

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ, ΑΓΡΟΤΙΚΕΣ, ΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΕΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ ΤΗΣ ΘΡΑΚΗΣ

Φιλιππίδης Α. και Καντηράνης Ν.

Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Σ.Θ.Ε., Α.Π.Θ., 541 24 Θεσσαλονίκη, anestis@geo.auth.gr, kantira@geo.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκαν 8 νέα δείγματα ζεολιθοφόρων πετρωμάτων από 7 διαφορετικές περιοχές του Ν. Έβρου. Στα δείγματα αυτά οι ζεόλιθοι που προσδιορίστηκαν ήταν τύπου HEU, μορντενίτης και ανάλκιμο, ενώ η δεσμευτική τους ικανότητα κυμαίνεται μεταξύ 95 και 211 meq/100g.

Συνολικά 10 περιοχές της Θράκης και 24 δείγματα ζεολιθοφόρων πετρωμάτων αξιολογήθηκαν όσον αφορά την καταλληλότητά τους για διάφορες χρήσεις.

Η δεσμευτική ικανότητα των ζεολιθοφόρων πετρωμάτων (Φυσικοί Ζεόλιθοι) της Θράκης κυμαίνεται από 54 έως 229 meq/100g. Οι φυσικοί ζεόλιθοι της Θράκης, παρουσιάζουν αξιοσημείωτα ποσοστά ζεόλιθων (ζεόλιθος τύπου HEU + μορντενίτης + ανάλκιμο) που κυμαίνονται από 20 έως 89% κ.β. Το σύνολο των μικροπορωδών φάσεων (ζεόλιθοι + αργιλικά ορυκτά + μαρμαρυγίες + άμορφη φάση) κυμαίνεται από 38 έως 96% κ.β. Οι πλούσιοι σε ζεόλιθο τύπου HEU φυσικοί ζεόλιθοι της Θράκης, δεσμεύουν σημαντικές συγκεντρώσεις μετάλλων, ραδιονουκλιδίων, οργανικών και οργανομεταλλικών φάσεων από τα υδατικά τους διαλύματα, αέριων ρύπων, καθώς επίσης ρυθμίζουν το pH των υδάτων προς το ουδέτερο, αυξάνοντας ή μειώνοντας αυτό, ανάλογα με την οξύτητα ή αλκαλικότητά τους. Η δεσμευτική ικανότητα αυτών των φυσικών ζεόλιθων, κυμαίνεται από 124 έως 229 meq/100g, η περιεκτικότητά τους σε ζεόλιθο τύπου HEU κυμαίνεται από 60 έως 89% κ.β., ενώ αυτή των μικροπορωδών φάσεων από 70 έως 96% κ.β.

Η ορυκτολογική τους σύσταση και οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες, καθιστούν τους πλούσιους σε ζεόλιθο τύπου HEU φυσικούς ζεόλιθους της Θράκης, κατάλληλο υλικό για βελτίωση της παραγωγής και της ποιότητας των παραγόμενων προϊόντων σε πολυάριθμες βιομηχανικές, αγροτικές, κτηνοτροφικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπως: ζωτροφές – συμπληρώματα διατροφής ζώων, βελτιωτικό αγροτικών καλλιεργειών, υπόστρωμα θερμοκηπίων και ανθοκομικής, βελτιωτικό όξινων και αλκαλικών εδαφών, καθαρισμό λυμάτων και υγρών αποβλήτων, βελτίωση ποιότητας πόσιμου νερού, οξυγόνωση υδάτινων οικοσυστημάτων, ιχθυοκαλλιέργειες, αποσμητικό υλικό – καταπολέμηση της δυσσομίας, επεξεργασία λυματολάσπης, εμπλουτισμό οξυγόνου και κλιματισμό του αέρα εργασίας και διαβίωσης, καθαρισμό και αποξήρανση αερίων.

Η προσθήκη τους, σε τεχνητούς υγροβιότοπους, σε λοιπές μονάδες διαχείρισης υδάτων, αλλά και στις αγροτικές καλλιεργείες, θα συμβάλλει θετικά στη βελτίωση της ποιότητας των υδάτων, στη μείωση της έκπλυσης ιχνοστοιχείων (τοξικά εδάφη και φυτοφάρμακα) και μετακίνησής τους από το χερσαίο στο υδάτινο περιβάλλον, στη μείωση του προβλήματος του ευτροφισμού των υδάτων, καθώς επίσης στην εξοικονόμηση, μέχρι και 50%, του ύδατος άρδευσης στις αγροτικές καλλιέργειες. Η ρίψη τους σε λίμνες και λοιπά κλειστά υδάτινα συστήματα θα εμπλουτίσει σε οξυγόνο το νερό (οξυγονούχα ρεύματα), θα μειώσει την ανάπτυξη φυτοπλαγκτού και φυκιών, βελτιώνοντας έτσι τη διαβίωση των ψαριών και άλλων οργανισμών στα υδάτινα οικοσυστήματα.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Με τον όρο «φυσικός ζεόλιθος» χαρακτηρίζεται το πέτρωμα που περιέχει σημαντικές ποσότητες από ορυκτά της ομάδας των ζεόλιθων. Σήμερα, εκτός από τους φυσικούς ζεόλιθους έχουν παρασκευαστεί περισσότερα από 100 είδη συνθετικών ζεόλιθων, ενώ στη φύση απαντούν περίπου 50 είδη ζεόλιθων. Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι φθινοτέρα υλικά από τους συνθετικούς ζεόλιθους. Οι ζεόλιθοι αποτελούν μια ιδιαίτερη τάξη στερεών κρυσταλλικών μικροπορωδών υλικών. Η κρυσταλλική δομή τους είναι αξιοσημείωτα ανοικτή, με όγκους κενών που φτάνουν μέχρι και το 50% του αφυδατωμένου μέλους (e.g., Gottardi & Galli 1985, Meier & Olson 1987, Baerlocher et al. 2001).

Εξαιτίας της δομής, αλλά και της χημικής τους σύστασης, οι φυσικοί ζεόλιθοι παρουσιάζουν μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες και εμφανίζουν ευρεία πεδία εφαρμογής στη βιομηχανική, γεωργική, κτηνοτροφική και περιβαλλοντική τεχνολογία (e.g., Pond & Mumpton 1984, Tsetsishvili et al. 1992, Carr 1994, Ming & Mumpton 1995, Φιλιππίδης κ.α. 1997, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρνάρη 2000, Filippidis & Kassoli-Fourmaraki 2000).

Στην παρούσα εργασία προσδιορίζεται η ορυκτολογική σύσταση και η δεσμευτική ικανότητα δειγμάτων από τους φυσικούς ζεόλιθους της Θράκης και προτείνονται οι πιθανές χρήσεις που μπορούν να έχουν τα εξεταζόμενα υλικά. Στόχος είναι η ανάδειξη της δυνατότητας χρήσης των φυσικών ζεόλιθων της Θράκης στη βιομηχανική, γεωργική, κτηνοτροφική και περιβαλλοντική τεχνολογία.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Αντιπροσωπευτικά δείγματα φυσικών ζεόλιθων συλλέχθηκαν από τις περιοχές Πενταλόφου (Κύριες Τούμπες και Λατομείο), Μεταξάδων (Ξεροβούνι), Δαδιάς – Λευκίμμης (Σύνορο και Ξέφωτο) και Καβησού του Νομού Έβρου, καθώς και Σκαλώματος και Δαρμίνης του Νομού Ροδόπης. Στα δείγματα αυτά προσδιορίστηκε η ορυκτολογική τους σύσταση με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας κόινως ακτίνων-Χ (PXRD) και μετρήθηκε η δεσμευτική τους ικανότητα με τη μέθοδο AM.A.S.

Για την ορυκτολογική μελέτη με τη μέθοδο PXRD χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία Cu με φίλτρο Ni για την παραγωγή ακτινοβολίας CuK_α 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°/min και περιοχή σάρωσης 3-63° 2θ. Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων έγινε με βάση τις απαριθμήσεις συγκεκριμένων ανακλάσεων, που δεν επηρεάζονται από άλλη ανάκλαση και λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα και το συντελεστή απορρόφησης μάζας των ορυκτών που προσδιορίστηκαν για ακτινοβολία CuK_α . Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός του άμορφου υλικού έγινε συγκρίνοντας το εμβαδόν των πλατύκυρτων ανακλάσεων των άμορφων υλικών με αυτό του πρότυπου δείγματος 100 % φηαισικακού γυαλιού (Καντηράνης κ.α. 2004, Δρακούλης 2005, Δρακούλης κ.α. 2005). Η αναγνώριση και διάκριση των αργλικών ορυκτών στηρίχθηκε στη μελέτη περιθλασιογραμμάτων από παράλληλα προσανατολισμένα, διαποτισμένα σε αιθυλενογλυκόλη, αλλά και πυρωμένα στους 550° C παρασκευάσματα.

Ο προσδιορισμός της δεσμευτικής ικανότητας των εξεταζόμενων δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο του κορεσμού σε οξικό αμμώνιο (Ammonium Acetate Saturation) όπως περιγράφεται από τους Chapman (1965), Bain & Smith (1987) και Kantiranis et al. (2004, 2005). Συγκεκριμένα, ακριβείς ποσότητα του κονιοποιημένου δείγματος (100-150 mg) τοποθετήθηκε σε φιάλη φυγοκέντρησης όπου προστέθηκαν 10 mL διαλύματος 1N οξικού αμμωνίου ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) με pH 7. Το αιώρημα αναδεύτηκε έντονα με το χέρι και τοποθετήθηκε σε περιστροφικό αναδευτήρα όπου και παρέμεινε για 24 ώρες. Με την ολοκλήρωση της κατεργασίας το αιώρημα διαχωρίστηκε με φυγοκέντρηση και το διαυγές υπερκείμενο διάλυμα απομακρύνθηκε από την φιάλη με απόχυση. Κατόπιν προστέθηκε φρέσκο διάλυμα 1N οξικού αμμωνίου (10 mL) και επαναλήφθηκε η παραπάνω διαδικασία. Συνολικά πραγματοποιήθηκε δεκαήμερος κορεσμός οπότε και ολοκληρώθηκε ο κορεσμός του δείγματος σε οξικό αμμώνιο (Kitsopoulos 1999). Μετά το τέλος

του δεκαήμερου κορεσμού το αιώρημα πλύθηκε με ισοπροπυλική αλκοόλη υψηλής καθαρότητας (99%) για την απομάκρυνση της περίσσειας οξικού αμμωνίου που με μηχανικό τρόπο συγκρατείται από τα θραύσματα του δείγματος. Η απομάκρυνση της αλκοόλης από τη φιάλη γίνεται με φυγοκέντριση και απόχυση του υπερκείμενου διαυγούς διαλύματος. Το κάθε δείγμα πλύθηκε συνολικά έξι φορές, ενώ κατά την τελευταία πλύση έγινε έλεγχος στο υπερκείμενο διάλυμα με την προσθήκη αντιδραστήριου Nessler [αλκαλικό διάλυμα $K_2(HgI_4)$] και πυκνού διαλύματος NaOH για τον σχηματισμό καστανού ιζήματος ή καστανοκίτρινου διαλύματος. Η παρουσία του ιζήματος ή του καστανοκίτρινου διαλύματος φανερώνει την ύπαρξη περισσειας ιόντων NH_4^+ οπότε πρέπει να επαναληφθεί η διαδικασία της πλύσης. Τέλος, τα δείγματα ξηράθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου.

Για τη μέτρηση της δεσμευτικής ικανότητας χρησιμοποιήθηκε ιοντόμετρο τύπου JENWAY 3340 Ion/pH Meter συνδεδασμένο με ηλεκτρόδιο αμμωνίας τύπου ORION. Αρχικά μεταφέρουμε το ξηραμένο υλικό σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml εφοδιασμένο με πώμα και προσθέτουμε 50 ml H_2O ελεύθερο αζώτου. Αναδεύουμε σε μαγνητικό αναδευτήρα μέχρι το υλικό να έρθει σε αιώρηση και εμβυθίζουμε το ηλεκτρόδιο της αμμωνίας λαμβά-

νοντας προφυλάξεις για την αποφυγή παγίδευσης φυσαλίδων αέρα στην 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 αέριου φάσης (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 NH_4Cl 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 mg/g/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.

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

Δείγματα	Μικροπορώδη						Μη μικροπορώδη				
	Ζεόλιθοι			M	Αργιλικά ορυκτά		TMM	Am	F	Q	Cr
	HEU	Mor	An		Sm	K					
Πεντάλοφος (Κύριες Τούμπες)	77	-	-	8	3	2	90	6	4	-	-
Πεντάλοφος (Λατομείο)	73	-	-	6	6	-	85	-	15	-	-
Μεταξάδες (Ξεροβούνι)	75	-	-	8	10	-	93	-	2	2	3
Δαδιά (Σύνορο)	53	-	-	2	2	-	57	-	7	-	36
Λευκίμμη (Ξέφωτο)	51	-	-	2	3	-	56	-	5	-	39
Καβησός	32	22	-	2	7	-	63	12	5	20	-
Σκάλωμα	27	33	-	-	2	-	62	16	15	7	-
Δαρμένη	-	-	18	-	5	-	23	15	13	49	-

HEU: Ζεόλιθος τύπου HEU, Mor: Μορντενίτης, An: Ανάλκιμο, M: Μαρμαρυγίες (μοσοβίτης ή/και υλλίτης), Sm: Σμεκτίτης, K: Καολινίτης, TMM: Σύνολο μικροπορωδών ορυκτών (ζεόλιθοι+μαρμαρυγίες+αργιλικά ορυκτά), Am: Άμορφο, F: Άστριοι, Q: Χαλαζίας, Cr: Χριστοβαλίτης.

Πίνακας 2. Δεσμευτική ικανότητα (C.E.C., meq/100g) των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Δείγματα	Μετρήσεις				Μέση Τιμή	Τυπική Απόκλιση
	I	II	III	IV		
Πεντάλοφος (Κύριες Τούμπες)	207	205	209	211	208	3
Πεντάλοφος (Λατομείο)	186	183	182	185	184	2
Μεταξάδες (Ξεροβούνι)	208	203	207	202	205	3
Δαδιά (Σύνορο)	131	136	134	139	135	3
Λευκίμμη (Ξέφωτο)	128	131	133	127	130	3
Καβησός	144	150	147	146	147	3
Σκάλωμα	148	150	154	152	151	3
Δαρμένη	95	99	101	97	98	3

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

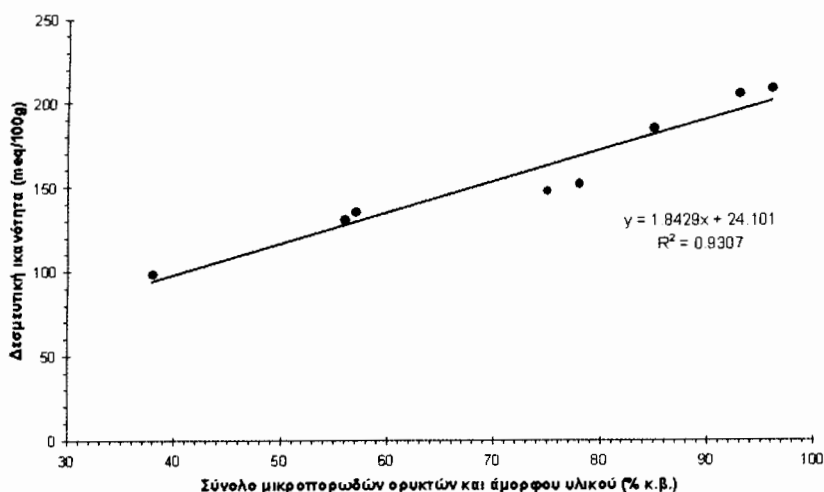
Στον πίνακα 1 δίνονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής μελέτης των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Ως μικροπορωδή ορυκτά θεωρούνται οι ζεόλιθοι, οι μαρμαρυγίες και τα αργιλικά ορυκτά. Στα εξεταζόμενα δείγματα το σύνολό τους (TMM) κυμαίνεται μεταξύ 23% κ.β. (δείγμα Δαρμένης) και 93% κ.β. (δείγμα Μεταξάδων).

Το συνολικό ποσοστό των ορυκτών της ομάδας των ζεόλιθων που προσδιορίστηκαν στα εξεταζόμενα δείγματα κυμαίνεται από 18% κ.β. (δείγμα Δαρμένης) έως 77% κ.β. (δείγμα Πενταλόφου, Κύριες Τούμπες). Σε όλα τα δείγματα, εκτός τους δείγματος της Δαρμένης, προσδιορίστηκε ζεόλιθος τύπου HEU (σειρά ευλανδίτη-κλινοπιλόλιθου) σε ποσοστό που κυμαίνεται από 27% κ.β. (δείγμα Σκαλώ-

ματος) έως 77% κ.β. (δείγμα Πενταλόφου, Κύριες Τούμπες). Επιπλέον, στα δείγματα από την Καβησός και το Σκάλωμα προσδιορίστηκε μορντενίτης σε ποσοστά 22% κ.β. και 33% κ.β., αντίστοιχα. Στο δείγμα της Δαρμένης προσδιορίστηκε ανάλκιμο σε ποσοστό 18% κ.β. Τα υπόλοιπα μικροπορωδή ορυκτά (μαρμαρυγίες και αργιλικά ορυκτά) κυμαίνονται σε μικρότερα ποσοστά, μεταξύ 2% κ.β. (δείγμα Σκαλώματος) και 18% κ.β. (δείγμα Μεταξάδων).

Το ποσοστό των μη μικροπορωδών ορυκτών (άστριο, χαλαζίας και χριστοβαλίτης) κυμαίνονται μεταξύ 4% κ.β. (δείγμα Πενταλόφου, Κύριες Τούμπες) και 62% κ.β. (δείγμα Δαρμένης). Σε ορισμένα δείγματα προσδιορίστηκε άμορφο υλικό σε ποσοστά από 6% κ.β. (δείγμα Πενταλόφου, Κύριες Τούμπες) έως 16% κ.β. (δείγμα Σκαλώματος).



Σχήμα 1. Συσχέτιση του συνόλου των μικροπορωδών ορυκτών και άμορφου υλικού (% κ.β.) με τη δεσμευτική ικανότητα (meq/100g).

Στον πίνακα 2 δίνονται τα αποτελέσματα τεσσάρων μετρήσεων της δεσμευτικής ικανότητας και προσδιορίζεται η μέση τιμή της για τα εξεταζόμενα δείγματα.

Ορυκτά με μικροπορώδη (πόροι < 20Å) και μεσοπορώδη (πόροι 20-500Å) κρυσταλλική δομή, η οποία μπορεί να εμπεριέχει ευκόλως ανταλλάξιμα ιόντα (π.χ. ζεόλιθοι, φυλλοπυριτικά 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 (Misaelides et al. 1998).

Η μέση τιμή της δεσμευτικής ικανότητας των εξεταζόμενων δειγμάτων κυμαίνεται μεταξύ 98

meq/100g (δείγμα Δαρμένης) και 208 meq/100g (δείγμα Πενταλόφου, Κύριες Τούμπες). Η τυπική απόκλιση των τεσσάρων διαφορετικών μετρήσεων για κάθε δείγμα κυμάνθηκε μεταξύ 2-3 meq/100g.

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται η συσχέτιση του συνολικού ποσοστού των μικροπορώδων ορυκτών και του άμορφου με τη δεσμευτική ικανότητα του κάθε δείγματος. Μεταξύ των δύο παραμέτρων υπάρχει πολύ καλή γραμμική συσχέτιση με συντελεστή $R^2 = 0,9307$.

3.1 Φυσιικοί ζεόλιθοι της Θράκης

Οικονομικής σημασίας εμφανίσεις φυσικών ζεόλιθων εντοπίστηκαν σε αρκετές περιοχές της Θράκης, ενώ μικρές εμφανίσεις σε ορισμένες άλλες περιπτώσεις (Πίν. 3). Τα είδη των ζεόλιθων

Πίνακας 3. Δεσμευτική ικανότητα (C.E.C., meq/100g) και ορυκτολογία (% κ.β.) φυσικών ζεόλιθων της Θράκης

Περιοχές	C.E.C	HEU	Mor	An	M+Cl+Am	TMM+Am	Βιβλιογραφία
ΝΟΜΟΣ ΕΒΡΟΥ							
<i>Πετρωτών</i>							
	229	89	-	-	3	92	1
	226	89	-	-	3	92	2
	185	79	-	-	6	85	3, 4
	167	69	-	-	5	74	3, 4
	132	54	-	-	1	55	3, 4
	102	50	-	-	13	63	5
	101	35	-	-	18	53	3, 4
<i>Πενταλόφου</i>							
	208	77	-	-	19	96	παρούσα εργασία
	184	73	-	-	12	85	παρούσα εργασία
	124	63	-	-	18	81	3, 4
	109	48	-	-	9	57	5
<i>Μεταξάδων</i>							
	205	75	-	-	18	93	παρούσα εργασία
	200	60	-	-	10	70	6
	140	57	-	-	16	73	3, 4
<i>Δαδιάς-Λευκίμμης</i>							
	135	53	-	-	4	57	παρούσα εργασία
	130	51	-	-	5	56	παρούσα εργασία
<i>Καβησού-Φεριών</i>							
	209	46	24	-	13	83	3, 4
	147	32	22	-	21	75	παρούσα εργασία
	104	35	13	-	5	53	7
	92	-	41	-	9	50	7
	54	18	2	-	15	45	7
<i>Σαμοθράκης</i>	Στιλβίτης ± Ανάλκιμο						8
ΝΟΜΟΣ ΡΟΔΟΠΗΣ							
<i>Σκαλώματος</i>							
	151	27	33	-	18	78	παρούσα εργασία
	126	27	17	-	14	58	3, 4
<i>Δαρμένης</i>	98	-	-	18	20	38	παρούσα εργασία
<i>Ιάμπολης</i>	Ανάκιμο						9
<i>Πλαγιάς-Νικητών</i>	Ζώνες με Μορντενίτη, Ανάλκιμο και Λωμοντίτη						10

HEU: Ζεόλιθοι της ομάδας του Ευλανδίτη, **Mor:** Μορντενίτης, **An:** Ανάλκιμο, **M+Cl+Am:** Μαρμαρυγίες + Αργιλικά ορυκτά + Άμορφο, **TMM+Am:** Σύνολο μικροπορώδων ορυκτών (ζεόλιθοι+μαρμαρυγίες+αργιλικά ορυκτά) + άμορφο.

1: Filippidis & Kantiranis (2005), 2: Φιλιππίδης (2005), 3: Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη (2002), 4: Kantiranis et al. (2002), 5: Μάραντος & Περγιάτης (1994), 6: Symeopoulos et al. (1996), 7: Μάραντος (2004), 8: Βλάχου (2003), 9: Μάραντος κ.α. (2001), 10: Marantos et al. (1997).

που απαντούν στη Θράκη είναι κυρίως τύπου HEU (κλινοπιλόλιθος – ευλανδίτης) και σε μικρότερη έκταση μορντενίτης, ανάλκιμο, στιλβίτης και λωμοντίτης (e.g., Μάραντος κ.α. 1989, Tsirambides et al. 1989, 1993, Kirov et al. 1990, Tsolis-Katagas & Katagas 1990, Τσιραμπίδης 1991, Filipidis 1993, Skarpelis et al. 1993, Hall et al. 1994, 2000, Koutles et al. 1995, Stamatakis et al. 1996, 1998, 2001, Kassoli-Fournaraki et al. 2000, Kantiranis et al. 2002, Perraki & Orfanoudaki 2004).

Το σύνολο των μικροπορωδών φάσεων (ζεόλιθοι + αργιλικά ορυκτά + μαρμαρυγίες + άμορφη φάση) στους φυσικούς ζεόλιθους της Θράκης κυμαίνεται από 38 έως 96% κ.β., ενώ των ζεόλιθων (τύπου HEU + μορντενίτης + ανάλκιμο) από 20 έως 89% κ.β.. Η δεσμευτική τους ικανότητα κυμαίνεται από 54 έως 229 meq/100g (Πίν. 3).

Οι φυσικοί ζεόλιθοι Πετρωτών χρησιμοποιήθηκαν σε σειρά πειραμάτων για τη ρύθμιση, προς το ουδέτερο, του pH αλκαλικών υδάτων από τη λίμνη Κορώνεια του Νομού Θεσσαλονίκης, καθώς και όξινων υδάτων από τα μεταλλεία της Β.Α. Χαλκιδικής (Filipidis & Kantiranis 2005, Φιλιππίδης 2005). Σημαντικότερη αύξηση παραγωγής καρπού και σανού ήταν το αποτέλεσμα χρήσης φυσικού ζεόλιθου Πενταλόφου, σε καλλιέργειες σιτηρών (Tsadilas et al. 1997).

Οι φυσικοί ζεόλιθοι Πενταλόφου και Μεταξάδων χρησιμοποιήθηκαν με πολύ θετικά αποτελέσματα, για τη δέσμευση αερίων, αλλά και ανόργανων και οργανικών ουσιών (Μισαηλίδης κ.α. 1994, Misaelides et al. 1994, 1995a,b, Misaelides & Godelitsas 1995, Symeopoulos et al. 1996, Vlessidis & Evmiridis 1997, Sikalidis 1998, Inglezakis & Grigoropoulou 2003, Inglezakis et al. 2003, Katranas et al. 2003). Με πολύ θετικά αποτελέσματα (αύξηση παραγωγής, βελτίωση της ποιότητας των προϊόντων, μείωση κατανάλωσης τροφής και θνησιμότητας νεογνών), χρησιμοποιήθηκαν ως προσθετικό στο σιτηρέσιο χοίρων και ορνίθων, οι φυσικοί ζεόλιθοι Πενταλόφου και Μεταξάδων (Tserveni-Gousi et al. 1997, Yannakopoulos et al. 2000, Papaioannou et al. 2002).

Οι φυσικοί ζεόλιθοι Πενταλόφου, Μεταξάδων,

Δαδιάς – Λευκίμμης, Σκαλώματος, Δαρμένης και Ιάμπολης, χρησιμοποιήθηκαν ως συστατικό ποζολανικών τσιμεντών, με πολύ θετικά αποτελέσματα ως προς την αντοχή κονιαμάτων και δείκτη ποζολανικότητας (Kitsopoulos & Dunham 1994, Μάραντος κ.α. 2001, Perraki et al. 2003).

4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκαν 8 νέα δείγματα ζεολιθοφόρων πετρωμάτων από 7 διαφορετικές περιοχές του Ν. Έβρου. Στα δείγματα αυτά οι ζεόλιθοι που προσδιορίστηκαν ήταν τύπου HEU, μορντενίτης και ανάλκιμο σε ποσοστά από 18 έως 77% κ.β., το σύνολο μικροπορωδών ορυκτά + άμορφο κυμαίνεται από 38 έως 96% κ.β., ενώ η δεσμευτική ικανότητα μεταξύ 95 και 211 meq/100g. Συνολικά 10 περιοχές της Θράκης και 24 δείγματα ζεολιθοφόρων πετρωμάτων αξιολογήθηκαν όσον αφορά την καταλληλότητά τους για διάφορες χρήσεις. Με βάση τα αποθέματα κάθε εμφάνισης, τη μορφολογία και το ποσοστό του περιεχόμενου ζεόλιθου, αλλά και τη δεσμευτική ικανότητα, ως καταλληλότεροι για βιομηχανικές, γεωργικές, κτηνοτροφικές και περιβαλλοντικές χρήσεις, κρίνονται οι πλούσιοι σε ζεόλιθο τύπου HEU, φυσικοί ζεόλιθοι της Θράκης. Η δεσμευτική ικανότητα αυτών των φυσικών ζεόλιθων, κυμαίνεται από 124 έως 229 meq/100g, η περιεκτικότητά τους σε ζεόλιθο τύπου HEU κυμαίνεται από 60 έως 89% κ.β., ενώ αυτή των μικροπορωδών φάσεων από 70 έως 96% κ.β. (Πίν. 3). Διεθνώς για τις παραπάνω χρήσεις χρησιμοποιούνται ευρέως φυσικοί ζεόλιθοι τύπου HEU, όπου το ποσοστό του κλινοπιλόλιθου κυμαίνεται μεταξύ 58 και 95% κ.β., ενώ η δεσμευτική ικανότητα κυμαίνεται μεταξύ 110 και 218 meq/100g (Pond & Mumpton 1984, Tsitsishvili et al. 1992, Bish & Ming 2001).

Οι πλούσιοι σε ζεόλιθο τύπου HEU, φυσικοί ζεόλιθοι δεσμεύουν σημαντικές συγκεντρώσεις μετάλλων, ραδιονουκλιδίων, οργανικών, οργανομεταλλικών και αερίων φάσεων από τα υδατικά τους διαλύματα. Οι διάφορες διεργασίες ρόφησης μετάλλων, ραδιονουκλιδίων, οργανικών και οργανομεταλλικών ουσιών από υδατικά διαλύματα

στους μικρο- μέσο- και μακρο πόρους του φυσικού ζεόλιθου, αποδίδονται σε διάφορους μηχανισμούς δέσμευσης, όπως η απορρόφηση, η προσρόφηση και η επιφανειακή επικάλυψη (e.g., Γκοντελίτσας 1995, Filippidis et al. 1996, Charistos et al. 1997, Godelitsas et al. 1999, 2001, 2003). Η απορρόφηση αναφέρεται σε κάθε διεργασία κατά την οποία τα δεσμευόμενα από τον φυσικό ζεόλιθο χημικά είδη εισέρχονται μέσα στην κρυσταλλική δομή των μικροπορωδών ορυκτών (κλινοπιλόλιθος, μαρμαρυγίες και αργιλικά ορυκτά), πραγματοποιείται δηλαδή με αντιδράσεις ιοντο-ανταλλαγής. Η προσρόφηση και η επιφανειακή επικάλυψη έχουν να κάνουν με διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των κρυστάλλων των ορυκτών. Η προσρόφηση είναι ειδική, όταν τα προσροφόμενα είδη χημειορροφώνται, σχηματίζοντας ισχυρούς χημικούς δεσμούς με ομάδες (π.χ. άτομα οξυγόνου) της επιφάνειας του κρυστάλλου, ή μη-ειδική όταν τα προσροφόμενα είδη συνδέονται με την επιφάνεια μέσω δυνάμεων Coulomb ή δεσμών υδρογόνου. Όταν τα προσροφόμενα είδη συνδέονται πολύ χαλαρά (δυνάμεις Van der Waals), τότε η προσρόφηση καλείται φυσιορρόφηση. Κατά την επιφανειακή επικάλυψη στερεές ή οργανομεταλλικές φάσεις αποθέτονται πάνω στην επιφάνεια του ορυκτού και συγκρατούνται με χαλαρούς ή με ισχυρούς χημικούς δεσμούς. Επίσης, κατά τις διεργασίες ρόφησης σε επιφάνειες ορυκτών σπουδαίο ρόλο παίζουν οι επιφανειακές όξινες και βασικές (κατά Broensted και Lewis) ενεργές θέσεις. Σημαντικά επίσης, είναι το pH, η θερμοκρασία και η χημική σύσταση των διαλυμάτων. Επειδή ο φυσικός ζεόλιθος έχει την ικανότητα δέσμευσης όχι μόνο ανόργανων, οργανικών και οργανομεταλλικών, αλλά και αέριων φάσεων και ταυτόχρονα εμπλουτίζει την ατμόσφαιρα με οξυγόνο, γίνεται αισθητή η έντονη μείωση της δυσσομίας. Επίσης, οι φυσικοί ζεόλιθοι ρυθμίζουν το pH των υδάτων προς το ουδέτερο, αυξάνοντας ή μειώνοντας αυτό, ανάλογα με την οξύτητα ή αλκαλικότητα των υδάτων.

Η ορυκτολογική τους σύσταση και οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες, καθιστούν τους πλούσιους

σε ζεόλιθο τύπου HEU φυσικούς ζεόλιθους της θράκης, κατάλληλο υλικό για βελτίωση της παραγωγής και της ποιότητας των παραγόμενων προϊόντων σε πολυάριθμες βιομηχανικές, αγροτικές, κτηνοτροφικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπως: ζωοτροφές – συμπληρώματα διατροφής ζώων, βελτιωτικό αγροτικών καλλιεργειών, υπόστρωμα θερμοκηπίων και ανθοκομικής, βελτιωτικό όξινων και αλκαλικών εδαφών, καθαρισμό λυμάτων και υγρών αποβλήτων, βελτίωση ποιότητας πόσιμου νερού, οξυγόνωση υδάτινων οικοσυστημάτων, ιχθυοκαλλιέργειες, αποσμητικό υλικό – καταπολέμηση της δυσσομίας, επεξεργασία λυματολάσπης, εμπλουτισμό οξυγόνου και κλιματισμό του αέρα εργασίας και διαβίωσης, καθαρισμό και αποξήρανση αερίων.

Η προσθήκη τους, σε τεχνητούς υγροβιότοπους, σε λοιπές μονάδες διαχείρισης υδάτων, καθώς και στις αγροτικές καλλιέργειες, θα συμβάλει θετικά στη βελτίωση της ποιότητας των υδάτων, στη μείωση της έκπλυσης ιχνοστοιχείων (τοξικά εδάφη και φυτοφάρμακα) και μετακίνησής τους από το χερσαίο στο υδάτινο περιβάλλον, στη μείωση του προβλήματος του ευτροφισμού των υδάτων, καθώς επίσης στην εξοικονόμηση, μέχρι και 50%, του ύδατος άρδευσης στις αγροτικές καλλιέργειες. Η ρίψη τους, σε λίμνες και λοιπά κλειστά υδάτινα συστήματα θα εμπλουτίσει σε οξυγόνο το νερό (οξυγονούχα ρεύματα), θα μειώσει την ανάπτυξη φυτοπλαγκτού και φυκιών, βελτιώνοντας έτσι τη διαβίωση των ψαριών και άλλων οργανισμών στα υδάτινα οικοσυστήματα.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Βλάχου, Μ. (2003): Τριτογενής ηφαιστειότητα της σαμοθράκης και συνδεδεμένα με αυτήν βιομηχανικά ορυκτά (ζεόλιθοι, Κ-άστριοι). Τμήμα Γεωλογίας, Σ.Θ.Ε., Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη, Διαδακτορική Διατριβή.
- Γκοντελίτσας, Α. (1995): Σύνθεση και μελέτη συμπλόκων ενώσεων καθηλωμένων σε φυσικούς ζεόλιθους. Τμήμα Χημείας, Σ.Θ.Ε., Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη, Διαδακτορική Διατριβή.
- Δρακούλης, Α. (2005): Ο ρόλος του ηφαιστειακού γυαλιού στη δεσμευτική ικανότητα βιομηχανι-

- κών πετρωμάτων της Μήλου. Τμήμα Γεωλογίας, Σ.Θ.Ε., Α.Π.Θ., Διατριβή Ειδικευσης.
- Δρακούλης, Α., Καντηράνης, Ν., Φιλιππίδης, Α. & Στεργίου, Α. (2005): Δεσμευτική ικανότητα πλούσιων σε άμορφες φάσεις βιομηχανικών υλικών της Νήσου Μήλου. *2ο Συνέδριο της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας, της Ε.Γ.Ε., (Θεσσαλονίκη Οκτ.05)*, Πρακτ., 55-63.
- 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.
- Μάραντος, Ι. (2004): Μελέτη εξαλλιώσεων Τριτογενών ηφαιιστιτών λεκάνης Φερών Ν. Έβρου, με έμφαση στη γένεση των ζεολιθών και των πιθανών εφαρμογών τους. Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά, Διδακτορική Διατριβή.
- Μάραντος, Ι. & Περγιάτσης, Β. (1994): Μελέτη ορυκτολογικής σύστασης, αφυδάτωσης / προσρόφησης νερού και ιοντοανταλλακτικής ικανότητας ζεολιθικών τόφων, από την περιοχή Πετρωτών – Πενταλόφου (Λεκάνη Ορεστιάδας), Ν. Έβρου. *Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ.*, 30, 311-321.
- Μάραντος, Ι., Κοσιάρης, Γ. Καραντάση, Σ. & Γρηγοριάδης, Γ. (1989): Μελέτη των Τριτογενών ζεολιθικών πυροκλαστικών σχηματισμών της περιοχής Μεταξάδων του Νομού Έβρου. *Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ.*, 23, 443-450.
- Μάραντος, Ι., Κοσιάρης, Γ., Περγιάτσης, Β., Καραντάση, Σ., Καλοειδής, Β. & Μάλαμη, Χ. (2001): Αξιολόγηση εξαλλιωμένων πυροκλαστικών από περιοχές του Νομού Ροδόπης σαν συστατικών ποζολανικών ταιμέντων. *Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ.*, 34, 1155-1162.
- Μισαηλίδης, Π., Γκοντελίτσας, Α. & Φιλιππίδης, Α. (1994): Δέσμευση Καισίου από ζεολιθοφόρο πέτρωμα της περιοχής Μεταξάδων (Ν. Έβρου, Θράκη). *15^ο Πανελ. Συν. Χημείας (Θεσσαλονίκη Δεκ.94)*, Πρακτ., Α, 218-221.
- Τσιραμπίδης, Α. (1991): Μελέτη των ζεολιθοφόρων ηφαιστειοκλαστικών ιζημάτων των Μεταξάδων Έβρου. *Ορυκτός Πλούτος*, 72, 41-48.
- Φιλιππίδης, Α. (2005): Εξυγίανση και προστασία των υδάτων της λίμνης Κορώνειας με φυσικό ζεόλιθο. *13^ο Σεμ. Για την Προστασία του Περιβάλλοντος (Θεσσαλονίκη Νοεμ.-Δεκ.05)*, Πρακτ., 73-84.
- Φιλιππίδης, Α. & Κασώλη-Φουρναράκη, Α. (2000): Δυνατότητα χρήσης Ελληνικών φυσικών ζεολιθών στην ανάπλαση λιγνιτωρυχείων του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου. *1^ο Συν. Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας & Γεωχημείας της Ε.Γ.Ε. (Κοζάνη Φεβρ.00)*, Πρακτ., 506-515.
- Φιλιππίδης, Α. & Κασώλη-Φουρναράκη, Α. (2002): Διαχείριση υδάτινων οικοσυστημάτων με τη χρήση Ελληνικών φυσικών ζεολιθών. *12^ο Σεμ. για την Προστασία του Περιβάλλοντος (Θεσσαλονίκη Δεκ.02)*, Πρακτ., 75-82.
- Φιλιππίδης, Α., Κασώλη-Φουρναράκη, Α., Χαριστός, Δ. & Τσιραμπίδης, Α. (1997): Οι Ελληνικοί ζεόλιθοι ως μέσο απομάκρυνσης από το νερό ιχθυοτοξικών και ρύθμισης του pH. *4^ο Υδρογεωλογικό Συν. (Θεσ/νίκη Νοεμ.97)*, Πρακτ., 539-546.
- Baerlocher, Ch., Meier, W.M. & Olson, D.H. (2001): Atlas of Zeolite Framework Types. Elsevier, Amsterdam.
- Bain, D.C. & Smith, B.F.L. (1987): Chemical analysis, in: M.J. Wilson (Ed.), A handbook of determinative methods in clay mineralogy, Blackie, Glasgow, pp. 248-274.
- Bish D.L. & Ming D.W. (2001): Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, vol. 45, Mineralogical Society of America, Washington DC.
- Carr, D.D. (1994): Industrial Minerals and Rocks. Braun-Brumfield Inc., Michigan.
- Chapman, H.D. (1965): Cation exchange capacity, in: A. Black (Ed.), Methods of soil analysis, Am. Inst. Agronomy, Agronomy series No 9, Madison, Wisconsin, pp. 891-901.
- Charistos, D., Godelitsas, A., Tshipis, C., Sofoniou, M., Dwyer, J., Manos, G., Filippidis, A. & Triantafyllidis, C. (1997): Interaction of natrolite and thomsonite intergrowths with aqueous solutions of different initial pH values at 25° C in the presence of KCl: Reaction mechanisms. Applied Geochemistry, 12, 693-703.

- Filippidis, A. (1993): New find of moissanite in the Metaxades zeolite-bearing volcanoclastic rocks, Thrace county, Greece. *Neues Jahrbuch fur Mineralogie Monatshefte*, 11, 521-527.
- Filippidis, A. & Kassoli-Fourmaraki, A. (2000): Environmental uses of natural zeolites from Evros district, Thrace, Greece. *5th Int. Conf. On Environmental Pollution (Thessaloniki Aug-Sept.00)*, Proc., 149-155.
- Filippidis, A. & Kantiranis, N. (2005): Quality, pollution and irrigation control, sustainable use, treatment and management of drinking, waste, underground and surface waters, using Greek natural zeolite. *Int. Conf. AQUA 2005 (Athens Oct.05)*, Proc., 5p. (in press).
- Filippidis, A., Godelitsas, A., Charistos, D., Misaelides, P. & Kassoli-Fourmaraki, A. (1996): The chemical behavior of natural zeolites in aqueous environments: Interactions between low-silica zeolites and 1M NaCl solutions of different initial pH-values. *Applied Clay Science*, 11, 199-209.
- Godelitsas, A., Charistos, D., Dwyer, J., Tshipis, C., Philippidis, 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., Philippidis, A., Triantafyllidis, C., Manos, G., Siapakas, D. (2001): Characterisation 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., Philippidis, A., Schindler, M. (2003): Heterostructures patterned on aluminosilicate microporous substrates: Crystallisation of cobalt (III) tris(N,N-diethyl-dithiocarbamate) on the surface of HEU-type zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 69-77.
- Gottardi, G. & Galli, E. (1985): *Natural Zeolites*. Springer-Verlag, Berlin.
- Hall, A., Stamatakis, M. & Walsh, J.N. (1994): Ammonium enrichment associated with diagenetic alteration in Tertiary pyroclastic rocks from Greece. *Chemical Geology*, 118, 173-183.
- Hall, A., Stamatakis, M. & Walsh, J.N. (2000): The Pentelofos zeolitic tuff formation: A giant ion-exchange column. *Annales Geologiques des Pays Helleniques*, 38, 175-192.
- Inglezakis, V. & Grigoropoulou, H. (2003): Modeling of ion exchange of Pb^{2+} in fixed beds of clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 273-282.
- Inglezakis, V., Zorpas, A., Loizidou, D. & Grigoropoulou, H. (2003): Simultaneous removal of metals Cu^{2+} , Fe^{3+} and Cr^{3+} with anions SO_4^{2-} and HPO_4^{2-} using clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 167-171.
- Kantiranis, N., Philippidis, A., Mouhtaris, Th., Charistos, D., Kassoli-Fourmaraki, A. & Tsirambides, A. (2002): The uptake ability of the Greek natural zeolites. *6th Int. Conf. on Natural Zeolites (Thessaloniki June 02)*, Ext. Abs, 155-156.
- Kantiranis, N., Stamatakis, M., Philippidis, A. & Squires, C. (2004): The uptake ability of the clinoptilolitic tuffs of Samos Island, Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 36, 89-96.
- Kantiranis, N., Philippidis, A. & Georgakopoulos, A. (2005): Investigation of the uptake ability of fly ashes produced after lignite combustion. *Journal of Environmental Management*, 76, 119-123.
- Kassoli-Fourmaraki, A., Stamatakis, M., Hall, A., Philippidis, A., Michailidis, K., Tsirambides, A. & Koutles, Th. (2000): The Ca-rich clinoptilolite deposit of Pentelofos, Thrace, Greece. In: *Natural Zeolites for the Third Millennium (Colella & Mumpton, Eds)*, De Frede, Napoli, 193-202.
- Katranas, Th., Vlessidis, A., Tsiatouras, V., Triantafyllidis, K. & Evmiridis, N. (2003): Dehydrogenation of propane over natural clinoptilolite zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 189-198.
- Kirov, G.N., Philippidis, A., Tsirambides, A., Tzvetanov, R.G. & Kassoli-Fourmaraki, A. (1990): Zeolite-bearing rocks in Petrota area (Eastern

- Rhodope Massif, Greece). *Geologica Rhodopica*, 2, 500-511.
- Kitsopoulos, K. & Dunham, A. (1994): Application of zeolitic volcanic tuffs from Greece (Lefkimi-Dadia, Metaxades, and Santorini island, Greece) as pozzolanic materials. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 30, 323-332.
- 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.
- Koutles Th., Kassoli-Fournaraki, A., Filippidis, A. & Tsirambides, A. (1995): Geology and geochemistry of the Eocene zeolitic-bearing volcanoclastic sediments of Metaxades, Thrace, Greece. *Estudios Geologicos*, 51, 19-27.
- Marantos, I., Kosharis, G., Perdikatsis, V., Karantassi, S., Michael, C. & Papadopoulos, P. (1997) : A preliminary study on the zeolitic tuffs in the Komotini-Sappes, Tertiary basin, W. Thrace, NE Greece. In: *Natural Zeolites – Sofia'95* (Kirov, Filizova & Petrov, eds), Pensoft publ., Sofia-Moscow, 276-281.
- Meier, W.M. & Olson, D.H. (1987): *Atlas of Zeolite Structure Types*. Butterworths, London.
- Ming, D.W. & Mumpton, F.A. (1995): *Natural Zeolites'93, Occurrence, Properties, Use*. I.C.N.Z., Brockport, N.Y.
- Misaelides, P. & Godelitsas, A. (1995): Removal of heavy metals from aqueous solutions using pretreated natural zeolitic materials: The case of Mercury (II). *Toxicological and Environmental Chemistry*, 51, 21-29.
- Misaelides, P., Godelitsas, A., Charistos, V., Ioannou, D. & Charistos, D. (1994): Heavy metal uptake by zeoliferous rocks from Metaxades, Thrace, Greece: An exploratory study. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 183, 159-166.
- Misaelides, P., Godelitsas, A. & Filippidis, A. (1995a): The use of zeoliferous rocks from Metaxades-Thrace, Greece, for the removal of caesium from aqueous solutions. *Fresenius Environmental Bulletin*, 4, 227-231.
- Misaelides, P., Godelitsas, A., Filippidis, A., Charistos, D. & Anousis, I. (1995b): Thorium and uranium uptake by natural zeolitic materials. *The Science of the Total Environment*, 173/174, 237-246.
- 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. *Radiochimica Acta*, 83, 43-48.
- Papaioannou, D., Kyriakis, S., Papasteriadis, A., Roumbies, N., Yannakopoulos, A. & Alexopoulos, C. (2002): Effect of in-feed inclusion of a natural zeolite (clinoptilolite) on certain vitamin, macro and trace element concentrations in the blood, liver and kidney tissues of sows. *Research in Veterinary Science*, 72, 61-68.
- Perraki, Th. & Orfanoudaki, A. (2004): Mineralogical study of zeolites from Pentalofos area, Thrace, Greece. *Applied Clay Science*, 25, 9-16.
- Perraki, Th., Kakali, G. & Kontoleon, F. (2003): The effect of natural zeolites on the early hydration of Portland cement. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 205-212.
- Pond, W.G. & Mumpton, F.A. (1984): *Zeo-Agriculture, Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture*. I.C.N.Z., Brockport, N.Y.
- Sikalidis, C. (1998): Heavy metals and toxic elements removal from contaminated waters by clay minerals and zeolite bearing rocks. *Fourth Int. Conf. on Environ. Pollution (Thessaloniki Aug-Sept.98)*, Proc., 102-110.
- Skarpelis, N., Marantos, I. & Christidis, G. (1993) : Zeolites in Oligocene volcanic rocks, Dadia-Lefkimi area, Thrace, Northern Greece: Mineralogy and cation exchange properties. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 28, 305-315.
- Stamatakis, M., Hall, A. & Hein, J.R. (1996): The zeolite deposits of Greece. *Mineralium Deposita*, 31, 473-481.
- Stamatakis, M., Hall, A., Lutat, U. & Walsh, J.N. (1998): Mineralogy, origin and commercial value of the zeolite-rich tuffs in the Petrotal-Pentalofos area, Evros county, Greece.

Estudios Geologicos, 54, 3-15.

- Stamatakis, M., Koukouzas, N., Vassilatos, Ch., Kamenou, E. & Samantouros, K. (2001): The zeolites from Evros region, Northern Greece: A potential use as cultivation substrate in hydroponics. *Acta Horticulturae*, 548, 93-103.
- Symeopoulos, B., Soupioni, M., Misaelides, P., Godelitsas, A. & Barbayiannis, N. (1996): Neodymium sorption by clay minerals and zeoliferous rocks. *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Letters*, 212, 421-429.
- Tsadilas, C., Voulgarakis, N. & Theophilou, N. (1997): Zeolite influence on nitrogen uptake by wheat. *5th Int. Conf. of Natural Zeolites (Ischia Sept.97)*, Ext. Abs, 301-303.
- Tserveni-Gousi, A., Yannakopoulos, A., Katsaounis, N., Filippidis, A. & Kassoli-Fournaraki, A. (1997): Some interior egg characteristics as influenced by addition of Greek clinoptilolite rock material in the hen diet. *Archiv fur Geflugelkunde*, 61, 291-296.
- Tsirambides, A., Kassoli-Fournaraki, A., Filippidis, A. & Soldatos, K. (1989): Preliminary results on clinoptilolite-containing volcanoclastic sediments from Metaxades, NE Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 23, 451-460.
- Tsirambides, A., Filippidis, A. & Kassoli-Fournaraki, A. (1993): Zeolitic alteration of Eocene volcanoclastic sediments at Metaxades, Thrace, Greece. *Applied Clay Science*, 7, 509-526.
- Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.N. & Filizova, L.D. (1992): Natural Zeolites. Ellis Horwood, N.Y.
- Tsolis-Katagas, P. & Katagas, C. (1990): Zeolitic diagenesis of Oligocene pyroclastic rocks of the Metaxades area, Thrace, Greece. *Mineralogical Magazine*, 54, 95-103.
- Vlissidis, A. & Evmiridis, N. (1997): Removal and recovery of p-phenylenediamines from wastewater using natural clinoptilolite from Greece. *5th Int. Conf. of Natural Zeolites (Ischia Sept.97)*, Ext. Abs, 321-323.
- Yannakopoulos, A., Tserveni-Gousi, A., Kassoli-Fournaraki, A., Tsirambides, A., Michailidis, K., Filippidis, A. & Lutat, U. (2000): Effects of dietary clinoptilolite-rich tuff on the performance of growing-finishing pigs. In: *Natural Zeolites for the Third Millennium (Colella & Mumpton, Eds)*, De Frede, Napoli, 471-481.

SUMMARY

INDUSTRIAL, AGRICULTURAL AND ENVIRONMENTAL USES OF THE NATURAL ZEOLITES OF THRACE

Filippidis A. and Kantiranis N.

Dept. of Mineralogy-Petrology-Ec. Geology, School of Geology, Faculty of Sciences, Aristotle University of Thessaloniki, 54124 Thessaloniki, Greece, anestis@geo.auth.gr, kantira@geo.auth.gr

In the present paper, 8 new samples of zeolitic rocks from 7 different areas of Evros Prefecture were examined. The zeolites determined in these samples, were of HEU-type, mordenite and analcime. The ammonia ion exchange capacity (sorption ability) of these samples varies between 95 and 211 meq/100g.

In total, 10 areas of Thrace and 24 samples of zeolitic rocks were evaluated for their suitability in various uses. The sorption ability of Thrace zeolitic rocks (Natural Zeolites) varies from 54 to 229 meq/100g. The natural zeolites of Thrace contains remarkable amounts of zeolite mineral phases (HEU-type zeolites + mordenite + analcime) varying from 20 to 89 wt.%. The microporous phases (zeolites + clays + micas + amorphous material) varies from 38 to 96 wt.%. The HEU-type rich natural zeolites of Thrace, are able to remove metals, radio-nuclides, organic and organometallic phases from their

solutions, gas-pollutants, as well as to neutralize the pH of acidic or basic waters. The sorption ability of the HEU-type rich zeolites of Thrace, varies from 124 to 229 meq/100g, containing 60 to 89 wt.% HEU-type zeolite and 70 to 96 wt.% microporous phases.

The mineralogical composition and physicochemical properties make the HEU-type rich natural zeolites of Thrace, suitable material for improvement of the quality and the output of products in a large-scale industrial, agricultural and environmental applications, such as: animal nutrition, agricultural soil conditioner, substrate in greenhouses and floriculture, acid and basic soil amendment, purification of sewage and waste waters, improvement of potable water quality, oxygen-enrichment of aquatic ecosystems, fish breeding, odour control material, treatment of sewage sludge, oxygen enrichment and air conditioning of different working environments and gas drying-purification.

Their addition, in constructed wetlands and different water treatment plants, as well as in agricultural fields, improves the quality of waters, prevents the migration of trace elements (toxic soils and pesticides) into aquatic environment, controls the eutrophication of waters, as well as reduces greatly (up to 50%) the irrigation of agricultural areas. Also, their addition into the lakes and other closed aquatic systems, results to the oxygen enrichment of water, controls the growth of phytoplankton and seaweed,