

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



ΣΟΥΛΤΑΝΑ-ΚΥΡΙΑΚΗ Δ. ΚΩΒΑΙΟΥ

**ΧΡΗΣΗ ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΥ ΤΟΦΦΟΥ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗ
ΕΝΤΟΜΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2019

ΣΟΥΛΤΑΝΑ-ΚΥΡΙΑΚΗ Δ. ΚΩΒΑΙΟΥ
Φοιτήτρια Τμήματος Γεωλογίας, ΑΕΜ: 5133

ΧΡΗΣΗ ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΥ ΤΟΦΦΟΥ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗ ΕΝΤΟΜΩΝ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας, Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων

Ν. Καντηράνης, Αν. Καθηγητής Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ.

© Σουλτάνα-Κυριακή Δ. Κωβαίου, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, 2019

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΧΡΗΣΗ ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΥ ΤΟΦΦΟΥ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗ ENTOMΩΝ – Διπλωματική Εργασία

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 συγγραφέα.

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

Εικόνα Εξωφύλλου: Σουλτάνα-Κυριακή Δ. Κωβαίου

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1 ΖΕΟΛΙΘΟΙ – ΟΡΙΣΜΟΙ – ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ – ΧΡΗΣΕΙΣ.....	1
1.2 ΖΕΟΛΙΘΟΙ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ.....	5
1.3 ΦΥΣΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗ ΕΝΤΟΜΩΝ.....	6
1.4 ΖΕΟΛΙΘΟΙ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗ ΕΝΤΟΜΩΝ.....	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ.....	9
2.1 ΦΥΣΙΚΟΣ ΖΕΟΛΙΘΟΣ.....	9
2.1.1 Δειγματοληψία.....	9
2.1.2 Μικροσκοπική μελέτη.....	9
2.1.3 Περιθλασιμετρία ακτινών Χ.....	10
2.1.4 Μορφολογική μελέτη και μικροανάλυση.....	11
2.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ΣΤΟΝ ΒΡΟΥΧΟ ΤΩΝ ΦΑΣΟΛΙΩΝ.....	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	14
3.1 ΦΥΣΙΚΟΣ ΖΕΟΛΙΘΟΣ.....	14
3.1.1 Μικροσκοπική μελέτη.....	14
3.1.2 Περιθλασιμετρία ακτινών Χ.....	17
3.1.3 Μορφολογική μελέτη και μικροανάλυση.....	18
3.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ΣΤΟΝ ΒΡΟΥΧΟ ΤΩΝ ΦΑΣΟΛΙΩΝ.....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	23
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	25
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	27

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. ΖΕΟΛΙΘΟΙ – ΟΡΙΣΜΟΙ – ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ – ΧΡΗΣΕΙΣ

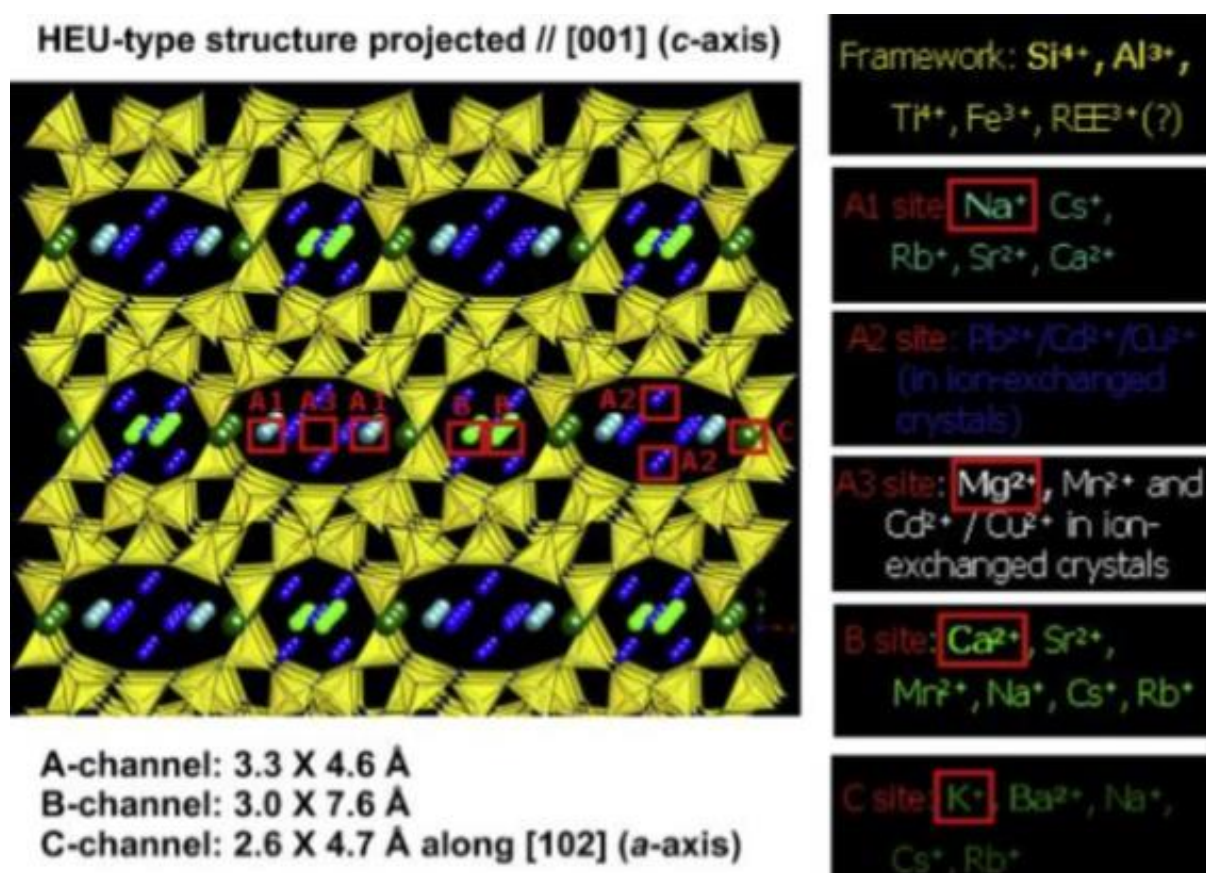
Οι ζεόλιθοι αντιπροσωπεύουν ένα ευρύ φάσμα μικροπορώδων κρυσταλλικών αργιλοπυριτικών ορυκτών και χαρακτηρίζονται από την ιδιότητά προσρόφησης και αποβολής νερού δίχως την καταστροφή του κρυσταλλικού πλέγματός τους (Holmes 1994). Είναι ανάμεσα στα πιο κοινά ορυκτά σε ηφαιστειο-ιζηματογενή, αλλά και σε χαμηλής μεταμόρφωσης πετρώματα. Έχουν βρεθεί σε πετρώματα ποικίλης ηλικίας, λιθολογίας και γεωλογικού περιβάλλοντος και είναι πολύτιμοι δείκτες του αποθετικού και διαγενετικού περιβάλλοντος. Διακρίνονται σε φυσικούς (67 είδη) και συνθετικούς (περισσότερα από 100 είδη) ζεόλιθους και συναντώνται σε ποικίλα χρώματα, από καστανό έως λευκό ή πλήρως άχρωμοι έως διαφανείς (Gottardi & Galli 1985).

Η μεγάλη ομάδα των φυσικών ζεόλιθων είναι συνηθισμένα συστατικά στα κενά και στις κοιλότητες των βασαλτών και άλλων τύπων πετρωμάτων. Κάτω από ειδικές συνθήκες και με την διαδικασία της ζεολιθοποίησης, διάφορα γεωλογικά υλικά μπορούν να μετατραπούν μερικώς ή ολικώς σε ζεόλιθο/ους. Το πιο σύνηθες αρχικό υλικό είναι το όξινης έως ενδιάμεσης σύστασης ηφαιστειακό γυαλί, στο οποίο η αναλογία Si:Al είναι μεγαλύτερη από 4:1. Παγκοσμίως, σχεδόν όλα τα ζεολιθικά κοιτάσματα δημιουργήθηκαν από την εξαλλοίωση της υαλώδους φάσης ιζηματογενών πετρωμάτων ηφαιστειακής προέλευσης. Επιπλέον, άλλα ορυκτά όπως οι άστριοι είναι υλικά που μπορούν να δώσουν ζεόλιθους.

Οι ζεόλιθοι ανήκουν στα τεκτοπυριτικά ορυκτά και παρουσιάζουν μια ανοιχτή τρισδιάστατη δομή που περιέχει ανταλλάξιμα κατιόντα και μόρια νερού. Τα κυριότερα ανταλλάξιμα κατιόντα είναι το Na^+ , Ca^{2+} , K^+ και το Mg^{2+} (Tsitsishvilli et al. 1992, Colella & Mumpton 2000, Baerlocher et al. 2001, Bish & Ming 2001). Τα κατιόντα απαιτούνται για την εξισορρόπηση του φορτίου του πλέγματος των πυριτικών και αργιλικών τετραέδρων. Η διαφορετική σύνδεση του τετραέδρου SiO_4 και του AlO_4 οδηγεί στο σχηματισμό ενός τρισδιάστατου πλέγματος με πόρους και κενά μοριακής διάστασης. Η μορφή, οι διαστάσεις και η σύνδεση ζεολιθικών πόρων και κενών είναι τα βασικά χαρακτηριστικά των ζεόλιθων. Ο όγκος των κενών στην κρυσταλλική δομή των ζεόλιθων φτάνει μέχρι και το 50 % του αφυδατωμένου μέλους (Meier & Olson 1987). Η εσωτερική επιφάνεια αυτών των καναλιών αναφέρεται ότι φτάνει μέχρι και αρκετές εκατοντάδες τετραγωνικά μέτρα ανά γραμμάριο ζεόλιθου, καθιστώντας τους ζεόλιθους εξαιρετικά αποτελεσματικούς στην ανταλλαγή ιόντων. Τα κατιόντα μπορούν να αντικατασταθούν με ανταλλαγή ιόντων και το νερό μπορεί να αφαιρεθεί με θέρμανση.

Πολύ μεγάλο κοιτασματολογικό ενδιαφέρον εμφανίζουν οι φυσικοί ζεόλιθοι τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος – ευλανδίτης). Χαρακτηριστικό τους γνώρισμα είναι η παρουσία πινακοειδών κρυστάλλων και η παρουσία μικρο/νάνο-πόρων σε πλέγμα 10-μελών και 8-μελών δακτυλίων διαστάσεων έως 7,5 Å (Dyer 1988, Baerlocher et al.

2001). Η δομή τους αποτελείται από πέντε διακριτές εξω-πλεγματικές θέσεις (A1, A2, A3, B και C) όπου πραγματοποιείται η ανταλλαγή των κατιόντων. Οι θέσεις τόσο των εξω-πλεγματικών κατιόντων, όσο και των μορίων του νερού μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του ορυκτού εξαρτώνται από τη φύση των κατιόντων που συμμετέχουν στην ανταλλαγή ιόντων (Armbruster & Gunter 1991, Gunter et al. 1994). Επιπλέον, η ακρίβεια της θέσης των καναλιών σχετίζεται με την αναλογία Si:Al και με την ποσότητα του περιεχόμενου νερού στο ζεολιθικό δείγμα. Έτσι, προκαλούνται αλλαγές στην ποσότητα και την διάταξη των μορίων νερού από τις αλλαγές στη σύνθεση των κατιόντων (Bish & Boak 2001).



Εικόνα 1. Μορφολογία του τύπου HEU ζεόλιθου σε τομή // στον c άξονα (Kantiranis et al. 2011)

Ο Mumpton (1960) διαπίστωσε ένα κενό μεταξύ του ευλανδίτη (λόγος Si / Al 2,75 - 3,25) και κλινοπιτιλόλιθου (αναλογία Si / Al 4,25 - 5,25), με τον κλινοπιτιλόλιθο να είναι σταθερός στη θερμοκρασία πάνω από 600 °C. Η έρευνα στον τομέα των ζεόλιθων έχει επικεντρωθεί στη διεύρυνση του πεδίου των συνθετικών τύπων, στην περαιτέρω εκμετάλλευση των ζεόλιθων στις εμπορικές διεργασίες και στην εφαρμογή σύγχρονων τεχνικών χαρακτηρισμού για την ακριβέστερη μελέτη και περιγραφή των περίπλοκων δομικών χαρακτηριστικών τους (Newsam 1986). Όσο μεγαλύτερη είναι η μέση ιοντική

δυνατότητα των εξω-πλεγματικών κατιόντων, τόσο εντονότερη είναι η ικανότητα ενυδάτωσης του κλινοπτιλόλιθου.

Τα ζεολιθικά πετρώματα τα οποία είναι πλούσια σε ποσότητες ζεόλιθων τύπου HEU (κλινοπτιλόλιθο – ευλανδίτη) παρουσιάζουν ιδιότητες που τα χαρακτηρίζουν χρήσιμα σε πληθώρα εφαρμογών. Η υψηλή περιεκτικότητά τους σε ζεόλιθο τύπου HEU (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης), η ορυκτολογική και χημική σύσταση του ζεόλιθου (πλούσιος κυρίως σε K, Ca), η χαμηλή περιεκτικότητά τους σε κύρια στοιχεία, ιχνοστοιχεία και ραδιονουκλίδια, η υψηλή προσροφητική τους ικανότητα και το υψηλό πορώδες (μέσο- και μακρο-πόρους) του ζεόλιθου είναι οι κυριότερες ιδιότητες των ζεολιθικών πετρωμάτων. Επίσης, για όλες τις εφαρμογές, ο ζεολιθικός τόπος πρέπει να είναι απαλλαγμένος από ινώδεις ζεόλιθους (π.χ., εριονίτη, μορντενίτη, ρογγιανίτη, μαζίτη, σκολεσίτη, μεσόλιθο, νατρόλιθο, φερριερίτη) και χαλαζία. Κυρίως οι ινώδεις ζεόλιθοι (εριονίτης, μορντενίτης και σε μικρότερο βαθμό ρογγιανίτης, μαζίτης), και οι κρυσταλλικές φάσεις του SiO₂ (τα ορυκτά χαλαζίας, χριστοβαλίτης, οπάλιος και τριδυμίτης) με την εισπνοή, την κατάποση ή την ένεση είναι τοξικοί, καρκινογόνοι και εξαιρετικά παθογόνοι σε ανθρώπους και ζώα (Davis 1993, Driscoll 1993, Ross et al. 1993, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, 2015, Filippidis 2013, 2014, 2015, Φιλιππίδης 2014, 2015, Φιλιππίδης κ.ά. 2014, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2016, Filippidis et al. 2016).

Ιδιαίτερα σημαντική είναι η ικανότητα των ζεόλιθων να εμφανίζουν έντονες ροφητικές και ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες λόγω της περιεκτικότητάς τους σε ευκόλως ανταλλάξιμα ιόντα. Κατά συνέπεια, έχουν την δυνατότητα να δεσμεύουν, ακινητοποιήσουν και καθηλώνουν σημαντικές ποσότητες μετάλλων στην μάζα τους από ένα υδατικό μέσο (Godelitsas et al. 1999, 2001, 2003, McCusker et al. 2005, Mitchell et al. 2012). Η δέσμευση των βαρέων μετάλλων και ραδιονουκλιδίων αποδίδεται σε μεγάλο βαθμό στις διαδικασίες ιοντοανταλλαγής από ορυκτά με μικροπορώδη (μίκρο-πόροι <20μm) δομή, όπως είναι οι ζεόλιθοι, οι μαρμαρυγίες και τα αργιλικά ορυκτά, και σε μικρότερο βαθμό στη προσρόφηση και επιφανειακή επικάλυψη, αλλά και χημική καθίζηση ορισμένων φάσεων των μετάλλων στις επιφάνειες ορυκτών με μακροπορώδη/μη μικροπορώδη δομή, όπως χαλαζίας, χριστοβαλίτης και άστριοι.

Επιπλέον, παρατηρείται ότι το ζεολιθικό πέτρωμα προσαρμόζει το pH των όξινων και αλκαλικών εδαφών και υδάτων προς το ουδέτερο. Σε όξινα περιβάλλοντα, η αύξηση του pH πραγματοποιείται με τη δέσμευση ιόντων H⁺ στις επιφανειακές βασικές ενεργές θέσεις του ζεόλιθου (κατά Lewis). Σε αλκαλικά περιβάλλοντα, η μείωση του pH πραγματοποιείται με τη μετακίνηση πρωτονίων από τις επιφανειακές όξινες ενεργές θέσεις του ζεόλιθου (κατά Brønsted) και από τα μόρια νερού γύρω από τα ανταλλάξιμα κατιόντα (Filippidis et al. 1996, Charistos et al. 1997, Godelitsas et al. 1999, 2001, 2003). Συγκεκριμένα, επειδή η δομή του κλινοπτιλόλιθου απαρτίζεται επιφανειακά από όξινες (Brønsted) και από βασικές (Lewis) θέσεις, αλληλεπιδρά με μόρια φορτισμένα

θετικά και αρνητικά, ακόμα και όταν αυτά βρίσκονται σε αέρια κατάσταση (Μυτιγλάκη 2017).

Οι μοναδικές φυσικές και χημικές ιδιότητες των ζεόλιθων, σε συνδυασμό με την αφθονία τους σε ιζηματογενείς αποθέσεις και σε πετρώματα που προέρχονται από ηφαιστειακά μητρικά υλικά, τους έχουν καταστήσει χρήσιμους σε πολλές βιομηχανικές, γεωργοκτηνοτροφικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές (Sand & Mumpton 1978, Pond & Mumpton 1984, Tsitsishvili et al. 1992). Για τις διάφορες χρήσεις των ζεολιθικών πετρωμάτων, υφίστανται ορισμένες προδιαγραφές. Συγκεκριμένα, η περιεκτικότητά τους σε κλινοπιλόλιθο πρέπει να είναι $\geq 80\%$ κ.β. και σε αργιλικά ορυκτά $\leq 20\%$ κ.β., και αυστηρά πρέπει να απουσιάζουν ινώδη ορυκτά και χαλαζίας. Επίσης, οι περιεκτικότητας σε ιχνοστοιχεία και ραδιονουκλίδια πρέπει να είναι πολύ χαμηλές (Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, 2015, Εκτελεστικός Κανονισμός ΕΕ αριθ. 651/2013, Filippidis 2013, 2016, Φιλιππίδης 2015α, 2016, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2016, Filippidis et al. 2016a).

Οι ζεολιθικοί τόφοι χρησιμοποιούνται σε μεγάλο αριθμό εφαρμογών σε διάφορους τομείς. Στη βιομηχανία, οι ζεόλιθοι είναι γνωστοί και χρησιμοποιούνται εμπορικά ως παράγοντες διαχωρισμού, ιοντοανταλλακτές, προσροφητές, ως φίλτρα, σε χρώματα, χαρτιά και πλαστικές ύλες. Επίσης, η χρήση ζεόλιθων για περιβαλλοντικές εφαρμογές προσελκύει νέο ερευνητικό ενδιαφέρον, κυρίως λόγω των ιδιοτήτων τους. Η εφαρμογή φυσικών ζεόλιθων για την επεξεργασία των υδάτων και των λυμάτων, με στόχο την αφαίρεση αμμωνίας και βαρέων μετάλλων, ήταν και εξακολουθεί να είναι μια αποτελεσματική τεχνική στις διαδικασίες καθαρισμού του περιβάλλοντος (De Smedt 2015). Οι ζεόλιθοι έχουν και ιατρικές εφαρμογές, για παράδειγμα σε εμβόλια, στην αιμοκάθαρση, στον σχηματισμό οστών κλπ.

Είναι ευρέως γνωστοί για τις χρήσεις τους στη γεωργία, για την απομάκρυνση δυσάρεστων οσμών ζωικών αποβλήτων και για τη βελτίωση του εδάφους (π.χ. αύξηση της ικανότητας συγκράτησης ύδατος και προσρόφησης θρεπτικών στοιχείων και μείωση των επιπέδων βαρέων μετάλλων ή ραδιονουκλεϊδίων). Σε ένα μίγμα με λίπασμα, οι ζεόλιθοι έχουν αποδειχθεί ότι προάγουν την ανάπτυξη των φυτικών ειδών και μειώνουν ταυτόχρονα τη συσσώρευση μετάλλων στο εναέριο τμήμα του φυτού. Σε συνδυασμό με λιπάσματα, οι ζεόλιθοι μπορούν να βοηθήσουν στην αύξηση του pH του εδάφους. Μετά από λίγα χρόνια χρήσης ζεόλιθου στο έδαφος, φαίνεται ότι αυξάνονται οι αποδόσεις των καλλιεργειών και συνεπώς υπό προϋποθέσεις μπορεί να χρησιμοποιείται ως λίπασμα (De Smedt et al. 2015).

Οι ζεόλιθοι αποτελούν κατάλληλα υλικά για πολυάριθμες διατροφικές, ιατρικές, φαρμακευτικές, περιβαλλοντικές, γεωργικές, κτηνοτροφικές, βιομηχανικές και υδατικές εφαρμογές όπως: καθαρισμό αστικών λυμάτων και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων, εξυγίανση και οξυγόνωση υδάτινων οικοσυστημάτων, βελτίωση ποιότητας πόσιμου νερού, ιχθυοκαλλιέργειες, βελτίωση τεχνητών υγροβιότοπων και μονάδων διαχείρισης υδάτων, αποσμητικά υλικά, δέσμευση και απομάκρυνση κυανοβακτηρίων, εξασθενούς χρωμίου και ραδιονουκλιδίων, καθαρισμό και ξήρανση αερίων, μετατροπή

κοπριάς σε άοσμο λίπασμα, προσθετικά ζωοτροφών, υποστρώματα θερμοκηπίων και ανθοκομικής, εδαφοβελτιωτικά γεωργικών καλλιεργειών, βελτιωτικά όξινων και αλκαλικών εδαφών, διαχείριση αποβλήτων μεταλλείων και επιστροφή εδαφών σε γεωργική χρήση, συμπληρώματα διατροφής, βελτίωση γεύσης και ποιότητας τροφίμων κ.ά. (Τσιραμπίδης & Φιλιππίδης 2013).

1.2. ΖΕΟΛΙΘΟΙ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Στη διάρκεια του Νεογενούς, η υψηλή θερμοκρασία, η εκτεταμένη και επαναλαμβανόμενη ηφαιστειακή ενεργότητα (20,7-24,5 Ma, Barbieri et al. 2001) και το ξερό κλίμα στον χώρο της Ελλάδας δημιούργησαν ηπειρωτικές λεκάνες με υψηλή αλμυρότητα και αλκαλικότητα, στις οποίες αποτέθηκαν μεγάλοι όγκοι ηφαιστειοκλαστικού υλικού το οποίο υπέστη έντονη ζεολιθοποίηση. Οι παραπάνω διαδικασίες οδήγησαν στο σχηματισμό ζεόλιθων.

Στον Ελληνικό χώρο είναι καταγεγραμμένες 68 θέσεις στις οποίες εμφανίζονται ζεόλιθοι εννέα τύπων (κλινοπτιλόλιθος-εულανδίτης, εριονίτης, μορντενίτης, ανάλκιμο, σκολεσίτης, στιλβίτης, λομοντίτης, φιλλιψίτης, χαβαζίτης). Οι σημαντικότερες αποθέσεις εντοπίζονται στον Έβρο (Θράκη), στο νησί Σάμος (ανατολικό Αιγαίο) και στα νησιά Κίμωλος, Πολύαιγος, Μήλος και Σαντορίνη (νοτιοδυτικό Αιγαίο). Στα Ιόνια νησιά Ζάκυνθος, Κεφαλονιά και Λευκάδα εντοπίζονται μικρότερες εμφανίσεις, που προέρχονται από ιζήματα βαθιάς θάλασσας μη ηφαιστειακής προέλευσης.

Ωστόσο, οι 33 από τις 68 θέσεις περιέχουν ινώδεις ζεόλιθους (μορντενίτης, εριονίτης, σκολεσίτης) και όλες οι θέσεις περιέχουν χαλαζία. Συμπερασματικά, όλοι οι Ελληνικοί ζεολιθικοί τόφοι κρίνονται ως ακατάλληλοι για την χρήση σε ζώα και για τον άνθρωπο (Μυτιγλάκη 2017). Κατά προσέγγιση, σε 31 τοποθεσίες εμφανίζεται 8-70% ζεόλιθο/ους, σε 3 τοποθεσίες εμφανίζεται 74-77% τύπου HEU ζεόλιθος (κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης) και σε ορισμένες τοποθεσίες στα Πετρωτά Έβρου εμφανίζονται στρώματα ζεολιθικών τόφων με μέση περιεκτικότητα 89% τύπου HEU ζεόλιθο (κλινοπτιλόλιθο-εουλανδίτη) (Kantiranis et al. 2002, Filippidis et al. 2007, 2016a, Filippidis 2010a, Tsirambides & Filippidis 2012, Εκτελεστικός Κανονισμός ΕΕ αριθ. 651/2013). Από τη συγκεκριμένη περιοχή προέρχεται και το δείγμα που διαπιστώθηκε ότι έχει υψηλή εντομοκτόνο δράση.

1.3. ΦΥΣΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗ ΕΝΤΟΜΩΝ

Η χρήση ροφητικών ή αδρανών σκόνων φαίνεται να είναι μια αποτελεσματική και ελπιδοφόρα μη-χημική μέθοδος για τον έλεγχο εντόμων σε αποθηκευμένα προϊόντα. Οι σκόνες αυτές αναφέρονται και ως αδρανείς επειδή ορισμένες από αυτές χρησιμοποιούνται ως φορείς (έκδοχα) σκευασμάτων στα οποία η κύρια δραστική ουσία είναι άλλη από την ροφητική σκόνη.

Στις κηρώδεις και άλλες στερεές λιπιδικές ουσίες του επιδερματίου των εντόμων οφείλεται, σε μεγάλο βαθμό, η προστασία τους από αφυδάτωση. Ορισμένες ορυκτής

προέλευσης σκόνες, όταν είναι αρκετά λεπτόκοκκες, είναι ικανές να διαβρώσουν μηχανικά το επιφανειακό λιπιδικό στρώμα του επιδερματίου του εντόμου και να προκαλέσουν τον θάνατό του από αφυδάτωση. Ωστόσο, οι σκόνες αυτές δεν έχουν αποδειχτεί μέχρι σήμερα τόσο αποτελεσματικές ώστε να διαδοθούν ως εντομοκτόνα (Τζανακάκης και Κωβαίος 2018).

Ορισμένες άλλες σκόνες, επίσης ορυκτής προέλευσης, που έχουν μεγάλη ικανότητα απορρόφησης κηρωδών και άλλων λιπιδικών ουσιών, αποδείχτηκαν αποτελεσματικότερες. Η εντομοκτόνος δράση, άρα η εντομοτοξικότητά τους, σχετίζεται με την ειδική επιφάνειά τους αρκεί οι πόροι των σωματιδίων τους να είναι αρκετά μεγάλοι ώστε να μπορούν να μπουν μέσα τους μόρια των κηρών του επιδερματίου. Συνεπώς, η εντομοκτόνος ικανότητάς του σχετίζεται, μεταξύ άλλων, με την ειδική τους επιφάνεια (Τζανακάκης και Κωβαίος 2018).

Ανάμεσα σε αυτές τις αδρανείς σκόνες, η γη διατόμων (DE) έχει μελετηθεί διεξοδικά για την αποτελεσματικότητά της ενάντια σε έντομα σε αποθηκευμένα προϊόντα. Η βασική σύστασή της είναι το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου. Είναι μια γεωλογική απόθεση που αποτελείται από συσσωρευμένους απολιθωμένους σκελετούς πολυάριθμων ειδών μονοκύτταρων οργανισμών, θαλάσσιων και γλυκών υδάτων, ιδιαίτερα διατόμων και άλλων φυκών. Η πλειονότητα αυτών των αποθέσεων σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια του Παλαιογενούς – Νεογενούς.

Η γη διατόμων περιέχει πορώδη σωματίδια με ορισμένες λειαντικές ιδιότητες και την ικανότητα απορρόφησης των λιπιδίων περίπου τρεις ή περισσότερες φορές της μάζας των σωματιδίων. Οποιαδήποτε γη διατόμων με υψηλή ικανότητα απορρόφησης ελαίου είναι ένα πιθανό εντομοκτόνο. Πέρα από την ικανότητα απορρόφησης, το μέγεθος των σωματιδίων, η χημική σύσταση, η ομοιομορφία και το σχήμα των σωματιδίων, το pH και η καθαρότητα του υλικού επηρεάζουν την εντομοκτόνο αποτελεσματικότητα της ένωσης (Korunic 1998). Η εντομοκτόνος γη διατόμων θα πρέπει να αποτελείται από άμορφο πυρίτιο, με σωματίδια διαμέτρου $<10\ \mu\text{m}$, με pH $<8,5$, να περιέχει τον ελάχιστο δυνατό αριθμό σωματιδίων αργίλου και λιγότερο από 1% κρυσταλλικό πυρίτιο. Τα σωματίδια της γης διατόμων καταστρέφουν το επιδερμάτιο των εντόμων αποτρέποντας τα λιπίδια να περιορίσουν την απώλεια νερού. Ως αποτέλεσμα, το έντομο χάνει την υγρασία του σώματος μέσω των διαβρώσεων του επιδερματίου και πεθαίνει, μετά από ένα χρονικό διάστημα, από αφυδάτωση (Korunic 2016).

Ο καολίνης ανήκει επίσης στις αδρανείς σκόνες και χαρακτηρίζεται από μηχανικές ιδιότητες παρόμοιες με τη γη διατόμων. Είναι ένα λεπτόκοκκο αργιλοπυριτικό ορυκτό λευκού χρώματος, χημικά αδρανές και υδατοδιαλυτό. Δημιουργεί ένα επιφανειακό στρώμα προστασίας για το φυτό με αποτέλεσμα να απωθεί τα έντομα να κινηθούν και να τραφούν. Συγχρόνως, μειώνει την μακροζωία και αυξάνει τη θνησιμότητα των αρθροπόδων. Επιπλέον, τα σωματίδια καολίνη δημιουργούν ένα λεπτό στρώμα στην επιφάνεια των φυτικών μερών, που παρεμποδίζει την ωστοκία και την τροφική

δραστηριότητα των εντόμων. Έχει δοκιμαστεί ιδιαίτερα εναντίον διπτέρων, αφίδων και θριπών (Knight et al. 2000).

Στην Ελλάδα, ο καολίνης χρησιμοποιείται ευρέως ως εντομοκτόνο με το εμπορικό όνομα Surround. Σύμφωνα με όσα αναγράφονται στην ετικέτα του, το Surround δρα ως «Προστατευτικό αποθητικό εντόμων», το οποίο δημιουργεί ένα προστατευτικό επίστρωμα (φίλμ) στην επιφάνεια των φυτών και δρα αποθητικά και εριθιστικά στα έντομα. Επίσης, καμουφλάρει την καλλιέργεια από τα μεταναστεύοντα έντομα αλλάζοντας το μήκος κύματος του φωτός που εκπέμπεται από την επιφάνειά της. Το επίστρωμα (φίλμ) καολίνη, που καλύπτει τα φυτά, ενώ επιτρέπει την φωτοσύνθεση, αντανακλά τις βλαβερές IR και UV ακτινοβολίες αυξάνοντας έτσι τη δέσμευση του άνθρακα και εμποδίζοντας τα ηλιοκαύματα.

1.4. ΖΕΟΛΙΘΟΙ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗ ΕΝΤΟΜΩΝ

Στην γεωργία, οι φυσικοί ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ως εδαφοβελτιωτικά επειδή μπορούν να συγκρατούν και να αποδεσμεύουν σταδιακά ορισμένα θρεπτικά συστατικά, όπως αμμωνία και κάλιο, και συνεπώς να αυξάνουν τη διάρκεια της διαθεσιμότητάς τους για τα φυτά, με αποτέλεσμα να ελαττώνονται οι ανάγκες για χρήση λιπασμάτων. Επίσης, ενισχύουν το ριζικό σύστημα των φυτών και την ικανότητα του εδάφους για δέσμευση νερού (Colella & Mumpton 2000, Bish & Ming 2001, Filippidis 2010, 2016, Hatzigiannakis et al. 2016). Οι φυσικοί ζεόλιθοι εφαρμόστηκαν επιτυχώς για την αποκατάσταση μολυσμένων εδαφών και ως φορείς λιπασμάτων. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται ως πρόσθετο ζωοτροφών λόγω της υψηλής απορρόφησης των επικίνδυνων μυκοτοξινών, οι οποίες προκαλούν προβλήματα υγείας, και της μείωσης δυσάρεστων οσμών των ζωϊκών αποβλήτων (Φιλιππίδης 2010).

Ο ζεόλιθος διαφέρει από τη γη διατόμων και τον καολίνη ως προς την ορυκτολογική και χημική σύνθεση, το μέγεθος, την ικανότητα απορρόφησης, τη μορφή και τη δομή των ορυκτών και την ύπαρξη μικρο – νάνο πόρων στο πλέγμα του. Ωστόσο, ο τρόπος δράσης του ως εντομοκτόνο δείχνει να είναι παρόμοιος με την δράση των προαναφερθεισών αδρανών σκόνων. Απομακρύνει μερικώς το επιφανειακό στρώμα του σώματος του εντόμου (επιδερμάτιο) με την διάβρωση του επιφανειακού λιπιδικού στρώματος ή διασπά το επιδερμάτιο με την προσρόφηση των λιπιδικών του ουσιών σε σωματίδια απορρόφησης. Και οι δύο διαδικασίες προκαλούν ταχύτατη απώλεια νερού από το σώμα του εντόμου και οδηγούν στο θάνατο από αφυδάτωση (De Smedt 2015). Σύμφωνα με ορισμένες αναφορές, οι σκόνες ζεόλιθων επικάθονται στην επιφάνεια του σώματος και προκαλούν απόφραξη του αναπνευστικού συστήματος και θάνατο από ασφυξία στα έντομα (Korunic 1997).

Οι Andric et al. (2012) μελέτησαν την εντομοκτόνο δράση των φυσικών ζεόλιθων στα έντομα *Sitophilus oryzae*, που προσβάλλουν αποθηκευμένους σπόρους σίτου και ρυζιού και *Tribolium castaneum*, που προσβάλλουν αποθηκευμένο αλεύρι, και βρήκαν ότι προκαλούν υψηλά ποσοστά θνησιμότητας των εντόμων. Ο φυσικός ζεόλιθος

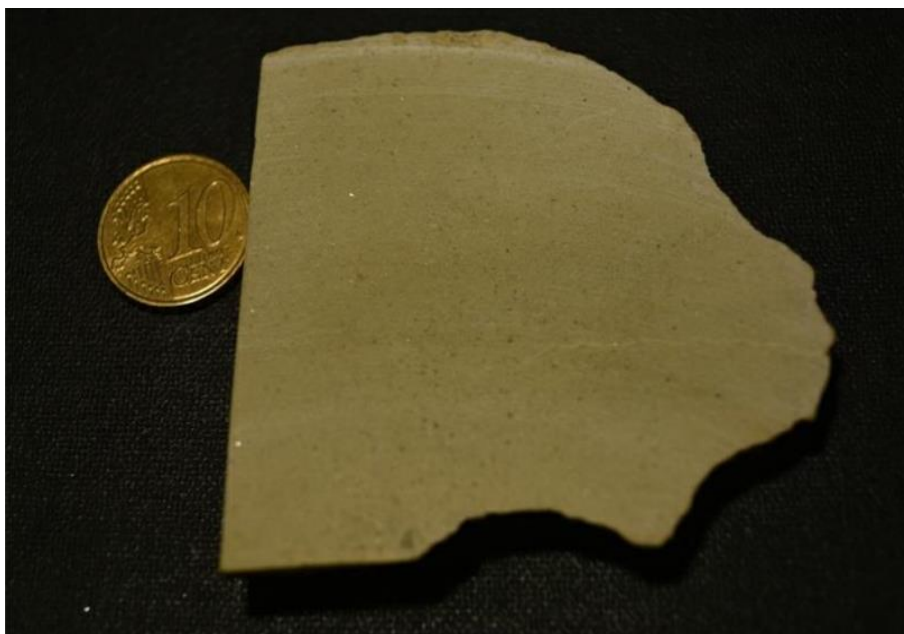
βρέθηκε επίσης να έχει υψηλή εντομοκτόνο δράση στο έντομο *Sitophilus zeamais* που προσβάλλει αποθηκευμένο καλαμπόκι (Haryadi et al. 1994) και για τρία είδη του γένους *Sitophilus*, που προσβάλλουν αποθηκευμένο σιτάρι (Kljajic et al. 2010). Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις, ο ζεόλιθος εφαρμόζονταν ως σκόνη και αναμιγνύονταν με τους αποθηκευμένους σπόρους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

2.1 ΦΥΣΙΚΟΣ ΖΕΟΛΙΘΟΣ

2.1.1. Δειγματοληψία

Το δείγμα ζεολιθικού τόφφου (NA11) διαδοχικών στρωμάτων που μελετήθηκε συλλέχθηκε από τον καθηγητή Α. Φιλιππίδη στην περιοχή Ρέμα Ντρίστα των Πετρωτών του Ν. Έβρου. Η πετρογραφική μελέτη του φυσικού ζεόλιθου πραγματοποιήθηκε σε λεπτή τομή στο πολωτικό μικροσκόπιο. Η ορυκτολογική σύσταση του ζεόλιθου υπολογίστηκε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτινών-Χ, ενώ η μορφολογία των ορυκτών που περιέχονται στο φυσικό ζεόλιθο μελετήθηκε στο σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM-EDS).



Εικόνα 2. Δείγμα NA11 ζεολιθικού τόφφου (Μυτιγάκη 2017)

Ορυκτολογική μελέτη

Η ορυκτολογική μελέτη περιλαμβάνει την μικροσκοπική μελέτη του δείγματος και την μελέτη με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτινών-Χ για τον υπολογισμό της ορυκτολογικής του σύστασης.

2.1.2 Μικροσκοπική μελέτη

Παρασκευάστηκε λεπτή στιλπνή τομή από το αντιπροσωπευτικό δείγμα NA11 του ζεολιθικού τόφφου της θέσης Ρέμα Ντρίστα των Πετρωτών Ν. Έβρου για τον

προσδιορισμό των πετρογραφικών χαρακτηριστικών, συγκεκριμένα του ιστού, των αλλοιώσεων και της ορυκτολογικής σύστασης. Η τομή μελετήθηκε σε πολωτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

2.1.3 Περιθλασιμετρία ακτίνων-X

Με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X έγινε η ανάλυση της ορυκτολογικής σύστασης του εξεταζόμενου δείγματος. Χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου PHILIPS PW 1820/00 (Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Α.Π.Θ.), εξοπλισμένο με μικροεπεξεργαστή PW 1710/00, λυχνία Cu και φίλτρο Ni για τη λήψη $\text{Cu}_{K\alpha}$ ακτινοβολίας, ενώ η περιοχή σάρωσης γωνίας 2θ ήταν $3-63^\circ$ και η ταχύτητα σάρωσης $1,2^\circ/\text{min}$ (Εικ. 4). Πριν την ακτινογράφιση του δείγματος έγινε έλεγχος της ευαισθησίας και της ακρίβειας του περιθλασίμετρου με ειδικό πρότυπο καθαρού πυριτίου.

Για την εφαρμογή της μεθόδου, το δείγμα παρέμεινε σε θερμοκρασία δωματίου για να ξηραθεί. Ακολούθως, λήφθηκε αντιπροσωπευτική ποσότητα η οποία θραύτηκε και κονιοποιήθηκε σε γουδί από αχάτι μέχρι να ομογενοποιηθεί. Προτιμήθηκε η χρήση αχάτινου γουδιού και η κονιοποίηση με το χέρι γιατί με αυτή την μέθοδο αποφεύγεται η καταστροφή ή διαστροφή του κρυσταλλικού πλέγματος κάποιων ορυκτών (ασβεστίτης, αργίλικά ορυκτά κ.ά.). Στη συνέχεια ακολούθησε η δημιουργία παρασκευάσματος κόνεως τυχαίου προσανατολισμού με την τοποθέτηση του κονιοποιημένου δείγματος σε ειδική αντικειμενοφόρα πλάκα.

Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτών έγινε με βάση τις απαριθμήσεις συγκεκριμένων ανακλάσεων, που δεν επηρεάζονται από άλλη ανάκλαση, λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα και τον συντελεστή απορρόφησης μάζας για ακτινοβολία $\text{Cu}_{K\alpha}$ των ορυκτών που προσδιορίστηκαν. Διορθώσεις των ποσοστών των ορυκτών που αναγνωρίστηκαν έγιναν με χρήση εξωτερικών πρότυπων μιγμάτων των περισσότερων ορυκτών που συμμετέχουν στο εξεταζόμενο δείγμα.

Από τη μορφολογική εξέταση του περιθλασιογράμματος διαπιστώθηκε ότι η παρουσία άμορφου υλικού χαρακτηρίζεται ως μια ή περισσότερες πλατιές ανακλάσεις (αναθόλωση του υποβάθρου) μεταξύ $10-50^\circ 2\theta$ (Guinier 1963), αλλά πιο συχνά ως μια κύρια πλατιά ανάκλαση μεταξύ $10-18^\circ 2\theta$ (Kantiranis et al. 1999). Το συνολικό ποσοστό του περιεχόμενου άμορφου υλικού στο εξεταζόμενο δείγμα υπολογίστηκε με τη σύγκριση του εμβαδού κάθε πλατιάς ανάκλασης, που αντιπροσωπεύεται από το άμορφο υλικό στο δείγμα, με την ανάλογη περιοχή πρότυπων μιγμάτων ορυκτών και διαφορετικών ποσοστών άμορφου υλικού (Καντηράνης κ.α. 2004, Δρακούλης κ.ά. 2005). Σύμφωνα με τους Kantiranis et al. (2006) το όριο ανίχνευσης αυτής της μεθόδου είναι $\pm 2\%$ κ.β.



Εικόνα 3. Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ.

2.1.4. Μορφολογική μελέτη και μικροανάλυση

Η μορφολογία των ορυκτών στο δείγμα του ζεολιθικού τόφφου μελετήθηκε με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) με σύστημα διασποράς ενέργειας (EDS). Είναι το κύριο όργανο σχηματισμού και μικροανάλυσης και λειτουργεί σχεδόν όμοια με ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως. Τα κύρια μέρη από τα οποία απαρτίζεται είναι: α) το ηλεκτρονικό τηλεβόλο, β) τον έλεγχο ευθυγράμμισης, γ) την αεροστεγή βαλβίδα, δ) τους συμπυκνωτές φακούς, ε) το διάφραγμα, στ) τα πηνία σάρωσης, ζ) τον αντικειμενικό φακό, η) την τράπεζα και θ) τον θάλαμο δείγματος.

Η πηγή του φωτός για το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, καθώς και ο χώρος όπου παράγονται, εστιάζονται και επιταχύνονται τα ηλεκτρόνια της ηλεκτρονικής δέσμης είναι το ηλεκτρονικό τηλεβόλο. Τα ηλεκτρόνια δημιουργούνται σε νήμα βολφραμίου σχήματος 'V', το οποίο λειτουργεί ως κάθοδος (αρνητικό δυναμικό). Μέσα από το νήμα εφαρμόζεται ρεύμα. Καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο (θετικό δυναμικό). Η άνοδος, όπως και το κύκλωμα, παράγει ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να κατευθύνει και να επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, δηλαδή να ελέγχει την ενέργειά τους. Καθώς τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο, περνούν μέσα από το σύστημα των συμπυκνωτών φακών που τα μετατρέπει σε δέσμη.

Ο αντικειμενικός φακός είναι ο βασικός φακός του μικροσκοπίου ο οποίος, σε συνδυασμό με το διάφραγμα, σχηματίζει το είδωλο του δείγματος. Η διάμετρος του

διαφράγματος καθορίζει την ποσότητα των ηλεκτρονίων που θα εισέλθουν και θα συμμετέχουν στην διαμόρφωση της εικόνας του δείγματος. Η σάρωση της επιφάνειας του δείγματος είναι αποτέλεσμα της κίνησης της δέσμης που προκαλεί το μαγνητικό πεδίο, το οποίο δημιουργείται στα πηνία σάρωσης.

Η απορροφούμενη ενέργεια από το δείγμα, μετά την πρόσπτωση της δέσμης των ηλεκτρονίων, έχει ως αποτέλεσμα τη διέγερση των ατόμων του δείγματος. Στην περίπτωση που η ενέργεια των ηλεκτρονίων της προσπίπτουσας δέσμης είναι αρκετά υψηλή τότε απελευθερώνεται ηλεκτρόνιο από εσωτερική στοιβάδα και το κενό καλύπτεται από ηλεκτρόνιο από υψηλότερη ενεργειακή στοιβάδα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή ακτίνων-Χ. Η ενέργεια των εκπεμπόμενων ακτίνων-Χ, η οποία είναι ίση με την ενεργειακή διαφορά των δύο στοιβάδων, είναι αντιπροσωπευτική του στοιχείου από το οποίο εκπέμπονται και είναι χρήσιμη για την χημική ανάλυση της σύστασης του δείγματος. Συνεπώς, ενδέχεται η πραγματοποίηση στοιχειομετρικής ανάλυσης του δείγματος που λέγεται μικροανάλυση. Εάν χρησιμοποιείται διάγραμμα ενέργειας-έντασης γίνεται ανάλυση ενεργειακής διασποράς (EDS, Energy Dispersive Spectrology) σε αντίστοιχο φασματόμετρο. Σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιούνται ανιχνευτές διασποράς ενέργειας που επιτρέπουν την ανίχνευση και μέτρηση πολλών χαρακτηριστικών ακτινοβολιών ταυτόχρονα.

Για την ανάλυση των χημικών και των μορφολογικών χαρακτηριστικών του ζεολιθικού δείγματος, κατασκευάστηκε αντιπροσωπευτική λεπτή στιλπνή τομή από το εξεταζόμενο δείγμα και μελετήθηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης του διατμηματικού εργαστηρίου ηλεκτρονικής μικροσκοπίας του Α.Π.Θ. (Εικ. 5). Το μικροσκόπιο είναι τύπου Jeol JSM-840 εφοδιασμένο με σύστημα μικροανάλυσης LINKAN 10000 και λειτουργεί με τάση 15 kV, ένταση ηλεκτρονικής δέσμης <3 nA και διαμέτρου 1 μm. Αναφέρεται ότι δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή στη διάρκεια της μέτρησης για να αποφευχθούν απώλειες εξαιτίας της ιδιότητας των αλκαλικών γαιών και αλκαλίων να εξαχνώνονται.

2.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ΣΤΟΝ ΒΡΟΥΧΟ ΤΩΝ ΦΑΣΟΛΙΩΝ

Η επίδραση του ζεόλιθου στον βρούχο των φασολιών μελετήθηκε με εργαστηριακά πειράματα, σε συνεργασία του Εργαστηρίου Γεωχημείας του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. και του Εργαστηρίου Εντομολογίας του Τμήματος Γεωπονίας του Α.Π.Θ. Ο βρούχος *Acanthoscelides obtectus* (Coleoptera: Bruchidae) αποτελεί ένα ιδιαίτερα σοβαρό εχθρό των αποθηκευμένων φασολιών στην Ελλάδα και η αντιμετώπισή του γίνεται με τη χρήση φωσίνης, που είναι ένα ιδιαίτερα τοξικό για τον άνθρωπο αέριο (καπνιστικό) εντομοκτόνο. Τα πρόδρομα αποτελέσματα αυτής της μελέτης έχουν δημοσιευτεί από τους Floros et al. (2017) και είναι η πρώτη μελέτη για την εντομολογική δράση του φυσικού ζεόλιθου ενάντια στον βρούχο των αποθηκευμένων φασολιών.



Εικόνα 4. Σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) του Α.Π.Θ.

Το δείγμα του φυσικού ζεόλιθου που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα προέρχονταν από την εταιρεία GEO-VET N. Αλεξανδρίδης & ΣΙΑ Ο.Ε. και προέρχεται από τη θέση NA11. Σημαντική προϋπόθεση για την χρήση του ζεολιθικού τόφφου είναι να μην περιέχει ινώδη ορυκτά, όπως επίσης και μικροκρυσταλλικές φάσεις του πυριτίου (χαλαζίας, χριστοβαλίτης, τριδυμίτης και οπάλιος), καθώς είναι ιδιαίτερος παθογόνος για τα ζώα και τον άνθρωπο.

Στα πειράματα δοκιμάστηκαν διαφορετικές δόσεις ζεόλιθου σε συγκεκριμένες ποσότητες σπόρων φασολιών και εξετάστηκε η αποτελεσματικότητά τους για τον βρούχο. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε σκόνη φυσικού ζεόλιθου που αναμίχθηκε με σπόρους φασολιών σε αναλογία 0,5 g (500 ppm), 1 g (1000 ppm), 2 g (2000 ppm), 5 g (5.000 ppm), 10 g (10.000 ppm), 15 g (15.000 ppm), 20 g (20.000 ppm), 25 g (25.000 ppm), 50 g (50.000 ppm), 75 g (75.000 ppm) και 100 g (100.000 ppm) ανά 1 kg σπόρων φασολιών. Τα πειράματα έγιναν σε θερμοκρασία 25°C και σε σχετική υγρασία περίπου 65%. Η καταγραφή των μετρήσεων της θνησιμότητας των εντόμων πραγματοποιούνταν κάθε 24 ώρες.

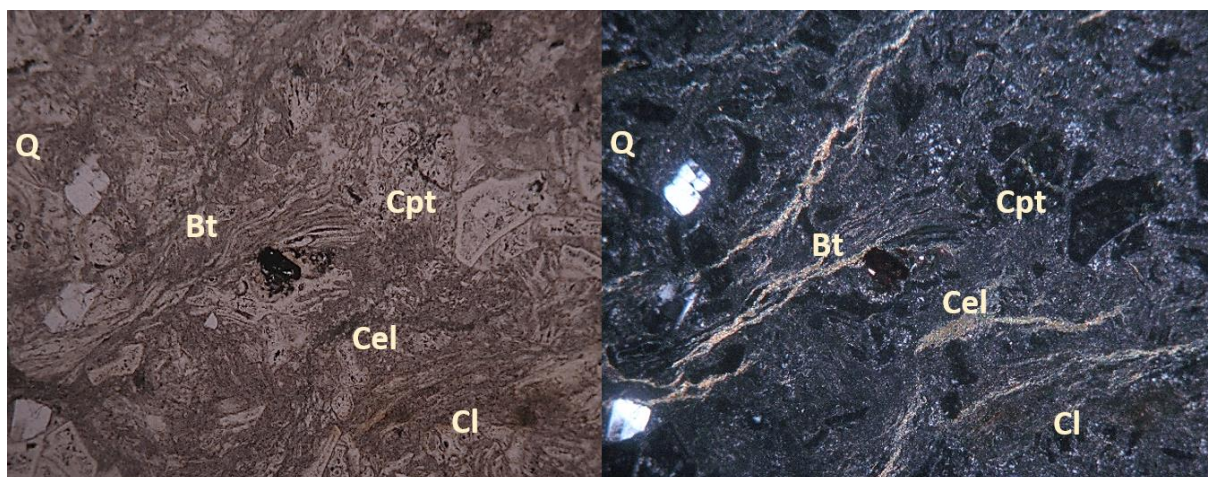
Επίσης, εξετάστηκαν οι επιδράσεις της θερμοκρασίας (T) και της σχετικής υγρασίας (RH) στην αποτελεσματικότητα του φυσικού ζεόλιθου για την αντιμετώπιση του βρούχου. Για το σκοπό αυτό, αξιολογήθηκε η εντομοκτόνος δράση του φυσικού ζεόλιθου σε θερμοκρασίες 15, 20 και 25°C και σε σχετική υγρασία 12, 33, 55, 75 και 94 %.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 ΦΥΣΙΚΟΣ ΖΕΟΛΙΘΟΣ

3.1.1 Μικροσκοπική μελέτη

Η εξέταση των λεπτών τομών στο πολωτικό μικροσκόπιο (Εικ. 6-21) έδειξε ότι το πέτρωμα NA11 του ζεολιθικού τόφφου έχει πορφυριτικό ιστό. Χαρακτηρίζεται από την παρουσία τους ή περισσότερων ορυκτών ειδών με μεγάλο μέγεθος, τα οποία βρίσκονται μέσα σε μια μάζα (θεμελιώδης μάζα) η οποία αποτελείται από πάρα πολύ μικρούς κρυστάλλους, ή ακόμη και από ύαλο. Παρατηρούνται κρύσταλλοι ζεόλιθου, κρύσταλλοι αστρίων (καλιούχων), χαλαζίας, μαρμαρυγίες (βιοτίτης και μοσχοβίτης), σελαδονίτης, θραύσματα μεταμορφωμένων πετρωμάτων και υαλώδης μάζα.



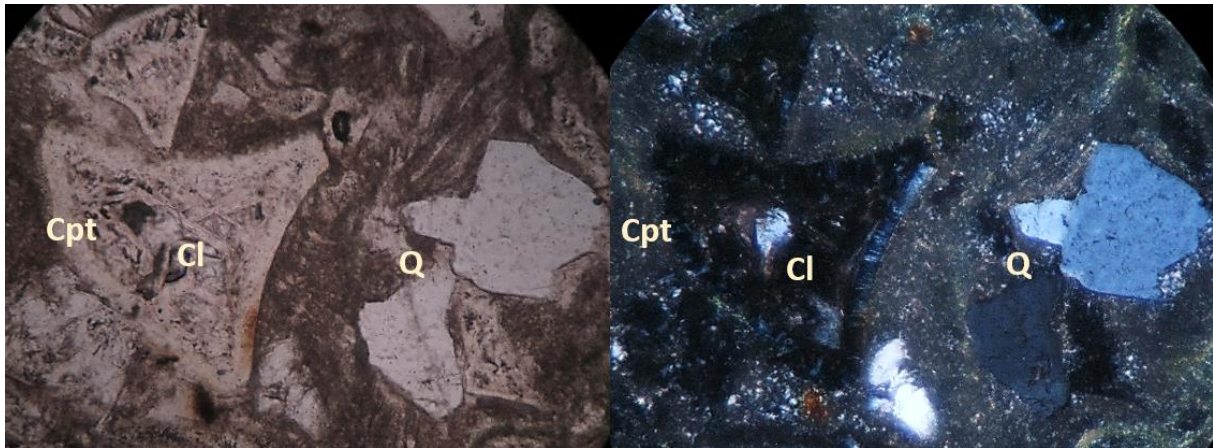
Εικόνα 6. Πορφυριτικός ιστός.

Cpt: Ζεόλιθος, Q: Χαλαζίας, Cel: Σελαδονίτης, Bt: Βιοτίτης, Cl: Αργιλικά ορυκτά, κενά «shards» ανάπτυξης αργιλικού υλικού, N//, μεγέθυνση 5x.

Εικόνα 7. Πορφυριτικός ιστός.

Cpt: Ζεόλιθος, Q: Χαλαζίας, Cel: Σελαδονίτης, Bt: Βιοτίτης, Cl: Αργιλικά υλικά, κενά «shards» ανάπτυξης αργιλικών ορυκτών, N⊥, μεγέθυνση 5x.

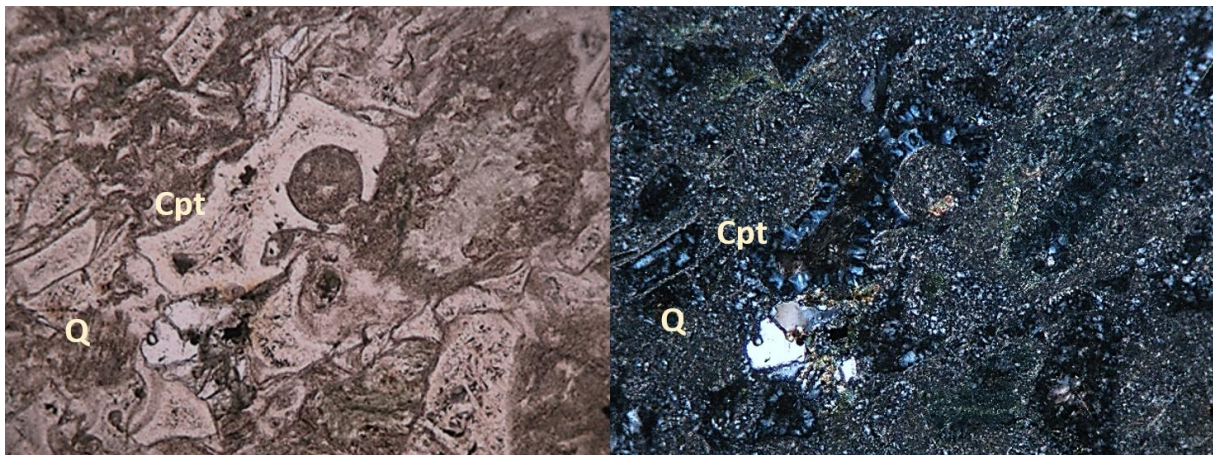
Οι κρύσταλλοι του ζεόλιθου είναι πινακοειδείς και αναπτύσσονται εντός και εκτός των «shards», χαρακτηριστικών κενών που περιμετρικά τους αναπτύσσεται μια πολύ λεπτομερής ζώνη μικροκρυσταλλικών αργιλικών ορυκτών (σμεκτίτης). Τα κενά ανάπτυξης είναι αποτέλεσμα της εξαλλοίωσης ηφαιστειακής υάλου και προϋπαρχόντων καλιούχων αστρίων και για αυτό το λόγο παραμένει περιφερειακά η κύρια κρυσταλλική μορφολογία των συστατικών αυτών και σχηματίζονται οι κρύσταλλοι του ζεόλιθου εσωτερικά. Επίσης, κρύσταλλοι ζεόλιθου εντοπίζονται στην κύρια μάζα σε πολύ λεπτομερή μορφή.



Εικόνα 8. Πινακοειδείς κρύσταλλοι ζεόλιθου και ανάπτυξη αργιλικών υλικών περιφερειακά αυτών. Cpt: Ζεόλιθος, Q: Χαλαζίας, Cl: Αργιλικά υλικά, N//, μεγέθυνση 20x.

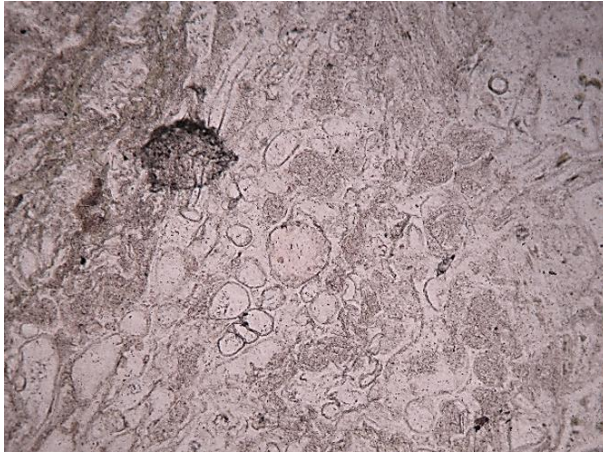
Εικόνα 9. Πινακοειδείς κρύσταλλοι ζεόλιθου και ανάπτυξη υλικών ορυκτών περιφερειακά αυτών. Cpt: Ζεόλιθος, Q: Χαλαζίας, Cl: Αργιλικά υλικά, N⊥, μεγέθυνση 20x.

Στο πρώιμο στάδιο της διαγένεσης του πετρώματος η αφανιτική μάζα υφίσταται εξαλλοίωση και δημιουργούνται κενά. Χαρακτηριστικές είναι και οι δομές ανάπτυξης των κρυστάλλων του ζεόλιθου μέσα σε τέτοιες κοιλότητες ή αλλιώς υαλοσφαιρίδια (glass shards).

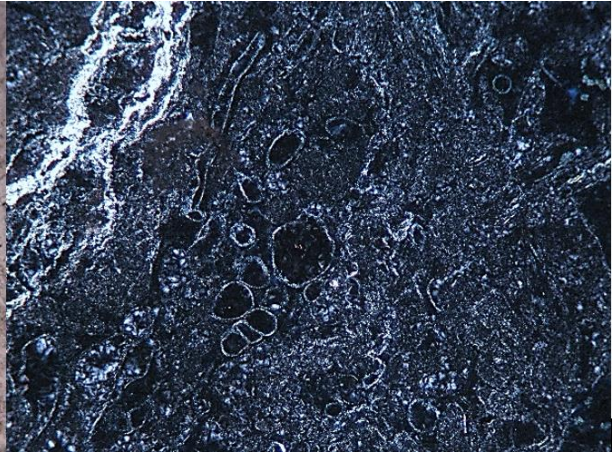


Εικόνα 10. Ανάπτυξη κρυστάλλων ζεόλιθου σε κενά “shards”. Cpt: Ζεόλιθος, Q: Χαλαζίας, N//, μεγέθυνση 10x.

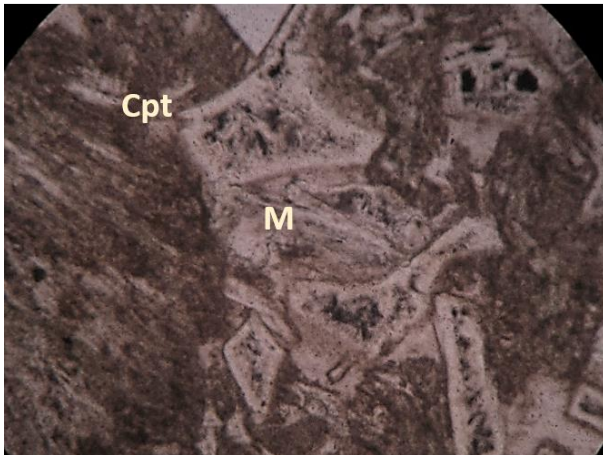
Εικόνα 11. Ανάπτυξη κρυστάλλων ζεόλιθου σε κενά “shards”. Cpt: Ζεόλιθος, Q: Χαλαζίας, N⊥, μεγέθυνση 10x.



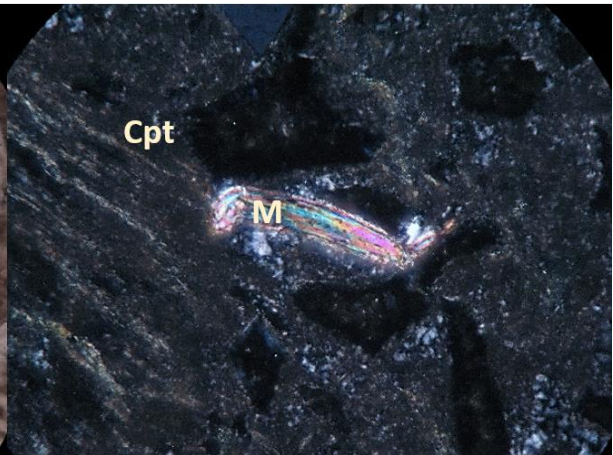
Εικόνα 12. Υαλοσφαιρίδια με εσωτερική ανάπτυξη ζεόλιθου, N//, μεγέθυνση 10x.



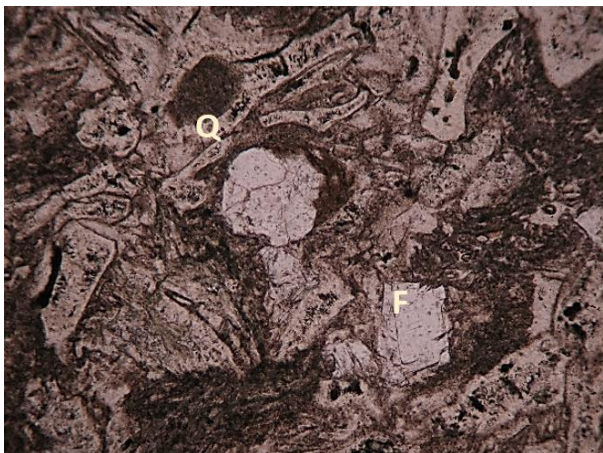
Εικόνα 13. Υαλοσφαιρίδια με εσωτερική ανάπτυξη ζεόλιθου, N⊥, μεγέθυνση 10x.



Εικόνα 14. Μαρμαρυγίας (M: Μοσχοβίτης) Cpt: Ζεόλιθος, N//, μεγέθυνση 20x.



Εικόνα 15. Μαρμαρυγίας (M: Μοσχοβίτης) Cpt: Ζεόλιθος, N⊥, μεγέθυνση 20x.



Εικόνα 16. Πολυκρυσταλλικός χαλαζίας (Q), Άστριος (F), N//, μεγέθυνση 10x.

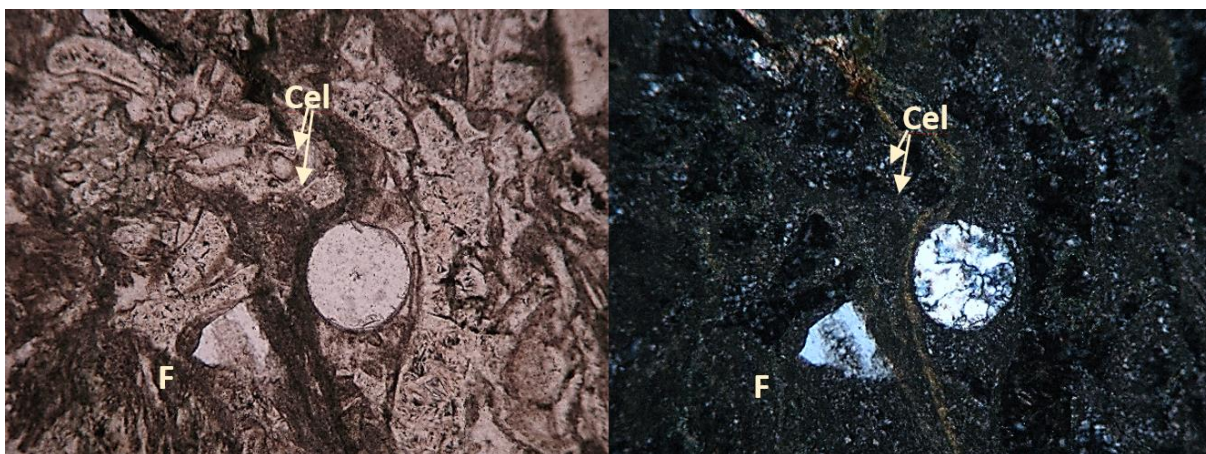


Εικόνα 17. Πολυκρυσταλλικός χαλαζίας (Q), Άστριος (F), N⊥, μεγέθυνση 10x.



Εικόνα 18. Εξαλλοιωμένος βιοτίτης, *N//*, μεγέθυνση 10x.

Εικόνα 19. Εξαλλοιωμένος βιοτίτης, *N⊥*, μεγέθυνση 10x.



Εικόνα 20. Ζεολιθοποιημένο υαλοσφαιρίδιο, σελαδονίτης (Cel) στη ζώνη των αργιλικών ορυκτών, F: Αστριος, *N//*, μεγέθυνση 10x.

Εικόνα 21. Ζεολιθοποιημένο υαλοσφαιρίδιο, σελαδονίτης (Cel) στη ζώνη των αργιλικών ορυκτών, F: Αστριος, *N⊥*, μεγέθυνση 10x.

3.1.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων-X

Η ορυκτολογική σύσταση του δείγματος NA11 του ζεολιθικού τόφρου, μετά από τον ημιποσοτικό ορυκτολογικό προσδιορισμό παρουσιάζεται στον Πίνακα 1. Τα αποτελέσματα με περιθλασιμετρία ακτίνων-X είναι σε μεγάλο βαθμό σύμφωνα με πιο παλιές μετρήσεις το ζεολιθικού τόφρου στην συγκεκριμένη περιοχή Ρέμα Ντρίστα των Πετρωτών του Ν. Έβρου (Μυτιγλάκη 2017).

Σύμφωνα με τον Πιν. 1, το δείγμα NA11 έχει σύσταση: ζεόλιθο τύπου HEU 81% κ.β., άστριους 4% κ.β., χαλαζία 2% κ.β., χριστοβαλίτη 2% κ.β., μαρμαρυγίες και αργιλικά ορυκτά 2% κ.β. και άμορφο υλικό 9% κ.β. Η παρουσία ζεόλιθου και χριστοβαλίτη υποδηλώνει ότι το πέτρωμα σχηματίστηκε σε θερμοκρασίες πιο μικρές από 70 °C (Tsirambides et al. 1993).

Πίνακας 1. Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) του εξεταζόμενου ζεολιθικού τόφφου NA11.

Ζεόλιθος τύπου HEU (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης)	81
Αστριοι	4
Χαλαζίας	2
Χριστοβαλίτης	2
Μαρμαρυγίες + αργιλικά ορυκτά	2
Άμορφο υλικό	9
Σύνολο	100

3.1.3 Μορφολογική μελέτη και μικροανάλυση

Η μορφολογική μελέτη και οι μικροαναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση σαρωτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) με σύστημα διασποράς ενέργειας (EDS) στο δείγμα ζεολιθικού τόφφου NA11. Τα αποτελέσματα (από Μυτιγλάκη 2017) αναφέρονται στους Πίνακες 2, 3.

Πίνακας 2. Μικροαναλύσεις του ζεόλιθου τύπου-HEU του δείγματος NA11 (Μυτιγλάκη 2017).

	Μέση Τιμή (23 αναλύσεις)
SiO ₂	66,36
TiO ₂	0,02
Al ₂ O ₃	12,18
Fe ₂ O _{3tot}	0,12
MnO	0,04
MgO	1,02
CaO	3,82
SrO	0,07
BaO	0,05
Na ₂ O	0,59
K ₂ O	1,73
H ₂ O*	14,00
Σύνολο	100,00
*Υπολογίστηκε από τη διαφορά	

Οι μικροαναλύσεις έδειξαν ότι το δείγμα ζεολιθικού τόφφου NA11 περιέχει ζεόλιθο τύπου HEU (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης) ο οποίος έχει ως κύρια ανταλλάξιμα κατιόντα το K και το Ca, λόγω των αυξημένων ποσοστών τους και χαρακτηρίζεται ως Ca-ούχος κλινοπτιλόλιθος. Ο χημικός τύπος που υπολογίστηκε είναι:



Πίνακας 3. Αριθμός ανταλλάξιμων κατιόντων με βάση τα 72 οξυγόνα (Μυτιγλάκη 2017)

	Μέση τιμή (23 αναλύσεις)
Si	29,5425
Ti	0,0112
Al	6,3906
Fe ³⁺	0,0134
Mn	0,0151
Mg	0,6768
Ca	1,8221
Sr	0,0181
Ba	0,0087
Na	0,5093
K	0,9825
H ₂ O	20,7869

3.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ΣΤΟΝ ΒΡΟΥΧΟ ΤΩΝ ΦΑΣΟΛΙΩΝ

Τα αποτελέσματα της θνησιμότητας των εντόμων, σύμφωνα με τους Floros et al. (2017), σχετικά με τις δόσεις του ζεολιθικού τόφφου, την θερμοκρασία και την σχετική υγρασία, εμφανίζονται στους Πίνακες 4-6.

Ο ζεολιθικός τόφφος που χρησιμοποιήθηκε είναι πολύ υψηλής ποιότητας φυσικός ζεόλιθος με πολύ σημαντικά ορυκτολογικά, φυσικοχημικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά. Τα χαρακτηριστικά των υψηλής ποιότητας ζεολιθικών τόφφων που του προσδίδουν την υψηλή εντομοκτόνο δράση είναι: α) η υψηλή περιεκτικότητα σε τύπου HEU ζεόλιθο (κλινοπιτιλόλιθος-εουλανδίτης) (>75% κ.β.), β) η περιεκτικότητα των μικροπορώδων ορυκτών (ζεόλιθος τύπου HEU, μαρμαρυγίας και αργιλικά ορυκτά) να είναι ≥86% κ.β., ενώ των μη μικροπορώδων να είναι ≤14% κ.β. και οι κρυσταλλικές φάσεις του SiO₂ (χαλαζίας, τριδυμίτης, χριστοβαλίτης και οπάλιος) να είναι ≤3% κ.β. , γ) να μην περιέχει ινώδεις ζεόλιθους ή άλλα ινώδη ορυκτά, δ) η δεσμευτική ικανότητα (ιοντοανταλλακτική ικανότητα) να είναι >165 meq/100gr, ε) τα βασικά ανταλλάξιμα κατιόντα να είναι K, Ca, Na, Mg, στ) η παρουσία μικρό-νάνο πόρων στο πλέγμα τους (Φιλιππίδης & Καντηράνης 2016).

Στον Πίνακα 4 φαίνεται η θνησιμότητα ενήλικων ατόμων του βρούχου όταν εκτέθηκαν σε διαφορετικές δόσεις ζεολίθου, που είχε εφαρμοστεί ως σκόνη στους σπόρους φασολιών. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ακόμη και πολύ μικρές δόσεις ζεόλιθου (0,5 g ζεόλιθου/100 g φασολιών) προκαλούν υψηλή θνησιμότητα στα άτομα του βρούχου. Η θνησιμότητα των ατόμων του βρούχου φτάνει σε ποσοστό περίπου 90% μέσα σε 96 ώρες έκθεσης στην πολύ μικρή δόση του ζεόλιθου. Συγκριτικά, αναφέρεται ότι η δράση του ιδιαίτερα τοξικού εντομοκτόνου φωσφίνης συμβαίνει σε περίπου 3 με 4 μέρες έκθεσης των εντόμων. Συνεπώς, ο ζεόλιθος ακόμη και στην μικρότερη από τις δόσεις που χρησιμοποιήθηκαν, δρα σχετικά γρήγορα και με ιδιαίτερη αποτελεσματικότητα.

Πίνακας 4. Η επίδραση των διαφορετικών δόσεων του ζεολιθικού τόφφου (g φυσικού ζεόλιθου/100g φασολιών) στην θνησιμότητα των εντόμων (Floros et al. 2017).

	Δοσολογία ζεολιθικού τόφφου % Θνησιμότητα (±απόκλιση)												
	0.05*	0.1	0.2	0.5	1	1.5	2	2.5	5	7.5	10		
	gr ζεόλιθου σε 100 gr φασολίων												
												$F_{10,33}$	p
24	3.5±2aA	68.7±6.8bA	68.7±3bA	82.1±2.9cA	84.8±3.4cA	85.7±1.4cdA	94.6±1cdA	91.9±1.7cdA	98.2±1.7cdA	100±0.0dA	100±0.0 dA	102.7	<0.01
48	65±14.4aB	81.6±7.9abB	76.7±7.3abA	78.3±1.7bA	94.1±1.5bB	95.8±0.8bB	97.5±1.5bB	100±0.0bB	100±0.0bA	100±0.0bA	100±0.0 bA	5.14	<0.01
72	79.1a±11B	92.5±6.4abB	92.5±3.4abB	100±0.0bB	100±0.0bB	100±0.0bB	100±0.0bB	100±0.0bB	100±0.0bA	100±0.0bA	100±0.0bA	2.684	<0.05
96	85±8.6B	99.1±0.8B	100±0.0B	100±0.0B	100±0.0B	100±0.0B	100±0.0B	100±0.0 B	100±0.0 A	100±0.0 A	100±0.0 A	2.949	<0.01
$F_{3,108}$	24.6	15.9	63.1	37.7	51.5	84.1	7.9	22	1	-	-		
p	<0.01	<0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	>0.05	-	-		

Πίνακας 5. Η επίδραση της θερμοκρασίας στη δράση του ζεολιθικού τόφφου (Floros et al. 2017).

Θερμοκρασία					
% Θνησιμότητα (±απόκλιση)					
Χρόνος έκθεσης (ώρες)	15°C	20°C	25°C		
				F _{2,9}	p
24	7.5±1.5aA*	10.8±2.5abA	17.5±0.8bA	7.3	>0.05
48	15.8±0.8aA	13.3±4abA	22.5±1.5bA	4.6	>0.05
72	20.8±1.5aA	27.5±7.5aAB	35.8±3.1aB	3.2	<0.05
96	24.1±2aAB	28.3±7.5aAB	36.6±1.3aB	1.9	<0.05
120	52.5±5.8aAB	54.1±5.1aB	45.8±1.6aB	0.4	<0.05
144	73.3±5.7aAB	65.8±2aB	59.1±1.6aB	0.07	<0.05
168	79.1±6.9aAB	71.6±2.8aB	66.6±2.7aBC	2	<0.05
192	82.5±8.5aAB	84.1±2.8aC	91.6±2.3aCD	1.2	<0.05
216	82.5±8.5aAB	92.5±2.5aC	91.6±3.4aD	2.9	<0.05
240	93.3±4aB	96.6±1.9aC	100±0.0D	1.6	<0.05
F _{9,81}	57.3	146.3	780.9		
p	<0.01	<0.01	<0.01		

Πίνακας 6. Η επίδραση της σχετικής υγρασίας (RH) στη δράση του ζεολιθικού τόφφου (Floros et al. 2017).

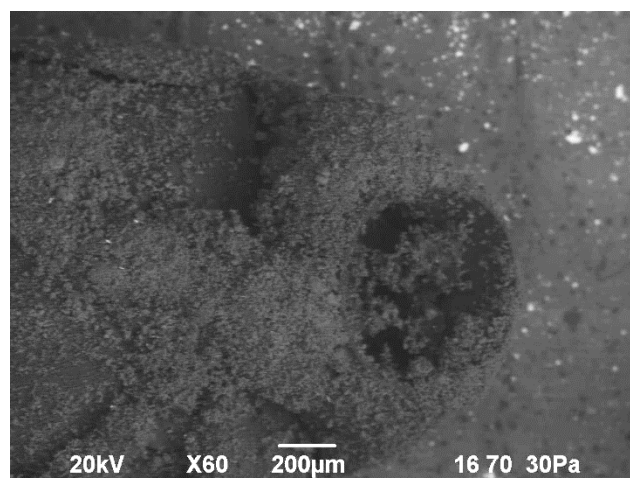
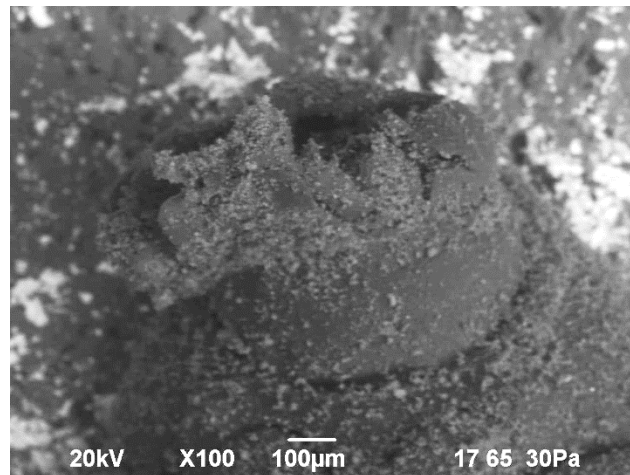
Χρόνος έκθεσης (ώρες)	RH%					
	23	34	53	72	88	
	%Θνησιμότητα (±απόκλιση)					
						F _{4,15}
						p
24	6.6±1.3aA*	7.5±2aA	9.1±1.5aA	6.6±1.3aA	5.8±1.5aA	0.6
48	32.5±3.6aB	25±8.8abA	20±2.3abA	12.5±3.1cA	26.6±4.3abA	4.7
72	51.6±4.3aB	35±5.1abcA	25±2.8bcAB	15±2.8cA	40.8±8.2abABC	8.6
96	75±6.4aBC	54.1±6.4abAB	61.6±15.5abAB	31.6±7.9bA	50.8±8.8abABC	2.6
120	90.8±1.5aC	82.5±3.6aB	87.5±4.1abB	43.3±7.5bAB	72.5±4.3aBC	16.6
144	98.3±0.9aC	90.8±3.4aB	90±3.6aB	55±9.6bAB	87.5±4.1aBC	10.4
168	100±0.0aC	97.5±1.5aB	98.3±0.9aB	75.8±8.2bAB	93.3±3.6aC	5.8
192	100±0.0aC	100±0.0aB	100±0.0aB	90.8±2.5bB	100±0.0aC	13.4
216	100±0.0aC	100±0.0aB	100±0.0aB	100±0.0aB	100±0.0aC	-
F _{8,24}	216.2	196	45.2	57.6	87.7	
p	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	

Βρέθηκε επίσης ότι με την εφαρμογή του φυσικού ζεόλιθου η ποιότητα των φασολιών και ιδιαίτερα το βάρος τους δεν επηρεάζονται. Συγκεκριμένα, με την εφαρμογή του φυσικού ζεόλιθου η ολική πυκνότητα των φασολιών ήταν 708,5 kg/m³, ενώ στον μάρτυρα (φασόλια χωρίς εφαρμογή φυσικού ζεόλιθου) ήταν 714,00 kg/m³.

Στον Πίν. 5 φαίνεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην εντομοκτόνο δράση του φυσικού ζεόλιθου. Η εντομοκτόνος δράση του φυσικού ζεόλιθου ήταν ιδιαίτερα υψηλή

σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, 15, 20 και 25°C. Συνεπώς, η θερμοκρασία δεν φαίνεται να διαφοροποιεί σημαντικά την εντομοκτόνο δράση του φυσικού ζεόλιθου.

Όπως φαίνεται στον Πίν. 6, η εντομοκτόνος δράση του φυσικού ζεόλιθου ήταν ιδιαίτερα υψηλή σε διαφορετικά επίπεδα σχετικής υγρασίας (23, 34, 53, 72 και 88 %). Συνεπώς, η σχετική υγρασία δεν διαφοροποιεί σημαντικά την εντομοκτόνο δράση του φυσικού ζεόλιθου.



Εικόνα 22, 23, 24. Εικόνες από σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο των εντόμων *A. obtectus* που έχουν εκτεθεί σε φασόλια που έχουν υποστεί επεξεργασία με ζεόλιθο (Καντηράνης 2018).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αξιολογήθηκε η εντομοκτόνος δράση του ζεολιθικού τόφφου στον βρούχο των φασολιών *Acanthoscelides obtectus* (Coleoptera: Bruchidae) η οποία μελετήθηκε με εργαστηριακά πειράματα, σε συνεργασία του Εργαστηρίου Γεωχημείας του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. και του Εργαστηρίου Εντομολογίας του Τμήματος Γεωπονίας του Α.Π.Θ. (Floros et al. 2017).

Αντιπροσωπευτικό δείγμα ζεολιθικού τόφφου προερχόμενο από διαδοχικά στρώματα στη θέση Ρέμα Ντρίστα της περιοχής των Πετρωτών στο Νομό Έβρου συλλέχθηκε και μελετήθηκε μικροσκοπικά σε πολωτικό μικροσκόπιο και ορυκτολογικά με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X, ενώ αξιολογήθηκε από βιβλιογραφικά δεδομένα η ορυκτοχημική του σύσταση όπως προέκυψε από τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης με σύστημα διασποράς ενέργειας (SEM-EDS).

Η μικροσκοπική εξέταση έδειξε ότι ο ζεολιθικός τόφφος έχει πορφυριτικό ιστό και παρατηρήθηκαν πινακοειδείς κρύσταλλοι ζεόλιθου αναπτυγμένοι μέσα σε εξαλλοιωμένο αργιλικό υλικό και εντός και εκτός κοιλοτήτων ή υαλοσφαιριδίων (glass shards). Επίσης, αναγνωρίστηκαν άστριοι (καλιούχοι), χαλαζίας, αργιλικά ορυκτά και μαρμαρυγίες (βιοτίτης και μοσχοβίτης και σελαδονίτης), θραύσματα μεταμορφωμένων πετρωμάτων και υαλώδης μάζα (ηφαιστειακή ύαλος).

Η μελέτη με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X του εξεταζόμενου δείγματος ζεολιθικού τόφφου έδειξε ότι η περιεκτικότητα του σε ζεόλιθο τύπου HEU (κλινοπιτιλόλιθος-ευλανδίτης) είναι 81% κ.β., ενώ βρέθηκαν σε πιο μικρές ποσότητες άστριοι (4% κ.β.), χαλαζίας (2% κ.β.), χριστοβαλίτης (2% κ.β.), μαρμαρυγίες και αργιλικά ορυκτά (2% κ.β.) και άμορφο υλικό (9% κ.β.).

Ο τύπου HEU ζεόλιθος του εξεταζόμενου δείγματος, σύμφωνα με την ορυκτοχημική μελέτη είναι Ca-ούχος κλινοπιτιλόλιθος με αυξημένη περιεκτικότητα σε ανταλλάξιμα κατιόντα Ca και K και χημικό τύπο που υπολογίστηκε στη βάση $72[\text{O}] \text{Ca}_{1,8}\text{K}_{1,0}\text{Mg}_{0,7}\text{Na}_{0,5}\text{Al}_{6,4}\text{Si}_{29,5}\text{O}_{72} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$.

Σύμφωνα με τους Floros et al. 2017, ο συγκεκριμένος ζεολιθικός τόφφος βρέθηκε να έχει υψηλή εντομοκτόνο δράση σε μικρή δόση και σε διαφορετικές θερμοκρασίες και διαφορετικά επίπεδα σχετικής υγρασίας. Φαίνεται επίσης να μην επηρεάζει την ποιότητα των αποθηκευμένων φασολιών, τουλάχιστον στις δόσεις που δοκιμάστηκαν και ήταν αποτελεσματικές για την αντιμετώπιση των βλαβερών εντόμων.

Από τη μέχρι σήμερα ανασκόπηση της διεθνούς βιβλιογραφίας η συγκεκριμένη μελέτη είναι η πρώτη στην εντομολογική δράση του φυσικού ζεόλιθου ενάντια στον βρούχο των αποθηκευμένων φασολιών. Οι Andric et al. (2012) μελέτησαν την εντομοκτόνο δράση των φυσικών ζεόλιθων στα έντομα *Sitophilus oryzae*, που προσβάλλουν αποθηκευμένους σπόρους σίτου και ρυζιού και *Tribolium castaneum*, που προσβάλλουν αποθηκευμένο αλεύρι και βρήκαν ότι προκαλούν υψηλά ποσοστά

θνησιμότητας των εντόμων. Ο φυσικός ζεόλιθος βρέθηκε επίσης να έχει υψηλή εντομοκτόνο δράση στο έντομο *Sitophilus zeamais* που προσβάλλει αποθηκευμένο καλαμπόκι (Haryadi et al. 1994) και για τρία είδη του γένους *Sitophilus*, που προσβάλλουν αποθηκευμένο σιτάρι (Kljajic et al. 2010).

Συνεπώς, ο εξεταζόμενος πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικός τόφος, ακόμα και σε πολύ μικρές δοσολογίες, έχει υψηλή εντομοκτόνο δράση σε εύρος διαφορετικών θερμοκρασιών και σχετικών υγρασιών ενάντια των βρούχων των αποθηκευμένων φασολιών. Δεδομένου ότι τα πειράματα έγιναν σε συνθήκες εργαστηρίου απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση σε συνθήκες αποθήκης για να αποδειχθεί η πιθανή μελλοντική χρήση του φυσικού ζεόλιθου στην αντιμετώπιση βλαβερών εντόμων αποθηκευμένων προϊόντων.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αξιολογήθηκε η εντομοκτόνος επίδραση του ζεολιθικού τόφφου στον βρούχο των φασολιών (*Acanthoscelides obtectus* (Coleoptera: Bruchidae), η οποία μελετήθηκε με εργαστηριακά πειράματα, σε συνεργασία του Εργαστηρίου Γεωχημείας του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. και του Εργαστηρίου Εντομολογίας του Τμήματος Γεωπονίας του Α.Π.Θ. (Floros et al. 2017). Αντιπροσωπευτικό δείγμα ζεολιθικού τόφφου από διαδοχικά στρώματα στη θέση Ρέμα Ντρίστα της περιοχής των Πετρωτών στο Νομό Έβρου μελετήθηκε μικροσκοπικά με τη χρήση πολωτικού μικροσκοπίου. Διαπιστώθηκε η παρουσία πινακοειδών κρυστάλλων ζεόλιθου εσωτερικά και εξωτερικά των υαλοσφαιριδίων (glass shards), όπως επίσης και άστριοι (καλιούχοι), χαλαζίας, μαρμαρυγίες (βιοτίτης και μοσχοβίτης και σελαδονίτης) και αργιλικά υλικά, θραύσματα μεταμορφωμένων πετρωμάτων και ηφαιστειακή ύαλος. Με την χρήση περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ διαπιστώθηκε η παρουσία ζεόλιθο τύπου HEU (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης) σε ποσοστό 81% κ.β. και σε μικρότερες ποσότητες άστριοι (4% κ.β.), χαλαζίας (4% κ.β.), χριστοβαλίτης (2% κ.β.), μαρμαρυγίες και αργιλικά ορυκτά (2% κ.β.) και άμορφο υλικό (9% κ.β.). Ο ζεόλιθος τύπου HEU που αναγνωρίστηκε είναι Ca-ούχος κλινοπτιλόλιθος με χημικό τύπο $\text{Ca}_{1,8}\text{K}_{1,0}\text{Mg}_{0,7}\text{Na}_{0,5}\text{Al}_{6,4}\text{Si}_{29,5}\text{O}_{72} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$. Η αξιολόγηση της εντομοκτόνου δράσης έγινε βιβλιογραφικά από τα αποτελέσματα πειραμάτων με διαφορετικές δόσεις ζεόλιθου σε συγκεκριμένες ποσότητες σπόρων φασολιών. Βρέθηκε ότι ακόμη και πολύ μικρές δόσεις ζεόλιθου (0,5 g ζεόλιθου/100g φασολιών) προκαλούν υψηλή θνησιμότητα στα άτομα του βρούχου. Επίσης, οι επιδράσεις των μεταβολών της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας (RH) στην αποτελεσματικότητα του φυσικού ζεόλιθου για την αντιμετώπιση του βρούχου δεν είναι σημαντικές. Ο φυσικός ζεόλιθος φαίνεται επίσης να μην επηρεάζει την ποιότητα των αποθηκευμένων φασολιών, τουλάχιστον στις δόσεις που δοκιμάστηκαν και ήταν αποτελεσματικές για την αντιμετώπιση των βλαβερών εντόμων. Τα πειράματα έγιναν σε συνθήκες εργαστηρίου και περαιτέρω έρευνα σε συνθήκες αποθήκης για να αποδειχθεί η πιθανή μελλοντική χρήση του ζεόλιθου στην αντιμετώπιση βλαβερών εντόμων αποθηκευμένων προϊόντων είναι απαραίτητη να γίνει.

THE INSECTICIDAL ACTIVITY OF ZEOLITIC TUFF

by

Soultana-Kyriaki D. Koveou

The insecticidal activity of zeolitic tuff to bean weevil (*Acanthoscelides obtectus* (Coleoptera: Bruchidae), which was experimentally studied by the Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, in collaboration with the Department of Entomology, School of Agriculture, Aristotle University of Thessaloniki, has been evaluated (Floros et al. 2017). Representative sample (NA11), originated from specific continuous layers of zeolitic tuff in Ntrista stream location of Petrotia area of Evros region, has been collected and investigated by polarized and reflected light microscopy. It mainly contains tabular crystals of zeolite inside and outside the glass shards, and also feldspars, quartz, micas (biotite, muscovite and celadonite) and clay minerals, fragments of metamorphic rocks and vitreous mass. The X-Ray Diffraction analyses showed that it consists mostly of HEU-type zeolite (clinoptilolite-heulandite) (81 wt%), and has lower amounts of feldspars (4 wt%), quartz (2 wt%), cristobalite (2 wt%), mica and clay minerals (2 wt%) and vitreous mass (9 wt%). The mineral-chemistry showed that the zeolite is Ca-rich clinoptilolite and its chemical formula is $\text{Ca}_{1,8}\text{K}_{1,0}\text{Mg}_{0,7}\text{Na}_{0,5}\text{Al}_{6,4}\text{Si}_{29,5}\text{O}_{72} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$. The evaluation of the insecticidal activity was done bibliographically from the results of experiments with varying doses of zeolite in measured quantities of bean seeds. The results showed that very high-quality natural zeolite formulation applied at low concentrations rates (0,5 gr of zeolite/1 kg of stored beans) had a high insecticidal activity against bean weevil adults. Also, the effect of temperature and relative humidity (RH) was tested and it had no significant consequence on the mortality of bean weevil. In addition, natural zeolite did not affect the bean bulk density in all tested concentrations which were efficient for the treatment of harmful insects. All the experimental tests were performed under laboratory conditions and further experiments need to be made in storage conditions to demonstrate the possible future use of the zeolite to treat harmful insects on stored products.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Βλάχου Μ., 2003. Τριτογενής ηφαιστειότητα της Σαμοθράκης και συνδεδεμένα με αυτήν βιομηχανικά ορυκτά (ζεόλιθοι, Κ-άστριοι). Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας, ΣΘΕ, ΑΠΘ.
- Βογιατζής Δ., 2009. Χρήση ιπτάμενης τέφρας και φυσικού ζεόλιθου στην παρασκευή ελαφροβαρών κονιαμάτων. Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας, ΣΘΕ, ΑΠΘ.
- Βογιατζής Δ., Χρηστάρας Β., Φιλιππίδης Α., Κασώλη-Φουρναράκη Α., Καντηράνης Ν., Μοροπούλου Α. & Μπακόλας Α., 2008. Αξιολόγηση της συμπαγοποίησης κονιαμάτων τσιμέντου-άμμου- Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου με τεχνικές υπερήχων. 1ο Πανελ. Συν. Δομικών Υλικών, Αθήνα, Β, 1099-1110.
- Γκοντελίτσας Α., 1995. Σύνθεση και μελέτη σύμπλοκων ενώσεων καθηλωμένων σε φυσικούς ζεόλιθους. Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημείας, ΣΘΕ, ΑΠΘ.
- Γκοντελίτσας Α., Μισαηλίδης Π., Φιλιππίδης Α., Παυλίδου Ε. & Καντηράνης Ν., 2000. Διερεύνηση της αλληλεπίδρασης τοξικών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων με τον μαργαϊκό ασβεστόλιθο του λιγνιτικού κέντρου Πτολεμαΐδας- Αμυνταίου. 1ο Συνέδριο Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας & Γεωχημείας ΕΓΕ, Κοζάνη, 96-110.
- Δρακούλης Α., Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α., & Στεργίου Α., 2005. Δεσμευτική ικανότητα πλούσιων σε άμορφες φάσεις βιομηχανικών υλικών της νήσου Μήλου. 2ο Συνέδριο Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας & Γεωχημείας ΕΓΕ, Θεσσαλονίκη, 55-63.
- Εκτελεστικός Κανονισμός ΕΕ, αριθ. 651/2013 της επιτροπής της 9^{ης} Ιουλίου 2013 για την έγκριση του κλινοπιτιλόλιθου ιζηματογενούς προέλευσης ως πρόσθετης ύλης ζωοτροφών για όλα τα ζωικά είδη και για την τροποποίηση του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1810/2005.
- ΙΓΜΕ 1978. Γεωλογικός Χάρτης της Ελλάδος, Φύλλο Ορμένιον, Κλίμακα 1:50.000, Αθήνα.
- Καντηράνης Ν., Στεργίου Χ.Α., Φιλιππίδης Α. & Δρακούλης Α., 2004. Υπολογισμός του ποσοστού του άμορφου υλικού με τη χρήση περιθλασιογραμμάτων ακτίνων-Χ. Δελτίο Ελληνικής. Γεωλογικής. Εταιρείας., 36(1), 446-453.
- Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α., Δρακούλης Α. & Τσιραμπίδης Α., 2005. Μελέτη δεσμευτικής ικανότητας του μπεντονίτη της Μήλου και του αταπουλγίτη των Γρεβενών. 2ο Συνέδριο Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας & Γεωχημείας ΕΓΕ, Θεσσαλονίκη, 105-112.
- Μάραντος Ι., 2004. Μελέτη εξαλλοιώσεων Τριτογενών ηφαιστίτων λεκάνης Φερών Ν. Έβρου, με έμφαση στη γένεση των ζεόλιθων και των πιθανών εφαρμογών τους.

Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.

- Μάραντος Ι., Κοσιάρης Γ., Καραντάση Σ. & Γρηγοριάδης Γ., 1989. Μελέτη των Τριτογενών ζεολιθικών πυροκλαστικών σχηματισμών της περιοχής Μεταξάδων του νομού Έβρου. Δελτίο Ελληνικής. Γεωλογικής. Εταιρείας., 23, 443-450.
- Μάραντος Ι. & Περδικάτσης Β., 1994. Μελέτη ορυκτολογικής σύστασης, αφυδάτωσης/ προσρόφησης νερού και ιοντοανταλλακτικής ικανότητας ζεολιθικών τόφφων, από την περιοχή Πετρωτών-Πενταλόφου (Λεκάνη Ορεστιάδας), Ν. Έβρου. Δελτίο Ελληνικής. Γεωλογικής. Εταιρείας., 30, 311-321.
- Μάραντος Ι., Κοσιάρης Γ., Περδικάτσης Β., Καραντάση Σ., Καλοειδής Β. και Μάλαμη Χ., 2001. Αξιολόγηση εξαλλοιωμένων πυροκλαστικών από περιοχές του Νομού Ροδόπης σαν συστατικών ποζολανικών τσιμέντων. Δελτίο Ελληνικής. Γεωλογικής. Εταιρείας, 34(3), 1155-1162.
- Μυτιγλάκη Χ., Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α. & Σταματάκης Μ., 2015. Δεσμευτική ικανότητα των ζεολιθικών τόφφων με Κλινοπιτλόλιθο, Ανάλκιμο, Φιλλιψίτη και Μορντενίτη της Νήσου Σάμου. Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 103, 51-54.
- Μυτιγλάκη, Χ. Ι. (2017). Συγκριτική μελέτη της ρόφησης ραδιενεργού Cs σε ορυκτό και πέτρωμα με Ζεόλιθο τύπου-HEU (Κλινοπιτλόλιθο-Ευλανδίτη). Προ/Μεταπτυχιακές Διατριβές στη Βιβλιοθήκη Θεόφραστος του Τμήματος Γεωλογίας του ΑΠΘ.
- Τζανακάκης Μ. & Κωβαίος Δ. (2018). Εντομολογία. Θεσσαλονίκη: University Studio Press.
- Τσιραμπίδης Α.Ε., 1991. Μελέτη των ζεολιθοφόρων ηφαιστειοκλαστικών ιζημάτων των Μεταξάδων Έβρου. Ορυκτός Πλούτος, 72, 41-48.
- Φιλιππίδης Α., 2005. Εξυγίανση και προστασία των υδάτων της λίμνης Κορώνειας με φυσικό ζεόλιθο. 13ο Σεμ. Προστασία του Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, 73-84.
- Φιλιππίδης Α., 2007. Ζεόλιθοι Δήμου Τριγώνου του Νομού Έβρου στη βιομηχανική, αγροτική, κτηνοτροφική και περιβαλλοντολογική τεχνολογία. Ημερίδα: Δυνατότητες Ανάπτυξης στο Βόρειο Έβρο, Πετρωτά, 89-107.
- Φιλιππίδης Α., 2009. Διαχείριση αστικών λυμάτων και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων με Ελληνικό φυσικό ζεόλιθο. Άρθρο ανασκόπησης. Συν. Ολοκληρωμένη διαχείριση υδατικών πόρων, Βόλος, 2, 829-836.
- Φιλιππίδης Α., 2010. Περιβαλλοντικές, γεωργικές, κτηνοτροφικές και βιομηχανικές εφαρμογές του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου. Ηιών, 7, 14-16.

- Φιλιππίδης Α., 2015α. Ποιοτικά χαρακτηριστικά και πολυάριθμες εφαρμογές των πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικών τόφφων τύπου- HEU. Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 103, 73-76.
- Φιλιππίδης Α., 2015β. Η χρήση ζεολιθικών τόφφων Μεταξάδων-Αβδέλλας ως δομικοί λίθοι στη βιομηχανία κατασκευών. Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 103, 77-80.
- Φιλιππίδης Α., 2016. Δέσμευση και καθήλωση νιτρικών (NO_3^-) με τη χρήση του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου (ΕΛΦΥΖΕ). Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 105, 81-87.
- Φιλιππίδης Α. & Καντηράνης Ν., 2005. Βιομηχανικές, αγροτικές, κτηνοτροφικές και περιβαλλοντικές χρήσεις των φυσικών ζεόλιθων της Θράκης. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 37, 90-101.
- Φιλιππίδης Α. & Καντηράνης Ν., 2016. Προδιαγραφές για τις διάφορες χρήσεις των ζεολιθικών τόφφων. Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 105, 89-95.
- Φιλιππίδης Α. & Κασώλη-Φουρναράκη Α., 2000. Δυνατότητα χρήσης Ελληνικών φυσικών ζεόλιθων στην ανάπλαση λιγνιτωρυχείων του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου. 1ο Συνέδριο Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας της Ε.Γ.Ε., Κοζάνη, 506-515.
- Φιλιππίδης Α. & Κασώλη- Φουρναράκη Α., 2002. Διαχείριση υδάτινων οικοσυστημάτων με τη χρήση Ελληνικών φυσικών ζεόλιθων. 12ο Σεμινάριο για την Προστασία του Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, 75-82.
- Φιλιππίδης Α. & Τσιραμπίδης Α., 2012. Ποιοτικά χαρακτηριστικά των Ελληνικών ζεόλιθων, περιβαλλοντικές, βιομηχανικές, αγροτικές και υδατικές χρήσεις του Ελληνικού φυσικού ζεόλιθου: Ανασκόπηση. Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 101, 125-133.
- Φιλιππίδης Α. & Τσιραμπίδης Α., 2015. Μάρμαρα και Ζεόλιθοι: Ποιοτικά χαρακτηριστικά- Αποθέματα και αξία- Βιομηχανικές, περιβαλλοντικές και αγροτικές εφαρμογές. Επιχειρηματική Ανακάλυψη της Αλυσίδας Αξίας των Μη Μεταλλικών Ορυκτών στην Ανατολική Μακεδονία και Θράκη. Επιχειρησιακό Πρόγραμμα << Μακεδονία-Θράκη>> 2007-2013, ΕΣΠΑ, Δράμα, 12σ.
- Φιλιππίδης Α., Κασώλη- Φουρναράκη Α., Χαριστός Δ. & Τσιραμπίδης Α., 1997. Οι Ελληνικοί ζεόλιθοι ως μέσο απομάκρυνσης από το νερό ιχνοστοιχείων και ρύθμισης του pH. 4ο Υδρογεωλογικό Συνέδριο, Θεσσαλονίκη, 539-546.
- Φιλιππίδης Α., Καντηράνης Ν., Δρακούλης Α. & Βογιατζής Δ., 2006. Εξυγίανση και προστασία της λίμνης Κορώνειας με φυσικό ζεόλιθο. 2ο Συν. Συμβουλίου Περιβάλλοντος του ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, 273-279.

- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλιππίδης Σ. & Παραγιός Ι., 2007α. Καθαρισμός αστικών λυμάτων και παραγωγή άοσμης λυματολάσπης με τη χρήση πορώδους Ελληνικού φυσικού ζεόλιθου των Πετρωτών Έβρου. 3ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Πορωδών Υλικών, Θεσσαλονίκη, 23-25.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλιππίδης Σ. & Παραγιός Ι., 2007β. Εξυγίανση και προστασία της λίμνης Κορώνειας με Ελληνικό φυσικό ζεόλιθο των Πετρωτών Έβρου. 3ο Πανελ. Συμπ. Πορωδών Υλικών, Θεσσαλονίκη, 110-112.
- Φιλιππίδης Α., Σιώμος Α., Μπαρμπαγιάννης Ν. & Φιλιππίδης Σ., 2007γ. Αγροτικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές με τη Χρήση Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου των Πετρωτών Έβρου. Συν. J. Monnet, Βέροια, 557-569.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Παραγιός Ι. & Φιλιππίδης Σ., 2008α. Παραγωγή άοσμης λυματολάσπης, καθαρισμός υγρών αποβλήτων βαφείου και αστικών λυμάτων, με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. 3ο Περιβαλ. Συν. Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, 8σ.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Παραγιός Ι. & Φιλιππίδης Σ., 2008β. Καθαρισμός βιομηχανικών υγρών αποβλήτων βαφείου και παραγωγή συνεκτικής ζεολάσπης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. 8ο Υδρογεωλογικό Συν. Ελλάδας, Αθήνα, 2, 783-788.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλιππίδης Σ. & Παραγιός Ι., 2008γ. Καθαρισμός αστικών λυμάτων, παραγωγή άοσμης και συνεκτικής ζεολυματολάσπης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. 8ο Υδρογεωλογικό Συν. Ελλάδας, Αθήνα, 2, 789-798.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλιππίδης Σ. & Παραγιός Ι., 2009. Καθαρισμός αστικών λυμάτων και παραγωγή άοσμης-συνεκτικής λυματολάσπης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. Τιμητικός Τόμος στον Καθ. ΑΠΘ Χρ. Τζιμόπουλο, ΥΔΡΟΓΑΙΑ, 425-434.
- Φιλιππίδης Α., Μουστάκα-Γούνη Μ., Κατσιάπη Μ. & Φιλιππίδης Σ., 2011. Απομάκρυνση κυανοβακτηρίων με τη χρήση Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου. 4ο Περιβαλ. Συν. Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, 9σ.
- Φιλιππίδης Α., Γκοντελίτσας Α., Τζάμος Ε., Γκαμαλέτσος Π. & Φιλιππίδης Σ., 2012. Παραγωγή άοσμης-συνεκτικής ζεο-λυματολάσπης και ζεο-λάσπης με φυσικό ζεόλιθο. 4ο Διεθνές Συνέδριο Ελληνικής Εταιρείας Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων, Αθήνα, 355-360.

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Aleksiev B.& Djourova E. G., 1975. On the origin of zeolite rocks. C. R. Acad. Bulg. Sci., 28, 517-520.
- Ames L.L.Jr.,1960. Cation sieve properties of clinoptilolite. Am. Mineral., 45, 689.

- Ames L.L.Jr., 1961. Cation sieve properties of open zeolite, chabazite, mordenite, clinoptilolite. *Am. Mineral.*, 42, 1120.
- Andrić, G. G., Marković, M. M., Adamović, M., Daković, A., Golić, M. P., & Kljajić, P. J. (2012). Insecticidal potential of natural zeolite and diatomaceous earth formulations against rice weevil (Coleoptera: Curculionidae) and red flour beetle (Coleoptera: Tenebrionidae). *Journal of economic entomology*, 105(2), 670-678.
- Armbruster T. & Gunter M.E., 1991. Stepwise dehydration of heulandite -clinoptilolite from Succor Creek, Oregon, U.S.A.: a single-crystal X-ray study at 100 K. *Am. Mineral*, 76, 1872-1883.
- Armbruster T. & Gunter M.E., 2001. Crystal structures of natural zeolites. In: Bish, D.L., Ming, D.W. (eds), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45, 1-67.
- Athanassiou, C. G., B. J. Vayias, C. B. Dimiza, N. G. Kavallieratos, A. S. Papagregoriou, and C. Th. Buchelos. 2005. Insecticidal efficacy of diatomaceous earth against *Sitophilus oryzae* (L.) (Coleoptera: Curculionidae) and *Tribolium confusum* du Val (Coleoptera: Tenebrionidae) on stored wheat: influence of dose rate, temperature and exposure interval. *J. Stored Prod. Res* 41: 47–55.
- Athanassiou, G. C., N. G. Kavallieratos, A. Chiriloaie, N. T. Vassilakos, V. Fatu, S. Drosu, M. Ciobanu, and R. Dudoiu. 2016. Insecticidal efficacy of natural diatomaceous earth deposits from Greece and Romania against four stored grain beetles: The effect of temperature and relative humidity. *Bull. Insectol.* 69: 25–34.
- Babain V.V. & Shadrin A.Yu., 1999. in: *Chemical Separation Technologies and Related Methods of Nuclear Waste Management: Applications, Problems and Research Needs*, edited by G. R. Choppin, M. K. Khankhasayev (Kluwer, Dordrecht, 135-154.
- Baerlocher Ch., Meier W.M. & Olson D.H., 2001. *Atlas of Zeolite Framework Types*. Elsevier.
- Bain C. & Smith L., 1987. Chemical analysis. In: Wilson M. (ed.), *A handbook of determinative methods in clay mineralogy*, 248-274.
- Baldin, E. L. L., F. M. Lara, R. S. Camargo, and L. E. R., Pannuti. 2017. Characterization of resistance to the bean weevil *Acanthoscelides obtectus* Say, 1831 (Coleoptera: Bruchidae) in common bean genotypes. *Arthropod-Plant Interactions*, <https://doi.org/10.1007/s11829-017-9540-6>.
- Bish D.L. & Boak J.M., 2001. Clinoptilolite-Heulandite nomenclature. in "Natural Zeolites: Occurrences, Properties, Applications", D.L. Bish and D.W. Ming, eds. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 45, The Mineralogical Society of America, 207-216.

- Bish D.L. & Ming D.W., 2001. Natural zeolites: occurrences, properties, applications. In: *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 45, 654.
- Blanchard G., Maunaye M. & Martin G., 1984. Removal of Heavy Metals from Waters by Means of Natural Zeolite. *Water Res.*, 18, 1501-1507.
- Boles J.R. & Surdam R.C., 1979. Diagenesis of volcanogenic sediments in a Tertiary saline Lake; Wagon Bed Formation, Wyoming. *Am. J. Sci.*, 279, 832-853.
- Brady P.V., 1996. *Physics and Chemistry of Mineral Surfaces*. CRC Press, New York.
- Charistos D, Godelitsas A, Tsipis C, Sofoniou M, Dwyer J, Manos G, Filippidis A. & Triantafyllidis C., 1997. Interaction of natrolite and thomsonite intergrowths with aqueous solutions of different initial pH values at 25 °C in the presence of KCl: Reaction mechanisms. *Applied Geochemistry*, 12, 693-703.
- Chiariza R., Horwich E.P., Alexandratos S.D. & Gula M.J., 1997. Diphonix resin: A review of its properties and applications 1, *Sep. Sci. Technol*, 32, 1-35.
- Christidis G.E., Moraetis D., Keheyan E., Akhalbedashvili L., Kekelidze N., Gevorkyan R., Yeritsyan H. & Sargsyan H., 2003. Chemical and thermal modification of natural HEU type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece. *Applied Clay Science*, 24, 79-91.
- Colella C & Mumpton F.A., 2000. Natural Zeolites for the Third Millennium. De Frede, Napoli. Collella C., de'Gennaro M. & Aiello R., 2001. Use of zeolitic tuff in the building industry. In: Bish, D.L., Ming, D.W. (Eds.), *Natural Zeolites: Occurrences, Properties, Applications*. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 45. 551-587.
- Davis J.M.G., 1993. In vivo assays to evaluate the pathogenic effects of minerals in rodents. In: Guthrie, G.D.Jr. and Mossman, B.T., eds, *Health Effects of Mineral Dusts*. Mineralogical Society of America, Washington DC, *Reviews in Mineralogy* 28, 471-487.
- Deligiannis K., Lainas Th., Arsenos G., Papadopoulos E., Fortomaris P., Kufidis D., Stamataris C. & Zygoyiannis D., 2005. The effect of feeding clinoptilolite on food intake and performance of growing lambs infected or not with gastrointestinal nematodes. *Livestock Production Science*, 96, 195-203.
- De Smedt, C., E. Someus, and P. Spanoghe. 2015. Potential and actual uses of zeolites in crop protection. *Pest Manag. Sci* 71: 1355–1367.
- Dyer A., Chow J. & Umar M., 1999. The uptake of radioisotopes onto clays and other natural materials: I. Cesium, strontium and ruthenium onto clays, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 242, 313-320.

- Dyer A., Las T.& Zubair M, 2000. The Use of Natural Zeolites for Radioactive Waste Treatment: Studies on Leaching from Zeolite/Cement Composites. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 243, 839.
- Dyer A., 1988. An Introduction to Zeolite Molecular Sieves. *Surface and interface analysis*, 14(4), 213p.
- Ebina T., Iwasaki T., Onodera Y.& Chatterjee A.,1999. A comparative study of DFT and XPS with reference to the adsorption of caesium ions in smectites. *Computational Materials Science*,14(1–4), 254-260.
- Fields, P. G., and Z. Korunic. 2000. The effect of grain moisture content and temperature on the efficacy of diatomaceous earths from different geographical locations against stored-product beetles. *J. Stored Prod. Res* 36: 1–13.
- Filippidis A., 1993. New find of moissanite in the Metaxades zeolite-bearing volcanoclastic rocks, Thrace County, Greece. *N. Jb. Min. Msh.*, 11, 521-527.
- Filippidis A., 2008. Treatment and recycling of municipal and industrial waste waters using Hellenic Natural Zeolite. *AQUA, 3rd Intern. Conf. Water Sci. & Techn.*, Athens, 5p.
- Filippidis A., 2010a. Environmental, industrial and agricultural applications of Hellenic Natural Zeolite. *Hellenic Journal of Geosciences*, 45, 91-100.
- Filippidis A., 2010b. Purification of municipal wastewaters and production of odorless and cohesive zeo-sewage sludge, using Hellenic Natural Zeolite. *Sci. Annals, Geology, Aristotle Univ.*, Spec. Publ., 100, 55-62.
- Filippidis A., 2013. Industrial and municipal wastewater treatment by zeolitic tuff. *Water Today, Jan.V(X)*, 34-38.
- Filippidis A., 2016. Applications of the Hellenic Natural Zeolite (HENZA) and specifications of zeolitic tuffs. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 50(4), 1809-1819.
- 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. on Environmental Pollution, Thessaloniki*,149-155. Filippidis A., Kougoulis C. & Michailidis K., 1988. Sr-bearing stilbite in a quartz-monzonite from Vathi, Kilkis, Northern Greece. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 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 1 M NaCl solutions of different initial pH-values. *Applied Clay Science*, 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 analcimerich zeolitic tuff from Samos island, Hellas. 7th Hellenic Hydrogeological Conf., Athens, II, 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.*
- 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 & Decentralized Water & Wastewater Treatment Plants, Skiathos, 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. 1st Intern. Conf. Hazardous Waste Management, Chania, 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. 3rd Intern. Conf. Water Sci. & Techn., AQUA, Athens, 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. 3rd AMIREG Intern. Conf. Resource Utilization and Hazardous Waste Management, 96-100. Philippidis 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, 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 and Decentralized Water & Wastewater Treatment Plants, Skiathos, 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. 8th 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 in the Research of Aquatic Environment, 2, 435442.
- 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. Protection and Restoration of the Environment XI, Thessaloniki, 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(2), 920-926.
- Filippidis A., Kantiranis N., Tziritis E., Tzamos E., Vogiatzis D. & Philippidis S., 2014. The use of Hellenic Natural Zeolite (HENZA) in the purification of Thessaloniki industrial area wastewaters. 10th Intern. Hydrogeol. Congr., Thessaloniki, 187-193.
- Filippidis A., Kantiranis N., Papastergios G. & Philippidis S., 2015a. Safe management of municipal wastewater and sludge by fixation of pollutants in very high quality HEU- type zeolitic tuff. Journal of Basic and Applied Research International, 7(1), 1-8.
- Filippidis A., Papastergios G., Kantiranis N. & Philippidis S., 2015b. Neutralization of dyeing industry wastewater and sludge by fixation of pollutants in very high quality HEU-type zeolitic tuff. Journal of Global Ecology and Environment, 2(4), 221-226.
- Filippidis A., Kantiranis N. & Tsirambides A., 2016a. The mineralogical composition of Thrace zeolitic rocks and their potential use as feed additives and nutrition supplements. Bull. Geol. Soc. Greece, 50(4), 1820-1828.
- Filippidis A., Tziritis E., Kantiranis N., Tzamos E., Gamaletsos P., Papastergios G. & Philippidis S., 2016b. Application of Hellenic Natural Zeolite in Thessaloniki industrial area wastewater treatment. Desalination and Water Treatment, 57(42), 19702-19712.
- Floros, G. D., Kokkari, A. I., Kouloussis, N. A., Kantiranis, N. A., Damos, P., Philippidis, A. A., & Koveos, D. S. (2017). Evaluation of the Natural Zeolite Lethal Effects on Adults of the Bean Weevil Under Different Temperatures and Relative Humidity Regimes. *Journal of economic entomology*, 111(1), 482-490.
- Fragoulis D., Chaniotakis E. & Stamatakis M.G., 1997. Zeolitic tuffs of Kimolos island, Aegean Sea, Greece and their industrial potential. Cement and Concrete Research, 27(6), 889-905. Frysinger G.R., 1962. Cæsium–Sodium Ion Exchange on Clinoptilolite. Nature, 194, 351-353.

- Fytikas M.D., Innocenti F., Manetti P., Mazzuoli R., Peccerillo A.& Villari I., 1984. Tertiary to Quaternary evolution of volcanism in the Aegean region. In: J. E. Dixon and Robertson A. H. F. (Eds.), *The Geological evolution of the Eastern Mediterranean*. Geol. Soc., London, Spec. Publ. 17, 687-699.
- Galambos M., Suchanek P.& Rosskopfova O., 2012. Sorption of anthropogenic radionuclides on natural and synthetic inorganic sorbents. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 293, 613-633.
- Glenn, D. M., G. J. Puterka, S. R. Drake, T. R. Unruh, A. L. Knight, and P. Baherle. 2001. Particle film application influences apple leaf physiology, fruit yield, and fruit quality. *J. Amer. Soc. Hortic. Sci* 126: 175–181.
- Golob, P. 1997. Current status and future perspectives for inert dusts for control of stored product insects. *J. Stored Prod. Res* 33: 69–79.
- Godelitsas, A., Misaelides, P., Charistos, D., Filippidis, A.& Anousis, I., 1996a. Interaction of HEU-type zeolite crystals with thorium aqueous solutions. *Chem. Erde*, 56, 143-156.
- Godelitsas A., Misaelides P., Filippidis A., Charistos D.& Anousis I., 1996b. Uranium sorption from aqueous solutions on sodium form on HEU- type zeolite crystals. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 208(2), 393-402.
- Godelitsas A., Charistos D., Dwyer J., Tshipis C., Filippidis A., Hatzidimitriou A. & Pavlidou E., 1999. Copper (II)-loaded HEU-type zeolite crystals: characterization and evidence of surface complexation with N, N-diethyldithiocarbamate anions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 33, 77-87.
- Godelitsas A., Charistos D., Tshipis A., Tshipis C., Filippidis A., Triantafyllidis C., Manos G. & Siapkis D., 2001. Characterisation of zeolitic materials with a HEU-type structure modified by transition metal elements: Definition of acid sites in Nickel-loaded crystals in the light of experimental and quantum-chemical results. *Chemistry European Journal*, 7(17), 3705-3721.
- Godelitsas A., Charistos D., Tshipis C., Misaelides P., Filippidis A.& 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.
- Greece, 40(2), 723-735. Filippidis A., Apostolidis N., Paragios I.& Filippidis S., 2008a. Zeolites clean up. *Industrial Minerals*, 487, 68-71.
- Guinier A., 1963. *X-Ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies*, Freeman H.W. and Company, San Francisco.
- Mumpton, F.A. (Eds.), *Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Uses*. Pergamon Press, Elmsford, NY, pp. 463-470.

- Haidouti C., 1997. Inactivation of mercury in contaminated soils using natural zeolites. *The Science of the Total Environment*, 208, 105-109.
- Harben P.W. 2002. *The Industrial Minerals HandyBook*, Pensord, Blackwood, UK.
- Haryadi, Y., R. Syarief, M. Hubeis, and I. Herawati. 1994. Effect of zeolite on the development of *Sitophilus zeamais* Motsch, pp. 633–634. In *Proceedings, 6th International Working Conference on Stored Product Protection*, April, Canberra, Australia.
- Hatzigiannakis E., Kantiranis N., Tziritis E., Filippidis A., Arampatzis G. & Tzamos E., 2016. The use of HEU-type zeolitic tuff in sustainable agriculture: Experimental study on the decrease of nitrate load in vadose zone leachates. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 50(4), 2145-2154.
- Hochella Jr. M.F. & White A.F., 1990. *Mineral-Water Interface Geochemistry*. Mineralogical Soc. of America, *Reviews in Mineralogy*, 23, Washington D.C.
- Holmes D., 1994. Zeolites. In: Carr, D. (Ed.), *Industrial Minerals and Rocks*. Braun-Brumfield, Inc., Ann Arbor, Michigan, 1129-1158.
- Ivanov R., 1964. Magmatism in the Eastern Rhodope Paleogene depression. II - Petrochemical evolution and provincial peculiarities. *Trudove Geol. Bulg. Ser. Geokhim., Mineral., Petrogr.*, 4, 297-323, (in Bulgarian with an English abs).
- Jiménez, C. J., M. De la Fuente, B. Ordás, E. L. García Domínguez, and R. A. Malvar. 2017. Resistance categories to *Acanthoscelides obtectus* (Coleoptera: Bruchidae) in tepary bean (*Phaseolus acutifolius*), new sources of resistance for dry bean (*Phaseolus vulgaris*) breeding. *Crop Prot.* 98: 255–266.
- Kallo D., 1995. Wastewater purification in Hungary using natural zeolites. In: Ming, D.W., Mumpton, F.A. (Eds.), *Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use*. Int. Comm. Natural Zeolites, Brockport, NY, 341-350.
- Kallo D., 2001. Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment. In: Bish, D.L., Ming, D.W. (eds), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, (45), Mineralogical Society of America, Washington DC. 519-550.
- Kantiranis N., Tsirambides A., Filippidis A. & Christaras B., 1999. Technological characteristics of the calcined limestone from Agios Panteleimonas, Macedonia, Greece. *Materials and Structures*, 32, 546-551.
- Kantiranis N., Filippidis A., Mouhtaridis Th., Charistos D., Kassoli-Fournaraki A. & Tsirampides A. 2002. The uptake ability of the Greek natural zeolites. *Zeolite'02, 6th Int. Conf. Occurrence, Properties and Utilization of natural Zeolites*. 155-156.

- Kantiranis N., Stamatakis M., Filippidis A., Squires C., 2004. The uptake ability of the clinoptilolitic tuffs of Samos Island, Greece. *Bulletin of the Geological Society of 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. *European Journal of Mineralogy*, 18(4), 509-516.
- Kantiranis N., Filippidis A., Vouta S., Drakoulis A., Koutles Th. & Tzamos E., 2007. The cation exchange capacity of industrial minerals and rocks of Milos island. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 40, 775- 780.
- Kantiranis N., Sikalidis K., Godelitsas A., Squires C., Papastergios G. & Filippidis A., 2011. Extraframework cation release from heulandite-type rich tuffs on exchange with NH_4^+ . *Journal of Environmental Management*, 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 C. & Mumpton F.A. eds, De Frede, Napoli, 193-202.
- Katranas T.K., Vlessidis A.G., Tsiatouras V.A., Triantafyllidis K.S. & Evmiridis N.P., 2003. Dehydrogenation of propane over natural clinoptilolite zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 189-198.
- Kavallieratos, N. G., C. G. Athanassiou, F. G. Pashalidou, N. S. Andris, and Z. Tomanović. 2005. Influence of grain type on the insecticidal efficacy of two diatomaceous earth formulations against *Rhyzopertha dominica* (F) (Coleoptera: Bostrychidae). *Pest Manag. Sci* 61: 660–666.
- Kavallieratos, G. N., C. G. Athanassiou, Z. Korunic, and H. N. Mikeli. 2015. Evaluation of three novel diatomaceous earths against three stored grain beetle species on wheat and maize. *Crop Prot* 75: 132–138.
- 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 and 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. & Dunham A. 1994. Application of zeolitic volcanic tuffs from Greece (Lefkimi-Dadia, Metaxades, and Santorini island, Greece) as pozzolanic materials. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 30(3), 323-332.

- Kljajić, P., G. Andrić, M. Adamović, and M. Pražić Golić. 2010. Laboratory evaluation of insecticidal effectiveness of a natural zeolite formulation against *Sitophilus oryzae* (L.), *Rhyzopertha dominica* (F.) and *Tribolium castaneum* (Herbst) in treated wheat, pp. 863–866. In Proceedings, 10th International Working Conference on Stored Product Protection, 27 June–2 July 2010, Estoril, Portugal.
- Knight, A. L., T. R. Unruh, B. A. Christianson, G. J. Puterka, and D. M. Glenn. 2000. Effects of a kaolin-based particle film on obliquebanded leafroller (Lepidoptera: Tortricidae). *J. Econ. Entomol* 93: 744–749.
- Koivula R., Harjula R. & Lehto J., 2006. in: Combined and Hybrid Adsorbents: Fundamentals and Applications, edited by J. M. Loureiro and M. T. Kartel. Springer, The Netherlands, 37-47.
- Korunic, Z. 1997. Rapid assessment of the insecticidal value of diatomaceous earths without conducting bioassays. *J. Stored Prod. Res* 33: 219–229.
- Korunic, Z. 1998. Diatomaceous earths, a group of natural insecticides. *J. Stored Prod. Res* 34: 87–97.
- Korunic, Z., S. Cenkowski, and P. G. Fields. 1998. Grain bulk density as affected by diatomaceous earth and application method. *Postharvest Biol. Technol* 13: 81–89.
- 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 Geol.*, 51, 19-27.
- Krauskopf K.B., 1983. Introduction to Geochemistry, McGraw-hill, Tokyo.
- 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. *Microporous and Mesoporous Materials*, 51, 65-74.
- Lü, J., B. Sehgal, and Bh. Subramanyam, 2017. Insecticidal potential of a synthetic zeolite against the cowpea weevil, *Callosobruchus maculatus* (Fabricius) (Coleoptera: Bruchidae). *J. Stored Prod. Res* 72: 28–34.
- Magganas A.C., Stamatakis M.G., Kyriakopoulos K.G. & Dermitzakis M.D., 1997. Authigenic minerals and geochemical features of Tertiary porcelanites and cherts from Greece. *Ann. Geol. Pays Hellen.*, 37, 981-997.
- Malamis S. & Katsou E., 2013. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of Hazardous Materials*, 252/253, 428–461.
- 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.

- Ming D.W. & Mumpton F.A., 1995. Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Uses. International Committee on Natural Zeolites, Brockport, New York.
- Ming W.D. & Allen R.E., 2001. Use of natural zeolites in agronomy, horticulture, and environmental soil remediation. In: Bish, D.L., Ming, D.W. (Eds.), Natural Zeolites: Occurrences, Properties, Applications. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 45. The Mineralogical Society of America, Washington DC, 619-654.
- Misaelides P., Godelitsas A., Charistos V., Ioannou D. & Charistos D. 1994. Heavy metal uptake by zeoliferous rocks from Metaxades, Thrace, Greece: An exploratory study. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 183(1), 159-166.
- Misaelides, P., Godelitsas, A. & Filippidis, A., 1995a. The use of zeoliferous rocks from Metaxades-Thrace, Greece, for the removal of caesium from aqueous solutions. Fresenius 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.
- Missana T. & Adell A., 2000. On the applicability of DLVO theory to the prediction of clay colloids stability. J Colloid Interface Sci, (230), 150–156.
- Mitchell S., Michels N.L., Kunze K. & Perez-Ramirez J., 2012. Visualization of hierarchically structured zeolite bodies from macro to nano length scales. Nature Chemistry, 4, 825-831
- Moyer A., Birdwell Jr. J. F., Bonnesen P. V. & Delmau L. H., 2005. Macrocyclic Chemistry: Current Trends and Future Perspectives, edited by G. Karsten. Springer the Netherlands, 383–405.
- Mposkos E., 1989. High-pressure metamorphism in gneisses and pelitic schists in the East Rhodope zone (N. Greece). Mineralogy and Petrology. 41, 25-39.
- Mposkos, E. & Liati, A., 1993. Metamorphic evolution of metapelites in the high-pressure terrane of the Rhodope zone, Northern Greece. Canadian Mineralogist, 31: 401-424.
- Mulligan C. N., Yong R. N. & Gibbs B. F., 2001. Remediation technologies for metalcontaminated soils and groundwater: an evaluation. Engineering Geology, 60, 193-207.
- Mumpton F.A., 1973. Scanning electron microscopy and the origin of sedimentary zeolites. Proc. 3rd Int. Molecular Sieve Conf. 159-161.
- Mumpton F.A. 1977. Mineralogy and Geology of Natural Zeolites. Mineralogical Society of America, Washington DC, Short Course Notes, vol. 4.

- Mumpton F.A., 1978. Natural zeolites: a new industrial mineral commodity. In: Sand, B.L., Mumpton, F.A. (Eds.), *Natural Zeolites: Occurrences, Properties, Uses*. Pergamon Press, New York, 3-27.
- Munson R.A. & Sheppard R.A., 1974. Natural zeolites: Their properties, occurrence, and uses. *Mineral Sci. Engineering*, 6, 19-34.
- Musicas 1999. in: *Chemical Separation Technologies and Related Methods of Nuclear Waste Management*, edited by G. R. Choppin and M. K. Khankhasayev (Kluwer, Dordrecht. 99–122.
- Nuclear Energy Agency (OECD), 1997. *Actinide Separation in nuclear waste streams and materials*, Paris.
- 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. *Research in Veterinary Science*, 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. *Research in Veterinary Science*, 72, 61-68.
- Papaioannou D., 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. *Microporous Mesoporous Mater.*, 84, 161–170.
- Papastergios G., Kantiranis N., Filippidis A., Sikalidis C, Vogiatzis D.& Tzamos E., 2017. HEU-type zeolitic tuff in fixed bed columns as decontaminating agent for liquid phases. *Desalination and Water Treatment*, 59, 94–98.
- Perraki Th. & Orfanoudaki A. 2004. Mineralogical study of zeolites from Pentalofos area, Thrace, Greece. *Applied Clay Science*, 25, 9-16.
- Perraki Th., Kakali G. & Kontoleon F. 2003. The effect of natural zeolites on the early hydration of Portland cement. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 205-212.
- Pond, G.W.& Mumpton, F.A., 1984. *Zeo-agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture*. Westview Press, Colorado.
- Rees, D. P. 1996. Coleoptera. In Bh. Subramanyam and D. W. Hagstrum (eds.), *Integrated management of insects in stored products*. Marcel Dekker, Inc., New York pp. 1–39.

- Rehakova, M., S. Cuvanovna, M. Dzivak, J. Rimar, and Z. Gavalova 2004. Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci* 8: 397–404.
- Robinson, S.M., Kent, T.E.& Arnold, W.D., 1995. Treatment of contaminated wastewater at Oak Ridge National Laboratory by zeolites and other ion exchangers. In: Ming, D.W., Mumpton, F.A. (Eds.), *Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use*. Int. Comm. Natural Zeolites, Brockport, NY, 579-586.
- Rojht, H., C. G. Athanassiou, B. J. Vayias, N. G. Kavallieratos, Ž. Tomavović, M. Vidrih, K. Kos, and S. Trdan. 2010. The effect of diatomaceous earth of different origin, temperature, and relative humidity against adults of rice weevil (*Sitophilus oryzae* [L.], Coleoptera: Curculionidae) in stored wheat. *Acta Agricult. Slovenica* 95: 13–20.
- Ross M., Nolan R.P., Langer A.M. & Cooper W.C., 1993. Health effects of various mineral dusts other than asbestos. In: Guthrie, G.D.Jr. and Mossman, B.T., eds, *Health Effects of Mineral Dusts*. Mineralogical Society of America, Washington DC, *Reviews in Mineralogy* 28, 361-407.
- Roumbos, C. I., M. Sakka, P. Berillis, and C. G. Athanassiou. 2016. Insecticidal potential of zeolite formulations against three stored-grain insects, particle size effect, adherence to kernels and influence on test weight of grains. *J. Stored Prod. Res* 68: 93–101.
- Sand L. B.& Mupton F. A., 1978. (Eds), *Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use*. In: *Zeolite conference*, Tucson, AZ, USA, 6 Jun 1976.
- Sehgal, B., and B. Subramanyam. 2014. Efficacy of a new deltamethrin formulation on concrete and wheat against adults of laboratory and field strains of three stored-grain insect species. *J. Econ. Entomol* 107: 2229–2238.
- Sehgal, B., B. Subramanyam, F. H. Arthur, and B. S. Gill. 2014. Variation in susceptibility of laboratory and field strains of three stored-grain insect species to β -cyfluthrin and chlorpyrifos-methyl plus deltamethrin applied to concrete surfaces. *Pest Manag. Sci* 70: 576–587.
- Sheppard R.A., 1973. Zeolites in sedimentary rocks. Professional Paper 820, US Geological Survey, 689-695.
- Sherman, J.D., 1978. Ion exchange separations with molecular sieve zeolites. *AIChE Symp. Ser.* 74 (179), 98e116.
- Solarov, M. I. B., P. Kljajić, G. Andrić, M. P. Golić, B. V. Filipčev, O. Šimurinaa, and M. Adamović. 2011. Trading quality and bread making performance of wheat treated with natural zeolite and diatomaceous earth. *Acta Periodica Technologica* 42: 1–9.

- Stamatakis M.G., 1989a. Authigenic silicates and silica poly-morphs in the Miocene salinealkaline deposits of the Karlovassi Basin, Samos, Greece. *Economic Geology*, 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. *American Mineralogist* 74, 230-235.
- Stamatakis M. G. Hall A.& Hein J. R., 1996. The zeolite deposits of Greece. *Mineral Desposita*, 31, 473-481.
- Stamatakis M.G., Hall A., Lutat U. & Walsh J.N. 1998. Mineralogy, origin and commercial value of the zeolite-rich tuffs in the Petrota-Pentalofos area, Evros County, Greece. *Estudios Geol.*, 54, 3-15.
- Stamatakis M., Koukouzas N., Vassilatos Ch., Kamenou E. & Samantouros K. 2001. The zeolites from Evros region, Northern Greece: A potential use as cultivation substrate in hydroponics. *Acta Horticulturae*, 548, 93-103.
- Subramanyam, B. H., and R. Roesli. 2000. Inert dusts, pp. 321–380. In B. H. Subramanyam and D. W. Hagstrum (eds.), *Alternatives to pesticides in stored-product IPM*, Springer, New York, US.
- Surdam R. G. & Parker R. B., 1972. Authigenic aluminosilicate minerals in the tuffaceous rocks of the Green River Formation, Wyoming. *Geol. Soc. Am.* 83, 689-700.
- Szabova T., Bugel M. & Lescinska M., 1999. The possibilities of utilizing natural zeolites in the environmental protection. *Acta Montanistica Slovaca*, 4(1), 61-65.
- Tchernev, D., 2001. Natural zeolites in solar energy heating, cooling, and energy storage. In: Bish, D.L., Ming, D.W. (Eds.), *Natural Zeolites: Occurrences, Properties, Applications. Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, vol. 45. The Mineralogical Society of America, Washington DC, 589-617.
- 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 fur Geflugelkunde*, 61(6), 291-296.
- Tsirambides A. & Filippidis A., 2012. Exploration key to growing Greek industry. *Industrial Minerals*, 533(February), 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, 451-460.

- Tsirambides A., Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. 1993. Zeolitic alteration of Eocene volcanoclastic sediments at Metaxades, Thrace, Greece. *Applied Clay Sci.*, 7, 509- 526.
- Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., Kirov G. N.& Filizova L. D., 1992. *Natural Zeolites*. Ellis Horwood, NY.
- 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*, 95-103.
- Vaughan D.J. & Pattrick, 1995. *Mineral Surfaces*. Mineralogical Society Monograph, Chapman & Hall, London.
- Vayias, B. J., C. G. Athanassiou, Z. Korunic, and V. Rozman. 2009. Evaluation of natural diatomaceous earth deposits from south-eastern Europe for storedgrain protection: the effect of particle size. *Pest Manag. Sci.* 65: 1118–1123.
- Vogiatzis, D., Kantiranis, N., Filippidis, A., Tzamos, E.& Sikalidis, C., 2012. Hellenic Natural Zeolite as a replacement of sand in mortar: Mineralogy monitoring and evaluation of its influence on mechanical properties. *Geosciences*, 2, 298-307.
- Woods R. M. & Gunter M. E., 2001. Na and Cs exchange in a clinoptilolite-rich rock: Analysis of the outgoing cations in solution. *Amer. Mineralogist*, 86, 424-430.
- Xu Y. F., Sun D.& Yao Y., 2004. Surface fractal dimension of bentonite and its application to determination of swelling properties. *Chaos Solitons Fractals*, 19, 347–356.
- 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.
- Zorpas A.A., Constantinides T., Vlyssides A.G., Haralambous I. & Loizidou M. 2000a. Heavy metal uptake by natural zeolite and metals partitioning in sewage sludge compost. *Bioresource Technology*, 72, 113-119.
- Zorpas A.A., Kapetanios E., Zorpas G.A., Karlis P., Vlyssides A., Haralambous I. & Loizidou M. 2000b. Compost produced from organic fraction of municipal solid waste, primary stabilized sewage sludge and natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, B77, 149-159.