



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ – ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ – ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΑΝΘΗ Δ. ΚΑΤΣΑΡΑ
Πτυχιούχος Γεωλόγος

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΚΠΛΥΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ
ΜΙΓΜΑΤΑ ΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ – ΜΑΡΓΑΪΚΟΥ
ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΥ – ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΥ ΤΟΦΦΟΥ ΤΥΠΟΥ ΗΕΥ
(ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟΣ – ΕΥΛΑΝΔΙΤΗΣ)**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

*ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ
ΓΕΩΛΟΓΙΑ», ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: ΟΡΥΚΤΟΙ ΠΟΡΟΙ - ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ*

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2019





ΑΝΘΗ Δ. ΚΑΤΣΑΡΑ
Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΚΠΛΥΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΜΙΓΜΑΤΑ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ
ΤΕΦΡΑΣ – ΜΑΡΓΑΪΚΟΥ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΥ – ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΥ ΤΟΦΦΟΥ ΤΥΠΟΥ ΗΕΥ
(ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟΣ – ΕΥΛΑΝΔΙΤΗΣ)

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών
Σπουδών «Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία», Κατεύθυνση «Ορυκτοί Πόροι –
Περιβάλλον»

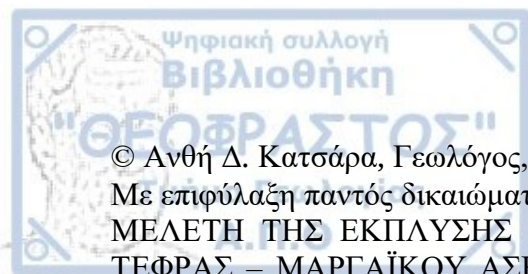
Ημερομηνία προφορικής εξέτασης: 23/12/2019

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Νικόλαος Καντηράνης, Αν. Καθηγητής, Επιβλέπων

Ανέστης Φιλιππίδης, Καθηγητής, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

Λαμπρινή Παπαδοπούλου, Αν. Καθηγήτρια, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής



© Ανθή Δ. Κατσάρα, Γεωλόγος, 2019

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΚΠΛΥΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΜΙΓΜΑΤΑ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ – ΜΑΡΓΑΪΚΟΥ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΥ – ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΥ ΤΟΦΦΟΥ ΤΥΠΟΥ HEU (ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟΣ – ΕΥΛΑΝΔΙΤΗΣ)– *Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία*

© Anthi D. Katsara, Geologist, 2019

All rights reserved.

STUDY OF HEAVY METALS LEACHING FROM MIXTURES OF FLY ASH –MARL – HEU-TYPE (CLINOPTILOLITE-HEULANDITE) ZEOLITIC TUFF– *Master Thesis*

Citation:

ΚατσάραΔ.Α.,2019. – Μελέτη της έκπλυσης βαρέων μετάλλων από μίγματα ιπτάμενης τέφρας – μαργαϊκού ασβεστόλιθου – ζεολιθικού τόφφου τύπου HEU (κλινοπτιλόλιθος – ευλανδίτης). Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., 53 σελ.

Katsara D. A., 2019. – Study of heavy metals leaching from mixtures of fly ash – marl – HEU- type (clinoptilolite-heulandite) zeolitic tuff. Master Thesis, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 53 p.

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

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	3
1.1 Γεωλογία των περιοχών δειγματοληψίας	4
1.2 Γενικά στοιχεία των αρχικών υλικών	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ.....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	23
3.1 Ορυκτολογική σύσταση των αρχικών υλικών	23
3.2 Χημική σύσταση των αρχικών υλικών	25
3.3 Έκπλυση των αρχικών υλικών	26
3.4 Έκπλυση των μιγμάτων ιπτάμενης τέφρας-ζεολιθικού τόφρου-μαργαϊκού ασβεστόλιθου.....	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	33
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	36
ABSTRACT.....	37
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	38





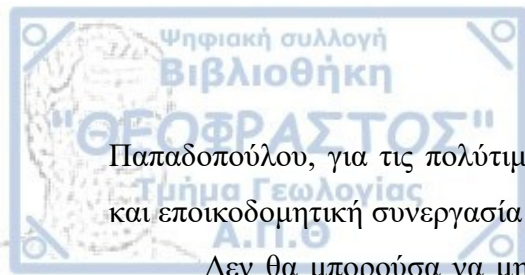
ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία (ΜΔΕ) εκπονήθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία» της Κατεύθυνσης «Ορυκτοί Πόροι–Περιβάλλον» του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη έκπλυσης κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων, από δείγματα και μίγματα ιπτάμενης τέφρας, μαργαϊκού ασβεστόλιθου και ζεολιθικού τόφφου τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης), η αξιολόγηση των βαρέων μετάλλων που εκπλύνονται, καθώς επίσης η επίδραση της μάργας και του ζεολιθικού τόφφου στη συγκέντρωση αυτών. Υπό προϋποθέσεις, μάργες και κυρίως ζεολιθικοί τόφφοι, μπορούν να δεσμεύσουν και να καθηλώσουν διάφορα συστατικά-βαρέα μέταλλα, τα οποία είναι δυνατόν να εκπλυθούν από την ιπτάμενη τέφρα. Ιδιαίτερα ο ζεολιθικός τόφφος τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης), με την υψηλή δεσμευτική του ικανότητα, προστέθηκε με σκοπό να μελετηθεί αν και σε ποιο βαθμό, μπορεί μέσω των διαδικασιών της ρόφησης (απορρόφηση, προσρόφηση, επιφανειακή επικάθιση) να επηρεάσει τη διαλυτοποίηση και έκπλυση των βαρέων μετάλλων που εμπεριέχονται στην ιπτάμενη τέφρα. Έτσι, θα αξιολογηθεί η δράση του ζεολιθικού τόφφου σε διάφορες αναλογίες στη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων που εκπλύνονται από την ιπτάμενη τέφρα, με στόχο να αναγνωριστεί η βέλτιστη αναλογία. Σκοπός είναι, αυτές οι βέλτιστες συνθήκες αναλογίας μίγματος που θα προκύψουν, να αποτελέσουν μία εναλλακτική προσέγγιση για τη διαχείριση της ιπτάμενης τέφρας, η οποία θα αποβλέπει, υπό προϋποθέσεις, στη μείωση των περιβαλλοντικών προβλημάτων που προκαλούνται στα ύδατα, επιφανειακά και υπόγεια, από τις πρακτικές που ακολουθούνται σήμερα ως προς την απόθεση αυτού στερεού αποβλήτου.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα της ΜΔΕ, Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Νικόλαο Καντηράνη για την συνεχή βοήθειά του, την κατανόηση, τις συμβουλές, την υπομονή, καθώς και τη διαρκή ηθική και ψυχολογική υποστήριξή του, όχι μόνο κατά την διαδικασία εκπόνησης της ΜΔΕ, αλλά και καθ' όλη την διάρκεια της παρακολούθησης του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών.

Επίσης, ευχαριστώ τα άλλα δύο μέλη της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής, τον Καθηγητή κ. Ανέστη Φιλιππίδη και την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα. Λαμπρινή



Παπαδοπούλου, για τις πολύτιμες συμβουλές και υποδείξεις τους, καθώς και για την άρτια και εποικοδομητική συνεργασία μας.

Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω ολόψυχα τους φίλους και συναδέλφους μου γεωλόγους του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών για την διαρκή βοήθεια και συμπαράστασή τους, καθώς και για την άριστη συνεργασία μας μέχρι την περάτωση του προγράμματος.

Ολοκληρώνοντας, θα ήθελα να αναφερθώ στους γονείς μου, στους οποίους οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ, καθώς και υπήρξαν οι σημαντικότεροι αρωγοί αυτής της προσπάθειας με την ανεξάντλητη υπομονή, αγάπη και πίστη τους σε εμένα.

Θεσσαλονίκη, Δεκέμβριος 2019

Ανθή Δ. Κατσάρα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια η διεθνής κοινότητα στρέφεται ολοένα και περισσότερο στη χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και στην ένταξη και μεγαλύτερη συμμετοχή αυτών στο ενεργειακό ισοζύγιο. Παρ' όλες τις προσπάθειες όμως, η ενεργειακή απόδοση και το μικρότερο κόστος γνωστών καυσίμων, όπως οι άνθρακες (τύρφη, λιγνίτης, λιθάνθρακας, ανθρακίτης), τα κατατάσσει ως ένα από τα βασικότερα υλικά για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, ακόμα και σε πολλές αναπτυγμένες χώρες της Ε.Ε. και σχεδόν σε όλες τις αναπτυσσόμενες χώρες, που διαθέτουν τέτοιου είδους ορυκτά καύσιμα. Αν και τα οικονομικά οφέλη από τη χρήση των ανθράκων μπορεί να είναι μεγάλα, οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκύπτουν από αυτή είναι αρκετά σημαντικές, επομένως κρίνεται αναγκαίο να αξιολογηθούν επιστημονικά και να εξεταστεί κάθε πιθανός τρόπος αντιμετώπισης τους.

Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με καύσιμο τους άνθρακες είναι ευρέως γνωστό ότι παράγει μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), οι οποίες απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα και συμβάλουν στην αύξηση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Ένα άλλο σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα, που προκύπτει από την καύση των ανθράκων, είναι οι τεράστιες ποσότητες της ιπτάμενης τέφρας που παράγεται ως στερεό απόβλητο και η οποία συνήθως καταλήγει σε εξωτερικές ή εσωτερικές αποθέσεις.

Η απόθεση της ιπτάμενης τέφρας, μπορεί να δημιουργήσει σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα, ανάλογα με την ορυκτολογική, μορφολογική, χημική και ραδιολογική σύσταση της. Τα χημικά αυτά στοιχεία (συμπεριλαμβανομένων των ραδιονουκλιδίων), μπορούν να απελευθερωθούν από την ιπτάμενη τέφρα όταν αυτή αλληλοεπιδράσει με το νερό στο περιβάλλον απόθεσης της. Εν συνεχεία και διαμέσου του νερού, είτε διαλυμένα σε αυτό, είτε προσροφημένα στα σωματίδια, τα χημικά στοιχεία μεταφέρονται στα επιφανειακά και υπόγεια συστήματα υδάτων. Οι διεργασίες αυτές θα μπορούσαν να δημιουργήσουν σοβαρά προβλήματα σε πλήθος υδρόβιων οργανισμών, ενώ η εισροή βαρέων μετάλλων στα υδάτινα

συστήματα θα μπορούσε να οδηγήσει σε σοβαρά προβλήματα δημόσιας υγείας (Kassoli-Fournaraki et al. 1993, Georgakopoulos et al. 1992, 1994, 1996, 2002a,b, Γεωργακόπουλος κ.α. 2002, Petrotou et al. 2010, 2012, Izquierdo & Querol 2012, Megalovasilis et al. 2013, 2016, Kazakis et al. 2017, 2018). Επομένως, είναι πολύ σημαντικό η ιπτάμενη τέφρα να αντιμετωπίζεται ως στερεό απόβλητο και με βάση την εκπλυσιμότητα των χημικών στοιχείων που περιέχει να αντιμετωπίζονται οι πιθανοί περιβαλλοντικοί κίνδυνοι κατά την απόθεσή της στο περιβάλλον.

Στην παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία (ΜΔΕ) μελετήθηκαν δείγματα ιπτάμενης τέφρας, μαργαϊκού ασβεστόλιθου και ζεολιθικού τόφφου. Η Ιπτάμενη τέφρα προέρχεται από Λιγνιτικό Κέντρο Δυτικής Μακεδονίας (ΛΚΔΜ) και συγκεκριμένα από τον ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου. Ο μαργαϊκός ασβεστόλιθος, που αποτελεί το ενδιάμεσο στείρο υλικό της εξόρυξης του λιγνίτη, από το ορυχείο του Νοτίου Πεδίου του ΛΚΔΜ. Ο ζεολιθικός τόφφος που είναι πλούσιος σε τύπου-HEU ζεόλιθο (κλινοπτιλόλιθο-εουλανδίτη) προέρχεται από επιλεγμένα στρώματα της θέσης «Ρέμα Ντρίστα», στα Πετρωτά της ΠΕ Έβρου. Στα δείγματα που συλλέχθηκαν μελετήθηκαν τα ορυκτολογικά και χημικά χαρακτηριστικά τους, ενώ προετοιμάστηκαν και μίγματα διαφορετικών αναλογιών από τα παραπάνω υλικά τα οποία υποβλήθηκαν σε δοκιμές έκπλυσης για να αξιολογηθεί η ποσότητα των βαρέων μετάλλων τα οποία αποδεσμεύονται σε διάφορες συνθήκες. Τέλος, από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων θα προκύψει η επίδραση που έχει ο μαργαϊκός ασβεστόλιθος και ο ζεολιθικός τόφφος στην ποσότητα των βαρέων μετάλλων που εκπλύνονται από τα εξεταζόμενα μίγματα και πιθανώς να προταθεί ένα μίγμα ιπτάμενης τέφρας-μαργαϊκού ασβεστόλιθου-ζεολιθικού τόφφου που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για τη βέλτιστη προστασία του περιβάλλοντος κατά την απόθεση της ιπτάμενης τέφρας.

1.1 Γεωλογία των περιοχών δειγματοληψίας

Τα δείγματα της παρούσας μελέτης συλλέχθηκαν από δύο διαφορετικές περιοχές. Η ιπτάμενη τέφρα και ο μαργαϊκός ασβεστόλιθος προέρχονται από το Λιγνιτικό Κέντρο Δυτικής Μακεδονίας (ΛΚΔΜ) που βρίσκεται στη λιγνιτοφόρο λεκάνη Αμυνταίου-Πτολεμαΐδας-Κοζάνης. Ο ζεολιθικός τόφφος προέρχεται από συγκεκριμένα στρώματα της θέσης «Ρέμα Ντρίστα» του χωριού Πετρωτά, της ΠΕ Έβρου.

Η λεκάνη **Αμυνταίου-Πτολεμαΐδας-Κοζάνης**, ανήκει στο χώρο της Δυτικής Μακεδονίας και κυρίως στο Νομό Κοζάνης. Τοποθετείται στον ευρύτερο χώρο της Πελαγονικής ζώνης και αποτελεί σημαντικό τμήμα της μεγάλης Νεογενούς λεκάνης

Μοναστηρίου-Φλώρινας-Αμυνταίου-Πτολεμαΐδας-Κοζάνης-Σερβίων. Η δημιουργία της, πιθανότατα χρονολογείται κατά το Μέσο-Ανώτερο Μειόκαινο με την επικράτηση εφελκυστικών τάσεων διευθύνσεως BBA-NNΔ, οι οποίες είχαν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία του κύριου βυθίσματος με ρήγματα ΒΔ-ΝΑ διευθύνσεως. Κατά το Ανώτερο Πλειόκαινο και Τεταρτογενές, τα ρήγματα αυτά διαίρεσαν το βύθισμα στις επιμέρους υπολεκάνες Φλώρινας, Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου, Κοζάνης-Σερβίων και Ελασσόνας.

Στην περιοχή επικρατούν δύο κύριες διευθύνσεις ρηγμάτων, η πρώτη με διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ, η οποία συνδέεται με τα αρχικά στάδια εξέλιξης της λεκάνης και η δεύτερη με διεύθυνση ΒΑ-ΝΔ η οποία συνδέεται με τα νεότερα στάδια.

Η περιοχή της Πτολεμαΐδας αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα σε εξάπλωση και πάχος λιγνιτικά κοιτάσματα της χώρας μας. Στον ελληνικό χώρο, η γένεση του λιγνίτη εξελίσσεται κυρίως από το Ηώκαινο μέχρι και το Κατώτερο Πλειστόκαινο (Αναστόπουλος & Κούκουζας 1972, Koukouzas & Koukouzas 1995), ενώ τα λιγνιτικά στρώματα της περιοχής της Πτολεμαΐδας σχηματίζονται από το Νεογενές μέχρι και το Πλειστόκαινο. Αυτά συνδέονται με τις ηπειρωτικές λεκάνες που δημιουργήθηκαν κατά την έντονη μεταλπική ρηξιγενή τεκτονική. Οι λεκάνες αυτές λειτούργησαν ως τάφροι και πληρούσαν όλες τις προϋποθέσεις για τον σχηματισμό εκτεταμένων τυρφώνων. Η διατήρηση των συνθηκών αυτών για μεγάλα χρονικά διαστήματα είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία των προαναφερθισών κοιτασμάτων λιγνιτών.

Η λεκάνη της Πτολεμαΐδας συγκροτείται από στρώματα λιγνίτη γαιώδους τύπου ή όπως λέγεται τύπου Πτολεμαΐδας και τα σχετιζόμενα με αυτόν λιμναία ιζήματα, τόσο εκείνα που εναλλάσσονται με αυτόν, όσο και εκείνα που υπέρκεινται και υπόκεινται του λιγνίτη.

Στρωματογραφικά, η λεκάνη είναι πληρωμένη με πρόσφατα ιζήματα, τα οποία διαχωρίστηκαν στους εξής σχηματισμούς: σχηματισμός Βάσης και Βεγόρας, ηλικίας Ανώτερου Μειόκαινου-Κατώτερου Πλειόκαινου, σχηματισμός Πτολεμαΐδας που καλύπτει όλο το Πλειόκαινο, σχηματισμός Περδίκας ηλικίας Μέσου-Ανώτερου Πλειοστοκαίνου και τέλος διάφορα πλευρικά κορήματα και σύγχρονες προσχώσεις Ανώτερου Πλειοστοκαίνου-Ολόκαινου. Για περίπου 20-100 μέτρα προς την επιφάνεια εμφανίζεται μια ενότητα Πλειο-Πλειοστοκαινικών στρωμάτων αργίλου και άμμου, η οποία διακόπτεται από κροκαλοπαγή και μάργες. Ακολουθούν Πλειο-Μειοκαινικά στρώματα άμμου και λιγνίτη. Στην περιοχή έλαβε χώρα ιζηματογένεση κατά την οποία αποτέθηκαν ιζήματα λιγνιτοφόρα και μη Νεογενούς ηλικίας, καθώς και Τεταρτογενείς αποθέσεις. Τα Νεογενή και Τεταρτογενή ιζήματα βρίσκονται ασύμφωνα τοποθετημένα πάνω στα Αλπικά και Προαλπικά πετρώματα του

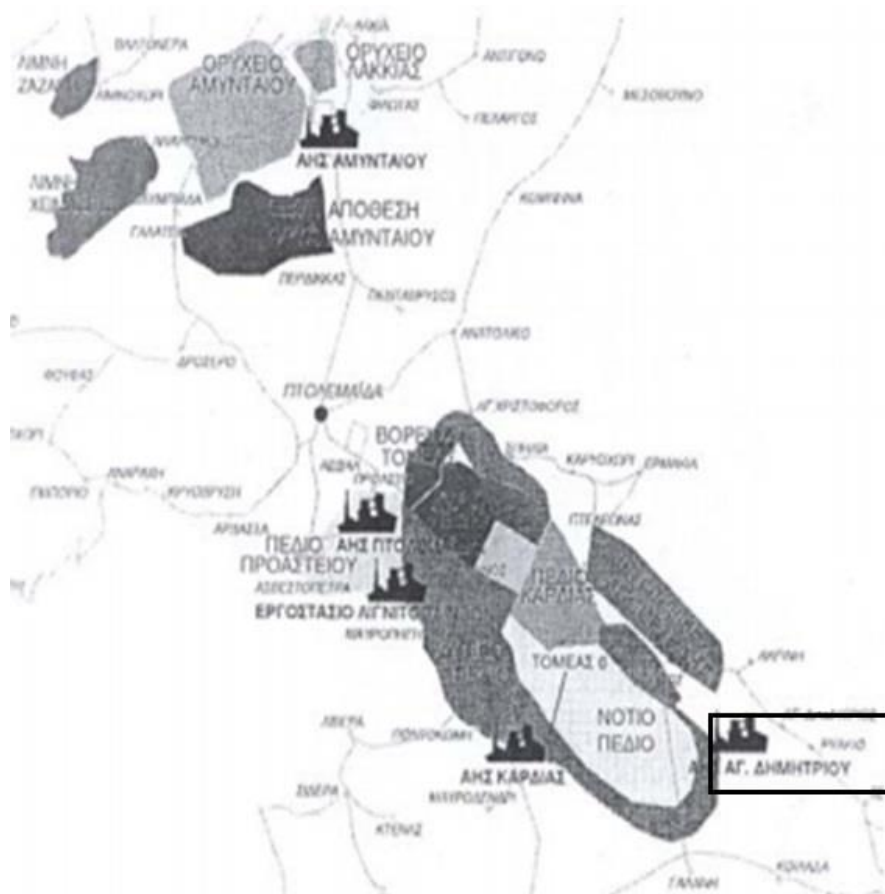
υποβάθρου. Τα πετρώματα του Προ-Νεογενούς υποβάθρου της λεκάνης ανήκουν στο βόρειο τμήμα της Πελαγονικής ζώνης.

Η Πελαγονική αποτελείται από τους εξής γεωλογικούς σχηματισμούς (Brunn 1956, 1959, Mercier 1968, Mountrakis et al. 1983, Mountrakis 1984, 1986, Μουντράκης 1985, Kiliass & Mountrakis 1989, Kiliass et al. 2010): α) Το κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο ηλικίας Παλαιοζωικής και Προπαλαιοζωικής ηλικίας, αποτελείται από δύο παράλληλες ενότητες μεταμορφωμένων πετρωμάτων οφθαλμογενέσιων, αμφιβολιτών και διαμαρμαρυγιακών γρανατούχων σχιστόλιθων, β) Γρανιτικά πετρώματα, μετακλαστικά ιζήματα ηλικίας Περμίου-Κατώτερου Τριαδικού, γ) Τριαδικοιουρασικά ανθρακικά πετρώματα με σιπολίνες, δολομίτες και κρυσταλλικούς ασβεστόλιθους έως μάρμαρα, δ) Οφιολίθους και τα συνοδά τους πελαγικά ιζήματα και ε) Τα επικλισιγενή Ανωκρητιδικά ιζήματα, ασβεστόλιθους και φλύσχη.

Στην περιοχή του Λιγνιτικού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας (ΛΚΔΜ) (Εικ. 1), τα Νεογενή ιζήματα που περικλείουν τους λιγνίτες είναι σχεδόν αποκλειστικά λιμναίας προέλευσης, συνοδεύονται από ποταμοχειμάρρειες ή χερσαίες αποθέσεις που τις συναντούμε ασύμφωνα τοποθετημένες πάνω στα πετρώματα του υποβάθρου. Οι *Νεογενείς σχηματισμοί* περιλαμβάνουν (Αναστόπουλος & Κούκουζας 1972): α) Την Ανώτερη σειρά (μέγιστο πάχος 100 μέτρα) με κιτρινόφαια κλαστικά ιζήματα (εναλλαγές αμμούχων μαργών, άμμου, χαλαρών κροκαλοπαγών, αργίλων και φακοειδών διαστρώσεων ψαμμιτών, μαργαϊκών ασβεστόλιθων και ψηφιδοπαγών) και πρασινότεφρες αργίλο-μαργαϊκές αποθέσεις (αμμούχους αργίλους και ιλυομιγείς αργιλούχες μάργες), β) Την Λιγνιτοφόρα σειρά που διακρίνεται σε: Κατώτερη λιγνιτοφόρα στοιβάδα, Ενδιάμεση στείρα και Ανώτερη λιγνιτοφόρα στοιβάδα (Αναγνωστόπουλος & Κούκουζας 1972).

Αυτές οι στιβάδες διακρίνονται κυρίως στο νότιο τμήμα της λεκάνης της Πτολεμαΐδας και κατά τμήματα στη λεκάνη Αμυνταίου (κοίτασμα Αναργύρων). Η ανώτερη λιγνιτοφόρος στοιβάδα έχει μέγιστο πάχος 40 μέτρων, η οποία αποτελείται από 9-10 στρώματα λιγνίτη, πάχους μερικών εκατοστών μέχρι 1-3 τριών λεπτότερων στρωμάτων ξυλίτη στην οροφή της στοιβάδας με παρεμβολές στείρων ενστρώσεων μαργών, αργίλου και λιμναίας κρητίδας. Η ενδιάμεση λιγνιτοφόρος στοιβάδα των στείρων ιζημάτων έχει μέγιστο πάχος περίπου 14 μέτρων με επικράτηση ανοικτόχρωμων μαργών με φακοειδείς ενστρώσεις λιμναίας κρητίδας. Η κατώτερη λιγνιτοφόρος στοιβάδα έχει μέγιστο πάχος 80 μέτρων και αποτελείται από εναλλαγές μάργας, λιγνίτη, αργίλου με χαρακτηριστικές ενστρώσεις άμμου και λιμναίας κρητίδας, γ) Την Κατώτερη σειρά στην οποία ανήκουν οι σχηματισμοί της Βάσης και της Βεγόρας. Αποτελούνται από αργιλούχες μάργες οι οποίες είναι αμμούχες κατά τόπους και με

σημαντική οριζόντια ανάπτυξη, με στρώσεις μαργαϊκού ασβεστόλιθου και ανώτερη στρώση λιμναίας κρητίδας, καθώς και τους κατώτερους ορίζοντες οι οποίοι αποτελούνται από τεφρές αργίλους, κυρίως αμμούχες, με αραιές στρώσεις μαργών, κυρίως αργιλούχων.



Εικόνα 1. Λιγνιτικό Κέντρο Δυτικής Μακεδονίας(ΛΚΔΜ), ΑΗΣ Αγ. Δημητρίου (dei.gr 2018).

Ιδιαίτερη σημασία έχουν και οι δύο χαρακτηριστικοί λιθολογικοί τύποι στρωμάτων, που συναντιούνται σε ολόκληρη την έκταση της λεκάνης και ανήκουν στην Κατώτερη σειρά του σχηματισμού. Πρόκειται για τους ορίζοντες της Neritima και ένα λεπτό στρώμα χαλαζιακής άμμου. Ο ορίζοντας της Neritima είναι ένα λεπτό στρώμα τεφρής μάργας με πληθώρα ομώνυμων απολιθωμάτων. Βρίσκεται στην κατώτερη λιγνιτοφόρα στοιβάδα (Αναστόπουλος & Κούκουζας 1972). Ο σχηματισμός του λεπτού στρώματος χαλαζιακής άμμου, πάχους 10-30 μέτρων, έχει σημαντική οριζόντια ανάπτυξη και βρίσκεται στα κατώτερα στρώματα της κατώτερης λιγνιτοφόρου στοιβάδας. Ο Μαράτος (1960) αναφέρει Πλειοκαينική ή και παλαιότερη ηλικία για όλα τα νεογενή ιζήματα της λεκάνης Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου, με βάση μόνο το απολίθωμα *Planorbis*, ενώ οι Αναστόπουλος & Κούκουζας (1972) δίνουν για ολόκληρη τη νεογενή σειρά της λεκάνης ηλικία Μέσου έως Ανώτερου Πλειόκαινου.

Η επιφάνεια της λεκάνης, σχεδόν στο σύνολό της αποτελείται από τις *τεταρτογενείς αποθέσεις*, με κυμαινόμενο πάχος από μερικά έως εκατοντάδες μέτρα στις περιοχές πρόσφατων βυθισμάτων. Κάθονται ασύμφωνα πάνω στα πλειοκαινικά στρώματα και η προέλευσή τους είναι λιμνοδελταϊκή, ποταμοχειμάρρεια και χερσαία. Πιο συγκεκριμένα περιλαμβάνουν: α) Αλλουβιακούς σχηματισμούς (πρόσφατες ποταμοχειμάρρειες αποθέσεις, πλευρικά κορήματα, ελογενή ιζήματα της περιοχής Σαριγκιόλ) και β) Σχηματισμούς του Δίλουβιου (στρώματα ψαμμιτών, ερυθρών αργίλων, κροκαλοπαγών και κώνων κροκαλολατυποπαγούς ποταμοχειμάρρειας προελεύσεως).

Στην παλαιογεωγραφική-νεοτεκτονική εξέλιξη του βυθίσματος της Πτολεμαΐδας διακρίνουμε τα εξής στάδια: Το αρχικό τεκτονικό βύθισμα το οποίο σχηματίστηκε και διευρύνθηκε ως επακόλουθο του εκτεταμένου εφελκυστικού πεδίου του Μέσου-Ανώτερου Μειόκαινου, το οποίο συνεχίστηκε μέχρι το Πλειστόκαινο, δέχτηκε τα πρώτα χερσοποτάμια ιζήματα. Στη συνέχεια αναπτύχθηκε λίμνη στο βύθισμα με αποτέλεσμα τη δημιουργία των πρώτων λεπτόκοκκων ιζημάτων (άμμοι, άργιλοι, λινίτες, μάργες, ξυλίτες, αργιλόμαργες). Τα ιζήματα αυτά ρηγματώθηκαν υπό την επίδραση εφελκυστικών τάσεων κατά το Πλειόκαινο, κάποια ανυψώθηκαν και κάποια βυθίστηκαν. Η λιμναία ιζηματογένεση συμπληρώθηκε κατά τη διάρκεια του Πλειόκαινου. Μεγάλη αναδιάταξη του χώρου στην ευρύτερη περιοχή έφερε ένας νέος έντονος εφελκυσμός ο οποίος άρχισε από το Ανώτατο Πλειόκαινο και ιδιαίτερα από το Κατώτερο Τεταρτογενές. Ταυτοχρόνως, διακόπηκε η λιμναία και ξεκίνησε μια εκτεταμένη χερσοποτάμια και λιμνοδελταϊκή ιζηματογένεση. Κατά το Τεταρτογενές οι λίμνες συρρικνώθηκαν και χερσαία ιζήματα πλήρωσαν του χώρους τους (Αναστόπουλος & Κούκουζας 1972, Metaxas et al. 2007).

Ο ζεολιθικός τόφος της παρούσας μελέτης προέρχεται από **περιοχή Πετρωτών της ΠΕ Έβρου**, από συγκεκριμένα στρώματα της θέσης «Ρέμα Ντρίστα» του χωριού Πετρωτά (Εικ. 2) της ΠΕ Έβρου (Φιλιππίδης 2007, 2016, Filippidis 2010a, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, 2015, Filippidis et al. 2016a).

Ο ζεολιθικός τόφος είναι ένα πέτρωμα ηφαιστειοκλαστικής προέλευσης που περιέχει ένα ή και περισσότερα είδη ζεόλιθων και συνήθως πολύμορφα του SiO_2 (χαλαζίας, τριδυμίτης, χριστοβαλίτης), αργιλικά ορυκτά, αστρίους, μαρμαρυγίες και άμορφα υλικά. Οι ζεόλιθοι μπορεί να είναι φυσικοί και αριθμούν 67 διαφορετικά είδη ή συνθετικοί ζεόλιθοι και αριθμούν περισσότερα από 100 διαφορετικά είδη. Σε 68 θέσεις στην Ελλάδα απαντούν εννέα είδη ζεόλιθων (κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης, μορντενίτης, χαμπαζίτης, εριονίτης, στιλβίτης, σκολεσίτης, ανάλκιμο, λομοντίτης, φιλλιψίτης). Οι ζεόλιθοι αυτοί περιέχονται σε ζεολιθικά πετρώματα που βρίσκονται κυρίως στις ΠΕ Έβρου, Ροδόπης, Κιλκίς και στα νησιά της

Ζακύνθου, Λευκάδας, Κιμώλου, Μήλου, Πολυαίγου, Σαντορίνης και Σάμου. Οι σημαντικότερες εμφανίσεις των ζεολιθικών τόφων απαντούν στην ΠΕ Έβρου (Εικ. 2).



Εικόνα 2. Γεωλογικός χάρτης περιοχής Πετρωτών Έβρου και θέση δειγματοληψίας (Κλίμακα 1:50.000, ΙΓΜΕ 1978).

Οι ζεολιθικοί τόφοι της Θράκης (συνολικά 32 θέσεις εκ των οποίων οι 29 στην ΠΕ Έβρου και οι 3 στην ΠΕ Ροδόπης, Εικ. 3) περιέχουν 23-89% κ.β. ζεόλιθο τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθο-εουλανδίτη), 8-45% κ.β. μορντενίτη (δέκα θέσεις), 24% κ.β. ανάλκιμο (μία θέση), 1-11% κ.β. μαρμαρυγία, 1-11% κ.β. αργιλικά ορυκτά, 3-37% κ.β. χαλαζία, 2-29% κ.β. χριστοβαλίτη, 3-34% κ.β. αστρίους και 0-22% κ.β. άμορφα υλικά (Filippidis et al. 2016a).

Η περιοχή Πετρωτών-Πενταλόφου-Μεταξάδων γεωλογικά ανήκει στην Περιοδοπική Μάζα. Στην ευρύτερη περιοχή έλαβαν χώρα δυο διαφορετικοί περίοδοι ηφαιστειακής δραστηριότητας, κατά το Ολιγόκαινο (33,4-25,4 Ma) και το Κάτω Μειόκαινο (22,0-19,5 Ma). Τα ηφαιστειακά πετρώματα είναι όξινης έως ενδιάμεσης σύστασης, ανδεσίτες, δακίτες και ρυόλιθοι (Barbieri et al. 2001, Christofides et al. 2004). Στην περιοχή συναντάται: α) Η σειρά Κομάρων η οποία αποτελείται από κροκαλοπαγή, ψαμμίτες, λεπτές ενστρώσεις αργίλων και μαργών, καθώς και ηφαιστειακές κροκάλες στην περιοχή των Πετρωτών, β) Η σειρά Πενταλόφου που αποτελείται από ηφαιστειακούς τόφους, συνεκτικά και χαλαρά

λατυποπαγή. Το ηφαιστειοκλαστικό υλικό επικάθισε κατά το Κάτω-Μέσο Ολιγόκαινο, πάνω στα κροκαλοπαγή και τους ψαμμίτες της σειράς Κομάρων (Fytikas et al. 1984, Tsirambides et al. 1993, Koutles et al. 1995) και γ) Η Ανώτερη Ψαμμιτική σειρά η οποία αποτελείται από πλούσιους σε βιοτίτη ψαμμίτες, κατά βάση λεπτόκοκκους με λεπτές ενστρώσεις αργίλων και σερικήτη. Τους συναντάμε σε συμφωνία πάνω από τα συνεκτικά λατυποπαγή. Η ψαμμιτική σειρά καλύπτεται από διάσπαρτες μικρές εμφανίσεις ανω-ηωκαινικού ασβεστόλιθου (ΙΓΜΕ 1978, Tsolis-Katagas & Katagas 1990, Tsirampides et al. 1993, Koutles et al. 1995). Η γέννεση των ζεόλιθων είναι αποτέλεσμα της υδροθερμικής εξαλλοίωσης ηφαιστειοκλαστικών υλικών. Η παρουσία του κλινοπιλόλιθου, υποδεικνύει ότι η εξαλλοίωση έλαβε χώρα σε περιβάλλον χαμηλής αλατότητας (Kiron et al. 1990, Filippidis 1993, Tsirambides et al. 1993, Φιλίπιδης 2007).



Εικόνα 3. Εμφανίσεις ζεολιθικών τόφων στη Θράκη (Kantiranis et al. 2002).

Στα Πετρωτά εντοπίστηκαν ένδεκα (11) διαφορετικές θέσεις ζεολιθικών τόφων, σε όλες περιέχεται χαλαζίας (3-11% κ.β.) και χριστοβαλίτης (2-15% κ.β.), μια μόνο περιέχει τον ινώδη ζεόλιθο μορντενίτη (45% κ.β.) και σε δέκα (10) εμφανίζεται κλινοπιλόλιθος-ευλανδίτης (47-89% κ.β.). Στην ευρύτερη περιοχή του Πενταλόφου αναγνωρίστηκαν τέσσερις (4) θέσεις ζεολιθικών τόφων. Όλες οι θέσεις περιέχουν χαλαζία (4-7% κ.β.), χριστοβαλίτη (3-7% κ.β.) και κλινοπιλόλιθο-ευλανδίτη (55-77% κ.β.). Τρεις (3) θέσεις ζεολιθικών τόφων υπάρχουν στην περιοχή των Μεταξάδων-Αβδέλλας-Παλιουρίου και σε όλες περιέχεται χαλαζίας (7-12% κ.β.), χριστοβαλίτης (6-21% κ.β.) και κλινοπιλόλιθος-ευλανδίτης (53-55% κ.β.). Στην ευρύτερη περιοχή Δαδιάς-Λευκίμης, εντοπίστηκαν τρεις (3) θέσεις ζεολιθικών τόφων. Όλες

περιέχουν χαλαζία (6-9% κ.β.), χριστοβαλίτη (23-29% κ.β.) και κλινοπιλόλιθο-ευλανδίτη (51-53% κ.β.). Οκτώ (8) θέσεις ζεολιθικών τόφων υπάρχουν στην περιοχή Φερρών-Κίρκης, με όλες να περιέχουν χαλαζία (4-21% κ.β.), χριστοβαλίτη (2-10% κ.β.), μία κλινοπιλόλιθο-ευλανδίτη (49% κ.β.), μία τον ινώδη ζεόλιθο μορντενίτη (32% κ.β.) και έξι (6) μαζί κλινοπιλόλιθο-ευλανδίτη (23-56% κ.β.) και μορντενίτη (8-25% κ.β.). Στην ευρύτερη περιοχή Σκαλώματος-Δαρμένης της ΠΕ Ροδόπης, υπάρχουν τρεις (3) θέσεις ζεολιθικών τόφων και όλες περιέχουν χαλαζία (10-37% κ.β.) και χριστοβαλίτη (4-16% κ.β.), ενώ μία ανάλκιμο (24% κ.β.) και δύο (2) μαζί κλινοπιλόλιθο-ευλανδίτη (23-30% κ.β.) και μορντενίτη (20-33% κ.β.) (Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2000, Filippidis & Kassoli-Fournaraki 2000, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005, Φιλιππίδης 2007, Filippidis et al. 2016a).

1.2 Γενικά στοιχεία των αρχικών υλικών

Η τέφρα η οποία προκύπτει από την καύση των ανθράκων (λιγνίτης, λιθάνθρακας, τύρφη, ανθρακίτης) στους Ατμο-Ηλεκτρικούς Σταθμούς (ΑΗΣ) κατατάσσεται σε τρεις κατηγορίες: α) **Ιπτάμενη τέφρα** (fly ash), η οποία παρασύρεται από τα καυσαέρια και κατακρατείται πάνω από 99% στα ηλεκτροστατικά φίλτρα, β) **Τέφρα καπναερίων** (stack gas ash) η οποία διαφεύγει στην ατμόσφαιρα και γ) **Τέφρα εσχάρας** (bottom ash), η οποία αποτελείται από τα πιο χονδρόκοκκα σωματίδια τέφρας που καταπίπτουν στην τεφρολεκάνη κάτω από την εστία καύσης. Η ιπτάμενη τέφρα αποτελεί το 80-90% από το σύνολο των τεφρών που παράγεται. Ανάλογα με την ποιότητα του καυστήρα, όλα τα είδη των τεφρών περιέχουν άκαυστο λιγνίτη, με το μεγαλύτερο ποσοστό να περιέχεται στην τέφρα εσχάρας, ακολούθως στην ιπτάμενη τέφρα και τέλος στην τέφρα καπναερίων (Kantiranis et al. 2004a, Megalovasilis et al. 2013).

Στην παρούσα μελέτη το ενδιαφέρον εστιάζεται στην ιπτάμενη τέφρα της οποίας η παγκόσμια παραγωγή εκτιμάται σε $550 \cdot 10^6$ τόνους/έτος, ενώ η ελληνική είναι 8-15 εκ. τόνους/έτος (Filippidis et al. 1997, Μουχτάρης κ.ά. 1999, 2000, Querol et al. 2001, Adamidou et al. 2007, Petrotou et al. 2010, 2012, Megalovasilis et al. 2013, 2016). Καθημερινά παράγονται τεράστιες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας, οι οποίες περιέχουν διάφορα ορυκτά, κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία σε υψηλές συγκεντρώσεις και οι οποίες έχουν μεγάλη περιβαλλοντική σημασία (Filippidis & Georgakopoulos 1992, Georgakopoulos et al. 1992, 1994, 1996, 2002a,b, Kassoli-Fournaraki et al. 1993, Φιλιππίδης κ.α. 1997a, Filippidis et al. 1997, Κολοβός κ.α. 2000, Γεωργακόπουλος κ.α. 2002, Kolonos et al. 2002a,b,c, Petrotou et al.

2010, 2012, Megalovasilis et al. 2013, 2016, Nikolaidou et al. 2016, Βούτα 2018, Kazakis et al. 2017, 2018).

Η ιπτάμενη τέφρα είναι επικίνδυνο στερεό απόβλητο και στα πλαίσια της περιβαλλοντικής προστασίας, οι προσπάθειες ορθολογικής διαχείρισης, ανδρανοποίησης και χρήσης της ιπτάμενης τέφρας, πρέπει να λαμβάνει σοβαρά υπόψη την ορυκτολογική, μορφολογική, χημική και ραδιολογική σύστασή της, την εκπλυσιμότητα των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων που περιέχει, καθώς και την ανάμειξη βιομηχανικών ορυκτών και πετρωμάτων στα στάδια της αποκατάστασης (Dudas 1981, Ferraiolo et al. 1990, Filippidis & Georgakopoulos 1992, Georgakopoulos et al. 1992, 1994, Vassilev & Vassileva 1996, 2007, Σταματάκης κ.ά. 1997, Μουχτάρης 1999, 2000, Κούκουζας κ.ά. 2000, Τριανταφύλλου κ.ά. 2000, Φιλίππιδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2000, Mouhtaris et al. 2003, Vassilev et al. 2003, Ward et al. 2004, 2009, Iwashita et al. 2005, Kantiranis et al. 2005, 2006a, Moreno et al. 2005, Izquierdo et al. 2008, 2011, Medina et al. 2010).

Οι παραπάνω αυστηρές προϋποθέσεις συνήθως δεν λαμβάνονται υπόψη στις διάφορες χρήσεις της ιπτάμενης τέφρας, όπως βιομηχανία κατασκευών, πρόσθετο στην παραγωγή τσιμέντων, πλίνθων και κεραμικών ειδών, στην οδοποιία ως αδρανές υλικό, σε ειδικά κονιάματα, στη γεωργία, στην επεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Στα διάφορα κοκκομετρικά κλάσματα της ιπτάμενης τέφρας κατανέμονται σε κυμαινόμενες αναλογίες τα ιχνοστοιχεία που περιέχει, ανάλογα με την οργανική, ενδιάμεση ή ανόργανη χημική συγγένειά τους, η οποία μπορεί να είναι διαφορετική από κοίτασμα σε κοίτασμα. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η ανάκτηση ορισμένων ιχνοστοιχείων, όπως V, Ga, Ge, Ni κ.ά. από τις ιπτάμενες τέφρες (Clarke & Sloss 1992, Fang & Gesser 1996, Arroyo et al. 2009).

Η τέφρα εσχάρας και η ιπτάμενη τέφρα συγκεντρώνονται κατά την καύση του λιγνίτη και οδηγούνται στα εξαντλημένα ορυχεία (εσωτερικές αποθέσεις) με μεταφορικές ταινίες, όπου χρησιμοποιούνται ως υλικό πλήρωσης ή απορρίπτονται στις εγκεκριμένες εξωτερικές αποθέσεις. Από το χώρο των αποθέσεων, συχνά με τη βοήθεια ανέμων, συμπαρασύρονται και διαχέονται σωματίδια τέφρας στον ατμοσφαιρικό αέρα. Συνεπώς, τα αιωρούμενα σωματίδια των τεφρών προέρχονται από δύο πηγές: α) την τέφρα καπναερίων (μικρό ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας που διαφεύγει από τους καπνοδόχους) και β) τις εσωτερικές (εξαντλημένα ορυχεία) και εξωτερικές αποθέσεις ιπτάμενης τέφρας και τέφρας εσχάρας, αλλά και τις μεταφορικές ταινίες ανοικτού τύπου, που συμμετέχουν στη διασπορά αιωρούμενων των πολύ λεπτόκοκκων αυτών υλικών. Η ορυκτολογική και χημική σύσταση του λιγνίτη επηρεάζει την ορυκτολογική και χημική σύσταση της τέφρας. Ορισμένα από τα ορυκτά της ιπτάμενης τέφρας είναι αρχικά συστατικά του λιγνίτη, άλλα δημιουργούνται κατά την καύση του λιγνίτη

και άλλα κατά την διαβροχή της. Η συγκέντρωση αρκετών ιχνοστοιχείων στην ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζει έναν εμπλουτισμό σε αυτή σε σύγκριση με τον λιγνίτη. Ορισμένα ιχνοστοιχεία στην ιπτάμενη τέφρα, παρουσιάζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις από αυτές του αρχικού λιγνίτη, άλλα παρουσιάζουν τις ίδιες περίπου συγκεντρώσεις και ορισμένα παρουσιάζουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις, μεταξύ άλλων, ανάλογα με την ανόργανη, ενδιάμεση ή οργανική συγγένεια των ιχνοστοιχείων στον αρχικό λιγνίτη (Foscolos et al. 1989, Filippidis et al. 1992, 1996a,b, Kassoli-Fournaraki et al. 1992, Georgakopoulos et al. 1995, 2002a,b, Kalaitzidis 1998, Huggins et al. 1999, 2000a,b, Kalaitzidis et al. 2000, Querol et al. 2001, Iordanidis et al. 2001a,b, Huggins & Huffman 2004, Jacobs & Testa 2004, Shah et al. 2008, Petrotou et al. 2010, 2012, Kabata-Pendias 2011, Megalovasilis et al. 2013, 2016).

Ο **μαργαϊκός ασβεστόλιθος** αποτελείται κυρίως από ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτης, αραγωνίτης και δολομίτης) και λιγότερο από αργιλικά ορυκτά. Είναι ένα τυπικό λιμναίο ιζηματογενές πέτρωμα, χημικό ή βιογενές ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού του και καταλαμβάνει μεγάλες εκτάσεις, κυρίως στη χέρσο, με τη μορφή στρωμάτων και σπανιότερα σε ακανόνιστες μάζες. Η γένεση των μαργαϊκών ασβεστόλιθων όπως και των τυπικών ασβεστόλιθων ακολουθεί τη διαδικασία της ιζηματογένεσης, μέχρι τον τελικό σχηματισμό ενός ιζηματογενούς πετρώματος, ακολουθώντας τα στάδια (Boyton 1980, Harben 1992, Kantiranis et al. 1999): α) Αποσάθρωση όπου οι φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες συμβάλλουν στην αλλαγή του χαρακτήρα του μητρικού πετρώματος (ιστός, σύσταση, χρώμα, μορφή κλπ.). Αυτές οι διεργασίες επιτελούνται σε θερμοκρασίες μικρότερες από 100°C και πιέσεις 1kb, β) Μεταφορά των αποσαθρωμένων υλικών και των διαλυμάτων που παράγουν στις χαμηλότερες περιοχές του ανάγλυφου της επιφάνειας της Γης. Οι παράγοντες που συμβάλλουν στη διάβρωση είναι ο άνεμος, το νερό, ο πάγος και η βαρύτητα. Η μεταφορά των υλικών της αποσάθρωσης γίνεται μηχανικά ως κλαστικά υλικά ή εν διαλύσει ή σε κολλοειδή κατάσταση, γ) Απόθεση κατά την οποία τα υλικά της αποσάθρωσης συσσωρεύονται είτε σε στρώματα είτε σε ανώμαλες μάζες. Οι διεργασίες απόθεσης των υλικών της αποσάθρωσης είναι φυσικές ή/και χημικές ή/και βιολογικές, δ) Διαγένεση όπου γίνεται η μετατροπή των χαλαρών υλικών των ιζημάτων σε συνεκτικά και συμπαγή πετρώματα. Οι διαγενετικές εργασίες ξεκινούν αμέσως μετά την απόθεση του ιζήματος μέχρι τη στιγμή της αρχιμεταμόρφωσης.

Τα ασβεστολιθικά πετρώματα ανάλογα με την προσμίξεις σε αργιλικά και πυριτικά συστατικά, καθώς το βαθμό της μεταμόρφωσης που έχουν υποστεί διακρίνονται στις εξής κατηγορίες: Δολομιτικοί ασβεστόλιθοι, Κοινός ασβεστόλιθος (ασβεστόπετρα), Μάρμαρο, Ωολιθικοί και πισσολιθικοί ασβεστόλιθοι, Τραβερτινικοί ασβεστόλιθοι, Πυριτικοί

ασβεστόλιθοι, Αμμούχοι ασβεστόλιθοι, Γλαυκοφανιτικοί ασβεστόλιθοι, Σχιστολιθικοί ασβεστόλιθοι, Πορώδεις ασβεστόλιθοι, Πισσασφαλτούχοι ασβεστόλιθοι, Κρητίδα, Σταλακτίτες και σταλαγμίτες, Λιθογραφικός ασβεστόλιθος και Αργιλικόι ασβεστόλιθοι.

Ο μαργαϊκός ασβεστόλιθος του Λιγνιτικού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας (ΛΚΔΜ) αποτελείται κατά 81-95% κ.β. από ασβεστίτη (Κολοβός κ.α. 2000) και η όλη περιβαλλοντική του σημασία είναι προφανής αφενός μεν διότι αποτελεί ένα γεωλογικό μέσο διακίνησης των υδάτων προς τους υδροφόρους ορίζοντες της λεκάνης, αφετέρου διότι είναι το ενδιάμεσο στείο υλικό το οποίο συσσωρεύεται στις αποθέσεις της εκμετάλλευσης του λιγνίτη στο ΛΚΔΜ. Τα ανθρακικά πετρώματα στον Ελληνικό χώρο αποτελούν πολύ συνηθισμένα πετρώματα και παρουσιάζουν μία μεγάλη ποικιλία χρήσεων και εφαρμογών κυρίως ως δομικά και αδρανή υλικά. Πιο συγκεκριμένα, οι μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι χρησιμοποιούνται ως λίπασμα όξινων εδαφών φτωχών σε ασβέστιο.

Οι **ζεολιθικοί τόφφοι** είναι ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα που περιέχουν μεταξύ άλλων, ένα ή και περισσότερα είδη ζεόλιθων. Οι ζεόλιθοι είναι ένυδρα τεκτοπυριτικά ορυκτά των οποίων κρυσταλλικό πλέγμα αποτελείται από τετράεδρα Si, Al και κατιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών (Na, Ca, K, Mg). Το κύριο χαρακτηριστικό της δομής των ζεόλιθων είναι η ύπαρξη καναλιών, που καταλαμβάνονται από μόρια νερού και με την αύξηση της θερμοκρασίας οι ζεόλιθοι αναβράζουν, ιδιότητα στην οποία οφείλουν και την ονομασία τους (ζέω+λίθος). Ο χημικός τύπος των ζεόλιθων γενικά περιγράφεται ως $M_{2n}OAl_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ όπου: M αλκάλια ή αλκαλικές γαίες, n σθένος κατιόντος, x αριθμός από 2 μέχρι 10, y αριθμός από 2 μέχρι 7. Ζεόλιθοι όπως το ανάλκιμο, ο χαμπαζίτης, ο φιλλιψίτης, ο ευλανδίτης και ο κλινοπιτόλιθος έχουν υψηλή δεσμευτική ικανότητα και απαντούν σε ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα με οικονομικό ενδιαφέρον (Mumpton 1977, Sand & Mumpton 1978, Gottardi & Galli 1985, Tsirambides et al. 1989, 1993, Tsolis-Katagas & Katagas 1989, 1990, Kirov et al. 1990, Harben 1992, Tsitsishvili et al. 1992, Koutles et al. 1995, Filippidis et al. 1996c, 2005, 2007, 2016a, Colella & Mumpton 2000, Kassoli-Fournaraki et al. 2000, Kantiranis et al. 2004b, 2006b, 2010, 2011, Tsirambides & Filippidis 2012).

Ο ζεόλιθος τύπου-HEU (κλινοπιτόλιθος-ευλανδίτης), είναι ο ζεόλιθος με τις σημαντικότερες και περισσότερες εφαρμογές. Οι ζεολιθικοί τόφφοι είναι ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα που περιέχουν ένα ή περισσότερους ζεόλιθους και συνήθως αργιλικά ορυκτά, αστρίους και ορυκτά του SiO_2 . Ο σχηματισμός τους είναι αποτέλεσμα της αντίδρασης του ρευστού με την ύαλο ή τα αργιλοπυριτικά ορυκτά του πετρώματος. Οι παράγοντες που καθορίζουν ποιο είδος ζεόλιθου θα κρυσταλλωθεί σε ένα πέτρωμα είναι το πορώδες, η διαπερατότητα, η σύσταση του πετρώματος, το βάθος του (λόγω μεταβολών πίεσης και

θερμοκρασίας) και τα χημικά χαρακτηριστικά της ρευστής φάσης. Οι συνθετικοί ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται σε διαφορετικές εφαρμογές από τα ζεολιθοφόρα πετρώματα, κυρίως λόγω της καθαρότητάς τους, έχουν όμως υψηλότερο κόστος παραγωγής συγκριτικά με τα ζεολιθοφόρα πετρώματα.

Οι κλινοπτιλολιθοφόροι ζεολιθικοί τόφοι χρησιμοποιήθηκαν σε πολυάριθμες και πολύμορφες γεωργικές, βιομηχανικές, περιβαλλοντικές και υδατικές εφαρμογές. Οι ζεολιθικοί τόφοι με υψηλά ποσοστά κλινοπτιλόλιθου, έχουν υψηλή ιοντοανταλλακτική ικανότητα και δεσμεύουν μέταλλα και χημικές ενώσεις, κυρίως με διεργασίες απορρόφησης (ιοντοανταλλαγής) στους νανο/μικρο-πόρους του κλινοπτιλόλιθου και λιγότερο με προσρόφηση και επιφανειακή επικάλυψη στους μεσο- και μακρο-πόρους του ζεολιθικού υλικού (Pond & Mumpton 1984, Godelitsas et al. 1996, Zorpas et al. 2002, Inglezakis et al. 2003, Φιλίππιδης 2005, 2007, 2009, 2015α, 2017, Filippidis & Kantiranis 2005, 2007, Filippidis 2008, 2010a,b, 2013, 2016, Μυτιγλάκη κ.ά. 2015, Μυτιγλάκη 2017).

Οι προδιαγραφές χρήσης που διέπουν τους ζεολιθικούς τόφους που περιέχουν ζεόλιθο τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθο-εουλανδίτη) είναι αυστηρές. Για το σύνολο των χρήσεων, ο ζεολιθικός τόφος τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης) δεν πρέπει να περιέχει ινώδεις ζεόλιθους (π.χ., μορντενίτη, εριονίτη, ρογγιανίτη κ.ά.) και άλλα ινώδη ορυκτά. Για χρήση ως προσθετικό στις ζωοτροφές για όλα τα ζωικά είδη και ως συμπλήρωμα διατροφής για τον άνθρωπο δεν πρέπει να εμπεριέχει χαλαζία. Οι ινώδεις ζεόλιθοι και ο χαλαζίας σε ανθρώπους και ζώα, εισπνεόμενα ή μετά από κατάποση είναι καρκινογόνα, τοξικά και ιδιαίτερα επικίνδυνα. Η περιεκτικότητα του τόφου σε κλινοπτιλόλιθο, πρέπει να είναι $\geq 80\%$ κ.β. για όλες τις χρήσεις. Η περιεκτικότητα του τόφου σε αργιλικά ορυκτά, πρέπει να είναι $\leq 20\%$ κ.β. Η περιεκτικότητα του τόφου σε διογκούμενα αργιλικά ορυκτά με ποζολανική δράση πρέπει να είναι πολύ χαμηλή ή μηδενική, με εξαίρεση για τις χρήσεις που αφορούν τον κατασκευαστικό κλάδο (κατασκευές, τσιμέντα). Δεν πρέπει ο τόφος να είναι επιβαρυνμένος σε κύρια στοιχεία, ραδιονουκλίδια (ραδιενέργεια) και ιχνοστοιχεία, και οι συγκεντρώσεις τους, δεν πρέπει να υπερβαίνουν τις οριακές τιμές γεωργικών εδαφών, την παγκόσμια μέση ετήσια αποτελεσματική δόση ακτινοβολίας από φυσικές πηγές και γενικά δεν πρέπει να είναι εμπλουτισμένα σε σύγκριση με τις μέσες τιμές των πετρωμάτων και του φλοιού της Γης. Η βιοδιαθεσιμότητα και εκπλυσσιμότητα των επικίνδυνων-επιβλαβών μετάλλων, ιχνοστοιχείων και χημικών ενώσεων πρέπει να είναι μηδενική ή πολύ χαμηλή. Τα βασικά ανταλλάξιμα κατιόντα του κλινοπτιλόλιθου που εμπεριέχονται στον ζεολιθικό τόφο πρέπει να είναι Ca, Na, Mg και K. Η δεσμευτική ικανότητα (ικανότητα ανταλλαγής ιόντων) του ζεολιθικού τόφου, θα πρέπει να είναι $>175 \text{ meq}/100\text{g}$ (Davis 1993, Driscoll 1993, Ross et al. 1993,

Φιλίππιδης & Τσιραμπίδης 2012, 2015, Εκτελεστικός Κανονισμός ΕΕ αριθ. 651/2013, Filippidis 2013, 2016, Φιλίππιδης 2015α, 2016, Φιλίππιδης & Καντηράνης 2016, Filippidis et al. 2016a).

Στην Ελλάδα σε 68 θέσεις ζεολιθικών πετρωμάτων, απαντούν 9 είδη ζεόλιθων (κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης, εριονίτης, σκολεσίτης, μορντενίτης, ανάλκιμο, λομοντίτης, στιλβίτης, χαμπαζίτης, φιλλιψίτης), οι 33 θέσεις περιέχουν ινώδεις ζεόλιθους (εριονίτης, μορντενίτης, σκολεσίτης), οι 31 θέσεις περιέχουν 8-70% ζεόλιθο, οι 3 θέσεις 74-77% ζεόλιθο και συγκεκριμένα στρώματα στη θέση «ρέμα Ντρίστα» στα Πετρωτά Έβρου, περιέχουν υψηλής ποιότητας (>80% κ.β. κλινοπτιλόλιθο) ζεολιθικό τόφφο (Φιλίππιδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2000, 2002, Φιλίππιδης 2005, 2007, 2016, 2017, Filippidis et al. 2007, 2008a, 2009, 2010a, 2011, 2014, 2016a, Filippidis 2010a, 2016). Σύμφωνα με τον Εκτελεστικό Κανονισμό ΕΕ 651/2013 της ευρωπαϊκής και ελληνικής νομοθεσίας, όλοι οι Ελληνικοί ζεολιθικοί τόφφοι, επειδή περιέχουν χαλαζία $\pm$ ινώδεις ζεόλιθους $\pm$ χριστοβαλίτη $\pm$ τριδυμίτη, είναι ακατάλληλοι και επικίνδυνοι για κατανάλωση από όλα τα ζωικά είδη (πρόσθετα ζωοτροφών) και κατά συνέπεια και από τον άνθρωπο (συμπληρώματα διατροφής). Οι χαμηλής ποιότητας ζεολιθικοί τόφφοι υπό προϋποθέσεις και εφόσον δεν περιέχουν ινώδεις ζεόλιθους/άλλα ινώδη ορυκτά και δεν είναι επιβαρυνμένοι με ραδιονουκλίδια (ραδιενέργεια), θα μπορούσαν να βρουν εφαρμογή ως δομικοί λίθοι και διακοσμητικά πετρώματα. Ως δομικοί λίθοι δημιουργούν στην κατασκευή ένα περιβάλλον θερμό τον χειμώνα και δροσερό το καλοκαίρι, ενώ στους στάβλους ελαττώνουν την αμμωνία και τη δυσοσμία. Με τις ίδιες παραπάνω προϋποθέσεις, ζεολιθικοί τόφφοι με κλινοπτιλόλιθο θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στην τσιμεντοβιομηχανία και στην παραγωγή κονιαμάτων (Βογιατζής κ.α. 2008, Vogiatzis et al. 2012, Φιλίππιδης 2015β).

Υψηλής Ποιότητας Κλινοπτιλολιθοφόρος Ζεολιθικός Τόφφος (ΥΠΚΖΤ) χαρακτηρίζεται ο τόφφος με: α) Περιεκτικότητα σε κλινοπτιλόλιθο $\geq 80\%$ κ.β. και αργιλικά ορυκτά $\leq 20\%$ κ.β., β) Δεσμευτική ικανότητα >175 meq/100g, γ) Απουσία ινώδων ζεόλιθων και άλλων ινώδων ορυκτών, δ) Απουσία επιβλαβών κύριων στοιχείων, ιχνοστοιχείων και ραδιονουκλιδίων (ραδιενέργεια) και ε) Μηδενική ή πολύ χαμηλή εκπλυσσιμότητα και βιοδιαθεσιμότητα των επιβλαβών μετάλλων, ιχνοστοιχείων και χημικών ενώσεων. Ορισμένες από τις σημαντικότερες βιομηχανικές, περιβαλλοντικές, γεωργικές και υδατικές εφαρμογές των ΥΠΚΖΤ αναφέρονται παρακάτω.

Ο ΥΠΚΖΤ μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά στην ασφαλή αποθήκευση οσπρίων και σιτηρών, ενώ η γενικότερη χρήση του στη γεωργία, ενδυναμώνει το ριζικό σύστημα των φυτών, συγκρατεί και διαθέτει σταδιακά το νερό στα φυτά, ρυθμίζει το pH των

εδαφών προς το ουδέτερο, μειώνει την έκπλυση των νιτρικών, αυξάνει την παραγωγή και βελτιώνει την ποιότητα των αγροτικών προϊόντων (Sand & Mumpton 1978, Pond & Mumpton 1984, Harben 1992, Colella & Mumpton 2000, Filippidis & Kantiranis 2005, Φιλιππίδης 2007, 2015α, 2017, Φιλιππίδης κ.ά. 2007γ, Filippidis 2010α, 2016, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, 2015, Hatzigiannakis et al. 2016, Floros et al. 2018).

Με την ανάμειξη ΥΠΚΖΤ γίνεται η αδρανοποίηση επικίνδυνων στερεών αποβλήτων, όπως λυματολάσπη, βιομηχανική λάσπη, υγρά μπαταριών, διασταλάγματα μεταλλείων και τέλματα. Ο ΥΠΚΖΤ μειώνοντας την έκπλυση των επικίνδυνων μετάλλων και συστατικών, προστατεύει την ποιότητα των εδαφών, καθώς και των νερών, υπόγειων ή/και επιφανειακών. Η άοσμη και συνεκτική ζεολυματολάσπη (ΥΠΚΖΤ+λυματολάσπη) μπορεί υπό προϋποθέσεις να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό γεωργικών καλλιεργειών, καθώς και να αποτεθούν με ασφάλεια, ενώ οι συνεκτικές και άοσμες ζεολάσπες (ΥΠΚΖΤ+βιομηχανική λάσπη) μπορεί να είναι κατάλληλες για ασφαλή απόθεση (Harben 1992, Colella & Mumpton 2000, Zorpas et al. 2002, Filippidis & Kantiranis 2005, Φιλιππίδης 2007, 2015α, 2017, Φιλιππίδης κ.ά. 2008α, 2012, Filippidis et al. 2009, 2012, 2013, 2015a,b, Filippidis 2010a, 2016).

Σε σύγκριση με την προσθήκη κροκιδωτικών (επικρατούσα τεχνολογία), προσθήκη ΥΠΚΖΤ βελτιώνει τον καθαρισμό υγρών αποβλήτων (αστικά λύματα, βιομηχανικά υγρά απόβλητα, ραδιενεργά υγρά απόβλητα, όξινη απορροή μεταλλείων, κ.α.). Οι τιμές των ποιοτικών παραμέτρων στο καθαρό νερό, συμπεριλαμβανομένων και των νιτρικών, με διαδοχικές κατεργασίες, μπορεί να είναι εντός των επιτρεπόμενων ορίων για διάθεση του νερού σε φυσικό αποδέκτη, για κολύμβηση, διαβίωση ψαριών και άρδευση. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η δέσμευση των μετάλλων στοχεύει στην ανάκτηση αυτών. Σε λίμνες και επιφανειακά ύδατα η συνδυασμένη χρήση ΥΠΚΖΤ εντός της λίμνης αλλά και γύρω από αυτή, ουδετεροποιεί το pH του νερού, δεσμεύει τα κυανοβακτήρια, εμπλουτίζει το νερό σε οξυγόνο, περιορίζει τα βακτήρια, επιτρέπει την ασφαλή διαβίωση και ανάπτυξη των οργανισμών και φυτών (Harben 1992, Filippidis et al. 1996c, 2008a,b, 2010a,b,c, 2011, 2014, 2015a,b, 2016b, Φιλιππίδης κ.ά. 1997β, 2006, 2007α,β, 2008β,γ, 2009, 2011, Colella & Mumpton 2000, Filippidis & Kassoli-Fournaraki 2000, Inglezakis et al. 2003, Φιλιππίδης 2005, 2007, 2009, 2015α, 2016, 2017, Filippidis & Kantiranis 2005, 2007, Filippidis 2008, 2010a,b, 2013, 2016, Μυτιγλάκη 2017, Kalaitzis et al. 2019).

Σύμφωνα με τον Εκτελεστικό Κανονισμό ΕΕ 651/2013 της ευρωπαϊκής και ελληνικής νομοθεσίας, οι πλειοψηφία των ζεολιθικών τόφφων, επειδή περιέχουν χαλαζία ± ινώδεις ζεόλιθους ± χριστοβαλίτη ± τριδυμίτη, θεωρούνται επικίνδυνοι και είναι ακατάλληλοι για κατανάλωση από όλα τα ζωικά είδη (πρόσθετα ζωοτροφών) και συνεπώς και από τον

άνθρωπο (κυρίως ως συμπληρώματα διατροφής). Για τους παραπάνω λόγους μεγάλη προσοχή απαιτείται επίσης και για τις χρήσεις όπου απαιτείται διέλευση του νερού ή αέρα από διαδοχικά φίλτρα ζεολιθικού τόφφου, όπως π.χ. στις υδατοκαλλιέργειες, στην αποσκλήρυνση και καθαρισμό του πόσιμου νερού, στον καθαρισμό αερίων και στη μείωση της δυσοσμίας. Εφόσον ο ΥΠΚΖΤ διαθέτει όλες εκείνες τις προδιαγραφές (χημικές, μορφολογικές, ορυκτολογικές και ραδιολογικές) που τον καθιστούν κατάλληλο για όλες τις χρήσεις τότε απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή όταν καταναλώνεται από ανθρώπους που παίρνουν φάρμακα, επειδή ο ΥΠΚΖΤ ως ένα υλικό με υψηλή δεσμευτική ικανότητα, μπορεί να δεσμεύσει, αδρανοποιήσει ή/και απομακρύνει τη φαρμακευτική ουσία από τον ανθρώπινο οργανισμό, με επακόλουθη συνέπεια τη βλάβη (Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2015, Φιλιππίδης 2015α, 2017, Filippidis 2016, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2016, Kalaitzis et al. 2019).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Η ιπτάμενη τέφρα (δείγμα A1) και η μάργα (δείγμα A3) προέρχονται από το Λιγνιτικό Κέντρο Δυτικής Μακεδονίας, περιοχή ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου της λιγνιτοφόρου λεκάνης Αμυνταίου-Πτολεμαΐδας-Κοζάνης. Ο ζεολιθικός τόφος τύπου-HEU (κλινοπιλλόλιθος-εουλανδίτης) (δείγμα A2) προέρχεται από συγκεκριμένη θέση της περιοχής «Ρέμα Ντρίστα» του χωριού Πετρωτά της ΠΕ Έβρου. Τα τελικά μίγματα είναι έξι (A4, A5, A6, A7, A8, A9) με τις αναλογίες οι οποίες δίνονται στον Πίν. 1.

Πίνακας 1. Αναλογίες (%κ.β.) των έξι (6) μιγμάτων (A4, A5, A6, A7, A8, A9)

Μίγματα	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
Ιπτάμενη τέφρα	100	0	0	90	75	50	75	50	25
Μαργαϊκός ασβεστόλιθος	0	0	100	5	12,5	25	25	50	75
Ζεολιθικός τόφος	0	100	0	5	12,5	25	0	0	0
Βάρος (g)	24,372	19,342	19,583	23,985	23,422	22,077	22,459	21,655	20,400

Για την εφαρμογή της μεθόδου της **περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD: X-Ray Diffraction)**, τα δείγματα κονιοποιήθηκαν σε αχάτινο γουδί (μεταξύ άλλων για ομογενοποίηση), σε μέγεθος κόκκων <20 μm και ακολούθως παρασκευάστηκαν XRD-δείγματα τυχαίου προσανατολισμού. Χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία Cu_{Kα} με φίλτρο Ni για την παραγωγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας σε περιθλασιόμετρο τύπου PHILIPS PW1710/00, με συνθήκες λειτουργίας 35 kV και 25 mA, ταχύτητα γωνιομέτρου 1,2°/min και περιοχή σάρωσης 3-63° 2θ. Το περιθλασιόμετρο ακτίνων-X που χρησιμοποιήθηκε ανήκει στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας (Εικ. 4).



Εικόνα 4. Περιθλασιόμετρο ακτίνων-X τύπου Philips PW1710/00 του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Α.Π.Θ.

Με βάση τις απარიθμήσεις συγκεκριμένων ανακλάσεων οι οποίες δεν επηρεάζονται από καμία άλλη ανάκλαση και λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα και τον συντελεστή απορρόφησης μάζας για ακτινοβολία $\text{Cu}_{K\alpha}$ των ορυκτών που προσδιορίστηκαν έγινε ο ποσοτικός προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης. Με τη μέτρηση στις ίδιες συνθήκες και αξιολόγηση πρότυπων μιγμάτων από τα ορυκτά που αναγνωρίστηκαν στα εξεταζόμενα δείγματα (Καντηράνης κ.α. 2004) πραγματοποιήθηκε η διόρθωση των αποτελεσμάτων (ακρίβεια $\pm 1\%$ κ.β.). Παρατηρήθηκε επίσης, από τη μορφολογική αξιολόγηση των περιθλασιογραμμάτων, η παρουσία μη κρυσταλλικών φάσεων ως αναθόλωση του υποβάθρου σε περιοχή 2θ $10-30^\circ$, περίπου. Για την εκτίμηση του ποσοστού των άμορφων φάσεων ακολουθήθηκε η μέθοδος που περιγράφουν οι Καντηράνης κ.ά. (2004) που οδηγεί σε ακρίβεια $\pm 2\%$ κ.β.

Οι **χημικές αναλύσεις των αρχικών υλικών** (ιπτάμενη τέφρα, μαργαϊκός ασβεστόλιθος, ζεολιθικός τόφος) πραγματοποιήθηκαν στο Activation Laboratories Ltd του Καναδά. Με τη μέθοδο Fusion Inductively Coupled Plasma (FUS-ICP) μετρήθηκαν τα κύρια στοιχεία Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K (όριο ανίχνευσης 0,01 % κ.β.) και το ιχνοστοιχείο Sr (2 ppm), με τη μέθοδο Total Digestion Inductively Coupled Plasma (TD-ICP) μετρήθηκαν τα ιχνοστοιχεία Cu (όριο ανίχνευσης 1 ppm), Zn (1 ppm), Cd (0,5 ppm), Mo (2 ppm), Ni (1 ppm) και Pb (5 ppm), ενώ με τη μέθοδο Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA)

μετρήθηκαν τα ιχνοστοιχεία As (όριο ανίχνευσης 2ppm), Co (1 ppm), Cr (1 ppm), Hg (1 ppm), Sb (0,2 ppm) και Se (3 ppm).

Στα **πειράματα έκπλυσης** η αναλογία υγρού/στερεού ήταν 10/1 (200ml νερού / 20 g δείγματος). Το πρότυπο (EN 12457/1-4, 2003) λειτουργεί με βάση την αρχή ότι ένα φυσικό ή τεχνητό υλικό με μέγεθος σωματιδίων <4 mm, έρχεται σε επαφή με το νερό υπό προκαθορισμένες συνθήκες. Το πρότυπο βασίζεται στην υπόθεση ότι μεταξύ των στερεών και των υγρών φάσεων επιτυγχάνεται ισορροπία κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Μετά την ολοκλήρωση της δοκιμής οι φάσεις (στερή/υγρή) διαχωρίζονται με τη μέθοδο της διήθησης. Όλος ο απαιτούμενος εξοπλισμός ήταν διαθέσιμος στα εργαστήρια του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιλάμβανε: (α) Προετοιμασία δειγμάτων: Θραύση σε σιαγωνωτό θραυστήρα για την υποβάθμιση του μεγέθους του αρχικού υλικού και χρήση κόσκινου των 4mm μέχρι όλο το υλικό να διέλθει από αυτό και (β) Προετοιμασία μελέτης: Γυάλινες ή υψηλής πυκνότητας φιάλες από πολυαιθυλένιο (500 ml), συσκευή ανάδευσης Heidolph τύπου Reax 20/12 η οποία προκαλεί μια περιστροφική ανάδευση των φιαλών έως και 15 rpm (Εικ. 5), μια συσκευή φιλτραρίσματος, είτε μια συσκευή διήθησης σε κενό (μεταξύ 30kPa και 70kPa), είτε μία συσκευή διήθησης υψηλής πίεσης (<0,5 MPa), είτε φυγοκεντρική πλύση σε πολύ υψηλές στροφές (>4000 rpm) με χρήση φυγοκέντρου τύπου Rotanta 460 (Εικ. 5) και φίλτρα μεμβράνης 0,45μm για τη διήθηση. Βοηθητικά χρησιμοποιήθηκαν ογκομετρικοί κύλινδροι με σκοπό να προσδιοριστεί ο όγκος με 1% ακρίβεια, αποσταγμένο νερό και απιονισμένο νερό, νερό ισοδύναμης καθαρότητας με αγωγιμότητα <0,5 mS/m και νιτρικό οξύ (HNO₃).



Εικόνα 5. (Αριστερά) Αναμίκτης Heidolph τύπου Reax 20/12 θέσεων και (Δεξιά) Φυγόκεντρος Rotanta 460 του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Α.Π.Θ.

Για την διαδικασία συλλέγονται τουλάχιστον 10 kg υλικού το οποίο προορίζεται για

εξέταση, το μέγεθος των σωματιδίων του οποίου πρέπει να είναι τουλάχιστον 95% μικρότερο από 4 mm. Για το λόγο αυτό, το δείγμα πρέπει να διέλθει από διάταξη κοσκινίσματος. Το υλικό μεγέθους πάνω από 4 mm το οποίο κατακρατείται από το κόσκινο, τροφοδοτείται στη συσκευή σύνθλιψης έως ότου το περισσότερο από το 95% του περιεχόμενου υλικού του να διέλθει τα 4 mm.

Τα στάδια από τα οποία αποτελείται το πρότυπο έκπλυσης είναι το στάδιο της έκπλυσης και το στάδιο διαχωρισμού της υγρής από τη στερεή φάση. Οι διεργασίες πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία δωματίου (20 ± 5 °C). Στο στάδιο της έκπλυσης μεταφέρεται το στερεό δείγμα σε κατάλληλη φιάλη και ακολούθως πληρώνεται η φιάλη με το υγρό το οποίο θα χρησιμοποιηθεί στη δοκιμή έκπλυσης και ρυθμίζεται η αναλογία υγρού προς στερεό ώστε να είναι 10 L/kg κατά την ολοκλήρωση της έκπλυσης. Σε αυτό το στάδιο είναι πολύ σημαντικό να γίνει πλήρης μίξη του υγρού με το στερεό. Η φιάλη τοποθετείται στη συσκευή ανάδευσης όπου και παραμένει σε ανάδευση για $24 \pm 0,5$ ώρες συνεχώς. Η εξαγωγή του υλικού από τη φιάλη πρέπει να γίνει με ιδιαίτερη προσοχή ώστε να μην παραμείνει υπόλειμμα υλικού στη φιάλη. Κατά το στάδιο διαχωρισμού υγρού από στερεό η φιάλη αφήνεται για 15 ± 5 λεπτά σε ηρεμία με τελικό σκοπό την καθίζηση των αιωρούμενων στερεών σωματιδίων. Στη συνέχεια το διάλυμα που ανακτάται από τη δοκιμή έκπλυσης φιλτράρεται. Εναλλακτικά, μπορεί να εφαρμοστεί φυγοκεντρικός διαχωρισμός των δύο φάσεων (υγρή-στερεή) σε πολύ υψηλές ταχύτητες (>4000 rpm). Στη συγκεκριμένη μελέτη εφαρμόστηκε επιτυχώς η μέθοδος της φυγοκέντρου σε συνθήκες 7000 rpm, εξαιτίας του υπερλεπτόκοκκου χαρακτήρα της ιπτάμενης τέφρας. Το ρευστό ακολούθως διέρχεται από συσκευή φιλτραρίσματος με μεμβράνη διήθησης 0,45μm και μετριέται ο όγκος του διαλύματος που ανακτάται από τη δοκιμή έκπλυσης. Η χημική ανάλυση του διαλύματος έγινε με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS: Atomic Absorption Spectroscopy) σε φασματόμετρο Perkin Elmer 5000 εφοδιασμένο με φούρνο γραφίτη. Οι χημικές αναλύσεις έγιναν στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Α.Π.Θ. Τα όρια ανιχνευσιμότητας είναι: Fe (0,05 mg/L), Mn (0,02 mg/L), Mg (0,01 mg/L), Ca (0,04 mg/L), Sr (0,05 mg/L), Na (0,02 mg/L), K (0,03 mg/L), Cu (0,05 mg/L), Zn (0,01 mg/L), As (1 μg/L), Cd (0,1 μg/L), Co (1 μg/L), Cr (1 μg/L), Hg (0,2 μg/L), Mo (2 μg/L), Ni (1 μg/L), Pb (1 μg/L), Sb (2 μg/L) και Se (1 μg/L).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Ορυκτολογική σύσταση των αρχικών υλικών

Η ιπτάμενη τέφρα (δείγμα Α1) αποτελείται από άσβεστο, ανυδρίτη, άμορφα υλικά, ασβεστίτη, χαλαζία, γκελενίτη και μαρμαρυγίες + αργιλικά ορυκτά (Πιν. 2). Τα ορυκτά ασβεστίτης (μερικώς), χαλαζίας, μαρμαρυγίες + αργιλικά ορυκτά είναι αρχικά συστατικά του λιγνίτη, ενώ ο ασβεστός (μερικώς), η άσβεστος, ο ανυδρίτης, ο γκελενίτης και τα άμορφα υλικά δημιουργούνται κατά την καύση του λιγνίτη (Filippidis & Georgakopoulos 1992, Filippidis et al. 1992, 1996a, 1997, Georgakopoulos et al. 1992, Kassoli-Fournaraki et al. 1992, Φιλιππίδης κ.ά. 1997α).

Πίνακας 2. Ορυκτολογική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας (δείγμα Α1).

Ορυκτά	% κ.β.
Άσβεστος	48
Ασβεστίτης	10
Ανυδρίτης	13
Γκελενίτης	6
Χαλαζίας	8
Μαρμαρυγίες + αργιλικά ορυκτά	2
Άμορφα υλικά	13
Σύνολο	100

Ο ζεολιθικός τόφος αποτελείται από κλινοπιτλόλιθο (ζεόλιθος τύπου-HEU), μαρμαρυγίες + αργιλικά ορυκτά, χαλαζία, χριστοβαλίτη, τριδυμίτη και αστρίους (Πιν. 3). Το σύνολο των μικροπορωδών ορυκτών (κλινοπιτλόλιθος + μαρμαρυγίες + αργιλικά ορυκτά) ανέρχεται σε 88% κ.β., ενώ των μη μικροπορωδών ορυκτών (χαλαζίας + χριστοβαλίτης + τριδυμίτης + άστριοι) σε 12% κ.β. Παρότι που ο ζεολιθικός τόφος είναι πλούσιος σε κλινοπιτλόλιθο (85% κ.β.) είναι ακατάλληλος και επικίνδυνος για κατανάλωση από όλα τα

ζωικά είδη (πρόσθετα ζωοτροφών) και κατά συνέπεια και από τον άνθρωπο (συμπληρώματα διατροφής), διότι περιέχει χαλαζία, χριστοβαλίτη και τριδυμίτη (Εκτελεστικός Κανονισμός ΕΕ 651/2013, Φιλιππίδης 2015α, 2017, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2015, Filippidis 2016, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2016).

Πίνακας 3. Ορυκτολογική σύσταση της ζεολιθικού τόφφου (δείγμα Α2).

Ορυκτά	% κ.β.
Κλινοπτιλόλιθος (ζεόλιθος τύπου-HEU)	85
Μαρμαρυγίες + αργιλικά ορυκτά	3
Χαλαζίας	5
Χριστοβαλίτης + Τριδυμίτης	2
Άστριοι	5
Σύνολο	100

Ο μαργαϊκός ασβεστόλιθος αποτελείται κυρίως από ανθρακικά ορυκτά (αραγωνίτη, ασβεστίτη και δολομίτη), μοσχοβίτη, αργιλικά ορυκτά, χλωρίτη, τάλκη, χαλαζία, πλαγιόκλαστο και άμορφα υλικά (Πιν. 4).

Πίνακας 4. Ορυκτολογική σύσταση του μαργαϊκού ασβεστόλιθου (δείγμα Α3).

Ορυκτά	% κ.β.
Αραγωνίτης	47
Ασβεστίτης	11
Δολομίτης	2
Μοσχοβίτης	16
Αργιλικά ορυκτά	6
Χλωρίτης	3
Τάλκης	1
Χαλαζίας	5
Πλαγιόκλαστο	2
Άμορφα υλικά	7
Σύνολο	100

Το σύνολο των ανθρακικών ορυκτών (αραγωνίτης + ασβεστίτης + δολομίτης) ανέρχεται σε 60% κ.β., το σύνολο των μικροπορωδών ορυκτών (μοσχοβίτης + αργιλικά ορυκτά + χλωρίτης + τάλκης) σε 26% κ.β., το σύνολο των μη μικροπορωδών ορυκτών (χαλαζίας + πλαγιόκλαστο) σε 7% κ.β. και τα άμορφα υλικά σε 7% κ.β.

3.2 Χημική σύσταση των αρχικών υλικών

Η ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε Fe, Mg, Ca, Cu, Zn, As, Cd, Co, Cr, Mo, Ni και Sb, ο ζεολιθικός τόφος σε Na, K, Sr και Pb, ενώ η ιπτάμενη τέφρα και ο μαργαϊκός ασβεστόλιθος περιέχουν 236 ppm Cr (Πίν. 5).

Πίνακας 5. Χημική σύσταση των αρχικών υλικών (ιπτάμενη τέφρα, ζεολιθικός τόφος, μαργαϊκός ασβεστόλιθος. Bdl: Below detection limit (κάτω του ορίου ανιχνευσιμότητας)

Στοιχείο	Όριο Ανίχνευσης	Ιπτάμενη τέφρα	Ζεολιθικός τόφος	Μαργαϊκός ασβεστόλιθος	Μέση τιμή Φλοιού της Γης*
Fe (% κ.β.)	0,01	2,93	0,85	1,63	5
Mn (% κ.β.)	0,01	0,04	0,02	0,05	0,095
Mg (% κ.β.)	0,01	1,95	0,55	1,47	2,09
Ca (% κ.β.)	0,01	31,28	1,94	29,11	3,63
Na (% κ.β.)	0,01	0,17	0,91	0,19	2,83
K (% κ.β.)	0,01	0,62	1,97	0,60	2,59
Cu (ppm)	1	31	2	14	55
Sr (ppm)	2	371	1104	726	375
Zn (ppm)	1	46	43	32	70
As (ppm)	2	21	Bdl	Bdl	1,8
Cd (ppm)	0,5	1,0	Bdl	Bdl	0,2
Co (ppm)	1	18	8	14	25
Cr (ppm)	1	236	23	236	100
Hg (ppm)	1	Bdl	Bdl	Bdl	0,08
Mo (ppm)	2	6	Bdl	Bdl	1,5
Ni (ppm)	1	169	4	129	75
Pb (ppm)	5	19	41	6	13
Sb (ppm)	0,2	1,8	Bdl	Bdl	0,2
Se (ppm)	3	Bdl	Bdl	Bdl	0,05

*Mason & Moore 1982.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με τη μέση τιμή του φλοιού της Γης (Mason & Moore 1982), παρατηρούμε ότι η εξεταζόμενη ιπτάμενη τέφρα είναι ασβεστιτική και εμπλουτισμένη (τουλάχιστον διπλάσια τιμή από τη μέση τιμή του φλοιού της Γης) σε Ca, As, Cd, Cr, Mo, Ni και Sb, ο ζεολιθικός τόφος είναι εμπλουτισμένος σε Sr και Pb, ενώ ο μαργαϊκός ασβεστόλιθος είναι εμπλουτισμένος σε Ca και Cr (Πίν. 5). Οι αποθέσεις και η διαχείριση της ιπτάμενης τέφρας, συνετέλεσαν στη διασπορά κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων σε εδάφη, σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα σε διάφορα σημεία της λεκάνης Αμυνταίου-Πτολεμαΐδας-

Κοζάνης. Η ορυκτολογική και χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας μπορεί να αποδοθεί μεταξύ άλλων, στην συνεξόρυξη των ενδιάμεσων στείων υλικών που εναλλάσσονται με τον λιγνίτη και στην διάβρωση των πετρωμάτων που περιβάλλουν την λεκάνη (Filippidis & Georgakopoulos 1992, Georgakopoulos et al. 1992, 1994, 1996, Kassoli-Fournaraki et al. 1993, Φιλίππιδης κ.ά. 1997α, Fillipidis et al. 1997, Μουχτάρης κ.ά. 1999, 2000, Κολοβός κ.ά. 2000, Iordanidis et al. 2001a,b, Γεωργακόπουλος κ.ά. 2002, Kolonos et al. 2002a,b,c, Mouhtaris et al. 2003, Adamidou et al. 2007, Megalovasilis et al. 2013, 2016, Petrotou et al. 2010, 2012, Kazakis et al. 2017, 2018).

Σε ευρύτερη περιοχή του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου είναι σημαντική η διασπορά της ιπτάμενης τέφρας η οποία προκαλεί επιβάρυνση της περιοχής σε Cr και άλλα μέταλλα. Το Co, το Ni και το Cr αποτελούν συστατικά των υπερβασικών πετρωμάτων τα οποία περιβάλλουν τη λεκάνη και μέσω των διεργασιών της αποσάθρωσης, μεταφοράς και απόθεσης καταλήγουν τελικά μέσα στα λιγνιτικά στρώματα ή/και στα ενδιάμεσα στεία λεπτά στρώματα τα οποία συνεξορύσσονται και καίγονται με το λιγνίτη με αποτέλεσμα να καταλήγουν στην ιπτάμενη τέφρα (Nragu & Nieboer 1988, Kazakis et al. 2017, 2018). Επιπλέον, το Cr μπορεί να κληρονομείται από την αρχική οργανική ύλη των λιγνιτών, καθώς αποτελεί βασικό μικροθρεπτικό συστατικό των φυτών (Jacobs & Testa 2004).

Ο εμπλουτισμός του Sr στον ζεολιθικό τόφο, σχετίζεται κυρίως με τον κλινοπτιλόλιθο και δευτερευόντως με τους αστρίους. Τα ιοντοανταλλάξιμα κατιόντα του κλινοπτιλόλιθου είναι κυρίως Ca, K και δευτερευόντως Mg, Na. Ο χημικός τύπος του κλινοπτιλόλιθου στον χρησιμοποιούμενο ζεολιθικό τόφο είναι $Ca_{1,8}K_{1,0}Mg_{0,7}Na_{0,5}Al_{6,4}Si_{29,6}O_{72} \cdot 21H_2O$ (Filippidis et al. 2015a,b, 2016a,b).

Ο μαργαϊκός ασβεστόλιθος περιέχει 236 ppm Cr, όπως και η ιπτάμενη τέφρα. Τα διαλυμένα μέταλλα σε υδατικά διαλύματα τοξικών συγκεντρώσεων (10-1000 ppm) Cr, Cd, Hg και Pb, αντιδρούν με την επιφάνεια των κρυστάλλων των ανθρακικών ορυκτών, με αποτέλεσμα την απομάκρυνση των μετάλλων με διάφορους μηχανισμούς ρόφησης συμπεριλαμβανόμενης και της χημικής καθίζησης αδιάλυτων στερεών φάσεων, υδροξειδίων και ανθρακικών (Γκοντελίτσας κ.ά. 2000).

3.3. Έκπλυση των αρχικών υλικών

Η εκπλυσιμότητα των κύριων στοιχείων στα αρχικά υλικά (Πίν. 6) με φθίνουσα σειρά είναι, στην ιπτάμενη τέφρα K (1,2161%), Na (0,6235%), Ca (0,2884%), Mg (0,0005%), Fe (~0%) και Mn (~0%), στον ζεολιθικό τόφο Na (0,1341%), Ca (0,0361%), Mn (0,0300%),

K (0,0157%), Fe (0,0146%) και Mg (0,0127%), στον μαργαϊκό ασβεστόλιθο Na (0,1789%), K (0,0917%), Mg (0,0619%), Mn (0,0280%), Mg (0,0619%) και Fe (0,0076%). Γενικά, η εκπλυσιμότητα των κύριων στοιχείων στα αρχικά υλικά είναι Fe (<0,0146%), Mn (<0,03%), Mg (<0,0619%), Ca (<0,2884%), Na (0,6235%) και K (1,2161%), σε απόλυτους αριθμούς Mn (0,14 mg/L), Fe (<1,24 mg/L), Mg (9,1 mg/L), Na (12,2 mg/L), K (75,4 mg/L) και Ca (902 mg/L) (Πιν. 6).

Πίνακας 6. Εκλυσιμότητα των αρχικών υλικών (Bdl: Below detection limit, κάτω του ορίου ανιχνευσιμότητας).

Ιπτάμενη τέφρα				Ζεολιθικός τόφος			Μαργαϊκός ασβεστόλιθος		
Αρχική	συγκέν- τρωση	Έκπ- λυμα	Εκπλυσι- μότητα	Αρχική	συγκέν- τρωση	Έκπ- λυμα	Εκπλυσι- μότητα	Αρχική	συγκέν- τρωση
pH		12,94				7,44			8,12
	ppm	mg/L	%		ppm	mg/L	%		ppm
Fe	29300	Bdl	0	8500	1,24	0,0146		16300	1,24
Mn	400	Bdl	0	200	0,06	0,0300		500	0,14
Mg	19500	0,1	0,0005	5500	0,7	0,0127		14700	9,1
Ca	312800	902	0,2884	19400	7	0,0361		291100	47
Na	1700	10,6	0,6235	9100	12,2	0,1341		1900	3,4
K	6200	75,4	1,2161	19700	3,1	0,0157		6000	5,5
Cu	31	Bdl	0	2	Bdl	0		14	Bdl
Sr	371	6,76	1,8221	1104	Bdl	0		726	0,08
Zn	46	Bdl	0	43	Bdl	0		32	0,08
	ppb	μg/L	%		ppb	μg/L	%		ppb
As	21000	2,4	0,0114	Bdl	3,3	-		Bdl	2,6
Cd	1000	Bdl	0	Bdl	Bdl	-		Bdl	0,4
Co	18000	Bdl	0	8000	Bdl	0		14000	Bdl
Cr	236000	628	0,2661	23000	Bdl	0		236000	Bdl
Hg	Bdl	Bdl	-	Bdl	Bdl	-		Bdl	Bdl
Mo	6000	68	1,1333	Bdl	6,7	-		Bdl	Bdl
Ni	169000	Bdl	0	4000	Bdl	0		129000	8,3
Pb	19000	Bdl	0	41000	9,9	0,0241		6000	5,7
Sb	1800	2,8	0,1556	Bdl	Bdl	-		Bdl	Bdl
Se	Bdl	10,2	-	Bdl	Bdl	-		Bdl	Bdl

Μηδενική σχεδόν εκπλυσιμότητα (κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας, Bdl: below detection limit), σε όλα τα αρχικά υλικά, παρουσιάζουν τα ιχνοστοιχεία Cu, Co και Hg, στην ιπτάμενη τέφρα τα ιχνοστοιχεία Zn, Cd, Ni και Pb, στον ζεολιθικό τόφφο τα ιχνοστοιχεία Sr, Zn, Cd, Cr, Ni, Sb και Se, στον μαργαϊκό ασβεστόλιθο τα ιχνοστοιχεία Cr, Mo, Sb και Se. Η εκπλυσιμότητα για το Sr είναι 6,76 mg/L (1,82%) στην ιπτάμενη τέφρα και 0,08 mg/L (0,01%) στον μαργαϊκό ασβεστόλιθο, ενώ για τον Zn είναι 0,08 mg/L (0,25%) στον μαργαϊκό ασβεστόλιθο (Πιν. 6). Από τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία, η εκπλυσιμότητα στην ιπτάμενη τέφρα με φθίνουσα σειρά, είναι Cr 628 µg/L (0,266%), Mo 68 µg/L (1,133%), Sb 2,8 µg/L (0,156%) και As 2,4 µg/L (0,011%), στον μαργαϊκό ασβεστόλιθο είναι Ni 8,3 µg/L (0,006%) και Pb 5,7 µg/L (0,095%), ενώ στον ζεολιθικό τόφφο είναι μόνο το ιχνοστοιχείο Pb 9,9 µg/L (0,024%).

Η εκπλυσιμότητα των παραπάνω ιχνοστοιχείων είναι τεράστιας περιβαλλοντικής σημασίας όσον αφορά την ποιότητα εδαφών, επιφανειακών και υπόγειων υδάτων (Nragu & Nieboer 1988, Georgakopoulos et al. 1992, 1996, Kassoli-Fournaraki et al. 1993, Γεωργακόπουλος κ.ά. 2002, Petrotou et al. 2010, 2012, Kazakis et al. 2017, 2018).

Οι τιμές των pH των πειραμάτων, 12,94 με την ιπτάμενη τέφρα, 8,12 με τον μαργαϊκό ασβεστόλιθο και 7,44 με τον ζεολιθικό τόφφο, σχετίζονται με τα ανθρακικά ορυκτά της ιπτάμενης τέφρας και του μαργαϊκού ασβεστόλιθου, καθώς και με τον κλινοπτιλόλιθο του ζεολιθικού τόφφου, όπου ο κλινοπτιλόλιθος ρυθμίζει το pH προς το ουδέτερο. Η αύξηση του όξινου pH προς το ουδέτερο, αποδίδεται κυρίως στη δέσμευση των πρωτονίων (H^+) στις επιφανειακές βασικές θέσεις κατά Lewis του κλινοπτιλόλιθου και στην απορρόφηση του H^+ από τον κλινοπτιλόλιθο, μέσω ιοντοανταλλακτικών αντιδράσεων. Η μείωση του βασικού pH προς το ουδέτερο, αποδίδεται στην απομάκρυνση των πρωτονίων (OH^-) από τις επιφανειακές όξινες θέσεις κατά Brønsted (κυρίως τερματικές ομάδες OH^-) του κλινοπτιλόλιθου, καθώς και στην αφαίρεση των πρωτονίων (OH^-) από τα μόρια του νερού γύρω από τα ανταλλάξιμα κατιόντα του κλινοπτιλόλιθου (Filippidis et al. 1996c, 2014, 2015a,b, 2016b, Godelitsas et al. 1996, Φιλίππιδης κ.ά. 1997β, 2006, 2007β, 2008β,γ, Georgakopoulos et al. 2002a,b, Moreno et al. 2005, Φιλίππιδης 2005, 2007, 2009, 2017, Filippidis & Kantiranis 2007, Filippidis 2008, 2010a,b, 2013, 2016).

3.4. Έκπλυση των μιγμάτων ιπτάμενης τέφρας-ζεολιθικού τόφφου-μαργαϊκού ασβεστόλιθου

Η εκπλυσιμότητα των κύριων στοιχείων στα μίγματα των αρχικών υλικών, γενικά είναι χαμηλή. Στα μίγματα με ιπτάμενη τέφρα και μαργαϊκό ασβεστόλιθο, η εκπλυσιμότητα του

Mn είναι έως 0,20 mg/L, του Fe 0,12-0,36 mg/L, του Mg 1,7-2,2 mg/L, του Na 6,0-7,8 mg/L, του K 7,7-11,4 mg/L και του Ca 1205-1364 mg/L. Στα μίγματα με ιπτάμενη τέφρα + μαργαϊκό ασβεστόλιθο + ζεολιθικό τόφφο, η εκπλυσσιμότητα του Mn είναι χαμηλότερη του ορίου ανιχνευσιμότητας, του Fe έως 0,16 mg/L, του Mg έως 0,1mg/L, του Na 17,1-18,1 mg/L, του K 11,7-37,7 mg/L και του Ca 557-884 mg/L (Πιν. 7). Στα μίγματα με τον ζεολιθικό τόφφο η εκπλυσσιμότητα των κύριων στοιχείων είναι χαμηλότερη από ότι στα μίγματα με τον μαργαϊκό ασβεστόλιθο, με εξαίρεση αυτών του Na και K, λόγω μεταξύ άλλων της ορυκτοχημικής σύστασης του κλινοπτιλόλιθου στον ζεολιθικό τόφφο, των ανθρακικών ορυκτών σε μαργαϊκό ασβεστόλιθο και ιπτάμενη τέφρα, και την υψηλή ιοντοανταλλακτική ικανότητα του κλινοπτιλόλιθου (Γκοντελίτσας κ.ά. 2000, Georgakopoulos et al. 2002a,b, Filippidis & Kantiranis 2007, Filippidis et al. 2007, Φιλιππίδης 2017).

Η εκπλυσσιμότητα των ιχνοστοιχείων στα μίγματα των αρχικών υλικών, γενικά είναι χαμηλή. Η εκπλυσσιμότητα των ιχνοστοιχείων Sr, Cd, Co και Hg είναι σχεδόν μηδενική σε όλα τα μίγματα των αρχικών υλικών. Η εκπλυσσιμότητα του Ni είναι επίσης σχεδόν μηδενική σε όλα τα μίγματα με ζεολιθικό τόφφο.

Στα μίγματα ιπτάμενης τέφρας και μαργαϊκού ασβεστόλιθου, η εκπλυσσιμότητα των ιχνοστοιχείων είναι, Sr (2,00-5,69 mg/L), Zn (0,24-0,71 mg/L), Cr (535-1279 μg/L), Mo (51,5-181 μg/L), Sb (2,6-19,9 μg/L), Pb (έως 10,9 μg/L), As (4,6-10,8 μg/L), Se (4,0-6,8 μg/L) και Ni (έως 1,6 μg/L). Στα μίγματα ιπτάμενης τέφρας, μαργαϊκού ασβεστόλιθου και ζεολιθικού τόφφου, η εκπλυσσιμότητα των ιχνοστοιχείων αντιστοίχως είναι, Sr (4,90-6,94 mg/L), Zn (έως 0,64 mg/L), Cr (430-570 μg/L), Mo (44-73 μg/L), Sb (2,0-2,9 μg/L), Pb (έως 8,3 μg/L), As (1,3-3,7 μg/L) και Se (8,3-9,2 μg/L). Στα μίγματα με τον ζεολιθικό τόφφο η εκπλυσσιμότητα των ιχνοστοιχείων είναι χαμηλότερη από ότι στα μίγματα με τον μαργαϊκό ασβεστόλιθο, με εξαίρεση για το Sr και Se (Πιν. 7).

Στα μίγματα ιπτάμενη τέφρα + μαργαϊκός ασβεστόλιθος, με αυξανόμενο ποσοστό μαργαϊκού ασβεστόλιθου (από 25%κ.β. έως 75%κ.β.) μειώνεται η έκπλυση του Sr (από 5,69 mg/L σε 2,00 mg/L), του Cr (από 1279 μg/L σε 535 μg/L) και του Se (από 6,8 μg/L σε 4,0 μg/L). Στα μίγματα ιπτάμενης τέφρας, μαργαϊκού ασβεστόλιθου και ζεολιθικού τόφφου, με αυξανόμενο ποσοστό ζεολιθικού τόφφου (από 5%κ.β. έως 25%κ.β.), μειώνεται η έκπλυση του Sr (από 6,94 mg/L σε 4,90 mg/L), του Cr (από 570 μg/L σε 430 μg/L) και του Se (από 9,2 μg/L σε 8,3 μg/L). Ιδιαίτερη περιβαλλοντική σημασία (Georgakopoulos et al. 1992, 1996, Kassoli-Fournaraki et al. 1993, Κολοβός κ.ά. 2000, Γεωργακόπουλος κ.ά. 2002, Kolonos et al. 2002a, Megalovasilis et al. 2013, 2016, Petrotou et al. 2010, 2012, Kazakis et al. 2017,

2018) έχει η περαιτέρω μείωση της έκπλυσης του Cr με την προσθήκη του ζεολιθικού τόφφου στα μίγματα της ιπτάμενης τέφρας και μαργαϊκού ασβεστόλιθου (Πιν. 8).

Πίνακας 7. Εκλυσιμότητα των αρχικών υλικών και των μιγμάτων τους (50T-25Z-25M: 50% κ.β. ιπτάμενη Τέφρα – 25% κ.β. Ζεολιθικός τόφφος – 25% κ.β. Μαργαϊκός ασβεστόλιθος).
Bdl: Below detection limit (κάτω του ορίου ανιχνευσιμότητας).

Στοιχείο (detection limit)	A1 ιπτάμενη Τέφρα (T)	A2 Ζεολι- θικός τόφφος (ZT)	A3 Μαργαϊκός ασβεστό- λιθος (MA)	A4 90T- 5Z- 5M	A5 75T- 12,5Z- 12,5M	A6 50T- 25Z- 25M	A7 75T- 25M	A8 50T- 50M	A9 25T- 75M
pH	12,94	7,44	8,12	12,90	12,87	12,90	11,75	10,63	9,36
mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Fe (0,05)	Bdl	1,24	1,24	Bdl	0,16	0,14	0,12	0,16	0,36
Mn (0,02)	Bdl	0,06	0,14	Bdl	Bdl	Bdl	0,05	Bdl	0,20
Mg (0,01)	0,1	0,7	9,1	Bdl	0,1	Bdl	1,7	2,1	2,2
Ca (0,04)	902	7	47	557	884	851	1364	1286	1205
Na (0,02)	10,6	12,2	3,4	18,1	17,2	17,1	7,6	6,0	7,8
K (0,03)	75,4	3,1	5,5	37,7	22,7	11,7	11,4	9,2	7,7
Cu(0,05)	Bdl	Bdl	Bdl	Bdl	Bdl	Bdl	Bdl	Bdl	Bdl
Sr (0,05)	6,76	Bdl	0,08	6,94	6,20	4,90	5,69	3,74	2,00
Zn (0,01)	Bdl	Bdl	0,08	Bdl	0,64	Bdl	0,56	0,71	0,24
μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L
As (1)	2,4	3,3	2,6	1,3	3,7	3,7	10	10,8	4,6
Cd (0,1)	Bdl	Bdl	0,4	Bdl	Bdl	Bdl	Bdl	Bdl	Bdl
Co (1)	Bdl	Bdl	Bdl	Bdl	Bdl	Bdl	Bdl	Bdl	Bdl
Cr (1)	628	Bdl	Bdl	570	570	430	1279	942	535
Hg (0,2)	Bdl	Bdl	Bdl	Bdl	Bdl	Bdl	Bdl	Bdl	Bdl
Mo (2)	68	6,7	Bdl	73	44	66	122	181	51,5
Ni (1)	Bdl	Bdl	8,3	Bdl	Bdl	Bdl	Bdl	Bdl	1,6
Pb (1)	Bdl	9,9	5,7	Bdl	8,5	Bdl	10,9	Bdl	Bdl
Sb (2)	2,8	Bdl	Bdl	2,0	2,2	2,9	4,8	19,9	2,6
Se (1)	10,2	Bdl	Bdl	9,1	9,2	8,3	6,8	6,4	4,0

Οι ζεολιθικοί τόφφοι και ιδιαίτερα οι πλούσιοι σε ζεόλιθο τύπου-HUE (κλινοπιτιλόλιθος-ευλανδίτης) όπως είναι το εξεταζόμενο υλικό μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μείωση της εκλυσιμότητας των βαρέων μετάλλων και γενικότερα των τοξικών

συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων. Μελετώντας τα δείγματα με αυξανόμενο ποσοστό σε ζεόλιθο τόφφο, μπορεί να προταθεί ένα βέλτιστο μίγμα ως μία εναλλακτική στρατηγική για την απόθεση της ιπτάμενης τέφρας. Το βέλτιστο μίγμα που προτείνεται είναι: 50% κ.β. ιπτάμενη τέφρα + 25% κ.β. ζεολιθικός τόφφος + 25% κ.β. μαργαϊκός ασβεστόλιθος (Πίν. 8).

Πίνακας 8. Εκλυσιμότητα Cr στα μίγματα Ιπτάμενης τέφρας, Ζεολιθικού τόφφου και Μαργαϊκού ασβεστόλιθου.

Μίγμα	pH	Έκπλυση Cr $\mu\text{g/L}$
90% κ.β. Ιπτάμενη τέφρα 5% κ.β. Ζεολιθικός τόφφος 5% κ.β. Μαργαϊκός ασβεστόλιθος	12,90	570
75% κ.β. Ιπτάμενη τέφρα 12,5% κ.β. Ζεολιθικός τόφφος 12,5% κ.β. Μαργαϊκός ασβεστόλιθος	12,87	570
50% κ.β. Ιπτάμενη τέφρα 25% κ.β. Ζεολιθικός τόφφος 25% κ.β. Μαργαϊκός ασβεστόλιθος	12,90	430
75% κ.β. Ιπτάμενη τέφρα 25% κ.β. Μαργαϊκός ασβεστόλιθος	11,75	1279
50% κ.β. Ιπτάμενη τέφρα 50% κ.β. Μαργαϊκός ασβεστόλιθος	10,63	942
25% κ.β. Ιπτάμενη τέφρα 75% κ.β. Μαργαϊκός ασβεστόλιθος	9,36	535

Τα μίγματα που περιέχουν τις υψηλότερες ποσότητες ζεολιθικού τόφφου εμφανίζουν χαμηλή εκπλυσιμότητα K, που αποδίδεται στην υψηλή ανταγωνιστικότητα του K έναντι στα υπόλοιπα ανταλλάξιμα κατιόντα της δομής του κλिनιοπτιλόλιθου. Το K^+ αποδεσμεύεται από τη δομή του κλινιοπτιλόλιθου με ταχύς ρυθμούς σε σύγκριση με τα υπόλοιπα ανταλλάξιμα κατιόντα (κυρίως Na^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+}), εμφανίζει όμως μια σαφή τάση επαναπρόσληψης από τη δομή του κλινιοπτιλόλιθου οδηγώντας στο μικρότερο, μεταξύ των τεσσάρων βασικών ανταλλάξιμων κατιόντων, ποσοστό συνολικής ανταλλαγής (Kantiranis et al. 2011). Η περιεκτικότητα του Ca στην ιπτάμενη τέφρα είναι πολύ υψηλή. Η εκπλυσιμότητα του Ca στην ιπτάμενη τέφρα είναι υψηλή (902 mg/L), τιμή η οποία έρχεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία (π.χ. Iwashita et al. 2005, Moreno et al. 2005, Medina et al. 2010). Με τόσο υψηλές συγκεντρώσεις έκπλυσης Ca^{2+} από την ιπτάμενη τέφρα, τα φαινόμενα ιοντοανταλλαγής του Ca^{2+} από τη δομή του κλινιοπτιλόλιθου μικρή έχουν επίδραση στη συνολική ποσότητα έκπλυσης του Ca^{2+} από τα εξεταζόμενα μίγματα.

Τα ιχνοστοιχεία Sr, Cr, Mo, Sb και Se εκπλύνονται κυρίως από την ιπτάμενη τέφρα, έτσι το αλκαλικό περιβάλλον των εκπλυμάτων με ιπτάμενη τέφρα, να είναι πιθανότατα η βασικότερη παράμετρος που λειτουργεί αρνητικά στην εκπλυσιμότητα των ιχνοστοιχείων. Οι δομές των ορυκτών της ιπτάμενης τέφρας που εμπεριέχουν τα ιχνοστοιχεία, είναι πιθανώς πολύ σταθερές, συμβάλλοντας στη μη ή την ήπια έκπλυση των στοιχείων αυτών στο αλκαλικό περιβάλλον έκπλυσης (Izquierdo et al. 2011). Τα ιχνοστοιχεία τα οποία εκπλύνονται σε μεγαλύτερο ποσοστό συγκριτικά με την περιεκτικότητά τους στην ιπτάμενη τέφρα (Πιν. 6) είναι με φθίνουσα σειρά τα ακόλουθα: Sr (1,82%), Mo (1,13%), Cr (0,27%), Sb (0,16%) και As (0,01%). Το χρώμιο που εκπλύνεται από την ιπτάμενη τέφρα είναι κυρίως εξασθενές χρώμιο (Cr^{6+}) (Huggins et al. 2000a, Shah et al. 2008, Izquierdo & Querol 2012, Kazakis et al. 2017, 2018).

Στα πειράματα έκπλυσης της ιπτάμενης τέφρας του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου, η παρουσία του ζεολιθικού τόφφου πλούσιου σε ζεόλιθο τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης) έδωσε θετικά αποτελέσματα όσον αφορά τη μείωση της εκπλυσιμότητας των βαρέων μετάλλων και ιδιαίτερα του υδατοδιαλυτού χρωμίου. Απαιτείται περαιτέρω έρευνα και μελέτη για την κατανόηση των μηχανισμών οι οποίοι οδηγούν στην απομάκρυνση και κυρίως στην καθήλωση του υδατοδιαλυτού χρωμίου από τον ζεολιθικό τόφφο σε πολύ αλκαλικό pH. Επίσης, είναι αναγκαία, πριν από οποιαδήποτε απόφαση, η πιλοτική εφαρμογή του προτεινόμενου βέλτιστου μίγματος σε πειράματα βιομηχανικής κλίμακας και συνθήκες που θα προσομοιάζουν τις πραγματικές συνθήκες διαχείρισης και απόθεσης της ιπτάμενης τέφρας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ιπτάμενη τέφρα από τον ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου του ΛΚΜΔ περιέχει 48% κ.β. άσβεστο, 13% κ.β. ανυδρίτη, 13% κ.β. άμορφα υλικά, 10% κ.β. ασβεστίτη, 8% κ.β. χαλαζία, 6% κ.β. γκελενίτη και 2% κ.β. μαρμαρυγίες + αργιλικά ορυκτά.

Ο ζεολιθικός τόφφος από το ρέμα Ντρίστα των Πετρωτών της ΠΕ Έβρου περιέχει 85% κ.β. κλινοπτιλόλιθο, 5% κ.β. χαλαζία, 5% κ.β. αστρίους, 3% κ.β. μαρμαρυγίες + αργιλικά ορυκτά και 2% κ.β. χριστοβαλίτη + τριδυμίτη. Το σύνολο των μικροπορωδών ορυκτών (κλινοπτιλόλιθος + μαρμαρυγίες + αργιλικά ορυκτά) ανέρχεται σε 88% κ.β. Παρότι ο ζεολιθικός τόφφος είναι πλούσιος σε κλινοπτιλόλιθο (85% κ.β.) είναι ακατάλληλος και επικίνδυνος για κατανάλωση από όλα τα ζωικά είδη (πρόσθετα ζωοτροφών) και κατά συνέπεια και από τον άνθρωπο (συμπληρώματα διατροφής), διότι περιέχει χαλαζία, χριστοβαλίτη και τριδυμίτη.

Ο μαργαϊκός ασβεστόλιθος από το ορυχείο του Νοτίου Πεδίου του ΛΚΜΔ περιέχει 47% κ.β. αραγωνίτη, 16% κ.β. μοσχοβίτη, 11% κ.β. ασβεστίτη, 7% κ.β. άμορφα υλικά, 6% κ.β. αργιλικά ορυκτά, 5% κ.β. χαλαζία, 3% κ.β. χλωρίτη, 2% κ.β. δολομίτη, 2% κ.β. πλαγιόκλαστο και 1% κ.β. τάλκη. Το σύνολο των ανθρακικών ορυκτών (αραγωνίτης + ασβεστίτης + δολομίτης) ανέρχεται σε 60% κ.β.

Η ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε Ca (31,28% κ.β.), Fe (2,93% κ.β.), Mg (1,95% κ.β.), Cr (236 ppm), Ni (169 ppm), Zn (46 ppm), Cu (31 ppm), As (21 ppm), Co (18 ppm), Mo (6 ppm), Sb (1,8 ppm) και Cd (1,0 ppm), ο ζεολιθικός τόφφος σε K (1,97% κ.β.), Na (0,91% κ.β.), Sr (1104 ppm) και Pb (41 ppm) και ο μαργαϊκός ασβεστόλιθος σε Cr (236 ppm). Σε σύγκριση με τη μέση τιμή του φλοιού της Γης, η ιπτάμενη τέφρα είναι εμπλουτισμένη σε Ca, As, Cd, Cr, Mo, Ni και Sb, ο ζεολιθικός τόφφος είναι εμπλουτισμένος σε Sr και Pb, ενώ ο μαργαϊκός ασβεστόλιθος σε Ca και Cr.

Η εκπλυσιμότητα των κύριων στοιχείων στα αρχικά υλικά είναι, Mn ($<0,14$ mg/L), Fe ($<1,24$ mg/L), Mg ($<9,1$ mg/L), Na ($<12,2$ mg/L), K ($<75,4$ mg/L) και Ca (<902 mg/L). Μηδενική εκπλυσιμότητα σε όλα τα αρχικά υλικά παρουσιάζουν τα ιχνοστοιχεία Cu, Co και Hg, στην ιπτάμενη τέφρα τα ιχνοστοιχεία Zn, Cd, Ni και Pb, στον ζεολιθικό τόφο τα ιχνοστοιχεία Sr, Zn, Cd, Cr, Ni, Sb και Se, στον μαργαϊκό ασβεστόλιθο τα ιχνοστοιχεία Cr, Mo, Sb και Se. Η εκπλυσιμότητα του Sr είναι $6,76$ mg/L στην ιπτάμενη τέφρα και $0,08$ mg/L στον μαργαϊκό ασβεστόλιθο, ενώ για τον Zn είναι $0,08$ mg/L στον μαργαϊκό ασβεστόλιθο. Από τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία, η εκπλυσιμότητα στην ιπτάμενη τέφρα με φθίνουσα σειρά, είναι Cr 628 μg/L, Mo 68 μg/L, Sb $2,8$ μg/L και As $2,4$ μg/L, στον μαργαϊκό ασβεστόλιθο είναι Ni $8,3$ μg/L και Pb $5,7$ μg/L, ενώ στον ζεολιθικό τόφο είναι μόνο το ιχνοστοιχείο Pb $9,9$ μg/L.

Η εκπλυσιμότητα των κύριων στοιχείων στα μίγματα των αρχικών υλικών, γενικά είναι χαμηλή. Στα μίγματα με ιπτάμενη τέφρα και μαργαϊκό ασβεστόλιθο, η εκπλυσιμότητα του Mn είναι έως $0,20$ mg/L, του Fe $0,12-0,36$ mg/L, του Mg $1,7-2,2$ mg/L, του Na $6,0-7,8$ mg/L, του K $7,7-11,4$ mg/L και του Ca $1205-1364$ mg/L. Στα μίγματα με ιπτάμενη τέφρα + μαργαϊκό ασβεστόλιθο + ζεολιθικό τόφο, η εκπλυσιμότητα του Mn είναι κάτω του ορίου ανιχνευσιμότητας, του Fe έως $0,16$ mg/L, του Mg έως $0,1$ mg/L, του Na $17,1-18,1$ mg/L, του K $11,7-37,7$ mg/L και του Ca $557-884$ mg/L. Στα μίγματα με τον ζεολιθικό τόφο η εκπλυσιμότητα των κύριων στοιχείων είναι χαμηλότερη από ότι στα μίγματα με τον μαργαϊκό ασβεστόλιθο, με εξαίρεση αυτών του Na και K.

Η εκπλυσιμότητα των ιχνοστοιχείων στα μίγματα των αρχικών υλικών, γενικά είναι χαμηλή. Η εκπλυσιμότητα των ιχνοστοιχείων Sr, Cd, Co και Hg είναι μηδενική σε όλα τα μίγματα των αρχικών υλικών και του Ni σε όλα τα μίγματα με ζεολιθικό τόφο.

Στα μίγματα ιπτάμενης τέφρας και μαργαϊκού ασβεστόλιθου, η εκπλυσιμότητα των ιχνοστοιχείων είναι, Sr ($2,00-5,69$ mg/L), Zn ($0,24-0,71$ mg/L), Cr ($535-1279$ μg/L), Mo ($51,5-181$ μg/L), Sb ($2,6-19,9$ μg/L), Pb (έως $10,9$ μg/L), As ($4,6-10,8$ μg/L), Se ($4,0-6,8$ μg/L) και Ni (έως $1,6$ μg/L). Στα μίγματα ιπτάμενης τέφρας, μαργαϊκού ασβεστόλιθου και ζεολιθικού τόφου, η εκπλυσιμότητα των ιχνοστοιχείων αντιστοίχως είναι, Sr ($4,90-6,94$ mg/L), Zn (έως $0,64$), Cr ($430-570$ μg/L), Mo ($44-73$ μg/L), Sb ($2,0-2,9$ μg/L), Pb (έως $8,3$ μg/L), As ($1,3-3,7$ μg/L) και Se ($8,3-9,2$ μg/L). Στα μίγματα με τον ζεολιθικό τόφο η εκπλυσιμότητα των ιχνοστοιχείων είναι χαμηλότερη από ότι στα μίγματα με τον μαργαϊκό ασβεστόλιθο, με εξαίρεση το Sr και το Se.

Στα μίγματα ιπτάμενης τέφρας + μαργαϊκού ασβεστόλιθου, με αυξανόμενο ποσοστό μαργαϊκού ασβεστόλιθου (από 25% κ.β. έως 75% κ.β.) μειώνεται η έκπλυση του Sr (από $5,69$

mg/L σε 2,00 mg/L), του Cr (από 1279 μg/L σε 535 μg/L) και του Se (από 6,8 μg/L σε 4,0 μg/L). Στα μίγματα ιπτάμενης τέφρας, μαργαϊκού ασβεστόλιθου και ζεολιθικού τόφφου, με αυξανόμενο ποσοστό ζεολιθικού τόφφου (από 5% κ.β. έως 25% κ.β.), μειώνεται η έκπλυση του Sr (από 6,94 mg/L σε 4,90 mg/L), του Cr (από 570 μg/L σε 430 μg/L) και του Se (από 9,2 μg/L σε 8,3 μg/L). Ιδιαίτερη περιβαλλοντική σημασία έχει η περαιτέρω μείωση της έκπλυσης του Cr με την προσθήκη του ζεολιθικού τόφφου στα μίγματα της ιπτάμενης τέφρας και μαργαϊκού ασβεστόλιθου.

Ο χρησιμοποιούμενος ζεολιθικός τόφφος τύπου-HUE (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης) είναι ένα υλικό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μείωση της εκπλυσιμότητας των βαρέων μετάλλων και γενικότερα των τοξικών συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων. Το βέλτιστο μίγμα το οποίο μπορεί να προταθεί για την απόθεση της ιπτάμενης τέφρας, είναι 75% κ.β. ιπτάμενη τέφρα + 25% κ.β. μαργαϊκός ασβεστόλιθος + 25% κ.β. πλούσιος σε κλινοπτιλόλιθο ζεολιθικός τόφφος.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μελετήθηκε η εκπλυσσιμότητα μιγμάτων ιπτάμενης τέφρας+ μαργαϊκού ασβεστόλιθου (ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου Πτολεμαΐδας) + ζεολιθικού τόφφου (ρέμα Ντρίστα Πετρωτών Έβρου). Η ιπτάμενη τέφρα περιέχει κυρίως άσβεστο(48% κ.β.), ανυδρίτη(13% κ.β.), άμορφα υλικά (13% κ.β.) και ασβεστίτη (10% κ.β.). Ο μαργαϊκός ασβεστόλιθος περιέχει κυρίως αραγωνίτη (47% κ.β.), μοσχοβίτη (16% κ.β.) και ασβεστίτη (11% κ.β.).Ο ζεολιθικός τόφφος περιέχει κυρίως κλινοπιτλόλιθο (85% κ.β.). Στα αρχικά υλικά η εκπλυσσιμότητα είναι Fe <1,24 mg/L, Mn <0,14 mg/L, Mg <9,1 mg/L, Ca <902 mg/L, Na <12,2 mg/L, K <75,4 mg/L, Cu <0,05 mg/L, Sr <6,76 mg/L, Zn <0,08 mg/L, As <3,3 μg/L, Cd <0,1 μg/L, Co <1 μg/L, Cr 628 μg/L, Hg <0,2 μg/L, Mo <68 μg/L, Ni <8,3 μg/L, Pb <9,9 μg/L, Sb <2,8 μg/L και Se <10,2 μg/L. Η εκπλυσσιμότητα των ιχνοστοιχείων Sr, Cd, Co και Hg είναι μηδενική σε όλα τα μίγματα και του Ni στα μίγματα του ζεολιθικού τόφφου. Στα μίγματα ιπτάμενης τέφρας + μαργαϊκού ασβεστόλιθου, η εκπλυσσιμότητα των ιχνοστοιχείων είναι, Sr 2,00-5,69 mg/L, Zn 0,24-0,71 mg/L, Cr 535-1279 μg/L, Mo 51,5-181 μg/L, Sb 2,6-19,9 μg/L, Pb έως 10,9 μg/L, As 4,6-10,8 μg/L, Se 4,0-6,8 μg/L και Ni έως 1,6 μg/L, ενώ στα μίγματα ιπτάμενης τέφρας + μαργαϊκού ασβεστόλιθου + ζεολιθικού τόφφου είναι, Sr 4,90-6,94 mg/L, Zn έως 0,64 mg/L, Cr 430-570 μg/L, Mo 44-73 μg/L, Sb 2,0-2,9 μg/L, Pb έως 8,3 μg/L, As 1,3-3,7 μg/L και Se 8,3-9,2 μg/L. Στα μίγματα ιπτάμενης τέφρας + μαργαϊκού ασβεστόλιθου, με αυξανόμενο ποσοστό μαργαϊκού ασβεστόλιθου (από 25% κ.β. έως 75% κ.β.) μειώνεται η έκπλυση, του Sr (από 5,69 mg/L σε 2,00 mg/L), του Cr (από 1279 μg/L σε 535 μg/L) και του Se (από 6,8 μg/L σε 4,0 μg/L). Στα μίγματα ιπτάμενης τέφρας + μαργαϊκού ασβεστόλιθου + ζεολιθικού τόφφου, με αυξανόμενο ποσοστό ζεολιθικού τόφφου (από 5% κ.β. έως 25% κ.β.), μειώνεται η έκπλυση του Sr (από 6,94 mg/L σε 4,90 mg/L), του Cr (από 570 μg/L σε 430 μg/L) και του Se (από 9,2 μg/L σε 8,3 μg/L). Ιδιαίτερη περιβαλλοντική σημασία έχει η περαιτέρω μείωση της έκπλυσης του Cr με την προσθήκη του ζεολιθικού τόφφου. Ο πλούσιος σε κλινοπιτλόλιθο ζεολιθικός τόφφος, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μείωση της έκπλυσης των βαρέων μετάλλων και των τοξικών συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων. Το βέλτιστο μίγμα που μπορεί να προταθεί για την περιβαλλοντική απόθεση της ιπτάμενης τέφρας είναι 75% κ.β. ιπτάμενη τέφρα + 25% κ.β. μαργαϊκός ασβεστόλιθος + 25% κ.β. πλούσιος σε κλινοπιτλόλιθο ζεολιθικός τόφφος.

ABSTRACT

(Katsara D.A. 2019. Study of heavy metals leaching from mixtures of fly ash–marl–HEU-type (clinoptilolite- heulandite) zeolitic tuff. Master Thesis, Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki).

The leachability of fly ash + marl mixtures (Agios Dimitrios power plant, Ptolemais) + zeolitic tuff (Ntrista stream, Petrola, Evros) was studied. The fly ash contains mainly, lime (48 wt%), anhydride (13 wt%), amorphous materials (13 wt%) and calcite (10 wt%). The marl contains mainly, aragonite (47 wt%), muscovite (16 wt%) and calcite (11 wt%). The zeolitic tuff contains mainly clinoptilolite (85 wt%). In the starting materials the leachability is Fe <1.24 mg/L, Mn <0.14 mg/L, Mg <9.1 mg/L, Ca <902 mg/L, Na <12.2 mg/L, K <75.4 mg/L, Cu <0.05 mg/L, Sr <6.76 mg/L, Zn <0.08 mg/L, As <3.3 µg/L, Cd <0.1 µg/L, Co <1 µg/L, Cr <628 µg/L, Hg <0.2 µg/L, Mo <68 µg/L, Ni <8.3 µg/L, Pb <9.9 µg/L, Sb <2.8 µg/L and Se <10.2 µg/L. The leachability of the trace elements Sr, Cd, Co and Hg is zero in all mixtures and of Ni in the zeolitic tuff mixtures. In the fly ash + marl mixtures, the leachability of trace elements is, Sr 2.00-5.69 mg/L, Zn 0.24-0.71 mg/L, Cr 535-1279 µg/L, Mo 51.5-181 µg/L, Sb 2.6-19.9 µg/L, Pb up to 10.9 µg/L, As 4.6-10.8 µg/L, Se 4.0-6.8 µg/L and Ni up to 1.6 µg/L, while in the fly ash + marl + zeolitic tuff mixtures is, Sr 4.90-6.94 mg/L, Zn up to 0.64 mg/L, Cr 430-570 µg/L, Mo 44-73 µg/L, Sb 2.0-2.9 µg/L, Pb up to 8.3 µg/L, As 1.3-3.7 µg/L and Se 8.3-9.2 µg/L. In the fly ash + marl mixtures, with increasing percentage of marl (from 25 wt% to 75 wt%), the leaching decreases for Sr (from 5.69 mg/L to 2.00 mg/L), for Cr (from 1279 µg/L to 535 µg/L) and for Se (from 6.8 µg/L to 4.0 µg/L). In the fly ash + marl + zeolitic tuff mixtures, with increasing percentage of zeolitic tuff (from 5 wt% to 25 wt%), the leaching decreases for Sr (from 6.94 mg/L to 4.90 mg/L), for Cr (from 570 µg/L to 430 µg/L) and for Se (from 9.2 µg/L to 8.3 µg/L). Of particular environmental importance is the further reduction of Cr leaching with the addition of zeolitic tuff. The clinoptilolite rich zeolitic tuff, can be used to reduce the leaching of heavy metals and of toxic concentrations of trace elements. The optimum mixture that can be proposed for the environmental deposition of fly ash is, 75 wt% fly ash + 25 wt% marl + 25 wt% clinoptilolite rich zeolitic tuff.

- Αναστόπουλος Ι. & Κούκουζας Κ. 1972. Γεωλογική και κοιτασματολογική μελέτη Νοτίου Τμήματος λιγνιτοφόρου λεκάνης Πτολεμαΐδας. Γεωλ.-Γεωφ. Μελέτη Ι.Γ.Ε.Υ., 16(1), 90 σελ.
- Βογιατζής Δ., Χρηστάρας Β., Φιλίππιδης Α., Κασώλη-Φουρναράκη Α., Καντηράνης Ν., Μοροπούλου Α. & Μπακόλας Α. 2008. Αξιολόγηση της Συμπαγοποίησης Κονιαμάτων Τσιμέντου-Άμμου-Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου με Τεχνικές Υπερήχων. 1^ο Πανελ. Συν. Δομικών Υλικών, Αθήνα, Πρακτ., Β, 1099-1110.
- Βουτά Ν.Σ. 2018. Μελέτη της έκπλυσης βαρέων μετάλλων από μίγματα ιπτάμενης τέφρας-ζεολιθικού τόφφου τύπου HEU (Κλινοπιτιλόλιθος-Ευλανδίτης). Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ.
- Γεωργακόπουλος Α., Φιλίππιδης Α., Fernandez-Turiel J.L., Κασώλη-Φουρναράκη Α. & Ιορδανίδης Α. 2002. Λιθογενής και ανθρωπογενής προέλευση των ιχνοστοιχείων σε επιφανειακά εδάφη της λιγνιτοφόρου λεκάνης Αμυνταίου-Πτολεμαΐδας-Κοζάνης. 6^ο Πανελλήνιο Γεωγραφικό Συνέδριο, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., ΙΙ, 335-342.
- Γκοντελίτσας Α., Μισαηλίδης Π., Φιλίππιδης Α., Παυλίδου Ε. & Καντηράνης Ν. 2000. Διερεύνηση της αλληλεπίδρασης τοξικών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων με τον μαργαϊκό ασβεστόλιθο του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου. 1^ο Συν. Επιτρ. Οικον. Γεωλ. Ορυκτ. Γεωχ. της Ε.Γ.Ε., Κοζάνη, Πρακτ., 96-110.
- Εκτελεστικός Κανονισμός ΕΕ αριθ. 651/2013 της επιτροπής της 9ης Ιουλίου 2013 για την έγκριση του κλινοπιτιλόλιθου ιζηματογενούς προέλευσης ως πρόσθετης ύλης ζωοτροφών για όλα τα ζωικά είδη και για την τροποποίηση του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1810/2005.
- ΙΓΜΕ 1978. Γεωλογικός Χάρτης της Ελλάδος, Φύλλο Ορμένιον, Κλίμακα 1:50.000, Αθήνα.
- Καντηράνης Ν., Στεργίου Χ.Α., Φιλίππιδης Α. & Δρακούλης Α. 2004. Υπολογισμός του ποσοστού του άμορφου υλικού με τη χρήση περιθλασιογραμμάτων ακτίνων-Χ. Δελτ. Ελλην. Γεωλ. Εταιρ., 36(1), 446-453.
- Κολοβός Ν., Γεωργακόπουλος Α., Φιλίππιδης Α., Καβουρίδης Κ., Κασώλη- Φουρναράκη Α., Καντηράνης Ν., Σταμούλης Κ., Σωτηρόπουλος Δ. & Λάσκος Κ. 2000. Οικονομική και περιβαλλοντική σημασία της συνεξόρυξης των ενδιάμεσων στείρων υλικών του λιγνιτωρυχείου Νοτίου Πεδίου του ΛΚΠ-Α. 1^ο Συν. Επιτρ. Οικον. Γεωλ. Ορυκτ. Γεωχ. της Ε.Γ.Ε., Κοζάνη, Πρακτ., 212-222.

- Κούκουζας Ν., Βασιλάτος Χ. & Γλαράκης Ι., 2000. Ορυκτολογική και Πετρογραφική μελέτη σκυροδέματος με χρήση ιπτάμενης τέφρας της Πτολεμαΐδας. 1^ο Συν. Επιτρ. Οικον. Γεωλ. Ορυκτ. Γεωχ. της ΕΓΕ, Κοζάνη, Πρακτ., 261-272.
- Μαράτος Γ. 1960. Λιγνιτιφόρος λεκάνη Αμυνταίου-Βεύης-Φλωρίνης. Μελέτη, Αθήνα
- Μουντράκης Δ. 1985. Γεωλογία της Ελλάδας, University Studio Press, Θεσσαλονίκη.
- Μουχτάρης Θ., Φιλιππίδης Α., Κασώλη-Φουρναράκη Α. & Χαριστός Δ. 1999. Σύνθεση ζεόλιθου από ιπτάμενη τέφρα του ΑΗΣ Αμυνταίου-Φιλώτα με επίδραση NaOH 0,5M. Δελτ. Ελλην. Γεωλ. Εταιρ., 33, 69-74.
- Μουχτάρης Θ., Φιλιππίδης Α., Κασώλη-Φουρναράκη Α. & Χαριστός Δ. 2000. Σύνθεση ζεόλιθου από ιπτάμενη τέφρα του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου με επίδραση διαλυμάτων NaOH. 1^ο Συν. Επιτρ. Οικον. Γεωλ. Ορυκτ. Γεωχ. της ΕΓΕ, Κοζάνη, Πρακτ., 308-318.
- Μυτιγλάκη Χ. 2017. Συγκριτική μελέτη της ρόφησης ραδιενεργού Cs σε ορυκτό και πέτρωμα με ζεόλιθο τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθο-εουλανδίτη). Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ.
- Μυτιγλάκη Χ., Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α. & Σταματάκης Μ. 2015. Δεσμευτική ικανότητα των ζεολιθικών τόφφων με Κλινοπτιλόλιθο, Ανάλκιμο, Φιλλιψίτη και Μορντενίτη της Νήσου Σάμου. Επιστ. Επετηρίδα Τμήματος Γεωλογίας, ΑΠΘ, 103, 51-54.
- Σταματάκης Μ., Φραγκούλης Δ. & Παπαγεωργίου Α. 1997. Η διακύμανση της Ελληνικής Ιπτάμενης Τέφρας και η επίδραση της στην παραγωγή τεφροτσιμέντου. Δημερίδα «Η χρήση των Ελληνικών Ιπτάμενων τεφρών στις κατασκευές», Κοζάνη, πρακτ., 213-228.
- Τριανταφύλλου Α., Φιλιππίδης Α., Πάτρα Α., Παυλίδης Α. & Καντηράνης Ν. 2000. Συγκεντρώσεις, ορυκτολογία και μορφολογία αιωρούμενων σωματιδίων PM10 στην πόλη της Κοζάνης. 1^ο Συν. Επιτρ. Οικον. Γεωλ. Ορυκτ. Γεωχ. της ΕΓΕ, Κοζάνη, Πρακτ., 452-462.
- Φιλιππίδης Α. 2005. Εξυγίανση και προστασία των υδάτων της λίμνης Κορώνειας με φυσικό ζεόλιθο. 13^ο Σεμ. για την Προστασία του Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 73-84.
- Φιλιππίδης Α. 2007. Ζεόλιθοι Δήμου Τριγώνου του Νομού Έβρου στη βιομηχανική, αγροτική, κτηνοτροφική και περιβαλλοντική τεχνολογία. Ημερίδα: Δυνατότητες Ανάπτυξης στο Βόρειο Έβρο, Πετρωτά, Πρακτ., 89-107.
- Φιλιππίδης Α. 2009. Διαχείριση αστικών λυμάτων και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων με Ελληνικό φυσικό ζεόλιθο. Άρθρο ανασκόπησης. Κοινό συνέδριο ΕΥΕ & ΕΕΔΥΠ: Ολοκληρωμένη διαχείριση υδατικών πόρων σε συνθήκες κλιματικών αλλαγών, Βόλος, Πρακτ., 2, 829-836.

- Φιλίππιδης Α. 2015α. Ποιοτικά χαρακτηριστικά και πολυάριθμες εφαρμογές των πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικών τόφφων τύπου-HEU. Επιστ. Επετηρίδα Τμήματος Γεωλογίας, ΑΠΘ, 103, 73-76.
- Φιλίππιδης Α. 2015β. Η χρήση ζεολιθικών τόφφων Μεταξάδων-Αβδέλλας ως δομικοί λίθοι στη βιομηχανία κατασκευών. Επιστ. Επετηρίδα Τμήματος Γεωλογίας, ΑΠΘ, 103, 77-80.
- Φιλίππιδης Α. 2016. Δέσμευση και καθήλωση νιτρικών (NO_3^-) με τη χρήση του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου (ΕΛΦΥΖΕ). Επιστ. Επετηρίδα Τμήματος Γεωλογίας, ΑΠΘ, 105, 81-87.
- Φιλίππιδης Α. 2017. Ζεόλιθος/οι: Προδιαγραφές και χρήσεις πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικών τόφφων. Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη.
- Φιλίππιδης Α. & Καντηράνης Ν. 2005. Βιομηχανικές, αγροτικές, κτηνοτροφικές και περιβαλλοντικές χρήσεις των φυσικών ζεόλιθων της Θράκης Δελτ. Ελλην. Γεωλ. Εταιρ., 37, 90-101.
- Φιλίππιδης Α. & Καντηράνης Ν., 2016. Προδιαγραφές για τις διάφορες χρήσεις των ζεολιθικών τόφφων. Επιστ. Επετηρίδα Τμήματος Γεωλογίας, ΑΠΘ, 105, 89-95.
- Φιλίππιδης Α. & Κασώλη-Φουρναράκη Α. 2000. Δυνατότητα χρήσης Ελληνικών φυσικών ζεόλιθων στην ανάπλαση λιγνιτωρυχείων του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας Αμυνταίου. 1^ο Συν. Επιτρ. Οικον. Γεωλ. Ορυκτ. Γεωχ. της ΕΓΕ, Κοζάνη, Πρακτ., 506-515.
- Φιλίππιδης Α. & Κασώλη-Φουρναράκη Α. 2002. Διαχείριση υδάτινων οικοσυστημάτων με τη χρήση Ελληνικών φυσικών ζεόλιθων. 12^ο Σεμ. Προστασία του Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 75-82.
- Φιλίππιδης Α. & Τσιραμπίδης Α. 2012. Ποιοτικά χαρακτηριστικά των Ελληνικών ζεολίθων, περιβαλλοντικές, βιομηχανικές, αγροτικές και υδατικές χρήσεις του Ελληνικού φυσικού ζεολίθου: Ανασκόπηση. Επιστ. Επετηρίδα Τμήματος Γεωλογίας, ΑΠΘ, Ειδικός Τόμος, 101, 125-133.
- Φιλίππιδης 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.
- Φιλίππιδης Α., Κασώλη-Φουρναράκη Α. & Γεωργακόπουλος Α. 1997α. Ορυκτολογία, κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία ιπτάμενων τεφρών των ΑΗΣ του Λιγνιτικού Κέντρου

- Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου. Δημερίδα: Χρήση της Ιπτάμενης Τέφρας στις Κατασκευές, Κοζάνη, Πρακτ., Β, 159-168.
- Φιλιππίδης Α., Κασώλη-Φουρναράκη Α., Χαριστός Δ. & Τσιραμπίδης Α. 1997β. Οι Ελληνικοί ζεόλιθοι ως μέσο απομάκρυνσης από το νερό ιχνοστοιχείων και ρύθμισης του pH. 4ο Υδρογεωλ. Συν., Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 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, Πρακτ., 273-279.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλιππίδης Σ. & Παραγίος Ι., 2007α. Καθαρισμός αστικών λυμάτων και παραγωγή άοσμης λυματολάσπης με τη χρήση πορώδους Ελληνικού φυσικού ζεόλιθου των Πετρωτών Έβρου. 3^ο Πανελ. Συμπ. Πορώδων Υλικών, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 23-25.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλιππίδης Σ. & Παραγίος Ι., 2007β. Εξυγίανση και προστασία της λίμνης Κορώνειας με Ελληνικό φυσικό ζεόλιθο των Πετρωτών Έβρου. 3^ο Πανελ. Συμπ. Πορώδων Υλικών, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 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. Δράση Jean Monnet Βιώσιμη ανάπτυξη στην Ευρώπη, Βέροια, Πρακτ., 557-569.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Παραγίος Ι. & Φιλιππίδης Σ. 2008α. Παραγωγή άοσμης λυματολάσπης, καθαρισμός υγρών αποβλήτων βαφείου και αστικών λυμάτων, με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. 3^ο Περιβαλ. Συν. Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 8σ.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Παραγίος Ι. & Φιλιππίδης Σ. 2008β. Καθαρισμός βιομηχανικών υγρών αποβλήτων βαφείου και παραγωγή συνεκτικής ζεολάσπης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. 8ο Υδρογεωλ. Συν. Ελλάδας, Αθήνα, Πρακτ., 2, 783-788.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλιππίδης Σ. & Παραγίος Ι. 2008γ. Καθαρισμός αστικών λυμάτων, παραγωγή άοσμης και συνεκτικής ζεολυματολάσπης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. 8ο Υδρογεωλ. Συν. Ελλάδας, Αθήνα, Πρακτ., 2, 789-798.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλιππίδης Σ. & Παραγίος Ι. 2009. Καθαρισμός αστικών λυμάτων και παραγωγή άοσμης-συνεκτικής λυματολάσπης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. Τιμητικός Τόμος στον Καθ. Α.Π.Θ. 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, Πρακτ., 9σ.

Φιλιππίδης Α., Γκοντελίτσας Α., Τζάμος Ε., Γκαμαλέτσος Π. & Φιλιππίδης Σ. 2012. Παραγωγή άοσμης-συνεκτικής ζεο-λυματολάσσης και ζεο-λάσσης με φυσικό ζεόλιθο. 4ο Διεθν. Συν. Ελλην. Εταιρ. Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων, Αθήνα, Πρακτ., 355-360.

Ξενόγλωσση

- Adamidou K., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A., Christanis K., Amanatidou E., Tsikritzis L. & Patrikaki O. 2007. Chemical investigation of lignite samples and their ashing products from Kardia lignite field of Ptolemais, Northern Greece. *Fuel*, 86, 2502-2508.
- Arroyo F., Camacho Perez N., Coca P. & Fernández-Pereira C. 2009. Recovery of Geranium from coal fly ash Leachate by precipitation. *World of Coal Ash (WOCA) Conf., Lexington, KY, USA, Proc.*, 13p.
- 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 - Geochemistry*, 61, 13-29.
- Boynton R.S. 1980. *Chemistry and Technology of Limestone*. Wiley & Sons, 2nd edition, New York.
- Brunn J. 1956. Etude geologique du Pinde septentrional et de la Macedoine occidentale. *Ann. Geol. Pays Hell.*, 7, 1–358.
- Brunn J. 1959. Zone du Vardar et zone Pelagonienne en Grece. *Compte Rendu Sommaire des Séances de la Société Géologique de France*, 6, 138-139.
- Christofides G., Pécskay Z., Eleftheriadis G., Soldatos T. & Koroneos A. 2004. The Tertiary Evros volcanic rocks (Thrace, Northeastern Greece): Petrology and K/Ar geochronology. *Geologica Carpathica*, 55 (5), 397-409.
- Clarke L.B. & Sloss L.L. 1992. Trace elements – emissions from coal combustion and gasification. IEA Coal Research, London.
- 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 & Mossman, eds), Miner. Soc. Amer., 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 & Mossman, eds), Miner. Soc. Amer., Washington DC, Reviews in Mineralogy, 28, 489-511.
- Dudas M.J. 1981. Long-term leachability of selected elements from fly ash. Environmental Science & Technology, 15, 840-843.
- EN 12457/1-4 2003. Characterization of waste-Leaching-Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. Part 1: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 l/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction), 27.
- Z. & Gesser H.D. 1996. Recovery of gallium from coal fly ash. Hydrometallurgy, 41(2-3), 187-200.
- Ferraiolo G., Zilli M. & Converti A. 1990. Fly ash disposal and utilization. J. Chem. Technology & Biotechnology, 41, 281-305.
- 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. & Georgakopoulos A. 1992. Mineralogical and chemical investigation of fly ash from the Main and Northern lignite fields in Ptolemais, Greece. Fuel, 71(4), 373-376.
- Filippidis A. & Kantiranis N. 2005. Industrial, agricultural and environmental uses of the natural zeolites of Thrace, Bull. Geol. Soc. Greece, 37, 90-101.
- 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. 5th Int. Conf. On Environmental Pollution, Thessaloniki, Proc., 149-155.
- Filippidis A., Georgakopoulos A. & Kassoli-Fournaraki A. 1992. Mineralogical components from ashing at 600°C to 1000°C of the Ptolemais lignite, Greece. Trends in Mineralogy, 1, 295-300.
- Filippidis A., Georgakopoulos A. & Kassoli-Fournaraki A. 1996a. Mineralogical components of some thermally decomposed lignite and lignite ash samples from the Ptolemais basin, Greece. Intern. J. Coal Geology, 30, 303-314.
- Filippidis A., Georgakopoulos A., Kassoli-Fournaraki A., Misaelides P., Yiakkoupis P. & Broussoulis J. 1996b. Trace element contents in composited samples of three lignite seams from the central part of the Drama lignite deposit, Macedonia, Greece. Intern. J. Coal Geology, 29, 219-234.
- Filippidis A., Godelitsas A., Charistos D., Misaelides P. & Kassoli-Fournaraki A. 1996c. The chemical behavior of natural zeolites in aqueous environments: Interactions between low-silica zeolites and 1M NaCl solutions of different initial pH-values. Applied Clay Science, 11, 199-209.
- Filippidis, A., Georgakopoulos A., Kassoli-Fournaraki A., Blondin J., and Fernández-Turiel. J. L., 1997. The sulfocalcic coal fly ashes of Ptolemais (Macedonia, Greece) and Gardanne (Provence, France), Coal Fly Ash: A Secondary Raw Material, European Seminar-Directorate General for Energy (DG XVII), Marseilles, France, pp. 149-158.
- Filippidis A., Kantiranis N., Drakoulis A. & Vogiatzis D. 2005. Quality, pollution, treatment and management of drinking, waste, underground and surface waters, using analcime-rich zeolitic tuff from Samos island, Hellas. 7th Hellenic Hydrogeol. Conf., Athens, Proc., 2, 219-224.
- Filippidis A., Kantiranis N., Stamatakis M., Drakoulis A. & Tzamos E. 2007. The cation exchange capacity of the Greek zeolitic rocks. Bull. Geol. Soc. Greece, 40, 723-735.
- Filippidis A., Apostolidis N., Philippidis S. & Paragios I. 2008a. Purification of industrial and urban wastewaters, production of odorless and cohesive zeo-sewage sludge using Hellenic Natural Zeolite. Second Intern. Conf. Small and Decentralized Water and Wastewater Treatment Plants, Skiathos, Proc., 403-408.
- Filippidis A., Apostolidis I, Paragios & Philippidis S. 2008b. Zeolites clean up. Industrial Minerals, 487(Apr.), 68-71.

- Filippidis A., Papastergios G., Apostolidis N., Paragios I., Philippidis S. & Sikalidis C., 2009. Odorless and cohesive zeo-sewage sludge produced by Hellenic Natural Zeolite treatment. 3rd AMIREG Intern. Conf. Resource Utilization and Hazardous Waste Management, Proc. 96-100.
- Filippidis A., Moustaka-Gouni M., Kantiranis N., Katsiapi M., Papastergios G., Karamitsou V., Vogiatzis D. & Philippidis S. 2010a. Chroococcus (Cyanobacteria) removal by Hellenic Natural Zeolite. 8th Intern. Conf. Natural Zeolites, Sofia, Ext. Abs, 91-92.
- Filippidis A., Moustaka-Gouni M., Papastergios G., Katsiapi M., Kantiranis N., Karamitsou V., Vogiatzis D. & Philippidis S. 2010b. Cyanobacteria removal by Hellenic Natural Zeolite. Third Intern. Conf. Small and Decentralized Water & Wastewater Treatment Plants, Skiathos, Proc., 383-387.
- Filippidis A., Papastergios G., Apostolidis N., Philippidis S., Paragios I. & Sikalidis C. 2010c. Purification of urban wastewaters by Hellenic Natural Zeolite. Bull. Geol. Soc. Greece, 43, 2597-2605.
- Filippidis A., Tsirambides A., Kantiranis N., Tzamos E., Vogiatzis D., Papastergios G., Papadopoulos, A. & Philippidis S. 2011. Purification of wastewater from Sindos industrial area of Thessaloniki (N. Greece) using Hellenic Natural Zeolite. Environ. Earth Sci., Springer, Berlin, Advances in the Research of Aquatic Environment, 2, 435-442.
- Filippidis A., Kantiranis N., Vogiatzis D., Tzamos E., Papastergios G. & Philippidis S. 2012. Odourless-cohesive zeosewage sludge production and urban wastewater purification by natural zeolite. Intern. Conf. Protection and Restoration of the Environment XI, Thessaloniki, Proc., 582-588.
- Filippidis A., Godelitsas A., Kantiranis N., Gamaletsos P., Tzamos E. & Philippidis S. 2013. Neutralization of sludge and purification of wastewater from Sindos industrial area of Thessaloniki (Greece) using natural zeolite. Bull. Geol. Soc. Greece, 47(2), 920-926.
- Filippidis A., Kantiranis N., Tziritis E., Tzamos E., Vogiatzis D. & Philippidis S. 2014. The use of Hellenic Natural Zeolite (HENZA) in the purification of Thessaloniki industrial area wastewaters. 10th Intern. Hydrogeol. Congr., Thessaloniki, Proc., 187-193.
- Filippidis A., Kantiranis N., Papastergios G. & Philippidis 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. and Filippidis A., 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*, 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. & Filippidis S. 2016b. Application of Hellenic Natural Zeolite in Thessaloniki industrial area wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment*, 57(42), 19702-19712.
- Floros G.D., Kokkari A.I., Kouloussis N.A., Kantiranis N.A., Damos P., Filippidis A.A. & Koveos D.S. 2018. Evaluation of the natural zeolite lethal effects on adults of the bean weevil under different temperatures and relative humidity regimes. *Journal of Economic Entomology*, 111(1), 482-490.
- Foscolos A.E., Goodarzi F., Koukouzas C.N. & Hatziyannis G. 1989. Reconnaissance study of mineral matter and trace elements in Greek lignites. *Chemical Geology*, 76, 107-130.
- 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.
- Georgakopoulos A., Kassoli-Fournaraki A. & Filippidis A. 1992. Morphology, mineralogy and chemistry of the fly ash from Ptolemais lignite basin (Greece) in relation to some problems in human health. *Trends in Mineralogy*, 1, 301-305.
- Georgakopoulos A., Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. 1994. Morphology and trace element contents of the fly ash from main and northern lignite fields, Ptolemais, Greece. *Fuel*, 73(11), 1802-1804.
- Georgakopoulos A., Filippidis A., Fernadez-Turiel J.L., Llorens J.F., Kassoli-Fournaraki A., Querol X. & Lopez-Soler A. 1995. Trace element contents of the Lava xylite and Ptolemais lignite deposits, Macedonia County, Greece. *Coal Science*, 24, 163-166.
- Georgakopoulos A., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A., Fernadez-Turiel J.L. & Llorens J.F. 1996. The content of some trace elements in surface soils and fly ash of Ptolemais lignite basin, Macedonia, Greece. *Third Intern. Conf. on Environmental Pollution, Thessaloniki, Proc.*, 114-118.

- Georgakopoulos A., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A., Iordanidis A., Fernández-Turiel J.-L., Llorens J.-F. & Gimeno D. 2002a. Environmentally important elements in fly ashes and their leachates of the power stations of Greece. *Energy Sources*, 24, 83-91.
- Georgakopoulos A., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A., Fernández-Turiel J.L., Llorens J.F. & Mousty F. 2002b. Leachability of major and trace elements of fly ash from Ptolemais power station, Northern Greece. *Energy Sources*, 24, 103–113.
- Godelitsas A., Misaelides P., Charistos D., Filippidis A. & Anousis I. 1996. Interaction of HEU-type zeolite crystals with thorium aqueous solutions. *Chemie der Erde*, 56, 143-156.
- Gottardi G. & Galli E. 1985. *Natural Zeolites*. Springer Verlag, Berlin.
- Harben P.W. 1992. *The Industrial Minerals HandyBook*. Ind. Miner. Div., Metal Bull. PLC, London.
- 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.
- Huggins F.E. & Huffman G.P. 2004. How do lithophile elements occur in organic association in bituminous coals? *Intern. J. Coal Geology*, 58, 193-204.
- Huggins F.E., Najih M. & Huffman G.P. 1999. Direct speciation of chromium in coal combustion by-products by X-ray absorption fine-structure spectroscopy. *Fuel*, 78, 233-242.
- Huggins F.E., Shah N., Huffman G.P., Kolker A., Crowley S., Palmer C.A. & Finkelman R.B. 2000a. Mode of occurrence of chromium in four US coals. *Fuel Processing Technology*, 63, 79-92.
- Huggins F.E., Shah N., Huffman G.P., Robertson J.D. 2000b. XAFS spectroscopic characterization of elements in combustion ash and fine particulate matter. *Fuel Processing Technology* 65–66, 203–218.
- Inglezakis V., Zorpas A., Loizidou M., Grigoropoulou H. 2003. Simultaneous removal of metals Cu^{2+} , Fe^{3+} and Cr^{3+} with anions SO_4^{2-} and HPO_4^{2-} using clinoptilolite Microporous and Mesoporous Materials, 61(1–3), 167-171.
- Iordanidis A., Georgakopoulos A., Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. 2001a. A correlation study of trace elements in lignite and fly ash generated in a power station. *Int. J. Env. Anal. Chem.*, 79, 133-141.

- Iordanidis A., Georgakopoulos A., Markova K., Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. 2001b. Application of TG DTA to the study of Amynteon lignites, Northern Greece. *Thermochim. Acta*, 371, 137-141.
- Iwashita A., Sakaguchi Y., Nakajima T., Takanashi H., Ohki A. & Kambara S. 2005. Leaching characteristics of boron and selenium for various coal fly ashes. *Fuel*, 84, 479-485.
- Izquierdo M. & Querol X. 2012. Leaching behavior of elements from coal combustion fly ash: an overview. *Int. J. Coal Geol.*, 94, 54–66.
- Izquierdo M., Moreno N., Font O., Querol X., Alvarez E., Antenucci D., Nugteren H., Luna Y. & Fernández-Pereira C. 2008. Influence of the co-firing on the leaching of trace pollutants from coal fly ash. *Fuel*, 87, 1958-1966.
- Izquierdo M., Koukoulas N., Toulou S., Panopoulos K.D., Querol X. & Itskos G. 2011. Geochemical controls on leaching of lignite-fired combustion by-products from Greece. *Applied Geochemistry*, 26, 1599-1606.
- Jacobs J. & Testa S. 2004. Overview of chromium (VI) in the environment: background and history. In: Guertin J., Jacobs J., Avakian C. (eds.), *Chromium (VI) Handbook*, CRC Press, New York.
- Kabata-Pendias A. 2011. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Boca Raton, 201-213.
- Kalaitzidis S. 1998. The paleoenvironmental conditions during formation of the upper xylitic horizon of the lignite deposit at Ptolemaida. B.Sc. Thesis, Geology Department, University of Patras, Greece.
- Kalaitzidis S., Bouzinos A. & Christanis K. 2000. Paleoenvironment of lignite formation prior to and after the deposition of the “characteristic sand” in the lignite deposit of Ptolemais. *Mineral Wealth*, 115, 29-42.
- Kalaitzis A., Stoulos S., Melfos V., Kantiranis N. & Filippidis A. 2019. Application of zeolitic rocks in the environment: assessment of radiation due to natural radioactivity. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 319, 975-985.
- Kantiranis N., Tsirambides A., Filippidis A. & Christaras B. 1999. Technological characteristics of the calcined limestone from Agios Panteleimonas, Macedonia, Greece. *Materials and Structures*, 32, 546-551.
- 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

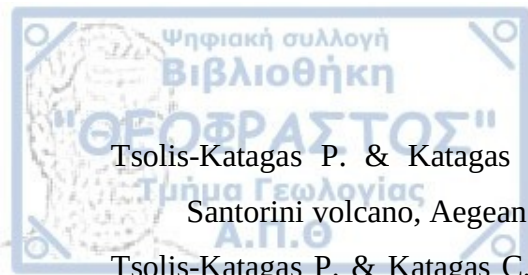
Int. Conf. Occurrence, Properties and Utilization of natural Zeolites, Thessaloniki, Greece, Ext. Ans, 155-156.

- Kantiranis N., Georgakopoulos A., Filippidis A. & Drakoulis A. 2004a. Mineralogy and organic matter content of bottom ash samples from Agios Dimitrios power plant, Greece. Bull. Geol. Soc. Greece, 36(1), 320-326.
- Kantiranis N., Stamatakis M., Filippidis A. & Squires C. 2004b. The uptake ability of the clinoptilolitic tuffs of Samos Island, Greece. Bull. Geol. Soc. Greece, 36, 89-96.
- Kantiranis N., Filippidis A. & Georgakopoulos A. 2005. Investigation of the uptake ability of fly ashes produced after lignite combustion. J. Environmental Management, 76, 119-123.
- Kantiranis N., Filippidis A., Mouhtaris T., Paraskevopoulos K.M., Zorba T., Squires C. & Charistos D. 2006a. EPI-type zeolite synthesis from Greek sulphocalcic fly ashes promoted by H₂O₂ solutions. Fuel, 85, 360-366.
- Kantiranis N., Chrissafis C., Filippidis A. & Paraskevopoulos K. 2006b. Thermal distinction of HEU-type mineral phases contained in Greek zeolite-rich volcanoclastic tuffs. European J. Mineralogy, 18, 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 NH₄⁺. Sci. Annals, Geology, Aristotle Univ., Spec. Publ., 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 NH₄⁺. J. Envir. Management, 92, 1569-1576.
- Kassoli-Fournaraki A., Georgakopoulos A. & Filippidis A. 1992. Heating experiments of the Ptolemais lignite in the temperature range from 100° to 500°C. Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 11, 487-493.
- Kassoli-Fournaraki A., Georgakopoulos A., Michailidis K. & Filippidis A. 1993. Morphology, mineralogy and chemistry of the respirable-size (<5μm) fly ash fraction from the Main and Northern lignite fields in Ptolemais, Macedonia, Greece. Second Biennial SGA Meeting, Granada, Spain. In: Current Research in Geology Applied to Ore Deposits (P. Fenoll Hach-Ali, J. Torres-Ruiz, F. Gervilla, eds), La Guioconda, Granada, 727-730.
- Kassoli-Fournaraki A., Stamatakis M., Hall A., Filippidis A., Michailidis K., Tsirambides A. & Koutles Th. 2000. The Ca-rich clinoptilolite deposit of Pentalofofos, Thrace, Greece.

- In: Natural Zeolites for the Third Millennium (C. Colella & F.A. Mumpton, eds), De Frede Editore, Napoli, 193-202.
- Kazakis N., Kantiranis N., Kailatzidou K., Kaprara E., Mitrakas M., Frei R., Vargemezis G., Tsourlos P., Zouboulis A. & Filippidis A. 2017. Origin of hexavalent chromium in groundwater: The example of Sarigkiol Basin, Northern Greece. *Science of the Total Environment*, 593–594, 552–566.
- Kazakis N., Kantiranis N., Kalaitzidou K., Kaprara E., Mitrakas M., Frei R., Vargemezis G., Vogiatzis D., Zouboulis A. & Filippidis A. 2018. Environmentally available hexavalent chromium in soils and sediments impacted by dispersed fly ash in Sarigkiol basin (Northern Greece). *Environmental Pollution*, 235, 632-641.
- Kilias A., Frisch W., Avgerinas A., Dunkl I., Falalakis G. & Gawlick H.-J. 2010. Alpine architecture and kinematics of deformation of the northern Pelagonian nappe pile in the Hellenides. *Austrian J. Earth Sc.*, 103/1, 4-28.
- Kilias A. & Mountrakis D. 1989. The Pelagonian Nappe, tectonics, metamorphism and magmatism, *Bull. Geol. Soc. Greece*, XXIII/1, 29-46.
- Kirov G.N., Filippidis A., Tsirambidis A., Tzvetanov R.G. & Kassoli-Fournaraki A. 1990. Zeolite-bearing rocks in Petrota area (Eastern Rhodope massif, Greece). *Geological Rhodopica*, 2, 500-511.
- Kolovos N., Georgakopoulos A., Filippidis A. & Kavouridis C. 2002a. Environmental effects of lignite and intermediate steriles coexcavation in the Southern lignite field mine of Ptolemais, Northern Greece. *Energy Sources*, 24(6), 561-573.
- Kolovos N., Georgakopoulos A., Filippidis A. & Kavouridis C. 2002b. The effects on the mined lignite quality characteristics by the intercalated thin layers of carbonates in Ptolemais mines, Northern Greece. *Energy Sources*, 24(8), 761-772.
- Kolovos N., Georgakopoulos A., Filippidis A. & Kavouridis C. 2002c. Utilization of lignite reserves and simultaneous improvement of dust emissions and operation efficiency of a power plant by controlling the calcium (total and free) content of the fed lignite. Application on the Agios Dimitrios power plant, Ptolemais, Greece. *Energy and Fuels*, 16(6), 1516-1522.
- Koukoulas C. & Koukoulas N. 1995. Coals of Greece: distribution, quality and reserves. Geological Society, London, Special Publ., 82, 171-180.
- 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.

- Mason B. & Moore C.B. 1982. Principles of Geochemistry. Wiley, New York.
- Medina A., Gamero P., Querol X., Moreno N., De León B., Almanza M., Vargas G., Izquierdo M. & Font O. 2010. Fly ash from a Mexican mineral coal I: mineralogical and chemical characterization. J. Hazardous Materials, 181, 82-90.
- Megalovasilis P., Papastergios G. & Filippidis A. 2013. Behavior study of trace elements in pulverized lignite, bottom ash, and fly ash of Amyntaio power station, Greece. Environ. Monit. Assess, 185, 6071–6076.
- Megalovasilis P., Papastergios G. & Filippidis A. 2016. Mineralogy, geochemistry and leachability of ashes produced after lignite combustion in Amyntaio Power Station, northern Greece. Energy Sources, 38(10), 1385-1392.
- Mercier J. 1968. Etude geologique des zones internes des Hellenides en Macedoine Centrale (Greece). Ann. Geol. Pays Hell., 20, 1–739.
- Metaxas A., Karageorgiou D., Varvarousis G., Kotis T., Ploumidis M. & Papanikolaou G. 2007. Geological Evolution – Stratigraphy of Florina, Ptolemaida, Kozani and Saradaporo Graben. Bulletin of the Geological Society of Greece, 40(1), 161-172.
- Moreno N., Querol X., Andres J.M., Stanton K.T., Towler M., Nugteren H., Janssen-Jurkovicova M. & Jones R. 2005. Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes. Fuel, 84, 1351-1363.
- Mouhtaris Th., Charistos D., Kantiranis N., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A. & Tsirambidis A. 2003. GIS-type zeolite synthesis from Greek lignite sulphocalcic fly ashes promoted by NaOH solutions. Microporous & Mesoporous Materials, 61, 57-67.
- Mountrakis D. 1984. Structural evolution of the Pelagonian Zone in northwestern Macedonia, Greece. In: Dixon, J.E. and Robertson, A.H.F., eds., The Geological Evolution of the Eastern Mediterranean: Geological Society of London, Special Publication, 17, 581-590.
- Mountrakis D. 1986. The Pelagonian zone in Greece: a polyphase-deformed fragment of the Cimmerian continent and its role in the geotectonic evolution of the eastern Mediterranean. The Journal of Geology, 94, 335-347.
- Mountrakis D., Sapountzis E., Kiliass A., Eleftheriadis G. & Christofides G. 1983. Paleogeographic conditions in the western Pelagonian margin in Greece during the initial rifting of the continental area. Can. J. Earth Sci., 20: 1673–1681.
- Mumpton F.A. 1977. Mineralogy and Geology of Natural Zeolites. Miner. Soc. America, vol. 4, Virginia Blacksburg.

- Nikolaïdou P., Triantafyllou A., Kantiranis N. & Filippidis A. 2016. Mineralogical composition of suspended particles PM₁₀ in the Ptolemais-Kozani area, Macedonia, Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 50(2), 1046-1051.
- Nriagu J.O. & Nieboer E. 1988. *Chromium in the Natural and Human Environments*. Wiley, New York.
- Petrotou A., Skordas K., Papastergios G. & Filippidis A. 2010. Concentrations and bioavailability of potentially toxic elements in soils of an industrialised area of Northwestern Greece. *Fresenius Environmental Bulletin*, 19(12), 2769-2776.
- Petrotou A., Skordas K., Papastergios G. & Filippidis A. 2012. Factors affecting the distribution of potentially toxic elements in surface soils around an industrialized area of northwestern Greece. *Environmental Earth Sciences*, 65(3), 823-833.
- Pond G.W. & Mumpton F.A. 1984. *Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture*. Westview press, Colorado, USA.
- Querol X., Klika Z., Weiss Z., Finkelman R.B., Alastuey A., Juana R., Lopez-Soler A., Plana F., Kolker A. & Chenery S.R.N. 2001. Determination of element affinities by density fractionation of bulk coal samples. *Fuel*, 80, 83-96.
- 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 & Mossman, eds), Miner. Soc. Amer., Washington DC, *Reviews in Mineralogy* 28, 361-407.
- Sand L.B. & Mumpton F.A. 1978. *Natural Zeolites. Occurrence, Properties, Use*. Pergamon Press, New York.
- Shah P., Strezov V., Prince K. & Peter F.N. 2008. Speciation of As, Cr, Se and Hg under coal fired power station conditions. *Fuel*, 87, 1859-1869.
- Tsirambides A., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A. & Soldatos K. 1989. Preliminary results on clinoptilolite-containing volcanoclastic sediments from Metaxades, NE Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 23(2), 451-460.
- Tsirambides A., Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. 1993. Zeolitic alteration of Eocene volcanoclastic sediments at Metaxades, Thrace, Greece. *Applied Clay Science*, 7, 509-526.
- Tsirambides A. & Filippidis A. 2012. Exploration key to growing Greek industry. *Industrial Minerals*, 533(Feb.), 44-47.
- Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N. & Filizova L.D. 1992. *Natural Zeolites*, Ellis Horwood Ltd, Chichester, England.



- Tsolis-Katagas P. & Katagas C. 1989. Zeolites in pre-caldera pyroclastic rocks of the Santorini volcano, Aegean Sea, Greece. *Clays and Clay Minerals*, 37(6), 497-510.
- Tsolis-Katagas P. & Katagas C. 1990. Zeolitic diagenesis of Oligocene pyroclastic rocks of the Metaxades area, Thrace, Greece. *Mineralogical Magazine*, 54, 95-103.
- Vassilev S.V. & Vassileva C.G. 1996. Mineralogy of combustion wastes from coal-fired power stations. *Fuel Processing Technology*, 47, 261-280.
- Vassilev S.V. & Vassileva C.G. 2007. A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behaviour. *Fuel*, 86, 1490-1512.
- Vassilev S.V., Menendez R., Alvarez D., Diaz-Somoano M. & Martinez-Tarazona M.R. 2003. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 1. Characterization of feed coals and fly ashes. *Fuel*, 82, 1793-1811.
- 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.
- Ward C.R., French D.H. & Jankowski J. 2004. Comparative evaluation of leachability test methods and element mobility for selected Australian fly ash samples. 21st Annual Intern. Pittsburgh Coal Conf., Proc., 12p.
- Ward C.R., French D., Jankowski J., Dubikova M., Li Z. & Riley K.W. 2009. Element mobility from fresh and long-stored acidic fly ashes associated with an Australian power station. *Intern. J. Coal Geology*, 80, 224-236.
- Zorpas A., Inglezakis V., Loizidou M. & Grigoropoulou H. 2002. Particle Size Effects on Uptake of Heavy Metals from Sewage Sludge Compost Using Natural Zeolite Clinoptilolite. *J. Colloid and Interface Science*, 250, 1-4.

Πηγές διαδικτύου

Δημόσια Επιχείρηση Ηλεκτρισμού Α.Ε., <https://www.dei.gr/el/oruxeia/mellontikianaptiksi>