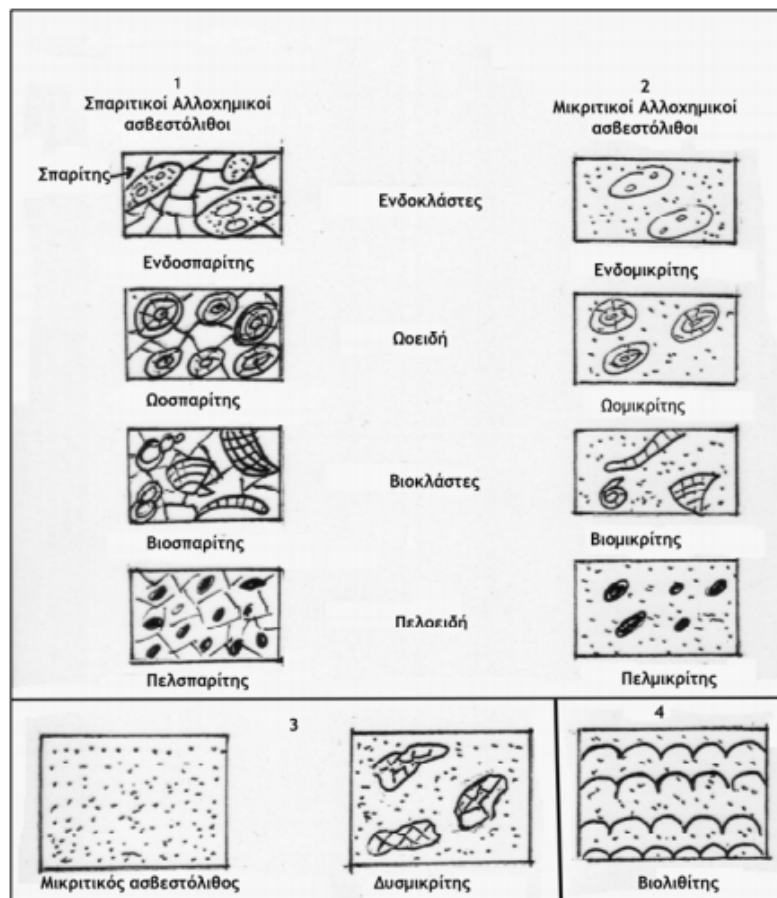
Δεδομένου όμως ότι ο κύριος στόχος, ακόμη και των πιο απλών πετρογραφικών αναλύσεων είναι η ερμηνεία του περιβάλλοντος απόθεσης των ασβεστόλιθων, είναι σαφές, ότι η επιτυχέστερη ταξινόμηση θα είναι αυτή που συσχετίζει τις κοκκομετρικές και μορφομετρικές ιδιότητες των κόκκων και του ιστού ενός ασβεστόλιθου με κάποιες περιβαλλοντικές παραμέτρους. Οι πλέον έγκυρες ταξινομήσεις είναι η ταξινόμηση του Folk και του Dunham (Πομόνη Φ. 2005 Ανθρακική ιζηματογένεση).

Ο Folk καθορίζει τρία κύρια συστατικά στους ασβεστόλιθους:

- Τους σκελετικούς και μη-σκελετικούς κόκκους (βιοκλάστες, ωοειδή, πελοειδή και ενδοκλάστες)
- Την κύρια μάζα (μικρίτης) και
- Το υλικό συγκόλλησης των κόκκων (σπαρίτης)

Σύμφωνα με αυτόν το διαχωρισμό διακρίνει τις ακόλουθες τέσσερις κύριες κατηγορίες ασβεστόλιθων:

- Σπαριτικοί αλλοχημικοί ασβεστόλιθοι (τα αλλοχημικά συστατικά συνδέονται με σπαρίτη)
- Μικριτικοί αλλοχημικοί ασβεστόλιθοι (τα αλλοχημικά συστατικά συνδέονται με μικριτική ύλη)
- Μικριτικοί ασβεστόλιθοι χωρίς αλλοχημικά συστατικά και κατά περίπτωση με νησίδες σπαριτικού υλικού (δισμικρίτες). Η τελευταία κατηγορία αντιπροσωπεύει, είτε μικρίτες που έχουν υποστεί μερική ανακρυστάλλωση, ή μικρίτες με παραθυροειδή δομή λόγω ξήρανσης (λοφερίτες).
- Συνεκτικοί ασβεστόλιθοι που αντιπροσωπεύουν in-situ οργανικές δομές (βιολιθίτες).



Εικόνα 1.2.α: Βασικοί ασβεστολιθικοί τύποι κατά Folk (1959).

Η ταξινόμηση του Folk δεν αποσκοπεί απλά και μόνο να ταξινομήσει ένα πέτρωμα αλλά ταυτόχρονα μας προϊδεάζει για τα επίπεδα ενέργειας του περιβάλλοντος απόθεσης. Για παράδειγμα ένας μικρίτης ή ένας βιομικρίτης αντανακλά απόθεση σε περιβάλλον όπου η ενέργεια των ρευμάτων ή των κυμάτων ήταν ανεπαρκής για να απομακρύνει την ιλύ. Ενώ αντίθετα ένας καλά ταξινομημένος βιοσπαρίτης αντανακλά υψηλή ενέργεια περιβάλλοντος [Πομόνη 2005].

Αν και η ταξινόμηση του Folk βρήκε θερμούς υποστηρικτές και χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα, εν τούτοις πιο διαδεδομένη και απλούστερη στη χρήση της είναι η ταξινόμηση του Dunham. Η ταξινόμηση αυτή βασίζεται στον ιστό του πετρώματος ή ιζήματος καθώς και στην τυχόν παρουσία οργανογενών δομών.

Σύμφωνα με αυτή την ταξινόμηση οι κύριες υποδιαιρέσεις των ασβεστόλιθων είναι τρείς:

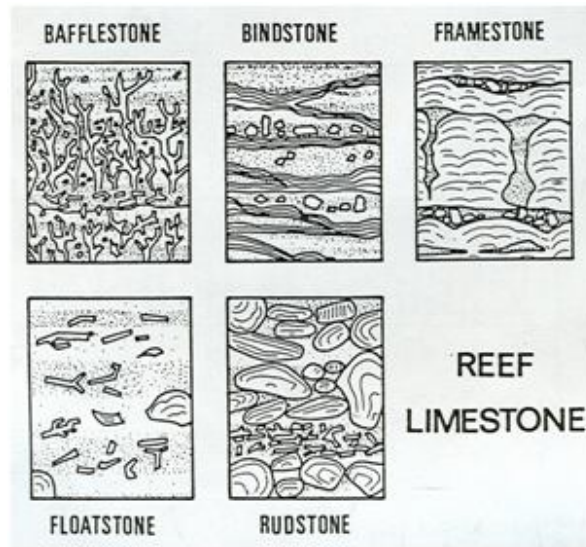
- Οι ιλυοστηριζόμενοι
- Οι κοκκοστηριζόμενοι
- Οι οργανογενείς ασβεστόλιθοι

Αναγνωρίζεται επιπλέον και μια τέταρτη κατηγορία, αυτή των κρυσταλλικών ασβεστόλιθων.

Στην ταξινόμηση κατά Dunham, είναι σαφής η σχέση κάθε τύπου πετρώματος με το επίπεδο ενέργειας. Όμως αντίθετα προς τα πυριτοκλαστικά πετρώματα, όπου όλοι οι κόκκοι και το κύριο ποσοστό της ιλύος είναι συνήθως αλλόχθονα, στους ασβεστόλιθους τόσο η μάζα όσο και οι κόκκοι μπορούν να δημιουργηθούν *in-situ*.

Σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά Dunham οι δύο πρώτοι τύποι ασβεστόλιθων είναι σαφές ότι αντανακλούν απόθεση σε περιβάλλον χαμηλής ενέργειας όπου η παραγωγή αλλοχημικών συστατικών ήταν πολύ ελαττωμένη και η ιλύς ανάμεσα τους δεν έχει αποπλυθεί. Αντίθετα οι δύο επόμενοι τύποι αντανακλούν απόθεση σε υψηλής ενέργειας περιβάλλον.

Σε πολλές περιπτώσεις δεν είναι δυνατή η απόδοση όρων στους ασβεστόλιθους βάση των δύο παραπάνω ταξινομήσεων. Η δυσκολία προκύπτει λόγω της διαγένεσης που έχουν υποστεί, που είναι υπεύθυνη για την δημιουργία νέων ιστών, άσχετων προς το πρωτογενές περιβάλλον απόθεσης.



Εικόνα 1.2.β: Μικροφασικοί τύποι υφαλογενών ασβεστόλιθων.

Στην εικόνα 1.2.β απεικονίζονται οι κύριοι μικροφασικοί τύποι των υφαλογενών ασβεστόλιθων που αντιπροσωπεύουν βιοερματικούς υφαλογενείς σχηματισμούς ή βιοστρωματώδεις υφαλογενείς σχηματισμούς. Οι βιοστρωματώδεις υφαλογενείς σχηματισμοί θεωρούνται ευρέως ότι αντιπροσωπεύουν στρώσεις από συντρίμμια υφαλογενούς προέλευσης, αν και ορισμένοι από αυτούς τους σχηματισμούς δομούνται από εκτεταμένα in-situ, υφαλογενούς δομής απολιθώματα και ενδεχομένως θα ήταν δυνατόν να ταξινομηθούν ως ύφαλοι.

Οι βιοστρωματώδεις υφαλογενείς σχηματισμοί ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες:

- Στους αυτοβιοστρωματώδεις σχηματισμούς
- Στους παραβιοστρωματώδεις σχηματισμούς, όπου τα δομικά στοιχεία έχουν αναστραφεί και καταστραφεί.
- Στους αλλοβιοστρωματώδεις σχηματισμούς, που αποτελούνται σχεδόν εξ' ολοκλήρου από βιοκλάστες υφαλογενούς προέλευσης [Πομόνη, 2005].

1.3 ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΚΑ - ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΩΝ

Τα ασβεστολιθικά πετρώματα ανήκουν στην κατηγορία των ανθρακικών ιζημάτων (carbonate sediments). Τα χαρακτηριστικότερα γνωρίσματα των ανθρακικών πετρωμάτων είναι τα εξής:

- α) Οι κόκκοι αποτελούνται από δύο μεγέθη
 - Μέγεθος άμμου έως μεσόκοκκης ιλύος
 - Μέγεθος λεπτόκοκκης ιλύος έως αργίλου
- β) Τα σκελετικά συστατικά των οργανισμών στο σχηματισμό τους
- γ) Ο σχηματισμός τους σε αβαθή ύδατα (μέχρι 15m)
- δ) Ο ρυθμός ιζηματογένεσης που σχηματίζει λεπτά ή παχιά στρώματα

Τα σπουδαιότερα ανθρακικά ορυκτά είναι ο ασβεστόλιθος και ο αραγονίτης. Η ονομασία ασβεστόλιθος προέρχεται από το Λατινικό "calx", που σημαίνει ασβέστης, λέξη η οποία αποτελεί αντιδάνειο του αρχαίου ελληνικού "χάλιξ". Αποτελεί το κύριο συστατικό των κελυφών πολλών οργανισμών, των περιβλημάτων των ωών (αυγών) των ερπετών και των πτηνών και των σκελετών των περισσότερων σπονδυλωτών.

Ανευρίσκεται παγκοσμίως και αποτελεί το βασικό συστατικό των ασβεστόλιθων, των μαρμάρων καθώς και των σταλακτιτών σταλαγμιτών των σπηλαίων. Λόγω των ποικίλων τρόπων σχηματισμού του που είναι ιζηματογενούς προελεύσεως έχουν περιγραφεί πάνω από 800 διαφορετικές μορφές του. Απαντά, επίσης και ως Αραγονίτης (πολυμορφική μορφή του με την ίδια χημική σύσταση αλλά διαφορετικό σύστημα κρυστάλλωσης). Η ολοσχερώς διαφανής παραλλαγή του ονομάζεται **ισλανδική κρύσταλλος** και εμφανίζει έντονα το φαινόμενο της διπλοθλαστικότητας, γι' αυτό και χρησιμοποιείται στην κατασκευή οπτικών οργάνων (πρίσματα Nicol).

Δεν διαλύεται εύκολα στο νερό, ενώ αναβράζει έντονα με την επίδραση υδροχλωρικού οξέος, λόγω της παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα:

$$\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$$

Ο ασβεστίτης χρησιμοποιείται ευρέως στην οικοδομική, στην διακοσμητική (οι διαφανείς / ημιδιαφανείς παραλλαγές του), στην λιθογραφία και, υπό μορφή κόνεως, ως λίπασμα. Χρησιμοποιείται επίσης, στην παρασκευή τσιμέντου και η ισλανδική κρύσταλλος στην κατασκευή οπτικών οργάνων.



Εικόνα 1.3.α: Ασβεστίτης



Εικόνα 1.3.β: Αραγονίτης

Τα ορυκτά της ομάδας του ασβεστίτη κρυσταλλώνονται στο τριγωνικό σύστημα. Το χαρακτηριστικό γνώρισμα των ορυκτών της ομάδας είναι η ανθρακική ρίζα $[\text{CO}_3]^{2-}$. Τα κατιόντα που συνδέονται με την ανθρακική ρίζα είναι τα εξής: ασβεστίου $[\text{Ca}^{2+}]$, δισθενούς μαγγανίου $[\text{Mn}^{2+}]$, δισθενούς σιδήρου $[\text{Fe}^{2+}]$, ψευδαργύρου $[\text{Zn}^{2+}]$, και μαγνησίου $[\text{Mg}^{2+}]$.

Ο ασβεστίτης κρυσταλλώνεται σε ρομβοεδρική ολοεδρία του τριγωνικού συστήματος. Οι μορφές που λαμβάνει είναι ρομβοεδρική, σκαληνοεδρική και πρισματική. Παρουσιάζει τέλειο σχισμό κοντά στο (1011). Παρουσιάζει επίσης διδυμίες.

1.3.1 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΩΝ

Τα ασβεστολιθικά πετρώματα ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε πυριτικά, αργιλικά συστατικά καθώς επίσης και τις διαδικασίες μεταμόρφωσης τις οποίες έχουν υποστεί διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

α) Δολομιτικοί ασβεστόλιθοι, είναι μίγμα ανθρακικών ενώσεων ασβεστίου και μαγνησίου (πολλές φορές ένυδρα), με κυριότερη συνδετική ύλη την ασβεστολιθική ιλύ. Οι δολομιτικοί ασβεστόλιθοι διακρίνονται σε μαγνησιούχους ασβεστόλιθους (περιεκτικότητα σε δολομίτη 15 – 20%) και σε δολομίτες (περιεκτικότητα σε δολομίτη <50%). Οι κρύσταλλοι δολομίτη είναι πιο σκληροί και βαρύτεροι από τους ασβεστολιθικούς κρυστάλλους. Επίσης σε αντίθεση με τους κοινούς ασβεστόλιθους είναι το γεγονός ότι δεν αντιδρούν στο υδροχλωρικό οξύ.

β) Κοινός ασβεστόλιθος (ασβεστόπετρα), σχηματίζεται συνήθως από την καθίζηση ανθρακικού ασβεστίου μετά από εξάτμιση του νερού που βρίσκεται διαλυμένο στο κρυσταλλικό πλέγμα του. Χρησιμοποιείται ως οικοδομικός λίθος και στην βιομηχανία παρασκευής κονιαμάτων και ασβεστίου.

γ) Μάρμαρο, είναι μονόμικτο πέτρωμα ασβεστίτη και σχηματίστηκε κατά την ανακρυστάλλωση των ασβεστόλιθων κατά την καθολική μεταμόρφωση του μητρικού πετρώματος. Η διαφορά του από τον ασβεστόλιθο είναι ότι οι κόκκοι του ασβεστίτη στο μάρμαρο είναι ισομεγέθεις. Το μάρμαρο λειαίνεται εύκολα και γίνεται στιλπνό, γι αυτό χρησιμοποιείται ευρέως σαν δομικό και διακοσμητικό υλικό.

δ) Ωολιθικοί και πισσολιθικοί ασβεστόλιθοι, αυτοί σχηματίστηκαν από ασβεστοπική ιλύ και διαφέρουν από τους συμπαγής ασβεστόλιθους στο ότι αποτελούνται από συσσωματώματα σφαιριδίων ανθρακικού ασβεστίου σε μέγεθος μπιζελιού ή ακόμα μικρότερων (ωόλιθοι), που σχηματίστηκαν με διαδοχικές στρώσεις γύρω από ένα πυρήνα. Η απόθεση γίνεται με καθίζηση.

ε) Πισσασφαλτούχοι ασβεστόλιθοι, το χρώμα τους είναι γκριζωπό και έχουν μυρωδιά πισσασφάλτου. Πολλές φορές περιέχουν σημαντική ποσότητα υδρογονανθράκων που συμφέρει να εκμεταλλευτεί.

ζ) Πυριτικοί ασβεστόλιθοι, είναι ασβεστόλιθοι που περιέχουν μέχρι και 50% διοξείδιο του πυριτίου [SiO_2].

η) Αμμούχοι ασβεστόλιθοι, είναι ασβεστόλιθοι που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε χαλαζιακή άμμο.

θ) Γλαυκοφανιτικοί ασβεστόλιθοι, είναι ασβεστόλιθοι που περιέχουν κόκκους από πρασινωπό γλαυκοφανίτη.

ι) Σχιστολιθικοί ασβεστόλιθοι, είναι ασβεστόλιθοι σε πολύ λεπτή στρωμάτωση.

κ) Τραβερτινικοί ασβεστόλιθοι, είναι ασβεστόλιθοι που σχηματίζονται κατά την περιασβέστωση φυτικών οργανισμών με ανθρακικό ασβέστιο κυρίως των θερμών πηγών (κατηγορία πορώδη ασβεστόλιθου) ή ασβεστολιθικοί τόφφοι.

λ) Πορώδεις ασβεστόλιθοι, τέτοιοι ασβεστόλιθοι είναι και τα ανθρακικά άλατα των τοιχωμάτων των δοχείων όπου βράζουμε νερό ή τα υπολείμματα των σωληνώσεων παροχής νερού ή λεβήτων, που προκαλούν με τον καιρό το τέλειο φράξιμό τους (πουρί). Έχουν χρώμα υποκίτρινο ή ανοιχτό καφέ. Χρησιμοποιούνται ως δομικό υλικό. Η βάση του Παρθενώνα, του Θησείου, των Μακρών Τειχών στην Αθήνα, του Ερεχθείου, της Ολυμπίας, των ναών των Δελφών κ.ά. είναι κατασκευασμένη από πωρόλιθους.

Υπάρχουν πορώδεις ασβεστόλιθοι που περιέχουν όστρακα και κελύφη θαλάσσιων οργανισμών και λέγονται κογχυλοπαγείς ασβεστόλιθοι ή κογχίτες. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν και οι κοραλλιογενείς ασβεστόλιθοι, που αποτελούνται από ασβεστολιθικούς σκελετούς κοραλλιών. Πωρόλιθοι υπάρχουν στο Σούνιο, στο Καστρί, στα Μέγαρα, στην Εκάλη, στον Ισθμό της Κορίνθου κ.α.

μ) Κρητίδα, είναι λεπτόκοκκο πέτρωμα, στιφρό, που αποτελείται από ασβεστολιθικά λείψανα τρηματοφόρων (πρωτόζωα κλπ.). Έχει χρώμα χιονόλευκο.

ν) Σταλακτίτες και σταλαγμίτες, σχηματίζονται σε ασβεστολιθικά σπήλαια με απορροή των βρόχινων υδάτων από την οροφή. Το νερό αυτό, αφού διέλθει από τον ασβεστόλιθο, εμπλουτίζεται σε CaCO_3 . Όταν

εμφανιστεί στην οροφή του σπηλαίου με μορφή σταγόνων, εξατμίζεται και μένει το CaCO_3 , που σχηματίζει τους σταλακτίτες και τους σταλαγμίτες.

ξ) Λιθογραφικός ασβεστόλιθος, έχει χρώμα λευκό ή υποκίτρινο και αποτελείται από λεπτούς κόκκους. Σχίζεται σε πλάκες, ξύνεται εύκολα και λειαίνεται. Χρησιμοποιείται στη λιθογραφία, γιατί απορροφά τις λιπαρές ουσίες χωρίς να τις διαχέει. Βρίσκεται στη Νάξο, τη Λευκάδα κ.α.

ο) Αργιλικοί ασβεστόλιθοι, είναι μείγμα καθαρού ασβεστόλιθου και καθαρής αργίλου. Από την αποσάθρωση αυτών προέρχεται η terra rossa. Ανάλογα με την περιεκτικότητα του πετρώματος σε άργιλο διακρίνουμε τους εξής τύπους:

- ασβεστόλιθος (0 - 5%),
- μαργαϊκός ασβεστόλιθος (5 - 15%),
- μαργασβεστόλιθος (15 - 25%),
- ασβεστομάργα (25 - 35%),
- μάργα (35 - 65%),
- αργιλομάργα (65 - 75%),
- μαρμάργιλος (75 - 85%),
- μαργαϊκή άργιλος (85 - 95%)
- άργιλος (95 - 100%).

1.3.2 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΩΝ

Το χρώμα του πετρώματος είναι συνήθως άσπρο, γαλαζωπό - γκρι ή κιτρινωπό, σπάνια μαύρο ή κοκκινωπό και εξαρτάται κυρίως από τις προσμίξεις του (οξειδία σιδήρου, μαγγανίου, αργίλου κλπ.) Το ειδικό του βάρος κυμαίνεται από 2,5-2,7 gr/cm^3 αναλόγως της ορυκτολογικής του σύστασης. Έχει σκληρότητα 3 στην κλίμακα Mosh (δηλ. χαράσσονται εύκολα με μαχαίρι).

Διαβρώνεται εύκολα από το νερό. Είναι υδροπερατός και όταν έχει ως υπόστρωμα αδιαπέρατα πετρώματα (φυλλίτες κλπ.), στο σημείο επαφής τους σχηματίζονται υδροφόροι ορίζοντες είτε και ταμιευτήρες πετρελαίου εάν βρίσκεται σε θαλάσσιο περιβάλλον και αν οι συνθήκες το ευνοούν. Η διαβρωτική ενέργεια

του νερού μπορεί να τον απογυμνώσει και να του δώσει περίπλοκους σχηματισμούς όπως ρήγματα, καταβόθρες, σπήλαια. Είναι δηλαδή πέτρωμα που επηρεάζεται έντονα από τη διεργασία της καρστικοποίησης. Το ανθρακικό ασβέστιο βρίσκεται στους ασβεστόλιθους σε συσσωματώματα πολύ μικρών κόκκων, σε περιεκτικότητα 50%. Διαλύεται σχεδόν σε όλα τα οξέα, με αναβρασμό και εκλύει διοξείδιο του άνθρακα σε φυσαλίδες. Επίσης όταν θερμανθεί σε μεγάλη θερμοκρασία, εκλύει διοξείδιο του άνθρακα και απομένει η άσβεστος (τρόπος παραγωγής ασβέστου).

1.3.3 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΩΝ

Ο ασβεστόλιθος παρουσιάζει πολύ μεγάλο εύρος τιμών όσο αφορά την αντοχή του. Αυτό συμβαίνει λόγω των ποικίλων μορφών στις οποίες απαντάται στην φύση. Για παράδειγμα άλλοτε είναι συμπαγής, ενώ αλλού είναι έντονα διαβρωμένος. Σε γενικές γραμμές η αντοχή του κυμαίνεται από 500-1.500kg/m³.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 ΧΡΗΣΕΙΣ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ

Πολλά ανθρακικά πετρώματα, ιζηματογενούς ή μεταμορφικής προέλευσης, θεωρούνται και βιομηχανικά πετρώματα. Με τον όρο βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα εννοούμε εκείνα τα ορυκτά και πετρώματα που χρησιμοποιούνται, επεξεργασμένα ή όχι, ως πρώτες ύλες ή ως προσθετικά σε βιομηχανικές και άλλες εφαρμογές ή και ως δομικά υλικά. Τα περισσότερα ανθρακικά πετρώματα προσφέρονται άφθονα σε παγκόσμια κλίμακα και σε χαμηλές τιμές. Για τις περισσότερες χρήσεις των ανθρακικών πετρωμάτων σημαντικό ρόλο παίζουν η τιμή τους και η προσφορά τους στο εμπόριο.

Οι ασβεστόλιθοι παρουσιάζουν ευρύ φάσμα χρήσεων και εφαρμογών κυρίως στους τομείς των δομικών και αδρανών υλικών. Επίσης μερικοί τύποι ασβεστόλιθων χρησιμοποιούνται σαν διακοσμητικοί λίθοι.

Τα αδρανή υλικά είναι ένα συνονθύλευμα θραυστών ή και συλλεκτών χαλικιών φυσικής ή τεχνητής προέλευσης. Αποτελούνται από συμπαγής κόκκους ίδιου ή διαφορετικού μεγέθους και διακρίνονται ανάλογα με την προέλευση και το μέγεθος τους σε δύο κατηγορίες τα αδρανή από φυσικά πετρώματα και τα τεχνητά αδρανή.

Φυσικοί δομικοί λίθοι είναι τα δομικά στοιχεία που προέρχονται από φυσικά πετρώματα. Ο έλεγχος των ιδιοτήτων των φυσικών λίθων γίνεται σύμφωνα με το σκοπό χρήσης τους. Οι σημαντικότερες ιδιότητες αξιολόγησης τους είναι η ανθεκτικότητα τους στις καιρικές επιδράσεις και ο χημικός έλεγχος για τον προσδιορισμό διαλυτών ή βλαβερών συστατικών.

Η κυριότερη χρήση του ασβεστόλιθου ως θραυσμένο πέτρωμα είναι για χρήση στις κατασκευές, κυρίως ως αδρανές υλικό και ως πληρωτικό σε σκυροδέματα και υποστρώματα δρόμων. Η δεύτερη μεγαλύτερη χρήση του ασβεστόλιθου με χαμηλό μαγνήσιο είναι η κατασκευή τσιμέντου, ενώ σημαντικές είναι και οι ποσότητες ασβεστόλιθου που χρησιμοποιούνται στην καμίνευση για την ανάκτηση των μετάλλων, καθώς και στην αποθείωση καπνοδόχων των βιομηχανικών μονάδων.

Η γεωργία αποτελεί για τον ασβεστόλιθο έναν τομέα, όπου η χρήση του σημειώνει σημαντική ανάπτυξη. Αποτελεί την πρώτη ύλη για λιπάσματα, ενώ αποτελεί συμπλήρωμα σε ζωοτροφές. Σκόνη ασβεστόλιθου διασκορπίζεται σε όξινες λίμνες για ρύθμιση του pH και της ισορροπίας στην ενάλια ζωή.

2.2 ΑΔΡΑΝΗ ΥΛΙΚΑ

Σαν αδρανή υλικά κατά (DIN 4226) ονομάζονται τα λίθινα, φυσικά ή βιομηχανικά υλικά που χρησιμοποιούνται στα τεχνικά έργα είτε με άλλο συγκολλητικό μέσο ή αυτούσια. Υπάρχουν δύο κατηγορίες αδρανών υλικών τα φυσικά ή συλλεκτά αδρανή, που αποτελούνται από φυσικούς λίθινους κόκκους και τα θραυστά αδρανή τα οποία προκύπτουν από τη θραύση όγκων πετρώματος ή τη θραύση φυσικών αδρανών. Η ονομασία αδρανή δόθηκε στα υλικά αυτά με την έννοια ότι κατά την ανάμειξη των υλικών αυτών με άλλα συγκολλητικά υλικά (κονίες), όπως τσιμέντο, ασβέστης, άσφαλτος κλπ, ή το νερό, τα υλικά αυτά δεν συμμετέχουν ενεργά στις διαδικασίες πήξης και σκλήρυνσης. Βέβαια αυτό δεν ανταποκρίνεται εντελώς στην πραγματικότητα διότι η χημική αδράνεια των υλικών αυτών εξαρτάται από την ορυκτολογική τους σύσταση και τα υλικά με τα οποία έρχονται σε επαφή.

Τα συνηθέστερα πετρώματα που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αδρανών υλικών στη χώρα μας είναι τα ασβεστολιθικά για τους παρακάτω λόγους:

- Ικανοποιούν τις μηχανικές αντοχές των συνηθών κατασκευών
- Έχουν μικρό κόστος θραύσης
- Συναντώνται στα περισσότερα μέρη του Ελλαδικού και Κυπριακού χώρου.

Ως αδρανή χρησιμοποιούνται επίσης και ορισμένα τεχνητά προϊόντα ή ειδικά πετρώματα όπως σκωριές υψικαμίνων, σμύριδα, αμίαντος, κίσσηρη (ελαφρόπετρα), διογκωμένος περλίτης, μπεντονίτης κ.ά. Το φαινόμενο ειδικό βάρος των πετρωμάτων των συνηθών αδρανών είναι της τάξης $2,6 \text{ ton/m}^3$. Η αντοχή τους αντίστοιχα ξεπερνά τα 800 kg/cm^2 , σαφώς ανώτερη από τα $400 - 500 \text{ kg/cm}^2$ που είναι η αντοχή του τσιμεντοκονιάματος.

Τα αδρανή υλικά ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων τους, διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες:

Πίνακας 2.2: Κατηγορίες αδρανών υλικών ανάλογα με το μέγεθος κόκκων

Αδρανή με ελάχιστο μέγεθος κόκκου σε mm	Αδρανή με μέγιστο μέγεθος κόκκου σε mm	Συλλεκτά αδρανή	Θραυστά αδρανή
-	0,25	Παιπάλη	Παιπάλη θραυστή
-	1	Λεπτόκοκκη άμμος	Λεπτόκοκκη θραυστή άμμος
1	4	Χονδρόκοκκη άμμος	Χονδρόκοκκη θραυστή άμμος
4	32	Χάλικες	Σκύρα
32	63	Χονδροί χάλικες	Χονδρά σκύρα

2.2.1 ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΑΔΡΑΝΩΝ ΚΑΙ ΔΟΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Ο ποιοτικός έλεγχος των αδρανών περιλαμβάνει τόσο τον έλεγχο του μητρικού πετρώματος από το οποίο προέρχονται τα αδρανή, όσο και τον έλεγχο των ιδίων των αδρανών. Στην πρώτη κατηγορία ελέγχων περιλαμβάνονται:

- α) Η μηχανική αντοχή του μητρικού πετρώματος
- β) Η δοκιμή υγείας ή αντοχή σε αποσάθρωση του πετρώματος
- γ) Η αντοχή σε τριβή και κρούση (δοκιμή Los Angeles)
- δ) Η ορυκτολογική σύσταση, κ.ά.

Οι κυριότερες ιδιότητες των πετρωμάτων που χρησιμοποιούνται σαν αδρανή και επηρεάζουν την μηχανική τους συμπεριφορά είναι οι παρακάτω:

- Πορώδες

- Πυκνότητα
- Μέγεθος και σχήμα κόκκων
- Ανισοτροπία
- Ορυκτολογική σύσταση
- Σκληρότητα
- Ανθεκτικότητα στις καιρικές επιδράσεις
- Αντοχή στην τριβή και κρούση
- Αντοχή στην επίδραση χημικών ουσιών
- Συντελεστής θερμικής διαστολής
- Αντίσταση στη διάβρωση
- Υδατοπερατότητα

Ο έλεγχος των ιδιοτήτων των φυσικών δομικών λίθων γίνεται ανάλογα με το σκοπό για τον οποίο θα χρησιμοποιηθούν σύμφωνα με τις προδιαγραφές DIN 52100-52113. Ως προς ανθεκτικότητα στις καιρικές επιδράσεις πρέπει να γίνεται χημικός έλεγχος των φυσικών λίθων για τον προσδιορισμό των διαλυτών ή βλαβερών συστατικών.

Οι σημαντικότερες ιδιότητες αξιολόγησης των φυσικών και δομικών λίθων είναι οι εξής:

- Αντοχή σε χημική αποσάθρωση
- Εξωτερική εμφάνιση
- Ευκολία λατόμευσης
- Διαθεσιμότητα τους και παρουσία αγοράς
- Περιβαλλοντικές επιπτώσεις
- Ορυκτολογική υφή και διάταξη
- Φαινόμενη πυκνότητα
- Σκληρότητα
- Αντοχή
- Εργασιμότητα
- Ανθεκτικότητα στις καιρικές επιδράσεις

- Ανθεκτικότητα στα οξέα
- Ανθεκτικότητα στην φωτιά

2.2.2 ΧΡΗΣΕΙΣ ΑΔΡΑΝΩΝ ΚΑΙ ΔΟΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Οι κύριες χρήσεις των αδρανών υλικών αφορούν στον τομέα της κατασκευής δομικών και συγκοινωνιακών έργων όπως: σκυροδέματα, κονιάματα, ασφαλτομείγματα, υλικά βάσης και υπόβασης οδοποιίας.

Από το όνομα τους καταλαβαίνουμε ότι πρόκειται για φυσικά υλικά τα οποία αφού υποστούν μια απλή επεξεργασία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διαφορετικά μεγέθη σε οικοδομικά έργα όπως στη δόμηση εξωτερικών και εσωτερικών τοίχων, σε διακοσμητική επένδυση τοιχοποιίας και σε άλλα έργα (π.χ. υδραυλικά έργα, προστασία πρανών, πλάκες επικαλύψεως, γεφυροποιία, λιθόστρωτα οδοστρώματα, σκύρα οδοστρωσίας, ρείθρα πεζοδρομίων, έρμα σιδηροδρομικών γραμμών).

Τα τεχνητά δομικά υλικά χρησιμοποιούνται κυρίως σε τοιχοδομές, πάχη τοίχων σε κτίρια, θερμομόνωση κτιρίων, ηχομόνωση, πυροπροστασία, καπνοδόχοι οικιών κ.α.

Πίνακας 2.2.2: Βασικές χρήσεις για ορυκτά αδρανή υλικά που καθορίστηκαν από το Bureau of Mines των Ηνωμένων Πολιτειών

Χρήση	Προδιαγραφές
Αδρανή για τσιμέντο	Διαβάθμιση από 90 mm έως 13 mm
Αδρανή για βιτουμένια	Διαβάθμιση από 90 mm έως 13 mm
Αδρανή για δρόμους	Διαβάθμιση από 90 mm έως 13 mm
Αδρανή για επιφάνειες	< 25,5 mm.
Αδρανή για λιμενοβραχίονες και αναβαθμίδες ποταμών	Βαριά, ακανόνιστα τεμάχια πετρώματος που χρησιμοποιούνται στις κοίτες ποταμών, στις ακτογραμμές και στα λιμάνια για σταθεροποίηση
Αδρανή για υποστρώματα δρόμων	Διαβάθμιση από 38 mm το μέγιστο
Αδρανή για υποστρώματα σιδηροδρόμων	Διαβάθμιση από 64 mm έως 5 mm
Αδρανή για φίλτρα	Κάθε αδρανές υλικό που είναι πορώδες και επιτρέπει τη διέλευση του νερού
Κατασκευασμένα λεπτόκοκκα αδρανή	Το 100% να περνάει από κόσκινο με διάμετρο βροχίδας 9,5 mm
Αδρανή για εξωτερικές χρήσεις	Μικρά τεμάχια από θραυστό πέτρωμα ή άλλο αδρανές από 13 mm έως 19 mm

Πρέπει να αποφεύγονται τα πεπλατυσμένα ή επιμηκυμένα σωματίδια, γιατί:

- α) επηρεάζουν την πλαστικότητα και κινητικότητα του υγρού σκυροδέματος,
- β) μπλοκάρουν τις αντλίες,
- γ) αυξάνουν τη ζήτηση νερού, η οποία οδηγεί σε συσσωματώσεις σωματιδίων, σε μειωμένη αντοχή και ανθεκτικότητα
- δ) επιδρούν στη λείανση της επιφάνειας και
- ε) μειώνουν την αντοχή του συμπαγοποιημένου σκυροδέματος.

Επιπλέον, η απορρόφηση νερού, που δείχνει εμμέσως το πορώδες του πετρώματος δεν πρέπει να ξεπερνά το 3%. Γενικά, όταν η απορρόφηση είναι μικρότερη του 1% τότε το αδρανές θεωρείται ως μη ύποπτο για παγετό (Παπαδημητρίου, 2011). Όσον αφορά την κοκκομετρική σύσταση, το αδρανές δεν πρέπει να περιέχει άργιλο, ιλύ και σκόνη περισσότερο από 4% για

θραυσμένο πέτρωμα και 16% για άμμο παραγόμενη από θραύση πετρώματος. Επίσης, δεν πρέπει να περιέχονται λεπτόκοκκα σωματίδια, γιατί θα περιβάλλουν την επιφάνεια του αδρανούς και θα αυξάνουν τη ζήτηση του νερού, με αποτέλεσμα να μειώνουν την αντοχή του συμπαγοποιημένου σκυροδέματος. Δεν πρέπει να περιέχονται χλωρίδια, γιατί αποτελούν διαβρωτικό παράγοντα για τα μηχανήματα και επίσης, η οργανική ύλη πρέπει να είναι περιορισμένη, γιατί επιδρά στη μηχανική ακεραιότητα του σκυροδέματος.

2.3 ΑΜΜΟΣ ΓΙΑ ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ

Κονιάματα ονομάζονται τα μίγματα μιας ή περισσότερων κονιών με αδρανή υλικά μικρής κοκκομετρικής διαβάθμισης, με το νερό. Ο βασικός φορέας της αντοχής του κονιάματος είναι τα αδρανή, ενώ οι κονίες αποτελούν το συνδετικό υλικό.

Τα χρησιμοποιούμενα αδρανή είναι συνήθως άμμος με μέγιστη διάμετρο κόκκου 4mm. Η περιεκτικότητά τους σε λεπτούς κόκκους με διάμετρο $d > 0,2\text{mm}$ πρέπει να είναι 20-25% κατά βάρος και οι διαστάσεις του μέγιστου κόκκου πρέπει να είναι μικρότερες από το $1/3$ του πάχους του επιχρίσματος.

Επειδή για την παρασκευή του κονιάματος πρέπει να χρησιμοποιείται η ελάχιστη δυνατή ποσότητα κονίας, τα αδρανή υλικά πρέπει να έχουν τέτοια κοκκομετρική διαβάθμιση, ώστε ο όγκος των κενών, τα οποία σχηματίζονται μεταξύ των κόκκων τους, να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος. Το νερό που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του κονιάματος πρέπει να είναι καθαρό. Αν και συνήθως χρησιμοποιείται χαλαζιακή άμμος για την παραγωγή κονιαμάτων, εν τούτοις τα θραύσματα από συμπαγείς ασβεστόλιθους, αν επεξεργαστούν με τον κατάλληλο τρόπο, είναι κατάλληλα για άμμους.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν είναι το μέσο μέγεθος των σωματιδίων, το εύρος του μεγέθους, το σχήμα των κόκκων και οι ακαθαρσίες (κυρίως η περιεκτικότητα σε άργιλο).

Το σχήμα των θραυσμάτων που παράγονται από τη θραύση συμπαγών ασβεστόλιθων τείνει να είναι γωνιώδες και κυβικό. Αυτό έχει το μειονέκτημα ότι

τείνουν να παράγουν ένα κάπως πιο σκληρό και λιγότερο εύπλαστο νωπό σκυρόδεμα.

Επίσης, πρέπει να απουσιάζουν επιβλαβή υλικά όπως σιδηροπυρίτης, άλατα, λιγνίτης ή άλλα οργανικά, μαρμαρυγίες και παρόμοια φυλλόμορφα ορυκτά. Πρέπει ο ασβεστόλιθος να μην περιέχει άργιλο, γιατί είναι η πιο σημαντική επιβλαβής πρόσμιξη.

2.4 ΒΙΟΚΛΙΜΑΤΙΚΑ - ΟΙΚΟΛΟΓΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Ο ορισμός των οικολογικών υλικών είναι αρκετά σύνθετος. Το πόσο περιβαλλοντικά φιλικό είναι ένα υλικό έχει να κάνει με μια σειρά από παραμέτρους και σε κάθε περίπτωση τα τοπικά δεδομένα (τόσο περιβαλλοντικά όσο και κοινωνικό-οικονομικά) είναι καθοριστικά. Υπάρχουν κάποια κριτήρια που αν ληφθούν υπόψη μπορούμε να ορίσουμε ποια υλικά είναι καταλληλότερα από περιβαλλοντική άποψη για τον κάθε τόπο.

Το πρώτο κριτήριο έχει να κάνει με τις επιπτώσεις στο περιβάλλον που προκύπτουν από την εξόρυξη του υλικού της πρώτης ύλης για την παραγωγή του καθώς και από την επεξεργασία του υλικού. Οι επιπτώσεις στο περιβάλλον είναι πολλαπλές κάθε φορά, σχετίζονται με τη ρύπανση και τη μόλυνση που προξενούν στην ατμόσφαιρα, το έδαφος, το υπέδαφος και τον υδροφόρο ορίζοντα, τις ποσότητες σπάνιων ή αναντικατάστατων φυσικών πόρων που απορροφούν τις ποσότητες των μη αφομοιώσιμων, μη ανακυκλώσιμων ή τοξικών οικοδομικών απορριμμάτων που παράγουν και τέλος τις επιπτώσεις στο φυσικό τοπίο.

Το δεύτερο κριτήριο αφορά στη συνολική εμπεριεχόμενη (ή αλλιώς γκρίζα) ενέργεια του υλικού, δηλαδή την ενέργεια που απαιτείται για την επεξεργασία του.

Ένα τρίτο κριτήριο έχει να κάνει με την έκλυση βλαβερών για την υγεία ρύπων και τις τοξικές επιδράσεις που ασκούν, τόσο κατά τη χρήση τους αλλά και κατά την καταστροφή τους.

Τέλος πολύ σημαντικά είναι ο αναμενόμενος χρόνος ζωής ενός υλικού και η δυνατότητα επανάχρησης, ανακύκλωσης ή επιστροφής των πρώτων υλών στο φυσικό έδαφος με τις μικρότερες δυνατές απώλειες.

Υπάρχουν πολλά υλικά δόμησης όπως ξύλο, χώμα, πηλός, άργιλος κ.λπ. Τα συμβατικά κεραμίδια και τα τούβλα (οπτόπλινθοι) που χρησιμοποιούμε στην οικοδομή αν και εμπεριέχουν αρκετή γκρίζα ενέργεια, είναι υλικά με πρώτη ύλη την άργιλο και έχουν αρκετά θετικά χαρακτηριστικά (δεν είναι τοξικά είναι ανακυκλώσιμα και έχουν καλές θερμικές ιδιότητες).

Μεγάλο ενδιαφέρον έχουν οι κατασκευές από ωμό πηλό (από άργιλο, άμμο και ιλύ) ο οποίος παρουσιάζει εξαιρετικές ιδιότητες (θερμοχωρητικότητα, εξισορρόπηση, υγρασίας, μεγάλο χρόνο ζωής, εύκολη συντήρηση, αντοχές, πλαστικότητα). Έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές δόμησης με ωμό πηλό όπως δόμηση με ωμόπλινθους.

Η πέτρα είναι ένα παραδοσιακό φυσικό υλικό δόμησης που παρέχει και ένα πολύ καλό κέλυφος από θερμική άποψη λόγω της μεγάλης θερμοχωρητικότητας της.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΠΛΗΡΩΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Τα πληρωτικά αποτελούν έναν δυναμικό κλάδο των βιομηχανικών ορυκτών, με έναν ευρύτατο τομέα εφαρμογής. Τα τελευταία χρόνια η ζήτησή τους αυξάνεται καθώς και οι απαιτήσεις σε σχέση με την ποιότητά τους (Παπαδημητρίου, 2011). Σύμφωνα με το Γερμανικό πρότυπο DIN 55943 σαν υλικό πλήρωσης ορίζεται ουσία αποτελούμενη από μικρά σωματίδια, η οποία παραμένει ουσιαστικά αδιάλυτη στον χρησιμοποιούμενο χώρο (medium) και χρησιμεύει είτε για να καταλαμβάνει κάποιον όγκο στη σύνθεση του προϊόντος μειώνοντας το κόστος του (filler στην αγγλική ορολογία), είτε για να βελτιώνει κάποια τεχνική ή οπτική ιδιότητα του προϊόντος (extender στην αγγλική ορολογία).



Εικόνα 3.1: Πληρωτικά Βιομηχανικών Ορυκτών

Η προσθήκη των πληρωτικών στα διάφορα προϊόντα βελτιώνει ορισμένα χαρακτηριστικά τους όπως:

- Χαρακτηριστικά ροής
- Χρώμα
- Κόστος προϊόντος
- Αντοχή στη θερμότητα
- Θερμική αγωγιμότητα
- Λάμψη
- Σκληρότητα, ψαθυρότητα και αντοχή σε κρούσεις
- Πλαστικότητα
- Ιξώδες
- Σημείο μαλάκυνσης
- Ηλεκτρική αγωγιμότητα
- Προβλήματα κατά την επεξεργασία

Στις περισσότερες περιπτώσεις η βελτίωση κάποιας ιδιότητας επιτυγχάνεται εις βάρος κάποιας άλλης ιδιότητας. Για την παραγωγή πληρωτικών υλικών χρειάζεται αρχικά συγκρότημα πρωτογενούς - δευτερογενούς θραύσης και ταξινόμησης. Στην συνέχεια το υλικό μπορεί να τροφοδοτηθεί σε κλασικές μηχανές άλεσης (μύλους) ή σε αεροταξινομητές όπου η λειοτρίβηση γίνεται με τη μεταξύ τους κρούση των κόκκων του υλικού, που κινούνται από δύο αντίθετα περιστρεφόμενους στροβίλους πεπιεσμένου αέρα. Ακολουθεί η αεροταξινόμηση των παραγόμενων κλασμάτων και η συσκευασία τους για διάθεση προς τους πελάτες.

Το ανθρακικό ασβέστιο έχοντας αντικαταστήσει σε σημαντικό βαθμό τον καολίνη, είναι από τα πλέον διαδεδομένα υλικά πλήρωσης, με εφαρμογές σε ένα πολύ μεγάλο φάσμα βιομηχανικών προϊόντων.

Στις κυριότερες εφαρμογές του περιλαμβάνεται η παραγωγή χρωμάτων και κυρίως υδροχρωμάτων, που για περιβαλλοντικούς λόγους η παραγωγή τους έχει αυξητικές τάσεις. Άλλα προϊόντα στα οποία χρησιμοποιούνται σαν

πληρωτικό σημαντικές ποσότητες από το συγκεκριμένο υλικό είναι πλαστικά, φαρμακευτικά προϊόντα, ελαστικά, χαρτί, ταπετσαρίες, φυτοφάρμακα, συγκολλητικά, στεγανωτικά, μονωτικά (κόλες, σιλικόνες, πολυουρεθάνες) κλπ. Από τη φύση των προϊόντων αυτών είναι φανερό ότι πρέπει να υπάρχει αυστηρή τήρηση των προδιαγραφών σχετικά με τις ιδιότητες των πληρωτικών υλικών.

3.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΛΗΡΩΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Οι σημαντικότερες ιδιότητες που καθορίζουν την ποιότητα και την χρήση των πληρωτικών είναι: (Παπαδημητρίου, 2011)

- **Η ορυκτολογική και χημική σύσταση.** Σε πολλές περιπτώσεις είναι κρίσιμη για τη χρήση των πληρωτικών. Έτσι π.χ. δε χρησιμοποιείται ασβεστόλιθος στη βιομηχανία όξινου χαρτιού γιατί αντιδρά με το όξινο περιβάλλον σε αντίθεση με τη συμπεριφορά του καολίνη. Γενικά χρησιμοποιούνται πληρωτικά υψηλής καθαρότητας που είναι αδρανή στο χημικό περιβάλλον παραγωγής ή λειτουργίας του προϊόντος. Σε ορισμένες εφαρμογές ακόμη και πολύ μικρά ποσοστά ανεπιθύμητων προσμίξεων επηρεάζουν σημαντικά την ανταγωνιστικότητα και την τιμή τους, για παράδειγμα οι έγχρωμες προσμίξεις του δολομίτη (Fe_2O_3 , Mn, Cr, Ti) στη βιομηχανία χρωμάτων.
- **Χρώμα.** Παίζει σημαντικό ρόλο όταν το πληρωτικό χρησιμοποιείται σε προϊόντα των οποίων το χρώμα είναι ουσιώδης ιδιότητα (βιομηχανίες χρωμάτων, χαρτιού κλπ). Σαν γενικός κανόνας θεωρείται ότι τα πληρωτικά γίνονται τόσο ευκολότερα αποδεκτά στην αγορά όσο μεγαλύτερη είναι η λευκότητά τους.
- **Σκληρότητα.** Χαρακτηρίζεται σαν η αντίσταση των κρυστάλλων σε μια βίαιη μηχανική επέμβαση επάνω τους. Επηρεάζει τόσο τη χρήση του πληρωτικού όσο και το κόστος παραγωγής. Τα σκληρά ορυκτά προκαλούν φθορές στο μηχανολογικό εξοπλισμό εξόρυξης και λειοτρίβησης. Σε ορισμένες περιπτώσεις, πάντως, η υψηλή σκληρότητα

είναι επιθυμητή, γιατί βελτιώνει την αντοχή στην απόξεση των τελικών προϊόντων.

- **Σχήμα κόκκων.** Επηρεάζει σε αρκετές περιπτώσεις τη συμπεριφορά του πληρωτικού. Μερικά πληρωτικά χρησιμοποιούνται κυρίως για το ιδιαίτερο σχήμα των κόκκων τους, όπως ο ινώδης αμίαντος (καλά ενισχυτικά αποτελέσματα στις μηχανικές ιδιότητες των πλαστικών) ή οι φυλλοειδείς κόκκοι της μίκας που βελτιώνουν ορισμένα χαρακτηριστικά των χρωμάτων.
- **Μέγεθος κόκκων.** Ιδιαίτερο ρόλο παίζει η κοκκομετρία του υλικού που κατά κανόνα είναι πολύ μικρή (0,1 μm - λίγες δεκάδες μm). Επηρεάζει την επιλογή χρήσης του υλικού και την τιμή πώλησης του στην αγορά. Η μείωση των κόκκων του εξορυσσόμενου πετρώματος στο επιθυμητό μέγεθος επιτυγχάνεται με την προπαρασκευή του υλικού σε κυκλώματα θραύσης, λειοτρίβησης και ταξινόμησης. Ακόμα η μείωση της κοκκομετρίας περιορίζει τα προβλήματα που προκύπτουν από την υψηλή σκληρότητα.
- **Δείκτης διάθλασης.** Έχει άμεση σχέση με το χρώμα και ισχύουν και για αυτόν ανάλογα πράγματα. Μεγάλη σημασία έχει η διαφορά των δεικτών διάθλασης πληρωτικού και του υλικού στο οποίο προστίθεται. Όσο μικρότερη είναι αυτή η διαφορά, τόσο λιγότερο εμφανής είναι η παρουσία του πληρωτικού στο προϊόν.
- **Υδατοδιαλυτότητα.** Ιδιότητα που εκφράζει την ευκολία με την οποία διαλύεται το πληρωτικό υλικό στο νερό. Κατά κανόνα απαιτείται μικρή διαλυτότητα στο νερό για όλες σχεδόν τις εφαρμογές των πληρωτικών.

Άλλες ιδιότητες των πληρωτικών που έχουν ιδιαίτερη αξία για την αποτελεσματικότητά τους είναι η σταθερότητα στην κατανομή, η λευκότητα, η ειδική επιφάνεια, η απορρόφηση συνδετικού μέσου, το ειδικό βάρος και το pH.

3.2.1 ΚΟΣΤΟΣ ΤΩΝ ΠΛΗΡΩΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των πληρωτικών είναι η τιμή πώλησης τους και από αυτήν εξαρτάται αν θα προχωρήσει η εταιρία στην εκμετάλλευσή τους. Η τιμή των πληρωτικών είναι υψηλότερη από όλα τα βιομηχανικά ορυκτά, επομένως μπορεί να προσφέρει μεγάλα περιθώρια κέρδους.

Τα στοιχεία που επηρεάζουν το ύψος της τιμής πώλησης αναφέρονται τόσο στα φυσικά χαρακτηριστικά του υλικού, όσο και στα επίκτητα. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι:

- Η χημική καθαρότητα του υλικού.
- Το μέγεθος της παρεχόμενης κοκκομετρίας.
- Η τυποποίηση της κοκκομετρίας σε περιορισμένα όρια.
- Η βελτίωση του υλικού με χημικές μεθόδους.

Η τιμή των fillers πληρωτικών είναι πολύ μικρότερη της πρώτη ύλης ενώ τα extenders πληρωτικά συχνά έχουν μεγαλύτερη τιμή από την πρώτη ύλη.

3.3 ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΥ

Κύριες ποιοτικές απαιτήσεις για χρήση των ανθρακικών πετρωμάτων με βάση το μέγεθος τεμαχιδίων, τη χημική σύσταση (% κ.β.) και τις τιμές των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων τους (Παπαδημητρίου, 2011).

	Μέγεθος τεμαχιδίων/κόκκων	CaCO ₃	MgO	Απαιτήσεις άλλων συστατικών
Λίθοι δόμησης/ τεχνικών έργων	>30 cm			
Παραγωγή αδρανών	1-200 mm			
Παραγωγή ασβέστου	<40 mm	>95%		<1% SiO ₂
Βελτιωτικά εδαφών	<5 mm		<5%	
Τσιμεντοβιομηχανία		>65%	<4%	<1,5% A.Y., <0,1% F, <0,5% (P+Zn+ Pb), <3% L.O.I.
Βιομηχανία λιπασμάτων	0,2-2 mm	>60%	5-20%	
Μεταλλουργία	<30 mm	>97%		<3% (SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +FeO+MnO), <0,02% P, <0,1% S
Κατεργασία σακχαρότευτλων		>98,5%		<0,5% SiO ₂
Περιβαλλοντικές χρήσεις και αποθείωση καπνοδόχων	<0,1 mm	>95%	1-2%	2% SiO ₂ , 1% Al ₂ O ₃ , 1% Fe ₂ O ₃ , 0,02% MnO, 1000 ppm Cl
Συμπληρώματα ζωοτροφών		>98%		~0 SiO ₂ , ~0 Al ₂ O ₃ , ~0 (As+F+Hg+Pb+H.M.)

Βιομηχανία ελαστικών	<10 µm	>98%		0,03% (Na ₂ O+K ₂ O), <0,02% MnO, <0,005% CuO, <0,2% L.O.I.
Παραγωγή φιαλών	1-5 mm			<0,1% Fe ₂ O ₃ , <0,001% Cr ₂ O ₃ , <0,1% υγρασία
Χαρτοβιομηχανία	<10 µm	95-97%		>90% λευκότητα, <35 mg αποξεστικότητα, <30 ml/100 g απορροφητικότητα ελαίου
Παραγωγή ασβεστοκαρβιδίου		>97%	<0,5%	<1,2% SiO ₂ , <0,5% (Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃), <0,004% P, S = ίχνη
Φαρμακευτική		>98,8%		<1% (Mg+αλκάλεια), <0,05% Fe, <0,002% H.M., <0,0005% F, <3 ppm As, <3 ppm Pb, <0,5 ppm Hg, <0,2% A.Y.
Παραγωγή υαλοπινάκων				
Ασβεσπικό	1-5 mm	>55	<0,8	<0,35% Al ₂ O ₃ , <0,08% Fe ₂ O ₃ , <0,05% SO ₃ , <0,6% A.Y., <0,1% C, <0,05% υγρασία
Δολομιτικό	1-5 mm	>30	>21,5	<0,40% Al ₂ O ₃ , <0,25% Fe ₂ O ₃ , <0,20% SO ₃ , <0,6% A.Y., <0,4% C, <0,05% υγρασία

Πίνακας 3.3: Απαιτήσεις για την χρήση προϊόντων ασβεστόλιθου.

Όπου : A.Y. = αδιάλυτο υπόλειμμα, H.M. = βαρέα μέταλλα, L.O.I. = απώλεια πύρωσης

3.4 ΧΡΗΣΕΙΣ ΠΛΗΡΩΤΙΚΩΝ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΥ

Τα παραπροϊόντα του ασβεστόλιθου και τα απορρίμματά του συναντώνται σε πολλές εφαρμογές, οι σημαντικότερες από τις οποίες είναι:

1. Χρήσεις ως πληρωτικά υλικά:

- Τσιμεντοβιομηχανία
- Παραγωγή πλαστικών
- Χαρτοβιομηχανία
- Μεταλλουργία
- Παραγωγή Χρωμάτων
- Βιομηχανία λιπασμάτων
- Παραγωγή κεραμικών
- Παραγωγή πυρίμαχων προϊόντων
- Βιομηχανία συγκολλητικών υλικών
- Παραγωγή χημικών προϊόντων
- Βιομηχανία ελαστικών
- Υαλουργία
- Παραγωγή βιτουμενιούχων συνδέσεων

2. Άλλες χρήσεις παραπροϊόντων:

- Παραγωγή υλικών αμμοβολής
- Κλάδος κατασκευής οδοστρωμάτων και δομικών υλικών

Στις πιο κάτω ενότητες αναπτύσσονται οι σπουδαιότερες χρήσεις των πληρωτικών υλικών από ασβεστόλιθο για την καλύτερη κατανόηση.

3.4.1 ΤΣΙΜΕΝΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

Συνδετικές ύλες ή κονίες ονομάζονται τα κονιοποιημένα υλικά, που όταν αναμιχθούν με νερό σχηματίζουν πολτό, ο οποίος παρουσιάζει συγκολλητικές

ιδιότητες, πήζει και σκληραίνει. Οι κονίες παράγονται σε βιομηχανική κλίμακα και υποδιαιρούνται σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με τον τρόπο που στερεοποιούνται:

- απλές ονομάζονται οι κονίες που στερεοποιούνται σε ατμοσφαιρικό αέρα και διαλύονται σε υγρό περιβάλλον, ακόμη και αν έχουν στερεοποιηθεί
- υδραυλικές ονομάζονται εκείνες οι κονίες που πήζουν και σκληραίνουν μέσα σε υγρό ή περιοδικώς υγραινόμενο περιβάλλον.

Η κατασκευή των κονιαμάτων είναι η επεξεργασία επιλεγμένων και προετοιμασμένων ορυκτών πρώτων υλών, ώστε να παραχθεί το συνθετικό, ορυκτό μίγμα που μπορεί να μετατραπεί σε σκόνη έχοντας τη συγκεκριμένη χημική σύσταση και φυσικές ιδιότητες του τσιμέντου. Η παρασκευή του τσιμέντου περιλαμβάνει ένα αριθμό συγκεκριμένων βημάτων, με σημαντικότερο το βήμα της πυροεπεξεργασίας, το οποίο επιφέρει τις απαραίτητες αλλαγές στις πρώτες ύλες και αποτελεί χημική διαδικασία.

Το αντικείμενο των βιομηχανιών τσιμέντου είναι η μετατροπή τεραστίων όγκων πρώτων υλών σε ελεγχόμενων προδιαγραφών τσιμέντο με σχετικά χαμηλό κόστος.

Το πρωταρχικό υλικό για την παρασκευή του τσιμέντου είναι ο ασβεστόλιθος CaCO_3 , που αποτελεί την πηγή του ασβεστίου CaO . Οι κύριοι τροφοδότες του CaCO_3 είναι οι ασβεστόλιθοι και τα μάρμαρα και σε μικρότερο βαθμό μάργες, κελύφη και αραγωνιτικές άμμοι. Οι δευτερεύουσες πρώτες ύλες χρειάζονται, ώστε να προσφέρουν την ισορροπία σε περιεκτικότητα σε Si και Al, όταν το περιεχόμενο CaO είναι υψηλότερο από όσο χρειάζεται. Το Si συνήθως προέρχεται από ιζήματα, άμμους, ιλύες, αργίλους, ψαμμίτες και το Al από πηλό, άργιλο και τα αντίστοιχα πετρώματα.

Επιπρόσθετα, σε αυτές τις πρώτες ύλες είναι απαραίτητη μια ποσότητα SO_3 για να προσφέρει τον απαιτούμενο έλεγχο του χρόνου που χρειάζονται για την παρασκευή του σκυροδέματος. Συνήθως χρησιμοποιείται φυσική γύψος ή μίγμα γύψου-ανυδρίτη. Τέλος, ανάλογα με το είδος του τσιμέντου που θα παρασκευαστεί, χρησιμοποιούνται και διάφορα προσθετικά όπως δολομίτης, μαγνησία, τέφρα, κ.ά.

Πίνακας 3.4.1.α: Τύποι πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται στην Παρασκευή του τσιμέντου τύπου Portland.

Τύποι πρώτων υλών			
Ασβεστιτικές		Αργιλικές	
Ασβεστόλιθος	Μάργα	Αργίλοι	Σχιστές άργιλοι
Κρητίδα	Μάρμαρο	Βωξίτες	Loess
Κελύφη οστράκων	Ωόλιθοι	Σκωρίες	Ιπτάμενη τέφρα
Κοκίνα	Αραγωνιτικές άμμοι	Γρανодиόριτες	Καολίνης
		Σταυρόλιθος	Διάσπορο
Πυριτικές		Σιδηρούχες	
Άμμοι	Χαλαζίτες	Κοιτάσματα σιδήρου	
Ιπτάμενες τέφρες	Loess	Σιδηροπυρίτες	Οξειδία Fe
Σχιστές άργιλοι	Σκωρίες	Ιπτάμενη τέφρα	Σκωρίες καπνοδόχων
Θειούχες			
Γύψος	Σιδηροπυρίτης		

Σε πολλές χώρες η παραγωγή τσιμέντου αντιπροσωπεύει τη δεύτερη μεγαλύτερη πηγή εκμετάλλευσης για τον ασβεστόλιθο και την ξεπερνάει μόνο η χρήση του ασβεστόλιθου ως αδρανές υλικό στις κατασκευές. Η παγκόσμια παραγωγή τσιμέντου τύπου Portland είναι της τάξης των 1420 εκατ. τόνων/χρόνο.

Η ποσότητα του ασβεστόλιθου ποικίλλει ανάλογα με το είδος του τσιμέντου που θα παρασκευαστεί και με το είδος των πρώτων υλών, αλλά υπολογίζεται περίπου σε 1 τόνο ασβεστόλιθου / 1 τόνο τσιμέντου. Έτσι, η παγκόσμια βιομηχανία τσιμέντου χρησιμοποιεί περίπου το 32% του εξορυσσόμενου ασβεστόλιθου (Παπαδημητρίου, 2011).

Η διαδικασία παρασκευής του τσιμέντου Portland είναι αρκετά ευέλικτη όσον αφορά τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται, ώστε να επιτευχθεί η απαιτούμενη χημική σύσταση. Η παρουσία του Si, Al και των οξειδίων του Fe σε ένα ασβεστούχο υλικό δεν είναι πρόβλημα, όταν ο κατασκευαστής απαιτεί κάποιο από αυτά τα υλικά. Το $MgCO_3$ είναι η κυριότερη ανεπιθύμητη πρόσμιξη, καθώς το MgO δεν πρέπει να ξεπερνά το 5%. Για αυτό το λόγο, ο δολομίτης και οι μαγνησιούχοι ασβεστόλιθοι είναι ακατάλληλοι για την κατασκευή τσιμέντου.

Τέλος πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στις μηχανικές ιδιότητες του ασβεστόλιθου, γιατί επηρεάζει κατά πολύ τις ιδιότητες του σκυροδέματος.

Πίνακας 3.4.1.β: Τυπική χημική ανάλυση (κ.β. %) ασβεστόλιθου για την παραγωγή τσιμέντου

Συστατικά	Ανάλυση
CaO	44,4
MgO	≤ 5
SiO ₂	14,3
Al ₂ O ₃	3
Fe ₂ O ₃	1,1
F	≤ 0,1
Αδιάλυτα σε οξέα	≤ 1,5
Απώλεια πύρωσης	35,9

3.4.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ

Τα πλαστικά αποτελούν ένα από τους βασικούς καταναλωτές των μη μεταλλικών ορυκτών παγκοσμίως. Ο ρόλος των πληρωτικών είναι η μείωση του κόστους αλλά και η βελτίωση κάποιων ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος. Είναι υλικά που έχουν ως βάση τις φυσικές ή συνθετικές υψηλομοριακές ενώσεις (πολυμερή) και είναι ικανά υπό την επίδραση της θέρμανσης ή της πίεσης να διαμορφώνονται και να διατηρούν σταθερά το σχήμα της διαμόρφωσής τους.

Στα πλαστικά υλικά περιλαμβάνονται μια πολύ μεγάλη ομάδα προϊόντων, τα οποία καλύπτουν ένα ευρύτατο φάσμα εφαρμογών.

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των πλαστικών προϊόντων είναι οι ακόλουθες:

1. Η συνδετική ουσία: Είναι η υψηλομοριακή ένωση. Χρησιμοποιούνται διάφορες πολυμερείς οργανικές ενώσεις.

2. Βελτιωτικά πληρωτικά υλικά: Χρησιμοποιούνται για να βελτιώνουν τις μηχανικές ιδιότητες των πλαστικών, κυρίως λόγω του σχήματος των κόκκων (ινώδης μορφή, φυλλοειδής, κ.ά.) Τέτοια πληρωτικά είναι ο αμίαντος, η μίκα και ο βολλαστονίτης.
3. Filler πληρωτικά υλικά: Χρησιμοποιούνται σε αρκετές περιπτώσεις πλαστικών, με κύριο σκοπό τη μείωση του κόστους του τελικού προϊόντος. Τέτοια πληρωτικά είναι τα ανθρακικά, ο τάλκης, ο βαρύτης, οι αστρίοι, ο καολίνης, ο μαρμαρυγίας, ο περλίτης, ο νεφελίνης, ο συκνίτης, τα πυριτικά κ.ά.
4. Παράγοντες βελτίωσης της πλαστικότητας: οι οποίοι αυξάνουν την πλαστικότητα και την ελαστικότητα.
5. Χρωστικές, σταθεροποιητές, λιπαντικά και άλλες δευτερεύουσες ουσίες.

Τα πλαστικά, ανάλογα με τη συμπεριφορά τους μετά τη διαμόρφωση στο τελικό σχήμα, διακρίνονται σε δυο κατηγορίες:

- Τα θερμοπλαστικά, τα οποία μετά τη διαμόρφωσή τους στο τελικό σχήμα, όταν υποστούν επίδραση της θερμότητας μαλακώνουν και μπορούν να αναδιαμορφωθούν.
- Τα θερμοσκληρυνόμενα, που διαμορφώνονται μόνιμα και δε μαλακώνουν με τη θερμότητα.

Τα πληρωτικά προστίθενται και στα δυο είδη. Το ποσοστό συμμετοχής τους είναι μεγαλύτερο στην περίπτωση των θερμοσκληρυνόμενων. Θεωρητικά, για το ανθρακικό ασβέστιο και για 100 μέρη πολυμερούς, μπορούν να χρησιμοποιηθούν 10 - 50 μέρη ανθρακικού ασβεστίου στα θερμοπλαστικά και 20 - 80 μέρη στα θερμοσκληρυνόμενα.

Οι πιο ενδιαφέρουσες ιδιότητες των πληρωτικών στα πλαστικά είναι:

- Το σχήμα και το μέγεθος του κόκκου
- Η λευκότητα
- Δείκτης διάθλασης

- Ειδικό βάρος. Προτιμούνται τα πληρωτικά με μικρότερο ειδικό βάρος, ώστε να μειώνεται η συνολική μάζα του τελικού προϊόντος.
- Απορρόφηση πολυμερούς. Η απορρόφηση πολυμερούς από το πληρωτικό προκαλεί αύξηση του ιξώδους, γεγονός που άλλοτε είναι θετικό και άλλοτε αρνητικό, ανάλογα με τις συγκεκριμένες συνθήκες της εφαρμογής.
- Υγρασία: Το πληρωτικό πρέπει να είναι ξηρό.
- Διασπορά: Η καλή διασπορά του πληρωτικού στη μάζα του υλικού, όπου προστίθεται, είναι απαραίτητη. Υλικά που τείνουν να συσσωματώνονται βελτιώνονται με ειδική επιφανειακή κατεργασία.

Εκτός του δείκτη διάθλασης και του ειδικού βάρους, υπάρχει μια μεγάλη διαφοροποίηση των ποικίλων ανθρακικών πληρωτικών, ως προς τις άλλες ιδιότητες. Το γεγονός αυτό οδηγεί διεθνώς σε μια μεγάλη ποικιλία προϊόντων και σε μια εξαιρετικά ανταγωνιστική αγορά. Έτσι η εισαγωγή ενός νέου ανθρακικού πληρωτικού στα πλαστικά αποτελεί μια σύνθετη διαδικασία, η οποία μεταξύ των άλλων προϋποθέτει τη συγκριτική μελέτη της επίδρασης του στο τελικό προϊόν. Στην Ελλάδα, παρά το γεγονός ότι υπάρχει μια πολύ μεγάλη ποικιλία λευκών ανθρακικών ορυκτών, έχει καθυστερήσει σημαντικά η συστηματική ερευνητική προσπάθεια για τη μελέτη των δυνατοτήτων αξιοποίησής τους στα πλαστικά. Η προσθήκη πληρωτικών στα πλαστικά επηρεάζει τα φυσικά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος όπως εξηγώ πιο κάτω:

- Το μέτρο ελαστικότητας. Μειώνεται με την προσθήκη πληρωτικών.
- Η ικανότητα επιμήκυνσης. Ελαττώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας των πληρωτικών.
- Η αντοχή στην κρούση. Αυξάνεται με την προσθήκη των ενισχυτικών πληρωτικών και των σκληρών πυριτικών.
- Η αντοχή στην κάμψη. Μειώνεται με τη χρήση πληρωτικών. Αυξάνεται με τα ενισχυτικά πληρωτικά.
- Η αντοχή σε θλίψη. Τη μειώνουν τα ανθρακικά, ο τάλκης και ο βαρύτης.
- Η αντοχή σε απόξεση. Αυξάνεται με την προσθήκη πυριτικών.

- Ηλεκτρικές ιδιότητες. Βελτιώνονται με τα πυριτικά, τη μίκα, το νεφελίνη και το συηνίτη.
- Αντοχή σε διάβρωση. Βελτιώνεται με τη χρήση πυριτικών.

Τα ανθρακικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μαζικά πληρωτικά στα πλαστικά, δηλαδή να έχουν ευρεία χρήση και να συμμετέχουν σε μεγάλη περιεκτικότητα στην τελική σύσταση. μπορεί να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές και μαλακού και σκληρού PVC. Η χρήση τους στο σκληρό PVC έχει ως στόχο κυρίως την βελτίωση των χαρακτηριστικών επεξεργασίας ή και των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος και λιγότερο τη μείωση του κόστους. Αυτό συνήθως επιτυγχάνεται με χρήση σχετικά μικρής αναλογίας επιφανειακά επεξεργασμένου πληρωτικού υλικού, ειδικής κοκκομετρίας. Αντίθετα το μαλακό ή πλαστικοποιημένο PVC, που προέρχεται από ανάμιξη ρητίνης PVC με συνήθως υγρά πρόσθετα, τους πλαστικοποιητές σε αναλογίες άνω των 25 phr (μέρη βάρους ανά 100 μέρη βάρους ρητίνης), αποτελεί ένα από τα προνομιακά πεδία χρήσης των ανθρακικών πληρωτικών. Σε ορισμένες μάλιστα εφαρμογές, ανθρακικά πληρωτικά μπορεί να χρησιμοποιηθούν και σε αναλογίες αναλογίες άνω των 100 phr.

Η χρήση τους στην παραγωγή πλαστικών έχει πολλά πλεονεκτήματα. Τα σημαντικότερα είναι το χαμηλό κόστος, η εύκολη διασπορά, η χαμηλή απορροφητικότητα, η σχετικά μικρή σκληρότητα. Σε πολύ μικρές κοκκομετρίες προσδίδουν σημαντική λάμψη στο τελικό προϊόν και βοηθούν στη μείωση του φαινομένου λεύκανσης στο λύγισμα. Επιπλέον βελτιώνουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες, τη συμπεριφορά στις υψηλές θερμοκρασίες, την αντοχή στις ατμοσφαιρικές πιέσεις, κ.ά.. Σε παγκόσμια κλίμακα χρησιμοποιούνται σε πάρα πολλές εφαρμογές.

Ορισμένες από αυτές είναι τα πλαστικά μέρη αυτοκινήτων, φωνογραφικοί δίσκοι, θαλάσσια σκάφη, πλακίδια δαπέδου, στεγανοποιητικές μεμβράνες, πλαστικοί σωλήνες, μονωτικά ηλεκτρικών καλωδίων κλπ.

3.4.3 ΧΑΡΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

Τα τελευταία 50 χρόνια έχει αυξηθεί σημαντικά η χρησιμοποίηση βιομηχανικών ορυκτών στη χαρτοποιία, με στόχο τη μείωση του κόστους παραγωγής του χαρτιού. Ο κλάδος της χαρτοβιομηχανίας είναι ένας από τους μεγαλύτερους πελάτες των πληρωτικών υλικών. Η παραγωγή μεγάλου αριθμού κατηγοριών χαρτιού με ποικίλα χαρακτηριστικά και ιδιότητες, απαιτεί την προσθήκη διαφόρων πρόσθετων ουσιών στη χαρτομάζα. Στα μέσα της δεκαετίας του 1990 στην Ευρώπη η περιεκτικότητα των ανόργανων πρόσθετων στο χαρτί έφτανε το 30%. Αρκετά είδη χαρτιού και χαρτονιού που χρησιμοποιούνται στις εκτυπώσεις περιέχουν ανόργανα πρόσθετα σε ποσοστό έως και 40% κ.β., ενώ το δημοσιογραφικό χαρτί μπορεί να περιέχει έως και 8%. Το βασικό συστατικό του χαρτιού είναι η κυτταρίνη. Χαρτί από κυτταρίνη, χωρίς κανένα πρόσθετο έχει μεγάλη απορροφητικότητα και ελάχιστη αντοχή στις καταπονήσεις (στυπόχαρτο, διηθητικό χαρτί, χαρτοβάμβακας κ.ά.). Χαρτί που περιέχει πληρωτικά και επικαλυπτικά υλικά, παρουσιάζει αντοχή στις καταπονήσεις ώστε να έχει αδιαφάνεια και να μπορεί να εκτυπωθεί και στις δύο επιφάνειες. Το πληρωτικό χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με συνδετικά υλικά, όπως είναι ο φελλός, για να γεμίσουν τα κενά που σχηματίζουν οι ίνες της κυτταρίνης. Μπορούν ακόμα να εφαρμοστούν στην παρασκευή επικαλυπτικών ουσιών, για την παραγωγή επικαλυμμένου χαρτιού. Περιέχονται στο κοινό χαρτί σε ποσοστό 8 - 20%, περιεκτικότητα που μπορεί να φτάσει και το 4 - 30%. Ιδιαίτερη σημασία, για τον κλάδο αυτό, έχουν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά των υλικών:

- Υψηλός δείκτης διάθλασης
- Χαμηλή σκληρότητα
- Χημική αδράνεια
- Ικανοποιητική απορροφητικότητα μελανιού
- Χαρακτηριστικά ροής που επιτρέπουν την ομαλή εφαρμογή τους



Εικόνα 3.4.3: Παραγωγή χαρτιού με χρήση πληρωτικών υλικών

Η προσθήκη των πληρωτικών προσδίδει στο χαρτί ορισμένα απαιτούμενα χαρακτηριστικά, όπως απαλότητα, απορροφητικότητα μελανιού, καλές οπτικές ιδιότητες κα. Παράλληλα βοηθάει στη διαδικασία επεξεργασίας του. Συγκεκριμένα επιτρέπει την ταχεία ξήρανση του χαρτιού και τη λειτουργία των μηχανών σε μεγάλες ταχύτητες.

Τα πληρωτικά υλικά (fillers) είναι αδρανή υλικά, συνήθως λευκές αδιάλυτες χρωστικές ουσίες, που προστίθενται στη χαρτομάζα για να πληρώσουν τα διάκενα μεταξύ των ινών της κυτταρίνης. Το μέγεθος των σωματιδίων τους είναι πολύ μικρό σε σύγκριση με το μήκος και τη διάμετρο των ινών και προσροφούνται πάνω στην επιφάνεια των ινών. Βελτιώνουν τις οπτικές ιδιότητες του χαρτιού, αυξάνοντας το βαθμό ανάκλασης και την αδιαφάνεια.

Αυξάνουν την πυκνότητα του χαρτιού, ενισχύουν τη διαστασιακή σταθερότητά του, βελτιώνουν την ομαλότητα, την εμφάνιση και τη συμπεριφορά κατά την εκτύπωση. Το ανώτατο όριο προσθήκης τους καθορίζεται από τις επιθυμητές ιδιότητες του χαρτιού, καθώς τα υλικά αυτά δεν σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου

με τις ίνες, αλλά αντίθετα τους παρεμποδίζουν με την παρεμβολή τους μεταξύ των ινών, με αποτέλεσμα να μειώνονται οι μηχανικές αντοχές. Όταν το ποσοστό προσθήκης τους είναι πολύ υψηλό, δεν μπορούν να ενσωματωθούν ικανοποιητικά στο χαρτί και αποξέονται εύκολα (dusting). Οι λευκές αδιάλυτες χρωστικές (ΛΑΧ, pigments) που χρησιμοποιούνται στη χαρτοποιία είναι φυσικά ή συνθετικά ανόργανα υλικά και σπανιότερα συνθετικά οργανικά πολυμερή. Χρησιμοποιούνται σε ξηρή μορφή ή ως αιώρημα.

Το πληρωτικό με τη μεγαλύτερη κατανάλωση σε αυτό τον κλάδο είναι ο καολίνης. Κατέχει το 80% της συνολικής κατανάλωσης πληρωτικών. Τα ανθρακικά είναι τα δεύτερα σε ζήτηση πληρωτικά. Η χρήση τους αυξήθηκε σημαντικά τα τελευταία χρόνια, μετά την ανάπτυξη της αλκαλικής μεθόδου για την παραγωγή του χαρτιού. Η αλκαλική μέθοδος κερδίζει όλο και περισσότερο, σε βάρος της όξινης, της οποίας υπερτερεί, καθώς απαιτεί φθηνότερα υλικά.

3.4.4 ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ

Η σημαντικότερη χρήση των ανθρακικών στη μεταλλουργία είναι ως συλλίπασμα και ρυθμιστικό της σκωρίας στη μεταλλουργία σιδήρου και χάλυβα.

Ωμός δολομίτης χρησιμοποιείται συχνά ως συλλίπασμα σε υψικάμνο παραγωγής χάλυβα από μετάλλευμα όπου μπορεί να αποτελέσει το 10% περίπου της συνολικής ποσότητας του ασβεστόλιθου τροφοδοσίας.

Σε ελαφρά φρυγμένη κατάσταση (1000°C) αποτελεί το 25% της συνολικής ποσότητας άσβεστου που τροφοδοτεί τους κλιβάνους LD. Στην περίπτωση αυτή ο πυρωμένος δολομίτης δρα σαν ρυθμιστικό της σκωρίας αυξάνοντας την ρευστότητά της, βοηθώντας στη μείωση της κατανάλωσης φθορίτη και βελτιώνοντας το χρόνο ζωής της επένδυσης. Μεγάλες ποσότητες κονιοποιημένων ανθρακικών πετρωμάτων χρησιμοποιούνται από τις μεταλλευτικές εταιρίες, ως ευτηκτικά (fluxes). Εκτεταμένη είναι η χρήση των ανθρακικών πετρωμάτων στην ανάκτηση σειράς μετάλλων, όπως μεταλλεύματα χαλκού, χρυσού, αργύρου, ουρανίου, υδραργύρου, ψευδαργύρου, νικελίου κ.ά.

Επίσης, διαδομένη είναι η χρήση ασβεστόλιθου στην παραγωγή αλουμίνας πλούσιας σε SiO_2 . Οι κύριες προϋποθέσεις για τη χρήση των ανθρακικών πετρωμάτων στη μεταλλουργία με βάση τη χημική τους σύσταση (% κ.β.) και τις τιμές της λευκότητάς τους είναι (Διπλωματική εργασία Α. Παπαδημητρίου, 2011):

- Μεταλλουργία (κλίβανος τήξης κοιτασμάτων):

Για ασβεστόλιθους: $\text{CaO} > 53,40\%$, $\text{MgO} < 1,50\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,20\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,30\%$, $\text{SiO}_2 < 0,70\%$, $\text{K}_2\text{O} < 0,10\%$, $\text{Na}_2\text{O} < 0,02\%$, $\text{Mn} < 0,01\%$, $\text{P} < 0,01\%$.

Για δολομίτες: $\text{CaO} > 30,60\%$, $\text{MgO} > 20,10\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,20\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,30\%$, $\text{SiO}_2 < 2,60\%$, $\text{K}_2\text{O} < 0,10\%$, $\text{Na}_2\text{O} < 0,02\%$, $\text{Mn} < 0,01\%$, $\text{P} < 0,01\%$.

- Ανάκτηση μετάλλων (εγκαταστάσεις συμπύκνωσης):

Για ασβεστόλιθους: $\text{CaO} > 52,50\%$, $\text{MgO} < 1,70\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,30\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,20\%$, $\text{SiO}_2 < 1,8\%$, $\text{K}_2\text{O} < 0,1\%$, $\text{Na}_2\text{O} < 0,02\%$, $\text{Mn} < 0,02\%$, $\text{P} < 0,01\%$.

Για δολομίτες: $\text{CaO} > 29,40\%$, $\text{MgO} > 19,10\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,30\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,30\%$, $\text{SiO}_2 < 6,8\%$, $\text{K}_2\text{O} < 0,1\%$, $\text{Na}_2\text{O} < 0,02\%$, $\text{Mn} < 0,03\%$, $\text{P} < 0,01\%$.

Το περιβαλλοντικό όφελος είναι η μείωση διασποράς του θείου και άλλων βαρέων τοξικών μετάλλων, αλλά και ραδιονουκλιδίων στο περιβάλλον. Οι απαιτήσεις της μεταλλουργίας από τα ανθρακικά είναι χαμηλή περιεκτικότητα σε ακαθαρσίες και κυρίως σε πυριτικό, αλουμίνα, θείο και φωσφόρο.

Ειδικότερα ο δολομίτης εφαρμόζεται και για την παραγωγή:

1. Μαγνησίας.
2. Μεταλλικού μαγνησίου.

Τα τελευταία χρόνια, εξαιτίας της αυξανόμενης ζήτησης της πυρίμαχης μαγνησίας, με τον τύπο MgO , παρά την ύπαρξη κοιτασμάτων λευκόλιθου που αποτελεί τη φυσική πρώτη ύλη για την παραγωγή της, αναπτύχθηκαν τεχνολογικές μέθοδοι παραγωγής μαγνησίας από το θαλάσσιο νερό.

Η μέθοδος στηρίζεται στην αντίδραση του θαλασσίου νερού και άσβεστου ή πυρωμένου δολομίτη. Η απόδοση είναι σχεδόν διπλάσια με τη χρήση πυρωμένου δολομίτη.

Οι απαιτήσεις για το δολομίτη που χρησιμοποιείται σε αυτή την εφαρμογή είναι κυρίως η καθαρότητα του και ιδιαίτερα η ελάχιστη περιεκτικότητα του σε οξείδιο του σιδήρου, αργιλίου και πυριτικά ορυκτά (Διπλωματική εργασία Α. Παπαδημητρίου, 2011).

Για την παραγωγή μεταλλικού μαγνησίου υπάρχουν δύο βασικές μέθοδοι οι οποίες χρησιμοποιούν το δολομίτη. Αυτές είναι:

1. Η πυριτιοθερμική μέθοδος, κατά την οποία ο δολομίτης ανάγεται σε σιδηροπυρίτιο.
2. Η ηλεκτρολυτική μέθοδος με ηλεκτρολύτη το χλωριούχο μαγνήσιο.



Εικόνα 3.4.4: Τα πληρωτικά στην μεταλλουργία χάλυβα.

3.4.5 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ

Το χρώμα μπορεί να οριστεί σαν το προϊόν που περιέχει χημικές ενώσεις (πιγμέντα), οι οποίες όταν επικαλύψουν μια επιφάνεια δημιουργούν μια αδιαφανή μεμβράνη που έχει προστατευτικές, αισθητικές ή ειδικές ιδιότητες. Τα χρώματα αποτελούνται κυρίως από μια διασπορά ενός λεπτόκοκκου στερεού (πιγμέντο)

σε ένα διάλυμα συνδετικού μέσου (binder). Το συνδετικό μέσο είναι συνήθως οργανικό και προσδίδει στο χρώμα τις βασικές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Ιδιότητες που διαφοροποιούνται ανάλογα με τη φύση και την αναλογία των περιεχομένων πιγμένων.

Τα χρώματα διακρίνονται σε χρώματα διαλύτη και υδατικά χρώματα ανάλογα στο μέσο το οποίο το σύστημα πιγμένου - συνδετικού βρίσκεται διαλυμένο. Στα χρώματα διαλύτη το σύστημα βρίσκεται διαλυμένο σε ένα πτητικό συστατικό (διαλύτη). Ο διαλύτης ρυθμίζει το ιξώδες του χρώματος και διευκολύνει την παρασκευή και τη χρήση του. Μετά την επικάλυψη της επιφάνειας, ο διαλύτης εξατμίζεται και δεν παίζει ρόλο στις ιδιότητες της επίστρωσης.

Στα υδατικά χρώματα το συνδετικό μέσο είναι γαλακτοποιημένο στο νερό. Τα πιγμένα και το συνδετικό μέσο βρίσκονται σε διασπειρόμενη φάση, με συνεχή φάση το νερό. Το μεγαλύτερο ποσοστό των παραγόμενων υδατικών χρωμάτων είναι τα χρώματα υδατικής διασποράς ή πλαστικά χρώματα. Η σύγχρονη τάση στην παραγωγή χρωμάτων είναι τα υδατικά χρώματα, γιατί είναι πιο φιλικά προς το περιβάλλον και δεν εγκυμονούν κινδύνους πυρκαγιάς.

Ένα απλό χρώμα σπάνια διαθέτει τις αναγκαίες τελικές ιδιότητες, γεγονός που κάνει απαραίτητο το σχεδιασμό ενός συστήματος που αποτελείται από πολλά στρώματα χρωμάτων. Σε αυτή τη βάση, τα χρώματα διαιρούνται σε τρεις κατηγορίες:

- Το αστάρι. Αποτελεί το πρώτο στρώμα ενός συστήματος. Παρέχει κυρίως την απαραίτητη πρόσφυση και προστασία στο υπόστρωμα. Συχνά απαιτεί τη χρήση ενός ορισμένου πιγμένου ανάλογα με ης συνθήκες εφαρμογής του, γεγονός που υπαγορεύει περιορισμούς στο χρώμα και στη λάμψη του προϊόντος και σε άλλες ιδιότητες
- Το τελικό στρώμα ή φινίρισμα. Είναι το τελευταίο στρώμα, η εξωτερική επιφάνεια της βαφής. Η χρήση του αποσκοπεί στην επιδιόρθωση των ατελειών που εμφανίζουν τα προηγούμενα στρώματα, προστατεύοντας το σύστημα και προσφέροντας τον απαιτούμενο χρωματισμό και λάμψη. Η

επιλογή των πιγμένων γίνεται με βάση το χρώμα και τη σταθερότητα στις συνθήκες που θα χρησιμοποιηθεί το προϊόν.

- Τα ενδιάμεσα στρώματα. Στις περισσότερες περιπτώσεις ο συνδυασμός ασταριού και φινιρίσματος δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Μερικές φορές η απαίτηση για ομοιομορφία σε χρώμα και σε λεία επιφάνεια της στρώσης απαιτούν τη χρήση ενδιάμεσων στρωμάτων. Τα στρώματα αυτά περιέχουν, συνήθως, υψηλό ποσοστό στερεών.

Μια διαφορετική κατάταξη των χρωμάτων μπορεί να γίνει με βάση τη σύνθεση τους ή το πεδίο εφαρμογής τους. Αναλύοντας τα επιμέρους συστατικά που αποτελούν ένα χρώμα, τα πηγμένα είναι εκείνα που προσδίδουν το χρώμα και συνεισφέρουν στην προστασία της επιφάνειας που επικαλύπτεται, ανάλογα με το είδος του χρώματος. Τα πηγμένα μπορεί να είναι ορυκτά και συνθετικές ανόργανες ή οργανικές ενώσεις.

Τα πηγμένα είναι λευκά και έγχρωμα. Από τα έγχρωμα, τα πιο σημαντικά είναι τα οξειδία του σιδήρου και συγκεκριμένα ο αιματίτης (κόκκινο), μαγνητίτης (μαύρο) και φαιόλιθος (κίτρινο). Το ευρύτερα διαδεδομένο λευκό πηγμένο είναι το οξειδίο του τιτανίου, υλικό που χρησιμεύει για να δίνει στο χρώμα αδιαφάνεια, καλυπτότητα και λευκότητα. Ο λόγος της επικράτησης του οξειδίου του τιτανίου είναι ο υψηλός δείκτης διάχυσης του φωτός που διαθέτει. Έχει την τιμή 2,7, ενώ το συνδετικό μέσο και το πληρωτικό έχουν τιμή 1,5. Όσο υπάρχει μεγαλύτερη διαφορά, τόσο μεγαλύτερη είναι και η αδιαφάνεια που προκύπτει.



Εικόνα 3.4.5: Παραγωγή χρωμάτων και ο ρόλος των πληρωτικών υλικών.

3.4.6 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΛΙΠΑΣΜΑΤΩΝ

Τα φυτά λαμβάνουν τα θρεπτικά συστατικά που χρειάζονται για την ανάπτυξή τους από τον αέρα και το έδαφος. Ο αέρας παρέχει το απαραίτητο CO_2 και το έδαφος προσφέρει τα ανόργανα ή ορυκτά θρεπτικά συστατικά που χρειάζονται. Στις περισσότερες αγροτικές περιοχές, τα περισσότερα από αυτά τα θρεπτικά συστατικά προσφέρονται σε μη επαρκείς ποσότητες από το έδαφος και γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται τα λιπάσματα.

Το ασβέστιο είναι μεγάλης σημασίας, όχι μόνο ως θρεπτικό συστατικό των φυτών, αλλά και εξαιτίας της ιδιότητάς του να δημιουργεί τις επιθυμητές φυσικές και βιολογικές συνθήκες για την ανάπτυξη στο έδαφος. Το ασβέστιο απορροφάται από τα φυτά ως Ca^{2+} και αποθηκεύεται στους παλιότερους ιστούς των φυτών.

Άλλη ιδιότητα που έχει είναι να ανάγει τα νιτρικά συστατικά κατά το σχηματισμό των πρωτεϊνών του φυτού. Τέλος, δημιουργεί το επιθυμητό pH στο έδαφος για την καλύτερη ανάπτυξη των φυτών και επηρεάζει θετικά την προσφορά φωσφόρου, ενώ περιορίζει τη διαθεσιμότητα των χαλκού, σιδήρου, μαγγανίου και ψευδαργύρου. Το μαγνήσιο απορροφάται από τα φυτά ως Mg^{+} και αποτελεί

σημαντικό συστατικό του μορίου της χλωροφύλλης. Συνήθως, η ποσότητα του μαγνησίου που απαιτείται είναι το 1/10 σε σχέση με αυτή του ασβεστίου.

Στη βιομηχανία λιπασμάτων σπάνια χρησιμοποιείται υψηλού ασβεστίου ασβεστόλιθος, γιατί αν και περισσότερο δραστικός σε σχέση με το δολομίτη, υπάρχει κίνδυνος να απελευθερωθεί αμμωνία από το λίπασμα. Επίσης, η υπερβολική ποσότητα ασβεστίου τείνει να μειώνει την προσφορά του φωσφόρου στο λίπασμα.

Επιπρόσθετα, υπάρχουν αγροτικές περιοχές που έχουν μειωμένες ποσότητες μαγνησίου, οπότε ο δολομίτης βοηθά στο να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα. Ο δολομίτης χρησιμοποιείται ως πληρωτικό ή αραιωτικό υλικό, συνεισφέρει Ca και Mg στα φυτά και εξουδετερώνει στα λιπάσματα τις νιτρικές ενώσεις που τείνουν να σχηματίσουν όξινο περιβάλλον (Διπλωματική εργασία Α. Παπαδημητρίου).

3.4.7 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ

Η κεραμική βιομηχανία είναι ένας κλάδος της παραγωγικής δραστηριότητας με μεγάλο εύρος εφαρμογών. Η άργιλος είναι η συνηθέστερη πρώτη ύλη της, λόγω της πλαστικότητας και της βαθμιαίας τήξης της. Χρησιμοποιούνται, ακόμα, άστριοι, που βοηθούν στο σχηματισμό της υαλώδους φάσης και χαλαζίας.

Τα ανθρακικά πληρωτικά και κυρίως ο δολομίτης, βρίσκουν σημαντική εφαρμογή στην κεραμική και είναι από τα παραδοσιακά πληρωτικά του κλάδου. Αποτελούν τα συστατικά στοιχεία που προσδίδουν αδιαφάνεια στα κεραμικά προϊόντα. Οι σημαντικότερες εφαρμογές τους είναι στην παραγωγή του μπισκότου των πλακιδίων, των σμάλτων των ειδών υγιεινής, των ειδών φαγιάνς κ.λπ.

Οι απαιτήσεις που χρησιμοποιούνται σχετικά με την ποιότητα των ανθρακικών πληρωτικών στην κεραμική είναι οι ακόλουθες:

- Χαμηλή περιεκτικότητα σε οξείδια του σιδήρου
- Απουσία θειικών αλάτων
- Κοκκομετρία – 4,00mm

Εκτός από τα ανθρακικά, ο τάλκης, ο βολλαστονίτης, ο καολίνης και ο φθορίτης είναι τα πληρωτικά που βρίσκουν σημαντική εφαρμογή στον κλάδο των κεραμικών. Η τελική επιλογή των χρησιμοποιούμενων υλικών εξαρτάται από το τελικό προϊόν και τις απαιτήσεις των συνθηκών χρήσης του.

Ο δολομίτης είναι πρώτη ύλη για παραγωγή πυρίμαχων. Χρησιμοποιείται ευρέως στη χαλυβουργία καθώς ο ασβεστόλιθος παρουσιάζει μεγάλα προβλήματα ενυδάτωσης. Για τη χρήση του ο δολομίτης υποβάλλεται πρώτα σε ισχυρή πύρωση, σε θερμοκρασία 1700 - 1800 °C, οπότε παράγεται ένα αδρανές υλικό με πυκνότητα 3,00 - 3,20gr/cm³, γνωστό ως "dead burned" δολομίτης ή δίπυρος δολομίτης.

Τα δολομιτικά πυρίμαχα είναι φθηνότερα από τα ευρύτατα χρησιμοποιούμενα μαγνησιούχα, αλλά παρουσιάζουν δύο σημαντικά μειονεκτήματα (Α.Παπαδημητρίου, 2011):

1. Έχουν την τάση να αποσυντίθενται, λόγω ενυδάτωσης της ελεύθερης άσβεστου από την υγρασία της ατμόσφαιρας.
2. Το πυριτικό διασβέστιο μετατρέπεται από τη β – μορφή που σχηματίζεται κατά τη θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες, στη γ – μορφή κατά την ψύξη, με αύξηση του όγκου κατά 10%. Αυτός ο μετασχηματισμός προκαλεί αποσάθρωση του πυρότουβλου.

Για να αντιμετωπισθούν τα παραπάνω μειονεκτήματα, τα δολομιτικά πυρίμαχα υφίστανται τη λεγόμενη σταθεροποίηση, η οποία μπορεί να είναι:

- Κάλυψη του δίπυρου δολομίτη με μια ουσία, π.χ. πίσσα, για να ελαττωθεί ο βαθμός ενυδάτωσης.
- Μετατροπή της ελεύθερης άσβεστου σε πυριτική ή φερριτική ένωση.
- Προσθήκη βορικού οξέως, φωσφορίτη ή άλλων σταθεροποιητών.

Τα δολομιτικά πυρότουβλα υποφέρουν επίσης από μια τάση προς κονιοποίηση που προκαλείται από ακαθαρσίες στο δολομίτη. Για το λόγο αυτό ακαθαρσίες όπως το διοξείδιο του πυριτίου ελαχιστοποιούνται με εκλεκτική εξόρυξη της καλύτερης ποιότητας του πετρώματος.

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι προδιαγραφές ποιότητας του δολομίτη που προορίζεται για πυρίμαχα υλικά:

Πίνακας 3.4.7: Απαιτήσεις πληρωτικών στην κεραμική

CaO	30-33%	Al ₂ O ₃	<0,7%
MgO	18-22%	Fe ₂ O ₃	<0,9%
SiO ₂	0,25-2,5%	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	<0,16%
Απώλεια πύρωσης		45-48%	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΚΥΠΡΟΥ

Η Κύπρος είναι από τις λίγες χώρες στο κόσμο όπου η γεωλογία υπήρξε πρωταρχικός παράγοντας στη διαμόρφωση του φυσικού της περιβάλλοντος. Η γεωλογία ήταν ένας καθοριστικός παράγοντας στην ιστορική, πολιτιστική και κοινωνικοοικονομική εξέλιξη του νησιού τόσο κατά την αρχαιότητα όσο και κατά τους νεότερους χρόνους. Η γένεση και μετεξέλιξη του νησιού είναι αποτέλεσμα μιας σειράς μοναδικών και πολύπλοκων γεωλογικών διεργασιών.

Η γένεση της άρχισε με την καταβύθιση της αφρικανικής πλάκας κάτω από την πλάκα της Ευρασίας και τη δημιουργία του οφιολιθικού συμπλέγματος του Τροόδους (Ανώτερο Κρητιδικό, 90 εκ. χρόνια), συνεχίστηκε με την αποκόλληση και αριστερόστροφη περιστροφή του κατά 90° και την προσκόλληση σ' αυτό παλαιότερων πετρωμάτων ηλικίας 230 μέχρι 75 εκ. χρόνων στη νότια και δυτική περιφέρεια του (Ζώνη Μαμωνιών). Στην εξέλιξη ακολούθησε σχετική τεκτονική ηρεμία, που επικράτησε στην περίοδο από 75 μέχρι 10 εκατομμύρια χρόνια πριν και χαρακτηρίστηκε από την απόθεση θαλάσσιων ασβεστολιθικών ιζημάτων και τη βαθμιαία μείωση του βάθους των θαλασσών (Σχηματισμοί Λευκάρων και Πάχνας). Η προσκόλληση της οροσειράς του Πενταδακτύλου στη βόρεια πλευρά της Ζώνης του Τροόδους και η ανύψωση της Κύπρου στη σημερινή της σχεδόν μορφή ξεκίνησε το Μειόκαινο και αποτέλεσε το προτελευταίο τεκτονικό επεισόδιο. Στο τέλος του Μειόκαινου (6 εκ. χρόνια), στο βορειότερο τμήμα της περιοχής που θα αποτελούσε την Κύπρο, μια σειρά από αλλόχθονους ασβεστόλιθους (Ζώνη Πενταδακτύλου) επωθήθηκε νότια πάνω στις παρυφές της Ζώνης του Τροόδους, πτυχώνοντας και εκτοπίζοντας όλα τα νεότερα ιζήματα που συνάντησε στην πορεία της. Ανατολικά της Κύπρου, η Τηθύς θάλασσα έκλεισε και η Μεσόγειος απέκτησε σχεδόν το σημερινό της σχήμα.

Το οφιολιθικό σύμπλεγμα του Τροόδους έχει έκταση 3000 km², και αποτελεί το βασικότερο γεωλογικό στοιχείο του νησιού. Δημιουργήθηκε την Άνω Κρητιδική

περίοδο (67 εκ. χρόνια) στο βυθό της Τηθύος θάλασσας. Μετά την δημιουργία της η οροσειρά του Τροόδους αναδύθηκε σχηματίζοντας το σημερινό νησί, μέσα από πολύπλοκες τεκτονικές διεργασίες που καθορίζονταν από τη σύγκλιση των λιθοσφαιρικών πλακών της Ευρασιατικής στο βορρά και της Αφρικανικής στο νότο.

Οι γεωλογικές συγκυρίες συνέτειναν στο να διατηρηθεί σχεδόν ανέπαφη ολόκληρη η στρωματογραφία του οφιολιθικού συμπλέγματος, που είναι ακριβώς η ίδια με εκείνη του φλοιού των σημερινών ωκεανών. Από τα κατώτερα προς τα ανώτερα στρώματα αποτελείται από χαρτζβουργίτη, ο οποίος αντιπροσωπεύει μέρος του άνω μανδύα της Γης, πλουτώνια, υπερβασικά και βασικά πετρώματα όπως δουνίτη, βερλίτη, πυροξενίτη, γάββρο, πλαγιογρανίτη, τα οποία δημιουργήθηκαν από διαφοροποίηση του βασαλτικού μάγματος. Ακολουθούν τα φλεβικά διαβασικά πετρώματα που αντιπροσωπεύουν τις ζώνες τροφοδοσίας των λαβών κατά την διάρκεια της έκχυσης τους στο βυθό της θάλασσας, τις υποθαλάσσιες προσκεφαλοειδής λάβες και τέλος την σειρά των ιζηματογενών πετρωμάτων που επικαλύπτουν μεγάλο μέρος των λαβών και τα οποία θα μας απασχολήσουν στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Στο τέλος της Ολιγόκαινου περιόδου περίπου πριν από 22 εκατομμύρια χρόνια η θάλασσα γύρω από τη ζώνη του Τροόδους είχε γίνει αρκετά αβαθής που επέτρεψε τοπικά την ανάπτυξη υφάλων, (Υφαλογενής ασβεστόλιθος του σχηματισμού της Τέρρας). Παρ' όλον ότι το Τρόοδος εξακολούθησε να είναι κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας αναπτύχθηκαν λεκάνες ιζηματογένεσης νότια και νοτιοδυτικά της οροσειράς. Αυτές οι λεκάνες δεχόντουσαν τις αποθέσεις πελαγικών και ημιπελαγικών (κλαστικών) ιζημάτων κατά τη μεγαλύτερη διάρκεια του Μειόκαινου (22 εκ. χρόνια) που αποτέλεσαν τα πετρώματα του σχηματισμού της Πάχνας. Τα ιζήματα που κυριαρχούν είναι πελαγικά ασβεστούχα και ειδικότερα κρητίδες και μάργες.

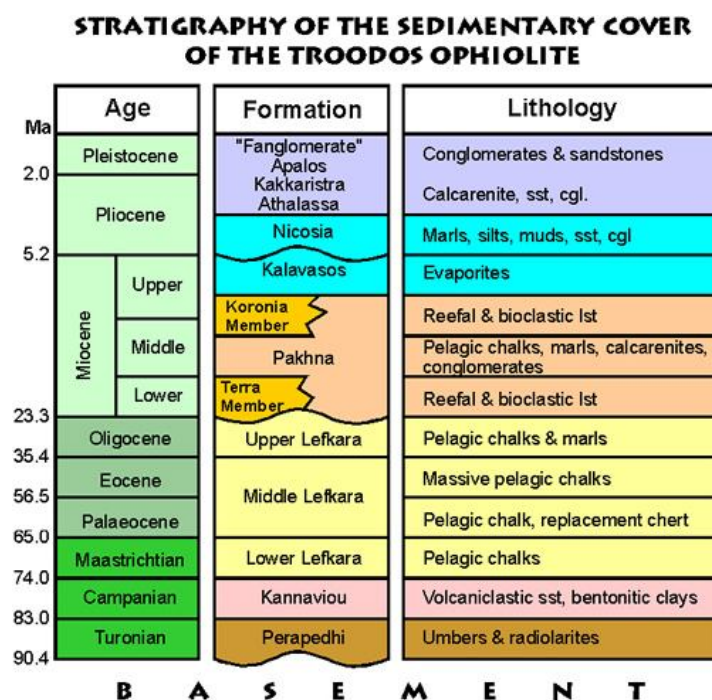
Τα ιζήματα του σχηματισμού της Πάχνας είναι υποκίτρινες έως φαιοκίτρινες κρητίδες και μάργες που διακρίνονται εύκολα από το κατάλευκο χρώμα των κρητίδων του υποκείμενου σχηματισμού των Λευκάρων. Άλλο χαρακτηριστικό γνώρισμα του σχηματισμού της Πάχνας είναι η παρουσία στρωμάτων

ασβεστιτικού ψαμμίτη και η κατά τόπους ανάπτυξη κροκαλοπαγών που στους ανώτερους ορίζοντες του σχηματισμού περιέχουν και θραύσματα από τα οφιολιθικά πετρώματα του Τροόδους, καθώς και υλικά αβαθών νερών. Στη κορυφή του σχηματισμού της Πάχνας και νότια της οροσειράς του Τροόδους ευρίσκονται χονδρόκοκκα ανθεκτικά ανθρακικά πετρώματα, τα οποία προστατεύουν τις υποκείμενες και μαλακότερες μάργες από τη διάβρωση. Αυτά είναι γνωστά ως ασβεστόλιθος της Κορωνιάς και περιέχουν κροκαλοπαγή, χονδρόκοκκους ασβεστιτικούς ψαμμίτες και σε μικρότερο ποσοστό ιλύες και μάργες. Τα χονδρόκοκκα πετρώματα περικλείουν θραύσματα οστράκων, ελασματοβράχιων, φυκιών, εχινοειδών και κοραλλιών, είδη τα οποία ζουν σε αβαθείς θάλασσες. Άλλα συστατικά των πετρωμάτων αυτών είναι κομμάτια κρητίδων, μαργών και κερατολίθων που προέρχονται από υποκείμενα ιζηματογενή πετρώματα καθώς και υλικό προερχόμενο από τα οφιολιθικά πετρώματα του Τροόδους. Σε αντίθεση με τις εμφανίσεις αυτές ο ασβεστόλιθος της Κορωνιάς στη βόρεια πλευρά του Τροόδους εμφανίζεται τοπικά υπό μορφή υφάλων. Ο ασβεστόλιθος της Κορωνιάς επικάθεται με συμφωνία πάνω στα πετρώματα του σχηματισμού της Πάχνας ή και συμπλέκεται με τους ανώτερους ορίζοντες του σχηματισμού. Υπάρχουν επίσης εμφανίσεις που κάθονται με ασυμφωνία πάνω σε παλαιότερους σχηματισμούς από εκείνο της Πάχνας ή ακόμη και κατευθείαν πάνω στα οφιολιθικά πετρώματα του Τροόδους [Τμήμα Γεωλογικής Επισκόπησης, Κύπρος 2002].

4.1 ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΥΦΑΛΟΓΕΝΟΥΣ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΥ ΚΥΠΡΟΥ

Η γεωλογική ιστορία της Κύπρου από την χρονική περίοδο του ανώτερου Κρητιδικού και έπειτα χαρακτηρίζεται από το σχηματισμό ιζηματογενών πετρωμάτων σε ρηχό θαλάσσιο περιβάλλον. Η ιζηματογένεση ξεκινά με το σχηματισμό Κανναβιού, ακολουθεί ο σχηματισμός Μονής και Κάθικα. Η ιζηματογένεση των ανθρακικών σχηματισμών ξεκινά από το Παλαιόκαινο (65 εκ. χρόνια) με το σχηματισμό των Λευκάρων ο οποίος παρουσιάζει ποικιλία απολιθωμάτων και έχει χαρακτηριστικό άσπρο χρώμα. Τον σχηματισμό

Λευκάρων ακολουθεί ο σχηματισμός Πάχνας ο οποίος αποτελείται κυρίως από πελαγικές κρητίδες και βιοκλαστικά ιζήματα. Η ιζηματογένεση στο σχηματισμό Πάχνας ξεκίνησε και τελείωσε σε ρηχά θαλάσσια περιβάλλοντα με την ανάπτυξη υφαλογενών ασβεστόλιθων οι οποίοι απαντούν κυρίως στη βάση του σχηματισμού Τέρρας και στην κορυφή του σχηματισμού Κορωνιάς [Τμήμα Γεωλογικής Επισκόπησης, Κύπρος 2002].



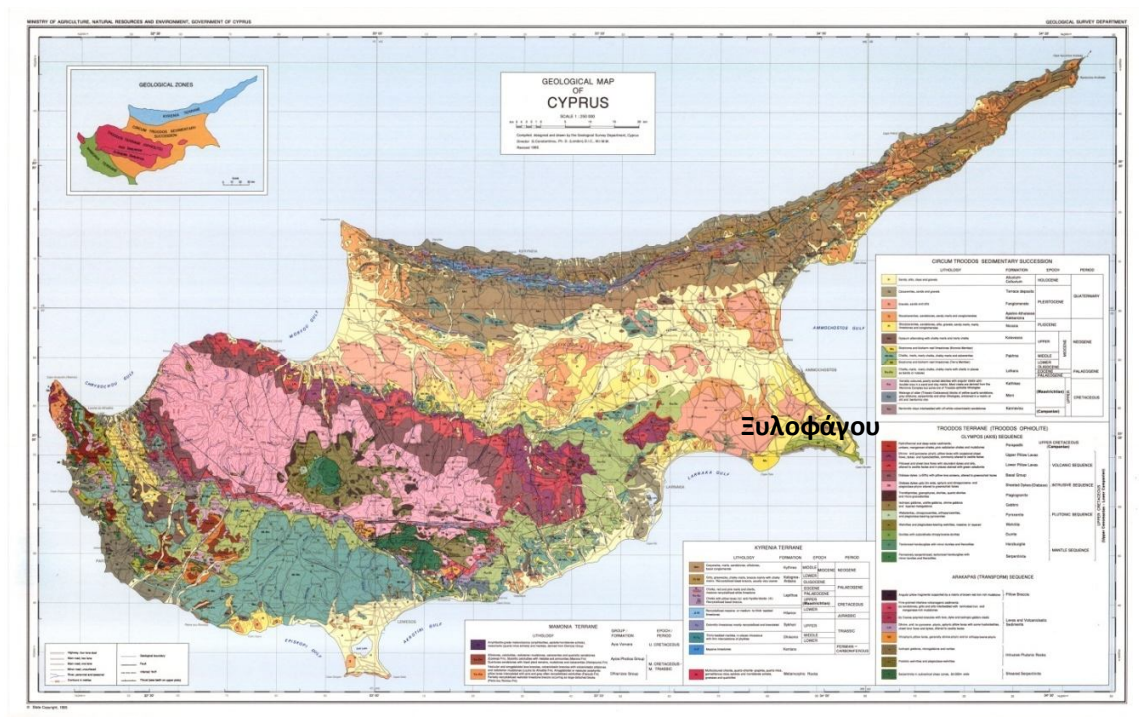
Εικόνα 4.1: Στρωματογραφική διάταξη ιζηματογενών σχηματισμών του οφιολιθικού συμπλέγματος της οροσειράς Τροόδους.

4.2 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΥΦΑΛΟΓΕΝΟΥΣ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΥ ΚΥΠΡΟΥ

Οι υφαλογενείς ασβεστόλιθοι που θα μας απασχολήσουν προέρχονται από τα μέλη Τέρρα και Κορωνιά του γεωλογικού σχηματισμού Πάχνας. Ο συγκεκριμένος γεωλογικός σχηματισμός δημιουργήθηκε τη χρονική περίοδο του Μέσου Μειόκαινου και έχει πάχος μεγαλύτερο από 120 μέτρα. Αυτός ο κοραλλιογενής

υφαλογενής ασβεστόλιθος σχηματίστηκε σε ρηχά θαλάσσια περιβάλλοντα στην παράκτια ζώνη του σχηματισμού της Πάχνας. Είναι συμπαγής, σκληρός και ημικρυσταλλικός σχηματισμός με έντονη την παρουσία απολιθωμάτων.

Ο συγκεκριμένος τύπος ασβεστόλιθου εξορύσσεται από τις λατομικές ζώνες Μιτσερού, Ξυλοφάγου και Ανδρολύκου, όπου λειτουργούν λατομεία για την παραγωγή αδρανών υλικών. Ως δομικός λίθος χρησιμοποιείται κυρίως σε ακατέργαστα ή ημικατεργασμένα τεμάχια διαφόρων μεγεθών κατάλληλα για την κατασκευή διπλομέτωπων τοίχων [Τμήμα Γεωλογικής Επισκόπησης, Κύπρος 2002].



Εικόνα 4.2: Γεωλογικός χάρτης της Κύπρου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Οι υφαλογενείς ασβεστόλιθοι προέρχονται από τα μέλη Τέρρα και Κορωνία του γεωλογικού σχηματισμού Πάχνας. Ο συγκεκριμένος τύπος ασβεστόλιθου εξορύσσεται από τις λατομικές ζώνες Μιτσερού, Ξυλοφάγου και Ανδrolύκου, όπου λειτουργούν λατομεία για την παραγωγή αδρανών και δομικών υλικών.

Από τις λατομικές ζώνες Μιτσερού και Ξυλοφάγου γίνεται επιλογή ογκολίθων για βιομηχανική επεξεργασία. Η βιομηχανική επεξεργασία περιλαμβάνει καθορισμό του σχήματος των ογκολίθων, στην συνέχεια κοπή του ογκόλιθου σε πλάκε και ακολούθως σε πλακίδια.

5.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΥΦΑΛΟΓΕΝΟΥΣ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΥ

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στην περιοχή Ξυλοφάγου όπου υπάρχει μονάδα λατομικής εκμετάλλευσης υφαλογενούς ασβεστόλιθου. Η περιοχή Ξυλοφάγου βρίσκεται στα ΝΑ παράλια της επαρχίας Λάρνακας όπου δραστηριοποιείται η εταιρεία “Iakonu Brothers Quarries” με την λατομική εκμετάλλευση υφαλογενούς ασβεστόλιθου. Ο υφαλογενής ασβεστόλιθος που εξορύσσεται στην υφιστάμενη λατομική μονάδα προορίζεται για την παραγωγή ασβέστη λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του σε ασβεστίτη. Προέρχεται από τον σχηματισμό Πάχνας-Κορωνίας που αποτελείται κυρίως από βιοστρώματα και βιοέρματα υφαλογενών ασβεστόλιθων. Από την περιοχή αυτή συλλέχθηκαν πέντε δείγματα από το προϊόν της εκμετάλλευσης τα οποία ήταν σε μεγαλύτερα τεμάχια για μακροσκοπική μελέτη καθώς και για την κατασκευή λεπτών τομών και δύο δείγματα από το τελικό προϊόν το οποίο παράγεται σε διάφορες κοκκομετρίες χαλικιών και σκύρων.



Εικόνα 5.1: Μονάδα θραύσης, κοσκίνισης και απόθεσης αδρανών του λατομείου “Iakovou Brothers Quarries”.

5.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Συλλέχθηκαν 7 αντιπροσωπευτικά δείγματα (1-7) τα οποία προκειμένου να χρησιμοποιηθούν στις διάφορες εργαστηριακές δοκιμές επεξεργάστηκαν έτσι ώστε να πληρούν τις προϋποθέσεις που απαιτούνται για τις εργαστηριακές δοκιμές.

Αρχικά κατασκευάστηκαν 5 λεπτές τομές από τα μεγάλα τεμάχια του υλικού με σκοπό να αναλυθούν σε πολωτικό μικροσκόπιο για μια πρώτη ορυκτολογική ανάλυση του μητρικού πετρώματος. Από τα άλλα δύο δείγματα δεν ήταν δυνατή η κατασκευή λεπτών τομών λόγω του ότι τα δείγματα 6 και 7 ήταν θραυσμένα σε μορφή χαλικιών και λειοτριβημένο σε μορφή άμμου αντίστοιχα.



Εικόνα 5.2: Τα δείγματα όπως πάρθηκαν στην δειγματοληψία

Το πρώτο βήμα ήταν η θραύση και λειοτρίβηση των δειγμάτων σε σιαγωνοτό σπαστήρα στην πρώτη σκάλα που δίνει το μικρότερο μέγεθος κόκκου. Το υλικό περάστηκε τρεις φορές από τον σιαγωνοτό σπαστήρα για να επιτευχθεί όσο το δυνατό πιο ομοιόμορφη κοκκομετρία η οποία κυμαίνεται μεταξύ των 2-5mm.

Έπειτα τα δείγματα λειοτριβήθηκαν σε ηλεκτρονικό πλανητικό σφαιρόμυλο για δέκα λεπτά έτσι ώστε να πετύχουμε την μικρότερη δυνατή κοκκομετρία των δειγμάτων. Το έβδομο δείγμα δεν χρειάστηκε θραύση στον σπαστήρα και έτσι χρησιμοποιήθηκε κατευθείαν στο πλανητικό σφαιρόμυλο.

Τέλος μικρή ποσότητα και από τα επτά δείγματα ψήθηκε στον φούρνο στους 900°C για 12 ώρες. Το ψήσιμο των δειγμάτων έγινε για να εξεταστεί η τυχόν αλλαγή των ορυκτολογικών φάσεων του πετρώματος καθώς επίσης και η μεταβολή στην χημική του σύσταση. Επίσης με την έψιση των δειγμάτων υπολογίστηκε και η απώλεια πύρωσης του εκάστοτε υλικού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

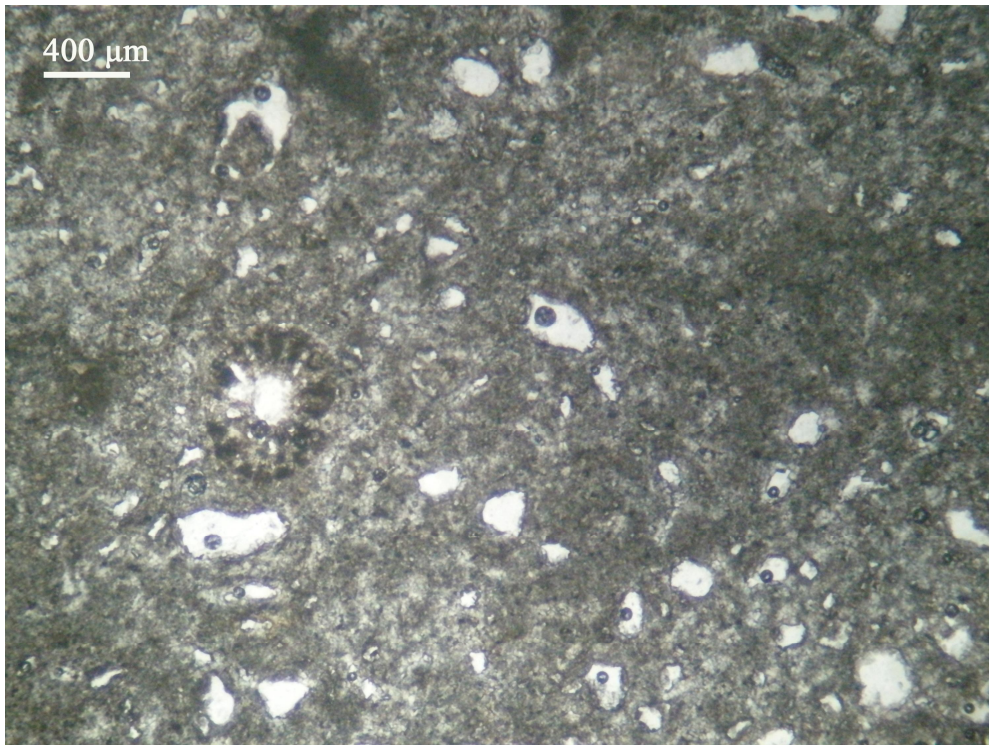
ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Σ' αυτό το κεφάλαιο περιγράφεται αναλυτικά η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τις ορυκτολογικές και τις χημικές αναλύσεις των δειγμάτων, καθώς επίσης και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις διάφορες δοκιμές. Οι ορυκτολογικές και χημικές αναλύσεις που υπέστηκαν τα δείγματα αποτελούν τη βάση για την κατανόηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων που πιθανόν να παρουσιάζουν τα δείγματα.

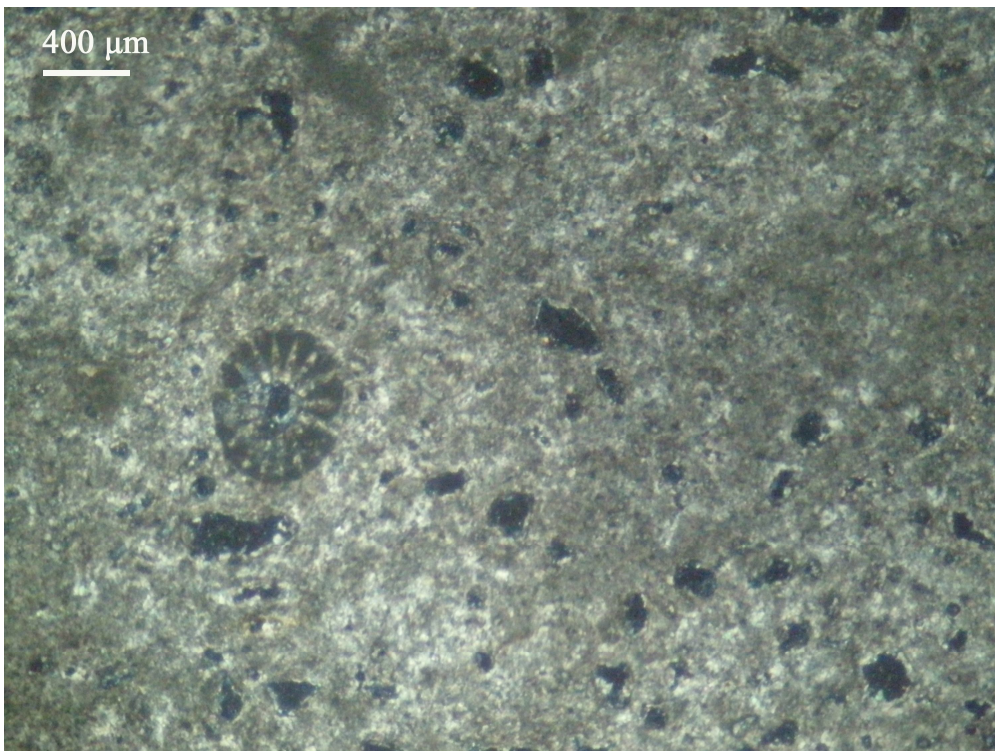
6.1. ΑΝΑΛΥΣΗ ΛΕΠΤΩΝ ΤΟΜΩΝ ΣΕ ΠΟΛΩΤΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ

Οι τομές από τα πέντε δείγματα (Εικόνα 6.1) εξετάστηκαν και φωτογραφήθηκαν σε πολωτικό μικροσκόπιο. Οι λεπτές τομές θα παρέχουν τις πρώτες πληροφορίες όσο αφορά την ορυκτολογική σύσταση και την υφή του μητρικού πετρώματος. Για την κάθε τομή τραβήχτηκαν δυο αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες, σε παράλληλα και αντίστοιχα σε διασταυρωμένα Nicols, έτσι ώστε να έχουμε μια πιο ολοκληρωμένη άποψη της ορυκτολογικής σύστασης των πετρωμάτων.

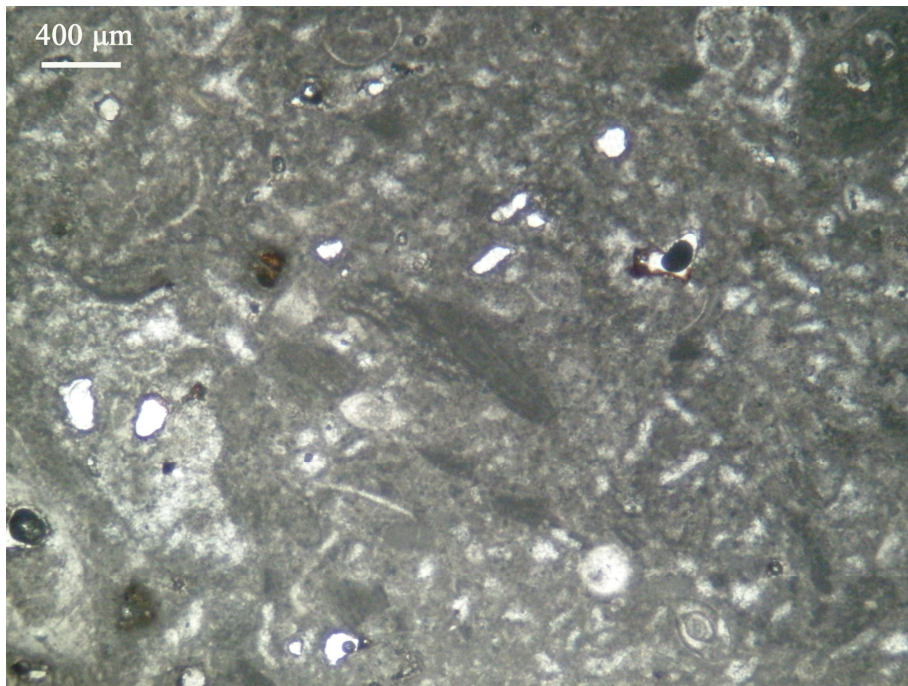
Παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα εκτός από το δείγμα 4 παρουσιάζουν ορυκτολογική ομοιομορφία. Ο ασβεστίτης είναι μικριτικού και σπαρτικού μεγέθους. Παρατηρούνται απολιθώματα (Εικόνα 6.1.α) καθώς και κόκκοι χαλαζία (εικόνα 6.1.ε). Στην τομή του δείγματος 4 ο ασβεστίτης παρουσιάζεται περισσότερο σπαρτικός και γεμίζει τα απολιθώματα. Έχει μεγαλύτερο πορώδες και πολύ μεγαλύτερο ποσοστό κόκκων χαλαζία (εικόνα 6.1.γ).



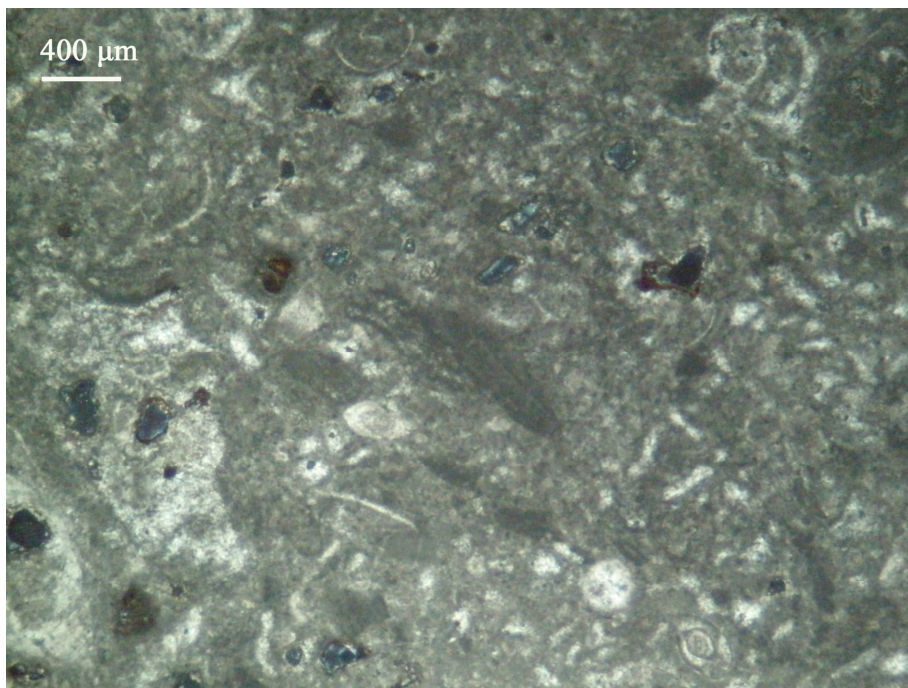
Εικόνα 6.1.α: Φωτογραφία της τομής του δείγματος 3, σε // Nicols. Διακρίνονται απολιθώματα και χαλαζίας.



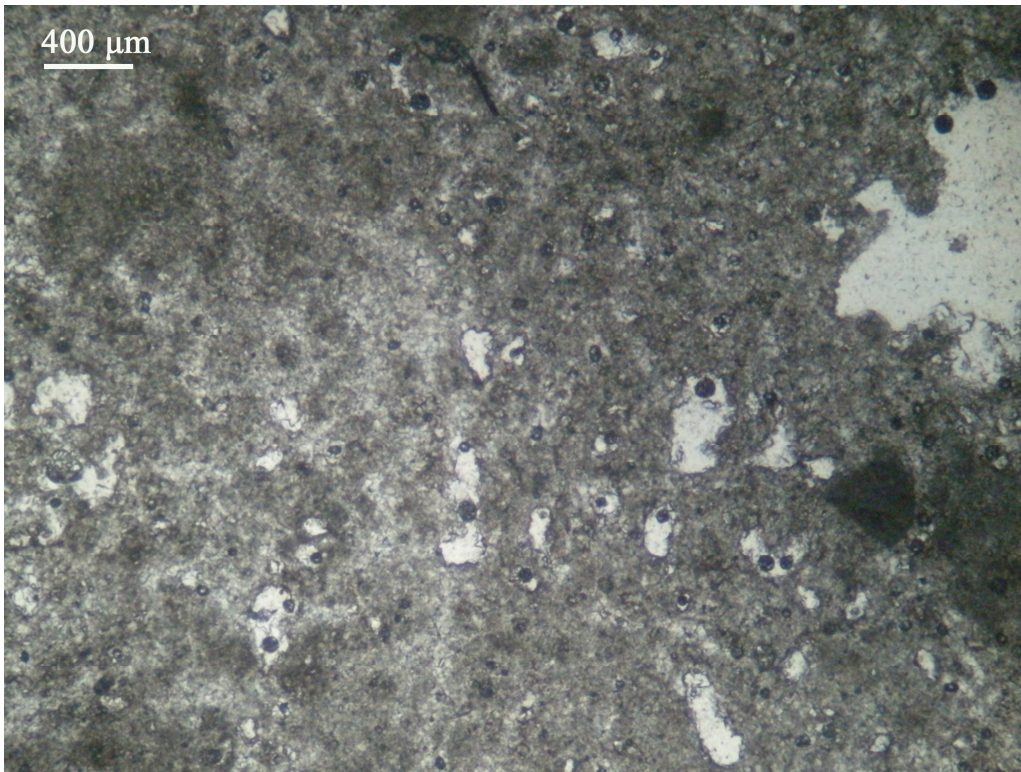
Εικόνα 6.1.β: Φωτογραφία της τομής του δείγματος 3, σε X Nicols.



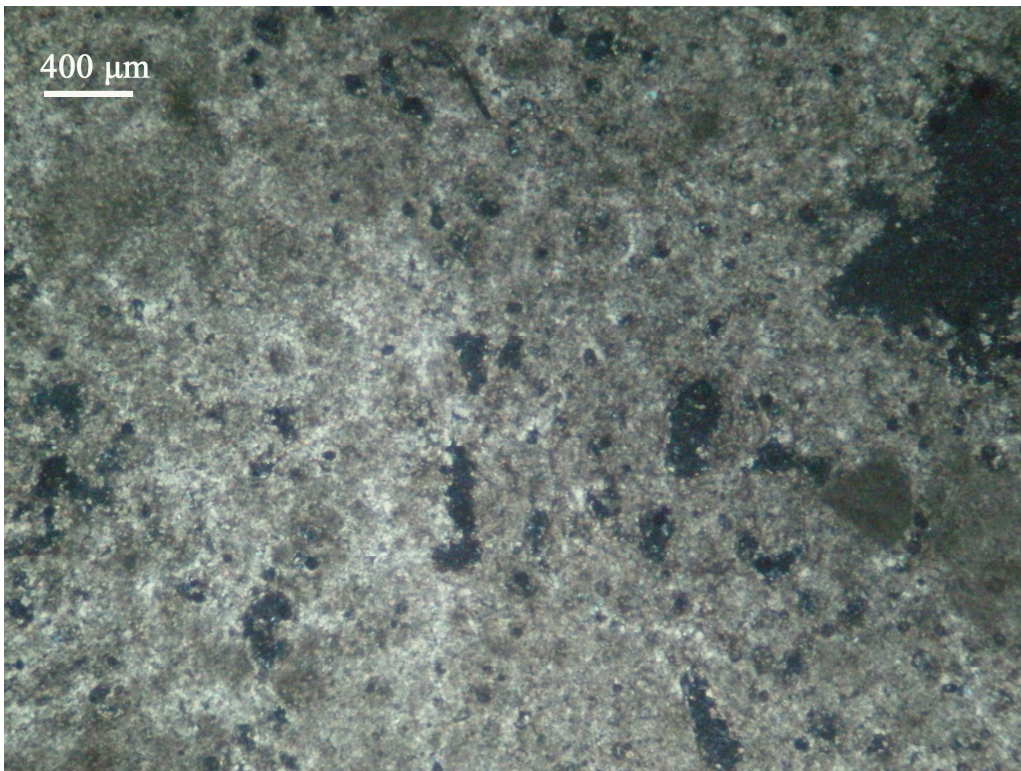
Εικόνα 6.1.γ: Φωτογραφία της τομής του δείγματος 4 σε // Nicols. Διακρίνονται απολιθώματα και χαλαζίας.



Εικόνα 6.1.δ: Φωτογραφία της τομής του δείγματος 4, σε X Nicols.



Εικόνα 6.1.ε: Φωτογραφία της τομής του δείγματος 5, σε // Nicols.



Εικόνα 6.1.στ: Φωτογραφία της τομής του δείγματος 5, σε X Nicols.

6.2. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ – Χ

Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με το περιθλασίμετρο ακτίνων – Χ (XRD) τύπου D8-Advance της Bruker AXS (Εικόνα 6.2.α) του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.



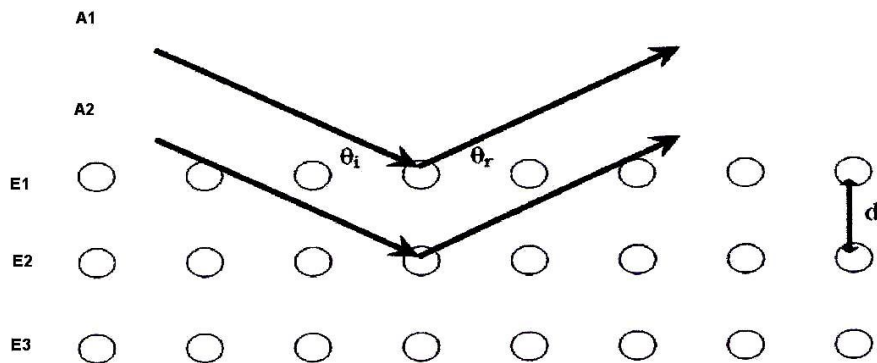
Εικόνα 6.2.α: Περιθλασίμετρο Ακτίνων – Χ του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Οι πρώτες εργαστηριακές δοκιμές στις οποίες υποβλήθηκαν τα δείγματα ήταν η περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ και η φασματοσκοπία ακτίνων-Χ φθορισμού. Ο σκοπός αυτών των δύο μεθόδων ήταν ο ποιοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων καθώς και ο χημισμός των δειγμάτων. Η γνώση της ορυκτολογικής σύστασης ενός πετρώματος είναι κάτι πολύ σημαντικό γιατί μας παρέχει μια πρώτη ένδειξη για τις μηχανικές και φυσικοχημικές ιδιότητες που μπορεί να παρουσιάζει το υπό εξέταση δείγμα λόγω των επιμέρους ορυκτολογικών συστατικών του. Οι ακτίνες - Χ αποτελούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που ανακαλύφθηκε από τον C.W. RONTGEN το 1895. Η πλήρης απόδειξη της κυματικής μορφής των ακτίνων - Χ δόθηκε από τον M.V. LAUE το 1912.

1912, με την περίθλαση τους πάνω σε κρυστάλλους. Σαν ακτίνες-Χ εννοούνται συνήθως οι ακτίνες εκείνες που καλύπτουν το μέρος του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που βρίσκεται μεταξύ 0,1 και 10^{-6} cm. Όπως όλα τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα οι ακτίνες - Χ είναι δυνατόν να παρουσιάζουν φαινόμενα πόλωσης, σκέδασης και περίθλασης, ενώ διεγείρουν φθορίζουσες ουσίες σε φωταύγεια, μαυρίζουν φωτογραφικές πλάκες και παράγουν έντονο ιονισμό σε αέρια. Έχουν επίσης πολύ μεγαλύτερη ικανότητα διείσδυσης στην ύλη και κατά τη διάθλαση εκτρέπονται όχι προς την κατεύθυνση της καθέτου επί της οριακής επιφάνειας του πυκνότερου μέσου αλλά απομακρύνονται ελάχιστα από αυτή έτσι που ο δείκτης διάθλασης τους να είναι ελάχιστα μικρότερος του 1. Πέραν τούτων όταν οι ακτίνες - Χ προσπίπτουν σ' ένα σώμα με πολύ μεγάλη κλίση προς την επιφάνεια του παθαίνουν ολική ανάκλαση. Οι ακτίνες-Χ δημιουργούνται όταν ηλεκτρόνια που έχουν μεγάλη ταχύτητα προσπίπτουν σε ένα σώμα και διακρίνονται ως προς το μηχανισμό γένεσής τους σε κυρίως δύο κατηγορίες. Τις ακτίνες - Χ του συνεχούς φάσματος και του χαρακτηριστικού φάσματος. Ο Bragg ερμήνευσε κατά απλούστερο τρόπο, την περίθλαση των ακτίνων - Χ στους κρυστάλλους ως ανάκλαση των ακτίνων - Χ, οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία στα πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου. Έστω ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες πλεγματικών επιπέδων τα οποία σε κάθε ομάδα είναι παράλληλα και διαδέχεται το ένα το άλλο πάντα στη ίδια απόσταση (d). Εάν E_1 , E_2 , E_3 , τα πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου, A_1 , A_2 , δύο ακτίνες - Χ μήκους κύματος λ , θ η γωνία με την οποία προσπίπτουν οι ακτίνες και η τάξη της ανάκλασης σύμφωνα με τη εξίσωση του Bragg ισχύει:

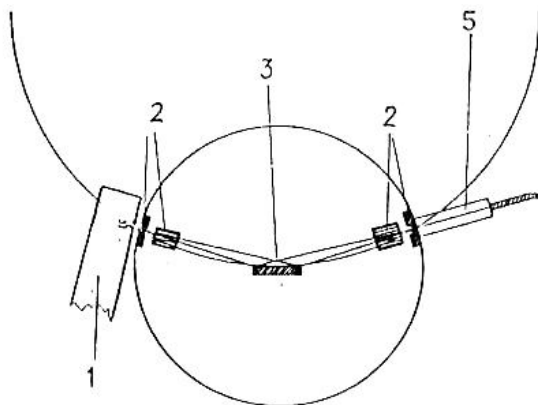
$$n\lambda = 2d\eta\mu\theta$$

Με τη μέθοδο του περιθλασιμέτρου ακτίνων - Χ, η οποία τυγχάνει ευρείας εφαρμογής, καθίσταται δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων - Χ που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα λεπτής κονίας.



Εικόνα 6.2.β: Ανάκλαση ακτίνων – Χ στα πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου.

Οι βασικές μονάδες που συνθέτουν ένα σύγχρονο περιθλασίμετρο ακτίνων – Χ (Εικόνα 6.2.γ) είναι η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης, η λυχνία ακτίνων – Χ, το γωνιόμετρο (σε κατακόρυφη θέση), ο απαριθμητής των ακτίνων – Χ με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων και η μονάδα του μικροϋπολογιστή μέσω του οποίου καθοδηγείται ολόκληρο το σύστημα και αξιολογούνται τα δεδομένα. Το παρασκεύασμα τοποθετείται στον δειγματοφορέα του γωνιόμετρου του περιθλασίμετρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων – Χ και μάλιστα έτσι ώστε το επίπεδο του παρασκευάσματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου.



Εικόνα 6.2.γ: Σχηματική παράσταση της διάταξης του εστιασμού των ακτίνων – Χ. 1) λυχνία ακτίνων – Χ, 2) διαφράγματα, 3) παρασκεύασμα, 4) βάση απαριθμητή ακτίνων – Χ και 5) απαριθμητής ακτίνων – Χ.

Ταυτόχρονα ως προς τον ίδιο άξονα γύρω από τον οποίο διαγράφει τον κύκλο, περιστρέφεται ο απαριθμητής με κάποια σταθερή γωνιακή ταχύτητα $2\theta/\text{min}$ και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα θ/min ίση προς το ήμισυ εκείνης του απαριθμητή έτσι ώστε με τη σύγχρονη αυτή μετατόπιση του απαριθμητή και την περιστροφή του δείγματος ο απαριθμητής να σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος όπως και στο σημείο εξόδου των ακτίνων – Χ της λυχνίας.

Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων – Χ των προερχόμενων από την λυχνία ώστε να πληροúται για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων η εξίσωση του Bragg [Κωστάκης, 1988].

6.2.1. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΚΘΕΣΗ ΤΟΥΣ ΣΕ ΑΚΤΙΝΕΣ - Χ

Στην εργαστηριακή δοκιμή ακτίνων - Χ υποβλήθηκαν συνολικά επτά δείγματα Π1,Π2,Π3,Π4,Π5,Π6,Π7. Έτσι μικρή ποσότητα από τα επτά δείγματα αφού λειοτριβήθηκαν σε μέγεθος κόκκων $<45\mu\text{m}$ τοποθετήθηκαν μέσα σε λεπτές ταμπλέτες και αφού πακτώθηκαν και ομαλοποιήθηκε η επιφάνεια τους τοποθετήθηκαν στο δειγματοφορέα του περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ.

Η ακτινοσκόπηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση λυχνίας Cu, φίλτρο νικελίου, τάση λυχνίας $U = 35\text{KV}$ και ένταση ρεύματος $I = 35\text{mA}$.

Ο αριθμός των κρυσταλλικών φάσεων που εμπεριέχονταν στο κάθε δείγμα ήταν πολύ μεγάλος, έτσι η αλληλοεπικάλυψη μέρους των ανακλάσεων μιας κρυσταλλικής φάσης, με ανακλάσεις άλλων φάσεων ήταν αναπόφευκτη. Αυτό σε συνδυασμό και με άλλους παράγοντες έθετε όρια τόσο στην ανιχνευσιμότητα των φάσεων όσο και στη ακρίβεια του ποσοτικού προσδιορισμού.

6.2.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΗΣ XRD

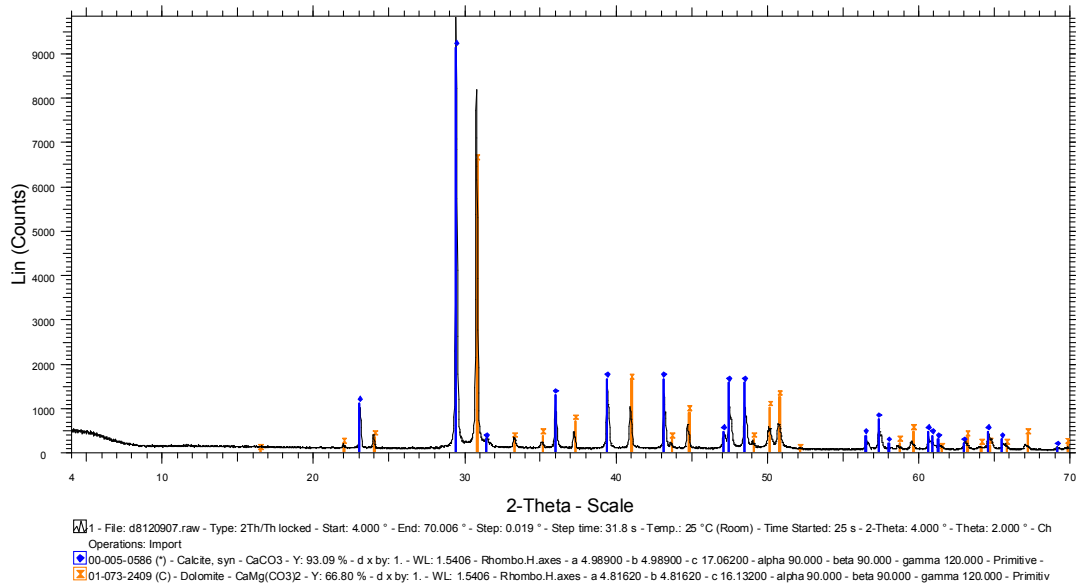
Τα αποτελέσματα που εξάχθηκαν από την έκθεση των επτά δειγμάτων στο περιθλασίμετρο ακτίνων - Χ παρουσιάζονται στα πιο κάτω διαγράμματα. Τα αποτελέσματα εκφράζουν την ποιοτική ανάλυση του πετρώματός στα επιμέρους ορυκτά συστατικά του.

Τα δείγματα παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα όσο αφορά τα ορυκτολογικά συστατικά τους. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι όλα τα δείγματα αν και έχουν συλλεχθεί από διαφορετικές περιοχές δειγματοληψίας, ανήκουν στον ίδιο γεωλογικό σχηματισμό.

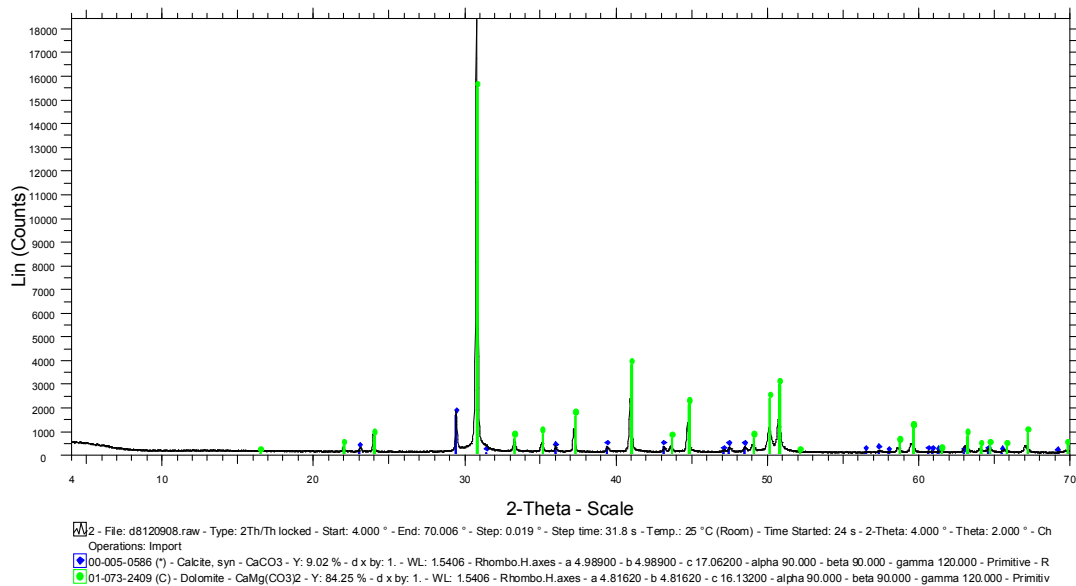
Αναλυτικότερα σύμφωνα με τα διαγράμματα (Σχήμα 6.2.2.α,β,γ,ε,ζ,η) τα δείγματα 1,2,3,5,6,7 αποτελούνται κυρίως από: ασβεστίτη και δολομίτη.

Τα ορυκτολογικά συστατικά του δείγματος 4 σύμφωνα με το διάγραμμα (Σχήμα 6.2.2.δ) είναι τα εξής: ασβεστίτης, χαλαζίας, αλβίτης.

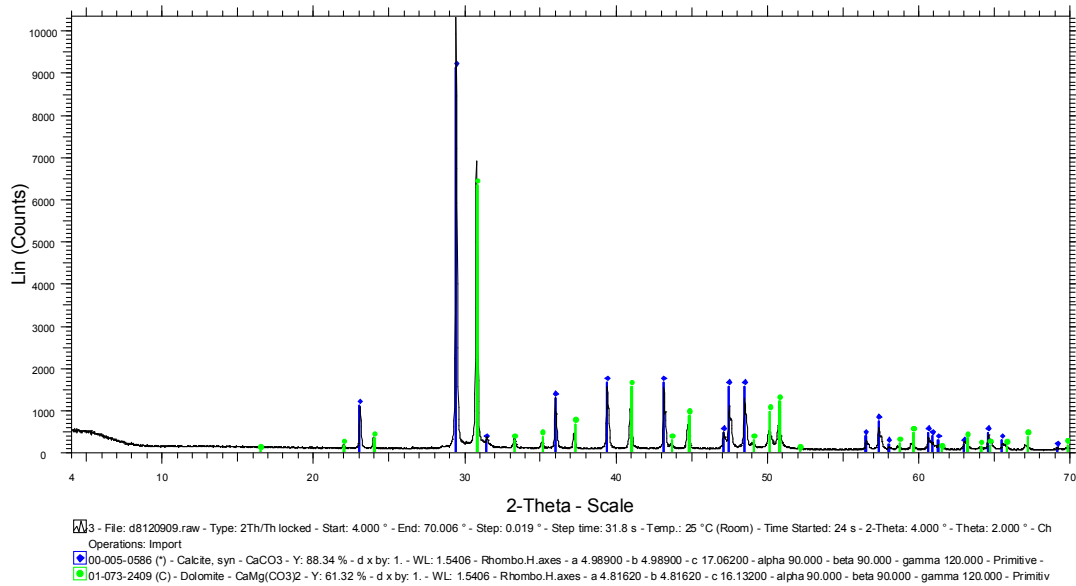
Αυτό επαληθεύεται και στην χημική ανάλυση XRF όπως φαίνεται στον πίνακα 7.1.1.



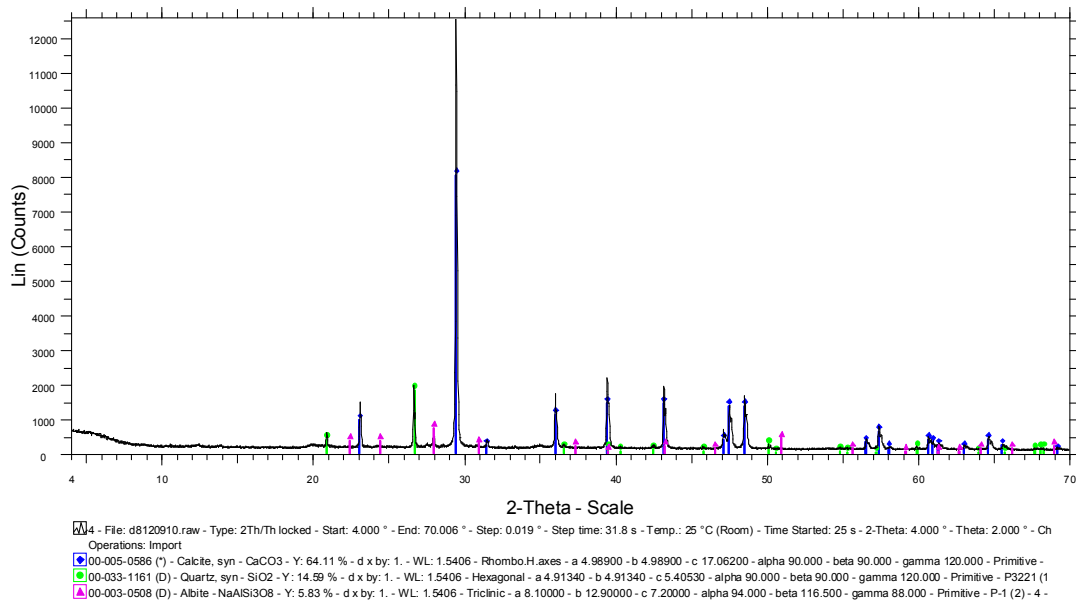
Σχήμα 6.2.2.α: Ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση δείγματος 1, με XRD



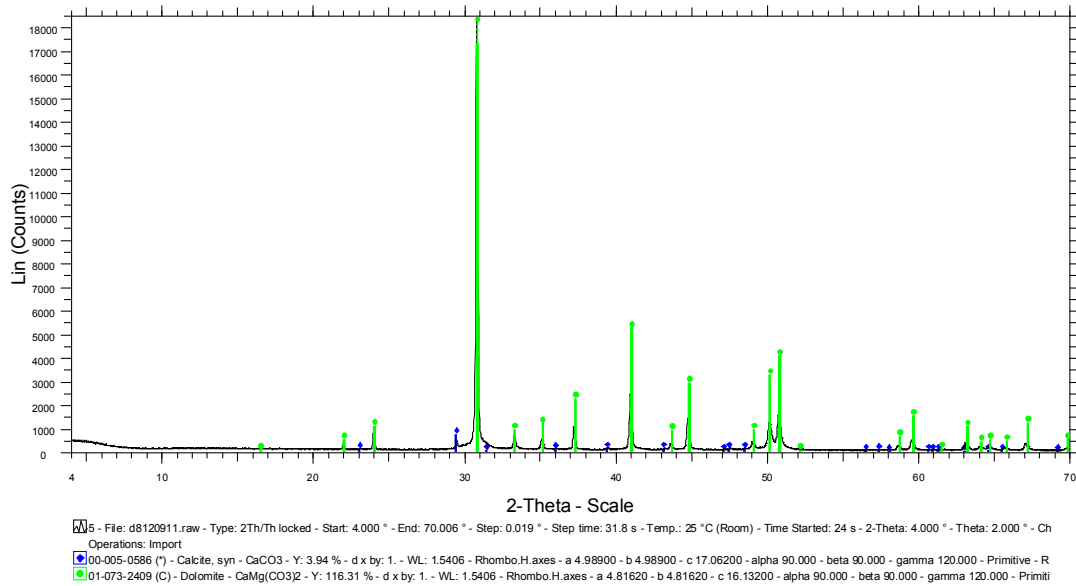
Σχήμα 6.2.2.β: Ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση δείγματος 2, με XRD



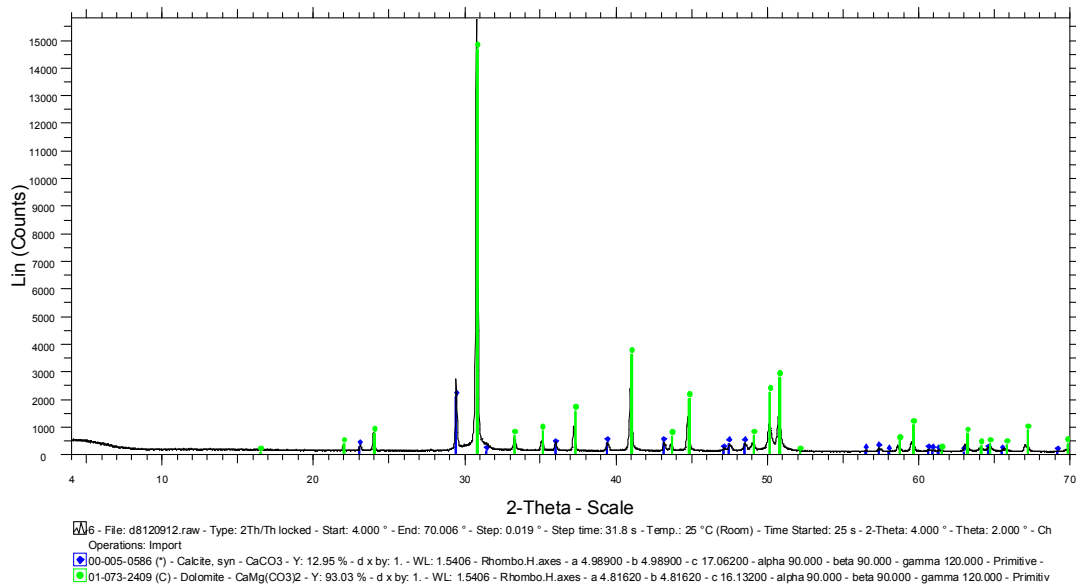
Σχήμα 6.2.2.γ: Ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση δείγματος 3, με XRD



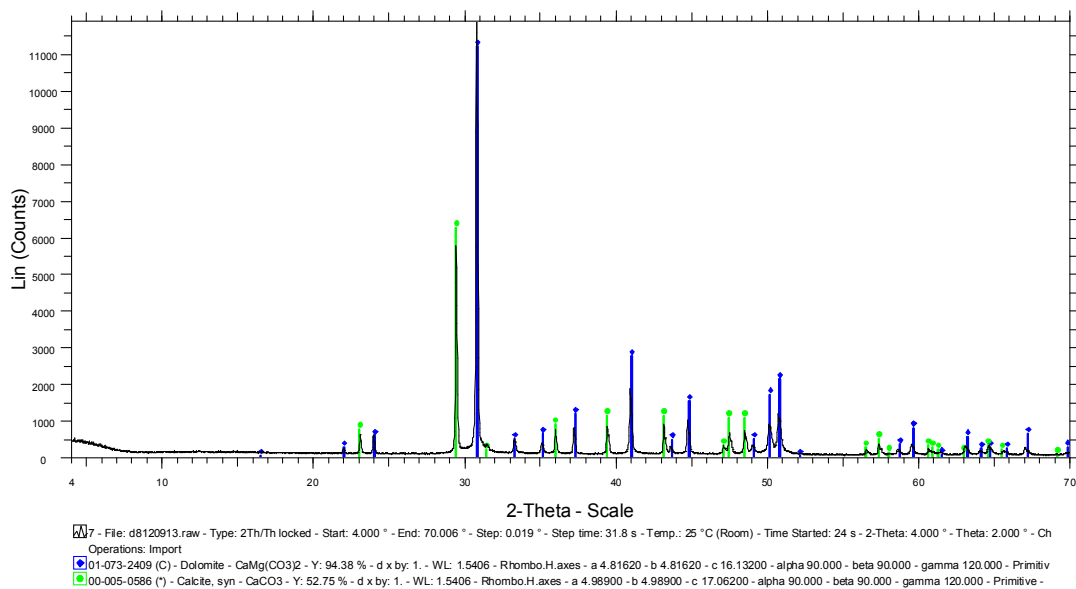
Σχήμα 6.2.2.δ: Ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση δείγματος 4, με XRD



Σχήμα 6.2.2.ε: Ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση δείγματος 5, με XRD



Σχήμα 6.2.2.ζ: Ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση δείγματος 6, με XRD



Σχήμα 6.2.2.η: Ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση δείγματος 7, με XRD

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Η χημική ανάλυση των δειγμάτων με διάφορες εργαστηριακές μεθόδους μας δίνει τη δυνατότητα να επισημάνουμε τα χημικά συστατικά του εκάστοτε δείγματος και κατ' επέκταση τις χημικές ιδιότητες που προσδίδει στο δείγμα το εκάστοτε επιμέρους συστατικό. Για να επιτύχουμε όσο το δυνατόν καλύτερη ακρίβεια στα αποτελέσματα εφαρμόζουμε στα δείγματα πολλές διαφορετικές μεθόδους χημικής ανάλυσης, από τις οποίες η κάθε μια καθορίζει ένα ή περισσότερα διαφορετικά συστατικά τους δειγμάτων. Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν δύο εργαστηριακές μέθοδοι χημικής ανάλυσης οι οποίες είναι: χημική ανάλυση με XRF και Απώλεια Πύρωσης (LOI).

7.1 ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ XRF

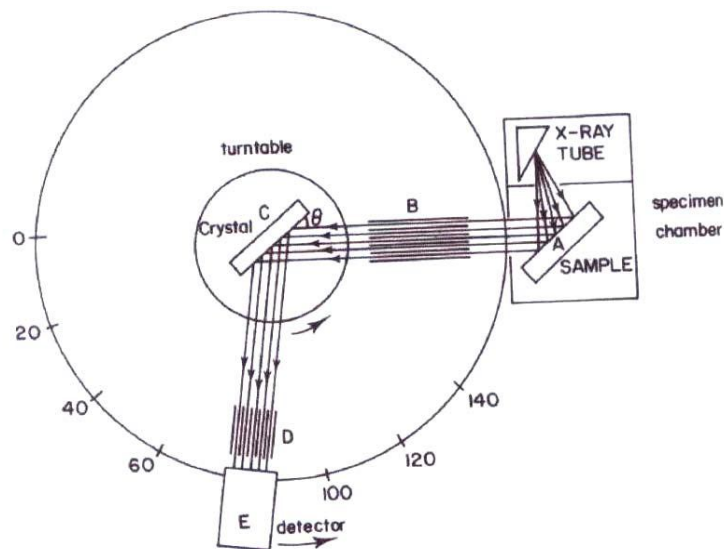
Η χημική ανάλυση των δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο φασματοσκοπίας ακτίνων – Χ φθορισμού (XRF). Για την περάτωση των χημικών αναλύσεων των δειγμάτων με XRF χρησιμοποιήθηκε το φασματοσκόπιο S2 Ranger του Εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.



Εικόνα 7.1.α: Φασματοσκόπιο ακτίνων – Χ φθορισμού

Όπως φαίνεται στην (Εικόνα 7.1.β) το σύστημα φασματοσκοπίας ακτίνων – Χ φθορισμού που χρησιμοποιήθηκε, αποτελείται από τα παρακάτω κύρια μέρη:

- Τη λυχνία παραγωγής πρωτογενούς ακτινοβολίας Χ (X – RAY TUBE)
- Τον δειγματοφορέα (A)
- Το φίλτρο πρωτογενούς ακτινοβολίας
- Τον ευθυγραμμιστή (B, D)
- Τον αναλυτή κρύσταλλο (C)
- Τον ανιχνευτή (E)
- Το ηλεκτρονικό σύστημα καταγραφής



Εικόνα 7.1.β: Σχηματική παράσταση της διάταξης Φασματομέτρου του Εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Η αρχή λειτουργίας του φασματοφωτόμετρου XRF είναι η παρακάτω. Πρωτογενείς ακτίνες X_1 που εκπέμπονται από τη πηγή, προκαλούν εκπομπή χαρακτηριστικών δευτερογενών ακτίνων X_2 από το δείγμα (φθορισμός), των οποίων οι ενέργειες είναι μικρότερες από την ενέργεια των πρωτογενών ακτίνων X_1 και εξαρτώνται από τα στοιχεία που περιέχει το δείγμα. Η δέσμη των ακτίνων X_2 φθορισμού διέρχεται από τον ευθυγραμμιστή για να γίνει παράλληλη και

προσπίπτει στον αναλυτή κρύσταλλο όπου και περιθλάται. Η περιθλώμενη αυτή ακτινοβολία μετρίεται από τον ανιχνευτή και μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα το οποίο καταγράφεται. Από το μήκος κύματος των ακτίνων – X προσδιορίζεται το είδος των στοιχείων του δείγματος (ποιοτική ανάλυση), ενώ από την ένταση τους η σύσταση (ποσοτική ανάλυση). Η τεχνική φθορισμού των ακτίνων-Χ είναι μια μέθοδος ανάλυσης δειγμάτων η οποία βασίζεται στο φθορισμό των ακτίνων-Χ και εκμεταλλεύεται το γεγονός ότι οι ενέργειες των φωτονίων που εκπέμπει ένα ραδιενεργό άτομο κατά την αποδιέγερση του είναι χαρακτηριστικές για το είδος του ατόμου και μπορεί να οδηγήσουν στο προσδιορισμό του. Συνεπώς η ανάλυση του φάσματος των εκπεμπόμενων λόγω φθορισμού φωτονίων και ο εντοπισμός των φωτοκορυφών που μπορούν να αποδοθούν ως χαρακτηριστικές ενός στοιχείου, οδηγεί σε ποιοτικό προσδιορισμό του στοιχείου και με κατάλληλη μέθοδο βαθμονόμησης απόδοσης οδηγεί περαιτέρω σε ποσοτικό προσδιορισμό των περιεχόμενων στο δείγμα στοιχείων. (Θωμάϊδης, 2009)

Τα δείγματα στα οποία προσδιορίστηκε η χημική σύσταση με την παραπάνω μέθοδο λειοτριβήθηκαν σε κοκκομετρία <60μm τοποθετήθηκαν σε ειδική μήτρα και στη συνέχεια συμπίεστηκαν σε υδραυλική πρέσα με πίεση 150atm.

Πίνακας 7.1.1: Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης XRF

Δείγμα	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	CO ₂ (%)	LOI
1	0,04	0,01	44,85	<0.01	0,43	0,77	5,68	1,14	46,02	98,93
2	0,08	0,01	34,60	0,00	0,52	0,35	14,30	<0.2	46,30	96,15
3	0,04	0,01	44,53	0,03	0,48	0,69	5,65	0,81	45,56	97,79
4	2,85	0,05	39,52	0,54	17,43	4,03	1,33	<0.2	34,95	100,70
5	0,10	0,01	32,70	0,03	0,53	0,00	16,51	<0.2	45,08	94,96
6	0,06	0,01	36,38	0,02	0,49	0,43	13,13	0,30	46,66	97,49
7	0,07	0,01	39,06	0,02	0,57	0,63	9,95	0,47	47,08	97,86

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη δοκιμή XRF για τα επτά δείγματα αντιστοιχούν στη χημική ανάλυση των δειγμάτων, όσο αφορά στην ποσοστιαία περιεκτικότητα τους σε οξείδια και στο σύνολο στην τελευταία στήλη του πίνακα φαίνεται να γίνεται επαλήθευση με την απώλεια πύρωσης.

Η περιεκτικότητα σε CaO κυμαίνεται από 39-44% ενώ του MgO από 5,6-16,5% που ερμηνεύεται από το διαφορετικό βαθμό δολομιπίωσης του ασβεστολίθου και εμφανίζεται και στα ακτινοδιαγράμματα XRD. Ο ασβεστίτης είναι το ορυκτό που εξετάζεται για αυτό και η υψηλή περιεκτικότητα στα δείγματα διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο για την χρήση τους ως πληρωτικά υλικά.

Από την χημική ανάλυση φαίνεται ότι έχουμε και δολομίτη στο ανθρακικό μας πέτρωμα, αυτό φαίνεται από την αυξημένη περιεκτικότητα σε οξείδιο του μαγνησίου.

7.2 ΑΠΩΛΕΙΑ ΠΥΡΩΣΗΣ (LOI)

Μικρή ποσότητα από τα επτά δείγματα ψήθηκε σε φούρνο (Εικόνα 7.2) με σκοπό να υπολογιστεί η απώλεια πύρωσης (LOI) τους.

Η απώλεια πύρωσης LOI (Lose of Ignition) αποτελεί την % απώλεια βάρους του δείγματος επί του αρχικού ξηρού βάρους μετά από καύση του δείγματος στους 900°C για 12 ώρες. Η απώλεια πύρωσης δηλαδή δείχνει την έκταση της ενυδάτωσης και την ανθρακοποίηση του ελεύθερου CaO και MgO.



Εικόνα 7.2: Φούρνος έψησης του Εργαστηρίου Πετρολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Πίνακας 7.2.1: Αποτελέσματα που εξήχθηκαν από τη έψηση των επτά δειγμάτων – Απώλεια Πύρωσης

Δείγμα	Βάρος Κάψας	Βάρος Δείγματος	Βάρος Αρχικό	Βάρος Τελικό	Απώλεια Πύρωσης %
1	32,30	4,62	36,92	34,79	46,02
2	39,76	4,58	44,34	42,22	46,30
3	36,22	2,12	38,34	37,38	45,56
4	38,98	4,68	43,65	42,02	34,95
5	35,27	2,12	37,40	36,44	45,08
6	38,96	1,90	40,86	39,97	46,66
7	38,97	5,05	44,02	41,64	47,08

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

8.1 ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΑΚΤΙΝΩΝ LASER

Για επαλήθευση της κοκκομετρικής κατανομής που εξήχθηκε από τα αποτελέσματα της εν υγρώ κοσκίνισης πραγματοποιήθηκε και κοκκομετρική ανάλυση του ιδίου δείγματος με την μέθοδο κοκκομετρικού αναλυτή ακτίνων Laser του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης. Αυτή η μέθοδος έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια και στηρίζεται στη σκέδαση ακτίνων laser επί τεμαχιδίων διαφορετικού όγκου και δίδει την αντίστοιχη διάμετρο d_v . Αυτή η μέθοδος έχει το πλεονέκτημα ότι είναι γρήγορη και αρκετά ακριβής ενώ το μειονέκτημα της είναι ότι η περιοχή μεγέθους που μπορεί να μετρήσει είναι από $1.000\mu\text{m} - 0,1\mu\text{m}$ έτσι προορίζεται κυρίως για λεπτόκοκκα υλικά [Σταμπολιάδης, 2008].



Εικόνα 8.1: Κοκκομετρικός αναλυτής Laser του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Η αρχή λειτουργίας του οργάνου βασίζεται στην εκτροπή ακτίνων Laser από την ευθεία πορεία τους, όταν αυτές προσπίπτουν σε κόκκους. Η γωνία εκτροπής εξαρτάται από το μέγεθος του κόκκου και συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος τόσο μικρότερη είναι η γωνία εκτροπής και αντίστροφα. Οι βασικές μονάδες από τις οποίες αποτελείται ο αναλυτής είναι:

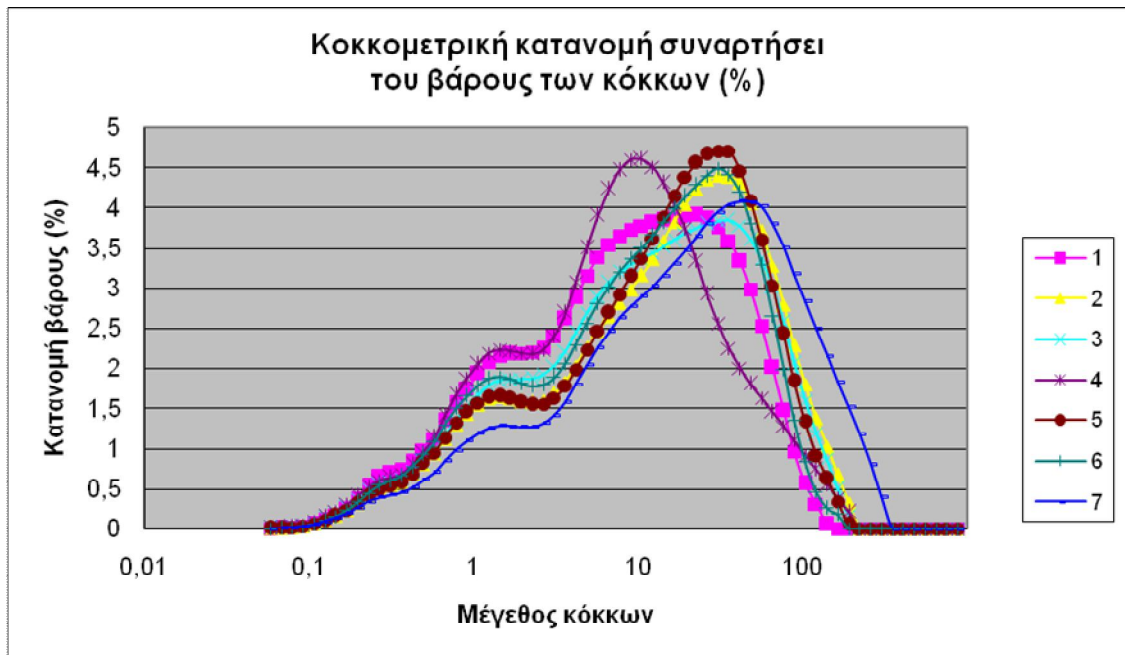
α) Οπτική μονάδα μέτρησης η οποία περιλαμβάνει

- Πομπό, που περιλαμβάνει τη πηγή του Laser
- Δέκτη, που περιλαμβάνει τον ανιχνευτή
- Το κελί μέτρησης
- Φακό

β) Μονάδα αιώρησης του δείγματος

Στη μονάδα αυτή αναδεύεται το προς εξέταση υλικό μέσα σε νερό ή αλκοόλη. Η μονάδα αυτή περιλαμβάνει ένα σύστημα υπερήχων και ανάδευσης για τη διάσπαση των συσσωματωμάτων των κόκκων. Κατά τη διάρκεια της μέτρησης το αιώρημα με τη βοήθεια αντλίας κυκλοφορεί συνεχώς μεταξύ του κελιού μέτρησης και της δεξαμενής.

γ) Καταγραφικό μηχάνημα και λειτουργικό πρόγραμμα.



Σχήμα 8.1: Κοκκομετρική κατανομή των δειγμάτων, συναρτήσεως του βάρους των κόκκων (%) όπως προέκυψε από την ανάλυση με ακτίνες Laser.

Το διάγραμμα βλέπουμε ότι έχει δύο διαβαθμίσεις όσο αφορά το μέγεθος κόκκων. Βλέπουμε μια φάση μικρού μεγέθους κόκκων από 0,8 – 9 μm και έπειτα αυξάνεται.

Παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του κλάσματος έχει μέσο μέγεθος κόκκων λίγο μεγαλύτερο από 15 μm .

Το μόνο που διαφέρει είναι το δείγμα 4 το οποίο έχει μέσο μέγεθος κόκκων 8 μm και αυτό οφείλεται στο ότι είχε προσκολλημένο έδαφος με τους κόκκους.

8.2 ΧΡΩΜΑΤΙΚΗ ΑΠΟΧΡΩΣΗ-ΛΕΥΚΟΤΗΤΑ

Το χρώμα είναι ιδιότητα υψίστης σημασίας στην επιλογή ενός πληρωτικού για την μεγαλύτερη πλειονότητα των διαφόρων βιομηχανικών εφαρμογών, και στις περισσότερες περιπτώσεις το πληρωτικό θα πρέπει να είναι λευκό. Φθηνά υπόλευκα ή έγχρωμα πληρωτικά χρησιμοποιούνται σε σκούρα ή έγχρωμα προϊόντα, όπου μικρή απόκλιση στο χρώμα δεν επηρεάζει τη μορφή του προϊόντος. Για τις περισσότερες εφαρμογές βέβαια, οι λευκές ορυκτές πρώτες ύλες έχουν μεγαλύτερη προστιθέμενη αξία.

Διαφορές στις φυσικές ιδιότητες, όπως μέγεθος και σχήμα τεμαχιδίων, καθώς και τα ορυκτολογικά και χημικά χαρακτηριστικά μπορεί να επηρεάσουν το χρώμα.

Σε αυτή την ενότητα περιγράφεται η μεθοδολογία μέτρησης του χρώματος των εξεταζομένων ασβεστολιθικών πετρωμάτων, και η σύγκρισή τους με διεθνή πρότυπα (Ρεπούσκου, 2001)



Εικόνα 8.2: Φασματοφωτόμετρο τύπου Evans Electroselenium Limited (EEL)
Εργαστηρίου Πετρολογίας Πολυτεχνείου Κρήτης

8.2.1 Φασματοφωτόμετρα

Το φασματοφωτόμετρο είναι ένα όργανο που μετρά την ένταση του φωτός σε μια εξαιρετικά περιορισμένη περιοχή φάσματος γνωστού μήκους κύματος. Κατά την μέτρηση του χρώματος, η προς μελέτη επιφάνεια φωτίζεται με μια παράλληλη δέσμη φωτός, που προσπίπτει συνήθως με γωνία 45° πάνω σε αυτήν, και το φασματοφωτόμετρο μετράει το φως που ανακλάται.

Για πολλές πρακτικές εφαρμογές, ικανοποιητικές πληροφορίες αποκτώνται με απλούστερα όργανα, με τα οποία πραγματοποιούνται περιορισμένες μετρήσεις από όλο το ορατό φάσμα.

8.2.2 Το σύστημα μέτρησης χρώματος, CIE.

Σήμερα η περισσότερο αποδεκτή μέθοδος μέτρησης χρώματος, είναι η μέθοδος που ορίζει η Διεθνής Ένωση Φωτισμού (International Commission on Illumination ή Commission de l' Eclairage), CIE. Τρεις συντελεστές χρειάζονται να ελεγχθούν, ώστε να οριστούν αποδεκτές αριθμητικές τιμές ενός χρώματος. Ο πρώτος είναι ο φωτισμός. Μερικά χρώματα φαίνονται όμοια κάτω από κάποιον φωτισμό, αλλά διαφέρουν κάτω από άλλο φωτισμό (μεταμερισμός). Επομένως είναι απαραίτητο να ορισθεί η πηγή φωτός που χρησιμοποιείται.

Η Διεθνής Ένωση Φωτισμού, έχει ορίσει μερικές πρότυπες πηγές φωτός οι οποίες είναι (Billmeyer & Saltzman 1981) :

- Η πηγή φωτός C , που αντιστοιχεί σε φως ενός συννεφιασμένου καλοκαιρινού ουρανού, και ανταποκρίνεται σε χρώμα που προέρχεται από θερμοκρασία 6744°K .
- Η πηγή φωτός A , που αντιπροσωπεύει το φως μιας λάμπας πυρακτωμένου νήματος βολφραμίου, θερμοκρασίας 2854°K .
- Η πηγή φωτός D65, που αντιστοιχεί σε φυσικό φως ημέρας, και προέρχεται από πηγή θερμοκρασίας 6500°K .

Ο δεύτερος συντελεστής που χρειάζεται να ορισθεί είναι ο παρατηρητής, (observer). Το 1931 η CIE, καθόρισε τον πρότυπο παρατηρητή που βασίζεται στην ικανότητα παρατήρησης του μέσου οφθαλμού ενός ανθρώπου. Η

παρατήρηση αυτή γίνεται από την περιοχή του κέντρου του αμφιβληστροειδούς χιτώνα και καλύπτει 2° της όρασης, και είναι προσαρμοσμένη σε όλα τα όργανα μέτρησης του χρώματος, και αναφέρεται ως 1931 2° πρότυπος παρατηρητής.

Ο τρίτος συντελεστής για τον ορισμό του χρώματος είναι η *γεωμετρία* της πηγής φωτός και του πρότυπου παρατηρητή. Η CIE συνιστά την διάταξη $45^\circ/0^\circ$.

Το βασικό τμήμα του οργάνου μέτρησης του χρώματος σύμφωνα με το σύστημα CIE, είναι το χρωματόμετρο. Αυτό μετρά την ανακλαστικότητα της επιφάνειας ενός δείγματος σε τρία συγκεκριμένα μήκη κύματος. Χρησιμοποιώντας τα βασικά χρώματα του κόκκινου (700 nm), πράσινου (556 nm), και μπλε (436 nm), οποιοδήποτε χρώμα μπορεί να ορισθεί. Αυτά τα βασικά χρώματα έχουν φασματικές κατανομές και οι τιμές ανάκλασης τους για δοθέν δείγμα μπορούν να υπολογιστούν μαθηματικά από την πλήρη φασματοφωτομετρική καμπύλη.

Οι τιμές ονομάζονται τριχρωματικοί συντελεστές και αναφέρονται ως X, Y και Z. Ο τριχρωματικός συντελεστής (Y), είναι σταθερός, και ο CIE 1931 πρότυπος παρατηρητής αποκρίνεται με τον ίδιο τρόπο, όπως το μάτι θα αποκρινόταν σε φωτεινότητα χρώματος, ανεξάρτητα από τη χροιά (hue) και την απόχρωση (chroma) του χρώματος. Γι αυτό το λόγο ο συντελεστής «Y» χρησιμοποιείται για να ορίσει τη λευκότητα των ορυκτών κόνεων.

Το 1976 η CIE όρισε μία πιο πλήρη σειρά παραμέτρων για να περιγράψει το χρώμα. Οι παράμετροι αυτοί περιλαμβάνουν:

- Το δείκτη L^* (lightness), που αντιπροσωπεύει την φωτεινότητα σε μια κλίμακα από 0 (μαύρο) έως 100 (τέλειο λευκό).
- Το δείκτη a^* , που ορίζει τον βαθμό ερυθρού εάν έχει θετική τιμή ή τον βαθμό πράσινου εάν έχει αρνητική.
- Το δείκτη b^* , που ορίζει τον βαθμό κίτρινου εάν η τιμή του είναι θετική ή τον βαθμό κυανού εάν η τιμή του είναι αρνητική.

Οι CIELAB τιμές υπολογίζονται από τις ενδείξεις του κόκκινου, πράσινου και μπλε φίλτρου του χρωματόμετρου και είναι οι πιο κατάλληλοι για την περιγραφή των σχεδόν λευκών δειγμάτων, πληρωτικών υλικών.

Άλλοι δείκτες λευκότητας που έχουν ορισθεί είναι :

- Ο δείκτης λευκότητας (whiteness index) όπως ορίζεται στις προδιαγραφές ASTM E313 – 73.
- Η «μπλε» ανάκλαση που αναφέρεται στην μέθοδο TAPPI - T425m-48, και είναι η ανάκλαση λευκής επιφάνειας, όταν φωτίζεται με μπλε φως συγκεκριμένης φασματικής απόκρισης από πρότυπη πηγή φωτός «Α». Σε αυτή την περίπτωση αυτή η «μπλε ανάκλαση» ονομάζεται φωτεινότητα χάρτου «paper brightness».

Οι βρετανικές προδιαγραφές BS 3900: part D10:1986, που περιγράφουν την διαφορά χρώματος στις χρωστικές ουσίες, και προτείνουν ένα δείκτη που αναφέρεται σαν ΔE^*ab . Αυτός είναι ένας χρήσιμος δείκτης, που περιγράφει την διαφορά χρώματος μεταξύ του δείγματος και του τέλειου λευκού, χρησιμοποιώντας τις τιμές των L^* , a^* και b^* . Οι τιμές του τέλειου λευκού είναι: $L^*=100$, $a^*=0$ και $b^*=0$.

Όλοι οι μαθηματικοί τύποι για τον υπολογισμό των διαφόρων δεικτών δίνονται πιο κάτω:

- $\alpha^* = 500 [(X/X^n)^{1/3} - (Y/Y^n)^{1/3}]$
- $b^* = 200 [(Y/Y^n)^{1/3} - (Z/Z^n)^{1/3}]$
- $L^* = 116 (Y/Y^n)^{1/3} - 16$
- $\Delta E^*ab = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$

όπου :

X,Y και Z είναι οι τριχρωματικές τιμές όπως μετρούνται από το φασματοφωτόμετρο.

X_n , Y_n και Z_n είναι οι τριχρωματικές τιμές του τέλειου λευκού, για πηγή φωτός A με παρατηρητή με γωνία 2° και είναι 109, 83, 100 και 35, 55 αντίστοιχα.

ΔL^* η διαφορά φωτεινότητας του χρώματος του δείγματος από το τέλειο λευκό, Δa^* η διαφορά του δείκτη a^* του δείγματος από το δείκτη a^* του τέλειου λευκού και Δb^* διαφορά του δείκτη b^* του δείγματος από το δείκτη b^* του τέλειου λευκού.

Πίνακας 8.2.2: Τιμές ανάκλασης του λευκού πρότυπου πλακιδίου βαθμονομημένο από την British Ceram Ltd, σε σχέση με το τέλειο διαχυτικό λευκό

Τριχρωματικές Τιμές	Ανάκλαση %
X	96,6
Y	88,01
Z	30,66

8.2.3. Μεθοδολογία

Οι μετρήσεις χρώματος έγιναν χρησιμοποιώντας ένα «abridged» φασματοφωτόμετρο ανάκλασης, τύπου Evans Electroselenium Limited (EEL) της εταιρείας Diffusion Systems στο εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής γεωλογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Πρόκειται για φασματοφωτόμετρο ανάκλασης απλής δέσμης με γεωμετρία $45^\circ/0^\circ$. Η πηγή φωτός είναι ένας λαμπτήρας πυρακτωμένου νήματος βολφραμίου σε θερμοκρασία 2848° K , η οποία αναφέρεται στο σύστημα CIE ως πηγή A. Συνοδεύεται από ένα δίσκο εννέα φίλτρων, που αντιστοιχούν σε μήκη κύματος, από 426, 470, 490, 520, 550, 580, 600 και 684nm. Ένας άλλος δίσκος φίλτρων, περιέχει τα τριχρωματικά φίλτρα X, Y και Z, και έτσι το όργανο λειτουργεί ως χρωματόμετρο.

Για όλα τα δείγματα μετρήθηκαν οι τριχρωματικές τιμές X , Y , και Z , και υπολογίστηκαν οι δείκτες L^* , a^* , b^* , καθώς επίσης και η διαφορά τους ΔE^*ab σε σχέση με το τέλειο λευκό, του οποίου οι τιμές του είναι $L^* = 100$, $a^* = 0$, $b^* = 0$.

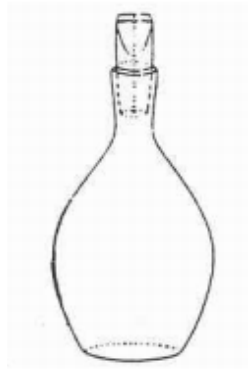
Πίνακας 8.2.4: Αποτελέσματα Χρωματικής απόχρωσης – λευκότητας

Δείγμα	X	Y	Z	x	y	z	a^*	b^*	L^*	ΔE^*ab
1	100,25	89,90	30,45	0,45	0,41	0,14	2,45	3,09	95,96	5,65
2	89,05	80,70	26,50	0,45	0,41	0,14	0,73	4,86	92,00	9,39
3	100,10	90,80	31,05	0,45	0,41	0,14	0,61	2,49	96,33	4,48
4	56,25	46,80	9,75	0,50	0,41	0,09	11,84	25,34	74,06	38,14
5	89,10	80,25	25,15	0,46	0,41	0,13	1,68	7,65	91,80	11,34
6	93,70	85,75	28,05	0,45	0,41	0,14	-0,81	5,20	94,21	7,83
7	95,65	86,60	28,25	0,45	0,41	0,13	0,90	5,39	94,57	7,70

Όλα τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τις τιμές των προδιαγραφών που περιγράφονται στον πίνακα 8.2.2.

8.3 ΜΕΤΡΗΣΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΛΗΚΥΘΟ

Η λύκηθος είναι μια ειδική ογκομετρική φιάλη με όγκο 50 ml (σχήμα 8.3).



Σχήμα 8.3: Λήκυθος

Η μέτρηση της πυκνότητας υγρού με τη λήκυθο ακολουθεί τα εξής βήματα:

1. Ζυγίζουμε την κενή λήκυθο και σημειώνουμε το βάρος της, β .
2. Γεμίζουμε τη φιάλη με H_2O μέχρι τη χαραγή, τη ζυγίζουμε και σημειώνουμε το βάρος της β_{H_2O}
3. Γεμίζουμε τη λήκυθο με το «άγνωστο» υγρό, το οποίο περιέχει και το υλικό μας μέχρι τη χαραγή, τη ζυγίζουμε και σημειώνουμε το βάρος της, β_x .

Η σχετική πυκνότητα του μελετούμενου «άγνωστου» υγρού υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\rho = \frac{B_u}{B_u + B_x - B_y}$$

όπου B_u το βάρος του κρυστάλλου, B_x το βάρος του πυκνόμετρου, όταν είναι γεμάτο με το υγρό και B_y το βάρος του πυκνόμετρου όταν περιέχει τους κόκκους του κρυστάλλου και είναι συμπληρωμένο με το υγρό (Θωμαϊδής Ε. 2009, Μεταπτυχιακή Εργασία).

Πίνακας 8.3.1: Αποτελέσματα Πυκνότητας με την μέθοδο της Ληκύθου

Δείγμα	Βάρος Λυκίθου με νερό	Βάρος Υλικού	Βάρος Λυκίθου με Υλικό	Πυκνότητα gr/cm ³
1	28,76	1,0013	29,40	2,77
2	28,74	1,0013	29,42	3,05
3	28,74	0,9995	29,40	2,95
4	28,78	1,0011	29,37	2,41
5	28,77	1,0008	29,39	2,62
6	28,77	1,0012	29,42	2,86
7	28,78	1,0016	29,38	2,52

Όπως προκύπτει από τον πίνακα 8.3.1, οι διαφορές της πυκνότητας μεταξύ των δειγμάτων ήταν σχετικά περιορισμένες, με εξαίρεση την πυκνότητα του δείγματος 2 η οποία ήταν υψηλότερη.

8.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΔΙΑΛΥΤΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ

8.4.1. Περιγραφή της μεθόδου

Παράλληλα με τη χημική ανάλυση, πραγματοποιήθηκε και η κατεργασία για την εύρεση του ποσοστού του αδιάλυτου υπολείμματος, καθώς και η εξέταση για το ποια ορυκτά περιέχονται σε αυτό. 20 gr από το δείγμα του ανθρακικού πετρώματος τοποθετείται σε δοχείο ζέσης και προσθέτεται 200 ml HCl καθώς και 1800ml νερού.

Η κατεργασία γίνεται στον εργαστηριακό πάγκο με συνεχείς αναδεύσεις και διαρκεί περίπου 30 λεπτά. Ακολουθεί φυγοκεντρική πλύση στις 1000 στροφές/λεπτό και το αδιάλυτο υπόλειμμα τοποθετείται σε φούρνο και αποξηραίνεται στους 80° C. Στη συνέχεια τοποθετείται σε ξηραντήρα, ώστε να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου και ζυγίζεται. Η διαφορά βάρους σε ποσοστό επί τοις % αποτελεί το αδιάλυτο υπόλειμμα του ασβεστόλιθου.

Αν θέλει κάποιος να διαπιστώσει ποια ορυκτά περιέχονται στο αδιάλυτο υπόλειμμα και αν τα ανθρακικά ορυκτά έχουν καταστραφεί εντελώς, τότε τοποθετείται πάνω σε αντικειμενοφόρο πλάκα υδατικό διάλυμα του

υπολείμματος, αφήνεται να στεγνώσει και έπειτα οδηγείται για εξέταση με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας.

Πίνακας 8.4.2: Αποτελέσματα Αδιάλυτου Υπολείμματος Πρώτης Ύλης

Δείγμα	Βάρος Δείγματος	Βάρος διηθητικού	Βάρος αδιάλυτου και διηθητικού	Βάρος αδιάλυτου	Αδιάλυτο υπόλειμμα %
1	20,9	2,55	3,13	0,58	2,76
2	20,6	2,50	2,56	0,06	0,31
3	20	2,56	2,72	0,16	0,80
4	20,3	2,60	4,37	1,77	8,73
5	20,3	2,54	2,89	0,35	1,72
6	20,2	2,56	3,11	0,55	2,72
7	20,3	2,47	2,74	0,27	1,32

8.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΥΔΑΤΟΔΥΑΛΥΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

8.5.1 Περιγραφή της μεθόδου

Η περιεκτικότητα των εξετασθέντων ανθρακικών πετρωμάτων σε υδατοδιαλυτά συστατικά έγινε σύμφωνα με την μέθοδο DIN-53197 η οποία περιγράφεται ως εξής:

10gr του δείγματος ζυγίζονται με ακρίβεια 0,01gr και εισάγονται σε γυάλινο δοχείο στο οποίο προσθέτουμε 200ml αποσταγμένο νερό. Το αιώρημα αναδεύεται για μια ώρα σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια μεταφέρουμε το αιώρημα σε κωνική φιάλη των 250 ml και συμπληρώνουμε με αποσταγμένο νερό μέχρι τα 500 ml. Μετά από αρκετή ανάδευση το αιώρημα διηθείται. Λαμβάνουμε 100 ml από το διήθημα και εισάγονται σε μια ζυγισμένη κάψα (m_1), η οποία τοποθετείται σε ξηραντήρα για εξάτμιση στους 105°C, μέχρι το βάρος της να σταθεροποιηθεί. Στην συνέχεια αφού κρυώσει ζυγίζεται με ακρίβεια 0,001(m_2). Η διαφορά των δύο ζυγίσεων δίνει το αποτέλεσμα (A) σε gr. Η ποσοστιαία

περιεκτικότητα των υδροδιαλυτών συστατικών προσδιορίζεται ως εξής:
 $100 = \text{H}_2\text{O}$ -υδατοδιαλυτά συστατικά (%).

8.5.2 Αποτελέσματα περιεκτικότητας σε υδατοδιαλυτά συστατικά

Στον πίνακα 8.5.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του εξετασθέντος ανθρακικού πετρώματος δείγματος 7 για περιεκτικότητα σε υδατοδιαλυτά συστατικά. Παρατηρούμε ότι η περιεκτικότητα του δείγματος σε υδατοδιαλυτά συστατικά είναι μικρότερη από το όριο που θέτουν οι προδιαγραφές.

Πίνακας 8.5.2: Αποτελέσματα περιεκτικότητας σε υδατοδιαλυτά συστατικά

Βάρος δείγματος	Βάρος Κάψας Αρχικό	Βάρος Κάψας Τελικό	Υδατοδιαλυτά συστατικά %	Ποσοστό υδατοδιαλυτών συστατικών
10,00	199,76	199,75	0,012	0,12
DIN-55918	-	-	MAX 0,2	-

8.6 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΛΑΙΟΑΠΟΡΡΟΦΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

8.6.1 Γενικά

Ως ελαιοαπορροφητικότητα ορίζεται το ελάχιστο ποσοστό ελαίου που απαιτείται για το σχηματισμό μιας ομογενούς πλαστικής πάστας η οποία δεν σπάει ή ρηγματώνεται κατά τη διάρκεια μάλαξης (τριβής). Η τιμή αυτή δίνει μια ένδειξη του ποσοστού των κενών μεταξύ των σωματιδίων, και της διαβάθμισης των σωματιδίων. Μικρά και ομοιόμορφα μεγέθη σωματιδίων, οδηγούν σε υψηλότερη ελαιοαπορροφητικότητα από ότι τα σωματίδια που έχουν ευρή φάσμα μεγεθών. Αυτό οφείλεται στον μεγαλύτερο όγκο κενών, που προκύπτει από τη συσσώρευση των μικρών και ομοιόμορφων σωματιδίων.

Σύμφωνα με τους Bessey και Lammiman (1955), η τελική ποσότητα ελαίου που απαιτείται για να σχηματιστεί μια ομογενής πάστα περιλαμβάνει:

1. Την ποσότητα που απαιτείται να υγράνει τις επιφάνειες των σωματιδίων.
2. Την ποσότητα που απαιτείται να πληρώσει κάθε προσιτό κενό ή ρωγμή μέσα στα σωματίδια.
3. Την ποσότητα που απαιτείται να γεμίσει τα κενά μεταξύ ελαιο-βρεχθέντων σωματιδίων, όταν αυτά είναι πυκνά συσσωρευμένα.

Κατά συνέπεια η τιμή της ελαιοαπορροφητικότητας είναι μια συνάρτηση του όγκου των κενών, και του ποσοστού του ελαίου που προσροφάται στην επιφάνεια των σωματιδίων.

8.6.2 Μέθοδος της μέτρησης

Χρησιμοποιήθηκε ωμό λινέλαιο. Η μάζα του δείγματος ήταν 10.00 gr.

Η ελαιοαπορροφητικότητα προσδιορίστηκε σύμφωνα με τις προδιαγραφές BS3483: part B7 1974.

8.6.3 Αποτελέσματα

Στον πίνακα 8.6.3 παρουσιάζονται οι τιμές ελαιοαπορροφητικότητας των εξετασθέντων ανθρακικών πετρωμάτων, οι οποίες συμπίπτουν μέσα στις προδιαγραφές BS3483: part B7 1974 για χρήση των εξεταζόμενων δειγμάτων ως πληρωτικά στην βιομηχανία.

Ο υπολογισμός της απορρόφησης ελαίου έγινε σύμφωνα με το ISO 787/5-1980 βάση του τύπου:

$$100 * \frac{V}{M}$$

Όπου:

V= ο όγκος του ελαίου που απορροφήθηκε

M= η μάζα του δείγματος

Πίνακας 8.6.3: Αποτελέσματα ελαιοαπορρόφησης

Δείγμα	Βάρος (gr)	ml λαδιού	Απορρόφηση ελαίου (gr ελαίου/100gr)
1	10,0055	1,8	18
2	10,0223	1,5	15
3	10,0033	1,7	17
4	10,0043	2	20
5	10,0058	1,6	16
6	10,0225	1,8	18
7	10,0282	1,6	16
BS3483	-	-	10-22

8.7 ΜΕΤΡΗΣΗ pH ΥΔΑΤΙΚΟΥ ΑΙΩΡΗΜΑΤΟΣ

Η μέτρηση του pH γίνεται για να προσδιοριστεί η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου στο νερό, όταν ένα δείγμα υπό μορφή σκόνης διασπείρεται μέσα σε αυτό. Με τη μέτρηση αυτή μπορεί να καθοριστεί εάν ένα υλικό είναι αλκαλικό ή όξινο, και ανάλογα εάν μπορεί να αντιδράσει με το μέσο στο οποίο πρόκειται να ενσωματωθεί, όπως είναι για παράδειγμα τα υδατοδιαλυτά χρώματα.

8.7.1 Μέθοδος της μέτρησης

Η μέτρηση του pH ακολουθεί τη μέθοδο που περιγράφεται στις προδιαγραφές B.S. 3483: part C4 (1974). Η μέτρηση έγινε με pH-μετρο τύπου Crison, με αιώρημα κονιοποιημένου δείγματος 10%σε απιονισμένο νερό (10gr δείγματος σε 100 ml νερού). Οι μετρήσεις έγιναν σε όλα τα δείγματα δύο φορές και σημειώθηκε ο μέσος όρος.

Πίνακας 8.7.2: Αποτελέσματα pH των εξεταζόμενων ανθρακικών δειγμάτων

Δείγμα	Βάρος (gr)	pH
1	10,0056	8,7
2	10,0073	9,03
3	10,0057	8,98
4	10,0082	7,93
5	10,001	9,08
6	10,0021	8,82
7	10,003	9,17

Οι τιμές του pH κυμαίνονται από 7,93 - 9,17. Οι τιμές ευρίσκονται μέσα στις προδιαγραφές για τον ασβεστόλιθο. Έχουμε μικρές αποκλίσεις από τις πρότυπες τιμές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΛΗΡΩΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΗΝ ΑΓΟΡΑ

Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζουμε τα χαρακτηριστικά των πληρωτικών ορισμένων εταιριών που δραστηριοποιούνται στην ελληνική αλλά και στην παγκόσμια αγορά. (Παπαδημητρίου, 2011).

9.1 ΕΛΛΗΝΙΚΟΣ ΧΩΡΟΣ

Στην Ελλάδα τα ανθρακικά πετρώματα είναι πολύ διαδεδομένα. Συνοδεύουν, σχεδόν πάντα, τα δολομιτικά πετρώματα. Πολλοί καθαροί ασβεστόλιθοι, σύστασης που πλησιάζει τη θεωρητική, αφθονούν κυρίως στην Ανατολική Ελλάδα, όπως στην Αττική, Λοκρίδα, Όρθρυ, Βόλο, Εύβοια, Σποράδες, Ανατολική Πελοπόννησο, Νάξο, Ικαρία. Πολύ γνωστά τα δολομιτικά μάρμαρα της Βόρειας Ελλάδας, κυρίως στη Δράμα, στην Καβάλα και τη Θάσο.

Ακόμα μεγάλες δολομιτικές μάζες απαντούν στην Κοζάνη και την Πέλλα, όπου εκτεταμένες περιοχές βρίσκονται σε τεκτονισμένες ζώνες, με συνέπεια ο δολομίτης να βρίσκεται κερματισμένος.

Γενικά, τα αποθέματα ασβεστόλιθου και δολομίτη στον ελλαδικό χώρο είναι τεράστια και πολύ καλής ποιότητας. Παρά το γεγονός αυτό, σήμερα λίγες είναι οι εταιρίες που δραστηριοποιούνται στο χώρο των πληρωτικών, εξορύσσονται ελάχιστες ποσότητες ασβεστόλιθου και αυτές για χρήση σε ένα πολύ μικρό μέρος των δυνητικών εφαρμογών του και σε σχετικά μικρό ποσοστό, συγκρινόμενο με το ποσοστό που θα μπορούσε να φτάσει η χρήση του στις ίδιες εφαρμογές.

9.2. ΕΤΑΙΡΕΙΕΣ

9.2.1 IONIAN KALK A.E.

Μια εταιρία που ασχολείται με ασβεστολιθικά και δολομιτικά πληρωτικά είναι η IONIAN KALK A.E. με έδρα το Αργοστόλι της Κεφαλονιάς. Αντικείμενο της επιχείρησης είναι η εξόρυξη και επεξεργασία του άμορφου ανθρακικού ασβεστίου CaCO_3 και δολομίτη καθώς και η επεξεργασία τάλκη σε απόλυτα καθετοποιημένη μορφή και σε προϊόντα διεθνώς ανταγωνιστικά. Η εξόρυξη γίνεται από τα ιδιόκτητα λατομεία της εταιρείας στην περιοχή Μηνιές, Κεφαλονιάς.

Εκτός από την Ελληνική αγορά εξάγει προϊόντα της σε Αίγυπτο, Ισραήλ, Ολλανδία, Σ.Αραβία, Αλγερία, Γερμανία.

Το προϊόν της εταιρίας που παράγεται από δολομίτη έχει την εξής χημική ανάλυση και ιδιότητες:

Πίνακας 9.2.1: Φυσικοχημικές ιδιότητες πληρωτικού υλικού εταιρείας IONIAN KALK A.E.

CaO	34.25%	SiO ₂	0.07%
MgO	19.65%	MnO	0.02%
Fe ₂ O ₃	0.04%	K ₂ O	0.02%
Al ₂ O ₃	0.12%	Na ₂ O	0.03%
Απώλεια πύρωσης στους 1000°C		47.31%	
Πυκνότητα		2.9 gr/cm ³	
Σκληρότητα (Mohs)		3,5	
Περιεχόμενη υγρασία		0.2%	
pH		10	
Διαλυτότητα στο νερό		0.2gr/100ml στους 18°C	

Το δολομιτικό προϊόν της εταιρίας βρίσκει εφαρμογή στην παραγωγή σοβάδων για τοίχους και στην παραγωγή κολλών.

9.2.2 Μάρμαρα Διονύσου Α.Ε.

Άλλη εταιρία στο χώρο των πληρωτικών είναι η **Μάρμαρα Διονύσου Α.Ε.** Η εταιρία ιδρύθηκε στην Αθήνα με αντικείμενο την αξιοποίηση λατομείων μαρμάρου. Κατεργάζεται τα στείρα του λατομείου μαρμάρου που εκμεταλλεύεται στον Διόνυσο Αττικής, υλικά με σύσταση παρόμοια με αυτά του Τρανοβάλτου. Προϊόντα της εκτός από τα μάρμαρα και τους γρανίτες είναι και πληρωτικά υλικά τα οποία προωθούνται στις βιομηχανίες πλαστικών, καλωδίων, χρωμάτων κ.α. Τα πληρωτικά της εταιρίας έχουν σαν βάση το ανθρακικό ασβέστιο, υψηλής λευκότητας που προέρχεται από το κοίτασμα του λευκού μαρμάρου.

Πίνακας 9.2.2: Φυσικοχημικές ιδιότητες πληρωτικού υλικού εταιρείας Μάρμαρα Διονύσου Α.Ε.

CaCO ₃	97,6%	Mn ₂ O ₃	0,001%
MgO	0,76%	Δεσμευμένο νερό	0,21%
SiO ₂	0,83%	Απροσδιόριστες απώλειες	0,24%
Fe ₂ O ₃	0,09%	Περιεχόμενη υγρασία	<0,05%
Λεπτότητα κόκκων	10±2μm	Φαινόμενη πυκνότητα	0,8gr/cm ³
Μέσο μέγεθος κόκκων	3μm	Απορρόφηση ελαίου	21gr/100gr
Κόκκοι μικρότεροι από 2μm	25%	Σκληρότητα (Mohs)	3
Ειδικό βάρος	2,7gr/cm ³	Λευκότητα	98,0

Το φυσικό ανθρακικό ασβέστιο της εταιρίας λόγω της κοκκομετρικής του διαβάθμισης και των άλλων φυσικών, χημικών και οπτικών του ιδιοτήτων, χρησιμοποιείται ως πληρωτικό υλικό στις βιομηχανίες χρωμάτων, πλαστικών, καλωδίων, μοκετών, συγκολλητικών υλικών, ως πρόσθετο στη βιομηχανία ζωοτροφών, ως φορέας διασποράς στη βιομηχανία γεωργικών φαρμάκων και σε άλλες εφαρμογές.

9.2.3 MICROFILL Κ. ΖΑΦΡΑΝΑΣ Α.Ε.

Η εταιρία πληρωτικών MICROFILL Κ. ΖΑΦΡΑΝΑΣ Α.Ε. με έδρα την Κόρινθο δεν εκμεταλλεύεται δικά της λατομεία, αλλά παράγει πληρωτικά από ανθρακικά και δολομιτικά υλικά, που αγοράζει από τρίτους, ως επί το πλείστον από τις περιοχές Καβάλας και Λαυρίου Αττικής, παρόμοιας σύστασης με αυτά του Τρανοβάλτου. Χαρακτηριστικό προϊόν της εταιρίας είναι η ποιότητα πληρωτικού ανθρακικού ασβεστίου Microblanc 1.

Πίνακας 9.2.3: Φυσικοχημικές ιδιότητες πληρωτικού υλικού εταιρείας MICROFILL Κ. ΖΑΦΡΑΝΑΣ Α.Ε.

CaCO ₃	99.000%	Fe ₂ O ₃	0.008%
MgO	0.760%	Al ₂ O ₃	0.032%
SiO ₂	0.075%	-	-
Μέσο μέγεθος κόκκου	7,5μm	Σκληρότητα (Mohs)	3
Μικρότερο από 2μm	70%	Σχήμα κόκκου	Κρυσταλλικό ρομβοεδρικό
Απώλεια πύρωσης	44,97%	Λευκότητα	97,5%
Υγρασία	0,2%	pH	9
Πυκνότητα	2,7gr/cm ³	Απορρόφηση ελαίου	9gr/100gr

Το υλικό χρησιμοποιείται στην βιομηχανία χρωμάτων και για την παραγωγή χαρτιού και κολλών.

9.3 ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΑΓΟΡΑ

Παρακάτω παρουσιάζουμε κάποιες εταιρίες που δραστηριοποιούνται στην παραγωγή και εμπορία πληρωτικών δολομίτη παγκοσμίως.

9.3.1 GEOKOM, ZAO (Ρωσία)

Πίνακας 9.3.1: Φυσικοχημικές ιδιότητες πληρωτικού υλικού εταιρείας GEOKOM

MgO	21%	Σκληρότητα	3,5
CaO	30%	Δείκτης διάθλασης	1,6
Fe ₂ O ₃	0,05%	pH	9,5
Al ₂ O ₃	0,02%	Υγρασία	<0,2
SiO ₂	<0,5%	Λευκότητα	98
Πυκνότητα	2,85gr/cm ³	Απορρόφηση ελαίου	13gr/100gr

Η εταιρία διαθέτει το προϊόν της σε βιομηχανίες χρωμάτων, ελαστικών κεραμικών και φαρμάκων καθώς επίσης και για την παραγωγή χαρτιού και γυαλιού.

Πελάτες της είναι βιομηχανίες σε Ρωσία, Λευκορωσία, Ουκρανία, Γεωργία και αλλού.

9.3.2 Alankar Mineral Industries (Ινδία)

Πίνακας 9.3.2: Φυσικοχημικές ιδιότητες πληρωτικού υλικού εταιρείας Alankar Mineral Industries.

CaCO ₃	53%	pH υδατικού διαλύματος	9,5
MgCO ₃	34%	Περιεκτικότητα σε υγρασία	0,3%
SiO ₂	4%	Δείκτης διάθλασης	1,58
Ειδικό βάρος	2,89	Σκληρότητα	3,5
Απορροφητικότητα ελαίου	23,25%	-	-

Ο δολομίτης αυτός βρίσκει εφαρμογή σε βιομηχανίες πλαστικών, χρωμάτων, κεραμικών και απορρυπαντικών. Χρησιμοποιείται ακόμα για παραγωγή θερμοπλαστικών.

9.4 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΥΛΙΚΟΥ ΜΕ ΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΑΓΟΡΑΣ

Το υλικό μετά από τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν έχει τα παρακάτω χαρακτηριστικά τα οποία και συγκρίνονται με χαρακτηριστικά προϊόντων που κυκλοφορούν στην αγορά.

Πίνακας 9.4: Σύγκριση ιδιοτήτων δειγμάτων υφαλογενούς ασβεστόλιθου με προϊόντα αγοράς

	Χαρακτηριστικά Υλικού							Χαρακτηριστικά προϊόντων αγοράς		
Χημική ανάλυση	1	2	3	4	5	6	7	IONIAN KALK A.E	Μάρμαρα Διονύσου	Microfill K. ΖΑΦΡΑΝΑΣ
Fe ₂ O ₃	0,04	0,08	0,04	2,85	0,10	0,06	0,07	0,04	0,09	0,008
MnO	0,01	0,01	0,01	0,05	0,01	0,01	0,01	0,02	-	-
CaO	44,85	34,6	44,53	39,52	32,70	36,38	39,06	34,25	-	-
K ₂ O	0,01	0,00	0,03	0,54	0,03	0,02	0,02	-	-	-
SiO ₂	0,43	0,52	0,48	17,43	0,53	0,49	0,57	0,07	0,83	0,075
Al ₂ O ₃	0,77	0,35	0,69	4,03	0,00	0,43	0,63	0,12	0,032	-
MgO	5,68	14,30	5,65	1,33	16,51	13,13	9,95	19,65	0,76	0,76
Na ₂ O	1,14	<0,2	0,81	<0,2	<0,2	0,30	0,47	-	-	-
Απώλεια Πύρωσης %	46,02	46,30	45,56	34,95	45,08	46,66	47,08	47,31	-	44,97
Πυκνότητα gr/cm ³	2,77	3,05	2,95	2,41	2,62	2,86	2,52	2,9	2,7	2,7
Ελαιοαπορρόφηση gr/100gr	18	15	17	20	16	18	16	-	21	9
pH	8,70	9,03	8,98	7,93	9,08	8,82	9,17	10	9	9
αδιάλυτο υπόλειμμα %	2,76	0,31	0,80	8,73	1,72	2,72	1,32	0,2	-	-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας, ήταν η αξιολόγηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών ασβεστολιθικών πετρωμάτων Κύπρου ως προς τη καταλληλότητά τους για πληρωτικά υλικά, και κατ' επέκταση σε διερεύνηση των πιθανών χρήσεών τους σε διάφορες εφαρμογές που αφορούν τη βιομηχανία των πληρωτικών υλικών.

Στη παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν διάφορες εργαστηριακές μέθοδοι που αφορούν στην ταυτοποίηση και αξιολόγηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων δειγμάτων υφαλογενούς ασβεστόλιθου που προέρχονται από τα ανώτερα μέλη του σχηματισμού Πάχνας. Οι εργαστηριακές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν χωρίστηκαν σε δυο βασικές κατηγορίες όσο αφορά το είδος των ιδιοτήτων του πετρώματος που εξέταζαν, ποιοτικές και ποσοτικές.

Στον ποιοτικό έλεγχο των δειγμάτων, έγινε ανάλυση λεπτών τομών σε πολωτικό μικροσκόπιο, περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ, κοκκομετρική ανάλυση με ακτίνες laser και εύρεση πυκνότητας. Μέσα από αυτές τις εργαστηριακές δοκιμές αξιολογήθηκαν οι ιδιότητες των δειγμάτων που αφορούν τη δομή, την υφή και την υγεία του πετρώματος.

Όσον αφορά στην ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν οι εξής δοκιμές: χημική ανάλυση με φασματοσκοπία ακτίνων φθορισμού (XRF), απώλεια πύρωσης, pH-μέτρηση, ελαιοαπορρόφηση, καθώς και αδιάλυτο υπόλειμμα πρώτης ύλης. Οι παραπάνω δοκιμές αποσκοπούσαν κυρίως στη χημική ανάλυση των δειγμάτων και στις ιδιότητες που προσδίδουν στο πέτρωμα τα επιμέρους συστατικά του.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από όλες τις εργαστηριακές δοκιμές στις οποίες υποβλήθηκαν τα δείγματα παρουσίασαν υψηλό ποσοστό ορυκτολογικής

συμφωνίας, γεγονός που οδήγησε σε ξεκάθαρη κατανόηση των χαρακτηριστικών και των ιδιοτήτων του μητρικού πετρώματος.

Από τις μετρήσεις που έγιναν προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Καταρχήν το ανθρακικό πέτρωμα που εξετάσαμε φαίνεται ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν πληρωτικό σε ορισμένες εφαρμογές. Από τις συγκρίσεις με άλλα παρόμοια προϊόντα τις αγορές προκύπτει ότι τα χαρακτηριστικά του υλικού είναι κοντά στα χαρακτηριστικά των προϊόντων αγορές.
- Τα επτά δείγματα περιέχουν ασβεστίτη, δολομίτη, χαλαζία και απολιθώματα.
- Η τιμή της λευκότητας του υλικού είναι μεν υψηλή (από 91-96), εκτός του δείγματος 4 που ήταν 74.06, αλλά οδηγεί στο να αποκλειστεί από τις πιθανές χρήσεις του υλικού η χρησιμοποίησή του στην βιομηχανία χρωμάτων όπου οι απαιτήσεις για υλικά είναι με λευκότητα άνω του 96.
- Μια πιθανή χρήση του υλικού είναι στην βιομηχανία παραγωγής γυαλιού σαν συλλίπασμα χαλαζιακής άμμου.. Η μικρή του περιεκτικότητα σε Fe_2O_3 (0,04%-0,1%) μπορεί να οδηγήσει ακόμα και στη χρησιμοποίησή του στην παραγωγή άχρωμου γυαλιού με μεγάλα οικονομικά οφέλη. Εξαιρείται το δείγμα 4 όπου έχει υψηλά ποσοστά.
- Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν είναι κατάλληλες για τη χρήση τους στη χαρτοποιία γιατί δεν παρουσιάζουν αυξημένη περιεκτικότητα σε χαλαζία, έχουν όμως αυξημένα ποσοστά ασβεστίτη ο οποίος έχει υψηλή λευκότητα.
- Το υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία πλαστικών εφόσον από τη χημική ανάλυση με ακτίνες φθορισμού XRF τα αποτελέσματα που πάρθηκαν δείχνουν χαμηλά ποσοστά Fe_2O_3 , MnO , K_2O , Al_2O_3 .
- Όσο αφορά στο παραπροϊόν δηλαδή το δείγμα επτά που είναι το τελικό προϊόν του λατομείου έχει πολύ καλές προϋποθέσεις για τη χρήση του σαν πληρωτικό υλικό.

- Δεδομένου του μεγάλου κόστους δημιουργίας μίας μονάδας παραγωγής πληρωτικών υλικών θα πρέπει σε επόμενη φάση να εξεταστεί η επάρκεια των αποθεμάτων και να ερευνηθούν οι απαιτήσεις και η ζήτηση της αγοράς έτσι ώστε να διαπιστωθεί αν ένα τέτοιο εγχείρημα θα είναι κερδοφόρο για την εταιρία.

Εφόσον η δειγματοληψία έγινε από διάφορα σημεία στην περιοχή του λατομείου αν το ανθρακικό πέτρωμα που εξετάσθηκε χρησιμοποιηθεί σαν πρώτη ύλη στα πληρωτικά υλικά θα πρέπει να αποφευχθεί η μίξη του με υλικά όπως το δείγμα 4 το οποίο είχε συσσωματωμένο εδαφικό υλικό με αποτέλεσμα να έχει χαμηλή λευκότητα το παραπροϊόν καθώς και αυξημένη περιεκτικότητα σε διοξείδιο του πυριτίου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- **Βαρδάβα Α. Αθήνα 2008:** Ανάλυση φασμάτων Ακτίνων Φθορισμού (XRF), (Μεταπτυχιακή Εργασία, Πανεπιστήμιο Αθηνών).
- **Θεοδωρίκας Σ. 2002:** Ορυκτολογία – Πετρολογία, (Εκδόσεις Χρυσούλα Σαουλή Ο.Ε. 2^η Έκδοση).
- **Θωμαΐδης Ε. 2009:** Διερεύνηση δυνατοτήτων αξιοποίησης της ερυθράς ιλύος του Αγ. Νικολάου Βοιωτίας στην Παρασκευή δομικών κεραμικών, (Μεταπτυχιακή Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης).
- **Κορωνάιος Γ. Αμ. Πουλάκος Ι. Γ. 2006:** Τεχνικά Υλικά, Τόμος Ι.
- **Κωστάκης Γ. 1988:** Γενική Ορυκτολογία (Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης).
- **Κωστάκης Γ. 1988:** Συστηματική Ορυκτολογία (Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης).
- **Μανούτσογλου Ε. 2004:** Εισαγωγή στη Γεωλογία, (Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης).
- **Μαρκόπουλος Θ. 2008:** Τεχνολογία Δομικών και Αδρανών Υλικών, (Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης).
- **Μαρκόπουλος Θ. 2008:** Τεχνολογία Δομικών και Αδρανών Υλικών, Απώλεια Πύρωσης, (Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης).
- **Ρεπούσκου Ε. 2001:** Αξιολόγηση ανθρακικών πετρωμάτων Κρήτης για εφαρμογές ως πληρωτικά υλικά στην βιομηχανία (Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης).
- **Πομόνη Φ. 2005:** Ανθρακική ιζηματογένεση (Πανεπιστημιακές σημειώσεις).
- **Σταμπολιάδης Η. 2008:** Μηχανική Τεμαχιδίων, (Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης).
- **Τμήμα Γεωλογικής Επισκόπησης 2002:** Η Γεωλογία της Κύπρου, (Υπουργείο Γεωργίας Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος).

- **Παπαδημητρίου Α. 2011:** Διερεύνηση δυνατοτήτων αξιοποίησης δολομιτικού μαρμάρου ως πληρωτικό υλικό (Διπλωματική Εργασία, Μετσόβιο Πολυτεχνείο).
- **Νταγκουνάκη Κ. 2001:** Ορυκτολογικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά ανθρακικών πετρωμάτων νομού Κοζάνης και μελέτη δυνατότητας αξιοποίησής τους στην βιομηχανία (Μεταπτυχιακή εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο).
- **Χρηστίδης Γ. 2005:** Κοιτασματολογία Ι,ΙΙ, (Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης).