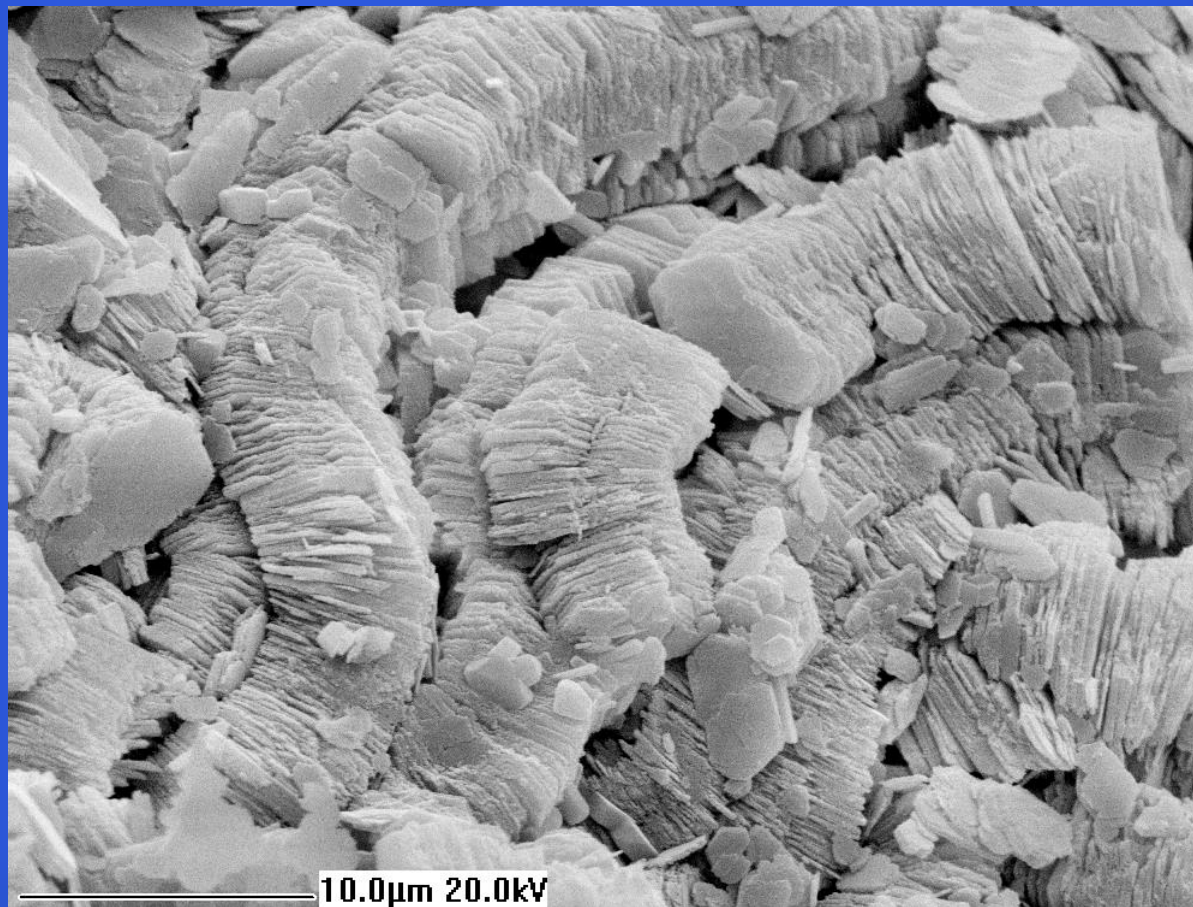


ΑΡΓΙΛΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ



ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΣΙΚΩΝ ΕΝΝΟΙΩΝ

➤ ΑΡΓΙΛΟΣ

➤ ΑΡΓΙΛΙΚΟ ΟΡΥΚΤΟ

Κύρια χαρακτηριστικά και ιδιότητες των αργιλικών ορυκτών

- Κοκκομετρικό μέγεθος $< 2 \mu\text{m}$
- Φυλλώδης δομή, λεπτά φύλλα
- Τετραεδρικά και οκταεδρικά στρώματα
- Ομοιοπολικοί δεσμοί

Κύρια χαρακτηριστικά και ιδιότητες των αργιλικών ορυκτών

- ❖ Κοκκομετρικό μέγεθος $< 2 \mu\text{m}$
- ❖ Θα πρέπει να τονιστεί ότι τα αργιλικά ορυκτά δεν έχουν πάντα μέγεθος $< 2 \mu\text{m}$, έτσι ο ιλλίτης εξ' ορισμού είναι $< 4 \mu\text{m}$
- ❖ Ο χλωρίτης επίσης μπορεί να είναι $> 2 \mu\text{m}$
- ❖ Ο καολινίτης έχει μέγεθος που μπορεί να ξεπερνά και τα $10 \mu\text{m}$

Κύρια χαρακτηριστικά και ιδιότητες των αργιλικών ορυκτών

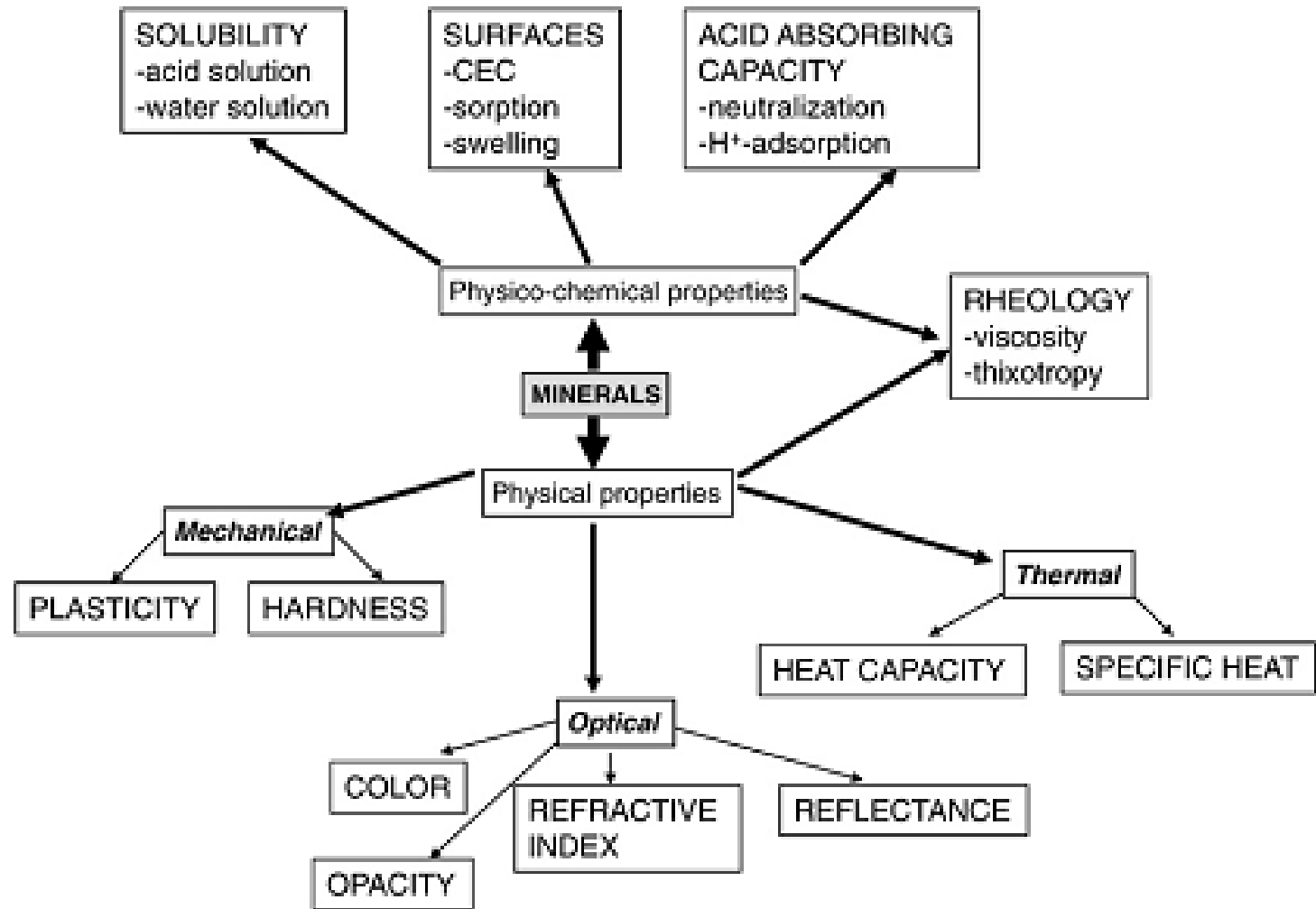
- Φυλλώδης δομή, λεπτά φύλλα
- Αυτό δεν ισχύει σε όλες τις περιπτώσεις. Έτσι σεπιόλιθος και παλυγορσκίτης είναι ινώδεις άργιλοι και άλλα αργιλικά ορυκτά δεν έχουν πάντα φυλλώδη δομή

Κύρια χαρακτηριστικά και ιδιότητες των αργιλικών ορυκτών

- Υψηλή ειδική επιφάνεια
- Αλληλοεπιδράσεις με το νερό
- Υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων
- Μεγάλη πλαστικότητα
- Αλληλοεπιδράσεις με οργανικά μόρια
- Μικρή σκληρότητα (για τα περισσότερα)

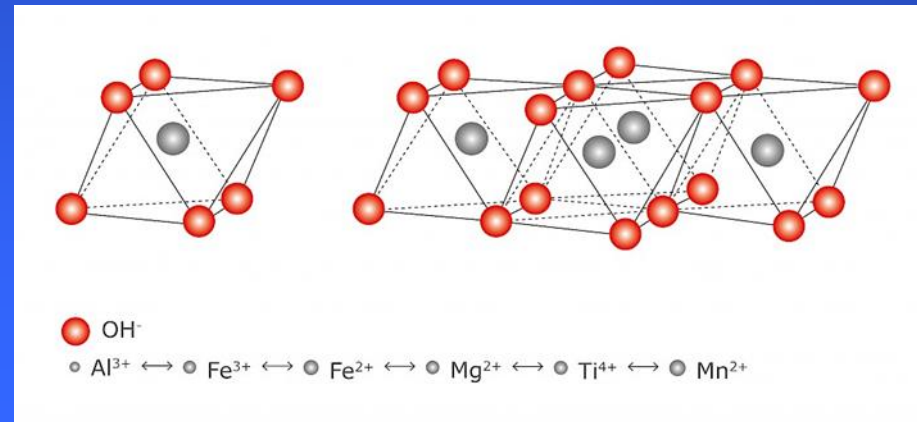
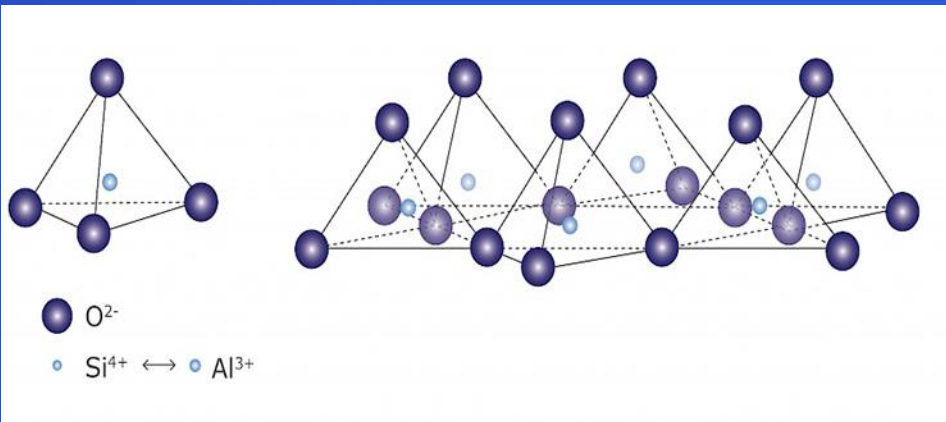
Όλα τα παραπάνω συνδέονται με τη δομή των αργιλικών ορυκτών

Κύρια χαρακτηριστικά και ιδιότητες των αργιλικών ορυκτών



Carretero, M.I., Pozo, M. 2009. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry: Part I. Excipients and medical applications. Appl. Clay Sci., 46, pp. 73-80.

ΔΟΜΗ ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ



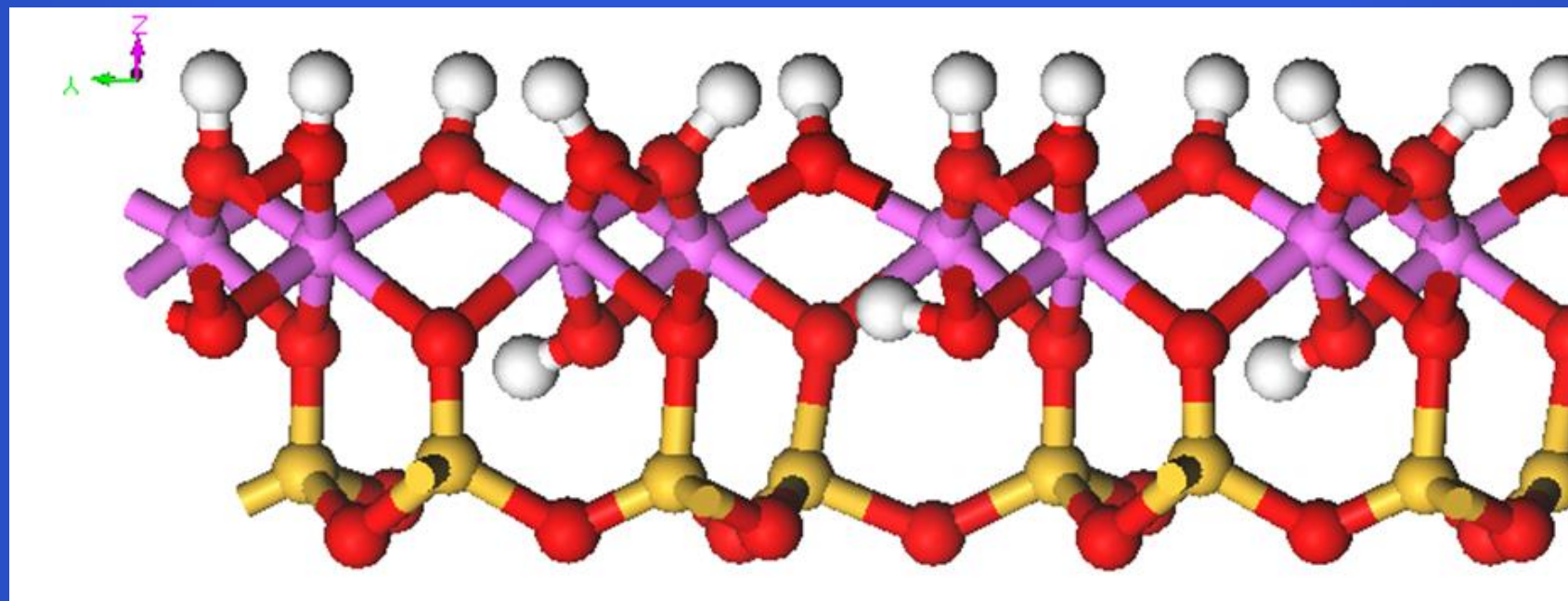
Τετραεδρικό στρώμα (T)

Οκταεδρικό στρώμα (O)

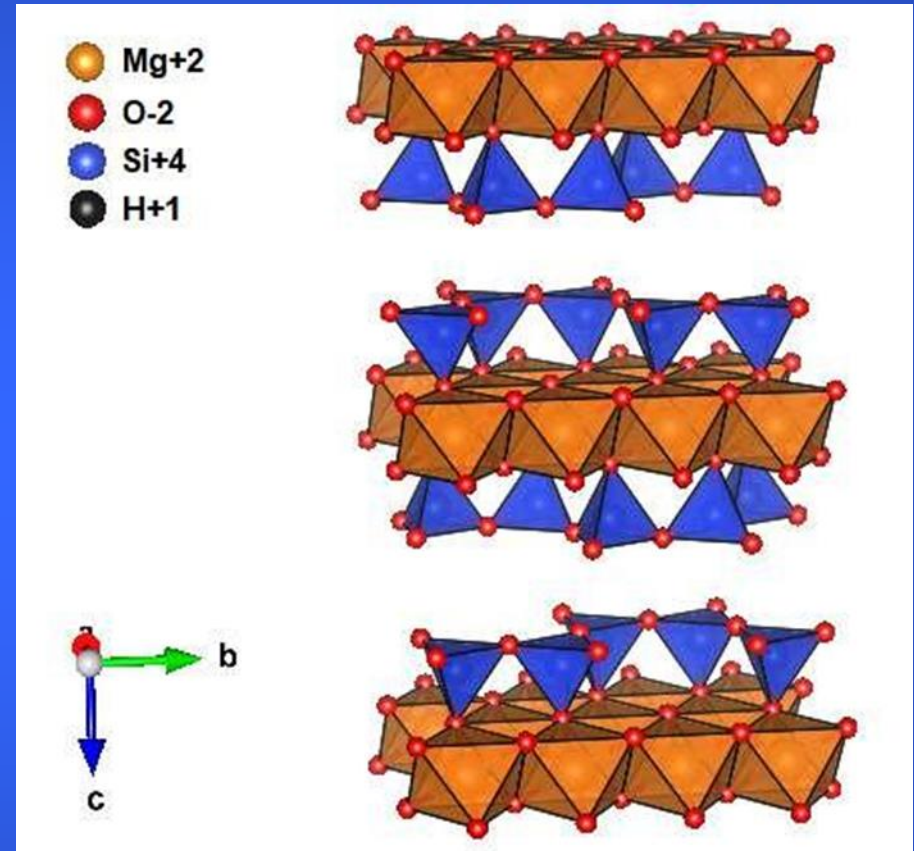
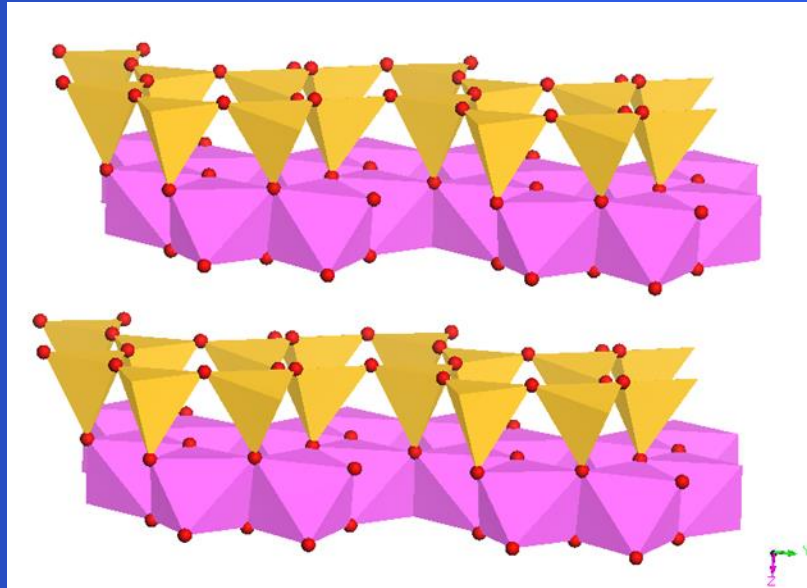
(<https://www.geo-ceramic-laboratory.com/geo-ceramic-laboratory/clay-mineralogy/>)

Τα Αργιλικά ορυκτά αποτελούνται από τετράεδρα του πυριτίου και οκτάεδρα του αργιλίου

ΔΟΜΗ ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ



ΔΟΜΗ ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ



(Gruner, 1934; Momma and F. Izumi, 2011, https://www.researchgate.net/publication/337746188_Development_of_Composites_With_Soap_Stone_Waste)

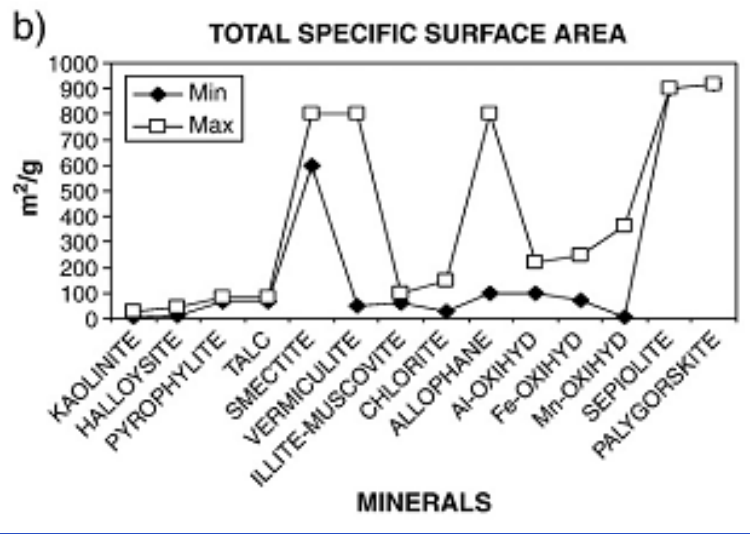
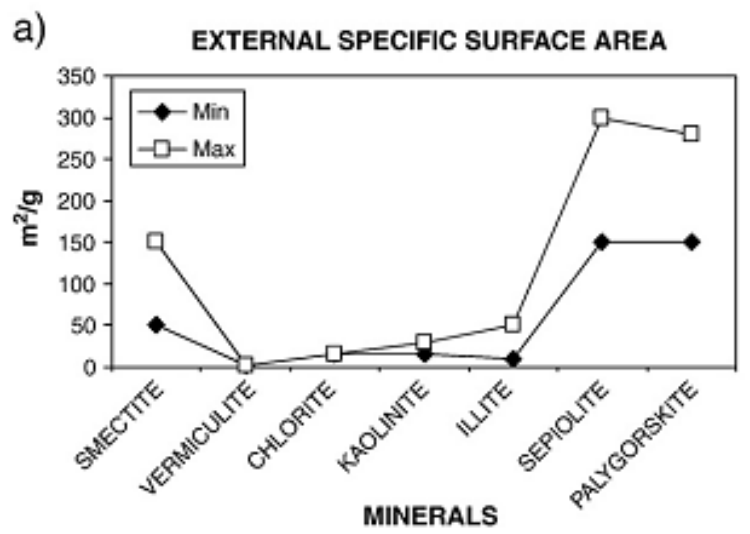
Ειδική Επιφάνεια και προσρόφηση νερού

- ❖ Η μικρή διάμετρος των κόκκων και η φυλλώδης τους δομή έχουν σαν αποτέλεσμα την Υψηλή ειδική επιφάνεια
- ❖ Αποτέλεσμα αυτών είναι η ιδιότητα της προσρόφησης νερού
- ❖ Το φορτίο των φύλλων των αργιλικών ορυκτών έλκει και συγκρατεί νερό, μέχρι και 4 στρώματα νερού.

Ειδική Επιφάνεια και προσρόφηση νερού

- ❖ Το προσροφημένο (adsorbed) νερό προσδίδει στα αργιλικά ορυκτά μια μεγαλύτερη τάση να παραμένουν εν' αιωρήσει σε υδατικά διαλύματα και έτσι μεταφέρονται εύκολα.
- ❖ Όλα τα αργιλικά ορυκτά προσροφούν νερό (adsorption) στις επιφάνειες τους και κάποια απορροφούν νερό στη δομή τους (absorption)

Φυσικοχημικές και Φυσικές ιδιότητες των αργιλικών ορυκτών.



➤ Η επιφάνειες των αργιλικών ορυκτών διακρίνονται σε εξωτερικές και εσωτερικές. Η εξωτερικές αναφέρονται στις επιφανειακές θέσεις των φύλλων (στις εξωτερικές επιφάνειες) και οι εσωτερικές στα ενδοστρωματικά επίπεδα (interlayers).

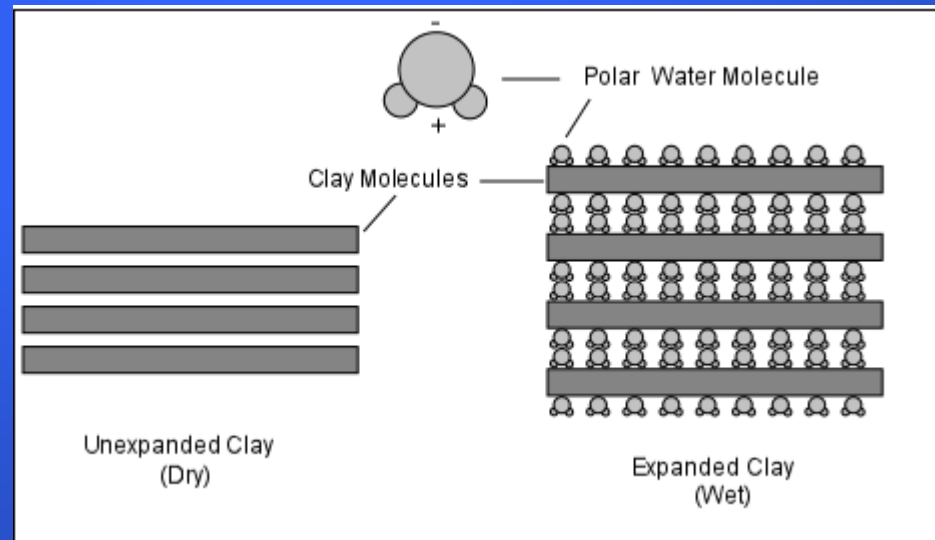
Carretero, M.I., Pozo, M. 2009. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry: Part I. Excipients and medical applications. Appl. Clay Sci., 46, pp. 73-80.

Ειδική Επιφάνεια και προσρόφηση νερού

- ❖ Οι ινώδεις άργιλοι περιέχουν νερό σε κανάλια στη δομή τους που εύκολα απελευθερώνεται κατά τη θέρμανση (ζεολιθικό νερό)
- ❖ Οι σμεκτίτες έλκουν νερό ανάμεσα στα φύλλα (layers) της δομής τους – μεταβάλλεται ο όγκος – διόγκωση
- ❖ Η διόγκωση είναι σημαντική και ορυκτοδιαγνωστική ιδιότητα

Διωγκούμενες Άργιλοι

- Η διόγκωση στο “interlayer” διάστημα οφείλεται στο νερό
- Δεν διογκώνονται όλες οι άργιλοι
- Κάποιες έχουν τα φύλλα τους στοιβαγμένα σε μικρό χώρο-πολύ μικρό για να διογκωθούν



http://www.tulane.edu/~sanelson/Natural_Disasters/slopestability.htm

Ειδική επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών

- ✓ Τα αργιλικά ορυκτά έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια
- ✓ Εξαρτάται από τη δομή των ορυκτών
- ✓ Οι 2:1 άργιλοι έχουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από τις 1:1 αργίλους
- ✓ Περισσότερη επιφάνεια = περισσότερη ευχέρεια για αντιδράσεις

Ειδική επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών

ΟΡΥΚΤΟ	ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑ-ΝΕΙΑ (m²/g)
ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	5-20
ΙΛΛΙΤΗΣ	80-120
ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ	300-500
ΜΟΝΤΜΟΡΙΛΛΟΝΙΤΗΣ	700-800
ΧΛΩΡΙΤΗΣ	80

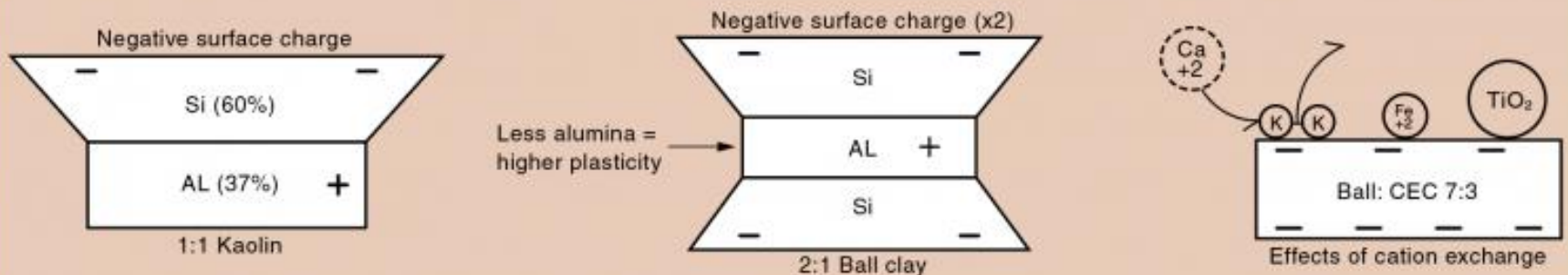
Που επιδρά η ειδική επιφάνεια

- ✓ Ικανότητα προσρόφησης
- ✓ Διόγκωση
- ✓ Πλαστικότητα και υδαρότητα
- ✓ Ενέργεια ενυδάτωσης

Brady 1974

Θέσεις φορτίου στο πλέγμα των Αργιλικών ορυκτών

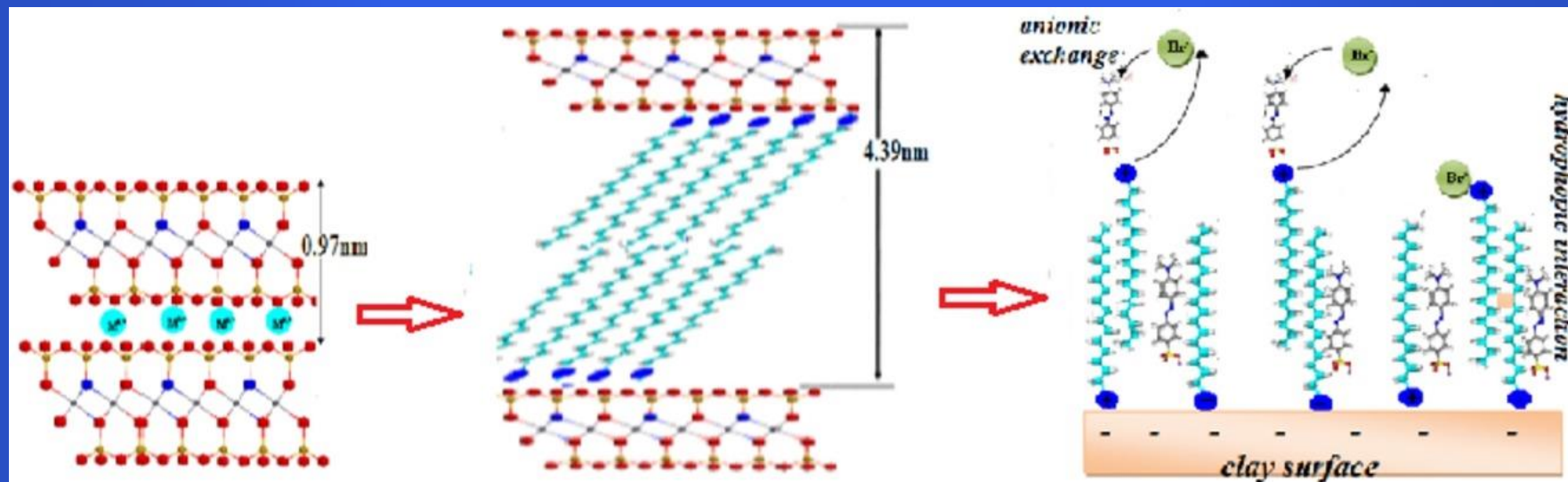
Clay Type and Cation Exchange



1 In the illustrations above, all clay particles have a negative charge of differing levels as indicated by the CEC. The negative charge of a clay particle causes positively charged particles to attach to its surface. Cation exchanges of lower charged particles for higher charged particles create plasticity. In this illustration a calcium ion exchanges for two potassium ions. Net charge remains the same, but the calcium doesn't permit as much water of plasticity. As a result the body is less plastic.

<https://ceramicartsnetwork.org/ceramics-monthly/ceramic-supplies/ceramic-raw-materials/techno-file-cation-exchange/#>

ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΜΟΡΙΑ



Gamoudi, S., Srasra, E. 2019. Adsorption of organic dyes by HDPy⁺-modified clay: effect of molecular structure on the adsorption. *J. Mol. Struct.*, 1193, 522-531

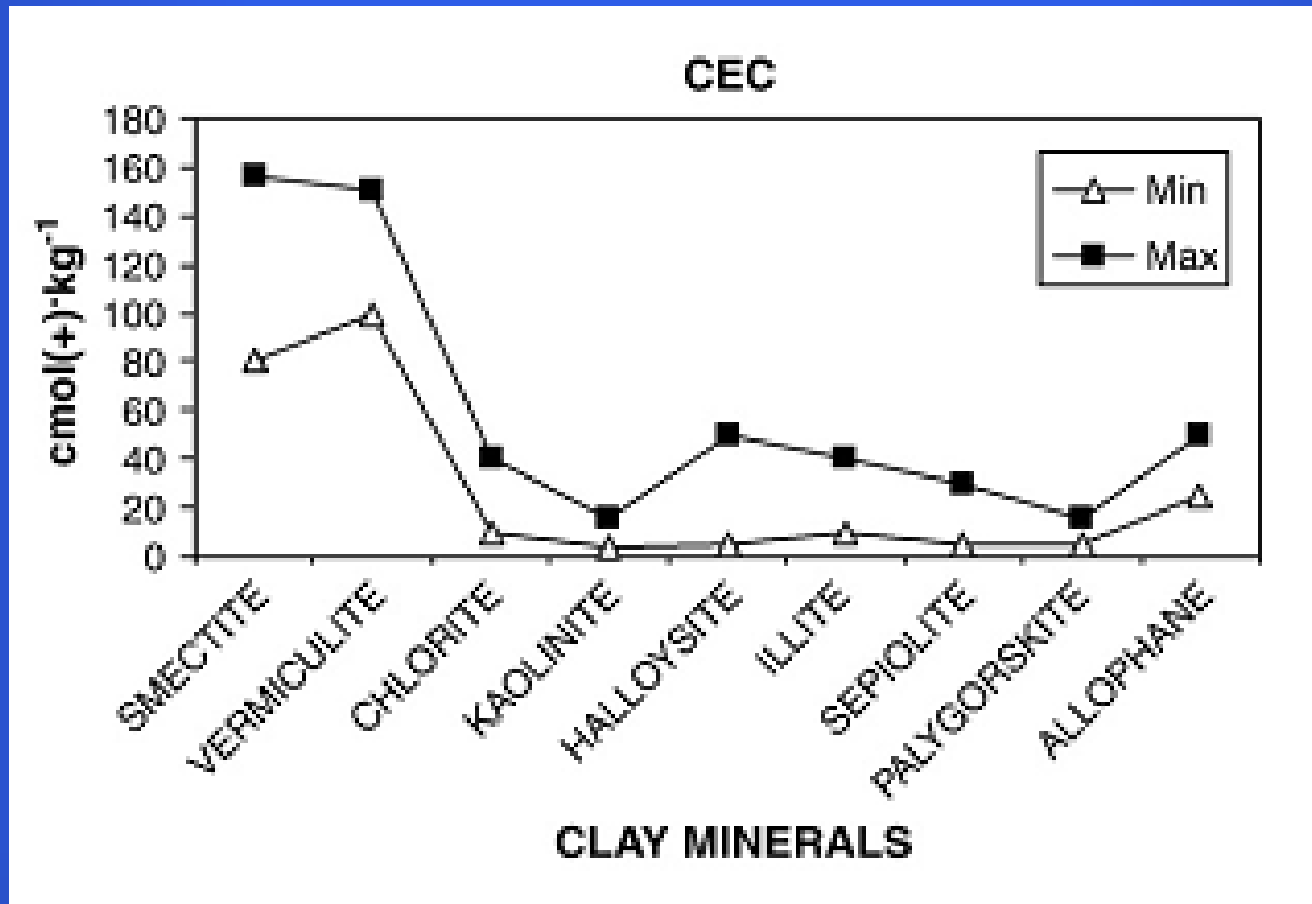
Φορτίο κολλοειδών

Κολλοειδές	Συνολικό Φορτίο*	Σταθερό	% Μεταβολή (%)	Θετικό Φορτίο
Μοντμοριλλονίτης	100	95	5	0
Καολινίτης	8	5	95	2
Γκιψίτης	4	0	100	5
Χούμο	200	10	90	0

* cmol/kg

ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ

➤ Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων είναι μια εκτίμηση του αριθμού των ιόντων που έχουν απορροφηθεί μεταξύ των φύλλων αλλά και αυτών που έχουν προσροφηθεί στις εξωτερικές επιφάνειες.



Carretero, M.I., Pozo, M. 2009. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry: Part I. Excipients and medical applications. Appl. Clay Sci., 46, pp. 73-80.

ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ

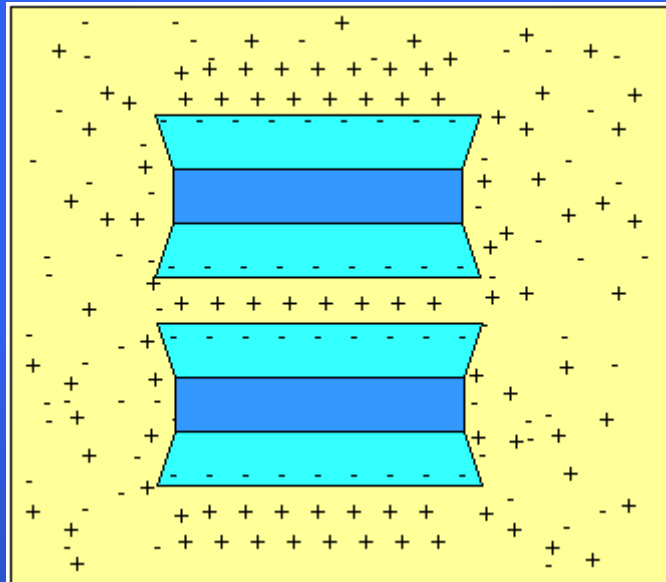
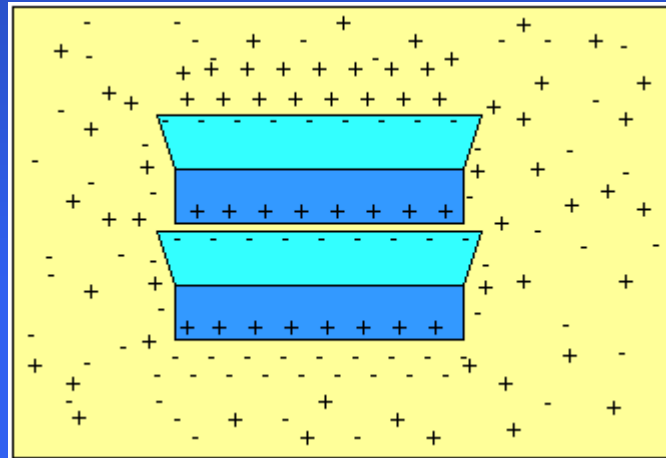
- ✓ Τα κατιόντα έλκονται από τα αρνητικά φορτισμένα Αργιλικά ορυκτά
- ✓ Τα κατιόντα συγκεντρώνονται στην επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών
- ✓ Με την αύξηση της απόστασης από την επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών η συγκέντρωση των κατιόντων ελαττώνεται

✓ Το πόσο κοντά στην επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών θα βρίσκεται ένα κατιόν εξαρτάται από το μέγεθος του ένυδρου και το φορτίο του κατιόντος

✓ $\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$

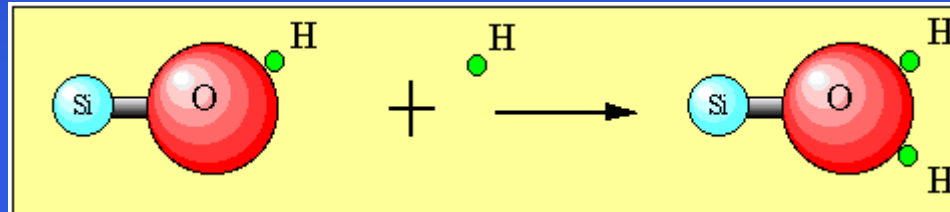
Ομάδα	Δομή	Φορτίο (x) (Layer Charge)	Χημικός Τύπος
Καολινίτης	1:1	<0,01	$[\text{Si}_4]\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8.n\text{H}_2\text{O}$ (n= 0 or 4)
Ιλλίτης	2:1	1,4-2,0	$\text{M}_x[\text{Si}_{6.8}\text{Al}_{1.2}]\text{Al}_3\text{Fe}.025\text{Mg}_{0.7}5\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
Βερμικουλίτης	2:1	1,2-1,8	$\text{M}_x[\text{Si}_7\text{Al}]\text{AlFe}.05\text{Mg}0.5\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
Σμεκτίτης	2:1	0,5-1,2	$\text{M}_x[\text{Si}_8]\text{Al}_{3.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
Χλωρίτης	2:1:1	Μεταβλητό	$(\text{Al}(\text{OH})_{2.55})_4[\text{Si}_{6.8}\text{Al}_{1.2}]\text{Al}_{3.4}\text{Mg}_{0.6})_{20}(\text{OH})_4$

Τι Παρατηρείται ?

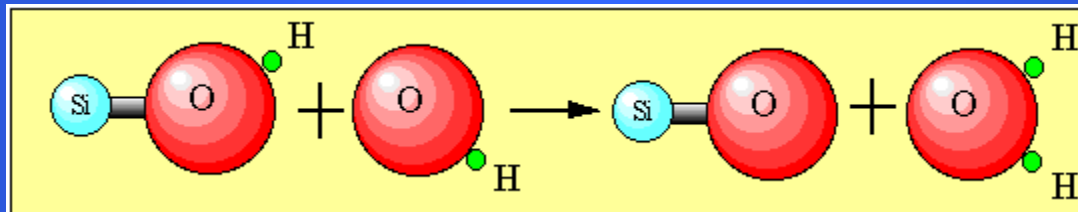


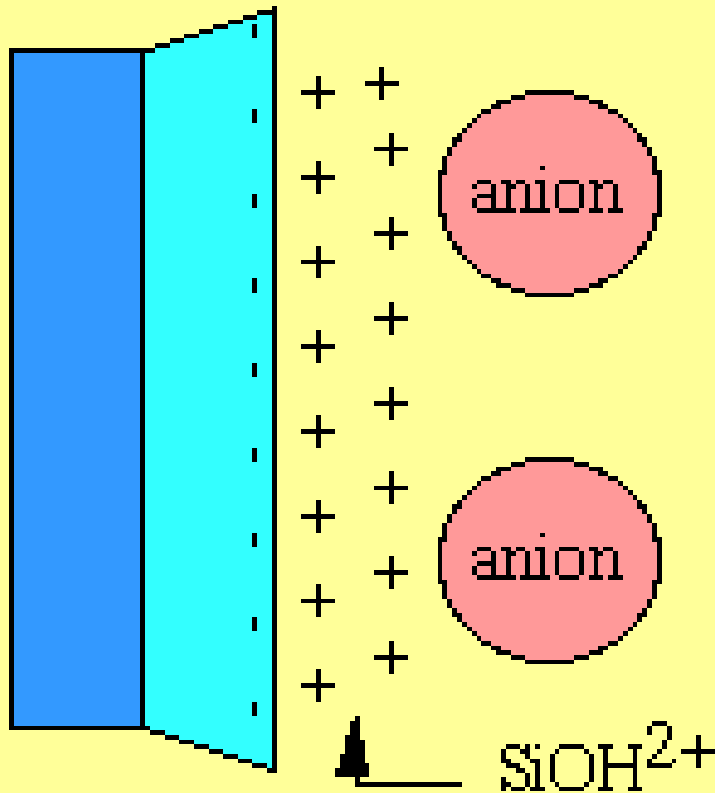
<http://clay.uga.edu/courses/8550/CM19.html>

ΧΑΜΗΛΟ pH

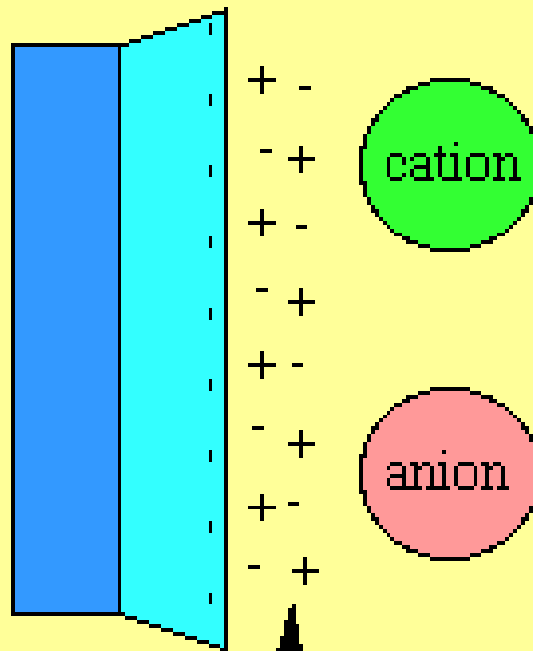


ΥΨΗΛΟ pH





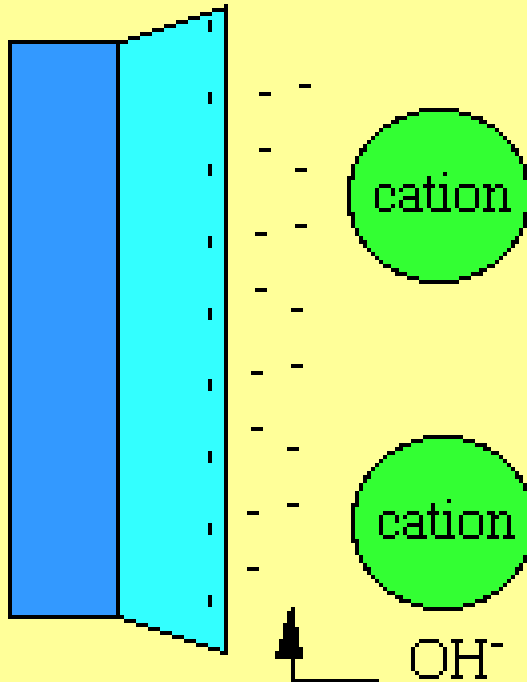
Σε χαμηλό pH το διάλυμα σε
 Επαφή με τα βασικά ιόντα
 Οξυγόνου στην επιφάνεια
 Του τετραεδρικού φύλλου
 Θα περιέχει περίσσεια
 Πρωτονείων. Η επιφάνεια
 Θα έχει ικανότητα
 Ανταλλαγής ανιόντων



Σε pH στο ισοηλεκτρικό σημείο το Διάλυμα σε επαφή με την επιφάνεια των βασικών οξυγόνων του Τετραεδρικού φύλλου είναι σε ισορροπία πρωτόνια και υδροξύλια.

Η επιφάνεια δεν θα έχει Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων

SiOH^{2+} και OH^- σε ισορροπία



Σε υψηλό pH
το διάλυμα σε επαφή με
την επιφάνεια των βασικών
οξυγόνων του
Τετραεδρικού φύλλου
Θα περιέχει περίσσεια
υδροξυλίων.

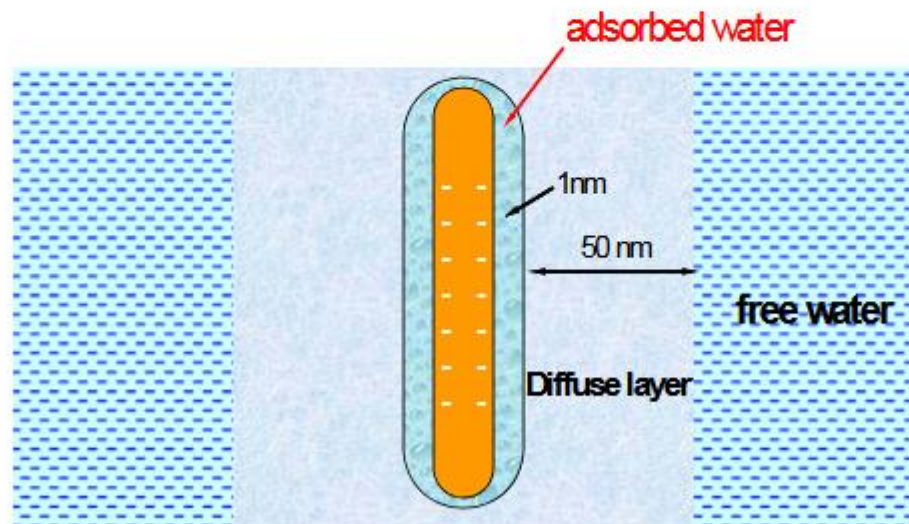
Η επιφάνεια θα έχει
Ικανότητα
Ανταλλαγής Κατιόντων

Ισοηλεκτρικό σημείο διαφόρων ορυκτών

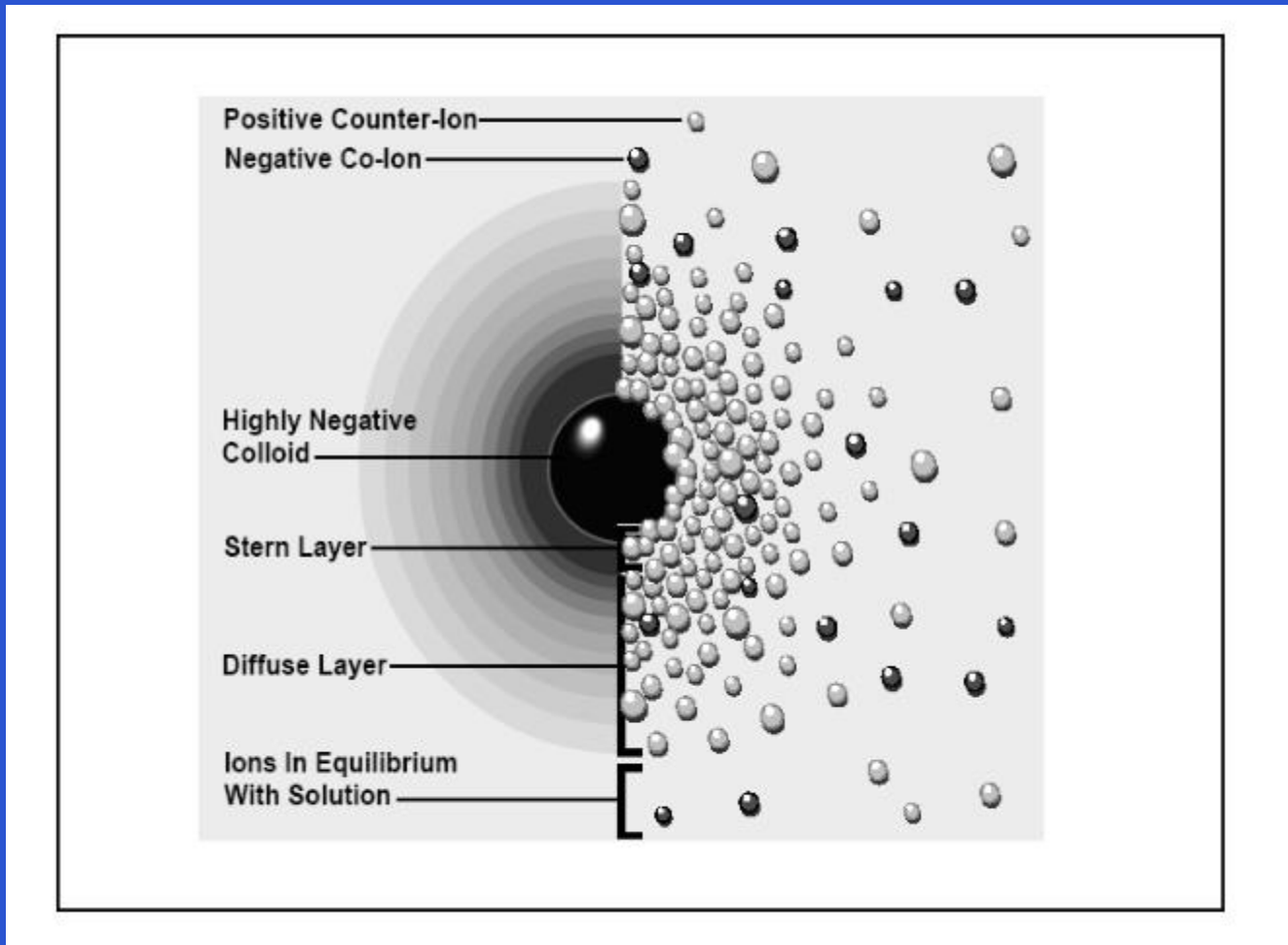
ΟΡΥΚΤΟ	pH _{ZPC}
ΓΚΙΨΙΤΗΣ	10
ΑΙΜΑΤΙΤΗΣ	4.2 - 6.9
ΓΚΑΙΤΙΤΗΣ	5.9 - 6.7
Na-ΠΛΑΓΙΟΚΛΑΣΤΟ	6.8
ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	2 - 4.6
ΜΟΝΤΜΟΡΙΛΛΟΝΙΤΗΣ	<2 - 3
ΧΑΛΑΖΙΑΣ	1 - 3

Επίδραση των αργιλικών ορυκτών στη διασπορά Κατιόντων και Ανιόντων

Clay Particle in Water

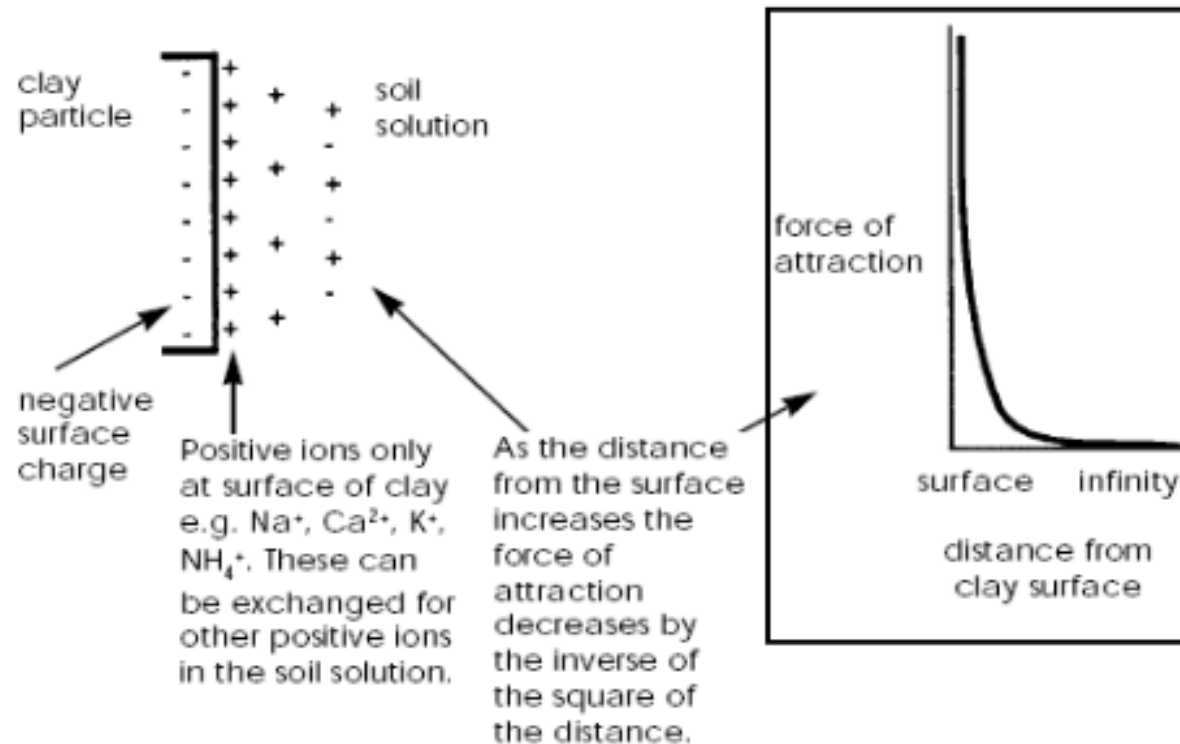


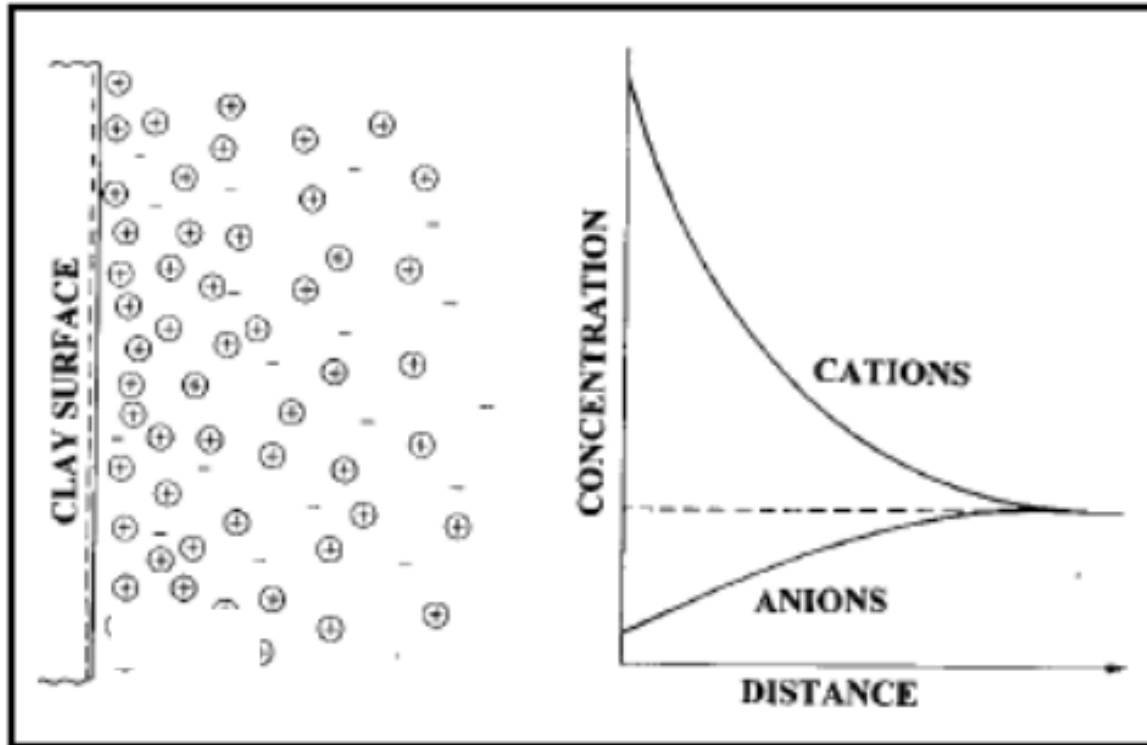
Stern double layer



Force of Attraction

The double layer at the face of a clay particle.





The Distribution of Cations and Anions Adjacent to a Clay Particle.

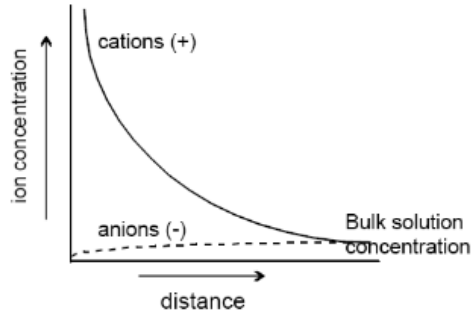
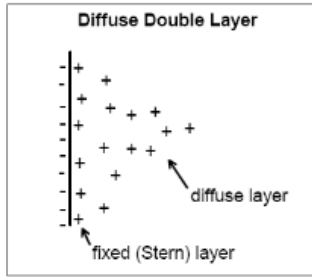
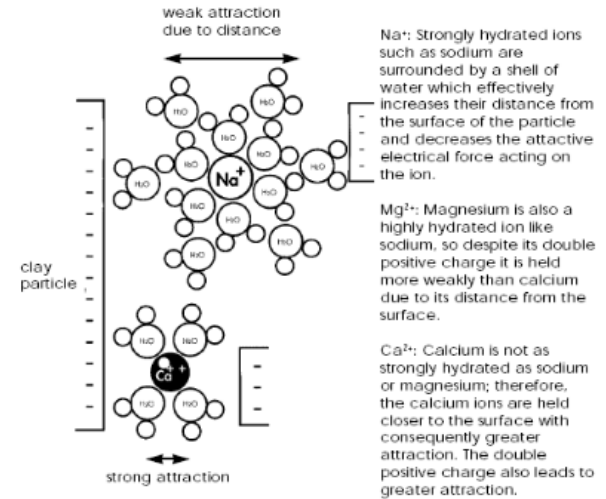
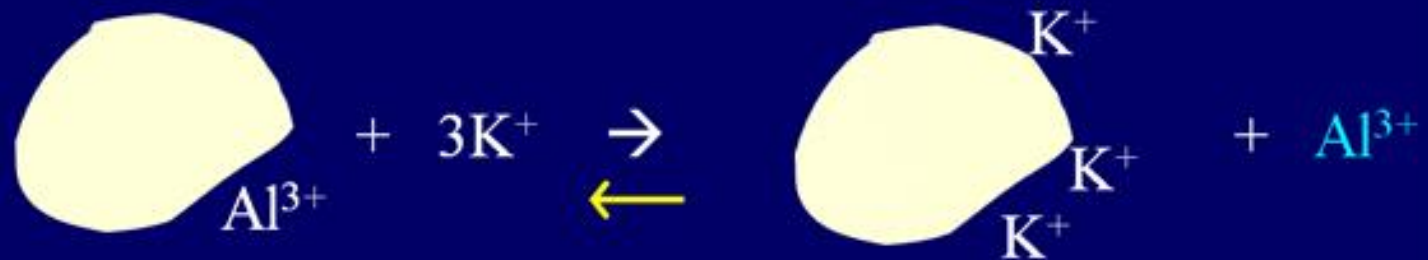


Figure E4-6. Strength of attraction of common soil cations



Examples of cation exchange



The interchange between a cation in solution and one on a colloid must be **CHARGE** balanced.

Ανταλλάξιμα και μη ιόντα

- ✓ Κάποια ιόντα αποτελούν μέρος της κρυσταλλικής δομής και δεν μπορούν να μετακινηθούν μετά το σχηματισμό του ορυκτού
- ✓ Κάποια κατιόντα είναι προσροφημένα πάνω στον κρύσταλλο και μπορούν να μετακινηθούν

CEC

- ✓ Εκτοπίζει τα κατιόντα
- ✓ Τα αντικαθιστά
- ✓ Ελέγχει το pH, το αδρανοποιεί
- ✓ Εκφράζεται η CEC σαν $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ υλικού
- ✓ Note: η παλιά μονάδα ήταν $\text{milliequivalents}/100\text{g}$

CEC (παράδειγμα)

✓ CEC = άθροισμα όλων των κατιόντων

✓ Προσθέτει όλα τα ιόντα με θετικό φορτίο

✓ = CEC = 4.96 me/100g

✓ %BS = 100 x άθροισμα των basic κατιόντων
άθροισμα όλων των κατιόντων

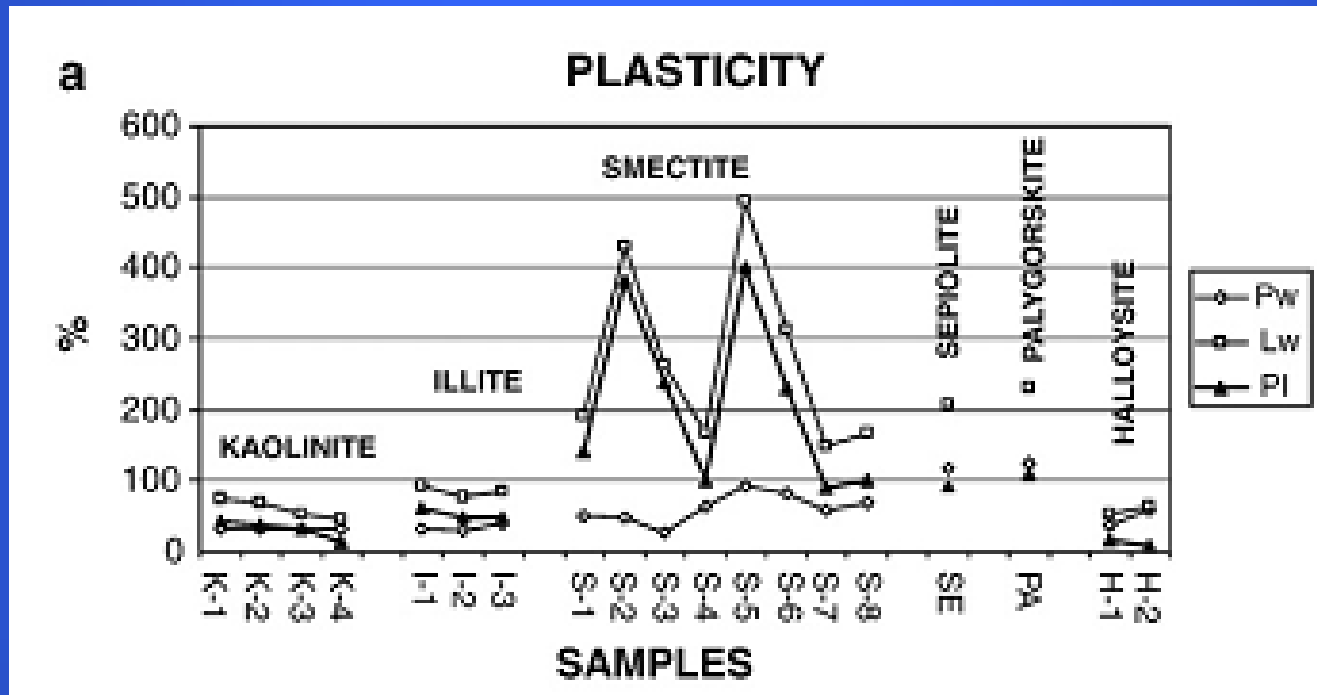
Βασικά και όξινα κατιόντα

- Βασικά κατιόντα είναι τα : Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+
- Όξινα κατιόντα είναι τα : H^+ , Al^{3+} , Fe^{3+}
- Πιο απλά αν δεν είναι : H^+ , Al^{3+} or Fe^{3+} είναι βασικά

ΟΡΥΚΤΟ	ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (m ² /g)	ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ (mEq/100g)	Charge Density (mEq/ m ²) charges / m ²	
ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	5-20	3 - 15	$6 - 7.5 \times 10^{-3}$	$3.6 - 4.5 \times 10^{18}$
ΙΛΛΙΤΗΣ	80-120	15 - 40	$1.9 - 3.3 \times 10^{-3}$	$1.1 - 1.98 \times 10^{18}$
ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ	300-500	100 - 150	$3.0 - 3.3 \times 10^{-3}$	$1.8 - 1.98 \times 10^{18}$
ΜΟΝΤΜΟΡΙΛΛΟΝΙΤΗΣ	700-800	80 - 100	$1.1 - 1.2 \times 10^{-3}$	$0.66 - 0.75 \times 10^{18}$
ΧΛΩΡΙΤΗΣ	80	20 - 40	$2.5 - 5 \times 10^{-3}$	$1.5 - 3.0 \times 10^{18}$

ΙΞΩΔΕΣ

➤ Οι ρεολογικές ιδιότητες των ορυκτών είναι πολύ σημαντικές για τη βιομηχανία και κυρίως η διασπορά, η ικανότητα διόγκωσης και το ιξώδες. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η συμπεριφορά κατά τη ροή αιωρημάτων αργιλικών ορυκτών (σε ένα εύρος συγκεντρώσεων δημιουργεί “gel”). Όταν διασπείρουμε αργιλικά ορυκτά στο νερό τότε το ιξώδες του αιωρήματος αυξάνει.



Carretero, M.I., Pozo, M. 2009. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry: Part I. Excipients and medical applications. *Appl. Clay Sci.*, 46, pp. 73-80.

ΙΕΩΔΕΣ

ΤΟ ΙΕΩΔΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΖΕΤΑΙ
ΑΠΟ ΤΟΝ ΤΥΠΟ ΣΥΝΔΕΣΗΣ ΠΟΥ ΕΞΑΡΤΑΤΑΙ
ΑΠΟ ΤΗΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΤΗΣ ΑΡΓΙΛΟΥ
ΚΑΙ ΤΗΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ

Άλλες Ιδιότητες

Μπεντονίτης...

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται στην ταφή των ραδιενεργών αποβλήτων, κυρίως λόγω:

- της πλαστικής παραμόρφωσης την οποία παρουσιάζει, εμποδίζεται η μετάδοση υπερβολικών πιέσεων στα δοχεία με τα ραδιενεργά απόβλητα.
- της υδατοστεγανότητας του, περιορίζει την προσβολή των δοχείων που περιέχουν τα ραδιενεργά απόβλητα από το νερό για πάνω από 1000 χρόνια
- της ιοντοανταλλακτικής του ικανότητας, αυξάνεται ο χρόνος που απαιτείται ώστε οι ραδιενεργές ουσίες να διασχίσουν το στρώμα του μπεντονίτη (από 10^4 χρόνια, σε 10^6 χρόνια).

Άλλες Ιδιότητες

Μπεντονίτης...

- ❖ Λόγω της πυροσυσσωμάτωσης (sintering), που παρουσιάζει ο μοντμοριλλονίτης κατά την πύρωση στους 900 °C - 1000°C, χάνει την ιοντοανταλλακτική του ικανότητα και έτσι συγκρατεί σταθερά τα ραδιενεργά κατιόντα, τα οποία έχει προσλάβει λόγω ιοντοανταλλαγής, σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- ❖ Στις ιδιότητές του αυτές στηρίζεται η χρήση του στην απομάκρυνση ραδιενεργών αποβλήτων.

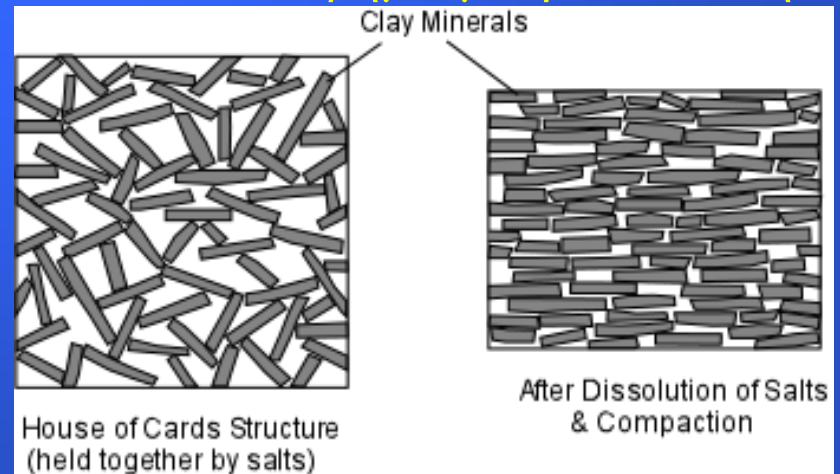
Άλλες Ιδιότητες

Θιξοτροπία

Αν αναμιχθεί κάποια άργιλος με περίσσεια νερού, είναι δυνατόν εφ' όσον το μέγεθος των αργιλικών ορυκτών είναι μικρό, να σχηματισθεί ένα αιώρημα, το οποίο μετά από λίγο πήζει, δημιουργώντας ένα πήκτωμα. Το πήκτωμα αυτό δεν ρέει όταν υποστεί κλίση, εάν όμως ανακινηθεί, μετατρέπεται ξανά σε αιώρημα.

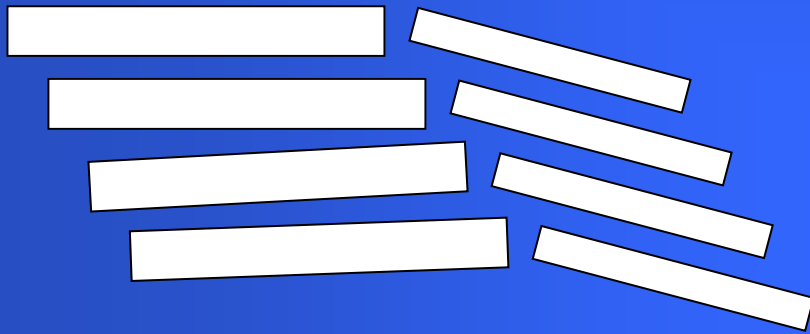
Η ιδιότητα αυτή, αναστρέψιμη και χρονοεπηρεαζόμενη είναι γνωστή ως **θιξοτροπία** και οφείλεται στο ότι, τα αιωρούμενα αργιλικά σωματίδια, σταδιακά, παίρνουν τέτοιες θέσεις, έτσι ώστε τα μόρια του νερού εγκλωβίζονται στα κενά που δημιουργούνται ανάμεσα στ' αργιλικά ορυκτά και δεν μπορούν να κινηθούν ελεύθερα. Πρόκειται για την ονομαζόμενη δομή **“house of cards”**. Κάθε δυνατό χτύπημα μπορεί να χαλάσει αυτό το σκελετό και το αιώρημα μπορεί να κινηθεί, πάλι, ελεύθερα.

Ο μοντμοριλλονίτης αναπτύσσει θιξοτροπία σε μεγάλο βαθμό. Θιξοτροπία σε μικρό βαθμό είναι δυνατό να αναπτύξουν μερικοί καολίνες ιζηματογενούς προέλευσης.

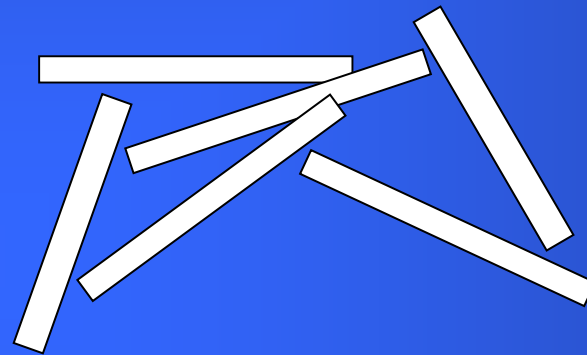


http://www.tulane.edu/~sanelson/Natural_Disasters/slopestability.htm

Δομή αργιλικών ορυκτών



Διάταξη διασκορπισμένων
(απομονωμένων) φύλλων
Dispersed structure



Συσσωμάτωση
Card house structure
(Flocculated)

Δομή αργιλικών ορυκτών

Flocculated clay

- Λεπτό στρώμα προσροφημένου νερού
- Αρνητικά φορτισμένες έδρες συνδέονται με θετικά φορτισμένες άκρες
- Δομή Card house

- Ασταθής κατάσταση
- Μεγαλύτεροι κρύσταλλοι
- Καλύτερες μηχανικές ιδιότητες

Dispersed structure

- Παχύ στρώμα προσροφημένου νερού
- Αρνητικά φορτισμένες έδρες απωθούνται.
- Τα φύλλα διατάσσονται //

- Ποικίλει το περιεχόμενο υγρασίας (Υψηλή PI)
- Μεγάλη ικανότητα συρρίκνωση/ διόγκωσης
- Μέτριες μηχανικές ιδιότητες

Φυσικές Ιδιότητες αργιλικών ορυκτών

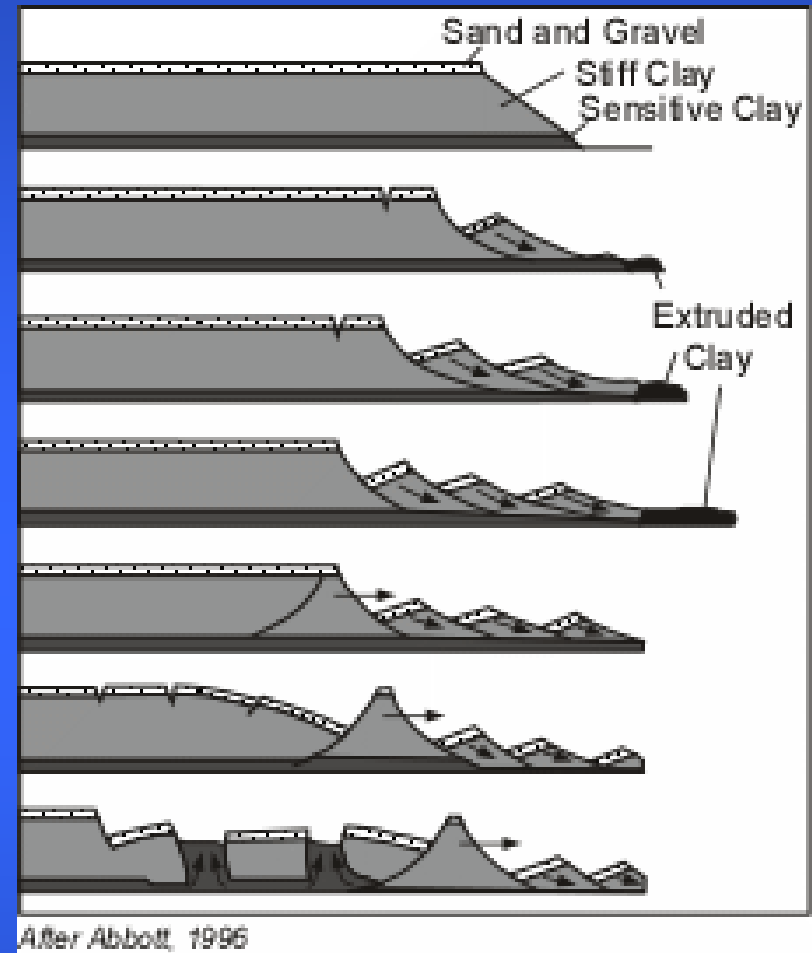
Χαρακτηριστικά	Flocculated	Dispersed
Περιβάλλον	Θαλάσσιο	λιμναίο
Ακαμψία	Υψηλή	Χαμηλή
Διόγκωση	Υψηλή	Υψηλή
Σταθερότητα	Υψηλή	Χαμηλή
Δυνατότητα Χύτευσης	Υψηλή	Χαμηλή
Διάβρωση	Χαμηλή	Υψηλή
Υδραυλική αγωγιμότητα	Υψηλή	Χαμηλή

Επίδραση του χρόνου στη Δομή αργιλικών ορυκτών

- Η “Dispersed structure” μπορεί να μετατραπεί σε “flocculated” προσθέτοντας Ca^{++} .
 - Για τσιμέντο Portland
 - (σταθεροποίηση εδαφών)
- Η μεταβολή στην παρουσία και ποσότητα των ηλεκτρολυτών μπορεί να μεταβάλλει flocculation / dispersion κατάσταση του εδάφους.

Turnagain Heights Alaska, 1964
During the Good Friday earthquake on
March 27, 1964

75 Σπίτια καταστράφηκαν



http://www.tulane.edu/~sanelson/Natural_Disasters/slopestability.htm