

## ΔΕΣΜΕΥΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΠΛΟΥΣΙΩΝ ΣΕ ΑΜΟΡΦΕΣ ΦΑΣΕΙΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΤΗΣ ΝΗΣΟΥ ΜΗΛΟΥ

Δρακούλης Α.<sup>1</sup>, Καντηράνης Ν.<sup>1</sup>, Φιλιππίδης Α.<sup>1</sup> και Στεργίου Α.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 541 24 Θεσσαλονίκη, alexdr@geo.auth.gr, kantira@geo.auth.gr, anestis@geo.auth.gr

<sup>2</sup> Τομέας Εφαρμογών Φυσικής και Φυσικής Περιβάλλοντος, Τμήμα Φυσικής, Α.Π.Θ. 541 24 Θεσσαλονίκη, stergiou@auth.gr

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα της Μήλου (περλίτης, ποζολάνη, κίσηρη και οπάλιος-Α) εξετάζονται ορυκτολογικά και χημικά με τις μεθόδους PXRD και AAS. Επίσης, τα δείγματα εξετάζονται ως προς τη δεσμευτική τους ικανότητα (απορρόφηση, προσρόφηση και επιφανειακή επικάλυψη) με τη μέθοδο AMAS. Οι τιμές της δεσμευτικής ικανότητας των δειγμάτων είναι αξιοσημείωτα υψηλές (81-180 meq/100 g) και αποδίδονται κυρίως στο άμορφο υλικό που περιέχεται από 71% έως 100% κ.β. Ανάλογα με τη χημική του σύσταση, το άμορφο υλικό μπορεί να πολλαπλασιάσει τη δεσμευτική ικανότητα και κατ' επέκταση τις βιομηχανικές και περιβαλλοντικές χρήσεις των πετρωμάτων. Σε ορισμένες τουλάχιστον βιομηχανικές και περιβαλλοντικές χρήσεις, τα πετρώματα με υψηλό ποσοστό άμορφου υλικού μπορούν ίσως να αντικαταστήσουν τα βιομηχανικά πετρώματα με υψηλή περιεκτικότητα μικροπορωδών ορυκτών όπως ζεόλιθοι και αργίλικα ορυκτά.

### 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα, που είναι αποτέλεσμα των γεωχημικών διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα στο στερεό φλοιό της γης, έχουν μεγάλη οικονομική σημασία και αποτελούν σημαντικά υλικά για την οικονομική, περιβαλλοντική, εμπορική, κοινωνική και πολιτισμική ανάπτυξη μιας περιοχής. Μια κατηγορία αυτών των βιομηχανικών πετρωμάτων αποτελούν τα ηφαιστειακά βιομηχανικά πετρώματα.

Στο νησί της Μήλου βρίσκονται πολλά βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα όπως μπεντονίτης, καολίνης, βαρύτης, σουλφίδια, θείο, αλουνίτης, περλίτης, μαγγανιούχα ορυκτά, οψιδιανός, κρυσταλλικές και μη κρυσταλλικές φάσεις SiO<sub>2</sub>, διατομίτες, ποζολάνη και ζεόλιθοι. Από αυτά εκμεταλλεύονται κυρίως ο μπεντονίτης, ο καολίνης, ο περλίτης, ο βαρύτης, η ποζολάνη, και τα κρυσταλλικά και άμορφα υλικά του SiO<sub>2</sub> (Ι.Γ.Μ.Ε. 1977, Decher et al. 1996, Stamatakis et al. 1996, Περράκη & Ορφανουδάκη 1997, James et al. 1999, Hein et al. 2000, Δρακούλης 2005).

Ένα από τα βασικά συστατικά των ηφαιστειακών βιομηχανικών πετρωμάτων είναι το ηφαιστειακό γυαλί. Ο ρόλος του ηφαιστειακού γυαλιού σε ένα φυσικό υλικό και κατ' επέκταση η επίδρασή του στις ιδιότητες του υλικού αυτού, είναι ιδιαίτερα σημαντικός. Ο προσδιορισμός του άμορφου υλικού σε ένα δείγμα μπορεί να επιτευχθεί με πολλές μεθόδους όπως η μακροσκοπική παρατήρηση στο ύπαιθρο και ο χαρακτηρισμός του πετρώματος, η μικροσκοπική παρατήρηση με πολωτικό μικροσκόπιο και ο εντοπισμός της αφαντικής μάζας, καθώς και με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας κόνης ακτίνων-Χ (PXRD).

Η μέθοδος PXRD αποτελεί μια από τις σημαντικότερες μεθόδους ποιοτικού και ημιποσοτικού προσδιορισμού της ορυκτολογικής σύστασης ενός δείγματος πετρώματος (Zussman 1977, Bish & Post 1989). Το άμορφο υλικό εμφανίζεται με τη μορφή πλατύκυρτων ανακλάσεων σε γωνίες 2θ μεταξύ 10° και 50° περίπου σε περιθλασιόγραμμα που λήφθηκε με ακτινοβολία CuK<sub>α</sub> (Guinier 1963, Καντηράνης 1998).

Η δυσκολία στον υπολογισμό του ποσοστού του άμορφου υλικού οδηγεί πολλές φορές στην παράβλεψή του με αποτέλεσμα την υπερεκτίμηση του ποσοστού των κρυσταλλικών φάσεων και την πιθανή έλλειψη απόδοσης ή και την ανορθόδοξη χρήση των βιομηχανικών ορυκτών και πετρω-

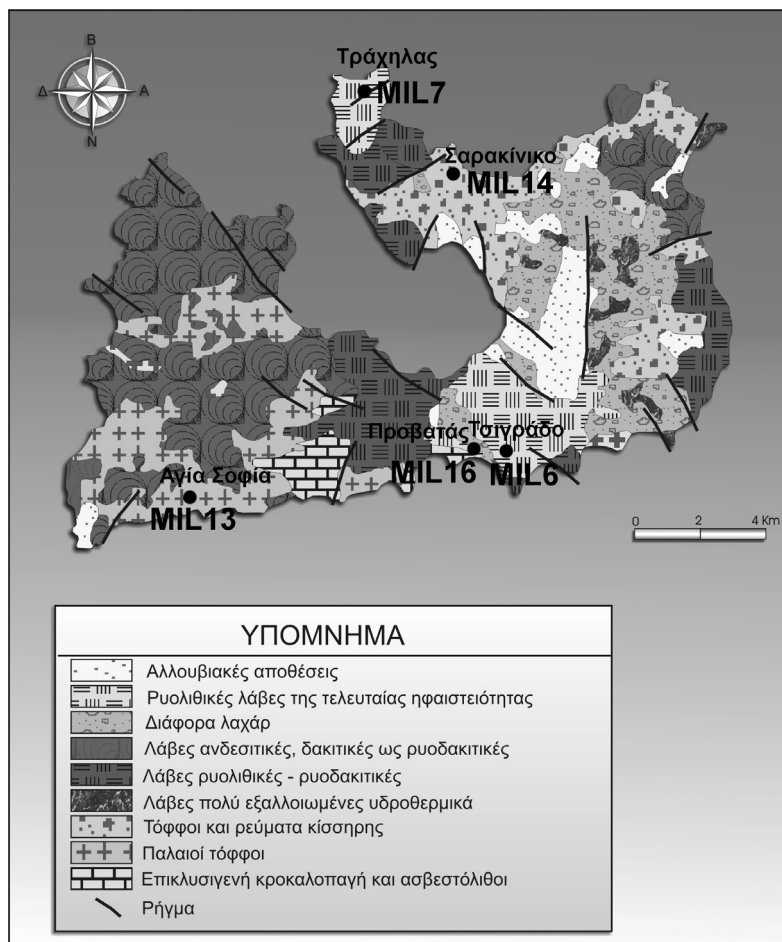
μάτων. Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι ο ακριβέστερος προσδιορισμός του άμορφου υλικού στα βιομηχανικά πετρώματα της Μήλου, καθώς κι ο προσδιορισμός της δεσμευτικής ικανότητας των πετρωμάτων αυτών.

## 2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΚΑΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Το γεωλογικό υπόβαθρο της Μήλου ανήκει στη μεταμορφωμένη Απτικοκυκλαδική Ζώνη. Γενικά, εντάσσεται στην Ενότητα Νότιων Κυκλάδων, αλλά το νησί είναι κυρίως ηφαιστειακό και αποτελεί τμήμα του γνωστού ηφαιστειακού τόξου του νοτίου Αιγαίου το οποίο προκαλεί μαγνητικές ανωμαλίες στο υπόβαθρο του νησιού (Tsokas 1996). Η ηφαιστειότητα είναι ασβεσταλκαλικού τύπου και τα πετρώματα που επικρατούν είναι κυρίως όξινα. Αυτά τα πετρώματα προέρχονται από την μερική τήξη της υποβυθιζόμενης Αφρικανικής πλάκας κάτω από την Ευρασιατική.

Στρωματογραφικά το νησί από κάτω προς τα πάνω αποτελείται από το κρυσταλλικό υπόβαθρο, Νεογενή ιζήματα, τα πυροκλαστικά “Κάστρου”, παλιούς ηφαιστειακούς τόφφους και τοφφίτες, ιγνιμβρίτες, παλιές ρυολιθικές εκχύσεις, παλιές δακτιλικές και ανδεσιπικές εκχύσεις, διάφορων τύπων αναβλήματα, νεότερους τόφφους, διάφορα ρεύματα λάσπης (λαχάρ), νεότερες ρυολιθικές εκχύσεις και αναβλήματα και νεότερες αποθέσεις (Ι.Γ.Μ.Ε. 1977, Φυτίκας 1977).

Αντιπροσωπευτικά δείγματα των βιομηχανικών ορυκτών και πετρωμάτων συλλέχθηκαν επί τόπου στο νησί της Μήλου (Σχ. 1). Όλη η ποσότητα των δειγμάτων θραύστηκε και κονιοποιήθηκε σε μέγεθος κόκκων <63 μm.



Σχήμα 1. Γεωλογικό σκαρίφημα της Μήλου και θέσεις των δειγμάτων (τροποποιημένο από Ι.Γ.Μ.Ε. 1997). MIL6&7: Περλίτης, MIL13: Ποζολάνη, MIL14: Κίσηρη και MIL16: Οπάλιος-Α.

### 3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

#### 3.1 Ατομική απορρόφηση (AAS) και περιθλασιμετρία κόνης ακτίνων-X (PXRD)

Η χημική ανάλυση κύριων στοιχείων των δειγμάτων της Μήλου έγινε με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) σε φασματογράφο τύπου PERKIN ELMER 5000 εφοδιασμένο με φούρνο γραφίτη. Το όριο ανιχνευσιμότητας των κύριων στοιχείων ήταν 0,01%.

Η μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης και του άμορφου υλικού των εξεταζόμενων δειγμάτων έγινε με χρήση περιθλασίμετρου τύπου PHILIPS PW1820/00, εξοπλισμένο με μικροεπεξεργαστή PW1710/00, λυχνία Cu και φίλτρο Ni για τη λήψη  $CuK_{\alpha}$  ακτινοβολίας, ενώ η περιοχή σάρωσης γωνίας  $2\theta$  ήταν  $3-63^{\circ}$  και η ταχύτητα σάρωσης  $1,2^{\circ}/\text{min}$ . Χρησιμοποιήθηκαν δύο λογισμικά προγράμματα, το PC-APD (1994) για την αυτόματη λήψη και επεξεργασία των δεδομένων της σάρωσης σε ψηφιακή μορφή και το CRYST (Stergiou 1995) που αναπτύχθηκε για τον υπολογισμό του βαθμού κρυσταλλικότητας ενός δείγματος. Πριν την ακτινογράφιση των δειγμάτων έγινε έλεγχος της ευαισθησίας και της ακρίβειας του περιθλασίμετρου με ειδικό πρότυπο καθαρού πυριτίου. Ο τρόπος προετοιμασίας των τυχαία προσανατολισμένων παρασκευασμάτων, οι δειγματολήπτες και οι συνθήκες σάρωσης όλων των δειγμάτων ήταν ακριβώς οι ίδιες. Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων έγινε με βάση τις απαριθμήσεις (counts) συγκεκριμένων ανακλάσεων, που δεν επηρεάζονται από καμία άλλη ανάκλαση και λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα και το συντελεστή απορρόφησης μάζας (Mass Absorption Coefficient  $CuK_{\alpha}$ ) των ορυκτολογικών φάσεων.

Το άμορφο υλικό κάθε δείγματος υπολογίστηκε με δύο τρόπους. Στον πρώτο τρόπο, με τη βοήθεια του λογισμικού PC-APD (1994), προσδιορίζονται τα όρια της γωνίας  $2\theta$  στα οποία εμφανίζονται οι πλατύκυρτες ανακλάσεις των άμορφων υλικών, υπολογίζεται το εμβαδόν της οριοθετημένης περιοχής και αφαιρείται από αυτό το εμβαδόν των εμπεριεχόμενων ανακλάσεων των κρυσταλλικών φάσεων. Το καθαρό εμβαδόν που απομένει συγκρίνεται με το εμβαδόν του πρότυπου δείγματος, 100% ηφαιστειακού γυαλιού (Καντηράνης 1998,2001, Kantiranis et al. 1998,1999, Καντηράνης κ.α. 2004) και προκύπτει η ημιποσοτική εκτίμηση του άμορφου υλικού που περιέχει το εξεταζόμενο δείγμα. Στον δεύτερο τρόπο, με τη χρήση του λογισμικού CRYST (Stergiou 1995) υπολογίζεται η κρυσταλλικότητα των εξεταζόμενων δειγμάτων. Αρχικά οριοθετείται το εμβαδόν όλου του περιθλασιογράμματος (τιμή Sobs). Στη συνέχεια με μαθηματικές συναρτήσεις (Gauss, Lorentz, pseudo Voigt) δημιουργείται μια συνισταμένη καμπύλη η οποία περιλαμβάνει όλες τις κρυσταλλικές ανακλάσεις και όλες τις πλατύκυρτες του άμορφου και υπολογίζεται το θεωρητικό εμβαδόν (τιμή Scal). Η σύγκλιση των δύο τιμών (Sobs, Scal) σημαίνει ότι ο υπολογισμός του βαθμού κρυσταλλικότητας του υλικού έγινε σωστά. Ως μέτρο καλής ταύτισης του θεωρητικού με το πειραματικό προφίλ του περιθλασιογράμματος χρησιμοποιείται ο δείκτης αξιοπιστίας Rp. Όσο μικρότερη είναι η τιμή του δείκτη αυτού, τόσο καλύτερη είναι η ταύτιση των δύο καμπύλων. Η τιμή του βαθμού κρυσταλλικότητας δίνεται από τις σχέσεις:

$$C_{obs} = \frac{S_{obs} - S_a}{S_{obs}} \times 100 \quad \text{και} \quad C_{cal} = \frac{S_{cal} - S_a}{S_{cal}} \times 100$$

όπου  $S_a$  είναι το εμβαδόν που υπολογίζει το πρόγραμμα για το άμορφο υλικό. Η διαφορά  $100-C_{obs}$  ή  $100-C_{cal}$  δίνει αντίστοιχα το ποσοστό του άμορφου υλικού.

Οι δύο μέθοδοι έχουν επαληθευτεί με πρότυπα υλικά όπου βρέθηκε ότι μεταξύ τους υπάρχει πολύ καλή ταύτιση και η απόκλισή τους σε σχέση με τις πραγματικές τιμές κυμάνθηκε το μέγιστο στο  $\pm 3\%$  κ.β. (Καντηράνης κ.α. 2004). Με βάση τις 35 επιμέρους αποκλίσεις που παρουσιάζονται σε όλα τα συστατικά όλων των πρότυπων (δεδομένα από Καντηράνης κ.α. 2004), υπολογίστηκε η τυπική απόκλιση και βρέθηκε να είναι 2% κ.β. (Δρακούλης 2005). Η τελική τιμή του ποσοστού του άμορφου υλικού προκύπτει από τη μέση τιμή των δύο παραπάνω μεθόδων.

#### 3.2 Δεσμευτική ικανότητα

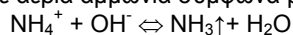
Η μέθοδος AMAS (Ammonium Acetate Saturation) χρησιμοποιήθηκε από τους Bain & Smith (1987) για την μέτρηση καταρχήν της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας κρυσταλλικών υλικών. Η δεσμευτική ικανότητα αναφέρεται στην ικανότητα ρόφησης χημικών ειδών από τα υδατικά τους διαλύματα και αποδίδεται στις παρακάτω χημικές διεργασίες: α) απορρόφηση, η οποία πραγματοποιείται

κυρίως με αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής, β) προσρόφηση και γ) επιφανειακή επικάλυψη. Η προσρόφηση και η επιφανειακή επικάλυψη έχουν να κάνουν με διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των κόκκων των υλικών.

Αρχικά παρασκευάζεται διάλυμα 1N οξικού αμμωνίου ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) και το pH του διαλύματος επιδιώκεται να είναι 7,0. Για το κάθε δείγμα κοκκομετρίας <63  $\mu\text{m}$  δημιουργούνται 4 επιμέρους δείγματα βάρους 100-150 mg το καθένα και τοποθετούνται σε δοκιμαστικούς σωλήνες των 15 ml. Στη συνέχεια προσθέτονται 10 ml διαλύματος  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  και αναδεύουμε για λίγα δευτερόλεπτα έντονα με το χέρι. Κατόπιν τοποθετούνται σε περιστροφικό αναδευτήρα για 24 ώρες. Ακολουθεί φυγοκέντριση στις 1500 στροφές/λεπτό για 4 λεπτά, αποχύνουμε το υπερκείμενο διαυγές και προσθέτουμε 10 ml διαλύματος  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  ακολουθώντας την ίδια διαδικασία. Πραγματοποιείται συνολικά 10ήμερος κορεσμός (Kitsoroulis 1999). Με τη διαδικασία αυτή δεσμεύονται ιόντα αμμωνίου στο εξεταζόμενο υλικό με μηχανισμούς που θα περιγραφούν παρακάτω.

Αφού ολοκληρωθεί ο κορεσμός με διάλυμα  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , ακολουθεί πλύση των δειγμάτων με 99% ισοπροπυλική αλκοόλη για την απομάκρυνση της περίσσειας  $\text{NH}_4^+$ . Συγκεκριμένα προσθέτονται 10 ml ισοπροπυλικής αλκοόλης σε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα και αναδεύουμε έντονα με το χέρι. Ακολουθεί φυγοκέντριση στις 2500 στροφές/λεπτό για 5 λεπτά. Η διαδικασία της πλύσης επαναλαμβάνεται συνολικά 6 φορές. Μετά την 6<sup>η</sup> πλύση συλλέγουμε το υπερκείμενο διάλυμα σε ποτήρι ζέσης και ελέγχουμε με προσθήκη αντιδραστήριου Nessler (αλκαλικό διάλυμα  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ ) και πυκνό διάλυμα  $\text{NaOH}$ , εάν σχηματίζεται καστανό ίζημα ή καστανοκίτρινο διάλυμα. Η παρουσία του ιζήματος ή του καστανοκίτρινου διαλύματος σημαίνει ότι εξακολουθεί να υπάρχει περίσσεια ιόντων  $\text{NH}_4^+$ , οπότε πρέπει να επαναληφθεί η διαδικασία της πλύσης. Τέλος, τα δείγματα αφήνονται να ξεραθούν σε θερμοκρασία δωματίου.

Για τη μέτρηση της δεσμευτικής ικανότητας χρησιμοποιήθηκε ιοντόμετρο τύπου JENWAY 3340 Ion/pH Meter συνδεδεμένο με ηλεκτρόδιο αμμωνίας τύπου ORION. Αρχικά μεταφέρουμε το ξηραμένο υλικό σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml εφοδιασμένο με πώμα και προσθέτουμε 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  ελεύθερο αζώτου. Αναδεύουμε σε μαγνητικό αναδευτήρα μέχρι το υλικό να έρθει σε αιώρηση και βυθίζουμε το ηλεκτρόδιο της αμμωνίας λαμβάνοντας προφυλάξεις για την αποφυγή παγίδευσης φυσαλίδων αέρα στην μεμβράνη του ηλεκτροδίου. Κατόπιν προσθέτουμε στο αιώρημα 0,5 ml 10M  $\text{NaOH}$  και το pH του διαλύματος ανέρχεται σε τιμές >11. Σε αυτή την περιοχή pH το δεσμευμένο στο δείγμα αμμώνιο μετατρέπεται σε αέρια αμμωνία σύμφωνα με την αντίδραση:



Εξαιτίας της παραγωγής αέριας φάσης δημιουργείται δυναμικό στην επιφάνεια αιωρήματος και μεμβράνης ηλεκτροδίου το οποίο καταγράφεται από το ιοντόμετρο και μετατρέπεται σε συγκέντρωση ιόντων αμμωνίου. Περιμένουμε να σταθεροποιηθούν οι ενδείξεις του οργάνου και καταγράφουμε τις τιμές. Η ακρίβεια του ηλεκτροδίου ελέγχεται κάθε δύο ώρες με τη χρήση πρότυπου διαλύματος  $\text{NH}_4\text{Cl}$  συγκέντρωσης 1, 0,1 και 0,01 M.

Η δεσμευτική ικανότητα του δείγματος δίνεται από τον τύπο:

$$UA = \frac{M \times V}{W} \times 100$$

όπου UA η δεσμευτική ικανότητα του δείγματος (σε meq/100g), M η ένδειξη του ιοντόμετρου σε moles/l, V ο όγκος (σε L) του ελεύθερου από άζωτο νερού που προστίθεται και W το αρχικό βάρος (σε g) του δείγματος. Για το καθένα από τα εξεταζόμενα υλικά προκύπτουν 4 τιμές, από τις οποίες εξάγεται ο μέσος όρος της μικρότερης και της μεγαλύτερης τιμής. Από την τιμή αυτή και από τις άλλες δύο τιμές που απομένουν εξάγεται ο μέσος όρος, ο οποίος αντιπροσωπεύει τη δεσμευτική ικανότητα του εξεταζόμενου δείγματος. Η μέθοδος πιστοποιήθηκε με πρότυπα μίγματα άμορφου υλικού και κρυσταλλικών φάσεων και η τυπική απόκλιση της βρέθηκε 5 meq/100g (Δρακούλης 2005).

#### 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

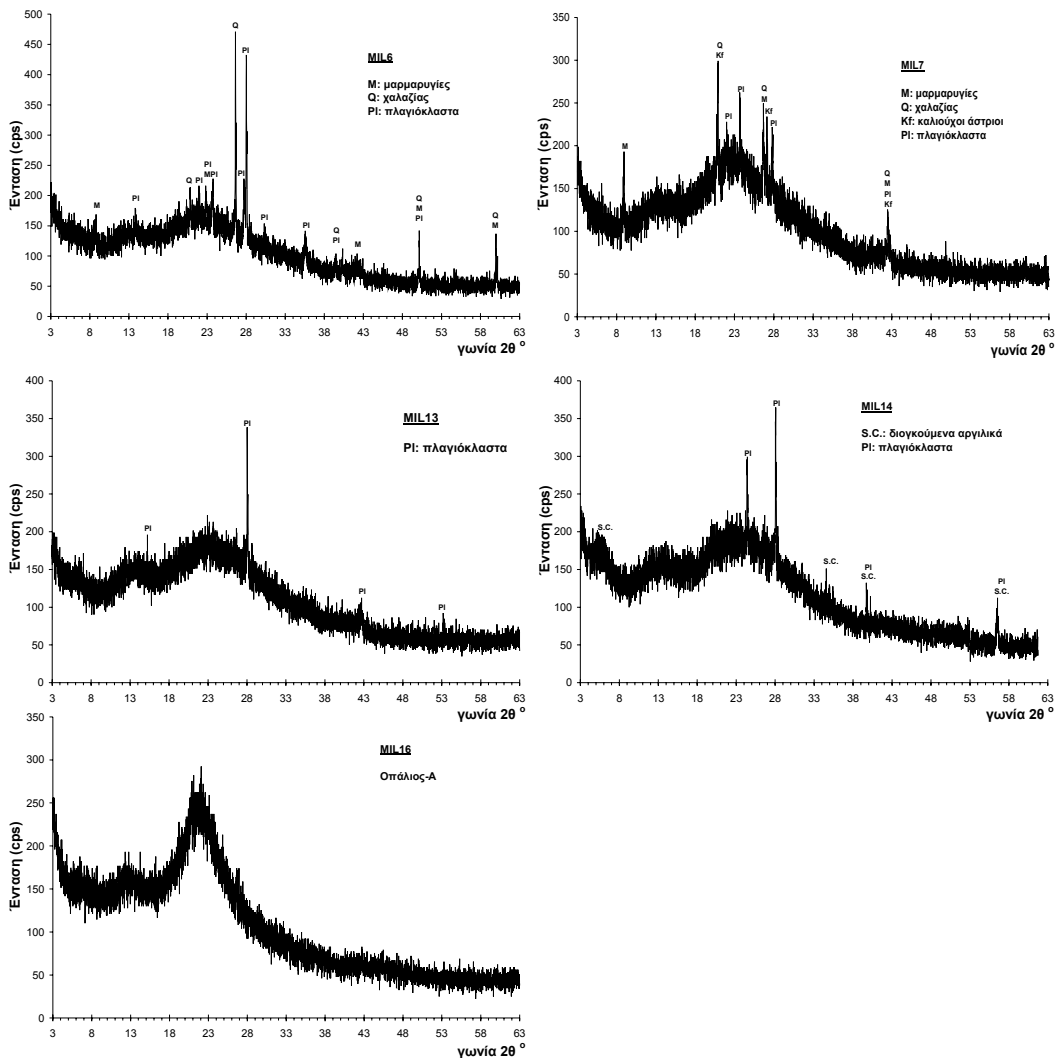
Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των δειγμάτων της Μήλου παρουσιάζονται στον πίνακα 1. Όλα τα δείγματα είναι πλούσια σε  $\text{SiO}_2$  το οποίο κυμαίνεται από 69,85% (δείγμα MIL13) έως 83,75% (δείγμα MIL16), ενώ το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  κυμαίνεται από 3,06% (δείγμα MIL16) έως 13,64% (MIL13). Σημαντική είναι και η διαφοροποίηση των τιμών της απώλειας πύρωσης που κυμαίνεται από 2,10% (δείγμα MIL6) έως 9,99% (δείγμα MIL16).

Πίνακας 1. Χημικές αναλύσεις (% κ.β.) των εξεταζόμενων δειγμάτων της Μήλου.

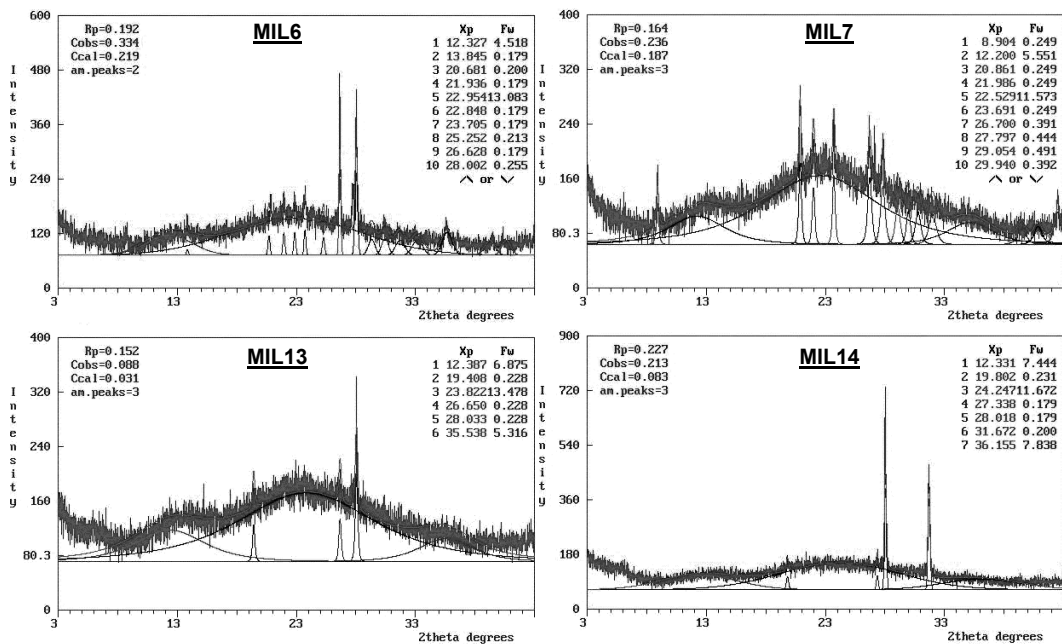
ΔΕΙΓΜΑ	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> t	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Α.Π.	Σύνολο
MIL6	75,15	0,08	12,71	1,67	0,07	0,58	1,86	3,12	2,58	0,05	2,10	99,97
MIL7	75,21	0,05	11,92	0,80	0,09	0,16	1,03	3,02	4,36	0,01	2,90	99,55
MIL13	69,85	0,14	13,64	1,37	0,05	0,45	1,62	2,85	3,05	0,03	6,99	100,04
MIL14	70,12	0,12	12,54	1,05	0,06	0,57	1,31	2,80	4,02	0,03	7,37	99,99
MIL16	83,75	0,11	3,06	0,11	0,01	0,14	0,71	1,44	0,41	0,01	9,99	99,74

Α.Π.= Απώλεια Πύρωσης.

Στο σχήμα 2 παρουσιάζονται οι πλατύκυρτες ανακλάσεις του άμορφου υλικού, καθώς και οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις των ορυκτών φάσεων του κάθε δείγματος. Με τη μέθοδο CRYST (Stergiou 1995) υπολογίστηκε η κρυσταλλικότητα του κάθε δείγματος και στο σχήμα 3 δίνονται οι αντίστοιχες παράμετροι υπολογισμού της κρυσταλλικότητας.



Σχήμα 2. Περιθλασιογράμματα των εξεταζόμενων δειγμάτων.



Σχήμα 3. Υπολογισμός του άμορφου υλικού στα εξεταζόμενα δείγμα με τη μέθοδο CRYST.

Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της % κ.β. αναλογίας του άμορφου, καθώς και της % κ.β. αναλογίας των ορυκτών που συμμετέχουν σε κάθε δείγμα. Τα μικροπορώδη ορυκτά (διογκούμενα αργιλικά και μαρμαρυγίες) στα εξεταζόμενα δείγματα της Μήλου κυμαίνονται σε χαμηλά ποσοστά, μεταξύ 0% (δείγμα MIL16) και 7% κ.β. (δείγμα MIL14), ενώ τα μη μικροπορώδη ορυκτά (χαλαζίας και άστριοι) από 0% (δείγμα MIL16) έως 27% κ.β. (δείγμα MIL6). Το ποσοστό του άμορφου υλικού κυμαίνεται από 71% (δείγμα MIL6) έως 100% κ.β. (δείγμα MIL16).

Πίνακας 2. Ημιποσοτική ορυκτολογική σύσταση, προσδιορισμός του άμορφου υλικού και δεσμευτική ικανότητα των δειγμάτων της Μήλου.

Δείγμα	Μικροπορώδη ορυκτά (% κ.β.)		Μη μικροπορώδη ορυκτά (% κ.β.)			Άμορφο υλικό (% κ.β.)	Δεσμευτική ικανότητα (meq/100g)
	S.C.	M	Q	Kf	Pl		
MIL6	-	2	14	-	13	71	180
MIL7	-	5	3	2	2	88	178
MIL13	-	-	-	-	4	96	177
MIL14	7	-	-	-	19	74	131
MIL16	-	-	-	-	-	100	81

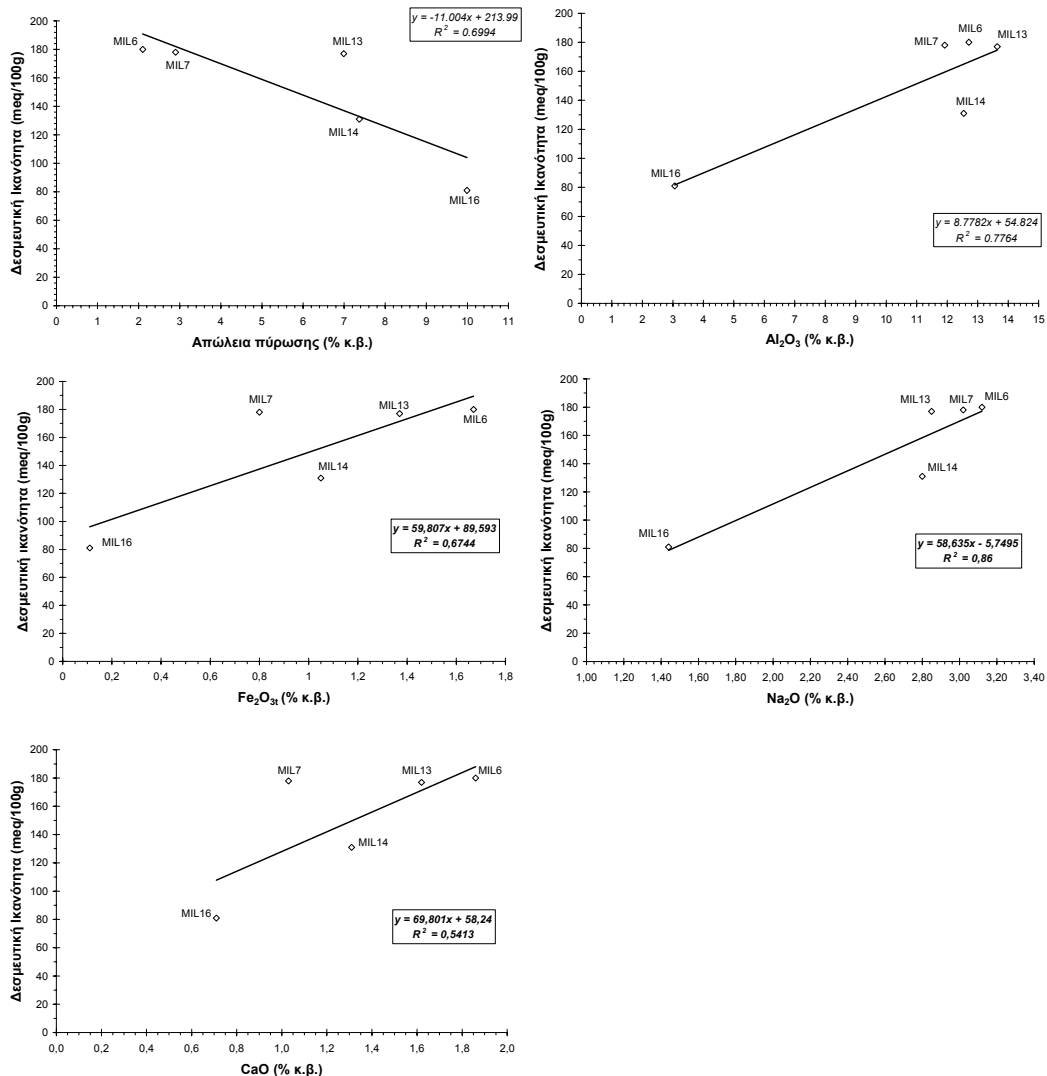
S.C.: Διογκούμενα αργιλικά (μοντοριλονίτης), M: μοσχοβίτης, Q: χαλαζίας, Kf: καλιούχοι άστριοι, Pl: πλαγιόκλαστα.

Ορυκτά με μικροπορώδη (πόροι <20Å) και μεσοπορώδη (πόροι 20-500Å) κρυσταλλική δομή, η οποία μπορεί να εμπεριέχει ευκόλως ανταλλάξιμα ιόντα (π.χ. ζεόλιθοι, φυλλοπηριτικά ορυκτά κ.ά.) εμφανίζουν έντονες ροφητικές/ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες και είναι σε θέση να δεσμεύουν σε όλη τη μάζα τους σημαντικές ποσότητες ιόντων από τα υδατικά τους διαλύματα. Τα μη μικροπορώδη ορυκτά (π.χ. χαλαζίας) δεσμεύουν αμελητέες ποσότητες ιόντων (Holmes 1994, Vaughan & Patrick 1995, Deer et al. 1992, Misaelides et al. 1998, Γκοντελίτσας κ.α 2000, Kantiranis et al. 2002).

Οι θεωρητικές τιμές της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας των μικροπορωδών ορυκτών είναι για τους μαρμαρυγίες 20 meq/100g και για τα διογκούμενα αργιλικά 80-150 meq/100g (Deer et al. 1992). Όπως προκύπτει από τον πίνακα 2 οι τιμές της δεσμευτικής ικανότητας είναι πολύ υψηλές και δε μπορούν να αποδοθούν μόνο στην ιοντοανταλλακτική ικανότητα των μικροπορωδών ορυκτών που περιέχονται στα εξεταζόμενα δείγματα σε ποσοστό έως 7% κ.β. Η μέγιστη θεωρητική τιμή με βάση τη δεσμευτική ικανότητα των μικροπορωδών ορυκτών είναι 11 meq/100g. Το υπόλοιπο της δεσμευτικής ικανότητας μπορεί να αποδοθεί μόνο στο άμορφο συστατικό των δειγμάτων που

περιέχεται σε ποσοστό από 71% έως 100%. Παρόμοια παρατήρηση έκαναν οι Vasely & Pekarek (1972) σε συνθετικά άμορφα υλικά και οι Kantiranis et al. (2002) σε ζεολιθοφόρα πετρώματα στα οποία εμφανίζεται άμορφο υλικό στο οποίο αποδόθηκε δεσμευτική ικανότητα 85 meq/100g.

Συσχετίζοντας το ποσοστό του άμορφου υλικού και της δεσμευτικής ικανότητας του κάθε δείγματος παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει κάποια συσχέτιση. Συγκρίνοντας τα δείγματα MIL13 και MIL16, θα περιμέναμε να έχουν παραπλήσιες τιμές δεσμευτικής ικανότητας, εφόσον το MIL16 αποτελείται από 100% άμορφο υλικό και το MIL13 από 96% άμορφο υλικό και μόνο 4% μη μικροπορώδη ορυκτά. Όμως το MIL13 παρουσιάζει σχεδόν διπλάσια δεσμευτική ικανότητα από το MIL16 (Πιν. 2). Συγκρίνοντας τη χημική σύσταση των δειγμάτων με τη δεσμευτική τους ικανότητα παρατηρούμε ότι σε κάποια από τα οξειδία υπάρχει μια αναλογική συσχέτιση. Όπως φαίνεται στο σχήμα 4 υπάρχει τάση ελάττωσης της δεσμευτικής ικανότητας με αύξηση της απώλειας πύρωσης. Αντίθετα, τάση αύξησης της δεσμευτικής ικανότητας παρατηρείται με αυξανόμενες τιμές των  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Na_2O$  και  $CaO$ . Από τα οξειδία αυτά καλύτερο συντελεστή συσχέτισης παρουσιάζει το  $Na_2O$ , με τιμή 0,86, ακολουθεί το  $Al_2O_3$  με τιμή 0,77, το  $Fe_2O_3$  με τιμή 0,67 και το  $CaO$  με τιμή 0,54. Βέβαια, απαιτείται μεγαλύτερος αριθμός δειγμάτων για την πλήρη επιβεβαίωση των παραπάνω συσχετίσεων.



Σχήμα 4. Συσχέτιση της δεσμευτικής ικανότητας με τη χημική σύσταση των εξεταζόμενων δειγμάτων.

## 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ σε συνδυασμό με τις δύο τεχνικές, PC-APD και CRYST, μπορούν να δώσουν αξιόπιστα αποτελέσματα όσον αφορά τον προσδιορισμό άμορφου υλικού σε οποιασδήποτε προέλευσης φυσικό ηφαιστειακό υλικό. Η ερμηνεία του περιθλασιογράμματος ενός δείγματος οδηγεί σε τυπικές αποκλίσεις του ημιποσοτικού προσδιορισμού τόσο των κρυσταλλικών φάσεων, όσο και του άμορφου συστατικού της τάξης του 2% κ.β..

Οι τιμές της δεσμευτικής ικανότητας (απορρόφηση, προσρόφηση και επιφανειακή επικάθιση) (81-180 meq/100g) των εξεταζόμενων δειγμάτων είναι υψηλές και αποδίδονται κυρίως στην περιεκτικότητα του άμορφου υλικού (71% έως 100% κ.β.) στα βιομηχανικά πετρώματα της Μήλου. Το ηφαιστειακό γυαλί δεν αυξάνει τη δεσμευτική ικανότητα ενός δείγματος ανάλογα με το ποσοστό του. Η χημική του σύσταση είναι αυτή που καθορίζει κυρίως τη συμπεριφορά του στη δεσμευτική ικανότητα. Συγκεκριμένα η απώλεια πύρωσης παρουσιάζει την τάση να μειώνει τη δεσμευτική ικανότητα του ηφαιστειακού γυαλιού, με αύξηση του ποσοστού της. Αντίθετα, τα  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και  $\text{CaO}$  παρουσιάζουν την τάση να αυξάνουν τη δεσμευτική ικανότητα του ηφαιστειακού γυαλιού, με αύξηση του ποσοστού τους. Ανάλογα με τη χημική του σύσταση το ηφαιστειακό γυαλί μπορεί να αυξήσει σημαντικά τη δεσμευτική ικανότητα και να πολλαπλασιάσει τις βιομηχανικές και περιβαλλοντικές χρήσεις αυτών των πετρωμάτων. Κατ' επέκταση σε ορισμένες τουλάχιστον βιομηχανικές και περιβαλλοντικές χρήσεις, τα πετρώματα με υψηλό ποσοστό άμορφου υλικού μπορούν ίσως να αντικαταστήσουν τα βιομηχανικά πετρώματα με υψηλή περιεκτικότητα μικροπορωδών ορυκτών όπως ζεόλιθοι, αργιλικά ορυκτά, κ.ά.

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Γκοντελίτσας Α., Μισαηλίδης Π., Φιλιππίδης Α., Παυλίδου Ε. & Καντηράνης Ν. 2000. Διερεύνηση της αλληλεπίδρασης τοξικών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων με τον μαργαϊκό ασβεστόλιθο του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου. Πρακτ. 1ου Συν. Επιτρ. Οικον. Γεωλ., Ορυκτ. & Γεωχ., Κοζάνη, 96-110.
- Δρακούλης Α. 2005. Ο ρόλος του ηφαιστειακού γυαλιού στη δεσμευτική ικανότητα βιομηχανικών πετρωμάτων της Μήλου. Διατριβή Ειδικευσης, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 43σ.
- Ι.Γ.Μ.Ε. 1977. Γεωλογικός Χάρτης της Ελλάδος. Φύλλο: Νήσος Μήλος, κλίμακα 1:25.000.
- Καντηράνης Ν. 1998. Πετρολογική, Γεωχημική και Τεχνολογική Μελέτη των Ιουρασικών Ανθρακικών Πετρωμάτων Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας, Διατριβή Ειδικευσης, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 69σ.
- Καντηράνης Ν. 2001. Μελέτη Ασβεστοποίησης των Κρυσταλλικών Ασβεστολιθών Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 196σ.
- Καντηράνης Ν., Στεργίου Α., Φιλιππίδης Α. & Δρακούλης Α. 2004. Υπολογισμός του ποσοστού του άμορφου υλικού με τη χρήση περιθλασιογραμμάτων ακτίνων-Χ. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 36, 446-453.
- Περράκη Θ. & Ορφανουδάκη Α. 1997. Μελέτη της Ορυκτολογικής σύστασης και φυσικών ιδιοτήτων μπετονιτών της Μήλου. Ορυκτός Πλούτος, 104, 35-42.
- Φυτίκας Μ. 1977. Γεωλογική και Γεωθερμική Μελέτη Νήσου Μήλου. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 176σ.
- Bain D.C. & Smith B.F.L. 1987. Chemical analysis. In: Wilson M.J. (ed), A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy. Blackie, Glasgow, 248-274.
- Bish D.L. & Post J.E. 1989. Modern Powder Diffraction. Reviews in Mineralogy, Vol. 20, Mineralogical Society of America, Washington D.C., 369p.
- Decher A., Bechtel A., Echle W., Friedrich G. & Hoernes S. 1996. Stable isotope geochemistry of bentonites from the island of Milos (Greece). Chem. Geol., 129, 101-113.
- Deer W.A., Howie R.A. & Zussman J. 1992. An Introduction to the Rock-Forming Minerals, 2nd Edition. Longman, London, 696p.
- Guinier A. 1963. X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies. Freeman HW and Company, San Francisco, 378p.
- Hein J.R., Stamatakis M.G. & Dowling J.S. 2000. Trace Metal-rich Quaternary Hydrothermal Manganese Oxide and Barite Deposit, Milos Island, Greece. In: Trans. Instn Min. Metall. (Sect. B: Appl. Earth. Sci.), 109, 67-76.
- Holmes A.D. 1994. Zeolites. In: Carr D.D. (ed). Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. Braun-Brumfield, Inc. Ann Arbor, Michigan, 1196p.
- James R.H., Dowling J. & Stamatakis M.G. 1999. Hydrothermal Mn-oxide Deposit Rich in Ba, Zn, As, Pb and Sb, Milos Island, Greece. In: Stanley et al. (Eds), Mineral Deposits: Processes to Processing, Balkema, Rotterdam, 519-522.



- Kantiranis N., Filippidis A., Tsirambides A., Charitaras V. & Kassoli-Fornaraki A. 1998. Volatilization of Arsenic During Calcination of Crystalline Limestone from Agios Panteleimonas, Florina, Macedonia, Greece. Proc. 4th Int. Conf. Envir. Pollution Toxic Metals, Thessaloniki, 73-78.
- Kantiranis N., Tsirambides A., Filippidis A. & Charitaras B. 1999. Technological characteristics of the calcined limestone from Agios Panteleimonas, Macedonia, Greece. Materials & Structures, 32, 546-551.
- Kantiranis N., Filippidis A., Mouhtaros Th., Charistos D., Kassoli-Fournaraki A. & Tsirambides A. 2002. The Uptake Ability of the Greek Natural Zeolites. Zeolite'02, 6th Int. Conf. Natural Zeolites, Thessaloniki, Ext. Abs, 155-156.
- Kitsopoulos K.P. 1999. Cation-Exchange Capacity (CEC) of Zeolitic Volcaniclastic Materials: Applicability of the Ammonium Acetate Saturation (AMAS) Method. Clays and Clay Minerals, 47/6, 688-696.
- Misaelides P., Godelitsas A., Stephan A., Meijer J., Rolfs C., Harissopoulos S., Kokkoris M. & Filippidis A. 1998. Application of Proton Microprobe and 12C-Rutherford Backscattering Spectroscopy to the Identification of Hg(II)-Cations Sorbed by Granite Minerals. Radiochim. Acta, 83, 43-48.
- PC-APD 1994. Automated powder diffraction Software, version 3.6. Philips, The Netherlands.
- Stamatakis G.M., Lutat U., Regueiro M. & P.J. (1996). Milos The mineral island. Industrial Minerals, February, 57-61.
- Stergiou A. 1995. CRYST. Program for crystallinity determination by XRD profile fitting. Department of Physics, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki.
- Tsokas N.G. 1996. Interpretation of the Bouguer anomaly of Milos island (Greece). Journal of Volcanology and Geothermal Research, 72, 163-181.
- Vasely V. & Pekarek V. 1972. Synthetic inorganic ion-exchangers: 1. Hydrous oxides and acidic salts of multivalent metals. Talanta, 19/3, 219-262.
- Vaughan D.J. & Pattrick R.A.D. 1995. Mineral Surfaces. Mineralogical Society Series, Vol. 5, Chapman & Hall, London, 370p
- Zussman J. 1977. Physical methods in determinative mineralogy. Academic Press, London, 720p.

## ABSTRACT

### THE UPTAKE ABILITY OF AMORPHOUS-RICH INDUSTRIAL MATERIALS FROM MILOS ISLAND

Drakoulis A.<sup>1</sup>, Kantiranis N.<sup>1</sup>, Filippidis A.<sup>1</sup> and Stergiou A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24, Thessaloniki, alexdr@geo.auth.gr, kantira@geo.auth.gr, anestis@geo.auth.gr*

<sup>2</sup> *Section of Applied and Environmental Physics, School of Physics, Aristotle University of Thessaloniki 541 24, Thessaloniki, stergiou@auth.gr*

Industrial minerals and rocks (perlite, puzzolan, pumice and opal-A) of Milos island are mineralogically and chemically examined by the PXRD and AAS methods. The uptake ability of the samples (adsorption, absorption and surface precipitation) is examined by the AMAS method. The values of the uptake ability of the samples are remarkably high (81-180 meq/100g) and are attributed to the amorphous material contained from 71 to 100 wt%. Depending on its chemical composition the amorphous material can multiply the uptake ability and consequently the industrial and environmental uses of different rock types. At least, in certain industrial and environmental applications, the rocks with high content of amorphous material could possibly replace the industrial rocks with high content in microporous minerals, such as zeolites and clays.