



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ–ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ–ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΣΤΕΦΑΝΙΑ ΑΛΕΞΑΝΔΡΑ ΑΝΔΡΙΟΠΟΥΛΟΥ ΜΟΥΝΤΕΑΝΟΥ

Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΕΞΥΓΙΑΝΣΗ ΡΥΠΑΣΜΕΝΟΥ ΕΛΑΦΟΥΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΦΥΣΙΚΟΥ ΖΕΟΛΙΘΟΥ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ: ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΚΑΙ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ, ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: ΟΡΥΚΤΟΙ ΠΟΡΟΙ – ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

2021





ΣΤΕΦΑΝΙΑ ΑΛΕΞΑΝΔΡΑ ΑΝΔΡΙΟΠΟΥΛΟΥ ΜΟΥΝΤΕΑΝΟΥ

Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΕΞΥΓΙΑΝΣΗ ΡΥΠΑΣΜΕΝΟΥ ΕΛΑΦΟΥΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΦΥΣΙΚΟΥ
ΖΕΟΛΙΘΟΥ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας στα πλαίσια του Προγράμματος
Μεταπτυχιακών Σπουδών 'Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία',
Κατεύθυνση 'Ορυκτοί Πόροι-Περιβάλλον'

Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 02/07/2021

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Αν. Καθηγητής Νικόλαος Καντηράνης, Επιβλέπων

Καθηγητής Ανέστης Φιλιππίδης, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

ΕΔΙΠ Δημήτριος Βογιατζής, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής



© Στεφανία Αλεξάνδρα Ανδριοπούλου Μουντεάνου, Γεωλόγος, 2021

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΕΞΥΓΙΑΝΣΗ ΡΥΠΑΣΜΕΝΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΦΥΣΙΚΟΥ ΖΕΟΛΙΘΟΥ

– *Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία*

© Stefania Alexandra Andriopoulou Mounteanou, Geologist, 2021

All rights reserved.

REMEDIATION OF CONTAMINATED SOILS USING NATURAL ZEOLITE –

Master Thesis

Citation:

Ανδριοπούλου Μουντεάνου Σ.Α., 2021. – Εξυγίανση ρυπασμένου εδάφους με χρήση φυσικού ζεόλιθου. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., 54 σελ.

Andriopoulou Mounteanou S.A., 2021. – Remediation of contaminated soils using natural zeolite. Master Thesis, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 54 pp.

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 τη συγγραφέα.

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



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	σελ. 1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΔΑΦΗ – ΖΕΟΛΙΘΟΙ – ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ	5
1.1. Γενικές πληροφορίες για τα εδάφη	5
1.1.1. Ορισμός και συστατικά του εδάφους	5
1.1.2. Παράγοντες σχηματισμού - Εδαφογένεση – Εδαφικό προφίλ	6
1.2. Γενικές πληροφορίες για τους ζεόλιθους	9
1.2.1. Γενικά – Χημισμός και δομές	9
1.2.2. Σχηματισμός φυσικών ζεόλιθων – Περιβάλλοντα γένεσης	11
1.2.3. Ζεολιθικός Τόπος – Χρήσεις	13
1.3. Γεωλογία της Περιοχής Μελέτης	17
1.3.1. Πελαγονική ζώνη	17
1.3.1.1. Γενικά	17
1.3.1.2. Λιθοστρωματογραφία	18
1.3.2. Λιθοστρωματογραφία Κοζάνης	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ	25
2.1. Προετοιμασία δειγμάτων	25
2.2. Πείραμα έκπλυσης	25
2.2.1. Θεωρία του πειράματος	25
2.2.2. Διαδικασία του πειράματος	26
2.3. Ορυκτολογική ανάλυση	29
2.4. Χημική ανάλυση	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	31
3.1. Ορυκτολογική σύσταση	31
3.2. Χημική σύσταση	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	43
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	45
ABSTRACT	47
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	49





ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία».

Στόχος της εργασίας αποτελεί η έρευνα εκπλυσιμότητας κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων, επιβλαβή και μη, από δείγματα εδάφους και ζεολιθικού τόφφου τύπου-HEU (κλινοπιτλόλιθος-εουλανδίτης) αλλά και από μίγματα των προαναφερθέντων υλικών. Η δημιουργία και μελέτη αυτών των δειγμάτων γίνεται ώστε να διαπιστωθεί αν η παρουσία του ζεολιθικού τόφφου στο έδαφος επιδρά στην έκπλυση των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον Αναπληρωτή Καθηγητή και επιβλέποντα της μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας κ. Νικόλαο Καντηράνη για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος, την καθοδήγηση, τις συμβουλές και την υπομονή κατά την εκπόνηση της μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας αλλά και καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου στο Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ανέστη Φιλίππιδη, Καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ., και τον κ. Δημήτριο Βογιατζή, Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό (ΕΔΙΠ) του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ., μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής για το ενδιαφέρον κατά τη διάρκεια της έρευνας και συγγραφής της εργασίας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Μιχαήλ Σωτηριάδη, Χημικό, Ειδικό Τεχνικό Εργαστηριακό Προσωπικό (ΕΔΙΠ) του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ. και την κ. Κυριακή Καλαϊτζίδου, Διδάκτωρ του Τμήματος Χημικών Μηχανικών Α.Π.Θ., για την πολύτιμη βοήθεια τους στην διεκπεραίωση των χημικών αναλύσεων.

Στη συνέχεια θέλω να ευχαριστήσω τους φίλους και συναδέλφους που απέκτησα στο διάστημα που έλαβε χώρα το Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα για την στήριξη και την βοήθεια που μου παρείχαν και παρέχουν.



Ολοκληρώνοντας, θέλω να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου λέγοντας ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια και τους φίλους μου που ήταν δίπλα μου και με στήριξαν σε όλους τους τομείς ώστε να εκπληρώσω τους στόχους μου.

Στεφανία Α. Ανδριοπούλου Μ.
Θεσσαλονίκη, Ιούνιος 2021

Το έδαφος αποτελεί ένα βασικό συστατικό για την βιόσφαιρα καθώς λειτουργεί ως μέσο συγκράτησης ρυπαντών αλλά και ως φυσικός ρυθμιστής ελέγχοντας την κυκλοφορία των χημικών στοιχείων και ουσιών στην ατμόσφαιρα, υδρόσφαιρα, χλωρίδα και πανίδα (Kabata-Pendias 2011). Η πιο σημαντική του χρήση, για την επιβίωση των ανθρώπων, είναι η δυνατότητα να καλλιέργειάς του με σκοπό την παραγωγή προϊόντων. Ωστόσο ο σημαντικός του αυτός ρόλος δεν το καθιστά αυτόματα ασφαλές από την ρύπανση ή μόλυνση που μπορεί να υποστεί από φυσικούς και ανθρωπογενείς παράγοντες.

Με τον όρο ρύπανση γίνεται αναφορά στην απόκλιση της χημικής κατάστασης του εδάφους από το κανονικό χωρίς να εμφανίζει επιβλαβή αποτελέσματα στους οργανισμούς και φυτά. Στη ρύπανση παρουσιάζονται αυξημένες συγκεντρώσεις ενός στοιχείου ή μιας ουσίας σε σχέση με το φυσιολογικό, γεγονός που συνδέεται με ανθρωπογενείς ή και λιθογενείς δράσεις και αυτόματα το έδαφος θεωρείται επιβλαβές για το περιβάλλον και τους παράγοντες που το αποτελούν. Ωστόσο από την πλευρά της χλωρίδας, πανίδας και της ανθρώπινης υγείας τα εδάφη θεωρούνται ρυπασμένα όταν η συγκέντρωση των βλαβερών στοιχείων είναι στα πρόθυρα να αρχίσουν να επηρεάζουν βιολογικές διεργασίες (Kabata-Pendias 2011). Με την πάροδο του χρόνου οι περιβαλλοντικές μελέτες που γίνονται παρουσιάζουν μεγάλη αύξηση καθώς η ανάγκη για εύρεση τρόπων αποκατάστασης των ρυπασμένων συστημάτων (εδάφη, νερά κ.α.) είναι πολύ έντονη (Γεωργακόπουλος κ.α. 2002, Kazakis et al. 2017, 2018, Βούτα 2018, Κατσάρα 2019).

Οι μέθοδοι αποκατάστασης είναι ένα διεπιστημονικό πεδίο, το οποίο εμπλουτίζεται όλο και περισσότερο. Η επιλογή της κατάλληλης για τη κάθε περίπτωση εξαρτάται από πολλές συνιστώσες, όπως από το είδος της ουσίας/ένωσης που προκάλεσε την ρύπανση, το τι σύστημα έχει υποστεί τις επιπτώσεις, ακόμα και ποια μέθοδος είναι οικονομικά πιο ωφέλιμη κ.α..

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία εστιάζει στις συγκεντρώσεις κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων που παρουσιάζονται σε εδαφικό υλικό. Σε αυτές εντάσσονται και των βαρέων μετάλλων. Πιο συγκεκριμένα, έγινε έρευνα ώστε να βρεθεί το ποσοστό απελευθέρωσης των στοιχείων στο υδατικό σύστημα



μέσω της έκπλυσης και αν αυτό το ποσοστό μειώνεται με την παρουσία ζεολιθικού τόφφου τύπου-HEU (κλινοπιτιλόλιθος-εულανδίτης), χρησιμοποιώντας με αυτόν τρόπο την ικανότητα που διαθέτει να τα δεσμεύει, με σκοπό τη μείωση της έκπλυσης των χημικών στοιχείων και γενικότερα την εξυγίανση του εδάφους. Το εδαφικό υλικό προέρχεται από την περιοχή του Ατμοηλεκτρικού Σταθμού, Αγίου Δημητρίου Κοζάνης και περιλαμβάνει δείγματα και από τους τρεις ορίζοντες του εδάφους και ο ζεολιθικός τόφφος που χρησιμοποιήθηκε είναι βιομηχανικής παραγωγής. Τα μίγματα που δημιουργήθηκαν με τα δύο υλικά χρησιμοποιήθηκαν με τρία διαφορετικά ποσοστά συγκέντρωσης ζεολιθικού τόφφου, 5%, 10% και 25%, ώστε η έκπλυση των χημικών στοιχείων και γενικότερα η εξυγίανση-αποκατάσταση του εδάφους που θα επιτυγχάνεται να είναι οικονομικά βιώσιμη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΔΑΦΗ – ΖΕΟΛΙΘΟΙ – ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

1.1. Γενικές πληροφορίες για τα εδάφη

1.1.1. Ορισμός και συστατικά του εδάφους

Το έδαφος σύμφωνα με τους Οιχαλιώτη κ.α. (2011) παρουσιάζεται με δύο ορισμούς:

- i. Αποτελεί ένα δυναμικό φυσικό σώμα αποτελούμενο από ορυκτά, οργανικό υλικό (σε στερεά, υγρή και αέρια φάση) και ζωντανούς οργανισμούς, το οποίο μπορεί να εξυπηρετήσει ως μεσάζων με σκοπό την ανάπτυξη χλωρίδας.
- ii. Είναι ένα σύνολο φυσικών σωμάτων που καλύπτουν μέρη της επιφάνειας της Γης και έχουν την ικανότητα της ανάπτυξης χλωρίδας και διατήρησης της. Οι ιδιότητες τους είναι αποτέλεσμα των ολοκληρωμένων δράσεων του κλίματος και των ζωντανών οργανισμών στο μητρικό υλικό, με τις δράσεις αυτές να εξαρτώνται από την τοπογραφία, ανά διάφορα χρονικά διαστήματα.

Οι ιδιότητες που εμφανίζει είναι αποτέλεσμα της φυσικής και χημικής ισορροπίας μεταξύ των τριών καταστάσεων της ύλης (Kabata-Pendias 2011). Πολύ συχνά χρησιμοποιείται ο όρος ρεγόλιθος, που αντιπροσωπεύει ένα επιφανειακό στρώμα χαλαρού υλικού. Αυτό το στρώμα είναι αποτέλεσμα έκθεσης των πετρωμάτων στην επιφάνεια της Γης και στη συνέχεια στο κατακερματισμό και αποσάθρωση τους (Οιχαλιώτης κ.α. 2011).

Το έδαφος απαρτίζεται από ανόργανα συστατικά, οργανική ουσία και εδαφικά διαλύματα. Τα πρώτα αφορούν τα ορυκτά σε διάφορα κοκκομετρικά μεγέθη. Τα ορυκτά αυτά χωρίζονται σε πρωτογενή, αυτά που σχηματίζονται από την κρυστάλλωση του μάγματος με μικρές αλλαγές στην χημική τους σύσταση με την πάροδο του χρόνου (π.χ. χαλαζίας, βιοτίτης κ.α.), και στα δευτερογενή, αυτά που σχηματίστηκαν κατά τις διεργασίες της αποσάθρωσης. Οι κύριες κατηγορίες μεγέθους των κόκκων είναι: άμμος (2-0,05mm), ιλύς (0,05-0,002 mm) και άργιλος (>0,002 mm). Τα πρωτογενή ορυκτά εμφανίζονται με το μέγεθος της άμμου και ιλύος ενώ τα δευτερογενή με της αργίλου και σε κάποιες περιπτώσεις με αυτό της ιλύος. Η οργανική ουσία συγκροτείται από μία μεγάλη ποικιλία συστατικών στα

οποία εντάσσονται οι ζώντες οργανισμοί (βιομάζα), τα ανθρακούχα υπολείμματα οργανισμών που διαβιούσαν ή ενσωματώθηκαν στο έδαφος και οι οργανικές ενώσεις που προκύπτουν από μεταβολικές διεργασίες. Τα εδαφικά διαλύματα είναι διαλυμένα οργανικά και ανόργανα συστατικά σε νερό και σε αυτά συμπεριλαμβάνεται το νερό που συγκρατείται από τους εδαφικούς πόρους (Οιχαλιώτης κ.α. 2011).

Το οργανικό υλικό αποτελεί τον συνδετικό κρίκο των ανόργανων συστατικών μεταξύ τους, με στόχο την διάρθρωση ενός κοκκώδους και σταθερού συνόλου ικανό να υποστεί κατεργασία, αερισμό και διείσδυση ριζών, και αυξάνει τη ποσότητα νερού που μπορεί να συγκρατήσει ένα έδαφος (Οιχαλιώτης κ.α. 2011).

1.1.2. Παράγοντες σχηματισμού – Εδαφογένεση – Εδαφικό προφίλ

Τα εδάφη ποικίλουν μεταξύ τους, με το καθένα από αυτά να παρουσιάζει μοναδικά χαρακτηριστικά κατανομής. Οι διαφορές αυτές, κατά τους Οιχαλιώτη κ.α. (2011), οφείλονται στους πέντε κύριους παράγοντες που καθορίζουν το σχηματισμό τους:

- i. Το μητρικό υλικό μπορεί να προέρχεται από in-situ αποσάθρωση πετρώματος ή από την μεταφορά και απόθεση του από άλλη θέση. Η δεύτερη περίπτωση περιλαμβάνει τις κολουβιακές, λιμναίες, αλλουβιακές, θαλάσσιες, παγετώδεις, και αιολικές αποθέσεις οι οποίες οφείλονται είτε στην κίνηση λόγω βαρύτητας, είτε στην κίνηση μέσω του νερού ή του ανέμου. Η φύση του μητρικού υλικού παίζει καθοριστικό ρόλο στα χαρακτηριστικά του εδάφους, με τη μηχανική σύσταση να δίνει την ικανότητα της διήθησης στην εδαφική κατανομή, επιδρώντας στον τρόπο μετακίνησης του λεπτόκοκκου υλικού και των θρεπτικών συστατικών. Με την χημική και τέλος την ορυκτολογική σύσταση να επιδρά στην χημική αποσάθρωση, φυσική βλάστηση και στο είδος των αργιλικών ορυκτών που θα σχηματισθούν κατά το διάστημα της εδαφογένεσης.
- ii. Το κλίμα αποτελεί τον κυριότερο παράγοντα για την παραγωγή μητρικού υλικού γιατί καθορίζει την φύση και την ένταση της αποσάθρωσης που λαμβάνει χώρα σε μεγάλες γεωγραφικές περιοχές. Η αποτελεσματικότητα των κατακρημνισμάτων και η θερμοκρασία αποτελούν τις κλιματικές

συνιστώσες που επηρεάζουν τους ρυθμούς των χημικών, βιολογικών και φυσικών διεργασιών που συντάσσουν την εδαφογένεση.

- iii. Οι έμβιοι οργανισμοί δραστηριοποιούνται στο έδαφος μέσω της συγκέντρωσης οργανικού υλικού, της βιοχημικής αποσάθρωσης, της σύμμειξης του προφίλ, της επαναχρησιμοποίησης των θρεπτικών στοιχείων και της σταθερότητας των συσσωματωμάτων. Η ανάπτυξη φυτών και δέντρων που καλύπτουν την επιφάνεια βοηθούν στην μείωση του ρυθμού διάβρωσης που έχει σαν συνέχεια την μείωση του ρυθμού απώλειας του επιφανειακού ανόργανου υλικού.
- iv. Το ανάγλυφο, όπου εκφράζεται ως την μορφή της γης που έχει διαμορφωθεί από ενδογενείς και εξωγενείς διεργασίες. Πρακτικά η τοπογραφική θέση μπορεί να αυξήσει ή να μειώσει τον ρυθμό επίδρασης των κλιματικών συνιστωσών (θερμοκρασία, βροχή).
- v. Τέλος, ο χρόνος.

Εδαφογένεση: Ο σχηματισμός ενός εδαφικού προφίλ λαμβάνει χώρα μέσω δύο σταδίων: το πρώτο είναι η αποσάθρωση και το δεύτερο ορίζεται ως pedogenesis στην ξένη βιβλιογραφία, το οποίο μπορεί να μεταφραστεί ως εδαφογένεση (Kabata-Pendias 2011).

Σύμφωνα με την Kabata-Pendias (2011), η αποσάθρωση εκφράζεται ως οι περίπλοκες αλληλεπιδράσεις μεταξύ της λιθόσφαιρας, ατμόσφαιρας και υδρόσφαιρας που λαμβάνουν χώρα στη βιόσφαιρα και τροφοδοτούνται από την ηλιακή ενέργεια. Ενώ ως εδαφογένεση ορίζει τον σχηματισμό του εδαφικού προφίλ από το αποσαθρωμένο υλικό, αναπτύσσοντας με αυτό το τρόπο μία «ώριμη» ζώνη εδάφους που θα σηματοδοτεί το τελικό σημείο αυτών των αλληλεπιδράσεων. Το όριο μεταξύ των δύο αυτών των σταδίων δεν είναι ξεκάθαρο καθώς δουλεύουν ταυτόχρονα στο ίδιο σημείο και υπάρχει σχέση αλληλεξάρτησης μεταξύ τους.

Η αποσάθρωση είναι χημική, όπου περιλαμβάνει την διάλυση, ενυδάτωση υδρόλυση, οξείδωση, αναγωγή και ενανθράκωση και μηχανική, όπου οι διεργασίες της είναι η διάβρωση και απόθεση. Το στάδιο της εδαφογένεσης περιλαμβάνονται οι παρακάτω διεργασίες (Οιχαλιώτης κ.α. 2011):

- i. Ο μετασχηματισμός, κατά τον οποίο εδαφικά συστατικά υπόκεινται σε φυσικές ή χημικές αλλαγές, ενώ παράλληλα μπορεί να σχηματίζονται άλλα

από πρόδρομα υλικά. Σε αυτή την διαδικασία περιλαμβάνεται και η αποσύνθεση οργανικών κατάλοιπων και η παραγωγή άλλων οργανικών προϊόντων (π.χ. χούμος).

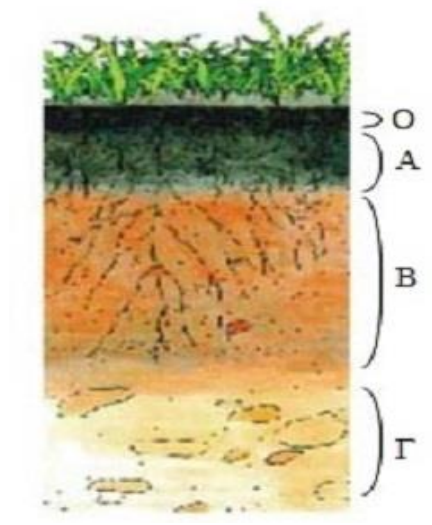
- ii. Η μετακίνηση, η οποία αντιπροσωπεύει την κίνηση των υλικών (οργανικά ή ανόργανα) με κάθετη ή οριζόντια κατεύθυνση στο εδαφικό προφίλ με το πιο συνηθισμένο μέσο μεταφοράς να είναι το νερό.
- iii. Η προσθήκη αναφέρεται στο νέο υλικό που εισχωρεί στο σύστημα του εδάφους από άλλες πηγές (π.χ. ατμόσφαιρα).
- iv. Και τέλος η απώλεια λόγω έκπλυσης ή στράγγισης του εδαφικού νερού και διαλυτών ουσιών, διάβρωσης του λεπτόκοκκου συνήθως υλικού και εξάτμισης των εδαφικών διαλυμάτων.

Το εδαφικό προφίλ (Εικόνα 1) χωρίζεται σε τρεις κύριους ορίζοντες, οι οποίοι παρατίθενται παρακάτω με φορά από τον ανώτερο προς τον κατώτερο:

- Ο ορίζοντας: αποτελεί την επιφάνεια του εδάφους η οποία είναι πλούσια σε οργανικό υλικό
- Α ορίζοντας: το βάθος του φτάνει έως τα 30cm, κυριαρχούν σε ποσοστό τα ανόργανα συστατικά ωστόσο η παρουσία των οργανικών συστατικών σε αποσύνθεση επηρεάζει το χρώμα του, το οποίο είναι πιο σκούρο από τους υποκείμενους ορίζοντες. Αποτελείται από χονδρόκοκκο υλικό καθώς το λεπτόκοκκο μέσω των διαδικασιών της εδαφογένεσης μετακινήθηκε σε μεγαλύτερα βάθη.
- Β ορίζοντας: το βάθος του ξεκινά στα 30 cm και φτάνει έως τα 70 cm περίπου, εμφανίζει μεγάλες συγκεντρώσεις σε πυριτικές αργίλους, οξείδια σιδήρου και αργιλικού ή ανθρακικού ασβεστίου. Τα οποία προέρχονται είτε από την μεταφορά τους, μέσω της έκπλυσης, από τον Α ορίζοντα ή από επιτόπου διεργασίες της αποσάθρωσης. Λόγω των διαδικασιών της εδαφογένεσης που έχει υποστεί το μητρικό υλικό δεν εμφανίζεται με την αρχική του μορφή.
- Γ ορίζοντας: τα όρια του βάθους του είναι 70 cm και φτάνει το 1m. Ως προς την εδαφική κατανομή παρουσιάζει τις μικρότερες αλλαγές, οι οποίες οφείλονται στην αποσάθρωση. Το υλικό του μπορεί να έχει παρόμοια μορφή και δομή με το μητρικό αλλά μπορεί και όχι.

Τα εδάφη ανάλογα με τη ηλικία τους εμφανίζουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά στο εδαφικό τους προφίλ και χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

- i. Ανώριμα, τα οποία παρουσιάζουν γρήγορη συγκέντρωση οργανικού υλικού στο O ορίζοντα, μικρή αποσάθρωση, μετακίνηση και έκπλυση και έχουν σχηματιστεί ο A και Γ ορίζοντες.
- ii. Ωριμα, είναι αυτά όπου και οι τρεις κύριοι ορίζοντες έχουν σχηματιστεί και ο B ορίζοντας να παρουσιάζει μια σχετικά μεγαλύτερη ανάπτυξη.
- iii. Παλιά, χαρακτηρίζονται τα εδάφη όπου η επιτόπου αποσάθρωση είναι προχωρημένη και οι ορίζοντες A και B παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές.



Εικόνα 1. Εδαφικό προφίλ (τροποποιημένη εικόνα από <https://plantpro.gr/>)

1.2. Γενικές πληροφορίες για τους ζεόλιθους

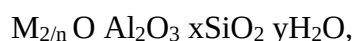
1.2.1. Γενικά – Χημισμός και δομές

Οι ζεόλιθοι ανήκουν στην τεκτοπυριτική υποτάξη των πυριτικών ορυκτών με την αναλογία $(\text{Si}+\text{Al})/\text{O}$ να είναι $1/2$, ωστόσο η αναλογία Si/Al παρουσιάζει ένα μεγάλο φάσμα τιμών αφού κυμαίνονται από το $1/1$ μέχρι και $6/1$. Αποτελούν μάλιστα την πολυπληθέστερη ομάδα μέσα στην συγκεκριμένη υπόταξη, με τους φυσικούς ζεόλιθους να ανέρχονται στα 67 είδη και τους συνθετικούς να ξεπερνούν τα 100 είδη, ωστόσο δεν είναι τόσο κοινά όσο τα ορυκτά της ομάδας του πλαγιοκλάστου και του SiO_2 (Παπούλης-Λαμπροπούλου 2016). Το πλήθος των ζεόλιθων που δημιουργήθηκαν σε εργαστήριο είναι τόσο μεγάλο λόγω του ευρύ

του φάσματος εφαρμογής τους, βέβαια το κόστος τους σε σύγκριση με τους φυσικούς είναι αρκετά υψηλότερο, ενδεικτικά η τιμή των φυσικών με κοκκομετρικό μέγεθος $>400\mu\text{m}$ να κυμαίνεται στα 30-70€/t και με μέγεθος 45-400 μm στα 50-120€/t ενώ οι συνθετικοί ανέρχονται στα 0,5-4€/kg (Τσιραμπίδης 1991, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005). Οι ζεόλιθοι χωρίζονται σε επιμέρους ομάδες, ορισμένες από αυτές αναφέρονται παρακάτω (Gottardi & Galli 1985, Bish & Ming 2001, Baerlocher et al. 2007, Παπούλης-Λαμπροπούλου 2016):

- Ομάδα Ανάλκιμου
- Ομάδα Φιλλιψίτη
- Ομάδα Χαμπαζίτη
- Ομάδα Χευλανδίτη
- Ομάδα Νατρολίθου
- Ομάδα Μορντενίτη

Ο γενικός χημικός τύπος των ζεόλιθων είναι:



όπου M = αλκάλιο ή αλκαλική γαία,

n = σθένος κατιόντος,

x = αριθμός από 2 έως 10,

y = αριθμός από 2 έως 7.

Οι δομές όλων των ζεόλιθων χαρακτηρίζονται από ως πολύ ανοιχτές με μεγάλους κενούς χώρους, στους οποίους τοποθετούνται διάφορα ιόντα όπως K^+ , Na^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+} (ανάλογα με τις συνθήκες σχηματισμού, τα ιοντο-ανταλλάξιμα αυτά κατιόντα μπορούν να αντικατασταθούν και από πληθώρα άλλων κατιόντων διάφορων χημικών στοιχείων).

Η κρυστάλλωση τους γίνεται σε διάφορα συστήματα π.χ. το ανάλκιμο κρυσταλλώνεται στο κυβικό, ο κλινοπτιλόλιθος στο μονοκλινές, ο χαμπαζίτης στο τρικλινές σύστημα κ.τ.λ..

1.2.2. Σχηματισμός φυσικών ζεόλιθων – Περιβάλλοντα γένεσης

Οι ζεόλιθοι μπορεί να προέρχονται από ποικιλία υλικών όπως: το ηφαιστειακό γυαλί, το οποίο θεωρείται και η κύρια πηγή, και από υλικά πλούσια σε Al και Si ενδιάμεσης φάσης, Al-ούχα και Si-ούχα ορυκτά όπως άλλοι ζεόλιθοι, σμεκτίτης, καολινίτης, και άστριοι (Hay & Sheppard 2001).

Ορισμένα είδη ζεόλιθων μετατρέπονται σε κάποιο άλλο είδος, με την αλλαγή των φυσικο-χημικών παραμέτρων του περιβάλλοντος απόθεσης, στο πέρασμα του χρόνου, όπου οι ζεόλιθοι που βρίσκονται σε ασταθή φάση περνούν σε μία πιο σταθερή φάση.

Στο σχηματισμό των ορυκτών της ομάδας των ζεόλιθων συμβάλλουν διάφοροι παράγοντες. Τέτοιοι παράγοντες είναι:

- Τις χημικές διεργασίες: ο σχηματισμός των ζεόλιθων εξαρτάται από τις δραστηριότητες των διαλυμένων στοιχείων όπως H^+ , αλκαλίων και αλκαλικών ιόντων, H_4SiO_4 και $Al(OH_4)^-$. Η υψηλή τιμή του λόγου των ενεργοτήτων $(Na^+ + K^+ + Ca^{2+})/H^+$ αποτελεί το σημαντικότερο προαπαιτούμενο για το σχηματισμό.
- Το pH: το οποίο επηρεάζει την ταχύτητα των αντιδράσεων της διαδικασίας του σχηματισμού, πιο συγκεκριμένα όταν το pH είναι μεγαλύτερο του 9 η ταχύτητα είναι μεγαλύτερη.
- Το νερό: η παρουσία του νερού καθορίζει το πεδίο σταθερότητας του ζεόλιθου επειδή η χημική του δραστηριότητα με την παρουσία άλλων διαλυτών στοιχείων έτσι η αύξηση της αλατότητας μπορεί να μειώσει την θερμοκρασία των αντιδράσεων αφυδάτωσης και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται η θερμοκρασία όπου οι λιγότερο ένυδροι ζεόλιθοι είναι σταθεροί.
- Η θερμοκρασία ασκεί μεγάλη επιρροή στη ταχύτητα των αντιδράσεων και τα είδη των ζεόλιθων που σχηματίζονται, καθώς αν υπάρχει κάποια αλλαγή στο εύρος της επηρεάζεται και το πεδίο σταθερότητας τους.
- Η πίεση: στην οποία οι ζεόλιθοι παρουσιάζουν ευαισθησία όταν ασκείται, επειδή είναι ένυδρες φάσεις με ανοιχτές δομές και σχετικά μικρό ειδικό βάρος. Οι πιο ανθεκτικοί στην πίεση είναι αυτοί που περιέχουν λιγότερο H_2O στη δομή τους και έχουν μεγαλύτερο ειδικό βάρος.

- Ταχύτητα των αντιδράσεων: η οποία με την σειρά της επηρεάζεται από τη φύση των υλικών των αντιδράσεων, την παρουσία του H_2O , τη διαπερατότητα των πετρωμάτων, τη χημική σύσταση και θερμοκρασία. Οι ζεόλιθοι σχηματίζονται πιο γρήγορα όταν το μητρικό υλικό είναι από ηφαιστειακό γυαλί σε σύγκριση με το κρυσταλλικό γυαλί. Η ταχύτητα αντίδρασης του γυαλιού είναι αντιστρόφως ανάλογη με την περιεκτικότητα του σε πυρίτιο.

Οι περισσότερες εμφανίσεις ζεόλιθων στα ιζηματογενή πετρώματα μπορούν να κατανεμηθούν σε έξι τύπους σύμφωνα με τους Hay & Sheppard (2001), ανάλογα με την γεωλογική τους θέση.

i. Αλατούχες αλκαλικές λίμνες

Ο σχηματισμός ζεόλιθων στο συγκεκριμένο περιβάλλον, όταν υπάρχουν αποθέσεις ηφαιστειακής τέφρας και το pH είναι 9,5-10, είναι αρκετά συνηθισμένη διαδικασία και μάλιστα εκεί εντοπίζονται οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τους. Τα πιο κοινά ορυκτά που εντοπίζονται είναι ο φιλλιπίτης, ο κλινοπτιλόλιθος και ο εριονίτης, τα λιγότερο κοινά είναι ο μορντερνίτης και χαμπαζίτης.

ii. Έδαφος

Η μεγάλη ποικιλία των ζεόλιθων στα εδάφη προέρχονται από προ υπάρχουσες εμφανίσεις τους και από in-situ σχηματισμούς. Οι αυτόχθονοι σχηματίζονται σε αλκαλικά εδάφη από ηφαιστειακό γυαλί και κρυσταλλικά αργιλο-πυριτικά υλικά συμπεριλαμβάνοντας και τα αργιλικά ορυκτά, ενώ σε ουδέτερα και όξινα εδάφη καταστρέφονται. Η πλειοψηφία των αυτόχθονων σχηματίζονται στην επιφάνεια ή κοντά της, όπου το pH του εδάφους είναι 9,5 ή μεγαλύτερο λόγω της συγκέντρωσής του ανθρακικού και διττανθρακικού νατρίου. Το πιο κοινό ορυκτό είναι το ανάλκιμο.

iii. Ιζήματα βαθιάς θάλασσας

Τα πιο κοινά ορυκτά της ομάδας του ζεόλιθου στα ιζήματα είναι ο φιλλιπίτης, που εντοπίζεται μαζί με σμεκτίτη ή/και με παλαγονίτη (μορφή εξαλλοιωμένου βασαλτικού γυαλιού) συνήθως σε βάθος μικρότερο των 150m και σπάνια σε βάθος μεγαλύτερο των 500m, και ο κλινοπτιλόλιθος, ο οποίος σπάνια βρίσκεται σε βάθος μικρότερο των 100m, πιο συγκεκριμένα οι συγκεντρώσεις του αυξάνονται με το βάθος και εντοπίζεται μαζί με

σμεκτίτη, σепιόλιθο και παλυγορσκήτη. Έχουν αναγνωρισθεί και άλλα ορυκτά ζεόλιθων όπως: ανάλκιμο, μορντενίτης, χεουλανδίτης, χαμπαζίτης κ.α.

iv. Ανοιχτά και κλειστά υδρολογικά συστήματα

Ως ανοιχτά συστήματα αναφέρονται αυτά όπου το νερό εισέρχεται και κινείται χωρίς περιορισμούς στους πόρους των σχηματισμών και εκεί συνήθως γίνεται η εξαλλοίωση του ηφαιστειακού γυαλιού και η απόθεση του. Κοινά ορυκτά αυτών των αποθέσεων είναι ο κλινοπιλόλιθος και ο μοντερνίτης.

Στα κλειστά συστήματα η κίνηση του νερού ώστε να εισέλθει και να εξέλθει από αυτά γίνεται περιορισμένα. Στις αποθέσεις του εξαλλοιωμένου υλικού, που προκύπτει από αυτή την κίνηση του νερού, εντοπίζονται κυρίως εριονίτης, χαμπαζίτης και φιλλιψίτης.

v. Διαγένεση ενταφιασμού

Συχνά αναφέρεται και ως μεταμόρφωση ενταφιασμού και συσχετίζεται με τους ζεόλιθους που σχηματίζονται σε περιφερειακή κλίμακα ιζηματογενών πετρωμάτων μεγάλου πάχους. Πιο συγκεκριμένα, σχηματίζονται κατά τη διαγένεση ενταφιασμού ηφαιστειοκλαστικού υλικού με κατακόρυφη ζώνωση αντικατοπτρίζοντας την αύξηση της θερμοκρασίας με το βάθος.

vi. Υδροθερμικής εξαλλοίωσης

Τα ενεργά γεωθερμικά πεδία με απότομες γεωθερμικές κλίσεις, που συσχετίζονται με διεισδύσεις ηφαιστειακού ή/και μαγματικού υλικού, είναι θέσεις όπου συχνά εντοπίζονται ζεόλιθοι που εμφανίζουν ζωνώσεις λόγω της θερμοκρασίας.

1.2.3. Ζεολιθικός Τόφος – Χρήσεις

Ζεολιθικός τόφος είναι ηφαιστειοκλαστικό πέτρωμα που αποτελείται από ένα ή περισσότερα είδη φυσικών ζεόλιθων, εκτός από αυτά περιέχει συνήθως 4 έως 10 άλλα ορυκτά, όπως: μαρμαρυγία, σμεκτίτη, ιλλίτη, χαλαζία, σελαδονίτη, χριστοβαλίτη, τριδυμίτη, οπάλιο, αλκαλιούχο άστριο και πλαγιόκλαστο. Ο ζεολιθικός τόφος με τις περισσότερες εφαρμογές είναι αυτός που περιέχει ($\geq 80\%$) ζεόλιθο τύπου-HEU (κλινοπιλόλιθος-ευλανδίτης), με τον γενικό χημικό τύπο $(K,Ca,Mg,Na,Sr,Ba)_{4-6}Al_{6-9}Si_{27-30}O_{72} \cdot 20-24H_2O$ με λόγο $Si/Al = 3-5$ και

πινακοειδείς κρυστάλλους (Ross et al. 1993, Saffiotti et al. 1993, Kantiranis et al. 2006, 2011, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2015, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2016, Filippidis 2016, Filippidis et al. 2016, 2020, Φιλιππίδης 2019).

Για να χρησιμοποιηθεί ο ζεολιθικός τόφος τύπου-HEU σε βιομηχανικές, περιβαλλοντικές, αγροτικές, κτηνοτροφικές και άλλες εφαρμογές πρέπει να ακολουθεί συγκεκριμένες προδιαγραφές:

1. Πρέπει όλα τα ορυκτά από τα οποία συντίθεται (ζεόλιθοι κ.α.) να μην έχουν ινώδη μορφή, καθώς η εισχώρηση των ινωδών ορυκτών στον οργανισμό των ανθρώπων και ζώων, γίνεται εύκολα μέσω της εισπνοής ή κατάποσης και μπορεί να είναι αιτία για καρκινογένεσεις ή πρόκληση άλλων ασθενειών.
2. Αν προορίζεται για χρήσεις ως συμπλήρωμα διατροφής, ως πρόσθετη ύλη ζωοτροφών και ως υλικό δαπέδου σε κτηνοτροφικές εγκαταστάσεις, τότε δεν πρέπει να περιέχει χαλαζία, διότι ο χαλαζίας με εισπνοή ή κατάποση είναι τοξικός, καρκινογόνος και ιδιαίτερα παθογόνος στους έμβιους οργανισμούς.
3. Η συγκέντρωση του κλινοπιτλόλιθου θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη ή ίση του 80% κ.β., για οποιαδήποτε χρήση και εάν προορίζεται.
4. Η συγκέντρωση των αργιλικών ορυκτών πρέπει να είναι $\leq 20\%$ κ.β, με εξαίρεση την περίπτωση που προορίζεται ο ζεολιθικός τόφος για την βιομηχανία των κατασκευών και την παραγωγή τσιμέντου.
5. Δεν πρέπει να είναι εμπλουτισμένος σε κύρια στοιχεία, ιχνοστοιχεία και ραδιονουκλίδια σε σύγκριση με τη μέση τιμή του φλοιού της Γης. Οι συγκεντρώσεις τους θα πρέπει να ακολουθούν τις νομοθεσίες για την αντίστοιχη χρήση.

Οι παραπάνω προδιαγραφές θεωρούνται ως οι κύριες, και παρακάτω αναφέρονται οι υπόλοιπες (Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2015, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2016, Filippidis 2016, Filippidis et al. 2016, 2020, Φιλιππίδης 2019):

6. Η βιοδιαθεσιμότητα και η δυνατότητα αποδέσμευσης των επικίνδυνων μετάλλων, ιχνοστοιχείων και χημικών ενώσεων του ζεολιθικού τόφου να είναι από πολύ χαμηλή έως μηδενική.

7. Τα κατιόντα του κλινοπτιλόλιθου που μπαίνουν στην διαδικασία της ανταλλαγής να είναι, με σειρά προτεραιότητας, το K, Ca, Mg και Na.
8. Η δεσμευτική του ικανότητα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 175 meq/100g.
9. Το κοκκομετρικό μέγεθος του ζεολιθικού τόφρου θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη το μέγεθος των shards και το είδος της εφαρμογής στην αντίστοιχη χρήση. Με τον όρο shards εννοούνται τα ακανόνιστα ή οβάλ αλλοιωμένα θραύσματα υάλου (μεγέθους ~ 0,1-2mm) που περιέχουν κλινοπτιλόλιθο και περικλείονται από πολύ λεπτή ζώνη αργιλικών ορυκτών.
10. Τέλος, θα πρέπει να συσχετίζεται το κόστος με τα οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη.

Οι ζεολιθικοί τόφροι τύπου-HEU με βάση την τήρηση των παραπάνω προδιαγραφών χωρίζονται σε υψηλής ποιότητας και χαμηλής ποιότητας. Οι πρώτοι, ανάλογα με τον αριθμό των προδιαγραφών που τηρούν, είναι ικανοί για πολυάριθμες εφαρμογές στους τομείς του περιβάλλοντος, υδατικού συστήματος, γεωργίας, κτηνοτροφίας και γενικότερα της βιομηχανίας (Φιλιππίδης 2015α, 2016, Φιλιππίδης και Τσιραμπίδης 2015, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2016, Filippidis 2016, Filippidis et al. 2016, 2020, Βούτα 2018, Κατσάρα 2019, Φιλιππίδης 2019). Οι χαμηλής ποιότητας και ιδιαίτερα αυτοί που περιέχουν υψηλά ποσοστά αργιλικών ορυκτών, εφόσον δεν περιέχουν ινώδεις ζεόλιθους ή άλλα ινώδη ορυκτά και δεν είναι επιβαρυνμένοι με ραδιενέργεια, χρησιμοποιούνται στην τσιμεντοβιομηχανία, στην κατασκευαστική βιομηχανία, ως δομικοί λίθοι και διακοσμητικά πετρώματα (Colella et al. 2001, Φιλιππίδης 2015β, 2019).

Στο υποκεφάλαιο των ζεολιθικών τόφρων γίνεται συχνά η αναφορά της πολυχρηστικότητάς τους, γι' αυτό παρακάτω αναφέρονται συνοπτικά ορισμένες από τις σημαντικότερες εφαρμογές τους σε διάφορους τομείς (Sand & Mumpton 1978, Pond & Mumpton 1984, Tsitsishvili et al. 1992, Colella & Mumpton 2000, Bish & Ming 2001, Kantiranis et al. 2002, 2004, 2006, 2011, Filippidis & Kantiranis 2005, 2007, Filippidis et al. 2005, 2010, 2015a,b, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005, 2016, Φιλιππίδης κ.α. 2006, Filippidis 2008, 2010, 2013, Μυτιγλάκη κ.α. 2015, Φιλιππίδης 2015α, 2016, 2019, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2015, Floros et al. 2018, Kalaitzis et al. 2019, Mytilaki et al. 2020). Χρησιμοποιούνται:

- Ως υλικά καθαρισμού λυμάτων και υγρών αποβλήτων, λόγω τις ικανότητας των Υψηλής Ποιότητας Ζεολιθικών Τόφων (ΥΠΖΤ) να δεσμεύουν βακτήρια, ραδιονουκλίδια και άλλες επιβλαβείς οργανικές και ανόργανες ενώσεις και να ρυθμίζουν το pH των υδάτων προς το ουδέτερο.
- Ως βελτιωτικό υποστρωμάτων και εδαφών, καθώς περιορίζει τα θρεπτικά συστατικά στην επιφάνεια του εδάφους, λειτουργεί ως ρυθμιστής του pH με σκοπό την εξυγίανση του και εμποδίζει την έκπλυση των βλαβερών συστατικών, που μπορεί να υπάρχουν στα εδάφη, μέσω της βροχής, προστατεύοντας έτσι την ποιότητα των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων.
- Ως απορροφητικά, αποξηραντικά και στεγανά υλικά, αφού οι Υψηλής Ποιότητας Ζεολιθικοί Τόφοι (ΥΠΖΤ) έχουν υψηλή δεσμευτική ικανότητα και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να απορροφούν ιχνοστοιχεία, επιβλαβή συστατικά ακόμη και το H₂O από αέρια (αποξήρανση).
- Στον εμπλουτισμό οξυγόνου και εξουδετέρωση της δυσοσμίας.
- Στην εξόρυξη μεταλλευμάτων και μεταλλουργία με σκοπό την προστασία του περιβάλλοντος όπου οι δράσεις του είναι:
 - Κατεργασία των όξινων απορροών και υγρών αποβλήτων ώστε να γίνει βελτίωση της διαύγειας, ρύθμιση προς το ουδέτερο του pH και εξυγίανση των υγρών αποβλήτων,
 - Αδρανοποίηση των τελμάτων και περιορισμό των βλαβερών συστατικών ώστε να μην γίνει έκπλυση τους στο επιφανειακό ή υπόγειο νερό.
- Στην ιατρική και φαρμακευτική.
- Στην εξυγίανση και οξυγόνωση υδάτινων οικοσυστημάτων, όπου οι Υψηλής Ποιότητας Ζεολιθικοί Τόφοι (ΥΠΖΤ) εμπλουτίζουν τα υδατικά συστήματα με οξυγόνο και ρυθμίζουν το pH.
- Στη βελτίωση και προστασία ποιότητας πόσιμου νερού.

1.3. Γεωλογία της Περιοχής Μελέτης

Η δειγματοληψία εδαφικού υλικού έγινε στην περιοχή του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου Κοζάνης, που γεωλογικά εντάσσεται στην Πελαγονική ζώνη. Έτσι

πρώτα θα ακολουθήσει μια περιγραφή της λιθοστρωματογραφίας της Πελαγονικής και στην συνέχεια της ευρύτερης περιοχής της Κοζάνης.

1.3.1. Πελαγονική ζώνη

1.3.1.1. Γενικά

Η πρώτη φορά που έγινε χρήση του όρου «Πελαγονική μάζα και το κάλυμμα της» ήταν από τον Kossmat (1924), όπου με την μάζα γίνεται αναφορά στα κρυσταλλοσχιστώδη πετρώματα που την αποτελούν και με το κάλυμμα στα Μεσοζωικά ιζήματα που την καλύπτουν. Ο Brunn (1956) και Aubouin (1957) καθιέρωσαν τον όρο 'Πελαγονική ζώνη' κατά την διάρκεια διαίρεσης της Ελλάδας σε αλπικές ισοπικές ζώνες (Μουντράκης 2010).

Στα πλαίσια αυτής της διαίρεσης και λόγω του ρόλου που παίζει στον χωρισμό των αυλάκων Αλμωπίας και Πίνδου στα ανατολικά και δυτικά αντίστοιχα, η Πελαγονική έχει αποκτήσει την έννοια του υβώματος (Μουντράκης 2010). Κατά το Μέσο-Ανώτερο Τριαδικό μέχρι και το ανώτερο Ιουρασικό λειτουργούσε ως υποθαλάσσιο ύβωμα όπου η ιζηματογένεση ήταν ανθρακική (νηριτική) (Κατσιατσός 1992). Οι περιοχές της Κοζάνης και Κεντρικής Εύβοιας αποτελούν τις εξαιρέσεις καθώς λειτουργούν ως διάυλοι (βυθίσματα) που βοηθούν στην επικοινωνία των προαναφερόμενων αυλάκων και διατηρούνται οι οφιολιθικές μάζες και τα συνωδά ιζήματα (Μουντράκης 2010).

Η αρχή της Πελαγονικής ζώνης είναι στην Γιουγκοσλαβία από όπου με διεύθυνση BBD-NNA εκτείνεται προς τους Ελληνικούς ορεινούς όγκους: Βόρα, Βέρνο, Βέρμιο, Όλυμπο και των Πιερίων, του Πηλίου, της Βόρειας Εύβοιας και στη συνέχεια κάμπτεται προς τις Σποράδες (Μουντράκης 2010) .

1.3.1.2. Λιθοστρωματογραφία

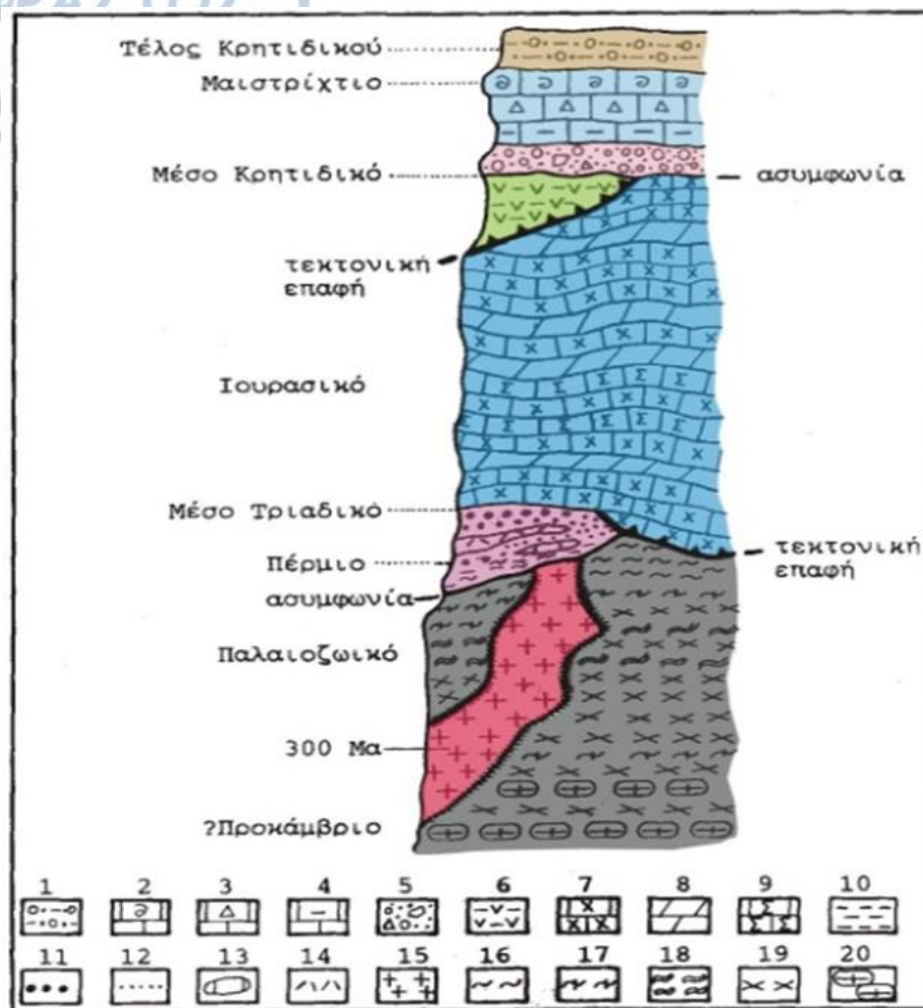
Η στρωματογραφική στήλη της Πελαγονικής ζώνης διαμορφώνεται κατά τον Μουντράκη (2010), όπως φαίνεται στην Εικόνα 2, με φορά από τα κατώτερα στα ανώτερα στρώματα ως εξής:

Κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο, αποτελείται από πετρώματα που παρουσιάζουν μεγάλη εξάπλωση και είναι η βάση στήριξης της ζώνης. Δεν είναι σε όλη του την έκταση ενιαίο και ομοιογενές, αντίθετα σε διάφορες θέσεις αποτελείται από διαφορετικές αλληλουχίες πετρωμάτων. Αυτές οι αλληλουχίες συγκροτούνται (με φορά από τους κατώτερους προς τους ανώτερους ορίζοντες) από: Βιοτιτικούς ομφαλμοειδής γνεύσιους, μιγματιτικούς γνεύσιους, ταινιωτούς γνεύσιους, αμφιβολίτες και αμφιβολιτικούς σχιστόλιθους, γρανατούχους διμαμαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους, εναλλαγές αμφιβολιτικών, μαρμαρυγιακών και επιδοιτικών σχιστολίθων με παρεμβολές απλιτογενευσίων.

Γνευσιωμένοι πλουτωνίτες του Ανώτερου Λιθανθρακοφόρου, οι οποίοι παρεμβάλλουν σε όλη την έκταση του υποβάθρου. Οι πλουτωνίτες αυτοί είναι παρόμοιας σύστασης και υφής παλιοί γρανίτες και χαλαζιακοί μονζονίτες και άσκησαν μεταμόρφωση επαφής στα κρυσταλλοσχιστώδη πετρώματα που έχουν αναφερθεί παραπάνω.

Περμοτριάδικές μετακλαστικές ακολουθίες, που έχουν αποτεθεί πάνω από το υπόβαθρο και τους γρανιτικούς όγκους, όπως απεικονίζεται και στην στήλη (Εικόνα 2), ιζηματογενούς προέλευσης με πάχος 200 m περίπου και ανάμεσα στις οποίες εντοπίζονται ηφαιστειακά υλικά, όξινες και βασικές λάβες και τόφφοι.

Ανθρακικά καλύμματα Τριαδικού – Ιουρασικού, τα οποία δηλώνουν ότι η κύρια Αλπική ιζηματογένεση εκείνες τις περιόδους είναι νηριτική. Ωστόσο πρόκειται για δύο χωριστά αυτόχθονα ανθρακικά καλύμματα, το ένα καλύπτει τα ανατολικά περιθώρια και το άλλο τα δυτικά. Το δυτικό έχει συνολικό πάχος 600-800 m και αποτελείται από ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους λευκούς, γκρίζους, μαύρους, λατυποπαγείς, ταινιωτούς, πλακώδεις, λεπτοπλακώδεις, και ελάχιστες διεισδύσεις πηλικών στρώσεων. Το ανατολικό αποτελείται από ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους, μάρμαρα, σιπολίνες, και δολομίτες.



Εικόνα 2. Συνοπτική λιθοστρωματογραφική-τεκτονική στήλη της Πελαγονικής ζώνης.

1-5: επικλυσιογενή ιζήματα Μέσου-Άνω Κρητιδικού. 1: φλύσσης Άνω Μαιστριχτίου-Κάτω Παλαιοκαίνου, 2: ασβεστόλιθος Μαιστριχτίου, 3: μικρολατυποπαγείς ασβεστόλιθοι, 4: μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι, 5: κροκαλολατυποπαγή της βάσης, 6: οφειόλιθοι και συνωδά πελαγικά ιζήματα, 7-9: πετρώματα των δύο ανθρακικών καλυμμάτων Τριαδικού-Ιουρασικού 7: κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι και μάρμαρα, 8: δολομίτες, σιπολίνες, 10-14: πετρώματα της μετακλαστικής σειράς Περμίου-Κάτω Τριαδικού, 10: μετα-πελίτες, φυλλίτες, 11: χαλαζιακά μετα-κροκαλοπαγή, 12: μετα-ψαμμίτες, μετα-αρκόζες, 13: φακοί ασβεστολίθων, 14: μετα-ρυόλιθοι, μετα-τόφφοι, 15: γνευσιωμένοι γρανίτες Άνω Λιθανθρακοφόρου, 16-20: πετρώματα του κρυσταλλοσχιστώδους υποβάθρου Παλαιοζωικής ή και προ-Κάμβριας ηλικίας, 16: σχιστόλιθοι (χλωριτικοί, μαρμαρυγικοί, αμφιβολιτικοί, επιδοτιτικοί), 17: διμαρμαρυγικοί-γρανατούχοι σχιστόλιθοι, 18: αμφιβολίτες, 19: γενέσιοι, 20: οφθαλμογενέσιοι (Μουντράκης 1985).

Οφειόλιθοι και συνοδά ιζήματα. Οι οφειόλιθοι είναι τοποθετημένοι στα δύο περιθώρια της ζώνης και μερικές μικρές εμφανίσεις βρίσκονται στο εσωτερικό της ζώνης, είναι αλλόχθονοι με την προελευσή τους να είναι από τις ζώνες Αξιού και Υποπελαγονικής. Με την διεργασία της επώθησης βρέθηκαν στην Πελαγονική και για αυτό τον λόγο έχουν σχηματιστεί χαρακτηριστικά τεκτονικά οφειολιθικά μίγματα (melanges).

Επικλυσιογενή ιζήματα Μέσου-Άνω Κρητιδικού, με την στρωματογραφική τους διάρθρωση να περιλαμβάνει, με φορά από τα κατώτερα προς τα ανώτερα στρώματα:

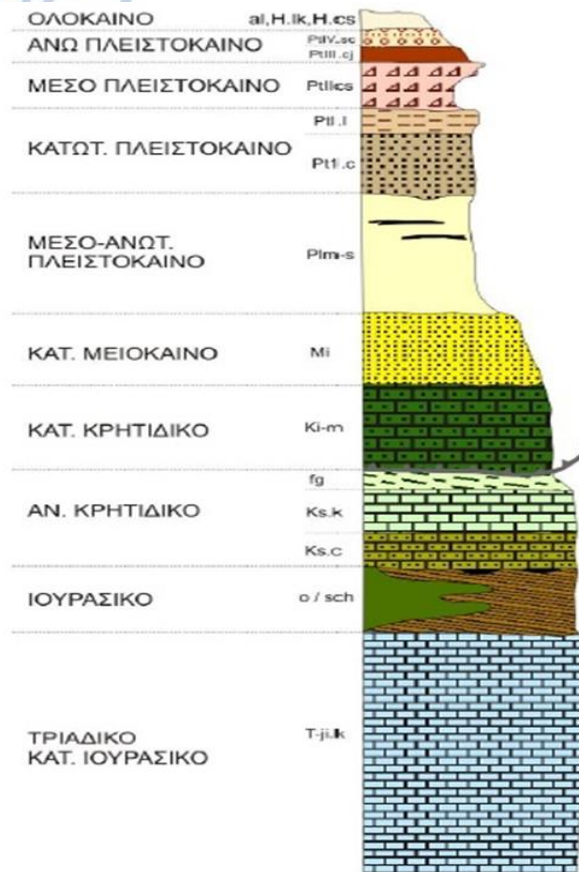
- κροκαλοπαγή, μικρολατυποπαγή και μαργαϊκοί αβεστόλιθοι ηλικίας Κενομανίου- Τουρωνίου
- μικρολατυποπαγείς ασβεστόλιθοι ηλικίας Σαντωνίου- Καμπανίου
- συμπαγής ασβεστόλιθος με απολιθώματα *Orbitoides media* του Μαιστριχτίου
- φλύσχης που ξεκινά σχιστώδης ασβεστιτικός, εξελίσσεται σε ασβεστοπηλιτικό-ψαμμιτικό και καταλήγει σε πηλιτικό-κροκαλοπαγή, με ηλικία Άνω Μαιστρίχτιο-αρχές Παλαιόκαινο.

1.3.2. Λιθοστρωματογραφία Κοζάνης

Έγινε αναφορά παραπάνω ότι η ευρύτερη περιοχή της τοποθεσίας της δειγματοληψίας είναι η Κοζάνη, της οποίας η λιθολογική στήλη και οι γεωλογικοί σχηματισμοί παρουσιάζονται στην Εικόνα 3 (IGME 1980, Metaxas et al. 2007):

➤ Ολόκαινο

- Σύγχρονες προσχώσεις και ελουβιακός μανδύας (al): αποτελούνται από άμμους, χαλίκια, αργίλους μέσα στις κοίτες των ρεμάτων.
- Σύγχρονες λιμναίες αποθέσεις (H.lk): αποτελούνται από αμμούχες αργίλους, ασβεστούχες και χουμώδεις (κατά θέσεις), με φυτικά λείψανα και θραύσματα από αρτίγονα μαλάκια.
- Σύγχρονοι κώνοι κορημάτων (H.cs): αποτελούνται κυρίως από χαλίκια και κροκάλες, περιέχουν και λεπτόκοκκο υλικό με άμμους και αργίλους.



Γεωλογικοί σχηματισμοί				
01:al	04:PtlV.sc	08:Ptl.I.br	12:Mi	16:sch
02:H.lk	05:PtlV.t	09:Ptl.I	13:fg	17:o
03:H.cs	06:PtlII.cj	10:Ptl.c	14:Ks.k	18:T-Ji.k
	07:PtlIcs	11:PIm-s	15:Ks.c	19:Ki-m

Εικόνα 3. Λιθολογική στήλη της περιοχής έρευνας (ΙΓΜΕ 1980). Γεωλογικοί σχηματισμοί: 01: αλούβιες αποθέσεις Ολοκαίνου, 02: λιμναίες αποθέσεις Ολοκαίνου, 03: κώνοι κορημάτων Ολοκαίνου, 04: διάφοροι τύποι χονδροκλαστικών ιζημάτων Ανώτατου Πλειστοκαίνου, 05: κατώτερη αναβαθμίδα με ασβεστολιθικές κροκάλες Ανώτατου Πλειστοκαίνου, 06: ριπιδοειδές κώνοι και ελλουβικά πεδία υπωρειών με υλικά ελαφρά συγκολλημένα Ανώτερου Πλειστοκαίνου, 07: λατυποπαγείς κώνοι Μέσου Πλειστοκαίνου, 08: ερυθρές άργιλοι και λατυποπαγή Κατώτερου Πλειστοκαίνου, 09: ερυθρές άργιλοι με χαλίκια Κατώτερου Πλειστοκαίνου, 10: κροκαλοπαγή 'προαστίου' Κατώτερου Πλειστοκαίνου, 11: άμμοι- πηλοί Κατώτερου Πλειστοκαίνου, 12: κροκαλοπαγή και λατυποπαγή Κατώτερου Μειοκαίνου, 13: φλύσχης Μέσου-Ανώτερου Κρητιδικού, 14: επικλυσισγενής ανθρακική σειρά Μέσου-Ανώτερου Κρητιδικού, 15: κροκαλοπαγή και ασβεστόλιθοι βασικής σειράς επικλύσεως Μέσου-Ανώτερου Κρητιδικού, 16: συστημα σχιστοκερατολίθων Ιουρασικού, 17: οφιόλιθοι Ιουρασικού, 18: ασβεστόλιθοι Τριαδικού-Κατώτερου Ιουρασικού, 19: κροκαλοπαγή και ασβεστόλιθοι Κατώτερου Κρητιδικού.

➤ Ανώτατο Πλειστόκαινο (Βούρμιο)

- Συσσώρευση διαφόρων τύπων χονδροκλαστικών ιζημάτων (PtIV.sc): είναι ένα επικάλυμμα από πλευρικά κορήματα, αποτελούμενο από από γωνιώδη θραύσματα εγκλεισμένα μέσα σε κλαστική καστανοκίτρινη θεμελειώδη μάζα.
- Κατώτερη αναβαθμίδα (PtIV.t): συνιστά ένα κλαστικό επικάλυμμα πάχους 10-15 μέτρα. Στη βάση αναπτύσσεται ορίζοντας με ασβεστολιθικές κροκάλες και μεταβαίνει σταδιακά προς τα πάνω σε έναν ορίζοντα ασβεστιτικού ερυθρού πηλού

➤ Ανώτερο Πλειστόκαινο (Ρίσσιο)

- Ριποειδής κώνοι και ελλουβιακά πεδία με υλικά ελαφρά συγκολλημένα (PtIII.cj)

➤ Ανώτερο Πλειστόκαινο (Ρίσσιο)

- Ριποειδής κώνοι και ελλουβιακά πεδία υπωρειών με υλικά ελαφρά συγκολλημένα (PtIII.cj)

➤ Μέσο Πλειστόκαινο (Μινδέλιο)

- Λατυποπαγείς κώνοι (PtII.cs): η κυρίως μάζα αποτελείται από ερυθρές αργίλους, μέσα στις οποίες παρεμβάλλονται φακοειδής ενδιαστρώσεις αδρομερών κροκαλοπαγών.

➤ Κατώτερο Πλειστόκαινο (Βιλλαφράγκιο)

Ανώτερο Βιλλαφράγκιο

- Ερυθρές άργιλοι και λατυποπαγή (PtI.l.br): οι ερυθρές αργίλοι περιέχουν ασβεστολιθικές λατύπες και συγκεντρώσεις ασβεστολιθικού υλικού σε μορφή συγκριμμάτων.
- Ερυθρές άργιλοι με χαλίκια (PtI.l)

Κατώτερο Βιλλαφράγκιο

- Κροκαλοπαγή 'Προαστίου' (PtI.c): αποτελούνται από ποτάμιες αποθέσεις μεγάλου πάχους, από πολυγενετικά κροκαλοπαγή με κροκάλες από διαβάση, γάββρο, πηγματίτες κ.λ.π.. Χωρίζεται σε τρεις ορίζοντες: i) ο κατώτερος περιλαμβάνει κροκαλοπαγή με κροκάλες κυρίως οφιολιθικές, ερυθρές άργιλοι και μάργες, ii) ο μεσαίος περιλαμβάνει λεπτοκλαστικά και βιοχημικά ιζήματα και iii)



ο ανώτερος αποτελείται από εναλλαγές λευκών μαργών και λεπτών πάγκων μαργαϊκών ασβεστολίθων.

➤ Κατώτερο Μειόκαινο

- Κροκαλοπαγή και λατυποπαγή (Mi): αποτελούνται από ασβεστολιθικά λατυποπαγή με πολύ μεγάλη συνεκτικότητα και από κροκαλοπαγή με μεγάλες κροκάλες από κρυσταλλικά πετρώματα.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

2.1. Προετοιμασία δειγμάτων

Τα εδαφικά δείγματα συλλέχθηκαν από την περιοχή πλησίον του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου Κοζάνης. Έγινε συλλογή 800 g εδαφικού δείγματος από κάθε ορίζοντα, ορίζοντα Α (0-10 cm βάθος), ορίζοντα Β (45-75 cm βάθος) και ορίζοντα Γ (90-120 cm βάθος). Στη συνέχεια προετοιμάστηκαν δεκατρία μίγματα (τέσσερα από το κάθε ορίζοντα και ένα με ζεολιθικό τόφφο) με διαφορετικές εκατοστιαίες % κ.β. αναλογίες μεταξύ του εδαφικού υλικού και του ζεολιθικού τόφφου τύπου-HEU (Πίν. 1).

Πίνακας 1. Εκατοστιαίες (% κ.β.) αναλογίες εδαφικού υλικού και ζεολιθικού τόφφου

Μίγματα	Εδαφικό υλικό (% κ.β.)	Ζεολιθικός τόφφος (% κ.β.)
AM1	100	0
AM2	95	5
AM3	90	10
AM4	75	25
BM1	100	0
BM2	95	5
BM3	90	10
BM4	75	25
GM1	100	0
GM2	95	5
GM3	90	10
GM4	75	25
M5	0	100

2.2. Πείραμα έκπλυσης

2.2.1. Θεωρία του πειράματος

Η διεξαγωγή της έκπλυσης έγινε σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN-12457 1-4 (2003), το 1-4 αναφέρεται σε διαφορετικές αναλογίες υγρού προς στερεό, όπου υγρό αποτελεί νερό και το στερεό το εδαφικό υλικό:

1. EN-12457-1: δοκιμή παρτίδας ενός σταδίου με αναλογία είναι 2 L/kg με την κοκκομετρία του υλικού να είναι μικρότερη των 4mm.
2. EN-12457-2: δοκιμή παρτίδας ενός σταδίου με αναλογία είναι 10 L/kg με την κοκκομετρία του υλικού να είναι μικρότερη των 4mm
3. EN-12457-3: δοκιμή παρτίδας δύο σταδίων με αναλογία είναι 2 L/kg και 8 L/kg με την κοκκομετρία του υλικού να είναι μικρότερη των 4mm
4. EN-12457-4: δοκιμή παρτίδας ενός σταδίου με αναλογία είναι 10 L/kg με την κοκκομετρία του υλικού να είναι μικρότερη των 10mm.

Τα πρότυπα αυτά αναπτύχθηκαν με σκοπό την αξιολόγηση των προϊόντων έκπλυσης και των φυσικοχημικών τους χαρακτηριστικών, δίνοντας βάση στα ανόργανα συστατικά χωρίς να συνυπολογίζει τα χαρακτηριστικά των μη πολικών οργανικών συστατικών και τις συνέπειες των μικροβιολογικών διεργασιών των οργανικά διασπώμενων αποβλήτων. Βασίζονται: στην αρχή της επαφής του δείγματος με το νερό κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες και στην υπόθεση ότι επέρχεται ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων (στερεάς και υγρής) κατά την διάρκεια του πειράματος. Το στερεό υλικό στη συνέχεια διαχωρίζεται από το υγρό μέσω της μεθόδου της διήθησης και γίνεται η καταγραφή του pH και η ανάλυση του προϊόντος της έκπλυσης.

2.2.2. Διαδικασία του πειράματος

Για τη διεξαγωγή της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας ακολουθήθηκε το πρότυπο EN-12457-2, το οποίο χωρίζεται στα στάδια της έκπλυσης και της διήθησης. Παρακάτω γίνεται η αναφορά των διεργασιών που έλαβαν χώρα για την εκτέλεση του πειράματος:

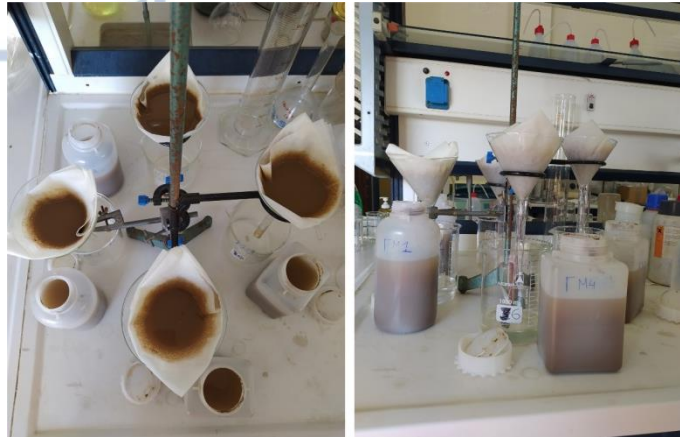
- Τα δείγματα πρώτα πέρασαν από σύστημα κοσκινίσματος με σκοπό να προσδιορισθεί το κοκκομετρικό τους μέγεθος. Όταν υπήρχε υλικό το οποίο ξεπερνούσε 5% του συνόλου και ήταν μεγαλύτερο από τα ζητούμενα 4mm, τότε γινόταν θραύση του με χρήση γουδιού από αχάτη.
- Στη συνέχεια έγινε η δημιουργία των μιγμάτων που αναφέρονται στον Πίν. 1 με το καθένα να ζυγίζει 100 g.
- Σε αυτή την φάση ξεκινά το στάδιο της έκπλυσης όπου γίνεται τοποθέτηση των μιγμάτων μαζί με απιονισμένο νερό σε αναλογία 10:1 (υγρό:στερεό) στις φιάλες από πολυαιθυλένιο.

- Έπειτα, χρήση του αναμίκτη Heidolph τύπου Reax 20/12 (Εικόνα 4) με σκοπό την ανάδευση του υλικού που υπάρχει μέσα στις φιάλες για $24 \pm 0,5$ ώρες .



Εικόνα 4. Αναμίκτης Heidolph τύπου Reax 20/12 του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Α.Π.Θ.

- Όταν γίνεται η αφαίρεση των φιαλών από τον αναμίκτη αφήνονται σε απόλυτη ηρεμία για 15 ± 5 λεπτά ώστε το αιωρούμενο στερεό υλικό να καθιζάνει.
- Το επόμενο στάδιο, είναι αυτό της διήθησης όπου με την χρήση: γυάλινων φιάλως ογκομέτρησης, γυάλινων χωνιών και διηθητικού χαρτιού απομακρύνεται η στερεά φάση από την υγρή (Εικόνα 5).
- Το στερεό υλικό τοποθετείτε στον φούρνο ώστε να ξηρανθεί και το διάλυμα περνά από φυγοκεντρικό διαχωρισμό με το μηχάνημα Rotanda 460 (Εικόνα 6). Αυτή η διαδικασία γίνεται για να απομακρυνθούν από το διάλυμα τα σωματίδια του υλικού που έχουν παραμείνει λόγω του μικρού τους μεγέθους.
- Και τέλος, λαμβάνει χώρα η μέτρηση του pH των διαλυμάτων πριν την χημική τους ανάλυση.



Εικόνα 5. Η διαδικασία της διήθησης των μιγμάτων του Γ ορίζοντα.



Εικόνα 6. Φυγόκεντρος Rotanda 460 (πάνω), το διάλυμά πριν (κάτω-δεξιά) και αφού απομακρυνθούν τα σωματίδια εδάφους (κάτω-αριστερά).

2.3. Ορυκτολογική ανάλυση

Η ορυκτολογική μελέτη των δειγμάτων μετά την έκπλυση πραγματοποιήθηκε μέσω της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD). Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε περιθλασιόμετρο τύπου Philips PW1820/00 του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (Εικόνα 7). Το περιθλασιόμετρο διαθέτει μικροεπεξεργαστή PW1710/00, λυχνία Cu και φίλτρο Ni για την αποδοχή CuKα ακτινοβολίας, η περιοχή σάρωσης γωνίας 2θ είχε εύρος 3° έως 63° με τη ταχύτητα σάρωσης να είναι $1,2^\circ / \text{min}$. Προτού γίνει η ακτινογράφησή των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε έλεγχος ευαισθησίας και ακρίβειας του οργάνου. Με την χρήση της περιθλασιμετρίας ακτίνων X είναι δυνατός ο προσδιορισμός, ποιοτικά και ποσοτικά, των κρυσταλλικών φάσεων (ορυκτολογική σύσταση) καθώς και τα ποσοστά των μη κρυσταλλικών φάσεων.



Εικόνα 7. Περιθλασιόμετρο τύπου Philips PW1820/00 του Τομέα Ορυκτολογίας - Πετρολογίας –Κοιτασματολογίας.

Οι συνθήκες σάρωσης, οι δειγματολήπτες και η προετοιμασία των παρασκευασμάτων είναι ίδιες σε κάθε δείγμα. Μετά από επιλογή

αντιπροσωπευτικού υλικού από το δείγμα (μέσω της τεταρτημόρησης), ακολουθεί κονιοποίηση με αχάτινο γουδί μέχρι να φτάσει στο επιθυμητό κοκκομετρικό μέγεθος ώστε να τοποθετηθεί με τυχαίο προσανατολισμό στις ειδικές αντικειμενοφόρες πλάκες. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων γίνεται με βάση τις απαριθμήσεις συγκεκριμένων ανακλάσεων λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα και το συντελεστή απορρόφησης μάζας των ορυκτών που αναγνωρίστηκαν.

Από την παρατήρηση του περιθλασιογράμματος εντοπίζεται η παρουσία της μη κρυσταλλικής φάσης (άμορφα υλικά) του δείγματος, αυτή εμφανίζεται ως μία ή περισσότερες πλατιές ανακλάσεις (αναθόλωση του υποβάθρου), πιο συχνά μεταξύ $10-18^\circ 2\theta$ (Kantiranis et al. 1999). Ο υπολογισμός του συνολικού εμβαδού του άμορφου υλικού έγινε δυνατή με την σύγκριση του εμβαδού κάθε πλατιάς ανάκλασης με ανάλογη περιοχή προτύπων μιγμάτων ορυκτών και διαφορετικών ποσοστών φυσικού άμορφου υλικού (Καντηράνης κ.α. 2004).

2.4. Χημική ανάλυση

Η χημική ανάλυση των διαλυμάτων από την έκπλυση έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Α.Π.Θ με την χρήση της συσκευής ατομικής απορρόφησης με φλόγα (Perkin Elmer Analyst 800). Στόχος ήταν η ανίχνευση των χημικών στοιχείων (με όριο ανιχνευσιμότητας): Na (0.5mg/kg), K (0.5mg/kg), Ca (0.5 mg/kg), Mg (0.1mg/kg), Sr (1mg/kg), Cr (10μg/mg), Fe (1mg/kg), Mn (0.5mg/kg) και Mo (20μg/kg).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1. Ορυκτολογική σύσταση

Τα αποτελέσματα του ορυκτολογικού προσδιορισμού των δειγμάτων με XRD, παρουσιάζονται στους Πιν. 2, 3 και 4. Η διαδικασία της έκπλυσης με και χωρίς ζεολιθικό τόφφο τύπου-HEU, δεν εξαφανίζει ή δημιουργεί νέες ορυκτολογικές φάσεις. Ο ζεολιθικός τόφφος ορυκτολογικά, είναι υψηλής ποιότητας και περιέχει 83%κ.β. κλινοπιτιλόλιθο, 3%κ.β. αργιλικά ορυκτά+μοσχοβίτη, 3%κ.β. χαλαζία, 3%κ.β. πλαγιόκλαστο και 8%κ.β. άμορφα υλικά. Στα εδαφικά δείγματα/μίγματα, ο ασβεστίτης είναι το ορυκτό με τα μεγαλύτερα ποσοστά εμφάνισης (25-46%κ.β.), ακολουθούν τα άμορφα υλικά (8-25 %κ.β.), ο χαλαζίας (9-17 %κ.β.) και ο κλινοπιτιλόλιθος (0-21 %κ.β.).

Πίνακας 2. Ορυκτολογική σύσταση του δείγματος και των μιγμάτων του εδαφικού ορίζοντα A (AM1-4) και ζεολιθικού τόφφου (M5).

	AM1	AM2	AM3	AM4	M5
Εδαφικό υλικό (% κ.β.)	100	95	90	75	0
Ζεολιθικός τόφφος (% κ.β.)	0	5	10	25	100
Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.)					
Κλινοπιτιλόλιθος	-	4	8	21	83
Αργιλικά ορυκτά	6	4	4	7	2
Μοσχοβίτης	1	1	2	2	1
Εττρινγκίτης	3	2	1	2	-
Τάλκης	3	3	2	2	-
Αμφίβολος	4	3	4	4	-
Σερπεντίνης	7	5	6	4	-
Χαλαζίας	15	14	14	13	3
Πλαγιόκλαστο	4	3	5	5	3
Ασβεστίτης	28	34	34	25	-
Δολομίτης	4	3	3	3	-
Άμορφα υλικά	25	24	17	12	8
Σύνολο	100	100	100	100	100

Αναγνωρίστηκαν επίσης, αργιλικά ορυκτά (3-10 %κ.β.), σερπεντίνης (3-8 %κ.β.), πλαγιόκλαστο (3-9 %κ.β.), αμφίβολος (2-5 %κ.β.), τάλκης (2-4 %κ.β.), εττρινγκίτης (1-3 %κ.β.), μοσχοβίτης (1-2 %κ.β.) και δολομίτης (0-4 %κ.β.).

Τα υψηλά ποσοστά σε άμορφα υλικά οφείλονται στο γεγονός ότι τα δείγματα είναι εδαφικά υλικά, ως άμορφα υλικά χαρακτηρίζονται οι μη κρυσταλλικές φάσεις οργανικής ύλης ή/και κολλοειδών ένυδρων ή μη οξειδίων/υδροξειδίων κυρίως του μαγνησίου και του σιδήρου. Μεταξύ των δειγμάτων των εδαφικών υλικών από τους τρεις ορίζοντες (AM1, BM1 και GM1) παρατηρείται μια ορυκτολογική ομοιομορφία, λαμβάνοντας υπόψη το μεγάλο ποσοστό άμορφων υλικών στο AM1 (25 %κ.β.) που οφείλεται στην επιφάνεια του εδάφους (ορίζοντας 0) που είναι πλούσιο σε οργανικό υλικό.

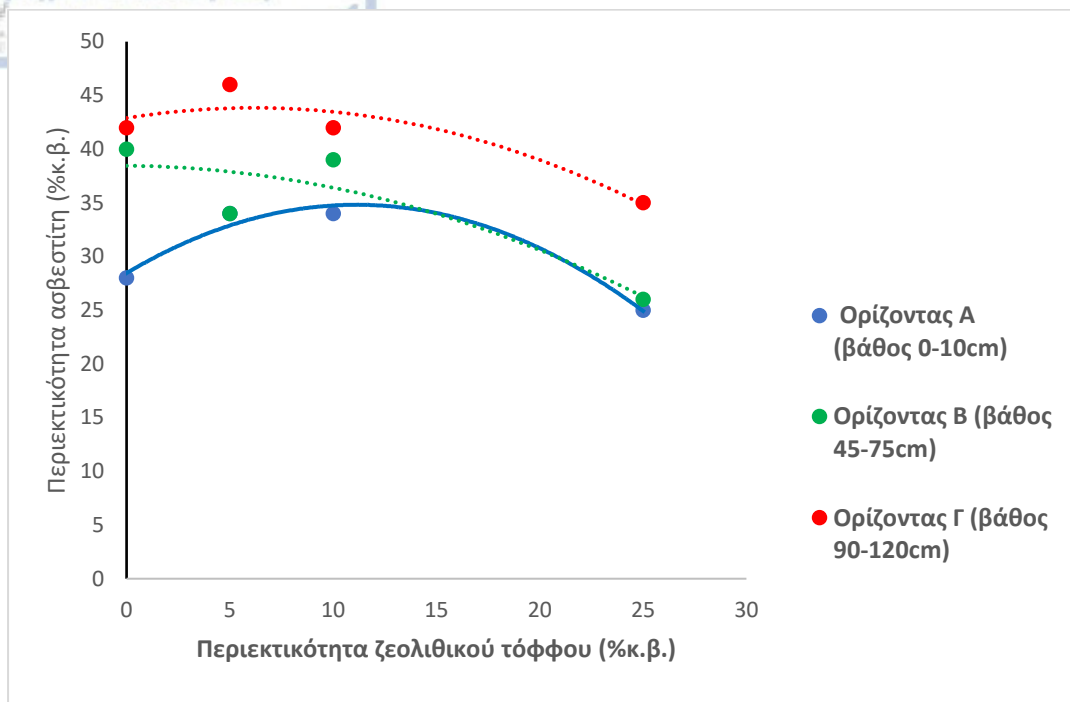
Πίνακας 3. Ορυκτολογική σύσταση του δείγματος και των μιγμάτων του εδαφικού ορίζοντα B (BM1-4) και ζεολιθικού τόφφου (M5).

	BM1	BM2	BM3	BM4	M5
Εδαφικό υλικό (% κ.β.)	100	95	90	75	0
Ζεολιθικός τόφφος (% κ.β.)	0	5	10	25	100
Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.)					
Κλινοπτιλόλιθος	-	4	8	21	83
Αργιλικά ορυκτά	10	7	7	4	2
Μοσχοβίτης	1	1	1	1	1
Εττρινγκίτης	2	1	3	3	-
Τάλκης	4	2	4	2	-
Αμφίβολος	4	5	4	2	-
Σερπεντίνης	8	5	6	4	-
Χαλαζίας	17	15	13	10	3
Πλαγιόκλαστο	5	4	4	5	3
Ασβεστίτης	40	34	39	26	-
Δολομίτης	-	2	3	1	-
Άμορφα υλικά	9	20	8	21	8
Σύνολο	100	100	100	100	100

Πίνακας 4. Ορυκτολογική σύσταση του δείγματος και των μιγμάτων του εδαφικού ορίζοντα Γ (ΓΜ1-4) και ζεολιθικού τόφφου (Μ5).

	ΓΜ1	ΓΜ2	ΓΜ3	ΓΜ4	Μ5
Εδαφικό υλικό (% κ.β.)	100	95	90	75	0
Ζεολιθικός τόφφος (% κ.β.)	0	5	10	25	100
Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.)					
Κλινοπτιλόλιθος	-	4	8	21	83
Αργιλικά ορυκτά	9	5	5	3	2
Μοσχοβίτης	1	1	1	1	1
Εττρινγκίτης	1	2	1	1	-
Τάλκης	2	2	2	2	-
Αμφίβολος	4	2	4	2	-
Σερπεντίνης	4	4	4	3	-
Χαλαζίας	16	13	12	9	3
Πλαγιόκλαστο	9	6	5	3	3
Ασβεστίτης	42	46	42	35	-
Δολομίτης	3	1	1	-	-
Άμορφα υλικά	9	14	15	20	8
Σύνολο	100	100	100	100	100

Ο ασβεστίτης είναι το μόνο ορυκτό που παρουσιάζει μια θετική συσχέτιση με το βάθος, πιο συγκεκριμένα όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 1, ο ορίζοντας Γ παρουσιάζει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ασβεστίτη από τον ορίζοντα Α. Τα ορυκτά που εντοπίστηκαν στα εδαφικά δείγματα/μίγματα, προέρχονται από την αποσάθρωση των πετρωμάτων της ευρύτερης περιοχής (Kazakis et al. 2017, 2018), με μόνη εξαίρεση τον εττρινγκίτη που είναι ανθρωπογενούς προέλευσης και σχηματίζεται κατά τη διαβροχή της ιπτάμενης τέφρας των ΑΗΣ του Λιγνιτικού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας (Filippidis & Georgakopoulos 1992).



Διάγραμμα 1. Συγκέντρωση ασβεστίτη σε σχέση με το βάθος και την περιεκτικότητα σε ζεολιθικό τόφφο τύπου-HEU (κλινοπιλόλιθος-ευλανδίτης)

3.2. Χημική σύσταση

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων στα εκπλύματα των εδαφικών δειγμάτων και των μιγμάτων τους, καθώς και του ζεολιθικού τόφφου (M5), παρουσιάζονται στους Πίν. 5, 6 και 7. Οι αναλύσεις έγιναν στα κύρια στοιχεία Na, K, Ca, Mg, Sr, Fe και Mn (mg/L), με όρια ανίχνευσης από 0,1 mg/L έως 1,0 mg/L και στα ιχνοστοιχεία Mo και Cr (μg/L), με όρια ανίχνευσης 20,0 και 10 μg/L, αντίστοιχα (Πιν. 5, 6, 7).

Η μεταβολές συγκέντρωσης των κύριων στοιχείων Na, K, Ca και του ιχνοστοιχείου Cr, στα εκπλύματα των δειγμάτων/μιγμάτων εδαφικών οριζόντων Α, Β και Γ, σε σχέση με το ποσοστό συμμετοχής του ζεολιθικού τόφφου παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 2, 3, 4 και 5.

Πίνακας 5. Χημική σύσταση (κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία) εκπλυμάτων των μιγμάτων εδαφικού υλικού ορίζοντα Α (AM1-4) και ζεολιθικού τόφφου (M5).

		AM1	AM2	AM3	AM4	M5
Εδαφικό υλικό (% κ.β.)		100	95	90	75	0
Ζεολιθικός τόφφος (% κ.β.)		0	5	10	25	100
	Όριο ανίχνευσης	Χημική σύσταση εκπλυμάτων				
Na mg/L	0,5	24	50	70	109	92
K mg/L	0,5	22	37	50	55	53
Ca mg/L	0,5	320	330	310	260	130
Mg mg/L	0,1	38,0	39,0	36,0	32,0	22,0
Sr mg/L	1,0	1,2	1,0	1,2	1,2	1,0
Fe mg/L	1,0	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Mn mg/L	0,5	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Mo µg/L	20,0	25	26	24	33	159
Cr µg/L	10,0	22	30	26	31	bdl

bdl: below detection limit (κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας)

Πίνακας 6. Χημική σύσταση (κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία) εκπλυμάτων των μιγμάτων εδαφικού υλικού ορίζοντα Β (BM1-4) και ζεολιθικού τόφφου (M5).

		BM1	BM2	BM3	BM4	M5
Εδαφικό υλικό (% κ.β.)		100	95	90	75	0
Ζεολιθικός τόφφος (% κ.β.)		0	5	10	25	100
	Όριο ανίχνευσης	Χημική σύσταση εκπλυμάτων				
Na mg/L	0,5	45	45	59	116	92
K mg/L	0,5	28	30	37	53	53
Ca mg/L	0,5	400	390	380	350	130
Mg mg/L	0,1	49,0	48,0	47,0	46,0	22,0
Sr mg/L	1,0	1,0	1,2	1,0	1,2	1,0
Fe mg/L	1,0	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Mn mg/L	0,5	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Mo µg/L	20,0	bdl	bdl	bdl	30	159
Cr µg/L	10,0	55	52	50	41	bdl

bdl: below detection limit (κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας)

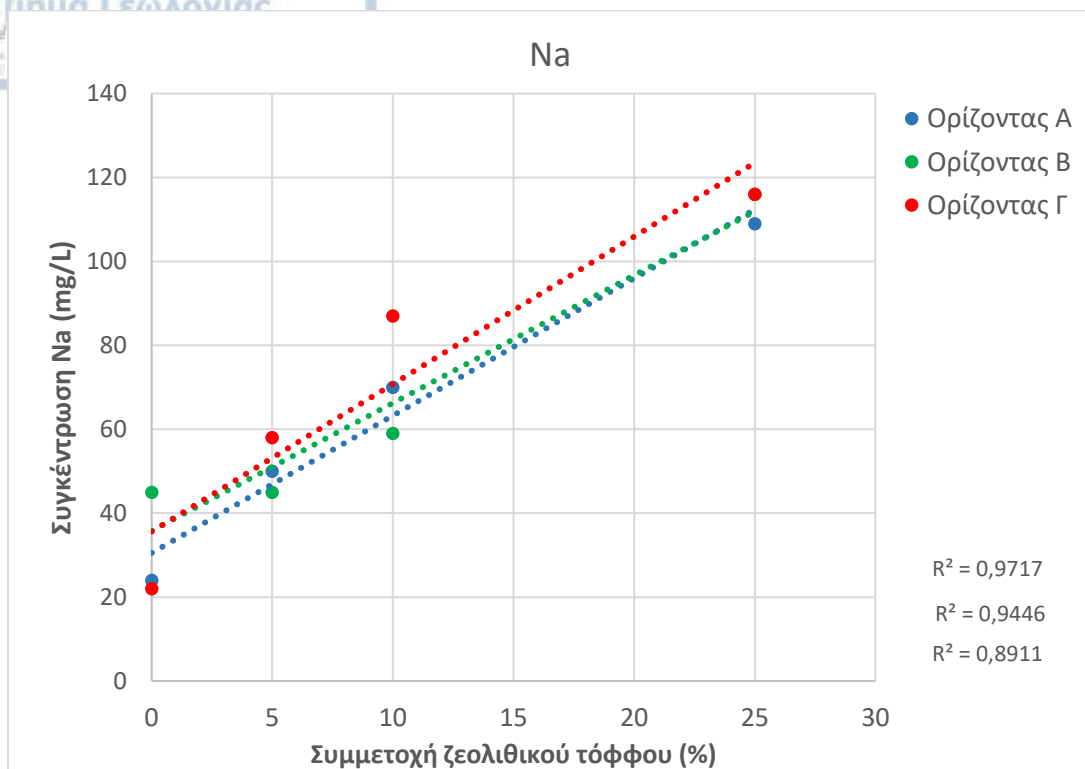
Πίνακας 7. Χημική σύσταση (κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία) εκπλυμάτων των μιγμάτων εδαφικού υλικού ορίζοντα Γ (ΓΜ1-4) και ζεολιθικού τόφφου (Μ5).

		ΓΜ1	ΓΜ2	ΓΜ3	ΓΜ4	Μ5
Εδαφικό υλικό (% κ.β.)		100	95	90	75	0
Ζεολιθικός τόφφος (% κ.β.)		0	5	10	25	100
	Όριο ανίχνευσης	Χημική σύσταση εκπλυμάτων				
Na mg/L	0,5	22	58	87	116	92
K mg/L	0,5	11	29	41	73	53
Ca mg/L	0,5	820	860	730	690	130
Mg mg/L	0,1	99,0	106,0	99,0	98,0	22,0
Sr mg/L	1,0	1,2	1,5	1,5	1,7	1,0
Fe mg/L	1,0	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Mn mg/L	0,5	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Mo µg/L	20,0	bdl	bdl	bdl	bdl	159
Cr µg/L	10,0	107	112	118	83	bdl

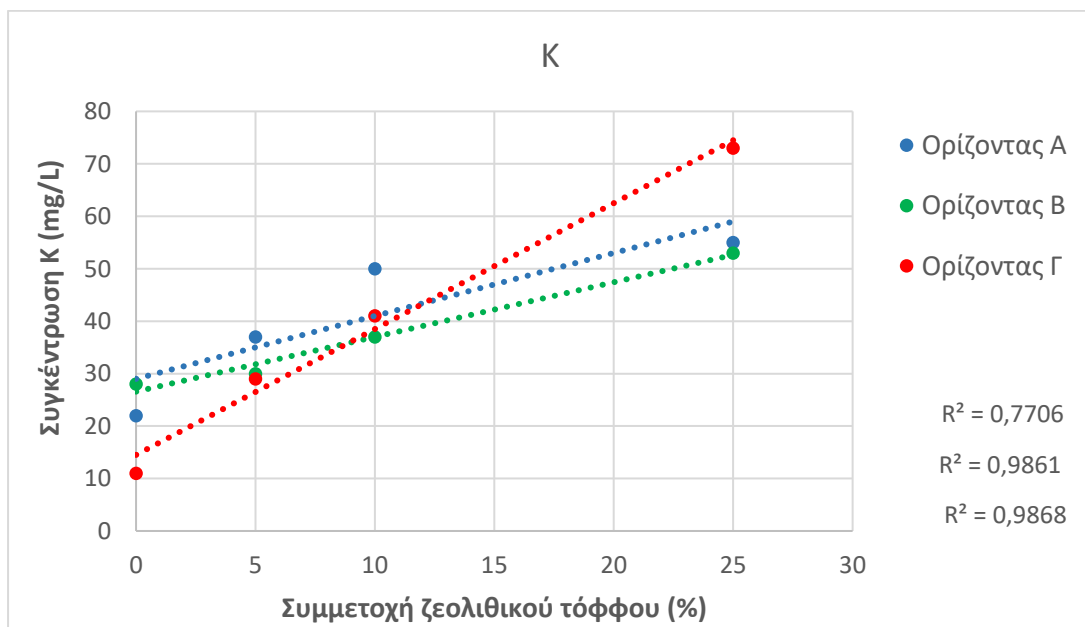
bdl: below detection limit (κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας)

Η συμμετοχή του ζεολιθικού τόφφου στα μίγματα, εμπλουτίζει τα εκπλύματα σε Na και K. Η συγκέντρωση του Na στα εκπλύματα, αυξάνεται γραμμικά (Διάγραμμα 2). Τα εκπλύματα του εδαφικού ορίζοντα Β είναι αυτά με την σχετικά μικρότερη αύξηση, η συγκέντρωση του Na ξεκινά με 45 mg/L χωρίς την παρουσία του ζεολιθικού τόφφου (Ζ.Τ.) και φτάνει στα 116 mg/L με 25%κ.β. Ζ.Τ., ακολουθούν αυτά του ορίζοντα Α με 24 mg/L και φτάνει στα 109 mg/L και τέλος του Γ ορίζοντα με 22 mg/L και καταλήγουν στα 116 mg/L (Πίν. 5, 6, 7). Αυτές οι μεταβολές αποδίδονται στην ικανότητα της εκρόφησης του κλινοπτιλόλιθου μέσω της ιοντοανταλλαγής.

Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και το K (Διάγραμμα 3) όπου η εκπλυσιμότητα του, παρουσιάζει θετική συσχέτιση ως προς το ποσοστό συμμετοχής του Ζ.Τ. Τα εκπλύματα του εδαφικού ορίζοντα Γ εμφανίζουν τον μεγαλύτερο εμπλουτισμό σε K, όπου χωρίς Ζ.Τ. η αρχική συγκέντρωση του K είναι 11 mg/L και φτάνει στα 73 mg/L με 25 %κ.β. Ζ.Τ., παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και για τους άλλους δύο εδαφικούς ορίζοντες (Πίν. 5, 6, 7).



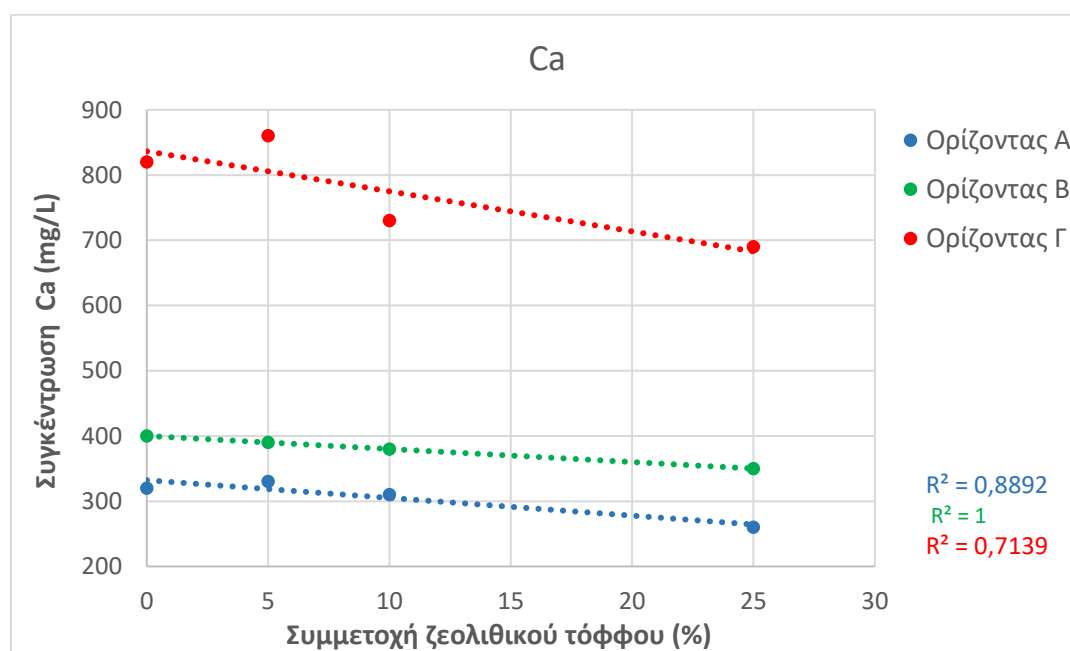
Διάγραμμα 2. Μεταβολή συγκέντρωσης του Na στα εκπλύματα, σε σχέση με το ποσοστό συμμετοχής του ζεολιθικού τόφφου στα εδαφικά δείγματα/μίγματα οριζόντων Α, Β, Γ.



Διάγραμμα 3. Μεταβολή συγκέντρωσης του K στα εκπλύματα, σε σχέση με το ποσοστό συμμετοχής του ζεολιθικού τόφφου στα εδαφικά δείγματα/μίγματα οριζόντων Α, Β, Γ.

Παρόλο που το Na και K έχουν παρόμοια συμπεριφορά, φαίνεται ότι το K έχει μικρότερη εκπλυσιμότητα από τον Na και αυτό οφείλεται σύμφωνα με τους Kantiranis et al. (2011) στο γεγονός, ότι ενώ το K αποδεσμεύεται πιο γρήγορα από την δομή του κλινοπιτλόλιθου, σε σύγκριση με άλλα ανταλλάξιμα ιόντα, όπως το Na^+ , το Ca^{2+} και το Mg^{2+} , παρουσιάζει την τάση να δεσμεύεται πάλι στον κλινοπιτλόλιθο, με τελικό αποτέλεσμα το K να παρουσιάζει μικρότερο ποσοστό συνολικής ανταλλαγής.

Το Ca όπως είναι αναμενόμενο παρουσιάζει τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα εκπλύματα, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας των εδαφικών υλικών σε ασβεστίτη, οι οποίες αυξάνονται με το βάθος, 320 mg/L στον Α ορίζοντα, 400 mg/L στον Β ορίζοντα και 820 mg/L στο Γ ορίζοντα (Πίν. 5, 6, 7, Διάγραμμα 4).



Διάγραμμα 4. Μεταβολή συγκέντρωσης του Ca στα εκπλύματα σε σχέση με το ποσοστό συμμετοχής του ζεολιθικού τόφφου στα εδαφικά δείγματα/μείγματα οριζόντων Α, Β, Γ.

Το ποσοστό συμμετοχής του ζεολιθικού τόφφου (Ζ.Τ.) με την εκπλυσιμότητα του Ca συσχετίζεται αρνητικά (Διάγραμμα 4), χωρίς ωστόσο οι μεταβολές να είναι τόσο έντονες όπως αυτές του Na και K, αυτό οφείλεται στο γεγονός της σχετικά υψηλότερης εκπλυσιμότητας του Ca στα εδαφικά δείγματα (320-820 mg/L) σε

σχέση με την εκπλυσιμότητά του στον ζεολιθικό τόφο (130 mg/L). Ο ζεολιθικός τόφος πιθανώς και να προσροφά στην δομή του κλινοπιλόλιθου ιόντα του Ca, με τελικό αποτέλεσμα, με την αύξηση του ποσοστού συμμετοχής του Ζ.Τ. αυξάνεται η ρόφηση του Ca και μειώνεται η έκπλυση του από τα εδαφικά μίγματα.

Οι συγκεντρώσεις του Mg στα εκπλύματα των εδαφικών δειγμάτων, αυξάνονται με το βάθος, 38 mg/L στον ορίζοντα Α, 49 mg/L στον ορίζοντα Β και 99 mg/L στον ορίζοντα Γ. Το ποσοστό συμμετοχής του ζεολιθικού τόφου (Ζ.Τ.) δεν επηρεάζει ουσιαστικά την εκπλυσιμότητα του Mg (Πίν. 5, 6, 7).

Όσον αφορά το Sr, παρατηρούνται χαμηλές τιμές συγκέντρωσης (1,0-1,7 mg/L) στα εκπλύματα των εδαφικών δειγμάτων/μιγμάτων και στον ζεολιθικό τόφο. Σύμφωνα με την «Επιτροπή Εδάφους» του Καναδά (Health Canada 2018), το όριο συγκέντρωσης Sr στο πόσιμο νερό είναι 7 mg/L, γεγονός που θέτει τις παραπάνω τιμές συγκέντρωσης του Sr, εντός ορίων χωρίς να προκαλούν κάποια επιβάρυνση στο σύστημα του εδάφους.

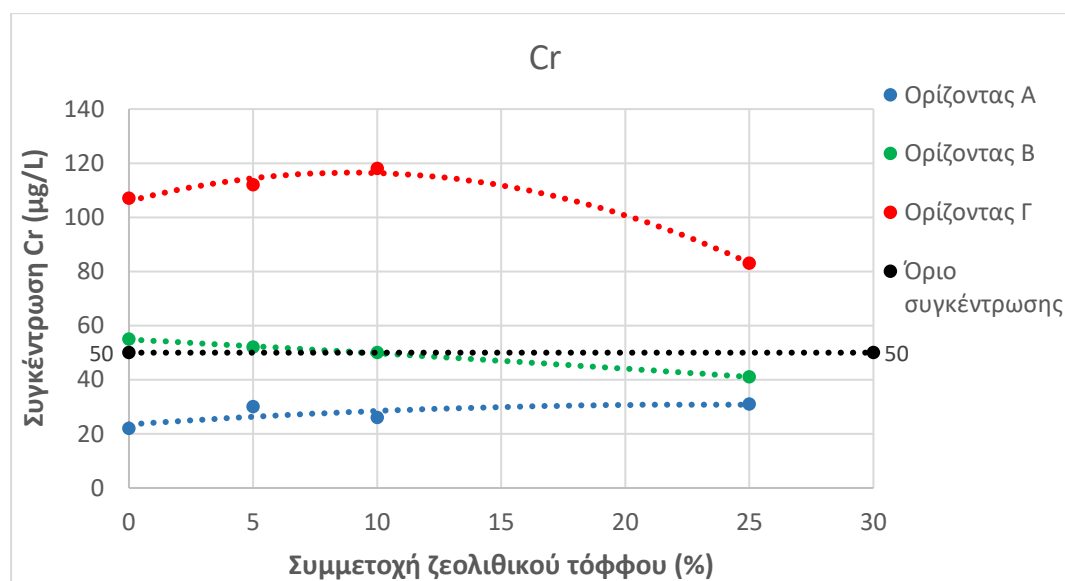
Οι συγκεντρώσεις Fe και Mn στα εκπλύματα των εδαφικών δειγμάτων/μιγμάτων και του ζεολιθικού τόφου είναι κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας, δηλαδή μηδενική-αμελητέα (Πίν. 5, 6, 7).

Η συγκέντρωση του Mo στα εκπλύματα των εδαφικών δειγμάτων είναι κάτω του ορίου ανιχνευσιμότητας. Η συγκέντρωση του Mo στα εδαφικά μίγματα, είναι γενικά χαμηλή, κάτω του ορίου ανιχνευσιμότητας έως 33 μg/L και οφείλεται στην συμμετοχή του ζεολιθικού τόφου (Ζ.Τ.), όπου η συγκέντρωση του Mo στο εκπλύμα του Ζ.Τ. μετρήθηκε σε 159 μg/L (Πίν. 5, 6, 7).

Η μέση τιμή συγκέντρωσης του Cr στα εδάφη κυμαίνεται από 42 mg/kg (παγκόσμια μέση τιμή) έως 60 mg/kg (Kabata-Pendias & Pendias 1999), ενώ σύμφωνα με τον Salminen (2005) ο μέσος όρος συγκέντρωσης Cr στην Ελλάδα είναι 222 ppm (mg/kg), τιμή που προέκυψε από την χημική ανάλυση 41 δειγμάτων από όλη την επικράτεια και οφείλεται κατά κύριο λόγο στα βασικά και υπερβασικά πετρώματα, που διαθέτουν χαρακτηριστικά μεγαλύτερες περιεκτικότητες Cr σε σύγκριση με άλλες κατηγορίες πετρωμάτων. Κατά τους Γεωργακόπουλος κ.α. (2002) οι συγκεντρώσεις Cr σε αδιατάρακτα εδάφη, που εντάσσονται στη λιγνιτοφόρα λεκάνη Αμυνταίου-Πτολεμαΐδας-Κοζάνης, κυμαίνονται από 35 ppm έως 929 ppm. Η περιεκτικότητα σε Cr των εδαφικών

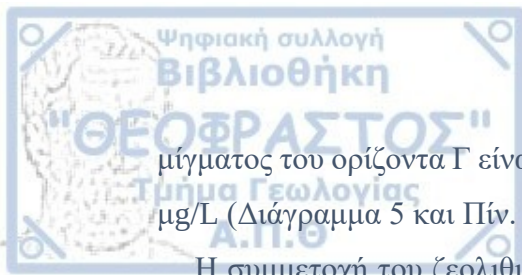
δειγμάτων είναι: 643 ppm για τον ορίζοντα Α, 999 ppm για τον ορίζοντα Β και 539 ppm για τον ορίζοντα Γ (Kazakis et al. 2017, 2018). Με βάση αυτές τις συγκεντρώσεις του Cr στα εδαφικά δείγματα και τις συγκεντρώσεις του Cr στα εκπλύματα των εδαφικών δειγμάτων (22 μg/L ορίζοντα Α, 55 μg/L ορίζοντα Β, 107 μg/L ορίζοντα Γ, Πίν. 5, 6, 7), υπολογίζεται το ποσοστό έκπλυσης (αποδέσμευσης) του Cr από τα εδαφικά δείγματα και είναι 0,003% για τον ορίζοντα Α, 0,006% για τον ορίζοντα Β και 0,020% για τον ορίζοντα, δηλαδή αύξηση του ποσοστού έκπλυσης (αποδέσμευσης) με το βάθος του εδαφικού δείγματος (Διάγραμμα 5).

Οι συγκεντρώσεις του Cr στα εκπλύματα των εδαφικών δειγμάτων/μυγμάτων του ορίζοντα Α (Διάγραμμα 5) είναι κάτω από το μέγιστο επιτρεπτό όριο (50 μg/L) περιεκτικότητας Cr στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα (EC 2007, EPA 2007).



Διάγραμμα 5. Μεταβολή συγκέντρωσης του Cr στα εκπλύματα σε σχέση με το ποσοστό συμμετοχής του ζεολιθικού τόφφου στα εδαφικά δείγματα/μύγματα οριζόντων Α, Β, Γ.

Η συμμετοχή του ζεολιθικού τόφφου (Ζ.Τ.) σε ποσοστό 25 %κ.β. στο εδαφικό μίγμα του ορίζοντα Γ, μειώνει την συγκέντρωση του Cr στο έκπλυμα από 107 μg/L σε 83 μg/L, δηλαδή μειώνει την έκπλυση (αποδέσμευση) του Cr κατά 22,4% (Διάγραμμα 5 και Πίν. 7), η τελική όμως συγκέντρωση στο έκπλυμα του εδαφικού



μίγματος του ορίζοντα Γ είναι 83 $\mu\text{g/L}$, πάνω από το μέγιστο επιτρεπτό όριο των 50 $\mu\text{g/L}$ (Διάγραμμα 5 και Πίν. 7).

Η συμμετοχή του ζεολιθικού τόφου (Ζ.Τ.) σε ποσοστό 25 %κ.β. στο εδαφικό μίγμα του ορίζοντα Β, μειώνει την συγκέντρωση του Cr στο έκπλυμα από 55 $\mu\text{g/L}$ σε 41 $\mu\text{g/L}$ (κάτω από το μέγιστο επιτρεπτό όριο των 50 $\mu\text{g/L}$), δηλαδή μειώνει την έκπλυση (αποδέσμευση) του Cr κατά 25,5% (Διάγραμμα 5 και Πίν. 6).



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Εδαφικά δείγματα από την περιοχή του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου Κοζάνης, συλλέχθηκαν από ένα εδαφικό προφίλ, όπου από κάθε ορίζοντα πάρθηκε ένα δείγμα βάρους 800 g. Συλλέχθηκαν εδαφικά δείγματα από τρεις ορίζοντες, τον ορίζοντα Α (0-10 cm βάθος), τον ορίζοντα Β (45-75 cm βάθος) και τον ορίζοντα Γ (90-120 cm βάθος). Ακολούθησε η δημιουργία τριών μιγμάτων για κάθε ορίζοντα του εδαφικού υλικού με ζεολιθικό τόφφο (Ζ.Τ.) τύπου-HEU (κλινοπιλόλιθο-ευλανδίτη), με τρεις διαφορετικές εκατοστιαίες αναλογίες, 5 %κ.β., 10 %κ.β. και 25% κ.β. Ζ.Τ. Τα εδαφικά δείγματα του ορίζοντα Α (AM1), του ορίζοντα Β (BM1), του ορίζοντα Γ (ΓΜ1), του ζεολιθικού τόφφου (Ζ.Τ.), τα εδαφικά μίγματα του ορίζοντα Α με 5-10-25 %κ.β. Ζ.Τ (AM2, AM3, AM4), του ορίζοντα Β με 5-10-25 %κ.β. Ζ.Τ (BM2, BM3, BM4) και του ορίζοντα Γ με 5-10-25 %κ.β. Ζ.Τ (ΓΜ2, ΓΜ3, ΓΜ4), μελετήθηκαν ως προς την ορυκτολογική τους σύσταση με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD), ως προς την εκπλυσιμότητά τους με πειράματα έκπλυσης σύμφωνα με το πρότυπο EN-12457 (2003) και η χημική σύσταση των εκπλυμάτων με την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης.

Ο ζεολιθικός τόφφος (Ζ.Τ.) περιέχει 83%κ.β. κλινοπιλόλιθο, 3%κ.β. αργιλικά ορυκτά + μοσχοβίτη, 3%κ.β. χαλαζία, 3%κ.β. πλαγιόκλαστο και 8%κ.β. άμορφα υλικά.

Τα εδαφικά δείγματα (AM1, BM1, ΓΜ1) και μίγματα (AM2-4, BM2-4, ΓΜ2-4), περιέχουν ασβεσίτη (25-46%κ.β.), άμορφα υλικά (8-25 %κ.β.), χαλαζία (9-17 %κ.β.), κλινοπιλόλιθο (0-21 %κ.β.), αργιλικά ορυκτά (3-10 %κ.β.), σερπεντίνη (3-8 %κ.β.), πλαγιόκλαστο (3-9 %κ.β.), αμφίβολο (2-5 %κ.β.), τάλκη (2-4 %κ.β.), ετρινγκίτη (1-3 %κ.β.), μοσχοβίτη (1-2 %κ.β.) και δολομίτη (0-4 %κ.β.).

Η συγκέντρωση του Na και K στα εκπλύματα, παρουσιάζει θετική συσχέτιση με το ποσοστό συμμετοχής του ζεολιθικού τόφφου στα εδαφικά μίγματα, του Ca εμφανίζει αρνητική συσχέτιση, ενώ αυτή του Mg παρουσιάζει ελαφρώς αρνητική συσχέτιση. Η συγκέντρωση του Sr στα εκπλύματα όλων των δειγμάτων είναι πολύ χαμηλή (1,0-1,7 mg/L) και δεν επηρεάζεται από το ποσοστό συμμετοχής του ζεολιθικού τόφφου στα εδαφικά δείγματα.

Οι συγκεντρώσεις του Fe και του Mn στα εκπλύματα όλων των εδαφικών δειγμάτων/μιγμάτων και ζεολιθικού τόφφου είναι κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας. Η συγκέντρωση του Mo στα εκπλύματα των εδαφικών δειγμάτων είναι κάτω του ορίου ανιχνευσιμότητας. Η συγκέντρωση του Mo στα εδαφικά μίγματα, είναι γενικά χαμηλή, κάτω του ορίου ανιχνευσιμότητας έως 33 $\mu\text{g/L}$ και οφείλεται στην συμμετοχή του ζεολιθικού τόφφου.

Η εκπλυσιμότητα του Cr στον ζεολιθικό τόφφο είναι κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας. Η εκπλυσιμότητα του Cr στα εδαφικά δείγματα αυξάνει με το βάθος, όπου για τον ορίζοντα Α το ποσοστό εκπλυσιμότητας είναι 0,003% (συγκέντρωση Cr στο έκπλυμα 22 $\mu\text{g/L}$, χαμηλότερη από το μέγιστο επιτρεπτό όριο <50 $\mu\text{g/L}$), στον ορίζοντα Β το ποσοστό διπλασιάζεται σε 0,006% (συγκέντρωση Cr στο έκπλυμα 55 $\mu\text{g/L}$) και στον ορίζοντα Γ το ποσοστό τριπλασιάζεται σε 0,020% (συγκέντρωση Cr στο έκπλυμα 107 $\mu\text{g/L}$).

Οι συγκεντρώσεις του Cr στα εκπλύματα των εδαφικών δειγμάτων/μιγμάτων του ορίζοντα Α είναι 22-31 $\mu\text{g/L}$ κάτω από το μέγιστο επιτρεπτό όριο (50 $\mu\text{g/L}$) περιεκτικότητας Cr στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα.

Η συμμετοχή του ζεολιθικού τόφφου (Ζ.Τ.) σε ποσοστό 25 %κ.β. στο εδαφικό μίγμα του ορίζοντα Γ, μειώνει την συγκέντρωση του Cr στο έκπλυμα από 107 $\mu\text{g/L}$ σε 83 $\mu\text{g/L}$, δηλαδή μειώνει την έκπλυση (αποδέσμευση) του Cr κατά 22,4%, ενώ στο εδαφικό μίγμα του ορίζοντα Β, μειώνει την συγκέντρωση του Cr στο έκπλυμα από 55 $\mu\text{g/L}$ σε 41 $\mu\text{g/L}$, δηλαδή μειώνει την έκπλυση (αποδέσμευση) του Cr κατά 25,5%.

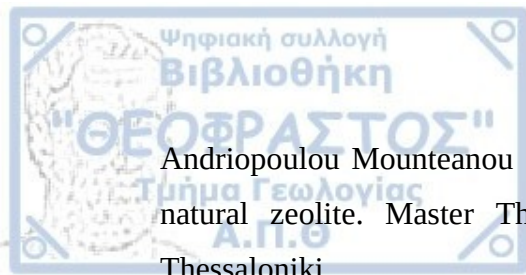
Η ανάμειξη υψηλής ποιότητας κλινοπιλολιθικού ζεολιθικού τόφφου (ΥΠΖΤ) στα εδάφη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μείωση της εκπλυσιμότητας του Cr. Στη παρούσα μελέτη, το βέλτιστο μίγμα που μπορεί να προταθεί είναι 75%κ.β. έδαφος + 25%κ.β. ΥΠΖΤ. Επίσης, προτείνεται περαιτέρω έρευνα και σε υψηλότερα ποσοστά ανάμειξης του ΥΠΖΤ (30-45 %κ.β.).

Ανδριοπούλου Μουντεάνου Σ.Α., 2021. Εξυγίανση ρυπασμένου εδάφους με χρήση φυσικού ζεολίθου. ΜΔΕ, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Εδαφικά δείγματα από την περιοχή του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου Κοζάνης, συλλέχθηκαν από τρεις ορίζοντες, τον ορίζοντα Α (0-10 cm βάθος), τον ορίζοντα Β (45-75 cm βάθος) και τον ορίζοντα Γ (90-120 cm βάθος). Παρασκευάστηκαν μίγματα του εδαφικών δειγμάτων με 5 %κ.β., 10 %κ.β. και 25% κ.β. ζεολιθικό τόφφο τύπου-HEU (κλινοπιλόλιθο-εουλανδίτη). Ο ζεολιθικός τόφφος περιέχει 83%κ.β. κλινοπιλόλιθο, 3%κ.β. αργιλικά ορυκτά + μοσχοβίτη, 3%κ.β. χαλαζία, 3%κ.β. πλαγιόκλαστο και 8%κ.β. άμορφα υλικά. Τα εδαφικά δείγματα/μίγματα, περιέχουν ασβεστίτη (25-46%κ.β.), άμορφα υλικά (8-25 %κ.β.), χαλαζία (9-17 %κ.β.), κλινοπιλόλιθο (0-21 %κ.β.), αργιλικά ορυκτά (3-10 %κ.β.) και σε χαμηλότερα ποσοστά σερπεντίνη, πλαγιόκλαστο, αμφίβολο, τάλκη, εττρινγκίτη, μοσχοβίτη και δολομίτη. Η συγκέντρωση του Na και K στα εκπλύματα, παρουσιάζει θετική συσχέτιση με το ποσοστό συμμετοχής του κλινοπιλολιθικού ζεολιθικού τόφφου στα εδαφικά μίγματα, αυτή του Ca εμφανίζει αρνητική συσχέτιση, ενώ αυτή του Mg παρουσιάζει ελαφρώς αρνητική συσχέτιση. Η συγκέντρωση του Sr στα εκπλύματα όλων των δειγμάτων είναι πολύ χαμηλή, ενώ του Fe και του Mn είναι κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας. Η συγκέντρωση του Mo στα εκπλύματα των εδαφικών δειγμάτων/μιγμάτων είναι κάτω του ορίου ανιχνευσιμότητας έως 33 μg/L και οφείλεται στην συμμετοχή του κλινοπιλολιθικού ζεολιθικού τόφφου. Η εκπλυσιμότητα του Cr στον κλινοπιλολιθικό ζεολιθικό τόφφο είναι κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας. Το ποσοστό εκπλυσιμότητας του Cr στα εδαφικά δείγματα αυξάνει με το βάθος και είναι 0,003% για τον ορίζοντα Α, 0,006% για τον ορίζοντα Β και 0,020% τον ορίζοντα Γ. Οι συγκεντρώσεις του Cr στα εκπλύματα των εδαφικών δειγμάτων/μιγμάτων του ορίζοντα Α είναι 22-31 μg/L. Η συμμετοχή του κλινοπιλολιθικού ζεολιθικού τόφφου σε ποσοστό 25 %κ.β. στο εδαφικό μίγμα του ορίζοντα Γ, μειώνει την συγκέντρωση του Cr στο έκπλυμα από 107 μg/L σε 83 μg/L δηλαδή, μειώνει την έκπλυση (αποδέσμευση) του Cr κατά 22,4%, ενώ στο εδαφικό μίγμα του ορίζοντα Β, μειώνει την συγκέντρωση του Cr στο έκπλυμα από 55 μg/L σε 41 μg/L δηλαδή, μειώνει την έκπλυση (αποδέσμευση) του Cr κατά 25,5%.





Andriopoulou Mounteanou S.A., 2021. Remediation of contaminated soils using natural zeolite. Master Thesis, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki.

ABSTRACT

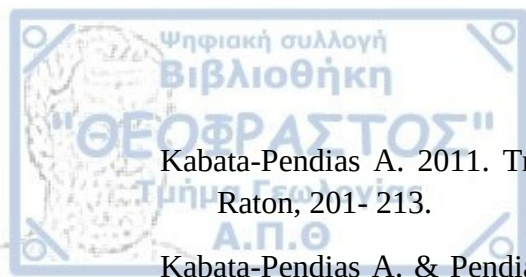
Soil samples from the area of Agios Dimitrios power plant in Kozani, were collected from three horizons, horizon A (0-10 cm depth), horizon B (45-75 cm depth) and horizon C (90-120 cm depth). Mixtures of soil samples were prepared with 5 wt%, 10 wt% and 25 wt% zeolitic tuff of HEU-type (clinoptilolite-heulandite). The Zeolitic tuff contains 83 wt% clinoptilolite, 3 wt% clay minerals + muscovite, 3 wt% quartz, 3 wt% plagioclase and 8 wt% amorphous materials. Soil samples/mixtures contain calcite (25-46 wt%), amorphous materials (8-25 wt%), quartz (9-17 wt%), clinoptilolite (0-21 wt%), clay minerals (3-10 wt%) and in lower percentages serpentine, plagioclase, amphibole, talc, ettringite, muscovite and dolomite. The concentration of Na and K in the leachates, shows a positive correlation with the percentage of participation of the clinoptilolitic zeolitic tuff in the soil mixtures, that of Ca shows a negative correlation, while that of Mg shows a slightly negative correlation. The concentration of Sr in the leachates of all samples is very low, while that of Fe and Mn are below the detection limit. The Mo concentration in the leachates of the soil samples/mixtures is below the detection limit up to 33 $\mu\text{g/L}$ and is due to the participation of the clinoptilolitic zeolitic tuff. The Leachability of Cr in the clinoptilolitic zeolitic tuff is below the detection limit. The leachability rate of Cr in the soil samples increases with depth and is 0.003% for horizon A, 0.006% for horizon B and 0.020% for horizon C. The concentrations of Cr in the leachates of soil samples/mixtures of horizon A are 22-31 $\mu\text{g/L}$. The participation of clinoptilolitic zeolitic tuff at a rate of 25 wt% in the soil mixture of horizon C, reduces the concentration of Cr in the leachate from 107 $\mu\text{g/L}$ to 83 $\mu\text{g/L}$ namely, reduces the leaching (release) of Cr by 22.4%, while in the soil mixture of horizon B, reduces the concentration of Cr in the leachate from 55 $\mu\text{g/L}$ to 41 $\mu\text{g/L}$ namely, reduces the leaching (release) of Cr by 25.5%.



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Aubouin J. 1957. Essai de correlations stratigraphiques en Grece occidentale. Bull. Soc. Geol. Fr., 7(6), 281-304.
- Baerlocher Ch., McCusker L.B. & Olson D.H. 2007. Atlas of Zeolite Framework Types. Amsterdam, Elsevier.
- Bish D.L. & Ming D.W. 2001. Natural Zeolites: Occurance, Properties, Applications. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 45, Mineralogical Society of America, Virginia, USA.
- Brunn J. 1956. Etude geologique du Pinde septentrional et de la Macedoine occidentale. Ann. Geol. Pays Hell., 7, 1–358.
- Colella C., De’Gennaro M. & Aiello R. 2001. Use of zeolitic tuff in the building industry. In: Natural Zeolites (Bish & Ming eds), Miner. Soc. Amer. Geochem., 45, 551-587.
- Colella C. & Mumpton F.A. 2000. Natural Zeolites for the Third Millenium. De Frede Editore, Napoli.
- EN 12457/1-4 2003. Characterization of waste-Leaching-Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. Part 1: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 l/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction), 27.
- EC 2007. European Communities (drinking water) (No. 2) Regulations. 2007. S.I. No. 278 of 2007.
- EPA 2009. Environmental Protection Agency 2009. Historic mine sites - inventory and risk classification volume 1. p. 170. ISBN: 1-84095-318-3.
- Filippidis A. 2008. Treatment and recycling of municipal and industrial waste waters using Hellenic Natural Zeolite: A Review. AQUA, 3rd Intern. Conf. Water Science & Technology with emphasis on water and climate, Athens, Greece, Proc., 5p.
- Filippidis A. 2010. Environmental, industrial and agricultural applications of Hellenic Natural Zeolite. Hellenic Journal of Geosciences, 45, 91-100.
- Filippidis A. 2013. Industrial and municipal wastewater treatment by zeolitic tuff. Water Today, 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. & Georgakopoulos A. 1992. Mineralogical and chemical investigation of fly ash from the Main and Northern lignite fields in Ptolemais, Greece. Fuel, 71(4), 373-376.

- Filippidis A. & Kantiranis N. 2005. Industrial, agricultural and environmental uses of the natural zeolites of Thrace. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 37, 90-101.
- 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., Kantiranis N., Drakoulis A. & Vogiatzis D. 2005. Quality, pollution, treatment and management of drinking, waste, underground and surface waters, using analcime-rich zeolitic tuff from Samos island, Hellas. 7th Hellenic Hydrogeol. Conf., Athens, Proc., 2, 219-224.
- Filippidis A., Moustaka-Gouni M., Papastergios G., Katsiapi M., Kantiranis N., Karamitsou V., Vogiatzis D., Philippidis S. 2010. Cyanobacteria removal by Hellenic Natural Zeolite. Third Intern. Conf. Small & Decentralized Water and Wastewater Treatment Plants, Skiathos, Greece, Proc., 383-387.
- 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. 2016. 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., Mytigliaki C., Kantiranis N. & Tsirambides A. 2020. The mineralogical composition of Samos zeolitic rocks and their potential use as feed additives and nutrition supplements. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 56(1), 84-99.
- Floros G.D., Kokkari A.I., Kouloussis N.A., Kantiranis N.A., Damos P., Philippidis A.A. & Koveos D.S. 2018. 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.
- Gottardi G. & Galli E. 1985. *Natural zeolites*. Springer-Verlag, Berlin.
- Hay R. & Sheppard R. 2001. Occurrence of Zeolites in Sedimentary Rocks: An Overview. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45, 217-234.
- Health Canada 2018. *Strontium in Drinking Water Guideline Technical Document for Public Consultation*, Canada. p. 65.



Kabata-Pendias A. 2011. Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton, 201- 213.

Kabata-Pendias A. & Pendias H. 1999. Biogeochemistry of Trace Elements. 2nd ed., Wyd. Nauk PWN, Warsaw, 400, Poland.

Kalaitzis A., Stoulos S., Melfos V., Kantiranis N. & Filippidis A. 2019. Application of zeolitic rocks in the environment: assessment of radiation due to natural radioactivity. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 319, 975-985.

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. & Tsirambides 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. Bull. Geol. Soc. Greece, 36(1), 89-96.

Kantiranis N., Chrissafis C., Filippidis A. & Paraskevopoulos K. 2006. Thermal distinction of HEU-type mineral phases contained in Greek zeolite-rich volcanoclastic tuffs. European Journal of Mineralogy, 18(4), 509-516.

Kantiranis N., Sikalidis K., Godelitsas A., Squires C., Papastergios G. & Filippidis A., 2011. Extra-framework cation release from heulandite-type rich tuffs on exchange with NH_4^+ . J. Envir. Management, 92, 1569-1576.

Kazakis N., Kantiranis N., Kalaitzidou K., Kaprara E., Mitrakas M., Frei R., Vargemezis G., Tsourlos P., Zouboulis A. & Filippidis A. 2017. Origin of hexavalent chromium in groundwater: The example of Sarigkiol Basin, Northern Greece. Science of the Total Environment, 593–594, 552–566.

Kazakis N., Kantiranis N., Kalaitzidou K., Kaprara E., Mitrakas M., Frei R., Vargemezis G., Vogiatzis D., Zouboulis A. & Filippidis A. 2018. Environmentally available hexavalent chromium in soils and sediments impacted by dispersed fly ash in Sarigkiol basin (Northern Greece). Environmental Pollution, 235, 632-641.

Kossmat F. 1924. Geologie der zentralen balkanhalbinsel. Borntraeger, Berlin.

Metaxas A., Karageorgiou D., Varvarousis G., Kotis T., Ploumidis M. & Papanikolaou G. 2007. Geological Evolution – Stratigraphy of Florina, Ptolemaida, Kozani and Saradaporo Graben. Bull. Geol. Soc. Greece, 40(1), 161-172.

- Mytioglaki C., Kantiranis N., Misaelides P., Noli F. & Filippidis A. 2020. Comparative study of the Cesium uptake ability between HEU-type (clinoptilolite-heulandite) zeolitic tuff and pure heulandite. Bull. Geol. Soc. Greece, 56(1), 56-69.
- Pond W.G. & Mumpton F.A. 1984. Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture. Intern. Committee on Natural Zeolites, Brockport, New York.
- Ross M., Nolan R.P., Langer A.M. & Cooper W.C. 1993. Health effects of various mineral dusts other than asbestos. In: Health Effects of Mineral Dusts, Guthrie, G.D.Jr. & Mossman, B.T. eds, Miner. Soc. America, Washington DC, Reviews in Mineralogy 28, 361-407.
- Saffiotti U., Daniel L.N., Mao Y., Williams O., Kaighn M.E., Ahmed N. & Knapton A.D. 1993. Biological studies on the carcinogenic mechanisms of quartz. In: Health Effects of Mineral Dusts. MSA, Washington DC, Reviews in Miner. 28, 522-544.
- Salminen R. 2005. Geochemical Atlas of Europe. Forum of European Geological Surveys (FOREGS), ISBN 951-690-913-2.
- Sand L.B. & Mumpton F.A. 1978. Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use. Pergamon, Oxford.
- Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N. & Filizova L.D. 1992. Natural zeolites. Ellis Horwood, New York.

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Βουτά Ν.Σ. 2018. Μελέτη της έκπλυσης βαρέων μετάλλων από μίγματα ιπτάμενης τέφρας-ζεολιθικού τόφφου τύπου HEU (Κλινοπτιλόλιθος-Ευλανδίτης). Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ.
- Γεωργακόπουλος Α., Φιλιππίδης Α., Fernandez-Turiel J.L., Κασώλη-Φουρναράκη Α. & Ιορδανίδης Α. 2002. Λιθογενής και ανθρωπογενής προέλευση των ιχνοστοιχείων σε επιφανειακά εδάφη της λιγνιτοφόρου λεκάνης Αμυνταίου-Πτολεμαΐδας-Κοζάνης. 6ο Πανελλήνιο Γεωγραφικό Συνέδριο, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., II, 335-342.
- ΙΓΜΕ 1980. Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδος, φύλλο Κοζάνη, Κλίμακα 1:50.000.
- Καντηράνης Ν., Στεργίου Χ.Α., Φιλιππίδης Α. & Δρακούλης Α. 2004. Υπολογισμός του ποσοστού του άμορφου υλικού με τη χρήση περιθλασιογραμμάτων ακτίνων-X. Δελτ. Ελλην. Γεωλ. Εταιρ., 36(1), 446-453.
- Κατσάρα Α. 2019. Μελέτη της έκπλυσης βαρέων μετάλλων από μίγματα ιπτάμενης τέφρας – μαργαϊκού ασβεστόλιθου – ζεολιθικού τόφφου τύπου HEU

(κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης). Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ.

Κατσικάτσος Γ. 1992. Γεωλογία της Ελλάδας. Εκδ. ΟΕΔΒ, Αθήνα.

Μουντράκης Δ. 1985. Γεωλογία της Ελλάδας, University Studio Press, Θεσσαλονίκη.

Μουντράκης Δ. 2010. Γεωλογία και Γεωτεκτονική Εξέλιξη της Ελλάδας, University Studio Press, Θεσσαλονίκη.

Μυτιγλάκη Χ., Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α. & Σταματάκης Μ. 2015. Δεσμευτική ικανότητα των ζεολιθικών τόφφων με Κλινοπτιλόλιθο, Ανάλκιμο, Φιλλιψίτη και Μορντενίτη της Νήσου Σάμου. Επιστ. Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 103, 51-54.

Οιχαλιώτης Κ., Γασπαράτος Δ. & Μισοπολινός Ν. 2011. Εδαφολογία: η φύση και οι ιδιότητες των εδαφών. Αθήνα. Εκδόσεις Έμβρυο.

Παπούλης Δ. & Λαμπροπούλου Π. 2016. Ορυκτολογία: Συστηματική ταξινόμηση των ορυκτών. Αθήνα. Εκδόσεις Δίσιγμα.

Τσιραμπίδης Α.Ε. 1991. Μελέτη των ζεολιθοφόρων ηφαιστειοκλαστικών ιζημάτων των Μεταξάδων Έβρου. Ορυκτός Πλούτος, 72, 41-48.

Φιλιππίδης Α. 2015α. Ποιοτικά χαρακτηριστικά και πολυάριθμες εφαρμογές των πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικών τόφφων τύπου-HEU. Επιστ. Επετηρίδα Τμήματος Γεωλογίας, ΑΠΘ, 103, 73-76.

Φιλιππίδης Α. 2015β. Η χρήση ζεολιθικών τόφφων Μεταξάδων-Αβδέλλας ως δομικοί λίθοι στη βιομηχανία κατασκευών. Επιστ. Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 103, 77-80.

Φιλιππίδης Α. 2016. Δέσμευση και καθήλωση νιτρικών (NO_3^-) με τη χρήση του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου (ΕΛΦΥΖΕ). Επιστ. Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 105, 81-87.

Φιλιππίδης Α. 2019. Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωχημεία με στοιχεία Περιβαλλοντικής Ορυκτολογίας και Νομοθεσίας. Τμήμα Γεωλογίας, ΣΘΕ, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη.

Φιλιππίδης Α. & Καντηράνης Ν. 2005. Βιομηχανικές, αγροτικές, κτηνοτροφικές και περιβαλλοντικές χρήσεις των φυσικών ζεόλιθων της Θράκης. Δελτ. Ελλην. Γεωλ. Εταιρ., 37, 90-101.

Φιλιππίδης Α. & Καντηράνης Ν. 2016. Προδιαγραφές για τις διάφορες χρήσεις των ζεολιθικών τόφφων. Επιστ. Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 105, 89-95.

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., Καντηράνης Ν., Δρακούλης Α. & Βογιατζής Δ. 2006. Εξυγίανση και προστασία της λίμνης Κορώνειας με φυσικό ζεόλιθο. 2^ο Συν. Συμβουλίου Περιβάλλοντος του ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 273-279.

Διαδικτυακές πηγές

<https://plantpro.gr/>