

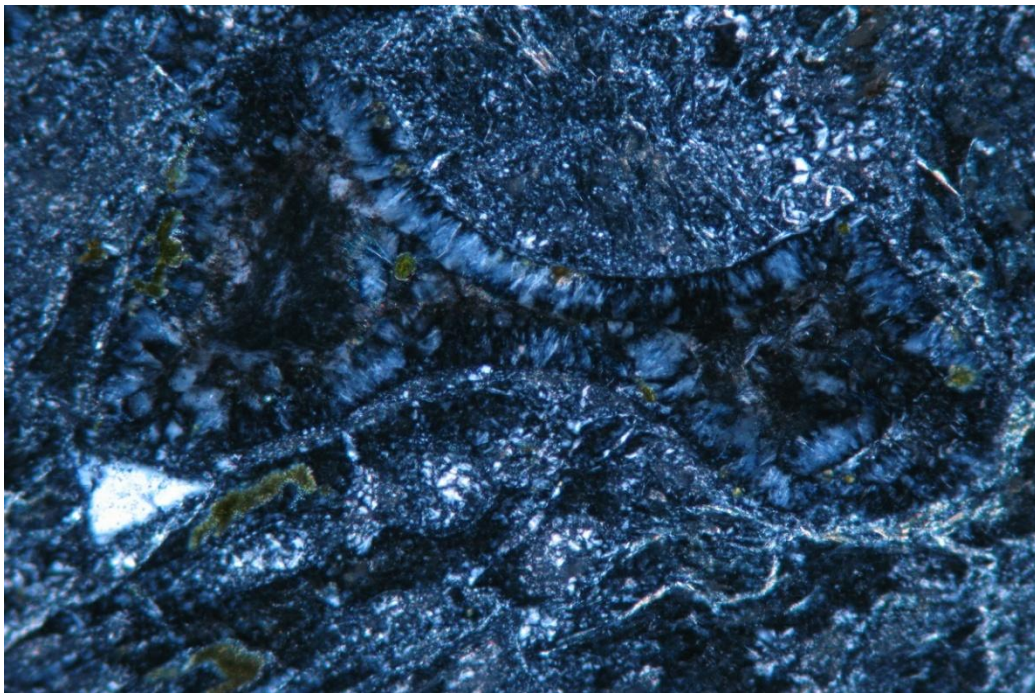


ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΡΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



Χριστίνα Ι. Μυτιγλάκη
Γεωλόγος

**ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΡΟΦΗΣΗΣ ΡΑΔΙΟΕΝΕΡΓΟΥ Cs
ΣΕ ΟΡΥΚΤΟ ΚΑΙ ΠΕΤΡΩΜΑ ΜΕ ΖΕΟΛΙΘΟ ΤΥΠΟΥ-HEU
(ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟ-ΕΥΛΑΝΔΙΤΗ)**



Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία
Π.Μ.Σ. Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία
Ειδίκευση: Ορυκτοί Πόροι-Περιβάλλον

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2017

Χριστίνα Ι. Μυτιγλάκη
Γεωλόγος

**ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΡΟΦΗΣΗΣ ΡΑΔΙΟΕΝΕΡΓΟΥ Cs
ΣΕ ΟΡΥΚΤΟ ΚΑΙ ΠΕΤΡΩΜΑ ΜΕ ΖΕΟΛΙΘΟ ΤΥΠΟΥ-HEU
(ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟ-ΕΥΛΑΝΔΙΤΗ)**

Υποβλήθηκε στο τμήμα Γεωλογίας στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού
Προγράμματος Σπουδών "Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία"
Ειδίκευση: Ορυκτοί Πόροι-Περιβάλλον
Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 6/7/2017

Τριμελής Συμβουλευτική και Εξεταστική Επιτροπή

Ν. Καντηράνης, Επικ. Καθηγητής Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ., Επιβλέπων
Α. Φιλιππίδης, Καθηγητής Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ., Μέλος
Π. Μισαηλίδης, Αφυπηρετήσας Καθηγητής Τμήματος Χημείας Α.Π.Θ., Μέλος

© Μυτιγλάκη Χριστίνα

© Α.Π.Θ.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All right reserved

ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΡΟΦΗΣΗΣ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΟΥ CsΣΕ ΟΡΥΚΤΟ ΚΑΙ ΠΕΤΡΩΜΑ ΜΕ ΖΕΟΛΙΘΟ ΤΥΠΟΥ-HEU(ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟ-ΕΥΛΑΝΔΙΤΗ).

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

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	v
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	v
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	vii
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΦΥΣΙΚΟΙ ΖΕΟΛΙΘΟΙ	3
1.1 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ	3
1.2 ΡΟΦΗΣΗ ΣΤΑ ΜΙΚΡΟΠΟΡΩΔΗ ΚΑΙ ΜΑΚΡΟΠΟΡΩΔΗ ΟΡΥΚΤΑ.....	5
1.3 ΓΕΝΕΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ	8
1.4 ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ ΖΕΟΛΙΘΩΝ ΣΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ	10
1.5 ΧΡΗΣΕΙΣ.....	13
1.5.1 Κατεργασία πόσιμου νερού	14
1.5.2 Εδαφοβελτιωτικό.....	14
1.5.3 Οξινή απορροή μεταλλείων.....	15
1.5.4 Καλλιέργειες.....	15
1.5.5 Κτηνοτροφία.....	16
1.5.6 Βιομηχανία	17
1.5.7 Υδατοκαλλιέργειες	18
1.5.8 Εφαρμογή στα δομικά υλικά	19
1.5.9 Βιομηχανία πετρελαίου	20
1.5.10 Ξήρανση αερίων	20
1.6 ΤΟ ΚΑΙΣΙΟ ΚΑΙ ΜΕΡΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ	20
1.7 Η ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΚΑΙΣΙΟΥ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΑΠΟ ΦΥΣΙΚΑ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	21
1.7.1 Καίσιο και φυσικοί ζεόλιθοι.....	21
1.7.2 Δέσμευση του καϊσίου από άλλα φυσικά υλικά.....	22
1.7.3 Δέσμευση του καϊσίου από συνθετικά προσροφητικά υλικά.....	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΠΕΤΡΩΤΩΝ	25
2.1 ΗΦΑΙΣΤΕΙΟΤΗΤΑ ΣΤΗ ΡΟΔΟΠΗ	26
2.2 ΠΕΡΙΟΧΗ ΠΕΤΡΩΤΩΝ	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ	31
3.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ.....	31
3.2 ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ	32
3.3 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ.....	32
3.4 ΗΛΕΚΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ	33

3.5 ΔΕΣΜΕΥΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ	35
3.6 ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΤΟΥ ΚΑΙΣΙΟΥ – ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-γ	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	39
4.1 ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ	39
4.2 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (XRD)	42
4.3 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ (SEM-EDS).....	43
4.4 ΔΕΣΜΕΥΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ	45
4.5 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΕΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-γ	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	53
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	55
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	57

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Λεζάντα	Σελίδα	Αριθμός
Ορυκτολογική σύσταση ζεολιθικού τόφφου NA11	44	1
Μικροαναλύσεις του ζεολιθικού τόφφου Crt και του καθαρού κρυστάλλου HEU	46	2
Δεσμευτική ικανότητα (meq/100g) εξεταζόμενων δειγμάτων	47	3
Ρύθμιση τιμών pH των διαλυμάτων μετά τη προσθήκη των προσροφητικών υλικών ύστερα από 24 ώρες	52	4

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Λεζάντα	Σελίδα	Αριθμός
Δομή τύπου HEU ζεόλιθου σε τομή // στον c άξονα.	4	1
Μηχανισμοί ρόφησης μετάλλων από ορυκτά σε υδατικά διαλύματα.	6	2
Εμφανίσεις ζεόλιθων στον Ελληνικό χώρο.	13	3
Γεωλογία της περιοχής μελέτης και θέση δειγματοληψίας.	29	4
Στρωματογραφική στήλη της ευρύτερης περιοχής των Πετρωτών.	30	5
Ζεολιθικός τόφφος της περιοχής μελέτης	33	6
Καθαρός κρύσταλλος ευλανδίτη της συλλογής του Τομέα Ο-Π-Κ.	33	7
Περιθλασίμετρο τύπου PHILIPS του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας Κοιτασματολογίας	35	8
Σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) του εργαστηρίου ηλεκτρονικής μικροσκοπίας του Α.Π.Θ.	37	9
Ανιχνευτής ακτίνων-γ του τμήματος Χημείας ΑΠΘ	40	10
Πετρογραφικά χαρακτηριστικά της τομής της τομής NA11, N1	41	11

Πετρογραφικά χαρακτηριστικά της τομής NA11, N//	41	12
Σφαιρίδια υάλου με εσωτερική ανάπτυξη ζεόλιθου, N⊥, τομή NA11	42	13
Σφαιρίδια υάλου με εσωτερική ανάπτυξη ζεόλιθου, N//, τομή NA11	42	14
Κενό ανάπτυξης αργιλικών ορυκτών και ζεόλιθων, N⊥, τομή NA11	42	15
Κενό ανάπτυξης αργιλικών ορυκτών και ζεόλιθων, N//, τομή NA11	42	16
Κενό ανάπτυξης αργιλικών ορυκτών και ζεόλιθων σε προϋπάρχον κρύσταλλο αστρίου, τομή NA11	43	17
Μαρμαρυγίας, τομή NA11	43	18
Άστριος και έντονα εξαλλοιωμένος βιοτίτης, τομή NA11	43	19
Οπακιτωμένος βιοτίτης, τομή NA11	44	20
Ικανότητα δέσμευσης Cs από δείγμα πετρώματος NA11 και καθαρό κρύσταλλο ευλανδίτη HEU1 στις διάφορες τιμές pH.	50	21
Μεταβολή του pH μετά τη χρήση των υλικών NA11 και HEU1 σε σύγκριση με το αρχικό pH των υδατικών τους διαλυμάτων	53	22

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία εστιάζεται στην συγκριτική μελέτη μεταξύ του ζεολιθικού τόφφου από συγκεκριμένα στρώματα στη θέση Ρέμα Ντρίστα των Πετρωτών, του Νομού Έβρου και του καθαρού φυσικού κρυστάλλου ευλανδίτη από την συλλογή του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας (Ο-Π-Κ) του Τμήματος Γεωλογίας ως προς την ικανότητα δέσμευσης ραδιενεργού καισίου από τα υδατικά τους διαλύματα.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Επίκουρο Καθηγητή και επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας, κ. Ν. Καντηράνη, για την πολύτιμη βοήθεια, καθοδήγηση και εμπιστοσύνη που μου έδειξε σε όλη τη διάρκεια των προπτυχιακών και μεταπτυχιακών σπουδών μου. Τον ευχαριστώ θερμά για την άριστη συνεργασία μας, τον ενδιαφέρον του, τις γνώσεις που μου προσέφερε και τη συμπαράσταση του σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, κ. Α. Φιλίππιδη, Καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ και κ. Π. Μισαηλίδη, Καθηγητή του Τμήματος Χημείας Α.Π.Θ για τις συμβουλές τους και την καθοδήγηση τους για την πραγματοποίηση της διατριβής. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την τριμελή συμβουλευτική επιτροπή για την οικονομική υποστήριξη μέρους των εργαστηριακών αναλύσεων που έγιναν στα πλαίσια του ερευνητικού έργου με τίτλο: "Study on the properties of the chabazite type zeolite in cementitious aqueous solutions" που χρηματοδοτήθηκε από την Belgian Agency for Radioactive Waste and Enriched Fissile Materials. Θα ήθελα παράλληλα να ευχαριστήσω και την κα. Σ. Σαρρή, Διδάκτορα του Τμήματος Χημείας Α.Π.Θ., για τις συμβουλές και την βοήθεια της κατά την εκπόνηση των εργαστηριακών μου δοκιμών.

Τέλος, τις βαθύτερες ευχαριστίες μου θα ήθελα να τις εκφράσω στην οικογένεια μου και στους πολύ κοντινούς μου ανθρώπους για την καθημερινή και αδιάκοπη ηθική συμπαράσταση τους ώστε να πραγματοποιήσω τους στόχους μου.

Μυτιγλάκη Χριστίνα
Θεσσαλονίκη, Ιούνιος 2017

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι συνεχείς και αδιάκοπες ανάγκες των ανθρώπων παγκοσμίως για εξέλιξη σε οικονομικό, τεχνολογικό και κοινωνικό επίπεδο επιβαρύνουν ολοένα και περισσότερο το περιβάλλον. Οι εκπομπές καυσαερίων, η ανάγκη για εξόρυξη πετρελαίου και η παραγωγή μορφών ενέργειας όπως η ηλεκτρική και η πυρηνική, η χρήση φυτοφαρμάκων στις καλλιέργειες, η εκμετάλλευση μεταλλευμάτων και η επεξεργασία τους αποτελούν μόνο μερικούς από τους κινδύνους που απειλούν τον πλανήτη και την ίδια τη ζωή αν δεν αντιμετωπιστούν και αξιοποιηθούν σωστά.

Θα ήταν θεμιτό, μέσω προγραμμάτων πρόληψης και αποκατάστασης να αποφεύγεται η μόλυνση και η ρύπανση του περιβάλλοντος. Βέβαια όταν οι συγκεντρώσεις των διάφορων ρύπων ξεπεράσουν τα επιτρεπτά όρια και απειλήσουν τη φύση και την ανθρώπινη ζωή είναι αναγκαίο να ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα για την άμεση αποκατάσταση τους. Σε αυτή τη περίπτωση η εξυγίανση τους μπορεί να βασιστεί σε δύο βασικές μεθόδους: α) απομάκρυνση των ρύπων από τα εδάφη και τα υδατικά συστήματα, β) τη μείωση της κινητικότητας τους και την επιτόπου καθήλωση τους (Mulligan et al. 2001, Shi et al. 2009).

Προς τη κατεύθυνση της αποκατάστασης και προστασίας του περιβάλλοντος έχουν στραφεί πολλές ειδικότητες επιστημόνων με τη χρήση ποικίλων μεθόδων και εφαρμογών. Έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα υλικά και τεχνικές όμως η χρήση ζεολιθικών πετρωμάτων που περιέχουν υψηλά ποσοστά ενός ή περισσότερων από τα 67 είδη φυσικών ζεολίθων (εξαιρουμένων αυτών που περιέχουν ιώδεις ζεόλιθους) έχει αποδειχθεί εξαιρετικά ωφέλιμη. Η αποτελεσματικότητά τους οφείλεται εκτός των άλλων, στην μεγάλη ιοντοανταλλακτική τους ικανότητα, στην ιδιότητα τους να ρυθμίζουν το pH και στις καλές φυσικο-χημικές ιδιότητες τους (Filippidis et al. 1996, Charistos et al. 1997, Colella & Mumpton 2000, Bish & Ming 2001).

Φυσικά από της μεθόδους εξυγίανσης με χρήση ζεολιθικών πετρωμάτων δεν θα μπορούσαν να εξαιρεθούν και οι εφαρμογές στην αντιμετώπιση της ραδιενέργειας. Η χρήση ζεολιθικών πετρωμάτων στην αντιμετώπιση πυρηνικών ατυχημάτων έχει πραγματοποιηθεί από τη δεκαετία του '50 με θετικά αποτελέσματα.

Στόχος της συγκεκριμένης εργασίας είναι η μελέτη της δέσμευσης καισίου τόσο από ζεολιθοφόρο πέτρωμα που περιέχει ζεόλιθο τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθο-εουλανδίτη), όσο και από καθαρό φυσικό κρύσταλλο εουλανδίτη. Το ζεολιθοφόρο

πετρώμα πάρθηκε από συγκεκριμένα στρώματα από τη θέση Ρέμα Ντρίστα των Πετρωτών στο Ν. Έβρου, ενώ ο καθαρός φυσικός κρύσταλλος ευλανδίτη από τη συλλογή του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, του Τμήματος Γεωλογίας, του ΑΠΘ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΦΥΣΙΚΟΙ ΖΕΟΛΙΘΟΙ

1.1 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ

Με τον όρο κοίτασμα ζεολιθικού πετρώματος χαρακτηρίζεται το πέτρωμα που περιέχει υψηλές ποσότητες ενός ή περισσοτέρων ορυκτών της ομάδας των ζεολίθων (εξαιρουμένων των ινωδών ζεολίθων). Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι 67 είδη, ενώ οι συνθετικοί είναι περισσότεροι από 100 είδη. Η μεγάλη ομάδα των φυσικών ζεολίθων έχει διάφορα χρώματα (συνήθως λευκό), είναι ένυδρα αργίλιο-πυριτικά ορυκτά που η δομή τους είναι ανάλογη με τους αστρίους. Χαρακτηριστικό γνώρισμά τους είναι η παρουσία κενών στο πλέγμα τους που είναι πληρωμένα από χαλαρά συνδεδεμένα μόρια νερού και ανταλλάξιμα κατιόντα. Τα κύρια ανταλλάξιμα κατιόντα είναι συνήθως το Na^+ , K^+ , Ca και το Mg (Tsitsishvili et al. 1992, Colella & Mumpton 2000, Baerlocher et al. 2001, Bish & Ming 2001).

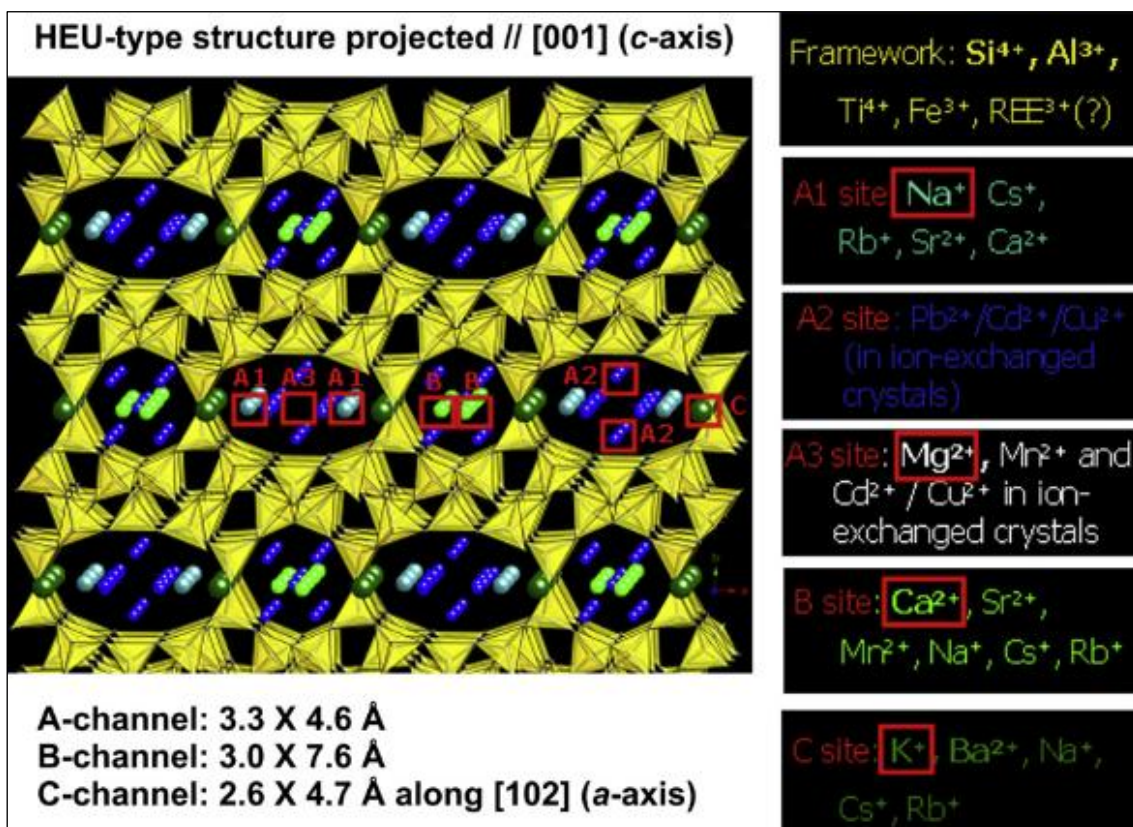
Τα κοιτάσματα ζεολιθικών πετρωμάτων έχουν χαρακτηριστικές ιδιότητες που τα καθιστούν χρήσιμα στη βιομηχανία και την προστασία του περιβάλλοντος. Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι χημικά συγγενείς με τους αστρίους με διαφορά το μέγεθος των δομών. Η βασική δομή τους αποτελείται από αργιλοπυριτικά τετράεδρα, όπου ανά δύο συνδέονται με ένα κοινό οξυγόνο ($\text{Si,Al} \text{O}_4$). Το αρνητικό φορτίο εξισορροπείται με την παρουσία κατιόντων όπως Na , K , Ca και Mg στις κοιλότητες τους.

Επιπλέον, οι επιφάνειες αυτών των αργιλοπυριτικών ορυκτών είναι αρνητικά φορτισμένες και αλληλεπιδρούν με θετικά φορτισμένα κατιόντα όπως το Na^+ , το K^+ , και το Ca^{2+} (Szabona et al. 1999). Χαρακτηριστικό γνώρισμα των ζεόλιθων είναι η ικανότητα τους να προσροφούν και να αποβάλουν νερό χωρίς να καταστρέφεται το κρυσταλλικό τους πλέγμα. Η δομή αυτών των αργιλοπυριτικών ορυκτών αποτελείται από μεγάλα κενά και κανάλια, μέσα βρίσκονται τα μόρια του νερού συνδεδεμένα με τα αλκάλια (Na , K) και τις αλκαλικές γαίες (Ca , Mg).

Η κινητικότητα των ιόντων εκτός από τις διαστάσεις των καναλιών εξαρτάται και από τη περιεχόμενη ποσότητα σε νερό. Τα κατιόντα είναι πιο ευκίνητα σε ζεόλιθους με μικρή ποσότητα προσροφημένου νερού.

Η δομή του τύπου-HEU ζεόλιθου (Εικ. 1) χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη πέντε διακριτών έξω-πλεγματικών θέσεων (A1 , A2 , A3 , B και C) στις οποίες μπορούν να φιλοξενηθούν τα ανταλλάξιμα κατιόντα. Οι θέσεις των έξω-πλεγματικών κατιόντων και

των μορίων του νερού μέσα στο πλέγμα του ορυκτού, εξαρτώνται από τη φύση των ανταλλάξιμων κατιόντων του (Armbruster & Gunter 1991, Gunter et al. 1994). Ωστόσο, η ακριβής θέση των καναλιών εξαρτάται επίσης και από την αναλογία Si/Al και το περιεχόμενο νερό το οποίο εξαρτάται από την υδροστατική πίεση που ασκείται στο δείγμα. Αλλαγές στη σύνθεση των κατιόντων προκαλούν αλλαγές στη ποσότητα και την διάταξη των μορίων νερού (Bish & Boak 2001).



Εικόνα 1. Δομή τύπου HEU ζεόλιθου σε τομή // στον c άξονα (Kantiranis et al. 2011).

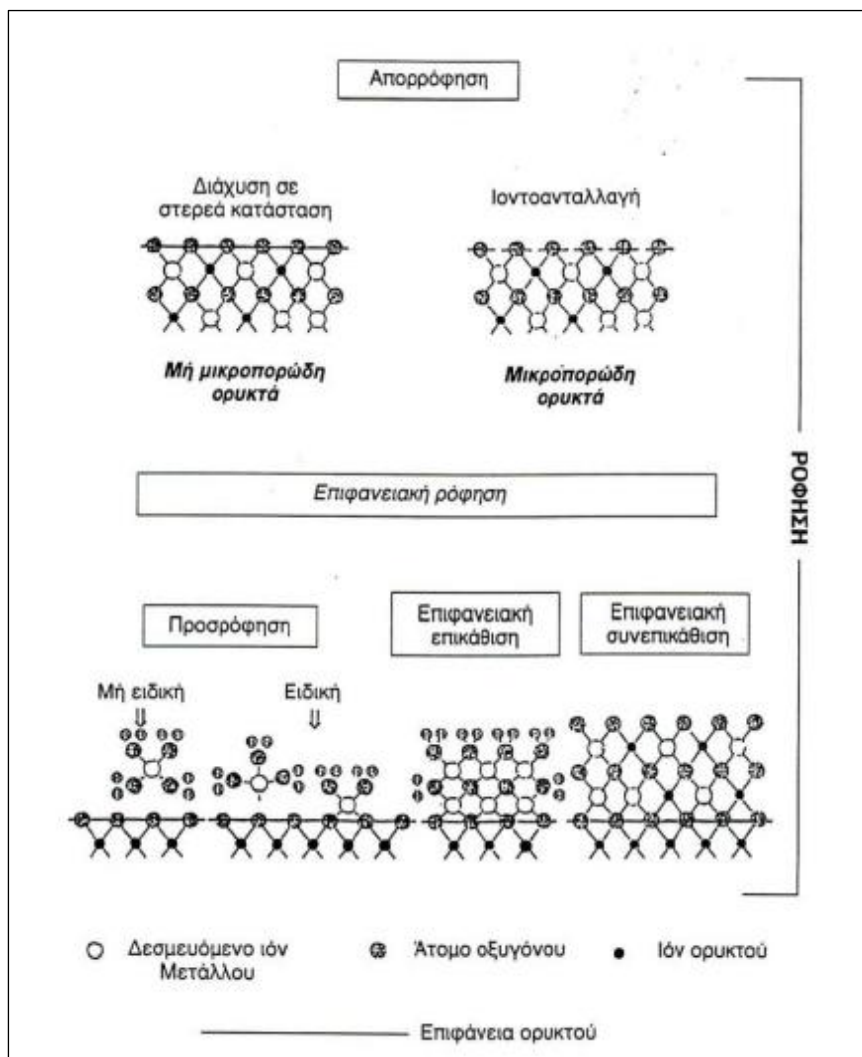
Η ομάδα των ζεολιθικών πετρωμάτων που περιέχουν υψηλές ποσότητες ζεολίθων τύπου HEU (κλινοπιλόλιθο-ευλανδίτη) έχουν κινήσει το παγκόσμιο ενδιαφέρον για την χρησιμότητά τους σε πλήθος εφαρμογών. Οι ιδιότητες που τους καθιστούν χρήσιμους είναι κυρίως η υψηλή περιεκτικότητα τους σε ζεόλιθο, η υψηλή προσροφητική ικανότητά τους, η ορυκτοχημεία του κλινοπιλόλιθου (κυρίως Ca, K), η σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα κύριων στοιχείων, ιχνοστοιχείων και ραδιονουκλιδίων, καθώς και το υψηλό πορώδες (μέσο- και μακρο-πόρους) του πετρώματος. Επίσης, το γεγονός ότι βρίσκονται σε μεγάλα κοιτάσματα σε αρκετά μέρη του κόσμου παίζει

σημαντικό ρόλο στην αυξανόμενη ζήτησή τους σε ορισμένες χρήσεις (Mumpton 1978, Pond & Mumpton 1984, Tsitsishvili et al. 1992, Misaelides et al. 1993, Holmes 1994, Ming & Mumpton 1995, Bish & Ming 2001, Collela et al. 2001, Kallo 2001, Ming & Allen 2001, Tchernev 2001, Filippidis 2010a, 2013, 2016, Filippidis et al. 2015a, 2016b). Για όλες τις χρήσεις, το ζεολιθικό πέτρωμα που περιέχει κλινοπτιλόλιθο, πρέπει να είναι χωρίς ίνες και κατά συνέπεια χωρίς ινώδεις ζεόλιθους (π.χ., εριονίτη, μορντενίτη, ρογγιανίτη, μαζίτη, κ.ά.). Οι ινώδεις ζεόλιθοι (κυρίως εριονίτης, μορντενίτης και σε μικρότερο βαθμό ρογγιανίτης, μαζίτης) και ο χαλαζίας σε ανθρώπους και ζώα, εισπνεόμενοι ή με ένεση ή με κατάποση είναι τοξικοί, καρκινογόνοι και ιδιαίτερα παθογόνοι (Davis 1993, Driscoll 1993, Ross et al. 1993, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, 2015, Εκτελεστικός Κανονισμός ΕΕ αριθ. 651/2013, Filippidis 2013, 2016, Φιλιππίδης 2015α, 2016, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2016, Filippidis et al. 2016a).

Όπως προαναφέρθηκε, οι ζεόλιθοι εξαιτίας της επιλεκτικότητας τους προς συγκεκριμένα κατιόντα όπως το Cs^+ , το NH_4^+ και το Sr^+ , έχουν μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί εκτός των άλλων εφαρμογών, για τον καθαρισμό πυρηνικών αποβλήτων (Howden & Pilot 1984, Baxter & Berghauser 1986, Misaelides et al. 1995a,b, Robinson et al. 1995, Godelitsas et al. 1996a,b), καθώς και αστικών και βιομηχανικών στερεών και υγρών αποβλήτων (Kallo 1995, Pansini 1996, Filippidis 2008, 2010b, 2016, Filippidis et al. 2008a,b,c,d, 2009, 2010a, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015a,b, 2016b, Papastergios et al. 2017). Οι πολύ υψηλής ποιότητας κλινοπτιλολιθικοί ζεολιθικοί τόφφοι, δεσμεύουν και απομακρύνουν ανόργανες, οργανικές, οργανομεταλλικές ενώσεις, κυανοβακτήρια, αέρια, καθώς επίσης μεταλλικά κατιόντα και ανιόντα από τα υδατικά τους διαλύματα (Filippidis & Kantiranis 2007, Filippidis 2008, 2010a, 2013, Filippidis et al. 2010b,c).

1.2 ΡΟΦΗΣΗ ΣΤΑ ΜΙΚΡΟΠΟΡΩΔΗ ΚΑΙ ΜΑΚΡΟΠΟΡΩΔΗ ΟΡΥΚΤΑ

Η αλληλεπίδραση των διαλελυμένων κατιόντων μετάλλων με ορυκτά και πετρώματα (Εικ. 2) σχετίζεται με συγκεκριμένα φυσικοχημικά φαινόμενα (ρόφηση, οξειδωση/αναγωγή, μετασχηματισμοί φάσεων) τα οποία λαμβάνουν χώρα πρωταρχικά στις διεπιφάνειες στερεών/υδατικών μέσων (Hochella & White 1990, Stumm 1992, Vaughan & Patrick 1995, Brady 1996) και καθορίζουν άμεσα την περαιτέρω διάχυση του κατιόντος σε ένα δεδομένο γεωλογικό υλικό.



Εικόνα 2. Μηχανισμοί ρόφησης μετάλλων από ορυκτά σε υδατικά διαλύματα (Γκοντελίτσας 1995).

Ωστόσο, ιδιαίτερα σημαντικός είναι και ο ρόλος των χημικών ιδιοτήτων του κάθε ορυκτού που αλληλεπιδρά με τα μέταλλα ως συνάρτηση της δομής του, αλλά και της χημικής του σύστασης. Ορυκτά με μικροπορώδη (μικρο-πόροι <20 μm) και μεσοπορώδη (μέσο-πόροι 20-100 μm) κρυσταλλική δομή, καθώς και πετρώματα με μακρο-πόρους (>100 μm) (ζεόλιθοι, φυλλοπυριτικά ορυκτά, οξείδια / υδροξείδια / όξυ-υδροξείδια του Fe και Mn, ζεολιθικοί τόφφοι, αργιλικά πετρώματα), μπορεί να εμπεριέχουν ευκόλως ανταλλάξιμα ιόντα, εμφανίζουν έντονες ροφητικές/ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες και είναι σε θέση να δεσμεύουν, να ακινητοποιήσουν και να καθιλώνουν στην μάζα τους σημαντικές ποσότητες μετάλλων από το υδατικό μέσο (IUPAC 1994, Γκοντελίτσας 1995, Godelitsas et al. 1999, 2001, 2003, McCusker et al. 2005, Mitchell et al. 2012).

Από την άλλη μεριά, πολύ διαδεδομένα ορυκτά με τυπικώς μακροπορώδη /μη μικροπορώδη δομή (χαλαζίας, άστριοι) είναι θεωρητικά σχεδόν "ανενεργά" έχοντας την δυνατότητα να προσροφήσουν μόνο στην επιφάνειά τους μικρές ποσότητες μετάλλων (Misaelides et al 1998, Γκοντελίτσας κ.α. 2000) ανάλογα με τις υπάρχουσες φυσικοχημικές παραμέτρους του υδατικού μέσου (pH, θερμοκρασία, ιοντική ισχύς, κ.ά.). Στην περίπτωση αυτή, που η κρυσταλλική δομή δεν ευνοεί ισχυρές αλληλεπιδράσεις, η χημική σύσταση του ορυκτού αποδεικνύεται ως ο καθοριστικός παράγοντας που ελέγχει τις χημικές αντιδράσεις που θα συμβούν στην επιφάνειά του εάν έλθει σε επαφή με διαλελυμένα μέταλλα.

Έτσι, διάφορα άλλα μακροπορώδη ορυκτά με χημική σύσταση εντελώς διαφορετική από αυτή των πυριτικών, όπως ο ασβεστίτης, παρουσιάζουν μία πολύ "ενεργή" επιφάνεια η οποία χωρίς να συμμετέχει σημαντικά σε πραγματικά φαινόμενα ρόφησης-δέσμευσης, συμβάλλει αποφασιστικά στη μερική τροποποίηση της αρχικής κατάστασης των μετάλλων (ιοντική μορφή, συμπλόκων κ.ά) στο υδατικό μέσο. Ως συνέπεια μπορούν να παρατηρηθούν έντονα φαινόμενα επιφανειακής επικάθισης και συνεπικάθισης, αλλά και εκτενούς χημικής καθίζησης όπου τα αρχικά διαλελυμένα ιόντα των μετάλλων αλληλεπιδρώντας με την επιφάνεια του μακροπορώδους -μη πορώδους ορυκτού μετατρέπονται σε στερεές (κρυσταλλικές ή και άμορφες) αδιάλυτες φάσεις, κυρίως ανθρακικές και υδροξειδίων, οι οποίες είτε συμφύονται στην επιφάνειά του συνδεόμενες με χημικούς δεσμούς, είτε αναμειγνύονται αυτοτελείς με τους χημικούς τροποποιημένους κρυστάλλους του μη πορώδους ορυκτού (Oates 1998). Η δημιουργία στερεών διαλυμάτων στην επιφάνεια του ορυκτού (μέσω διάχυσης σε στερεά κατάσταση) είναι επίσης πιθανή ανάλογα με την συγκέντρωση του μετάλλου στο υδατικό μέσο και την ιοντική του ακτίνα. Θα πρέπει ακόμη να σημειωθεί ότι τα φαινόμενα που παρατηρούνται επηρεάζονται άμεσα και από την υδατική χημεία των διαλελυμένων μετάλλων η οποία εκφράζεται γενικά από αντιδράσεις υδρόλυσης των αντίστοιχων κατιόντων που έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία διαφορετικών ιοντικών ειδών ή και ουδέτερων (υδροξείδια) σε συνάρτηση με το pH.

Τα πετρώματα που φιλοξενούν ζεόλιθους περιέχουν και άλλα ορυκτά συστατικά τα οποία μειώνουν την προσροφητική ικανότητα του πετρώματος και την αποτελεσματικότητα της ιοντοανταλλαγής. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο χαλαζίας, που βρίσκεται στα περισσότερα ζεολιθικά πετρώματα. Από έρευνες έχει

επίσης παρατηρηθεί η αύξηση της προσροφητικότητας των φυσικών ζεόλιθων που πρώτα έχουν επεξεργαστεί σε υδατικά διαλύματα πλούσια σε κατιόντα νατρίου. Αυτή η προ-επεξεργασία βελτιώνει την αλληλεπίδραση των υλικών μεταξύ τους και την διαδικασία της προσρόφησης δεδομένου ότι το σύστημα είναι απαλλαγμένο από άλλα ανταγωνιστικά κατιόντα (Misaelides et al. 1993, 1995b, Godelitsas et al 1996a,b, 1999, 2001, 2003, Oliveira & Rubio 2007, Wang et al. 2007, Garcia-Mendieta et al. 2009).

Το ζεολιθικό πέτρωμα ρυθμίζει προς το ουδέτερο το pH υδάτων και εδαφών. Η αύξηση του pH των όξινων υδάτων οφείλεται κυρίως στη δέσμευση των H^+ στις επιφανειακές βασικές ενεργές θέσεις κατά Lewis του ζεόλιθου και σε μικρότερο βαθμό στην απορρόφηση των H^+ από τον ζεόλιθο, μέσω αντιδράσεων ιοντο-ανταλλαγής. Η μείωση του pH των αλκαλικών υδάτων οφείλεται στη μετακίνηση πρωτονίων από τις επιφανειακές όξινες ενεργές θέσεις κατά Brønsted και από τα μόρια του νερού γύρω από τα ανταλλάξιμα κατιόντα του ζεόλιθου (Filippidis et al. 1996, Charistos et al. 1997, Godelitsas et al. 1999, 2001, 2003). Η ρόφηση και καθήλωση διάφορων συστατικών στους μικρο/νάνο-πόρους του ζεόλιθου, καθώς και στους μέσο- και μακρο-πόρους του ζεολιθικού πετρώματος, αποδίδονται σε διεργασίες απορρόφησης (ιοντοανταλλαγής), προσρόφησης και επιφανειακής επικάθισης. Σημαντικό ρόλο παίζουν οι επιφανειακές ενεργές θέσεις κατά Brønsted (όξινες) και κατά Lewis (βασικές). Ο κλινοπιλόλιθος, εξαιτίας της ύπαρξης στη δομή του, αυτών των όξινων (Brønsted) και βασικών (Lewis) επιφανειακών θέσεων, αντιδρά με αρνητικά και θετικά 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/νάνο-πόρους), όσο και την επιφάνεια των κρυστάλλων του κλινοπιλόλιθου, συνεπώς και τους μέσο- και μακρο-πόρους του ζεολιθικού πετρώματος (IUPAC 1994, Misaelides et al. 1995b, Godelitsas et al. 1996a,b, 1999, 2001, 2003, McCusker et al. 2005, Mitchell et al. 2012).

1.3 ΓΕΝΕΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ

Οι ζεόλιθοι μπορούν να σχηματιστούν σε ποικίλα γεωλογικά περιβάλλοντα. Έτσι, γίνεται αντιληπτό ότι υπάρχουν διάφορα γεωλογικά υλικά τα οποία κάτω από ειδικές συνθήκες (ζεολιθοποίηση) μπορούν να μετατραπούν εν μέρει ή πλήρως σε ζεόλιθο/ους.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αρχικού υλικού που υφίσταται τη ζεολιθοποίηση σε

μεγάλη έκταση αποτελεί το ηφαιστειακό γυαλί, όξινης μέχρι ενδιάμεσης σύστασης. Βασικότερα γυαλιά είναι δύσκολο να ζεολιθοποιηθούν γιατί η αναλογία Si/Al είναι μικρότερη από 4/1 που είναι απαραίτητη για την έναρξη και εξέλιξη του φαινομένου. Άλλα χαρακτηριστικά υλικά που μπορούν να δώσουν ζεόλιθους αποτελούν τα αργιλικά ορυκτά (κυρίως με σύνθεση μοντμοριλλόνιτη), ο μικροκρυσταλλικός χαλαζίας και οι άστριοι. Σχεδόν όλα τα ζεολιθικά κοιτάσματα σε παγκόσμια κλίμακα προέρχονται από την εξαλλοίωση της υαλώδους φάσης ηφαιστειακής προέλευσης ιζηματογενών πετρωμάτων.

Ανάλογα με την γεωλογική θέση, την ορυκτολογία και τον τρόπο γένεσης οι ζεόλιθοι κατηγοριοποιήθηκαν στους εξής τύπους (Sheppard 1973, Mumpton 1973, 1977, Munson and Sheppard 1974):

i. Ζεόλιθοι κλειστού συστήματος

Αποθέσεις που προέρχονται από την εξαλλοίωση ηφαιστειακού υλικού σε κλειστά υδρολογικά συστήματα υψηλής αλατότητας-αλκαλικότητας. Η δημιουργία των ορυκτών προϋποθέτει υψηλή αλκαλικότητα και ο πυθμένας των λεκανών να είναι πλούσιος σε HCO_3 ρίζες. Παρατηρήθηκε πως οι τόφοι που έχουν αποτεθεί στον πυθμένα κλειστών συστημάτων χαρακτηρίζονται από μεταγενέστερη ζώνωση. Εξωτερικά μια ζώνη με ανάλκιμο και στο τέλος ένας πυρήνας με αυθιγενή καλιούχο άστροιο. Κυριότεροι αντιπρόσωποι ζεολίθων αυτού του τύπου αποτελούν ο εριονίτης, ο χαμπαζίτης και ο φιλλιψίτης. Γενικότερα, οι σχηματισμοί αυτοί είναι της τάξης των μερικών εκατοστών έως μερικών μέτρων σε πάχος.

ii. Ζεόλιθοι ανοιχτού συστήματος

Αποθέσεις που προέρχονται από ανοιχτά υδρολογικά συστήματα όπως λιμναία, υπόγεια και κυρίως θαλάσσια όπου το νερό κινείται ελεύθερα διαμέσου των πόρων του πετρώματος και με χημικές διεργασίες (διαλυτοποίηση ή/και υδρόλυση) προκαλεί ζεολιθοποίηση. Οι ζεόλιθοι προέρχονται κυρίως από την εξαλλοίωση ηφαιστειακού υλικού εξαιτίας της κυκλοφορίας των υπόγειων νερών. Κλινοπιτλόλιθος και μορντενίτης είναι οι βασικοί τύποι ζεόλιθου που σχηματίζονται σε αυτά τα συστήματα.

iii. Ζεόλιθοι από θαπτική μεταμόρφωση

Αποθέσεις που προέρχονται από χαμηλού βαθμού θαπτική μεταμόρφωση. Πιο συγκεκριμένα, οι ζεόλιθοι συνήθως προέρχονται από μεγάλες σε πάχος ηφαιστειακές ακολουθίες που επηρεάστηκαν από την μεταμόρφωση. Οι ζεόλιθοι και τα συσχετιζόμενα ορυκτά εμφανίζονται σε μεγάλου πάχους θαλάσσιες ακολουθίες ηφαιστειακών στρωμάτων.

iv. Ζεόλιθοι σε υδροθερμικό περιβάλλον ή θερμές πηγές

Αποθέσεις που προέρχονται από υδροθερμική αλλοίωση ή γεωθερμική δραστηριότητα. Οι ζεόλιθοι που σχηματίζονται σε γεωθερμικό περιβάλλον συνήθως παρουσιάζουν ζώνωση. Η ζώνωση είναι ανάλογη της αύξησης της θερμοκρασίας.

v. Ζεόλιθοι σε περιβάλλον βαθιάς θάλασσας

Πρόκειται για αποθέσεις που σχηματίζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες σε περιβάλλον βαθιάς θάλασσας. Δεν εμφανίζονται σε ισορροπία με το θαλασσινό νερό, αλλά προφανώς πρόκειται για μια μεταβατική φάση που τελικά θα δώσει χαλαζία ή αστρίους. Χαρακτηριστικού τύπου ζεόλιθοι που σχετίζονται με αυτό το σύστημα είναι ο κλινοπτιλόλιθος και ο φιλλιψίτης.

vi. Ζεόλιθοι ζώνης εξαλλοίωσης-διαγένεσης

Τα υλικά διάβρωσης των πετρωμάτων θάφτηκαν σε βαθύτερα σημεία και μέσω της διαγένεσης έδωσαν τα ζεολιθοφόρα στρώματα.

1.4 ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ ΖΕΟΛΙΘΩΝ ΣΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ

Στις περισσότερες περιπτώσεις οι ζεόλιθοι προέρχονται από την εξαλλοίωση ηφαιστειακής τέφρας ή από τη διαγένεση ιζηματογενών πετρωμάτων με ηφαιστειοκλαστική σύσταση. Τα μεγαλύτερα κοιτάσματα ζεόλιθων, σε ιζηματογενή πετρώματα, χρονολογούνται στο Τεταρτογενές, αφού παλιότερης ηλικίας ζεόλιθοι, εξαιτίας της διαγένεσης, έχουν μετατραπεί σε άλλα αργιλοπυριτικά ορυκτά, όπως π.χ. άστριοι.

Η επαναλαμβανόμενη και εκτεταμένη ηφαιστειακή δραστηριότητα (20,7-24,5 Ma, Barbieri et al 2001), η υψηλή θερμοκρασία και το ξηρό κλίμα στη διάρκεια του

Νεογενούς στον Ελληνικό χώρο οδήγησαν στην ανάπτυξη ηπειρωτικών λεκανών υψηλής αλκαλικότητας-αλμυρότητας στις οποίες έλαβε χώρα απόθεση μεγάλων ποσοτήτων ηφαιστειοκλαστικού υλικού και εκτεταμένη ζεολιθοποίηση οδηγώντας στο σχηματισμό σημαντικών εμφανίσεων ζεολίθων.

Στην Ελλάδα έχουν καταγραφεί 68 θέσεις με εμφανίσεις ζεολίθων (Εικ. 3). Οι τύποι που συναντώνται είναι κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης, μορντενίτης, χαμπαζίτης, ανάλκιμο, φιλλιπίτης, εριονίτης, στιλβίτης, λομοντίτης και σκολεσίτης. Επειδή όλες οι θέσεις περιέχουν χαλαζία και 33 θέσεις περιέχουν ινώδεις ζεόλιθους (μορντενίτης, εριονίτης και σκολεσίτης, ζεόλιθοι παρόμοιας επικινδυνότητας με τον αμιάντο), όλοι οι Ελληνικοί ζεολιθικοί τόφοι είναι ακατάλληλοι και επικίνδυνοι για κατανάλωση από όλα τα ζωικά είδη (πρόσθετα ζωοτροφών) και κατά συνέπεια από τον άνθρωπο (συμπληρώματα διατροφής). Κατά μέσο όρο, οι 31 θέσεις περιέχουν 8-70% ζεόλιθο/ους, 3 θέσεις περιέχουν 74-77% ζεόλιθο τύπου HEU (κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης) και σε συγκεκριμένα συνεχόμενα στρώματα ζεολιθικών τόφων στη θέση Ρέμα Ντρίστα Πετρωτών Νομού Έβρου, η μέση περιεκτικότητα σε ζεόλιθο τύπου HEU (κλινοπτιλόλιθο-εουλανδίτη) είναι 89%, από όπου και προέρχεται το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία (Kantiranis et al. 2002, Filippidis et al. 2007, 2016a, Filippidis 2010a, Tsirambides & Filippidis 2012, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, Εκτελεστικός Κανονισμός ΕΕ αριθ. 651/2013).

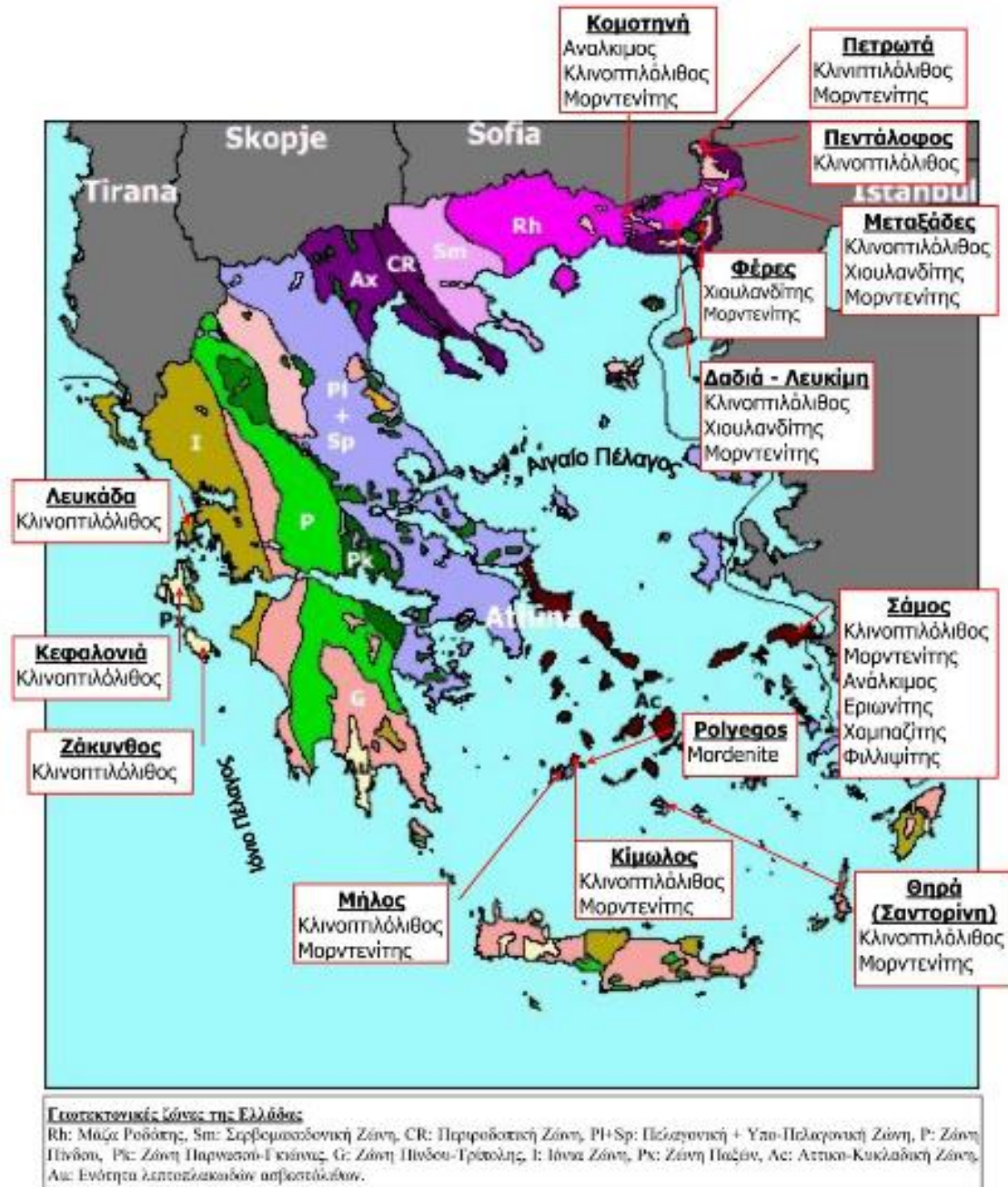
Οι σημαντικότερες εμφανίσεις στον Ελληνικό χώρο εντοπίζονται σε 3 περιοχές:

- Στη περιοχή του Έβρου (Θράκη)
- Στα νησιά Σαντορίνη, Μήλος, Κίμωλος και Πολύαιγος (νοτιοδυτικό Αιγαίο)
- Στο νησί Σάμος (ανατολικό Αιγαίο)

Μικρότερης έκτασης είναι οι εμφανίσεις μη ηφαιστειακών ιζημάτων βαθιάς θάλασσας με ζεόλιθους στα Ιόνια νησιά όπως Ζάκυνθος, Κεφαλονιά και Λευκάδα. Πιο αναλυτικά:

Στο Νομό Έβρου (38 θέσεις) οι εμφανίσεις ζεολιθικών πετρωμάτων είναι τύπου εουλανδίτη-κλινοπτιλόλιθου, μορντενίτη, στιλβίτη και λομοντίτη (Μάραντος κ.ά. 1989, Tsirambides et al. 1989, 1993, Kirov et al. 1990, Tsolis-Katagas & Katagas 1990, Τσιραμπίδης 1991, Filippidis 1993, 2010a, Hall et al. 1994, 2000, Μάραντος & Περδικάτσης 1994, Koutles et al. 1995, Stamatakis et al. 1996, 1998, Φιλιππίδης κ.ά. 1997, Kassoli-Fournaraki et al. 2000, Filippidis & Kassoli-Fournaraki 2000, Barbieri et

al. 2001, Βλάχου 2003, Christidis et al. 2003, Μάραντος 2004, Perraki & Orfanoudaki 2004, Kantiranis et al. 2006, Φιλιππίδης 2007, 2010, Filippidis et al. 2007, 2016a,b, Marantos et al. 2007, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, 2015).



Εικόνα 3. Εμφανίσεις ζεόλιθων στον Ελληνικό χώρο (Kantiranis et al. 2002).

Στο Νομό Ροδόπης, εκτός των παραπάνω 4 τύπων, ζεόλιθοι εμφανίζονται και με τη μορφή του ανάλκιμου και του σκολεσίτη (Μάραντος κ.ά. 2001, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005, Filippidis et al. 2007, 2016a).

Όσον αφορά τη Νήσο Σάμο, οι κύριες εμφανίσεις ζεόλιθου εντοπίζονται στη λεκάνη Καρλοβασιού-Μαραθόκαμπου. Εντοπίζονται με τη μορφή ευλανδίτη-κλινοπτιλόλιθου, ανάλκιμου, φιλλιπίτη, χαμπαζίτη, εριονίτη και μορντενίτη (Stamatakis 1989a,b, Pe-Piper & Tsolis-Katagas 1991, Hall & Stamatakis 1992, Stamatakis et al. 1996, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Kantiranis et al. 2004, 2006, Filippidis et al. 2005, 2007, Μυτιγλάκη κ.ά. 2015).

Στο Νομό Κυκλάδων, στα νησιά Μήλο, Κίμωλο, Πολύαιγο και Θήρα, εντοπίστηκαν δύο τύποι ζεόλιθου ο ευλανδίτης-κλινοπτιλόλιθος και ο μορντενίτης (Tsolis-Katagas & Katagas 1989, Hall et al. 1994, Kitsopoulos & Dunham 1994, 1996, 1998, Stamatakis et al. 1996, 1998, Fragoulis et al. 1997, Kitsopoulos 1997a,b, Kitsopoulos et al. 2001, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2000, 2002, Filippidis et al. 2007).

Τέλος, στο Νομό Κιλκίς εμφανίζεται στυλβίτης, ενώ στα νησιά Λευκάδα, Ζάκυνθος, Λέσβος και Λήμνος εμφανίζεται ζεόλιθος τύπου-HEU (Filippidis et al. 1988, Magganis et al. 1997).

1.5 ΧΡΗΣΕΙΣ

Τα ζεολιθοφόρα πετρώματα που χρησιμοποιούνται σε πληθώρα εφαρμογών στη βιομηχανία στη γεωργία και σε άλλους τομείς, πρέπει να έχουν περιεκτικότητα σε ζεόλιθο $\geq 80\%$ κ.β. Σε εφαρμογές που σχετίζονται με την κτηνοτροφία, τη βρώση ζεόλιθου σε οποιαδήποτε μορφή ή την επαφή του με τον ανθρώπινο οργανισμό πρέπει να αποφεύγονται οι ζεόλιθοι με ινώδη μορφή όπως ο εριονίτης, ο μορντενίτης ο σκολεσίτης, ο μεσόλιθος και ο νατρόλιθος και ο ζεολιθικός τόφος πρέπει να μην περιέχει χαλαζία, χριστοβαλίτη και τριδυμίτη (πολύμορφα του SiO_2). Οι ορυκτολογικές, χημικές, μορφολογικές και ραδιολογικές προδιαγραφές για τις διάφορες χρήσεις των ζεολιθικών πετρωμάτων, είναι αυστηρές και αναφέρονται σε απουσία ινωδών ορυκτών και χαλαζία, αλλά και σε πολύ χαμηλές περιεκτικότητες σε ποζολανικά ορυκτά, ιχνοστοιχεία και ραδιονουκλίδια/ραδιενέργεια (Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, 2015, Εκτελεστικός Κανονισμός ΕΕ αριθ. 651/2013, Filippidis 2013, 2016, Φιλιππίδης 2015a, 2016, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2016, Filippidis et al. 2016a).

Για χρήσεις σε δομικά υλικά συνηθίζεται να χρησιμοποιούνται ζεόλιθοι χαμηλότερης ποιότητας.

Τα ζεολιθικά πετρώματα παρουσιάζουν σημαντικές ιδιότητες όπως την δέσμευση βακτηρίων, αερίων, ανόργανων, οργανικών και οργανομεταλλικών ενώσεων. Επίσης, ρυθμίζουν προς το ουδέτερο το pH των όξινων και αλκαλικών υδάτων (Φιλιππίδης 2005, 2007, 2009, Filippidis & Kantiranis 2007, Filippidis 2010a, 2016, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2016).

Ο ζεολιθικός τόφος που χρησιμοποιείται στις περισσότερες βιομηχανικές, αγροτικές, περιβαλλοντικές και υδατικές εφαρμογές είναι ο τύπος-HEU (Colella & Mumpton 2000, Colella et al. 2001, Kallo 2001, Ming & Allen 2001, Tchernev 2001, Harben 2002, Filippidis 2010a, 2016, Papastergios et al. 2017). Χαρακτηριστικό του τύπου-HEU ζεόλιθου είναι η πινακοειδής μορφή των κρυστάλλων του και ότι περιέχει μικρο-πόρους σε πλέγμα 10-μελών και 8-μελών δακτυλίων με διαστάσεις 7,5 x 3,1 Å, 4,6 x 3,6 Å και 4,7 x 2,8 Å (Dyer 1988, Baerlocher et al. 2001).

1.5.1 Κατεργασία πόσιμου νερού

Με τη χρήση ζεολιθικού πετρώματος έχει αποδειχθεί πως βελτιώνεται η ποιότητα του πόσιμου νερού εξαιτίας της ικανότητας να δεσμεύει παθογόνους μικροοργανισμούς, ιόντα NH_4^+ και ανιόντα F^- , ενώ ταυτόχρονα ρυθμίζει το pH (Mumpton 1977, Sand & Mumpton 1978, Tsitsishvili et al. 1992, Holmes 1994, Misaelides et al. 1994, Φιλιππίδης κ.ά. 1997, Colella & Mumpton 2000, Filippidis & Kassoli-Fournaraki 2000, Bish & Ming 2001, Harben 2002, Inglezakis & Grigoropoulou 2003, Inglezakis et al. 2003, Filippidis et al. 2005, Filippidis & Kantiranis 2007).

1.5.2 Εδαφοβελτιωτικό

Ο ζεολιθικός τόφος έχει χρησιμοποιηθεί ως βελτιωτικό εδαφών ρυθμίζοντας το pH προς το ουδέτερο και βελτιώνοντας τις φυσικοχημικές ιδιότητες τους. Επίσης, εφαρμόστηκε με επιτυχία στην αποκατάσταση μολυσμένων εδαφών από Cd, Cs, Pb, Zn και Ni. Το ποσοστό της τελικής αποκατάστασης του εδάφους έφτασε έως 50%. (Φιλιππίδης 2007, 2010, 2015α, Φιλιππίδης κ.ά. 2007γ, Filippidis 2010a, 2016, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, 2015, Hatzigiannakis et al. 2016).

1.5.3 Όξινη απορροή μεταλλείων

Η εφαρμογή του ζεολιθικού τόφφου για την αντιμετώπιση της όξινης απορροής σε μεταλλεία μείωσε τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο έδαφος όπως το Cd έως 43%, το Pb έως 52% και τον Zn έως 71% (Filippidis 2016).

1.5.4 Καλλιέργειες

Η χρήση ζεολιθικών πετρωμάτων σε καλλιέργειες αυξάνει τη παραγωγή των γεωργικών προϊόντων έως και 99%, ενώ παράλληλα (1) Βελτιώνει τις φυσικοχημικές και θρεπτικές ικανότητες των εδαφών, (2) Ενισχύει το ριζικό σύστημα των φυτών, (3) Μειώνει τις ασθένειες του ριζικού συστήματος των φυτών, (4) Μειώνει τις απώλειες των φυτών, (5) Δεσμεύει και γίνεται φορέας των λιπασμάτων, ζιζανιοκτόνων, εντομοκτόνων και άλλων οργανικών ουσιών, (6) Αποθηκεύει και διαθέτει σταδιακά το νερό στα φυτά, (7) Διαθέτει σταδιακά στα φυτά, θρεπτικά συστατικά και λιπάσματα, (8) Μειώνει την έκλυση των θρεπτικών συστατικών και λιπασμάτων (καλύτερη απόδοση των λιπασμάτων), (9) Παγιδεύει επιβλαβή μέταλλα και συστατικά, εμποδίζοντας αυτά να μεταφερθούν στα φυτά και έτσι προστατεύει τα φυτά και την ποιότητα των καρπών, (10) Δεσμεύει και απομακρύνει κυανοβακτήρια, (11) Ρυθμίζει προς το ουδέτερο το pH των εδαφών, (12) Βελτιώνει επιβαρυνμένα εδάφη και (13) Εμποδίζει την έκλυση των επιβλαβών συστατικών με το νερό της βροχής, προστατεύοντας έτσι την ποιότητα εδαφών, επιφανειακών και υπόγειων υδάτων. Έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση Hg σε καλλιέργεια τριφυλλιού, ως βελτιωτικό των φυσικοχημικών και θρεπτικών ιδιοτήτων του εδάφους και ως ενισχυτικό του ριζικού συστήματος των φυτών. Επίσης, συμβάλει στην βελτίωση της ποιότητας της τομάτας, ενώ ταυτόχρονα μειώνει τις απώλειες σε καλλιέργειες αμπελώνα (Mumpton 1977, Sand & Mumpton 1978, Pond & Mumpton 1984, Tsitsishvili et al. 1992, Holmes 1994, Haidouti 1997, Collela & Mumpton 2000, Bish & Ming 2001, Moirou et al. 2001, Stamatakis et al. 2001, Harben 2002, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005, 2016, Φιλιππίδης 2007, 2010, 2015α, Φιλιππίδης κ.ά. 2007γ, Filippidis 2010a, 2016).

1.5.5 Κτηνοτροφία

Μια ακόμη εφαρμογή των ζεολιθικών πετρωμάτων είναι σε κτηνοτροφικές μονάδες ως υλικό δαπέδου, αλλά και ως πρόσθετο ζωοτροφών. Έχει αποδειχθεί πως βελτιώνει την ποιότητα των ζωικών προϊόντων, αυξάνει την παραγωγή, μειώνει την θνησιμότητα των νεογνών, τις ασθένειες και την φαρμακευτική αγωγή όπως και τη δυσσομία, ενώ μετατρέπει τη κοπριά σε άοσμο λίπασμα. Παράλληλα, με τη χρήση ζεολιθικών πετρωμάτων που περιέχουν χαλαζία και ινώδεις ζεόλιθους, καταγράφηκε η μείωση της παραγωγής 1-6% και αύξηση της θνησιμότητας των νεογνών κατά 1% (Mumpton 1977, Sand & Mumpton 1978, Pond & Mumpton 1984, Tsitsishvili et al. 1992, Holmes 1994, Tserveni-Gousi et al. 1997, Yannakopoulos et al. 1998, 2000, Kyriakis et al. 2002, Papaioannou et al. 2002a,b, 2005, Fokas et al. 2004, Deligiannis et al. 2005, Φιλιππίδης 2007, 2010, Φιλιππίδης κ.ά. 2007γ, Filippidis 2010a).

Η χρήση ζεολιθικών πετρωμάτων ως πρόσθετη ύλη ζωοτροφών ή ως υλικό δαπέδου κτηνοτροφικών μονάδων, στην περίπτωση που τα ζώα συνηθίζουν να καταναλώνουν υλικά από το δάπεδο, έχει μειωθεί έντονα διότι η μεγάλη πλειοψηφία των ζεολιθικών πετρωμάτων, περιέχουν χαλαζία και ένα ή περισσότερα είδη ινωδών ζεολίθων (Tsitsishvili et al. 1992, Colella & Mumpton 2000, Filippidis et al. 2007, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, 2015). Ο Εκτελεστικός Κανονισμός ΕΕ 651/2013 ορίζει ότι μόνο ο κλινοπτιλόλιθος ιζηματογενούς προέλευσης (κλινοπτιλολιθοφόρος ζεολιθικός τόφος) με ≥ 80 % κβ κλινοπτιλόλιθο, ≤ 20 % κβ αργιλικά ορυκτά, χωρίς ίνες και χαλαζία, μπορεί να χρησιμοποιηθεί (σε μορφή σκόνης) ως πρόσθετη ύλη ζωοτροφών για όλα τα ζωικά είδη. Ο κλινοπτιλόλιθος ιζηματογενούς προέλευσης, υπάγεται στην κατηγορία πρόσθετων υλών «τεχνολογικές πρόσθετες ύλες» και στη λειτουργική ομάδα «συνδετικά μέσα» και «αντισυσσωματοποιητικοί παράγοντες», εγκρίνεται για χρήση ως πρόσθετη ύλη στη διατροφή των ζώων, με τους όρους που καθορίζονται στον Εκτελεστικό Κανονισμό ΕΕ αριθ 651/2013, ο οποίος είναι δεσμευτικός ως προς όλα τα μέρη του και ισχύει άμεσα σε κάθε κράτος μέλος. Ο Εκτελεστικός Κανονισμός ΕΕ 651/2013 επίσης αναφέρει «Για ασφάλεια: συνιστάται να χρησιμοποιούνται μέσα προστασίας των ματιών και της αναπνοής και γάντια ασφάλειας κατά τον χειρισμό» και για τον προσδιορισμό του κλινοπτιλόλιθου ορίζεται η φασματοσκοπία διάθλασης ακτίνων X (XRD). Οι ινώδεις ζεόλιθοι (κυρίως εριονίτης, μορντενίτης και σε μικρότερο βαθμό ρογγιανίτης, μαζίτης) και ο χαλαζίας σε

ανθρώπους και ζώα, εισπνεόμενα ή με ένεση ή με κατάποση είναι τοξικά, καρκινογόνα και ιδιαίτερα παθογόνα (Davis 1993, Driscoll 1993, Ross et al. 1993, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, 2015, Εκτελεστικός Κανονισμός ΕΕ αριθ. 651/2013, Filippidis 2013, 2016, Φιλιππίδης 2015α, 2016, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2016, Filippidis et al. 2016a).

1.5.6 Βιομηχανία

Σημαντική εφαρμογή αποτελεί η εξουδετέρωση λυματολάσπης, βιομηχανικών στερεών αποβλήτων, επικίνδυνων βιομηχανικών στερεών αποβλήτων από μπαταρίες και από τέλματα ορυχείων, με τη χρήση ζεολιθικών πετρωμάτων. Η ανάμιξη του ζεολιθικού υλικού με αυτά τα υλικά έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό της άοσμης και συνεκτικής ζεολάσπης ή ζεολυματολάσπης. Η λάσπη αυτή είναι κατάλληλη για ασφαλή απόθεση, καθώς καθιλώνει τα επικίνδυνα στοιχεία αποτρέποντας την διαρροή ή την έκπλυση τους. Παράλληλα διατηρεί την ποιότητα των εδαφών και των υδάτων (Mumpton 1977, Sand & Mumpton 1978, Tsitsishvili et al. 1992, Holmes 1994, Collela & Mumpton 2000, Zorpas et al. 2000a,b, Bish & Ming 2001, Harben 2002, Φιλιππίδης 2007, 2010, 2015α, 2016, Φιλιππίδης κ.ά. 2007α, 2008α,β,γ, 2009, 2012, Filippidis 2010a,b, 2016, Filippidis et al. 2008a-d, 2009, 2012, 2013, 2015a,b).

Επίσης, ο ζεολιθικός τόφος λόγω των ροφητικών του ικανοτήτων επιλέγεται για την απομάκρυνση ιχνοστοιχείων, ραδιονουκλιδίων και κυανοβακτηρίων από υδατικά διαλύματα και το νερό. Ανάλογα με την αρχική τους συγκέντρωση η αφαίρεση συγκεκριμένων μετάλλων (Cd, Hg, Ag) επιτεύχθηκε σε ποσοστό 37-87% και ραδιονουκλιδίων (Th, U, Cs) σε ποσοστό 37-70% (Misaelides et al. 1994, 1995a,b, Φιλιππίδης 2005, Φιλιππίδης κ.α. 2006, 2007β, 2011, Filippidis 2010a, 2016, Filippidis et al. 2010b,c). Φυσικοί ζεόλιθοι όπως ο χαμπαζίτης, ο κλινοπτιλόλιθος και οι ινώδεις ζεόλιθοι (μορντενίτης και εριονίτης), έχουν μελετηθεί για την αντιμετώπιση και διαχείριση ραδιενεργών αποβλήτων (Mimura & Kanno 1985, Song et al. 1997, Chmielewska & Horvatova 1998, El-Kamash 2008).

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της έκπλυσης με απιονισμένο νερό της ζεολυματολάσπης που προκύπτει μετά την κατεργασία με ζεολιθικό τόφο αποδεικνύουν την καθήλωση των επιβλαβών ουσιών, τόσο στους μικρο/νάνο-πόρους του ζεόλιθου, όσο και στην επιφάνεια των κρυστάλλων του ζεόλιθου, συνεπώς και

στους μέσο και μάκρο-πόρους του ζεολιθικού πετρώματος (Mumpton 1977, Sand & Mumpton 1978, Tsitsishvili et al. 1992, Holmes 1994, Μισαηλίδης κ.ά. 1994, Misaelides et al. 1995a,b, Collela & Mumpton 2000, Filippidis & Kassoli-Fournaraki 2000, Bish & Ming 2001, Godelitsas et al. 2001, 2003, Harben 2002, Krestou et al. 2003, Filippidis et al. 2005, 2014, 2016b, Φιλιππίδης κ.α. 2007β, Filippidis 2010a, 2013, 2016). Αντίστοιχα για τα κυανοβακτήρια το ποσοστό απομάκρυνσής τους κυμαίνεται από 51% έως 92% (Filippidis 2010a, 2016, Filippidis et al. 2010b,c, Φιλιππίδης κ.α. 2011).

Εξίσου σημαντική εφαρμογή αποτελεί και η χρήση των ζεολιθικών τόφφων με κροκιδωτικούς παράγοντες, στην κατεργασία υγρών αποβλήτων προερχόμενων από τα αστικά κέντρα, τα υφαντουργεία/βαφεία, τα βυρσοδεψεία και γενικά τις βιομηχανικές περιοχές. Η κατεργασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή καθαρού νερού χωρίς οσμές, με ρυθμισμένο ουδέτερο pH και βελτιωμένο προς όλα τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του σε ποσοστό 48-99%. Στο διαυγές νερό που προκύπτει οι ποιοτικές παράμετροι είναι μικρότερες από το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο των πρότυπων νερών, έτσι είναι κατάλληλο για άρδευση, διαβίωση ψαριών, διάθεση σε φυσικό αποδέκτη και κολύμβηση (Φιλιππίδης 2007, 2009, 2010, 2015α, 2016, Φιλιππίδης κ.ά. 2007α, 2008α-γ, 2009, Filippidis 2008, 2010a,b, 2013, 2016, Filippidis et al. 2008a-c, 2010a, 2011, 2014, 2015a,b, 2016b, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, 2015, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2016, Papastergios et al. 2017).

1.5.7 Υδατοκαλλιέργειες

Έπειτα από τη χρήση ζεολιθικού πετρώματος, παρατηρήθηκε καθαρισμός του νερού και μείωση της αμμωνίας κατά 90% όπως και του αέρα σε ιχθυοτροφεία με μείωση των οσμών. Επίσης, η προσθήκη του ζεολιθικού τόφφου βελτίωσε την ποιότητα των νερών, μείωσε το φαινόμενο του ευτροφισμού και εμπλούτισε σε οξυγόνο το νερό. Κατά αυτό το τρόπο μειώθηκε ο ρυθμός ανάπτυξης του φυτοπλαγκτόν και των φυκιών βελτιώνοντας τη διαβίωση των ψαριών (Mumpton 1977, Sand & Mumpton 1978, Pond & Mumpton 1984, Tsitsishvili et al. 1992, Holmes 1994, Φιλιππίδης κ.ά. 1997, 2006, Collela & Mumpton 2000, Filippidis & Kassoli-Fournaraki 2000, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2000, 2002, Bish & Ming 2001, Harben 2002, Φιλιππίδης 2005, 2007, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005, Filippidis et al. 2005, Filippidis & Kantiranis 2007, Filippidis 2016).

1.5.8 Εφαρμογή στα δομικά υλικά

Προσθήκη ζεολιθικού πετρώματος συνηθίζεται στο μίγμα αδρανών υλικών και τσιμέντου με σκοπό τη μείωση του βάρους έως και κατά 18%. Οι ιδιότητες του ζεολίθου συμβάλλουν στην αύξηση του πορώδους και της απορρόφησης νερού παράγοντας ελαφροβαρή κονιάματα (Βογιατζής 2009, Βογιατζής κ.ά. 2008, Vogiatzis et al. 2012). Χαμηλότερης ποιότητας ζεολιθικοί τόφφοι χρησιμοποιούνται ως δομικοί λίθοι. Οι ζεολιθικοί τόφφοι ως δομικοί λίθοι εμφανίζουν υψηλότερο πορώδες, χαμηλότερη θερμική αγωγιμότητα και κατώτερη αντοχή σε σύγκριση με άλλα οικοδομικά υλικά, όπως τούβλα, ασβεστόλιθοι, ψαμμίτες, μάρμαρα, βασάλτες και γρανίτες. Η αποσάθρωση στους ζεολιθικούς τόφφους παίρνει τη μορφή αποφλοιώσης, απολέπισης, κονιορτοποίησης και ανάπτυξη κρούστας με σκοτεινότερο χρώμα. Ο τύπος και ο βαθμός της αλλοίωσης εξαρτάται από τις ιδιότητες του ζεολιθικού τόφφου και από τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Στις διάφορες εφαρμογές των ζεολιθικών τόφφων στις κατασκευές (π.χ., παραγωγή τσιμέντου, ελαφριά αδρανή υλικά, ελαφροβαρή κονιάματα, δομική λίθοι), οι ζεολιθικοί τόφφοι λειτουργούν μεταξύ άλλων ως προσροφητικό υλικό που ελέγχει την υγρασία (Kitsopoulos & Dunham 1994, 1996, Fragoulis et al. 1997, Stamatakis et al. 1998, Colella et al. 2001, Μάραντος κ.ά. 2001, Perraki et al. 2003). Οι ζεολιθικοί τόφφοι του Γουρουνορέματος Μεταξάδων Νομού Έβρου, χρησιμοποιούνται μεταξύ άλλων, ως δομικοί λίθοι και διακοσμητικά πετρώματα, 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 δυσοσμία. Βασικές προϋποθέσεις για τη χρήση ζεολιθικών τόφφων στη βιομηχανία κατασκευών είναι: α) Η απουσία ινωδών ζεολίθων και άλλων ινωδών ορυκτών και β) Οι περιεκτικότητες των κύριων στοιχείων, ιχνοστοιχείων και ραδιονουκλιδίων (ραδιενέργεια) να μην υπερβαίνουν τις μέγιστες επιτρεπτές συγκεντρώσεις, σύμφωνα με την Παγκόσμια, Ευρωπαϊκή και Ελληνική νομοθεσία, καθώς επίσης να μην είναι εμπλουτισμένα σε σύγκριση με τη μέση τιμή του φλοιού της Γης (Φιλιππίδης 2015β).

1.5.9 Βιομηχανία πετρελαίου

Ζεολιθικά πετρώματα έχουν χρησιμοποιηθεί εξαιτίας των ροφητικών τους ικανοτήτων για τον καθαρισμό πετρελαιοκηλίδων. Συνήθως αναμιγνύονται με περλίτη, ανθρακικό άλας, νάτριο και οργανικά υλικά ώστε το μείγμα να απορροφάει το πετρέλαιο, ενώ ταυτόχρονα να επιπλέει στην επιφάνεια της θάλασσας ώστε να διευκολύνεται η περισυλλογή του (Mumpton 1977, Sand & Mumpton 1978, Holmes 1994).

1.5.10 Ξήρανση αερίων

Μια ακόμη εφαρμογή βρίσκουν τα ζεολιθικά πετρώματα στον καθαρισμό φυσικού αερίου. Η διαδικασία πραγματοποιείται με δέσμευση CO₂, H₂S και SO₂. Εφαρμογή επίσης βρίσκουν στις θερμοηλεκτρικές μονάδες παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος και στα εργοστάσια παραγωγής θεικού οξέος με στόχο τη μείωση των αέριων ρύπων με δέσμευση CO₂, SO₂, NO_x (Mumpton 1977, Sand & Mumpton 1978, Tsitsishvili et al. 1992, Holmes 1994, Collela & Mumpton 2000, Bish & Ming 2001, Harben 2002, Katranas et al. 2003). Αντίστοιχη εφαρμογή βρίσκουν στον κλιματισμό αέρα σε εργασιακά περιβάλλοντα και στον εμπλουτισμό της ατμόσφαιρας κλειστών χώρων με οξυγόνο. Ο εμπλουτισμός του αέρα σε οξυγόνο πραγματοποιείται με τη δέσμευση N₂, ενώ αντίστοιχα ο κλιματισμός κλειστών χώρων επιτυγχάνεται εξαιτίας της ικανότητας των ζεολιθικών τόφων να ενυδατώνονται τις βραδινές ώρες και να αφυδατώνονται κατά τη διάρκεια της ημέρας. Με αυτό το τρόπο ανταλλάσσουν με το περιβάλλον πολλές μονάδες BTU (Mumpton 1977, Sand & Mumpton 1978, Tsitsishvili et al. 1992, Holmes 1994, Collela & Mumpton 2000, Bish & Ming 2001, Harben 2002).

1.6 ΤΟ ΚΑΙΣΙΟ ΚΑΙ ΜΕΡΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ

Το καίσιο (Cs), που έχει ατομικό αριθμό Z=55 και ανήκει στη χημική ομάδα των αλκαλίων, δεν είναι ένα ιδιαίτερα συνηθισμένο στοιχείο στη φύση. Η μέση αφθονία του στο φλοιό της Γης είναι 3 mg/kg (Mason & Moore 1982, Krauskopf 1983). Εντοπίζεται ως κύριο στοιχείο στο ορυκτό πολλουσίτης (Cs,Na)₂Al₂Si₄O₁₂H₂O, ενώ συνυπάρχει με άλλα αλκαλιμέταλλα σε άλλα ορυκτά. Στο θαλασσίνο νερό εμφανίζεται με μέση περιεκτικότητα 0,3-0,4 μg/kg, ενώ στα νερά των ποταμών 0,02 μg/kg (Krauskopf

1983). Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του παρατηρήθηκαν σε ιζηματογενή πετρώματα είναι έως και 7 mg/kg σε αργιλικούς σχιστόλιθους, ενώ ορισμένοι γρανίτες εμφανίζουν περιεκτικότητα σε Cs 5 mg/kg (Krauskopf 1983).

Το σταθερό ισότοπο του καϊσίου είναι το ^{133}Cs . Στη φύση έχουν εντοπιστεί ιχνοποσότητες ραδιενεργού Cs, οι οποίες οφείλονται αποκλειστικά στη λειτουργία των πυρηνικών αντιδραστήρων και στις πυρηνικές εκρήξεις. Τα ραδιενεργά ισότοπα του καϊσίου είναι το ^{134}Cs (χρόνος υποδιπλασιασμού ($T_{1/2}$): 2,06 χρόνια) και ^{137}Cs (χρόνος υποδιπλασιασμού ($T_{1/2}$) 30,1 χρόνια). Το ραδιενεργό Cs αποτελεί προϊόν της θερμικής σχάσεως του ^{235}U και λόγω της ακτινοβολίας- γ , που εκπέμπει είναι επικίνδυνο για τους ζώντες οργανισμούς. Το ^{137}Cs είναι, ανάμεσα στα προϊόντα σχάσης του ουρανίου-235, ένα είναι από τα πιο επικίνδυνα λόγω της υψηλής απόδοσης σχηματισμού του, του χρόνου υποδιπλασιασμού του και της διαλυτότητας του σε νερό (Myttenaere et al. 1993, Andersson et al. 2002).

1.7 Η ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΚΑΙΣΙΟΥ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΑΠΟ ΦΥΣΙΚΑ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

1.7.1 Καΐσιο και φυσικοί ζεόλιθοι

Διάφορα φυσικά μικροπορώδη υλικά (ζεόλιθοι, ορυκτά της αργίλου) έχουν χρησιμοποιηθεί εδώ και πολλές δεκαετίες για την απομάκρυνση καϊσίου από το περιβάλλον και ειδικά από τα υδατικά συστήματα (Sikalidis 2002).

Ζεόλιθοι και οι τροποποιημένες - συνήθως μονοκατιονικές - μορφές τους έχουν μελετηθεί ως προς την ικανότητά τους να απορροφούν και να δεσμεύουν μέσω της ιοντοανταλλαγής ραδιενεργά νουκλίδια όπως Cs, Sr, U (Misaelides et al. 1995a,b, Elizondo et al. 2000, Dyer et al. 2000, Marinin & Brown 2000, Atun & Bodur 2002, Akyil et al. 2003). Η παρουσία κατιόντων όπως τα Cs, K, Na, Ca, Mg, NH_4 , Ba και Sr μέσα στο διάλυμα ή στην χημική σύσταση του ζεόλιθου θα επηρεάσει την ικανότητα ιοντοανταλλαγής του ορυκτού με ανταγωνιστικές ιοντοανταλλακτικές αντιδράσεις (Frysiner 1962, Curkovic et al. 1997, Woods & Gunter 2001, Zhaohui et al. 2002). Η επιλεκτικότητα στη δέσμευση κατιόντων που εμφανίζουν οι ζεόλιθοι, εκτός από το είδος του κατιόντος, οφείλεται και στην κρυσταλλική δομή τους, στο μέγεθος και το σχήμα του ιόντος, κυρίως της ενυδατωμένης μορφής του, στην πυκνότητα του φορτίου

του, στο ιοντικό του σθένος και στην συγκέντρωση ηλεκτρολυτών στην υδατική φάση (Sand & Mumpton 1978).

Τα ραδιενεργά ισότοπα του Cs απελευθερώνονται στα φυσικά ύδατα με τη μορφή κατιόντων. Το Cs βιο-συσσωρεύεται στις εδαφικές και υδατικές τροφικές αλυσίδες (ATSDR 2004). Η απομάκρυνση του Cs και άλλων ραδιενεργών ισοτόπων από υδατικά διαλύματα πραγματοποιείται κυρίως με την μέθοδο της ιοντοανταλλαγής με τη χρήση φυσικών ή συνθετικών προσροφητικών μέσων.

Εξαιτίας της υψηλής ιοντοανταλλακτικής ικανότητας και επιλεκτικότητας τους ως προς τα κατιόντα Cs, Ba και Sr (Ames 1960, 1961) τα ζεολιθοφόρα πετρώματα που περιέχουν κλινοπιλόλιθο και μορντενίτη μπορούν να μειώσουν την παρουσία ραδιονουκλιδίων και προτείνονται ως μέσα απομάκρυνσης αυτών σε ενδεχόμενους χώρους ταφής ραδιενεργών αποβλήτων (Minglu et al. 1998, Ibrahim et al. 2008, Wang et al. 2008).

1.7.2 Δέσμευση του καισίου από άλλα φυσικά υλικά

Γεωλογικοί σχηματισμοί οι οποίοι περιέχουν αργιλικά ορυκτά χρησιμοποιούνται ως χώροι ταφής ραδιενεργών αποβλήτων. Προτιμούνται εξαιτίας της χαμηλής διαπερατότητας τους, της υψηλής προσροφητικότητας και ιοντοανταλλακτικής ικανότητάς τους, της επιλεκτικότητάς τους σε διάφορα κατιόντα, καθώς και της ευρείας διαθεσιμότητάς τους (Shahwan et al. 2000, Missana & Adell 2000). Χάρη σε αυτές τις ιδιότητες, ενεργούν ως φυσικά εμπόδια κατά των διαρροών. Έχουν χρησιμοποιηθεί όπως και τα ζεολιθικά πετρώματα ως υλικά επιχωμάτωσης κατά την υπόγεια αποθήκευση ραδιενεργών αποβλήτων, όπως στις περιπτώσεις πυρηνικών ατυχημάτων στο Three Mile Island στην Πενσυλβάνια το 1979, στο Τσέρνομπιλ το 1986 και στη Φουκουσίμα το 2001, ώστε να ελαχιστοποιήσουν τις πιθανότητες ρύπανσης του εδάφους και των υπόγειων υδάτων σε περίπτωση αστοχίας (International Atomic Energy Agency 1992, Dyer et al. 1999, Ya & Tretyakov 2002).

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές αναφορές που αφορούν τη χρήση αργιλικών ορυκτών στην επεξεργασία ραδιενεργών αποβλήτων και ιδιαίτερα του καισίου. Ειδικότερα έχει μελετηθεί η αλληλεπίδραση του Cs με σμεκτίτες (Ebina et al. 1999) και γενικότερα μπεντονίτες (Rajec et al. 1996, Tsai et al. 2001, Plecas et al. 2004, Xu et al. 2004, Yildiz et al. 2011, Galambos et al. 2012), του καολινίτη και των μειγμάτων τους

με ρητίνες γιατί παρουσιάζουν αρκετά υψηλή δεσμευτική ικανότητα, (Jeong 2001, Sakr et al. 2003).

1.7.3 Δέσμευση του καϊσίου από συνθετικά προσροφητικά υλικά

Εκτός από τους φυσικούς ζεόλιθους και τα αργιλικά ορυκτά έχουν ερευνηθεί και άλλα ανόργανα και οργανικά προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση των ραδιονουκλιδίων από υδατικά μέσα (Nuclear Energy Agency 1997, Jarvinen 1999, Musicas 1999, Babain & Shadrin 1999). Γενικά τα ανόργανα υλικά χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις όπου κρίνεται αναγκαία η αντιμετώπιση συνθηκών υψηλής ακτινοβολίας και θερμότητας καθώς επίσης όταν είναι απαραίτητη η χρήση προσροφητικών μέσων με υψηλή προσροφητική ικανότητα και επιλεκτικότητα.

Ανάμεσα στα υλικά που έχουν δοκιμαστεί για αυτό το σκοπό είναι τα εξακvanoσιδηρικά ανιόντα που παρουσιάζουν υψηλή ιοντοανταλλακτική ικανότητα και υψηλή επιλεκτικότητα για συγκεκριμένα κατιόντα, αλλά και μάλλον ασταθή δομή σε περιβάλλοντα με υψηλές τιμές pH (Thomson 1998). Παρόλα αυτά, έχουν παρασκευαστεί αδιάλυτες μορφές εξακvanoσιδηρικών υλικών, οι οποίες προσδίδουν μεγάλη επιλεκτική ικανότητα σε μεγάλο εύρος τιμών pH (Koivula et al. 2006).

Επίσης, οι αμμωνιακές μολυβδοφωσφάτες έχουν βρει εφαρμογή στην απομάκρυνση Cs από όξινα υδατικά διαλύματα. Ωστόσο, το μικρό μέγεθος των σωματιδίων του υλικού δημιουργεί προβλήματα σε μεγάλης κλίμακας καθετοποιημένες εφαρμογές. Η ανάμειξη αυτού του προσροφητικού μέσου με πολυακρυλο-νιτρίδιο, ημικρυσταλλική πολυμερής οργανική ρητίνη, το καθιστά κατάλληλο για όξινα περιβάλλοντα σε καθετοποιημένες εφαρμογές (Kamenik & Šebesta 2003).

Έχουν γίνει έρευνες στις ολοκρυσταλλικές και ημικρυσταλλικές μορφές των πυριτιο-τιτανικών αλάτων. Τα πειράματα δέσμευσης Cs έδωσαν εξαιρετικά αποτελέσματα, ενώ δρουν εξίσου καλά τόσο σε όξινο, όσο και σε βασικό περιβάλλον. Εμφανίζουν όμως μειωμένη σταθερότητα στη δομή τους σε έντονα αλκαλικό περιβάλλον. Η μέγιστη αποδοτικότητά τους σε δέσμευση Cs παρατηρήθηκε σε τιμές pH από 2 έως 6 (Thomson 1998, Marinin & Brown 2000, Hobbs 2000, Solbrå et al. 2001, Hobbs et al. 2001, 2006). Η επιλεκτική τους ικανότητα να δεσμεύουν Cs οφείλεται στο τρόπο που συμπεριφέρεται η μικροκρυσταλλική δομή τους (<0,8 nm). Με τη συγκεκριμένη δομή εμποδίζουν τα ενυδατωμένα ιόντα να εισέλθουν στη δομή τους,

όπως ιόντα Na, και να επηρεάσουν την προσρόφηση του Cs.

Για την ικανότητα δέσμευσης Cs έχουν εξεταστεί επίσης ακατέργαστες-συνθετικές και τροποποιημένες ενώσεις Fe(III) κ Fe(II) όπως και φωσφορικές ενώσεις του Ti, Zr. Από τα αποτελέσματα αποδείχθηκε ότι μπορούν να δεσμεύουν αποτελεσματικά Cs¹³⁷, Sr⁹⁰ και ακτινίδες από υδατικά διαλύματα (Bortum et al. 1997, Lebedev et al. 2003, Mardanenko et al. 2004, Misaelides et al. 2006, Maslova et al. 2008).

Οργανικές ρητίνες ιοντοανταλλαγής όπως η ρεσορκινόλη-φορμαλδεΐδης (resorcinol-formaldehyde), η Duolite® CS-100, η Diphonix-CSTM και η SuperLig® 644, έχουν δοκιμαστεί και χρησιμοποιηθεί μεταξύ άλλων για την απομάκρυνση του Cs από αστικά και πυρηνικά απόβλητα (Chiariza et al. 1997, Hassan et al. 2003, 2004). Ανάλογα προϊόντα βασισμένα σε συνθετικούς πολυαιθέρες (αιθέρες στέμματα) έχουν ερευνηθεί για την απομάκρυνση Sr, Tc και των ακτινίδων (Izatt et al.2003).

Για την απομάκρυνση Cs και Sr από υδατικά διαλύματα έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης, υδροφοβικά οργανικά ανιόντα με μεγάλο μέγεθος και υδροφοβικά οργανικά οξέα. Δικαρβολίδια διαλυμένα σε οργανικό διάλυμα, συνθετικοί πολυαιθέρες (αιθέρες στέμματα) και συνδυασμός των πολυαιθέρων με καλιζαρένια χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς στην απομάκρυνση ισοτόπων Cs από όξινα διαλύματα (Thomson 1998, Dozol et al. 2000, Moyer et al. 2005). Οι αιθέρες στέμματα χωρίς την μίξη άλλων ενώσεων παρουσιάζουν προβλήματα κρυσταλλικής σταθερότητας (Thomson 1998).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΠΕΤΡΩΤΩΝ

Η λεκάνη του Έβρου, στον Ελληνικό χώρο, διαμορφώθηκε από Τριτογενή τεκτονικά βυθίσματα τα οποία σχηματίστηκαν από περιθωριακά ρήγματα στη μάζα της Ροδόπης. Στις αρχές του Τεταρτογενούς, σχηματίστηκε η μέτα-Αλπική λεκάνη της Θράκης, σε ασυμφωνία με το Αλπικό υπόβαθρο και πληρώθηκε με μολασικά ιζήματα. Οι επιμέρους λεκάνες που σχηματίστηκαν είναι αυτή της Αλεξανδρούπολης προς τα νότια που περιλαμβάνει την κατάντη λεκάνη του Έβρου, καθώς και η λεκάνη της Ορεστιάδας προς τα βόρεια, στην οποία ανήκουν οι υπολεκάνες του Άρδα και του Ερυθροποτάμου.

Το υπόβαθρο της περιοχής αποτελείται από μεταμορφωμένα πετρώματα όπως γνεύσιοι, οφθαλμογνεύσιοι, χλωριτό-αμφιβολιτικοί γνεύσιοι και φακοειδή σώματα μαρμάρων Μεσοζωικής ηλικίας και είναι έντονα παραμορφωμένο εξαιτίας της Αλπικής ορογένεσης (Μproskos 1989, Μproskos & Liati 1993, Tsirambides et al. 1993, Koutles et al. 1995).

Πάνω στο μεταμορφωμένο υπόβαθρο τοποθετούνται ασύμφωνα τα Παλαιογενή ιζήματα. Στη λεκάνη της Αλεξανδρούπολης τα Παλαιογενή ιζήματα αποτελούνται στη βάση τους από λατυποπαγή και κροκαλοπαγή, τα οποία προς τα ανώτερα στρώματα εξελίσσονται σε ψαμμίτες, αργιλικούς ψαμμίτες, αργιλικές μάργες, αργίλους και νουμμουλιτοφόρους ασβεστόλιθους, ενώ κατά θέσεις διακόπτονται από ηφαιστειακές εμφανίσεις. Στη λεκάνη της Ορεστιάδας τα ιζήματα στη βάση τους αποτελούνται από κροκαλοπαγή, αδρόκοκκους ψαμμίτες με ενστρώσεις αργίλων και μαργών. Στη συνέχεια ακολουθεί μια σειρά από εναλλαγές χαλαρών και συνεκτικών λατυποπαγών η οποία ακολουθείται από μια ψαμμιτική σειρά και καταλήγει σε μαργαϊκούς ασβεστόλιθους.

Οι Νεογενείς αποθέσεις της λεκάνη της Αλεξανδρούπολης έχουν περιορισμένη εμφάνιση και αποτελούνται από ιζήματα θαλάσσιου και παράκτιου περιβάλλοντος. Συναντώνται πορώδεις λευκοί ασβεστόλιθοι, πλούσιοι σε κλαστικά υλικά, κατά θέσεις ωλιθικοί, ανοιχτόχρωμοι ψαμμίτες, μάργες και άργιλοι.

Αντίθετα στη λεκάνη της Ορεστιάδας οι Πλείο-Πλειστοκαινικές αποθέσεις αποτελούνται από χαλαρά κροκαλοπαγή, άμμους, αργιλοϊλεις και αμμούχους αργίλους.

Όσον αφορά τις Τεταρτογενείς και Ολοκαινικές αποθέσεις στη λεκάνη της Αλεξανδρούπολης, αναπτύσσονται κυρίως στις παραχειμάρριες περιοχές και στο τμήμα

του Δέλτα. Στην λεκάνη της Ορεστιάδας οι Τεταρτογενείς αποθέσεις αποτελούνται κυρίως από εναλλαγές κροκάλων, άμμων, χαλικιών και αργίλων.

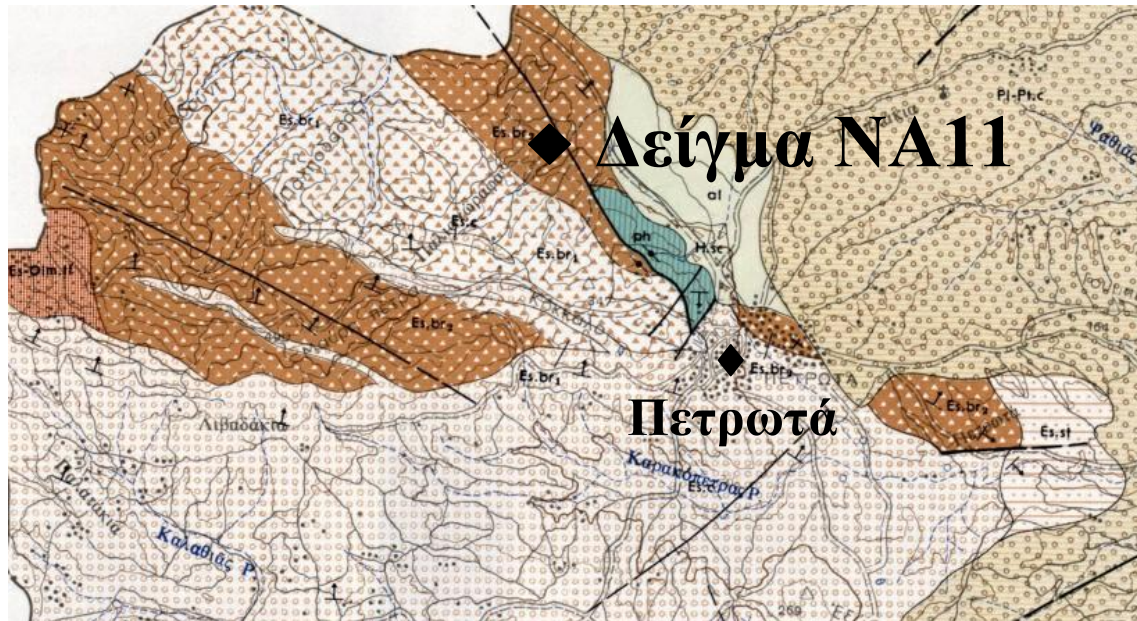
2.1 ΗΦΑΙΣΤΕΙΟΤΗΤΑ ΣΤΗ ΡΟΔΟΠΗ

Η ανατολική Ροδόπη, όπως και η περιοχή των Πετρωτών, χαρακτηρίζονται από εκρηξιγενή ηφαιστειότητα. Σύμφωνα με τον Ivanov (1964) η ηφαιστειότητα στην ανατολική Ροδόπη σχετίζεται με γεωτεκτονικό περιβάλλον σύγκρουσης ηπειρωτικών πλακών. Πιο συγκεκριμένα η Ολιγοκαινική ηφαιστειότητα της ΒΑ Ροδόπης συνδέεται με το εκτατικό τεκτονικό καθεστώς στα πλαίσια της σύγκρουσης της Αφρικής με την Ευρασία στις αρχές του Τεταρτογενούς (Daboski et al. 1991, Yanev & Bardintzeff 1997). Σύμφωνα με τους Fytikas et al. (1984) η ηφαιστειότητα στη περιοχή της Ροδόπης έχει σύσταση ρυοδακίτη και χρονολογείται στα 33 με 23,6 Ma, ενώ σύμφωνα με τους Barbieri et al. (2001) έχει σύσταση ρυολιθική και χρονολογείται στα 24,5-20,7 Ma. Οι Aleksiev&Djourova (1975) υποστηρίζουν ότι η απόθεση των ηφαιστειοϊζηματογενών προϊόντων έγινε σε ρηγή θάλασσα βάση μικροαπολιθωμάτων που βρέθηκαν στις μάργες που υπέρκεινται των ηφαιστειοκλαστικών και σε θραύσματα μαργών μέσα στα ηφαιστειακά. Μια μικρή ρυολιθική εμφάνιση παρατηρήθηκε από τους Kirov et al. (1990) στη περιοχή Μαύρη Πέτρα μέσα στο λατυποπαγές (breccia). Οι ρυόλιθοι των Πετρωτών είναι ηλικίας 24,5-20,7 Ma (Barbieri et al. 2001), ενώ οι ρυοδακίτες της Ροδόπης είναι ηλικίας 33-23,6 Ma (Fytikas et al. 1984). Ρυόλιθοι ίδιας περίπου ηλικίας εμφανίζονται στην Βουλγαρία στη συνοριογραμμή με την Ελλάδα (Yanev & Bardinteff 1997).

2.2 ΠΕΡΙΟΧΗ ΠΕΤΡΩΤΩΝ

Η περιοχή των Πετρωτών ανήκει στη μάζα της ανατολικής Ροδόπης (Εικ. 4). Το υπόβαθρό της αποτελείται από μεταμορφωμένα πετρώματα της μάρμαρο-αμφιβολιτικής σειράς και της σειράς Μάκρης. Οι τριτογενείς σχηματισμοί χωρίζονται στις σειρές Κομάρων, Πενταλόφου και Αρτίς Τεπέ. Να σημειωθεί πως όλα τα στρώματα της πλήρους στρωματογραφικής στήλης της περιοχής (Εικ. 5) δεν εμφανίζονται μέσα σε όλες τις λεκάνες, για αυτό το λόγο υπάρχουν αποκλίσεις και διαφοροποιήσεις μεταξύ των δημοσιεύσεων που υπάρχουν για την εν λόγω περιοχή.

Η σειρά Κομάρων αποτελείται από εναλλασσόμενα στρώματα κροκαλοπαγών και ψαμμιτών με λεπτές ενστρώσεις αργίλων ή μαργών που αποτέθηκαν κατά το κάτω Λουτέτιο.



Εικόνα 4. Γεωλογία της περιοχής μελέτης και θέση δειγματοληψίας (IGME 1978)

	Αλλουβιακές προσχώσεις, Ολόκαινο		Ψηφιδολατυποπαγή, Α. Ηώκαινο		Φυλλίτες, Μεσοζωικό
	Κροκαλοπαγή, Πλειο-Πλειστόκαινο		Ηφαιστειακοί τόφφοι, Α. Ηώκαινο		
	Ανώτερη ψαμμιτική σειρά, Α. Ηώκαινο		Ψαμμίτες, Α. Ηώκαινο		

Η σειρά Πενταλόφου επικάθεται ασύμφωνα στα κροκαλοπαγή και αποτελείται από χαλαρά λατυποπαγή, με λατύπες από το υπόβαθρο, και από λεπτομερείς έως λαπιλικούς τόφφους και αποτέθηκαν στο άνω Ηώκαινο-Ολιγόκαινο (Fytikas et al. 1984, Tsirambides et al. 1993, Koutles et al. 1995). Οι τόφφοι είναι προϊόν ασβεσταλκαλικού μαγματισμού ο οποίος ξεκίνησε στα τέλη του Ηωκαίνου και έφτασε στο μέγιστο της δραστηριότητάς του στο Ολιγόκαινο. Είναι πράσινοι - τεφροπράσινοι ή και τεφροί, σκληροί και παχυπλακώδεις. Αποτελούνται από εναλλαγές λεπτομερούς με αδρομερές ηφαιστειακό υλικό και στη βάση έχουν θραύσματα από το μεταμορφωμένο υπόβαθρο. Στα ανώτερα τμήματά τους στη περιοχή των Πετρωτών οι τόφφοι περιέχουν

βόμβες και οβίδες ηφαιστειακού υλικού που σημαίνει ότι βρίσκονταν πλησιέστερα στο ηφαιστειακό κέντρο που δραστηριοποιούνταν την περίοδο αυτή. Κατά το διάστημα Ηώκαινο-Ολιγόκαινο, μια σειρά από μάργες, πηλόλιθους και ασβεστόλιθους (Marantos et al. 2007) που περιείχαν ρυολιθικές διεισδύσεις και τόφφους αποτέθηκαν πάνω από τα Ηωκαινικά ιζήματα.



Εικόνα 5. Στρωματογραφική στήλη της ευρύτερης περιοχής Πετρωτών (IGME 1978)

Τέλος, ενώ η ανώτερη σειρά Αρτίς Τεπέ, σχηματίστηκε κατά το Μειόκαινο, είναι τοποθετημένη ασύμφωνα πάνω στη σειρά Πενταλόφου και αποτελείται από μια ακολουθία ιζημάτων μέγιστου πάχους 2m από πορώδεις ασβεστόλιθους πλούσιους σε απολιθώματα, μάργες και ψαμμίτες (Tsirampides et al. 1993, Koutles et al. 1995, Tsolis-Katagas & Katagas 1990, Μάραντος & Περδικάτσης 1994).

2.4 ΜΟΝΤΕΛΟ ΔΙΑΓΕΝΕΣΗΣ

Τα ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα των Πετρωτών τοπικά επηρεάστηκαν από υδροθερμικές εξαλλοιώσεις για αυτό το λόγο περιέχουν ζεόλιθους, με κύριους αντιπροσώπους κλινοπτιλόλιθο (Kiron et al. 1990).

Για το μοντέλο της διαγένεσης επικρατούν διάφορες απόψεις. Σύμφωνα με τους Tsirambides et al. (1993), η παρουσία κλινοπτιλόλιθου υποδηλώνει ότι το ηφαιστειακό υλικό εξαλλοιώθηκε μέσα σε περιβάλλον χαμηλής αλατότητας. Οι Aleksiev & Djouirona (1975) διαπίστωσαν ότι η εξαλλοίωση των τόφφων, προς δημιουργία ζεόλιθων, προκλήθηκε από την είσοδο μετεωρικού και θαλασσινού νερού μέσα στους ζεστούς ινγκιμβρίτες. Οι Tsolis-Katagas & Katagas (1990) πρότειναν ότι τα αυθιγενή πυριτικά ορυκτά σχηματίστηκαν εξαιτίας της θαπτικής διαγένεσης σε θερμοκρασιακό εύρος 84-91 °C.

Γενικά, έχει αποδειχθεί ότι η αρχική σύσταση των ηφαιστειακών υλικών και των ρευστών στα διαγενετικά περιβάλλοντα, επηρεάζουν σημαντικά τον σχηματισμό και την ορυκτολογική σύσταση των τελικών προϊόντων εξαλλοίωσης (Tsirambides et al. 1993). Προϊόντα εξαλλοίωσης προϋπαρχόντων ρυοδακτιτικών ηφαιστειακών υλικών, αποτελούν οι πλούσιοι σε αλκάλια ζεόλιθοι. Για παράδειγμα, οι μεγάλες διαφοροποιήσεις μεταξύ των προϊόντων εξαλλοίωσης, όπως ο σχηματισμός χριστοβαλίτη και κλινοπτιλόλιθου, σχετίζονται κυρίως με την αρχική σύσταση των πετρωμάτων, ενώ η παρουσία σμεκτίτη φαίνεται να συνδέεται αντιστρόφως ανάλογα με την αφθονία του κλινοπτιλόλιθου, σχηματίζεται σε μεταγενέστερο στάδιο και πιθανώς σχετίζεται με την κατείσδυση των επιφανειακών νερών. Όσο το ποσοστό του χριστοβαλίτη μέσα στο πέτρωμα αυξάνεται τόσο η περιεκτικότητα σε κλινοπτιλόλιθο και σμεκτίτη μειώνεται. Ο σχηματισμός του χριστοβαλίτη και του κλινοπτιλόλιθου πραγματοποιείται σε χαμηλές επιφανειακές θερμοκρασίες είτε σε ελαφρά αυξημένες θερμοκρασίες, χαμηλότερες από 70 °C, ανάλογα το βάθος που βρίσκονται (Tsirambides et al. 1993).

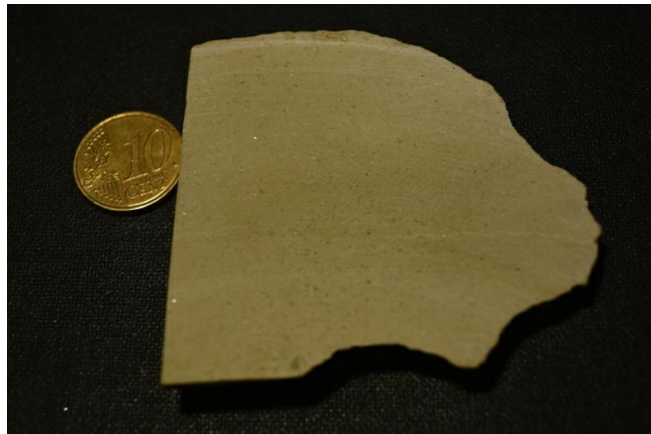
Οι διαδικασίες και οι χημικές διεργασίες που πραγματοποιούνται κατά την εξαλλοίωση της ηφαιστειακής υάλου σε αυθιγενή ορυκτά στα διάφορα διαγενετικά περιβάλλοντα αποτέλεσε αντικείμενο πολλών μελετών (π.χ. Surdam & Parker 1972, Boles & Surdam 1979). Γενικά, το ηφαιστειακό γυαλί εξαλλοιώνεται έντονα σε ζεόλιθους όταν έρχεται σε επαφή με νερά υψηλής αλκαλικότητας και πλούσιας

αλατότητας. Αντίθετα, παραμένει σχεδόν αναλλοίωτο σε πετρώματα τα οποία είναι εκτεθειμένα σε γλυκό νερό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

3.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Δείγμα (NA11) συγκεκριμένων συνεχόμενων στρωμάτων ζεολιθικού τόφφου συλλέχθηκε (από τον καθηγ. Α. Φιλίππιδη) από τη θέση Ρέμα Ντρίστα των Πετρωτών του Ν. Έβρου (Εικ. 4 και 6), ενώ ο καθαρός κρύσταλλος ευλανδίτη προέρχεται από τη συλλογή του Μουσείου Ορυκτολογίας του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας (Ο-Π-Κ) του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. (Εικ. 7). Στα εξεταζόμενα δείγματα έγινε μικροσκοπική μελέτη σε πολωτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, ορυκτολογική μελέτη με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ, υπολογισμός της δεσμευτικής ικανότητας με τη μέθοδο του κορεσμού σε οξικό αμμώνιο (AMAS) και τέλος πειράματα δέσμευσης φυσικού καισιίου και καισιίου-137.



Εικόνα 6. Δείγμα ζεολιθικού τόφφου(NA11).



Εικόνα 7. Καθαρός κρύσταλλος φυσικού ευλανδίτη της συλλογής του Μουσείου Ορυκτολογίας του Τομέα Ο-Π-Κ.

3.2 ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Για την λεπτομερή μελέτη των αντιπροσωπευτικού δείγματος του ζεολιθικού τόφφου συγκεκριμένων συνεχόμενων στρωμάτων στη θέση Ρέμα Ντρίστα των Πετρωτών του Ν. Έβρου, κατασκευάστηκαν λεπτές στιλπνές τομές για την εξέταση τους στο πολωτικό μικροσκόπιο και σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Μέσω της μικροσκοπικής μελέτης με πολωτικό μικροσκόπιο προσδιορίστηκε ο ιστός, η ορυκτολογική σύσταση, οι αλλοιώσεις και τα πετρογραφικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων.

3.3 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-X

Αντιπροσωπευτική ποσότητα από κάθε δείγμα κονιοποιήθηκε σε αχάτινο γουδί μέχρι να ομογενοποιηθεί. Κονιοποίηση με το χέρι προτιμήθηκε από τη χρήση μηχανικών κονιοποιητών, για την αποφυγή φαινομένων διαστρωφής ή και καταστροφής του πλέγματος ευαίσθητων ορυκτών, όπως π.χ. των αργιλικών ορυκτών και του ασβεστίτη.

Η μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης των εξεταζόμενων δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X. Χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου PHILIPSPW1820/00, εξοπλισμένο με μικροεπεξεργαστή PW1710/00, λυχνία Cu και φίλτρο Ni για τη λήψη CuK α ακτινοβολίας, ενώ η περιοχή σάρωσης γωνίας 2 θ ήταν 3-63° και η ταχύτητα σάρωσης 1,2°/min (Εικ. 8). Πριν την ακτινογράφιση των δειγμάτων έγινε έλεγχος της ευαισθησίας και της ακρίβειας του περιθλασίμετρου με ειδικό πρότυπο καθαρού πυριτίου. Ο τρόπος προετοιμασίας των τυχαία προσανατολισμένων παρασκευασμάτων, οι δειγματολήπτες και οι συνθήκες σάρωσης όλων των δειγμάτων ήταν ακριβώς οι ίδιες. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων έγινε με βάση τις απარიθμήσεις συγκεκριμένων ανακλάσεων, που δεν επηρεάζονται από καμία άλλη ανάκλαση και λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα και το συντελεστή απορρόφησης μάζας αυτών των ορυκτολογικών φάσεων. Διορθώσεις των ποσοστών των ορυκτών που αναγνωρίστηκαν έγιναν με χρήση εξωτερικών πρότυπων μιγμάτων των περισσότερων ορυκτών που συμμετέχουν στα εξεταζόμενα δείγματα.



Εικόνα 8. Περιθλασίμετρο ακτίνων-X του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας Κοιτασματολογίας

Από τη μορφολογική εξέταση του περιθλασιογράμματος μπορούμε να αντιληφθούμε την παρουσία άμορφου υλικού ως μια ή περισσότερες πλατιές ανακλάσεις (αναθόλωση του υποβάθρου) μεταξύ $10-50^\circ 2\theta$ (Guinier 1963), αλλά πιο συχνά ως μια κύρια πλατιά ανάκλαση μεταξύ $10-18^\circ 2\theta$ (Kantiranisetal. 1999). Η ποσοτική εκτίμηση του συνολικού ποσοστού του άμορφου υλικού που περιέχουν τα εξεταζόμενα δείγματα επιτεύχθηκε με τη σύγκριση του εμβαδού κάθε πλατιάς ανάκλασης, που αντιπροσώπευε το άμορφο υλικό σε κάθε δείγμα, με την ανάλογη περιοχή πρότυπων μιγμάτων ορυκτών και διαφορετικών ποσοστών φυσικού άμορφου υλικού (Καντηράνης κ.α. 2004, Δρακούλης κ.ά. 2005). Σύμφωνα με τους Καντηράνης κ.ά. (2004) και Kantiranis et al. (2006) το όριο ανίχνευσης της μεθόδου είναι $\pm 1\%$ κ.β. για τα ορυκτά και $\pm 3\%$ κ.β. για το άμορφο υλικό.

3.4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ

Το κύριο όργανο σχηματισμού εικόνας και μικροανάλυσης από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι το σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) με σύστημα διασποράς ενέργειας (EDS). Το σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο αποτελείται από τα εξής

μέρη: α) το ηλεκτρονικό τηλεβόλο, β) τον έλεγχο ευθυγράμμισης, γ) την αεροστεγής βαλβίδα, δ) τους συμπυκνωτές φακούς, ε) το διάφραγμα, στ) τα πηνία σάρωσης, ζ) τον αντικειμενικό φακό, η) την τράπεζα και θ) τον θάλαμο δείγματος.

Το ηλεκτρονικό τηλεβόλο είναι η πηγή του φωτός για το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Είναι ο χώρος όπου παράγονται, επιταχύνονται και εστιάζονται τα ηλεκτρόνια της ηλεκτρονικής δέσμης. Η ηλεκτρονική δέσμη παράγεται από ένα νήμα βολφραμίου που έχει σχήμα "V" και αποτελεί την κάθοδο (αρνητικό δυναμικό). Στο νήμα εφαρμόζεται ρεύμα με αποτέλεσμα αυτό να πυρακτώνεται και να εκπέμπει τη δέσμη ηλεκτρονίων. Η άνοδος (θετικό δυναμικό) έλκει τα ηλεκτρόνια ώστε αυτά να επιταχύνονται. Καθώς η δέσμη διέρχεται από τη στήλη του μικροσκοπίου περνάει από το σύστημα των συμπυκνωτών φακών. Αυτοί οι φακοί μειώνουν την διάμετρο της δέσμης και ελέγχουν την φωτεινότητα της ηλεκτρονικής δέσμης που πέφτει πάνω στο δείγμα. Ο βασικός φακός του μικροσκοπίου που σχηματίζει το είδωλο του δείγματος και συνδυάζεται με το διάφραγμα είναι ο αντικειμενικός φακός. Η διάμετρος του διαφράγματος καθορίζει το ποσοστό των ηλεκτρονίων που θα εισέλθουν από αυτό και θα συνεισφέρουν στο σχηματισμό της εικόνας του δείγματος. Τα πηνία σάρωσης δημιουργούν ένα μαγνητικό πεδίο που αναγκάζει τη δέσμη να κινείται μπρος πίσω σαρώνοντας έτσι την επιφάνεια του δείγματος.

Στην περίπτωση που οι παρατηρούμενες επιφάνειες δεν είναι αγωγικές γίνεται εξάχνωση ενός λεπτού αγωγικού υμενίου ώστε να αποφευχθούν προβλήματα από την τοπική φόρτιση του δείγματος. Η διακριτική ικανότητα της επιφάνειας στο σαρωτικό μικροσκόπιο δεν είναι πολύ μεγάλη επειδή το ίχνος της δέσμης πάνω σε αυτήν μεγαλώνει από πολλαπλή σκέδαση. Καλύπτει την περιοχή μεταξύ του οπτικού μικροσκοπίου και του ηλεκτρονικού διερχόμενης δέσμης και είναι της τάξης μεγέθους του 0,1 μm. Το τελικό είδωλο είναι ιδιαίτερα φωτεινό και πλούσιο σε αντίθεση.

Το διάγραμμα ενέργειας που καταγράφεται στο δείγμα, δίνει πληροφορίες για τη χημική σύσταση του δείγματος. Επομένως, μπορεί να γίνει στοιχειομετρική ανάλυση του δείγματος που ονομάζεται *μικροανάλυση*. Σε περίπτωση χρήσης διαγράμματος έντασης-ενέργειας γίνεται ανάλυση ενεργειακής διασποράς (EDS) σε αντίστοιχο φασματομέτρο. Η διαδικασία χρήσης μικροαναλυτή περιλαμβάνει τα εξής βήματα: α) την προετοιμασία δειγμάτων για ανάλυση, β) την προετοιμασία οργάνου, και γ) την ανάλυση και επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Αντιπροσωπευτικές λεπτές στιλπνές τομές από τα εξεταζόμενα δείγματα μελετήθηκαν με την μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης τύπου JeolJSM-840 εφοδιασμένου με σύστημα μικροανάλυσης LINKAN10000 του εργαστηρίου ηλεκτρονικής μικροσκοπίας του Α.Π.Θ. (Εικ. 9) προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τα μορφολογικά και χημικά χαρακτηριστικά των συστατικών των εξεταζόμενων υλικών. Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου ήταν: τάση 15 kV, ένταση ηλεκτρονικής δέσμης <3 nA και διαμέτρου 1 μm, ενώ λήφθηκε μέριμνα για την αποφυγή απωλειών λόγω εξάχνωσης των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών.



Εικόνα 9. Σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο του εργαστηρίου ηλεκτρονικής μικροσκοπίας του Α.Π.Θ.

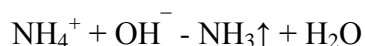
3.5 ΔΕΣΜΕΥΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ

Η μέθοδος AMAS (Ammonium Acetate Saturation) χρησιμοποιήθηκε από τους Bain & Smith (1987) για την μέτρηση της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας κρυσταλλικών υλικών. Η δεσμευτική ικανότητα αναφέρεται στην ικανότητα ρόφησης χημικών ειδών από τα υδατικά τους διαλύματα και αποδίδεται στις παρακάτω χημικές διεργασίες: α) απορρόφηση, η οποία πραγματοποιείται κυρίως με αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής, β) προσρόφηση και γ) επιφανειακή επικάλυψη. Η προσρόφηση και η επιφανειακή επικάλυψη έχουν να κάνουν με διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των κόκκων των υλικών.

Αρχικά, παρασκευάζεται διάλυμα 1N οξικού αμμωνίου ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) και το pH του διαλύματος επιδιώκεται να είναι 7,0. Για το κάθε δείγμα κοκκομετρίας <63 μm δημιουργούνται 4 επιμέρους δείγματα βάρους 100-150 mg το καθένα και τοποθετούνται σε δοκιμαστικούς σωλήνες των 15 mL. Στη συνέχεια προσθέτονται 10 mL διαλύματος $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ και αναδεύουμε για λίγα δευτερόλεπτα έντονα με το χέρι. Κατόπιν τοποθετούνται σε περιστροφικό αναδευτήρα για 24 ώρες. Ακολουθεί φυγοκέντριση στις 1500 στροφές/λεπτό για 4 λεπτά, αποχύνεται το υπερκείμενο διαυγές διάλυμα και προσθέτονται νέα 10 mL διαλύματος $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ακολουθώντας την ίδια διαδικασία. Πραγματοποιείται συνολικά 10ήμερος κορεσμός (Kantiranis et al. 2004). Με τη διαδικασία αυτή δεσμεύονται ιόντα αμμωνίου στο εξεταζόμενο υλικό με μηχανισμούς που θα περιγραφούν παρακάτω.

Αφού ολοκληρωθεί ο κορεσμός με διάλυμα $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, ακολουθεί πλύση των δειγμάτων με 99% ισοπροπυλική αλκοόλη για την απομάκρυνση της περίσσειας NH_4^+ . Συγκεκριμένα, προσθέτονται 10 mL ισοπροπυλικής αλκοόλης σε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα και αναδεύουμε έντονα με το χέρι. Ακολουθεί φυγοκέντριση στις 2500 στροφές/λεπτό για 5 λεπτά. Η διαδικασία της πλύσης επαναλαμβάνεται συνολικά 6 φορές. Μετά την 6^η πλύση συλλέγουμε το υπερκείμενο διάλυμα σε ποτήρι ζέσης και ελέγχουμε με προσθήκη αντιδραστηρίου Nessler (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 διαλύματος σημαίνει ότι εξακολουθεί να υπάρχει περίσσεια ιόντων NH_4^+ , οπότε πρέπει να επαναληφθεί η διαδικασία της πλύσης. Τέλος, τα δείγματα αφήνονται να ξεραθούν σε θερμοκρασία δωματίου.

Για τη μέτρηση της δεσμευτικής ικανότητας χρησιμοποιήθηκε ιοντόμετρο τύπου JENWAY 3340 Ion/pH Meter συνδυασμένο με ηλεκτρόδιο αμμωνίας τύπου ORION. Αρχικά μεταφέρουμε το ξηραμένο υλικό σε ποτήρι ζέσεως των 100 mL εφοδιασμένο με πόμα και προσθέτουμε 50 mL H_2O ελεύθερο αζώτου. Αναδεύουμε σε μαγνητικό αναδευτήρα μέχρι το υλικό να έρθει σε αιώρηση και βυθίζουμε το ηλεκτρόδιο της αμμωνίας λαμβάνοντας προφυλάξεις για την αποφυγή παγίδευσης φυσαλίδων αέρα στην μεμβράνη του ηλεκτροδίου. Κατόπιν προσθέτουμε στο αιώρημα 0,5 mL 10M NaOH και το pH του διαλύματος ανέρχεται σε τιμές >11. Σε αυτή την περιοχή pH το δεσμευμένο στο δείγμα αμμώνιο μετατρέπεται σε αέρια αμμωνία σύμφωνα με την αντίδραση:



Εξαιτίας της παραγωγής αέριας φάσης δημιουργείται δυναμικό στην επιφάνεια αιωρήματος και μεμβράνης ηλεκτροδίου το οποίο καταγράφεται από το ιοντόμετρο και μετατρέπεται σε συγκέντρωση ιόντων αμμωνίου. Περιμένουμε να σταθεροποιηθούν οι ενδείξεις του οργάνου και καταγράφουμε τις τιμές. Η ακρίβεια του ηλεκτροδίου ελέγχεται κάθε δύο ώρες με τη χρήση πρότυπου διαλύματος NH_4Cl συγκέντρωσης 1, 0,1 και 0,01 M.

Η δεσμευτική ικανότητα του δείγματος (Δ.Ι.) δίνεται από τον τύπο:

$$\text{Δ.Ι.} = (M * V / W) * 100, (\text{meq} / 100 \text{ g})$$

όπου M η ένδειξη του ιοντόμετρου σε moles/l, V ο όγκος (σε L) του ελεύθερου από άζωτο νερού που προστίθεται και W το αρχικό βάρος (σε g) του δείγματος. Για καθένα από τα εξεταζόμενα υλικά προκύπτουν 4 τιμές, από τις οποίες εξάγεται ο μέσος όρος μεταξύ της μικρότερης και μεγαλύτερης τιμής. Από την τιμή αυτή και από τις άλλες δύο τιμές που απομένουν εξάγεται ο σταθμισμένος μέσος όρος, ο οποίος αντιπροσωπεύει τη δεσμευτική ικανότητα του εξεταζόμενου δείγματος. Η μέθοδος πιστοποιήθηκε με πρότυπα μίγματα άμορφου υλικού και κρυσταλλικών φάσεων και η τυπική απόκλιση της βρέθηκε 5 meq/100g (Δρακούλης κ.α 2005).

3.6 ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΤΟΥ ΚΑΙΣΙΟΥ – ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-γ

Η δέσμευση του καισίου μελετήθηκε απουσία ανταγωνιστικών ιόντων σε διαλύματα αρχικού pH (pH_{int}) 2 έως 12. Για την πειραματική εργασία χρησιμοποιήθηκε διάλυμα νιτρικού καισίου (CsNO_3) συγκέντρωσης 500 mg/L (Merck proanalysis). Το pH των διαλυμάτων ρυθμίστηκε με διαλύματα HCl και NaOH στις διάφορες επιθυμητές τιμές (pH 2, 4, 6, 8, 10, 12). Όλα τα πειράματα δέσμευσης πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Το διάλυμα του νιτρικού καισίου επισημάνθηκε με μικρή ενεργότητα ^{137}Cs ($T_{1/2} = 30,17$ έτη, $E_\gamma = 661.6$ keV), που χρησιμοποιήθηκε για τον γ-φασματοσκοπικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης καισίου.

Για τα πειράματα δέσμευσης, 50 mg των προσροφητικών μέσων (ζεολιθικός τόφος και κρύσταλλος φυσικού ζεόλιθου) αναδεύτηκαν επί 24 ώρες με 10 mL των επιμέρους καισιούχων διαλυμάτων σε σωλήνες φυγοκέντρωσης των 15 mL από πολυπροπυλένιο. Μετά την ανάδευση ακολούθησε διαχωρισμός της στερεάς από την

υγρή φάση με φυγοκέντρωση, μέτρηση του pH ισορροπίας (pH_{equil}) των διαλυμάτων και προσδιορισμός του καϊσίου στην υγρή φάση.

Η συγκέντρωση του καϊσίου μετρήθηκε με τη μέθοδο φασματοσκοπίας ακτίνων-γ με τη χρήση ημιαγωγικού ανιχνευτή υπερκαθαρού γερμανίου (CANBERRAREGe, απόδοση 23%, διακριτική ικανότητα 2.1 keV για την ακτινοβολία 1332 keV του ^{60}Co) συνδεδεμένο με αναλυτή (Εικ. 10). Τα δεδομένα επεξεργάστηκαν σε ειδικό πρόγραμμα φασματοσκοπίας ακτίνων-γ.



Εικόνα 10. Ανιχνευτής ακτίνων-γ του Τμήματος Χημείας, Α.Π.Θ.

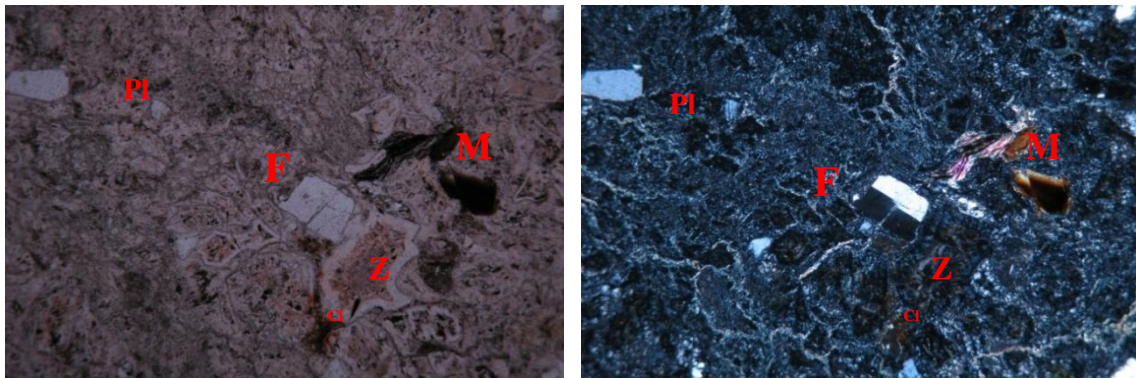
Η διάσπαση των ραδιενεργών νουκλιδίων τροφοδοτεί διεγερμένες καταστάσεις των θυγατρικών τους πυρήνων. Η αποδιέγερση αυτών των καταστάσεων πραγματοποιείται κυρίως με εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (ακτίνων-γ) χαρακτηριστικής ενέργειας. Η μέτρηση της ενέργειας αυτών των ακτίνων οδηγεί στην ταυτοποίηση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα, ενώ από την ένταση των κορυφών τους στο ενεργειακό φάσμα προκύπτουν ποσοτικές πληροφορίες (Knoll 2010).

Τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της ικανότητας δέσμευσης (mg/g) ραδιενεργού καϊσίου από τα εξεταζόμενα προσροφητικά υλικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

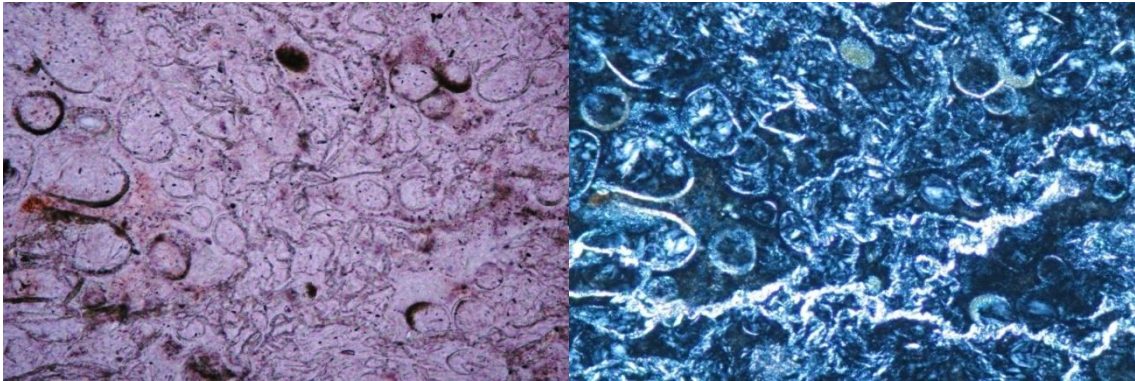
Από τη μελέτη των λεπτών τομών στο πολωτικό μικροσκόπιο προέκυψε ότι ο ιστός του πετρώματος NA11 χαρακτηρίζεται ως πορφυριτικός. Αναγνωρίστηκαν πινακοειδής κρύσταλλοι ζεόλιθου εντός και εκτός των κενών (shards) στα χείλη των οποίων αναπτύσσονται λεπτομερής κρύσταλλοι αργλικού υλικού. Επίσης, παρατηρούνται, μαρμαρυγίες (βιοτίτης+μοσχοβίτης), αμφίβολος, γωνιώδεις και υπογωνιώδεις κρύσταλλοι αστρίων (σανίδινα-πλαγιόκλαστα) και χαλαζία, σελαδονίτης, θραύσματα και υαλώδης μάζα.



Εικόνα 11. Πορφυριτικός ιστός. F = Κ-άστριοι, Pl = Πλαγιόκλαστα, M = μαρμαρυγίες, Z = ζεόλιθοι, Cl = αργιλικά ορυκτά, κενά ανάπτυξης αργλικών ορυκτών και ζεολίθων, N//, μεγάλη διάσταση 4mm.

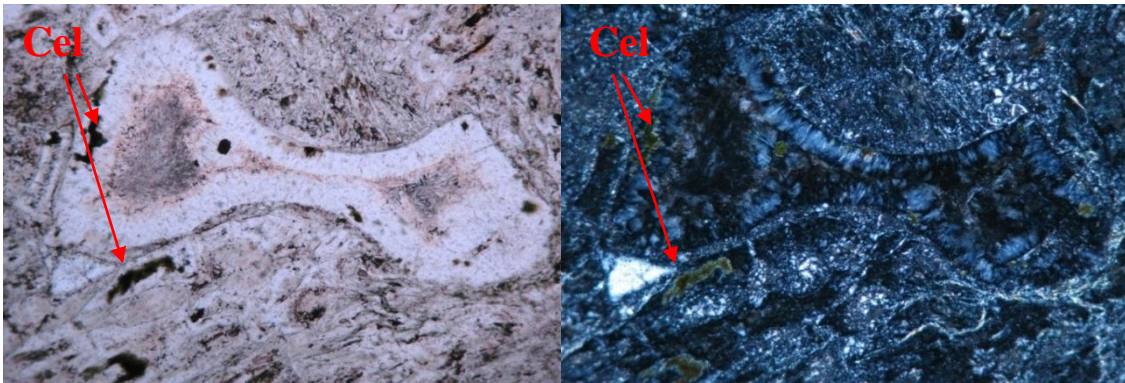
Εικόνα 12. Πορφυριτικός ιστός. F = Κ-ούχοι άστριοι, Pl = Πλαγιόκλαστα, M = μαρμαρυγίες, Z = ζεόλιθοι, Cl = αργιλικά ορυκτά, Οριοθετημένο κενό με ζώνη ανάπτυξης αργλικών ορυκτών και εντός του κενού χώρου ζεολίθων, N⊥, μεγάλη διάσταση 4mm.

Ανάπτυξη κρυστάλλων ζεόλιθου εντοπίστηκαν τόσο στη κύρια μάζα σε πολύ λεπτομερή μορφή, όσο και μέσα σε κοιλότητες ή αλλιώς σφαιρίδια υάλου (glash shards). Κατά το αρχικό στάδιο της διαγένεσης η αφαντική μάζα εξαλλοιώνεται και σχηματίζονται κενά μέσα στα οποία αναπτύσσονται κρύσταλλοι ζεόλιθου. Χαρακτηριστικές φωτογραφίες ζεολίθων από το εξεταζόμενο δείγμα ζεολιθικού τόφφου NA11 δίνονται στις απεικονίσεις που ακολουθούν.



Εικόνα 13. Σφαιρίδια υάλου με εσωτερική ανάπτυξη ζεόλιθου, N//, μεγάλη διάσταση 1mm.

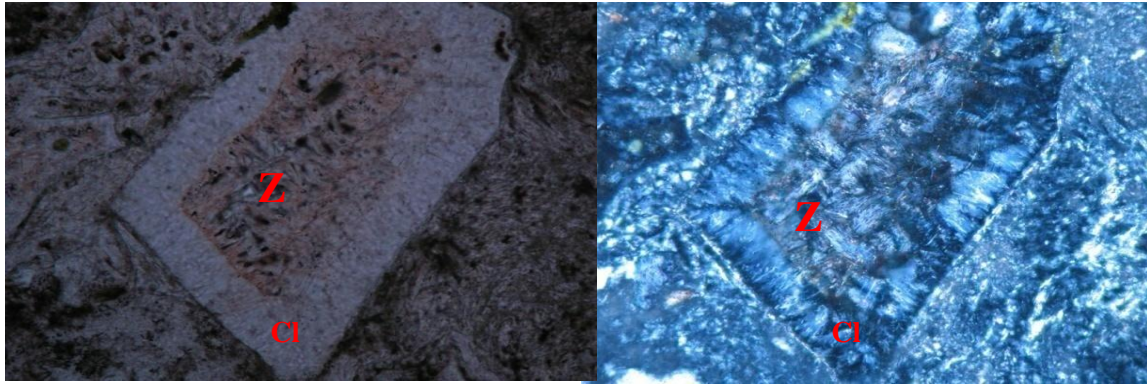
Εικόνα 14. Σφαιρίδια υάλου με εσωτερική ανάπτυξη ζεόλιθου, N⊥, μεγάλη διάσταση 1mm.



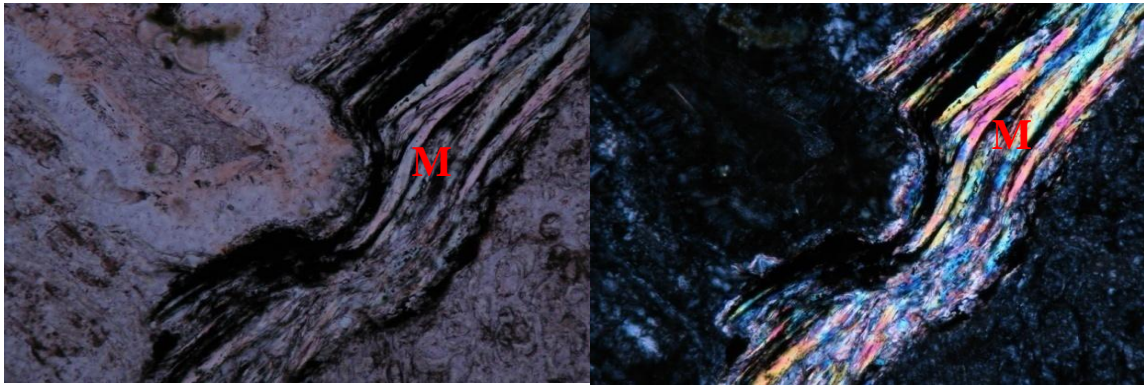
Εικόνα 15. Υαλώδη σφαιρίδια με εσωτερική ανάπτυξη ζεόλιθων. Περιφερειακή ανάπτυξη ζώνης αργλικών ορυκτών. Πιθανός σχηματισμός, Cel = σελαδονίτη στη ζώνη των αργλικών ορυκτών, N//, μεγάλη διάσταση 2mm

Εικόνα 16. Υαλώδη σφαιρίδια με εσωτερική ανάπτυξη ζεόλιθων. Περιφερειακή ανάπτυξη ζώνης αργλικών ορυκτών. Πιθανός σχηματισμός, Cel = σελαδονίτη στη ζώνη των αργλικών ορυκτών, N⊥, μεγάλη διάσταση 2mm

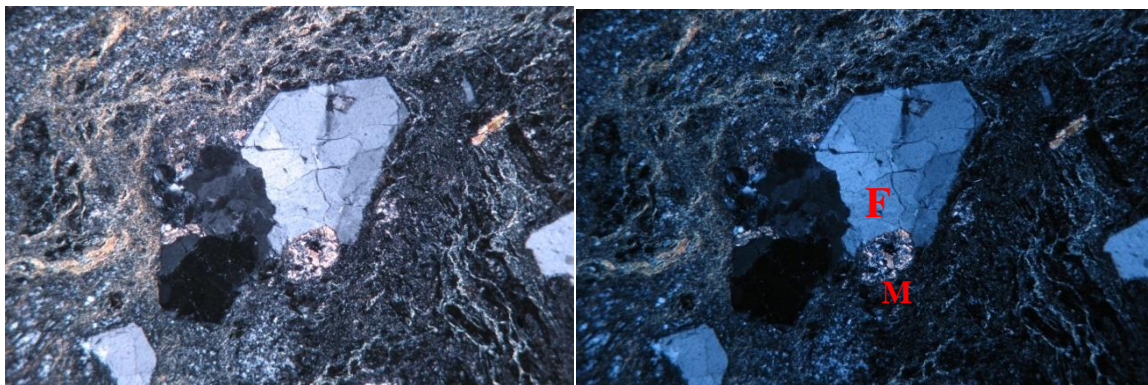
Ωστόσο, οι πιο χαρακτηριστικές δομές μέσα στις οποίες εντοπίζονται ζεόλιθοι είναι τα κενά ανάπτυξης από την εξαλλοίωση προϋπαρχόντων κρυστάλλων αστρίων. Κατά τη διαγένεση οι κρύσταλλοι των αστρίων αλλοιώνονται και στη θέση τους σχηματίζονται ζεόλιθοι. Για αυτό το λόγο είναι σύνηθες να παραμένει η αρχική κρυσταλλική μορφή των αστρίων και εσωτερικά να αναπτύσσονται κρύσταλλοι ζεόλιθου. Οι δομές αυτές περιβάλλονται από μία λεπτή περιφερειακή ζώνη μικροκρυσταλλικών αργλικών ορυκτών (σμεκτίτης) και στο εσωτερικό τους αναπτύσσονται κρύσταλλοι ζεόλιθου.



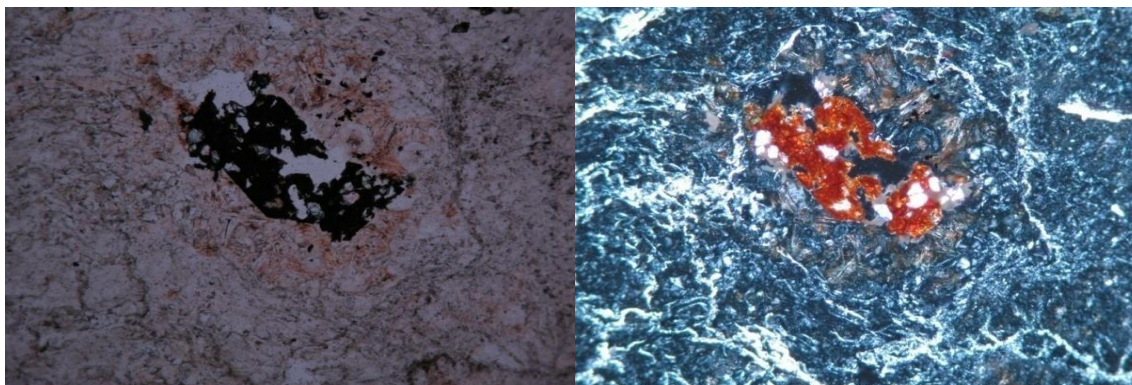
Εικόνα 17. Κενό ανάπτυξης αργιλικών ορυκτών και ζεόλιθων σε προϋπάρχον κρύσταλλο αστρίου. Περιφερειακή ανάπτυξη ζώνης αργιλικών ορυκτών (CI) και εσωτερική ανάπτυξη ζεόλιθου (Z), αριστερά N//, δεξιά N⊥, μεγάλη διάσταση 1mm



Εικόνα 18 Μαρμαρυγίας (M = μοσχοβίτης), αριστερά N//, δεξιά N⊥, μεγάλη διάσταση 1mm



Εικόνα 19. F=άστριος και έντονα εξαλλοιωμένος M=βιοτίτης. αριστερά N//, δεξιά N⊥, μεγάλη διάσταση 4mm



Εικόνα 20. Οπακτιωμένος βιοτίτης, αριστερά N//, δεξιά N⊥, μεγάλη διάσταση 2mm

4.2 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (XRD)

Τα αποτελέσματα του ημιποσοτικού ορυκτολογικού προσδιορισμού από το δείγμα NA11 έδειξε ότι ο ζεολιθικός τόφος των συγκεκριμένων συνεχόμενων στρωμάτων στη θέση Ρέμα Ντρίστα Πετρωτών, περιέχει τύπο-HEU ζεόλιθο 86% κ.β., μαρμαρυγίες + αργιλικά ορυκτά 4% κ.β., χαλαζία 4% κ.β., χριστοβαλίτη 2% κ.β. και αστρίους 4% κ.β. (Πίνακας 1). Η εμφάνιση ζεόλιθου και χριστοβαλίτη υποδεικνύει ότι ο σχηματισμός τους έγινε σε θερμοκρασίες από επιφανειακές χαμηλότερες των 70 °C (Tsirambides et al. 1993). Αντίστοιχα αναλύσεις του δείγματος HEU1 έδειξαν ότι ο ζεόλιθος είναι καθαρός κρύσταλλος ευλανδίτη.

Πίνακας 1. Ορυκτολογική σύσταση ζεολιθικού τόφου NA11.	
Ορυκτά	% κ.β.
Ζεόλιθος τύπου-HEU (κλινοπιλόλιθος-ευλανδίτης)	86
Μαρμαρυγίες + αργιλικά ορυκτά	4
Χαλαζίας	4
Χριστοβαλίτης	2
Άστριοι	4
Σύνολο	100

Τα αποτελέσματα του ημιποσοτικού ορυκτολογικού προσδιορισμού βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με παλαιότερες μετρήσεις που έχουν γίνει στους ζεολιθικούς τόφους των συγκεκριμένων συνεχόμενων στρωμάτων στη θέση Ρέμα Ντρίστα των

Πετρωτών, όπου κατά μέσο όρο παρουσιάζουν τιμές ζεόλιθου τύπου-HEU 86-89% κ.β. (Φιλιππίδης 2005, 2007, 2008, 2009, 2010, 2015, 2016, Φιλιππίδης κ.ά. 2006, 2007α-γ, 2008α-γ, 2009, 2011, 2012, Filippidis & Kantiranis 2007, Βογιατζής κ.ά. 2008, Βογιατζής 2009, Filippidis 2008, 2010a,b, 2013, 2016, Filippidis et al. 2008a-d, 2009, 2010a-c, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015a,b, 2016a,b, Tsirambides & Filippidis 2012, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, 2015).

Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ πραγματοποιήθηκε επίσης σε δείγματα επεξεργασμένα με φυσικό καίσιο. Ο ημιποσοτικός ορυκτολογικός προσδιορισμός έδειξε πως η ορυκτολογία του δείγματος και η δομή του ζεόλιθου δεν επηρεάστηκαν από την προσθήκη καισίου. Αυτό οφείλεται στην αυξημένη εκλεκτικότητα που δείχνουν οι ζεόλιθοι στα μονοσθενή κατιόντα όπως το Cs^+ και το NH_4^+ .

4.3 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ (SEM-EDS)

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των μικροαναλύσεων του ζεόλιθου τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθο-ευλανδίτη) του ζεολιθικού τόφφου NA11 και του φυσικού κρύσταλλου ευλανδίτη που πραγματοποιήθηκαν με SEM-EDS.

Από τις ορυκτοχημικές αναλύσεις στον κρύσταλλο ευλανδίτη προκύπτει ότι αυτός είναι καθαρός ευλανδίτης, και έχει ως κύριο ανταλλάξιμο κατιόν το Ca. Ο χημικός τύπος του ευλανδίτη που υπολογίστηκε για τον καθαρό κρύσταλλο είναι: $\text{Ca}_{3.6}\text{Na}_{1.0}\text{K}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{Al}_{8.1}\text{Si}_{27.6}\text{O}_{72} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$.

Από τα αποτελέσματα των ορυκτοχημικών αναλύσεων στον ζεολιθικό τόφφο NA11 προέκυψε ότι περιέχει τύπου-HEU ζεόλιθο, ο οποίος χαρακτηρίζεται ως Ca-ούχος κλινοπτιλόλιθος γιατί έχει αυξημένα ποσοστά K και Ca στα ανταλλάξιμα κατιόντα. Ο χημικός τύπος του Ca-ούχου κλινοπτιλόλιθου του ζεολιθοφόρου τόφφου NA11 υπολογίστηκε σε: $\text{Ca}_{1.8}\text{K}_{1.0}\text{Mg}_{0.7}\text{Na}_{0.5}\text{Al}_{6.4}\text{Si}_{29.5}\text{O}_{72} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$.

Ο κλινοπτιλόλιθος και ο ευλανδίτης αποτελούν τα ακραία μέλη των τύπου-HEU ζεόλιθων. Ο διαχωρισμός των δύο φάσεων μεταξύ τους είναι δύσκολος διότι η κρυσταλλική δομή των δύο ακραίων ορυκτών είναι πανομοιότυπη. Ωστόσο παρουσιάζουν διαφορές στον τρόπο σχηματισμού τους, στη θερμική σταθερότητα και στη σύστασή τους, ιδιαίτερα στο λόγο Si/Al και στο είδος των ανταλλάξιμων κατιόντων (Bish & Boak 2001, Kantiranis et al. 2011).

Ο διαχωρισμός των φάσεων των τύπου-HEU ζεόλιθων είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με συνδυαστικές μετρήσεις. Σύμφωνα με τους Kantiranis et al. (2006) η μελέτη της κύριας ανάκλασης (020) τύπου-HEU ζεόλιθων σε περιθλασιογράμματα φυσικών και θερμικά επεξεργασμένων δειγμάτων σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της ορυκτοχημείας τους και της μελέτης ανάκτησης μάζας μετά από θερμική επεξεργασία αποτελούν μια καλή συνδυαστική μεθοδολογία για το διαχωρισμό των φάσεων του τύπου-HEU ζεόλιθου σε τρεις ομάδες: κλινοπιλόλιθο, ενδιάμεσο ευλανδίτη και ευλανδίτη.

Πίνακας 2. Μικροαναλύσεις του καθαρού κρυστάλλου ευλανδίτη (HEU1) και του ζεόλιθου τύπου-HEU στον ζεολιθικό τόφο NA11.		
Μέση τιμή	22 αναλύσεων	23 αναλύσεων
	Κρύσταλλος HEU	NA11
SiO ₂	60,46	66,36
TiO ₂	0,04	0,02
Al ₂ O ₃	15,15	12,18
Fe ₂ O _{3tot}	0,15	0,12
MnO	0,07	0,04
MgO	0,07	1,02
CaO	7,29	3,82
SrO	0,89	0,07
BaO	0,81	0,05
Na ₂ O	1,16	0,59
K ₂ O	0,32	1,73
H ₂ O*	13,59	14,00
Σύνολο	100,00	100,00
Αριθμός κατιόντων με βάση τα 72 οξυγόνα		
Si	27,552	29,5425
Ti	0,0229	0,0112
Al	8,1368	6,3906
Fe ³⁺	0,0171	0,0134
Mn	0,0270	0,0151
Mg	0,0475	0,6768
Ca	3,5594	1,8221
Sr	0,2352	0,0181
Ba	0,1446	0,0087
Na	1,0249	0,5093
K	0,1860	0,9825
H ₂ O	20,6551	20,7869

* Υπολογίστηκε από τη διαφορά

4.4 ΔΕΣΜΕΥΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ

Στον Πίνακα 3 δίνεται η δεσμευτική ικανότητα (Δ.Ι.) των δύο εξεταζόμενων δειγμάτων όπως αυτή προέκυψε από τη μέθοδο AMAS (Ammonium Acetate Saturation). Τα αποτελέσματα της Δ.Ι. έρχονται σε συμφωνία με τις θεωρητικές τιμές της Δ.Ι. των τύπου-HEU ζεόλιθων όπου ο κλινοπτιλόλιθος έχει θεωρητική τιμή Δ.Ι 220-254 meq/100g και ο ευλανδίτης 291-320meq/100g.

Φυσικός κρύσταλλος ευλανδίτη (HEU1)	296
Ζεολιθικός τόφος NA11	231

Η μετρηθείσα τιμή της δεσμευτικής ικανότητας του εξεταζόμενου ζεολιθικού τόφου (231 meq/100g), έρχεται σε καλή συμφωνία με τη μέση τιμή της βιβλιογραφίας για τον ζεολιθικό τόφο των συγκεκριμένων συνεχόμενων στρωμάτων στη θέση Ρέμα Ντρίστα των Πετρωτών, η οποία υπολογίστηκε σε 187-226 meq/100g (Φιλιππίδης 2005, 2007, 2008, 2009, 2010, 2015, 2016, Φιλιππίδης κ.ά. 2006, 2007α-γ, 2008α-γ, 2009, 2011, 2012, Filippidis & Kantiranis 2007, Βογιατζής κ.ά. 2008, Βογιατζής 2009, Filippidis 2008, 2010a,b, 2013, 2016, Filippidis et al. 2008a-d, 2009, 2010a-c, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015a,b, 2016a,b, Tsirambides & Filippidis 2012, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, 2015)

Το γεγονός ότι ο ζεολιθικός τόφος αποτελείται από κλινοπτιλόλιθο δικαιολογεί την αυξημένη τιμή της Δ.Ι., ενώ τα φυλλοπυριτικά ορυκτά συμβάλλουν λιγότερο. Αντίθετα, το δείγμα του καθαρού κρυστάλλου το οποίο αποτελείται από 100% από ευλανδίτη, παρουσιάζει δεσμευτική ικανότητα 296 meq/100g το οποίο είναι σε απόλυτη συμφωνία με τη θεωρητική Δ.Ι. του ορυκτού.

Η δομή των τύπου-HEU ζεόλιθων χαρακτηρίζεται από την παρουσία πέντε διακριτών έξω-πλεγματικών θέσεων (Εικ. 1), οι οποίες μπορούν να φιλοξενήσουν ανταλλάξιμα κατιόντα. Η χημική σύσταση του ζεόλιθου των εξεταζόμενων δειγμάτων βρέθηκε να είναι για τον NA11 κλινοπτιλόλιθο $Ca_{1.8}K_{1.0}Mg_{0.7}Na_{0.5}Al_{6.4}Si_{29.5}O_{72} \cdot 21H_2O$ και για τον HEU1 ευλανδίτη $Ca_{3.6}Na_{1.0}K_{0.2}Sr_{0.2}Ba_{0.1}Al_{8.1}Si_{27.6}O_{72} \cdot 21H_2O$.

Όσον αφορά τα κατιόντα που συμμετέχουν στην ιοντοανταλλακτική ικανότητα και τον ρυθμό μεταφοράς τους, οι Kantiranis et al. (2011) έδειξαν ότι το K και το Na

απελευθερώνονται πιο γρήγορα από το Ca και το Mg. Το Ca ανταλλάσσεται με πιο αργούς ρυθμούς, ενώ το Mg παρουσιάζει το μικρότερο βαθμό ανταλλαγής ανάμεσα στα τέσσερα κατιόντα. Στο διάλυμα η κατάσταση ισορροπίας για το K επέρχεται μετά από 24h, για το Na μετά από 48h, για το Ca μετά από 168h ενώ για το Mg μετά από 720h. Σύμφωνα με τα παραπάνω η σειρά απελευθέρωσης κατιόντων από το δείγμα διαμορφώθηκε ως εξής : $K^+ > Na^+ >> Ca^{2+} >> Mg^{2+}$, ενώ ο βαθμός της συνολικής απελευθέρωσης κατιόντων διαμορφώθηκε ως εξής: $Ca^{2+} >> Na^+ > Mg^{2+} > K^+$.

Σύμφωνα με τους Misaelides et al. (1998) ορυκτά μικροπορώδη (με πόρους $< 20 \text{ \AA}$) και μεσοπορώδη (με πόρους μεταξύ $20-100 \text{ \AA}$) εμφανίζουν έντονες ροφητικές / ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες. Τέτοια ορυκτά αποτελούν οι ζεόλιθοι, τα φυλλοπυριτικά κ.ά. και είναι σε θέση να δεσμεύουν σε όλη τη μάζα τους σημαντικές ποσότητες ιόντων από τα υδατικά τους διαλύματα.

Οι Godelitsas et al. (1996 a,b) έδειξαν ότι η ιοντοανταλλαγή σχετίζεται με τους μικροπόρους του κρυστάλλου οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για την απελευθέρωση νατρίου, αντίθετα η απορρόφηση και η επιφανειακή επικάλυψη πραγματοποιούνται στις επιφάνειες των κρυστάλλων και σχετίζονται με χημικές διεργασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα μεταξύ του κρυστάλλου και του διαλύματος.

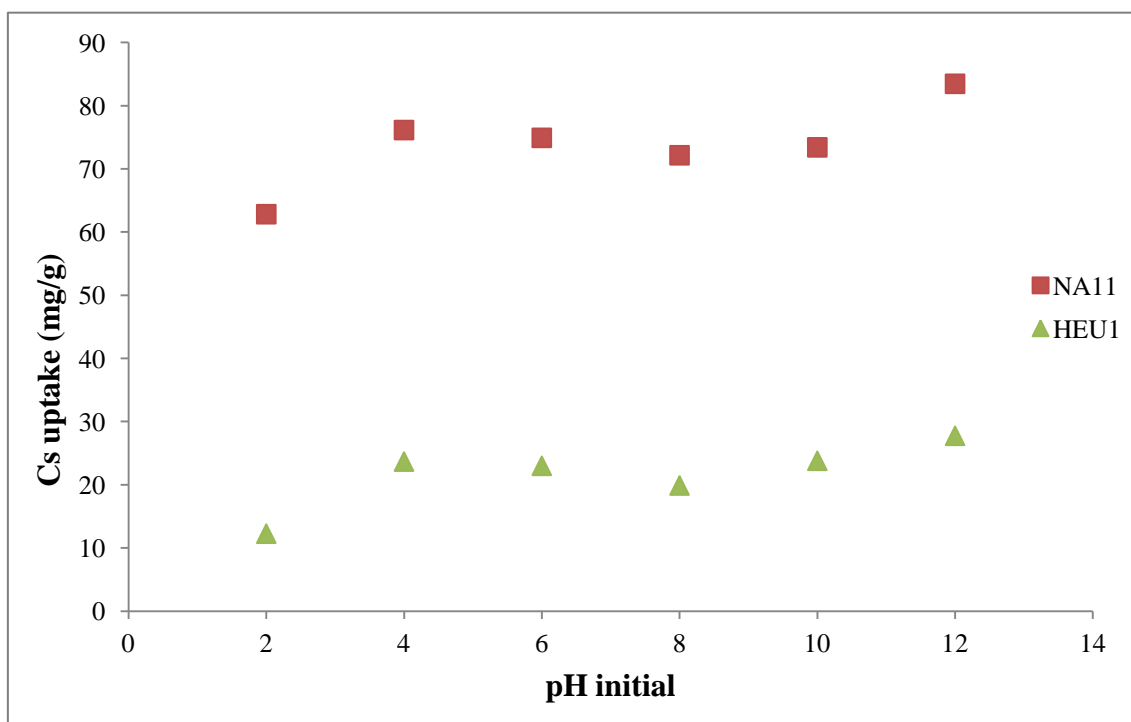
Οι χημικές διεργασίες όπως και η ιοντοανταλλακτική ικανότητα σχετίζονται με φυσικοχημικά φαινόμενα ρόφησης και καθήλωσης ιόντων και μορίων. Τα διάφορα στοιχεία δεσμεύονται στους εσωτερικούς μικρο/νάνο-πόρους του κρυστάλλου, στους μέσο-πόρους που βρίσκονται ανάμεσα στους κρυστάλλους, καθώς και στους μακρο-πόρους τους πετρώματος (Tsitsishvili et al. 1992, Misaelides et al. 1995a,b, Filippidis et al. 1996, Charistos et al. 1997, Collela & Mumpton 2000, Godelitsas et al. 1999, 2001, 2003, Armbruster & Gunter 2001, Kallo 2001, Inglezakis et al. 2003, 2004, 2005, Kantiranis et al. 2011, Malamis & Katsou 2013).

Συγκρίνοντας την δεσμευτική ικανότητα των ζεολιθικών πετρωμάτων με άλλα προσροφητικά μέσα όπως ο μπεντονίτης, ο καολίνης, ο ατταπουλγίτης, η κίσηρης κ.α., γίνεται αντιληπτό ότι οι ζεόλιθοι / ζεολιθικοί τόφοι υπερτερούν σε σχέση με τα υπόλοιπα φυσικά προσροφητικά υλικά. Ενώ, η Δ.Ι. των εξεταζόμενων δειγμάτων μετρήθηκε στα 231 meq/100g και 296 meq/100g (NA11 και HEU1 αντίστοιχα), οι μπεντονίτες παρουσιάζουν τιμές από 70 έως 120 meq/100g, ανάλογα με το κύριο κατιόν που περιέχεται στον ενδοστοιβαδικό τους χώρο, ο καολίνης μέχρι 30 meq/100g,

ο ατταπουλγίτης μέχρι 60, ενώ οι άμορφες φάσεις μπορούν να φτάσουν μέχρι 180 meq/100g (Δρακούλης κ.ά. 2005, Καντηράνης κ.ά. 2005, Kantiranis et al. 2007, Hamidpour et al. 2010, Melichova & Hromada 2012, Rakic et al. 2013).

4.5 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΕΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ- γ

Στην Εικόνα 21 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της δέσμευσης του ραδιενεργού Cs από τον ζεολιθικό τόφο NA11 και τον φυσικό κρύσταλλο ευλανδίτη. Όπως προκύπτει από αυτήν την εικόνα ο ζεολιθικός τόφος NA11 παρουσιάζει εξαιρετικά υψηλή ικανότητα δέσμευσης ραδιενεργού καισίου σε αντίθεση με τον καθαρό κρύσταλλο ευλανδίτη.



Εικόνα 21. Μεταβολή της δεσμευτικής ικανότητας Cs από τον κλινοπιλολιθικό ζεολιθικό τόφο (NA11) και φυσικού κρυστάλλου ευλανδίτη (HEU1) σε συνάρτηση με το pH του διαλύματος.

Η αυξημένη ικανότητα δέσμευσης σε ραδιενεργό Cs που εμφανίζει το πέτρωμα NA11 σε σχέση με τον καθαρό κρύσταλλο ευλανδίτη μπορεί να αποδοθεί σε δύο βασικούς λόγους. Πρώτον, στη δεσμευτική ικανότητα του ζεολιθοφόρου δείγματος NA11 συμβάλλουν όχι μόνο οι μικρο/νάνο-πόροι του περιεχόμενου κλινοπιλόλιθου, αλλά ταυτόχρονα οι μέσο-πόροι μεταξύ των κρυστάλλων και οι μάκρο-πόροι του

πετρώματος (Tsitsishvili et al. 1992, Misaelides et al. 1995a,b, Filippidis et al. 1996, Charistos et al. 1997, Collela & Mumpton 2000, Godelitsas et al. 1999, 2001, 2003, Armbruster & Gunter 2001, Kallo 2001, Inglezakis et al. 2003, 2004, 2005, Kantiranis et al. 2011, Malamis & Katsou 2013). Αντίθετα, στον καθαρό κρύσταλλο ευλανδίτη η ικανότητα δέσμευσης οφείλεται μόνο στους μικρο-πόρους του κρυστάλλου.

Σημαντικοί παράγοντες που καθορίζουν την διαδικασία της δέσμευσης στους μικρο-πόρους είναι η κρυσταλλική δομή και η χημική σύσταση του ζεόλιθου που περιέχεται στα εξεταζόμενα δείγματα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των ορυκτοχημικών αναλύσεων (Πίν. 1) ο κλινοπτιλόλιθος του ζεολιθοφόρου τόφφου NA11 είναι πλούσιος σε μονοσθενή κατιόντα ($K^+ + Na^+ = 2,32$), Ca^{2+} (3,82) και μερικώς σε Mg^{2+} (1,02), ενώ ο ευλανδίτης χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα σε δισθενή κατιόντα ($Ca^{2+} + Sr^{2+} + Ba^{2+} = 8,99$), κυρίως σε Ca^{2+} (7,29) και χαμηλότερη σε μονοσθενή κατιόντα ($K^+ + Na^+ = 1,48$).

Στο κρυσταλλικό πλέγμα των τύπου-HEU ζεόλιθων (Εικ. 1), το πλήθος των μονοσθενών κατιόντων, όπως το K^+ και το Cs^+ , έχουν τη τάση να συγκεντρώνονται κυρίως στις θέσεις A1 και C μέσα στη δομή του κρυστάλλου, ενώ αντίθετα τα δισθενή κατιόντα όπως το Ca^{2+} κυρίως στις θέσεις B. Σύμφωνα με τους Kantiranis et al. (2011), οι θέσεις A1 και C είναι μεγαλύτερες σε μέγεθος από τις θέσεις B στη δομή του ζεόλιθου. Γι' αυτό το λόγο μονοσθενή δραστικά κατιόντα, όπως το Cs^+ , το K^+ και το Na^+ , έχουν τη τάση να συγκεντρώνονται και εύκολα να ανταλλάσσονται στις συγκεκριμένες θέσεις. Αντίθετα, οι B θέσεις είναι μικρότερες σε μέγεθος και λόγω της τοποθέτησής τους στη δομή των ζεόλιθων τύπου-HEU είναι πιο δύσκολο να καταληφθούν και ανταλλαχθούν από άλλα κατιόντα. Ως αποτέλεσμα συμμετέχουν λιγότερο στην ιοντοανταλλακτική ικανότητα ενός υλικού.

Ο δεύτερος και καθοριστικός παράγοντας που επηρεάζει την ιοντοανταλλαγή είναι το μέγεθος της ιοντικής ακτίνας των ενυδατωμένων κατιόντων που ανταλλάσσονται. Εκτός από τα κύρια ανταλλάξιμα κατιόντα Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ και K^+ τα δείγματα περιέχουν σε μικρότερες ποσότητες Sr^{2+} και Ba^{2+} . Οι ιοντικές ακτίνες των παραπάνω ενυδατωμένων κατιόντων είναι (Nightingale 1959): Ca^{2+} (4,12 Å), Mg^{2+} (4,28 Å), K^+ (3,31 Å), Na^+ (3,58 Å), Sr^{2+} (4,12 Å) και Ba^{2+} (4,04 Å), ενώ η ιοντική ακτίνα του ενυδατωμένου κατιόντος του Cs^+ είναι 3,29Å. Είναι εμφανές ότι η ιοντική ακτίνα του ενυδατωμένου κατιόντος του Cs^+ είναι παρόμοια με αυτή του K^+ , αρκετά μικρότερη

από αυτή του Na^+ και πολύ μικρότερη από την ιοντική ακτίνα των υπολοίπων ενυδατωμένων κατιόντων που περιέχονται στα εξεταζόμενα δείγματα. Λόγω μικρής ιοντικής ακτίνας, το Cs είναι εξαιρετικά ανταγωνιστικό και έχει την ικανότητα να ανταλλάσσεται έντονα με τα υπόλοιπα κατιόντα ανάλογα με τις πλεγματικές θέσεις που αυτά είναι δεσμευμένα. Στις μεγάλες σε μέγεθος πλεγματικές θέσεις A1 και C, βρίσκονται κυρίως τα κατιόντα με τις μεγαλύτερες ενυδατωμένες ιοντικές ακτίνες, ενώ στις μικρότερες πλεγματικές θέσεις όπως η B, συναντώνται κυρίως τα κατιόντα με μικρές ενυδατωμένες ιοντικές ακτίνες. Σύμφωνα με τους Kantiranis et al. (2011) η μεγάλη ιοντική ακτίνα του ενυδατωμένου κατιόντος του Ca^{2+} σε σχέση με τα μονοσθενή κατιόντα (κυρίως K, Na και NH_4^+) είναι υπεύθυνη για τη χαμηλότερη ταχύτητα ανταλλαγής που αυτό παρουσιάζει, ενώ η πλεγματική θέση του Mg^{2+} σε συνάρτηση με τη μεγάλη ενυδατωμένη ιοντική του ακτίνα είναι υπεύθυνα για την πολύ μικρή ανταλλαγή του από ζεόλιθου τύπου-HEU.

Η επιλεκτικότητα των τύπου-HEU ζεόλιθων προς τα διάφορα κατιόντα έχει μελετηθεί από διάφορους ερευνητές. Η σειρά επιλεκτικότητας των κατιόντων που κυριαρχούν στις διεργασίες της ιοντοανταλλαγής είναι σύμφωνα με τους Barrer et al. (1969), Hagiwara&Uchida, (1978) και Czaran et al., (1986) $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Σύμφωνα με τον Sherman (1978) η σειρά επιλεκτικότητας διαμορφώνεται σε $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, ενώ οι Blanchard et al. (1984) σε πειράματα με δύο κατιόντα πρότειναν τις ακόλουθες σειρές επιλεκτικότητας: $\text{Ba}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$, $\text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, $\text{Sr}^{2+} > \text{Co}^{2+}$. Οι Zamzow et al. (1990) διατύπωσαν την ακόλουθη σειρά επιλεκτικότητας: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cs}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$, ενώ οι Al'tshuler&Shkurenko (1992, 1997): $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Pb}^{2+}, \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. Οι Erdem et al. (2004) μελετώντας ορισμένα δισθενή κατιόντα κατέληξαν στην ακόλουθη σειρά επιλεκτικότητας $\text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$. Ο Sarioglu (2005) πρότεινε την ακόλουθη σειρά επιλεκτικότητας: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+$. Οι Kantiranis et al. (2011) μελετώντας το ρυθμό ανταλλαγής των περιεχόμενων κατιόντων σε δείγματα ζεολιθικών τόφφων πλούσιων σε ζεόλιθο τύπου-HEU διαπίστωσαν ότι ο ρυθμός απελευθέρωσης αυτών ως προς το κατιόν του αμμωνίου είναι: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, ενώ η συνολική ανταλλαγή του κάθε κατιόντος μέχρι την επίτευξη ισορροπίας στο διάλυμα βρέθηκε: $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$. Οι Chmielewska & Lesny (2012) προτείνανε τη σειρά επιλεκτικότητας: $\text{Ag}^+, \text{Ba}^{2+}, \text{Cs}^+ >$

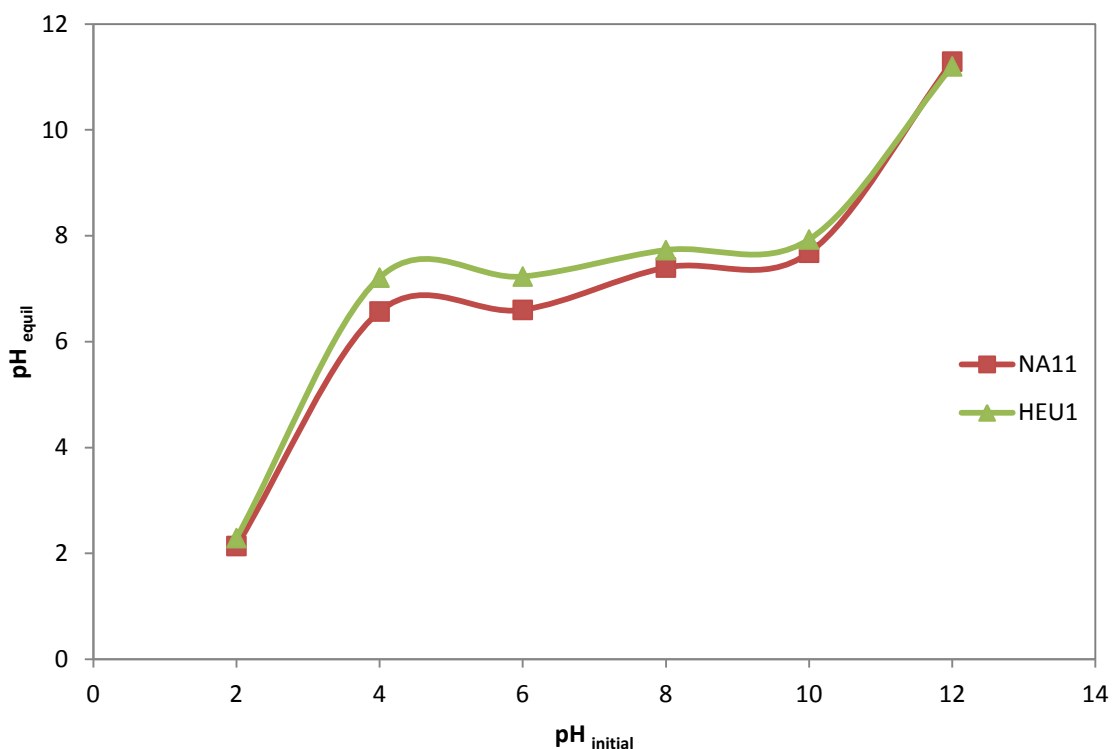
$\text{NH}_4^+ > \text{Co}^{2+}$, ενώ οι Papastergios et al. (2017) αναφέρουν σειρά επιλεκτικότητας: $\text{Cs}^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$.

Πίνακας 4. Μεταβολή του pH 24 ώρες μετά τη προσθήκη 0,0500 g από τα εξεταζόμενα υλικά.

pH _{init}	Ζεολιθοφόρος τόφος NA11		Φυσικός Κρύσταλλος ευλανδίτη (HEU1)	
	Βάρος (g)	pH _{equil}	Βάρος (g)	pH _{equil}
2,0	0,0506	2,1	0,0501	2,3
4,0	0,0502	6,6	0,0503	7,2
6,0	0,0504	6,6	0,0504	7,2
8,0	0,0505	7,4	0,0502	7,7
10,0	0,0507	7,7	0,0506	7,9
12,0	0,0500	11,3	0,0503	11,2

Όπως προκύπτει από τον Πίν. 4 και την Εικ. 22, η δέσμευση του Cs και από τα δύο δείγματα που εξετάστηκαν δεν επηρεάζεται σημαντικά από το αρχικό pH των διαλυμάτων. Σε αυτό συμβάλλει η συμπεριφορά του καϊσίου στα υδατικά διαλύματα που σε όλες τις συνθήκες pH το συναντάμε μόνο με την ιοντική του μορφή Cs^+ . Αυτό σημαίνει ότι η δέσμευση του Cs είναι ανεξάρτητη από τη συμπεριφορά του προσροφητικού υλικού στις διάφορες τιμές pH. Η παρατήρηση αυτή, είναι ιδιαίτερα σημαντική γιατί δείχνει ότι τα εξεταζόμενα υλικά είναι κατάλληλα για εφαρμογή σε περιπτώσεις απομάκρυνσης ραδιενεργού Cs^+ από διαλύματα με πολύ χαμηλό ή υψηλό pH, χωρίς να αλλοιωθεί η δομή και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους. Αυτό το τελευταίο ενισχύεται από τον επαμφοτερίζον χαρακτήρα που παρουσιάζουν οι περιεχόμενοι ζεόλιθοι τύπου-HEU και των δύο εξεταζόμενων υλικών ρυθμίζοντας το pH από την περιοχή 4 έως 10 προς το ουδέτερο (τιμές pH που μετρήθηκαν μεταξύ 6,6 και 7,9) ενεργώντας είτε ως αποδέκτες είτε ως δότες πρωτονίων. Οι Filippidis et al. (1996) και Filippidis & Kantiranis (2007) παρατήρησαν ότι σε περιπτώσεις όξινων διαλυμάτων η προσθήκη υλικού πλούσιο σε ζεόλιθο αυξάνει την τιμή του pH στο διάλυμα και αντίστοιχα σε αλκαλικά διαλύματα παρατηρείται μείωση της τιμής του pH. Σε όξινες συνθήκες το pH του διαλύματος επαναφερόταν σε ισορροπία ταχύτερα από ότι σε αλκαλικές. Πρέπει να αναφερθεί ότι η παρατεταμένη κατεργασία ζεόλιθων σε πολύ όξινα διαλύματα έδειξε ότι αυτοί δεν είναι ιδιαίτερα ανθεκτικοί (π.χ Charistos et al. 1997, Filippidis et al. 1996).

Η αύξηση της τιμής του pH σε όξινα διαλύματα αποδίδεται κυρίως στους δεσμούς πρωτονίων στις επιφανειακές βασικές ενεργές θέσεις Lewis ($>Al-OH + H^+ \rightarrow AlOH^+$) και σε μικρότερο βαθμό στην απορρόφηση H^+ μέσω της ιοντοανταλλαγής. Σε αλκαλικά διαλύματα η μείωση της τιμής του pH οφείλεται στην απομάκρυνση πρωτονίων από την επιφάνεια των όξινων ενεργών θέσεων Broensted ($>Si-OH + OH^- \rightarrow Si-OH(OH^-) = SiO + H_2O$ (Stumm 1992) ή ακόμα στην αποκόλληση πρωτονίων από τα μόρια του νερού που περιβάλλουν τα ανταλλάξιμα κατιόντα.



Εικόνα 22. Μεταβολή του pH μετά τη χρήση του κλινοπτιλολιθικού ζεολιθικού τόφφου (NA11) και φυσικού κρυστάλλου ευλανδίτη (HEU1) σε σύγκριση με το αρχικό pH των υδατικών διαλυμάτων ραδιενεργού Cs.

Γενικά, εξαιτίας της ύπαρξης στη δομή των ζεόλιθων των όξινων και βασικών κατά Broensted και Lewis ενεργών θέσεων, αυτοί αντιδρούν σε υδατικά περιβάλλοντα με οποιοδήποτε θετικά ή αρνητικά φορτισμένο χημικό στοιχείο ή οργανική ένωση ακόμα και με μόρια στην αέρια κατάσταση. Στις ακραίες τιμές pH των αρχικών διαλυμάτων ραδιενεργού καισίου pH2 ($H^+ = 0,01 \text{ M}$) και pH12 ($H^+ = 10^{-11} \text{ M}$) δεν παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή μετά την κατεργασία με τα εξεταζόμενα υλικά με τάση στο αλκαλικό pH και τα δύο εξεταζόμενα υλικά να συμπεριφέρονται λίγο καλύτερα. Σύμφωνα με τους Filippidis et al. (1996), Charistos et al. (1997) και

Filippidis&Kantiranis (2007) οι αλληλεπιδράσεις με το H^+ προσβάλλουν ολόκληρο το κρύσταλλο του ζεόλιθου, ενώ αντίθετα η απομάκρυνση του OH^- προσβάλλει κυρίως τις επιφανειακές του θέσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Για την εκπόνηση της παρούσης μεταπτυχιακής διατριβής συλλέχθηκε δείγμα ζεολιθικού τόφφου από συγκεκριμένα συνεχόμενα στρώματα στη θέση Ρέμα Ντρίστα των Πετρωτών του Νομού Έβρου (NA11). Επίσης, μελετήθηκε καθαρός φυσικός κρύσταλλος ευλανδίτη (HEU1) από τη συλλογή του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας, ΑΠΘ.

Στα εξεταζόμενα δείγματα έγινε μικροσκοπική μελέτη σε πολωτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, ορυκτολογική μελέτη με περιθλασιμετρία ακτίνων-X, υπολογισμός της δεσμευτικής ικανότητας με τη μέθοδο του κορεσμού σε οξικό αμμώνιο (AMAS) και τέλος πειράματα δέσμευσης ραδιενεργού καισίου.

Από την μικροσκοπική μελέτη προέκυψε ότι ο ιστός του ζεολιθικού τόφφου είναι πορφυριτικός. Παρατηρήθηκαν κρύσταλλοι ζεόλιθου εντός και εκτός των υαλωδών σφαιριδίων (shards). Περιφερειακά του σχηματισμού των ζεόλιθων, εντοπίστηκε η ανάπτυξη λεπτομερών κρυστάλλων αργλικού υλικού. Επίσης αναγνωρίστηκαν ορυκτά όπως: μαρμαρυγίες (βιοτίτης-μοσχοβίτης), άστριοι (σανίδινα-πλαγιόκλαστα), χαλαζίας, σελαδονίτης, θραύσματα και υαλώδης μάζα και ίχνη αμφίβολου.

Τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X του ζεολιθικού τόφφου (NA11) έδειξαν ότι η περιεκτικότητα του σε ζεόλιθο τύπου-HEU είναι 86% κ.β, σε μαρμαρυγίες + αργλικά ορυκτά 4%κ.β, σε χαλαζία 4% κ.β, σε χριστοβαλίτη 2% κ.β. και σε αστρίους 4% κ.β. Ενώ τα αποτελέσματα του δείγματος HEU1 έδειξαν ότι αποτελείται από καθαρό ζεόλιθο τύπου-HEU.

Οι αναλύσεις της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας απέδειξαν ότι ο περιεχόμενος ζεόλιθος τύπου-HEU του δείγματος NA11 είναι Ca-ούχος κλινοπιλόλιθος γιατί έχει αυξημένα ποσοστά K και Ca στα ανταλλάξιμα κατιόντα, ενώ ο ακριβής χημικός του τύπος είναι: $Ca_{1.8} K_{1.0} Mg_{0.7} Na_{0.5} Al_{6.4} Si_{29.5} O_{72} \cdot 21H_2O$. Αντίστοιχα οι αναλύσεις στον καθαρό φυσικό κρύσταλλο έδειξαν ότι πρόκειται για κρύσταλλο ευλανδίτη επειδή το περιεχόμενο ανταλλάξιμο κατιόν που κυριαρχεί είναι το Ca. Ο χημικός τύπος του ευλανδίτη βρέθηκε να είναι: $Ca_{3.6} Na_{1.0} K_{0.2} Sr_{0.2} Ba_{0.1} Al_{8.1} Si_{27.6} O_{72} \cdot 21H_2O$.

Όσον αφορά τις μετρήσεις της δεσμευτικής ικανότητας με τη μέθοδο AMAS και τα δύο εξεταζόμενα υλικά παρουσιάζουν υψηλές τιμές. Συγκεκριμένα, για το ζεολιθικό τόφφο NA11 μετρήθηκε τιμή 231meq/100g, ενώ για τον ευλανδίτη 296meq/100g.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της φασματοσκοπίας ακτίνων-γέδειξαν ότι ο ζεολιθικός τόφος παρουσιάζει υψηλότερη ικανότητα δέσμευσης καισίου σε αντίθεση με τον καθαρό κρύσταλλο ευλανδίτη. Αυτό αποδίδεται στις διαφορετικές ποσότητες ανταλλάξιμων κατιόντων που περιέχουν τα εξεταζόμενα υλικά, καθώς και στις πλεγματικές θέσεις που αυτά τα κατιόντα καταλαμβάνουν στην δομή του ζεόλιθου τύπου-HEU. Επίσης, η δέσμευση του ραδιενεργού καισίου διαπιστώθηκε ότι δεν επηρεάζεται σημαντικά από τις τιμές pH των αρχικών διαλυμάτων στο εύρος pH 2-12.

Τέλος, από τη συνολική αξιολόγηση του ζεολιθικού τόφου NA11, διαπιστώθηκε ότι πρόκειται για υψηλής ποιότητας ζεολιθικό πέτρωμα. Η ορυκτολογική-ορυκτοχημική σύσταση του περιεχόμενου Ca-ούχου κλινοπτιλόλιθου, η αυξημένη ικανότητά του να ανταλλάσσει ιόντα, αλλά και η αποτελεσματικότερη δέσμευση ραδιενεργού Cs σε σύγκριση με τον καθαρό κρύσταλλο, καθιστούν το ζεολιθικό τόφο NA11 κατάλληλο για ποικίλες περιβαλλοντικές, γεωργικές και βιομηχανικές εφαρμογές και ιδιαίτερα στη δέσμευση και καθήλωση ραδιονουκλιδίων.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μελετήθηκε δείγμα ζεολιθικού τόφφου από συγκεκριμένα συνεχόμενα στρώματα στη θέση Ρέμα Ντρίστα των Πετρωτών του Νομού Έβρου (NA11) και δείγμα καθαρού φυσικού κρυστάλλου ευλανδίτη (HEU1) από τη συλλογή του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας, Α.Π.Θ. Η ορυκτολογία των δειγμάτων μελετήθηκε μικροσκοπικά με τη χρήση πολωτικού μικροσκοπίου σε λεπτές στιλπνές τομές. Στη τομή NA11 αναγνωρίστηκε η ανάπτυξη πινακοειδών κρυστάλλων ζεόλιθου εντός και εκτός των σφαιριδίων υάλου (shard). Επίσης παρατηρήθηκαν μαρμαρυγίες + αργιλικά ορυκτά (βιοτίτης, μοσχοβίτης, σελαδονίτης), χαλαζίας, άστριοι (σανίδινα, πλαγιόκλαστα), θραύσματα και υαλώδης μάζα και ίχνη αμφίβολου. Η μελέτη με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ έδειξε ότι το δείγμα NA11 περιέχει τύπο-HEU ζεόλιθο σε ποσοστό 86% κ.β., μαρμαρυγίες + αργιλικά ορυκτά 4% κ.β., χαλαζία 4% κ.β., χριστοβαλίτη 2% κ.β και αστρίους 4% κ.β., ενώ για το δείγμα HEU1 είναι καθαρός κρύσταλλος ευλανδίτη. Η ορυκτοχημεία προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM-EDS). Ο ζεόλιθος του δείγματος NA11 είναι πλούσιος σε Κακλινοπτιλόλιθος με χημικό τύπο $Ca_{1.8} K_{1.0} Mg_{0.7} Na_{0.5} Al_{6.4} Si_{29.5} O_{72} \cdot 21H_2O$, ενώ ο ζεόλιθος του δείγματος HEU1 είναι ευλανδίτης με χημικό τύπο $Ca_{3.6} Na_{1.0} K_{0.2} Sr_{0.2} Ba_{0.1} Al_{8.1} Si_{27.6} O_{72} \cdot 21H_2O$. Η δεσμευτική ικανότητα των δειγμάτων μετρήθηκε με τη μέθοδο AMAS (Ammonium Acetate Saturation). Τα δύο εξεταζόμενα υλικά παρουσιάζουν υψηλή δεσμευτική ικανότητα, για το ζεολιθικό τόφφο NA11 μετρήθηκε η τιμή 231 meq/100g, ενώ για τον ευλανδίτη (HEU1) 296 meq/100g. Για τον προσδιορισμό της δέσμευσης του ραδιενεργού Cs, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα νιτρικού καισίου ($CsNO_3$) συγκέντρωσης 500 mg/L, ιχνοθετημένο με μικρή ποσότητα ραδιενεργού Cs (^{137}Cs), σε τιμές pH από 2 έως 12. Η δέσμευση του ραδιενεργού Cs από τα δύο υλικά πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της μεθόδου φασματοσκοπίας ακτίνων-γ. Ο ζεολιθικός τόφφος παρουσιάζει υψηλότερη ικανότητα δέσμευσης ραδιενεργού καισίου σε αντίθεση με τον καθαρό κρύσταλλο ευλανδίτη, ενώ η δέσμευση του ραδιενεργού καισίου δεν επηρεάζεται σημαντικά από τις τιμές pH των αρχικών διαλυμάτων στο εύρος pH 2-12. Ο κλινοπτιλολιθικός ζεολιθικός τόφφος NA11 είναι κατάλληλο για ποικίλες περιβαλλοντικές, γεωργικές και βιομηχανικές εφαρμογές.

COMPARATIVE STUDY OF THE UPTAKE ABILITY OF RADIOACTIVE CESIUM BETWEEN MINERAL AND HEU-TYPE ZEOLITIC TUFF (CLINOPTILOLITE-HEULANDITE)

By Christina Mytiglaki

(MSc-thesis, Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Faculty of Sciences, Aristotle University of Thessaloniki, Greece)

Specific continuous layers of zeolitic tuff in Ntrista stream location of Petrota area of Evros region (NA11) and pure natural crystals of heulandite (HEU1) from the collection of the Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, have been investigated. The mineralogical composition of the samples has been investigated by polarized and reflected light microscopy. Sample NA11 contains tabular crystals of zeolite inside and outside the glass shards. Furthermore micas + clay-minerals (biotite, muscovite, celadonite), quartz, feldspars (sanidine, plagioclase), fragments and vitreous mass and traces of amphibole, were also observed. The X-Ray Diffraction analyses showed that the sample NA11 consists of 86wt% HEU-type zeolite, 4 wt% micas+ clay-minerals, 4 wt% quartz, 2wt% cristobalite and 4 wt% feldspars, while the sample HEU1 is pure heulandite crystal. The mineral-chemistry was determined by SEM-EDS microanalyses. The zeolite of the NA11 sample is Ca-rich clinoptilolite and its chemical formulae is $\text{Ca}_{1.8}\text{K}_{1.0}\text{Mg}_{0.7}\text{Na}_{0.5}\text{Al}_{6.4}\text{Si}_{29.5}\text{O}_{72} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$, while the zeolite of the sample HEU1 is heulandite and its chemical formulae is $\text{Ca}_{3.6}\text{Na}_{1.0}\text{K}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{Al}_{8.1}\text{Si}_{27.6}\text{O}_{72} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$. The uptake ability of the samples was measured by the AMAS method (Ammonium Acetate Saturation). The two examined materials show high uptake ability. The measured value for the zeolitic tuff NA11 is 231 meq/100g, while for the heulandite (HEU1) 296 meq/100g. For the determination of the cesium sorption a CsNO_3 solution (concentration 500 mg/L), labelled with small activity of ^{137}Cs , and pH 2-12 was used. The sorption of the caesium by the two materials, was determined by measuring the gamma radiation emitted by the ^{137}Cs tracer. The zeolitic tuff presents higher uptake ability of radioactive caesium than the pure heulandite crystal, whereas the sorption of radioactive caesium is not significantly affected by the pH values of the initial solutions in the range pH 2-12. The clinoptilolitic zeolitic tuff NA11 is suitable material for various environmental, agricultural and industrial applications.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Βλάχου Μ., 2003. Τριτογενής ηφαιστειότητα της Σαμοθράκης και συνδεδεμένα με αυτήν βιομηχανικά ορυκτά (ζεόλιθοι, Κ-άστριοι). *Διδακτορική Διατριβή*, Τμήμα Γεωλογίας, ΣΘΕ, ΑΠΘ.
- Βογιατζής Δ., 2009. Χρήση ιπτάμενης τέφρας και φυσικού ζεόλιθου στην παρασκευή ελαφροβαρών κονιαμάτων. *Διδακτορική Διατριβή*, Τμήμα Γεωλογίας, ΣΘΕ, ΑΠΘ.
- Βογιατζής Δ., Χρηστάρας Β., Φιλιππίδης 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, Β, 1099-1110.
- Γκοντελίτσας Α., 1995. Σύνθεση και μελέτη σύμπλοκων ενώσεων καθηλωμένων σε φυσικούς ζεόλιθους. *Διδακτορική Διατριβή*, Τμήμα Χημείας, ΣΘΕ, ΑΠΘ.
- Γκοντελίτσας Α., Μισαηλίδης Π., Φιλιππίδης Α., Παυλίδου Ε. & Καντηράνης Ν., 2000. Διερεύνηση της αλληλεπίδρασης τοξικών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων με τον μαργαϊκό ασβεστόλιθο του λιγνιτικού κέντρου Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου. *1ο Συνέδριο Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας & Γεωχημείας ΕΓΕ*, Κοζάνη, 96-110.
- Δρακούλης Α., Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α. & Στεργίου Α., 2005. Δεσμευτική ικανότητα πλούσιων σε άμορφες φάσεις βιομηχανικών υλικών της νήσου Μή-λου. *2ο Συνέδριο Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας & Γεωχημείας ΕΓΕ*, Θεσσαλονίκη, 55-63.
- Εκτελεστικός Κανονισμός ΕΕ αριθ. 651/2013 της επιτροπής της 9^{ης} Ιουλίου 2013 για την έγκριση του κλινοπιλόλιθου ιζηματογενούς προέλευσης ως πρόσθετης ύλης ζωοτροφών για όλα τα ζωικά είδη και για την τροποποίηση του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1810/2005.
- ΓΓΜΕ 1978. Γεωλογικός Χάρτης της Ελλάδος, Φύλλο Ορμένιον, Κλίμακα 1:50.000, Αθήνα.
- Καντηράνης Ν., Στεργίου Χ.Α., Φιλιππίδης Α. & Δρακούλης Α., 2004. Υπολογισμός του ποσοστού του άμορφου υλικού με τη χρήση περιθλασιογραμμάτων ακτίνων-Χ. *Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας.*, 36(1), 446-453.
- Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α., Δρακούλης Α. & Τσιραμπίδης Α., 2005. Μελέτη δεσμευτικής ικανότητας του μπεντονίτη της Μήλου και του αταπουλίτη των Γρεβενών. *2ο Συνέδριο Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας & Γεωχημείας ΕΓΕ*, Θεσσαλονίκη, 105-112.
- Μάραντος Ι., 2004. Μελέτη εξαλλοιώσεων Τριτογενών ηφαιστιτών λεκάνης Φερών Ν. Έβρου, με έμφαση στη γένεση των ζεόλιθων και των πιθανών εφαρμογών τους. *Διδακτορική Διατριβή*, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Μάραντος Ι., Κοσιάρης Γ., Καραντάση Σ. & Γρηγοριάδης Γ., 1989. Μελέτη των Τριτογενών ζεολιθικών πυροκλαστικών σχηματισμών της περιοχής Μεταξάδων του Νομού Έβρου. *Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας.*, 23, 443-450.
- Μάραντος Ι. & Περδικάτσης Β., 1994. Μελέτη ορυκτολογικής σύστασης, αφυδάτωσης / προσρόφησης νερού και ιοντοανταλλακτικής ικανότητας ζεολιθικών τόφφων, από την περιοχή Πετρωτών-Πενταλόφου (Λεκάνη Ορεστιάδας), Ν. Έβρου. *Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας.*, 30, 311-321.
- Μάραντος Ι., Κοσιάρης Γ., Περδικάτσης Β., Καραντάση Σ., Καλοειδής Β. και Μάλαμη Χ., 2001. Αξιολόγηση εξαλλοιωμένων πυροκλαστικών από περιοχές του Νομού Ροδόπης σαν συστατικών ποζολανικών τσιμέντων. *Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας*, 34(3), 1155-1162.
- Μυτιγλάκη Χ., Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α. & Σταματάκης Μ., 2015. Δεσμευτική ικανότητα των ζεολιθικών τόφφων με Κλινοπιλόλιθο, Ανάλκιμο, Φιλλιψίτη και Μορντενίτη της Νήσου Σάμου. *Επιστημονική Επετηρίδα*, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 103, 51-54.

- 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. *13ο Σεμ. Προστασία του Περιβάλλοντος*, Θεσσαλονίκη, 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, 89-107.
- Φιλιππίδης Α., 2009. Διαχείριση αστικών λυμάτων και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων με Ελληνικό φυσικό ζεόλιθο. Άρθρο ανασκόπησης. *Συν. Ολοκληρωμένη διαχείριση υδατικών πόρων*, Βόλος, 2, 829-836.
- Φιλιππίδης Α., 2010. Περιβαλλοντικές, γεωργικές, κτηνοτροφικές και βιομηχανικές εφαρμογές του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου. *Ηιών*, 7, 14-16.
- Φιλιππίδης Α., 2015α. Ποιοτικά χαρακτηριστικά και πολυάριθμες εφαρμογές των πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικών τόφων τύπου-HEU. *Επιστημονική Επετηρίδα*, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 103, 73-76.
- Φιλιππίδης Α., 2015β. Η χρήση ζεολιθικών τόφων Μεταξάδων-Αβδέλλας ως δομικοί λίθοι στη βιομηχανία κατασκευών. *Επιστημονική Επετηρίδα*, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 103, 77-80.
- Φιλιππίδης Α., 2016. Δέσμευση και καθήλωση νιτρικών (NO_3^-) με τη χρήση του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου (ΕΛΦΥΖΕ). *Επιστημονική Επετηρίδα*, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 105, 81-87.
- Φιλιππίδης Α. & Καντηράνης Ν., 2005. Βιομηχανικές, αγροτικές, κτηνοτροφικές και περιβαλλοντικές χρήσεις των φυσικών ζεόλιθων της Θράκης. *Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ.*, 37, 90-101.
- Φιλιππίδης Α. & Καντηράνης Ν., 2016. Προδιαγραφές για τις διάφορες χρήσεις των ζεολιθικών τόφων. *Επιστημονική Επετηρίδα*, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 105, 89-95.
- Φιλιππίδης Α. & Κασώλη-Φουρναράκη Α., 2000. Δυνατότητα χρήσης Ελληνικών φυσικών ζεολίθων στην ανάπλαση λιγνιτωρυχείων του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου. 1^ο Συνέδριο Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας της Ε.Γ.Ε., Κοζάνη, 506-515.
- Φιλιππίδης Α. & Κασώλη-Φουρναράκη Α., 2002. Διαχείριση υδάτινων οικοσυστημάτων με τη χρήση Ελληνικών φυσικών ζεολίθων. 12^ο Σεμινάριο για την Προστασία του Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, 75-82.
- Φιλιππίδης Α. & Τσιραμπίδης Α., 2012. Ποιοτικά χαρακτηριστικά των Ελληνικών ζεολίθων, περιβαλλοντικές, βιομηχανικές, αγροτικές και υδατικές χρήσεις του Ελληνικού φυσικού ζεόλιθου: Ανασκόπηση. *Επιστημονική Επετηρίδα*, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 101, 125-133.
- Φιλιππίδης Α. & Τσιραμπίδης Α., 2015. Μάρμαρα και Ζεόλιθοι: Ποιοτικά χαρακτηριστικά – Αποθέματα και αξία – Βιομηχανικές, περιβαλλοντικές και αγροτικές εφαρμογές. Επιχειρηματική Ανακάλυψη της Αλυσίδας Αξίας των Μη Μεταλλικών Ορυκτών στην Ανατολική Μακεδονία και Θράκη. *Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Μακεδονία-Θράκη» 2007-2013, ΕΣΠΑ*, Δράμα, 12σ.
- Φιλιππίδης Α., Κασώλη-Φουρναράκη Α., Χαριστός Δ. & Τσιραμπίδης Α., 1997. Οι Ελληνικοί ζεόλιθοι ως μέσο απομάκρυνσης από το νερό ιχνοστοιχείων και ρύθμισης του pH. 4^ο Υδρογεωλογικό Συνέδριο, Θεσσαλονίκη, 539-546.
- Φιλιππίδης Α., Καντηράνης Ν., Δρακούλης Α. & Βογιατζής Δ., 2006. Εξυγίανση και προστασία της λίμνης Κορώνειας με φυσικό ζεόλιθο. 2ο *Συν. Συμβουλίου Περιβάλλοντος του ΑΠΘ*, Θεσσαλονίκη, 273-279.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλιππίδης Σ. & Παραγιός Ι., 2007α. Καθαρισμός αστικών λυμάτων και παραγωγή άοσμης λυματολάσσης με τη χρήση πορώδους Ελληνικού φυσικού ζεόλιθου των Πετρωτών Έβρου. 3ο *Πανελλήνιο Συμπόσιο Πορωδών Υλικών*, Θεσσαλονίκη, 23-25.

- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλιππίδης Σ. & Παραγιός Ι., 2007β. Εξυγίανση και προστασία της λίμνης Κορώνειας με Ελληνικό φυσικό ζεόλιθο των Πετρωτών Έβρου. *3ο Πανελ. Συμπ. Πορωδών Υλικών*, Θεσσαλονίκη, 110-112.
- Φιλιππίδης Α., Σιώμος Α., Μπαρμπαγιάννης Ν. & Φιλιππίδης Σ., 2007γ. Αγροτικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές με τη Χρήση Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου των Πετρωτών Έβρου. *Συν. J. Monnet*, Βέροια, 557-569.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Παραγιός Ι. & Φιλιππίδης Σ., 2008α. Παραγωγή άοσμης λυματολάσπης, καθαρισμός υγρών αποβλήτων βαφείου και αστικών λυμάτων, με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. *3ο Περιβαλ. Συν. Μακεδονίας*, Θεσσαλονίκη, 8σ.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Παραγιός Ι. & Φιλιππίδης Σ., 2008β. Καθαρισμός βιομηχανικών υγρών αποβλήτων βαφείου και παραγωγή συνεκτικής ζεολάσπης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. *8^ο Υδρογεωλογικό Συν. Ελλάδα*, Αθήνα, 2, 783-788.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλιππίδης Σ. & Παραγιός Ι., 2008γ. Καθαρισμός αστικών λυμάτων, παραγωγή άοσμης και συνεκτικής ζεολυματολάσπης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. *8ο Υδρογεωλογικό Συν. Ελλάδα*, Αθήνα, 2, 789-798.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλιππίδης Σ. & Παραγιός Ι., 2009. Καθαρισμός αστικών λυμάτων και παραγωγή άοσμης-συνεκτικής λυματολάσπης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. *Τιμητικός Τόμος στον Καθ. ΑΠΘ Χρ. Τζιμόπουλο, ΥΔΡΟΓΑΙΑ*, 425-434.
- Φιλιππίδης Α., Μουστάκα-Γούνη Μ., Κατσιάπη Μ. & Φιλιππίδης Σ., 2011. Απομάκρυνση κυανοβακτηρίων με τη χρήση Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου. *4ο Περιβαλ. Συν. Μακεδονίας*, Θεσσαλονίκη, 9σ.
- Φιλιππίδης Α., Γκοντελίτσας Α., Τζάμος Ε., Γκαμαλέτσος Π. & Φιλιππίδης Σ., 2012. Παραγωγή άοσμης-συνεκτικής ζεο-λυματολάσπης και ζεο-λάσπης με φυσικό ζεόλιθο. *4^ο Διεθνές Συνέδριο Ελληνικής Εταιρείας Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων*, Αθήνα, 355-360.

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ATSDR 2004. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological profile for cesium. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta.
- Akyil S., Aslani M. A. & Eral M., 2003. Sorption of uranium onto composite ion exchangers. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 256, 45-51.
- Aleksiev B. & Djourova E. G., 1975. On the origin of zeolite rocks. *C. R. Acad. Bulg. Sci.*, 28, 517-520.
- Al'tshuler, G.N., Shkurenko, G.Yu., 1992. Thermodynamics of cation exchange on natural heulandites. *Russ. Chem. Bull.* 41, 592-593.
- Al'tshuler, G.N., Shkurenko, G.Yu., 1997. Cation exchange on heulandites. *Russ. J. Phys. Chem.* A 71, 274-276.
- Ames L.L.Jr., 1960. Cation sieve properties of clinoptilolite. *Am. Mineral.*, 45, 689.
- Ames L.L.Jr., 1961. Cation sieve properties of open zeolite, chabazite, mordenite, clinoptilolite. *Am. Mineral.*, 42, 1120.
- Andersson K.G., Roed J. & Fogh C.L., 2002. Weathering of radiocesium contamination on urban streets, walls and roofs. *J. Environ. Radio Act.*, 62, 49-60.
- Armbruster T. & Gunter M.E., 1991. Stepwise dehydration of heulandite -clinoptilolite from Succor Creek, Oregon, U.S.A.: a single-crystal X-ray study at 100 K. *Am. Mineral.*, 76, 1872-1883.
- Armbruster T. & Gunter M.E., 2001. Crystal structures of natural zeolites. In: Bish, D.L., Ming, D.W. (eds), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45, 1-67.
- Atun G. & Bodur N., 2002. Retention of Cs on zeolite, bentonite and their mixtures. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 253, 275-279.

- Babain V.V. & Shadrin A.Yu., 1999. in: Chemical Separation Technologies and Related Methods of Nuclear Waste Management: Applications, Problems and Research Needs, edited by G. R. Choppin, M. K. Khankhasayev (Kluwer, Dordrecht, 135-154).
- Baerlocher Ch., Meier W.M. & Olson D.H., 2001. Atlas of Zeolite Framework Types. *Elsevier*.
- Bain C. & Smith L., 1987. Chemical analysis. In: Wilson M. (ed.), *A handbook of determinative methods in clay mineralogy*, 248-274.
- 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.
- Barrer, R.M., Davies, J.A., Rees, L.V.C., 1969. Thermodynamics and thermochemistry of cation exchange in chabazite. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31, 219-232.
- Baxter S.G. & Berghauer D.C., 1986. The selection and performance of the natural zeolite clinoptilolite in British Nuclear Fuel's site ion exchange effluent plant, SIXEP. *Waste Management*, 347-356.
- Bish D.L. & Boak J.M., 2001. Clinoptilolite-Heulandite nomenclature. in "Natural Zeolites: Occurrences, Properties, Applications", D.L. Bish and D.W. Ming, eds. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 45, The Mineralogical Society of America, 207-216.
- Bish D.L. & Ming D.W., 2001. Natural zeolites: occurrences, properties, applications. In: *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 45, 654.
- Blanchard G., Maunaye M. & Martin G., 1984. Removal of Heavy Metals from Waters by Means of Natural Zeolite. *Water Res.*, 18, 1501-1507.
- Boles J.R. & Surdam R.C., 1979. Diagenesis of volcanogenic sediments in a Tertiary saline Lake; Wagon Bed Formation, Wyoming. *Am. J. Sci.*, 279, 832-853.
- Bortum L.N., Clearfield A., Khainakov S.A., Strelko V.V., Khrysevskii V.N., Kvashenko A.P. & Voitko I.I., 1997. Synthesis and characterization of ion exchange properties of spherically granulated titanium phosphate, *Solv. Extr. Ion Exch.*, 15, 515-532.
- Brady P.V., 1996. Physics and Chemistry of Mineral Surfaces. *CRC Press*, New York.
- 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 25 °C in the presence of KCl: Reaction mechanisms. *Applied Geochemistry*, 12, 693-703.
- Chiariza R., Horwich E.P., Alexandratos S.D. & Gula M.J., 1997. Diphonix resin: A review of its properties and applications 1, *Sep. Sci. Technol*, 32, 1-35.
- Chmielewska E. & Horvatova E., 1998. The interaction mechanisms between aqueous solutions of ¹³⁷Cs and ¹³⁴Ba radionuclides and local natural zeolites for an deactivation scenario. *J Radioanal Nucl. Chem.*, 227(1-2), 151-155.
- Chmielewska E. & Lesny J., 2012. Selective ion exchange onto Slovakian natural zeolites. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 293(2), 535-543.
- Christidis G.E., Moraetis D., Keheyany E., Akhalbedashvili L., Kekelidze N., Gevorkyan R., Yeritsyan H. & Sargsyan H., 2003. Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece. *Applied Clay Science*, 24, 79-91.
- Colella C & Mumpton F.A., 2000. Natural Zeolites for the Third Millennium. *De Frede*, Napoli.
- Collela C., de'Gennaro M. & Aiello R., 2001. Use of zeolitic tuff in the building industry. In: Bish, D.L., Ming, D.W. (Eds.), *Natural Zeolites: Occurrences, Properties, Applications. Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 45. 551-587.
- Curkovic L., Cerjan-Stefanovi S. & Filipan T., 1997. Metal Ion Exchange by Natural and Modified Zeolites. *Water Res.*, 31, 1379.
- Czaran, E., Domokos, E., Meszaros-Kiss, A., Papp, J., 1986. Ion exchange properties of a Hungarian sedimentary mordenite. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 121, 243e253.
- Dabovski H., Harkovska A., Kamenov B., Mavroudchiev B. & Yanev Y., 1991. A geodynamic model of the Alpine magmatism in Bulgaria. *Geol. Balcanica*, 21, 3-15.

- Davis J.M.G., 1993. In vivo assays to evaluate the pathogenic effects of minerals in rodents. *In: Guthrie, G.D.Jr. and Mossman, B.T., eds, Health Effects of Mineral Dusts. Mineralogical Society of America, Washington DC, Reviews in Mineralogy 28, 471-487.*
- Deligiannis K., Lainas Th., Arsenos G., Papadopoulos E., Fortomaris P., Kufidis D., Stamatari 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.
- Dozol J. F., Dozol M.&Macias R.M., 2000. Extraction of Strontium and Cesium by Dicarbolides, Crown Ethers and Functionalized Calixarenes, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 38, 1-22.
- Driscoll K.E., 1993. In vitro evaluation of mineral cytotoxicity and inflammatory activity. *In: Guthrie, G.D.Jr. and Mossman, B.T., eds, Health Effects of Mineral Dusts. Mineralogical Society of America, Washington DC, Reviews in Mineralogy, 28, 489-511.*
- Dyer A., Chow J. & Umar M., 1999. The uptake of radioisotopes onto clays and other natural materials: I. Cesium, strontium and ruthenium onto clays, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 242, 313-320.
- Dyer A., Las T.& Zubair M., 2000. The Use of Natural Zeolites for Radioactive Waste Treatment: Studies on Leaching from Zeolite/Cement Composites. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 243, 839.
- Dyer A., 1988. An Introduction to Zeolite Molecular Sieves. *Surface and interface analysis*, 14(4), 213p.
- Ebina T., Iwasaki T., Onodera Y.& Chatterjee A., 1999. A comparative study of DFT and XPS with reference to the adsorption of caesium ions in smectites. *Computational Materials Science*, 14(1-4), 254-260.
- Elizondo N.V., Ballesteros E.& Kharisov B.I., 2000. Cleaning of liquid radioactive wastes using natural zeolites. *Applied Radiation and Isotopes*, 52, 27-30.
- El-Kamash A.M., 2008. Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs⁺ and Sr²⁺ ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations. *Journal of Hazardous Materials*, 151(2-3), 432.
- Erdem E., Karapinar N.&Donat R., 2004. The Removal of Heavy Metal Cations by Natural Zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 309-314.
- Filippidis A., 1993. New find of moissanite in the Metaxades zeolite-bearing volcanoclastic rocks, Thrace County, Greece. *N. Jb. Min. 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, 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. *Sci. Annals, Geology, Aristotle Univ., Spec. Publ.*, 100, 55-62.
- Filippidis A., 2013. Industrial and municipal wastewater treatment by zeolitic tuff. *Water Today*, Jan.V(X), 34-38.
- Filippidis A., 2016. Applications of the Hellenic Natural Zeolite (HENZA) and specifications of zeolitic tuffs. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 50(4), 1809-1819.
- Filippidis A.& 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. on Environmental Pollution*, Thessaloniki, 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 1 M 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 Hydrogeological Conf., Athens, II, 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, 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, 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, 8p.
- Filippidis A., Apostolidis N., Paragios I. & Filippidis S., 2008d. Safe management of sewage sludge, produced by treatment of municipal sewage with Hellenic Natural Zeolite. *3rd Intern. Conf. Water Sci. & Techn.*, AQUA, Athens, 5p.
- Filippidis A., Papastergios G., Apostolidis N., Paragios I., Filippidis S. & Sikalidis C., 2009. Odorless and cohesive zeo-sewage sludge produced by Hellenic Natural Zeolite treatment. *3rd AMIREG Intern. Conf. Resource Utilization and Hazardous Waste Management*, 96-100.
- Filippidis A., Papastergios G., Apostolidis N., Filippidis S., Paragios I. & Sikalidis C., 2010a. Purification of urban wastewaters by Hellenic Natural Zeolite. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 43, 2597-2605.
- Filippidis A., Moustaka-Gouni M., Papastergios G., Katsiapi M., Kantiranis N., Karamitsou V., Vogiatzis D. & Filippidis S., 2010b. Cyanobacteria removal by Hellenic Natural Zeolite. *Third Intern. Conf. Small and Decentralized Water & Wastewater Treatment Plants*, Skiathos, 383-387.
- Filippidis A., Moustaka-Gouni M., Kantiranis N., Katsiapi M., Papastergios G., Karamitsou V., Vogiatzis D. & Filippidis 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. & Filippidis, 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. & Filippidis S., 2012. Odourless-cohesive zeosewage sludge production and urban wastewater purification by natural zeolite. *Intern. Conf. Protection and Restoration of the Environment XI*, Thessaloniki, 582-588.
- Filippidis A., Godelitsas A., Kantiranis N., Gamaletsos P., Tzamos E. & Filippidis S., 2013. Neutralization of sludge and purification of wastewater from Sindos industrial area of Thessaloniki (Greece) using natural zeolite. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 47(2), 920-926.
- Filippidis A., Kantiranis N., Tziritis E., Tzamos E., Vogiatzis D. & Filippidis S., 2014. The use of Hellenic Natural Zeolite (HENZAZE) in the purification of Thessaloniki industrial area wastewaters. *10th Intern. Hydrogeol. Congr.*, Thessaloniki, 187-193.
- Filippidis A., Kantiranis N., Papastergios G. & Filippidis S., 2015a. Safe management of municipal wastewater and sludge by fixation of pollutants in very high quality HEU-type zeolitic tuff. *Journal of Basic and Applied Research International*, 7(1), 1-8.

- Filippidis A., Papastergios G., Kantiranis N. & Philippidis S., 2015b. Neutralization of dyeing industry wastewater and sludge by fixation of pollutants in very high quality HEU-type zeolitic tuff. *Journal of Global Ecology and Environment*, 2(4), 221-226.
- Filippidis A., Kantiranis N. & Tsirambides A., 2016a. The mineralogical composition of Thrace zeolitic rocks and their potential use as feed additives and nutrition supplements. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 50(4), 1820-1828.
- Filippidis A., Tziritis E., Kantiranis N., Tzamos E., Gamaletsos P., Papastergios G. & Philippidis S., 2016b. Application of Hellenic Natural Zeolite in Thessaloniki industrial area wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment*, 57(42), 19702-19712.
- Fokas P., Zervas G., Fegeros K. & Zoiopoulos P., 2004. Assessment of Pb retention coefficient and nutrient utilization in growing pigs fed diets with added clinoptilolite. *Animal Feed Science and Technology*, 117, 121-129.
- 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.
- Fryzinger G.R., 1962. Cæsium–Sodium Ion Exchange on Clinoptilolite. *Nature*, 194, 351-353.
- Fytikas M.D., Innocenti F., Manetti P., Mazzuoli R., Peccerillo A. & Villari I., 1984. Tertiary to Quaternary evolution of volcanism in the Aegean region. In: J. E. Dixon and Robertson A. H. F. (Eds.), *The Geological evolution of the Eastern Mediterranean*. *Geol. Soc.*, London, Spec. Publ. 17, 687-699.
- Galambos M., Suchanek P. & Roskopfova O., 2012. Sorption of anthropogenic radionuclides on natural and synthetic inorganic sorbents. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 293, 613-633.
- Garcia-Mendieta A., Solache-Rios M. & Olguin M.T., 2009. Evaluation of the sorption properties of a Mexican clinoptilolite-rich tuff for iron, manganese and iron–manganese systems. *Microporous and Mesoporous Materials*, 118(1-3), 489.
- 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 on HEU-type zeolite crystals. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 208(2), 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. *Microporous and Mesoporous Materials*, 33, 77-87.
- Godelitsas A., Charistos D., Tsipis A., Tsipis C., Philippidis A., Triantafyllidis C., Manos G. & Siapkias 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 European Journal*, 7(17), 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. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 69-77.
- Guinier A., 1963. X-Ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies, *Freeman H.W. and Company*, San Francisco.
- Gunter M. E., Armbruster T., Kohler T. & Knowles C.R., 1994. Crystal structure and optical properties of Na- and Pb-exchanged heulandite-group zeolites. *Am. Miner*, 79, 675-682.
- Hagiwara, Z., Uchida, M., 1978. Ion-exchange reactions of processed zeolites and its application to the removal of ammonia nitrogen in wastes. In: Sand, L.B., Mumpton, F.A. (Eds.), *Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Uses*. Pergamon Press, Elmsford, NY, pp. 463-470.

- 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.
- Hall A., Stamatakis M.G. & Walsh J.N., 2000. The Pentalofos zeolitic tuff formation: A giant ion-exchange column. *Annales Geologiques des Pays Helleniques*, 38, 175-192.
- Hamidpour M., Kalbasi M., Afyuni M., Shariatmadari H., Holm P. & Hansen H. C., 2010. Sorption hysteresis of Cd(II) and Pb(II) on natural zeolite and bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 686–691.
- Harben P.W. 2002. *The Industrial Minerals HandyBook*, Pensord, Blackwood, UK.
- Hassan N.M., Nash C.A., Hardy B.J. & Marra J. C., 2003. Evaluating the residence time for cesium removal from simulated Hanford tank wastes using SuperLig 644 resin, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 258, 487–495.
- Hassan N.M., Adu-Wusu K. & Marra J. C., 2004. Resorcinol-formaldehyde absorption of cesium from Hanford waste solutions, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 262, 579-586.
- Hatzigiannakis E., Kantiranis N., Tziritis E., Filippidis A., Arampatzis G. & Tzamos E., 2016. The use of HEU-type zeolitic tuff in sustainable agriculture: Experimental study on the decrease of nitrate load in vadose zone leachates. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 50(4), 2145-2154.
- Hobbs T., 2000. Evaluation of alternate materials and methods for strontium and alpha removal from Savannah River Site High-Level Waste solutions, *Westinghouse Savannah River Company Technical Report WSRC-TR-2000-00229*, 12.
- Hobbs T., Blume M.S. & Thacker H.L., 2001. Screening Evaluation of Alternate Sorbents and Methods for Strontium and Actinide Removal from Alkaline Salt Solution, *Westinghouse Savannah River Company Technical Report WSRC-TR-2001-00072*, 12p.
- Hobbs D.T., Nyman M., Clearfield A. & Maginn E., 2006. Strategic design and optimization of inorganic sorbents for cesium, strontium and actinides. *Westinghouse Savannah River Company Report WSRC-STI-2006-00090*, 6.
- Hochella Jr. M.F. & White A.F., 1990. Mineral-Water Interface Geochemistry. *Min-eralogical Soc. of America*, Reviews in Mineralogy, 23, Washington D.C.
- Holmes D., 1994. Zeolites. In: Carr, D. (Ed.), *Industrial Minerals and Rocks*. Braun- Brumfield, Inc., Ann Arbor, Michigan, 1129-1158.
- Howden M. & Pilot J., 1984. The choice of ion exchange for British Nuclear Fuels Ltd.'s site ion exchange effluent plant. In: Naden, D., Streat, M. (Eds.), *Ion Exchange Technology*. Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK, 66-73.
- Ibrahim H.A., El-Kamash A.M., Hanafy M. & Abdel-Monem N.M., 2008. Examination of the use of synthetic Zeolite NaA-X blend as backfill material in a radioactive waste disposal facility: thermodynamic approach. *Chemical Engineering Journal*, 144.
- Inglezakis V.J., 2005. The concept of “capacity” in zeolite ion-exchange systems, *J. Colloid Interf. Sci.*, 281, 68–79.
- 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 Mesoporous Mater.*, 61, 167–171.
- Inglezakis V.J. & Grigoropoulou H.P. 2003. Modeling of ion exchange of Pb²⁺ in fixed beds of clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 273-282.
- Inglezakis V.J. & Grigoropoulou H., 2004. Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors. *J. Hazard. Mater.*, 112, 37–43.
- International Atomic Energy Agency, Vienna, IAEATECDOC-675, 1992.
- IUPAC 1994. IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry – Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure & Appl. Chem.*, 66(8), 1739-1758.

- Ivanov R., 1964. Magmatism in the Eastern Rhodope Paleogene depression. II - Petrochemical evolution and provincial peculiarities. *Trudove Geol. Bulg. Ser. Geokhim., Mineral., Petrogr.*, 4, 297-323, (in Bulgarian with an English abs).
- Izzat S.R., Bruening R.L., Krakowiak K.E. & Izzat R.M., 2003. The selective separation of anions and cations in nuclear waste using commercially available molecular recognition technology (MRT) products. *Waste Management Conf.*, Tucson, AZ, 11.
- Jarvinen G.D., 1999. Technology Needs for Actinide and Technetium Separations Based on Solvent Extraction, Ion Exchange, and Other Processes. in: *Chemical Separation Technologies and Related Methods of Nuclear Waste Management*, G. R. Choppin, M. Kh. Khankhasayev (Eds), Kluwer Academic Publishers, Jenne E., 1998. Adsorption of Metals by Geomedia. Academic Press, New York.
- Jeong C.H., 2001. Mineralogical and hydrochemical effects on adsorption removal of cesium-137 and strontium-90 by kaolinite. *J Environ Sci Heal A*, 36(6), 1089-1099.
- Kallo D., 1995. Wastewater purification in Hungary using natural zeolites. In: Ming, D.W., Mumpton, F.A. (Eds.), *Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use. Int. Comm. Natural Zeolites*, Brockport, NY, 341-350.
- Kallo D., 2001. Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment. In: Bish, D.L., Ming, D.W. (eds), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, (45), Mineralogical Society of America, Washington DC. 519-550.
- Kamenik J. & Šebesta F., 2003. Comparison of some commercial and laboratory prepared caesium ion-exchangers. *Czech J. Phys*, 53(A), 571-576.
- Kantiranis N., Tsirambides A., Filippidis A. & Charitaras B., 1999. Technological characteristics of the calcined limestone from Agios Panteleimonas, Macedonia, Greece. *Materials and Structures*, 32, 546-551.
- Kantiranis N., Filippidis A., Mouhtaros Th., Charistos D., Kassoli-Fournaraki A. & Tsirambides A. 2002. The uptake ability of the Greek natural zeolites. *Zeolite'02, 6th Int. Conf. Occurrence, Properties and Utilization of natural Zeolites*. 155-156.
- Kantiranis N., Stamatakis M., Filippidis A., Squires C., 2004. The uptake ability of the clinoptilolitic tuffs of Samos Island, Greece. *Bulletin of the Geological Society of 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., Filippidis A., Vouta S., Drakoulis A., Koutles Th. & Tzamos E., 2007. The cation exchange capacity of industrial minerals and rocks of Milos island. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 40, 775- 780.
- Kantiranis N., Sikalidis K., Godelitsas A., Squires C., Papastergios G. & Filippidis A., 2011. Extraframework cation release from heulandite-type rich tuffs on exchange with NH_4^+ . *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 Pentalofos, Thrace, Greece. In: *Natural Zeolites for the Third Millennium Colella C. & Mumpton F.A. 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., 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 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. & 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.
- Kitsopoulos K.P., Scott P.W., Jeffrey C.A. & Marsh N.G. 2001. The mineralogy and geochemistry of zeolite-bearing volcanics from Akrotiri (Santorini island) and Polyegos (Milos group of islands), Greece. Implications for geochemical classification diagrams. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 34(3), 859-865.
- Knoll G.F., 2010. Radiation Detection and Measurement, 4th Ed., J. Wiley & Sons, N. York.
- Koivula R., Harjula R. & Lehto J., 2006. in: Combined and Hybrid Adsorbents: Fundamentals and Applications, edited by J. M. Loureiro and M. T. Kartel. *Springer, The Netherlands*, 37-47.
- 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 Geol.*, 51, 19-27.
- Krauskopf K.B., 1983. Introduction to Geochemistry, McGraw-hill, Tokyo.
- Krestou A., Xenidis A. & Pnias 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.
- Lebedev V.N., Mel'nik N.A. & Rudenko A.V., 2003. Sorption of cesium on titanium and zirconium phosphates, *Radiochemistry*, 45, 149-151.
- Magganas A.C., Stamatakis M.G., Kyriakopoulos K.G. & Dermizakis M.D., 1997. Authigenic minerals and geochemical features of Tertiary porcelanites and cherts from Greece. *Ann. Geol. Pays Hellen.*, 37, 981-997.
- Malamis S. & Katsou E., 2013. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of Hazardous Materials*, 252/253, 428-461.
- 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.
- Mardanenko V.K., Strelko V.V., Kanibolotskii V.A. & Patrilyak N.M., 2004. Preparation and properties of spherically granulated titanium phosphate modified with Fe(III) hexacyano-ferrate(II), *Rus. J. Appl. Chem.*, 77, 896-900.
- Marinin D.V. & Brown G.N., 2000. Studies of sorbent/ion-exchange materials for the removal of radioactive strontium from liquid radioactive waste and high hardness groundwaters. In: *Waste Management, Elsevier*, 20, 545-553.
- Maslova M.V., Gerasimova L.G. & Motina N.V., 2008. Sorption of Cs⁺ and Sr₂⁺ by ion exchanger based on titanium phosphate, *Rus. J. Appl. Chem.*, 81, 771-775.
- Mason B. & Moore C. 1982. Principles of Geochemistry. Wiley, New York.
- McCusker L.B., 2005. IUPAC nomenclature for ordered microporous and mesoporous materials and its application to non-zeolite microporous mineral phases. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 57, 1-16.
- Melichova Z. & Hromada L., 2012. Adsorption of Pb²⁺ and Cu²⁺ Ions from Aqueous Solutions on Natural Bentonite. *Pol. J. Environ. Stud*, 22, 457-464.

- Mimura H. & Kanno T., 1985. Distribution and fixation of cesium and strontium in zeolite A and chabazite. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 23, 281.
- Ming D.W. & Mumpton F.A., 1995. Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Uses. International Committee on Natural Zeolites, *Brockport*, New York.
- Ming W.D. & Allen R.E., 2001. Use of natural zeolites in agronomy, horticulture, and environmental soil remediation. In: Bish, D.L., Ming, D.W. (Eds.), Natural Zeolites: Occurrences, Properties, Applications. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 45. *The Mineralogical Society of America*, Washington DC, 619-654.
- Minglu Y., Jun L.S., Chemkou O., Lihong X., Adi H. & Zhihua T., 1998. Investigation of separation and migration of Sr-90 on clinoptilolite and mordenite, *Radiochimica Acta* (81), 103.
- 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. *Geol. Carpathica Ser. Clay*. 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., 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.
- Misaelides P., Godelitsas A., Stephan A., Meijer J., Rolfs C., Harissopulos S., Kokkoris M. & Filippidis A., 1998. Application of proton microprobe and ¹²C-Rutherford backscattering spectroscopy to the identification of Hg(II)-cations sorbed by granite minerals. *Radiochimica Acta*, 83, 43-48.
- Misaelides P., Gallios G., Sarri S, Zamboulis D., Pavlidou E., Kantiranis N., Anousis I., Zhuravlev I. & Strelko V. V., 2006. Separation of uranium from aqueous solutions using Al₃⁺ - and Fe₃⁺-modified titanium- and zirconium phosphates, *Sep. Sci. Technol.* (41), 97-110.
- Missana T. & Adell A., 2000. On the applicability of DLVO theory to the prediction of clay colloids stability. *J Colloid Interface Sci.* (230), 150-156.
- 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.
- Moyer A., Birdwell Jr. J. F., Bonnesen P. V. & Delmau L. H., 2005. Macrocylic Chemistry: Current Trends and Future Perspectives, edited by G. Karsten. *Springer The Netherlands*, 383-405.
- Mposkos E., 1989. High-pressure metamorphism in gneisses and pelitic schists in the East Rhodope zone (N. Greece). *Mineralogy and Petrology*. 41, 25-39.
- Mposkos, E. & Liati, A., 1993. Metamorphic evolution of metapelites in the high-pressure terrane of the Rhodope zone, Northern Greece. *Canadian Mineralogist*, 31: 401-424.
- Mulligan C. N., Yong R. N. & Gibbs B. F., 2001. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*, 60, 193-207.
- Mumpton F.A., 1973. Scanning electron microscopy and the origin of sedimentary zeolites. *Proc. 3rd Int. Molecular Sieve Conf.* 159-161.
- Mumpton F.A. 1977. Mineralogy and Geology of Natural Zeolites. *Mineralogical Society of America*, Washington DC, Short Course Notes, vol. 4.
- Mumpton F.A., 1978. Natural zeolites: a new industrial mineral commodity. In: Sand, B.L., Mumpton, F.A. (Eds.), *Natural Zeolites: Occurrences, Properties, Uses*. Pergamon Press, New York, 3-27.

- Munson R.A. & Sheppard R.A., 1974. Natural zeolites: Their properties, occurrence, and uses. *Mineral Sci. Engineering*, 6, 19-34.
- Musicas 1999. in: Chemical Separation Technologies and Related Methods of *Nuclear Waste Management*, edited by G. R. Choppin and M. K. Khankhasayev (Kluwer, Dordrecht. 99–122.
- Myttenaere C., Schell W. R., Thiry Y., Sombre L.& Ronneau C., 1993. Van der Stegen de J. Schrieck, Modelling of Cs-137 cycling in forests: developments and research needed recent. *Sci. Total Environ.*, 136, 77–91.
- Nightingale Jr., E.R., 1959. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. *J. Phys. Chem*, 63, 1381-1387.
- Nuclear Energy Agency (OECD), 1997. Actinide Separation in nuclear waste streams and materials, Paris.
- Oates J.A.H., 1998. Lime and limestone. *Chemistry and technology, production and uses*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- Oliveira C. R.& Rubio J., 2007. Newbases for adsorption of ionic pollutants onto modified zeolites. *Journal of Mineral Engineering*, 20, 552.
- Papaoiannou 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.
- Papaoiannou 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.
- Papaoiannou D., Katsoulos P. D., Panousis N. & Karatzias H., 2005. The role of natural and synthetic zeolites as feed additives on the prevention and/or the treatment of certain farm animal diseases: a review. *Microporous Mesoporous Mater.*, 84, 161–170.
- Papastergios G., Kantiranis N., Filippidis A., Sikalidis C, Vogiatzis D.& Tzamos E., 2017. HEU-type zeolitic tuff in fixed bed columns as decontaminating agent for liquid phases. *Desalination and Water Treatment*, 59, 94–98.
- Pansini M., 1996. Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection. *Mineralium Deposita*, v.31, (6), 563–575.
- Pe-Piper G. & Tsolis-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.
- Plecas I., Pavlovic R.& Pavlovic S., 2004. Leaching behaviour of ⁶⁰Co and ¹³⁷Cs from spent ion exchange resins in cement-bentonite clay matrix. *J Nucl Mater.*,(327), 171–174.
- Pond, G.W.& Mumpton, F.A., 1984. Zeo-agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture. Westview Press, Colorado.
- Rajec P., Matel L., Orechovska J., Sucha J.& Novak L., 1996. Sorption of radionuclides on inorganic sorbents. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, (208), 477-486.
- Rakic V., Rajic N., Dakovic A.& Auroux A., 2013. The adsorption of salicylic acid, acetylsalicylic acid and atenolol from aqueous solutions onto natural zeolites and clays: Clinoptilolite, bentonite and kaolin. *Microporous and Mesoporous Materials*, 166, 185-194.
- Robinson, S.M., Kent, T.E.& Arnold, W.D., 1995. Treatment of contaminated wastewater at Oak Ridge National Laboratory by zeolites and other ion exchangers. In: Ming, D.W., Mumpton, F.A. (Eds.), *Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use*. Int. Comm. *Natural Zeolites*, Brockport, NY, 579-586.

- Ross M., Nolan R.P., Langer A.M. & Cooper W.C., 1993. Health effects of various mineral dusts other than asbestos. *In: Guthrie, G.D.Jr. and Mossman, B.T., eds, Health Effects of Mineral Dusts. Mineralogical Society of America, Washington DC, Reviews in Mineralogy 28, 361-407.*
- Sakr K., Sayed M. S.& Hafez M.B., 2003. Immobilization of radioactive waste in mixture of cement, clay and polymer. *J Radioanal Nucl Chem, (256), 179-184.*
- Sand L. B.& Mupton F. A., 1978. (Eds), Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use. *In: Zeolite conference, Tucson, AZ, USA, 6 Jun 1976.*
- Sarioglu M. 2005. Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite. *Sep Pur Tech, 41, 1-11.*
- Shahwan T., Sayan S., Erten H. N., Black L., Hallam K. R.& Allen G. C., 2000. Surface spectroscopic studies of Cs⁺, Ba²⁺ sorption on chlorite-illite mixed clay. *Radiochim Acta, (88), 681-686.*
- Sheppard R.A., 1973. Zeolites in sedimentary rocks. Professional Paper 820, *US Geo-logical Survey, 689-695.*
- Sherman, J.D., 1978. Ion exchange separations with molecular sieve zeolites. *AIChE Symp. Ser. 74 (179), 98e116*
- Shi Wei-yu, Shao Hong-bo, Li Hua, Shao Ming-an& Du Sheng, 2009. Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials, (170), 1-6.*
- Sikalidis C.A., 2002. Behaviour of clinoptilolite-bearing rock from Metaxades (N.E Greece) in fixed-bed columns as decontaminating agent for Cs, Pb, Cu, Zn, Cd, Mn and Hg from liquid phases, Zeolite '02, 6th conference Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Thessaloniki, Greece, June 3-7, 2002. Book of abstracts, 334-335.
- Solbrå S, Allison N., Waite S., Mikhailovsky S. V., Bortun A. I., Bortun L. M. & Clearfield A., 2001. Cesium and strontium ion exchange on the framework titanium silicate M₂Ti₂O₃SiO₄.nH₂O (M = H, Na), *Environ. Sci. Technol, (35), 626-629.*
- Song K. C., Lee H. K., Moon H.& Lee K. J., 1997. Simultaneous removal of the radio-toxic nuclides Cs-137 and I-129 from aqueous solution. *Separation and Purification Technology, 12, 215.*
- Stamatakis M.G., 1989a. Authigenic silicates and silica poly-morphs in the Miocene saline-alkaline deposits of the Karlovassi Basin, Samos, *Greece. Economic Geol-ogy, 84, 788-798.*
- Stamatakis M.G., 1989b. A boron-bearing potassium feldspar in volcanic ash and tuff-aceous rocks from Miocene lake deposits, Samos Island, Greece. *American Min-eralogist 74, 230-235.*
- Stamatakis M. G. Hall A.& Hein J. R., 1996. The zeolite deposits of Greece. *Mineral Deposita, 31, 473-481.*
- Stamatakis M.G., Hall A., Lutat U. & Walsh J.N. 1998. Mineralogy, origin and commercial value of the zeolite-rich tuffs in the Petrota-Pentalofos area, Evros County, Greece. *Estudios Geol., 54, 3-15.*
- Stamatakis M., Koukouzas N., Vassilatos Ch., Kamenou E. & Samantouros K. 2001. The zeolites from Evros region, Northern Greece: A potential use as cultivation substrate in hydroponics. *Acta Horticulturae, 548, 93-103.*
- Stumm, D., 1992. Chemistry of the Solid-Water Interface. *Radiochemistry, (44), 89-91.*
- Surdam R. G. & Parker R. B., 1972. Authigenic aluminosilicate minerals in the tuffaceous rocks of the Green River Formation, Wyoming. *Geol. Soc. Am. 83, 689-700.*
- Szabova T., Bugel M.& Lescinska M., 1999. The possibilities of utilizing natural zeolites in the environmental protection. *Acta Montanistica Slovaca, 4(1), 61-65.*
- Tchernev, D., 2001. Natural zeolites in solar energy heating, cooling, and energy storage. *In: Bish, D.L., Ming, D.W. (Eds.), Natural Zeolites: Occurrences, Properties, Applications. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, vol. 45. The Mineralogical Society of America, Washington DC, 589-617.*

- 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.
- Thomson M. C., 1998. Pretreatment/Radionuclide Separations of Cs/Tc from Supernates. *Savannah River Technology Center Report WSRC-MS-98-00601*.
- Tsai S. C., Ouyang S. & Hsu C. N., 2001. Sorption and diffusion behaviour of Cs and Sr on Jih-Hising bentonite. *Appl Radiat Isot.* (54), 209–215.
- Tsirambides A. & Filippidis A., 2012. Exploration key to growing Greek industry. *Industrial Minerals*, 533(February), 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, 451-460.
- Tsirambides A., Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. 1993. Zeolitic alteration of Eocene volcanoclastic sediments at Metaxades, Thrace, Greece. *Applied Clay Sci.*, 7, 509- 526.
- Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., Kirov G. N. & Filizova L. D., 1992. Natural Zeolites. *Ellis Horwood*, NY.
- 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*, 95-103.
- Vaughan D.J. & Patrick, 1995. Mineral Surfaces. Mineralogical Society Monograph, Chapman & Hall, London.
- 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.
- Wang Y. F., Lin F. & Pang W. Q., 2007. Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite, *Journal of Hazardous Materials*, (142), 160.
- Wang T. H., Li M. H., Yeh W. C., Wei Y. Y. & Teng S. P., 2008. Removal of cesium ions from aqueous solution by adsorption onto local Taiwan laterite. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 638.
- Woods R. M. & Gunter M. E., 2001. Na and Cs exchange in a clinoptilolite-rich rock: Analysis of the outgoing cations in solution. *Amer. Mineralogist*, 86, 424-430.
- Xu Y. F., Sun D. & Yao Y., 2004. Surface fractal dimension of bentonite and its application to determination of swelling properties. *Chaos Solitons Fractals*, 19, 347–356.
- Ya S. & Tretyakov, 2002. Sorption of ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs on natural sorbents in model environmental systems. *Radiochemistry*, 44, 93-95.
- Yanev Y. & Bardintzeff J. M., 1997. Petrology, volcanology and metallogeny of Palaeogene collision - related volcanism of the Eastern Rhodopes. *Terra Nova* 9, 1-8.
- 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, 506-510p.
- 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.
- Yildiz B., Erten H. N. & Kis M., 2011. The sorption behavior of Cs ion on clay minerals and zeolite in radioactive waste management: sorption kinetics and thermodynamics, *J Radioanal Nucl Chem*, Akade'miai Kiado', Budapest, Hungary, 288, 475–483.
- Zamzow M.J., Eichbaum B.R., Sandgren K.R. & Shanks D.E. 1990. Removal of Heavy Metal and Other Cations from Wastewater Using Zeolites. *Sep. Sci. Technol.*, 25, 1555–1569.
- Zhaohui Li., Alessi D. & Allen L., 2002. Influence of quaternary ammonium on sorption of selected metal cations onto clinoptilolite zeolite. *J. Env. Qual.*, 31, 1106.

- 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.