



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ  
**«Δομικός χαρακτηρισμός παλυγορσκιτικών αργίλων  
με φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

Αλεξάκη Εμμανουήλ

Ερευνητικός Επιβλέπων:	Ακαδημαϊκός Επιβλέπων:
Χρυσικός Γεώργιος	Ράπτης Ιωάννης

Αθήνα

2010

© (2006) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights Reserved. 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 σ' αυτό έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

## Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση τούτης της εργασίας, νιώθω την υποχρέωση να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που διετέλεσαν σημαντικό ρόλο στην αποπεράτωση της.

Πρώτα και κύρια θα ήθελα να ευχαριστήσω τον ερευνητή του ινστιτούτου θεωρητικής και φυσικής χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, Κύριο Γεώργιο Χρυσικό, ο οποίος πέρα από τη δυνατότητα που μου έδωσε για την πραγματοποίηση της παρούσης μελέτης, ήταν πάντα καλοπροαίρετος και θετικά διακείμενος για πάσης φύσεως εξηγήσεις και επεξηγήσεις για το θέμα της εργασίας και όχι μόνο. Οι διορθώσεις και οι παρεμβάσεις του στο τρόπο γραφής, εκ των υστέρων μόνο λυσιτελείς μπορούν να θεωρηθούν, ενώ η εμμονή στην ακρίβεια της διατύπωσης μπορεί να θεωρείται κουραστική, όμως το αποτέλεσμα είναι πέρα των όποιων προσδοκιών, αφού όλη αυτή η διαδικασία έχει αποβεί εποικοδομητική για τον σπουδαστή έστω και με τρόπο που δύσκολα γίνεται αντιληπτός από τον ίδιο.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Κύριο Βασίλη Γκιώνη, επίσης ερευνητή του ινστιτούτου θεωρητικής και φυσικής χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, για τις πολύτιμες συμβουλές και την προθυμία που επέδειξε να με βοηθήσει όποτε χρειάστηκε. Επίσης θέλω να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στον αναπληρωτή καθηγητή Κύριο Ράπτη Ιωάννη για την συμμετοχή του στη τελική φάση της ετοιμασίας της εργασίας καθώς και για τον καταλυτικό ρόλο που διαδραμάτισε στα διαδικαστικά σαν επιβλέπων ακαδημαϊκός.

Στις ευχαριστίες δεν θα μπορούσα μα μην αναφερθώ στην Ελίζαμπεθ Σταθοπούλου, γεωλόγο διδάκτορα, η οποία με βοήθησε στα αρχικά στάδια της οργάνωσης και συγγραφής της εργασίας. Ένα ακόμα πρόσωπο που βοήθησε τόσο συμβουλευτικά όσο και ελεγκτικά στη συγγραφή αυτής της εργασίας είναι ο Κωνσταντίνος Τσιαντός απόφοιτος της σχολής ΕΜΦΕ και επιστημονικός συνεργάτης των προαναφερθέντων ερευνητών στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών.

Τέλος να ευχαριστήσω το Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών ως τον φορέα που μου παρείχε τον κατάλληλο εξοπλισμό για την διεκπεραίωση των πειραμάτων όπως και

το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο για το σύνολο των σπουδών που μου έχει προσφέρει.

## Περίληψη

Ο παλυγορσκήτης είναι φυσική άργιλος με κυψελωτή δομή, που σχηματίζει σωματίδια με μορφολογία πεπλατυσμένης δοκίδας. Η σύσταση του περιγράφεται από τον γενικό τύπο  $\gamma\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot (1-\gamma)[x\text{Mg}_2\text{Fe}_2 \cdot (1-x)\text{Mg}_2\text{Al}_2]\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2$ , όπου  $0 \leq x < 0.7$  και  $0 \leq \gamma < 0.5$ , με την μεταβλητή  $x$  να εκφράζει το ποσοστό του διοκταεδρικού παλυγορσκήτη που είναι σιδηρούχος και την μεταβλητή  $\gamma$  το ποσοστό του τριοκταεδρικού παλυγορσκήτη. Στην πρόσφατη βιβλιογραφία, η δομή του παλυγορσκήτη μελετάται αναλυτικά μέσω του φάσματος των δομικών υδροξυλίων (φασματοσκοπία εγγύς υπέρυθρου, NIR) που αποκρίνεται στη φύση και τον σχετικό πληθυσμό των οκταεδρικών ιόντων Al, Fe και Mg. Στο μέσο υπέρυθρο οι σχετικές θεμελιώδεις δονήσεις (ιδίως αυτές που αφορούν το πυριτικό πλέγμα) παρουσιάζουν εξαιρετικά υψηλό συντελεστή απορρόφησης και δεν έχει μελετηθεί ακόμα συστηματικά η προσαρμογή τους στις αλλαγές της σύστασης της οκταεδρικής στοιβάδας. Αυτό το κενό έρχεται να καλύψει η παρούσα μελέτη, όπου με χρήση της τεχνικής της αποσβεννύμενης ολικής ανάκλασης (ATR) εξετάζονται δεκαεννέα δείγματα παλυγορσκιτών διαφορετικής χημικής σύστασης και ενίοτε συγκρίνονται με φάσματα συναφών αργίλων όπως ενός σεπιόλιθου και ενός νατριούχου μοντμοριλλονίτη. Βρέθηκε ότι υπάρχει σχέση μεταξύ θέσεων ταινιών απορρόφησης της πυριτικής στοιβάδας με τη χημική σύσταση της οκταεδρικής στοιβάδας, όπως επίσης και μεταξύ της έντασης ταινίας απορρόφησης νερού και της χημικής σύστασης της οκταεδρικής στοιβάδας. Από την ανάλυση των παραπάνω καταλήγουμε σε σημαντικά συμπεράσματα, για τη φύση της δομής του παλυγορσκήτη, τα οποία συνάδουν με αυτά άλλων μελετών που έλαβαν χώρα σε παράλληλο χρόνο με αυτή την εργασία.

**Λέξεις-φράσεις κλειδιά:** παλυγορσκήτης, σεπιόλιθος, μοντμοριλλονίτης, χημική σύσταση, δομικά υδροξύλια, πυριτική στοιβάδα, οκταεδρική στοιβάδα, τεχνική Αποσβεννύμενης Ολικής Ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance (ATR)).

## Abstract

Palygorskite is a natural hydrous magnesium aluminosilicate mineral with a modular structure and a fibrillar morphology. Palygorskite has a mixed dioctahedral-trioctahedral character described by the general formula  $y\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot (1-y)[x\text{Mg}_2\text{Fe}_2 \cdot (1-x)\text{Mg}_2\text{Al}_2]\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2$ , where  $x$  expresses the percentage of dioctahedral palygorskite which is ferric,  $y$  refers to the percentage of trioctahedral palygorskite, and  $0 < x < 0.7$ ,  $0 < y < 0.5$ . Recently, a broad set of palygorskites with variable composition have been investigated by near-infrared spectroscopy, NIR, to reveal correlations between crystal structure and octahedral composition. The present study focuses at the systematic investigation of the mid-infrared spectra of the same samples. Due to the very high absorption coefficient of these minerals, Attenuated Total Reflectance (ATR) is employed for non destructive infrared data acquisition. Results indicate the existence of spectral features that depend exclusively on the trioctahedral content ( $y$ ), or on the Fe(III) content of the dioctahedral fraction,  $x$ . Interestingly, a mode attributed to the linkages between adjacent modules is found to depend on both  $x$  and  $y$ , in a manner similar to the dependence of the  $d_{200}$  spacing of palygorskite. Further, extrapolations to the spectra of ideal fully trioctahedral palygorskite ( $y=1$ ) lead to the spectrum of sepiolite, an analogous magnesian trioctahedral mineral with broader modules. In agreement with previous studies, the data suggest that trioctahedral-rich palygorskites are members of a dioctahedral palygorskite – sepiolite polysomatic series.

**Keywords - phrases: palygorskite, sepiolite, chemical composition, structure, Attenuated Total Reflectance (ATR).**

# Περιεχόμενα

---

<u>Ευχαριστίες</u> .....	2
<u>Περίληψη</u> .....	4
<u>Abstract</u> .....	5
Περιεχόμενα.....	6
Εισαγωγή.....	7
1. Υλικά και τεχνικές .....	9
1.1.Υλικά.....	9
1.2. Φασματοσκοπία υπερύθρου .....	15
α) Γενικά .....	15
β) Τεχνικές φασματοσκοπίας υπερύθρου .....	19
2.Πειραματική διαδικασία .....	26
2.1.Υλικό .....	26
2.2.Μεθοδολογία.....	28
3. Ανάλυση αποτελεσμάτων .....	29
3.Α. Εκτάσεις δομικών ΟΗ.....	34
3.Β. Κάμψεις Η <sub>2</sub> Ο .....	37
3.Γ. Εκτάσεις Si-Ο .....	41
3.Δ. Κάμψεις δομικών ΟΗ .....	48
4. Συζήτηση αποτελεσμάτων.....	51
5. Βιβλιογραφία.....	60

## Εισαγωγή

Ο παλυγορσκίτης και ο σεπιόλιθος ανήκουν στην κατηγορία των ένυδρων φυλλοπυριτικών ορυκτών τύπου 2:1. Ο θεωρητικός χημικός τύπος τους είναι  $(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH).4(H_2O)$  και  $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2.6(H_2O)$ , αντίστοιχα.

Τόσο ο παλυγορσκίτης όσο και ο σεπιόλιθος έχουν χρώμα από λευκό ως τεφρό και εμφανίζονται συνήθως με ινώδη-επιμήκη μορφή. Οι αποθέσεις τους σχηματίζονται σε ποικίλα γεωλογικά περιβάλλοντα. Ο σχηματισμός τους σε εδάφη, λίμνες και ρηχές θάλασσες σχετίζεται με κλίματα μεσογειακού τύπου. Σχηματίζονται σε λίμνες ή περιορισμένες θάλασσες με χημική καταβύθιση, σε ωκεανούς με υδροθερμική εξαλλοίωση ηφαιστειακού γυαλιού ή ηφαιστειακών ιζημάτων, σε τουρβιδιτικά ιζήματα ή κατά τη διαγένεση αργιλικών ορυκτών. Τέλος, μπορούν να σχηματιστούν με απευθείας κρυστάλλωση σε ασβεστώδη εδάφη ή κατά την αποσάθρωση σερπεντινιτικών και μαγνησιτικών πετρωμάτων (Τσιραμπίδης, 2005). Εκτεταμένα εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα παλυγορσκίτη απαντώνται στην περιοχή των Γρεβενών (Δυτική Μακεδονία).

Ο παλυγορσκίτης και ο σεπιόλιθος, έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια (100-400  $m^2/gr$ ) με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν εξαιρετικές προσροφητικές και διηθητικές ιδιότητες. Σε πιο ευρεία χρήση (λόγω ότι υπάρχουν μεγαλύτερα αποθέματα) βρίσκονται συγγενή υλικά (ως προς τις ιδιότητες), όπως οι σμεκτίτες (π.χ. νατριούχος μοντμοριλλονίτης). Όμως η χρήση των σμεκτιτών δεν ενδείκνυται σε περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας (όπως στις θαλάσσιες γεωτρήσεις) διότι αυτοί διαθέτουν φορτισμένο φύλλο και χάνουν τις θιξοτροπικές τους ιδιότητες, που εξασφαλίζουν τη στεγανότητα. Έτσι, υλικά όπως ο παλυγορσκίτης και ο σεπιόλιθος έρχονται να πληρώσουν το κενό αυτό. Επίσης, οι ιδιότητες των υλικών αυτών βρήκαν εφαρμογή σε πολλές εμπορικές χρήσεις, όπως για παράδειγμα στη φαρμακοβιομηχανία και στις βιομηχανίες γεωργικών λιπασμάτων και παρασιτοκτόνων ως φορείς ελεγχόμενης αποδέσμευσης ουσιών (VanScoyoc *et al.*, 1979; Jones & Galan, 1988).

Η χρήση τους σε σύγχρονες τεχνολογικές εφαρμογές ως υπόστρωμα καταλυτών (Frost *et al.*, 1998), ή ως μοριακό φίλτρο (Ruiz-Hitzky, 2001) ακόμα και ως ανόργανη μεμβράνη για υπέρ-διήθηση (Wang *et al.*, 2001), έχει ως αποτέλεσμα το ολοένα και μεγαλύτερο ενδιαφέρον από τους ερευνητές, για την διεξοδικότερη

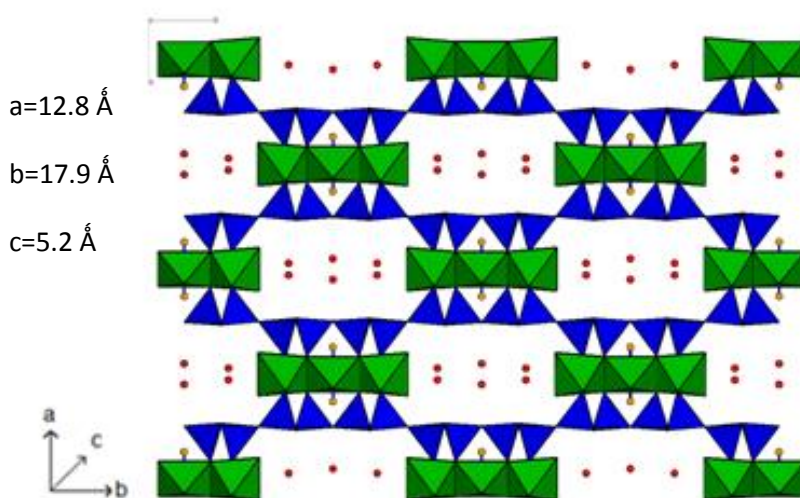


μελέτη των ιδιοτήτων τους, οι οποίες κατά κύριο λόγο οφείλονται στη σύσταση και τη δομή τους. Επίσης, παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον, ως υποστρώματα για την παρασκευή υβριδικών (οργανικών- ανόργανών) νανοϋλικών. Η χρωστική ουσία «κυανό των Μάγια» (Maya blue), είναι ένα τέτοιο αρχαίο νανοϋλικό και παρασκευάζεται με κύρια συστατικά τον παλυγορσκήτη ή τον σεπιόλιθο και το λουλάκι (indigo) (Gettens,1962; Chiari *et al.*, 2003; 2008).

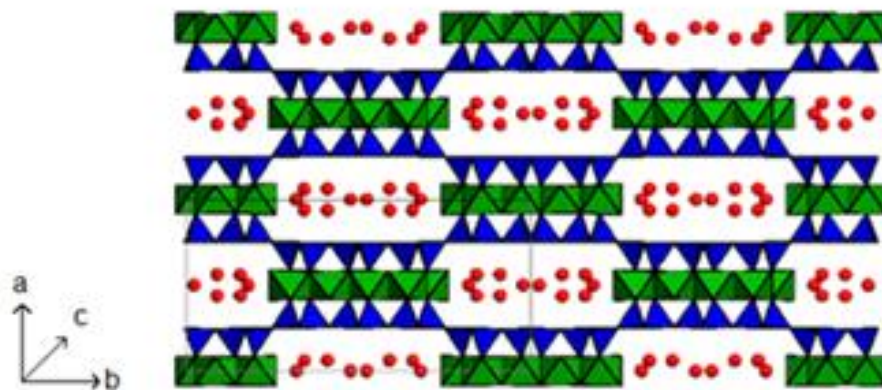
# 1. Υλικά και τεχνικές

## 1.1.Υλικά

Η δομή του παλυγορσκήτη και του σεπιόλιθου φαίνεται στα σχήματα 1.1 και 1.2 αντίστοχα. Αποτελείται από εναλλασσόμενες δοκίδες και ενυδατωμένα κανάλια που εκτείνονται κατά τον c άξονα (βλέπε σχήμα 1.1 και 1.2) (Singer 1989). Στον παλυγορσκήτη, ανά δυο τετραεδρικές αλυσίδες στον b άξονα (στο σεπιόλιθο ανά τρεις), παρατηρείται μια αναστροφή του προσανατολισμού του οξυγόνου σύνδεσης στην τετραεδρική στοιβάδα. Αυτή η αναστροφή οδηγεί σε περιοδική διακοπή της οκταεδρικής στοιβάδας και έχει ως συνέπεια την παρεμβολή καναλιών ανάμεσα στις δοκίδες (μεγαλύτερη διάσταση στον άξονα b έχουν τα κανάλια του σεπιόλιθου) (Chisholm 1992; Chiari *et al.*, 2003; Giustetto *et al.*, 2004). Η σύνδεση μεταξύ των δοκίδων γίνεται μέσω δεσμών Si-O-Si (Farmer, 1974).



Σχήμα 1.1. Τμήμα της δομής του παλυγορσκήτη κάθετα στο επίπεδο a,b. Αποτελείται από εναλλασσόμενες δοκίδες και κανάλια διαστάσεων 6.5 X 8.9 Å<sup>2</sup>. Οι τετραεδρικές στοιβάδες (μπλε) παρουσιάζουν αναστροφή ανά δυο πυριτικές αλυσίδες, και η οκταεδρική στοιβάδα (πράσινο) είναι ασυνεχής. Οι κουκίδες μέσα στα κανάλια αντιστοιχούν σε ζεολιθικά νερά.

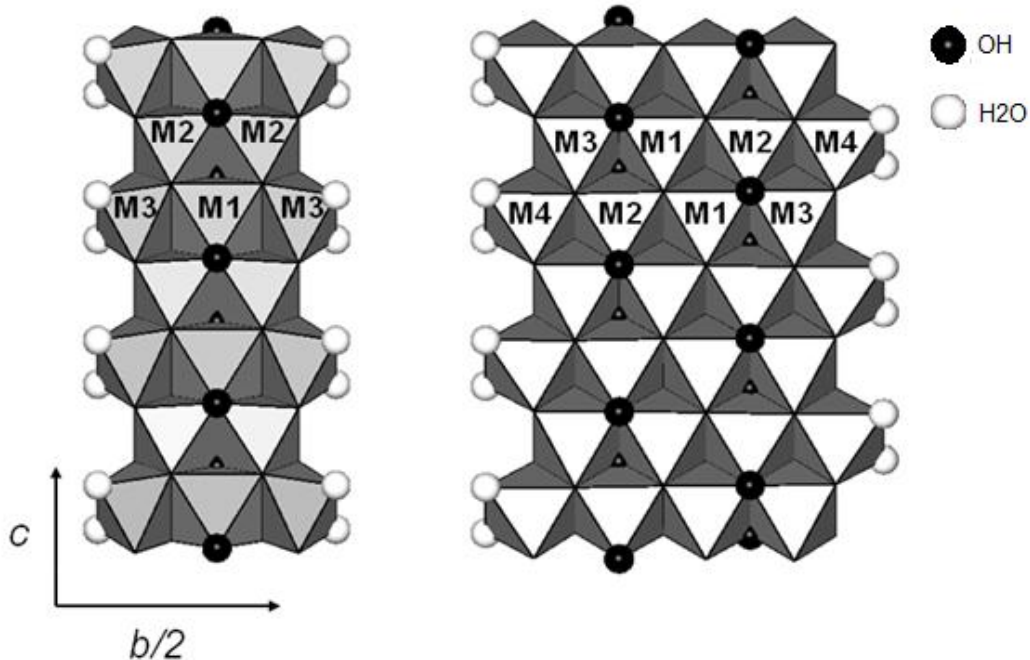


Σχήμα 1.2. Τμήμα δομής σεπιόλιθου όπου οι ομοιότητες με αυτή του παλυγορσκήτη είναι εμφανείς.

Για τον λεπτομερέστερο χαρακτηρισμό της δομής αυτών των υλικών χρησιμοποιούνται ευρέως τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM, TEM), περίθλασης ακτίνων Χ (XRD), θερμοβαρυτικής ανάλυσης (TGA) και δονητικής φασματοσκοπίας. Σε μελέτες, στα μέσα του περασμένου αιώνα, ο παλυγορσκήτης περιγραφόταν ως μαγνησιούχος με μονοκλινή δομή ( $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2$  κατά τον Bradley, (1940) και  $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4$  κατά τους Brauner & Preisinger, (1956)). Αργότερα, εντοπίστηκαν παλυγορσκήτες που θεωρήθηκαν μίγματα μονοκλινούς και ορθορομβικής φάσης (Preisinger, 1963; Christ *et al.*, 1969; Chisholm, 1992; Artioli & Galli, *et al.*, 1994).

Η παρατήρηση μερικών υποκαταστάσεων των ιόντων  $Mg^{+2}$  με  $Al^{+3}$  ή  $Fe^{+3}$ , στις οκταεδρικές θέσεις οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η δομή του παλυγορσκήτη παρουσιάζει διοκταεδρικό και όχι τριοκταεδρικό χαρακτήρα (με χημικό τύπο  $Mg_2(Al,Fe)_2Si_8O_{20}(OH)_2$ ) (Drits & Sokolova, 1971; Serna, 1975), γεγονός που επιβεβαιώθηκε από πρόσφατες μελέτες XRD (Chiari, 2003; Post & Heaney, 2008). Ωστόσο, μετά από μελέτες αναλυτικής ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (AEM) (Paquet *et al.*, 1987; Galan & Carretero, 1999; Chahi *et al.*, 2002; Suarez M. *et al.*, 2009) δείχθηκε ότι ο αριθμός των οκταεδρικών ιόντων ανά 8 Si κυμαίνεται μεταξύ 4 και 5 δηλαδή η δομή του παλυγορσκήτη χαρακτηρίζεται από διοκταεδρικό και τριοκταεδρικό μέρος (Chahi *et al.*, 2002; Garcia-Romero *et al.*, 2004; Cai *et al.*, 2007; Chryssikos *et al.*,

2009). Αντίθετα, ο σεπιόλιθος εξακολουθεί να θεωρείται ορθορομβικής συμμετρίας και αμιγώς τριοκταεδρικού χαρακτήρα (Post *et al.*, 2007). Η δομή της οκταεδρικής στοιβάδας του παλυγορσκήτη και του σεπιόλιθου φαίνεται στο σχήμα 1.3.



Σχήμα 1.3. Απεικόνιση οκταεδρικής στοιβάδας (αριστερά του παλυγορσκήτη, δεξιά του σεπιόλιθου). Οι μαύρες σφαίρες απεικονίζουν OH. Αριστερά, στο τριοκταεδρικό παλυγορσκήτη, οι τρεις κρυσταλλογραφικές θέσεις M1, M2, M3 καταλαμβάνονται από ιόντα  $Mg^{+2}$ , ενώ στη περίπτωση του διοκταεδρικού μέρους η θέση M1 είναι κενή και στις θέσεις M2 και M3 υπάρχουν ιόντα ( $Al^{+3}, Fe^{+3}$ ) και  $Mg^{+2}$  αντίστοιχα. (Güven *et al.*, 1992). Στο σεπιόλιθο (δεξιά) και οι τέσσερις θέσεις M1, M2, M3, M4, καταλαμβάνονται από ιόντα  $Mg^{+2}$ .

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου (δονητική φασματοσκοπία) είναι ένα σημαντικό εργαλείο για τη μελέτη δομικών χαρακτηριστικών ορυκτών (Farmer 1974; Russell *et al.*, 1994). Με χρήση αυτής, οι δονήσεις έκτασης και κάμψης των OH της οκταεδρικής στοιβάδας χρησιμοποιούνται ως δείκτες της σύστασης της (Zviagina *et al.*, 2004; Gates, 2005; Madejova & Komadel, 2005 και συμπεριλαμβανόμενες αναφορές). Επίσης, με χρήση αυτής, έχουν μελετηθεί ποιοτικά τόσο η φύση του νερού στις δομές του παλυγορσκήτη και του σεπιόλιθου, όσο και οι δομικές αλλαγές

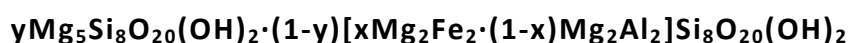
που προκύπτουν από την αφαίρεση αυτού από τη δομή αυτών των υλικών (Hayashi, 1969; Mendelovici, 1973; Serna *et al.*, 1977; Blanco *et al.*, 1988; Frost *et al.*, 1988).

Με χρήση φασματομέτρων υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) μελετήθηκαν δείγματα διαφορετικών συστάσεων και δείχθηκε ότι υποκαταστάσεις τρισθενών ιόντων Fe και Al γίνονται μόνο στις θέσεις  $M_2$  του διοκταδρικού μέρους (σχήμα 1.3) και ότι το Mg μπορεί να βρίσκεται και στις 3 θέσεις ( $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ ) της οκταεδρικής στοιβάδας (Suarez & Garcia-Romero, 2006). Όμως, η ποικιλία οκταεδρικών υποκαταστάσεων στον παλυγορσκήτη και η ύπαρξη κενών θέσεων δεν επιτρέπει τον ποσοτικό προσδιορισμό της σύστασης του παλυγορσκήτη με βάση τα φάσματα υπέρυθρου (Petit *et al.*, 1995; Zviagina *et al.*, 2004). Ένα ακόμα μειονέκτημα, (με αυτού του είδους τη φασματοσκοπία) είναι η δυσκολία διάκρισης των ταινιών απορρόφησης, του υδροξυλίου και του νερού, που είναι βασικό συστατικό των αργίλων.

Η φασματοσκοπία εγγύς υπέρυθρου ήταν η τεχνική που έδωσε τη δυνατότητα να διακρίνουμε με μεγαλύτερη ευκολία τις ταινίες απορρόφησης του υδροξυλίου από αυτές του νερού. Αυτό συμβαίνει διότι ο συντελεστής αναρμονικότητας των δονήσεων OH και H<sub>2</sub>O είναι διαφορετικός, έτσι οι κορυφές τους στο φάσμα υπερτόνων θα εμφανίζονται μετατοπισμένες. Επίσης, μέσω της ανάλυσης δεύτερης παραγώγου του φάσματος, κατέστη δυνατή η περαιτέρω διάκριση των σχετικά στενών κορυφών του OH με την εξάλειψη από το φάσμα, των ευρέων ταινιών του H<sub>2</sub>O (Gionis *et al.*, 2006; 2007).

Σαφέστερη εικόνα για τα άτομα που καταλαμβάνουν τις οκταεδρικές θέσεις  $M_1$ ,  $M_2$  του παλυγορσκήτη δόθηκε εξετάζοντας δείγματα παλυγορσκήτη με το συνδυασμό φασματοσκοπίας εγγύς υπέρυθρου και την τεχνική αποσβεννύμενης ολικής ανάκλασης (ATR) στο μέσο υπέρυθρο (Gionis *et al.*, 2006). Μ' αυτό τον τρόπο, επιβεβαιώθηκε ότι οι θέσεις  $M_3$  καταλαμβάνονται αποκλειστικά από Mg. Ο τριοκταεδρικός παλυγορσκήτης χαρακτηρίζεται από θέσεις  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  κατειλημμένες από Mg ενώ στο διοκταεδρικό η θέση  $M_1$  είναι κενή και οι θέσεις  $M_2$   $M_2$  καταλαμβάνονται από Al ή Fe<sup>+3</sup> σχηματίζοντας AlAlOH, AlFeOH, FeFeOH δίπλα στις κενές θέσεις  $M_1$  (σχήμα 1.3).

Σύμφωνα λοιπόν με τα προηγούμενα, η χημική σύσταση του παλυγορσκήτη μπορεί να δοθεί από τη σχέση:

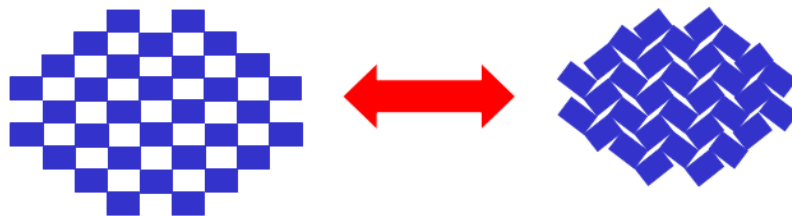


όπου το μέρος  $\gamma \text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2$  εκφράζει το τριοκταεδρικό κλάσμα ενώ το  $(1-\gamma)[x\text{Mg}_2\text{Fe}_2 \cdot (1-x)\text{Mg}_2\text{Al}_2]\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2$  το αντίστοιχο διοκταεδρικό (Gionis *et al.*, 2006,2007). Στον πίνακα 1 φαίνεται η ποσότητα που εκφράζει η κάθε μεταβλητή του παραπάνω τύπου. Η τιμή του x κυμαίνεται από 0 έως 0,7 και του γ από 0 έως 0,5 (σύμφωνα με τα υλικά που μέχρι τώρα έχουν μελετηθεί).

Μεταβλητή	Χαρακτηριστικό μέγεθος
$\gamma$	Ποσοστό τριοκταεδρικού παλυγορσκήτη
$1-\gamma$	Ποσοστό διοκταεδρικού παλυγορσκήτη
$x$	Ποσοστό διοκταεδρικού παλυγορσκήτη που είναι σιδηρούχος
$1-x$	Ποσοστό διοκταεδρικού παλυγορσκήτη που είναι αλουμινούχος
$x(1-\gamma)$	Ποσοστό διοκταεδρικού σιδηρούχου παλυγορσκήτη
$(1-x)(1-\gamma)$	Ποσοστό διοκταεδρικού αλουμινούχου παλυγορσκήτη

Πίνακας 1: Παρουσίαση των μεταβλητών που αφορούν τη χημική σύσταση του παλυγορσκήτη.

Όπως προαναφέραμε, στο εσωτερικό των καναλιών του παλυγορσκήτη και του σεπιόλιθου, υπάρχουν δυο είδη νερού, το ζεολιθικό και το κρυσταλλικό. Σε συνθήκες περιβάλλοντος το ζεολιθικό νερό βρίσκεται ελεύθερο ενώ το κρυσταλλικό βρίσκεται προσδεμένο στο οκταεδρικό μέρος της δοκίδας. Σε συνθήκες περιβάλλοντος υπάρχει επίσης φυσιορροφημένο νερό σε ποικίλες ποσότητες. Όπως προαναφέραμε, όταν το υλικό υποβληθεί σε συνθήκες (θερμοκρασίας, κενού κ.α.) που μπορούν να προκαλέσουν την εξάτμιση των διάφορων ειδών νερού, προκαλούνται μεταβολές στη δομή του υλικού (Hayashi *et al.* 1969; VanScoyoc *et al.* 1979; Singer 1989). Αρχικά εξατμίζεται το φυσιορροφημένο και το ζεολιθικό νερό, και γίνεται ανασύνταξη του κρυσταλλικού (μιας που δεν υπάρχουν πλέον αλληλεπιδράσεις με το ζεολιθικό νερό στα κανάλια). Σε εντονότερες συνθήκες ( $\approx 200$  °C) μπορεί να απομακρυνθεί μέχρι και το μισό κρυσταλλικό νερό έτσι ώστε η δομή να «διπλώσει» και να οδηγήσει σε «κατάρρευση» των καναλιών (σχήμα 1.4) (Kuang *et al.*, 2004).



Σχήμα 1.4. Δίπλωμα της δομής του παλυγορσκήτη και σεπιόλιθου μετά από εξάτμιση των νερών στα κανάλια.

## 1.2. Φασματοσκοπία υπερέυθρου

### α) Γενικά

Η **φασματοσκοπία υπερέυθρου** (Infrared Spectroscopy, IR) αφορά την αλληλεπίδραση (συντονισμό) της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή του υπερέυθρου με τις δονητικές ενεργειακές καταστάσεις της ύλης. Αυτό το είδος φασματοσκοπίας αποτελεί σημαντικό εργαλείο δομικού χαρακτηρισμού των υλικών. Το φάσμα υπερέυθρου (IR) χωρίζεται σε τρεις περιοχές: το άπω, το μέσο και το εγγύς υπερέυθρο. Το άπω καθορίζεται στην περιοχή των  $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$  ( $25\text{-}1000\text{ }\mu\text{m}$ ), το μέσο υπερέυθρο στα  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  ( $2,5\text{-}25\text{ }\mu\text{m}$ ) ενώ το εγγύς στην περιοχή  $14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  ( $0,7\text{-}2,5\text{ }\mu\text{m}$ ).

Στην περίπτωση του διατομικού μορίου, η χαρακτηριστική δόνηση του μπορεί να προσεγγιστεί με το μοντέλο του απλού αρμονικού ταλαντωτή. Στο κλασσικό μοντέλο του αρμονικού ταλαντωτή η δύναμη επαναφοράς της ταλάντωσης, από τη θέση ισορροπίας, είναι ανάλογη της σχετικής μετατόπισης των δυο ατόμων και δίνεται από τη σχέση:

$$\mathbf{F} = -\mathbf{kx}$$

Όπου  $k$  η σταθερά του ελατηρίου, η οποία εκφράζει την ισχύ του δεσμού των δυο ατόμων και  $x$  η μετατόπιση του ταλαντωτή-μορίου από τη θέση ισορροπίας.

Η ιδιοσυχνότητα της δόνησης δίνεται από τη σχέση:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

όπου

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

η ανηγμένη μάζα και  $m_1, m_2$  μάζες των ατόμων του μορίου.

Σε κβαντικό επίπεδο, η επίλυση της εξίσωσης Schrodinger αποδίδει σειρά από καθορισμένες ενεργειακές στάθμες με ενέργεια:



$$E_{\delta_{ov}} = h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

Όπου  $h$  η σταθερά του Planck και  $n$  ο δονητικός κβαντικός αριθμός με τιμές  $n=0,1,2,3,\dots$  κ.ο.κ.

Η παραπάνω σχέση προβλέπει ισαπέχουσες ενεργειακές στάθμες για τις τιμές του  $n$ , με  $\Delta E = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ , όπως και ότι η ελάχιστη ενέργεια του ταλαντωτή δεν είναι ποτέ μηδέν αλλά ισούται με  $E_{\min} = \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  (σχήμα 1.1).

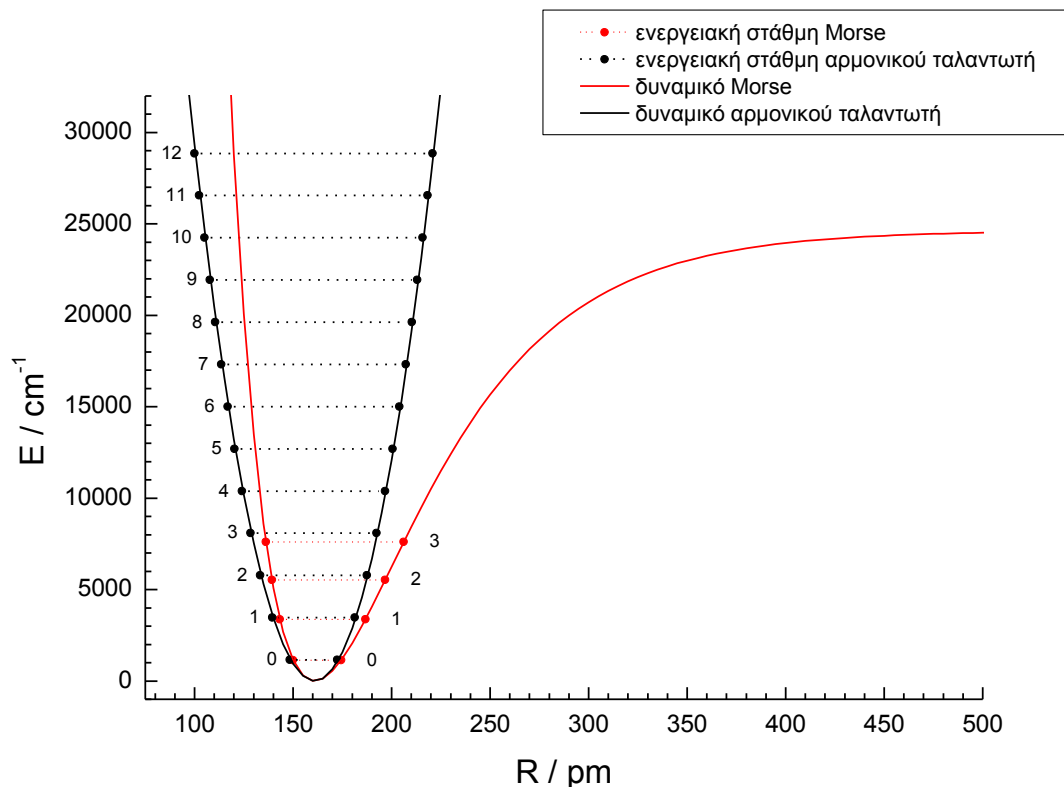
Δυο είναι οι αναγκαίες συνθήκες (κανόνες επιλογής) για απορρόφηση ακτινοβολίας από τον αρμονικό κβαντικό ταλαντωτή. Με την πρώτη συνθήκη, μόνο μεταβάσεις που χαρακτηρίζονται από  $\Delta n = \pm 1$ , είναι επιτρεπτές. Η δεύτερη, προαπαιτεί τη μεταβολή της μόνιμης διπολικής ροπής ως προς τη συντεταγμένη μετατόπισης δόνησης του μορίου. Συνέπεια αυτής είναι ότι όσο μεγαλύτερη είναι η παράγωγος της διπολικής ροπής τόσο μεγαλύτερη και η ένταση της ταινίας απορρόφησης.

Πιο ρεαλιστική είναι η περιγραφή του ταλαντωτή με το ασύμμετρο δυναμικό Morse. Οι ενεργειακές στάθμες παύουν να ισαπέχουν (σχήμα 1.5) και δίνονται από τη σχέση:

$$E_{\delta_{ov}} = h\nu \left[ \left( n + \frac{1}{2} \right) - X_e \left( n + \frac{1}{2} \right)^2 \right]$$

Όπου  $X_e$  ο συντελεστής αναρμονικότητας που είναι μια χαρακτηριστική σταθερά του μορίου που ταλαντώνεται. Επίσης, στον αναρμονικό κβαντικού ταλαντωτή παύει να ισχύει ο κανόνας επιλογής  $\Delta n = \pm 1$  και μπορούμε να έχουμε απορρόφηση ενέργειας σε μεταβάσεις  $\Delta n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

Η σχέση αυτή μας δείχνει πως η διαφορά μεταξύ των ενεργειακών σταθμών μειώνεται σταθερά καθώς αυξάνεται ο  $n$ .

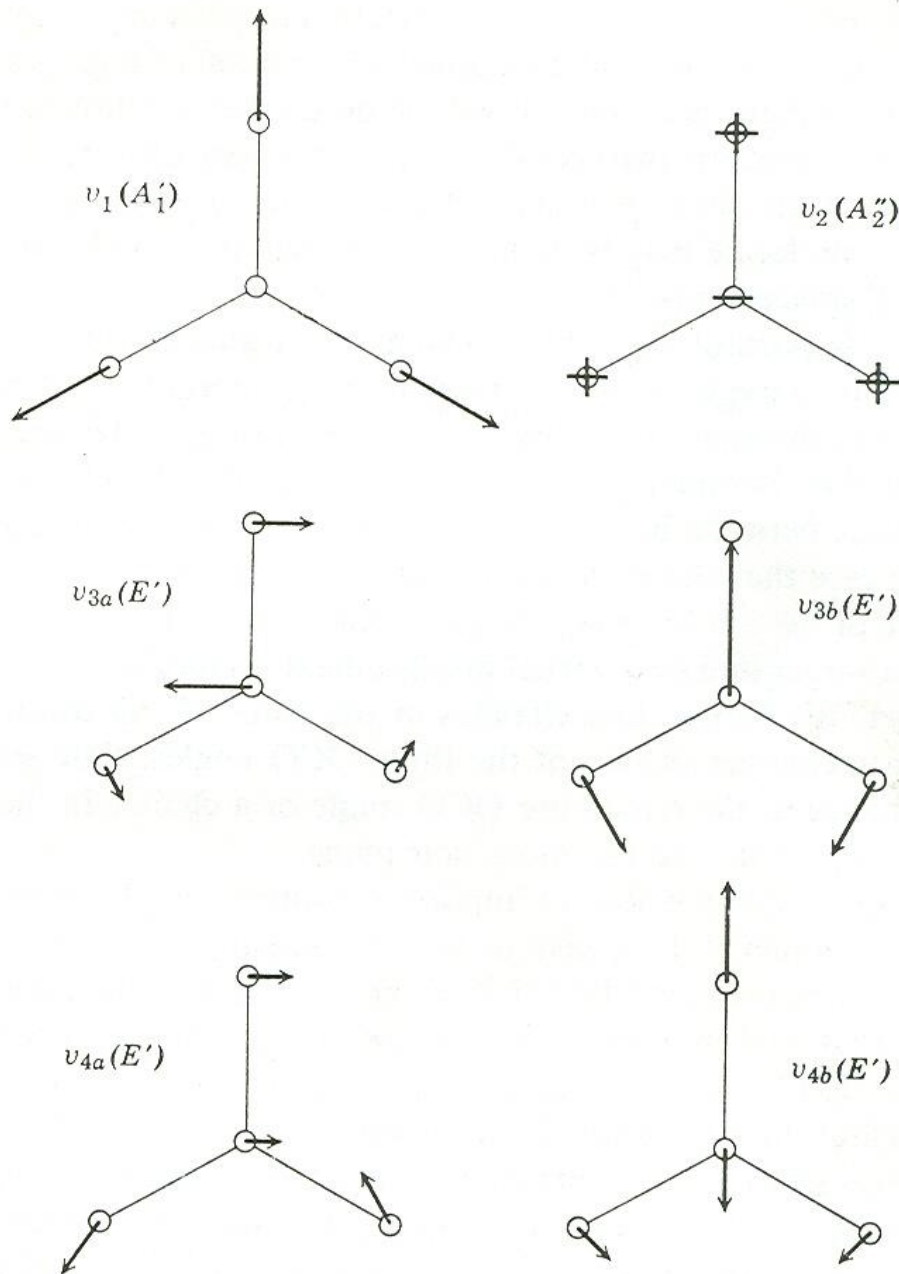


Σχήμα 1.5. Δυναμικό αρμονικού και αναρμονικού (δυναμικό Morse) ταλαντωτή με τις ενεργειακές τους στάθμες. Όπως φαίνεται στο σχήμα, η σχετική απόσταση των ενεργειακών σταθμών του δυναμικού Morse μειώνεται προοδευτικά αυξανόμενου του  $n$ .

Στη γενικότερη περίπτωση του  $N$ -ατομικού μορίου απαιτούνται συνολικά  $3N$  βαθμοί ελευθερίας για την περιγραφή της κίνησης του. Τρεις από αυτούς τους βαθμούς εκφράζουν την μεταφορική και άλλοι τρεις την περιστροφική κίνηση του μορίου στο τρισδιάστατο χώρο. Όταν πρόκειται για γραμμικό μόριο τότε δυο βαθμοί ελευθερίας εκφράζουν την περιστροφική κίνηση του μορίου. Επομένως συνολικά το μόριο θα έχει  $3N - 6$  δονητικούς βαθμούς ελευθερίας, εκτός εάν είναι γραμμικό οπότε θα έχει  $3N - 5$ . Οι δονητικοί βαθμοί ελευθερίας του μορίου, εκφράζουν τον αριθμό των κανονικών τρόπων ταλάντωσης του μορίου. Στο σχήμα 1.6 φαίνονται οι κανονικοί τρόποι ταλάντωσης του  $\text{CO}_3^{2-}$  (σημειακή ομάδα συμμετρίας  $D_{3h}$ ).

Από αυτούς, ενεργοί στο IR είναι αυτοί κατά τους οποίους επάγεται αλλαγή της διπολικής ροπής. Κανονικοί τρόποι δόνησης με κοινή ενέργεια (π.χ. σχήμα 1.6

$\nu_{3a}, \nu_{3b}$ ) καλούνται εκφυλισμένοι και δεν αντιστοιχούν σε διακριτές ταινίες απορρόφησης.



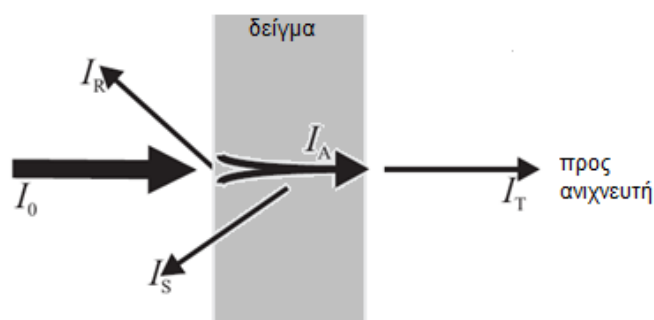
Σχήμα 1.6. Οι δονήσεις  $\nu_1, \nu_2$  είναι ενεργές στο Raman και στο IR αντίστοιχα και είναι απλά εκφυλισμένες. Τα ζεύγη δονήσεων  $\nu_{3a}, \nu_{3b}$ , και  $\nu_{4a}, \nu_{4b}$ , είναι εκφυλισμένα και ενεργά τόσο στο Raman όσο και στο IR.

## β) Τεχνικές φασματοσκοπίας υπερύθρου

### β.1. Γενικά

Δέσμη φωτός με ένταση  $I_0$  που προσπίπτει σε δείγμα όπως στο σχήμα 1.7 μπορεί i) να ανακλαστεί μερικώς ( $I_R$ ), ii) να σκεδαστεί ( $I_S$ ), και iii) να απορροφηθεί από το υλικό ( $I_A$ ), προτού μέρος της διέλθει από αυτό ( $I_T$ ). Η αρχή διατήρησης της ενέργειας προαπαιτεί ότι το άθροισμα όλων των σχετιζόμενων παρακάτω εντάσεων, θα μας δίνει την ένταση της αρχικά προσπίπτουσας δέσμης στην επιφάνεια του υλικού, δηλαδή ισχύει η σχέση:

$$I_0 = I_R + I_S + I_A + I_T$$



Σχήμα 1.7. Η προσπίπτουσα δέσμη μπορεί να ανακλαστεί από την επιφάνεια του δείγματος ( $I_R$ ), να σκεδαστεί από την επιφάνεια ή από κάποιο εσωτερικό στρώμα του υλικού ( $I_S$ ), να απορροφηθεί ( $I_A$ ) ή να μεταδοθεί ( $I_T$ ), δηλαδή να περάσει μέσα από το δείγμα.

Το είδος του δείγματος και η οπτική διάταξη καθορίζουν ποια από τις παραπάνω εντάσεις-συνιστώσες κυριαρχεί και κατά συνέπεια είναι καταλληλότερη για μέτρηση φάσματος IR. Στην περίπτωση της κάθετης πρόσπτωσης της δέσμης, απουσία κέντρων σκέδασης, συνήθως εφαρμόζεται τεχνική διαπερατότητας για την μέτρηση του φάσματος.

Η διαπερατότητα (T) ορίζεται ως το πηλίκο της διαδιδόμενης δέσμης προς την προσπίπτουσα:

$$T = I_T / I_0$$

Και μπορεί να πάρει τιμές από το μηδέν έως το ένα.

Η απορρόφηση του δείγματος προκύπτει από τη διαπερατότητα μέσω της σχέσης:

$$A(\nu) = -\log T$$

Και μπορεί να πάρει τιμές από το μηδέν έως το άπειρο. Σύγχρονα φασματοόμετρα επιτρέπουν τη μέτρηση της απορρόφησης για τιμές μικρότερες του τρία.

Η απορρόφηση  $A(\nu)$  συνδέεται με τη συγκέντρωση των ταλαντωτών (c) μέσω της σχέσης **Beer-Lambert**:

$$A(\nu) = \epsilon(\nu)bc$$

Όπου  $\epsilon(\nu)$  ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης και b το πάχος του δείγματος.

Συχνά ο συντελεστής απορρόφησης του υλικού είναι μεγάλος, έτσι από την απαίτηση για  $A(\nu) \leq 3$  συνεπάγεται ότι τουλάχιστον ένας από τους άλλους όρους θα είναι πολύ μικρός. Συνήθως, αυτό επιτυγχάνεται αραιώνοντας το δείγμα με KBr, ένα ιοντικό στερεό διαφανές στο υπέρυθρο για μήκη κύματος μικρότερα των 25 $\mu\text{m}$ . Η αραιώση του δείγματος με KBr δεν συνιστάται για υλικά τα οποία είναι ένυδρα ή υλικά που μπορούν να υποστούν ιονεναλλαγή. Επίσης η σκέδαση μπορεί να μην είναι αμελητέα μετά την αραιώση όπως και το δείγμα μετά την αραιώση δεν είναι ανακτήσιμο.

## ***β.2. Τεχνική ATR***

Μια τεχνική φασματοσκοπίας IR που δεν έχει τα παραπάνω μειονεκτήματα είναι αυτή της Αποσβεννύμενης Ολικής Ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance-ATR). Στη διάταξη της μεθόδου αυτής, η δέσμη κινείται εντός κρυστάλλου (στοιχείο

(ολικής) εσωτερικής ανάκλασης - Internal Reflection Element (IRE)), με πρισματικό σχήμα, ο οποίος είναι διαφανής στο IR και χαρακτηρίζεται από υψηλό δείκτη διάθλασης  $n_1$ . Η δέσμη προσπίπτει στη μεσεπιφάνεια κρυστάλλου – αέρα ή κρυστάλλου – δείγματος με δείκτη διάθλασης  $n_2$ , υπό κατάλληλη γωνία  $\theta$  που επιτρέπει την εσωτερική ανάκλαση (συνθήκες ολικής ανάκλασης  $n_1 > n_2$  και  $\theta > \arcsin(n_2/n_1)$ ).

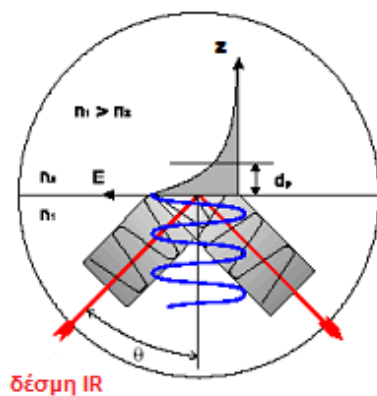
Ακόμα και απουσία δείγματος η ανάκλαση δεν είναι ποσοτική, και ένα μέρος της προσπίπτουσας δέσμης διαρρέει στο αραιό μέσο με αποσβεννύμενο πλάτος που δίνεται από τη σχέση :

$$E_z = E_0 \exp(-z/d_p)$$

Όπου  $E_z$  το πλάτος της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου της δέσμης που διαρρέει το αραιό μέσο (δείκτης διάθλασης  $n_2$ ) σε απόσταση  $z$ , θεωρώντας ότι η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου του προσπίπτοντος κύματος στο πυκνότερο μέσο (δείκτης διάθλασης  $n_1$ ) είναι μονάδα. Το μέγεθος  $d_p$  εκφράζει το βάθος διείσδυσης της δέσμης στο αραιό μέσο και ορίζεται ως το μήκος εκείνο στο οποίο το πλάτος της έντασης της δέσμης έχει ελαττωθεί στο  $1/e$  του αρχικού πλάτους (σχήμα 1.8).

Το βάθος διείσδυσης εξαρτάται από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας  $\lambda$ , τον δείκτη διάθλασης  $n_1$  του IRE, τον δείκτη διάθλασης  $n_2$  του δείγματος, από τη γωνία πρόσπτωσης της δέσμης  $\theta$  και δίνεται από τη σχέση:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2}}$$



Σχήμα 1.8. Αρχή λειτουργίας ATR. Το μέσο με δείκτη διάθλασης  $n_1$  είναι το IRE. Στο αραιό μέσο ( $n_2$ ) βλέπουμε την εκθετική μείωση της έντασης της διαρρέουσας δέσμης κατά τον άξονα  $z$  όπως και το σχηματικό προσδιορισμό του βάθους διείσδυσης.

Από την παραπάνω σχέση παρατηρούμε ότι όσο μεγαλύτερο είναι το μήκος κύματος, τόσο μεγαλύτερο είναι και το βάθος διείσδυσης. Το ίδιο ισχύει και για τη μεταβολή της γωνίας πρόσπτωσης όπου όσο αυτή προσεγγίζει την κρίσιμη γωνία ολικής ανάκλασης (δηλαδή όσο μικρότερη η γωνία πρόσπτωσης) τόσο μεγαλύτερο βάθος διείσδυσης (πίνακας I). Στο σημείο αυτό να επισημάνουμε ότι η παρουσία της διαρρέουσας δέσμης στο αραιό μέσο κάνει δυνατή την αλληλεπίδραση μεταξύ του δείγματος στην επιφάνεια του IRE με την υπέρυθρη ακτινοβολία. Λόγω της φθίνουσας έντασης της διαρρέουσας δέσμης κατά τον άξονα  $z$  (σχήμα 1.8) η αλληλεπίδραση της με το δείγμα αφορά βάθη δυο το πολύ τρεις φορές αυτό του βάθους διείσδυσης. Έτσι, εάν το αραιό μέσο απορροφά στο υπέρυθρο, μέρος της διαρρέουσας δέσμης θα απορροφηθεί και μικρότερης έντασης ακτινοβολία θα ανακλαστεί.

Σύμφωνα με τα προηγούμενα το φάσμα ATR προσομοιάζει αυτό της συμβατικής απορρόφησης με τη κύρια διαφορά να έγκειται στο γεγονός ότι το βάθος διείσδυσης μεταβάλλεται με το μήκος κύματος. Για παράδειγμα, στα μεγαλύτερα μήκη κύματος η ακτινοβολία διεισδύει σε μεγαλύτερα βάθη με φυσικό επακόλουθο την αλληλεπίδρασή της με μεγαλύτερα πάχη δείγματος. Για την προσέγγιση του ζητήματος που αφορά το πάχος του δείγματος γίνεται η κατηγοριοποίηση σε δυο

επιμέρους καταστάσεις: α) αλληλεπίδραση με παχιά δείγματα β) αλληλεπίδραση με δείγματα λεπτών υμενίων.

α) Όπως έχουμε προαναφέρει, η απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια αφορά την μεταβολή της διπολικής ροπής των ιδίων. Σε κάθε τέτοια μετάβαση η απορρόφηση είναι ανάλογη με το αποκαλούμενο ενεργό βάθος διείσδυσης που δίνεται από τη σχέση:

$$d_e = \frac{n_2}{n_1 \cos \theta} \int_0^\infty E_z^2 dz = \frac{n_2 E_0^2 d_p}{2n_1 \cos \theta}$$

Όπου  $E_0$  η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου της διαρρέουσας δέσμης από την διεπιφάνεια, όταν θεωρήσουμε την εισερχόμενη, από το πυκνότερο μέσο, ένταση ηλεκτρικού πεδίου, μονάδα. Το  $d_p$  είναι το πάχος διείσδυσης.

Από τα παραπάνω συνεπάγεται ότι ο λόγος των εντάσεων δυο ταινιών στο φάσμα ATR είναι διαφορετικός (παραμορφώσεις στο φάσμα) από αυτόν σε φάσματα απορρόφησης λόγω της γραμμικής εξάρτησης του ενεργού βάθους διείσδυσης από το βάθος διείσδυσης που με τη σειρά του μεταβάλλεται με το μήκος κύματος. Αντίστοιχη μεταβολή στο ενεργό πάχος παρατηρείται με αλλαγή στις τιμές των  $n_1$  (δείκτη διάθλασης IRE) και  $\theta$  (γωνία πρόσπτωσης) όπως βλέπουμε και στον πίνακα I. Οι δυο αυτές παράμετροι παραμένουν σταθερές σε μια διάταξη ATR και δεν παίζουν ρόλο σε παραμορφώσεις του φάσματος όπως η μεταβολή του ενεργού βάθους διείσδυσης από το μήκος κύματος.

β) Σε αυτή την κατηγορία το πάχος των υμενίων θεωρείται ίδιας τάξης μεγέθους σε σχέση με το προσπίπτον μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Το ενεργό βάθος διείσδυσης δεν εξαρτάται πλέον από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας (παρά μόνο από το σταθερό πάχος του υμενίου) και δίνεται από τη σχέση:

$$d_e = \frac{n_2 E_0^2 d}{n_1 \cos \theta}$$



Όπου  $d$  το πάχος του υμενίου. Γίνεται σαφές πλέον ότι ούτε οι σχετικές εντάσεις των ταινιών απορρόφησης εξαρτώνται από το μήκος κύματος, με αποτέλεσμα να μην υπάρχουν πλέον οι σημαντικές παραμορφώσεις στο φάσμα ATR, όπως στην περίπτωση των λεπτών υμενίων.

Η ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας δίνεται από τη σχέση:

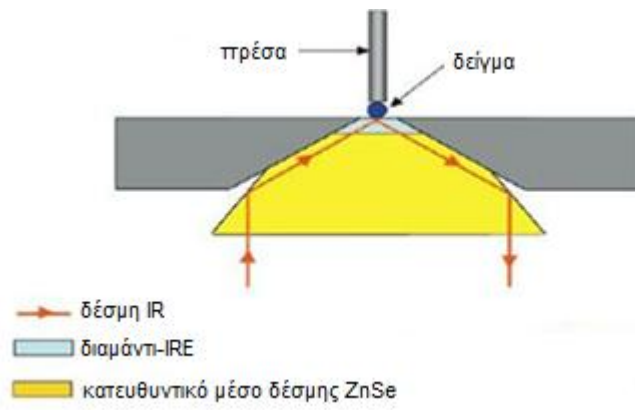
$$I_R = (1 - \epsilon(\nu) \cdot d_e) I_0$$

Όπου  $\epsilon(\nu)$  ο συντελεστής απορρόφησης του υλικού και  $d_e$  το ενεργό βάθος διείσδυσης. Στον πίνακα 2 βλέπουμε ενδεικτικές τιμές του βάθους διείσδυσης προς τον αέρα για τις τρεις διαφορετικές γεωμετρίες πρόσπτωσης, στην περίπτωση δυο διαφορετικών στοιχείων εσωτερικής ανάκλασης σύμφωνα με τις παραπάνω σχέσεις.

Κρύσταλλος (IRE)	Δείκτης διάθλασης (IRE) $n_1$	Ελάχιστη γωνία για ολική ανάκλαση	Βάθος διείσδυσης $d_p$ για $\lambda=10\mu\text{m}$ $\theta=\pi/3=0,33\pi$ και $n_2=1$ (αέρα)	Βάθος διείσδυσης $d_p$ για $\lambda=10\mu\text{m}$ $\theta=\pi/4=0,25\pi$ και $n_2=1$ (αέρα)	Βάθος διείσδυσης $d_p$ για $\lambda=10\mu\text{m}$ $\theta=\pi/6=0,16\pi$ και $n_2=1$ (αέρα)
<b>Διαμάντι (C)</b>	2,41	0,14π	0,87 $\mu\text{m}$	1,15 $\mu\text{m}$	2,37 $\mu\text{m}$
<b>Γερμάνιο (Ge)</b>	4	0,08π	0,48 $\mu\text{m}$	0,60 $\mu\text{m}$	0,92 $\mu\text{m}$

**Πίνακας 2: ενδεικτικές τιμές βάθους διείσδυσης για τρεις γεωμετρίες πρόσπτωσης που αφορούν δυο στοιχεία εσωτερικής ανάκλασης**

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα, το βάθος διείσδυσης (και κατ' επέκταση το οπτικά ενεργό πάχος) δεν ξεπερνάει την τιμή μερικών μικρομέτρων, δηλαδή είναι πολύ μικρότερο από τα συνήθη φυσικά πάχη των υλικών. Με τη τεχνική ATR συλλέγουμε φάσμα από την επιφάνεια ενός υλικού με μεγάλο φυσικό πάχος, υπό την προϋπόθεση ότι αυτό βρίσκεται σε καλή επαφή με το κρύσταλλο. Η επαφή είναι προφανώς καλή στη περίπτωση υγρού δείγματος ή υμενίου που έχει εναποτεθεί με εξάτμιση του διαλύτη στον κρύσταλλο αλλιώς εξασφαλίζεται με πίεση (χρήση πρέσας, σχήμα 1.9).



Σχήμα 1.9. Διάταξη ATR διαμαντιού απλής ανάκλασης με κυματοδηγό ZnSe και εξάρτημα πρέσας (όπως αυτός που χρησιμοποιήσαμε) .

## 2. Πειραματική διαδικασία

### 2.1. Υλικό

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής μελετήθηκαν συνολικά εικοσιένα δείγματα αργίλων, στα οποία περιλαμβάνονται δεκαεννέα παλυγορσκίτες, ένας σεπιόλιθος και ένας νατριούχος μοντμοριλλονίτης.

Εννέα από τους προαναφερθέντες παλυγορσκίτες (Gr00, Gr01, Gr02, Gr03, Gr04, Gr06, Gr07, Gr08, Gr09), προέρχονται από τη θέση Πευκάκι Γρεβενών, στη δυτική Μακεδονία Ελλάδος. Οι υπόλοιποι 10 παλυγορσκίτες προέρχονται από διάφορα ορυχεία ανά τον κόσμο και αυτοί είναι οι : PFL (Gadsden Country, Florida, ΗΠΑ), YUC (Ticul, Yucatan, Μεξικό), BER (Bercimuel, Segovia, Ισπανία), BOT και LIL (ηφαιστειακό σύμπλεγμα Λισαβώνας, Πορτογαλία), ESQ και ESQ-2 (Esquínias, Μαδρίτη, Ισπανία), PIC (Peeks Crossing, Αυστραλία), TOR (Torrejón el Rubio, Cáceres, Ισπανία), TRA (Los Trancos, Almería, Ισπανία). Ο σεπιόλιθος που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια αυτής της μελέτης είναι ο SepSp (Valdemore, Ισπανία) ενώ ο νατριούχος μοντμοριλλονίτης είναι ο Swy (Crook Country, Wyoming, ΗΠΑ).

Όπως έχουμε προαναφέρει, ο παλυγορσκιτης είναι μια φυσική άργιλος της οποίας οι αναλογίες των στοιχείων στις διοκταεδρικές θέσεις δεν είναι πάντα σταθερές, πράγμα που σημαίνει ότι κάποια δείγματα είναι περισσότερο αλουμινούχα ενώ άλλα περισσότερο σιδηρούχα. Επίσης, δεν είναι σταθερή ούτε οι αναλογία διοκταεδρικών και τριοκταεδρικών θέσεων, με αποτέλεσμα κάποια δείγματα να έχουν περισσότερο διοκταεδρικό ή τριοκταεδρικό χαρακτήρα.

Σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες, που πραγματοποιήθηκαν στα παραπάνω δείγματα, τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά μπορούν να ποσοτικοποιηθούν και να μετρηθούν από τις σχετικές εντάσεις των υπερτόνων OH στο εγγύς υπέρυθρο (βλέπε πίνακα 3) (Chryssikos *et al.*, 2009). Στα πλαίσια της περαιτέρω συνέχισης της μελέτης αυτών των υλικών, κινείται αυτή η εργασία, με σκοπό τον συσχετισμό των δονήσεων της πυριτικής στοιβάδας με τη σύσταση τους.

Δείγμα	x	y
BER	0.21	0,01
BOT	0.1	0,14
ESQ	0.13	0,28
ESQ-2	0.15	0,48
GR0	0.36	0,08
GR1	0.5	0,07
GR2	0.47	0,45
GR3	0.6	0,15
GR4	0.6	0,19
GR6	0.47	0,33
GR7	0.47	0,33
GR8	0.47	0,45
GR9	0.63	0,46
PFL	0.1	0,06
PIC	0.27	0,09
TOR	0.2	0,06
TRA	0.13	0,14
YUC	0.12	0,07
LIL	0	0
SepSp	0	1
SWy*		

Πίνακας 3: Όπου οι μεταβλητές  $y$  και  $x$  αντιστοιχούν στις μεταβλητές του τύπου  $yMg_5Si_8O_{20}(OH)_2 \cdot (1-y)[xMg_2Fe_2 \cdot (1-x)Mg_2Al_2]Si_8O_{20}(OH)_2$  (για τους παλυγορσκίτες) και εκφράζουν το ποσοστό του τριοκταεδρικού παλυγορσκίτη και το ποσοστό του διοκταεδρικού σιδηρούχου παλυγορσκίτη, αντίστοιχα. \*Το δείγμα SWy αντιστοιχεί σε νατριούχο μοντμοριλλονίτη, η χημική σύσταση του δεν περιγράφεται από αυτές τις μεταβλητές και αναφέρεται εδώ διότι το φάσμα του συγκρίνεται με αυτά του παλυγορσκίτη και του σεπιόλιθου .

## 2.2. Μεθοδολογία

Όλες οι μετρήσεις στα πλαίσια αυτής της μελέτης πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση τεχνικών φασματοσκοπίας μέσου υπερύθρου, εσωτερικής ανάκλασης. Η τεχνική εσωτερικής ανάκλασης είναι αυτή της αποσβεννύμενης ολικής ανάκλασης (ATR).

Η πειραματική διάταξη του ATR (της εταιρίας SENSIR TECHNOLOGIES, μοντέλο Dura SamplIR II) είναι κατάλληλη για μετρήσεις στερεών όσο και υγρών δειγμάτων. Στο εσωτερικό της διάταξης ATR υπάρχει συνεχής ροή αζώτου για την απομάκρυνση διοξειδίου του άνθρακα και υδρατμών από την πορεία της δέσμης μέχρι τον ανιχνευτή. Η διάταξη απλής εσωτερικής ανάκλασης αποτελείται από μια βάση που φέρει κρύσταλλο από διαμάντι, διαμέτρου 1 mm, με δείκτη διάθλασης  $n_c=2,41$ , σειρά κατάλληλων κάτοπτρων και μεταλλική πρέσα που επιτυγχάνει καλή επαφή των δειγμάτων με την επιφάνεια του διαμαντιού (IRE).

Με την τεχνική ATR συλλέχθηκαν φάσματα των δειγμάτων σε μορφή πούδρας. Η διακριτική ικανότητα που χρησιμοποιήθηκε είναι  $2\text{ cm}^{-1}$  ενώ για κάθε ένα φάσμα πραγματοποιήθηκαν 200 σαρώσεις. Συνολικά για κάθε δείγμα συλλέχθηκαν τρία φάσματα από τα οποία υπολογίστηκε το φάσμα του μέσου όρου τους.

### 3. Ανάλυση αποτελεσμάτων

Στη παρούσα μελέτη, εξετάζουμε την εξάρτηση του φάσματος μέσου υπερύθρου, και ειδικότερα αυτού που αφορά την πυριτική στοιβάδα, από τη σύσταση του παλυγορσκήτη. Η παρεμφερής δομή του σεπιόλιθου με τον παλυγορσκήτη έχει ως αποτέλεσμα να συμπεριλάβουμε και αυτόν στην εν λόγω εργασία ενώ η εξέταση του μοντμοριλλονίτη έγινε για λόγους σύγκρισης με την βιβλιογραφία. Στα σχήματα 3.1 και 3.2 φαίνονται τα φάσματα απορρόφησης (ATR) και δεύτερης παραγώγου μέσου υπερύθρου, ενός παλυγορσκήτη (GR01), ενός σεπιόλιθου (SepSp) και ενός μοντμοριλλονίτη (SWy) υπό μορφή πούδρας.

Τα φάσματα απορρόφησης των αργίλων, χαρακτηρίζονται από σημαντικό βαθμό επικάλυψης ανάμεσα στις στενές ταινίες των δονήσεων των OH και τις ευρύτερες ταινίες του νερού. Με τη χρήση της 2<sup>ης</sup> παραγώγου, απαλείφονται από το φάσμα οι φαρδιές ταινίες απορρόφησης των εκτάσεων του νερού στην περιοχή μεταξύ των 3500 και 3200 cm<sup>-1</sup> και αυξάνει η διακριτική ικανότητα των στενών κορυφών.

Οι δονήσεις των σμεκτιτών, μπορούν κατά προσέγγιση να διαχωριστούν στις παρακάτω κατηγορίες: 1) στις δονήσεις των δεσμών O-H 2) στις δονήσεις των πυριτικών ανιόντων 3) στις δονήσεις κατιόντων της οκταεδρικής στοιβάδας και 4) στις δονήσεις των κατιόντων του μεσοστρώματος. Ο παλυγορσκήτης και ο σεπιόλιθος δεν ανήκουν στην οικογένεια των σμεκτιτών, όμως λόγω του ότι είναι αργιλοπυριτικά υλικά, η κατηγοριοποίηση των δονήσεων προσομοιάζει αυτή των σμεκτιτών (δεν υπάρχει η κατηγορία των δονήσεων των κατιόντων του μεσοστρώματος) (Farmer V.C., 1974).

Στο σχήμα 3.1, αναδεικνύονται οι ομοιότητες μεταξύ των φασμάτων των τριών ορυκτών. Για παράδειγμα, για τα τρία δείγματα μπορούμε να ομαδοποιήσουμε το σύνολο των δονήσεων σε τρεις περιοχές ενώ όσο αφορά τα δείγματα του παλυγορσκήτη και του σεπιόλιθου οι διαφορές ελαχιστοποιούνται.

Σύμφωνα με το ίδιο σχήμα, στην περιοχή των 3750-3100  $\text{cm}^{-1}$  υπάρχουν δονήσεις έκτασης O-H, δομικών υδροξυλίων και νερού. Πιο συγκεκριμένα, στον παλυγορσκήτη οι κορυφές στην περιοχή 3100 έως 3400  $\text{cm}^{-1}$  οφείλονται σε δονήσεις έκτασης O-H των διαφόρων τύπων νερού στη δομή των υλικών ενώ στο σεπιόλιθο το εύρος της περιοχής αυτής εκτείνεται από τους 3700 μέχρι τους 3100  $\text{cm}^{-1}$ . Οι κορυφές του μοντμοριλλονίτη περί τους 3400 και 3240  $\text{cm}^{-1}$ , οφείλονται σε δονήσεις έκτασης O-H του  $\text{H}_2\text{O}$  στη σφαίρα ενυδάτωσης των κατιόντων του μεσοστρώματος (Xu, W. et al. 2000).

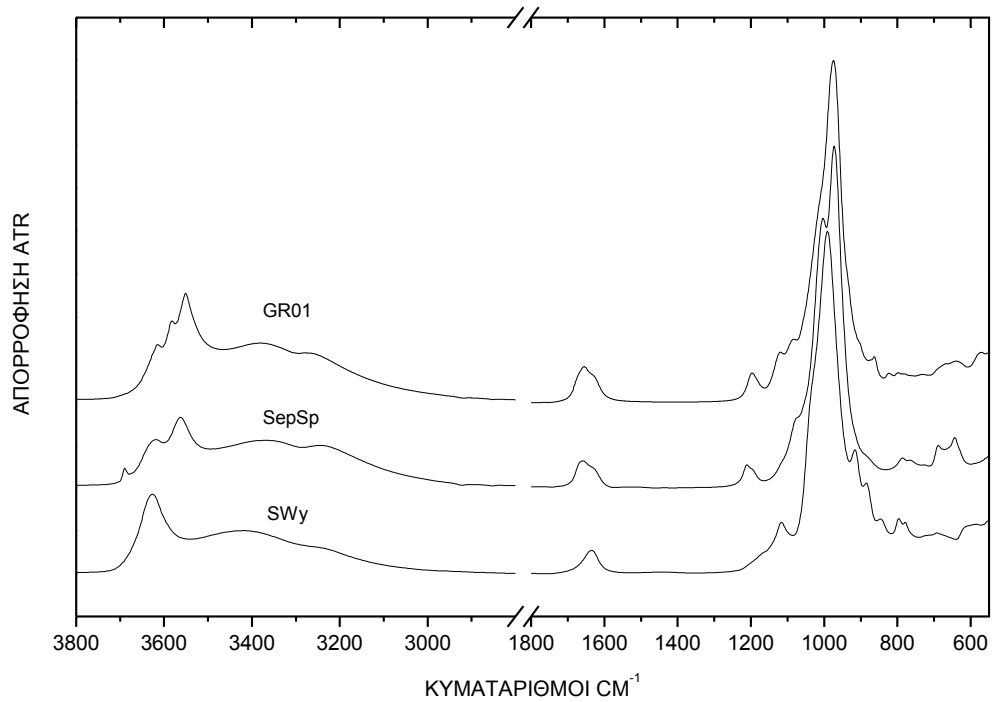
Στην περιοχή 1700-1500  $\text{cm}^{-1}$ , παρατηρούνται οι δονήσεις κάμψης των διαφόρων τύπων  $\text{H}_2\text{O}$  του υλικού. Σε χαμηλότερες συχνότητες, στην περιοχή 950-600  $\text{cm}^{-1}$ , παρατηρούνται οι δονήσεις κάμψης O-H της οκταεδρικής στοιβάδας. Στη περιοχή 1200-900  $\text{cm}^{-1}$ , εμφανίζονται οι κορυφές των δονήσεων έκτασης Si-O της πυριτικής στοιβάδας, ενώ οι αντίστοιχες δονήσεις κάμψης είναι ενεργές σε χαμηλότερες συχνότητες (Farmer V.C., 1974).

Στο σχήμα 3.2 βλέπουμε τα φάσματα απορρόφησης 2<sup>ης</sup> παραγώγου ATR και παρατηρούμε ότι ο μοντμοριλλονίτης, ιδιαίτερα στις περιοχές των δονήσεων έκτασης των υδροξυλίων (3750-3300  $\text{cm}^{-1}$ ) και δονήσεων κάμψης του νερού 1700-1600  $\text{cm}^{-1}$ , παρουσιάζει σημαντικές διαφορές με τα φάσματα του παλυγορσκήτη και του σεπιόλιθου.

Όπως προκύπτει από τη βιβλιογραφία, η απόδοση των ταινιών του σχήματος 3.2 που οφείλονται στις δονήσεις έκτασης δομικών OH έχει ως εξής: οι κορυφές 3615, 3584 και 3551  $\text{cm}^{-1}$ , αποδίδονται στις δονήσεις έκτασης  $\text{AlAlOH}$ ,  $\text{AlFeOH}$  και  $\text{FeFeOH}$  της διοκταεδρικής στοιβάδας του παλυγορσκήτη, αντίστοιχα (Farmer V.C., 1974; Petit et al., 1995). Η κορυφή 3689  $\text{cm}^{-1}$  του σεπιόλιθου αντιστοιχεί σε δονήσεις  $\text{Mg}_3\text{OH}$  της τριοκταεδρικής του στοιβάδας (Serna et al. 1975; Prost, 1975). Παρομοίως, η κορυφή 3626  $\text{cm}^{-1}$  που παρουσιάζει ο μοντμοριλλονίτης σ' αυτή τη περιοχή οφείλεται στα δομικά υδροξύλια (OH) του διοκταεδρικού μέρους της δομής (Farmer V.C., 1974).

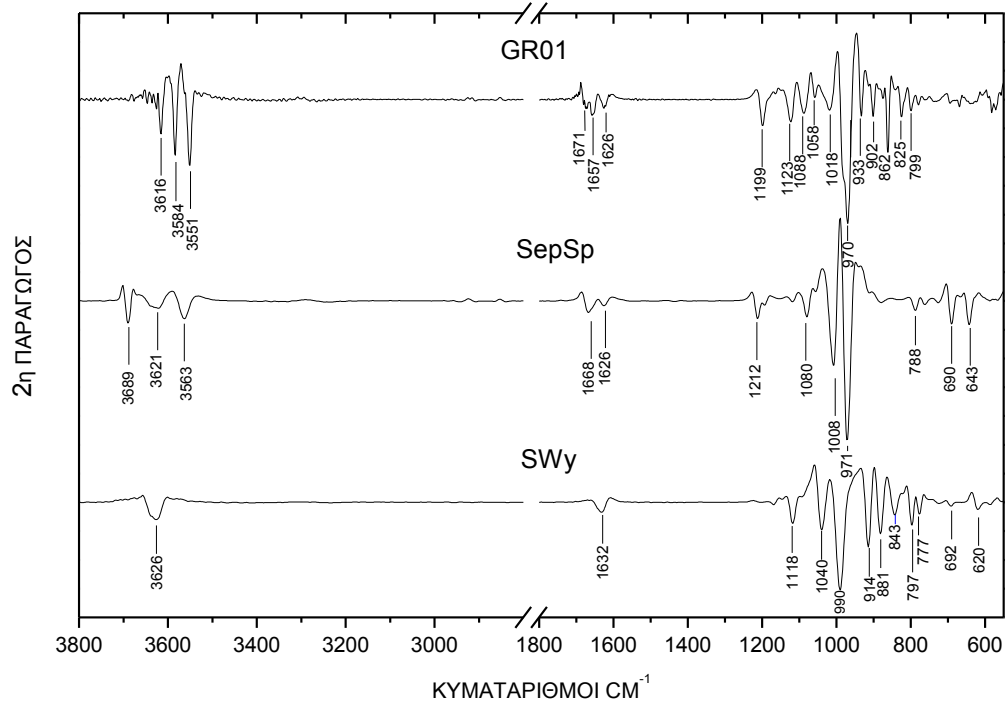
Στις δονήσεις κάμψης του νερού, οι κορυφές είναι στενότερες (ευδιάκριτες στο φάσμα της δεύτερης παραγώγου) και εντοπίζονται στη περιοχή 1700-1500  $\text{cm}^{-1}$ ,

στο σχήμα 3.2 (Khorami, J. and Lemieux, A. 1989). Λόγω της σύνθετης δομής του παλυγορσκήτη και του σεπιόλιθου, οι κορυφές στην εν λόγω περιοχή αποδίδονται στην παρουσία διαφορετικών τύπων  $H_2O$  στη δομή τους. Αντίθετα, στον μοντμοριλλονίτη, η δόνηση κάμψης του  $H_2O$  που αντιστοιχεί στην κορυφή  $1632\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στη σφαίρα ενυδάτωσης των ιόντων  $Na^+$  του μεσοστρώματος (Xu, W. et al. 2000).



Σχήμα 3.1. Φάσματα απορρόφησης ATR α) ενός παλυγορσκήτη β) ενός σεπιόλιθου και γ) ενός μοντμοριλλονίτη.

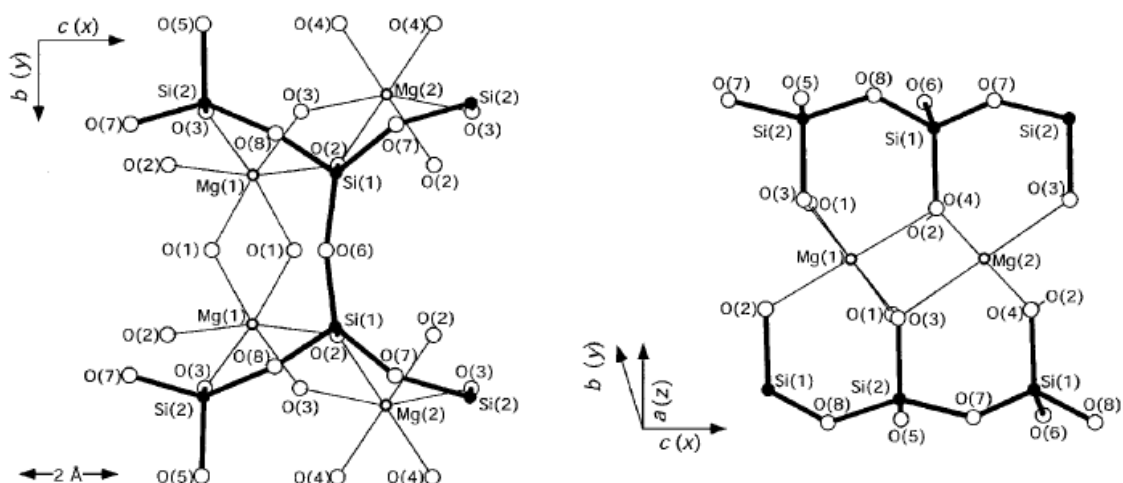




Σχήμα 3.2. Φάσματα 2ης παραγώγου απορρόφησης ATR α) ενός παλυγορσκίτη β) ενός σεπιόλιθου και γ) ενός μοντμοριλλονίτη με διακριτική ικανότητα  $2\text{ cm}^{-1}$ , εξομάλυνση 13 σημείων.

Στην περιοχή από  $1400$  μέχρι  $900\text{ cm}^{-1}$  παρατηρούνται ταινίες λόγω των δονήσεων της πυριτικής στιβάδας. Η ταινία απορρόφησης που εμφανίζεται περί τους  $1200\text{ cm}^{-1}$  στον παλυγορσκίτη και το σεπιόλιθο αποδίδεται στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης του δεσμού Si-O-Si (Si(2)-O(5) σχήμα 3.3), ο οποίος συνδέει τις διαδοχικές δοκίδες των δυο υλικών (Tarte et al., 1973). Με βάση τη βιβλιογραφία οι κορυφές  $1124$ ,  $1088$ ,  $1016$ ,  $967\text{ cm}^{-1}$  του παλυγορσκίτη αντιπροσωπεύουν τις αντισυμμετρικές δονήσεις έκτασης των τετράεδρων  $\text{SiO}_4$  του πυριτικού πλέγματος (σχήμα 3.3 Si(1)-O(6), Si(1,2)-O(2,3), Si(1,2)-O(1,3)), ενώ αντίστοιχες αποδόσεις προτείνονται για τις κορυφές  $1080$ ,  $1008$ ,  $971\text{ cm}^{-1}$  του σεπιόλιθου (Augsburger et al., 1998). Στον μοντμοριλλονίτη δεν παρατηρείται η κορυφή περί τους  $1200\text{ cm}^{-1}$  (λόγω απουσίας καναλιών από τη δομή του), ενώ οι κορυφές  $1118$ ,  $1040$ ,  $990\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται σε δονήσεις έκτασης Si-O εντός, εκτός και εντός επιπέδου, αντίστοιχα (Ishii, M. et al. 1967; Farmer V.C. 1974).

Οι κορυφές 902, 862 και 825  $\text{cm}^{-1}$ , αντιστοιχούν στις δονήσεις κάμψης των Al-OH, Al-Fe<sup>+3</sup>-OH και Fe<sup>+3</sup>-Fe<sup>+3</sup>-OH του παλυγορσκήτη. Στον μοντμοριλλονίτη οι κορυφές 914, 881, 843  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδονται σε δονήσεις κάμψης (deformation) των υδροξυλομάδων Al-Al-OH, Fe<sup>+3</sup>-Al-OH και Mg-Al-OH, αντίστοιχα (Farmer V.C., 1974).



Σχήμα 3.3. Κρυσταλλική δομή παλυγορσκήτη κατά τους κρυσταλλικούς άξονες  $a$ ,  $b$ ,  $c$  ( $z$ ,  $y$ ,  $x$  αντίστοιχα) (McKeown et al., 2002).

Για την μελέτη της εξάρτησης των θέσεων των φασματικών κορυφών από τη χημική σύσταση του παλυγορσκήτη, παραθέτουμε τα φάσματα απορρόφησης ATR των παλυγορσκήτων που μελετήσαμε (σχήμα 3.4). Σε γενικές γραμμές η φαινομενολογία είναι ίδια με αυτή του δείγματος GR01 που αναλύσαμε παραπάνω. Όμως, ακόμα και από το φάσμα απορρόφησης, είναι ευδιάκριτες κάποιες νέες κορυφές που εμφανίζονται σε κάποια δείγματα. Εξαιτίας της προέλευσης των δειγμάτων (εξόρυξη με γεώτρηση) είναι πιθανό οι κορυφές αυτές να οφείλονται σε προσμίξεις.

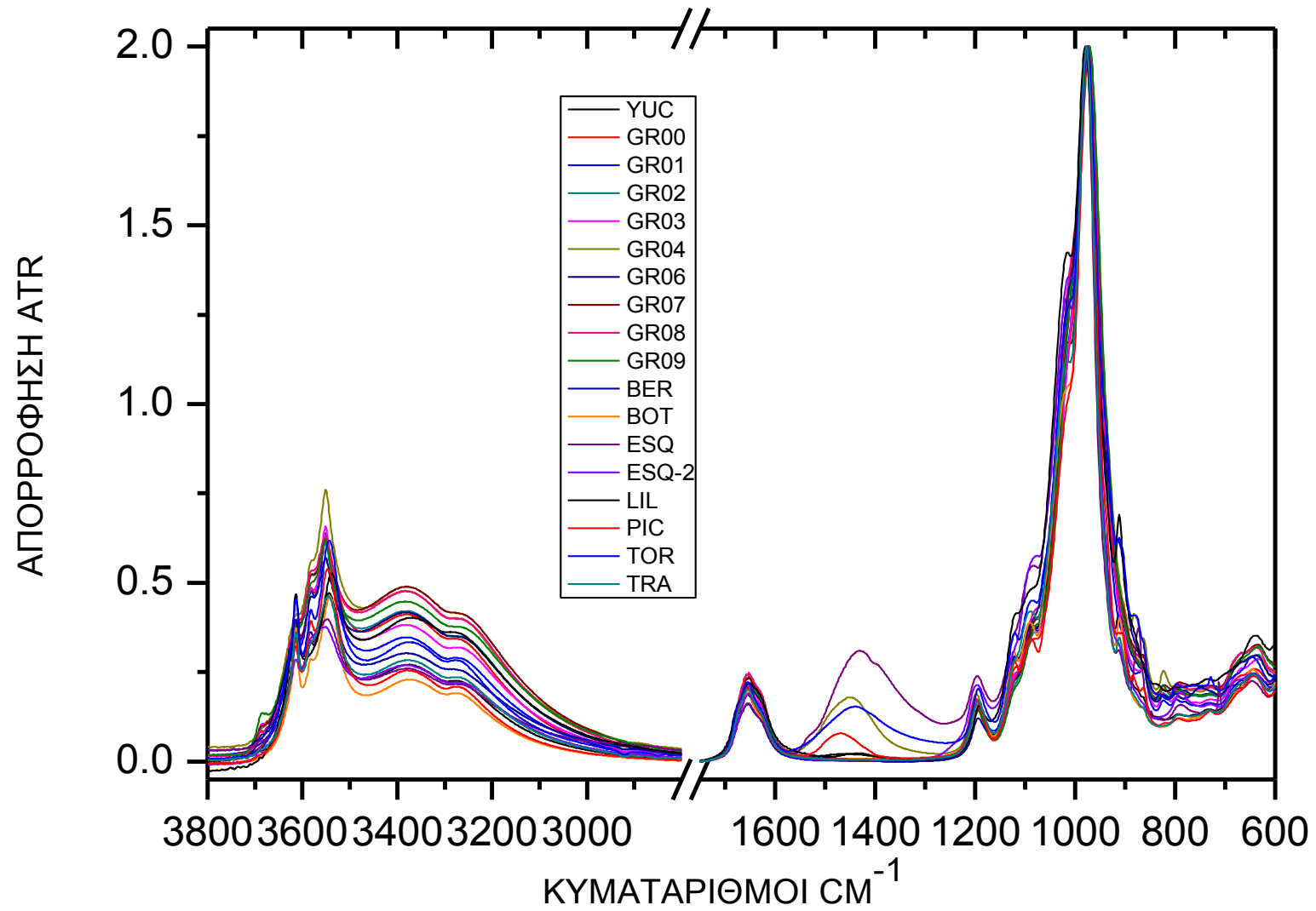
Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές (Wilson, M.J., 1994), η ύπαρξη κορυφών στην περιοχή 1500-1400  $\text{cm}^{-1}$ , υποδεικνύει την ύπαρξη ανθρακικών αλάτων, κυρίως ασβεσίτη και δολομίτη. Όπως φαίνεται και παρακάτω σε φάσματα απορρόφησης ATR 2<sup>ης</sup> παραγώγου (σχήμα 3.10) τα συμπεράσματα αυτά

επιβεβαιώνονται περαιτέρω, αφού οι ταινίες 885 και 730  $\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχούν σε δονήσεις δολομίτη ενώ αυτές στους 870 και 710  $\text{cm}^{-1}$  σε δονήσεις ασβεσίτη. Επιπλέον, από το ίδιο φάσμα, οι ασθενείς κορυφές στους 800 και 780  $\text{cm}^{-1}$ , αντιστοιχούν σε δονήσεις χαλαζία (quartz). Έχοντας εντοπίσει την υπογραφή των προσμίξεων συνεχίζουμε με τη μελέτη της εξάρτησης των ταινιών του παλυγορσκήτη από την σύσταση.

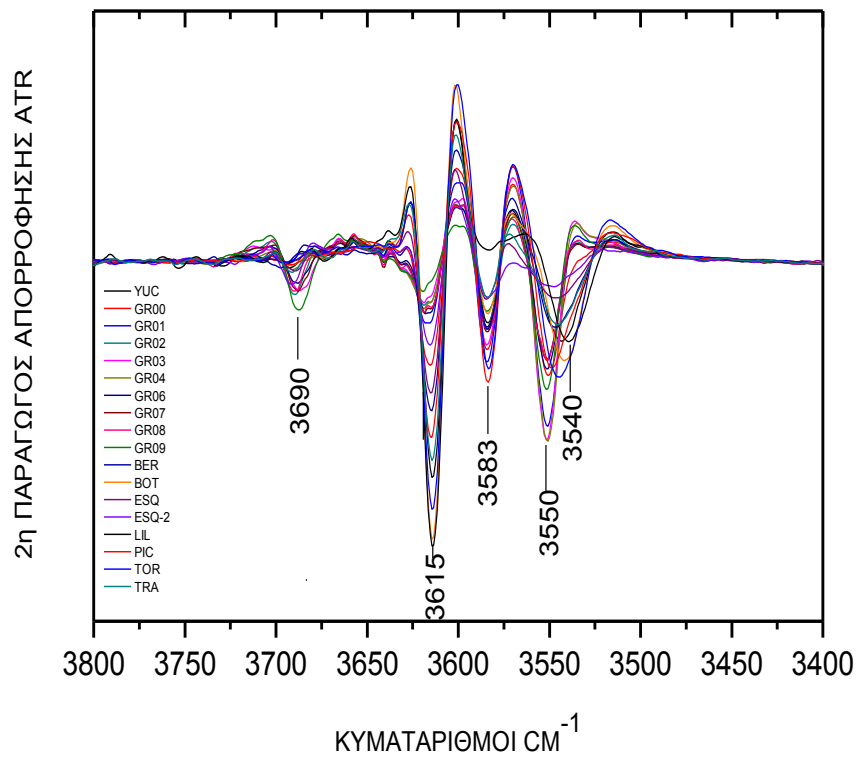
### 3.A. Εκτάσεις δομικών OH

Στα φάσματα της δεύτερης παραγώγου στην περιοχή 3800-3400  $\text{cm}^{-1}$  (σχήμα 3.5) παρατηρείται η ύπαρξη πέντε κορυφών. Όπως έχουμε προαναφέρει, η κορυφή περί τους 3690  $\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στην δόνηση των  $\text{Mg}_3\text{OH}$  της τριοκταεδρικής στοιβάδας ενώ οι κορυφές των 3615, 3583 και 3550  $\text{cm}^{-1}$  οφείλονται στις δονήσεις των  $\text{AlAlOH}$ ,  $\text{AlFeOH}$  και  $\text{FeFeOH}$ , αντίστοιχα. Όπως φαίνεται από το ίδιο σχήμα, η δόνηση των 3540  $\text{cm}^{-1}$ , διακρίνεται στα φάσματα των δειγμάτων που έχουν χαμηλή συγκέντρωση διοκταεδρικού σιδηρούχου παλυγορσκήτη. Πρόκειται για δόνηση έκτασης κρυσταλλικού  $\text{H}_2\text{O}$ , ανάλογη αυτής του σεπιόλιθου (3560  $\text{cm}^{-1}$ , σχήμα 3.2) η οποία επικαλύπτεται από τη δόνηση έκτασης  $\text{FeFeOH}$ , όταν αυξάνεται το ποσοστό Fe στο δείγμα.

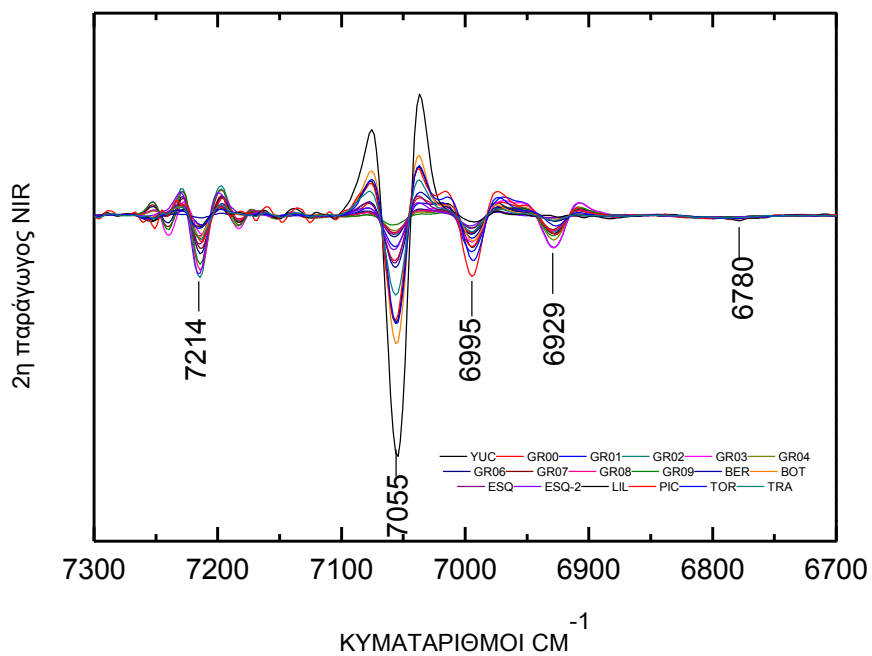
Η πλήρης διάκριση των δονήσεων έκτασης O-H των δομικών υδροξυλίων από αυτά του νερού επιτυγχάνεται μόνο στην περιοχή των αρμονικών (εγγύς υπέρυθρο σχήμα 3.6) όπου οι ταινίες 7214 7055, 6995, 6929  $\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχούν στα δομικά υδροξύλια των μονάδων  $\text{Mg}_3$ ,  $\text{Al}_2$ ,  $\text{AlFe}$  και  $\text{Fe}_2$ , ενώ η αρμονική της έκτασης του κρυσταλλικού  $\text{H}_2\text{O}$  έχει μετατοπιστεί στους 6780  $\text{cm}^{-1}$  (Gionis et al. 2006). Η εξάρτηση των σχετικών εντάσεων των δονήσεων έκτασης των δομικών υδροξυλίων από τη σύσταση είναι αναμενόμενη και έχει χρησιμοποιηθεί για τον ποσοτικό προσδιορισμό της σύστασης της οκταεδρικής στοιβάδας με βάση τα φάσματα NIR (Chryssikos et al. 2009).



Σχήμα 3.4. Φάσματα απορρόφησης ATR των παλυγορσκιτών



Σχήμα 3.5. Τα φάσματα 2ης παραγώγου ATR των παλυγορσκιτών στις περιοχές δονήσεων έκτασης του υδροξυλίου



Σχήμα 3.6. Τα φάσματα 2ης παραγώγου NIR των παλυγορσκιτών στις περιοχές δονήσεων έκτασης του υδροξυλίου

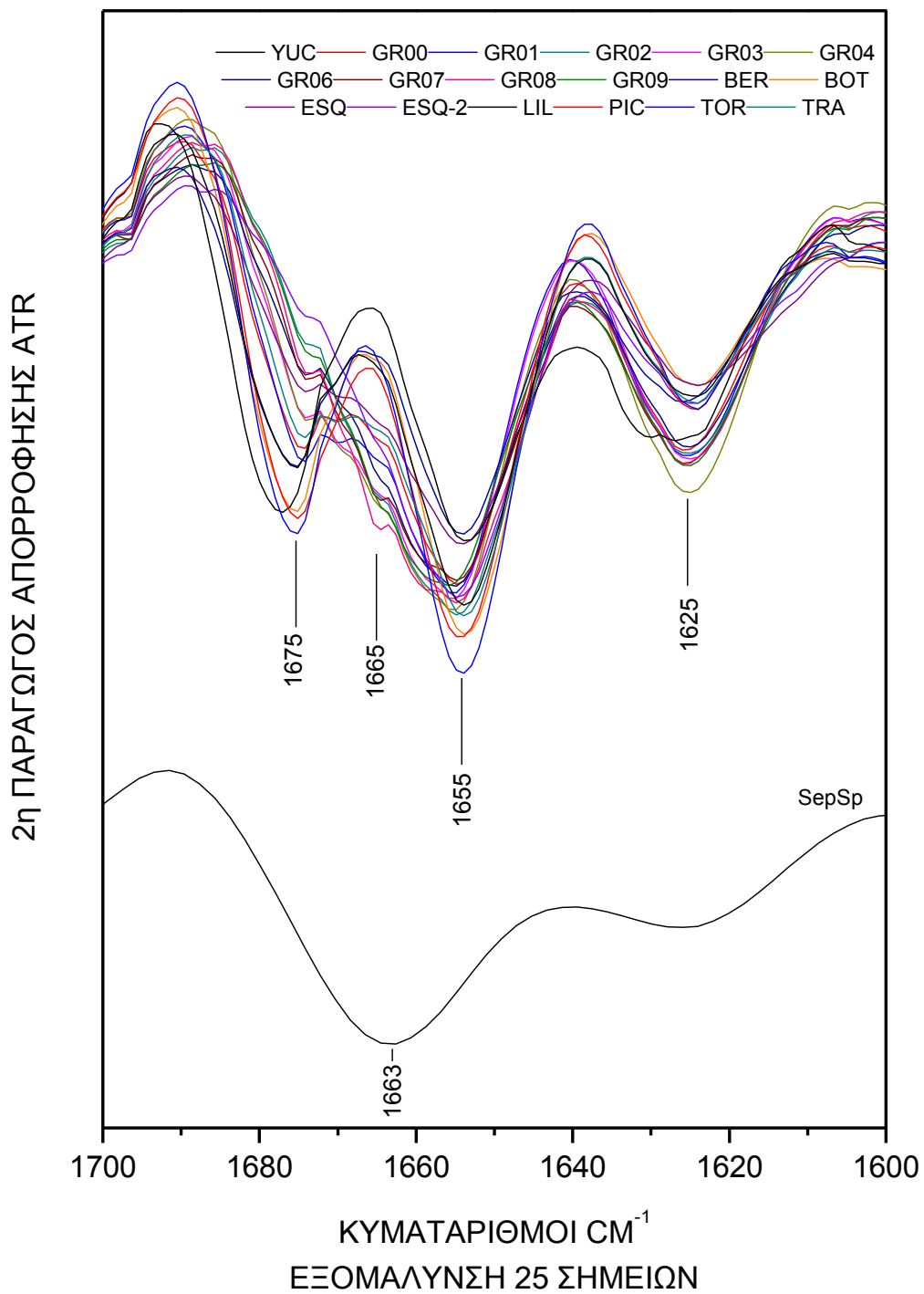
### 3.B. Κάμψεις H<sub>2</sub>O

Για τον υπολογισμό της δεύτερης παραγώγου στη περιοχή δονήσεων κάμψης του νερού χρησιμοποιούμε συντελεστή εξομάλυνσης 25 σημείων (σχήμα 3.7) γεγονός που δικαιολογείται από το μεγαλύτερο εύρος των ταινιών. Παρατηρούμε συνιστώσες ταινίες των 1675, 1655 και 1625 cm<sup>-1</sup>. Ειδικότερα, η ένταση στους 1675 cm<sup>-1</sup> παρουσιάζει σημαντική εξάρτηση από το είδος του παλυγορσκήτη.

Στη συνέχεια ελέγξαμε αν η ένταση της ταινίας των 1675 cm<sup>-1</sup> συσχετίζεται με τις μεταβλητές x και y, που περιγράφουν τη σύσταση του παλυγορσκήτη. Βρέθηκε αυτή, να ελαττώνεται γραμμικά με το ποσοστό τριοκταεδρικού παλυγορσκήτη σύμφωνα με τη σχέση:

$$I'_{1675} = -66.1y + 29.4 \quad (\mu\epsilon R^2=0.85 \text{ και } SD=4.7)$$

Όπου y το ποσοστό τριοκταεδρικού παλυγορσκήτη. Οι πειραματικές τιμές της έντασης (μετρούμενη) κάθε δείγματος της κορυφής αυτής, καθώς και οι υπολογισμένες τιμές I<sub>1675</sub> (προσεγγιστική) φαίνονται στον πίνακα 4 και στο σχήμα 3.8. Η αρνητική κλίση της ευθείας καθιστά την ταινία των 1675 cm<sup>-1</sup> χαρακτηριστική του διοκταεδρικού παλυγορσκήτη. Το ποσοστό Fe<sup>+3</sup> στο διοκταεδρικό παλυγορσκήτη δεν επηρεάζει την έντασή της όπως φαίνεται στο σχήμα 3.9. Αντίθετα, στα όρια της διακριτικής ικανότητας των φασμάτων παρατηρείται μικρή ελάττωση του κυματαριθμού της ταινίας όσο αυξάνεται το x.

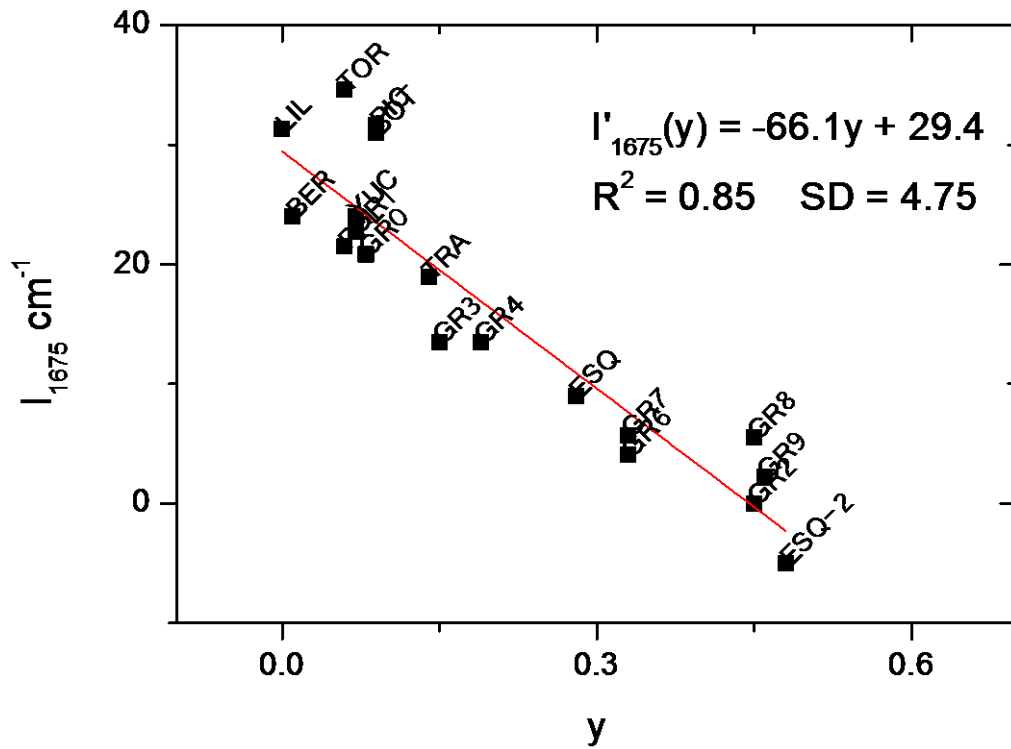


Σχήμα 3.7. Τα φάσματα 2ης παραγώγου των παλυγορσκιτών στη περιοχή δονήσεων κάμψης του νερού, με συντελεστή εξομάλυνσης 25 σημείων.

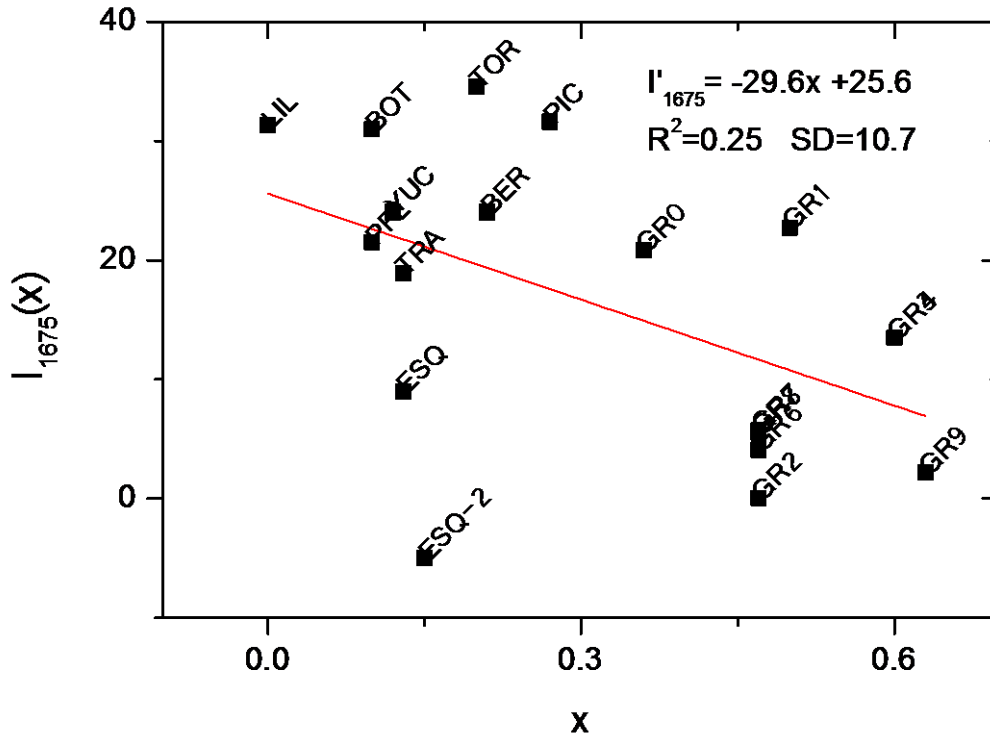
Δείγμα	$\gamma$	$I_{1675}$ (μετρούμενη)	$I'_{1675}$ (προσεγγιστική)
BER	0.01	24.0	28.8
BOT	0.09	31.0	20.3
ESQ	0.28	9.0	11.1
ESQ-2	0.48	-5.0	-2.0
GR0	0.08	20.8	24.2
GR1	0.07	22.7	24.9
GR2	0.45	0	-0.1
GR3	0.15	13.5	19.6
GR4	0.19	13.5	17.0
GR6	0.33	4.1	7.8
GR7	0.33	5.7	7.8
GR8	0.45	5.5	-0.1
GR9	0.46	2.2	-0.7
PFL	0.06	21.5	25.6
PIC	0.09	31.6	23.6
TOR	0.06	34.6	25.6
TRA	0.14	18.9	20.3
YUC	0.07	24.0	24.9
LIL	0	31.3	29.5

Πίνακας 4: Στην πρώτη στήλη βρίσκονται οι τιμές της μεταβλητής  $\gamma$  για το κάθε δείγμα ενώ στη δεύτερη στήλη βλέπουμε τις τιμές της έντασης απορρόφησης της κορυφής περί τους  $1675 \text{ cm}^{-1}$  για το κάθε δείγμα. Από τη συσχέτιση των τιμών των δύο αυτών στηλών προκύπτει η προηγούμενη εμπειρική σχέση όπου στη συνέχεια μέσω αυτής υπολογίζεται και η τρίτη στήλη.





Σχήμα 3.8. Γραμμική εξάρτηση της μεταβλητής  $y$  με την ένταση απορρόφησης της κορυφής περί των  $1675 \text{ cm}^{-1}$ .



Σχήμα 3.9. Έλλειψη συσχετισμού μεταξύ της μεταβλητής  $x$  και της έντασης απορρόφησης της κορυφής περί των  $1675 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.Γ. Εκτάσεις Si-O

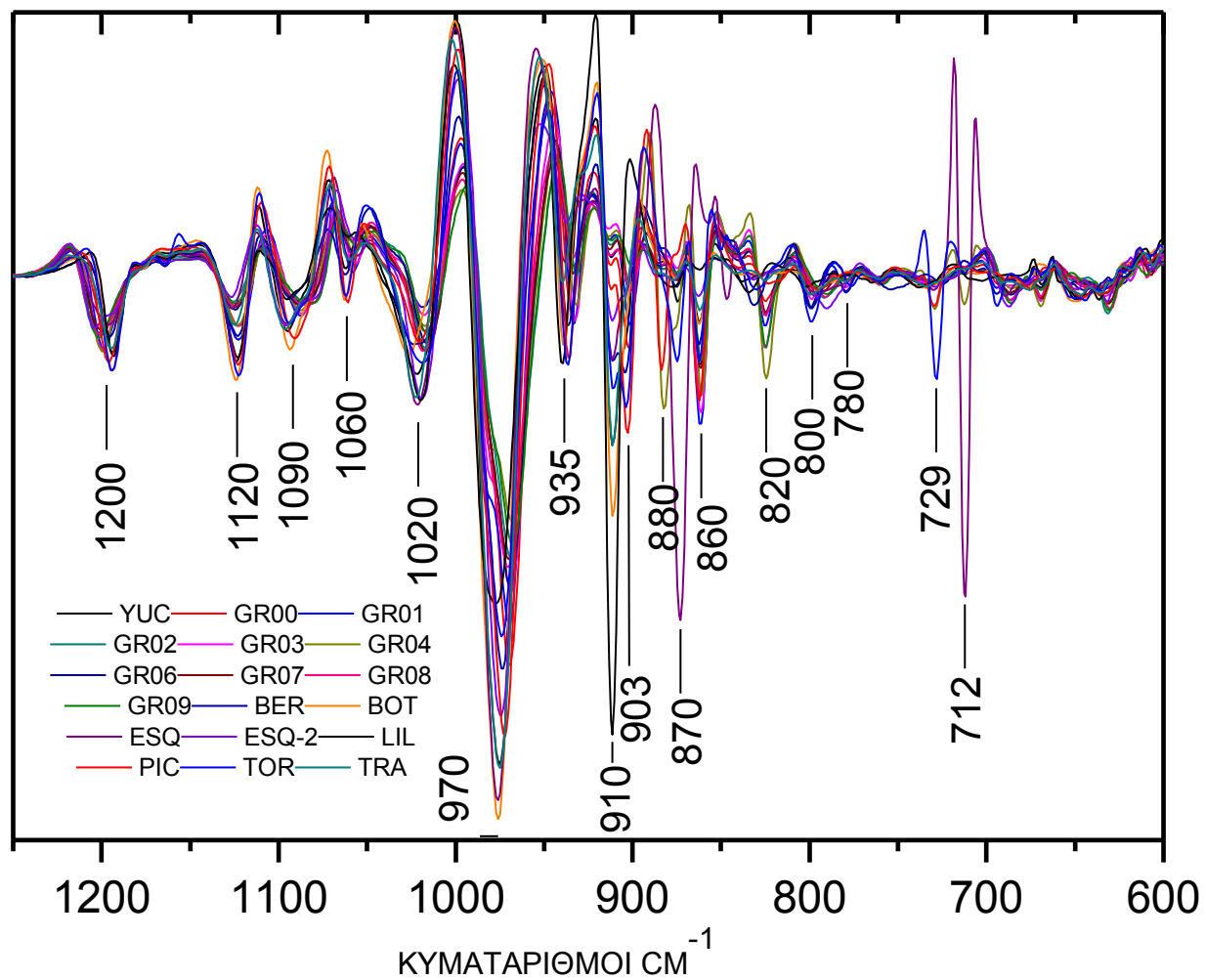
Στην περιοχή δονήσεων έκτασης  $\text{SiO}_4$  του σχήματος 3.10 εντοπίζονται ταινίες με μετατοπίσεις οι οποίες ενδέχεται να συνδέονται με τη σύσταση του παλυγορσκήτη. Η πιο χαρακτηριστική κορυφή αυτού του είδους είναι η κορυφή περί τους  $1200 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{1200}$ ), η συχνότητα της οποίας μεταβάλλεται από τους 1193 μέχρι τους  $1212 \text{ cm}^{-1}$  (περιοχή στην οποία βρίσκεται και η χαρακτηριστική συχνότητα του σεπιόλιθου). Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, προσπαθήσαμε να ελέγξουμε αν ισχύει αντίστοιχη γραμμική εξάρτηση της μετατόπισης της θέσης της κορυφής με τη σύσταση των δειγμάτων (μεταβλητές  $x$  και  $y$ ). Βρέθηκε ότι με καμία από τις δύο μεταβλητές  $x$  και  $y$  δεν επιτυγχάνεται ικανοποιητικός συσχετισμός (σχήμα 3.11).

Στη συνέχεια διερευνήσαμε τον συσχετισμό της θέσης της κορυφής από το συνδυασμό των δυο μεταβλητών της σύστασης του παλυγορσκήτη. Βρέθηκε ότι, επιτυχή συσχετισμό έχουμε για την ζώνη των  $1200 \text{ cm}^{-1}$  με τις μεταβλητές  $y$  και  $(1-y)*x$ , που εκφράζουν το ποσοστό τριοκταεδρικού και διοκταεδρικού σιδηρούχου παλυγορσκήτη αντίστοιχα. Η ανάλυση των δεδομένων έγινε με χρήση της μεθόδου nonlinear surface fit (μη γραμμική προσαρμογή σε επιφάνεια) του λογισμικού Origin. Σύμφωνα με τα παραπάνω η περιγραφή της θέσεως της κορυφής περί τους  $1200 \text{ cm}^{-1}$  γίνεται από το επίπεδο:

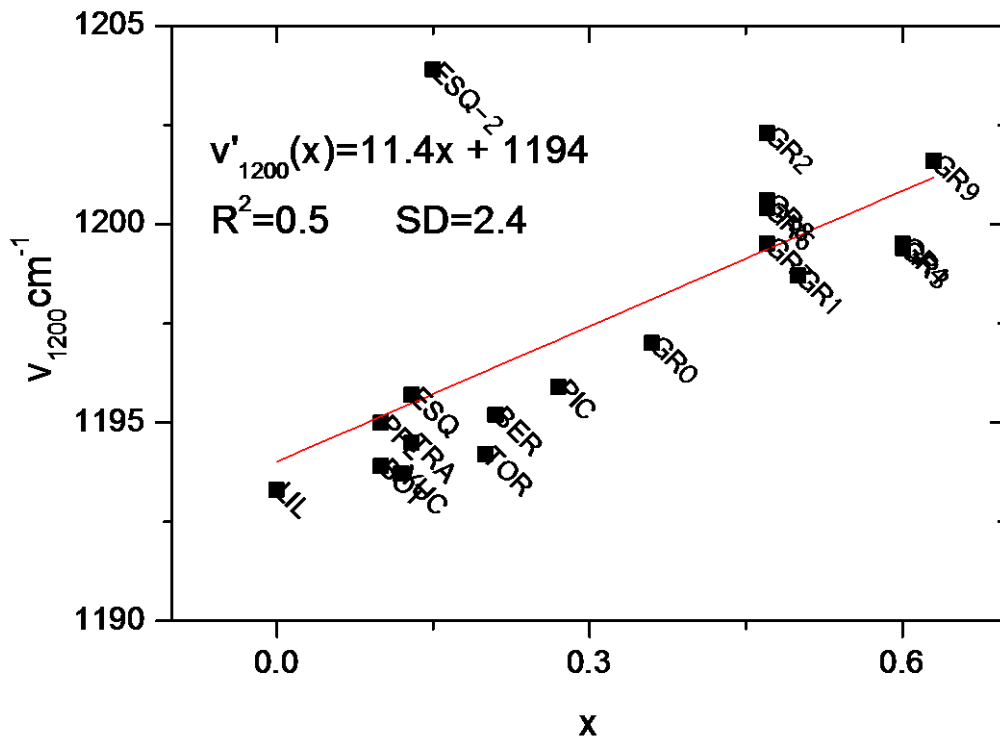
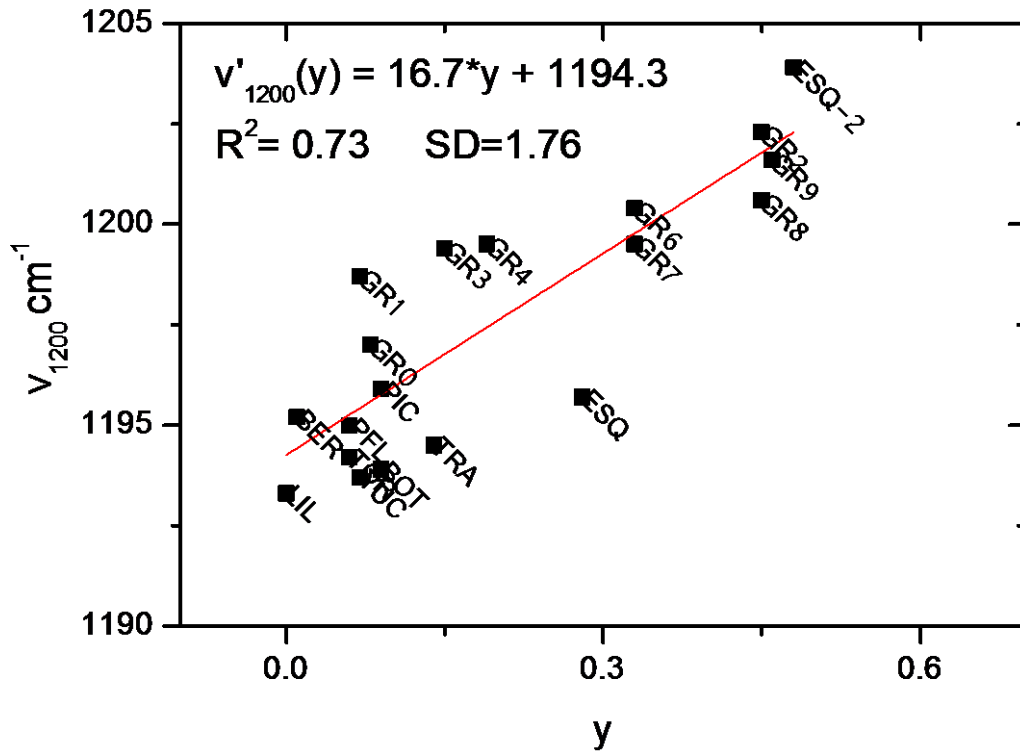
$$\nu'_{1200} = 1192.2 + 7.2(1-y)x + 18.3y \quad (\text{εξίσωση επιπέδου, σχήμα 3.12})$$

Στις στήλες του πίνακα 5 δίδονται οι τιμές των μεταβλητών  $y$  και  $(1-y)*x$ , η τιμή της θέσης της κορυφής για το κάθε δείγμα (μετρούμενη) και η προσεγγιστική τιμή υπολογισμένη από την παραπάνω εξίσωση επιπέδου. Στο σχήμα 3.12 φαίνεται το γράφημα με το προσαρμοσμένο επίπεδο σε τρεις άξονες για την κορυφή  $1200 \text{ cm}^{-1}$  (πάνω) και το γράφημα του αντίστοιχου γραμμικού συσχετισμού (κάτω) της πειραματικής τιμής  $\nu_{1200}$  με τη προσεγγιστική τιμή  $\nu'_{1200}$  που προκύπτει από την παραπάνω εμπειρική σχέση ( $R^2=0.92$  και  $SD=1.34$ ). Κρίνοντας από τον αρκετά υψηλό συντελεστή προσδιορισμού  $R^2=0.92$  μπορούμε να πούμε ότι η συγκεκριμένη θέση είναι καλά καθορισμένη από τις μεταβλητές που προσδιορίζουν τη σύσταση του υλικού (και κατ' επέκταση καλά καθορισμένη από την ίδια τη σύσταση του υλικού).

2η ΠΑΡΑΓΩΓΟΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΑΤΡ



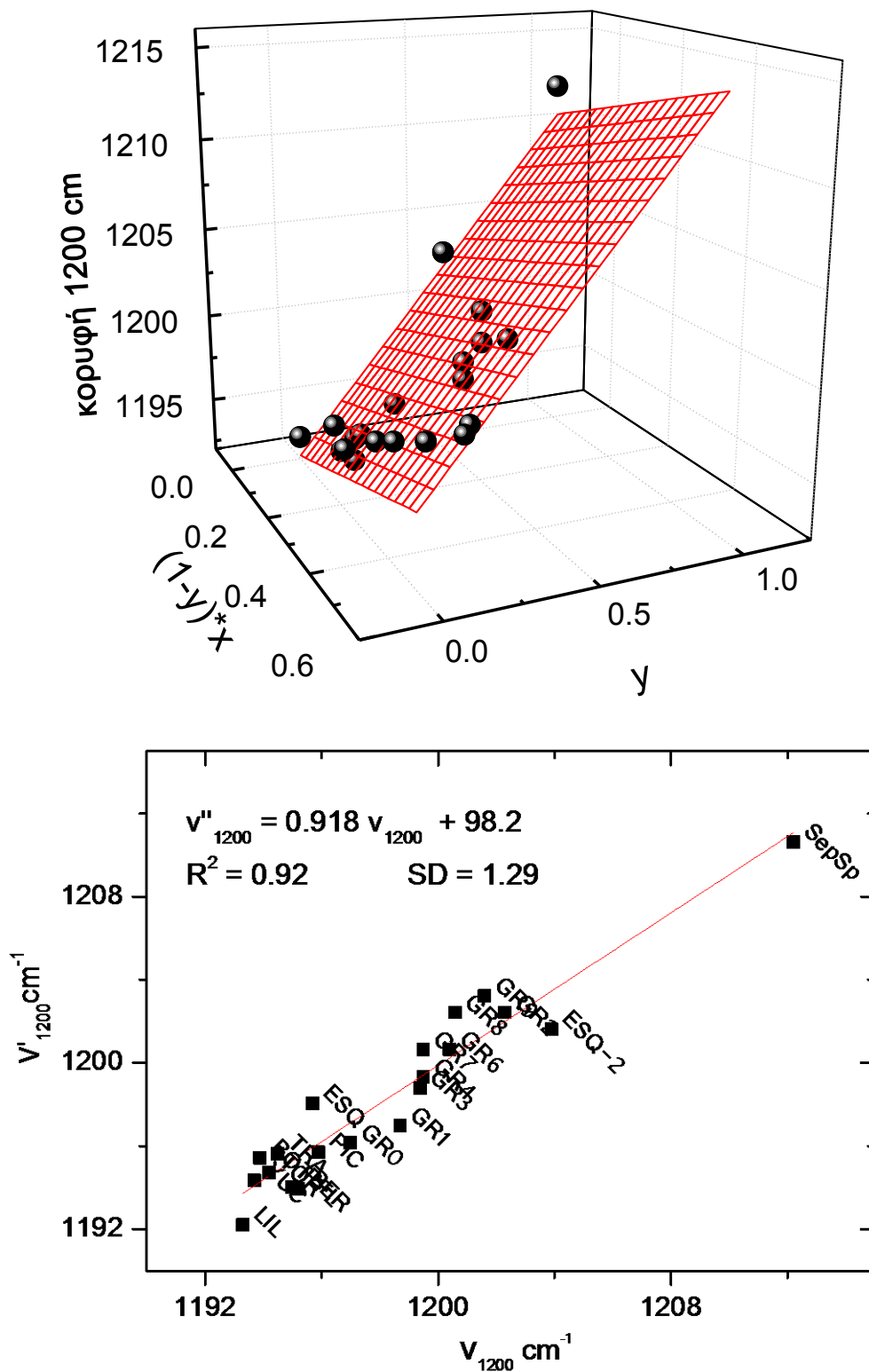
Σχήμα 3.10. Τα φάσματα 2<sup>ης</sup> παραγώγου των παλυγορσκιτών στις περιοχές α) έκτασης της πυριτικής στιβάδας (1300-950  $\text{cm}^{-1}$ ) και β) κάμψης των δομικών OH (930-600  $\text{cm}^{-1}$ ), με εξομάλυνση 13 σημείων.



Σχήμα 3.11. Πάνω γραφικός έλεγχος γραμμικής σχέσης μεταξύ της μετατόπισης της συχνότητας στους  $1200 \text{ cm}^{-1}$  με την μεταβλητή  $y$ . Αντίστοιχα, κάτω με τη μεταβλητή  $x$ . Και στις δύο περιπτώσεις ο συντελεστής προσδιορισμού  $R^2$  είναι αρκετά χαμηλός ώστε να έχουμε συσχέτιση των δυο μεγεθών.

<b>Δείγμα</b>	$\gamma$	$(1-\gamma)*x$	$\nu_{1200} \text{ cm}^{-1}$ (πειραματική)	$\nu'_{1200} \text{ cm}^{-1}$ (προσεγγιστική)
<b>BER</b>	0.01	0.21	1195.2	1193.9
<b>BOT</b>	0.09	0.09	1193.9	1195.4
<b>ESQ</b>	0.28	0.09	1195.7	1198.1
<b>ESQ-2</b>	0.48	0.08	1203.9	1201.6
<b>GR0</b>	0.08	0.33	1197.0	1196.2
<b>GR1</b>	0.07	0.47	1198.7	1197.0
<b>GR2</b>	0.45	0.26	1202.3	1202.4
<b>GR3</b>	0.15	0.51	1199.4	1198.8
<b>GR4</b>	0.19	0.49	1199.5	1199.3
<b>GR6</b>	0.33	0.32	1200.4	1200.6
<b>GR7</b>	0.33	0.32	1199.5	1200.6
<b>GR8</b>	0.45	0.26	1200.6	1202.4
<b>GR9</b>	0.46	0.34	1201.6	1203.2
<b>PFL</b>	0.06	0.09	1195.0	1194.0
<b>PIC</b>	0.09	0.25	1195.9	1195.7
<b>TOR</b>	0.06	0.19	1194.2	1194.7
<b>TRA</b>	0.14	0.11	1194.5	1195.6
<b>YUC</b>	0.07	0.11	1193.7	1194.3
<b>LIL</b>	0	0	1193.3	1192.2
<b>SepSp</b>	1	0	1212.2	1210.6

**Πίνακας 5:** Στις δυο πρώτες στήλες υπάρχουν οι τιμές που αφορούν τη χημική σύσταση των δειγμάτων. Στη τρίτη στήλη βλέπουμε τις τιμές που προέκυψαν από τα φάσματα των δειγμάτων ενώ στην τελευταία υπάρχουν οι τιμές που υπολογίστηκαν με βάση την εμπειρική σχέση:  $\nu'_{1200} = 1192.2 + 7.2(1-\gamma)x + 18.3\gamma$ .



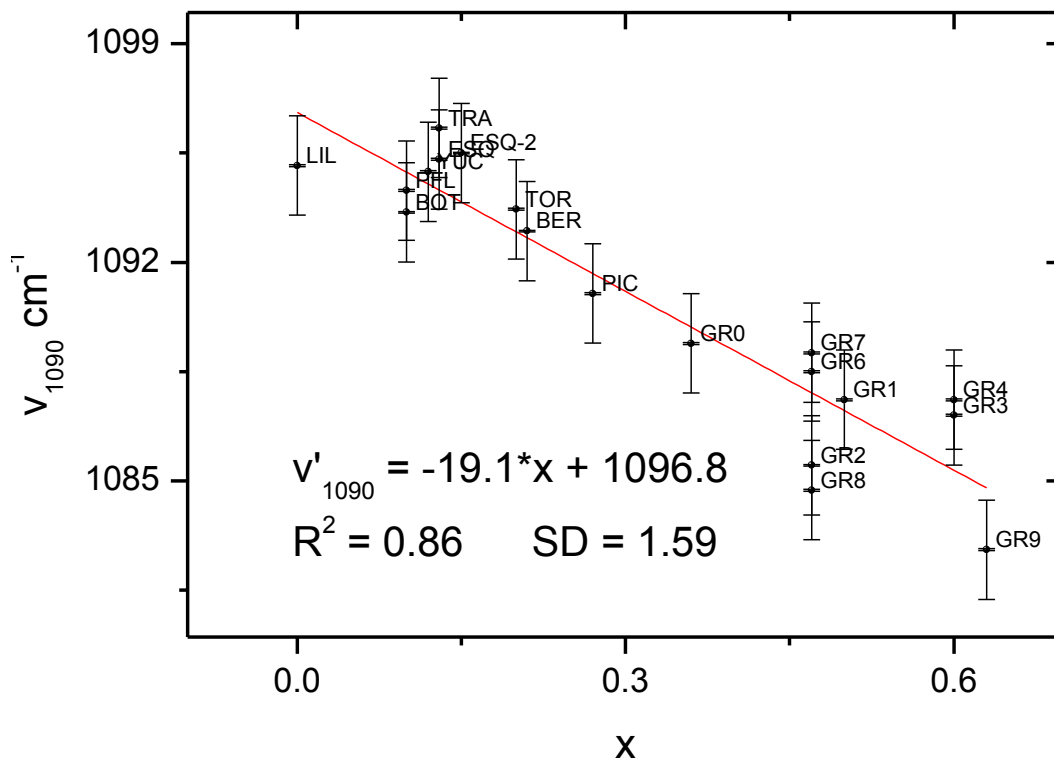
Σχήμα 3.12. Πάνω απεικονίζεται το ιδανικό επίπεδο πάνω στο οποίο συσχετίζονται οι μετατοπίσεις των κορυφών. Κάτω ο γραμμικός συσχετισμός έπειτα από υπολογισμό των κορυφών σύμφωνα με την εξίσωση του χαρακτηριστικού επιπέδου προσδιορισμού.

Μια ακόμα ταινία που αφορά δόνηση της τετραεδρικής στιβάδας παρουσιάζει εξάρτηση από τη χημική σύσταση του παλυγορσκήτη. Είναι αυτή στους  $1090\text{ cm}^{-1}$  και οφείλεται σε αντισυμμετρική δόνηση έκτασης των τετράεδρων  $\text{SiO}_4$ . Η θέση της χαρακτηριστικής συχνότητας μεταβάλλεται από  $1083$  μέχρι  $1096\text{ cm}^{-1}$  και από την ανάλυση των μετρήσεων του πίνακα 6 βρέθηκε να παρουσιάζει εξάρτηση από το ποσοστό του διοκταεδρικού παλυγορσκήτη που είναι σιδηρούχος (μεταβλητή  $x$ ). Στις στήλες του πίνακα υπάρχουν η μεταβλητή που εκφράζει το ποσοστό σιδηρούχου παλυγορσκήτη (μεταβλητή  $x$ ), η θέση της κορυφής που προκύπτει από τις πειραματικές μετρήσεις και η προσεγγιστική κορυφή της θέσης που προκύπτει από τη χαρακτηριστική ευθεία συσχετισμού  $\nu'_{1090} = -19.1x + 1096.8$  που φαίνεται στο σχήμα 3.13.

<b>Δείγμα</b>	<b>x</b>	<b><math>\nu_{1090}\text{ cm}^{-1}</math> (πειραματική)</b>	<b><math>\nu'_{1090}\text{ cm}^{-1}</math> (προσεγγιστική)</b>
<b>BER</b>	0.21	1093.0	1092.9
<b>BOT</b>	0.1	1093.6	1095.0
<b>ESQ</b>	0.13	1095.3	1094.4
<b>ESQ-2</b>	0.15	1095.5	1094.0
<b>GR0</b>	0.36	1089.4	1090.0
<b>GR1</b>	0.5	1087.6	1087.3
<b>GR2</b>	0.47	1085.5	1087.9
<b>GR3</b>	0.6	1087.1	1085.4
<b>GR4</b>	0.6	1087.6	1085.4
<b>GR6</b>	0.47	1088.5	1087.9
<b>GR7</b>	0.47	1089.1	1087.9
<b>GR8</b>	0.47	1084.7	1087.9
<b>GR9</b>	0.63	1082.8	1084.8
<b>PFL</b>	0.1	1094.3	1095.0

	x	$\nu_{1090} \text{ cm}^{-1}$ (πειραματική)	$\nu'_{1090} \text{ cm}^{-1}$ (προσεγγιστική)
PIC	0.27	1091.0	1091.7
TOR	0.2	1093.7	1093.1
TRA	0.13	1096.3	1094.4
YUC	0.12	1094.9	1094.6
LIL	0	1095.1	1096.9

Πίνακας 6: Στην πρώτη στήλη οι τιμές της μεταβλητής x (ποσοστό διοκταεδρικού σιδηρούχου παλυγορσκήτη) για το κάθε δείγμα. Στη δεύτερη στήλη βλέπουμε τις τιμές της ταινίας στη ζώνη των  $1090 \text{ cm}^{-1}$  όπως προκύπτουν από τα φάσματα των δειγμάτων, ενώ στη τρίτη τις θεωρητικές τιμές όπως προκύπτουν από την παραπάνω εμπειρική σχέση.



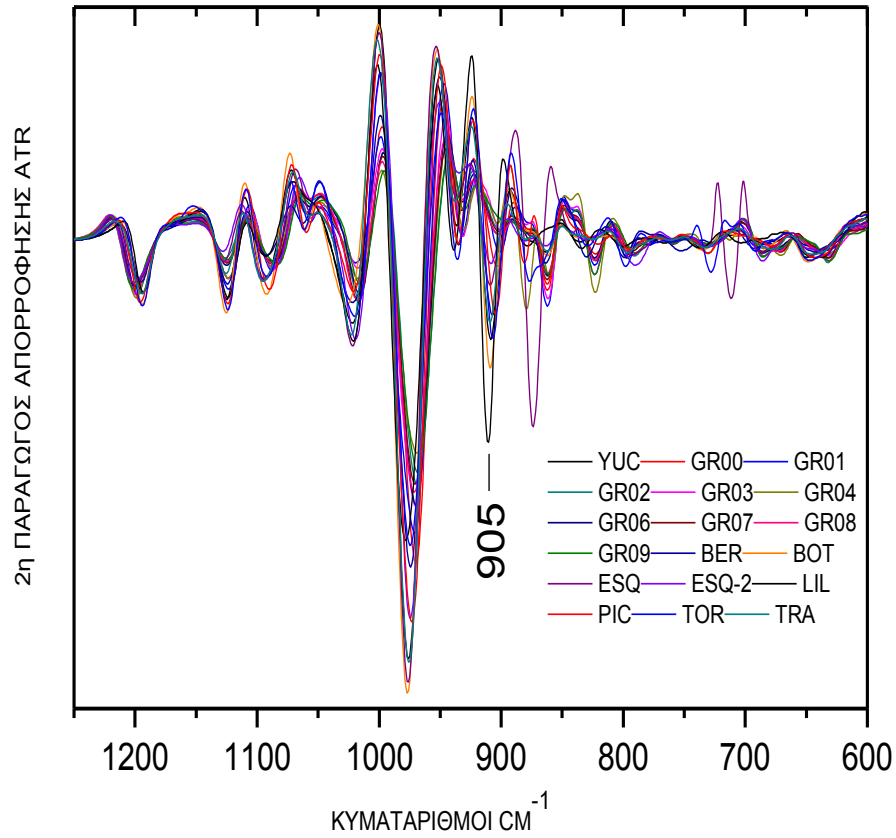
Σχήμα 3.13. Γραμμική σχέση της μεταβλητής x με τη μετατόπιση της κορυφής περί των  $1090 \text{ cm}^{-1}$ . Οι παράμετροι της προσεγγιστικής ευθείας ( $\Gamma_1$ ) είναι  $k=-19.1$  και  $c=1096.8$



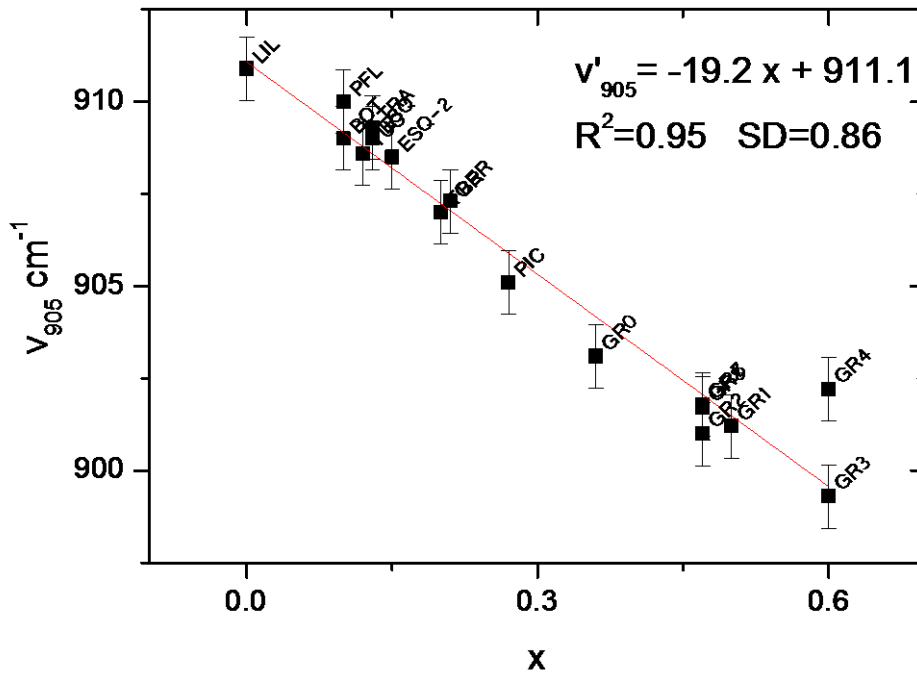
Όπως και στην περίπτωση της γραμμικής εξάρτησης της έντασης απορρόφησης της ταινίας στους  $1670\text{ cm}^{-1}$  από τη μεταβλητή  $y$ , έτσι και για τη κορυφή στους  $1090\text{ cm}^{-1}$  η αρνητική κλίση της ευθείας του σχήματος 3.13 υποδηλώνει τον άμεσο συσχετισμό με τον αλουμινούχο παλυγορσκίτη. Επίσης, παρατηρούμε ότι ο συντελεστής προσδιορισμού  $R^2$  δεν είναι τόσο υψηλός όσο ο συντελεστής για την κορυφή στη θέση  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Είναι όμως αρκετά ικανοποιητικός για να αποφανθούμε ότι υπάρχει συσχέτιση με τη χημική σύσταση του υλικού και ιδιαίτερα με τη μεταβλητή  $x$ . Παρόμοια διαδικασία ακολουθήθηκε για τον έλεγχο συσχετισμού της θέσης της κορυφής με τη μεταβλητή  $y$ . Ο συντελεστής προσδιορισμού σε αυτή την περίπτωση είναι αρκετά χαμηλός ( $R^2=0.25$ ), άρα θεωρούμε ότι δεν προκύπτει εξάρτηση από αυτή τη μεταβλητή.

### 3.Δ. Κάμψεις δομικών ΟΗ

Από τα φάσματα δεύτερης παραγώγου της απορρόφησης ATR των παλυγορσκιτών (σχήμα 3.10) παρατηρούμε ότι η δόνηση κάμψης  $\delta(\text{AlAlOH})$ , η οποία χαρακτηρίζει τον διοκταεδρικό παλυγορσκίτη, εμφανίζεται σε δύο διακριτές θέσεις, στους  $900$  και  $910\text{ cm}^{-1}$ . Επειδή διαφορετικοί παλυγορσκίτες χαρακτηρίζονται από διαφορετική σχετική ένταση των δυο κορυφών, ένας τρόπος να παραμετροποιήσουμε τη σχετική αναλογία είναι να μειώσουμε τη διακριτική ικανότητα αυξάνοντας τον συντελεστή εξομάλυνσης από 13 σε 25 σημεία. Στα φάσματα των δειγμάτων με συντελεστή εξομάλυνσης 25 σημείων (σχήμα 3.14) οι δυο ταινίες με μεταβλητή σχετική ένταση φαίνονται σαν μια, με μεταβλητή θέση η οποία εξαρτάται γραμμικά από το  $x$  μέσω της σχέσης  $\nu'_{905} = -19.2x + 911.1$  (με  $R^2=0.95$  και  $SD = 0.86$ ). Οι χαρακτηριστικές τιμές της μεταβλητής  $x$  των δειγμάτων, οι πειραματικές τιμές που μετρώνται από το λογισμικό του φωτόμετρου και οι προσεγγιστικές τιμές που προκύπτουν από την ευθεία συσχετισμού, βρίσκονται στον πίνακα 7. Στο σχήμα 3.15 βλέπουμε το συναφή γραμμικό συσχετισμό.



Σχήμα 3.14. Τα φάσματα 2<sup>ης</sup> παραγώγου των παλυγορσοκιδών στις περιοχές έκτασης της πυριτικής στιβάδας με εξομάλυνση 25 σημείων.



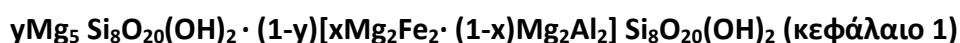
Σχήμα 3.15. Γραμμική εξάρτηση της μεταβλητής x με τη μετατόπιση της κορυφής περί των 905 cm<sup>-1</sup>.

<b>Δείγμα</b>	<b>x</b>	<b><math>\nu_{905} \text{ cm}^{-1}</math> (πειραματική) (smooth 25)</b>	<b><math>\nu'_{905} \text{ cm}^{-1}</math> (προσεγγιστική)</b>
<b>BER</b>	0.21	907.3	907.1
<b>BOT</b>	0.1	909	909.2
<b>ESQ</b>	0.13	909	908.6
<b>ESQ-2</b>	0.15	908.5	908.2
<b>GR0</b>	0.36	903.1	904.2
<b>GR1</b>	0.5	901.2	901.5
<b>GR2</b>	0.47	901	902.1
<b>GR3</b>	0.6	899.3	899.6
<b>GR4</b>	0.6	902.2	899.6
<b>GR6</b>	0.47	901.8	902.1
<b>GR7</b>	0.47	901.8	902.1
<b>GR8</b>	0.47	901.7	902.1
<b>GR9</b>	0.63	--	899.0
<b>PFL</b>	0.1	910	909.2
<b>TOR</b>	0.2	907	907.3
<b>TRA</b>	0.13	909.3	908.6
<b>YUC</b>	0.12	908.6	908.8
<b>LIL</b>	0	910.9	911.1

**Πίνακας 7: Οι τιμές της μεταβλητής x όπως και οι τιμές της πειραματικής και υπολογισμένης (μέσω του εμπειρικού τύπου:  $\nu'_{905} = -19.2x + 911.1$ ) θέσης της ταινίας περί των  $905 \text{ cm}^{-1}$ , υπάρχουν στην πρώτη, δεύτερη και τρίτη στήλη, αντίστοιχα.**

#### 4. Συζήτηση αποτελεσμάτων

Η συστηματική μελέτη των φασμάτων μέσου υπέρυθρου των παλυγορσκιτών κατέδειξε την ύπαρξη χαρακτηριστικών ταινιών με ένταση που εξαρτάται από το διοκταεδρικό ποσοστό (1-γ) και θέση που ορίζεται από το ποσοστό  $Fe^{+3}$  σε αυτό (x). Σε ότι αφορά την δονητική υπογραφή των δομικών ΟΗ τα οποία αποτελούν άμεσους δείκτες της σύστασης των οκταεδρικών στοιβάδων αυτό ήταν ήδη γνωστό από πρόσφατες μελέτες στο εγγύς υπέρυθρο (Chryssikos et al, 2009). Οι μελέτες αυτές έχουν ήδη επιτρέψει τον καθορισμό των οκταεδρικών υποκαταστάσεων στους παλυγορσκίτες και την περιγραφή τους με το γενικό τύπο:



Υπενθυμίζεται ότι ο παραπάνω γενικός τύπος περιγράφει τον παλυγορσκίτη ως αποτελούμενο από δυο διακριτές οντότητες (διοκταεδρική και τριοκταεδρική), η πρώτη από τις οποίες μπορεί να υποδεχθεί  $Fe^{+3}$  στη θέση του Al και άρα να έχει μεταβλητή σύσταση, ενώ η δεύτερη παραμένει χημικά και δομικά αμετάβλητη και ανεξάρτητη από τη πρώτη.

Η παρούσα εργασία παρέχει συμπληρωματικές όψεις της ίδιας εικόνας μέσω χαρακτηριστικών δονήσεων του  $H_2O$  και τις τετραεδρικής στοιβάδας, δηλαδή στοιχείων που διατηρούνται κοινά τόσο στον οκταεδρικό όσο και στον τριοκταεδρικό παλυγορσκίτη. Για παράδειγμα, αποδείχθηκε ότι η δόνηση κάμψης  $H_2O$  περί τους  $1675 \text{ cm}^{-1}$  είναι αμιγές χαρακτηριστικό του διοκταεδρικού παλυγορσκίτη (ένταση ανάλογη του (1-γ)) με θέση που εξαρτάται από το ποσοστό Fe σε αυτόν.

Με δεδομένο ότι το  $H_2O$  στον παλυγορσκίτη βρίσκεται στο εσωτερικό των καναλιών και άρα αλληλεπιδρά με το πλέγμα μόνο μέσω των Mg στα πλευρά των δοκίδων (που είναι κοινά στο διοκταεδρικό και τριοκταεδρικό παλυγορσκίτη), η φαινομενολογία που παρατηρήσαμε είναι ασυνήθιστη διότι παραπέμπει σε σημαντική δομική διαφοροποίηση μεταξύ των διοκταεδρικών και τριοκταεδρικών δοκίδων. Αν στο διοκταεδρικό παλυγορσκίτη η συγκεκριμένη δόνηση  $H_2O$

παρατηρείται περί τους  $1675\text{ cm}^{-1}$ , που εντοπίζεται η αντίστοιχη δόνηση του τριοκταεδρικού παλυγορσκήτη;

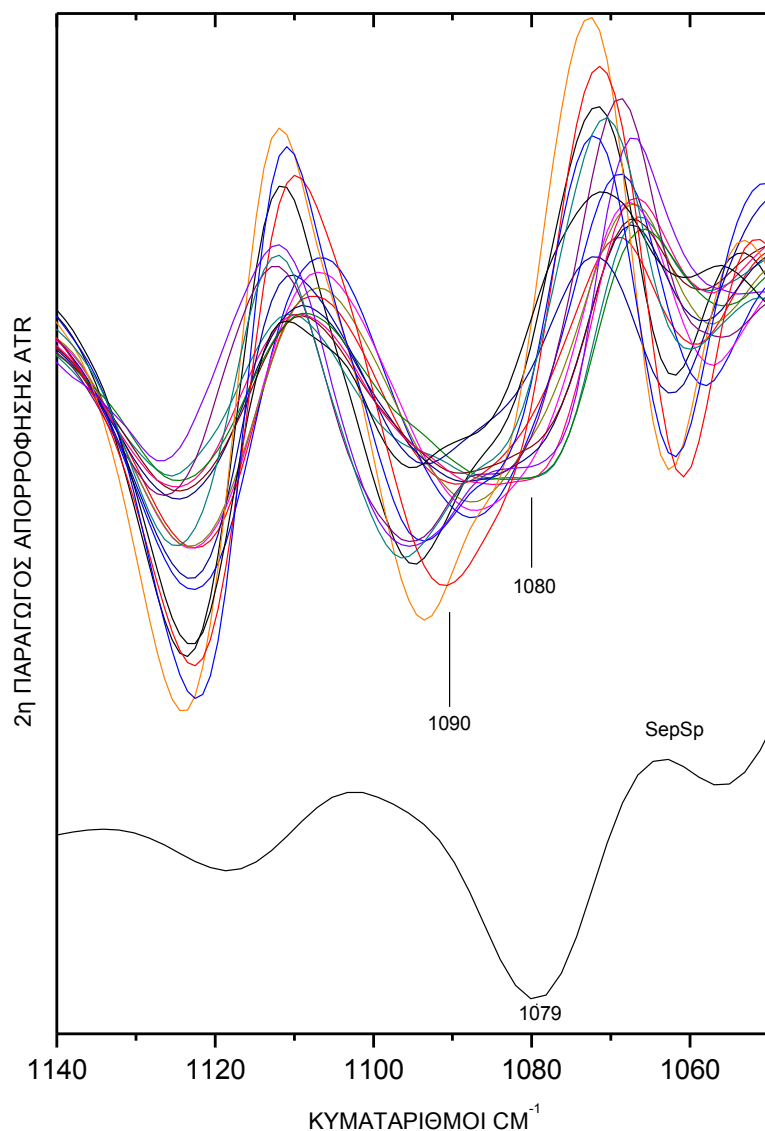
Με βάση τα φάσματα του σχήματος 3.7, οι παλυγορσκήτες με ισχυρό ποσοστό τριοκταεδρικού χαρακτήρα εμφανίζουν χαρακτηριστική ταινία απορρόφησης περί τους  $1665\text{ cm}^{-1}$  που εμφανίζεται ως ώμος της ταινίας περί τους  $1655\text{ cm}^{-1}$ . Αν και η ένταση / θέση της ταινίας  $1665\text{ cm}^{-1}$  δεν μπορούν να ποσοτικοποιηθούν από τα φάσματα λόγω της επικάλυψης με την ταινία στους  $1655\text{ cm}^{-1}$ , είναι ενδιαφέρον να παρατηρήσουμε ότι ο σεπιόλιθος χαρακτηρίζεται από αντίστοιχη ταινία στην ίδια περιοχή κυματαριθμών (σχήμα 3.7).

Ποιοτικά παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει η έκταση περί τους  $1090\text{ cm}^{-1}$ . Η ένταση της δεν μπορεί να ποσοτικοποιηθεί με ακρίβεια αλλά η θέση της εξαρτάται γραμμικά από το  $x$ , μετατοπιζόμενη προς χαμηλότερους κυματαριθμούς. Η ταινία αυτή είναι συνεπώς ένα αμιγές διοκταεδρικό χαρακτηριστικό. Η αντίστοιχη ταινία παλυγορσκήτων με υψηλό  $\gamma$  πρέπει να αντιστοιχεί με τον ώμο που αυτοί εμφανίζουν περί τους  $1082\text{ cm}^{-1}$  (σχήμα 4.1), η ένταση του οποίου παρακολουθεί την αύξηση του  $\gamma$ . Όπως και με την ταινία κάμψης του  $\text{H}_2\text{O}$ , είναι ενδιαφέρον να παρατηρήσουμε ότι η αντίστοιχη ταινία του σεπιόλιθου ( $1079\text{ cm}^{-1}$ ) παρατηρείται περίπου στην ίδια θέση με αυτή του τριοκταεδρικού παλυγορσκήτη.

Η ομοιότητα της υπογραφής του τριοκταεδρικού παλυγορσκήτη με τον σεπιόλιθο επιβεβαιώνεται από την ανάλυση των φασμάτων NIR (Gionis et al. 2007, Stathoroulou et al, in preparation 2009), και περιλαμβάνει πλειάδα φασματικών χαρακτηριστικών. Με βάση αυτή την ομοιότητα, στοιχειοθετείται πλέον η περιγραφή του πλούσιου σε τριοκταεδρικό μέρος παλυγορσκήτη ως μικτό πολυσωματικό\* υλικό που δεν αποτελείται από τυχαία διατεταγμένες δοκίδες διοκταεδρικού και τριοκταεδρικού παλυγορσκήτη (σχήμα 4.3) αλλά από οργανωμένες δοκίδες διοκταεδρικού παλυγορσκήτη και τριοκταεδρικού σεπιόλιθου (σχήμα 4.4).

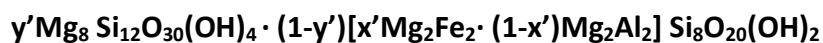
\*πολυσωματικές δομές κρυστάλλων είναι αυτές που διαθέτουν πλέγμα αποτελούμενο από τη συναρμογή δυο ή περισσότερων τύπων πολυατομικών δομικών στοιχείων (modules) που έχουν διακριτή δομή και στοιχειομετρία. Οι πολυσωματικές σειρές κρυσταλλικών

δομών περιγράφουν συστήματα με μεταβαλλόμενη αναλογία των ίδιων δομικών στοιχείων.



Σχήμα 4.1. Η μεταβολή της θέσης της ταινίας γύρω από τους  $1090\text{ cm}^{-1}$  για τους παλυγορσκίτες και η θέση της ταινίας του σεπιόλιθου ( $1079\text{ cm}^{-1}$ ) στην περιοχή αυτή. Οι τριοκταεδρικοί παλυγορσκίτες εμφανίζουν (με τη μορφή ώμου) ταινία απορρόφησης περί τους  $1080\text{ cm}^{-1}$ .

Με βάση το μοντέλο αυτό, ο μοριακός τύπος του υλικού θα δίνεται από τον τύπο:

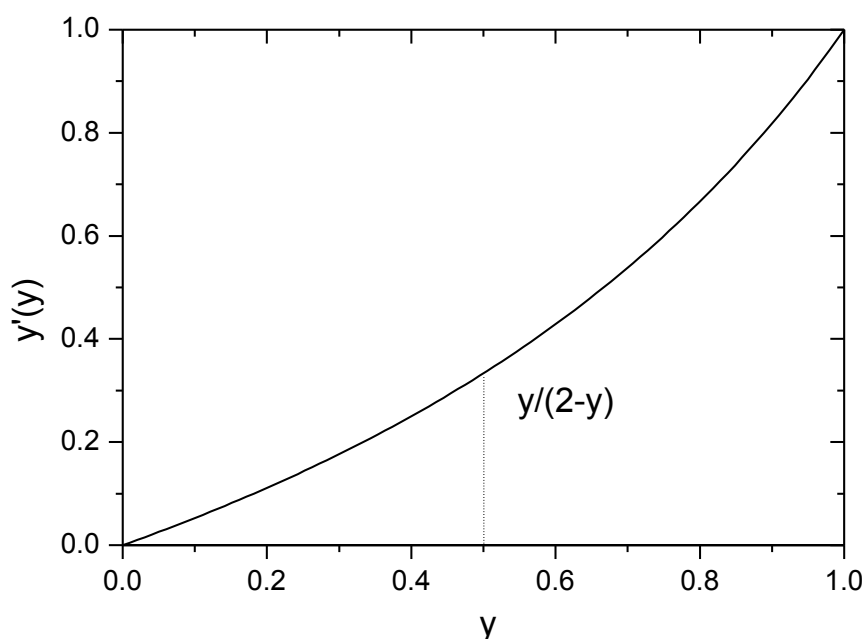


αντί του τύπου:



που περιγράφει διοκταεδρικό-τριοκταεδρικό παλυγορσική (κεφάλαιο 1).

Η νέα περιγραφή του παλυγορσική δεν επηρεάζει την εγκυρότητα του συσχετισμού μεταξύ των αποτελεσμάτων του NIR και της αναλυτικής ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, με βάση την οποία έχουν δοθεί οι τιμές  $x, y$  των υλικών που μελετήσαμε. Προφανώς ισχύει  $x'=x$  δηλαδή το ποσοστό που αφορά τον διοκταεδρικό παλυγορσική είναι το ίδιο για τα δύο μοντέλα. Αφού ο σεπίόλιθος διαθέτει 2πλάσιο αριθμό OH από τους παραπάνω τύπους προκύπτει ότι  $2y'/(1-y)=y/(1-y)$  από όπου εξάγεται ότι  $y'=y/(2-y)$ . Η σχέση αυτή των δυο μεταβλητών δεν είναι γραμμική όπως φαίνεται και από το σχήμα 4.2 όμως στο πεδίο τιμών του  $y$  που μελετήσαμε ( $0 < y < 0.5$  βλέπε σχήμα 4.2) ο συσχετισμός μεταξύ του  $y'$  και του  $y$  είναι σχεδόν γραμμικός με κλίση  $\alpha=0.66$  και  $R^2=0.99$ .



Σχήμα 4.2. Γράφημα της καμπύλης  $y/(2-y)$  από όπου βλέπουμε ότι μέχρι και την τιμή  $y=0.5$  η κλίση της καμπύλης δεν παρουσιάζει σημαντικές μεταβολές, επιτρέποντας μας να θεωρήσουμε την εξάρτηση των δυο μεταβλητών γραμμική.

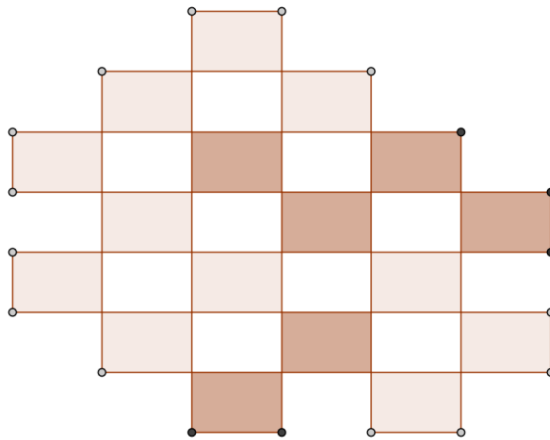
Με βάση τα παραπάνω, η περιγραφή της θέσης της ταινίας των  $1200 \text{ cm}^{-1}$  ως γραμμικός συνδυασμός των  $x(1-y)$  και  $y$  εξακολουθεί να ισχύει. Υπενθυμίζεται ότι η θέση της ταινίας αυτής είναι το μόνο φασματικό χαρακτηριστικό που εντοπίσαμε να εξαρτάται ταυτόχρονα τόσο από το διοκταεδρικό όσο και από το τριοκταεδρικό μέρος του παλυγορσκήτη. Η ταινία αυτή χαρακτηρίζει τον παλυγορσκήτη και το σεπιόλιθο αλλά όχι τον μοντμοριλλονίτη και αποδίδεται στην ασύμμετρη έκταση των δεσμών Si-O-Si που λειτουργούν ως σύνδεσμοι γειτονικών δοκίδων. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρόμοια εξάρτηση από τη σύσταση του παλυγορσκήτη έχει αναφερθεί για το μήκος  $d_{200}$  που αντιστοιχεί στο «ύψος» των δοκίδων (Stathoroulou et al. In preparation 2009) με  $d_{200} : f(y, x(1-y))$ .

Από τη σύγκριση της παραπάνω σχέσης με αυτή για την  $\nu_{1200}$  προκύπτει ότι οι δύο σχέσεις έχουν ανάλογους συντελεστές των  $y$  και  $x(1-y)$ ,  $(\frac{0.13}{0.31} \approx \frac{7.2}{18.31} \approx 0.4)$ . Ελέγχοντας για συσχέτισμό τα μεγέθη  $\nu_{1200}$  και  $d_{200}$  βρέθηκε ότι συνδέονται με τη σχέση:

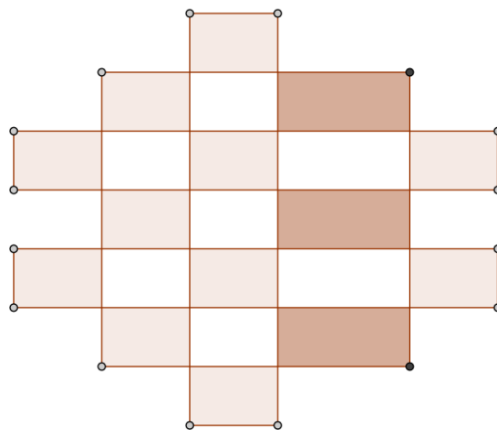
$$\nu'_{1200} = 60 d_{200} + 811 \quad \text{ή} \quad d'_{200} = 0.017\nu_{1200} - 13.5$$

όπου το  $\nu_{1200} (\text{cm}^{-1})$  εκφράζει τις τιμές της θέσης για την ταινία στη ζώνη των  $1200 \text{ cm}^{-1}$  όπως αυτές προκύπτουν από τα φάσματα, ενώ το  $d'_{200}$  που μετράται σε Å, εκφράζει την προσεγγιστική τιμή του  $d_{200}$  που προκύπτει από το συσχέτισμό των δύο πειραματικών μεγεθών. Η σχέση αυτή επιτρέπει την πρόβλεψη του  $d_{200}$  από τη θέση της  $\nu_{1200}$ . Στον πίνακα 8 παραθέτονται οι πειραματικές τιμές των  $d_{200}$  (Stathoroulou et al. in preparation 2009) και  $\nu_{1200}$  των εξεταζόμενων παλυγορσκήτων όπως και οι τιμές  $d'_{200}$  που υπολογίστηκαν από τον παραπάνω εμπειρικό τύπο. Στο σχήμα 4.5 υπάρχει η σύγκριση του πειραματικού  $d_{200}$  με το  $d'_{200}$ .





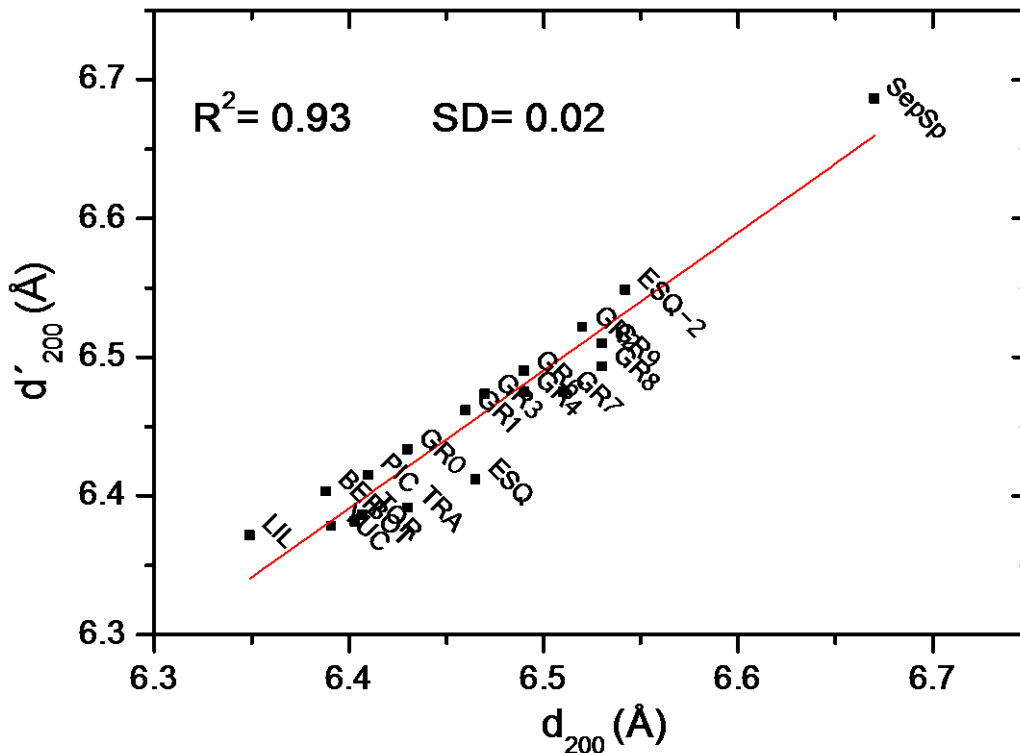
Σχήμα 4.3. Σχηματική αναπαράσταση παλυγορσκήτη στους άξονες  $a, b$  με μικό διοκταεδρικό και τριοκταεδρικό χαρακτήρα με τις διοκταεδρικές (ανοιχτόχρωμες) και τις τριοκταεδρικές (σκουρόχρωμες) δοκίδες να συντάσσονται τυχαία.



Σχήμα 4.4. Σχηματική αναπαράσταση παλυγορσκήτη στους άξονες  $a, b$  με μικό διοκταεδρικό και τριοκταεδρικό χαρακτήρα όπου οι δοκίδες του τριοκταεδρικού σεπιόλιθου παύουν να διατάσσονται σε τυχαίες θέσεις για λόγους σταθερότητας της δομής.

<b>Δείγμα</b>	<b>d<sub>200</sub> (Å)</b> (πειραματική τιμή)	<b>d' <sub>200</sub> (Å)</b> (υπολογισμένη τιμή)	<b>V<sub>1200</sub> (cm<sup>-1</sup>)</b> (πειραματική τιμή)
<b>BER</b>	6.388	6.40	1195.2
<b>BOT</b>	6.403	6.38	1193.9
<b>ESQ</b>	6.465	6.41	1195.7
<b>ESQ-2</b>	6.542	6.55	1203.9
<b>GR0</b>	6.43	6.43	1197.0
<b>GR1</b>	6.46	6.46	1198.7
<b>GR2</b>	6.52	6.52	1202.3
<b>GR3</b>	6.47	6.47	1199.4
<b>GR4</b>	6.49	6.47	1199.5
<b>GR6</b>	6.49	6.49	1200.4
<b>GR7</b>	6.51	6.47	1199.5
<b>GR8</b>	6.53	6.49	1200.6
<b>GR9</b>	6.53	6.51	1201.6
<b>PIC</b>	6.41	6.42	1195.9
<b>TOR</b>	6.407	6.39	1194.2
<b>TRA</b>	6.43	6.39	1194.5
<b>YUC</b>	6.391	6.38	1193.7
<b>LIL</b>	6.349	6.37	1193.3
<b>SepSp</b>	6.67	6.69	1212.2

**Πίνακας 8:** Στην πρώτη στήλη παρατίθενται οι πειραματικές τιμές της μεταβλητής  $d_{200}$ , για το κάθε δείγμα, όπως αυτές έχουν υπολογιστεί από την εργασία προς δημοσίευση. Στη δεύτερη στήλη βρίσκονται οι τιμές της ίδιας μεταβλητής, υπολογισμένες από τον εμπειρικό τύπο:  $d'_{200} = 0.017v_{1200} - 13.5$  με τη χρήση της τρίτης στήλης που περιέχει τις τιμές των θέσεων της κορυφής στη ζώνη των  $1200 \text{ cm}^{-1}$  ( $v_{1200}$ ), όπως προέκυψαν από τα φάσματα των δειγμάτων.



Σχήμα 4.5. Γραφική παράσταση του συσχετισμού μεταξύ του πειραματικού μήκους  $d_{200}$  με το  $d'_{200}$ .

Όπως γίνεται αντιληπτό από τα προηγούμενα, ο παλυγορσκίτης είναι ένα υλικό του οποίου η φύση και η δομή δεν έχουν καθοριστεί πλήρως. Πιο συγκεκριμένα, η τριοκταεδρική υπογραφή του παλυγορσκίτη τίθεται υπό αμφισβήτηση, αφού η θεώρηση των παρεμβαλλομένων μπλοκ σεπιόλιθου ανάμεσα σε μπλοκ διοκταεδρικών δοκίδων (σχήμα 4.4) περιγράφει εξίσου αποτελεσματικά (σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα) τη δομή του υλικού. Μέχρι στιγμής ο κυριότερος τρόπος προσέγγισης του προβλήματος είναι η σύγκριση δειγμάτων παλυγορσκίτη που παρουσιάζουν μικτό χαρακτήρα διοκταεδρικού και τριοκταεδρικού κλάσματος με δείγματα σεπιόλιθου, χρησιμοποιώντας την τεχνική περίθλασης ακτινών X (XRD).

Όμως, με την τεχνική XRD δεν ήμασταν σε θέση να εξάγουμε ικανοποιητικά συμπεράσματα, αφού το ποσοστό των ενδεχομένων μπλοκ σεπιόλιθου είναι κατά πολύ μικρότερο από αυτό του διοκταεδρικού παλυγορσκίτη, με αποτέλεσμα η

διαφοροποίηση στη δομή να μην είναι ανιχνεύσιμη. Από τέτοιου είδους μετρήσεις έχει υπολογιστεί ότι το πλάτος των καναλιών (η μεταβλητή  $d_{200}$ ) του παλυγορσκήτη κυμαίνεται στα 6.35-6.47 Å (Suarez et al. 2007) ενώ το αντίστοιχο πλάτος του σεπιόλιθου είναι 6.63-6.72 Å (Post and Crawford, 2007). Επίσης, βρέθηκε ότι το πλάτος του καναλιού (και της δοκίδας αφού είναι το ίδιο) δεν παρουσιάζει εξάρτηση από τη σύσταση της οκταεδρικής στοιβάδας (Post and Crawford, 2007).

Όμως, στη παρούσα εργασία βρέθηκε ότι το πλάτος της δοκίδας παρουσιάζει εξάρτηση από τη θέση της ταινίας που οφείλεται σε δόνηση της πυριτικής στοιβάδας, η οποία με τη σειρά της συναρτάται με τη σύσταση της οκταεδρικής στοιβάδας. Αντιλαμβανόμαστε λοιπόν ότι με τη δονητική φασματοσκοπία μπορούμε να διερευνήσουμε και από άλλες οπτικές γωνίες το πρόβλημα, όπως για παράδειγμα από τα φάσματα NIR να καταγράψουμε τις παραμορφώσεις που παρατηρούνται στη δομή των υλικών κατά την αφυδάτωση και στη συνέχεια να συγκρίνουμε τις μεταξύ διαφορές (μεταξύ σεπιόλιθου και διοκταεδρικού παλυγορσκήτη).

Τέλος, λαμβάνοντας υπόψη το «κλείσιμο» των καναλιών κατά την αφυδάτωση, τα διαφορετικά πλάτη των καναλιών του παλυγορσκήτη και σεπιόλιθου και το γεγονός ότι κάποιες ουσίες μπορούν να εισχωρήσουν στα κανάλια και να αποτρέψουν το κλείσιμο των καναλιών και κατ' επέκταση όλης της δομής, μπορούμε να οδηγηθούμε σε ενδεχόμενες μεθοδολογίες που να μπορούν να αποδώσουν, έστω και με έμμεσο τρόπο.

## 5. Βιβλιογραφία

- Artioli, G. and Galli, E. (1994) The crystal structures of orthorhombic and monoclinic palygorskite. *Materials Science Forum*, 166 - 169, 647 - 652.
- Augsburger, M.S., Strasser, E., Perino, E., Mercader, R.C., and Pedregosa, J.C. (1998) FTIR and Mössbauer investigation of a substituted palygorskite: Silicate with a channel structure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 59, 175 - 180.
- Blanco, C., Herrero, J., Mendioroz, S. and Pajares, J.A. (1988) Infrared studies of surface acidity and reversible folding in palygorskite. *Clays and Clay Minerals*, 36, 364 - 368.
- Bradley, W.F. (1940) The structural scheme of attapulgite. *American Mineralogist*, 25, 405 - 410.
- Brauner, K. and Preisinger, A. (1956) Struktur und Entstehung des Sepioliths. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 6, 120 - 140.
- Cai, Y., Xue, J., and Polya, D.A. (2007) A Fourier transform infrared spectroscopic study of Mg-rich, Mg-poor, and acid leached palygorskites. *Spectrochimica Acta Part A*, 66, 282–288.
- Chahi, A., Petit, S. and Decarreau, A. (2002) Infrared evidence of dioctahedral-trioctahedral site occupancy in palygorskite *Clays and clay minerals*, 50, 306-313.
- Chiari, G., Giustetto, R., and Ricchiardi, G. (2003) Crystal structure refinement of palygorskite and Maya Blue from molecular modeling and powder synchrotron diffraction. *European Journal of Mineralogy*, 15, 21 - 33.
- Chiari, G., Giustetto, R., Druzik, J., Doehne E., and Ricchiardi, G. (2008) Pre-columbian nanotechnology: reconciling the mysteries of the Maya Blue pigment. *Applied Physics A*, 90, 3 - 7.
- Chisholm, J.E. (1992) Powder diffraction patterns and structural models for palygorskite. *The Canadian Mineralogist*, 30, 61 - 73.

- Christ, C.L., Hathaway, J.C., Hostetler, P.B. and Shepard, A.O.(1969) Palygorskite: new X- ray data. *American Mineralogist*, 54, 198 - 205.
- Chryssikos, G.D., Gionis, V., Kacandes, G.H., Stathopoulou, E.T., Suárez, M., García-Romero, E., Sánchez del Rio, M., Martinetto, P. (2009) Octahedral cation distribution in palygorskite. *American Mineralogist*, 94, 200 - 204.
- Drits, V.A. and Sokolova, G.V. (1971) Structure of palygorskite. *Soviet Physics and Crystallography*, 16, 183 - 185.
- Farmer V.C. (1974) The Infrared Spectra of Minerals. *Mineralogical Society*. pages 539.
- Frost, R.L., Cash, G.A. and Kloprogge, J.T. (1998) 'Rocky Mountain leather', sepiolite and attapulgite - an infrared emission spectroscopic study. *Vibrational Spectroscopy*, 16, 173 - 184.
- Galan, E. and Carretero, I. (1999) A new approach to compositional limits for sepiolites and Palygorskites. *Thermochemica Acta*, 397, 119-128
- García-Romero, E., Suárez, M., Santarén, J., and Alvarez, A. (2007) Crystallochemical characterization of the palygorskite and sepiolite from the Allou Kagne deposit, Senegal. *Clays and Clay Minerals*, 55, 606–617.
- Gates, W.P. (2005) Infrared spectroscopy and the chemistry of dioctahedral smectites. In T. Kloprogge, Ed., The Application of Vibrational Spectroscopy to Clay Minerals and Layered Double Hydroxides, 13, p.126–168. *CMS Workshop Lectures, The Clay Minerals Society*, Chantilly, Virginia.
- Gettens, R.,J. (1962):Maya Blue: an unsolved problem in ancient pigments. *American Antiquity*, 27, 557 – 564.
- Gionis, V., Kacandes, G.H., Kastritis, I.D., and Chryssikos, G.D. (2006) On the structure of palygorskite by mid- and near-infrared spectroscopy. *American Mineralogist*, 91, 1125–1133.

- 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, 543–553.
- Giustetto, R. and Chiari, G. (2004) Crystal structure refinement of palygorskite from neutron powder diffraction. *European Journal of Mineralogy*, 16, 521 - 532.
- Harrick N. J. Internal reflection spectroscopy. Phipps laboratories, Briarcliff Manor New York Interscience Publishers, pages 327
- Hayashi, H., Otsuka, R., and Imai, N. (1969) Infrared study of sepiolite and palygorskite on heating. *American Mineralogist*, 53, 1613 - 1624.
- Ishii, M., Shimanouchi, T., Nakahira, M. (1967) Far infrared absorption spectra of layer silicates. *Inorganica Chimica Acta* 1, 387 – 392.
- Jones, B.F. and Galán, E. (1988) Sepiolite and palygorskite. Pp. 631 - 674 in: *Hydrous Phyllosilicates* (S.W. Bailey, editor). *Reviews in Mineralogy*, 19, Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- Khorami, J. and Lemieux, A. (1989) Comparison of attapulgites from different sources using TG/DTG and FTIR. *Thermochimica Acta*, 138, 97-105.
- Kuang, W., Glenn, A.F., and Detellier, C. (2004) Dehydration and rehydration of Palygorskite and the influence of water on the nanopores. *Clays and Clay Minerals*, 52, 635 - 642.
- Madejova, J. and Komadel, P. (2005) Information available from infrared spectra of the fine fractions of bentonites. Pp. 66 - 98 in: *The Application of Vibrational Spectroscopy to Clay Minerals and Layered Double Hydroxides* (T. Kloprogge, editor). Volume 13, CMS Workshop Series, *The Clay Minerals Society*, Chantilly, Virginia.
- McKeown, D.A., Post, J.E., and Etz, E.S. (2002) Vibrational analysis of palygorskite and sepiolite. *Clays and Clay Minerals*, 50, 667–680.

- Mendelovici, E. (1973) Infrared study of attapulgite and HCl treated attapulgite. *Clays and Clay Minerals*, 21, 115 - 119.
- Paquet, H., Duplay, J., Valleron-Blanc, M.M., Millot, G., (1987) Octahedral composition of individual particles in smectite-palygorskite and smectite-sepiolite assemblages. In L.G. Schultz, H.van Olphen and F.A. Mumpton, Eds. Proceedings of the International Clay conference, *The Clay Minerals Society*, Bloomington, Indiana, p. 73 - 77.
- Petit, S., Robert, J.-L., Decarreau, A., Besson, G., Grauby, O., and Martin, F. (1995) Apport des méthodes spectroscopiques à la caractérisation des phyllosilicates 2:1. *Bulletin de Centre des Recherches Exploration-Production ELF-Aquitaine*, 19, 119 - 147.
- Post, J.E., Bish, D.L., and Heaney, P.J. (2007) Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of sepiolite. *American Mineralogist*, 92, 91 – 97
- Post, J.E. and Heaney, P.J. (2008) Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of palygorskite. *American Mineralogist*, 93, 667 – 675.
- Post, J.L., Crawford, S., 2007. Varied forms of palygorskite and sepiolite from different geologic systems. *Applied Clay Science*, 36, 232 - 244.
- Preisinger, A. (1963) Sepiolite and related compounds: its stability and application. *Clays and Clay Minerals*, 10, 365 - 371.
- Prost, R. (1975) Etude de la hydratation des argiles: interactions eau-minéral et mécanisme de la rétention de l'eau. Ph.D. Thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.
- Ruiz-Hitzky, E. (2001) Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite. *Journal of Materials Chemistry*, 11, 86 - 91.



- Russell, J.D. and Fraser, A.R. (1994) Infrared methods. In M.J. Wilson, Ed., *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*, p. 11 - 67. Chapman and Hall, London.
- Serna, C., Ahlrichs, J.L., and Serratosa, J.M. (1975) Folding in Sepiolite crystals. *Clays and Clay Minerals*, 23, 452 - 457.
- Serna, C., VanScoyoc, G.E., and Ahlrichs, J.L. (1977) Hydroxyl groups and water in palygorskite. *American Mineralogist*, 62, 784 - 792.
- Singer, A. (1989) Palygorskite and Sepiolite Group Minerals. In J.B. Dixon and S.B. Weed, Eds., *Minerals in Soil Environments*, 1, Ch. 17, p. 829-872. SSSA Book Series, Soil Science. *Society of America*, Madison, Wisconsin.
- Stathopoulou, E.T., Suárez, M., García-Romero, E., Sánchez del Rio, M., Kacandes, G.H., Gionis V. and Chryssikos G.D., trioctahedral palygorskite and sepiolite, in preparation 2009.
- Suárez, M., García-Romero, E., Sánchez del Rio, M., Martinetto, P., and Dooryhée, E. (2007) The effect of octahedral cations on the dimensions of the palygorskite cell. *Clay Minerals*, 42, 287 – 297.
- Tarte, P., Pottier, M.J., and Procès, A.M. (1973) Vibrational studies of silicates and germanates. V. IR and Raman spectra of pyrosilicates and pyrogermanates with a linear bridge. *Spectrochimica Acta*, 29A, 1017 – 1027.
- VanScoyoc, G.E., Serna, C.J. and Ahlrichs, J.L. (1979) Structural changes in palygorskite during dehydration and dehydroxylation. *American Mineralogist*, 64, 215 - 223.
- Wang, Q.K., Matsuura, T., Feng, C.Y., Weir, M.R., Detellier, C., Rutadinka, R.L. and Van Mao, R.L. (2001) The sepiolite membrane for ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, 184, 153 - 163.
- Wilson, M.J. (1994) Spectroscopic and chemical determinative methods. CHAPMAN & HALL pages 367.

Xu, W., Johnston, C.T., Parker, P., Agnew, S.F. (2000) infrared study of water sorption on Na-, Li-, Ca-, and Mg-Exchanged(SWy-1 and SAz-1) Montmorillonite *Clays and Clay Minerals*, 48, 120-131.

Zviagina, B.B., McCarty, D.K., Środoń, J., and Drits, V.A. (2004) Interpretation of infrared spectra of dioctahedral smectites in the region of OH-stretching vibrations. *Clays and Clay Minerals*, 52, 399 - 410.

Ανανίας Ε. Τσιραμπίδης ο ορυκτός πλούτος της Ελλάδος εκδόσεις Γιαχούδη Θεσσαλονίκη 2005 σελίδες 391.