



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

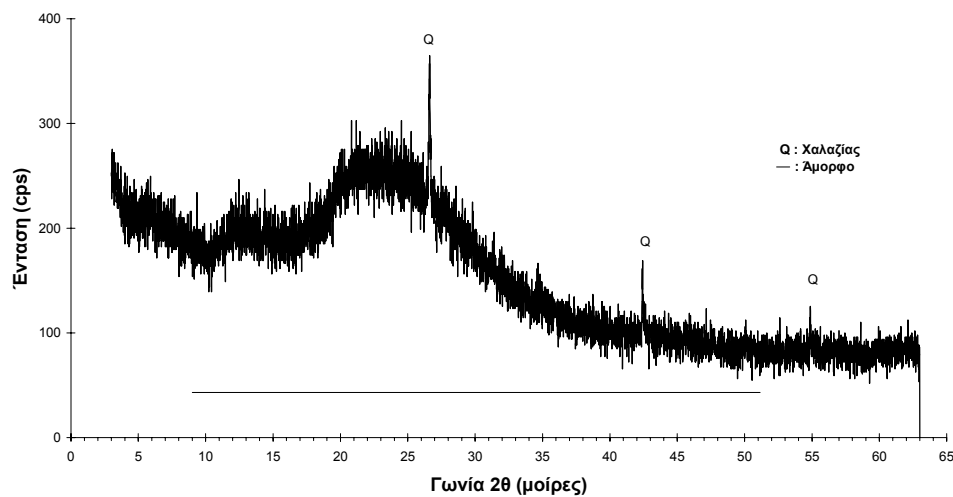


ΒΟΥΤΑ ΣΤΥΛΙΑΝΗ

ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΙΟΝΤΟ-ΑΝΤΑΛΛΑΚΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ
ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΟΡΥΚΤΩΝ ΤΗΣ ΝΗΣΟΥ ΜΗΛΟΥ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

MIL26



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2007

Περιεχόμενα

Σελ

1. Πρόλογος	1
2. Εισαγωγή	2
3. Γεωλογική τοποθέτηση και δειγματοληψία	
3.1 Γενική γεωλογία της Μήλου.....	3
3.2 Γεωμορφολογία της Μήλου.....	5
3.3 Δειγματοληψία.....	5
4. Υλικά και Μέθοδοι Ανάλυσης	
4.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (PXRD).....	7
4.2 Υπολογισμός αμόρφου.....	7
4.3 Δεσμευτική ικανότητα (AMAS).....	8
5. Αποτελέσματα και συζήτηση.....	10
6. Συμπεράσματα.....	19
7. Βιβλιογραφία.....	20

1. ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, στα πλαίσια του προγράμματος σπουδών (Η' εξάμηνο, 6 Δ.Μ).

Στόχος της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι να διερευνηθεί η τυχόν υπάρχουσα σχέση μεταξύ της ιοντο-ανταλλακτικής ικανότητας και της ορυκτολογικής σύστασης των συλλεχθέντων δειγμάτων βιομηχανικών ορυκτών.

Η περάτωση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας έγινε υπό την επίβλεψη του κ. Α. Φιλιππίδη καθηγητή του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κ. Ν. Καντηράνη Διδάκτορα του Τμήματος Γεωλογίας, κ. Α. Δρακούλη Υποψήφιο Διδάκτορα του τμήματος Γεωλογίας, για την βοήθειά τους, στους προσδιορισμούς των Ακτίνων-Χ και της δεσμευτικής ικανότητας.

Επίσης θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον κ. Μ. Φυτίκα καθηγητή του τομέα Γεωλογίας για την βοήθειά του στην συλλογή βιβλιογραφίας για την νήσο Μήλο. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κ. κ. Α. Κεφάλα Διευθυντή Παραγωγής και Θ. Κούτλε Προϊστάμενο Γεωλογικού Τμήματος του Τομέα Εκμετάλλευσης Ορυχείων της Εταιρείας S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε για την βοήθειά τους στην συλλογή των δειγμάτων.

Θεσσαλονίκη 10-09-2007

Στυλιανή Ι. Βούτα

(ΑΕΜ:3682)

2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Με τον εμπορικό όρο “βιομηχανικό ορυκτό” εννοείται κάθε πέτρωμα, μη μεταλλικό ορυκτό ή άλλη φυσική ορυκτή ουσία που είναι οικονομικής σημασίας, εκτός από τα μεταλλεύματα, τα ορυκτά καύσιμα και τους πολύτιμους λίθους. Συνήθως χρησιμοποιείται ο γενικός όρος “βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα” για να συμπεριλάβει όλα τα ορυκτά και τα πετρώματα που χρησιμοποιούνται ανεπεξέργαστα ή επεξεργασμένα ως πρώτες ύλες ή ως βοηθητικά προσθέματα από πολλές βιομηχανίες, αλλά και ως δομικά υλικά στις κατασκευές (Carr 1994).

Τα βιομηχανικά ορυκτά δικαίως έχουν χαρακτηριστεί από πολλούς επιστήμονες ως ορυκτά με πολλαπλές χρήσεις αφού βρίσκουν εφαρμογή σε πολλούς τομείς που αποσκοπούν όχι μόνο στην παρασκευή πολλών βιομηχανικών, αγροτικών και κτηνοτροφικών προϊόντων, αλλά και στην προστασία του περιβάλλοντος (Harben 1999).

Στο νησί της Μήλου υπάρχουν πολλά βιομηχανικά ορυκτά από τα οποία σήμερα βρίσκονται υπό εκμετάλλευση ο μπεντονίτης, ο καολινίτης, ο περλίτης, ο βαρύτης, η ποζολάνη και οι κρυσταλλικές φάσεις SiO_2 (Ι.Γ.Μ.Ε 1977, Decher et al. 1996, Stamatakis et al. 1996, Hein et al. 1999, 2000, Περράκη & Ορφανουδάκη 1997). Για την διεκπεραίωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας συλλέχθηκαν 10 δείγματα βιομηχανικών ορυκτών. Οι εργαστηριακές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν στα συγκεκριμένα δείγματα είναι η μέθοδος περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (X-Ray Powder Diffraction, XRPD) κατά την οποία επιτυγχάνεται ο ποιοτικός και ημιποσοτικός προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης των δειγμάτων και η μέθοδος AMAS (Ammonium Acelate Saturation) κατά την εφαρμογή της οποίας επιτυγχάνεται ο προσδιορισμός της δεσμευτικής ικανότητας αυτών. Η εφαρμογή των παραπάνω εργαστηριακών μεθόδων πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια του τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου της Θεσσαλονίκης.

3. ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΚΑΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

3.1 Γενική Γεωλογία της Μήλου

Το νησί της Μήλου βρίσκεται στο ΝΔ άκρο του νησιωτικού συμπλέγματος των Κυκλάδων και το μεταμορφωμένο του υπόβαθρο ανήκει γεωλογικά στην Αττικοκυκλαδική ζώνη. Το νησί είναι κυρίως ηφαιστειακό και εντάσσεται στο λεγόμενο ηφαιστειακό τόξο του Ν. Αιγαίου που ξεκινά από δυτικά προς ανατολικά και περιλαμβάνει την Κρομμυονία, την Αίγινα, τα Μέθανα, τη Μήλο, τη Σαντορίνη και τη Νίσυρο. Το τόξο αυτό είναι παράλληλο με το όριο σύγκλισης των δύο λιθοσφαιρικών πλακών, της Αφρικανικής και της μικροπλάκας του Αιγαίου (Φυτίκας 1977).

Η ηφαιστειότητα που εκδηλώνεται λόγω της συγκεκριμένης σύγκλισης είναι ασβεσταλκαλικού χαρακτήρα και αποτέλεσμα αυτής είναι η δημιουργία διαφόρων τύπων ηφαιστειακών πετρωμάτων και συγκεκριμένα ρυολίθων, δακιτών, ανδεσιτών και σπανίως βασαλτών. Συγκεκριμένα οι ανδεσίτες τείνουν να έχουν δύο πιθανές αιτίες δημιουργίας:

A) Μέσω μερικής τήξης του ωκεάνιου φλοιού της βυθιζόμενης Αφρικανικής πλάκας κάτω από την Αιγαιακή.

B) Λόγω της μερικής ανάτηξης του ανώτερου μανδύα κάτω από συνθήκες ενυδάτωσης.

Όσον αφορά τη στρωματογραφία του νησιού, το γεωλογικό του υπόβαθρο αποτελείται όπως προαναφέρθηκε από το μεταμορφωμένο κρυσταλλοσχιστώδες της Αττικοκυκλαδικής ζώνης, που παρουσιάζεται σε περιορισμένες εκτάσεις και μέγιστο πάχος μόλις 50 μέτρων κυρίως στις νοτιοανατολικές ακτές του νησιού. Συγκεκριμένα το μεταμορφωμένο υπόβαθρο αποτελείται από εναλλαγές ορθομεταμορφωμένων πετρωμάτων (αμφιβολιτικών, χλωριτικών, γλαυκοφανιτικών σχιστολίθων και πρσινιτών) και παράμεταμορφωμένων πετρωμάτων (καθαρό μάρμαρο, μάρμαρο με λίγα πυριτικά ορυκτά, ασβεστιτικός μαρμαρυγιούχος σχιστόλιθος, ασβεστούχος μαρμαρυγιακός σχιστόλιθος και μαρμαρυγιακός σχιστόλιθος). Η παρουσία του χλωριτικού σχιστολίθου μαρτυρά την πιθανή υποθαλάσσια ηφαιστειακή προέλευση των πρωτολίθων του (Φυτίκας 1977).

Το συγκεκριμένο μεταμορφωμένο υπόβαθρο φαίνεται να έχει δημιουργηθεί σε δύο διαφορετικά περιβάλλοντα στα οποία επικρατούσαν διαφορετικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Έτσι η ύπαρξη γλαυκοφανιτικού σχιστολίθου προδίδει

συνθήκες υψηλής πίεσης και χαμηλής θερμοκρασίας που επικρατούν συνήθως σε περιβάλλοντα υποβύθισης ωκεάνιων πλακών. Η ύπαρξη πρασινισχιστόλιθου φανερώνει συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και χαμηλής πίεσης που επικρατούν συνήθως σε περιβάλλοντα συρραφής πλακών. Τα δύο στάδια μεταμόρφωσης τοποθετούνται χρονικά στα 64 και 33 εκ. χρόνια, αντίστοιχα (Φυτίκας 1977).

Το μεταμορφωμένο υπόβαθρο καλύπτεται συνήθως από νεογενή ιζήματα, τα οποία ξεκινούν μ' ένα κόκκινο (ένδειξη θερμού κλίματος) κροκαλοπαγές επίκλυσης και τελειώνουν με την απόθεση απολιθωματοφόρων ασβεστολίθων, ενώ δεν λείπουν οι μάργες, οι ψαμμίτες και οι άργιλοι. Οι σπουδαιότερες εμφανίσεις των νεογενών ιζημάτων βρίσκονται στο νότιο και νοτιοδυτικό τμήμα του νησιού. Τα κροκαλοπαγή επίκλυσης έχουν πάχος έως και 30 μέτρα και αποτελούνται από κροκάλες μεταμορφωμένων πετρωμάτων του υποβάθρου και συνδετική ύλη χερσαίας προέλευσης. Η ασβεστολιθική σειρά έχει ορατό πάχος έως και 150 μέτρα και φαίνεται να έχει πάθει μια ελαφριά διαγένεση, ενώ απουσιάζει κάθε μορφή πτύχωσης. Παρατηρούνται επίσης άφθονα αποτυπώματα ελασματοβραγχίων σε κατάσταση εσωτερικών ή εξωτερικών εκμαγείων, ενώ τα γαστερόποδα, βραχιονόποδα και κοράλλια είναι πιο σπάνια (Φυτίκας 1977).

Στην συνέχεια αρχίζει η εκδήλωση ηφαιστειότητας από το Πλειόκαινο και παρατηρούνται αποθέσεις πυροκλαστικών υλικών και συγκεκριμένα ρευμάτων κίσηρης, τόφφων και απολιθωματοφόρων τοφφίτων σε εναλλαγές. Ακολουθεί ο σχηματισμός των ιγκνιμβριτών που εμφανίζεται κυρίως στο ΝΔ και ΔΒΔ τμήμα του νησιού, ενώ ακολουθεί η απόθεση προϊόντων έκχυσης, δηλαδή λαβών, μεταβαλλόμενης ανδεσιτικής έως ρυολιθικής σύστασης. Αποτέλεσμα της συγκεκριμένης ηφαιστειακής έκχυσης ήταν και η μετέπειτα απόθεση ηφαιστειακών λατυποπαγών, πυροκλαστικών και πυρακτωμένων σύννεφων. Ακολουθεί ο σχηματισμός του πράσινου λαχάρ, ο οποίος έλαβε μεγάλες διαστάσεις στο νησί και χρησιμοποιήθηκε ως καθοδηγητικός ορίζοντας με σκοπό τον διαχωρισμό των διαφορετικών χρονικά, αλλά και ποιοτικά ηφαιστειακών εκχύσεων (Φυτίκας 1977).

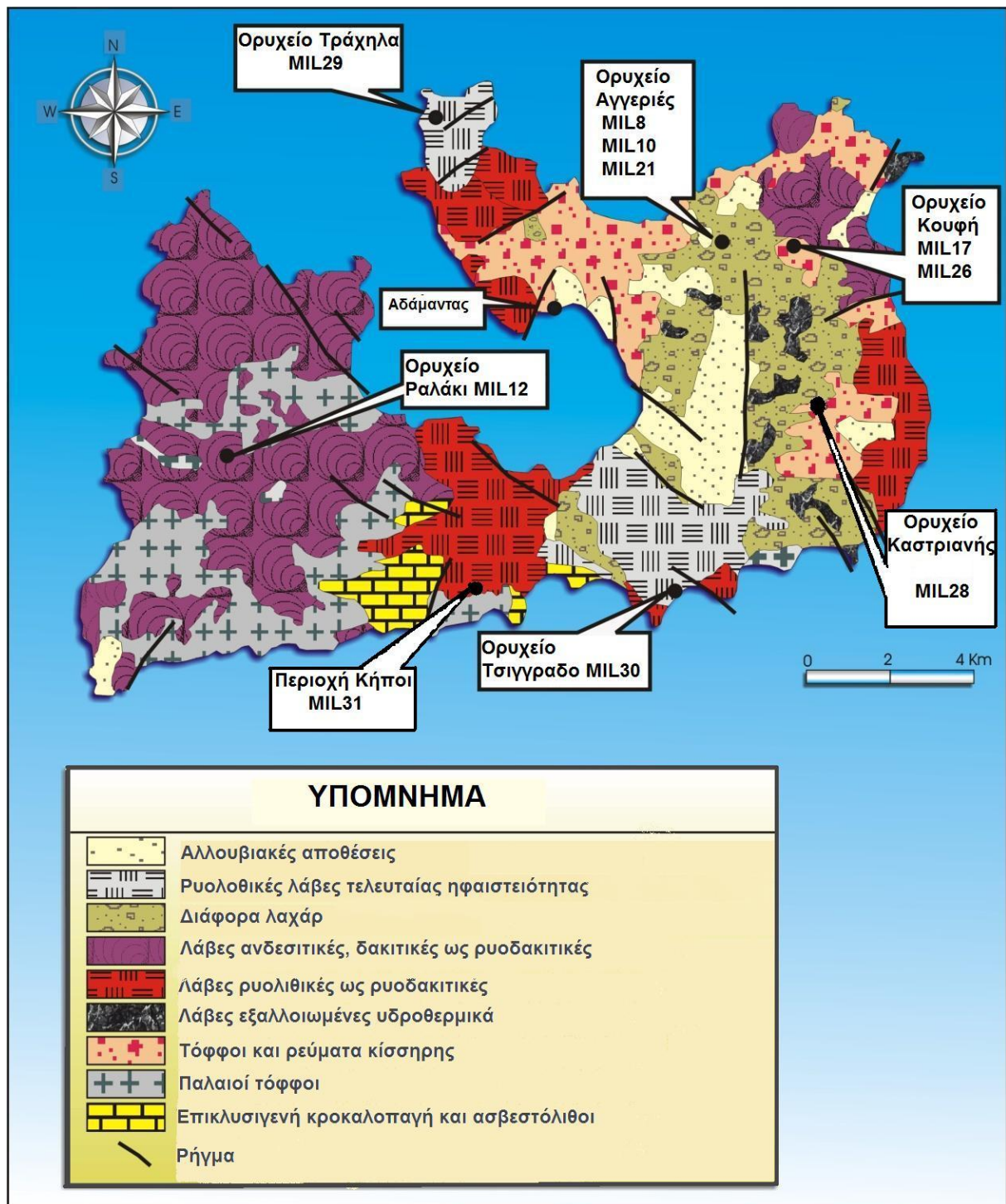
Ο ηφαιστειακός κύκλος στο νησί έκλεισε με την εκδήλωση ηφαιστειακής εκρηκτικής δραστηριότητας που δημιούργησε τα δύο μεγαλύτερα ηφαιστειακά κέντρα του Τράχηλα και του Φυριπλάκα με αποτέλεσμα αυτής την δημιουργία στρώσεων πυροκλαστικών προϊόντων και εκχύσεων ρευμάτων περλιτικής λάβας (Φυτίκας 1977).

3.2 Γεωμορφολογία της Μήλου

Από γεωμορφολογική άποψη το νησί της Μήλου παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον. Έχει έκταση 151,93 Km² και συνολικό μήκος ακτών 126 Km. Η μορφολογία του παρουσιάζεται άμεσα συνδεδεμένη με την γεωλογία του. Έτσι στο νοτιοδυτικό και δυτικό μέρος του το νησί είναι πιο λοφώδες απ' ό,τι το ανατολικό, λόγω ύπαρξης μεγάλων πολυάριθμων και πυριτιωμένων δόμων, με ψηλότερο σημείο όλου του νησιού αυτό του Προφήτη Ηλία που παρουσιάζεται αρκετά απότομο λόγω της πυριτίωσης των ηφαιστιτών και φτάνει σε υψόμετρο 751μ. Στο ανατολικό τμήμα του νησιού λόγω της μεγάλης εξάπλωσης των χαλαρών και εξαλλοιωμένων πετρωμάτων που μπορούν να απομακρυνθούν εύκολα από τα νερά της βροχής και από την αιολική διάβρωση, το ανάγλυφο είναι εξαιρετικά χαμηλό. Στο τμήμα αυτό του νησιού το μεγαλύτερο υψόμετρο ανήκει στη Μουρτόραχη, με υψόμετρο τα 251 μ.

3.3 Δειγματοληψία

Αντιπροσωπευτικά δείγματα μπεντονίτη, περλίτη, κισσηρούχου τόφφου, πυριτικού, καολίνη και ζεολιθοφόρου τόφφου συλλέχθηκαν από τα ορυχεία Κουφή, Αγγεριά, Καστριανή, Τράχηλα, Τσιγράδο, Ραλάκι και περιοχή Κήπων (Σχήμα 1).



Σχήμα 1. Γεωλογικός χάρτης της Μήλου (Τροποποιημένος από Φυτίκα 1977) και τοποθεσίες συλλογής δειγμάτων.

4. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Συλλέχθηκαν συνολικά 10 δείγματα βιομηχανικών ορυκτών από συγκεκριμένα σημεία της νήσου Μήλου. Τα δείγματα ξηράθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου, θραύστηκαν και κονιοποιήθηκαν σε αχάτινο γουδί, σε μέγεθος κόκκων $< 63 \mu\text{m}$. Ακολούθησε η τοποθέτηση ενός μέρους των κονιοποιημένων δειγμάτων σε ειδικές αντικειμενοφόρες πλάκες και η δημιουργία παρασκευάσματος κόνεως, τυχαίου προσανατολισμού για τον ποιοτικό και ημιποσοτικό προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των δειγμάτων με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ, X-Ray Powder Diffraction (XRPD).

Ο τρόπος προετοιμασίας των παρασκευασμάτων, για τις ακτίνες Χ και οι συνθήκες σάρωσης των δειγμάτων ήταν ακριβώς οι ίδιες, σε όλα τα δείγματα. Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός του άμορφου υλικού των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με την σύγκριση πρότυπου 100% ηφαιστειακού γυαλιού. Τέλος ο προσδιορισμός της δεσμευτικής ικανότητας των δειγμάτων έγινε με την εφαρμογή της μεθόδου AMAS (Ammonium Acetate Saturation).

Αναλυτικά οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής:

Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRPD)

Για τον προσδιορισμό τόσο της ορυκτολογικής σύστασης όσο και του αμόρφου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRPD). Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία Cu με φίλτρο Ni για την παραγωγή ακτινοβολίας $\text{Cu}_{K\alpha}$ σε περιθλασίμετρο τύπου Philips PW1710/00, με συνθήκες λειτουργίας 35 kV και 25 mA, ταχύτητα γωνιομέτρου $1,2^\circ/\text{min}$ και περιοχή σάρωσης $3-63^\circ 2\theta$.

Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτών έγινε με βάση τις απαριθμήσεις (counts) συγκεκριμένων ανακλάσεων, που δεν επηρεάζονται από άλλη ανάκλαση, λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα και τον συντελεστή απορρόφησης μάζας για ακτινοβολία $\text{Cu}_{K\alpha}$ των ορυκτών που προσδιορίστηκαν. Η τυπική απόκλιση της μεθόδου είναι 2% κ.β (Δρακούλης κ.α 2005).

Υπολογισμός αμόρφου

Τα δείγματα που περιέχουν άμορφες φάσεις παρουσιάζουν πλατύκυρτες ανακλάσεις. Οι πλατύκυρτες ανακλάσεις εμφανίζονται περίπου στις γωνίες 2θ $10-18^\circ$, $18-40^\circ$ και $40-50^\circ$. (Καντηράνης κ.α 2004). Αυτό συμβαίνει λόγω ύπαρξης πυρήνων

διαφορετικού μοριακού μεγέθους και εξαρτάται κυρίως από την διαφορετική χημική σύσταση των δειγμάτων. Για τον προσδιορισμό του άμορφου υπολογίστηκαν τα όρια της γωνίας 2θ στα οποία εμφανίζονται οι πλατύκυρτες ανακλάσεις των άμορφων υλικών, υπολογίζεται το εμβαδόν της οριοθετημένης περιοχής και αφαιρείται το εμβαδόν των εμπεριεχομένων ανακλάσεων των κρυσταλλικών φάσεων. Το καθαρό εμβαδόν που απομένει συγκρίνεται με το εμβαδόν του πρότυπου δείγματος 100% ηφαιστειακού γυαλιού (Καντηράνης 1998, Καντηράνης κ.α 2004,2005, Kantiranis et al 1998, 1999) και προκύπτει η ημιποσοτική εκτίμηση του άμορφου υλικού που περιέχει το εξεταζόμενο δείγμα.

4.3 Δεσμευτική ικανότητα (AMAS)

Αρχικά η μέθοδος AMAS (Ammonium Acetate Saturation) χρησιμοποιήθηκε από τους Bain και Smith (1987) για την μέτρηση της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας κρυσταλλικών υλικών.

Αρχικά παρασκευάζεται διάλυμα 1N οξικού αμμωνίου με την ακόλουθη διαδικασία: ποσότητα οξικού αμμωνίου σε στερεά κατάσταση ίση με το μοριακό του βάρος ($MB_{CH_3COONH_4}=77,08$) διαλύονται σε 1 λίτρο νερού ελεύθερου αζώτου. Το pH του διαλύματος επιδιώκεται να είναι 7,0. Η ρύθμισή του γίνεται προσθέτοντας σταγόνες οξικού οξέως ή υγρής αμμωνίας.

Για το κάθε δείγμα κοκκομετρίας <63 μm δημιουργούνται 4 επιμέρους δείγματα βάρους 100-150 mg το καθένα και τοποθετούνται σε δοκιμαστικούς σωλήνες των 15 ml. Στη συνέχεια προσθέτονται 10 ml διαλύματος CH_3COONH_4 και αναδεύουμε για λίγα δευτερόλεπτα έντονα με το χέρι. Κατόπιν τοποθετούνται σε περιστροφικό αναδευτήρα για 24 ώρες. Ακολουθεί φυγοκέντριση στις 1500 στροφές/λεπτό για 4 λεπτά. Έπειτα αποχύνουμε το υπερκείμενο διαυγές και προσθέτουμε 10 ml διαλύματος CH_3COONH_4 ακολουθώντας την ίδια διαδικασία. Πραγματοποιείται συνολικά 10ήμερος κορεσμός. Με την διαδικασία αυτή δεσμεύονται ιόντα αμμωνίου στο εξεταζόμενο υλικό με μηχανισμούς που θα περιγραφούν παρακάτω.

Αφού ολοκληρωθεί ο κορεσμός με διάλυμα CH_3COONH_4 , ακολουθεί πλύση των δειγμάτων με 99% ισοπροπυλική αλκοόλη για την απομάκρυνση της περίσσειας NH_4^+ . Συγκεκριμένα προσθέτονται 10 ml ισοπροπυλικής αλκοόλης σε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα και αναδεύουμε έντονα με το χέρι. Ακολουθεί φυγοκέντριση στις 2500 στροφές/λεπτό για 5 λεπτά. Η διαδικασία της πλύσης επαναλαμβάνεται

συνολικά 6 φορές. Μετά την 6^η πλύση συλλέγουμε το υπερκείμενο διάλυμα σε ποτήρι ζέσης και ελέγχουμε με προσθήκη αντιδραστήριου Nessler (Nessler reagent – αλκαλικό διάλυμα K₂[HgI₄]) και πυκνό διάλυμα NaOH, εάν σχηματίζεται καστανό ίζημα ή καστανοκίτρινο διάλυμα. Η παρουσία του ιζήματος σημαίνει ότι εξακολουθεί να υπάρχει περίσσεια ιόντων NH₄⁺, οπότε πρέπει να επαναληφθεί η διαδικασία της πλύσης. Τέλος, τα δείγματα αφήνονται να ξεραθούν σε θερμοκρασία δωματίου.

Για την μέτρηση της δεσμευτικής ικανότητας χρησιμοποιήθηκε ιοντόμετρο τύπου JENWAY 3340 Ion/pH Meter συνδυσμένο με ηλεκτρόδιο αμμωνίας ORION. Αρχικά μεταφέρουμε το υλικό σε ποτήρι ζέσης των 100 ml και προσθέτουμε 50 ml H₂O ελεύθερου αζώτου. Τα υδροξύλια που περιέχει το νερό αντιδρούν με τα ιόντα αμμωνίου που είναι δεσμευμένα στα εξεταζόμενα υλικά και δίνουν αέρια αμμωνία σύμφωνα με την παρακάτω αμφίδρομη αντίδραση:



Τοποθετούμε το ποτήρι ζέσης σε μαγνητικό αναδευτήρα και βυθίζουμε το ηλεκτρόδιο αμμωνίας στο ποτήρι ζέσης προσέχοντας να μην παγιδευτούν φυσαλίδες αέρα στην μεμβράνη μέτρησης του ηλεκτροδίου. Στην συνέχεια προσθέτουμε 0,5ml 10M NaOH. Η ποσότητα του καυστικού νατρίου ανεβάζει το pH του διαλύματος με αποτέλεσμα η αντίδραση να οδηγείται προς τα δεξιά παράγοντας αέρια αμμωνία. Για την πλήρη μετατροπή των ιόντων αμμωνίου σε αμμωνία το pH του διαλύματος πρέπει να είναι μεγαλύτερο του 11,3. Για να πετύχουμε το pH αυτό μπορεί να χρειαστεί προσθήκη μικρής ποσότητας 10M NaOH. Στην επιφάνεια αιωρήματος και μεμβράνης ηλεκτροδίου αμμωνίας παράγεται δυναμικό το οποίο καταγράφεται στην συνέχεια από το ιοντόμετρο σε συγκέντρωση ιόντων αμμωνίου. Τέλος, περιμένουμε να σταθεροποιηθούν οι ενδείξεις και καταγράφουμε τις τιμές. Κάθε δύο ώρες ελέγχεται η ακρίβεια του ηλεκτροδίου με την χρήση διαλύματος NH₄Cl συγκέντρωσης 1, 0,1, 0,01, 0,001, 0,0001 M.

Ο τύπος που δίνει την συνολική δεσμευτική ικανότητα του δείγματος είναι ο εξής:

$$\Delta.I. = (M * V / W) * 100 = \text{meq} / 100 \text{ gr}$$

Όπου : Δ.Ι.= Δεσμευτική ικανότητα δείγματος

M = Ένδειξη οργάνου σε moles/liter

V = Όγκος νερού σε liters

W = Βάρος δείγματος σε gr

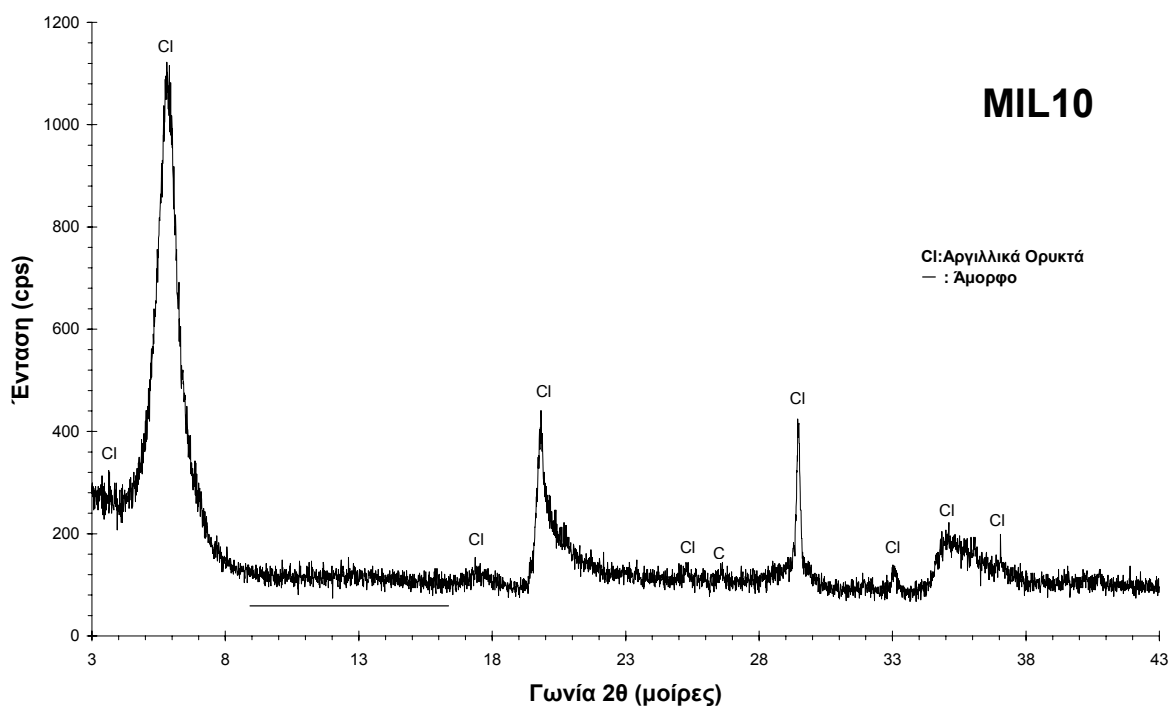
Meq = χιλιοστοϊσοδύναμα

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

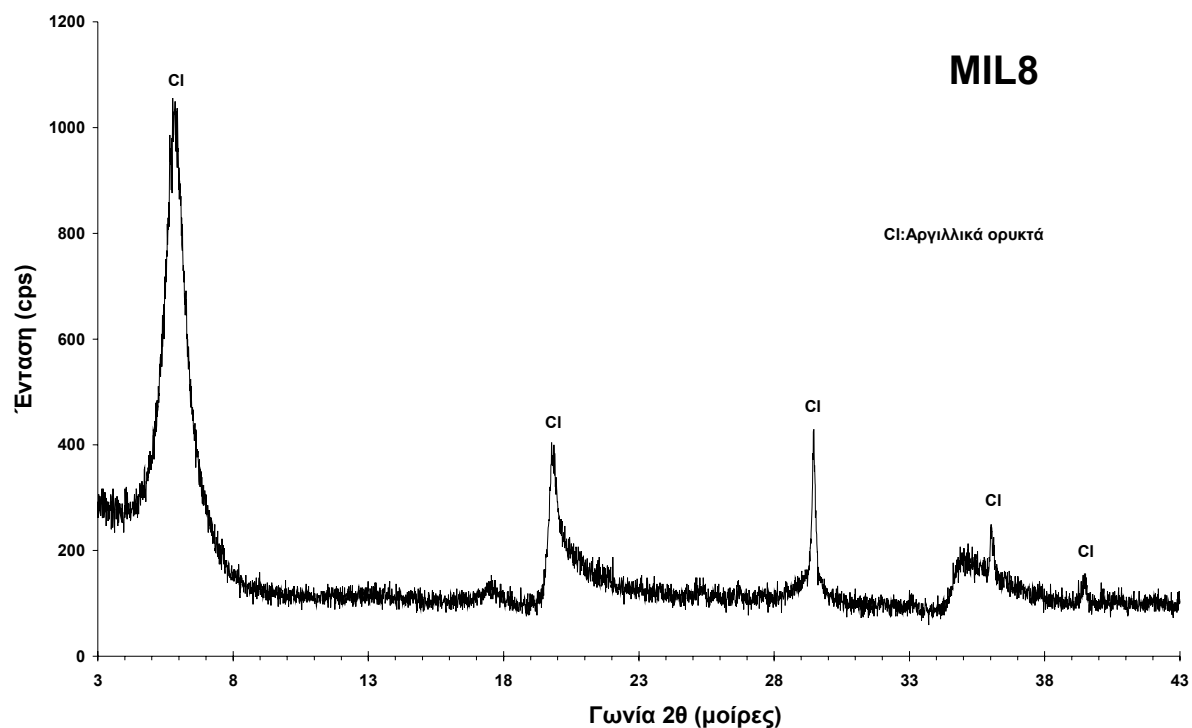
Στον Πίνακα 1 δίνονται τα αποτελέσματα της ημι-ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης, ενώ στα Σχήματα 2-11 δίνονται τα περιθλασιογράμματα των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Πίνακας 1. Περιγραφή, Ιοντοανταλλακτική Ικανότητα (I.A.I meq/100gr) και Ορυκτολογική Σύσταση (% κ.β) των δειγμάτων																
Τύπος Βιομηχανικού Ορυκτού	Κωδικός Δείγματος	Κωδικός S&B	Τοποθεσία	I.A.I	Mor	Mi	Cl	ΣΜΟ	A	ΣΜΟ+Α	Qz	Fs	Cc	Ba	Gy	Σύνολο
Μπεντονίτης	MIL10	-	Ορυχείο Αγγελιάς	121	-	-	98	98	2	100	-	-	-	-	-	100
Μπεντονίτης	MIL8	-	Ορυχείο Αγγελιάς	106	-	-	100	100	-	100	-	-	-	-	-	100
Μπεντονίτης	MIL17	B-1/9436	Ορυχείο Κουφής	93	-	-	96	96	-	96	2	-	2	-	-	100
Μπεντονίτης	MIL21	AG-2(θειούχο)	Ορυχείο Αγγελιάς	35	-	-	68	68	-	68	3	2	-	16	11	100
Ζεολιθοφόρος τόφος	MIL31	KP-1	Περιοχή Κήποι	100	41	-	4	45	6	51	49	-	-	-	-	100
Κίσαρρούχος τόφος, λευκός	MIL26	KO-1	Ορυχείο Κουφής	73	-	-	-	-	88	88	12	-	-	-	-	100
Καολίνη	MIL12	-	Ορυχείο Ραλάκι	28	-	-	41	41	8	49	22	2	27	-	-	100
Περλίτης	MIL30	TS-1	Ορυχείο Τσιγγράδο	4	-	-	-	-	77	77	18	5	-	-	-	100
Περλίτης	MIL29	TR-1	Ορυχείο Τράχηλα	3	-	5	-	5	73	78	17	5	-	-	-	100
Πυριτικό	MIL28	KA-2	Ορυχείο Καστριανής ΛΑΒΑ	2	-	-	-	-	6	6	94	-	-	-	-	100

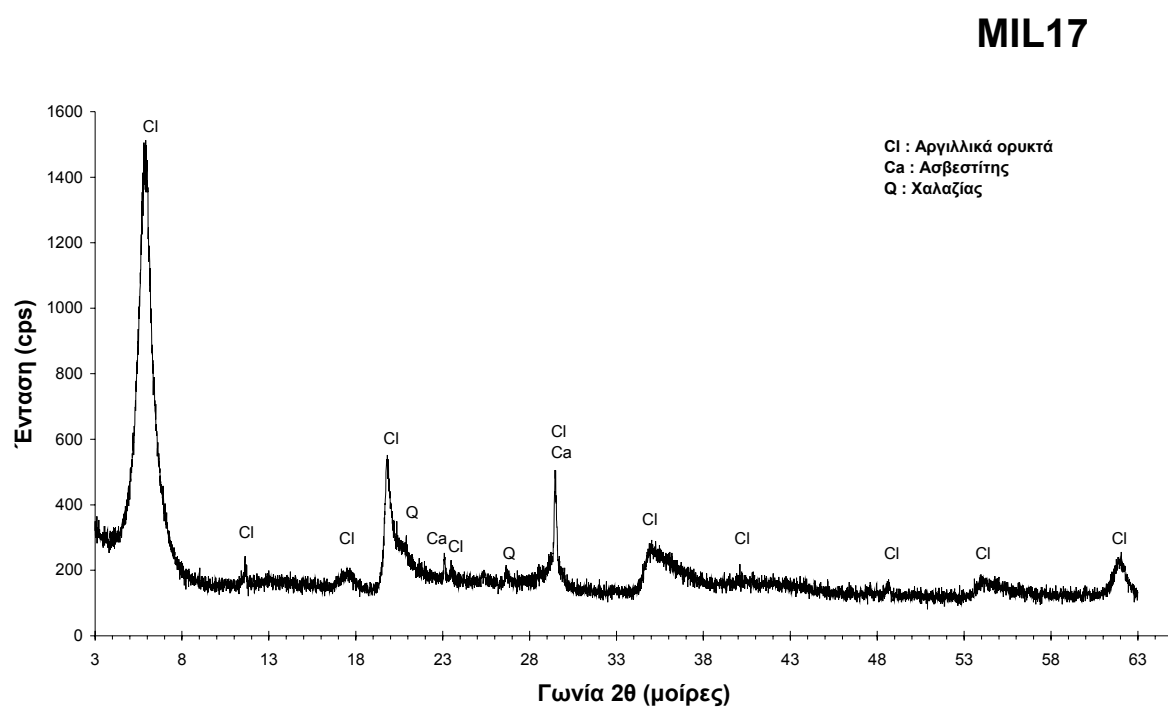
Mor:Μορντενίτης, Mi:Μαρμαρυγίς, Cl: Αργίλικα ορυκτά, A:Άμορφο, Qz:Χαλαζίας, Fs:Άστριοι, Cc:Ασβεστίτης, Ba:Βαρύτης, Gy:Γύψος, ΣΜΟ:Σύνολο Μικροποροδών Ορυκτών, ΣΜΟ+Α:Σύνολο Μικροποροδών Ορυκτών και Αμόρφου



Σχήμα 2. Περιθλασιογράμμα του δείγματος MIL10.

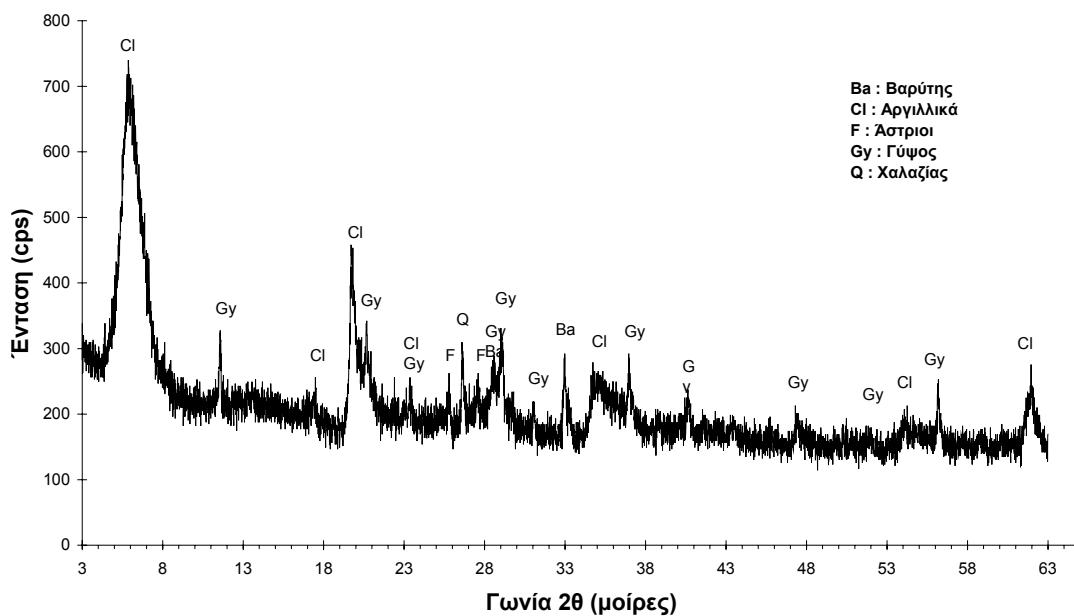


Σχήμα 3. Περιθλασιόγραμμα του δείγματος MIL8.



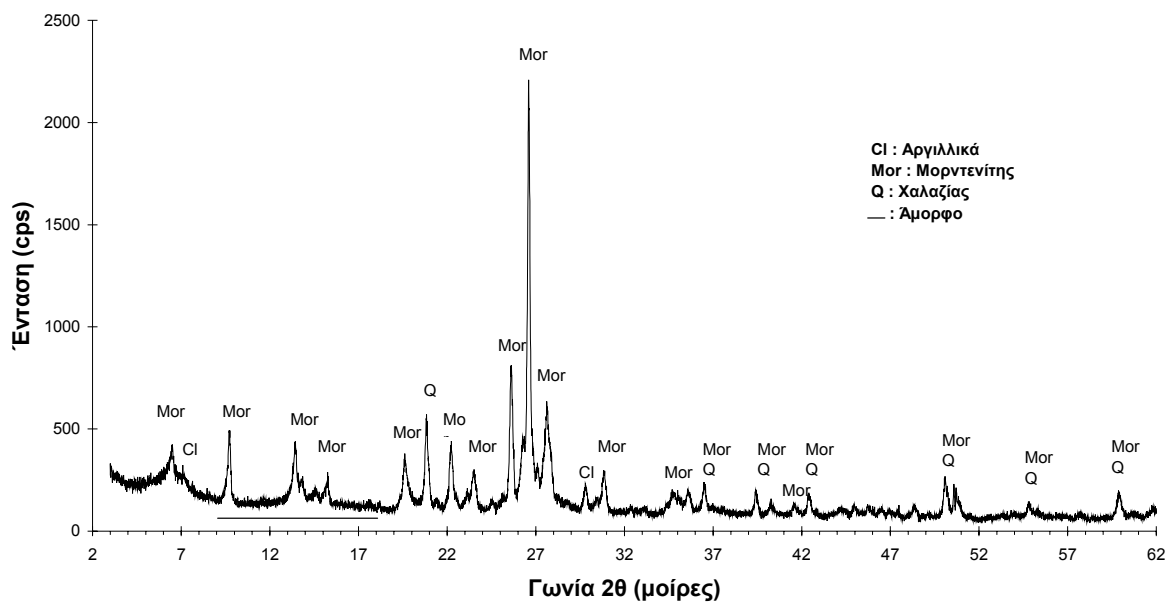
Σχήμα 4. Περιθλασιόγραμμα του δείγματος MIL17.

MIL21



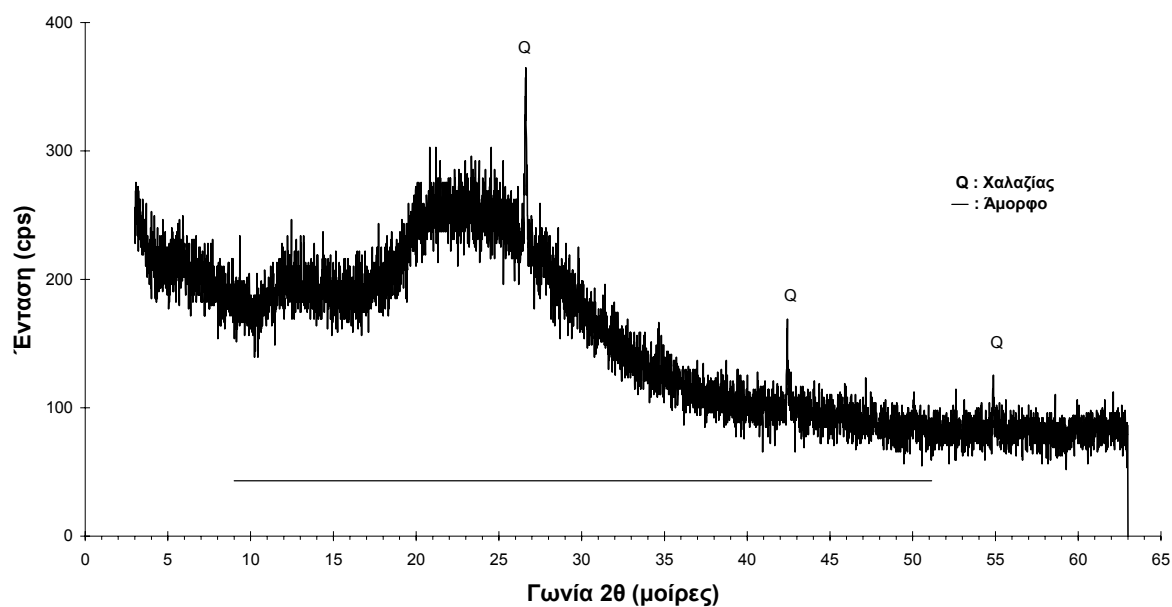
Σχήμα 5. Περιθλασιόγραμμα του δείγματος MIL21.

MIL31



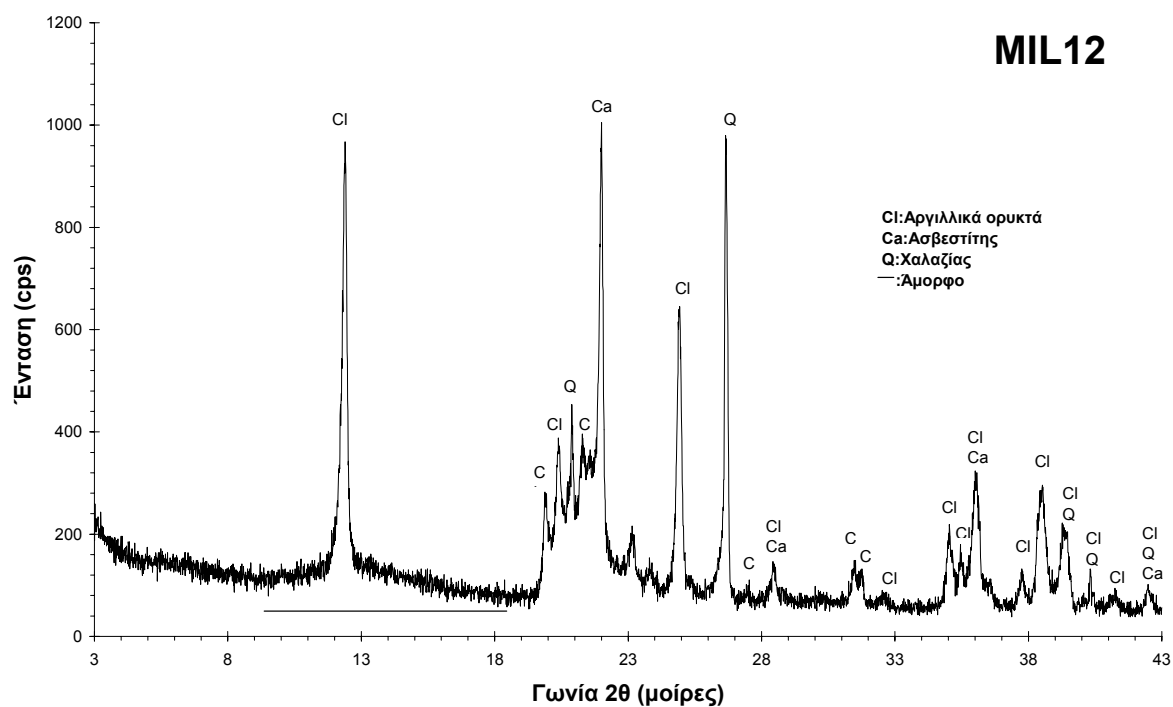
Σχήμα 6. Περιθλασιόγραμμα του δείγματος MIL31.

MIL26



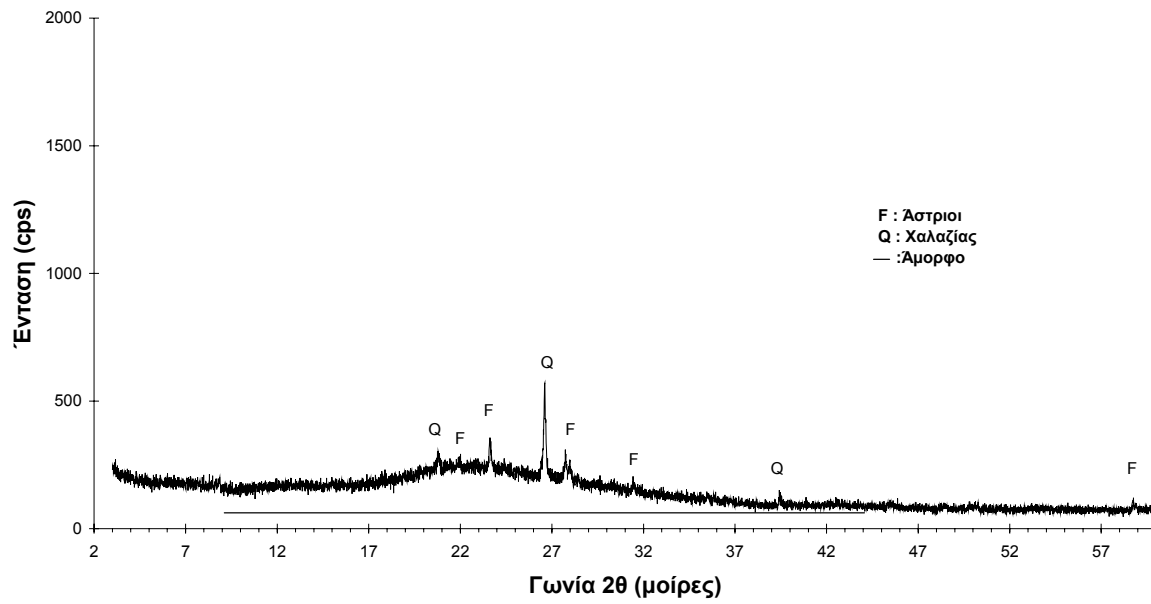
Σχήμα 7. Περιθλασιόγραμμα του δείγματος MIL26.

MIL12



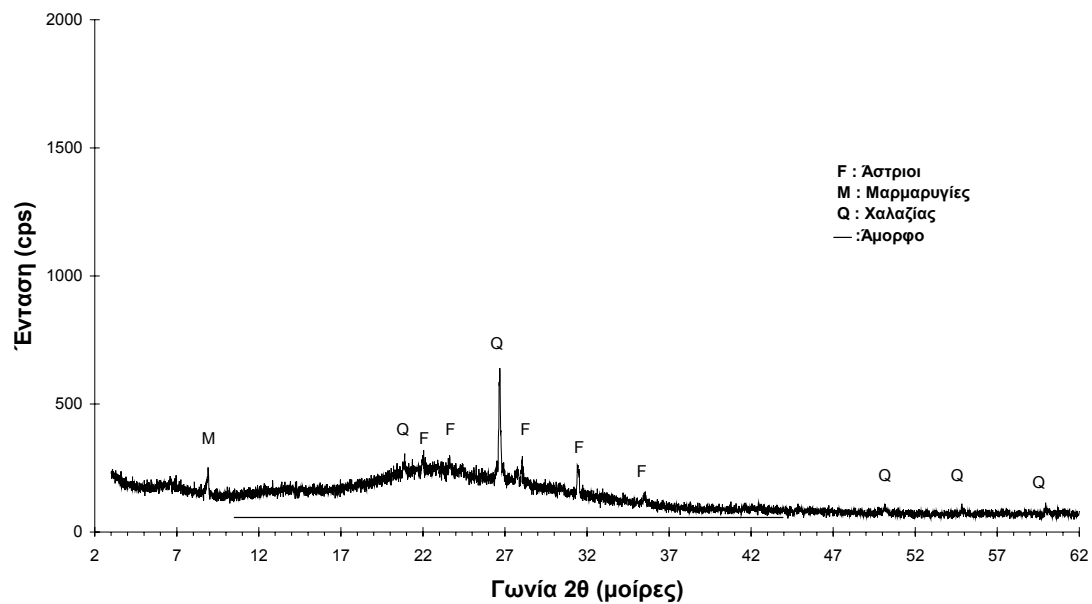
Σχήμα 8. Περιθλασιόγραμμα του δείγματος MIL12.

MIL30



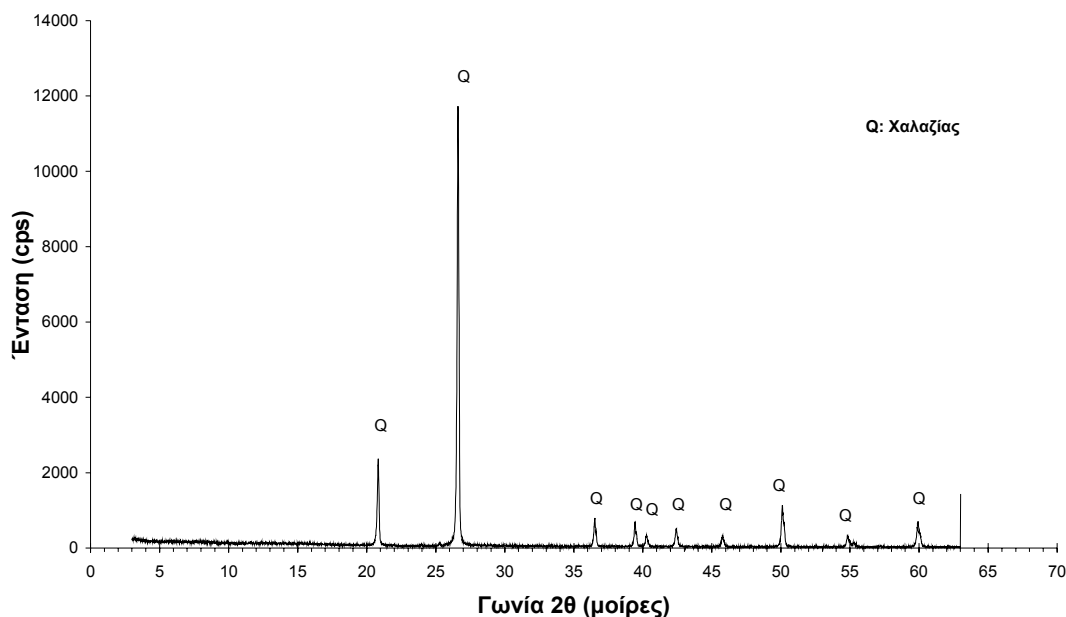
Σχήμα 9. Περιθλασιόγραμμα του δείγματος MIL30.

MIL29



Σχήμα 10. Περιθλασιόγραμμα του δείγματος MIL29.

MIL28



Σχήμα 11. Περιθλασιόγραμμα του δείγματος MIL28.

Το μεγαλύτερο ποσοστό άμορφων υλικών (88% κ.β) παρατηρείται στο δείγμα της κίσσης (MIL26). Ακολουθούν τα δείγματα των περλιτών, MIL30 με 77% κ.β και MIL29 με 73% κ.β άμορφα υλικά αντίστοιχα. Στον μπεντονίτη (MIL10), στο πυριτικό (MIL28), στο ζεολιθοφόρο τόφφο (MIL31), και στο δείγμα καολίνη (MIL12) παρατηρήθηκαν μικρές ποσότητες (2-8%) άμορφων υλικών, ενώ στα δείγματα του μπεντονίτη (MIL8, MIL17, MIL21) δεν παρατηρήθηκαν άμορφα υλικά.

Το σύνολο των μικροπορώδων ορυκτών (μορντενίτης, αργιλλικά και μαρμαρυγίες) κυμαίνονται από 5% κ.β (MIL29) έως 100% κ.β (MIL8). Το μικροπορώδες υλικό μορντενίτης αναγνωρίστηκε μόνο στο δείγμα MIL31 σε ποσοστό 41% κ.β ενώ τα δείγματα MIL10, MIL8 και MIL17 είναι πολύ πλούσια σε ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών (μοντμοριλλονίτης 98, 100 και 96% κ.β αντίστοιχα).

Στο Σχήμα 11 παρατηρείται μια θετική συσχέτιση μεταξύ των αργιλικών ορυκτών των δειγμάτων μπεντονίτη (MIL8, MIL10, MIL17, MIL21), καολίνη (MIL12) και της ιοντο-ανταλλακτικής ικανότητας. Η ιοντο-ανταλλακτική ικανότητα των δειγμάτων εξαρτάται τόσο από τον τύπο όσο και από την περιεκτικότητα των αργιλικών ορυκτών.

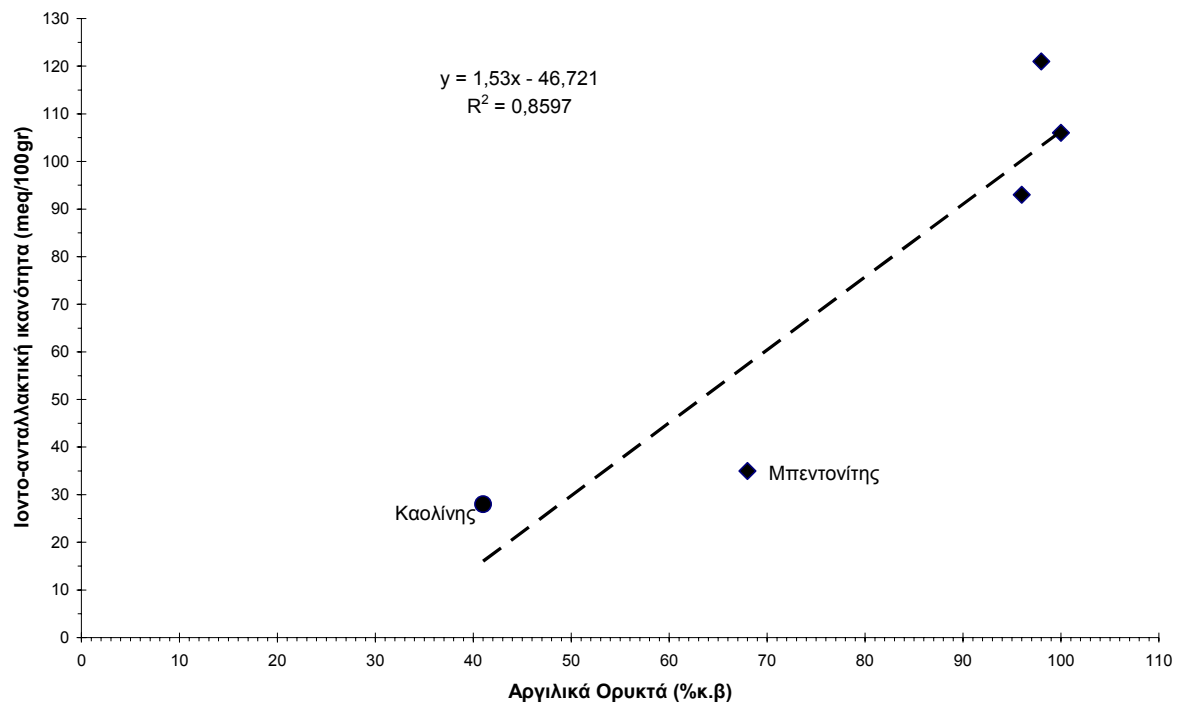
Από τα 7 δείγματα (MIL10, MIL8, MIL17, MIL21, MIL31, MIL12 και MIL29) που περιέχουν μικροπορώδη ορυκτά (Σχήμα 12), υπάρχει μια τάση αύξησης της ιοντο-ανταλλακτικής ικανότητας με την αύξηση του ποσοστού των μικροπορώδων ορυκτών. Δικαιολογημένα ο ζεολιθοφόρος τόφος παρόλο που δεν περιέχει μεγάλο ποσοστό μικροπορώδων ορυκτών (45% κ.β) παρουσιάζει υψηλή ιοντο-ανταλλακτική ικανότητα (100meq/100gr). Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη του ορυκτού μορντενίτη, που σε καθαρή φάση παρουσιάζει ιοντο-ανταλλακτική ικανότητα, 229 meq/100gr (Carr 1994).

Στο Σχήμα 13 δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ του αθροίσματος του συνόλου των μικροπορώδων ορυκτών και του αμόρφου και της ιοντο-ανταλλακτικής ικανότητας. Αυτό προκύπτει λόγω της ύπαρξης του ζεολίθου αλλά και της χημείας των αμόρφων υλικών στους περλίτες και την κίσηρη. Έτσι οι περλίτες (MIL29 και MIL30) παρουσιάζουν μια σχεδόν μηδενική δεσμευτική ικανότητα (3 και 4 meq/100gr αντίστοιχα), ενώ ο κίσηρούχος τόφος παρουσιάζει μια πολύ υψηλότερη 73 meq/100gr. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην διαφορετική χημική σύσταση των αμόρφων υλικών που περιέχονται στους περλίτες και στον κίσηρούχο τόφο. Έτσι φαίνεται πως τα άμορφα υλικά που περιέχονται στον κίσηρούχο τόφο, έχουν περισσότερα ανιονικά κέντρα και είναι πιθανόν περισσότερο Na-ούχα, Ca-ούχα, K -ούχα και φτωχότερα σε πυρίτιο απ'ότι είναι αυτά των περλιτών (Δρακούλης κ.α 2005). Την χαμηλότερη ιοντο-ανταλλακτική ικανότητα την παρουσιάζει το δείγμα του πυριτικού MIL28 (2 meq/100gr) διότι αποτελείται από 94% κ.β χαλαζία που ανήκει στα μη- μικροπορώδη ορυκτά.

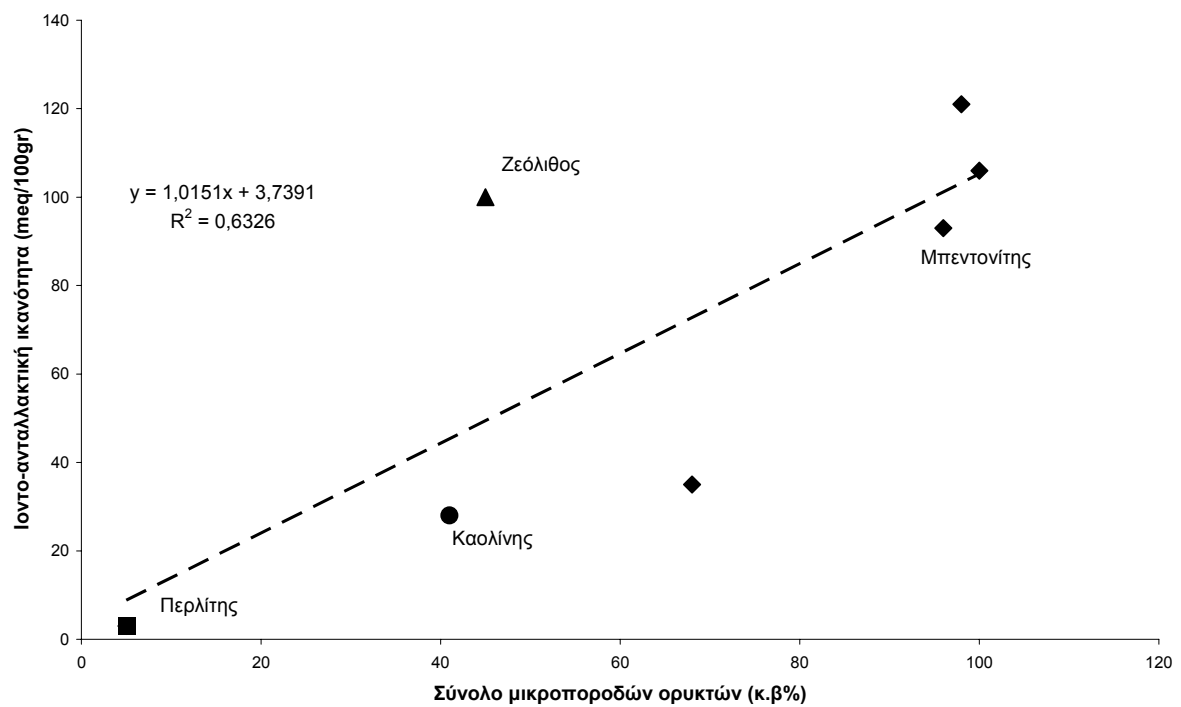
Στο Σχήμα 14 παρατηρείται διασπορά μεταξύ των αμόρφων υλικών και της δεσμευτικής ικανότητας. Αυτό οφείλεται τόσο στην χημεία των αμόρφων υλικών των δειγμάτων (MIL26, MIL29, MIL30) όσο και στην παρουσία δειγμάτων (MIL10, MIL31, MIL12) που περιέχουν ορυκτά υψηλής ιοντο-ανταλλακτικής ικανότητας.

Οι τιμές της δεσμευτικής ικανότητας των εξεταζόμενων δειγμάτων αποδίδονται σε διάφορες αιτίες όπως απορρόφηση, προσρόφηση και επιφανειακή επικάθιση. Η απορρόφηση αναφέρεται σε κάθε διεργασία κατά την οποία τα δεσμευμένα χημικά στοιχεία ή/και ενώσεις εισέρχονται μέσα στην κρυσταλλική δομή των μικροπορώδων ορυκτών (στην συγκεκριμένη περίπτωση μορντενίτης, αργιλλικά και μαρμαρυγίες), πραγματοποιείται δηλαδή με αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής. Η προσρόφηση και η επιφανειακή επικάθιση έχουν να κάνουν με διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των κρυστάλλων των ορυκτών καθώς και του άμορφου υλικού (Misaelides

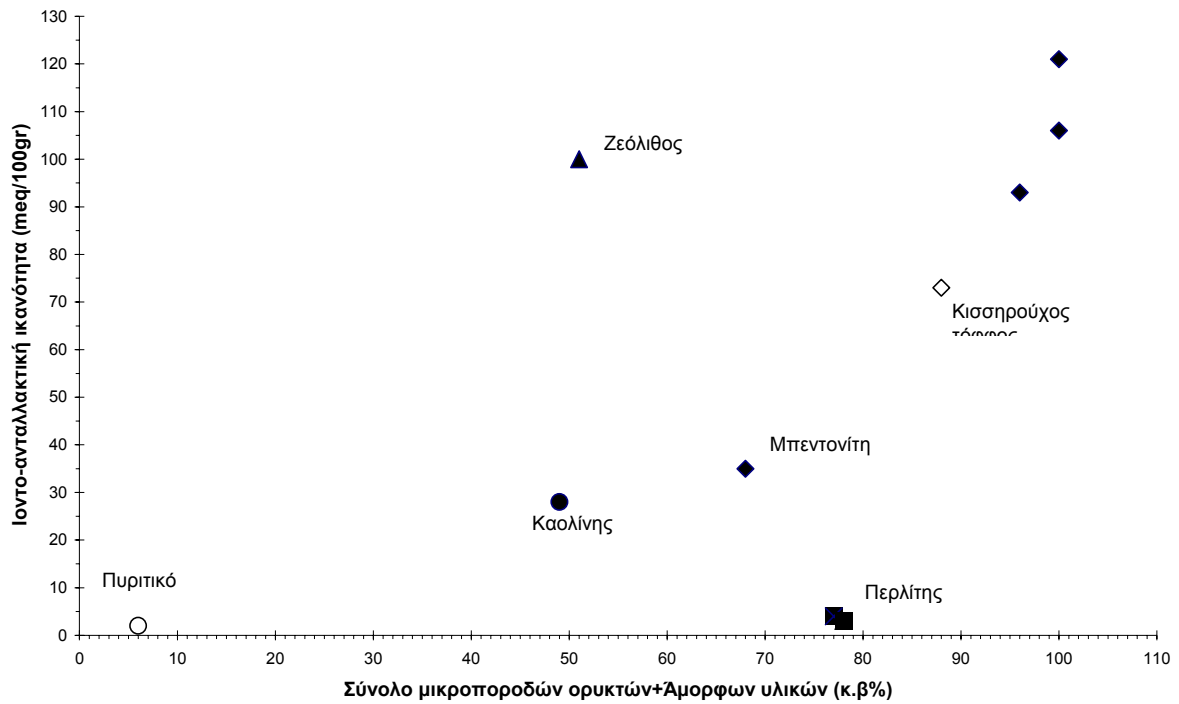
et. al 1995 a& b, Φιλιππίδης 2005, Filippidis et. al 2005, Φιλιππίδης κ.α 2006, Filippidis & Kantiranis 2007, Filippidis et. al 2007).



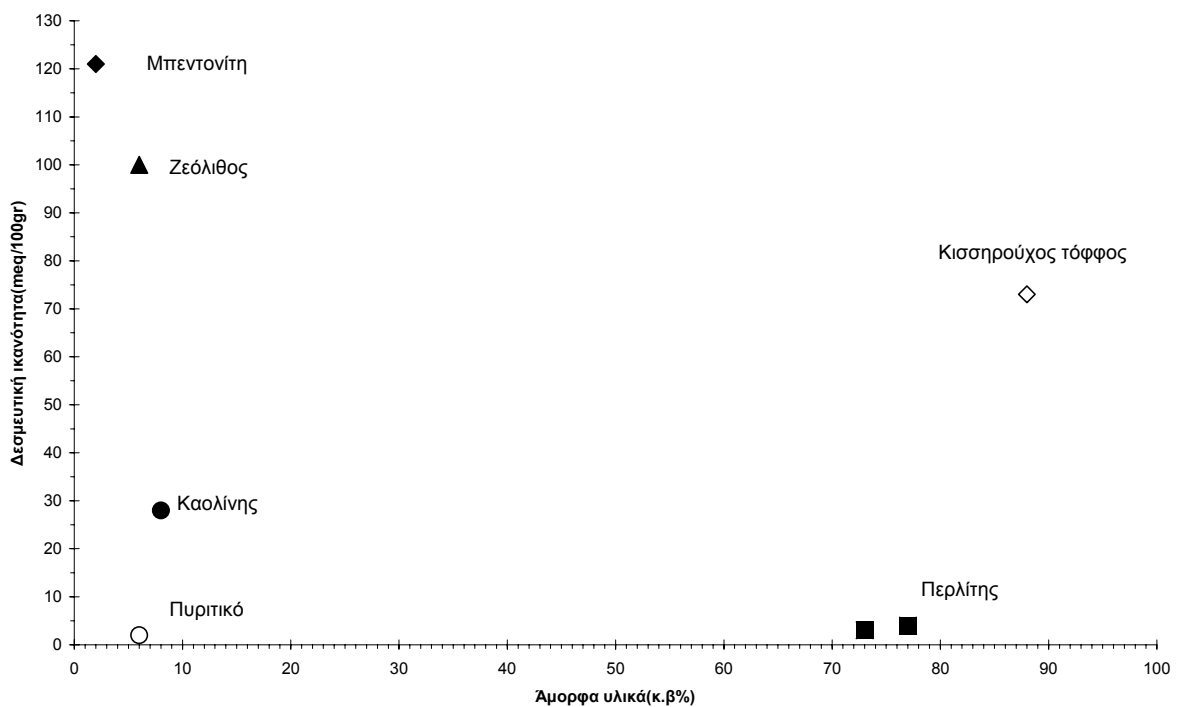
Σχήμα 11. Συσχέτιση μεταξύ αργιλικών ορυκτών και ιοντο-ανταλλακτικής ικανότητας.



Σχήμα 12. Συσχέτιση μεταξύ συνόλου μικροπορωδών ορυκτών και ιοντο-ανταλλακτικής ικανότητας.



Σχήμα 13. Συσχέτιση μεταξύ του αθροίσματος του συνόλου των μικροπορωδών ορυκτών και άμορφων υλικών και της ιοντο-ανταλλακτικής ικανότητας.



Σχήμα 14. Διασπορά μεταξύ αμόρφου και δεσμευτικής ικανότητας.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Τα δείγματα του μπεντονίτη περιέχουν από 68 έως και 100% αργιλικά ορυκτά, ενώ η ιοντο-αλλακτική τους ικανότητα είναι από 35 έως 121 meq/100gr.
- Το δείγμα του καολίνη περιέχει 41% αργιλικά ορυκτά και παρουσιάζει ιοντο-ανταλλακτική ικανότητα 28 meq/100gr.
- Το δείγμα του ζεολιθοφόρου τόφφου περιέχει 41% μορντενίτη και παρουσιάζει ιοντο-ανταλλακτική ικανότητα 100 meq/100gr.
- Τα δείγματα του περλίτη και του κισσηρούχου τόφφου είναι πλούσια κυρίως σε άμορφα υλικά (73-88% κ.β) τα δείγματα του περλίτη δείχνουν σχεδόν μηδενική δεσμευτική ικανότητα (3 και 4 meq/100gr) ενώ, το δείγμα του κισσηρούχου τόφφου παρουσιάζει συγκριτικά μια πολύ μεγαλύτερη ικανότητα δέσμευσης της τάξης των 73 meq/100gr.
- Η ιοντο-ανταλλακτική ικανότητα των μελετούμενων βιομηχανικών ορυκτών, δείχνει θετική συσχέτιση με τον τύπο και την περιεκτικότητα σε αργιλικά ορυκτά. Η ιοντο-ανταλλακτική ικανότητα των δειγμάτων επηρεάζεται κυρίως από την περιεκτικότητά τους σε αργιλικά ορυκτά.
- Μια αυξητική τάση παρατηρείται μεταξύ του συνόλου των μικροπορώδων ορυκτών και της ιοντο-ανταλλακτικής ικανότητας.
- Δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ του αθροίσματος των μικροπορώδων ορυκτών και του αμόρφου με την ιοντο-ανταλλακτική ικανότητα λόγω κυρίως της χημείας των αμόρφων υλικών.
- Διασπορά επίσης παρατηρείται μεταξύ των άμορφων υλικών και της δεσμευτικής ικανότητας, λόγω της χημείας των άμορφων υλικών και ορυκτών μεγάλης ιοντο-ανταλλακτικής ικανότητας, όπως είναι οι ζεόλιθοι.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνόγλωσση

- Δρακούλης, Α., Καντηράνης, Ν., Φιλιππίδης, Α. & Στεργίου, Α. (2005): Δευτική ικανότητα πλούσιων σε άμορφες φάσεις βιομηχανικών υλικών της Νήσου Μήλου. 2^ο Συν. Επιτρ. Οικον. Γεωλ.- Γεωχημείας (Θεσσαλονίκη) Πρακτ., 55-63.
- Ι.Γ.Μ.Ε. (1977): Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδος. Φύλλο : Νήσος Μήλος, κλίμακα 1:25.000.
- Καντηράνης, Ν. (1998): Πετρολογική, γεωχημική και τεχνολογική μελέτη των ιουρασικών ανθρακικών πετρωμάτων Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας. Διατριβή Ειδίκευσης, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Γεωλογίας, Θεσσαλονίκη.
- Καντηράνης, Ν. , Στεργίου, Α. , Φιλιππίδης, Α. , & Δρακούλης, Α. (2004): Υπολογισμός του ποσοστού του αμόρφου υλικού με τη χρήση περιθλασιογραμμάτων των ακτίνων –Χ. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ. 36, 446-453.
- Καντηράνης, Ν. , Φιλιππίδης, Α. , Δρακούλης, Α. & Τσιραμπίδης, Α. (2005): Μελέτη δεσμευτικής ικανότητας του μπεντονίτη της Μήλου και του αταπουλγίτη των Γρεβενών. 2^ο Συν. Επιτρ. Οικον. Γεωλ. – Γεωχημ., ΕΓΕ (Θεσσαλονίκη), Πρακτ., 105-112.
- Περράκη, Θ. & Ορφανουδάκη, Α. (1977): Μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης και φυσικών ιδιοτήτων μπεντονιτών της νήσου Μήλου. Ορυκτός Πλούτος, 104, 35-42.
- Φιλιππίδης, Α. (2005): Εξυγίανση και προστασία των υδάτων της λίμνης Κορώνιας με φυσικό ζεόλιθο. 13^ο Σεμ. Προστασίας Περιβάλλοντος (Θεσσαλονίκη), Πρακτ., 73-84.
- Φιλιππίδης, Α., Καντηράνης, Ν., Δρακούλης, Α. & Βογιατζής, Δ. (2006): Εξυγίανση και προστασία της λίμνης Κορώνιας με φυσικό ζεόλιθο. 2^ο Συν. Συμβουλίου Περιβάλλοντος Α.Π.Θ., Πρακτ., 273-279.
- Φυτίκας, Μ. (1977): Γεωλογική και Γεωθερμική Μελέτη της Νήσου Μήλου. Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Αθηνών. Διδακτορική Διατριβή, τομος 18, Αθήνα.

Ξενόγλωσση

- Bain, D.C. & Smith, B.F.L. (1987): Chemical analysis. In : Wilson M.J. (ed). A handbook of determinative methods in clay mineralogy. Blackie, Glaskow, 248-274.
- Carr, D.D (1994): Industrial Minerals and Rocks. Braun-Brumfield Inc, Ann Arbor, Michigan, USA.
- Decher, A., Bechtel, A., Echle, W., Friedrich, G. & Hoernes, S. (1996): Stable isotope geochemistry of bentonites from the island of Milos (Greece). Chemical Geology, 129, 101-113.
- Filippidis, A. & Kantiranis, N. (2007): Experimental neutralization of lake and stream waters from N. Greece using domestic HFU-type rich natural zeolitic material. Desalination, 23, 47-55.
- Filippidis, A., Kantiranis, N., Drakoulis, A. & Vogiatzis, D. (2005): Quality, pollution, treatment and management of drinking, waste, underground and surface waters, using analcime-rich zeolitic tuff from Samos Island, Hellas. 7th Hellenic Hydrogeological Conf., (Athens), Proc., 219-224.
- Filippidis, A., Kantiranis, N., Stamatakis, M., Drakoulis, A. & Tzamos, E. (2007): The cation exchange capacity of the Greek zeolitic rocks. Bulletin of the Geological Society of Greece, 40, 723-735.
- Harben, P. (1999): The industrial minerals handybook, 3rd edition. A guide to markets, specifications & prices. Published by Industrial Minerals Information Ltd.
- Hein, J.R., Dowling, J. & Stamatakis, M.G. (1999): Hydrothermal Mn-oxide deposit rich in Ba, Zn, As, Pb and Sb, Milos island, Greece. In: Mineral Deposits: processes to Processing, (Stanley et al. Eds), Balkema, Rotterdam, 519-522.
- Hein, J.R., Stamatakis, M.G. & Dowling, J.S. (2000): Trace metal-rich quaternary hydrothermal manganese oxide and barite deposit, Milos island, Greece. Trans. Instn. Min.Metall. (Sect. B: Appl. Earth. Sci.), 109, 67-76.
- Kantiranis, N., Philippidis, A., Tsirambides, A., Christaras, V., & Kassoli-Fournaraki, A. (1998): Volcatilization of arsenic during calcinations of crystalline limestone from Agios Panteleimonas, Florina, Macedonia, Greece. 4th International Conference on Environmental Pollution Toxic Metals, Thessaloniki, Proceedings, 73-78.
- Kantiranis, N., Tsirambides, A., Philippidis, A., & Christaras, V. (1999): Technological characteristics of the calcined limestone from Agios Panteleimonas, Florina, Macedonia, Greece. Materials & Structures, 32, 546-551.

- Misaelides, P., Gotelitsas, A., Filippidis, A., Charistos, D., & Anousis, I. (1995a): Thorium and uranium uptake by natural zeolitic materials. *The science of the total environment*, 173/174, 237-246.
- Misaelides, P. , Gotelitsas, A. & Filippidis, A. (1995b): The use of zeoliferous rocks from Metaxades-Thrace, Greece, for the removal of caesium from aqueous solutions. *Fresenius Envir Bull*, 4, 227-231.
- Stamatakis, G.M., Lutat, U., Regueiro, M., & Calvo, P.J. (1996): Milos the mineral island. *Industrial minerals*, February, 57-61.