



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ



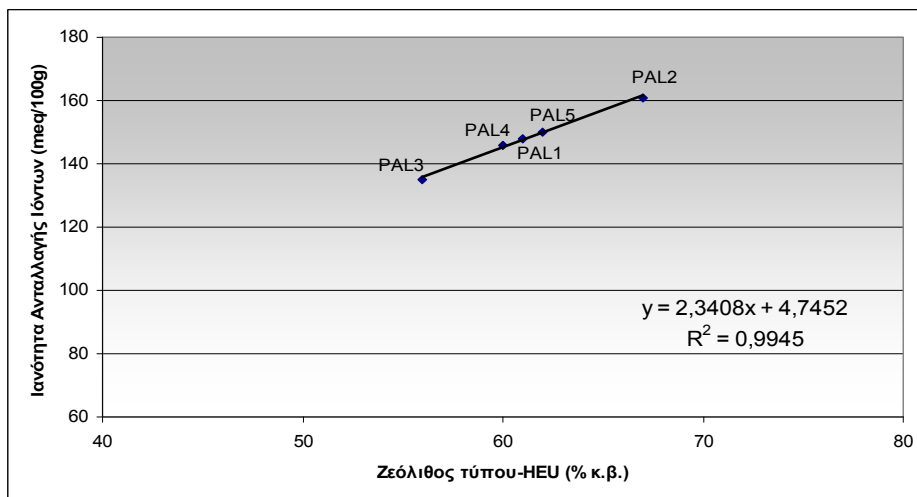
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

ΔΟΜΝΑ Χ. ΡΟΥΣΙΔΟΥ

Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΟΙ ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΙ ΤΟΦΦΟΙ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΠΑΛΙΟΥΡΙΟΥ ΝΟΜΟΥ ΕΒΡΟΥ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

2015

ΔΟΜΝΑ Χ. ΡΟΥΣΙΔΟΥ

Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΟΙ ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΙ ΤΟΦΦΟΙ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΠΑΛΙΟΥΡΙΟΥ ΝΟΜΟΥ ΕΒΡΟΥ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας στα πλαίσια του Προγράμματος
Μεταπτυχιακών Σπουδών “Γεωλογία και Γεωπεριβάλλον” της Ειδίκευσης “Ορυκτοί
Πόροι-Περιβάλλον”

Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας

Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 12/02/2015

Εξεταστική Επιτροπή

Καθηγητής Α. Φιλιππίδης, Επιβλέπων

Επίκ. Καθηγητής Ν. Καντηράνης, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

Επίκ. Καθηγήτρια Λ. Παπαδοπούλου, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

Αφιερώνεται στον Ανέστη
μου και την Ιωάννα μου.

© Δόμνα Χ. Ρουσίδου, Domna C. Rousidou, 2015

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

ΟΙ ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΙ ΤΟΦΦΟΙ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΠΑΛΙΟΥΡΙΟΥ ΝΟΜΟΥ ΕΒΡΟΥ

THE PALIOURI ZEOLITIC TUFFS OF EVROS PREFECTURE (GREECE)

M. Sci. Thesis, School of Geology, Faculty of Sciences, Aristotle University of Thessaloniki, Hellas

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

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

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Πρόλογος	Σελ. 2
2. Ποιοτικά χαρακτηριστικά ζεολιθικών τόφφων	3
3. Ελληνικοί ζεολιθικοί τόφφοι	7
4. Γεωλογική τοποθέτηση και δειγματοληψία	12
5. Μέθοδοι έρευνας	15
6. Αποτελέσματα	20
7. Συζήτηση και συμπεράσματα	27
8. Περίληψη	32
9. Abstract	33
10. Βιβλιογραφία	34-40

1. Πρόλογος

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης (Μ.Δ.Ε.) πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Γεωλογία και Γεωπεριβάλλον» στην ειδίκευση «Ορυκτοί Πόροι – Περιβάλλον» του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (Α.Π.Θ.).

Αντικείμενο της Μ.Δ.Ε. είναι η μελέτη της ορυκτολογικής και χημικής σύστασης, της ορυκτοχημείας, καθώς και της δεσμευτικής ικανότητας των ζεολιθικών τόφφων του Παλιουρίου του Νομού Έβρου. Για το σκοπό αυτό συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν πέντε αντιπροσωπευτικά δείγματα των ζεολιθικών τόφφων.

Η περάτωση της Μ.Δ.Ε. έγινε υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Ανέστη Φιλιππίδη. Η τριμελής συμβουλευτική επιτροπή όπως ορίστηκε από τη Γ.Σ.Ε.Σ. 203/27-06-2014 του Τμήματος Γεωλογίας αποτελείται από τους κ. Ανέστη Φιλιππίδη Καθηγητή Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ., κ. Νικόλαο Καντηράνη Επικ. Καθηγητή Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. και κα. Λαμπρινή Παπαδοπούλου Επικ. Καθηγήτρια Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στους Καθηγητές της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής και ιδιαίτερα στον κ. Ανέστη Φιλιππίδη για την συνεργασία και επίβλεψη της Μ.Δ.Ε.

Δόμνα Χ. Ρουσίδου

Θεσσαλονίκη, Φεβρουάριος 2015.

2. Ποιοτικά χαρακτηριστικά ζεολιθικών τόφφων

Ζεολιθικός τόφφος είναι το πέτρωμα που περιέχει ένα ή περισσότερα από τα 67 είδη ζεολίθων. Οι ζεόλιθοι είναι ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών που αποτελούν μια ιδιαίτερη τάξη στερεών κρυσταλλικών μικροπορωδών υλικών. Η κρυσταλλική τους δομή είναι αξιοσημείωτα ανοιχτή, με όγκους κενών που φτάνουν μέχρι και το 50% του αφυδατωμένου μέλους. Υπάρχει σημαντικός κενός χώρος μέσα στο πλέγμα των ζεόλιθων. Αγωγοί ή κανάλια αρκετών Å στη διάμετρο οδηγούν μέσα σε μεγάλες τρισδιάστατες κοιλότητες όπου είναι δυνατό να απορροφηθούν διάφορες ενώσεις.

Το σύστημα των αγωγών και κοιλοτήτων είναι διαφορετικό σε κάθε ζεολιθική δομή, όπως είναι και τα μεγέθη των λιμένων εισόδου, επιτρέποντας έτσι σε μεγάλη ποικιλία συστατικών να δεσμεύονται σ'αυτά. Οι μεγάλες κοιλότητες μπορούν να πληρωθούν με μόρια νερού και διαφοροποιούν τους ζεόλιθους από τις άλλες ομάδες των τεκτοπυριτικών ορυκτών, αφού έχουν πιο συμπαγή δομή.

Η δομή αυτή του πλέγματος του ζεόλιθου επιτρέπει τα μόρια του νερού, αλλά και τα κατιόντα να μετακινούνται, εντός των καναλιών, έχοντας τη δυνατότητα να ανταλλάσσονται με άλλα κατιόντα χωρίς να επηρεάζεται σημαντικά η δομή του πλέγματος, προσδίδοντας στους ζεόλιθους την ικανότητα ανταλλαγής ιόντων. Η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων εκφράζεται από τον λόγο των χιλιοστοϊσοδύναμων ανταλλασόμενου ιόντος ανά 100 γραμμάρια (meq/100g) και όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της τόσο πιο θετικά είναι τα αποτελέσματα της εφαρμογής του ζεόλιθου. Επίσης εξαρτάται τόσο από την ποσότητα του ζεόλιθου που θα χρησιμοποιηθεί, όσο και από το είδος των βλαβερών ουσιών.

Η ικανότητα ιοντοανταλλαγής των ζεολίθων, επηρεάζεται από διάφορες παραμέτρους, όπως:

- (α) το είδος των ανταλλάξιμων κατιόντων.
- (β) τη θερμοκρασία.
- (γ) τη συγκέντρωση των κατιόντων στο διάλυμα.
- (δ) τα δομικά χαρακτηριστικά του υπό μελέτη ζεόλιθου.

Ο τελευταίος παράγοντας είναι αυτός που καθορίζει και την κατιοντική επιλεκτικότητα του κάθε ζεόλιθου (Mumpton 1977, Sand & Mumpton 1978, Gottardi & Galli 1985, Tsitsishvilli et al. 1992, Colella & Mumpton 2000, Baerlocher et al. 2001, Bish & Ming 2001).

Ο γενικός χημικός τύπος των ζεόλιθων είναι: $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ όπου M = άλκαλι ή αλκαλική γαία, n = σθένος κατιόντος, x = αριθμός από 2 μέχρι 10 και y = αριθμός από 2 μέχρι 7. Τα πιο διαδεδομένα φυσικά μέλη είναι το ανάλκιμο, ο κλινοπτιλόλιθος, ο εριονίτης, ο μορντενίτης, ο λομοντίτης, ο χαμπαζίτης, ο ευλανδίτης, ο νατρόλιθος και ο φιλλιψίτης.

Οι διάφορες χρήσεις των ζεολίθων εξαρτώνται από ένα εύρος φυσικών και χημικών τους ιδιοτήτων (Mumpton 1977, Sand & Mumpton 1978, Pond & Mumpton 1984, Gottardi & Galli 1985, Tsitsishvilli et al. 1992, Colella & Mumpton 2000, Baerlocher et al. 2001, Bish & Ming 2001) όπως:

- 1) Ικανότητα ιοντοανταλλαγής.
- 2) Υψηλός βαθμός αφυδάτωσης.
- 3) Χαμηλή πυκνότητα και μεγάλος κενός όγκος μετά από αφυδάτωση.
- 4) Σταθερότητα κρυσταλλικής δομής πολλών ζεολίθων μετά από αφυδάτωση.
- 5) Ομοιόμορφα κανάλια μοριακού μεγέθους στις άνυδρες δομές.
- 6) Ηλεκτρική αγωγιμότητα.
- 7) Απορρόφηση αερίων και υδρατμών.
- 8) Καταλυτικές ιδιότητες.

Ο ζεόλιθος με τις πολυάριθμες και πολύμορφες εφαρμογές/χρήσεις είναι ο ζεόλιθος τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης) που παρουσιάζει πινακοειδείς κρυστάλλους και περιέχει μικρο/νανοπόρους σε πλέγμα 10-μελών και 8-μελών δακτυλίων, διαστάσεων $7,5 \times 3,1 \text{ \AA}$, $4,6 \times 3,6 \text{ \AA}$ και $4,7 \times 2,8 \text{ \AA}$ (Baerlocher et al. 2001).

Ο ζεολίθος τύπου-HEU, δεσμεύει ανόργανες-οργανικές ενώσεις, ρυθμίζει προς το ουδέτερο το pH εδαφών και υδάτων, δρώντας ως δέκτης και ως δότης πρωτονίων. Η ρόφηση και καθήλωση διάφορων συστατικών στους μικρο/νανο-πόρους του ζεόλιθου τύπου-HEU, καθώς και τους μέσο- και μακρο-πόρους των ζεολιθικών τόφων, αποδίδονται σε διεργασίες απορρόφησης (ιοντο-ανταλλαγή), προσρόφησης και επιφανειακής επικάθισης. Σημαντικό ρόλο στις διεργασίες αυτές παίζουν οι επιφανειακές όξινες κατά Brønsted (+) και οι βασικές κατά Lewis (-) θέσεις των κρυστάλλων του ζεόλιθου τύπου-HEU (Misaelides et al. 1993, 1994, 1995a,b, Charistos et al. 1996, Filippidis et al. 1996, Godelitsas et al. 1996a,b, 1999, 2001, 2003, Kantiranis et al. 2002, Mitchell et al. 2012)

Ορισμένοι ζεολιθικοί τόφοι που περιέχουν υψηλά ποσοστά ζεόλιθου τύπου-HEU (>75 %κ.β.), παρουσιάζουν μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες και βρίσκουν ευρεία πεδία εφαρμογής στη βιομηχανική, αγροτική, κτηνοτροφική και περιβαλλοντική

τεχνολογία. Ο ζεόλιθος τύπου-HEU παρουσία οργανικών ουσιών, παρουσιάζει την ικανότητα να καθηλώνει μέταλλα και ενώσεις. Η παρουσία ινωδών ζεόλιθων (π.χ. εριονίτης, μορντενίτης, σκολεσίτης, νατρόλιθος, μεσόλιθος, ρογγιανίτης, μαζίτης, φερριερίτης) καθιστά απαγορευτική τη χρήση των ζεολιθικών τόφφων (Filippidis & Kassoli-Fournaraki 2000, Φιλιππίδης 2005, 2007, 2008, 2009, 2015α, Filippidis 2010α, 2013).

Τα σημαντικότερα ποιοτικά χαρακτηριστικά για βιομηχανικές, περιβαλλοντικές, υδατικές, αγροτικές και διατροφικές χρήσεις των ζεολιθικών τόφφων τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης) είναι δέκα (10). Οι αναγκαίες προϋποθέσεις είναι οι πρώτες πέντε (1η-5η) και αναδεικνύονται με την πλήρη ορυκτολογική και χημική σύσταση. Οι δέκα προϋποθέσεις είναι:

- 1η) Ορυκτολογικά, να μην περιέχουν ινώδεις ζεολίθους και άλλα ινώδη ορυκτά.
- 2η) 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 %κ.β. πολύ υψηλής ποιότητας, β) 85-76 %κ.β. υψηλής ποιότητας, γ) 75-66 %κ.β. μέτριας ποιότητας, δ) 65-56 %κ.β. χαμηλής ποιότητας, ε) <55 %κ.β. φτωχής ποιότητας.
- 3η) 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.
- 4η) Ορυκτολογικά, να μην περιέχουν διογκούμενα αργιλικά ορυκτά (ποζολανική δράση).
- 5η) Ορυκτολογικά, η περιεκτικότητα των μη μικροπορωδών ορυκτών (χαλαζίας, χριστοβαλίτης, τριδυμίτης, οπάλιος-CT, αλκαλιούχοι-άστριοι, πλαγιόκλαστα) να είναι <14 %κ.β. (ιδιαίτερα για διατροφικές χρήσεις η περιεκτικότητα των πολύμορφων φάσεων του διοξειδίου του πυριτίου να είναι <3 %κ.β.), ενώ των μικροπορωδών ορυκτών (ζεόλιθος τύπου-HEU, μαρμαρυγίας, σμεκτίτης, ιλλίτης, σελαδονίτης) >86 %κ.β.
- 6η) Τα βασικά ιοντο-ανταλλάξιμα κατιόντα στον ζεόλιθο τύπου-HEU να είναι Ca, K, Mg και Na.
- 7η) Η δεσμευτική ικανότητα (ιοντο-ανταλλακτική ικανότητα) των ζεολιθοφόρων τόφφων να είναι >160 meq/100g.

- 8η) Η βιοδιαθεσιμότητα κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων να είναι <1 %κ.β. (έδαφος) και <5 %κ.β. (εντερικό σύστημα).
- 9η) Οι κοκκομετρίες χρήσης των ζεολιθικών τόφφων να λαμβάνουν υπόψη το μέγεθος των shards και το είδος της χρήσης.
- 10η) Συσχέτιση κόστους, οικονομικού και περιβαλλοντικού οφέλους (Φιλιππίδης 2008, 2009, 2015α, Filippidis 2013).

3. Ελληνικοί ζεολιθικοί τόφφοι

Στην Ελλάδα, ζεολιθικοί τόφφοι απαντούν σε περισσότερες από πενήντα (50) θέσεις (Θράκη, Μήλο, Κίμωλο, Πολύαιγο, Θήρα, Σάμο, Κιλκίς) και περιέχουν εννέα (9) είδη ζεολίθων (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης, μορντενίτης, ανάλκιμο, στιλβίτης, λομοντίτης, φιλλιψίτης, χαμπαζίτης, σκολεσίτης, εριονίτης). Στη μεγάλη πλειοψηφία των θέσεων, οι ζεολιθικοί τόφφοι δεν είναι εκμεταλλεύσιμοι, είτε γιατί ορυκτολογικά και χημικά είναι χαμηλής ποιότητας, είτε γιατί περιέχουν ινώδη ζεόλιθο, είτε γιατί τα αποθέματα είναι μικρά. 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).

Στη Νήσο Σάμο εντοπίστηκαν οκτώ περίπου θέσεις ζεολιθικών τόφφων που περιέχουν 6 είδη ζεολίθων (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης, μορντενίτης, ανάλκιμο, φιλλιψίτης, χαμπαζίτης, εριονίτης). Κατά μέσο όρο καταγράφηκαν οι εξής περιεκτικότητες: 75 %κ.β. (διακύμανση 34-91 %κ.β.) κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης, 64 %κ.β. μορντενίτης, 62 %κ.β. (27-72 %κ.β.) ανάλκιμο, 66 %κ.β. χαμπαζίτης, 80 %κ.β. (78-81 %κ.β.) κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης + μορντενίτης, 53 %κ.β. (51-55 %κ.β.) κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης + ανάλκιμο και 47 %κ.β. (46-47 %κ.β.) κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης + φιλλιψίτης (Stamatakis 1989a,b, Pe-Piper & Tsolis-Katagas 1991, Hall & Stamatakis 1992, Stamatakis et al. 1996a, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Kantiranis et al. 2004, 2006, 2010, 2011, Filippidis et al. 2005, 2007, Μυτιγάκη κ.α. 2015).

Στο Νομό κυκλάδων (Μήλο, Κίμωλο, Πολύαιγο και Θήρα) εντοπίστηκαν οκτώ περίπου θέσεις ζεολιθικών τόφφων που περιέχουν 3 είδη ζεολίθων (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης, μορντενίτης, ανάλκιμο). Κατά μέσο όρο καταγράφηκαν οι εξής περιεκτικότητες: 46 %κ.β. (33-70 %κ.β.) κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης, 45 %κ.β. (23-75 %κ.β.) μορντενίτης και 62 %κ.β. (53-72 %κ.β.) κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης + μορντενίτης (Tsolis-Katagas & Katagas 1989, Hall et al. 1994, Kitsopoulos & Dunham 1996, 1998, Stamatakis et al. 1996b, Fragoulis et al. 1997, Kitsopoulos 1997a,b, 1999, 2001, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Filippidis et al. 2007).

Στο Νομό Ροδόπης εντοπίστηκαν εννέα περίπου θέσεις ζεολιθικών τόφφων που περιέχουν 6 είδη ζεολίθων (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης, μορντενίτης, ανάλκιμο, λομοντίτης, στιλβίτης, σκολεσίτης). Κατά μέσο όρο καταγράφηκαν οι εξής περιεκτικότητες: 53 %κ.β. (44-60 %κ.β.) κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης + μορντενίτης και 17 %κ.β. (16-18 %κ.β.) ανάλκιμο (Marantos et al. 1997, Φιλιππίδης & Κασώλη-

Φουρναράκη 2002, Μάραντος κ.ά. 2004, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005, Filippidis et al. 2007).

Στα κεντρικά και νότια του Νομού Έβρου (Δαδιά-Λευκίμμη-Φέρες-Κίρκη) εντοπίστηκαν δεκα-οκτώ περίπου θέσεις ζεολιθικών τόφων που περιέχουν 4 είδη ζεολίθων (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης, μορντενίτης, λομοντίτης, σπιλβίτης). Κατά μέσο όρο καταγράφηκαν οι εξής περιεκτικότητες: 39 %κ.β. (11-53 %κ.β.) κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης, 29 %κ.β. (5-50 %κ.β.) μορντενίτης, 51 %κ.β. (2-88 %κ.β.) κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης + μορντενίτης και 31 %κ.β. κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης + σπιλβίτης (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 δύο περίπου θέσεις ζεολιθικών τόφων που περιέχουν 2 είδη ζεολίθων (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης, ίχνη μορντενίτη). Κατά μέσο όρο καταγράφηκαν οι περιεκτικότητες 60 %κ.β. (27-75 %κ.β.) κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης (Tsirambides et al. 1989, 1993, Tsolis-Katagas & Katagas 1990, Τσιραμπίδης 1991, Filippidis 1993, Savin et al. 1993, Μισαηλίδης κ.α. 1994, Koutles et al. 1995, Stamatakis et al. 1996a, 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, Φιλιππίδης 2015β).

Στη περιοχή Πενταλόφου-Πετρωτών του Νομού Έβρου εντοπίστηκαν δέκα περίπου θέσεις ζεολιθικών τόφων που περιέχουν 2 είδη ζεολίθων (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης, μορντενίτης). Μία θέση περιέχει 45 %κ.β. μορντενίτη, ενώ άλλες 5 θέσεις περιέχουν <66 %κ.β. κλινοπτιλόλιθο-ευλανδίτη. Η περιεκτικότητα σε κλινοπτιλόλιθο-ευλανδίτη των άλλων 3 θέσεων είναι 76 %κ.β. (37-95 %κ.β.), ενώ μία θέση περιέχει 89 %κ.β. (74-95 %κ.β.) κλινοπτιλόλιθο-ευλανδίτη (Kiron et al. 1990, Kassoli-Fournarakis 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).

Οι Ελληνικοί ζεολιθικοί τόφφοι έχουν χρησιμοποιηθεί πειραματικά σε περιβαλλοντικές, βιομηχανικές, υδατικές, γεωργικές και κτηνοτροφικές εφαρμογές, όπως:

- 1) Δέσμευση και απομάκρυνση κυανοβακτηρίων από νερό της λίμνης Δοϊράνης κατά 51-75% και από καλλιέργειες κατά 91-92% (Filippidis 2010a, Filippidis et al. 2010b,c, Φιλιππίδης κ.ά. 2011α).
- 2) Εξυγίανση νερού της λίμνης Κορώνειας, όπως, μείωση του pH από 9,7 σε 7,2, βελτίωση της διαύγειας του νερού, του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου κατά 96%, του χρώματος κατά 93% και μείωση του Pb κατά 75% (Φιλιππίδης 2005, Φιλιππίδης κ.ά. 2006, 2007γ, Filippidis & Kantiranis 2007, Filippidis 2010a).
- 3) Ουδετεροποίηση του pH όξινων υδάτων μεταλλείου (Filippidis et al. 2005, Filippidis & Kantiranis 2007).
- 4) Μείωση των νιτρικών κατά 55% σε νερό υδρευτικών γεωτρήσεων (Φιλιππίδης κ.ά. 2006).
- 5) Αφυδρογόνωση προπανίου (Katranas et al. 2003).
- 6) Δέσμευση και απομάκρυνση μετάλλων και ραδιονουκλιδίων από υδατικά διαλύματα, Ag έως 84%, Cs έως 79%, Hg έως 78%, Pb κατά 74%, Th έως 66%, Cd έως 55% και U έως 20% (Μισαηλίδης κ.ά. 1994, Misaelidis et al. 1994, 1995a,b, Φιλιππίδης κ.ά. 1997, 2007α).
- 7) Δέσμευση και απομάκρυνση Ni έως 75% από υγρά απόβλητα επιμετάλλωσης (Papadopoulos et al. 2004).
- 8) Δέσμευση και απομάκρυνση U(VI) έως 92%, Cu²⁺ έως 25%, Fe³⁺ έως 16%, Cr³⁺ έως 14% από υδατικά διαλύματα (Inglezakis et al. 2003, Krestou et al. 2003).
- 9) Δέσμευση της οργανικής ουσίας p-phenylenediamine από υγρά απόβλητα επεξεργασίας φωτογραφιών (Vlessidis et al. 2001).
- 10) Καθαρισμός αστικών λυμάτων, παραγωγή άοσμης-συνεκτικής ζεο-λυματολάσπης και αδρανοποίηση λυματολάσπης. Η άοσμη και συνεκτική ζεο-λυματολάσπη που προκύπτει, είτε από την κατεργασία των αστικών λυμάτων είτε από την ανάμειξη του ζεολιθικού τόφφου με την λυματολάσπη της βιολογικής μονάδας είναι κατάλληλη για ασφαλή απόθεση αλλά και ως εδαφοβελτιωτικό στις γεωργικές καλλιέργειες (Φιλιππίδης 2007, 2009, 2015α, Φιλιππίδης κ.ά. 2007α,β, 2008α,γ, 2009, 2012, Filippidis 2008, 2010a,b, 2013, Filippidis et al. 2008a-d, 2009, 2010a, 2012, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012).

- 11) Καθαρισμός βιομηχανικών υγρών αποβλήτων (βιομηχανικής ζώνης, βαφείου, βυρσοδεψίου), παραγωγή άοσμης-συνεκτικής ζεο-λάσπης και αδρανοποίηση της βιομηχανικής λάσπης. Η άοσμη και συνεκτική ζεο-λάσπη είναι κατάλληλη για ασφαλή απόθεση (Φιλιππίδης κ.ά. 2008α,β, 2011β, 2012, Filippidis 2008, 2010a, 2013, Filippidis et al. 2008b,c, 2011, 2013, 2014, Φιλιππίδης 2009, 2015α, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012).
- 12) Αδρανοποίηση λυματολάσπης (Zorpas et al. 2000a,b).
- 13) Συστατικά ποζολανικών τσιμέντων (Kitsopoulos & Dunham 1994, 1996, Fragoulis et al. 1997, Stamatakis et al. 1998a,b, 2000, Μάραντος κ.ά. 2001, Perraki et al. 2003).
- 14) Παραγωγή ελαφροβαρών κονιαμάτων (Βογιατζής κ.ά. 2008, Βογιατζής 2009, Vogiatzis et al. 2012).
- 15) Βιομηχανία κατασκευών, ως δομικοί λίθοι για κατασκευή κατοικιών, ιερών ναών, δημόσιων κτιρίων, στάβλων, αρδευτικών καναλιών, αναχωμάτων κατά τις πλημμύρες των ποταμών, ως αδρανή και αντι-ολισθηρά υλικά στην επίστρωση αγροτικών δρόμων. Η χρήση τους ως δομικοί λίθοι στα κτίρια, δημιουργεί δροσερό περιβάλλον το καλοκαίρι και θερμό το χειμώνα, επιπρόσθετα στους στάβλους μειώνει την αμμωνία και τη δυσσομία (Φιλιππίδης κ.ά. 2015β).
- 16) Εδαφοβελτιωτικό, αύξηση της παραγωγής σιταριού έως 46% και των σπόρων έως 75% (Tsadilas et al. 1997).
- 17) Εξυγίανση επιβαρυμένων εδαφών (Haidouti 1997, Moirou et al. 2001).
- 18) Εδαφοβελτιωτικό, βελτίωση ποιότητας και αύξηση παραγωγής γεωργικών προϊόντων, έως 140% στη τομάτα, 113% στο κριθάρι, 106% στην πατάτα, έως 66% στο σταφύλι, έως 57% στο σιτάρι, έως 50% στο καλαμπόκι, έως 45% στο ακτινίδιο, έως 34% στο ρύζι, έως 33% στο σκόρδο, έως 17% στο βαμβάκι και αύξηση ανθοφορίας στα γαρύφαλλα έως 40% (Φιλιππίδης 2007, 2015α, Φιλιππίδης κ.ά. 2007α, Filippidis 2010a, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012).
- 19) Προσθήκη στο σιτηρέσιο των χοίρων έδωσε μεταξύ άλλων, 3% αύξηση βάρους, 34% μείωση του λίπους, 6% μείωση στην κατανάλωση τροφής, 100% βελτίωση στη θνησιμότητα (Yannakopoulos et al. 2000), αύξηση του αριθμού των νεογνών έως 10%, αύξηση του βάρους των νεογνών στη περίοδο της γαλουχίας έως 5% (Papaioannou et al. 2002a,b), αύξηση του αριθμού των χοιριδίων έως 9%, μείωση της μαστίτιδας των χοιρομητέρων έως 18%, αύξηση του βάρους των χοιριδίων κατά τον απογαλακτισμό έως 4% (Kyriakis et al. 2002), μείωση της θνησιμότητας έως 23%,

αύξηση του βάρους των νεογνών στη περίοδο γαλουχίας έως 15% (Yannakopoulos et al. 2002).

20) Προσθήκη στο σιτηρέσιο των ορνίθων έδωσε μεταξύ άλλων, αύξηση αριθμού των αυγών έως 3%, αύξηση βάρους των αυγών έως 7%, αύξηση βάρους του ασπραδιού έως 9%, αύξηση βάρους του κρόκου έως 2%, βελτίωση του κελύφους και της ποιότητας του εσωτερικού των αυγών κατά 3% (Tserveni-Gousi et al. 1995, 1997, Yannakopoulos et al. 1995, 1998, Γιαννακόπουλος κ.ά. 1996).

21) Προσθήκη στο σιτηρέσιο προβάτων έδωσε αύξηση βάρους έως 12% (Deligiannis et al. 2005).

22) Χρήση ζεολιθικού τόφφου πολύ υψηλής ποιότητας στην κτηνοτροφία έδωσε αύξηση γαλακτοπαραγωγής σε αγελάδες έως 20%, βελτίωση της γεύσης και ποιότητας των προϊόντων ζωικής προέλευσης (κρέας, γάλα, αυγά κλπ), μείωση των μαστίτιδων στις αγελάδες έως 95%, μείωση των ασθενειών και της φαρμακευτικής αγωγής των ζώων, μείωση της θνησιμότητας των νεογνών, μείωση της δυσσομίας και μετατροπή της κοπριάς σε άοσμο λίπασμα (Φιλιππίδης 2007, 2015α, Filippidis 2010a, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012).

4. Γεωλογική τοποθέτηση και δειγματοληψία

Η περιοχή μελέτης ανήκει στην ευρύτερη περιοχή Αβδέλλας-Μεταξάδων-Παλιουρίου (Σχ. 4.1), όπου έχουν παρατηρηθεί εμφανίσεις ζεολιθικών τόφφων και η οποία αποτελεί τμήμα της Τριτογενούς μολασικής λεκάνης της Ορεστιάδας στη ΒΑ Θράκη.

Η ανάπτυξη της λεκάνης, η οποία έχει επίμηκες σχήμα και εκτείνεται και εντός της Βουλγαρίας, άρχισε κατά το Κάτω Λουτήσιο με αποθέσεις ιζημάτων Ηωκαινικής-Πλειστοκαινικής ηλικίας σε ασυμφωνία πάνω στο κρυσταλλικό υπόβαθρο της Ροδοπικής μάζας (Tsirambides et al. 1989, 1993, Tsolis-Katagas & Katagas 1990).

Οι ζεολιθοφόροι τόφφοι των Μεταξάδων-Αβδέλλας παρουσιάζουν μαζική κύρτωση στα ανώτερα και κατώτερα τεμάχη της ηφαιστειογενούς σειράς, ενώ παρατηρήθηκαν λεπτές έως παχιές διασταυρωτές στρώσεις. Στα μεσαία τεμάχη παρατηρήθηκε επίπεδη στρώση (Tsirambides et al. 1993).

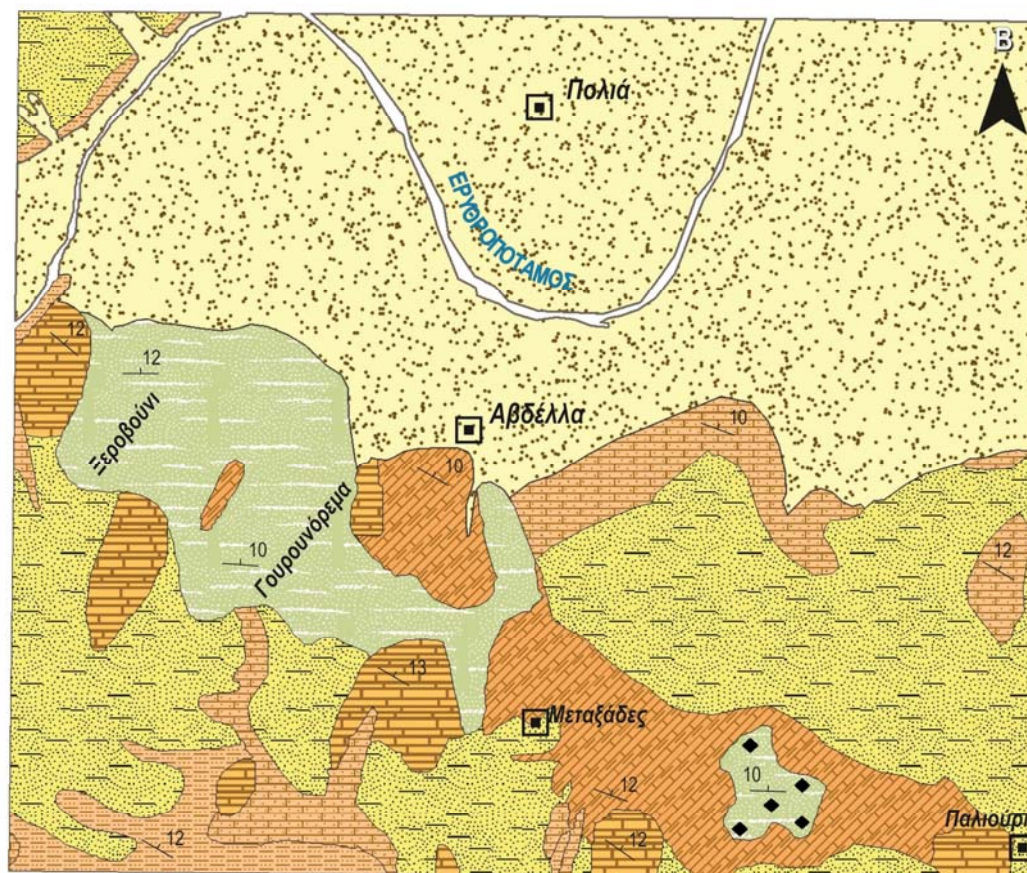
Τα εξαλλοιωμένα ηφαιστειοκλαστικά ιζήματα έχουν κυρίως χρώμα λευκό έως γκρίζο με τοπικές αποχρώσεις του κίτρινου, καστανού, ροζ ή πράσινου, και παρουσιάζουν γαιώδη λάμψη και κογχοειδή θραυσμό (Μάραντος κ.ά. 1989, Tsirambides et al. 1989).

Οι Tsolis-Katagas and Katagas (1990) προσδιόρισαν το μέγιστο βάθος των ηφαιστειοκλαστικών ιζημάτων των Μεταξάδων στα 1500 m.

Τα ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα περιέχουν ζεόλιθο τύπου HEU (κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης), μαρμαρυγίες, αργιλικά ορυκτά, χριστοβαλίτη, χαλαζία και αστρίους. Υπάρχουν επίσης ίχνη από μορντενίτη, αμφιβολίτη, ιλμενίτη, μοϊσανίτη, επίδοτο, κλινοζοϊσίτη και ζirkόνιο (Tsirambides et al. 1989, 1993, Τσιραμπίδης 1991, Filippidis 1993).

Οι ιζηματογενείς σχηματισμοί που συναντώνται στη λεκάνη από την επιφάνεια έως τη βάση είναι (Tsirambides et.al. 1993, Koutles et al. 1995):

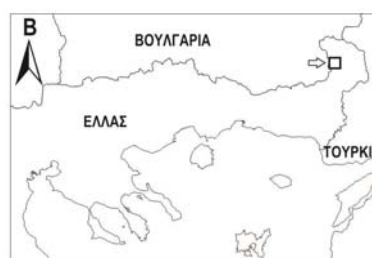
1. Τεταρτογενή ιζήματα ποικίλου πάχους, τα οποία έχουν αποτεθεί πάνω από όλους τους σχηματισμούς.
2. Ολιγοκαινικοί σχηματισμοί σχετικά μεγάλου πάχους, οι οποίοι είναι τοποθετημένοι ασυνεχώς πάνω στους Ηωκαινικούς σχηματισμούς. Αποτελούνται από τεφρούς αργίλους, κοκκινο-κιτρινωπούς ψαμμίτες, λευκο-κίτρινους ιλυόλιθους και ενδιάμεσα στρώματα μαργαϊκών ασβεστολίθων.



ΥΠΟΜΝΗΜΑ

- ΠΟΤΑΜΟΧΕΡΣΑΙΑ ΙΖΗΜΑΤΑ ΟΛΟΚΑΙΝΟΥ
- ΙΖΗΜΑΤΑ ΠΛΕΟΚΑΙΝΟΥ-ΠΛΕΙΣΤΟΚΑΙΝΟΥ
- ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΙ
- ΜΑΡΓΑΙΚΟΙ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΙ
- ΗΦΑΙΣΤΕΙΑΚΟΙ ΤΟΦΦΟΙ
- ΨΑΜΜΙΤΕΣ
- ΙΛΥΟΛΙΘΟΙ
- ΚΛΙΣΕΙΣ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ
- ΘΕΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ
- ΟΙΚΙΣΜΟΣ

0 300 600 μ



Σχήμα 4.1. Γεωλογία της περιοχής Αβδέλλας-Μεταξάδων-Παλιουρίου (Koutles et al. 1995) και θέσεις δειγματοληψίας.

3. Ηωκαινικοί σχηματισμοί:

α. Ασβεστόλιθοι πάχους έως 30 m πλούσιοι σε απολιθώματα.

β. Χαλαροί κιτρινωποί μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι πάχους 5-10 m.

γ. Λευκοί έως ανοιχτοί τεφροί, κίτρινοι ή πράσινοι ηφαιστειακοί ζεολιθοφόροι τόφφοι, ορατού πάχους 20-25 m, οι οποίοι έχουν αποτεθεί πάνω σε ψαμμίτες ή ιλυόλιθους. Ένα λεπτό στρώμα τεφρής μάργας διακρίνεται στον ανώτερο στρώμα των τόφφων.

δ. Χαλαροί ψαμμίτες πάχους 40-50 m με μεταβαλλόμενο μέγεθος κόκκων που περιλαμβάνουν πολύ λεπτά στρώματα αργίλων.

ε. Τεφροί ιλυόλιθοι πάχους περίπου 100 m με ψαμμιτικά και μαργαϊκά ενδοστρώματα.

στ. Κροκαλοπαγή-λατυποπαγή πάχους 10-15 m που επικάθονται ασυνεχώς πάνω στο μεταμορφωμένο υπόβαθρο. Αποτελούνται από φυλλίτες, γνεύσιους, αμφιβολίτες, χαλαζίτες και ανδεσίτες. Από κάτω προς τα επάνω, διαβαθμίζονται από αδρόκοκκα έως λεπτόκοκκα θραύσματα.

Η πλήρης αλληλουχία των παραπάνω σχηματισμών δεν συναντάται σε όλη την έκταση της λεκάνης. Ένας ή περισσότεροι σχηματισμοί μπορεί να μην συναντώνται τοπικά, εξαιτίας τεκτονικών διεργασιών, διάβρωσης ή μη απόθεσης. Στην ευρύτερη περιοχή είναι εμφανή 2 κύρια ορατά ρήγματα (Koutles et al. 1995).

Στην περιοχή Αβδέλλας-Μεταξάδων-Παλιουρίου αναγνωρίστηκαν βάση της χαρτογράφησης των Koutles et al. 1995 οι παρακάτω σχηματισμοί (Σχ. 4.1): Α. Ποταμοχερσαίες αποθέσεις, Β. Πλειο-Πλειστοκαινικοί σχηματισμοί, Γ. Ολιγοκαινικοί σχηματισμοί αποτελούμενοι από μαργαϊκούς ασβεστόλιθους, ψαμμίτες και ιλυόλιθους και Δ. Ηωκαινικοί σχηματισμοί, αποτελούμενοι από ηφαιστειοϊζηματογενείς ζεολιθικούς τόφφους, ασβεστόλιθους. Με βάση όμως τη γεωχρονολόγηση των Barbieri et al. (2001), η ηφαιστειακή δράση στο ΒΔ Έβρο έλαβε χώρα πριν από 20,7-24,5 Ma. Συνεπώς οι ζεολιθικοί τόφφοι που εντοπίστηκαν στην ευρύτερη περιοχή είναι νεώτεροι από 20,7 Ma, δηλαδή είναι νεώτεροι του Κατώτερου Μειόκαινου.

Πέντε (5) αντιπροσωπευτικά δείγματα των ζεολιθικών τόφφων συλλέχθηκαν από περιοχή μεταξύ Μεταξάδων και Παλιουρίου, 870 περίπου μέτρα δυτικά του Παλιουρίου του Νομού Έβρου (Σχ. 4.1).

5. Μέθοδοι έρευνας

Πολωτικό μικροσκόπιο: Πέντε (5) λεπτές τομές των ζεολιθικών τόφφων μελετήθηκαν σε πολωτικό μικροσκόπιο, με σκοπό τον προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων και των πετρογραφικών χαρακτηριστικών των ζεολιθικών τόφφων.

Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ κόνεως (X-Ray Powder Diffraction - XRPD): Η μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης των εξεταζόμενων πέντε δειγμάτων έγινε με χρήση περιθλασίμετρου τύπου PHILIPS PW1820/00 (Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας), με συνθήκες λειτουργίας 35 kV και 25 mA, εξοπλισμένο με μικροεπεξεργαστή PW1710/00, λυχνία Cu και φίλτρο Ni για τη λήψη Cu-Kα ακτινοβολίας, ενώ η περιοχή σάρωσης ήταν 3-63° γωνίας 2θ και η ταχύτητα σάρωσης 1,2°/min. Πριν την ακτινογράφηση των δειγμάτων έγινε έλεγχος της ευαισθησίας και της ακρίβειας του περιθλασίμετρου με ειδικό πρότυπο καθαρού πυριτίου. Για την εφαρμογή της μεθόδου XRPD τα δείγματα ξηράθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου, θραύστηκαν και κονιοποιήθηκαν σε αχάτινο γουδί, σε μέγεθος κόκκων < 63 μm. Ακολουθώντας τοποθετήθηκαν τα κονιοποιημένα δείγματα σε ειδικές αντικειμενοφόρες πλάκες και κατασκευάστηκαν παρασκευάσματα κόνεως, τυχαίου προσανατολισμού.

Ο τρόπος προετοιμασίας των τυχαία προσανατολισμένων παρασκευασμάτων, οι δειγματολήπτες και οι συνθήκες σάρωσης όλων των δειγμάτων ήταν ακριβώς οι ίδιες. Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων έγινε με βάση τις απαριθμήσεις (counts) συγκεκριμένων ανακλάσεων, που δεν επηρεάζονται από καμία άλλη ανάκλαση και λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα και το συντελεστή απορρόφησης μάζας (Mass Absorption Coefficient Cu-Kα) των ορυκτολογικών φάσεων (Καντηράνης κ.ά. 2004, Kantiranis et al. 2004, Filippidis et al. 2007).

Ατομική απορρόφηση (Atomic Absorption Spectroscopy - AAS): Η χημική ανάλυση των δειγμάτων του Παλιουρίου έγινε με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (McLaughlin 1997) σε φασματογράφο τύπου PERKIN ELMER 503 του Τομέα Χημείας του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Α.Π.Θ. Η αρχή λειτουργίας ενός φασματογράφου ατομικής απορρόφησης βασίζεται στη μερική απορρόφηση της ενέργειας της δέσμης που εκπέμπει μία καθοδική λυχνία μέσα στη φλόγα από τα άτομα του στοιχείου που θα αναλυθεί. Η μείωση της ενέργειας είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης του συγκεκριμένου αυτού στοιχείου. Η εξασθενημένη δέσμη περνά μέσα από τον μονοχρωμάτορα, όπου απομονώνεται η χαρακτηριστική

φασματική περιοχή του στοιχείου. Η τελική ένταση συγκρίνεται με την αρχική, μετρίεται η απορρόφηση και στη συνέχεια η συγκέντρωση του στοιχείου.

Πριν τη χημική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε η διαδικασία προσδιορισμού της απώλειας πύρωσης ώστε να διαπιστωθεί το ακριβές βάρος των πτητικών που περιείχε το πέτρωμα. Κατά τη διαδικασία αυτής, 0,5-1 g αφυδατωμένης αναφούς σκόνης από κάθε δείγμα τοποθετείται μέσα σε πορσελάνινο χωνευτήρι και στη συνέχεια σε φούρνο για δύο ώρες στους 1050° C. Αφού ολοκληρωθεί η πύρωση, τα χωνευτήρια τοποθετούνται σε ξηραντήρα, ώστε να επανέλθουν στη θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια ζυγίζονται. Η απώλεια βάρους που προέκυψε με την δίωρη πύρωση των δειγμάτων αντιπροσωπεύει το βάρος των πτητικών που περιείχε το δείγμα.

Για την ανάλυση των SiO₂ και Al₂O₃ ζυγίζονται 0,2 g αναφούς σκόνης από το δείγμα σε ζυγό ακριβείας, τοποθετούνται μέσα σε φιάλη τεφλόν και προσθέτονται 10 ml HF, 2,5 ml πυκνού διαλύματος H₂SO₄ και 1,5 ml HClO₄. Το διάλυμα τοποθετείται μέσα σε αυτόκλειστο δοχείο (βόμβας) και θερμαίνεται σε προθερμασμένο φούρνο στους 110° C για 1 ώρα. Στη συνέχεια, αναδεύεται με 5 g H₃BO₃ και 25 ml θερμού ύδατος και αραιώνεται μέχρι τα 250 ml.

Για τον υπολογισμό των ποσοτήτων των CaO, MgO, Fe₂O₃t, K₂O και Na₂O, ζυγίζονται 10 ml από το προηγούμενο διάλυμα και τοποθετούνται σε τεφλόν πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα, ώστε να συμπυκνωθεί μέχρι ξηρού. Αραιώνεται με 3 ml αραιού HCl και επανατοποθετείται στη θερμαινόμενη πλάκα μέχρι να εξατμιστεί. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται με άλλα 3 ml αραιού HCl. Στο τελικό υπολειμματικό στερεό προσθέτονται 10 ml αραιού HCl, θερμαίνεται για λίγο μέχρι να ομογενοποιηθεί και τοποθετείται σε δοχείο ζέσης των 100 ml μαζί με 10 ml διαλύματος λανθανίου. Στο τεφλόν προσθέτεται 1 ml πυκνού HCl και αφού θερμανθεί για 2 λεπτά, αποχύνεται στο δοχείο ζέσης και αραιώνονται όλα μαζί μέχρι τα 100 ml.

Για τη μέτρηση της ποσότητας των TiO₂ και P₂O₅ χρησιμοποιούνται 50 ml από το αρχικό διάλυμα και ακολουθείται η παραπάνω διαδικασία, με τη διαφορά ότι δεν προσθέτεται στο διάλυμα λανθάνιο και το τελικό διάλυμα τοποθετείται σε δοχείο ζέσης των 25 ml.

Για το SiO₂, Al₂O₃ και TiO₂ χρησιμοποιήθηκε φλόγα C₂H₂-N₂O, ενώ για τα υπόλοιπα στοιχεία φλόγα C₂H₂-αέρα. Το όριο ανιχνευσιμότητας κύριων στοιχείων είναι 0,01%.

Μέθοδος κορεσμού σε οξικό αμμώνιο (AMAS: AMmonium Acetate Saturation): Η Ικανότητα Ανταλλαγής Ιόντων – I.A.I. (δεσμευτική ικανότητα) των ζεολιθοφόρων δειγμάτων κοκκομετρίας <125 μm , προσδιορίστηκε με την μέθοδο του κορεσμού σε οξικό αμμώνιο (Kantiranis et al. 2004, Φιλιππίδης & Καντηρανης 2005). Αρχικά παρασκευάζεται η απαιτούμενη ποσότητα (400ml/μετρούμενο δείγμα) διαλύματος οξικού αμμωνίου ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 1N, διαλύοντας οξικό αμμώνιο σε στερεή κατάσταση ίση με το μοριακό του (MB $\text{CH}_3\text{COONH}_4=77,08$) σε κάθε λίτρο νερού ελεύθερου αζώτου. Το τελικό διάλυμα πρέπει να έχει $\text{pH}=7,0$ και η ρύθμισή του πραγματοποιείται με την προσθήκη οξικού οξέος σε περίπτωση που το pH είναι μεγαλύτερο του 7,0 ή αμμωνίας εάν το pH είναι μικρότερο του 7,0.

Για κάθε ένα από τα δείγματα κοκκομετρίας <63 μm δημιουργούνται 4 επιμέρους δείγματα μάζας 150 mg το καθένα ζυγίζοντάς τα σε ζυγό ακριβείας. Τοποθετείται το κάθε επιμέρους δείγμα με 10 ml διαλύματος $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ σε υδατοστεγή δοκιμαστικό σωλήνα των 15 ml και αφού τοποθετηθεί το προστατευτικό πώμα, ανακινείται έντονα με το χέρι για λίγα δευτερόλεπτα. Στη συνέχεια οι δοκιμαστικοί σωλήνες τοποθετούνται σε περιστροφικό αναδευτήρα όπου αφήνονται για 24 ώρες. Ακολουθεί φυγοκέντρωση στις 2000 στροφές/λεπτό για 4 λεπτά. Έπειτα αποχύνουμε το υπερκείμενο διαυγές και προσθέτουμε 10 ml διαλύματος $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ακολουθώντας την ίδια διαδικασία. Πραγματοποιείται συνολικά 10ήμερος κορεσμός.

Μετά το τέλος του δεκαήμερου κορεσμού ακολουθεί πλύση του αιωρήματος με ισοπροπυλική αλκοόλη υψηλής καθαρότητας (99%) για την απομάκρυνση της περίσσειας οξικού αμμωνίου που με μηχανικό τρόπο συγκρατείται από τα θραύσματα του δείγματος. Συγκεκριμένα σε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα προσθέτονται 10 ml ισοπροπυλικής αλκοόλης και, αφού τοποθετηθεί το προστατευτικό πώμα, ακολουθεί έντονη ανακίνηση με το χέρι. Ακολουθεί φυγοκέντρωση στις 2500 στροφές/λεπτό για 5 λεπτά και απόχυση του υπερκείμενου διαυγούς. Η διαδικασία της πλύσης επαναλαμβάνεται 6 φορές. Μετά την 6η πλύση συλλέγεται το υπερκείμενο διάλυμα σε ποτήρι ζέσης και ελέγχεται με προσθήκη αντιδραστηρίου (Nessler reagent – αλκαλικό διάλυμα $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$) και πυκνό διάλυμα NaOH , εάν σχηματίζεται καστανό ίζημα ή καστανοκίτρινο διάλυμα. Η παρουσία του ιζήματος ή του καστανοκίτρινου διαλύματος σημαίνει ότι εξακολουθεί να υπάρχει περίσσεια ιόντων NH_4^+ , οπότε πρέπει να επαναληφθεί η διαδικασία της πλύσης μέχρι την πλήρη απουσία των ιόντων NH_4^+ . Τέλος, τα δείγματα αφήνονται να ξεραθούν σε θερμοκρασία δωματίου.

Μετά την ξήρανση των δειγμάτων ακολουθεί η μέτρηση της δεσμευτικής ικανότητας με ιοντόμετρο. Για τη μέτρηση της δεσμευτικής ικανότητας χρησιμοποιήθηκε ιοντόμετρο τύπου JENWAY 3340 Ion/pH Meter συνδυασμένο με ηλεκτρόδιο αμμωνίας ORION. Μεταφέρεται το ξηραμένο υλικό σε ποτήρι ζέσης των 100 ml και προσθέτουμε 50 ml νερό ελεύθερου αζώτου. Τα υδροξύλια που περιέχει το νερό (ως προϊόντα της διάστασής του) αντιδρούν με τα ιόντα αμμωνίου που είναι δεσμευμένα στα εξεταζόμενα δείγματα και δίνουν αέρια αμμωνία σύμφωνα με την παρακάτω αμφίδρομη αντίδραση: $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (α)

Τοποθετείται το ποτήρι ζέσης σε μαγνητικό αναδευτήρα και βυθίζεται το ηλεκτρόδιο αμμωνίας στο ποτήρι ζέσης προσέχοντας να μην παγιδευτούν φυσαλίδες αέρα στη μεμβράνη μέτρησης του ηλεκτροδίου. Στη συνέχεια προστίθονται 0,5 ml 10M καυστικού νατρίου NaOH το οποίο ανεβάζει το pH του διαλύματος με αποτέλεσμα η αντίδραση (α) να οδηγείται προς τα δεξιά παράγοντας αέρια αμμωνία. Για την πλήρη μετατροπή των ιόντων αμμωνίου σε αμμωνία το pH του διαλύματος πρέπει να είναι μεγαλύτερο του 11,3. Προσθήκη μικρής ποσότητας 10M NaOH μπορεί να είναι απαραίτητη για την επίτευξη του επιθυμητού pH. Στην επιφάνεια αιωρήματος και μεμβράνης ηλεκτροδίου αμμωνίας παράγεται δυναμικό το οποίο καταγράφεται στη συνέχεια από το ιοντόμετρο ως συγκέντρωση ιόντων αμμωνίου. Όταν σταθεροποιηθούν οι ενδείξεις πραγματοποιείται η καταγραφή των τιμών. Κάθε δύο ώρες ελέγχεται η ακρίβεια του ηλεκτροδίου με τη χρήση διαλύματος NH_4Cl συγκέντρωσης 1, 0,1, 0,01, 0,001 και 0,0001 M.

Ο τύπος που δίνει τη συνολική δεσμευτική ικανότητα του δείγματος είναι ο ακόλουθος: $\Delta.I. = (M * V / W) * 100 = \text{meq} / 100 \text{ g}$. Όπου: $\Delta.I.$ = Δεσμευτική ικανότητα δείγματος, M = Ένδειξη οργάνου σε moles/liter, V = Όγκος νερού σε liters, W = Βάρος δείγματος σε g, meq= Χιλιοστοϊσοδύναμα.

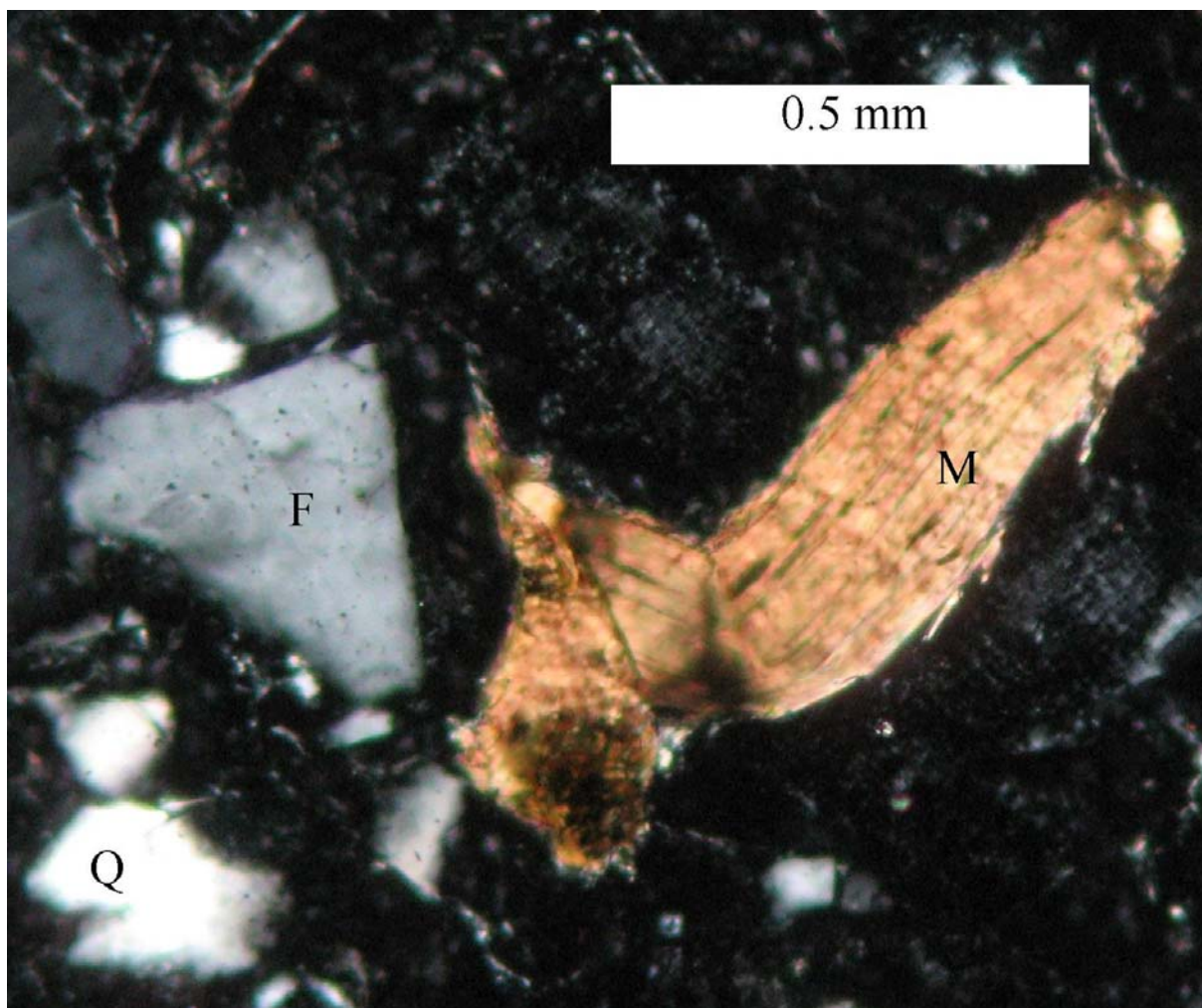
Για το κάθε ένα από τα εξεταζόμενα υλικά προκύπτουν 4 τιμές, από τις οποίες εξάγεται ο μέσος όρος της μικρότερης και της μεγαλύτερης τιμής. Από την τιμή αυτή και από τις άλλες δύο τιμές που απομένουν εξάγεται ο μέσος όρος, ο οποίος αντιπροσωπεύει τη δεσμευτική ικανότητα του εξεταζόμενου δείγματος. Η μέθοδος πιστοποιήθηκε με πρότυπα μίγματα άμορφου και κρυσταλλικών φάσεων και η τυπική απόκλιση της μεθόδου είναι 5 meq/100 g.

Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy - SEM-EDS): Παρασκευάστηκε μία αντιπροσωπευτική λεπτή-στιλπνή τομή. Οι μικροαναλύσεις των κύριων ορυκτών του

ζεολιθικού ηφαιστειοκλαστικού πετρώματος πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-EDS) Jeol JSM-840 εξοπλισμένο με μικροαναλυτή LINK-AN 10000. Για τη χημική ανάλυση του ζεόλιθου τύπου-HEU η επιφάνεια της δέσμης ηλεκτρονίων μεγιστοποιήθηκε, η ένταση της δέσμης και ο χρόνος βομβαρδισμού ελαχιστοποιήθηκε για την αποφυγή της αεριοποίησης των αλκαλικών στοιχείων.

6. Αποτελέσματα

Η εξέταση των λεπτών τομών στο πολωτικό μικροσκόπιο έδειξε την παρουσία ζεόλιθου, μαρμαρυγία, αργιλικών ορυκτών, αστρίων και χαλαζία (Σχ. 6.1). Η μικροσκοπική εξέταση αποκάλυψε μια λεπτόκοκκη υπολειμματική κλαστική υφή. Το συνδετικό υλικό περιέχει εξαλλοιωμένα υαλώδη θραύσματα (shards) και πρωτογενή ορυκτά (χαλαζία + αστρίους + μαρμαρυγία + αδιαφανή ορυκτά). Σύμφωνα με Filippidis (1993), τα αδιαφανή ορυκτά είναι μοϊσσανίτης (SiC) και ιλμενίτης. Οι κρύσταλλοι χαλαζία και αστρίων είναι γωνιώδεις έως υπογωνιώδεις, ενώ του μαρμαρυγία είναι τραπεζοειδείς.



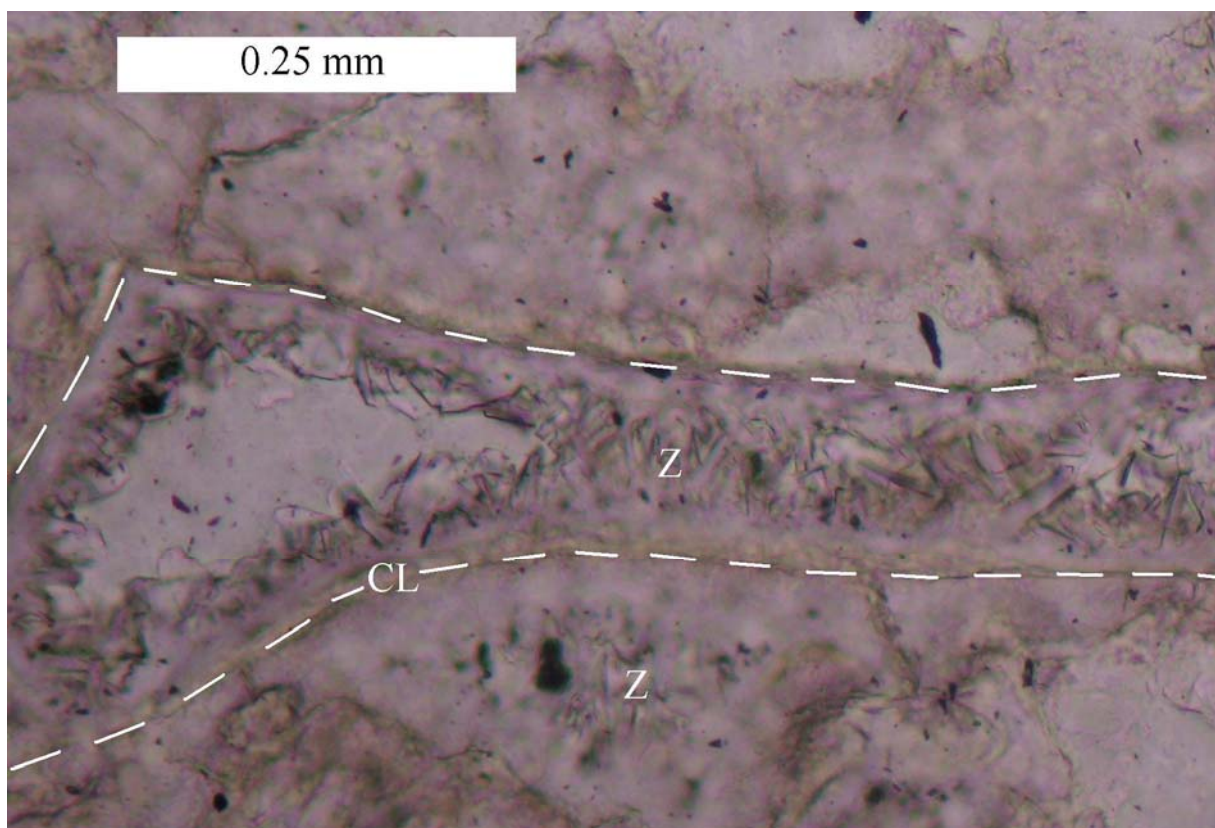
Σχήμα 6.1. Φωτογραφία πολωτικού μικροσκοπίου (+N).

Q=Χαλαζίας, F=Άστριος, M=Μαρμαρυγίας.

Χαρακτηριστικά είναι τα shards (εξαλλοιωμένα υαλώδη θραύσματα). Η πολύ λεπτή εξωτερική ζώνη των shards αποτελείται από λεπτομερείς μικροκρυστάλλους αργιλικών ορυκτών και στο εσωτερικό τους περιέχουν πινακοειδείς μικροκρυστάλλους ζεολίθου τύπου-HEU (Σχ. 6.2).

Οι ραβδοειδείς-τραπεζοειδείς-πινακοειδείς κρύσταλλοι του ζεολίθου τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθου-ευλανδίτη) είναι σε σχετική αφθονία στο συνδετικό υλικό και ως πολυκρυσταλλικές ψευδομορφικές αντικαταστάσεις των shards.

Το συνδετικό υλικό και τα shards έχουν υποστεί διαγενετική αλλοίωση. Οι διαγενετικές φάσεις εμφανίζονται ως μικροκρυσταλλικά συσσωματώματα μέσα στο συνδετικό υλικό.



Σχήμα 6.2. Φωτογραφία πολωτικού μικροσκοπίου (//N).

Ασυνεχής γραμμή = Shard, Z=Ζεόλιθος τύπου-HEU, CL=Αργιλικά ορυκτά.

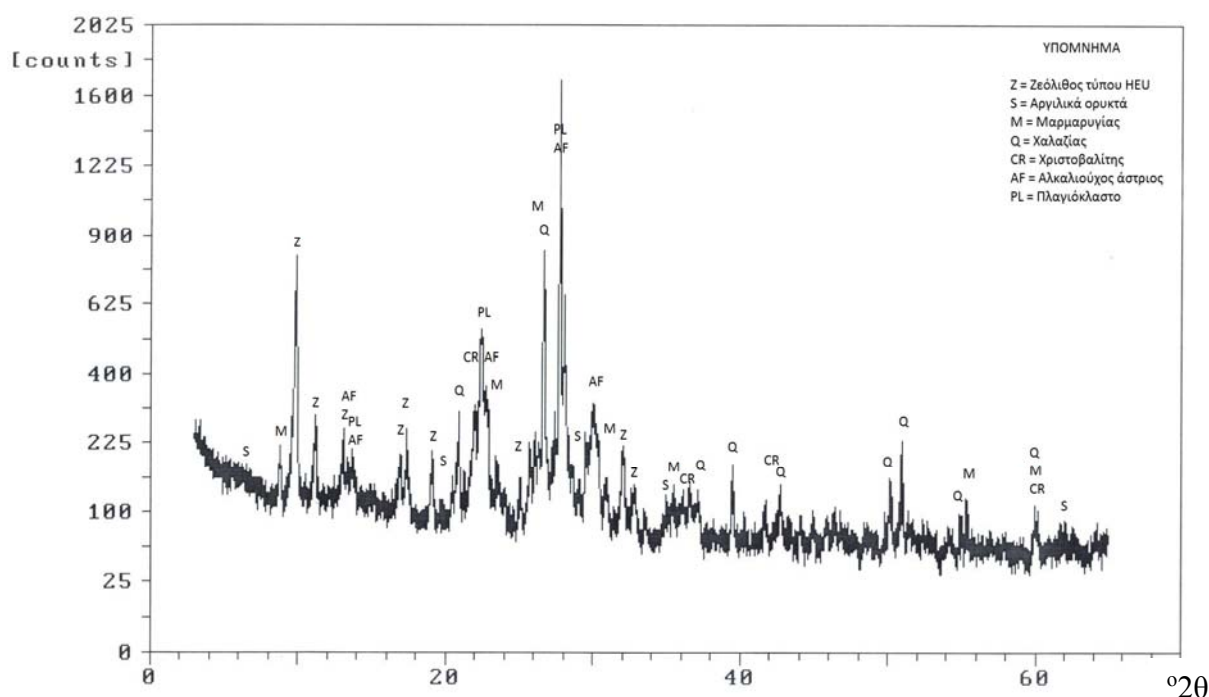
Η ορυκτολογική σύσταση και η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων (δεσμευτική ικανότητα) των ζεολιθικών τόφφων του Παλιουρίου παρουσιάζονται στον Πίν. 6.1 και Σχ. 6.3.

Πίνακας 6.1 Ορυκτολογική σύσταση (%κ.β.) και ικανότητα ανταλλαγής ιόντων των ζεολιθικών τόφφων Παλιουρίου του Νομού Έβρου.

Ορυκτό / Δείγμα	PAL1	PAL2	PAL3	PAL4	PAL5	Μέση Τιμή
Ζεόλιθος τύπου-HEU (κλिनोπτιλόλιθος-εουλανδίτης)	61	67	56	60	62	61
Αργιλικά ορυκτά	3	5	8	7	8	6
Μαρμαρυγίας	7	3	4	3	3	4
Χαλαζίας	5	5	8	6	6	6
Χριστοβαλίτης	8	8	12	9	11	10
Αλκαλιούχος άστριος	7	7	6	7	4	6
Πλαγιόκλαστο	9	5	6	8	6	7
Σύνολο	100	100	100	100	100	100
Σύνολο μικροπορωδών ορυκτών	71	75	68	70	73	71
Ικανότητα ανταλλαγής αμμωνίας (meq/100g)	148	161	135	146	150	148

Σε όλα τα δείγματα ως κύριο ορυκτό εμφανίζεται ο ζεόλιθος τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης) με ποσοστά που κυμαίνονται από 56-67 %κ.β. Επίσης, οι ζεολιθικοί τόφφοι περιέχουν χριστοβαλίτη (8-12 %κ.β.), πλαγιόκλαστο (5-9 %κ.β.), χαλαζία (5-8 %κ.β.), αλκαλιούχο άστριο (4-7 %κ.β.), αργιλικά ορυκτά (3-8 %κ.β.) και μαρμαρυγία (3-7 %κ.β.). Συνολικά, η περιεκτικότητα των μικροπορωδών ορυκτών (ζεόλιθος + μαρμαρυγίας + αργιλικά ορυκτά) κυμαίνονται από 68 %κ.β. έως 75 %κ.β. Η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων (δεσμευτική ικανότητα) κυμαίνεται από 135 έως 161 meq/100g, με μέση τιμή 148 meq/100g.

Κατά μέσο όρο, η ορυκτολογική σύσταση των ζεολιθικών τόφφων του Παλιουρίου είναι: 61 %κ.β. ζεόλιθο τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης), 10 %κ.β. χριστοβαλίτη, 7 %κ.β. πλαγιόκλαστο, 6 %κ.β. χαλαζία, 6 %κ.β. αλκαλιούχο άστριο, 6 %κ.β. αργιλικά ορυκτά και 4 %κ.β. μαρμαρυγία (Πιν. 6.1).



Σχήμα 6.3. Περιθλασιόγραμμα XRPD του ζεολιθικού τόφφου του Παλιουρίου.

Η χημική σύσταση των ζεολιθικών τόφφων παρουσιάζεται στον Πίν. 6.2.

Πίνακας 6.2. Χημική σύσταση (%κ.β.) των ζεολιθικών τόφφων Παλιουρίου.

Δείγμα	PAL1	PAL2	PAL3	PAL4	PAL5	Μέση Τιμή
SiO ₂	65,65	66,14	68,63	69,21	68,09	67,54
TiO ₂	0,06	0,07	0,05	0,07	0,06	0,06
Al ₂ O ₃	12,09	11,64	11,10	11,90	11,68	11,68
Fe ₂ O _{3 t}	0,90	0,43	0,42	0,69	0,55	0,60
MnO	0,03	0,02	0,04	0,02	0,02	0,03
MgO	0,83	0,64	0,54	0,57	0,61	0,64
CaO	3,00	3,22	2,22	2,78	2,98	2,84
Na ₂ O	0,95	0,86	0,67	1,17	1,09	0,95
K ₂ O	2,42	3,01	4,42	3,21	3,16	3,24
P ₂ O ₅	0,01	0,03	0,03	0,02	0,01	0,02
Απώλεια πύρωσης	13,99	13,82	11,83	10,29	11,66	12,32
Σύνολο	99,93	99,88	99,95	99,93	99,91	99,92

Οι ζεολιθικοί τόφφοι Παλιουρίου του Νομού Έβρου περιέχουν 65,65-69,21 %κ.β SiO₂. Το Al₂O₃ παρουσιάζει τιμές 11,10-12,09 %κ.β., το Fe₂O_{3t} 0,42-0,90 %κ.β., το CaO 2,22-3,22 %κ.β., το MgO 0,54-0,83 %κ.β., το Na₂O 0,67-1,17 %κ.β. και το K₂O 2,42-4,42 %κ.β. Η απώλεια πύρωσης κυμαίνεται από 10,29 %κ.β. έως 13,99 %κ.β.

Η χημική σύσταση των ορυκτών που περιέχονται στους ζεολιθικούς τόφφους παρουσιάζονται στους Πίν. 6.3-6.6. Ο ζεόλιθος τύπου-HEU περιέχει κυρίως 65,41% κ.β. SiO₂, 13,05 %κ.β. Al₂O₃, 4,59 %κ.β. CaO, 1,76 %κ.β. K₂O, 0,97 %κ.β. Na₂O και 0,46 %κ.β. MgO. Ο χημικός τύπος του ζεόλιθου τύπου-HEU που προκύπτει με βάση τα 72 οξυγόνα είναι: Ca_{2,2}K_{1,0}Na_{0,8}Mg_{0,3}Al_{6,8}Si_{29,2}O₇₂·20H₂O (Πιν. 6.3).

Πίνακας 6.3 Χημική σύσταση του ζεόλιθου τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης), (μέση τιμή 3 μικροαναλύσεων).

	%κ.β.	Αριθμός ιόντων με βάση 72 Οξυγόνα	
SiO ₂	65,41	Si	29,1547
TiO ₂	<0,01	Ti	-
Al ₂ O ₃	13,05	Al	6,8428
Fe ₂ O _{3 t}	0,04	Fe ³⁺	0,0045
MnO	0,01	Mn	0,0038
MgO	0,46	Mg	0,3055
CaO	4,59	Ca	2,1913
Na ₂ O	0,97	Na	0,8380
K ₂ O	1,76	K	1,0005
H ₂ O*	13,71	H ₂ O	20,3747
Σύνολο	100,00	*) Estimated by difference	
Χημικός τύπος: Ca _{2,2} K _{1,0} Na _{0,8} Mg _{0,3} Al _{6,8} Si _{29,2} O ₇₂ ·20H ₂ O			

Ο αλκαλιούχος άστριος αποτελείται από 65,82 %κ.β. SiO₂, 18,57 %κ.β. Al₂O₃, 11,60 %κ.β. K₂O και 3,69 %κ.β. Na₂O. Ο χημικός τύπος του αλκαλιούχου αστρίου (σανίδινο) που προκύπτει με βάση τα 8 οξυγόνα είναι: K_{0,7}Na_{0,3}Al_{1,0}Si_{3,0}O₈ (Πιν. 6.4).

Πίνακας 6.4 Χημική σύσταση αλκαλιούχου αστρίου
(μέση τιμή 3 μικροαναλύσεων)

	%κ.β.	Αριθμός ιόντων με βάση 8 Οξυγόνα		
SiO ₂	65,82	Si	2,9998	
TiO ₂	<0,01	Ti	-	
Al ₂ O ₃	18,57	Al	0,9975	
FeO _t	0,10	Fe ²⁺	0,0038	
MnO	<0,01	Mn	-	
MgO	<0,01	Mg	-	
CaO	<0,01	Ca	-	Mol.% An -
Na ₂ O	3,69	Na	0,3261	Mol.% Ab 32,6
K ₂ O	11,60	K	0,6745	Mol.% Or 67,4
Σύνολο	99,78	Χημικός τύπος: K _{0,7} Na _{0,3} Al _{1,0} Si _{3,0} O ₈		Σανίδινο

Το πλαγιόκλαστο αποτελείται από 66,74 %κ.β. SiO₂, 20,89 %κ.β. Al₂O₃, 9,79 %κ.β. Na₂O και 2,81 %κ.β. CaO. Ο χημικός τύπος του πλαγιόκλαστου (ολιγόκλαστο) που προκύπτει με βάση τα 8 οξυγόνα είναι: Na_{0,8}Ca_{0,1}Al_{1,1}Si_{2,9}O₈ (Πιν. 6.5).

Πίνακας 6.5 Χημική σύσταση πλαγιόκλαστου
(μέση τιμή 3 μικροαναλύσεων)

	%κ.β.	Αριθμός ιόντων με βάση 8 Οξυγόνα		
SiO ₂	66,74	Si	2,9126	
TiO ₂	<0,01	Ti	-	
Al ₂ O ₃	20,89	Al	1,0758	
FeO _t	<0,01	Fe ²⁺	-	
MnO	<0,01	Mn	-	
MgO	<0,01	Mg	-	
CaO	2,81	Ca	0,1315	Mol.% An 13,5
Na ₂ O	9,79	Na	0,8294	Mol.% Ab 84,9
K ₂ O	0,28	K	0,0156	Mol.% Or 1,6
Σύνολο	100,51	Χημικός τύπος: Na _{0,8} Ca _{0,1} Al _{1,1} Si _{2,9} O ₈		Ολιγόκλαστο

Ο μαρμαρυγίας (βιοτίτης) αποτελείται κυρίως από 40,58% κ.β. SiO₂, 17,18% κ.β. FeO_t, 14,58 %κ.β. Al₂O₃, 13,10 %κ.β. MgO, 7,98 %κ.β. K₂O και 1,83 %κ.β. TiO₂. Ο χημικός τύπος του μαρμαρυγία (βιοτίτης) με βάση τα 24 (O,OH) είναι: Mg_{2,9}Fe²⁺_{2,1}K_{1,5}Ti_{0,2}Al_{0,5}Al_{2,0}Si_{6,0}O₂₀(OH)₄ (Πιν. 6.6).

Πίνακας 6.6 Χημική σύσταση του μαρμαρυγία (βιοτίτης)
(μέση τιμή 3 μικροαναλύσεων), *Estimated by difference

%κ.β.		Αριθμός ιόντων με βάση 24 (O,OH)	
SiO ₂	40,58	Si	6,0108
TiO ₂	1,83	Al	1,9892
Al ₂ O ₃	14,58	Al	0,5392
FeO _t	17,18	Ti	0,2025
MnO	0,05	Fe ²⁺	2,1140
MgO	13,10	Mn	0,0062
CaO	0,25	Mg	2,8731
Na ₂ O	0,15	Ca	0,0394
K ₂ O	7,98	Na	0,0428
H ₂ O*	4,03	K	1,4980
Σύνολο	100,00	H ₂ O	3,9555
Χημικός τύπος: Mg _{2,9} Fe ²⁺ _{2,1} K _{1,5} Ti _{0,2} Al _{0,5} Al _{2,0} Si _{6,0} O ₂₀ (OH) ₄			

7. Συζήτηση και συμπεράσματα

Οι κρύσταλλοι του ζεόλιθου τύπου-HEU (κλिनोπτιλόλιθου-εουλανδίτη) βρίσκονται στο συνδετικό υλικό και ως ψευδομορφικές αντικαταστάσεις των εξαλειωμένων υαλωδών θραυσμάτων (shards) των ζεολιθικών τόφφων Παλιουρίου Νομού Έβρου. Το συνδετικό υλικό και τα shards έχουν υποστεί διαγένεση.

Οι ζεολιθικοί τόφφοι Παλιουρίου του Νομού Έβρου περιέχουν κατά μέσο όρο 61 %κ.β. ζεόλιθο τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης), 6 %κ.β. αργιλικά ορυκτά, 4 %κ.β. μαρμαρυγία (βιοτίτη), 6 %κ.β. χαλαζία, 10 %κ.β. χριστοβαλίτη, 6 %κ.β. αλκαλιούχο άστριο (σανίδινος) και 7 %κ.β. πλαγιόκλαστο (ολιγόκλαστο). Το σύνολο των μικροπορωδών ορυκτών (ζεόλιθος + μαρμαρυγίας + αργιλικά ορυκτά) είναι 71 %κ.β., ενώ τα μη μικροπορώδη ορυκτά (χαλαζίας + χριστοβαλίτης + αλκαλιούχος άστριος + πλαγιόκλαστο) είναι 29% κ.β.

Η ορυκτολογική σύσταση των ζεολιθικών τόφφων Παλιουρίου είναι παρόμοια με αυτή των ζεολιθικών τόφφων Μεταξάδων-Αβδέλλας, οι οποίοι περιέχουν κατά μέσο όρο 58 %κ.β. (διακύμανση 35-75 %κ.β.) ζεόλιθο τύπου-HEU (Μάραντος κ.ά. 1989, Tsirambides et al. 1989, 1993, Τσιραμπίδης 1991, Filippidis 1993, Koutles et al. 1995, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2000, 2002, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005, Kantiranis et al. 2006, Filippidis et al. 2007, Βούτα 2009, Καλαμπάλικη 2009, Τζάμος 2009, Αποστολίδης 2010, Tzamos et al. 2010, 2011, Τζάμος κ.ά. 2011, 2012, Φιλιππίδης 2015β).

Το ίδιο ισχύει και με την χημική σύσταση των ζεολιθικών τόφφων του Παλιουρίου, η οποία είναι παρόμοια με αυτή των ζεολιθικών τόφφων Μεταξάδων-Αβδέλλας (Tsirambides et al. 1993, Filippidis 1993, Koutles et al. 1995).

Η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων (δεσμευτική ικανότητα) των ζεολιθικών τόφφων Παλιουρίου (μέση τιμή 148 meq/100g), είναι παραπλήσια (μέση τιμή ~130 meq/100g) με αυτή των ζεολιθικών τόφφων Μεταξάδων-Αβδέλλας (Μάραντος κ.ά. 1989, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005, Filippidis et al. 2007).

Η συμφωνία που παρατηρείται στην ορυκτολογική και χημική σύσταση, καθώς και στην ικανότητα ανταλλαγής ιόντων, μεταξύ ζεολιθικών τόφφων Παλιουρίου και Μεταξάδων-Αβδέλλας, μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι ζεολιθικοί τόφφοι του Παλιουρίου κατά πάσα πιθανότητα αποτελούν συνέχεια των ζεολιθικών τόφφων Μεταξάδων-Αβδέλλας.

Η μετρηθείσα τιμή της Ικανότητας Ανταλλαγής Ιόντων (ΙΑΙ) των ζεολιθικών τόφφων Παλιουρίου (148 meq/100g, Πίν. 6.1), βρίσκεται σε καλή συμφωνία με τη μέση θεωρητική τιμή των 162 meq/100g που υπολογίστηκε με βάση τα ποσοστά συμμετοχής των ορυκτών (Πίν. 6.1) και τις θεωρητικές τιμές ΙΑΙ, 254 meq/100g για τον κλινοπτιλόλιθο (Mumpton 1977), 100 meq/100g για το σμεκτίτη και 25 meq/100g για το βιοτίτη (Deer et al. 1992). Η θεωρητική μέση τιμή της Ικανότητας Ανταλλαγής Ιόντων (ΙΑΙ) των ζεολιθικών τόφφων Παλιουρίου, που υπολογίστηκε με βάση την θεωρητική ΙΑΙ των 291 meq/100g του ευλανδίτη (Mumpton 1977) είναι 184 meq/100g, 36 meq/100g υψηλότερη από την μετρηθείσα (148 meq/100g).

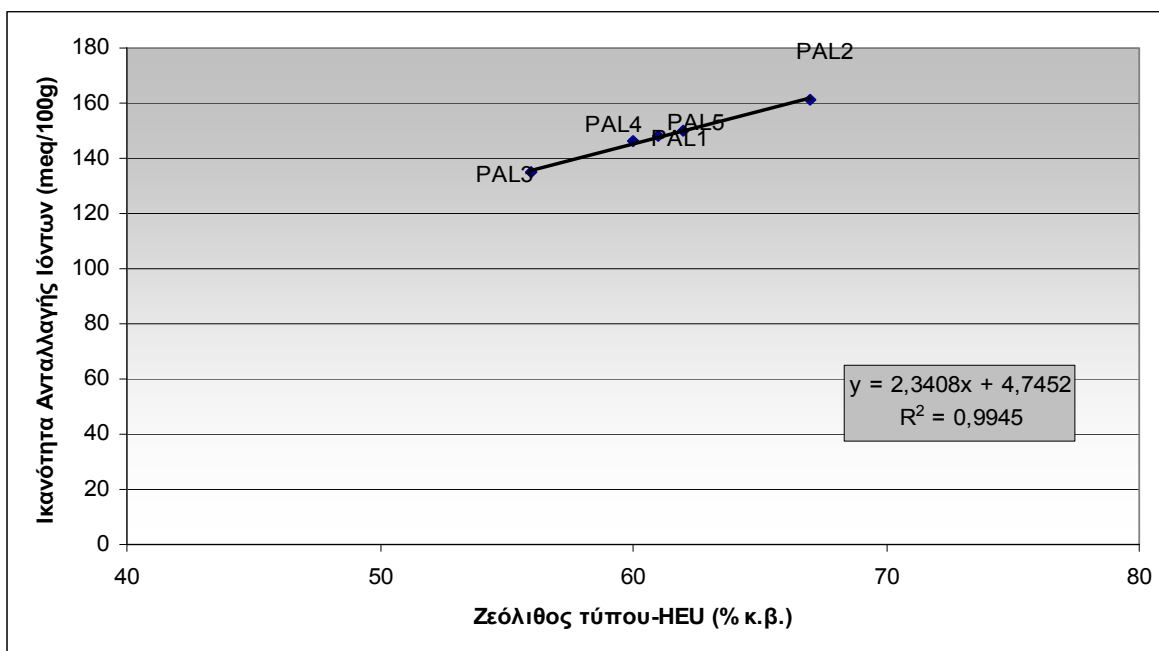
Σύμφωνα με τη χημική σύσταση του ζεολίθου τύπου-HEU (Πίν. 6.3), η αναμενόμενη ΙΑΙ των ζεολιθικών τόφφων Παλιουρίου υπολογίστηκε σε 156 meq/100g για το μέσο όρο της ορυκτολογικής σύστασης σε ζεόλιθο (61% κ.β.).

Συγκρίνοντας τη θεωρητική, την αναμενόμενη και τη μετρηθείσα τιμή της ικανότητας ανταλλαγής ιόντων, προκύπτει πως στους ζεολιθικούς τόφφους του Παλιουρίου, ο ζεόλιθος τύπου-HEU είναι πιθανόν κλινοπτιλόλιθος.

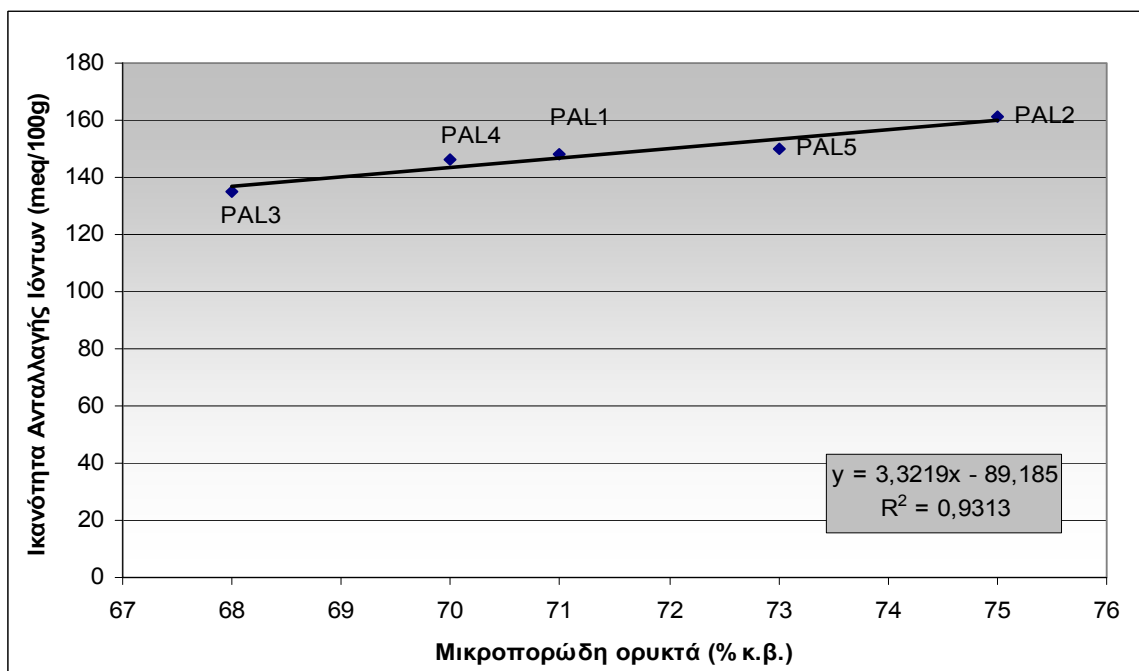
Οι τιμές της ικανότητας ανταλλαγής ιόντων των δειγμάτων αποδίδονται κυρίως στην παρουσία του ζεόλιθου τύπου-HEU (61% κ.β.) και πολύ λιγότερο στην περιεκτικότητα των αργιλικών ορυκτών (6 %κ.β) και του μαρμαρυγία (4% κ.β.).

Συγκρίνοντας τα ποσοστά συμμετοχής των ορυκτών με την ικανότητα ανταλλαγής ιόντων των ζεολιθικών τόφφων, προκύπτει:

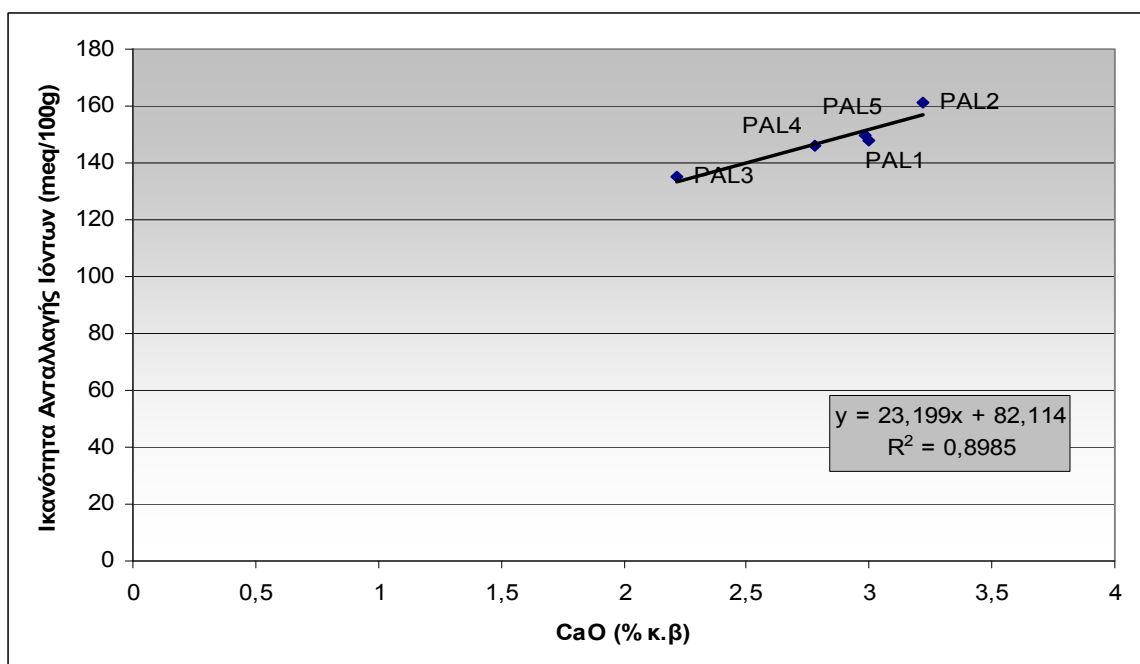
- 1) Θετική συσχέτιση με συντελεστή 0,99 μεταξύ ικανότητας ανταλλαγής ιόντων και περιεκτικότητας ζεόλιθου τύπου-HEU (Σχ. 7.1).
- 2) Θετική συσχέτιση με συντελεστή 0,93 μεταξύ ικανότητας ανταλλαγής ιόντων και της περιεκτικότητας των μικροπορωδών ορυκτών (Σχ. 7.2). Κυριότερο ρόλο παίζει εδώ ο ζεόλιθος και όχι το σύνολο των αργιλικών ορυκτών και μαρμαρυγία.
- 3) Θετική συσχέτιση με συντελεστή 0,90 μεταξύ της ικανότητας ανταλλαγής ιόντων και της περιεκτικότητας του CaO των ζεολιθικών τόφφων (Σχ. 7.3). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο ζεόλιθος τύπου-HEU είναι ασβεστιούχος (4,59 %κ.β. CaO).
- 4) Αρνητική συσχέτιση με συντελεστή 0,93 μεταξύ της ικανότητας ανταλλαγής ιόντων και της περιεκτικότητας των μη μικροπορωδών ορυκτών (χαλαζίας + χριστοβαλίτης + αλκαλιούχος άστριος + πλαγιόκλαστο) (Σχ. 7.4).



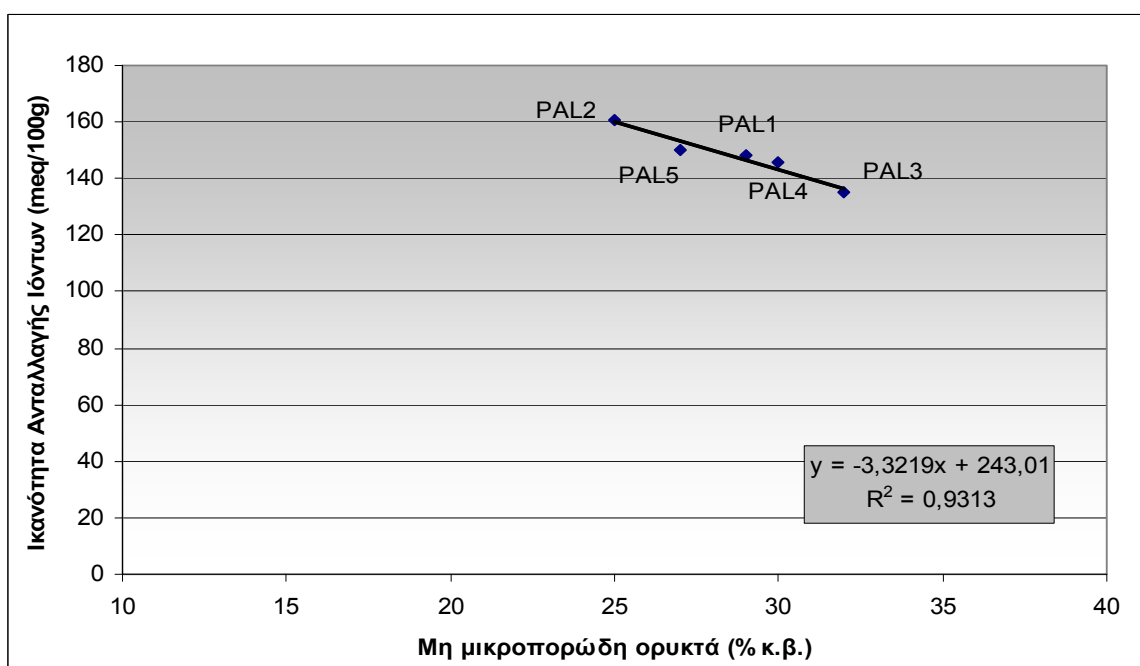
Σχήμα 7.1. Ικανότητα ανταλλαγής ιόντων vs ποσοστό συμμετοχής του ζεολίθου τύπου-HEU των ζεολιθικών τόφφων Παλιουρίου Νομού Έβρου.



Σχήμα 7.2. Ικανότητα ανταλλαγής ιόντων vs ποσοστό συμμετοχής των μικροπορωδών ορυκτών (ζεόλιθος + μαρμαρυγίας + αργιλικά ορυκτά) των ζεολιθικών τόφφων Παλιουρίου Νομού Έβρου.



Σχήμα 7.3. Ικανότητα ανταλλαγής ιόντων vs ποσοστό CaO των ζεολιθικών τόφφων Παλιουρίου Νομού Έβρου.



Σχήμα 7.4. Ικανότητα ανταλλαγής ιόντων vs ποσοστό συμμετοχής των μη μικροπορώδων ορυκτών (χαλαζίας + χριστοβαλίτης + αλκαλιούχος άστριος + πλαγιόκλαστο) των ζεολιθικών τόφφων Παλιουρίου Νομού Έβρου.

Οι ζεολιθικοί τόφφοι Παλιουρίου του Νομού Έβρου που περιέχουν κατά μέσο όρο 61 %κ.β. ζεόλιθο τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης), είναι ορυκτολογικά χαμηλής ποιότητας και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δομικοί λίθοι για κατασκευή κατοικιών, ιερών ναών, δημόσιων κτιρίων, στάβλων, αρδευτικών καναλιών, αναχωμάτων κατά τις πλημμύρες των ποταμών, ως αδρανή και αντι-ολισθηρά υλικά στην επίστρωση αγροτικών δρόμων. Η χρήση τους ως δομικοί λίθοι στα κτίρια, δημιουργεί δροσερό περιβάλλον το καλοκαίρι και θερμό το χειμώνα, επιπρόσθετα στους στάβλους μειώνει την αμμωνία και τη δυσσομία (Φιλιππίδης 2015β).

8. Περίληψη

Οι ζεολιθικοί τόφφοι Παλιουρίου του Νομού Έβρου περιέχουν κατά μέσο όρο 61 %κ.β. ζεόλιθο τύπου HEU (κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης) με διακύμανση 56-67 %κ.β., 6 %κ.β. αργιλικά ορυκτά, 4 %κ.β. μαρμαρυγία (συνολικά 71 %κ.β. μικροπορωδή ορυκτά), 6 %κ.β. χαλαζία, 10 %κ.β. χριστοβαλίτη, 6 %κ.β. αλκαλιούχο άστριο και 7 %κ.β. πλαγιόκλαστο (συνολικά 29% μη μικροπορωδή ορυκτά).

Η μέση χημική σύσταση των ζεολιθικών τόφφων είναι: 67,54 %κ.β. SiO₂, 0,06 %κ.β. TiO₂, 11,68 %κ.β. Al₂O₃, 0,60 %κ.β. Fe₂O₃, 0,03 %κ.β. MnO, 0,64 %κ.β. MgO, 2,84 %κ.β. CaO, 0,95 %κ.β. Na₂O, 3,24 %κ.β. K₂O, 0,02 %κ.β. P₂O₅ και 12,32 %κ.β. απώλεια πύρωσης.

Ο χημικός τύπος του ζεόλιθου είναι Ca_{2,2}K_{1,0}Na_{0,8}Mg_{0,3}Al_{6,8}Si_{29,2}O₇₂·20H₂O, του αλκαλιούχου αστρίου (σανίδινο) K_{0,7}Na_{0,3}Al_{1,0}Si_{3,0}O₈, του πλαγιόκλαστου (ολιγόκλαστο) Na_{0,8}Ca_{0,1}Al_{1,1}Si_{2,9}O₈ και του μαρμαρυγία (βιοτίτη) Mg_{2,9}Fe²⁺_{2,1}K_{1,5}Ti_{0,2}Al_{0,5}Al_{2,0}Si_{6,0}O₂₀(OH)₄.

Οι ζεολιθικοί τόφφοι παρουσιάζουν μέση ικανότητα ανταλλαγής ιόντων (δεσμευτική ικανότητα) 148 meq/100g (διακύμανση 135-161 meq/100g), η οποία αποδίδεται κυρίως στο ζεόλιθο τύπου-HEU.

Η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων των ζεολιθικών τόφφων παρουσιάζει θετική συσχέτιση με την περιεκτικότητα σε ζεόλιθο, με τη συνολική περιεκτικότητα των μικροπορωδών ορυκτών (ζεόλιθος + μαρμαρυγίας + αργιλικά ορυκτά) και με την περιεκτικότητα σε CaO των ζεολιθικών τόφφων, ενώ έδειξε αρνητική συσχέτιση με την περιεκτικότητα των μη μικροπορωδών ορυκτών (χαλαζίας + χριστοβαλίτης + αλκαλιούχος άστριος + πλαγιόκλαστο).

9. Abstract

M. Sci. Thesis, School of Geology, Faculty of Sciences, Aristotle University of Thessaloniki, Hellas, 2015.

The Paliouri zeolitic tuffs of Evros Prefecture (Greece).

by Domna C. Rousidou

The Paliouri zeolitic tuffs of Evros Prefecture contain on average, 61 wt.% HEU-type zeolite (clinoptilolite-heulandite) with a range 56-67 wt.%, 6 wt.% clay minerals, 4 wt.% mica (in total 71 wt.% microporous minerals), 6 wt.% quartz, 10 wt.% cristobalite, 6 wt.% alkali-feldspar and 7 wt.% plagioclase (in total 29 wt.% non-microporous minerals).

The average chemical composition of the zeolitic tuffs is: 67.54 wt.% SiO₂, 0.06 wt.% TiO₂, 11.68 wt.% Al₂O₃, 0.60 wt.% Fe₂O₃t, 0.03 wt.% MnO, 0.64 wt.% MgO, 2.84 wt.% CaO, 0.95 wt.% Na₂O, 3.24 wt.% K₂O, 0.02 wt.% P₂O₅ and 12.32 wt.% loss of ignition.

The chemical formula of zeolite is Ca_{2,2}K_{1,0}Na_{0,8}Mg_{0,3}Al_{6,8}Si_{29,2}O₇₂·20H₂O, of alkali-feldspar (sanidine) K_{0,7}Na_{0,3}Al_{1,0}Si_{3,0}O₈, of plagioclase (oligoclase) Na_{0,8}Ca_{0,1}Al_{1,1}Si_{2,9}O₈ and of mica (biotite) Mg_{2,9}Fe²⁺_{2,1}K_{1,5}Ti_{0,2}Al_{0,5}Al_{2,0}Si_{6,0}O₂₀(OH)₄.

The zeolitic tuffs display on average ion exchange capacity (sorption ability) of 148 meq/100g (range 135-161 meq/100g), which is attributed mainly to the HEU-type zeolite.

The ion exchange capacity of zeolitic tuffs show positive correlation with the HEU-type zeolite content, with the total content of microporous minerals (zeolite + mica + clay minerals) and the CaO content of the zeolitic tuffs, while showed negative correlation with the total content of non microporous minerals (quartz + cristobalite + alkali-feldspar + plagioclase).

10. Βιβλιογραφία

Ελληνόγλωσση

- Αποστολίδης Ν.Α. (2010). Ορυκτολογία και δεσμευτική ικανότητα των ζεολιθοφόρων σχηματισμών Βορείου Γουρουνορέματος (Αβδέλλα Έβρου) και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές. Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, ΜΔΕ, Θεσσαλονίκη, 29p.
- Βλάχου Μ. (2003). Τριτογενής ηφαιστειότητα της Σαμοθράκης και συνδεδεμένα με αυτήν βιομηχανικά ορυκτά (ζεόλιθοι, Κ-άστριοι). Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, Διδακτορική Διατριβή, Θεσσαλονίκη, 379p.
- Βογιατζής Δ. (2009). Χρήση ιπτάμενης τέφρας και φυσικού ζεόλιθου στην παρασκευή ελαφροβαρών κονιαμάτων. Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, Διδακτορική Διατριβή, Θεσσαλονίκη, 172p.
- 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. 1^ο 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, ΑΠΘ, ΜΔΕ, Θεσσαλονίκη 29 σελ.
- Γιαννακόπουλος Α.Α., Τσερβένη-Γούση Α.Σ., Κατσαούνης Ν.Κ., Κασώλη-Φουρναράκη Α. & Φιλίππιδης Α. (1996). Η επίδραση του Ελληνικού φυσικού ζεόλιθου στις αποδόσεις των ορνίθων σε όλη τη διάρκεια της περιόδου ωοτοκίας τους. 11^η Ετήσια Επιστ. Συν. Ελλ. Ζωοτεχν. Εταιρ. Λάρισα 2-3/11/1995. Επιθεώρηση Ζωοτεχνικής Επιστ., 17, 43-44.
- Καλαμπαλίκη Σ. (2009). Ορυκτολογία και δεσμευτική ικανότητα ζεόλιθου Κεντρικού Ξεροβουνίου (Αβδέλλα Έβρου) και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές. Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, ΜΔΕ, Θεσσαλονίκη 35 σελ.
- Καντηράνης Ν., Στεργίου Α., Φιλίππιδης Α. & Δρακούλης Α. (2004). Υπολογισμός του ποσοστού του αμόρφου υλικού με τη χρήση περιθλασιογραμμάτων ακτίνων-Χ. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 36(1), 446-453.
- Μάραντος Ι. (2004). Μελέτη εξαλλοιώσεων Τριτογενών ηφαιστιτών λεκάνης Φερών Ν. Έβρου, με έμφαση στη γένεση των ζεόλιθων και των πιθανών εφαρμογών τους. Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Διδακτορική Διατριβή, Χανιά, 264p.
- Μάραντος Ι., Κοσιάρης Γ., Καραντάση Σ. & Γρηγοριάδης Γ. (1989). Μελέτη των Τριτογενών ζεολιθικών πυροκλαστικών σχηματισμών της περιοχής Μεταξάδων του Νομού Έβρου. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 23(2), 443-450.
- Μάραντος Ι., Κοσιάρης Γ., Περδικάκης Β., Καραντάση Σ., Καλοειδής Β. & Μάλαμη Χ. (2001). Αξιολόγηση εξαλλοιωμένων πυροκλαστικών από περιοχές του Νομού Ροδόπης σαν συστατικών ποζολανικών τσιμέντων. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 34(3), 1155-1162.
- Μάραντος Ι., Κοσιάρης Γ., Καραντάση Σ., Περδικάκης Β. & Χρηστίδης Γ. (2004). Πρόδρομη μελέτη εξαλλοιώσεων Τριτογενών ηφαιστειοκλαστικών πετρωμάτων στην περιοχή Ασπρούλα, Νέα Σάντα, Ν. Ροδόπης. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 36(1), 454-463.
- Μισαηλίδης Π., Γκοντελίτσας Α. & Φιλίππιδης Α. (1994). Δέσμευση Καισίου από ζεολιθοφόρο πέτρωμα της περιοχής Μεταξάδων (Ν. Έβρου, Θράκη). 15^ο Πανελ. Συν. Χημείας, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., Α, 218-221.
- Μυτιγλάκη Χ., Καντηράνης Ν., Φιλίππιδης Α. & Σταματάκης Μ. (2015). Δεσμευτική ικανότητα των ζεολιθικών τόφων με Κλινοπτιλόλιθο, Ανάλκιμο, Φιλλιψίτη και Μορντενίτη της Νήσου Σάμου. Επιστ. Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 103, 51-54.
- Τζάμος Ε. (2009). Ορυκτολογία και δεσμευτική ικανότητα ζεόλιθου Νοτίου Ξεροβουνίου (Αβδέλλα Έβρου) και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές. Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, ΜΔΕ, Θεσσαλονίκη 42 σελ.
- Τζάμος Ε., Αποστολίδης Ν., Παραγός Ι., Καντηράνης Ν., Παπαστέργιος Γ., Φιλίππιδης Α., Σικαλίδης Κ. & Τσιραμπίδης Α. (2011). Ικανότητα ανταλλαγής ιόντων ζεολιθικών τόφων Γουρουνορέματος (Αβδέλλα Έβρου) και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές. 4^ο Περιβαλ. Συν. Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 8σ.
- Τζάμος Ε., Φιλίππιδης Α., Τσιραμπίδης Α., Παπαδόπουλος Α., Αποστολίδης Ν., Βούτα Σ., Καλαμπαλίκη Σ., Παραγός Ι. (2012). Ορυκτολογία, χημεία και ικανότητα ανταλλαγής ιόντων των ζεολιθικών τόφων Αβδέλλας-Μεταξάδων (Έβρος, Ελλάς). 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.

- Φιλιππίδης Α. (2005). Εξυγίανση και προστασία των υδάτων της λίμνης Κορώνειας με φυσικό ζεόλιθο. 13^ο Σεμ. Προστασία του Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 73-84.
- Φιλιππίδης 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.
- Φιλιππίδης Α. (2008). Γεωεπιστήμες και υγεία. Διημερίδα «Οι Γεωεπιστήμες στην Υπηρεσία της Κοινωνίας», Κοζάνη, 35-38.
- Φιλιππίδης Α. (2009). Διαχείριση αστικών λυμάτων και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων με Ελληνικό φυσικό ζεόλιθο. Άρθρο ανασκόπησης. Συν. ΕΥΕ & ΕΕΔΥΠ, Ολοκληρωμένη διαχείριση υδατικών πόρων σε συνθήκες κλιματικών αλλαγών, Βόλος, Πρακτ., 2, 829-836.
- Φιλιππίδης Α. (2015α). Ποιοτικά χαρακτηριστικά και πολυάριθμες εφαρμογές των πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικών τόφων τύπου-HEU. Επιστ. Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 103, 73-76.
- Φιλιππίδης Α. (2015β). Η χρήση ζεολιθικών τόφων Μεταξάδων-Αβδέλλας ως δομικοί λίθοι στη βιομηχανία κατασκευών. Επιστ. Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 103, 77-80.
- Φιλιππίδης Α. & Καντηράνης Ν. (2005). Βιομηχανικές, αγροτικές, κτηνοτροφικές και περιβαλλοντικές χρήσεις των φυσικών ζεολιθών της Θράκης. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 37, 90-101.
- Φιλιππίδης Α. & Κασώλη-Φουρναράκη Α. (2000). Δυνατότητα χρήσης Ελληνικών φυσικών ζεολιθών στην ανάπτυξη λιγνιτωρυχείων του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου. 1^ο Συν. Επιτρ. Οικον. Γεωλ. Ορυκτ. & Γεωχ., ΕΓΕ, Κοζάνη, Πρακτ., 506-515.
- Φιλιππίδης Α. & Κασώλη-Φουρναράκη Α. (2002). Διαχείριση υδάτινων οικοσυστημάτων με τη χρήση Ελληνικών φυσικών ζεολιθών. 12^ο Σεμ. Προστασία του Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 75-82.
- Φιλιππίδης Α. & Τσιραμπίδης Α. (2012). Ποιοτικά χαρακτηριστικά των Ελληνικών ζεολιθών, περιβαλλοντικές, βιομηχανικές, αγροτικές και υδατικές χρήσεις του Ελληνικού φυσικού ζεολίθου: Ανασκόπηση. Επιστ. Επετ. Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 101, 125-133.
- Φιλιππίδης Α., Κασώλη-Φουρναράκη Α., Χαριστός Δ. & Τσιραμπίδης Α. (1997). Οι Ελληνικοί ζεόλιθοι ως μέσο απομάκρυνσης από το νερό ιχνοστοιχείων και ρύθμισης του pH. 4^ο Υδρογεωλ. Συν., Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 539-546.
- Φιλιππίδης Α., Καντηράνης Ν., Δρακούλης Α. & Βογιατζής Δ. (2006). Εξυγίανση και προστασία της λίμνης Κορώνειας με φυσικό ζεόλιθο. 2^ο Συν. Συμβουλίου Περιβάλλοντος ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 273-279.
- Φιλιππίδης Α., Σιώμος Α., Μπαρμπαγιάννης Ν. & Φιλιππίδης Σ. (2007α). Αγροτικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές με τη Χρήση Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου των Πετρωτών Έβρου. Συν. Δράση Jean Monnet, Βέροια, Πρακτ., 557-569.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλιππίδης Σ. & Παραγίος Ι. (2007β). Καθαρισμός αστικών λυμάτων και παραγωγή άοσμης λυματολάσπης με τη χρήση πορωδών Ελληνικού φυσικού ζεόλιθου των Πετρωτών Έβρου. 3^ο Πανελ. Συμπ. Πορωδών Υλικών, Θεσσαλονίκη, 23-25.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλιππίδης Σ. & Παραγίος Ι. (2007γ). Εξυγίανση και προστασία της λίμνης Κορώνειας με Ελληνικό φυσικό ζεόλιθο των Πετρωτών Έβρου. 3^ο Πανελ. Συμπ. Πορωδών Υλικών, Θεσσαλονίκη, 110-112.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Παραγίος Ι. & Φιλιππίδης Σ. (2008α). Παραγωγή άοσμης λυματολάσπης, καθαρισμός υγρών αποβλήτων βαφείου και αστικών λυμάτων, με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. 3^ο Περιβαλ. Συν. Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 8σ.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Παραγίος Ι. & Φιλιππίδης Σ. (2008β). Καθαρισμός βιομηχανικών υγρών αποβλήτων βαφείου και παραγωγή συνεκτικής ζεο-λάσπης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. 8^ο Υδρογεωλ. Συν. Ελλάδα, Αθήνα, Πρακτ., 2, 783-788.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλιππίδης Σ. & Παραγίος Ι. (2008γ). Καθαρισμός αστικών λυμάτων, παραγωγή άοσμης και συνεκτικής ζεο-λυματολάσπης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. 8^ο Υδρογεωλ. Συν. Ελλάδα, Αθήνα, Πρακτ., 2, 789-798.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλιππίδης Σ. & Παραγίος Ι. (2009). Καθαρισμός αστικών λυμάτων και παραγωγή άοσμης-συνεκτικής λυματολάσπης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. ΥΔΡΟΓΑΙΑ, 425-434.
- Φιλιππίδης Α., Μουστάκα-Γούνη Μ., Κατσιάπη Μ. & Φιλιππίδης Σ. (2011α). Απομάκρυνση κυανοβακτηρίων με τη χρήση Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου. 4^ο Περιβαλ. Συν. Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 9σ.
- Φιλιππίδης Α., Τσιραμπίδης Α., Τζάμος Ε., Βογιατζής Δ., Παπαστέργιος Γ., Γεωργιάδης Ι., Παπαδόπουλος Α. & Φιλιππίδης Σ. (2011β). Καθαρισμός Υγρών Αποβλήτων της Βιομηχανικής Ζώνης Θεσσαλονίκης με τη χρήση Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου. 21^ο 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. 4^ο Διεθν. Συν. Ελλ. Εταιρ. Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων, Αθήνα, Πρακτ., 355-360.

Ξενογλώσση

- 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. *Chemie der Erde*, 61, 13-29.
- Bish D.L. & Ming D.W. (2001) Natural zeolites: occurrence, properties, applications. *Minerological Society of America, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 45, Washington DC.
- Colella C. & Mumpton F. (2000). Natural zeolites for the third millennium. De Frede-Editore, Napoli.
- Charistos D., Godelitsas A., Tsiapis C., Sofoniou M., Dwyer J., Manos G., Filippidis A. & Triantafyllidis C. (1997). Interaction of natrolite and thomsonite intergrowths with aqueous solutions of different initial pH values at 25° C in the presence of KCl: Reaction mechanisms. *Applied Geochemistry*, 12, 693-703.
- Deer W.A., Howie R.A. & Zussman J. (1992). An Introduction to the Rock-Forming Minerals. Longmans, London.
- Deligiannis K., Lainas Th., Arsenos G., Papadopoulos E., Fortomaris P., Kufidis D., Stamataris C. & Zygoiannis D. (2005). The effect of feeding clinoptilolite on food intake and performance of growing lambs infected or not with gastrointestinal nematodes. *Livestock Production Science*, 96, 195-203.
- Filippidis A. (1993). New find of moissanite in the Metaxades zeolite-bearing volcanoclastic rocks, Thrace County, Greece. *Neues Jahrbuch fur Mineralogie Monatshefte*, 11, 521-527.
- Filippidis A. (2008). Treatment and recycling of municipal and industrial waste waters using Hellenic Natural Zeolite. *AQUA 2008, 3rd Intern. Conf. Water Science & Technology, Athens, Proc.*, 5p.
- Filippidis A. (2010a). Environmental, industrial and agricultural applications of Hellenic Natural Zeolite. *Hellenic Journal of Geosciences*, 45, 91-100.
- Filippidis A. (2010b). Purification of municipal wastewaters and production of odorless and cohesive zeo-sewage sludge, using Hellenic Natural Zeolite. *Scientific Annals, School of Geology, Aristotle University*, 100, 55-62.
- Filippidis A. (2013). Industrial and municipal wastewater treatment by zeolitic tuff. *Water Today, Jan.*, Vol.-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. Environmental Pollution, Thessaloniki, Proc.*, 149-155.
- Filippidis A., Kougoulis C. & Michailidis K. (1988). Sr-bearing stilbite in a quartz-monzonite from Vathi, Kilkis, Northern Greece. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 68, 67-76.
- Filippidis A., Godelitsas A., Charistos D., Misaelides P. & Kassoli-Fournaraki A. (1996). The chemical behavior of natural zeolites in aqueous environments: Interactions between low-silica zeolites and 1M NaCl solutions of different initial pH-values. *Applied Clay Science*, 11, 199-209.
- Filippidis A., Kantiranis N., Drakoulis A. & Vogiatzis D. (2005). Quality, pollution, treatment and management of drinking, waste, underground and surface waters, using 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. & Filippidis S. (2008a). Zeolites clean up. *Industrial Minerals*, 487 (Apr.), 68-71.
- Filippidis A., Apostolidis N., Filippidis S. & Paragios I. (2008b). Purification of industrial and urban wastewaters, production of odorless and cohesive zeo-sewage sludge using Hellenic Natural Zeolite. *Second Intern. Conf. Small & Decentralized Water & Wastewater Treatment Plants, Skiathos, Proc.*, 403-408.
- Filippidis A., Apostolidis N., Paragios I. & Filippidis S. (2008c). Purification of dye-work and urban wastewaters, production of odorless and cohesive zeo-sewage sludge, using Hellenic Natural Zeolite. *1st Intern. Conf. Hazardous Waste Management, Chania, 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 2008, 3rd Intern. Conf. Water Sci. & Technology, Athens, Proc., 5p.
- Filippidis A., Papastergios G., Apostolidis N., Paragios I., Philippidis S. & Sikalidis C. (2009). Oderless and cohesive zeo-sewage sludge produced by Hellenic Natural Zeolite treatment. 3rd AMIREG Intern. Conf. Assessing the Footprint of Resource Utilization and Hazardous Waste Management, 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 & Decentralized Water & Wastewater Treatment Plants, Skiathos, Proc., 383-387.
- Filippidis A., Moustaka-Gouni M., Kantiranis N., Katsiapi M., Papastergios G., Karamitsou V., Vogiatzis D. & Philippidis S. (2010c). Chroococcus (Cyanobacteria) removal by Hellenic Natural Zeolite. 8th Intern. Conf. Natural Zeolites, Sofia, 91-92.
- Filippidis A., Tsirambides A., Kantiranis N., Tzamos E., Vogiatzis D., Papastergios G., Papadopoulos A. & Philippidis S. (2011). Purification of wastewater from Sindos industrial area of Thessaloniki (N. Greece) using Hellenic Natural Zeolite. Environ. Earth Sci., Springer Berlin, Advances in the Research of Aquatic Environment, 2, 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. Protection & Restoration of Environment 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.
- Filippidis A., Kantiranis N., Tziritis E., Tzamos E., Vogiatzis D., Philippidis S., The use of Hellenic Natural Zeolite (HENZA) in the purification of Thessaloniki industrial area wastewaters. 10th International Hydrogeological Congress of Greece, Thessaloniki, Greece, 8-10/10/2014, Proceedings, 187-193, 2014.
- Fragoulis D., Chaniotakis E. & Stamatakis M.G. (1997). Zeolitic tuffs of Kimolos island, Aegean sea, Greece and their industrial potential. Cement and Concrete Research, 27(6), 889-905.
- Godelitsas A., Misaelides P., Charistos D., Philippidis A. & Anousis I. (1996a). Interaction of HEU-type zeolite crystals with Thorium aqueous solutions. Chemie der Erde-Geochemistry, 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. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 208(2), 393-402.
- Godelitsas A., Charistos D., Dwyer J., Tshipis 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. Microporous and Mesoporous Materials, 33, 77-87.
- Godelitsas A., Charistos D., Tshipis A., Tshipis C., Philippidis A., Triantafyllidis C., Manos G. & Siapkis D. (2001). Characterisation of zeolitic materials with a HEU-type structure modified by transition metal elements: Definition of acid sites in Nickel-loaded crystals in the light of experimental and quantum-chemical results. Chemistry Eur. Journal, 7(17), 3705-3721.
- Godelitsas A., Charistos D., Tshipis 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. Microporous and Mesoporous Materials, 61, 69-77.
- Gottardi G. & Galli E. (1985) Natural zeolites. Springer-Verlag, Berlin.
- Haidouti C. (1997). Inactivation of mercury in contaminated soils using natural zeolites. The Science of the Total Environment, 208, 105-109.
- Hall A. & Stamatakis M.G. (1992). Ammonium in zeolitized tuffs of the Karlovassi basin, Samos, Greece. Canadian Mineralogist, 30, 423-430.
- Hall A., Stamatakis M.G. & Walsh J.N. (1994). Ammonium enrichment associated with diagenetic alteration in Tertiary pyroclastic rocks from Greece. Chemical Geology, 118, 173-183.
- Inglezakis V.J., Zorpas A.A., Loizidou M.D. & Grigoropoulou H.P. (2003). Simultaneous removal of metals Cu²⁺, Fe³⁺ and Cr³⁺ with anions SO₄²⁻ and HPO₄²⁻ using clinoptilolite. Microporous and Mesoporous Materials, 61, 167-171.

- Kantiranis N., Filippidis A., Mouhtaridis Th., Charistos D., Kassoli-Fournaraki A. & Tsirambidis A. (2002). The uptake ability of the Greek natural zeolites. 6th Intern. Conf. Natural Zeolites, Thessaloniki, 155-156.
- Kantiranis N., Stamatakis M., Filippidis A. & Squires C. (2004). The uptake ability of the clinoptilolitic tuffs of Samos Island, Greece. Bull. Geol. Soc. Greece, 36(1), 89-96.
- Kantiranis N., Chrissafis C., Filippidis A. & Paraskevopoulos K. (2006). Thermal distinction of HEU-type mineral phases contained in Greek zeolite-rich volcanoclastic tuffs. European Journal of Mineralogy, 18(4), 509-516.
- Kantiranis N., Sikilidis C., Papastergios G., Squires C. & Filippidis A. (2010). Continuous extra-framework Na⁺ release from Greek Analcime-rich volcanoclastic rocks on exchange with NH₄⁺. Scientific Annals, School of Geology, Aristotle University, 100, 81-87.
- Kantiranis N., Sikilidis K., Godelitsas A., Squires C., Papastergios G. & Filippidis A. (2011). Extra-framework cation release from heulandite-type rich tuffs on exchange with NH₄⁺. Journal of Environmental Management, 92, 1569-1576.
- Kassoli-Fournaraki A., Stamatakis M., Hall A., Filippidis A., Michailidis K., Tsirambides A. & Koutles Th. (2000). The Ca-rich clinoptilolite deposit of Pentelofos, Thrace, Greece. 5th Intern. Conf. Natural Zeolites (Ischia, 21-29/9/1997) In: Natural Zeolites for the Third Millennium (Colella & Mumpton, Eds), De Frede, Napoli, 193-202.
- Katranas T.K., Vlessidis A.G., Tsiatouras V.A., Triantafyllidis K.S. & Evmiridis N.P. (2003). Dehydrogenation of propane over natural clinoptilolite zeolites. Microporous and Mesoporous Materials, 61, 189-198.
- Kirov G.N., Filippidis A., Tsirambidis A., Tzvetanov R.G. & Kassoli-Fournaraki A. (1990). Zeolite-bearing rocks in Petrota area (Eastern Rhodope Massif, Greece). 2nd Hellenic-Bulgarian Symp. (Thessaloniki, 14-17/10/1989), Geologica Rhodopica, 2, 500-511.
- Kitsopoulos K.P. (1997a). The genesis of a mordenite deposit by hydrothermal alteration of pyroclastics on Polyegos Island, Greece. Clays and Clay Minerals, 45(5), 632-648.
- Kitsopoulos K.P. (1997b). Comparison of the methylene blue absorption and the ammonium acetate saturation methods for determination of CEC values of zeolite-rich tuffs. Clay Minerals, 32, 319-322.
- Kitsopoulos K.P. (1999). Cation-exchange capacity (CEC) of zeolitic volcanoclastic materials: Applicability of the ammonium acetate saturation (AMAS) method. Clays and Clay Minerals, 47(6), 688-696.
- Kitsopoulos K.P. (2001). The relationship between the thermal behaviour of clinoptilolite and its chemical composition. Clays and Clay Minerals, 49(3), 236-243.
- Kitsopoulos K. & Dunham A. (1994). Application of zeolitic volcanic tuffs from Greece (Lefkimi-Dadia, Metaxades, and Santorini island, Greece) as pozzolanic materials. Bull. Geol. Soc. Greece, 30(3), 323-332.
- 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. European Journal of Mineralogy, 10, 569-577.
- 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.
- Krestou A., Xenidis A. & Panias D. (2003). Mechanism of aqueous uranium (VI) uptake by natural zeolitic tuff. Minerals Engineering, 16, 1363-1370.
- Kyriakis S.C., Papaioannou D.S., Alexopoulos C., Polizopoulou Z., Tzika E.D. & Kyriakis C.S. (2002). Experimental studies on safety and efficacy of the dietary use of a clinoptilolite-rich tuff in sows: a review of recent research in Greece. Microporous and Mesoporous Materials, 51, 65-74.
- 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-Sofia'95 (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.
- McLaughlin J.W.R. (1997). Atomic Absorption Spectrometry. In: Physical Methods in Determinative Mineralogy. Zussman Ed. Academic Press. London p. 371-389

- Misaelides P., Godelitsas A., Haristos D., Noli F., Filippidis A. & Sikalidis C. (1993). Determination of heavy metal uptake by the sodium form of heulandite using radiochemical techniques. *Geologica Carpathica-Series Clays*, 44(2), 115-119.
- Misaelides P., Godelitsas A., Charistos V., Ioannou D. & Charistos D. (1994). Heavy metal uptake by zeoliferous rocks from Metaxades, Thrace, Greece: An exploratory study. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 183(1), 159-166.
- Misaelides P., Godelitsas A., Filippidis A., Charistos D. & Anousis I. (1995a). Thorium and uranium uptake by natural zeolitic materials. *The Science of the Total Environment*, 173/174, 237-246.
- Misaelides P., Godelitsas A. & Filippidis A. (1995b). The use of zeoliferous rocks from Metaxades-Thrace, Greece, for the removal of caesium from aqueous solutions. *Fresenius Environmental Bulletin*, 4, 227-231.
- Mitchell S., Michels N.L., Kunze K. & Perez-Ramirez J. (2012). Visualization of hierarchically structured zeolite bodies from macro to nano length scales. *Nature Chemistry*, 4, 825-831.
- Moirou A., Xenidis A. & Paspaliaris I. (2001). Stabilization Pb, Zn, and Cd- contaminated soil by means of natural zeolites. *Soil and Sediment Contamination*, 10(3), 251-267.
- Mumpton F. (1977). *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*. Mineralogical Society of America, Washington DC, Short Course Notes, vol. 4.
- Papadopoulos A., Fatta D., Parperis K., Mentzis A., Haralambous K.J. & Loizidou M. (2004). Nickel uptake from a wastewater stream produced in a metal finishing industry by combination of ion-exchange and precipitation methods. *Separation and Purification Technology*, 39, 181-188.
- Papaioannou D.S., Kyriakis S.C., Papasteriadis A., Roumbies N., Yannakopoulos A. & Alexopoulos C. (2002a). A field study on the effect of in-feed inclusion of a natural zeolite (clinoptilolite) on health status and performance of sows/gilts and their litters. *Research in Veterinary Science*, 72, 51-59.
- Papaioannou D.S., Kyriakis S.C., Papasteriadis A., Roumbies N., Yannakopoulos A. & Alexopoulos C. (2002b). Effect of in-feed inclusion of a natural zeolite (clinoptilolite) on certain vitamin, macro and trace element concentrations in the blood, liver and kidney tissues of sows. *Research in Veterinary Science*, 72, 61-68.
- Pe-Piper G. & Tsoilis-Katagas P. (1991). K-rich mordenite from Late Miocene rhyolitic tuffs, Island of Samos, Greece. *Clays and Clay Minerals*, 39(3), 239-247.
- Perraki Th. & Orfanoudaki A. (2004). Mineralogical study of zeolites from Pentalofos area, Thrace, Greece. *Applied Clay Science*, 25, 9-16.
- Perraki Th., Kakali G. & Kontoleon F. (2003). The effect of natural zeolites on the early hydration of Portland cement. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 205-212.
- Pond W.G. & Mumpton F.A. (1984) *Use of natural zeolites in agricultural and aquaculture*. International Committee on Natural Zeolites. Brockport, New York.
- Sand L.B. & Mumpton F.A. (1978) *Natural zeolites. Occurrence, Properties, Use*. Pergamon Press, Oxford.
- Savin S.M., Tsirambides A., Kassoli-Fournaraki A. & Filippidis A. (1993). Oxygen-isotope evidence for the alteration of the Eocene zeolite-bearing volcanoclastic sediments of Metaxades, Thrace, Greece. 4th Intern. Conf. Natural Zeolites, Idaho, 180-181.
- 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. *Economic Geology*, 84, 788-798.
- Stamatakis M.G. (1989b). A boron-bearing potassium feldspar in volcanic ash and tuffaceous rocks from Miocene lake deposits, Samos Island, Greece. *American Mineralogist*, 74, 230-235.
- Stamatakis M.G., Hall A. & Hein J.R. (1996a). The zeolite deposits of Greece. *Mineralium Deposita*, 31, 473-481.
- Stamatakis M.G., Lutat U., Regueiro M. & Calvo J.P. (1996b). Milos: The Mineral Island. *Industrial Minerals*, Feb., 57-61.
- Stamatakis M.G., Hall A., Lutat U. & Walsh J.N. (1998a). Mineralogy, origin and commercial value of the zeolite-rich tuffs in the Petrola-Pentalofos area, Evros County, Greece. *Estudios Geologicos*, 54, 3-15.
- Stamatakis M.G., Fragoulis D., Papageorgiou A. & Chaniotakis E. (1998b). Zeolithic tuffs from Greece and their commercial potential in the cement industry. *World Cement Research and Development*, July, 98-103.

- Stamatakis M.G., Fragoulis D., Chaniotakis E., Bedeleian I. & Csiric G. (2000). Clinoptilolite-rich tuffs from Greece, Romania and Hungary and their industrial potential as cement additive. 3rd Congr. Mineral Wealth, Technical Chamber of Greece, Athens, Proc., B, 451-457.
- Tsadilas C.D., Voulgarakis N. & Theophilou N (1997). Zeolite influence on nitrogen uptake by wheat. 5th Intern. Conf. Natural Zeolites, Ischia, 301-303.
- Tserveni-Gousi A.S., Yannakopoulos A.L., Katsaounis N.K., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A. & Fortomaris P. (1995). The influence of Greek clinoptilolite-bearing rocks on the egg shell quality, in the early stage of laying. Intern. Meet. Natural Zeolites, Sofia, p.118.
- Tserveni-Gousi A.S., Yannakopoulos A.L., Katsaounis N.K., Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. (1997). Some interior egg characteristics as influenced by addition of Greek clinoptilolitic rock material in the hen diet. Archiv fur Geflugelkunde, 61(6), 291-296.
- Tsirambides A. & Filippidis A. (2012). Exploration key to growing Greek industry. Industrial Minerals, 533 (Feb.), 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. Applied Clay Science, 7, 509-526.
- Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N. & Filizova L.D. (1992). Natural zeolites. Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK.
- Tsolis-Katagas P. & Katagas C. (1989). Zeolites in pre-caldera pyroclastic rocks of the Santorini volcano, Aegean sea, Greece. Clays and 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., Tsirambides 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. Geosciences, 2, 298-307.
- Vlissidis A.G., Triantafillidis C.S. & Evmiridis N.P. (2001). Removal and recovery of p-phenylenediamines developing compounds from photofinishing lab washwater using clinoptilolite tuffs from Greece. Water Research, 35(6), 1603-1608.
- 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., Katsaounis N.K., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A. & Tsolakidou A. (1995). The influence of Greek clinoptilolite-bearing rocks on the performance of laying hens, in the early stage of laying. Intern. Meet. Natural Zeolites, Sofia, p.120.
- Yannakopoulos A.L., Tserveni-Gousi A.S. & Christaki E. (1998). Effect of natural zeolite on yolk:albumen ratio in hen eggs. British Poultry Science, 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. 5th Intern. Conf. Natural Zeolites (Ischia, 21-29/9/1997) In: Natural Zeolites for the Third Millennium (Colella & Mumpton, Eds), De Frede, Napoli, 471-481.
- Yannakopoulos A., Tserveni-Gousi A., Fortomaris P., Arsenos G., Filippidis A. and Kassoli-Fournaraki A. (2002). Effects of dietary inclusion of natural Greek zeolite on the reproductive characteristics of sows. 6th Intern. Conf. Natural Zeolites, Thessaloniki, 393-394.
- Zorpas A.A., Constantinides T., Vlyssides A.G., Haralambous I. & Loizidou M. (2000a). Heavy metal uptake by natural zeolite and metals partitioning in sewage sludge compost. Bioresource Technology, 72, 113-119.
- Zorpas A.A., Kapetanios E., Zorpas G.A., Karlis P., Vlyssides A., Haralambous I. & Loizidou M. (2000b). Compost produced from organic fraction of municipal solid waste, primary stabilized sewage sludge and natural zeolite. Journal of Hazardous Materials, B77, 149-159.