

ΤΑ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΑΓΡΟΚΗΠΙΑΣ-ΜΙΤΣΕΡΟΥ ΝΗΣΟΥ ΚΥΠΡΟΥ ΚΑΙ Η ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥΣ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΛΑΦΡΟΒΑΡΩΝ ΑΔΡΑΝΩΝ

Σταματάκης Μ.¹, Μαμούχα Ε.², Πολίτη Τ.³ και Μαλιώτης Γ.⁴

¹ Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος ΕΚΠΑ
157 84, Αθήνα, stamatakis@geol.uoa.gr

² Πανιωνίου 91, Καισαριανή Αθήνα, eni_17m@yahoo.com

³ Δουκ. Πλακεντίας 16, Μελίσσια Αθήνα

⁴ Ελληνική Μεταλλευτική Εταιρεία, Κυριάκου Μάτση 1, Τ.Θ. 21510, 1510 Λευκωσία, Κύπρος
G.Maliotis@eme.com.cy

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

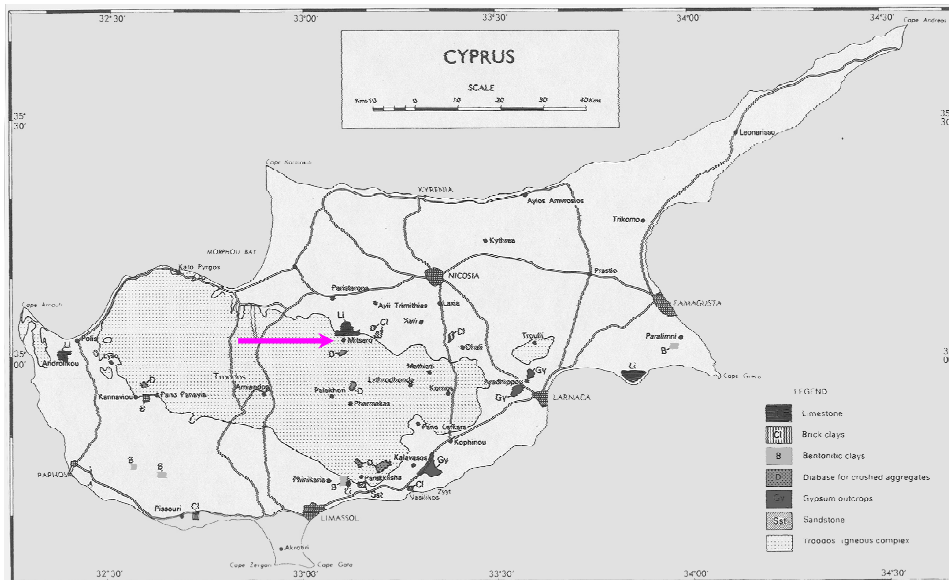
Η εργασία αυτή περιλαμβάνει τη μελέτη μπεντονίτη προέλευσης Κύπρου, ειδικότερα της περιοχής Αγροκηπιάς-Μιτσερού, ως προς την ορυκτολογική του σύσταση καθώς και την έρευνα και δοκιμή του στην παραγωγή ελαφροβαρών αδρανών (LWA). Παραθέτονται πληροφορίες για τη γεωλογία της περιοχής και χαρακτηρίζεται ορυκτολογικά το υπό μελέτη υλικό. Αναφέρονται οι αναλυτικές μέθοδοι και οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση και επεξεργασία των δειγμάτων μπεντονίτη καθώς και τα συμπεράσματα που προέκυψαν. Γενικά διακρίθηκαν δύο μπεντονιτικά υλικά, ένα πτωχό και ένα πλούσιο σε ζεόλιθο και πολύμορφα του πυριτίου. Και τα δύο αυτά υλικά ομογενοποιήθηκαν, αναμείχθηκαν με καύσιμη ύλη και μορφοποιήθηκαν ως σφαιρίδια διαμέτρου <2 εκατοστών, τα οποία φρύχθηκαν σε θερμοκρασία ~1100°C. Μελετήθηκε η ορυκτολογία, η υφή και η δομή των φρυγμένων υλικών. Γενικά, τα προκύπτοντα συνθετικά αδρανή είναι μικρού ειδικού βάρους, κατάλληλης θλιπτικής αντοχής και συγκρίσιμα με αντίστοιχα βιομηχανικά προϊόντα του εμπόριου. Τα ανωτέρω ελαφροβαρή σφαιρίδια θα πρέπει να δοκιμασθούν σε ημι-βιομηχανική κλίμακα, εις τρόπον ώστε να τύχουν βιομηχανικής εφαρμογής.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην Περιοχή Μιτσερού-Αγροκηπιάς (Εικόνα 1) η μεταλλευτική εταιρεία HMC Ltd εξορύσσει μπεντονιτικό υλικό το οποίο κατευθύνεται κυρίως στις αγορές του εξωτερικού ως άμμος υγιεινής, συνδετικό υλικό σφαιροποίησης σιδηρομεταλλεύματος και άλλες εξειδικευμένες χρήσεις. Ο μπεντονίτης αυτής της περιοχής εμφανίζεται σκληρός και με σαφή στρώση στα κατώτερα στρώματα και είναι τοποθετημένος τεκτονικά μεταξύ Μεσοζωικών κοραλλιογενών ασβεστόλιθων και μαξιλαροειδών λαβών. Με κριτήριο τη σκληρότητα, τη στρώση και το χρώμα του υλικού, διακρίνονται δύο μπεντονιτικά υλικά, τα οποία είναι εύκολο να εντοπιστούν και διαχωριστούν στο μέτωπο εξόρυξης. Το κατώτερο στρωματογραφικά υλικό είναι πολύ λεπτόκοκκο και λεπτοστρωματώδες, σχετικά σκληρό με θραυσμό γωνιώδη και εμφανίζεται με πορφυρό, καστανό, κίτρινο και υπόλευκο χρώμα. Αντίθετα, το ανώτερο στρωματογραφικά υλικό εμφανίζεται άστρωτο, γαιώδες, με μεγάλη πλαστικότητα και υδατοαπορροφητικότητα, μικρή σκληρότητα και ομογενές τεφρό-πράσινο χρώμα. Σε σχετικά παλαιές επιφάνειες, εμφανίζει τις κλασικές μορφές ενυδάτωσης/ξήρανσης των πλούσιων σε διογκούμενα ορυκτά μπεντονιτών. Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη και ο χαρακτηρισμός των δύο τύπων μπεντονιτικού υλικού αυτής της περιοχής και η δυνατότητα χρήσης του στην κατασκευή ελαφροβαρών αδρανών (LWA). Τα ελαφροβαρή αδρανή είναι σφαιρίδια μεγάλης αντοχής και μικρού ειδικού βάρους, εξαιτίας του μεγάλου πορώδους που εμφανίζουν. Έχουν πολλές εφαρμογές ιδιαίτερα στον κατασκευαστικό τομέα ως πρώτη ύλη για την κατασκευή ελαφροβαρούς σκυροδέματος (LWC) και για την παραγωγή ελαφρών δομικών λίθων για τοιχοποιία. Εκτός αυτού του τομέα έχει και άλλες χρήσεις ως καθαριστικό φίλτρο, στα δοχεία αποθήκευσης λιπάσματος, ως ελαφρύ κόνιαμα, στη γεωργία κ.α.

2 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ

Δύο αντιπροσωπευτικά δείγματα μπεντονίτη βάρους ~100 Kg το καθένα εξορύχτηκαν από πρόσφατο μέτωπο του υπάρχοντος ορυχείου στην περιοχή Αγροκητιά-Μιτσερό. Το δείγμα LBC (Κατώτερος Μπεντονίτης) αντιπροσωπεύει τις κατώτερες στρωματοειδείς σκληρές αποθέσεις του μπεντονίτη, ενώ το UBC (Ανώτερος Μπεντονίτης) αντιπροσωπεύει τις ανώτερες, τυπικές αποθέσεις του μπεντονίτη. Τα ολικά (αντιπροσωπευτικά) δείγματα θραύστηκαν, ομογενοποιήθηκαν με τη μέθοδο των τεταρτημορίων και ένα μέρος τους κονιοτοποιήθηκε για ορυκτολογική μελέτη με ακτίνες-Χ.



Εικόνα1. Γεωλογικό σκαρίφημα της νήσου Κύπρου όπου φαίνεται η περιοχή μελέτης (βέλος)

Μερικά τεμάχια του θραυσμένου δείγματος λειοτριβήθηκαν και ακτινογραφήθηκαν ξεχωριστά για τη διαπίστωση της ομοιογένειας του υλικού, ενώ άλλα επικαλύφθηκαν με γραφίτη ή χρυσό για παρατήρηση και μικροαναλύσεις στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

2.1 Περίθλαση ακτίνων-Χ

Από τη μελέτη των δειγμάτων με την χρήση περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD-SIEMENS D-5005) και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM-JEOL JSM-5600, OXFORD LINK™ISIS™) γενικά προέκυψε ότι ο Κατώτερος Μπεντονίτης χαρακτηρίζεται από τη σχετικά άφθονη παρουσία κλινοπιλόλιθου και οπάλιου-CT, ενώ ο Ανώτερος Μπεντονίτης είναι πλούσιος σε σμεκτίτη (Πίνακας 1).

Πίνακας 1 Ορυκτολογική σύσταση αντιπροσωπευτικών δειγμάτων Μπεντονίτη Αγροκητιάς-Μιτσερού

| Ορυκτό | UBC | UBC-Z1 | UBC-Z2 | LBC | LBC-Z3 | LBC-Z4 |
|----------------|-----|--------|--------|-----|--------|--------|
| Σμεκτίτης | K | K | K | K | K | K |
| Κλινοπιλόλιθος | E | E | E | K | K | K |
| Χαλαζίας | Δ | Δ | Δ | K | K | K |
| Οπάλιος-CT | -- | -- | -- | Δ | Δ | E |
| Πλαγιόκλαστο | K | K | Δ | -- | E | -- |
| Ασβεστίτης | K | K | Δ | -- | -- | -- |
| Ιλλίτης | -- | -- | -- | E | E | -- |
| Χλωρίτης | E | E | E | -- | -- | -- |

UBC = ανώτερος μπεντονίτης, LBC = κατώτερος μπεντονίτης, K = κύριο ορυκτό, Δ = δευτερεύον ορυκτό, E = επιουσιώδες ορυκτό, Z1-Z4 = θραύσματα δειγμάτων του οικείου οριζόντιου

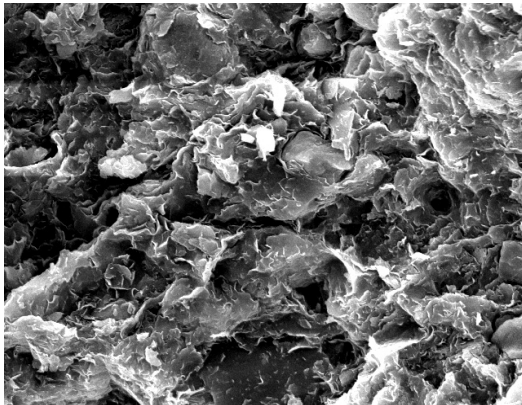
Λεπτομερέστερα, από τη μελέτη των ανωτέρω δύο ολικών δειγμάτων, αλλά και των επί μέρους θραυσμάτων πετρώματος διαπιστώνεται ότι ο εξεταζόμενος μπεντονίτης, εκτός από σμεκτίτη, περιέχει στα κατώτερα τμήματά του κλινοπιλόλιθο και χαλαζία ως κύρια ορυκτολογικά συστατικά, ενώ

κατά θέσεις περιέχει οπάλιο-CT και ιλλίτη. Στα ανώτερα τμήματα συναντάμε σμεκτίτη, πλαγιόκλαστα και ασβεστίτη ως κύρια ορυκτολογικά συστατικά, χαλαζία ως δευτερεύον ορυκτολογικό συστατικό, ενώ ο χλωρίτης και ο κλινοπιλόλιθος είναι επουσίωδη ορυκτά.

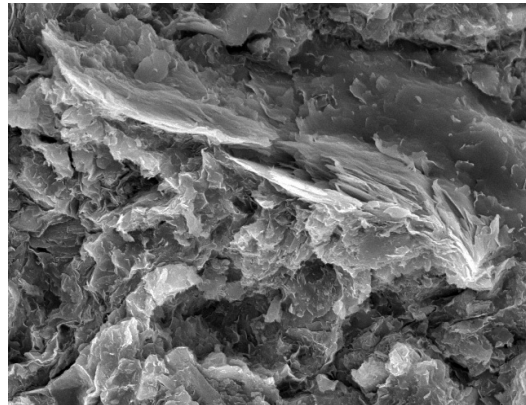
2.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο

Για τη μελέτη της μικροδομής και των ποικίλων αυθιγενών ορυκτών που εντοπίστηκαν στα εξεταζόμενα δείγματα (ζεόλιθος, οπάλιος-CT και σμεκτίτες) εξετάστηκαν 4 θραύσματα από καθένα των δύο τύπων μπεντονίτη.

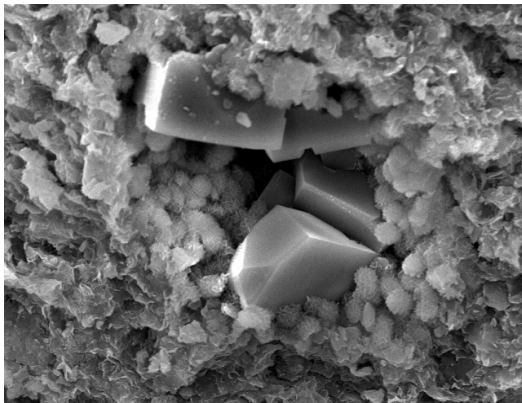
Όπως διαπιστώθηκε, στα ανώτερα στρώματα επικρατούν τα φυλλώδη ορυκτά (σμεκτίτης) (Εικόνες 2 & 3), ενώ στα κατώτερα στρώματα, η παρουσία ολοεδρικών πρισματικών και πινακοειδών κρυστάλλων κλινοπιλόλιθου, και λεπίσφαιρων (συμμετρικές μικρο-σφαίρες με λεπιδοειδείς προεξοχές) οπάλιου-CT είναι σημαντική (εικόνες 4 & 5). Τα ορυκτά αυτά είναι διαγενετικά και σχετίζονται πιθανά με τη μετατροπή αρχικών υελωδών συστατικών στρωμάτων ηφαιστειακής τέφρας η/και ενδο-στρωμάτων βιογενούς SiO_2 σε αυθιγενή ορυκτά, σε ένα αλκαλικό περιβάλλον (Stamatakis et al. 1989, Stamatakis 1989). Η παρουσία ισχυρά διαλυμένων πυριτικών κελυφών είναι ένδειξη παρουσίας βιογενούς οπαλίου (οπάλιος-A) στα αρχικά ιζήματα ο οποίος με διαγενετικές διεργασίες έδωσε ζεόλιθους και οπάλιο-CT (εικόνες 6 & 7) (Stamatakis & Hein 1993, Stamatakis et al. 1996). Μακρο-απολιθώματα απουσιάζουν από τη στρωματογραφική στήλη, ενώ η μελέτη των καλά διατηρημένων κελυφών ραδιολαρίων λόγω του πάχους τους, οδηγεί στο συμπέρασμα περί μιας παράκτιας απόθεσης, Παλαιογενούς ηλικίας (εικόνες 8 & 9) (Δρ. Μ. Τριανταφύλλου, προσωπική πληροφορία). Η διάταξη των στρωμάτων με τα πλούσια σε σμεκτίτη στρώματα να υπέρκεινται στρωμάτων πλούσιων σε ζεόλιθους και οπάλιο-CT και η απουσία εβαποριτικών ορυκτών ηπειρωτικών λεκανών είναι χαρακτηριστικά διαγένεσης σε συνθήκες ανοικτού υδρολογικού συστήματος (Kassoli-Fournaraki et al. 2000, Hall et al. 2000, Stamatakis et al. 1996).



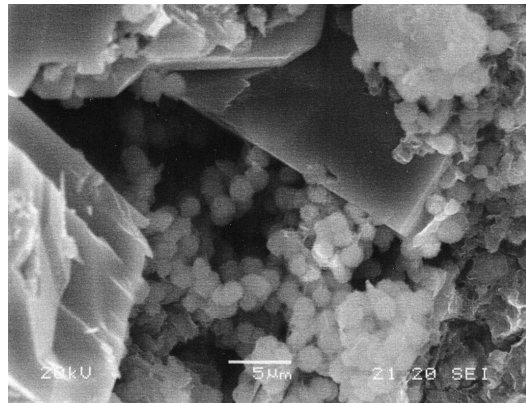
Εικόνα 2. Ανώτερος Μπεντονίτης: Φυλλάκια σμεκτίτη καλύπτουν κλαστικό χαλαζία (κλίμακα: 2 cm = 10 μm)



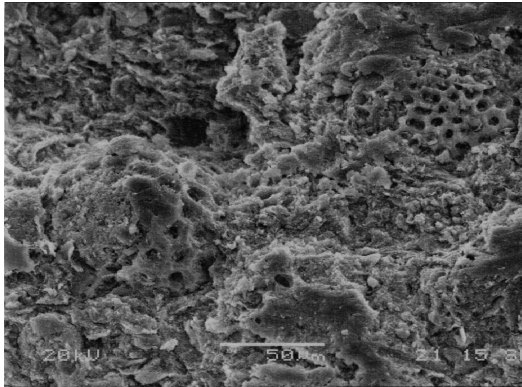
Εικόνα 3. Ανώτερος Μπεντονίτης: Φυλλάκια σμεκτίτη σε πυκνή διάταξη (κλίμακα: 2 cm = 10 μm)



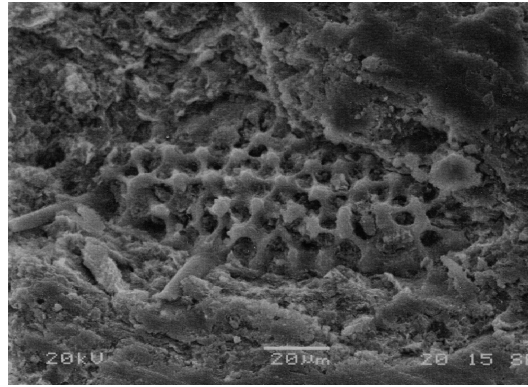
Εικόνα 4. Κατώτερος Μπεντονίτης: Ιδιόμορφοι κρύσταλλοι κλινοπιλόλιθου οι οποίοι περιβάλλονται από λεπίσφαιρες opal-CT και αναπτύσσονται σε μικροπόρο αργιλικής κύριας μάζας (κλίμακα: 2 cm = 5 μm)



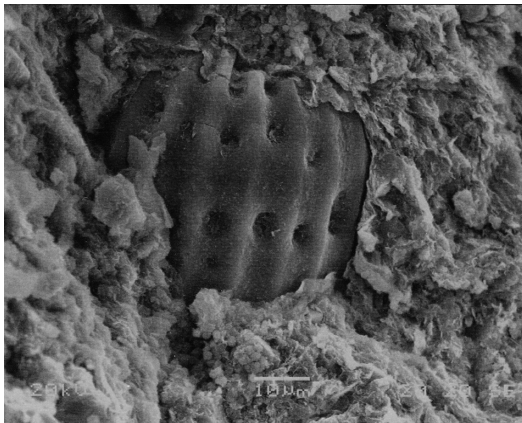
Εικόνα 5. Κατώτερος Μπεντονίτης: Διάκενα μεταξύ κρυστάλλων κλινοπιλόλιθου γεμίζουν με σφαιρικά συσσωματώματα opal-CT



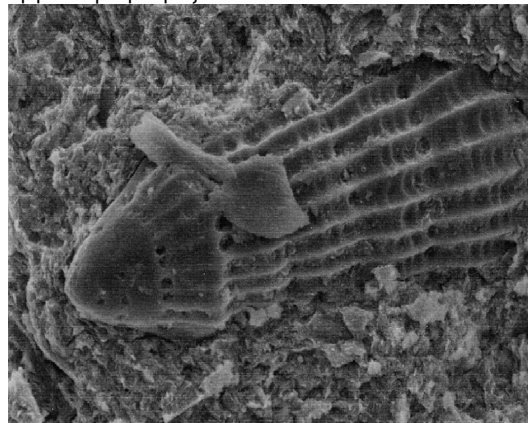
Εικόνα 6. Κατώτερος Μπεντονίτης: Ισχυρώς διαλυμένα κελύφη διατόμων βυθισμένα σε αργιλώδη κύρια μάζα



Εικόνα 7. Κατώτερος Μπεντονίτης: Ίχνη (εκμαγείο) από εντελώς διαλυμένο κέλυφος διατόμου πάνω σε αργιλώδη κύρια μάζα



Εικόνες 8 (αριστερά) και 9 (δεξιά). Καλά διατηρημένα κελύφη ραδιολαρίων Παλαιογενούς ηλικίας εγκλωβισμένα σε αργιλώδη κύρια μάζα



3 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ

3.1 Στάδια επεξεργασίας των υλικών για την παραγωγή ελαφροβαρών αδρανών (LWA)

Το πρώτο στάδιο περιελάμβανε την προετοιμασία των δύο ολικών δειγμάτων, ήτοι θραύση σε σιαγωννωτό σπαστήρα, ξήρανση του υλικού σε θερμοκρασία 60°C για 24 ώρες και στη συνέχεια κομποποίηση των μπεντονιτικών δειγμάτων σε εργαστηριακό σφαιρόμυλο.

Πραγματοποιήθηκε ανάμιξη των δύο ειδών μπεντονίτη (Ανώτερο και Κατώτερο) με πριονίδι ή ελαιοπυρήνα (καύσιμη ύλη) σε ποσοστά 95/5, ποσοστό που διαπιστώθηκε ότι δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα κατά την φρύξη υλικού παρόμοιας σύστασης (Fragoulis et al. 2003,2004). Έτσι, προέκυψαν τα παρακάτω δείγματα:

- Δείγμα 1^ο : 95% Ανώτερος Μπεντονίτης και 5% πριονίδι
- Δείγμα 2^ο : 95% Ανώτερος Μπεντονίτης και 5% ελαιοπυρήνας
- Δείγμα 3^ο : 95% Κατώτερος Μπεντονίτης και 5% πριονίδι
- Δείγμα 4^ο : 95% Κατώτερος Μπεντονίτης και 5% ελαιοπυρήνας

Ακολούθησε η ανάμειξη του μίγματος με σταδιακή προσθήκη νερού στα τέσσερα παραπάνω δείγματα, με τρόπο ώστε να επιτυγχάνεται κατάλληλη πλαστικότητα, και στη συνέχεια η μορφοποίησή τους σε σχήμα σφαιριδίων, με διάμετρο 0,5 έως 2 cm.

Για να αποφευχθεί η απότομη αποβολή νερού και αερίων καύσης από τα σφαιρίδια στον εργαστηριακό φούρνο, τα σφαιρίδια θα πρέπει να αποβάλλουν το μεγαλύτερο μέρος της συγκρατούμενης υγρασίας. Έτσι, τα μορφοποιημένα σφαιρίδια τοποθετήθηκαν σε ξηραντήριο σε θερμοκρασία ~80°C επί μία ημέρα, με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας. Σε βιομηχανική κλίμακα, η ξήρανση επιτυγχάνεται στα αρχικά στάδια εισόδου του εύπλαστου μίγματος μπεντονιτικού υλικού-καύσιμης ύλης σε περιστρεφόμενο κλίβανο, ο οποίος στη συνέχεια αναπτύσσει θερμοκρασίες ~1.100 °C, κατάλληλες για τη φρύξη του υλικού.

Ακολούθησε η φρύξη των σφαιριδίων σε εργαστηριακό φούρνο σε θερμοκρασία ~1.150°C. Όπως προέκυψε από παλαιότερες δοκιμές φρύξης, αλλά και παρακολούθηση της διαδικασίας σε βιομηχανική κλίμακα στη Δανία, καταλληλότερος χρόνος παραμονής των σφαιριδίων στο φούρνο είναι ~15'. Για την αποφυγή σχηματισμού κρυσταλλικών φάσεων σε μεγάλη κλίμακα, τα φρυγμένα υλικά πρέπει να ψυχθούν απότομα, ώστε να διατηρηθεί κατά το δυνατόν η υελώδης δομή του υλικού. Αυτό επιτυγχάνεται σε βιομηχανική κλίμακα με τη λειτουργία του περιστροφικού κλιβάνου με κατάλληλη κλίση, έτσι ώστε τα σφαιρίδια να διατρέχουν τη διαδρομή του σε 15 λεπτά και να εξέρχονται από το άκρο του. Σε εργαστηριακή κλίμακα, αυτό επιτυγχάνεται με την άμεση απομάκρυνση από το φούρνο των φρυγμένων σφαιριδίων, με ειδικούς συλλεκτήρες.

Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας παρασκευής των σφαιριδίων, έγιναν κάποιες παρατηρήσεις που αφορούν κυρίως τα μακροσκοπικά εξωτερικά τους χαρακτηριστικά, η δομή τους σε μικροκλίμακα, καθώς και η μέτρηση φυσικών παραμέτρων όπως η φαινόμενη πυκνότητα, ο φαινόμενος όγκος των δειγμάτων, καθώς και η θλιπτική αντοχή τους (φορτίο θραύσης).

3.2 Μακροσκοπικές παρατηρήσεις επί των φρυγμένων σφαιριδίων

Δείγμα 1^ο: Παρατηρήθηκαν ρωγμές στην εξωτερική επιφάνεια των σφαιριδίων.

Δείγμα 2^ο: Παρατηρήθηκαν, σε μικρό ποσοστό, ρωγμές στην επιφάνεια των σφαιριδίων. Σε μερικά σφαιρίδια παρατηρήθηκαν άσπρα στίγματα χωρίς συνοχή.

Δείγμα 3^ο: Παρατηρήθηκε τήξη των σφαιριδίων και διόγκωσή τους, λόγω δημιουργίας φυσαλίδων από τα εκλυόμενα αέρια κατά την καύση της οργανικής ύλης. Λεία και ομοιόμορφη εξωτερική επιφάνεια.

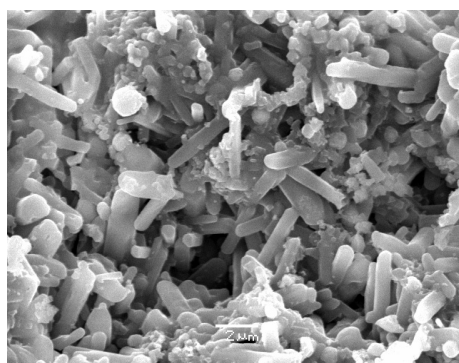
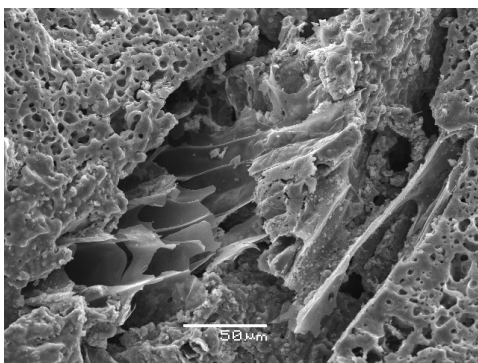
Δείγμα 4^ο: Χαρακτηριστικά όπως το 3^ο δείγμα. Εμφάνιση ρωγμών και ανωμαλιών στην επιφάνεια.

Η ανομοιομορφία των σφαιριδίων που παρασκευάστηκαν με τη χρήση ωμού ελαιοπυρήνα μπορεί να αποδοθεί στην κακή κοκκομετρία του καύσιμου υλικού, καθώς και στη διαφορετική σκληρότητα και σύσταση των κόκκων του.

Η εμφάνιση των άσπρων σιγμάτων σε φρυγμένα αργιλώδη υλικά που περιέχουν ασβεστίτη είναι συνήθης ("λύκος") και οφείλεται στη δημιουργία ασβέστου (CaO) κατά την φρύξη, λόγω μη δέσμευσης του ασβεστίου σε νεοσχηματισμένες πυριτικές φάσεις.

3.3 Μικροσκοπικές παρατηρήσεις επί των φρυγμένων σφαιριδίων με τη χρήση SEM

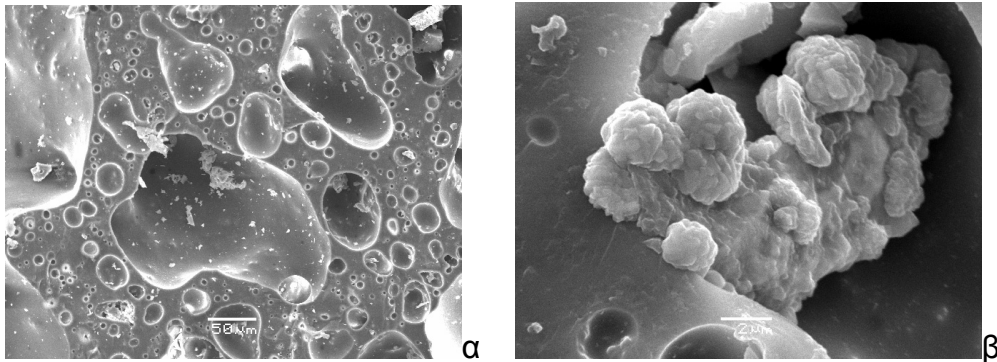
Οι αναλύσεις των δειγμάτων με το SEM έδειξαν ότι όλα τα εξεταζόμενα σφαιρίδια παρουσιάζουν έντονο πορώδες και κυψελοειδή εσωτερική δομή, εξαιτίας της καύσης του πυρήνα και του πριονιδιού κατά τη διάρκεια της φρύξης (Εικόνες 10-13). Τα φρυγμένα σφαιρίδια και των τεσσάρων δειγμάτων παρουσίασαν ομοιομορφία στη σύσταση και τη δομή τους. Κυριαρχούν οι υελώδεις Al/Fe-πυριτικές φάσεις, ενώ σε μερικές περιπτώσεις συναντήθηκαν και σφαιροειδείς συγκεντρώσεις πυριτικής φάσης (Εικόνες 10-13). Εν τούτοις, το 1^ο Δείγμα (Εικόνα 10β), παρουσίασε μετά τη φρύξη λευκά στίγματα, τα οποία στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο εμφανίζουν μορφή επιμήκων ράβδων και σύσταση CaO. Οι επιμήκεις κρύσταλλοι είναι χαρακτηριστικοί νεοσχηματισμένης υδρασβέστου σε συνθήκες πεδίου από αρχικά σχηματιζόμενη άσβεστο κατά τη φρύξη, σύμφωνα με την αντίδραση: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$. Επίσης, στο Δείγμα 2 εντοπίστηκαν σπάνιες εξιδρωματικές μορφές πιθανά θειικών ορυκτών του χαλκού (Εικόνα 11β).



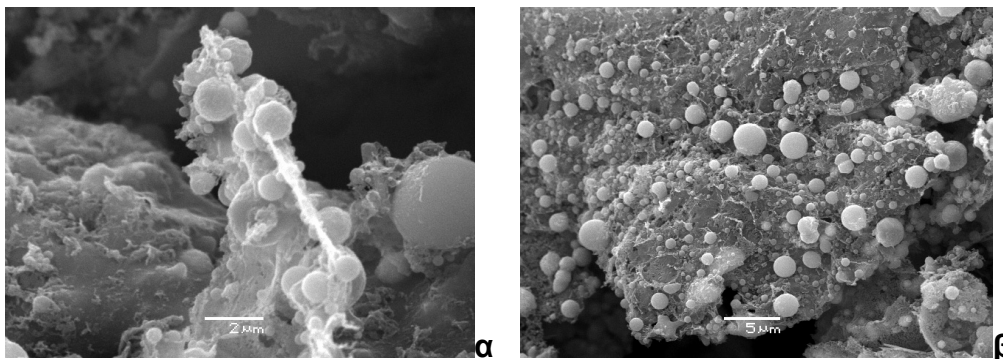
Εικόνες 10 α & β: Φρυγμένα σφαιρίδια, Δείγμα 1.

α) Κυψελοειδής κύρια μάζα στο εσωτερικό των σφαιριδίων με κύρια συστατικά SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃

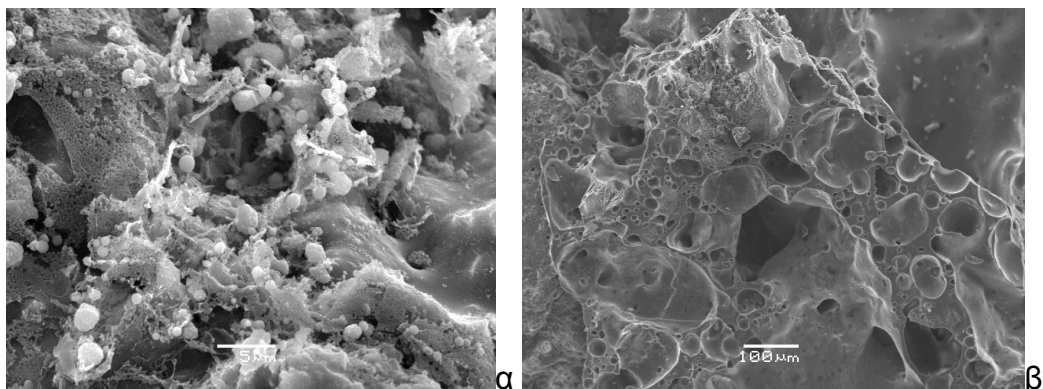
β) Πρισματικοί κρύσταλλοι με σύσταση CaO μέσα σε πυριτική κύρια μάζα, που αντιπροσωπεύουν σχηματισμό Ca(OH)₂ in situ, λόγω ενυδάτωσης



Εικόνες 11 α & β: Φρυγμένα σφαιρίδια, Δείγμα 2.
 α) Φυσαλιδωτή υφή στο εσωτερικό των σφαιριδίων. Κύρια μάζα με κύρια συστατικά SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3
 β) Ανάπτυξη κραμβοειδών συσσωματωμάτων με σύσταση Cu & S εγκλωβισμένα σε πόρο κύριας μάζας με σύσταση SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 .



Εικόνες 12 α & β: Φρυγμένα σφαιρίδια, Δείγμα 3.
 α & β) Σφαιρίδια με εξιδρωματική μορφή πυριτικής φάσης αναπτύσσονται πάνω σε κύρια μάζα με σύσταση SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 .



Εικόνες 13 α & β: Φρυγμένα σφαιρίδια, Δείγμα 4.
 α) Σφαιροειδείς πυριτικές φάσεις επικάθονται πάνω σε υελώδη μάζα με κύρια συστατικά SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3
 β) Υελώδης κύρια μάζα με κύρια συστατικά SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 και εμφάνιση πόρων διαφόρων διαμέτρων

3.4. Αποτελέσματα αναλύσεων με περιθλαση ακτίνων-X (XRD)

Οι αναλύσεις των φρυγμένων δειγμάτων με το XRD έδειξαν ότι και τα τέσσερα δείγματα αποτελούνται κυρίως από υελώδη μάζα, καθώς και τα πολύμορφα του πυριτίου χριστοβαλίτη και χαλαζία, στοιχείο που συνηγορεί για κοινό αρχικό τοφφικό υλικό το οποίο στη συνέχεια υπέστη διαγενετικές

διεργασίες και διαχωρίστηκε ορυκτολογικά σε δύο κύριους ορίζοντες, χωρίς να μεταβληθεί σημαντικά η αρχική χημική του σύσταση. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 2. Σημειώνεται ότι η παρουσία ασβέστου σε ολικό δείγμα που ακτινογραφήθηκε είναι μη ανιχνεύσιμη. Εν τούτοις, η ύπαρξη αυτού του συστατικού είναι καθοριστική για την ποιότητα των παραγόμενων σφαιριδίων, μια και με την πάροδο του χρόνου και την εισρόφηση υγρασίας, τα σφαιρίδια που περιέχουν ασβέστο διαρρηγνύονται σε πολλά μικρο-τεμάχια, με αποτέλεσμα το υλικό να καθίσταται ακατάλληλο για βιομηχανική χρήση.

Πίνακας 2. Ορυκτολογική ανάλυση φρυγμένων σφαιριδίων

| | 1 ^ο Δείγμα | 2 ^ο Δείγμα | 3 ^ο Δείγμα | 4 ^ο Δείγμα |
|---------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Χαλαζίας | Δ | Ε | Ε | Ε |
| Χριστοβαλίτης | Δ | Κ | Κ | Κ |
| Άμορφη μάζα | Κ | Κ | Κ | Κ |

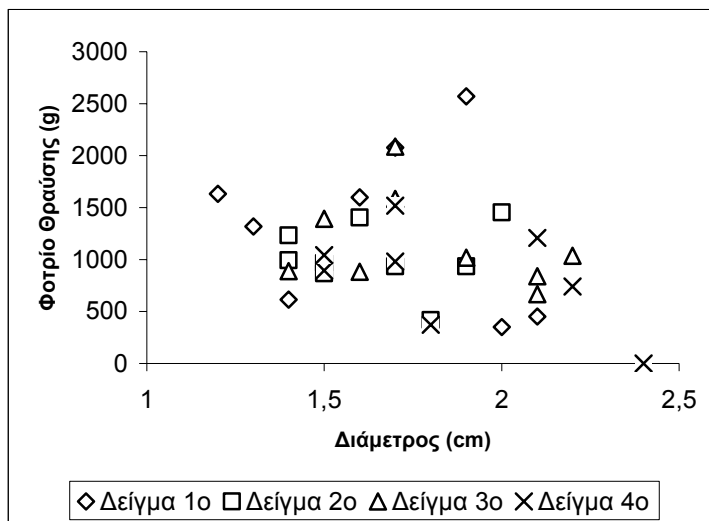
Κ = κύρια φάση, Δ = δευτερεύουσα φάση, Ε = επουσιώδης φάση

3.5. Μέτρηση φαινόμενου όγκου και φαινόμενου ειδικού βάρους

Μετά την παραγωγή ικανού αριθμού σφαιριδίων ανά κατηγορία, μετρήθηκε με τη χρήση κυλίνδρου όγκου 1.000 ml ο φαινόμενος όγκος των υλικών, βάρους 1 κιλού περίπου, καθώς και το προκύπτον φαινόμενο ειδικό βάρος. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 3. Παρατηρούμε ότι το Δείγμα 3 που παρουσιάζει καλά εξωτερικά χαρακτηριστικά και καλή μικροδομή εμφανίζει το μικρότερο φαινόμενο ειδικό βάρος, στοιχείο καθοριστικό για σειρά εφαρμογών του υλικού.

3.6 . Δοκιμές θραύσης – Θλιπτική αντοχή των ελαφροβαρών αδρανών

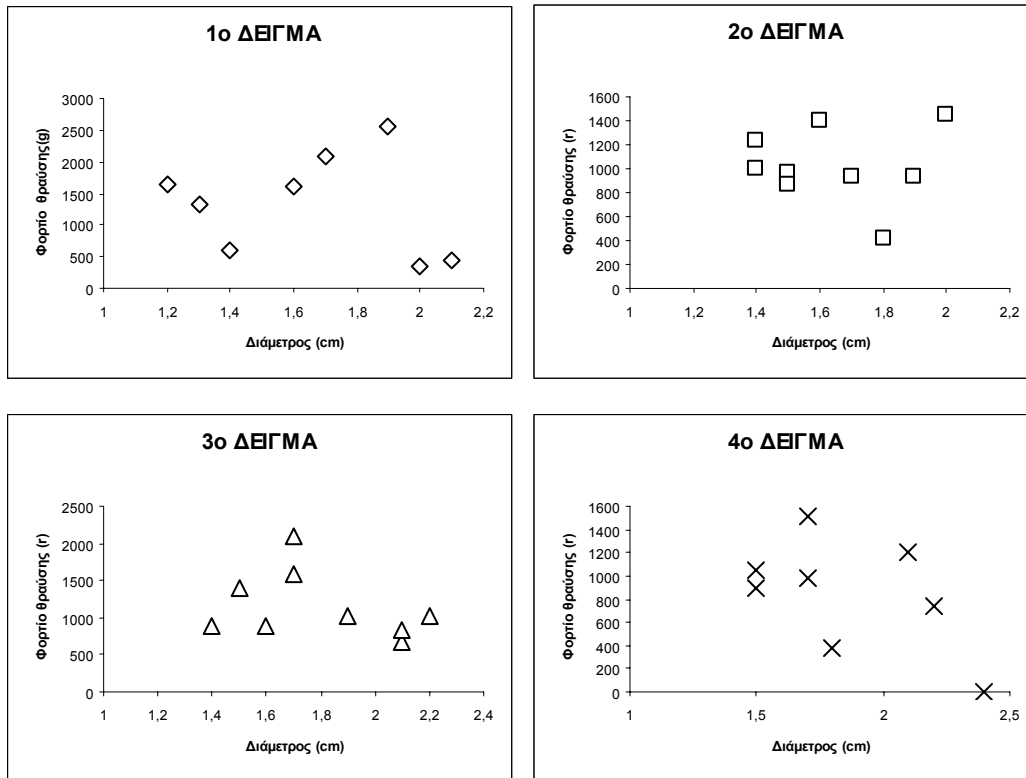
Στο εργοστάσιο της TITAN A.E. στο Καμάρι Βοιωτίας πραγματοποιήθηκαν δοκιμές θραύσης των ελαφροβαρών αδρανών, με σκοπό να υπολογιστούν τα όρια αντοχής τους. Οι δοκιμές αυτές έγιναν σε έναν ικανό αριθμό σφαιριδίων με διαφορετικές διαμέτρους για κάθε δείγμα χωριστά. Τα αποτελέσματα φαίνονται στους παρακάτω πίνακες και σχήματα.



Σχήμα 1: Συσχέτιση φορτίου θραύσης και διαμέτρου των φρυγμένων σφαιριδίων

Στον Πίνακα 3 παρατηρούμε ότι στα δείγματα 1, 2 και 4 η σχέση πυκνότητας – ορίου θραύσης ακολουθεί μια λογική συνέχεια. Δηλαδή όσο αυξάνεται η πυκνότητα του δείγματος (μικρότερο πορώδες) τόσο πιο ανθεκτικό στη συμπίεση γίνεται αυτό. Το τρίτο δείγμα δεν ακολουθεί τη συνέχεια αυτή. Έτσι ενώ η πυκνότητά του είναι μικρότερη από τα υπόλοιπα δείγματα, παρόλα αυτά παρουσιάζει όριο θραύσης μεγαλύτερο από τα Δείγματα 2 και 4 και σχεδόν παραπλήσια με το δείγμα 1

που είναι αρκετά βαρύτερο, λόγω του μικρού του πορώδους. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην άριστη μικροδομή του, την απουσία μικρο-ρωγματώσεων στην επιφάνειά του, την εσωτερική του ομοιογένεια και την απουσία ασβέστου. Έτσι, συνολικά το Δείγμα 3 που εμφανίζει το μικρότερο φαινόμενο ειδικό βάρος και σε συνδυασμό με την ικανοποιητική του θλιπτική αντοχή, μπορεί να χαρακτηριστεί ως το ιδανικότερο μεταξύ των τεσσάρων που παρασκευάστηκαν εργαστηριακά.



Σχήμα 2. Συσχέτιση φορτίου θραύσης και διαμέτρου των φρυγμένων σφαιριδίων για καθένα από τα 4 δείγματα

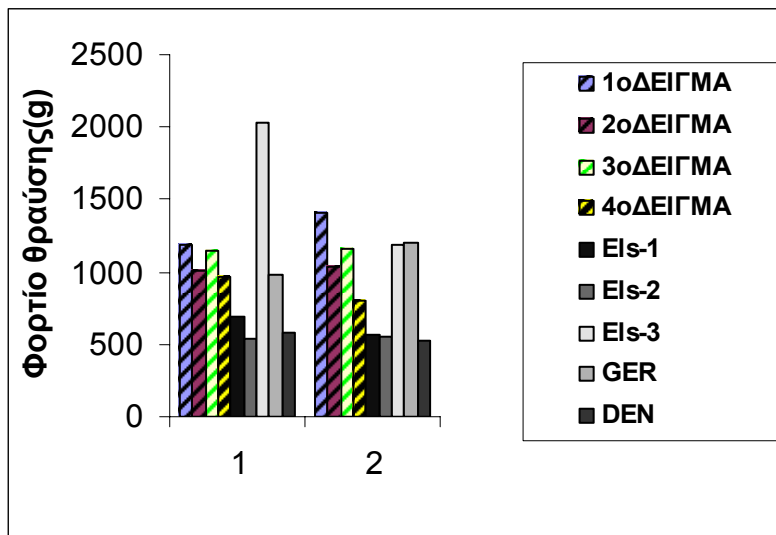
Πίνακας 3. Φαινόμενο ειδικό βάρος και θλιπτική αντοχή (φορτίο θραύσης) των φρυγμένων σφαιριδίων

| | Φαινόμενο ειδικό βάρος (g/ml) | Φορτίο θραύσης (μέση τιμή) (g) |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| 1 ^ο Δείγμα | 0,483 | 1326,45 |
| 2 ^ο Δείγμα | 0,457 | 1022,23 |
| 3 ^ο Δείγμα | 0,393 | 1154,25 |
| 4 ^ο Δείγμα | 0,421 | 844,40 |

Πίνακας 4. Σχέση διαμέτρου σφαιριδίων/αντοχής στη θλίψη (φορτίο θραύσης) των 4 δειγμάτων, καθώς και βιομηχανικών (GER, DEN) και παλαιότερων εργαστηριακών δειγμάτων (ELS-1, 2, 3).

| Διάμετρος | 1 ^ο Δείγμα | 2 ^ο Δείγμα | 3 ^ο Δείγμα | 4 ^ο Δείγμα | | |
|------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------|-----|
| 1-1,5 cm | 1188 | 1014 | 1141 | 969 | | |
| 1,5-2,5 cm | 1410 | 1029 | 1158 | 803 | | |
| Διάμετρος | Els-1 | Els-1 | Els-2 | Els-3 | Ger | Den |
| 1-1,5 cm | 690 | 690 | 536 | 2029 | 986 | 580 |
| 1,5-2,5 cm | 560 | 560 | 551 | 1190 | 1205 | 524 |

Προκειμένου να συγκρίνουμε τις αντοχές των τεσσάρων δειγμάτων που μελετήθηκαν με βιομηχανικά δείγματα, αλλά και εργαστηριακά δείγματα τα οποία δοκιμάστηκαν στο παρελθόν, συσχετίστηκαν οι διάμετροι των σφαιριδίων και οι θλιπτικές αντοχές τους. Είναι φυσικό η συνάθροιση των σφαιριδίων με τη μεγαλύτερη διάμετρο να προσδίδει μικρότερο φαινόμενο ειδικό βάρος στο δείγμα.



Σχήμα 3. Ραβδόγραμμα συσχέτισης φορτίου θραύσης-διάμετρου σφαιριδίων των 4 δειγμάτων, καθώς και βιομηχανικών δειγμάτων (GER, DEN) και παλαιότερων εργαστηριακών δειγμάτων (ELS-1, 2, 3). Στον άξονα X, η ένδειξη 1 αφορά σφαιρίδια διαμέτρου 1,0-1,5cm και η ένδειξη 2 σφαιρίδια 1,5 – 2,0cm.

Από το παραπάνω Σχήμα 3 γίνεται εμφανές ότι τα σφαιρίδια που συγκεντρώνουν κατάλληλα χαρακτηριστικά είναι αυτά του Δείγματος 3, όπου συνδυάζεται, σταθερή αντοχή ανεξάρτητα από το μέγεθος των σφαιριδίων, το μικρότερο φαινόμενο ειδικό βάρος και βέλτιστη αντοχή για ελαφροβαρή υλικά. Επίσης, το δείγμα αυτό εμφανίζει καλύτερα χαρακτηριστικά από ελαφροβαρή σφαιρίδια του εμπορίου και εργαστηριακά, προέλευσης Θεσσαλίας (Fragoulis et al. 2003,2004).

4 ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Οι εργασίες υπαίθρου που έγιναν για τη συλλογή δειγμάτων του μπεντονίτη της Κύπρου, καθώς και οι εργαστηριακές δοκιμές που ακολούθησαν, οδήγησαν στην ανακάλυψη ενός υλικού που είναι ικανό για τη δημιουργία ελαφροβαρών αδρανών.
- Ο μπεντονίτης που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των ελαφροβαρών σφαιριδίων αποτελείται κυρίως από σμεκτίτη, κλινοπιλόλιθο και οπάλιο-CT.
- Από αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν μετά την δημιουργία των ελαφροβαρών αδρανών με τη βοήθεια του SEM και του XRD, προέκυψε ότι το φρυγμένο υλικό αποτελείται κυρίως από άμορφη φάση και τα πολύμορφα του πυριτίου χριστοβαλίτη και χαλαζία. Σπάνια σε ορισμένα σφαιρίδια που κατασκευάστηκαν με πλούσιο σε σμεκτίτη υλικό που περιέχει ασβεστίτη παρατηρούνται συγκεντρώσεις υδρασβέστου από ενυδάτωση σε φυσικές συνθήκες της σχηματισθείσας κατά τη φρύξη ασβέστου .
- Τα σφαιρίδια παρουσιάζουν εξαιρετικά μεγάλο πορώδες λόγω της διόγκωσης που υφίστανται κατά το ψήσιμο, λόγω των εκλυόμενων αερίων κατά τη διάρκεια της καύσης που υφίσταται το πριονίδι και ο ελαιοπυρήνας και της απώλειας του προσροφημένου νερού στους σμεκτίτες στη θερμοκρασία των 1100°C.
- Τα δείγματα που φρύχτηκαν με λεπτόκοκκο πριονίδι παρουσίασαν καλύτερη εξωτερική επιφάνεια και καλύτερα τεχνικά χαρακτηριστικά σε σχέση με αυτά που παρήχθησαν με την καύση ελαιοπυρήνα, αδιαβάθμητου κοκκομετρικά.
- Από τις δοκιμές θραύσης που έγιναν στα δείγματα παρατηρήσαμε ότι το φτωχότερο σε σμεκτίτες υλικό (πλουσιότερο σε ζεόλιθο και οπάλιο) δίνει καλύτερα συνδυαστικά αποτελέσματα ικανοποιητικής αντοχής και μικρού φαινόμενου ειδικού βάρους.
- Η σύγκριση αντοχών/φαινόμενου ειδικού βάρους των παραγόμενων σφαιριδίων με τα μπεντονιτικά υλικά της Κύπρου σε σχέση με δείγματα τα οποία επεξεργάστηκαν στο παρελθόν εργαστη-

ριακά (αργιλώδεις διατομίτες Θεσσαλίας) και έτοιμα βιομηχανικά προϊόντα προέλευσης Γερμανίας και Δανίας, έδειξε ότι τα πρώτα παρουσιάζουν καλή σχέση φαινομένου ειδικού βάρους και αντοχής και συγκρίσιμα τεχνικά χαρακτηριστικά με τα βιομηχανικά προϊόντα.

- Προτείνεται η συνέχιση των δοκιμών σε ημι-βιομηχανική κλίμακα με το συγκεκριμένο υλικό για την εφαρμογή του ως LWA.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς ευχαριστούν από τη θέση αυτή τον Διευθυντή του Ερευνητικού Εργαστηρίου της εταιρείας Τιμμένων ΤΙΤΑΝ ΑΕ (εργοστάσιο Καμαρίου) κ. Μ. Χανιωτάκη, καθώς και τον τεχνικό Ι. Χαβέλα για τη συνδρομή που παρείχαν με τη διενέργεια σειράς τεχνικών δοκιμών στα εργαστήρια της εταιρείας. Εκφράζονται επίσης ευχαριστίες στους Δρ. Ι. Μήτση και Ε. Μιχαηλίδη, ΕΕΔΙΠ του Γεωλογικού Τμήματος του ΕΚΠΑ για τη συνδρομή τους στις αναλύσεις XRD & SEM.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Fragoulis D., Stamatakis M. G., Chaniotakis E. & Kolumbus G. 2003. The Utilization of Clayey Diatomite in the Production of Lightweight Aggregates and Concrete. *Tile and Brick International*, V. 19, p. 392-397.
- Fragoulis D., Stamatakis M. G., Chaniotakis E. & Kolumbus G. 2004. Characterization of lightweight aggregates produced with clayey diatomite rocks originating from Greece. *Materials Characterization* V. 53, p. 307-316.
- Hall A., Stamatakis M.G. & N. Walsh. 2000. The Pentalofos zeolitic tuff formation: A giant ion-exchange column. *Anall. Geol. Des Pays Hellen.*, V. 38, p. 175-192.
- Kassoli-Fournaraki A., Stamatakis M., Hall A., Filippidis A., Michailidis K., Tsirampides A. & Koutles Th. 2000. The Ca-rich clinoptilolite deposit of Pentalofos, Thrace, Greece. In: *Natural Zeolites for the 3rd Millennium* (C. Colella & F. Mumpton eds.), p. 193-202. De Frede Editore, Napoli, Italy.
- Stamatakis M.G. 1989. Authigenic silicates and silica polymorphs in the Miocene saline-alkaline deposits of the Karlovassi basin, Samos Island, Greece. *Economic Geology*, v. 84, p. 788-798.
- Stamatakis M. & Hein J.R. 1993. Origin of barite in Tertiary marine sedimentary rocks from Lefkas Island, Greece. *Economic Geology*, V. 88, p. 91-103.
- Stamatakis M. G., Hall A. & Hein J.R. 1996. The zeolite deposits of Greece. *Mineralium Deposita*, V. 31, p.473-481, Springer-Verlag.
- Stamatakis M.G., Hein J.R. & Magganas A. 1989. Geochemistry and diagenesis of Miocene lacustrine siliceous sedimentary and pyroclastic rocks, Mytilinii basin, Samos Island, Greece. *Sedimentary Geology*, v. 64, p. 65-78.

ABSTRACT

BENTONITE DEPOSITS OF AGROKIPIA-MITSERO AREA, CYPRUS AND THEIR SUITABILITY AS RAW MATERIALS IN THE PRODUCTION OF LIGHTWEIGHT AGGREGATES

Stamatakis M.¹, Mamoucha E.², Politi T.³ and Maliotis G.⁴

¹ *Section of Economic Geology and Geochemistry, Dept. of Geology & Geoenvironment, NKUA, 157 84, Athens, Greece stamatakis@geol.uoa.gr*

² *Panioniou 91, Kessariani, Athens, Greece, evi_17m@yahoo.com*

³ *Duch. Plakentias 16, Melissia, Athens, Greece*

⁴ *Hellenic Mining Company Ltd, Kyriakos Matsis Ave. 1, P.O. Box. 21510, 1510, Nicosia, Cyprus G.Maliotis@eme.com.cy*

In the present paper, the mineralogy and the technical characteristics of the bentonitic rocks of Agrokipia-Mitsero of Cyprus for the production of lightweight aggregates (LWA) are studied. In general, the rock is divided to an uppermost bentonite-rich deposit and a lowermost zeolite/opal-bearing deposit. For the materials characterization, XRD, SEM and microprobe techniques were used. The raw materials were homogenised, mixed with burnable material, pelletized and burnt at ~1100°C. The fused pellets were mostly composed by Si-Al-Fe amorphous phases and silica polymorphs. Tests and measurements of the fracture load and apparent density showed that the laboratory produced LWA exhibit similar properties to commercial LWA, as well as to previous produced LWA with Greek clayey rocks. The newly produced LWA have to be manufactured and tested for various applications in a pilot-plant scale in order to extract clear ideas on their suitability as competitive products in industrial scale.