

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥ Θ. ΔΡΑΚΟΥΛΗ

Πτυχιούχου Γεωλόγου Υπότροφου του Ιδρύματος Κρατικών Υποτροφιών

Ο ΡΟΛΟΣ ΤΟΥ ΗΦΑΙΣΤΕΙΑΚΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ ΣΤΗ ΔΕΣΜΕΥΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΜΗΛΟΥ

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Π.Μ.Σ. Γεωλογίας, Κλάδος: Ορυκτοί Πόροι - Περιβάλλον



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2005

ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥ Θ. ΔΡΑΚΟΥΛΗ

Ο ΡΟΛΟΣ ΤΟΥ ΗΦΑΙΣΤΕΙΑΚΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ ΣΤΗ ΔΕΣΜΕΥΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΜΗΛΟΥ

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Π.Μ.Σ. Γεωλογίας, Κλάδος: Ορυκτοί Πόροι - Περιβάλλον

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 26 Μαΐου 2005

Εξεταστική Επιτροπή

- 1. Καθηγητής Α. Φιλιππίδης, Επιβλέπων
- 2. Καθηγητής Α. Τσιραμπίδης, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής
- 3. Αν. Καθ. Κ. Παρασκευόπουλος, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

Αφιερώνεται στους yoveiς μου yια τη συμπαράσταση, κατανόηση και βοήθεια που μου πρόσφεραν κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών. © Αλέξανδρος Θ. Δρακούλης © Α.Π.Θ.

Ο Ρόλος του Ηφαιστειακού Γυαλιού στη Δεσμευτική Ικανότητα Βιομηχανικών Πετρωμάτων της Μήλου.

«Η έγκριση της παρούσης Διατριβής Ειδίκευσης από το Τμήμα Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέως»

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	2
3. ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΚΑΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	4
4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	
4.1 Ατομική απορρόφηση	8
4.2 Περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων-Χ (PXRD)	9
4.3 Δεσμευτική Ικανότητα	11
4.4 Φασματοσκοπία Υπερύθρων (IR)	13
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	14
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	
8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	40

1. ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εκπόνηση της παρούσας διατριβής ειδίκευσης πραγματοποιήθηκε στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, του Τμήματος Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών Γεωλογίας στον κλάδο Ορυκτοί Πόροι – Περιβάλλον.

Ο στόχος της παρούσας διατριβής ειδίκευσης είναι η διερεύνηση του ρόλου του ηφαιστειακού γυαλιού ή γενικά του άμορφου υλικού στη δεσμευτική ικανότητα των βιομηχανικών πετρωμάτων. Για το σκοπό αυτό επιλέχθηκαν βιομηχανικά πετρώματα από το ηφαιστειακό νησί της Μήλου. Η ανάλυση αυτών των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας, καθώς και στον Τομέα Φυσικής Στερεάς Κατάστασης του Τμήματος Φυσικής, της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά το διδάκτορα του Τμήματος Γεωλογίας, κ. Ν. Καντηράνη, για την πολύτιμη βοήθειά του σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής ειδίκευσης. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Α. Στεργίου, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής, για τη βοήθειά του στην εξέταση των δειγμάτων με το λειτουργικό πρόγραμμα CRYST. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Τ. Ζορμπά, Τμήμα Φυσικής, για τη βοήθειά της στην ανάλυση των δειγμάτων με τη μέθοδο FTIR.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (Ι.Κ.Υ.) που με στήριξε οικονομικά στην εκπόνηση της διατριβής ειδίκευσης.

Τέλος, εκφράζω αμέριστες ευχαριστίες στην Τριμελή Συμβουλευτική μου Επιτροπή, που απαρτίζεται από τον κ. Α. Φιλιππίδη, Καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας και επιβλέποντα, τον κ. Α. Τσιραμπίδη, Καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας και τον κ. Κ. Παρασκευόπουλο, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής, για την άριστη συνεργασία που είχαμε, καθώς και την άμεση ανταπόκρισή τους σε όλες τις ανάγκες που προέκυπταν κατά την εκπόνηση της διατριβής ειδίκευσης.

Θεσσαλονίκη, 26/05/2005 Αλέξανδρος Θ. Δρακούλης

2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα, που είναι αποτέλεσμα των γεωχημικών και γεωφυσικών διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα στο στερεό φλοιό της γης, έχουν μεγάλη οικονομική σημασία και αποτελούν αφορμή για την οικονομική, περιβαλλοντική, εμπορική, κοινωνική και πολιτισμική ανάπτυξη μιας περιοχής. Μια κατηγορία αυτών των βιομηχανικών πετρωμάτων αποτελούν τα ηφαιστειακά βιομηχανικά πετρώματα.

Στο νησί της Μήλου βρίσκονται πολλά βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα όπως μπεντονίτης, καολινίτης, βαρύτης, σουλφίδια, θείο, αλουνίτης, περλίτης, μαγγανιούχα ορυκτά, οψιδιανός, κρυσταλλικές και μη κρυσταλλικές φάσεις SiO₂, διατομίτες, ποζολάνη και ζεόλιθοι. Από αυτά εκμεταλλεύονται κυρίως ο μπεντονίτης, ο καολινίτης, ο περλίτης, ο βαρύτης, η ποζολάνη και κρυσταλλικές φάσεις SiO₂ (Ι.Γ.Μ.Ε., 1977, Decher et al., 1996, Stamatakis et al., 1996, Περράκη και Ορφανουδάκη, 1997, James et al., 1999, Hein et al., 2000).

Ένα από τα βασικά συστατικά των ηφαιστειακών βιομηχανικών πετρωμάτων είναι το ηφαιστειακό γυαλί. Ο ρόλος του ηφαιστειακού γυαλιού σε ένα φυσικό υλικό και κατ' επέκταση η επίδρασή του στις ιδιότητες του υλικού αυτού, είναι ιδιαίτερα σημαντικός. Ο προσδιορισμός του άμορφου υλικού σε ένα δείγμα μπορεί να επιτευχθεί με πολλές μεθόδους όπως η μακροσκοπική παρατήρηση στο ύπαιθρο και ο χαρακτηρισμός του πετρώματος ως ηφαιστειακό, η μικροσκοπική παρατήρηση με πολωτικό μικροσκόπιο και ο εντοπισμός της αφανιτικής μάζας, καθώς και με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας κόνης ακτίνων-Χ.

Η μέθοδος αυτή (Powder X-Ray Diffraction, PXRD) αποτελεί μια από τις σημαντικότερες μεθόδους ποιοτικού και ημιποσοτικού προσδιορισμού της ορυκτολογικής σύστασης ενός δείγματος πετρώματος (Zussman, 1977, Bish and Post, 1989). Το άμορφο υλικό εμφανίζεται με τη μορφή πλατύκυρτων ανακλάσεων στο περιθλασιόγραμμα με ακτινοβολία CuK_α, σε γωνίες 2θ μεταξύ 10-50° περίπου (Guinier, 1963, Καντηράνης, 1998).

Σημαντική εφαρμογή της Φασματοσκοπίας Υπερύθρων (Infrared Spectroscopy, IR) είναι η ερμηνεία των φασμάτων απορρόφησης μικροκρυσταλλικών και μη κρυσταλλικών στερεών. Τα μη κρυσταλλικά στερεά χαρακτηρίζονται από τη μη κανονική διευθέτηση των ατόμων στη δομή τους και την ανυπαρξία κρυσταλλικού

πλέγματος. Η μέθοδος Φασματοσκοπίας Υπερύθρων εξετάζει τους δεσμούς μεταξύ των ατόμων, σε αντίθεση με τη μέθοδο PXRD που εξετάζει τα κρυσταλλικά πλέγματα (Nyquist and Kagel, 1971, Gadsden, 1975, Mc Millan and Hofmeister, 1988, Putnis, 1992, Godelitsas et al., 1994, Shigemoto et al., 1995, Smith, 1999, Mouhtaris et al., 2003).

Η δυσκολία στον υπολογισμό του ποσοστού του άμορφου υλικού οδηγεί πολλές φορές στην παράβλεψή του με αποτέλεσμα την υπερεκτίμηση του ποσοστού των κρυσταλλικών φάσεων και την πιθανή έλλειψη απόδοσης ή και την ανορθόδοξη χρήση των βιομηχανικών ορυκτών και πετρωμάτων. Σκοπός της παρούσας διατριβής ειδίκευσης είναι ο δυνατόν ακριβέστερος προσδιορισμός του άμορφου υλικού στα βιομηχανικά πετρώματα της Μήλου, καθώς και η διερεύνηση του ρόλου του άμορφου υλικού στη δεσμευτική ικανότητα των πετρωμάτων αυτών.

3. ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΚΑΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Η Μήλος, με έκταση 150 km², έχει σχήμα πετάλου και 126 km ακτών, απότομων κυρίως στην εξωτερική πλευρά. Ανήκει στο νομό Κυκλάδων και κατοικήσιμο είναι κυρίως το βόρειο και βορειοανατολικό τμήμα. Οι κάτοικοι ασχολούνται κυρίως με την εξόρυξη βιομηχανικών ορυκτών και πετρωμάτων, με τη γεωργία, την κτηνοτροφία, τον τουρισμό και την αλιεία. Στην περιοχή υπάρχουν πολλά ορυχεία και λατομεία, τα περισσότερα από τα οποία εκμεταλλεύεται η εταιρεία S&B BIOMHXANIKA OPYKTA A.E. Το κλίμα είναι μεσογειακού τύπου, με μέση ετήσια θερμοκρασία 17,74° C, με μέσο ετήσιο ύψος βροχών 400,3 mm και συχνούς, κυρίως βόρειους ανέμους.

Το γεωλογικό υπόβαθρο της Μήλου ανήκει στη μεταμορφωμένη Αττικοκυκλαδική Ζώνη. Γενικά, εντάσσεται στην Ενότητα Νότιων Κυκλάδων, αλλά το νησί είναι κυρίως ηφαιστειακό και αποτελεί τμήμα του γνωστού ηφαιστειακού τόξου του νοτίου Αιγαίου το οποίο προκαλεί μαγνητικές ανωμαλίες στο υπόβαθρο του νησιού (Tsokas, 1996). Η ηφαιστειότητα είναι ασβεσταλκαλικού τύπου και τα πετρώματα που επικρατούν είναι κυρίως όξινα. Αυτά τα πετρώματα προέρχονται από την μερική τήξη της υποβυθιζόμενης Αφρικανικής πλάκας, κάτω από την Ευρασιατική.

Στρωματογραφικά το νησί από κάτω προς τα πάνω αποτελείται από το κρυσταλλικό υπόβαθρο, Νεογενή ιζήματα, τα πυροκλαστικά "Κάστρου", παλιούς ηφαιστειακούς τόφφους και τοφφίτες, ιγνιμβρίτες, παλιές ρυολιθικές εκχύσεις, παλιές δακιτικές και ανδεσιτικές εκχύσεις, διάφορων τύπων αναβλήματα, νεότερους τόφφους, διάφορα ρεύματα λάσπης (λαχάρ), νεότερες ρυολιθικές εκχύσεις και αναβλήματα και νεότατες αποθέσεις (ΙΓΜΕ, 1977, Φυτίκας, 1977).

Το κρυσταλλικό υπόβαθρο έχει περιορισμένη έκταση και αποτελείται από επιζωνικά πάρα- και όρθο-μεταμορφωμένα πετρώματα. Η μεταμορφωμένη σειρά ανήκει πιθανώς σε φλυσχοειδή σχηματισμό με οφιόλιθους και τμήματα ασβεστόλιθων που προέρχονται από άλλη περιοχή. Η μεταμόρφωση της σειράς έγινε σε δύο διαφορετικά περιβάλλοντα. Σε περιβάλλον που παρουσίαζε υψηλές πιέσεις και χαμηλές θερμοκρασίες (με σχηματισμό γλαυκοφανιτικών σχιστόλιθων) και αντίστροφα, δηλαδή σε περιβάλλον που επικρατούσαν χαμηλές πιέσεις και υψηλές θερμοκρασίες (με σχηματισμό χαρακτηριστικών πρασινοσχιστόλιθων). Οι γαλάζιοι

αυτοί σχιστόλιθοι αποτελούν αντιπροσωπευτικό παράδειγμα μεταμορφωμένων πετρωμάτων που προέρχονται από υποβύθιση, γιατί απαιτούνται για τη δημιουργία τους τεράστιες πιέσεις (και επομένως μεγάλο βάθος) και ταυτόχρονα μικρές σχετικά θερμοκρασίες. Οι πρασινοσχιστόλιθοι αποτελούν πιθανώς παράδειγμα συρραφής ανάμεσα σε πλάκες. Οι ηλικίες των δύο μεταμορφώσεων είναι αλπικές, περίπου 54 και 33 εκατ. χρόνια, αντίστοιχα.

Η αναπαράσταση της γεωτεκτονικής εξέλιξης της περιοχής είναι:

- Παλαιά ζώνη σύγκλισης και υποβύθιση, κατά το τέλος του Κρητιδικού.

- Ηπειρωτική σύγκρουση κατά το Ολιγόκαινο (τέλος βύθισης).

- Αλπικής ηλικίας μεταμόρφωση.

- Θαλάσσια ιζηματογένεση (Άνω Μειόκαινο – Κάτω Πλειόκαινο).

Μετά τη σύγκρουση (Κάτω-Μέσο Ολιγόκαινο) των πλακών και την ορογενετική φάση και μέχρι το Άνω Μειόκαινο, το μεταμορφωμένο υπόβαθρο της περιοχής ταπεινώθηκε γεωλογικά και κατέληξε κάτω από τη θάλασσα. Μετά άρχισε η ιζηματογένεση του Νεογενούς σε διάφορα περιβάλλοντα. Η Νεογενής θαλάσσιου περιβάλλοντος σειρά, που εμφανίζεται σποραδικά στο νότιο τμήμα του νησιού, έχει στη βάση κροκαλοπαγές επίκλυσης και από πάνω νηριτικούς ασβεστόλιθους. Από τα προϊόντα των φρεατικών εκρήξεων φαίνεται ότι η Νεογενής σειρά υπάρχει και στο βόρειο τμήμα του νησιού κάτω από τους ηφαιστίτες.

Κατά το Αν. Πλειόκαινο (πριν 3,5 εκατ. χρόνια) άρχισε η ηφαιστειότητα στη Μήλο, με αποθέσεις σε χερσαίο και κυρίως σε θαλάσσιο περιβάλλον. Οι πρώτες εκρήξεις έγιναν σε ρηχό θαλάσσιο περιβάλλον. Η περιοχή έγινε οριστικά ξηρά μετά το τέλος της ηφαιστειότητας (πριν 90.000 χρόνια).

Η ηφαιστειακή δραστηριότητα έδωσε τη σειρά:

 Πυροκλαστικά του "Κάστρου" με κίσσηρη, τέφρα και λιθικά εγκλείσματα στη νοτιοδυτική Μήλο.

- Ανδεσιτικές εκχύσεις και θόλους στη δυτική Μήλο.

- Τόφφους και ρεύματα από κίσσηρη, τόφφους από τέφρα και τοφφίτες, σε εναλλαγές.

- Ιγνιμβρίτες στη δυτική Μήλο.

- Εκχύσεις από δόμους και λάβες από ανδεσίτες φτωχούς σε SiO₂ μέχρι ρυόλιθους.

- Λατυποπαγή και πυροκλαστικά προϊόντα των διάφορων δόμων.

- Πυρακτωμένα σύννεφα ή στιβάδες.

 - Διάφορα ρεύματα λάσπης (λαχάρ) και το χαρακτηριστικό πράσινο λαχάρ που έχει μεγάλη έκταση.

Ρυολιθικά προϊόντα της τελευταίας φάσης, που σχημάτισαν δακτύλιους τόφφων,
 δόμους και ρεύματα από λάβα.

Τα πυροκλαστικά προϊόντα κυριαρχούν και προέρχονται από ποικίλα κέντρα, πιθανώς και έξω από τη Μήλο. Η ηφαστειοϊζηματογενής σειρά έχει σημαντική εξάπλωση και διακρίνεται στην παλιά σειρά, που αποτέθηκε κυρίως πριν, αλλά και μετά το σχηματισμό των δόμων, σε ενδιάμεσες αποθέσεις και στις νεότερες αποθέσεις τόφφων και τοφφιτών.

Η πρώτη ρηχή υποθαλάσσια δραστηριότητα σχημάτισε τα πυροκλαστικά του "Κάστρου" και μετά χερσαίες κυρίως ανδεσιτικές λάβες σε θόλους και ρεύματα. Στη συνέχεια έχουμε την παλαιά σειρά από εναλλαγές τόφφων με κυρίαρχο υλικό την κίσσηρη, τόφφων τέφρας, αποθέσεις ρευμάτων κίσσηρης και από 3-4 ενδιάμεσους ορίζοντες τοφφιτών ρηχής θάλασσας με άφθονα μακρο- και μικρο-απολιθώματα. Έπειτα έχουμε ιγνιμβρίτες, πυρακτωμένα σύννεφα, πυροκλαστίτες και αδρομερείς τόφφους που βρίσκονται κοντά στα ηφαιστειακά κέντρα. Οι ιγνιμβρίτες είναι αρκετά εξαλλοιωμένοι και βρέθηκαν σε δύο ορίζοντες με πολύ πιο αναπτυγμένη την εμφάνιση της περιοχής του Προφήτη Ηλία, που αποτέθηκαν είτε πάνω στα πυροκλαστικά του "Κάστρου" είτε πάνω στους Νεογενείς ασβεστόλιθους (Φυτίκας, 1977, Ι.Γ.Μ.Ε., 1977).

Η δραστηριότητα της φάσης της έκχυσης άρχισε με τη δημιουργία των παλιών ρυολιθικών δόμων και ρευμάτων από λάβα (πρώτη ομάδα) και των ανάλογων ανδεσιτικών–δακιτικών ομάδα). (δεύτερη Νεότεροι τόφφοι και τοφφίτες χαρακτηρίζονται από ποικιλία σύστασης, πάχους, έκτασης και απαντούν σποραδικά σε διάφορες περιοχές του νησιού. Η τελευταία ηφαιστειακή δραστηριότητα είναι ρυολιθική και δημιούργησε δύο μεγάλους κρατήρες, της Φυριπλάκας και του Τράχηλα, καθώς και διάφορα ρεύματα λάβας. Πετρολογικά τα προϊόντα της τελευταίας δραστηριότητας έχουν θεμελιώδη μάζα υαλώδη και φαινοκρυστάλους από χαλαζία, πλαγιόκλαστα, σανίδινο, βιοτίτη, ορυκτά του σιδήρου και σε ορισμένα στρώματα οξείδια του μαγγανίου (James et al., 1999, Hein et al., 2000).

Αντιπροσωπευτικά δείγματα των βιομηχανικών ορυκτών και πετρωμάτων συλλέχθηκαν επί τόπου στο νησί της Μήλου (ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1 και ΣΧΗΜΑ 3.1). Όλη η ποσότητα των δειγμάτων θραύστηκε και κονιοποιήθηκε σε μέγεθος κόκκων <63 μm.

Κωδικός δείγματος	(Τοποθεσία)	Τύπος πετρώματος
MIL 6	(Τσιγράδο)	Περλίτης
MIL 7	(Τράχηλας)	Περλίτης
MIL 13	(Αγία Σοφία)	Ποζολάνη
MIL 14	(Σαρακίνικο)	Κίσσηρη
MIL 16	(Προβατάς)	Οπάλιος-Α

Πίνακας 3.1. Δείγματα βιομηχανικών ορυκτών και πετρωμάτων της Μήλου.



Σχήμα 3.1. Γεωλογικό σκαρίφημα της Μήλου και θέσεις των δειγμάτων (Τροποποιημένο από Ι.Γ.Μ.Ε., 1977).

4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

4.1 Ατομική Απορρόφηση (AAS)

Η χημική ανάλυση των δειγμάτων της Μήλου έγινε με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) σε φασματογράφο τύπου PERKIN ELMER 5000 εφοδιασμένο με φούρνο γραφίτη που διαθέτει ο Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. Η αρχή λειτουργίας ενός φασματογράφου ατομικής απορρόφησης βασίζεται στη μερική απορρόφηση της ενέργειας της δέσμης που εκπέμπει μία καθοδική λυχνία μέσα στη φλόγα από τα άτομα του στοιχείου που θα αναλυθεί. Η μείωση της ενέργειας είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης του συγκεκριμένου αυτού στοιχείου.

Πριν τη χημική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε η διαδικασία προσδιορισμού της απώλειας πύρωσης. Κατά τη διαδικασία αυτής, 0,5-1 g αφυδατωμένης αναφούς σκόνης από κάθε δείγμα τοποθετείται μέσα σε πορσελάνινο χωνευτήρι και στη συνέχεια σε φούρνο για δύο ώρες στους 1050° C. Αφού ολοκληρωθεί η πύρωση, τα χωνευτήρια τοποθετούνται σε ξηραντήρα, ώστε να επανέλθουν στη θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια ζυγίζονται. Η απώλεια βάρους που προέκυψε με την δίωρη πύρωση των δειγμάτων αντιπροσωπεύει το βάρος των πτητικών που περιείχε το δείγμα. Για την ανάλυση των SiO₂ και Al₂O₃ ζυγίζονται 0,2 g αναφούς σκόνης από το δείγμα σε ζυγό ακριβείας, τοποθετούνται μέσα σε φιάλη τεφλόν και προσθέτονται 10 ml HF, 2,5 ml πυκνού διαλύματος H₂SO₄ και 1,5 ml HClO_{4.} Το διάλυμα τοποθετείται μέσα σε αυτόκλειστο δοχείο (βόμβα) και θερμαίνεται σε προθερμασμένο φούρνο στους 110° C για 1 ώρα. Στη συνέχεια, αναδεύεται με 5 g H₃BO₃ και 25 ml θερμού ύδατος και αραιώνεται μέχρι τα 250 ml. Για τον υπολογισμό των ποσοτήτων των CaO, MgO, Fe_2O_3t , K_2O και Na₂O, ζυγίζονται 10 ml από το προηγούμενο διάλυμα και τοποθετούνται σε τεφλόν πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα, ώστε να συμπυκνωθεί μέχρι ξηρού. Αραιώνεται με 3 ml αραιού ΗCΙ και επανατοποθετείται στη θερμαινόμενη πλάκα μέχρι να εξατμιστεί. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται με άλλα 3 ml αραιού HCl. Στο τελικό υπολειμματικό στερεό προσθέτονται 10 ml αραιού HCl, θερμαίνεται για λίγο μέχρι να ομογενοποιηθεί και τοποθετείται σε δοχείο ζέσης των 100 ml μαζί με 10 ml διαλύματος λανθανίου. Στο τεφλόν προσθέτεται 1 ml πυκνού HCl και αφού θερμανθεί για 2 λεπτά, αποχύνεται στο δοχείο ζέσης και αραιώνονται όλα μαζί μέχρι τα 100 ml. Για τη μέτρηση της ποσότητας των TiO₂ και P₂O₅ χρησιμοποιούνται 50 ml από το αρχικό διάλυμα και ακολουθείται η παραπάνω διαδικασία, με τη διαφορά ότι δεν προσθέτεται στο διάλυμα λανθάνιο και το τελικό διάλυμα δεν τοποθετείται σε δοχείο ζέσης των 100 ml, αλλά των 25 ml. Για το SiO₂, Al₂O₃ και TiO₂ χρησιμοποιήθηκε φλόγα C₂H₂ – N₂O, ενώ για τα υπόλοιπα στοιχεία φλόγα C₂H₂ – αέρα. Το όριο ανιχνευσιμότητας κύριων στοιχείων είναι 0,01%.

4.2 Περιθλασιμετρία Κόνης Ακτίνων-Χ (PXRD)

Η μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης και του άμορφου υλικού των εξεταζόμενων δειγμάτων έγινε με χρήση περιθλασίμετρου τύπου PHILIPS PW1820/00 (Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας), εξοπλισμένο με μικροεπεξεργαστή PW1710/00, λυχνία Cu και φίλτρο Ni για τη λήψη CuK_α ακτινοβολίας, ενώ η περιοχή σάρωσης γωνίας 2θ ήταν 3-63° και η ταχύτητα σάρωσης 1,2 °/min. Χρησιμοποιήθηκαν δύο λογισμικά προγράμματα, το PC-APD (1994) για την αυτόματη λήψη και επεξεργασία των δεδομένων της σάρωσης σε ψηφιακή μορφή και το CRYST (Stergiou, 1995) που αναπτύχθηκε για τον υπολογισμό του βαθμού κρυσταλλικότητας ενός δείγματος. Πριν την ακτινογράφηση των δειγμάτων έγινε έλεγχος της ευαισθησίας και της ακρίβειας του περιθλασίμετρου με ειδικό πρότυπο καθαρού πυριτίου. Ο τρόπος προετοιμασίας των τυχαία προσανατολισμένων παρασκευασμάτων, οι δειγματολήπτες και οι συνθήκες σάρωσης των όλων δειγμάτων ήταν ακριβώς οι ίδιες.

Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων έγινε με βάση τις απαριθμήσεις (counts) συγκεκριμένων ανακλάσεων, που δεν επηρεάζονται από καμία άλλη ανάκλαση και λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα και το συντελεστή απορρόφησης μάζας (Mass Absorption Coefficient CuK_α) των ορυκτολογικών φάσεων.

Το ηφαιστειακό γυαλί κάθε δείγματος υπολογίστηκε με δύο τρόπους. Στην πρώτη μέθοδο, με τη βοήθεια του λογισμικού PC-APD (1994), προσδιορίζονται τα όρια της γωνίας 2θ στα οποία εμφανίζονται οι πλατύκυρτες ανακλάσεις των άμορφων

υλικών, υπολογίζεται το εμβαδόν της οριοθετημένης περιοχής και αφαιρείται από αυτό το εμβαδόν των εμπεριεχόμενων ανακλάσεων των κρυσταλλικών φάσεων. Το καθαρό εμβαδόν που απομένει συγκρίνεται με το εμβαδό του πρότυπου δείγματος, 100% ηφαιστειακού γυαλιού (Καντηράνης 1998, 2001; Καντηράνης κ.ά., 2004, Kantiranis et al., 1998, 1999) και προκύπτει η ημιποσοτική εκτίμηση του άμορφου υλικού που περιέχει το εξεταζόμενο δείγμα.

Δεύτερον, με τη χρήση του λογισμικού CRYST (Stergiou, 1995). Η μέθοδος υπολογίζει την κρυσταλλικότητα των εξεταζόμενων δειγμάτων. Αρχικά οριοθετείται το εμβαδόν όλου του περιθλασιογράμματος (τιμή Cobs). Στη συνέχεια με μαθηματικές συναρτήσεις (Gauss, Lorentz) δημιουργείται μια συνισταμένη καμπύλη η οποία περιλαμβάνει όλες τις κρυσταλλικές ανακλάσεις και όλες τις πλατύκυρτες του άμορφου (τιμή Ccal). Η σύγκλιση των δύο τιμών (Cobs, Ccal) σημαίνει ότι ο υπολογισμός του βαθμού κρυσταλλικότητας του υλικού έγινε σωστά. Ως μέτρο καλής ταύτισης του θεωρητικού με το πειραματικό προφίλ του περιθλασιογράμματος χρησιμοποιείται ο δείκτης αξιοπιστίας Rp. Όσο μικρότερη είναι η τιμή του συντελεστή αυτού, τόσο καλύτερη είναι η ταύτιση των δύο καμπύλων. Η τιμή του βαθμού κρυσταλλικότητας δίνεται από τις παραμέτρους Cobs, Ccal, ενώ η διαφορά από το 1, που αντιστοιχεί σε 100% κρυσταλλική φάση, δίνει το ποσοστό του άμορφου υλικού.

Οι δύο μέθοδοι έχουν επαληθευτεί με πρότυπα υλικά όπου βρέθηκε ότι μεταξύ των δύο μεθόδων υπάρχει πολύ καλή ταύτιση και η απόκλισή τους σε σχέση με τις πραγματικές τιμές κυμάνθηκε στο ±3 % κ.β. ως μέγιστο (Καντηράνης κ.ά., 2004). Με βάση τις 35 επιμέρους αποκλίσεις που παρουσιάζονται σε όλα τα συστατικά όλων των πρότυπων (Πίνακας 1, από Καντηράνης κ.ά., 2004), υπολογίστηκε η τυπική απόκλιση και βρέθηκε να είναι 2% κ.β.

4.3 Δεσμευτική Ικανότητα

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 1Ν οξικού αμμωνίου με την ακόλουθη διαδικασία: ποσότητα οξικού αμμωνίου σε στερεά κατάσταση ίση με το μοριακό του βάρος (MB_{CH3COONH4} = 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 CH₃COONH₄ 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 CH₃COONH₄ ακολουθώντας την ίδια διαδικασία. Πραγματοποιείται συνολικά 10ήμερος κορεσμός (Kitsopoulos, 1999). Με τη διαδικασία αυτή δεσμεύονται ιόντα αμμωνίου στο εξεταζόμενο υλικό με μηχανισμούς που θα περιγραφούν παρακάτω.

Αφού ολοκληρωθεί ο κορεσμός με διάλυμα CH₃COONH₄, ακολουθεί πλύση των δειγμάτων με 99% ισοπροπυλική αλκοόλη για την απομάκρυνση της περίσσειας NH₄⁺. 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 αντιδραστηρίου Nessler (Nessler reagent – αλκαλικό διάλυμα K₂[Hgl₄]) και πυκνό διάλυμα NaOH, εάν σχηματίζεται καστανό ίζημα ή καστανοκίτρινο διάλυμα. Η παρουσία του ιζήματος ή του καστανοκίτρινου διαλύματος 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 τη μέτρηση της δεσμευτικής ικανότητας χρησιμοποιήθηκε ιοντόμετρο τύπου JENWAY 3340 Ion/pH Meter συνδυασμένο 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:

 $NH_4^+ + OH^- \Leftrightarrow NH_3 + H_2O$ (a)

Τοποθετούμε το ποτήρι ζέσης σε μαγνητικό αναδευτήρα και βυθίζουμε το ηλεκτρόδιο αμμωνίας στο ποτήρι ζέσης προσέχοντας να μην παγιδευτούν φυσαλίδες αέρα στη μεμβράνη μέτρησης του ηλεκτρόδιου. Στη συνέχεια προσθέτουμε 0,5 ml 10M NaOH. Η ποσότητα του καυστικού νατρίου ανεβάζει το pH του διαλύματος με αποτέλεσμα η αντίδραση (α) 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 επιτύχουμε το pH αυτό μπορεί να χρειαστεί προσθήκη μικρής ποσότητας 10M NaOH. Στην επιφάνεια αιωρήματος και μεμβράνης ηλεκτρόδιου αμμωνίας παράγεται δυναμικό το οποίο καταγράφεται στη 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 ηλεκτρόδιου με τη χρήση διαλύματος NH₄CI συγκέντρωση 1, 0,1, 0,01, 0,001 M.

Ο τύπος που δίνει τη συνολική δεσμευτική ικανότητα του δείγματος είναι ο ακόλουθος:

Δ.I. = (M * V / W) * 100 = meq / 100 g

Όπου: Δ.Ι.= Δεσμευτική ικανότητα δείγματος.

M= Ένδειξη οργάνου σε moles/liter.

V= Όγκος νερού σε liters.

W= Βάρος δείγματος σε g.

meq= Χιλιοστοϊσοδύναμα.

Για το καθένα από τα εξεταζόμενα υλικά προκύπτουν 4 τιμές, από τις οποίες εξάγεται ο μέσος όρος της μικρότερης και της μεγαλύτερης τιμής. Από την τιμή αυτή και από τις άλλες δύο τιμές που απομένουν εξάγεται ο μέσος όρος, ο οποίος αντιπροσωπεύει τη δεσμευτική ικανότητα του εξεταζόμενου δείγματος. Η μέθοδος πιστοποιήθηκε με πρότυπα μίγματα άμορφου και κρυσταλλικών φάσεων και η τυπική απόκλιση της μεθόδου είναι 5 meq/100 g.

4.4 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου (Infrared Spectroscopy, IR) σε συνδυασμό με την τεχνική Fourier-transform (FT-IR) μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τη φύση του εξεταζόμενου υλικού.

Η μέθοδος ΙR χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση νέων ουσιών, για την εξακρίβωση της δομής συμπλόκων ιόντων, για την ταξινόμηση υλικών, για τη μελέτη ισόμορφων ή πολυμερών δομών και για την ποιοτική ανάλυση μίγματος κρυσταλλικών φάσεων. Στο τελευταίο αυτό περιλαμβάνεται και ο έλεγχος της καθαρότητας μιας ουσίας. Επίσης, μπορούν να ερευνηθούν μεταβολές που οφείλονται είτε σε επίδραση της θερμότητας είτε σε χημικές αντιδράσεις (Nyquist and Kagel, 1971, Gadsden, 1975, Mc Millan and Hofmeister, 1988, Shigemoto et al., 1995, Smith, 1999).

Η χρησιμοποίηση της φασματοσκοπίας υπερύθρου για τη μελέτη ενός γεωυλικού μπορεί να αποδώσει τα μέγιστα όταν εφαρμόζεται σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους όπως π.χ. την περιθλασιμετρία κόνης ακτίνων-Χ. Εξαιτίας των προσμίξεων και της πολυπλοκότητας της χημικής δομής των ορυκτών μπορεί να προκύψει αδυναμία ακριβούς αποτίμησης και ερμηνείας του φάσματος. Η πιο συνήθης δυσκολία προκύπτει, όταν μια χαρακτηριστική θέση απορρόφησης μιας ουσίας στο φάσμα, υφίσταται επικάλυψη (overlapping) από κάποια άλλη ουσία ή από κάποια πρόσμιξη.

Κατασκευάστηκαν δισκία διαμέτρου 13 mm με KBr(s). 250 mg KBr(s) χημικά καθαρού και απαλλαγμένου από υγρασία με περιεκτικότητα 0,8% στο εξεταζόμενο υλικό ομογενοποιούνται. Το KBr χρησιμοποιείται στο μίγμα ως συνδετικό υλικό και δεν δίνει απορρόφηση στο μέσο υπέρυθρο φως.

Η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε φασματοφωτόμετρο τύπου Bruker IFS 113v (Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης), σε συνθήκες κενού, στην περιοχή του μέσου υπέρυθρου φωτός (400-4000 cm⁻¹), με τη μέθοδο απορρόφησης και με ανάλυση 2 cm⁻¹.

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των δειγμάτων της Μήλου παραθέτονται στον ΠΙΝΑΚΑ 5.1. Όλα τα δείγματα είναι πλούσια σε SiO₂, από 69,85% έως 83,75%. Το Al₂O₃ κυμαίνεται από 3,06% έως 13,64%. Σημαντική είναι και η κύμανση των τιμών της απώλειας πύρωσης που κυμαίνεται από 2,10% έως 9,99%.

ΔΕΙΓΜΑ	SiO ₂	TiO ₂	AI_2O_3	Fe ₂ O ₃ t	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P_2O_5	А.П.	Σύνολο
MIL6	75,15	0,08	12,71	1,67	0,07	0,58	1,86	3,12	2,58	0,05	2,10	99,97
MIL7	75,21	0,05	11,92	0,80	0,09	0,16	1,03	3,02	4,36	0,01	2,90	99,55
MIL13	69,85	0,14	13,64	1,37	0,05	0,45	1,62	2,85	3,05	0,03	6,99	100,04
MIL14	70,12	0,12	12,54	1,05	0,06	0,57	1,31	2,80	4,02	0,03	7,37	99,99
MIL16	83,75	0,11	3,06	0,11	0,01	0,14	0,71	1,44	0,41	0,01	9,99	99,74

Πίνακας 5.1. Χημικές αναλύσεις (% κ.β.) των δειγμάτων της Μήλου.

Α.Π.= Απώλεια Πύρωσης

Στα ΣΧΗΜΑΤΑ 5.1 – 5.5 παρουσιάζονται οι πλατύκυρτες ανακλάσεις του άμορφου υλικού, καθώς και οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις των ορυκτών φάσεων του κάθε δείγματος. Με τη μέθοδο CRYST (Stergiou, 1995) υπολογίστηκε η κρυσταλλικότητα του κάθε δείγματος και στα ΣΧΗΜΑΤΑ 5.6 – 5.9 παρουσιάζονται οι παράμετροι υπολογισμού της κρυσταλλικότητας. Στον ΠΙΝΑΚΑ 5.2 παραθέτονται τα αποτελέσματα της % κ.β. αναλογίας του άμορφου, καθώς και η % κ.β. αναλογία των ορυκτών που συμμετέχουν σε κάθε δείγμα. Τα μικροπορώδη ορυκτά στα εξεταζόμενα δείγματα της Μήλου κυμαίνονται σε χαμηλά ποσοστά (0-7%), ενώ τα μη μικροπορώδη ορυκτά κυμαίνονται από 0% έως 27%. Το ποσοστό του άμορφου υλικού κυμαίνεται από 71% έως 100%.

Οι χημικές αναλύσεις των δειγμάτων δείχνουν ότι τα εξεταζόμενα υλικά είναι κυρίως πυριτικά - αργιλοπυριτικά. Οι ορυκτολογικές φάσεις που συμμετέχουν είναι επίσης πυριτικά – αργιλοπυριτικά ορυκτά. Η μορφή του FTIR φάσματος ενός πυριτικού (ή αργιλιο-πυριτικού) υλικού, πολύ γενικά, εμφανίζει σε τέσσερις φασματικές περιοχές κορυφές απορρόφησης στα 400-570 cm⁻¹, 600-850 cm⁻¹, 850-1200 cm⁻¹ και 3100-3800 cm⁻¹, που αφορούν αντίστοιχα δονήσεις τάσης της

ομάδας M-OH (όπου M: Si, Al, Fe, Mg) (Farmer, 1974). Οι θέσεις αυτές απορρόφησης φαίνονται σαφέστατα στα ΣΧΗΜΑΤΑ 5.10 – 5.14.

Δείγμα	Μικροπ ορυκτά	rορώδη (% κ.β.)	Μη μ ορι	μκροπορ υκτά (% κ	ώδη β.)	Άμορφο υλικό	Δεσμευτική ικανότητα	
	S.C.	М	Q	Kf	PI	(% κ.β.)	(meq/100g)	
MIL6		2	14		13	71	180	
MIL7		5	3	2	2	88	178	
MIL13					4	96	177	
MIL14	7				19	74	131	
MIL16						100	81	
S.C.: Διογκούμενα αργιλικά (μοντμοριλονίτης), Μ: μαρμαρυγίες, Q: χαλαζίας, Κf: καλιούχοι								
άστριοι, ΡΙ: πλαγιόκλαστα.								

Πίνακας 5.2. Ημιποσοτική ορυκτολογική σύσταση, προσδιορισμός του άμορφου και δεσμευτική ικανότητα των δειγμάτων της Μήλου.

Σε υδατικά περιβάλλοντα, συγκεκριμένα μικροπορώδη ορυκτά, όπως αυτά με αργιλοπυριτική σύσταση ή και φυλλόμορφη δομή (π.χ. ζεόλιθοι, ορισμένα ορυκτά της αργίλου), καθώς και διάφορα φυσικά οξείδια (π.χ. ορισμένα οξείδια ή και υδροξείδια του Fe και Mn) εμφανίζουν φαινόμενα δέσμευσης ελεύθερων ιόντων, καθώς και οργανικών και ανόργανων ενώσεων (όπως μορίων νερού και υδροξυλίων, βαρέων και τοξικών μετάλλων). Τα μη μικροπορώδη ορυκτά (π.χ. χαλαζίας) δεσμεύουν αμελητέες ποσότητες ιόντων (Vaughan και Pattrick, 1995, Misaelides et al., 1998).

Οι διάφορες διεργασίες δέσμευσης ιόντων με τη χρήση ορυκτών ή πετρωμάτων μπορούν να αποδοθούν σε μηχανισμούς (Sposito, 1984, Hochella and White, 1990, Bolt at al., 1991, Stumm, 1992, Vaughan and Pattrick, 1995) όπως η απορρόφηση (absorption), η προσρόφηση (adsorption) και η επιφανειακή επικάθιση (surface precipitation) (ΣΧΗΜΑ 5.15). Στα μικροπορώδη ορυκτά (π.χ. ζεόλιθοι και αργιλικά ορυκτά) η απορρόφηση γίνεται κυρίως με ιοντοανταλλαγή.



Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος"¹-Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.









Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος"²-Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.











Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος"²⁵ Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.







Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος"²⁸- Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



<u>ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ</u>



Ιοντοανταλλαγή



Μικροπορώδη ορυκτά

ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΡΟΦΗΣΗ



Σχήμα 5.15. Μηχανισμοί δέσμευσης ιόντων και ενώσεων από ορυκτά (Τροποποιημένο σχήμα από Γκοντελίτσας, 1995).

Η προσρόφηση και η επιφανειακή επικάθιση έχουν να κάνουν με διεργασίες που συμβαίνουν στην επιφάνεια των κρυστάλλων των ορυκτών. Η προσρόφηση μπορεί να είναι ειδική (specific), όταν τα προσροφούμενα είδη (absorbates) ουσιαστικά χημειοροφώνται (chemisorption) σχηματίζοντας ισχυρούς χημικούς δεσμούς με ομάδες (π.χ. άτομα οξυγόνου) της επιφάνειας του κρυστάλλου, ή μηειδική (non-specific), όταν τα προσροφούμενα είδη συνδέονται με την επιφάνεια με δυνάμεις Coulomb ή δεσμών υδρογόνου. Σε ορισμένες περιπτώσεις τα προσροφούμενα είδη μπορεί να συνδέονται πολύ χαλαρά (π.χ. δυνάμεις Van der Waals), οπότε αυτό το είδος προσρόφησης είναι γνωστό ως φυσιορόφηση (physisorption). Κατά την επιφανειακή επικάθιση ευδιάκριτες στερεές φάσεις (π.χ. οξείδια ή υδροξείδια) αποθέτονται πάνω στην επιφάνεια του ορυκτού και συγκρατούνται εκεί με χαλαρούς ή με ισχυρούς χημικούς δεσμούς. Εάν οι επικαθήμενες φάσεις προέρχονται τόσο από το διάλυμα όσο και από το στερεό (π.χ. είδη που οφείλονται σε διαλυτοποίηση της επιφάνειας), τότε το φαινόμενο αναφέρεται ως επιφανειακή συνεπικάθιση (surface co-precipitation). Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί ότι σπουδαίο ρόλο στις διεργασίες ρόφησης σε επιφάνειες ορυκτών παίζουν οι επιφανειακές όξινες και βασικές (κατά Brönsted και Lewis) ενεργές θέσεις (surface active sites). Επίσης, το ίδιο σημαντική είναι γενικότερα η χημική συμπεριφορά των διαλυμάτων των μετάλλων η οποία αναφέρεται σε διάφορες αντιδράσεις (π.χ. υδρόλυση των μεταλλοϊόντων) οι οποίες με τη σειρά τους ελέγχονται από παραμέτρους όπως το pH και η θερμοκρασία (Godelitsas et al., 1999, 2001, 2003, Γκοντελίτσας, 1995, Filippidis et al., 1996, Charistos et al., 1997).

Στον ΠΙΝΑΚΑ 5.2 παραθέτονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της δεσμευτικής ικανότητας των δειγμάτων. Οι θεωρητικές τιμές της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας των μικροπορωδών ορυκτών που περιέχονται στα εξεταζόμενα δείγματα είναι για τους μαρμαρυγίες 20 meq/100 g και για τα διογκούμενα αργιλικά 100 meq/100 g (Holmes, 1994, Deer et al., 1996). Όπως προκύπτει από το ΠΙΝΑΚΑ 5.2 οι τιμές της δεσμευτικής ικανότητας είναι πολύ υψηλές και δε μπορούν να αποδοθούν μόνο στην ιοντοανταλλακτική ικανότητα των μικροπορωδών ορυκτών που περιέχονται στα εξεταζόμενα δείγματα σε ποσοστό έως 7% κ.β. Η μέγιστη θεωρητική τιμή με βάση τη δεσμευτική ικανότητα των μικροπορωδών ορυκτών είναι 7 meq/100 g. Το υπόλοιπο της δεσμευτικής ικανότητας μπορεί να αποδοθεί μόνο στο άμορφο συστατικό των δειγμάτων που περιέχεται σε ποσοστό από 71% έως 100%. Παρατηρούμε ότι η δεσμευτική ικανότητα αυξάνει σημαντικότατα με την παρουσία του άμορφου υλικού. Παρόμοια παρατήρηση έκαναν οι Vasely and Pekarek (1972) και οι Kantiranis et al. (2002) με τη συμμετοχή συνθετικών υλικών οι πρώτοι και ζεολίθων οι δεύτεροι. Επίσης, σύμφωνα με τον Bye (1983) το άμορφο υλικό επηρεάζει έντονα τις ποζολανικές ιδιότητες ενός δείγματος. Οι δύο αυτές παράμετροι, ποζολανικότητα και δεσμευτική ικανότητα, επηρεάζουν σημαντικά τις χρήσεις των βιομηχανικών πετρωμάτων και είναι από τις βασικότερες ιδιότητές τους.

Συσχετίζοντας το ποσοστό του άμορφου υλικού και της δεσμευτικής ικανότητας του κάθε δείγματος παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει κάποια συσχέτιση (ΣΧΗΜΑ 5.16). Επομένως, το άμορφο υλικό του κάθε δείγματος συμπεριφέρεται διαφορετικά όσον αφορά τη δεσμευτική ικανότητα.

Συγκρίνοντας τα δείγματα MIL13 και MIL16, θα περιμέναμε να έχουν παραπλήσιες τιμές δεσμευτικής ικανότητας αφού αποτελούνται το μεν MIL16 από 100% άμορφο υλικό και το δε MIL13 από 96% άμορφο υλικό και μόνο 4% μη μικροπορώδη ορυκτά. Το MIL13 παρουσιάζει σχεδόν διπλάσια δεσμευτική ικανότητα από το MIL16 (ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2). Η διαφορά των δύο αυτών υλικών οφείλεται στη χημική τους σύσταση. Συγκρίνοντας τη χημική σύσταση των δειγμάτων με τη δεσμευτική τους ικανότητα παρατηρούμε ότι σε κάποια από τα οξείδια υπάρχει μια αναλογική συσχέτιση. Όπως φαίνεται στο ΣΧΗΜΑ 5.17 υπάρχει τάση ελάττωσης της δεσμευτικής ικανότητας με αύξηση της απώλειας πύρωσης. Αντίθετα τάση αύξησης της δεσμευτικής ικανότητας παρατηρείται με αυξανόμενες τιμές των Al₂O₃, Fe₂O₃t, Na₂O και CaO (ΣΧΗΜΑΤΑ 5.18 - 5.21). Από τα οξείδια αυτά καλύτερο συντελεστή συσχέτισης παρουσιάζει το Na₂O με τιμή 0,86, ακολουθεί το Al₂O₃ με τιμή 0,77, το Fe₂O₃t με τιμή 0,67 και του CaO με τιμή 0,54. βεβαίως απαιτείται μεγαλύτερος αριθμός δειγμάτων για την πλήρη επιβεβαίωση των παραπάνω συσχετίσεων.





Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.





Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος"²⁶Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.





7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ σε συνδυασμό με τις δύο τεχνικές, PC-APD και CRYST, μπορούν να δώσουν αξιόπιστα αποτελέσματα όσον αφορά τον προσδιορισμό άμορφου υλικού σε οποιασδήποτε προέλευσης φυσικό ηφαιστειακό υλικό. Η ερμηνεία του περιθλασιογράμματος ενός δείγματος οδηγεί σε τυπικές αποκλίσεις του ημιποσοτικού προσδιορισμού τόσο των κρυσταλλικών φάσεων όσο και του άμορφου συστατικού, της τάξης του 2%.

Εφόσον είναι γνωστή η ορυκτολογία των δειγμάτων και επομένως γνωστή η συμπεριφορά των ορυκτών που συμμετέχουν, όσον αφορά τη θεωρητική δεσμευτική τους ικανότητα, μπορούμε να αποδώσουμε τις υψηλές τιμές της δεσμευτικής ικανότητας των δειγμάτων στη συμμετοχή κυρίως του ηφαιστειακού γυαλιού. Το ηφαιστειακό γυαλί δεν αυξάνει τη δεσμευτική ικανότητα ενός δείγματος ανάλογα με το ποσοστό του. Η χημική του σύσταση είναι αυτή που καθορίζει κυρίως τη συμπεριφορά του στη δεσμευτική ικανότητα. Συγκεκριμένα η απώλεια πύρωσης παρουσιάζει την τάση να μειώνει τη δεσμευτική ικανότητα του ηφαιστειακού γυαλιού, με αύξηση του ποσοστού της. Αντίθετα τα Al₂O₃, Fe₂O₃t, Na₂O και CaO παρουσιάζουν την τάση να αυξάνουν τη δεσμευτική ικανότητα του ηφαιστειακού γυαλιού, με αύξηση του ποσοστού τους.

Οι τιμές της δεσμευτικής ικανότητας (81-180 meq/100 g) των εξεταζόμενων δειγμάτων είναι αξιοσημείωτες και αποδίδονται κυρίως στην περιεκτικότητα του ηφαιστειακού γυαλιού (71% έως 100% κ.β.) στα βιομηχανικά πετρώματα της Μήλου. Ανάλογα με τη χημική του σύσταση το ηφαιστειακό γυαλί μπορεί να αυξήσει σημαντικότατα τη δεσμευτική ικανότητα των βιομηχανικών πετρωμάτων. Σε συνδυασμό και με την αύξηση της ποζολανικότητας, το ηφαιστειακό γυαλί μπορεί να πολλαπλασιάσει τις βιομηχανικές και περιβαλλοντικές χρήσεις, τα πετρώματα με υψηλό ποσοστό ηφαιστειακού γυαλιού μπορούν ίσως να αντικαταστήσουν τα βιομηχανικά πετρώματα με υψηλή περιεκτικότητα μικροπορωδών ορυκτών όπως ζεόλιθοι, αργιλικά ορυκτά, κ.ά.

8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική

- *Γκοντελίτσας Α.* (1995): Σύνθεση και μελέτη σύμπλοκων ενώσεων καθηλωμένων σε φυσικούς ζεόλιθους. Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.
- *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, Θεσσαλονίκη.
- *Καντηράνης Ν.* (2001): Μελέτη Ασβεστοποίησης των Κρυσταλλικών Ασβεστολίθων Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας. Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.
- Καντηράνης Ν., Στεργίου Α., Φιλιππίδης Α. και Δρακούλης Α. (2004): Υπολογισμός του ποσοστού του άμορφου υλικού με τη χρήση περιθλασιογραμμάτων ακτίνων-Χ. Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, 36, 446-453.
- Περράκη Θ. και Ορφανουδάκη Α. (1997): Μελέτη της Ορυκτολογικής Σύστασης και Φυσικών Ιδιοτήτων Μπετονιτών της Μήλου. Ορυκτός Πλούτος, 104, 35-42
- *Φυτίκας Μ.* (1977): Γεωλογική και Γεωθερμική Μελέτη Νήσου Μήλου. Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.

Ξενόγλωσση

- Bain D.C. and Smith B.F.L. (1987): Chemical analysis. In: Wilson M.J. (ed). A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy. Blackie, Glaskow, 248-274.
- *Bish D.L. and Post J.E.* (1989): Powder Diffraction. Reviews in Mineralogy, Vol. 20, Mineralogical Society of America, Washington D.C.
- Bolt G.H., De Boodt M.F. Hayes M.H.B. and Mc Bride M.B. (1991): Interactions at the Soil Colloid-Soil Solution Interface. Kluwer Acad. Publ., Dordrecht.
- *Bye C.G.* (1983): Portland cement: Composition, Production and Properties. Pergamon Press, Oxford.

- Charistos D., Godlitsas A., Tsipis C., Sofoniou M., Dwyer J., Manos G., Filippidis A. and Triantafyllidis C. (1997): Interaction of Natrolite and Thomsonite Intergrowths with Aqueous Solutions of Different Initial pH Values at 25° C in the Presence of KCI: Reaction mechanisms. Applied Geochemistry, 12, 693-703.
- 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.
- *Deer W.A., Howie R.A. and Zussman J. (1996*): An Introduction to the Rock-Forming Minerals, 2nd Edition. Longman, London.
- Farmer V.C. (1974): The Infrared spectra of Minerals. Mineralogical Society, London.
- Filippidis A., Godelitsas A., Charistos D., Misaelides P. and Kassoli-Fournaraki A. (1996): The Chemical Behavior of Natural Zeolites in Aqueous Environments: Interactions between low-silica Zeolites and 1 M NaCl Solutions of Different Initial pH-Values. Applied Clay Science, 11, 199-209.
- *Gadsden J.A.* (1975): Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds. Butterworths, USA.
- Godelitsas A., Charistos D., Zorba T., Filippidis A., Siapkas D. (1994): FT-IR spectroscopic study of fibrous natural zeolites. Bulletin Geological Society of Greece, 30(3), 301-309.
- Godelitsas A., Charistos D., Dwyer J., Tsipis C., Filippidis A., Hatzidimitriou A. and Pavlidou E. (1999): Copper (II)-loaded HEU-type zeolite crystals: Characterization and Evidence of Surface Complexation with N, N-diethyldithiocarbamate Anions. Microporous and Mesoporous Materials, 33, 77-87.
- Godelitsas A., Charistos D., Tsipis A., Tsipis C., Filippidis A., Triantafyllidis C., Manos G. and Siapkas D (2001): Characterization of zeolitic materials with a HEU-type structure modified by transition metal elements: Definition of acid sites in nickel-loaded crystals in the light of experimental and quantum chemical results, Chemistry European Journal, 17 (7), 3705-3721.
- Godelitsas A., Charistos D., Tsipis C., Misaelides P., Filippidis A. and Schindler M.
 (2003): Heterostructures Patterned on Aluminosilicate Microporous Substrates:
 Crystallization of Cobalt (III) *tris*(N,N-diethyldithiocarbamato) on the Surface of a HEU-type zeolite. Microporous and Mesoporous Materials, 61, 69-71.
- *Guinier A.* (1963): X-Ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies. Freeman HW and Company, San Francisco.

- Hein J.R., Stamatakis M.G. and Dowling J.S. (2000): Trace Metal-rich Quaternary Hydrothermal Manganese Oxide and Barite Deposit, Milos Island, Greece. In: Trans. Instn Min. Metall. (Sect. B: Appl. Earth. Sci.), 109, 67-76.
- *Hochella Jr. and White A.F.* (1990): Mineral-Water Interface Geochemistry-An Overview. Mineralogy Society of America, Reviews of Mineralogy, 23, 1-16.
- Holmes A.D. (1994): Zeolites. In: Donald D.C. (ed). Industrial Minerals and Rocks, 16th Edition. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. Brau-Brumfield, Inc. Ann Arbor, Michigan.
- *James R.H., Dowling J. and 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.
- Kantiranis N., Filippidis A., Tsirambides A., Christaras V., Kassoli-Fornaraki A. (1998): Volatilization of Arsenic During Calcination 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., Filippidis A., Christaras B. (1999): Technological characteristics of the calcined limostone from Agios Panteleimonas, Macedonia, Greece. Materials & Structures, 32, 546-551.
- Kantiranis N., Filippidis A., Mouhtaris Th., Charistos D., Kassoli-Fournaraki A., Tsirambidis A. (2002): The Uptake Ability of the Greek Natural Zeolites.
 Zeolite'02, 6th Int. Conf. Natural Zeolites, Thessaloniki, Ext. Abs, 155-156.
- *Kitsopoulos K.P.* (1999): Cation-Exchange Capacity (CEC) of Zeolitic Volcaniclastic Materials: Applicability of the Ammonium Acetate Saturation (AMAS) Method. Clays and Clay Minerals, 47 (6), 688-696.
- *Misaelides P.*, Godelitsas A., Stephan A., Meijer J., Rolfs C., Harissopulos S., Kokkoris M. and Filippidis A. (1998): Application of Proton Microprobe and ¹²C-Rutherford Backscattering Spectroscopy to the Identification of Hg(II)-Cautions Sorbed by Granite Minerals. Radiochim. Acta, 83, 43-48.
- Mc Millan P. and Hofmeister A.M. (1988): Infrared and Raman spectroscopy of minerals. In: Hawthorne F.C. (ed). Spectroscopy in Mineralogy and Geology. Mineralogical Society of America, Reviews of Mineralogy, 18, 99-159.
- Mouhtaris Th., Charistos D., Kantiranis N., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A., Tsirambides A. (2003): GIS-type Zeolite Synthesis from Greek Lignite

Sulphocalcic Fly Ashes Promoted by NaOH Solutions. Microporous and Mesoporous Materials, 61, 57-67.

- *Nyquist R.A. and Kagel R.O.* (1971): Infrared spectra of inorganic compounds (3800-45cm⁻¹). Academic Press, New York.
- *PC-APD* (1994): Automated powder diffraction Software, version 3.6. Philips, The Netherlands
- *Putnis A.* (1992): Introduction to Mineral Sciences. Cambridge University Press, Cambridge.
- Shigemoto N., Sugiyiama S., Hayashi H., Miyaura K. (1995): Characterization of Na-X, Na-A, and coal fly ash zeolites and their amorphous precursors by IR, MAS NMR and XPS. Journal of Material Science, 30, 5777-5783.
- *Smith B.* (1999): Infrared Spectra Interpretation. A Systematic Approach. CRC Press, Florida.
- Sposito G. (1984): The Surface Chemistry of Soils. Oxford Univ. Press, Oxford.
- Stamatakis G.M., Lutat U., Regueiro M., Calvo P.J. (1996): Milos The mineral island. Industrial Minerals, February, 57-61.
- *Stergiou A.* (1995): CRYST. Program for crystallinity determination by XRD profile fitting. Department of Physics, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki.
- *Stumm W.* (1992): Chemistry of the Solid Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems. J. Wiley, New York.
- *Tsokas N.G.* (1996): Interpretation of the Bouguer anomaly of Milos island (Greece). Journal of Volcanology and Geothermal Research, 72, 163-181.
- *Vasely V. and Pekarek V.* (1972): Synthetic inorganic ion-exchangers: 1. Hydrous oxides and acidic salts of multivalent metals. Talanta, 19(3), 219-262.
- Vaughan D.J. and Pattrick R.A.D. (1995): Mineral Surfaces. Mineralogical Society Series, Vol. 5, Chapman & Hall, London.
- *Zussman J.* (1977): Physical methods in determinative mineralogy. Academic Press, London.