



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Διπλωματική εργασία:
«Ατταπουλγίτης Βεντζίων Γρεβενών,
ορυκτολογία – ιδιότητες – χρήσεις»



Γεώργιος Χ. Μαλτέζος

Επίβλεψη:
Μαρία Περράκη
Επίκουρη Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.
Ιούλιος, 2015

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελίδα

Πρόλογος.....	9
---------------	---

Περίληψη	11
----------------	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1. Εισαγωγή.....	12
------------------	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2. Δομή και χημική σύσταση του ατταπουλγίτη	15
---	----

2.1 Η χημική σύσταση του ατταπουλγίτη	15
---	----

2.2 Δομικές μονάδες του ατταπουλγίτη	15
--	----

2.3 Το Κρυσταλλικό σύστημα του ατταπουλγίτη	17
---	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3. Ιδιότητες του ατταπουλγίτη	21
-------------------------------------	----

3.1 Οι ιδιότητες του ατταπουλγίτη Βεντζίων, Γρεβενών	22
--	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4. Κοιτάσματα του ατταπουλγίτη	25
--------------------------------------	----

4.1 Ο σχηματισμός του ατταπουλγίτη	25
--	----

4.2 Κοιτάσματα ατταπουλγίτη παγκοσμίως.....	26
---	----

4.3 Κοιτάσματα ατταπουλγίτη στην Ελλάδα.....	29
--	----

4.4 Η ταυτοποίηση των κοιτασμάτων στα Βέντζια	32
---	----

4.5 Εξόρυξη και εκμετάλλευση του ατταπουλγίτη στα Βέντζια	33
---	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5. Η κατεργασία του ατταπουλγίτη για εμπορική χρήση	35
---	----

5.1 Θερμική κατεργασία	35
------------------------------	----

5.2 Υγρή κατεργασία με εξώθηση (extrusion)	36
--	----

5.3 Μηχανική κατεργασία με λειοτρίβηση.....	36
5.4 Χημική κατεργασία με διασπορά.....	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	
6. Χρήσεις και εφαρμογές του ατταπουλγίτη	38
6.1 Εφαρμογές ατταπουλγίτη με κολλοειδή χαρακτηριστικά	38
6.2 Εφαρμογές ατταπουλγίτη με μη-κολλοειδή χαρακτηριστικά	40
6.2.1 Εφαρμογές ατταπουλγίτη με χαρακτηριστικά πρόσφησης	40
6.2.2 Εφαρμογές ατταπουλγίτη με χαρακτηριστικά καταλύτη	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	
7. Περιθλασιμετρία των ακτινών Χ (XRD)	46
7.1 Αρχή λειτουργίας XRD	46
7.2 Περίθλαση Ακτινών-Χ δειγμάτων κόνης	48
7.3 Πειραματική διαδικασία XRD.....	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8	
8. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	57
8.1 Αρχή λειτουργίας SEM – Τεχνική.....	57
8.2 Πειραματική διαδικασία SEM	61
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9	
9.Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR).....	68
9.1 Αρχή λειτουργίας FTIR.....	68
9.2 Τεχνική φασματοσκοπίας FTIR.....	71
9.3 Πειραματική διαδικασία FTIR	73
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10	
10. Φασματοσκοπία σκέδασης (Raman)	82
10.1 Αρχή λειτουργίας Raman	82

10.2 Τεχνική φασματοσκοπίας Raman	84
10.3 Πειραματική διαδικασία Raman.....	86

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

11. Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA).....	89
11.1 Αρχή λειτουργίας DTA.....	89
11.2 Τεχνική συστήματος DTA.....	91
11.3 Πειραματική διαδικασία DTA	93

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12

12. Συμπεράσματα – Προτάσεις	99
---	-----------

ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 1: Χημική σύσταση δειγμάτων εδάφους από τα Βέντζια, Γρεβενών, πλούσια σε ατταπουλγίτη (90-95 %)	15
Πίνακας 2: Σύγκριση ιδιοτήτων ατταπουλγίτη με μπεντονίτη και καολίνη	22
Πίνακας 3: Φυσικοχημικές ιδιότητες του ατταπουλγίτη, του σμηκτίτη και μείγματος αυτών, από δείγματα της λεκάνης των Βεντζίων	23
Πίνακας 4: Σύγκριση ιδιοτήτων ατταπουλγίτη Γρεβενών και ζεόλιθου	24
Πίνακας 5: Χρήσεις ατταπουλγίτη με κολλοειδή χαρακτηριστικά	39
Πίνακας 6: Χρήσεις ατταπουλγίτη με χαρακτηριστικά πρόσφησης	41
Πίνακας 7: Ημιποσοτική ανάλυση των εξετασθέντων δειγμάτων ατταπουλγίτη (%)	64
Πίνακας 8: Χημική σύσταση ατταπουλγίτη Βεντζίων.....	67
Πίνακας 9: Σύγκριση κορυφών FTIR (cm^{-1}) ατταπουλγίτη από Βέντζια, Γρεβενών, με αντίστοιχες από τη βιβλιογραφία	81

Πίνακας 10: Απώλεια βάρους του ατταπουλγίτη Βεντζίων με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας, μέσω τεχνικής DTA.....	95
---	----

Πίνακας 11: Σύγκριση θερμοκρασιών (°C) από DTA σε ατταπουλγίτη Βεντζίων, Γρεβενών, με αντίστοιχες της βιβλιογραφίας	98
--	----

ΕΙΚΟΝΕΣ

Εικόνα 1: Σχηματική απεικόνιση ενός τετραέδρου πυριτίου και ενός οκταέδρου αργιλίου.....	15
---	----

Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση διοκταεδρικής δομής και δομής οκταεδρικού φύλλου ανάμεσα σε δύο τετραεδρικά φύλλα	16
---	----

Εικόνα 3: Τα δύο φύλλα τετράεδρων $[\text{SiO}_4]^{4-}$, εμπεριέχουν ένα φύλλο κατιόντων $[\text{AlO}_6]^{9-}$, $[\text{MgO}_6]^{10-}$ σε οκταεδρική διάταξη	17
---	----

Εικόνα 4: Τριοκταεδρικό (αριστερά) και διοκταεδρικό (δεξιά) φύλλο ατταπουλγίτη με ομάδες OH (λευκές σφαίρες) σε περιβάλλοντα M1, M2, M2 και M2, M2 αντίστοιχα	18
--	----

Εικόνα 5: Σχηματική απεικόνιση τετραεδρικών φύλλων (κίτρινο) που περιέχουν οκταεδρικά φύλλα (μπλέ) σύμφωνα με τα μοντέλα Bradley και Gard-Follett	19
--	----

Εικόνα 6: Ορθορομβικό μοντέλο κρυσταλλικής δομής ατταπουλγίτη, με διάταξη δεσμών.....	20
--	----

Εικόνα 7: Φωτογραφία από στρώμα ατταπουλγίτη στη λεκάνη των Βεντζίων.....	29
--	----

Εικόνα 8: Χάρτης δυτικής Μακεδονίας -Γρεβενών, τροφοδοσία κλαστικού υλικού, ιζηματογένεση και στρώσεις μολασσικών σχηματισμών.....	31
---	----

Εικόνα 9: Σχηματική τομή λεκάνης ιζηματογένεσης ορυκτών στην περιοχή Κνίδης Γρεβενών όπου φαίνεται το στρώμα ατταπουλγίτη	31
--	----

Εικόνα 10: Χαρακτηριστικές εικόνες ατταπουλγίτη.....	32
---	----

Εικόνα 11: Φωτογραφία που δείχνει στρώμα του ατταπουλγίτη	35
--	----

Εικόνα 12: Σχηματική παράσταση περίθλασης ακτίνων-Χ.....	47
---	----

Εικόνα 13: Σχηματική παράσταση κωνικών επιφανειών από ανάκλαση ακτίνων X που προσπίπτουν σε φίλμ και αποτυπώνουν ομόκεντρα τόξα	49
Εικόνα 14: Σχηματική παράσταση από ανάκλαση ακτίνων X που προσπίπτουν σε σύγχρονο ανιχνευτή που τις μετατρέπει σε σήμα κορυφής.....	49
Εικόνα 15: Σχηματική διάταξη των τμημάτων περιθλασιόμετρου ακτίνων-X.....	50
Εικόνα 16: Φωτογραφία του περιθλασιόμετρου ακτίνων X), τύπου Bruker D8 Focus, που χρησιμοποιήθηκε	51
Εικόνα 17: Διάγραμμα περιθλασιομετρίας ακτίνων-X (αντιπροσωπευτικού δείγματος) ατταπουλγίτη από τα Βέντζια, Γρεβενών (At=ατταπουλγίτης, Q=χαλαζίας).....	53
Εικόνα 18: Περιθλασιόγραμμα XRD ατταπουλγίτη από τα Βέντζια, Γρεβενών (a) ατταπουλγίτης με σμηκτίτη, (b) ατταπουλγίτης χωρίς σμηκτίτη. (Sm=σμηκτίτης, S=σερπεντίτης, Q=χαλαζίας).....	54
Εικόνα 19: Περιθλασιόγραμμα XRD για σμηκτίτη (αριστερά) και ατταπουλγίτη (δεξιά) από τα Βέντζια, Γρεβενών, με εύρος 3° έως 40° με τη χρήση ακτινοβολίας Cu	54
Εικόνα 20: Περιθλασιόγραμμα XRD από Βέντζια, Γρεβενών (Gr-1) σε σύγκριση με αντίστοιχο από Φλόριντα, Η.Π.Α. (PFI-1) Sm=σμηκτίτης, Qtz=χαλαζίας	55
Εικόνα 21: Σύγκριση περιθλασιογραφημάτων XRD από Ατταπουλγίτη άλλων χωρών.....	56
Εικόνα 22: Σχηματική διάταξη ενός Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM).....	60
Εικόνα 23: Σχηματική διάταξη Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) σε τομή. Διακρίνονται οι ανιχνευτές οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και ακτίνων X.....	61
Εικόνα 24: Φωτογραφία σύγχρονου συστήματος Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM), τύπου JEOL JSM-6380	62
Εικόνα 25: Χαρακτηριστικές εικόνες SEM δευτερογενών ηλεκτρονίων του εξετασθέντος ατταπουλγίτη	63

Εικόνα 26: Τέσσερα (4) φάσματα διασποράς ενεργειών, από τα αντίστοιχα σημεία εστίασης όπως αποτυπώνονται στις φωτογραφίες SEM της Εικόνας 25.....	63
Εικόνα 27: Δέκα (10) φωτογραφίες SEM με αρίθμηση 1, 2, 3, 3α, 4, 5, 5α, 6, 7 και 7α. Στις τρεις φωτογραφίες 3α, 5α και 7α φαίνεται το μέγεθος των κρυστάλλων σε μm	65-67
Εικόνα 28: Θεμελιώδεις τρόποι δόνησης IR.....	69
Εικόνα 29: Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας φασματομέτρου υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR).....	70
Εικόνα 30: Γραφική απεικόνιση συναρτήσεων μετασχηματισμού Fourier...72	
Εικόνα 31: Φωτογραφία ενός σύγχρονου φασματομέτρου υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR).....	73
Εικόνα 32 (α), (β): Φασματογραφήματα FTIR από ατταπουλγίτη της λεκάνης Βεντζίων	74
Εικόνα 33: Προβολή σε (001) της κρυσταλλικής δομής του ατταπουλγίτη..76	
Εικόνα 34: Δονήσεις IR με αναφορά την Εικόνα 33	76
Εικόνα 35 (α), (β), (γ): Φασματογραφήματα FTIR από ατταπουλγίτη της λεκάνης Βεντζίων	77-78
Εικόνα 36: Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου Raman	83
Εικόνα 37: Σχηματική διάταξη των τμημάτων φασματομέτρου Raman	85
Εικόνα 38: Φωτογραφία ενός σύγχρονου φασματομέτρου Raman.....	86
Εικόνα 39: Φάσμα Raman ατταπουλγίτη από Βέντζια, Γρεβενών, με έντονο φθορισμό υπόβαθρου, λόγω μήκους κύματος laser, που καλύπτει τις κορυφές.....	87
Εικόνα 40: Φάσμα Raman (Ag) ατταπουλγίτη από Βιρτζίνια, Η.Π.Α., το σκεδαζόμενο φως έχει <u>παράλληλη</u> κατεύθυνση πόλωσης	88
Εικόνα 41: Φάσμα Raman (Bg) ατταπουλγίτη από Βιρτζίνια, Η.Π.Α., το σκεδαζόμενο φως έχει <u>κάθετη</u> κατεύθυνση πόλωσης	88

Εικόνα 42: Σχηματικό θερμογράφημα DTA με ενδόθερμες και εξώθερμες μεταβολές της ενθαλπίας	90
Εικόνα 43: Σχηματική διάταξη των επιμέρους τμημάτων ενός θαλάμου δείγματος DTA	92
Εικόνα 44: Φωτογραφία ενός σύγχρονου συστήματος μέτρησης DTA.....	92
Εικόνα 45: Διάγραμμα DTA ατταπουλγίτη Βεντζίων, Γρεβενών, με καμπύλες μεταβολής ενθαλπίας, (DTA, κόκκινη), απώλειας βάρους, (TG, πράσινη) και διαφορικής απώλειας βάρους (DTG, μπλε)	94
Εικόνα 46: Διάγραμμα DTA ατταπουλγίτη περιοχής Μεξικού, με καμπύλες TG και DTG.....	97
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	101

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η Ελλάδα, σε σύγκριση με πολλές άλλες χώρες παρόμοιας έκτασης είναι πλούσια σε βιομηχανικά ορυκτά, μεταξύ των οποίων είναι και ο ατταπουλγίτης. Ο ατταπουλγίτης χαρακτηρίζεται ως βιομηχανικό ορυκτό, εξορύσσεται για την εμπορική του αξία και δεν είναι καύσιμο («ορυκτό καύσιμο»). ούτε πρώτη ύλη για παραλαβή μετάλλων. Ανήκει στην ομάδα των φυλλοπιριτικών αργίλων και χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών κυρίως λόγω των ροφητικών, ρεολογικών και καταλυτικών ιδιοτήτων του, που βασίζονται στην ινώδη υφή, το επιφανειακό εύρος, το πορώδες, την κρυσταλλική μορφολογία, τη δομή και τη σύνθεσή του.

Ο ατταπουλγίτης πήρε αυτή την ονομασία το 1935 από τον J. De Lapparent κατά τη διάρκεια μελέτης αργίλων για την κατεργασία στην υφαντουργία (fuller's earth clays) στις περιοχές Attapulqus της Γεωργίας των Η.Π.Α και Mormoiron της Γαλλίας, από όπου και ελήφθησαν τα πρώτα δείγματα που μελετήθηκαν από τον ίδιο τον De Lapparent (Bradley, 1940). Άργιλοι παρόμοιας δομής είχαν ήδη βρεθεί στην περιοχή Palygorsk των Ουραλίων της Ρωσίας το 1861 και έλαβαν το όνομα παλιγορσκίτης από το όνομα της περιοχής εκείνης. Στα επόμενα χρόνια επιβεβαιώθηκε ότι οι δύο άργιλοι ατταπουλγίτης και παλιγορσκίτης είναι ταυτόσημες ως προς τη δομή τους. (Haden & Schwine, 1967).

Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής και χημικής σύνθεσης του καθώς και των βασικών φυσικοχημικών παραμέτρων του ατταπουλγίτη, είναι απαραίτητος για την τροποποίηση και βελτίωση κάποιων ειδικών ιδιοτήτων που έχουν εμπορικές και βιομηχανικές εφαρμογές. Τα τελευταία χρόνια έχει συγκεντρωθεί πληθώρα πληροφοριών που αφορούν στις συνθήκες γένεσης του ατταπουλγίτη, στους τύπους κοιτασμάτων που εμφανίζεται, πληροφορίες για την κρυσταλλική του δομή, για τις φυσικοχημικές του ιδιότητες, για τις χρήσεις και τις εφαρμογές του (Singer & Galan, 1984).

Ευχαριστίες:

Θέλω να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην επιβλέπουσα της διπλωματικής μου εργασίας, κα Μαρία Περράκη, Επίκουρη Καθηγήτρια ΕΜΠ, για τη μεγάλη βοήθεια και συμπαράσταση που μου πρόσφερε καθόλη τη διάρκεια και στην ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Ευχαριστώ, επίσης, την κα Θεοδώρα Ροντογιάννη, Καθηγήτρια ΕΜΠ και την κα Μαρία Μενεγάκη, Επίκουρη Καθηγήτρια ΕΜΠ για τις πληροφορίες που προσφέρθηκαν να μου δώσουν σχετικά με τα κοιτάσματα και εξόρυξη του ατταπουλγίτη Γρεβενών.

Επίσης, ευχαριστώ την Ομότιμη Καθηγήτρια ΕΜΠ κα Θεοδώρα Περράκη για τη βοήθεια της στην ερμηνεία των αναλύσεων DTA, και τον κο Ιωάννη Μπούσουλα για τη βοήθεια του στη διεξαγωγή της ανάλυσης XRD.

Ευχαριστώ τη διοίκηση της εταιρίας ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Ε. για την προμήθεια των δειγμάτων ατταπουλγίτη από τα Βέντζια Γρεβενών προκειμένου να διεξαχθούν οι αναλύσεις που αναφέρονται στην παρούσα εργασία, καθώς και τα στελέχη τους κ. Γεώργιο Κακαντέ, υπεύθυνο Έρευνας και Ανάπτυξης, και κ. Κωνσταντίνο Βυθούλκα, Γεωλόγο, για τις πολύτιμες πληροφορίες που μου παρείχαν σχετικά με την εξόρυξη και εκμετάλλευση του ατταπουλγίτη Βεντζίων, Γρεβενών.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου για τη συμπαράσταση και τη στήριξη τους σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περίληψη

Η παρούσα μελέτη επικεντρώνεται στον αταπουλγίτη, τα σημαντικότερα κοιτάσματα του οποίου βρίσκονται στο λεκανοπέδιο των Βεντζίων του νομού Γρεβενών, στη βόρεια Ελλάδα. Εξετάζονται η ορυκτολογική και η χημική σύσταση, η κρυσταλλική δομή και άλλες φυσικές ιδιότητες του αταπουλγίτη. Περιγράφεται ο σχηματισμός του αταπουλγίτη για ορισμένα παγκόσμια κοιτάσματα και ειδικότερα τα ελληνικά κοιτάσματα στη λεκάνη των Βεντζίων. Επίσης, γίνεται αναφορά στις εξορυκτικές εργασίες και την παραγωγική εκμετάλλευση του αταπουλγίτη στην ευρύτερη περιοχή της λεκάνης Βεντζίων, Γρεβενών.

Αναφέρονται οι πολλές και ποικίλες εφαρμογές και χρήσεις του αταπουλγίτη, οι οποίες βασίζονται τόσο στις φυσικές ιδιότητές του όσο και στις τροποποιημένες ή βελτιωμένες ιδιότητες μετά από κατεργασία που υφίσταται με μηχανικά και φυσικο-χημικά μέσα. Αντιπροσωπευτικά δείγματα αταπουλγίτη από τη λεκάνη Βεντζίων εξετάζονται μέσω των εργαστηριακών τεχνικών: XRD, SEM, FTIR, Raman και DTA.

Abstract

The present study is focused on Greek attapulgite, the major deposits of which are located in Ventzia basin of Grevena prefecture in northern Greece. The mineralogy and chemical composition, the crystalline structure, and the physical properties of attapulgite are examined, as well as the formation of attapulgite for some global deposits and especially of the Greek attapulgite deposits in the basin of Ventzia. Reference is also made to the mining operations and the production utilization of attapulgite in the broad area of Ventzia basin. There's mention about the many and varied applications and uses of attapulgite, which are based on both its intrinsic properties as well as on the modified or improved properties through prior treatment by mechanical and physicochemical means, each of which is sortly described.

Representative samples of attapulgite from Ventzia basin were examined using the laboratory analytical techniques: XRD, SEM, FTIR, Raman and DTA.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή

Η παρούσα διπλωματική εργασία εστιάζεται στον ατταπουλγίτη της λεκάνης των Βεντζίων του νομού Γρεβενών. Αποτελείται από το θεωρητικό και το πειραματικό μέρος.

Στο θεωρητικό μέρος εξετάζονται η κρυσταλλική δομή, η χημική σύσταση και οι ιδιότητες του ατταπουλγίτη. Περιγράφεται ο σχηματισμός του ατταπουλγίτη, κάποια παγκόσμια αποθέματα και ειδικότερα τα ελληνικά αποθέματα του ατταπουλγίτη στη λεκάνη των Βεντζίων. Γίνεται αναφορά στις εξορυκτικές εργασίες και την παραγωγική εκμετάλλευση του ατταπουλγίτη στην ευρύτερη περιοχή της λεκάνης Βεντζίων. Επίσης, αναφέρονται οι πολλές και ποικίλες εφαρμογές και χρήσεις του ατταπουλγίτη στον εμπορικό και βιομηχανικό τομέα, οι οποίες βασίζονται τόσο στις εγγενείς ιδιότητές του όσο και στις τροποποιημένες και βελτιωμένες ιδιότητες που αποκτά μετά από κατεργασία που υφίσταται με μηχανικά και φυσικο-χημικά μέσα. Γίνεται σύντομη περιγραφή κάθε κατεργασίας του ατταπουλγίτη πριν από κάθε χρήση ή εφαρμογή.

Προκειμένου να προσδιοριστεί η ορυκτολογική σύσταση του ατταπουλγίτη από τη λεκάνη των Βεντζίων, χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες 5 μέθοδοι έρευνας:

Περιθλασιομετρία με ακτίνες Χ (XRD), Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), Φασματοσκοπία Υπερύθρου Ακτινοβολίας με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), Φασματοσκοπία Σκέδασης (Raman) και Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA).

Πριν την κάθε μία από τις 5 αναλυτικές τεχνικές, προηγείται σύνοψη της θεωρητικής αρχής που διέπει την κάθε τεχνική. Τα αποτελέσματα κάθε ανάλυσης συγκρίνονται με τα αντίστοιχα αποτελέσματα σε άλλες δημοσιευμένες εργασίες τόσο για ατταπουλγίτη από τα Βέντζια, όσο και για ατταπουλγίτη από περιοχές άλλων χωρών. Τα αποτελέσματα κάθε ανάλυσης ακολουθούνται από συζήτηση.

Το θεωρητικό μέρος της παρούσης εργασίας αποτελείται από 5 κεφάλαια και αναπτύσσεται από το κεφάλαιο 2 έως και το κεφάλαιο 6, ως εξής:

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στη δομή και χημική σύσταση του ατταπουλγίτη, όπου αναφέρονται οι μοριακές δομικές μονάδες καθώς και το κρυσταλλικό σύστημα.

Στο τρίτο κεφάλαιο αναφέρονται οι ιδιότητες του ατταπουλγίτη γενικότερα και ειδικά του ατταπουλγίτη από τα Βέντζια, Γρεβενών.

Στο τέταρτο κεφάλαιο περιγράφεται ο σχηματισμός του ατταπουλγίτη τα κοιτάσματα ατταπουλγίτη παγκοσμίως, τα κοιτάσματα ατταπουλγίτη στην Ελλάδα, η ταυτοποίηση των κοιτασμάτων ατταπουλγίτη στα Βέντζια καθώς και ο εξόρυξη και εκμετάλλευση του ατταπουλγίτη στην ίδια περιοχή.

Στο πέμπτο κεφάλαιο αναπτύσσονται οι μέθοδοι κατεργασίας του ατταπουλγίτη προκειμένου να βελτιωθούν και τροποποιηθούν οι ιδιότητές του προς εμπορική και βιομηχανική χρήση. Οι μέθοδοι αυτές περιλαμβάνουν τη θερμική κατεργασία, την υγρή κατεργασία με εξώθηση (extrusion), τη μηχανική κατεργασία με λειοτρίβηση και τη χημική κατεργασία με διασπορά.

Στο έκτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά των χρήσεων και εφαρμογών του ατταπουλγίτη που έχει ήδη υποστεί τις μεθόδους κατεργασίας που αναπτύσσονται στο πέμπτο κεφάλαιο. Οι εφαρμογές αυτές διακρίνονται σε δύο κατηγορίες ιδιοτήτων του ατταπουλγίτη. Σε εφαρμογές ατταπουλγίτη με κολλοειδή χαρακτηριστικά και σε εφαρμογές ατταπουλγίτη με μη-κολλοειδή χαρακτηριστικά. Η δεύτερη κατηγορία αφορά εφαρμογές με χαρακτηριστικά πρόσφησης και απορρόφησης, καθώς και εφαρμογές με χαρακτηριστικά καταλύτη.

Το πειραματικό μέρος της παρούσης εργασίας αποτελείται επίσης από 5 κεφάλαια και αναπτύσσεται από το κεφάλαιο 7 έως και το κεφάλαιο 11, ως εξής:

Το έβδομο κεφάλαιο αφορά τη μέτρηση με την τεχνική της περιθλασιομετρίας ακτίνων Χ (XRD). Σε αυτό περιγράφεται η αρχή λειτουργίας XRD, η τεχνική της περίθλασης XRD σε δείγματα κόνης και η πειραματική διαδικασία XRD για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής. Ακολουθούν η προετοιμασία δείγματος, η διεξαγωγή μέτρησης όπου λαμβάνεται ένα περιθλασιόγραμμα και τα αποτελέσματα συγκρίνονται με αντίστοιχα άλλων εργασιών σε ατταπουλγίτη Βεντζίων, και άλλων περιοχών, με συζήτηση.

Το όγδοο κεφάλαιο αφορά τη μέτρηση με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Σε αυτό περιγράφεται η αρχή λειτουργίας και η τεχνική SEM, η περιγραφή και λειτουργία του ηλεκτρονιοβόλου (electron gun), του συστήματος κενού και μαγνητικού πεδίου και της μονάδας ανίχνευσης ηλεκτρονίων και απεικόνισης. Ακολουθεί η πειραματική διαδικασία SEM που περιλαμβάνει την προετοιμασία δείγματος, τη διεξαγωγή μέτρησης και τα αποτελέσματα της ημιποσοτικής στοιχειακής ανάλυσης, μαζί με τις εικόνες SEM σταδιακά αυξημένης μεγέθυνσης, συγκρίνονται με αντίστοιχα άλλων εργασιών και συζητούνται. Το ένατο κεφάλαιο αφορά τη μέτρηση με την τεχνική της φασματοσκοπίας υπερύθρου ακτινοβολίας με μετασχηματισμό Fourier (FTIR). Σε αυτό περιγράφεται η αρχή λειτουργίας με σύντομη αναφορά στις μαθηματικές συναρτήσεις μετασχηματισμού fourier. Στη συνέχεια αναλύεται η τεχνική φασματοσκοπίας FTIR και η πειραματική διαδικασία FTIR που περιλαμβάνει την προετοιμασία του δείγματος, τη διεξαγωγή μέτρησης και τα αποτελέσματα από φασματογραφήματα του ατταπουλγίτη τα οποία συγκρίνονται με αντίστοιχα άλλων εργασιών και συζητούνται..

Το δέκατο κεφάλαιο αφορά τη μέτρηση με την τεχνική της φασματοσκοπίας σκέδασης (Raman). Σε αυτό περιγράφεται η αρχή λειτουργίας φασματοσκοπίας Raman και η περιγραφή της τεχνικής της φασματοσκοπίας

Raman. Ακολουθεί η πειραματική διαδικασία Raman που περιλαμβάνει την προετοιμασία του δείγματος, τη διεξαγωγή μέτρησης και τα αποτελέσματα με τη συζήτηση.

Το ενδέκατο κεφάλαιο αφορά τη μέτρηση με την τεχνική της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA). Σε αυτό περιγράφεται η αρχή λειτουργίας της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) και η περιγραφή της τεχνικής του συστήματος DTA που περιλαμβάνει το θάλαμο δείγματος, τη συσκευή προγραμματισμού θερμοκρασίας και τη συσκευή καταγραφής θερμομέτρησης.

Ακολουθεί η πειραματική διαδικασία DTA που περιλαμβάνει την προετοιμασία του δείγματος, τη διεξαγωγή μέτρησης και τα αποτελέσματα με τη συζήτηση.

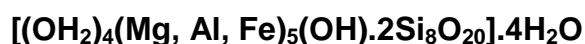
Στο δωδέκατο κεφάλαιο γίνεται σύνοψη και συζήτηση των αποτελεσμάτων καθώς και παράθεση των **συμπερασμάτων** που προέκυψαν από την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

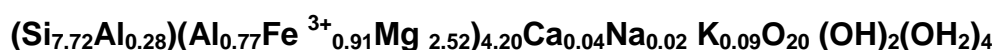
2. Δομή και χημική σύσταση του ατταπουλγίτη

2.1 Η χημική σύσταση του ατταπουλγίτη

Ο γενικός χημικός τύπος του ατταπουλγίτη είναι: (Frost & Ding, 2003).



Ο χημικός τύπος του ατταπουλγίτη των Βεντζίων στα Γρεβενά βρέθηκε να είναι: (Kastritis et al., 2003).



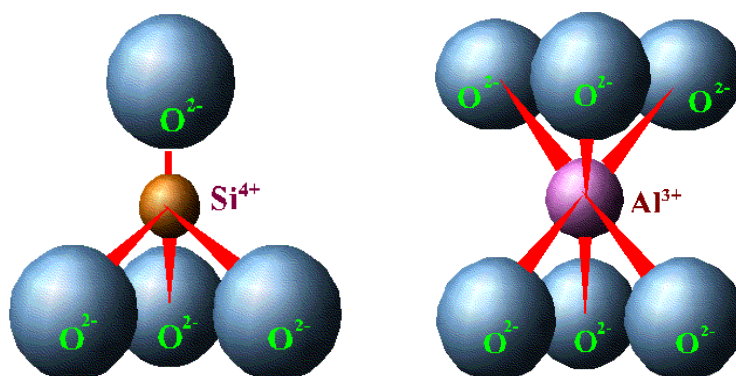
Η χημική σύσταση του ατταπουλγίτη των Βεντζίων στα Γρεβενά, (Kastritis et al., 2003), φαίνεται στον Πίνακα 1:

Πίνακας 1: Χημική σύσταση δειγμάτων εδάφους από τα Βέντζια, Γρεβενών πλούσια σε ατταπουλγίτη (90-95 %), (Kastritis et al., 2003).

Οξείδιο:	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃
Περιεκτικότητα: (%)	6,3 – 8,2	58,5 – 60	6,34 – 12,6	6,5

2.2 Δομικές μονάδες του ατταπουλγίτη

Όπως σε όλα τα αργιλικά ορυκτά υπάρχουν δύο κοινές βασικές δομικές μονάδες: τετράεδρο πυριτίου και οκτάεδρο αργιλίου ή μαγνησίου που σχηματίζουν φύλλο τετραέδρων Si και φύλλο οκταέδρων Mg, αντίστοιχα (Εικόνα 1).



Εικόνα 1: Σχηματική απεικόνιση ενός τετράεδρου πυριτίου και ενός οκταέδρου αργιλίου.

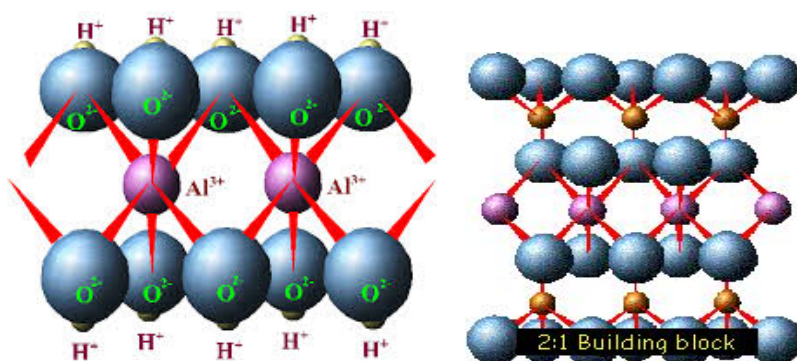
Το φύλλο τετραέδρων

Αποτελείται από την πρώτη κύρια δομική μονάδα των αργιλικών ορυκτών και έχει ως κεντρικό κατιόν το Si^{4+} το οποίο μπορεί να υποκατασταθεί από Al^{3+} ή και Fe^{2+} (Gionis et al., 2006). Το καθένα από τα τετράεδρα μοιράζεται τρείς από τις κορυφές του με άλλα γειτονικά τετράεδρα ούτως ώστε οι βάσεις των τετραέδρων να σχηματίζουν εξαμελείς δακτυλίους και οι κορυφές τους να είναι προς στην ίδια διεύθυνση. Το φύλλο αυτό επεκτείνεται απεριόριστα κατά τους άξονες a και b.

Το φύλλο οκταέδρων

Αποτελείται από τη δεύτερη δομική μονάδα των αργιλικών ορυκτών και έχει ως κεντρικό κατιόν το Al^{3+} το οποίο μπορεί να υποκατασταθεί από Fe^{3+} , Mg^{2+} όπως έχει επιβεβαιωθεί με λόγο ακτίνας R^{2+}/R^{3+} περίπου 1, και σπανιότερα από άλλα κατιόντα εν μέρει ή ολικά (Galan & Carretero, 1999). Τα επιμέρους οκτάεδρα μοιράζονται μια ακμή. Εάν στη θέση του Al εισέλθει Mg^{2+} τότε και οι τρεις οκταεδρικές θέσεις καταλαμβάνονται από τρία δισθενή ιόντα Mg^{2+} και έτσι προκύπτει μια ηλεκτρικά ουδέτερη τριοκταεδρική δομή.

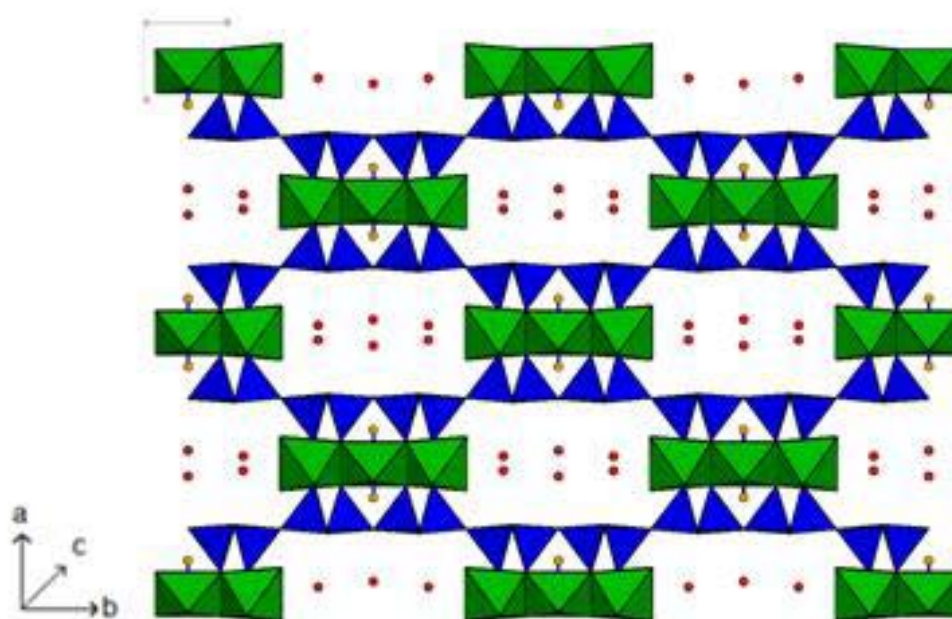
Εάν δύο από τις τρεις οκταεδρικές θέσεις καλυφθούν με τρισθενή ιόντα, όπως το Al^{3+} , προκύπτει μια ηλεκτρικά ουδέτερη δομή η οποία είναι διοκταεδρική (Εικόνα 2). Σε δείγματα ατταπουλγίτη πλούσιο σε Mg, από κοιτάσματα περιοχής της λεκάνης της Μαδρίτης, βρέθηκε ότι η περιεκτικότητα Al στα οκταεδρικά φύλλα είναι μικρότερη, αν και ο λόγος $R^{3+}/\text{Mg}^{2+} = 1$, περίπου, λόγω της παρουσίας Fe^{3+} (Garcia-Romero et al., 2004), γι' αυτό και δεν αλλάζει το μέγεθος της δομικής μονάδας (Suarez et al., 2007). Σε δείγματα ατταπουλγίτη πλούσιο σε Fe από κοιτάσματα της περιοχής Πευκάκι, της λεκάνης Βεντζίων Γρεβενών, ο βαθμός υποκατάστασης του Al από Fe^{3+} στη διοκταεδρική δομή φτάνει έως και 70%. (Gionis et al., 2007 και Chrysikos et al., 2009).



Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση διοκταεδρικής δομής και δομής οκταεδρικού φύλλου ανάμεσα σε δύο τετραεδρικά φύλλα.

2.3 Το Κρυσταλλικό σύστημα του ατταπουλγίτη

Τα δύο φύλλα τετράεδρων $[\text{SiO}_4]^{4-}$, εμπεριέχουν ένα φύλλο κατιόντων $[\text{AlO}_6]^{9-}$, $[\text{MgO}_6]^{10-}$ σε οκταεδρική διάταξη (Velde, 1995). Στην Εικόνα 3 φαίνεται η δομή του ατταπουλγίτη κάθετα στο επίπεδο a,b. Η δομή αποτελείται από εναλλασσόμενες δοκίδες και κανάλια διαστάσεων $6,5 \times 8,9 \text{ \AA}^2$. Τα τετραεδρικάφύλλα (μπλέ) παρουσιάζουν αναστροφή ανά δύο πυριτικές αλυσίδες, και τα οκταεδρικάφύλλα (πράσινο) είναι ασυνεχή. Οι κουκίδες (κόκκινο) μέσα στα κανάλια αντιστοιχούν σε μόρια ζεολιθικού νερού (Αλεξάκης, 2010).

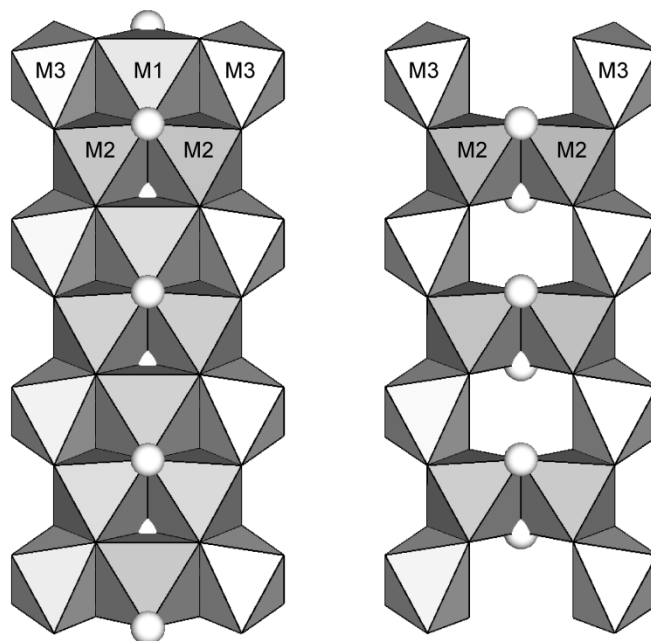


Εικόνα 3: Τα δύο φύλλα τετράεδρων $[\text{SiO}_4]^{4-}$, εμπεριέχουν ένα φύλλο κατιόντων $[\text{AlO}_6]^{9-}$, $[\text{MgO}_6]^{10-}$ σε οκταεδρική διάταξη (Αλεξάκης, 2010).

Από τις εργασίες των Chrysikos et al. (2009), Gionis et al. (2006), Suarez & Garcia-Romero (2006), συμπεραίνεται η κατανομή των οκταεδρικών κατιόντων σε τριοκταεδρικά και διοκταεδρικάφύλλα ατταπουλγίτη.

Στην Εικόνα 4 φαίνεται το τριοκταεδρικό και το διοκταεδρικό φύλλο, Οι θέσεις M1, M2 και M3 των οκταεδρικών ιόντων σε κάθε φύλλο και οι ομάδες $-\text{OH}$ (λευκές σφαίρες) στα περιβάλλοντα M1, M2, M2 και M2, M2, αντίστοιχα.

Οι θέσεις M3 καταλαμβάνονται αποκλειστικά από Mg. Ο τριοκταεδρικός ατταπουλγίτης χαρακτηρίζεται από θέσεις M1, M2 και M3 κατειλημμένες από Mg σχηματίζοντας Mg_3OH . Στο διοκταεδρικό ατταπουλγίτη η θέση M1 είναι κενή και οι θέσεις M2 καταλαμβάνονται από Al ή Fe σχηματίζοντας AlAlOH , $\text{AlFe}^{3+}\text{OH}$ και $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{OH}$. (Chrysikos et al., 2009).

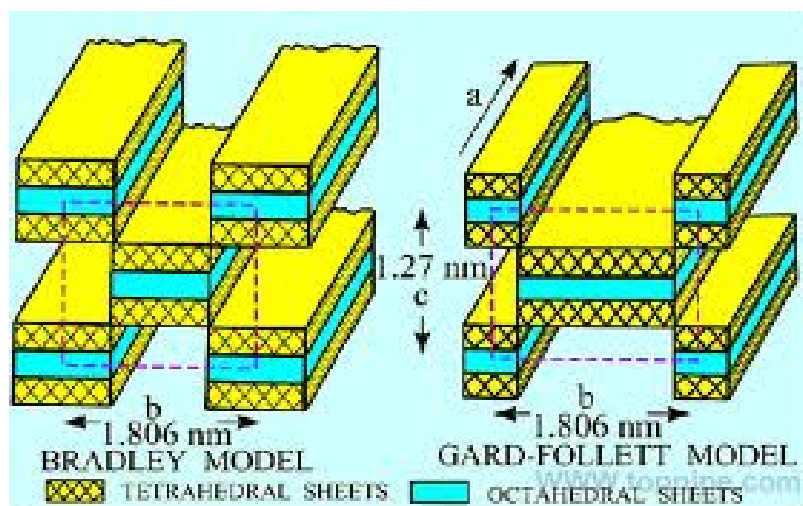


Εικόνα 4: Τριοκταεδρικό (αριστερά) και διοκταεδρικό (δεξιά) φύλλο ατταπουλγίτη με ομάδες OH (λευκές σφαίρες) σε περιβάλλοντα M1, M2, M2 και M2, M2 αντίστοιχα (Chrysikos et al., 2009).

Στην Εικόνα 5 φαίνεται η απεικόνιση των τετραεδρικών φύλλων που περιέχουν οκταεδρικά φύλλα, σύμφωνα με τα μοντέλα των Bradley (1940) και Gard - Follett (1968).

Το πρώτο μοντέλο κρυσταλλικής δομής του ατταπουλγίτη, παρουσιάστηκε από τον Bradley (1940) και αργότερα από τον Preisinger (1963), με τη βοήθεια της τεχνικής XRPD (X-Ray Powder Diffraction). Οι Giustello et al. (2004) μελέτησαν πειραματικά την κρυσταλλική δομή του ατταπουλγίτη με περιθλασιμετρία νετρονίων, με την οποία απέδειξαν ότι δύο κρυσταλλικές δομές, η μονοκλινή και η ορθορομβική μπορούν να απαντώνται στο ίδιο δείγμα. Σύμφωνα με τους Giustello et al. (2004), κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα c, δημιουργούνται κανάλια ζεολιθικού τύπου, τα οποία πληρούνται από ασθενώς συνδεδεμένο μη κρυσταλλικό νερό. Ο ίδιος κρυσταλλογραφικός άξονας συμπίπτει με τον άξονα ανάπτυξης των ινών του ατταπουλγίτη.

Στην πρόσφατη βιβλιογραφία (Αλεξάκης 2010), η δομή του ατταπουλγίτη μελετήθηκε αναλυτικά μέσω του φάσματος των δομικών υδροξυλίων (φασματοσκοπία εγγύς υπερύθρου, NIR) που ανταποκρίνεται στη φύση και το σχετικό πληθυσμό των οκταεδρικών ιόντων Al, Fe και Mg.



Εικόνα 5: Σχηματική απεικόνιση τετραεδρικών φύλλων (κίτρινο) που περιέχουν οκταεδρικά φύλλα (μπλέ) σύμφωνα με τα μοντέλα *Bradley* και *Gard-Follett*. (U.S.G.S. Open-File Report 01-4)

Στο μέσο υπέρυθρο οι σχετικές θεμελιώδεις δονήσεις (ιδίως αυτές που αφορούν το πυριτικό πλέγμα) παρουσιάζουν εξαιρετικά υψηλό συντελεστή απορρόφησης. Επίσης, με τη χρήση της τεχνικής της αποσβεσμένης ολικής ανάκλασης (ATR) και σύγκριση των φασμάτων του ατταπουλγίτη με αυτά άλλων αργιλικών ορυκτών (όπως ο σηπιδόλιθος) υπήρξαν συμπεράσματα που συμφωνούν με αυτά άλλων μελετών.

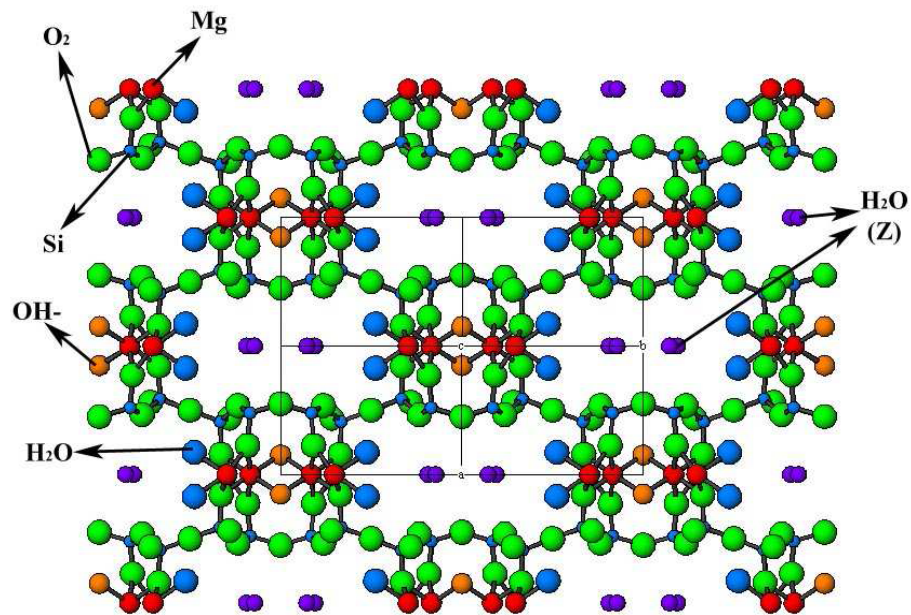
Κάθε κρυσταλλική μονάδα του ατταπουλγίτη, σε κανονικές συνθήκες, περιέχει οκτώ μόρια νερού. Τα τέσσερα μόρια από αυτά βρίσκονται διαταγμένα στα ακραία ιόντα μαγνησίου με τη μορφή κρυσταλλικού νερού και τα άλλα τέσσερα μόρια, που ονομάζονται ζεολιθικό νερό, συνδέονται χαλαρά με ασταθείς δεσμούς μέσα σε ανοικτά κανάλια. Όταν το ζεολιθικό νερό απομακρύνεται, κάθε κανάλι έχει έναν ελεύθερο χώρο με εγκάρσια τομή περίπου 3,7 έως 6,0 Å παράλληλα στο διαμήκη άξονα (Haden & Schwine, 1967).

Στην Εικόνα 6. διακρίνεται η διάταξη δεσμών των τετραέδρων και των υπόλοιπων μορίων του ορθορομβικού μοντέλου της κρυσταλλικής δομής του ατταπουλγίτη. Η τομή του μοντέλου είναι παράλληλα στο επίπεδο. Διακρίνονται τα άτομα του πυριτίου (Si), του μαγνησίου (Mg) και του OH⁻, καθώς και οι δεσμοί σχηματισμού των τετραέδρων και των οκταέδρων. Τα χημικώς δεσμευμένα μόρια νερού (κρυσταλλικό νερό) διακρίνονται από το εγκλωβισμένα μόρια νερού (ζεολιθικό νερό-Z).

Όταν ο ατταπουλγίτης αφυδατωθεί, επέρχεται κατάρρευση των μοριακών καναλιών λόγω απώλειας του ζεολιθικού νερού, με αποτέλεσμα την ελάττωση της επιφάνειας από 190 σε 125 m²/g.

Λόγω της δομής του ο ατταπουλγίτης παρουσιάζει δύο ασυνήθιστα χαρακτηριστικά. Πρώτον, επειδή η δομή του είναι τρισδιάστατη, η διόγκωση που παρουσιάζει είναι διαφορετική από τη διόγκωση τύπου μοντμοριλλονίτη. Δεύτερο, η διάσπαση είναι ευκολότερη κατά μήκος των δεσμών Si – O – Si

που κρατούν ενωμένες τις «λωρίδες» των τριών φύλλων, έτσι ώστε να σχηματίζονται περισσότερα σωματίδια με μορφή βελόνας παρά σωματίδια με μορφή πλακιδίων (Haden, 1961).



Εικόνα 6: Ορθορομβικό μοντέλο κρυσταλλικής δομής απταπουλγίτη, με διάταξη δεσμών (Βλαμίδης, 2009).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3. Οι ιδιότητες του ατταπουλγίτη

Ο ατταπουλγίτης έχει ικανότητα διασποράς, αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, αντοχή σε αλμυρό και αλκαλικό περιβάλλον, υψηλή απορροφητικότητα και ικανότητα αποχρωματισμού, θιξοτροπικές ιδιότητες.

Ο ατταπουλγίτης έχοντας μια εξαιρετικά πορώδη δομή, αφήνει το χαλαρά συγκρατημένο νερό του να απομακρυνθεί με θέρμανση, κατά συνέπεια αυξάνονται οι προσροφητικές του ικανότητες.

Η δομή του ατταπουλγίτη περιέχει ανοικτά κανάλια, η οποία του δίνει μοναδικές προσροφητικές και διηθητικές ιδιότητες, ιδιαίτερα στη ρόφηση των διαφόρων υλικών. Μικρά πολικά μόρια αλληλεπιδρούν στην εσωτερική επιφάνεια αυτών των καναλιών και τα μη πολικά οργανικά μόρια προσροφώνται πάνω στη μεγάλη περιοχή της εξωτερικής επιφανείας που κυμαίνεται από 75 - 400 m²/g όπως έχει αναφερθεί από τους Bish & Guthrie (1993) και Heivilin & Murray (1994).

Σε πιο ευρεία χρήση (επειδή υπάρχουν μεγαλύτερα αποθέματα) βρίσκονται συγγενή υλικά (ως προς τις ιδιότητες), όπως οι σμηκτίτες (π.χ. νατριούχος μοντμοριλλονίτης).

Όμως, η χρήση των σμηκτιτών 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. Ο ατταπουλγίτης έρχεται να συμπληρώσει το κενό αυτό (Αλεξάκης, 2010), διότι είναι χημικά αδρανής. Αυτό αποτελεί μια από τις πιο σημαντικές ιδιότητες του ατταπουλγίτη.

Μια άλλη σημαντική φυσική ιδιότητα του ατταπουλγίτη είναι το επίμηκες βελονοειδές σχήμα των κρυστάλλων του, γεγονός που το καθιστά χρήσιμο ως ιξωδοποιητή και πηκτικό παράγοντα. Τούτο, διότι ο ατταπουλγίτης είναι αργιλικό ορυκτό με δομή τύπου αλυσίδας (σχηματίζοντας βελονοειδείς ή ελασματοειδείς κρυστάλλους-δοκίδες μάλλον παρά λεπιδοειδείς όπως ο μπεντονίτης ή πλακώδεις όπως ο καολίνης). Έτσι, όταν διασπείρεται, οι βελονοειδείς ελασματοειδείς κρύσταλλοι (1μm μήκος, 0,01μm πλάτος) είναι αδρανείς και δεν διογκώνονται, αλλά σχηματίζουν ένα τυχαίας διάταξης δικτυωτό πλέγμα παγιδεύοντας υγρά και προσδίδοντας πυκνωτικές, ανασταλτικές και θιξοτροπικές (κολλοειδείς) ιδιότητες. Αυτή η ιδιότητά τους έχει χρήσεις και εφαρμογές σε πολλούς τομείς (Heivilin & Murray, 1994).

Η ικανότητα εναλλαγής ιόντων του ατταπουλγίτη είναι μάλλον χαμηλή, και γενικώς εκτιμάται σε 20 – 30 meq ανά 100 g μάζας αργίλου. Η ικανότητα αυτή αν και είναι σε τιμές σχεδόν πάντα κάτω από 50, έχει αναφερθεί τιμή 65 meq ανά 100 g μάζας αργίλου σε ατταπουλγίτη νατρίου. Η ικανότητα εναλλαγής ιόντων του ατταπουλγίτη είναι μεγαλύτερη από αυτήν του καολινίτη αλλά

μικρότερη από την ικανότητα εναλλαγής ιόντων των ορυκτών μοντμοριλλονίτη και βερμικουλίτη (Haden & Schwine, 1967).

Στον Πίνακα 2 φαίνονται οι ιδιότητες των βιομηχανικών αργίλων ατταπουλγίτη, μπεντονίτη (με κύριο ορυκτό το μοντμοριλλονίτη) και καολίνη (με κύριο ορυκτό τον καολινίτη).

Πίνακας 2: Σύγκριση Ιδιοτήτων ατταπουλγίτη με μπεντονίτη και καολίνη (Haden & Schwine, 1967).

Ιδιότητα	Ατταπουλγίτης	Μπεντονίτης	Καολίνης
Κρυσταλλική δομή	Αλυσίδας	Στρώμα 3 φύλλων	Στρώμα 2 φύλλων
Χρώμα:	γκρι-ροζ	γκρι-λευκό	λευκό
Στιλπνότητα:	χαμηλή	μεταβλητή	υψηλή
Σχήμα σωματιδίου	Βελονοειδές	Φολίδα	Πλακίδιο
Έκταση επιφάνειας	Υψηλή	Μεσαία	Χαμηλή
Ροφητικότητα	Υψηλή	Μεσαία	Χαμηλή
Ισχύς αποχρωματισμού	Υψηλή	Μεσαία	Χαμηλή
Ισχύς δέσμευσης	Μεσαία	Υψηλή	Χαμηλή
Ικανότητα εναλλαγής ιόντων	Μεσαία	Υψηλή	Χαμηλή
Ισχύς πύκνωσης	Υψηλή	Υψηλή	Χαμηλή
Επίδραση από ηλεκτρολύτες	μικρή έως καμία	Κροκιδώνεται	Κροκιδώνεται

3.1 Οι ιδιότητες του ατταπουλγίτη Βεντζίων, Γρεβενών

Ο ατταπουλγίτης Βεντζίων στα Γρεβενά παρουσιάζει άριστες προσροφητικές και ρεολογικές και θιξοτροπικές ιδιότητες καλύπτοντας προδιαγραφές πολλών εφαρμογών (Kastritis et al., 2003).

Γενικώς, οι ιδιότητες του ατταπουλγίτη της λεκάνης των Βεντζίων ποικίλλουν, όπως είναι αναμενόμενο, ανάλογα με την αναλογία του μείγματος του με το σμηκτίτη, με τον οποίο συνυπάρχει στα κοιτάσματα της λεκάνης. Επιπλέον όμως, έχουν παρατηρηθεί κάποια φαινόμενα συνέργειας στις ιδιότητες των μιγμάτων ατταπουλγίτη και σμηκτίτη, όταν τα μείγματα αυτά υπάρχουν σε φυσική κατάσταση. Για παράδειγμα, τέτοια μείγματα μπορούν να αποδώσουν εξαιρετικά υψηλές τιμές ιξώδους (Kastritis et al., 2003), (Πίνακας 3).

Στον Πίνακα 3 φαίνονται μερικές από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του ατταπουλγίτη, του σμηκτίτη και μείγματος αυτών, από δείγματα της λεκάνης των Βεντζίων. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές πυκνότητας και απορροφητικότητας ήταν σε μορφή κόκκων μεγέθους 30/60 mesh. Για το ιξώδες διασποράς 7% αργίλου σε DW. Για το ιξώδες API, API spec 13 A, σε 600 rpm.

Πίνακας 3: Φυσικοχημικές ιδιότητες του ατταπουλγίτη, του σμηκτίτη και μείγματος αυτών, από δείγματα της λεκάνης των Βεντζίων (Kastritis et al. ,2003).

Ιδιότητα	Ατταπουλγίτης (60 – 95 %)	Σμηκτίτης (60 – 95 %)	Μείγμα ατταπουλγίτη (x=0,3 - 0,5) και σμηκτίτη
Πυκνότητα (g/cm ³)	0,45 – 0,6	0,9 – 1,0	0,7 – 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

Υπάρχει μία γενική σειρά για την ικανότητα προσρόφησης του ατταπουλγίτη που είναι: νερό > αλκοόλες > οξέα > αλδεΰδες > κετόνες > ολιφίνες > φυσικοϊεστέρες > αρωματικές ενώσεις > κυκλοπαραφίνες > παραφίνες [αποχρωματιστικά λάδια] (Ψαράς, 2011).

Ο ατταπουλγίτης έχει μεγάλη ικανότητα εναλλαγής και δέσμευσης ιόντων, αν και υστερεί αυτής του μπεντονίτη (βλέπε Πίνακα 2), (Haden and Schweine, 1967) Η ικανότητα εναλλαγής ιόντων της ατταπουλγικής αργίλου Βεντζίων Γρεβενών αποτελείται από 91% ατταπουλγίτη, 6% σμηκτίτη και 3% χαλαζία δείχνει παρόμοιο ποσοστό των οξειδίων των ανταλλάξιμων κατιόντων (Mg, Ca, Na και K) με αυτό του μπεντονίτη Μήλου που αποτελείται από 100% Ca-μοντμοριλλονίτη. Όμως, η ιοντοανταλλακτική ικανότητα του μοντμοριλλονίτη Μήλου είναι 97-112 meq/100g, με μέση τιμή 104 meq/100g, ενώ του ατταπουλγίτη των Γρεβενών είναι 51-64 meq/100g, με μέση τιμή 57 meq/100g (Καντηράνης και συν. 2005). Η μεγάλη διαφορά στη δεσμευτική ικανότητα που εμφανίζουν τα δύο βιομηχανικά ορυκτά μπορεί να αποδοθεί στην τιμή του λόγου των οξειδίων των δισθενών κατιόντων Ca/Mg,

στις θέσεις και την ισχύ των δεσμών των κατιόντων στη δομή των δύο ορυκτών.

Στο μοντμοριλλονίτη της Μήλου ο λόγος αυτός είναι 2,35 ενώ στον ατταπουλγίτη των Γρεβενών είναι 0,08. Το Ca ως κυρίαρχο κατιόν στο μοντμοριλλονίτη είναι τοποθετημένο στις διαστρωματικές θέσεις, από τις οποίες με ευκολία ανταλλάσσεται με άλλα ιόντα από ένα υδατικό διάλυμα. Αντίθετα, το Mg στον ατταπουλγίτη είναι δομικό κυρίως συστατικό του πλέγματός του, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η ανταλλαγή του από άλλα ιόντα σε ένα υδατικό διάλυμα (Καντηράνης και συν., 2005).

Ο ατταπουλγίτης Βενζίων Γρεβενών έχει ευρεία χρήση στις καλλιέργειες μέσω μηχανισμού εδαφικής βελτίωσης με βραδεία αποδέσμευση αζώτου, καλίου, φωσφόρου και ιχνοστοιχείων μέσω εναλλακτικής ικανότητας και ενυδατωμένου μικροπορώδους. Σε αυτό υπερέχει του ζεόλιθου, ο οποίος αποδεσμεύει μόνο άζωτο και κάλιο μέσω εναλλακτικής ικανότητας. Επίσης, οι ανάγκες εφαρμογής στις καλλιέργειες, είναι 0,15 – 0,30 kg/m² για τον ατταπουλγίτη Βενζίων Γρεβενών και 0,40 – 0,60 kg/m² για τον ζεόλιθο αντίστοιχα (Θεοφίλου, 2014).

Στον συγκριτικό πίνακα 4 φαίνονται οι ιδιότητες των εμπορικών προϊόντων ατταπουλγίτη από Βέντζια Γρεβενών και ζεόλιθου.

Πίνακας 4: Σύγκριση ιδιοτήτων ατταπουλγίτη Γρεβενών και ζεόλιθου.
(Θεοφίλου, 2014)

Ιδιότητα	Ατταπουλγίτης	Ζεόλιθος
Ειδική επιφάνεια (m ² /g) (N ₂ -BET μέθοδος)	220	40
Απορρόφηση νερού (%) (μέθοδος Westinghouse)	110 – 150	35 – 40
Φαινομένη πυκνότητα (g/cm ³)	0,40 – 0,70	0,85 – 1,00

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4. Κοιτάσματα του ατταπουλγίτη

4.1 Ο σχηματισμός του ατταπουλγίτη

Τα περιβάλλοντα σχηματισμού του ατταπουλγίτη ποικίλλουν. Αυτά μπορεί να είναι θαλάσσια ή ηπειρωτικά (λιμναία), ενώ μπορεί να σχηματίζεται και σε περιβάλλον πυριγενών πετρωμάτων.

Ο σχηματισμός του ατταπουλγίτη σε εδάφη, λίμνες και ρηχές θάλασσες σχετίζεται με κλίματα μεσογειακού τύπου. Σχηματίζεται 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, μπορεί να σχηματιστεί με απευθείας κρυστάλλωση σε ασβεστώδη εδάφη ή κατά την αποσάθρωση σερπεντινιτικών και μαγνησιτικών πετρωμάτων (Τσιραμπίδης, 2005). Εκτεταμένα εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα ατταπουλγίτη απαντώνται στην περιοχή των Γρεβενών (Δυτική Μακεδονία).

Σε θαλάσσιο περιβάλλον δεν ευνοείται ο σχηματισμός μεγάλων κοιτασμάτων με εξαίρεση τα κοιτάσματα της Γεωργίας και Φλόριντας των Η.Π.Α. Θεωρούνται ότι δημιουργούνται από αντίδραση μεταξύ σμηκτίτη και SiO_2 , το οποίο συνήθως προέρχεται από πυριτικούς σχηματισμούς (διάτομα κυρίως). Στη διαδικασία αυτή τα ιόντα Al και Fe προέρχονται από σμηκτίτη, ενώ το Mg από το ρευστό των πόρων, που είναι κυρίως θαλάσσιο νερό. Δηλαδή η χέρσος παρέχει SiO_2 και άλλα οξειδία και καθαρό νερό και η θάλασσα Mg και αλκαλικότητα (Βλαμίδης, 2009).

Κατάλληλο περιβάλλον αναπτύσσεται σε παραθαλάσσιες τοποθεσίες με λιμνοθάλασσες με έντονη εξάτμιση, κοντά στη χέρσο. Για το σταθερό σχηματισμό του ατταπουλγίτη απαιτούνται αλκαλικές συνθήκες και υψηλή δραστηριότητα των Si και Mg σε διάλυμα. Ο ατταπουλγίτης δεν είναι ευσταθής σε περιβάλλον με pH μικρότερο από 8 και υψηλές συγκεντρώσεις Mg, ή κάτω από τιμές pH 9 και χαμηλές συγκεντρώσεις Mg (Velde, 1995).

Σε ηπειρωτικό, λιμναίο περιβάλλον, παρατηρείται ζωνώδης κατανομή των διάφορων ορυκτολογικών τύπων, ανάλογα με τη θέση στη λεκάνη ιζηματογένεσης. Συγκεκριμένα παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης των Mg-πυριτικών ορυκτών και ελάττωση των κλαστικών ορυκτών προς το κέντρο της λεκάνης. Καθώς ελαττώνεται η προσφορά των κλαστικών ιζημάτων, παρατηρείται η ακόλουθη ορυκτολογική ακολουθία: καολίνης + σμηκτίτης + ιλλίτης + χλωρίτης + ατταπουλγίτης + σηπιόλιθος.

Κατά τον τρόπο αυτό η προσέγγιση από τη ζώνη του καολίνη προς τη ζώνη του σηπιόλιθου αντιστοιχεί σε ελάττωση της κλαστικής ιζηματογένεσης και αντίστοιχα αύξηση της καθίζησης ορυκτών, όπως ο ατταπουλγίτης από το διάλυμα (Velde, 1995).

Επίσης, ατταπουλγίτης αναπτύσσεται και σε βάρος του μαγνησίτη. Η αντικατάσταση είναι πιο έντονη στα όρια της λιμναίας λεκάνης, ενώ σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η ανάμειξη του νερού της λίμνης με εδαφικό νερό που προέρχεται από τους οφιολίθους. Σε αυτό το γεγονός σημαντικός είναι ο ρόλος διακύμανσης της στάθμης της λίμνης, που επιτρέπει ακριβώς την ανάμειξη των δύο τύπων υδάτων, σε περιόδους ανόδου της στάθμης της επιφάνειας της λίμνης.

Σε ηπειρωτικό περιβάλλον, σε ασβεστούχα εδάφη και αλλούβια, το ορυκτό απαντά σε ημίξηρα –ξηρά κλιματικά περιβάλλοντα. Γενικά, τα ινώδη αργιλικά ορυκτά είναι ασταθή σε κλίματα με ετήσια βροχόπτωση που δεν υπερβαίνει τα 300 mm. Οι πιο χαρακτηριστικές εμφανίσεις απαντούν σε ασβεστούχα εδάφη (Velde, 1995).

Ο ατταπουλγίτης μπορεί να καθιζάνει απευθείας από το υγρό των πόρων, είτε να αντικαθιστά σμηκτίτη, καολινίτη ή μαρμαρυγίες. Το Mg που απαιτείται για το σχηματισμό των ινωδών ορυκτών προέρχεται από τη μετατροπή του ασβεστίτη με υψηλή περιεκτικότητα σε Mg, σε καθαρό ασβεστίτη.

Τα ανθρακικά ορυκτά θεωρείται ότι δημιουργούνται διαμέσου κατακόρυφης κίνησης του εδαφικού νερού, λόγω έντονης εξάτμισης. Η ύπαρξη ασβεστίτη προϋποθέτει pH τουλάχιστον 7,8 για το εδαφικό νερό. Αρχικά το μετεωρικό νερό διεισδύει αρκετά σε βαθύτερους εδαφικούς ορίζοντες, διαλύοντας άλατα και πυριτικά ορυκτά. Στη συνέχεια τα διαλυμένα συστατικά καθιζάνουν όταν ελαττωθεί ο όγκος του εδαφικού νερού λόγω εξάτμισης, οπότε το νερό ανέρχεται σε μικρότερα βάθη διαμέσου τριχοειδών.

Σε πυριγενή πετρώματα έχει αναφερθεί η παρουσία φλεβών κυρίως σε βασικά-υπερβασικά πετρώματα. Η προέλευσή τους θεωρείται υδροθερμική, ενώ δεν έχει διευκρινιστεί αν τα Mg-ούχα ορυκτά αντικαθιστούν προϋπάρχουσες φάσεις ή αν καθιζάνουν κατευθείαν από το υδροθερμικό διάλυμα (Buce Velde, 1995).

4.2 Κοιτάσματα ατταπουλγίτη παγκοσμίως

Στη διεθνή βιβλιογραφία, όπως το πολύτομο έργο των *Singer και Galan* (1984), αναφέρονται διάφορα κοιτάσματα ατταπουλγίτη ανά τον κόσμο, στις Η.Π.Α., στο Μεξικό, στη Γαλλία, Ισπανία, Αραβία, Τουρκία, Νότια Αυστραλία, Ιαπωνία, Ρωσία, Ινδία, Ιράν, Κίνα, κ.α..

Στα κοιτάσματα αυτά προστίθενται τα κοιτάσματα ατταπουλγίτη της Ελλάδας. Στη συνέχεια θα γίνει αναφορά στα γεωλογικά στοιχεία των διαφόρων κοιτασμάτων, στα περιβάλλοντα εναπόθεσης των ιζημάτων, τη γεωλογική ηλικία κάθε κοιτάσματος κ.α.

Η.Π.Α.

Τα κοιτάσματα των Η.Π.Α. εντοπίζονται βόρεια της Φλόριντας και της Γεωργίας και κυρίως στο χέρσο τμήμα ανάμεσα στον Κόλπο του Μεξικού και τον Ατλαντικό Ωκεανό. Τα ιζήματα είναι κυρίως Μειόκαινου και σ' αυτά εντοπίζεται κυρίως ατταπουλγίτης και σηπιόλιθος. Ο ατταπουλγίτης σχηματίστηκε σε θαλάσσιο περιβάλλον κυρίως από τη μετάβαση μοντμοριλλονίτη σε ατταπουλγίτη. Ο ατταπουλγίτης άρχισε να σχηματίζεται διαγενετικά, κατά το κατώτερο Μειόκαινο κατά τη διάρκεια παλίρροιας και σταμάτησε προς τις αρχές του μέσου Μειόκαινου. Ο ατταπουλγίτης εντοπίζεται στην περιοχή μαζί με σμεκτίτες, ιλλίτη, δολομίτη, ασβεστίτη, οπάλιο και μίκα.

Μεξικό

Τα κοιτάσματα του Μεξικού βρίσκονται απομονωμένα. Είναι μικρής έκτασης, της τάξεως των δέκα μέτρων, έχουν φακοειδές σχήμα και παρουσιάζονται μαζί με δολομίτες. Το πάχος των φακών εκτείνεται από μερικά χιλιοστά μέχρι ένα μέτρο, με ιζήματα λευκού, κιτρινωπού, ή καφέ χρώματος.

Τα κοιτάσματα αυτά πιστεύεται ότι σχηματίστηκαν με απευθείας κρυστάλλωση κλαστικού υλικού σε θαλάσσια νερά αυξημένης αλατότητας, ή σχηματίστηκαν διαγενετικά από μετάβαση του δολομίτη σε ατταπουλγίτη.

Γαλλία

Τα κοιτάσματα ατταπουλγίτη της Γαλλίας, εντοπίζονται νότιας της Ρεννέ και βόρεια της Νάντ. Τα ιζήματα είναι Ηωκαίνου και Ολιγοκαίνου και η εναπόθεση έγινε σε θαλάσσιο ή ηπειρωτικό αλλά πάντα παραθαλάσσιο περιβάλλον. Ο ατταπουλγίτης εμφανίζεται σε στρώματα μαζί με δολομίτη και ασβεστίτη και μερικές φορές μόνος ή σχετίζεται με σιδηρούχο ιλλίτη και πιο σπάνια με σμηκτίτη. Ο σχηματισμός του ατταπουλγίτη έγινε μέσω καθίζησης κλαστικού υλικού σε ρηχά θαλάσσια-λιμναία νερά αυξημένης αλατότητας.

Ισπανία

Ο ατταπουλγίτης της Ισπανίας συνοδεύεται από σηπιόλιθο σε οικονομικά εκμεταλλεύσιμες και μη αποθέσεις. Τα κοιτάσματα ατταπουλγίτη της Ισπανίας δημιουργήθηκαν σε θαλάσσιο περιβάλλον, κάτω από ξηρές άνυδρες κλιματολογικές συνθήκες.

Διαχωρίζονται και αναφέρονται τρεις λεκάνες ιζηματογένεσης του ατταπουλγίτη της περιοχής:

i) Η λεκάνη Tajo (The Tajo basin),

Η πρώτη λεκάνη ιζηματογένεσης εντοπίζεται κεντρικά της χερσονήσου και οριοθετείται από τη Guadarrama και το Gredos-Sierras από τα βόρειο-βορειοδυτικά, από τα όρη του Τολέντο από τα νότια και από την Ιβηρική χερσόνησο από τα ανατολικά. Ο σχηματισμός της λεκάνης έγινε κατά τη διάρκεια της Αλπικής ορογένεσης και η ιζηματογένεση κατά τη διάρκεια του Τεταρτογενούς. Το υπόβαθρο της λεκάνης συνίσταται από ιζήματα του Κρητιδικού και του Παλαιογενούς με υπερκείμενα ιζήματα του Νεογενούς.

ii) Η λεκάνη Duero (The Duero basin)

Βρίσκεται βόρεια της Ιβηρικής χερσονήσου. Τα ιζήματα που καλύπτουν την περιοχή, πιστεύεται ότι είναι ηλικίας Μειόκαινου. Τα υλικά πλήρωσης της λεκάνης διαχωρίζονται σε τρία στρώματα. Το ανώτερο, το μέσο και το κατώτατο. Ατταπουλγίτης εντοπίζεται στο μέσο στρώμα σε πάχος 1 εκ. ανάμεσα σε στρώματα γύψου (υποκείμενα) και στρώματα ασβεστολίθου (υπερκείμενα).

Στις δύο προηγούμενες λεκάνες ο ατταπουλγίτης εντοπίζεται ελάχιστα, με μεγαλύτερες σχετικά συγκεντρώσεις στη δεύτερη λεκάνη.

iii) Η λεκάνη Torrejon (The Torrejon basin)

Ατταπουλγίτης εντοπίζεται κυρίως στην τρίτη λεκάνη κατά το Τεταρτογενές. Γεωγραφικά, η λεκάνη βρίσκεται στη νοτιότερη ακτογραμμή της Ισπανίας, ανάμεσα στη Σεβίλλη και την Καντίζ. Η λεκάνη εκτείνεται σε μια περιοχή 250 km². Ο ατταπουλγίτης βρίσκεται ανάμεσα σε αποθέσεις σμηκτιτών, ασβεστολίθων και χαλαζιακής άμμου. Εμφανίζεται μαζί με ιλλίτη, σαπωνίτη, χλωρίτη, σηπιόλιθο και δολομίτη.

Αυστραλία

Τα κοιτάσματα ατταπουλγίτη Αυστραλίας εντοπίζονται νοτιοανατολικά της νότιας Αυστραλίας. Τα ιζήματα είναι Πλειστόκαινου και πιστεύεται ότι ο ατταπουλγίτης σχηματίστηκε διαγενετικά από in situ αντίδραση σμηκτίτη με διαλύματα πλούσια σε Ca και Mg.

Ινδία

Ο ατταπουλγίτης εμφανίζεται στην Ινδία σε μεγάλες οικονομικές συγκεντρώσεις. Η ηλικία των ιζημάτων προσδιορίζεται μεταξύ του κατώτερου Κρητιδικού και του Ηώκαινου.

4.3 Κοιτάσματα αταππουλγίτη στην Ελλάδα

Τα Ελληνικά κοιτάσματα αταππουλγίτη εντοπίζονται στη Βορειοδυτική Μακεδονία και συνοδεύονται από κοιτάσματα σαπωνίτη (Mg-Fe-σμηκτίτης). Μεγάλα αποθέματα υψηλής ποιότητας αταππουλγίτη έχουν βρεθεί την τελευταία δεκαετία στη λεκάνη των Βεντζίων που βρίσκεται ΝΑ των Γρεβενών. (Εικόνα 7).

Η αξία τους είναι πολύ μεγάλη για το λόγο ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ποικίλες βιομηχανικές εφαρμογές.

Ο αταππουλγίτης Βεντζίων φαίνεται ότι έχει σχηματιστεί διαγενετικά από in-situ αντίδραση σμηκτίτη με διαλύματα πλούσια σε πυρίτιο, ενώ η σμηκτιτική άργιλος (σαπωνίτης) από μετατροπή προϋπάρχοντος σμηκτιτικού υλικού, το οποίο μεταφέρθηκε στη λεκάνη Βεντζίων από τα πετρώματα του υποβάθρου (Kastritis et al., 2003).

Η λεκάνη των Βεντζίων τοποθετείται ΝΑ των Γρεβενών με έκταση ~70 km², πλάτος 6 km και μήκος 22 km. Η λεκάνη αυτή αποτελεί ένα μικρό μέρος μιας μεγαλύτερης λεκάνης που εξελίχθηκε στη δυτική Μακεδονία κατά το τέλος του Πλειοκαίνου και αρχή του Πλειστοκαίνου, την περίοδο αυτή χρονολογούνται και τα κοιτάσματα. Η διαφοροποίηση της λεκάνης Βεντζίων από το υπόλοιπο τμήμα της Πλειο-Πλειστοκαινικής λεκάνης οφείλεται στο Κοιτασματολογικό κριτήριο καθόσον σ' αυτή απαντούν κοιτάσματα αταππουλγίτη και σαπωνίτη.

Ο σχηματισμός των κοιτασμάτων προήλθε από διαγενετικές διαδικασίες όπου προϋπάρχον αμμώδες σμηκτιτικό υλικό μετασχηματίστηκε προοδευτικά σε σμηκτίτη. Το αμμώδες σμηκτιτικό υλικό πιθανόν να προέρχεται από την εξαλλοίωση των υπερμαφικών πετρωμάτων του υποβάθρου (σαπρόλιθοι του Βούρινου και μολασσικές εμφανίσεις της Μεσοελληνικής αύλακας) (Kastritis et al., 2003).



Εικόνα 7. Φωτογραφία από στρώμα αταππουλγίτη στη λεκάνη των Βεντζίων (Θεοφάνους, 2012).

Το υπόβαθρο της λεκάνης Βεντζίων συνίσταται κυρίως από υπερβασικά του οφιολιθικού συμπλέγματος του Βούρινου και μολασσικά ιζήματα της μεσοελληνικής αύλακας (Εικόνα 8).

Τα ιζήματα που εντοπίζονται σ' αυτή έχουν αποκλειστικά κλαστική προέλευση, το μέγιστο πάχος τους ανέρχεται στα 200 m περίπου και συνδέονται απευθείας με τα πετρώματα του υποβάθρου.

Μια αντιπροσωπευτική λιθολογική στήλη της λεκάνης Βεντζίων στα Γρεβενά, περιλαμβάνει 4 σειρές (Εικόνα 9).

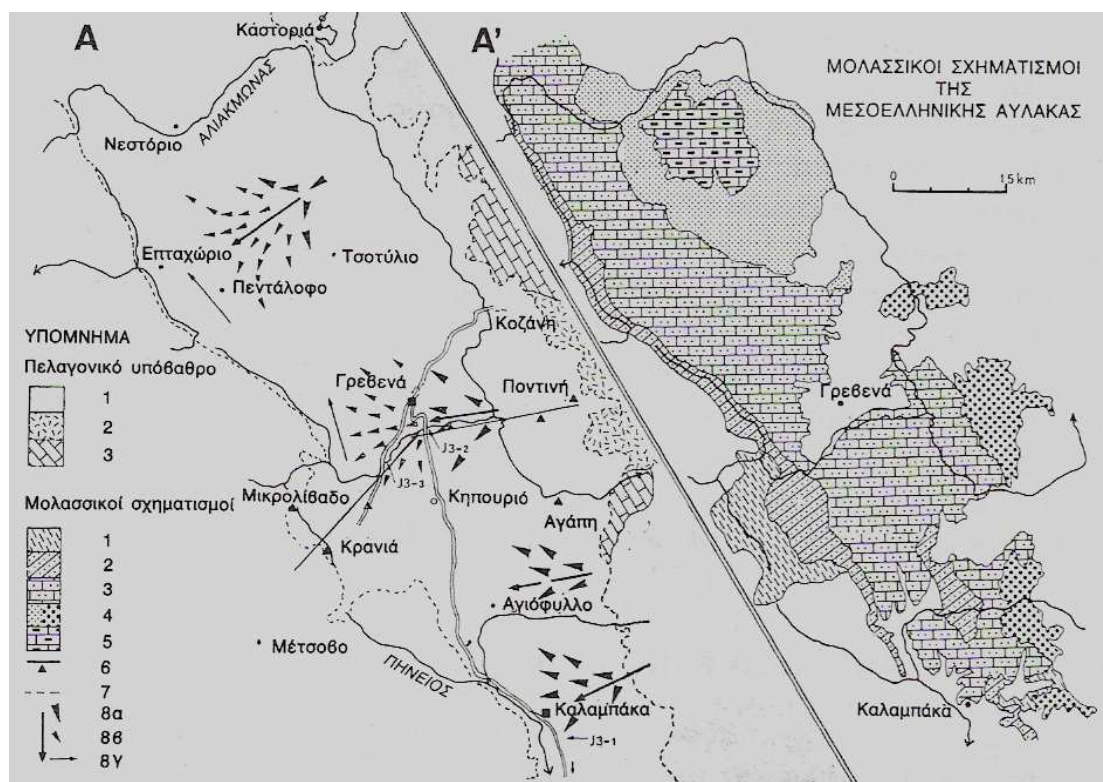
1. Κροκαλοπαγή και άμμοι από χαλαρό χαλίκι ή από χαλαρά συνδεδεμένο χαλίκι με βότσαλο (σειρά της βάσης).
2. Μια χαμηλότερη σειρά από άργιλο σμηκτίτη και αμμώδη άργιλο με ενδιάμεσες στρώσεις χαλικιού, με μέγιστο πάχος 150 m.
3. Μια άνω σειρά που αποτελείται κυρίως από στρώσεις αργίλου ατταπουλγίτη, πάχους 2 έως 6 m, με συνολικό μέγιστο πάχος 18 m, και
4. Μια σειρά οροφής που αποτελείται από χαλαρά βότσαλα, χαλίκια και άμμο με πολλούς λεπτούς «φακούς» από σμηκτίτη και από μείγμα σμηκτίτη/ατταπουλγίτη.

Ανώμαλοι φακοειδείς σχηματισμοί και δίκτυα δολομιτικού υλικού, παρατηρήθηκαν σε πολλές περιοχές κυρίως μαζί με άργιλο σμηκτίτη. Πυριτιογενής άργιλος, χαλίκι και δολομιτικό υλικό, παρατηρήθηκαν, επίσης, σε πολλές περιοχές, ειδικά κοντά σε άργιλο ατταπουλγίτη.

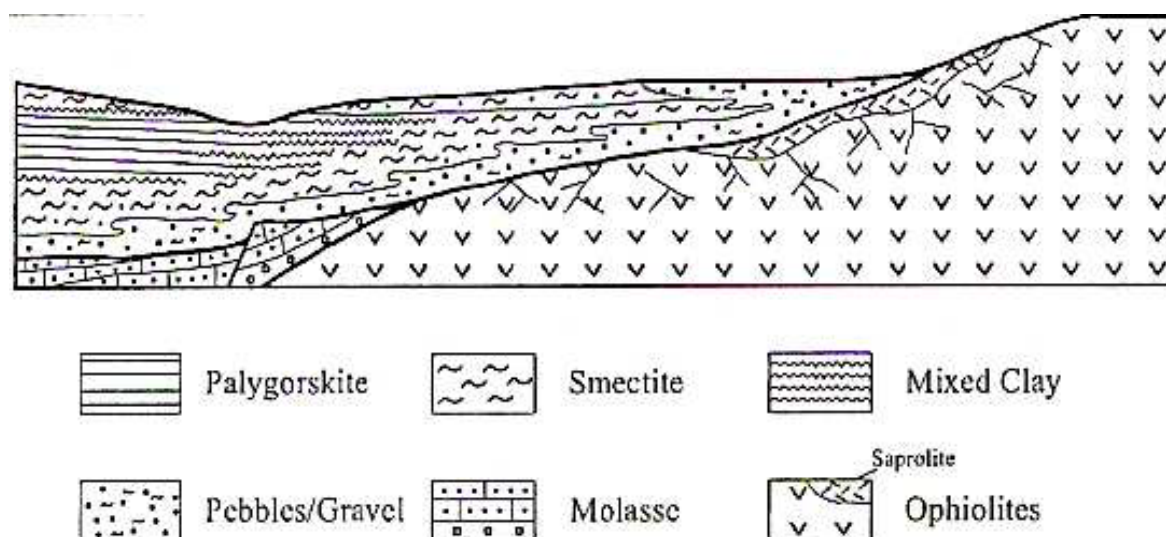
Στην περιοχή της λεκάνης Βεντζίων, στα κοιτάσματα ατταπουλγίτη-σμηκτίτη παρατηρείται μια ζωνώδης κατανομή των διαφόρων τύπων αργίλων, με τις σαπωνιτικές αργίλους στην περιφέρεια της λεκάνης, τις μεικτές (σμηκτιτικές /ατταπουλγιτικές) αμέσως μετά και τις ατταπουλγικές στο κέντρο (Kastritis et al., 2003).

Το κοίτασμα ατταπουλγίτη – σμηκτίτη στο ρέμα των Πυλωρών των Βεντζίων προήλθε από εξαλλοίωση των υπερβασικών πετρωμάτων του Βούρινου, τα οποία σε πρώτη φάση έδωσαν πλούσιο υλικό σε σμηκτίτη και ακολούθως με τη δράση διαγενετικών παραγόντων και πυριτικών διαλυμάτων προέκυψε το κοίτασμα αυτό.

Ο ατταπουλγίτης στο κοίτασμα αυτό έχει ινώδη υφή και είναι πλούσιος σε μαγνήσιο, εφόσον σχηματίζεται μέσα από την παρουσία διαλυμάτων που είναι πλούσια σε μαγνήσιο (Σαρακινίδου, 2012).



Εικόνα8: Χάρτης δυτικής Μακεδονίας - Γρεβενών, τροφοδοσία κλαστικού υλικού, ιζηματογένεση και στρώσεις μολασσικών σχηματισμών (Κατσικάτσος, 1992).



Εικόνα 9: Σχηματική τομή λεκάνης ιζηματογένεσης ορυκτών στην περιοχή Κνίδης Γρεβενών, όπου φαίνεται το στρώμα ατταπουλγίτη (Kastritis et al., 2003).

Τα κοιτάσματα είναι επιφανειακά έως 4m και τα στρώματα ατταπουλγίτη ή σμηκτίτη έχουν πάχος, που κινείται κατά κανόνα μεταξύ 1 και 5m και είναι διαδοχικά με συνολικό πάχος που σε αρκετές θέσεις ξεπερνά τα 20m.

Στην ευρύτερη περιοχή, τα τελευταία χρόνια, έχει δοθεί μεγάλη έμφαση και έχουν επενδυθεί πόροι στην έρευνα και ανάπτυξη τόσο στον τομέα των κοιτασμάτων και λατομείων με πλήρη χαρακτηρισμό και χαρτογράφηση τους, όσο και στην εξόρυξη (Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων).

Τα στρώματα στα οποία κυριαρχεί ο ατταπουλγίτης έχουν χρώμα πρασινωπό, γκρι μωβ ή καφε-πράσινο. Όταν ξηρανθεί, το χρώμα του ατταπουλγίτη γίνεται ανοικτό ή/και λευκό (Εικόνα 10).



Εικόνα10: Χαρακτηριστικές εικόνες ατταπουλγίτη

4.4 Η ταυτοποίηση των κοιτασμάτων στα Βέντζια.

Το 1994 ανακαλύφθηκαν τα κοιτάσματα ατταπουλγίτη στη λεκάνη των Βεντζίων, Γρεβενών από το Γεωλόγο Ιωάννη Καστρίτη, ο οποίος αναγνώρισε την οικονομική σπουδαιότητα των κοιτασμάτων αυτών το 1996. Η πρώτη επιστημονική δημοσίευση για αυτά τα κοιτάσματα έγινε το 2003 (Clarke, 2008).

Η ταυτοποίηση των αργιλικών στρωμάτων της λεκάνης των Βεντζίων, έγινε μετά από λεπτομερή ορυκτολογική διερεύνηση μέσω περιθλασιμετρίας με ακτίνες Χ (XRD), διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA), θερμοβαρυτικής ανάλυσης (TGA), και μέσω οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας μετάδοσης (TEM) σε χυδόν δείγματα (Kastritis et al., 2003).

Τα αποτελέσματα αυτών των μελετών, έδειξαν ότι τα εν λόγω αργιλικά στρώματα αποτελούνται από ατταπουλγίτη, σμηκτίτη και μείγματα από σμηκτίτη και ατταπουλγίτη (Εικόνα 9).

Επιπλέον, μείγματα από ατταπουλγίτη-σεπιολίτη και σμηκτίτη-σηπιολίτη ταυτοποιήθηκαν σε μερικά διακριτά στρώματα (πάχους της τάξης του εκατοστού – παλάμης) (Kastritis et al., 2003).

Η υφή των ατταπουλγιτικών αργίλων είναι κατά κανόνα ψευδοαμμούχος, ενώ των σμεκτιτών κηρώδης. Σε αυτά τα στρώματα οι συγκεντρώσεις του ατταπουλγίτη κυμαίνονται από 60-95%.

Τα βέβαια αποθέματα σε όλα τα κοιτάσματα φτάνουν τα 15 με 20 εκ. τόνους, ενώ τα δυνατά όλης της λεκάνης Βεντζίων μπορεί να φτάσουν και τα 50 εκ. τόνους. Από αυτά περίπου το 30-35% είναι ατταπουλγίτης, το 20-25% μεικτή άργιλος ενώ το υπόλοιπο Mg-σμηκτίτες. Τα ενδεικτικά αποθέματα του ατταπουλγίτη είναι 6 εκατ. τόνοι, του σαπωνίτη 4 εκατ. τόνοι και της ενδοστρωματωμένης φάσης τους 3 εκατ. τόνοι. Η συνολική ακαθάριστη αξία τους υπολογίζεται σε 260 εκατ. € (Τσιραμπίδης & Φιλιππίδης, 2013).

4.5 Εξόρυξη και εκμετάλλευση του ατταπουλγίτη στα Βέντζια.

Κατά την εμφάνιση της Ελλάδας στην παγκόσμια παραγωγή ατταπουλγίτη, οι χώρες που συμμετείχαν ήταν σχετικά λίγες με συνολική ποσότητα 500.000 – 600.000 τόνους ετησίως, με κυριότερη τις Η.Π.Α. παράγοντας το 50% της συνολικής ποσότητας και να ακολουθούν η Σενεγάλη με το 35%, η Ισπανία με το 18% και άλλοι μικρότερης κλίμακας παραγωγοί, όπως η Αυστραλία και η Νότιος Αφρική (Ο' Driscoll, 2004).

Το βιομηχανικό συγκρότημα εξόρυξης και εκμετάλλευσης ατταπουλγίτη στη περιοχή της λεκάνης Βεντζίων, Γρεβενών ανήκει στην Ελληνική εταιρεία ΓΕΩΕΛΛΑΣ, Α.Μ.Μ.Α.Ε., που ελέγχει μια έκταση περίπου 3.200 km², πλούσια σε κοιτάσματα ατταπουλγίτη, η οποία έχει ονομαστική ισχύ παραγωγής 100.000 τόνους ετησίως και έχει σχεδιαστεί έτσι ώστε να μπορεί να διπλασιάσει την ισχύ αυτή σε μικρό χρονικό διάστημα (Ο' Driscoll, 2004).

Η εξόρυξη και εκμετάλλευση των κοιτασμάτων αργίλου πλούσιας σε ατταπουλγίτη, ξεκίνησε το 2003 στη θέση «Βελανίδα» ΝΔ της Αιανής Κοζάνης. Το εκμεταλλεύσιμο κοίτασμα σε αυτήν τη θέση έχει έκταση 0,6 km². Η επέκταση σε πολύ μεγαλύτερη έκταση έχει σταματήσει λόγω περιορισμών από την εφορεία Αρχαιοτήτων. Το μέσο πάχος της αργίλου κυμαίνεται μεταξύ 30 ως 40 m, περίπου.

Η εταιρεία εκμεταλλεύεται δύο κοιτάσματα της λεκάνης των Βεντζίων: το κοίτασμα της περιοχής Πευκάκι και το κοίτασμα της περιοχής Πυλωροί. Η περιοχή Πευκάκι τοποθετείται ΒΑ του χωριού Κνίδη και έχει έκταση 0,4 km². Το μέγιστο πάχος των οριζόντων αργιλικών ορυκτών σε αυτό το κοίτασμα είναι 15 m, ενώ το μέσο πάχος στρωμάτων ατταπουλγίτη φτάνει τα 10 m. Η περιοχή Πυλωροί τοποθετείται ΒΑ του επονομαζόμενου χωριού και καλύπτει μια έκταση μεγέθους 1 km². Το μέγιστο πάχος των οριζόντων αργιλικών ορυκτών σε αυτό το κοίτασμα φτάνει τα 30 m, ενώ το μέσο πάχος του ατταπουλγίτη φτάνει τα 18 m (Εικόνα 11).

Κατά το έτος 2011, η ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε αύξησε την παραγωγή πρώτης ύλης κατά 10%, σε σχέση με το έτος 2010 δηλαδή σε περίπου 34.000 τόνους.

Από το έτος 2011 έχει δοθεί μεγάλη έμφαση και επενδύθηκαν πόροι στην έρευνα και ανάπτυξη στον τομέα της ανάπτυξης νέων, καινοτόμων προϊόντων και τεχνολογιών (Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων).

Από το 2013 η εταιρεία εκμεταλλεύεται το τέταρτο και το πιο πολλά υποσχόμενο λατομείο αργίλου στη θέση «Χαραμή» ΝΔ του Χρωμίου Κοζάνης. Το κοίτασμα σε αυτήν τη θέση έχει μεγάλη έκταση περίπου 1,5 – 2 km² (έκταση τουλάχιστον που έχει ερευνηθεί πιο διεξοδικά) και μεγαλύτερα πάχη περίπου 50 – 60 m αργίλου σε μερικές θέσεις. Οι γεωτρήσεις πραγματοποιούνται σε βάθος 40 – 6 m και χαρακτηρίζονται οι ιδιότητες του ορυκτού. Ακολουθεί χαρτογράφηση της περιοχής και των στρωμάτων του ατταπουλγίτη, και διαβάθμιση της καθαρότητας του υλικού μετά από αναλύσεις XRD και δοκιμές απορροφητικότητας σε λάδι και νερό.

Η παραγωγή του 2013 απορρόφησε περίπου 40 με 42 χιλιάδες τόνους πρώτης ύλης και οι τάσεις είναι αυξητικές περίπου 10-20% ανά έτος, και για τα επόμενα έτη, διαγράφονται αρκετά αισιόδοξες προοπτικές για την ελληνική παραγωγή ατταπουλγίτη με ανάπτυξη των πωλήσεων και διεύρυνση σε νέες αγορές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5. Η κατεργασία του ατταπουλγίτη για εμπορική χρήση

Ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες, ο κατεργασμένος ατταπουλγίτης, που προορίζεται για εμπορική χρήση, χωρίζεται σε δύο γενικές κατηγορίες ή τύπους ποιότητας (grades), βάσει των ιδιοτήτων που αποκτούνται μετά απόκατεργασία. Τον ατταπουλγίτη κολλοειδούς τύπου, με ρεολογικές, θιξοτροπικές ιδιότητες και τον ατταπουλγίτη προσροφητικού τύπου με ιδιότητες προσρόφησης και απορροφητικότητας.



Εικόνα 11: Φωτογραφία που δείχνει στρώμα του ατταπουλγίτη (Θεοφάνους, 2012).

Σύμφωνα με τους Haden & Schwine, (1967). Τα είδη κατεργασίας του ατταπουλγίτη για την απόκτηση αυτών των χαρακτηριστικών είναι τα εξής:

5.1 Θερμική κατεργασία

Είναι σημαντική διεργασία για το διαχωρισμό στις δυο ποιότητες, δηλ. κολλοειδούς ατταπουλγίτη και ατταπουλγίτη ρόφησης. Οι ιδιότητες του θερμικά επεξεργασμένου ατταπουλγίτη εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, την απώλεια νερού και την αλλαγή της φάσης. Με τη σταδιακή άνοδο της θερμοκρασίας πρώτα απομακρύνεται το ελεύθερο νερό ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$), στη συνέχεια απομακρύνεται το ζεολιθικό νερό ($100^{\circ}\text{C} - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) και κατόπιν το κρυσταλλικό νερό ($400\text{ }^{\circ}\text{C} - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$). Πρακτικά, όλο το νερό απομακρύνεται στους $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Πάνω από τους $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, συρρικνώνεται, η κρυσταλλική δομή

καταστρέφεται και νέες φάσεις δημιουργούνται με προεξάρχουσα αυτή του εσταντίτη.

Στη πράξη, ο ατταπουλγίτης τεμαχίζεται, απομακρύνονται τα στείρα και στη συνέχεια ξηραίνεται ή υπόκειται φρύξη σε περιστρεφόμενους ξηραντήρες σε επιθυμητή θερμοκρασία. Η μέθοδος ξήρανσης μπορεί να επηρεάσει τις ιδιότητες του ατταπουλγίτη. Για παράδειγμα, η πυκνότητα χύδην (bulk) εξαρτάται από την ταχύτητα ξήρανσης και τις θερμοκρασίες του τυμπάνου-ξηραντή. Η ταχεία ξήρανση με θερμό αέρα (περίπου 400 °C) και ταυτόχρονη αποδόμηση σε μεγάλα τεμάχια βελτιώνει σημαντικά τις ιδιότητες του ατταπουλγίτη που χρησιμοποιείται σε πολφό για γεώτρηση πετρελαίου.

5.2 Υγρή κατεργασία με εξώθηση (extrusion)

Η επεξεργασία αυτή δύναται να προηγηθεί της θερμικής κατεργασίας. Με αυτή την κατεργασία τα προϊόντα του ατταπουλγίτη αποκτούν ιδιότητες, όπως αύξηση του ιξώδους, αυξημένη δυνατότητα αποχρωματισμού και διήθησης.

Η εξώθηση κομματιάζει και απομακρύνει τις αιχμηρές άκρες των βελονοειδών κρυστάλλων του ατταπουλγίτη και αυξάνει τον όγκο της πορώδους μορφής και την ενεργό επιφάνεια. Επίσης, η εξώθηση αποτρέπει τα αποσπώμενα τεμάχια να αναμειχθούν πίσω στο ακατέργαστο τμήμα του ορυκτού.

Στη μονάδα παραγωγής ο τεμαχισμένος και καθαρισμένος ατταπουλγίτης αναμειγνύεται με νερό σε πτητικό υλικό, με συγκέντρωση τουλάχιστον 54% και κατόπιν διέρχεται μέσω ενός εξωθητή. Η εξώθηση με περιεχόμενο χαμηλής υγρασίας και σε υψηλές πιέσεις αυξάνει την δυνατότητα αποχρωματισμού έως 35%.

Με πίεση 100 psi στο καλούπι του εξωθητή, η δυνατότητα αποχρωματισμού αυξάνει απότομα, ενώ σε χαμηλότερη πίεση η αύξηση δυνατότητας αποχρωματισμού είναι μικρότερη. Η αναλογία του νερού προς το ορυκτό είναι σημαντική και μικρές αλλαγές στη σύνθεση προκαλούν σημαντικές αλλαγές στην απόδοση του ατταπουλγίτη.

Επίσης, το ιξώδες των αιωρημάτων από ατταπουλγίτη αυξάνεται μετά την εξώθηση της αργίλου. Η αύξηση φτάνει το 54% σε καθαρό νερό και 33% σε νερό που περιέχει χλωριούχο νάτριο.

5.3 Μηχανική κατεργασία με λειοτρίβηση

Με τη λειοτρίβηση μέσω αυλακωτών σφαιρόμυλων, παράγεται ατταπουλγίτης με χοντροειδείς και λεπτούς κόκκους. Τα χονδρόκοκκα προϊόντα ατταπουλγίτη προορίζονται για αποχρωματισμό, επεξεργασία εδάφους, παρασιτοκτόνα, εντομοκτόνα και απορρόφηση σε πυθμένα εδάφους. Τα λεπτόκοκκα προϊόντα ατταπουλγίτη προορίζονται για λιπάσματα, χημικούς ρυθμιστές συνθηκών, φορείς αγροκαλλιέργειας και φαρμακευτικά προϊόντα.

5.4 Χημική κατεργασία με διασπορά

Ο ατταπουλγίτης σε κολλοειδή μορφή διασπείρεται στο νερό, εφόσον προηγηθεί επαρκής διάτμηση και διαχωρισμός των αιχμηρών άκρων των βελονοειδών κρυστάλλων του. Όμως, η διασπορά μπορεί να βελτιωθεί με τη χρήση διασπορέων (ουσίες διασποράς) σε υδατικά συστήματα και με τη χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών σε μη υδατικά συστήματα.

- *Επεξεργασία με χημικούς διασπορείς*

Οι διασπορείς χρησιμοποιούνται τόσο στη διεργασία διαβροχής των ακατέργαστων προϊόντων ατταπουλγίτη, όσο και στα κατεργασμένα προϊόντα κατά την τελική χρήση.

Οι πιο συνήθεις διασπορείς που χρησιμοποιούνται είναι πυροφωσφορικό νάτριο, λιγνίνη και τα παράγωγά της, υδροξείδιο του νατρίου, πυριτικό νάτριο, πυροφωσφορικό κάλιο, και εξαφωσφορικό νάτριο. Η συγκέντρωση των διασπορέων είναι έως 1% κατά βάρος του ορυκτού και εξαρτάται από το σύστημα.

Σε χαμηλότερες από ο,τι πρέπει συγκεντρώσεις οι διασπορείς μπορεί να μειώσουν την ποιότητα του προϊόντος. Για παράδειγμα, ορισμένοι ανόργανοι διασπορείς όπως φωσφορικά άλατα μειώνουν το ιξώδες των πλαστικών χρωμάτων, ενώ κάποιοι οργανικοί διασπορείς το αυξάνουν.

- *Επεξεργασία με επιφανειοδραστικές ουσίες*

Και τα τρία είδη των επιφανειοδραστικών (κατιονικά, ανιονικά και ουδέτερα) χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση της διασποράς σε υδροφοβικά συστήματα, όπως έλαια και οργανικούς διαλύτες. Τέτοιες ουσίες είναι τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα, σουλφονικά άλατα, αμινοξείδια, κ.α.

Η χρήση επιφανειοδραστικών συχνά μειώνει την απαιτούμενη ποσότητα του κολλοειδούς ατταπουλγίτη που χρησιμοποιείται για πύκνωση. Για παράδειγμα, όταν ο ατταπουλγίτης επεξεργάζεται με διαιθυλενογλυκόλη, η πηκτική του δράση σε νερό και πολικούς διαλύτες διπλασιάζεται. Σε αυτή την περίπτωση, μόνο η μισή ποσότητα ατταπουλγίτη απαιτείται για το ίδιο ιξώδες.

Ο τροποποιημένος ατταπουλγίτης έχει συχνά καλύτερες ιδιότητες από τον μη-τροποποιημένο ατταπουλγίτη. Για παράδειγμα, τα πληρωτικά (fillers) από τροποποιημένο ατταπουλγίτη παράγουν αφρό πολυουρεθάνης με μεγαλύτερο όγκο και με βελτιωμένα χαρακτηριστικά συμπίεσης.

Επίσης, η ποσότητα και το είδος των επιφανειοδραστικών επηρεάζουν τις ιδιότητες των τελικών προϊόντων, Για παράδειγμα, ο βαθμός εισχώρησης του λιπαντικού γράσου σε μηχανικά μέρη εξαρτάται από την αναλογία των μη-ιονικών και κατιονικών επιφανειοδραστικών που χρησιμοποιούνται για τη διασπορά του ατταπουλγίτη. Επίσης, η χρήση επιφανειοδραστικών επηρεάζει τις ιδιότητες του ατταπουλγίτη σε συστήματα φίλτρων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

6. Χρήσεις και εφαρμογές του ατταπουλγίτη

Οι ιδιότητες του ατταπουλγίτη βρίσκουν εφαρμογή σε πολλές εμπορικές χρήσεις, όπως για παράδειγμα στη φαρμακο-βιομηχανία και στη βιομηχανία γεωργικών λιπασμάτων και παρασιτοκτόνων, στις δομικές κατασκευές (δομικά υλικά) και στο περιβάλλον ως φορέας ελεγχόμενης αποδέσμευσης ουσιών (Van Scoyoc et al., 1979). Επίσης, στην υφαντουργία, λεύκανση, επεξεργασία ύδατος, για μοριακό διαχωρισμό, ως υγροσκοπικό μέσο, σε πλαστικά και ελαστικά.

Λόγω της ορυκτολογικής του σύστασης και των ιδιοτήτων του, ο ατταπουλγίτης του Δήμου Βεντζίων του Νομού Γρεβενών, είναι κατάλληλος για την παραγωγή ελαφροβαρών αδρανών (Light Weight Aggregates) και κατ' επέκταση σε εδαφοτεχνικά έργα (Σαρακινίδου, 2012).

Οι εφαρμογές του ατταπουλγίτη είναι πολλές και το είδος των εφαρμογών συνεχώς αυξάνει. Η χρήση του ατταπουλγίτη σε σύγχρονες τεχνολογικές εφαρμογές έχει ως αποτέλεσμα το ολοένα και μεγαλύτερο ενδιαφέρον από τους ερευνητές, για τη διεξοδικότερη μελέτη των ιδιοτήτων του, οι οποίες κατά κύριο λόγο οφείλονται στη σύσταση και τη δομή του. Ο ατταπουλγίτης αποτελεί αντικείμενο σύγχρονης έρευνας τόσο για βελτίωση των υφιστάμενων εφαρμογών, αλλά και για τη χρήση του σε νέες εφαρμογές.

6.1 Εφαρμογές ατταπουλγίτη με κολλοειδή χαρακτηριστικά

Οι βασικές εφαρμογές του ατταπουλγίτη, με βάση τα κολλοειδή του χαρακτηριστικά, αφορούν πάχυνση, ζελάτωση, σταθεροποίηση και άλλες τροποποιήσεις των ρεολογικών και θixοτροπικών χαρακτηριστικών των τελικών προϊόντων του εμπορίου. Στον πίνακα 5 αναφέρονται κάποιες από τις χρήσεις του ατταπουλγίτη, με βάση τα κολλοειδή του χαρακτηριστικά.

Αναλυτικά οι γενικές κατηγορίες προϊόντων όπου ο ατταπουλγίτης έχει εφαρμογές, είναι:

- *Χρώματα*

Ο ατταπουλγίτης προστίθεται σε υδροχρώματα, και ολεο-ρητινικά χρώματα ως πηκτικό μέσο, και ως παράγοντας ισοκατανομής και αντι-καθίζησης. Στα πλαστικά χρώματα είναι πολύ αποτελεσματικό πληρωτικό μέσο, ειδικά όπου απαιτούνται υψηλές θixοτροπικές ιδιότητες, όπως στα χρώματα για εξωτερικούς τοίχους, στα χρώματα για ανάγλυφες επιφάνειες, στα χρώματα γέλης, ειδικές (flexographic) μελάνες και στιλβωτικά (Haden & Schwine, 1967).

Πίνακας 5: Χρήσεις ατταπουλγίτη με κολλοειδή χαρακτηριστικά
(Haden, 1961)

Δράσεις :ανάπτυξη ιξώδους, πήκτωση, πύκνωση, προστατευτικό κολλοειδές, μέσο εναιώρησης, προσροφητικό μέσο, μέσο κατακράτησης.

1. Άμμος χυτηρίου – κατακράτηση
2. Κόλλες και στεγανωτικά - έλεγχος ιξώδους
3. Φρεάτια γεώτρησης πετρελαίου - σχηματισμός πολφού
4. Ελαστικά χρώματα – πύκνωσης και πήκτωση
5. Φαρμακευτικά προϊόντα – πύκνωσης και πρόσφηση
6. Υγρά λιπάσματα –εναιώρηση
7. Γυαλιστικά –εναιώρηση σε κόκκους τριβής
8. Κεριά - σταθεροποίηση γαλακτώματος
9. Γράσο σε μεταλλικά μέρη μηχανών – λίπανση, εναιώρηση
10. Σκόνες πλυντηρίου – σταθεροποίηση
11. Κοκκοποίηση σε σκόνες – κατακράτηση

- *Κόλλες και στεγανωτικά*

Ο ατταπουλγίτης είναι καλό πηκτικό μέσο σε κόλλες, στεγανωτικά, σφραγιστικά υλικά, και συγκολλητικά. Είναι ιδιαίτερα χρήσιμος ως πηκτικό στις κόλλες αμύλου για την συγκόλληση του κυματοειδούς χαρτιού (odule) συσκευασίας και επίστρωσης. Έχει εφαρμογές στο μικροκρυσταλλικό κερί και σε σφραγιστικά συνδέσμων με βάση τις αλκυδικές ρητίνες, χλωριωμένα ελαστομερή, κ.α. Τέτοια σφραγιστικά υλικά έχουν εξαιρετική στεγανότητα και εφαρμόζονται στην αυτοκίνητοβιομηχανία μεμονωμένα ή σε συνδυασμό με ασφαλτούχα υλικά (Haden & Schwine,1967).

- *Λιπαντικά*

Ο ατταπουλγίτης είναι αποτελεσματικό πυκνωτικό πρόσθετο σε υδατικά και οργανικά υγρά και ιδιαίτερα σε συστήματα υψηλών θερμοκρασιών λόγω της αδιαλυτότητας του. Μια σημαντική του εμπορική εφαρμογή είναι η πύκνωση των λιπαντικών ελαίων, σε μορφή γράσου με την προσθήκη 6 – 15 % ατταπουλγίτη (Haden & Schwine,1967).

- *Πολφοί γεωτρήσεων*

Συνήθως, ο πολφός έχει σύνθεση 65 - 98% νερό, 2 – 30 % άργιλο ατταπουλγίτη και άλλα πρόσθετα. Ο ατταπουλγίτης δεν κροκιδώνεται από ηλεκτρολύτες και είναι σταθερός σε υψηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να είναι κατάλληλος για χρήση σε πολφούς γεώτρησης, όταν το νερό είναι πλούσιο σε άλατα ή ακόμη και σε γεωτρήσεις γεωθερμικών πηγών (Haden & Schwine,1967).

- *Λιπάσματα*

Το υψηλό ιξώδες των εναιωρημάτων με ατταπουλγίτη αποτρέπει την καθίζηση στερεών σε πολλά συστήματα, τα οποία χωρίς τα εναιωρήματα αυτά θα ήταν ασταθή. Για παράδειγμα η προσθήκη 0,5 – 3 % ατταπουλγίτη σταθεροποιεί αποτελεσματικά εναιωρήματα υγρών λιπασμάτων. Ο ατταπουλγίτης είναι ιδιαίτερα χρήσιμος για την ομοιόμορφη διασπορά σε λιπάσματα που παράγονται με μεθόδους διαβροχής μέσω οξέως με ανεπιθύμητες προσμίξεις σιδήρου και φωσφορικού αργιλίου. Στην περίπτωση αυτή ο ατταπουλγίτης προσδίδει καλές ρεολογικές ιδιότητες ακόμα και μετά από μακρόχρονη αποθήκευση, και σε αυτό υπερέχει από άλλες αργίλους, όπως ο μπεντονίτης (Haden & Schwine, 1967).

- *Διάφορα άλλα*

Ο ατταπουλγίτης σταθεροποιεί εναιωρήματα και γαλακτώματα παρασιτοκτόνων, εναιωρήματα ρητινών, εναιωρήματα γραφίτη, γαλακτώματα νερού-λαδιού. Επίσης, χρησιμοποιείται σε επιβραδυντές φλόγας, μοριακά κόσκινα, καθαριστικά, γέλες και κεριά στίλβωσης, άμμο χυτηρίου, κόκκους βωξίτη στη βιομηχανία ζάχαρης, υγρά απορρυπαντικά, καλλυντικά, σαμπουάν, φάρμακα, ελαστομερή, αφρό πολυουρεθάνης (Haden & Schwine, 1967).

6.2 Εφαρμογές ατταπουλγίτη με μη-κολλοειδή χαρακτηριστικά

Επίσης, οι βασικές χρήσεις ατταπουλγίτη, με βάση τις προσροφητικές και απορροφητικές ιδιότητες, έχουν εφαρμογή σε πολλά προϊόντα, στη βιομηχανία, το εμπόριο και τις κατασκευές.

Στον πίνακα 6 αναφέρονται κάποιες από τις χρήσεις του ατταπουλγίτη με χαρακτηριστικά πρόσφησης (μη- κολλοειδή χαρακτηριστικά).

6.2.1 Εφαρμογές ατταπουλγίτη με χαρακτηριστικά πρόσφησης.

Αναλυτικά οι κυριότερες εφαρμογές του ατταπουλγίτη με χαρακτηριστικά πρόσφησης και απορρόφησης, είναι:

- *Μέσο διαχωρισμού, αποχρωματισμού, κατακράτησης*

Μια από τις παλαιότερες εφαρμογές του ατταπουλγίτη είναι ο αποχρωματισμός και καθαρισμός υγρών, μέσω της προσρόφησης των ανεπιθύμητων προσμίξεων που υπάρχουν σε αυτά.

Πίνακας 6: Χρήσεις ατταπουλγίτη με χαρακτηριστικά πρόσφησης
(Haden, 1961)

<u>Δράσεις</u> : προσρόφηση, απορρόφηση, καταλύτης, ήπιο στιλβωτικό, μέσο διαχωρισμού
<ol style="list-style-type: none"> 1. Διύλιση πετρελαίου – αποχρωματισμός, εξουδετέρωση, στίλβωση, αποθείωση, απόσμηση 2. Νιτρικό αμμώνιο, κ.α. – κατά της κρούστας 3. Παρασιτοκτόνα σε μορφή σκόνης – κατακράτηση 4. Χρώματα – διασπορά 5. Φάρμακα – απορρόφηση 6. Καθαριστικά πατώματος – απορρόφηση 7. Άμμος υγιεινής για ζώα – απορρόφηση, απόσμηση 8. Γυαλιστικά – ήπια δράση τριβής 9. Πυροσβεστήρες ξηρής κόνης – επιπλευσιμότητα 10. Αντιγραφικό χαρτί τύπου NCR – κατάλυση 11. Υπόστρωμα καταλυτών – συνέργεια κατάλυσης 12. Πολυμερισμός ολεφινών – κατάλυση 13. Χρωματογραφία – προσρόφηση 14. Λάδια - στέγνωμα

Οι τύποι (grades) του ατταπουλγίτη που προορίζονται για αποχρωματισμό έχουν μεγάλη επιφάνεια πρόσφησης, καλή επιλεκτικότητα και εξαιρετική μηχανική και θερμική σταθερότητα. Αυτοί οι τύποι παράγονται με την κατεργασία εξώθησης και κατόπιν φρύξης σε 300 °C έως 800 °C (Haden & Schwine, 1967).

Επειδή οι κόκκοι αυτού του τύπου του ατταπουλγίτη έχουν σχετικά μεγάλους πόρους, είναι ιδιαίτερα ισχυροί στην πρόσφηση ενώσεων με μεγάλο μοριακό βάρος, όπως ρητίνες, ασφαλικές προσμίξεις και χρωστικές ουσίες. Έτσι λοιπόν, ο ατταπουλγίτης χρησιμοποιείται στον καθαρισμό μέσω κατακράτησης σε μεγάλη ποικιλία υγρών όπως έλαια, λίπη, κεριά, ρητίνες, σε βιταμίνες, σε προϊόντα ζυθοποίησης, σε μονάδες επεξεργασίας νερού, σε βιομηχανικά λύματα και απόβλητα. Ο ατταπουλγίτης συμμετέχει στη διεργασία φιλτραρίσματος στη βιομηχαία ζακχάρεως (Haden & Schwine, 1967).

Ο τροποποιημένος με οργανικές ουσίες ατταπουλγίτης, όπως π.χ. με πολυστυρόλιο (Lei Ziqiang & Wen Shouxin, 2007), μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ελεγχόμενη αποδέσμευση οργανικών χρωστικών ουσιών, όπως π.χ. η ανιονική χρωστική Congo Red (Chen & Zhao, 2009) .

Ο ατταπουλγίτης χρησιμεύει ως υλικό καθαρισμού χυμένου λαδιού (απορροφητικό πετρελαίου – λιπών), στη σταθεροποίηση τοξικών μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη. (Ζωτιάδης και συν., 2010), Μαζί με άμμο ο ατταπουλγίτης αποτελεί υλικό στρώσεων σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (XYTA) (Amer Al - Rawas et al., 2006).

Ο ατταπουλγίτης απομακρύνει τα ιόντα Cr σε υδατικά διαλύματα (Ψαράς, 2011), κατακρατεί ενώσεις ραδιενεργών χημικών στοιχείων από υδατικά διαλύματα, όπως αυτές του Th (IV) (Tao Hu & Liqiang Tan, 2012), του Co (II) (Liqiang Tan et al., 2011), του U(VI) (Zhu Wubiao et al., 2011) και συνίσταται για τον καθαρισμό των οργανικών ψυκτικών υγρών σε ατομικούς αντιδραστήρες (Haden & Schwine, 1967).

- *Μέσο επανάκτησης πρώτων υλών*

Επίσης, χρησιμοποιείται με επιτυχία στην επανάκτηση ελαστικών, ελαίων και διαλυτών. Μετά τη χρήση, ο ατταπουλγίτης μπορεί να υποστεί αναγέννηση με την καύση του υλικού που έχει προσροφηθεί, στους 550 °C έως 600 °C

Σε μια παρόμοια εφαρμογή, ο ατταπουλγίτης μπορεί να επανακτήσει τις ίνες χαρτιού από το χρησιμοποιημένο κερωμένο χαρτί. Στην επεξεργασία αυτή το τεμαχισμένο κερωμένο χαρτί αναμειγνύεται με ατταπουλγίτη και θερμαίνεται έως περίπου 120°C. Ο ατταπουλγίτης προσροφά το κερί και το πολυαιθυλένιο, και έτσι το χαρτί μπορεί να ανακυκλωθεί (Haden & Schwine, 1967).

- *Συνεκτικό μέσο σε λιπάσματα, ρητίνες, κ.α.*

Ο ατταπουλγίτης λόγω των χαρακτηριστικών του, όπως ιδιότητα επικόλλησης, ελεγχόμενο μέγεθος κόκκων, μη-τοξικότητα, ικανότητα πρόσφησης ελαίων και χαμηλή πυκνότητα μεγάλης ποσότητας (bulk), είναι ιδανικός συνεκτικός παράγοντας για την αποτροπή σχηματισμού κρούστας, συσσωμάτωσης, και «μαστιχοποίησης» (gumming) σε προϊόντα όπως λιπάσματα, ρητίνες και άλλα χημικά προϊόντα.

Για τέτοιες εφαρμογές ο ατταπουλγίτης φρύγεται σε 250 °C έως 450 °C και λειοτριβείται σε μικροσωματίδια. Οι σβώλοι του λιπάσματος ή άλλου προϊόντος επικαλύπτονται με 0,5 – 3,0 % μικροσωματίδια ατταπουλγίτη με κύλιση σε περιστρεφόμενο δοχείο. Εναλλακτικά, οι σβώλοι μπορεί να ψεκαστούν σε κολλοειδή διασπορά από ατταπουλγίτη.

Η συνοχή μέσω ατταπουλγίτη εφαρμόζεται τόσο σε αζωτούχα λιπάσματα, όπως νιτρικό νάτριο, νιτρικό αμμώνιο, ουρία, όσο και σε μείγματα υψηλής ανάλυσης. Η απώλεια αμμωνίας από τα προϊόντα νιτρικού αμμωνίου μπορεί να παρεμποδιστεί, εάν διεισδύσει στην άργιλο του ατταπουλγίτη διοξείδιο του θείου, θειικό οξύ ή θειικό αργίλιο. Επιστρωμένος ατταπουλγίτης χρησιμοποιείται, επίσης, σε σβώλους νιτρικού αμμωνίου για εκρηκτική ύλη.

Ο ατταπουλγίτης λειτουργεί, ως συνεκτικό μέσο στις ζωοτροφές. Σε αυτές, η ουρία διατηρείται με προσθήκη 5 – 50% ατταπουλγίτη κατά βάρος, για μεγαλύτερη αξιοποίηση της ουρίας στις συνθέσεις ζωοτροφών.

Επίσης, σε ειδική ξηρή σκόνη πυρόσβεσης για λίθιο και άλλα ελαφρά μέταλλα, ο ατταπουλγίτης συνυπάρχει σε ποσοστό 5 – 15%, μαζί με γραφίτη, ως μέσο παρεμπόδισης σχηματισμού κρούστας (Haden & Schwine, 1967).

- *Φορέας για παρασιτοκτόνα*

Κοκκώδης ή λεπτόκκοκος ατταπουλγίτης είναι ο πλέον χρησιμοποιούμενος φορέας για εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, απολυμαντικά εδάφους και απωθητικά φιδιών.

Στην περίπτωση αυτή η άργιλος του ατταπουλγίτη εμποτίζεται με aldrin, dieldrin, malathion, ή άλλο παρασιτοκτόνο για την παραγωγή κοκκιδίων ελεύθερης διασποράς ή κόνεων, που εύκολα εφαρμόζονται κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες.

- *Πρόσθετο σε φαρμακευτικά παρασκευάσματα*

Λόγω της υψηλής προσροφητικότητας και μη τοξικότητάς του, ο ατταπουλγίτης βρίσκει εφαρμογές σε φαρμακευτικά προϊόντα, ιδιαίτερα σε παρασκευάσματα θεραπείας εντέρων, στα οποία υπερέχει κατά πολύ από άλλα είδη αργίλου σχετικά με την προσρόφηση της τοξίνης της διφθερίτιδας, των βακτηρίων και των αλκαλοειδών.

Οι συνήθεις συγκεντρώσεις ατταπουλγίτη σε αυτά τα παρασκευάσματα είναι 10% . Σε αντιόξινα παρασκευάσματα, ο ατταπουλγίτης βοηθά στον έλεγχο της ταχύτητας εξουδετέρωσης. Σε εφαρμογές κτηνιατρικής, ο ατταπουλγίτης χρησιμοποιείται κυρίως σε μορφή βόλων ή ταμπλετών για τη θεραπεία της δυσεντερίας σε μεγαλόσωμα ζώα.. Ο ατταπουλγίτης, επίσης, υπερέχει των άλλων ειδών αργίλου όσον αφορά στην εκχύλιση των γοναδοτροπικών ορμονών (Haden & Schwine, 1967).

- *Πρόσθετο σε προϊόντα υγιεινής και καθαρισμού*

Η υψηλή ροφητική ικανότητα του ατταπουλγίτη έχει οδηγήσει σε ένα μεγάλο φάσμα εφαρμογών καθαρισμού για την απομάκρυνση νερού, λιπαρών ουσιών, λαδιών, βρωμιάς, σκόνης και οσμών από πατώματα και άλλες επιφάνειες σε εργοστάσια, αγροκτήματα, μονάδες κονσερβοποίησης, κρεοπωλεία, βυρσοδεψεία, αμαξοστάσια, σούπερ μάρκετ, θερμοκήπια, εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, και αποθήκες.

Παρόμοιος τύπος ατταπουλγίτη αποτελεί την «άμμο» στρώσης για την κατακράτηση οσμών και ρύπων από τα κατοικίδια ζώα, ζώα εργαστηρίου και πουλερικά.

Επίσης, ο ατταπουλγίτης χρησιμοποιείται σε καθαριστικά σκόνης για χαλιά, τάπητες και ταπετσαρίες. Τα προϊόντα αυτά καθαρισμού έχουν φορέα από ψιλό πριονίδι, ένα διαλύτη όπως αποχρωματισμένη κηροζίνη, ατταπουλγίτη και μια επιφανειοδραστική χημική ουσία. Οι ρύποι και τα λίπη απομακρύνονται από το διαλύτη και την επιφανειοδραστική (απορρυπαντική) ουσία και προσροφώνται πάνω στον ατταπουλγίτη (Haden & Schwine, 1967).

- *Άλλες χρήσεις*

Έχει βρεθεί ότι η προσθήκη 5-10% ατταπουλγίτη στον καπνό, μειώνει την εισπνεόμενη πίσσα έως και 40%.

Η σύνθεση μαγνητικών υλικών επιτυγχάνεται με εμποτισμό ατταπουλγίτη με άλατα σιδήρου, έτσι μειώνεται η ανάγκη παραγωγής στοιχειακού σιδήρου.

Ο ατταπουλγίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε λεπτές επιστρώσεις, ως διηλεκτρικός πυκνωτής που έχει καλή απόδοση σε υψηλές θερμοκρασίες, λόγω της υψηλής του θερμικής σταθερότητας (Haden & Schwine, 1967).

Επίσης, ο ατταπουλγίτης παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, ως υπόστρωμα για την παρασκευή υβριδικών (οργανικών- ανόργανων) νανοϋλικών για διάφορες χρήσεις, όπως η φωτοκατάλυση και η προσθήκη ατταπουλγίτη σε σύνθετα κεραμικά με αυξημένες ιδιότητες (Θεοφάνους, 2012), ως μοριακό φίλτρο (Galand & Singer, 2011) και ως ανόργανη μεμβράνη για υπέρ-διήθηση (Yalei Zhang et al. 2014).

6.2.2 Εφαρμογές ατταπουλγίτη με χαρακτηριστικά καταλύτη

Ο ατταπουλγίτης από παλιά χρησιμοποιείται σε διάφορες καταλυτικές εφαρμογές, ιδιαίτερα στη βιομηχανία πετρελαίου, όμως η κυριότερη, προς το παρόν, εφαρμογή του σε καταλύτες είναι στο ειδικό αντιγραφικό χαρτί.

Αναλυτικά οι κυριότερες εφαρμογές του ατταπουλγίτη με χαρακτηριστικά καταλύτη είναι:

Το αντιγραφικό χαρτί τύπου NRC (no carbon required) μπορεί να παράγει πολλαπλά αντίγραφα χωρίς την ανάγκη παρεμβολής μελανόχαρτου (carbon paper). Η επάνω επιφάνεια του αντιγραφικού χαρτιού είναι επικαλυμμένη με ατταπουλγίτη. Υπάρχουν έγκλειστα μικροσκοπικά σταγονίδια από άχρωμες ενδιάμεσες χρωστικές ουσίες, όπως παράγωγα του δι- ή τρι-μεθυλομεθανίου με δομή λακτόνης. Με την πίεση του στυλού/μολυβιού κατά το γράψιμο, πάνω στην επιφάνεια, τα μικροσκοπικά σφαιρίδια της χρωστικής διαρρηγνύονται και διαπερνούν τον ατταπουλγίτη, ο οποίος καταλύει τη μετατροπή της χρωστικής σε χρώμα.

Για το σκοπό αυτής της εφαρμογής, ο ατταπουλγίτης επεξεργάζεται με οξέα ή διάλυμα αλάτων από δισθενή μέταλλα, όπως νικέλιο, χαλκό, σίδηρο, ψευδάργυρο, βάριο ή κάδμιο. Αυτή η επεξεργασία θεωρείται ότι ελαττώνει την επιφανειακή δραστικότητα του ατταπουλγίτη, έτσι ώστε ελαχιστοποιείται η έλκυση των ατμοσφαιρικών ρυπαντών που θα μείωναν τη δυνατότητα του ατταπουλγίτη για το χρωματικό σχηματισμό.

Το μείγμα της επιστρώσης από άργιλο περιέχει 20 – 25% ατταπουλγίτη σε μικροσκοπικούς κόκκους. Τα συνδετικά υλικά είναι άμυλο, δεξτρίνη ή μείγματα από αιθεροποιημένο άμυλο και βουτυλικό ελαστομερές (Haden & Schwine, 1967).

- *Διύλιση πετρελαίου*

Ο ατταπουλγίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επιλεκτική απομάκρυνση των κολλοειδών συσσωμάτων (gum-formation) από δι-ολεφίνες και ακετυλένια από πετρελαϊκά αποθέματα, με πολυμερισμό χωρίς την απομάκρυνση των μονο-ολεφινών με υψηλό βαθμό οκτανίου.

Επίσης, μπορεί να καταλύσει τη διάσπαση των μερκαπτανών και θειούχων οργανικών ενώσεων σε υδρόθειο και ολεφίνες. Αυτή η αντίδραση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποθείωση της βενζίνης. Επιπλέον, ο ατταπουλγίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα του καταλύτη χαλκού για τη βελτίωση αποθεμάτων πετρελαίου μέσω οξείδωσης των μερκαπτανών σε δισουλφίδια (Haden & Schwine, 1967).

- *Χημική βιομηχανία*

Ο ατταπουλγίτης έχει την ικανότητα να καταλύει τον πολυμερισμό του στυρενίου. Η αντίδραση διεξάγεται σε υγρή φάση, σε βενζόλιο ή τετραχλωράνθρακα, με παρουσία 2 % καταλύτη σε στυρένιο. Ο ατταπουλγίτης μαζί με τον καολινίτη έδωσαν μετατροπή 100%, αλλά η καλύτερη απόδοση σε όλες τις δοκιμές 63% έγινε με ατταπουλγίτη σε αναβράζον βενζόλιο.

Το ισοβουτυλένιο συχνά πολυμερίζεται με προσθήκη οξέος σε στερεά διμερή και τριμερή, που μπορούν εύκολα να μεταφερθούν στους χρήστες. Ο αποπολυμερισμός του πολυμερούς μπορεί να διεξαχθεί σε υπόστρωμα ατταπουλγίτη που φέρει φωσφορικό οξύ ή άλλους καταλύτες. Ο ατταπουλγίτης είναι εξαιρετικός καταλύτης για την παραγωγή μονομερών υψηλής καθαρότητας σε υψηλή απόδοση (Haden & Schwine, 1967).

Η υψηλή αποτελεσματικότητα του ατταπουλγίτη να κατακρατεί ραδιενεργά ιόντα, έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη τεχνικών για τη σύνθεση ραδιενεργών χημικών ουσιών.

- *Άλλες εφαρμογές*

Ο ατταπουλγίτης χρησιμεύει ως υπόστρωμα καταλύτη σε πολλές χημικές έρευνες, όπως στη σύνθεση $\text{Ag}/\text{AgBr}/\text{TiO}_2$ για την παρασκευή φωτοκαταλύτη ορατού φωτός (XuGu et al., 2011). Ο τροποποιημένος ατταπουλγίτης χρησιμοποιείται στη φωτοκαταλυτική διάσπαση αέριων ρύπων NO_x και σε άλλες περιβαλλοντικές εφαρμογές (Νικολοπούλου, 2009). Έχουν διερευνηθεί οι καταλυτικές ιδιότητες μικροσύνθεσης $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$, σε υπόστρωμα ατταπουλγίτη (Zhao et al., 2013), κ.α.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

7. Περιθλασιμετρία των ακτίνων X (XRD)

7.1 Αρχή λειτουργίας XRD

Οι ακτίνες-X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που αποτελεί τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι ενεργειακή μορφή, η οποία διαδίδεται στο χώρο και μπορεί να αλληλεπιδράσει με άτομα και να μεταβάλει την ενεργειακή τους κατάσταση. Η ακτινοβολία αποτελείται από δύο κάθετα μεταξύ τους κύματα, που έχουν ίδια συχνότητα και ίδιο μήκος κύματος. Το ένα κύμα είναι ένα παλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο και το άλλο ένα παλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Στο κενό η ταχύτητα διάδοσης του κύματος είναι ίση με την ταχύτητα του φωτός c . Το μήκος κύματος λ της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και η συχνότητα του ν συνδέονται με τη σχέση $c = \lambda \cdot \nu$.

Η παραγωγή ακτίνων-X σε εργαστηριακές συσκευές γίνεται από συμβατικές πηγές που ονομάζονται λυχνίες ακτίνων-X. Η αρχή λειτουργίας βασίζεται στη θερμιονική εκπομπή ηλεκτρονίων και την επιτάχυνσή τους σε κενό. Τα επιταχυνόμενα ηλεκτρόνια προσπίπτουν στην άνοδο και παράγουν τις ακτίνες-X.

Οι χαρακτηριστικές ακτίνες-X παράγονται κατά τον ιονισμό των ατόμων από τη μετάπτωση ηλεκτρονίων σε χαμηλότερες ενεργειακές στοιβάδες. Ο ιονισμός των ατόμων επιτυγχάνεται με βομβαρδισμό τους με ηλεκτρόνια υψηλής κινητικής ενέργειας και εκδίωξη ηλεκτρονίων από τις εσωτερικές στοιβάδες. Με την παρουσία στη λυχνία ηλεκτρικού πεδίου μερικών δεκάδων χιλιάδων Volts, ισχύει:

$$e \cdot V = E_{ion}$$

όπου :

e = το φορτίο του ηλεκτρονίου,

V = το δυναμικό και

E_{ion} = η ενέργεια ιονισμού, επιτυγχάνεται η απαιτούμενη κινητική ενέργεια.

Η ενέργεια $h \cdot \nu$ της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας είναι όση και η διαφορά ενέργειας των στοιβάδων μεταξύ των οποίων μεταπίπτει το ηλεκτρόνιο. Για το λόγο αυτό οι παραγόμενες ακτίνες-X έχουν συγκεκριμένα μήκη κύματος που είναι χαρακτηριστικά για κάθε στοιχείο.

Τα μήκη κύματος των ακτίνων-X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα υλικά, κυρίως τα κρυσταλλικά. Η αλληλεπίδραση

των ακτίνων-Χ και των κρυστάλλων βασίζεται στο φαινόμενο της **περίθλασης**.

Οι ακτίνες-Χ έχουν αξιοποιηθεί στη μελέτη της ύλης σε οποιαδήποτε μορφή, αλλά κυρίως στη μελέτη κρυσταλλικών στερεών. Κύριο χαρακτηριστικό των κρυστάλλων είναι η περιοδική τους ανάπτυξη. Μετά την πρόσπτωση δέσμης ακτίνων-Χ στην κρυσταλλική επιφάνεια, αυτή **σκεδάζεται** μερικώς από τα άτομα του πρώτου επιπέδου, ένα άλλο μέρος σκεδάζεται από το δεύτερο επίπεδο και η διαδικασία συνεχίζεται, με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα φαινόμενα συμβολής (Εικόνα 12). Η γεωμετρική θέση της περιθλώμενης δέσμης σε σχέση με την προσπίπτουσα δέσμη καθορίζεται από το νόμο του **Bragg**, ο οποίος περιγράφεται από την εξίσωση:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

όπου:

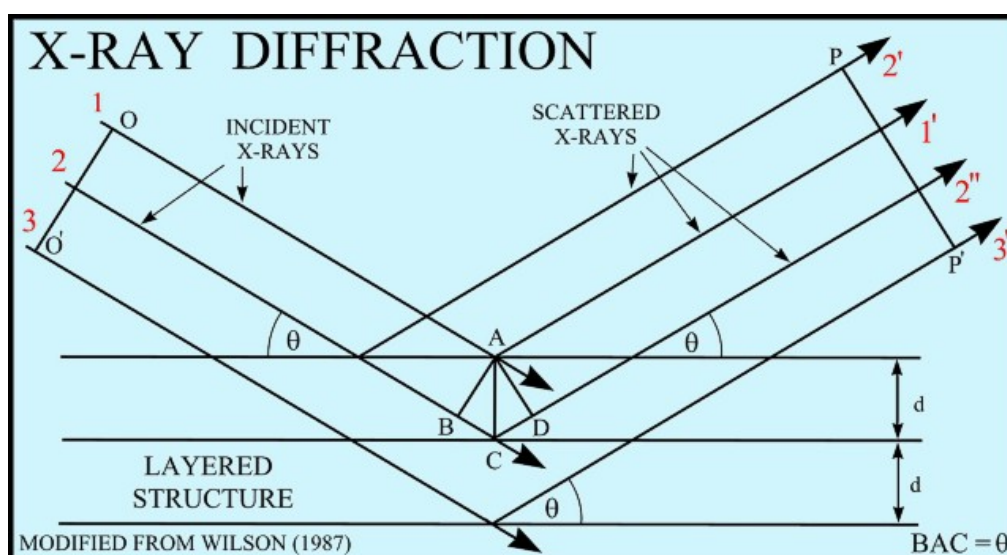
n = η τάξη της αρμονικής,

λ = το μήκος κύματος της ακτινοβολίας,

d = η απόσταση δύο διαδοχικών επιπέδων μιας οικογένειας κρυσταλλογραφικών επιπέδων και

θ = η γωνία πρόσπτωσης (ή ανάκλασης) στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο

Η τεχνική περίθλασης ακτίνων Χ αξιοποιείται στην ταυτοποίηση ενώσεων και στο χαρακτηρισμό της δομής κρυσταλλικών υλικών.



Εικόνα 12: Σχηματική παράσταση περίθλασης ακτίνων - Χ

Τα φαινόμενα περίθλασης χρησιμοποιούνται με τρεις διαφορετικούς τρόπους:

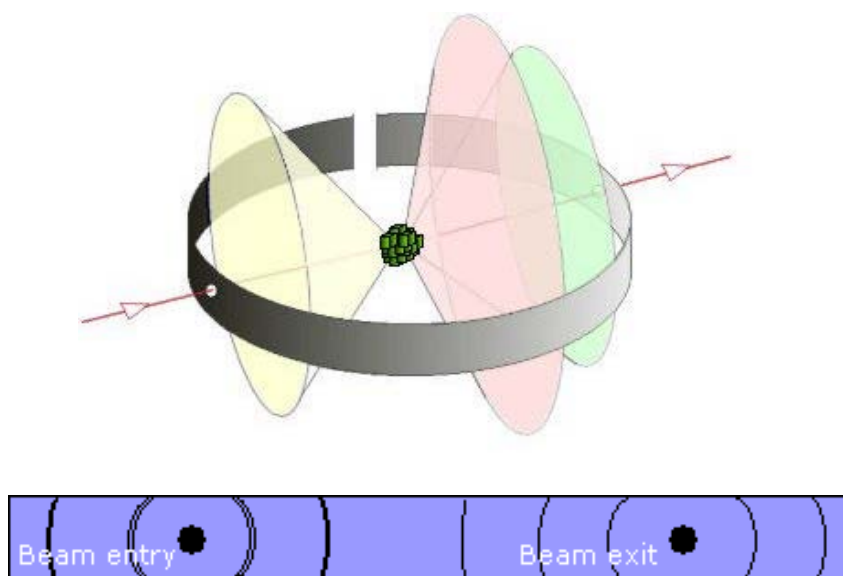
- Ευρεία χρήση μονοκρυστάλλων γνωστής γεωμετρίας, που αποτελούντο στοιχείο του μονοχρωμάτορα στα φασματομέτρα ακτίνων Χ.
- Τα διαγράμματα περίθλασης που δίνει μια κρυσταλλική ουσία είναι ίσως πιο θετικός τρόπος ταυτοποίησης.
- Για την κρυσταλλογραφία, τα διαγράμματα περίθλασης που παίρνουμε από ένα μεγάλο αριθμό διευθύνσεων, μπορούν να ερμηνευθούν για να δώσουν έναν ακριβή και λεπτομερή τρισδιάστατο χάρτη των ατόμων που αποτελούν τον κρύσταλλο.

7.2 Περίθλαση Ακτίνων-Χ δειγμάτων κόνης

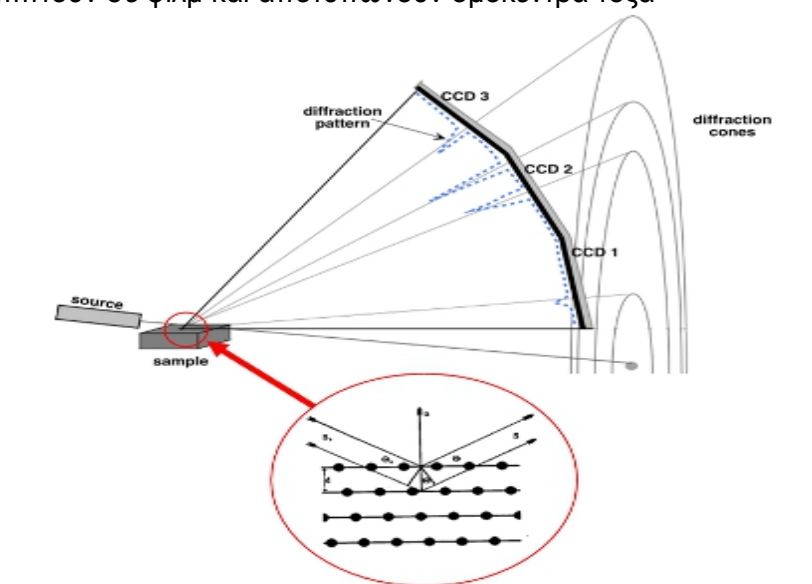
Μεγάλοι κρύσταλλοι ενός δείγματος δεν είναι πάντοτε διαθέσιμοι. Ευτυχώς, για ταυτοποιήσεις ρουτίνας αυτό δεν είναι αναγκαίο, είναι δε προτιμότερο να τρίβουμε το δείγμα σε λεπτή σκόνη (200 με 300 mesh). Ένα υλικό σε μορφή λεπτόκοκκης κόνης περιέχει ένα μεγάλο αριθμό από μικρούς κρυστάλλους (μικροκρυσταλλίτες) που έχουν τυχαίο προσανατολισμό μεταξύ τους. Αν σε ένα δείγμα το υλικό αυτό προσπέσει ακτινοβολία-Χ, μπορεί να παρατηρηθεί **ενισχυτική συμβολή** για εκείνα τα επίπεδα των κρυσταλλιτών του δείγματος που είναι έτσι προσανατολισμένα, ώστε να ικανοποιούν τη **συνθήκη Bragg**.

Οι περιθλώμενες δέσμες θα σχηματίζουν γωνία **2θ** με την προσπίπτουσα και επειδή οι κρυσταλλίτες έχουν τυχαίο προσανατολισμό στο χώρο, οι ανακλάσεις θα δημιουργούν διάφορες κωνικές επιφάνειες με γωνίες **4θ**. Εάν τοποθετηθεί κατακόρυφα ένα φωτογραφικό φιλμ, θα καταγραφεί ένα διαμόρφωμα που αποτελείται από ομόκεντρους κύκλους. Στην πράξη χρησιμοποιείται ένα φωτογραφικό φιλμ σε κυλινδρική μορφή που τοποθετείται περιμετρικά του δείγματος.

Το φιλμ έχει μία οπή για την είσοδο και μία για την έξοδο των ακτίνων-Χ, το δε δείγμα τοποθετείται στο κέντρο και περιστρέφεται. Αυτή η μέθοδος καταγραφής ήταν η αρχικά χρησιμοποιούμενη στην κρυσταλλογραφία και ονομάζεται μέθοδος *Debye- Scherrer*.



Εικόνα 13: Σχηματική παράσταση κωνικών επιφανειών από ανάκλαση ακτίνων Χ που προσπίπτουν σε φίλμ και αποτυπώνουν ομόκεντρα τόξα



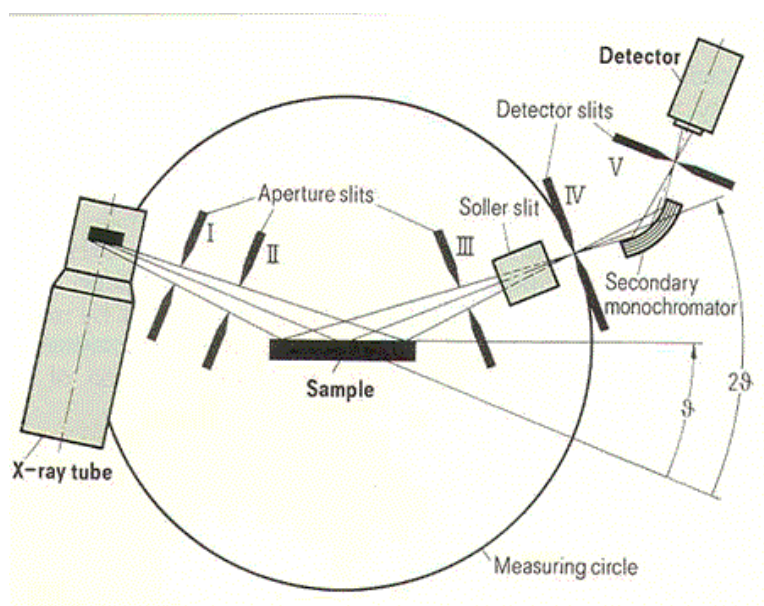
Εικόνα 14: Σχηματική παράσταση από ανάκλαση ακτίνων Χ που προσπίπτουν σε σύγχρονο ανιχνευτή που τις μετατρέπει σε σήμα κορυφής.

Οι κώνοι που σχηματίζονται από την ανάκλαση των ακτίνων-Χ στο δείγμα ανιχνεύονται στο φωτογραφικό φιλμ. Εκεί καταγράφονται για κάθε έναν κώνο, δύο τόξα τα οποία είναι συμμετρικά ως προς τις δύο οπές του φιλμ. Αντί για το φωτογραφικό φιλμ, μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ένας ανιχνευτής (Geiger counter) που περιστρέφεται και είναι συνδεδεμένος με ένα καταγραφικό μηχάνημα. (Εικόνες 13 και 14). Η μέθοδος αυτή, (μέθοδος περιθλασίμετρου, diffractometry) είναι η χρησιμοποιούμενη σήμερα και δίνει τη δυνατότητα καταγραφής του διαμορφώματος περιθλασης, ως ένα σύνολο

κορυφών (peaks). Η κάθε κορυφή αντιστοιχεί στην ανάκλαση από συγκεκριμένη ομάδα κρυσταλλικών επιπέδων και βρίσκεται ως προς τον άξονα x σε μία ορισμένη γωνία Bragg θ .

Από το διάγραμμα που προκύπτει μπορούμε εύκολα να προσδιορίσουμε τις θέσεις, αλλά και τις εντάσεις των διαφόρων ανακλάσεων, πράγμα που διευκολύνει την κρυσταλλογραφική ανάλυση του δείγματος. Κάθε κρυσταλλική φάση έχει ένα χαρακτηριστικό περιθλασίγραμμα κόνης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ανίχνευση και ταυτοποίηση στη μελέτη δομής ενός υλικού. Πάντως η κρυσταλλογραφική ανάλυση δειγμάτων σκόνης είναι δύσκολη καθώς δεν γνωρίζουμε ποια από τα επίπεδα hkl είναι υπεύθυνα για κάθε ανάκλαση που λαμβάνουμε, ιδιαίτερα σε πολύπλοκα συστήματα χαμηλής συμμετρίας.

Στην Εικόνα 15 φαίνεται η σχηματική διάταξη των επιμέρους τμημάτων ενός τυπικού περιθλασιόμετρου **XRD** και στην Εικόνα 16 φαίνεται φωτογραφία του σύγχρονου περιθλασιόμετρου **XRD** τύπου BrukerD8 Focus που χρησιμοποιήθηκε.



Εικόνα 15 : Σχηματική διάταξη των τμημάτων περιθλασιόμετρου ακτίνων X (XRD)

7.3 Πειραματική διαδικασία XRD

Προσδιορισμός της Κρυσταλλικής δομής

Για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής απαιτούνται μονοκρύσταλλοι (τουλάχιστον λίγα δέκατα του mm), επειδή πρέπει να γνωρίζουμε τον προσανατολισμό των κρυσταλλικών επιπέδων ως προς τη διεύθυνση της δέσμης των ακτίνων-X.



Εικόνα 16: Φωτογραφία του περιθλασιόμετρου ακτίνων Χ (XRD) τύπου Bruker D8 Focus που χρησιμοποιήθηκε.

Ο κρύσταλλος τοποθετείται σε μια γωνιομετρική κεφαλή με ένα μηχανισμό δύο κάθετων τόξων που προσανατολίζουν τον κρύσταλλο σε οποιαδήποτε κατεύθυνση. Διαγράμματα περίθλασης λαμβάνονται από χιλιάδες προσανατολισμούς. Από αυτά τα δεδομένα ο κρυσταλλογράφος μπορεί να πάρει τρισδιάστατους χάρτες της ηλεκτρονικής πυκνότητας για διάφορες τομές του κρυστάλλου.

Η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ χρησιμοποιείται για την αναγνώριση των κρυσταλλικών φάσεων, τον προσδιορισμό των αργιλικών ορυκτών και ενδοστρωματωμένων (mixed-layer) αργιλικών ορυκτών, αλλά και για ημιποσοτικό ορυκτολογικό προσδιορισμό. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων Χ, μέσα από ένα δίκτυο επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων.

Το δείγμα μας εισάγεται στο περιθλασίμετρο αφού πρώτα έχει κονιοποιηθεί, με αποτέλεσμα η διάταξη των κρυστάλλων να είναι τέτοια ώστε να εξασφαλίζονται όλοι οι δυνατοί προσανατολισμοί, ανεξάρτητα από τη διεύθυνση πρόσπτωσης των ακτίνων Χ. Με αυτόν τον τρόπο παρασκευάζεται ένα μη προσανατολισμένο δείγμα, οπότε σε κάθε περίπτωση θα εμφανίζεται ένας τουλάχιστον κρύσταλλος σε κατάλληλο προσανατολισμό για να συμβεί η περίθλαση (Skoog et al., 2002).

Η πιο πάνω διαδικασία αναφέρεται για τα μη προσανατολισμένα δείγματα. Για τα προσανατολισμένα δείγματα ακολουθείται η εξής διαδικασία:

Παίρνουμε μια μικρή ποσότητα από το υλικό μας το οποίο κονιοποιήσαμε σε γουδί από αχάτη και το αναμειγνύουμε με μία μικρή ποσότητα νερού ούτως ώστε να δημιουργηθεί ένα παχύρρευστο αιώρημα. Με μία σύριγγα πήραμε το υλικό αυτό και το τοποθετήσαμε προσεκτικά πάνω σε μια αντικειμενοφόρο πλάκα. Στη συνέχεια, αφέθηκε το δείγμα μας να στεγνώσει σε ξηραντήρα και αφού ξηράνθηκε χρησιμοποιήθηκε για ανάλυση με ακτίνες Χ.

Συνθήκες ανάλυσης

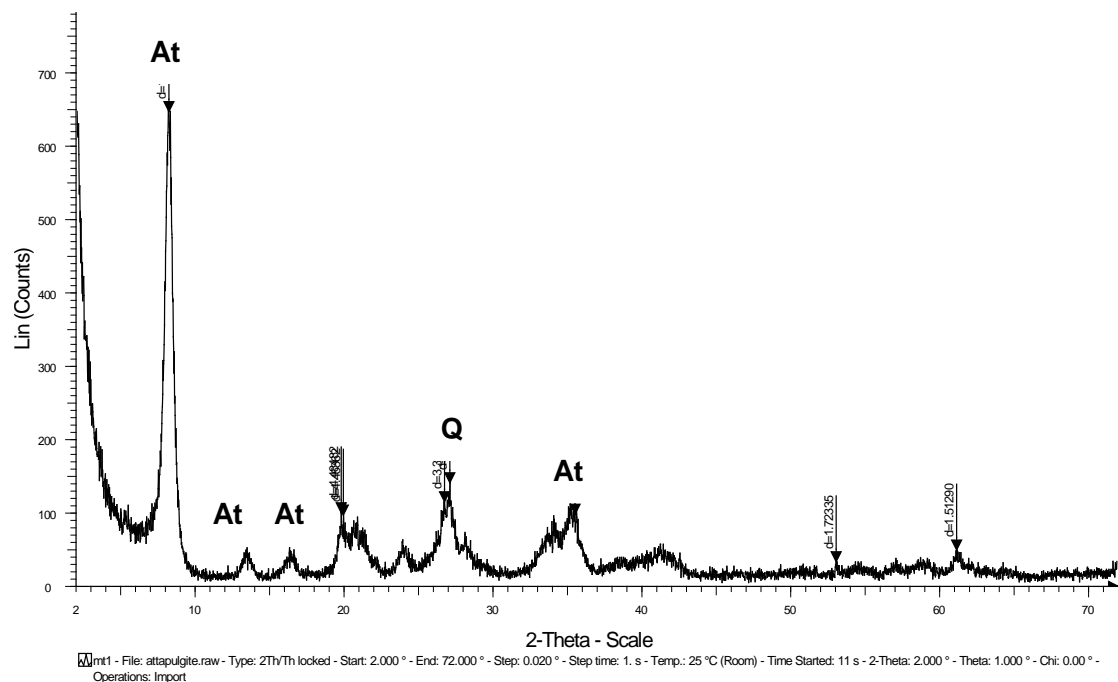
Το δείγμα σε μορφή κόνεως εξετάστηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (X-rays diffraction). Για τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου Bruker D-8 Focus, με τις ακόλουθες συνθήκες λειτουργίας: ακτινοβολία Cu K α , φίλτρο Ni, ένταση 30 mA, τάση 40 kV και ταχύτητα γωνιόμετρου 1°/min. Η ταυτοποίηση των διαφόρων ορυκτολογικών φάσεων και των προϊόντων που προέκυψαν έπεται από τις προαναφερθείσες κατεργασίες, πραγματοποιήθηκε με βάση τις χαρακτηριστικές ανακλάσεις τους.

Αποτελέσματα- Συζήτηση

Το περιθλασιόγραμμα ακτίνων-Χ που ελήφθη με το πέρας της ανάλυσης φαίνεται στην Εικόνα 17.

Για τον προσδιορισμό του ατταπουλγίτη χρησιμοποιήθηκε, κύρια, η χαρακτηριστική του ανάκλαση hkl (110) στα $d \sim 10.7 \text{ \AA}$. Η οξεία και συμμετρική κορυφή d (110) στα $\sim 10.7 \text{ \AA}$ (Εικόνα 17) υποδηλώνει ατταπουλγίτη υψηλού βαθμού κρυσταλλικότητας (Yan, et al. 2013). Οι υπόλοιπες μικρές ανακλάσεις hkl (200) στα $d \sim 6.4 \text{ \AA}$, hkl (130) στα $d \sim 5.4 \text{ \AA}$, hkl (040) στα $d \sim 4.4 \text{ \AA}$ και hkl (061) στα $d \sim 3.5 \text{ \AA}$ ανήκουν, επίσης, στον ατταπουλγίτη. Αντίστοιχα, ο χαλαζίας προσδιορίστηκε με βάση τις χαρακτηριστικές του ανακλάσεις hkl (101) στα $d \sim 3.34 \text{ \AA}$ και (100) στα $d \sim 4.25 \text{ \AA}$.

Στα εξετασθέντα δείγματα δεν ταυτοποιήθηκε η παρουσία ανθρακικών ορυκτών.

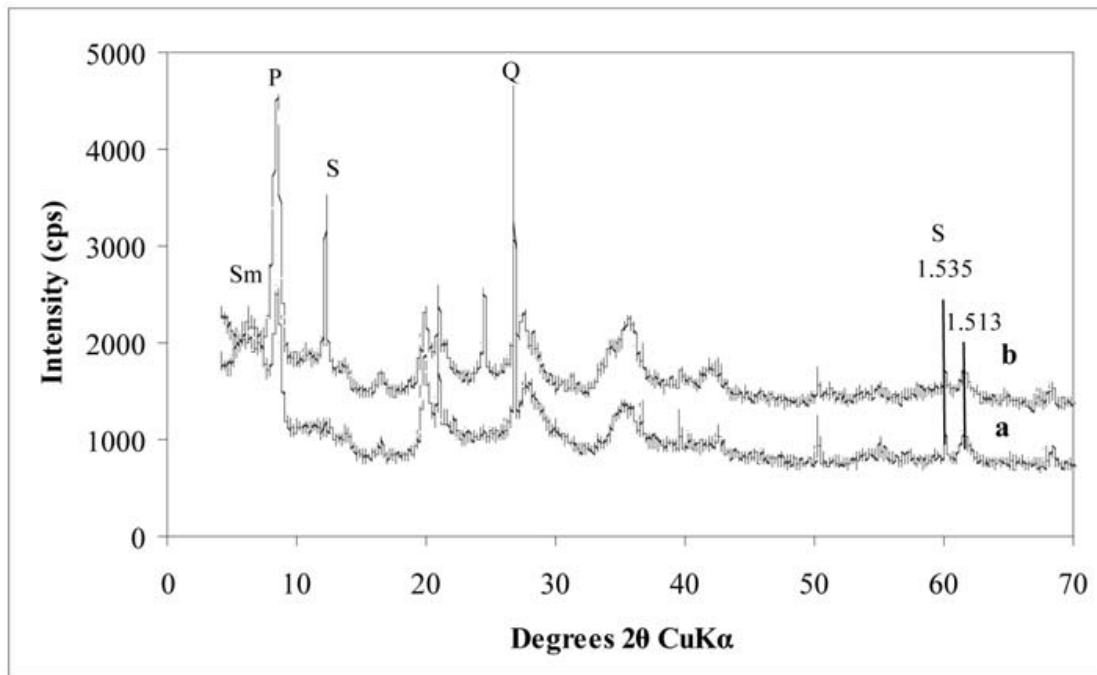


Εικόνα 17: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (αντιπροσωπευτικού δείγματος) αταπουλγίτη από τα Βέντζια, Γρεβενών (όπου At = αταππουλγίτης, Q = χαλαζίας)

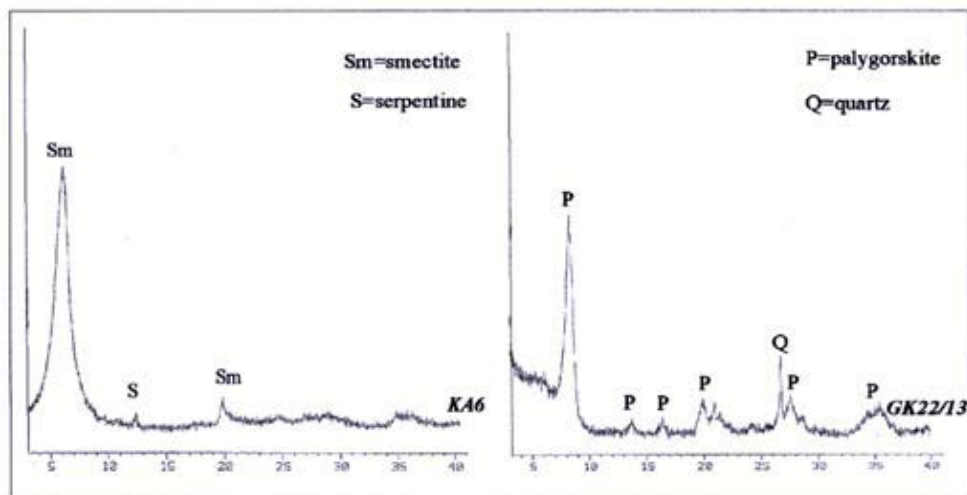
Αντίστοιχα αποτελέσματα προκύπτουν και από τις υπάρχουσες σχετικές μελέτες, όπως αναφέρονται στη συνέχεια.

Στην Εικόνα 18 φαίνεται το διπλό περιθλασιόγραμμα XRD αταπουλγίτη από τη λεκάνη Βεντζίων Γρεβενών. Το πρώτο αποτύπωμα (a) είναι το περιθλασιόγραμμα αταπουλγίτη με σμηκτίτη, ενώ το δεύτερο αποτύπωμα (b) είναι το περιθλασιόγραμμα αταπουλγίτη χωρίς σμηκτίτη (Christidis et al., 2010).

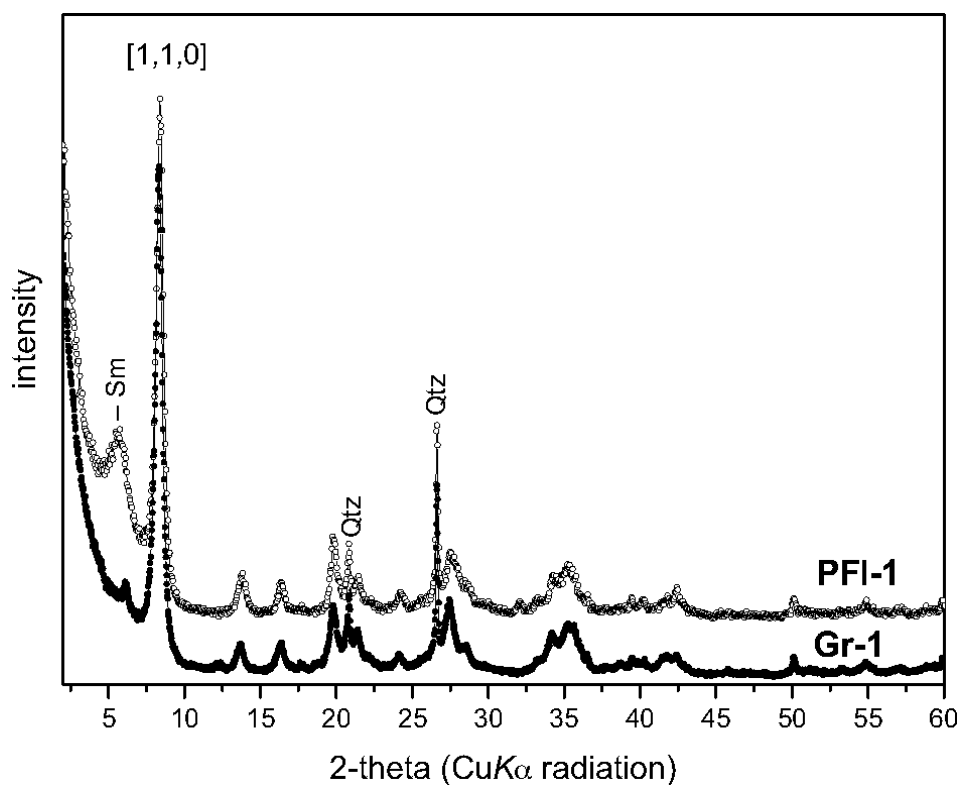
Στην Εικόνα 19 φαίνεται αριστερά το αποτύπωμα (pattern) XRD σμηκτίτη και δεξιά το αντίστοιχο αποτύπωμα XRD του αταπουλγίτη από τα Βέντζια, Γρεβενών, όπου διακρίνονται οι 6 κορυφές του αταπουλγίτη (P) και η μία του χαλαζία (Q), (Kastritis, et al., 2003).



Εικόνα18: Περιθλασιόγραμμα XRD αταπουλγίτη από τα Βέντζια, Γρεβενών (a) αταπουλγίτης με σμηκτίτη, (b) αταπουλγίτης χωρίς σμηκτίτη. Sm=σμηκτίτης, S=σερπεντίνης, Q=χαλαζίας (Christidis et al., 2010).



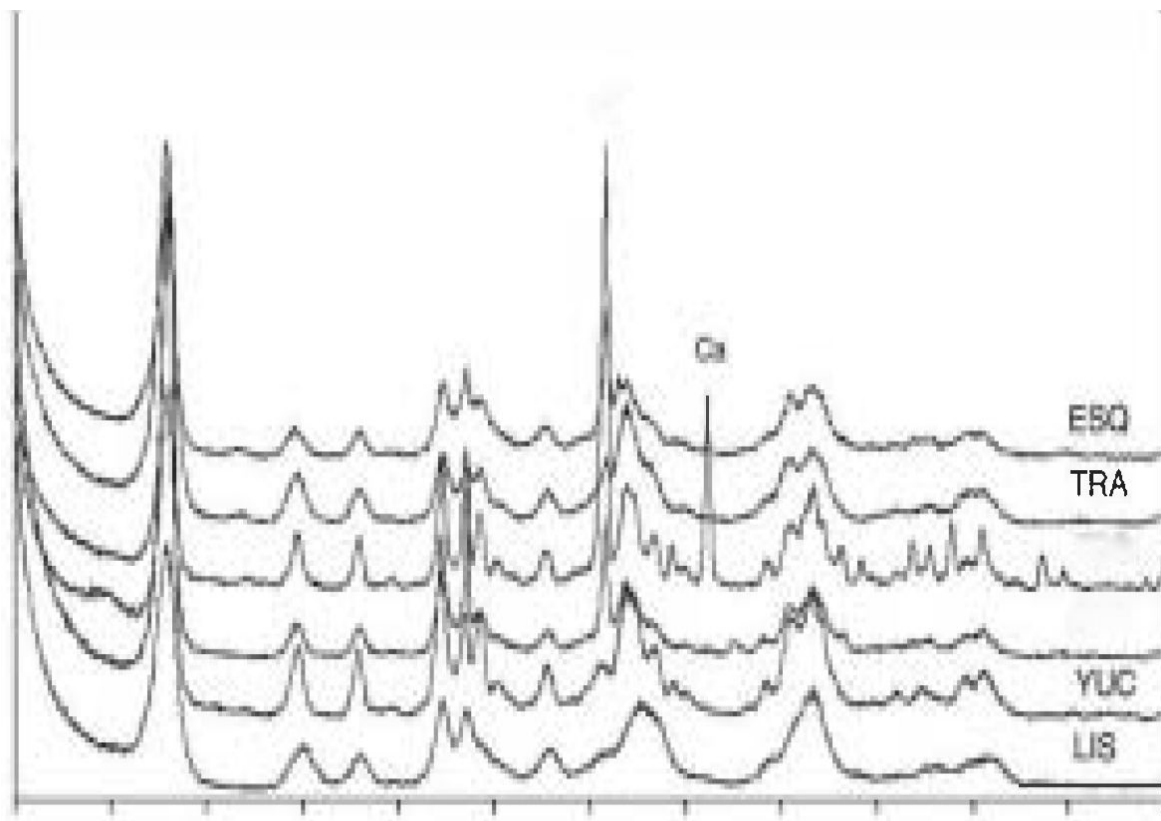
Εικόνα 19: Περιθλασιόγραμμα XRD για σμηκτίτη (αριστερά) και αταπουλγίτη (δεξιά) από τα Βέντζια, Γρεβενών, με εύρος 3° έως 40° και την χρήση ακτινοβολίας Cu (Kastritis, et al., 2003).



Εικόνα 20: Περιθλασιόγραμμα ατταπουλγίτη από Βέντζια, Γρεβενών (Gr-1), σε σύγκριση με αντίστοιχο από Φλόριντα, Η.Π.Α. (PFI-1). Sm = σμηκτίτης, Qtz = χαλαζίας (Gionis et al., 2006).

Στην Εικόνα 20 φαίνεται περιθλασιόγραμμα XRD από ατταπουλγίτη Βεντζίων, Γρεβενών (Gr-1) σε σύγκριση με αντίστοιχο από ατταπουλγίτη Φλόριντας, Η.Π.Α. (PFI-1). Επισημαίνονται οι κορυφές σμηκτίτη (Sm) και Χαλαζία (Qtz), (Gionis et al., 2006).

Στην Εικόνα 21 δίνεται η σύγκριση XRD γραφημάτων ατταπουλγίτη από Ισπανία (Τολέδο, Αλμέρια, Κάθερες), από Η.Π.Α. (Φλόριντα), Μεξικό (Γιουκατάν) και Πορτογαλία (Λισαβόνα).



Εικόνα 21: Σύγκριση περιθλασιογραφημάτων XRD από ατταπουλγίτη άλλων χωρών (Suarez & Garcia-Romero, 2006)

Τόπος προέλευσης ατταπουλγίτη (γραφήματα από κάτω προς τα επάνω):

- Πορτογαλία (Λισαβόνα)
- Μεξικό (Γιουκατάν)
- ΗΠΑ (Φλόριντα)
- Ισπανία
 - Κάθερες
 - Αλμέρια
 - Τολέδο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

8. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

8.1 Αρχή λειτουργίας SEM – Τεχνική

Σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) καθώς το δείγμα σαρώνεται το παραγόμενο σήμα μετατρέπεται σε Εικόνα με τη βοήθεια μίας φθορίζουσας οθόνης καθοδικού σωλήνα (cathode ray tube, CRT) καθώς αυτή σαρώνεται με τον ίδιο ρυθμό με το δείγμα. Η μεγέθυνση ορίζεται ως το εμβαδό της οθόνης προς το εμβαδό της περιοχής όπου σαρώνεται. Ένα τυπικό SEM μικροσκόπιο αποτελείται από τα εξής:

A. Ηλεκτρονιοβόλο (electrongun).

Ένα νήμα βολφραμίου (tungsten filament) στο ρόλο της καθόδου θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες μεταξύ 2500K και 2700 K με αποτέλεσμα να εκπέμπονται από αυτό ηλεκτρόνια, ενώ παράλληλα τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων αποκτούν αρκετή ενέργεια ώστε να υπερνικήσουν το έργο εξόδου από αυτές.

Αυτό ο τύπος ονομάζεται θερμιονικός εκπομπός (thermionic emitter).

Τα ηλεκτρόνια αυτά επιταχύνονται προς ένα διάφραγμα το οποίο διατηρεί υψηλά θετικό δυναμικό. Σπανιότερα χρησιμοποιείται εκπομπός πεδίου (field emitter) όπου τα ηλεκτρόνια αναγκάζονται να διαφύγουν από πολύ λεπτή ακίδα καθώς αυτή βρίσκεται σε διαφορά δυναμικού αρκετά μεγάλη ώστε να ηλεκτρόνια να διαφύγουν του υλικού μέσω του φαινομένου σήραγγας.

Επιστρέφοντας στον πρώτο τύπο μικροσκοπίου, το νήμα βρίσκεται στο εσωτερικό ενός συγκλίνοντα ηλεκτροστατικού φακού όπου αναλαμβάνει να εστιάσει τα παραγόμενα ηλεκτρόνια και με τη βοήθεια του διαφράγματος παράγεται τελικά μία αποκλίνουσα δέσμη ηλεκτρονίων περιορισμένης διαμέτρου. Ο φακός αυτός ονομάζεται Wehnelt cap και διατηρεί αρνητικό δυναμικό. Το μήκος κύματος της δέσμης των ηλεκτρονίων καθορίζεται από τη διαφορά δυναμικού V μεταξύ καθόδου και ανόδου. Τα ηλεκτρόνια σε τέτοιο δυναμικό αποκτούν κινητική ενέργεια eV .

Η ποιότητα της Εικόνας εξαρτάται κυρίως από τους εξής παράγοντες:

- Το μέγεθος της διατομής της ακτίνας (όσο πιο μικρό τόσο το καλύτερο).
- Το σχήμα της διατομής της ακτίνα (υπό ιδανικές συνθήκες πρέπει να είναι κυκλικό).

- Η μέγιστη ένταση της δέσμης ηλεκτρονίων (όσο πιο έντονη τόσο το καλύτερο)

Β. Σύστημα κενού και μαγνητικού πεδίου.

Το σύστημα κενού είναι απαραίτητο προκειμένου να παραχθούν, ανιχνευτούν και να μετρηθούν τα ηλεκτρόνια. Τυπικές τιμές για το κενό είναι τα 10^{-6} mmHg. Καθώς η εξερχόμενη δέσμη ηλεκτρονίων από τον εκπομπό ηλεκτρονίων δεν είναι παράλληλη, ένα μαγνητικό πεδίο αναλαμβάνει να εστιάσει τη δέσμη αυτή ακριβώς πάνω στο τελικό διάφραγμα. Το μαγνητικό πεδίο χαρακτηρίζεται από κυλινδρική συμμετρία και δημιουργείται από δύο κατάλληλα διατεταγμένα ζεύγη μαγνητικών πόλων. Τους συμπυκνωτές φακούς (condenser lens). Καθώς τα ηλεκτρόνια της δέσμης διέρχονται από το μαγνητικό φακό αναγκάζονται να διαγράψουν ελικοειδή τροχιά. Η σύγκλιση, θα πρέπει ωστόσο να τονιστεί εδώ, ότι δεν είναι τέλεια καθώς τέτοιου είδους φακοί ηλεκτρονίων χαρακτηρίζονται από σφάλματα, όπως εξάλλου και οι οπτικοί φακοί.

Η διασπορά της ενέργειας των ηλεκτρονίων έχει ως αποτέλεσμα και διαφορετικό σημείο εστίασης αυτών των ηλεκτρονίων. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται χρωματική εκτροπή (chromatic aberration).

Επιπλέον, καθώς το μαγνητικό πεδίο είναι ισχυρότερο σε μεγάλες αποστάσεις από τον κεντρικό άξονα τα ηλεκτρόνια δέχονται μεγαλύτερη δύναμη από αυτό με αποτέλεσμα να εστιάζονται σε μικρότερες αποστάσεις. Τότε έχουμε σφάλμα σφαιρικής εκτροπής (spherical aberration).

Γ. Μονάδα ανίχνευσης ηλεκτρονίων και απεικόνισης.

Η μονάδα ανίχνευσης μετράει τον αριθμό των ηλεκτρονίων τα οποία προσπίπτουν σε αυτή και έχει τέτοια θέση έτσι ώστε μόνο ηλεκτρόνια από το δείγμα να ανιχνεύονται. Επιπλέον, η ποιότητα της τελικής Εικόνας εξαρτάται και από χαρακτηριστικά του ανιχνευτή, δηλαδή:

- Την ευαισθησία του (όσο υψηλότερη τόσο το καλύτερο).
- Το επίπεδο θορύβου του (είναι επιθυμητό να βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα).

Η σάρωση του δείγματος και η σάρωση της οθόνης γίνονται συγχρονισμένα καθώς χρησιμοποιούν το ίδιο σήμα, σήμα το οποίο παράγεται από κοινή πηγή, τη γεννήτρια σάρωσης (scan generator). δύο ζεύγη πλακών δημιουργούν δύο μεταβαλλόμενα κάθετα μεταξύ τους και παράλληλα στην επιφάνεια ηλεκτρικά πεδία, με τρόπο που ορίζει η γεννήτρια σάρωσης. Κατά

αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η εστίαση της δέσμης σε κάθε σημείο του δείγματος.

Κατά τη διάρκειά της σάρωσης, ο ανιχνευτής αναλαμβάνει τη μετάδοσή του σε καθοδικό σωλήνα, όπου εκεί τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από τη διαφορά δυναμικού, η οποία επικρατεί μεταξύ καθόδου και ανόδου και διεγείρουν κάθε σημείο της φθορίζουσας οθόνης, τόσο περισσότερο όσο περισσότερα είναι στον αριθμό.

Καθώς το δείγμα δεν είναι ανάγκη να βρίσκεται κοντά στο τελικό διάφραγμα μπορεί να επιτευχθεί ευρύ βάθος εστίασης (depth of focus) αν η μεταξύ τους απόσταση είναι μεγάλη. Όπως ήδη αναφέρθηκε, καθώς η δέσμη των ηλεκτρονίων προσπίπτει στο δείγμα ένα πλήθος διαφορετικής φύσης αλληλεπιδράσεων λαμβάνει χώρα. Τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια, όπου παράγονται, είναι σχετικά λίγα σε αριθμό κι επομένως χρειάζεται ενίσχυση του ανάλογου σήματος.

Στην Εικόνα 22 φαίνεται η σχηματική διάταξη ενός Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM).

Δ. Συλλέκτης και ενισχυτής δευτερευόντων ηλεκτρονίων.

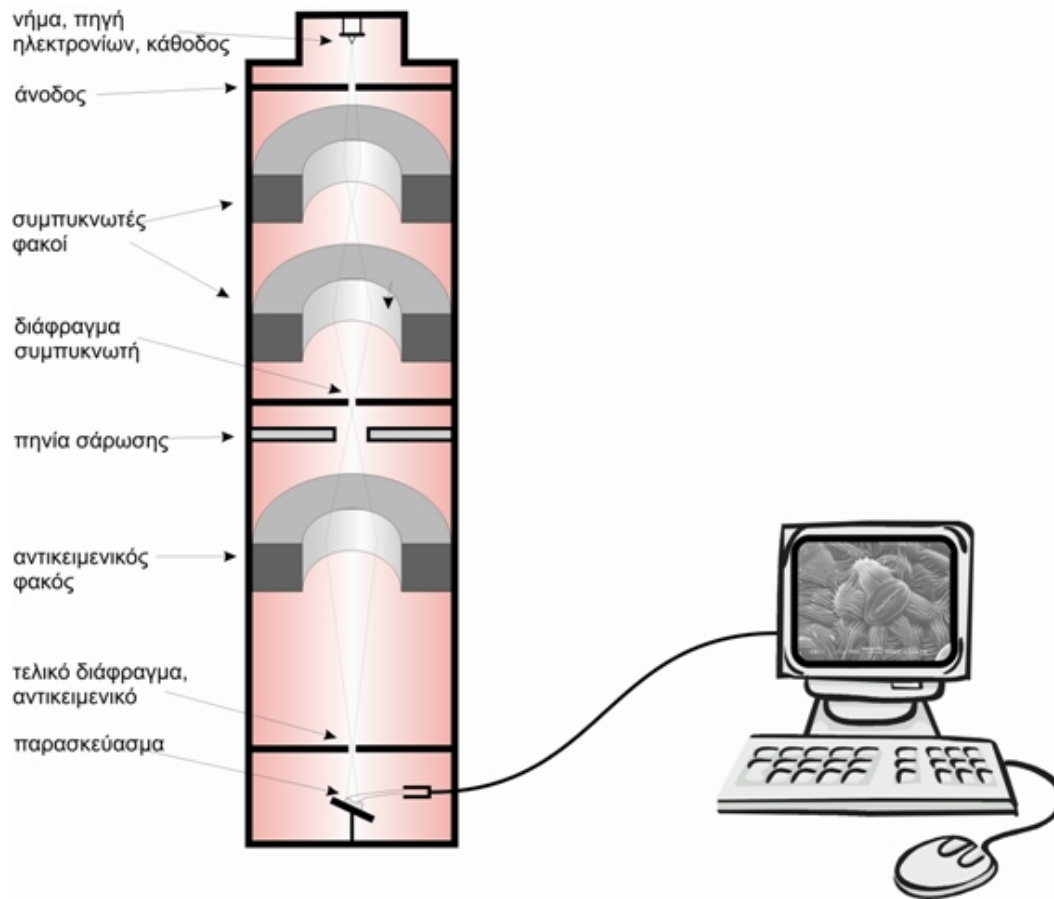
Επιπλέον, επειδή οι διευθύνσεις που παράγονται είναι τυχαίες, πρέπει με κάποιο τρόπο να συλλεχθούν. Για αυτό το σκοπό χρησιμοποιείται μια πλάκα υψηλού θετικού δυναμικού όπου έλκει τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια. Κατά την πρόσπτωσή τους σε αυτή επιπλέον παράγονται φωτόνια. Τα φωτόνια αυτά προσπίπτουν σε μια άλλη επιφάνεια και παράγονται ηλεκτρόνια.

Με διαδοχικά τέτοια βήματα επιτυγχάνεται ενίσχυση του σήματος. Τα ηλεκτρόνια αυτά παραγόμενα από ένα μικρό βάθος της επιφάνειας του δείγματος, το πολύ 10 nm , φέρουν πληροφορίες για αυτήν αλλά χάνουν την πληροφορία της κατεύθυνσης από όπου προήλθαν καθώς συλλέγονται από διάφορες κατευθύνσεις και οδεύουν προς μία.

Λιγότερα είναι τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια τα οποία έχουν ενέργεια όση αυτή της αρχικής δέσμης. Σε αντίθεση με τα δευτερεύοντα μπορούν να δώσουν πληροφορία για τη δομή της επιφάνειας καθώς περιέχουν την πληροφορία της διεύθυνσης από όπου προήλθαν.

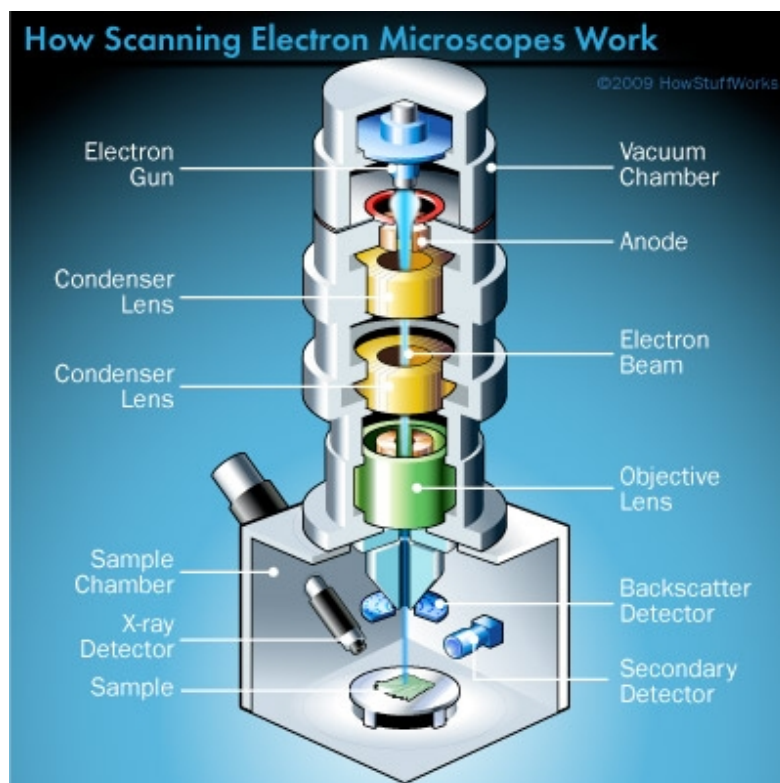
Επίσης δεν υπάρχει ανάγκη για ενίσχυση του ήδη ισχυρού σήματος ενώ πριν από την πλάκα βρίσκεται πλέγμα αρνητικού δυναμικού το οποίο εμποδίζει τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια να εισέλθουν στον ανιχνευτή.

Οι ακτίνες Χ τέλος, έχοντας ενέργειες χαρακτηριστικές των ατομικών ειδών, ανιχνεύονται δίνοντας πληροφορίες για τη χημική σύσταση του δείγματος.



Εικόνα 22: Σχηματική διάταξη ενός Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM).

Ένας τρόπος ανίχνευσης στηρίζεται στη μέτρηση της έντασης των παλμών όπου δημιουργούνται καθώς τα εκπεμπόμενα φωτόνια προσπίπτουν σε επαφή $p - n$ δημιουργώντας έτσι ζεύγη οπών-ηλεκτρονίων. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται φασματομετρία διασποράς ενέργειας ακτίνων X (energy dispersive x-ray spectrometry, EDX). Στη σχηματική διατομή SEM, της Εικόνας 23, διακρίνονται οι ανιχνευτές οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και ακτίνων X.



Εικόνα 23: Σχηματική διάταξη Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) σε τομή. Διακρίνονται οι ανιχνευτές οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και ακτίνων Χ.

8.2 Πειραματική διαδικασία SEM

Συνθήκες ανάλυσης

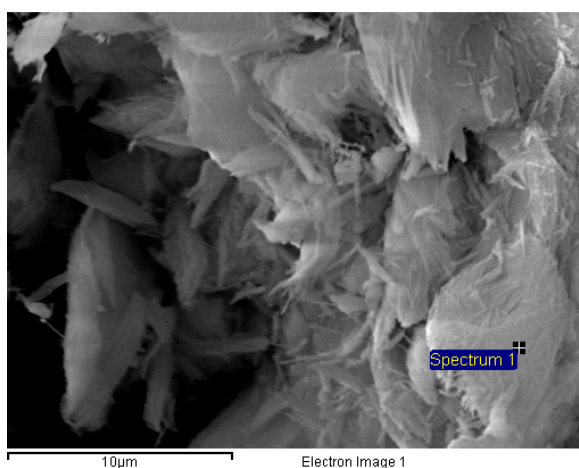
Δείγμα ατταπουλγίτη σε μορφή σκόνης, μετά από επιχρύσωση για την αύξηση της αγωγιμότητάς του, αναλύθηκε σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο τύπου JEOL JSM-6380 LV, (Εικόνα 24). Η τάση επιτάχυνσης ρυθμίστηκε στα 20 kV, και η ένταση ρεύματος στα 80 – 82 μA .



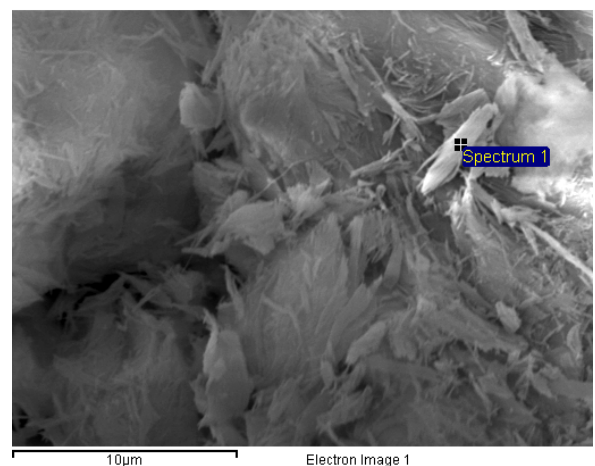
Εικόνα 24: Φωτογραφία σύγχρονου συστήματος Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM), τύπου JEOL, JSM-6380.

Αποτελέσματα - Συζήτηση

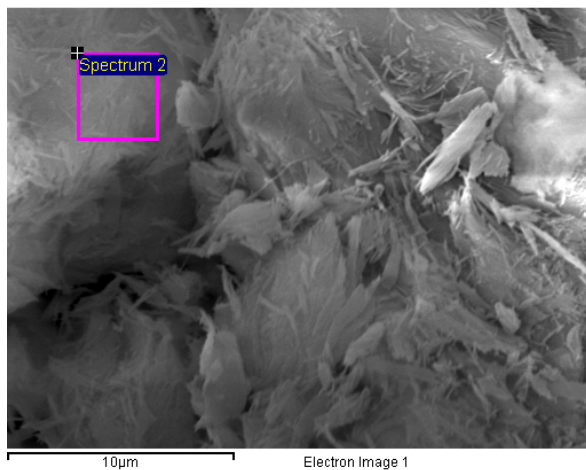
Στις περιοχές της φωτογραφίας που είναι πιο ανοιχτόχρωμες, το υλικό είναι λιγότερο αγώγιμο και παρατηρείται συσώρευση ηλεκτρονίων. Στην Εικόνα 25 φαίνονται χαρακτηριστικές εικόνες δευτερογενών ηλεκτρονίων του εξετασθέντος ατταπουλγίτη.



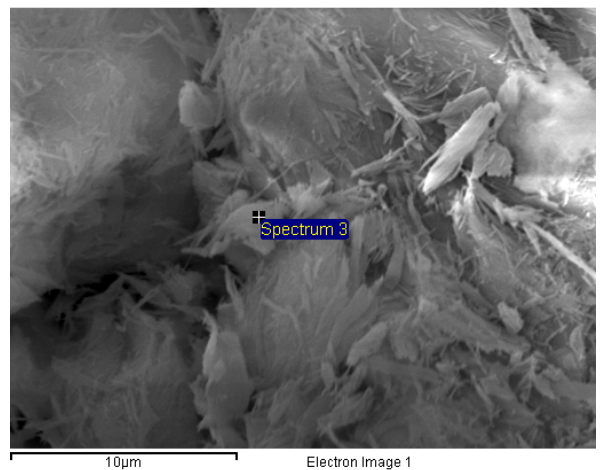
Εικόνα25-1



Εικόνα 25-2α

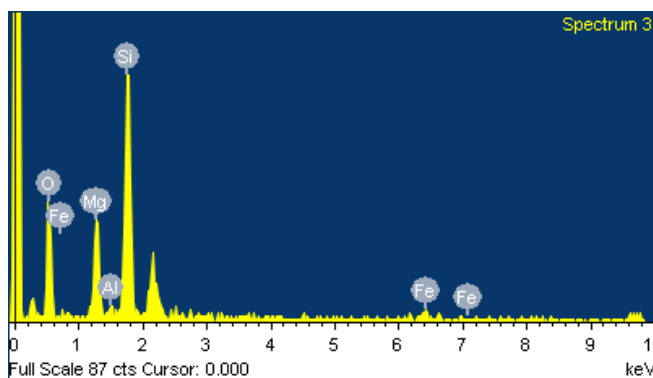


Εικόνα 25-2β

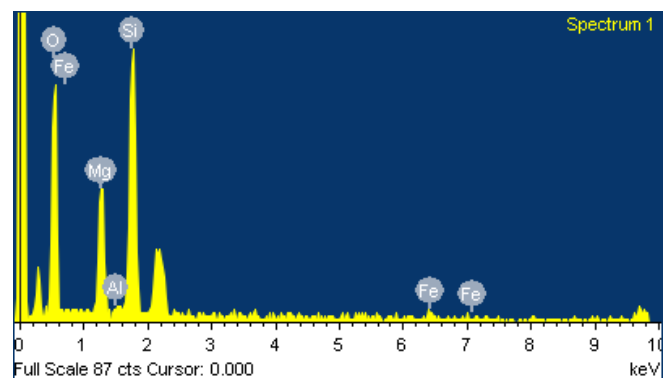


Εικόνα 25-2γ

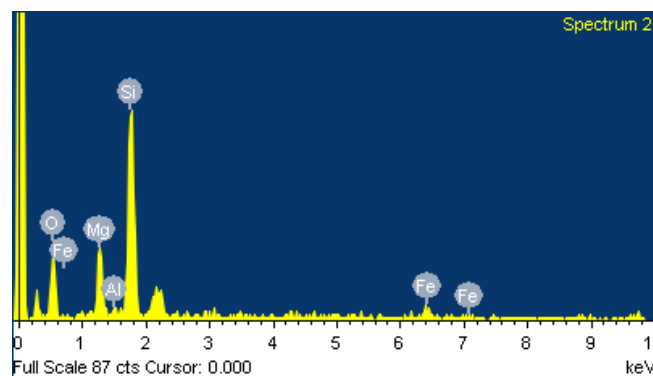
Εικόνα 25: Χαρακτηριστικές εικόνες SEM δευτερογενών ηλεκτρονίων του εξετασθέντος ατταπουλγίτη.



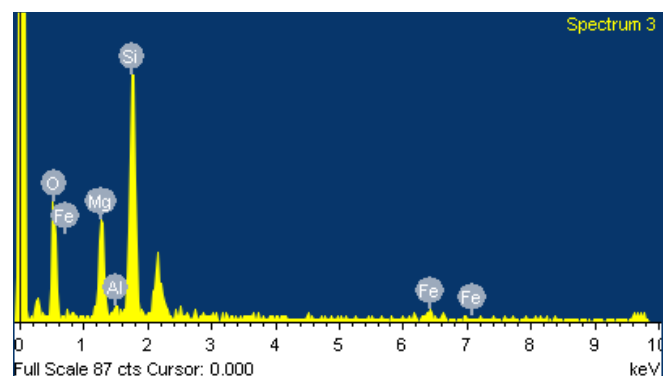
Φάσμα 1



Φάσμα 2α



Φάσμα 2β



Φάσμα 2γ

Εικόνα 26: Τέσσερα (4) φάσματα διασποράς ενεργειών από τα αντίστοιχα σημεία εστίασης, όπως αποτυπώνονται στις φωτογραφίες SEM της Εικόνας 25.

Ημιοποσοτική ανάλυση των εξετασθέντων δειγμάτων ατταπουλγίτη δίνεται στον πίνακα 7 έγινε από δύο διαφορετικά πεδία κρυστάλλων (2 φωτογραφίες

SEM, Εικόνα 25) στο πρώτο πεδίο (Εικόνα 25-1) και στο δεύτερο πεδίο (Εικόνες 25-2α, 25-2β και 25-2γ).

Τα αποτελέσματα καταγράφονται στον πίνακα 7 δείχνοντας συγκεντρώσεις ημιποσοτικής ανάλυσης από πεδίο σε πεδίο και από σημείο σε σημείο εστίασης για το ίδιο (δεύτερο) πεδίο. Ο πίνακας 8 δείχνει αντίστοιχα αποτελέσματα από τη βιβλιογραφία.

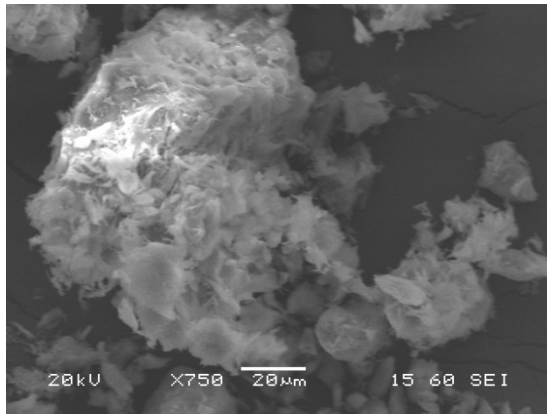
Στην Εικόνα 27, οι φωτογραφίες SEM από 1 έως 7 δείχνουν τους κρυστάλλους ατταπουλγίτη Βεντζίων σε σταδιακή μεγέθυνση x750, x1.700, x1.900, x2.000, x5.000, x10.000 και x15.000.

Στις φωτογραφίες SEM των Εικόνων 27-3α, 27-5α και 27-7α φαίνεται το μέγεθος των κρυστάλλων σε μm. Οι μετρήσεις μήκους διαφόρων βελονοειδών κρυστάλλων του ατταπουλγίτη Βεντζίων σε αυτές τις φωτογραφίες, δείχνουν για τη μεγέθυνση x1.900 (Εικόνα 27-3α) από 2,7 μm έως 8,08 μm με μέσο όρο 4,47 μm, για τη μεγέθυνση x5.000 (Εικόνα 27-5α) από 1,86 μm έως 9,88 μm με μέσο όρο 5,50 μm και για τη μεγέθυνση x15.000 (Εικόνα 27-7α) από 1,08 μm έως 2,02 μm με μέσο όρο 1,28 μm.

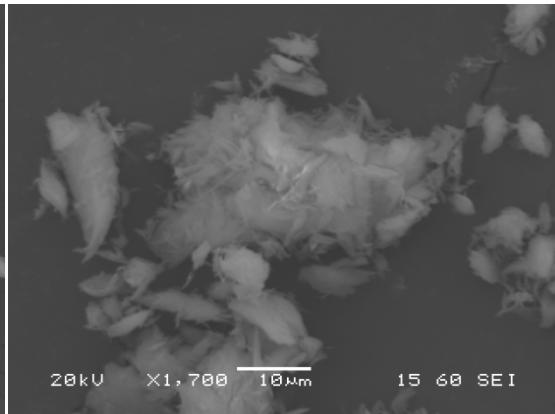
Αυτό δείχνει ότι το μήκος των βελονοειδών κρυστάλλων του ατταπουλγίτη Βεντζίων έχει μεγάλο εύρος και κυμαίνεται τουλάχιστον από 1 μm έως 10 μm. Τόσο στις φωτογραφίες SEM της Εικόνας 25, όσο και στις φωτογραφίες SEM της Εικόνα 27, φαίνονται οι κρύσταλλοι του ατταπουλγίτη Βεντζίων, που έχουν βελονοειδή μορφή, πρισματική ανάπτυξη, καθώς και φυλλοειδή μορφή.

Πίνακας 7: Ημιποσοτική ανάλυση των εξετασθέντων δειγμάτων ατταπουλγίτη (%)

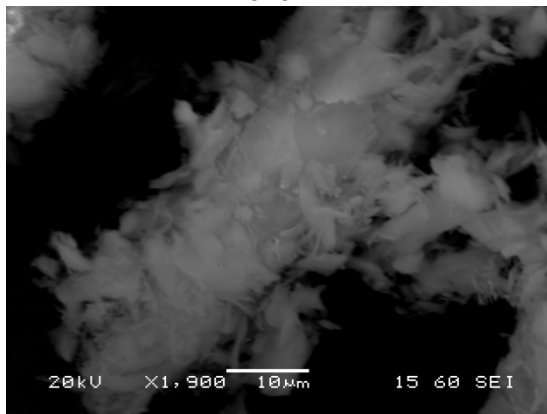
	σημείο 1	σημείο 2-α	σημείο 2-β	σημείο 2-γ	Μέσος Όρος
MgO	26,48	26,55	19,38	21,89	23,58
Al ₂ O ₃	1,32	1,54	1,38	1,73	1,49
SiO ₂	69,60	68,46	71,38	71,40	70,21
FeO	2,60	3,45	7,86	4,98	4,72
Σύνολο	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00



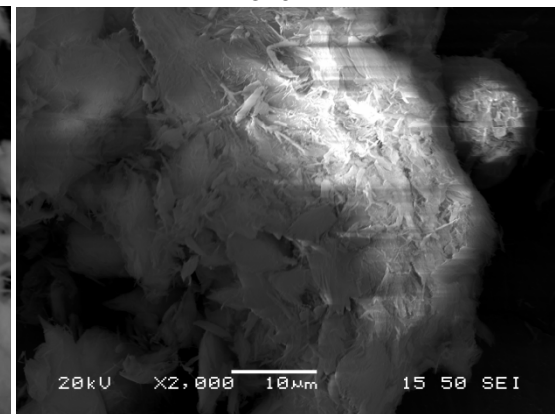
Εικόνα 27-1



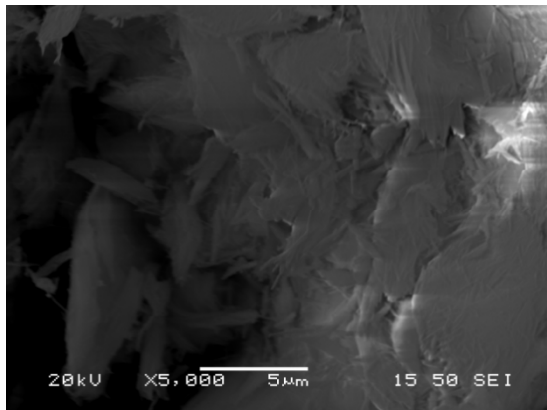
Εικόνα 27-2



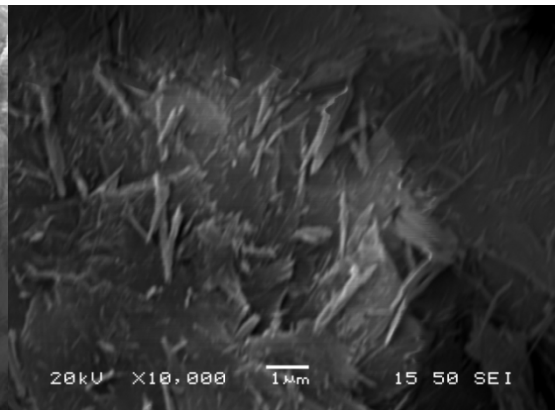
Εικόνα 27-3



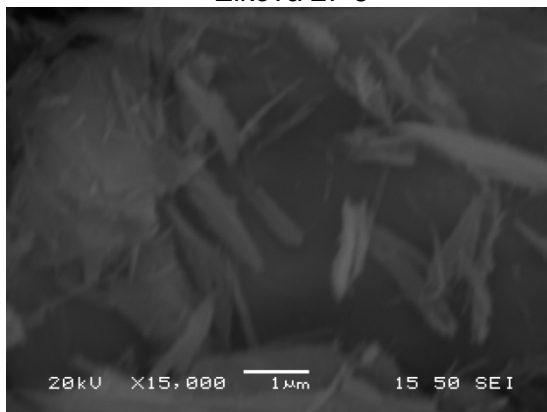
Εικόνα 27-4



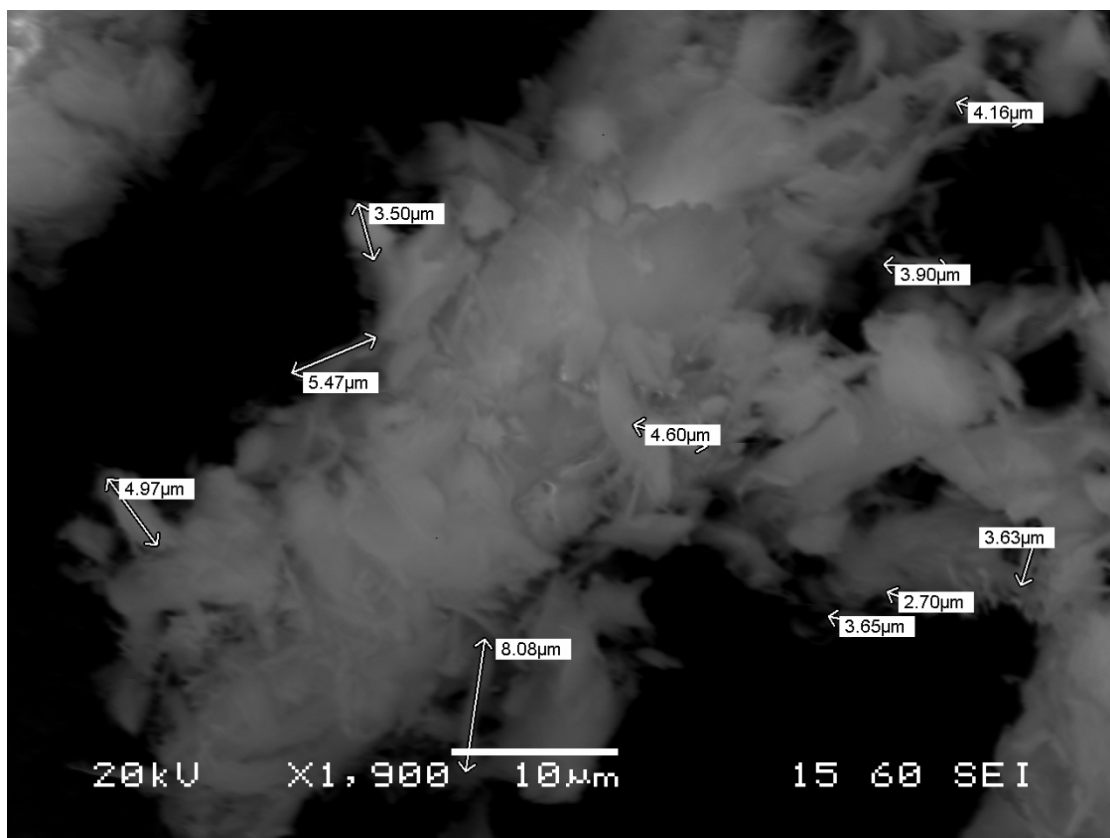
Εικόνα 27-5



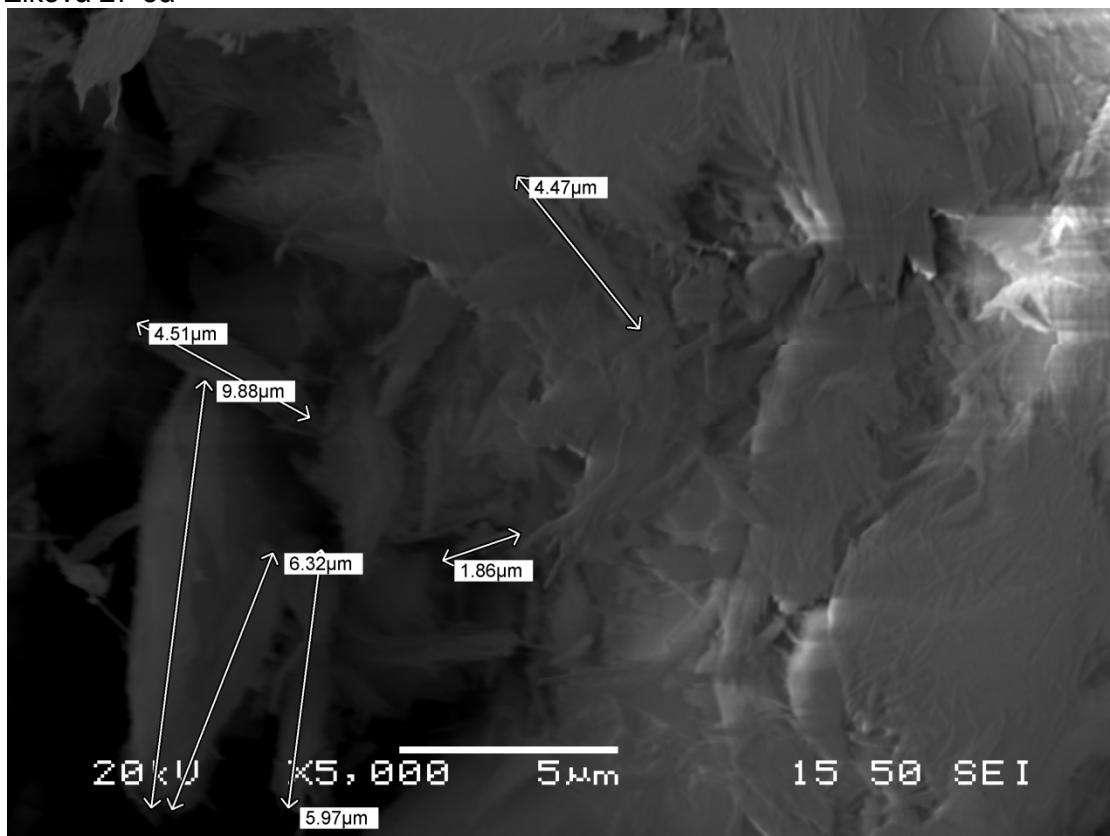
Εικόνα 27-6



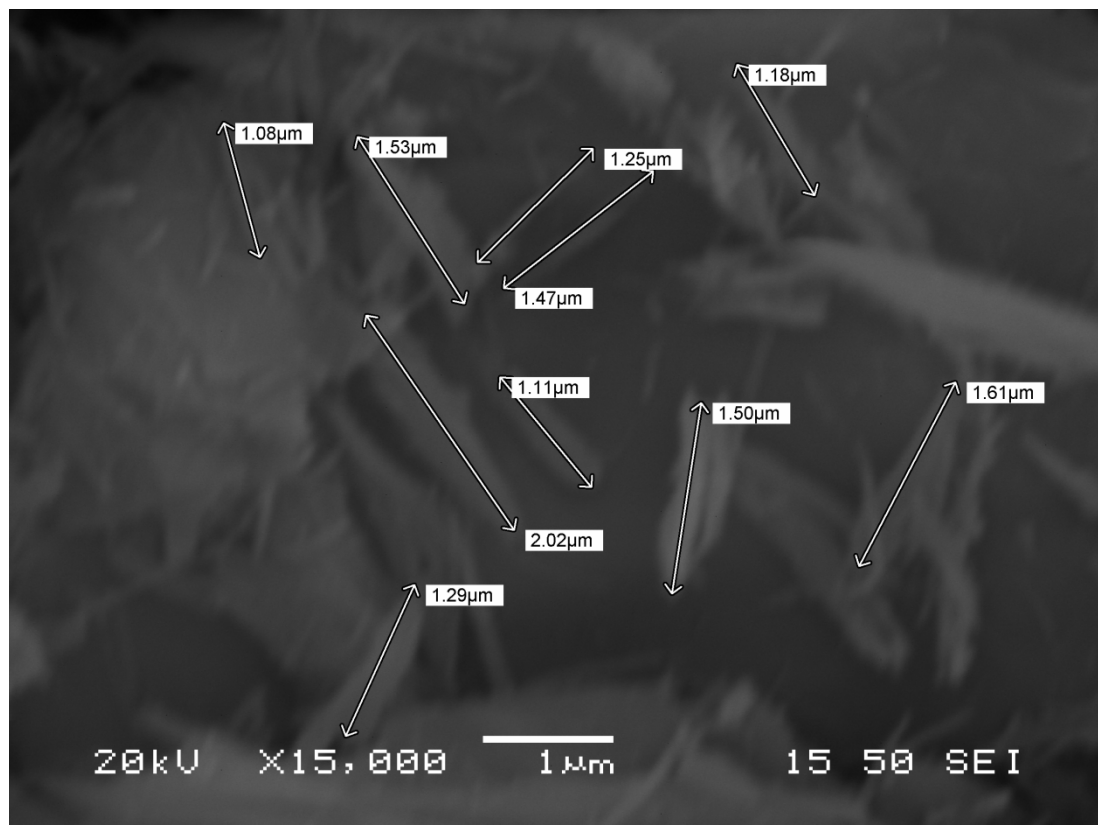
Εικόνα 27-7



Εικόνα 27-3α



Εικόνα 27-5α



Εικόνα 27-7α

Εικόνα 27: Δέκα (10) φωτογραφίες SEM με αρίθμηση 1, 2, 3, 3α, 4, 5, 5α, 6, 7 και 7α. Στις τρεις φωτογραφίες 3α, 5α και 7α φαίνεται το μέγεθος των κρυστάλλων σε μm .

Πίνακας 8 Χημική σύσταση απταπουλγίτη Βεντζίων. Περιεκτικότητα (%) (Kastritis et al,2003 και Βλαμίδης, 2009),

	Kastritis et al, 2003 (χημική ανάλυση)	Βλαμίδης, 2009 (XRF)
MgO	6,3 – 12,6	11 – 17
Al ₂ O ₃	6,5	5 – 20
SiO ₂	58 – 60	59 – 65
Fe ₂ O ₃	6,3 – 8,2	5,6 – 9,2

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

9. Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (Infrared spectroscopy), βασίζεται στο γεγονός ότι, όταν οι δεσμοί μιας κρυσταλλικής φάσης εκτεθούν σε υπέρυθρη ακτινοβολία, θα απορροφήσουν από το φάσμα IR, εκείνες τις συχνότητες, τις οποίες εκπέμπουν και οι ίδιοι δονούμενοι και θα αφήσουν να περάσει η υπόλοιπη ακτινοβολία. Η απορροφούμενη (absorbed) ή η διερχόμενη (transmitted) ακτινοβολία είναι, επομένως, χαρακτηριστική των δεσμών που την προκαλούν. Ένα διάγραμμα IR, έχει ως τετμημένη, τη σχετική ένταση της ακτινοβολίας που απορροφάται ή διέρχεται από το δοκίμιο και ως τεταγμένη το μήκος κύματος ή τη συχνότητα (cm^{-1}) της υπέρυθρης ακτινοβολίας (σύνθετος φάσμα, από 400 cm^{-1} έως 4.000 cm^{-1}). Έτσι, ένα διάγραμμα FT-IR είναι δυνατό να δώσει πληροφορίες αφ' ενός μεν για το είδος ενός ορυκτού και αφ' ετέρου για τους χαρακτηριστικούς δεσμούς στο κρυσταλλικό πλέγμα του. Η φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (Infrared spectroscopy), χρησιμοποιείται στη μελέτη του ατταπουλγίτη προκειμένου να ληφθούν πληροφορίες, όσον αφορά τη δομή του, όπως επίσης και τους διάφορους τύπους H_2O που περιέχει (προσοροφημένο, ζεολιθικό και κρυσταλλικό νερό).

Θεμελιώδεις τρόποι δόνησης

Κάθε είδος χημικού δεσμού σε ένα μόριο, έχει διαφορετικές τιμές σταθερής δύναμης και ανηγμένης μάζας και επομένως, η απορρόφηση της ακτινοβολίας θα συμβεί σε ορισμένη περιοχή συχνοτήτων (δηλ. διαφορετικοί χημικοί δεσμοί απορροφούν ακτινοβολία σε διαφορετική περιοχή συχνοτήτων).

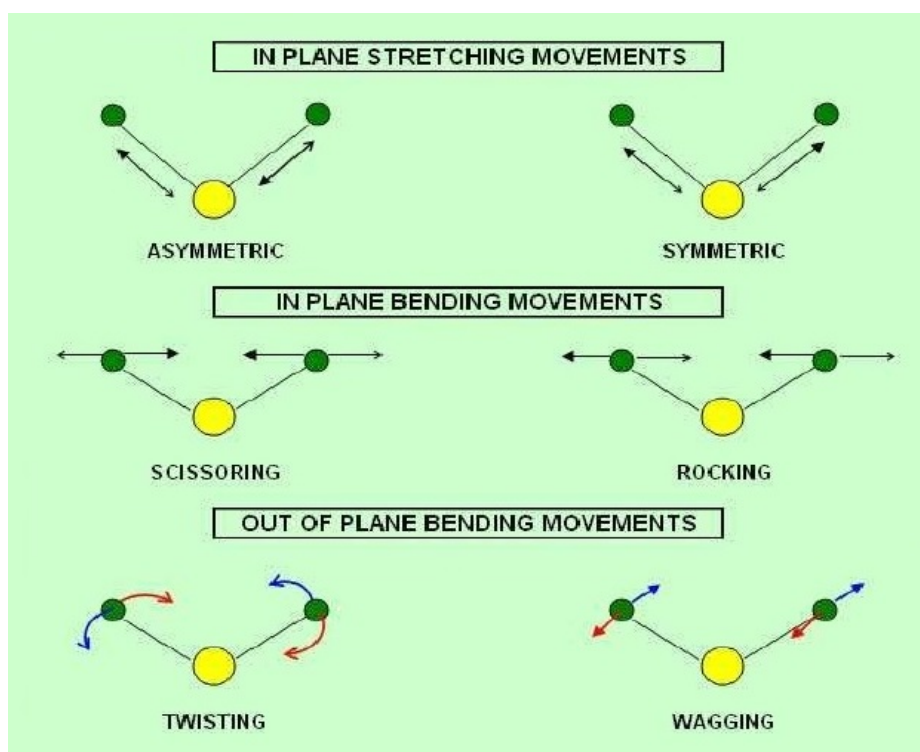
Αν από ένα δείγμα περάσουν διαφορετικές συχνότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας, θα εμφανιστούν μία σειρά από ζώνες δόνησης, οι οποίες αντιστοιχούν στους εξής θεμελιώδεις τρόπους δόνησης (Εικόνα 28) :

- 1) Δονήσεις τάσης (stretching vibration)
- 2) Δονήσεις κάμψης (bending vibration)
- 3) Δονήσεις σείσης (wagging vibration)
- 4) Δονήσεις αιώρησης (rocking vibration)
- 5) Δονήσεις συστροφής (twisting vibration)
- 6) Δονήσεις ψαλιδιού (scissoring vibration)

9.1 Αρχή λειτουργίας FTIR

Η περιοχή εφαρμογών της φασματοσκοπίας υπέρυθρου έχει επεκταθεί σημαντικά τις τελευταίες δεκαετίες λόγω της ανάπτυξης της φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier. Τούτο οφείλεται κατά κύριο λόγο στη θεαματική ανάπτυξη των υπολογιστών και στη βαθμιαία χρήση τους και σε θέματα φασματοσκοπίας. Στη συνήθη φασματοσκοπία

υπερύθρου (dispersive IR spectroscopy) η πολυχρωματική ακτινοβολία της πηγής αναλύεται με χρήση μονοχρωμάτωρα (πρίσμα ή φράγμα) και ανιχνεύεται κατά συχνότητες $\nu + \Delta\nu$, όπου το $\Delta\nu$ καθορίζεται από το εύρος των σχισμών του φωτομέτρου. Αντίθετα, στη φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) το συμβολόμετρο Michelson, γνωστό ήδη από τα τέλη του περασμένου αιώνα, αποτελεί την καρδιά της τεχνικής.



Εικόνα 28: Θεμελιώδεις τρόποι δόνησης από IR

Το συμβολόμετρο Michelson απαρτίζεται από δύο κάτοπτρα κάθετα μεταξύ τους, εκ των οποίων το ένα είναι κινητό, και ένα διαιρέτη δέσμης (beam splitter) που παρεμβάλλεται μεταξύ των σε γωνία 45° (Εικόνα 29), (Καμίτσος & Χρυσικός, 1999).

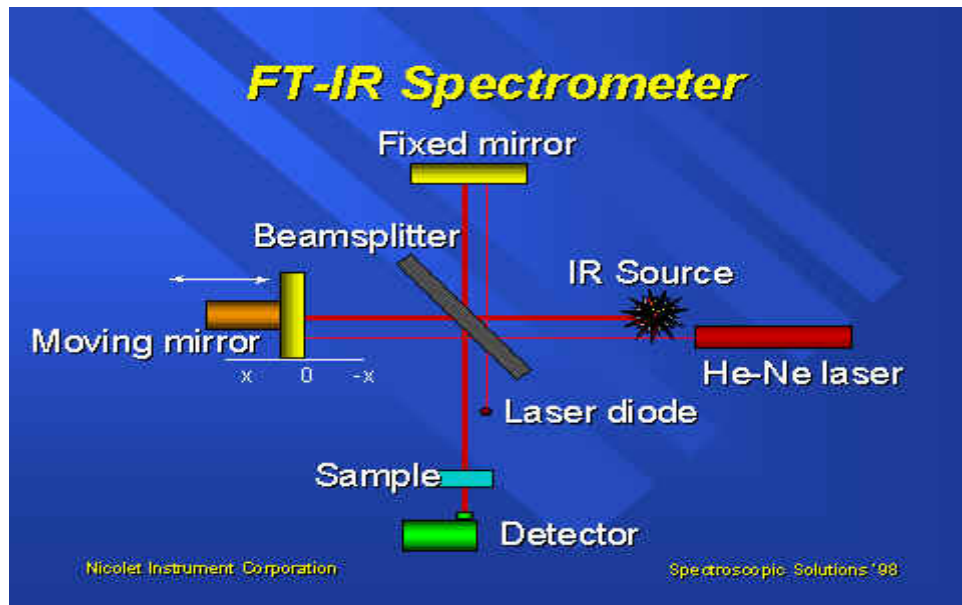
Η αρχή λειτουργίας του συμβολομέτρου έχει ως εξής: Έστω ότι η περίπτωση κατά την οποία η ακτινοβολία μίας μονοχρωματικής πηγής, συχνότητας ν_0 , (όπου ν_0 ο κυματάρριθμος της ακτινοβολίας, δηλ. $\nu_0 = 1/\lambda_0$) χωρίζεται στον διαιρέτη δέσμης σε δύο δέσμες ίσης εντάσεως $I(\nu_0)$. Όταν μετά τη ανάκλαση στους δύο καθρέπτες οι δύο δέσμες συναντώνται εκ νέου στο διαιρέτη δέσμης συμβάλλουν και δίδουν συνολική ένταση:

$$I(\varphi) = 2 I(\nu_0) (1 + \cos\varphi)$$

Η ακτινοβολία έντασης $I(\varphi)$ κατευθύνεται στο δείγμα και στη συνέχεια στον ανιχνευτή. Η διαφορά φάσης φ μπορεί να εκφραστεί σαν συνάρτηση της

διαφοράς των δύο οπτικών διαδρομών, s , και του μήκους κύματος λ_0 της ακτινοβολίας.

$$\varphi = 2\pi (s/\lambda_0)$$



Εικόνα 29: Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας φασματομέτρου υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR).

Συνεπώς, η ένταση της ακτινοβολίας μετά τη συμβολή γίνεται,

$$I(s) = 2 I(v_0) (1 + \cos 2\pi v_0 s)$$

Είναι προφανές ότι παρατηρείται ενισχυτική συμβολή (constructive interference) όταν

$$s = n \lambda_0, n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$$

Αντίθετα, παρατηρείται μηδενική ένταση όταν,

$$s = (n + 1/2) \lambda_0$$

Στην πραγματικότητα όμως η πηγή εκπέμπει ένα συνεχές φάσμα συχνοτήτων ν και επομένως η ένταση της ακτινοβολίας γίνεται:

$$I(s) = 2 \int_0^\infty I(\nu) (1 + \cos 2\pi \nu s) d\nu = 2 \int_0^\infty I(\nu) d\nu + 2 \int_0^\infty I(\nu) \cos 2\pi \nu s d\nu =$$

$$I_0 + 2 \int_0^\infty I(\nu) \cos 2\pi \nu s d\nu$$

Συνεπώς, η ένταση $I(s)$ αποτελείται από ένα σταθερό μέρος, I_0 , και ένα μεταβαλλόμενο: $2 \int_0^\infty I(v) \cos 2\pi v s \, dv$. Το μεταβαλλόμενο μέρος είναι υπεύθυνο για τη χαρακτηριστική εμφάνιση του φάσματος συμβολής (interferogram) και ονομάζεται συνάρτηση του συμβολομέτρου:

$$F(s) = 2 \int_0^\infty I(v) \cos 2\pi v s \, dv = \int_{-\infty}^\infty I(v) \cos 2\pi v s \, dv$$

Τα συμβολογράμματα είναι συμμετρικά ως προς $s=0$ και η μέγιστη ένταση για την πολυχρωματική πηγή λαμβάνεται για $s=0$.

Από τη μετρούμενη συνάρτηση $F(s)$, δηλ. ένταση ακτινοβολίας σαν συνάρτηση της μετατόπισης του κινητού κατόπτρου, προκύπτει εύκολα το φάσμα υπερύθρου $I(v)$, μέσω του μετασχηματισμού Fourier, εκ του οποίου προέρχεται και η ονομασία *Fourier transform spectroscopy*,

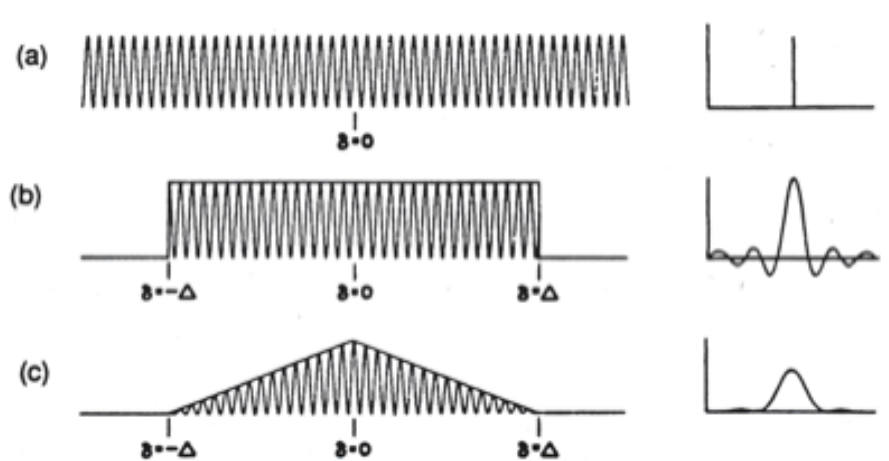
$$I(v) = \int_{-\infty}^\infty F(s) \cos 2\pi v s \, ds = 2 \int_0^\infty F(s) \cos 2\pi v s \, ds$$

όπου $I(v)$ είναι το πραγματικό φάσμα. Στην Εικόνα 30 φαίνεται η γραφική απεικόνιση συναρτήσεων μετασχηματισμού Fourier.

9.2 Τεχνική φασματοσκοπίας FTIR

Όπως παρατηρείται στην Εικόνα 29, το κινητό κάτοπτρο του συμβολομέτρου Michelson αποτελεί επίσης μέρος ενός μικροτέρου συμβολομέτρου (συμβολόμετρο αναφοράς) όπου οι φωτεινές πηγές είναι ένα μικρό laser He-Ne και μια πηγή λευκού φωτός.

Το laser He-Ne χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της μετατόπισης του κινητού κατόπτρου με μεγάλη ακρίβεια, και συνεπώς της συχνότητας της ακτινοβολίας, δεδομένου ότι η $\nu(\text{He-Ne})=15.802,4117 \text{ cm}^{-1}$. Το συμβολογράφημα του λευκού φωτός χρησιμοποιείται για να καθορίζει την έναρξη της διαδικασίας συλλογής δεδομένων (trigger).



Εικόνα 30: Γραφική απεικόνιση συναρτήσεων μετασχηματισμού Fourier

Το σταθερό κάτοπτρο του συμβολομέτρου αναφοράς ρυθμίζεται έτσι ώστε το μέγιστο του συμβολογράμματος του λευκού φωτός να εκδηλώνεται όταν $s \rightarrow s_{\max}$ για το κυρίως συμβολόμετρο.

Εάν δεν υπάρχει δείγμα, το φάσμα που λαμβάνεται είναι η εκπομπή ενός μέλανος σώματος τροποποιημένου από τα χαρακτηριστικά μετάδοσης των μερών του συμβολόμετρου. Εάν ο θάλαμος του συμβολόμετρου δεν εκκενώνεται ή δεν παροχετεύεται με ξηρό αέριο, τότε παρατηρείται κάποια απορρόφηση από CO_2 και H_2O της ατμόσφαιρας. Αυτό ονομάζεται φάσμα υπόβαθρου. Όταν το δείγμα εισάγεται το φάσμα που παρουσιάζεται τώρα είναι μια υπερκάλυψη των ζωνών απορρόφησης του δείγματος με το άνισο φάσμα υπόβαθρου. Η μετάδοση $\%T$, είναι ο λόγος του μονοχρωματικού φάσματος του δείγματος προς το φάσμα υπόβαθρου.

Κατά την διάρκεια των τελευταίων δύο δεκαετιών έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τύποι φασματοφωτομέτρων FTIR, τα οποία παρουσιάζουν διαφορές ως προς το είδος του συμβολομέτρου Michelson που χρησιμοποιούν, το είδος του διαχωριστού δέσμης, την σχεδίαση της οπτικής διαδρομής, το είδος των ανιχνευτών κ.λπ.

Η χρήση των υπολογιστών στη φασματοσκοπία FTIR προσφέρει τη δυνατότητα ταχείας λήψης πολλαπλών φασμάτων, υπολογισμού του μέσου όρου τους, επεξεργασίας και αποθήκευσης των δεδομένων. Τούτο συνεπώς οδηγεί στη μέτρηση φασμάτων υψηλής ποιότητας. Είναι δυνατή επίσης η αφαίρεση φασμάτων (difference spectroscopy) και επομένως η ακριβής ανίχνευση πολύ μικρών μεταβολών που οφείλονται τόσο στη μεταβαλλόμενη σύσταση, όσο και στη φυσική κατάσταση του δείγματος.

Η ύπαρξη “βιβλιοθήκης” φασμάτων υπερύθρου παρέχει τη δυνατότητα ανάλυσης του φάσματος ενός μείγματος συστατικών σε αυτά των επί μέρους συστατικών και επομένως τη δυνατότητα ποσοτικής ανάλυσης του μείγματος. Τέλος, είναι δυνατή η μελέτη μοριακών αλλαγών και αλληλεπιδράσεων. Για παράδειγμα, δεσμοί υδρογόνου και ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις

προκαλούν συνήθως είτε μετατοπίσεις στη συχνότητα απορρόφησης, είτε αλλαγή στο συντελεστή μοριακής απορρόφησης. Και οι δύο αυτές φασματικές διαφορές μπορούν να μελετηθούν λεπτομερώς με την τεχνική των φασμάτων διαφοράς.

Η μεγάλη ευαισθησία που χαρακτηρίζει τη φασματοσκοπία FTIR μετατρέπεται σε μειονέκτημα στην περίπτωση που η ατμόσφαιρα του φωτομέτρου δεν έχει πλήρως εκκενωθεί, ή αντικατασταθεί με άζωτο. Τότε, το φάσμα υπερύθρου παρουσιάζει έντονες απορροφήσεις που οφείλονται στο H_2O και το CO_2 του χώρου του φωτομέτρου.

Στην Εικόνα 31 φαίνεται ένα σύγχρονο φασματόμετρο υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier.



Εικόνα 31: Φωτογραφία ενός σύγχρονου φασματομέτρου υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR).

9.3 Πειραματική διαδικασία FTIR

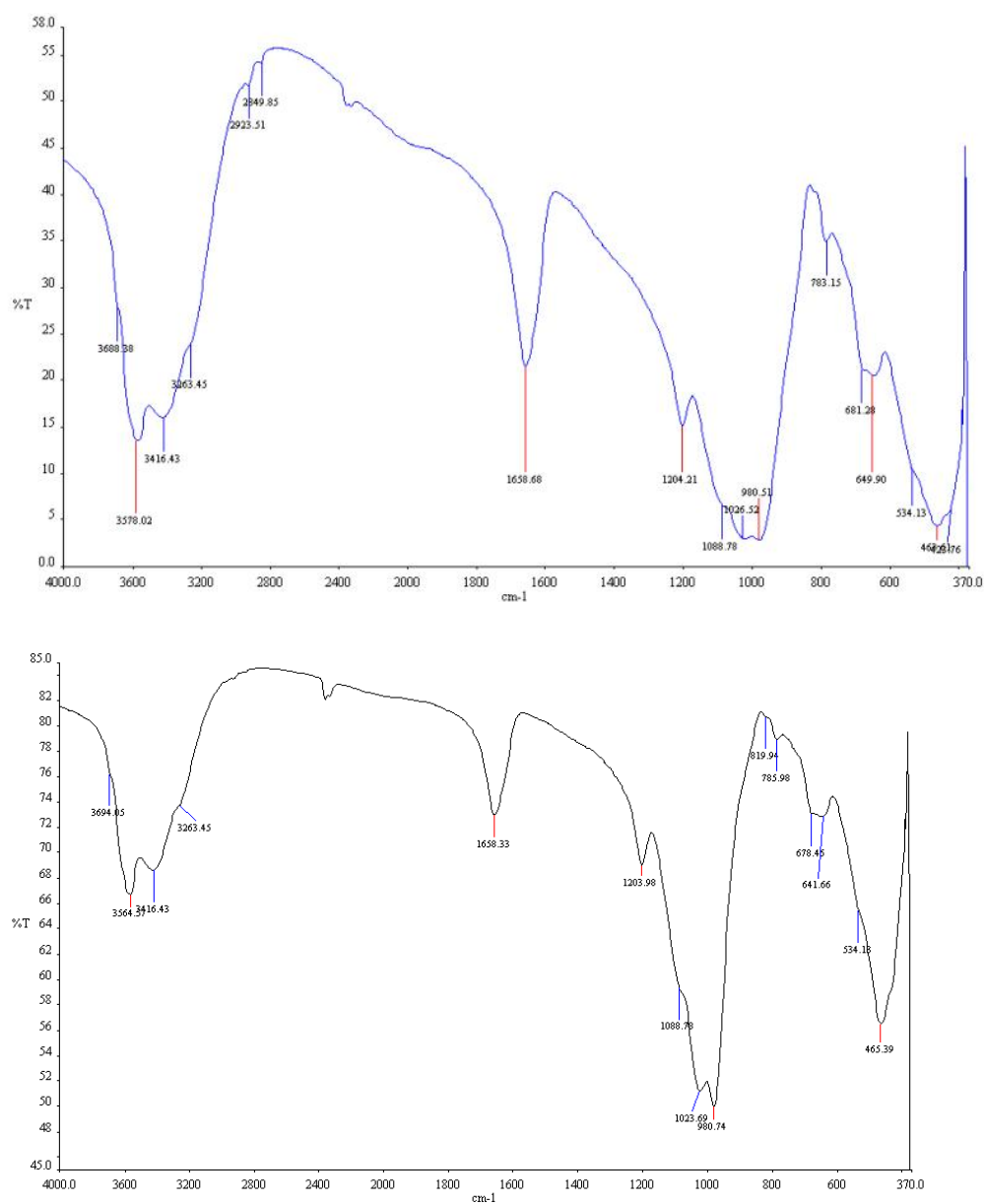
Προετοιμασία δείγματος

Η φασματοσκοπική ανάλυση έγινε σε φασματοφωτόμετρο τύπου Perkin Elmer, Spectrum GX. Για την ανάλυση παρασκευάστηκαν δοκίμια (παστίλιες), με ανάμειξη κονιοποιημένου δείγματος KBr (αναλογία 1:200) και εφαρμογή πίεσης (8 tn/cm^2) σε κατάλληλη πρέσα.

Αποτελέσματα–Συζήτηση

Στις Εικόνες 32 (α), (β) δίνονται αντιπροσωπευτικά φάσματα υπέρυθρης ακτινοβολίας των εξετασθέντων δειγμάτων απταπουλγίτη στα οποία διακρίνονται οι κυριότερες κορυφές απορρόφησης στη μέση φασματική

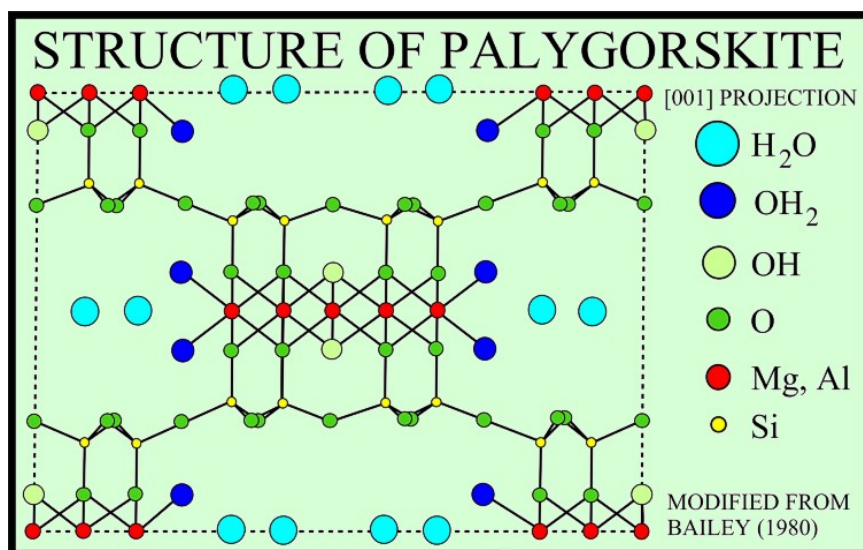
κλίμακα υπερόθρου ακτινοβολίας (mid-IR) και καταγράφονται όπως στον πίνακα 9 με ακρίβεια ακέραιου αριθμού.



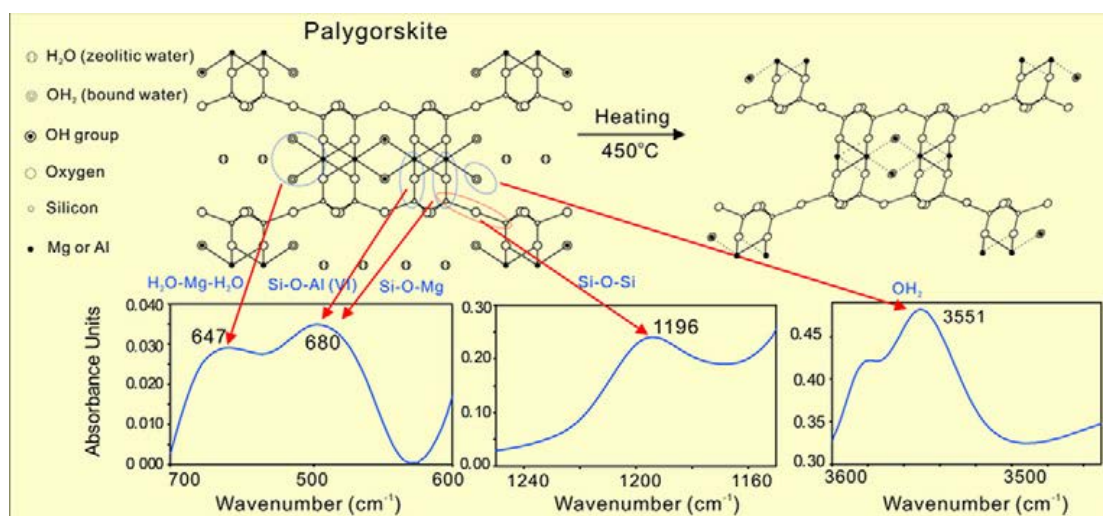
Εικόνα 32 (α) και (β): Φασματογραφήματα FTIR ατταπουλγίτη της λεκάνης Βεντζίων.

Από την αξιολόγηση των φασμάτων FTIR του δείγματος ατταπουλγίτη από την περιοχή της λεκάνης Βεντζίων, Γρεβενών, η οποία έγινε και με βάση τα δεδομένα της βιβλιογραφίας (Van der Marel and Beutelspacher, 1976 και Van Olphen and Fripiat, 1979), συμπεραίνονται τα ακόλουθα:

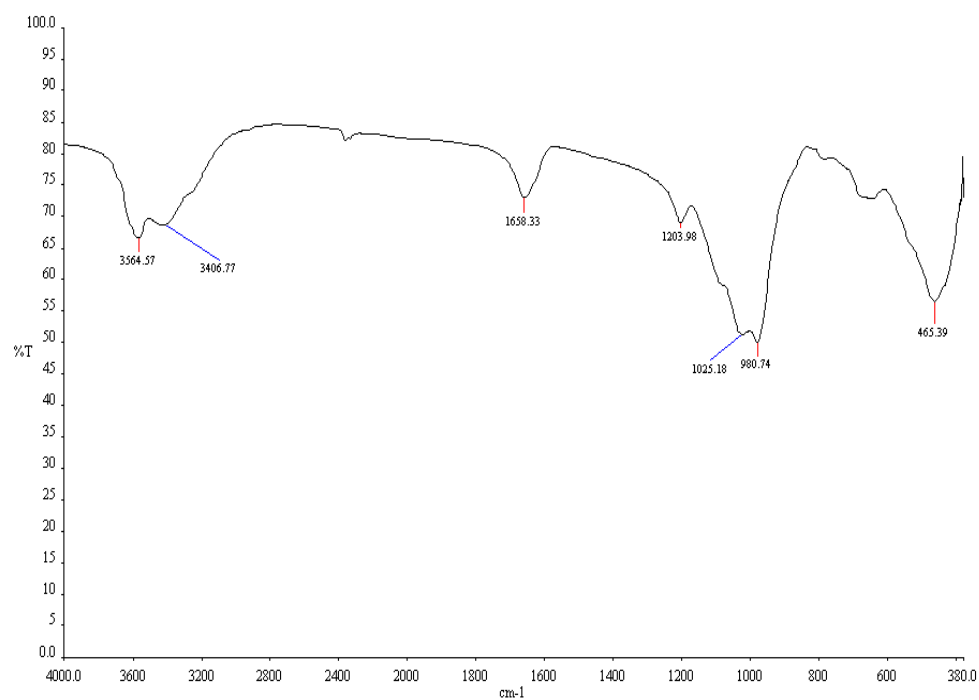
- Η απορρόφηση στα 3688 cm^{-1} αποδίδεται στις (νOH) δονήσεις τάσης (stretching) of $\text{Mg}_3\text{O-H}$, δηλαδή στις δονήσεις των υδροξυλιο-ομάδων των συνδεδεμένων με τα ιόντα Mg που καταλαμβάνουν τα οκταεδρικά κενά στο πλέγμα του ατταπουλγίτη. Η συγκεκριμένη απορρόφηση χαρακτηρίζει τον τριοκταεδρικό ατταπουλγίτη. Δεδομένου ότι στα εξετασθέντα δείγματα το ίχνος αυτής της απορρόφησης είναι πολύ ασθενές μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για ατταπουλγίτες με πολλές υποκαταστάσεις του Mg από τρισθενή ιόντα (Al^{3+} , ή Fe^{3+}).
- Οι απορροφήσεις στα $\sim 3579\text{ cm}^{-1}$ και 3416 cm^{-1} οφείλονται στις δονήσεις τάσης (stretching) των συντονισμένων μορίων νερού (Εικόνα 33: μπλέ σφαιρίδια) (Belarui et al., 2014). Συγκεκριμένα, η απορρόφηση στα $\sim 3579\text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στις δονήσεις τάσης των μορίων νερού των συντονισμένων με οκταεδρικά ιόντα Fe^{3+} ή Al^{3+} (Al-OH-Fe^{3+}) και (Al-OH-Mg), (Suárez & García-Romero, 2006 και Yan et al, 2012).
- Το ίχνος στα $\sim 3416\text{ cm}^{-1}$, όπως επίσης και το οξύτερο ίχνος στα $\sim 1659\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στις δονήσεις τάσης και κάμψης, αντίστοιχα, των OH του επιφανειακά προσροφημένου και του ζεολιθικού νερού, (Εικόνα 45: γαλάζια σφαιρίδια) (Belarui et al., 2014). Η ασθενής δόνηση στα $\sim 3263\text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στους δεσμούς (Fe-Mg-OH) και (Al-Mg-OH) του ζεολιθικού νερού με τα υπάρχοντα οκταεδρικά κατιόντα (Chen et al, 2011).
- Η ασθενής δόνηση στα $\sim 3263\text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στους δεσμούς (Fe-Mg-OH) και (Al-Mg-OH) του ζεολιθικού νερού με τα υπάρχοντα οκταεδρικά κατιόντα (Cheng et al, 2011).
- Η κορυφή 1204 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις των ομάδων Si-O-Si ($\text{Si-bridging oxygen-Si}$), δηλαδή τις δονήσεις, οι οποίες οφείλονται στους δεσμούς που δημιουργούνται μεταξύ των Si , δύο εναλλασσόμενων τετραέδρων με ένα κοινό οξυγόνο (οξυγόνο-γέφυρα), (Εικόνα 33: κίτρινο-πράσινο-κίτρινο σφαιρίδια, (Yariv, 1986, Cheng et al., 2011, Gonzalez et al, 1990).
- Οι απορροφήσεις στα $\sim 649\text{ cm}^{-1}$ (Mg-Mg-O) και 783 cm^{-1} οφείλονται στους δεσμούς Mg-Mg-O και Mg-Mg-OH ή Mg-(Al,Fe)-OH , αντίστοιχα και αποδίδονται σε υψηλό ποσοστό Mg (Augsburger et al., 1989).



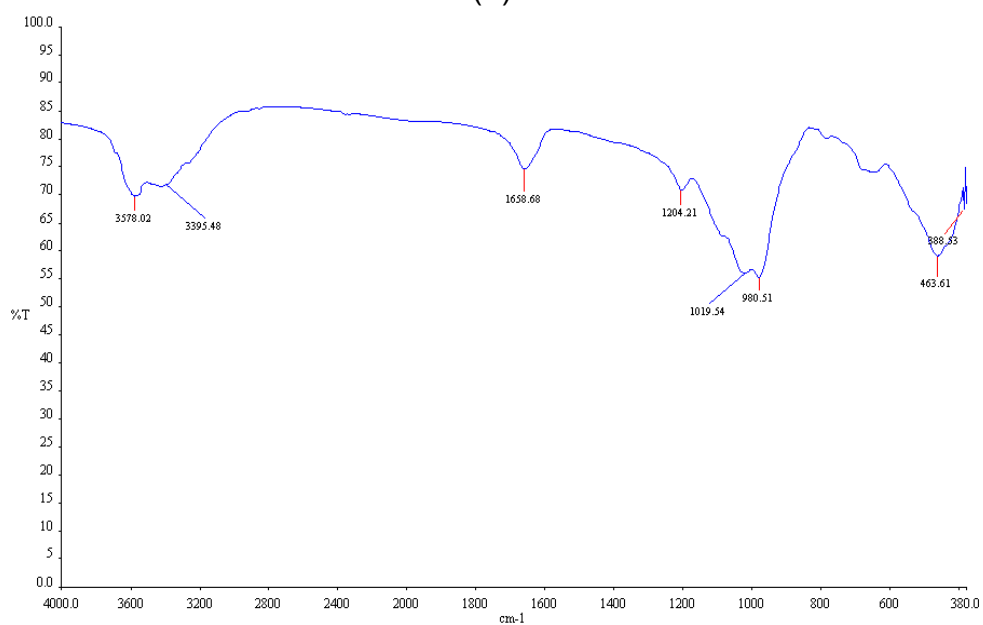
Εικόνα 33: Προβολή σε (001) της κρυσταλλικής δομής του απταπουλγίτη (Belarui et al, 2014).



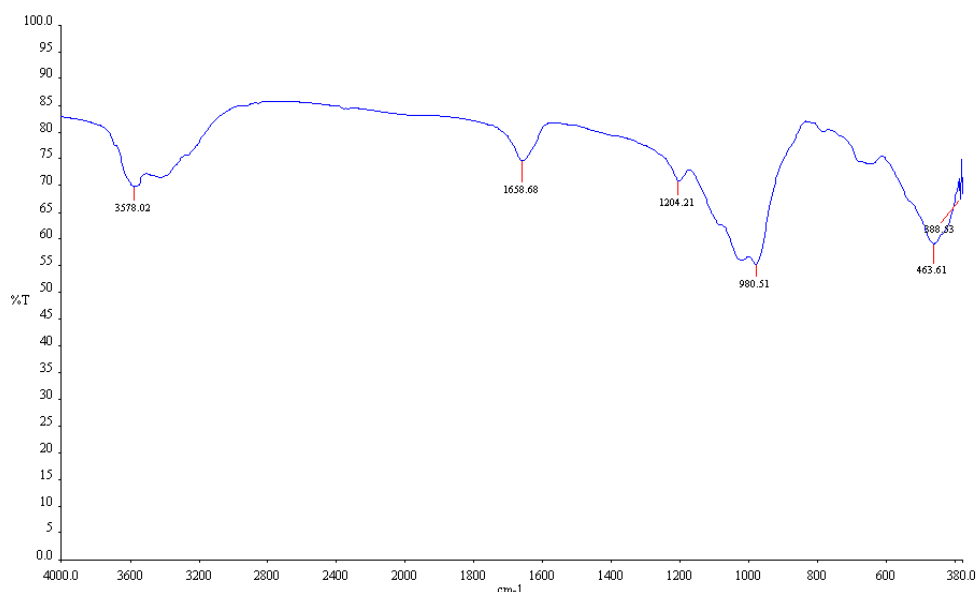
Εικόνα 34: Δονήσεις IR με αναφορά την Εικόνα 33.



(α)



(β)



(γ)

Εικόνα 35 (α), (β), (γ): Φασματογραφήματα από ατταπουλγίτη της λεκάνης Βεντζίων.

Η σύγκριση με τα αποτελέσματα από mid-IR, με τεχνική δείγματος αποσβεσμένης ολικής ανάκλασης (ATR = Attenuated Total Reflectance), που αναφέρονται στην εργασία των Gionis et al. (2006), για τον ατταπουλγίτη της δυτικής Μακεδονίας, (πίνακας 9), δείχνει ότι οι κορυφές από τα τρία γραφήματα 3565 cm^{-1} και 3578 cm^{-1} της παρούσας εργασίας (Εικόνα 35) είναι παρόμοιες με τις 3551 cm^{-1} και 3594 cm^{-1} , (πίνακας 9) και αφορούν τις δονήσεις τάσης (stretching) του -OH σε $\text{AlFe}^{3+}\text{-OH}$ και $\text{Fe}_2^{3+}\text{OH}$ αντίστοιχα (Gionis et al., 2006).

Επίσης, η κορυφή 1658 cm^{-1} (ή 1659 cm^{-1}) της παρούσας εργασίας είναι παρόμοια με 1656 cm^{-1} και αφορά δόνηση κάμψης (bending) του H_2O (ή και επίδραση του H_2O με Si-OH). Η κορυφή 1204 cm^{-1} της παρούσας εργασίας είναι παρόμοια με 1195 cm^{-1} και οφείλεται στη δόνηση τάσης του πυριτικού τετραέδρου, και αντίστοιχα η κορυφή 1020 cm^{-1} (ή 1025 cm^{-1}) της παρούσας εργασίας είναι παρόμοια με 1019 cm^{-1} (πίνακας 9) και αφορά τη δόνηση τάσης Si-O^- . Υπάρχει αναφορά για κορυφή 1088 cm^{-1} που οφείλεται σε δόνηση Si-O-Si μεταξύ των φύλλων (Gionis et al., 2006).

Οι Garcia-Romero et al., (2004), μελέτησαν το φάσμα FTIR σε δείγματα ατταπουλγίτη Ισπανίας, από περιοχές της λεκάνης Μαδρίτης. Από αυτά, το δείγμα της περιοχής Esguinias ήταν υψηλής περιεκτικότητας σε Mg, όπως και το δείγμα ατταπουλγίτη από τα Βέντζια που εξετάστηκε στην παρούσα εργασία (βλέπε πίνακα 9). Το δείγμα αυτό από Esguinias, έδειξε τη χαρακτηριστική για ατταπουλγίτη κορυφή 3614 cm^{-1} που οφείλεται σε συχνότητα τάσης του -OH στα $\text{M}_3\text{-OH}$ και κυρίως το Al και με πιθανά το

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ ή το $\text{AlFeO}_3\text{-OH}$, όπου O_3 είναι η M1κενή θέση στη διοκταεδρική δομή του ατταπουλγίτη (βλέπε Εικόνα 4). Η κορυφή αυτή μπορεί να συγκριθεί με την αντίστοιχη κορυφή 3565 cm^{-1} (ή 3578 cm^{-1}) της παρούσας εργασίας (πίνακας 9).

Στη ίδια μελέτη (Garcia-Romero et al., 2004), σημειώνεται ότι δεν υπήρξε η αναμενόμενη κορυφή 3680 cm^{-1} που θεωρείται χαρακτηριστική για το $\text{Mg}_3\text{-OH}$ (τριοκταεδρική δομή), παρόλο που το συγκεκριμένο δείγμα είχε υψηλή περιεκτικότητα σε Mg. Στην παρούσα εργασία, το υψηλής περιεκτικότητας σε Mg δείγμα από τα Βέντζια, επίσης, δεν έδειξε τη κορυφή 3680 cm^{-1} . Το δείγμα από Esguínias έδειξε επίσης τις κορυφές 3550 cm^{-1} και 3416 cm^{-1} που μπορούν να συγκριθούν με τις αντίστοιχες κορυφές 3565 cm^{-1} (ή 3578 cm^{-1}) και 3395 cm^{-1} (ή 3405 cm^{-1}) της παρούσας εργασίας (πίνακας 9). Οι κορυφές αυτές οφείλονται στη συχνότητα έντασης του κρυσταλλικού και ζεολιθικού νερού και του M-OH. Στο φάσμα μεταξύ 1200 cm^{-1} και 400 cm^{-1} παρατηρούνται χαρακτηριστικές κορυφές πυριτικών και κυρίως αυτών που αντιστοιχούν σε δεσμούς Si-O στο τετραεδρικό φύλλο (Garcia-Romero et al., 2004). Χαρακτηριστική είναι η σύγκριση της κορυφής 987 cm^{-1} του δείγματος Esguínias με την κορυφή 981 cm^{-1} του δείγματος της παρούσας εργασίας (πίνακας 9).

Οι Suarez & Garcia-Romero (2006), μελέτησαν το φάσμα FTIR σε 6 δείγματα καθαρού ατταπουλγίτη από διάφορες περιοχές. Τρία από Ισπανία (Τολέδο, Αλμέρια και Κάθερες) και τα υπόλοιπα από Πορτογαλία (Λισαβώνα), Η.Π.Α. (Φλόριντα) και Μεξικό (Γιουκατάν). Δύο από τα δείγματα ατταπουλγίτη Ισπανίας (από Τολέδο και Αλμέρια) ήταν υψηλής περιεκτικότητας σε Mg, όπως και το δείγμα ατταπουλγίτη από τα Βέντζια που εξετάστηκε στην παρούσα εργασία (βλέπε πίνακα 9).

Στα δύο, λοιπόν, δείγματα ατταπουλγίτη Ισπανίας με υψηλή περιεκτικότητα σε Mg, δεν παρουσιάστηκε η αναμενόμενη FTIR κορυφή σε συχνότητα 3680 cm^{-1} για τριοκταεδρικό Mg_3OH . Αυτό σημαίνει ότι το Mg δεν καταλαμβάνει δύο συνεχόμενες θέσεις M2 (βλέπε Εικόνα 4). Ακόμη και σε τριοκταεδρική δομή, η κατανομή των Mg, Al, Fe πρέπει να είναι χωρίς δεσμούς του τύπου 3Mg-OH (Suarez & Garcia-Romero, 2006).

Σχετικά με τις δονήσεις τάσης του -OH , το τρίτο δείγμα Ισπανίας (από Κάθερες), με υψηλή περιεκτικότητα σε Fe, έδειξε απορρόφηση με κορυφή 3580 cm^{-1} (πίνακας 10) που οφείλεται στην ύπαρξη μορίων κρυσταλλικού νερού μέσα στα κανάλια του ατταπουλγίτη. Επίσης, η ίδια κορυφή έχει αναφερθεί, όσον αφορά τα δείγματα από Φλόριντα (ΗΠΑ) και Γιουκατάν (Μεξικό), ότι οφείλεται σε δονήσεις $\text{Al-Fe}^{3+}\text{-OH}$ ή Al-Mg-OH . Αλλά και οι κορυφές 3400 cm^{-1} και 3550 cm^{-1} είναι όμοιες με αντίστοιχες της παρούσας εργασίας 3407 cm^{-1} και 3565 cm^{-1} ή 3578 cm^{-1} (πίνακας 9) και οφείλονται στις δονήσεις τάσης του -OH .

Η κορυφή 3550 cm^{-1} οφείλεται σε κρυσταλλικό και ζεολιθικό νερό, λαμβάνοντας υπόψη και τη συμμετοχή δόνησης τάσης του -OH από Al-Mg-OH , FeMg-OH και $\text{Fe}_2\text{-OH}$ (Suarez & Garcia-Romero, 2006). Οι δονήσεις κάμψης του H_2O αποτυπώνονται με την κορυφή 1650 cm^{-1} για όλα τα δείγματα της εργασίας των Suarez & Garcia-Romero (2006) και συγκρίνεται με την κορυφή 1658 cm^{-1} της παρούσας εργασίας. Η κορυφή αυτή οφείλεται στο απορροφούμενο και το ζεολιθικό νερό.

Στο φάσμα μεταξύ 1200 cm^{-1} και 400 cm^{-1} παρατηρούνται χαρακτηριστικές ζώνες πυριτικών και κυρίως αυτών που αντιστοιχούν σε δεσμούς Si-O στο τετραεδρικό φύλλο και επίσης σε M-O , καθώς και δονήσεις τάσης του M-OH . Η κορυφή 1204 cm^{-1} της παρούσας εργασίας είναι πολύ κοντά στην κορυφή 1190 cm^{-1} που θεωρείται χαρακτηριστική του αταπαουλγίτη, διότι αποτυπώνει τη συχνότητα τάσης των δεσμών Si-O-Si μεταξύ των εναλλασσόμενων φύλλων. Οι κορυφές της παρούσας εργασίας 1020 cm^{-1} (ή 1025 cm^{-1}) και 981 cm^{-1} είναι παρόμοιες με τις αντίστοιχες 1024 cm^{-1} και 980 cm^{-1} (πίνακας 9) που αφορούν τη συχνότητα τάσης του δεσμού Si-O . Για τις κορυφές που βρίσκονται μεταξύ 700 cm^{-1} και 450 cm^{-1} είναι περίπλοκη η ερμηνεία, διότι υπάρχει συμμετοχή των δονήσεων στους δεσμούς των Si-O-Si και O-SiO_3 , καθώς και του κρυσταλλικού πλέγματος (Suarez & Garcia-Romero, 2006).

Στην εργασία των Oliveira et al. (2013), το φασματογράφημα FTIR δείγματος αταπαουλγίτη από την περιοχή Piauí, Βραζιλίας, έδειξε (βλέπε πίνακα 9) την κορυφή 3614 cm^{-1} που οφείλεται σε συχνότητα τάσης του δεσμού -OH στα $\text{M}_2\text{-OH}$, όπου M είναι Al ή Fe και την 3543 cm^{-1} που οφείλεται σε συχνότητα τάσης στο κρυσταλλικό νερό. Επίσης, έδειξε την κορυφή 1650 cm^{-1} που αφορά τη συχνότητα κάμψης του νερού, τις κορυφές 1120 cm^{-1} και 983 cm^{-1} που καταδεικνύουν την ασύμμετρη συχνότητα του O-SiO_3 και την κορυφή 910 cm^{-1} που οφείλεται στη συχνότητα κάμψης του M-OH , όπου M είναι Al ή Fe μαζί με τη συμμετρική του O-SiO_3 . Επίσης την κορυφή 800 cm^{-1} που οφείλεται στο Fe-OH μαζί με τη συμμετρική του M-OH , όπου M είναι Mg , Al ή Fe , και την κορυφή 730 cm^{-1} της συχνότητας από το M-O , όπου M είναι Al ή Mg .

Πίνακας 9: Σύγκριση κορυφών FTIR (cm^{-1}) ατταπουλγίτη από Βέντζια, Γρεβενών, με αντίστοιχες από τη βιβλιογραφία.

1	2	3	4	5
3565(α) 3578(β,γ)	3594, 3551	3614, 3550	3580, 3550	3614, 3543
3407(α) 3395(β)	---	3416	3400	---
1659(β,γ) 1658(α)	1656	1639	1650	1650
1204(α,β,γ)	1199	1191	1190	1120
1025(α) 1020(β)	1019	1025	1024	910
981(α,β,γ)	971	987	980	983
465(α) 464(β,γ)	---	480	490	---
389(β,γ)	---	---	---	---

1. Δείγμα λεκάνης Βεντζίων, συχνότητες από εικόνα 35 (α), (β) και (γ).
2. Δείγμα από Δυτική Μακεδονία, Gionis et al., (2006).
3. Δείγμα λεκάνης Μαδρίτης, Ισπανία (Garcia-Romero et al., 2004).
4. Δείγματα από Ισπανία, Πορτογαλία, Η.Π.Α. και Μεξικό, (Suarez et al., 2006).
5. Δείγμα από Βραζιλία (περιοχή Πιάουι), (Oliveira et al., 2013).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

10. Φασματοσκοπία σκέδασης (Raman)

10.1 Αρχή λειτουργίας

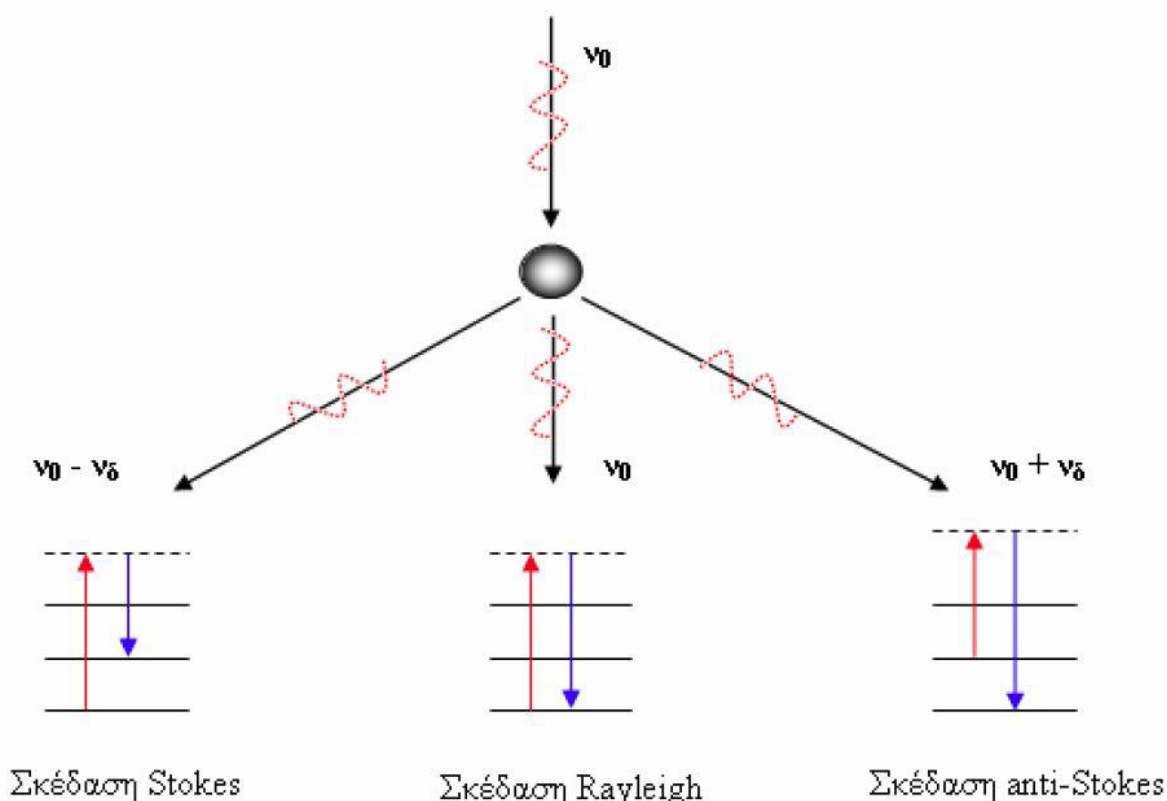
Η φασματοσκοπία Raman ασχολείται με το φαινόμενο της μεταβολής της συχνότητας, όταν το φως σκεδάζεται από μόρια. Το μέγεθος της μεταβολής αυτής αναφέρεται ως συχνότητα Raman και το σύνολο των χαρακτηριστικών συχνοτήτων ενός σκεδάζοντος είδους αποτελούν το φάσμα Raman του είδους αυτού. Μια μεταβολή συχνότητας $\Delta\nu$ είναι ισοδύναμη με μια ενεργειακή μεταβολή $\Delta\nu/h$. Για καθαρά πρακτικούς λόγους συνηθίζεται τα παρατηρούμενα αποτελέσματα να εκφράζονται σε κυματαριθμούς αντί συχνοτήτων. Η συχνότητα ν εκφράζει τον αριθμό των δονήσεων ενός είδους στη μονάδα χρόνου. Η αντίστοιχη ποσότητα σε κυματαριθμούς εκφράζει τον αριθμό των κυμάτων ανά cm και σχετίζεται με τη συχνότητα μέσω της εξίσωσης ν/c , όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός. Μεταξύ των φασματοσκοπίων είναι πλέον σύνηθες να χρησιμοποιείται ο όρος <<συχνότητα>>, ακόμα και όταν γίνεται αναφορά σε κυματαριθμούς, χωρίς να προκαλεί σύγχυση.

Ας θεωρηθεί μια καθαρή ουσία (στερεή, υγρή ή αέρια), η οποία ακτινοβολείται με μονοχρωματική ακτινοβολία στην περιοχή του ορατού, της οποίας η συχνότητα ν έχει επιλεγεί κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να μη συμπίπτει με κάποιο μέγιστο απορρόφησης του δείγματος. Όλο σχεδόν το φως θα περάσει μέσα από το δείγμα ανεπηρέαστο, ένα πολύ μικρό μέρος όμως θα σκεδαστεί από τα μόρια του δείγματος στο χώρο προς διευθύνσεις διαφορετικές από αυτήν της προσπίπτουσας δέσμης.

Το προσπίπτον φως συνίσταται από φωτόνια ενέργειας $h\nu_0$. Κατά την πρόσκρουση του φωτός στα μόρια ενός μέσου, τα φωτόνια κατά το πλείστον σκεδάζονται ελαστικά, δηλ. χωρίς απώλειες ενέργειας, εγείροντας το φαινόμενο της σκέδασης Rayleigh (κλασσική σκέδαση φωτός). Η ένταση της σκέδασης Rayleigh είναι ανάλογη της τέταρτης δύναμης της συχνότητας ν_0 . Έτσι, αν χρησιμοποιηθεί ηλιακό φως, το κυανό πέρασ του λαμβανόμενου φάσματος σκεδάζεται πολύ πιο έντονα από το ερυθρό. Στο φαινόμενο σκέδασης Rayleigh έχει αποδοθεί το γαλανό χρώμα του καθαρού ουράνιου θόλου, καθώς προκύπτει ως αποτέλεσμα της σκέδασης του ηλιακού φωτός από τα μόρια της ατμόσφαιρας.

Το φάσμα του σκεδασζόμενου φωτός περιέχει εκτός από τη Rayleigh και άλλες γραμμές σε μετατοπισμένες ως προς την αρχική συχνότητα (φάσμα Raman). Αυτές οφείλονται σε ανελαστική σκέδαση των φωτονίων από τα μόρια του μέσου. Όταν το μόριο υφίσταται κβαντισμένη μετάβαση σε κάποιο υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο, το φωτόνιο χάνει ενέργεια και σκεδάζεται με χαμηλότερη συχνότητα ($\Delta\nu$ αρνητικό). Αν το μόριο βρίσκεται ήδη σε κάποια ενεργειακή κατάσταση υψηλότερη της θεμελιώδους, η συνάντηση με ένα φωτόνιο μπορεί

να προκαλέσει την αποδιέγερσή του, οπότε το φωτόνιο σκεδάζεται με υψηλότερη συχνότητα ($\Delta\nu$ θετικό). Η μορφή του φάσματος στην πλευρά όπου η συχνότητα είναι χαμηλότερη από αυτή του διεγείροντος φωτός ($\Delta\nu$ αρνητικό - γραμμές Stokes) αποτελεί το αντικατοπτρικό είδωλο της μορφής του φάσματος που βρίσκεται στην άλλη πλευρά της γραμμής Rayleigh ($\Delta\nu$ θετικό - γραμμές anti-Stokes), με τη διαφορά ότι οι εντάσεις των λαμβανομένων κορυφών για αρνητικό $\Delta\nu$ είναι μεγαλύτερες από αυτές για θετικό (Εικόνα 36).



Εικόνα 36: Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου Raman.

Οι μετατοπίσεις Raman είναι ισοδύναμες των ενεργειακών μεταβολών που συνοδεύουν τις μεταπτώσεις του σκεδάζοντος είδους, ανεξάρτητες της συχνότητας της διεγείρουσας ακτινοβολίας και χαρακτηριστικές του είδους που σκεδάζει. Κάθε χημικό είδος λοιπόν, δίνει το δικό του χαρακτηριστικό δονητικό φάσμα Raman, το οποίο μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί για τον ποιοτικό του προσδιορισμό.

Γενικά, το φάσμα ενός είδους επηρεάζεται ελάχιστα από την ανάμειξη του με άλλα είδη. Είναι σημαντικό να αναφερθεί, ότι μιας και το φάσμα αποτελείται συνήθως από καλά σχηματισμένες οξείες γραμμές (κορυφές), παραμένει ευδιάκριτο και αναγνωρίσιμο για σκοπούς ποιοτικής ανάλυσης.

Σε αντίθεση με τη φασματοσκοπία IR, η μέθοδος Raman είναι πολύ εύκολα εφαρμόσιμη και σε υγρά μέσα. Σε συστήματα όπου συμβαίνουν χημικές αλληλεπιδράσεις, η παρουσία νέων χημικών ειδών μπορεί να ανιχνευθεί με την εμφάνιση νέων κορυφών στο φάσμα. Η μέθοδος δε διαταράσσει

καταστάσεις χημικής ισορροπίας, δίνοντας έτσι πληροφορίες για χημικώς κινητικά είδη τα οποία δε θα μπορούσαν με κανένα τρόπο να γίνουν αντιληπτά με τις συνήθεις αναλυτικές μεθόδους.

Έτσι, είναι προφανώς το πιο ισχυρό διαθέσιμο μέσο μελέτης ιοντικών ειδών και της ισορροπίας τους σε υδατικά διαλύματα ή τήγματα. Καθώς η ένταση μιας χαρακτηριστικής κορυφής Raman προσεγγιστικά αναλογεί στην κατ' όγκον συγκέντρωση του μελετούμενου είδους, μετρήσεις σχετικών εντάσεων Raman παρέχουν τη βάση και για ποσοτική ανάλυση.

10.2 Τεχνική φασματοσκοπίας Raman

Σε παλαιότερες εποχές χρησιμοποιούνταν λάμπες υδραργύρου, αλλά σήμερα οι φθηνές πηγές ακτινών λέιζερ προκάλεσαν ριζικές αλλαγές στη μεθοδο Raman. Οι πηγές ακτινών λέιζερ δίνουν μια στενή, υψηλής ακρίβειας μονοχρωματική ακτίνα φωτός, που μπορεί να συγκεντρωθεί σε ένα μικρό δείγμα (π.χ. 1 ml) και που περιέχει σχετικά μεγάλη ενέργεια, μέσα σε πολύ μικρή περιοχή συχνοτήτων. Παλαιότερα απαιτούνταν 10 - 20 ml δείγματος και η μεθοδος καταγραφής του φάσματος διαρκούσε αρκετό χρόνο. Η λάμπα υδραργύρου χρησιμοποιείται μόνο για αέρια δείγματα ουσιών. Το δείγμα της ουσίας διαλύεται σε κατάλληλο διαλύτη και τοποθετείται σε λεπτούς δειγματοληπτικούς σωλήνες που είναι σφραγισμένοι στο ένα άκρο.

Η ακτινοβολία των ακτινών λέιζερ προσπίπτει κατά μήκος του σωλήνα. Στερεές ουσίες υπό μορφή σκόνης ή σε διαφανή πλακίδια είναι επίσης κατάλληλες για μελέτη με ακτίνες λέιζερ. Επίσης υπάρχουν και άλλα πλεονεκτήματα των ακτίνων λέιζερ, όπως ότι λειτουργούν σε χαμηλότερες συχνότητες και δεν προκαλούν φθορισμό του δείγματος .

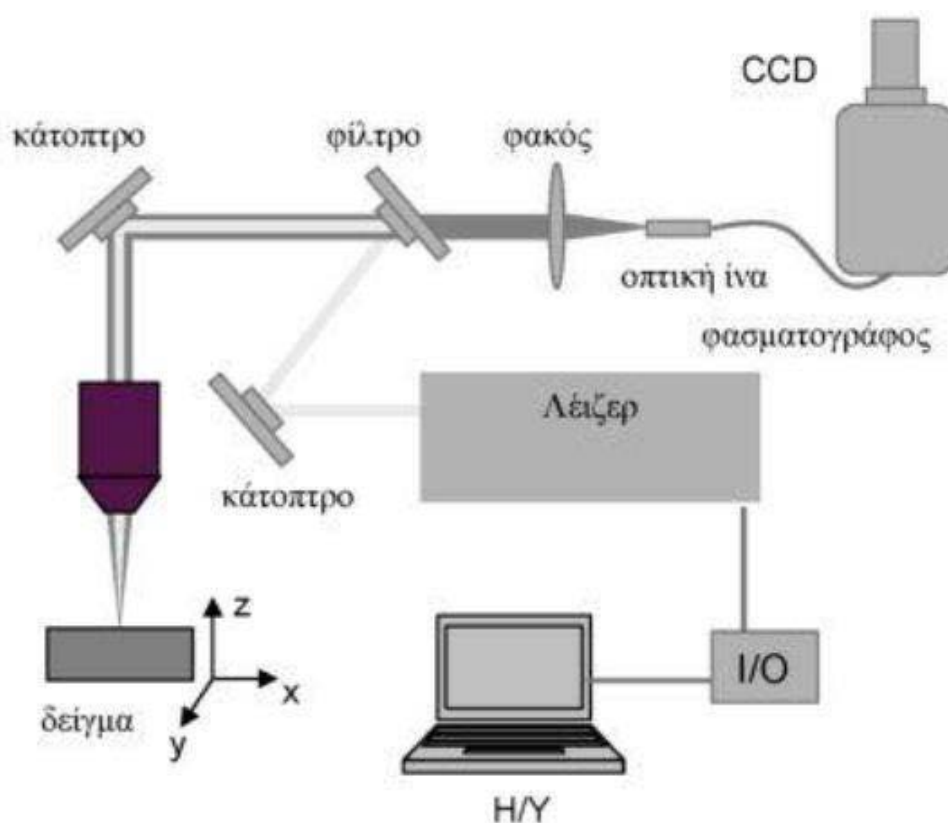
Με τον τρόπο αυτό η διάχυση Rayleigh περιορίζεται σημαντικά και μπορεί κανείς να μελετήσει το φάσμα Raman μέχρι και την περιοχή των 20 cm^{-1} (περιοχή που είναι δύσκολο να μελετηθεί με τη φασματοσκοπία IR). Η ακτινοβολία που διαχέεται από το δείγμα κατευθύνεται με καθρέπτες σε ένα φασματόμετρο που λειτουργεί στην περιοχή τον ορατού.

Ο μονοχρωμάτορας αποτελείται από ένα πρίσμα χαλαζία ή φράγμα περίθλασης, όπως στο φασματόμετρο IR. Η ακτινοβολία, στην περίπτωση των λέιζερ ανιχνεύεται με ένα φωτοηλεκτρικό ανιχνευτή, του οποίου τα σήματα μετά από ενίσχυση καταγράφονται σε οθόνη Η/Υ όπου μπορούν να επεξεργαστούν, να ερμηνευθούν με σύγκριση (τράπεζα φασμάτων) και μετά να εκτυπωθούν.

Με το φάσμα Raman λαμβάνονται σχεδόν οι ίδιες πληροφορίες για τη δομή των χημικών μορίων όπως και στις φασματοσκοπικές μεθόδους IR και μικροκυμάτων, με μόνο μειονέκτημα τη φτωχή διακριτική ικανότητα των φασματικών γραμμών. Τα φασματόμετρα Raman έχουν πολλές πρακτικές εφαρμογές σε τεχνολογικά εργαστήρια (πολυμερή, αρχαιολογία κ.λπ).

Με τα νεότερα φασματόμετρα Raman η τεχνική βελτιώθηκε σημαντικά και η διακριτική ικανότητα είναι υψηλής στάθμης (Skoog et al., 2002).

Η φασματοσκοπία Raman είναι κυρίως φασματοσκοπία εκπομπής και το φασματόμετρο που χρησιμοποιείται είναι σχεδόν παρόμοιο με αυτό της ορατής περιοχής του φωτός. Η βασική διαφορά βρίσκεται στην πηγή της ακτινοβολίας. Στην Εικόνα 37 φαίνεται η σχηματική διάταξη των επιμέρους τμημάτων ενός τυπικού φασματομέτρου Raman (CCD = Charge-Coupled Device, ανιχνευτής που μετατρέπει το οπτικό σήμα σε ηλεκτρικό σήμα) και στην Εικόνα 38 φαίνεται η φωτογραφία ενός σύγχρονου φασματόμετρου Raman.



Εικόνα 37: Σχηματική διάταξη των τμημάτων φασματόμετρου Raman



Εικόνα 38: Φωτογραφία ενός σύγχρονου φασματομέτρου Raman.

10.3 Πειραματική διαδικασία Raman

Το φάσμα Raman μοιάζει με το αντίστοιχο του FTIR με τη διαφορά ότι έχει κορυφές προς τα επάνω, ενώ του FTIR έχει κορυφές προς τα κάτω, δηλαδή βυθίσεις. Όταν οι κορυφές είναι πολύ στενές, μπορεί να οφείλεται σε κοσμική ακτινοβολία. Ο φθορισμός είναι ανεπιθύμητος, γι' αυτό χρειάζονται τουλάχιστον 2 laser με διαφορετικά μήκη κύματος. Υπάρχουν διάφοροι τύποι laser πράσινου ή μπλε χρώματος με ένταση 4,9 mW και κυματαριθμούς που κυμαίνονται από 150 έως 4.000 nm.

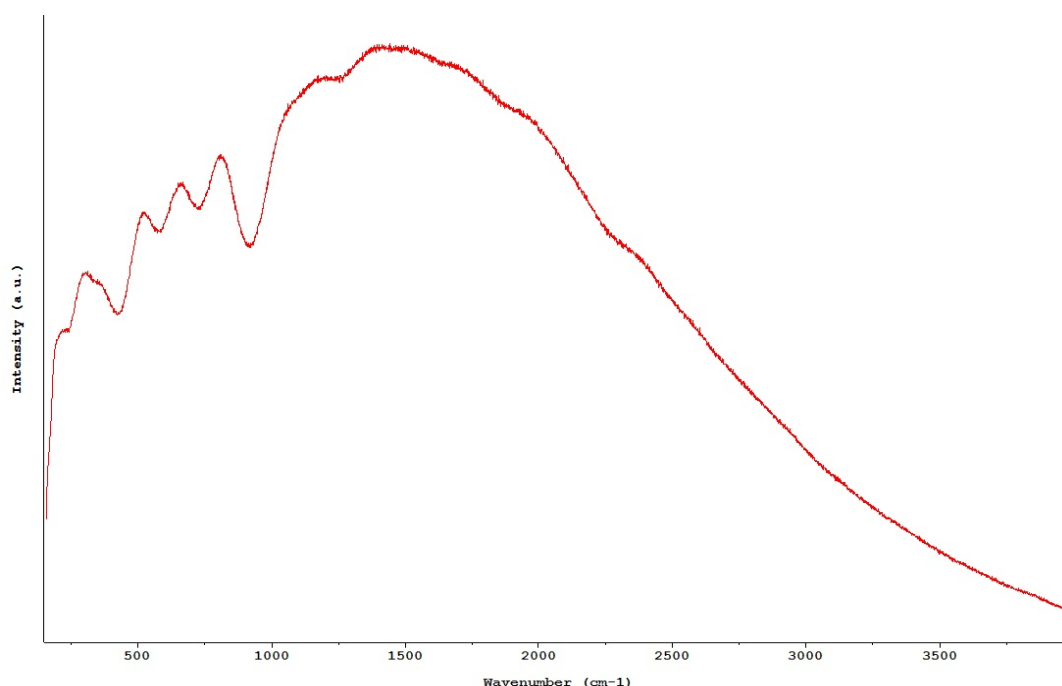
Συνθήκες ανάλυσης

Το φασματόμετρο Raman που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου Renishaw Ramascope 1.000, με πηγή διέγερσης laser κόκκινου χρώματος He-Ne, μήκους κύματος 632,8 nm και φέρει λογισμικό (software) επεξεργασίας δεδομένων τύπου Grams 32.

Αποτελέσματα - Συζήτηση

Στην Εικόνα 39 δίνεται το φάσμα Raman του αταπουλγίτη που μελετήθηκε στη παρούσα εργασία. Στο φάσμα αυτό δεν διακρίνονται χαρακτηριστικές κορυφές, διότι λόγω του μήκους κύματος που χρησιμοποιήθηκε δημιουργείται

έντονος φθορισμός. Εξαιτίας του έντονου φθορισμού υπάρχει έντονος θόρυβος υπόβαθρου και κάλυψη (masking) των κορυφών του φάσματος.

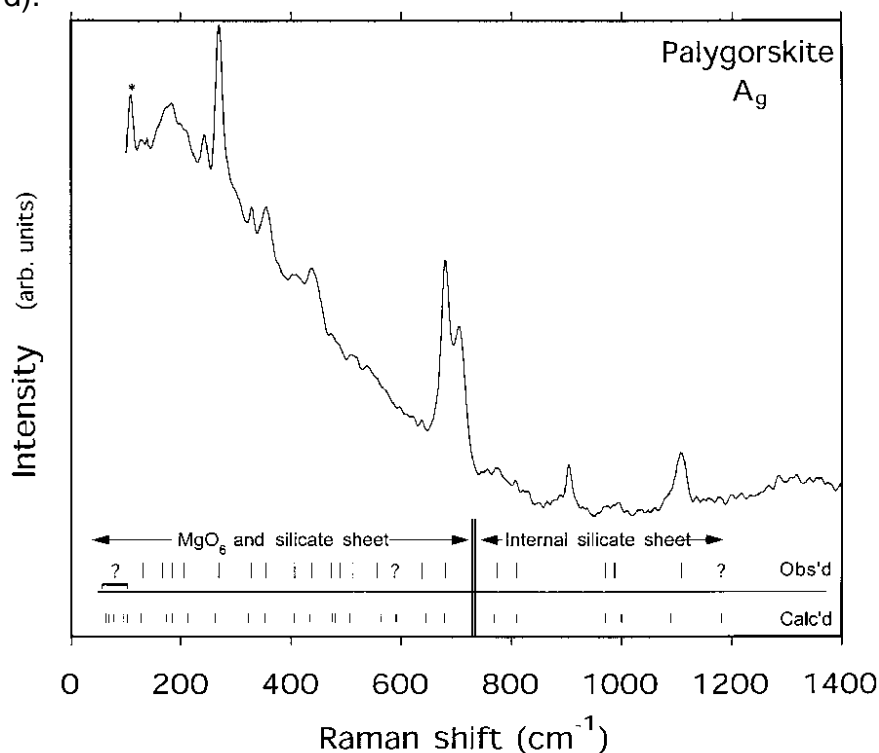


Εικόνα 39: Φάσμα Raman ατταπουλγίτη από Βέντζια, Γρεβενών με έντονο φθορισμό υπόβαθρου λόγω μήκους κύματος laser, που καλύπτει τις κορυφές.

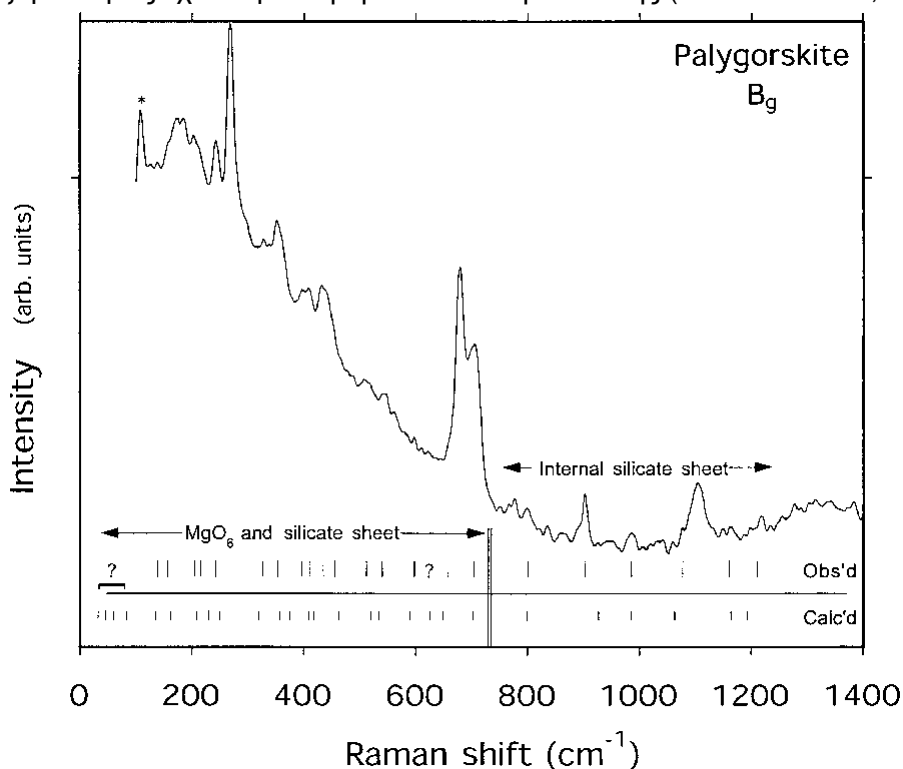
Στην εργασία τους για τη διεξαγωγή των μετρήσεων Raman σε ατταπουλγίτη, οι McKeown, et al (2002), πέτυχαν πολωμένα φάσματα με γεωμετρία οπισθοσκέδασης, χρησιμοποιώντας συσκευή FT-Raman με πηγή laser για διέγερση σε μήκος κύματος 1.064 nm στα 900 mW. Οι ίδιοι ερευνητές αναφέρουν ότι πάνω από 750 cm^{-1} σε φάσματα Raman ατταπουλγίτη, επικρατούν μετατοπίσεις ατόμων εντός των πυριτικών φύλλων (silicate sheets). Κάτω από 700 cm^{-1} , οι μετατοπίσεις αυτές συμβαίνουν μαζί με κινήσεις μεταξύ των οκταέδρων-Mg (MgO_6)_n και των πυριτικών φύλλων (SiO_4)_n. Το τελευταίο συμβαίνει στις κυρίαρχες κορυφές του φάσματος Raman (κοντά στα 700 cm^{-1}). Όσο χαμηλώνουν οι συχνότητες, τόσο οι αντίστοιχες μετατοπίσεις εξελίσσονται από περισσότερο τοπικές ταλαντώσεις (τάσης Mg-O, κάμψης O-Mg-O και O-Si-O), σε μεγαλύτερου εύρους κινήσεις, όπως οι παραμορφώσεις του πυριτικού φύλλου που προκαλούνται από την περιστροφή των πυριτικών τετραέδρων (SiO_4)_n και η διάτμηση του πυριτικού φύλλου (SiO_4)_n γύρω από τα οκταεδρικά-Mg φύλλα (MgO_6)_n. (βλ. εικόνες 40 και 41).

Στις εικόνες 40 και 41 φαίνονται δύο φάσματα Raman από δείγμα ατταπουλγίτη της περιοχής Βιρτζίνια, Η.Π.Α. Στο πρώτο φάσμα (Ag), το σκεδαζόμενο φως διάδοσης έχει παράλληλη κατεύθυνση πόλωσης (parallel polarized), ενώ στο δεύτερο φάσμα (Bg) έχει κάθετη κατεύθυνση πόλωσης (cross polarized). Επάνω από τον άξονα συχνοτήτων του κάθε διαγράμματος,

οι δύο κλίμακες, με τις κάθετες γραμμές, αφορούν τις συχνότητες που παρατηρήθηκαν (Obs'd) και τις συχνότητες που βρέθηκαν με υπολογισμό (Calc'd).



Εικόνα 40: Φάσμα FT-Raman (A_g) απταπουλγίτη από Βιρτζίνια, Η.Π.Α. Το σκεδαζόμενο φως έχει παράλληλη κατεύθυνση πόλωσης (McKeown et al, 2002).



Εικόνα 41: Φάσμα FT-Raman (B_g) απταπουλγίτη από Βιρτζίνια, Η.Π.Α. Το σκεδαζόμενο φως έχει κάθετη κατεύθυνση πόλωσης (McKeown, et al, 2002).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

11. Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA)

11.1 Αρχή λειτουργίας DTA

Στην Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA) παρακολουθείται η διαφορά στη θερμοκρασία μεταξύ της ουσίας προς ανάλυση και ενός υλικού αναφοράς ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όταν η ουσία και το υλικό αναφοράς υπόκεινται σε προγραμματισμένη μεταβολή θερμοκρασίας.

Το υλικό αναφοράς είναι μια αδρανής ουσία, δηλαδή μια ουσία που δεν υφίσταται μεταβολές στις θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια της θερμικής ανάλυσης. Αυτή η αδρανής ουσία μπορεί να είναι οξειδίο του αργιλίου, καρβίδιο του πυριτίου ή μικρά υάλινα σφαιρίδια.

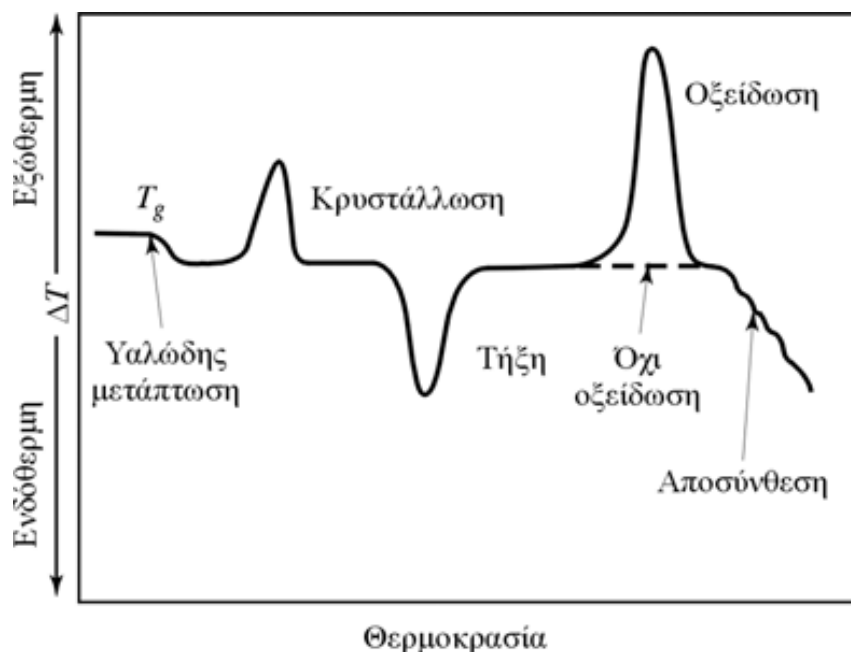
Η θέρμανση του δείγματος και του υλικού αναφοράς λαμβάνει χώρα έτσι, ώστε η θερμοκρασία του δείγματος T_s (Temperature of sample) να αυξάνει γραμμικά με το χρόνο. Στη συνέχεια καταγράφεται η διαφορά μεταξύ της θερμοκρασίας του δείγματος και του υλικού αναφοράς T_r (Temperature of reference), δηλαδή $\Delta T = T_r - T_s$ και σχεδιάζεται η γραφική παράσταση ως προς τη θερμοκρασία του δείγματος.

Με τη Διαφορική Θερμική Ανάλυση εξετάζονται μόνο μεταβολές που συνοδεύονται από μεταβολή ενθαλπίας, δηλαδή φυσικές διεργασίες ή χημικές μεταβολές, αλλά όχι μεταβολές μάζας.

Οι φυσικές διεργασίες μπορεί να είναι ενδόθερμες, όπως είναι η τήξη, η εξάτμιση, η εξάχνωση, η απορρόφηση και η εκρόφηση. Μπορεί να είναι εξώθερμες διεργασίες όπως είναι συνήθως η προσρόφηση και η κρυστάλλωση.

Οι χημικές αντιδράσεις μπορούν επίσης να είναι ενδόθερμες όπως είναι η αφυδάτωση, η αναγωγή σε ατμόσφαιρα αερίου και η διάσπαση. Μπορεί να είναι εξώθερμες αντιδράσεις όπως είναι η οξείδωση παρουσία αέρα ή οξυγόνου, ο πολυμερισμός και οι καταλυτικές αντιδράσεις. Στην Εικόνα 42 φαίνεται, σχηματικά, θερμογράφημα DTA με ενδόθερμες και εξώθερμες μεταβολές ενθαλπίας.

Διαφορικές θερμοκρασίες μπορούν επίσης να προκύψουν ανάμεσα σε δύο αδρανή δείγματα όταν η ανταπόκριση τους στην εφαρμοζόμενη θερμότητα δεν είναι ταυτόσημες. Σε αυτή τη περίπτωση Η Διαφορική Θερμική Ανάλυση μπορεί να χρησιμεύσει για τη μελέτη θερμικών ιδιοτήτων και αλλαγών φάσης οι οποίες δεν οδηγούν σε αλλαγή ενθαλπίας.



Εικόνα 42: Σχηματικό θερμογράφημα DTA με ενδόθερμες και εξώθερμες μεταβολές της ενθαλπίας.

Από τα διαφορικά θερμογραφήματα προκύπτει ότι:

$$A = -kGm\Delta H = -k'm\Delta H$$

Όπου:

A =εμβαδόν κορυφής

m = μάζα

G =παράγοντας βαθμονόμησης που εξαρτάται από τη γεωμετρία του δείγματος

k =σταθερά, που σχετίζεται με τη θερμική αγωγιμότητα του δείγματος.

(-) = εξώθερμη μεταβολή της ενθαλπίας

(+) = ενδόθερμη μεταβολή

Εφόσον **kG = k'=σταθερά**, τότε η εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για Προσδιορισμός της μάζας συγκεκριμένου αναλύτη, εάν τα **k'** και **ΔH** μπορούν να προσδιορισθούν με βαθμονόμηση και για τη μεταβολή της ενθαλπίας, εάν τα **k'** και **m** είναι γνωστά.

Η διαφορική θερμική ανάλυση έχει εφαρμογές στον προσδιορισμό θερμικής συμπεριφοράς και σύνθεσης φυσικών και βιομηχανικών προϊόντων, στο χαρακτηρισμό πολυμερών, τη μελέτη θερμικής συμπεριφοράς καθαρών ανόργανων ενώσεων, τη μελέτη ανόργανων ουσιών (π.χ. πυριτικά ορυκτά,

αργίλοι, οξείδια, κεραμικά), την καταγραφή διαγραμμάτων φάσης και τη μελέτη μεταπτώσεων μεταξύ φάσεων.

Πρέπει να σημειωθεί ότι ένα θερμογράφημα της Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης μπορεί να χρησιμεύσει ως «δακτυλικό αποτύπωμα» για λόγους ταυτοποίησης, για παράδειγμα στη μελέτη των αργίων (όπως ο ατταπουλγίτης) όπου οι δομικές ομοιότητες των διαφόρων τύπων αργίων καθιστούν δύσκολη την ερμηνεία των πειραμάτων περίθλασης.

11.2 Τεχνική συστήματος DTA

Ένα σύστημα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (DTA) απαρτίζεται από τις εξής συσκευές :

A. Το θάλαμο δείγματος που αποτελείται από:

- Θερμοθώρακα από συμπαγές σώμα που διασφαλίζει την ομοιόμορφη κατανομή της θερμότητας.
- Δύο θερμοηλεκτρικά ζεύγη, ένα για το δείγμα και ένα για την ουσία αναφοράς. Τα θερμοηλεκτρικά ζεύγη δεν έρχονται σε άμεση επαφή με το δείγμα και την ουσία αναφοράς, για την αποφυγή επιμόλυνσης και φθοράς.
- Την κυψελίδα δείγματος με δύο μικρά χωνευτήρια, που βρίσκονται σε επαφή με τα θερμοηλεκτρικά ζεύγη, για την τοποθέτηση δείγματος και ουσίας αναφοράς. Τα χωνευτήρια είναι κατασκευασμένα από υλικό όπως Pyrex, διοξείδιο του πυριτίου, νικέλιο ή πλατίνα, ανάλογα με το ύψος της θερμοκρασίας και τη φύση των δειγμάτων του πειράματος.
- Το φούρνο που πρέπει απαραίτητα να λειτουργεί σε σταθερή και αρκετά μεγάλη ζώνη υψηλών θερμοκρασιών, καθώς και να έχει άμεση ανταπόκριση των εντολών που θα λαμβάνει από τη συσκευή προγραμματισμού θερμοκρασίας.

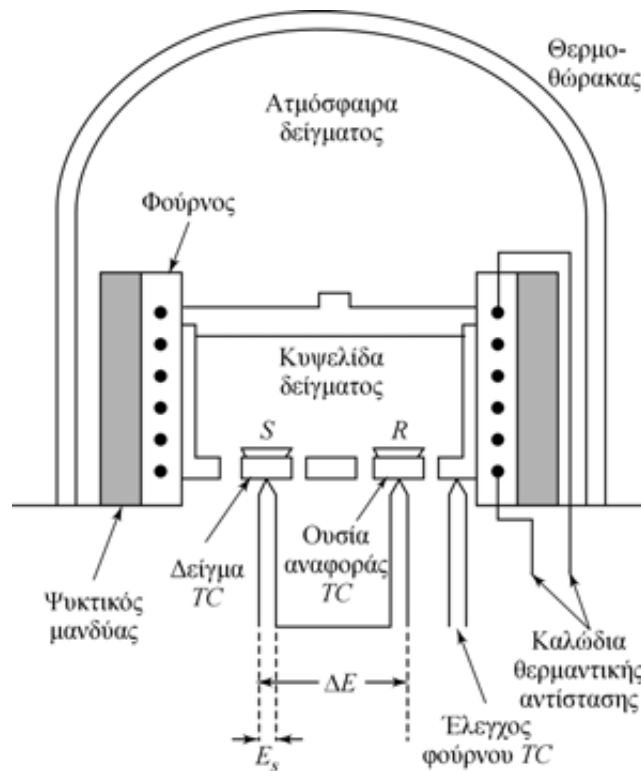
B. Τη συσκευή προγραμματισμού θερμοκρασίας

Η συσκευή προγραμματισμού θερμοκρασίας πρέπει να εξασφαλίζει σταθερές ταχύτητες θέρμανσης.

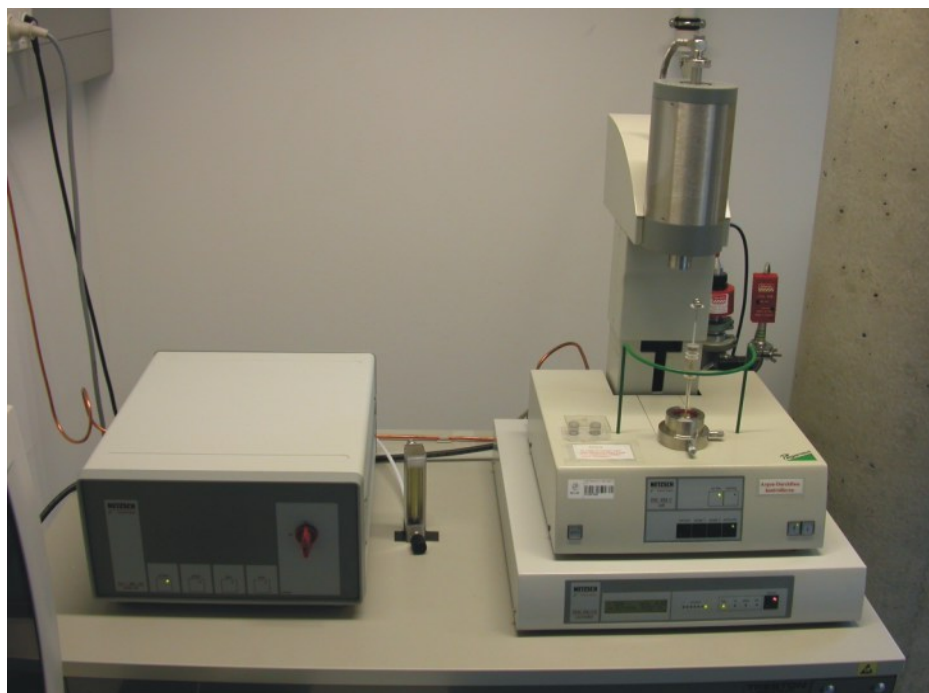
Γ. Τη συσκευή καταγραφής θερμομέτρησης

Η συσκευή καταγραφής θερμομέτρησης, πρέπει να έχει χαμηλή αδράνεια, ώστε να αναπαράγει επακριβώς τις όποιες μεταβολές προκύπτουν κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Η σχηματική διάταξη των επιμέρους τμημάτων ενός

θαλάμου δείγματος Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (DTA) και η φωτογραφία ενός σύγχρονου συστήματος DTA φαίνονται στις εικόνες 43 και 44 αντίστοιχα.



Εικόνα 43: Σχηματική διάταξη των επιμέρους τμημάτων θαλάμου δείγματος DTA



Εικόνα 44: Φωτογραφία ενός σύγχρονου συστήματος μέτρησης DTA.

11.3 Πειραματική διαδικασία DTA

Κατά τη διάρκεια της πύρωσης του ατταπουλγίτη, μέχρι τους 1100 °C, συμβαίνουν διάφορες μεταβολές (ενδόθερμες και εξώθερμες αντιδράσεις), που οφείλονται στην αφυδάτωση (dehydration), στην αφυδροξυλίωση (dehydroxylation) και στο σχηματισμό νέων φάσεων (neoformation or recrystallization), αντίστοιχα. Οι αντιδράσεις αυτές καταγράφονται σε μια καμπύλη και από την ακριβή θερμοκρασία, στην οποία συμβαίνουν οι παραπάνω μεταβολές, όπως επίσης και από το μέγεθος τους, εξάγονται χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με την αφυδάτωση και αφυδροξυλίωσή του, όπως επίσης και τον μετασχηματισμό του σε μετα-ατταπουλγίτη ή ενστατίτη (MgSiO_3).

Συνθήκες Ανάλυσης

Για την εφαρμογή της μεθόδου DTA-TGA χρησιμοποιήθηκε όργανο της Mettler, μοντέλο Toledo 851. Τα δείγματα θερμάνθηκαν έως τους 1200 °C, με ταχύτητα αύξησης της θερμοκρασίας 10 °C/min. Η αξιολόγηση των καμπυλών έγινε με βάση τα δεδομένα της βιβλιογραφίας (Mackenzie, 1970 και Smykatz-Kloss, 1974).

Αποτελέσματα - Συζήτηση

Τα αποτελέσματα της διαφορικής θερμικής ανάλυσης παρουσιάζονται στο διάγραμμα της Εικόνας 45, όπου φαίνονται 3 καμπύλες. Η πράσινη καμπύλη TG (Thermo Gravimetric) απώλειας βάρους σε συνάρτηση της θερμοκρασίας, η κόκκινη καμπύλη DTA μεταβολής ενθαλπίας και για την καλύτερη ερμηνεία της συμπεριφοράς του δείγματος, υπάρχει η μπλε καμπύλη DTG (Differential Thermo Gravimetric) η οποία είναι η διαφορική της καμπύλης TG ως προς τη θερμοκρασία και χρησιμοποιείται επειδή είναι πιο ευαίσθητη στις μεταβολές βάρους από την καμπύλη TG.

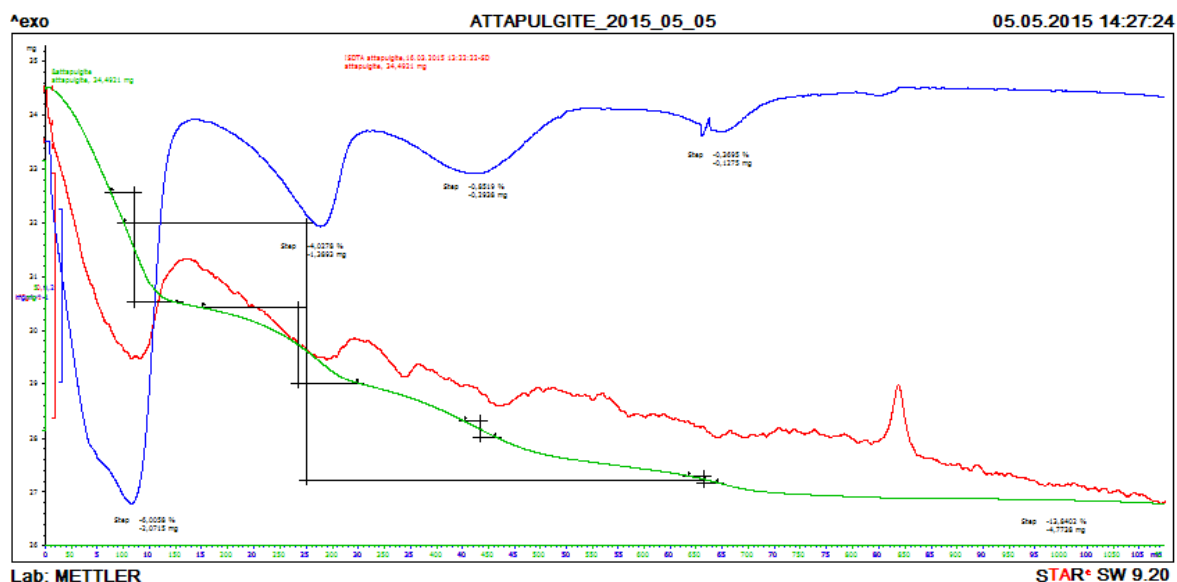
Από την αξιολόγηση των καμπυλών TG/DTG/DTA του ατταπουλγίτη (Εικόνα 45), διαπιστώθηκε ότι:

Ο ατταπουλγίτης δίνει χαρακτηριστικά ενδόθερμα peaks (ενδόθερμη αντίδραση - απορρόφηση ενέργειας), τα οποία οφείλονται στα διάφορα στάδια αφυδάτωσης και αφυδροξυλίωσής του:

- Η πρώτη πιο έντονη ενδόθερμη κορυφή, μέχρι τους ~160 °C, οφείλεται, κύρια, στην αποβολή του επιφανειακά προσροφημένου νερού και μέρους του ζεολιθικού νερού που βρίσκεται μέσα στα κανάλια (Εικόνα 33: γαλάζια σφαιρίδια).

- Η δεύτερη ενδόθερμη κορυφή, στους $\sim 300^\circ\text{C}$, αντιστοιχεί στην αποβολή όλου του ζεολιθικού νερού. (Εικόνα 33: γαλάζια σφαιρίδια).
- Αυξανόμενη της θερμοκρασίας συμβαίνει απώλεια του δεσμευμένου νερού με οκταεδρικά κατιόντα Mg (Εικόνα 33: μπλε σφαιρίδια) και εν συνεχεία η αφυδροξυλίωσή του και η μετατροπή του σε μετα-ατταπουλγίτη.
- Τέλος, η εξώθερμη κορυφή στους $\sim 845^\circ\text{C}$ (καμπύλη DTA), οφείλεται στο σχηματισμό του ενστατίτη (MgSiO_3), (Che, et al. 2011).

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων DTA του ατταπουλγίτη Βεντζίων (Εικόνα 45, πίνακας 10) με αντίστοιχα αποτελέσματα DTA σε ατταπουλγίτη από άλλες εργασίες (πίνακας 11), καταλήγει στο συμπέρασμα ότι: Στους $75\text{-}150^\circ\text{C}$ απομακρύνεται το νερό υγρασίας και μέρος του ζεολιθικού νερού, στους $250\text{-}325^\circ\text{C}$ απομακρύνεται το υπόλοιπο ζεολιθικό νερό και μέρος του κρυσταλλικού νερού, με αθροιστική απώλεια βάρους περίπου 12%. Στους $425\text{-}500^\circ\text{C}$ έως $630\text{-}700^\circ\text{C}$, έχει απομακρυνθεί πλήρως το νερό με σχηματισμό ανυδρίτη. Στους $820\text{-}870^\circ\text{C}$, η δομή του ατταπουλγίτη καταρρέει, σχηματίζοντας άλλες δομές, όπως κλινοενστατίτη ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$), ενστατίτη (MgSiO_3) και κριστοβαλίτη (SiO_2).



Εικόνα 45: Διάγραμμα DTA από ατταπουλγίτη Βεντζίων, Γρεβενών, με καμπύλες μεταβολής ενθαλπίας, (DTA, κόκκινη), απώλειας βάρους, (TG, πράσινη) και διαφορικής απώλειας βάρους (DTG, μπλε).

Τα παραπάνω αποτελέσματα μπορούν να συγκριθούν με τα αντίστοιχα της εργασίας του Βλαμίδη (2009) από την ανάλυση DTA σε δείγμα ατταπουλγίτη

και χαλαζία με προέλευση τα Βέντζια, Γρεβενών, όπου αναφέρεται ότι: Η πρώτη απώλεια στους 90-100 °C ήταν 8,36 %. Το ποσοστό αυτό οφείλεται σε απώλεια υγρασίας και χαλαρά δεσμευμένου ζεολιθικού νερού. Η δεύτερη απώλεια, στους 220-240 °C ήταν 3,89 % οφείλεται στην απώλεια του δεσμευμένου ζεολιθικού νερού. Η συνολική απώλεια των δύο προηγούμενων κορυφών ήταν 12,3 %.

Πίνακας 10: Απώλεια βάρους του ατταπουλγίτη Βεντζίων με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας μέσω τεχνικής DTA.

Μεταβολή ενθαλπίας (+/-)	Απώλεια βάρους (%)	Εύρος θερμοκρασίας (°C)	Θερμοκρασία Κορυφής (°C)
+	8,40	75 - 150	105
+	4,03	250 - 325	290
+	0,25	425 - 500	450
+	0,21	630 - 700	675
-	0	820 - 870	850
	Σύνολο: 12,94	-----	-----

Η τρίτη απώλεια, στους 430-440 °C, ήταν 5,46 % και αντιστοιχεί σε απώλεια κρυσταλλικού νερού και καταστροφή της κρυσταλλικής δομής.

Η τέταρτη απώλεια, στους 650-670 °C, ήταν 1,32 %, και αντιστοιχεί στη μετατροπή του ατταπουλγίτη σε άνυδρο ατταπουλγίτη.

Τέλος η πέμπτη περιοχή, στους 780 °C, φανέρωσε μια εξώθερμη αντίδραση, η οποία πιθανόν να οφείλεται στην οξείδωση του περιεχόμενου σιδήρου στη δομή του ατταπουλγίτη.

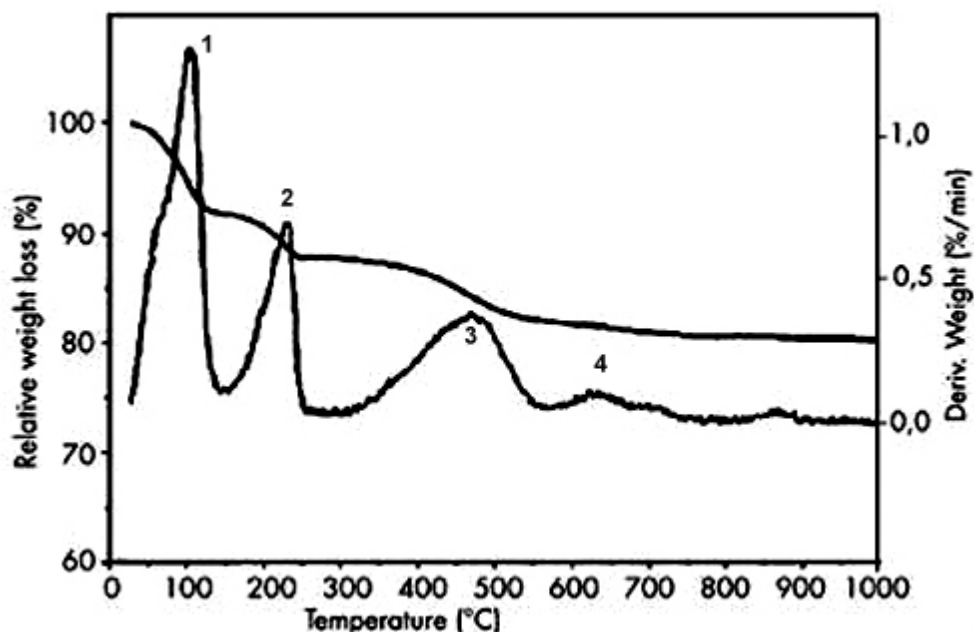
Στην εργασία τους οι Frost et al. (2008) με ταυτόχρονη παραγωγή των τριών καμπύλων TG, DTG και DTA του ατταπουλγίτη από Φλόριντα, ΗΠΑ, παρατηρούν 5 στάδια απώλειας βάρους νερού, από τα οποία τα 4 στάδια είναι ενδόθερμης αλλαγής ενθαλπίας, ως εξής:

Το πρώτο στάδιο στην καμπύλη DTG, παρατηρείται στους 92 °C, με απώλεια βάρους νερού 6,5% λόγω αφυδάτωσης του απορροφούμενου νερού. Το δεύτερο στάδιο στους 130 °C, με απώλεια βάρους νερού 5,7% λόγω αφυδάτωσης του ζεολιθικού νερού. Το τρίτο στάδιο στους 249 °C με απώλεια βάρους νερού 3,4% λόγω αφυδροξυλίωσης του κρυσταλλικού νερού. Το τέταρτο στάδιο στους 434 °C με απώλεια βάρους νερού 4,9% λόγω αφυδροξυλίωσης των -OH από Mg-OH (ή Al-OH, Fe-OH) Το πέμπτο περίπλοκο στάδιο στους 853 °C με απώλεια βάρους 1,00 %. Οι ίδιοι

ερευνητές δεν εξηγούν τι αντίδραση γίνεται στο πέμπτο στάδιο, όμως παραθέτουν τη διαδικασία απώλεια βάρους του σεπιολίτη, που στο πέμπτο στάδιο, εξώθερμης αλλαγής ενθαλπίας, μετατρέπεται σε ενστατίτη (MgSiO_3). Σύμφωνα με την εργασία των Giustetto et al. (2004) με δείγματα ατταπουλγίτη από το Μεξικό, προκύπτουν τέσσερις περιοχές απώλειας βάρους από την ερμηνεία της καμπύλης DTG (Εικόνα 46). Η πρώτη απώλεια, εντοπίζεται στους 110-120 °C. Στη θερμοκρασία αυτή χάνεται η υγρασία του δείγματος και ένα ποσοστό του χαλαρά δεσμευμένου ζεολιθικού νερού. Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στην πρώτη κορυφή (1) της DTG καμπύλης. Η δεύτερη απώλεια εντοπίζεται στους 220-230 °C και αντιστοιχεί στη δεύτερη κορυφή (2) της DTG καμπύλης. Στη θερμοκρασία αυτή χάνεται και το υπόλοιπο ζεολιθικό νερό. Οι δύο τελευταίες απώλειες οδηγούν σε 12,5% μείωση του αρχικού βάρους του δείγματος. Η τρίτη απώλεια, στην κορυφή (3) της DTG καμπύλης, που εντοπίζεται στους 450-480 °C προκαλεί μείωση βάρους κατά 5%. Η απώλεια αυτή οφείλεται στην απελευθέρωση του δεσμευμένου χημικά νερού (κρυσταλλικό νερό), από τη δομή του ατταπουλγίτη. Αυτή είναι και η θερμοκρασία στην οποία αρχίζει η καταστροφή της κρυσταλλικής δομής του ατταπουλγίτη. Τέλος, παρατηρείται μια μικρή απώλεια στους 700 °C, η οποία οφείλεται στην καταστροφή των υδροξυλίων και στη μετατροπή της άμορφης μάζας του δείγματος σε κρυσταλλοποίηση κλίνοενστατίτη ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$).

Σύμφωνα με τους Frost & Ding (2003), παρατηρούνται 5 στάδια στην καμπύλη DTGA του ατταπουλγίτη από τη Φλόριντα, ΗΠΑ. Το πρώτο στάδιο παρατηρείται στους 63,4 °C και δείχνει απώλεια βάρους νερού 12,7%. Το δεύτερο στάδιο παρατηρείται στους 168 °C και δείχνει σχετική απώλεια βάρους νερού 16,3%. Τα επόμενα δύο στάδια (τρίτο και τέταρτο) απώλειας βάρους παρατηρούνται στους 357°C και 415 °C. Αυτές οι δύο θερμοκρασίες πιθανότατα αφορούν την αμετάκλητη αφυδάτωση του υπολοίπου δεσμευμένου νερού και της επακόλουθης κατάρρευσης των μοριακών καναλιών (στοιχείο 357 °C) και την αφυδροξυλίωση (στοιχείο 415 °C). Μια μικρότερου βαθμού αφυδροξυλίωση παρατηρείται στους 864 °C και αποδίδεται στην αφυδροξυλίωση των -OH ομάδων από το Mg που έχει απομείνει.

Σύμφωνα με τον Hisato Hayashi (1969) η ανάλυση DTA σε δείγμα ατταπουλγίτη από περιοχή της Ιαπωνίας, έδειξε 4 ενδόθερμες μεταβολές και μία εξώθερμη. Οι ενδόθερμες έδειξαν τις εξής απώλειες βάρους (%) σε αντίστοιχες θερμοκρασίες κορυφής (°C): 8,0% σε 80 – 210 °C, 4,1% σε 210 – 325 °C, 5,2% σε 350 – 540 °C και 2,1% σε 690 – 770 °C. Η εξώθερμη μεταβολή σημειώθηκε περίπου στους 925 °C. Σύμφωνα με τον ίδιο ερευνητή, ο «ανυδρίτης» του ατταπουλγίτη παρέμεινε σταθερός μέχρι τους 780 °C, όμως κοντά στους 800 °C η δομή του άλλαξε σε άμορφη και μετασχηματίστηκε σε ενστατίτη (MgSiO_3) και κριστοβαλίτη (SiO_2) μεταξύ 900 – 1000 °C.



Εικόνα 46: Διάγραμμα DTA από ατταπουλγίτη περιοχής Μεξικού, με καμπύλες TG και DTG (Giustello et al., 2004).

Οι Frini Srasra et al (2008) από ανάλυση DTA σε δείγμα ατταπουλγίτη περιοχής της Νότιας Τυνησίας, αναφέρουν τα ακόλουθα αποτελέσματα απώλειας βάρους (%) σε αντίστοιχες θερμοκρασίες (°C): 7,8% σε 120 °C, 5,3% σε 120 – 180 °C, 4% σε 180 – 300 °C και 12,4% σε 300 – 750 °C. Οι ίδιοι ερευνητές αναφέρουν ότι ο προσδιορισμός του αριθμού των μορίων νερού που αποδεσμεύθηκε σε διαφορετικά στάδια, δείχνει ότι μέχρι τους 180°C υπήρξε απώλεια ζεολιθικού νερού πάνω από το μισό του αρχικού.

Το υπόλοιπο ζεολιθικό νερό αποδεσμεύθηκε μεταξύ 180-300°C. Η απώλεια του κρυσταλλικού νερού συνέβη σε υψηλότερη θερμοκρασία. Πάνω από τη θερμοκρασία 300 °C η απώλεια βάρους (12,4%), σύμφωνα με την καμπύλη TGA, οφείλεται στην αποδέσμευση 3,77 μορίων του κρυσταλλικού νερού μαζί με νερό προερχόμενο από ομάδες υδροξυλίου.

Στον Πίνακα 11 γίνεται σύγκριση θερμοκρασιών από ανάλυση DTA σε ατταπουλγίτη Βεντζίων της παρούσας εργασίας, με αντίστοιχες της βιβλιογραφίας.

Πίνακας 11: Σύγκριση θερμοκρασιών (°C) από DTA σε ατταπουλγίτη Βσντζίων, Γρεβενών, με αντίστοιχες της βιβλιογραφίας.

1	2	3	4	5	6
75-150 (105)	90-100	110-120	80-210	92	120
250-325 (290)	220-240	220-230	210-325	130	120-180
425-500 (450)	430-440	450-480	350-540	249	180-300
630-700 (675)	650-670	780	690-770	439	300-750
820-870 (850)	780	-----	925	853	-----

1. δείγμα από Βέντζια (από Εικόνα 45 και πίνακα 10).
2. δείγμα από Βέντζια (Βλαμίδης, 2009).
3. δείγμα από Μεξικό (βλ. Εικόνα 46), (Giustetto et al, 2004).
4. δείγμα από Ιαπωνία (Hisato Hayashi, 1969).
5. δείγμα από Φλόριντα, Η.Π.Α. (Frost et al, 2008).
6. δείγμα από Νότια Τυνησία (Frini Srasra et al, 2008).

Στην εργασία των Haden et al, (1967) σχετικά με τις ιδιότητες και εφαρμογές του ατταπουλγίτη, αναφέρεται ότι στην ανάλυση DTA του ατταπουλγίτη παρατηρούνται τα εξής: Το ελεύθερο νερό απομακρύνεται μέχρι τους 100 °C. Μια τριπλή ενδόθερμη κορυφή μεταξύ 100 °C και 600 °C είναι χαρακτηριστική για όλους τους ατταπουλγίτες. Η πρώτη κορυφή μεταξύ 100 °C και 200 °C αφορά την απώλεια του ζεολιθικού νερού. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες το κρυσταλλικό νερό αποδεδμεύεται. Η κορυφή μεταξύ 400 °C και 500 °C δείχνει την ανάπτυξη μετά από απώλεια νερού, και δομική κατάρρευση, ανυδρίτη του ατταπουλγίτη που ακόμη διατηρεί την κρυσταλλικότητα του. Πρακτικά, όλο το νερό έχει αποδεδμευτεί μέχρι περίπου τους 600 °C. Πάνω από τους 700 °C δημιουργείται επιπλέον συρρίκνωση, η κρυσταλλική δομή του ατταπουλγίτη καταρρέει, διασπάται και σχηματίζονται νέες δομές, κυρίως ενστατίτης (MgSiO_3). Η περιοχή σταθερότητας του κλινοενστατίτη ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) εξαρτάται από το λόγο Mg:Al. Εάν αυτός ο λόγος είναι μικρότερος της μονάδας ($\text{Mg} < \text{Al}$), τότε η περιοχή σταθερότητας είναι πολύ μικρή. Σε αναλογίες μεγαλύτερες της μονάδας ($\text{Mg} > \text{Al}$), η περιοχή αυτή εκτείνεται μέχρι τους 1.000 °C. Στη περιοχή από 1.000 °C έως 2.000 °C, σχηματίζονται δομές κριστοβαλίτη (SiO_2) και κορδιερίτη $[(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}]$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12

Συμπεράσματα - Προτάσεις

Αντιπροσωπευτικά δείγματα του ατταπουλγίτη Βεντζίων, Γρεβενών, μελετήθηκαν με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ, διαφορική θερμική ανάλυση, φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας και φασματοσκοπία Raman και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και μικροανάλυση.

Τα βασικά συμπεράσματα, όπως προκύπτουν από την προαναφερθείσα συνδυαστική μελέτη, είναι τα εξής:

- Η περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ έδειξε ότι τα δείγματα που μελετήθηκαν αποτελούνται, κυρίως, από ατταπουλγίτη. Εκτός από τον ατταπουλγίτη, ο οποίος αποτελεί την κύρια ορυκτολογική φάση, το δείγμα περιέχει και πολύ λίγο χαλαζία.

- Η φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας έδειξε την παρουσία επιφανειακά προσροφημένου καθώς και ζεολιθικού τύπου νερού. Η φασματοσκοπία Raman δεν έδωσε σαφή αποτελέσματα, λόγω του πολύ έντονου «θορύβου» που προκαλεί η διέγερση του υλικού με λέιζερ He-Ne, μήκους κύματος 632,8 nm.

Από τη διαφορική θερμική ανάλυση προκύπτουν χαρακτηριστικές ενδόθερμες κορυφές, οι οποίες οφείλονται στα διάφορα στάδια αφυδάτωσης και αφυδροξυλίωσής του. Πιο συγκεκριμένα, μέχρι τους ~160 °C, απομακρύνετο επιφανειακά προσροφημένο νερό και μέρους του ζεολιθικού νερού που βρίσκεται μέσα στα κανάλια, στη συνέχεια στους ~300 °C, αντιστοιχεί στην απομακρύνεται όλο το ζεολιθικό νερό, αυξανόμενης της θερμοκρασίας συμβαίνει απώλεια του δεσμευμένου νερού με οκταεδρικά κατιόντα Mg και εν συνεχεία η αφυδροξυλίωσή του και η μετατροπή του σε μετα-ατταπουλγίτη και τέλος στους ~845 °C σχηματίζεται ενστατίτης.

- Από τη μελέτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, φαίνεται ότι η μορφή ανάπτυξης του ατταπουλγίτη είναι πρισματική, σχηματίζοντας βελονοειδείς και φυλλοειδείς κρυστάλλους.

Επίσης, ο ατταπουλγίτης των Βεντζίων του Νομού Γρεβενών χαρακτηρίζεται από υψηλό πορώδες, υψηλό ιξώδες, είναι σταθερός σε υψηλές θερμοκρασίες και δεν διογκώνεται. Δεν προσβάλλεται από ηλεκτρολύτες, έχει άριστες ρεολογικές - θixοτροπικές ιδιότητες (Christidis et al., 2010) και μεγάλη προσροφητική ικανότητα (Σαρακινίδου, 2012). Οι ιδιότητες αυτές καθιστούν τον ατταπουλγίτη ένα ιδιαίτερα ανταγωνιστικό βιομηχανικό ορυκτό, εφόσον πολλές από αυτές τις ιδιότητες υπερέχουν των

άλλων βιομηχανικών ορυκτών, όπως ο μπεντονίτης, ο καολίνης και ο ζεόλιθος.

Ο ατταπουλγίτης, χρειάζεται να υποστεί μια σειρά από κατάλληλες μηχανικές και φυσικοχημικές επεξεργασίες προκειμένου να βελτιωθούν ή και να τροποποιηθούν οι εγγενείς ιδιότητες του, πριν από κάθε χρήση και εφαρμογή. Ανάλογα με τη χρήση που προορίζεται ο ατταπουλγίτης, υπόκειται και την κατάλληλη επεξεργασία. Αυτό προϋποθέτει μια συνεχή μελέτη συμπεριφοράς του ατταπουλγίτη κάτω από επιλεγμένες κατάλληλες συνθήκες με στόχο την εξεύρεση της βέλτιστης επεξεργασίας του.

Οι χρήσεις και εφαρμογές του ατταπουλγίτη είναι πολλές και ποικίλες στη γεωργία, στη βιομηχανία και αλλού, ενώ υπάρχει αυξητική τάση για περισσότερες εφαρμογές και στη σύγχρονη τεχνολογία. Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μεγάλος αριθμός ερευνητικών εργασιών σε σύνθετα υλικά, μέρος των οποίων αποτελεί και ο ατταπουλγίτης. Αυτά τα υλικά χαρακτηρίζονται από αυξημένες και ιδιαίτερες ιδιότητες που θα τα καταστήσει κατάλληλα για εξειδικευμένες εφαρμογές. Οι καταλυτικές ιδιότητες του ατταπουλγίτη θα πρέπει να διερευνηθούν περισσότερο, δεδομένου ότι αποτελούν ένα πολλά υποσχόμενο πεδίο εφαρμογών υψηλής και σύγχρονης τεχνολογίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική (21)

- Αλεξάκης Ε. (2010), «Δομικός χαρακτηρισμός παλυγορσκιτικών αργίλων με φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου», διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, σχολή εφαρμοσμένων μαθηματικών και φυσικών επιστημών.
- Βαλαβανίδης Α. (2008), «βασικές αρχές μοριακής φασματοσκοπίας και εφαρμογές στην οργανική χημεία» Εκδόσεις Σύγχρονα Θέματα.
- Βλαμίδης Α.Δ. (2009), «Γεωχημική - Ορυκτοχημική μελέτη του παλυγορσκή της περιοχής Βεντζίων Γρεβενών», διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, τμήμα μηχανικών ορυκτών πόρων.
- Ζωτιάδης Β., Αργυράκη Α., Θεολόγου Ε. (2010), «Πιλοτική εφαρμογή ατταπουλιτικής αργίλου για τη σταθεροποίηση τοξικών μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη», 6^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Γεωτεχνικής & Γεωπεριβαλλοντικής Μηχανικής, ΤΕΕ, Βόλος.
- Θεοφάνους Α. (2012), «Παρασκευή νανοσύνθετων αργιλικών ορυκτών-φωτοκαταλυτών για περιβαλλοντικές εφαρμογές», πτυχιακή εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών, τμήμα γεωλογίας.
- Θεοφίλου Ν. (2014), «ορυκτός ατταπουλιγίτης-πλεονεκτήματα έναντι του ζεόλιθου» Εκ Γης –εδαφοβελτιωτικά και βιοαποικοδομητές». <http://www.ekgis.gr/attapoulgitis.html> (πρόσβαση 20/3/2015)
- Καμίτσος Ε.Ι., Χρυσικός Γ.Δ.(1999), «Στοιχεία φασματοσκοπίας υπερύθρου-εφαρμοσμένη μοριακή φασματοσκοπία», Ινστιτούτο θεωρητικής και φυσικής χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης. http://tccc.iesl.forth.gr/AMS_EPEAEK/courses/CrKam/IR-Lab_Course.htm (πρόσβαση 20/3/2015)
- Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α., Δρακούλης Α. και Τσιραμπίδης Α. (2005), «Μελέτη δεσμευτικής ικανότητας του μπεντονίτη της Μήλου και του ατταπουλιγίτη των Γρεβενών», 2^ο Συνέδριο της επιτροπής οικονομικής γεωλογίας, ορυκτολογίας και γεωχημείας, Θεσσαλονίκη, σ.σ. 105-112.
- Κατσικάτσος Γ. (1992), «Γεωλογία της Ελλάδας», Πανεπιστήμιο Πάτρας, Ο.Ε.Δ.Β., Αθήνα, σελ. 451

- Κουή Μ. (Ε.Μ.Π.), Λυμπεροπούλου Θ.(Ε.Ε.ΔΙ.Π.), «Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων Χ» www.chemeng.ntua.gr/files/SEM.doc (πρόσβαση 20/3/2015)
- Κούσουλας Ν., Τζούτζης Ε.Α. (2013), «Φασματοσκοπία Raman και εφαρμογές», Τ.Ε.Ι. Λαμίας, σχολή τεχνολογικών εφαρμογών, τμήμα ηλεκτρονικής. <http://users.teilam.gr/~etzoutzis/Raman%20spectroscopy%20and%20applications.pdf> (πρόσβαση 20/3/2015)
- Λαμπροπούλου Δ., Λασπάκη Σ. (2008), «Αργιλικά ορυκτά και πετρώματα ιδιότητες, χρήσεις, οικονομικά στοιχεία» πτυχιακή εργασία, ΤΕΙ Δ. Μακεδονίας, σχολή τεχνολογικών εφαρμογών, Τμήμα Γεωτεχνολογίας και Περιβάλλοντος.
- Νικολοπούλου Α. (2009), «Φωτοκαταλυτική διάσπαση αέριων ρύπων ΝΟx με τη χρήση τροποποιημένων αργιλικών ορυκτών», διατριβή ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Γεωλογίας.
- Όξενκιουν-Πετροπούλου Μ. (2006), «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης: Φασματομετρικές Μέθοδοι, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, σελ. 269-275.
- Σαρακινίδου Σ. Π. (2012), «Αργιλώδεις αποθέσεις Νομού Γρεβενών, χρήση τους στην παραγωγή συνθετικών ελαφροβαρών αδρανών», πτυχιακή εργασία, Παν/ου Αθηνών.
- Στράτη Ι.Α., Θεμελή Δ.Γ., Ζαχαριάδη Γ.Α., Ανθεμίδη Α.Ν., Οικονόμου Α.Σ. (2004), «Ενόργανη Χημική Ανάλυση II», Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Τσιραμπίδης Ε. Α. (2004), «Η χρήση επεξεργασμένων ή συνθετικών ορυκτών στην Παρασκευή τροφίμων, φαρμάκων, καλλυντικών και άλλων προϊόντων», Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσσαλονίκη.
- Τσιραμπίδης Ε.Α. (2005), «Ο ορυκτός πλούτος της Ελλάδος», εκδόσεις Γιαχούδη, Θεσσαλονίκη, σ. 391.
- Τσιραμπίδης Ε. Α. & Φιλιππίδης Α. (2013), «Ορυκτοί Πόροι Ελλάδος: Αποθέματα και Αξία», Τομέας Ορυκτολογίας- Πετρολογίας- Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, σ. 46.

Χατζηαντωνίου Κ. (2012), «Τροποποίηση φυσικών ορυκτών με κατιόντα μολύβδου για την απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα», διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, τμήμα χημικών μηχανικών, μονάδα επιστήμης και τεχνολογίας περιβάλλοντος.

Ψαράς Κ. (2011), «Απομάκρυνση χρωμικών ιόντων από υδατικά διαλύματα με τη χρήση τροποποιημένων με οργανικές ουσίες φυσικών ορυκτών», διπλωματική εργασία, ΕΜΠ.

Ξενόγλωση (88)

Alvarez-Ayuso E. & García-Sánchez A. (2003), «Palygorskite as a feasible Amendment to stabilize heavy metal polluted soils». *Environmental Pollution*, 125, 337-344.

Amer A. Al-Rawas, Yahia E-A. Mohamedzein, Abdulaziz S. Al-Shabibi and Salem Al (2006), «Sand–Attapulgite Clay Mixtures as a Landfill Liner», *Geotechnical & Geological Engineering*, 24 (5), 1365-1383.

Augsburger, M.S., Strasser, E., Perino, E., Mercader, R.C., and Pedregosa, J.C., (1998), «FTIR and Massbauer investigation of a substituted palygorskite: Silicate with a channel structure», *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 59, 175 – 180.

Belarui Setti Lala, Youcef Dali Lamia, Ouali Affaf, Bengueddach Kader Abdel, Galindo Lopez Alberto, (2014), «Mineralogical and Chemical Characterization of Palygorskite from East-Algeria», *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, macla nº 19.

Bish D.L. & Guthrie G.D., Jr (1993), Mineralogy of clay and zeolite dusts (exclusive of 1: 1 layer silicates). In: Guthrie, G.D., Jr & Mossman, B.T., eds, *Reviews in Mineralogy*, Vol. 28, Realth Effects of Mineral Dusts, Chelsea, MI, Book Crafters, 139-184.

Bradley W.F. (1940), «The structural scheme of attapulgite», *American Mineral*, 25, 405-413.

Chahi A., Petit S. and Decarreau A. (2002), «Infrared evidence of dioctahedral – trioctahedral site occupancy in palygorskite», *The Clay Minerals Society*, 50, No. 3, 306-313.

- Che Congcong, Glotch D.Timothy , Bish L.David, Michalski R.Joseph and Xu Wenqian, (2011), «Spectroscopic study of the dehydration and/or dehydroxylation of phyllosilicate and zeolite minerals.» *Journal of Geophysical Research: Planets*. Volume 116, Issue E5.
- Chen H., Zhao J. (2009), «Adsorption study for removal of Congo red anionic dye using organo-attapulgite», *Adsorption*, 15 (4) , 381- 389.
- Cheng H., Yang J., Frost R.L., Wu Z., (2011), « Infrared transmission and emission spectroscopic study of selected Chinese palygorskites», *Spectrochim. Acta*, A 83 (2011) 518.
- Chiari Giacomo, Giustetto Roberto and Ricchiardi Gabriele (2004), «Crystal structure refinements of palygorskite and Maya Blue from molecular modelling and powder synchrotron diffraction», *European Journal of Minerals*, 15, 21-33.
- Christidis G. E., Katsiki P., Pratikakis A. and Kacandes A.(2010), «Rheological properties of palygorskite-smectite suspensions from the Ventzia basin, W. Macedobia, Greece», Bulletin of the geological Society of Greece. Proceedings of the 12th International Congress, Patras.
- Chryssikos D. G., Gionis V., Kacandes H. G., Stathopoulou T. E., Suarez M., Garcia-Romero E., Sanchez Del Rio M. (2009), «Octahedral cation distribution in palygorskite», *American Mineralogist*, 94, 200 – 203.
- Clark N.R., Swayze A. G., Wise R., Livo K E., Hoefen M.T., Kokaly F.R. and Sutley J.S. (2003), *USGS Digital Spectral Library*, splib05a, Palygorskite CM46a Attapul W1R1Bb.
http://pubs.usgs.gov/of/2003/ofr-03-395/PLOTS/M/palygorskite_cm46.5315.gif
 (πρόσβαση 21/3/2015)
- ClarkeGerry (March 2008), «Geohellas four years on», Industrial Minerals Magazine publishers,U.K
<http://www.indmin.com/SearchResultsElastic.aspx?term=March%202008>
 (πρόσβαση 21/3/2015)
- Dean E. Arnold, Neff Hector, Glascock D. Michael, Speakman J. Robert (2007), “Sourcing the Palygorskite used in Maya Blue: A pilot study comparing the results of INAA and LA-ICP-MS” *The society for American archeology, Latin American Antiquity*, 18(1), 44-58.

- Egerton, R. F. (2005), «Physical principles of electron microscopy : an introduction to TEM, SEM, and AEM». Springer, New York.
- Frini-Srasra N., Srasra E. (2008), «Effect of heating on palygorskite and acid treated palygorskite properties», *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* , 44 (1), 43-49.
- Frost R.L., Ding Z. (2003), «Controlled rate thermal analysis and differential scanning calorimetry of sepiolites and palygorskites», *Thermochimica Acta*, 397, 119–128.
- Frost R. L., Vagvolgyi, Veronika and Daniel, Lisa M. and Pinto, Caroline S. and Kristof, Janos and Horvath, Erzsebet (2008), « Dynamic and Controlled Rate Thermal analysis of attapulgite», *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 92(2). 589-594.
- Frost R.L., Xi Yunfei, He Hongping (2010), «Synthesis, characterization of palygorskite supported zero-valent iron and its application for methylene blue adsorption» *Journal of Colloid and Interface Science*, 341, 153–161.
- Galan E. (1996), “Properties and applications of Palygorsite – Sepiolite Clays”, *Clay minerals*, 31, 443-453 .
- Galan E. & Carretero I. (1999), «A new approach to compositional limits for sepiolite and palygorskite», *Clays and Clay Minerals*, 47, 399-409.
- Galan E. and Singer A., (ed.) (2011) «Developments in Palygorskite-Sepiolite Research: A new outlook on these Nanomaterials», *Developments in Clay Science*, 3, p. 411, Elsevier U.K., Netherlands.
- Garcia-Romero E., Suarez M. & Bustillo M.A. (2004), «Characteristics of a Mg-palygorskite in Miocene Rocks (Madrid Basin, Spain)» *Clays and Clay Minerals*, 52, 486-496.
- Garcia-Romero E., Suarez M., Santaren J. and Alvarez A. (2007), «Crystallochemical characterization of the palygorskite and sepiolite from the Allou Kagne deposit, Senegal». *Clays and clay minerals*, 55 (6), 606-617.
- Gard J.A. and Follett E.A.C. (1968), «A structural scheme for palygorskite», *Clay Minerals*, 7, 367-370.

- 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., 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.
- Golden D.C., Dixon J.B., Shadfan H., Kippenberger L.A. (1985), «Palygorskite and Sepiolite alteration to Smectite under alkaline conditions», *Clays and Clay minerals*, 33, No. 1, 44-50.
- Goldstein, J. (2003), «Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis». Kluwer Academic/Plenum Publishers, p. 689.
- Gonzalez F., Pesquera C., Blanco C., Benito I., Mendioroz S., Pajares, A.J., (1990) «Structural and textural evolution under thermal treatment of natural and acid-activated Al-rich and Mg-rich palygorskites», *Applied Clay Science*, 5.1, 23-36
- Griffiths P.R., de Haseth J.A. (1986), «Fourier Transform Infrared Spectrometry», Wiley-Interscience, Vol. 83, New York.
- Grim Ralph E., (1953), «Clay Mineralogy», McGraw-Hill.
- Gullett L.L., Simmons C. L., Lee R. G. (1991), «Sulfur coating of urea treated with attapulgite clay», *Fertilizer research*, 28 (1), 123-128.
- Haden Linwood W. Jr.(1961), «Minerals and Chemicals» Philipp Corporation, Menlo Park, New Jersey, «Attapulgite: Properties and Uses», Tenth National Conference on Clays and Clay Minerals, Austin, Texas, Proceedings Ada Swineford and Paul C. Franks, Eds. Pergamon, 1963, 284-290.
- Haden Linwood W. Jr. and Schwine Ira A. (1967), «Attapulgite, its properties and applications» *Industrial and Engineering Chemistry*, 59 (9), 58-69.

- Harraz H. Z. (2014), Clay Mineralogy, a short series in Geology, Department of Geology, Tanta University, Egypt.
<http://www.slideshare.net/hzharraz/clay-mineralogy-31812642>
 (πρόσβαση 21/3/2015)
- Haydn H. Murray (2005), «Clay sorbents: The mineralogy, processing and applications», *Acta Geodyn. Geomaterials*, 2, No.2 (138), 131 - 138.
- Heivilin, F.G. & 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.
- Hisato Hayashi, Ryohei Otsuka, Naoya Imai (1969), «Infrared study of sepiolite and palygorskite on heating», *The American Mineralogist*, 53, 1613 – 1624.
- Huang Jianhua, Liu Yuanfa, Liu Yue, and Wang Xingguo (2007), «Effect of Attapulgitite Pore Size Distribution on Soybean Oil Bleaching», *Journal of American Oil Chemical Society*, 84, 687–692.
- Jones B.F. & Galan E. (1988), «Sepiolite and palygorskite» In: Bailey SW, «Hydrous phyllosilicates (exclusive of micas)». Reviews in mineralogy, 19, Mineralogical Society of America, Washington, DC.
- Kastiris 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.
- Lei Ziqiang & Wen Shouxin (2007), «Preparation and decoloration property of polystyrene- grafted palygorskite nanoparticles», *Materials Letters*, 61, 4076-4078.
- Leona Marco, Casadio Francesca, Bacci Mauro and Picollo Marcello (2004), «Identification of the pre-Columbian pigment Maya Blue on works of art by noninvasive UV-VIS and Raman spectroscopic technics», *Journal of the American Institute for Conservation*, Vol. 43, Article 4, p.p. 39 – 54.
- Maltezos John (2013), «Ατταπουλγίτης – εφαρμογή του ατταπουλγίτη στη γεωργία», Γεωανθός: προϊόντα ζεολίθου – βιομηχανικά ορυκτά.
<http://www.geoanthos.gr/pages/attapulgitite> (πρόσβαση 20/3/2015)

- Mackenzie, R. C. (1970) Simple phyllosilicates based on gibbsite-like and brucite-like sheets: in *Differential Thermal Analysis*, Vol. 1, R. C. Mackenzie, ed., Academic Press, London, pp. 775
- McKeown A. David, Post E. Jeffrey and Etz S. Edgar (2002), «Vibrational analysis of palygorskite and sepiolite», *Clays and Clay Minerals*, 50 (5), 666–679.
- Miller G. John, Haden W. Linwood, Jr., and Oulton T. Dixon, (1963), «Oxidizing power of the surface of the attapulgite clay», *Clays and Clay Minerals: proceedings of the 12th National Conference*, vol. 19, p.p. 381-395
- Mumpton Fred A. and Rustum Roy (1956), «New data on sepiolite and attapulgite», *Clays and Clay Minerals: proceedings of the 5th National Conference*, 5, 136 – 143.
- Murray H. Haydn and Huitang Zhou (2005), «Palygorskite and Sepiolite (Hormites) », *Industrial Minerals and Rocks-commodities, markets and uses*, 7th Edition, SME ed, p.p. 401- 406
- O' Driscoll Mike (April 2004), «Geohellas enters attapulgite market» *Industrial Minerals magazine publishers*, U.K.
<http://www.indmin.com/SearchResultsElastic.aspx#?term=April%20200>
 (πρόσβαση 21/3/2015)
- Oliveira, R.N., Acchar W., Soares G.D.A. and Barreto L.S. (2013), «The increase of surface area of a Brazilian palygorskite clay activated with sulfuric acid solutions using a factorial design», *Ibero-American Journal of Materials*, 16 (4), 924 – 928.
- Papoulis D., Komarneni S., Panagiotaras D., Nikolopoulou A., Li Huihui, Yin Shu, Tsugio Sato, Katsuki H. (2013), « Palygorskite–TiO₂ nanocomposites: Part 1. Synthesis and characterization » *Applied Clay Science*, 83–84, 191–197.
- Pei-Lin Tien (1973), «Palygorskite from Warren Quarry, Enderby, Leicestershire, England», *Clay Minerals*, 10, 27 – 34.
- Post Jeffrey E., and Heaney Peter J. (2008), «Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of palygorskite», *American Mineralogist*, 93, 667–675.

- Potgieter J.H., Potgieter-Vermaak S.S., Kalibantonga P.D. (2006), «Heavy metals removal from solution by palygorskite clay», *Minerals Engineering*, 19, 463–470.
- Preisinger, A. (1963), «Sepiolite and related compounds: its stability and application», *Clays and Clay Minerals*, 10, 365-371.
- Robertson Robert H.S. (1989), «Some notes on attapulgite», *Mineralogical Society*, 0-4, 125-131.
http://www.minersoc.org/pages/Archive-CM/Volume_0/0-4-125.pdf
 (πρόσβαση 25/3/2015)
- Ruiz Juan A.C., Melo Dulce M.A., Souza Jose R. and Alcazar Leopoldo O. (2002), «Determination of Total Acid in Palygorskite Chemically Modified by N-Butylamine Thermodesorption», *Ibero-American Journal of Materials*, 5 (2), 173-178.
- Sanchez del Rio M, Boccaleri E., Milanesio M., Croce G., Van Beek W., Tsiantos C., Chyssikos G. D., Gionis V., Kacandes G. H., Suarez M., and Garcia-Romero E., (2009), «A combined synchrotron powder diffraction and vibrational study of the thermal treatment of palygorskite-indigo to produce Maya blue», *Journal of Materials Science*, vol. 44, no. 20, pp. 5524-5536
- Shuali U., Steinberg M., Yariv S., Muller - Vonmoos M., Kahrt G. and Rub A. (1990), «Thermal analysis of sepiolite and palygorskite treated with butylamine», *Clay Minerals*, 25, 107 – 119.
- Singer, A. and Galan, E. (Eds.) (1984), «Developments in Sedimentology, Palygorskite, Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses». *Developments in Sedimentology*, vol. 37., Elsevier publishers.
- Skoog D., Holler F. J., Nieman T. A. (2002), «Αρχές ενόργανης ανάλυσης», 5η Έκδοση, Ελληνική Μετάφραση Καραγιάννη-Ευσταθίου-Χανιωτάκη, Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα.
- Smykatz-Kloss Werner, (1974), «Differential thermal analysis: application and results in mineralogy», Springer-Verlag publication, pp. 185
- Suarez M. and Garcia-Romero E. (2006), «FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet», *Applied Clay Science*, 31, 154 – 163.

- Suarez M. and Garcia-Romero E. (2011), «Advances in the Crystal Chemistry of Sepiolite and Palygorskite», «Developments in clay science», Vol. 3, «Developments in palygorskite – sepiolite research: a new outlook on these nanomaterials», chapter 2, 33-64.
- Suarez M. and Garcia-Romero E.(2013), «Sepiolite-Palygorskite: a continuous polysomatic series», *Clays and Clay Minerals*, 61 (5), 461–472.
- Suarez M., Garcia–Romero E. , Sanchez Del Rio M., Martinetto P. and Dooryhee E.(2007), «The effect of the octahedral cations on the dimensions of the palygorskite cell», *Clay Minerals*, 42, 287 – 297.
- Swapp Susan, «Scanning Electron Microscopy» Geochemical instrumentation and analysis», University of Wyoming, U.S.A.
http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html (πρόσβαση 21/3/2015)
- Tan Liqiang, Jin Yeling, Chen Jing (2011), «Sorption of radiocobalt(II) from aqueous solutions to Na-attapulgite». *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*, 289, 601-610.
- Tang Y., Zhang H., Liu X., Cai D, Feng H., Miao C., Wang X., Wu Z. and Yu Z.(2011), «Flocculation of harmful algal blooms by modified attapulgite and its safety evaluation», *Water Research*, 45, 2855 – 2862.
- Tao Hu and Tan Liqiang (2012), «Modifying attapulgite clay by ammonium citrate tribasic for the removal of radionuclide Th(IV) from aqueous solution» *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 292 (2), 819-827.
- Van Der Marel W. H. and Beutelspacher H., (1976), «Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and Their Admixtures», Elsevier Science Ltd, pp. 396
- Van Olphen H. and Fripiat J.J., (1979), «Data Handbook for Clay materials and Other Non-metallic Minerals», Pergamon Press, pp. 346
- Van Scoyoc, G.E., Serna, C.J. and Ahlrichs, J.L. (1979), «Structural changes in palygorskite during dehydration and dehydroxylation», *American Mineralogist*, 64, 215 - 223.

- Velde B. (1995), «Origin and Mineralogy of Clays - clays and the environment», Springer, Berlin, Heidelberg, p. 329.
- Virta R., Lorenz W. and Requeire M. (1994), «Industrial minerals and rocks: classification of and uses», *Industrial Minerals*, 4, 65-67.
- Xiaobing Zhao, Yingqin Meng, Xiaowang Lu and Xiazhang Li (2013), «Sol-gel synthesis and catalytic property of $Ce_{1-x}Ti_xO_2$ nanocomposites supported on attapulgite clay», *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 66 (1), 22-30.
- Xu Gu, Jin Long Jiang and Dong Li (2011), «Synthesis and Characterization of attapulgite Clay Coated Ag/AgBr/TiO₂ Visible Light Photocatalyst», *Advanced Materials Research*, 178, 285 – 290.
- Yalei Zhang, Jing Zhao, Huaqiang Chu, Xuefei Zhou and Yong Wei (2014), «Effect of modified attapulgite addition on the performance of a PVDF ultrafiltration membrane». *Desalination (The International Journal on the Science and Technology of Desalting and Water Purification)*, 344, 71–78.
- Yan W., Liu D., Tan D., Yuan P. and Chen M. (2012), «FTIR spectroscopy study of the structure changes of palygorskite under heating», *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 97, 1052 - 1057.
- 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.
- Yariv S., (1986), «Infrared evidence for the occurrence of SiO groups with double bond character in antigorite, sepiolite and palygorskite», *Clay Minerals*, 21, 925-936
- Zhu Wubiao, Liu Zhengjie, Chen Lei (2011), «Sorption of uranium(VI) on Na-attapulgite as a function of contact time, solid content, pH, ionic strength, temperature and humic acid». *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*, 289, 781-788.
- Zotiadis V. and Argyraki A. (2013), «Development of innovative environmental applications of attapulgite clay», *Bulletin of the Geological Society of Greece*, vol. XLVII. Proceedings of the 13th International Congress, Chania.

Ιστοτόποι (27)

Άσκηση υπαίθρου αποφοίτων (2012), «Δυτική Ελλάδα, Γρεβενά, Μετέωρα, Βούρινος, Χαλκιδική» τμήμα Γεωλογίας, Παν/μιοΠατρών (ατταπουλγίτης σσ.14-16).

http://www.geology.upatras.gr/zeus/uploads/an_uploads/askhsh_ypaithrou.pdf
(πρόσβαση 13/4/2014)

«Ελληνική εξορυκτική βιομηχανία, διεθνές περιβάλλον, φυσιογνωμία-προοπτικές» ΥΠΕΚΑ (παράρτημαII).

<http://www.latomet.gr/ypan/Hypertrak/BinaryContent.aspx?pagenb=12093>
(πρόσβαση 20/3/2015)

«Σημειώσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας», «Μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης – SEM» (2010), Διατμηματικό πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών: «μικροσυστήματα και νανοδιατάξεις», ΕΜΠ, Σ.Ε.Μ.Φ.Ε.

http://www.physics.ntua.gr/~micronano/ERG%20TEXNIKES/Simeioseis_TEM.pdf (πρόσβαση 20/3/2015)
https://semfe.gr/files/users/413/meuodoi_xarakthrismou_ylikwn_ask7_2010.pdf (πρόσβαση 20/3/2015)

Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων, Ατταπουλγίτης

<http://www.sme.gr/proionta-sme-orykta/84-attapoulgitis>
(πρόσβαση 21/3/2015)

Δονητική φασματοσκοπία

<http://www.iesl.forth.gr/users/tnk/lessons/rotational.pdf> (πρόσβαση 20/5/2015)

GEOHELLAS, Technicalclays, naturalsolutions

<http://www.geohellas.com/products>(πρόσβαση 20/3/2015)
<http://www.geohellas.com/search/node/Attapulgitite>(πρόσβαση 20/3/2015)

Wikipedia, Palygorskite

<http://en.wikipedia.org/wiki/Palygorskite>(πρόσβαση 20/3/2015)

Patent Search, purified Attapulgitite clay

<http://www.patentinformationsearch.com/attapulgitite/index.php>
(πρόσβαση 20/3/2015)

«The European Virtual Institute for Speciation Analysis» (EVISA)

<http://www.speciation.net/Database/Instruments/JEOL/JSM6380-;i18>(πρόσβαση 21/3/2015)

“Palygorskyte”, Department of Manufacturing, Innovation, Trade, Recourses and Energy, Geological Survey of South Australia, Minerals.
http://www.pir.sa.gov.au/minerals/geological_survey_of_sa/commodities/palygorskite (πρόσβαση 20/3/2015)

«Intensive Seminars in Modern Chemistry», IR spectroscopy, p.p. 47-68, (2007), Columbia University, N.Y., U.S.A.
http://www.columbia.edu/cu/chemistry/ugrad/hssp/EXP_7.html
(πρόσβαση 21/3/2015)

Attapulgit toxicology, TOXNE, Toxicology Data Network, U.S. National Library of Medicine.
<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+410> (πρόσβαση 21/3/2015)

«Definition and description of Differential Thermal Analysis», International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC).
http://www.hitachi-hitec-science.com/en/products/thermal/tec_descriptions/dta.html
(πρόσβαση 21/3/2015)

palygorskite mineral data, Minerology Database
http://webmineral.com/data/Palygorskite.shtml#.U4Y8A_I_uE4
(πρόσβαση 21/3/2015)

«X-ray Diffraction», (2000), *Matter* (consortium of UK materials science departments), The University of Liverpool, Department of Engineering., U.K.
<http://www.matter.org.uk/diffraction/x-ray/> (πρόσβαση 21/3/2015)

Attapulgit (Colloidal Hydrated Magnesium Alumino-Silicate): Effective for a wide range of applications», (2007), BASF Corporation 100 Campus Drive Florham Park, NJ 07932, U.S.A.
<http://www.supmat.com/download/BASF/Attapulgit%20Final%2011.15.2007.pdf> (πρόσβαση 21/3/2015)

«Scanning electron microscope» Radiological and Environmental Management, Purdue University, U.S.A.
<http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm> (πρόσβαση 21/3/2015)

«palygorskite (attapulgit): Exposure Data» (1997), IARC monograph, volume 68, pp 245-266.
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol68/mono68.pdf>
(πρόσβαση 22/3/2015)

“Palygorskite Mineral Data”

http://webmineral.com/data/Palygorskite.shtml#.U0mnMPI_vzM
(πρόσβαση 20/3/2015)

“Palygorskite” mindat.org
<http://www.mindat.org/min-3072.html> (πρόσβαση 20/3/2015)

“Palygorskite Mineral Data”
http://webmineral.com/data/Palygorskite.shtml#.U0mnMPI_vzM
(πρόσβαση 20/3/2015)

U.S. Geological Survey Open-File Report 01-41. A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction: Sepiolite and Palygorskite.
<http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clays/seppaly.htm>
(πρόσβαση 23/3/2015)

Cordierite
<http://en.wikipedia.org/wiki/Cordierite>
(πρόσβαση 12/5/2015)

Enstatite
<http://en.wikipedia.org/wiki/Enstatite>
(πρόσβαση 12/5/2015)

Clonoenstatite
<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/clinoenstatite.pdf>
(πρόσβαση 12/5/2015)

Cristobalite
<http://en.wikipedia.org/wiki/Cristobalite>
(πρόσβαση 12/5/2015)

Infrared Spectroscopy
<http://www.slideshare.net/irpowerpoint/ir-lecture2010>
(Πρόσβαση 24/6/2015)