



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ
ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ - ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ - ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

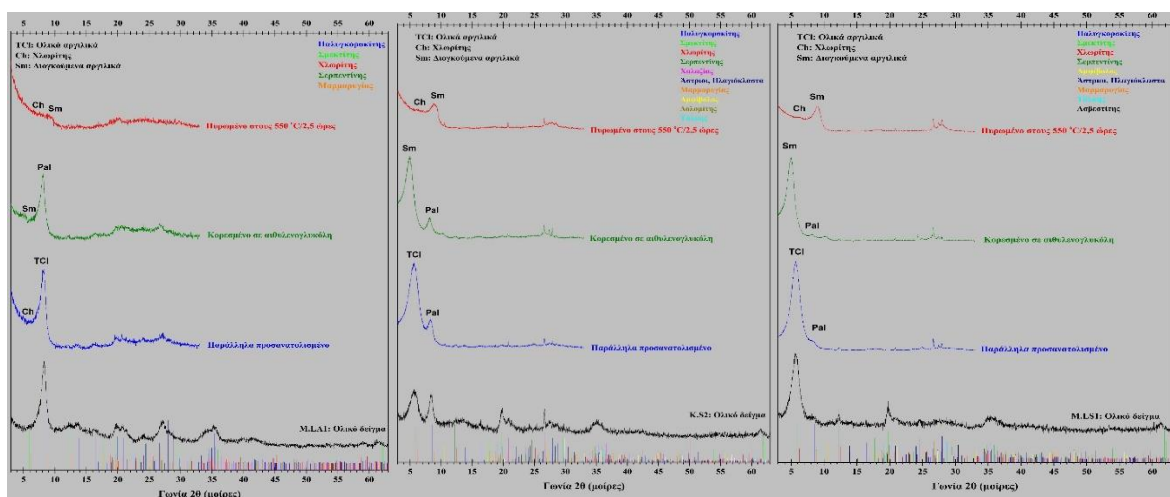


ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Σ. ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΙΟΥ
Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΡΕΟΛΟΓΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ
ΠΑΛΥΓΚΟΡΣΚΙΤΗ ΚΑΙ Mg-Fe-ΣΜΕΚΤΙΤΗ ΤΩΝ ΓΡΕΒΕΝΩΝ
ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
'ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ'
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: 'ΟΡΥΚΤΟΙ ΠΟΡΟΙ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ'



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2020





ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Σ. ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΙΟΥ
Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΡΕΟΛΟΓΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ
ΠΑΛΥΓΚΟΡΣΚΙΤΗ ΚΑΙ Mg-Fe-ΣΜΕΚΤΙΤΗ ΤΩΝ ΓΡΕΒΕΝΩΝ
ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών 'Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία', Κατεύθυνση 'Ορυκτοί Πόροι και Περιβάλλον'

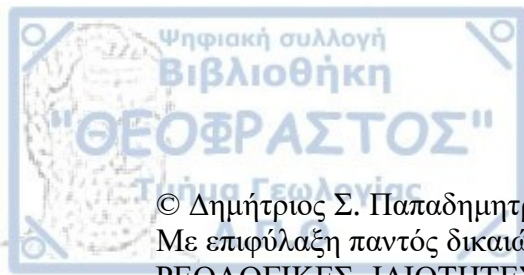
Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 09/07/2020

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Αν. Καθηγητής Νικόλαος Καντηράνης, Επιβλέπων

Καθηγητής Ανέστης Φιλιππίδης, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

ΕΔΙΠ Δημήτριος Βογιατζής, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής



© Δημήτριος Σ. Παπαδημητρίου, Γεωλόγος, 2020

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΡΕΟΛΟΓΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΠΑΛΥΓΚΟΡ-
ΣΚΙΤΗ ΚΑΙ Mg-Fe-ΣΜΕΚΤΙΤΗ ΤΩΝ ΓΡΕΒΕΝΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ – *Μετα-*
πτυχιακή Διπλωματική Εργασία.

© Dimitrios S. Papadimitriou, Geologist, 2020

All rights reserved.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SUSPENSIONS OF ACTIVATED PALYGOR-
SKITE AND Mg-Fe-SMECTITE FROM GREVENA USING POLYMERS - *Master The-*
sis.

Citation:

Παπαδημητρίου Δ.Σ., 2020. – Ρεολογικές Ιδιότητες Αιωρημάτων Ενεργοποιημένου Παλυγκορσκίτη και Mg-Fe-Σμεκτίτη των Γρεβενών με Χρήση Πολυμερών. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., 149 σελ.

Papadimitriou D.S., 2020. – Rheological Properties of suspensions of Activated Palygorskite and Mg-Fe-Smectite from Grevena Using Polymers. Master Thesis, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 149 p.

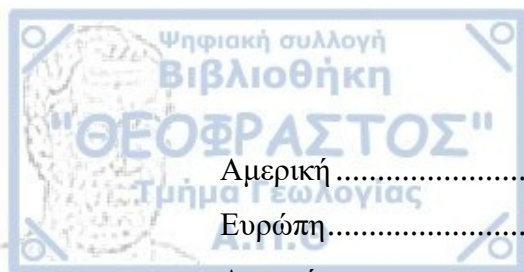
Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.

Εικόνα Εξωφύλλου: Περιθλασιογράμματα των αργίλων της λεκάνης Βεντζίων

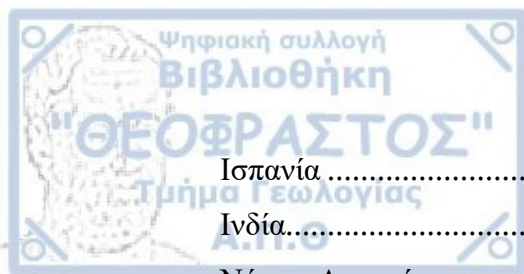


ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	1
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ABSTRACT	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
1.1 Άργιλοι γενικά.....	7
1.2 Σμεκτίτης	8
1.3 Παλυγορσκήτης (Ατταπουλγίτης).....	10
1.4 Ιδιότητες και χρήσεις των αργίλων γενικά	12
1.5 Σμεκτίτης: Ιδιότητες – Χρήσεις – Εμφανίσεις – Παραγωγή	13
1.5.1 Οι ιδιότητες του σμεκτίτη.....	13
✓ Δομή και χημική σύνθεση	13
✓ Μέγεθος-σχήμα κρυστάλλου και ειδική επιφάνεια	14
✓ Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα	14
✓ Αλληλεπίδραση με οργανικές ενώσεις.....	15
✓ Διόγκωση και ενυδάτωση.....	15
✓ Συνδετική ικανότητα	15
✓ Διασπορά – Αιώρηση – Θρόμβωση	15
✓ Κολλοειδής ιδιότητες	16
1.5.2 Οι χρήσεις του σμεκτίτη.....	16
✓ Άμμοι χυτηρίων	16
✓ Σφαιροποίηση σιδηρομεταλλευμάτων	16
✓ Ρευστά Γεωτρήσεων (Drilling Mud).....	16
✓ Έργα πολιτικού Μηχανικού.....	17
✓ Λευκαντική Γη (bleaching earth).....	17
✓ Απορροφητικά υλικά.....	17
✓ Γεωργία – Κτηνοτροφία	18
✓ Περιβάλλον	18
✓ Διάφορες χρήσεις	18
1.5.3 Κοιτάσματα σμεκτίτη.....	19



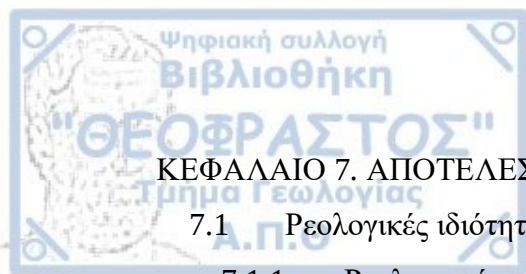
Αμερική.....	19
Ευρώπη.....	20
Αφρική	21
Ασία	21
1.5.4 Παραγωγή σμεκτίτη (μπεντονίτη)	21
1.6 Παλυγορσκίτης: Ιδιότητες – Χρήσεις – Εμφανίσεις – Παραγωγή	22
1.6.1 Οι ιδιότητες του παλυγορσκίτη.....	22
✓ Κρυσταλλική δομή.....	22
✓ Μέγεθος και σχήμα κρυστάλλου	23
✓ Ειδική επιφάνεια	23
✓ Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα	23
✓ Η απορρόφηση σε νερό και λάδι.....	24
✓ Πλαστικές Ιδιότητες	24
✓ Αφυδάτωση και υψηλής θερμοκρασίας φάσεις.....	24
✓ Κolloειδής ιδιότητες	24
✓ Ικανότητα αποχρωματισμού	25
✓ Συνδετική ικανότητα	25
✓ Πληρωτικό	25
1.6.2 Οι χρήσεις του παλυγορσκίτη.....	25
✓ Απορροφητικά υλικά (Άμμοι υγιεινής ή Pet litter).....	25
✓ Γεωργία – Κτηνοτροφία	26
✓ Βιομηχανία χρωμάτων.....	26
✓ Απορροφητικά υλικά για βιομηχανικά δάπεδα.....	26
✓ Λευκαντική – Αποχρωστική γη (Bleaching Earth).....	26
✓ Ως φίλτρα.....	27
✓ Εφαρμογές κατάλυσης.....	27
✓ Ως ρευστά διάτρησης στις γεωτρήσεις πετρελαίου	27
✓ Μοριακά φίλτρα.....	27
✓ Λοιπές χρήσεις.....	27
1.6.3 Κοιτάσματα παλυγορσκίτη.....	28
ΗΠΑ	28
Κίνα.....	28
Σενεγάλη.....	29



Ισπανία	29
Ινδία.....	29
Νότιος Αφρική.....	29
Αυστραλία	29
Ουκρανία	30
Ελλάδα	30
Άλλες χώρες	30
1.6.4 Παραγωγή παλυγορσκίτη	30
Fuller's Earth	31
1.7 Σκοπός της εργασίας	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	33
2.1 Γεωλογία της ευρύτερης περιοχής	33
2.2 Τεκτονική της ευρύτερης περιοχής	35
2.3 Γεωλογία της περιοχής μελέτης	35
2.3.1 Υπόβαθρο	35
2.3.2 Η Πλειο - Πλειστοκαινική λεκάνη.....	36
2.3.3 Τα κοιτάσματα παλυγορσκίτη και Mg-Fe-σμεκτίτη.....	37
▪ Θέση Πευκάκι και Ράχη Σαμαρά	38
▪ Θέση Κούτσουρα - Τσούκες.....	39
▪ Θέση Χαραμή	41
▪ Θέση Βελανίδα.....	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ.....	45
3.1 Δειγματοληψία.....	45
3.2 Προετοιμασία δειγμάτων.....	48
3.2.1 Ελάττωση του βάρους	48
3.2.2 Κονιοποίηση και διαμερισμός δειγμάτων	49
Δείγματα κόνεως.....	49
Δείγματα κοκκώδη.....	50
3.3 Αξιολόγηση των αρχικών υλικών.....	51
3.3.1 Προσδιορισμός της περιεχόμενης υγρασίας (Fm%).....	51
3.3.2 Προσδιορισμός της φαινόμενης πυκνότητας χύδην υλικού (ABD).....	51
3.3.3 Προσδιορισμός της πυκνότητας χύδην υλικού μετά από δόνηση (CD).....	52
3.3.4 Απορροφητική ικανότητα	52

A) Απορρόφηση σε νερό.....	53
B) Απορρόφηση σε λάδι.....	53
3.3.5 Μέτρηση pH	54
3.3.6. Ιοντοανταλλακτική Ικανότητα (CEC).....	55
3.3.7 Ορυκτολογική Ανάλυση.....	56
3.3.8 Χημική Ανάλυση.....	58
3.4 Προπαρασκευή δειγμάτων	59
3.4.1 Ενεργοποίηση	59
✓ Ενεργοποίηση του Mg-Fe-σμεκτίτη.....	59
✓ Επεξεργασία του παλυγορσκήτη.....	60
3.4.2 Εξώθηση των Αργίλων.....	61
3.4.3 Ξήρανση και λειοτρίβηση.....	61
3.5 Πολυμερή	62
3.5.1 Καρβοξυ-μεθυλική Κυτταρίνη (CMC)	63
3.5.2 Κόμμι Γκουάρ (Guar gum).....	63
3.5.3 Καυστικοποιημένος Λιγνίτης	64
3.6. Ρεολογικές ιδιότητες	65
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΡΧΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	67
4.1 Φυσικές ιδιότητες.....	67
4.2 Ορυκτολογική ανάλυση	72
4.3 Χημική ανάλυση.....	81
4.4 Κοκκομετρική ανάλυση – υγρασία.....	82
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΡΕΟΛΟΓΙΑ.....	87
5.1 Ρεολογία	87
5.2 Κατηγορίες ρευστών	88
5.2.1 Νευτώνεια ρευστά.....	88
5.2.2 Μη νευτώνεια ρευστά.....	89
✓ Πλαστικά ρευστά Bingham (Bingham plastic fluids).	89
✓ Ψευδοπλαστικά ρευστά ή λεπτόρευστα (Shear Thinning).....	90
✓ Διασταλτικά ρευστά (dilatant fluids)	90
✓ Θιξοτροπικά ρευστά (thixotropic fluids).....	90
✓ Ρεοπηκτικά ρευστά (Rheoplectic fluids)	90
✓ Ιξωδοελαστικά ρευστά (viscoelastic fluids)	90

5.3	Μαθηματικά μοντέλα	91
5.3.1	Νευτώνειο μοντέλο	91
5.3.2	Μη νευτώνεια μοντέλα	91
	Μοντέλο Bingham	91
	Μοντέλο Power Law	92
	Μοντέλο Herschel – Bulkley	92
5.4	Θιξοτροπία	93
5.5	Ρεολογικοί παράμετροι	94
	Φαινόμενο Ιξώδες (AV ή μ_{∞})	94
	Πλαστικό ιξώδες (PV ή η_p)	94
	Τάση διολίσθησης (YP ή η_Y)	94
	Λόγος Τάση διολίσθησης/Πλαστικό Ιξώδες , $b = YP/PV$	94
5.6	Αντοχή γέλης (Gel strength)	94
5.7	Διήθηση	95
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΔΟΚΙΜΕΣ		97
6.1	Εργαστηριακός εξοπλισμός	97
6.1.1	Συσκευή ανάδευσης Multi-Mixer model 9B	98
6.1.2	Ιξωδόμετρο Fann 35SA Viscometer	98
6.1.3	Φίλτροπρέσα διήθησης	100
6.2	Περιγραφή δοκιμών	101
6.2.1	Πρότυπη Δοκιμή Μπεντονίτη (API 13A 2010)	101
▪	Προσδιορισμός ρεολογικών ιδιοτήτων του μπεντονίτη	101
▪	Η αντοχή γέλης (Gel strength)	102
▪	Δοκιμή διήθησης του μπεντονίτη	102
6.2.2	Πρότυπη Δοκιμή Παλυγορσκήτη (API 13A 2010)	103
▪	Προσδιορισμός των ρεολογικών παραμέτρων του παλυγορσκήτη	103
6.3	Σχεδιασμός δοκιμών	104
6.3.1	Δοκιμές σμεκτίτη	104
	Δοκιμές με απιονισμένο νερό (350 ml)	105
	Δοκιμή με διάλυμα NaCl (350 ml)	105
6.3.2	Δοκιμές παλυγορσκήτη	105
	Δοκιμές με απιονισμένο νερό (350 ml)	106
	Δοκιμές με διάλυμα NaCl (350 ml)	106



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	107
7.1 Ρεολογικές ιδιότητες αιωρημάτων Mg-Fe-σμεκτίτη.....	108
7.1.1 Ρεολογικοί παράμετροι των αιωρημάτων Mg-Fe-σμεκτίτη	110
7.1.2 Αντοχή της γέλης αιωρημάτων Mg-Fe-σμεκτίτη (Gel Strength)	113
7.2 Ρεολογικές ιδιότητες αιωρημάτων Mg-Fe-σμεκτίτη σε διάλυμα NaCl	117
7.3 Οι ρεολογικές ιδιότητες αιωρημάτων παλυγορσκίτη.....	117
7.3.1 Ρεολογικοί παράμετροι των αιωρημάτων του παλυγορσκίτη	121
7.3.2 Αντοχή γέλης των αιωρημάτων παλυγορσκίτη (Gel Strength)	124
7.4 Διήθηση	127
7.4.1 Δοκιμές διήθησης αιωρημάτων Mg-Fe-σμεκτίτη με χρήση πολυμερών	127
7.4.2 Δοκιμή διήθησης αιωρημάτων παλυγορσκίτη	130
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	133
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	137
Μετρήσεις Ιξώδες– Χρόνου	148
Διαγράμματα Ιξώδους – Χρόνου.....	148
Μετρήσεις Ιξώδους – Ρυθμού Διάτμησης.....	149
Διαγράμματα Ιξώδους – Ρυθμού Διάτμησης.....	149



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η αυξανόμενη τεχνολογική εξέλιξη και η ανάγκη για οικονομική ανάπτυξη και διατήρηση του βιοτικού επιπέδου του ανθρώπου οδηγούν σε ραγδαία αύξηση της κατανάλωσης σε ορυκτές πρώτες ύλες. Η κατανάλωση ορυκτών πρώτων υλών από την παγκόσμια βιομηχανία έχει πυροδοτήσει την έρευνα και την αναζήτηση για ορυκτές πρώτες ύλες σε ολόκληρο τον κόσμο.

Η ανακάλυψη κάθε νέου κοιτάσματος αποτελεί σημαντικό γεγονός και αποτελεί αντικείμενο συζήτησης μεταξύ των γεωεπιστημόνων για την τεχνική της ανακάλυψης και τις συνθήκες σχηματισμού. Ιδιαίτερα εάν αυτές διαφέρουν από τα γνωστά μέχρι τώρα κοιτάσματα, όπως επίσης και το οικονομικό ενδιαφέρον που μπορεί να έχει μία τέτοια ανακάλυψη. Μία ανάλογη περίπτωση αποτελούν τα κοιτάσματα **παλυνγοροσκίτη** και **Mg-Fe-σμεκτίτη** που ανακαλύφθηκαν πρόσφατα στην περιοχή των Βεντζίων στην Περιφερειακή Ενότητα Γρεβενών και Κοζάνης.

Μία γεωλογική ανακάλυψη για να πάρει υπόσταση, πρέπει να στηριχθεί οικονομικά και κάποιοι άνθρωποι θα πρέπει να πιστέψουν και να επενδύσουν σε μία τέτοια ιδέα. Όμως σημαντικός παράγοντας είναι η τεχνογνωσία και η έρευνα του κοιτάσματος, ώστε να αποδώσει καρπούς αυτή η προσπάθεια.

Αυτό που αποτελεί μεγάλη πρόκληση είναι ένα νέο κοιτάσμα να προωθηθεί και να γίνει αποδεκτό από την αγορά ώστε να μπορέσει να σταθεί στις γραμμές παραγωγής άλλων βιομηχανιών, εκτοπίζοντας παραδοσιακά υλικά ή ακόμα να διευρύνει το μερίδιο στην αγορά με μία νέα εφαρμογή και τελικά να έχει θετικά οικονομικά αποτελέσματα.

Μία τέτοια διαδρομή από την αναζήτηση, εξερεύνηση, ανακάλυψη, χρηματοδότηση, έρευνα και τελικά την αποδοχή του υλικού από την αγορά με οικονομικό όφελος, αποτελεί ένα θαυμαστό ταξίδι και περιπέτεια στον κόσμο των ορυκτών πρώτων υλών. Ένα πολύ μικρό κομμάτι αυτής της διαδρομής φιλοδοξεί να αποτελέσει και η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία με τη μικρή συμβολή της στην έρευνα της ρεολογικής συμπεριφοράς των υλικών των παραπάνω κοιτασμάτων.





ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η επιτυχής εκπόνηση και τελικά η ολοκλήρωση μιας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας, είναι δυνατό να επιτευχθεί όχι μόνο από σκληρή προσωπική προσπάθεια, αλλά με ταυτόχρονη υποστήριξη, υπομονή και καρτερικότητα πολλών ανθρώπων για οποίους αισθάνομαι ανάγκη να πω ευχαριστώ.

Πρώτα από όλα θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Αν. καθηγητή και επιβλέπων της διπλωματικής εργασίας κύριο Νικόλαο Καντηράνη, για την καθοδήγησή του όχι μόνη στην παρούσα εργασία, αλλά και κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών. Επίσης, τα μέλη της συμβουλευτικής επιτροπής καθηγητή Α. Φιλιππίδη και Δρ. Δ. Βογιατζή, για την αδιάκοπη βοήθειά τους και τις πολύτιμες συμβουλές τους. Επίσης, τον καθηγητή Α. Γεωργακόπουλο για την προμήθεια του καυστικοποιημένου λιγνίτη.

Από τα βάθη της καρδιάς μου ευχαριστώ τη διοίκηση της εταιρείας ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε όπου εργάζομαι εδώ και δεκαέξι χρόνια, η οποία υπήρξε αρωγός σε αυτή την προσπάθεια. Επίσης θέλω να ευχαριστήσω τους συναδέλφους μου και τον κύριο Ι. Καστρίτη, με τους οποίους συνεργάζομαι όλα αυτά τα χρόνια. Όμως δεν μπορώ όμως να παραβλέψω την πολύτιμη και σημαντική βοήθεια της κας Ε. Τύπα που μου προσέφερε στο εργαστήριο ποιοτικού ελέγχου και φυσικά ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον Π. Ισπογλίδη για την εκτέλεση των δοκιμών και την πολύωρη και αδιάκοπη εργασία μαζί μου.

Την παρούσα εργασία την αφιερώνω στο γιο μου τον Σπύρο και τη σύντροφο της ζωής μου Μαίρη, τους οποίους και ευχαριστώ θερμά για την υπομονή και τη στήριξη που μου προσέφεραν ώστε να μπορέσω να ανταπεξέλθω σε αυτή την επίπονη προσπάθεια.



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι ρεολογικές ιδιότητες του παλυγορσκίτη και του Mg-Fe-σμεκτίτη σε συνδυασμό με την προσθήκη πολυμερών. Συνολικά μελετήθηκαν οχτώ δείγματα, τέσσερα δείγματα σμεκτίτη και τέσσερα δείγματα παλυγορσκίτη τα οποία λήφθηκαν από μέτωπα ενεργών λατομικών χώρων. Η ορυκτολογική σύσταση των εξεταζόμενων δειγμάτων μελετήθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD), ενώ η χημική σύσταση αυτών με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF). Για την πλήρη αξιολόγηση των χρησιμοποιούμενων υλικών μετρήθηκαν και μερικές φυσικές ιδιότητές τους όπως η φυσική υγρασία, η φαινόμενη πυκνότητα χύδην υλικού, η πυκνότητα χύδην υλικού μετά από δόνηση, η απορροφητική ικανότητα σε νερό και λάδι, το pH και η ιοντοανταλλακτική ικανότητα με τη μέθοδο του μπλε του μεθυλενίου. Η μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων αφορούσε τον προσδιορισμό της σχέσης της διατμητικής τάσης που αναπτύσσεται σε ένα ρευστό σε σχέση με το ρυθμό διάτμησης. Το ιξώδες και επιπρόσθετοι ρεολογικοί παράμετροι που καθορίζουν τη ροή ενός παραγόμενου ρευστού μετρήθηκαν. Επίσης, μελετήθηκε η ικανότητα διήθησης των αιωρημάτων των σε θερμοκρασία δωματίου και πίεση 100psi. Η επίδραση των πολυμερών στα αιωρήματα του παλυγορσκίτη και του Mg-Fe-σμεκτίτη αποτέλεσε το βασικό σκοπό της συγκεκριμένης εργασίας. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η ρεολογική συμπεριφορά του Mg-Fe-σμεκτίτη με χρήση καρβοξυμεθυλικής κυτταρίνης και καυστικοποιημένου λιγνίτη σε υδάτινο περιβάλλον με απιονισμένο νερό και η χρήση κόμμι γκουάρ, ενός φυσικού πολυσακχαρίτη, στα αιωρήματα παλυγορσκίτη σε διάφορα υδατικά περιβάλλοντα (απιονισμένο νερό και διάλυμα NaCl). Ο κύριος σκοπός της εργασίας ήταν να καταδείξει τη μεταβολή και τη βελτίωση των ρεολογικών ιδιοτήτων και της ικανότητας διήθησης των αιωρημάτων του παλυγορσκίτη και του Mg-Fe-σμεκτίτη στα διάφορα υδάτινα περιβάλλοντα με την παρουσία των πολυμερών και την πιθανή χρήση τους σε γεωτρητικά ρευστά. Βελτιώνοντας τις ρεολογικές ιδιότητες των υλικών, νέες βιομηχανικές εφαρμογές μπορεί να διαφανούν στο μέλλον.



RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SUSPENSIONS OF ACTIVATED Palygorskite AND Mg-Fe-SMECTITE FROM GREVENA USING POLYMERS

by

Dimitrios S. Papadimitriou, Geologist

ABSTRACT

In the present study, the rheological properties of Palygorskite and Mg-Fe-smectite suspensions were investigated in conjunction with the addition of polymers. In total, eight samples were studied, four from each material, that were collected by hand from the faces of active mine benches. Mineralogical composition was determined by X-ray Diffraction method (XRD) and chemical analysis was conducted by X-ray Fluorescence method (XRF). For a complete quality characterization of the collected samples some physical properties were measured such as natural moisture content, apparent bulk density, tap density, water and oil absorption, pH and cation exchange capacity by methylene blue method. The study of rheological properties was referred to determine the relationship between shear stress and shear rate when a force is applied on a fluid. Viscosity and the additional rheological factors that determine the flow of a produced fluid were measured. Also, smectite clays and palygorskite filtration properties were studied in detail at room temperature and pressure of 100 psi. The effect of polymers on smectite and palygorskite suspensions was the main target of the present study. The rheological behavior of Mg-Fe-Smectite suspensions in distilled water was examined in combination with a mixture of carboxymethyl cellulose (CMC) and causticised lignite. In addition, the usage of natural polysaccharides (guar gum) with palygorskite suspensions in distilled and saline water was examined in detail during this research. The major aim of this investigation was to point out and show how rheological and filtration properties of palygorskite and Mg-Fe-smectite suspensions in different aqueous solution was altered and enhanced by the presence of polymers and the possibility of using them as drilling fluids. By improving the rheological properties of these materials new industrial applications can emerge in the future.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Άργιλοι γενικά

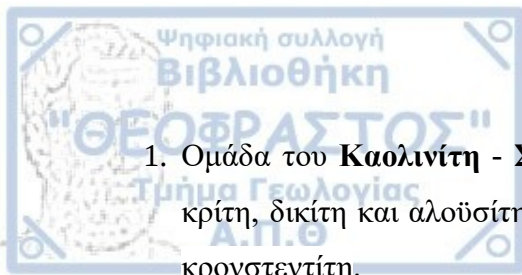
Ως όρος η λέξη **άργιλος** μπορεί να θεωρηθεί μία ασαφής έννοια, αν προηγουμένως δεν έχει ειδικά προσδιοριστεί, διότι είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί με τρεις τρόπους για να εκφράσει:

- α) μία ομάδα ένυδρων αργιλοπυριτικών ορυκτών
- β) ένα πέτρωμα
- γ) ένα μέγεθος σωματιδίων

Γενικά ως **άργιλος** θεωρείται ένα ευρέως διαδεδομένο, φυσικό λεπτόκοκκο γαιώδες υλικό, το οποίο έχει μεγάλη ποικιλία χρήσεων και ιδιοτήτων και αποτελείται κυρίως από ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά, γνωστά ως ορυκτά της αργίλου. Αυτά τα ορυκτά αποτελούνται κυρίως από πυρίτιο αργίλιο μαγνήσιο και νερό και είναι δυνατό να συνοδεύονται από μικρές ποσότητες σιδήρου, ασβεστίου, καλίου και νατρίου. Ως πέτρωμα η άργιλος είναι δύσκολο να προσδιοριστεί λόγω της ευρείας παραλλαγής των ορυκτών που αποτελείται και για αυτό ο ορισμός του δεν μπορεί να είναι παρά γενικός. Ως μέγεθος σωματιδίων χρησιμοποιείται για να περιγράψει κοκκομετρικά μεγέθη μικρότερα από 2 μm (Murray 1994).

Η προέλευση των αργίλων μπορεί να οφείλεται είτε σε υδροθερμική εξαλλοίωση είτε σε αποσάθρωση, ενώ οι φυσικοχημικές ιδιότητές τους και το αρχικό υλικό καθορίζουν τα διαφορετικά τους είδη. Χαρακτηριστικό γνώρισμα των αργίλων είναι ότι περιέχουν ιόντα τα οποία μπορούν να αντικατασταθούν με την μεταβολή των συνθηκών του περιβάλλοντος. Τα ορυκτά της αργίλου μπορεί να εμφανίζονται με διαφορετικές μορφές και μπορεί να είναι φυλλόμορφα, σανιδόμορφα, ινόμορφα ή κενού σωλήνα. Η βασική δομική μονάδα των ορυκτών της αργίλου αποτελεί το τετράεδρο του πυριτίου όπου ανάλογα με τον τρόπο διάταξής του στο χώρο δημιουργεί και ορυκτά αντίστοιχης δομής.

Οι κυριότερες ομάδες των ορυκτών της αργίλου με βάση τη δομή μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι (Moore & Reynolds 1997):



1. Ομάδα του **Καολινίτη - Σερπεντίνιτη**: περιέχει τις διοκταεδρικές δομές καολινίτη, νακρίτη, δικίτη και αλοϋσίτη και τις τριοκταεδρικές αντιγορίτη, χαμοσίτη, χρυσοτίλη και κρονστεντίτη.
2. Ομάδα του **Ιλλίτη**: περιέχει ιλλίτη, φεγγίτη μπραμαλίτη, γλαυκονίτη, υδρομαρμαρυγίτες και σελαδονίτη.
3. Ομάδα του **Σμεκτίτη ή Μοντμοριλλονίτη**: περιέχει τις διοκταεδρικές δομές μοντμοριλλονίτη, βειδέλιτη και νοτρονίτη και τις τριοκταεδρικές εκτορίτη, σαπωνίτη και σοκονίτη.
4. Ομάδα του **Βερμικουλίτη**: Περιέχει διοκταεδρικό και τριοκταεδρικό βερμικουλίτη.
5. Ομάδα του **Παλυγορσκήτη**: περιέχει **παλυγορσκήτη/ατταπουλγίτη** και τον σεπιόλιθο.

Ως βιομηχανικά ορυκτά οι άργιλοι αποτελούν μία σύνθετη ομάδα που αποτελείται από αρκετά ορυκτά όπου το κάθε ένα έχει διαφορετική ορυκτολογία, γεωλογική εμφάνιση, τεχνολογία και χρήσεις. Με βάση αυτά τα χαρακτηριστικά οι άργιλοι κατατάσσονται: 1) στην ομάδα του **μπεντονίτη** 2) στην ομάδα της **κοινής αργίλου** 3) στην ομάδα των **ορυμάτων** και 4) στην ομάδα του **καολίνιτη** (Murray 1994).

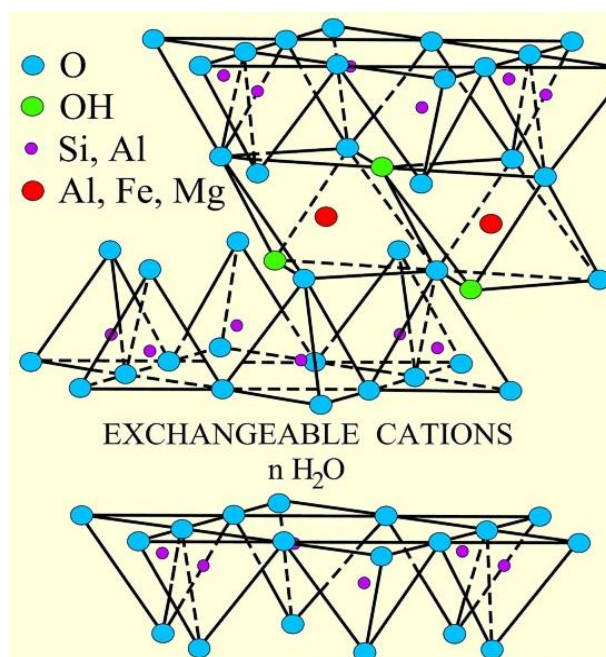
1.2 Σμεκτίτης

Ο όρος σμεκτίτης προέρχεται από την αρχαία ελληνική λέξη **σμηκτικός** που σημαίνει αυτός που έχει καθαρικές ιδιότητες. Είναι ένας γενικός όρος που αντιπροσωπεύει μια ομάδα ορυκτών της αργίλου που περιλαμβάνει τα ορυκτά: Βειδέλιτη, Μοντμοριλλονίτη, Νοτρονίτη, Σαπωνίτη και Εκτορίτη. Παρόλο που τα παραπάνω ορυκτά έχουν παρόμοια δομή είναι δυνατόν να διαφέρουν στο χημισμό. Για παράδειγμα, ο νοτρονίτης είναι ένας πλούσιος σε σίδηρο σμεκτίτης, ενώ ο εκτορίτης είναι πλούσιος σε λίθιο (Elzea & Murray 1994).

Στα φυλλοπυριτικά ορυκτά με δομή 2:1 ανήκουν τα ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη. Τα ορυκτά αυτά αποτελούνται από δύο τετραεδρικά φύλλα πυριτίου με ένα ενδιάμεσο οκταεδρικό φύλλο, όπου ο ελεύθερος χώρος ανάμεσα σε δύο φύλλα 2:1 καταλαμβάνεται από μόρια νερού και κατιόντα (Σχ. 1.1). Τα οκταεδρικά φύλλα αποτελούνται συνήθως από Al^{3+} (ή Mg^{2+} ή Fe^{2+}), ενώ οι κορυφές τους καταλαμβάνονται από οξυγόνα ή υδροξύλια. Η συνοχή των φύλλων του σμεκτίτη οφείλεται στην ανάπτυξη ασθενών δυνάμεων Vander Walls (Garcia-Romero & Suarez 2018). Τα φυλλοπυριτικά ορυκτά τύπου 2:1 συχνά αναφέρονται και ως δομές TOT (Elzea & Murray 1994).

Η παρουσία των ανταλλάξιμων κατιόντων και του νερού μεταξύ των 2:1 επιπέδων είναι

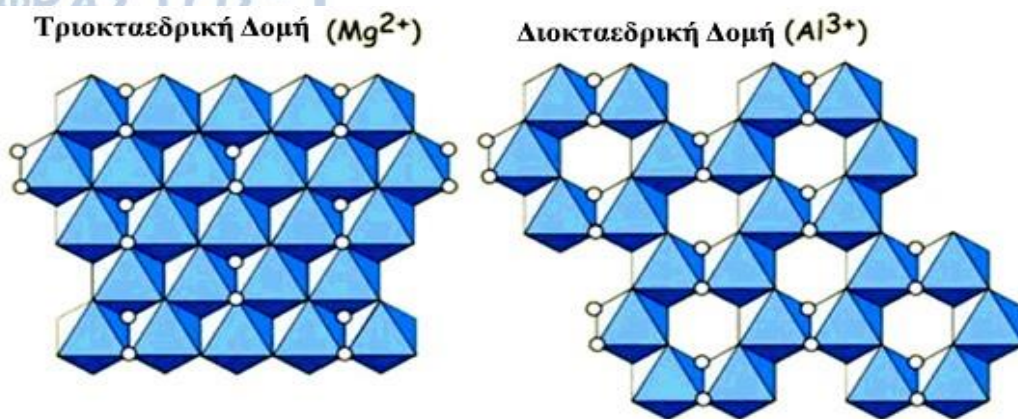
δύο χαρακτηριστικά γνωρίσματα των σμεκτιτών στα οποία οφείλονται οι εξαιρετικές και μοναδικές ιδιότητες αυτής της ομάδας ορυκτών (Murray 2007).



Σχήμα 1.1. Η δομή του σμεκτίτη (πηγή: <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/images/monstru.jpg>).

Ο βαθμός πλήρωσης των οκταεδρικών θέσεων καθορίζει και τη δημιουργία των αντίστοιχων ορυκτών με την ανάλογη κρυσταλλική δομή. Οι σμεκτίτες που δημιουργούνται όταν οι οκταεδρικές θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος καταλαμβάνονται από δύο τρισθενή ιόντα, συνήθως Al^{+3} και Fe^{+3} , χαρακτηρίζονται **διοκταεδρικοί**, ενώ στην περίπτωση που καταλαμβάνονται από τρία δισθενή ιόντα, συνήθως Ca, Mg και Fe^{2+} , χαρακτηρίζονται ως **τριοκταεδρικοί** (Moore & Reynolds 1997). Στο Σχ. 1.2 απεικονίζονται οι κρυσταλλικές δομές των οκταεδρικών φύλλων του σμεκτίτη.

Ωστόσο στους σμεκτίτες λαμβάνουν χώρα πολύ συχνά αντικαταστάσεις των κατιόντων στα οκταεδρικά φύλλα και μερικές φορές στα τετραεδρικά. Στα τετραεδρικά φύλλα το πυρίτιο αντικαθίσταται μερικώς από αργίλιο σε ποσοστό που μπορεί να ξεπερνά το 15% (Grim 1968) και στα οκταεδρικά φύλλα το αργίλιο αντικαθίσταται από μαγνήσιο και σίδηρο. Αν οι οκταεδρικές θέσεις καταλαμβάνονται από αργίλιο ο σμεκτίτης ονομάζεται βειδελίτης, αν καταλαμβάνονται από μαγνήσιο τότε προκύπτει ο σαπωνίτης, ενώ αν πληρώνονται από σίδηρο τότε δημιουργείται ο νοτρονίτης (Murray 2007).



Σχήμα 1.2. Οι κρυσταλλικές δομές των οκταεδρικών φύλλων του σμεκτίτη (Moore & Reynolds 1997).

Ο θεωρητικός χημικός τύπος των **διοκταεδρικών ορυκτών** της ομάδας του σμεκτίτη είναι $(Al_xFe_yMg_z)_{2.00}(Si_{4.00-(u+v)}Fe_vAl_u)O_{10}(OH)_2M^+_{u+v+z}$, όπου το M^+ αντιπροσωπεύει τα ανταλλάξιμα κατιόντα (Elzea & Murray 1994).

Τα κυριότερα φυλλοπυριτικά ορυκτά της ομάδας αυτής είναι:

- i. Ο **Μοντμοριλλονίτης** με χημικό τύπο: $(Na,Ca)_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot n(H_2O)$.
- ii. Ο **Νοτронίτης** με χημικό τύπο: $Na_{0.3}Fe_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$.
- iii. Ο **Βεϊδελίτης** με χημικό τύπο: $(Ca_{0.5},Na)_{0.3}Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$.

Ο θεωρητικός χημικός τύπος των **τριοκταεδρικών ορυκτών** της ομάδας του σμεκτίτη είναι $[(Mg_{3.00-z}Li_z)(Si_{4.00-u}Al_uO_{10}(OH)_2)M^+_{u+z}]$ όπου το M^+ αντιπροσωπεύει τα ανταλλάξιμα κατιόντα. Τα κυριότερα φυλλοπυριτικά ορυκτά της ομάδας αυτής είναι :

- i. Ο **Σαπωνίτης** με χημικό τύπο: $Ca_{0.25}(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$.
- ii. Ο **Εκτορίτης** με χημικό τύπο $Na_{0.3}(Mg,Li)_3(Si_4O_{10})(F,OH)_2$.

Η πιο διαδεδομένη άργιλος ως βιομηχανικό πέτρωμα που περιέχει τις παραπάνω δομές (διοκταεδρική και τριοκταεδρική) είναι ο μπεντονίτης. Το μεγάλο εύρος εφαρμογών του μπεντονίτη οφείλεται στις ιδιότητες των ορυκτών της ομάδας του σμεκτίτη που περιέχουν. Σύμφωνα με τον Grim (1973) **μπεντονίτης** είναι μία άργιλος που αποτελείται από ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη ανεξάρτητα από τη γένεση ή την εμφάνιση. Αυτό έλυνε το πρόβλημα από τη γεωλογική και εμπορική χρήση του όρου και ξεπερνούσε τη δυσκολία να χαρακτηριστεί μία άργιλος μπεντονίτης η οποία είχε σχηματιστεί από διαφορετικό αρχικό υλικό π.χ. ηφαιστειακή τέφρα, τόφο ή γυαλί και τρόπο όπως υδροθερμικό ή ιζηματογένεση.

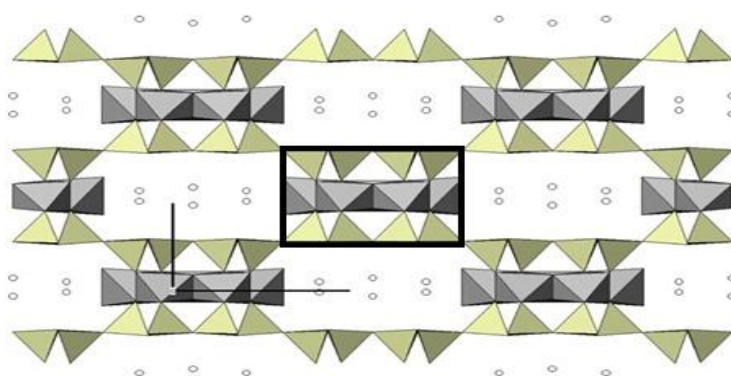
1.3 Παλυγορσκήτης (Ατταπουλγίτης)

Αρχικά για την ομάδα του **παλυγορσκήτη (ατταπουλγίτη)** και του **σεπιόλιθου** προτάθηκε ο όρος Ορμίτες (Hormites), δηλαδή για δομές πυριτίου, μαγνησίου και αργιλίου με

επιμήκεις κρυστάλλους (Martin-Vivaldi & Robertson 1971). Ο όρος όμως αυτός χρησιμοποιείται μόνο στη βιομηχανία διότι δεν έγινε αποδεκτός από τη διεθνή ορυκτολογική ένωση (IMA). Αυτά τα ορυκτά εμφανίζονται σε συνδυασμό μεταξύ τους και με πολλές πολύπλοκες δομικές παραλλαγές (Bailey et al. 1971).

Το 1862 ο Savchenkon χρησιμοποίησε το όνομα «παλυγορσκήτης» για να περιγράψει ένα ασυνήθιστο ορυκτό από το τοπωνύμιο Palygorsk (Hay 1975) κοντά στα Ουράλια Όρη. Ο J. de Lapparent το 1935 χρησιμοποίησε τον όρο «ατταπουλγίτης» για να χαρακτηρίσει αργίλους από την περιοχή Attapulgis της Georgia των Ηνωμένων Πολιτειών και την περιοχή Mor-moiron της Γαλλίας. Πίστευε ότι οι άργιλοι αυτοί είναι διαφορετικοί από τον παλυγορσκήτη (Murray and Zhou 2006), αν και οι Bailey et al. (1971) απέδειξε ότι είναι ίδιοι. Οι επιμήκεις κρύσταλλοι του παλυγορσκήτη της Georgia είναι αρκετά μικροί σε μήκος (Merkel 1989), συγκρινόμενοι με τους κρυστάλλους του κλασικού παλυγορσκήτη προερχόμενου από το Palygorsk. Ωστόσο η Διεθνής Επιτροπή Ονοματολογίας καθόρισε το όνομα **παλυγορσκήτης** ως αυτό που προτιμάται περισσότερο (Bailey et al. 1971). Ο Robertson (1986) ανέφερε ότι ο παλυγορσκήτης φαίνεται να ήταν γνωστός από την εποχή του Θεόφραστου.

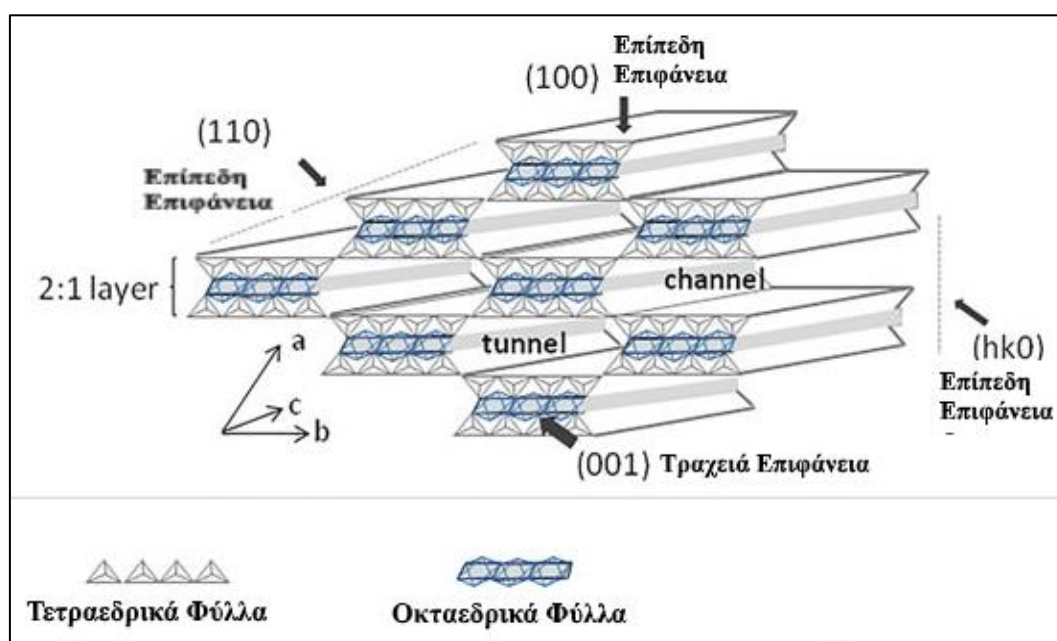
Ο παλυγορσκήτης είναι ένυδρο αργιλοπυριτικό ορυκτό του μαγνησίου με χαρακτηριστικούς επιμήκεις κρυστάλλους και με ιδεατό χημικό τύπο $\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{Mg}_2\text{Al}_2)(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_4$ (Bradley 1940). Χαρακτηρίζεται ως ένα φυλλοπυριτικό ορυκτό με μορφή 2:1 που σημαίνει ότι ένα οκταεδρικό φύλλο βρίσκεται ενωμένο ανάμεσα σε δύο τετραεδρικά. Τα τετραεδρικά φύλλα εκτείνονται σε δύο διαστάσεις, ενώ το οκταεδρικό φύλλο εκτείνεται μόνο σε μία διάσταση και τα τετραεδρικά φύλλα διαιρούνται σε δύο λωρίδες με περιοδική αναστροφή από σειρές τετραέδρων (Murray & Zhou 2006), όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 1.3).



Σχήμα 1.3. Η δομή του παλυγορσκήτη (Guggenheim & Krekeler 2011).

Η περιοδική αναστροφή των τετραέδρων οδηγεί σε διακοπή των οκταεδρικών φύλλων και το σχηματισμό πρισματικής μορφής πολυσυσσωμάτων, τα οποία εναλλάσσονται με

κανάλια και διατρέχουν παράλληλα τον άξονα c. Η σύνδεση των πρισματικών αυτών πολυσυσσωμάτων γίνεται με δεσμούς Si-O-Si. Αναλυτικά δεδομένα παρουσιάστηκαν από τους Martin-Vivaldi & Cano Ruiz (1956) και Drits & Aleksandrova (1966) όπου ο παλυγορσκίτης παρουσιάζει στο οκταεδρικό φύλλο μία κενή πλευρά ανά πέντε τετράεδρα. Με βάση το παραπάνω χαρακτηριστικό ο παλυγορσκίτης παρουσιάζεται να έχει διοκταεδρικό χαρακτήρα. Ισόμορφες υποκαταστάσεις ιόντων Mg^{+2} από Al^{+3} ή Fe^{+3} λαμβάνουν χώρα στις οκταεδρικές θέσεις και το ποσοστό Al_2O_3 και MgO εξαρτάται από τον τύπο του παλυγορσκίτη. Η συγκεκριμένη δομή του παλυγορσκίτη δεν επιτρέπει τη διόγκωση και για αυτό η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων είναι μικρή.



Σχήμα 1.4. Η Τρισδιάστατη μορφή του παλυγορσκίτη (Garcia-Romero & Suarez 2018).

Στο Σχ. 1.4 παρουσιάζεται η τρισδιάστατη μορφή του παλυγορσκίτη από τους Garcia-Romero & Suarez (2018) με τα χαρακτηριστικά κανάλια, κύριο γνώρισμα του παλυγορσκίτη.

Στα σχηματιζόμενα κανάλια του παλυγορσκίτη απαντώνται δύο είδη νερού, το ζεολιθικό και το κρυσταλλικό. Το ζεολιθικό νερό κυκλοφορεί ελεύθερα σε συνθήκες περιβάλλοντος, ενώ στο οκταεδρικό μέρος των πρισματικής μορφής πολυσυσσωμάτων βρίσκεται συνδεδεμένο το κρυσταλλικό νερό. Τα κανάλια μπορούν να περιέχουν και ανταλλάξιμα κατιόντα (Murray & Zhou 2006).

1.4 Ιδιότητες και χρήσεις των αργίλων γενικά

Οι σημαντικότερες ιδιότητες των αργίλων που σχετίζονται με τις χρήσεις τους είναι οι

παρακάτω: Το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων, η ειδική επιφάνεια, η κατανομή του ηλεκτρικού φορτίου, η ιοντοανταλλακτική ικανότητα, η απορρόφηση σε νερό, η διασπορά και η θρόμβωση, η θιξοτροπία, η υδροπερατότητα και η πλαστικότητα. Χάρη σε αυτές τις ιδιότητες οι άργιλοι έχουν ευρεία εφαρμογή και χρήση από τον άνθρωπο. Λόγω της άφθονης παρουσίας τους στη επιφάνεια της γης ήταν από τις πρώτες ορυκτές πρώτες ύλες που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος από τα πανάρχαια χρόνια.

Τα διάφορα αγγεία οικιακής χρήσης που περίτεχνα διακοσμούσαν αποτυπώνοντας την τάση της εποχής, η κατασκευή και η επένδυση κατοικιών, η χρήση στη σύνθεση των χρωμάτων, η κατασκευή επιτραπέζιων και διακοσμητικών αντικειμένων (πορσελάνη) ακόμα και η περιποίηση του προσώπου με χρήση αργιλικών υλικών ήταν γνωστά στη αρχαιότητα. Η ιδιότητα της αργίλου να πλάθεται εύκολα όταν έρθει σε επαφή με το νερό και να γίνεται στερεά μετά την παραμονή σε χώρο με υψηλή θερμοκρασία ήταν καθοριστική για την ευρεία χρήση της από τα πανάρχαια χρόνια.

Σήμερα, η βιομηχανική παραγωγή χρησιμοποιεί τεράστιες ποσότητες αργιλικών υλικών με κυρίαρχη τη βιομηχανία κεραμικών. Επίσης, τα αργιλικά υλικά έχουν ευρεία εφαρμογή στη μεταλλουργία, στη βιομηχανία των γεωτρήσεων πετρελαίου, στη βιομηχανία ραφινάρισματος βρώσιμων ελαίων και πετροχημικών, σε σύγχρονες τεχνολογικές εφαρμογές (βιομηχανία καταλυτών), ως μοριακά φίλτρα, αλλά ακόμα και από τον άνθρωπο για χρήση ως άμμοι υγιεινής για τα κατοικίδια ή ως συμπλήρωμα διατροφής των ζώων. Οι ιδιότητες και οι χρήσεις του σμεκτίτη και του παλυγορσκήτη θα αναλυθούν στα παρακάτω κεφάλαια.

1.5 Σμεκτίτης: Ιδιότητες – Χρήσεις – Εμφανίσεις – Παραγωγή

1.5.1 Οι ιδιότητες του σμεκτίτη

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ορυκτών της ομάδας του σμεκτίτη καθορίζουν και τη βιομηχανική τους χρήση. Αυτά τα ορυκτά έχουν ένα ποικιλόμορφο αρνητικά φορτισμένο πλέγμα με το φορτίο να εξισορροπείται κυρίως από ιόντα Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} και H^+ που προσροφώνται στον ενδοστοιβαδικό χώρο. Η δομή, η ποικίλη χημική σύνθεση, το υπερβολικά μικρό μέγεθος του κρυστάλλου, η ειδική επιφάνεια, η μεγάλη ανταλλακτική ικανότητα και η αλληλεπίδραση με οργανικές ενώσεις οφείλονται οι πολλές και ιδιαίτερες ιδιότητες των ορυκτών της ομάδας του σμεκτίτη (Odom 1984). Παρακάτω παρουσιάζονται οι κυριότερες ιδιότητες.

✓ Δομή και χημική σύνθεση

Τα ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη κατατάσσονται σύμφωνα με τη χαρακτηριστική

δομή τους ως 2:1 φύλλοπυριτικά ορυκτά. Οι αντικαταστάσεις κατιόντων στο τετραεδρικό και οκταεδρικό πλέγμα προσδίδουν επιπρόσθετη διαφοροποίηση στα ορυκτά. Η αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα των ορυκτών της ομάδας του σμεκτίτη λόγω της έλλειψης κατιόντων στο πλέγμα. Η ισορροπία επέρχεται από κατιόντα που εισέρχονται στον ενδοστοιβαδικό χώρο ανάμεσα στις δομικές μονάδες του κρυσταλλικού πλέγματος. Διαφοροποίηση στη δομή και στη χημική σύνθεση μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό διαφορετικών ορυκτών.

✓ Μέγεθος-σχήμα κρυστάλλου και ειδική επιφάνεια

Το μέγεθος των κρυστάλλων κυμαίνεται από 0,2 έως 2 μm με μέσο όρο τα 0,5 μm . Καλά αναπτυγμένοι κρύσταλλοι παρουσιάζονται ρομβικοί ή εξαγωνικοί, πλακοειδείς, ακόμα και με ινώδη μορφή. Η ταξινόμηση των Grim & Güven (1978) για τα σμεκτιτικά συσσωματώματα περιλαμβάνει τις ακόλουθες μορφές: σφαιρικά, ινώδη, πλακοειδή, φολιδωτά, συμπαγή και δικτυωτά. Οι διάφοροι τύποι των συσσωματωμάτων καθορίζονται από τα χαρακτηριστικά, τη μορφή και τη διευθέτηση των μεμονωμένων κρυστάλλων σε αυτά. Με τον όρο ειδική επιφάνεια ενός κόκκου ονομάζουμε τη σχέση της εξωτερικής επιφάνειας προς το βάρος. Έτσι, γίνεται κατανοητό ότι όσο μικραίνει το μέγεθος ενός κόκκου, τόσο η ειδική επιφάνεια αυξάνει (Σταμπολιάδης 1994). Οι φυσικές και ρεολογικές ιδιότητες των ορυκτών της ομάδας του σμεκτίτη είναι δυνατόν να επηρεαστούν από το σχήμα, τη μορφή και τα χαρακτηριστικά των συσσωματωμάτων και την ειδική επιφάνεια.

✓ Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα

Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων στον ενδοστοιβαδικό χώρο είναι ίσως η πιο σημαντική ιδιότητα των σμεκτιτών (Odom 1984). Το ασβέστιο, το μαγνήσιο, το νάτριο, και το υδρογόνο είναι τα πιο συνηθισμένα ανταλλάξιμα ιόντα. Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα των σμεκτιτών έχει ένα εύρος τιμών από 70 – 130 meq/100g σε σμεκτίτες χωρίς προσμίξεις (Odom 1984). Το μητρικό πέτρωμα και η χημική του σύνθεση καθορίζουν τα ανταλλάξιμα κατιόντα, αν η γένεση οφείλεται σε εξαλλοίωση, ή αν ο σχηματισμός οφείλεται σε ιζηματογένεση από τη συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα. Για την εκμετάλλευση και την εμπορική διάθεση των σμεκτιτών τα ανταλλάξιμα κατιόντα έχουν καθοριστικό ρόλο. Η ιδιότητα αυτή με τη διαδικασία της ενεργοποίησης (όξινης και αλκαλικής) μπορεί να δώσει προϊόντα με βελτιωμένες ιδιότητες για βιομηχανική χρήση.

✓ Αλληλεπίδραση με οργανικές ενώσεις

Μία άλλη σημαντική ιδιότητα των ορυκτών της ομάδας του σμεκτίτη είναι η αλληλεπίδραση με οργανικές ενώσεις. Η ικανότητα να ενσωματώνουν με προσρόφηση οργανικές ενώσεις με πολικό ή ιοντικό χαρακτήρα στον ενδοστοιβαδικό χώρο οδηγεί στη δημιουργία οργανικών συμπλόκων. Η αλληλεπίδραση των σμεκτιτών με τις οργανικές ενώσεις δημιουργεί οργανόφιλους σμεκτίτες διώχνοντας το νερό από τον ενδοστοιβαδικό χώρο. Η ιδιότητα αυτή έχει ευρεία βιομηχανική εφαρμογή, π.χ. στα ρευστά γεωτρήσεων με βάση το πετρέλαιο και στην προσρόφηση διαφόρων οργανικών ρύπων.

✓ Διόγκωση και ενυδάτωση

Όταν το νερό εισέρχεται στον ενδοστοιβαδικό χώρο προκαλεί αποχωρισμό των κρυστάλλων του σμεκτίτη κατά τον άξονα c με αποτέλεσμα την αύξηση της απόστασης των δομικών μονάδων 2:1. Η είσοδος μεγάλης ποσότητας νερού στον ενδοστοιβαδικό χώρο μπορεί να προκαλέσει τον πλήρη αποχωρισμό των φυλλαρίων του σμεκτίτη. Αποτέλεσμα της ενυδάτωσης είναι η διόγκωση των σμεκτιτών. Στην περίπτωση αφυδάτωσης (ξήρανσης) προκαλείται συρρίκνωση προς τον άξονα c (Odom 1984). Η αλληλεπίδραση των μορίων του νερού με τα κατιόντα του ενδοστοιβαδικού χώρου, το είδος των ανταλλάξιμων κατιόντων που εξισορροπούν το ολικό αρνητικό φορτίο και το μέγεθος του αρνητικού φορτίου του ενδοστοιβαδικού χώρου του σμεκτίτη είναι παράγοντες που καθορίζουν την ενυδάτωση των ορυκτών της ομάδας του σμεκτίτη (Mac Ewan & Wilson 1980).

✓ Συνδεδετική ικανότητα

Η συνδεδετική ικανότητα είναι η χαρακτηριστική ιδιότητα του σμεκτίτη να δημιουργεί συνοχή κατά τη συμπίεση και κατά την ενυδάτωση και σε αυτή οφείλονται οι εμπορικές εφαρμογές του στη μεταλλουργία και στην παραγωγή ζωοτροφών.

✓ Διασπορά – Αιώρηση – Θρόμβωση

Η ικανότητα διασποράς των σμεκτιτών σε ρευστά (δημιουργία αιωρημάτων και πηκτωμάτων) οφείλεται στο μικρό μέγεθος των τεμαχιδίων του και στο ηλεκτρικό φορτίο που αναπτύσσεται. Τα σωματίδια έχουν την ικανότητα να παραμένουν σε αιώρηση και να μην καταβυθίζονται λόγω του ομώνυμου ηλεκτρικού φορτίου που αναπτύσσεται μεταξύ τους (Van Olphen 1977). Επίσης, παρουσία ηλεκτρολυτών είναι δυνατό να προκληθεί θρόμβωση και καταβύθιση λόγω ετερόνυμων ηλεκτρικών φορτίων που δημιουργούν συσσωμάτωση και βαρύτερα σωματίδια.

✓ **Κολλοειδής ιδιότητες**

Η διασπορά των κρυστάλλων που προκαλείται από τις χημικές ιδιότητες και την ενυδάτωση των σμεκτιτών ώστε να παραμένουν αιωρούμενοι σε υδατικό περιβάλλον, απωθούμενοι λόγω του ηλεκτρικού δυναμικού που αναπτύσσεται μεταξύ τους και του μικρού μεγέθους των κρυστάλλων οδηγεί στη δημιουργία ενός κολλοειδούς συστήματος όταν προστεθούν σε πολύ μικρές ποσότητες σε νερό.

Η προσθήκη μεγαλύτερων συγκεντρώσεων ορυκτών της ομάδας του σμεκτίτη (5-6%) είναι δυνατόν να δημιουργήσουν ένα ρευστό που αντιστέκεται στη ροή όταν αφαιρεθεί η διατμητική τάση. Η θιξοτροπία και ανάπτυξη πηκτώματος με υψηλό ιξώδες είναι μοναδικές ιδιότητες των σμεκτιτών με μεγάλη οικονομική σημασία διότι τυγχάνουν ευρείας βιομηχανικής εφαρμογής. Οι ιδιότητες αυτές, θα μελετηθούν εκτενέστερα στην παρούσα εργασία.

1.5.2 Οι χρήσεις του σμεκτίτη

Αποτέλεσμα του μεγάλου αριθμού των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των σμεκτιτών, αρκετές από τις οποίες προκύπτουν μετά από βελτιστοποίηση και με κατάλληλη επεξεργασία, είναι η χρήση τους σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας και στη φαρμακευτική. Τα εμπορικά προϊόντα μπορούν να διαιρεθούν σε τρεις κατηγορίες: Na-Σμεκτίτες, Mg-Σμεκτίτες και Fuller's Earth (Odom 1984). Οι κυριότερες εφαρμογές είναι οι παρακάτω:

✓ **Άμμοι χυτηρίων**

Οι σμεκτίτες λόγω της πλαστικότητας και της συνδετικής τους ικανότητας όταν αναμειχθούν σε ένα ποσοστό 5-10% με την άμμο χυτηρίου παρουσία νερού είναι δυνατόν να δημιουργήσουν ένα καλούπι (εκμαγείο) με επαρκή αντοχή ώστε να διατηρήσει το σχήμα του για την έκχυση του μετάλλου.

✓ **Σφαιροποίηση σιδηρομεταλλευμάτων**

Η προσθήκη μικρής ποσότητας σμεκτίτη σε λεπτόκοκκο σιδηρομετάλλευμα προσδίδει την απαραίτητη πλαστικότητα ώστε να σχηματιστούν σφαιρικά συσσωματώματα σιδηρομεταλλεύματος με ικανοποιητική αντοχή ώστε μετά τη σκλήρυνση τους να μεταφερθούν για μεταλλουργική επεξεργασία σε υψικαμίνους.

✓ **Ρευστά Γεωτρήσεων (Drilling Mud)**

Οι μοναδικές κολλοειδείς ιδιότητες των σμεκτιτών συντελούν στην ευρεία εφαρμογή

τους ως ρευστά γεωτρήσεων πετρελαίου. Χρησιμοποιούνται στον καθαρισμό των τοιχωμάτων των γεωτρήσεων εξαιτίας της ικανότητας να αναπτύσσουν πηκτώματα (gel) με μεγάλο ιξώδες. Η μεταφορά των προϊόντος της διατρήσεως στη επιφάνεια λόγω του μικρότερου ειδικού βάρους τους και του μεγαλύτερου ιξώδους των ρευστών της γεώτρησης, η διατήρηση των θραυσμάτων σε αιώρηση σε περίπτωση διακοπής της κυκλοφορίας, η λίπανση και ψύξη του κοπτικού άκρου και η μείωση των δυνάμεων τριβής της διατρητικής στήλης είναι τα χαρακτηριστικά των γεωτρητικών ρευστών. Επίσης, τα διατρητικά ρευστά συντελούν στη σταθεροποίηση των τοιχωμάτων της γεώτρησης σχηματίζοντας ένα λεπτό επίστρωμα το οποίο είναι δυνατόν να αποτρέψει την είσοδο ρευστών με μεγάλη πίεση από του σχηματισμούς που έχουν διατρηθεί.

✓ Έργα πολιτικού Μηχανικού

Οι χρήσεις των ορυκτών της ομάδας του σμεκτίτη στα τεχνικά έργα ξεκινάει στα μέσα της δεκαετίας του 1950. Σμεκτίτες χρησιμοποιούνται στην πλήρωση ρωγμών και διακλάσεων βραχωδών σχηματισμών, αλλά και στη στεγανοποίηση διαπερατών εδαφικών σχηματισμών ώστε να εμποδίζεται η κυκλοφορία νερού ή χημικών αποβλήτων. Χρησιμοποιούνται επίσης ως πρόσθετα αύξησης του ιξώδους και ως λιπαντικό μέσο στην κατασκευή μικροσηράγγων και στην προώθηση σωλήνων.

Επίσης, ως πρόσθετο στο τσιμέντο και στο σκυρόδεμα αυξάνει την πλαστικότητα στα κονιάματα και στο σκυρόδεμα, βελτιώνει την ικανότητα στεγανοποίησης και τέλος αποτρέπει τον διαχωρισμό των αδρανών του σκυροδέματος κατά την έκχυση και διάστρωση.

✓ Λευκαντική Γη (bleaching earth)

Μεγάλες ποσότητες από αργίλους που περιέχουν σμεκτίτη χρησιμοποιούνται στον αποχρωματισμό των βρώσιμων ελαίων και στην επεξεργασία ζωικού λίπους και πετροχημικών, αλλά και στον καθαρισμό του κρασιού. Συνήθως, Ca-σμεκτίτες χρησιμοποιούνται ως λευκαντικές γαίες μετά από ενεργοποίηση με οξύ.

✓ Απορροφητικά υλικά

Οι σμεκτίτες λόγω της μεγάλης απορροφητικής τους ικανότητας έχουν ευρεία χρήση ως άμμοι υγιεινής των κατοικίδιων ζώων (pet litter). Η απορρόφηση των υγρών και στερεών απορριμμάτων, η εξάλειψη των οσμών και η ικανότητα του σμεκτίτη να δημιουργεί σφαιρικά συσσωματώματα (σβώλους) όταν έρθει σε επαφή με υγρά, ώστε να απομακρύνεται εύκολα, είναι σημαντικές ιδιότητες για την εμπορική τους χρήση.

Αργιλικά υλικά σε κοκκώδη μορφή είναι κατάλληλα μετά από θέρμανση (calcination) για την απομάκρυνση ελαίων και λιπών από τα δάπεδα (μείωση της ολισθηρότητας).

✓ **Γεωργία – Κτηνοτροφία**

Τα ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν στη γεωργία ως φορείς λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων λόγω της απορροφητικής τους ικανότητας. Επίσης, ως βελτιωτικά εδαφών για τη ρύθμιση του pH, τη συγκράτηση και διήθηση του νερού και την απόδοση στα φυτά θρεπτικών συστατικών.

Στην κτηνοτροφία χρησιμοποιούνται λόγω της μεγάλης συνδετικής τους ικανότητας στην σφαιροποίηση λεπτόκοκκων ζωοτροφών (pelletizing). Επίσης, η συμμετοχή του σμεκτίτη στο σιτηρέσιο, δηλαδή στη καθημερινή διατροφή των ζώων, βελτιώνει την απορρόφηση θρεπτικών συστατικών και οδηγεί παράλληλα στην απομάκρυνση των τοξινών από το πεπτικό σύστημα. Η χρήση του μπεντονίτη στην κτηνοτροφία ως πρόσθετη ύλη ζωοτροφών ορίζεται από την ευρωπαϊκή νομοθεσία (ΕΕ 1060 2013). Η ορυκτολογική σύσταση προσδιορίζεται με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ όπου η σύνθεση της πρώτης ύλης περιλαμβάνει τη συμμετοχή του σμεκτίτη σε ποσοστό 50-70% κ.β, τη συμμετοχή του οπάλιου και των αστρίων έως 10% κ.β και του χαλαζία μέχρι 4% κ.β.

✓ **Περιβάλλον**

Οι σμεκτίτες ολοένα και περισσότερο βρίσκουν εφαρμογή στην προστασία του περιβάλλοντος. Χρησιμοποιούνται ως αδιαπέρατο υπόστρωμα σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων, στην απόθεση ραδιενεργών αποβλήτων λόγω της ιοντοανταλλακτικής τους ικανότητας, για τη σταθεροποίηση ισοτόπων με μεγάλη ημίσεια ζωή, αλλά και στον καθαρισμό των υδάτων και στην εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών.

✓ **Διάφορες χρήσεις**

Ωστόσο υπάρχουν και διάφορες άλλες χρήσεις για τα ορυκτά της ομάδα του σμεκτίτη (Odom 1984), όπως:

- Στα κεραμικά, που προσδίδει την κατάλληλη πλαστικότητα.
- Στην ιατρική, φαρμακευτική και στα καλλυντικά λόγω της υψηλής φωτεινότητας και της περιεκτικότητας σε μαγνήσιο.
- Στη βιομηχανία χρωμάτων ως μέσα διασποράς και παράγοντας αύξησης του ιξώδους.
- Στη κατασκευή καταλυτών για τη βιομηχανία των πετροχημικών.
- Στην παραγωγή απορρυπαντικών σαπουνιών λόγω περιβαλλοντικών προβλημάτων με την χρήση φωσφορικών αλάτων. Επιπλέον, της απορρυπαντικής του δράσης έχουν

ευεργετική επίδραση στην αποσκλήρυνση του νερού.

- Ως αφυγραντικά μέσα σε συσκευασίες διαφόρων προϊόντων.
- Στον καθαρισμό του νερού λόγω της μεγάλης ικανότητας διασποράς και απορρόφησης.
- Στη βιομηχανία χάρτου για την βελτίωση των ιδιοτήτων του χαρτιού.

Τα ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη και γενικότερα ο μπεντονίτης χαρακτηρίζονται ως ο άργιλος με τις χίλιες χρήσεις, λόγω των πολλών βιομηχανικών εφαρμογών.

1.5.3 Κοιτάσματα σμεκτίτη

Ο σχηματισμός κοιτασμάτων των ορυκτών της ομάδας του σμεκτίτη μπορεί να προέλθει με τις ακόλουθες διεργασίες:

- i. Διαγενετικά από την επιτόπου εξαλλοίωση της ηφαιστειακής τέφρας. Το περιβάλλον σχηματισμού μπορεί να διαφοροποιείται συνήθως όμως η εξαλλοίωση της ηφαιστειακής υάλου λαμβάνει χώρα σε αβαθή θαλάσσιο περιβάλλον και σπανιότερα σε γλυκά νερά. Η σύσταση των μητρικών πετρωμάτων μπορεί να είναι ρυολιθική ως βασαλτική όμως η προέλευση των περισσότερων κοιτασμάτων οφείλεται στην εξαλλοίωση όξινων πυριγενών πετρωμάτων με σύσταση ρυόλιθου-δακίτη (Grim & Güven 1978).
- ii. Από υδροθερμική εξαλλοίωση των ηφαιστειακών πετρωμάτων, αν και είναι μία λιγότερη συνηθισμένη διεργασία σχηματισμού σμεκτιτών (Elzea & Murray 1994). Οι γνωστές αποθέσεις εκτορίτη στην California φαίνεται ότι σχηματίστηκαν κάτω από υδροθερμικές συνθήκες. Επίσης, από υδροθερμική εξαλλοίωση ηφαιστειακής υάλου, όπου η ενέργεια για τη θέρμανση των υγρών διαλυμάτων προέρχεται από μια μαγματική διείδυση που βρίσκεται σε μεγάλο βάθος ή από εξαλλοίωση κατά την οποία η θερμότητα προέρχεται από το μάγμα καθώς ψύχεται (Christidis & Huff 2009).
- iii. Με κλαστική ιζηματογένεση επίσης μπορούν να σχηματιστούν σμεκτίτες ως προϊόντα αποσάθρωσης βασικών ή υπερβασικών πετρωμάτων σε χερσοποτάμια ως λιμναία περιβάλλοντα. Αυτός ο τύπος σχηματισμού χαρακτηρίστηκε ως νεοσχηματισμός (Millot 1970).

Τα σημαντικότερα παγκόσμια κοιτάσματα σμεκτιτών (μπεντονίτη) είναι:

Αμερική

Σημαντικά κοιτάσματα Na-σμεκτιτών (μπεντονίτη) σχηματίστηκαν στην περιοχή Black Hills μεταξύ των πολιτειών Wyoming – Montana και South Dakota των ΗΠΑ κατά τη διάρκεια της Κρητιδικής περιόδου. Στην Αριζόνα, το Τέξας και την Καλιφόρνια εμφανίζονται αποθέσεις Ca-σμεκτιτών Άνω Κρητιδικής μέσα Τριτογενούς ηλικίας που είναι γνωστοί ως μπεντονίτες

του κόλπου του Μεξικού. Επίσης, εκτορίτης εξορύσσεται από Τεταρτογενής αποθέσεις κοντά στο Hector της Καλιφόρνιας των ΗΠΑ, απ' όπου πήρε και την ονομασία του. Στη Νότιο Αμερική και συγκεκριμένα στη Βραζιλία, στο Περού και στη Χιλή υπάρχουν κοιτάσματα από τα οποία εξορύσσεται μπεντονίτης για ποικίλες εφαρμογές.

Ευρώπη

Στην Αγγλία απαντώνται αποθέσεις ασβεστούχου μπεντονίτη του Ανώτερου Κρητιδικού κοντά στο Nutfield του Surrey με ποικίλες εμπορικές εφαρμογές, με τον σχηματισμό του να πιστεύεται ότι προήλθε από τη διαγενετική εξαλλοίωση ηφαιστειακής υάλου.

Στη Γερμανία εμφανίζονται μεγάλες αποθέσεις ασβεστούχων μπεντονιτών στα μολασικά ιζήματα του Ανώτερου Μειόκαινου (Grim & Güven 1978). Αυτοί οι μπεντονίτες πιθανόν να έχουν προέλθει από την επιτόπου λατεριτική αποσάθρωση όξινων τόφφων. Πολλά από τα στρώματα των μπεντονιτών είναι μη εμπορεύσιμα διότι περιέχουν μεγάλες ποσότητες ιλλίτη και καολινίτη. Η Γερμανία είναι από τους μεγαλύτερους παραγωγούς μπεντονίτη στο κόσμο, με τον μπεντονίτη να εξορύσσεται κυρίως από τις αποθέσεις της Βαυαρίας.

Στην Ελλάδα, εκτεταμένα και με μεγάλο πάχος κοιτάσματα μέχρι 30 m (κατά θέσεις) συναντώνται στη νήσο Μήλο. Επίσης, κοιτάσματα μπεντονίτη εμφανίζονται και στη νήσο Κίμωλο. Κάποιες από τις αποθέσεις σχηματίστηκαν από την εξαλλοίωση της ηφαιστειακής τέφρας σε θαλάσσιο περιβάλλον (Wetzenstein 1972). Άλλες έχουν σχηματιστεί ως αποτέλεσμα της υδροθερμικής εξαλλοίωσης δακτιτικής σύστασης τόφφων (Grim & Güven 1978). Η Ελλάδα είναι μια μεγάλη παραγωγός χώρα ασβεστούχου μπεντονίτη με μεγάλη ποικιλία χρήσεων και μεγάλες εξαγωγές στη Δυτική Ευρώπη και στον Καναδά. Επίσης, ιζηματογενή κοιτάσματα Mg-Fe-σμεκτίτη έχουν ανακαλυφθεί πρόσφατα στην περιοχή των Βεντζίων στη Δυτική Μακεδονία (Kastritis et al. 2003).

Στην Ιταλία, εκτενή κοιτάσματα ασβεστούχου και νατριούχου μπεντονίτη εκμεταλλεύονται από πολλές εταιρείες στη Σαρδηνία. Τα κοιτάσματα φαίνεται να προήλθαν από την υδροθερμική εξαλλοίωση τραχειτών.

Στην Ισπανία, ασβεστούχος μπεντονίτης εξορύσσεται στη Μαδρίτη και στην Almeria. Τα κοιτάσματα σχηματίστηκαν από τη υδροθερμική εξαλλοίωση ρυολίθων και ανδεσιτών (Martin-Vivaldi & Linares 1968).

Στην Κύπρο, ασβεστούχος μπεντονίτης εξορύσσεται κοντά στη Λεμεσό. Στην Τουρκία κοιτάσματα Na/Ca μπεντονίτη είναι γνωστά σε πολλά μέρη.

Αφρική

Στο Μαρόκο απαντώνται μεγάλα αποθέματα από διαφορετικούς τύπους μπεντονίτη, που σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια του Κρητιδικού από υδροθερμική ή δευτερογενής εξαλλοίωση ηφαιστειακών υλικών σε αλμυρές λίμνες (Grim and Güven 1978). Νατριούχος και ασβεστούχος μπεντονίτης εξορύσσεται στη Νότιο Αφρική για διάφορες χρήσεις.

Ασία

Στην Ινδία παράγεται μπεντονίτης για εμπορικές χρήσεις. Στο Πακιστάν εξορύσσεται ασβεστούχος μπεντονίτης. Στην Ιαπωνία ο μπεντονίτης παράγεται εμπορικά από το 1938 (Grim & Güven 1978). Νατριούχος μπεντονίτης και μία ασυνήθιστα Η-άργιλος ή όξινη άργιλος είναι οι δύο κύριοι τύποι οικονομικά εκμεταλλεύσιμων κοιτασμάτων. Ο σχηματισμός των αργίλων οφείλεται στην εξαλλοίωση ηφαιστειακών πετρωμάτων όπως κίσηρης, ηφαιστειακοί τόφοι και ηφαιστειακή τέφρα. Ο σχηματισμός των όξινων αργίλων επηρεάστηκε από την επιτόπου έντονη αποσάθρωση και εξαλλοίωση των πετρωμάτων αυτών με την επίδραση των καιρικών συνθηκών (Sudo & Shimoda 1978). Στην Κίνα εξορύσσεται νατριούχος και ασβεστούχος μπεντονίτης σε μεγάλες ποσότητες. Επίσης αξιοσημείωτη παραγωγή μπεντονίτη έχει και το Ιράν.

1.5.4 Παραγωγή σμεκτίτη (μπεντονίτη)

Η Κίνα, η ΗΠΑ, η Τουρκία, η Ελλάδα και το Μεξικό είναι οι μεγαλύτερες παραγωγές χώρες σμεκτιτικών αργίλων και συγκεκριμένα μπεντονίτη. Τα τελευταία χρόνια η Κίνα και η Τουρκία εξορύσσουν μεγάλες ποσότητες μπεντονίτη τόσο για εσωτερική κατανάλωση, όσο και για διάθεση στην παγκόσμια αγορά. Η Ελλάδα με τις Η.Π.Α είναι μεγάλες παραγωγές χώρες διαχρονικά και εξορύσσουν και διαθέτουν στην αγορά ασβεστούχους και νατριούχους μπεντονίτες. Ο πίνακας 1.1 παρουσιάζει την παγκόσμια παραγωγή κατά τα έτη 2014 – 2018.

Οι παρακάτω παραγωγές αντλήθηκαν από την ιστοσελίδα του USGS. Η τάση για την παραγωγή στο μέλλον παρουσιάζεται αυξητική λόγω της ανόδου του βιοτικού επιπέδου των αναπτυσσόμενων χωρών με αποτέλεσμα η μεταλλουργία να απορροφά ολοένα και μεγαλύτερες ποσότητες μπεντονίτη. Επίσης, η εγκατάλειψη του λιγνίτη για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και η στρόφη στους υδρογονάνθρακες έχει πυροδοτήσει έρευνες στην αναζήτηση υδρογονανθράκων, όπου απαιτούνται μεγάλες ποσότητες μπεντονίτη κατά την ανόρυξη των γεωτρήσεων.

Πίνακας 1.1 Παγκόσμια παραγωγή μπεντονίτη (tn) για τα έτη 2014-2018 (USGS 2019).

α/α	Χώρα	2014	2015	2016	2017	2018
1	Κίνα	3,500,000	3,650,000	5,600,000	5,600,000	5,600,000
2	Η.Π.Α	4,800,000	4,040,000	3,600,000	4,300,000	4,670,000
3	Τουρκία	650,000	1,090,000	3,135,000	3,140,000	1,500,000
4	Ελλάδα	1,010,000	1,010,000	808,000	1,100,000	1,360,000
5	Ινδία	1,080,000	1,100,000	802,000	800,000	800,000
6	Μεξικό	600,000	470,000	470,000	470,000	470,000
7	Ιράν	430,000	420,000	436,000	436,000	360,000
8	Βραζιλία	440,000	405,000	405,000	405,000	520,000
9	Γερμανία	360,000	395,000	395,000	395,000	395,000
10	Τσεχία	230,000	369,000	369,000	369,000	277,000
11	Ουκρανία	220,000	210,000	210,000	210,000	110,000
12	Ισπανία	115,000	113,000	113,000	113,000	175,000
13	Άλλες Χώρες	2,660,000	2,710,000	2,700,000	3,300,000	2,230,000
Σύνολο		16,095,000	15,982,000	19,043,000	20,638,000	18,467,000

1.6 Παλυγορσκίτης: Ιδιότητες – Χρήσεις – Εμφανίσεις – Παραγωγή

1.6.1 Οι ιδιότητες του παλυγορσκίτη

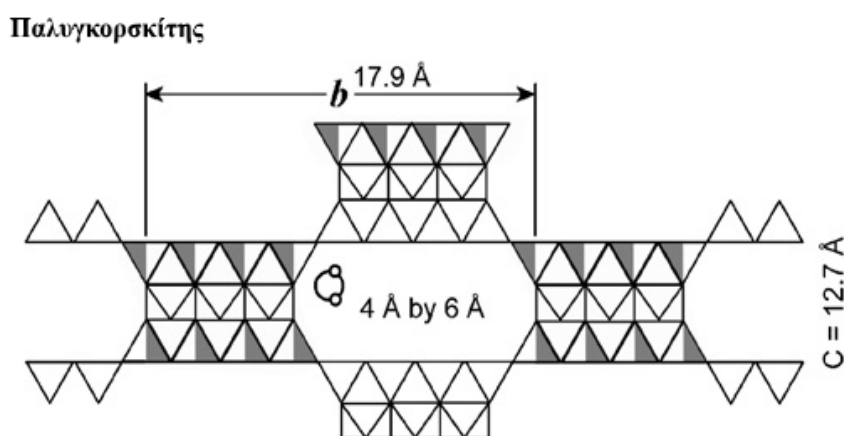
Ο παλυγορσκίτης χαρακτηρίζεται από μερικές ασυνήθιστες φυσικοχημικές ιδιότητες οι οποίες καθορίζουν και τη βιομηχανική του εφαρμογή. Η περίσσεια αρνητικού φορτίου, η δομή με τα σχηματιζόμενα επιμήκη πολυσυσσωματώματα που εναλλάσσονται με κανάλια (Σχ. 1.3 & 1.4), η μορφολογία και το πολύ μικρό μέγεθος του κρυστάλλου του, η μεγάλη ειδική επιφάνεια και η ιοντοανταλλακτική ικανότητα του προσδίδουν σημαντικές ιδιότητες με ευρεία εμπορική χρήση. Ιδιαίτερα σημαντικές ιδιότητες για τις χρήσεις του είναι η ικανότητα απορρόφησης μετάλλων και φορτισμένων μορίων ή ιόντων, αλλά και η υψηλή απορροφητική ικανότητα που επιδεικνύει στο νερό και στο λάδι. Η αύξηση του ιξώδους που μπορεί να προκαλέσει στα ρευστά και η διατήρησή του όταν βρίσκεται σε διασπορά σε διάφορους τύπους ηλεκτρολυτών χωρίς να κροκιδώνεται είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα του παλυγορσκίτη. Η ικανότητα να αποβάλλει μόρια νερού ή ένυδρα κατιόντα με θέρμανση από τα κανάλια του τον καθιστά πολύ καλό απορροφητικό μέσο για ανόργανα και οργανικά φορτισμένα μόρια (Heivilin & Murray 1994). Παρακάτω, παρουσιάζονται αναλυτικά οι κυριότερες φυσικοχημικές ιδιότητες του παλυγορσκίτη:

✓ Κρυσταλλική δομή

Ο παλυγορσκίτης όπως προαναφέρθηκε είναι 2:1 αργιλοπηριτικό ορυκτό του μαγνησίου με τα τετραεδρικά φύλλα να εκτείνονται σε δύο διαστάσεις, ενώ τα οκταεδρικά σε μία. Η

περιοδική αναστροφή των τετραεδρικών στοιβάδων δημιουργεί διακοπτόμενα πολυσυσσωματώματα που εναλλάσσονται με κανάλια με αποτέλεσμα τη δομή του Σχ. 1.5.

Τα κανάλια που σχηματίζονται έχουν διαστάσεις $4 \times 6 \text{ \AA}$ και είναι δυνατόν να πληρωθούν από μόρια νερού ή κατιόντα. Η ιδεατή χημική σύσταση του παλυγορσκήτη μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι $\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{Mg}_2\text{Al}_2)(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_4$, όμως οι υποκαταστάσεις στο οκταεδρικό πλέγμα του αργιλίου από μαγνήσιο και σίδηρο δημιουργούν μία εκτενή αρνητική φόρτιση του κρυστάλλου στην οποία οφείλονται πολλές ιδιότητες του παλυγορσκήτη.



Σχήμα 1.5. Σχηματική παράσταση της δομής του παλυγορσκήτη (Murray 2007).

✓ Μέγεθος και σχήμα κρυστάλλου

Το πολύ μικρό μέγεθος σωματιδίων, καθώς επίσης και οι επιμήκεις κρύσταλλοι είναι τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα του παλυγορσκήτη. Η παραπάνω δομή ευνοεί τη ανάπτυξη επιμηκών κρυστάλλων που προσδίδουν στο παλυγορσκήτη ιδιαίτερες φυσικές ιδιότητες.

✓ Ειδική επιφάνεια

Ως αποτέλεσμα της παραπάνω δομής ο παλυγορσκήτης εμφανίζει μεγάλη ειδική επιφάνεια που κυμαίνεται μεταξύ 75 και $150 \text{ m}^2/\text{g}$ (Van Olphen & Fripiat 1979). Η μεγάλη ειδική επιφάνεια σε συνδυασμό με την αρνητική φόρτιση που εμφανίζει ο παλυγορσκήτης δρουν αποτελεσματικά στην απορρόφηση φορτισμένων μορίων ή ιόντων (Heivilin & Murray 1994).

✓ Η ιοντοανταλακτική ικανότητα

Η ιοντοανταλακτική ικανότητα του παλυγορσκήτη κυμαίνεται από 20 έως $50 \text{ meq}/100\text{g}$, δεν είναι τόσο μεγάλη όσο των σμεκτιτών, αλλά είναι μεγαλύτερη από του καολινίτη. Έτσι, λόγω των ανοικτών καναλιών που υπάρχουν στη δομή του είναι δυνατή η απορρόφηση διαφόρων μετάλλων, μορίων ή άλλων θετικά φορτισμένων ιόντων.

✓ Η απορρόφηση σε νερό και λάδι

Λόγω των παραπάνω ιδιοτήτων ο παλυγορσκίτης είναι εξαιρετικό απορροφητικό υλικό σε νερό και λάδι. Μπορεί να απορροφήσει μέχρι 200% του βάρους του σε νερό. Η τιμή αυτή μπορεί να ξεπεραστεί μόνο από τον μοντμοριλλονίτη ή τον σεπιόλιθο (Haden & Schwint 1967). Επίσης, ο παλυγορσκίτης μπορεί να απορροφήσει μεγάλη ποσότητα ελαίου (Heivilin & Murray 1994).

✓ Πλαστικές Ιδιότητες

Η πλαστικότητα των αργίλων είναι στενά συνδεδεμένη με την ικανότητα τους να συγκρατούν νερό. Ο παλυγορσκίτης γίνεται πλαστικός με περιεχόμενο νερό περίπου 100% του βάρους του και παραμένει πλαστικός με περιεχόμενο νερό μέχρι 200% του βάρους του. Ο δείκτης πλαστικότητας είναι 100, ωστόσο ανάλογα με τη χημική του σύσταση κυμαίνεται από 57 έως 123 (Haden & Schwint 1967).

✓ Αφυδάτωση και υψηλής θερμοκρασίας φάσεις

Το νερό ή τα ένυδρα κατίοντα μπορούν να απομακρυνθούν από τη δομή του παλυγορσκίτη, δηλαδή από τις επιμήκεις οπές ή τα ανοικτά κανάλια με θέρμανση περίπου μέχρι τους 500 °C. Το νερό αυτό συχνά καλείται ξεολιθικό νερό και η ενυδάτωση είναι σχετικά αργή. Τα κανάλια αυτά μπορούν να απορροφήσουν φορτισμένα οργανικά και ανόργανα μόρια. Στη βιομηχανία τα ορυκτά της ομάδας των παλυγορσκίτη - σεπιόλιθου όταν ξηραίνονται στους 200 °C χαρακτηρίζονται ως RVM (Regular Volatile Material), ενώ όταν θερμαίνονται στους 500 °C χαρακτηρίζονται ως LVM (Low Volatile Material). Οι παραπάνω καταστάσεις καθιστούν τον παλυγορσκίτη ικανό για ευρεία εμπορική χρήση (Haden & Schwint 1967).

Θερμική ανάλυση σε δείγματα παλυγορσκίτη έδειξε ότι η πρώτη απώλεια μεταξύ 100 και 200 °C αντιστοιχεί στη διαφυγή του ξεολιθικού νερού. Η δεύτερη απώλεια μεταξύ 400 και 500 °C αντιστοιχεί στη διαφυγή του κρυσταλλικού νερού με διατήρηση όμως της δομής του κρυστάλλου. Η πλήρη αφυδάτωση του παλυγορσκίτη παρατηρείται σε κάθε περίπτωση μέχρι τους 600 °C, ενώ σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 700 °C ο παλυγορσκίτης καταστρέφεται και μία νέα φάση σχηματίζεται, πιθανότητα ενστατίτης (Haden and Schwint 1967).

✓ Κολλοειδής ιδιότητες

Η επιμήκης μορφολογία του κρυστάλλου είναι μια φυσική ιδιότητα που είναι δυνατόν να καταστήσει τον παλυγορσκίτη χρήσιμο παράγοντα αύξησης του ιξώδους και μέσου διασποράς. Επίσης, στην ιδιότητα των αιωρημάτων του παλυγορσκίτη να παραμένουν ανεπηρέαστα

από την επίδραση ηλεκτρολυτών οφείλεται, η χρήση του στα ρευστά γεωτρήσεων σε περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας. Η εξήγηση για την αντίσταση του παλυγορσκήτη στην κροκίδωση σε περιβάλλον υψηλής αλατότητας που δίνεται είναι ότι οι κρύσταλλοί του διασκορπίζονται στο νερό σε μία μάζα τυχαίου προσανατολισμού που εξαιτίας των επιμηκών κρυστάλλων παραμένει πάντα σε αιώρηση (Heivilin & Murray 1994).

Οι ρεολογικές ιδιότητες των αιωρημάτων του παλυγορσκήτη είναι δυνατό να επηρεαστούν με τη χρήση προσθέτων, μέσων διασποράς και τασιενεργών ουσιών ή με εξώθηση. Η χρήση προσθέτων μπορεί να αυξήσει το ιξώδες σε υδάτινα συστήματα όταν περιέχονται σε ποσοστό 1-5% του βάρους του παλυγορσκήτη (Haden & Schwint 1967).

✓ **Ικανότητα αποχρωματισμού**

Επεξεργασμένος παλυγορσκήτης (εξώθηση και μετά θέρμανση σε θερμοκρασίες 300 έως 800 °C αποκτά μεγάλη ικανότητα αποχρωματισμού, ιδιαίτερα σε συστατικά με μεγάλο μοριακό βάρος, εξαιτίας της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και της μηχανικής και χημικής σταθερότητας που αποκτά. Επίσης, είναι δυνατή η επεξεργασία του παλυγορσκήτη με οξέα για την αύξηση της ικανότητας αποχρωματισμού (Haden & Schwint 1967).

✓ **Συνδετική ικανότητα**

Χρησιμοποιείται ως συνδετικό υλικό στην κατασκευή μοριακών φίλτρων.

✓ **Πληρωτικό**

Τροποποιημένος παλυγορσκήτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πληρωτικό σε συνθετικούς αφρούς, αυξάνοντας τον όγκο και τα χαρακτηριστικά της συμπίεσης.

1.6.2 Οι χρήσεις του παλυγορσκήτη

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του παλυγορσκήτη έχουν ευρείες βιομηχανικές εφαρμογές πολλές από τις οποίες βελτιώνονται μέσα από διάφορες παραγωγικές διαδικασίες όπως εξώθηση, θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες και κατεργασία με οξέα. Αναλυτικά, οι κυριότερες χρήσεις του παλυγορσκήτη είναι:

✓ **Απορροφητικά υλικά (Άμμοι υγιεινής ή Pet litter)**

Ο παλυγορσκήτης λόγω της μεγάλης απορροφητικής ικανότητας χρησιμοποιείται για την παραγωγή άμμων υγιεινής κατοικίδιων ζώων. Κοκκώδη προϊόντα συνήθως 4/30, 16/30,

20/40 mesh χρησιμοποιούνται για την απορρόφηση των υγρών αποβλήτων των ζώων, συνήθως αιλουροειδών (γάτες), ενώ έχει την ικανότητα να περιορίζει και τις οσμές (Murray 2007).

✓ Γεωργία – Κτηνοτροφία

Η μεγάλη απορροφητική του ικανότητα τον καθιστά σε κοκκώδη μορφή ικανό φορέα αγροτικών λιπασμάτων, εντομοκτόνων, παρασιτοκτόνων και ζιζανιοκτόνων. Πολλά από τα παραπάνω χημικά προϊόντα μπορεί να είναι υγρά και δύσκολα στη χρήση τους. Η απορρόφηση τους από τους κόκκους του παλυγορσκήτη τα καθιστά εύχρηστα, ενώ η αργή απελευθέρωση που παρέχουν οι κόκκοι τα διατηρούν χημικά ενεργά κατά τη βλάστηση και την ανάπτυξη των φυτών. Σε πολλές περιπτώσεις οι κόκκοι του παλυγορσκήτη αναμειγνύονται με τους σπόρους κατά τη φύτευση (Murray 2007). Ο παλυγορσκήτης χρησιμοποιείται ως συνδετικό για την πελετοποίηση των ζωοτροφών, όπως και ο μπεντονίτης. Επιπλέον, έχει την ικανότητα να απορροφά και να απομακρύνει από το πεπτικό σύστημα ζώων και πτηνών αλφατοξίνη, διοξίνες και άλλους οργανικούς ρύπους (Murray 2007). Η χρήση του παλυγορσκήτη στην κτηνοτροφία πρέπει να γίνεται σύμφωνα με την κείμενη νομοθεσία (ΕΚ1017 2017).

✓ Βιομηχανία χρωμάτων

Στη βιομηχανία χρωμάτων ο παλυγορσκήτης αντικαθιστά τα πολύ υψηλού κόστους οργανικά πυκνωτικά μέσα. Επίσης, τα επιμήκη σωματίδια αντιστέκονται στην κροκίδωση και διατηρούν την χρωστική ουσία σε αιώρηση, ενώ δρουν και ως σταθεροποιητές αιωρημάτων (Murray 2007).

✓ Απορροφητικά υλικά για βιομηχανικά δάπεδα

Λόγω της μεγάλης απορροφητικής ικανότητας σε νερό και λάδι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον καθαρισμό βιομηχανικών δαπέδων. Κοκκώδη προϊόντα η σε μορφή σκόνης μπορούν να απορροφήσουν μέχρι και 100% το βάρος τους σε νερό ή μέχρι 80% το βάρος τους σε λάδι και μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν (Murray 2007).

✓ Λευκαντική – Αποχρωστική γη (Bleaching Earth)

Μία από τις πιο παλιές χρήσεις του παλυγορσκήτη είναι ο καθαρισμός των υγρών από ακαθαρσίες. Η διαδικασία καθαρισμού περιλαμβάνει ανάμειξη του υγρού με παλυγορσκήτη σε ποσοστό >0,5%, κατεργασία σε θερμοκρασία 300 °C και ακολούθως φιλτράρισμα. Ο παλυγορσκήτης που χρησιμοποιείται ως αποχρωστική γη έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια και υψηλή μηχανική και θερμική σταθερότητα. Για να γίνει κατάλληλος για την παραπάνω χρήση πρέπει

πρώτα να υποβληθεί σε διαδικασία εξώθησης, στη συνέχεια σε θερμική κατεργασία στους 300 έως 800 °C και κατόπιν να λειοτριβηθεί σε κατάλληλη κοκκομετρία. Ο παλυγορσκίτης χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό ή καλύτερα για τον εξευγενισμό διαφόρων υγρών όπως βρώσιμα έλαια, νερό, βιομηχανικά απόβλητα, διάφορα λίπη και διάφορα απόβλητα (Haden & Schwint 1967).

✓ Ως φίλτρα

Εξαιτίας της επιμήκης μορφολογίας των κρυστάλλων και της διάταξής τους στο χώρο ως ένα πλέγμα ο παλυγορσκίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη διήθηση ελαίων, αλλά και άλλων υγρών. Εξαιτίας της απορροφητικότητας του χρησιμοποιείται για την ξήρανση κάποιων ελαίων. Επίσης χρησιμοποιείται στη διύλιση για την απομάκρυνση υψηλού μοριακού βάρους ενώσεις οι οποίες συγκρατούνται από τους μεγάλους πόρους. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η αφαίρεση ρητινών από τα πετροχημικά.

✓ Εφαρμογές κατάλυσης

Χρησιμοποιείται ευρέως ως καταλύτης, ιδιαίτερα στην πετροχημική βιομηχανία.

✓ Ως ρευστά διάτρησης στις γεωτρήσεις πετρελαίου

Ο παλυγορσκίτης χρησιμοποιείται στις γεωτρήσεις πετρελαίου ως θιξοτροπικό μέσο και παράγοντας αύξησης του ιξώδους στα ρευστά διάτρησης σε περιβάλλον υψηλής αλατότητας. Οι θιξοτροπικές ιδιότητες παραμένουν ανεπηρέαστες από την επίδραση ηλεκτρολυτών. Σημειώνεται ότι ο μπεντονίτης, ο εκτορίτης, και άλλα αργιλικά υλικά δεν έχουν την ικανότητα να διατηρήσουν το ιξώδες σε διαλύματα ηλεκτρολυτών. Για πρώτη φορά πωλήθηκε παλυγορσκίτης για χρήση σε ρευστά διάτρησης γεωτρήσεων το 1941 (Heivilin & Murray 1994).

✓ Μοριακά φίλτρα

Λόγω της συνδετικής ικανότητας βρίσκει εφαρμογή στην κατασκευή μοριακών φίλτρων.

✓ Λοιπές χρήσεις

Λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων του, ο παλυγορσκίτης έχει ευρεία χρήση. Μερικές ακόμα εμπορικές εφαρμογές αναφέρονται συνοπτικά παρακάτω:

- Στην ανακύκλωση του χαρτιού για την απορρόφηση των λιπών και των ελαίων.
- Στην ασφαλτο ως γαλακτοποιητής (δρα ως παράγοντας σταθεροποίησης παρέχοντας ένα ικανοποιητικό κολλοειδές).

- Στα κεραμικά όπου το σχήμα των κρυστάλλων προσφέρει υψηλή μηχανική αντοχή.
- Στη μεταλλουργία όταν σε υψηλές θερμοκρασίες απαιτούνται ανθεκτικοί άργιλοι για ειδική χύτευση μετάλλων.
- Στα απορρυπαντικά αντικαθιστώντας τα φωσφορικά άλατα που προκαλούν ευτροφισμό.
- Στη φαρμακευτική για τη διατήρηση των αιωρημάτων διαφόρων μιγμάτων, χωρίς να διαχωρίζονται και να καθιζάνουν. Ο παλυγορσκίτης έχει επίσης την ικανότητα να απορροφά τοξίνες, βακτήρια και ιούς από το έντερο (Martindale 1982). Τέλος, η μεγάλη ειδική του επιφάνεια συμβάλει ώστε οι φαρμακευτικές ουσίες να απελευθερώνονται με ένα κατάλληλο ρυθμό (Forteza et al. 1988).

Κατά τον Harben (2002) οι προδιαγραφές για την εμπορική χρήση του παλυγορσκίτη περιλαμβάνουν τη συμμετοχή του παλυγορσκίτη σε ποσοστό 80-90% κ.β., τη συμμετοχή του χαλαζία, δολομίτη και καολίνη μέχρι 10% κ.β. Επίσης περιλαμβάνουν και φυσικές ιδιότητες όπως η περιεχόμενη υγρασία (3.0-8.0%), η φαινόμενη πυκνότητα ($0.44-0.65\text{g/cm}^3$), η απορρόφηση σε νερό (70-110% κ.β) η απορρόφηση σε λάδι (70-110% κ.β) και το pH (7.5-9.5).

1.6.3 Κοιτάσματα παλυγορσκίτη

Ο σχηματισμός του παλυγορσκίτη είναι δυνατόν να συμβεί σε ποικίλα γεωλογικά περιβάλλοντα, συνήθως υψηλής αλατότητας και αρκετά συχνά συνοδεύεται με σμεκτίτη. Τα κυριότερα κοιτάσματα παλυγορσκίτη παρουσιάζονται παρακάτω:

ΗΠΑ

Ιζηματογενείς αποθέσεις παλυγορσκίτη απαντώνται στη North Florida και South Georgia των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής. Η ηλικία τους τοποθετείται στα μέσα του Μειόκαινου. Το αποθετικό περιβάλλον ήταν εκβολές ποταμών ή λιμνοθαλάσσιο το οποίο ποικίλει από αλμυρό έως χαμηλής ενέργειας γλυκού νερού. Το κύριο ορυκτό είναι ο παλυγορσκίτης που συνοδεύεται από σμεκτίτη, ιλλίτη, χαλαζία, δολομίτη, απατίτη, οξείδια του σιδήρου και κασσιτερίτη (Krekeler 2004). Το πάχος των αποθέσεων των παλυγορσκιτικών αργίλων είναι 2-3 m.

Κίνα

Παλυγορσκίτης εξορύσσεται στα σύνορα των επαρχιών Anhui και Jiangsu. Οι αποθέσεις τοποθετούνται στα μέσα του Μειόκαινου και είναι προϊόντα εξαλλοίωσης βασαλτικής

τέφρας. Το πάχος των αποθέσεων κυμαίνονται από 3 έως 6m και τα αποθέματα εκτιμώνται πάνω από 200.000.000 tn. Το επικρατέστερο ορυκτό είναι ο παλυγορσκίτης με μικρές ποσότητες σμεκτίτη, χαλαζία και δολομίτη (Zhou & Murray 2003).

Σενεγάλη

Παλυγορσκίτης εξορύσσεται κοντά στην πόλη Theis, 100 km ανατολικά του Ντακάρ. Καλύπτει ένα φωσφορικό κοίτασμα του αργιλίου το οποίο επίσης εξορύσσεται. Η ηλικία του παλυγορσκίτη τοποθετείται στις αρχές του Ηώκαινου και το πάχος κυμαίνεται από 2 έως 6m (Wirth 1968). Το κυρίαρχο ορυκτό του κοιτάσματος είναι ο παλυγορσκίτης ο οποίος συναντάται με μικρές ποσότητες χαλαζία, δολομίτη, κερατόλιθου και σепιόλιθου. Ο παλυγορσκίτης εξορύσσεται και μεταφέρεται στο Ντακάρ όπου φορτώνεται σε φορτηγά πλοία και αποστέλλεται κυρίως στην Ευρώπη (Murray 2007).

Ισπανία

Παλυγορσκίτης εξορύσσεται στην Ισπανία με την παραγωγή να ανέρχεται στις 25.400 tn κατά το έτος 2015 (USGS 2016). Οι κύριες χρήσεις είναι απορροφητικά, φορείς γεωργικών λιπασμάτων και ρευστά διάτρησης (Griffiths 1991).

Ινδία

Στην Ινδία εξορύσσεται στην επαρχία Bhaummagar στην πολιτεία Gujrat. Η ετήσια παραγωγή εκτιμάται σε 5.600 tn κατά το έτος 2015 (USGS 2016). Χρησιμοποιείται σε γεωτρητικά ρευστά, ως άμμοι υγιεινής κατοικίδιων ή ως βιομηχανικά απορροφητικά υλικά. (Heivilin & Murray 1994).

Νότιος Αφρική

Στη Νότιο Αφρική εξορύσσεται παλυγορσκίτης με την παραγωγή να ανέρχεται στους 17.625 tn κατά το έτος 2015 (USGS 2016). Χρησιμοποιείται κυρίως στην τοπική αγορά για την πελετοποίηση του σιδηροχρωμίου.

Αυστραλία

Περίπου 16.000 tn παλυγορσκίτη (USGS 2016) παράγονται από μία επιφανειακή απόθεση στη λίμνη Narromyne, περίπου 160 km BA από το λιμάνι Geraldton στη δυτική Αυστραλία. Χρησιμοποιείται ως απορροφητικό υλικό στη βιομηχανία, ως άμμος υγιεινής κατοικίδιων και ως φορέας γεωργικών προϊόντων (Heivilin & Murray 1994).

Ουκρανία

Μεγάλες αποθέσεις παλυγορσκήτη με ηλικία Κάτω Μειόκαινο έχουν περιγραφεί στην Ουκρανία (Oncharenko et al. 1967). Στην περιοχή Cherbassey, κοντά στο Κίεβο, εξορύσσονταν ετήσια 10.000 tn παλυγορσκήτη για χρήση σε ρευστά διάτρησης. Τα αποθέματα εκτιμάται ότι ανέρχονται σε 10.000.000 tn (Heivilin & Murray 1994).

Ελλάδα

Στην Ελλάδα πρόσφατα ανακαλύφθηκαν ιζηματογενή κοιτάσματα παλυγορσκήτη. Η ηλικία τους προσδιορίζεται στο Ανώτερο Πλειόκαινο-Κατώτερο Πλειστόκαινο και ο σχηματισμός τους οφείλεται σε διεργασίες διαγένεσης του κλαστικού υλικού που προήλθε από την εξαλλοίωση των υπερβασικών πετρωμάτων του οφιολιθικού συμπλέγματος του Βουρίνου και των μολασσικών ιζημάτων της μεσοελληνικής αύλακας και τη μετατροπή του σμεκτίτη σε παλυγορσκήτη (Kastritis et al. 2003). Τα βέβαια αποθέματα των κοιτασμάτων (Mg-Fe-σμεκτίτη και παλυγορσκήτη) ανέρχονται σε 20.000.000 tn, ενώ τα πιθανά σε 30.000.000 tn. Πωλούνται ως βιομηχανικά απορροφητικά υλικά, άμμοι υγιεινής κατοικίδιων, λευκαντική γη, μοριακά φίλτρα, συμπληρώματα ζωοτροφών, φορείς γεωργικών λιπασμάτων και εδαφοβελτιωτικά στη γεωργία. Η παραγωγή κατά το έτος 2015 ανήλθε σε 107.740 tn (USGS 2016).

Άλλες χώρες

Εμφανίσεις παλυγορσκήτη χωρίς παραγωγή έχουν αναφερθεί στην Τουρκία (Galan & Singer 2011), στην Τυνησία (Jamoussi et al. 2003), στο Μεξικό, στο Ιράν και στο Πακιστάν.

1.6.4 Παραγωγή παλυγορσκήτη

Οι Η.Π.Α κατέχουν κυρίαρχη θέση στην εξόρυξη παλυγορσκήτη. Σύμφωνα με στοιχεία του 2000, σε παγκόσμια παραγωγή 3.685.000 tn Οι ΗΠΑ κατέχουν το 79%, δηλαδή πάνω από 2.900.000 tn (Harben 2002). Ο παλυγορσκήτης εξάγεται κυρίως στον Καναδά, την Ολλανδία, το Ηνωμένο Βασίλειο, τη Γερμανία, την Ιταλία και την Ιαπωνία. Το υπόλοιπο 21% της παγκόσμιας παραγωγής του παλυγορσκήτη παράγεται σε άλλες χώρες, όπως Σενεγάλη, Ισπανία, Αυστραλία, Ινδία, Νότιος Αφρική και Ελλάδα (Πίν. 1.2). Στοιχεία για την παραγωγή της Κίνας δεν ήταν διαθέσιμα.

Πολλές φορές τα στοιχεία για την παραγωγή του παλυγορσκήτη δεν είναι ακριβή γιατί αναφέρεται μαζί με την παραγωγή των fuller's earth. Σύμφωνα με το British Geological Survey (BSGS 2020) η παγκόσμια παραγωγή σε fuller's earth για τα έτη 2014 έως 2018 κυμαίνεται

από 3.400.000 έως 3.800.000 tn. Αν υπολογιστεί και η παραγωγή της Κίνας η ετήσια παραγωγή ξεπερνάει τα 4.000.000 tn. Η παραγωγή παλυγορσκήτη-σεπιόλιθου αναμένεται να αυξηθεί στο μέλλον σε ένα ποσοστό 2-5% (Murray & Zhou 2006).

Πίνακας 1.2. Παγκόσμια παραγωγή παλυγορσκήτη (tn) για τα έτη 2012-2015 (USGS 2016).

Χώρα	2012	2013	2014	2015
Αυστραλία	10.000	10.543	10.176	16.200
Ελλάδα	19.800	32.400	45.000	107.740
Ινδία	5.600	5.600	5.600	5.600
Σενεγάλη	180.000	234.600	191.000	188.000
Νότιος Αφρική	15.019	21.233	17.668	17.627
Ισπανία	23.537	25.439	25.400	25.400
Σύνολο	253.956	329.815	294.844	360.567

Fuller's Earth

Είναι ένας γενικός όρος για τη βιομηχανική πολυχρησιμότητα των σμεκτιτών, του παλυγορσκήτη, του σεπιόλιθου και του καολινίτη. Χαρακτηρίζει υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια, απορροφητική και συνδετική ικανότητα και ικανότητα αποχρωματισμού (Patterson & Murray 1983). Προέρχεται από τη λατινική λέξη *fullo* που σημαίνει πλύσιμο, λεύκανση. Η πρώτη αναφορά για χρήση αυτών των υλικών είναι η χρήση λάσπης από τον ποταμό Νείλο (Merkl 1989). Κύρια χρήση του κατά το μεσαίωνα ήταν ο καθαρισμός και το φινίρισμα του μαλλιού και των ρούχων με απομάκρυνση της λανολίνης και των ακαθαρσιών λόγω της μεγάλης απορροφητικής τους ικανότητας. Αργότερα, χρήσεις όπως ο αποχρωματισμός και η βελτίωση των βρώσιμων ελαίων βρήκαν εφαρμογή (Elzea & Murray 1994).

Στη σύγχρονη βιομηχανική παραγωγή η χρήση της αμερικανικής fuller's earth δεν αποδείχθηκε πετυχημένη για τον καθαρισμό των φυτικών και ζωικών ελαίων διότι άφηνε μια δυσάρεστη γεύση. Όμως αποδείχθηκε ανώτερη για τον καθαρισμό βιομηχανικών ελαίων βρίσκοντας μεγάλη εφαρμογή (Merkl 1989).

1.7 Σκοπός της εργασίας

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση και η συγκριτική αξιολόγηση των ρεολογικών ιδιοτήτων του παλυγορσκήτη και του Mg-Fe-σμεκτίτη των Γρεβενών με χρήση διαφόρων τύπων πολυμερών σε υδατικά περιβάλλοντα με χρήση απιονισμένου νερού και διαλύματος NaCl.

Η μελέτη της μεταβολής των ρεολογικών ιδιοτήτων σε διαφορετικά υδάτινα

περιβάλλοντα, καθώς και η διερεύνηση της θιξοτροπίας και της ικανότητας των υλικών να μεταβάλλουν το ιξώδες των ρευστών, μπορεί να συμβάλει στη συμμετοχή των παραπάνω υλικών σε βιομηχανικές εφαρμογές. Η διερεύνηση των ρεολογικών μοντέλων στα οποία μπορούν να προσαρμοστούν τα ρευστά που παράγονται με τη συμμετοχή μικρών ποσοτήτων παλυγορσκήτη και Mg-Fe-σμεκτίτη αποτελεί ευρύ αντικείμενο έρευνας με πληθώρα εμπορικών εφαρμογών, όπως για παράδειγμα είναι η συμμετοχή στα ρευστά διάτρησης στις γεωτρήσεις πετρελαίου και στη βιομηχανία χρωμάτων.

Επίσης, αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι και η μελέτη των διηθητικών χαρακτηριστικών των παραπάνω υλικών. Η συμπεριφορά στην ικανότητα διήθησης των ρευστών είναι ένα αντικείμενο έρευνας με μεγάλη σημασία καθώς πληθώρα βιομηχανικών εφαρμογών στηρίζεται σε αυτές τις ιδιότητες. Η απώλεια υγρών, αλλά και η ταχύτητα διήθησης είναι παράμετροι που χαρακτηρίζουν τα αργιλικά ορυκτά. Η απώλεια υγρών στις γεωτρήσεις πετρελαίου καθορίζει τη χρήση ή όχι ενός υλικού ως ρευστό διάτρησης. Η ταχύτητα διήθησης μιας λευκαντικής γης, εκτός από τα ποιοτικά χαρακτηριστικά που προσδίδει, επηρεάζει και την παραγωγή του αντίστοιχου προϊόντος.

Αντικειμενικός στόχος της παρούσας εργασίας μέσα από τη μελέτη των ρεολογικών χαρακτηριστικών των εξεταζόμενων αργίλων να διερευνηθεί και να αξιολογηθεί η εφαρμογή του συγκεκριμένου παλυγορσκήτη και Mg-Fe-σμεκτίτη ως ρευστά διάτρησης στις γεωτρήσεις πετρελαίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

2.1 Γεωλογία της ευρύτερης περιοχής

Η περιοχή μελέτης τοποθετείται στην Πλειο - Πλειστοκαινική λεκάνη της ευρύτερης περιοχής των Βεντζίων (Περιοχή Γρεβενών – Κοζάνης) και περιλαμβάνει τέσσερις οικονομικά εκμεταλλεύσιμες αποθέσεις αργιλικών ορυκτών, του παλυγορσκήτη και Mg-Fe-σμεκτίτη, οι οποίες τοποθετούνται σε μία διάταξη Α-Δ. Η περιοχή διερεύνησης οριοθετείται από το χωριό Κνίδη στα ΒΒΑ μέχρι το φράγμα του Ιλαρίωνος, νότια της πόλης της Αιανής. Γεωτεκτονικά η περιοχή μελέτης ανήκει στην Πελαγονική ζώνη που αντιπροσωπεύει τμήμα της Κιμερικής ηπείρου με τα παλιά κρυσταλοσχιστώδη πετρώματα.

Οι κύριοι γεωλογικοί σχηματισμοί που απαντώνται στην ευρύτερη περιοχή παρουσιάζονται παρακάτω:

- **Κρυσταλοσχιστώδες υπόβαθρο.** Αποτελείται από γνεύσιους - γνευσιοσχιστόλιθους και σχιστόλιθους παλαιοζωικής ηλικίας οι οποίοι διασχίζονται συχνά από χαλαζιακές φλέβες και το πάχος τους ξεπερνά τα 1.000 m. Οι σχηματισμοί αυτοί απαντώνται μόνο στο ανατολικό όριο της περιοχής μελέτης.
- **Ασβεστόλιθοι κρυσταλλικοί** λευκότεφροι έως λευκοί μέσο – παχυ-στρωματώδεις που μεταβαίνουν στην οροφή σε λεπτοστρωματώδεις με ηλικία Μέσο Τριαδικό – Κατώτερο Ιουρασικό με πάχος μεγαλύτερο από 500 m. Συναντώνται στα βόρεια του χωριού Χρώμιο έως την πόλη της Αιανής.
- **Τεκτονικό - ιζηματογενές mélange** με σχιστόλιθους και φυλλίτες με μετάπτωση σε ασβεστομαργαϊκούς σχιστόλιθους. Χαρακτηρίζονται από την πρασινοσχιστολιθική φάση μεταμόρφωσης με ηλικία κάτω μέσο Ιουρασικό και πάχος έως 50 m.
- **Οφιολιθικό σύμπλεγμα του Βουρίνου.** Υπερβασικά και συχνά σχιστοποιημένα ως φυλλώδη πετρώματα στη βάση με σερπεντινίτες και στη συνέχεια η μανδυακή σειρά με εναλλαγές χαρτζβουργιτών – δουνιτών και δουνιτών πλούσιων σε χρωμίτες, επίσης και εμφάνιση νοριτικού γάββρου και διορίτη Μέσης Ιουρασικής ηλικίας. Το οφιολιθικό σύμπλεγμα του Βούρινου αντιπροσωπεύει τον παλιό κατεστραμμένο ωκεάνιο φλοιό

του ωκεανού της Τηθύος και έχει πάχος έως 700 m. Επίσης, εμφανίζεται λάβα βασαλτικής - ανδεσιτικής σύστασης, καθώς και κερατόλιθος στην περιοχή Λαγκαδάκια.

- **Το πελαγονικό κάλυμμα** με νηριτικούς ασβεστόλιθους του Άνω Ιουρασικού - Κάτω κρητιδικού που επικάθονται επικλυσιογενώς στους οφιολίθους, καθώς και λεπτοπλακώδεις ασβεστομαργαϊκούς ασβεστόλιθους με μικρή εμφάνιση στην περιοχή.
- **Φλύσξης** με περιορισμένη εμφάνιση μεταψαμμιτών, μεταπηλιτών και ασβεστομαργαϊκών ασβεστόλιθων που μεταπίπτουν σε πλακώδεις ασβεστόλιθους με μάργες πάχους έως 200 m και ηλικία Άνω Κρητιδική (Άνω Μαιστρίχτιο). Η εμφάνιση του φλύσχη στην ευρύτερη περιοχή είναι περιορισμένη, ενώ στην περιοχή μελέτης δεν είναι ορατή.
- **Μολασσικά ιζήματα της σειράς Τσοτυλίου** που αποτελούνται από εναλλαγές κροκαλοπαγών, ψαμμιτών και κυανότεφων λευκότεφων μαργών. Τα οφιολιθικά κροκαλοπαγή αποτελούν τη βάση της σειράς και εξελίσσονται σε εναλλαγές ψαμμιτών, μαργών και ψαμμιτομαργών στα ανώτερα μέλη. Κατά θέσεις τα μολασσικά ιζήματα της σειράς Τσοτυλίου συνεχίζονται μέχρι τα ανώτερα μέλη με κροκαλοπαγή. Η σύσταση των κροκαλοπαγών ποικίλει ανάλογα με την περιοχή τροφοδοσίας. Σιδερονικελιούχες εμφανίσεις παρατηρήθηκαν στα κατώτερα μέλη της σειράς που επικάθονται ασύμφωνα στο οφιολιθικό σύμπλεγμα του Βούρινου. Το μέγιστο πάχος της σειράς ανέρχεται σε 200 m. Τα μολασσικά ιζήματα της σειράς Τσοτυλίου ανήκουν στα ιζήματα της Μεσοελληνικής αύλακας, είναι μεταλπικού τύπου που αποτέθηκαν κατά τη διάρκεια του Ολιγόκαινου – Μειόκαινου με προσφορά του υλικού ιζηματογένεσης από τις αναδυόμενες οροσειρές Πίνδου και Πελαγονικής. Η εναλλαγή στην αύλακα χερσαίων, χερσοποτάμιων, λιμναίων και θαλάσσιων ιζημάτων οφείλεται στη διαρκή καταβύθιση της αύλακας που η ιζηματογένεση πλήρωνε με θαλάσσια ιζήματα το χώρο που στη συνέχεια λειτουργούσε ως κλειστή λιμνοθάλασσα ή λίμνη, ακόμα και με ποταμοχειμάρια απόθεση. Ο εναλλασσόμενος σχηματισμός αυτών των ιζημάτων ακολούθησε την κύρια παροξυσμική φάση των αλπικών πτυχώσεων και αποτελεί την τεκτοφάση της μολάσσας (Μουντράκης 1991).
- **Τα Πλειοκαινικά ιζήματα της λεκάνης της Κοζάνης** που αποτελούνται από ελαφρώς συνεκτικά κροκαλοπαγή στη βάση των σχηματισμών που εξελίσσονται προς τα πάνω σε άμμους και μάργες. Οι μάργες επικρατούν στα ανώτερα μέλη του σχηματισμού, αλλά και εναλλάσσονται με συνεκτικές άμμους.
- **Τα ιζήματα Άνω Πλειόκαινου-Κάτω Πλειστόκαινου** μέσα στα οποία σχηματίστηκαν οι οικονομικά εκμεταλλεύσιμες αποθέσεις του παλυγορσκήτη και του Mg-Fe-σμεκτίτη. Βρίσκονται σε ασυμφωνία με τα μολασσικά ιζήματα και έχουν οριζόντια

στρώση. Πρόκειται για ποτάμιες και λιμναίες αποθέσεις με χαλαρά κροκαλοπαγή, κυανές υποπράσινες αργίλους, άμμους και χαλαρούς ψαμμίτες, με κροκαλοπαγή και κιτρινέρυθρες αργίλους στα ανώτερα τμήματα αυτών. Το πάχος αυτής της σειράς προσεγγίζει τα 200 m.

- **Πλευρικά κορήματα και κώνοι κορημάτων** με ανθρακικές και σχιστολιθικές κροκάλες και λατύπες συγκολλημένες με ερυθρόχρωμο ανθρακικό υλικό με πάχος 30 m.

2.2 Τεκτονική της ευρύτερης περιοχής

Η ευρύτερη περιοχή του Βούρινου χαρακτηρίζεται από έντονη ρηξιγενή τεκτονική η οποία αποτυπώνεται κυρίως στο υπόβαθρο και επηρεάζει τα κρυσταλλικά πετρώματα της Πελαγονικής, το οφιολιθικό σύμπλεγμα του Βούρινου, τα μολασσικά ιζήματα της σειράς Τσοτυλίου, καθώς και τα Πλειο - Πλειστοκαινικά ιζήματα της λεκάνης της περιοχής των Βεντζίων. Πρόκειται για εφελκυστικού τύπου διαρρήξεις οι οποίες λειτουργούν στο χώρο από τις αρχικές αποθέσεις της μεσοελληνικής αύλακας μέχρι σήμερα.

Τρία κύρια συστήματα διαρρήξεων εντοπίζονται στην περιοχή, το πρώτο με ΒΑ-ΝΔ προσανατολισμό, το δεύτερο με ΒΔ-ΝΑ, καθώς επίσης εντοπίζονται και ζώνες ρηγμάτωσης Α-Δ. Επίσης, ενδιαφέρον παρουσιάζουν και οι ανάστροφες δομές που δημιουργούνται από ρήγματα βαρύτητας τόσο στα μολασσικά ιζήματα, όσο και στα κρυσταλλικά πετρώματα της πελαγονικής.

2.3 Γεωλογία της περιοχής μελέτης

Η περιοχή της παρούσας μελέτης τοποθετείται επί των Πλειο-Πλειστοκαινικών ιζημάτων της ευρύτερης περιοχής των Βεντζίων (Λεκάνη Βεντζίων).

2.3.1 Υπόβαθρο

Το υπόβαθρο της ιζηματογενούς Πλειο-Πλειστοκαινικής λεκάνης αποτελείται κατά κύριο λόγο από υπερβασικά πετρώματα του οφιολιθικού συμπλέγματος του Βούρινου, καθώς και από μολασσικούς σχηματισμούς της σειράς Τσοτυλίου. Στο ανατολικό όριο της λεκάνης το υπόβαθρο δομείται από τα κρυσταλλικά πετρώματα της Πελαγονικής. Επίσης, τα υπερβασικά πετρώματα αποτελούν το υπόβαθρο των μολασσικών ιζημάτων και βρίσκονται σε ασυμφωνία με αυτά.

2.3.2 Η Πλειο - Πλειστοκαινική λεκάνη

Στη λεκάνη αποδίδεται Πλειο-Πλειστοκαινική ηλικία από τη δράση των ρηγμάτων, αλλά και από τις απολιθωματοφόρες θέσεις των προβοσκιδωτών. Η απολιθωματοφόρος θέση θηλαστικών στο Δαφνερό μέσα σε κλαστικές ποτάμιες αποθέσεις που αποτελείται από κροκαλοπαγή, άμμους, ενστρώσεις ψαμμιτών και φακούς αργίλων, προσδίδει ηλικία Πλείο-Πλειστοκαινική (~2 Ma) και ειδικότερα Βιλαφράγγια (Kostopoulos & Koufos 2000).

Οι σχηματισμοί της λεκάνης επικάθονται με γωνιώδη ασυμφωνία στο υπόβαθρο. Το μέσο πάχος των κλαστικών ποταμολιμναίων ιζημάτων ανέρχεται σε 200 m. Ένα κροκαλοπαγές βάσης έχει αποτεθεί στον πυθμένα της λεκάνης και αποτελεί το κατώτερο μέλος της σειράς. Συνήθως είναι μονόμικτο αποτελούμενο από οφιόλιθους του συμπλέγματος του Βούρινου, χωρίς να αποκλείεται κατά τόπους η ύπαρξη και άλλων τύπων πετρωμάτων, καθώς υπάρχουν διαφορετικές πηγές τροφοδοσίας (Εικ. 2.1). Τα κροκαλοπαγή είναι μέτρια συνεκτικά και κατά τόπους έχουμε εμφανίσεις ψαμμιτικών οριζόντων.



Εικόνα 2.1. Κροκαλοπαγές βάσης.

Τα ενδιάμεσα μέλη της σειράς αποτελούνται από εναλλαγές κροκαλοπαγών με ερυθροκάστανες αργιλικές ενστρώσεις που φανερώνουν εναλλαγές στα περιβάλλοντα απόθεσης. Στις αργιλικές ενστρώσεις συχνά παρεμβάλλονται ψηφιδοπαγή υπερβασικής σύστασης, ενώ οι άργιλοι είναι αμμούχοι. Τα ανώτερα μέλη της λεκάνης είναι τα πιο λεπτομερή μέσα στα οποία αναπτύσσονται τα κοιτάσματα παλυγορσκήτη και Mg-Fe-σμεκτίτη. Είναι αργιλικές ενστρώσεις που κατά τόπους εναλλάσσονται με ψηφιδοπαγή ή κροκαλοπαγή με υπερβασικής σύστασης ψηφίδες ή κροκάλες (Εικ. 2.2).



Εικόνα 2.2. Εναλλαγές κροκαλοπαγών με αργίλους (ενδιάμεσα μέλη).

Η στρωματογραφία της λεκάνης δείχνει παράλληλες στρώσεις με εναλλαγές στην τροφοδοσία του προσφερόμενου υλικού χωρίς έντονες τεκτονικές κινήσεις και μετακινήσεις στρωμάτων με μεγάλα άλματα. Παρόλα αυτά όμως μικροδομές που υποδηλώνουν την κίνηση στη λεκάνη είναι ανιχνεύσιμες.

Οι αργιλικές αυτές αποθέσεις καλύπτονται κατά τόπους από χαλαρά υπερβασικής σύστασης κροκαλοπαγή ή ψηφιδοπαγή ή με ασβεστολιθικά πλευρικά κορήματα. Η στρωματογραφία των ανώτερων αργίλων θα παρουσιαστεί αναλυτικά στα επόμενα υποκεφάλαια.

2.3.3 Τα κοιτάσματα παλυγορσκήτη και Mg-Fe-σμεκτίτη

Τα κοιτάσματα ανακαλύφθηκαν το 1998 από το γεωλόγο Ι. Καστρίτη. Εκμετάλλευση διενεργείται σε τέσσερα λατομεία. Οι θέσεις των λατομικών χώρων είναι:

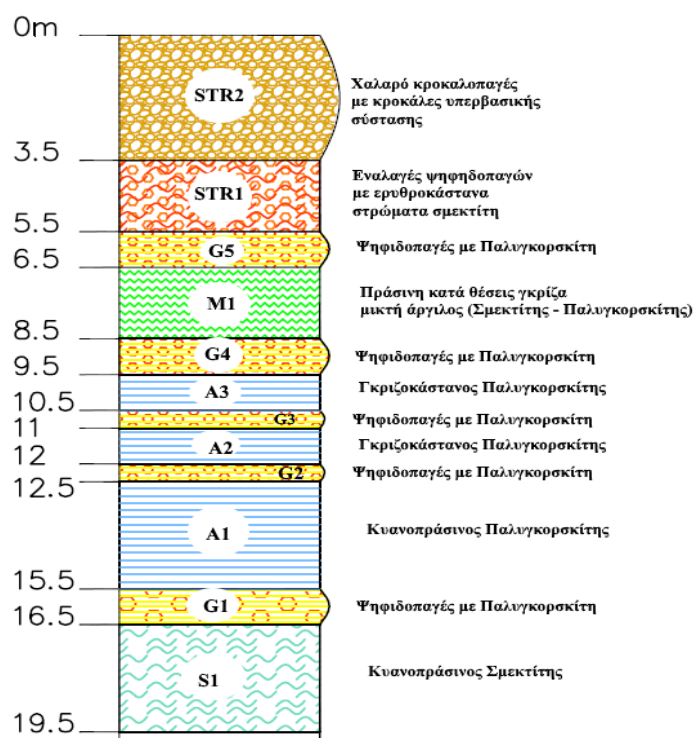
- Α) **Πευκάκι και Ράχη Σαμαρά** (Βόρειο Ανατολικά του χωριού Κνίδη).
- Β) **Κούτσουρα – Τσούκες** (Βόρειο Ανατολικά του χωριού Πυλωροί).
- Γ) **Χαραμή** (Νότιο Δυτικά του χωριού Χρώμιο).
- Δ) **Βελανίδα** (Νότιο Δυτικά της πόλης της Αιανής).

Κάθε κοιτάσμα θεωρείται ότι σχηματίστηκε κάτω από διαφορετικές συνθήκες και αντιπροσωπεύει μοναδικά τα σχηματιζόμενα ορυκτά. Αποτέλεσμα της διαφοροποίησης στο σχηματισμό είναι και η διαφοροποίηση στις ιδιότητες. Στην παρούσα εργασία θα μελετηθούν οι διαφοροποιήσεις στις ρεολογικές ιδιότητες των παραπάνω υλικών.

Σε κάθε θέση αναπτύσσονται συγκεντρώσεις τόσο του Mg-Fe-σμεκτίτη, όσο και του παλυγορσκήτη. Κατά θέσεις παρατηρείται ανάπτυξη μικτών φάσεων παλυγορσκήτη-σμεκτίτη. Η στρωματογραφία του κάθε κοιτάσματος καθώς και σχηματικές τομές των ανοικτών εκσκαφών παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία.

■ Θέση Πευκάκι και Ράχη Σαμαρά

Η στρωματογραφική ακολουθία στη συγκεκριμένη θέση περιλαμβάνει κυρίως στρώματα παλυγορσκήτη να εναλλάσσονται με ψηφιδοπαγή υπερβασικής σύστασης με συγκολλητική ύλη παλυγορσκήτη τα οποία μεταπίπτουν σε κροκαλοπαγή προς το Βορά. Χαρακτηριστικό γνώρισμα του κοιτάσματος στη συγκεκριμένη θέση είναι οι ποικιλοχρωμία των σχηματισμών και η παρουσία υπερβασικής σύστασης κροκαλοπαγών και ψηφιδοπαγών. Το κοίτασμα αναπτύσσεται κοντά στην επιφάνεια. Τα υπερκείμενα του κοιτάσματος έχουν πάχος έως 6,5 m, ενώ το μέσο πάχος του κοιτάσματος κυμαίνεται μεταξύ 10-12 m.

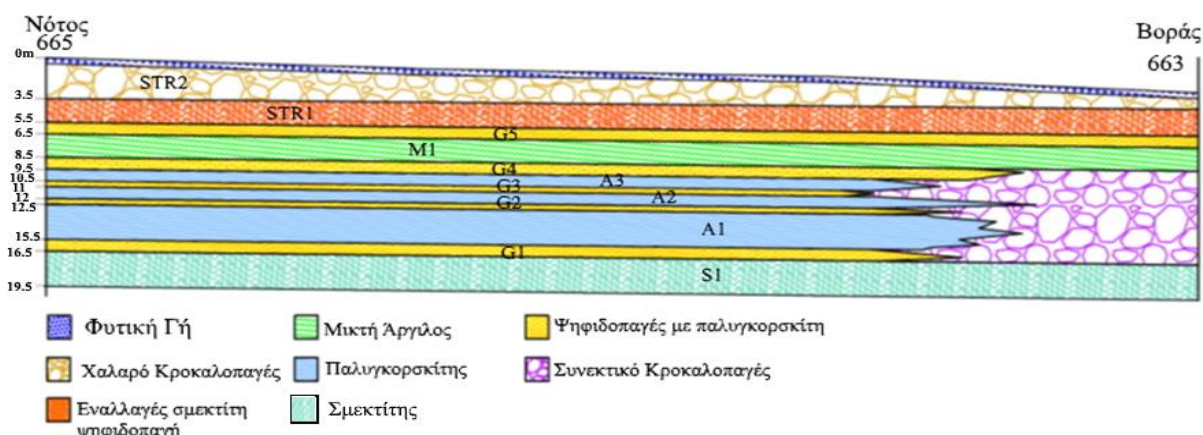


Σχήμα 2.1. Στρωματογραφική στήλη του κοιτάσματος στη θέση Πευκάκι και Ράχη Σαμαρά.

Αναλυτικά η στρωματογραφική ακολουθία στη θέση Πευκάκι και Ράχη Σαμαρά (Σχ. 2.1) περιλαμβάνει ένα στρώμα κυανοπράσινου χρώματος σμεκτίτη στη βάση, το οποίο σταδιακά μεταβαίνει σε κυανοπράσινο παλυγορσκήτη με την παρεμβολή ενός ασύνδετου κροκαλοπαγούς με υπερβασικής σύστασης κροκάλες και συνδετική ύλη παλυγορσκήτη. Στη συνέχεια ένα αρκετά μεγάλου πάχους στρώμα παλυγορσκήτη διακόπτεται από μικρού πάχους ενστρώσεις ψηφιδοπαγών με ψηφίδες οφιολιθικών πετρωμάτων και συνδετική ύλη παλυγορσκήτη. Η σειρά του παλυγορσκήτη παρουσιάζει ποικιλοχρωμία με αποχρώσεις του κυανοπράσινου, του καστανού, του ιώδους και του γκριζού. Η σειρά εξελίσσεται σε μικτή κατά θέσεις άργιλο που στο ανατολικό τμήμα παρουσιάζει πλούσια σύσταση σε σμεκτίτη και στο δυτικό μέρος σε

παλυγορσκήτη. Τέλος, ένα ψηφιδοπαγές με συνδετική ύλη παλυγορσκήτη κλείνει τη σειρά το οποίο είναι καθολικό και εμφανές σε όλη την έκταση της εμφάνισης.

Η εξέλιξη των ιζημάτων προς τα ανώτερα μέλη περιλαμβάνει εναλλαγές ψηφιδοπαγών με ερυθροκάστανες ενστρώσεις σμεκτίτη που μεταβαίνουν σε ένα χαλαρό και ασύνδετο κροκαλοπαγές το οποίο καλύπτεται με φυτική γη. Η σχηματική τομή στη θέση αυτή παρουσιάζεται στο Σχ. 2.2.



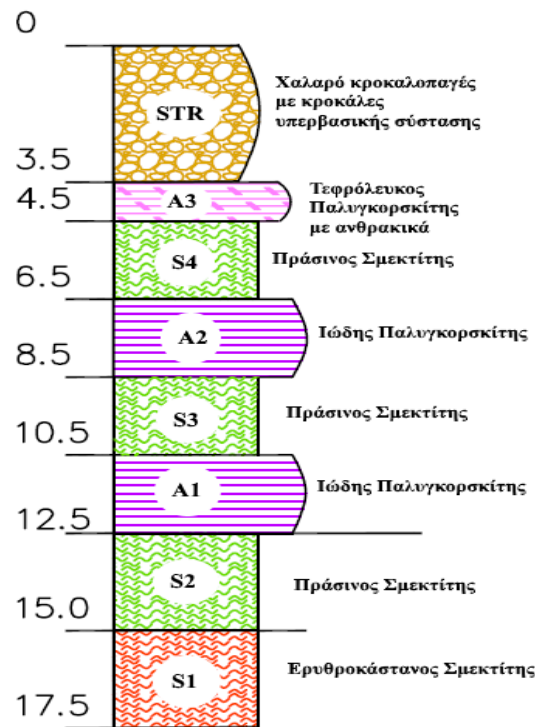
Σχήμα 2.2. Σχηματική τομή του κοιτάσματος στη θέση Πευκάκι και Ράχη Σαμαρά.

■ Θέση Κούτσουρα - Τσούκες

Η συγκεκριμένη θέση στην οποία αναπτύσσεται το κοιτάσμα βρίσκεται μέσα σε ένα τεκτονικό βύθισμα νότια του ορεινού όγκου του Βούρινου που περικλείεται από τα υψώματα Κίσσαβος, Τσούκα και Ξηροβούνι με ένα σχετικά ομαλό ανάγλυφο. Το κοιτάσμα χαρακτηρίζεται από την απουσία ψηφίδων, χαλικιών και κροκαλοπαγών και από την ανάπτυξη τριών οριζόντων παλυγορσκήτη. Τα στρώματα του παλυγορσκήτη εναλλάσσονται με πράσινους έως ελαιοπράσινους ορίζοντες σμεκτίτη. Οι δύο ορίζοντες παλυγορσκήτη έχουν χαρακτηριστικό ιώδες χρώμα. Η στρωματογραφική ακολουθία παρουσιάζεται στο Σχ. 2.3.

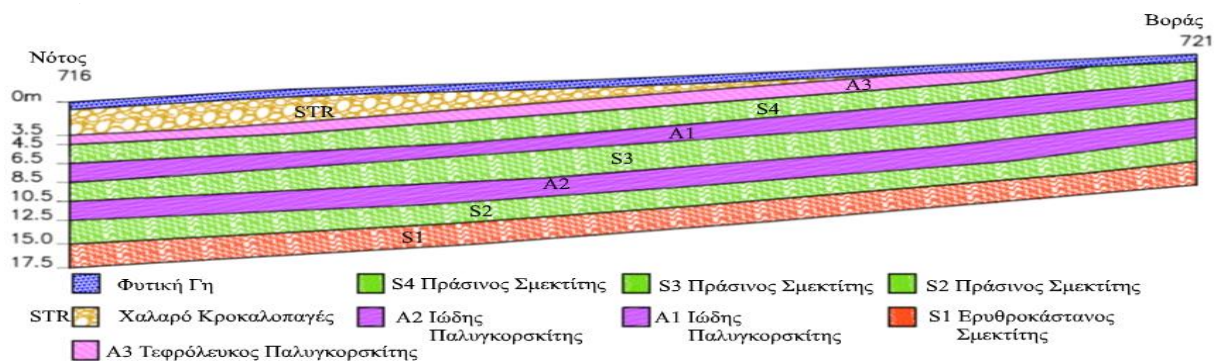
Η βάση της σειράς αποτελείται από δύο στρώματα σμεκτίτη με τον ερυθροκάστανό να υπόκειται του πράσινου με εμφάνιση ανθρακικών προσμίξεων. Πάνω στον πράσινο σμεκτίτη αναπτύσσεται το πρώτο στρώμα παλυγορσκήτη με χαρακτηριστικό ιώδες χρώμα. Ακολουθεί ένα στρώμα σμεκτίτη ελαιοπράσινου χρώματος πάνω στον οποίο αναπτύσσεται ένα δεύτερο με σκούρο ιώδες χρώμα στρώμα παλυγορσκήτη. Τα δύο στρώματα παλυγορσκήτη διαφέρουν ως προς το χρώμα, αλλά και ως προς τη συνεκτικότητα που παρουσιάζουν. Τα στρώματα είναι σχεδόν ισοπαχή με το πάχος να κυμαίνεται στα δύο μέτρα. Τον σκουρόχρωμο παλυγορσκήτη διαδέχεται η ανάπτυξη μιας πράσινης σμεκτιτικής αργίλου με λιγοστές ανθρακικές προσμίξεις.

Μεταξύ των εναλλασσόμενων στρωμάτων υπάρχει μία ζώνη μετάβασης μικρού πάχους από 20 έως 50 cm. Τέλος ένας ορίζοντας λευκότεφρου παλυγορσκήτη πλούσιος σε ανθρακικές προσμίξεις αποτελεί το τέλος της αργιλικής σειράς η οποία καλύπτεται από ένα ασύνδετο και χαλαρό κροκαλοπαγές. Η στρωματογραφία του κοιτάσματος στη συγκεκριμένη θέση μαρτυρά ήρεμο περιβάλλον απόθεσης και απομόνωση της συγκεκριμένης θέσης από τις υπόλοιπες πηγές τροφοδοσίας.



Σχήμα 2.3. Στρωματογραφική στήλη του κοιτάσματος στη θέση Κούτσουρα – Τσούκες.

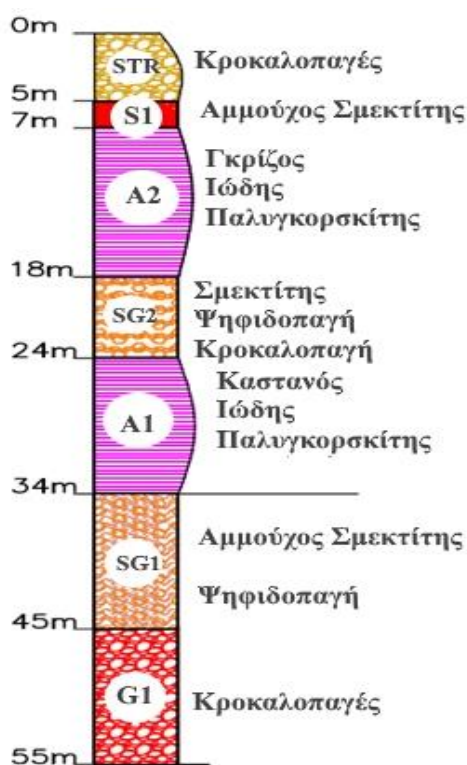
Η εμφάνιση του κοιτάσματος παλυγορσκήτη σμεκτίτη τοποθετείται κοντά στην επιφάνεια με ελάχιστο πάχος υπερκειμένων και σε κάποιες θέσεις καλύπτεται μόνο από αλλούβιες και μικρού πάχους αποθέσεις όπως απεικονίζεται στη σχηματική τομή του Σχ. 2.4.



Σχήμα 2.4. Σχηματική τομή στη θέση Κούτσουρα – Τσούκες.

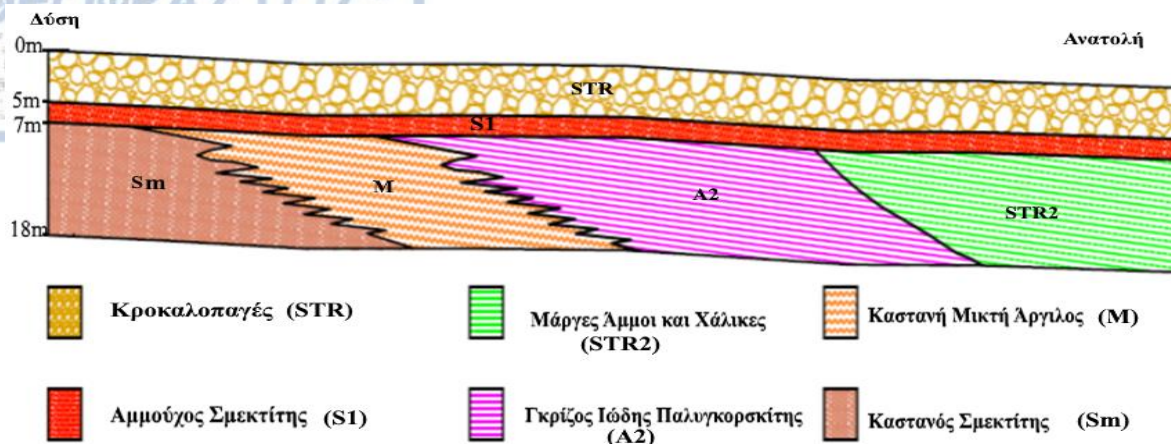
■ Θέση Χαραμή

Οι αργλικές αποθέσεις στη θέση Χαραμή χαρακτηρίζονται από το μεγάλο πάχος (Σχ. 2.5) και τη γρήγορη πλευρική μετάβαση (Σχ. 2.6) του παλυκορσκήτη σε σμεκτίτη λόγω του μικρού μεγέθους του τεκτονικού βυθίσματος που φιλοξενεί τα κοιτάσματα. Σημειώνεται ότι παρόλο του μεγάλου πάχους των στείρων υπερκειμένων οι αποθέσεις σε ορισμένα σημεία είναι εύκολα προσβάσιμες και παρατηρήσιμες.



Σχήμα 2.5. Στρωματογραφική στήλη του κοιτάσματος στη θέση Χαραμή.

Η αργλική σειρά αναπτύσσεται (Σχ. 2.5) πάνω σε στρώματα ψηφιδοπαγών ή σμεκτιτών πλούσιων σε ψηφίδες και άμμους υπερβασικής σύστασης με το μέσο πάχος του πρώτου στρώματος αποτελούμενο από γκρίζο έως καστανό-ιώδη παλυκορσκήτη να ανέρχεται στα 10 m. Ακολουθεί μία σειρά με εναλλαγές σμεκτίτη, ψηφιδοπαγών και χαλαρών κροκαλοπαγών πάνω στα οποία αναπτύσσεται το δεύτερο στρώμα παλυκορσκήτη με γκρίζο-ιώδες έως καστανό χρώμα με το πάχος του να ξεπερνά τα 10 m. Η σειρά εξελίσσεται σε ένα στρώμα μέτρια συνεκτικού σμεκτίτη με παρουσία ψηφίδων και κροκαλών υπερβασικής σύστασης. Το κλείσιμο της σειράς ολοκληρώνεται με την απόθεση κροκαλοπαγών μέτριας έως ισχυρής συνεκτικότητας. Η σχηματική τομή του κοιτάσματος στη θέση Χαραμή δίνεται στο Σχ. 2.6.



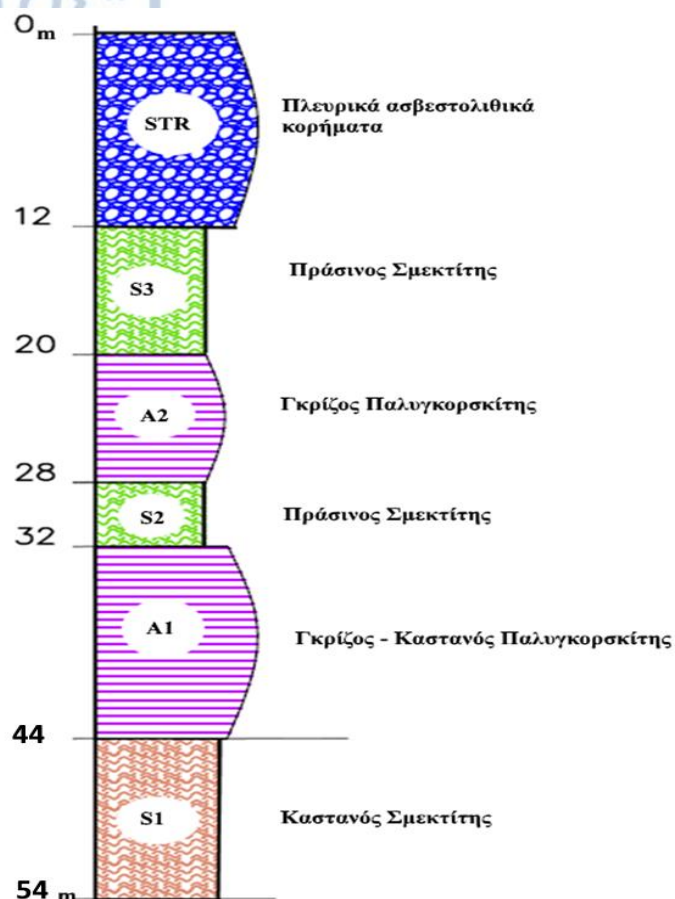
Σχήμα 2.6. Σχηματική τομή του κοιτάσματος στη θέση Χαραμή.

▪ Θέση Βελανίδα

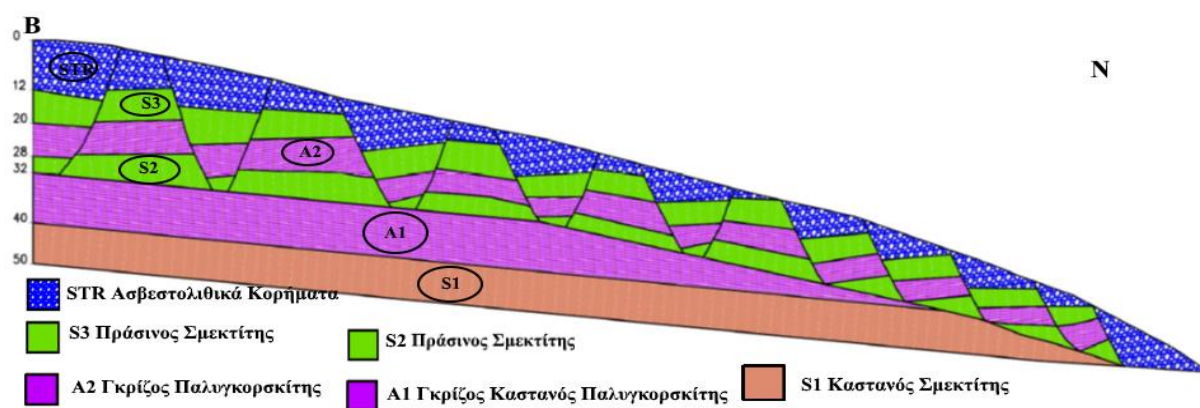
Στη συγκεκριμένη θέση το κοιτάσμα χαρακτηρίζεται από μεγάλο πάχος αποθέσεων παλυγορσκήτη ο οποίος εναλλάσσεται με αργίλους πλούσιους σε σμεκτίτη. Οι άργιλοι στην θέση αυτή παρουσιάζονται σε εναλλαγές με ψηφιδοπαγή από υπερβασικής σύστασης ψηφίδες. Οι εμφανίσεις του παλυγορσκήτη έχουν μεγάλο πάχος, με το πρώτο στρώμα να παρουσιάζει ανάπτυξη έως 12 m, ενώ στο δεύτερο στρώμα το πάχος του κυμαίνεται στα 8 m, περίπου. Ανάλογη ανάπτυξη παρουσιάζουν και τα στρώματα του σμεκτίτη, με το πάχος τους να ποικίλει από 4 έως 10m.

Η αργιλική σειρά (Σχ. 2.7) ξεκινάει με ένα μεγάλου πάχους στρώμα καστανού σμεκτίτη με ορισμένες ενστρώσεις ψηφιδοπαγών από ψηφίδες υπερβασικής σύστασης, πάνω στο οποίο αναπτύσσονται στρώματα γκριζοκάστανου παλυγορσκήτη μεγάλου πάχους. Κατά θέσεις υπάρχουν εμφανίσεις από οφιολιθικά ψηφιδοπαγή. Η απόθεση του παλυγορσκήτη διακόπτεται από ένα στρώμα πράσινου σμεκτίτη με ενστρώσεις ψηφιδοπαγών. Η συνέχεια της σειράς εξελίσσεται με την απόθεση ενός στρώματος γκριζού παλυγορσκήτη με μέγιστο πάχος 8 m. Κλείνοντας η αργιλική σειρά, περιλαμβάνει αποθέσεις πράσινου χρώματος σμεκτίτη με έντονη παρουσία συσσωματωμάτων από ψηφίδες οφιολιθικών πετρωμάτων.

Με το τέλος της αργιλικής φάσης, η σειρά του σμεκτίτη και του παλυγορσκήτη καλύπτεται από μεγάλου πάχους πλευρικά ασβεστολιθικά κορήματα. Η στρωματογραφική ακολουθία στη συγκεκριμένη θέση παρουσιάζεται διαταραγμένη από ένα παρελθοντικό κατολισθητικό φαινόμενο πάνω από τον πρώτο ορίζοντα παλυγορσκήτη (Σχ. 2.8).



Σχήμα 2.7. Στρωματογραφική στήλη του κοιτάσματος στη θέση Βελανίδα.



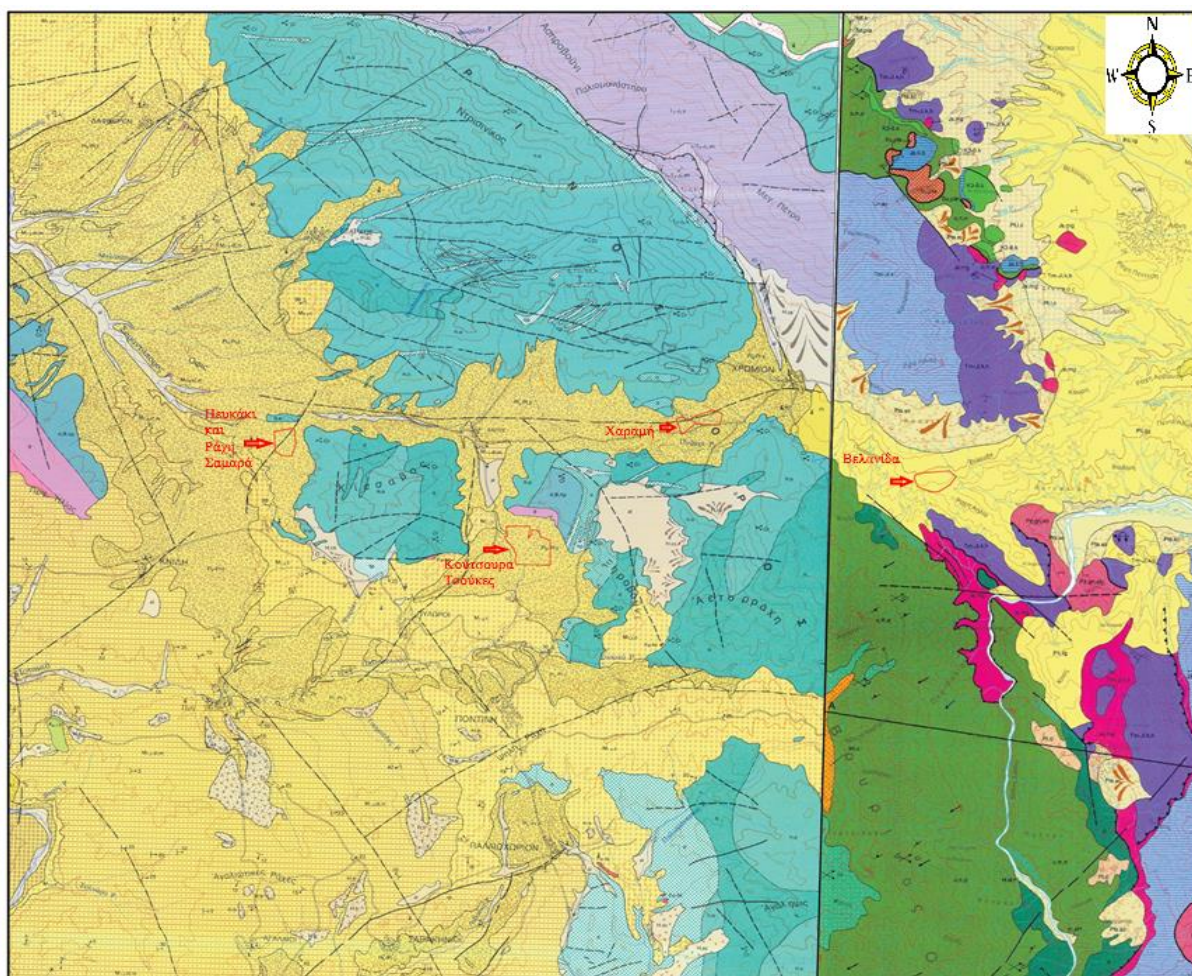
Σχήμα 2.8. Σχηματική τομή του κοιτάσματος στη θέση Βελανίδα.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

3.1 Δειγματοληψία

Η δειγματοληψία των αργιλικών υλικών πραγματοποιήθηκε στους λατομικούς χώρους της εταιρείας ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε (Σχ. 3.1) όπου και βρίσκεται σε εξέλιξη εκμετάλλευση παλυγορσκήτη και Mg- Fe-σμεκτίτη (Εικ. 3.1). Συνολικά συλλέχθηκαν οχτώ (8) αντιπροσωπευτικά δείγματα από τα μέτωπα των εκσκαφών, τέσσερα δείγματα σμεκτίτη (Εικ. 3.2) και τέσσερα δείγματα παλυγορσκήτη (Εικ. 3.3).



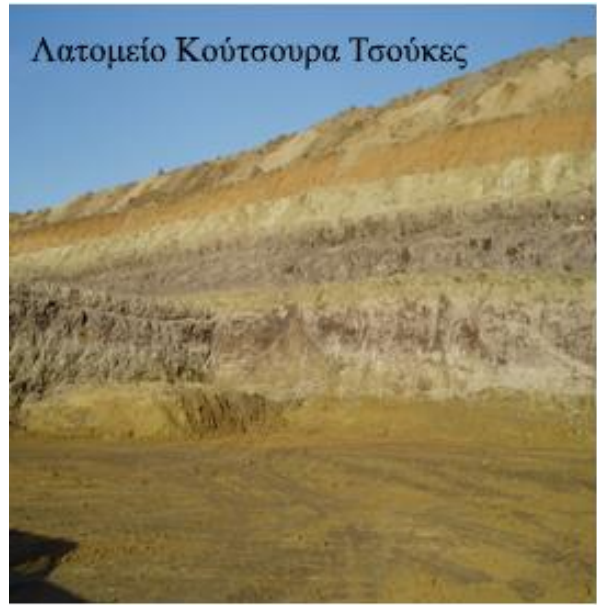
Σχήμα 3.1. Οι θέσεις των λατομικών χώρων της ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε. τοποθετημένες στα ΦΧ Κνίδη (ΙΓΜΕ 1974) και Λιβαδερό (ΙΓΜΕ 2015).

Επιλέχθηκαν κατάλληλοι στρωματογραφικοί ορίζοντες και κατόπιν με τη διάνοιξη εγκάρσιας αύλακας σε όλο το πάχος του στρώματος επιλογής συλλέχθηκαν 10 kg δείγματος από κάθε θέση με στόχο τα δείγματα να έχουν ομογενή μακροσκοπικά χαρακτηριστικά και κατά συνέπεια να αντικατοπτρίζουν τις φυσικές ιδιότητες του κοιτάσματος.

Λατομείο Πευκάκι και Ράχη Σαμαρά



Λατομείο Κούτσουρα Τσούκες



Λατομείο Χαραμή



Λατομείο Βελανίδας

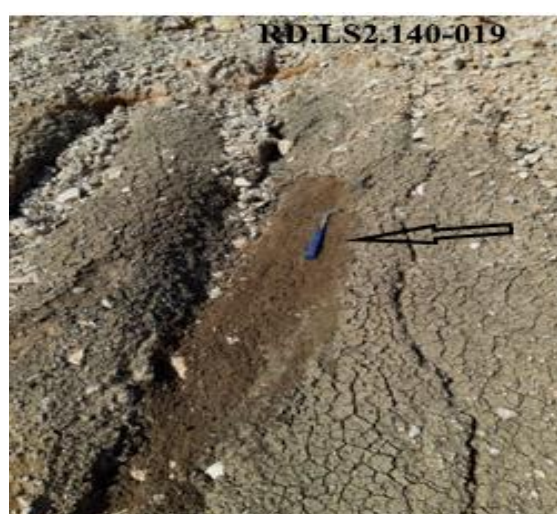


Εικόνα 3.1. Οι λατομικοί χώροι της ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε.

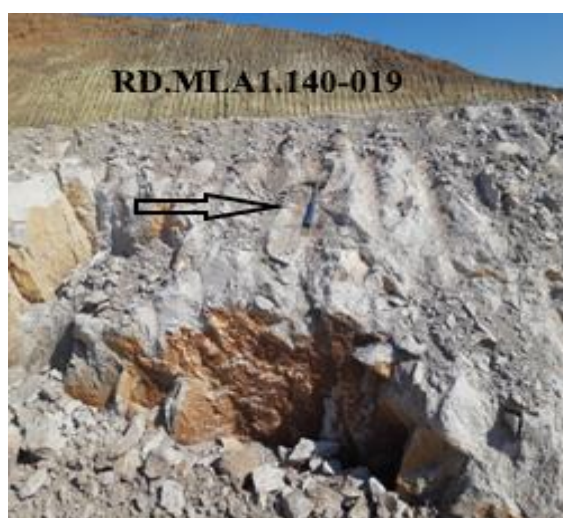
Η χαρτογραφική αποτύπωση των δειγμάτων έγινε στο Ελληνικό γεωδαιτικό σύστημα αναφοράς ΕΓΣΑ 87 με ελλειψοειδές εκ περιστροφής GRS80. Οι συντεταγμένες των δειγμάτων στο προβολικό σύστημα ΕΓΣΑ 87 παρουσιάζεται στον Πίν. 3.1.

Πίνακας 3.1. Συντεταγμένες δειγμάτων σε ΕΓΣΑ 87.

A/A	Κωδικός Δείγματος	X	Y	Z
<u>Mg-Fe σμεκτίτης</u>				
1	K.S2	297,533	4,443,774	655
2	P.S1	302,248	4,441,535	718
3	M.LS1	305,645	4,444,153	688
4	L.S2	310,085	4,442,861	560
<u>Παλυκορσκήτης</u>				
5	K.A1	297,423	4,443,763	648
6	P.A1	302,007	4,441,123	713
7	M.LA1	305,752	4,444,126	679
8	L.A1	310,201	4,442,794	550



Εικόνα 3.2. Δειγματοληψία Mg-Fe-σμεκτίτη.



Εικόνα 3.3. Δειγματοληψία παλυγορσκήτη.

3.2 Προετοιμασία δειγμάτων

3.2.1 Ελάττωση του βάρους

Η ελάττωση του βάρους των δειγμάτων (10 kg το κάθε ένα) πραγματοποιήθηκε με τη διαδικασία του κώνου και του τετραμερισμού. Σκοπός της διαδικασίας αυτής είναι να ληφθεί αντιπροσωπευτικό δείγμα 500 g για τον προσδιορισμό της φυσικής υγρασίας, της ορυκτολογικής και χημικής σύστασης, καθώς επίσης και για τη διεξαγωγή μετρήσεων με σκοπό τον χαρακτηρισμό των φυσικών ιδιοτήτων των υλικών. Με τον ίδιο τρόπο, δείγμα 1 kg λήφθηκε από κάθε υλικό με σκοπό την προετοιμασία και την προπαρασκευή του για τον προσδιορισμό των ρεολογικών ιδιοτήτων.

Αναλυτικά, με τη διαδικασία του κώνου και του τετραμερισμού το προς ελάττωση δείγμα ανακατεύεται από τη βάση προς την κορυφή σταδιακά σε μία επίπεδη επιφάνεια ώστε να σχηματιστεί ένας ομογενής κώνος. Κατόπιν, ο κώνος με τη χρήση μιας σπάτουλας διαστρώνεται

ώστε η πάνω επιφάνειά του να γίνει επίπεδη και στη συνέχεια το υλικό διαχωρίζεται σε τέσσερα τεταρτημόρια. Ανά δύο αντιδιαμετρικά τεταρτημόρια το υλικό απομακρύνεται και συλλέγεται το υλικό των εναπομεινάντων. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να ληφθεί η κατάλληλη ποσότητα δείγματος (Εικ. 3.4).



Εικόνα 3.4. Τετραμερισμός υλικού.

3.2.2 Κονιοποίηση και διαμερισμός δειγμάτων

Για την αξιολόγηση των αρχικών υλικών και πριν παρασκευαστούν τα δείγματα για μετρήσεις των ρεολογικών ιδιοτήτων κρίθηκε σκόπιμο να υλοποιηθούν ορισμένες μετρήσεις για τον πλήρη έλεγχο της πρώτης ύλης. Ο έλεγχος αυτός περιλαμβάνει αναλύσεις δειγμάτων σε μορφή κόνεως, αλλά και σε κοκκώδη μορφή, ανάλογα με τις προδιαγραφές.

Δείγματα κόνεως

Από κάθε ομογενοποιημένο δείγμα λήφθηκε ποσότητα 200 g, ξηράθηκε στους 80 °C για 24 ώρες μέχρι τη σταθεροποίηση του βάρους και λειοτριβήθηκε σε ένα σφυρόμυλο (Εικ. 3.5) για την παραγωγή κόνεως από το κάθε υλικό, για περαιτέρω μελέτη.



Εικόνα 3.5. Θραυστήρας κόνεως (ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε.).

Οι αναλύσεις που θα πραγματοποιηθούν στα δείγματα κόνεως είναι: ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD), χημική ανάλυση με φασματοσκοπία ακτίνων-X φθορισμού (XRF), μέτρηση του pH, καθώς και προσδιορισμός της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας με τη μέθοδο του κυανού του μεθυλενίου (MBA).

Δείγματα κοκκώδη

Η προετοιμασία των δειγμάτων σύμφωνα με τη βιομηχανική πρακτική, αφορά τη θέρμανση σε κατάλληλες θερμοκρασίες ώστε τα υλικά να βρίσκονται σε κατάσταση RVM και LVM. Είναι βιομηχανικοί όροι και αφορούν τη θέρμανση μέχρι 200 °C για RVM και θέρμανση μέχρι 500 °C για LVM (Heivilin & Murray 1994). Ειδικότερα κατά τους Moll & Goss (1997) η κατάσταση RVM επιτυγχάνεται θέρμανση από 126 – 176 °C ενώ η LVM μέχρι 800 °C. Η βιομηχανική χρήση των αργίλων σε διάφορες εφαρμογές απαιτεί ένα εύρος κοκκομετρικής ταξινόμησης (Jaffee et al. 1991). Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε διαβαθμισμένο υλικό 6/60mesh, θερμοκρασία 150 °C για RVM και 450 °C για LVM συνθήκες. Για τη θραύση και την κοσκίνιση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε σιαγωνοτός θραυστήρας και πρότυπη σειρά κοσκίνων (Εικ. 3.6).



(Α)



(Β)

Εικόνα 3.6. (Α) Σιαγωνοτός Θραυστήρας και (Β) Σειρά κοσκίνων (ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε.).

3.3 Αξιολόγηση των αρχικών υλικών

3.3.1 Προσδιορισμός της περιεχόμενης υγρασίας (Fm%)

Η φυσική υγρασία καθορίζεται ως ο λόγος επί τις εκατό του βάρους του νερού προς το βάρος των ξηρών κόκκων του υλικού. Για τον υπολογισμό ζυγίζεται προσεκτικά η κάψα υποδοχής και το δείγμα και τοποθετούνται σε φούρνο με θερμοκρασία 105°C για περίπου 24 ώρες ή μέχρι τη σταθεροποίηση του βάρους. Στη συνέχεια ψύχεται η κάψα με το δείγμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ζυγίζεται. Η διαφορά βάρους αποτελεί το περιεχόμενο στο εξεταζόμενο δείγμα και από αυτή την τιμή υπολογίζεται η υγρασία (ASTM D2216 1998).

3.3.2 Προσδιορισμός της φαινόμενης πυκνότητας χύδην υλικού (ABD)

Η φαινόμενη πυκνότητα χύδην υλικού είναι μία απλή και εύκολη έμμεση μέτρηση για την αξιολόγηση του αργιλικού υλικού. Δεδομένου ότι ο παλυγορσκήτης είναι ελαφρύτερος από τον σμεκτίτη, μία ενδιάμεση τιμή μπορεί να καταδείξει μία μικτή άργιλος. Η κοκκομετρία του αργιλικού υλικού έχει διαβάθμιση 6/60 mesh και είναι σε κατάσταση RVM.

Η φαινόμενη πυκνότητα ορίζεται ως το βάρος ανά μονάδα όγκου του υλικού και χρησιμοποιείται κυρίως για κοκκώδη υλικά ή πούδρες, με την κοκκομετρία των υλικών να παίζει μεγάλο ρόλο στην τιμή που λαμβάνει αυτή η παράμετρος.

Μία κωνική χοάνη τοποθετείται πάνω από ένα κύλινδρο, όγκου 100 cm³ και γνωστού βάρους και πληρώνεται με το εξεταζόμενο υλικό (Εικ. 3.7). Κατόπιν το υλικό αφήνεται να ρέει ελεύθερα μέχρι να πληρωθεί ο κύλινδρος. Το πλεονάζον υλικό πάνω από τον κύλινδρο απομακρύνεται με ευθύγραμμο άκρο. Στη συνέχεια κύλινδρος και δείγμα ζυγίζονται και προσδιορίζεται η φαινόμενη πυκνότητα (ASTM D1895 2017).



Εικόνα 3.7. Διάταξη για τον υπολογισμό της φαινόμενης πυκνότητας (Πηγή <https://www.unitedtesting.com/en-us/apparent-bulk-density-apparatus>)

3.3.3 Προσδιορισμός της πυκνότητας χύδην υλικού μετά από δόνηση (CD)

Η μέτρηση της πυκνότητας μετά από δόνηση παρέχει πληροφορίες για το κενό που μπορεί να δημιουργηθεί σε σάκους ή σε χύδην φορτίο. Ένας διαβαθμισμένος κύλινδρος πληρωμένος με υλικό δονείται με τη διαδικασία των χτύπων σε κατάλληλη συσκευή (Εικ. 3.8) και στη συνέχεια υπολογίζονται τα κενά και η πυκνότητα συμπίεσης (ASTM D-7481 2018).



Εικόνα 3.8. Συσκευή για τη μέτρηση της πυκνότητας μετά από δόνηση (ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε).

3.3.4 Απορροφητική ικανότητα

Η απορροφητική ικανότητα είναι μία ιδιότητα η οποία καθορίζει την εφαρμογή των υλικών σε διάφορες χρήσεις. Στην παρούσα εργασία προσδιορίζεται με την μέθοδο του βυθιζόμενου κώνου γνωστή ως Westinghouse. Όπως περιγράφεται από τους Munoz (1967), Jaffee et al. (1991) και Cheeseman et al. (2010). Συνηθίζεται στη βιομηχανική πρακτική και εφαρμόζεται με διάφορες τροποποιήσεις. Χαρακτηριστικές είναι οι εφαρμογές των αργίλων ως άμμοι υγιεινής κατοικίδιων σύμφωνα με τα Γαλλικά πρότυπα (NFV19-002 1993), καθώς και η χρήση τους στη συντήρηση των οδών σύμφωνα με τα ευρωπαϊκά πρότυπα (DIN SPEC 1155 2010).

Α) Απορρόφηση σε νερό

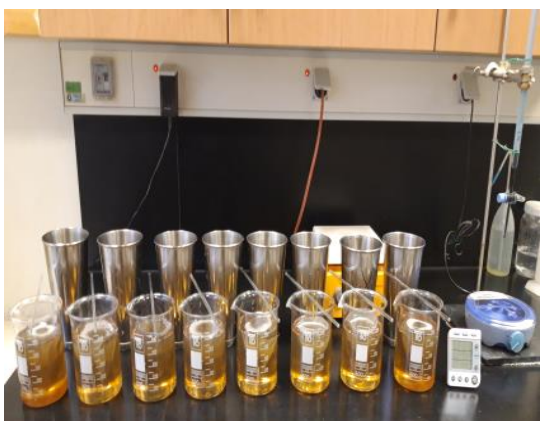
Η ποσότητα που απαιτείται για την εκτέλεση της μέτρησης είναι 20 g RVM υλικού με κοκκομετρία 6/60 mesh το οποίο τοποθετείται μέσα σε ένα δικτυωτό από ανοξείδωτο ατσάλινο κώνο με άνοιγμα 250 μm , ζυγίζεται και στη συνέχεια βυθίζεται μέσα στο νερό για χρονικό διάστημα 20 λεπτών. Κατόπιν αναδύεται και παραμένει εκτός νερού για την απομάκρυνση της περίσσειας του νερού για τα επόμενα 30 λεπτά. Στη συνέχεια, ζυγίζεται και υπολογίζεται η ποσότητα του νερού που έχει απορροφηθεί, η οποία εκφράζεται σε ποσοστό % κ.β. (Cheeseman et al. 2010). Η διαδικασία μέτρησης παρουσιάζεται με λεπτομέρεια στην Εικ. 3.9.



Εικόνα 3.9. Διάταξη μέτρησης της απορόφησης νερού των εξεταζόμενων δειγμάτων (ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε.).

Β) Απορρόφηση σε λάδι

Με την ίδια διάταξη υπολογίζεται και η απορροφητική ικανότητα σε λάδι (Εικ. 3.10). Συγκεκριμένα, γίνεται βύθιση 10 g LVM υλικού με κοκκομετρία 6/60 mesh σε δοχείο με λάδι για 20 λεπτά και ακολούθως μετά την ανάδυση αφήνεται το υλικό σε ηρεμία για δύο ώρες ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια του ελαίου. Το δείγμα κατόπιν ζυγίζεται και υπολογίζεται η ποσότητα ελαίου που έχει απορροφηθεί εκφραζόμενο ως ποσοστό % κ.ο. (Munoz 1967).



Εικόνα 3.10. Διάταξη μέτρησης της απορρόφησης ελαίου των εξεταζόμενων δειγμάτων (ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε.).

3.3.5 Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH πραγματοποιείται σε εξοπλισμό που είναι διακριβωμένος για το σκοπό αυτό με τα σχετικά πρότυπα (Εικ. 3.11). Ποσότητα 2 g αντιπροσωπευτικού δείγματος εισάγεται σε μικρό γυάλινο δοχείο ζέσεως που πληρώνεται με 38 g απιονισμένου νερού και τοποθετείται σε μαγνητικό αναδευτήρα. Ενώ το υδατικό διάλυμα αναμειγνύεται, το ηλεκτρόδιο του πεχαμέτρου βυθίζεται στο δοχείο και λαμβάνεται η μέτρηση μόλις σταθεροποιηθεί η ένδειξη.



Εικόνα 3.11. Διάταξη μέτρησης του pH των εξεταζόμενων δειγμάτων (ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε.).

3.3.6. Ιοντοανταλλακτική Ικανότητα (CEC)

Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα υπολογίστηκε με τη μέθοδο του μπλε του μεθυλενίου, που είναι μία απλή και γρήγορη μέθοδος και διεξάγεται σύμφωνα με το πρότυπο CUR 33: Montmorillonite Content by Methylene Blue Method.



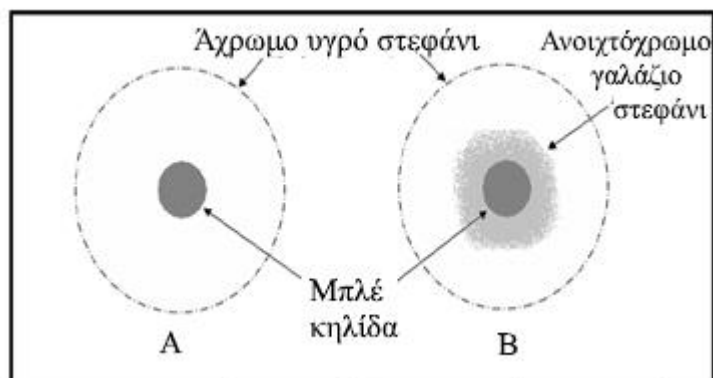
Εικόνα 3.12. Μέτρησης της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας των εξεταζόμενων δειγμάτων (ΓΕΩΕΛ-ΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε.).

Η διεξαγωγή της μέτρησης πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την παρακάτω διαδικασία και προϋποθέτει την προπαρασκευή τριών διαλυμάτων: μπλε του μεθυλενίου (5 g σε 1000 ml απιονισμένου νερού), θεικού οξέος 5N και TSPP (Tetrasodium pyrophosphate) 10% κ.β.

Σε μία κωνική φιάλη των 250 ml τοποθετούνται 50 ml απιονισμένο νερό και ακολουθεί η προσθήκη 0,5 g δείγματος και 5 ml διαλύματος TSPP ως παράγοντας διασποράς του αργιλικού υλικού. Μετά από συνεχή ανάδευση του αιωρήματος και ταυτόχρονη θέρμανση έως το σημείο βρασμού για 10 περίπου λεπτά, η φιάλη απομακρύνεται και αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολουθεί προσθήκη 2 ml 5N H_2SO_4 και το αιώρημα είναι έτοιμο για τιτλοδότηση.

Η διαδικασία της τιτλοδότησης πραγματοποιήθηκε με τη διάταξη της Εικ. 3.12. Ο προσδιορισμός της απορρόφησης του διαλύματος του μπλε του μεθυλενίου έγινε με τη μέθοδο της κηλίδας. Το διάλυμα του μπλε του μεθυλενίου τοποθετείται σε προχοΐδα των 50 ml και η κωνική φιάλη κάτω από την προχοΐδα για την τιτλοδότηση. Κατόπιν προστίθεται 80%-90% του αναμενόμενου διαλύματος και αναδεύεται για δύο λεπτά. Εκτελείται κάθε δύο λεπτά δοκιμή «κηλίδας» σε διηθητικό χαρτί. Για την ακρίβεια της τιτλοδότησης η προσθήκη διαλύματος δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 1ml. Για τον καθορισμό του τέλους της τιτλοδότησης

προστίθεται 1ml διαλύματος σε κάθε χρονική στιγμή όπου αναδεύεται για δύο λεπτά και εκτελείται η δοκιμή της κηλίδας. Όταν περιφερειακά της κεντρική κηλίδας, είναι ορατός ένας συνεχής δακτύλιος σαν στεφάνι χρώματος ανοιχτού μπλε, περίπου 1 mm (Σχ. 3, 2) συνεχίζεται η ανάδευση για δύο λεπτά και στη συνέχεια εκτελείται μία δοκιμή κηλίδας. Αν η στεφάνη παραμείνει τότε θεωρείται ότι η δοκιμή περατώθηκε. Αν εξαφανιστεί προστίθεται 1 ml διαλύματος και η διαδικασία συνεχίζεται μέχρι ο μπλε ανοιχτόχρωμος δακτύλιος να μην εξαφανίζεται.



Σχήμα 3.2. Μέτρηση μπλε του μεθυλενίου (ΕΛΟΤ EN 399-9 2009).

Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα των εξεταζόμενων δειγμάτων υπολογίστηκε από τον παρακάτω τύπο (Coka & Binard 1993):

$$CEC = \frac{V_{cc} \times N_{mb}}{ms} \times 100$$

όπου CEC η ιοντοανταλλακτική ικανότητα (meq/100g), V_{cc} ο όγκος του διαλύματος του μπλε του μεθυλενίου που καταναλώθηκε (ml), ms το ξηρό βάρος του δείγματος (g) και N_{mb} η κανονικότητα του μπλε του μεθυλενίου (meq/mL). Η κανονικότητα N_{mb} του μπλε του μεθυλίου υπολογίζεται από το τύπο:

$$N_{mb} = \frac{W_{mb}}{320} \times \frac{100 - X}{100}$$

όπου W_{mb} το βάρος (g) του κυανού του μεθυλενίου που χρησιμοποιήθηκε στο διάλυμα και X (% κ.β.) η υγρασία του κυανού του μεθυλενίου.

3.3.7 Ορυκτολογική Ανάλυση

Η ορυκτολογική σύσταση κάθε δείγματος προσδιορίστηκε με χρήση της μεθόδου της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) έγινε σε παρασκευάσμα κόνεως τυχαίου προσανατολισμού. Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων έγινε χρήση ακτινοβολίας ακτινών-X χαλκού ($Cu_{K\alpha}$)

με αντίστοιχο μήκος κύματος $1,54056 \text{ \AA}$ και ανάλογο φίλτρο Ni $0,0170 \text{ mm}$ όπου απομονώθηκε η μονοχρωματική ακτινοβολία με χρήση περιθλασίμετρου PHILIPS PW1710 στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Α.Π.Θ. (Εικ. 3.13). Η χρήση του περιθλασίμετρου αφορούσε συνθήκες λειτουργίας με ένταση 25 mA , ταχύτητα σάρωσης $1,2^\circ/\text{sec}$, περιοχή σάρωσης $3-63^\circ 2\theta$ και τάση 35 kV . Απαραίτητος έλεγχος για την ευαισθησία και την ακρίβεια του οργάνου με χρήση ενός ειδικού πρότυπου από καθαρό πυρίτιο έγινε πριν την έναρξη της ακτινογράφησης. Οι τιμές d είχαν απόκλιση $\pm 0,0007 \text{ \AA}$ και οι τιμές 2θ $\pm 0,0018^\circ$. Επιπλέον, η διάκριση των αργιλικών ορυκτών έγινε σε παρασκευάσματα παράλληλου προσανατολισμού, γλυκοποιημένα και πυρωμένα στους 550°C για $2,5$ ώρες, λαμβάνοντας υπόψη την μεταβολή των ανακλάσεων σύμφωνα με τους Moore & Reynolds (1997).



Εικόνα 3.13. Περιθλασίμετρο ακτίνων-X τύπου PHILIPS PW1710 του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Α.Π.Θ.

Οι ορυκτολογικές φάσεις προσδιορίστηκαν ποσοτικά (% κ.β.) σύμφωνα με τις απαριθμήσεις συγκεκριμένων ανακλάσεων τους, όπου η πυκνότητα και ο συντελεστής απορρόφησης μάζας των συγκεκριμένων ορυκτολογικών φάσεων για ακτινοβολία Cu ($\text{CuK}\alpha$) λαμβάνεται υπόψη. Οι ορυκτολογικές φάσεις προσδιορίστηκαν με τη χρήση πρότυπων καρτελών περίθλασης του ICDD (International Center of Diffraction Data). Εξωτερικά πρότυπα μιγμάτων των ορυκτών που συμμετέχουν στα εξεταζόμενα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν για τη διόρθωση του ποσοτικού προσδιορισμού της ορυκτολογίας των αργίλων. Επιπλέον, έγινε αποτίμηση των

περιθλασιογραμμάτων με την εφαρμογή MAUD-Material Analysis Using Diffraction και εφαρμογή της μεθόδου RIETVELD για βελτιστοποίηση των αποτελεσμάτων (Lutterotti et al. 2007). Η συνδυαστική αυτή προσέγγιση της εκτίμησης της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης των εξεταζόμενων δειγμάτων οδηγεί σε ακρίβεια $\pm 1\%$ κ.β. (Καντηράνης κ.ά. 2004, Kantiranis et al. 2011).

3.3.8 Χημική Ανάλυση

Η χημική σύσταση των κύριων στοιχείων των εξεταζόμενων δειγμάτων αργίλων μετρήθηκε με τη μέθοδο της φασματομετρίας ακτίνων-X φθορισμού (XRF).



Εικόνα 3.14. Συσκευή Vulcan για την παρασκευή υαλοποιημένων δισκίων του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Α.Π.Θ. (αριστερά) και φασματόμετρο ακτίνων-X φθορισμού Bruker τύπου S8 Tiger του διατμηματικού εργαστηρίου ηλεκτρονικής μικροσκοπίας του Α.Π.Θ. (δεξιά).

Υαλοποιημένα δισκία κατασκευάστηκαν από τα εξεταζόμενα δείγματα αφού κονιοποιήθηκαν κατάλληλα με τη χρήση συσκευής τήξης τύπου Vulcan (FLUXANA, Deutschland). Η αναλογία του δείγματος: υλικού τήξης 1:8 σε θερμοκρασία 1200 °C (Εικ. 3.14). Μίγμα μεταβορικού λιθίου (LiBO_2) 66% κ.β. και τετραβορικού λιθίου ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 34% κ.β. χρησιμοποιήθηκε ως υλικό τήξης.

Φασματομέτρο S4-Pioneer της Bruker-AMS (Εικ. 3.13) του Διατμηματικού Εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Α.Π.Θ χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση. Το όργανο φέρει λυχνία Rh και σύστημα 5 κρυστάλλων (PET, XS-55, LIF200, LIF220 και LIF420) όπως και δύο ανιχνευτές. Συγκεκριμένα φέρει έναν ανιχνευτή σπινθήρων και έναν ανιχνευτή ροής αερίου (gas-flow counter) που χρησιμοποιεί αέριο P10 (μίγμα 90% αργό και 10% μεθάνιο). Κατά την ανάλυση η λειτουργία του οργάνου έγινε κάτω από τις εξής συνθήκες 60 kV και 45 mA. Πρότυπα μεταλλικών ορυκτών αλλά και πετρωμάτων χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση του οργάνου. Το όριο ανίχνευσης ήταν 0,01% κ.β. για όλα τα κύρια στοιχεία που μετρήθηκαν.

3.4 Προπαρασκευή δειγμάτων

Την πλήρη αξιολόγηση των αρχικών υλικών ακολούθησε η διαδικασία της προετοιμασίας δειγμάτων με σκοπό τη μέτρηση των ρεολογικών ιδιοτήτων των εξεταζόμενων υλικών.

3.4.1 Ενεργοποίηση

Για τη μέγιστη απόδοση, αλλά και για βελτιστοποίηση των ρεολογικών και διηθητικών ιδιοτήτων οι άργιλοι συνήθως ενεργοποιούνται με διαφόρους τρόπους, ανάλογα με ανταλλάξιμα κατιόντα και την ισορροπία του φορτίου τους. Ουσιαστικά, **ενεργοποίηση** καλείται η διαδικασία κατά την οποία στους αργίλους προστίθενται ενώσεις οι οποίες περιέχουν κατιόντα με σκοπό την επίτευξη βελτιωμένων ιδιοτήτων. Η ενεργοποίηση μπορεί να είναι αλκαλική, όξινη ή με τη χρήση οργανικών ενώσεων. Οι μέθοδοι ενεργοποίησης μπορεί να διαφέρουν και να διεξάγονται με υγρά ή στερεά μέσα. Η παρούσα εργασία πραγματεύεται την ενεργοποίηση του σμεκτίτη με τη χρήση διττανθρακικής σόδας (Na_2CO_3) και την επεξεργασία του παλυνγορσκήτη με τη χρήση οξειδίου του μαγνησίου (MgO) σε συνδυασμό με τη χρήση διαττανθρακικής σόδας. Η παραπάνω διαδικασία αφορά τη χρήση στερεών ενώσεων και τα αργιλικά υλικά ως έχει με την περιεχόμενη υγρασία τους.

✓ Ενεργοποίηση του Mg-Fe-σμεκτίτη

Ο συνήθης και οικονομικότερος τρόπος για την ενεργοποίηση του σμεκτίτη και κατά συνέπεια του μπεντονίτη, όπως αναφέρεται και στη διεθνή βιβλιογραφία, είναι η ενεργοποίηση με τη χρήση διττανθρακικής σόδα (Na_2CO_3) σε ένα ποσοστό από 2 έως 5% κ.β. Ο σκοπός της ενεργοποίησης είναι η ανταλλαγή των ιόντων Ca, Mg του σμεκτίτη με ιόντα Na της διττανθρακικής σόδας.

Στην παρούσα εργασία έλαβε χώρα η ενεργοποίηση τεσσάρων δειγμάτων σμεκτίτη με το ποσοστό της διττανθρακικής σόδας να ανέρχεται σε ποσοστό 4% στο ξηρό βάρος των αργιλικών υλικών (Πίν. 3.2). Η διαδικασία ενεργοποίησης που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

Από κάθε πλούσιο σε Mg-Fe-σμεκτίτη υλικό λήφθηκαν ως έχει, μετά από ζύγιση με ζυγό ακριβείας, 1000 g δείγματος και τοποθετήθηκαν ξεχωριστά σε πάγκο εργασίας. Κάθε δείγμα απλώθηκε στον πάγκο σε μορφή πίτας με πάχος περίπου 1,5 cm, πάνω στο οποίο απλώθηκε ποσότητα σόδας που αντιστοιχεί σε 4% του βάρους κάθε δείγματος (Πίν. 3.2). Ο υπολογισμός των ανάλογων ποσοτήτων του πρόσθετου έγινε με βάση το ξηρό βάρος των αργιλικών υλικών. Στη συνέχεια, με τη χρήση σπάτουλας, το κάθε δείγμα ανακατεύτηκε σε βαθμό που να γίνει ένα ομογενές μίγμα με τη σόδα και αφέθηκε για ωρίμανση για τριάντα ημέρες (Boylu 2013).

Πίνακας 3.2. Χρησιμοποιούμενη ποσότητα διττανθρακικής σόδας ανά δείγμα Mg-Fe-σμεκτίτη.

A/A	Κωδικός Δείγματος	Υγρασία (% κ.β.)	Na ₂ CO ₃ (%)	Ξηρό Βάρος (g)	Na ₂ CO ₃ (g)
1	K.S2	48,84	4	511,6	20,464
2	P.S1	41,18	4	588,2	23,528
3	M.LS1	38,44	4	615,6	24,624
4	L.S2	47,86	4	521,4	20,856

✓ Επεξεργασία του παλυγορσκήτη

Από κάθε πλούσιο σε παλυγορσκήτη δείγμα λήφθηκαν ως έχει, μετά από ζύγιση με ζυγό ακριβείας, 1000 g δείγματος και τοποθετήθηκαν ξεχωριστά σε πάγκο εργασίας. Κάθε δείγμα απλώθηκε στον πάγκο σε μορφή πίτας με πάχος περίπου 1,5 cm, πάνω στο οποίο απλώθηκε ποσότητα Na₂CO₃ και MgO που αντιστοιχεί σε 0,5% του βάρους κάθε δείγματος, αντίστοιχα (Πίν. 3.3).

Πίνακας 3.3. Χρησιμοποιούμενη ποσότητα MgO και Na₂CO₃ ανά δείγμα παλυγορσκήτη.

A/A	Κωδικός Δείγματος	Υγρασία (% κ.β.)	MgO (%)	Na ₂ CO ₃ (%)	Ξηρό Βάρος (g)	MgO (g)	Na ₂ CO ₃ (g)
5	K.A1	48,60	0,5	0,5	514,0	2,57	2,57
6	P.A1	42,05	0,5	0,5	579,5	2,90	2,90
7	M.LA1	45,27	0,5	0,5	547,3	2,74	2,74
8	L.A1	39,55	0,5	0,5	604,5	3,02	3,02

Ο υπολογισμός των ανάλογων ποσοτήτων των δύο προσθέτων έγινε με βάση το ξηρό βάρος των αργιλικών υλικών. Η ενεργοποίηση επιτυγχάνεται με την ανάμιξη των δύο αυτών

συστατικών με τα δείγματα παλυγορσκήτη. Το κάθε δείγμα μετά από ομογενοποίηση αφέθηκε για ωρίμανση για τριάντα ημέρες.

3.4.2 Εξώθηση των Αργίλων

Η διαδικασία της εξώθησης ακολουθεί τη διαδικασία της ενεργοποίησης και είναι μία συνήθης και ευρέως εφαρμοσμένη διαδικασία για τη βελτίωση των ιδιοτήτων των αργίλων. Συγκεκριμένα, αυξάνει την ικανότητα ανάπτυξης ιξώδους, την αποχρωστική ικανότητα και την ικανότητα διήθησης στα προϊόντα του παλυγορσκήτη, αλλά δεν συμβάλλει στην απορροφητικότητα του νερού (Haden & Schwint 1967). Επίσης, συμβάλλει στην ανάπτυξη ιξώδους στους σμεκτίτες και συμβάλλει στη μείωση της απώλειας υγρών στα ρευστά γεωτρήσεων. Η εξώθηση των αργίλων στην παρούσα εργασία εφαρμόστηκε σε κλίμακα εργαστηρίου.

Εξώθηση είναι η εφαρμογή πίεσης σε ένα αργιλικό υλικό ώστε να περάσει διαμέσου κυκλικών διατομών. Η διεξαγωγή της εξώθησης στην παρούσα εργασία έγινε με την διάταξη της Εικ. 3.15. Ένας κοχλίας οποίος περιστρέφεται από ένα ηλεκτρικό κινητήρα μεταφέρει το υλικό με πίεση προς την πλάκα με τις οπές κυκλικής διατομής μέσα από τις οποίες εξέρχεται διαμορφωμένη σε κυλινδρικά επιμήκη σώματα. Σε μερικές περιπτώσεις απαιτείται να επαναληφθεί η διαδικασία δύο ή τρεις φορές ανάλογα με τη συμπεριφορά του υλικού κατά την εξώθηση.



Εικόνα 3.15. Η συσκευή εξώθησης των εξεταζόμενων δειγμάτων (ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε.).

3.4.3 Ξήρανση και λειοτρίβηση

Το υλικό της εξώθησης του κάθε δείγματος συλλέχθηκε σε μεταλλικούς συλλέκτες που τοποθετήθηκαν σε φούρνο για ξήρανση στους 60°C. Επιθυμητή περιεχόμενη υγρασία μετά την ξήρανση ορίζεται σε ένα ποσοστό 16% κ.β. (API 13A, 2010). Μετά την ξήρανση κάθε δείγμα

λειτουργίβηθε με τη συσκευή της Εικ. 3.5 και συλλέχθηκε σε πλαστικούς σάκους έτοιμο για την διεξαγωγή δοκιμών με στόχο τον προσδιορισμό των ρεολογικών ιδιοτήτων.

Η υγρασία και το μέγεθος των παραγόμενων σωματιδίων από λειοτρίβηση υλικών αποτελούν σημαντικούς παράγοντες επηρεασμού των ρεολογικών ιδιοτήτων των αργιλικών υλικών ως προς την απόδοση ανάπτυξης ιξώδους και θιξοτροπίας.

Η κοκκομετρική ανάλυση κάθε δείγματος πραγματοποιήθηκε με εισαγωγή ξηρού δείγματος σε αναλυτή με περίθλαση ακτίνων Laser της εταιρείας MALVERN με το αντίστοιχο μοντέλο Mastersizer 2000 (Εικ. 3.16).



Εικόνα 3.16. Συσκευή κοκκομετρικής ανάλυσης MALVERN Mastersizer 2000 (ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε.).

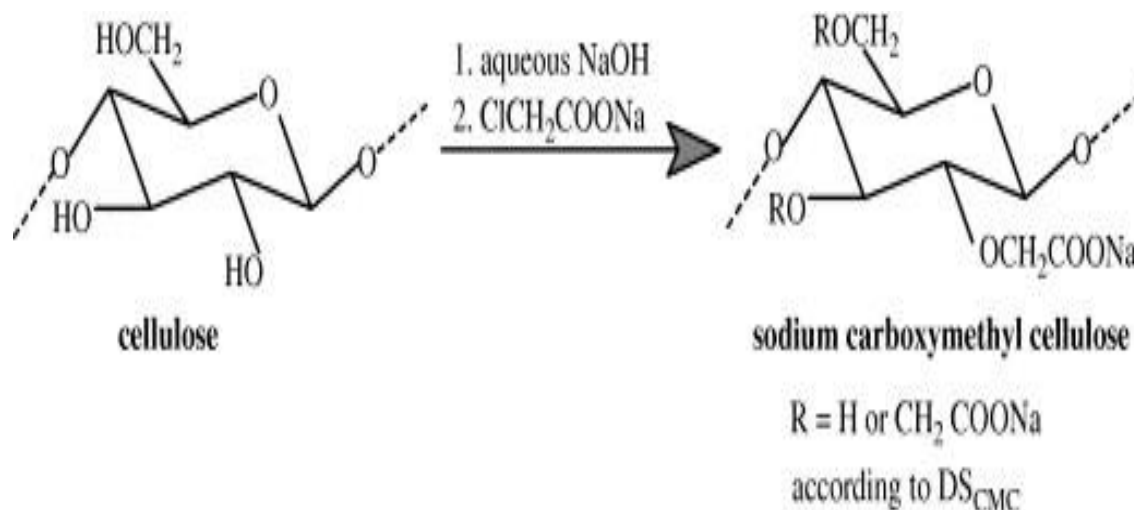
Η λειτουργία του μηχανήματος βασίζεται στην τεχνική σκέδασης του φωτός πάνω σε διαφόρων μεγεθών σωματίδια. Με αξιοπιστία, ταχύτητα και μεγάλη ακρίβεια προσδιορίζεται το μέγεθος των σωματιδίων σε πολύ μεγάλο εύρος διαστάσεων, από 0,02 έως 2000 μm . Είναι δυνατόν να αναλυθούν με το παραπάνω σύστημα γαλακτώματα, αιωρήματα και ξηρές σκόνες. Δεν χρειάζεται βαθμονόμηση και μπορεί να ολοκληρώσει τη μέτρηση μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα.

3.5 Πολυμερή

Η παρούσα εργασία πραγματεύεται τη ρεολογική συμπεριφορά του παλυγορσκήτη και του Mg-Fe-σμεκτίτη με τη χρήση πολυμερών. Επιλέχθηκαν πολυμερή τα οποία παράγονται απευθείας από φυσικές πρώτες ύλες, αλλά και με την προσθήκη ανόργανων ενώσεων όπως υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) και μονοχλωρικό οξύ. Χρησιμοποιήθηκαν τρία πρόσθετα πολυμερών, η καρβοξυμεθυλική κυτταρίνη (CMC), το κόμμι γκουάρ (Guar Gum) και καυστικοποιημένος λιγνίτης.

3.5.1 Καρβοξυ-μεθυλική Κυτταρίνη (CMC)

Η καρβοξυ-μεθυλική κυτταρίνη (Σχ. 3.3) είναι ένα οργανικό πολυμερές διαλυτό σε υδάτινα περιβάλλοντα. Παράγεται βιομηχανικά με την ενεργοποίηση της κυτταρίνης που αποτελεί ένα φυσικό πολυσακχαρίτη, κύριο συστατικό του ξύλου, των φυτών, μετά από προσθήκη υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) και στη συνέχεια μονοχλωρικού οξέος (ClCH_2COOH).



Σχήμα 3.3. Σχηματισμός της καρβοξυμεθυλικής κυτταρίνης (Heinze & Pheiffer 1999).

Με κωδικό E466 του ευρωπαϊκού κανονισμού ΕΚ 1333/2008 αποτελεί πρόσθετο στη βιομηχανία τροφίμων και χρησιμοποιείται ως πηκτικός παράγοντας, πληρωτικό υλικό και ως γαλακτοποιητής. Επίσης, χρησιμοποιείται στις γεωτρήσεις πετρελαίου λόγω του υψηλού ιξώδους των διαλυμάτων που σχηματίζει, τις θιξοτροπικές ιδιότητες, αλλά και την μικρή απώλεια στη διήθηση των γεωτρητικών ρευστών.

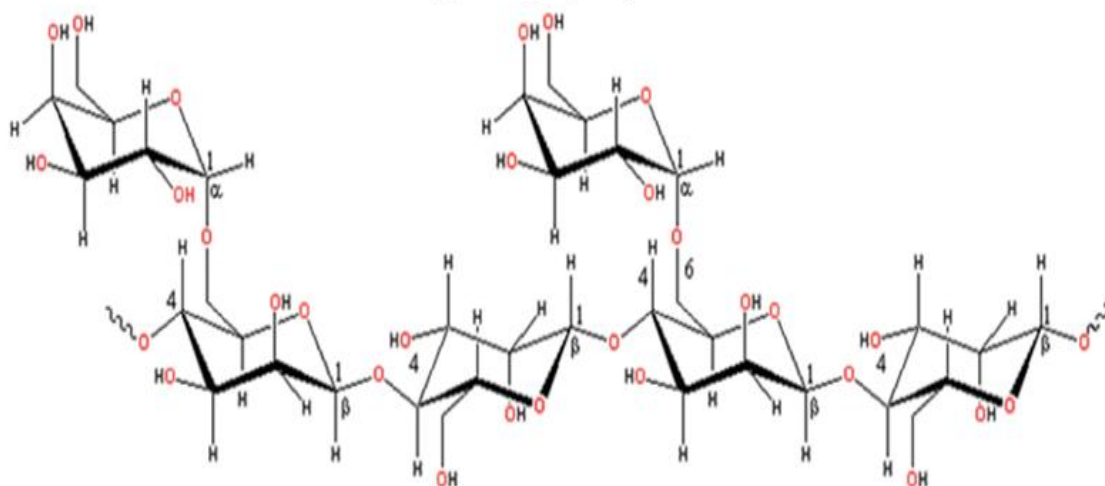
3.5.2 Κόμμι Γκουάρ (Guar gum)

Το κόμμι γκουάρ είναι ένας φυσικός πολυσακχαρίτης γνωστός και ως γκουαράν που παράγεται από τον καρπό ενός ποώδους και μονοετούς φυτού του *Cyamopsis tetragonoloba*, το οποίο ανήκει στην οικογένεια *leguminous*. Ο καρπός του αποτελείται από το φλοιό (14-17%), το ενδοσπέρμιο (35-42%) και το σπόρο (43-47%). Ο σπόρος και ο φλοιός ονομάζεται άλευρο γκουάρ, το οποίο είναι πλούσιο σε πρωτεΐνη. Το σημαντικότερο εμπορικό μέρος του καρπού γκουάρ είναι το ενδοσπέρμιο, ενώ ο φλοιός και ο σπόρος είναι μέρη πλούσια σε πρωτεΐνη.

Το κόμμι γκουάρ παράγεται από την άλεση των καρπών σε μορφή πούδρας μετά την αποφλοιώση τους και ύστερα από πολλές διαβαθμίσεις σε βιομηχανική διαδικασία, με τις τεχνικές παραγωγής να εξαρτώνται από το τελικό προϊόν (Surendra & Malay 2013).

Είναι υψηλού μοριακού βάρους υδατάνθρακας με λευκοκίτρινο χρώμα, άοσμος και διαθέσιμος σε διάφορες κοκκομετρίες και με ποικίλη ικανότητα ανάπτυξης ιζώδους. Το μόριο του αποτελούνται από γραμμικούς πολυμερισμένους υδατάνθρακες με μεγάλο μοριακό βάρος και πολυμερική δομή η οποία περιέχει αρκετές ομάδες υδροξυλίων (Σχ. 3.4) τα οποία ενεργοποιούνται ανάλογα για την παραγωγή προϊόντων σε διάφορες παραλλαγές με ποικίλες εφαρμογές στη βιομηχανία.

Η δομή του κόμμι γκουάρ



Σχήμα 3.4. Η δομή του κόμμι γκουάρ (Guar gum).

Με κωδικό E412 του ευρωπαϊκού κανονισμού ΕΚ 1333/2008 μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο τροφίμων για την παρασκευή πηκτωμάτων λόγω της μεγάλης ικανότητας ανάπτυξης ιζώδους σε μικρές συγκεντρώσεις. Η θερμοκρασία παίζει μεγάλο ρόλο στην ικανότητα σχηματισμού γέλης. Το ιζώδες μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας ενώ επιστρέφει σε κανονικά επίπεδα όταν η θερμοκρασία μειώνεται. Αυτό συμβαίνει λόγω της μεγαλύτερης κινητικότητας του μορίου του κόμμι γκουάρ από τη διασπορά με τη συνδρομή της ενέργειας. Βρίσκει ευρεία εφαρμογή σε γεωτρήσεις πετρελαίου τόσο σε κανονικές συνθήκες, όσο και σε συνθήκες υψηλής αλατότητας.

3.5.3 Καυστικοποιημένος Λιγνίτης

Ο λιγνίτης είναι ένας χαμηλού βαθμού ενανθράκωσης γαιάνθρακας, που προέρχεται από τη μετατροπή της τύρφης με τη διαδικασία της ενανθράκωσης. Ο καυστικοποιημένος λιγνίτης προέρχεται μετά από επεξεργασία του λιγνίτη με διάλυμα 1M NaOH (Russel & Patel 1987).

Η διαδικασία της καυστικοποίησης περιλαμβάνει καθαρισμό, ελάττωση της υγρασίας και κονιοποίηση του λιγνίτη, επεξεργασία με διάλυμα 1M NaOH και στη συνέχεια ξήρανση και

λειτουργία. Ο λιγνίτης επεξεργάζεται με NaOH για να αυξηθεί η διαλυτότητά του, αλλά και για την αύξηση της αλκαλικότητας των γεωτρητικών ρευστών.

Με τα χουμικά οξέα που περιέχονται στον λιγνίτη να αποτελούν προϊόντα πολυμερισμού, ο καυστικοποιημένος λιγνίτης έχει ευρεία εφαρμογή στις γεωτρήσεις πετρελαίου και γεωθερμίας, κυρίως ως λεπυντής (thinner). Τα ανιόντα που περιέχουν δεσμεύονται στη δομή των σμεκτιτών οπότε και ενισχύουν τις δυνάμεις που δρουν αντίθετα στην έλξη με αποτέλεσμα να διατηρείται το αιώρημα σε διασπορά (Rabaioli et al. 1993). Η ιδιότητα να μειώνει το ιξώδες σε επιθυμητά επίπεδα είναι χαρακτηριστική και προτιμάται στις υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, η βελτίωση της απώλειας διήθησης έχει ευρεία εφαρμογή στις γεωτρήσεις πετρελαίου.

3.6. Ρεολογικές ιδιότητες

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι ιδιότητες των ρευστών που σχηματίζουν τα αιωρήματα των αργιλικών υλικών μετά από ανάδευση, με τις αρχές που διέπουν την επιστήμη της ρεολογίας. Η χρησιμοποίηση κατάλληλων οργάνων μέτρησης, η διεξαγωγή πειραμάτων που συμμορφώνονται με διεθνή πρότυπα και προδιαγραφές, καθώς και η εφαρμογή των νόμων της ρευστομηχανικής αποτελούν αντικείμενο της παρούσας εργασίας και παρουσιάζονται παρακάτω.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΡΧΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

4.1 Φυσικές ιδιότητες

Η περιεχόμενη υγρασία των υλικών της παρούσας εργασίας παρουσιάζεται στον Πίν. 4.1.

Πίνακας 4.1. Προσδιορισμός της περιεχόμενης υγρασίας των εξεταζόμενων δειγμάτων.

A/A	Κωδικός Δείγματος	Βάρος Κάψας (g)	Αρχικό Βάρος Δείγματος (g)	Τελικό Βάρος Κάψας + Δείγματος (g)	Τελικό Βάρος Δείγματος (g)	Υγρασία (% κ.β.)
Mg-Fe σμεκτίτης						
1	K.S2	26,39	12,92	33,00	6,61	48,84
2	P.S1	25,91	13,21	33,68	7,77	41,18
3	M.LS1	21,29	12,33	28,88	7,59	38,44
4	L.S2	25,95	13,10	32,78	6,83	47,86
Παλνγοροσκίτης						
5	K.A1	26,05	13,60	33,04	6,99	48,60
6	P.A1	25,60	13,46	33,40	7,8	42,05
7	M.LA1	26,67	12,37	33,44	6,77	45,27
8	L.A1	25,99	13,73	34,29	8,3	39,55

Πραγματοποιήθηκαν δύο μετρήσεις με διαφορετικού κυλίνδρους γνωστού όγκου 100 cm³ και βάρους 30 g για την πρώτη μέτρηση και 30,73 g για τη δεύτερη μέτρηση και υπολογίστηκε ο μέσος όρος. Ο υπολογισμός της φαινόμενης πυκνότητας χύδην υλικού παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα (Πίν. 4.2) και γίνεται με τον ακόλουθο τύπο ABD1 = (1η Μέτρηση σε g – 30 g)/100 και ABD2 = (2η Μέτρηση σε g – 30,70 g)/100.

Πίνακας 4.2. Προσδιορισμός της φαινόμενης πυκνότητας χύδην υλικού.

Α/Α	Κωδικός Δείγματος	Κύλινδρος 1	Κύλινδρος 2	ABD1 (g/cm ³)	ABD2 (g/cm ³)	M.T. ABD (gr/cm ³)
		(30 g)	(30,70 g)			
		1η Μέτρηση (g)	2η Μέτρηση (g)			
Mg-Fe σμεκτίτης						
1	K.S2	100,86	100,19	0,709	0,695	0,702
2	P.S1	123,20	125,18	0,932	0,945	0,938
3	M.LS1	105,96	107,24	0,760	0,765	0,763
4	L.S2	101,11	100,94	0,711	0,702	0,707
Παλυγορσκήτης						
5	K.A1	83,37	83,89	0,534	0,532	0,533
6	P.A1	95,73	96,74	0,657	0,660	0,659
7	M.LA1	74,43	75,21	0,444	0,445	0,445
8	L.A1	83,58	84,36	0,536	0,537	0,536

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της πυκνότητας μετά από δόνηση (CD) παρουσιάζονται στον Πίν 4.3.

Πίνακας 4.3. Προσδιορισμός της πυκνότητας μετά από δόνηση των εξεταζόμενων δειγμάτων.

A/A	Κωδικός Δείγματος	CD (ml)	ABD (g/cm ³)	CD (g/cm ³)
Mg-Fe σμεκτίτης				
1	K.S2	94	0,702	0,747
2	P.S1	95	0,938	0,987
3	M.LS1	93	0,763	0,820
4	L.S2	95	0,707	0,742
Παλυγορσκήτης				
5	K.A1	94	0,533	0,567
6	P.A1	92	0,659	0,716
7	M.LA1	93	0,445	0,478
8	L.A1	93	0,536	0,576

Τα αποτελέσματα της απορροφητικής ικανότητας σε νερό παρουσιάζονται στον Πίν. 4.4. Με WL_w συμβολίζεται το μικτό ξηρό βάρος, με WF_w το μικτό υγρό βάρος και με WW η απορρόφηση του δείγματος σε νερό εκφρασμένη σε ποσοστό % κ.β.

Πίνακας 4.4. Προσδιορισμός της απορρόφησης νερού των εξεταζόμενων δειγμάτων.

A/A	Κωδικός Δείγματος	WL _w (g)	WF _w (g)	WF _w -WL _w (g)	WW (% κ.β.)
Mg-Fe σμεκτίτης					
1	K.S2	28,08	74,14	46,06	230,30
2	P.S1	28,92	68,19	39,27	196,35
3	M.LS1	28,85	66,48	37,63	188,15
4	L.S2	29,48	69,98	40,50	202,50
Παλυγορσκήτης					
5	K.A1	28,84	64,29	35,45	177,25
6	P.A1	28,93	57,31	28,38	141,90
7	M.LA1	29,73	57,52	27,79	138,95
8	L.A1	29,29	55,92	26,63	133,15

Τα αποτελέσματα της απορροφητικής ικανότητας σε λάδι παρουσιάζονται στον Πίν. 4.5. Με WL_o συμβολίζεται το μικτό ξηρό βάρος, με WF_o το μικτό βάρος με το συγκρατούμενο λάδι και με WO η απορρόφηση του ελαίου εκφρασμένη σε ποσοστό % κ.β.

Πίνακας 4.5. Προσδιορισμός της απορρόφησης σε λάδι των εξεταζόμενων δειγμάτων.

A/A	Κωδικός Δείγματος	WL _o (g)	WF _o (g)	WF _o -WL _o (g)	WO (% κ.β.)
Mg-Fe σμεκτίτης					
1	K.S2	17,91	23,05	5,14	51,40
2	P.S1	18,91	21,26	2,35	23,50
3	M.LS1	19,72	23,77	4,05	40,50
4	L.S2	13,71	17,96	4,25	42,50
Παλυγορσκήτης					
5	K.A1	13,88	22,49	8,61	86,10
6	P.A1	13,69	19,56	5,87	58,70
7	M.LA1	14,05	24,97	10,92	109,20
8	L.A1	13,94	22,77	8,83	88,30

Οι μετρήσεις του pH των εξεταζόμενων δειγμάτων και η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκε η μέτρηση δίνονται στον Πίν. 4.6.

Πίνακας 4.6. Προσδιορισμός του pH.

A/A	Κωδικός Δείγματος	pH	°C
Mg-Fe σμεκτίτης			
1	K.S2	8,50	24,2
2	P.S1	8,83	24,1
3	M.LS1	8,63	24,2
4	L.S2	8,74	24,2
Παλυγορσκήτης			
5	K.A1	8,66	24,8
6	P.A1	8,38	24,9
7	M.LA1	8,59	24,5
8	L.A1	8,44	24,4

Ο υπολογισμός της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας των εξεταζόμενων δειγμάτων δίνεται στον Πίν. 4.7. Με Fm % συμβολίζεται η περιεχόμενη υγρασία.

Πίνακας 4.7. Ιοντοανταλλακτική ικανότητα των εξεταζόμενων δειγμάτων.

A/A	Κωδικός Δείγματος	Vcc (ml)	m _w (g)	Fm (%)	ms (g)	X (% κ.β.)	Nmb	CEC (meq/100g)
Mg-Fe σμεκτίτης								
1	K.S2	27,0	0,5	8,47	0,458	11	0,0139	82
2	P.S1	33,4	0,5	9,77	0,451	11	0,0139	103
3	M.LS1	29,5	0,5	9,65	0,452	11	0,0139	91
4	L.S2	25,3	0,5	11,57	0,442	11	0,0139	80
Παλυγορσκήτης								
5	K.A1	7,9	0,5	8,85	0,456	11	0,0139	24
6	P.A1	14,4	0,5	10,29	0,449	11	0,0139	45
7	M.LA1	7	0,5	9,89	0,451	11	0,0139	22
8	L.A1	7,8	0,5	5,63	0,472	11	0,0139	23

Ένας συγκεντρωτικός πίνακας (Πίν. 4.8) που περιέχει τα αποτελέσματα όλων των μετρήσεων που έγιναν στα εξεταζόμενα δείγματα παρουσιάζεται παρακάτω.

Η περιεχόμενη υγρασία των εξεταζόμενων δειγμάτων είναι υψηλή και κυμαίνεται σε ένα εύρος τιμών από 38,44% κ.β. έως 44,84% κ.β.

Στα δείγματα πλούσια σε σμεκτίτη η φαινόμενη πυκνότητα χύδην υλικού αποτυπώνεται σε ένα μεγάλο εύρος τιμών μεταξύ 0,702 g/cm³ και 0,938 g/cm³. Ανάλογα και η πυκνότητα

χύδην υλικού μετά από δόνηση παρουσιάζει διακύμανση από 0,742 g/cm³ έως 0,987 g/cm³. Η απορρόφηση σε νερό του σμεκτίτη είναι μεγάλη και ανέρχεται μεταξύ 188,15 – 230,30% κ.β. Κατά τους Jaffee et al. (1991) και Cheeseman et al. (2010), μετρήσεις απορρόφησης νερού με την Westinghouse μέθοδο πραγματοποιήθηκαν σε άμμους υγιεινής κατοικίδιων σε διάφορες κοκκομετρίες. Επίσης οι Galan et al. (1994) ανέφεραν μετρήσεις απορρόφησης νερού με την ίδια μέθοδο. Η απορρόφηση σε λάδι είναι μικρή και κυμαίνεται μεταξύ 40,5 – 51,4% κ.β. Οι τιμές του pH μεταξύ 8,5 και 8,6. Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα είναι μεγάλη μεταξύ 80 – 103 meq/100g.

Πίνακας 4.8. Συγκεντρωτικός πίνακας μετρήσεων που έγιναν στα εξεταζόμενα δείγματα.

A/A	Κωδικός δείγματος	Fm (%)	ABD (g/cm ³)	CD (g/cm ³)	WW (% κ.β.)	WO (% κ.β.)	pH	MBA (ml)
Mg-Fe σμεκτίτης								
1	K.S2	48,84	0,702	0,747	230,30	51,4	8,501	25,3
2	P.S1	41,18	0,938	0,987	196,35	23,5	8,828	33,4
3	M.LS1	38,44	0,763	0,82	188,15	40,5	8,628	29,5
4	L.S2	47,86	0,707	0,742	202,5	42,5	8,744	27,0
Παλυγορσκήτης								
5	K.A1	48,60	0,533	0,567	177,25	86,1	8,662	7,9
6	P.A1	42,05	0,659	0,716	141,9	58,7	8,375	14,4
7	M.LA1	45,27	0,445	0,478	138,95	109,2	8,585	7,0
8	L.A1	39,55	0,536	0,576	133,15	88,3	8,438	7,8

Τα εξεταζόμενα δείγματα του παλυγορσκήτη παρουσιάζουν διαφορετικά χαρακτηριστικά από τα πλούσια σε σμεκτίτη δείγματα. Η φαινόμενη πυκνότητα χύδην υλικού είναι μικρή με τις τιμές να κυμαίνονται μεταξύ 0,533 g/cm³ και 0,659 g/cm³. Αντίστοιχα και η πυκνότητα χύδην υλικού μετά από δόνηση παρουσιάζει τιμές μεταξύ 0,567 – 0,576 g/cm³. Η απορρόφηση σε νερό παρουσιάζει διακύμανση από 133,15% κ.β. έως 177,25% κ.β. Επίσης η απορρόφηση σε λάδι κυμαίνεται από 58,7% κ.β. μέχρι 109,2% κ.β. Κατά τον Munoz (1967) πραγματοποιήθηκαν αντίστοιχες μετρήσεις απορρόφησης σε νερό και λάδι σε διαβαθμισμένα κοκκομετρικά δείγματα παλυγορσκήτη και σε εμπορικά δείγματα με τη μέθοδο Westinghouse. Το pH των αντίστοιχων υλικών εμφανίζει τιμές μεταξύ 8,3 και 8,6. Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα του παλυγορσκήτη είναι μικρότερη από του σμεκτίτη και παρουσιάζει τιμές μεταξύ 23 meq/100g και 45 meq/100g και είναι σύμφωνα με τους Καντηράνης κ.ά. (2005).

4.2 Ορυκτολογική ανάλυση

Η ορυκτολογική ανάλυση των εξεταζόμενων δειγμάτων παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα (Πίν 4.9).

Πίνακας 4.9. Ορυκτολογική ανάλυση των εξεταζόμενων δειγμάτων.

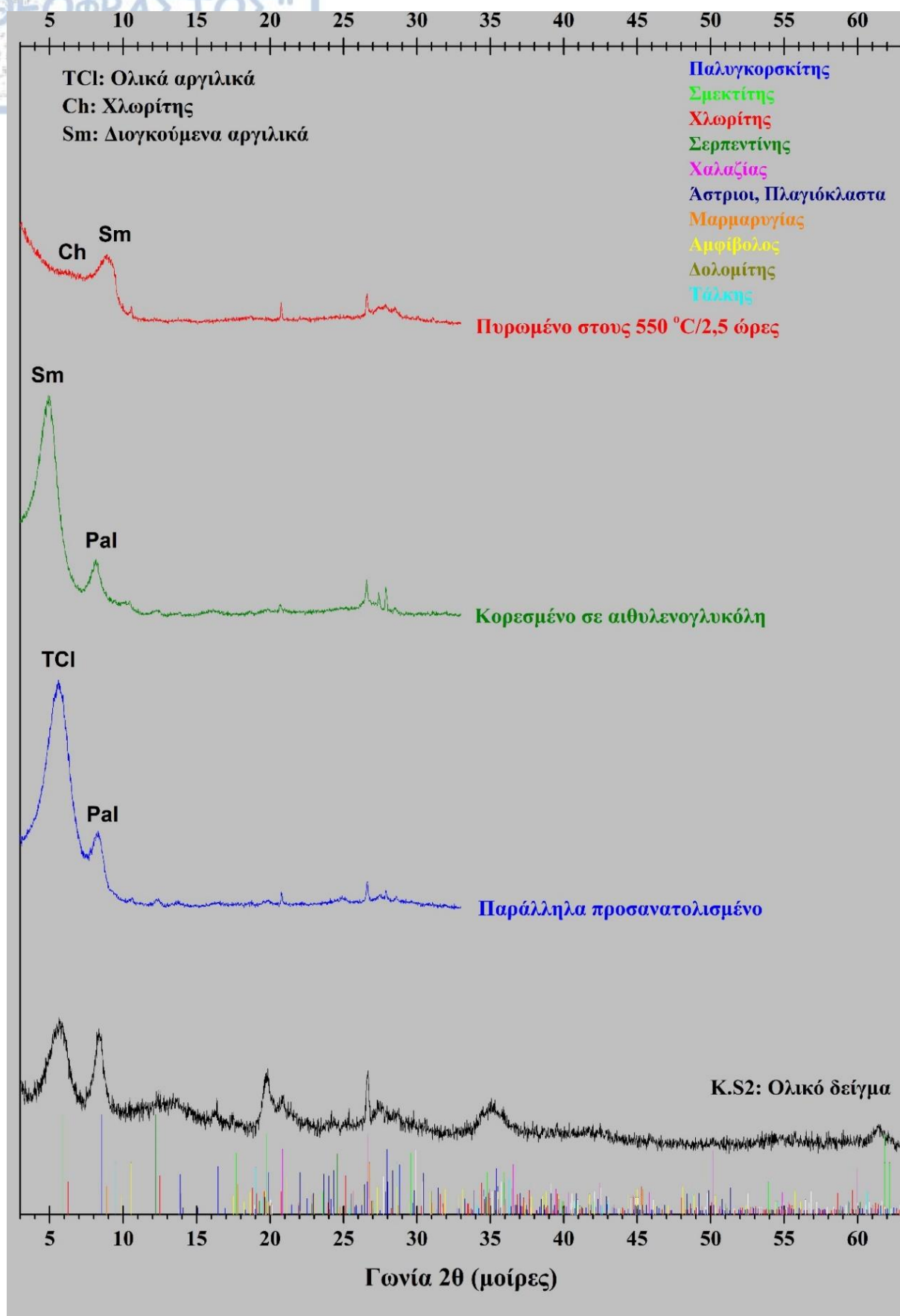
Δείγμα	Sm	Pal	Qz	Ch+Serp	Am	Px	Pl	Fo	Tc	M	Do	Cc
K.S2	44	49	5	1	1	-	tr	-	tr	tr	tr	-
P.S1	69	8	9	5	2	2	5	-	-	-	tr	-
M.LS1	83	5	-	7	2	-	3	-	tr	tr	-	tr
L.S2	61	30	4	4	1	-	tr	-	-	tr	-	-
K.A1	2	93	2	2	1	-	-	-	tr	-	-	tr
P.A1	13	72	8	5	tr	1	tr	1	-	tr	-	-
M.LA1	1	95	-	4	-	-	-	-	-	tr	-	-
L.A1	7	91	2	tr	-	-	-	-	tr	-	-	-

Sm: Σμεκτίτης, Pal: Παλυγορσκίτης, Qz: Χαλαζίας, Ch+Serp: Χλωρίτης+Σερπεντίνης, Am: Αμφίβολος, Px: Πυρόξενος, Pl: Πλαγιόκλαστο, Fo: Φορστερίτης, Tc: Τάλκης, M: Μαρμαρυγίες, Do: Δολομίτης, Cc: Ασβεστίτης, tr: Ίχνη <1% κ.β.

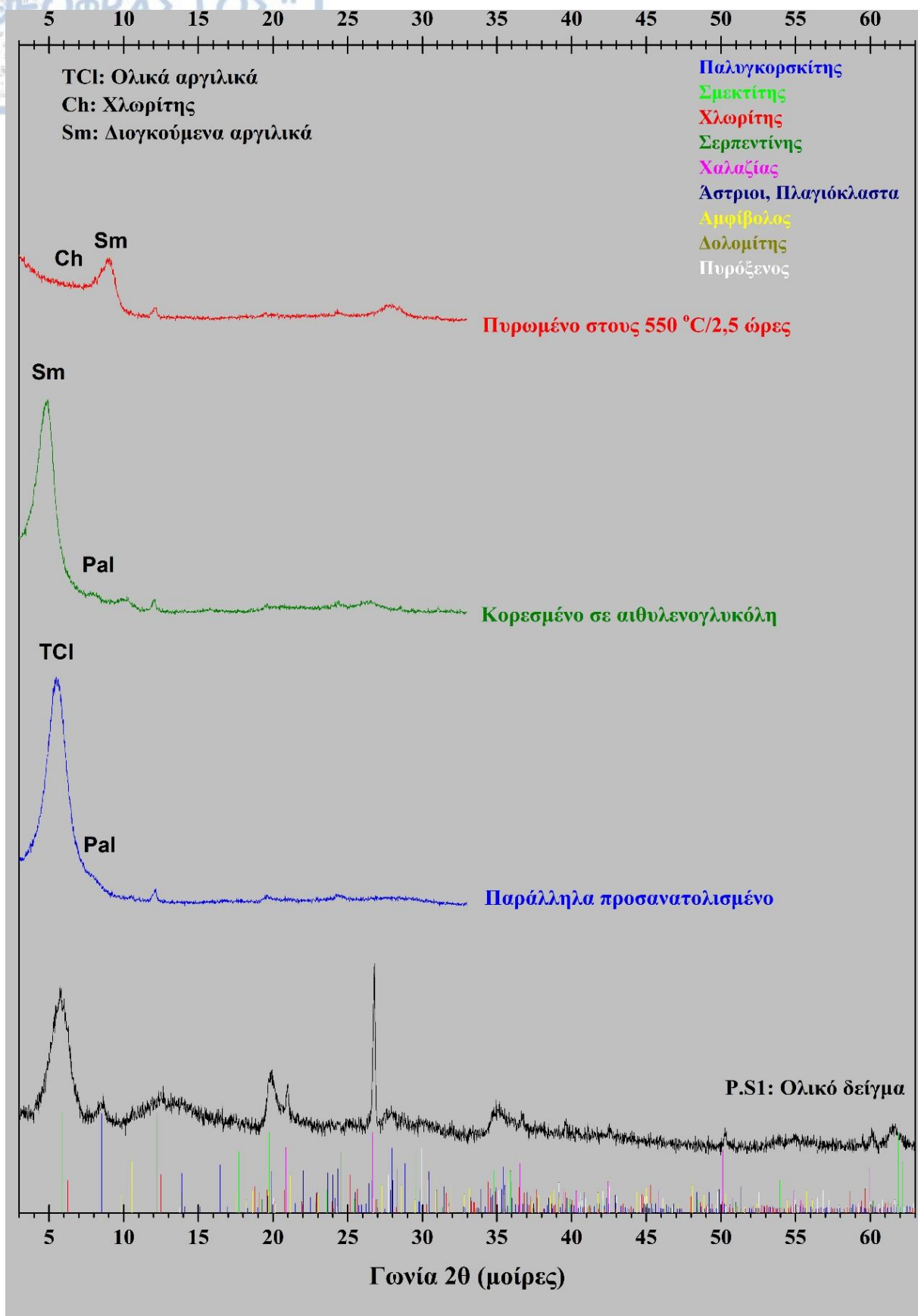
Σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση, τα εξεταζόμενα δείγματα πλούσια σε σμεκτίτη, το ποσοστό του σμεκτίτη κυμαίνεται από 44% έως 83%, ενώ του παλυγορσκίτη από 5% μέχρι 49%. Ο χλωρίτης με τον σερπεντίνη από 1-7%, ο χαλαζίας 0-9% και ο αμφίβολος 1-2%. Τάλκης, πλαγιόκλαστο, πυρόξενος, μαρμαρυγίας, δολομίτης και ασβεστίτης ανιχνεύονται σε ίχνη ή σε μικρό ποσοστό. Τα δείγματα P.S1 και M.LS1 αποτελούν τις πιο καθαρές φάσεις του σμεκτίτη και σύμφωνα με τον Grim (1973) μπορούν να χαρακτηριστούν ως **μπεντονίτες**. Τα δείγματα K.S2 και L.S2 αποτελούν μία καθαρή αργιλική φάση με έντονη την παρουσία του παλυγορσκίτη και μπορούν να χαρακτηριστούν ως μία **μπεντονιτική με παλυγορσκίτη άργιλο**.

Στα δείγματα πλούσια σε παλυγορσκίτη το ποσοστό του παλυγορσκίτη ανέρχεται σε 72-95% κ.β. Η συμμετοχή του σμεκτίτη παρουσιάζει μικρή διακύμανση σε ένα εύρος 1-13% κ.β. Ο χλωρίτης με τον σερπεντίνη ανιχνεύονται από ίχνη μέχρι και ποσοστό 5% κ.β. Σε ίχνη ή ποσοστό μέχρι 1% κ.β ανιχνεύεται αμφίβολος, πυρόξενος, πλαγιόκλαστο, ολιβίνης, τάλκης, μαρμαρυγίας, και ασβεστίτης.

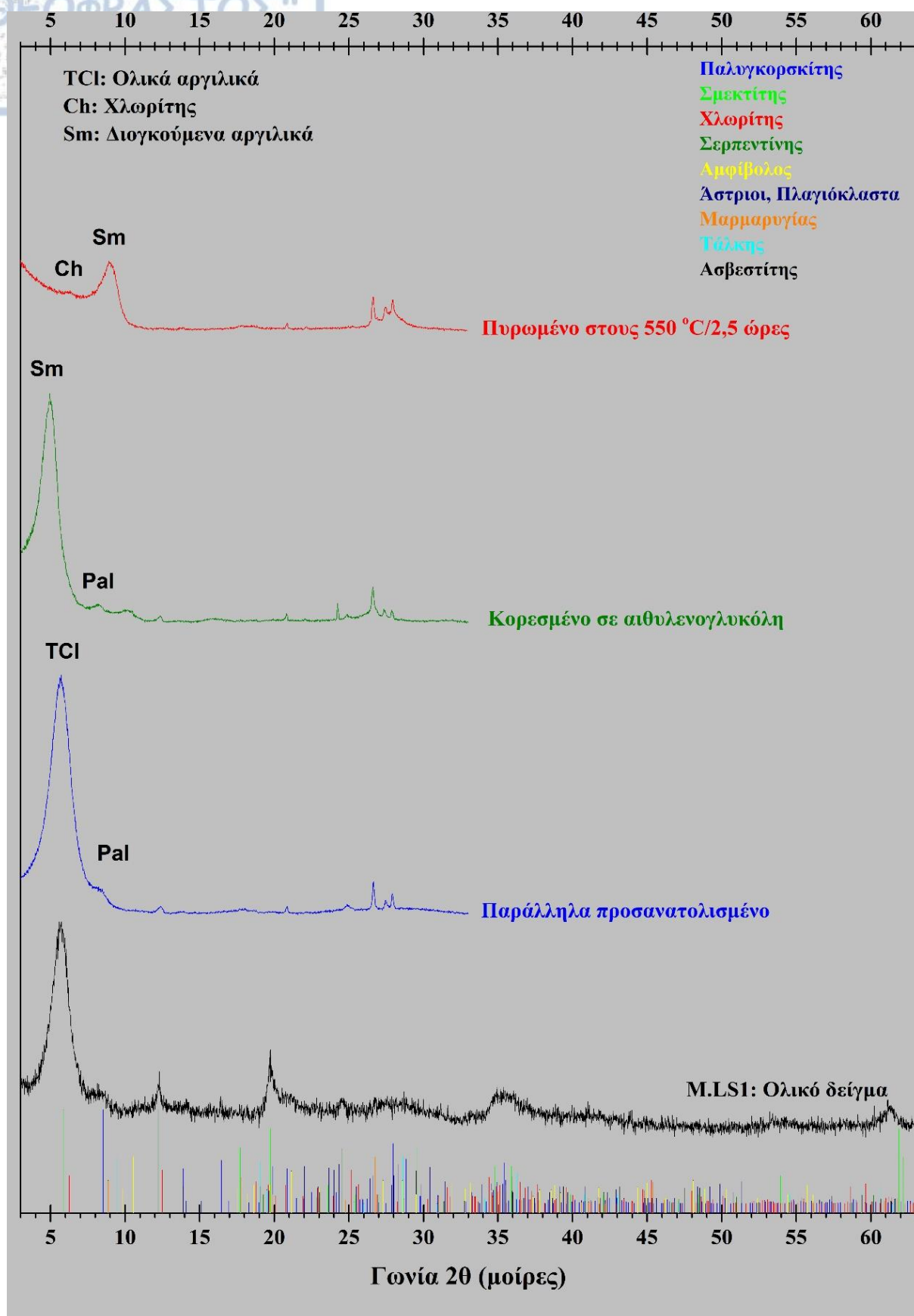
Τα περιθλασιογράμματα των ακτίνων-X (XRD), καθώς και η ορυκτολογία αργιλικών ορυκτών απεικονίζονται στα παρακάτω σχήματα.



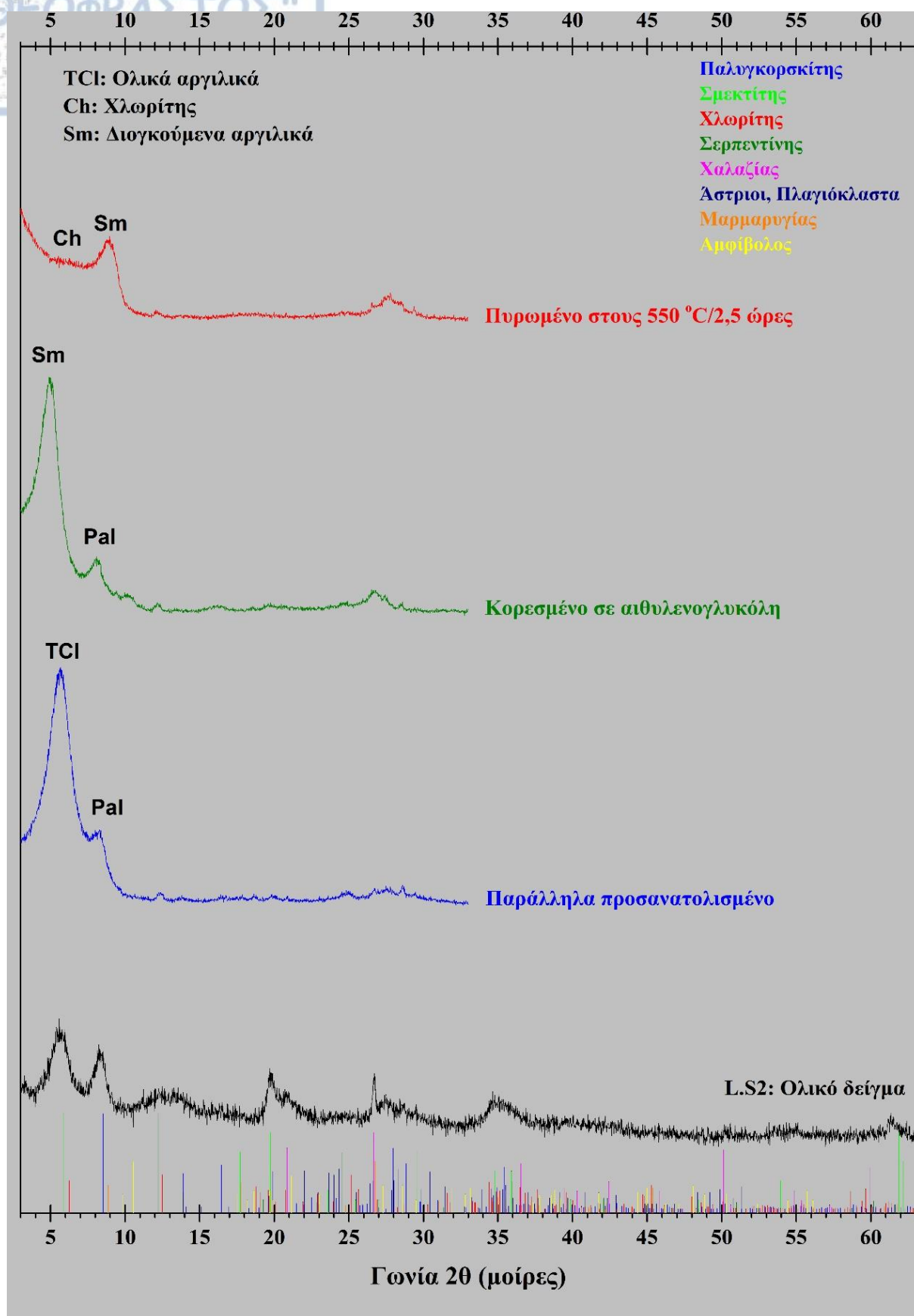
Σχήμα 4.1. Περιθλασιογράμματα και ορυκτολογία αργιλικών ορυκτών του δείγματος K.S2.



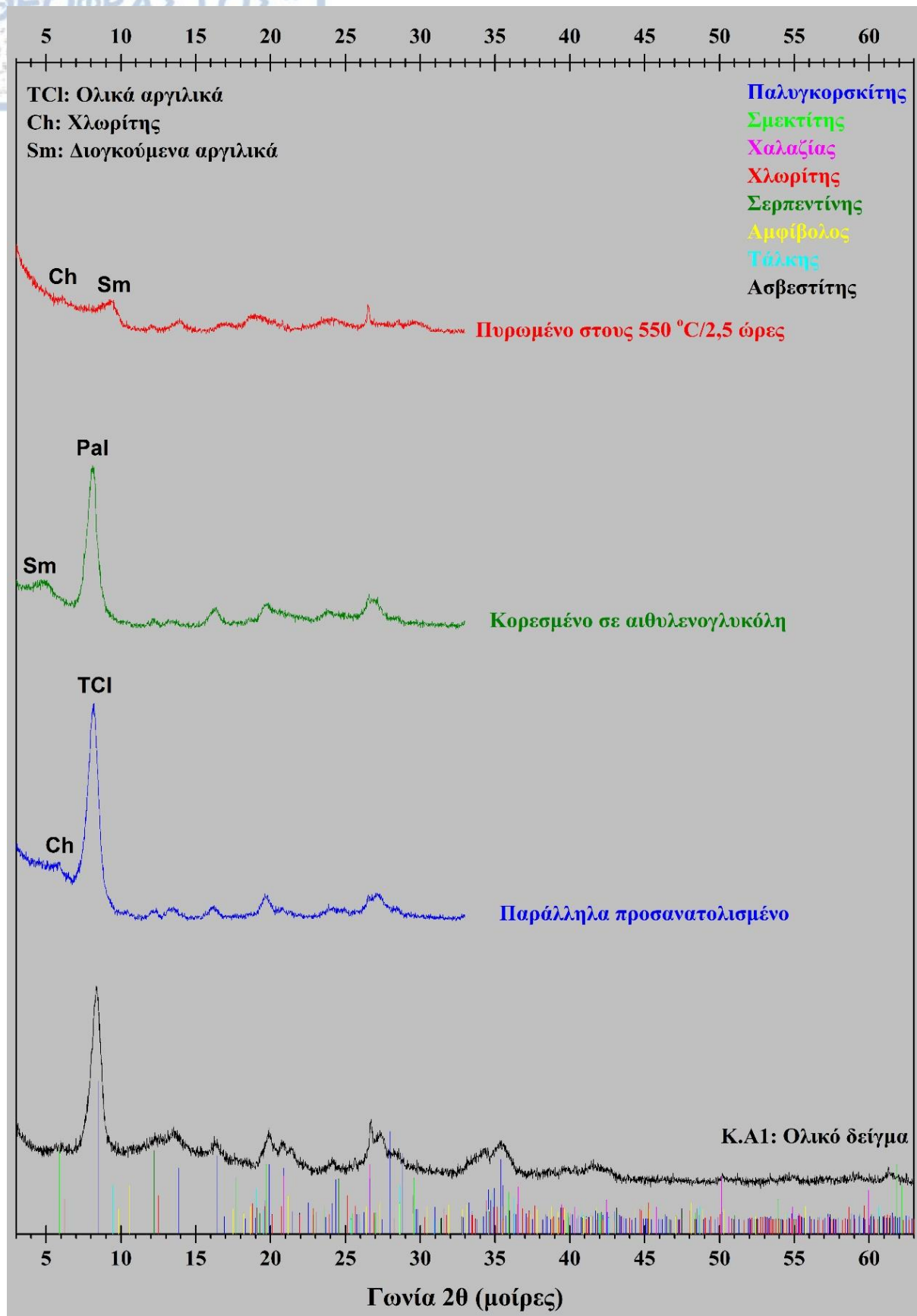
Σχήμα 4.2. Περιθλασιογράμματα και ορυκτολογία αργιλικών ορυκτών του δείγματος P.S1.



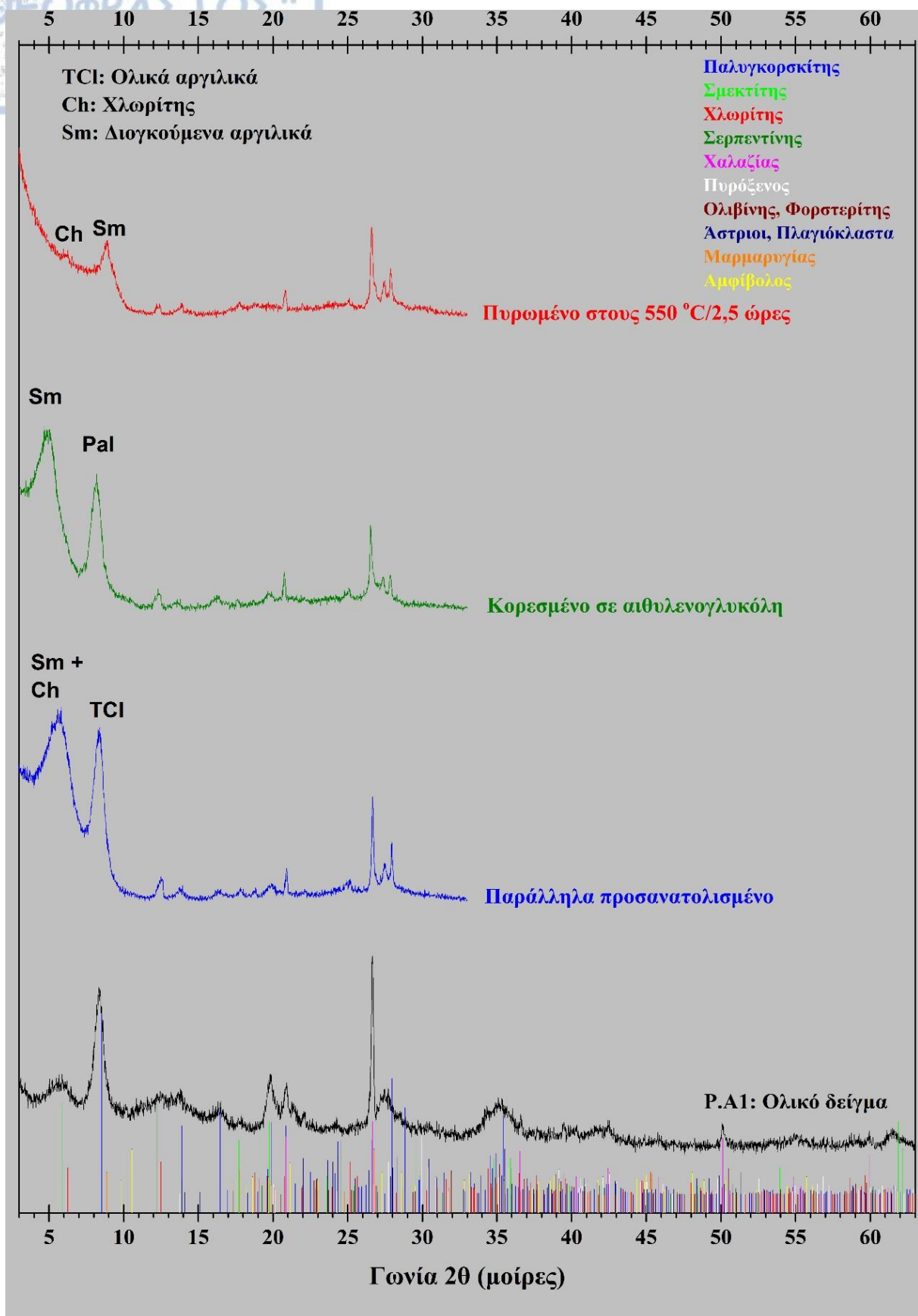
Σχήμα 4.3. Περιθλασιογράμματα και ορυκτολογία αργιλικών ορυκτών του δείγματος M.LS1.



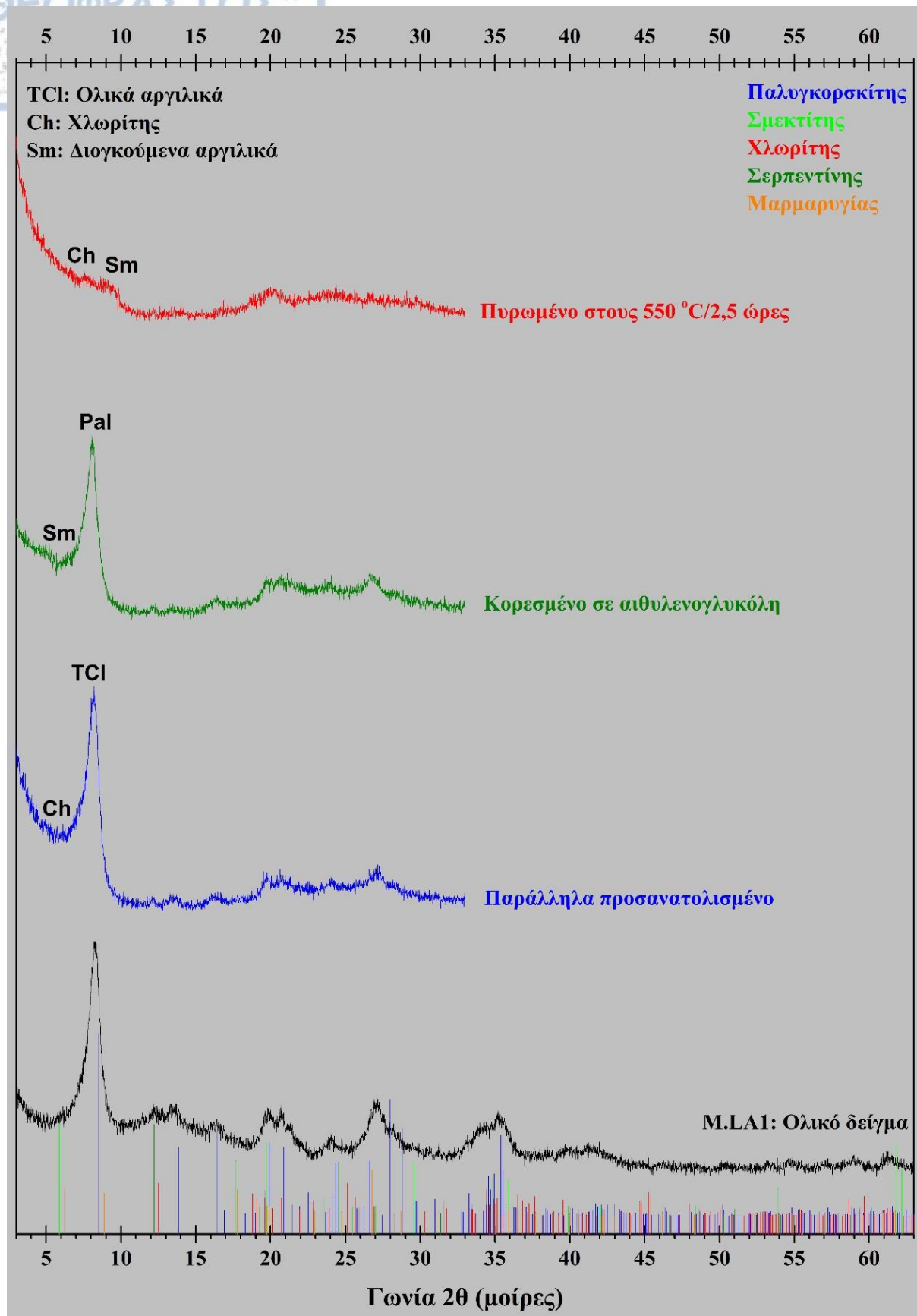
Σχήμα 4.4. Περιθλασιογράμματα και ορυκτολογία αργιλικών ορυκτών του δείγματος L.S2.



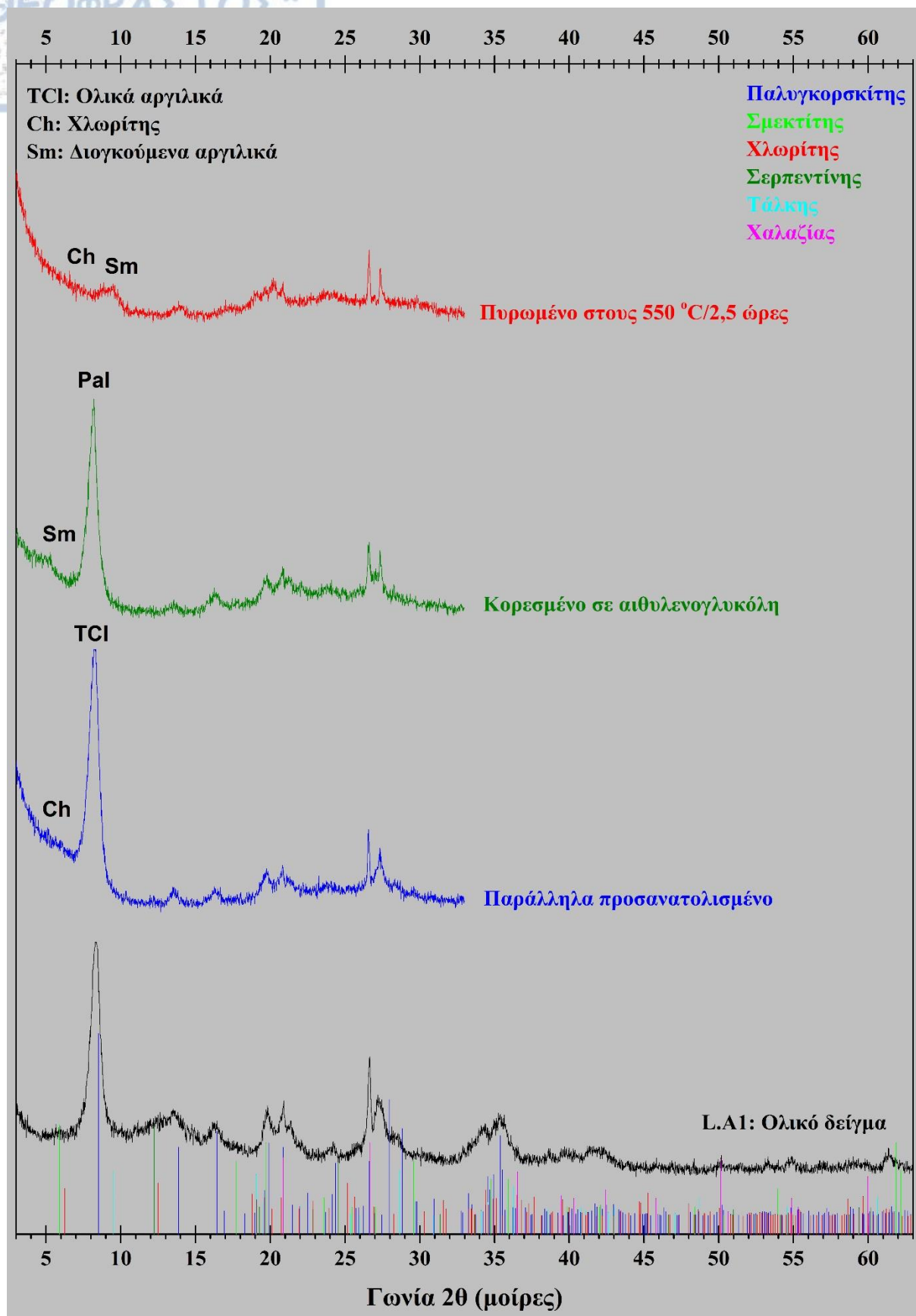
Σχήμα 4.5. Περιθλασιογράμματα και ορυκτολογία αργιλικών ορυκτών του δείγματος K.A1.



Σχήμα 4.6. Περιθλασιογράμματα και ορυκτολογία αργιλικών ορυκτών του δείγματος P.A1.



Σχήμα 4.7. Περιθλασιογράμματα και ορυκτολογία αργιλικών ορυκτών του δείγματος M.LA1.



Σχήμα 4.8. Περιθλασιογράμματα και ορυκτολογία αργιλικών ορυκτών του δείγματος L.A1.

4.3 Χημική ανάλυση

Στον Πίν. 4.10 απεικονίζεται η χημική ανάλυση σε μορφή οξειδίων των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Πίνακας 4.10. Χημική ανάλυση (% κ.β.) κύριων στοιχείων των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Αργίλος	Mg-Fe-Σμεκτίτης				Παλυγορσκήτης			
Οξείδιο	K.S2	P.S1	M.LS1	L.S2	K.A1	P.A1	M.LA1	L.A1
SiO ₂	50,58	51,35	52,35	49,59	53,07	51,07	55,04	46,71
TiO ₂	0,42	0,56	0,08	0,27	0,23	0,56	0,10	0,10
Al ₂ O ₃	7,77	10,27	2,19	6,00	4,08	10,44	1,84	2,22
Cr ₂ O ₃	0,89	0,58	0,34	0,48	0,50	0,19	0,28	0,57
Fe ₂ O ₃	12,55	11,56	13,44	13,03	8,12	11,39	7,37	13,92
MnO	0,06	-	0,204	0,13	0,23	0,10	0,03	0,21
MgO	7,59	5,11	14,24	7,13	13,15	5,66	15,00	13,47
NiO	0,36	0,20	0,43	0,38	0,26	0,16	0,26	0,47
CaO	0,29	0,92	0,54	1,43	0,19	0,83	0,09	0,64
K ₂ O	0,41	0,67	0,13	0,56	0,16	0,62	0,06	0,14
Na ₂ O	0,09	-	0,03	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-
L.O.I	19,50	18,96	16,53	20,58	20,43	19,85	20,04	22,06
Σύνολο	100,50	100,18	100,55	99,58	100,43	100,87	100,12	100,51

Σύμφωνα με τη χημική ανάλυση στα δείγματα πλούσια σε σμεκτίτη το SiO₂ στη σύστασή τους κυμαίνεται μεταξύ 49,59-52,35% κ.β. Το Al₂O₃ από 2,19% κ.β έως 10,27% κ.β., το MgO μεταξύ 5,11-14,24% κ.β. Είναι πλούσιοι σε σίδηρο όπου το Fe₂O₃ κυμαίνεται μεταξύ 11,56 - 13,44% κ.β. Επίσης, περιέχουν ποσότητες Cr₂O₃ και NiO.

Στα δείγματα πλούσια σε παλυγορσκήτη το SiO₂ ανέρχεται από 46,71% κ.β. έως 55,04% κ.β., το MgO είναι αυξημένο και κυμαίνεται μεταξύ 5,66 – 15% κ.β., το Al₂O₃ είναι μειωμένο σε σχέση με την περιεκτικότητα του σμεκτίτη και έχει ένα εύρος τιμών από 1,84% κ.β έως 10,44% κ.β. Η παρουσία του σιδήρου είναι έντονη στους αργίλους της λεκάνης Βεντζίων με το Fe₂O₃ να συμμετέχει στη σύσταση του παλυγορσκήτη μεταξύ 7,37-13,92% κ.β. Επίσης, ποσότητες Cr₂O₃ και NiO συμμετέχουν στη σύσταση των δειγμάτων του παλυγορσκήτη.

Η παρουσία της μικτής σμεκτιτικής με παλυγορσκήτη άργιλο αποτυπώνεται και στις χημικές αναλύσεις όπου τα δείγματα παρουσιάζουν τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε Al₂O₃ και τη μεγαλύτερη σε MgO. Εξαίρεση αποτελεί το πλούσιο σε σμεκτίτη δείγμα M.LS1.

4.4 Κοκκομετρική ανάλυση – υγρασία

Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης, καθώς και η περιεχόμενη υγρασία κάθε δείγματος δίνονται στον Πίν. 4.11.

Πίνακας 4.11. Περιεχόμενη υγρασία και κοκκομετρικά χαρακτηριστικά των εξεταζόμενων αργίλων.

A/A	Κωδικός Δείγματος	Υγρασία (% κ.β.)	d10	d50	d90
Mg-Fe-σμεκτίτης					
1	K.S2	16,83	4,4	36,4	180,2
2	P.S1	15,04	12,6	75,1	236,7
3	M.LS1	13,90	2,8	22,7	137,1
4	L.S2	16,65	7,0	60,1	230,5
Παλυγορσκήτης					
5	K.A1	15,45	5,7	35,1	173,6
6	P.A1	16,04	5,1	40,1	187,5
7	M.LA1	15,35	5,8	32,1	151,9
8	L.A1	17,66	4,0	28,7	141,8

Στους παρακάτω πίνακες (Πίν. 4.12 & Πίν. 4.13) παρουσιάζεται η πλήρης κοκκομετρική διαβάθμιση των δειγμάτων που θα χρησιμοποιηθούν για τη μέτρηση των ρεολογικών ιδιοτήτων. Η κατανομή των κόκκων παρουσιάζει ανομοιομορφία που σχετίζεται με τη ορυκτολογική σύσταση των υλικών, τα ξένα σωματίδια (μη αργίλικα συστατικά) και την υγρασία του κάθε εξεταζόμενου δείγματος.

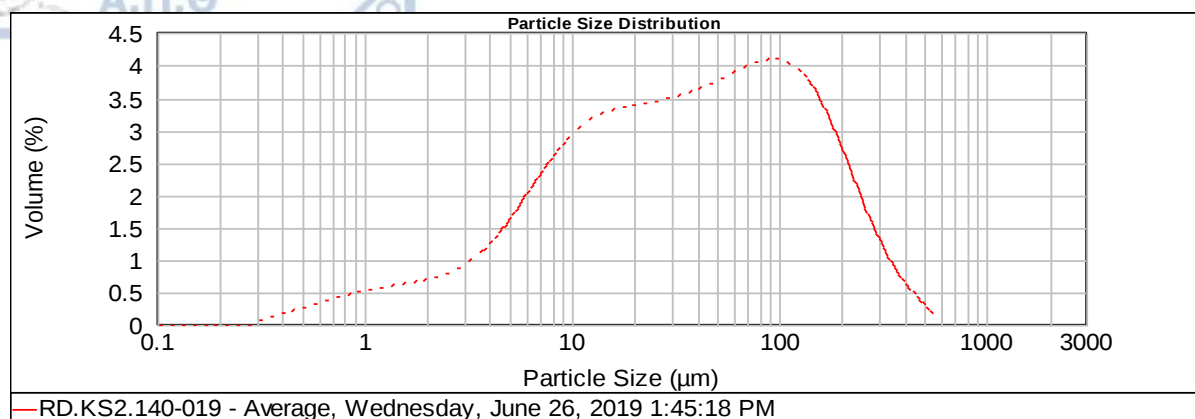
Η περιεχόμενη υγρασία των εξεταζόμενων δειγμάτων κυμαίνεται μεταξύ 13,90% κ.β. και 17,66% κ.β. Το ποσοστό του συκρατούμενου νερού διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο χειρισμό και στις ρεολογικές ιδιότητες των υλικών. Μεγάλη περιεχόμενη υγρασία μπορεί να δημιουργήσει πρόβλημα στην αποθήκευση σε σιλό. Η αύξηση της υγρασία έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ιξώδους κατά τη διεθνή βιβλιογραφία.

Η κοκκομετρία των υλικών αποτελεί ένα βασικό παράγοντα που συμβάλει στις ρεολογικές ιδιότητες. Τα λεπτομερή κλάσματα του σμεκτίτη αναπτύσσουν υψηλότερο ιξώδες ενώ ο παλυγορσκήτης χάνει τις ρεολογικές του ιδιότητες μετά από λειοτρίβηση σε πιο λεπτή κοκκομετρία.

Επίσης, στις διεθνείς προδιαγραφές API 13A (2010) το όριο για χρήση μπεντονίτη ή παλυγορσκήτη σε γεωτρήσεις πετρελαίου είναι <75μm με υγρή κοσκίνιση.

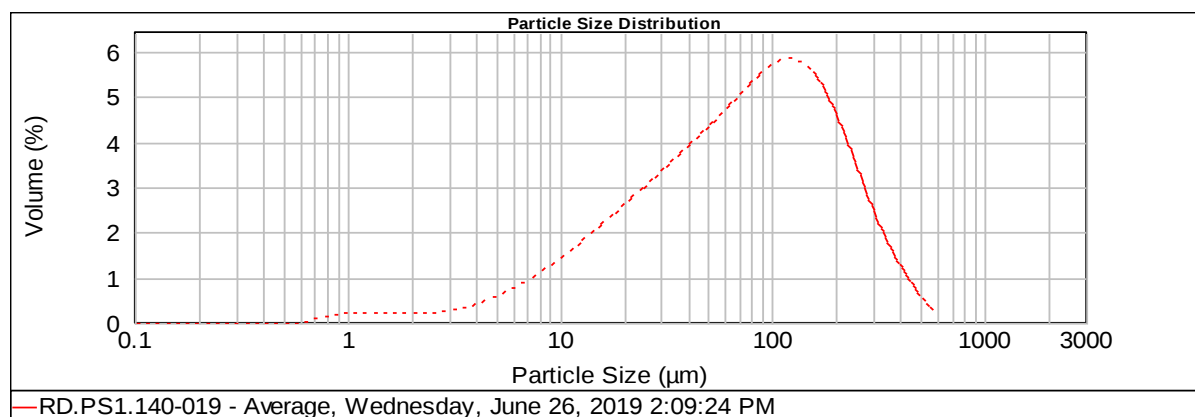
Πίνακας 4.12 Κοκκομετρική ανάλυση δειγμάτων σμεκτίτη.

K.S2



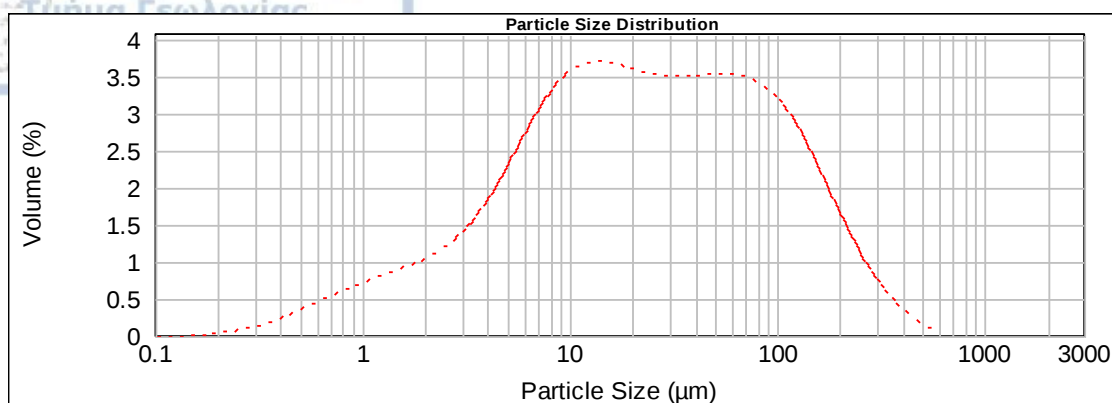
Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	0.51	11.482	2.86	120.226	3.51	1258.925	0.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.54	13.183	2.95	138.038	3.27	1445.440	0.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	0.57	15.136	3.00	158.489	2.94	1659.587	0.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	0.60	17.378	3.04	181.970	2.53	1905.461	0.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	0.63	19.953	3.07	208.930	2.09	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	0.68	22.909	3.10	239.883	1.65	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	0.75	26.303	3.14	275.423	1.25	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.01	2.884	0.85	30.200	3.19	316.228	0.91	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.10	3.311	0.98	34.674	3.24	363.078	0.64	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.14	3.802	1.16	39.811	3.31	416.869	0.43	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.19	4.365	1.37	45.709	3.38	478.630	0.22	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.479	0.24	5.012	1.61	52.481	3.47	549.541	0.09	5754.399	0.00
0.052	0.00	0.550	0.29	5.754	1.87	60.256	3.55	630.957	0.00	6606.934	0.00
0.060	0.00	0.631	0.34	6.607	2.12	69.183	3.63	724.436	0.00	7585.776	0.00
0.069	0.00	0.724	0.39	7.586	2.36	79.433	3.69	831.764	0.00	8709.636	0.00
0.079	0.00	0.832	0.44	8.710	2.56	91.201	3.70	954.993	0.00	10000.000	0.00
0.091	0.00	0.955	0.48	10.000	2.73	104.713	3.65	1096.478	0.00		
0.105	0.00	1.096	0.48	11.482		120.226		1258.925	0.00		

P.S1



Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	0.21	11.482	1.58	120.226	5.27	1258.925	0.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.21	13.183	1.79	138.038	5.11	1445.440	0.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	0.20	15.136	2.01	158.489	4.78	1659.587	0.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	0.20	17.378	2.24	181.970	4.27	1905.461	0.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	0.19	19.953	2.46	208.930	3.65	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	0.19	22.909	2.69	239.883	2.97	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	0.21	26.303	2.92	275.423	2.31	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.00	2.884	0.24	30.200	3.15	316.228	1.72	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.00	3.311	0.30	34.674	3.39	363.078	1.23	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.00	3.802	0.37	39.811	3.63	416.869	0.83	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.00	4.365	0.47	45.709	3.88	478.630	0.46	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.479	0.00	5.012	0.58	52.481	4.13	549.541	0.16	5754.399	0.00
0.052	0.00	0.550	0.00	5.754	0.71	60.256	4.40	630.957	0.00	6606.934	0.00
0.060	0.00	0.631	0.05	6.607	0.85	69.183	4.66	724.436	0.00	7585.776	0.00
0.069	0.00	0.724	0.11	7.586	1.01	79.433	4.91	831.764	0.00	8709.636	0.00
0.079	0.00	0.832	0.16	8.710	1.18	91.201	5.13	954.993	0.00	10000.000	0.00
0.091	0.00	0.955	0.19	10.000	1.37	104.713	5.26	1096.478	0.00		
0.105	0.00	1.096		11.482		120.226		1258.925	0.00		

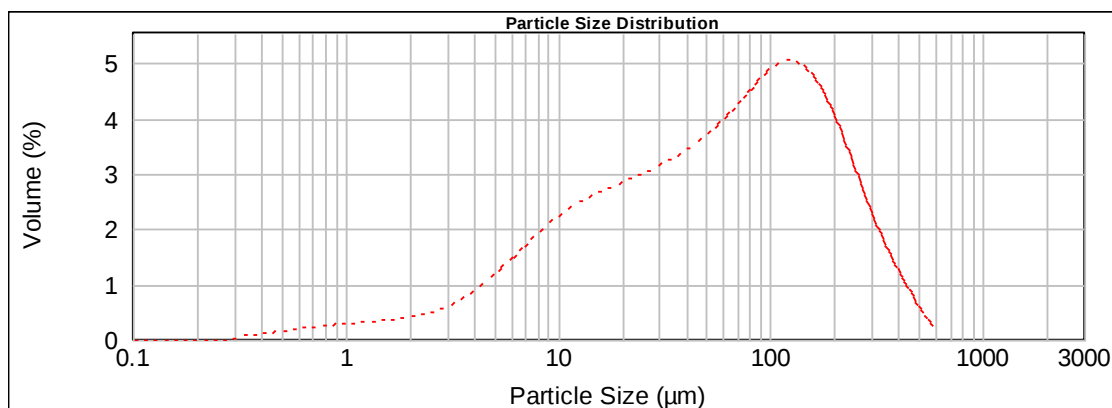
M.LS1



—RD.MLS1.140-019 - Average, Wednesday, June 26, 2019 2:00:06 PM

Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	0.72	11.482	3.34	120.226	2.50	1258.925	0.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.77	13.183	3.35	138.038	2.20	1445.440	0.00
0.013	0.00	0.138	0.01	1.445	0.83	15.136	3.33	158.489	1.88	1659.587	0.00
0.015	0.00	0.158	0.02	1.660	0.89	17.378	3.29	181.970	1.55	1905.461	0.00
0.017	0.00	0.182	0.03	1.905	0.95	19.953	3.24	208.930	1.24	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.05	2.188	1.04	22.909	3.21	239.883	0.96	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	0.08	2.512	1.15	26.303	3.18	275.423	0.72	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.10	2.884	1.30	30.200	3.17	316.228	0.53	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.14	3.311	1.48	34.674	3.17	363.078	0.37	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.20	3.802	1.71	39.811	3.18	416.869	0.25	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.27	4.365	1.96	45.709	3.19	478.630	0.13	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.479	0.33	5.012	2.24	52.481	3.20	549.541	0.05	5754.399	0.00
0.052	0.00	0.550	0.40	5.754	2.52	60.256	3.19	630.957	0.00	6606.934	0.00
0.060	0.00	0.631	0.47	6.607	2.78	69.183	3.15	724.436	0.00	7585.776	0.00
0.069	0.00	0.724	0.54	7.586	3.00	79.433	3.07	831.764	0.00	8709.636	0.00
0.079	0.00	0.832	0.60	8.710	3.17	91.201	2.93	954.993	0.00	10000.000	0.00
0.091	0.00	0.955	0.66	10.000	3.28	104.713	2.74	1096.478	0.00		
0.105	0.00	1.096	0.72	11.482	3.34	120.226	2.50	1258.925	0.00		

L.S2

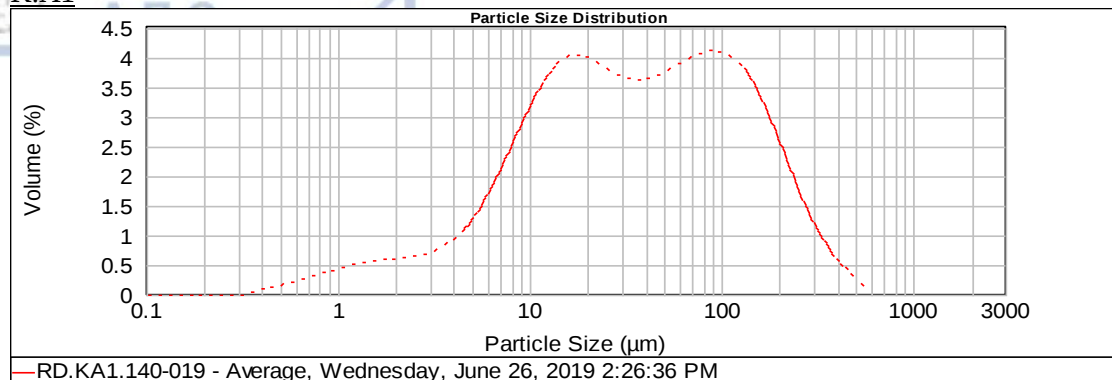


—RD.LS2.140-019 - Average, Wednesday, June 26, 2019 1:54:49 PM

Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	0.28	11.482	2.21	120.226	4.55	1258.925	0.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.30	13.183	2.32	138.038	4.43	1445.440	0.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	0.32	15.136	2.42	158.489	4.16	1659.587	0.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	0.34	17.378	2.51	181.970	3.74	1905.461	0.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	0.37	19.953	2.60	208.930	3.24	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	0.41	22.909	2.69	239.883	2.68	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	0.47	26.303	2.78	275.423	2.13	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.00	2.884	0.55	30.200	2.89	316.228	1.63	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.07	3.311	0.66	34.674	3.01	363.078	1.20	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.09	3.802	0.80	39.811	3.14	416.869	0.84	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.12	4.365	0.96	45.709	3.30	478.630	0.48	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.479	0.14	5.012	1.15	52.481	3.48	549.541	0.16	5754.399	0.00
0.052	0.00	0.550	0.17	5.754	1.35	60.256	3.69	630.957	0.00	6606.934	0.00
0.060	0.00	0.631	0.20	6.607	1.55	69.183	3.93	724.436	0.00	7585.776	0.00
0.069	0.00	0.724	0.22	7.586	1.74	79.433	4.17	831.764	0.00	8709.636	0.00
0.079	0.00	0.832	0.24	8.710	1.92	91.201	4.38	954.993	0.00	10000.000	0.00
0.091	0.00	0.955	0.26	10.000	2.08	104.713	4.52	1096.478	0.00		
0.105	0.00	1.096	0.28	11.482	2.21	120.226	2.21	1258.925	0.00		

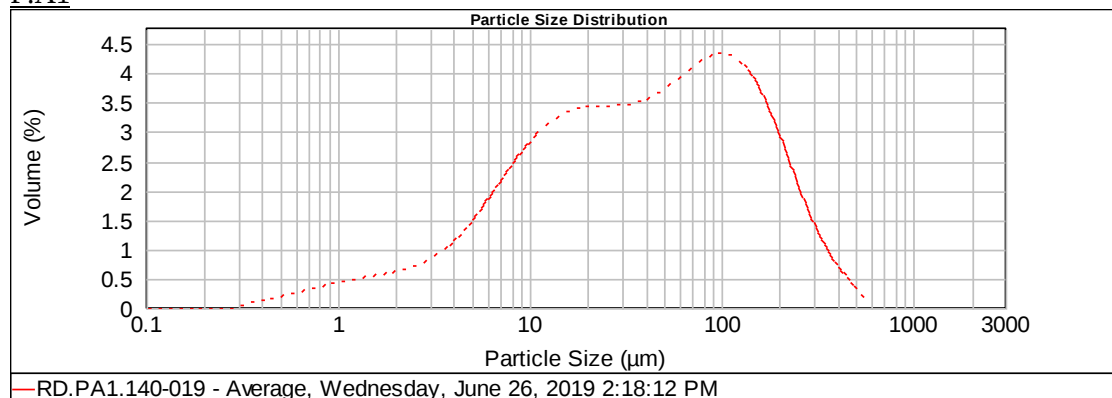
Πίνακας 4.13. Κοκκομετρική ανάλυση δειγμάτων παλυκορσκήτη.

K.A1



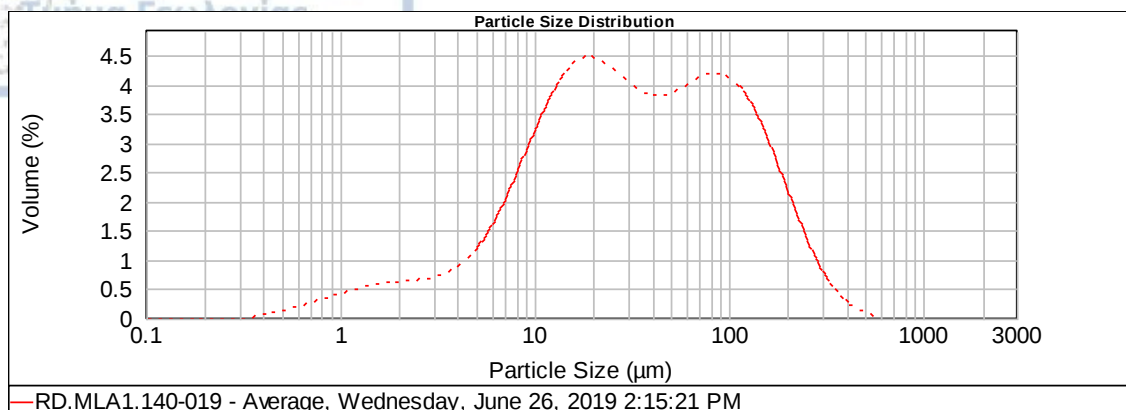
Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	0.45	11.482	3.35	120.226	3.48	1258.925	0.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.48	13.183	3.55	138.038	3.20	1445.440	0.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	0.51	15.136	3.65	158.489	2.84	1659.587	0.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	0.54	17.378	3.59	181.970	2.40	1905.461	0.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	0.55	19.953	3.48	208.930	1.96	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	0.57	22.909	3.38	239.883	1.52	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	0.60	26.303	3.28	275.423	1.14	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.00	2.884	0.65	30.200	3.28	316.228	0.82	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.00	3.311	0.74	34.674	3.30	363.078	0.57	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.08	3.802	0.86	39.811	3.37	416.869	0.38	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.11	4.365	1.05	45.709	3.37	478.630	0.20	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.479	0.15	5.012	1.29	52.481	3.47	549.541	0.08	5754.399	0.00
0.052	0.00	0.550	0.19	5.754	1.60	60.256	3.66	630.957	0.00	6606.934	0.00
0.060	0.00	0.631	0.24	6.607	1.95	69.183	3.71	724.436	0.00	7585.776	0.00
0.069	0.00	0.724	0.30	7.586	2.33	79.433	3.71	831.764	0.00	8709.636	0.00
0.079	0.00	0.832	0.35	8.710	2.71	91.201	3.64	954.993	0.00	10000.000	0.00
0.091	0.00	0.955	0.40	10.000	3.06	104.713		1096.478	0.00		
0.105	0.00	1.096		11.482		120.226		1258.925	0.00		

P.A1



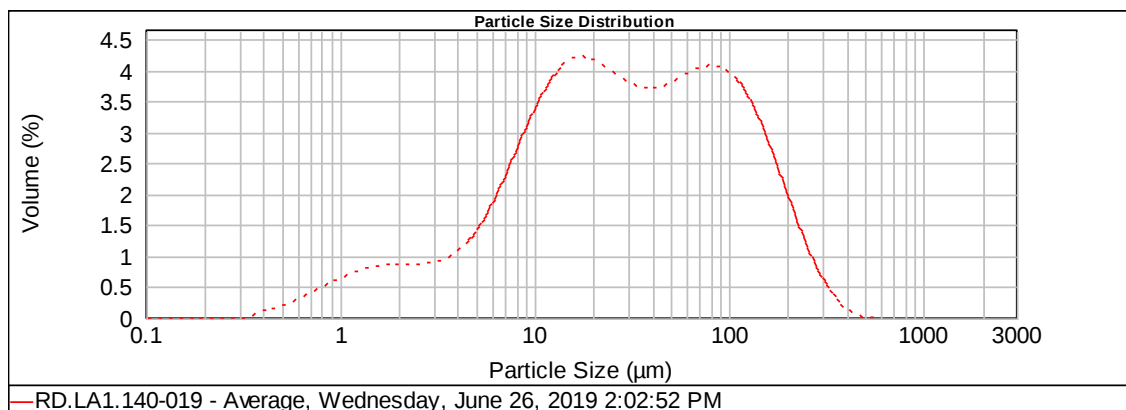
Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	0.44	11.482	2.82	120.226	3.76	1258.925	0.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.47	13.183	2.94	138.038	3.52	1445.440	0.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	0.50	15.136	3.03	158.489	3.17	1659.587	0.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	0.53	17.378	3.08	181.970	2.73	1905.461	0.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	0.57	19.953	3.10	208.930	2.26	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	0.61	22.909	3.11	239.883	1.78	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	0.68	26.303	3.12	275.423	1.36	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.01	2.884	0.77	30.200	3.13	316.228	0.99	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.08	3.311	0.89	34.674	3.17	363.078	0.70	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.10	3.802	1.05	39.811	3.24	416.869	0.47	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.14	4.365	1.25	45.709	3.34	478.630	0.25	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.479	0.18	5.012	1.47	52.481	3.47	549.541	0.10	5754.399	0.00
0.052	0.00	0.550	0.23	5.754	1.72	60.256	3.61	630.957	0.00	6606.934	0.00
0.060	0.00	0.631	0.27	6.607	1.98	69.183	3.75	724.436	0.00	7585.776	0.00
0.069	0.00	0.724	0.32	7.586	2.23	79.433	3.86	831.764	0.00	8709.636	0.00
0.079	0.00	0.832	0.36	8.710	2.46	91.201	3.91	954.993	0.00	10000.000	0.00
0.091	0.00	0.955	0.40	10.000	2.66	104.713		1096.478	0.00		
0.105	0.00	1.096		11.482		120.226		1258.925	0.00		

M.LA1



Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	0.45	11.482	3.51	120.226	3.33	1258.925	0.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.49	13.183	3.80	138.038	2.96	1445.440	0.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	0.53	15.136	3.98	158.489	2.53	1659.587	0.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	0.56	17.378	4.05	181.970	2.05	1905.461	0.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	0.57	19.953	4.02	208.930	1.58	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	0.59	22.909	3.90	239.883	1.14	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	0.61	26.303	3.75	275.423	0.78	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.00	2.884	0.65	30.200	3.60	316.228	0.50	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.00	3.311	0.71	34.674	3.49	363.078	0.30	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.07	3.802	0.82	39.811	3.45	416.869	0.16	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.09	4.365	0.98	45.709	3.48	478.630	0.09	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.479	0.13	5.012	1.21	52.481	3.56	549.541	0.02	5754.399	0.00
0.052	0.00	0.550	0.17	5.754	1.51	60.256	3.66	630.957	0.00	6606.934	0.00
0.060	0.00	0.631	0.23	6.607	1.88	69.183	3.76	724.436	0.00	7585.776	0.00
0.069	0.00	0.724	0.28	7.586	2.29	79.433	3.80	831.764	0.00	8709.636	0.00
0.079	0.00	0.832	0.34	8.710	2.72	91.201	3.75	954.993	0.00	10000.000	0.00
0.091	0.00	0.955	0.40	10.000	3.14	104.713	3.60	1096.478	0.00		
0.105	0.00	1.096		11.482		120.226		1258.925			

L.A1



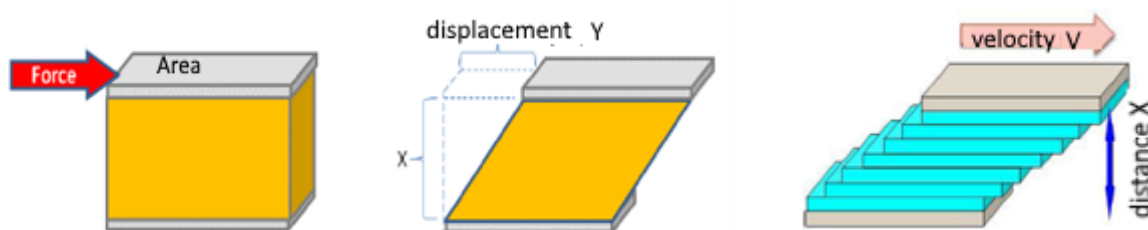
Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	0.67	11.482	3.51	120.226	3.15	1258.925	0.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.72	13.183	3.70	138.038	2.78	1445.440	0.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	0.76	15.136	3.80	158.489	2.34	1659.587	0.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	0.78	17.378	3.80	181.970	1.86	1905.461	0.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	0.79	19.953	3.73	208.930	1.39	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	0.79	22.909	3.62	239.883	0.97	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	0.79	26.303	3.50	275.423	0.62	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.00	2.884	0.82	30.200	3.40	316.228	0.36	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.01	3.311	0.88	34.674	3.35	363.078	0.17	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.09	3.802	0.99	39.811	3.36	416.869	0.07	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.14	4.365	1.17	45.709	3.42	478.630	0.01	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.479	0.19	5.012	1.42	52.481	3.51	549.541	0.01	5754.399	0.00
0.052	0.00	0.550	0.26	5.754	1.74	60.256	3.60	630.957	0.00	6606.934	0.00
0.060	0.00	0.631	0.34	6.607	2.10	69.183	3.67	724.436	0.00	7585.776	0.00
0.069	0.00	0.724	0.43	7.586	2.50	79.433	3.67	831.764	0.00	8709.636	0.00
0.079	0.00	0.832	0.51	8.710	2.88	91.201	3.60	954.993	0.00	10000.000	0.00
0.091	0.00	0.955	0.60	10.000	3.23	104.713	3.43	1096.478	0.00		
0.105	0.00	1.096		11.482		120.226		1258.925			

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΡΕΟΛΟΓΙΑ

5.1 Ρεολογία

Η **ρεολογία** είναι η επιστήμη της μηχανικής των ρευστών που μελετάει την παραμόρφωση και τη ροή της ύλης μετά από την εφαρμογή εξωτερικών δυνάμεων. Η απόκριση των υλικών και η ενασχόληση με τα φαινόμενα που μπορεί να προκληθούν από την επίδραση ενός εξωτερικού παράγοντα αποτελούν αντικείμενο της ρεολογίας, με τη μελέτη της παραμόρφωση της ύλης να βασίζεται πάνω σε μαθηματικά μοντέλα (Barnes et al. 1989).

Η παραμόρφωση ενός ρευστού μπορεί απλοϊκά να περιγραφεί από την τοποθέτηση ενός ρευστού ανάμεσα σε δύο παράλληλες πλάκες με συγκεκριμένη απόσταση μεταξύ τους μετά από τη επίδραση μίας δύναμης σε μία συγκεκριμένη διατομή (Mezger 2006) όπως φαίνεται στο Σχ. 5.1.

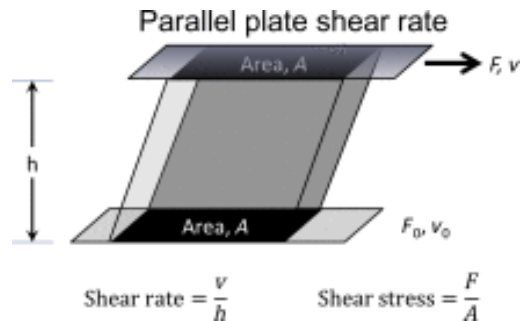


Σχήμα 5.1. Η παραμόρφωση ενός ρευστού από την εφαρμογή εξωτερικών δυνάμεων.

Στην εφαρμοζόμενη δύναμη (F) η οποία δρα σε μία επιφάνεια (A) αναπτύσσεται μία δύναμη αντίστασης ή τριβής που αντιτίθεται στην κίνηση των δύο αυτών πλακών. Η αναπτυσσόμενη αυτή δύναμη ονομάζεται **διατμητική τάση (Shear Stress)** και συμβολίζεται με το γράμμα της ελληνικής αλφάβητου (τ) και αποδίδεται από την μαθηματική εξίσωση $\tau = \frac{F}{A}$ λαμβάνοντας μονάδες μέτρησης lb/100 ft², dynes/cm² ή Pa (Σχ. 5.2). Συμπληρώνοντας τα παραπάνω, τα γεωτονικά στρώματα του ρευστού κινούνται το ένα πάνω στο άλλο και μπορούμε να θεωρήσουμε ότι ένα λεπτό στρώμα παραμένει σταθερό.

Η διαφορά στην ταχύτητα μεταξύ δύο στρωμάτων ενός ρευστού διαιρεμένη με την απόσταση μεταξύ των δύο στρωμάτων ονομάζεται **ρυθμός διάτμησης (Shear Rate)**, συμβολίζεται

με το γράμμα (γ) και αποδίδεται με την εξίσωση, $\gamma = \frac{\text{διαφορά ταχύτητας}}{\text{απόσταση}}$ με τυπικές μονάδες μέτρησης $\frac{ft/sec}{ft} = \frac{1}{sec} = sec^{-1}$.



Σχήμα 5.2. Η ανάπτυξη διατμητικής τάσης (Ramsey 2019)

Ο χαρακτηρισμός των ρευστών βασίζεται σε μία βασική παράμετρο, ίσως και τη σπουδαιότερη, το **ιξώδες**, το οποίο χαρακτηρίζει την αντίσταση των ρευστών στη ροή μετά από την εφαρμογή διατμητικών τάσεων.

5.2 Κατηγορίες ρευστών

Οι σχέσεις μεταξύ της **διατμητικής τάσης (τ)** και του **ρυθμού διάτμησης ($\dot{\gamma}$)** αποτελούν αντικείμενο της ρεολογίας και εκφράζουν τις **ρεολογικές ιδιότητες** των υλικών και κατά συνέπεια τη συμπεριφορά της ροής των ρευστών. Τα ρευστά μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες, σε αυτά που διέπονται από το νόμο του Νεύτωνα και σε αυτά που η συμπεριφορά τους δεν ακολουθεί τη συμπεριφορά των νευτώνειων ρευστών.

5.2.1 Νευτώνεια ρευστά

Ως νευτώνεια χαρακτηρίζονται τα ρευστά στα οποία το **ιξώδες** είναι ανεξάρτητο από το ρυθμό διάτμησης, παραμένει σταθερό και είναι ο μοναδικός παράγοντας που χρειάζεται για να χαρακτηριστούν οι ιδιότητες της ροής (Mezger 2006). Σε αυτά τα ρευστά η σχέση μεταξύ της διατμητικής τάσης και του ρυθμού διάτμησης είναι γραμμική και αποδίδεται από το δυναμικό ιξώδες. Εάν ο ρυθμός διάτμησης είναι διπλός τότε και η διατμητική τάση είναι διπλή. Τέτοια ρευστά καλούνται νευτώνεια ρευστά όπως είναι το νερό, οι αλκοόλες και τα ελαφριά έλαια.

Το **ιξώδες** αποδίδεται από την **ρεολογική καταστατική εξίσωση** και στην περίπτωση της στρωτής ροής (στη διεθνή βιβλιογραφία είναι γνωστή ως ο νόμος του Νεύτωνα) ορίζεται ως ο λόγος της διατμητικής τάσης προς το ρυθμό διάτμησης και αποδίδεται από την εξίσωση,

$$\mu = \frac{\tau}{\gamma}$$

όπου μ = ιξώδες (Viscosity), τ = διατμητική τάση (Shear Stress) και γ = ρυθμός διάτμησης (Shear Rate).

Ο ρυθμός διάτμησης αποδίδεται από τη διαφορική κλίση της ταχύτητας, σύμφωνα με τη συνάρτηση:

$$\gamma = \frac{du}{dy}$$

Μονάδα μέτρησης του ιξώδους αποτελεί το **poise**, που ορίζεται ως η δύναμη σε dynes ανά τετραγωνικό εκατοστό που απαιτείται για να παράγει διαφορά στη ταχύτητα ενός εκατοστού ανά δευτερόλεπτο μεταξύ δύο στρωμάτων που απέχουν μεταξύ τους ένα εκατοστό και συγκεκριμένα $1P = \text{s.dynes/cm}^2$.

Οι μονάδες στο σύστημα SI είναι: $1P = 1 \text{ N}\cdot\text{s/m}^2 = 1 \text{ Pa}\cdot\text{s} = 1 \text{ kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$ όμως συνήθως μονάδα αποτελεί και το **centipoises** που αποτελεί το ένα εκατοστό (1/100) ενός **poise** όπου $1 \text{ cP} = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s} = 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, ενώ στο αμερικάνικο σύστημα μονάδων USC το ιξώδες εκφράζεται σε $\text{lb}\cdot\text{s}/\text{ft}^2$.

5.2.2 Μη νευτώνεια ρευστά

Στα μη νευτώνεια ρευστά η σχέση μεταξύ της διατμητικής τάσης και του ρυθμού διάτμησης ορίζεται ως **φαινόμενο ιξώδες** και δεν ακολουθούν το νόμο του Νεύτωνα. Τα ρευστά αυτά διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες (Braun & Rosen 2000):

A) Στα ρευστά όπου οι ιδιότητες τους είναι ανεξάρτητες από το χρόνο. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται:

✓ Πλαστικά ρευστά Bingham (Bingham plastic fluids).

Αυτά τα ρευστά παραμένουν σε ακινησία μέχρι η διατμητική τάση να λάβει μία συγκεκριμένη τιμή **τ_0** . Όταν η τιμή της διατμητικής τάσης υπερβεί την τιμή **τ_0** η ροή τους χαρακτηρίζεται σχεδόν γραμμική όπως αυτή των νευτώνειων ρευστών. Η αρχική τιμή που πρέπει να λάβει η διατμητική τάση για να αρχίσει ένα ρευστό να ρέει ονομάζεται **τάση διολίσθησης**. Αυτή η συμπεριφορά των υλικών χαρακτηρίζεται **ιξωδοπλαστική** και ανάλογη συμπεριφορά επιδεικνύουν κάποια πολυμερή, οι οδοντόπαστες, τα ρευστά γεωτρήσεων με αιωρήματα αργίλων κτλ.

✓ **Ψευδοπλαστικά ρευστά ή λεπτόρευστα (Shear Thinning)**

Το κύριο χαρακτηριστικό αυτό των ρευστών είναι ότι το φαινόμενο ιξώδες μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης. Αυτά τα ρευστά καλούνται και λεπτόρευστα (shear thinning). Το παραπάνω χαρακτηριστικό είναι επιθυμητό στα ρευστά γεωτρήσεων όπου με υψηλότερο ιξώδες σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης επιτυγχάνεται ο καθαρισμός της γεώτρησης από τα θρύμματα της διάτμησης, ενώ η επίτευξη υψηλού ρυθμού διάτμησης είναι το αποτέλεσμα χαμηλού ιξώδους σε υψηλούς ρυθμούς διάτμησης.

✓ **Διασταλτικά ρευστά (dilatant fluids)**

Η αύξηση του ιξώδους με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης χαρακτηρίζει τα ρευστά αυτής της κατηγορίας με την ιδιότητα αυτή να αποκαλείται διασταλτικότητα ή εκτατικότητα και τα ρευστά εκτατικά. Παράδειγμα τέτοιων ρευστών αποτελεί η κινούμενη άμμος ή τα γαλακτώματα που περιέχουν άμμο.

B) Στα ρευστά όπου οι ιδιότητες τους εξαρτώνται από το χρόνο. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται (Braun & Rosen 2000):

✓ **Θιξοτροπικά ρευστά (thixotropic fluids)**

Ανήκουν τα ρευστά όπου το ιξώδες ελαττώνεται με το χρόνο όταν ασκείται σταθερός ρυθμός διάτμησης. Η δομή αυτών των ρευστών χαλαρώνει και τελικά καταστρέφεται με την πρόοδο του χρόνου. Παράδειγμα τέτοιων ρευστών αποτελούν οι μπογιές, μερικά αιωρήματα αργίλων κτλ.

✓ **Ρεοπηκτικά ρευστά (Rheoplectic fluids)**

Τα ρευστά της κατηγορίας αυτής έχουν την τάση να αυξάνουν το ιξώδες τους όταν ο ρυθμός διάτμησης διατηρείται σταθερός. Η αύξηση της διατμητικής τάσης οφείλεται στη δημιουργία δομής στο ρευστό.

✓ **Ιξωδοελαστικά ρευστά (viscoelastic fluids)**

Έχουν συμπεριφορά ανάλογη με τα στερεά τα οποία μετά από παραμόρφωση κατά τη ροή παρουσιάζουν ελαστική επαναφορά. Ουσιαστικά παρουσιάζουν ελαστική συμπεριφορά μετά από εφαρμογή διατμητικής τάσης, όμως συνήθως ανακτάται ένα μέρος της παραμόρφωσης μετά την διακοπή της τάσης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ιξωδοελαστικών υλικών αποτελεί η ζύμη από το αλεύρι και κάποια τήγματα πολυμερών.

5.3 Μαθηματικά μοντέλα

Οι κινήσεις και η συμπεριφορά των ρευστών είναι δυνατό να απεικονιστούν με μαθηματικά μοντέλα, τα οποία εκφράζουν τη σχέση μεταξύ της διατμητικής τάσης και του ρυθμού διάτμησης. Τα μοντέλα αυτά αποκαλούνται **ρεολογικά μοντέλα** (Σχ. 5.3), τα σπουδαιότερα θα παρουσιαστούν στην παρούσα εργασία. Τα ρεολογικά μοντέλα που αποδίδουν την κίνηση της ροής των ρευστών διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες τα νευτώνεια και μη νευτώνεια.

5.3.1 Νευτώνειο μοντέλο

Το ρεολογικό αυτό μοντέλο περιγράφει απλά νευτώνεια ρευστά όπου οι δυνάμεις τριβής που αναπτύσσονται εκφράζουν το δυναμικό ιξώδες. Εξαιτίας της ροής η διατμητική τάση τ που αναπτύσσεται είναι ανάλογη του ρυθμού διάτμησης $\dot{\gamma}$ ή διαφορετικά της βαθμίδας ή της κλίσης της ταχύτητας du .

$$\tau = \mu * \dot{\gamma}, \text{ όπου } \dot{\gamma} = \frac{du}{dx}$$

Το μ εκφράζει μία σταθερά αναλογίας που αντιστοιχεί στο ιξώδες του ρευστού.

5.3.2 Μη νευτώνεια μοντέλα

Με τη συμπεριφορά των μη νευτώνειων ρευστών ασχολήθηκαν οι επιστήμονες διότι υπήρχε προβληματισμός και ανάγκη στην έκφραση και τη συσχέτιση των κινήσεων των ρευστών, αλλά και στην απόδοση με μαθηματικές εξισώσεις του ιξώδους και της διατμητικής τάσης. Έτσι αναπτύχθηκαν από τις αρχές του 19^{ου} αιώνα εμπειρικές σχέσεις και πρότυπα τα οποία είναι αποδεκτά και έχουν ευρεία εφαρμογή μέχρι σήμερα (Bird et al. 1987, Barnes et al. 1989, Ferguson & Kemblowski 1991).

Τα κυριότερα μη νευτώνεια μοντέλα που περιγράφουν τις κινήσεις των ρευστών με μαθηματικές εξισώσεις παρουσιάζονται παρακάτω:

Μοντέλο Bingham

Στις αρχές του 1900 πρώτος ο E.C. Bingham αναγνώρισε ότι κάποια ρευστά επιδεικνύουν πλαστική συμπεριφορά, διαφορετική από τα νευτώνεια ρευστά και ότι απαιτείται μία αρχική τάση ώστε να αρχίσουν να ρέουν. Για την ύπαρξη ροής η απαιτούμενη εφαρμοζόμενη δύναμη πρέπει να ξεπεράσει την αρχική τάση (τάση διολίσθησης). Η σχέση μεταξύ της διατμητικής τάσης και του ρυθμού διάτμησης για το πλαστικό μοντέλο του Bingham δίνεται από την εξίσωση:

$$\tau = \tau_0 + \eta_p * \gamma$$

όπου τ = διατμητική τάση (shear stress), τ_0 = τάση διολίσθησης (yield point η_Y), η_p = πλαστικό ιξώδες (plastic viscosity) και γ = ρυθμός διάτμησης (shear rate).

Μοντέλο Power Law

Δίνεται από τη συνάρτηση:

$$\tau = K_p * (\gamma^{n_p})$$

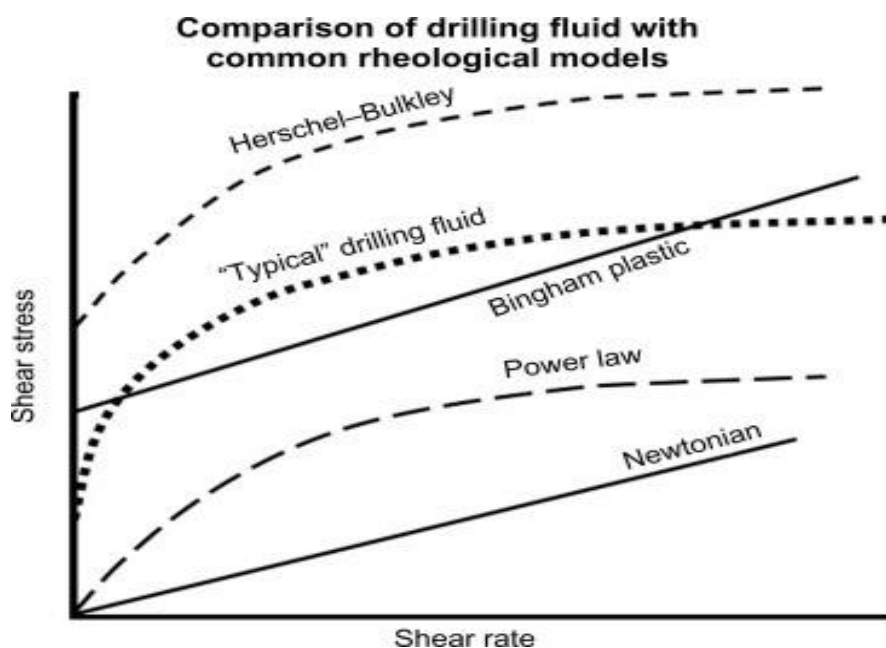
όπου τ = διατμητική τάση (shear stress), K_p = παράγοντας συνέπειας (consistency factor), γ = ρυθμός διάτμησης (shear rate) και n_p = δείκτης συμπεριφοράς ροής (flow behaviour index)

Μοντέλο Herschel – Bulkley

Δίνεται από τη συνάρτηση:

$$\tau = \tau_y + K * (\gamma^n)$$

Το συγκεκριμένο μοντέλο δίνει μία μαθηματική έκφραση η οποία επιλύεται με τη χρήση υπολογιστών. Κατά συνέπεια το μοντέλο Herschel – Bulkley τυγχάνει ευρείας εφαρμογής από τα προηγούμενα μοντέλα διότι μπορεί να περιγράψει με μεγαλύτερη ακρίβεια πλήθος ρευστών από τα απλοϊκά μοντέλα των Power Law και Bingham.

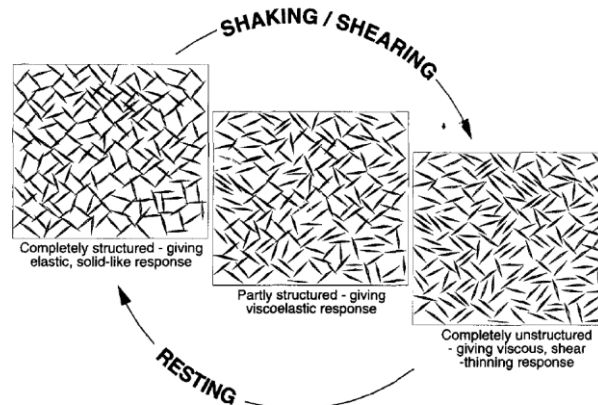


Σχήμα 5.3. Τα κύρια ρεολογικά μοντέλα (Ramsey 2019).

5.4 Θιξοτροπία

Είναι μια από τις πιο χαρακτηριστικές ιδιότητες των αργίλων, με ευρεία εφαρμογή στις ανθρώπινες δραστηριότητες. Οι άργιλοι με αυτή την ιδιότητα είναι οικονομικά εκμεταλλεύσιμες και εμπορεύσιμες. Ο όρος θιξοτροπία είναι σύνθετος προέρχεται από τις αρχαίες ελληνικές λέξεις *θίξις* που σημαίνει ανάδευση και *τρέπω* που σημαίνει αλλαγή. Κατά τον Barnes (1999) πρώτος ο Peterfi το 1929 χρησιμοποίησε τον όρο σε ένα άρθρο του που περιγράφει ορθά το φαινόμενο. Όμως από το 1923 οι Schalek and Szegvari παρατήρησαν ότι υδάτινα διαλύματα FeO_2 σε μορφή πηκτώματος παρουσίαζαν μία αξιοσημείωτη ιδιότητα να γίνονται εντελώς υγρά μετά από ανατάραξη (shaking) και να επαναστερεοποιούνται μετά από μία χρονική περίοδο. Αυτή η διεργασία ήταν δυνατό να διεξάγεται επαναλαμβανόμενα χωρίς καμία οπτική τουλάχιστον μεταβολή στο σύστημα.

Η παρουσία της θιξοτροπίας συντελεί στην απλή και εύκολη χρήση των υλικών, όμως προκύπτουν πολλά προβλήματα κατανόησης του φαινομένου από την ανάμιξη και τη χρήση τους. Η δομή τους χαλαρώνει από την εφαρμογή εξωτερικών τάσεων και επανέρχεται σταδιακά μετά την παύση της εξωτερικής διατμητικής τάση (Σχ. 5.4). Ο χρόνος επαναφοράς είναι σημαντικός παράγοντας για τον χαρακτηρισμό του υλικού. Η κατανόηση του φαινομένου και η επιστημονική του αντιμετώπιση είναι σημαντικός παράγοντας για τη χρήση των υλικών με ανάλογη συμπεριφορά (Barnes 1999).



Σχήμα 5.4. Η απόδοση της θιξοτροπίας (Barnes 1999).

Με την πάροδο του χρόνου και της έρευνας, πλήθος ερευνητών μελέτησαν το φαινόμενο και πολλές μελέτες ήρθαν στο φως της δημοσιότητας. Οι επικρατέστερες ερμηνείες δημιούργησαν δύο σχολές για τους νεότερους ερευνητές. Η πρώτη επικρατέστερη άποψη κατά τον Barnes (1999) αναφέρει ότι **θιξοτροπία** είναι το φαινόμενο κατά το οποίο παρατηρείται μείωση

του ιξώδους κατά την εφαρμογή σταθερής διατμητικής τάσης και αντίστοιχα αύξηση του ιξώδους με την παύση των εξωτερικών τάσεων, δηλαδή σε κατάσταση ηρεμίας. Η δεύτερη άποψη που γίνεται κυρίως αποδεκτή από τη βιομηχανία (Barnes 1999) περιγράφει τη **θιξοτροπία** ως το φαινόμενο όπου ένα ελαστικού τύπου πήκτωμα μεταβάλλεται σε ένα ρευστό με τη μεταβολή αυτή να είναι αντιστρεπτή. Ουσιαστικά η φάση του πηκτώματος εξαφανίζεται με την ανατάραξη και επανέρχεται όταν το υλικό βρίσκεται σε κατάσταση ηρεμίας.

5.5 Ρεολογικοί παράμετροι

Φαινόμενο Ιξώδες (AV ή μ_{∞})

Ορίζεται ως ο λόγος της διατμητικής τάσης προς το ρυθμό διάτμησης. Είναι ένα μέτρο αντίστασης στη ροή. Οπτικά αντιπροσωπεύεται από την κλίση της ευθείας στα πλαστικά ρευστά Bingham από την αρχή των αξόνων σε διάφορους ρυθμούς διάτμησης. Το φαινόμενο ιξώδες μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης.

Πλαστικό ιξώδες (PV ή η_p)

Αντιπροσωπεύει το ιξώδες ενός ρευστού όταν ο ρυθμός διάτμησης πλησιάζει στο άπειρο το οποίο βασίζεται στο μαθηματικό μοντέλο Bingham. Το πλαστικό ιξώδες χρησιμοποιείται ως δείκτης για το σχήμα, το μέγεθος, τη διασπορά και την ποσότητα των στερεών και το ιξώδες της ρευστής φάσης.

Τάση διολίσθησης (YP ή η_Y)

Είναι η αρχική τάση που πρέπει να εφαρμοστεί για να αρχίσει ένα ρευστό να ρέει. Είναι ένα μέτρο των ελκτικών δυνάμεων που αναπτύσσονται στα γεωτρητικά ρευστά σε καταστάσεις ροής.

$$\text{Λόγος} \frac{\text{Τάση διολίσθησης}}{\text{Πλαστικό Ιξώδες}}, b = \frac{YP}{PV}$$

Είναι ένα μέτρο για τον προσδιορισμό των ρευστών. Όσο πιο μεγάλος είναι ο λόγος τόσο λεπτόρευστο είναι το ρευστό. Ελαττώνεται το ιξώδες σε σχέση με το ρυθμό διάτμησης.

5.6 Αντοχή γέλης (Gel strength)

Η ιδιότητα των κολλοειδών αιωρημάτων να επιδεικνύουν αντοχή στη γέλη καταδεικνύει τη θιξοτροπική συμπεριφορά ενός ρευστού. Οι μετρήσεις αυτής της ιδιότητας αποτελούν το

μέτρο των δυνάμεων που αναπτύσσονται κάτω από στατικές συνθήκες σε συνάρτηση με το χρόνο. Η χαρακτηριστική αυτή ιδιότητα αντιπροσωπεύει τις εσωτερικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των σωματιδίων ενός ρευστού όταν η κυκλοφορία του ρευστού σταματήσει. Εκφράζει την ικανότητα ενός ρευστού να διατηρεί τα προϊόντα της διατρήσεως σε αιώρηση. Η αρχική αυτή αντίσταση στη ροή (gel strength) πολλές φορές δημιουργεί ανισορροπίες κατά την ανόρυξη μίας γεώτρησης πετρελαίου. Επιθυμητά είναι τα ρευστά γεωτρήσεων που εμφανίζουν μικρή αντίσταση στη ροή και ικανότητα να διατηρούν τα προϊόντα της διάτρησης σε αιώρηση.

Η αρχική αντίσταση των ρευστών στη ροή είναι δυνατόν να μετρηθεί με ομοαξονικά κυλινδρικά ιξωδόμετρα εκφρασμένη σε $\text{lb}/100\text{ft}^2$ υπολογισμένη σε περίοδο των 10 δευτερολέπτων και 10 λεπτών ή και 30 λεπτών.

5.7 Διήθηση

Με τον όρο διήθηση εννοούμε μια διεργασία κατά την οποία γίνεται διαχωρισμός της στερεάς φάσης ενός ρευστού που συμμετέχει σε ένα αιώρημα από την καθαρή υγρή ή αέρια φάση. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται με τη χρήση ενός διηθητικού μέσου (διηθητικό χαρτί) κατάλληλης διατομής ώστε να επιτρέπει τη διέλευση της καθαρής φάσης με ταυτόχρονη συγκράτηση των στερεών υπολειμμάτων. Για την διεξαγωγή της διήθησης είναι απαραίτητη η εφαρμογή μίας δύναμης στο ρευστό, συνήθως πίεσης. Τα στερεά παραμένουν πάνω στο φίλτρο και με την πάροδο του χρόνου συσσωρεύονται δημιουργώντας ένα υμένιο λάσπης, το λεγόμενο filter cake το οποίο αυξάνεται σε πάχος όσο προχωράει η δοκιμή.

Η διηθητική ικανότητα και το μέγεθος του σχηματιζόμενου υμενίου αποτελούν σημαντικούς παράγοντες στην ανόρυξη γεωτρήσεων, καθώς με τη δοκιμή τα στερεά σώματα του ρευστού προσμοιάζουν το περιβάλλον πέτρωμα και ο σχηματισμός του υμενίου αποτελεί σημαντικό παράγοντα της κατασκευής της γεώτρησης. Ο σχηματισμός του υμενίου είναι βασικός παράγοντας ελέγχου της ευστάθειας των τοιχωμάτων της γεώτρησης, της απώλειας των ρευστών κατά τη διάτρηση, αλλά και παράγοντας εξισορρόπησης της πίεσης μεταξύ των ρευστών της γεώτρησης και των ρευστών του σχηματισμού για την αποφυγή αστοχιών (blow out). Επίσης, η ρύθμιση των διηθητικών χαρακτηριστικών είναι απαραίτητη διότι ο σχηματισμός υμενίου μεγάλου πάχους μπορεί να οδηγήσει σε ανεπιθύμητες καταστάσεις όπως το κόλλημα της διατρητικής στήλης μέσα στη γεώτρηση.

Στην παρούσα εργασία θα μελετηθούν οι διηθητικές ιδιότητες των αργίλων σε υδάτινα μέσα και σύμφωνα με τις προδιαγραφές του American Petroleum Institute (API 13A 2010).

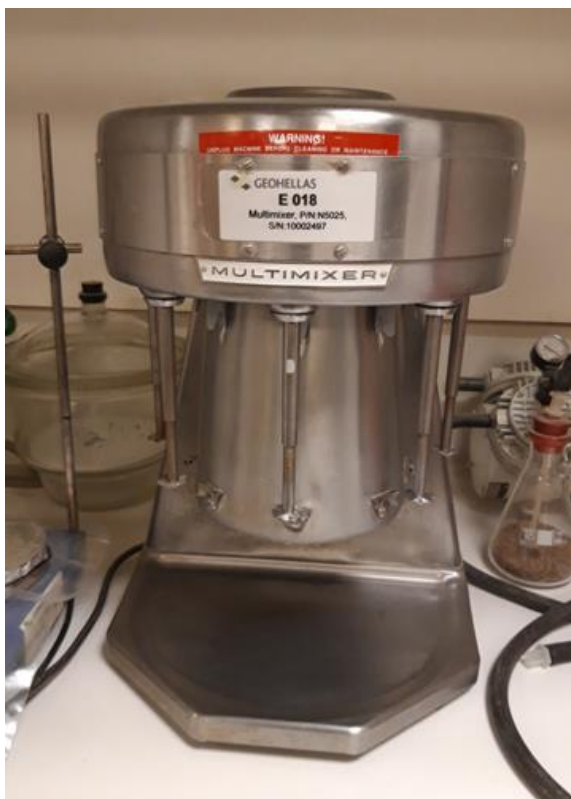


ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΔΟΚΙΜΕΣ

6.1 Εργαστηριακός εξοπλισμός

Στην παρούσα εργασία η διεξαγωγή των εργαστηριακών δοκιμών βασίζεται σε διάταξη συσκευών όπου περιλαμβάνει μία συσκευή ανάδευσης (Mixer) και ένα όργανο μέτρησης του ιξώδους (Viscometer).

Χρησιμοποιήθηκαν συσκευές οι οποίες έχουν ευρεία αποδοχή και βρίσκουν εφαρμογή τόσο στην βιομηχανία των ρευστών γεωτρήσεων πετρελαίου, όσο και στη βιομηχανία τροφίμων, χρωμάτων, καλλυντικών κτλ.



Εικόνα 6.1Α. Multi-Mixer model 9B.



Εικόνα 6.1Β. Fann 35SA Viscometer.

6.1.1 Συσσκευή ανάδευσης Multi-Mixer model 9B

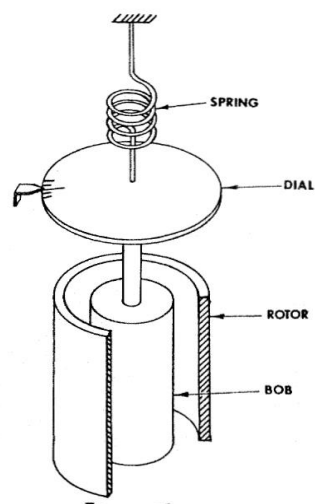
Η συσκευή ανάδευσης Multi-Mixer model 9B (Εικ. 6.1Α) της εταιρείας Fann Instrument Company προτείνεται για τη χρήση σε γενικούς σκοπούς ανάμιξης, ανάδευσης και προετοιμασίας για εργαστηριακά πειράματα ρευστών γεωτρήσεων. Διαθέτει πέντε ατράκτους με ταχύτητα περιστροφής 11,500 στροφές το λεπτό (rpm/min) και με τροφοδοσία 115V/60Hz. Σε κάθε άτρακτο είναι εγκατεστημένη μία προπέλα με διάμετρο 25 mm για την ανάδευση του υλικού. Το υλικό τοποθετείται σε δοχεία (cups) ανοξείδωτου χάλυβα χωρητικότητας 32 oz (946 ml) και διαστάσεις 180 mm ύψος, 70 mm διάμετρος βάσης και 97 mm διάμετρος οροφής (Fann Instrument Company 2015). Συμμορφώνεται με τις οδηγίες API 13A (2010) για την ανάμιξη γεωτρητικών ρευστών με βάση το νερό, αλλά και με βάση το πετρέλαιο. Ωστόσο, χρησιμοποιείται και για την ανάμιξη προϊόντων τσιμέντου για τη διεξαγωγή πειραμάτων στο πεδίο ή στο εργαστήριο.

6.1.2 Ιξωδόμετρο Fann 35SA Viscometer

Το Fann model 35SA (Εικ 6.1Β) είναι ένα ιξωδόμετρο όπου μπορούν να ληφθούν απευθείας μετρήσεις τόσο στο εργαστήριο, όσο και στο πεδίο και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για έρευνα και παραγωγή. Πρόκειται για ένα ομοαξονικό περιστροφικό ιξωδόμετρο το οποίο είναι διαθέσιμο με έξι ταχύτητες (600, 300, 200, 100, 6 και 3 rpm). Αυτού του τύπου τα ιξωδόμετρα είναι κατάλληλα για τον υπολογισμό των ρεολογικών ιδιοτήτων των νευτώνειων και μη νευτώνειων ρευστών (Fann Instrument Company 2016).

Ο σχεδιασμός της συσκευής είναι τέτοιος ώστε το προς αξιολόγηση ρευστό καταλαμβάνει τον κενό δακτυλιοειδή χώρο μεταξύ δύο κυλίνδρων. Ο εξωτερικός κύλινδρος κατά την περιστροφή του (rotor sleeve R), ασκεί ροπή στον εσωτερικό κύλινδρο «Bob» όπου ένα ελατήριο στρέψης «F» αντιστέκεται στην κίνηση που προκαλεί μετατόπιση στον εσωτερικό κύλινδρο. Η μέτρηση της μετατόπισης του εσωτερικού κυλίνδρου αποτελεί την ένδειξη της συσκευής. Η σχηματική απεικόνιση ενός περιστροφικού ιξωδόμετρου για την πραγματοποίηση άμεσων μετρήσεων παρουσιάζεται στο Σχ. 6.1.

Η συσκευή είναι δυνατό να διεξάγει μετρήσεις με πολλούς συνδυασμούς rotor, bob και spring. Στην παρούσα εργασία ο συνδυασμός που χρησιμοποιήθηκε είναι R1 B1 F1 και είναι σύμφωνος με τις προδιαγραφές API 13A (2010) για τη διεξαγωγή μετρήσεων σε ρευστά γεωτρήσεων με βάση το νερό ή το πετρέλαιο. Με βάση τον συνδυασμό αυτό θα καταγραφούν και οι ανάλογες μετρήσεις σε αντιστοίχους ρυθμούς διάτμησης και στροφές περιστροφής του εξωτερικού κυλίνδρου όπως δίνονται από τις προδιαγραφές της συσκευής οργάνου (Πίν. 6.1).



Σχήμα 6.1. Σχηματική απεικόνιση περιστροφικού ιξωδομέτρου (Darley & Gray 1988).

Πίνακας 6.1. Ρυθμός διάτμησης Fann model 35S. Συνδυασμός R1 B1 F1.

Στροφές Εξωτερικού Κυλίνδρου (rpm)	Ρυθμός Διάτμησης Sec ⁻¹
3	5,1
6	10.2
100	170
200	340
300	511
600	1.021

Η διακρίβωση για την ορθή λειτουργία της συσκευής γίνεται με ειδικά ρευστά της εταιρείας Fann. Για την απρόσκοπτη λειτουργία της συσκευής υπάρχει διαθέσιμο kit με όλα τα απαραίτητα υλικά (Εικ. 6.2).



Εικόνα 6.2. Εργαλεία για τη διακρίβωση του ιξωδόμετρου Fann model 35SA.

Η συσκευή είναι εφοδιασμένη με μία κάνα από ανοξείδωτο χάλυβα χωρητικότητας 350

ml. Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων πρέπει να είναι πληρωμένη μέχρι τη χαρακτηριστική χαραγή που διαθέτει. Κατόπιν ο ρότορας βυθίζεται μέσα στο υλικό της κάψας τοποθετώντας το διακόπτη στις ευθυμητές στροφές για τη διενέργεια της μέτρησης η οποία λαμβάνεται με τη σταθεροποίηση τις ένδειξης. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται στην επόμενη προεπιλεγμένη ταχύτητα. Για τη μέτρηση των ρεολογικών ιδιοτήτων γίνεται καταγραφή των μετρήσεων στις 600 και στις 300 στροφές.

Στη βιομηχανία χρησιμοποιούνται ιξωδόμετρα διαφορετικών τύπων για τον άμεσο προσδιορισμό του ιξώδους, όπως το ιξωδόμετρο Brookfield DVE. Σχετικές μετρήσεις Brookfield που λήφθηκαν από τα εξεταζόμενα δείγματα παρουσιάζονται στο παράρτημα της παρούσας εργασίας.

6.1.3 Φιλτροπρέσα διήθησης

Για τη διεξαγωγή των δοκιμών διήθησης χρησιμοποιήθηκε φιλτροπρέσα της εταιρίας Fann Instrument Company (Εικ. 6.3). Είναι αποδεκτή από τις προδιαγραφές του American Petroleum Institute (API 13A 2010 και API 13B1 2019) με την οποία μελετήθηκαν οι διηθητικές ιδιότητες των αργίλων σε συνθήκες χαμηλής πίεσης και θερμοκρασίας.

Η συσκευή διήθησης στερεώνεται σε ένα μεταλλικό σκελετό και αποτελείται από ένα κυλινδρικό μεταλλικό κελί από ανοξείδωτο χάλυβα με οροφή και βάση να προσαρμόζονται και να σφραγίζονται ερμητικά με κατάλληλα ελάσματα στεγάνωσης. Το διηθητικό χαρτί τοποθετείται πάνω από ένα μεταλλικό πλέγμα και η στεγάνωσή του επιτυγχάνεται με τη βοήθεια ενός ελάσματος στεγάνωσης. Η απαιτούμενη πίεση για τη διεξαγωγή της δοκιμής προέρχεται από συσκευή παροχής αζώτου (Εικ. 6.3).



Εικόνα 6.3. Συσκευή διήθησης με παροχή αζώτου (ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε.).

Ένας ογκομετρικός σωλήνας των 15 ml τοποθετείται στη βάση της συσκευής για τη συλλογή της διανγούς φάσης διήθησης η οποία αποτελεί και την απώλεια διήθησης. Ο υπολογισμός της απώλειας διήθησης αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την αξιολόγηση των υλικών, αλλά και της ποιότητας των ρευστών (Fann Instrument Company 2014).

6.2 Περιγραφή δοκιμών

Ο προσδιορισμός των ρεολογικών ιδιοτήτων του Mg-Fe-σμεκτίτη και του παλυγορσκήτη των Γρεβενών αφορά τη διεξαγωγή δοκιμών με τις διατάξεις των οργάνων που όπως έχει ήδη αναφερθεί, έχουν ευρεία εφαρμογή στη βιομηχανική παραγωγή και έρευνα. Οι προδιαγραφές των δοκιμών αφορούν προδιαγραφές τις βιομηχανίας γεωτρήσεων πετρελαίου.

Σύμφωνα με το American Petroleum Institute ο έλεγχος για την καταλληλότητα των υλικών όπου θα χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή ρευστών γεωτρήσεων διέπεται από τη διεξαγωγή δοκιμών με διεθνή πρότυπα περιλαμβάνοντας και τα πρότυπα OCMA (Oil Companies Materials Association). Ο σκοπός των διεθνών προτύπων είναι η παροχή προδιαγραφών για τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως γεωτρητικά ρευστά. Αυτό διευκολύνει την επικοινωνία μεταξύ των αγοραστών και των παραγωγών ώστε να παρέχει εναλλακτική μεταξύ όμοιων εργαλείων και υλικών που κατασκευάζονται από διαφορετικούς κατασκευαστές και σε διαφορετικό χρόνο ώστε να παρέχεται ικανοποιητικό επίπεδο ποιότητας και ασφάλειας.

6.2.1 Πρότυπη Δοκιμή Μπεντονίτη (API 13A 2010)

▪ Προσδιορισμός ρεολογικών ιδιοτήτων του μπεντονίτη

Η προετοιμασία του αιωρήματος περιλαμβάνει την προσθήκη $22,5 \pm 0,01$ g μπεντονίτη σε 350 ± 5 ml απιονισμένου νερού εντός κατάλληλου δοχείου το οποίο τοποθετείται στον αναδευτήρα.

Μετά την ανάδευση $5 \pm 0,5$ min, αφαιρείται το δοχείο από τον αναδευτήρα και κατόπιν με τη χρήση σπάτουλας αποκολλάται η ποσότητα μπεντονίτη που πιθανόν έχει κολλήσει στα τοιχώματα του δοχείου η οποία ενσωματώνεται στο αιώρημα. Στη συνέχεια το δοχείο τοποθετείται στον αναδευτήρα διαδοχικά για άλλα 5 και ακολούθως για άλλα 10 min. Ο συνολικός χρόνος ανάδευσης είναι 20 ± 1 min. Μετά το πέρας της ανάδευσης αφήνεται το αιώρημα στο δοχείο σφραγισμένο ή καλυμμένο για γήρανση (ωρίμανση) για χρόνο μέχρι 16 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά την ωρίμανση και την ολοκλήρωση των 16 ωρών το αιώρημα τοποθετείται στον αναδευτήρα για επιπλέον ανάδευση $5 \pm 0,5$ min.

Ακολουθεί η έκχυση του αιωρήματος στην κάψα του ιξωδόμετρου και τοποθετείται στη συσκευή για μέτρηση. Λαμβάνονται και καταγράφονται οι ενδείξεις σε θερμοκρασία δωματίου

(25 °C), στις 600 και στις 300 rpm, εφόσον η ακίδα της συσκευής και η ταχύτητα περιστροφής του εξωτερικού κυλίνδρου έχει σταθεροποιηθεί.

Ο υπολογισμός των ρεολογικών παραμέτρων του αιωρήματος και συγκεκριμένα του πλαστικού ιξώδους εκφρασμένο σε mPa.s (c.P), της τάσης διολίσθησης εκφρασμένης σε lb/100ft² και του λόγου της τάσης διολίσθησης προς το πλαστικό ιξώδες αποδίδεται από τις παρακάτω εξισώσεις:

- Πλαστικό Ιξώδες (PV), $\eta_P = R_{600} - R_{300}$

- Τάση διολίσθησης (YP), $\eta_Y = \eta_P - R_{300}$

- Λόγος $\frac{\text{Τάση διολίσθησης}}{\text{Πλαστικό Ιξώδες}}$, $b = \frac{\eta_Y}{\eta_P}$

όπου R_{300} = Αντιστοιχεί στη ένδειξη του οργάνου στις 300rpm (θ_{300}) και R_{600} = Αντιστοιχεί στη ένδειξη του οργάνου στις 600rpm (θ_{600}).

Για την πλήρη εικόνα του ρευστού λαμβάνονται μετρήσεις και στις 200, 100, 6 και 3 rpm.

▪ Η αντοχή γέλης (Gel strength)

Η δοκιμή διεξάγεται σύμφωνα με τις προδιαγραφές API 13B1 (2019). Μετά τον υπολογισμό των ρεολογικών παραμέτρων η συσκευή τίθεται σε λειτουργία στις 600 rpm μέχρι η ένδειξη τις ακίδας να αποκτήσει μια σταθερή τιμή. Κατόπιν η λειτουργία διακόπτεται και λαμβάνεται η μέγιστη ένδειξη μετά την πάροδο 10 sec (Gel s) στις 3 rpm. Επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία και λαμβάνεται η μέγιστη ένδειξη του οργάνου στις 3 rpm μετά την πάροδο 10 min (Gel min).

▪ Δοκιμή διήθησης του μπεντονίτη

Με την αποπεράτωση των μετρήσεων των ρεολογικών ιδιοτήτων λαμβάνει χώρα η δοκιμή διήθησης. Με την επανασύνθεση όλου του μίγματος μέσα σε ένα κατάλληλο δοχείο τοποθετείται στον αναδευτήρα για ανάδευση για $1 \pm 0,5$ λεπτά και τοποθετείται στο μεταλλικό κελί της πρέσας διήθησης όλη η ποσότητα του αιωρήματος.

Η πρέσα σφραγίζεται ερμητικά και τοποθετείται από κάτω ογκομετρικός σωλήνας των 10 ml. Με την έναρξη των δύο χρονομέτρων που είναι ρυθμισμένα το πρώτο στα 7,5 και το δεύτερο στα 30 min ξεκινάει η διαδικασία διήθησης με την πίεση στο κελί της πρέσας να τοποθετείται στα 690 ± 35 kPa (100 ± 5 psi).

Στο χρόνο των 7,5 min του πρώτου χρονομέτρου αφαιρείται ο ογκομετρικός κύλινδρος και στη θέση του τοποθετείται νέος που συλλέγει τα προϊόντα της διήθησης μέχρι το πέρας των

30 min του δεύτερου χρονομέτρου και καταγράφεται ο όγκος του προϊόντος της διήθησης.

Ο όγκος διήθησης V σε ml υπολογίζεται σύμφωνα με τον τύπο: $V = 2 \times V_c$, όπου V_c ο όγκος σε ml που συλλέχθηκε μεταξύ του χρόνου των 7,5 και 30 min.

Το πρότυπο API 13A (2010) αναφέρει τον όρο μπεντονίτης ως μία φυσική άργιλος που περιλαμβάνει τα ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη. Οι προδιαγραφές (Πίν. 6.2) του προτύπου αναφέρονται σε μπεντονίτη ως έχει χωρίς επεξεργασία.

Πίνακας 6.2. Προδιαγραφές μπεντονίτη σύμφωνα με το API 13A (2010).

Ιδιότητες Αιωρήματος	Απαιτήσεις
Ένδειξη ιξωδόμετρου στις 600 rpm/min	30, min
Ο λόγος της Τάσης διολίσθησης / Πλαστικό Ιξώδες	3, max
Ο όγκος των προϊόντων της διήθησης	15 ml, max
Το ποσοστό των στερεών με διάμετρο $>75\mu\text{m}$ (υγρή κοσκίνιση)	4,0% κ.β., max

Με την ίδια πειραματική διαδικασία πραγματοποιείται και ο έλεγχος για την καταλληλότητα των υλικών για την παραγωγή γεωτρητικών ρευστών σύμφωνα με το OCMA grade Bentonite για υλικά που δεν τηρούν τις προηγούμενες προδιαγραφές και έχουν υποστεί επεξεργασία όπως ενεργοποίηση με σόδα, κατεργασία με πολυμερή ή άλλα χημικά με σκοπό τη βελτίωση της απόδοσης των αιωρημάτων. Οι αντίστοιχες προδιαγραφές παρουσιάζονται στον Πίν. 6.3. Σημειώνεται ότι πρέπει να αναγράφεται στη συσκευασία με ειδική σήμανση το υλικό που χρησιμοποιήθηκε για την κατεργασία ή την ενεργοποίηση των αργίλων.

Πίνακας 6.3. Προδιαγραφές Μπεντονίτη κατά OCMA (API 13A 2010).

Ιδιότητες Αιωρήματος	Απαιτήσεις
Ένδειξη Ιξωδόμετρου στις 600rpm/min	30, min
Ο λόγος της Τάσης διολίσθησης / Πλαστικό Ιξώδες	6, max
Ο όγκος των προϊόντων της διήθησης	16 ml, max
Το ποσοστό των στερεών με διάμετρο $>75\mu\text{m}$ (υγρή κοσκίνιση)	2,5% κ.β., max

6.2.2 Πρότυπη Δοκιμή Παλυγορσκήτη (API 13A 2010)

▪ Προσδιορισμός των ρεολογικών παραμέτρων του παλυγορσκήτη

Η προπαρασκευή αρκετής ποσότητας διαλύματος NaCl σε κατάλληλο δοχείο για ανάμιξη αποτελεί το πρώτο στάδιο της προετοιμασίας. Το διάλυμα παρασκευάζεται με αναλογία 40 g NaCl σε $100 \pm 35\text{ml}$ απιονισμένου νερού, αναδεύεται και αφήνεται για τουλάχιστον 1 ώρα πριν τη χρήση. Στη συνέχεια το διάλυμα μεταγγίζεται ή φιλτράρεται σε ένα δοχείο κατάλληλο για αποθήκευση.

Για την προετοιμασία του αιωρήματος του παλυγορσκήτη τοποθετούνται $20 \pm 0,01$ g σε 350 ± 5 ml διαλύματος NaCl όπου στη συνέχεια τοποθετείται το δοχείο για ανάδευση στον αναδευτήρα.

Με την πάροδο $5 \pm 0,5$ min αφαιρείται το δοχείο από τον αναδευτήρα και με τη βοήθεια μίας σπάτουλας αφαιρείται ότι αργιλικό υλικό που έχει κολλήσει στα τοιχώματα του δοχείου και στη συνέχεια τοποθετείται για ανάδευση διαδοχικά για 5 και μετά άλλα 10 min με συνολικό χρόνο ανάδευσης τα 20 ± 1 min.

Με το πέρας της ανάδευσης γίνεται έκχυση όλης της ποσότητας του αιωρήματος σε μεταλλική κάψα και τοποθετείται στο ιξωδόμετρο για μέτρηση. Είναι σύνηθες φαινόμενο μετά την ανάδευση να έχουν δημιουργηθεί φυσαλίδες στο αιώρημα του παλυγορσκήτη και για το λόγο αυτό 2 με 3 σταγόνες αντιαφριστικού προσθέτονται για την ελάττωση του αφρού.

Το δοχείο με το αιώρημα του παλυγορσκήτη τοποθετείται στο ιξωδόμετρο και στη συνέχεια ακολουθεί η καταγραφή των μετρήσεων σε δύο κύκλους μία στην άνοδο με αύξηση του ρυθμού διάτμησης και μία στην κάθοδο με ελάττωση του ρυθμού διάτμησης για τον προσδιορισμό των ρεολογικών ιδιοτήτων και της θιζοτροπικής συμπεριφοράς. Οι προδιαγραφές του παλυγορσκήτη κατά API 13A (2010) παρουσιάζονται στον Πίν. 6.4.

Πίνακας 6.4. Προδιαγραφές Παλυγορσκήτη (API 13A 2010).

Ιδιότητες Αιωρήματος	Απαιτήσεις
Ένδειξη Ιξωδόμετρου στις 600 rpm/min	30, min
Το ποσοστό των στερεών με διάμετρο $>75\mu\text{m}$	8% κ.β., max
Υγρασία	16 % κ.β., max

6.3 Σχεδιασμός δοκιμών

6.3.1 Δοκιμές σμεκτίτη

Σύμφωνα με τα παραπάνω πρότυπα διενεργήθηκαν δοκιμές με τη χρήση ενεργοποιημένου σμεκτίτη, αλλά και συνδυαστικά με τη συμμετοχή της καρβοξυμεθυλικής κυτταρίνης του νατρίου και του καυστικοποιημένου λιγνίτη στα δείγματα όπου έχουν παρασκευαστεί σε εργαστηριακή κλίμακα (Πίν. 6.5).

Πίνακας 6.5. Δείγματα Mg-Fe-σμεκτίτη.

A/A	Κωδικός Δείγματος	Λατομείο
1	K.S2	Πευκάκι και Ράχη Σαμαρά
2	P.S1	Κούτσουρα - Τσούκες
3	M.LS1	Χαραμή
4	M.LS2	Βελανίδα

Οι ποσότητες των υλικών (άργιλοι και πολυμερή) που χρησιμοποιήθηκαν στις αντίστοιχες δοκιμές παρουσιάζονται παρακάτω:

Δοκιμές με απιονισμένο νερό (350 ml)

- **Δοκιμή 1:** 22,5 g ενεργοποιημένος Mg-Fe-Σμεκτίτης.
- **Δοκιμή 2:** 22,5 g ενεργοποιημένος Mg-Fe-Σμεκτίτης + 1 g CMC.
- **Δοκιμή 3:** 22,5 g ενεργοποιημένος Mg-Fe-Σμεκτίτης + 1 g CMC + 0,5 g καυστικοποιημένος λιγνίτης.

Δοκιμή με διάλυμα NaCl (350 ml)

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές μέτρησης των ρεολογικών ιδιοτήτων στα παραπάνω δείγματα και σε διάλυμα 350 ml NaCl για να μελετηθεί η συμπεριφορά τους.

- **Δοκιμή 4:** 22,5 g ενεργοποιημένος Mg-Fe-Σμεκτίτης.

Όλες οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο της ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε. στην Κνίδη Γρεβενών για τον έλεγχο και τον προσδιορισμό των ρεολογικών και διηθητικών χαρακτηριστικών των παραπάνω υλικών.

6.3.2 Δοκιμές παλυγορσκίτη

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν δοκιμές προσδιορισμού των ρεολογικών παραμέτρων του ενεργοποιημένου παλυγορσκίτη σε δύο υδάτινα περιβάλλοντα. Πρώτα σε απιονισμένο νερό και στη συνέχεια σε διάλυμα NaCl. Στα δύο αυτά υδάτινα περιβάλλοντα δοκιμάστηκε η συμπεριφορά του παλυγορσκίτη με τη συμμετοχή του κόμμι γκουάρ, ο οποίος είναι ένας φυσικός πολυσακχαρίτης με ευρεία εφαρμογή στη βιομηχανία γεωτρήσεων πετρελαίου.

Η συμμετοχή των δειγμάτων παλυγορσκίτη (Πίν. 6.6) από όλους τους λατομικούς χώρους παρουσιάζει ενδιαφέρον λόγω της διαφορετικότητας των μακροσκοπικών τους χαρακτηριστικών.

Πίνακας 6.6. Δείγματα παλυγορσκίτη.

A/A	Κωδικός Δείγματος	Λατομείο
5	K.A1	Πευκάκι και Ράχη Σαμαρά
6	P.A1	Κούτσουρα - Τσούκες
7	M.LA1	Χαραμή
8	L.A1	Βελανίδα



Οι ποσότητες των υλικών (άργιλοι και πολυμερή) που χρησιμοποιήθηκαν στις αντίστοιχες δοκιμές παρουσιάζονται παρακάτω:

Δοκιμές με απιονισμένο νερό (350 ml)

- **Δοκιμή 5:** 20 g ενεργοποιημένος Παλυγορσκίτης.
- **Δοκιμή 6:** 20 g ενεργοποιημένος Παλυγορσκίτης + 0,20 g κόμμι γκουάρ.

Δοκιμές με διάλυμα NaCl (350 ml)

- Δοκιμή 7:** 20g ενεργοποιημένος Παλυγορσκίτης.
- Δοκιμή 8:** 20g ενεργοποιημένος Παλυγορσκίτης + 0,20 g κόμμι γκουάρ.

Το αιώρημα της **Δοκιμής 5** μετά τη μέτρηση των ρεολογικών παραμέτρων καλύφθηκε με προστατευτικό κάλυμμα και παρέμεινε για γήρανση για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο από 16 ώρες και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε δοκιμή διήθησης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται παρουσίαση των μετρήσεων και των αποτελεσμάτων των ρεολογικών ιδιοτήτων του παλυγορσκήτη και του Mg-Fe-σμεκτίτη των Γρεβενών με χρήση πολυμερών. Οι πειραματικές μετρήσεις ρεολογίας στοχεύουν στον προσδιορισμό της ρεολογικής συμπεριφοράς των υλικών με τελικό σκοπό τη χρήση των υλικών σε βιομηχανικές εφαρμογές.

Ρεολογικές Ιδιότητες

Μελετήθηκαν οι ρεολογικές ιδιότητες των αργίλων που αποτελούν τη σχέση της διατμητικής τάσης σε συνάρτηση με το ρυθμό διάτμησης, ιδιότητες που καθορίζουν τη συμπεριφορά της ροής ενός ρευστού. Υπολογίστηκαν ρεολογικές παράμετροι, όπως το φαινόμενο ιξώδες, το πλαστικό ιξώδες, η τάση διολίσθησης, καθώς και η αντοχή της γέλης.

Η **διατμητική τάση (shear stress)** αποδίδεται σε **Pa** κατά τον τύπο: $\tau = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot \theta}{10}$, όπου $k_1 = 386$ dyne/cm σταθερά ελατηρίου για συνδυασμό F1 B1, $k_2 = 0,01323$ cm⁻³ σταθερά διατμητικής τάσης για συνδυασμό R1 B1 και θ = η ένδειξη του οργάνου στις συγκεκριμένες στροφές.

Ο **ρυθμός διάτμησης (shear rate)** αποδίδεται σε sec⁻¹/ rpm από τον τύπο: $\gamma = k_3 \cdot N$, όπου $k_3 = 1,7023$ σταθερά ρυθμού διάτμησης για συνδυασμό R1 B1 sec⁻¹ ανά rpm και N = οι στροφές του εξωτερικού κυλίνδρου όπου διεξάγεται η μέτρηση.

Το **φαινόμενο ιξώδες (apparent viscosity)** αποδίδεται σε **cP** από τον υπολογισμό: $\mu_\infty = 300 \times (R / N)$, όπου R = η ένδειξη του οργάνου σε N στροφές (θ) και N = οι στροφές του εξωτερικού κυλίνδρου όπου διεξάγεται η μέτρηση.

Οι παραπάνω υπολογισμοί είναι σύμφωνα με το εγχειρίδιο χρήσης του εξοπλισμού (Fann Instrument Company 2016).

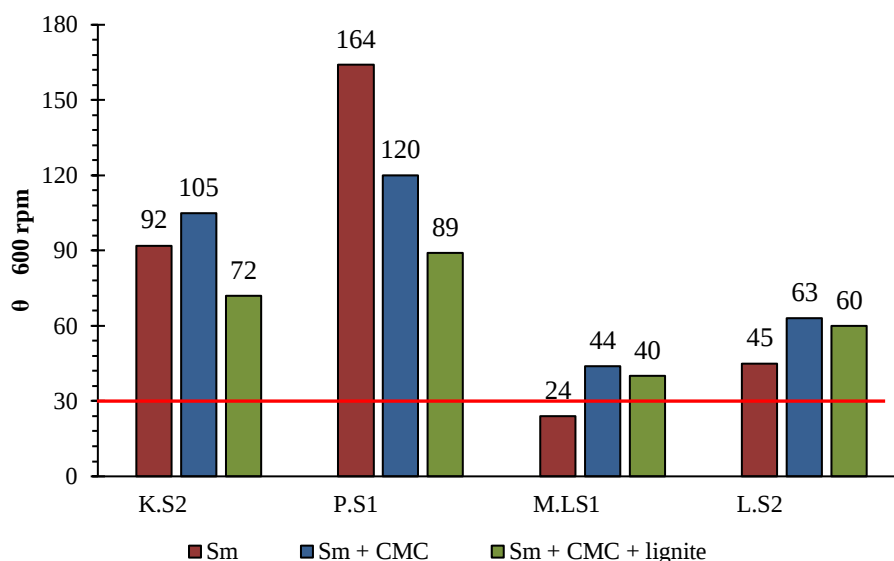
7.1 Ρεολογικές ιδιότητες αιωρημάτων Mg-Fe-σμεκτίτη

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του Πίν. 7.1 αποτελούν τις απευθείας ενδείξεις του ιξωδόμετρου σε βαθμούς Fann (θ). Τα αιωρήματα των δειγμάτων K.S2 και P.S1 καταγράφουν υψηλές τιμές σε βαθμούς Fann, ενώ χαμηλή τιμή καταγράφεται από τη μέτρηση του αιωρήματος M.LS1.

Πίνακας 7.1. Μετρήσεις απόδοσης των αιωρημάτων Mg-Fe-σμεκτίτη σε βαθμούς fann (θ).

Mg-Fe- Σμεκτίτης 22,5 g + 350 ml Απιονισμένο Νερό						
Δείγμα	600 rpm	300 rpm	200 rpm	100 rpm	6 rpm	3 rpm
K.S2	92	80	83	88	96	97
P.S1	164	160	154	152	150	148
M.LS1	24	18	16	15	14	13
L.S2	45	35	33	28	27	25
Mg-Fe-Σμεκτίτης 22,5 g + 350 ml Απιονισμένο Νερό + 1 g CMC						
K.S2	105	99	94	92	80	78
P.S1	120	113	109	108	107	104
M.LS1	44	31	27	20	15	13
L.S2	63	52	46	40	30	25
Mg-Fe-Σμεκτίτης 22,5 g + 350 ml Απιονισμένο Νερό + 1 g CMC + 0,5 g lignite						
K.S2	72	58	51	45	41	40
P.S1	89	79	75	73	70	68
M.LS1	40	27	21	16	7	6
L.S2	60	47	41	35	26	25

Όπως φαίνεται στο παρακάτω συγκεντρωτικό διάγραμμα (Σχ. 7.1) τα αιωρήματα του σμεκτίτη υπερβαίνουν κατά πολύ το κατώτερο επιτρεπτό όριο των προδιαγραφών. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα M.LS1 σε περιβάλλον απιονισμένου νερού. Η προσθήκη όμως πολυμερών βελτιώνει τα χαρακτηριστικά του αιωρήματος.



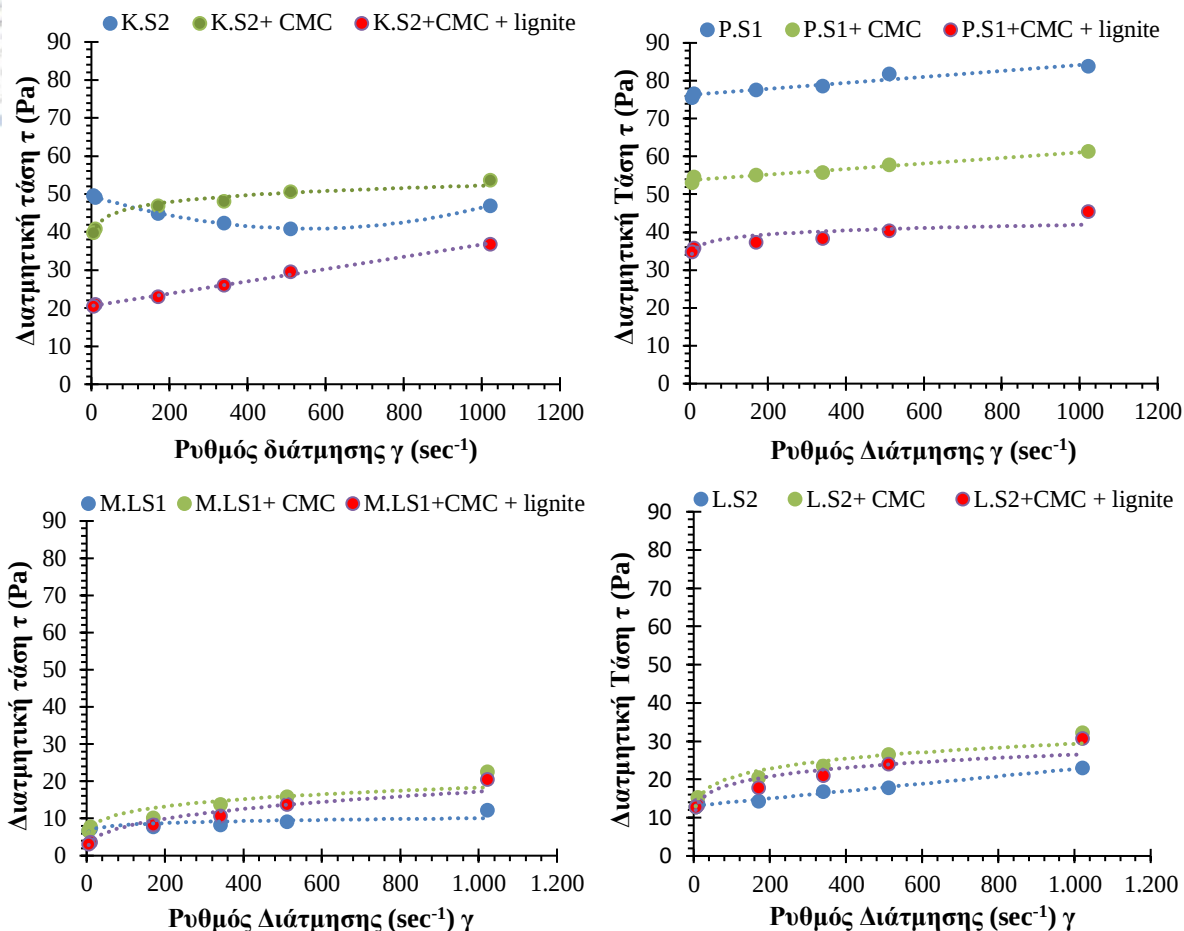
Σχήμα 7.1. Μετρήσεις των αιωρημάτων Mg-Fe-σμεκτίτη στις 600 rpm (θ_{600}) κατά API 13A (2010).

Στον Πίν.7.2 παρουσιάζονται οι ρεολογικές ιδιότητες των αιωρημάτων του σμεκτίτη, δηλαδή η διατμητική τάση σε σχέση με το ρυθμό διάτμησης. Η χρήση της καρβοξυ-μεθυλικής κυτταρίνης αυξάνει τη διατμητική τάση με εξαίρεση το δείγμα P.S1, ενώ η χρήση του λιγνίτη έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της. Διαπιστώνεται η μεγάλη διαφοροποίηση των τιμών παρόλο που τα υλικά έχουν παρασκευαστεί με την ίδια διαδικασία. Η γραφική απεικόνιση της διατμητικής τάσης με το ρυθμό διάτμησης αποδίδεται με τα ρεογράμματα του Σχ. 7.2.

Πίνακας 7.2. Διατμητική τάση - ρυθμός διάτμησης των αιωρημάτων Mg-Fe-σμεκτίτη.

Mg-Fe-Σμεκτίτης 22,5 g + 350 ml Απιονισμένο Νερό							
Δείγμα	1.021,40	510,7	340,5	170,2	10,2	5,1	γ (sec ⁻¹)
K.S2	47	40,9	42,4	44,9	49	49,5	τ (Pa)
P.S1	83,8	81,7	78,6	77,6	76,6	75,6	
M.LS1	12,3	9,2	8,2	7,7	7,1	6,6	
L.S2	23	17,9	16,9	14,3	13,8	12,8	
Mg-Fe-Σμεκτίτης 22,5 g + 350 ml Απιονισμένο Νερό + 1 g CMC							
K.S2	53,6	50,6	48	47	40,9	39,8	τ (Pa)
P.S1	61,3	57,7	55,7	55,2	54,6	53,1	
M.LS1	22,5	15,8	13,8	10,2	7,7	6,6	
L.S2	32,2	26,6	23,5	20,4	15,3	12,8	
Mg-Fe-Σμεκτίτης 22,5 g + 350 ml Απιονισμένο Νερό + 1g CMC + 0,5 g lignite							
K.S2	36,8	29,6	26	23	20,9	20,4	τ (Pa)
P.S1	45,5	40,3	38,3	37,3	35,7	34,7	
M.LS1	20,4	13,8	10,7	8,2	3,6	3,1	
L.S2	30,6	24	20,9	17,9	13,3	12,8	

Το φαινόμενο ιξώδες ελαττώνεται σε σχέση με το ρυθμό διάτμησης (Πίν. 7.3) σε όλα τα αιωρήματα. Οι διαφοροποιήσεις μεταξύ των αιωρημάτων στο ίδιο περιβάλλον είναι έντονες. Η χρήση CMC προκαλεί αύξηση του ιξώδους σε όλα τα αιωρήματα. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα P.S1 όπου η χρήση CMC προκαλεί μείωση του ιξώδους. Οι υψηλές τιμές του φαινομένου ιξώδους στα δείγματα K.S2 και P.S1 είναι χαρακτηριστική. Το υψηλό ιξώδες είναι ένα από τα χαρακτηριστικά που καθιστούν τους μπεντονίτες προϊόντα με υψηλή ζήτηση για εμπορικές χρήσεις όπως η χρήση για ρευστά γεωτρήσεων (Murray 2000).



Σχήμα 7.2. Ρεογράμματα των αιωρημάτων Mg-Fe-σμεκτίτη.

Πίνακας 7.3. Φαινόμενο ιξώδες - ρυθμός διάτμησης των αιωρημάτων Mg-Fe-σμεκτίτη

Mg-Fe- Σμεκτίτης 22,5 g + 350 ml Απιονισμένο Νερό							
Δείγμα	1021.40	510.7	340.5	170.2	10.2	5.1	$\gamma \text{ sec}^{-1}$
K.S2	46	80	124	264	4800	9700	$\mu_{\infty} \text{ (cp)}$
P.S1	82	160	231	456	7500	14800	
M.LS1	12	18	24	45	700	1300	
L.S2	22	35	49	84	1350	2500	
Mg-Fe-Σμεκτίτης 22,5 g + 350 ml Απιονισμένο Νερό + 1 g CMC							
K.S2	52	99	141	276	4000	7800	$\mu_{\infty} \text{ (cp)}$
P.S1	60	113	163	324	5350	10400	
M.LS1	22	31	40	60	750	1300	
L.S2	31	52	69	120	1500	2500	
Mg-Fe-Σμεκτίτης 22,5 g + 350 ml Απιονισμένο Νερό + 1 g CMC + 0,5 g lignite							
K.S2	36	58	76	135	2050	4000	$\mu_{\infty} \text{ (cp)}$
P.S1	44	79	112	219	3500	6800	
M.LS1	20	27	31	48	350	600	
L.S2	30	47	61	105	1300	2500	

7.1.1 Ρεολογικοί παράμετροι των αιωρημάτων Mg-Fe-σμεκτίτη

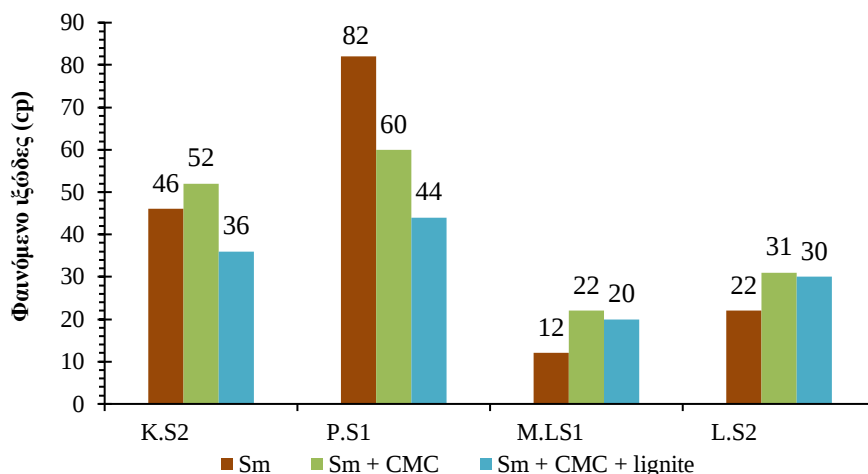
Ο υπολογισμός των ρεολογικών παραμέτρων παρουσιάζεται παρακάτω (Πιν.7.4). Η

έντονη διαφοροποίηση στα ρεολογικά χαρακτηριστικά των αιωρημάτων είναι εμφανής. Η αλληλεπίδραση του σμεκτίτη με τα οργανικά πολυμερή παράγει ρευστά όπου ικανοποιούν τις απαιτήσεις των προδιαγραφών API 13A (2010).

Πίνακας 7.4. Ρεολογικοί παράμετροι των αιωρημάτων Mg-Fe-σμεκτίτη.

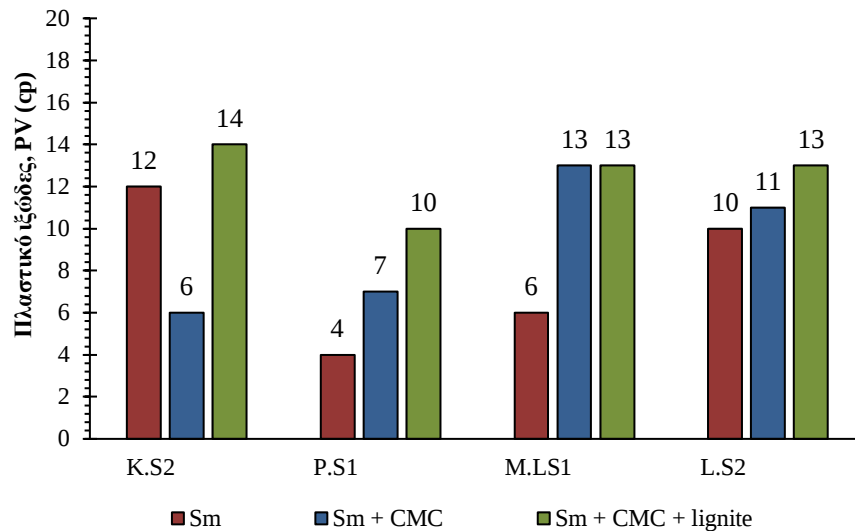
Δείγμα	AV (cp)	PV (cp)	YP (lb/100ft ²)	YP/ PV	pH	°C
Mg-Fe- Σμεκτίτης 22,5 g + 350 ml Απιονισμένο Νερό						
K.S2	46	12	68	5,7	10,1	29,1
P.S1	82	4	156	39	10,1	29,5
M.LS1	12	6	12	2	10,2	27,7
L.S2	22	10	25	2,5	10,1	27,8
Mg-Fe-Σμεκτίτης 22,5 g + 350 ml Απιονισμένο Νερό + 1 g CMC						
K.S2	52	6	93	15,5	10,1	26,6
P.S1	60	7	106	15,1	10,2	26,6
M.LS1	22	13	18	1,4	10,1	25,9
L.S2	31	11	41	3,7	10,2	26,7
Mg-Fe-Σμεκτίτης 22,5 g + 350 ml Απιονισμένο Νερό + 1 g CMC + 0,5 g lignite						
K.S2	36	14	44	3,1	10,2	25,4
P.S1	44	10	69	6,9	10,2	26,3
M.LS1	20	13	14	1,1	10,2	24,4
L.S2	30	13	34	2,6	10,3	26,1

Η χρήση της καρβοξυ-μεθυλικής κυτταρίνης αυξάνει το φαινόμενο ιξώδες ($AV = \theta_{600}/2$) λειτουργώντας ως κατάλληλο πυκνωτικό μέσο, με εξαίρεση το δείγμα P.S1. Αντίθετα η χρήση του λιγνίτη προκαλεί μείωση του ιξώδους (Σχ. 7.3) επιβεβαιώνοντας τη χρήση του ως λεπτο-ντής.



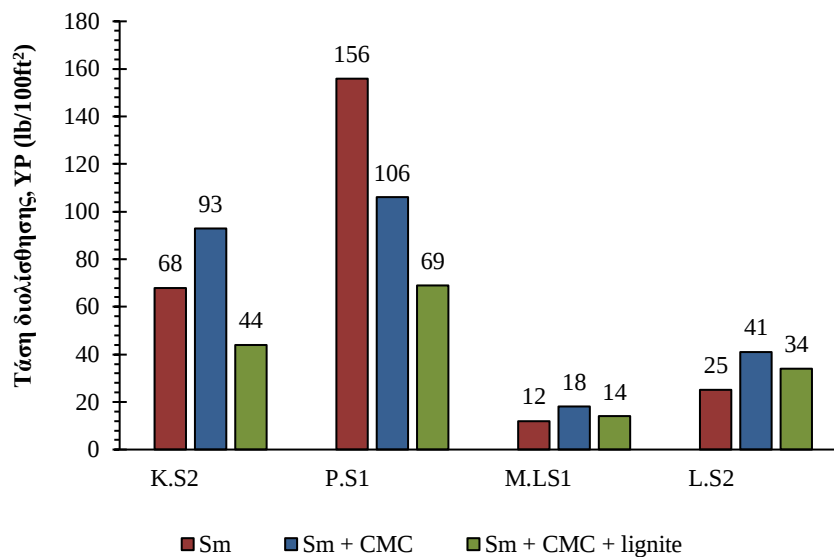
Σχήμα 7.3. Φαινόμενο ιξώδες των αιωρημάτων Mg-Fe-σμεκτίτη ($\theta_{600}/2$).

Το πλαστικό ιξώδες (PV) αυξάνεται με τη χρήση καρβοξυ-μεθυλικής κυτταρίνης εκτός από το αιωρήμα K.S2 (Σχ. 7.4). Η προσθήκη του λιγνίτη αυξάνει το πλαστικό ιξώδες σε όλα τα αιωρήματα εκτός του δείγματος M.LS1 το οποίο παραμένει σταθερό με τη χρήση του μέσου λέπτυνσης.



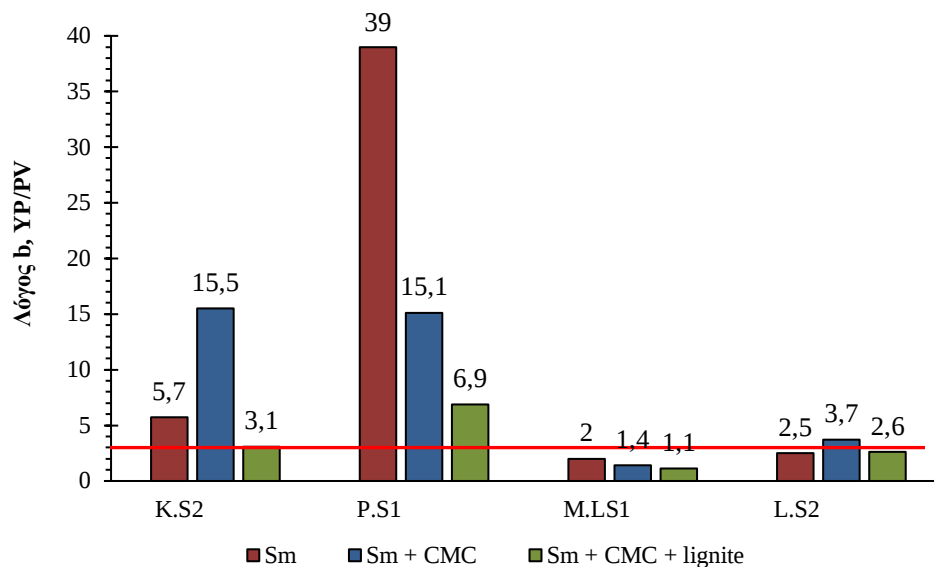
Σχήμα 7.4. Πλαστικό ιξώδες των αιωρημάτων Mg-Fe-σμεκτίτη κατά API 13A (2010).

Η τάση διολίσθησης των αιωρημάτων του Mg-Fe-σμεκτίτη (Σχ.7.5) παρουσιάζει υψηλές τιμές εκτός από το M.LS1. Η προσθήκη καρβοξυ-μεθυλικής κυτταρίνης προκαλεί αύξηση ή ρύθμιση της τάσης διολίσθησης, ενώ η χρήση του μέσου λέπτυνσης ελάττωση.



Σχήμα 7.5. Τάση διολίσθησης των αιωρημάτων Mg-Fe-σμεκτίτη κατά API 13A (2010).

Ο λόγος της τάσης διολίσθησης προς το πλαστικό ιξώδες (Σχ. 7.6) αποτελεί ένα μέτρο ψευδοπλαστικότητας του υλικού. Ονομάζεται αναλογία του ορίου διαρροής στο πλαστικό ιξώδες και είναι κρίσιμος παράγοντας στα γεωτρητικά ρευστά.



Σχήμα 7.6. Τάση διολίσθησης / Πλαστικό ιξώδες των αιωρημάτων Mg-Fe-σμεκτίτη.

Αποτέλεσμα της χρήσης των πολυμερών ως πρόσθετα είναι η ρύθμιση του ρεολογικού παράγοντα. Οι τιμές του λόγου b στα αιωρήματα του Mg-Fe-σμεκτίτη με χρήση κυτταρίνης CMC και καυστικοποιημένου λιγνίτη είναι σύμφωνα με τα ανώτερα όρια των προδιαγραφών API 13A (2010) $b < 3$ και OCMA $b < 6$. Διαφοροποίηση παρουσιάζει το δείγμα P.S1.

7.1.2 Αντοχή της γέλης αιωρημάτων Mg-Fe-σμεκτίτη (Gel Strength)

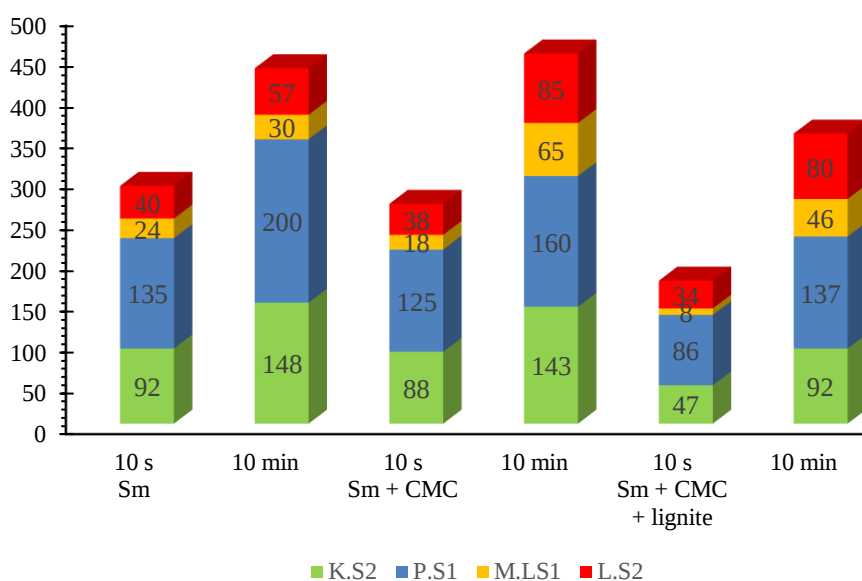
Αποτελεί ένα δείκτη ικανότητας ενός ρευστού να διατηρεί σε αιώρηση το προϊόντα της διατρήσεως. Βρίσκει εφαρμογή στις γεωτρήσεις πετρελαίου και ο υπολογισμός του είναι σχετικά απλός και γρήγορος. Αποτελεί ένα μέτρο θιξοτροπίας των παραγόμενων ρευστών χωρίς να υπάρχουν όρια στις προδιαγραφές. Οι τιμές που πρέπει να λαμβάνει είναι τέτοιες ώστε τα προϊόντα της διάτρησης να μπορούν να διατηρηθούν σε αιώρηση μετά από κάποια διακοπή των εργασιών, αλλά και να είναι εύκολη η επανεκκίνηση της διάτρησης.

Η αντοχή της γέλης των αιωρημάτων του Mg-Fe-σμεκτίτη (Πιν. 7.5) παρουσιάζει διαφοροποίηση σε σχέση με το χρόνο αναμονής και τη χρήση του ανάλογου πολυμερούς.

Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν διαφορετικά χαρακτηριστικά με τις τιμές να κυμαίνονται σε μεγάλο εύρος (Σχ.7.7). Με βάση τα παραπάνω φαίνεται ότι ο συγκεκριμένος παράγοντας επηρεάζεται με τη χρήση πολυμερών, αλλά μπορεί και να ρυθμιστεί.

Πίνακας 7.5. Αντοχή γέλης των αιωρημάτων Mg-Fe-σμεκτίτη (Gel Strength).

Τύπος αιωρήματος	Χρόνος (sec/min)	K.S2	P.S1	M.LS1	L.S2
Sm	10 s	92	135	24	40
	10 min	148	200	30	57
Sm + CMC	10 s	88	125	18	38
	10 min	143	160	65	85
Sm + CMC + lignite	10 s	47	86	8	34
	10 min	92	137	46	80



Σχήμα 7.7. Αντοχή γέλης (lb/100ft²) των αιωρημάτων Mg-Fe-σμεκτίτη (Gel Strength).

Η αναζήτηση υλικών κατάλληλων για χρήση σε ρευστά γεωτρήσεων επικεντρώνεται στις απαιτήσεις των διεθνών προδιαγραφών. Όμως ακόμα και υψηλής ποιότητας φυσικοί νατριούχοι μπεντονίτες δεν ικανοποιούν τις απαιτήσεις των διεθνών προδιαγραφών (Bol 1986) και για το λόγο αυτό απαιτείται ενεργοποίηση με ανθρακικό νάτριο. Η μη ανταπόκριση στις διεθνείς προδιαγραφές οφείλεται κατά τους Galán & Ferrell (2013) στον τρόπο γένεσης των κοιτασμάτων. Σύμφωνα με τους Lebedenko & Plee (1988) τα ιόντα του νατρίου Na⁺ αποτελούν τον πιο σημαντικό παράγοντα βελτίωσης αυτών των χαρακτηριστικών.

Για τη βελτίωση των ασβεστούχων και νατριούχων μπεντονιτών σημαντικό ρόλο παίζει η ιοντοανταλλακτική ικανότητα (Alther 1986). Η βελτίωση των χαρακτηριστικών με αλκαλική ενεργοποίηση όπως παραπάνω συμβαδίζει με παλιές και σύγχρονες έρευνες σε πολλά κοιτάσματα ανά τον κόσμο. Κατά τον Alther (1986) ορισμένοι μπεντονίτες του Wyoming παρουσιάζουν καλύτερες ρεολογικές ιδιότητες όταν ο λόγος Na:Ca:Mg είναι 60:20:20 και οι ιδιότητες

μπορούν να βελτιωθούν με προσθήκη ανθρακικού νατρίου (Bleifuss 1973, Alther 1986, Lagaly et al. 1999).

Οι Volzone & Garrido (1991) ανέφεραν τη βελτίωση της θιξοτροπικής συμπεριφοράς μπεντονίτη από αρκετά γεωγραφικά διαμερίσματα της Αργεντινής με προσθήκη Na_2CO_3 .

Για την ενεργοποίηση μπεντονιτών Τουρκικής προέλευσης χρησιμοποιήθηκαν ανόργανα και οργανικά χημικά πρόσθετα όπως Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, γύψος, υψηλού μοριακού βάρους πολυμερή με βάση το πολυακρυλαμίδιο και καρβοξυμεθυλική κυτταρίνη του νατρίου (Erdogan & Demirsi 1996). Η χρήση ανόργανων αλάτων δεν ήταν τόσο αποτελεσματική, όσο των πολυμερών.

Βελτίωση των ιδιοτήτων μπεντονιτών Μειοκαινικής ηλικίας με προέλευση την Αίγυπτο προήλθε από ενεργοποίηση με ανθρακικό νάτριο κατά τους Hassan & Abdel-Khalek (1998). Επίσης, η λευκαντική ικανότητα αυξήθηκε μετά από όξινη ενεργοποίηση με διάλυμα 6N HCl.

Οι ρεολογικές ιδιότητες ελληνικών κοιτασμάτων μπεντονίτη από τη νήσο Κίμωλο είναι δυνατό να βελτιωθούν με χρήση ανθρακικού νατρίου (Christidis 1998).

Σύμφωνα με τους Lagaly et al. (1999) η χρήση ανθρακικού νατρίου έχει επίδραση στα ρεολογικά χαρακτηριστικά των μπεντονιτών της νήσου Κιμώλου και Μήλου τα οποία είναι σε άμεση σύγκριση με αυτά των φυσικών νατριούχων μπεντονιτών του Wyoming.

Οι Ibrahim & Al-Bidry (2006) ανέφεραν ότι η αλκαλική (NaOH) και όξινη ενεργοποίηση (HCl) επιφέρει βελτίωση στις ρεολογικές ιδιότητες σε μπεντονίτες του Ιράκ εκτός από την ικανότητα διήθησης λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας σε χαλαζία και ασβεστίτη. Η διηθητική ικανότητα βελτιώνεται με τη χρήση αμύλου (Starch) ή κυτταρίνης CMC.

Η επίδραση του ανθρακικού νατρίου αναφέρεται και από τους Christidis et al. (2006) σε πληθώρα δειγμάτων μπεντονίτη ανά τον κόσμο.

Η ενεργοποίηση (Na,Ca) μπεντονιτών Τουρκικής προέλευσης με χρήση Na_2CO_3 και MgO με αντικειμενικό σκοπό τη χρήση ως ρευστά γεωτρήσεων διερευνήθηκε από τους Karagüzel et al. (2010) όπου αναφέρεται βελτίωση των ιδιοτήτων τους.

Η χρήση οργανικών πολυμερών για τη βελτίωση των ρεολογικών ιδιοτήτων σε μπεντονίτες ή γενικά σε σμεκτίτες είναι ευρέως διαδεδομένη. Έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές με σκοπό τη χρησιμοποίηση των αργίλων για την ανόρυξη γεωτρήσεων πετρελαίου (Darley & Gray 1988, Hughes et al. 1993, Ibrahim et al. 1994, Cartalos et al. 1997, Besq et al. 2003, Amorim et al. 2007, Benchabane & Bekkour 2008).

Βελτίωση των ρεολογικών ιδιοτήτων σε μπεντονίτες με προέλευση από τη ΒΑ Νιγηρία με τη χρήση Na_2CO_3 και ενός συνθετικού πολυμερούς με την εμπορική ονομασία Drispac αναφέρθηκε από τους Dewu et al. (2011).

Η συμπεριφορά οργανικών πολυμερών PHPA (partially hydrolyzed polyacrylamide), CMC (sodium carboxymethyl cellulose) και PAC (polyanionic cellulose) και η επίδρασή τους στις ρεολογικές ιδιότητες σε μπεντονίτες της Ινδίας αναφέρθηκαν από τους Kumar et al. (2003). Οι παραπάνω ανέφεραν βελτίωση και δυνατότητα χρήσης των μπεντονιτών ως γεωτρητικά ρευστά.

Οι Kelessidis et al. (2010) μελέτησαν την επίδραση των πολυμερών Carbopol 980 και κυτταρίνη CMC στην ρεολογική συμπεριφορά μπεντονιτών του Wyoming και διαπίστωσαν ότι η χρήση των πολυμερών βελτιώνει τις ιδιότητες και μεταβάλλει σημαντικά τα ρεολογικά χαρακτηριστικά τους.

Η χρήση ανθρακικού νατρίου, κυτταρίνης CMC και ενός οργανικού πολυμερούς με την εμπορική ονομασία Drispac αναφέρθηκε από τους Abdou & Abuseda (2014) για τη βελτίωση της απόδοσης μπεντονιτών με προέλευση την Αίγυπτο.

Η τροποποίηση των ρεολογικών χαρακτηριστικών εμπορικών μπεντονιτών με χρήση κυτταρίνης CMC αναφέρθηκε από τους Abu-Jdayil & Ghannam (2014).

Οι Safi et al. (2015) μελέτησαν τις φυσικοχημικές ιδιότητες των γεωτρητικών πολφών με βάση το νερό σε γεωτρήσεις πετρελαίου στην Αλγερία με τη χρήση καρβοξυμεθυλικής κυτταρίνης του νατρίου (CMC) και του πολυμερούς (PAC) και διαπίστωσαν σημαντική μείωση των προϊόντων διήθησης με συνδυασμό των δύο πολυμερών.

Βελτίωση των ρεολογικών χαρακτηριστικών σε μπεντονίτες με προέλευση από την Αλγερία αναφέρθηκε από τους Benmounah et al. (2017) με χρήση κυτταρίνης CMC και κόμμι ξανθάνης (xanthan gum).

Οι Brito et al. (2018) μελέτησαν την επίδραση της καρβοξυμεθυλικής κυτταρίνης του νατρίου σε μπεντονίτες της Βραζιλίας και εκτίμησαν τους ρεολογικούς παράγοντες με στατιστική ανάλυση.

Οι Akinade et al. (2018) μελέτησαν την πιθανή αντικατάσταση των πολυμερών Poly Anionic Cellulose (PAC), Carboxyl Methyl Cellulose (CMC) και Hydroxyl Ethyl Cellulose (HEC), από τοπικά προϊόντα της Νιγηρίας όπως η κόμμι γκούαρ (guar gum) και το ginger στη χρήση γεωτρήσεων πετρελαίου, λόγω της αφθονίας των παραπάνω υλικών στη χώρα.

Η χρήση του καυστικοποιημένου λιγνίτη είναι ευρεία διαδεδομένη στα γεωτρητικά ρευστά για τη μεταβολή των ρεολογικών ιδιοτήτων των ρευστών. Η κύρια χρήση του είναι ως λεπυντής (thinner).

Τα λιγνοσουλφονικά άλατα, τα χουμικά οξέα, ο λεοναρδίτης και ο λιγνίτης χρησιμοποιούνται ευρέως για τη μεταβολή των ρεολογικών ιδιοτήτων των ρευστών γεωτρήσεων σε υψηλές θερμοκρασίες. Η χρήση του καυστικοποιημένου λιγνίτη για τη βελτίωση και ρύθμιση των

ρεολογικών ιδιοτήτων των ρευστών γεωτρήσεων μελετήθηκε και συγκεκριμένα οι Gavrilof et al. (1999) μελέτησαν τη χρήση του λιγνίτη της Ρωσίας στις γεωτρήσεις πετρελαίου.

Οι Zhang & Dai (2002) μελέτησαν την προπαρασκευή ενός λιγνοσουλφονικού άλατος ως λεπτιντή σε γεωτρητικά ρευστά μπεντονίτη με εισαγωγή ιόντων σιδήρου.

Οι Kelessidis et al. (2005) μελέτησαν τη χρήση του λιγνίτη σε πολφούς γεωτρήσεων σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες με ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Η επίδραση του καυστικοποιημένου λιγνίτη στον έλεγχο των ρεολογικών χαρακτηριστικών σε ρευστά γεωτρήσεων υπό την επίδραση υψηλών θερμοκρασιών αναφέρθηκε από τους Kelessidis et al. (2007a & 2007b). Οι Kelessidis et al. (2009) μελέτησαν εμφανίσεις λιγνίτη από όλη την Ελληνική επικράτεια για τη ρύθμιση των ρεολογικών ιδιοτήτων και της ικανότητας διήθησης των γεωτρητικών ρευστών. Η χρήση του λιγνίτη συμβάλλει στον έλεγχο των ρεολογικών ιδιοτήτων και προσδίδει σταθερότητα στα ρευστά στις υψηλές θερμοκρασίες με ταυτόχρονη ελάττωση των προϊόντων διήθησης.

Οι Neshat et al. (2015) ανέφεραν τη χρήση ενός φυσικού αντικροκιδωτικού (Black Myrobalan) στη ρύθμιση των ρεολογικών ιδιοτήτων σε βαριά γεωτρητικά ρευστά.

Οι Oseh et al. (2019) μελέτησαν τη χρήση φύλλων χένας και λιγνίτη στην ικανότητα εξαγωγής των προϊόντων των γεωτρήσεων σε πολφούς μπεντονίτη με βάση το νερό.

Η Apostolidou (2020) μελέτησε την επίδραση λεοναρδίτη και λιγνίτη από το Λιγνιτικό Κέντρο Δυτικής Μακεδονίας σε αιωρήματα μπεντονίτη και διαπίστωσε ότι προκαλούν ρύθμιση των ρεολογικών ιδιοτήτων και ελάττωση του όγκου των προϊόντων διήθησης.

7.2 Ρεολογικές ιδιότητες αιωρημάτων Mg-Fe-σμεκτίτη σε διάλυμα NaCl

Είναι γνωστό από τη διεθνή βιβλιογραφία (Branderurg & Lagaly 1988, Adachi et al. 1998, Ahmad et al. 2018, Zou et al. 2019) ότι η ανάπτυξη ιζώδους των πλούσιων σε σμεκτίτη (μπεντονίτη) αργίλων σε ισχυρά αλκαλικά περιβάλλοντα και συγκεκριμένα σε θαλασσίνο νερό δεν είναι μεγάλη. Τα αποτελέσματα της δοκιμής παρουσιάζονται παρακάτω (Πιν. 7.6).

Τα ρεολογικά χαρακτηριστικά όλων των πλούσιων σε σμεκτίτη αργίλων καταρρέουν σε διάλυμα NaCl. Το διάλυμα παρασκευάστηκε με αναλογία 40 g NaCl σε 100 ml απιονισμένο νερό. Με βάση τα παραπάνω, η βιομηχανική χρήση μπεντονιτών σε αντίστοιχα περιβάλλοντα καθίσταται προβληματική.

7.3 Οι ρεολογικές ιδιότητες αιωρημάτων παλυγορσκήτη

Τα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών για τον προσδιορισμό των ρεολογικών ιδιοτήτων του παλυγορσκήτη παρουσιάζονται στην παρούσα ενότητα σύμφωνα με τις προδιαγραφές API 13A (2010).

Πίνακας 7.6. Μετρήσεις ρεολογικών ιδιοτήτων των αιωρημάτων Mg-Fe-σμεκτίτη σε διάλυμα NaCl.

Mg-Fe- Σμεκτίτης 22,5 g + 350 ml Διάλυμα NaCl				
N (rpm)	K.S2 (θ)	P.S1 (θ)	M.LS1 (θ)	L.S2 (θ)
600	8	8	6	7
300	4	4	3	4
200	3	3	2	3
100	2	2	2	2
6	1	1	1	1
3	1	1	1	1
Υπολογισμός Φυσικών και Ρεολογικών Παραμέτρων				
Gel 10 s	2	2	1	1
Gel 10 min	3	3	2	2
PH	8,4	8,5	8,4	8,5
°C	29,3	29,5	29,7	28,7
η_P	4,0	4,0	3,0	3,0
η_Y	0,0	0,0	0,0	1,0
b	0,0	0,0	0,0	0,3

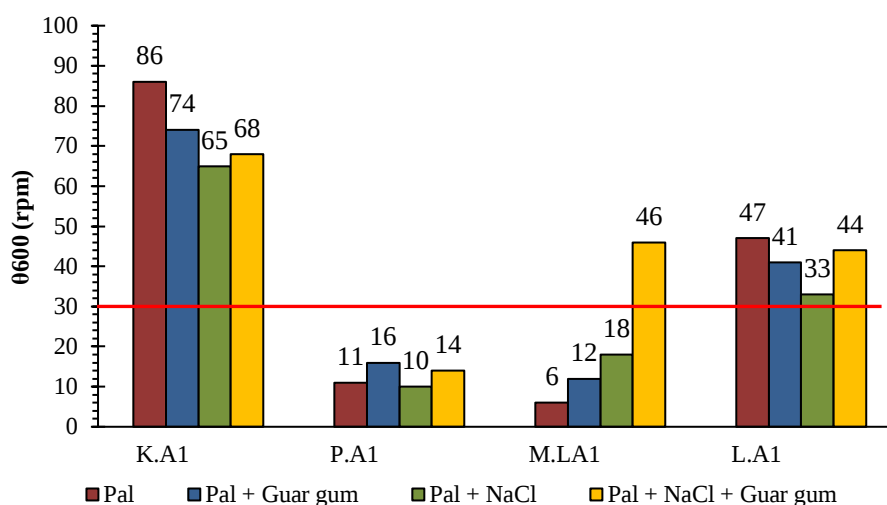
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων των αιωρημάτων λαμβάνονται απευθείας από το ιξωδόμετρο (Πίν. 7.7) σε βαθμούς Fann (θ). Στο συγκεντρωτικό διάγραμμα (Σχ. 7.8) παρουσιάζεται η σύγκριση των αποτελεσμάτων των αιωρημάτων σε όλες τις υδάτινες φάσεις με τη χρήση του κόμμι guar με καταγραφή της ένδειξης του ιξωδόμετρου στις 600 rpm.

Πίνακας 7.7. Μετρήσεις απόδοσης των αιωρημάτων παλυγορσκήτη σε βαθμούς fann (θ)

Δείγμα	600 rpm	300 rpm	200 rpm	100 rpm	6 rpm	3 rpm
Παλυγορσκήτης 20 g + 350 ml Απιονισμένο Νερό						
K.A1	86	81	77	70	50	46
P.A1	11	8	7	6	4	3
M.LA1	6	4	3	2	1	1
L.A1	47	44	42	40	31	30
Παλυγορσκήτης 20 g + 350 ml Απιονισμένο Νερό + 0,20 g κόμμι guar						
K.A1	74	67	63	57	41	38
P.A1	16	12	10	6	6	5
M.LA1	12	9	8	5	2	2
L.A1	41	38	36	34	29	28
Παλυγορσκήτης 20 g + 350 ml Διάλυμα NaCl						
K.A1	65	52	45	37	21	21
P.A1	10	7	6	4	2	2
M.LA1	18	13	11	9	6	6
L.A1	33	28	24	20	15	14
Παλυγορσκήτης 20 g + 350 ml Διάλυμα NaCl + 0,20 g κόμμι guar						
K.A1	68	62	57	50	33	30
P.A1	14	10	8	6	2	2
M.LA1	46	40	37	32	16	5
L.A1	44	36	33	29	19	18

Στο διάλυμα NaCl τα αιωρήματα K.A1 και L.A1 υπερβαίνουν το κατώτερο όριο των προδιαγραφών για τη χρήση σε γεωτρήσεις πετρελαίου σύμφωνα με API 13A (2010).

Τα αιωρήματα όμως P.A1 και M.LA1 έχουν πολύ μικρή απόδοση και δεν πληρούν τις προδιαγραφές. Η χρήση του κόμμι guar βελτιώνει τα ρεολογικά χαρακτηριστικά των αιωρημάτων του δείγματος M.LA1 σε διάλυμα NaCl και ξεπερνά τα κατώτερα όρια των προδιαγραφών. Επίσης, παρατηρείται αύξηση της απόδοσης των αιωρημάτων του δείγματος P.A1 σε διάλυμα NaCl χωρίς όμως να ξεπερνά τα κατώτερα όρια των προδιαγραφών.



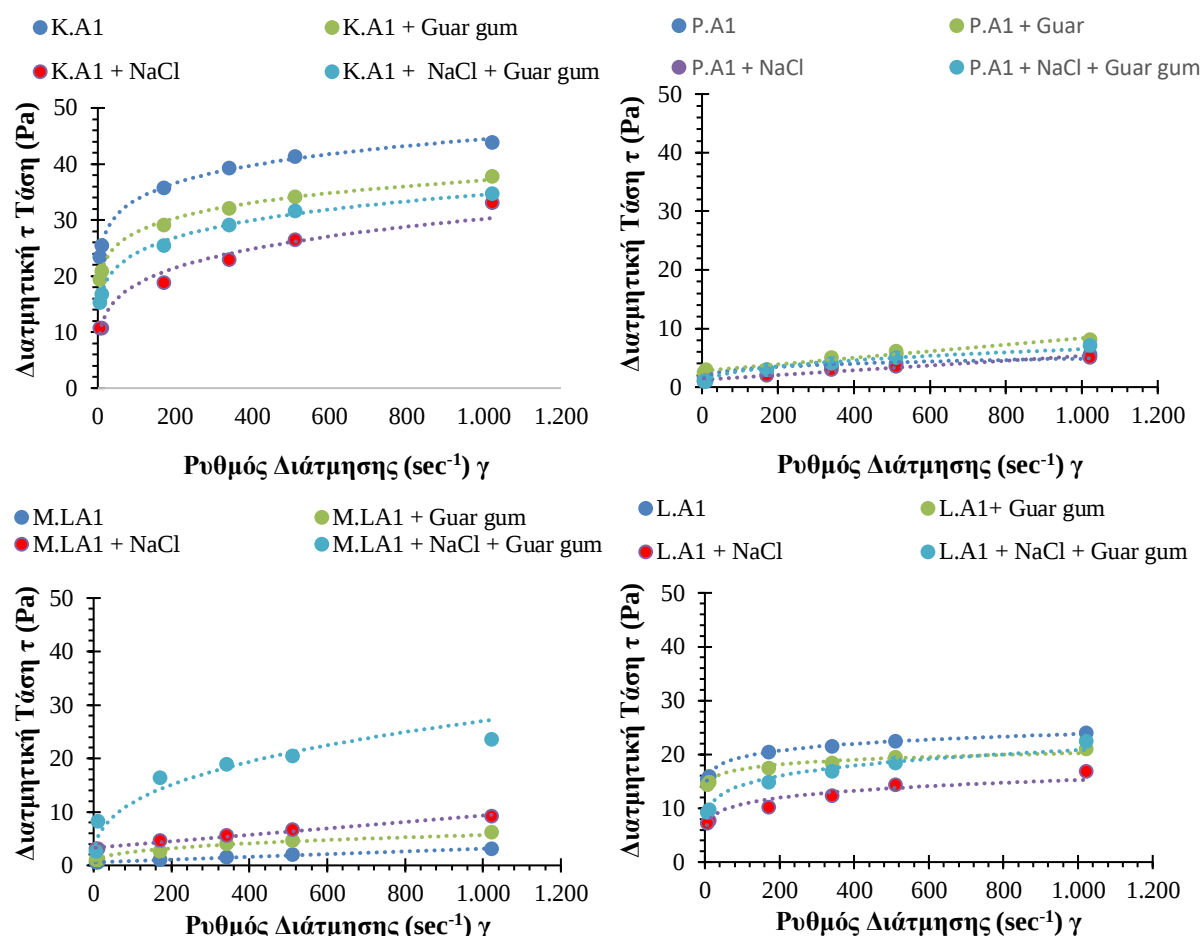
Σχήμα 7.8. Ενδείξεις ιξώδους στις 600rpm για τα αιωρήματα παλυγορσκήτη (θ_{600}).

Οι ρεολογικές ιδιότητες του παλυγορσκήτη (Πίν. 7.8) παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές στα υδάτινα περιβάλλοντα. Η χρήση φυσικού πολυσακχαρίτη επηρεάζει επίσης τα χαρακτηριστικά ροής. Η χρήση του κόμμι guar προκαλεί ελάττωση της διατμητικής τάσης στα αιωρήματα K.A1 και L.A1 στο απιονισμένο νερό ενώ αύξηση παρατηρείται στα P.A1 και M.LA1. Στο διάλυμα NaCl παρατηρείται ελάττωση της διατμητικής τάσης με εξαίρεση το δείγμα M.LA1 παρατηρείται μικρή αύξηση. Στα αιωρήματα του παλυγορσκήτη σε διάλυμα NaCl αυξάνεται η διατμητική τάση με τη χρήση του κόμμι guar. Η γραφική απεικόνιση (Σχ. 7.9) της ρεολογικής συμπεριφοράς καταδεικνύει τη διαφορές της ρεολογικής συμπεριφοράς των αιωρημάτων.

Το φαινόμενο ιξώδες σε σχέση με το ρυθμό διάτμησης παρουσιάζεται στον Πιν. 7.9. Η συμπεριφορά του του υλικού P.A1 είναι χαρακτηριστική διότι παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστο σε όλα τα περιβάλλοντα. Επίσης μεγάλο ενδιαφέρον προκαλεί το ιξώδες που αναπτύσσουν τα αιωρήματα του M.LA1. Η χρήση του κόμμι guar σε διάλυμα NaCl αυξάνει φαινόμενο ιξώδες σε μεγάλο βαθμό.

Πίνακας 7.8. Διατμητική τάση - ρυθμός διάτμησης των αιωρημάτων παλυγορσκήτη.

Δείγμα	1021,40	510,7	340,5	170,2	10,2	5,1	γ (sec ⁻¹)
Παλυγορσκήτης 20g + 350ml Απιονισμένο Νερό							
K.A1	43,9	41,4	39,3	35,7	25,5	23,5	τ (Pa)
P.A1	5,6	4,1	3,6	3,1	2,0	1,5	
M.LA1	3,1	2,0	1,5	1,0	0,5	0,5	
L.A1	24,0	22,5	21,4	20,4	15,8	15,3	
Παλυγορσκήτης 20 g + 350 ml Απιονισμένο Νερό + 0,20 g κόμμι guar							
K.A1	37,8	34,2	32,2	29,1	20,9	19,4	τ (Pa)
P.A1	8,2	6,1	5,1	3,1	3,1	2,6	
M.LA1	6,1	4,6	4,1	2,6	1,0	1,0	
L.A1	20,9	19,4	18,4	17,4	14,8	14,3	
Παλυγορσκήτης 20 g + 350 ml Διάλυμα NaCl							
K.A1	33,2	26,6	23,0	18,9	10,7	10,7	τ (Pa)
P.A1	5,1	3,6	3,1	2,0	1,0	1,0	
M.LA1	9,2	6,6	5,6	4,6	3,1	3,1	
L.A1	16,9	14,3	12,3	10,2	7,7	7,1	
Παλυγορσκήτης 20 g + 350 ml Διάλυμα NaCl + 0,20 g κόμμι guar							
K.A1	34,7	31,7	29,1	25,5	16,9	15,3	τ (Pa)
P.A1	7,1	5,1	4,1	3,1	1,0	1,0	
M.LA1	23,5	20,4	18,9	16,3	8,2	2,6	
L.A1	22,5	18,4	16,9	14,8	9,7	9,2	



Σχήμα 7.9. Συγκεντρωτικά ρεογράμματα παλυγορσκήτη.

Πίνακας 7.9. Φαινόμενο ιξώδες - ρυθμός διάτμησης των αιωρημάτων παλυγορσκήτη.

Δείγμα	1021,40	510,7	340,5	170,2	10,2	5,1	γ (sec ⁻¹)
Παλυγορσκήτης 20 g + 350 ml Απιονισμένο Νερό							
K.A1	43	81	116	210	2,500	4,600	μ_{∞} (cp)
P.A1	6	30	27	26	24	300	
M.LA1	3	4	5	6	50	100	
L.A1	24	44	63	120	1,550	3,000	
Παλυγορσκήτης 20 g + 350 ml Απιονισμένο Νερό + 0,20 g κόμμι guar							
K.A1	37	67	95	171	2,050	3,800	μ_{∞} (cp)
P.A1	8	54	48	32	44	500	
M.LA1	6	9	12	15	100	200	
L.A1	21	38	54	102	1,450	2,800	
Παλυγορσκήτης 20 g + 350 ml Διάλυμα NaCl							
K.A1	33	52	68	111	1,050	2,100	μ_{∞} (cp)
P.A1	5	40	40	32	29	200	
M.LA1	9	13	17	27	300	600	
L.A1	17	28	36	60	750	1,400	
Παλυγορσκήτης 20 g + 350 ml Διάλυμα NaCl + 0,20 g κόμμι guar							
K.A1	34	62	86	150	1,650	3,000	μ_{∞} (cp)
P.A1	7	48	42	36	18	200	
M.LA1	23	40	56	96	800	500	
L.A1	22	36	50	87	950	1,800	

7.3.1 Ρεολογικοί παράμετροι των αιωρημάτων του παλυγορσκήτη

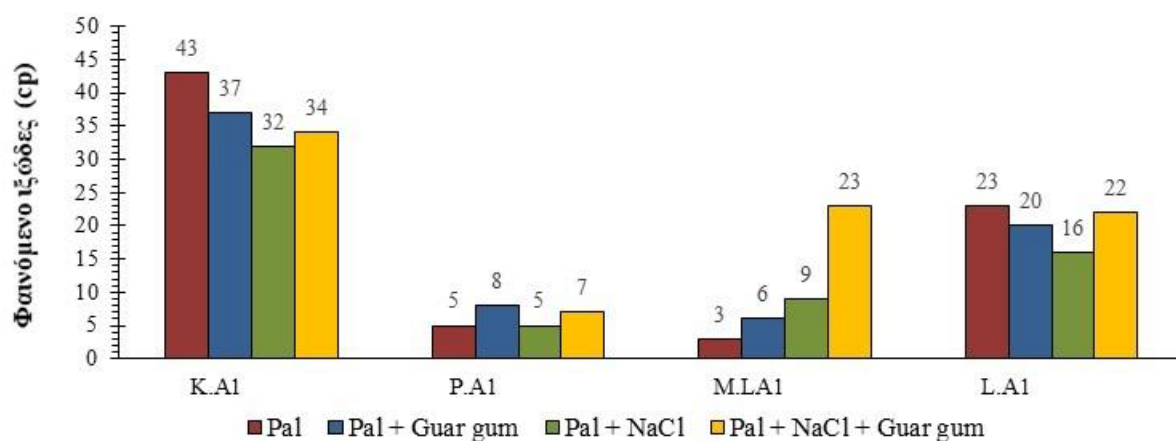
Οι ρεολογικοί παράμετροι των αιωρημάτων του παλυγορσκήτη (Πίν. 7.10) μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Η χρήση του στις γεωτρήσεις πετρελαίου δεν περιορίζει τις ρεολογικές παραμέτρους σε αυστηρά όρια προδιαγραφών. Η έντονη διαφοροποίηση στα ρεολογικά χαρακτηριστικά των αιωρημάτων είναι εμφανής όπως και η επίδραση που επιφέρει η χρήση του κόμμι guar. Το φαινόμενο ιξώδες παρουσιάζει διαφοροποίηση (Σχ. 7.10).

Το πλαστικό ιξώδες (Σχ. 7.11) αυξάνεται με την χρήση του κόμμι guar στο απιονισμένο νερό στα αιωρήματα P.A1 και M.LA1, ενώ ελαττώνεται στα αιωρήματα των δειγμάτων K.A1 και L.A1. Σε διάλυμα NaCl το πλαστικό ιξώδες αυξάνεται έστω και οριακά σε όλα τα αιωρήματα.

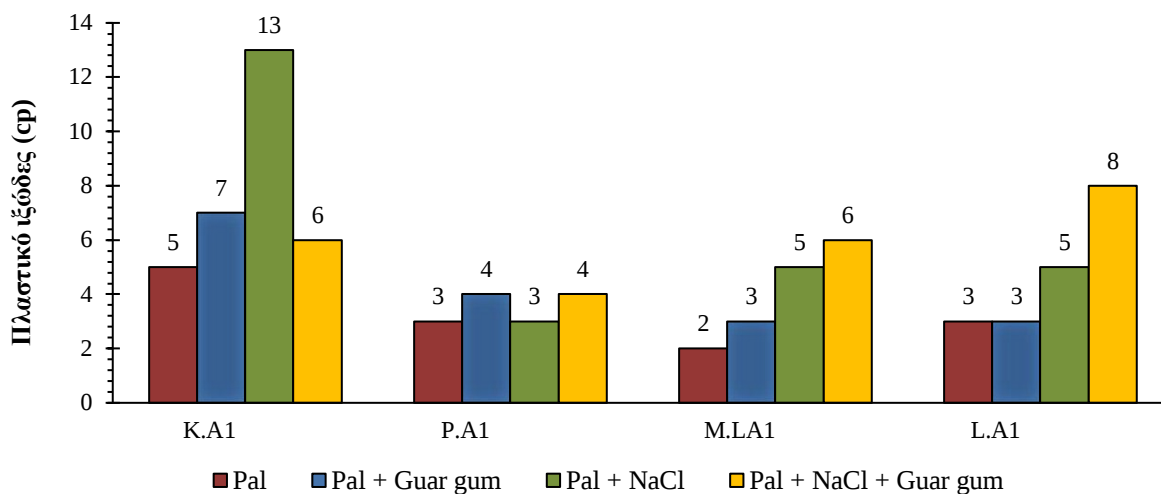
Τα αιωρήματα του παλυγορσκήτη αυξάνουν το πλαστικό ιξώδες σε διάλυμα NaCl (Σχ. 7.11). Η επίδραση του κόμμι guar προκαλεί αύξηση στο πλαστικό ιξώδες M.LA1 και L.A1.

Πίνακας 7.10. Ρεολογικές παράμετροι των αιωρημάτων παλυγορσκίτη.

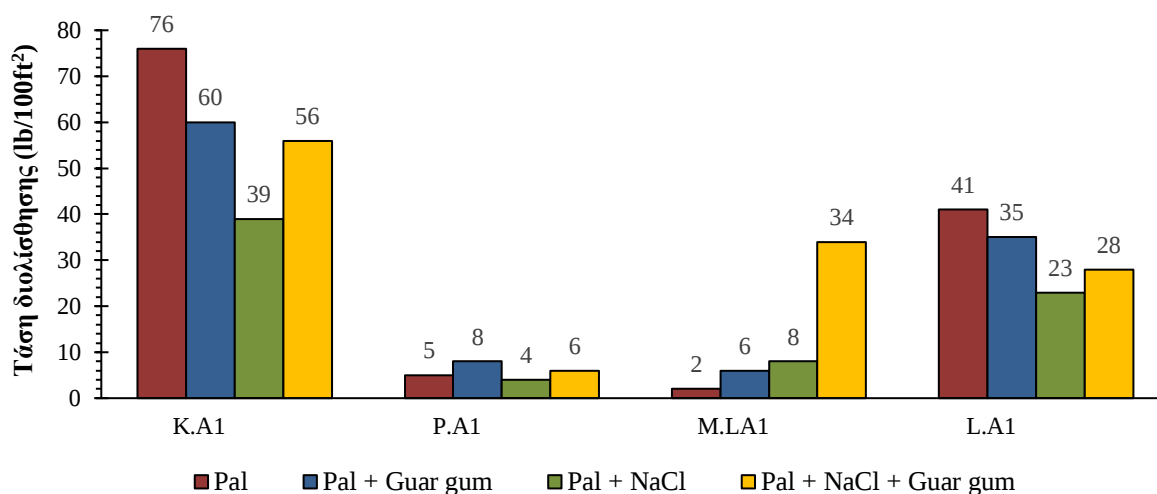
Δείγμα	AV (cp)	PV (cp)	YP	YP/ PV	pH	°C
Παλυγορσκίτης 20 g + 35 0ml Απιονισμένο Νερό						
K.A1	43	5,0	76,0	15,2	9,640	31,8
P.A1	5	3,0	5,0	1,7	9,216	28,0
M.LA1	3	2,0	2,0	1,0	9,046	27,2
L.A1	23	3,0	41,0	13,7	9,436	30,5
Παλυγορσκίτης 20 g + 350 ml Απιονισμένο Νερό + 0,20 g κόμμι guar						
K.A1	37	7	60	8,6	9,646	29,1
P.A1	8	4	8	2,0	9,173	27,9
M.LA1	6	3	6	2,0	9,023	28,1
L.A1	20	3	35	11,7	9,530	30,1
Παλυγορσκίτης 20 g + 350 ml Διάλυμα NaCl						
K.A1	32	13	39	3,0	7,835	29,2
P.A1	5	3	4	1,3	7,456	29,0
M.LA1	9	5	8	1,6	7,566	29,1
L.A1	16	5	23	4,6	7,750	31,1
Παλυγορσκίτης 20 g + 350 ml Διάλυμα NaCl + 0,20 g κόμμι guar						
K.A1	34	6	56	9,3	7,816	33,6
P.A1	7	4	6	1,5	7,524	29,6
M.LA1	23	6	34	5,7	7,484	32,0
L.A1	22	8	28	3,5	7,754	31,7



Σχήμα 7.10. Φαινόμενο ιξώδες των αιωρημάτων παλυγορσκίτη.



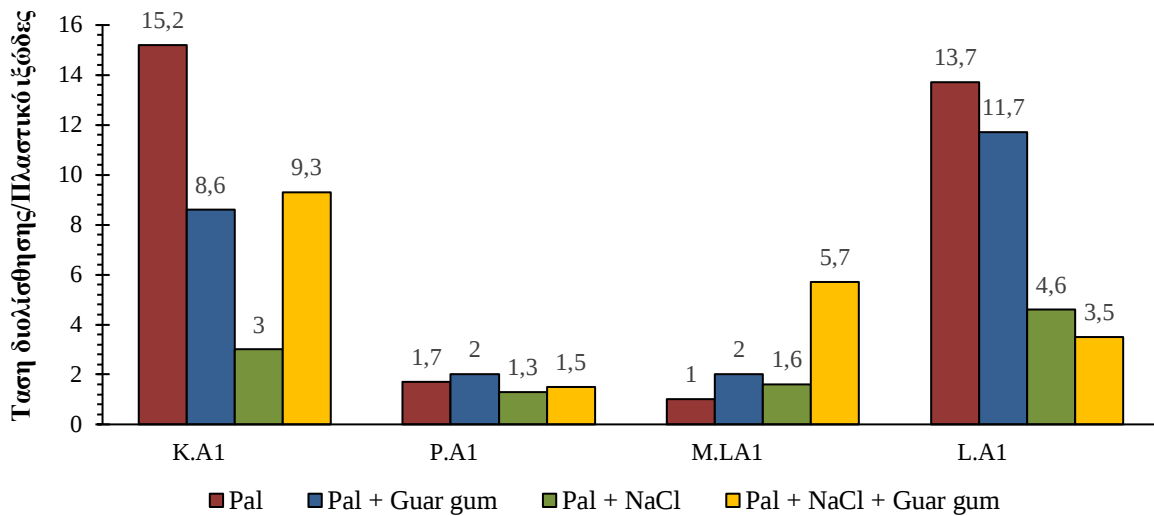
Σχήμα 7.11. Πλαστικό ιξώδες των αιωρημάτων παλυγορσκήτη.



Σχήμα 7.12. Τάση διολίσθησης των αιωρημάτων παλυγορσκήτη.

Η τάση διολίσθησης παρουσιάζει υψηλές τιμές στα αιωρήματα K.A1 και L.A1 και χαμηλές τιμές σε αυτά των P.A1 και M.LA1. Η χρήση του κόμμι guar προκαλεί σημαντική αύξηση της τάσης διολίσθησης στο M.LA1 (Σχ. 7.12).

Ανάλογη συμπεριφορά παρουσιάζει και ο λόγος της τάσης διολίσθησης προς το πλαστικό ιξώδες. Σημαντική όμως ελάττωση παρουσιάζει η παράμετρος αυτή με τη χρήση κόμμι guar σε διάλυμα NaCl (Σχ. 7.13).



Σχήμα 7.13. Λόγος τάσης διολίσθησης/πλαστικό ιξώδες των αιωρημάτων παλυγορσκήτη.

7.3.2 Αντοχή γέλης των αιωρημάτων παλυγορσκήτη (Gel Strength)

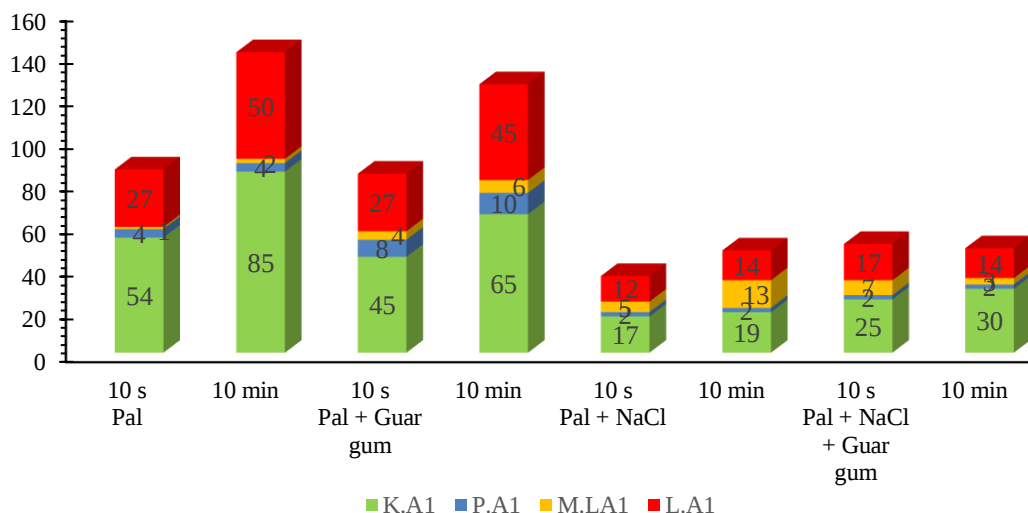
Όπως έχει ήδη αναφερθεί αποτελεί το δείκτη ικανότητας να διατηρεί σε αιώρηση προϊόντα στερεής φάσης όταν επιβληθεί διακοπή της διατμητικής τάσης. Η διαφορά μεταξύ των δύο μετρήσεων στα 10 s και στα 10 min αποδίδει τη θιξοτροπία των αιωρημάτων (Σχ. 7.14). Η διαφοροποίηση των τιμών των μετρήσεων μεταξύ των δειγμάτων είναι χαρακτηριστική σε όλες τις υδάτινες φάσεις και με τη χρήση κόμμι guar (Πιν. 7.11).

Πίνακας 7.11. Αντοχή γέλης αιωρημάτων παλυγορσκήτη (Gel Strength).

Τύπος Αιωρήματος	Χρόνος (sec/min)	K.A1	P.A1 (lb/100ft ²)	M.LA1	L.A1
Pal	10 s	54	4	1	27
	10 min	85	4	2	50
Pal + Guar gum	10 s	45	8	4	27
	10 min	65	10	6	45
Pal + NaCl	10 s	17	2	5	12
	10 min	19	2	13	14
Pal + NaCl + Guar gum	10 s	25	2	7	17
	10 min	30	2	3	14

Παρατηρείται ελάττωση της αντοχής της γέλης των αιωρημάτων του παλυγορσκήτη με τη συμμετοχή μόνο του παλυγορσκήτη σε διαλύματα NaCl σε σχέση με αυτά σε απιονισμένο νερό. Εξάιρεση αποτελεί η συμπεριφορά του υλικού M.LA1 που παρουσιάζει αύξηση. Η

εφαρμογή του κόμμι guar σε αιωρήματα με απιονισμένο νερό αυξάνει την αντοχή της γέλης στα αιωρήματα με χαμηλές τιμές. Αντίθετα, μείωση της αντοχής παρατηρείται στα ρευστά με υψηλές τιμές με χρήση απιονισμένου νερού. Η ρεολογική συμπεριφορά του δείγματος P.A1 δείχνει ότι αυτό παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστο σε όλες τις υδάτινες φάσεις και εμφανίζει μόνο μικρή διαφοροποίηση με τη χρήση του φυσικού πολυσακχαρίτη.



Σχήμα 7.14. Η αντοχή γέλης αιωρημάτων παλυγορσκήτη (Gel strength).

Η χρήση του παλυγορσκήτη σε διάφορα υδάτινα περιβάλλοντα έχει αναφερθεί από πληθώρα ερευνητών:

Οι Simonton et al. (1988) μελέτησαν τις ρεολογικές ιδιότητες του σεπιόλιθου για αντικατάσταση του μοντμοριλλονίτη στα κεραμικά. Μεταξύ των δειγμάτων που μελετήθηκαν υπήρχε και ελληνικός σεπιόλιθος. Διαπιστώθηκε η ταχύτατη δημιουργία γέλης με τη χρήση σεπιόλιθου χωρίς να απαιτείται η ενεργοποίηση με ανόργανες και οργανικές ενώσεις σε υδάτινα περιβάλλοντα. Αυτό προσδίδει στο σεπιόλιθο πολυχρησιμότητα σε σχέση με το μπεντονίτη.

Οι Galan et al. (1994) ανέφεραν ότι η χρήση του παλυγορσκήτη από την κεντρική Ισπανία σε γεωτρητικά ρευστά είναι εφικτή σε ποσοστό 8% κ.β.

Οι Neaman & Singer (2000) μελέτησαν τις ρεολογικές ιδιότητες του παλυγορσκήτη σε υδάτινα αιωρήματα και παρουσία ηλεκτρολυτών (NaCl). Τα ρευστά επιδεικνύουν ψευδοπλαστική συμπεριφορά και η συμπεριφορά ροής συνδέεται με το μήκος των κρυστάλλων του παλυγορσκήτη. Οι ίδιοι αναφέρουν τον παλυγορσκήτη ως special clay.

Η πιθανότητα χρήσης του παλυγορσκήτη Sacalum (Yucatan) του Μεξικού σε γεωτρητικά ρευστά μελετήθηκε από τους Neaman & Singer (2004). Η προετοιμασία των δειγμάτων

αφορούσε και επεξεργασία με 0,1N HCl και με διάλυμα 1N NaCl. Διαπίστωσαν ότι είναι εφικτή η χρήση για την προπαρασκευή γεωτρητικών ρευστών.

Κατά τους Xu et al. (2012) τα ανόργανα θειικά άλατα όπως Na_2SO_4 , ZnSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ή $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ και κυρίως ο θειικός ψευδάργυρος (ZnSO_4) επιδρά με ενεργοποίηση στις ρεολογικές ιδιότητες του παλυγορσκίτη. Ο ZnSO_4 αυξάνει την ειδική επιφάνεια του παλυγορσκίτη όπως αναφέρθηκε.

Οι Chemed et al. (2014) μελέτησαν τις ρεολογικές ιδιότητες μιγμάτων παλυγορσκίτη με Mg-Fe-σμεκτίτη. Δείγματα παλυγορσκίτη που μελετήθηκαν αφορούν και το κοίτασμα παλυγορσκίτη στην περιοχή των Γρεβενών που είναι και το αντικείμενο της παρούσας εργασίας. Διαπιστώθηκε η αλληλεπίδραση μεταξύ του σμεκτίτη και του παλυγορσκίτη εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις συγκεντρώσεις των δύο ορυκτών και από το φορτίο των φυλλαρίων του σμεκτίτη.

Οι Zhou et al. (2015) ανέφεραν την αύξηση του ιξώδους των αιωρημάτων παλυγορσκίτη Κινέζικης προέλευσης με βάση το νερό με φυσικές και χημικές διεργασίες. Η χρήση του οξειδίου του μαγνησίου βελτίωσε τις ρεολογικές ιδιότητες. Ο παλυγορσκίτης τροποποιήθηκε με ανόργανα άλατα και ηλεκτρολύτες όπως KCl, KBr, KI, KH_2PO_4 , KHSO_4 , K_2HPO_4 , K_2SO_4 και K_3PO τα οποία βελτίωσαν τις ιδιότητες του. Οι Zhang et al. (2016) μελέτησαν την επίδραση ανόργανων και οργανικών προσθέτων στις ρεολογικές ιδιότητες του παλυγορσκίτη Κινεζικής προέλευσης και ανέφεραν ότι είναι δυνατό ο παλυγορσκίτης να αντικαταστήσει τον αμιάντο στα γεωτρητικά ρευστά.

Η χρήση του κόμμι guar σε περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας (γεωτρήσεις πετρελαίου) προτείνεται από τις προδιαγραφές API 13A (2010), αλλά και από τη διεθνή βιβλιογραφία (Darley & Gray 1988).

Η δράση του κόμμι guar, αλλά και του παλυγορσκίτη σε περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας όπως της παρούσας εργασίας έχει αναφερθεί από αρκετούς επιστήμονες. Η μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων του αμιάντου, του παλυγορσκίτη και του μπεντονίτη αναφέρθηκε από τους Zou et al. (2019) με τη χρήση χημικών προσθέτων όπως polyacrylamide (PAM), carboxymethyl cellulose (CMC), polyanionic cellulose (PAC) και xanthan gum (XC).

Σύμφωνα με τους Alquraishi & Alsewailem (2012) το κόμμι γκουάρ και η ξανθάνη χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα σε ρευστά γεωτρήσεων σε ταμειωτήρες υψηλής αλατότητας στην βιομηχανία ανάκτησης πετρελαίου.

Οι Hasan & Abdel-Raouf (2018) ανέφεραν την εφαρμογή του κόμμι γκουάρ στη βιομηχανία πετρελαίου. Η απόδοση του κόμμι γκουάρ ως πρόσθετο στα ρευστά γεωτρήσεων με βάση το νερό αναφέρθηκε και από τους Hasan et al. (2018).

7.4 Διήθηση

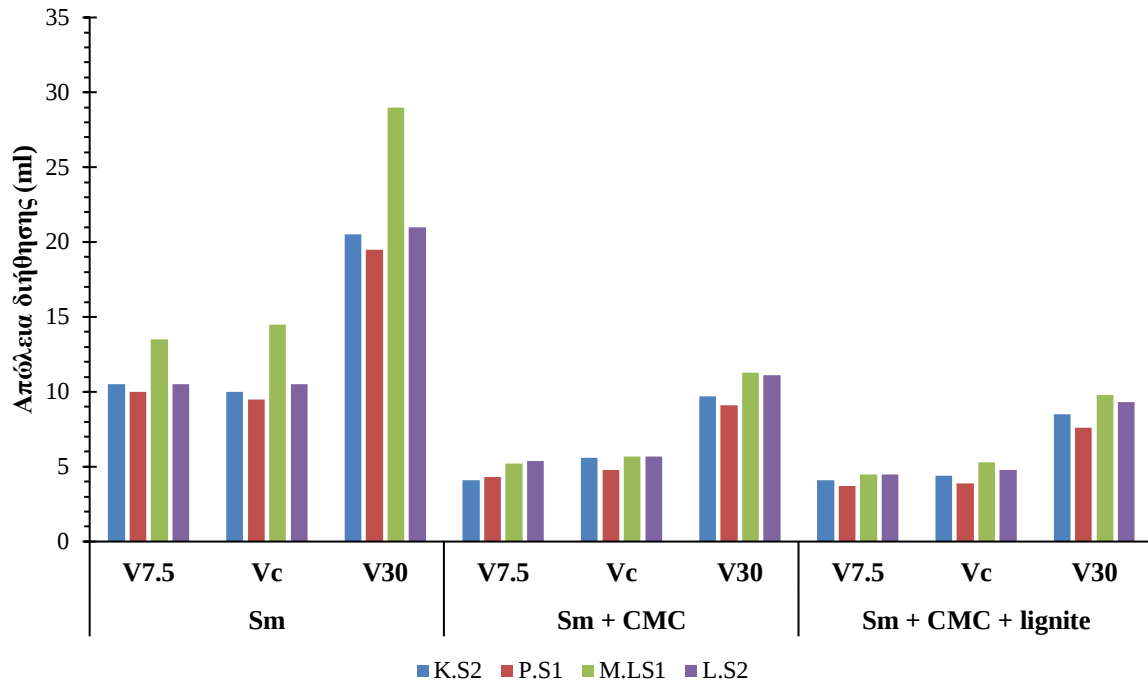
Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διήθησης του Mg-Fe-σμεκτίτη με τη χρήση της καρβοξυ-μεθυλικής κυτταρίνης του νατρίου σε συνδυασμό με καυστικοποιημένου λιγνίτη. Επίσης, παρουσιάζονται και δοκιμές διήθησης με τη χρήση μόνο αιωρημάτων παλυγορσκήτη. Η διεξαγωγή των δοκιμών πραγματοποιήθηκε με φιλτροπρέσα της εταιρείας Fann μετά από ωρίμανση μέχρι 16 h των αιωρημάτων σε θερμοκρασία δωματίου και πίεση 100 psi. Οι δοκιμές αφορούσαν τον προσδιορισμό της απώλειας του διηθήματος και για το λόγο αυτό καταμετρήθηκε η απώλεια του ανά ένα λεπτό για χρονικό διάστημα τριάντα λεπτών. Προσδιορίστηκε ο όγκος της απώλειας διήθησης στο διάστημα 0 -7,5 λεπτά ($V_{7,5}$), στο διάστημα 7,5-30 λεπτά, σύνολο 22,5 λεπτά (V_c), ο όγκος στο σύνολο των τριάντα λεπτών (V_{30}) και ο συνολικός όγκος ($V = 2 \times V_c$) όπως ορίζουν οι προδιαγραφές API 13A (2010).

7.4.1 Δοκιμές διήθησης αιωρημάτων Mg-Fe-σμεκτίτη με χρήση πολυμερών

Τα αποτελέσματα των δοκιμών διήθησης παρουσιάζονται στον Πίν. 7.12. Οι όγκοι των προϊόντων διήθησης ελαττώνονται με τη χρήση της καρβοξυ-μεθυλικής κυτταρίνης και του καυστικοποιημένου λιγνίτη σημαντικά. Η γραφική απεικόνιση της απώλειας διήθησης αποδίδει παραστατικά την απόδοση των αιωρημάτων στους αντίστοιχους χρόνους (Σχ. 7.15).

Πίνακας 7.12. Όγκος (ml) της απώλειας διήθησης των αιωρημάτων Mg-Fe-σμεκτίτη.

Αιωρήματα	(ml)	K.S2	P.S1	M.LS1	L.S2
Sm	$V_{7,5}$	10,5	10	13,5	10,5
	V_c	10	9,5	14,5	10,5
	V_{30}	20,5	19,5	29	21
Sm + CMC	$V_{7,5}$	4,1	4,3	5,2	5,4
	V_c	5,6	4,8	5,7	5,7
	V_{30}	9,7	9,1	11,3	11,1
Sm + CMC + lignite	$V_{7,5}$	4,1	3,7	4,5	4,5
	V_c	4,4	3,9	5,3	4,8
	V_{30}	8,5	7,6	9,8	9,3



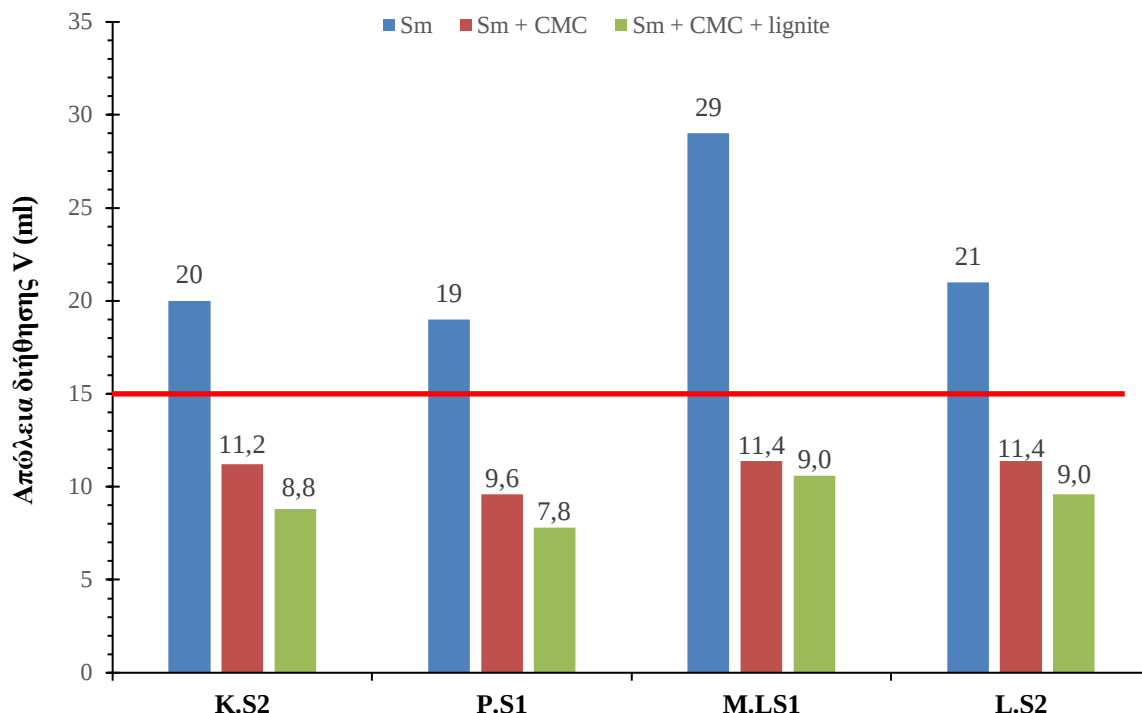
Σχήμα 7.15. Απώλεια προϊόντων διήθησης των αιωρημάτων Mg-Fe-σμεκτίτη.

Ο συνολικός όγκος της απώλειας του ρευστού κατά τη διήθηση σύμφωνα με τις προδιαγραφές για τη χρήση του μπεντονίτη στις γεωτρήσεις πετρελαίου ($V = 2 \times V_c$) παρουσιάζεται στον Πιν. 7.13.

Πίνακας 7.13. Απώλεια διήθησης V (ml) των αιωρημάτων Mg-Fe-σμεκτίτη κατά API 13A(2010).

Αιωρήματα	K.S2	P.S1	M.LS1	L.S2
Sm	20	19	29	21
Sm + CMC	11,2	9,6	11,4	11,4
Sm + CMC + lignite	8,8	7,8	10,6	9,6

Η σημαντική ελάττωση του συνολικού όγκου των προϊόντων διήθησης με τη χρήση πολυμερών είναι το αποτέλεσμα των παραπάνω δοκιμών. Σε συγκεντρωτικό διάγραμμα (Σχ. 7.16) απεικονίζεται γραφικά η απόδοση των αιωρημάτων.



Σχήμα 7.16. Απώλεια διήθησης V (ml) των αιωρημάτων Mg-Fe-σμεκτίτη κατά API 13A (2010).

Οι τιμές του συνολικού όγκου των προϊόντων διήθησης V (ml) της απώλειας διηθήματος υπερβαίνουν τις προδιαγραφές API 13A 2010 στα αιωρήματα με χρήση μόνο Mg-Fe-σμεκτίτη. Τα παραπάνω αποτελέσματα αφορούν το συγκεκριμένο τρόπο επεξεργασίας των αρχικών πρώτων υλών. Μία διαφορετική διαδικασία επεξεργασίας μπορεί να μεταβάλει το παραπάνω χαρακτηριστικό.

Σύμφωνα με τις αναφορές ορισμένων ερευνητών ακόμα και η ενεργοποίηση με Na_2CO_3 είναι πιθανό να μην αποδώσει τα αναμενόμενα αποτελέσματα και να χρειαστεί επεξεργασία με κάποιο πολυμερές (Hassan & Abdel-Khalek 1998, Ibrahim & Al-Bidry 2006, Agha et al. 2016).

Στη διεθνή βιβλιογραφία ο ρόλος της καρβοξυμεθυλικής κυτταρίνης του νατρίου εκτός από πυκνωτικός παράγοντας αναφέρεται και ως μέσο ελάττωσης της απώλειας διήθησης των ρευστών που παράγονται κυρίως από αιωρήματα μπεντονίτη. Η χρήση του συγκεκριμένου προσθέτου επιβεβαιώνει πλήρως την αναφορά αυτή οδηγώντας σε αποτελέσματα με κατακόρυφη ελάττωση του όγκου που διαφεύγει από το ρευστό κάτω από συνθήκες πίεσης 100 psi (Σχ. 7.16). Ο όγκος των προϊόντων διήθησης V (ml) είναι πολύ μικρότερος (Πίν 7.13) από το όριο των 15ml όπως προσδιορίζεται από τις πρότυπες δοκιμές API 13A (2010). Η ελάττωση της απώλειας διήθησης με τη χρήση καρβοξυμεθυλικής κυτταρίνης του νατρίου αναφέρεται από

πολλούς ερευνητές (Abdou & Abuseda 2014, Safi et al. 2015, Temraz & Hassanien 2016, Kanna et al. 2017, Brito et al. 2018, Akinade et al. 2018).

Η χρήση του λιγνίτη ως κατάλληλου μέσου στην ελάττωση του ιξώδους για την αποφυγή κροκίδωσης επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα της δοκιμής διήθησης (Πίν. 7.13) και είναι σε συμφωνία με τη διεθνή βιβλιογραφία. Αναδεικνύεται η συμβουλή του λιγνίτη στην επιπλέον μείωση της απώλειας ρευστού κατά τη διαδικασία της διήθησης, ενώ στο συγκριτικό διάγραμμα όλων των αιωρημάτων (Σχ. 7.16) αποδίδεται παραστατικά η απώλεια της διήθησης με τη χρήση του λιγνίτη και γίνεται σαφές ότι τα εξεταζόμενα υλικά μπορούν περεταίρω να βελτιωθούν. Η επιπλέον ελάττωση της απώλειας διήθησης με τη χρήση του λιγνίτη έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των Kelessidis et al. (2007a & 2007b) και Kelessidis et al. (2009).

7.4.2 Δοκιμή διήθησης αιωρημάτων παλυγορσκήτη

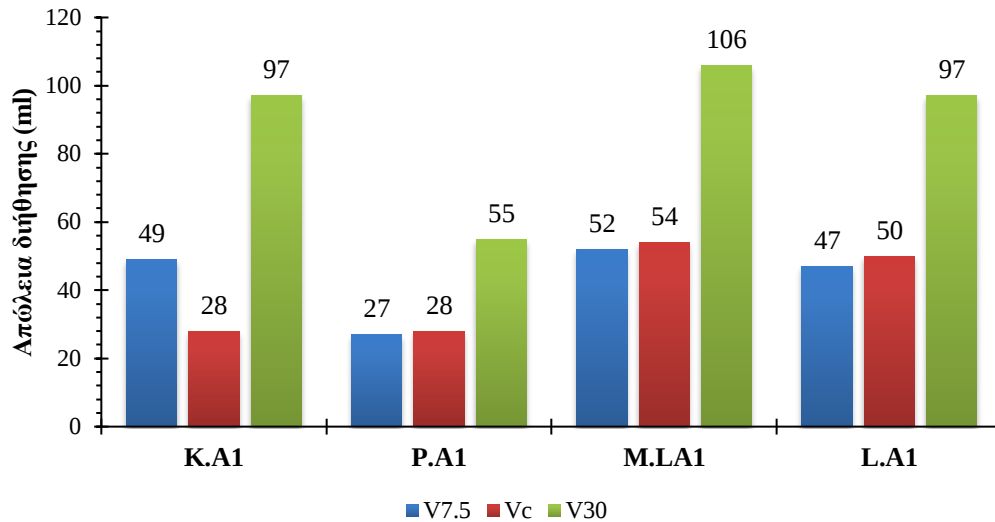
Τα αιωρήματα του παλυγορσκήτη (Πίν. 7.14) παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά στη διήθηση από αυτή του Mg-Fe-σμεκτίτη. Στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρεται ότι τα αιωρήματα με βάση τον παλυγορσκήτη εμφανίζουν μεγάλη απώλεια διήθησης ακόμα και με χρήση πολυμερών (Zou et al. 2019).

Ο όγκος του υγρού που διαφεύγει είναι μεγάλος και με έντονο ρυθμό όπως παρατηρήθηκε κατά τη εκτέλεση των δοκιμών διήθησης. Οι όγκοι των προϊόντων διήθησης με τους αντίστοιχους χρόνους αποδίδονται με μορφή διαγράμματος στο Σχ. 7.17.

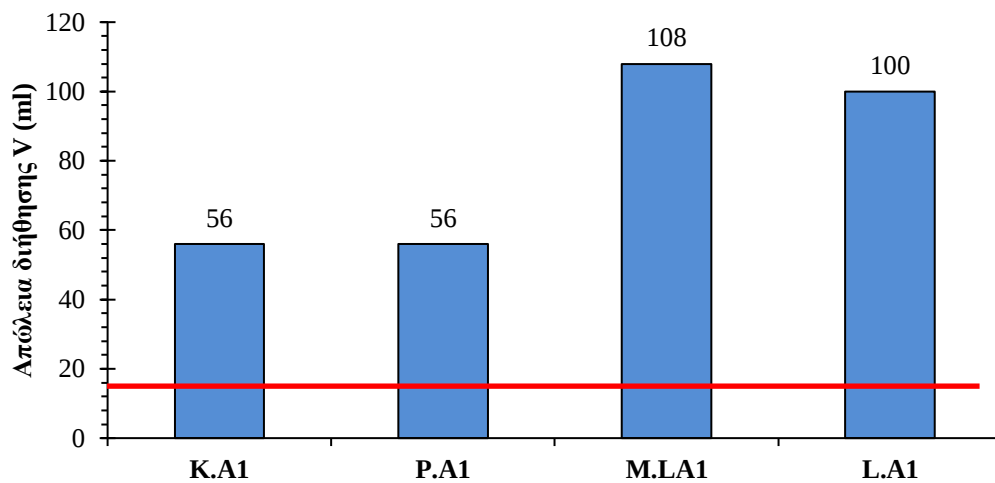
Ο υπολογισμός του συνολικού όγκου V (ml) της απώλειας διήθησης (Σχ. 7.18) φανερώνει την μεγάλη απόσταση από την πρότυπη δοκιμή κατά API 13A (2010) για τον μπεντονίτη. Σημειώνεται ότι δεν υπάρχει προδιαγραφή για δοκιμή διήθησης αιωρημάτων παλυγορσκήτη.

Πίνακας 7.14. Όγκος (ml) της απώλειας διήθησης των αιωρημάτων παλυγορσκήτη.

V (ml)	K.A1	P.A1	M.LA1	L.A1
V_{7.5}	49	27	52	47
V_c	28	28	54	50
V₃₀	97	55	106	97
V	56	56	108	100



Σχήμα 7.17. Απώλεια διήθησης (ml) των αιωρημάτων παλυγορσκήτη.



Σχήμα 7.18. Απώλεια διήθησης V (ml) των αιωρημάτων παλυγορσκήτη κατά API 13A (2010).



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι ρεολογικές ιδιότητες των αιωρημάτων ενεργοποιημένου Mg-Fe-σμεκτίτη και του παλυγορσκίτη των Γρεβενών σε διαφορετικά υδάτινα περιβάλλοντα και με τη χρήση πολυμερών. Επίσης, μελετήθηκαν μερικές φυσικές ιδιότητες, αλλά και η ορυκτολογική και η χημική σύσταση των αργίλων. Πραγματοποιήθηκε επιφανειακή δειγματοληψία από τα μέτωπα εκσκαφής με δειγματολήπτες χειρός και η προπαρασκευή των δειγμάτων έγινε σε εργαστηριακή κλίμακα.

Η περιεχόμενη υγρασία των εξεταζόμενων δειγμάτων είναι υψηλή και κυμαίνεται μεταξύ 38 και 49% κ.β., περίπου.

Η φαινόμενη πυκνότητα χύδην υλικού στα δείγματα πλούσια σε Mg-Fe-σμεκτίτη είναι μεγαλύτερη από αυτή του παλυγορσκίτη. Η μέση τιμή αυτής της ιδιότητας ($0,7 \text{ g/cm}^3$) καταδεικνύει μία μικτή μπεντονιτική με παλυγορσκίτη άργιλο όπως επιβεβαιώθηκε και από την ορυκτολογική ανάλυση. Ανάλογη εικόνα παρουσιάζουν και η τιμές της πυκνότητας χύδην υλικού μετά από δόνηση. Η απορροφητική ικανότητα του Mg-Fe-σμεκτίτη είναι μεγαλύτερη από αυτή του παλυγορσκίτη. Ωστόσο η απορροφητική ικανότητα της μικτής μπεντονιτικής με παλυγορσκίτη αργίλου αποδείχθηκε μεγαλύτερη μέχρι και 200% κ.β. Η ικανότητα του παλυγορσκίτη στην απορρόφηση ελαίου είναι υψηλή ~100% κ.β., από δύο έως πέντε φορές υψηλότερη από αυτή του σμεκτίτη. Η τιμή του pH των αργίλων έχει μικρή διακύμανση με μια μέση τιμή 8,5. Τα πλούσια σε Mg-Fe-σμεκτίτη δείγματα παρουσιάζουν υψηλή ιοντοανταλλακτική ικανότητα, ενώ τα πλούσια σε παλυγορσκίτη δείγματα πολύ χαμηλή. Οι ενδιάμεσες τιμές ιοντοανταλλακτικής ικανότητας αποδίδονται σε μικτή άργιλο.

Σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση την πιο καθαρή φάση του Mg-Fe-σμεκτίτη αποτελεί το δείγμα M.LS1, ενώ στο δείγμα P.S1 συμμετέχει σε ποσοστό 9% κ.β. παλυγορσκίτη. Τα δείγματα K.S2 και L.S2 αποτελούν μικτές φάσεις Mg-Fe-σμεκτίτη- παλυγορσκίτη. Σε όλα τα δείγματα ανιχνεύθηκε σερπεντίνη, χλωρίτης, αμφίβολοι και χαλαζίας με εξαίρεση το δείγμα M.LS1 από το οποίο απουσιάζει ο χαλαζίας.

Τα δείγματα K.A1, L.A1, M.LA1 χαρακτηρίζονται την μεγάλη περιεκτικότητα παλυγορσκήτη 91-93% κ.β., ενώ στο δείγμα P.A1 ο Mg-Fe-σμεκτίτης συμμετέχει σε ποσοστό 13% κ.β. Από τα υπόλοιπα ορυκτά που αναγνωρίστηκαν, συμμετέχουν στην ορυκτολογική σύσταση χλωρίτης, και χαλαζίας, κατά περίπτωση.

Ορυκτά της ομάδας των αμφιβόλων συμμετέχουν σε πολύ μικρό ποσοστό, κυρίως στους Mg-Fe-σμεκτίτες. Πλαγιόκλαστα, πυρόξενοι, ολιβίνης (σύστασης φορστερίτη), μαρμαρυγίες, δολομίτης, ασβεστίτης και τάλκης ανιχνεύονται σε μικρές ποσότητες ή ίχνη.

Η χημική σύσταση των αργίλων με υψηλή περιεκτικότητα σε Mg-Fe-σμεκτίτη αποτελείται από ~50% κ.β. SiO_2 (49,59-52,35% κ.β.) Το Al_2O_3 είναι αυξημένο στις καθαρές φάσεις του Mg-Fe-σμεκτίτη (~10% κ.β) και ελαττώνεται στις μικτές φάσεις των αργίλων (6-7,7% κ.β). Αντίθετα το MgO αυξάνεται στις μικτές φάσεις και ελαττώνεται στην καθαρή με σμεκτίτη άργιλο. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα M.LS1 που παρουσιάζει χαμηλή περιεκτικότητα σε Al_2O_3 και υψηλή περιεκτικότητα σε MgO. Η συμμετοχή του Fe_2O_3 είναι υψηλή και χαρακτηριστική για αυτά τα κοιτάσματα.

Η χημική σύσταση του παλυγορσκήτη παρουσιάζει διαφοροποιήσεις σε κάθε θέση. Ο παλυγορσκήτης στη θέση Χαραμή σύμφωνα με τη χημική ανάλυση χαρακτηρίζεται από την υψηλή περιεκτικότητα σε SiO_2 και MgO και από τη χαμηλή περιεκτικότητα σε Al_2O_3 και Fe_2O_3 . Στη θέση Βελανίδα ο παλυγορσκήτης χαρακτηρίζεται από την χαμηλή περιεκτικότητα σε SiO_2 και Al_2O_3 την υψηλή περιεκτικότητα σε MgO και Fe_2O_3 . Ο παλυγορσκήτης στη θέση Κούτσουρα – Τσούκες παρουσιάζει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε Al_2O_3 .

Οι ρεολογικές ιδιότητες των αιωρημάτων του ενεργοποιημένου Mg-Fe-σμεκτίτη παρουσιάζουν σημαντική διαφοροποίηση. Η έντονη ανάπτυξη ιζώδους του αιωρήματος των δειγμάτων P.S1, K.S2, και L.S2 είναι το χαρακτηριστικό γνώρισμα της πρώτης δοκιμής. Η διηθητική ικανότητα των παραπάνω υλικών κρίνεται ικανοποιητική και μπορεί να βελτιωθεί.

Η χρήση της καρβοξυ-μεθυλικής κυτταρίνης του νατρίου και του καυστικοποιημένου λιγνίτη επηρεάζει και μεταβάλλει σημαντικά τις ρεολογικές ιδιότητες και τους ρεολογικούς παραμέτρους των αιωρημάτων του σμεκτίτη. Το ιζώδες αυξάνεται ή ρυθμίζεται ανάλογα, ώστε η ένδειξη του ιζωδόμετρου στις 600 rpm να είναι $\theta > 30$, σε όλα τα αιωρήματα. Ο λόγος της τάσης διολίσθησης προς το πλαστικό ιζώδες μεταβάλλεται σημαντικά ώστε τα αιωρήματα να επιδεικνύουν κατάλληλη ρεολογική συμπεριφορά και να ικανοποιούν τις απαιτήσεις των προδιαγραφών $b < 3$ ή $b < 6$ κατά API 13A ή OCMA. Επιπλέον, η απόδοση των αιωρημάτων στη διήθηση βελτιώνεται. Ο όγκος της απώλειας του ρευστού της διήθησης ελαττώνεται σημαντικά με χαμηλότερη τιμή αυτή του αιωρήματος P.S1 (7,8 ml) με όριο των προδιαγραφών τα 15-16ml.

Ως αποτέλεσμα της επεξεργασίας του ενεργοποιημένου Mg-Fe-σμεκτίτη με τα πολυμερή

είναι τα αιωρήματα να ικανοποιούν πλήρως τις απαιτήσεις των διεθνών προδιαγραφών API 13A και OCMA.

Σε διάλυμα NaCl τα αιωρήματα του Mg-Fe-σμεκτίτη χάνουν τις ρεολογικές τους ιδιότητες. Η ικανότητα ανάπτυξης ιζώδους ελαττώνεται σημαντικά και η απόκριση των υλικών δεν είναι η αναμενόμενη. Τα αιωρήματα του παλυγορσκίτη σε υδάτινα περιβάλλοντα απιονισμένου νερού και διαλύματος NaCl παρουσιάζουν έντονη διαφοροποίηση στη ρεολογική τους συμπεριφορά. Στο απιονισμένο νερό τα αιωρήματα των δειγμάτων K.A1 και L.A1 αναπτύσσουν πολύ μεγάλο ιζώδες και στο διάλυμα NaCl ικανοποιούν την απαίτηση της προδιαγραφής API 13A για τη χρήση στην ανόρυξη γεωτρήσεων πετρελαίου.

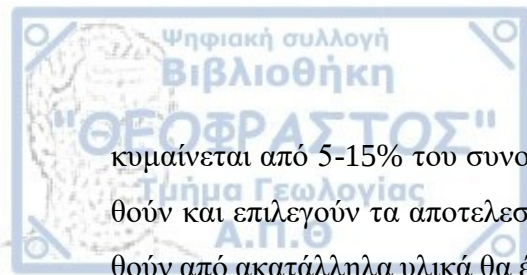
Η χρήση του κόμμι guar προκαλεί σημαντική βελτίωση στις ρεολογικές ιδιότητες του παλυγορσκίτη M.LA1 ικανοποιώντας το κατώτερο όριο των προδιαγραφών για χρήση στα ρευστά γεωτρήσεων. Τα αιωρήματα του δείγματος παλυγορσκίτη P.A1 παραμένουν ανεπηρέαστα από τη χρήση του φυσικού πολυσακχαρίτη (κόμμι γκουάρ) ή μεταβάλουν ελάχιστα τα ρεολογικά χαρακτηριστικά τους.

Η διαφοροποίηση τη ρεολογικής συμπεριφοράς του Mg-Fe-σμεκτίτη και του παλυγορσκίτη της λεκάνης Βεντζίων πιθανόν μπορεί να αποδοθεί στα ιδιαίτερα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά που έχουν εξαιτίας των διαφορετικών συνθηκών σχηματισμού των κοιτασμάτων.

Η αλκαλική ενεργοποίηση και η αλληλεπίδραση των αργίλων με φυσικά πολυμερή, παράγει ρευστά με βελτιωμένες ιδιότητες. Η απόκριση των παραπάνω υλικών είναι η κατάλληλη όταν βρεθούν σε ανάλογα περιβάλλοντα όπως οι γεωτρήσεις πετρελαίου.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα αιωρήματα της μικτής μπεντονιτικής με παλυγορσκίτη αργίλου τα οποία, αν και η συμμετοχή του παλυγορσκίτη είναι μεγάλη, παρουσιάζουν ικανοποιητική ρεολογική συμπεριφορά, αλλά και με μικρούς όγκους απώλειας ρευστού κατά τη διαδικασία της διήθησης.

Ωστόσο, σημαντική μελέτη πρέπει να διεξαχθεί για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης των υλικών. Βελτιστοποίηση της αλκαλικής ενεργοποίησης, προσδιορισμός της κατάλληλης ποσότητας των ευρέως διαδεδομένων οργανικών πολυμερών στη βιομηχανία των γεωτρήσεων πετρελαίου (HEC, PAC, PAM, PHPA Sodium Polyacrylate) στα αιωρήματα του σμεκτίτη και του παλυγορσκίτη, καθώς και βελτίωση της ποιότητας των αργλικών υλικών με ξηρό και υδρομηχανικό εμπλουτισμό. Η ανάπτυξη ενός υλικού με τα χαρακτηριστικά του μπεντονίτη και του παλυγορσκίτη ταυτόχρονα για χρήση, σε οριζόντιες κυρίως, γεωτρήσεις πετρελαίου είναι μεγάλη πρόκληση. Έτσι, η αναζήτηση, έρευνα και ανάπτυξη προϊόντων για χρήση σε γεωτρήσεις πετρελαίου πρέπει να αποτελέσει ένα αντικείμενο μιας μελλοντικής έρευνας. Το κόστος των ρευστών διάτρησης για την περάτωση μίας γεώτρησης αναζήτησης πετρελαίου



κυμαίνεται από 5-15% του συνολικού κόστους ανόρυξης. Είναι εύλογο συνεπώς να αναζητηθούν και επιλεγούν τα αποτελεσματικότερα υλικά γιατί οι αστοχίες που μπορούν να προκληθούν από ακατάλληλα υλικά θα έχουν πολύ σημαντικές επιπτώσεις, οικονομικές και κατασκευαστικές.

- Abdou, M.I. and Abuseda H., 2014. Improving the performance of clay from Gabal Um Kumar as drilling mud. *Egyptian Journal of Petroleum*, 23, 213-220.
- Abu-Jdayil, B. and Ghannam, M., 2014. The Modification of Rheological Properties of Sodium Bentonite-water Dispersions with Low Viscosity CMC Polymer Effect, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 36(10), 1037-1048.
- Adachi, Y., K. Nakaishi, K. and Tamaki, M., 1998. Viscosity of a Dilute Suspension of Sodium Montmorillonite in an Electrostatically Stable Condition. *Journal of colloid and interface sciences*, 198, 100-105.
- Agha, M.A., Ray, E., Ferrell, R.E., Hart, G.F., Abu El Ghar, M.S., Abdel-Motelib, A., 2016. Physical properties and Na-activation of Egyptian bentonitic clays for appraisal of industrial applications. *Applied Clay Science*, 131, 74–83.
- Ahmad, H. M., Kamal, M.S., Al-Harthi, M.A., 2018. Effect of thermal aging and electrolyte on bentonite dispersions: Rheology and morphological properties. *Journal of Molecular Liquids*, 269, 278–286.
- Akinade, A.E., Okologume, C.W. and Akin-Taylor A.M., 2018. Improving Rheological Properties of Drilling Mud Using Local Based Materials. *American Journal of Engineering Research*, 7(9), 58-63.
- Alquraishi, A.A., Alsewailem, F.D., 2012. Xanthan and guar polymer solutions for water shut off in high salinity reservoirs. *Carbohydrate Polymers*, 88, 859– 863.
- Alther, G.R., 1986. The effect of the exchangeable cations on the physico–chemical properties of Wyoming bentonites. *Applied Clay Science*, 1, 273–284.
- Amorim, L.V., Barbosa, M.I.R., Lira, H. L. and Ferreira, H.C., 2007. Influence of ionic strength on the viscosities and water loss of bentonite suspensions containing polymers. *Materials Research*, 10, 53–56.
- API 13A, 2010. Specification for Drilling Fluids. American Petroleum Institute.
- API 13B1, 2019. Recommended Practice for Field Testing Water-based Drilling Fluids. Fifth Edition. American Petroleum Institute.
- Apostolidou C., 2020. Investigation of lignite effect on rheological and filtration properties of water-based drilling muds. Master Thesis, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 110 pp.

ASTM D1895, 2017. Standard Test Methods for Apparent Density, Bulk Factor, and Pourability of Plastic Materials.

ASTM D2216, 1998. Standard Test Methods for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass.

ASTM D7481, 2018. Standard Test Methods for Determining Loose and Tapped Bulk Densities of Powders using a Graduated Cylinder, ASTM International, West Conshohocken, PA.

Bailey, S.W., Brindley, G.W., Johns, W.D., Martin, R.T. and Russ. M., 1971. Report of nomenclature committee, 1969-1979. Clays and Clay Minerals, 19, 123-133.

Barnes, H.A., 1999. The yield stress -a review or 'πάντα ρει'- everything flows? J. Non-Newtonian Fluid Mech., 81, 133-178.

Barnes, H.A., Hutton, J.F. and Walters, K., 1989. An Introduction to Rheology. 1st Edition. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands.

Benchabane, A. and Bekkour, K., 2008. Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions. Colloid & Polymer Sci., 286, 1173–1180.

Benmounah, A., Benyounes, K., Chalah, K., Djemiat, D.E., 2017. Effect of xanthan gum and sodium carboxymethyl cellulose on the rheological properties and zeta potential of Bentonite suspensions. 23ème Congrès Français de Mécanique, Lille, 28 Août au 1er Septembre 2017, 7p.

Besq, A., Malfoy, C., Pantet, A., Monnet, P. and Righi, D. 2003. Physicochemical characterization and flow properties of some bentonite muds. Appl. Clay Sci. 23:275–286.

Bird, R. B., Armstrong R.C. and Hassager O., 1987. Dynamics of Polymeric Liquids. v.1 Fluid mechanics. 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, USA.

Bleifuss, R.L., 1973. Activation of non-swelling bentonite. Clay Minerals, 10, 41-50.

Bol, G.M., 1986. Bentonite Quality and Evaluation Methods. Society of Petroleum Engineering Drilling Engineering 288–296.

Boylu, F., 2013. Modelling and optimization of ageing characteristics of soda activated Na⁺ Bentonites. Applied Clay Science, 83-84, 300-307.

Bradley, W.F., 1940. The structural scheme of attapulgite. American Mineralogist 25:405-410.

Brander, U. and Lagaly, G., 1988. Rheological Properties of Sodium Montmorillonite Dispersions. Applied Clay Science, 3:263-279. Elsevier Science Publishers BV, Amsterdam.

Braun, D.B. and Rosen. M.R., 2000. Rheology Modifiers Hand Book. Practical Use and Application. William Andrew publishing, Norwich, New York, USA.

Brito, B.M.A., Bastos, P.M., Gama, A.J.A., Cartaxo, J.M., Neves, G.A., Ferreira, H.C., 2018.

Effect of carboxymethylcellulose on the rheological and filtration properties of bentonite clay samples determined by experimental planning and statistical analysis. *Ceramica*, 64, 254-265.

- Cartalos, U., Baylocq, P., Lecourtier, J. and Piau, J.-M., 1997. Caractérisation rhéologique et modélisation structurelle des systèmes argile – polymère Rheometry and structural modeling of clay-polymer systems. *Oil & Gas Sci. Tech.*, 52, 285–297.
- Cheeseman, C.R., Tyrer, M., Greaves, R.I.W., 2010. Absorbent Material. European Patent Office. EP2418935A1.
- Chemeda, Y.C., Christidis, G.E., Khan, T.N., Koutsopoulou, E., Haztistamou, Kelessidis, V.C., 2014. Rheological properties of palygorskite–bentonite and sepiolite–bentonite mixed clay suspensions. *Applied Clay Science*, 90, 165-174.
- Christidis, G.E. and Huff, W.D., 2009. Geological Aspects and Genesis of Bentonites, *Elements*, 5, 93-98.
- Christidis, G.E., 1998. Physical and chemical properties of some Bentonite deposits of Kimolos Island, Greece. *Applied Clay Science*, 13, 79–98.
- Christidis, G.E., Blum A.E. and Eberl D.D., 2006. Influence of layer charge and charge distribution of smectites on the flow behavior and swelling of Bentonites. *Applied Clay Science*, 34, 125–138.
- Çokca, E., Birand, A.A., 1993. Determination of cation exchange capacity of clay soils by the methylene blue test. *Geotechnical Testing Journal*, 16(4), 518–524.
- Darley, H.C.H. and Gray, G.R., 1988. Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids, 5th Edition. Houston, TX: Gulf Publishing Company.
- Dewu, B.B.M., Arabi, S.A., Oladipo, M.O.A., Funtua, I.I., Mohammed-Dabo, I.A. and Muhammad, A.M., 2011. Improvement of Rheological Properties of Bentonitic Clays Using Sodium Carbonate and a Synthetic Viscosifier. *International Archive of Applied Sciences and Technology*, 2(2), 43-52.
- DIN SPEC 1155, 2010. Winter and road service area maintenance equipment Solid absorbents intended for road usage.
- Drits, V.A. and Aleksandrova, V.A., 1966. The crystallochemical nature of palygorskites. *Zap. Vses. Mineralog. Obschestva*, 95, 551–560.
- Elzea, J. and Murray, H.L., 1994. Bentonite, In: *Industrial Minerals and Rocks*, 6th Edition, Society for Mining Metallurgy and Exploration Inc, Littleton Colorado, 233-246.
- Erdogan, B. and Demirci S., 1996. Activation of some Turkish bentonites to improve their drilling fluid properties. *Applied Clay Science*, 10, 401-410.

Fann Instrument Company., 2014. Lab Equipment Product Information. Series 300 LPLT Filter Press Instruction Manual.

Fann Instrument Company., 2015. Lab Equipment Product Information. Mixing/Blending/Shearing Devices for Preparation of Drilling Fluids. Five Spindle Multi-Mixer Model 9B. Houston Texas.

Fann Instrument Company., 2016. Lab Equipment Product Information. Model 35S Viscometer Instruction Manual.

Ferguson, J. and Kembrowski, Z., 1991. Applied fluid rheology. Springer, The Netherlands.

Forteza, M., Cornezo, J. and Galan, E., 1988. Effects of fibrous clay minerals on dexamethasone stability. Proceedings of the 10th Conference on Clay Mineralogy and Petrology, pp. 281–286.

Galán, E. and Ferrell, R.E., 2013. Genesis of clay minerals. F. Bergaya, G. Lagaly (Eds.), Handbook of Clay Science (2nd edition), Part A. Elsevier, Oxford (2013), pp. 83-126.

Galan, E. and Singer, A., 2011. Developments Palygorskite – Sepiolite Research. A new outlook on these nanomaterials, Elsevier, Amsterdam.

Galan, E., Mesa, J.M, Sanchez, C., 1994. Properties and applications of palygorskite clays from Ciudad Real, Central Spain. Applied clay science 9 (1994) 2930-302.

Garcia-Romero, E. and Suarez, M., 2018. A structure-based argument for non-classical crystal growth in natural clay minerals. Mineralogical Magazine, 82(1), 171-180.

Gavrilof, B.M., Koledin, D.M., Gorlof, E.G., Daduka, L.A., Moika, U.N., 1999. Use of Russian lignite's in production of drilling fluids. Khimiya Tverdovo Topliva, pp. 75–79 (In Russian).

Griffiths, J., 1991. Spains Minerals: Mixed Fortunes. Industrial Minerals, 285, 23-47.

Grim R.E. and Güven N., 1978. Bentonites: geology, mineralogy and uses. New York, Amsterdam: Elsevier.

Grim R.E., 1973. Technical properties and application of clays and clay minerals. In: proceedings of international clay conference 1972 (AIPEA), 719-721. Madrid.

Grim R.E., 1968. Clay Mineralogy, McGraw-Hill, New York.

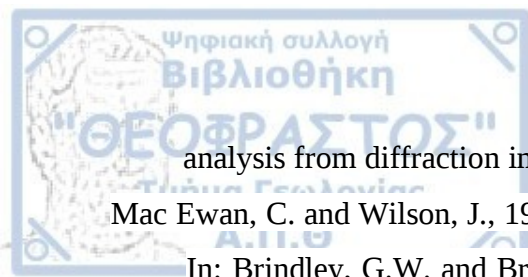
Guggenheim, S. and Krekeler, M.P., 2011. The Structures and Microtextures of the Palygorskite–Sepiolite Group Minerals, In: Developments in Palygorskite – Sepiolite research.

Haden, L.W.Jr. and Schwint, A.I., 1967. Attapulgitite its properties and applications, Industrial and Engineering Chemistry, 59(9), 8-69.

Harben, P.W., 2002. The Industrial Mineral Handy Book-A Guide to Markets, Specifications and Prices. 4th Edition, Industrial Mineral Information, Worcester Park, 412 p.

- Hasan, A.M.A. and Abdel-Raouf, M.E., 2018. Applications of guar gum and its derivatives in petroleum industry: A review. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27(4), 1043-1050.
- Hasan, M.L., Abidin, N.A.Z, Singh, A., 2018. The rheological performance of guar gum and castor oil as additives in water-based drilling fluid. *Materials Today*, 5(10), 21810-21817.
- Hassan, M.S. and Abdel-Khalek, N.A., 1998. Beneficiation and applications of an Egyptian Bentonite. *Applied Clay Science*, 13, 99–115.
- Hay, M.H., 1975. *Chemical Index of Minerals*, 2nd ed. British Museum of London, 728 pp.
- Heinze, T., Pfeiffer, K., 1999. Studies on the synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 266, 37-45.
- Heivilin, F. G. and Murray, H. L., 1994. Hormites: Palygorskite (Attapulgate) and Sepiolite, In: *Industrial Minerals and Rocks*, 6th Edition, Society for Mining Metallurgy and Exploration Inc, Littleton Colorado, 249-254.
- Hughes, T.L., Jones, T.G.J. and Houwen, O., 1993. Chemical characterization of CMC and its relationship to drilling-mud rheology and fluid loss. *SPE Drill. & Completion* 8:157–164.
- Ibrahim, A.S. and Al-Bidry, M., 2006. Activation Iraqi bentonite for using as drilling mud. 1st International Conference on Petroleum Technology and Petrochemicals. IOP Conference Series Materials Science and Engineering, 579, 012006.
- Ibrahim, I.A., Felix, N.S., Ismail, A.K., 1994. Improvement of the rheological properties of Egyptian bentonitic clay through alkali activation. *First Int. Symp. on Ind. Appl. of Clays*. Cairo, Mineralogical Soc. of Egypt. 1st International Symposium on industrial applications of clays, Cairo, pp. 174-180.
- Jaffee, R.M., Moll, W.F., Goss, R., 1991. Particulate absorbent material having controlled bulk density. *United States Patent*, 5,146, 877.
- Jamoussi, F., Ahoud, B.A., Lopez-Galido, A., 2003. Palygorskite genesis through silicate transformation in Tunisian continental Eocene deposits. *Clay Minerals*, 38, 187-199.
- Kanna, R.A., Preethi, Savi, S.M.A., Khan, M.A., Khan, R.M.A., 2017. Determination of Effect Bentonite and Additives on Drilling Fluids. *International Refereed Journal of Engineering and Science*, 6(3), 22- 28.
- Kantiranis, N., Sikalidis, K., Godelitsas, A., Squires, C., Papastergios, G. and Filippidis, A., 2011. Extraframework cation release from heulandite-type rich tuffs on exchange with NH_4^+ . *Journal of Environmental Management*, 92, 1569-1576.
- Karagüzel, C., Boylu, F., Cinku, K., Celic, M.S., 2010. Activation of (Na, Ca)-bentonites with soda and MgO and their utilization as drilling mud. *Applied Clay Science*, April 2010.
- Kastritis I.D., Kacandes, G.H. and Mposkos, E., 2003. The palygorskite and Mg-Fe-smectite

- clay deposits of the Ventzia basin, western Macedonia, Greece. Mineral exploration and sustainable development, 891–894.
- Kelessidis, V.C., Christidis, G., Makri, P., Hadjistamou, V., Tsamantaki, C., Mihalakis, A., Papanicolaou, C., Foscolos, A., 2007a. Gelation of Water-based Bentonite Suspension at High Temperature and Rheological Control with Lignite Addition. *Applied Clay Science*, 36, 221-231.
- Kelessidis, V.C., Mihalakis, A., Tsamantaki, C., 2005. Rheology and rheological parameter determination of bentonite–water and Bentonite – lignite–water mixtures at low and high temperatures. *Proceedings of the 7th World Congress of Chem. Engr.*, Glasgow, 11–13 July.
- Kelessidis, V.C., Papanicolaou, C., Foscolos, A., 2009. Application of Greek lignite as an additive for controlling rheological and filtration properties of water–bentonite suspensions at high temperatures: A review. *International Journal of Coal Geology*, 77(3), 394-400.
- Kelessidis, V.C., Poulakakis, E., Chatzistamou, V., 2010. Use of Carbopol 980 and carboxymethyl cellulose polymers as rheology modifiers of sodium-bentonite water dispersions. *Applied Clay Science*, 54, 63–69.
- Kelessidis, V.C., Tsamantaki, C., Mihalakis, A., Christidis, G., Makri, P., Papanicolaou, C., Foscolos, A., 2007b. Greek lignites as additives for controlling filtration properties of water–bentonite suspensions at high temperatures. *Fuel* 86, 1112–1121.
- Kostopoulos, D.S., Koufos, G.D., 2000. Palaeoecological remarks on Plio-Pleistocene mammalian faunas. Comparative analysis of several Greek and European assemblages. In: *Mediterranean Neogene cyclostratigraphy in marine-continental deposits*. Geological Society of Greece, special publications, 9, 139-150.
- Krekeler, M.P.S., 2004. Improved constraints on sedimentary environments of palygorskite deposits of the Hawthorne Formation, Southern Georgia from a detailed study of a core. *Clays and Clay Minerals*, 52, 253–262.
- Kumar, S.A., Vikas, M. and Sharma, V.P., 2003. Behaviour of organic polymers on the rheological properties of Indian Bentonite - water base drilling fluid system and its effect and its effect on formation damage. *Indian Journal of Chemical Technology*, 10, 525-530.
- Lagaly, G., Reese, M. and Abend, S., 1999. Smectites as colloidal stabilizers of emulsions II. Rheological properties of smectite-laden emulsions. *Applied Clay Science*, 14, 279-298.
- Lebedenko, F. and Plee, D., 1988. Some consideration on the aging of Na₂CO₃ activated bentonites. *Applied Clay Science*, 3, 1-10.
- Lutterotti, L., Bortolotti, M., Ischia, G., Lonardelli, I., Wenk, H.-R., 2007. Rietveld texture



- analysis from diffraction images. Z. Kristallogr. Suppl., 26, 125-130.
- Mac Ewan, C. and Wilson, J., 1980. Interlayer and Intercalation Complexes of Clay Minerals. In: Brindley, G.W. and Brown, G., Eds., Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification, Mineralogical Society, London, 197-248.
- Martindale, W., 1982. The Extra Pharmacopoeia, 28th Edition. Pharmacological Society of Great Britain, Pharmaceutical Press, London, 2025pp.
- Martin-Vivaldi, J.I. and Robertson, R.H.S., 1971. Palygorskite and Sepiolite (The Hormites). In: J.A. Gard, ed., Electron optical investigation of clays. Mineralogical Society, Monograph 31, London, pp. 225-275.
- Martin-Vivaldi, J.L. and Linares, G.J., 1968. Las Bentonitas de Cabo de Gata: II Yacimiento de Palma del Muerto, Span. Institute Geologico y Minero Boletin, 79(6), 65-71.
- Martin-Vivaldi, J.L., Cano Ruiz, J., 1956. Contribution to the study of sepiolite: II. Some considerations regarding the mineralogical formula. In: Proceedings of four National Conference on Clays and Clay Minerals, vol. 156. National Academy of Sciences. National Research Council, pp. 173–176.
- Merkel, R.S., 1989. A Sedimentological, Mineralogical and Geochemical Study of the Fuller's Earth Deposits of the Miocene Hawthorne Group of South Georgia – North Florida, PhD dissertation, Indiana University, Bloomington, IN, 182.
- Mezger, T.G., 2006. The Rheology Handbook. For users of rotational and oscillatory rheometers. Second Edition.
- Millot, G., 1970. Geology of clays. Springer - Verlag, Wien.
- Moll, W. and Goss, G., 1987. "Mineral Carriers for Pesticides-Their Characteristics and Uses. In: *Pesticide Formulations and Application Systems: Sixth Volume*", ed. D. H. Vander and L. Spicer (West Conshohocken, PA: ASTM International, 1987), 160-176.
- Moore, D.C. and Reynolds, R.C., 1997. X-ray Diffraction and identification and Analysis of clay Minerals. Second edition. Oxford University Press, 378.
- Munoz, M.F., 1967. Evaluation of properties of fuller's earth type clays. Georgia Institute of Technology.
- Murray, H.H., 1994. Clays. In: Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition, Society for Mining Metallurgy and Exploration Inc, Littleton Colorado, 229-232.
- Murray, H.H., 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite, a general overview. Applied Clay Science 17, 207–221.
- Murray, H.H., 2007. Applied Clay Mineralogy, Elsevier, Amsterdam.

- Murray, H.H. and Zhou, H., 2006. Palygorskite and Sepiolite (Hormites). In: Industrial Minerals and Rocks, 7th Edition, Society for Mining Metallurgy and Exploration Inc, Littleton Colorado, 401-406.
- Neaman, A. and Singer, A., 2000. Rheological Properties of Aqueous Suspensions of Palygorskite. Division S-9 Soil Mineralogy.
- Neaman, A. and Singer, A., 2004. Possible use of the Sacalum (Yucatan) palygorskite as drilling muds. Applied Clay Science 25 (2004) 121– 124.
- Neshat, J., Hosseini, E., Habibnia, B., 2015. Effect of a Naturally Derived Deflocculant (Black Myrobalan) on Rheological Behavior of Heavy Drilling Fluids. American Journal of Oil and Chemical Technologies: Volume 3. Issue 4. October 2015.
- NFV19-002, 1993. Pet liter determination of absorption capability and water retention capacity.
- Odom, I.E., 1984. Smectite clay minerals: Properties and uses, Philosophical Transactions of the Royal Society, A311: 391-400.
- Oseh, J.O., Anam, M.N. and Sidiqi, A.R., 2019. Improving the Lifting Capacity of Drilled Cuttings Using Henna Leaf Extracts and Lignite in Bentonite Water-based Drilling Mud. J. Eng. Technol. Sci., 51(3), 355-368.
- Ovcharenko, D.F., Tarasevich, Yu.I., Radul, N.M., Marcin, I.I., Dyachenko, N.S. and Bondarenko S.V., 1967. Investigation of sorption on natural sorbents with different crystal structure. In: Natural Sorbent. Nauka, Moskva, pp. 25-44.
- Patterson, S. and Murray, H., 1983, Clays, in Industrial rocks and minerals, Lefond S., ed., Society of Mining engineers, New York, 1983, pp. 585-651.
- Rabaioli, M.R., Miano, F., Lockhart, T.P. and Burrafato, G., 1993. Physical/rheological behavior of Na–montmorillonite clay suspensions. Part II. Homopolymer ethyleneoxide and polypropylene oxide–polyethylene oxide ABA copolymers. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 215(1-3), 1–10.
- Ramsey, M.S., 2019. Practical Wellbore Hydraulics and Hole cleaning. 1st Edition.
- Robertson, R.H.S., 1986, Fullers earth: A history of calcium Montmorillonite, Volturna Press, Hythe, Kent, UK, 421 pp.
- Russell, J. A and Patel, B. B., 1987, Drilling fluid, US patent 4.704.214.
- Safi, B., Zarouri, R., Chabane-Chaouache, R. Saidi, M. Benmounah, A., 2015. Physico-chemical and rheological characterization of water-based mud in the presence of polymers. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 6, 185–190.
- Simonton, T.C., Komarneni, S. and Roy, R., 1988. Gelling Properties of Sepiolite Versus Montmorillonite. Applied Clay Science, 3(2), 165-76.

- Sudo, T. and Shimoda, S., 1978. Clays and Clay Minerals of Japan, Elsevier, Developments in Sedimentology No. 26, Amsterdam, the Netherlands 326 pp.
- Surendra, T. and Malay, K.D., 2013. Guar gum: Present status and applications. Journal of Pharmaceutical and Scientific Innovation, 2(4), 24-28.
- Temraz, M.G. and Hassanien, I., 2016. Mineralogy and rheological properties of some Egyptian bentonite for drilling fluid. Journal of Natural Gas Science and Engineering 31, 791-799.
- Van Olphen, H. and Fripiat, J.J., 1979. Data Handbook of Clay Materials and Other non – metallic Minerals, Pergamon Press, Oxford, 346 pp.
- Van Olphen, H., 1977. An Introduction to Clay Colloid Chemistry: For Clay Technologists, Geologists and Soil Scientists. 2nd Edition, Wiley, New York.
- Volzone, C. and Garrido, L.B., 1991. The effect of some physico-chemical and Na_2CO_3 mineralogical properties on the activation of Argentine Bentonites. Applied Clay Science, 6, 143-154.
- Wetzelstein, W., 1972. Die Bentonitlagerstätten im Ostteil der Insel Milos und Ihre Mineralogische Zusammensetzung. Geological Society of Greece Bulletin, 9(1), 144-171.
- Wirth, L., 1968. Attapulgitites du Senegal Occidental. Rapport No. 26, Laboratoire de Geologie, Faculté des Sciences, Université de Dakar, 55pp.
- Xu, J., Wang, W., Mu, B., Wang, A., 2012. Effects of inorganic sulfates on the microstructure and properties of ion-exchange treated palygorskite clay. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 405, 59-64.
- Zhang, M. and Dai, Y., 2002. Preparation of a new lignosulfonate-based thinner: introduction of ferrous ions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 210, 13–21.
- Zhang, T., Li, T., Li, Y., Guo, G., Gui, J. and Zhou, F., 2016. Preparation and Rheological Properties of Attapulgitite Gel for Aqueous Suspensions. Advances in Computer Science Research, v. 59. 7th International Conference on Education, Management, Computer and Medicine (EMCM 2016).
- Zhou, F., Li, T., Yan, Y., Cao, C., Zhou, L. and Liu, Y., 2015. Enhanced Viscosity of Aqueous Palygorskite Suspensions through Physical and Chemical Processing. Hindawi Publishing. Corporation Advances in Materials Science and Engineering, v. 2015, Article ID 941580, 7 pages.
- Zhou, H. and Murray, H.H., 2003. Geology and physical properties of palygorskite from Central China and Southeastern United States. 12th International Clay Conference, Bahia Blanca, Argentina, Dominguez, E., et al., eds., Elsevier, Amsterdam, The Netherlands,

Proc., pp. 369-375.

Zou, Z., Zhou, F., Wang, Q., Tian, Y., Liu, W., Chen, L., 2019. Enhanced dispersive stability of bentonite suspension in saline water-based mud. Colloids and Surfaces A, 579, 123589.

Ελληνική Βιβλιογραφία

EK 1333, 2008. Κανονισμός του ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 16ης Δεκεμβρίου 2008 που αφορά τα πρόσθετα τροφίμων.

EK 1017, 2017. Κανονισμός του ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και τη Επιτροπής της 15ης Ιουνίου 2017 για την τροποποίηση του κανονισμού (ΕΕ) αριθ. 68/2013 για τον κατάλογο πρώτων υλών ζωοτροφών.

ΕΛΟΤ EN 399-9, 2009. Δοκιμές γεωμετρικών ιδιοτήτων των αδρανών – Ποιοτική αξιολόγηση λεπτόκοκκου κλάσματος - Δοκιμή μπλε του Μεθυλενίου.

ΙΓΜΕ, 1974. Γεωλογικός Χάρτης της Ελλάδος, Φύλλο Κνίδη, Κλίμακα 1:50.00, Αθήνα.

ΙΓΜΕ, 2015. Γεωλογικός Χάρτης της Ελλάδος, Φύλλο Λιβαδερό, Κλίμακα 1:50.00, Αθήνα.

Καντηράνης, Ν., Στεργίου, Α., Φιλιππίδης, Α., και Δρακούλης, Α., 2004. Υπολογισμός του ποσοστού του άμορφου υλικού με τη χρήση περιθλασιογραμμάτων ακτίνων-Χ. Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τόμος XXXVI. Πρακτικά 10^{ου} Διεθνούς Συνεδρίου Θεσ/νίκη.

Καντηράνης, Ν., Φιλιππίδης, Α., Δρακούλης, Α., και Τσιραμπίδης Α., 2005. Μελέτη δεσμευτικής ικανότητας του μπεντονίτη της Μήλου και του ατταπουλγίτη των Γρεβενών. 2ο Συν. Επιτρ. Οικον. Γεωλ. Ορυκτ. Γεωχ., Ε.Γ.Ε., Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 105-112.

Μουντράκης, Δ.Μ., 1991. Γεωλογία της Ελλάδας, University Studio Press, Θεσσαλονίκη.

Σταμπολιάδης, Η., 1994. Εμπλουτισμός Μεταλλευμάτων Ι, Σημειώσεις Παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 69-73.

Διαδικτυακές Πηγές

<https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/images/palstru.jpg>

<https://www.usgs.gov/centers/nmic/clays-statistics-and-information>

<https://www.unitedtesting.com/en-us/apparent-bulk-density-apparatus>

USGS 2016, <https://www.usgs.gov/centers/nmic/clays-statistics-and-information>

USGS 2019, <https://www.usgs.gov/centers/nmic/clays-statistics-and-information>

BGS, 2020, <https://www.bgs.ac.uk/mineralsUK/statistics/worldStatistics.html>

Βιομηχανική χρήση αναδευτήρων και ιξωδομέτρων



Διάταξη Silverson L4RT – Brookfield DV-E Viscometer.

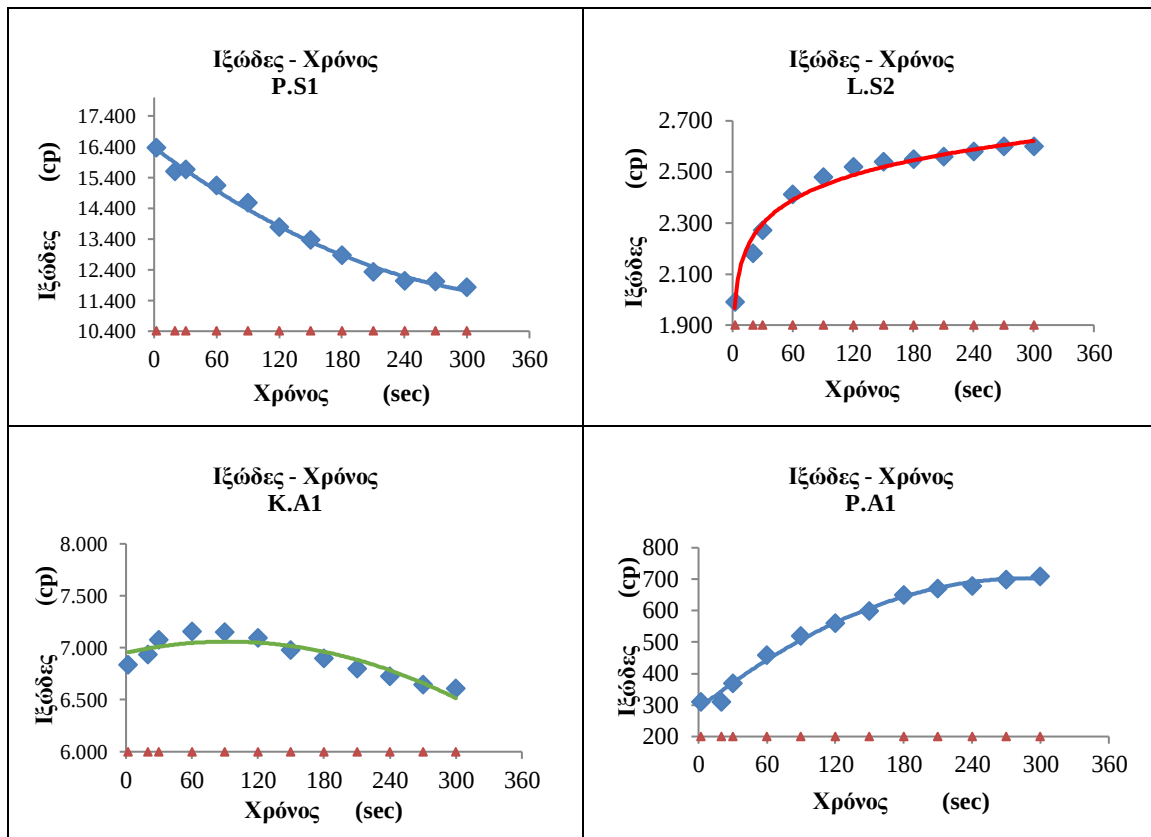
Μετρήσεις Ιξώδες- Χρόνου

Ιξώδες -Χρόνος

Άργιλος 45.15g + 600ml Απιονισμένο Νερό

Mg-Fe-Σμεκτίτης			Παλυγορσκήτης	
Time (sec)	P.S1 (cp)	L.S2 (cp)	K.A1 (cp)	P.A1 (cp)
2	16360	1.990	6.840	310
20	15.600	2.180	6.940	310
30	15.660	2.270	7.080	370
60	15.140	2.410	7.160	460
90	14.560	2.480	7.150	520
120	13.780	2.520	7.100	560
150	13.360	2.540	6.980	600
180	12.860	2.550	6.900	650
210	12.320	2.560	6.800	670
240	12.020	2.580	6.730	680
270	12.000	2.600	6.650	700
300	11.820	2.600	6.610	710
pH	9,9	10,3	9,207	9,381
°C	41,8	32,5	51,8	36,0

Διαγράμματα Ιξώδους – Χρόνου



Μετρήσεις Ιξώδους – Ρυθμού Διάτμησης

Ιξώδες - Ρυθμός Διάτμησης				
Άργιλος 45,15g + 600ml Απιονισμένο Νερό				
rpm	Mg-Fe-Σμεκτίτης		Παλυγορσκήτης	
	P.S1 (cp)	L.S2 (cp)	K.A1 (cp)	P.A1 (cp)
100	2.600	680	1.656	146
60	3.400	1.050	2.643	220
50	4.080	1.220	3.100	252
30	6.650	1.880	4.940	360
20	9.800	2.700	7.070	530
10	20.000	5.000	13.660	1.570
6	35.000	7.900	22.130	1.980
3	76.700	14.200	43.530	2.670

Διαγράμματα Ιξώδους – Ρυθμού Διάτμησης

