



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΚΩΤΟΥΛΑ ΣΟΦΙΑ
ΠΑΠΑΣΤΥΛΙΑΝΟΣ ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ

ΔΕΣΜΕΥΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ ΤΗΣ ΝΗΣΟΥ ΣΑΜΟΥ ΚΑΙ ΠΙΘΑΝΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



1 100000 000000 0000 0000 0000 0000 0000 0000 0000 0000

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2007

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
1. ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	2
3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	
3.1. Περιθλασιμετρία Κόνης Ακτίνων-Χ (XRPD)	3
3.2. Δεσμευτική Ικανότητα	3
3.3. Απορρόφηση, Προσρόφηση και Επιφανειακή Επικάθιση	5
4. ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ	8
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	10
6. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	12
7. ΠΙΘΑΝΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ	14
8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	15-17

070264

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

*Αφιερώνεται στους γονείς μας
για τη συμπαράσταση, κατανόηση και
βοήθεια που μας πρόσφεραν κατά τη διάρκεια
των φοιτητικών μας σπουδών.*

1. ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος Σπουδών Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας.

Ο στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η δεσμευτική ικανότητα των ζεόλιθων της νήσου Σάμου και οι πιθανές εφαρμογές τους. Για το σκοπό αυτό επιλέχθηκαν δείγματα ζεόλιθων ανάλκιμου και κλिनοπτιλόλιθου από το νησί της Σάμου. Η ανάλυση αυτών των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας, της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

Στο σημείο αυτό θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε θερμά τον Καθηγητή κ. Ανέστη Φιλιππίδη, για την επιστημονική του γνώση που μας προσέφερε, για την πολύτιμη βοήθειά του στην επεξεργασία και ανάλυση των δεδομένων καθώς και για την καθοδήγησή του στην συγγραφή της διπλωματικής.

Θεσσαλονίκη, 4-10-2007.

Κωτούλα Σοφία (AEM: 3416)

Παπαστυλιανός Αναστάσιος (AEM: 3453)

2. 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 στην φύση απαντούν περίπου 50 είδη. Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι φθηνότερα υλικά από τους συνθετικούς ζεόλιθους. Οι ζεόλιθοι αποτελούν μια ιδιαίτερη τάξη στερεών κρυσταλλικών μικρο-πορωδών υλικών. Η κρυσταλλική δομή τους είναι αξιοσημείωτα ανοικτή με όγκους κενών που φτάνουν μέχρι και το 50% του αφυδατωμένου μέλους (Gottardi & Galli 1985, 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 στην βιομηχανική, γεωργική, κτηνοτροφική και περιβαλλοντική τεχνολογία (Pond & Mumpton 1984, Tsitsishvili et al. 1992, Carr 1994, Tserveni-Gousi et al. 1997, Φιλιππίδης κ.α. 1997, 2006, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2000, 2002, Filippidis & Kassoli-Fournaraki 2000, Yannakopoulos et al. 2000, Φιλιππίδης 2001, 2005, 2007, Harben 2002, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005).

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

3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.1. Περιθλασιμετρία Κόνης Ακτίνων-Χ (XRPD)

Η μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης των εξεταζόμενων δειγμάτων των ζεόλιθων έγινε με χρήση περιθλασίμετρου τύπου PHILIPS PW1820/00 (Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας), εξοπλισμένο με μικροεπεξεργαστή PW1710/00, λυχνία Cu και φίλτρο Ni για τη λήψη CuK_α ακτινοβολίας, ενώ η περιοχή σάρωσης γωνίας 2θ ήταν $3\text{-}63^\circ$ και η ταχύτητα σάρωσης $1,2^\circ/\text{min}$. Πριν την ακτινογράφιση των δειγμάτων έγινε έλεγχος της ευαισθησίας και της ακρίβειας του περιθλασίμετρου με ειδικό πρότυπο καθαρού πυριτίου. Ο τρόπος προετοιμασίας των τυχαία προσανατολισμένων παρασκευασμάτων, οι δειγματολήπτες και οι συνθήκες σάρωσης των όλων δειγμάτων ήταν ακριβώς οι ίδιες.

Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων έγινε με βάση τις απαριθμήσεις (counts) συγκεκριμένων ανακλάσεων, που δεν επηρεάζονται από καμία άλλη ανάκλαση και λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα και το συντελεστή απορρόφησης μάζας (Mass Absorption Coefficient CuK_α) των ορυκτολογικών φάσεων (Filippidis et al. 2007).

3.2. Δεσμευτική Ικανότητα

Η μέθοδος AMAS (Ammonium Acetate Saturation) χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας των δειγμάτων (Kantiranis et al. 2004, Filippidis et al. 2007).

Αρχικά παρασκευάζεται διάλυμα 1N οξικού αμμωνίου με την ακόλουθη διαδικασία: ποσότητα οξικού αμμωνίου σε στερεά κατάσταση ίση με το μοριακό του βάρος ($\text{MB}_{\text{CH}_3\text{COONH}_4} = 77,08$) διαλύονται σε 1 λίτρο νερού ελεύθερου αζώτου. Το pH του διαλύματος επιδιώκεται να είναι 7,0. Η ρύθμισή του γίνεται προσθέτοντας σταγόνες οξικού οξέως ή υγρής αμμωνίας.

Για το κάθε δείγμα κοκκομετρίας $<63\ \mu\text{m}$ δημιουργούνται 4 επιμέρους δείγματα βάρους 100-150 mg το καθένα και τοποθετούνται σε δοκιμαστικούς σωλήνες των 15 ml. Στη συνέχεια προσθέτονται 10 ml διαλύματος $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ και αναδεύουμε για λίγα δευτερόλεπτα έντονα με το χέρι. Κατόπιν τοποθετούνται σε περιστροφικό αναδευτήρα για 24 ώρες. Ακολουθεί φυγοκέντρωση στις 1500 στροφές/λεπτό για 4 λεπτά. Έπειτα αποχύνουμε το

υπερκείμενο διαυγές και προσθέτουμε 10 ml διαλύματος $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ακολουθώντας την ίδια διαδικασία. Πραγματοποιήθηκε συνολικά 10ήμερος κορεσμός. Με τη διαδικασία αυτή δεσμεύονται ιόντα αμμωνίου στο εξεταζόμενο υλικό με μηχανισμούς που θα περιγραφούν παρακάτω.

Αφού ολοκληρωθεί ο κορεσμός με διάλυμα $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, ακολουθεί πλύση των δειγμάτων με 99% ισοπροπυλική αλκοόλη για την απομάκρυνση της περίσσειας NH_4^+ . Συγκεκριμένα προσθέτονται 10 ml ισοπροπυλικής αλκοόλης σε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα και αναδεύουμε έντονα με το χέρι. Ακολουθεί φυγοκέντριση στις 2500 στροφές/λεπτό για 5 λεπτά. Η διαδικασία της πλύσης επαναλαμβάνεται συνολικά 6 φορές. Μετά την 6^η πλύση συλλέγουμε το υπερκείμενο διάλυμα σε ποτήρι ζέσης και ελέγχουμε με προσθήκη αντιδραστήριου (Nessler reagent – αλκαλικό διάλυμα $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$) και πυκνό διάλυμα NaOH , εάν σχηματίζεται καστανό ίζημα ή καστανοκίτρινο διάλυμα. Η παρουσία του ιζήματος ή του καστανοκίτρινου διαλύματος σημαίνει ότι εξακολουθεί να υπάρχει περίσσεια ιόντων NH_4^+ , οπότε πρέπει να επαναληφθεί η διαδικασία της πλύσης. Τέλος, τα δείγματα αφήνονται να ξεραθούν σε θερμοκρασία δωματίου.

Για τη μέτρηση της δεσμευτικής ικανότητας χρησιμοποιήθηκε ιοντόμετρο τύπου JENWAY 3340 Ion/pH Meter συνδυασμένο με ηλεκτρόδιο αμμωνίας ORION. Αρχικά μεταφέρουμε το υλικό σε ποτήρι ζέσης των 100 ml και προσθέτουμε 50 ml H_2O ελεύθερου αζώτου. Τα υδροξύλια που περιέχει το νερό αντιδρούν με τα ιόντα αμμωνίου που είναι δεσμευμένα στα εξεταζόμενα υλικά και δίνουν αέρια αμμωνία σύμφωνα με την παρακάτω αμφίδρομη αντίδραση:



Τοποθετούμε το ποτήρι ζέσης σε μαγνητικό αναδευτήρα και βυθίζουμε το ηλεκτρόδιο αμμωνίας στο ποτήρι ζέσης προσέχοντας να μην παγιδευτούν φυσαλίδες αέρα στη μεμβράνη μέτρησης του ηλεκτρόδιου. Στη συνέχεια προσθέτουμε 0,5 ml 10M NaOH . Η ποσότητα του καυστικού νατρίου ανεβάζει το pH του διαλύματος με αποτέλεσμα η αντίδραση (α) να οδηγείται προς τα δεξιά παράγοντας αέρια αμμωνία. Για την πλήρη μετατροπή των ιόντων αμμωνίου σε αμμωνία το pH του διαλύματος πρέπει να είναι μεγαλύτερο του 11,3. Για να επιτύχουμε το pH αυτό μπορεί να χρειαστεί προσθήκη μικρής

ποσότητας 10M NaOH. Στην επιφάνεια αιωρήματος και μεμβράνης ηλεκτροδίου αμμωνίας παράγεται δυναμικό το οποίο καταγράφεται στη συνέχεια από το ιοντόμετρο σε συγκέντρωση ιόντων αμμωνίου. Τέλος, περιμένουμε να σταθεροποιηθούν οι ενδείξεις και καταγράφουμε τις τιμές. Κάθε δύο ώρες ελέγχεται η ακρίβεια του ηλεκτροδίου με τη χρήση διαλύματος NH_4Cl συγκέντρωσης 1, 0,1, 0,01, 0,001, 0,0001 M.

Ο τύπος που δίνει τη συνολική δεσμευτική ικανότητα του δείγματος είναι ο ακόλουθος:

$$\Delta.I. = (M * V / W) * 100 = \text{meq} / 100 \text{ g}$$

Όπου: $\Delta.I.$ = Δεσμευτική ικανότητα δείγματος.

M= Ένδειξη οργάνου σε moles/liter.

V= Όγκος νερού σε liters.

W= Βάρος δείγματος σε g.

meq = Χιλιοστοϊσοδύναμα.

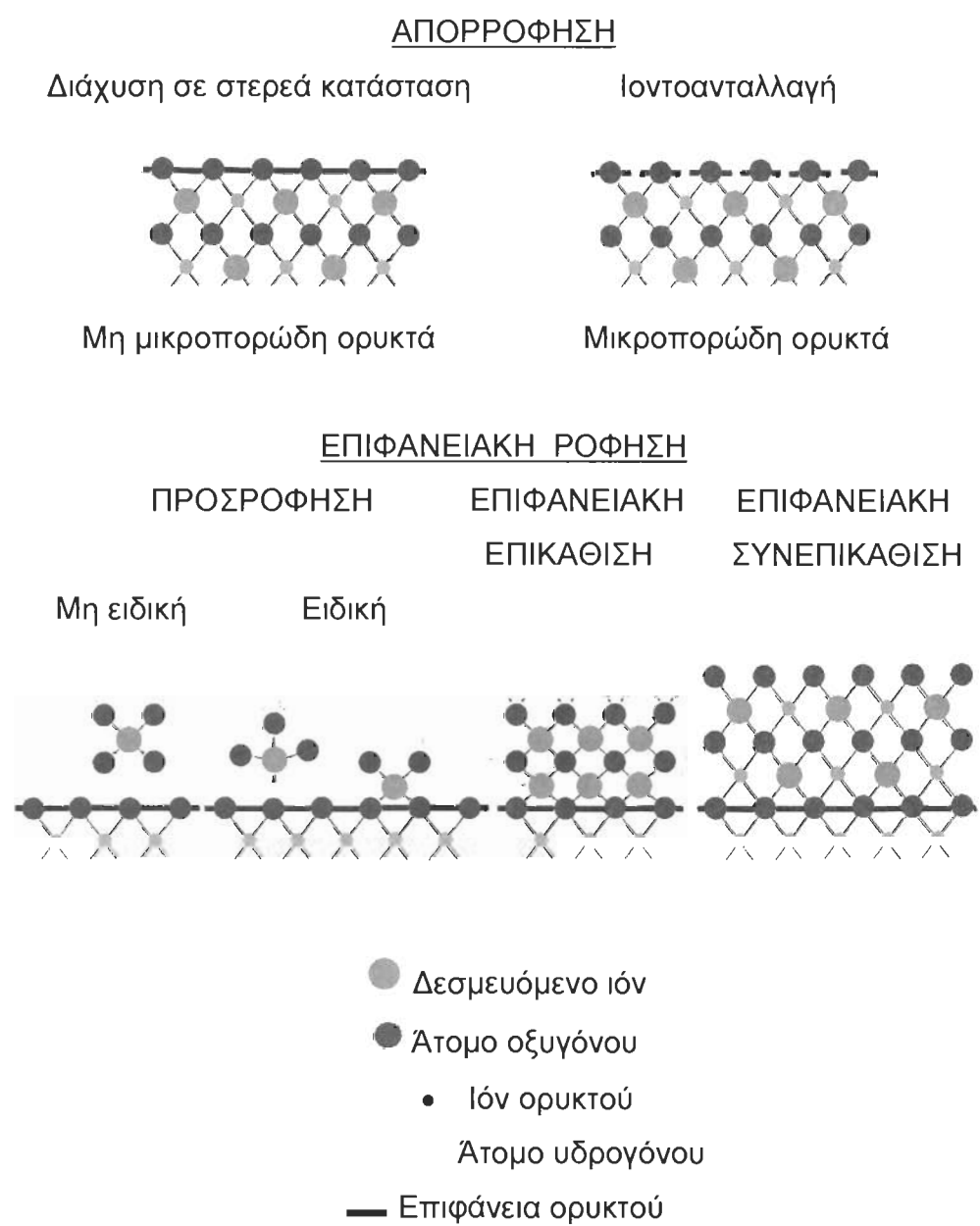
Για το καθένα από τα εξεταζόμενα υλικά προκύπτουν 4 τιμές, από τις οποίες εξάγεται ο μέσος όρος της μικρότερης και της μεγαλύτερης τιμής. Από την τιμή αυτή και από τις άλλες δύο τιμές που απομένουν εξάγεται ο μέσος όρος, ο οποίος αντιπροσωπεύει τη δεσμευτική ικανότητα του εξεταζόμενου δείγματος. Η μέθοδος πιστοποιήθηκε με πρότυπα μίγματα άμορφου και κρυσταλλικών φάσεων και η τυπική απόκλιση της μεθόδου είναι 5 meq/100 g.

3.3. Απορρόφηση, Προσρόφηση και Επιφανειακή Επικάθιση

Η απορρόφηση αναφέρεται σε διεργασία κατά την οποία τα δεσμευόμενα χημικά είδη εισέρχονται μέσα στην κρυσταλλική δομή, πραγματοποιείται με ιοντοανταλλαγή (Σχήμα 1, Γκοντελίτσας 1995).

Η προσρόφηση και η επιφανειακή επικάθιση έχουν να κάνουν με διεργασίες που συμβαίνουν στην επιφάνεια των κρυστάλλων των ορυκτών. Η προσρόφηση μπορεί να είναι ειδική, όταν τα προσροφούμενα είδη ουσιαστικά χημειοροφώνται σχηματίζοντας ισχυρούς χημικούς δεσμούς με ομάδες (π.χ. άτομα οξυγόνου) της επιφάνειας του κρυστάλλου, ή μη-ειδική, όταν τα προσροφούμενα είδη συνδέονται με την επιφάνεια με δυνάμεις Coulomb ή δεσμών υδρογόνου. Σε ορισμένες περιπτώσεις τα προσροφούμενα είδη μπορεί να συνδέονται πολύ χαλαρά (π.χ. δυνάμεις Van der Waals), οπότε

αυτό το είδος προσρόφησης είναι γνωστό ως φυσιορόφηση. Κατά την επιφανειακή επικαθίση ευδιάκριτες στερεές φάσεις (π.χ. οξείδια ή υδροξείδια) αποθέτονται πάνω στην επιφάνεια του ορυκτού και συγκρατούνται εκεί με χαλαρούς ή με ισχυρούς χημικούς δεσμούς. Εάν οι επικαθήμενες φάσεις προέρχονται τόσο από το διάλυμα όσο και από το στερεό (π.χ. είδη που οφείλονται σε διαλυτοποίηση της επιφάνειας), τότε το φαινόμενο αναφέρεται ως επιφανειακή συνεπικαθίση (Σχήμα 1, Γκοντελίτσας 1995).



Σχήμα 1. Μηχανισμοί δέσμευσης ιόντων και ενώσεων από ορυκτά (Γκοντελίτσας, 1995).

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί ότι σπουδαίο ρόλο στις διεργασίες ρόφησης σε επιφάνειες ορυκτών παίζουν οι επιφανειακές όξινες και βασικές (κατά Brönsted και Lewis) ενεργές θέσεις. Επίσης, το ίδιο σημαντική είναι γενικότερα η χημική συμπεριφορά των διαλυμάτων των μετάλλων η οποία αναφέρεται σε διάφορες αντιδράσεις (π.χ. υδρόλυση των μεταλλοϊόντων) οι οποίες με τη σειρά τους ελέγχονται από παραμέτρους όπως το pH και η θερμοκρασία (Γκοντελίτσας 1995, Godelitsas et al. 1999, 2001, 2003, Filippidis et al. 1996, Charistos et al. 1997).

4. ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ

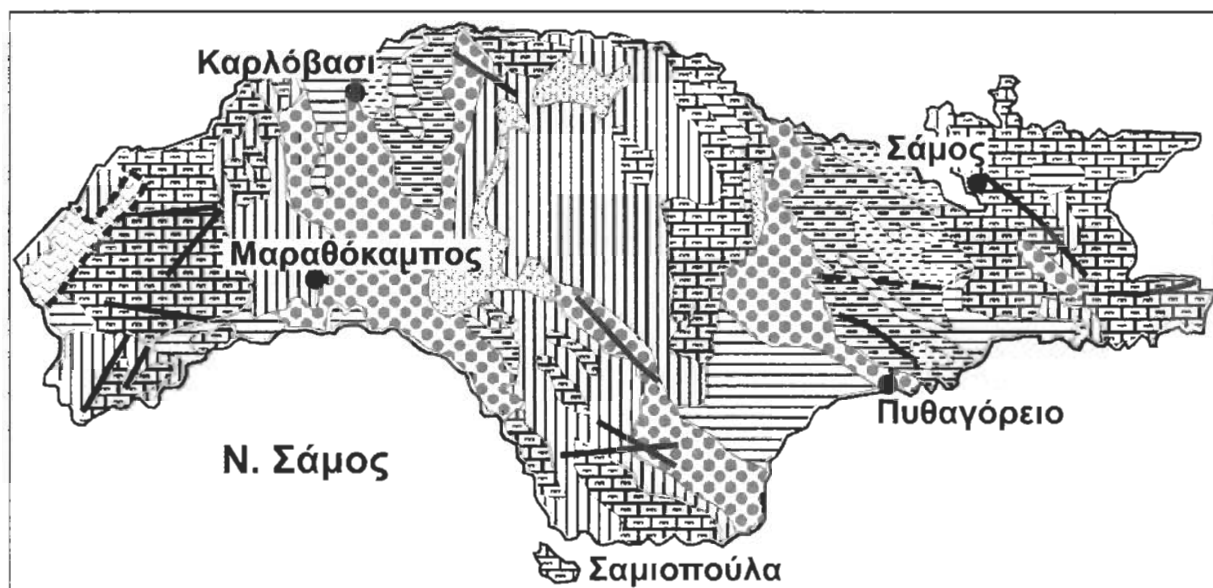
Αντιπροσωπευτικά δείγματα ζεολιθικών τόφων συλλέχθηκαν από τη λεκάνη Καρλοβασίου - Μαραθόκαμπου (Σχήμα 2). Τρία δείγματα από την ανακτιμική ζώνη και τέσσερα από τη κλινοπτιλολιθική ζώνη.

Στο νησί της Σάμου, έχουν αναπτυχθεί δύο κύριες Νεογενείς λεκάνες, η λεκάνη των Μυτιληνίων στη ανατολή και του Καρλοβασίου στη δύση. Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται η γεωλογία της Σάμου. Το Προ-Νεογενές υπόβαθρο και των δύο λεκανών αποτελείται από μάρμαρα, δολομίτες, χαλαζίτες, φυλλίτες, βασικά και υπερβασικά μεταμορφωμένα πετρώματα και μια νεότερη ακολουθία από διαβάσεις, κερατολίθους, περιδοτίτες και ασβεστόλιθους. Οι Νεογενείς αποθέσεις της λεκάνης του Καρλοβασίου αρχίζουν με ένα στρώμα καστανέρυθρου χρώματος επάνω στο οποίο τοποθετούνται τα πρώτα στρώματα του νεογενούς. Οι αποθέσεις του Νεογενούς έχουν ένα μέγιστο πάχος 400 μ. και είναι υποδιαιρεμένες (Stamatakis 1989a,b, Stamatakis & Economidou 1991) σε τέσσερα εύκολα αναγνωρίσιμα στρώματα που διαδοχικά από κάτω προς τα επάνω είναι:

- 1) Ασβεστόλιθοι και μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι με μικρές εμφανίσεις λεπτών λιγνιτικών οριζόντων
- 2) Τοφικά πετρώματα και στρώματα ηφαιστειακής τέφρας που περιέχουν άφθονές πυριτικές ενώσεις
- 3) Δολομιτικοί άργιλοι με εβαπορίτες και
- 4) Πορσελανικούς ασβεστόλιθους και πορσελανίτες πλούσιους σε πολλές μορφές του πυριτίου.

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

Μία ομάδα στρωμάτων 200μ με εναλλαγές κόκκινου και πράσινου χρώματος επικαλύπτει τις Νεογενείς αποθέσεις και αποτελείται από άμμους και πηλούς Πόντιας ηλικίας. Οι αποθέσεις της λεκάνης θεωρούνται ότι είναι ηπειρωτικές, ηλικίας Τορτονίου έως μέσου Πλειόκαινου. Στα περιθώρια της λεκάνης του Καρλοβασίου υπάρχουν ρυολιθικά, δακιτικά, τραχειτικά και βασαλτικά πετρώματα Νεογενούς ηλικίας. Αυτά τα ηφαιστειακά πετρώματα είναι αρμόδια για την τοπική καολινίωση και πυριτίωση των περιβαλλόντων Νεογενών πετρωμάτων.



ΥΠΟΜΝΗΜΑ

	Αλλουβιακές αποθέσεις Ολόκαινου		Όξινα έως ενδιάμεσα ηφαιστειακά Τεταρτογενούς
	Θαλάσσιες αποθέσεις Πλειόκαινου		Όξινα έως ενδιάμεσα ηφαιστειακά Πλειο-Πλειστόκαινου
	Λιμναίες-Χερσαίες αποθέσεις Μειο-Πλειόκαινου		Διαβάσες
	Θαλάσσιες αποθέσεις Μειο-Πλειόκαινου		Ασβεστόλιθοι και μάρμαρα Παλαιοζωικού-Ιουρασικού
	Λιμναίες αποθέσεις Ανωτ. Μειόκαινου		Γνεύσιοι, σχιστόλιθοι και αμφιβολίτες Παλαιοζωικού-Ιουρασικού
	Πυροκλαστικά Τεταρτογενούς		Ρήγματα
	Πυροκλαστικά Πλειστόκαινου		
	Πυροκλαστικά Μειο-Πλειόκαινου		

0 10 km

Σχήμα 2. Νεογενείς λεκάνες της νήσου Σάμου (Stamatakis 1989b).

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Ο Πίνακας 1 περιλαμβάνει τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής μελέτης των εξεταζόμενων ζεολιθικών δειγμάτων της νήσου Σάμου καθώς επίσης και τη δεσμευτική ικανότητα αυτών.

Πίνακας 1. Ορυκτολογία και δεσμευτική ικανότητα των ζεόλιθων.

Δείγμα	Μικροπορώδη ορυκτά (% κ.β)				ΣΜΟ	Μη Μικροπορώδη ορυκτά (% κ.β)		ΣΜΜΟ	Δεσμευτική Ικανότητα (meq/100g)
	Ζεόλιθος		Cl	Mi		Qz	Fs		
	An	Cpt							
A1	35		33	5	73		27	27	170
A2	39		32	3	74		26	26	179
A3	72		3	7	82	6	12	18	334
A4		48	13	4	65	11	24	35	137
A5		74	2	13	89	6	5	11	184
A6		57	2	10	69	3	28	31	149
A7		47	3	12	62	3	35	38	133
ΣΜΟ: Σύνολο Μικροπορωδών Ορυκτών, ΣΜΜΟ: Σύνολο Μη Μικροπορωδών Ορυκτών. An: Ανάλκιμος, Cpt: Κλινοπτιλόλιθος, Cl: Αργιλικά ορυκτά, Mi: Μαρμαρυγίες, Qz: Χαλαζίας, Fs: Άστριοι.									

Ως μικροπορώδη ορυκτά θεωρούνται οι ζεόλιθοι, οι μαρμαρυγίες και τα αργιλικά ορυκτά. Στα εξεταζόμενα δείγματα το σύνολο τους κυμαίνεται μεταξύ 62% κ.β (Δείγμα A7) και 89% κ.β (Δείγμα A5).

Το συνολικό ποσοστό των ορυκτών της ομάδας των ζεόλιθων που προσδιορίστηκαν στα εξεταζόμενα δείγματα κυμαίνεται από 35% κ.β (Δείγμα A1) έως 74% κ.β (Δείγμα A5). Στα δείγματα A1, A2, A3 προσδιορίστηκε ανάλκιμο που κυμαίνεται από 35% κ.β έως 72% κ.β . Στα δείγματα A4, A5, A6, A7 προσδιορίστηκε κλινοπτιλόλιθος με ποσοστό που κυμαίνεται μεταξύ 48% κ.β και 74% κ.β .Τα υπόλοιπα μικροπορώδη ορυκτά (μαρμαρυγίες και αργιλικά ορυκτά) κυμαίνονται σε μικρότερα ποσοστά μεταξύ 2% κ.β (Δείγμα A5 και A6) και 33% κ.β (Δείγμα A1).

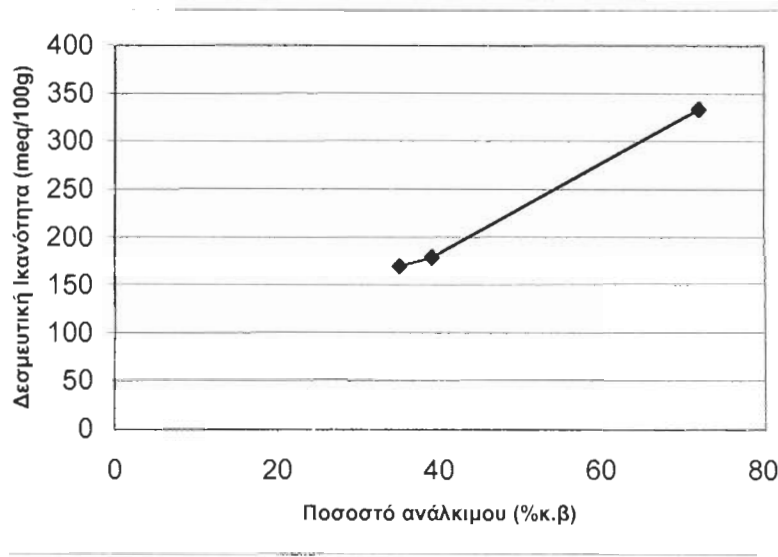
Το ποσοστό των μη μικροπορωδών ορυκτών (χαλαζίας και άστριοι) κυμαίνονται μεταξύ 3% κ.β (Δείγμα A7) και 35% κ.β (Δείγμα A7). Στα

εξεταζόμενα δείγματα το σύνολο τους κυμαίνεται μεταξύ 11% κ.β (Δείγμα A5) και 38% κ.β (Δείγμα A7).

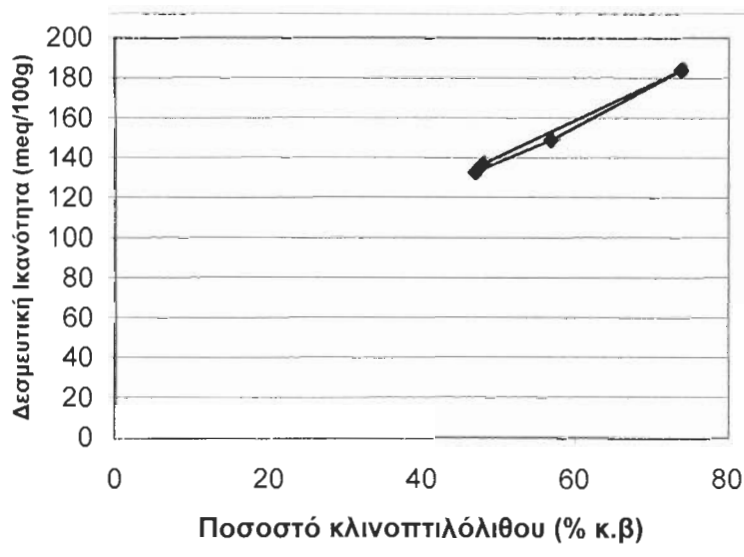
Σύμφωνα με τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα γίνεται αντιληπτό ότι όσο αυξάνει το ποσοστό του ανάλκιμου ή του κλινοπτιλόλιθου αντίστοιχα σε κάθε δείγμα αυξάνει γενικά και η δεσμευτική ικανότητα του ζεόλιθου. Αν τώρα συγκρίνουμε δύο διαφορετικά δείγματα με ίδιο ποσοστό ανάλκιμου στο ένα και κλινοπτιλόλιθου στο άλλο παρατηρείται ότι υπάρχει πολύ μεγάλη διαφορά στην τιμή της δεσμευτικής ικανότητας με σαφή υπεροχή του ζεόλιθου που περιέχει τον ανάλκιμο. Άρα τα δείγματα με μεγάλο ποσοστό ανάλκιμου έχουν μεγαλύτερη σημασία σε ότι αφορά την δεσμευτική τους ικανότητα.

6. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 1 προκύπτουν τα παρακάτω διαγράμματα τα οποία συσχετίζουν την δεσμευτική ικανότητα των ζεόλιθων με α) το ποσοστό τους και β) το σύνολο των μικροπορωδών ορυκτών τους.

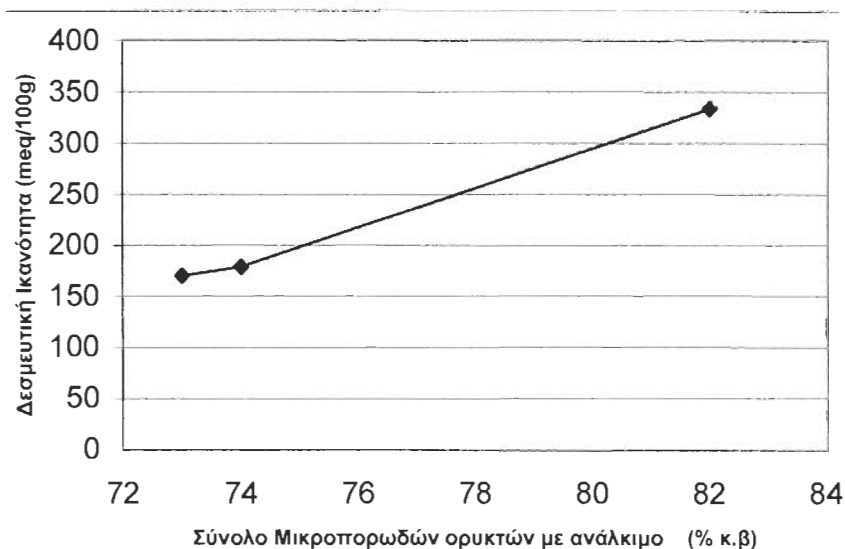


Σχήμα 3. Συσχέτιση ανάλκιμου (% κ.β) με τη δεσμευτική ικανότητα.

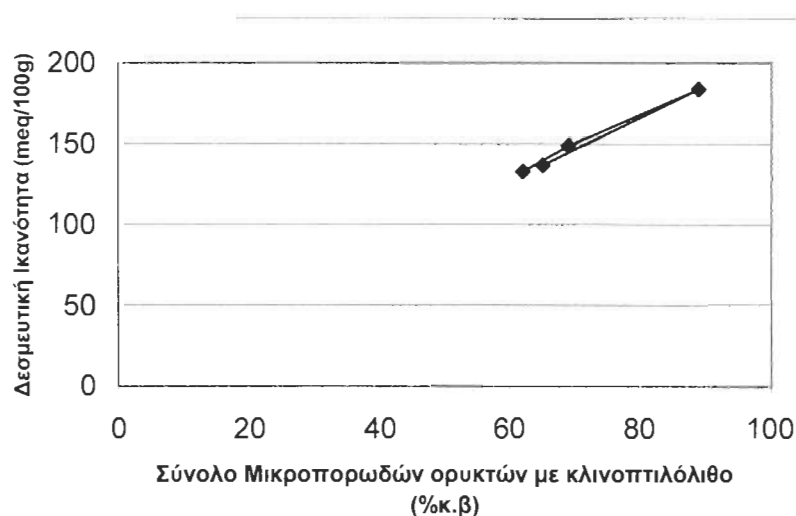


Σχήμα 4. Συσχέτιση κλινοπτιλόλιθου (% κ.β) με τη δεσμευτική ικανότητα.

Παρατηρείται από τα Σχήματα 3 και 4 ότι υπάρχει αυξητική τάση της δεσμευτικής ικανότητας και στις δύο περιπτώσεις, η οποία όμως είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση του ανάλκιμου.



Σχήμα 5. Συσχέτιση συνόλου μικροπορωδών ορυκτών με ανάλκιμο (% κ.β) με τη δεσμευτική ικανότητα.



Σχήμα 6. Συσχέτιση συνόλου μικροπορωδών ορυκτών με κλινοπτιλόλιθο (% κ.β) με τη δεσμευτική ικανότητα.

Παρατηρείται από τα Σχήματα 5 και 6 ότι και στις δύο περιπτώσεις υπάρχει αυξητική τάση της δεσμευτικής ικανότητας των μικροπορωδών ορυκτών, η οποία είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση που τα μικροπορώδη ορυκτά συνοδεύονται από ανάλκιμο.

7. ΠΙΘΑΝΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκαν 7 δείγματα ζεόλιθων από 7 διαφορετικές περιοχές της νήσου Σάμου. Από την μελέτη των δειγμάτων αυτών έγινε σαφές η μεγάλη σημασία των ζεόλιθων της Σάμου σε ότι αφορά την δεσμευτική τους ικανότητα, και ειδικότερα αυτών τα οποία περιέχουν ανάλκιμο σε μεγάλο ποσοστό. Παράλληλα διαθέτουν εξαιρετική ικανότητα εξουδετέρωσης του pH όξινων και βασικών υδάτων καθώς επίσης και απομάκρυνσης μετάλλων, ραδιονουκλιδίων, αερίων, οργανικών και οργανομεταλλικών ενώσεων από τα υδατικά τους διαλύματα (Μισαηλίδης κ.α. 1994, Misaelides et al. 1993, 1995 a,b, Godelitsas et al. 1996 a,b, Φιλιππίδης 2001, 2005, 2007, Filippidis et al. 2005, Filippidis & Kantiranis 2007).

Η ορυκτολογική τους σύσταση και οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες καθιστούν τους ζεόλιθους της Σάμου ως κατάλληλο υλικό για την βελτίωση της παραγωγής και της ποιότητας των παραγόμενων προϊόντων σε πολυάριθμες βιομηχανικές, αγροτικές, κτηνοτροφικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές όπως ζωοτροφές και 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, επεξεργασία λυματολάσπης, εμπλουτισμό οξυγόνου και κλιματισμού του αέρα εργασίας και **διαβίωσης και καθαρισμό και αποξήρανση αερίων.**

Η προσθήκη τους σε τεχνητούς υδροβιότοπους και λοιπές μονάδες διαχείρισης υδάτων καθώς και στις αγροτικές καλλιέργειες συμβάλλει θετικά στην βελτίωση της ποιότητας των υδάτων, στην μείωση της έκπλυσης ιχνοστοιχείων (τοξικά εδάφη και φυτοφάρμακα), στην μετακίνησή τους από το χερσαίο στο υδάτινο περιβάλλον, στην μείωση του προβλήματος του ευτροφισμού των υδάτων καθώς επίσης και στην εξοικονόμηση μέχρι και 50% του ύδατος στις αγροτικές καλλιέργειες. Τέλος η ρίψη τους σε λίμνες και λοιπά κλειστά υδάτινα συστήματα εμπλουτίζει σε οξυγόνο το νερό (οξυγονούχα ρεύματα), μειώνει την ανάπτυξη φυτοπλαγκτού και φυκιών, βελτιώνοντας έτσι την διαβίωση των ψαριών και άλλων οργανισμών στα υδάτινα συστήματα.

8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνόγλωσση

- Γκοντελίτσας, Α.Χ. (1995): Σύνθεση και μελέτη συμπλόκων ενώσεων καθηλωμένων σε φυσικούς ζεόλιθους. Α.Π.Θ. Σ.Θ.Ε. Τμήμα Χημείας, Διδακτορική Διατριβή, Θεσσαλονίκη.
- Μισαηλίδης, Π., Γκοντελίτσας, Α. & Φιλιππίδης, Α. (1994): Δέσμευση Καισίου από ζεολιθοφόρο πέτρωμα της περιοχής Μεταξάδων (Ν. Έβρου, Θράκη). 15^ο Πανελ. Συν. Χημείας (Θεσσαλονίκη), Πρακτ., Α, 218-221.
- Φιλιππίδης, Α. (2001): Ορυκτοί πόροι και περιβάλλον. Διεθνές Συν. Προστατευόμενες Φυσικές Περιοχές και Περιβαλλοντική Εκπαίδευση (Λέσβος 1999), Πρακτ., 449-459.
- Φιλιππίδης, Α. (2005): Εξυγίανση και προστασία των υδάτων της λίμνης Κορώνειας με φυσικό ζεόλιθο. 13^ο Σεμ. για την Προστασία του Περιβάλλοντος (Θεσσαλονίκη), Πρακτ., 73-84.
- Φιλιππίδης, Α. (2007): Ζεόλιθοι Δήμου Τριγώνου του Νομού Έβρου στη βιομηχανική, αγροτική, κτηνοτροφική και περιβαλλοντική τεχνολογία. Ημερίδα: Δυνατότητες Ανάπτυξης στο Βόρειο Έβρο (Πετρωτά Έβρου), Πρακτ., 89-107.
- Φιλιππίδης, Α. & Κασώλη-Φουρναράκη, Α. (2000): Δυνατότητα χρήσης Ελληνικών φυσικών ζεολίθων στην ανάπλαση λιγνιτωρυχείων του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου. 1^ο Συν. Επιτρ. Οικον. Γεωλ.-Γεωχ., ΕΓΕ (Κοζάνη), Πρακτ., 506-515.
- Φιλιππίδης, Α. & Κασώλη-Φουρναράκη, Α. (2002): Διαχείριση υδάτινων οικοσυστημάτων με τη χρήση Ελληνικών φυσικών ζεολίθων. 12^ο Σεμ. για την Προστασία του Περιβάλλοντος (Θεσσαλονίκη), Πρακτ., 75-82.
- Φιλιππίδης, Α. & Καντηράνης, Ν. (2005): Βιομηχανικές, αγροτικές, κτηνοτροφικές και περιβαλλοντικές χρήσεις των φυσικών ζεολίθων της Θράκης. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 37, 90-101.
- Φιλιππίδης, Α., Κασώλη-Φουρναράκη, Α., Χαριστός, Δ. & Τσιραμπίδης, Α. (1997): Οι Ελληνικοί ζεόλιθοι ως μέσο απομάκρυνσης από το νερό ιχνοστοιχείων και ρύθμισης του pH. 4^ο Υδρογεωλογικό Συν. (Θεσσαλονίκη), Πρακτ., 539-546.
- Φιλιππίδης, Α., Καντηράνης, Ν., Δρακούλης, Α. & Βογιατζής, Δ. (2006): Εξυγίανση και προστασία της λίμνης Κορώνειας με φυσικό ζεόλιθο. 2^ο Συν. Συμβουλίου Περιβάλλοντος του ΑΠΘ (Θεσσαλονίκη), Πρακτ., 273-279.

Ξενόγλωσση

- Baerlocher, Ch., Meier, W.M. and Olson, D.H. (2001): Atlas of zeolite framework types. Elsevier, Amsterdam.
- Carr, D.D. (1994): Industrial Minerals and Rocks, Braun-Brumfield Inc., Michigan.
- Charistos, D., Godelitsas, A., Tsipis, C., Sofoniou, M., Dwyer, J., Manos, G., Filippidis, A. and Triantafyllidis, C. (1997): Interaction of natrolite and thomsonite intergrowths with aqueous solutions of different initial pH values at 25^ο C in the presence of KCl: Reaction mechanisms. *Applied Geochemistry*, 12, 693-703.

- Filippidis, A. and Kassoli-Fournaraki, A. (2000): Environmental uses of natural zeolites from Evros district, Thrace, Greece. *5th Int. Conf. Environ. Pollution (Thessaloniki), Proc.*, 149-155.
- Filippidis, A. and 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., Godelitsas, A., Charistos, D., Misaelides, P. and 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. *Applied Clay Science*, 11, 199-209.
- Filippidis, A., Kantiranis, N., Drakoulis, A. and Vogiatzis, D. (2005): Quality, pollution, treatment and management of drinking, waste, underground and surface waters, using analcime-rich zeolitic tuff from Samos island, Hellas. *7th Hellenic Hydrogeological Conf. (Athens), Proc.*, 2, 219-224.
- Filippidis, A., Kantiranis, N., Stamatakis, M., Drakoulis, A. and Tzamos, E. (2007): The cation exchange capacity of the Greek zeolitic rocks. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 40, 723-735.
- Gottardi, G and Galli, E. (1985): Natural Zeolites. Springer-Verlag, Berlin.
- Godelitsas, A., Misaelides, P., Philippidis, A., Charistos, D. and Anousis, I. (1996a): Uranium sorption from aqueous solutions on sodium-form of HEU-type zeolite crystals. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry, Articles*, 208(2), 393-402.
- Godelitsas, A., Misaelides, P., Charistos, D., Philippidis, A. and Anousis, I. (1996b): Interaction of HEU-type zeolite crystals with Thorium aqueous solutions. *Chemie der Erde*, 56, 143-156.
- Godelitsas, A., Charistos, D., Dwyer, J., Tsipis, C., Philippidis, A., Hatzidimitriou, A. and 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., Tsipis, A., Tsipis, C., Philippidis, A., Triantafyllidis, C., Manos, G. and Siapkas, 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., Tsipis, C., Misaelides, P., Philippidis, A. and Schindler, M. (2003): Heterostructures patterned on aluminosilicate microporous substrates: Crystallisation of cobalt (III) tris(N,N-diethyldithiocarbamate) on the surface of HEU-type zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 69-77.
- Harben, W.P. (2002): The Industrial Minerals Handybook: A guide to markets, specifications & prices. Industrial Minerals Information Ltd, Surrey, UK.
- Kantiranis, N., Stamatakis, M., Philippidis, A. and Squires, C. (2004): The uptake ability of the clinoptilolitic tuffs of Samos Island, Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 36(1), 89-96.
- Misaelides, P., Godelitsas, A., Haristos, D., Noli, F., Philippidis, A. and Sikalidis, C. (1993): Determination of heavy metal uptake by the sodium

- form of heulandite using radiochemical techniques. *Geologica Carpathica-Ser. Clays*, 44(2), 115-119.
- Misaelides, P., Godelitsas, A. and 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. and Anousis, I. (1995b): Thorium and uranium uptake by natural zeolitic materials. *The Science of the Total Environment*, 173/174, 237-246.
- Pond and Mumpton F.A. (1984): Zeo-Agriculture, Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture. I.C.N.Z. Brockport, N.Y
- Stamatakis, G.M., 1989a. Authigenic silicates and silica polymorphs in the Miocene saline-alkaline deposits of the Karlovassi basin, Samos, Greece, *Economic Geology*, 84, 788-798.
- Stamatakis, G.M., 1989b. A boron-bearing potassium feldspar in volcanic ash and tuffaceous rocks from Miocene lake deposits, Samos Island, Greece, *American Mineralogist*, 74, 230-235.
- Stamatakis, G.M. and Economou, S.G., 1991. A colemanite and ulexite occurrence in a Late Miocene saline-alkaline lake of West Samos Island, Greece, *Economic Geology*, 86/1, 166-172.
- Tserveni-Gousi, A.S., Yannakopoulos, A.L., Katsaounis, N.K., Filippidis, A. and Kassoli-Fournaraki, A. (1997): Some interior egg characteristics as influenced by addition of Greek clinoptilolitic rock material in the hen diet. *Archiv fur Geflugelkunde*, 61(6), 291-296.
- Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.N. and Filizova, L.D. (1992): Natural Zeolites. Ellis Horwood, New York.
- Yannakopoulos, A., Tserveni-Gousi, A., Kassoli-Fournaraki, A., Tsirambides, A., Michailidis, K., Filippidis, A. and 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.