

**ΜΕΛΕΤΗ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ, ΑΦΥΔΑΤΩΣΗΣ /  
ΠΡΟΣΕΡΦΗΝΗΣ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΚΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ  
ΖΕΟΛΙΘΙΚΩΝ ΤΟΦΦΩΝ, ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΠΕΤΡΩΤΩΝ -  
ΠΕΝΤΑΛΟΦΟΥ (ΛΕΚΑΝΗ ΟΡΕΣΤΙΑΔΑΣ), Ν.ΕΒΡΟΥ**

**Ι. Μαράντος και Β. Περδικάτσης\***

**ΣΥΝΩΜΗ**

Στην περιοχή Πενταλόφου-Πετρωτών του Ν. Εβρου απαντούν εκτεταμένες εμφανίσεις ηφαιστειακών τόφφων. Οι τόφφοι του Πενταλόφου είναι εξαλλοιωμένοι σε ευλανδίτη τύπου 2 και των Πετρωτών σε κλινόπιλόλιθο. Η περιεκτικότητα σε ζεολίθους των τόφφων κυμαίνεται από 20 μέχρι 60% περίπου. Η ιονταλλακτική ικανότητα των τόφφων ως προς την ρίζα του αμωνίου είναι της τάξης του 80 meq/100gr και αυξάνει ελαφρά με την μείωση της κοκκομετρίας. Η απώλεια πύρωσης σε θερμοκρασία της τάξης των 400οC είναι της τάξης του 10% για τους τόφφους και των δύο περιοχών. Ο ρυθμός απώλειας βάρους κατά την θέρμανση σε θερμοκρασίες μικρότερες των 250 οC είναι σημαντικά υψηλότερος στους ευλανδιτικούς τόφφους της περιοχής του Πενταλόφου. Ζεολιθικοί τόφφοι με παρόμοια σύσταση και χαρακτηριστικά έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε διάφορους τομείς.

**ABSTRACT**

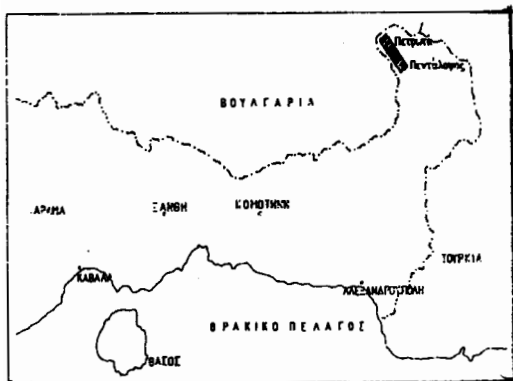
Extented outcrops of volcanic tuffs occur in the area of Petrota and Pentalofos. The volcanic tuffs in the area of Petrota are altered to clinoptilolite where as in the area of Pentalofos to heulandite type 2. The zeolite content in the tuffs ranges between 20 and 60%. The cation exchange capacity of tuffs regarding to the NH<sub>4</sub><sup>+</sup> is about 90meq/100gr and increase slowly with the decrease of particle size. The L.O.I value in temperatures near 400oC, is about 10% for tuffs for both areas. The rate of weight loss related to temperatures between 150 and 250oC is remarkably higher in heulandite bearing tuffs of Pentalofos area. Zeolitic tuffs with similar composition have successfully employed in various commercial applications.

**ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Οι ζεόλιθοι είναι ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών. Οι "ιζηματογενείς ζεόλιθοι" σχηματίζονται κύρια κατά τις διεργασίες της διαγένεσης από την αντίδραση ηφαιστειακού γυαλιού με νερό των πόρων σε ποικίλα γεωλογικά περιβάλλοντα και υδρολογικά συστήματα (Hay, 1977)

Στον Ελλαδικό χώρο εμφανίσεις ιζηματογενών ζεολίθων με πιθανή οικονομική σημασία αναφέρονται για πρώτη φορά από τον Ι. Κανάρη (1981) στη Σαντορίνη. Μετά το 1987 ένας μεγάλος σχετικά αριθμός εργασιών έχει δημοσιευτεί και αφορά κύρια σε εμφανίσεις ζεολίθων σε τριτογενείς λεκάνες της Ανατολικής Ροδόπης, Κοσιάτης κ.α., (1987), Skarpelis and Marantos (1987), Μαράντος κ.α., (1989),

\* Institute of Geology and Mineral Exploration, Meshogion 70 Str, 115 27 Athens Greece



Σχ. 1: Περιοχή μελέτης

Fig. 1: Studied area

Tsirambides et al, (1989), Tsolis - Katagas and Katagas, (1990), , Kirov et al (1990), Skarpelis et al, (1993).

Στην περιοχή που εκτείνεται από τον Πεντάλοφο μέχρι τα σύνορα στα Πετρωτά του νομού Έβρου (Σχήμα 1) οι ζεολιθικοί τόφφοι παρουσιάζουν μεγάλη ανάπτυξη και εμφανίζονται σε συνεχή ζώνη.

Στα πλαίσια της μελέτης αυτής σε δείγματα ζεολιθικών τόφφων από την ευρύτερη περιοχή των Πετρωτών και του Πενταλόφου, μελετήθηκε η ορυκτολογική τους σύσταση, η ιδιότητα της αμφίδρομης αφυδάτωσης και η ιοντοανταλλακτική τους ικανότητα.

## ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Η περιοχή της έρευνας γεωλογικά ανήκει στη τριτογενή λεκάνη της Ορεστιάδας. Το υπόβαθρο της λεκάνης αποκαλύπτεται στο δυτικό (περιοχή Αρδα) και στο νότιο τμήμα της λεκάνης (Διδυμότειχο-Κόρυβος). Το δυτικό τμήμα αποτελείται από σχηματισμούς της μαρμαροαμφιβολιτικής σειράς (Δημάδη και Ζάχος, 1986) και το νότιο από πετρώματα της σειράς Μάκρης (Κωνσταντινίδης κ.α., 1983).

Η μελετούμενη περιοχή αποτελείται από τριτογενή πετρώματα της σειράς των Κομάρων, του Πενταλόφου και της ανώτερης σειράς Αρτίς Τεπέ, (Ανδρονόπουλος κ.α., 1977).

Η σειρά των Κομάρων αποτελείται από εναλλασσόμενα στρώματα κροκαλοπαγών και ψαμμιτών με λεπτές ενστρώσεις αργίλων ή μαργών.

Η σειρά του Πενταλόφου, αποτελείται από χαλαρά λατυποπαγή, με λατύπες από το υπόβαθρο, και από λεπτομερείς έως λαπιλικούς τόφφους.

Η ανώτερη σειρά Αρτίς Τεπέ, επίκειται ασύμφωνα στην σειρά του Πενταλόφου και αποτελείται από ψαμμίτες με μικρές ενστρώσεις κατά θέσεις αργίλων και ψαμμιτικών τόφφων.

Οι ηφαιστειακοί τόφφοι έχουν το κύριο ερευνητικό ενδιαφέρον για φιλοξενία κοιτασμάτων ζεολίθων. Στη λεκάνη της Ορεστιάδος οι τριτογενείς τόφφοι παρουσιάζουν μεγάλη εξάπλωση.

Οι τόφφοι είναι πράσινοι - τεφροπράσινοι ή και τεφροί, σκληροί και παχυπλάκωδες. Αποτελούνται από εναλλαγές λεπτομερούς με αδρομερές υλικό και κύρια στη βάση έχουν θραύσματα από το μεταμορφωμένο υπόβαθρο, τα οποία παρουσιάζουν σαφή προσανατολισμό. Στα ανώτερα τμήματά τους στην περιοχή των Πετρωτών περιέχουν βόμβες και οβίδες ηφαιστειακού υλικού.

Τα πετρώματα έχουν βορειοδυτική διεύθυνση παράταξης και μικρές γενικά ΒΑ έως ΒΔ κλίσεις.

## ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Η ορυκτολογική σύσταση των τόφφων προσδιορίστηκε με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας των ακτίνων Χ.

Για τον προσδιορισμό των ζεολίθων της ομάδας του ευλανδίτη μελετήθηκε η συμπεριφορά της ανάκλασης (020) κατά την θέρμανση σύμφωνα με τον Boles (1972).

Ο τρόπος ανάπτυξης των ορυκτών εξαλλοίωσης μελετήθηκε σε πολωτικό μικροσκόπιο.

Οι χημικές αναλύσεις των κυρίων στοιχείων έγιναν με την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης πλην των αναλύσεων του οξειδίου του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>) που έγιναν με την μέθοδο φθορισμού των ακτίνων Χ.

Οι μικροαναλύσεις έγιναν σε μικροαναλυτή τύπου JEOL 733, με μη εστιασμένη Ψηφιακή Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας. Α.Π.Θ.

δέσμη για αποφυγή της καύσης του δείγματος. Η επεξεργασία των μικροαναλύσεων έγινε με πρόγραμμα ηλεκτρονικού υπολογιστή, γραμμένο σε γλώσσα προγραμματισμού basic, από τον Ι. Κατσίκη.

Οι αναλύσεις της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας των τόφρων ως προς την αμμωνία, έγιναν με την μέθοδο, Kozac & Ocenas (1982), στο χημείο του Παραρτήματος Εάνθης από την κ. Θ. Τσαντάκου.

Προκειμένου να διερευνηθεί η συμπεριφορά των δειγμάτων κατά την διαφορική θραύση, σε δύο δείγματα, (ένα από τα Πετρωτά και ένα από τον Πεντάλοφο), έγινε θραύση και κοκκομετρική ταξινομήση και μετρήθηκε η ιοντοεναλλακτική ικανότητα στα διάφορα κλάσματα. Η σχέση μεταξύ κοκκομετρίας και ιοντοεναλλακτικής ικανότητας φαίνεται στον ΠΙΝΑΚΑ VIII, από όπου προκύπτει αύξηση της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας του δείγματος με την μείωση της κοκκομετρίας.

Η μελέτη της πορείας αφυδάτωσης των δειγμάτων έγινε με διαφορική θερμική ανάλυση σε θερμοζυγό τύπου Mettler.

Για την ποσοτική ανάλυση των ζεολιθών αναλύθηκαν έξι δείγματα με την μέθοδο Rietveld, για τις φάσεις κλινοπιλόλιθο, χριστοβαλίτη, χαλαζία, αλβίτη, Καλιούχο άστριο και άμορφο υλικό.

Τα δείγματα αυτά με τις τιμές που προέκυψαν, χρησιμοποιήθηκαν σαν δείγματα αναφοράς για την ποσοτική ανάλυση των υπολοίπων της ίδιας σειράς.

Η μέθοδος "Rietveld" είναι μια μέθοδος εκλέπτυνσης της κρυσταλλικής δομής. Βασικό σημείο της μεθόδου είναι η παραδοχή ότι κάθε βηματική μέτρηση ( $\Delta 2\theta$ ) σε ένα διάγραμμα περιθλασιμετρίας είναι μια ανεξάρτητη παρατήρηση εντάσεων  $y_i(0)$  η οποία συγκρίνεται με θεωρητική  $y_i(c)$  (Rietveld 1969, Young 1993). Οι θεωρητικές εντάσεις,  $y_i(c)$ , υπολογίζονται με τις κρυσταλλογραφικές παραμέτρους των κρυσταλλικών φάσεων του δείγματος.

Η μέθοδος "Rietveld" επιτρέπει τον ακριβή προσδιορισμό των σταθερών πλέγματος όλων των κρυσταλλικών φάσεων ταυτόχρονα και αποτελεί την ακριβέστερη μέθοδο ποσοτικής ανάλυσης με περιθλασιμετρία ακτίνων X, (Young 1993, Perdikatsis 1992).

#### **ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ-ΕΞΑΛΛΟΙΩΣΗ ΗΦΑΙΣΤΕΙΑΚΩΝ ΤΟΦΩΝ**

Η κύρια μάζα του πετρώματος αποτελείται από θραύσματα φυσαλίδων γυαλιού επιμήκη, μορφής Y και X και από τεμάχια κισσηρώδους γυαλιού. Στην συγκρότηση του πετρώματος συμμετέχουν επίσης κρύσταλλοι χαλαζία, αστρίων, βιοτίτη και μοσχοβίτη.

Τα θραύσματα του γυαλιού παρουσιάζουν εξωτερικά μια συμπαγή ζώνη εξαλλοίωσης ζεολιθικής σύστασης, ακολουθούν κρύσταλλοι ζεολιθών καλά σχηματισμένοι και τέλος στο εσωτερικό καθιζάνουν διάφορες μορφές  $SiO_2$  και λεπτοκρυσταλλικά σσσωματώματα αργιλικών ορυκτών.

Από την μελέτη των δειγμάτων με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας των ακτίνων X, τα ζεολιθικά ορυκτά που προσδιορίστηκαν ταξινομούνται στην ομάδα του ευλανδίτη. Μαζί με τον ευλανδίτη μπορεί να συνυπάρχει και μορντενίτης σε πολύ μικρές ποσότητες.

Στην ομάδα του ευλανδίτη, περιλαμβάνονται τρεις ορυκτές φάσεις: ο ευλανδίτης, ο ευλανδίτης τύπου 2 και ο κλινοπιλόλιθος. Ο κλινοπιλόλιθος και ο ευλανδίτης αποτελούν τα ακραία μέλη της που στην ουσία συνιστούν ισόμορφη παράμιξη. Τα μέλη της ομάδας αυτής σχηματίζουν κρυστάλλους μονοκλινούς συμμετρίας τύπου C 2/M και η χημική τους σύσταση περιγράφεται από τον τύπο:  $(Ca, Mg, Na, K)_6 (Si, Al)_{36} O_{72} 24H_2O$ .

Η διάκριση των ορυκτών φάσεων στηρίζεται στη συμπεριφορά της ανάκλασης (020) σε παρατετασμένη θέρμανση. Η θερμική δοκιμασία των δειγμάτων έγινε με τον τρόπο που προτείνεται από το Boles (1972) και σύμφωνα με τα αποτελέσματα (Πίνακας I), οι ζεόλιθοι των Πετρωτών χαρακτηρίζονται σαν κλινοπιλόλιθοι ενώ

Ψηφιακή Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.

**Πίν. I:** Συμπεριφορά ανάκλασης (020) σε ζεολιθοφόρα δείγματα από την περιοχή των Πετρωτών (P), και του Πεντάλοφου (PN), κατά την θέρμανση (T=450°C).

Δείγμα	θέση ανάκλασης (020) προ θέρμανσης	θέση ανάκλασης (020) μετά θέρμανση	ένταση ανάκλασης (020) προ θέρμανσης	ένταση ανάκλασης (020) μετά θέρμανση	Συρίκνωση %	Χαρακτηρισμός
P1/8	9,84	9,75/10,84*				ευλανδίτης -2
P1/6	9,84	9,92/10,87*				ευλανδίτης -2
P3/5	9,80	9,95/10,80*				ευλανδίτης -2
PN1/3	9,73	9,86	190	128	32	κλινοπιλόλιθος
PN1/8	9,71	9,88	245	166	32	κλινοπιλόλιθος
PN2/6	9,81	9,86	118	90	24	κλινοπιλόλιθος

\*Η αρχική ανάκλαση διασπάται σε δύο ανακλάσεις

αυτοί του Πεντάλοφου έχουν θερμική συμπεριφορά ευλανδίτη τύπου 2.

Η διαφορετική θερμική συμπεριφορά των ορυκτών της ομάδας του ευλανδίτη αποδίδεται από μερικούς ερευνητές στο λόγο Si/Al και από άλλους σε συνδυασμό του τύπου των κατιόντων και του παραπάνω λόγου.

Στα δείγματα που αναλύθηκαν (Πίνακας II), παρατηρείται εύρος τιμών τόσο του λόγου Si/Al και κυρίως του λόγου των δισθενών προς τα μονοσθενή κατιόντα.

**Πίν. II:** Μικροαναλύσεις ζεολίθων της ομάδας του ευλανδίτη από τους τόφους της περιοχής του Πεντάλοφου (P) και των Πετρωτών (PN)

	PN1/8	PN1/8	PN2/2	PN1/1	PN1/7	PN1/7	P1/3	P1/9	P1/8
SiO <sub>2</sub>	66,10	65,96	65,22	67,26	65,56	67,09	64,10	65,91	68,83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,25	12,54	11,66	12,46	10,68	10,83	11,36	12,87	11,46
MgO	0,55	1,21		0,49	0,52	0,32	0,82	0,92	0,54
CaO	4,25	4,23	3,11	3,41	3,01	3,23	2,52	4,58	2,75
Na <sub>2</sub> O	0,43	0,47	0,43	0,76	0,52	0,39	0,78	0,40	0,22
K <sub>2</sub> O	1,38	1,04	5,27	2,47	2,47	2,70	2,67	1,23	3,62
Tot	84,96	85,45	85,69	86,85	82,76	84,56	82,25	85,91	87,42

Ατομικές αναλογίες σε βάση 72 ατόμων οξυγόνου

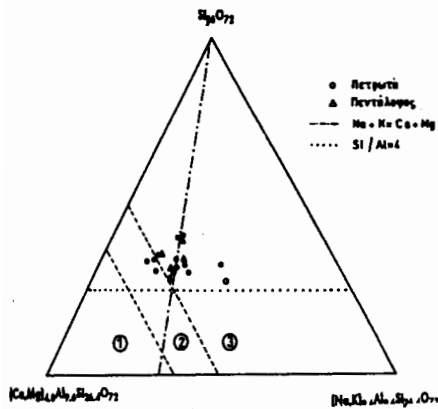
Si	29,647	29,398	29,689	29,665	30,243	30,311	29,840	29,289	30,182
Al	6,476	6,588	6,256	6,478	5,807	5,767	6,233	6,741	5,923
Mg	0,367	0,803		0,322	0,357	0,215	0,568	0,609	0,353
Ca	2,043	2,020	1,517	1,612	1,488	1,564	1,257	2,181	1,292
Na	0,374	0,406	0,380	0,650	0,465	0,342	0,704	0,345	0,187
K	0,790	0,590	3,061	1,390	1,454	1,556	1,586	0,697	2,025
A*	4,578	4,463	4,745	4,580	5,208	5,256	4,787	4,345	5,096
B**	8,236	-0,846	-3,364	9,667	3,534	5,709	4,925	1,811	7,662
C***	2,071	2,830	0,441	0,948	0,962	0,937	0,797	2,677	0,743

A\* = Si/Al

B\* = [Al - (2Ca + 2Mg + K + Na)] / [2Ca + 2Mg + Na + K]

C\* = (Ca + Mg) / (Na + K)

Από την προβολή των αναλύσεων στο προτεινόμενο από τους Gottardi & Galli (1985), διάγραμμα ταξινόμησης των ορυκτών της οικογένειας του ευλανδίτη οι περισσότερες αναλύσεις πέφτουν στο πεδίο του κλινοπιλόλιθου, (πεδίο 3), ενώ τρεις μικροαναλύσεις πέφτουν στο πεδίο του ευλανδίτη τύπου 2 (πεδίο 2). Σαν κλινοπιλόλιθοι χαρακτηρίζονται οι ζεόλιθοι και με βάση το λόγο Si/Al (>4),



Σχ 2: Προβολή μικροαναλύσεων ζεολιθών στο προτεινόμενο διάγραμμα από τους Gottardi & Galli, (1985)

Fig. 2: Plotting of microprobe analyses of heulandite group zeolites of Petrota-Pentalofos area in the ternary diagram proposed by Gottardi & Galli (1985)

δειγμάτων των Πετρωτών η περιεκτικότητα σε κλινοπιλόλιθο κυμαίνεται από 17 μέχρι 58%.

Πίν. III: Σταθερές πλέγματος ευλανδίτη τύπου 2 από την περιοχή Πενταλόφου (P) και κλινοπιλόλιθου από τα Πετρωτά (PN)

α/α	α <sub>0</sub>	b <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>	β
P1/3	17,659	17,949	7,406	116,34
P2/2	17,652	17,918	7,140	116,42
P3/1	17,650	17,906	7,402	116,42
PN1/8	17,659	17,925	7,400	116,36
PN1/9	17,662	17,912	7,400	116,52
PN2/1	17,554	17,917	7,296	115,82

400°C. Κατά την θέρμανση του υλικού οι ζεολίθοι αδιάζουν χωρίς να καταστρέφονται και έτσι σχηματίζονται μικροπορώδη σώματα υψηλής ενεργότητας.

Η μελέτη της συμπεριφοράς κατά την θέρμανση έγινε σε θερμοζυγό. Οι καμπύλες της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) παρουσιάζουν μια ισχυρή εξόθερμη κορυφή σε θερμοκρασία 50-60°C και μια ισχυρή ενδόθερμη σε θερμοκρασία 120±20°C (Σχ. 3). Η πρώτη κορυφή αποδίδεται στην αποβολή της υγρασίας και η δεύτερη στην διεργασία αφυδάτωσης των ζεολιθών.

Σε ορισμένα διαγράμματα παρουσιάζονται δυο μικρές ενδόθερμες κορυφές σε θερμοκρασίες 320 και 390°C περίπου οι οποίες πιθανά οφείλονται σε ένα δεύτερο στάδιο αποβολής νερού από το πλέγμα των ζεολιθών.

Ψηφιακή Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.

σύμφωνα με την προτεινόμενη ταξινόμηση κατά Boles (1972), ενώ ο λόγος των δισθενών κατιόντων προς τα μονοσθενή ποικίλει, οι μισές αναλύσεις πέφτουν στο πεδίο του κλινοπιλόλιθου και οι υπόλοιπες στο πεδίο του ευλανδίτη (σχήμα 2).

Οι σταθερές πλέγματος που προκύπτουν για τα δείγματα που μελετήθηκαν είναι παραπλήσιες πλην των δειγμάτων P2/2 και PN2/1 στα οποία η παράμετρος Co είναι ελαφρά μικρότερη.

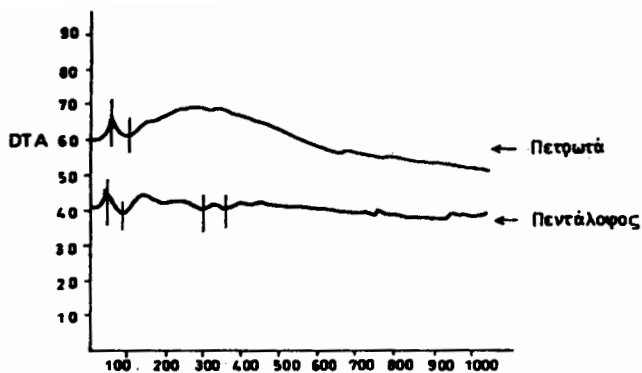
Η ορυκτολογική σύσταση των τόφφων του Πενταλόφου χαρακτηρίζεται από το ορυκτολογικό άθροισμα: Ευλανδίτης τύπου 2 + Χριστοβαλίτης + μαρμαρυγίας + χαλαζίας + αλβίτης + K-ούχος άστριος ± αμφίβολος και οι τόφφοι των Πετρωτών είναι εξαλλοιωμένοι σε: κλινοπιλόλιθο + χριστοβαλίτη ± μαρμαρυγία + χαλαζία + αλβίτη ± μορνενίτη.

Στους πίνακες IV και V δίνεται η ποσοτική ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων που αναλύθηκαν με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας των ακτίνων Χ. Η περιεκτικότητα σε ευλανδίτη-2 των τόφφων του Πενταλόφου, (Πίνακας III), κυμαίνεται από 22 μέχρι 59%. Στα

#### ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ - ΑΦΥΔΑΤΩΣΗ/ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ ΤΟΦΦΩΝ

Η συμπεριφορά των ζεολιθικών τόφφων κατά την θέρμανση έχει καθοριστική μεγάλη σημασία στην αξιοποίηση των ιδιοτήτων προσρόφησης των ζεολιθών οι οποίες αποτελούν την βάση για την αξιοποίησή τους στην ξήρανση και τον διαχωρισμό αερίων, στην συσσώρευση ηλιακής ενέργειας στην ανάπτυξη μοριακών φίλτρων κλπ.

Οι ιδιότητες προσρόφησης αερίων στο σκελετό των ζεολιθών "ενεργοποιούνται" μετά από θέρμανση 300-



Σχ. 3: Καμπύλες DTA, δειγμάτων από Πετρωτά και Πεντάλοφο.

Fig. 3: DTA curves of clinoptilolite-heulandite type 2 tuffs, from Petrota and Pentalofos area respectively.

και ένα από τον Πεντάλοφο θερμάνθηκε σε θερμοζυγό και αφέθηκε να ισορροπήσει σε θερμοκρασίες 80, 150, 250, 350, 400°C. Τα αποτελέσματα του πειράματος δίνονται στον πίνακα VI.

Πίν. IV: Ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση δειγμάτων ζεολιθικών τόφων Πενταλόφου (%)

ΔΕΙΓΜΑ	ευλανδίτης τύπου 2	χριστοβαλίτης	Κούχος άστριος	πλαγιόκλαστο	χαλαζίας	μαρμαρυγίας	άμορφο	κεροσίλβη
P1/1	48	13	9	11		2	17	
P1/3	57	14	6	6			17	
P1/4	43	12	15	11	4	1	14	
P1/5	53	14	9	7		2	13	
P1/6	50	14	11	9		1	14	1
P1/7	44	13	12	14		3	14	
P1/8	27	8	21	24	13	7	1	
P1/9	53	12	4	9		2	19	1
P1/10	48	13	14	8	1	1	15	1
P5/1	22	6	22	21	23	6		
P5/2	41	13	21	13	6	2	5	
P5/3	37	11	16	21	7	5	5	
P5/4	35	12	21	20	1	4	1	
P5/5	44	12	12	14		4	12	
P5/6	54	16	13	8		2	6	
P5/7	40	13	17	20	3	2	5	
P5/8	54	16	13	8		2	7	
P5/9	54	16	14	10		2	4	

Από τα αποτελέσματα του πειράματος φαίνεται ότι και για τα δύο δείγματα η τελική απώλεια πύρωσης (στους 1100°C) είναι παραπλήσια.

Στην καμπύλη απώλειας βάρους που λαμβάνεται κατά την θερμική ανάλυση των τόφων κάποια επίδραση θα πρέπει να έχει και το ρηφαστειακό γυαλί η οποία όμως δεν μπορεί να διαχωριστεί και να ποσοτικοποιηθεί..

Από τις καμπύλες αφυδάτωσης και ενυδάτωσης (Σχ 4,5,6) φαίνεται καταρχήν ότι οι κλινοπτιλολιθικοί τόφοι των Πετρωτών μπορούν να θερμανθούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες από τους τόφους με ευλανδίτη τύπου 2 του Πενταλόφου. Αυτό

**Πίν. V:** Ποσοτική ορυκτολογική σύσταση δειγμάτων ζεολιθικών τόφων Πετρωτών (%)

ΔΕΙΓΜΑ	κλινοπι- λόλιθος	χριστο- βαλίτης	Κούχος άστριος	πλαγιό- κλαστο	χαλα- ζίας	μαρμα- ρυγίας	άμορφο	κερο- σίλβη
PN1/1	39	13	17	22	2	1	6	
PN1/2	47	16	20	9	1	1	5	1
PN1/3	50	13	6	15		1	15	
PN1/4	52	15	12	6	1		15	
PN1/5	29	9	18	23	8	4	6	3
PN1/6	50	14	10	9	1	1	15	
PN1/7	54	14	4	13	1	1	12	1
PN1/8	56	13	4	6	1	1	19	
PN1/9	20	5	17	25	15	7	4	7
PN1/10	22	6	17	28	11	7	3	5
PN2/1	17	8	28	18	16	3	1	11
PN2/2	47	14	9	11	3	1	8	1
PN2/3	51	12	9	8	3	1	15	1
PN2/4	54	14	9	4			18	
PN2/5	58	14	4		4		20	
PN2/6	31	10	18	21	7	4	6	3
PN3/1	51	13	7	14	1	1	14	
PN3/2	52	15	12	8		1	1	

φείλεται στη σταθερότητα του κλινοπιλόλιθου σε υψηλές σχετικά θερμοκρασίες, η οποία επιτρέπει σχεδόν πλήρη απομάκρυνση του νερού χωρίς καταστροφή του λέγματος του. Ο ευλανδίτης είναι σταθερός σε θερμοκρασίες μικρότερες των 50°C ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες μετατρέπεται σε ευλανδίτη Β με ταυτόχρονη συρρίκνωση του πλεγμάτος του.

**Πίν. VI:** Απώλειες βάρους κατά την θέρμανση, κλινοπιλολιθικών τόφων από την περιοχή των Πετρωτών (P1) και ευλανδιτικών από την περιοχή του Πενταλόφου.

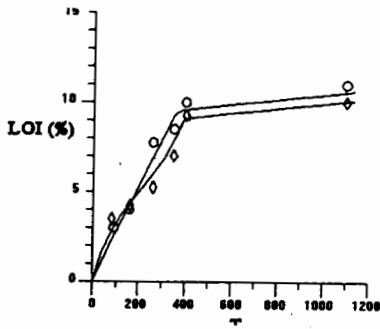
Δείγμα	Θερμοκρασία °C	απώλεια πύρωσης (%)
P1	80	3
	150	4
	250	7,75
	350	8,8
	400	10
	1100	11
PN	80	3,5
	150	4,25
	250	5,25
	350	7
	400	9,25
	1100	9,31

Στους τόφους των Πετρωτών παρατηρείται μια συνεχή σχεδόν γραμμική απώλεια βάρους μέχρι την θερμοκρασία των 400°C. Στους τόφους από την περιοχή του Πενταλόφου η καμπύλη της αφυδάτωσης παρουσιάζει την μέγιστη κλίση της σε θερμοκρασίες μεταξύ των 150 και των 350°C.

Στις καμπύλες ενυδάτωσης παρατηρούμε σχεδόν πλήρη ανάκτηση βάρους για τους κλινοπιλολιθικούς τόφους των Πετρωτών για θερμοκρασίες ενεργοποίησης μικρότερες των 400°C, (Σχ. 6). Αντίθετα οι ευλανδιτικοί τόφοι του Πενταλόφου επαναπροσροφούν πλήρως το νερό που αποβάλλουν κατά την θέρμανση όταν η θερμοκρασία ενεργοποίησης εί-

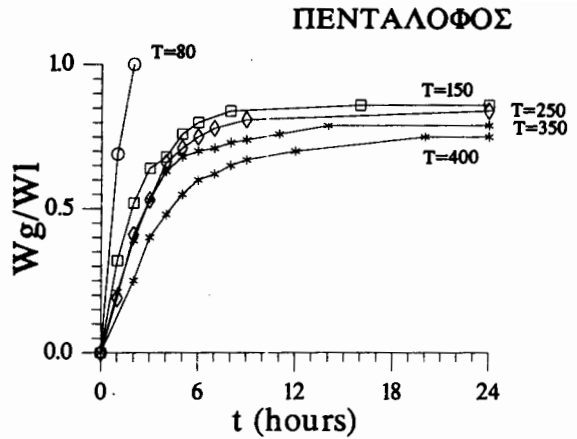
αι μικρότερη των 350°C.

Η απώλεια πύρωσης των δύο δειγμάτων και των δύο περιοχών, σε θερμοκρασίες κρότερες των 150°C και σε θερμοκρασίες της τάξης των 400°C είναι παραπλήγες. Στο διάστημα όμως μεταξύ των παραπάνω θερμοκρασιών ο ρυθμός αφυδάτωσης των ευλανδιτικών τόφων του Πενταλόφου είναι σαφώς μεγαλύτερος από αυτόν των Ψηφιακή Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας. Α.Π.Θ.



Σχ. 4: Απόλεια πύρωσης δειγμάτων κλινοπτιλολιθικών τόφφων από τα Πετρωτά (◊) και τόφφων με ευλανδίτη 2 από τον Πεντάλοφο (ο) σε διάφορες θερμοκρασίες, (T=θερμοκρασία σε °C).

Fig 4: LOI of clinoptilolite bearing tuffs from Petrota (◊), and heulandite 2 bearing tuffs from Pentalofos (ο), T: temperature in °C.



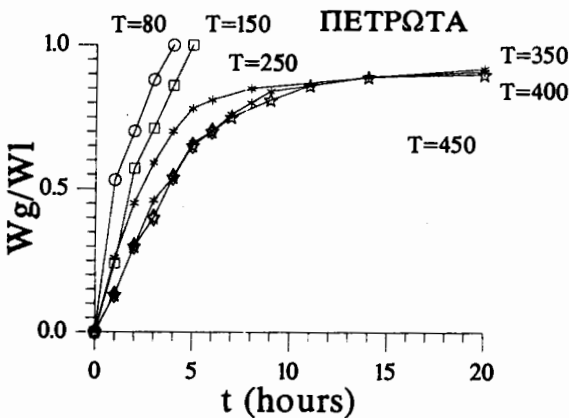
Σχ. 5: Καμπύλες επαναπροσρόφησης υγρασίας από τους ζεολιθικούς τόφφους του Πεντάλοφου σε συνθήκες δωματίου (T=°C).

Fig. 5: Rehydration curves of heulandite bearing tuffs from Pentalofos area in room conditions.

κλινοπτιλιθικών των Πετρωτών. Για θερμοκρασίες ενεργοποίησης μεταξύ των 150 και των 300°C φαίνεται ότι οι τόφφοι του Πεντάλοφου παρουσιάζουν σαφώς μεγαλύτερο ενδιαφέρον.

#### ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΤΟΦΦΩΝ

Οι τιμές των μετρήσεων της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας δίνονται στον Πίνακα VII και χαρακτηρίζονται χαμηλές.



Σχ. 6: Καμπύλες επαναπροσρόφησης υγρασίας από τους κλινοπτιλιθικούς τόφφους των Πετρωτών σε συνθήκες δωματίου.

Fig. 6: Rehydration curves of clinoptilolite bearing tuffs from Petrota area in room conditions.

Η μεταβολή της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας με βάση την κοκκομετρία δίνεται στον πίνακα VIII. Από τον πίνακα αυτό φαίνεται ότι υπάρχει μικρή αύξηση της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας με την μείωση του μεγέθους των κόκκων. Η μεταβολή της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας θα μπορούσε να αποδοθεί στην μεταβολή της επιφάνειας επαφής διαλύματος/ζεολιθικών τόφφων στην μεταβολή της περιεκτικότητας σε ζεόλιθο λόγω διαφορετικής συμπεριφοράς των ορυκτολογικών συστατικών κατά την θραύση ή σε συνδιασμό και των δύο παραγόντων, το οποίο μάλλον είναι το πιο πιθανό.

#### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι τριτογενείς τόφφοι καταλαμβάνουν μεγάλη έκταση στην περιοχή μεταξύ των Πετρωτών και του Πεντάλοφου.



**Πίν. VII:** Αναλύσεις ιοντοανταλλακτικής ικανότητας (C.E.C.) σε meq/100gr ζεολιθικών τόφφων Πενταλόφου (P) και Πετρωτών (PN)

δείγμα	CEC	δείγμα	CEC	δείγμα	CEC
P2/1	87	P5/1	82	PN1/1	75
P2/2	67	P5/2	87	PN1/2	92
P2/3	104	P5/3	79	PN1/3	93
P2/4	86	P5/4	74	PN1/4	90
P2/5	92	P5/5	90	PN1/5	92
P2/6	87	P5/6	82	PN1/6	102
P2/7	46	P5/7	85	PN1/7	91
P2/8	72	P5/8	100	PN1/8	86
P2/9	93	P5/9	109	PN1/9	28
P2/10	74			PN1/10	55

**Πίν. VIII:** Αναλύσεις ιοντοανταλλακτικής ικανότητας κλασμάτων ζεολιθικών τόφφων από την περιοχή των Πετρωτών (PN) και του Πενταλόφου (P)

δείγμα	κλάσμα	C, E, C, (meq/100gr)
P1	-10 +20	89
	-20 +40	89,2
	-40 +100	91
PN	-100	94
	-10 +20	87,4
	-20 +40	87,6
	-40 +100	93,8
	-100	99,8

Στα Πετρωτά οι τόφφοι είναι εξαλλοιωμένοι σε κλινοπιλόλιθο και στο Πεντάλοφο σε ευλανδίτη τύπου 2.

Η περιεκτικότητα σε κλινοπιλόλιθο των τόφφων των Πετρωτών κυμαίνεται από 17 μέχρι 58% και οι τόφφοι του Πενταλόφου περιέχουν ευλανδίτη σε ποσοστό που κυμαίνεται από 27 μέχρι 59%.

Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα των τόφφων και των δύο περιοχών προς το ιόν του  $\text{NH}_4^+$  είναι της τάξης των 80 meq/100gr.

Οι τιμές της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας που δίνεται συνήθως από τους προμηθευτές ζεολίθων στα φύλλα προδιαγραφών των προϊόντων κλινοπιλολιθικών τόφφων κυμαίνεται συνήθως από 175 μέχρι 200 meq/100gr.

Σε σύγκριση με αυτά η ιοντοανταλλακτική ικανότητα των τόφφων των περιοχών που μελετήθηκαν είναι μικρή.

Οι τιμές της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας των τόφφων των μελετούμενων περιοχών είναι αντίστοιχη με αυτή των μπεντονιτών (80-100 meq/100gr).

Η απώλεια πύρωσης σε θερμοκρασίες μεταξύ των 150 και των 250 °C, είναι σημαντικά υψηλότερη στους τόφφους του Πενταλόφου από τους τόφφους των Πετρωτών.

Ζεολιθικοί τόφφοι με αντίστοιχες ιδιότητες και περιεκτικότητες σε κλινοπιλόλιθο έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε αγροτοκαλλιέργειες, σε ζωτροφές, σε υδατοκαλλιέργειες, σε πειραματικές εφαρμογές καθαρισμού αποβλήτων πόλεων και βιομηχανιών, σε πειράματα κατάλυσης συγκεκριμένων αντιδράσεων κλπ. (Nestorov 1983, Barbarick and Pirela 1983, Vrzgula and Bartko 1983, Iskederov and Mamedova 1988, Kovac et al 1988, Olah et al 1988, Hlavey et al 1983, Galabova & Haralampiev 1988, Kallo 1988).

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ALIETTI, A., BRIGGATI, M.F., POPPI, L. (1977). Natural Ca-rich clinoptilolite (heulandite of group 3). New data and review. N. Jb. Miner. Mh., 11, 493-501.
- ΑΝΔΡΟΝΟΠΟΥΛΟΣ, Β. (1977). Γεωλογική μελέτη της περιοχής Διδυμότειχου-Πεντάλοφου (λεκάνη Ορεστιάδας). Γεωλ.Γεωφ. Μελέτες Ι.Γ.Μ.Ε., Τόμος XVII, 2, 59σελ.
- BARBARICK, K.A., H.J. PIRELA (1983). Possible application of natural zeolites in animal husbandry. In Zeo-Agriculture, W.G. Pond nad F.A. Mumpton Eds, p. 157-162.

- BOLES, R. (1972). Composition, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites/ *Amer. Miner.*, 57, 1463-1493.
- GALABOVA I.M., G.A. HARALAMBIEV (1988). Polymineral rocks as sorbents for oxygen enrichment of air. In: Occurences, Properties and Utilization of natural zeolites, Kallo D., and Sherry H.S. Eds. Akademie Kiade Budapest. 577-587.
- GOTTARDI, G. and GALLI, E. (1985). Natural zeolites. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 409pp.
- HAY, (1977). Geology of zeolites in sedimentary rocks. In F.A. Mumpton Ed., *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, Reviews in Mineralogy, Vol 4.*
- Hlavey, J., VIGH, G., OLASZI, V., and INCZEDY, J. (1983). Ammonia and iron removal from drinking water with clinoptilolite tuff. *Zeolites*, 3, 188-190.
- ISKENDEROV, I. SH., S. N. MAMEDOVA: The utilization of natural zeolites. In *Zeo-Agriculture*, W.G. Pond nad F.A. Mumpton Eds, p. 717-727.
- KALLO, D. (1988). Catalysts from Hungarian natural clinoptilolite and mordenite. In: Occurences, Properties and Utilization of natural zeolites, Kallo D., and Sherry H.S. Eds. Akademie Kiade Budapest. 601-624.
- KIROV, G., FILLIPIDES, A., TSIRAMBIDES, A., TZVETANOV, R., KASSOLI-FOURNARAKI, A. (1990). Zeolite bearing rocks in Petrota area (Eastern Rhodope Massif, Greece). *Geologica Rhodopica*, (Univ. Thessaloniki), Vol. 2, 500-511
- KOZAC, J., OCENAS, D. (1982). Determination of clinoptilolite content in zeolitic tuffites. *Mineralia slovacica* 14, 549-552.
- ΚΟΣΙΑΠΗΣ, Γ., ΚΑΡΑΝΤΑΞΗΣ, Σ., ΓΡΗΓΟΡΙΑΔΗΣ, Γ. (1987). Εμφανίσεις ζεολίθων στη Δ. Θράκη. Εκθεση ΙΓΜΕ, σ. 37.
- KOVAC, G., L. VRZGULA, P. BARTKO, M. PROSBOVA (1988). The addition of natural zeolites to feed and its effect on the state of health of pigs and the quality of meat products. In: Occurences, Properties and Utilization of natural zeolites, Kallo D., and Sherry H.S. Eds. Akademie Kiade Budapest. 737-745.
- ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΙΔΗΣ, Δ., ΚΑΤΙΠΤΖΟΓΛΟΥ, Κ., ΜΙΧΑΗΛ, Κ., ΔΗΜΗΤΡΙΑΔΗΣ, Α., ΑΓΓΕΛΟΠΟΥΛΟΣ Α., ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΙΔΟΥ Ε. (1983) Μεταλλογενετικός χάρτης του νομού Εβρου. Εκθεση Ι.Γ.Μ.Ε.
- NESTOROV, N. (1983). possible application of natural zeolites in animal husbandry. In *Zeo-Agriculture*, W.G. Pond nad F.A. Mumpton Eds, p. 163-169.
- OLAH, J., PAPP, J., MESZAROS-KIS, A., GY MUSKCY, D. KALLO (1988). Removal of suspended solids, phosphate and ammonium ions from communal sewage using clinoptilolite derivatives.
- PERDIKATSI, V. (1992). Quantitative mineralogical analysis of bauxites by x-ray diffraction with Rietveld method. *Acta Geol. Hungar.*, 35/4, 447-457.
- RIETVELD, H.M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J Appl Cryst*, 2, 65-71.
- SKARPELIS, N. and MARANTOS, I. (1987). Zeolitic alteration of Oligocene volcanics, Dadia - Lefkimi area, W. Thrace, Greece. First Bulgarian-Greek Symp. Smolen, Abs., p. 104.
- SKARPELIS, N., MARANTOS, I., CHRISTIDIS, G. (1993). Zeolites in Oligocene volcanic rocks, Dadia-Lefkimi area, Thrace, Northern Greece: Mineralogy

- and cation exchange properties. Bull. Geol. Soc. Greece, 28, 2, 305-315.
- TSIRAMBIDES, A., KASSOLI-FOURNARAKI, A., FILIPPIDIS, A., SOLDATOS, K. (1989). Preliminary results on clinoptilolite -containing volcanoclastic sediments from Metaxades area, NE Greece. Bull. Geol. Soc. Greece, 23, 2, 451-460.
- TSOLIS-KATAGAS, P., KATAGAS, C. (1990). Zeolitic diagenesis of Oligocene pyroclastic rocks of the Metaxades area, Thrace, Greece. Min Mag., 54, 95-103.
- VRZGULA, L and P. BARTKO (1983). Effect of clinoptilolite of weight gain and some physiological parameters of swines. In: Zeo-Agriculture, W.G. Pond nad F.A. Mumpton Eds, p. 157-162.
- YOUNG, R.A. (1993). The Rietveld Method. Inter. Un. Crystallography.
- ZACHOS, S., and DIMADIS, E. (1983). The geotectonic position of the Skaloti - Echinus granite and its relation-ship to the metamorphic formation of Greek Western and Central Rhodope. Geol. Balca., 13.5, 17-24.