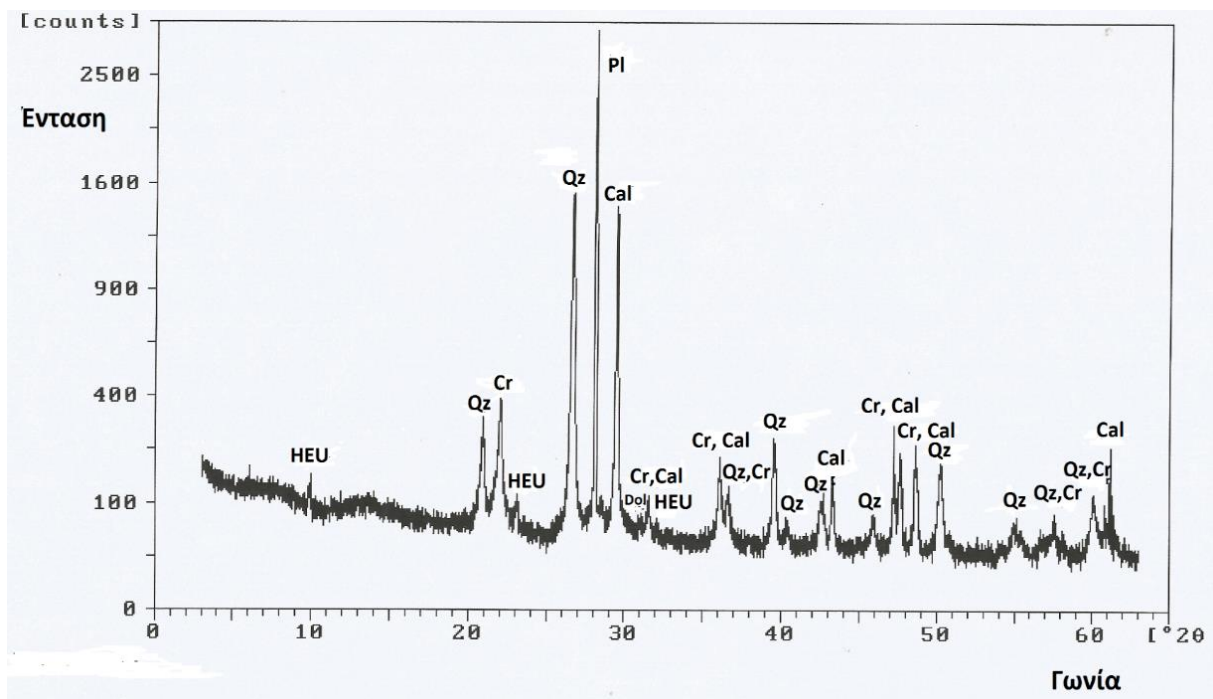




ΠΑΥΛΟΣ Ν. ΚΟΠΑΛΙΔΗΣ

ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΕΜΦΑΝΙΣΗ ΦΛΕΒΩΝ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ΣΕ ΑΝΔΕΣΙΤΗ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ
ΔΑΔΙΑΣ ΕΒΡΟΥ: ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΑ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

2018





ΠΑΥΛΟΣ Ν. ΚΟΠΑΛΙΔΗΣ

Φοιτητής Τμήματος Γεωλογίας, ΑΕΜ: 4754

ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΕΜΦΑΝΙΣΗ ΦΛΕΒΩΝ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ΣΕ ΑΝΔΕΣΙΤΗ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ
ΔΑΔΙΑΣ ΕΒΡΟΥ: ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΑ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

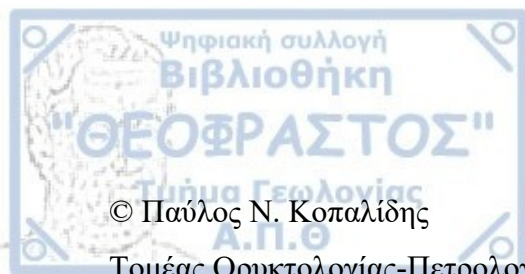
Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας

Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας

9 / 7 / 2018

Επιβλέπων Καθηγητής

Επικ. Καθηγητής Νικόλαος Καντηράνης



© Παύλος Ν. Κοπαλίδης

Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας,
Σχολή Θετικών Επιστημών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2018

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΕΜΦΑΝΙΣΗ ΦΛΕΒΩΝ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ΣΕ ΑΝΔΕΣΙΤΗ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ
ΔΑΔΙΑΣ ΕΒΡΟΥ: ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΑ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ –
Διπλωματική Εργασία

© Pavlos N. Kopalidis

Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology,
Faculty of Sciences, Aristotle University of Thessaloniki, Greece, 2018

All rights reserved

SECONDARY OCCURRENCE OF ZEOLITE VEINS IN ANDESITE, DADIA AREA,
EVROS: MINERALOGICAL AND MINERAL-CHEMICAL CHARACTERISTICS –
Bachelor Thesis

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

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

Εικόνα Εξωφύλλου: Σχήμα 4.1. Περιθλασιόγραμμα (XRD) του δείγματος P1.



Σελίδα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	6
1. ΖΕΟΛΙΘΟΙ	7
1.1. Δομή και ιδιότητες	7
1.2. Σχηματισμός ζεόλιθων και γεωλογικά περιβάλλοντα	8
1.3. Εμφανίσεις ζεόλιθων στην Ελλάδα	10
2. ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ	15
2.1. Γενικά για ανδεσίτες	15
2.2. Γεωλογία Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης	16
2.3. Γεωλογία – γεωμορφολογία περιοχής Δαδιάς	19
3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ	21
3.1. Υλικά - δειγματοληψία	21
3.2. Μέθοδοι έρευνας	22
3.2.1 Ορυκτολογική μελέτη	22
3.2.2 Ορυκτοχημική μελέτη	23
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	25
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	31
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	33





Η παρούσα διπλωματική εργασία έγινε στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, στα πλαίσια των προπτυχιακών σπουδών μου.

Το αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της δευτερογενούς εμφάνισης ζεόλιθου σε φλέβες ανδρεσίτη στην περιοχή Δαδιάς Έβρου. Σε δείγματα που συλλέχθηκαν από την περιοχή νοτίως του χωριού Κορνοφωλιά και ανατολικά του χωριού Δαδιά, εξετάζεται η δευτερογενής εμφάνιση φλεβών ζεόλιθου σε ενδιάμεσης σύστασης πυριγενές πέτρωμα (ανδρεσίτης), για την ορυκτολογική τους σύσταση με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD: X-Ray Diffraction) και για την ορυκτοχημική τους σύσταση με την μέθοδο μικροανάλυση Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive System (SEM-EDS).

Η ανάθεση και επίβλεψη του θέματος έγινε από τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Νικόλαο Καντηράνη, τον οποίο ευχαριστώ θερμά για την καθοδήγηση, τις συμβουλές, την βοήθειά του στο εργαστηριακό περιθλασιμετρίας ακτίνων-X, την αδιάκοπη παρότρυνσή του για την ολοκλήρωσή της παρούσας μελέτης και στην συνεισφορά του στη διεύρυνση των επιστημονικών μου οριζόντων.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον ΕΤΕΠ του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας κ. Σταύρο Οικονομίδη για την πολύτιμη βοήθειά του και την καθοριστική συνεισφορά του στο θέμα της μικροανάλυσης με το SEM-EDS.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στην οικογένειά μου, την γυναίκα μου και τα τρία παιδιά μου, που με στήριξαν και για την ανοχή που έδειξαν όχι μόνο σε όλο το διάστημα που εργαζόμουν για την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας αλλά και σε όλη τη πορεία των σπουδών μου παρόλα τα προβλήματα, ιδιαίτερα αυτό λόγω της απόστασης (διαμένοντας στο Διδυμότειχο). Σαν ελάχιστο αντάλλαγμα, τους ευχαριστώ θερμά και τους αφιερώνω τη διπλωματική μου εργασία.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΖΕΟΛΙΘΟΙ

Ο όρος ζεόλιθος ετυμολογικά προέρχεται από τις αρχαίες ελληνικές λέξεις «ζέω» (βράζω) και «λίθος»(πέτρα) που σημαίνει η "πέτρα που βράζει". Ο παραπάνω όρος χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1756 από τον Σουηδό Βαρόνο ορυκτολόγο και χημικό Αξελ Κρονστεντ (Baron Axel Fredrik von Cronstedt) ο οποίος παρατήρησε σε δείγματα του ορυκτού στίλβιτη (από το ορυχείο χαλκού Svappavari της Σουηδίας) ότι με την ταχεία θέρμανση των παράγεται μεγάλη ποσότητα ατμού από νερό δίνοντας την εντύπωση ότι «ζέουν» (βράζουν). Οι ζεόλιθοι είναι δευτερογενή ορυκτά που προέρχονται από υδροθερμική εξαλλοίωση αργιλοπυριτικών ορυκτών (π.χ. αστριοειδή, άστριοι κ.α.). Πληρώνουν κοιλότητες και σχισμούς κυρίως λαβών βασαλτικής προέλευσης. Χρησιμοποιούνται για εμπορικούς σκοπούς συνήθως ως απορροφητικά υλικά και σαν καταλύτες.

1.1. Δομή και ιδιότητες

Οι ζεόλιθοι είναι μικροπορώδη ενυδατωμένα αργιλοπυριτικά ορυκτά. Περιέχουν αλκάλια και αλκαλικές γαίες με απεριόριστες τρισδιάστατες κρυσταλλικές δομές. Οι ζεόλιθοι δύνανται να περιλαμβάνουν ανταλλάξιμες ποσότητες κατιόντων όπως νάτριο (Na), κάλιο (K), ασβέστιο (Ca), μαγνήσιο (Mg). Σπανιότερα δε, περιέχουν βάριο (Ba) ή στρόντιο (Sr). Ο γενικός χημικός τύπος της οικογένειας των ζεολίθων είναι: $M^{n+}_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot z H_2O$, όπου, M = είναι κατιόν αλκάλιου ή αλκαλικής γαίας, n = το σθένος κατιόντος με τιμές 1 ή 2, z = παράγοντας που δείχνει την ποσότητα των μορίων του νερού (H₂O), η δε μοριακή σχέση y/x των SiO₂ προς AlO₂ δεν μπορεί να είναι μικρότερη της μονάδας.

Η δομή των ζεολίθων είναι ιδιαίτερα ανοικτή (μια διαφορά σε σχέση με την υπόλοιπη κατηγορία των τεκτοπυριτικών ορυκτών). Στα μεγάλα κενά που αφήνει το αφυδατωμένο μέλος του ζεόλιθου μπορούν να εισέλθουν μεγάλα κατιόντα όπως Na, K, Ca κ.ά. Τα μόρια τους, έχουν κρυσταλλική τετραεδρική συμμετρική δομή σαν πυραμίδα, στις κορυφές της οποίας υπάρχουν από ένα άτομο οξυγόνου και τα οποία είναι ενωμένα με ένα άτομο πυριτίου (Si) ή ένα άτομο αργιλίου (Al) που βρίσκεται στο κέντρο του τετράεδρου $[(Si, Al) O_4]^{-4}$. Τα τετράεδρα αυτά σχηματίζουν πολύεδρα καθώς ενώνονται μεταξύ τους, έχοντας τα οξυγόνα στις κορυφές τους. Αποτέλεσμα αυτής της σύνδεσης είναι να δημιουργούνται τρισδιάστατα πλέγματα με κανάλια (channels) ή κοιλότητες (cavities) με διάμετρο 2-7 nm μέσα στα οποία μπορεί να διακινείται π.χ., H₂O, Ca, Na και K.

Οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται για την ιοντοανταλλακτική ικανότητά τους όπως επίσης για την ικανότητα τους να αποβάλλουν και να απορροφούν νερό. Τα ορυκτά αυτά έχουν χαμηλή πυκνότητα πράγμα που δικαιολογείται από τα μεγάλα κενά που παρουσιάζουν στη δομή τους. Η αξιοσημείωτη λοιπόν αυτή δομή του ζεόλιθου επιτρέπει τα μόρια του νερού, όπως και τα κατίοντα να μετακινούνται, εντός των καναλιών και να ανταλλάσσονται με άλλα κατίοντα χωρίς να επηρεάζεται σημαντικά η δομή τους (ιοντοανταλλακτική ικανότητα των ζεόλιθων).

Η ικανότητα ιοντοανταλλαγής των ζεόλιθων επηρεάζεται από τους παρακάτω παράγοντες:

- α) Την περιεκτικότητα των ιόντων που υπάρχουν στο διάλυμα
- β) Τα χαρακτηριστικά της δομής του ζεόλιθου
- γ) Τα ανταλλάξιμα κατίοντα και το είδος αυτών
- δ) Τη θερμοκρασία που λαμβάνει χώρα η ιοντοανταλλαγή

Τα πιο διαδεδομένα φυσικά μέλη των ζεόλιθων είναι το ανάλκιμο, ο κλινοπτιλόλιθος, ο εριονίτης, ο μορντενίτης, ο λομοντίτης, ο χαμπαζίτης, ο ευλανδίτης, ο νατρόλιθος και ο φιλλιψίτης. Κάθε είδος ζεόλιθου έχει την δική του χαρακτηριστική κρυσταλλική δομή παρουσιάζοντας τα ιδιαίτερα κατά τύπο φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά (Mumpton 1977, Sand & Mumpton 1978, Gottardi & Galli 1985, Tsitsishvilli et al. 1992, Colella & Mumpton 2000, Baerlocher et al. 2001, Bish & Ming 2001).

1.2. Σχηματισμός ζεόλιθων και γεωλογικά περιβάλλοντα

Οι ζεόλιθοι παρατηρούνται μεταξύ άλλων στα κενά και στις κοιλότητες των βασαλτών και άλλων τύπων πετρωμάτων, και άλλων πετρωμάτων όπου οι ιδιόμορφοι κρύσταλλοι των φτάνουν σε μέγεθος μέχρι μερικές δεκάδες εκατοστά.

Τα σημαντικότερα κοιτάσματα ζεόλιθων είναι συνήθως ιζηματογενή πετρώματα. Οι ζεόλιθοι σχηματίζονται σε μεγάλη έκταση από την αντίδραση ηφαιστειακών τόφφων / τοφφικών ιζηματογενών πετρωμάτων με ποτάμια, λιμναία, θαλάσσια ή υπεδάφια νερά και την εξαλλοίωση τους σε ένα πλήθος γεωλογικών περιβαλλόντων. Πιο συγκεκριμένα: α) Ο σχηματισμός ζεόλιθων συμβαίνει σε αποθέσεις ηφαιστειακών πετρωμάτων όταν το νερό που επιδρά ενεργοποιείται χημικά με την υδρόλυση των υαλωδών συστατικών, β) Ο σχηματισμός των αργιλικών συστατικών οδηγεί στην απελευθέρωση ιόντων υδροξυλίου στο υπεδάφιο νερό όπου το διάλυμα γίνεται αλκαλικό και εμπλουτίζεται σε Na, K και Ca, γ) Οι ζεόλιθοι σχηματίζονται επιπλέον ή αντί των αργιλικών ορυκτών όταν η σχέση κατιόντων προς το

υδρογόνο, καθώς και άλλες ιοντικές συγκεντρώσεις, είναι κατάλληλες. Βρίσκονται κυρίως σε τοφφικούς ψαμμίτες και πηλόλιθους. Σε ελάχιστα ποσά σε αρκόζες, γραουβάκες, ανθρακικά πετρώματα, ορυκτούς άνθρακες, βωξίτες και σιδηρούχα ιζηματογενή πετρώματα.

Στη φύση έχουν εντοπισθεί περισσότερα από 65 είδη ζεόλιθων, ενώ όσον αφορά τους συνθετικούς ζεόλιθους ο αριθμός τους ξεπερνά τους 100. Ανάλογα με την γεωλογική θέση, την ορυκτολογία και τον τρόπο γένεσης οι ζεόλιθοι κατηγοριοποιήθηκαν στους εξής τύπους (Sheppard 1973, Mumpton 1973, Munson & Sheppard 1974, Sand & Mumpton 1978, Holmes 1994):

A) Ζεόλιθοι κλειστού συστήματος (Closed system).

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 τόφφοι που έχουν αποθεθεί στον πυθμένα κλειστών συστημάτων χαρακτηρίζονται από μεταγενέστερη ζώνωση. Κυριότεροι αντιπρόσωποι ζεόλιθων αυτού του τύπου αποτελούν ο εριονίτης, ο χαμπαζίτης και ο φιλλιψίτης.

B) Ζεόλιθοι ανοιχτού συστήματος (Open system).

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. Κλινοπτιλόλιθος και μορντενίτης είναι οι βασικοί τύποι ζεόλιθου που σχηματίζονται σε αυτά τα συστήματα.

Γ) Ζεόλιθοι από θαπτική μεταμόρφωση (Burial metamorphism).

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.

Δ) Ζεόλιθοι σε υδροθερμικό περιβάλλον ή θερμές πηγές (Hydrothermal or hot spring).

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.

Ε) Ζεόλιθοι σε περιβάλλον βαθιάς θάλασσας (Deep marine).

Πρόκειται για αποθέσεις που σχηματίζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες και αντικαθιστούν το 80% των θαλάσσιων ιζημάτων. 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 κλινοπιλόλιθος και ο φιλλιψίτης.

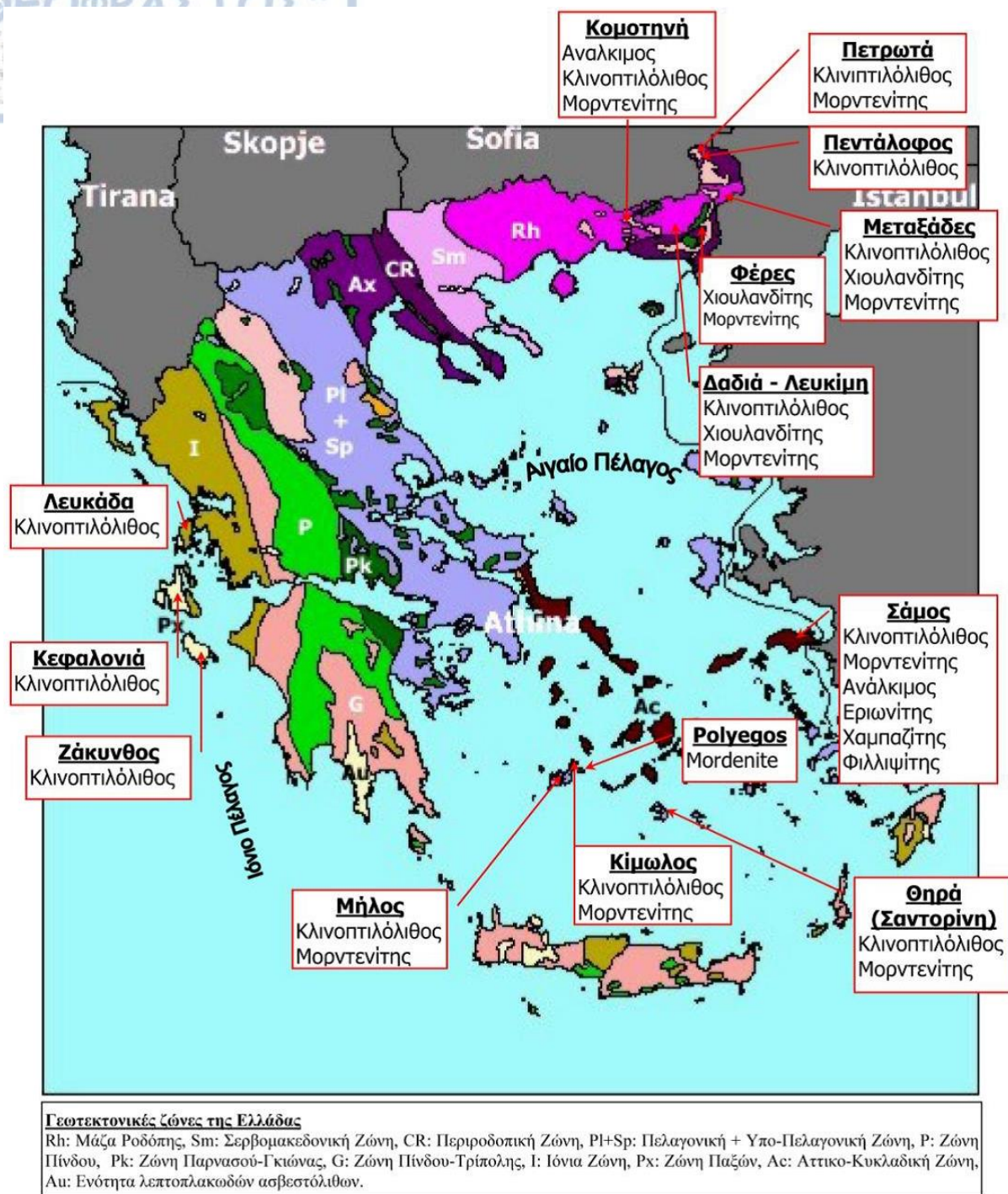
ΣΤ) Ζεόλιθοι ζώνης εξαλλοίωσης-διαγένεσης (Weathered zone).

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

1.3. Εμφανίσεις ζεόλιθων στην Ελλάδα

Οι συνθήκες στην Ελλάδα κατά το Τεταρτογενές ήταν ιδιαίτερα ευνοϊκές για τη δημιουργία ζεολιθοποιημένων ιζηματογενών αποθέσεων. Υπήρχε επανειλημμένη και εκτεταμένη ηφαιστειακή δραστηριότητα, ιδιαίτερα σε νησιά κοντά στο ηφαιστειακό τόξο με υψηλό ποσοστό πυροκλαστικών προϊόντων, υψηλή θερμική ροή και ξηρό κλίμα, κυρίως κατά τη διάρκεια του Νεογενούς, το οποίο οδήγησε στην ανάπτυξη ενός αλατούχου ηπειρωτικού υπόβαθρου. Επομένως, οι ζεόλιθοι στην Ελλάδα απαντώνται σε ιζηματογενή πετρώματα του Τεταρτογενούς, σε μεγάλες αποθέσεις με μελλοντικό οικονομικό ενδιαφέρον. Μικρές εμφανίσεις ζεόλιθων παρατηρούνται και σε κάποια βαθιά μη ηφαιστειακά ιζήματα των Ιόνιων νήσων, στα ανοικτά της δυτικής ακτής της Ελλάδας. Σε τρία από αυτά, τη Ζάκυνθο, την Κεφαλονιά και τη Λευκάδα, υπάρχουν πυριτικά ιζήματα που αποτέθηκαν κατά το Ανώτερο με Μέσο Μειόκαινο. Στη λιγότερο μεταμορφωμένη μορφή τους, στη Ζάκυνθο, τα ιζήματα αυτά αντιπροσωπεύονται από διατομίτες. Το αρχικό ιζήμα αυτών των πετρωμάτων είχε αποτεθεί σε περιβάλλον βαθιάς θάλασσας. Στην πλειονότητα τους οι ζεόλιθοι στην Ελλάδα υπάρχουν κυρίως σε μεταμορφωμένα πυροκλαστικά πετρώματα. (e.g., Mircou 1979, Fytikas et al. 1984, Stamatakis et al. 1989, 1996, Tsirambides et al. 1989, 1993, Tsolis-Katagas & Katagas 1989, 1990, Kirov et al. 1990, Filippidis 1993, Koutles et al. 1995, Magganas et al. 1997, Barbieri et al. 2001).

Οι σημαντικότερες ζεολιθοφόρες εμφανίσεις της Ελλάδας (Σχ. 1.1) εντοπίζονται κυρίως στη Θράκη και στα νησιά: Μήλος, Κίμωλος, Πολύαιγος, Σαντορίνη και Σάμος (Kantiranis et al. 2002).



Σχήμα 1.1. Γεωτεκτονικός χάρτης της Ελλάδας με τις σημαντικότερες ζεολιθοφόρες εμφανίσεις (Kantiranis et al. 2002).

Ο σχηματισμός των ζεολιθικών αποθέσεων στη Θράκη υποδεικνύει ιζηματογενή και υδροθερμική προέλευση, η οποία έγινε σε μια ανοιχτή υδρολογική λεκάνη, με την παρουσία μετεωρικού νερού. Οι σημαντικότερες εμφανίσεις της Θράκης εντοπίζονται στις περιοχές Πετρωτών, Πενταλόφου, Μεταξάδων, Δαδιάς-Λευκίμνης, Φερρών-Κίρκης της ΠΕ Έβρου, καθώς και Σκαλώματος-Δαρμένης της ΠΕ Ροδόπης (e.g., Tsirambides et al. 1989, 1993,

Kirov et al. 1990, Tsolis-Katagas & Katagas 1990, Koutles et al. 1995, Stamatakis et al. 1996, Kantiranis et al. 2002, 2006, 2011, Filippidis A. & Kantiranis N. 2007, Filippidis et al. 2016).

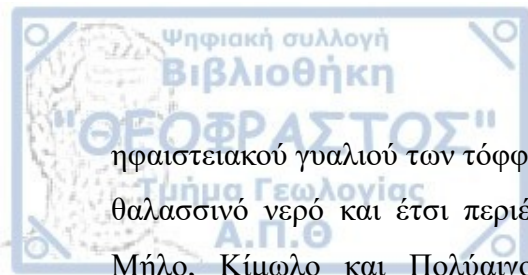
Η μεγάλη πλειοψηφία των ζεολιθικών πετρωμάτων, περιέχουν ένα ή περισσότερα είδη ινωδών ζεόλιθων και ορυκτών του SiO_2 , όπως χαλαζία, χριστοβαλίτη και τριδυμίτη (π.χ., Kantiranis et al. 2004, 2006, Filippidis et al. 2016). Οι ινώδεις ζεόλιθοι (εριονίτης, μορντενίτης κ.ά.), καθώς και οι κρυσταλλικές φάσεις SiO_2 (τα ορυκτά χαλαζίας, χριστοβαλίτης και τριδυμίτης), σε ανθρώπους και ζώα, με εισπνοή ή ένεση ή κατάποση είναι είναι τοξικά, καρκινογόνα και ιδιαίτερα παθογόνα (Davis 1993, Driscoll 1993, Ross et al. 1993). Μόνο ο κλिनοπτιλόλιθος ιζηματογενούς προέλευσης (ζεολιθικός τόφος τύπου-HEU) με $\geq 80\%$ κ.β. κλινοπτιλόλιθο, $\leq 20\%$ κ.β. αργιλικά ορυκτά, χωρίς ίνες και χαλαζία, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετη ύλη σε ζωοτροφές και ως συμπλήρωμα διατροφής (Κανονισμός ΕΕ 651/2013). Το μέγιστο όριο επιτρεπόμενων συγκεντρώσεων (ΜΕΣ) των ιχνοστοιχείων στο έδαφος, καθορίζεται ως οριακή τιμή για τις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στο έδαφος. Η βιοδιαθεσιμότητα και εκπλυσιμότητα των επικίνδυνων-επιβλαβών μετάλλων, ιχνοστοιχείων και χημικών ενώσεων του ζεολιθικού πετρώματος, πρέπει να είναι μηδενική ή πολύ χαμηλή. Ακόμη και αν το ζεολιθικό πέτρωμα πληροί όλες τις ορυκτολογικές, χημικές, μορφολογικές και ραδιολογικές προδιαγραφές, ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται για όσους παίρνουν φάρμακα, επειδή το ζεολιθικό πέτρωμα ως υλικό με υψηλή δεσμευτική ικανότητα, μπορεί να δεσμεύσει, να αδρανοποιήσει και να απομακρύνει το ευεργετικό φάρμακο από το ανθρώπινο οργανισμό, με επακόλουθη τη βλάβη (Φιλιππίδης & Καντηράνης 2016).

Τα **ζεολιθικά πετρώματα της Θράκης**, ηλικίας Ηωκαίνου-Ολιγοκαίνου, περιέχουν σε διαφορετικές ποσότητες, κυρίως κλινοπτιλόλιθο-εულανδίτη, μορντενίτη, ανάλκιμο και σε μικρότερες ποσότητες στιλβίτη και λομοντίτη (e.g., Tsirambides et al. 1989, 1993, Kirov et al. 1990, Tsolis-Katagas & Katagas 1990, Koutles et al. 1995, Stamatakis et al. 1996, Filippidis 1993, 2010, Kassoli-Fournaraki et al. 2000, Kantiranis et al. 2002, 2006, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005, Marantos et al., 2007, Φιλιππίδης 2007, 2015, Filippidis & Kantiranis 2007, Filippidis et al. 2007, 2016, Vogiatzis et al. 2012). Σε υπολείμματα του υποβάθρου, η μεταμόρφωση του ηφαιστειακού γυαλιού δημιούργησε αποθέσεις κλινοπτιλόλιθου-εουλανδίτη, μορντενίτη και ανάλκιμου, ενώ τοπικά τα ρυολιθικά πετρώματα μεταμορφώθηκαν σε κλινοπτιλόλιθο ή/και μορντενίτη. Οι ζεόλιθοι από τη Θράκη χρησιμοποιούνται ως τοπικοί δομικοί λίθοι. Η ΠΕ Έβρου περιλαμβάνει ζεόλιθους από ιζηματογενή και υδροθερμική προέλευση. Οι ιζηματογενείς αποθέσεις εμφανίζονται στις περιοχές Πετρωτών-Πενταλόφου, Μεταξάδων, Λαδιάς-Λευκίμης-Φερρών-Κίρκης. Στην περιοχή Λευκίμης-Φερρών, το

περιβάλλον απόθεσης κατά το Τεταρτογενές ήταν ρηχό θαλάσσιο και κατά τόπους χερσαίο. Πετρολογικά χαρακτηρίζονται από κλαστικά ιζηματογενή, λάβες και τέφρα Ολιγοκαινικής ηλικίας με ανδεσιτική έως ρυολιθική σύσταση, ασβεστόλιθους, καθώς και από πολλές λιγνιτικές ραφές. Οι σχηματισμοί της περιοχής Μεταξάδων-Πετρωτών-Πενταλόφου τοποθετούνται στο δυτικό μέρος της λεκάνης της Ορεστιάδας. Η δημιουργία τους οφείλεται στην επίδραση του επιφανειακού νερού σε ανοικτό υδρολογικό σύστημα. Πετρολογικά χαρακτηρίζονται από Άνω Ηώκαινικά-Ολιγοκαινικά κροκαλοπαγή, ψαμμίτες, πηλόλιθους, λιγνιτικές εμφανίσεις και πυροκλαστικά που επικάθονται ασύμφωνα πάνω στο προ-Καινοζωικό υπόβαθρο.

Στη **Σάμο**, και συγκεκριμένα στη λεκάνη Καρλοβασίου-Μαραθόκαμπου, τα ζεολιθικά πετρώματα (Μειοκαινικής ηλικίας), περιέχουν σε διαφορετικές ποσότητες, κλινοπτιλόλιθο, μορντενίτη, ανάλκιμο, φιλλιπίτη και χαμπαζίτη (π.χ., Stamatakis 1989, Pe-Piper & Tsolis-Katagas 1991, Stamatakis et al. 1996, Kantiranis et al. 2002, 2004, 2006, 2010, 2011, Filippidis et al. 2005, 2007, Μυτιγλάκη κ.ά. 2015). Οι ζεολιθικές αποθέσεις της λεκάνης είναι Μειοκαινικής ηλικίας. Ο μορντενίτης (από υψηλής θερμοκρασίας μετασώματωση) σε υδροθερμικά μεταμορφωμένα ρυολιθικά ηφαιστειακά πετρώματα, βρίσκεται στα περιθώρια του υπόβαθρου της Μειοκαινικής λίμνης. Οι αποθέσεις αυτές δημιουργήθηκαν σε μια αλμυρή- αλκαλική λίμνη και κοντά σε αυτές απαντώνται αργιλικοί σχιστόλιθοι, μάργες, ασβεστόλιθοι, καθώς και φακοί και λεπτές στρώσεις από εβαπορίτες, όπως, γύψο, κολεμανίτη και σελεστίνη.

Στη **Μήλο, Κίμωλο και Πολύαιγο** εντοπίστηκαν οι ζεόλιθοι κλινοπτιλόλιθος και μορντενίτης, οι οποίοι προέρχονται από τη μεταμόρφωση Πλειοκαινικών ηφαιστειακών πετρωμάτων. Τα πετρώματα αρχικά ήταν πορώδη και μαλακά, αλλά στη συνέχεια με την επίδραση της διαδικασίας της διαγένεσης του ηφαιστειακού γυαλιού δημιουργήθηκαν οι ζεόλιθοι, σε ένα ανοικτό υδρολογικό σύστημα, με τη κυκλοφορία βασικών εδαφικών νερών. Η θερμοκρασία των ρευστών που δημιούργησαν τους μορντενιτικούς τόφους είναι μεγαλύτερη από αυτή που δημιούργησαν τους κλινοπτιλολιθικούς εξαιτίας της εναπόθεσης λάβας στην περιοχή (Fragoulis et al., 1997, Kantiranis et al. 2002, Filippidis et al. 2007). Στη **Σαντορίνη**, που είναι ενεργή ηφαιστειακά από το Πλειόκαινο, υπάρχουν πυροκλαστικές αποθέσεις και βασαλτικές έως ρυοδακτιτικές λάβες. Στους ηφαιστειακούς τόφους του χωριού Ακρωτήρι, νότια του νησιού Θήρα, έχουν βρεθεί ζεόλιθοι, κυρίως κλινοπτιλόλιθος ± μορντενίτης (Tsolis-Katagas & Katagas 1989, Stamatakis et al. 1996, Kantiranis et al. 2002, Filippidis et al. 2007). Η δημιουργία των ζεολιθικών ορυκτών στην περιοχή αυτή οφείλεται σε διαγενετικές διεργασίες που είχαν ως αποτέλεσμα τη μετατροπή μεγάλου μέρους του



ηφαιστειακού γυαλιού των τόφων σε ζεόλιθους, ενώ οι τόφοι αυτοί φιλτραρίστηκαν από το θαλασσινό νερό και έτσι περιέχουν ίχνη από θαλάσσιους εβαπορίτες, κυρίως αλίτη. Στη Μήλο, Κίμωλο και Πολύαιγο εμφανίζονται ηφαιστειακά πετρώματα, ρυολιθικές έως ανδεσιτικές λάβες και πυροκλαστικά. Τα περισσότερα από τα ηφαιστειακά υλικά μετατράπηκαν και έδωσαν μαζί με άλλα ορυκτά και ζεόλιθους σε ένα ανοιχτό υδρολογικό σύστημα με τη δράση θαλάσσιου νερού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ

2.1. Γενικά για ανδεσίτες

Οι ανδεσίτες (το όνομά τους προέρχεται από την οροσειρά των Άνδεων Νότιας Αμερική), οι οποίοι είναι τα αντίστοιχα έκχυτα πετρώματα των διοριτών, γενικά παρουσιάζουν πορφυριτικό ιστό, με φαινοκρυστάλλους πλαγιοκλάστων και ολοκρυσταλλική ή εν μέρει υαλώδη κύρια μάζα. Συνήθως σχηματίζουν ρεύματα λάβας, αλλά όχι σπάνια εμφανίζονται με μορφή μικρών διεισδύσεων και ιδιαίτερα φλεβών. Αποτελούν τον πιο διαδεδομένο τύπο ηφαιστειακών πετρωμάτων στα νησιωτικά τόξα και στα ενεργά ηπειρωτικά περιθώρια, ειδικά σε περιοχές πάνω από τις ζώνες Benioff (π.χ. Αιγαίο). Τα πλαγιόκλαστα (ολιγοκλάστο ή ανδεσίνης) αποτελούν σχεδόν το μοναδικό άστριο των ανδεσιτών. Σε ορισμένες περιπτώσεις ο πυρήνας μπορεί να είναι πολύ βασικότερος, δηλαδή να έχει σύσταση λαβραδορίου ή βυτωβνίτη. Παρουσιάζουν έντονη ζωνώδη δομή με κανονικές αλλά και ανάστροφες ζώνες. Οι αλκαλιούχοι άστριοι απουσιάζουν ως φαινοκρύσταλλοι, σπάνια όμως μπορεί να υπάρχουν ως μικρόλιθοι στη θεμελιώδη μάζα ή ως κέλφος γύρω από τα πλαγιόκλαστα. Πολύ σπάνια μπορεί να υπάρχει και χαλαζίας ως επουσιώδες συστατικό στη θεμελιώδη μάζα.

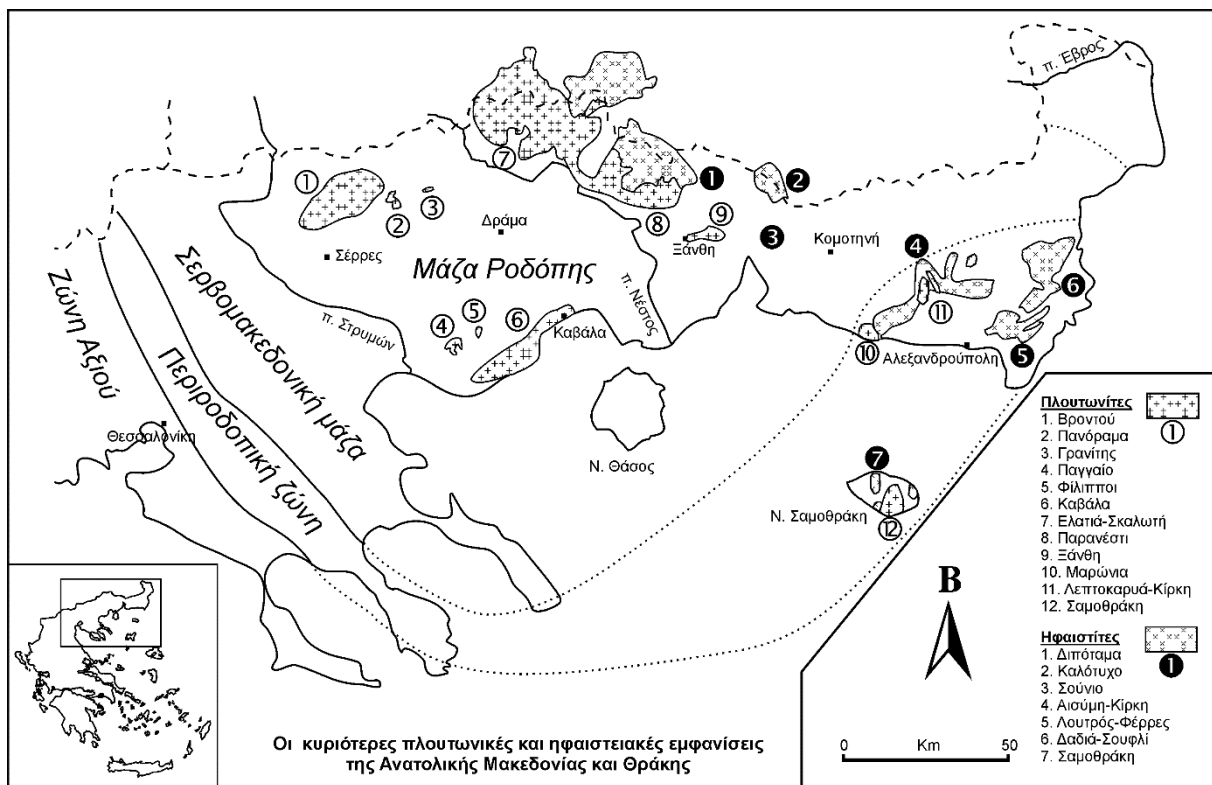
Από τα φεμικά ορυκτά οι πυρόξενοι είναι αρκετά διαδεδομένοι τόσο στη γενεά των φαινοκρυστάλλων, όσο και των μικρολίθων. Ανήκουν και στις δυο ομάδες των πυροξένων, δηλαδή στους μονοκλινείς (διοψιδικός αυγίτης) και στους ρομβικούς (υπερσθενής). Τα πετρώματα αυτά είναι γνωστά ως πυροξενικοί ανδεσίτες. Η κεροστίλβη και ο βιοτίτης εμφανίζονται γενικά σε μικρότερα ποσά, αν και επικρατούν στους λεγόμενους κεροστιλβικούς βιοτιτικούς ανδεσίτες. Και τα δύο ορυκτά απαντούν κυρίως ως φαινοκρύσταλλοι, πολύ σπάνια και ως μικρόλιθοι. Η κεροστίλβη συνήθως αντιπροσωπεύεται από τη βασαλτική κεροστίλβη. Τόσο η κεροστίλβη, όσο και ο βιοτίτης παρουσιάζουν συχνά μαγματική διάβρωση και οπακιτίωση πράγμα που σημαίνει ότι τα ορυκτά αυτά δε βρίσκονταν σε ισορροπία με το μάγμα. Στους πιο βασικούς ανδεσίτες (SiO_2 : 52-55%), ενδεχομένως να υπάρχουν φαινοκρύσταλλοι ολιβίνη. Πολλά από τα πετρώματα αυτά είναι μεταβατικά προς τους θολεΐτικούς βασάλτες, από τους οποίους διακρίνονται μόνο από τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε SiO_2 (>52%) και τον περισσότερο δυνητικό χαλαζία. Συνήθως τα πετρώματα αυτά ονομάζονται βασαλτικοί ανδεσίτες (ή ανδεσιτικοί βασάλτες).

Οι ανδεσίτες αρκετές φορές παρουσιάζουν ένα είδος αλλοίωσης, γνωστής ως προπυλιτίωση που οφείλεται στην επίδραση ένυδρων διαλυμάτων πλούσιων σε CO_2 και S. Οι

προπυλιτιωμένοι ανδεσίτες παρουσιάζουν μακροσκοπικά καφεπράσινο χρώμα, που οφείλεται στην αντικατάσταση της κεροσίλβης και του βιοτίτη από χλωρίτη, ασβεσίτη, τιτανίτη και άλλα οξείδια, και των πυρόξενων από βασίτη, χλωρίτη και ασβεσίτη. Σε πιο προχωρημένα στάδια προπυλιτιώσεως έχουμε αλβιτίωση του αρχικού πλαγιοκλάστου και σχηματισμό επιδότου. Σε αυτές τις περιπτώσεις υπάρχει και σιδηροπυρίτης. Αν και πολλοί προπυλιτιωμένοι ανδεσίτες βρίσκονται κοντά σε κοιτάσματα, δεν είναι πάντα βέβαιο αν υπάρχει γενετική σχέση μεταξύ τους. Στην Ελλάδα ανδεσίτες υπάρχουν σε πολλές ηφαιστειογενείς περιοχές (Μακεδονία, Θράκη, νησιά του Αιγαίου, κ.α.).

2.2. Γεωλογία Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης

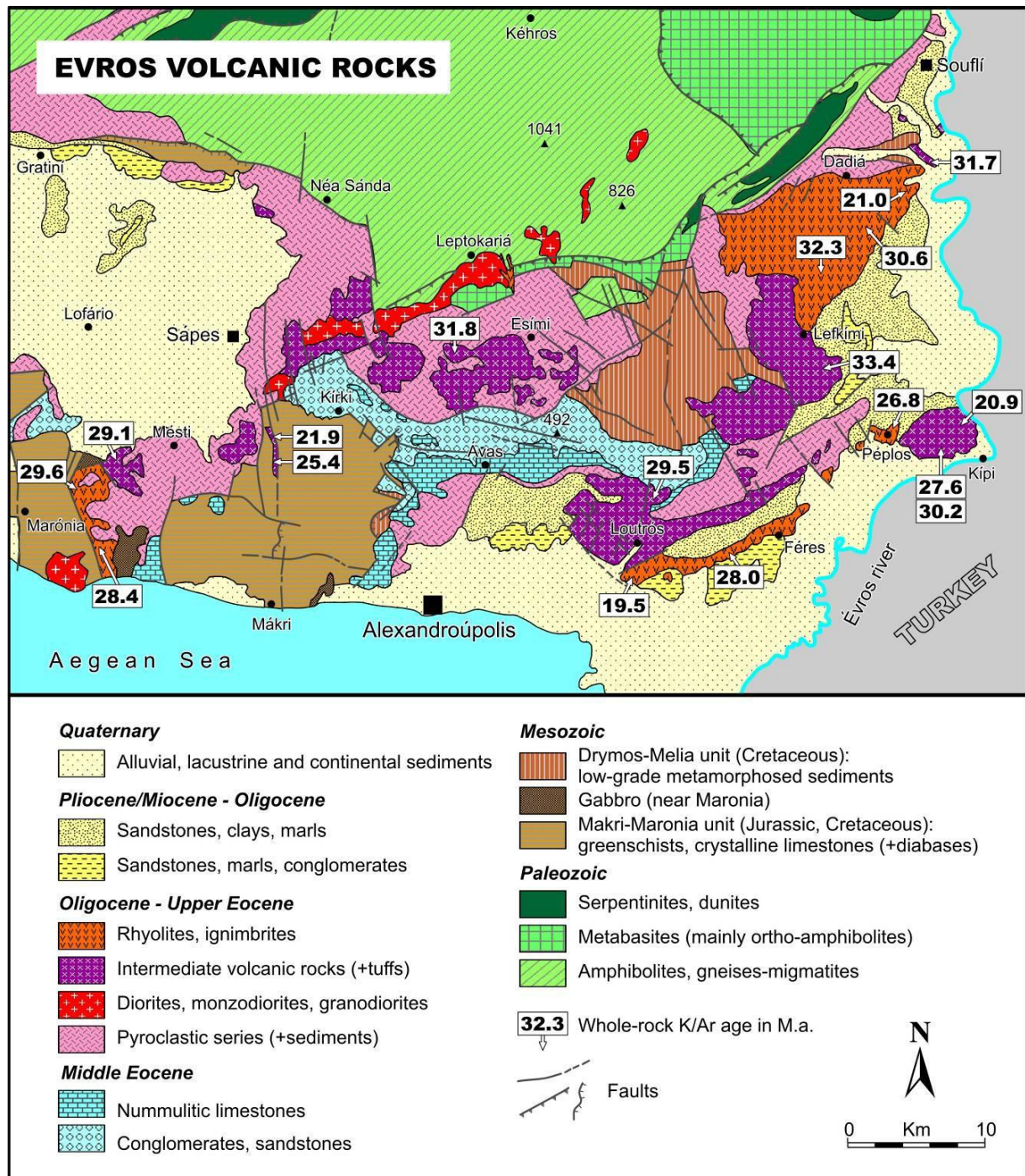
Η Ανατολική Μακεδονία και Θράκη (Μάζα Ροδόπης και Περιροδοπική ζώνη), χαρακτηρίζεται από Τριτογενή πυριγενή, ηφαιστειακά και πλουτωνικά πετρώματα (Σχ. 2.1).



Σχήμα 2.1. Κύριες ηφαιστειακές και πλουτωνικές εμφανίσεις στη ΒΑ Ελλάδα.

Ο μαγματισμός που δημιούργησε αυτά τα πετρώματα ανήκει στην ασβεστοαλκαλική έως υψηλή σε Κ ασβεστοαλκαλική σειρά και τοπικά σε σωσονιτικές σειρές. Τα ηφαιστειογενή πετρώματα εμφανίζονται κυρίως στο κεντρικό και ανατολικό μέρος της Μάζας της Ροδόπης

(Hellenic Rhodope Massif-HRM) και της Περιοδοπικής Ζώνης (Circle Rhodope Belt-CRB) και συνεχίζουν προς βορρά στη Βουλγαρία (Yanev et al. 1998) (Σχ. 1.2).



Σχήμα 1.2. Ηφαιστειακά πετρώματα Έβρου (Yanev et al. 1998), 31.7 M.a.: Για την περιοχή δειγματοληψίας.

Τα ηφαιστειακά προϊόντα συνδέονται με την έντονη τριτογενή ηφαιστειακή δραστηριότητα που έλαβε χώρα στη Βαλκανική Χερσόνησο και θεωρείται ως ένα από τα αποτελέσματα της τελικής ηπειρωτικής σύγκρουσης (Ευρασίας και Γκοντβάνας) με την

κατείσδυση της πλάκας της Αφρικής κάτω από την Ευρώπη το ενεργό περιθώριο της οποίας αποτελεί ο Ελληνικός χώρος.

Ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα αυτής της εξέλιξης στην Μάζα της Ροδόπης και στην Περιοδοπική είναι οι τεράστιες ιζηματογενείς λεκάνες ρηξιγενούς προέλευσης της Τριτογενούς περιόδου. Έντονη ορογενετική δραστηριότητα που εξελίχθηκε κατά το Τριτογενές (και συγκεκριμένα την περίοδο του Ηωκαίνου) ήταν η αιτία της γένεσης αυτών των ιζηματογενών λεκανών. Την παραπάνω γεωλογική περίοδο η Μάζα της Ροδόπης υπέστη αμφιβολιτική μεταμόρφωση.

Η περιοχή του Έβρου περιλαμβάνει τρεις μεγάλες λεκάνες, Μαρώνεια-Πετρωτά, Κίρκη-Αισύμη και Φέρρες-Σουφλί-Δαδιά. Η συνέχεια της Περιοδοπική ζώνη (που κατά την διάρκεια της Ιουρασικής Περιόδου αποτελούσε την ηπειρωτική κατωφέρεια της ηπειρωτικής Ελληνικής Ενδοχώρας προς τον ωκεανό της Τηθύος) προεκτείνεται υποθαλάσσια με ημικυκλική διάταξη στην περιοχή του Βορείου Αιγαίου, προερχόμενη από τον χώρο της Χαλκιδικής, εισέρχεται στην περιοχή της Αλεξανδρούπολης – Έβρου. Συνίσταται από μια σειρά (πάχους περίπου 2 χλμ) χαλαζιακών-σερικιτικών φυλλιτών και γραφιτικών σχιστολίθων με ενστρώσεις μετακροκαλοπαγών, μεταγκραουβακών και χαλαζιτών ηλικίας Τριαδικού-Κάτω Κρητιδικού. Δεν έχει αποσαφηνισθεί πλήρως σε ποια από τις τρεις κύριες ενότητες της Περιοδοπικής ανήκει η σειρά φυλλιτών της Αλεξανδρούπολης. Η παρουσία όμως στοιχείων της οφιολιθικής σειράς μέσα στα μεταιζήματα όπως επίσης και η σύστασή της μας οδηγεί προς την κατεύθυνση της ενότητας Άσπρης Βρύσης - Χορτιάτη.

Στον ευρύτερο χώρο του Νοτίου Έβρου εμφανίζονται δυο μεγάλες περιοχές με ηφαιστειακά πετρώματα η γένεση των οποίων πρέπει να αναζητηθεί στις ιζηματογενείς λεκάνες Φερρών-Δαδιάς-Σουφλίου (νατολικά) και Αισύμης-Κίρκης (δυτικά) κατά την περίοδο του Άνω-Ηωκαίνου/Ολιγοκαίνου. Τα κυριότερα πετρώματα ιζηματογενούς προέλευσης που παρατηρούνται στις παραπάνω λεκάνες είναι ασβεστόλιθοι, ψαμμίτες, μάργες κροκαλοπαγές και άργιλοι. Όσον αφορά στα εμφανιζόμενα ηφαιστειακά πετρώματα παρατηρούνται ροές λάβας, δόμοι, πυροκλαστικά και φλέβες.

Η γεωχρονολόγηση των ηφαιστειτών διεξήχθη με την μέθοδο Καλίου-Αργού (K-Ar) και έδειξε Τριτογενή ηλικία (Ολιγόκαινο, 24-30 ma). Τα κυριότερα ηφαιστειακά πετρώματα στην περιοχή της Αλεξανδρούπολης είναι οι δακίτες, ανδεσίτες και ρυόλιθοι. Στην περιοχή δε της Αισύμης-Κίρκης κυριαρχούν οι ανδεσίτες και οι δακίτες (παρουσιάζουν σε μεγάλο βαθμό προπυλιτίωση και σερικιτίωση), ενώ στην περιοχή Φερρών-Δαδιάς-Σουφλίου έχουμε σε μεγάλη έκταση ρυόλιθους και λιγότερες εμφανίσεις ανδεσιτών και δακιτών.

Τα παραπάνω ηφαιστειακά πετρώματα παρουσιάζουν τον τυπικό πορφυριτικό ιστό. Η θεμελιώδης μάζα στους περισσότερους ανδεσίτες είναι μικροκρυσταλλική και εν μέρει υαλώδη, ενώ οι ρυόλιθοι, οι δακίτες και μερικοί ανδεσίτες εμφανίζουν συχνά την χαρακτηριστική περλιτική υφή.

Τα ζωνώδη πλαγιόκλαστα (με μεγάλη περιεκτικότητα σε ανορθίτη) κυριαρχούν με την μορφή φαινοκρυστάλλων στους ανδεσίτες, ενώ επιπλέον εμφανίζονται αυγίτης και υπερσθενής ή κεροστίλβη και βιοτίτης. Αντίστοιχα, στους δακίτες οι φαινοκρύσταλλοι αποτελούνται και εδώ από ζωνώδη πλαγιόκλαστα (με λιγότερο όμως ποσοστό ανορθίτη από ότι στους ανδεσίτες), ενώ σε μικρότερες ποσότητες παρουσιάζονται κεροστίλβη (Hbl), χαλαζίας (Qz), σανίδινο (San) και βιοτίτης (Bi). Τέλος, στους ρυόλιθους οι φαινοκρύσταλλοι είναι επίσης από ζωνώδη πλαγιόκλαστα (An60-20) και περιέχουν επιπλέον χαλαζία, σανίδινο και βιοτίτη. Ως επουσιώδη ορυκτά υπάρχουν μαγνητίτης, απατίτης, τιτανίτης και ζirkόνιο.

2.3. Γεωλογία – γεωμορφολογία περιοχής Λαδιάς

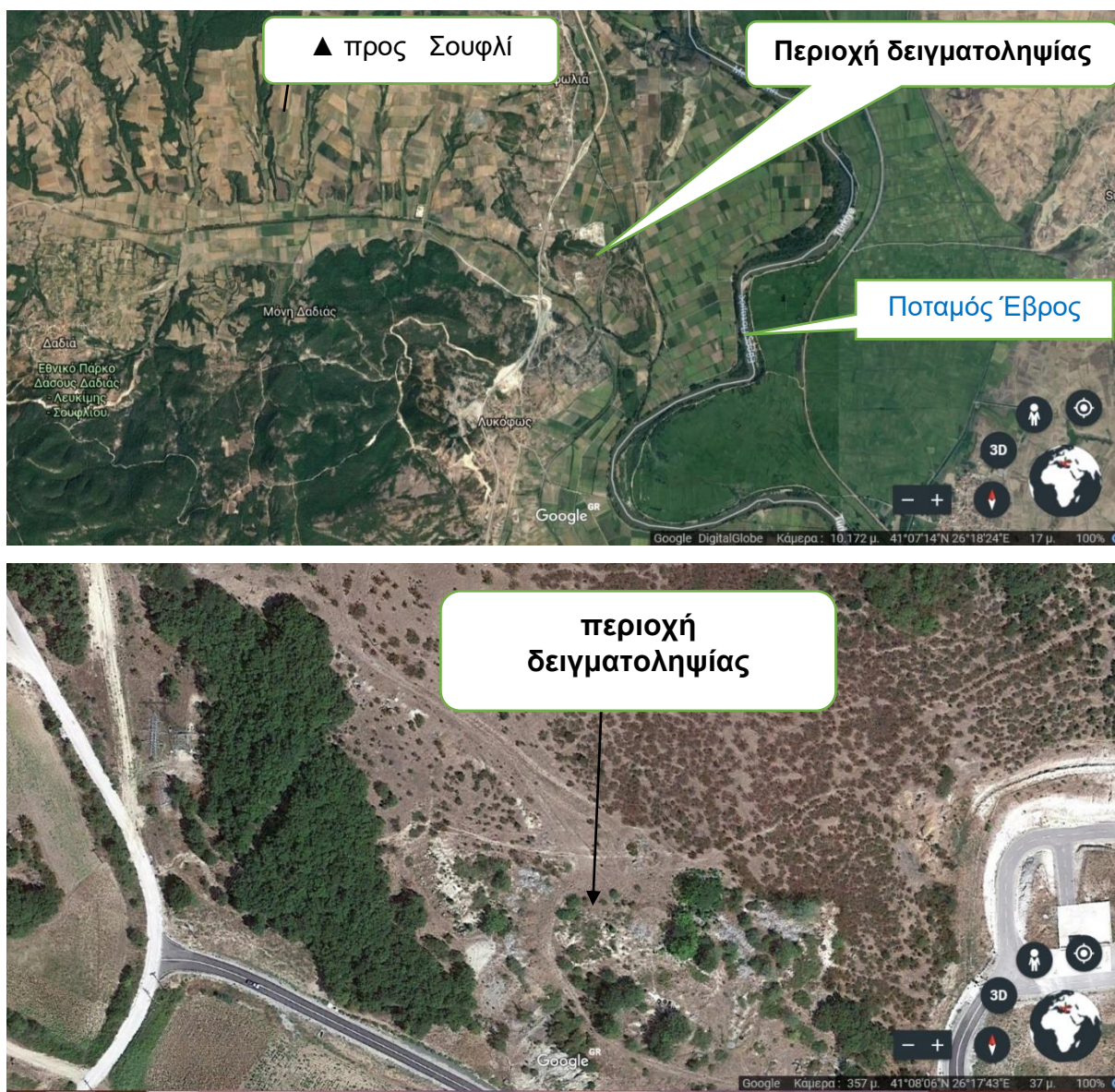
Στην υπόψη περιοχή έρευνας υπάρχουν ηφαιστειογενή πετρώματα, όπως επίσης νεογενείς και, κατά τόπους, τεταρτογενείς σχηματισμοί. Η ευρύτερη περιοχή μπορεί να διαιρεθεί σε δύο βασικές γεωλογικές ζώνες: τη βόρεια όπου κυριαρχεί το ήπιο ανάγλυφο εξαιτίας κυρίως της ύπαρξης διαβρωμένων, σε μεγάλο βαθμό, οφιολιθικών πετρωμάτων και τη νότια ζώνη με ηφαιστειακά κυρίως πετρώματα παλαιογενούς ηλικίας, όπως επίσης και με ιζηματογενή πετρώματα, ένας παράγοντας που εξηγεί την διαμόρφωση έντονου ανάγλυφου στο οποίο ξεχωρίζουν οι βραχώδεις σχηματισμοί. Το ανάγλυφο χαρακτηρίζεται από σημαντικές φυσιογραφικές αντιθέσεις (όπως η εναλλαγή μικρών και μεγάλων κοιλάδων, ήπιων και απότομων κλίσεων, καθώς και πολυσχιδές υδρογραφικό δίκτυο με μικρά και μεγάλα ρέματα). Σε αυτή την περιοχή το υψηλότερο σημείο είναι το βουνό Κάψαλο (620 μ).



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

3.1. Υλικά – δειγματοληψία

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε ένα ύψωμα πλησίον και ανατολικά της εθνικής οδού Αρδανίου - Ορεστιάδας στον Βόρειο Έβρο (ανατολικά του χωριού Δαδιά και 300μ. νοτίως χωριού Κορνοφωλιάς με βόρειο πλάτος $41^{\circ} 07'$ και ανατολικό μήκος $26^{\circ} 18'$ όπως φαίνεται στις εικόνες (Σχ. 3.1).



Σχήμα 3.1. Περιοχή δειγματοληψίας

Συνολικά λήφθηκαν 6 δείγματα (P1-P6). Παρακάτω δίνονται οι μακροσκοπικές φωτογραφίες ορισμένων δειγμάτων (Σχ. 3.2).



Σχήμα 3.2. Φωτογραφίες των δειγμάτων P3 (αριστερά) και P4 (δεξιά).

3.2. Μέθοδοι έρευνας

Τα δείγματα για την ταυτοποίηση της ορυκτολογικής σύστασής τους μελετήθηκαν με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD: X-Ray Diffraction). Η μέθοδος αυτή αποτελεί μια από τις σημαντικότερες μεθόδους ποιοτικού και ημιποσοτικού προσδιορισμού της ορυκτολογικής σύστασης ενός δείγματος πετρώματος (Zussman 1977).

Η χημική σύσταση των κρυστάλλων του περιεχόμενου ζεόλιθου πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της μικροανάλυσης με τη χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) – εφοδιασμένη με Σύστημα Ενεργειακής Διασποράς - (EDS).

3.2.1 Ορυκτολογική μελέτη

Αντιπροσωπευτική ποσότητα κάθε δείγματος κονιοποιήθηκε σε κοκκομετρία 10-20 μm , με τη χρήση αχάτινου γουδιού και ακολούθως μελετήθηκε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD). Χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου PHILIPS PW1820/00 (του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας), εφοδιασμένο με μικροεπεξεργαστή PW1710/00, λυχνία Cu και φίλτρο Ni για τη λήψη $\text{Cu}_{K\alpha}$ ακτινοβολίας, ενώ η περιοχή της γωνίας σάρωσης 2θ ήταν $3\text{--}63^\circ$ και η ταχύτητα σάρωσης $1,2^\circ/\text{min}$. Ο τρόπος προετοιμασίας των τυχαία προσανατολισμένων παρασκευασμάτων, οι δειγματολήπτες και οι συνθήκες σάρωσης όλων των δειγμάτων ήταν ακριβώς οι ίδιες. Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων έγινε με βάση τις απαριθμήσεις συγκεκριμένων ανακλάσεων, που δεν επηρεάζονται από καμία άλλη ανάκλαση και λαμβάνοντας υπόψη την

πυκνότητα και το συντελεστή απορρόφησης μάζας των ορυκτολογικών φάσεων. Διορθώσεις των αποτελεσμάτων του ημιποσοτικού προσδιορισμού έγιναν με εφαρμογή της μεθόδου RIETVELD. Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός του άμορφου υλικού έγινε συγκρίνοντας το εμβαδόν των πλατύκυρτων ανακλάσεων των άμορφων υλικών με αυτό του πρότυπου δείγματος 100% ηφαιστειακού γυαλιού. Οι πλατύκυρτες ανακλάσεις εμφανίζονται σε γωνίες 2θ 10^0 - 50^0 περίπου, ανάλογα με τη χημική του σύσταση, πιο συχνά όμως εμφανίζεται μεταξύ 10° - 18° 2θ (Καντηράνης κ.ά. 2004, Δρακούλης κ.ά. 2005).

3.2.2 Ορυκτοχημική μελέτη

Σε λεπτές-στιλπνές τομές των πετρωμάτων που κατασκευάστηκαν στο παρασκευαστήριο του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, έγιναν οι μικροανάλυσεις ζεόλιθου στο **SEM-EDS**, του Διατμηματικού Εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας της Σχολής Θετικών Επιστημών του ΑΠΘ. Το διάγραμμα ενέργειας που προκύπτει προσφέρει πληροφορίες για τη χημική σύσταση του ζεόλιθου. Βάσει των αποτελεσμάτων της μικροανάλυσης σε περισσότερα από 10 σημεία κάθε δείγματος, προέκυψε ο χημικός τύπος του περιεχόμενου ζεόλιθου στις φλέβες του ανδεσίτη.



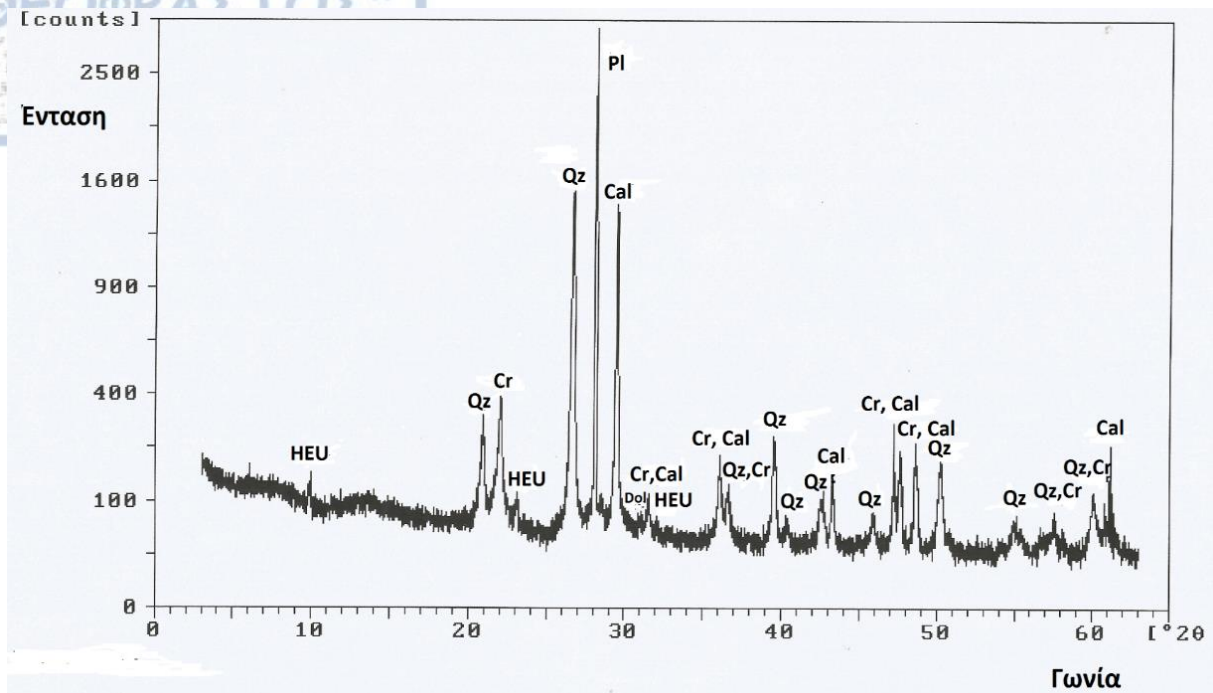
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζεται η ορυκτολογική σύσταση και στα Σχήματα 4.1-4.6 τα περιθλασιογράμματα των έξι (6) δειγμάτων, που αναλύθηκαν με την μέθοδο της περιθλασιομετρίας ακτίνων-X (XRD: X-Ray Diffraction).

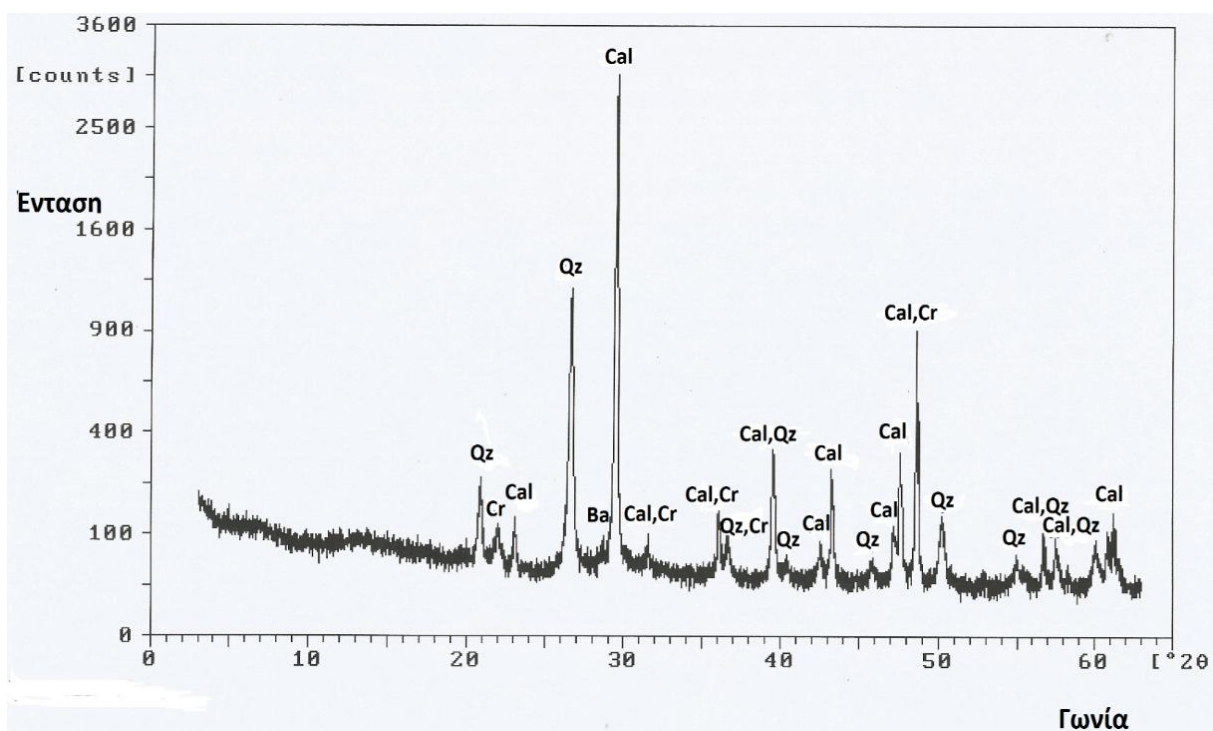
Πίνακας 4.1. Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) με τη μέθοδο XRD (δα: δεν ανιχνεύτηκε)

Δείγμα	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Κλινοπιλόλιθος (ζεόλιθος τύπου HEU)	1	δα	δα	1	δα	δα
Χαλαζίας	40	34	55	83	85	80
Χριστοβαλίτης	1	1	1	1	2	4
Άστριοι (πλαγιόκλαστο, Κ-άστριος)	29	δα	δα	1	2	7
Ασβεστίτης	23	59	29	1	δα	δα
Δολομίτης	1	δα	δα	δα	δα	δα
Βαρύτης	δα	1	δα	δα	δα	δα
Αμφίβολος	δα	δα	δα	δα	1	1
Μαρμαρυγίας	δα	δα	δα	δα	1	δα
Αργιλικά ορυκτά	δα	δα	δα	1	1	1
Άμορφα	5	5	15	12	8	7
Σύνολο	100	100	100	100	100	100

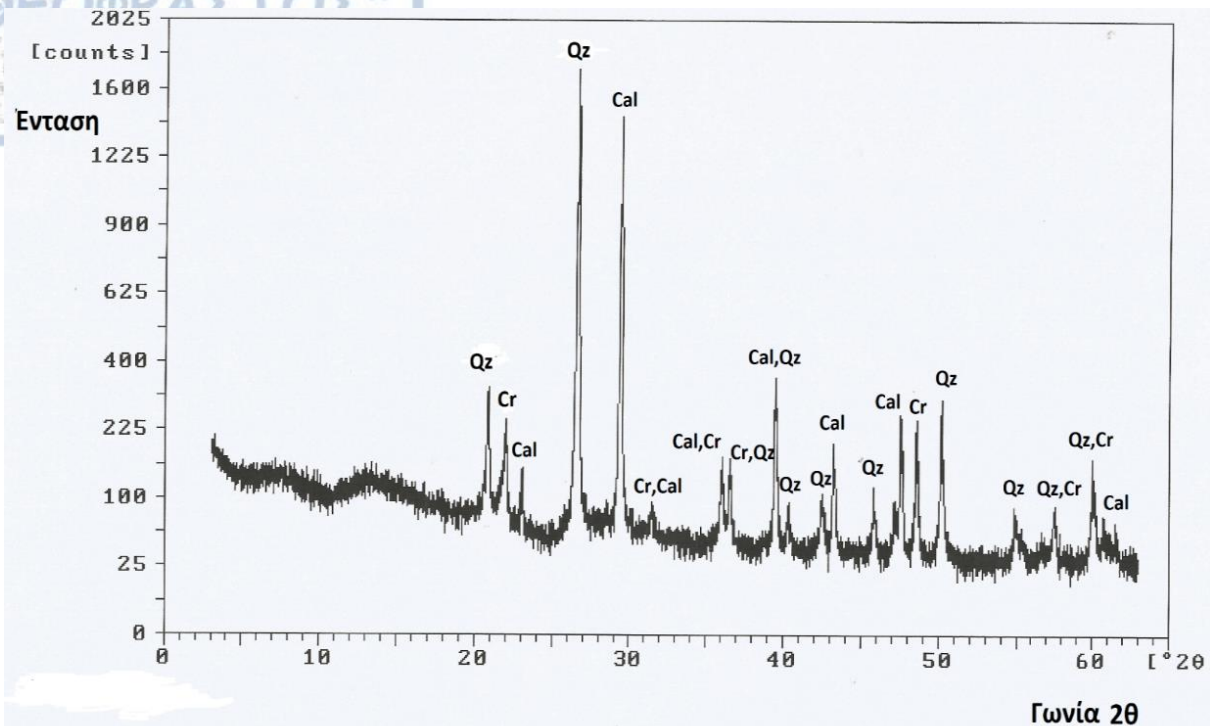
Ο κλινοπιλόλιθος (ζεόλιθος τύπου HEU) ανιχνεύτηκε σε 2 δείγματα (P1 και P4) με περιεκτικότητα 1% κ.β. Όπως φαίνεται και στις μικροαναλύσεις παρακάτω, ο κλινοπιλόλιθος απαντά και σε άλλα δείγματα, αλλά σε μη ανιχνεύσιμη με το XRD ποσότητα. Σε όλα τα δείγματα ανιχνεύτηκαν, ο χαλαζίας (34-85% κ.β.), τα άμορφα υλικά (5-15% κ.β.) και ο χριστοβαλίτης (1-4% κ.β.). Ο ασβεστίτης ανιχνεύτηκε σε 4 δείγματα (P1-P4) με περιεκτικότητες 1-59% κ.β., οι άστριοι ανιχνεύτηκαν σε 4 δείγματα (P1, P4, P5, P6) με περιεκτικότητες 1-29% κ.β., τα αργιλικά ορυκτά ανιχνεύτηκαν σε 3 δείγματα (P4, P5, P6) με περιεκτικότητα 1% κ.β., ο αμφίβολος ανιχνεύτηκε σε 2 δείγματα (P5, P6) με περιεκτικότητα 1% κ.β., ο δολομίτης ανιχνεύτηκε στο δείγμα P1 με περιεκτικότητα 1% κ.β. και ο βαρύτης ανιχνεύτηκε στο δείγμα P2 με περιεκτικότητα 1% κ.β.



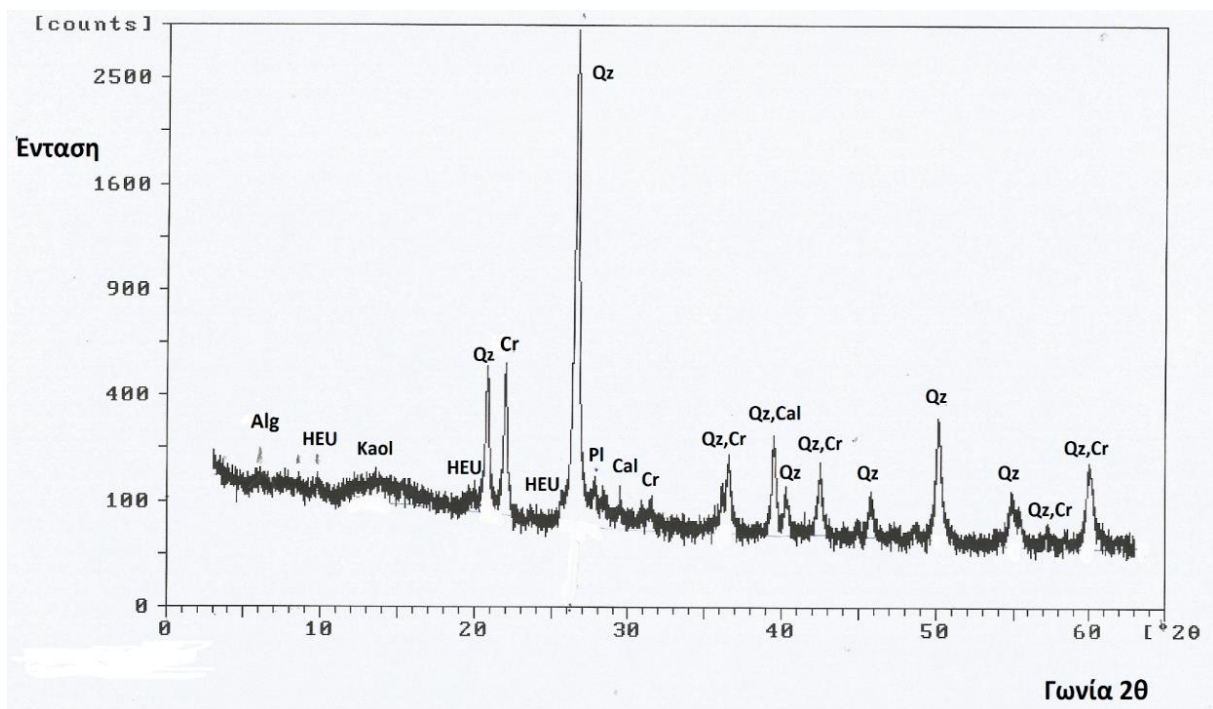
Σχήμα 4.1. Περιθλασιόγραμμα (XRD) του δείγματος P1. Κλινοπιτλώλιθος (HEU), χαλαζίας (Qz), χριστοβαλίτης (Cr), πλαγιόκλαστο (Pl), ασβεστίτης (Cal), δολομίτης (Dol).



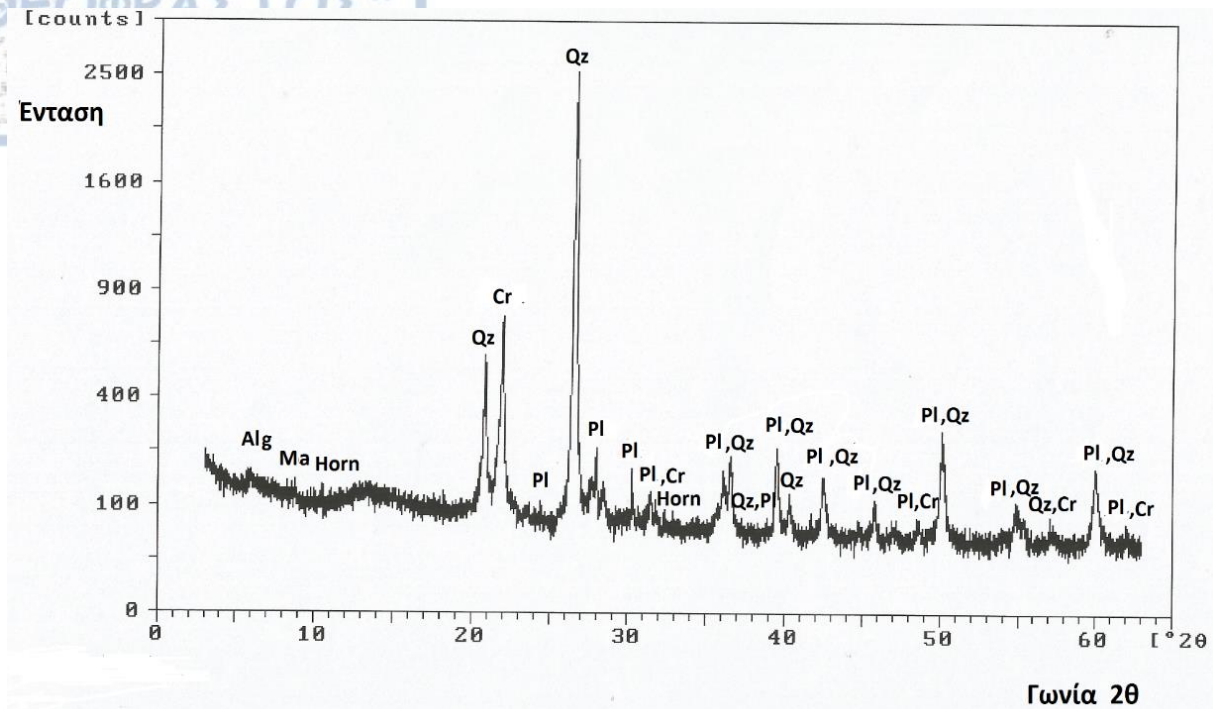
Σχήμα 4.2. Περιθλασιόγραμμα (XRD) του δείγματος P2. Χαλαζίας (Qz), χριστοβαλίτης (Cr), ασβεστίτης (Cal), βαρύτης (Ba).



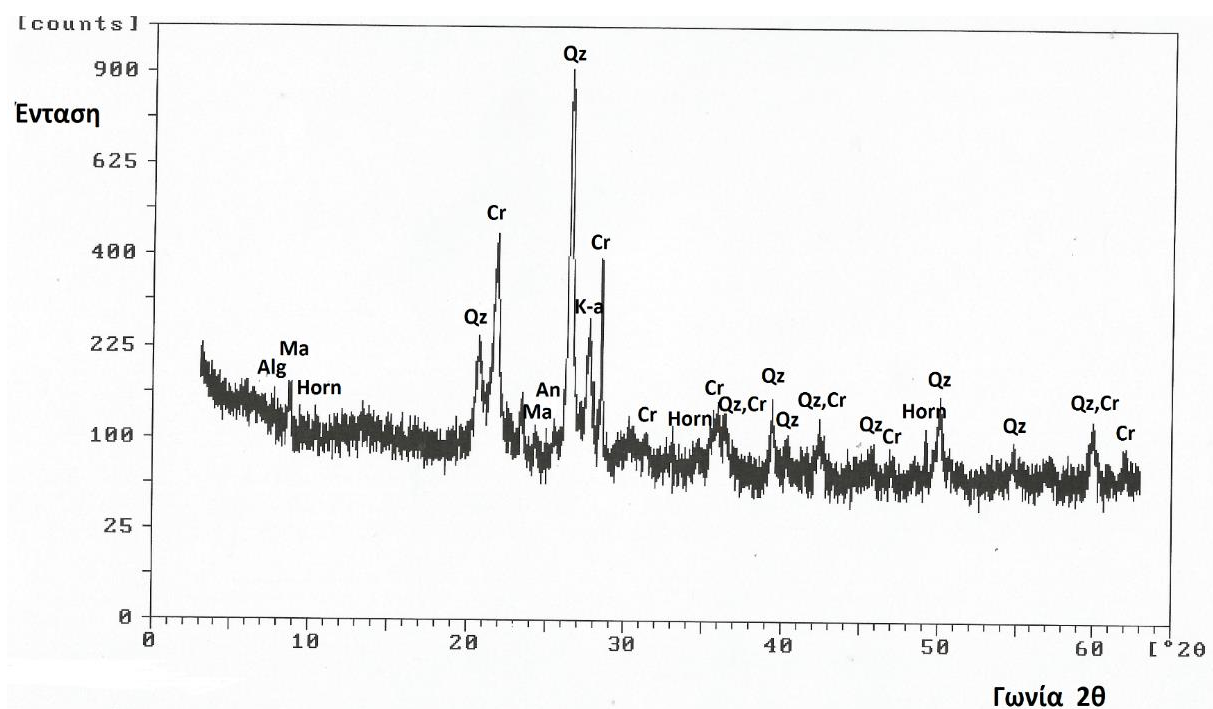
Σχήμα 4.3. Περιθλασιόγραμμα (XRD) του δείγματος P3. Χαλαζίας (Qz), χριστοβαλίτης (Cr), ασβεστίτης (Cal).



Σχήμα 4.4. Περιθλασιόγραμμα (XRD) του δείγματος P4. Κλινοπτιλόλιθος (HEU), χαλαζίας (Qz), χριστοβαλίτης (Cr), πλαγιόκλαστο (Pl), ασβεστίτης (Cal), καολινίτης (Kaol), αργιλικά ορυκτά (Alg).



Σχήμα 4.5. Περιθλασιόγραμμα (XRD) του δείγματος P5. Χαλαζίας (Qz), χριστοβαλίτης (Cr), πλαγιόκλαστο (Pl), μαρμαρυγίας (Ma), αμφίβολος (Horn), αργιλικά ορυκτά (Alg).



Σχήμα 4.6. Περιθλασιόγραμμα (XRD) του δείγματος P6. Χαλαζίας (Qz), χριστοβαλίτης (Cr), Κ-άστριος (K-a), ανορθίτης (An), μαρμαρυγίας (Ma), αμφίβολος (Horn), αργιλικά ορυκτά (Alg).

Η χημική σύσταση του κλινοπτιλόλιθου που αναλύθηκε με την μέθοδο μικροανάλυσης με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και ο αριθμός ιόντων που υπολογίστηκε με βάση τα 72 Οξυγόνα, παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2. Μικροανάλυσεις με SEM-EDS του κλινοπτιλόλιθου.

Δείγμα	P1	P2	P3	P4	Μέση Τιμή
SiO ₂ % κ.β.	68,10	67,45	67,71	68,31	67,89
Al ₂ O ₃	10,72	11,12	11,05	11,01	10,98
CaO	4,92	4,58	4,65	4,66	4,70
K ₂ O	1,99	1,81	2,17	1,89	1,97
H ₂ O*	14,27	15,04	14,42	14,13	14,46
Σύνολο	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Αριθμός ιόντων με βάση τα 72 Οξυγόνα					
Si	30,324	30,235	30,220	30,307	30,270
Al	5,626	5,875	5,812	5,757	5,770
Z (Si+Al)	35,950	36,110	36,032	36,064	36,040
Ca	2,347	2,200	2,224	2,215	2,245
K	1,131	1,035	1,236	1,070	1,121
X (Ca+K)	3,478	3,235	3,460	3,285	3,366
H ₂ O	21,193	22,485	21,465	20,909	21,503

* Εκτιμήθηκε από τη διαφορά

Τα ιοντο-ανταλλάξιμα κατιόντα του κλινοπτιλόλιθου είναι το Ca και το K. Σύμφωνα με τον αριθμό των ιόντων με βάση τα 72 οξυγόνα (Πίνακας 4.2), ο χημικός τύπος του κλινοπτιλόλιθου είναι $\text{Ca}_{2,2}\text{K}_{1,1}\text{Al}_{5,8}\text{Si}_{30,3}\text{O}_{72} \cdot 21,5\text{H}_2\text{O}$. Ο κλινοπτιλόλιθος σχηματίζεται συνήθως με τη ζεολιθοποίηση σε περιβάλλοντα ηφαιστειακών πετρωμάτων με όξινη σύσταση, όπως π.χ. ο ρυόλιθος. Στην περίπτωση όμως της ενδιάμεσης σύστασης ηφαιστειακών πετρωμάτων, όπως ανδεσίτες ή δακίτες, αναμένεται ο σχηματισμός του ζεόλιθου στιλβίτη (όπως και εμφανίζεται σε αρκετά σημεία της Θράκης). Η παρουσία σε δευτερογενής φλέβες στον ανδεσίτη του κλινοπτιλόλιθου, δηλώνει ότι τα υπολειμματικά ρευστά που κυκλοφορούσαν μέσα στο κενό χώρο που δημιουργήθηκε λόγω της τεκτονικής, έδωσαν σε φλέβες, παραγένεση ορυκτών πλούσια σε K και Ca.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Δευτερογενής εμφάνιση φλεβών ζεόλιθου σε ανδεσίτη ανατολικά της Δαδιάς και νότια της Κορνοφωλιάς, μελετήθηκαν για την ορυκτολογική τους σύσταση με την μέθοδο της περιθλασιομετρίας ακτίνων-X (XRD: X-Ray Diffraction), ενώ η χημική σύσταση του ζεόλιθου με την μέθοδο μικροανάλυσης Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive System (SEM-EDS).

Ο κλινοπτιλόλιθος (ζεόλιθος τύπου HEU) ανιχνεύτηκε σε 2 δείγματα με περιεκτικότητα 1% κ.β., απαντά όμως και σε άλλα δείγματα, αλλά σε μη ανιχνεύσιμη με το XRD ποσότητα. Σε όλα τα δείγματα ανιχνεύτηκαν, ο χαλαζίας (34-85% κ.β.), τα άμορφα υλικά (5-15% κ.β.) και ο χριστοβαλίτης (1-4% κ.β.). Ο ασβεστίτης ανιχνεύτηκε σε 4 δείγματα με περιεκτικότητες 1-59% κ.β., οι άστριοι ανιχνεύτηκαν σε 4 δείγματα με περιεκτικότητες 1-29% κ.β., αργίλικα ορυκτά, αμφίβολος, δολομίτης και βαρύτης ανιχνεύτηκαν σε 1-3 δείγματα με περιεκτικότητα 1% κ.β.

Τα ιοντο-ανταλλάξιμα κατιόντα του κλινιπτιλόλιθου είναι Ca και K. Ο χημικός τύπος του κλινοπτιλόλιθου είναι $\text{Ca}_{2.2}\text{K}_{1.1}\text{Al}_{5.8}\text{Si}_{30.3}\text{O}_{72} \cdot 21.5\text{H}_2\text{O}$. Ο κλινοπτιλόλιθος σχηματίζεται συνήθως με τη ζεολιθοποίηση σε περιβάλλοντα ηφαιστειακών πετρωμάτων με όξινη σύσταση, όπως π.χ. ο ρυόλιθος. Στην περίπτωση της ενδιάμεσης σύστασης ηφαιστειακών πετρωμάτων, όπως ο ανδεσίτης, αναμένεται ο σχηματισμός του ζεόλιθου στιλβίτη. Η παρουσία σε φλέβες του ανδεσίτη του κλινιπτιλόλιθου, δηλώνει ότι τα υπολειμματικά ρευστά που κυκλοφορούσαν μέσα στο κενό χώρο που δημιουργήθηκε λόγω της τεκτονικής, έδωσαν σε φλέβες, παραγένεση ορυκτών πλούσια σε K και Ca.



6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

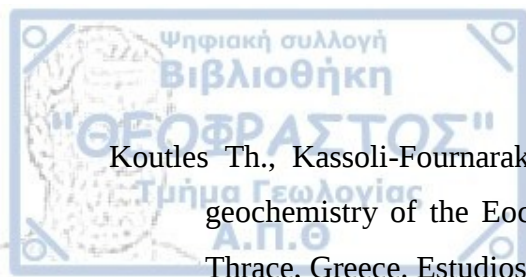
Ελληνόγλωσση

- Δρακούλης Α., Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α. & Στεργίου Α. 2005. Δεσμευτική ικανότητα πλούσιων σε άμορφες φάσεις βιομηχανικών υλικών της νήσου Μήλου. 2ο Συνέδριο Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας & Γεωχημείας ΕΓΕ, Θεσσαλονίκη, 55-63.
- Καντηράνης Ν., Στεργίου Α., Φιλιππίδης Α. & Δρακούλης Α. 2004. Υπολογισμός του ποσοστού του άμορφου υλικού με τη χρήση περιθλασιογραμμάτων ακτίνων-Χ. Δελτ. Ελλην. Γεωλ. Εταιρ., 36(1), 446-453.
- Κανονισμός ΕΕ 651/2013. Εκτελεστικός Κανονισμός (ΕΕ) αριθ. 651/2013 της επιτροπής της 9^{ης} Ιουλίου 2013 για την έγκριση του κλινοπτιλόλιθου ιζηματογενούς προέλευσης ως πρόσθετης ύλης ζωοτροφών για όλα τα ζωικά είδη και για την τροποποίηση του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1810/2005.
- Μυτιγλάκη Χ., Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α. & Σταματάκης Μ. 2015. Δεσμευτική ικανότητα των ζεολιθικών τόφων με Κλινοπτιλόλιθο, Ανάλκιμο, Φιλλιψίτη και Μορντενίτη της Νήσου Σάμου. Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 103, 51-54.
- 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. 2015. Η χρήση ζεολιθικών τόφων Μεταξάδων-Αβδέλλας ως δομικοί λίθοι στη βιομηχανία κατασκευών. Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 103, 77-80.
- Φιλιππίδης Α. & Καντηράνης Ν. 2005. Βιομηχανικές, αγροτικές, κτηνοτροφικές και περιβαλλοντικές χρήσεις των φυσικών ζεόλιθων της Θράκης. Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, 37, 90-101.
- Φιλιππίδης Α. & Καντηράνης Ν. 2016. Προδιαγραφές για τις διάφορες χρήσεις των ζεολιθικών τόφων. Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 105, 89-95.

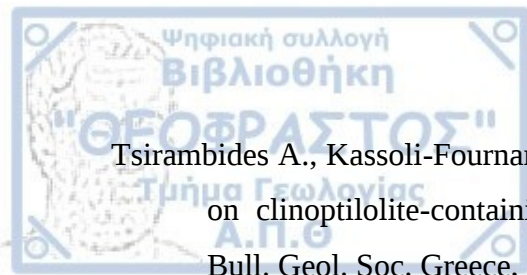
Ξενόγλωσση

- Baerlocher Ch., Meier W.M. & Olson D.H. 2001. Atlas of Zeolite Framework Types. Elsevier, Amsterdam.
- Barbieri M., Castorina F., Masi U., Garbarino C., Nicoletti M., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A. & Mignardi S. 2001. Geochemical and isotopic evidence for the origin of rhyolites from Petrota (Northern Thrace, Greece) and geodynamic significance. *Chemie der Erde*, 61, 13-29.
- Bish D.L. & Ming D.W. 2001. Natural zeolites: occurrences, properties, applications. In: *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, vol. 45.
- Colella C. & Mumpton F.A. 2000. Natural Zeolites for the Third Millenium. De Frede Editore, Napoli.
- Davis J.M.G. 1993. In vivo assays to evaluate the pathogenic effects of minerals in rodents. In: *Health Effects of Mineral Dusts* (Guthrie G.D.Jr. & Mossman B.T., eds), Miner. Soc. America, Washington DC, *Reviews in Mineralogy* 28, 471-487.
- Driscoll K.E. 1993. In vitro evaluation of mineral cytotoxicity and inflammatory activity. In: *Health Effects of Mineral Dusts* (Guthrie G.D.Jr. & Mossman B.T., eds), Miner. Soc. America, Washington DC, *Reviews in Mineralogy* 28, 489-511.
- 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. 2010. Environmental, industrial and agricultural applications of Hellenic Natural Zeolite. *Hellenic Journal of Geosciences*, 45, 91-100.
- 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., 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., Kantiranis N. & Tsirambides A. 2016. The mineralogical composition of Thrace zeolitic rocks and their potential use as feed additives and nutrition supplements. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 50(4), 1820-1828.

- Fragoulis D., Chaniotakis E. & Stamatakis M.G. 1997. Zeolitic tuffs of Kimolos island, Aegean Sea, Greece and their industrial potential. *Cement & Concrete Res.*, 27(6), 889-905.
- 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: *The Geological evolution of the Eastern Mediterranean* (Dixon J.E. & Robertson A.H.F., eds). *Geol. Soc. London Spec. Publ.*, 17, 687-699.
- Gottardi G. & Galli E. 1985. *Natural Zeolites*. Springer, Berlin.
- Holmes D. 1994. Zeolites. In: *Industrial Minerals and Rocks* (D.D. Carr, ed.), Michigan, Braun-Brumfield Inc., Ann Arbor, 1129-1158.
- Kantiranis N., Filippidis A., Mouhtaris Th., Charistos D., Kassoli-Fournaraki A. & Tsirampides A. 2002. The uptake ability of the Greek natural zeolites. *Zeolite'02*, 6th Int. Conf. Occurrence, Properties and Utilization of natural Zeolites, Thessaloniki, 155-156.
- Kantiranis N., Stamatakis M., Filippidis A. & Squires C. 2004. The uptake ability of the clinoptilolitic tuffs of Samos Island, Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 36(1), 89-96.
- Kantiranis N., Chrissafis C., Filippidis A. & Paraskevopoulos K. 2006. Thermal distinction of HEU-type mineral phases contained in Greek zeolite-rich volcanoclastic tuffs. *European Journal of Mineralogy*, 18(4), 509-516.
- Kantiranis N., Sikalidis C., Papastergios G., Squires C. & Filippidis A. 2010. Continuous extra-framework Na^+ release from Greek Analcime-rich volcanoclastic rocks on exchange with NH_4^+ . *Scientific Annals, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki*, 100, 81-87.
- Kantiranis N., Sikalidis K., Godelitsas A., Squires C., Papastergios G. & Filippidis A. 2011. Extra-framework cation release from heulandite-type rich tuffs on exchange with NH_4^+ . *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 Editore, Napoli, 193-202.
- Kirov G.N., Filippidis A., Tsirambides A., Tzvetanov R.G. & Kassoli-Fournaraki A. 1990. Zeolite-bearing rocks in Petrota area (Eastern Rhodope Massif, Greece). *Geologica Rhodopica*, 2, 500-511.



- Koutles Th., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A. & Tsirambides A. 1995. Geology and geochemistry of the Eocene zeolitic-bearing volcanoclastic sediments of Metaxades, Thrace, Greece. *Estudios Geologicos*, 51, 19-27.
- Magganas A.C., Stamatakis M.G., Kyriakopoulos K.G. & Dermitzakis M.D. 1997. Authigenic minerals and geochemical features of Tertiary porcelanites and cherts from Greece. *Ann. Geol. Pays Hellen.*, 37, 981-997.
- Marantos I., Markopoulos T. & Christidis G.E. 2007. Zeolitic Alteration in the Tertiary Feres volcanosedimentary basin, Thrace, NE Greece. *Miner. Mag.*, 71(3), 327-345.
- Mircou R. 1979. Stratigraphy and geology of the northern part of the Zakynthos Island. *Ann. Geol. Hellen.*, 26, 35-108.
- 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.
- Munson R.A. & Sheppard R.A. 1974. Natural zeolites: Their properties, occurrence, and uses. *Mineral Sci. Engineering*, 6, 19-34.
- 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.
- Ross M., Nolan R.P., Langer A.M. & Cooper W.C. 1993. Health effects of various mineral dusts other than asbestos. In: *Health Effects of Mineral Dusts* (Guthrie G.D.Jr. & Mossman B.T., eds), Miner. Soc. America, Washington DC, *Reviews in Mineralogy* 28, 361-407.
- Sand B.L. & Mumpton F.A. 1978. *Natural Zeolites: Occurrences, Properties, Uses*. Pergamon Press, New York.
- Sheppard R.A. 1973. Zeolites in sedimentary rocks. Professional Paper 820, US Geological Survey, 689-695.
- Stamatakis M.G. 1989. Authigenic silicates and silica polymorphs in the Miocene saline-alkaline deposits of the Karlovassi Basin, Samos, Greece. *Econ. Geol.*, 84, 788-798.
- Stamatakis M.G., Dermitzakis M., Magganis A. & Vlachou M. 1989. Petrology and Silica minerals neof ormation in the Miocene sediments of Ionian Islands, Greece. *Giornal Geol. Bologna*, 51, 61-70.
- Stamatakis M.G., Hall A. & Hein J.R. 1996. The zeolite deposits of Greece. *Mineral Desposita*, 31, 473-481.



- 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 Sandorini volcano, Aegean Sea, Greece. Clay Miner., 37, 479-510.
- Tsolis-Katagas P. & Katagas C. 1990. Zeolitic diagenesis of Oligocene pyroclastic rocks of the Metaxades area, Thrace, Greece. Miner. Mag., 54, 95-103.
- 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.
- Yanev Y., Innocenti F., Manetti P. & Serri G. 1998. Upper Eocene-Oligocene collision-related volcanism in Eastern Rhodopes (Bulgaria) – Western Thrace (Greece): Petrogenetic affinity and geodynamic significance. Acta Vulcanologica, 10(2), 279-291.