

Πρακτικά		3ου Συνεδρίου	Μάιος 1986
Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ.	Τομ.	σελ.	Αθήνα
	XX/2	321-328	1988
Bull. Geol. Soc. Greece	Vol.	pag.	Athens

ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΑ ΑΚΤΙΝΩΝ — Χ. ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΣΕ ΕΛΕΓΧΟΜΕΝΗ ΥΓΡΑΣΙΑ

Β. ΠΕΡΔΙΚΑΤΣΗΣ*

ΣΥΝΟΨΗ

Περιγράφεται μια απλή συσκευή η οποία επιτρέπει την άνετη μελέτη διογκούμενων ορυκτών με την μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ σε οποιαδήποτε σχετική υγρασία. Δείγμα μοντμοριλονίτη που μελετήθηκε με τον τρόπο αυτό δείχνει τον τρόπο λειτουργίας της συσκευής και τις δυνατότητες της μεθόδου.

ABSTRACT

X-ray diffraction is the most important method for the identification of clay minerals. This is mainly based on (ool) reflections.

Smectites are swelling minerals as they can absorb water between the structural layers. As these layers are defined by the (001) plane, the $d(001)$ - value is a function of the water content. The increase or the decrease of $d(001)$ is very easily influenced by the changes in the relative humidity.

A simple device is described, which allows x-ray diffraction at any value of relative humidity between 5 and 100%. The measurement of the relative humidity is obtained by an electronic sensor with a short response time.

The samples are thin layers of clay material, which are placed on glassplates, having various thickness between 25 and 30 μm . The equilibrium at any relative humidity is reached in a few minutes.

A montmorillonite sample from melos demonstrates how the device operates as well as the further possibilities of the proposed method.

Εισαγωγή

Η κυριώτερη μέθοδος προσδιορισμού αργιλικών ορυκτών είναι η περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ. Ο χαρακτηρισμός τους επιτυγχάνεται κυρίως βάσει των ενδοκρυσταλλικών αποστάσεων d των κρυσταλλογραφικών επιπέδων (001).

Με αυτό τον τρόπο διακρίνουμε την ομάδα αργιλικών ορυκτών

* Ι.Γ.Μ.Ε, Δ/ση Ορυκτολογίας, Μεσογείων 70 Αθήνα
Ψηφιακή Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας. Α.Π.Θ.

των 7 \AA όπως είναι ο καολινίτης και Σερπεντίτης, την ομάδα των 10 \AA όπως είναι ο ιλλίτης και την ομάδα των 14 \AA όπως είναι ο χλωρίτης και ο Μοντμοριλονίτης.

Από την ομάδα των 14 \AA ο Μοντμοριλονίτης παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της ειδικής συμπεριφοράς του στην περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ.

Ο χημικός τύπος του Μοντμοριλονίτη $(\frac{I}{2} \text{Ca,Na})_{0,66} \text{Al}_{3,34} \text{Mg}_{0,66} \text{Si}_8 \text{O}_{20} (\text{H}_2\text{O})_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ είναι παρόμοιος του πυροφυλλίτη και προέρχεται από αντικατάσταση οκταεδρικών ή τετραεδρικών θέσεων με ιόντα μικροτέρου σθένους.

Η έλλειψη θετικών φορτίων που δημιουργείται με αυτό τον τρόπο εξισορροπείται με αντίστοιχο αριθμό κατιόντων που τοποθετούνται μεταξύ των στοιχειωδών πακέτων στην δομή του Μοντμοριλονίτη. Ο μέσος όρος της έλλειψης θετικών φορτίων είναι 0,66 και εξισορροπείται με προσρόφηση προσθέτων μονοθενών κατιόντων ή αντιστοιχών δισθενών. Η αντικατάσταση των προσροφουμένων αυτών κατιόντων είναι εύκολη και επιτυγχάνεται με απλή επεξεργασία του Μοντομοριλονίτη με διαλύματα αλάτων των στοιχείων που θέλουμε να προσροφηθούν.

Ο Μοντμοριλονίτης είναι διογκούμενο ορυκτό επειδή έχει την ιδιότητα να αυξάνει την ενδοκρυσταλλική απόσταση $d(001)$ όταν προσροφά νερό ή οργανικές ενώσεις όπως Γλυκερίνη ή Γλυκόζη.

Το νερό τοποθετείται σαν μοριακά στρώματα προσανατολισμένα στην βάση των τετραέδρων της δομής του Μοντμοριλονίτη και φυσικά σχετίζεται με το είδος των προσροφουμένων κατιόντων. Έτσι η ενυδάτωση ενός Ca-Μοντμοριλονίτη είναι τελείως διαφορετική από ένα Na-Μοντμοριλονίτη. Ο βαθμός ενυδάτωσης και κατά συνέπεια οι τιμές $d(001)$ είναι συνάρτηση της σχετικής υγρασίας του περιβάλλοντος του Μοντμοριλονίτη, BRINDLEY et al (1980) THOREZ (1976), GLASER and MERING (1968). Η παραπάνω ιδιότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του Μοντμοριλονίτη και γενικά διογκούμενων ορυκτών.

Ο προσδιορισμός του μοντμοριλονίτη σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα σχετικής υγρασίας θεωρείται χρονοβόρα και δύσκολη. Με την εργασία αυτή περιγράφεται μιά απλή και γρήγορη μέθοδος μελέτης διογκούμενων ορυκτών σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα σχετικής υγρασίας.

A. Παρασκευάσματα

Τα παρασκευάσματα αποτελούνται από λεπτό στρώμα αργιλικού υλικού σε συνήθη υάλινη αντικειμενοφόρα μικροσκοπίου, με διαστάσεις $2.5 \times 3 \text{ cm} \times 50 \text{ mg}$ αργιλικού υλικού σε $1,5 \text{ ml H}_2\text{O}$ αναδεύονται με την βοήθεια υπερήχων και τοποθετούνται ομοιόμορφα στην επιφάνεια υάλινης αντικειμενοφόρας. Με την ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος που διαρκεί μερικές ώρες, σχηματίζεται ένα λεπτό στρώμα αργιλικού υλικού πάχους 25-30 μ .

Η προσρόφηση κατιόντων Na, K, Ca, Mg έγινε με την βοήθεια 1η διαλυμάτων NaCl, KCl, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 100mg αργιλικού υλικού προστίθενται σε 10ml των παραπάνω διαλυμάτων και μετά από μερικές ώρες φυγοκεντρώνονται με ενδιάμεσα πλυσίματα με νερό για την απομάκρυνση της περίσσειας των αλάτων.

B. Περιθλασιμετρία Ακτίνων-X

Χρησιμοποιήθηκε κάθετο γωνιόμετρο περιθλασιμετρίας με λυχνία χαλκού και φίλτρο Νικελίου. Η ταχύτητα σάρωσης ήταν $1^\circ 2\theta/\text{min}$, η υψηλή τάση ήταν 40KV και το ρεύμα 20 mA. Η ευαισθησία του καταγραφικού ήταν από 2×10^3 έως 1×10^4 Counts σε πλήρη κλίμακα.

Γ. Διάταξη δημιουργίας σχετικής υγρασίας

Η διάταξη που περιγράφεται έπρεπε να πληρεί τις παρακάτω προϋποθέσεις:

1. Να έχει χαμηλό κόστος κατασκευής.
2. Ο χειρισμός της να είναι εύκολος με γρήγορη ισορροπία σε οποιαδήποτε σχετική υγρασία μεταξύ 2 και 100% και,
3. Να έχει επαναληψιμότητα στις συνθήκες λειτουργίας της.

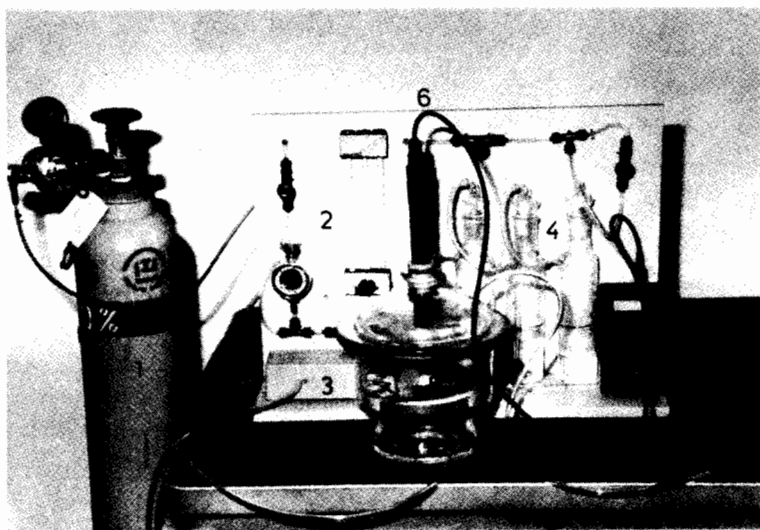
Η δημιουργία της επιθυμητής σχετικής υγρασίας γίνεται με ανάμειξη κορεσμένου σε υδρατμούς και ξηρού αέρα. Σαν ξηρός αέρας μπορεί να χρησιμοποιηθεί πεπιεσμένος αέρας εμπορίου σχετικής υγρασίας μικρότερης του 2% που προσφέρεται στο εμπόριο σε φιάλες των 7 m^3 με πίεση 150 Atm. Ένας άλλος απλός τρόπος ξήρανσης του ατμοσφαιρικού αέρα είναι η διοχέτευση του με την βοήθεια μιάς μικρής αντλίας ενυδρείου μέσω πλυντρίδων με διάφορα ισχυρά υγροσκοπικά υλικά. Μιά τέτοια διάταξη μπορούν να αποτελέσουν τρεις πλυντρίδες σε σειρά, η πρώτη με Silica-Gel η

δεύτερη με CaCl και η τρίτη με P_2O_5 . Με την διάταξη αυτή επιτυγχάνεται ξήρανση σε σχετική υγρασία μικρότερη του 5%. Η αύξηση της σχετικής υγρασίας επιτυγχάνεται όταν διοχετευτεί ατμοσφαιρικός αέρας σε πλυντρίδες με νερό. Με παροχή 5 liter/minute και με τρεις πλυντρίδες σε σειρά με νερό, επιτυγχάνεται πλήρης κορεσμός σε σχετική υγρασία 100%.

Στην εικόνα 1 δίδεται η πειραματική διάταξη που κατασκευάστηκε στα εργαστήρια ακτίνων-Χ του ΙΓΜΕ. Για την ξεχωριστή μέτρηση ροής του κορεσμένου σε υγρασία και του ξηρού αέρα χρησιμοποιούνται δύο ρεόμετρα. Στην διάταξη αυτή ο ξηρός αέρας προέρχεται από φιάλη συμπιεσμένου αέρα με παροχή 5-7 lit/min. Ο κορεσμένος σε υγρασία αέρας δημιουργείται με την βοήθεια μιάς μικρής αντλίας ενυδρείου με σταθερή παροχή 5 lit/min. Ο αέρας της αντλίας διαπερνά τρεις πλυντρίδες σε σειρά με νερό. Στην έξοδο της τρίτης πλυντρίδας η σχετική υγρασία P/Po είναι 100%. Μετά την τρίτη πλυντρίδα οι δύο ανεξάρτητες παροχές του ξηρού και υγρού αέρα ενώνονται σε κοινή έξοδο που οδηγεί σε ένα υάλινο ξηραντήριο χημείου. Τόσο στο κάτω όσο και στο πάνω μέρος του ξηραντήρα έχουν γίνει δύο τρύπες στις οποίες προσαρμόζεται πλαστικός σωλήνας για την είσοδο και την έξοδο του αέρα. Στον ξηραντήρα τοποθετούνται σε κάθετη θέση τα παρασκευάσματα που έτσι εκτίθενται στην σχετική υγρασία του ρεύματος του αέρα που εισέρχεται. Στο επάνω μέρος του ξηραντήρα τοποθετείται κεφαλή ηλεκτρονικού μετρητή σχετικής υγρασίας και θερμοκρασίας που επικρατούν στο χώρο του ξηραντήρα. Ο χρόνος ανταπόκρισης του μετρητή είναι περίπου 5 sec η δε ακρίβεια του καλύτερη από 1% P/Po. Μετά τον ξηραντήρα ο αέρας διοχετεύεται στη θέση του δείγματος του γωνιομέτρου περιθλασιμετρίας, ώστε κατά την διάρκεια λήψεως του γωνιογράμματος περιθλασιμετρίας να επικρατεί η ίδια σχετική υγρασία με τον χώρο του ξηραντήρα.

Λειτουργία

Όπως ήδη αναφέρθηκε τα παρασκευάσματα τοποθετούνται στον ειδικά διαμορφωμένο υάλινο ξηραντήρα. Η επιθυμητή σχετική υγρασία επιτυγχάνεται με μείξη του ξηρού (P/Po 2%) και του υγρού αέρα (P/Po=100). Ο χρόνος ισορροπίας σε σταθερή σχετική υγρασία, για σταθερή θερμοκρασία κυμαίνεται από 5 έως 10 λεπτά. Μετρήσεις σε διαφόρους χρόνους έκθεσης των πα-



Εικόνα (1). Διάταξη σχηματισμού σταθερής σχετικής υγρασίας (P/P₀).
 1.Φιάλη ξηρού αέρα. 2.Ρεόμετρα. 3.Αντλία αέρος 4.Πλυντρίδες νερού
 5.Δειγματοφορέας 6.Υγρόμετρο 7.Κάλυμμα γωνιομέτρου.

Picture (1). Attachment for relative Humidity atmosphere. 1.Air-bottle 2.Flow meters 3.Air pump 4.Washing bottles 5.Sample container 6. Hygrometer 7.Goniometer cover.

	5%	10%	20%	31%	55%	75%	90%	100%	
Σκέτο	12,45	13,3	14,2	15,0	15,8	16,2	16,2	16,5	Σκέτο
K	10,4	10,8	11,3	11,8	12,3	12,5	12,5	12,6	K+
Mg	13,7	14,1	14,4	15,0	15,8	16,8	16,8	16,8	Mg+
Na	10,3	11,8	12,4	12,8	13,1	15,8	16,0	16,1	Na+
Ca	12,6	13,1	14,7	15,1	15,6	15,9	15,9	16,1	Ca+

Πίνακας(1). Τιμές d(001) για διάφορες τιμές σχετικής υγρασίας και κορεσμό κατιόντων.

Table (1). d(001) -values for different relative Humidity and cation-saturation.

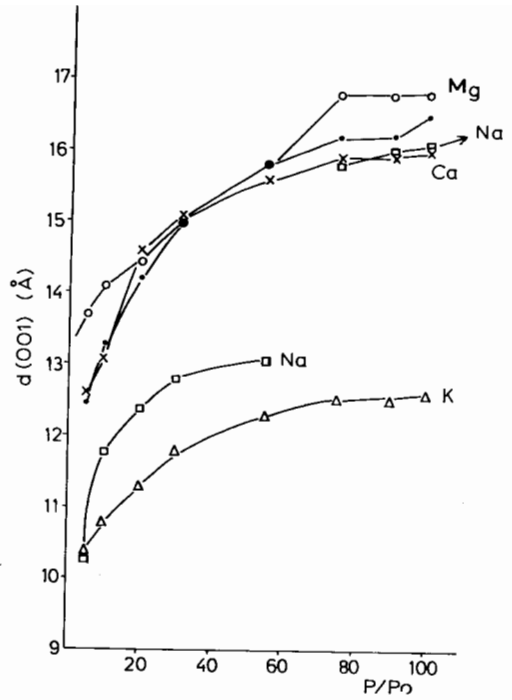
ρασκευασμάτων έδειξαν, ότι ο ελάχιστος χρόνος για την πρόσληψη της μεγαλύτερης ποσότητας νερού είναι 10 λεπτά. Εφ'όσον σταθεροποιηθεί η επιθυμητή υγρασία και μετά πάροδο 10 λεπτών το παρασκεύασμα τοποθετείται από τον Ξηραντήρα στον δειγματοφορέα του γωνιομέτρου. Το ειδικά διαμορφωμένο κάλυμμα του γωνιομέτρου επιτρέπει την διατήρηση της σχετικής υγρασίας του Ξηραντήρα για οποιοδήποτε χρόνο, δεδομένου ότι ο χώρος αυτός βομβαρδίζεται με αέρα από την έξοδο του υαλίνου Ξηραντήρα. Η περιοχή σάρωσης του γωνιομέτρου είναι 3° έως 9° 2θ που ανταποκρίνεται για ακτινοβολία χαλκού σε 29,45 Å έως 9,82°. Με αυτό τον τρόπο μπορούν να καταγραφούν μεταβολές σε οποιαδήποτε διογκούμενα ορυκτά.

Παραδείγματα :

Για την δοκιμασία της προτεινόμενης μεθοδολογίας και διάταξης μελετήθηκε ένα χαρακτηριστικό δείγμα μπετονίτη από την Μήλο. Η χημική σύσταση του δείγματος είναι :
 SiO_2 :62,5, Al_2O_3 :14,8, MgO :2,4, Na_2O : 0,36, K_2O :0,43, CaO :1,0, Fe_2O_3 :2,16, H_2O :(700°C) 15,8, H_2O (110°C) 10,3.

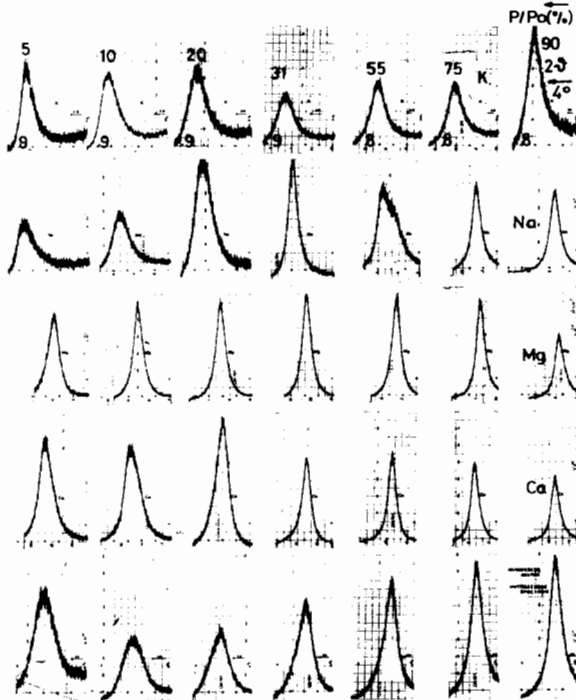
Η μόνη κρυσταλλική φάση που προκύπτει από ένα κοινό γωνιόγραμμα περιθλασιμετρίας είναι ο Μοντμοριλονίτης. Το υψηλό SiO_2 και χαμηλό Al_2O_3 δηλούν την παρουσία σημαντικού ποσοστού γυαλιού. Με τον τρόπο που περιγράφηκε κατασκευάστηκαν παρασκευάσματα κορεσμένα σε Na, K, Ca, Mg, και το αρχικό υλικό. Οι σχετικές υγρασίες (P/Po) στις οποίες πάρθηκαν γωνιογράμματα περιθλασιμετρίας ήταν 5, 10, 20, 31, 55, 75, 90 και 100%. Η εικόνα (2) δείχνει τα γωνιογράμματα για τις παραπάνω σχετικές υγρασίες και για τους διαφορετικούς κορεσμούς κατιόντων. Στον πίνακα (1) δίδονται οι αντίστοιχες τιμές d (001). Στο σχήμα (1) δίδεται η σχέση μεταξύ τιμών d(001) και σχετικής υγρασίας. Είναι εμφανής η διαφορετική συμπεριφορά των προσροφηθέντων κατιόντων και ο βαθμός ενυδάτωσης σαν συνάρτηση της σχετικής υγρασίας. Η συμπεριφορά αυτή έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές και είναι γνωστή, BRINDLEY, and BROWN (1980), GLAESER and MERING (1968).

Ο αριθμός των μοριακών στρωμάτων νερού και κατά συνέπεια ο βαθμός ενυδάτωσης επιρρεάζεται από το είδος του προσροφηθέντος κατιόντος. DEER, HOWIE and ZUSMANN (1974). Ca-Μοντμοριλονίτες



Σχήμα (1). Σχέση μεταξύ σχετικής υγρασίας και τιμών d (001) για Μοντμοριλονίτη κορεσμένο με διάφορα κατιόντα.
 ● Φυσικό ακατέργαστο δείγμα.

Fig(1) Relation of relative Humidity (P/P₀) and d(001)-value for montmorillonite saturated with different cations. ● Untreatment sample.



Εικόνα (2) Γωνιογράμματα περιλασιμετρίας Μοντμοριλονίτη σε ελεγχόμενη υγρασία (P/P₀) για ακτινοβολία CuKα.

Fig (2) X-ray diffractograms of Montmorillonite in controlled humidity (P/P₀) for CuKα radiation.

$d(001) \approx 15.5 \text{ \AA}$. Na - Μοντμοριλονίτες σχηματίζουν ένα ή δύο στρώματα με τιμές $d(001)$ 12,5 και 15,5 \AA αντίστοιχα. Η μεταβολή από ένα σε δύο στρώματα νερού φαίνεται καθαρά στην κάμπυλη του Na. Επειδή ο Μοντμοριλονίτης μπορεί να είναι μίγμα κυψελίδων με τυχαίο προσανατολισμό και διαφορετική περιεκτικότητα νερού, η ενεργός περιοχή $d(001)$ που μπορεί να παρατηρηθεί είναι συνεχής μεταξύ 10 και 21 \AA περίπου, και μεταβάλλεται ανάλογα με το προσροφηθέν κατιόν και την σχετική υγρασία. GLAESER and MERING (1968), SUGUET et al. (1975), DEER et al. (1974). Όπως φαίνεται από το δείγμα του Μοντμοριλονίτη που μελετήθηκε, η διάταξη που περιγράφηκε επιτρέπει άνετα την μελέτη του Μοντμοριλονίτη σε οποιαδήποτε σχετική υγρασία. Φυσικά εκτός του Μοντμοριλονίτη μπορεί να μελετηθεί και οποιοδήποτε άλλο διογκούμενο ορυκτό.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

- BRINDLEY, G.W. BROWN, G. 1980. Crystal structure of Clay minerals and their X-ray Identification. Mineralogical society.
- DEER, HOWIE and ZUSSMAN 1974. An introduction to the rock forming minerals. LONGMAN.
- GLAESER, R., MERING. Z. 1968. Homogeneous hydration domains of the smectites. C.r. Hebd. Seanc. Acad. Sci., Paris 267, p.436-466.
- SUGUET, H., DE LA CALLE C. and PEZERAT H. 1975. Swelling and structural organization of saponite. Clays Clay Miner. 23, 1-9.

Πρακτικά		3ου Συνεδρίου		Μάϊος 1986	
Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ.	Τομ.	σελ.		Αθήνα	
	XX/2	329-341			1988
Bull. Geol. Soc. Greece	Vol.	pag.		Athens	

ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΟΥΣ ΓΑΛΗΝΙΤΕΣ ΤΩΝ ΑΡΓΥΡΟΥΧΩΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ Pb-Zn ΤΗΣ ΣΙΦΝΟΥ (ΕΛΛΑΔΑ)*

Μ.Κ. ΒΑΒΕΛΙΔΗΣ**

ΣΥΝΟΨΗ *

Στην παρούσα εργασία ερευνήθηκε η χημική σύσταση του γαληνίτη στα αργυρούχα κοιτάσματα Pb-Zn της Σίφνου. Ακόμη γίνεται σύγκριση με γαληνίτες άλλων ιζηματογενών κοιτασμάτων Pb-Zn. Από τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων προκύπτει ότι ο γαληνίτης της Σίφνου έχει χημική σύσταση από τυπικό PbS μέχρι $Pb_{1,00} Sb_{0,01} Ag_{0,01} S$. Οι περιεκτικότητες του γαληνίτη σε Bi (0,0001%), Ag (0,04%) και Sb (0,04%) είναι πολύ χαμηλές. Οι σχετικά ψηλές περιεκτικότητες Ag και Sb σε ορισμένους γαληνίτες οφείλεται σε πολύ μικρά εγκλείσματα ορυκτών του Ag και Sb. Ακόμη η χημική του σύσταση παρουσιάζει μεγάλες ομοιότητες με αυτή των χαμηλής θερμοκρασίας κοιτασμάτων Pb-Zn της Θάσου, του Bleiberg-Kreuth και των ΒΔ - Βαλκανίων. Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας σε συσχέτισμό με τον ιζηματογενή χαρακτήρα των αργυρούχων κοιτασμάτων Pb-Zn της Σίφνου μας οδηγούν στο συμπέρασμα, ότι ο γαληνίτης έχει σχηματισθεί κάτω από συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας.

ABSTRACT

The chemistry of galena found in the Ag-containing lead-zinc ore deposits in Sifnos has been investigated. The content of trace elements in the galena from Sifnos is compared with the concentration of trace elements in galena from other sedimentary lead-zinc ore deposits. The galena found in Sifnos ore deposits shows a composition from pure PbS to $Pb_{1,00} Sb_{0,01} Ag_{0,01} S$. The relatively high contents of Ag and Sb in some galena are due to the presence of very small inclusions of Ag and Sb minerals. The content of Bi (0.0001%), Ag (0.04%) and Sb (0.04%) in the galena is generally very low, and is similar to that of galena from low temperature lead-zinc deposits of Thasos (Greece), Bleiberg-Kreuth and Northwestern Balkans. The observed composition of the galena and the sedimentary character of the Ag-containing lead-zinc ore deposits

* GEOCHEMISTRY OF TRACE ELEMENTS IN GALENAS FROM Ag-CONTAINING LEAD-ZINC ORE DEPOSITS IN SIFNOS (GREECE).

** Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Σχολή Θετικών Επιστημών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.