

## ΜΕΛΕΤΗ ΔΕΣΜΕΥΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ ΤΗΣ ΜΗΛΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΑΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗ ΤΩΝ ΓΡΕΒΕΝΩΝ

Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α., Δρακούλης Α. και Τσιραμπίδης Α.

Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 54124

Θεσσαλονίκη, [kantira@geo.auth.gr](mailto:kantira@geo.auth.gr), [anestis@geo.auth.gr](mailto:anestis@geo.auth.gr), [alexdr@geo.auth.gr](mailto:alexdr@geo.auth.gr),

[ananiass@geo.auth.gr](mailto:ananiass@geo.auth.gr)

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε δύο κοιτάσματα αργιλικών πετρωμάτων, ενός μπεντονίτη από τη Μήλο και ενός ορμίτη από τα Γρεβενά, προσδιορίστηκε η ορυκτολογική και χημική τους σύσταση, καθώς και η δεσμευτική τους ικανότητα. Ο μπεντονίτης αποτελείται αποκλειστικά από Ca-μοντμοριλονίτη, ενώ το δείγμα των Γρεβενών από αταπουλγίτη (91% κ.β.), σμεκτίτη (6% κ.β.) και χαλαζία (3% κ.β.). Το συνολικό ποσοστό των οξειδίων των ανταλλάξιμων κατιόντων (Mg, Ca, Na και K) των δύο πετρωμάτων είναι παρόμοιο, η δεσμευτική ικανότητα όμως του μπεντονίτη της Μήλου είναι 97-112 meq/100g, με μέση τιμή 104 meq/100g, ενώ του αταπουλγίτη των Γρεβενών είναι 51-64 meq/100g, με μέση τιμή 57 meq/100g. Η μεγάλη διαφορά στη δεσμευτική ικανότητα που εμφανίζουν 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 μπεντονίτη της Μήλου ο λόγος αυτός είναι 2,35, ενώ στον αταπουλγίτη των Γρεβενών είναι 0,08. Το Ca ως κυρίαρχο κατιόν στο μοντμοριλονίτη είναι τοποθετημένο στις ενδοστρωματωμένες θέσεις, από τις οποίες με ευκολία ανταλλάσσεται με άλλα ιόντα από ένα υδατικό διάλυμα. Αντίθετα, το Mg στον αταπουλγίτη είναι δομικό κυρίως συστατικό του πλέγματός του, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η ανταλλαγή του από άλλα ιόντα σε ένα υδατικό διάλυμα.

### 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο όρος μπεντονίτης χρησιμοποιείται για την περιγραφή αργιλικού πετρώματος που έχει ως κύριο συστατικό ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών και κυρίως μοντμοριλονίτη. Σύμφωνα με τον Güven (1988) ο μοντμοριλονίτης ανήκει στους διοκταεδρικούς σμεκτίτες, ο θεωρητικός χημικός τύπος των οποίων είναι:  $(Al_xFe^{2+}_yMg_z)_{2,00}(Si_{4,00-(u+v)}Fe^{3+}_vAl_u)O_{10}(OH)_2M^{+}_{u+v+z}$ , όπου  $M^{+}$  αντιπροσωπεύει τα ανταλλάξιμα κατιόντα (κυρίως Mg, Ca, Na και K).

Στον ελληνικό χώρο εμφανίζονται σημαντικά κοιτάσματα μπεντονιτών στο νησί της Μήλου, ιδιαίτερα στο ΒΑ τμήμα του νησιού στις περιοχές Αγγεριά και Τσαντίλη, ενώ μικρότερα κοιτάσματα υπάρχουν και στην Κίμωλο. Τα περισσότερα κοιτάσματα μπεντονίτη στη Μήλο προήλθαν από την εξαλλοίωση ηφαιστειοκλαστικών υλικών όξινης έως ενδιάμεσης σύστασης, πλούσιων σε υαλώδη μάζα (Fytikas et al. 1986, Liakouroulos 1991, Dietrich et al. 1993, Decher et al. 1996, Περράκη & Ορφανουδάκη 1997). Τα κοιτάσματα της Μήλου βρίσκονται υπό εκμετάλλευση κυρίως από την εταιρία S&B Βιομηχανικά ορυκτά Α.Ε. η οποία δραστηριοποιείται σε όλο τον κόσμο καταφέροντας να είναι η πρώτη εταιρία στην Ευρώπη και η δεύτερη στον κόσμο στην παραγωγή και εμπορία μπεντονίτη. Σύμφωνα με στοιχεία του Συνδέσμου Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων (Σ.Μ.Ε. 2004) η παραγωγή του ακατέργαστου μπεντονίτη το 2004 στην Ελλάδα ήταν 1.185 χιλ. τόνοι, ενώ του ενεργοποιημένου 856 χιλ. τόνοι.

Αργιλικά πετρώματα πλούσια σε αταπουλγίτη ή σε σεπιόλιθο περιγράφονται ως ορμίτες. Ο αταπουλγίτης είναι ένα ένυδρο αργιλομαγνησιούχο πυριτικό ορυκτό με θεωρητικό χημικό τύπο:  $(Mg,Al)_2Si_4O_{10} \cdot 4H_2O$  στον οποίο το μαγνήσιο να αντικαθίσταται πλήρως από Al ή/και Fe (Jones & Galan 1988, Heivilin & Murray 1994).

Πλούσια κοιτάσματα αταπουλγίτη υπάρχουν σε πολύ λίγα μέρη του κόσμου με τα σημαντικότερα από αυτά να εντοπίζονται στη Georgia των Η.Π.Α. Στον ελληνικό χώρο τα τελευταία τρία χρόνια

εντοπίστηκαν κοιτάσματα αταπουλιγίτη στη Δυτική Μακεδονία και συγκεκριμένα στη λεκάνη των Βεντζίων του Νομού Γρεβενών. Πρόκειται για τα μεγαλύτερα κοιτάσματα της Ευρώπης και από τα μεγαλύτερα του κόσμου. Το πλούσιο σε αταπουλιγίτη κοιτάσμα προήλθε από την εξαλλοίωση των υπερβασικών πετρωμάτων του Βούρινου η οποία αρχικά οδήγησε σε υλικά πλούσια σε σμεκτίτη και στη συνέχεια με τη δράση διαγενετικών παραγόντων και διαλυμάτων πλούσιων σε Si προέκυψε ο αταπουλιγίτης (Kastritis et al. 2003). Το 2003 η εταιρία ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ. Α.Ε. ξεκίνησε για πρώτη φορά την παραγωγή αταπουλιγίτη η οποία έφτασε το 2004 τους 4 χιλ. τόνους.

Η ευρεία χρήση του μπεντονίτη και του αταπουλιγίτη οφείλεται μεταξύ άλλων και στη σημαντική δεσμευτική τους ικανότητα, τόσο για μόρια νερού όσο και για οποιαδήποτε διπολικά μόρια ή κατιόντα ή τις ενυδατωμένες μορφές τους (Elzea & Murray 1994, Heivilin & Murray 1994). Με τον όρο δεσμευτική ικανότητα εννοούνται οι διεργασίες ρόφησης (απορρόφησης, προσρόφησης και επιφανειακής επικάθισης) ιόντων και ενώσεων στους μικρο-, μέσο- και μακροπόρους ενός γεωυλικού. Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η συσχέτιση της ορυκτολογικής και χημικής σύστασης Ελληνικών κοιτασμάτων μπεντονίτη και αταπουλιγίτη με τη δεσμευτική τους ικανότητα.

## 2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Ο μπεντονίτης προέρχεται από το λατομείο της S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε. στην περιοχή Αγγεριές της Νήσου Μήλου. Ο αταπουλιγίτης προέρχεται από το κοιτάσμα στην περιοχή της κοινότητας Πυλωρών του Νομού Γρεβενών που βρίσκεται υπό εκμετάλλευση από την εταιρία ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ. Α.Ε.

Αντιπροσωπευτικά δείγματα από τα δύο βιομηχανικά πετρώματα, κονιοποιήθηκαν σε αχάτινο γουδί με το χέρι. Ακολούθησε ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής τους σύστασης με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (PXRD). Επιπλέον, έγιναν χημικές αναλύσεις κύριων στοιχείων με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS) και προσδιορίστηκε η δεσμευτική τους ικανότητα με τη μέθοδο του κορεσμού σε αμμώνιο (AMAS).

Για την ορυκτολογική μελέτη με τη μέθοδο PXRD χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία Cu με φίλτρο Ni για την παραγωγή ακτινοβολίας  $CuK_{\alpha}$  σε περιθλασίμετρο τύπου Philips PW1710 του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Α.Π.Θ., με συνθήκες λειτουργίας 35 kV και 25 mA, ταχύτητα γωνιομέτρου  $1,2^{\circ}/\text{min}$  και περιοχή σάρωσης  $3-63^{\circ} 2\theta$ . Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων έγινε με βάση τις απარიθμήσεις ανά δευτερόλεπτο συγκεκριμένων ανακλάσεων και λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα και το συντελεστή απορρόφησης μάζας για ακτινοβολία  $CuK_{\alpha}$  των ορυκτών που προσδιορίστηκαν. Σύμφωνα με το Δρακούλη (2005) η τυπική απόκλιση της μεθόδου είναι 2% κ.β.

Η χημική ανάλυση των δειγμάτων έγινε με φασματοφωτόμετρο τύπου Perkin Elmer 5000 εξοπλισμένο με φούρνο γραφίτη που διαθέτει ο Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ.

Ο προσδιορισμός της δεσμευτικής ικανότητας των εξεταζόμενων δειγμάτων έγινε σε τέσσερα διαφορετικά δείγματα από κάθε κοιτάσμα με τη μέθοδο του κορεσμού σε οξικό αμμώνιο (Ammonium Acetate Saturation) όπως περιγράφεται από τους Chapman (1965) και Bain & Smith (1987). Συγκεκριμένη ποσότητα του κονιοποιημένου δείγματος (100-150 mg) τοποθετείται σε φιάλη φυγοκέντρησης όπου προσθέτονται 10 ml διαλύματος 1N οξικού αμμωνίου ( $CH_3COONH_4$ ) με pH 7. Το αιώρημα αναδεύεται έντονα με το χέρι και τοποθετείται σε περιστροφικό αναδευτήρα, όπου και αφήνεται για 24 ώρες. Με την ολοκλήρωση της κατεργασίας το διάλυμα του οξικού αμμωνίου απομακρύνεται από το αιώρημα με πλύση, φυγοκέντρηση και απόχυση. Κατόπιν προστίθεται πρόσφατο διάλυμα 1N οξικού αμμωνίου (10 ml) και επαναλαμβάνεται η παραπάνω διαδικασία. Συνολικά πραγματοποιείται δεκαήμερος κορεσμός, οπότε και ολοκληρώνεται ο κορεσμός του δείγματος σε οξικό αμμώνιο (Kitsopoulos 1999). Μετά το τέλος του δεκαήμερου κορεσμού το αιώρημα πλένεται με ισοπροπυλική αλκοόλη υψηλής καθαρότητας (99%) για την απομάκρυνση της περίσσειας οξικού αμμωνίου που με μηχανικό τρόπο συγκρατείται από τα τεμαχίδια του δείγματος. Η απομάκρυνση της αλκοόλης από τη φιάλη γίνεται με φυγοκέντρηση και απόχυση του υπερκείμενου διαυγούς διαλύματος. Το κάθε δείγμα πλένεται συνολικά έξι φορές, ενώ κατά την τελευταία πλύση γίνεται έλεγχος στο υπερκείμενο διάλυμα με την προσθήκη αντιδραστήριου Nessler [αλκαλικό διάλυμα  $K_2(Hgl_4)$ ] και πυκνού διαλύματος NaOH για τον σχηματισμό καστανού ιζήματος ή καστανοκίτρινου διαλύματος. Η παρουσία του ιζήματος ή του καστανοκίτρινου διαλύματος φανερώνει την ύπαρξη

περίσσειας ιόντων  $\text{NH}_4^+$ , οπότε πρέπει να επαναληφθεί η διαδικασία της πλύσης. Τέλος, τα δείγματα ξηραίνονται σε θερμοκρασία δωματίου.

Για τη μέτρηση της δεσμευτικής ικανότητας χρησιμοποιήθηκε ιοντόμετρο τύπου JENWAY 3340 Ion/pH Meter συνδυασμένο με ηλεκτρόδιο αμμωνίας τύπου ORION. Αρχικά μεταφέρουμε το ξηραμένο υλικό σε ποτήρι ζέσης 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 στη μεμβράνη του ηλεκτροδίου. Κατόπιν προσθέτουμε στο αιώρημα 0,5 ml 10M 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 παρακάτω αντίδραση:



Εξαιτίας της παραγωγής αέριας φάσης ( $\text{NH}_3$ ) 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 1M, 0,1M και 0,01M.

Η δεσμευτική ικανότητα του δείγματος δίνεται από τον τύπο:

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

όπου UA η δεσμευτική ικανότητα σε meq/100g, M η ένδειξη του ιοντόμετρου σε moles/l, V ο όγκος σε l του ελεύθερου από άζωτο νερού που προστίθεται στο ποτήρι ζέσης και είναι σταθερός ίσος με 0,05 l και W το αρχικό βάρος του δείγματος σε g. Σύμφωνα με το Δρακούλη (2005) η τυπική απόκλιση της μεθόδου είναι 5 meq/100g.

### 3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στον πίνακα 1 δίνονται τα αποτελέσματα του ημιποσοτικού προσδιορισμού της ορυκτολογικής σύστασης των εξεταζόμενων δειγμάτων. Στα σχήματα 1 και 2 παρουσιάζονται τα περιθλασιογράμματα του μπεντονίτη και του ορμίτη αντίστοιχα.

Πίνακας 1. Ημιποσοτική ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των εξεταζόμενων δειγμάτων.

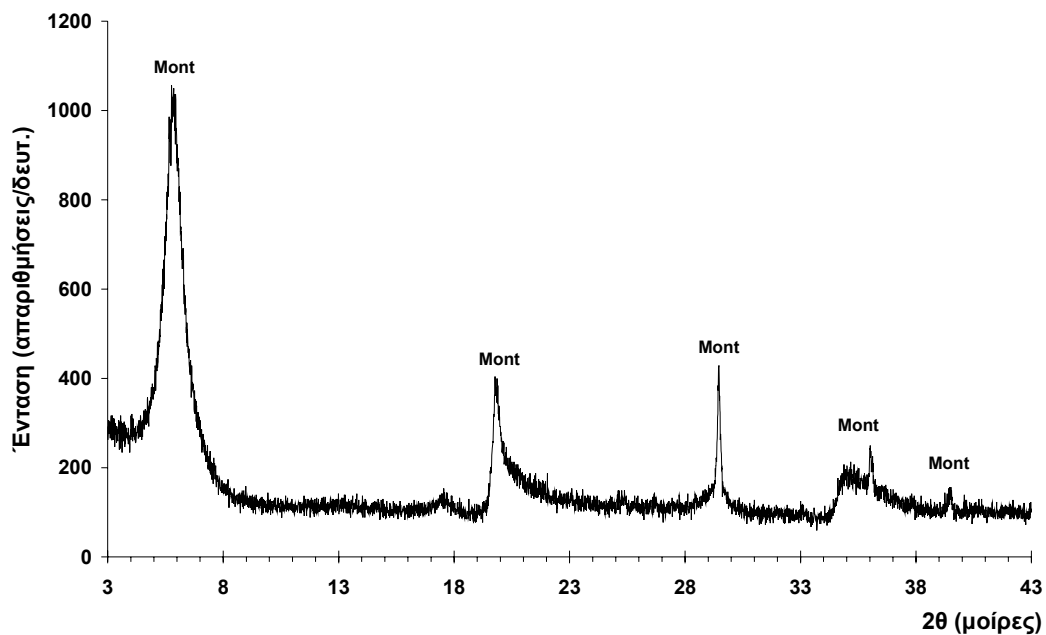
	<b>Sm</b>	<b>At</b>	<b>Q</b>
BML	100*	-	-
ATP	6	91	3

\* Αποκλειστικά μοντμοριλονίτης

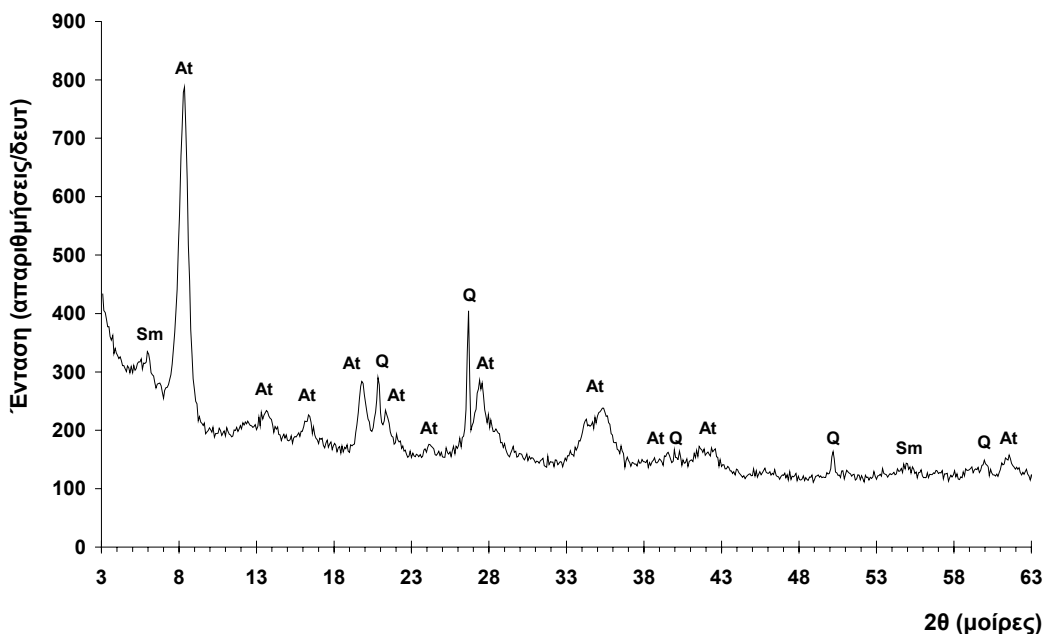
Sm: Σμεκτίτης, At: Αταπουλίτης, Q: Χαλαζίας.

Όπως προκύπτει από τον πίνακα 1 και τα σχήματα 1 και 2 ο μπεντονίτης της Μήλου (BML) αποτελείται αποκλειστικά από σμεκτίτη (μοντμοριλονίτη) (100% κ.β.), ενώ το δείγμα των Γρεβενών (ATP) αποτελείται κυρίως από αταπουλίτη (91% κ.β.) και σε μικρότερα ποσοστά από σμεκτίτη (6% κ.β.) και χαλαζία (3% κ.β.).

Από την αξιολόγηση του περιθλασιογράμματος του μπεντονίτη (Σχ. 1) προκύπτει ότι ο μοντμοριλονίτης που περιέχεται παρουσιάζει κύρια ανάκλαση d(001) περίπου στα 15Å που είναι χαρακτηριστική του Ca-ούχου μοντμοριλονίτη σε αντίθεση με τη Na-ούχο φάση που εμφανίζει τιμή d(001) περίπου στα 12,5Å (Deer et al. 1992, Moore & Reynolds 1997).



Σχήμα 1. Περιθλασιόγραμμα του εξεταζόμενου μπεντονίτη της Μήλου (Mont: μοντμοριλονίτης).



Σχήμα 2. Περιθλασιόγραμμα του εξεταζόμενου αταπουλγίτη των Γρεβενών (Sm: σμεκτίτης, At: αταπουλγίτης, Q: χαλαζίας)

Στον πίνακα 2 δίνονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των εξεταζόμενων δειγμάτων. Λαμβάνοντας υπόψη την αποκλειστική συμμετοχή μοντμοριλονίτη στο δείγμα BML, όπως προέκυψε από την ορυκτολογική εξέταση των δειγμάτων, μπορεί να θεωρηθεί ότι η χημική ανάλυση ολικού πετρώματος του πίνακα 2 αντικατοπτρίζει την χημεία του εξεταζόμενου μοντμοριλονίτη. Επίσης, στο δείγμα ATP η παρουσία των αργιλικών ορυκτών (αταπουλγίτης 91% κ.β. και σμεκτίτης 6% κ.β.) είναι πολύ υψηλή με αποτέλεσμα τα οξείδια των δισθενών και μονοσθενών κατιόντων που μετρή-

θηκαν να αντιπροσωπεύουν τα ανταλλάξιμα κατιόντα των δύο αργιλικών ορυκτών. Η συμμετοχή του χαλαζία με μικρό ποσοστό (3% κ.β.) επηρεάζει μόνο την τιμή του SiO<sub>2</sub>.

Πίνακας 2. Χημική ανάλυση (% κ.β.) κύριων στοιχείων των εξεταζόμενων δειγμάτων.

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3T</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	L.O.I.*	Σύνολο
BML	50,01	0,25	15,39	2,98	0,08	2,55	5,98	0,68	0,33	0,03	21,38	99,66
ATP	55,42	0,12	7,48	7,26	0,06	8,29	0,68	0,31	0,39	0,00	19,80	99,81

\* Απώλεια πύρωσης.

Όπως προκύπτει από τον πίνακα 2 το δείγμα BML αποτελείται κατά βάρος από 50,01% SiO<sub>2</sub>, 15,39% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 2,98% Fe<sub>2</sub>O<sub>3T</sub>. Τα οξειδία των ανταλλάξιμων κατιόντων (MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O και K<sub>2</sub>O) μετρήθηκαν 2,55%, 5,98%, 0,68% και 0,63%, αντίστοιχα. Σε μικρότερα ποσοστά προσδιορίστηκαν TiO<sub>2</sub> (0,25%), MnO (0,08%) και P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,03%), ενώ η απώλεια πύρωσης ήταν 21,38%. Από τη συμμετοχή των ανταλλάξιμων κατιόντων προκύπτει ότι ο εξεταζόμενος μοντιμοριλονίτης είναι Ca-ούχος, δεδομένο που συμφωνεί με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής εξέτασης.

Το δείγμα ATP σε σύγκριση με το BML είναι πλουσιότερο σε SiO<sub>2</sub> (55,43% κ.β.) και Fe<sub>2</sub>O<sub>3T</sub> (7,26% κ.β.) και φτωχότερο σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7,48% κ.β.). Τα οξειδία των ανταλλάξιμων κατιόντων MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O και K<sub>2</sub>O μετρήθηκαν 8,29%, 0,68%, 0,31% και 0,39% κ.β., αντίστοιχα. Σε μικρότερα ποσοστά προσδιορίστηκαν TiO<sub>2</sub> (0,16% κ.β.) και MnO (0,08% κ.β.), ενώ η απώλεια πύρωσης ήταν 19,80% κ.β. Ο αταπουλιγίτης των Γρεβενών είναι πλούσιος σε Mg και Fe, επιβεβαιώνοντας την προέλευσή του από την εξαλλοίωση των υπερβασικών πετρωμάτων του Βούρινου (Kastritis et al. 2003).

Στον πίνακα 3 δίνονται τα αποτελέσματα των τεσσάρων διαφορετικών μετρήσεων της δεσμευτικής ικανότητας και προσδιορίζεται η μέση τιμή της στα εξεταζόμενα δείγματα.

Πίνακας 3. Δεσμευτική ικανότητα (meq/100g) των εξεταζόμενων δειγμάτων.

	I	II	III	IV	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση
BML	107	97	112	100	104	7
ATP	51	64	52	59	57	6

Η δεσμευτική ικανότητα του μπεντονίτη της Μήλου κυμαίνεται μεταξύ 97 meq/100g και 112 meq/100g, με μέση τιμή 104 meq/100g. Οι Stamatakis et al. (1996) και Περράκη & Ορφανουδάκη (1997) αναφέρουν τιμές ιοντοανταλλακτικής ικανότητας για το μπεντονίτη από την Αγγεριά της Μήλου 90-130 meq/100g. Η δεσμευτική ικανότητα του αταπουλιγίτη των Γρεβενών βρέθηκε πολύ μικρότερη και κυμαίνεται μεταξύ 51 meq/100g και 64 meq/100g, με μέση τιμή 57 meq/100g. Οι Kastritis et al. (2003) αναφέρουν για τον αταπουλιγίτη των Γρεβενών τιμή ιοντοανταλλακτικής ικανότητας, μετρημένη με τη μέθοδο του κυανού του μεθυλίου, ίση με 85 meq/100g.

Η αλληλεπίδραση διαλυμένων ιόντων με διάφορα ορυκτά σχετίζεται με συγκεκριμένα φυσικοχημικά φαινόμενα όπως η ρόφηση, η οξείδωση/αναγωγή, οι μετασχηματισμοί φάσεων κ.ά., τα οποία λαμβάνουν πρωταρχικά χώρα στις διεπιφάνειες στερεών/υδατικών μέσων (Hochella Jr. & White 1990, Stumm 1992, Vaughan & Pattrick 1995, Brady 1996, Charistos et al. 1997, Godelitsas et al. 1999, Γκοντελίτσας κ.ά. 2000, Godelitsas et al. 2001,2003, Kantiranis et al. 2005) και καθορίζουν το ποσοστό απομάκρυνσης του ιόντος από το υδατικό του διάλυμα. Ωστόσο, ιδιαίτερα σημαντικός είναι και ο ρόλος των χημικών ιδιοτήτων του κάθε ορυκτού που αλληλεπιδρά με τα διάφορα ιόντα ως συνάρτηση της δομής του, αλλά και της χημικής του σύστασης. Ορυκτά με μικροπορώδη (πόροι <20Å) και μεσοπορώδη (πόροι 20-500Å) κρυσταλλική δομή η οποία μπορεί να εμπεριέχει ευκόλως ανταλλάξιμα ιόντα (π.χ. ζεόλιθοι, φυλλοπιριτικά ορυκτά κ.ά.) εμφανίζουν έντονες ροφητικές/ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες και είναι σε θέση να δεσμεύουν και να καθλώνουν σε όλη τη μάζα τους σημαντικές ποσότητες ιόντων από τα υδατικά τους διαλύματα. Στις αντικαταστάσεις ιόντων σημαντικό ρόλο παίζει το μέγεθος αυτών, το φορτίο και το σθένος τους, επιτυγχάνοντας την εξισορρόπηση φορτίου στη δομή του ορυκτού. Γενικά όμως, σχεδόν καθόλου αντικαταστάσεις δεν γίνονται,

όταν η διαφορά φορτίου στα ιόντα είναι μεγαλύτερη από τη μονάδα ακόμη και όταν δεν υπάρχει διαφορά στο μέγεθος. Αυτό οφείλεται ως ένα σημείο στη δυσκολία εξισορρόπησης του φορτίου με αντίστοιχες αντικαταστάσεις στο πλέγμα. Σύμφωνα με τους Deer et al. (1992) τα αργιλικά ορυκτά εμφανίζουν διαφορετικές ιοντοανταλλακτικές ικανότητες ανάλογα με τα ανταλλάξιμα κατιόντα που υπάρχουν στην κρυσταλλική τους δομή και το φορτίο των εξωτερικών τους στοιβάδων. Η ποσότητα και ο τύπος του ανταλλάξιμου κατιόντος επηρεάζει τη χημεία και το φορτίο των εξωτερικών στοιβάδων. Οι παράμετροι αυτοί καθορίζουν πως τα αργιλικά τεμαχίδια θα αλληλεπιδρούν με υδατικά διαλύματα διάφορων ιόντων (Van Olphen 1977, Wolfbauer 1977, Alther 1986, Lagaly 1989).

Το συνολικό ποσοστό των οξειδίων των ανταλλάξιμων κατιόντων ( $MgO+CaO+Na_2O+K_2O$ ) των εξεταζόμενων δειγμάτων είναι παρόμοιο και συγκεκριμένα του δείγματος BML είναι 9,54% κ.β., ενώ του δείγματος ATP είναι 9,67% κ.β. Όμως η δεσμευτική τους ικανότητα είναι πολύ διαφορετική με το δείγμα BML να παρουσιάζει τιμές σχεδόν διπλάσιες από το δείγμα ATP. Η διαφορά των δύο δειγμάτων οφείλεται στην τιμή του λόγου των οξειδίων των δισθενών κατιόντων Ca/Mg και στις διαφορετικές θέσεις που τα κατιόντα αυτά τοποθετούνται στη δομή των δύο ορυκτών. Στον μπεντονίτη της Μήλου ο λόγος Ca/Mg είναι 2,35, ενώ στον αταπουλίτη των Γρεβενών 0,08. Τα οξείδια των μονοσθενών κατιόντων Na και K παρουσιάζουν και στα δύο δείγματα τιμές μικρότερες από 0,7% κ.β. Το Ca όπως και τα υπόλοιπα ανταλλάξιμα κατιόντα στους μοντμοριλονίτες βρίσκονται στις ενδοστρωματωμένες θέσεις, είναι συνήθως ενυδατωμένα και ασθενώς δεσμευμένα στη δομή του ορυκτού με αποτέλεσμα να είναι πολύ εύκολο να αντικατασταθούν από άλλα κατιόντα. Αντίθετα, το Mg στον αταπουλίτη αντικαθιστά το Al που βρίσκεται μεταξύ των τετραέδρων  $SiO_4$  και αποτελεί δομικό συστατικό του ορυκτού αυτού και είναι απίθανο να αντικατασταθεί. Επίσης, σύμφωνα με τους Deer et al. (1992) και Moore & Reynolds (1997) το Mg των αργιλικών ορυκτών ανταλλάσσεται δυσκολότερα σε σύγκριση με το Ca με αποτέλεσμα τα αργιλικά ορυκτά με υψηλότερο ποσοστό Ca να δείχνουν υψηλότερες τιμές ιοντοανταλλακτικής ικανότητας σε σύγκριση με τα πλούσια σε Mg.

#### 4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο μπεντονίτης της Μήλου (BML) αποτελείται αποκλειστικά από μοντμοριλονίτη, ενώ το δείγμα των Γρεβενών (ATP) αποτελείται από αταπουλίτη (91% κ.β.) και σε μικρότερες περιεκτικότητες από σμεκτίτη (6% κ.β.) και χαλαζία (3% κ.β.).

Το συνολικό ποσοστό των οξειδίων των ανταλλάξιμων κατιόντων (Mg, Ca, Na και K) και των δύο πετρωμάτων είναι παρόμοιο και συγκεκριμένα του δείγματος BML είναι 9,54% κ.β., ενώ του δείγματος ATP 9,67% κ.β. Όμως η δεσμευτική τους ικανότητα είναι διαφορετική με το δείγμα BML να παρουσιάζει τιμές σχεδόν διπλάσιες από το δείγμα ATP. Συγκεκριμένα, η δεσμευτική ικανότητα του μπεντονίτη της Μήλου είναι 97-112 meq/100g, με μέση τιμή 104 meq/100g, ενώ του αταπουλίτη των Γρεβενών 51-64 meq/100g, με μέση τιμή 57 meq/100g.

Η μεγάλη διαφορά στη δεσμευτική ικανότητα που εμφανίζουν, 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 μπεντονίτη της Μήλου ο λόγος αυτός είναι 2,35, ενώ στον αταπουλίτη των Γρεβενών 0,08. Το Ca ως κυρίαρχο κατιόν στο μοντμοριλονίτη είναι τοποθετημένο στις ενδοστρωματωμένες θέσεις, από τις οποίες με ευκολία ανταλλάσσεται με άλλα ιόντα από ένα υδατικό διάλυμα. Αντίθετα, το Mg στον αταπουλίτη είναι δομικό κυρίως συστατικό του πλέγματός του, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η ανταλλαγή του από άλλα κατιόντα σε ένα υδατικό διάλυμα.

#### 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. 1<sup>ου</sup> Συν. Επιτρ. Οικ. Γεωλ., Ορυκτ. & Γεωχ. (Ε.Γ.Ε.), Κοζάνη, 96-110.
- Δρακούλης Α. 2005. Ο ρόλος του ηφαιστειακού γυαλιού στη δεσμευτική ικανότητα βιομηχανικών πετρωμάτων της Μήλου. Διατριβή Ειδίκευσης, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 43σ.
- Περράκη Θ. & Ορφανουδάκη Α. 1997. Μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης και φυσικών ιδιοτήτων μπεντονιτών της Μήλου. Ορυκτός Πλούτος, 104, 35-42.
- Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων, 2004. Έκθεση δραστηριοτήτων 2004. Αθήνα, 32σ.

- Alther G. 1986. The effect of the exchangeable cations on the physico-chemical properties of Wyoming bentonites. *Appl. Clay Sci.*, 1, 273-284.
- Anthony W.J., Bideaux A.R., Bladh W.K. & Nichols C.M. 1995. Handbook of mineralogy, Volume II, Silica, Silicates, Part 2. Mineral Data Publishing, Arizona, 904p.
- Bain C. & Smith L. 1987. Chemical analysis. In: Wilson M. (ed.), A handbook of determinative methods in clay mineralogy, Glasgow, Blackie, pp. 248-274.
- Brady P.V. 1996. Physics and Chemistry of Mineral Surfaces. CRC Press, New York, 352p.
- Chapman D.H. 1965. Cation exchange capacity. In: A. Black (Ed.), Methods of soil analysis. No 9 in the series Agronomy, Am. Inst. Agronomy, Madison, Wisconsin, pp. 891-901.
- Charistos D., Goelitsas A., Tshipis C., Sofoniou M., Dwyer J., Manos G., Filippidis A. & Triantafyllidis C. 1997. Interaction of nontronite and thompsonite intergrowths with aqueous solutions of different initial pH values at 25° C in the presence of KCl: Reaction mechanisms. *Applied Geochemistry*, 12, 693-703.
- Decher A., Bechtel A., Echle W., Friedrich G. & Hoernes S. 1996. Stable isotope geochemistry of bentonites from the island of Milos (Greece). *Chemical Geology*, 129, 101-113.
- Deer W.A., Howie R.A. & Zussman J. 1992. An Introduction to the Rock-Forming Minerals, 2<sup>nd</sup> edn. London, Longman, 696p.
- Dietrich V., Nuesch R. & Ballanti D. 1993. The origin of the Milos bentonite deposits. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 28/2, 329-340.
- Elzea J. & Murray H.H. 1994. Bentonite. In: Car D. (senior ed.), Industrial Minerals and Rocks, Michigan, Braun-Brumfield, Inc., Ann Arbor, pp. 233-246.
- Fytikas M., Innocenti F., Kolios N., Manetti P., Mazzuoli R., Poli G., Rita F. & Villari L. 1986. Volcanology and petrology of volcanic products from the island of Milos and the neighbouring islands. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 28, 297-317.
- Godelitsas A., Charistos D., Dwyer J., Tshipis C., Filippidis A., Hatzidimitriou A. & Pavlidou E. 1999. Copper(II)-loaded HEU-type zeolite crystals: characterization and evidence of surface complexation with N,N-diethyldithiocarbamate anions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 33, 77-87.
- Godelitsas A., Charistos D., Tshipis A., Tshipis C., Filippidis A., Triantafyllidis C., Manos G. & Siapakas D. 2001. Characterization of zeolitic materials with a HEU-type structure modified by transition metal elements: Definition of acid sites in Nickel-loaded crystals in the light of experimental and quantum-chemical results. *Chemistry European Journal*, 7(17), 3705-3721.
- Godelitsas A., Charistos D., Tshipis C., Misaelides P., Filippidis A. & Schindler M. 2003. Heterostructures patterned on aluminosilicate microporous substrates: Crystallisation of cobalt (III) tris(N,N-diethyldithiocarbamate) on the surface of HEU-type zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 69-77.
- Güven N. 1988. Smectites. *Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy*, 19, 497-559.
- Heivilin G.F. & Murray H.H. 1994. Hormites: Palygorskite (attapulgitite) and sepiolite. In: Car D. (senior ed.), Industrial Minerals and Rocks, Michigan, Braun-Brumfield, Inc., Ann Arbor, pp. 249-254.
- Hochella Jr. M.F. & White A.F. 1990. Mineral-Water Interface Geochemistry. *Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy*, 23, Washington D.C., 603p.
- Jones B.F. & Galan E. 1988. Sepiolite and palygorskite. In: Bailey S.W. (ed.) Hydrous phyllosilicates. *Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy*, 11, pp. 631-674.
- Kantiranis N., Filippidis A. & Georgakopoulos A. 2005. Investigation of the uptake ability of fly ashes produced after lignite combustion. *Journal of Environmental Management*, 76, 119-123.
- Kastritis D.I., Kacandes H.G. & Mposkos E. 2003. The palygorskite and Mg-Fe-smectite clay deposits of the Ventzia basin, western Macedonia, Greece. In: Eliopoulos et al. (eds), Mineral Exploration and Sustainable Development, Millpress, Rotterdam, pp. 891-894.
- Kitsopoulos K. 1999. Cation-exchange Capacity (CEC) of zeolitic volcanoclastic materials: Applicability of the Ammonium Acetate Saturation (AMAS) method. *Clays & Clay Minerals*, 47/6, 688-696.
- Lagaly G. 1989. Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions. *Appl. Clay Sci.*, 4, 105-123.
- Liakopoulos A. 1991. La genese de bentonite de Soulias (Ile de Milos, Greece): une approche geochimique. *Mineral Wealth*, 75, 41-49.
- Moore D.M. & Reynolds R.C., Jr. 1997. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, 2<sup>nd</sup> edn. Oxford University Press, New York, 378p.
- Stamatakis M., Lutat U., Regueiro M. & Calvo J. 1996. Milos-The minerals island. *Ind. Minerals*, 2, 57-61.
- Stumm W. 1992. Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems. J. Wiley, New York, 428p.
- Van Olphen H. 1977. An introduction to clay colloid chemistry, 2nd ed. J. Wiley & Sons, New York, 318p.
- Vaughan D.J. & Patrick R. 1995. Mineral Surfaces. *Mineralogical Society Monograph*, Chapman & Hall, London, 370p.
- Wolfbauer C.A. 1977. Exchangeable cations in Cretaceous bentonites from Wyoming and Montana. *US Geological Survey, Open-File Report 77-158*, 38p.

## ABSTRACT

### **STUDY OF UPTAKE ABILITY OF MILOS BENTONITE AND GREVENA ATTAPULGITE**

Kantiranis N., Filippidis A., Drakoulis A. and Tsirambides A.

*Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 54124, Thessaloniki, kantira@geo.auth.gr, anestis@geo.auth.gr, alexdr@geo.auth.gr, ananias@geo.auth.gr*

In two clay rock ores, bentonite from Milos and hormite from Grevena, the mineralogical and chemical composition as well as their uptake ability were determined. Bentonite is completely consisted of Ca-montmorillonite while the Grevena sample is consisted of attapulgite (91% wt.), smectite (6% wt) and quartz (3% wt.). The total percentage of the oxides of the exchangeable cations (Mg, Ca, Na and K) of both rocks is similar. However, the uptake ability of Milos bentonite is 97-112 meq/100g (average value 104 meq/100g), while the Grevena attapulgite has 51-64 meq/100g (average value 57 meq/100g). The almost double uptake ability the Milos samples present, is due to the ratio value of the bivalent oxides Ca/Mg, the sites and bond strength of the cations in the cell of both minerals. In the Milos bentonite this ratio value is 2.35, while in the Grevena attapulgite is 0.08. Calcium, as main cation in montmorillonite, is placed in the interlayer sites from where easily is exchanged with other ions from a water solution. On the contrary, the Mg in attapulgite is mainly structural constituent of its cell and its exchange with other ions from a water solution, is improbable.