



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



ΜΑΡΙΑ Ε. ΣΑΡΑΝΤΟΠΟΥΛΟΥ
ΧΡΙΣΤΙΝΑ Α. ΣΑΜΟΥΗΛ

Η ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΙΚΩΝ ΤΟΦΦΩΝ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ
ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2014

ΜΑΡΙΑ Ε. ΣΑΡΑΝΤΟΠΟΥΛΟΥ
ΧΡΙΣΤΙΝΑ Λ. ΣΑΜΟΥΗΛ

Η ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΙΚΩΝ ΤΟΦΦΩΝ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ
ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας
Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων Καθηγητής

Καθηγητής Ανέστης Φιλιππίδης

© Μαρία Ε. Σαραντοπούλου, Χριστίνα Α. Σαμουήλ,
Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, 2014
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All right reserved.

Η ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΙΚΩΝ ΤΟΦΩΝ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ

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 στους συγγραφείς.

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

Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

1. Εισαγωγή	Σελ.2
2. Ποιοτικά χαρακτηριστικά και χρήσεις των ζεολιθικών τόφφων	3
3. Οι ζεολιθικοί τόφφοι της Ελλάδας	9
4. Εφαρμογές των ζεολιθικών τόφφων στη βιομηχανία κατασκευών	12
4.1. Εισαγωγή	12
4.2. Μηχανικές και φυσικοχημικές ιδιότητες των ζεολιθικών τόφφων	13
4.3. Ζεολιθικοί τόφφοι ως συστατικό ελαφροβαρών υλικών δόμησης	16
4.4. Ζεολιθικοί τόφφοι ως δομικοί λίθοι	18
4.5. Βιομηχανία κατασκευών και χρήσεις ζεολιθικών τόφφων στην Ελλάδα	20
4.6. Βιομηχανία κατασκευών και χρήσεις ζεολιθικών τόφφων στην Ιταλία	24
4.7. Βιομηχανία κατασκευών και χρήσεις ζεολιθικών τόφφων σε άλλες χώρες	26
5. Συμπεράσματα και προτάσεις	30
6. Βιβλιογραφία	32-39

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διπλωματική αυτή εργασία συντάχθηκε στα πλαίσια του προγράμματος σπουδών του Τμήματος Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών (Σ.Θ.Ε.) του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (Α.Π.Θ.) και του υποχρεωτικού μαθήματος Η' εξαμήνου με κωδικό GGN 873Y «Διπλωματική Εργασία» 6 Διδακτικές Μονάδες και 16 Ευρωπαϊκές Μονάδες – E.C.T.S.

Σκοπός της εργασίας είναι η ανάδειξη χρήσης των ζεολιθικών τόφφων στη βιομηχανία κατασκευών, καθώς και των πλεονεκτημάτων των ζεολιθικών τόφφων στην καθημερινότητα και ποιότητα ζωής του ανθρώπου, ιδιαίτερα όσο αφορά τα πλεονεκτήματα των εφαρμογών στη βιομηχανία κατασκευών.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μας, Σαμουήλ Λουκά και Σαμουήλ Σωφρονία, Σαραντόπουλο Ευάγγελο και Σαραντοπούλου Ανατολή για την υπομονή, την αγάπη και γενικά για όλα αυτά που μας πρόσφεραν αυτά τα χρόνια. Σας αγαπάμε πολύ!

Επίσης, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε πολύ τον κ. Ανέστη Φιλιππίδη, Καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας (Σ.Θ.Ε., Α.Π.Θ.), για την στήριξή του κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μας εργασίας.

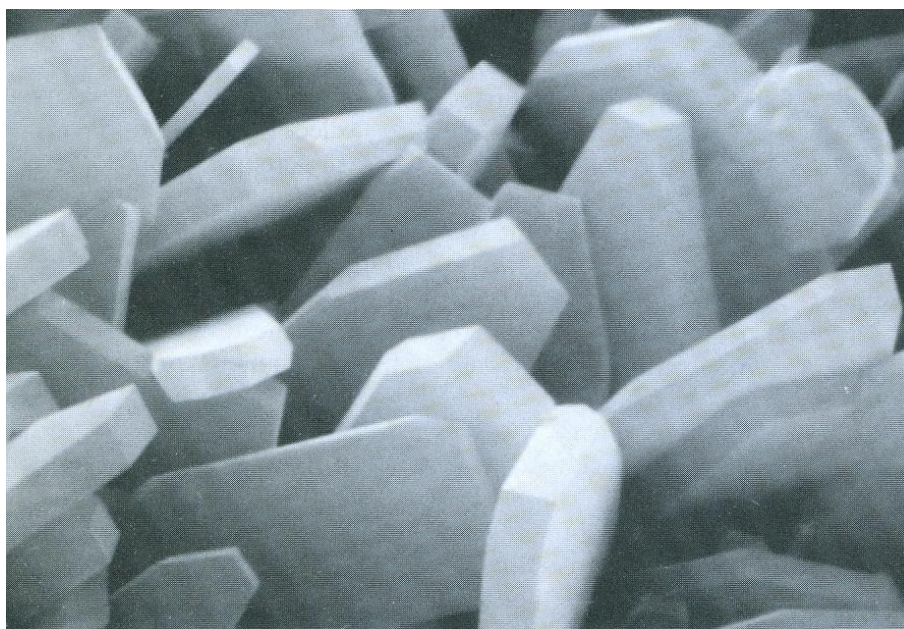
Θεσσαλονίκη Σεπτέμβριος 2014.

Μαρία Ε. Σαραντοπούλου (4599)

Χριστίνα Α. Σαμουήλ (4598)

2. ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΙΚΩΝ ΤΟΦΦΩΝ

Ζεολιθικός τόφφος είναι το πέτρωμα που περιέχει ένα ή περισσότερα από τα 67 είδη φυσικών ζεολίθων. Ο ζεόλιθος με τις πολυάριθμες εφαρμογές / χρήσεις είναι ο ζεόλιθος τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης) που παρουσιάζει πινακοειδείς κρυστάλλους (Σχήμα 2.1) και περιέχει μικρο/νανο-πόρους σε πλέγμα 10-μελών και 8-μελών δακτυλίων, διαστάσεων $7,5 \times 3,1 \text{ \AA}$, $4,6 \times 3,6 \text{ \AA}$ και $4,7 \times 2,8 \text{ \AA}$ (Gottardi & Galli 1985, Baerlocher et al. 2001, Mitchell et al. 2012).



Σχήμα 2.1. Τυπικοί πινακοειδείς κρύσταλλοι ζεόλιθου τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθου-ευλανδίτη). Μικροφωτογραφία σαρωτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM), Οριζόντια διάσταση 0,1 cm (Gottardi & Galli 1985).

Τα σημαντικότερα ποιοτικά χαρακτηριστικά για βιομηχανικές, περιβαλλοντικές, υδατικές, αγροτικές και διατροφικές χρήσεις των ζεολιθικών τόφφων τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης) είναι δέκα (10). Οι αναγκαίες προϋποθέσεις είναι οι πρώτες πέντε (1^η-5^η) και αναδεικνύονται με την πλήρη ορυκτολογική και χημική σύσταση. Οι δέκα προϋποθέσεις είναι: 1^η) Ορυκτολογικά, να μην περιέχουν ινώδης ζεολίθους και άλλα ινώδη ορυκτά (Σχήμα 2.2). Η παρουσία

ινωδών ζεολίθων (π.χ. εριονίτη, μορντενίτη, σκολεσίτη, μεσόλιθο, νατρόλιθο, ρογγιανίτη, μαζίτη, φερριερίτη) είναι απαγορευτική για τη χρήση των ζεολιθικών τόφφων.



Σχήμα 2.2. Ινώδης μορντενίτης. Μικροφωτογραφία σαρωτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM), Οριζόντια διάσταση 1cm (Gottardi & Galli 1985).

2^η) Ορυκτολογικά, η περιεκτικότητα σε ζεόλιθο τύπου-HEU να είναι >75 κ.β.%. Ανάλογα με το ποσοστό συμμετοχής του ζεόλιθου τύπου-HEU, οι ζεολιθικοί τόφφοι διακρίνονται ως: α) >85% πολύ υψηλής ποιότητας, β) 85-76% υψηλής ποιότητας, γ) 75-66% μέτριας ποιότητας, δ) 65-56% χαμηλής ποιότητας, ε) <55% φτωχής ποιότητας. 3^η) Χημικά, τα κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία να μην υπερβαίνουν τις Μέγιστες Επιτρεπτές Συγκεντρώσεις (ΜΕΣ) γεωργικών εδαφών, σύμφωνα με την Παγκόσμια, Ευρωπαϊκή και Ελληνική νομοθεσία, καθώς επίσης να μην είναι εμπλουτισμένα σε σύγκριση με τη μέση τιμή του φλοιού της Γης. 4^η) Ορυκτολογικά, να μην περιέχουν διογκούμενα αργιλικά ορυκτά (ποζολανική δράση). 5^η) Ορυκτολογικά, η περιεκτικότητα των μη μικροπορωδών ορυκτών (χαλαζίας, χριστοβαλίτης, τριδυμίτης, οπάλιος-CT, αλκαλιούχοι-άστριοι, πλαγιόκλαστα) να είναι <14% (ιδιαίτερα για διατροφικές χρήσεις η περιεκτικότητα των πολύμορφων φάσεων του διοξειδίου του πυριτίου

να είναι <3%), ενώ των μικροπορωδών ορυκτών (ζεόλιθος τύπου-HEU, μαρμαρυγίας, σμεκτίτης, ιλλίτης, σελαδονίτης) >86%. 6^η) Τα βασικά ιοντο-ανταλλάξιμα κατιόντα στον ζεόλιθο τύπου-HEU να είναι Ca, K, Mg και Na. 7^η) Οι δεσμευτική ικανότητα (ιοντο-ανταλλακτική ικανότητα) των ζεολιθοφόρων τόφφων να είναι >160 meq/100g. 8^η) Η βιοδιαθεσιμότητα κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων να είναι <1% (έδαφος) και <5% (εντερικό σύστημα). 9^η) Οι κοκκομετρίες χρήσης των ζεολιθικών τόφφων να λαμβάνουν υπόψη το μέγεθος των shards και το είδος της χρήσης. 10^η) Συσχέτιση κόστους, οικονομικού και περιβαλλοντικού οφέλους (Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, Φιλιππίδης 2014).

Ο πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικός τόφφος τύπου-HEU, δεσμεύει βακτήρια, μύκητες, αέρια, ανόργανες, οργανικές και οργανομεταλλικές ενώσεις. Ρυθμίζει προς το ουδέτερο το pH εδαφών και υδάτων, εμπλουτίζει τα ύδατα με οξυγόνο (οξυγονούχα ρεύματα). Η αύξηση του pH των όξινων υδάτων οφείλεται στη δέσμευση H^+ στις βασικές ενεργές θέσεις κατά Lewis του ζεόλιθου τύπου-HEU, ενώ η μείωση του pH των αλκαλικών υδάτων οφείλεται στη μετακίνηση OH^- από τις όξινες ενεργές θέσεις κατά Brønsted ή/και από τα μόρια H_2O των ανταλλάξιμων κατιόντων του ζεόλιθου τύπου-HEU. Η δέσμευση αερίων έχει ως αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό του αέρα σε οξυγόνο και την αξιοσημείωτη μείωση της δυσοσμίας. Η ρόφηση και καθήλωση διάφορων συστατικών στους μικρο/νανο-πόρους του ζεόλιθου τύπου-HEU, καθώς και τους μέσο- και μακρο-πόρους του ζεολιθικού τόφου, αποδίνονται σε διεργασίες απορρόφησης (ιοντο-ανταλλαγή), προσρόφησης και επιφανειακής επικάλυψης. Σημαντικό ρόλο στις διεργασίες αυτές παίζουν οι επιφανειακές όξινες κατά Brønsted (+) και οι βασικές κατά Lewis (-) θέσεις των κρυστάλλων του ζεόλιθου τύπου-HEU. Ο ζεόλιθος τύπου-HEU, εξαιτίας της ύπαρξης στη δομή του, των όξινων ενεργών θέσεων κατά Brønsted και των βασικών ενεργών θέσεων κατά Lewis, αντιδρά με θετικά ή/και αρνητικά φορτισμένα χημικά συστατικά, ακόμη και με μόρια στην αέρια κατάσταση. Οι χημικές αυτές διεργασίες σχετίζονται με

φυσικοχημικά φαινόμενα ρόφησης και καθήλωσης ιόντων και μορίων και αφορούν τόσο τους κενούς χώρους στο εσωτερικό (μικρο/νανο-πόρους), όσο και την επιφάνεια των κρυστάλλων του ζεόλιθου τύπου-HEU, συνεπώς και τους μέσο- και μακρο-πόρους του ζεολιθικού τόφου (Filippidis et al. 1996, Godelitsas et al. 1996a,b, 1999, 2001, 2003, Charistos et al. 1997, Colella & Mumpton 2000, Bish & Ming 2001, Filippidis & Kantiranis 2007).

Ο πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικός τόφφος τύπου-HEU, βρίσκει πολυάριθμες και πολύμορφες εφαρμογές, όπως: Καθαρισμό αστικών λυμάτων (ΕΕΑΛ: Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων), αδρανοποίηση λυματολάσπης και παραγωγή άοσμης-συνεκτικής ζεο-λυματολάσπης για γεωργική χρήση, καθώς και για ασφαλή απόθεση, καθαρισμό υγρών αποβλήτων τυροκομείου (τυρόγαλα), καθαρισμό υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου (λιοζούμια ή κατσίγαρος), καθαρισμό βιομηχανικών υγρών αποβλήτων (βαφεία, βυρσοδεψεία, λάδια, βιομηχανικές ζώνες, βιομηχανίες τουρσιών, κτλ), αδρανοποίηση βιομηχανικής λάσπης και παραγωγή άοσμης-συνεκτικής ζεο-λάσπης για ασφαλή απόθεση, αδρανοποίηση επικίνδυνων βιομηχανικών στερεών αποβλήτων, εξυγίανση και οξυγόνωση επιφανειακών υδάτων (λίμνες) και υδάτινων οικοσυστημάτων, δέσμευση και απομάκρυνση κυανοβακτηρίων, δέσμευση και απομάκρυνση εξα-σθενούς χρωμίου, δέσμευση και απομάκρυνση ραδιονουκλιδίων, βελτίωση τεχνητών υδροβιότοπων και μονάδων διαχείρισης υδάτων, βελτίωση ποιότητας πόσιμου νερού, νερού σε πισίνες και ενυδρεία, ιχθυοκαλλιέργειες, αποσμητικό υλικό, άμμος υγιεινής για κατοικίδια ζώα, κατεργασία γεωργικών αποβλήτων και μετατροπή της κοπριάς σε άοσμο λίπασμα, καθαρισμό και ξήρανση αερίων, ζωοτροφές, βελτιωτικά αγροτικών καλλιεργειών, βελτιωτικό όξινων και αλκαλικών εδαφών, αδρανοποίηση στερεών αποβλήτων, τελμάτων της Λεκάνης Διαχείρισης Τελμάτων (ΛΔΤ) μεταλλείων και επιστροφή εδαφών σε γεωργική χρήση, υπόστρωμα θερμοκηπίων, υγιεινή και ασφάλεια τροφίμων, βελτίωση γεύσης, ποιότητας και

διατήρησης τροφίμων, υπόστρωμα ανθοκομικής, ανθεκτικότερο και υγιέστερο γρασίδι, καταπολέμηση των εντόμων, ραντισμό καρποφόρων-οπορωφόρων δένδρων, συμπληρώματα διατροφής, βιομηχανία κατασκευών (δομικοί λίθοι, παραγωγή τσιμέντων, κατασκευή συμπιεσμένων σανίδων, υλικό πλήρωσης, κατασκευή ελαφρών τούβλων), κτλ. (Gottardi & Galli 1985, Tsitsishvili et al. 1992, Μισαηλίδης κ.α. 1994, Misaelides et al. 1995a,b, Φιλιππίδης κ.α. 1997, 2006, 2007, 2008α-γ, 2009, 2010α,β, 2012, Colella & Mumpton 2000, Filippidis & Kassoli-Fournaraki 2000, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2000, 2002, Bish & Ming 2001, Kantiranis et al. 2004, 2010, 2011, Filippidis et al. 2005, 2007, 2008a-d, 2009, 2010a,b, 2011, 2012, 2013, Φιλιππίδης 2005, 2009, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005, Filippidis & Kantiranis 2007, Βογιατζής κ.α. 2008, Filippidis 2008, 2010a,b, 2013, Βογιατζής 2009, Vogiatzis et al. 2012).

Η ανάμειξη πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικού τόφφου σε υδατικά συστήματα και στα εδάφη γεωργικών καλλιεργειών, επιλεκτικά δεσμεύει αέριες, ανόργανες, οργανικές και οργανομεταλλικές ενώσεις κατά 20-99%, δεσμεύει κυανοβακτήρια κατά 51-92%, εμπλουτίζει τα ύδατα σε οξυγόνο, ρυθμίζει προς το ουδέτερο το pH των υδάτων και των εδαφών, βελτιώνει τις φυσικοχημικές και θρεπτικές ικανότητες των εδαφών, ενισχύει το ριζικό σύστημα των φυτών, αποθηκεύει και διαθέτει σταδιακά το νερό στα φυτά, μειώνει τις ασθένειες του ριζικού συστήματος των φυτών, αυξάνει την παραγωγή των γεωργικών προϊόντων κατά 17-140% και βελτιώνει την ποιότητά τους κατά 4-46%, μειώνει τη χρήση λιπασμάτων κατά 56-100%, μειώνει τη χρήση του ύδατος άρδευσης κατά 33-67%, εμποδίζει την έκπλυση και μετακίνηση των επιβλαβών συστατικών με το νερό της βροχής, προστατεύοντας έτσι την ποιότητα εδαφών, επιφανειακών και υπόγειων υδάτων (Gottardi & Galli 1985, Tsitsishvili et al. 1992, Colella & Mumpton 2000, Bish & Ming 2001, Φιλιππίδης 2007, Φιλιππίδης κ.α. 2007, Filippidis 2010a).

Η χρήση πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικών τόφων ως πρόσθετο ζωοτροφών και υλικό δαπέδου κτηνοτροφικών μονάδων αυξάνει την παραγωγή και βελτιώνει την ποιότητα των σχετικών προϊόντων (σε αγελάδες, αύξηση γαλακτοπαραγωγής από 17% έως 20%, σε κοτόπουλα αύξηση βάρους 7%), μειώνει την κατανάλωση τροφής, μειώνει τις ασθένειες (σε αγελάδες μείωση κατά 95% στις μαστίτιδες) και τη φαρμακευτική αγωγή των ζώων, μειώνει τη θνησιμότητα των νεογνών και τη δυσοσμία, μετατρέπει την κοπριά σε άοσμο λίπασμα (Gottardi & Galli 1985, Tsitsishvili et al. 1992, Tserveni-Gousi et al. 1997, Yannakopoulos et al. 1998, 2000, Colella & Mumpton 2000, Bish & Ming 2001, Kyriakis et al. 2002, Papaioannou et al. 2002a,b, Filippidis 2010a).

3. ΟΙ ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΙ ΤΟΦΦΟΙ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

Ο ζεόλιθος «στιλβίτης» εντοπίστηκε σε φλέβες στη Βάθη του Νομού Κιλκίς, στο Κιζάρι του Νομού Ροδόπης και στη Σαμοθράκη του Νομού Έβρου (Filippidis et al. 1988, Voudouris et al. 2010, Βλάχου 2003).

Στην Ελλάδα, 55 περίπου θέσεις (Θράκη, Μήλο, Κίμωλο, Πολύαιγο, Θήρα, Σάμο) ζεολιθικών τόφων περιέχουν 9 είδη ζεολίθων (κλινιπτιλόλιθος-εულανδίτης, μορντενίτης, ανάλκιμο, στιλβίτης, λομοντίτης, φιλλιψίτης, χαβαζίτης, σκολεσίτης, εριονίτης). Στη μεγάλη πλειοψηφία των θέσεων, οι ζεολιθικοί τόφοι δεν είναι εκμεταλλεύσιμοι, είτε γιατί περιέχουν χαμηλά ποσοστά ζεολίθου, είτε γιατί περιέχουν ινώδη ζεόλιθο, είτε γιατί τα αποθέματα είναι μικρά. Δυστυχώς, η χώρα μας δεν έχει εκμετάλλευση ζεολιθικών τόφων, εισάγει όμως ετησίως περίπου 200 χιλιάδες τόνους, κυρίως από την Τουρκία, Βουλγαρία, Ρουμανία, Σερβία, Σλοβακία, κ.α.

Στο Νομό Ροδόπης εντοπίστηκαν 9 θέσεις ζεολιθικών τόφων που περιέχουν 6 είδη ζεολίθων (κλινιπτιλόλιθος-εουλανδίτης, μορντενίτης, ανάλκιμο, λομοντίτης, στιλβίτης, σκολεσίτης). Κατά μέσο όρο καταγράφηκαν οι εξής περιεκτικότητες: 53% (44-60%) κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης + μορντενίτης και 17% (16-18%) ανάλκιμο (Marantos et al. 1997, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005, Filippidis et al. 2007).

Στα κεντρικά και νότια του Νομού Έβρου (Δαδιά-Λευκίμμη-Φέρες-Κίρκη) εντοπίστηκαν 18 θέσεις ζεολιθικών τόφων που περιέχουν 4 είδη ζεολίθων (κλινιπτιλόλιθος-εουλανδίτης, μορντενίτης, λομοντίτης, στιλβίτης). Κατά μέσο όρο καταγράφηκαν οι εξής περιεκτικότητες: 39% (11-53%) κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης, 29% (5-50%) μορντενίτης, 51% (2-88%) κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης + μορντενίτης και 31% κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης + στιλβίτης

(Skarpelis et al. 1993, Hall et al. 1994, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Μάραντος 2004, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005, Filippidis et al. 2007, Marantos et al. 2007, 2008).

Στη περιοχή Μεταξάδων-Αβδέλλας του Νομού Έβρου εντοπίστηκαν 2 θέσεις ζεολιθικών τόφων που περιέχουν 2 είδη ζεολίθων (κλινιπτιλόλιθος-εουλανδίτης, ίχνη μορντενίτη). Κατά μέσο όρο καταγράφηκαν οι περιεκτικότητες 60% (27-75%) κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης (Tsirambides et al. 1989, 1993, Tsolis-Katagas & Katagas 1990, Τσιραμπίδης 1991, Filippidis 1993, Μισαηλίδης κ.α. 1994, Koutles et al. 1995, Stamatakis et al. 1996, Haidouti 1997, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005, Kantiranis et al. 2006, Filippidis et al. 2007, Βούτα 2009, Καλαμπαλίκη 2009, Τζάμος 2009, Αποστολίδης 2010, Tzamos et al. 2010, 2011, Τζάμος κ.α. 2011, 2012).

Στη περιοχή Πενταλόφου-Πετρωτών του Νομού Έβρου εντοπίστηκαν 10 θέσεις ζεολιθικών τόφων που περιέχουν 2 είδη ζεολίθων (κλινιπτιλόλιθος-εουλανδίτης, μορντενίτης). Μία θέση περιέχει 45% μορντενίτη, ενώ άλλες 5 θέσεις περιέχουν <66% κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης. Η περιεκτικότητα σε κλινοπτιλόλιθο-εουλανδίτη των άλλων 3 θέσεων είναι 76% (37-95%), ενώ μία θέση περιέχει 89% (74-95%) κλινοπτιλόλιθο-εουλανδίτη (Kiron et al. 1990, Kassoli-Fournaraki et al. 2000, Barbieri et al. 2001, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Perraki et al. 2003, Perraki & Orfanoudaki 2004, Φιλιππίδης 2005, 2007, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005, Kantiranis et al. 2006, Φιλιππίδης κ.α. 2006, Filippidis & Kantiranis 2007, Filippidis et al. 2007, 2008a, Filippidis 2008, 2010a, 2013, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, Tsirambides & Filippidis 2012).

Στο Νομό κυκλάδων (Μήλο, Κίμωλο, Πολύαιγο και Θήρα) εντοπίστηκαν 8 θέσεις ζεολιθικών τόφων που περιέχουν 3 είδη ζεολίθων (κλινιπτιλόλιθος-εουλανδίτης, μορντενίτης, ανάλκιμο). Κατά μέσο όρο καταγράφηκαν οι εξής

περιεκτικότητες: 46% (33-70%) κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης, 45% (23-75%) μορντενίτης και 62% (53-72%) κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης + μορντενίτης (Tsolis-Katagas & katagas 1989, Hall et al. 1994, Kitsopoulos & Dunham 1996, 1998, Stamatakis et al. 1996, Fragoulis et al. 1997, Kitsopoulos 1997a,b, 1999, 2001, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Filippidis et al. 2007).

Στη Νήσο Σάμο εντοπίστηκαν 8 θέσεις ζεολιθικών τόφων που περιέχουν 6 είδη ζεολίθων (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης, μορντενίτης, ανάλκιμο, φιλλιψίτης, χαβαζίτης, εριονίτης). Κατά μέσο όρο καταγράφηκαν οι εξής περιεκτικότητες: 75% (διακύμανση 34-91%) κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης, 64% μορντενίτης, 62% (27-72%) ανάλκιμο, 66% χαβαζίτης, 80% (78-81%) κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης + μορντενίτης, 55% κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης + ανάλκιμο και 47% κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης + φιλλιψίτης (Stamatakis 1989a,b, Pe-Piper & Tsolis-Katagas 1991, Hall & Stamatakis 1992, Stamatakis et al. 1996, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Kantiranis et al. 2004, 2006, 2010, 2011, Filippidis et al. 2005, 2007).

4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΙΚΩΝ ΤΟΦΦΩΝ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ

4.1. Εισαγωγή

Ζεολιθικοί τόφφοι είναι διαδεδομένοι σε διάφορες χώρες του κόσμου, σε χαμηλής, μεσαίας ή υψηλής ποιότητας εκατομμυρίων τόνων κοιτάσματα ή εμφανίσεις. Ακόμα κι αν ο σχηματισμός των ζεολιθικών ορυκτών μπορεί να έχει ακολουθήσει διαφορετικά γενετικά μονοπάτια, τα ζεολιθικά πετρώματα έχουν κοινή μία μήτρα λεπτού κρυσταλλικού ζεόλιθου που συμπαγοποιεί τα άλλα μη-ζεολιθικά υλικά και είναι υπεύθυνη για τις συνολικές μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Οι Ζεολιθικοί τόφφοι έχουν χρησιμοποιηθεί από τους προϊστορικούς χρόνους στη βιομηχανία κατασκευών, κυρίως ως δομική λίθοι. Αυτή η χρήση εξακολουθεί να είναι η πιο συνηθισμένη, αν και άλλες εφαρμογές έχουν έρθει πρόσφατα στο προσκήνιο, όπως ελαφρών αδρανών υλικών, ελαφροβαρών κονιαμάτων ή ως πρόσθετα για την παραγωγή τσιμέντων. Η χρήση των ζεολιθικών τόφφων ως πρόσθετα τσιμέντου σε Βουλγαρία, Κίνα, Κούβα, Γερμανία, Ιορδανία, Ρωσία, Τουρκία και Ηνωμένες Πολιτείες είναι ευρέως γνωστή. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι στην Κίνα το 1989 περίπου 7×10^7 τόνοι τσιμέντων, περίπου το ένα τρίτο της συνολικής παραγωγής τσιμέντου της χώρας είχε παρασκευαστεί με 10 έως 30% κ.β. ανάμειξη ζεολιθικών τόφφων. Στή Σερβία εξορύσσονται περίπου 10^5 τόνοι / έτος κλινοπτιλολιθικών τόφφων. Το 1991, η εκτιμώμενη κατανάλωση των κλινοπτιλολιθοφόρων τόφφων στην Κούβα για την προετοιμασία του ποζολανικού τσιμέντου και του τσιμέντου Romano το οποίο είναι ένα μείγμα ασβέστη και κλινοπτιλόλιθου, ήταν περίπου 3.7×10^5 τόνοι (Colella et al. 2001).

Σε όλες τις χρήσεις που σχετίζονται με τις κατασκευές, είτε ως τσιμέντο ή ως σκόνη, ο ζεολιθικός τόφφος διαδραματίζει θεμελιώδη ρόλο. Είναι ο πρωταρχικός παράγοντας συμπαγοποίησης. Είναι το προσροφητικό υλικό που

ελέγχει την υγρασία. Η δράση του ζεολιθικού τόφφου δεν εξαρτάται μόνο από την παρουσία του ζεολίθου, αλλά είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης μεταξύ των διαφόρων άλλων συστατικών / ορυκτών του τόφφου και εξαρτάται επίσης από τον τρόπο που αντιδρούν μεταξύ τους (Colella et al. 2001).

4.2. Μηχανικές και φυσικοχημικές ιδιότητες των ζεολιθικών τόφφων

Τα κύρια μηχανικά και φυσικά χαρακτηριστικά των ζεολιθικών τόφφων που αναφέρονται στον Πίνακα 4.1 έχουν μόνο μία τιμή η οποία δεν είναι απαραίτητα αντιπροσωπευτική για όλο το σχηματισμό. Τα δεδομένα στον Πίνακα 4.1 δείχνουν ότι οι ιδιότητες των υλικών που χρησιμοποιούνται κυμαίνεται ευρέως, ειδικά το πορώδες και η αντοχή σε θλίψη.

Πίνακας 4.1 Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες εμπορικών ζεολιθικών τόφφων σε σύγκριση με κάποια κοινά οικοδομικά υλικά (Colella et al. 2001). [γ = μονάδα βάρους, P = πορώδες, σ = μονοαξονική αντοχή σε θλίψη]

Υλικό	Λιθολογικός τύπος	γ (kN/m ³)	P (%)	σ (MPa)
Κίτρινοι τόφφοι Neapolitan	1	10.3-14.1	42.7-61.0	0.68-11.9
Ιγκνιμβρίτης Καμπανίας	1	13	47.9-60.4	0.9-8.0
Τόφφοι Lionato	1	12.5-15.7	37-51	5.7-13.1
Τόφφοι Riano	1	12.5-14.2	44-52	6-12
Ιγκνιμβρίτης Orvieto-Bagnoregio	1	10.7-13.4	45-57	2.5-6.8
Κόκκινοι τόφφοι με μαύρη σκουρία	1	12.8	49	3.9
Τόφφοι Logudoro	1	18.4-23.8	7.9-25.2	25.8-177
Leuzittuff, Ettringen	1	16.6	30.7	19.95
Leuzittuff, Weiberner	1	13.2	45.6	8.94
Trass (Τόφφοι Roman)	1	13.5	43.4	5.32
Τόφφοι Oya-ishi	4	16	n.d.	8.0
Τούβλα	-	15.0-23.7	7.7-41.8	10-45
Βασάλτης	-	26.9-30.4	1-3	196-392
Ασβεστόλιθος	-	23.5-26.5	5-15	49-147
Ψαμμίτης	-	17.6-26.5	4-20	39-127

Συγκρίνοντας τα με άλλα οικοδομικά υλικά, οι ζεολιθικοί τόφφοι εμφανίζουν υψηλότερο πορώδες και ασθενέστερες μηχανικές ιδιότητες που αντιπροσωπεύουν την κατώτερη αντοχή τους. Είναι χαρακτηριστικό ότι σε αντίθεση με άλλα οικοδομικά υλικά οι ζεολιθικοί τόφφοι δεν δείχνουν αυστηρή

σχέση μεταξύ P και σ , πιθανώς λόγω της ανομοιογένειας των υλικών (Colella et al. 2001).

Φαινόμενα αποσάθρωσης: Οι ζεολιθικοί τόφφοι αντιμετωπίζουν αξιοσημείωτη αλλοίωση από τις καιρικές συνθήκες λόγω των ατμοσφαιρικών παραγόντων. Η αποσάθρωση παίρνει τη μορφή αποφλοίωσης, απολέπισης, κονιορτοποίησης, ανάπτυξη κρούστας και σκοτεινού χρώματος κηλίδες. Ο τύπος της αλλοίωσης και ο βαθμός εξαρτάται από τις ιδιότητες του πετρώματος, δηλαδή, από την ορυκτολογική σύσταση, τη χαρακτηριστική υφή, το πορώδες και από τις περιβαλλοντικές συνθήκες (κλίμα ή μικροκλίμα, ατμοσφαιρική ρύπανση, άνεμοι, χρόνος έκθεσης). Ανεξάρτητα από τις περιβαλλοντικές συνθήκες, παίζει καθοριστικό ρόλο σε κάθε τύπο αποσάθρωσης (φυσική ή χημική), παίζει το νερό.

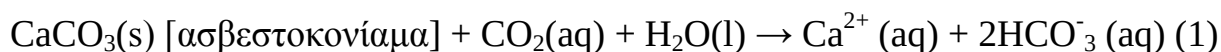
Σε σύγκριση με άλλα οικοδομικά υλικά όπως το μάρμαρο, ασβεστόλιθο, γρανίτη, σκυρόδεμα και ρούβλο, συνήθως οι ζεολιθικοί τόφφοι παρουσιάζουν χαμηλότερη θερμική αγωγιμότητα (Πίνακας 4.2).

Πίνακας 4.2. Θερμικές ιδιότητες ορισμένων οικοδομικών υλικών σε θερμοκρασία δωματίου (Scarmozzino et al. 1980, Perry et al. 1984, Basile et al. 1992).

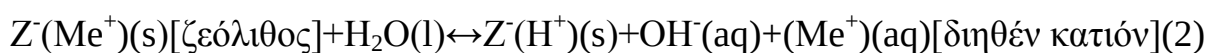
Υλικό	Θερμική αγωγιμότητα (W/m ² *K)	Ειδική θερμότητα (kJ/ kg* K)
Τούβλο	0.69	0.84
Σκυρόδεμα	0.93	0.65
Γρανίτης	1.70-3.98	0.84
Ασβεστόλιθος	0.69	0.92
Μάρμαρο	2.08-2.94	0.88
Ζεολιθικοί τόφφοι Ιγκνιμβρίτης Καμπανίας	0.32	1.09
Κίτρινοι τόφφοι Neapolitan	0.32	-
Τόφφοι La Rioja	0.38	-

Χημική αποσάθρωση: Η χημική αποσάθρωση είναι συνηθισμένη σε αστικά περιβάλλοντα, ειδικά εάν η ατμόσφαιρα είναι επιβαρυνόμενη με SO₂. Η χημική αποσάθρωση συνήθως εκδηλώνεται ως ασβεστίτική και/ή γυψιτική κρούστα. Οι De' Gennaro et al. (1993) ερμήνευσαν τον σχηματισμό μηχανισμού κρούστας ως εξής:

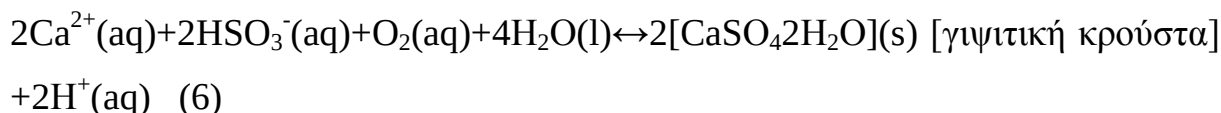
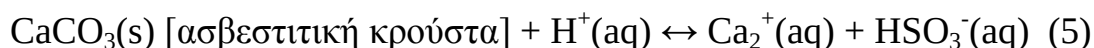
Η διαδικασία της εξαλλοίωσης ξεκινάει με τη διάλυση των σκληρών κονιαμάτων ανάμεσα στα μεγάλα τεμάχια των ζεολιθικών τόφφων μέσω της ατμοσφαιρικής δράσης του CO₂:



Το επόμενο βήμα μπορεί να είναι η ασβεστοποίηση από τη διήθηση του Ca²⁺ στην επιφάνεια του τεμαχίου του τόφφου (σχηματισμός κρούστας ασβεστίτη, αντίδραση 3), η οποία ευνοείται από μία απότομη αύξηση στο pH η οποία προκαλείται από την αλληλεπίδραση (ιοντο-ανταλλαγή) ανάμεσα στο διάλυμα και τον ζεόλιθο (Z⁻):



Το τελικό βήμα μπορεί να είναι ο μετασχηματισμός της ασβεστίτικής κρούστας σε γυψιτική κρούστα (αντίδραση 6), μέσω μίας αρχικής διάλυσης (αντίδραση 5), η οποία ευνοείται με μία μείωση του pH που προκαλείται από τη διάλυση του ατμοσφαιρικού SO₂ στο νερό (αντίδραση 4).



Μία αύξηση ή (ειδικά) μία μείωση στο διάλυμα του pH κατά τη διάρκεια της παραπάνω διάλυσης-ανακρυστάλλωσης μπορεί να γίνει υπεύθυνη για τη μερική διάβρωση των ζεολίθων και των άλλων φάσεων που δρουν συνδετικά στους τόφφους, έτσι τελικά γίνεται η αποσάθρωση του τεμαχίου του ζεολιθικού τόφφου.

Φυσική αποσάθρωση: Εναλλακτικοί κύκλοι υγροποίησης / ξήρανσης εμφανίζονται να είναι πιο σημαντικοί στην πρόκληση της αποσάθρωσης από τις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας και τον σχηματισμό πάγου. Ο σχηματισμός πάγου είναι κυρίως διασπαστικός στα υλικά με υψηλό πορώδες, όπως οι ζεολιθικοί τόφφοι, σε περιοχές που χαρακτηρίζονται από συχνές διακυμάνσεις θερμοκρασίας περίπου στους 0°C. Αντιθέτως, διακυμάνσεις πάνω από 0°C και μέχρι ~80-90°C, το οποίο φυσικά προκαλεί πίεση, δεν παρουσιάζει πρόβλημα στους ζεολιθικούς τόφφους. Στην πραγματικότητα, η θερμική διαστολή των υλικών είναι σε ισορροπία με τη συρρίκνωση λόγω της αναστρέψιμης απώλειας νερού από το ζεόλιθο.

Τα κύρια αίτια της αποσάθρωσης των ζεολιθικών τόφφων στην Ιταλία, εμφανίζονται να είναι συναφή με την κρυστάλλωση αλάτων, λόγω της εξάτμισης του νερού, η οποία μπορεί να προκαλέσει εσωτερικές δυνάμεις με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μικρορωγμών. Οι επιδράσεις της κρυστάλλωσης αλάτων είναι κυρίως καταστροφικές εάν η τοφφώδης λιθοδομή βρίσκεται κοντά στη θάλασσα.

4.3. Ζεολιθικοί τόφφοι ως συστατικό ελαφροβαρών υλικών δόμησης

Ο όρος «αδρανή» υποδηλώνει μια κατηγορία ανεξάρτητων φυσικών υλικών με διαφορετικό μέγεθος κόκκων τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή σκυροδέματος ή ως ακατέργαστα υλικά για δομικά τεμάχια μέσω συμπίεσης, είτε με την παρουσία συγκολλητικών ή όχι. Τα είδη των λιθολογικών υλικών που μπορούν να ληθθούν είναι οι συνηθισμένοι τόφφοι και τα ελαφροβαρή προϊόντα. Τα τελευταία έχουν μονάδα βάρους (γ) μόνο το ένα τρίτο των προηγούμενων. Το μοναδιαίο κόστος είναι συνήθως χαμηλό. Άλλα σημαντικά χαρακτηριστικά, όπως χαμηλή πυκνότητα, καλή ηχομόνωση και θερμομόνωση, εξαρτώνται από το υψηλό πορώδες του υλικού. Στη βάση την

πηγή των πρώτων υλών (φυσικά ή βιομηχανικά) και του ειδικού βάρους, τα ελαφροβαρή αδρανή μπορούν να ομαδοποιηθούν ως εξής (McCarl 1983):

1. Φυσικά ελαφροβαρή αδρανή: Σκωρία, ηφαιστειακή τέφρα, ελαφρόπετρα, και διατομίτες. Αυτά τα ηφαιστειακά ή ιζηματογενή υλικά παρουσιάζουν ένα υψηλό φυσικό πορώδες και ως εκ τούτου, μία χαμηλή πυκνότητα. Είναι επίσης ανέξοδα.
2. Διογκούμενα ελαφροβαρή αδρανή: Διογκούμενη άργιλλος και διογκούμενος σχιστόλιθος. Αυτά τα υλικά λαμβάνονται θερμαίνοντας τα θρυμματισμένα πετρώματα σε θερμοκρασίες περίπου 1100°C. Η διόγκωση, δύο έως τρεις φορές οφείλεται κυρίως στη ταχεία εξέλιξη των υδρατμών ή του διοξειδίου του άνθρακα που αναπτύσσονται από την οργανική ύλη (φυσική ή που έχει προστεθεί στο πέτρωμα).
3. Τεχνητά ελαφροβαρή αδρανή: σκόνη οπτάνθρακα, βιομηχανική σκωρία, ιπτάμενη τέφρα, τέφρα εσχάρας και διογκούμενη σκωρία. Αυτά τα υλικά είναι δευτερεύοντα προϊόντα της ηλεκτρικής και μεταλλουργικής βιομηχανίας. Είναι συνήθως λεπτόκοκκα και χαρακτηρίζονται από χαμηλό ειδικό βάρος.
4. Υπερ-ελαφροβαρή αδρανή: Διογκούμενος περλίτης, διογκούμενος βερμικουλίτης και διογκούμενος ζεόλιθος. Αυτά τα υλικά λαμβάνονται θερμαίνοντας θρυμματισμένα ορυκτά ή πετρώματα σε θερμοκρασίες μεταξύ 400° και 1400°C. Η διόγκωση από 15 με 30 φορές, οφείλεται στη ταχεία εξάτμιση.

Παρόμοια με τον περλίτη και τα άλλα ενυδατωμένα ηφαιστειακά γυαλιά, θραύσματα ζεολιθικών τόφφων μπορούν να διογκωθούν σε χαμηλής πυκνότητας σφαιρίδια για άμεση χρήση ως ελαφροβαρή αδρανή σε κονιάματα και σκυροδέματα, π.χ. για την παραγωγή προ-συμπιεσμένων δομικών στοιχείων. Η θερμοκρασία που απαιτείται για τη διόγκωση των ζεολιθικών τόφφων είναι σημαντικά υψηλότερη από αυτή που χρειάζεται για τον περλίτη ή άλλα

διογκούμενα υλικά (περίπου 1200°C έναντι 800°C), αλλά τα διογκούμενα ζεολιθικά προϊόντα είναι σημαντικά πιο δυνατά και πιο ανθεκτικά στη τριβή (Mumpton 1978). Χαμηλές πυκνότητες (0.8 g/cm³) και υψηλά πορώδη (65%), αναφέρονται για σφαιρίδια κλινοπτιλόλιθου από αρκετά κοιτάσματα της Σερβίας, μετά από ψήσιμο στους 1200°-1400°C. Παρόμοια υλικά παρασκευάζονται από Ιαπωνικούς ζεόλιθους στους 1250°C. Κλινοπτιλόλιθος από τους σχηματισμούς του Barstow (Καλιφόρνια), διογκώνονται 4-6 φορές, μετά από θέρμανση 5 λεπτών στους 1150°-1250°C. Στην Ιαπωνία, περίπου 1500 τόνοι μορντενιτικού τόφφου τον χρόνο, χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή ελαφροβαρών τούβλων με πυκνότητα 0.7-1.0 g/cm³, με υψηλή φυσική ισχύ και με υψηλή αντίσταση στην οξύτητα και αλκαλικότητα (Mumpton 1978, Torii 1978, Colella et al. 2001).

Διογκούμενος Κουβανέζικος κλινοπτιλολιθοφόρος τόφφος (πυκνότητα 0.9-1.0 g/cm³), χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή ειδικών τσιμεντοκονιαμάτων για χρήση στην κατασκευή πλοίων με οπλισμένο σκυρόδεμα. Τα σκληρά κονιάματα εμφανίζουν συμπιεστικές δυνάμεις τόσο υψηλές όσο 55MPa και ένα pH ίσο με 11.8, έτσι προφυλάσσει τον χάλυβα από τη διάβρωση για τουλάχιστον δύο χρόνια. Μείγμα φυσικού ζεόλιθου και απλίτη, χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τούβλων. Με την ανάμειξη διογκούμενης σκόνης από κλινοπτιλολιθικό τόφφο (που λαμβάνεται με θερμική επεξεργασία στους 600°C για 4 ώρες), απλιτικής σκόνης και νερού, και θέρμανση από 80°C έως 1140°C, παράγεται πάστα με αυξημένη αντοχή και αυξημένο πορώδες κατά 22% (Koizumi & Goto 1993, Colella et al. 2001).

4.4. Ζεολιθικοί τόφφοι ως δομικοί λίθοι

Οι ζεολιθικοί τόφφοι συνήθως σχηματίζονται από την διαδικασία της διαγένεσης του ηφαιστειακού γυαλιού σε χαλαρά πυροκλαστικά υλικά μετά την απόθεση των ιζημάτων. Η λιθοποίηση προκύπτει από την αλληλεπίδραση

μεταξύ του γυαλιού και ενδιάμεσων υγρών. Τα προϊόντα των διαδικασιών τροποποίησης περιλαμβάνουν κρυσταλλικούς ζεολίθους, άστριους, οπάλιο-CT και άμορφα υλικά. Η διαδικασία λιθοποίησης μπορεί να προκύψει από δύο διαφορετικές διαδικασίες (De' Gennaro et al. 1990, 1999, De' Gennaro & Langella 1996, Colella et al. 2001):

1. Ζεολιθοποίηση σε συνθήκες διαγένεσης
2. Αλλοίωση των πυροκλαστικών ροών

Στην πρώτη διαδικασία, η λιθοποίηση οφείλεται στην αλληλεπίδραση του ηφαιστειακού γυαλιού με μετεωρικά ύδατα που διηθούνται μέσω του σχηματισμού. Στη δεύτερη διαδικασία, μόνο το μεσαίο τμήμα του σχηματισμού το οποίο προφανώς παρέμεινε θερμό για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, έχει μετατραπεί σε τόφφο με φιλλιψίτη. Οι διαδικασίες σχηματισμού που αναφέρονται παραπάνω συνεπάγονται για πολλά είδη τόφφων ότι έχουν πολύ διαφορετικά ορυκτολογικά και πετρογραφικά χαρακτηριστικά. Ως εκ τούτου, είναι αδύνατο όλοι οι ζεολιθικοί τόφφοι που να έχουν την ίδια λιθολογική κατάταξη.

Τα χαρακτηριστικά των ζεολιθικών τόφφων για παραγωγή δομικών λίθων είναι (Colella et al. 2001):

Τύπος 1: Περιλαμβάνει τους τόφφους που συνδέονται με την πρόσφατη ηφαιστειακή δραστηριότητα στην κεντρική-νότια και νησιωτική Ιταλία, Eifel στη Γερμανία, Κανάριοι Νήσοι (Ισπανία) και η κεντρική οροσειρά στην Γαλλία. Ο γενετικός μηχανισμός σε όλους αυτούς τους τομείς είναι συνδεδεμένος με μια αλλαγή των πυροκλαστικών ροών. Το αποτέλεσμα είναι ότι οι τόφφοι μοιάζουν σε κροκαλοπαγή με κισσηρώδη και κλαστικά υλικά σε μια αφανιτική μάζα. Η αφανιτική μάζα και οι κόκκοι της κίσσηρης ζεολιθικοποιήθηκαν. Τελικά, οι τόφφοι έχουν χαμηλό ειδικό βάρος, αυξημένο πορώδες και χαμηλή αντοχή σε θλίψη.

Τύπος 2: Τόφφοι που εμφανίζονται μ' λεπτόκοκκη αφανιτική μάζα, είναι συνήθως πολύ συμπαγής και γενικά περιέχουν μικρού μεγέθους κλαστικά και κισσηρώδη υλικά. Βρίσκονται σε πολλές περιοχές της Ανατολικής Ευρώπης, π.χ. Σερβία, Θράκη (Ελλάδα), Καύκασος (Πωσσία), δυτική και κεντρική Τουρκία, σε μερικές θέσεις στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής (π.χ. Νεβάδα) και την Αυστραλία. Παρά την φαινομενικά υψηλή συμπαγοποίησή τους, έχουν εξαιρετικά μεταβλητά φυσικά χαρακτηριστικά. Το πορώδες τους είναι μεταξύ 20 και 45%.

Τύπος 3: Τόφφοι που χαρακτηρίζονται από μία λεπτόκοκκη μήτρα, αλλά περιέχουν κλαστικά που έχουν διαστάσεις μερικών χιλιοστών (2-4 mm). Η γένεση τους συνδέεται με ζεολιθοποίηση σε συνθήκες διαγένεσης. Οι τιμές του πορώδους κυμαίνονται από 26 έως 31%, ενώ η μονοαξονική αντοχή σε θλίψη (σ) είναι μικρότερη από 5 MPa. Αυτός ο τύπος περιλαμβάνει ζεολιθικούς τόφφους είναι διαδεδομένοι στην Ρουμανία (Transylvania), τις Ηνωμένες πολιτείες Αμερικής (Oregon, Arizona), Μεξικό (Oaxaca) και Αργεντινή (Patagonia).

Τύπος 4: Τα χαρακτηριστικά του τύπου 4 είναι ότι εμφανίζονται ως «κισσηρώδεις τόφφοι» με κλαστικά υλικά μεγέθους της τάξεως του εκατοστού και που αφθονούν στον ζεολιθικό τόφφο. Το πορώδες είναι πολύ μεταβλητό (16-40%) και η μονοαξονική αντοχή σε θλίψη (σ) συνήθως δεν υπερβαίνει τα 10 MPa. Αυτός ο τύπος των ζεολιθικών τόφφων βρέθηκαν στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής (Nevada) και στην Ιαπωνία (Tochigi).

4.5. Βιομηχανία κατασκευών και χρήσεις ζεολιθικών τόφφων στην Ελλάδα

Πληροφορίες για την ιστορική χρήση των κλινοπιτιλόλιθων στην Ελλάδα, είναι σπάνια, αλλά αρχαίοι πληθυσμοί πιθανώς να χρησιμοποίησαν τόφφους. Για παράδειγμα, έχει αναφερθεί ότι κάποια παλαιά σπίτια στο νότιο άκρο του νησιού της Μήλου χτίστηκαν από τον τοπικό πρασινοκίτρινο κλινοπιτιλολιθοφόρο τόφφο (Colella et al. 2001 – από προσωπική επαφή με Μ.

Σταματάκη, Καθηγητή του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών 1998). Πιο πρόσφατα, η χρήση κλινοπιτολιθοφόρου τόφφου ως δομικών λίθων είναι συνηθισμένη στη βορειοανατολική Ελλάδα (Θράκη), κοντά στα χωριά Πετρωτά και Μεταξάδες. Στους Μεταξάδες και άλλα πέντε χωριά της περιοχής, οι ζεολιθικοί τόφφοι έχουν χρησιμοποιηθεί για κατασκευή κατοικιών, στάβλων, αρδευτικών καναλιών και αναχωμάτων κατά τις πλημμύρες του ποταμού Έβρου, ήδη από το 1750 (Colella et al. 2001 – από προσωπική επαφή με Α. Φιλίππιδη, Καθηγητή του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης 1996, Φιλίππιδης 2011).

Οι ζεολιθικοί τόφφοι από το Γουρουνόρεμα των Μεταξάδων-Αβδέλλας, που είναι χαμηλής ποιότητας (κατά μέσο όρο 57% κλινοπιτόλιθο-ευλανδίτη), χρησιμοποιούνται ως δομικοί λίθοι (Σχήμα 4.1) και διακοσμητικά πετρώματα, για κατασκευή κατοικιών (Σχήμα 4.2), ιερών ναών (Σχήμα 4.3), διάφορων κτισμάτων (Σχήματα 4.4 και 4.5), στάβλων, αρδευτικών καναλιών και αναχωμάτων κατά τις πλημμύρες του ποταμού Έβρου. Η χρήση τους ως δομικοί λίθοι κατασκευών, δημιουργούν δροσερό περιβάλλον το καλοκαίρι και θερμό τον χειμώνα, ενώ στους στάβλους μειώνουν την αμμωνία και τη δυσοσμία.



Σχήμα 4.1. Φωτογραφία δομικών λίθων από ζεολιθικό τόφφο (χαμηλής ποιότητας, 57% κλινοπιτόλιθος-ευλανδίτης) του Γουρουνορέματος Μεταξάδων-Αβδέλλας του Νομού Έβρου (Φιλίππιδης 2011)



Σχήμα 4.2. Φωτογραφία οικίας Χ.Β. Τερζόγλου 1910, κτισμένη με ζεολιθικό τόφφο του Γουρουνορέματος Μεταξάδων-Αβδέλλας του Νομού Έβρου (Φιλιππίδης 2011).



Σχήμα 4.3. Φωτογραφία Ιερού Ναού Προφήτη Ηλία 1939, κτισμένη με ζεολιθικό τόφφο του Γουρουνορέματος Μεταξάδων-Αβδέλλας του Νομού Έβρου (Φιλιππίδης 2011).



Σχήμα 4.4. Φωτογραφία καφενείου «ΚΑΡΑΓΓΕΛΑΚΗΣ ΑΓΓΕΛΑΚΗΣ 1926», κτισμένη με ξεολιθικό τόφφο του Γουρουνορέματος Μεταξάδων-Αβδέλλας του Νομού Έβρου (Φιλιππίδης 2011).



Σχήμα 4.5. Φωτογραφία Δημαρχείου, κτισμένου με ξεολιθικό τόφφο του Γουρουνορέματος Μεταξάδων-Αβδέλλας του Νομού Έβρου (Φιλιππίδης 2011).

Παρασκευάστηκαν ελαφροβαρή κονιάματα με τη χρήση πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικού τόφφου της GEO-VET N. Αλεξανδρίδης & Σια Ο.Ε. (Ρέμα Ντρίστα των Πετρωτών Νομού Έβρου), άμμου, τσιμέντου τύπου Portland CEM IV και ιπτάμενη τέφρα. Η προσθήκη του ζεολιθικού τόφφου στο κονίαμα και η ταυτόχρονη αφαίρεση άμμου, μειώνουν το φαινόμενο βάρος. Η αύξηση του ζεολιθικού τόφφου στο κονίαμα οδηγεί σε αύξηση του πορώδους. Τα μείγματα με 55% και 73% ζεολιθικό τόφφο χαρακτηρίζονται ως ελαφροβαρή κονιάματα, αφού τα φαινόμενα βάρη τους $1,232-1,466 \text{ gr/cm}^3$ (Βογιατζής κ.α. 2008, Βογιατζής 2009, Vogiatzis et al. 2012). Η προσθήκη ζεολιθικού τόφφου από περιοχή του χωριού Πεντάλοφος (Νομός Έβρου) που περιέχει ευλανδίτη τύπου II σε τσιμέντο, συμβάλλει στην κατανάλωση του Ca(OH)_2 που σχηματίζεται κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου (Perraki et al. 2003). Η χρήση ζεολιθικών τόφφων με κλινοπτιλόλιθο και μορντενίτη από την Κίμωλο (Νομός Κυκλάδων) ως πρόσθετο τσιμέντου είναι ελπιδοφόρα (Frangoulis et al. 1997). Η ανάμειξη ζεολιθικών τόφφων από την Σαντορίνη και Πολύαιγο (Νομός Κυκλάδων) που περιέχουν κλινοπτιλόλιθο και μορντενίτη, με άσβεστο και τσιμέντο portland, έδωσαν υλικά με αξαιρετικές ποζολανικές ιδιότητες (Kitsopoulos & Dunham 1996)

4.6. Βιομηχανία κατασκευών και χρήσεις ζεολιθικών τόφφων στην Ιταλία

Η χρήση των ζεολιθικών τόφφων ως υλικό κατασκευής έχει αρχαίες ρίζες στην Ιταλία. Οι θέσεις με τοφφικά πετρώματα συχνά θεωρούνταν στην αρχαιότητα ως χώροι για τους ανθρώπινους οικισμούς. Οι αρχαίοι λαοί προφανώς εκτίμησαν τα τοπογραφικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά των ηφαιστειακών σχηματισμών, συμπεριλαμβανομένων των τόφφων με χαρακτηριστικά όπως απότομες πλαγιές, ράχες και πλάκες, συχνά βρίσκονταν σε τοπογραφικά δεσπόζουσα θέση. Τα πετρώματα παρουσίαζαν εύλογη ανθεκτικότητα σε διάβρωση, αλλά η έλλειψη σκληρότητας τα έκαναν ιδανικά για ανασκαφές, για την μετατροπή των σπηλιών σε καταφύγια, στάβλους και κελάρια.

Στην κεντρική-νότια Ιταλία, ο ρόλος που διαδραματίζουν οι ζεολιθικοί τόφφοι στην επιλογή των πόλεων αλλά και χωριών είναι αναμφισβήτητος. Πράγματι, η Ρώμη ιδρύθηκε τον 8^ο αιώνα π.Χ. πάνω σε δύο λόφους τους Campidoglio και Palatino, οι οποίοι αποτελούνται από ζεολιθικούς τόφφους. Περίπου την ίδια περίοδο οι πρώτες ελληνικές αποικίες στην Ιταλία π.χ. Κύμης και Παλαιόπολης ιδρύθηκαν όλες πάνω σε ζεολιθικούς λόφους ή πλάκες. Επίσης, οι Ετρούσκοι κατοικούσαν τους ζεολιθικούς λόφους στην ηφαιστειακή περιοχή που βρίσκεται μεταξύ της χαμηλής Τοσκάνης και την υψηλή Λάτιο. Οι αρχαίοι Ρωμαίοι που έγιναν ειδικοί στο χειρισμό των ζεολιθικών τόφφων, κατασκεύαζαν πολλά έργα με τη χρήση των τόφφων. Η ιστορική χρήση των ζεολιθικών τόφφων ως δομική λίθοι στη νότια Ιταλία χρονολογείται πριν από 2700 χρόνια. Οι Έλληνες άποικοι χρησιμοποίησαν τόφφους ως δομικά στοιχεία για την κατασκευή διάφορων κατοικιών και ταφικών θαλάμων. Δυστυχώς, λίγα από αυτά τα έργα παραμένουν στην Νάπολη, κυρίως επειδή η ρωμαϊκή πόλη χτίστηκε πάνω στα ερείπια της ελληνικής πόλης. Οι Ρωμαίοι χρησιμοποίησαν τόφφους για όλα τα είδη των κατασκευών για να πληρούν τόσο αρχιτεκτονικές όσο και κατασκευαστικές απαιτήσεις (Σχήμα 4.6).



Σχήμα 4.6. Φωτογραφία του Basilica of Santa Chiara (14^{ος} αιώνας), ιστορικό μνημείο στην Νάπολη της Ιταλίας κατασκευασμένο με κίτρινους τόφφους της Νάπολης (Colella et al. 2001).

Οι τεχνικές κατασκευής που αναπτύχθηκαν από τους Ρωμαίους χρησιμοποιήθηκαν σχεδόν ίδιες για όλη την πρώτη χιλιετία. Για παράδειγμα, οι γέφυρες του Acquedotto Carolino στο Valle di Maddaloni κοντά στην Caserta Eoyal Palace. Η χρήση των ζεολιθικών τόφφων στον μεσαίωνα έγινε τόσο εκτεταμένη που ολόκληρα χωριά κατασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας αυτήν την πέτρα π.χ. όλα τα σπίτια στα χωριά της Sovana και Bagnoregio και στην πόλη του Orvieto στην κεντρική Ιταλία (De' Gennaro et al. 1984, Greco 1994, Langella & Adabbo 1994, Colella et al. 2001).

4.7. Βιομηχανία κατασκευών και χρήσεις των ζεολιθικών τόφφων σε άλλες χώρες

Βουλγαρία

Κλινοπτιλολιθικοί τόφφοι, κυρίως στα νοτιοανατολικά της χώρας, είναι τα ζεολιθικά υλικά που χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη Βουλγαρία. Τα παλαιότερα λατομεία που δραστηριοποιούνται από το 18^ο αιώνα είναι κοντά στα ελληνικά σύνορα (Djourova & Milakovska-Vergilova 1996). Κοίτασμα κλινοπτιλολιθικού τόφφου κοντά στο Kardzhali (N.A. Βουλγαρία) έχει περίπου 100m πάχος και έχει εξορυχθεί ως ποζολάνη για πολλά χρόνια (Σχήμα 4.7).

Κίνα

Αν και δεν υπάρχουν διαθέσιμες πληροφορίες σχετικά με τη χρήση των τοπικών ζεολιθικών τόφφων, όμως ένα σημαντικό μέρος από αυτά τα υλικά χρησιμοποιείται ως ποζολάνη για την παρασκευή τσιμέντων στην Κίνα (Colella et al. 2001).

Κούβα

Κτίρια που κατασκευάστηκαν με ζεολιθικούς τόφφους, περίπου 150-200 ετών έχουν αναφερθεί στην επαρχία Las Villas, 350 χιλιόμετρα ανατολικά της

Αβάνας. Η παραγωγή τσιμέντων πόρτλαντ, που περιέχει 10 έως 20% κλινοπτιλολιθικό τόφφο από κοιτάσματα της κεντρικής Κούβας, άρχισε κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1980. Μεγάλες ποσότητες του κλινοπτιλολιθικού τόφφου χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενός χαμηλού σε κόστος ποζολανικού υλικού (το ρωμαϊκό τσιμέντο), καθώς και για την παραγωγή σκυροδέματος, ελαφρών αδρανών και ελαφροβαρών κονιαμάτων υψηλής αντοχής (Colella et al. 2001).



Σχήμα 4.7. Φωτογραφία του μουσείου φυσικών επιστημών στο Kurdzali (N.A. Βουγαρία) κτισμένο με κλινοπτιλολιθικοί τόφφοι (Mumpton 1996).

Γερμανία

Μετά την Ιταλία, η Γερμανία έχει την αρχαιότερη και καλύτερα καθιερωμένη παράδοση στη χρήση των ζεολιθικών τόφφων στη βιομηχανία κατασκευών. Οι ζεολιθικοί τόφφοι της Γερμανίας αποτελούνται κυρίως από χαμπαζίτη και φιλλιψίτη (Colella et al. 2001). Οι τόφφοι του Rhenish έχουν χρησιμοποιηθεί σε

ένα πέτρινο κτίριο στην Γερμανία και στις γειτονικές χώρες, από τους αρχαίους χρόνους (Σχήμα 4.8).

Δύο κύριοι τύποι ζεολιθικών τούφων έχουν αναγνωριστεί:

1. Ένας τύπος, πλούσιος σε Χαμπαζίτη και φιλλιψίτη που τοπικά περιέχει ανάλκιμο, εξορύσσεται στις τοποθεσίες του Kruft, Kretz και Plaidt στην ηφαιστειακή περιοχή του Eifel.
2. Ο άλλος τύπος, πλούσιος σε χαμπαζίτη και φιλλιψίτη που τοπικά ονομάζεται leuzittuff (τούφος πλούσιος σε leucite).



Σχήμα 4.8. Φωτογραφία από οικία του 18^{ου} αιώνα, κατασκευασμένη από ζεολιθικούς τούφους του Rieden της Γερμανίας (Colella et al. 2001).

Μεξικό

Η χρήση των κλινοπτιλολιθικών τούφων σε αρχιτεκτονικές διακοσμήσεις στο Μεξικό έχει μια πολύ μακρά ιστορία. Ανάγλυφα, σκαλισμένα σε κλινοπτιλολιθοφόρο τούφο το 2000 π.Χ. σώζονται στο Μεξικό. Επιπλέον, πολλά από τα κτίσματα των ινδιάνων (Zapotec) στο νότιο Μεξικό και την παλιά ισπανική αποικιακή πόλη της Oaxaca είναι κατασκευασμένα από συμπαγή-πράσινα τεμάχια ζεολιθικών τούφων που περιέχουν κλινοπτιλόλιθο και μορντενίτη, που τοπικά ονομάζεται Cantera Verde (Colella et al. 2001). Αυτή η

ηφαιστειακή τέφρα εξακολουθεί να εξορύσσεται σήμερα στην πολιτεία της Οαχάσα για τοπική χρήση δομικοί λίθοι σε τοίχους, κτίρια και άλλες κατασκευές.

Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής

Παρά το μεγάλο αριθμό των ζεολιθικών αποθέσεων, ιδίως στις δυτικές πολιτείες, ζεολιθικοί τόφφοι έχουν χρησιμοποιηθεί μόνο σποραδικά για την κατασκευή υλικών κατά τη διάρκεια του περασμένου αιώνα. Οι πρώτοι άποικοι στο Oregon και στη βόρειο Nevada διαπίστωσαν ότι οι ζεολιθικοί τόφφοι που περιέχουν κυρίως εριονίτη είχε εύκολη κοπή έτσι ώστε να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή κατοικιών. Στη συνέχεια λόγω της ινώδους μορφής του εριονίτη (μεγάλη επικινδυνότητα για την υγεία ανθρώπων και ζώων), σταμάτησε η χρήση ζεολιθικών τόφφων με εριονίτη και άλλα ινώδη ορυκτά (Colella et al. 2001, Φιλιππίδης 2014).

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Η χρήση ζεολιθικών τόφφων στη βιομηχανία κατασκευών δεν είναι μόνο η αρχαιότερη μεταξύ των διάφορων εφαρμογών για τους ιζηματογενείς ζεόλιθους αλλά είναι σίγουρα επίσης η πιο διαδεδομένη. Η παρούσα παγκόσμια κατανάλωση εκτιμάται να είναι περίπου 10 εκατομμύρια τόνοι το χρόνο είτε ως δομικοί λίθοι (π.χ. στη Βουλγαρία, Κούβα, Γερμανία, Ελλάδα, Ουγγαρία, Ιταλία, Ιαπωνία, Μεξικό, Ρουμανία και Τουρκία) είτε ως πρόσθετο τσιμέντου (π.χ. στη Βουλγαρία, Κίνα, Κούβα, Γερμανία, Ιορδανία, Ρωσία, Τουρκία, Η.Π.Α. και Γιουγκοσλαβία). Πιο περιορισμένη, αλλά με ειδικό ενδιαφέρον, είναι η χρήση των ζεολιθικών τόφφων ως συστατικά ελαφροβαρών δομικών υλικών.

Οι μελλοντικές κατευθύνσεις της έρευνας πάνω στη χρήση των ζεολιθικών τοφφών ως δομικοί λίθοι θα πρέπει να επικεντρωθούν στην ανθεκτικότητά τους. Οι πέτρες των ζεολιθικών τοφφών εύκολα λαμβάνονται με την κοπή του πετρώματος, είναι ανέξοδες και έχουν την ικανότητα να ελεγχθούν την υγρασία και τη θερμοκρασία εντός της κατοικίας. Ένα ασθενές χαρακτηριστικό για τους λίθους από ζεολιθικούς τόφφους, είναι αυτές παρουσιάζουν μέτρια ανθεκτικότητα στην αποσάθρωση στις καιρικές συνθήκες και στους ατμοσφαιρικούς παράγοντες. Σε συγκεκριμένες έρευνες επίσης απαιτείται συντήρηση και αποκατάσταση των ζεολιθικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στην κατασκευή αρχαιολογικών και ιστορικών μνημείων. Η έρευνα πρέπει να επικεντρωθεί στις βασικές και τεχνολογικές πτυχές για τη χρήση των ζεολιθικών τοφφών στην παραγωγή τσιμέντου. Η πρόσθετη έρευνα απαιτείται να εξηγήσει γιατί κάποια ζεολιθικά υλικά έχουν καλύτερη δραστηριότητα από την υαλώδη ποζολάνη. Μελέτες απαιτούνται για να καθοριστούν οι μηχανισμοί για τις αντιδράσεις που εμπλέκουν ζεολίθους π.χ. αλληλεπίδραση ασβέστου-ζεόλιθου κατά τη διάρκεια ενυδάτωσης και σκλήρυνσης ποζολανικών

τσιμέντων και υδραυλικών ασβεστο-κονιαμάτων, καθώς επίσης η επιρροή των ζεολίθων στη μείωση του κινδύνου των αλκαλικών αντιδράσεων στα αδρανή υλικά. Απαιτούνται μελέτες ακόμα, για να βρεθεί ο καλύτερος τύπος ζεόλιθου και ο καλύτερος λόγος ζεόλιθου/τσιμέντου, για να αποκτηθούν τα μέγιστα οφέλη στη χρήση των ζεολιθικών τόφφων στην τσιμεντοβιομηχανία.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνόγλωσση

- Αποστολίδης Ν.Α. (2010). Ορυκτολογία και δεσμευτική ικανότητα των ζεολιθοφόρων σχηματισμών Βορείου Γουρουνορέματος (Αβδέλλα Έβρου) και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές. Τμήμα Γεωλογίας, ΣΘΕ, ΑΠΘ, Διατριβή Ειδίκευσης, Θεσσαλονίκη.
- Βλάχου Μ. (2003). Τριτογενής ηφαιστειότητα της Σαμοθράκης και συνδεδεμένα με αυτήν βιομηχανικά ορυκτά (ζεόλιθοι, Κ-άστριοι). Τμήμα Γεωλογίας, Σ.Θ.Ε., Α.Π.Θ., Διδακτορική Διατριβή, Θεσσαλονίκη.
- Βογιατζής Δ. (2009). Χρήση ιπτάμενης τέφρας και φυσικού ζεόλιθου στην παρασκευή ελαφροβαρών κονιαμάτων. Τμήμα Γεωλογίας, Σ.Θ.Ε., Α.Π.Θ., Διδακτορική Διατριβή, Θεσσαλονίκη.
- Βογιατζής Δ., Χρηστάρας Β., Φιλίππιδης Α., Κασώλη-Φουρναράκη Α., Καντηράνης Ν., Μοροπούλου Α. & Μπακόλας Α. (2008). Αξιολόγηση της Συμπαγοποίησης Κονιαμάτων Τσιμέντου-Άμμου-Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου με Τεχνικές Υπερήχων. 1ο Πανελ. Συν. Δομικών Υλικών, Αθήνα, Πρακτ., Β, 1099-1110.
- Βούτα Σ. (2009). Ορυκτολογία και δεσμευτική ικανότητα ζεόλιθου Βορείου Ξεροβουνίου (Αβδέλλα Έβρου) και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές. Τμήμα Γεωλογίας, ΣΘΕ, ΑΠΘ, Διατριβή Ειδίκευσης, Θεσσαλονίκη.
- Καλαμπαλίκη Σ. (2009). Ορυκτολογία και δεσμευτική ικανότητα ζεόλιθου Κεντρικού Ξεροβουνίου (Αβδέλλα Έβρου) και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές. Τμήμα Γεωλογίας, ΣΘΕ, ΑΠΘ, Διατριβή Ειδίκευσης, Θεσσαλονίκη.
- Μάραντος Ι. (2004). Μελέτη εξαλλοιώσεων Τριτογενών ηφαιστειτών λεκάνης Φερών Ν. Έβρου, με έμφαση στη γένεση των ζεόλιθων και των πιθανών εφαρμογών τους. Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Διδακτορική Διατριβή, Χανιά.
- Μισαηλίδης Π., Γκοντελίτσας Α. & Φιλίππιδης Α. (1994). Δέσμευση Καισίου από ζεολιθοφόρο πέτρωμα της περιοχής Μεταξάδων (Ν. Έβρου, Θράκη). 15ο Πανελ. Συν. Χημείας, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., Α, 218-221.
- Τζάμος Ε. (2009). Ορυκτολογία και δεσμευτική ικανότητα ζεόλιθου Νοτίου Ξεροβουνίου (Αβδέλλα Έβρου) και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές. Τμήμα Γεωλογίας, ΣΘΕ, ΑΠΘ, Διατριβή Ειδίκευσης, Θεσσαλονίκη.
- Τζάμος Ε., Αποστολίδης Ν., Παραγιός Ι., Καντηράνης Ν., Παπαστέργιος Γ., Φιλίππιδης Α., Σικαλίδης Κ. & Τσιραμπίδης Α. (2011). Ικανότητα ανταλλαγής ιόντων ζεολιθικών τόφων Γουρουνορέματος (Αβδέλλα Έβρου) και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές. 4ο Περιβαλ. Συν. Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 8σ.
- Τζάμος Ε., Φιλίππιδης Α., Τσιραμπίδης Α., Παπαδόπουλος Α., Αποστολίδης Ν., Βούτα Σ., Καλαμπαλίκη Σ. & Παραγιός Ι. (2012). Ορυκτολογία, χημεία και ικανότητα ανταλλαγής ιόντων των ζεολιθικών τόφων Αβδέλλας-Μεταξάδων (Έβρος, Ελλάδα). Επιστ. Επετ., Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 101, 119-124.
- Τσιραμπίδης Α.Ε. (1991). Μελέτη των ζεολιθοφόρων ηφαιστειοκλαστικών ιζημάτων των Μεταξάδων Έβρου. Ορυκτός Πλούτος, 72, 41-48.
- Φιλίππιδης Α. (2005). Εξυγίανση και προστασία των υδάτων της λίμνης Κορώνειας με φυσικό ζεόλιθο. 13ο Σεμ. Προστασία του Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 73-84.
- Φιλίππιδης Α. (2007). Ζεόλιθοι Δήμου Τριγώνου του Νομού Έβρου στη βιομηχανική, αγροτική, κτηνοτροφική και περιβαλλοντική τεχνολογία. Ημερίδα: Δυνατότητες Ανάπτυξης στο Βόρειο Έβρο, Πετρωτά, Πρακτ., 89-107

- Φιλίππιδης Α. (2009). Διαχείριση αστικών λυμάτων και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων με Ελληνικό φυσικό ζεόλιθο. Άρθρο ανασκόπησης. Κοινό Συνέδριο ΕΥΕ & ΕΕΔΥΠ: Ολοκληρωμένη διαχείριση υδατικών πόρων, Βόλος, Πρακτ., 2, 829-836.
- Φιλίππιδης Α. (2011). Φυσικοί ζεόλιθοι-Εφαρμογή στις καλλιέργειες. Ημερίδα: Πολυδύναμες Καλλιέργειες, Αιανή, 1σ.
- Φιλίππιδης Α. (2014). Ζεόλιθοι-Φυσικοί Ζεόλιθοι-Ζεολιθικοί Τόφφοι-Πολύ Υψηλής Ποιότητας-Χρήσεις 1982-2014. Θεσσαλονίκη.
- Φιλίππιδης Α. & Καντηράνης Ν. (2005). Βιομηχανικές, αγροτικές, κτηνοτροφικές και περιβαλλοντικές χρήσεις των φυσικών ζεολιθών της Θράκης. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 37, 90-101.
- Φιλίππιδης Α. & Κασώλη-Φουρναράκη Α. (2000). Δυνατότητα χρήσης Ελληνικών φυσικών ζεολιθών στην ανάπλαση λιγνιτωρυχείων του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου. 1ο Συν. Επιτρ. Οικον. Γεωλ. Ορυκτ. Γεωχ., ΕΓΕ, Κοζάνη, Πρακτ., 506-515.
- Φιλίππιδης Α. & Κασώλη-Φουρναράκη Α. (2002). Διαχείριση υδάτινων οικοσυστημάτων με τη χρήση Ελληνικών φυσικών ζεολιθών. 12ο Σεμ. Προστασία του Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 75-82.
- Φιλίππιδης Α. & Τσιραμπίδης Α. (2012). Ποιοτικά χαρακτηριστικά των Ελληνικών ζεολιθών, περιβαλλοντικές, βιομηχανικές, αγροτικές και υδατικές χρήσεις του Ελληνικού φυσικού ζεολίθου: Ανασκόπηση. Επιστ. Επετ., Τμ. Γεωλογίας, ΑΠΘ, 101, 125-133.
- Φιλίππιδης Α., Κασώλη-Φουρναράκη Α., Χαριστός Δ. & Τσιραμπίδης Α. (1997). Οι Ελληνικοί ζεόλιθοι ως μέσο απομάκρυνσης από το νερό ιχνοστοιχείων και ρύθμισης του pH. 4ο Υδρογ. Συν., Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 539-546.
- Φιλίππιδης Α., Καντηράνης Ν., Δρακούλης Α. & Βογιατζής Δ. (2006). Εξυγίανση και προστασία της λίμνης Κορώνειας με φυσικό ζεόλιθο. 2ο Συν. Συμβ. Περιβάλλοντος ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 273-279.
- Φιλίππιδης Α., Σιώμος Α., Μπαρμπαγιάννης Ν. & Φιλίππιδης Σ. (2007). Αγροτικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές με τη Χρήση Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου των Πετρωτών Έβρου. Συν. Jean Monnet: Βιώσιμη ανάπτυξη στην Ευρώπη, Βέροια, Πρακτ., 557-569.
- Φιλίππιδης Α., Αποστολίδης Ν., Παραγιός Ι. & Φιλίππιδης Σ. (2008α). Παραγωγή άοσμης λυματολάσπης, καθαρισμός υγρών αποβλήτων βαφείου και αστικών λυμάτων, με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. 3ο Περιβαλ. Συν. Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 8σ.
- Φιλίππιδης Α., Αποστολίδης Ν., Παραγιός Ι. & Φιλίππιδης Σ. (2008β). Καθαρισμός βιομηχανικών υγρών αποβλήτων βαφείου και παραγωγή συνεκτικής ζεο-λάσπης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. 8ο Υδρεγεωλ. Συν. Ελλάδας, Αθήνα, Πρακτ., 2, 783-788.
- Φιλίππιδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλίππιδης Σ. & Παραγιός Ι. (2008γ). Καθαρισμός αστικών λυμάτων, παραγωγή άοσμης και συνεκτικής ζεο-λυματολάσπης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. 8ο Υδρεγεωλ. Συν. Ελλάδας, Αθήνα, Πρακτ., 2, 789-798.
- Φιλίππιδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλίππιδης Σ. & Παραγιός Ι. (2009). Καθαρισμός αστικών λυμάτων και παραγωγή άοσμης-συνεκτικής λυματολάσπης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. ΥΔΡΟΓΑΙΑ, 425-434.
- Φιλίππιδης Α., Μουστάκα-Γούνη Μ., Κατσιάπη Μ. & Φιλίππιδης Σ. (2011α). Απομάκρυνση κυανοβακτηρίων με τη χρήση Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου. 4ο Περιβαλ. Συν. Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 9σ.
- Φιλίππιδης Α., Τσιραμπίδης Α., Τζάμος Ε., Βογιατζής Δ., Παπαστέργιος Γ., Γεωργιάδης Ι., Παπαδόπουλος Α. & Φιλίππιδης Σ. (2011β). Καθαρισμός Υγρών Αποβλήτων της Βιομηχανικής Ζώνης Θεσσαλονίκης με τη χρήση Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου. 21ο Πανελ. Συν. Χημείας, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 8σ.

- Φιλίππιδης Α., Γκοντελίτσας Α., Τζάμος Ε., Γκαμαλέτσος Π. & Φιλίππιδης Σ. (2012). Παραγωγή άοσμης-συνεκτικής ζεο-λυματολάσπης και ζεο-λάσπης με φυσικό ζεόλιθο. 4ο Διεθν. Συν. Ελλ. Εταιρ. Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων, Αθήνα, Πρακτ., 355-360.
- Ξενόγλωσση*
- Baerlocher Ch., Meier W.M. & Olson D.H. 2001. Atlas of Zeolite Framework Types. Elsevier, Amsterdam.
- Barbieri M., Castorina F., Masi U., Garbarino C., Nicoletti M., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A. & Mignardi S. (2001). Geochemical and isotopic evidence for the origin of rhyolites from Petrota (Northern Thrace, Greece) and geodynamic significance. Chem. Erde, 61, 13-29.
- Basile A., Cacciola G., Colella C., Mercadante L. & Pansini M. (1992). Thermal conductivity of natural zeolite-PTFE composites. Heat Recovery Systems, 12, 497-503.
- Bish D.L. & Ming D.W. (2001). Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, Vol. 45, Miner. Soc. Amer. & Geochem. Soc., Virginia, USA.
- Charistos D., Godelitsas A., Tsipis C., Sofoniou M., Dwyer J., Manos G., Filippidis A. & Triantafyllidis C. (1997). Interaction of natrolite and thomsonite intergrowths with aqueous solutions of different initial pH values at 25o C in the presence of KCl: Reaction mechanisms. Appl. Geochem., 12, 693-703.
- Colella C. & Mumpton F.A. (2000). Natural Zeolites for the Third Millenium. De Frede Editore, Napoli.
- Colella C., De'Gennaro M. & Aiello R. (2001). Use of zeolitic tuff in the building industry. In: Natural Zeolites (Bish & Ming eds), MSA, Rev. Miner. Geochem., 45, 551-587.
- De' Genaro M. & Langella A. (1996). Italian zeolitized rocks of technological interest. Mirel. Deposita, 31, 452-472.
- De' Genaro M., Colella C., Aiello R. & Franco E. (1984). Italian zeolites 2. Mineralogical and technical features of Campanian tuff. Industrial Minerals, 204, 97-109.
- De' Genaro M., Petrosino P., Conte M., Munno R. & Colella C. (1990). Zeolite chemistry and distribution in a Napolitan yellow tuff deposit. Eur. J. Meral., 2, 779-786.
- De' Genaro M., Fuscaldo M.D. & Colella C. (1993). Weathering mechanisms of monumental tuff-stone masonries in downtown Naples. Sci. Technol. Cultural Heritage, 2, 53-62.
- De' Genaro M., Adabbo M. & Langella A. (1995). Hypothesis on the genesis of zeolites in some European volcanoclastic deposits. In: Natural Zeolites '93 (Ming & Mumpton eds), Brockport, New York, p.51-67.
- De' Genaro M., Incoronato A., Mastrolorenzo G., Adabbo M. & Spina G. (1999). Depositional mechanisms and alteration processes in different types of pyroclastic deposits from Campi Flegrei volcanic field (southern Italy). J. Volcan. Geoth. Res., 91, 303-320.
- Djurova E.G. & Milakovska-Vergilova Z.I. (1996). Redeposited zeolitic rocks from the NE Rhodopes, Bulgaria. Mineral. Deposita, 31, 523-528.
- Filippidis A. (1993). New find of moissanite in the Metaxades zeolite-bearing volcanoclastic rocks, Thrace County, Greece. N. Jb. Miner. Msh, 11, 521-527.
- Filippidis A. (2008). Treatment and recycling of municipal and industrial waste waters using Hellenic Natural Zeolite. AQUA 3rd Intern. Conf. Water Sci. & Techn., Athens, Proc., 5p.
- Filippidis A. (2010a). Environmental, industrial and agricultural applications of Hellenic Natural Zeolite. Hellenic J. Geosci., 45, 91-100.

- Filippidis A. (2010b). Purification of municipal wastewaters and production of odorless and cohesive zeo-sewage sludge, using Hellenic Natural Zeolite. Scientific Annals, School of Geology, Aristotle Univ., 100, 55-62.
- Filippidis A. (2013). Industrial and municipal wastewater treatment by zeolitic tuff. Water Today, Jan., V(X), 34-38.
- Filippidis A. & Kantiranis N. (2007). Experimental neutralization of lake and stream waters from N. Greece using domestic HEU-type rich natural zeolitic material. Desalination, 213, 47-55.
- Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. (2000). Environmental uses of natural zeolites from Evros district, Thrace, Greece. Fifth Intern. Conf. Environ. Pollution, Thessaloniki, Proc., 149-155.
- Filippidis A., Kougoulis C. & Michailidis K. (1988). Sr-bearing stilbite in a quartz-monzonite from Vathi, Kilkis, Northern Greece. Schweiz. Miner. Petr. Mitt., 68, 67-76.
- Filippidis A., Godelitsas A., Charistos D., Misaelides P. & Kassoli-Fournaraki A. (1996). The chemical behavior of natural zeolites in aqueous environments: Interactions between low-silica zeolites and 1M NaCl solutions of different initial pH-values. Appl. Clay Sci., 11, 199-209.
- Filippidis A., Kantiranis N., Drakoulis A. & Vogiatzis D. (2005). Quality, pollution, treatment and management of drinking, waste, underground and surface waters, using analcime-rich zeolitic tuff from Samos island, Hellas. 7th Hellenic Hydrogeol. Conf., Athens, Proc., 2, 219-224.
- Filippidis A., Kantiranis N., Stamatakis M., Drakoulis A. & Tzamos E. (2007). The cation exchange capacity of the Greek zeolitic rocks. Bull. Geol. Soc. Greece, 40(2), 723-735.
- Filippidis A., Apostolidis N., Paragios I. & Philippidis S. (2008a). Zeolites clean up. Industrial Minerals, 487, 68-71.
- Filippidis A., Apostolidis N., Philippidis S. & Paragios I. (2008b). Purification of industrial and urban wastewaters, production of odorless and cohesive zeo-sewage sludge using Hellenic Natural Zeolite. Second Intern. Conf. Small Decentral. Water & Wastewater Treat. Plants, Skiathos, Proc., 403-408.
- Filippidis A., Apostolidis N., Paragios I. & Philippidis S. (2008c). Purification of dye-work and urban wastewaters, production of odorless and cohesive zeo-sewage sludge, using Hellenic Natural Zeolite. 1st Intern. Conf. Hazardous Waste Manag., Chania, Proc., 8p.
- Filippidis A., Apostolidis N., Paragios I. & Philippidis S. (2008d). Safe management of sewage sludge, produced by treatment of municipal sewage with Hellenic Natural Zeolite. AQUA 3rd Intern. Conf. Water Sci. & Techn., Athens, Proc., 5p.
- Filippidis A., Papastergios G., Apostolidis N., Paragios I., Philippidis S. & Sikalidis C. (2009). Odorless and cohesive zeo-sewage sludge produced by Hellenic Natural Zeolite treatment. 3rd AMIREG Intern. Conf. Assess. Footprint Res. Utilization & Hazardous Waste Manag., Athens, Proc., 96-100.
- Filippidis A., Papastergios G., Apostolidis N., Philippidis S., Paragios I. & Sikalidis C. (2010a). Purification of urban wastewaters by Hellenic Natural Zeolite. Bull. Geol. Soc. Greece, 43(5), 2597-2605.
- Filippidis A., Moustaka-Gouni M., Papastergios G., Katsiapi M., Kantiranis N., Karamitsou V., Vogiatzis D. & Philippidis S. (2010b). Cyanobacteria removal by Hellenic Natural Zeolite. Third Intern. Conf. Small Decentral. Water & Wastewater Treat. Plants, Skiathos, Proc., 383-387.
- Filippidis A., Tsirambides A., Kantiranis N., Tzamos E., Vogiatzis D., Papastergios G., Papadopoulos A. & Philippidis S. (2011). Purification of wastewater from Sindos industrial area of Thessaloniki (N. Greece) using Hellenic Natural Zeolite. Environ. Earth Sci., Springer Berlin, Advances Res. Aquatic Environ., 2, 435-442.

- Filippidis A., Kantiranis N., Vogiatzis D., Tzamos E., Papastergios G. & Philippidis S. (2012). Odourless-cohesive zeosewage sludge production and urban wastewater purification by natural zeolite. Intern. Conf. Prot. Restor. Environ. XI, Thessaloniki, Proc., 582-588.
- Filippidis A., Godelitsas A., Kantiranis N., Gamaletsos P., Tzamos E. & Philippidis S. (2013). Neutralization of sludge and purification of wastewater from Sindos industrial area of Thessaloniki (Greece) using natural zeolite. Bull. Geol. Soc. Greece, 47, 8p.
- Fitzner B. & Lehnert L. (1990). Rhenish tuff. A widespread, weathering-susceptible natural stone. 6th Int. Congr. Int. Assoc. Enfn. Geol., Balkema, Rotterdam, p.3181-3188.
- Fragoulis D., Chaniotakis E. & Stamatakis M.G. (1997). Zeolitic tuffs of Kimolos island, Aegean sea, Greece and their industrial potential. Cement & Concrete Res., 27(6), 889-905.
- Godelitsas A., Misaelides P., Charistos D., Philippidis A. & Anousis I. (1996a). Interaction of HEU-type zeolite crystals with Thorium aqueous solutions. Chem. Erde, 56, 143-156.
- Godelitsas A., Misaelides P., Philippidis A., Charistos D. & Anousis I. (1996b). Uranium sorption from aqueous solutions on sodium-form of HEU-type zeolite crystals. J. Radioanal. Nucl. Chem., 208, 393-402.
- Godelitsas A., Charistos D., Dwyer J., Tsipis C., Philippidis A., Hatzidimitriou A. & Pavlidou E. (1999). Copper (II)-loaded HEU-type zeolite crystals: characterization and evidence of surface complexation with N,N-diethyldithiocarbamate anions. Microp. Mesop. Mat., 33, 77-87.
- Godelitsas A., Charistos D., Tsipis A., Tsipis C., Philippidis A., Triantafyllidis C., Manos G. & Siapakas D. (2001). Characterisation of zeolitic materials with a HEU-type structure modified by transition metal elements: Definition of acid sites in Nickel-loaded crystals in the light of experimental and quantum-chemical results. Chem. Eur. J., 7, 3705-3721.
- Godelitsas A., Charistos D., Tsipis C., Misaelides P., Philippidis A. & Schindler M. (2003). Heterostructures patterned on aluminosilicate microporous substrates: Crystallisation of cobalt (III) tris(N,N-diethyldithiocarbamate) on the surface of HEU-type zeolite. Microp. Mesop. Mat., 61, 69-77.
- Gottardi G. & Galli E. (1985). Natural Zeolites. Springer-Verlag, Berlin.
- Greco G. (1994). The Greeks on the shores of ancient Campania. Int. Assoc. Sedimentologists, De Frede, Napoli, Italy, 47p.
- Haidouti C. (1997). Inactivation of mercury in contaminated soils using natural zeolites. Sci. Total Envir., 208, 105-109.
- Hall A. & Stamatakis M.G. (1992). Ammonium in zeolitized tuffs of the Karlovassi basin, Samos, Greece. Can. Miner., 30, 423-430.
- Hall A., Stamatakis M.G. & Walsh J.N. (1994). Ammonium enrichment associated with diagenetic alteration in Tertiary pyroclastic rocks from Greece. Chem. Geol., 118, 173-183.
- Kantiranis N., Stamatakis M., Philippidis 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., Philippidis A. & Paraskevopoulos K. (2006). Thermal distinction of HEU-type mineral phases contained in Greek zeolite-rich volcanoclastic tuffs. Eur. J. Miner., 18(4), 509-516.
- Kantiranis N., Sikalidis C., Papastergios G., Squires C. & Philippidis A. (2010). Continuous extra-framework Na⁺ release from Greek Analcime-rich volcanoclastic rocks on exchange with NH₄⁺. Scientific Annals, Geology, Aristotle Univ., 100, 81-87.

- 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. Environ. Manag.*, 92, 1569-1576.
- Kassoli-Fournaraki A., Stamatakis M., Hall A., Filippidis A., Michailidis K., Tsirambides A. & Koutles Th. (2000). The Ca-rich clinoptilolite deposit of Pentalofos, Thrace, Greece. In: *Natural Zeolites for the Third Millennium* (Colella & Mumpton, Eds), De Frede, Napoli, 193-202.
- Kirov G.N., Filippidis A., Tsirambides A., Tzvetanov R.G. & Kassoli-Fournaraki A. (1990). Zeolite-bearing rocks in Petrota area (Eastern Rhodope Massif, Greece). *Geologica Rhodopica*, 2, 500-511.
- Kitsopoulos K.P. (1997a). The genesis of a mordenite deposit by hydrothermal alteration of pyroclastics on Polyegos Island, Greece. *Clays & Clay Minerals*, 45(5), 632-648.
- Kitsopoulos K.P. (1997b). Comparison of the methylene blue absorption and the ammonium acetate saturation methods for determination of CEC values of zeolite-rich tuffs. *Clay Minerals*, 32, 319-322.
- Kitsopoulos K.P. (1999). Cation-exchange capacity (CEC) of zeolitic volcanoclastic materials: Applicability of the ammonium acetate saturation (AMAS) method. *Clays & Clay Minerals*, 47(6), 688-696.
- Kitsopoulos K.P. (2001). The relationship between the thermal behaviour of clinoptilolite and its chemical composition. *Clays & Clay Minerals*, 49(3), 236-243.
- Kitsopoulos K.P. & Dunham A.C. (1996). Heulandite and mordenite-rich tuffs from Greece: A potential source for pozzolanic materials. *Mineralium Deposita*, 31, 576-583.
- Kitsopoulos K.P. & Dunham A.C. (1998). Compositional variations of mordenite from Polyegos island, Greece: Na-Ca and K-rich mordenite. *Eur. J. Miner.*, 10, 569-577.
- Koizumi M. & Goto Y. (1993). Preparation of porous building materials from a mixture of Ohyaishi zeolite and aplite. In: *Natural Zeolites '93* (Ming & Mumpton eds), Brockport, New York, p.137-138.
- Koutles Th., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A. & Tsirambides A. (1995). Geology and geochemistry of the Eocene zeolitic-bearing volcanoclastic sediments of Metaxades, Thrace, Greece. *Estudios Geologicos*, 51, 19-27.
- Kyriakis S.C., Papaioannou D.S., Alexopoulos C., Polizopoulou Z., Tzika E.D. & Kyriakis C.S. (2002). Experimental studies on safety and efficacy of the dietary use of a clinoptilolite-rich tuff in sows: a review of recent research in Greece. *Microp. Mesop. Mat.*, 51, 65-74.
- Langella A. & Adabbo M. (1994). Field guide to the tuff deposits of northern Latium. 10th Int. Zeolite Conf. De Frede, Napoli, Italy, AIZ, 3, 45p.
- Marantos I., Kosharis G., Perdikatsis V., Karantassi S., Michael C. & Papadopoulos P. (1997). A preliminary study on the zeolitic tuffs in the Komotini-Sappes, Tertiary basin, W. Thrace, NE Greece. In: *Natural Zeolites* (Kirov, Filizova & Petrov, Eds), Pensoft publ., Sofia-Moscow, 276-281.
- Marantos I., Markopoulos T. & Christidis G.E. (2007). Zeolitic alteration in the Tertiary Feres volcano-sedimentary basin, Thrace, NE Greece. *Mineralogical Magazine*, 71(3), 327-346.
- Marantos I., Markopoulos Th., Christidis G.E. & Perdikatsis V. (2008). Geochemical characteristics of the alteration of volcanic and volcanoclastic rocks in the Feres Basin, Thrace, NE Greece. *Clay Minerals*, 43, 575-595.
- McCarl H. (1983). Aggregates-lightweight aggregates. In: *Industrial Minerals and Rocks* (Lefond ed), Soc. Min. Eng Am Inst. Min. Metall. Petrol. Eng., New York, p.81-95.

- Misaelides P., Godelitsas A. & Filippidis A. (1995a). The use of zeoliferous rocks from Metaxades-Thrace, Greece, for the removal of caesium from aqueous solutions. *Fresenius Environ. Bull.*, 4, 227-231.
- Misaelides P., Godelitsas A., Filippidis A., Charistos D. & Anousis I. (1995b). Thorium and uranium uptake by natural zeolitic materials. *Sci. Total Environ.*, 173/174, 237-246.
- Mitchell S., Michels N.L., Kunze K. & Perez-Ramirez J. (2012). Visualization of hierarchically structured zeolite bodies from macro to nano length scales. *Nature Chem.*, 4, 825-831.
- Mumpton F.A. (1978). Natural Zeolites: A new industrial mineral commodity. In: *Natural Zeolites* (Sand & Mumpton eds), Pergamon, New York, p.3-27.
- Mumpton F.A. (1988). Development of uses for natural zeolites: A critical commentary. In: *Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites* (Kallo & Sherry eds), Akad. Kiado, Budapest, p.333-366.
- Mumpton F.A. (1996). The natural zeolite story. In: *Atti 3° Congr. Nazionale AIMAT* (Colella ed), De Frede, Napoli, Italy, 1, 31-64.
- Papaioannou D.S., Kyriakis S.C., Papasteriadis A., Roumbies N., Yannakopoulos A. & Alexopoulos C. (2002a). A field study on the effect of in-feed inclusion of a natural zeolite (clinoptilolite) on health status and performance of sows/gilts and their litters. *Res. Vet. Sci.*, 72, 51-59.
- Papaioannou D.S., Kyriakis S.C., Papasteriadis A., Roumbies N., Yannakopoulos A. & Alexopoulos C. (2002b). Effect of in-feed inclusion of a natural zeolite (clinoptilolite) on certain vitamin, macro and trace element concentrations in the blood, liver and kidney tissues of sows. *Res. Vet. Sci.*, 72, 61-68.
- Pe-Piper G. & Tsoilis-Katagas P. (1991). K-rich mordenite from Late Miocene rhyolitic tuffs, Island of Samos, Greece. *Clays & Clay Minerals*, 39(3), 239-247.
- Perry R.H. Green D. & Maloney J.O. (1984). *Perry's Chemical Engineers Handbook*. McGraw-Hill, New York.
- Perraki Th. & Orfanoudaki A. (2004). Mineralogical study of zeolites from Pentalofos area, Thrace, Greece. *Appl. Clay Sci.*, 25, 9-16.
- Perraki Th., Kakali G. & Kontoleon F. (2003). The effect of natural zeolites on the early hydration of Portland cement. *Microp. Mesop. Mat.*, 61, 205-212.
- Scarmozzino R. Aiello R. & Santucci A. (1980). Chabazite tuff for thermal storage. *Solar Energy*, 24, 415-416.
- 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.
- Stamatakis M.G. (1989a). Authigenic silicates and silica polymorphs in the Miocene saline-alkaline deposits of the Karlovassi basin, Samos, Greece. *Econ. Geol.*, 84, 788-798.
- Stamatakis M.G. (1989b). A boron-bearing potassium feldspar in volcanic ash and tuffaceous rocks from Miocene lake deposits, Samos Island, Greece. *Amer. Miner.*, 74, 230-235.
- Stamatakis M.G., Hall A. & Hein J.R. (1996). The zeolite deposits of Greece. *Mineralium Deposita*, 31, 473-481.
- Torii K. (1978). Utilization of natural zeolites in Japan. In: *Natural Zeolites* (Sand & Mumpton eds), Pergamon, New York, p.441-450.
- Tsirambides A. & Filippidis A. (2012). Exploration key to growing Greek industry. *Industrial Minerals*, 533, 44-47.
- Tsirambides A., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A. & Soldatos K. (1989). Preliminary results on clinoptilolite-containing volcanoclastic sediments from Metaxades, NE Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 23(2), 451-460.

- Tsirambides A., Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. (1993). Zeolitic alteration of Eocene volcanoclastic sediments at Metaxades, Thrace, Greece. *Appl. Clay Sci.*, 7, 509-526.
- Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filizova L.D. (1992). *Natural Zeolites*. Ellis Horwood, New York.
- Tserveni-Gousi A.S., Yannakopoulos A.L., Katsaounis N.K., Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. (1997). Some interior egg characteristics as influenced by addition of Greek clinoptilolitic rock material in the hen diet. *Archiv Geflugelk.*, 61(6), 291-296.
- Tsolis-Katagas P. & Katagas C. (1989). Zeolites in pre-caldera pyroclastic rocks of the Santorini volcano, Aegean sea, Greece. *Clays & Clay Minerals*, 37(6), 497-510.
- Tsolis-Katagas P. & Katagas C. (1990). Zeolitic diagenesis of Oligocene pyroclastic rocks of the Metaxades area, Thrace, Greece. *Mineralogical Magazine*, 54, 95-103.
- Tzamos E., Filippidis A., Kantiranis N., Sikalidis C., Tsirambidis A., Papastergios G. & Vogiatzis D. (2010). Uptake ability of zeolitic rock from South Xerovouni, Avdella, Evros, Hellas. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 43(5), 2762-2772.
- Tzamos E., Kantiranis N., Papastergios G., Vogiatzis D., Filippidis A. & Sikalidis C. (2011). Ammonium exchange capacity of the Xerovouni zeolitic tuffs, Avdella area, Evros Prefecture, Greece. *Clay Minerals*, 46, 179-187.
- Vogiatzis D., Kantiranis N., Filippidis A., Tzamos E. & Sikalidis C. (2012). Hellenic Natural Zeolite as a replacement of sand in mortar: Mineralogy monitoring and evaluation of its influence on mechanical properties. *Geosci.*, 2, 298-307.
- Voudouris P., Magganis A., Kati M., Gerogianni N., Kastanioti G. & Sakelaris G. (2010). Mineralogical constraints to the formation of vein-type zeolites from Kizari area, Thrace Northern Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 43(5), 2786-2797.
- Yannakopoulos A.L., Tserveni-Gousi A.S. & Christaki E. (1998). Effect of natural zeolite on yolk:albumen ratio in hen eggs. *Br. Poultry Sci.*, 39, 506-510.
- Yannakopoulos A., Tserveni-Gousi A., Kassoli-Fournaraki A., Tsirambides A., Michailidis K., Filippidis A. & Lutat U. (2000). Effects of dietary clinoptilolite-rich tuff on the performance of growing-finishing pigs. In: *Natural Zeolites for the Third Millennium* (Colella & Mumpton, Eds), De Frede, Napoli, 471-481.