



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ- ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ- ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΝΙΚΗ Β. ΣΙΟΥΜΠΟΥΡΑ

ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΩΝ ΔΟΜΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΟΥ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΘΕΡΜΑΝΣΗ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2018





ΝΙΚΗ Β. ΣΙΟΥΜΠΟΥΡΑ
Φοιτήτρια Τμήματος Γεωλογίας, ΑΕΜ: 5369

ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΩΝ ΔΟΜΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΟΥ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ
ΑΤΤΑΠΟΥΛΙΤΗ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΘΕΡΜΑΝΣΗ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας,
Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας,

Επιβλέπων

Καντηράνης Νικόλαος, Αν. Καθηγητής



Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

METABOLH TΩN ΔΟΜΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΟΥ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ

ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΘΕΡΜΑΝΣΗ – *Διπλωματική Εργασία*

© Niki V. Sioumpoura, School of Geology, Dept. of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, 2018

All rights reserved.

STRUCTURAL CHANGES OF THE GREEK ATTAPULGITE AFTER HEATING –
Bachelor Thesis

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.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευχαριστίες	1
Πρόλογος.....	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΠΑΓΚΟΣΜΙΕΣ ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ.....	7
2.1 Δομή, κρυσταλλικό πλέγμα και χημική σύσταση του ατταπουλγίτη	7
2.2 Ιδιότητες και χρήσεις	10
2.3 Τρόπος σχηματισμού του ατταπουλγίτη	11
2.4 Παγκόσμια κοιτάσματα ατταπουλγίτη.....	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	17
3.1 Γεωλογία του Ελληνικού κοιτάσματος ατταπουλγίτη	17
3.2 Χαρακτηριστικά των ελληνικών κοιτασμάτων ατταπουλγίτη.....	19
3.3 Εξόρυξη και Εκμετάλλευση του κοιτάσματος.....	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	23
4.1 Δειγματοληψία	23
4.2. Ορυκτολογική μελέτη	25
4.2.1. Χαρακτηρισμός αργιλικών ορυκτών.....	25
4.3. Κρυσταλλογραφική μελέτη.....	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	29
5.1. Ορυκτολογική μελέτη	29
5.2. Κρυσταλλογραφική μελέτη.....	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	35
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	37
Abstract	38
ΒΙΒΛΙΟΦΡΑΦΙΑ.....	39





Ευχαριστίες

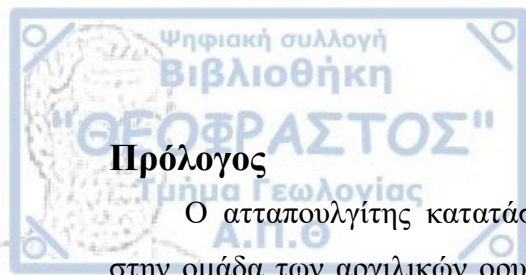
Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους με βοήθησαν να πραγματοποιήσω την παρούσα διπλωματική εργασία.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Καντηράνη Νικόλαο, Αν. Καθηγητή του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, ο οποίος με βοήθησε από την αρχή και καθ' όλη τη διάρκεια μέχρι την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας. Με βοήθησε ώστε να βρούμε το κατάλληλο θέμα, καθώς προσπάθησε να σχετίζεται με τον ελληνικό ατταπουλγίτη, διότι ήθελα να πραγματοποιήσω την πρακτική μου άσκηση στη εταιρία ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε. η οποία σχετίζεται με το συγκεκριμένο ορυκτό. Έτσι, θα μπορούσα να συσχετίσω τα δύο θέματα και να αντιληφθώ περισσότερα πράγματα. Ακόμη θα ήθελα να τον ευχαριστήσω γιατί ήρθε σε επαφή με του υπεύθυνους της εταιρίας ώστε να δοθεί η δυνατότητα να εκπονήσω την πρακτική μου άσκηση.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την εταιρία ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε. για την χορήγηση των δειγμάτων που μελετήθηκαν. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω ξεχωριστά τον κύριο Παπαδημητρίου Δημήτριο, γεωλόγο της εταιρίας για όλα τα εφόδια και τις γνώσεις που μου έδωσε κατά τη διάρκεια της πρακτικής μου άσκησης, τα οποία με βοήθησαν πολύ στη σύνταξη της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για τη συμπαράσταση και τη στήριξη τους κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.





Πρόλογος

Ο ατταπουλγίτης κατατάσσεται στα Βιομηχανικά Ορυκτά και συγκεκριμένα ανήκει στην ομάδα των αργιλικών ορυκτών. Ανακαλύφθηκε το 1935 στην περιοχή Attapulgis της Γεωργίας των Η.Π.Α. από όπου πήρε και το όνομά του. Ονομάζεται και παλυγορσκίτης από την περιοχή Palygorsk των Ουραλίων της Ρωσίας όπου επίσης εμφανίζεται το συγκεκριμένο ορυκτό. Αρχικά δεν είχε εντοπιστεί η ομοιότητα της δομής και των χαρακτηριστικών τους, όμως στη συνέχεια παρατηρήθηκε πως είναι το ίδιο ορυκτό. Το ορυκτό ατταπουλγίτης βρίσκει χρήση λόγω των απορροφητικών και προσροφητικών του ιδιοτήτων, οι οποίες οφείλονται στην μορφή τύπου δοκίδας που εμφανίζει η δομή του, στο πορώδες και στο κρυσταλλικό του πλέγμα. Λόγω των ιδιοτήτων αυτών βρίσκει χρήση σε ποικίλες βιομηχανικές, γεωργικές και άλλες εφαρμογές.

Στην Ελλάδα, ατταπουλγίτης έχει εντοπιστεί μόνο στη λεκάνη Βεντζίων του Νομού Γρεβενών. Πιο συγκεκριμένα, το κοιτάσμα εντοπίστηκε από το γεωλόγο κ. Ιωάννη Καστρίτη, εκεί όπου σήμερα αναπτύσσεται η εταιρία Γεωελλάς Α.Μ.Μ.Α.Ε.. Η εταιρία αυτή πραγματοποιεί εξόρυξη και εκμετάλλευση του κοιτάσματος και έχει εξαπλωθεί και σε άλλα σημεία της ευρύτερης περιοχής.

Οι έρευνες για την εύρεση κοιτασμάτων ατταπουλγίτη στη συγκεκριμένη περιοχή διαρκώς εξελίσσονται. Στόχος είναι η αύξηση της παραγωγής και η χρήση αυτού του βιομηχανικού ορυκτού σε περισσότερες εφαρμογές ακόμη και η βελτίωση των ιδιοτήτων του.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει σκοπό τη μελέτη του ελληνικού ατταπουλγίτη πριν και μετά από θερμική κατεργασία. Τα δείγματα για τη μελέτη αυτή έχουν παραχωρηθεί από την εταιρία Γεωελλάς Α.Μ.Μ.Α.Ε., μία εταιρία η οποία βρίσκεται στην Κνίδη Γρεβενών, στη Δυτική Μακεδονία και άρχισε τις εξορυκτικές τις δραστηριότητες της για την έρευνα και εκμετάλλευση του ατταπουλγίτη στην ευρύτερη περιοχή από το 2003. Το πρώτο δείγμα έχει ληφθεί από σωρό ατταπουλγίτη που βρισκόταν σε πλατεία φυσικής ξήρανσης του εργοστασίου και το δεύτερο δείγμα λήφθηκε από σωρό που δημιουργήθηκε από το υλικό εξώθησης (μακαρόνια εξώθησης) μετά από θερμική κατεργασία του ίδιου υλικού. Έχει διαπιστωθεί από την εταιρία ότι η θερμική εξώθηση βελτιώνει τις ιδιότητες και την ποιότητα του ατταπουλγίτη. Συνεπώς θα μελετηθεί η δομή του αρχικού ατταπουλγίτη και οι μεταβολές που παρατηρούνται μετά από τη θερμική κατεργασία που αυτό υπέστη με στόχο να διαπιστωθεί ποιες αλλαγές συμβαίνουν και γιατί βελτιώνουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του υλικού.

Κοιτάσματα ατταπουλγίτη τέτοιου τύπου δεν έχουν συναντηθεί αλλού στη Ελλάδα, ενώ είναι τα μεγαλύτερα στον Ευρωπαϊκό χώρο. Τα σημαντικότερα κοιτάσματα στον κόσμο συναντώνται στη Georgia των Η.Π.Α..

Ο ατταπουλγίτης είναι ένα ένυδρο, μαγνησιούχο αργιλοπυριτικό ορυκτό με θεωρητικό χημικό τύπο $(\text{Mg,Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$. Χαρακτηριστικά του ατταπουλγίτη είναι οι απορροφητικές και προσροφητικές του ιδιότητες, λόγω της δομής τύπου δοκίδας που εμφανίζει. Τα κοιτάσματα ατταπουλγίτη έχουν μεγάλο γεωλογικό και οικονομικό ενδιαφέρον για τη χώρα μας, καθώς φαίνεται πως έχουν δημιουργηθεί σε ένα ιδιαίτερο περιβάλλον ηπειρωτικών λεκανών από διαγενετικές διαδικασίες που έδρασαν σε προϋπάρχον υπερβασικό κλαστικό υλικό.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι να εξεταστεί η δομή του ατταπουλγίτη και να αξιολογηθούν οι αλλαγές που αυτή υφίσταται μετά από θέρμανση οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα τη βελτίωση των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος. Τόσο το αρχικό δείγμα, όσο και το επεξεργασμένο θερμικά υλικό προέρχονται από τα ορυχεία και το εργοστάσιο επεξεργασίας της εταιρίας ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Ε.Ε. Επομένως, τα ευρήματα αυτής της εργασίας θα έχουν άμεση σχέση με τις διεργασίες που εφαρμόζονται σε



παραγωγικό επίπεδο και θα δώσουν πιθανές εξηγήσεις σε ένα σημαντικό τμήμα αυτών που είναι η θερμική ενεργοποίηση του εξορυσσόμενου υλικού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΠΑΓΚΟΣΜΙΕΣ ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ

2.1 Δομή, κρυσταλλικό πλέγμα και χημική σύσταση του ατταπουλγίτη

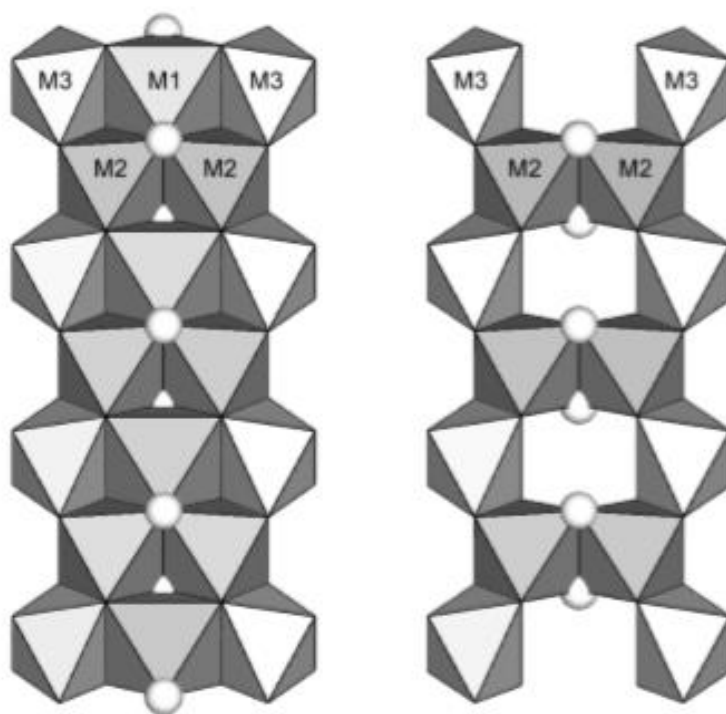
Τα αργιλικά ορυκτά είναι πολύ λεπτομερή κλαστικά υλικά διαμέτρου μικρότερης των 2μm. Σπάνια είναι ορατοί με γυμνό οφθαλμό κλαστικοί κόκκοι μεγέθους αργίλου. Περιέχουν μεγάλες ποσότητες οργανικών ουσιών. Με τη χρήση νερού γίνονται πλαστικοί και κολλώδεις (αδιαπέραστοι από το νερό), ενώ με χρήση υψηλής θερμοκρασίας (ψήσιμο) γίνονται σκληρά υλικά που διατηρούν το σχήμα τους. Χαρακτηριστική ιδιότητα των αργιλικών ορυκτών είναι η φυλλώδη δομή τους.

Ένα από τα σημαντικότερα αργιλικά ορυκτά με βάση τις χρήσεις του είναι ο ατταπουλγίτης ή αλλιώς παλυγορσκίτης. Η ονομασία του προέρχεται από μία περιοχή της Πολιτείας Georgia των Η.Π.Α. την Ατταπούλγους αφού εκεί βρέθηκαν τα μεγαλύτερα κοιτάσματα του ορυκτού αυτού. Η ονομασία παλυγορσκίτης προέρχεται από μία περιοχή της Ρωσίας, την περιοχή Πάλυγκορ, όπου και σε εκείνη την τοποθεσία βρέθηκαν μεγάλα κοιτάσματα. Το ορυκτό έχει θεωρητικό χημικό τύπο $(\text{Mg,Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$, ο οποίος φανερώνει ότι πρόκειται για ένα ένυδρο μαγνησιούχο αργιλοπυριτικό ορυκτό, και δομή τύπου δοκίδας με σημαντικό κενό εσωτερικό χώρο. Έχει μεγάλη ικανότητα, λόγω της δομής του, να σχηματίζει γέλη όταν έχει κονιοποιηθεί σε πολύ λεπτόκοκκα μεγέθη (μορφή πούδρας). Το χρώμα του είναι λευκό έως τεφρό και σχηματίζει συσσωματώματα με γεώδη έως στιφρή λάμψη. Ο ατταπουλγίτης μαζί με το σεπιόλιθο ανήκουν στην ομάδα των χορμιτών και εμφανίζονται αρκετά συχνά μαζί στη φύση. Είναι αρκετά ελαφρύς (ειδικό βάρος 2,4 g/cm³) και μαλακός (σκληρότητα 2 στην κλίμακα του Mohs) και έχει καλό σχισμό κατά 110 (Galan, 1996, Galan and Singer, 2011, Κουκάκης, 2016).

Ο ατταπουλγίτης ανήκει στην ομάδα των αργιλικών ορυκτών, με δομή 2:1, δηλαδή ένα φύλλο οκταέδρων αργιλίου και μαγνησίου βρίσκεται μεταξύ δύο φύλλων τετραέδρων πυριτίου. Στα τετράεδρα υπάρχει το Si^{4+} ως κεντρικό κατιόν, το οποίο μπορεί να υποκατασταθεί από Al^{3+} ή και Fe^{2+} . Για λεπτομερή μελέτη της δομής του ορυκτού χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές όπως η περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD), ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM), θερμοβαρυτικής ανάλυσης (TGA) και φασματοσκοπίας (FT-IR, RAMAN).

Τα τετράεδρα έχουν γενικό τύπο T_2O_5 όπου $T = Si$ ή Al . Ενώνονται μεταξύ τους δημιουργώντας εξαμελής δακτυλίους, με βασικά τα τρία O^{2-} τα οποία είναι κοινά με τα γειτονικά τετράεδρα και κορυφαία τα υπόλοιπα O^{2-} τα οποία είναι ελεύθερα στις κορυφές. Κάθε οκτάεδρο ενώνεται απαραίτητα με ένα τετράεδρο, με βασική προϋπόθεση την απομάκρυνση του OH^- του οκτάεδρου ώστε να μπορέσει να δημιουργηθεί δεσμός με ένα από τα κορυφαία οξυγόνα του τετραέδρου. Τα οκτάεδρα έχουν ως κεντρικό κατιόν το Al^{3+} το οποίο μπορεί εύκολα να υποκατασταθεί από Mg^{2+} ή/και Fe^{3+} .

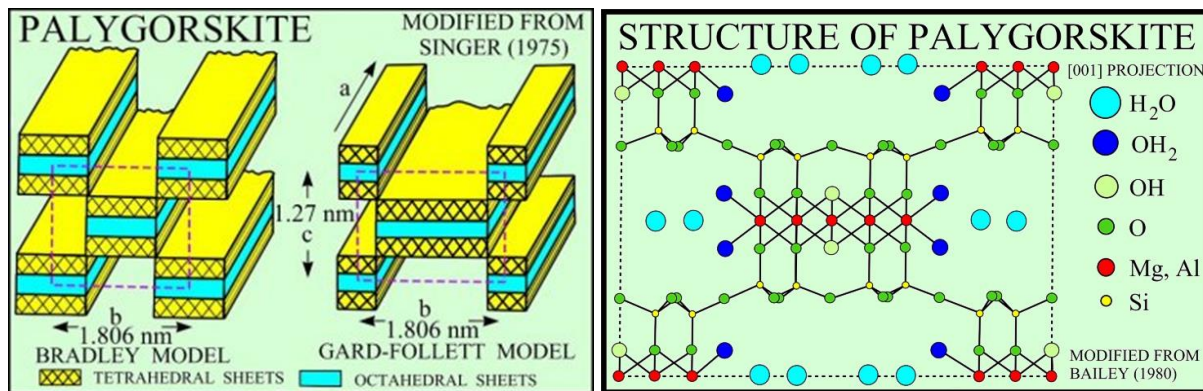
Επίσης, στις διοκταεδρικές και τριοκταεδρικές θέσεις που προκύπτουν αν τα κατιόντα που θα καταλάβουν τις οκταεδρικές θέσεις είναι τρισθενή, τότε το 1/3 των θέσεων παραμένει κενό και προκύπτει η ηλεκτρικά ουδέτερη διοκταεδρική θέση. Ενώ αν οι θέσεις καταλαμβάνονται από δισθενή κατιόντα τότε όλες οι θέσεις γεμίζουν και προκύπτει μία ηλεκτρικά ουδέτερη τριοκταεδρική δομή (Εικ. 1). Σε δείγματα ατταπουλγίτη πλούσιου σε Fe από κοιτάσματα της περιοχής Πευκάκι Κνίδης, της λεκάνης Βεντζίων Γρεβενών, ο βαθμός υποκατάστασης του Al από Fe^{3+} στη διοκταεδρική δομή φτάνει έως και 70% (Gionis et al., 2007, Chryssikos et al., 2009).



Εικόνα 1. Τριοκταεδρική (αριστερά) και διοκταεδρική (δεξιά) δομή του ατταπουλγίτη με ομάδες OH^- (λευκές σφαίρες) να καταλαμβάνουν τις θέσεις M1M2M2 και M2M2 αντίστοιχα (Chryssikos et al., 2009).

Πρώτος ο Bradley (1940) παρουσίασε το μοντέλο της κρυσταλλικής δομής του

ατταπουλγίτη με τη χρήση της τεχνικής της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) και ακολούθως ο Preisinger (1963). Μια πιο διεξοδική μελέτη για την κρυσταλλική δομή του ατταπουλγίτη πραγματοποιήθηκε από τους Giustetto and Chiari (2004) με περιθλασιμετρία νετρονίων. Ως αποτέλεσμα της έρευνας αυτής προέκυψε πως η μονοκλινή και η ορθορομβική κρυσταλλική δομή μπορούν να συνυπάρχουν στο ίδιο δείγμα (Εικ. 2). Ο άξονας c του ορυκτού είναι και ο άξονας ανάπτυξης των δοκίδων αυτού. Επίσης, κατά μήκος του ίδιου άξονα δημιουργούνται κενά μεταξύ των δομών του ατταπουλγίτη τα οποία περιέχουν κατιόντα Ca ή/και Mg, καθώς και ζεολιθικό νερό, ενώ στα άκρα των επιφανειών αυτών δεσμεύονται μόρια νερού. Συνολικά, υπάρχουν οκτώ μόρια νερού τα οποία είναι μοιρασμένα τα μισά με τη μορφή ζεολιθικού νερού και βρίσκονται στα ανοικτά κανάλια και τα υπόλοιπα τέσσερα μόρια νερού βρίσκονται δεσμευμένα στη άκρη των οκταέδρων του Mg με τη μορφή κρυσταλλικού νερού. Με την απομάκρυνση του ζεολιθικού νερού δημιουργείται κενός χώρος στα ανοικτά αυτά κανάλια με εγκάρσια τομή περίπου 3,7 έως 6,0 Å παράλληλα στο άξονα c (Haden and Schwine, 1967). Σε πιο έντονες συνθήκες θέρμανσης είναι δυνατή και η απομάκρυνση σημαντικής ποσότητας κρυσταλλικού νερού η οποία θα προκαλέσει ρήξη των παραπάνω καναλιών.



Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση της δομής του ατταπουλγίτη (Poppe et al., 2001).

Εξαιτίας αυτής της δομής (Εικ. 2) ο ατταπουλγίτης εμφανίζει δύο μοναδικά χαρακτηριστικά μεταξύ των αργιλικών ορυκτών. Πρώτον, εξαιτίας της τρισδιάστατης ανάπτυξης του δεν εμφανίζει διόγκωση κατά επίπεδο όπως παρουσιάζουν οι άργιλοι με ανάπτυξη κατά επιφάνεια όπως ο μοντμοριλλονίτης (ομάδα σμεκτίτη). Δεύτερον, είναι προφανές ότι η διάσπαση της δομής του ατταπουλγίτη θα είναι ευκολότερη κατά μήκος των δεσμών Si-O-Si που συγκρατούν τις επιφάνειες επαφής των τετραεδρικών φύλλων μεταξύ τους και έτσι προκύπτει η χαρακτηριστική δομή τύπου δοκίδας που εμφανίζει (Haden, 1961).

2.2 Ιδιότητες και χρήσεις

Ο ατταπουλγίτης λόγω των ιδιοτήτων του (Πίν. 1), που μπορούν να μεταβληθούν μετά από επεξεργασία (με χρήση οξέων, από την επίδραση οργανικών ενώσεων και με θέρμανση), έχει ποικίλες χρήσεις. Η χρήση αρκετά καθαρού ατταπουλγίτη ξεκίνησε στις Ηνωμένες Πολιτείες. Αρχικά πωλήθηκε ως λάσπη γεώτρησης, ενώ αργότερα χρησιμοποιήθηκε και για τη μεταποίηση ορυκτών και λιπαρών ελαίων (Heivilin and Murray, 1994).

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά και ιδιότητες του ατταπουλγίτη (Heivilin and Murray, 1994).

Κρυσταλλική δομή	Αλυσίδας
Χρώμα, Στιλπνότητα	Τεφρορόδινη, χαμηλή
Σχήμα σωματιδίου	Δοκίδα
Έκταση ειδικής επιφάνειας	Υψηλή
Ροφητικότητα	Υψηλή
Ικανότητα αποχρωματισμού	Υψηλή
Δεσμευτική ικανότητα	Μεσαία
Ικανότητα ανταλλαγής ιόντων	Μεσαία
Ικανότητα πύκνωσης	Υψηλή
Επίδραση από ηλεκτρολύτες	Μικρή έως καμία

Έχει δύο κύριες ιδιότητες οι οποίες σχετίζονται με τις ιδιότητες που εμφανίζει η επιφάνεια των ορυκτών της αργίλου. Αυτές είναι η απορρόφηση και η προσρόφηση. Η απορρόφηση είναι η διείδυση μορίων ενός ρευστού στο μεγαλύτερο μέρος ενός απορροφητικού στερεού, ενώ η προσρόφηση συνεπάγεται κάποια αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων του ρευστού και της στερεής επιφάνειας. Τα τελευταία εικοσιπέντε χρόνια ο ατταπουλγίτης χρησιμοποιείται ευρέως για τις απορροφητικές του ιδιότητες (Καντηράνης κ.ά., 2005). Η ικανότητα αυτή οφείλεται στα κενά που υπάρχουν στη δομή του ορυκτού και εξαρτάται από την πυκνότητα του υγρού ρόφησης, το ιξώδες του και την επιφάνεια των τριχοειδών, τα οποία ελέγχουν την διαδικασία αυτή στις αργίλους. Με τη χρήση θέρμανσης ο ατταπουλγίτης αποβάλλει το περιεχόμενο νερό και αυξάνει σημαντικά την προσροφητική του ικανότητα.

Ακόμη μία σημαντική χρήση του ατταπουλγίτη είναι στα διατρητικούς πολφούς για την επίτευξη καλύτερης σταθεροποίησης της γεώτρησης και την ενίσχυση του ιξώδους του πολφού. Λόγω της δομής της αλυσίδας σχηματίζονται επιμήκης τύπου δοκίδας κρύσταλλοι, οι οποίοι έχουν την ικανότητα να λειτουργούν ως πηκτικοί παράγοντες. Έτσι, σχηματίζεται ένα πλέγμα τυχαίας διάταξης των δοκίδων παγιδεύοντας ρευστά και προσδίδοντας

πυκνωτικές, ανασταλτικές και θιξοτροπικές ιδιότητες. Ο ατταπουλγίτης είναι κατάλληλος για θαλάσσιες γεωτρήσεις, καθώς και για γεωτρήσεις γεωθερμικών πηγών, διότι δεν διογκώνεται και παραμένει σταθερός σε υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, δεν χάνει τις πηκτικές του ιδιότητες κατά την επαφή του με περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας, καθώς είναι χημικά αδρανής, διατηρώντας την ικανότητα στεγάνωσης.

Τέλος, η χρήση του ατταπουλγίτη είναι εκτενώς διαδεδομένη σε διάφορους τομείς στην καθημερινότητα μας. Γίνεται χρήση αυτού στην επεξεργασία τροφίμων, στην παραγωγή χημικών προϊόντων, στα καλλυντικά και σε υγρά προϊόντα φροντίδας και υγιεινής, ως φίλτρο καθαρισμού λαδιών, σε χρώματα και ελαστικά ως αποχρωστικό υλικό, ως απορροφητικό για πετρελαιοκηλίδες, ως προσθετικό σε λιπάσματα, στα φυτοφάρμακα και στη φαρμακοβιομηχανία επειδή απορροφά τοξίνες, βακτήρια και αλκαλοειδή. Ακόμη, χρησιμοποιείται ως άμμος υγιεινής για κατοικίδια ζώα. Επίσης, χρησιμοποιείται στην τσιμεντοβιομηχανία, καθώς βοηθά στη στερεοποίηση του τσιμέντου. Μία επιπλέον χρήση του ορυκτού αυτού είναι η χρήση του ως υπόστρωμα για τη σύνθεση νανοϋλικών η οποία μελετάτε συνεχώς τα τελευταία χρόνια. Ο ατταπουλγίτης βρίσκει σημαντική χρήση στην διήθηση του νερού για την απομάκρυνση των οργανικών και ανόργανων αιωρούμενων σωματιδίων οδηγώντας στη βελτίωση της ποιότητας του νερού με θετικά αποτελέσματα στην υγεία των ζώντων οργανισμών. Η ικανότητα διήθησης του νερού βελτιώνεται σε πολλές περιπτώσεις με την θερμική επεξεργασία του ατταπουλγίτη.

Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται οι σημαντικότερες φυσικοχημικές ιδιότητες του ατταπουλγίτη, του σμεκτίτη και μίγματος αυτών από τη Λεκάνη Βεντζίων Γρεβενών.

Πίνακας 2. Φυσικοχημικές ιδιότητες του ατταπουλγίτη, του σμεκτίτη και μίγματος αυτών από δείγματα της λεκάνης των Βεντζίων (Kastiris et al., 2003).

Ιδιότητα	Ατταπουλγίτης (καθαρότητα 60-95%)	Σμεκτίτης (Καθαρότητα 60-95%)	Ατταπουλγίτης- σμεκτίτης
Πυκνότητα (g/cm ³)	0,45 – 0,60	0,90 – 1,00	0,70 – 0,85
Απορροφητικότητα σε νερό (%)	100 – 220	200 – 280	140 – 240
Απορροφητικότητα σε λάδι (%)	90 – 120	40 – 70	60 – 80
Ιξώδες διασποράς (cps)	3.500 – 4.500	3.000 – 6.000	5.000 – 8.000
Ιξώδες, API	27 – 45	30 – 55	60 – 80

2.3 Τρόπος σχηματισμού του ατταπουλγίτη

Για τη δημιουργία του ατταπουλγίτη απαιτούνται αλκαλικές συνθήκες και περιβάλλον με υψηλή περιεκτικότητα Si και Mg, κυρίως σε παραθαλάσσιο ή λιμνο-χερσαίο περιβάλλον

(Singer and Galan, 1984, Singer, 1989). Οι περισσότερες μεγάλες αποθέσεις σχηματίστηκαν αρχικά σε ρηχές θάλασσες και λίμνες ως χημικά ιζήματα ή με ανασύσταση σμεκτιτών, σε ανοικτούς ωκεανούς με την υδροθερμική εξαλλοίωση των ηφαιστειακών υλικών, καθώς και σε ασβεστολιθικά εδάφη με άμεση κρυστάλλωση από την παρουσία σε διάλυση Mg (Callen, 1984). Ακόμη μπορεί να προκύψει και από την αποσάθρωση πετρωμάτων πλούσιων σε σερπεντίνη ή/και μαγνησίτη. Ο ατταπουλγίτης δεν είναι σταθερός σε περιβάλλον με pH <8) και υψηλές συγκεντρώσεις μαγνησίου ή κάτω από τιμές pH 9 και χαμηλές συγκεντρώσεις μαγνησίου (Velde, 1995). Σε θαλάσσιο περιβάλλον δεν είναι εύκολη η δημιουργία τέτοιων κοιτασμάτων με εξαίρεση τα κοιτάσματα της Γεωργίας και Φλόριντας των Η.Π.Α. Η γένεσή του ευνοείται από κλίματα Μεσογειακού τύπου, δηλαδή ξηρό και θερμό καλοκαίρι και ήπιος και υγρός χειμώνας.

Η απόθεση των υλικών για τη δημιουργία των διαφόρων ιζηματογενών ορυκτών γίνεται σε ιζηματογενείς λεκάνες χερσαίων και λιμναίων περιβαλλόντων. Μέσα στη λεκάνη, ανάλογα τη θέση στην οποία γίνεται η απόθεση, έχουμε διαφορετικές συνθήκες και κατ' επέκταση δημιουργία διαφορετικών ορυκτών και κοιτασμάτων σε κάθε σημείο. Παρατηρείται μία ζωνώδης κατανομή των ορυκτών και συγκεκριμένα όσο πλησιάζουμε το κέντρο της λεκάνης αυξάνεται η συγκέντρωση των ορυκτών που είναι πλούσια σε μαγνήσιο και πυρίτιο, ενώ αντίθετα καθώς απομακρυνόμαστε από αυτή παρατηρείται αύξηση των κλαστικών υλικών. Έτσι λοιπόν από την περιφέρεια και προς το κέντρο έχουμε την εξής κατανομή ορυκτών: καολίνης → σμεκτίτης → ιλλίτης → χλωρίτης → ατταπουλγίτης → σεπιόλιθος.

Στην περιφέρεια της λιμναίας λεκάνης απόθεσης, με τη βοήθεια της αυξομείωσης της στάθμης του νερού, γίνεται ανάμειξη του λιμναίου νερού με αυτό της χέρσου το οποίο προέρχεται από τη διάβρωση οφιολίθων. Έτσι γίνεται αντικατάσταση στοιχείων και προκύπτει ατταπουλγίτης από υπερβασικά πετρώματα. Επίσης, ο ατταπουλγίτης μπορεί να αναπτυχθεί εις βάρος του μαγνησίτη.

Τα αργιλικά ορυκτά με δομή τύπου δοκίδας δημιουργούνται πιο εύκολα και διατηρούνται σε περιβάλλοντα με ετήσιο ύψος βροχής που ξεπερνάει τα 300 mm. Όταν τα εδάφη είναι πλούσια σε ασβέστιο και αλλούβια σε χερσαίο περιβάλλον, τότε για την ανάπτυξη του ατταπουλγίτη είναι ευνοϊκό το ξηρό και ημίξηρο κλίμα. Ο ατταπουλγίτης μπορεί να καθιζάνει απευθείας από το υγρό των πόρων, είτε να αντικαθιστά σμεκτίτη, καολίνη ή μαρμαρυγίες. Το μαγνήσιο που απαιτείται για το σχηματισμό αυτού του τύπου ορυκτών προέρχεται από την μετατροπή του ασβεστίτη με υψηλή περιεκτικότητα σε μαγνήσιο, σε καθαρό ασβεστίτη.

Τέλος, σε βασικά και υπερβασικά πετρώματα έχει βρεθεί η παρουσία φλεβών ατταπουλγίτη, των οποίων η προέλευση θεωρείται υδροθερμική. Το συμπέρασμα για το μηχανισμό δημιουργίας τους δεν είναι ξεκάθαρο, καθώς τα μαγνησιούχα ορυκτά μπορεί να αντικαθιστούν προϋπάρχουσες φάσεις ή να σχηματίζονται απευθείας από υδροθερμικά διαλύματα.

2.4 Παγκόσμια κοιτάσματα ατταπουλγίτη

Σε παγκόσμιο επίπεδο κοιτάσματα ατταπουλγίτη συναντώνται σε χώρες όπως: Η.Π.Α., Μεξικό, Γαλλία, Ελλάδα, Ισπανία, Αραβία, Τουρκία, Νότια Αυστραλία, Ιαπωνία, Ρωσία, Ινδία, Ιράν, Κίνα, κ.ά. Οι μεγαλύτερες εξαγωγές ατταπουλγίτη γίνονται από τις Η.Π.Α. που αγγίζουν τους 120-150 χιλιάδες τόνους το χρόνο. Πολύ μικρότερης ποσότητας εξαγωγές πραγματοποιούνται από τη Σενεγάλη και την Αυστραλία, ενώ η εκμετάλλευση του κοιτάσματος στα Βέντζια Γρεβενών άρχισε το 2003 και η παραγωγή ήταν στην αρχή μικρή, καθώς άγγιζε τους 3-4 χιλιάδες τόνους ετησίως, σταδιακά και σταθερά όμως αυξανόταν και το 2015 ξεπέρασε τους 100.000 τόνους (USGS, 2015). Παρακάτω θα αναφερθούν ορισμένα από τα σημαντικότερα κοιτάσματα με τα χαρακτηριστικά τους (Heivilin and Murray, 1994).

Η.Π.Α.

Σχηματίστηκαν κατά τη περίοδο Ηωκαίνου-Μειοκαίνου και αποτελούν τα μεγαλύτερα κοιτάσματα στον κόσμο. Αποδίδουν περίπου στο 75% της παγκόσμιας παραγωγής με τα μεγαλύτερα και σημαντικότερα κοιτάσματα να εντοπίζονται σε νότια Γεωργία και βόρεια Φλόριντα. Τα κοιτάσματα εκτείνονται από το Quincy της Φλόριντα έως το Meigs της Γεωργίας, σε μία έκταση περίπου 80 χιλιομέτρων. Αναπτύχθηκαν σε ρηχό θαλάσσιο περιβάλλον μεταξύ του Κόλπου του Μεξικού και του Ατλαντικού ωκεανού. Στη δημιουργία των κοιτασμάτων έπαιξαν σημαντικό ρόλο οι διακυμάνσεις της στάθμης του θαλασσινού νερού, καθώς ερχόταν σε επαφή με το νερό του χερσαίου περιβάλλοντος προς δημιουργία ατταπουλγίτη, όπως έχει αναφερθεί. Προέκυψε ένα μίγμα ατταπουλγίτη-σμεκτίτη το οποίο κάτω από ένα αλατούχο αλκαλικό περιβάλλον ο σμεκτίτης μετασχηματίζεται σε ατταπουλγίτη και σεπιόλιθο, ο οποίος είναι ένα ένυδρο πυριτικό άλας του μαγνησίου με επιμήκεις δομές αλυσίδας και υψηλότερη ποσότητα σε μαγνήσιο σε σχέση με τον ατταπουλγίτη. Το 2006 υπήρχαν μόνο δύο σημεία εξόρυξης σε λειτουργία. Το ένα βρισκόταν στο βορειοανατολικό Μισισιπή και το δεύτερο στη νότια Γεωργία κοντά στην περιοχή Meigs όπου και είχε εντοπιστεί πρώτη φορά ο ατταπουλγίτης (Pickering and Heivilin, 2006).

Μεξικό

Τα κοιτάσματα στο Μεξικό σχηματίστηκαν είτε από απευθείας εξαλλοίωση κλαστικού υλικού σε θαλάσσιο περιβάλλον με αυξημένη αλατότητα, είτε από το μετασχηματισμό δολομίτη σε ατταπουλγίτη. Είναι μικρής έκτασης, έχουν φακοειδές σχήμα και συνυπάρχουν μαζί με δολομίτες. Το πάχος των φακών μπορεί να φτάσει έως και ένα μέτρο, ενώ ξεκινάει από μερικά χιλιοστά.

Τυνησία

Στην Τυνησία βρέθηκαν κοιτάσματα ατταπουλγίτη οικονομικού ενδιαφέροντος Τριτογενούς ηλικίας (Ηώκαινο). Στην νότια και κεντρική Τυνησία στις περιοχές J. Bouloufa και J. Hamri έχουν βρεθεί κοιτάσματα ατταπουλγίτη που περιέχουν υψηλή περιεκτικότητα χαλαζία, ασβεστίτη και καολινίτη. Ακόμη, υπάρχουν κοιτάσματα στο βόρειο και κεντρικό τμήμα της χώρας στις περιοχές J. Rheonis και J. Lessouda τα οποία περιέχουν σημαντική ποσότητα δολομίτη.

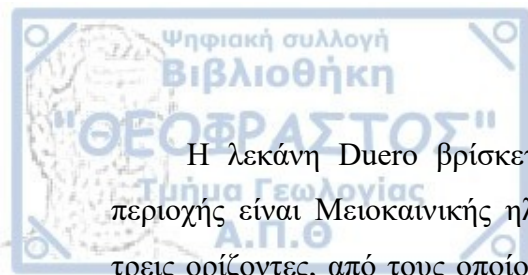
Στην περιοχή J. Bouloufa η περιεκτικότητα του κοιτάσματος σε ατταπουλγίτη είναι μεταξύ 50-70% κ.β., καθώς είναι το πιο σημαντικό αργιλικό ορυκτό που περιέχεται. Ιλλίτης σε ποσοστό μεταξύ 11-36% κ.β., σμεκτίτης και καολίνης οι οποίοι δεν ξεπερνούν το 10% και στα κατώτερα στρώματα καολινίτης ο οποίος αγγίζει το 27% κ.β., συμπληρώνουν την ορυκτολογική σύσταση όλου του κοιτάσματος. Το κοιτάσμα της περιοχής J. Hamri περιέχει σχεδόν τα ίδια ορυκτά σε διαφορετικές όμως ποσότητες. Η περιεκτικότητα σε ατταπουλγίτη είναι μικρότερη, καθώς κυμαίνεται μεταξύ 14 και 40% κ.β., ενώ σημαντικότερο μη αργιλικό ορυκτό είναι ο χαλαζίας που φτάνει το 54% κ.β.

Τα κοιτάσματα στο βόρειο κυρίως τμήμα αποτελούνται από φυλλοφυριτικά ορυκτά και δολομίτη, ενώ έχουν χαλαζία και αστρίους σε μικρότερες ποσότητες.

Ισπανία

Τα κοιτάσματα ατταπουλγίτη στην Ισπανία συνυπάρχουν με σεπιόλιθο και κατά βάση δημιουργούνται σε ηπειρωτικές λεκάνες εκ των οποίων οι δύο κυριότερες είναι η Tagus και η Duero, με τις μεγαλύτερες αποθέσεις να βρίσκονται στην λεκάνη Tagus.

Η λεκάνη Tagus βρίσκεται μεταξύ των λεκανών Μαδρίτης και Λοράνκα, είναι ενδοκρατονική και σχηματίστηκε από την τεκτονική επίδραση του Αλπικού ορογενούς στην Ιβηρική μικροπλάκα. Το υπόβαθρό της είναι ιζήματα ηλικίας Κρητιδικού και Παλαιογενούς, ενώ υπέρκεινται αυτών Νεογενή ιζήματα.



Η λεκάνη Duero βρίσκεται βόρεια της Ιβηρικής χερσονήσου και τα ιζήματα της περιοχής είναι Μειοκαινικής ηλικίας. Τα υλικά που αποτέθηκαν στη λεκάνη σχηματίζουν τρεις ορίζοντες, από τους οποίους στον μεσαίο εντοπίζεται ατταπουλγίτης με πάχος μόλις 1 εκατοστό. Τα υποκείμενα στρώματα αποτελούνται από γύψο, ενώ τα υπερκείμενα από ασβεστόλιθο.

Κίνα

Στην Κίνα εντοπίζονται πάνω από είκοσι αποθέσεις κοιτάσματος ατταπουλγίτη μεταξύ των επαρχιών Jiangsu και Anhui, τα οποία φέρουν και μικρή ποσότητα χαλαζία, καθώς και πολύ μικρές ποσότητες από σεπίόλιθο, μαρμαρυγία και δολομίτη. Σημαντικότερο είναι το κοιτάσμα Guanshan στην επαρχία Anhui με πάχος από 18 έως 54 μέτρα. Το κοιτάσμα έχει ως υπόβαθρο πετρώματα ηφαιστειακής προέλευσης τα οποία έχουν Μειοκαινική ηλικία. Οι υπερκείμενοι αυτών άργιλοι είναι πλούσιοι σε ατταπουλγίτη και μεταβαίνοντας προς τα ανώτερα στρώματα το πάχος του κοιτάσματος μειώνεται σταδιακά και κυμαίνεται μεταξύ 3 και 6 μέτρων. Η περιεκτικότητα του ατταπουλγίτη στο πέτρωμα κυμαίνεται μεταξύ 55 και 90% κ.β.

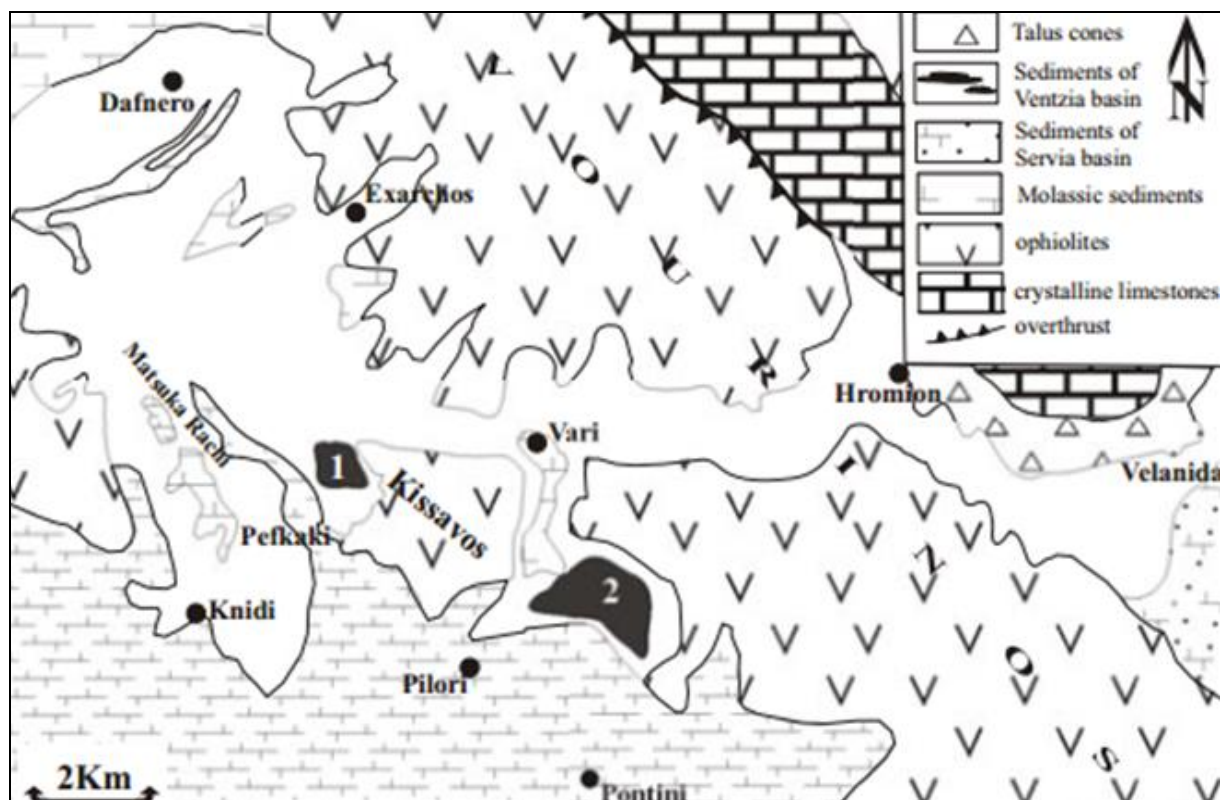


ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

3.1 Γεωλογία του Ελληνικού κοιτάσματος ατταπουλγίτη

Κατά το κλείσιμο του ωκεανού της Παλαιό-Τηθύος στο Άνω Τριαδικό-Μέσο Ιουρασικό η Κιμμερική ήπειρος συγκρούστηκε με την Ευρασία αφήνοντας χώρο προς το Νότο για την ανάπτυξη του ωκεανού της Νεο-Τηθύος. Το κλείσιμο της Νεο-Τηθύος έγινε σταδιακά από το Κρητιδικό μέχρι το Ολιγόκαινο με κατεύθυνση προς Βορά. Η τελική σύγκρουση της Αφρικανικής ηπείρου (παλιά Γκοτβάνα) με την Ευρασία έγινε κατά το Ολιγόκαινο-Μειόκαινο και οδήγησε στην οριστική καταστροφή της Νεο-Τηθύος. Η Παλαιο-Τηθύς αντιπροσωπεύει τον ωκεανό του Αξιού και η Νεο-Τηθύς αντιπροσωπεύει τον ωκεανό της Υποπελαγονικής-Πίνδου. Η καταστροφή των δύο αυτών ωκεανών που έγινε κατά την υποβύθισή τους, ο πρώτος κάτω από την Ευρασία και ο δεύτερος κάτω από την Κιμμερική ήπειρο, είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία δύο οφιολιθικών συρραφών. Η μία αντιπροσωπεύει την εσωτερική οφιολιθική λωρίδα της ζώνης Αξιού και η δεύτερη αντιπροσωπεύει την εξωτερική των ζωνών Υποπελαγονικής-Πίνδου. Οι οφιόλιθοι του ωκεανού του Αξιού τοποθετούνται πάνω στη Σερβομακεδονική ζώνη, ενώ οι οφιόλιθοι της Υποπελαγονικής-Πίνδου τοποθετούνται πάνω στην Πελαγονική. Μετά το τέλος της κύριας φάσης της αλπικής ορογένεσης, δημιουργείται η Μεσοελληνική αύλακα η οποία έχει μήκος 130 χλμ. και πλάτος 30 χλμ. Η αύλακα αυτή αποτελείται κυρίως από μολασσικά ιζήματα τα οποία αποτίθενται στους οφιολίθους που βρίσκονται είδη επωθημένοι πάνω στο δυτικό τμήμα της Πελαγονικής ζώνης και στη ζώνη Πίνδου (Μουντράκης, 2010). Σε αυτό το χώρο της Πελαγονικής (τμήμα της Κιμμερικής πλάκας) αναπτύχθηκε μία λεκάνη, η λεκάνη Βεντζίων, της οποίας η τροφοδοσία προήλθε από πετρώματα του υποβάθρου υπερβασικής σύστασης και της Μεσοελληνικής αύλακας. Η λεκάνη Βεντζίων βρίσκεται βορειοανατολικά της πόλης των Γρεβενών, έχει έκταση περίπου 70 km², με μέγιστο πλάτος 6 χιλιόμετρα και μήκος 22 χιλιόμετρα και δημιουργήθηκε κατά το άνω Πλειόκαινο-κάτω Πλειστόκαινο. Τα κοιτάσματα του ατταπουλγίτη δημιουργήθηκαν όταν κλαστικά υλικά από τα υπερβασικά πετρώματα του οφιολιθικού συμπλέγματος του Βούρινου, καθώς και μολασσικά ιζήματα της Μεσοελληνικής αύλακας εξαλλοιώθηκαν σμεκτίτη πλούσιο σε σίδηρο ο οποίος στη συνέχεια σε συνθήκες διαγένεσης μετασχηματίστηκε σε ατταπουλγίτη. Ο ατταπουλγίτης πιθανόν δημιουργήθηκε

από την αντίδραση του σμεκτίτη με πλούσια σε πυρίτιο και μαγνήσιο διαλύματα. Ο ατταπουλγίτης συνυπάρχει σε πολλά σημεία με σαπωνίτη που είναι Mg-Fe σμεκτίτης. Στα κοιτάσματα ατταπουλγίτη-σαπωνίτη της λεκάνης των Βεντζίων Γρεβενών (Εικ. 3) παρατηρείται μια ζωνώδης κατανομή των διαφόρων τύπων αργίλων με τις σαπωνιτικές αργίλους στην περιφέρεια της λεκάνης, τις μεικτές αμέσως μετά και τον ατταπουλγίτη στο κέντρο (Kastritis et al., 2003).

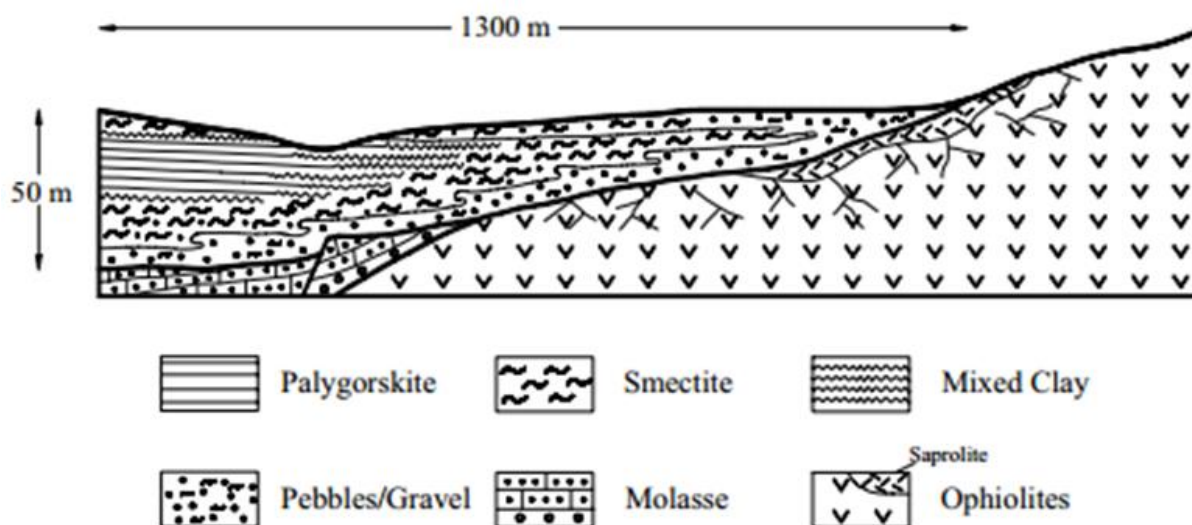


Εικόνα 3. Γεωλογικός χάρτης της λεκάνης Βεντζίων Γρεβενών. Θέση 1: Κοίτασμα Πευκάκι και Ράχη Σαμαρά. Θέση 2: Κοίτασμα Πυλωροί (Kastritis et al., 2003).

Πυρηνοληπτικές γεωτρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή ανέδειξαν την οικονομική σημασία των εμφανίσεων αυτών και οδήγησαν στην εκμετάλλευσή τους. Παρατηρήθηκαν οριζοντες ατταπουλγίτη, σαπωνίτη, αλλά και μικτά στρώματα από αυτά τα δύο ορυκτά. Δεν έλειπαν οι οριζοντες οι οποίοι ήταν μικρής οικονομικής σημασίας, καθώς περιείχαν και άλλα υλικά όπως χαλίκια, τα οποία δεν είναι κατάλληλα για εμπορική χρήση. Τέλος, εντοπίστηκαν μίγματα σμεκτίτη-σεπιόλιθου, καθώς και ατταπουλγίτη-σεπιόλιθου τα οποία δεν ξεπερνούσαν το πάχος λίγων εκατοστών (έως 10 εκ.) (Kastritis et al., 2003).

3.2 Χαρακτηριστικά των ελληνικών κοιτασμάτων ατταπουλγίτη

Τα ιζημάτα της λεκάνης είναι καθαρά κλαστικά και όπως αναφέρθηκε έχουν προέλευση υποβάθρου. Έχουν πάχος περίπου 200 μέτρα. Το κάτω μέρος των ιζημάτων αποτελείται από κροκαλοπαγή και άμμους από χαλαρό χαλίκι ή από χαλαρά συνδεδεμένο χαλίκι με βότσαλο (σειρά της βάσης). Επάνω από αυτή τη σειρά βρίσκεται η χαμηλότερη σειρά από σμεκτίτη και αμμώδη άργιλο, ενώ ενδιάμεσα συναντώνται ενστρώσεις από χαλίκι. Το μέγιστο πάχος αυτού του στρώματος είναι περίπου 150 μέτρα. Στο υπερκείμενο στρώμα συναντάται ο ατταπουλγίτης ο οποίος έχει πάχος 2-6 μέτρα. Το μέγιστο πάχος του στρώματος αυτού αγγίζει τα 18 μέτρα. Τέλος η ανώτερη όλων σειρά αποτελείται από χαλαρά βότσαλα, χαλίκια και άμμο, ενώ εμπερικλείει φακούς από σμεκτίτη και φακούς από μείγμα σμεκτίτη και ατταπουλγίτη. Ακόμη στη λεκάνη βρέθηκαν μαζί με σμεκτίτη φακοειδής σχηματισμοί ανώμαλου σχήματος και δίκτυα δολομιτικού υλικού. Κοντά σε ατταπουλγίτη βρέθηκε πυριτιογενής άργιλος, χαλίκι και δολομιτικό υλικό. Η περιεκτικότητα του ατταπουλγίτη στα στρώματα που αναφέρθηκαν κυμαίνεται μεταξύ 60-95% κ.β.



Εικόνα 4. Τομή της ιζηματογενούς ακολουθίας του κοιτάσματος ατταπουλγίτη της Κνίδης Γρεβενών (Kastritis et al., 2003).

Τα κοιτάσματα ατταπουλγίτη είναι πλούσια σε μαγνήσιο και έχουν δομή τύπου δοκίδας. Φέρουν μικρότερες ποσότητες χαλαζία, σμεκτίτη και σερπεντίτη, ενώ απουσιάζει ο ασβεστίτης. Το χρώμα του ορυκτού είναι γκρι-μωβ έως καφέ-πράσινο. Μετά από ξήρανση το χρώμα του γίνεται πιο ανοιχτό γκρι-γκριζόλευκο. Η υφή των αργίλων του είναι κατά κανόνα ψευδοαμμώχως. Τα βέβαια αποθέματα ατταπουλγίτη αγγίζουν τους 15-20 εκ. τόνους, ενώ τα εκτιμώμενα αποθέματα μπορεί να φτάνουν τους 50 εκ. τόνους. Από αυτά περίπου το 30-35%

είναι ατταπουλγίτης, το 20-25% μικτή άργιλος, ενώ το υπόλοιπο 40-50% Mg-σμεκτίτες. Τα αντιπροσωπευτικά αποθέματα του ατταπουλγίτη είναι 6 εκ. τόννοι, του σαπωνίτη 4 εκ. τόννοι και της μικτής φάσης 3 εκ. τόννοι. Η συνολική ακαθάριστη αξία τους υπολογίζεται σε 260 εκ. ευρώ (Τσιραμπίδης, 2005, Τσιραμπίδης και Φιλιππίδης, 2013).

3.3 Εξόρυξη και Εκμετάλλευση του κοιτάσματος

Η εταιρία που πραγματοποιεί την εξόρυξη και εκμετάλλευση του ορυκτού στην περιοχή της λεκάνης Βεντζίων Γρεβενών είναι η ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε. (Εικ. 5) μία ελληνική εταιρία με παραγωγή που φτάνει τους 100.000 τόννους ετησίως από μία περιοχή έκτασης 3.200 km² (Ο' Driscoll, 2004.)



Εικόνα 5. Μορφή του Ελληνικού ατταπουλγίτη.

Η διαδικασία εξόρυξης και εκμετάλλευσης του κοιτάσματος ξεκίνησε το 2003 και πλέον η εταιρία έχει στην κατοχή της τέσσερα λατομεία. Αρχικά, έγινε εξόρυξη από το λατομείο Πευκάκι στο χωριό Κνίδη Γρεβενών (Εικ. 6). Το κοιτάσμα έχει έκταση 0,4 km² και πάχος ατταπουλγίτη 10 m, ενώ το μέγιστο πάχος των αργίλων φτάνει τα 15 m. Αυτό το λατομείο παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, καθώς τα στρώματα από μεγάλα πάχη έως μερικών εκατοστών εναλλάσσονται συνεχώς, χωρίς να διατηρείται ένας ορίζοντας για αρκετά μέτρα με μεγάλο μήκος και έκταση. Στη συνέχεια έγινε εξόρυξη από το λατομείο στο χωριό

Πυλωροί. Το κοιτάσμα έχει έκταση 1 km^2 και το πάχος του ατταπουλγίτη είναι περίπου 18 m, ενώ το μέγιστο πάχος των αργίλων αγγίζει τα 30 m. Το τρίτο κατά σειρά λατομείο της εταιρίας είναι στην περιοχή Βελανίδα, ΝΔ της Αιανής Κοζάνης. Η έκταση του κοιτάσματος είναι $0,6 \text{ km}^2$ και το πάχος του είναι 30-40 m. Από το 2013 η εταιρία εξορύσσει υλικό από μία θέση ΝΔ του χωριού Χρώμιο Κοζάνης η οποία εμφάνιζε σημαντικό κοιτασματολογικό ενδιαφέρον. Η έκταση του κοιτάσματος είναι περίπου $1,5\text{-}2 \text{ km}^2$ και το πάχος των αργίλων είναι περίπου 50-60 m, στοιχεία που υποδηλώνουν σημαντικά υψηλότερα αποθέματα σε σύγκριση με τις υπόλοιπες θέσεις.



Εικόνα 6. Λατομείο στην τοποθεσία Πευκάκι Κνίδης Γρεβενών.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

4.1 Δειγματοληψία

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν δύο δείγματα ατταπουλγίτη τα οποία μας διατέθηκαν από την εταιρία ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε. Η δειγματοληψία έγινε κατά τη διάρκεια της παραμονής μου στο εργοστάσιο της ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε. στην Κνίδη Γρεβενών στα πλαίσια της πρακτικής μου άσκησης.

Το πρώτο δείγμα δεν έφερε καμία επεξεργασία, δηλαδή το αρχικό υλικό βρισκόταν στην πλατεία φυσικής ξήρανσης του εργοστασίου, ακολούθησε η πρωτογενής θραύσης αυτού, προετοιμάστηκε πάστα με νερό η οποία ακολούθως εξωθήθηκε και συλλέχθηκε το υλικό με τη μορφή κυλινδρικού δοκιμίου το οποίο αποτελεί και το αρχικό υλικό.

Το δεύτερο δείγμα, αποτελεί το θερμικά επεξεργασμένο δείγμα (Εικ. 7). Συγκεκριμένα, τα εξωθημένα κυλινδρικά δοκίμια του αρχικού υλικού διέρχονται από κλίβανο θερμοκρασίας 700-750 °C και αποβάλλεται η φυσική υγρασία, το κρυσταλλικό νερό και τα υδροξύλια των αργιλικών ορυκτών. Σύμφωνα με την εταιρία ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε. μετρήσεις που έχουν γίνει εντός του κλιβάνου έδειξαν ότι η θερμοκρασία στο υλικό δεν ξεπερνά του 350 °C, περίπου. Τελικά, το υλικό μετά τη θέρμανση αποσυσσωματώνεται πλήρως, η μορφή κυλινδρικού δοκιμίου καταστρέφεται και δίνει μία σκόνη η οποία τροφοδοτείται στο σύστημα θραύσης και κοκκομετρικού διαχωρισμού για το παραγωγή της επιθυμητής κοκκομετρίας.

Σύμφωνα με τους Vágányi et al. (2008), μελέτες με θερμική ανάλυση (DTG) δειγμάτων ατταπουλγίτη από τις ΗΠΑ έδειξαν τέσσερα ευδιάκριτα στάδια απώλειας βάρους, στους 92, 131, 249 και 434 °C. Αυτές οι τέσσερις διαδοχικές απώλειες βάρους σε σταδιακά αυξανόμενη θερμοκρασία αποδίδονται σε διαδικασίες αφυδάτωσης και αφυδροξυλίωσης. Συγκεκριμένα, η απώλεια βάρους στους 92 και 131 °C αποδίδονται στην απώλεια του ζεολιθικού και κρυσταλλικού νερού, αντίστοιχα, ενώ η απώλεια βάρους στους 249 και 434 °C στην αφυδροξυλίωση της κρυσταλλικής δομής του ατταπουλγίτη.



Εικόνα 7. Μακροσκοπική εικόνα των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Επάνω: Κυλινδρικά δοκίμια του αρχικού υλικού, Κάτω: Τα ίδια δοκίμια μετά την πύρωση.

4.2. Ορυκτολογική μελέτη

Αντιπροσωπευτικό υλικό από τα δύο δείγματα κονιοποιήθηκε στο χέρι με τη χρήση γουδιού αχάτη μέχρι το δείγμα να έχει μορφή λεπτόκοκκης σκόνης. Η διαδικασία αυτή γίνεται με το χέρι και όχι με μηχανικά μέσα ώστε να μην προκληθεί καταστροφή του πλέγματος ευαίσθητων ορυκτών, όπως είναι και τα αργίλικα ορυκτά. Για την ανάλυση της ορυκτολογικής σύστασης των εξεταζόμενων δειγμάτων προετοιμάστηκαν δείγματα τυχαίου προσανατολισμού. Χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου PHILIPS PW1820/00 το οποίο φέρει λυχνία Cu και φίλτρου Ni για τη λήψη $\text{CuK}\alpha$ ακτινοβολίας, καθώς και μικροεπεξεργαστή PW1710/00 για την ψηφιακή λήψη και επεξεργασία των δεδομένων (Εικ. 8). Οι συνθήκες λειτουργίας ήταν τάση 35 kV, ένταση 25 mA, ταχύτητα σάρωσης $1,2^\circ/\text{min}$ σε περιοχή γωνίας 2θ μεταξύ $3-63^\circ$. Πριν την μέτρηση των εξεταζόμενων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε έλεγχος της ευαισθησίας και ακρίβειας του οργάνου με ειδικό πρότυπο καθαρού πυριτίου.

Για την αναγνώριση των περιεχόμενων κρυσταλλικών φάσεων στα εξεταζόμενα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν συγκεκριμένες ανακλάσεις, οι οποίες δεν επηρεάζονται από άλλες ανακλάσεις. Για να γίνει ο ποσοτικός προσδιορισμός των φάσεων που αναγνωρίστηκαν στα εξεταζόμενα δείγματα χρησιμοποιήθηκε ο συντελεστής απορρόφησης μάζας και η πυκνότητα των ορυκτολογικών φάσεων που αναγνωρίστηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο των Klug and Alexander (1974). Ορισμένες φορές και ανάλογα με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των ορυκτών που αναγνωρίστηκαν χρειάζεται διόρθωση των αποτελεσμάτων ώστε να βελτιωθεί η ακρίβεια των μετρήσεων. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση εξωτερικών προτύπων μιγμάτων. Υπάρχουν διάφορα λογισμικά και βάσεις δεδομένων τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να γίνει η ταυτοποίηση κρυσταλλικών φάσεων σε ορυκτά. Στην συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε η βάση δεδομένων PDF2003 του Διεθνούς Κέντρου Περιθλασιμετρίας Ακτίνων-X (ICDD). Πρέπει να επισημανθεί πως η διαχείριση, προετοιμασία και σάρωση των δύο δειγμάτων έγινε ακριβώς κάτω από τις ίδιες συνθήκες.

4.2.1. Χαρακτηρισμός αργίλικών ορυκτών

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε επεξεργασία των δειγμάτων προκειμένου να γίνει διάκριση των αργίλικών ορυκτών. Για το σκοπό αυτό κατασκευάστηκαν παρασκευάσματα παράλληλου προσανατολισμού από αιώρημα των εξεταζόμενων δειγμάτων με απιονισμένο νερό και απόθεσή του σε γυάλινη αντικειμενοφόρο πλάκα μέχρι πλήρους ξήρανσης. Με αυτή τη διαδικασία επιτυγχάνεται ο προσανατολισμός των αργίλικών ορυκτών ως προς την κύρια

ανάκλασή τους που οδηγεί στην ενίσχυση της έντασης αυτής με αποτέλεσμα να είναι δυνατός ο διαχωρισμός και αναγνώριση των διαφόρων φάσεων. Οι σχετικές αναλογίες των ανακλάσεων των ορυκτών δεν επηρεάζονται ουσιαστικά επειδή οι ρυθμοί καθίζησης των αργιλικών ορυκτών στο υμένιο που δημιουργείται από την απόθεση του αιωρήματος επί της αντικειμενοφόρου πλάκας και μέχρι αυτό να ξηραθεί πλήρως δεν διαφέρουν σημαντικά. Η ξήρανση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου και χρειάζονται περίπου 24 ώρες για να στεγνώσουν πλήρως. Ακολουθώς, γίνεται σάρωση σε περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD). Αφού τα παράλληλα προσανατολισμένα δείγματα σαρωθούν βγαίνουν από το θάλαμο του περιθλασιόμετρου και τοποθετούνται αμέσως σε θάλαμο με κορεσμένο περιβάλλον σε ατμούς αιθυλενογλυκόλης, όπου και αφήνονται να εμποτιστούν για 24 ώρες. Τα μόρια αυτού του διπολικού υγρού προσροφώνται από ορισμένα αργιλικά ορυκτά, με αποτέλεσμα να διογκώνεται το πλέγμα τους και να αυξάνονται οι ενδοστιβαδικές τους αποστάσεις. Τα πιο κατάλληλα για μελέτη είναι τα διπολικά μόρια διότι αναπτύσσουν σε θερμοκρασία δωματίου σταθερά συμπλέγματα δύο στρωμάτων μεταξύ όλων των ποικιλιών των διογκούμενων αργιλικών ορυκτών. Επίσης, συμβάλουν στην αύξηση της έντασης της δεύτερης, τρίτης κλπ. ανάκλασής τους. Τα δείγματα πρέπει να σαρώνονται στο περιθλασίμετρο ακτίνων-X αμέσως μετά την έξοδό τους από το θάλαμο της αιθυλενογλυκόλης διότι σε διαφορετική περίπτωση αυτή εξατμίζεται και τα αργιλικά ορυκτά επιστρέφουν στη μη διογκωμένη κατάστασή τους. Η διόγκωση των αργιλικών ορυκτών είναι εμφανής στα περιθλασιογράμματα, καθώς μετατοπίζονται οι ανακλάσεις των αργιλικών ορυκτών που διογκώνονται σε μικρότερη γωνία 2θ.

Στη συνέχεια εκτελείται μία τρίτη διαδικασία με σκοπό να γίνει αναγνώριση του χλωρίτη από τα άλλα αργιλικά ορυκτά. Τα παρασκευάσματα αφού έχουν σαρωθεί μετά τον κορεσμό σε ατμούς αιθυλενογλυκόλης τοποθετούνται για περίπου 2,5 ώρες σε φούρνο στους 550 ± 2 °C, ο οποίος ελέγχεται ηλεκτρονικά. Μετά το πέρας των 2,5 ωρών τα παρασκευάσματα απομακρύνονται από το φούρνο και αφήνονται σε επιφάνεια ώστε να αποκτήσουν σταδιακά θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια σαρώνονται στο περιθλασίμετρο και στα αποτελέσματα παρατηρείται ότι η ανάκλαση πρώτης τάξης του χλωρίτη αυξάνει σε ένταση και μετατοπίζεται ελαφρά από τα $\approx 14,3\text{\AA}$ στα $\approx 13,9\text{\AA}$, ενώ όλων των άλλων αργιλικών ορυκτών από τα $12,5\text{-}15,5\text{\AA}$ στα $10\text{\AA}$ περίπου.

Η προετοιμασία και σάρωση των δειγμάτων έγινε στις εγκαταστάσεις και τον εξοπλισμό (Εικ. 8) του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ.



Εικόνα 8. Περιθλασίμετρο ακτίνων-X του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας Κοιτασματολογίας

4.3. Κρυσταλλογραφική μελέτη

Από τα δεδομένα της ορυκτολογικής ανάλυσης με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X έγινε μελέτη της κυψελίδας του ατταπουλγίτη μετά τη θέρμανση προκειμένου να διερευνηθούν οι διατάξεις των αξόνων συμμετρίας, καθώς και ο όγκος της κυψελίδας. Επίσης, λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα της βιβλιογραφίας σχετικά με τη δομή του ατταπουλγίτη, αλλά και τα χαρακτηριστικά της κυψελίδας του εξεταζόμενου ατταπουλγίτη πριν τη θέρμανση, θα γίνει μια προσπάθεια να διερευνηθούν οι δομικές αλλαγές που προκύπτουν και οδηγούν στην ενεργοποίηση και καλύτερη αποτελεσματικότητα του ατταπουλγίτη ως προς κάποιες εφαρμογές του.

Για τις κρυσταλλογραφικές μελέτες χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα CHEKCELL το οποίο είναι μια τροποποιημένη έκδοση της εφαρμογής CELREF που χρησιμοποιείται για την ανάλυση των δεδομένων που εξάγονται από το πρόγραμμα CRYSFIRE. Έχει αναπτυχθεί στα εργαστήρια Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique του École Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG) από τους Laugier and Bochu (2004).



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1. Ορυκτολογική μελέτη

Στον πίνακα 3 δίνονται τα αποτελέσματα του προσδιορισμού της ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β.) των εξεταζόμενων δειγμάτων, ενώ στις εικόνες 9 και 10 τα περιθλασιογράμματά τους. Επιπλέον, στις εικόνες 9 και 10 δίνονται τα περιθλασιογράμματα από τις κατεργασίες για την αναγνώριση της ορυκτολογίας των αργιλικών φυλλοπυριτικών ορυκτών.

Πίνακας 3. Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των εξεταζόμενων δειγμάτων με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X.

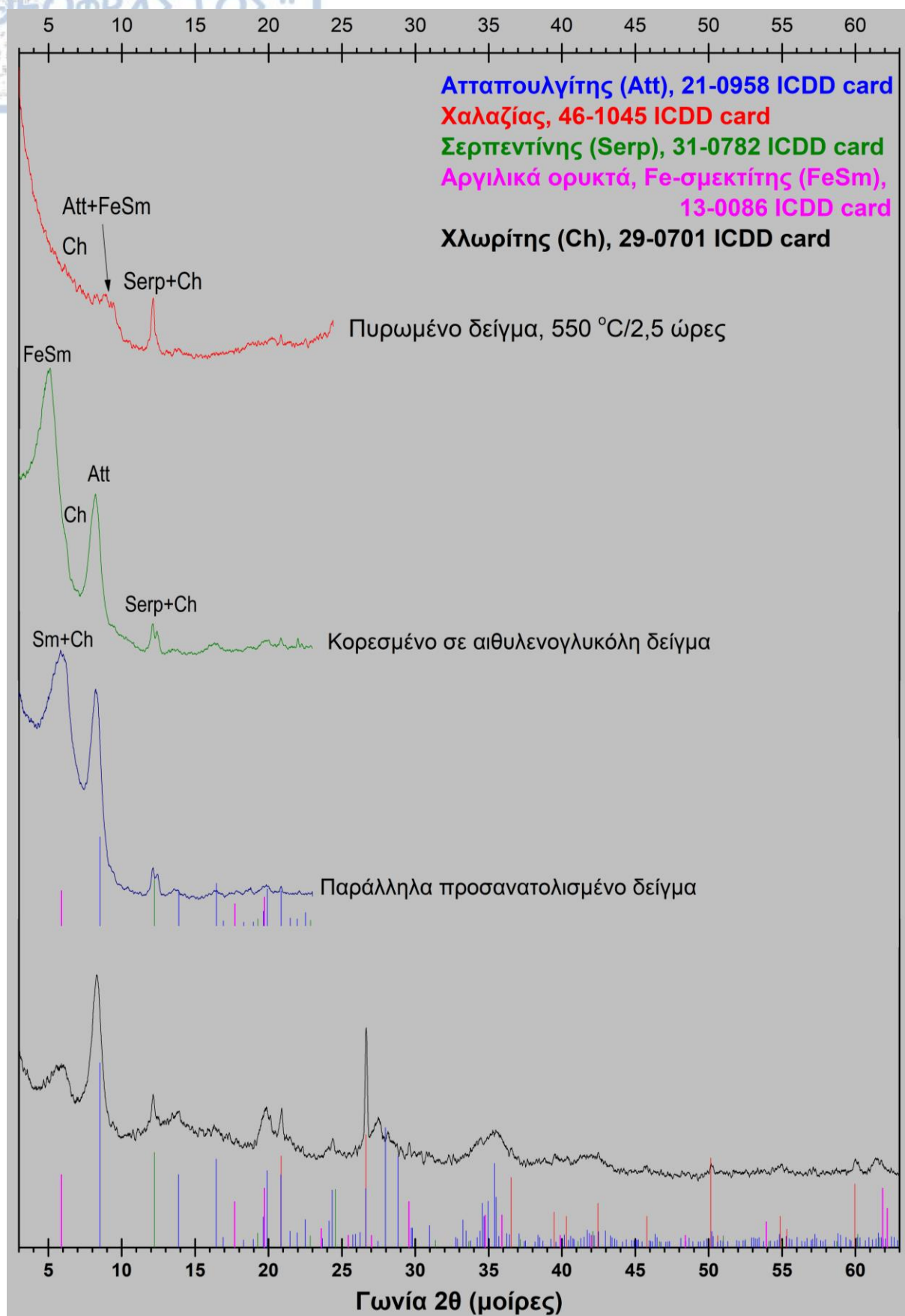
Δείγμα	Att	Qz	Αργιλικά ορυκτά			
			Σύνολο	Serp	Chl	Sm
Αρχικό	81	7	12	2	2	8
Επεξεργασμένο*	78	7	13	6	2	5

Att: Ατταπουλγίτης, Q: Χαλαζίας, Serp: Σερπεντίνης, Chl: Χλωρίτης, Sm: Σμεκτίτης (FeMg-ούχος).

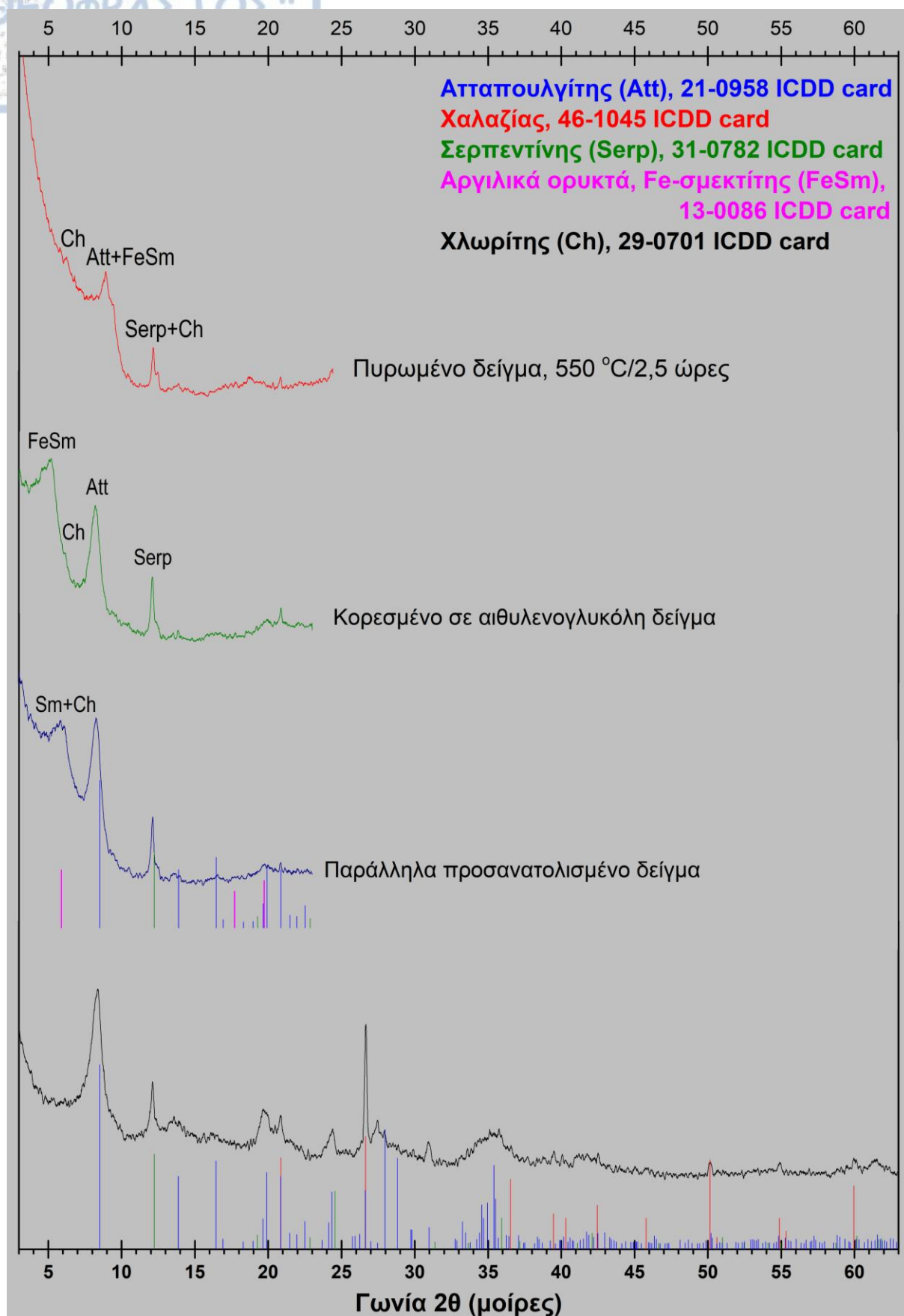
*Θερμική επεξεργασία στους 700-750 °C.

Για την αναγνώριση και ταυτοποίηση του ατταπουλγίτη στα εξεταζόμενα δείγματα έγινε χρήση της καρτέλας του διεθνούς κέντρου περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (ICDD) με αριθμό 21-0958 (ICDD, 2003). Η παρουσία της χαρακτηριστικής ανάκλασης του ατταπουλγίτη κατά hkl (110) με πλεγματική διάσταση $d \approx 10,5\text{\AA}$ φανερώνει ότι πρόκειται για έναν ατταπουλγίτη υψηλού βαθμού κρυστάλλωσης (Yan et al. 2013). Το ποσοστό του ατταπουλγίτη δεν εμφανίζει σημαντικές διαφοροποιήσεις στο αρχικό και επεξεργασμένο υλικό και μετρήθηκε 81 και 78% κ.β., αντίστοιχα. Επίσης, στα δείγματα αναγνωρίστηκαν αργιλικά ορυκτά σε ποσοστό 12% κ.β. στο αρχικό υλικό και 13% κ.β. στο επεξεργασμένο, ενώ χαλαζίας σε ποσοστό 7% κ.β. αναγνωρίστηκε και στα δύο δείγματα.

Από την αξιολόγηση της ορυκτολογίας των αργιλικών φυλλοπυριτικών ορυκτών (παράλληλα προσανατολισμένο δείγμα, κορεσμένο σε ατμούς αιθυλενογλυκόλης και πυρωμένο στους 550 °C/2,5 ώρες) προέκυψε ότι στα εξεταζόμενα δείγματα περιέχονται τα ακόλουθα αργιλικά ορυκτά: σερπεντίνης, σμεκτίτης και χλωρίτης.



Εικόνα 9. Περιθλασιογράμματα και ορυκτολογία αργιλικών ορυκτών του αρχικού δείγματος.



Εικόνα 10. Περιθλασιογράμματα και ορυκτολογία αργιλικών ορυκτών του θερμικά κατεργασμένου δείγματος.

Συγκεκριμένα, ο σερπεντίνης μετρήθηκε σε ποσοστό 2% κ.β. στο αρχικό δείγμα και 6% κ.β. στο θερμικά επεξεργασμένο, ενώ ο σμεκτίτης, δείχνοντας αντίστροφη εικόνα, περιέχεται σε ποσοστό 8% κ.β. στο αρχικό δείγμα και 5% κ.β. στο θερμικά επεξεργασμένο. Φαίνεται δηλαδή ότι η θερμική επεξεργασία προκαλεί μία μικρή αύξηση στο ποσοστό του σερπεντινίτη και αντιστρόφως, όπως ήταν αναμενόμενο, μία μικρή μείωση στο ποσοστό του σμεκτίτη. Από την αξιολόγηση των δεδομένων των εικόνων 9 και 10 διαπιστώνεται ότι ο σμεκτίτης είναι σιδηρομαγνησιούχος, δηλαδή είναι ένας σαπωνίτης. Τέλος, ο χλωρίτης δεν υφίσταται καμία αλλαγή κατά την θερμική επεξεργασία και το ποσοστό του μετρήθηκε 2% κ.β. και στα δύο δείγματα.

Εκείνο που είναι ιδιαίτερα σημαντικό και προκύπτει από την αξιολόγηση των περιθλασιογραμμάτων των εικόνων 9 και 10, είναι ότι στο θερμικά επεξεργασμένο δείγμα, το περιθλασιόγραμμα του ολικού δείγματος δεν εμφανίζει σμεκτίτη, ο οποίος κατά τις κατεργασίες ενυδατώνεται και παρουσιάζει την κανονική ακολουθία των ανακλάσεων του. Επομένως, μπορεί με ασφάλεια να υποθεθεί ότι στο περιθλασιόγραμμα του θερμικά επεξεργασμένου υλικού ο σμεκτίτης έχει αφυδατωθεί και η κορυφή του έχει μετατοπιστεί στα $\approx 10-10,5 \text{ \AA}$, δηλαδή καλύπτεται από την κορυφή του ατταπουλγίτη και συνεπώς, δεν έχει καστραφεί η δομή του. Αξιοσημείωτο επίσης είναι, ότι ο ατταπουλγίτης τόσο του αρχικού υλικού, όσο και του θερμικά κατεργασμένου δείγματος είναι υψηλής κρυσταλλικότητας και δεν δείχνει καμία μετατόπιση της κορυφής του. Επιπλέον, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι ο ατταπουλγίτης που είχε θερμικά κατεργαστεί καταφέρνει να διατηρηθεί ακόμη και μετά την θέρμανση στους $550 \text{ }^{\circ}\text{C}/2,5 \text{ ώρες}$ (Εικ. 10) κατά τις κατεργασίες για τον προσδιορισμό των φυλλοπυριτικών αργιλικών ορυκτών. Αντίθετα, ο ατταπουλγίτης του αρχικού υλικού εμφανίζει σαφώς μία εικόνα καταστροφής της δομής του στους $550 \text{ }^{\circ}\text{C}/2,5 \text{ ώρες}$ (Εικ. 9), εν.ω παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζει και ο σμεκτίτης. Επομένως, η «προθέρμανση» του υλικού στους $300-350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ εντός του κλιβάνου, πρέπει να οδηγεί σε ορισμένες μεταβολές στη δομή του ατταπουλγίτη που τον κάνει πιο σταθερό σε υψηλότερες θερμοκρασίες, συγκριτικά με έναν ατταπουλγίτη ο οποίος απευθείας θα θερμανθεί στους $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Η κρυσταλλογραφική μελέτη της δομής του ατταπουλγίτη που ακολουθεί θα αποκαλύψει εάν συμβαίνουν και ποιες είναι αυτές οι αλλαγές που επηρεάζουν τη σταθερότητα του ατταπουλγίτη.

5.2. Κρυσταλλογραφική μελέτη

Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται τα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά (διαστάσεις μοναδιαίας κυψελίδας και όγκος αυτής) του ατταπουλγίτη που περιέχεται στο εξεταζόμενο δείγμα το οποίο έχει υποστεί θερμική επεξεργασία, όπως υπολογίστηκαν με τη χρήση του

προγράμματος CHECKCELL. Στόχος είναι η αναγνώριση και διερεύνηση της μεταβολής των διαστάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας και η αξιολόγηση της πιθανής επίδρασης που έχουν αυτές οι μεταβολές στις ιδιότητες του εξεταζόμενου υλικού. Σύμφωνα με την εταιρία ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε. η θερμική επεξεργασία του αρχικού, πλούσιο σε ατταπουλγίτη, υλικού προκαλεί ενεργοποίηση και βελτίωση των ιδιοτήτων του, ιδιαίτερα σε ότι έχει να κάνει με την εφαρμογή του ατταπουλγίτη στη διαύγαση ελαίων.

Πίνακας 4. Κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά (μοναδιαία κυψελίδα) του θερμικά επεξεργασμένου ατταπουλγίτη.

Δείγμα	Άξονας a (Å)	Άξονας b (Å)	Άξονας c (Å)	Γωνία β (°)	Όγκος κυψελίδας (Å ³)
Πρότυπη καρτέλα 21-0958 (ICDD, 2003)	12,7800	17,8300	5,2400	95,77	1187,98
Επεξεργασμένο*	12,7864	17,8277	5,2322	95,80	1186,58

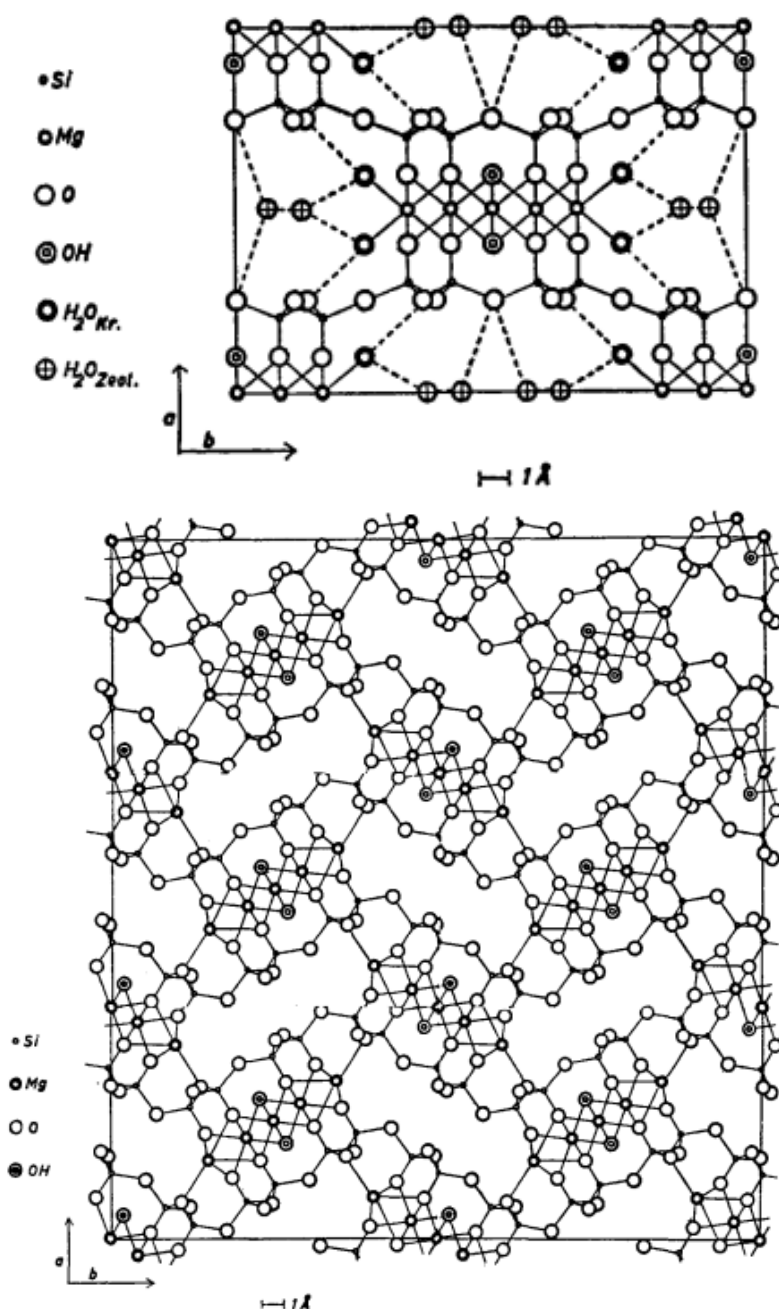
*Θερμική επεξεργασία στους 700-750 °C.

Στον Πίν. 4, παρουσιάζονται οι τιμές της μοναδιαίας κυψελίδας όπως αναφέρονται στην πρότυπη καρτέλα που χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση του ορυκτού, καθώς και όγκος αυτής που υπολογίστηκε με χρήση του προγράμματος CHECKCELL. Επίσης, δίνονται οι τιμές της μοναδιαίας κυψελίδας και όγκος αυτής όπως υπολογίστηκαν με τη χρήση του προγράμματος CHECKCELL για το θερμικά επεξεργασμένο υλικό. Από τον πίνακα αυτό προκύπτει ότι η δομή του ατταπουλγίτη υφίσταται μετά τη θερμική κατεργασία μία διόγκωση ως προς τον άξονα a από 12,7800 σε 12,7864 Å και αντίστοιχα μία συρρίκνωση ως προς τους άξονες b και c, με τη μεγαλύτερη συρρίκνωση να παρατηρείται ως προς τον c άξονα. Συγκεκριμένα, ο άξονας b συρρικνώνεται από 17,8300 σε 17,8277 Å, ενώ ο άξονας c από 5,2400 σε 5,2322 Å. Αντίστοιχα, ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας μειώθηκε μετά τη θερμική κατεργασία από 1187,98 σε 1186,58 Å³. Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις του Grim (1953) ο οποίος διαπίστωσε πως από τους 400 °C παρατηρείται μία μεταβολή του πλέγματος του ατταπουλγίτη η οποία οδηγεί τελικά στη συστολή της δομής του, με τη μεταβολή αυτή να είναι πιο έντονη ως προς τη μεγάλη διάσταση ανάπτυξης του ατταπουλγίτη.

Η δομή του ατταπουλγίτη ως προς το επίπεδο (001) φαίνεται στην Εικ. 11 ακολουθώντας τη γενική πρόταση του Bradley (1940). Απεικονίζεται η μοναδιαία κυψελίδα, με πέντε ιόντα μαγνησίου να βρίσκονται σε εξαεδρική διάταξη με άτομα οξυγόνου, ομάδες υδροξυλίου ή μόρια νερού που συγκροτούν όλα μαζί ένα οκταεδρικό στρώμα που τοποθετείται μεταξύ των στρωμάτων από τετράεδρα πυριτίου σχηματίζοντας τις δομικές

μονάδες του ατταπουλγίτη. Αυτές οι δομικές μονάδες αναπτύσσονται ως προς σε μια κατεύθυνση και οικοδομούν αλυσίδες ή δοκίδες διαχωρισμένες από ανοικτά κανάλια κατά μήκος του άξονα c (Miller et al. 1963).

Σύμφωνα με τους Miller et al. (1963) η φρύξη του ατταπουλγίτη προκαλεί σταδιακά μία έλλειψη ηλεκτρονίων στην εξωτερικότερη επιφάνειά του η οποία οδηγεί σε βελτίωση των ιδιοτήτων του. Παράλληλα παρατηρείται μία διαστροφή του πλέγματος του ατταπουλγίτη (Εικ. 11) που οδηγεί σε μία αφυδροξυλίωση καθιστώντας τον ατταπουλγίτη ιδιαίτερα δραστικό (Kulbicki 1959, Preisinger 1963).



Εικόνα 11. Αρχική δομή του ατταπουλγίτη (πάνω) και μετά από θέρμανση (κάτω) όπου παρουσιάζεται η διαστροφή του πλέγματος και αναδιάταξη της δομής του (Miller et al. 1963).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν δύο δείγματα ατταπουλγίτη ώστε να εξεταστεί η δομή του ατταπουλγίτη και να αξιολογηθούν οι αλλαγές που αυτή υφίσταται μετά από θέρμανση η οποία οδηγεί στη βελτίωση των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος. Το αρχικό δείγμα συλλέχθηκε με τη μορφή κυλινδρικού δοκιμίου μετά από ανάμειξη με νερό και εξώθηση, ενώ το δεύτερο δείγμα, προέκυψε μετά από θερμική επεξεργασία σε κλίβανο θερμοκρασίας 700-750 °C. Μετρήσεις που έχουν γίνει εντός του κλιβάνου έδειξαν ότι η θερμοκρασία στο υλικό δεν ξεπερνά του 350 °C, περίπου. Και τα δύο δείγματα είναι εργοστασιακά, δηλαδή λήφθηκαν από τη γραμμή παραγωγής στο εργοστάσιο της ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε. στην Κνίδα Γρεβενών. Τα δείγματα μελετήθηκαν ορυκτολογικά με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X, ενώ κρυσταλλογραφικά με χρήση της εφαρμογής CHECKCELL απευθείας στα δεδομένα της περίθλασης.

Από την ορυκτολογική μελέτη διαπιστώθηκε ότι ο ατταπουλγίτης στο αρχικό υλικό μετρήθηκε σε ποσοστό 81% κ.β, ενώ μετά τη θερμική επεξεργασία δεν παρατηρείται σημαντική μεταβολή αυτή (78% κ.β.). Επίσης, από την παρουσία της χαρακτηριστικής ανάκλασης του ατταπουλγίτη κατά hkl (110) με πλεγματική διάσταση $d \approx 10,5 \text{ \AA}$ διαπιστώθηκε ότι πρόκειται για έναν ατταπουλγίτη υψηλού βαθμού κρυστάλλωσης. Επιπλέον, στα εξεταζόμενα δείγματα αναγνωρίστηκαν αργιλικά ορυκτά σε ποσοστό 12% κ.β. στο αρχικό υλικό και 13% κ.β. στο επεξεργασμένο, ενώ χαλαζίας σε ποσοστό 7% κ.β. αναγνωρίστηκε και στα δύο δείγματα. Από την μελέτη, μετά από κατεργασίες, της ορυκτολογίας των αργιλικών ορυκτών προέκυψε ότι στα εξεταζόμενα δείγματα περιέχονται σερπεντίνης, σιδηρομαγνησιούχος σμεκτίτης και χλωρίτης. Διαπιστώθηκε ότι η θερμική επεξεργασία προκαλεί μία μικρή αύξηση στο ποσοστό του σερπεντινίτη και αντιστρόφως, όπως ήταν αναμενόμενο, μία μικρή μείωση στο ποσοστό του σμεκτίτη. Ο χλωρίτης δεν υφίσταται καμία αλλαγή κατά την θερμική επεξεργασία.

Εκείνο που είναι ιδιαίτερα σημαντικό και προκύπτει από την ορυκτολογική μελέτη είναι ότι στο θερμικά επεξεργασμένο δείγμα, το περιθλασιόγραμμα του ολικού δείγματος δεν εμφανίζει σμεκτίτη, ο οποίος κατά τις κατεργασίες ενυδατώνεται και παρουσιάζει την κανονική ακολουθία των ανακλάσεών του. Επομένως, μπορεί με ασφάλεια να υποτεθεί ότι στο περιθλασιόγραμμα του θερμικά επεξεργασμένου υλικού ο σμεκτίτης έχει αφυδατωθεί και

η κορυφή του έχει μετατοπιστεί στα $\approx 10-10,5 \text{ \AA}$, δηλαδή καλύπτεται από την κορυφή του ατταπουλγίτη και συνεπώς, δεν έχει καστραφεί η δομή του. Αξιοσημείωτο επίσης είναι, ότι ο ατταπουλγίτης τόσο του αρχικού υλικού, όσο και του θερμικά κατεργασμένου δείγματος δεν δείχνει καμία μετατόπιση της κορυφής του. Επιπλέον, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι ο ατταπουλγίτης που είχε θερμικά κατεργαστεί καταφέρνει να διατηρηθεί ακόμη και μετά την θέρμανση στους $550 \text{ }^\circ\text{C}/2,5$ ώρες κατά τις κατεργασίες για τον προσδιορισμό των φυλλοπυριτικών αργλικών ορυκτών. Αντίθετα, ο ατταπουλγίτης του αρχικού υλικού εμφανίζει σαφώς μία εικόνα καταστροφής της δομής του στους $550 \text{ }^\circ\text{C}/2,5$ ώρες, ενώ παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζει και ο σμεκτίτης. Επομένως, η «προθέρμανση» του υλικού στους $300-350 \text{ }^\circ\text{C}$ εντός του κλιβάνου, πρέπει να οδηγεί σε ορισμένες μεταβολές στη δομή του ατταπουλγίτη που τον κάνει πιο σταθερό σε υψηλότερες θερμοκρασίες, συγκριτικά με έναν ατταπουλγίτη ο οποίος απευθείας θα θερμανθεί στους $550 \text{ }^\circ\text{C}$.

Από την κρυσταλλογραφική μελέτη προκύπτει ότι η δομή του ατταπουλγίτη υφίσταται μετά τη θερμική κατεργασία μία διόγκωση ως προς τον άξονα a από $12,7800$ σε $12,7864 \text{ \AA}$ και αντίστοιχα μία συρρίκνωση ως προς τους άξονες b και c, με τη μεγαλύτερη συρρίκνωση να παρατηρείται ως προς τον c άξονα. Συγκεκριμένα, ο άξονας b συρρικνώνεται από $17,8300$ σε $17,8277 \text{ \AA}$, ενώ ο άξονας c από $5,2400$ σε $5,2322 \text{ \AA}$. Αντίστοιχα, ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας μειώθηκε μετά τη θερμική κατεργασία από $1187,98$ σε $1186,58 \text{ \AA}^3$. Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις του Grim (1953) ο οποίος διαπίστωσε πως από τους $400 \text{ }^\circ\text{C}$ παρατηρείται μία μεταβολή του πλέγματος του ατταπουλγίτη η οποία οδηγεί τελικά στη συστολή της δομής του, με τη μεταβολή αυτή να είναι πιο έντονη ως προς τη μεγάλη διάσταση ανάπτυξης του ατταπουλγίτη.

Τέλος, η φρύξη του ατταπουλγίτη προκαλεί τη σταδιακή αφυδάτωσή του η οποία οδηγεί στην έλλειψη ηλεκτρονίων στην εξωτερικότερη επιφάνειά του. Παράλληλα παρατηρείται μία διαστροφή του πλέγματος του ατταπουλγίτη που οδηγεί σε μία αφυδροξυλίωση καθιστώντας τον ατταπουλγίτη ιδιαίτερα δραστικό.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη του ελληνικού ατταπουλγίτη πριν και μετά από θέρμανση προκειμένου να διαπιστωθούν οι δομικές αλλαγές που προκαλούνται στο πλέγμα του ορυκτού και πως αυτές επηρεάζουν τις ιδιότητές του. Έγινε δειγματοληψία αρχικού και θερμικά επεξεργασμένου δείγματος εργοστασιακού τύπου από τις εγκαταστάσεις της εταιρίας ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε. στην Κνίδη Γρεβενών. Τα δείγματα μελετήθηκαν ορυκτολογικά με χρήση της μεθόδου της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X, έγινε λεπτομερής μελέτη της ορυκτολογίας των αργιλικών ορυκτών και *below* κρυσταλλογραφική μελέτη της δομής του ατταπουλγίτη και των αλλαγών που αυτή υφίσταται με τη θέρμανση με τη χρήση της εφαρμογής CHECKCELL. Διαπιστώθηκε, ότι το ποσοστό του ατταπουλγίτη στο αρχικό και θερμασμένο δείγμα δεν εμφανίζει σημαντική διαφοροποίηση, όμως ο ατταπουλγίτης που είναι θερμικά επεξεργασμένος είναι περισσότερο σταθερός κατά τις κατεργασίες για τον προσδιορισμό της ορυκτολογίας των αργιλικών ορυκτών. Επιπλέον, η δομή του ατταπουλγίτη υφίσταται συρρίκνωση παράλληλα προς τον άξονα ανάπτυξης των δοκίδων που οδηγεί σε μείωση του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας. Όσον αφορά τις ιδιότητες του ατταπουλγίτη, η αφυδάτωση και ακολούθως η αφυδροξυλίωσή του σε συνδυασμο με την αναδιάταξη-συρρίκνωση της δομής του βελτιώνουν τις διηθητικές ιδιότητές του εξαιτίας της αύξησης της ενεργότητας της επιφάνειας του ορυκτού και του κενού χώρου εντός και μεταξύ των δοκίδων.



STRUCTURAL CHANGES OF THE GREEK ATTAPULGITE AFTER HEATING

Niki V. Sioumpoura

Bachelor Thesis

Abstract

The purpose of this bachelor thesis is to study the Greek attapulgite before and after heating in order to ascertain the structural changes caused by heating and how they affect its properties. Starting and heat-treated samples are of factory type and taken from the facilities of the GEOHELLAS A.M.M.E.E. in Knidi, Grevena. The samples were studied mineralogically using the X-ray diffractometry method. A detailed study of the clay mineralogy was also made in order to find the different clay mineral phases. Crystallographic study of the attapulgite structure and its changing after heating were measured using the CHECKCELL software. It has been found that the amount of the attapulgite in the starting and heated sample does not show significant differentiation. The heat treated attapulgite sample is more stable during the treatments for the determination of the clay mineral phases in the studied samples. In addition, the structure of the attapulgite is shrunk parallel to the axis of growth of the needle-like framework leading to a reduction in the unit cell volume. As regards the properties of attapulgite, dehydration and subsequent dehydroxylating thereof in combination with the rearrangement-shrinkage of its structure improve its filtering properties due to the increase in the surface activity of the mineral and also the increase of the empty space within and between the needle-like morphology.

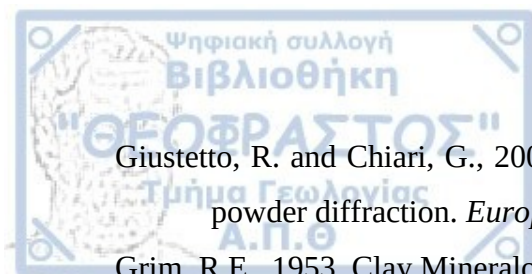


Ελληνική

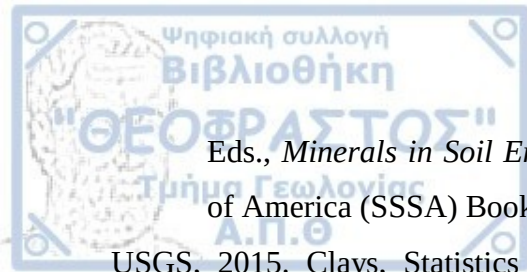
- Καντηράνης, Ν., Φιλιππίδης, Α., Δρακούλης, Α. και Τσιραμπίδης, Α., 2005. Μελέτη δεσμευτικής ικανότητας του μπεντονίτη της Μήλου και του ατταπουλγίτη των Γρεβενών. 2ο Συνέδριο της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας, Θεσσαλονίκη, Πρακτ. 105-112.
- Κουκάκης, Π., 2016. Ατταπουλγίτης Βεντζίων Γρεβενών, ως υπόστρωμα στη σύνθεση άμορφων νανοσωλήνων άνθρακα. Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, 101 σ.
- Μουντράκης, Μ.Δ., 2010. Γεωλογία και γεωτεκτονική εξέλιξη της Ελλάδας. University Studio Press, 374 σ.
- Τσιραμπίδης, Α., 2005. Ο ορυκτός πλούτος της Ελλάδος. Εκδόσεις Γιαχούδη, 391 σ.
- Τσιραμπίδης, Α. και Φιλιππίδης, Α., 2013. Ορυκτοί Πόροι Ελλάδος: Αποθέματα και Αξία. Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ., 46 σ.

Ξενόγλωσση

- Bradley, W.F., 1940. The structural scheme of attapulgite. *American Mineralogist*, 25, 405-410.
- Callen, R.A., 1984. Clays of the palygorskite-sepiolite group: depositional environment, age and distribution. In: Singer, A. and Galan, E. (Eds.), *Palygorskite-Sepiolite. Occurrence, Genesis and Uses. Developments in Sedimentology*, v. 37. Elsevier, Amsterdam, pp. 1-37.
- Chryssikos, D.G., Gionis, V., Kacandes, H.G., Stathopoulou, T.E., Suarez, M., Garcia-Romero, E., and Sanchez Del Rio, M., 2009. Octahedral cation distribution in palygorskite. *American Mineralogist*, 94, 200 – 203.
- Galan, E., 1996. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. *Clay Minerals*, 31, 443-453.
- Galan, E. and Singer, A., 2011. Developments in palygorskite-sepiolite research a new outlook on these nanomaterials. Elsevier, ISBN: 9780444536082.
- Gionis, V., Kacandes, G.H., Kastritis, I.D., and Chryssikos, G.D., 2007. Combined near-infrared and X-ray diffraction investigation of the octahedral sheet composition of palygorskite. *Clays and Clay Minerals*, 55(6), 543-553.



- Giustetto, R. and Chiari, G., 2004. Crystal structure refinement of palygorskite from neutron powder diffraction. *European Journal of Mineralogy*, 16, 521–532.
- Grim, R.E., 1953. *Clay Mineralogy*. McGraw-Hill.
- Haden, L.W.Jr. and Schwine, I.A., 1967. Attapulgitite, its properties and applications. *Industrial and Engineering Chemistry*, 59(9), 58-69.
- Heivilin, F.G. and Murray, H.H., 1994. Clays. Hormites: palygorskite (attapulgitite) and sepiolite. In: Carr, D.D. (ed.): *Industrial Minerals and Rocks*, 6th Ed., Littleton, Co, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 249-254.
- ICDD, 2003. PDF-data file. International Center of Diffraction Data.
- Jamoussi, F., Ben Aboud, A., and López-Galindo, A., 2003. Palygorskite genesis through silicate transformation in Tunisian continental Eocene deposits. *Clay Minerals*, 38(2), 187-199.
- 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, Eliopoulos et al. (eds), Millpress, Rotterdam, ISBN 90 77017 77 1.
- Klug, P.H. and Alexander, E.L., 1974. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. John Wiley & Sons, New York, 960p.
- Kulbicki, G., 1959. High Temperature phases in sepiolite, attapulgitite and saponite. *American Mineralogist*, 44, 752-64.
- Laugier, J. and Bochu, B., 2004. Chekcell. <http://www.CCP14.ac.uk/tutorial/lmgp/>
- Miller, J.G., Haden, L.W.Jr., and Oulton, T.D., 1963. Oxidizing power of the surface of attapulgitite clay. *Twelfth National Conference on Clays and Clay Minerals*, Atlanta, Georgia, September 30 - October 2, 1963, Proc. 381-395.
- O' Driscoll, M., 2004. Geohellas enters attapulgitite market. *Industrial Minerals*, 439, 6-7.
- Pickering, S. M. Jr. and Heiven, F.G., 2006. Fuller's Earth. *Industrial Minerals and Rocks*, 7th Edition, pp.373-381.
- Poppe, V.F., Paskevich, J.C., Hathaway, and Blackwood D.S. 2001. A laboratory manual for X-ray powder diffraction. USGS open-file report 01-041.
- Preisinger, A. 1963. Sepiolite and related compounds: its stability and application. *Clays and Clay Minerals*, 10, 365-371.
- Singer, A. and Galan, E., 1984. Developments in Sedimentology, Palygorskite, Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses. *Developments in Sedimentology*, vol. 37., Elsevier.
- Singer, A., 1989. Palygorskite and sepiolite group minerals. In J.B. Dixon and S.B. Weed,



Eds., *Minerals in Soil Environments* No. 1, Ch. 17, p. 829–872. Soil Science Society of America (SSSA) Book Series, Madison, Wisconsin.

USGS, 2015. Clays, Statistics and Information. Mineral Commodity Summaries, <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/clays/mcs-2015-clays.pdf>.

Vágvölgyi, V., Daniel, L.M., Pinto, C., Kristóf, J., Frost, R.L., and Horváth, E., 2008. Dynamic and controlled rate thermal analysis of attapulgite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92(2), 589–594.

Velde, B., 1995. Origin and mineralogy of clays. New York, Springer, 334pp.

Yan, W., Yuana, P., Chena, M., Wangc, L., Liu, D., 2013. Infrared spectroscopic evidence of a direct addition reaction between palygorskite and pyrometallitic dianhydride. *Applied Surface Science*, 265, 585-590.