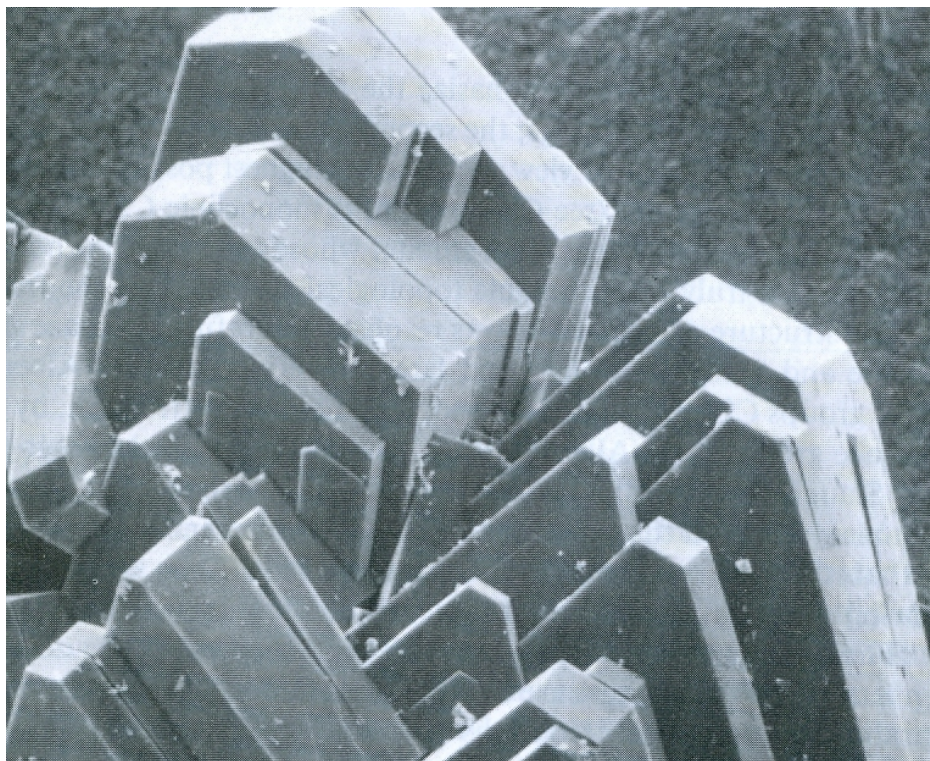


ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ  
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ Π. ΜΠΑΡΜΠΑ  
ΧΡΗΣΤΟΣ Ν. ΚΟΥΤΣΟΥΡΕΛΗΣ  
ΑΝΤΙΓΟΝΗ Ι. ΓΑΒΑΝΑ

ΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΙΚΩΝ ΤΟΦΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

2014

ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ Π. ΜΠΑΡΜΠΙΑ  
ΧΡΗΣΤΟΣ Ν. ΚΟΥΤΣΟΥΡΕΛΗΣ  
ΑΝΤΙΓΟΝΗ Ι. ΓΑΒΑΝΑ

ΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΙΚΩΝ ΤΟΦΩΝ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας  
Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων καθηγητής

Καθηγητής Ανέστης Φιλιππίδης

© Ευαγγελία Π. Μπάρμπα, Χρήστος Ν. Κουτσουνέλης και Αντιγόνη Ι. Γαβανά

Τμήμα Γεωλογίας, Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Α.Π.Θ., 2014

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All right reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το/ους συγγραφέα/είς.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το/ους συγγραφέα/είς και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.

## Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

|                                                             |        |
|-------------------------------------------------------------|--------|
| 1. Εισαγωγή                                                 | Σελ. 1 |
| 2. Ποιοτικά χαρακτηριστικά και χρήσεις των ζεολιθικών τόφων | 2      |
| 3. Ζεολιθικοί τόφοι της Ελλάδας                             | 8      |
| 4. Κτηνοτροφικές εφαρμογές                                  | 11     |
| 5. Συμπεράσματα                                             | 25     |
| 6. Βιβλιογραφία                                             | 28-36  |

### 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εργασία αυτή συντάχτηκε στα πλαίσια του προγράμματος σπουδών του Τμήματος Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (Α.Π.Θ.) και του υποχρεωτικού μαθήματος Η' εξαμήνου με κωδικό GGN 873Υ «Διπλωματική Εργασία» 6 Διδακτικές Μονάδες και 16 Ευρωπαϊκές Μονάδες – E.C.T.S.

Σκοπός της εργασίας είναι η ανάδειξη των πλεονεκτημάτων των ζεολιθικών τόφων στην καθημερινότητα και ποιότητα ζωής του ανθρώπου, ιδιαίτερα τα πλεονεκτήματα των εφαρμογών στην κτηνοτροφία.

Ευχαριστούμε τους γονείς μας και τους φίλους μας που μας στήριζαν ηθικά. Επίσης, ευχαριστήσουμε τους κ.κ. Γιάννη Μαργαρίτη (Υποψήφιο διδάκτορα της Κτηνιατρικής Σχολής ΑΠΘ) και Θάνο Νάντσιο (Προπτυχιακό φοιτητή της ίδιας Σχολής) για το υλικό που μας παρείχαν καθώς και την στήριξή τους. Τέλος, ευχαριστούμε τον επιβλέποντα καθηγητή μας για την ανάθεση του θέματος και την βοήθειά του.

Θεσσαλονίκη Ιούνιος 2014.

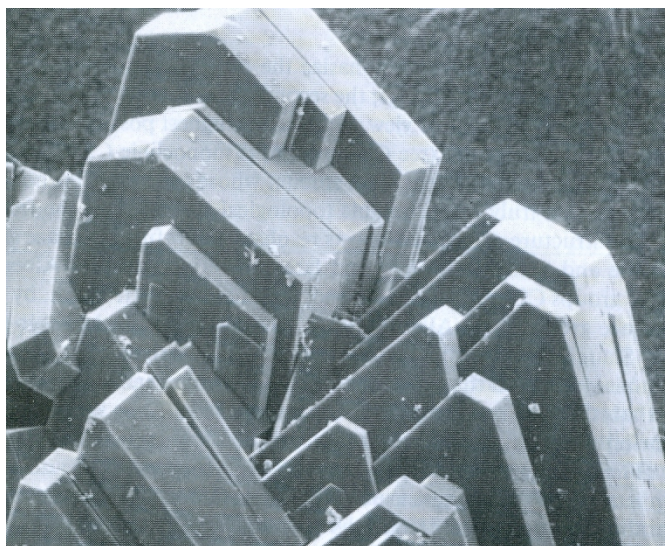
Ευαγγελία Π. Μπάρμπα (4583)

Χρήστος Ν. Κουτσουνρέλης (3724)

Αντιγόνη Ι. Γαβανά (4404)

## 2. ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΙΚΩΝ ΤΟΦΩΝ

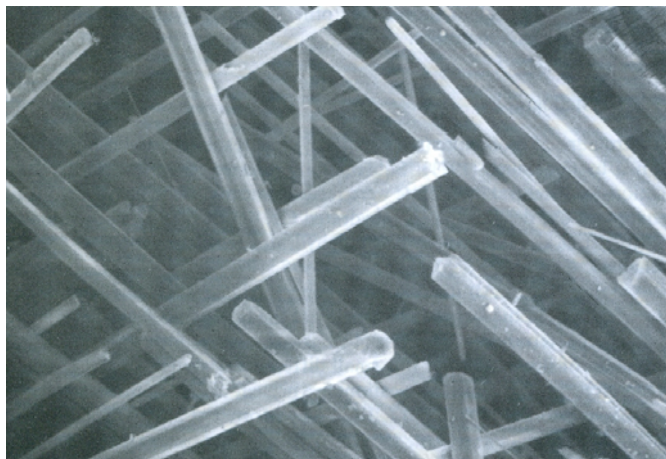
Ζεολιθικός τόφος είναι το πέτρωμα που περιέχει ένα ή περισσότερα από τα 80 είδη ζεολίθων. Ο ζεόλιθος με τις πολυάριθμες εφαρμογές / χρήσεις είναι ο ζεόλιθος τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης) που παρουσιάζει πινακοειδείς κρυστάλλους (Σχήμα 1) και περιέχει μικρο/νανο-πόρους σε πλέγμα 10-μελών και 8-μελών δακτυλίων, διαστάσεων  $7,5 \times 3,1 \text{ \AA}$ ,  $4,6 \times 3,6 \text{ \AA}$  και  $4,7 \times 2,8 \text{ \AA}$  (Gottardi & Galli 1985, Baerlocher et al. 2001, Mitchell et al. 2012).



Σχήμα 1. Τυπικοί πινακοειδείς κρύσταλλοι ζεόλιθου τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθου-ευλανδίτη). Μικροφωτογραφία σαρωτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM), Οριζόντια διάσταση  $50 \mu\text{m}$  (Gottardi & Galli 1985).

Τα σημαντικότερα ποιοτικά χαρακτηριστικά για βιομηχανικές, περιβαλλοντικές, υδατικές, αγροτικές και διατροφικές χρήσεις των ζεολιθικών τόφων τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης) είναι δέκα (10). Οι αναγκαίες προϋποθέσεις είναι οι πρώτες πέντε ( $1^{\text{η}}$ - $5^{\text{η}}$ ) και αναδεικνύονται με την πλήρη ορυκτολογική και χημική σύσταση. Οι δέκα προϋποθέσεις είναι:  $1^{\text{η}}$ ) Ορυκτολογικά, να μην περιέχουν ινώδης ζεολίθους

και άλλα ινώδη ορυκτά (Σχήμα 2). Η παρουσία ινωδών ζεολίθων (π.χ. εριονίτη, μορντενίτη, σκολεσίτη, μεσόλιθο, νατρόλιθο, ρογγιανίτη, μαζίτη, φερριερίτη) είναι απαγορευτική για τη χρήση των ζεολιθικών τόφων.



Σχήμα 2. Ινώδης μορντενίτης. Μικροφωτογραφία σαρωτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM), Οριζόντια διάσταση 60  $\mu\text{m}$  (Gottardi & Galli 1985).

2<sup>η</sup>) Ορυκτολογικά, η περιεκτικότητα σε ζεόλιθο τύπου-HEU να είναι >75 κ.β.%. Ανάλογα με το ποσοστό συμμετοχής του ζεόλιθου τύπου-HEU, οι ζεολιθικοί τόφοι διακρίνονται ως: α) >85% πολύ υψηλής ποιότητας, β) 85-76% υψηλής ποιότητας, γ) 75-66% μέτριας ποιότητας, δ) 65-56% χαμηλής ποιότητας, ε) <55% φτωχής ποιότητας. 3<sup>η</sup>) Χημικά, τα κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία να μην υπερβαίνουν τις Μέγιστες Επιτρεπτές Συγκεντρώσεις (ΜΕΣ) γεωργικών εδαφών, σύμφωνα με την Παγκόσμια, Ευρωπαϊκή και Ελληνική νομοθεσία, καθώς επίσης να μην είναι εμπλουτισμένα σε σύγκριση με τη μέση τιμή του φλοιού της Γης. 4<sup>η</sup>) Ορυκτολογικά, να μην περιέχουν διογκούμενα αργιλικά ορυκτά (ποζολανική δράση). 5<sup>η</sup>) Ορυκτολογικά, η περιεκτικότητα των μη μικροπορωδών ορυκτών (χαλαζίας, χριστοβαλίτης, τριδυμίτης, σπάλιος-CT, αλκαλιούχοι-άστριοι, πλαγιόκλαστα) να είναι <14% (ιδιαίτερα για διατροφικές χρήσεις η περιεκτικότητα των πολύμορφων φάσεων του διοξειδίου του πυριτίου να είναι <3%), ενώ των μικροπορωδών ορυκτών

(ζεόλιθος τύπου-HEU, μαρμαρυγίας, σμεκτίτης, ιλλίτης, σελαδονίτης) >86%. 6<sup>η</sup>) Τα βασικά ιοντο-ανταλλάξιμα κατιόντα στον ζεόλιθο τύπου-HEU να είναι Ca, K, Mg και Na. 7<sup>η</sup>) Οι δεσμευτική ικανότητα (ιοντο-ανταλλακτική ικανότητα) των ζεολιθοφόρων τόφων να είναι >160 meq/100g. 8<sup>η</sup>) Η βιοδιαθεσιμότητα κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων να είναι <1% (έδαφος) και <5% (εντερικό σύστημα). 9<sup>η</sup>) Οι κοκκομετρίες χρήσης των ζεολιθικών τόφων να λαμβάνουν υπόψη το μέγεθος των shards και το είδος της χρήσης. 10<sup>η</sup>) Συσχέτιση κόστους, οικονομικού και περιβαλλοντικού οφέλους (Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, Φιλιππίδης 2014).

Ο πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικός τόφος τύπου-HEU, δεσμεύει βακτήρια, μύκητες, αέρια, ανόργανες, οργανικές και οργανομεταλλικές ενώσεις. Ρυθμίζει προς το ουδέτερο το pH εδαφών και υδάτων, εμπλουτίζει τα ύδατα με οξυγόνο (οξυγονούχα ρεύματα). Η αύξηση του pH των όξινων υδάτων οφείλεται στη δέσμευση  $H^+$  στις βασικές ενεργές θέσεις κατά Lewis του ζεόλιθου τύπου-HEU, ενώ η μείωση του pH των αλκαλικών υδάτων οφείλεται στη μετακίνηση  $OH^-$  από τις όξινες ενεργές θέσεις κατά Brønsted ή/και από τα μόρια  $H_2O$  των ανταλλάξιμων κατιόντων του ζεόλιθου τύπου-HEU. Η δέσμευση αερίων έχει ως αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό του αέρα σε οξυγόνο και την αξιοσημείωτη μείωση της δυσοσμίας. Η ρόφηση και καθήλωση διάφορων συστατικών στους μικρο/νανο-πόρους του ζεόλιθου τύπου-HEU, καθώς και τους μέσο- και μακρο-πόρους του ζεολιθικού τόφου, αποδίνονται σε διεργασίες απορρόφησης (ιοντο-ανταλλαγή), προσρόφησης και επιφανειακής επικάλυψης. Σημαντικό ρόλο στις διεργασίες αυτές παίζουν οι επιφανειακές όξινες κατά Brønsted (+) και οι βασικές κατά Lewis (-) θέσεις των κρυστάλλων του ζεόλιθου τύπου-HEU. Ο ζεόλιθος τύπου-HEU, εξαιτίας της ύπαρξης στη δομή του, των όξινων ενεργών θέσεων κατά Brønsted και

των βασικών ενεργών θέσεων κατά Lewis, αντιδρά με θετικά ή/και αρνητικά φορτισμένα χημικά συστατικά, ακόμη και με μόρια στην αέρια κατάσταση. Οι χημικές αυτές διεργασίες σχετίζονται με φυσικοχημικά φαινόμενα ρόφησης και καθήλωσης ιόντων και μορίων και αφορούν τόσο τους κενούς χώρους στο εσωτερικό (μικρο/νανο-πόρους), όσο και την επιφάνεια των κρυστάλλων του ζεολιθικού τύπου-HEU, συνεπώς και τους μέσο- και μακρο-πόρους του ζεολιθικού τόφου (Filippidis et al. 1996, Godelitsas et al. 1996a,b, 1999, 2001, 2003, Charistos et al. 1997, Colella & Mumpton 2000, Bish & Ming 2001, Filippidis & Kantiranis 2007).

Ο πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικός τόφος τύπου-HEU, βρίσκει πολυάριθμες και πολύμορφες εφαρμογές, όπως: Καθαρισμό αστικών λυμάτων (ΕΕΑΛ: Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων), αδρανοποίηση λυματολάσπης και παραγωγή άοσμης-συνεκτικής ζεο-λυματολάσπης για γεωργική χρήση (Σχήμα 3), καθώς και για ασφαλή απόθεση, καθαρισμό υγρών αποβλήτων τυροκομείου (τυρόγαλα), καθαρισμό υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου (λιοζούμια ή κατσίγαρος), καθαρισμό βιομηχανικών υγρών αποβλήτων (βαφεία, βυρσοδεψεία, λάδια, βιομηχανικές ζώνες, βιομηχανίες τουρσιών, κτλ) (Σχήμα 4), αδρανοποίηση βιομηχανικής λάσπης και παραγωγή άοσμης-συνεκτικής ζεο-λάσπης για ασφαλή απόθεση, αδρανοποίηση επικίνδυνων βιομηχανικών στερεών αποβλήτων, εξυγίανση και οξυγόνωση επιφανειακών υδάτων (λίμνες) και υδάτινων οικοσυστημάτων, δέσμευση και απομάκρυνση κυανοβακτηρίων, δέσμευση και απομάκρυνση εξά-σθενούς χρωμίου, δέσμευση και απομάκρυνση ραδιονουκλιδίων, βελτίωση τεχνητών υδροβιότοπων και μονάδων διαχείρισης υδάτων, βελτίωση ποιότητας πόσιμου νερού, νερού σε πισίνες και ενυδρεία, ιχθυοκαλλιέργειες, αποσμητικό υλικό, άμμος υγιεινής για κατοικίδια ζώα, κατεργασία γεωργικών αποβλήτων και μετατροπή της κοπριάς σε άοσμο λίπασμα, καθαρισμό και ξήρανση

αερίων, ζωοτροφές, βελτιωτικά αγροτικών καλλιεργειών, βελτιωτικό όξινων και αλκαλικών εδαφών, αδρανοποίηση στερεών αποβλήτων, τελμάτων της Λεκάνης Διαχείρισης Τελμάτων (ΛΔΤ) μεταλλείων και επιστροφή εδαφών σε γεωργική χρήση, υπόστρωμα θερμοκηπίων, υγιεινή και ασφάλεια τροφίμων, βελτίωση γεύσης, ποιότητας και διατήρησης τροφίμων, υπόστρωμα ανθοκομικής, ανθεκτικότερο και υγιέστερο γρασίδι, καταπολέμηση των εντόμων, ραντισμό καρποφόρων-οπορωφόρων δένδρων, συμπληρώματα διατροφής, βιομηχανία κατασκευών (δομικοί λίθοι, παραγωγή τσιμέντων, κατασκευή συμπιεσμένων σανίδων, υλικό πλήρωσης, κατασκευή ελαφρών τούβλων), κτλ. (Gottardi & Galli 1985, Tsitsishvili et al. 1992, Μισαηλίδης κ.α. 1994, Misaelides et al. 1995a,b, Φιλιππίδης κ.α. 1997, 2006, 2007α-γ, 2008α-γ, 2009, 2010α,β, 2012, Colella & Mumpton 2000, Filippidis & Kassoli-Fournarakis 2000, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2000, 2002, Bish & Ming 2001, Kantiranis et al. 2002, 2004, 2010, 2011, Filippidis et al. 2005, 2007, 2008a-d, 2009, 2010a-c, 2011, 2012, 2013, Φιλιππίδης 2005, 2009, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005, Filippidis & Kantiranis 2007, Filippidis 2008, 2010a,b, 2013, Βογιατζής κ.α. 2008, Βογιατζής 2009, Pavlidou et al. 2009, Vogiatzis et al. 2012).



Σχήμα 3. Άοσμη και συνεκτικής ζεο-λυματολάσπη για γεωργική χρήση (Filippidis 2010a).



Σχήμα 4. Καθαρισμός βιομηχανικών υγρών αποβλήτων βαφείου, (Αριστερά) Αρχικό υγρό απόβλητο βαφείου, (Δεξιά) Καθαρό νερό μετά την κατεργασία με πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικό τόφο, (Κέντρο) Άοσμη και συνεκτική ζεο-λάσπη (Filippidis 2010a).

Η ανάμειξη πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικού τόφου σε υδατικά συστήματα και στα εδάφη γεωργικών καλλιεργειών, επιλεκτικά δεσμεύει αέριες, ανόργανες, οργανικές και οργανομεταλλικές ενώσεις κατά 20-99%, δεσμεύει κυανοβακτήρια κατά 51-92%, εμπλουτίζει τα ύδατα σε οξυγόνο, ρυθμίζει προς το ουδέτερο το pH των υδάτων και των εδαφών, βελτιώνει τις φυσικοχημικές και θρεπτικές ικανότητες των εδαφών, ενισχύει το ριζικό σύστημα των φυτών, αποθηκεύει και διαθέτει σταδιακά το νερό στα φυτά, μειώνει τις ασθένειες του ριζικού συστήματος των φυτών, αυξάνει την παραγωγή των γεωργικών προϊόντων κατά 17-140% και βελτιώνει την ποιότητά τους κατά 4-46%, μειώνει τη χρήση λιπασμάτων κατά 56-100%, μειώνει τη χρήση του ύδατος άρδευσης κατά 33-67%, εμποδίζει την έκπλυση και μετακίνηση των επιβλαβών συστατικών με το νερό της βροχής, προστατεύοντας έτσι την ποιότητα εδαφών, επιφανειακών και υπόγειων υδάτων (Gottardi & Galli 1985, Tsitsishvili et al. 1992, Colella & Mumpton 2000, Bish & Ming 2001, Φιλιππίδης 2007, Φιλιππίδης κ.α. 2007γ, Filippidis 2010a).

Η χρήση πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικών τόφων ως πρόσθετο ζωοτροφών και υλικό δαπέδου κτηνοτροφικών μονάδων αυξάνει την παραγωγή και βελτιώνει την ποιότητα των σχετικών προϊόντων (σε αγελάδες, αύξηση γαλακτοπαραγωγής από 17% έως 20%, σε κοτόπουλα αύξηση βάρους 7%), μειώνει την κατανάλωση τροφής, μειώνει τις ασθένειες (σε αγελάδες μείωση κατά 95% στις μαστίτιδες) και τη φαρμακευτική αγωγή των ζώων, μειώνει τη θνησιμότητα των νεογνών και τη δυσσομία, μετατρέπει την κοπριά σε άοσμο λίπασμα (Gottardi & Galli 1985, Tsitsishvili et al. 1992, Tserveni-Gousi et al. 1995, 1997, Yannakopoulos et al. 1995, 1998, 2000, 2002, Γιαννακόπουλος κ.α. 1996, Colella & Mumpton 2000, Bish & Ming 2001, Kyriakis et al. 2002, Papaioannou et al. 2002a,b, Filippidis 2010a).

### 3. ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΙ ΤΟΦΟΙ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

Ο ζεόλιθος «στιλβίτης» εντοπίστηκε σε φλέβες στη Βάθη του Νομού Κιλκίς, στο Κιζάρι του Νομού Ροδόπης και στη Σαμοθράκη του Νομού Έβρου (Filippidis et al. 1988, Voudouris et al. 2010, Βλάχου 2003).

Στην Ελλάδα, 55 περίπου θέσεις (Θράκη, Μήλο, Κίμωλο, Πολύαιγο, Θήρα, Σάμο) ζεολιθικών τόφων περιέχουν 9 είδη ζεολίθων (κλινιπτιλόλιθος-εουλανδίτης, μορντενίτης, ανάλκιμο, στιλβίτης, λομοντίτης, φιλλιψίτης, χαβαζίτης, σκολεσίτης, εριονίτης). Στη μεγάλη πλειοψηφία των θέσεων, οι ζεολιθικοί τόφοι δεν είναι εκμεταλλεύσιμοι, είτε γιατί περιέχουν χαμηλά ποσοστά ζεολίθου, είτε γιατί περιέχουν ινώδη ζεόλιθο, είτε γιατί τα αποθέματα είναι μικρά. Δυστυχώς, η χώρα μας δεν έχει εκμετάλλευση ζεολιθικών τόφων, εισάγει όμως ετησίως περίπου 200

χιλιάδες τόνους, κυρίως από την Τουρκία, Βουλγαρία, Ρουμανία, Σερβία, Σλοβακία, κ.α.

Στη Νήσο Σάμο εντοπίστηκαν 8 θέσεις ζεολιθικών τόφων που περιέχουν 6 είδη ζεολίθων (κλινιπτιλόλιθος-εულανδίτης, μορντενίτης, ανάλκιμο, φιλλιψίτης, χαβαζίτης, εριονίτης). Κατά μέσο όρο καταγράφηκαν οι εξής περιεκτικότητες: 75% (διακύμανση 34-91%) κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης, 64% μορντενίτης, 62% (27-72%) ανάλκιμο, 66% χαβαζίτης, 80% (78-81%) κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης + μορντενίτης, 55% κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης + ανάλκιμο και 47% κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης + φιλλιψίτης (Stamatakis 1989a,b, Pe-Piper & Tsolis-Katagas 1991, Hall & Stamatakis 1992, Stamatakis et al. 1996, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Kantiranis et al. 2004, 2006, 2010, 2011, Filippidis et al. 2005, 2007).

Στο Νομό κυκλάδων (Μήλο, Κίμωλο, Πολύαιγο και Θήρα) εντοπίστηκαν 8 θέσεις ζεολιθικών τόφων που περιέχουν 3 είδη ζεολίθων (κλινιπτιλόλιθος-εουλανδίτης, μορντενίτης, ανάλκιμο). Κατά μέσο όρο καταγράφηκαν οι εξής περιεκτικότητες: 46% (33-70%) κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης, 45% (23-75%) μορντενίτης και 62% (53-72%) κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης + μορντενίτης (Tsolis-Katagas & katagas 1989, Hall et al. 1994, Kitsopoulos & Dunham 1996, 1998, Stamatakis et al. 1996, Fragoulis et al. 1997, Kitsopoulos 1997a,b, 1999, 2001, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Filippidis et al. 2007).

Στο Νομό Ροδόπης εντοπίστηκαν 9 θέσεις ζεολιθικών τόφων που περιέχουν 6 είδη ζεολίθων (κλινιπτιλόλιθος-εουλανδίτης, μορντενίτης, ανάλκιμο, λομοντίτης, στιλβίτης, σκολεσίτης). Κατά μέσο όρο καταγράφηκαν οι εξής περιεκτικότητες: 53% (44-60%) κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης + μορντενίτης και 17% (16-18%) ανάλκιμο (Marantos et al.

1997, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005, Filippidis et al. 2007).

Στα κεντρικά και νότια του Νομού Έβρου (Δαδιά-Λευκίμμη-Φέρες-Κίρκη) εντοπίστηκαν 18 θέσεις ζεολιθικών τόφων που περιέχουν 4 είδη ζεολίθων (κλινιπτιλόλιθος-εულανδίτης, μορντενίτης, λομοντίτης, στιλβίτης). Κατά μέσο όρο καταγράφηκαν οι εξής περιεκτικότητες: 39% (11-53%) κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης, 29% (5-50%) μορντενίτης, 51% (2-88%) κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης + μορντενίτης και 31% κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης + στιλβίτης (Skarpelis et al. 1993, Hall et al. 1994, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Μάραντος 2004, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005, Filippidis et al. 2007, Marantos et al. 2007, 2008).

Στη περιοχή Μεταξάδων-Αβδέλλας του Νομού Έβρου εντοπίστηκαν 2 θέσεις ζεολιθικών τόφων που περιέχουν 2 είδη ζεολίθων (κλινιπτιλόλιθος-εουλανδίτης, ίχνη μορντενίτη). Κατά μέσο όρο καταγράφηκαν οι περιεκτικότητες 60% (27-75%) κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης (Tsirambides et al. 1989, 1993, Tsolis-Katagas & Katagas 1990, Τσιραμπίδης 1991, Filippidis 1993, Savin et al. 1993, Μισαηλίδης κ.α. 1994, Koutles et al. 1995, Stamatakis et al. 1996, Haidouti 1997, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005, Kantiranis et al. 2006, Filippidis et al. 2007, Βούτα 2009, Καλαμπαλίκη 2009, Τζάμος 2009, Αποστολίδης 2010, Tzamos et al. 2010, 2011, Τζάμος κ.α. 2011, 2012).

Στη περιοχή Πενταλόφου-Πετρωτών του Νομού Έβρου εντοπίστηκαν 10 θέσεις ζεολιθικών τόφων που περιέχουν 2 είδη ζεολίθων (κλινιπτιλόλιθος-εουλανδίτης, μορντενίτης). Μία θέση περιέχει 45% μορντενίτη, ενώ άλλες 5 θέσεις περιέχουν <66% κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης. Η περιεκτικότητα σε κλινοπτιλόλιθο-εουλανδίτη των άλλων 3 θέσεων είναι 76% (37-95%), ενώ

μία θέση περιέχει 89% (74-95%) κλινοπτιλόλιθο-εουλανδίτη (Kirov et al. 1990, Kassoli-Fournaraki et al. 2000, Barbieri et al. 2001, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Perraki et al. 2003, Perraki & Orfanoudaki 2004, Φιλιππίδης 2005, 2007, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005, Kantiranis et al. 2006, Φιλιππίδης κ.α. 2006, Filippidis & Kantiranis 2007, Filippidis et al. 2007, 2008a, Filippidis 2008, 2010a, 2013, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, Tsirambides & Filippidis 2012).

#### 4. ΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

##### 4.1. Εισαγωγή

Οι πρώτες αναφορές στις επιδράσεις των ζεολιθικών τόφων στη ζωική παραγωγή (εκτροφή ζώων) παρουσιάστηκε από τους Mumpton & Fishman (1977), Mumpton (1978) και Pond & Mumpton (1984). Στη δεκαετία του '80 υπήρχαν πάνω από 60 άρθρα που αφορούσαν ειδικά στην εφαρμογή των ζεολίθων στην εκτροφή πουλερικών και υπήρχε μεγάλος ενθουσιασμός γι' αυτό το νέο διατροφικό συστατικό.

Ο Evans (1989) ασχολήθηκε λεπτομερώς και σε βάθος με όλα σχεδόν τα άρθρα που αφορούσαν ειδικά στις επιδράσεις των ζεολίθων στην παραγωγή και απόδοση των πουλερικών. Ωστόσο ο ζεόλιθος δεν ήταν τόσο αποτελεσματικός όσο εμφανιζόταν αρχικά, στην ικανότητα δέσμευσης αφλατοξινών (Ramos & Hernandez 1997).

Ο ζεόλιθος βοηθάει στον έλεγχο των οσμών, κυρίως αμμωνίας και υδρόθειο σε χώρους συντήρησης και αποθήκευσης τροφίμων, σε κτηνοτροφικές μονάδες και ιχθυοκαλλιέργειες. Επίσης, αναμειγμένος με άμμο στα δοχεία των μικρών κατοικίδιων απορροφά τις οσμές. Στις κτηνοτροφικές μονάδες, εφαρμόζοντάς τον στο δάπεδο σε ποσότητες 2-3

κιλά ανά  $m^2$ , αφενός απορροφά την αμμωνία μειώνοντας τις επιβλαβείς αναθυμιάσεις και αφετέρου μπορεί να χρησιμοποιηθεί μετά ως λίπασμα. Στις ιχθυοκαλλιέργειες και τις μυδοκαλλιέργειες μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το φιλτράρισμα του νερού και την απορρόφηση της αμμωνίας. Ως προσθετικό στη διατροφή των χοίρων, των πουλερικών, των αιγοπροβάτων και των βοοειδών, ο ζεόλιθος προφυλάσσει τα ζώα από τις εντερικές παθήσεις, μειώνει τη θνησιμότητα των νεαρών ζώων και βοηθάει στην ανάπτυξή τους. Στα πουλερικά συμβάλλει την αύξηση της ωοτοκίας και ενισχύει το πάχος του κέλυφους του αυγού.

#### 4.2. Διατροφή παραγωγικών ζώων

Βιβλιογραφικές αναφορές σχετικά με τη χρήση των ζεόλιθων στα σιτηρέσια των παραγωγικών ζώων, υπάρχουν ήδη από το 1965 (Mumpton 1999). Πρώτοι Ιάπωνες ερευνητές διαπίστωσαν πως η προσθήκη αργιλικών ορυκτών στο σιτηρέσιο κρεοπαραγωγών ορνιθίων, είχε ως αποτέλεσμα την επιβράδυνση του ρυθμού προώθησης του πεπτικού περιεχομένου στον εντερικό αυλό και την βελτίωση της πεπτικότητας της τροφής (Quisenberry 1968). Έκτοτε, έχουν διεξαχθεί πολλοί πειραματισμοί σε διάφορα είδη παραγωγικών ζώων (πτηνά, μηρυκαστικά και χοίροι), στο σιτηρέσιο των οποίων ενσωματώθηκαν τόσο φυσικοί όσο και συνθετικοί ζεόλιθοι προκειμένου να διαπιστωθεί ο τρόπος δράσης τους, καθώς και η επίδραση των ορυκτών αυτών στις αποδόσεις αλλά και στην κατάσταση της υγείας των ζώων (Holmes 1994, Mumpton 1999, Παπαϊωάννου 2002, Papaioannou et al. 2005). Ωστόσο, τα αποτελέσματα των ερευνών αυτών είναι συχνά αντικρουόμενα, στερούνται επαναληψιμότητας και οδηγούν σε αντιφατικά συμπεράσματα σχετικά με την αποτελεσματικότητα της χρήσης των ζεόλιθων στη διατροφή των παραγωγικών ζώων. Οι κυριότερες αιτίες για την αντιφατικότητα των αποτελεσμάτων συνοψίζονται στη χρήση ζεολιθικών τόφων με σημαντικές διαφορές στο ποσοστό συμμετοχής του

ζεόλιθου, στο είδος του ζεολίθου, δηλαδή τόφοι που προέρχονται από διαφορετικά ζεολιθικά κοιτάσματα ή/και από διαφορετικά ζεολιθικά στρώματα του ίδιου κοιτάσματος, με αποτέλεσμα την διαφορετική ορυκτολογική και χημική σύσταση του ζεολιθικού τόφου, καθώς και με διαφορές στην κρυσταλλική δομή και κατ' επέκταση και στις φυσικοχημικές ιδιότητες και ποιοτικά χαρακτηριστικά των ζεολιθικών τόφων (Sheppard 1984, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, Φιλιππίδης 2014). Επιπλέον, σύμφωνα με τους Pond et al. (1988), ένας από τους βασικότερους παράγοντες που καθορίζει την επίδραση των ζεόλιθων στις αποδόσεις των ζώων είναι το ποσοστό με το οποίο τα ενλόγω ορυκτά συμμετέχουν στα σιτηρέσια. Κρίνεται λοιπόν σκόπιμο, οι παράμετροι αυτές να λαμβάνονται πάντοτε υπόψη για την σωστή αξιολόγηση των αποτελεσμάτων.

Αξίζει να αναφερθεί πως οι φυσικοί και οι συνθετικοί ζεόλιθοι εμφανίζουν διαφορετικό μηχανισμό δράσης κατά την διέλευση τους από το πεπτικό σύστημα των ζώων, εξαιτίας της διαφορετικής ανθεκτικότητας που παρουσιάζουν σε όξινο pH. Η σταθερότητα των ζεόλιθων στο όξινο pH εξαρτάται από την αναλογία Si/Al και μάλιστα όσο μεγαλύτερη είναι η αναλογία αυτή, τόσο πιο σταθεροί εμφανίζονται οι ζεόλιθοι. Οι φυσικοί ζεόλιθοι όπως ο κλινοπτιλόλιθος, έχουν υψηλή αναλογία Si/Al=5, εμφανίζονται έτσι πρακτικά σταθεροί κατά τη δίοδο τους από τον πεπτικό σωλήνα και αποβάλλονται με κόπρανα αυτούσιοι (Holmes 1994). Αντίθετα, οι συνθετικοί ζεόλιθοι και ιδιαίτερα ο ζεόλιθος A που έχει αναλογία Si/Al=1, υφίστανται κάποιου βαθμού αποδόμηση (Holmes 1994). Σύμφωνα με τους Roland et al. (1993) μόνο το 7% του προστιθέμενου συνθετικού ζεόλιθου A στα σιτηρέσια αυγοπαραγωγών ορνίθων αποβάλλεται με την αρχική του μορφή, ενώ όπως αναφέρεται από ερευνητές, η χρήση του σε αναπτυσσόμενους αμνούς (Pond et al. 1984,

Pond 1989), πτηνά (Roland et al. 1990, 1993) και σκύλους (Cefali et al. 1995) συνοδεύεται από την αύξηση των επιπέδων Si και Al στα αποκρινόμενα βιολογικά υλικά, στο αίμα και στους ιστούς τους (ήπαρ, νεφροί). Από την άλλη μεριά, έχει αποδειχθεί πως η χρήση κλινοπτιλόλιθου σε αναπτυσσόμενους αμνούς δε συνοδεύεται από την αύξηση της απέκκρισης Si μέσω των ούρων (Pond & Lee 1984, Pond & Mumpton 1984, Pond et al. 1984) και πως η ενσωμάτωση του στα σιτηρέσια των χοίρων δεν μεταβάλλει τη συγκέντρωση του Al στο ήπαρ και τους νεφρούς (Pond et al. 1989).

Η Ευρωπαϊκή Ένωση, σύμφωνα με την οδηγία 70/524/ΕΟΚ έχει εγκρίνει επίσης τη χρήση κλινοπτιλόλιθου ιζηματογενούς προέλευσης ως συνδετική και αντισυσσωματική πρόσθετη ύλη στις ζωοτροφές των πτηνών, των βοοειδών, των χοίρων και του σολομού.

#### 4.3. Αποδόσεις των παραγωγικών ζώων

##### 4.3.1. Χοίροι

Υπάρχουν ενδείξεις ότι αγροτικά ζώα των οποίων η διατροφή έχει εμπλουτιστεί με φυσικό ζεόλιθο (ζεολιθικό τόφο) παρουσίασαν βελτίωση στην ανάπτυξη και στην αναπαραγωγική απόδοσης τους. Οι εμπλουτισμένες σε ζεόλιθο τροφές ίσως έχουν ακόμη συμβάλει στην μείωση τοξικών βλαβερών επιδράσεων των αφομοιωμένων μυκοτοξινών που καταναλώθηκαν.

Για να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα της μακροχρόνιας χρήσης ζεόλιθου σε θηλυκούς χοίρους αναπαραγωγής εξετάστηκαν σε δυο πειραματικές μεθόδους, υπό το πρίσμα των ανεπιθύμητων επιδράσεων στην υγεία των ζώων, και την συγκέντρωση θρεπτικών ουσιών στο αίμα, καθώς και οποιοσδήποτε ευεργετικές επιδράσεις στην απόδοσή τους. Και

στις δυο έρευνες (kyriakis et al. 2002) τα ζώα που συμμετείχαν χωρίστηκαν σε δύο πειραματικές ομάδες, ανάλογα με την παρουσία ή όχι ζεόλιθου σε ποσοστό 2% στην τροφή τους. Οι πειραματικές τροφές χορηγήθηκαν για ένα πλήρη αναπαραγωγικό κύκλο. Δεν παρατηρήθηκαν αρνητικές ή ανεπιθύμητες επιδράσεις που οφείλονται στην χρήση ζεόλιθου κατά τις κρίσιμες περιόδους της εγκυμοσύνης και του θηλασμού. Επιπλέον δεν παρατηρήθηκε καμία σημαντική αλλαγή στην συγκέντρωση ορού αίματος ορισμένων βιταμινών και ανόργανων στοιχείων. Η ενισχυμένη σε ζεόλιθο τροφή αποδείχτηκε ότι ενισχύει την αναπαραγωγική απόδοση τους, καθώς οδήγησε σε μεγαλύτερα μεγέθη νεογνών και σωματικά βάρη των χοιριδίων, τόσο στην γένεση όσο και στον απογαλακτισμό διαδραματίζοντας επιπρόσθετα ένα προστατευτικό ρόλο μειώνοντας τις τοξικές επιδράσεις της ζεαραλενόνης που βρίσκονταν σε αξιόλογα επίπεδα στα δείγματα τροφής κατά την εγκυμοσύνη, σε όλη τη διάρκεια της περιόδου παρατήρησης. Διεξήχθηκε επίσης έρευνα (Papaioannou et al. 2002a,b) για να αξιολογηθεί η επίδραση της μακροχρόνιας διατροφικής χρήσης φυσικού ζεόλιθου στην κατάσταση της υγείας και την αναπαραγωγική απόδοση των θηλυκών χοίρων, την απόδοση των νεογνών τους και την συμβατότητα του με τα αντιβιοτικά που χρησιμοποιούνται σποραδικά σε φαρμακευτικές αγωγές. Κατά τη διάρκεια του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν 240 θηλυκοί χοίροι. Τα νεογνά χωρίστηκαν σε δύο κύριες πειραματικές ομάδες και τέσσερις υποομάδες ανάλογα με τα ποσοστά συμμετοχής του φυσικού ζεολίθου στην τροφή τους. Κατά τη διάρκεια της έρευνας συχνά δείγματα μυκοτοξικολογικών αναλύσεων της τροφής, κατά την εγκυμοσύνη αποκάλυψαν υψηλό επίπεδο μόλυνσης με ζεαραλενόνη. Δεν παρατηρήθηκαν αρνητικές επιπτώσεις που να οφείλονται στο ζεόλιθο. Η αναπαραγωγική απόδοση βελτιώθηκε σημαντικά από την συμμετοχή αυτών στην διατροφή. Τα αποτελέσματα υποδήλωναν, ότι η ευεργετική δράση της χλωροτετρακυκλίνης μπορεί επιπροσθέτως να

θεωρηθεί σαν δείκτης της βελτίωσης των αποτελεσμάτων της έκθεσης σε ζεαραλενόνη.

#### 4.3.2. Πτηνά.

##### 4.3.2.1. Αυγοπαραγωγές όρνιθες.

###### α) Αυγοπαραγωγή.

Η επίδραση του κλινοπτιλόλιθου στην αυγοπαραγωγή των ορνίθων έχει μελετηθεί εκτενώς. Σύμφωνα με κάποιες μελέτες, η προσθήκη κλινοπτιλόλιθου στο σιτηρέσιο αυγοπαραγωγών ορνίθων σε ποσοστό από 1% έως 6% είχε ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της αυγοπαραγωγής τους (Miles et al. 1986, Griffiths 1987, Olver 1989, 1997, Evans & Farrell 1992, Yannakopoulos et al. 1995, 1998, Zamani & Nikkhah 2003, Hale 2007). Αντίθετα, άλλοι ερευνητές δεν διαπίστωσαν καμία επίδραση του κλινοπτιλόλιθου στον αριθμό των παραγόμενων αυγών κατά την ενσωμάτωση του στο σιτηρέσιο αυγοπαραγωγών ορνίθων σε ποσοστό από 1% έως 8% (Vest & Shutze 1984, Roland 1988, Elliot & Edwards 1991, Ozturk 1998, Kralik et al. 2006).

###### β) Κατανάλωση τροφής.

Ορισμένοι ερευνητές δεν διαπίστωσαν κάποια μεταβολή στην κατανάλωση της τροφής μετά από προσθήκη κλινοπτιλόλιθου σε ποσοστό 1% έως 8% στο σιτηρέσιο αυγοπαραγωγών ορνίθων (Oliver 1989, 1997, Roland 1988, Yannakopoulos et al. 1995, Ozturk 1998, Kralik et al. 2006). Σύμφωνα ωστόσο με κάποιους άλλους (Yannakopoulos et al. 1998, Zamani & Nikkhah 2003, Hale 2007), η κατανάλωση της τροφής αυξήθηκε μετά από την ενσωμάτωση του κλινοπτιλόλιθου στο σιτηρέσιο αυγοπαραγωγών ορνίθων σε ποσοστό από 1% έως 6%. Σχετικά με την επίδραση του κλινοπτιλόλιθου στο Δείκτη Μετατρεψιμότητας της τροφής (Δ.Μ.) των αυγοπαραγωγών ορνίθων οι Vest & Shutze (1984) παρατήρησαν ότι η

προσθήκη 1,8% κλινοπτιλόλιθου στο σιτηρέσιο δεν επηρέασε το Δ.Μ. της τροφής τους. Σε παρόμοια συμπεράσματα κατέληξαν και άλλοι μελετητές οι οποίοι χρησιμοποίησαν κλινοπτιλόλιθο σε ποσοστό από 1% έως 8% (Ozturk et al. 1998). Σε ενσωμάτωση κλινοπτιλόλιθου σε ποσοστό 1% έως 6% στο σιτηρέσιο αυγοπαραγωγών ορνίθων είχε θετική επίδραση στο Δ.Μ. της τροφής τους (Kvashali et al. 1980, Yannakopoulos et al. 1998, Oliver 1997). Από την άλλη πλευρά οι Zamani & Nikkhah (2003) παρατήρησαν επιδείνωση του Δ.Μ. της τροφής όταν πρόσθεσαν κλινοπτιλόλιθο σε ποσοστό 2%, 4% και 6% στο σιτηρέσιο αυγοπαραγωγών ορνίθων.

#### γ) Σωματικό βάρος.

Η χρήση του κλινοπτιλόλιθου είτε δεν επηρεάζει είτε αυξάνει το Σ.Β. των αυγοπαραγωγών ορνίθων. Συγκεκριμένα, ορισμένοι ερευνητές υποστηρίζουν πως ο κλινοπτιλόλιθος δεν επηρεάζει το Σ.Β. των αυγοπαραγωγών ορνίθων όταν ενσωματωθεί στο σιτηρέσιο τους σε ποσοστό από 1% έως 8% (Oliver 1989, 1997, Ozturk et al. 1998, Yannakopoulos et al. 1995, 1998, Oguz et al. 2000a,b, Kralik et al. 2006). Αντίθετα οι Kvashali et al. (1980) διαπίστωσαν πως η προσθήκη κλινοπτιλόλιθου στην τροφή αυγοπαραγωγών ορνίθων σε ποσοστό 1%, 2% και 5% είχε θετική επίδραση στην αύξηση και την ανάπτυξη των πτηνών.

#### δ) Θνησιμότητα-βιωσιμότητα.

Σε ότι αφορά στην επίδραση του κλινοπτιλόλιθου στην θνησιμότητα-βιωσιμότητα των αυγοπαραγωγών ορνίθων, τα αποτελέσματα των μέχρι σήμερα ερευνών είναι αντιφατικά. Έτσι, ορισμένοι ερευνητές συμφωνούν πως ο κλινοπτιλόλιθος δεν επηρεάζει την θνησιμότητα των ορνίθων (Vest & Shutze 1984, Yannakopoulos et al. 1995, 1998, Ozturk et al. 1998). Αντίθετα, κάποιοι άλλοι υποστηρίζουν ότι η προσθήκη κλινοπτιλόλιθου σε

ποσοστό 1% έως 5% στο σιτηρέσιο αυγοπαραγωγών ορνίθων έχει θετική επίδραση στη βιωσιμότητα τους (Kvashali et al. 1980, Griffiths 1987, Oliver 1989, Hale 2007).

ε) Ποιότητα αυγού.

εα) βάρος αυγού.

Οι Roland (1988), Elliot & Edwards (1991), Ozturk et al. (1998), Zamani & Nikkhah (2003) διαπίστωσαν ότι το βάρος του αυγού παραμένει αμετάβλητο όταν ο κλινοπτιλόλιθος ενσωματωθεί σε ποσοστό από 1% έως 8% στο σιτηρέσιο των αυγοπαραγωγών ορνίθων. Αντίθετα, άλλοι ερευνητές παρατήρησαν αύξηση του βάρους των αυγών που προέρχονται από όρνιθες που κατανάλωναν κλινοπτιλόλιθο σε σχέση με εκείνο των μαρτύρων (Yannakopoulos et al. 1995, 1998, Tserveni-Gousi et al. 1995, 1997, Kralik et al. 2006, Hale 2007).

εβ) Σύνθεση αυγού.

Η χρήση του κλινοπτιλόλιθου στη διατροφή των αυγοπαραγωγών ορνίθων φαίνεται ότι επηρεάζει τη σύνθεση των παραγόμενων αυγών. Σύμφωνα με τους Tserveni-Gousi et al. (1997) η παρουσία κλινοπτιλόλιθου σε ποσοστό 4% και 6% οδήγησε σε αύξηση του βάρους του λευκώματος και της λεκίθου. Αντίστοιχα είναι και τα ευρήματα των Yannakopoulos et al. (1998) σε ότι αφορά το βάρος του λευκώματος των αυγών ωστόσο, σύμφωνα με τους τελευταίους, το βάρος της λεκίθου δεν επηρεάστηκε από την παρουσία του κλινοπτιλόλιθου ενώ, παρατήρησαν μείωση της αναλογίας βάρους λεκίθου:βάρος λευκώματος. Αντίθετα με τους παραπάνω μελετητές, οι Zamani & Nikkhah (2003) διαπίστωσαν πως η προσθήκη κλινοπτιλόλιθου σε ποσοστό 2%, 4% και 6% στο σιτηρέσιο αυγοπαραγωγών ορνίθων δεν επηρέασε το βάρος και τον όγκο της λεκίθου καθώς και το ποσοστό % του λευκώματος και της λεκίθου, αύξησε όμως

σημαντικά το βάρος και το ποσοστό % του κελύφους. Επιπρόσθετα, παρατήρησαν πως η περιεκτικότητα της λεκίθου των αυγών σε χοληστερόλη δεν μεταβλήθηκε από την παρουσία του κλινοπτιλόλιθου. Ακόμη, οι Ozturk et al. (1998) καθώς και Kralik et al. (2006) δεν παρατήρησαν μεταβολή στο βάρος του κελύφους, στο ποσοστό % του λευκώματος, της λεκίθου και του κελύφους από την παρουσία του κλινοπτιλόλιθου στην τροφή των πτηνών σε ποσοστό από 1% έως 8%.

#### 4.3.2.2. Κρεπαραγωγή ορνίθια.

Η χρήση των φυσικών ζεόλιθων στη διατροφή των κρεοπαραγώγων ορνιθίων άρχισε εδώ και 40 χρόνια (Mumpton 1999). Οι πειραματισμοί που έχουν διεξαχθεί προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση των υλικών αυτών στις αποδόσεις και στην ποιότητα των παραγόμενων προϊόντων τους είναι πολλοί. Η αντιφατικότητα που παρουσιάζουν τα αποτελέσματα των παραπάνω ερευνών αποδίδονται κυρίως στον τύπο, την ηλικία και το φύλο των πτηνών καθώς και στις φυσικές ιδιότητες αλλά και στη χημική σύσταση των χρησιμοποιούμενων ζεολιθικών τόφων (Vaughan 1978, Willis et al. 1982).

##### α) Σωματικό βάρος.

Σε ότι αφορά το Σωματικό Βάρος (Σ.Β.) των κρεοπαραγώγων ορνιθίων, πολλοί ερευνητές συμφωνούν πως ο κλινοπτιλόλιθος βελτιώνει το ρυθμό αύξησης των πτηνών μειώνοντας έτσι το χρόνο που απαιτείται για την απόκτηση του εμπορεύσιμου βάρους τους (Kvashali et al. 1980, Christaki et al. 2002, Mirabdolbaghi & Lotfolahian 2002, Mayahi & Kheradmand 2006). Αντίθετα, οι άλλοι επιστήμονες δεν διαπίστωσαν κάποια μεταβολή στο Σ.Β. των κρεοπαραγώγων ορνιθίων από την χρήση κλινοπτιλόλιθου (Elliot & Edwards 1991, Oguz & Kurtoglu 2000) στο σιτηρέσιο των πτηνών.

## β) Βιωσιμότητα-Θνησιμότητα.

Από τους πρώτους κιάλας πειραματισμούς στους οποίους χρησιμοποιήθηκε κλινοπτιλόλιθος στην διατροφή των κρεοπαραγώνων ορνιθίων, διαπιστώθηκε πως βελτιώνει τη γενικότερη κατάσταση της υγείας των πτηνών και αυξάνει τη βιωσιμότητα τους (Mumpton 1978). Παρόμοια είναι τα αποτελέσματα πιο πρόσφατων μελετών, στις οποίες αποδεικνύεται η θετική επίδραση του κλινοπτιλόλιθου στη θνησιμότητα των κρεοπαραγώνων ορνιθίων (Mirabdolbaghi & Lotfolahian 2002). Ωστόσο, υπάρχουν και ερευνητές που υποστηρίζουν πως ο κλινοπτιλόλιθος δεν επηρεάζει θετικά ή αρνητικά τη θνησιμότητα των κρεοπαραγώνων ορνιθίων (Nakaue & Koelliker 1981, Nakaue et al. 1981, Willis et al. 1982, Vest & Shutze 1984, Oguz & Kurtoglu 2000, Christaki et al. 2002, Cabuk et al. 2004).

## γ) Ποιότητα σφαγίου.

Σχετικά περιορισμένος είναι ο αριθμός των ερευνών που ασχολούνται με την επίδραση του κλινοπτιλόλιθου στην ποιότητα του σφαγίου κρεοπαραγώνων ορνιθίων μετά από προσθήκη του στην τροφή τους. Σύμφωνα με τους Christaki et al. (2002) η ενσωμάτωση 2% κλινοπτιλόλιθου στην τροφή κρεοπαραγώνων ορνιθίων από την ηλικία μίας ημέρας μέχρι την σφαγή τους, είχε σαν αποτέλεσμα να αυξηθεί το βάρος του σφαγίου όσο και η% απόδοση σε σφάγιο, μεταβολές που δεν παρατηρήθηκαν από την χρήση 4% κλινοπτιλόλιθου. Ακόμη, οι εν λόγω ερευνητές διαπίστωσαν πως τα σφάγια που προέρχονταν από πτηνά που κατανάλωσαν κλινοπτιλόλιθο, παρουσιάζουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε λινολεϊκό και λινολενικό οξύ. Επιπλέον διαπιστώθηκε πως η χρήση 2% κλινοπτιλόλιθου στο σιτηρέσιο κρεοπαραγώνων ορνιθίων στο τέλος της πάχυνσης, οδήγησε σε σφάγια με λιγότερη εναπόθεση κοιλιακού αλλά και

ενδομυϊκού λίπους, σε σχέση με τα αντίστοιχα των μαρτύρων. Αντίθετα άλλοι ερευνητές (Vest & Shutze 1984, Lotfolahian et al. 2000, Moghadam et al. 2005) δεν διαπίστωσαν κάποια επίδραση του κλινοπτιλόλιθου ή άλλου φυσικού ζεόλιθου σε διάφορα ποιοτικά χαρακτηριστικά των αποδιδόμενων σφαγίων.

#### 4.3.3. Μηρυκαστικά.

Σχετικά με την επίδραση της χρήσης των φυσικών ζεόλιθων στη γαλακτοπαραγωγή και την σύσταση σε θρεπτικά συστατικά του παραγόμενου γάλακτος των αγελάδων, τα διαθέσιμα δεδομένα είναι περιορισμένα και ποικίλουν. Σύμφωνα με τους Bartko et al. (1995) η προσθήκη κλινοπτιλόλιθου στα σιτηρέσια γαλακτοπαραγώνων αγελάδων σε ποσοστά από 2% έως 7,5% και 1% αντίστοιχα, δεν επηρέασε την παραγωγή γάλακτος. Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Bergero et al. (1997) και Hemken et al. (1984), χρησιμοποιώντας 6% κλινοπτιλόλιθο για μικρό χρονικό διάστημα, μόλις 4 εβδομάδων και μετά το στάδιο της μέγιστης γαλακτοπαραγωγής. Επιπλέον, τόσο οι Hemken et al. (1984) όσο και οι Bergero et al. (1997) δεν παρατήρησαν επιπλέον μεταβολές στην περιεκτικότητα του γάλακτος σε λίπος και πρωτεΐνες. Σε αντίθεση με τους άλλους ερευνητές που αναφέρουν ότι η χρήση φυσικού ζεόλιθου σε ποσοστά από 2% έως 6% στο σιτηρέσιο αγελάδων αύξησε την παραγόμενη ποσότητα γάλακτος (Katsoulos et al. 2006).

Η επίδραση των φυσικών ζεόλιθων στη μέση ημερήσια αύξηση (Μ.Η.Α.) και τον Δείκτη Μετατρεψιμότητας (Δ.Μ.) της τροφής των παχυνόμενων μηρυκαστικών δεν έχει προσδιοριστεί με ακρίβεια. Μέχρι σήμερα έχουν διεξαχθεί πολλοί πειραματισμοί που αφορούν στη χρήση φυσικών ζεόλιθων. Τα αποτελέσματα συμφωνούν ως προς τις μη αρνητικές

επιπτώσεις της χρήσης τους στην υγεία των ζώων, αλλά είναι αμφιλεγόμενα σε ότι αφορά τη βελτίωση των αποδόσεων τους.

Ορισμένοι ερευνητές παρατήρησαν ότι οι ζεόλιθοι δεν έχουν καμία επίδραση στη Μ.Η.Α. και στο Δ.Μ. της τροφής των παχυνόμενων μόσχων (Hutceson 1984) και αμνών (Pond 1989, Bartko et al. 1995), ενώ άλλοι ότι βελτιώνουν τις αποδόσεις τους (Deligiannis et al. 2005). Η βελτίωση των αποδόσεων αποδίδεται από τους περισσότερους ερευνητές, στις μεταβολές που προκαλούν οι ζεόλιθοι στη διαδικασία της πέψης. Οι διαφορές στη ανταπόκριση, φαίνεται να σχετίζονται κατά κύριο λόγο, πέρα από είδος του ζεόλιθου, με την σύνθεση του σιτηρεσίου στο οποίο ενσωματώνεται και κυρίως με την περιεκτικότητά του σε πρωτεΐνες. Αναφορικά με το επίπεδο των πρωτεϊνών, ο Pond (1989) διαπίστωσε βελτιωμένες αποδόσεις σε παχυνόμενους αμνούς όταν ο κλινοπιτλόλιθος προσθέτονταν σε σιτηρέσιο με υψηλό παρά με χαμηλό ποσοστό πρωτεϊνών.

#### 4.4. Συνθήκες διαβίωσης των παραγωγικών ζώων.

Οι φυσικοί ζεόλιθοι έχουν την ικανότητα να 1) μειώνουν τις δυσάρεστες οσμές και να αυξάνουν τη συγκράτηση του αζώτου των ζωικών αποβλήτων, 2) περιορίζουν την υγρασία των ζωικών περιττωμάτων διευκολύνοντας έτσι το χειρισμό τους, 3) καθαρίζουν τα αέρια που προέρχονται από τη μικροβιακή αποδόμηση των περιττωμάτων (Mumpton 1999). Οι δυνατότητες αυτές των ζεόλιθων στηρίζονται κυρίως στην προσροφητική και την ιοντοανταλλακτική τους ικανότητα (Miner 1984). Οι βλαπτικές επιδράσεις της αέριας αμμωνίας καθώς και άλλων αερίων όπως το υδρόθειο, συμβάλλουν στη μείωση της αντίστασης των παραγωγικών ζώων σε ασθένειες του αναπνευστικού συστήματος με αποτέλεσμα να επιβαρύνεται τόσο η υγεία όσο και η ανάπτυξη τους (Mumpton 1984a,b). Παράλληλα δημιουργούνται ανθυγιεινές συνθήκες

εργασίας για το προσωπικό που εργάζεται σε αυτούς τους χώρους. Στην Ιαπωνία, ο κλινοπτιλόλιθος και ο μορδενίτης χρησιμοποιούνται εδώ και πολλά χρόνια για τον έλεγχο των οσμών που προέρχονται από τις πτηνοτροφικές και χοιροτροφικές εκμεταλλεύσεις, καθώς ιδιαίτερα ο πρώτος, έχει αποδειχθεί πολύ αποτελεσματικός στον έλεγχο δύσοσμων αναθυμιάσεων της αμμωνίας (Mumpton & Fishman 1977). Για το σκοπό αυτό, οι ζεόλιθοι μπορούν να εφαρμοστούν είτε απευθείας στο χώρο εκτροφής των ζώων είτε να ενσωματωθούν στο σιτηρέσιο τους (Holmes 1994).

#### α) Χοίροι.

Η προσθήκη 25 τόνων κλινοπτιλόλιθου / μήνα στο δάπεδο των χοιροτροφικών εκμεταλλεύσεων έχει σαν αποτέλεσμα τη διατήρηση των χώρων καθαρών, στεγνών και λιγότερο δύσοσμων (Mumpton 1984a,b). Η προσθήκη 5% κλινοπτιλόλιθου στην τροφή των χοίρων οδήγησε σε μείωση επιπέδων αμμωνίας στους θαλάμους εκτροφής τους κατά 21% κατά τη διάρκεια των 6 πρώτων εβδομάδων χορήγησης της τροφής. Η ενσωμάτωση 2% κλινοπτιλόλιθου στο σιτηρέσιο αναπτυσσόμενων και παχυνόμενων χοίρων, οδήγησε σε σημαντική μείωση της συγκέντρωσης της αέριας αμμωνίας στους θαλάμους σταβλισμού τους στο τέλος των σταδίων ανάπτυξης και πάχυνσης (Mumpton 1984a, Pond & Yen 1987, Pond et al. 1993, 1995, Pond 1995, Yannakopoulos et al. 2000, 2003, Papaioannou et al. 2002a,b).

#### β) Πτηνά.

Σε μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε πτηνά, αναφέρεται πως σε πολλές περιοχές της Ιαπωνίας γίνεται απευθείας ανάμιξη κλινοπτιλόλιθου με τα περιττώματα των ορνίθων, ενώ συχνά το υλικό αυτό τοποθετείται σε ειδικούς περιέκτες οι οποίοι αναρτώνται από την οροφή των

πτηνοτροφικών θαλάμων προκειμένου να απομακρυνθεί η αέρια αμμωνία (Mumpton 1984a,b). Με αυτόν τον τρόπο βελτιώνονται οι συνθήκες μέσα στους χώρους εκτροφής των πτηνών και κατά συνέπεια σημειώνεται αύξηση της αυγοπαραγωγής και βελτίωση της κατάστασης της υγείας τους. Δέσμευση της αέριας αμμωνίας από τον κλινοπτιλόλιθο διαπιστώθηκε από το Miner (1984), όταν χρησιμοποίησε το υλικό αυτό σε δύο διαφορετικές κοκκομετρίες και τοποθέτησε στους θαλάμους εκτροφής αυγοπαραγωγών ορνίθων μέσα σε ειδικές συσκευές καθαρισμού αερίων (φίλτρα). Η απευθείας πρόσμιξη κλινοπτιλόλιθου με περιττώματα σε αναλογία 1:5, είχε ως αποτέλεσμα την αποβολή λιγότερων υδαρών περιττωμάτων, τη μείωση της συγκέντρωσης της αέριας αμμωνίας στους πτηνοτροφικούς θαλάμους και του πληθυσμού των προνυμφών των μυγών. Η αέρια αμμωνία αντιδρά με τον ένυδρο ζεόλιθο και σχηματίζει ιόντα αμμωνίου τα οποία επιλεκτικά ιοντο-ανταλλάσσονται και συγκρατούνται στη δομή του ζεόλιθου.

#### γ) Μηρυκαστικά.

Αντίστοιχες μελέτες σε μηρυκαστικά, έδειξαν πως η προσθήκη 2,44 kg/m<sup>2</sup> κλινοπτιλόλιθου κοκκομετρίας 2,3 έως 4,7mm, κάθε 14 ημέρες στο έδαφος των θαλάμων εκτροφής παχυνόμενων μόσχων, μείωσε τη συγκέντρωση της αέριας αμμωνίας κατά 50% σε σχέση με τους μάρτυρες (Miner 1984). Με τα ευρήματα αυτά συμφωνούν και τα αποτελέσματα της μελέτης των Miner et al. (1997) οι οποίοι αναφέρουν μείωση της αέριας αμμωνίας έως και 60% στους θαλάμους γαλακτοπαραγωγών αγελάδων από την προσθήκη 1% έως 4% λεπτόκοκκου κλινοπτιλόλιθου στο έδαφος του χώρου εκτροφής τους. Σε παρόμοιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Lefcourt & Meisinger (2001) από την προσθήκη 6,25% κλινοπτιλόλιθου σε περιττώματα γαλακτοπαραγωγών αγελάδων. Σύμφωνα με τους τελευταίους τα ιόντα αμμωνίου προσροφήθηκαν από το ζεόλιθο

μειώνοντας έτσι τη διαλυτή αμμωνία στα κόπρανα των ζώων. Επίσης αναφέρεται ότι η προσθήκη κλινοπτιλόλιθου σε ποσοστό 1,2% σε σιτηρέσιο παχυνόμενων μόσχων μειώνει την απώλεια αζώτου από τα κόπρανα τους κατά την αποσύνθεση τους, καθώς και την συγκέντρωση της αέριας αμμωνίας στους θαλάμους τους (Eng et al. 2006). Η χρήση πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικού τόφου ως πρόσθετο ζωοτροφών και υλικό δαπέδου κτηνοτροφικών μονάδων αυξάνει τη γαλακτοπαραγωγή σε αγελάδες κατά 17-20 % (Λαγκαδά Θεσσαλονίκης), 19% (Μεσαίο Θεσσαλονίκης), 18% (Γέφυρα και Αγ. Αθανάσιος Θεσσαλονίκης), αυξάνει 7% το βάρος σε κοτόπουλα, μειώνει τη θνησιμότητα των νεογνών, μετατρέπει την κοπριά σε άοσμο λίπασμα, μειώνει τη φαρμακευτική αγωγή, μειώνει τις ασθένειες των ζώων (μείωση κατά 95% μαστίτιδων σε αγελάδες, Γέφυρα Θεσ/νίκης), μειώνει τη δυσσομία, μειώνει την κατανάλωση τροφής, βελτιώνει τη γεύση και ποιότητα των προϊόντων (κρέας, γάλα, αυγά, κλπ.) (Φιλιππίδης 2007, 2014).

## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Γενικά:

1. Βελτιώνει την ανάπτυξη του ζώου και συμβάλει στην αύξηση του σωματικού του βάρους.
2. Δεσμεύει τις αφλοτοξίνες και όλες τις τοξίνες που δημιουργούνται κυρίως από χαμηλής ποιότητας τροφές και τις αποβάλλει από τον οργανισμό τους.
3. Βελτιώνει την ανάπτυξη των οστών.
4. Βοηθά στην καλύτερη πέψη, βελτιώνοντας το συντελεστή πέψης.
5. Βελτιώνει τη δυνατότητα απορρόφησης των θρεπτικών ουσιών των τροφών.

6. Προστατεύει το σύνολο του πεπτικού συστήματος του ζώου, μειώνοντας την διάρροια, την εντερίτιδα και άλλες γαστρεντερικές παθήσεις.
7. Μειώνει την ανάγκη για αντιβιοτικά και φάρμακα.
8. Αποτρέπει τους μύκητες και τα παράσιτα να αναπαραχθούν.
9. Αξιοποιεί καλύτερα το φώσφορο.
10. Μειώνει την μυρωδιά της αμμωνίας στις στρωμένες και δημιουργεί πιο υγιές περιβάλλον και καλύτερες συνθήκες.
11. Μειώνει την αμμωνία, το υδρόθειο, το διοξείδιο του άνθρακα και τα άλλα αέρια θερμοκηπίου.
12. Προστατεύει από την διείσδυση της αμμωνίας στην κυκλοφορία του αίματος.
13. Βελτιώνει τη γενική υγεία του ζώου.
14. Η κοπριά που δημιουργείται είναι πλούσια σε άζωτο.
15. Απομακρύνει το επιπλέον άζωτο από το σκώτι των ζώων.
16. Βελτιώνει την ποιότητα του αέρα.
17. Μειώνει την μόλυνση των υπογείων υδάτων.
18. Αυξάνει την περιεκτικότητα σε άζωτο της κοπριάς που συνεπάγεται καλύτερη ποιότητα λιπάσματος.
19. Καθαρίζει / ανακυκλώνει το νερό πλύσης των αβγών μετά από φιλτράρισμα μέσω ενός στρώματος ζεόλιθου.
20. Μειώνει τις αρνητικές επιπτώσεις της αφλατοξίνης από τις ζωοτροφές.

Ειδικά:

A) Χοίροι

- 1) Αύξηση στο ποσοστό ανάπτυξης.
- 2) Αύξηση του βάρους.
- 3) Βελτίωση της ποιότητας του κρέατος.

- 4) Μείωση της αμμωνίας η οποία προκαλεί αναπνευστικά προβλήματα στους χοίρους.
- 5) Μείωση των βακτηριακών λοιμώξεων και των ασθενειών του αναπνευστικού τους.
- 6) Βελτίωση της πέψης και της απορρόφησης των θρεπτικών συστατικών.
- 7) Μείωση της αποβολής των τροφών.

#### B) Πτηνά

- 1) Αύξηση της παραγωγής αυγών.
- 2) Βελτίωση της ποιότητας των αυγών.
- 3) Παχύτερο κέλυφος αυγών.
- 4) Μείωση των εγκαυμάτων στο πέλμα των πτηνών λόγω του φωσφόρου.
- 5) Μείωση της θνησιμότητας των πτηνών.
- 6) Αύξηση της συχνότητας ωοτοκίας τους.
- 7) Αύξηση του βάρους τους κατά 5-10%.
- 8) Μείωση της ανάγκης για λήψη αντιβιοτικών και φαρμάκων.
- 9) Διακοπή της ακατάσχετης διάρροιας.
- 10) Μείωση του σπασίματος των αυγών 3-5%.
- 11) Αύξηση της περιεκτικότητας σε άζωτο της κοπριάς που συνεπάγεται καλύτερη ποιότητα λιπάσματος.
- 12) Ανακύκλωση του νερού πλύσης των αυγών μετά από φιλτράρισμα μέσω ενός στρώματος ζεόλιθου.
- 13) Μείωση των αρνητικών επιπτώσεων της αφλατοξίνης από τις ζωοτροφές.

#### Γ) Μηρυκαστικά

- 1) Βελτίωση ποιότητας κρέατος.
- 2) Αύξηση παραγωγής γάλακτος.
- 3) Τόνωση της όρεξης των ζώων.

- 4) Καλύτερη χώνευση των τροφών.
- 5) Μείωση του κόστους τροφής σε σχέση με την απόδοση κρέατος και γάλακτος.
- 6) Μείωση θνησιμότητας.
- 7) Καλύτερη υγεία στα ζώα.
- 8) Μείωση της ανάγκης για αντιβιοτικά και φάρμακα.
- 9) Προσρόφιση των επιβλαβών μυκοτοξινών.

## 6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### Ελληνόγλωσση

- Αποστολίδης Ν.Α. (2010). Ορυκτολογία και δεσμευτική ικανότητα των ζεολιθοφόρων σχηματισμών Βορείου Γουρουνορέματος (Αβδέλλα Έβρου) και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές. Τμήμα Γεωλογίας, ΣΘΕ, ΑΠΘ, Διατριβή Ειδικευσης, Θεσσαλονίκη.
- Βλάχου Μ. (2003). Τριτογενής ηφαιστειότητα της Σαμοθράκης και συνδεδεμένα με αυτήν βιομηχανικά ορυκτά (ζεόλιθοι, Κ-άστριοι). Τμήμα Γεωλογίας, Σ.Θ.Ε., Α.Π.Θ., Διδακτορική Διατριβή, Θεσσαλονίκη.
- Βογιατζής Δ. (2009). Χρήση ιπτάμενης τέφρας και φυσικού ζεόλιθου στην παρασκευή ελαφροβαρών κονιαμάτων. Τμήμα Γεωλογίας, Σ.Θ.Ε., Α.Π.Θ., Διδακτορική Διατριβή, Θεσσαλονίκη.
- Βογιατζής Δ., Χρηστάρας Β., Φιλίππιδης Α., Κασώλη-Φουρναράκη Α., Καντηράνης Ν., Μοροπούλου Α. & Μπακόλας Α. (2008). Αξιολόγηση της Συμπαγοποίησης Κονιαμάτων Τσιμέντου-Άμμου-Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου με Τεχνικές Υπερήχων. 1<sup>ο</sup> Πανελ. Συν. Δομικών Υλικών, Αθήνα, Πρακτ., Β, 1099-1110.
- Βούτα Σ. (2009). Ορυκτολογία και δεσμευτική ικανότητα ζεόλιθου Βορείου Ξεροβουνίου (Αβδέλλα Έβρου) και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές. Τμήμα Γεωλογίας, ΣΘΕ, ΑΠΘ, Διατριβή Ειδικευσης, Θεσσαλονίκη.
- Γιαννακόπουλος Α.Α., Τσερβένη-Γούση Α.Σ., Κατσαούνης Ν.Κ., Κασώλη-Φουρναράκη Α. & Φιλίππιδης Α. (1996). Η επίδραση του Ελληνικού φυσικού ζεόλιθου στις αποδόσεις των ορνίθων σε όλη τη διάρκεια της περιόδου φωτοκίας τους. Επιστ. Ζωοτεχν. Επιστ., 17, 43-44.
- Καλαμπαλίκη Σ. (2009). Ορυκτολογία και δεσμευτική ικανότητα ζεόλιθου Κεντρικού Ξεροβουνίου (Αβδέλλα Έβρου) και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές. Τμήμα Γεωλογίας, ΣΘΕ, ΑΠΘ, Διατριβή Ειδικευσης, Θεσσαλονίκη.
- Μάραντος Ι. (2004). Μελέτη εξαλλοιώσεων Τριτογενών ηφαιστειτών λεκάνης Φερών Ν. Έβρου, με έμφαση στη γένεση των ζεόλιθων και των πιθανών εφαρμογών τους. Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Διδακτορική Διατριβή, Χανιά.
- Μισαηλίδης Π., Γκοντελίτσας Α. & Φιλίππιδης Α. (1994). Δέσμευση Καισίου από ζεολιθοφόρο πέτρωμα της περιοχής Μεταξάδων (Ν. Έβρου, Θράκη). 15<sup>ο</sup> Πανελ. Συν. Χημείας, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., Α, 218-221.
- Παπαϊωάννου Δ. (2002). Μελέτη των επιπτώσεων στην υγεία των χοίρων από την ενσωμάτωση του ζεόλιθου στην τροφή τους. Κτηνιατρική Σχολή, Α.Π.Θ., Διδακτορική Διατριβή, Θεσσαλονίκη.
- Τζάμος Ε. (2009). Ορυκτολογία και δεσμευτική ικανότητα ζεόλιθου Νοτίου Ξεροβουνίου (Αβδέλλα Έβρου) και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές. Τμήμα Γεωλογίας, ΣΘΕ, ΑΠΘ, Διατριβή Ειδικευσης, Θεσσαλονίκη.
- Τζάμος Ε., Αποστολίδης Ν., Παραγιός Ι., Καντηράνης Ν., Παπαστέργιος Γ., Φιλίππιδης Α., Σικαλίδης Κ. & Τσιραμπίδης Α. (2011). Ικανότητα ανταλλαγής ιόντων ζεολιθικών τόφων Γουρουνορέματος (Αβδέλλα Έβρου) και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές. 4<sup>ο</sup> Περιβαλ. Συν. Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 8σ.
- Τζάμος Ε., Φιλίππιδης Α., Τσιραμπίδης Α., Παπαδόπουλος Α., Αποστολίδης Ν., Βούτα Σ., Καλαμπαλίκη Σ. & Παραγιός Ι. (2012). Ορυκτολογία, χημεία και ικανότητα ανταλλαγής ιόντων των

- ζεολιθικών τόφων Αβδέλλας-Μεταξάδων (Έβρος, Ελλάς). Επιστ. Επετ., Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 101, 119-124.
- Τσιραμπίδης Α.Ε. (1991). Μελέτη των ζεολιθοφόρων ηφαιστειοκλαστικών ιζημάτων των Μεταξάδων Έβρου. Ορυκτός Πλούτος, 72, 41-48.
- Φιλίππιδης Α. (2005). Εξυγίανση και προστασία των υδάτων της λίμνης Κορώνειας με φυσικό ζεόλιθο. 13<sup>ο</sup> Σεμ. Προστασία του Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 73-84.
- Φιλίππιδης Α. (2007). Ζεόλιθοι Δήμου Τριγώνου του Νομού Έβρου στη βιομηχανική, αγροτική, κτηνοτροφική και περιβαλλοντική τεχνολογία. Ημερίδα: Δυνατότητες Ανάπτυξης στο Βόρειο Έβρο, Πετρωτά, Πρακτ., 89-107.
- Φιλίππιδης Α. (2009). Διαχείριση αστικών λυμάτων και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων με Ελληνικό φυσικό ζεόλιθο. Άρθρο ανασκόπησης. Κοινό Συνέδριο ΕΥΕ & ΕΕΔΥΠ: Ολοκληρωμένη διαχείριση υδατικών πόρων, Βόλος, Πρακτ., 2, 829-836.
- Φιλίππιδης Α. 2014. Ζεόλιθοι-Φυσικοί Ζεόλιθοι-Ζεολιθικοί Τόφοι-Πολύ Υψηλής Ποιότητας-Χρήσεις 1982-2014. Θεσσαλονίκη.
- Φιλίππιδης Α. & Καντηράνης Ν. (2005). Βιομηχανικές, αγροτικές, κτηνοτροφικές και περιβαλλοντικές χρήσεις των φυσικών ζεολιθών της Θράκης. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 37, 90-101.
- Φιλίππιδης Α. & Κασώλη-Φουρναράκη Α. (2000). Δυνατότητα χρήσης Ελληνικών φυσικών ζεολιθών στην ανάπλαση λιγνιτωρυχείων του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου. 1<sup>ο</sup> Συν. Επιτρ. Οικον. Γεωλ. Ορυκτ. Γεωχ., ΕΓΕ, Κοζάνη, Πρακτ., 506-515.
- Φιλίππιδης Α. & Κασώλη-Φουρναράκη Α. (2002). Διαχείριση υδάτινων οικοσυστημάτων με τη χρήση Ελληνικών φυσικών ζεολιθών. 12<sup>ο</sup> Σεμ. Προστασία του Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 75-82.
- Φιλίππιδης Α. & Τσιραμπίδης Α. (2012). Ποιοτικά χαρακτηριστικά των Ελληνικών ζεολιθών, περιβαλλοντικές, βιομηχανικές, αγροτικές και υδατικές χρήσεις του Ελληνικού φυσικού ζεολίθου: Ανασκόπηση. Επιστ. Επετ., Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 101, 125-133.
- Φιλίππιδης Α., Κασώλη-Φουρναράκη Α., Χαριστός Δ. & Τσιραμπίδης Α. (1997). Οι Ελληνικοί ζεόλιθοι ως μέσο απομάκρυνσης από το νερό ιχνοστοιχείων και ρύθμισης του pH. 4<sup>ο</sup> Υδρογ. Συν., Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 539-546.
- Φιλίππιδης Α., Καντηράνης Ν., Δρακούλης Α. & Βογιατζής Δ. (2006). Εξυγίανση και προστασία της λίμνης Κορώνειας με φυσικό ζεόλιθο. 2<sup>ο</sup> Συν. Συμβ. Περιβάλλοντος ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 273-279.
- Φιλίππιδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλίππιδης Σ. & Παραγός Ι. (2007α). Καθαρισμός αστικών λυμάτων και παραγωγή άοσμης λυματολάσπης με τη χρήση πορώδους Ελληνικού φυσικού ζεολίθου των Πετρωτών Έβρου. 3<sup>ο</sup> Πανελ. Συμπ. Πορώδων Υλικών, Θεσσαλονίκη, 23-25.
- Φιλίππιδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλίππιδης Σ. & Παραγός Ι. (2007β). Εξυγίανση και προστασία της λίμνης Κορώνειας με Ελληνικό φυσικό ζεόλιθο των Πετρωτών Έβρου. 3<sup>ο</sup> Πανελ. Συμπ. Πορώδων Υλικών, Θεσσαλονίκη, 110-112.
- Φιλίππιδης Α., Σιώμος Α., Μπαρμπαγιάννης Ν. & Φιλίππιδης Σ. (2007γ). Αγροτικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές με τη Χρήση Ελληνικού Φυσικού Ζεολίθου των Πετρωτών Έβρου. Συν. Jean Monnet: Βιώσιμη ανάπτυξη στην Ευρώπη, Βέροια, Πρακτ., 557-569.
- Φιλίππιδης Α., Αποστολίδης Ν., Παραγός Ι. & Φιλίππιδης Σ. (2008α). Παραγωγή άοσμης λυματολάσπης, καθαρισμός υγρών αποβλήτων βαφείου και αστικών λυμάτων, με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. 3<sup>ο</sup> Περιβαλ. Συν. Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 8σ.
- Φιλίππιδης Α., Αποστολίδης Ν., Παραγός Ι. & Φιλίππιδης Σ. (2008β). Καθαρισμός βιομηχανικών υγρών αποβλήτων βαφείου και παραγωγή συνεκτικής ζεο-λάσπης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. 8<sup>ο</sup> Υδρεγωλ. Συν. Ελλάδα, Αθήνα, Πρακτ., 2, 783-788.
- Φιλίππιδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλίππιδης Σ. & Παραγός Ι. (2008γ). Καθαρισμός αστικών λυμάτων, παραγωγή άοσμης και συνεκτικής ζεο-λυματολάσπης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. 8<sup>ο</sup> Υδρεγωλ. Συν. Ελλάδα, Αθήνα, Πρακτ., 2, 789-798.
- Φιλίππιδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλίππιδης Σ. & Παραγός Ι. (2009). Καθαρισμός αστικών λυμάτων και παραγωγή άοσμης-συνεκτικής λυματολάσπης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. ΥΔΡΟΓΑΙΑ, 425-434.
- Φιλίππιδης Α., Μουστάκα-Γούνη Μ., Κατσιάπη Μ. & Φιλίππιδης Σ. (2011α). Απομάκρυνση κυανοβακτηρίων με τη χρήση Ελληνικού Φυσικού Ζεολίθου. 4<sup>ο</sup> Περιβαλ. Συν. Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 9σ.
- Φιλίππιδης Α., Τσιραμπίδης Α., Τζάμος Ε., Βογιατζής Δ., Παπαστέργιος Γ., Γεωργιάδης Ι., Παπαδόπουλος Α. & Φιλίππιδης Σ. (2011β). Καθαρισμός Υγρών Αποβλήτων της Βιομηχανικής Ζώνης Θεσσαλονίκης με τη χρήση Ελληνικού Φυσικού Ζεολίθου. 21<sup>ο</sup> Πανελ. Συν. Χημείας, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 8σ.

Φιλίππιδης Α., Γκοντελίτσας Α., Τζάμος Ε., Γκαμαλέτσος Π. & Φιλίππιδης Σ. (2012). Παραγωγή άοσμης-συνεκτικής ξεο-λυματολάσπης και ξεο-λάσπης με φυσικό ζεόλιθο. 4<sup>ο</sup> Διεθν. Συν. Ελλ. Εταιρ. Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων, Αθήνα, Πρακτ., 355-360.

#### Ξενόγλωσση

- Baerlocher Ch., Meier W.M. & Olson D.H. 2001. Atlas of Zeolite Framework Types. Elsevier, Amsterdam.
- Barbieri M., Castorina F., Masi U., Garbarino C., Nicoletti M., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A. & Mignardi S. (2001). Geochemical and isotopic evidence for the origin of rhyolites from Petrota (Northern Thrace, Greece) and geodynamic significance. Chem. Erde, 61, 13-29.
- Bartko P., Seidel H. & Kovac G. (1995). Use of clinoptilolite-rich tuffs from Slovakia in animal production: A review. In: Natural Zeolites'93, Occurrence, Properties, Use (Ming D.W. & Mumpton F.A. eds), I.C.N.Z., Brockport, New York, 467-475.
- Bergero D., Rumello G., Sarra C., D'Angelo A. (1997). Effect of natural clinoptilolite or phillipsite in the feeding of lactating dairy cows. In: Natural Zeolites-Sofia'95 (Kirov G., Filizova L. & Petrov O., eds), Pensoft Publ., Sofia-Moscow, 67-72.
- Bish D.L. & Ming D.W. (2001). Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, Vol. 45, Miner. Soc. Amer. & Geochem. Soc., Virginia, USA.
- Cabuk M., Alcicek A., Bozkurt M. & Akkan S. (2004). Effect of Yucca schidigera and natural zeolite on broiler performance. Int. J. Poultry Sci., 3, 651-654.
- Cefali E.A., Nolan J.C., McConnel W.R. & Walters D.L. (1995). Pharmacokinetic study of zeolite A, sodium aluminosilicate, magnesium silicate and aluminium hydroxide in dogs. Pharmaceut. Res., 12, 270-274.
- 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. Appl. Geochem., 12, 693-703.
- Christaki E., Florou-Paneri P., Fortomaris P., Tserveni-Gousi A., Yannakopoulos A., (2002). Effects of dietary inclusion of natural zeolite and flaxseed on body fat deposition in broiler chickens. Zeolite'02, 6th Intern. Conf. Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Thessaloniki, Greece, 61-62.
- Colella C. & Mumpton F.A. (2000). Natural Zeolites for the Third Millenium. De Frede Editore, Napoli.
- Deligiannis K., Lainas Th., Arsenos G., Papadopoulos E., Fortomaris P., Kufidis D., Stamataris C. & Zygoiannis D. (2005). The effect of feeding clinoptilolite on food intake and performance of growing lambs infected or not with gastrointestinal nematodes. Livestock Prod. Sci., 96, 195-203.
- Elliot M.A. & Edwards H.M.Jr. (1991). Comparison of the effects of synthetic and natural zeolite on laying hen and broiler chicken performance. Poultry Sci., 70, 2115-2130.
- Eng K.S., Bechtel R. & Hutcheson D. (2006). The use of Biolite (a calcium clinoptilolite zeolite) in diets for natural beef production. Zeolite'06, 7th Intern. Conf. Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Socorro, New Mexico, USA, 29-30.
- Evans M. (1989). Zeolites: do they have a role in poultry production? In: Recent Advances in Animal Nutrition in Australia (Farrell D.J. Ed), Univ. New England, Armidale.
- Evans M. & Farrell D.J. (1992). No effect of natural or synthetic zeolite on performances and egg shell quality of laying hens. Poultry Sci., 71, 336.
- Filippidis A. (1993). New find of moissanite in the Metaxades zeolite-bearing volcanoclastic rocks, Thrace County, Greece. N. Jb. Miner. Msh, 11, 521-527.
- Filippidis A. (2008). Treatment and recycling of municipal and industrial waste waters using Hellenic Natural Zeolite. AQUA 3<sup>rd</sup> Intern. Conf. Water Sci. & Techn., Athens, Proc., 5p.
- Filippidis A. (2010a). Environmental, industrial and agricultural applications of Hellenic Natural Zeolite. Hellenic J. Geosci., 45, 91-100.
- Filippidis A. (2010b). Purification of municipal wastewaters and production of odorless and cohesive zeo-sewage sludge, using Hellenic Natural Zeolite. Scientific Annals, School of Geology, Aristotle Univ., 100, 55-62.
- Filippidis A. (2013). Industrial and municipal wastewater treatment by zeolitic tuff. Water Today, Jan., V(X), 34-38.
- Filippidis A. & Kantiranis N. (2007). Experimental neutralization of lake and stream waters from N. Greece using domestic HEU-type rich natural zeolitic material. Desalination, 213, 47-55.
- Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. (2000). Environmental uses of natural zeolites from Evros district, Thrace, Greece. Fifth Intern. Conf. Environ. Pollution, Thessaloniki, Proc., 149-155.

- Filippidis A., Kougoulis C. & Michailidis K. (1988). Sr-bearing stilbite in a quartz-monzonite from Vathi, Kilkis, Northern Greece. *Schweiz. Miner. Petr. Mitt.*, 68, 67-76.
- Filippidis A., Godelitsas A., Charistos D., Misaelides P. & Kassoli-Fournaraki 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. *Appl. Clay Sci.*, 11, 199-209.
- Filippidis A., Kantiranis N., Drakoulis A. & Vogiatzis D. (2005). Quality, pollution, treatment and management of drinking, waste, underground and surface waters, using analcime-rich zeolitic tuff from Samos island, Hellas. 7<sup>th</sup> Hellenic Hydrogeol. Conf., Athens, Proc., 2, 219-224.
- Filippidis A., Kantiranis N., Stamatakis M., Drakoulis A. & Tzamos E. (2007). The cation exchange capacity of the Greek zeolitic rocks. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 40(2), 723-735.
- Filippidis A., Apostolidis N., Paragios I. & Philippidis S. (2008a). Zeolites clean up. *Industrial Minerals*, 487, 68-71.
- Filippidis A., Apostolidis N., Philippidis S. & Paragios I. (2008b). Purification of industrial and urban wastewaters, production of odorless and cohesive zeo-sewage sludge using Hellenic Natural Zeolite. Second Intern. Conf. Small Decentral. Water & Wastewater Treat. Plants, Skiathos, Proc., 403-408.
- Filippidis A., Apostolidis N., Paragios I. & Philippidis S. (2008c). Purification of dye-work and urban wastewaters, production of odorless and cohesive zeo-sewage sludge, using Hellenic Natural Zeolite. 1<sup>st</sup> Intern. Conf. Hazardous Waste Manag., Chania, Proc., 8p.
- Filippidis A., Apostolidis N., Paragios I. & Philippidis S. (2008d). Safe management of sewage sludge, produced by treatment of municipal sewage with Hellenic Natural Zeolite. AQUA 3<sup>rd</sup> Intern. Conf. Water Sci. & Techn., Athens, Proc., 5p.
- Filippidis A., Papastergios G., Apostolidis N., Paragios I., Philippidis S. & Sikalidis C. (2009). Odorless and cohesive zeo-sewage sludge produced by Hellenic Natural Zeolite treatment. 3<sup>rd</sup> AMIREG Intern. Conf. Assess. Footprint Res. Utilization & Hazardous Waste Manag., Athens, Proc., 96-100.
- Filippidis A., Papastergios G., Apostolidis N., Philippidis S., Paragios I. & Sikalidis C. (2010a). Purification of urban wastewaters by Hellenic Natural Zeolite. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 43(5), 2597-2605.
- Filippidis A., Moustaka-Gouni M., Papastergios G., Katsiapi M., Kantiranis N., Karamitsou V., Vogiatzis D. & Philippidis S. (2010b). Cyanobacteria removal by Hellenic Natural Zeolite. Third Intern. Conf. Small Decentral. Water & Wastewater Treat. Plants, Skiathos, Proc., 383-387.
- Filippidis A., Moustaka-Gouni M., Kantiranis N., Katsiapi M., Papastergios G., Karamitsou V., Vogiatzis D. & Philippidis S. (2010c). Chroococcus (Cyanobacteria) removal by Hellenic Natural Zeolite. 8<sup>th</sup> Intern. Conf. Natural Zeolites, Sofia, 91-92.
- Filippidis A., Tsirambides A., Kantiranis N., Tzamos E., Vogiatzis D., Papastergios G., Papadopoulos A. & Philippidis S. (2011). Purification of wastewater from Sindos industrial area of Thessaloniki (N. Greece) using Hellenic Natural Zeolite. *Environ. Earth Sci., Springer Berlin, Advances Res. Aquatic Environ.*, 2, 435-442.
- Filippidis A., Kantiranis N., Vogiatzis D., Tzamos E., Papastergios G. & Philippidis S. (2012). Odourless-cohesive zeosewage sludge production and urban wastewater purification by natural zeolite. Intern. Conf. Prot. Restor. Environ. XI, Thessaloniki, Proc., 582-588.
- Filippidis A., Godelitsas A., Kantiranis N., Gamaletsos P., Tzamos E. & Philippidis S. (2013). Neutralization of sludge and purification of wastewater from Sindos industrial area of Thessaloniki (Greece) using natural zeolite. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 47, 8p.
- Fragoulis D., Chaniotakis E. & Stamatakis M.G. (1997). Zeolitic tuffs of Kimolos island, Aegean sea, Greece and their industrial potential. *Cement & Concrete Res.*, 27(6), 889-905.
- Godelitsas A., Misaelides P., Charistos D., Philippidis A. & Anousis I. (1996a). Interaction of HEU-type zeolite crystals with Thorium aqueous solutions. *Chem. Erde*, 56, 143-156.
- Godelitsas A., Misaelides P., Philippidis A., Charistos D. & Anousis I. (1996b). Uranium sorption from aqueous solutions on sodium-form of HEU-type zeolite crystals. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 208, 393-402.
- Godelitsas A., Charistos D., Dwyer J., Tsipis 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. *Microp. Mesop. Mat.*, 33, 77-87.
- Godelitsas A., Charistos D., Tsipis A., Tsipis 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. *Chem. Eur. J.*, 7, 3705-3721.

- Godelitsas A., Charistos D., Tsipis C., Misaelides P., Filippidis A. & Schindler M. (2003). Heterostructures patterned on aluminosilicate microporous substrates: Crystallisation of cobalt (III) tris(N,N-diethylthiocarbamate) on the surface of HEU-type zeolite. *Microp. Mesop. Mat.*, 61, 69-77.
- Gottardi G. & Galli E. (1985). *Natural Zeolites*. Springer-Verlag, Berlin.
- Griffiths J. (1987). Zeolites cleaning up-from the laundry to Three Mile Island. *Industrial Minerals*, 232 (Jan.), 19-33.
- Haidouti C. (1997). Inactivation of mercury in contaminated soils using natural zeolites. *Sci. Total Envir.*, 208, 105-109.
- Hale E.C. (2007). Reduced ammonia emission diets: Implementation costs and production effects. *Intern. Poultry Scientific Forum*, Atlanta, Georgia, 40-41.
- Hall A. & Stamatakis M.G. (1992). Ammonium in zeolitized tuffs of the Karlovassi basin, Samos, Greece. *Can. Miner.*, 30, 423-430.
- Hall A., Stamatakis M.G. & Walsh J.N. (1994). Ammonium enrichment associated with diagenetic alteration in Tertiary pyroclastic rocks from Greece. *Chem. Geol.*, 118, 173-183.
- Hemken R.W., Harmon R.J. & Mann L.M. (1984). Effect of clinoptilolite on lactating dairy cows fed a diet containing urea as a source of protein. In: *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use* (Ming D.W. & Mumpton F.A., eds), I.C.N.Z., Brockport, New York, 175-181.
- Holmes D.A. (1994). Zeolites. In: *Industrial Minerals and Rocks* (Carr D.D. ed.), Soc. for Mining, Metallurgy & Exploration, Inc. Littleton, Colorado, 1129-1158.
- Hutcheson D.P. (1984). Addition of clinoptilolite ores to the diets of feeder cattle. In: *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use* (Ming D.W. & Mumpton F.A., eds), I.C.N.Z., Brockport, New York, 195-199.
- Kantiranis N., Filippidis A., Mouhtaridis Th., Charistos D., Kassoli-Fournaraki A. & Tsirambidis A. (2002). The uptake ability of the Greek natural zeolites. 6<sup>th</sup> Intern. Conf. Natural Zeolites, Thessaloniki, 155-156.
- Kantiranis N., Stamatakis M., Filippidis A. & Squires C. (2004). The uptake ability of the clinoptilolitic tuffs of Samos Island, Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 36(1), 89-96.
- Kantiranis N., Chrissafis C., Filippidis A. & Paraskevopoulos K. (2006). Thermal distinction of HEU-type mineral phases contained in Greek zeolite-rich volcanoclastic tuffs. *Eur. J. Miner.*, 18(4), 509-516.
- Kantiranis N., Sikalidis C., Papastergios G., Squires C. & Filippidis A. (2010). Continuous extra-framework  $\text{Na}^+$  release from Greek Analcime-rich volcanoclastic rocks on exchange with  $\text{NH}_4^+$ . *Scientific Annals, School of Geology, Aristotle Univ.*, 100, 81-87.
- Kantiranis N., Sikalidis K., Godelitsas A., Squires C., Papastergios G. & Filippidis A. (2011). Extra-framework cation release from heulandite-type rich tuffs on exchange with  $\text{NH}_4^+$ . *J. Environ. Manag.*, 92, 1569-1576.
- Kassoli-Fournaraki A., Stamatakis M., Hall A., Filippidis A., Michailidis K., Tsirambides A. & Koutles Th. (2000). The Ca-rich clinoptilolite deposit of Pentalofos, Thrace, Greece. In: *Natural Zeolites for the Third Millennium* (Colella & Mumpton, Eds), De Frede, Napoli, 193-202.
- Katsoulos P.D., Panousis N., Roubies N., Christaki E., Arsenos G., Karatzias H. (2006). Effects of long-term feeding of a diet supplemented with clinoptilolite to dairy cows on the incidence of ketosis, milk yield and liver function. *Vet. Rec.*, 159, 415-418.
- Kirov G.N., Filippidis A., Tsirambidis A., Tzvetanov R.G. & Kassoli-Fournaraki A. (1990). Zeolite-bearing rocks in Petrota area (Eastern Rhodope Massif, Greece). *Geologica Rhodopica*, 2, 500-511.
- Kitsopoulos K.P. (1997a). The genesis of a mordenite deposit by hydrothermal alteration of pyroclastics on Polyegos Island, Greece. *Clays & Clay Minerals*, 45(5), 632-648.
- Kitsopoulos K.P. (1997b). Comparison of the methylene blue absorption and the ammonium acetate saturation methods for determination of CEC values of zeolite-rich tuffs. *Clay Minerals*, 32, 319-322.
- Kitsopoulos K.P. (1999). Cation-exchange capacity (CEC) of zeolitic volcanoclastic materials: Applicability of the ammonium acetate saturation (AMAS) method. *Clays & Clay Minerals*, 47(6), 688-696.
- Kitsopoulos K.P. (2001). The relationship between the thermal behaviour of clinoptilolite and its chemical composition. *Clays & Clay Minerals*, 49(3), 236-243.
- Kitsopoulos K.P. & Dunham A.C. (1996). Heulandite and mordenite-rich tuffs from Greece: A potential source for pozzolanic materials. *Mineralium Deposita*, 31, 576-583.
- Kitsopoulos K.P. & Dunham A.C. (1998). Compositional variations of mordenite from Polyegos island, Greece: Na-Ca and K-rich mordenite. *Eur. J. Miner.*, 10, 569-577.

- 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.
- Kralik G., Speranda M. & Gajcevic Z. (2006). Effects of Nanofeed preparation on egg quality and biochemical indicators in laying hens' serum. XII Eur. Poultry Conf., Verona, Italy, 1-6.
- Kvashali N.P., Mikautadze Z.G. & Urushadze A.Ya. (1980a). Natural zeolites of Georgia in the feeding of broiler chickens. 6<sup>th</sup> Eur. Poultry Conf. Hamburg, Germany, Proc., 3(2), 65-73.
- Kyriakis S.C., Papaioannou D.S., Alexopoulos C., Polizopoulou Z., Tzika E.D. & Kyriakis C.S. (2002). Experimental studies on safety and efficacy of the dietary use of a clinoptilolite-rich tuff in sows: a review of recent research in Greece. *Microp. Mesop. Mat.*, 51, 65-74.
- Lefcourt A.M. & Meisinger J.J. (2001). Effect of adding alum or zeolite to dairy slurry on ammonia volatilization and chemical composition. *J. Dairy Sci.*, 84, 1814-1821.
- Lotfollahian H., Mehdizadeh S. & Mirabdolbaghi J. (2000). Effects of two kinds of Iranian natural zeolite on broiler performance. 21<sup>st</sup> World's Poultry Sci. Congr., Montreal, Canada, 1-2.
- 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* (Kirov, Filizova & Petrov, Eds), Pensoft publ., Sofia-Moscow, 276-281.
- Marantos I., Markopoulos T. & Christidis G.E. (2007). Zeolitic alteration in the Tertiary Feres volcano-sedimentary basin, Thrace, NE Greece. *Mineralogical Magazine*, 71(3), 327-346.
- Marantos I., Markopoulos Th., Christidis G.E. & Perdikatsis V. (2008). Geochemical characteristics of the alteration of volcanic and volcanoclastic rocks in the Feres Basin, Thrace, NE Greece. *Clay Minerals*, 43, 575-595.
- Mayahi M. & Kheradmand H. (2006). The effect of diet supplemented with zeolite and enzymes on the performance of broiler chicks. XII Eur. Poultry Conf., Verona, Italy, 1.
- Miles R., Harms R. & Lourent S. (1986). Influence of sodium zeolite A (Ethacal) on laying hens performance. *Nutr. Rep. Int.* 34, 1097-1103.
- Miner J.R. (1984). Use of natural zeolites in the treatment of animal wastes. In: *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use* (Ming D.W. & Mumpton F.A., eds), I.C.N.Z., Brockport, New York, 263-269.
- Miner J.R., Raja S.N. & McGregor W. (1997). Finely ground zeolite as an odor control additive immediately prior to sprinkler application of liquid dairy manure. Intern. Symp. on Ammonia and Odour Emissions from Animal Production, Vinkeloord, The Netherlands, 717-720.
- Mirabdolbaghi J. & Lotfollahian D.K. (2002). The effect of natural and processed Iranian zeolite on broiler chicken performance. Zeolite'02, 6th Intern. Conf. Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Thessaloniki, Greece, 234.
- 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 Environ. Bull.*, 4, 227-231.
- Misaelides P., Godelitsas A., Filippidis A., Charistos D. & Anousis I. (1995b). Thorium and uranium uptake by natural zeolitic materials. *Sci. Total Environ.*, 173/174, 237-246.
- Mitchell S., Michels N.L., Kunze K. & Perez-Ramirez J. (2012). Visualization of hierarchically structured zeolite bodies from macro to nano length scales. *Nature Chem.*, 4, 825-831.
- Moghadam H.N., Rezaei M. & Abadi A.H. (2005). Effect of natural zeolite on performance, and tibia composition of broiler chicks. XVII Eur. Symp. on the quality of poultry meat, Doorwerth, The Netherlands, 361.
- Mumpton F.A. (1978). Role of zeolites in animal feeding. *Cornell Nutr. Conf.*, 68-76.
- Mumpton F.A. (1984a). Natural zeolites. In: *Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture* (Pond W.G. & Mumpton F.A. eds), I.C.N.Z., Brockport, New York, 33-44.
- Mumpton F.A. (1984b). *Flammae et fumus proximi sunt*: The role of natural zeolites in agriculture and aquaculture. In: *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use* (Ming D.W. & Mumpton F.A., eds), I.C.N.Z., Brockport, New York, 3-28.
- Mumpton F.A. (1999). *La roca magica*: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. *USA Nat. Acad. Sci.*, 96, 3463-3470.
- Mumpton F.A. & Fishman P.H. (1977). The application of zeolites in animal science and aquaculture. *J. Anim. Sci.*, 45, 1188-1203.
- Nakaue H.S. & Koelliker J.K. (1981). I. Effects of feeding varying levels of clinoptilolite to dwarf single comb white leghorn pullets and ammonia production. *Poultry Sci.*, 60, 944-949.

- Nakaue H.S., Koelliker J.K. & Pierson M.L. (1981). II. Effects of feeding broilers and the direct application of clinoptilolite on clean and reused litter on broiler performance and house environment. *Poultry Sci.*, 60, 1221-1228.
- Oguz H. & Kurtoglu V. (2000). Effect of clinoptilolite on performance of broiler chickens during experimental aflatoxicosis. *Br. Poultry Sci.*, 41, 512-517.
- Oguz H., Kececi T., Birdane Y.O., Onder F. & Kurtoglu V. (2000a). Effect of clinoptilolite on serum biochemical and haematological characters of broiler chickens during aflatoxicosis. *Res. Vet. Sci.*, 69, 89-93.
- Oguz H., Kurtoglu V. & Coscun B. (2000b). Preventive efficacy of clinoptilolite in broilers during chronic aflatoxin (50 and 100 ppb) exposure. *Res. Vet. Sci.*, 69, 197-201.
- Oliver M.D. (1989). Effect of feeding clinoptilolite (zeolite) to three strain of laying hens. *Br. Poultry Sci.*, 30, 115-121.
- Oliver M.D. (1997). Effect of feeding clinoptilolite (zeolite) on the performances of three strain of laying hens. *Br. Poultry Sci.*, 39, 220-222.
- Ozturk E., Erener G. & Sarica M. (1998). Influence of natural zeolite on performance of laying hens and egg quality. *Tr. J. Agriculture & Forestry*, 22, 623-628.
- Papaioannou D.S., Kyriakis S.C., Papasteriadis A., Roumbies N., Yannakopoulos A. & Alexopoulos C. (2002a). A field study on the effect of in-feed inclusion of a natural zeolite (clinoptilolite) on health status and performance of sows/gilts and their litters. *Res. Vet. Sci.*, 72, 51-59.
- Papaioannou D.S., Kyriakis S.C., Papasteriadis A., Roumbies N., Yannakopoulos A. & Alexopoulos C. (2002b). 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. *Res. Vet. Sci.*, 72, 61-68.
- Papaioannou D.S., Katsoulos P.D., Panousis N. & Karatzias H. (2005). The role of natural and synthetic zeolites as feed additives on the prevention and/or the treatment of certain farm animal diseases: A review. *Microp. & Mesop. Mat.*, 84, 161-170.
- Pavlidou E., Filippousi M., Zamboulis D., Vouroutzis N., Filippidis A. & Georgiadis I. (2009). Preparation and characterization of Palladium supported on zeolites. *XXV Panhellenic Conf. Solid State Physics Materials Sci.*, Thessaloniki, 294-295.
- Pe-Piper G. & Tsolis-Katagas P. (1991). K-rich mordenite from Late Miocene rhyolitic tuffs, Island of Samos, Greece. *Clays & Clay Minerals*, 39(3), 239-247.
- Perraki Th. & Orfanoudaki A. (2004). Mineralogical study of zeolites from Pentalofos area, Thrace, Greece. *Appl. Clay Sci.*, 25, 9-16.
- Perraki Th., Kakali G. & Kontoleon F. (2003). The effect of natural zeolites on the early hydration of Portland cement. *Microp. Mesop. Mat.*, 61, 205-212.
- Pond W.G. (1989). Effects of dietary protein level and clinoptilolite on the weight gain and liver mineral response of growing lambs to copper supplementation. *J. Anim. Sci.*, 67, 2772-2781.
- Pond W.G. (1995). Zeolite in animal nutrition and health. In: *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use* (Ming D.W. & Mumpton F.A., eds), I.C.N.Z., Brockport, New York, 449-457.
- Pond W.G. & Mumpton F.A. (1984). *Zeo-Agriculture, Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture*. I.C.N.Z., Brockport, New York.
- Pond W.G. & Lee J-T. (1984). Physiological effects of clinoptilolite and synthetic zeolite A in animals. In: *Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture* (Pond W.G. & Mumpton F.A. eds), I.C.N.Z., Brockport, New York, 129-145.
- Pond W.G. & Yen J.T. (1987). Effect of supplemental carbadox, an antibiotic combination or clinoptilolite on weight gain and organ weights of growing swine fed maize or rye as the grain sources. *Nutr. Rep. Intern.*, 35, 801-809.
- Pond W.G., Laurent S.M. & Orloff H.D. (1984). Effect of dietary clinoptilolite or zeolite Na-A on body weight gain and feed utilization of growing lambs fed urea or intact protein as a nitrogen supplement. *Zeolites*, 4, 127-132.
- Pond W.G., Yen J.T. & Varel V.H. (1988). Response of growing swine to dietary copper and clinoptilolite supplementation. *Nutr. Rep. Intern.*, 37, 795-803.
- Pond W.G., Yen J.T. & Crouse J.D. (1989). Tissue mineral element content in swine fed clinoptilolite. *Bull. Environ. Contam. Tox.*, 42, 735-742.
- Pond W.G., Ellis K.J., Krook L.P. & Schoknecht P.A. (1993). Modulation of dietary lead toxicity in pigs by clinoptilolite. In: *Natural Zeolites'93, Occurrence, Properties, Use*. I.C.N.Z., Brockport, New York, 170-172.
- Pond W.G., Church D.C. & Pond K.R. (1995). *Basic animal nutrition and feeding*. Wiley, New York.
- Quisenberry J.H. (1968). The use of clay in poultry feed. *Clays & Clay Minerals*, 16, 267-270.

- Ramos A.J. & Hernandez E. (1997). Prevention of aflatoxicosis in farm animals by means of hydrated sodium calcium aluminosilicate addition to feedstuffs: a review. *Animal Feed Sci. & Techn.*, 65, 197-206.
- Roland D. (1988). Further studies of effects of sodium aluminosilicate on egg shell quality. *Poultry Sci.*, 67, 577-584.
- Roland D., Rabon H., Frost T., Laurent S. & Barnes D. (1990). Response of commercial leghorns to sodium aluminosilicate when feed different levels and source of available phosphorus. *Poultry Sci.*, 69, 2157.
- Roland D., Rabon H., Rao K., Smith R., Miller J., Barnes D. & Laurent S. (1993). Evidence for absorption of silicon and aluminum by hens fed sodium zeolite A. *Poultry Sci.*, 72, 447-455.
- Savin S.M., Tsirambides A., Kassoli-Fournaraki A. & Filippidis A. (1993). Oxygen-isotope evidence for the alteration of the Eocene zeolite-bearing volcanoclastic sediments of Metaxades, Thrace, Greece. 4<sup>th</sup> Intern. Conf. Natural Zeolites, Idaho, 180-181.
- Sheppard R.A. (1984). Characterization of zeolitic materials in agricultural research. In: *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use* (Ming D.W. & Mumpton F.A., eds), I.C.N.Z., Brockport, New York, 81-90.
- 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(2), 305-315.
- Stamatakis M.G. (1989a). Authigenic silicates and silica polymorphs in the Miocene saline-alkaline deposits of the Karlovassi basin, Samos, Greece. *Econ. Geol.*, 84, 788-798.
- Stamatakis M.G. (1989b). A boron-bearing potassium feldspar in volcanic ash and tuffaceous rocks from Miocene lake deposits, Samos Island, Greece. *Amer. Miner.*, 74, 230-235.
- Stamatakis M.G., Hall A. & Hein J.R. (1996). The zeolite deposits of Greece. *Mineralium Deposita*, 31, 473-481.
- Tserveni-Gousi A.S., Yannakopoulos A.L., Katsaounis N.K., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A. & Fortomaris P. (1995). The influence of Greek clinoptilolite-bearing rocks on the egg shell quality, in the early stage of laying. Intern. Meet. Natural Zeolites, Sofia, 118.
- Tserveni-Gousi A.S., Yannakopoulos A.L., Katsaounis N.K., Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. (1997). Some interior egg characteristics as influenced by addition of Greek clinoptilolitic rock material in the hen diet. *Archiv Geflugelk.*, 61(6), 291-296.
- Tsirambides A. & Filippidis A. (2012). Exploration key to growing Greek industry. *Industrial Minerals*, 533, 44-47.
- 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(2), 451-460.
- Tsirambides A., Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. (1993). Zeolitic alteration of Eocene volcanoclastic sediments at Metaxades, Thrace, Greece. *Appl. Clay Sci.*, 7, 509-526.
- Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filizova L.D. (1992). *Natural Zeolites*. Ellis Horwood, New York.
- Tsolis-Katagas P. & Katagas C. (1989). Zeolites in pre-caldera pyroclastic rocks of the Santorini volcano, Aegean sea, Greece. *Clays & Clay Minerals*, 37(6), 497-510.
- Tsolis-Katagas P. & Katagas C. (1990). Zeolitic diagenesis of Oligocene pyroclastic rocks of the Metaxades area, Thrace, Greece. *Mineralogical Magazine*, 54, 95-103.
- Tzamos E., Filippidis A., Kantiranis N., Sikolidis C., Tsirambides A., Papastergios G. & Vogiatzis D. (2010). Uptake ability of zeolitic rock from South Xerovouni, Avdella, Evros, Hellas. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 43(5), 2762-2772.
- Tzamos E., Kantiranis N., Papastergios G., Vogiatzis D., Filippidis A. & Sikolidis C. (2011). Ammonium exchange capacity of the Xerovouni zeolitic tuffs, Avdella area, Evros Prefecture, Greece. *Clay Minerals*, 46, 179-187.
- Vaughan D.E.W. (1978). Properties of natural zeolites. In: *Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use* (Sand & Mumpton, eds), Pergamon press, Elmsford, New York, 353-371.
- Vest L. & Shutze J. (1984). Influence of feeding zeolites to poultry under field conditions. In: *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use* (Ming D.W. & Mumpton F.A., eds), I.C.N.Z., Brockport, New York, 211-215.
- Vogiatzis D., Kantiranis N., Filippidis A., Tzamos E. & Sikolidis C. (2012). Hellenic Natural Zeolite as a replacement of sand in mortar: Mineralogy monitoring and evaluation of its influence on mechanical properties. *Geosci.*, 2, 298-307.

- Voudouris P., Magganis A., Kati M., Gerogianni N., Kastanioti G. & Sakelaris G. (2010). Mineralogical constraints to the formation of vein-type zeolites from Kizari area, Thrace Northern Greece. Bull. Geol. Soc. Greece, 43(5), 2786-2797.
- Willis W.L., Quarles C.L. & Fagerberg D.J. (1982). Evaluation of zeolites fed to male broiler chickens. Poultry Sci., 61, 438-442.
- Yannakopoulos A.L., Tserveni-Gousi A.S., Katsaounis N.K., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A. & Tsolakidou A. (1995). The influence of Greek clinoptilolite-bearing rocks on the performance of laying hens, in the early stage of laying. Intern. Meet. Natural Zeolites, Sofia, 120.
- Yannakopoulos A.L., Tserveni-Gousi A.S. & Christaki E. (1998). Effect of natural zeolite on yolk:albumen ratio in hen eggs. Br. Poultry Sci., 39, 506-510.
- 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.
- Yannakopoulos A., Tserveni-Gousi A., Fortomaris P., Arsenos G., Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. (2002). Effects of dietary inclusion of natural Greek zeolite on the reproductive characteristics of sows. 6<sup>th</sup> Intern. Conf. Natural Zeolites, Thessaloniki, 393-394.
- Zamani F. & Nikkhah A. (2003). Effect of dietary supplementation of zeolite on performance and egg quality of laying hens. X Eur. Symp. on the Quality of eggs and egg products, Saint-Brieuc, France, 938- 944.