



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ



ΕΛΕΝΗ ΣΙΟΥΛΑ

ΑΕΜ:5742

ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ- ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΑΡΓΙΛΩΝ:
ΠΑΛΥΓΚΟΡΣΚΙΤΗΣ ΚΑΙ Fe-Mg-ΣΜΕΚΤΙΤΗΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

2023





ΕΛΕΝΗ ΣΙΟΥΛΑ

Φοιτήτρια Τμήματος Γεωλογίας, ΑΕΜ: 5742

ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΑΡΓΙΛΩΝ:
ΠΑΛΥΓΚΟΡΣΚΙΤΗΣ ΚΑΙ Fe-Mg-ΣΜΕΚΙΤΗΣ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας,

Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων

Ν. Καντηράνης, Καθηγητής



© Ελένη Σιούλα, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, 2023

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ, ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΑΡΓΙΛΩΝ:
ΠΑΛΥΓΚΟΡΣΚΙΤΗΣ ΚΑΙ Fe-Mg-ΣΜΕΚΤΙΤΗΣ– *Διπλωματική Εργασία*

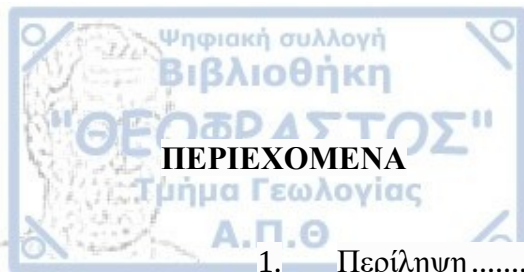
© Eleni Sioula, School of Geology, Dept. of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, 2023

All rights reserved.

DEPOSITS, PRODUCTION AND USES OF GREEK CLAYS: PALYGORSKITE AND Fe-Mg-SMECTITE– *Bachelor Thesis*

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.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.	Περίληψη	1
2.	ABSTRACT	2
3.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ: ΑΡΓΙΛΟΙ.....	3
3.1.	Γενικά στοιχεία.....	3
3.2.	Τρόπος σχηματισμού.....	5
3.3.	Ιδιότητες	7
3.4.	Χρήσεις	8
4.	ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΑΡΓΙΛΩΝ	10
4.1.	ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ	10
4.2.	ΠΕΡΙΟΧΕΣ.....	11
4.3.	ΠΑΡΑΓΩΓΕΣ.....	12
5.	ΠΑΛΥΓΚΟΡΣΚΙΤΗΣ Fe-Mg-ΣΜΕΚΤΙΤΗΣ	14
5.1.	ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΛΕΚΑΝΗΣ BENTΖΙΩΝ.....	14
5.2.	ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΕΣ.....	15
5.3.	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ.....	16
5.4.	Παλυγορσκίτης (Ατταπουλγίτης).....	16
5.5.	Fe-, Mg- Σμεκτίτης.....	18
6.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	21



1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα ορυκτά της αργίλου είναι μια ομάδα που περιλαμβάνει πληθώρα ορυκτών, με ποικίλους τρόπους σχηματισμού και πολλές σημαντικές ιδιότητες. Οι ιδιότητες αυτές, τους δίνουν την δυνατότητα να χρησιμοποιούνται με επιτυχία για διαφορετικούς σκοπούς. Έχουν ευρεία χρήση σε σημαντικές δραστηριότητες του ανθρώπου: από υλικά για την δόμηση έως εργαλεία για την προστασία του περιβάλλοντος.

Η Ελλάδα διαθέτει αρκετά κοιτάσματα ορυκτών της αργίλου, τα οποία παράγονται και είτε χρησιμοποιούνται εγχώρια είτε εξάγονται σε άλλες χώρες. Αρκετά κοιτάσματα βρίσκονται τόσο σε νησιωτικές, όσο στις ηπειρωτικές περιοχές της χώρας. Κάθε περιοχή εξάγει διαφορετικά ορυκτά με ορισμένα χαρακτηριστικά και προορισμό χρήσης. Η λεκάνη των Βεντζίων στα Γρεβενά είναι μια από τις ηπειρωτικές περιοχές με σημαντικό οικονομικό και παραγωγικό ρόλο στην εξόρυξη παλυγορσκήτη.

Ο παλυγορσκήτης και ο σμεκτίτης είναι ιδιαίτερα σημαντικά ορυκτά με μεγάλη παραγωγή στην Ελλάδα και σημαντική συμβολή στην οικονομία της. Είναι ορυκτά με σημαντικές για την εκμετάλλευσή τους ιδιότητες όπως καλή ανταλλαγή κατιόντων και μεγάλη ειδική επιφάνεια μαζί με την ικανότητα να σχηματίζουν εκμεταλλεύσιμες μορφές σε επαφή με άλλες φάσεις, ιδίως τα ρευστά. Χρησιμοποιούνται στην κατασκευή υλικών, την κεραμική, για την προστασία του περιβάλλοντος, την βιομηχανία φαρμάκων, τροφίμων και ζωοτροφών, όπως και σε καθημερινά προϊόντα όπως σκευάσματα για κατοικίδια ζώα. Επομένως, είναι ορυκτά που συναντώνται σε πολλές εκφάνσεις της ζωής, ιδίως της αστικής ζωής προσφέροντας τα οφέλη τους πέρα της ενίσχυσης της οικονομίας.

Η παρούσα εργασία, έχει ως στόχο την αναφορά στα ελληνικά κοιτάσματα της αργίλου και ειδικότερα στα κοιτάσματα παλυγορσκήτη και Fe-Mg σμεκτίτη. Ιδιαίτερη βάση δόθηκε στην λεκάνη των Βεντζίων στα Γρεβενά η οποία, παρόλο που μέχρι στιγμής παράγει κατά βάση παλυγορσκήτη, έχει διαθεσιμότητα και σε σμεκτίτη.



DEPOSITS, PRODUCTION AND USES OF GREEK CLAYS: Palygorskite AND Fe-Mg-SMECTITE

By

Eleni Sioula- BSc in Geology student

2. ABSTRACT

Clay minerals is a group that includes a multitude of minerals, with varying modes of formation and many important properties. These properties enable them to be successfully used for different purposes. They are widely used in important human activities such as building materials and environmental protection.

Greece has several deposits of clay minerals, which are produced and either used domestically or exported to other countries. Several deposits are located both in island and continental regions of the country. Each region extracts different minerals with certain characteristics and intended use. The basin of the Bentzia in Grevena is one of the continental areas, with an important economic and productive role in the mining of palygorskite.

Palygorskite and smectite are particularly important minerals with a large production in Greece and a significant contribution to its economy. They are minerals with properties important for their exploitation such as good cation exchange and high specific surface area together with the ability to form exploitable forms in contact with other phases, especially fluids. They are used in the manufacturing of materials, ceramics, environmental protection, the pharmaceutical, food and feed industry, as well as in everyday products such as pet sand. Therefore, they are minerals found in many aspects of life. especially of urban life offering their benefits beyond strengthening the economy.

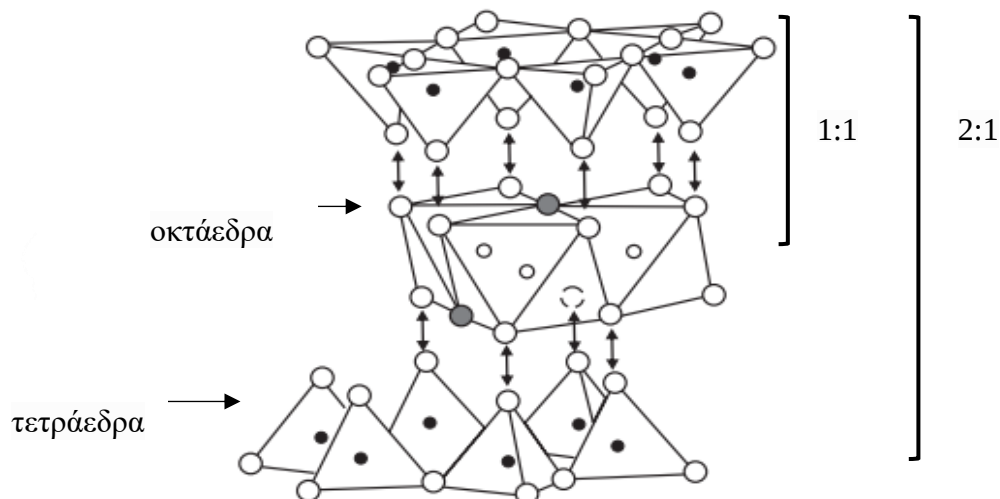
The aim of this work is to refer to the Greek clay deposits and, in particular, to the palygorskite and Fe-Mg smectite deposits. A special basis was given to the basin of the Bentzias in Grevena, which, although so far mainly is producing palygorskite, has availability in smectites as well.

3. ΕΙΣΑΓΩΓΗ: ΑΡΓΙΛΟΙ

3.1. Γενικά στοιχεία

Ο όρος «άργιλος» δεν έχει συγκεκριμένη χρήση, καθώς χρησιμοποιείται με τρεις τρόπους για να εκφράσει την ομάδα των ορυκτών της αργίλου, την ύπαρξη ενός λεπτόκοκκου πετρώματος ή το μέγεθος σωματιδίων μεγέθους μικρότερα από 2μm (Murray, 1994).

Τα ορυκτά της αργίλου, συγκεκριμένα, είναι ένυδρα πυριτικά άλατα του αργιλίου (Al), μαγνησίου (Mg) και σιδήρου (Fe) με ασβέστιο (Ca), κάλιο (K) και άλλα ιόντα (Murray, 2000). Η δομή τους, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1, αποτελείται από στρώματα που αποτελούνται από τετράεδρα και οκτάεδρα πυριτίου. Τα τετράεδρα πυριτίου αποτελούνται από ένα πυρίτιο (Si), και τέσσερα μόρια οξυγόνου. Τα οκτάεδρα πυριτίου απαρτίζονται από 6 υδροξύλια που περιβάλλουν ένα ιόν αργιλίου (Al), μαγνησίου (Mg), ή σιδήρου (Fe). (Murray, 2000) .

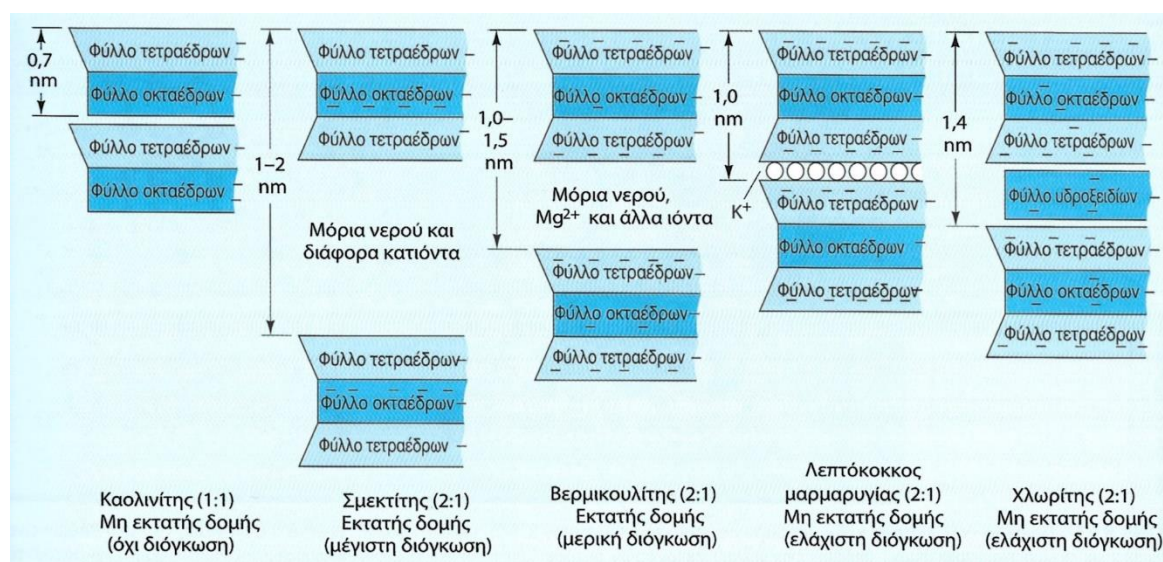


Εικόνα 1. Τρισδιάστατη απεικόνιση της διάταξης των τετράεδρων και οκταέδρων. Οι μεγάλοι λευκοί κύκλοι απεικονίζουν το οξυγόνο, οι μεγάλοι γκρι κύκλοι απεικονίζουν τα υδροξύλια, οι μικροί λευκοί κύκλοι απεικονίζουν τα οκταεδρικά ιόντα και οι μικροί μαύροι κύκλοι απεικονίζουν τα τετραεδρικά ιόντα. (πηγή: Moore & Reynolds (1997), μεταφρασμένο)

Η διάταξη των στρωμάτων διαχωρίζεται σε δύο τύπους : Στον 1:1 και τον 2:1, οι οποίοι σημειώνονται στην Εικόνα 1. Ο μεν, τύπος 1:1, αφορά διάταξη κατά την οποία τα

τετράεδρα βρίσκονται σε εναλλαγή 1:1 με τα οκτάεδρα. Την διάταξη αυτή ακολουθούν τα περισσότερα ορυκτά της αργίλου όπως ο καολινίτης, ο αλλοϋσίτης και ο νακρίτης. Ο δε τύπος 2:1, αφορά την περίπτωση όπου ένα στρώμα οκταέδρων βρίσκεται ανάμεσα σε δύο στρώματα τετραέδρων. Σε αυτόν τον τύπο, ανήκουν ομάδες ορυκτών όπως ο βερμικουλίτης και ο σμεκτίτης. Στον τελευταίο τύπο, κατατάσσονται και τα ορυκτά δομής 2:1:1, στα οποία ανάμεσα σε δύο στρώματα της τυπικής δομής 2:1, υπάρχει μία στοιβάδα καλίου (K) στην περίπτωση των μαρμαρυγιών ή μια στοιβάδα υδροξειδίου του μαγνησίου (Mg) στην περίπτωση των χλωριτών (Brady & Weil, 2011; Bergaya & Lagaly, 2013).

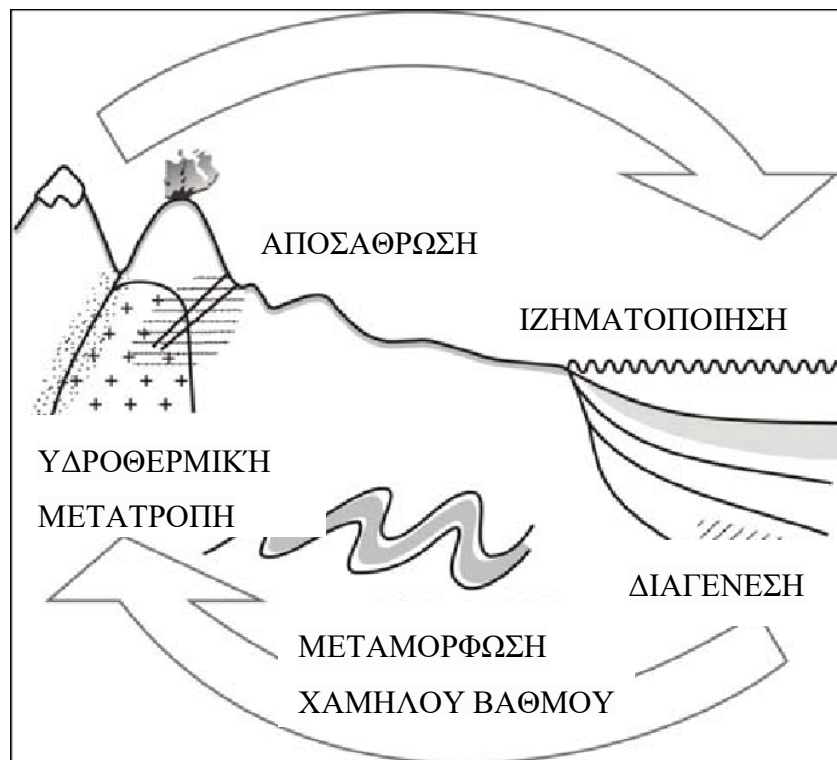
Η διαφορά των 2:1 και 2:1:1 δομών έγκειται στο γεγονός ότι η δομή 2:1 είναι εκτατή ενώ η 2:1:1 μη εκτατή όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2 αναλυτικά. Ο ενδοστοιβαδικός χώρος στην περίπτωση των ορυκτών 2:1 σχηματίζει πιο ασθενείς δυνάμεις van der Waals. Έτσι, επιτρέπει την είσοδο μορίων νερού σε αυτόν προκαλώντας την διόγκωσή του. Γι αυτόν τον λόγο χαρακτηρίζονται ορυκτά εκτατής δομής. Η 2:1:1 που χαρακτηρίζεται μη εκτατή, λόγω των ενδιάμεσων στοιβάδων καλίου για τον λεπτόκοκκο μαρμαρυγία και υδροξειδίου του μαγνησίου για τον χλωρίτη, επιτρέποντας ελάχιστη και μηδενική διόγκωση, αντίστοιχα, καθιστώντας τα μη εκτατής δομής. Τα ορυκτά με δομή 1:1, είναι επίσης, μη εκτατής δομής. Ο λόγος είναι ότι μεταξύ των τετραέδρων και των οκταέδρων πυριτίου δημιουργείται ισχυρή σύνδεση με δεσμούς υδρογόνου μεταξύ του οξυγόνου των τετραέδρων και των υδροξυλομάδων των οκταέδρων (Brady & Weil, 2011).



Εικόνα 2. Σχηματική απεικόνιση της δομής για ένα ορυκτό τύπου 1:1 και 4 ορυκτά τύπου 2:1 Πηγή: Brady & Weil, 2011

3.2. Τρόπος σχηματισμού

Ο σχηματισμός των αργίλων είναι, επίσης, διαφορετικός. Τρία σενάρια επικρατούν σχετικά με την δημιουργία των ορυκτών αυτών, σύμφωνα με τον Millot (1964). Το πρώτο είναι ότι η πηγή αργίλου για το έδαφος είναι κάποιο προϋπάρχον πέτρωμα ή διαβρωμένα υλικά. Το δεύτερο προϋποθέτει έναν μηχανισμό μετασχηματισμών στις μορφές του ορυκτού. Το τρίτο, τέλος, είναι ο σχηματισμός με αυθιγένεση ορυκτών της αργίλου από κρυσταλλοποίηση γελών και διαλυμάτων.



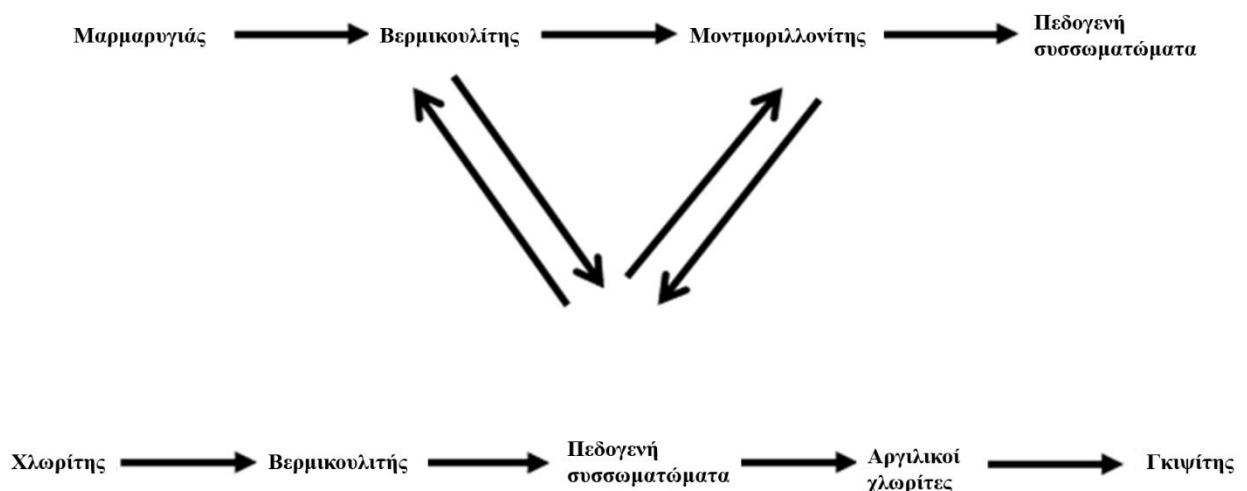
Εικόνα 3. Σχηματική απεικόνιση του κύκλου της αργίλου. Πηγή: Al-Ani & Sarapa, 2008- μεταφρασμένο

Αναλυτικότερα, ακολουθώντας τον κύκλο της αργίλου που φαίνεται στην παραπάνω Εικόνα 3, η άργιλος προέρχεται από τον μετασχηματισμό των ανθρακικών πετρωμάτων. Η διάβρωση των πετρωμάτων από το νερό αλλά και από τα κατακρημνίσματα, καθώς και από τον αέρα, αποτελεί βασικό παράγοντα στη διαδικασία αυτή. Επίσης, οι ηφαιστειακές εκρήξεις μπορούν επίσης να αποτελέσουν πηγή αργίλου. Στη συνέχεια, η άργιλος μπορεί να μεταφερθεί με το νερό σε διάφορες τοποθεσίες και να καταλήξει σε κάποια απόθεση. Οι αποθέσεις αργίλου δημιουργούνται όταν η άργιλος συσσωρεύεται και συμπιέζεται σε λεκάνες σε μεγάλες ποσότητες. Η πίεση και η θερμότητα που ασκούνται στην άργιλο, στον ενταφιασμό της από υπερκείμενα ιζήματα, προκαλούν τον σχηματισμό νέων κρυστάλλων

και τον σχηματισμό των ορυκτών, όπως ο καολινίτης, ο ιλλίτης και ο μοντμοριλλονίτης, σε διάφορα στάδια της διαγένεσης (Velde, 2013).

Όσον αφορά τους παράγοντες σχηματισμού των ορυκτών της αργίλου, η παρουσία άλλων στοιχείων και ιόντων στο έδαφος, όπως και το νερό μπορεί επίσης να επηρεάσει το σχηματισμό των ορυκτών της αργίλου και είναι καθοριστικό για το τελικό προϊόν του σχηματισμού. Για παράδειγμα, η παρουσία αλκαλικών ιόντων στο νερό μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία ορυκτών όπως σμέκτιτη και χλωρίτη (Whitney & Evans, 2010). Ο Nussbaum και οι συνεργάτες του (2011), συμπέραναν ότι σε περιοχές χαμηλής τεκτονικής δραστηριότητας, παρουσιάζονται, συνήθως, πιο απλές δομές ορυκτών, όπως αυτή του καολινίτη. Αντίθετα, τα ορυκτά της αργίλου που βρίσκονται στις περιοχές υψηλής τεκτονικής δραστηριότητας, παρουσιάζουν πιο πολύπλοκες δομές και μεγαλύτερη ποικιλία ορυκτών, όπως ο ιλλίτης και ο μοντμοριλλονίτης (Barshad., 2011).

Αναλόγως των συνθηκών που επικρατούν στο περιβάλλον σχηματισμού του ορυκτού, είναι πολύ πιθανό να μην είναι σταθερή η μορφή τους, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4 (Wilson, 1999). Συνολικά, ο σχηματισμός των ορυκτών της αργίλου είναι μια σύνθετη διαδικασία που επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως τις συνθήκες διάβρωσης των πετρωμάτων, την παρουσία άλλων ιόντων και στοιχείων στο έδαφος και το νερό, καθώς και τη πίεση και τη θερμότητα που ασκούνται στην άργιλο κατά την επικάλυψή του, μπορεί να προκαλέσουν διαφορετικές μορφές μεταμόρφωσης. Για παράδειγμα, η μετακίνηση ιόντων



Εικόνα 4. Η πορεία σχηματισμού ορυκτών της αργίλου πηγή: Jackson (1964) - μεταφρασμένο

και η ανάμειξη με το νερό και άλλων χημικών στοιχείων, μπορεί να οδηγήσει σε παραμορφωμένα και ανισόμορφα κατανεμημένα κρύσταλλα αργίλου (Wilson, 2013).

3.3. Ιδιότητες

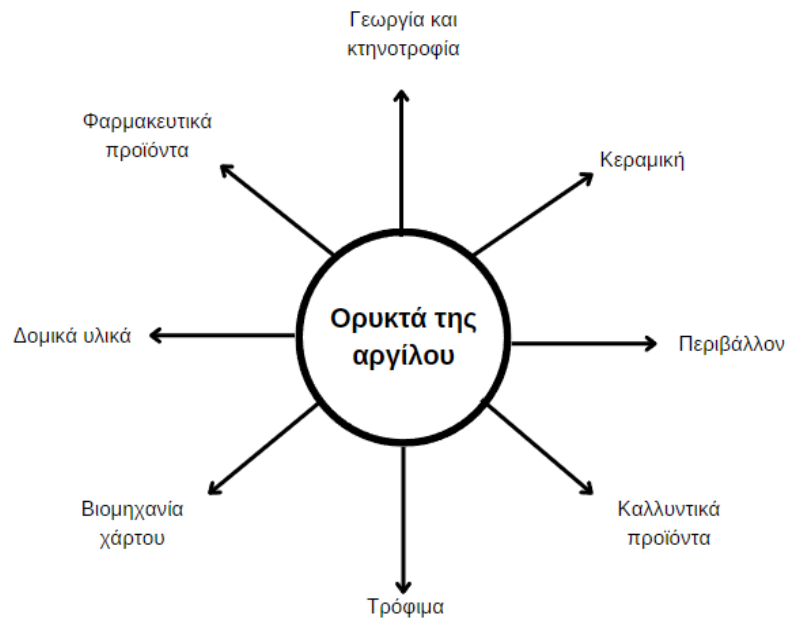
Τα ορυκτά της αργίλου είναι μία ομάδα με μεγάλη παραλλακτικότητα. Ως εκ τούτου εντοπίζεται ένα εύρος φυσικοχημικών και φυσικών ιδιοτήτων. Αυτές, φυσικά, είναι και μεταβλητές με τις συνθήκες του περιβάλλοντος που βρίσκεται το ορυκτό όπως το pH, η θερμοκρασία, η υγρασία κ.α. (Kumari & Mohan, 2021). Κάποιες κύριες ιδιότητες αφορούν την ειδική επιφάνεια, την Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων, την ικανότητα διόγκωσης και την πλαστικότητα (Murray κ.α., 1998).

Όσον αφορά τις φυσικοχημικές ιδιότητες, για τα ορυκτά της αργίλου, η ειδική επιφάνεια κυμαίνεται από 5 έως 800 m²/g, αναλόγως τον τύπου και την δομή του ορυκτού (Murray κ.α., 1998). Είναι σημαντικός παράγοντας στην απορρόφηση των ρυπαντών, θρεπτικών στοιχείων νερού κτλ. Η Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων (ΙΑΚ) αναφέρεται στην ικανότητα συγκράτησης κατιόντων στα τεμαχίδια του εδάφους, εν προκειμένη του ορυκτού, και η δυνατότητα να μετακινηθούν στο περιβάλλον υπό κατάλληλες συνθήκες. Με άλλα λόγια, αφορά το αρνητικό φορτίο τους (Murray κ.α., 1998). Αυτή η τιμή κυμαίνεται από 5 έως 150 meq/100g, ενώ είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι οι συνθήκες του περιβάλλοντος όπως το pH, επηρεάζει την τιμή αυτή (Murray κ.α., 1998; Kumari & Mohan, 2021).

Συνεχίζοντας με τις φυσικές ιδιότητες, τις διαχωρίζουμε σε μηχανικές, θερμικές και οπτικές. Στις μηχανικές κατατάσσεται η πλαστικότητα, που αφορά την ικανότητά των ορυκτών να σχηματίζουν κολλοειδή αιωρήματα στο νερό, τα οποία στη συνέχεια μπορούν να διαμορφωθούν σε διάφορα σχήματα και μορφές (Murray κ.α., 1998). Στις θερμικές είναι η ειδική θερμότητα, δηλαδή η θερμότητα που πρέπει να λάβει ή να χάσει ένα σώμα για την μεταβολή της θερμοκρασίας του κατά έναν βαθμό ανά μονάδα μάζας και την θερμοχωρητικότητα που είναι η θερμότητα που πρέπει να λάβει ή να χάσει ένα σώμα για την μεταβολή της θερμοκρασίας του κατά έναν βαθμό. Οι οπτικές ιδιότητες αφορούν το χρώμα και την διαφάνεια των ορυκτών (Carretero & Pozo, 2010).

3.4. Χρήσεις

Γενικά, τα ορυκτά της αργίλου έχουν ευρεία χρήση στην γεωλογία, την γεωργία και την αστική ζωή. Κάθε ορυκτό έχει διαφορετικό ρόλο και σκοπό χρήσης αναλόγως των ιδιοτήτων αυτών. Μεταξύ αυτών, κάποιες χρήσεις που παρατηρούνται συχνά και έχουν σημαντικό ρόλο είναι η κατασκευή οικοδομικών έργων, η αγροτική δραστηριότητα, η προσθήκη σε φαρμακευτικά σκευάσματα, καλλυντικά προϊόντα και τρόφιμα, ακόμη και η κεραμική (Carretero & Pozo; 2010). Κάποιοι χαρακτηριστικοί τομείς στα οποία βρίσκουν εφαρμογή τα ορυκτά της αργίλου φαίνονται στην Εικόνα 5, παρακάτω (Murray, 1990; Ahmad κ.α., 2016). Οι ιδιότητες του κάθε ορυκτού είναι αυτό που καθορίζει την



Εικόνα 5. Τομείς χρήσης των ορυκτών αργίλου

χρησιμότητα του σε κάθε τομέα που εφαρμόζεται. Για παράδειγμα η ειδική επιφάνεια είναι σημαντική ιδιότητα στην κατασκευή δομικών υλικών, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων στην γεωργία, ενώ η πλαστικότητα είναι σημαντική για την κεραμική (Haydn, 1991; Murray κ.α., 1998).

Μια πολύ κοινή χρήση των αργιλικών ορυκτών είναι στον τομέα των κατασκευαστικών και δομικών υλικών, που γίνεται χρήση τους ως βελτιωτικό τσιμέντου και σκυροδέματος (Singh, 2022). Έχει αποδειχθεί ότι η προσθήκη μοντμοριλλονίτη για κατασκευή πλακακιών, αυξάνει την αντοχή τους σε πιέσεις, σε αλλοιώσεις του χρόνου και σε χημικές

καταπονήσεις του υλικού (Pusch, 2015). Ακόμη, η χρήση αργίλων σε ασφαλτό, αποτρέπει τις αλλοιώσεις, λόγω παρόδου του χρόνου και τις ανεπιθύμητες παραμορφώσεις που μπορεί να δεχτεί το υλικό.

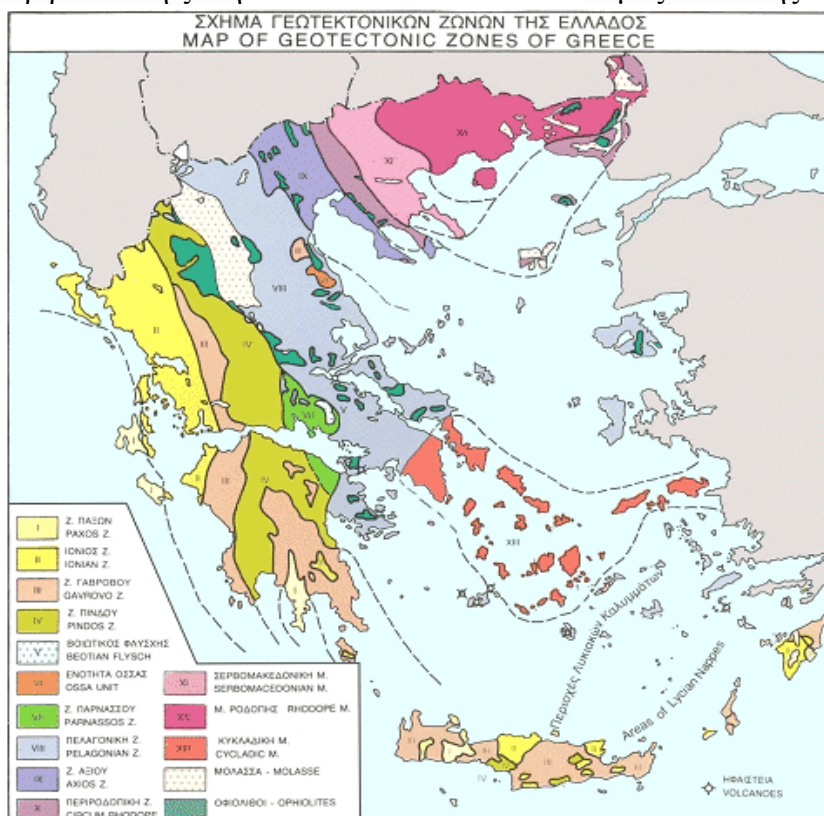
Επιπρόσθετα, μια σημαντική χρήση, που αφορά και τον Ελλαδικό χώρο, λόγω της σημασίας της αγροτικής δραστηριότητας για την οικονομία της χώρας, είναι η χρήση στην γεωργία και την κτηνοτροφία. Τόσο ο ατταπουλγίτης, όσο και ο σμεκτίτης είναι σημαντικά για τον εμπλουτισμό και την βελτίωση εδαφών, όπως και ως συμπληρώματα στα σιτηρέσια των ζώων προς βελτίωση της πεπτικότητας και απορρόφηση θρεπτικών στοιχείων, όπως θα αναλυθεί και παρακάτω (Ahmad κ.α., 2020). Πέραν αυτού, η ικανότητα των αργιλικών ορυκτών να απορροφούν και να απομακρύνουν από το νερό και το έδαφος ρυπάσματα όπως τα βαρέα μέταλλα, τα καθιστά σημαντικά εργαλεία για την περιβαλλοντική εξυγίανση (Haydn, 1991; Churchman κ.α., 2006).

4. ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΑΡΓΙΛΩΝ

4.1. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

Η Ελλάδα, είναι μία χώρα με σημαντικά πλεονεκτήματα στην βιομηχανία παραγωγής και εμπορίας ορυκτών, λόγω της θέσης της και του γεωλογικού πλούτου της, ο οποίος σε μεγάλο μέρος είναι αναξιοποίητος, παρόλο που αυτό θα ωφελούσε σε εθνικό και ευρωπαϊκό επίπεδο (Τσιραμπίδης Α. & Φιλιππίδης Α., 2013). Ο πλούτος που προαναφέρθηκε, σύμφωνα με την ιστοσελίδα του Συνδέσμου Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων οδήγησε στην υπόθεση γεωτεκτονικών ζωνών ή μαζών, με βάση τους γεωλογικούς σχηματισμούς και την στρωματογραφική εξέλιξη της κάθε περιοχής, όπως φαίνονται στην Εικόνα 6. Έτσι, υπάρχουν:

- Η ζώνη Παξών (ή Προαπούλια)
- Η Ιόνιος (ή Αδριατικοϊόνιος) ζώνη
- Η ζώνη Γαβρόβου - Τριπόλεως
- Η ζώνη Ολωνού - Πίνδου
- Η ζώνη Αζιού
- Η Περιροδοπική ζώνη
- Η ζώνη Παρνασσού – Γκιώνας
- Αττικοκυκλαδική μάζα ή το Αττικοκυκλαδικό σύμπλεγμα
- Η Πελαγονική ζώνη
- Η Σερβομακεδονική μάζα
- Η μάζα Ροδόπης



Εικόνα 6. Γεωτεκτονικές ζώνες του Ελληνικού χώρου. Πηγή: orykta.gr

[illegible]

Στη νησιωτική χώρα, υπάρχουν πλούσια κοιτάσματα με ορυκτά της αργίλου με αρκετά ενεργά ορυχεία στην αγορά. Στην περιοχή της Μήλου στο Αιγαίο, βρίσκονται ενεργά κοιτάσματα, πιο συγκεκριμένα στην Ανατολική Μήλο με μπεντονίτη, στα οποία βρίσκεται ένα μεγάλο μέρος καολινίτη και σμεκτιτών (Christidis, Scott & Marcopoulos, 1995). Στην Κίμωλο, στην περιοχή του Πρασά, υπάρχουν κοιτάσματα σμεκτιτών και μπεντονίτη σε μεγάλο βάθος με υψηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο, ιδίως στις ζώνες των σμεκτιτών (Fe) (Christidis, Scott & Marcopoulos, 1995; Christidis, 1998). Επιπρόσθετα, στην περιοχή της

Λέσβου τα κοιτάσματα είναι σημαντικά σε περιεχόμενο καολινίτη και μπεντονίτη, με εμπορική εκμετάλλευση, ενώ έχουν ανιχνευτεί και ποσότητες μοντμοριλλονίτη σε πλήθώρα άλλων περιοχών (Kelepertsis & Velitzelos, 1992; Ferrier κ.α., 2002). Στο νησί της Κω, εμπορικά γίνεται εξόρυξη καολινίτη σύμφωνα με τον Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων, όμως στην γεωλογία του βρίσκονται σμεκτίτης και ιλλίτης σε μικρές ποσότητες, στην περιοχή Κέφαλος (Papoulis & Tsolis- Katagas, 2001; Papoulis κ.α., 2005).

Στην ηπειρωτική Ελλάδα, επίσης έχουν βρεθεί πολλές περιοχές με σημαντικές εμφανίσεις αργιλικών ορυκτών, πολλές από τις οποίες βρίσκονται υπό εκμετάλλευση ή έχουν υποστεί εκμετάλλευση κατά το παρελθόν. Μια μεγάλη λεκάνη παραγωγής ορυκτών αργίλων, συγκεκριμένα παλυγορσκήτη και σμεκτίτη, είναι αυτή των Βεντζίων στα Γρεβενά, που αναλύεται σε επόμενη ενότητα, η οποία είναι σημαντική πηγή παλυγορσκήτη και σμεκτίτη. Μία άλλη παραγωγική, όσον αφορά τα ορυκτά της αργίλου, είναι εκείνη του Κίλικis. Στην περιοχή της Δοϊράνης, συναντάται το ίζημα του ιλλίτη και ένα μικρό ποσοστό μείγματος χλωρίτη και καολινίτη (Tsirambides, 1997). Στην περιοχή του Έβρου και της Ροδόπης είναι διαθέσιμες ποσότητες ιλλίτη, βερμικουλίτη και σμεκτίτη, ενώ στην δεύτερη μπορεί κανείς να εντοπίσει και μείγματα ,δηλαδή, χλωρίτης μόνος ή σε μείγμα με βερμικουλίτη (Tsirambides & Kantiranis, 1998; Xeidakis κ.α., 2004). Τέλος, στην Χαλκιδική, υπάρχουν μη εκμεταλλεύσιμα, μέχρι στιγμής, κοιτάσματα ιλλίτη, σμεκτίτη, βερμικουλίτη και καολινίτη (Καστρινάκη κ.α., 2004).

4.3. ΠΑΡΑΓΩΓΕΣ

Η παραγωγή ορυκτών της αργίλου είναι ένα σημαντικό κομμάτι της Ελληνικής εξόρυξης κατατάσσοντας την χώρα στην έβδομη θέση της παγκόσμιας παραγωγής μπεντονίτη, χωρίς να υπολογίζεται η παραγωγή της Αμερικής, ενώ στο παρελθόν έχει κατακτήσει και την δεύτερη θέση μετά την Αμερική στην ίδια κατάταξη (Christidis κ.α., 1995; Hastorun, 2018). Βάση της αναφοράς από το Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας (2015), κάθε έτος, τα τελευταία χρόνια, εξάγονται περίπου 1 εκατομμύριο τόνων μπεντονίτη.

Στον Ελλαδικό χώρο, βρίσκεται η πλειονότητα των ορυκτών που χαρακτηρίζονται ως «κρίσιμα» ή «στρατηγικής σπουδαιότητας» για την βιομηχανία της Ευρώπης. Ωστόσο, λίγα εξ αυτών έχουν μελετηθεί (Τσιραμπίδης Α. & Φιλίπιδης Α., 2013). Σύμφωνα με την ετήσια έκθεση δραστηριοτήτων του Συνδέσμου Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων του 2021

μπορούμε να διαπιστώσουμε τα ορυκτά της αργίλου που έχουν την μεγαλύτερη κλίμακα παραγωγής στην χώρα. Καθώς φαίνεται, η παραγωγή ορυκτών της αργίλου έχει ανοδική τάση με αυξήσεις μεταξύ 5 έως και 40%. Η μόνη μείωση που διαπιστώθηκε ήταν στην παραγωγή του βωξίτη ή οποία ήταν της τάξεως του 15%.

Ο προορισμός χρήσης για τα παραπάνω ορυκτά στα οποία αναφέρθηκε η έκθεση, ποικίλει αναλόγως του ορυκτού. Πιο συγκεκριμένα, ο βωξίτης προοριζόταν για παραγωγή πετροβάμβακα και λειαντικών σε χώρες του εξωτερικού. Ο ατταπουλγίτης παρήχθη για ποικίλες χρήσεις που θα αναλυθούν και παρακάτω σε επόμενη ενότητα. Επίσης, ποζολάνη χρησιμοποιήθηκε, κυρίως, στην εγχώρια αγορά για παραγωγή τσιμέντου. Ακόμη, όσον αφορά τον περλίτη, η παραγωγή προοριζόταν και αυτή για ευρεία χρήση από την παραγωγή δομικών υλικών μέχρι την αγροτική παραγωγή. Τέλος, η ελληνική παραγωγή του μπεντονίτη προοριζόταν για χρήση στην αυτοκινητοβιομηχανία, την μεταλλουργία, τις κατασκευές και την εξόρυξη πετρελαίου (Charles, 1960; Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων, 2022).

Πίνακας 1. Καταγραφή δεδομένων παραγωγής σε τόνους των ετών 2020 και 2021 σύμφωνα με την ετήσια έκθεση δραστηριοτήτων του Συνδέσμου μεταλλευτικών επιχειρήσεων του 2021

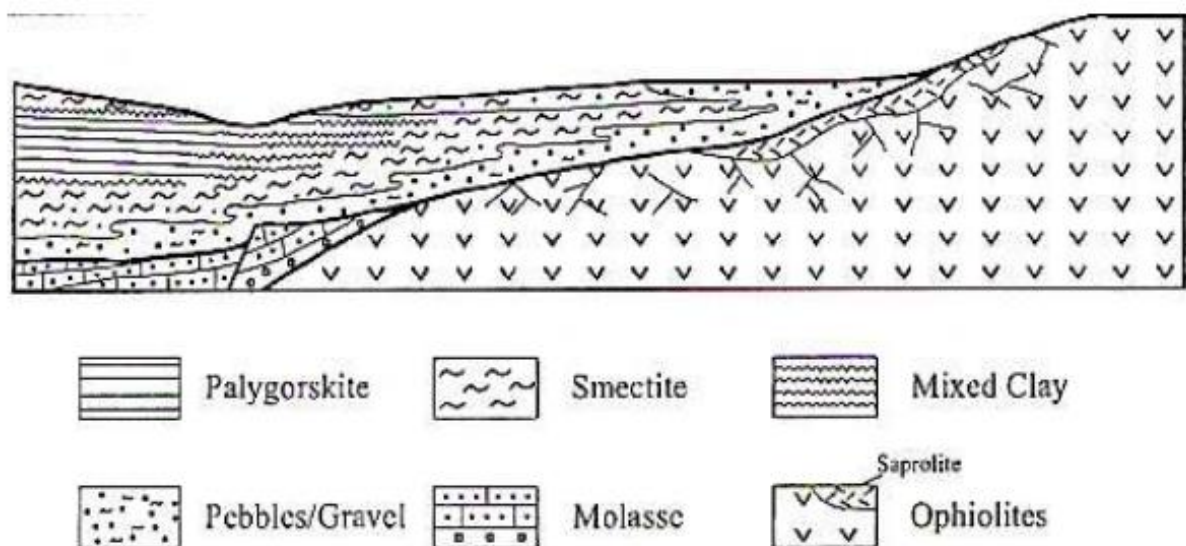
Ορυκτό	Παραγωγή 2020	Παραγωγή 2021
Βωξίτης	1.428.631	1.227.498
Ατταπουλγίτης	28.050	29.600
Ποζολάνη	72.000	123.463
Περλίτης	718.000	975.000
Μπεντονίτης	1.105.000	1.415.000

5. ΠΑΛΥΓΚΟΡΣΚΙΤΗΣ Fe-Mg-ΣΜΕΚΤΙΤΗΣ

5.1. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΛΕΚΑΝΗΣ ΒΕΝΤΖΙΩΝ

Το 1994, βρέθηκαν κοιτάσματα παλυγορσκήτη στη λεκάνη των Βεντζίων, στην περιοχή των Γρεβενών. Η ταυτοποίηση των αργιλικών στρωμάτων της λεκάνης των Βεντζίων, με την χρήση της διαθέσιμης τεχνολογίας, έδειξε ότι στην περιοχή βρίσκονται κοιτάσματα παλυγορσκήτη, σμεκτίτη και μείγματα αργίλων, όπως φαίνεται και στη Εικόνα 8. Τα μείγματα αργίλων ήταν κυρίως μείγματα παλυγορσκήτη-σμεκτίτη και σμεκτίτη-σεπιόλιθου (Kastritis κ.α., 2003).

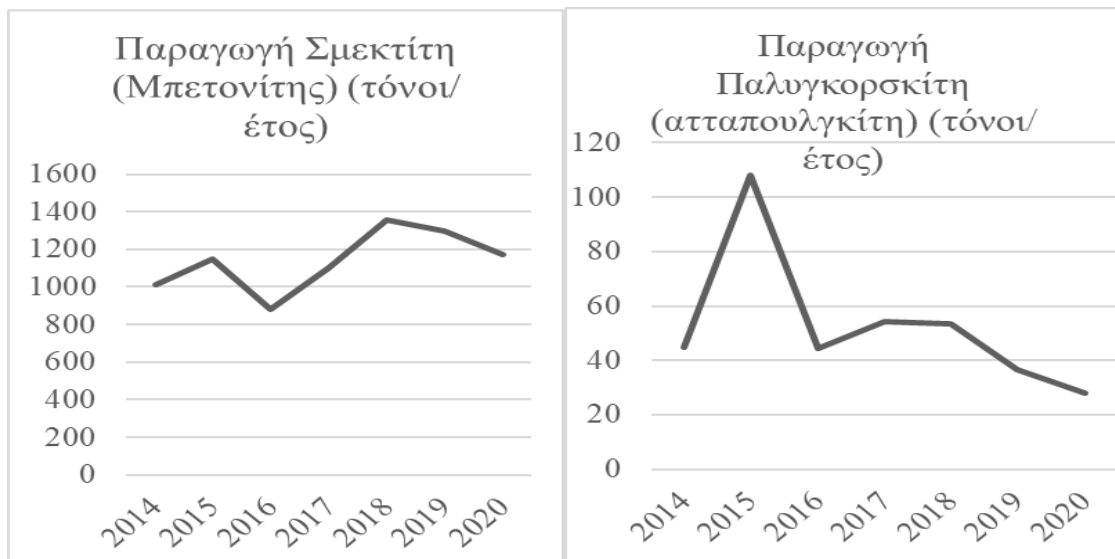
Συνολικά τα κοιτάσματα αργίλων στην λεκάνη των Βεντζίων, αγγίζουν τους 50 εκατομμύρια τόνους. Εξ αυτών, το 30-35 % υπολογίζεται να είναι παλυγορσκήτες, το 20-25% μείγματα αργίλου, ενώ το υπόλοιπο καταλαμβάνει ο σμεκτίτης. Αυτό δίνει μεγάλη αξία στην περιοχή, εμπορικά (Τσιραμπίδης & Φιλίππιδης, 2013).



Εικόνα 8. Σχηματική τομή λεκάνης ιζηματογένεσης αργίλων στην περιοχή Κνίδης. Πηγή: Kastritis κ.α., 2003

5.2. ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΕΣ

Όπως τονίστηκε στην προηγούμενη ενότητα, η εκμετάλλευση των ορυκτών της αργίλου στην Ελλάδα, είναι σημαντική για την οικονομία της. Άλλωστε η χώρα καταλαμβάνει τις πρώτες θέσεις στις εξορύξεις ορυκτών της αργίλου. Ειδικότερα για τα ορυκτά που αφορούν την παρούσα εργασία, κατά το έτος 2020 μετά από αυξητική τάση εξαγωγής παλυγορσκήτη, αυτή άγγιξε τους 28 χιλιάδες τόνους. Οι τάσεις παραγωγής μέχρι και το 2020 όπως έχουν παρουσιαστεί από τον Σύνδεσμο Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων στην σχετική έκθεση του έτους 2020 φαίνονται στο Γράφημα 1. Στο γράφημα φαίνεται η αύξηση της παραγωγής μπετονίτη μετά το 2016 και οι μεγάλες τάξεις μεγεθών οι οποίες παραμένουν σχετικά σταθερές. Ο παλυγορσκήτης από την άλλη παρουσιάζει μείωση σε σχέση με το έτος 2015, όμως και πάλι οι τιμές είναι ικανοποιητικές.



Γράφημα 1. Τάση ελληνικής εξόρυξης αργίλων. Στα αριστερά το γράφημα αφορά την τάση παραγωγής σμεκτίτη. Στα δεξιά το γράφημα αφορά την τάση παραγωγής παλυγορσκήτη. Πηγή: Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων (2020)

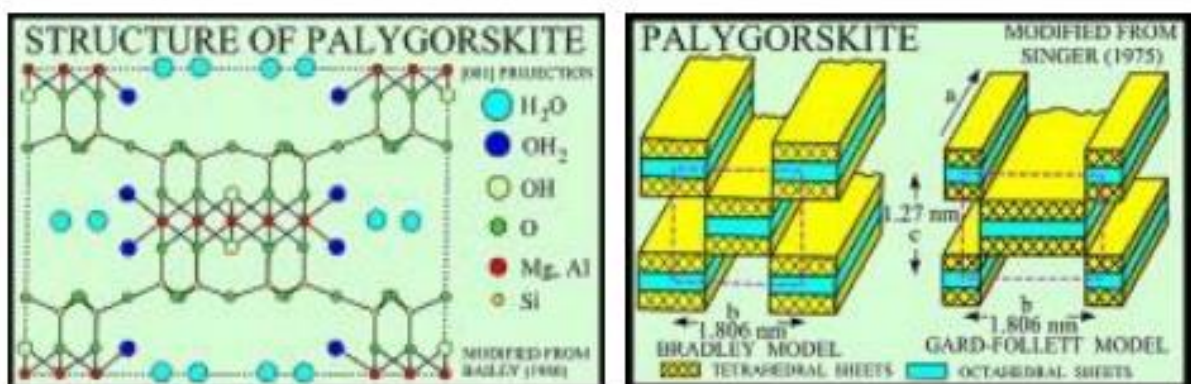
Συγκεκριμένα, στην περιοχή των Βεντζίων, δραστηριοποιείται η ΓΕΩΕΛΛΑΣ ΑΜ.Μ.Α.Ε. Η εταιρεία εξάγει κυρίως Παλυγορσκήτη που προορίζεται για την βιομηχανία, τις αγροτικές δραστηριότητες, τα δομικά υλικά και τα ζώα συντροφιάς. Όσον αφορά τους σμεκτίτες από την άλλη, την πρωτιά κατέχει η IMERYS BIOMΗΧΑΝΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ ΕΛΛΑΣ Α.Ε. που δραστηριοποιείται στην περιοχή της Μήλου και της Κιμώλου (Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων).

5.3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ

5.4. Παλυγορσκίτης (Ατταπουλγίτης)

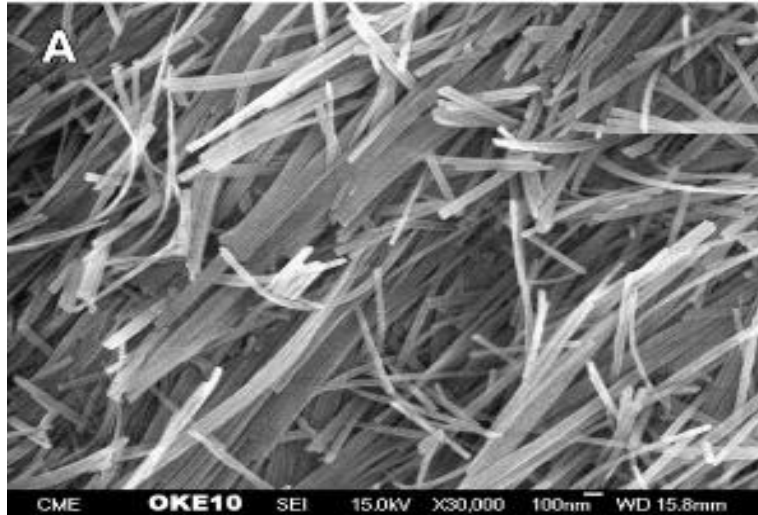
Ο παλυγορσκίτης ή αλλιώς ατταπουλγίτης, είναι μία υποομάδα των αργιλικών ορυκτών με δομή 2:1, και έχει ξεχωριστές ιδιότητες και χρήσεις. Ο χημικός του τύπος είναι $(\text{Mg,Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, όπου αργίλιο και σίδηρος μπορεί να αντικαταστήσουν πλήρως το Μαγνήσιο. Η κρυσταλλική δομή που έχει παρατηρηθεί, εμφανίζει είτε μία ορθορομβική, είτε τρεις διαφορετικές συμμετρίες μονοκλινής κυψελίδας (Heivilin & Murray, 1994). Χαρακτηριστικό αυτού του αργιλομαγνησιούχου ορυκτού, είναι η δομή διπλής αλυσίδας τετραέδρων με οκτάεδρα με Μαγνήσιο (Mg), αργίλιο (Al) ή/και σίδηρο (Fe), κάτι που φαίνεται και στην Εικόνα 9 (Galán, 1996). Κάτι επίσης σημαντικό, είναι η χαρακτηριστική βελονοειδή δομή που έχουν οι μονάδες κρυστάλλων που φαίνεται στην Εικόνα 10 (García-Romero & Suárez, 2013).

Ο παλυγορσκίτης, στην φυσική του μορφή έχει μεγάλη ικανότητα προσρόφησης. Μπορεί να απορροφήσει νερό έως και 2 φορές του βάρους του, κατέχοντας την τρίτη θέση των πιο προσροφητικών ορυκτών (Haden & Schwint, 1967). Η ιδιότητα αυτή είναι αποτέλεσμα της μεγάλης ειδικής επιφάνειας, που κυμαίνεται μεταξύ 75 και 400 m^2/g , της αρκετά υψηλής ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων, που είναι 20-50 meq/100g και της πορώδους υφής που αποκτά με την επίδραση της θερμότητας. Επίσης, σε επαφή με τα περισσότερα υγρά όπως και με το νερό, έχει πυκνωτικές ιδιότητες με τάση θιξοτροπίας, δηλαδή την μετάπτωση από μία φάση σε άλλη, εν προκειμένη από πολτό σε υγρό. Το



Εικόνα 9. Δομή Παλυγορσκίτη Στα αριστερά φαίνεται η κρυσταλλική δομή, ενώ στα δεξιά μία τρισδιάστατη απεικόνιση. Πηγή: U.S. Geological survey, 2001

τελευταίο, οφείλεται στην βελονοειδή δομή, που αναφέραμε παραπάνω, και το υψηλό ιξώδες που δημιουργεί σε μίξη με τα υγρά (Heivilin & Murray, 1994).



Εικόνα 10. Στιγμιότυπο μικροσκοπησης Παλυγορσκήτης
Πηγή: García-Romero & Suárez, 2013

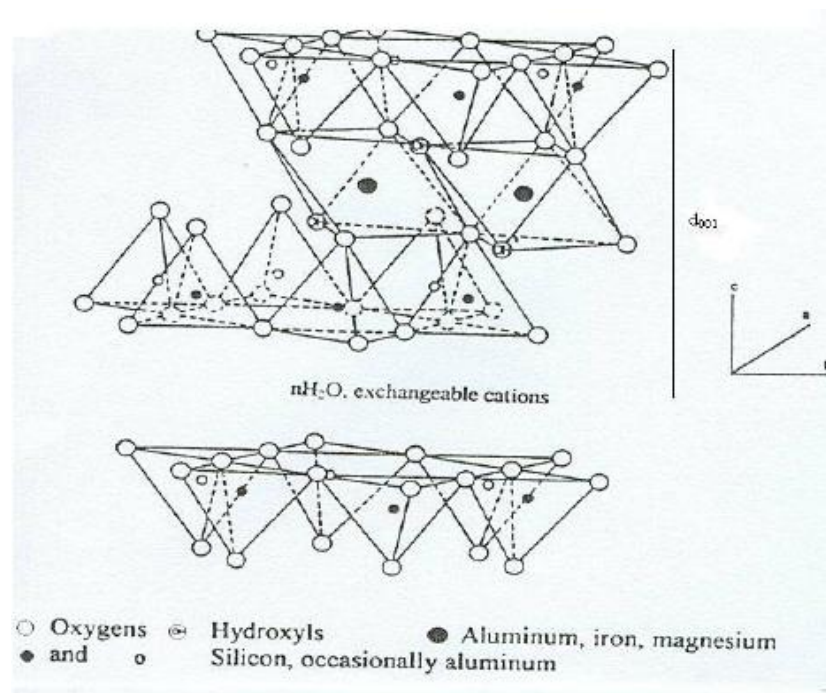
Ο παλυγορσκήτης είναι ένα σημαντικό ορυκτό όσον αφορά τις εφαρμογές για απορρύπανση των εδαφών και των υπόγειων υδάτων, ενώ απορροφά με επιτυχία βαρέα μέταλλα και ρυπάσματα, λόγω του πορώδους του και της ικανότητας προσρόφησης, κατά φθίνουσα σειρά, μολύβδου (Pb), χρωμίου (Cr), νικελίου (Ni) και Χαλκού (Cu) (Álvarez-Ayuso & García- Sánchez, 2003; Soto κ.α., 2005; Potgieter κ.α., 2006). Ακόμη, χρησιμοποιείται για απομάκρυνση λιπαρών στοιχείων όπως παραφίνων και γαίων. Ως γέλη, χρησιμοποιείται τόσο στον τομέα των κατασκευών, για επίτευξη της ορθής σύστασης στις βαφές και δομικά υλικά, όσο στην γεωργία για να κατασκευαστούν πυκνά ελαιώδη σκευασμάτων, προσδίδοντάς τους χημική σταθερότητα για εύλογο χρονικό διάστημα, κάτι σημαντικό για την εμπορία τους. Ταυτόχρονα χρησιμοποιείται και ως συγκολλητικός παράγοντας για την βέλτιστη σύσταση ζωοτροφών (Murray, 1999; 2000).

Σε πιο καθημερινές χρήσεις, ο παλυγορσκήτης χρησιμοποιείται ως άμμος για ζώα συντροφιάς λόγω της προσροφικότητας του (Heivilin & Murray, 1994; Galán, 1996). Τέλος, εφαρμόζεται για την βελτίωση της σύστασης σκευασμάτων και εκμετάλλευση των ιδιοτήτων τους στην φαρμακοβιομηχανία και στην βιομηχανία των καλλυντικών. Για παράδειγμα, μία εκμετάλλευση στον τομέα των φαρμάκων χρησιμοποιείται ως ενεργό

συστατικό για γαστρεντερολογικές διαταραχές σε ανθρώπους και ζώα. (Galán, 1996; Murray, 1999; Carretero & Pozo; 2010).

5.5. Fe-, Mg- Σμεκτίτης

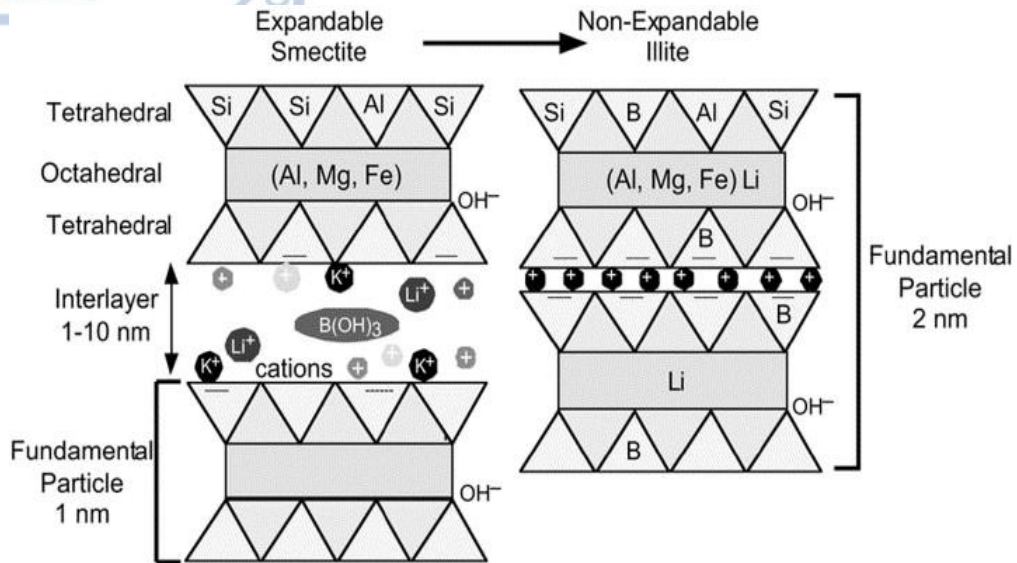
Οι σμεκτίτες είναι ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά, της ομάδας των φυλλοπυριτικών ορυκτών, 2:1 δομής. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί στην Εικόνα 11, αποτελούνται από δύο φύλλα τετραέδρων πυριτίου ανάμεσα στα οποία παρεμβάλλεται ένα φύλλο οκταέδρων με κατιόντα αργιλίου, μαγνησίου ή/ και σιδήρου. Στο κενό που δημιουργείται ανάμεσα στα φύλλα 2:1, αυτά, βρίσκονται μόρια νερού και ανταλλάξιμα κατιόντα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 12. Τα φύλλα, συγκρατούνται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals, γι αυτό και έχει εκτατή δομή (Garcia-Romero & Suarez 2018; Reid-Soukup, 2002).



Εικόνα 11. Τρισδιάστατη απεικόνιση της διάταξης των τετραέδρων και οκταέδρων σμεκτίτη. Πηγή: Rhouta κ.α., 2006

Οι σμεκτίτες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα των ιόντων που καταλαμβάνουν τις κορυφές των οκταέδρων, και διαφέρουν στην δομή των κρυστάλλων τους, όπως φαίνεται στην Εικόνα 11. Η μία ομάδα, αφορά σε σμεκτίτες που διαθέτουν δύο τρισθενή ιόντα όπως Al^{+3} και Fe^{+3} που είναι τα πιο συνήθη, η αλλιώς διοκταεδρικοί. Η δεύτερη είναι σμεκτίτες

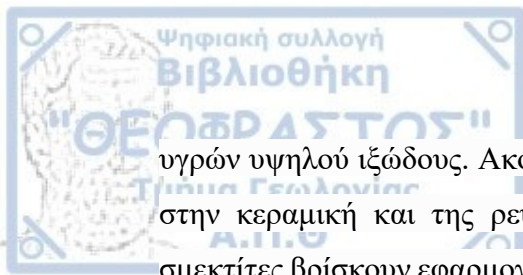
που διαθέτουν τρία δισθενή ιόντα, όπως Ca^{2+} , Mg^{2+} και Fe^{2+} , κυρίως, που ονομάζονται τριοκταεδρικοί (Moore & Reynolds 1997; Reid-Soukup, 2002).



Εικόνα 12. Δομή σμεκτίτη (αριστερά) και ιλλίτη (δεξιά). Πηγή: Williams & Hervig, 2005

Οι σμεκτίτες έχουν πολύ ενδιαφέρουσες φυσικοχημικές ιδιότητες. Αρχικά, λόγω των κατιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα που ποικίλουν, δημιουργούνται διάφοροι τύποι δομών και χημικών συνθέσεων, δηλαδή έναν μεγάλο αριθμό ορυκτών που περιλαμβάνονται στους σμεκτίτες. Το μέγεθος των κρυστάλλων είναι μεταξύ 0,2 και 2 μm , με σχήμα ρομβοειδές έως ινώδες. Οι κρύσταλλοι σχηματίζουν διαφορετικές μορφές από συμπαγείς μέχρι με μορφή διχτυού, κάτι που επηρεάζει την φυσική τους συμπεριφορά (Grim & Güven, 1978). Λόγω των δύο ιδιοτήτων που προαναφέρθηκαν, είναι ικανά να σχηματίσουν εναιωρήματα και πηκτώματα με υψηλό ιξώδες σε επαφή με ρευστά (Van Olphen, 1977). Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων κυμαίνεται μεταξύ 70 και 130 meq/100g (Odom, 1984). Επίσης, είναι ικανά να δεσμεύουν οργανικές ενώσεις στον ενδοστοιβαδικό χώρο των κρυστάλλων και να δημιουργούν ισχυρά σύμπλοκα με αυτές. Είναι από τα ορυκτά της αργίλου που κατατάσσονται στα εκτατής δομής ορυκτά, δηλαδή έχουν τάση διόγκωσης σε επαφή με το νερό (Odom, 1984; Reid-Soukup, 2002).

Οι παραπάνω ιδιότητες των σμεκτιτών, τα έχουν καταστήσει ως σημαντικά εργαλεία για την βιομηχανία, το περιβάλλον και τον αγροδιατροφικό τομέα. Βιομηχανικά χρησιμοποιούνται για να παραχθούν καλούπια και πρώτη ύλη με μεγάλη αντοχή στην μεταλλουργία, για στεγανοποίηση στις κατασκευές, στις γεωτρήσεις και την παρασκευή



υγρών υψηλού ιξώδους. Ακόμη, εφαρμόζονται για βελτιστοποίηση του τελικού προϊόντος στην κεραμική και της ρευστότητας των χρωμάτων. Όσον αφορά το περιβάλλον, οι σμεκτίτες βρίσκουν εφαρμογή στην απομάκρυνση ρύπων, όπως τα ραδιενεργά ισότοπα από ύδατα και έδαφος. Όπως ο παλυγορσκήτης χρησιμοποιείται στην άμμο ζώων συντροφιάς με βελτιωτικές ιδιότητες για την απομάκρυνση οσμών, με την διαφορά ότι σχηματίζει συσσωματώματα με τα υγρά, πράγμα που οδηγεί στην διευκόλυνση της καθαριότητας από τον άνθρωπο. Τέλος, στην γεωργία γίνεται χρήση του σμεκτίτη για βελτίωση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των γεωργικών φαρμάκων και βελτιωτικών, ενώ χρησιμοποιείται και η καθαρή μορφή του για βελτίωση του εδάφους. Στη δε κτηνοτροφία, είναι βασικό υλικό για σχηματισμό σφαιροποιημένων λεπτόκοκκων ζωοτροφών και ως ενισχυτικό για την βελτιστοποίηση της απορρόφησης των θρεπτικών συστατικών και απόρριψη των τοξινών στο γαστρεντερολογικό σύστημα των ζώων (Odom, 1984; Murray, 1999; 2000; Reid-Soukup, 2002; Carretero & Pozo; 2010).

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Al-Ani, T., & Sarapaa, O. (2008). Clay and Clay Mineralogy. Report on *Geological Survey of Finland*.

Alvarez-Ayuso, E., & Garcia-Sánchez, A. (2003). Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils. *Environmental pollution*, 125(3), 337-344

Barshad, I. (1957). Factors affecting clay formation. 344. *Clays and clay minerals*, 6, 110-132.

Bergaya, F. B. K. G., & Lagaly, G. (2013). General introduction: clays, clay minerals, and clay science. In *Developments in clay science* (Vol. 5, pp. 1-19). Elsevier.

Brady, N. C., Weil, R. R., & Weil, R. R. (2011). *Εδαφολογία: Η φύση και οι ιδιότητες των εδαφών* (N. Μισοπολινός, Δ. Γασπαράτος, Κ. Οικαλιώτης, Μετ.) 14η Έκδοση, 315-316. Αθήνα: Εκδόσεις Έμβρυο.

Carretero, M. I., & Pozo, M. (2010). Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries Part II. Active ingredients. *Applied Clay Science*, 47(3-4), 171-181.

Charles E. Weaver; Possible Uses of Clay Minerals in Search for Oil. *AAPG Bulletin* 1960;; 44 (9): 1505–1518

Christidis, G. E. (1998). Comparative study of the mobility of major and trace elements during alteration of an andesite and a rhyolite to bentonite, in the islands of Milos and Kimolos, Aegean, Greece. *Clays and Clay minerals*, 46, 379-399.

Christidis, G. E., Scott, P. W., & Marcopoulos, T. (1995). Origin of the bentonite deposits of eastern Milos, Aegean, Greece: geological, mineralogical and geochemical evidence. *Clays and Clay Minerals*, 43, 63-77.

Churchman, G. J., & Velde, B. (2019). Soil clays: Linking geology, biology, agriculture, and the environment. *CRC Press*.

Churchman, G. J., Gates, W. P., Theng, B. K. G., & Yuan, G. (2006). Clays and clay minerals for pollution control. *Developments in clay science*, 1, 625-675.

Ferrier, G., White, K., Griffiths, G., Bryant, R., & Stefouli, M. (2002). The mapping of hydrothermal alteration zones on the island of Lesbos, Greece using an integrated remote sensing dataset. *International journal of remote sensing*, 23(2), 341-356.

Galán, E. (1996). Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. *Clay minerals*, 31(4), 443-453.

García-Romero, E., & Suárez, M. (2013). Sepiolite–palygorskite: Textural study and genetic considerations. *Applied Clay Science*, 86, 129-144.

Haden, W. L., & Schwint, I. A. (1967). Attapulgite: its properties and applications. *Industrial & Engineering Chemistry*, 59(9), 58-69.

Hastorun, S. (2018). The Mineral Industry of Greece. *Minerals Yearbook: Area Reports: International Review 2014 Europe and Central Eurasia*, 3, 1.

Haydn, H. M. (1991). Overview—Clay mineral applications. *Applied Clay Science*, 5(5-6), 379-395.

Heivilin, F. G., & Murray, H. H. (1994). Hormites: palygorskite (attapulgite) and sepiolite. *Industrial Minerals and Rocks* (ed. Carr, DD) Littleton, Colorado, Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc, 249-154.

Heurteaux, P. (1964). Millot G.—Géologie des Argiles. Altération, Sédimentation, Géochimie. Paris, Masson, 1964. *Revue d'Écologie (La Terre et La Vie)*, 18(3), 408-409.

Jackson, M. L. (1964). Chemical composition of soils: In *Chemistry of the Soil* (Edited by Bear, FE).

Kelepertsis, A., & Velitzelos, E. (1992). Oligocene swamp sediments of Lesbos Island, Greece (geochemistry and mineralogy). *Facies*, 27, 113-118.

Kumari, N., & Mohan, C. (2021). Basics of clay minerals and their characteristic properties. *Clay Clay Miner*, 24, 1-29.

Murray, H. H. (1994). Common clays. *Industrial minerals and rocks*, 1, 247-248.

Murray, H. (1999). Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Minerals*, 34(1), 39-49.

Murray, H. H. (2000). Clays. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry.

Murray, H. H. (2000). Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied clay science*, 17(5-6), 207-221.

Nussbaum, C., Bossart, P., Amann, F., & Aubourg, C. (2011). Analysis of tectonic structures and excavation induced fractures in the Opalinus Clay, Mont Terri underground rock laboratory (Switzerland). *Swiss Journal of Geosciences*, 104, 187-210.

Odom, I. E. (1984). Smectite clay minerals: properties and uses. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, *Mathematical and Physical Sciences*, 311(1517), 391-409.

Papoulis, D., & Tsolis-Katagas, P. (2001). Kaolinization processes in the phylitic rocks of Kefalos, Kos island, Aegean Sea, Greece. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 34(3), 867-874.

Papoulis, D., Tsolis-Katagas, P., Tsikouras, B., & Katagas, C. (2005). An FT-Raman, Raman and FTIR study of hydrothermally altered volcanic rocks from Kos Island (Southeastern Aegean, Greece). In *Developments in Volcanology* (Vol. 7, pp. 293-304). Elsevier.

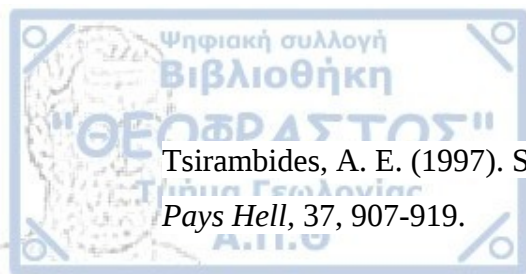
Pusch, R. (2015). Bentonite clay: environmental properties and applications. *CRC press*

Reid-Soukup, D. A., & Ulery, A. L. (2002). Smectites. *Soil mineralogy with environmental applications*, 7, 467-499.

Repacholi, M. H. (Ed.). (2012). Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods. *Springer Science & Business Media*.

Rhouta, B., Amjoud, M., Mezzane, D., Alimoussa, A., Daoudi, L., Ech-chamikh, E., & Kaddami, H. (2006). Proton conductivity in Al-stevensite pillared clays. *Moroccan Journal of Condensed Matter*, 7.

Singh, N. B. (2022). Clays and clay minerals in the construction industry. *Minerals*, 12(3), 301.



Tsirambides, A. E. (1997). Study of the Quaternary sediments of Doirani basin. *Ann. Geol. Pays Hell*, 37, 907-919.

Tsirambides, A., & Kantiranis, N. (1998). Composition and origin of the recent fluvial deposits of Evros (Thrace, Greece). *Bul. Geol. Soc. Greece*, 32, 329-337.

Velde, B. (Ed.). (2013). Origin and mineralogy of clays: clays and the environment. *Springer Science & Business Media*.

Whitney, D. L., & Evans, B. W. (2010). Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American mineralogist*, 95(1), 185-187.

Williams, L. B., & Hervig, R. L. (2005). Lithium and boron isotopes in illite-smectite: The importance of crystal size. *Geochimica et cosmochimica acta*, 69(24), 5705-5716.

Wilson, M. J. (1999). The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives. *Clay minerals*, 34(1), 7-25.

Xeidakis, G., Koudoumakis, P., & Tsirambides, A. (2004). Road construction on swelling soils: the case of Strymi Soils, Rhodope, Thrace, Northern Greece. *Bulletin of engineering geology and the environment*, 63, 93-101.

Καστρινάκη, Α., Τσιραμπίδης, Α., Μιχαηλίδης, Κ., & Τρώντσιος, Γ. (2004). ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΡΓΙΛΟΔΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ ΣΤΟΥΣ ΝΟΜΟΥΣ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 36(1), 511-517.

Τσιραμπίδης, Α., & Φιλιππίδης, Α. (2013). Ορυκτοί Πόροι Ελλάδος: Αποθέματα και Αξία. Τομέας Ορυκτολογίας Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ:

Greek Mining Enterprises Association. (2015). THE MINING/METALLURGICAL INDUSTRY IN GREECE.COMMODITY REVIEW FOR YEARS 2013-2014 Ανακτήθηκε από <http://www.latomet.gr/ypan/Hypertrak/BinaryContent.aspx?pagenb=1843> (πρόσβαση 13/03/23)



Orykta.gr. Γεωλογία Ελλάδας [Geology of Greece]. <https://www.orykta.gr/geologia-oryktologia/geologia-elladas> (προσβαση 13/03/23)

Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων, Ατταπουλγίτης: <https://www.sme.gr/portfolio-items/%ce%b1%cf%84%cf%84%ce%b1%cf%80%ce%bf%cf%85%ce%bb%ce%b3%ce%af%cf%84%ce%b7%cf%82/?portfolioCats=32> (προσβαση 13/03/23)

Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων, Ετήσια έκθεση δραστηριοτήτων (2021): <https://www.sme.gr/wp-content/uploads/2022/10/%CE%95%CF%84%CE%AE%CF%83%CE%B9%CE%B1-%CE%88%CE%BA%CE%B8%CE%B5%CF%83%CE%B7-%CE%94%CF%81%CE%B1%CF%83%CF%84%CE%B7%CF%81%CE%B9%CE%BF%CF%84%CE%AE%CF%84%CF%89%CE%BD-2021.pdf> (προσβαση 20/03/23)

Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων, Μπεντονίτης: <https://www.sme.gr/portfolio-items/%ce%bc%cf%80%ce%b5%ce%bd%cf%84%ce%bf%ce%bd%ce%af%cf%84%ce%b7%cf%82/?portfolioCats=32> (προσβαση 13/03/23)

Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων, Παραγωγές: <https://www.sme.gr/%ce%b2%ce%b9%cf%8e%cf%83%ce%b9%ce%bc%ce%b7-%ce%b1%ce%bd%ce%ac%cf%80%cf%84%cf%85%ce%be%ce%b7/%ce%bf%ce%b9%ce%ba%ce%bf%ce%bd%ce%bf%ce%bc%ce%b9%ce%b1/%cf%80%ce%b1%cf%81%ce%b1%ce%b3%cf%89%ce%b3%ce%b5%cf%83/> (προσβαση 13/03/23)

Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων, ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΜΕΛΩΝ: <https://www.sme.gr/proionta-sme-orykta/>