



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ

ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ Φ. ΚΑΡΑΓΚΙΟΖΗΣ

ΛΙΘΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ
ΖΕΟΛΙΘΟΦΟΡΩΝ ΚΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΘΕΣΕΩΝ ΚΑΒΗΣΟΥ ΕΒΡΟΥ
ΚΑΙ ΠΙΘΑΝΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2022





ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ Φ. ΚΑΡΑΓΚΙΟΖΗΣ

Φοιτητής Τμήματος Γεωλογίας, ΑΕΜ: 5422

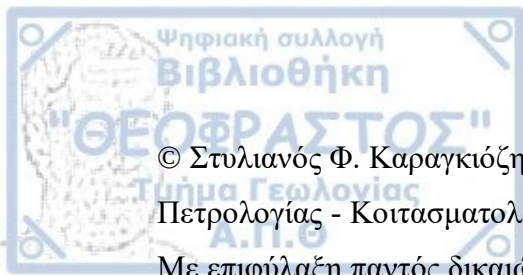
ΛΙΘΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΟΦΟΡΩΝ
ΚΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΘΕΣΕΩΝ ΚΑΒΗΣΟΥ ΕΒΡΟΥ ΚΑΙ ΠΙΘΑΝΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας,
Τομέας Ορυκτολογίας –Πετρολογίας -Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων

ΚΑΝΤΗΡΑΝΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

Καθηγητής Α.Π.Θ.



© Στυλιανός Φ. Καραγκιόζης, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας – Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας, 2022

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΛΙΘΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΟΦΟΡΩΝ
ΚΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΘΕΣΕΩΝ ΚΑΒΗΣΟΥ ΕΒΡΟΥ ΚΑΙ ΠΙΘΑΝΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ–
Διπλωματική Εργασία

© Stylianos F. Karagkiozis, School of Geology, Dept. of Mineralogy – Petrology – Economic Geology, 2022

All rights reserved

LITHOLOGICAL AND MINERALOGICAL STUDY OF KAVISOS, EVROS,
ZEOLITHIC CLASTIC DEPOSITS AND POTENTIAL USES– *Bachelor Thesis*

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

Εικόνα Εξωφύλλου: <https://www.mindat.org/photo-925615.html>



ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
1.1 Γενικά	7
1.2 Ορισμός	8
1.3 Δομή	8
1.4 Σχηματισμός φυσικών ζεόλιθων	15
1.5 Συνθετικοί ζεόλιθοι.....	19
1.6 Σύσταση.....	20
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ, ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ.....	21
2.1 Ιδιότητες	21
2.1.1 Ιοντοανταλλακτική ικανότητα	22
2.1.2 Ικανότητα προσρόφησης.....	24
2.1.3 Ικανότητα κατάλυσης και μορφοεκλεκτικότητας.....	25
2.1.4 Ικανότητα αφυδάτωσης και ενυδάτωσης	27
2.2 Προδιαγραφές	28
2.3 Χρήσεις	30
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΖΕΟΛΙΘΟΙ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ	38
3.1 Γενικά	38
3.2 Νομός Έβρου, Θράκη	42
3.3 Κίμωλος, Πολύαιγος, Μήλος και Σαντορίνη	43
3.4 Ιόνια Νησιά.....	43
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	44
4.1 Δειγματοληψία	44
4.2 Μέθοδος έρευνας.....	44
4.3 Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτινών-Χ (XRD).....	45

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	47
5.1 Περιγραφή	47
5.2 Πρώτο δείγμα, κλαστικό υλικό, πρωτόλιθος	48
5.3 Δεύτερο δείγμα, ζεολιθοφόρο κλαστικό υλικό	51
5.4 Πίνακες πρότυπων καρτελών των αναγνωρισθέντων ορυκτών	54
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	58
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	59

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία, εκπονήθηκε σύμφωνα με το προπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών του τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Σκοπός της, είναι η θεωρητική και πειραματική μελέτη της ομάδας ορυκτών των ζεόλιθων, με έμφαση στις εμφανίσεις και στα κοιτάσματά τους στην Περιφερειακή Ενότητα Έβρου. Επιπρόσθετα, η εργασία στοχεύει στην ανάδειξη των δυνατικών εφαρμογών και χρήσεων τους, ιδίως στον εμπορικό τομέα. Πιο συγκεκριμένα, στο πρώτο και στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα γενικά χαρακτηριστικά του ζεόλιθου, η δομή του, ο τρόπος σχηματισμού του και οι ιδιότητες του. Επιπλέον, γίνεται μια περιεκτική περιγραφή των χρήσεων και των προδιαγραφών του σε ποικίλες εφαρμογές.

Ακολουθώντας, στο τρίτο κεφάλαιο, περιγράφονται τα σημαντικότερα ζεολιθοφόρα κοιτάσματα και εμφανίσεις στον Ελληνικό χώρο.

Στη συνέχεια, στο τέταρτο κεφάλαιο, γίνεται λεπτομερής περιγραφή της δειγματοληψίας και των μεθόδων έρευνας που πραγματοποιήθηκε. Έπειτα, στο πέμπτο κεφάλαιο, αναλύονται τα αποτελέσματα της έρευνας και αναφέρονται, στο τελευταίο κεφάλαιο, τα συμπεράσματα και οι πιθανές χρήσεις και εφαρμογές του ζεόλιθου.

Το θέμα μου ανατέθηκε από τον κ. Καντηράνη Νικόλαο, Καθηγητή του τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας, τον οποίο ευχαριστώ θερμά για την καθοδήγηση που μου προσέφερε κατά τα διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά

Ορυκτό ονομάζεται ένα φυσικώς εβρισκόμενο ομογενές στερεό, το οποίο κατά βάση δημιουργείται με ανόργανες διεργασίες. Περιγράφεται από μεγάλο βαθμό ατομικής διάταξης σε ταξινόμηση, έχει χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά, τα οποία είτε είναι σταθερά, είτε μεταβάλλονται εντός συγκεκριμένων ορίων.

Τα πετρώματα, αναλόγως με τις διεργασίες που απαιτούνται, και την τοποθεσία που αυτές λαμβάνουν χώρα, διακρίνονται σε τρεις βασικές κατηγορίες:

- 1) Πυριγενή: σχηματίζονται από την ψύξη και στερεοποίηση του μάγματος και αναλόγως με το βάθος που κρυσταλλώνονται, διακρίνονται σε πλουτωνικά, όταν η κρυστάλλωση συμβεί εντός του φλοιού της γης και στα ηφαιστειακά ή εκρηξιγενή, όταν κρυσταλλωθούν στην επιφάνεια της γης.
- 2) Ιζηματογενή: σχηματίζονται μέσω:
 - i) Απόθεσης και συγκόλλησης (ή μη) υλικών αποσάθρωσης που αιωρούνται στον αέρα ή στο νερό και καλούνται κλαστικά ιζήματα
 - ii) Απόθεσης υλικών ηφαιστειακής προέλευσης και ονομάζονται ηφαιστειοκλαστικά ιζήματα
 - iii) Καταβύθισης συστατικών ιόντων διαφόρων διαλυμάτων λόγω εξάτμισης και αποτελούν τα χημικά ιζήματα
 - iv) Συσσώρευσης σκελετικών υλικών πλήθους ζωικών ή και φυτικών οργανισμών και λέγονται βιογενή ιζήματα
- 3) Μεταμορφωμένα: είναι τα πετρώματα εκείνα που προέρχονται από τη μεταμόρφωση των προϋπαρχόντων πετρωμάτων των ανωτέρω κατηγοριών σε υψηλότερες καταστάσεις πίεσης και θερμοκρασίας από αυτές που υπάρχουν στην επιφάνεια της γης. Τα πρωταρχικά πετρώματα υπέστησαν μεταβολές στην ορυκτολογική, ιστολογική ή και χημική τους σύσταση, χωρίς να υποβληθούν στη διαδικασία της τήξης, από ένα ευρύ φάσμα μεταβολών που ονομάζεται μεταμόρφωση.

Κοίτασμα, ορίζεται η φυσική παρουσία, ωφέλιμων για τον άνθρωπο, ορυκτών και πετρωμάτων που δύναται να τύχει οικονομικής εκμετάλλευσης υπό συγκεκριμένες

προϋποθέσεις.

Εμφάνιση, καλείται η συγκέντρωση εκείνη που είναι οικονομικά ασύμφορη προς εκμετάλλευση, με τις παρούσες συνθήκες, συνήθως λόγω μεγέθους ή περιεκτικότητας.

Ο εμπλουτισμός χρήσιμων ορυκτών, πετρωμάτων, οργανικών και ανόργανων χημικών στοιχείων και ενώσεων στον στερεό φλοιό της γης ονομάζονται ορυκτές πρώτες ύλες. Η διάκριση των οποίων, είναι σε, ορυκτά μεταλλικής σύστασης, βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα και ενεργειακές πρώτες ύλες.

Ως βιομηχανικό ορυκτό ή πέτρωμα, καλείται ένα ορυκτό, πέτρωμα ή άλλη φυσικώς εβρισκόμενη ουσία οικονομικής σημασίας, εξαιρώντας τα κοιτάσματα μεταλλικών ορυκτών, τα ορυκτά καύσιμα και τους πολύτιμους λίθους (Noetstaller 1988). Η κατηγορία αυτή, βρίσκει σημαντική χρήση σε ποικίλα πεδία εφαρμογών όπως γεωργία, βιομηχανία, δόμηση και προστασία του περιβάλλοντος.

1.2 Ορισμός

Οι ζεόλιθοι είναι μια ευρεία ομάδα ένυδρων αργιλο-τεκτοπυριτικών μικροπορώδων ορυκτών λευκού έως λευκοπράσινου χρώματος (σπανιότερα κίτρινου ή ερυθρού). Η παρουσία προσμίξεων, για παράδειγμα λεπτομερέστερων οξειδίων σιδήρου, καθιστά αρκετούς από αυτούς έγχρωμους. Ο Σουηδός ορυκτολόγος Axel Fredrik Cronstedt, διατύπωσε για πρώτη φορά την ονομασία ζεόλιθος το 1756. Τον εμπνεύστηκε από τις Ελληνικές λέξεις ζέων και λίθος. Όταν ανακάλυψε το ορυκτό σιλβίτης, διαπίστωσε ότι κατά τη θέρμανση του εκλύεται ατμός, καθώς το νερό εξατμίζεται και το ορυκτό φαίνεται να βράζει λόγω της ταχείας απώλειας νερού. Ως φυσικός ζεόλιθος, ορίζεται το πέτρωμα που αποτελείται σε ποσοστό τουλάχιστον 50% από ορυκτά της ομάδας των ζεόλιθων.

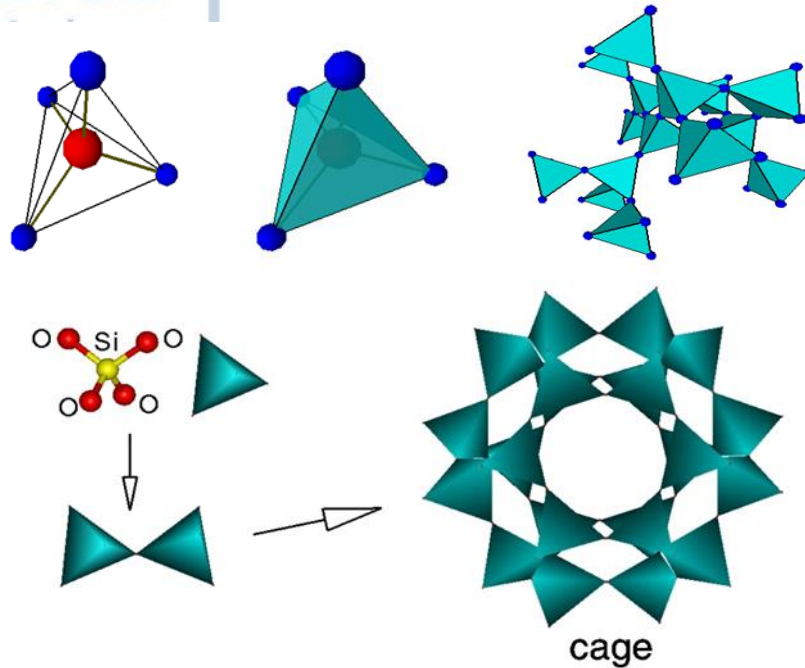
1.3 Δομή

Η κρυσταλλική δομή των ζεόλιθων είναι ανάλογη με την ομάδα των αστρίων. Ωστόσο, σε αντίθεση με την πυκνή και έντονα διαρθρωμένη των αστρίων, είναι αξιομνημόνευτα ανοιχτή, με το μέγιστο δυνατό όγκο των κενών να ανέρχεται έως το

50% του αφυδατωμένου μέρους. Η παρουσία αυτών των μεγάλων τρισδιάστατων κοιλοτήτων με διάμετρο αγωγών έως και 8 Å, που πληρώνονται με μοριακές ενώσεις κυρίως νερού, είναι το χαρακτηριστικό γνώρισμα που διαφοροποιεί την ομάδα των ζεόλιθων από τις υπόλοιπες ομάδες των τεκτοπυριτικών ορυκτών (άστριοι και αστριοειδή). Οι κρύσταλλοι που σχηματίζονται, είναι λεπτομερείς σανιδοειδείς έως βελονοειδείς, με εξαίρεση το ανάλκιμο που έχει τραπεζοεδρικούς. Η λάμψη τους είναι από υαλώδης έως μεταξώδης. Τα βασικότερα μεταλλικά στοιχεία από τα οποία αποτελούνται είναι Na, Ca, K, ενώ τα Ba και Sr συμμετέχουν δευτερευόντως με μικρότερα ποσοστά.

Η θεμελιώδης μονάδα δόμησης τους, είναι το τετράεδρο $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]^{-4}$. Τα τετράεδρα ενώνονται μεταξύ τους μέσω των κοινών μορίων οξυγόνου στις κορυφές τους και σχηματίζουν πολύεδρα. Ως εκ τούτου, δημιουργούν πλέγμα αναλόγως με τη μορφή σύνδεσης τους.

Το πλέγμα τους, δημιουργεί διαύλους (channels) ή κοιλότητες (cavities) που έχουν διάμετρο από 2 έως 7 nm εντός των οποίων συγκρατούνται μόρια νερού και ανταλλάξιμα κατιόντα συνήθως σε χαλαρή μορφή. Τα μόρια νερού, ομοίως και τα κατιόντα, έχουν την ικανότητα να μετατοπίζονται εντός των διαύλων των κρυστάλλων και να ανταλλάσσονται με άλλα κατιόντα χωρίς να παρεμβαίνουν καταλυτικά στη δομή του πλέγματος.



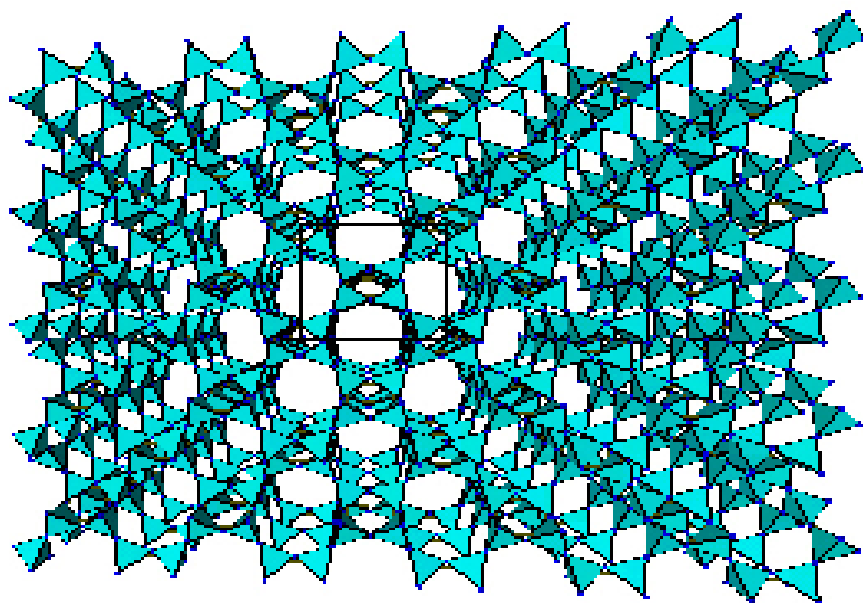
Εικόνα 1: Σχηματισμός του πλέγματος (Περράκη Θ.)

Η συνήθης ανταλλαγή μέσα στους διαύλους του πλέγματος είναι η υποκατάσταση του Ca από το Na^+ και το K^+ και αντιστρόφως. Η συγκέντρωση των ιόντων και του SiO_2 στα υδατικά διαλύματα είναι καθοριστικός δείκτης στο είδος ζεόλιθου που θα δημιουργηθεί. Επιπλέον, σημασία έχει και ο αριθμός των ιόντων H^+ , διότι σε περίπτωση αφθονίας τους σχηματίζεται ορυκτό της φυλλοπυριτικής ομάδας και όχι ζεόλιθος. Αυτό συμβαίνει, επειδή τα κατιόντα H^+ είναι ανταγωνιστικά με τα κύρια κατιόντα για την εξασφάλιση των θέσεων τους εντός του πλέγματος Si-Al. Ανάλογα με το είδος του ζεόλιθου οι υποκαταστάσεις του Si από το Al είναι περισσότερες ή λιγότερες. Μία ακόμα χρήσιμη παράμετρος που πρέπει να προσμετρηθεί, είναι η μερική πίεση του CO_2 , διότι επηρεάζει σημαντικά τη σταθερότητα των ζεόλιθων. Η πίεση, είναι αντιστρόφως ανάλογη με την περιεκτικότητα του σε H_2O . Συνεπώς, όσο περισσότερο αυξάνεται η πίεση, τόσο δυσχεραίνεται η δημιουργία ζεόλιθων. Η έκταση αυτής της υποκατάστασης ιόντων Si^{+4} από τα ιόντα του Al^{+3} έχει έντονο χαρακτήρα στα διάφορα είδη των ζεόλιθων.

Όσες περισσότερες υποκαταστάσεις λάβουν χώρα, τόσο ασθενέστεροι γίνονται οι δεσμοί, με αποτέλεσμα το υλικό να αποκτά πιο δραστικές ικανότητες, διότι οι δεσμοί Al-Oείναι ασθενέστεροι από τους δεσμούς Si-O.

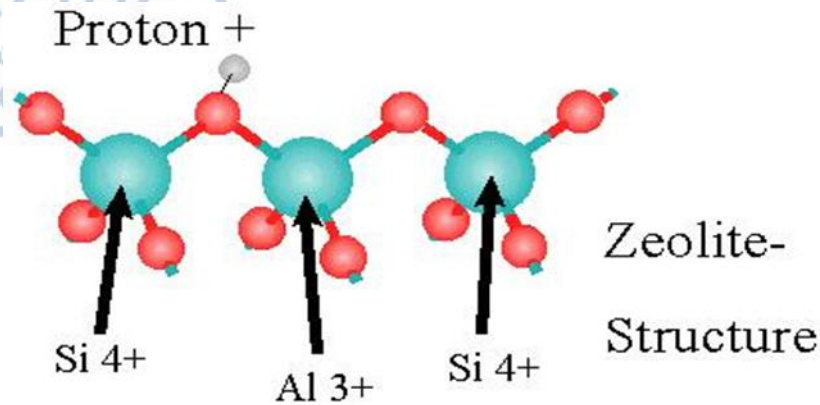
Ο αριθμός των τετραέδρων που συνδέονται ώστε να σχηματίσουν το τρισδιάστατο πλέγμα είναι αυτός που καθορίζει τα είδη των ζεόλιθων. Σύμφωνα με τον αριθμό, σχηματίζονται δακτύλιοι - δίαυλοι με μικρότερα ή μεγαλύτερα ανοίγματα, γεγονός που επιδρά ουσιαστικά στις ιδιότητες των ζεόλιθων, αντικείμενο που θα αναπτυχθεί στη συνέχεια.

Το είδος του ζεόλιθου καθορίζεται από τη δραστικότητα του πυριτίου. Η ύπαρξη ιόντων υδροξυλίου μειώνει τη περιεκτικότητα ή/και τη δραστικότητα του πυριτίου, καθότι δρουν καταλυτικά στην κρυστάλλωση του χαλαζία από το άμορφο πυρίτιο. Με συνέπεια, τη μείωση του διαθέσιμου πυριτίου. Ο λόγος Si/Al στους ζεόλιθους εξαρτάται από το pH. Συγκεκριμένα, είναι αντιστρόφως ανάλογος, δηλαδή, όσο αυξάνεται η τιμή του, τόσο μειώνεται ο λόγος. Η αναλογία (Si+Al)/Οισούται με 1:2

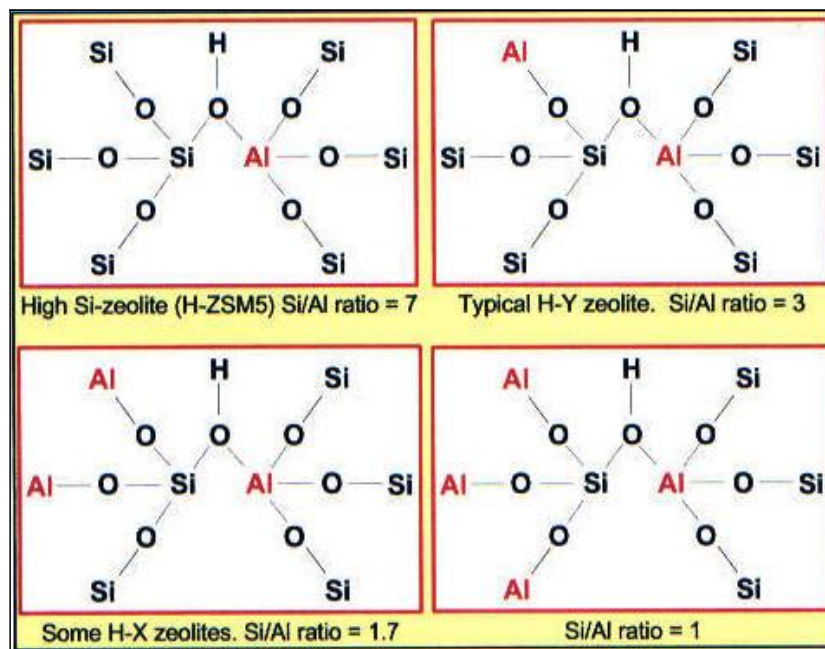


Εικόνα 2: Δομή πλέγματος ζεόλιθων (Περράκη Θ.)

Η πυκνότητα τους είναι από 2 έως 2,3 g/cm³ ενώ όταν έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε Ba, η πυκνότητα αυξάνεται σε τιμές από 2,5 έως και 2,8 g/cm³. Οι σχετικά μικρές τιμές πυκνότητας οφείλονται στην παρουσία μορίων νερού εντός των διαύλων του πλέγματος.



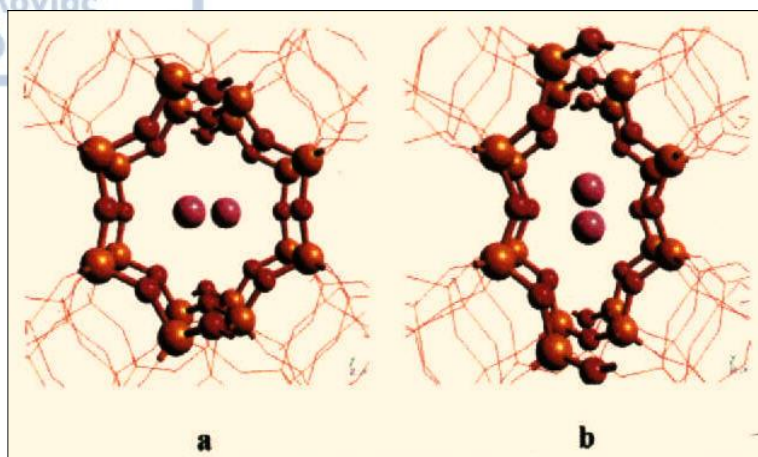
Εικόνα 3: Δομική σύσταση ζεόλιθου (Περράκη Θ.)



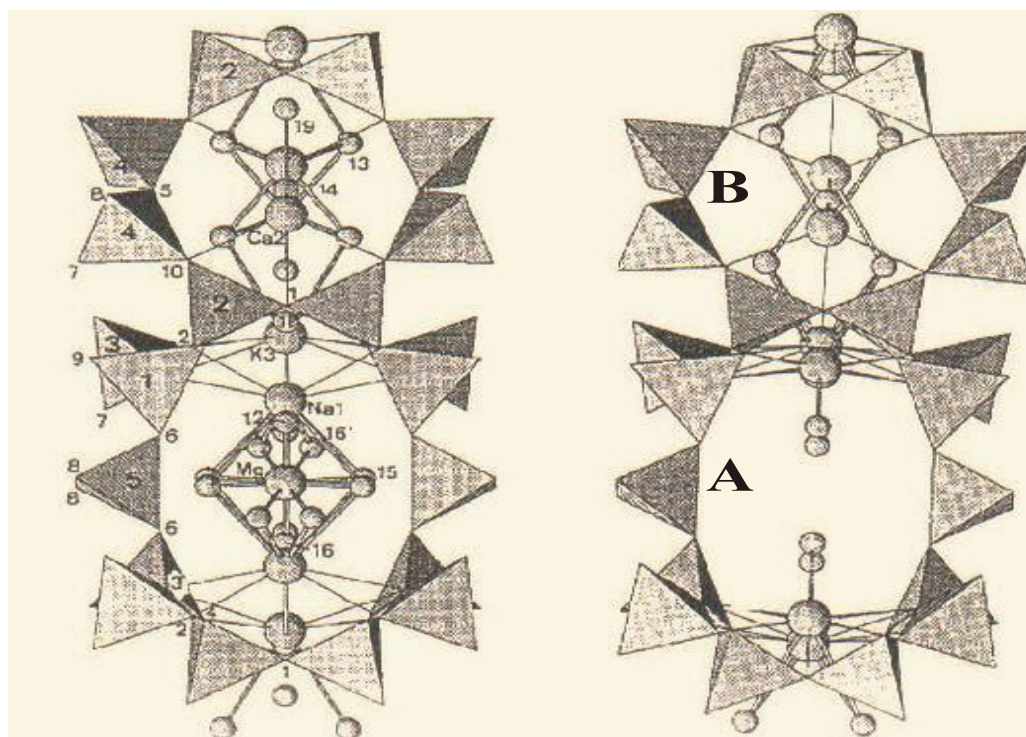
Εικόνα 4: Υποκαταστάσεις Si από Al (Περράκη Θ.)

Επιπρόσθετα, η ποσότητα του νερού που προσροφάται κυμαίνεται από 10% έως και 20% του αφυδατωμένου μέλους. Κατόπιν θέρμανσης περίπου στους 350° Κελσίου, το νερό θα αποβληθεί από τη δομή των κρυστάλλων, που έπειτα από την ξήρανση, έχουν μορφή κηρήθρας με πόρους από 2 έως 10 Å (Jha and Singh. 2011).

Ακολουθως, με βαθμιαία πτώση της θερμοκρασίας σε περιβάλλον δωματίου, το νερό θα επαναπροσληφθεί.



Εικόνα 5: Μεταβολή των διαστάσεων της κυψελίδας του ζεόλιθου κατά την αύξηση της θερμοκρασίας (Περράκη Θ.)



Εικόνα 6: Μεταβολή των διαστάσεων της κυψελίδας του ζεόλιθου κατά την αφυδάτωση (Περράκη Θ.)

Εξαιτίας του ευρέως φάσματος των σκελετικών δομών τους, ο Διεθνής Οργανισμός Ζεόλιθου (IZA), έχει προτείνει μια ονομασία, έναν κωδικό σκελετικού τύπου (framework type code, FTC) για κάθε δομή με στόχο την ευκολότερη αναγνώριση τους. Στον παρακάτω πίνακα, κατά Jha and Singh 2011, παρατίθενται οι συνηθέστεροι τύποι.

Πίνακας 1: Συνηθέστεροι σκελετικοί τύποι ζεόλιθων (Jha and Singh, 2011)

Ζεόλιθος	Δομή	Κυριότερα Είδη	FTC
Ανάλκιμο	4R και 6R	Ανάλκιμο	ANA
Χαμπαζίτης	D – 6R	Χαμπαζίτης Εριονίτης Γκμελινίτης Σοδαλίτης	CHA ERI GME SOD
Φιλλιψίτης	D – 6R	Φιλλιψίτης Μερλινοϊτης Li - A	PHI MER ABW
Μορντενίτης	5R	Μορντενίτης Φερριερίτης	MOR FER
Ευλανδίτης	4R ή 5R	Ευλανδίτης Στιλβίτης	HEU STI
Φωσγιαζίτης	Κυβική	Φωσγιαζίτης ZK – 5 Linde A	FAU KFI LTA

Ανάλογα με τη μορφολογία της δομής τους, οι ζεόλιθοι χωρίζονται σε τρεις κύριες ομάδες:

1. Ινώδεις ζεόλιθοι, ομάδα νατρόλιθου: οι δεσμοί που αναπτύσσονται ανάμεσα στα πυριτικά τετράεδρα κατά μήκος μιας κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης είναι περισσότεροι από ότι εκατέρωθεν αυτής. Στην ομάδα αυτή ανήκουν τα ορυκτά νατρόλιθος, τομσονίτης, γισμονδίνης, λωμονίτης κ.α.
2. Πλακώδης ζεόλιθοι, ομάδα χιουλανδίτη: εδώ, οι δεσμοί ανάμεσα στα τετράεδρα πυριτίου είναι περισσότεροι κατά μήκος ενός επιπέδου από ότι σε διευθύνσεις εκατέρωθεν αυτού. Με επόμενο, τον σχηματισμό πλακωδών δομών. Οι πλάκες συγκρατούνται μεταξύ τους με σχετικά λίγα κοινά μόρια

οξυγόνου. Τα κύρια ορυκτά αυτής της ομάδας είναι ο χιουλανδίτης, ο κλिनοπτιλόλιθος και ο στιλβίτης.

3. Ισομετρικοί ζεόλιθοι, ομάδα αρμοτόμου: τα τετράεδρα πυριτίου σχηματίζουν δεσμούς που έχουν όμοια πυκνότητα σε όλες τις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις, σχηματίζοντας έτσι ισόμετρες μορφές. Η σύνδεση των τετραέδρων δημιουργεί δακτυλίους, οι οποίοι είναι τοποθετημένοι με τρόπο ώστε να περικλείουν τις ανοικτές κοιλότητες που βρίσκονται τα κατίοντα και τα μόρια νερού. Τα βασικά ορυκτά αυτής της ομάδας είναι το ανάλκιμο, ο χαμπαζίτης και το αρμοτόμο.

1.4 Σχηματισμός φυσικών ζεόλιθων

Ο σχηματισμός των ζεόλιθων, δύναται να λάβει χώρα σε διάφορα γεωπεριβάλλοντα. Συνεπώς, ποικίλα γεωυλικά, μπορούν να διαμορφωθούν σε ζεόλιθους είτε μερικώς είτε ολικώς κατόπιν συγκεκριμένης διεργασίας που καλείται ζεολιθοποίηση. Εξαρτάται άμεσα από τις φυσικοχημικές παραμέτρους του περιβάλλοντος σχηματισμού όπως η πίεση και η θερμοκρασία, που επηρεάζουν το είδος του ζεολιθικού ορυκτού. Οι μεγαλύτερης πυκνότητας και λιγότερο ένυδροι ζεόλιθοι, όπως το ανάλκιμο και ο λωμονίτης, είναι πιο σταθεροί σε υψηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις, σε σύγκριση με τους χαμηλότερης πυκνότητας και περισσότερο ένυδρους ζεόλιθους όπως ο χαμπαζίτης και ο στιλβίτης. Οι ευρέως διαδεδομένοι φυσικοί ζεόλιθοι είναι: ο κλινοπτιλόλιθος, το ανάλκιμο, ο χαμπαζίτης, ο εριονίτης, ο ευλανδίτης, ο μορντενίτης, ο νατρόλιθος, ο φιλλιψίτης και ο λωμονίτης.

Αντιπροσωπευτική περίπτωση άξια αναφοράς, είναι τα ηφαιστειακά γυαλιά όπου υπόκειται στη μετατροπή αυτή σε υψηλά ποσοστά, με τη σύσταση τους, από ενδιάμεση έως όξινη. Προϋπόθεση για να συμβεί αυτό, είναι η αναλογία Si/Al, για το έναυσμα και την περάτωση της διεργασίας, με την αναλογία αυτή να πρέπει να είναι χαμηλότερη από 4/1.

Βασικής σύστασης ηφαιστειακά γυαλιά είναι δύσκολο να υποστούν τη μεταβολή διότι δεν ανταποκρίνονται στην παραπάνω αναλογία. Επιπρόσθετα, ορυκτά όπως

τα αργιλικά (ιδίως μοντμοριλονίτης), άστριοι, αστριοειδή και χαλαζίας (κυρίως μικροκρυσταλλικός) είναι ικανά να σχηματίσουν ζεόλιθους. Οι ζεόλιθοι, είναι δευτερογενή ορυκτά, που έχουν δημιουργηθεί από την υδροθερμική εξαλλοίωση προϋπαρχόντων αργιλοπυριτικών ορυκτών.

Έχει εκτιμηθεί, ότι αποτελούν τα πλέον άφθονα και ευρέως διαδεδομένα αυθιγενή πυριτικά ορυκτά στην κατηγορία των ιζηματογενών πετρωμάτων. Στην πλειοψηφία τους προέρχονται από την εξαλλοίωση διαφόρων ηφαιστειακών υλικών, όταν σε αυτά επιδράσουν υδατικά διαλύματα. Κατά κύριο λόγο, απαντώνται είτε εντός τοφικών ψαμμιτών και πηλόλιθων είτε εντός λαβών βασαλτικής σύστασης πληρώνοντας κοιλότητες και κενά. Σπανιότερα, σε γρανιτικά και γνευσιακά πετρώματα, αρκόζες, γραουβάκες, ανθρακικά, βωξιτικά και σιδηρούχα πετρώματα. Στα σημερινά θαλάσσια ιζήματα, κυριαρχεί ο κλινοπτιλόλιθος και ο φυλλιψίτης, ενώ στα λιμναία πηλολιθικά ιζήματα, επικρατεί το ανάλκιμο. Οι ζεόλιθοι περιλαμβάνονται στα κλαστικά ιζήματα και αποτελούν χρήσιμη παράμετρο της διαδικασίας διαγένεσης των ιζημάτων. Επιπλέον, καταδεικνύουν τον χαμηλό βαθμό μεταμόρφωσης που έχουν υποστεί οι άργιλοι και οι πηλόλιθοι. Έχει διαπιστωθεί, ότι οι ζεόλιθοι σχηματίζονται σε μεγάλες εκτάσεις, κατά την αλληλεπίδραση ηφαιστειακών τόφφων και ιζηματογενών τοφικών πετρωμάτων με θαλάσσια, λιμναία, ποτάμια ακόμα και υπόγεια περιβάλλοντα μέσω της κίνησης του νερού. Επιπρόσθετα, όσο υψηλότερη είναι η τιμή του pH στο περιβάλλον, τόσο περισσότερο ευνοείται ο σχηματισμός των ζεόλιθων. Στον χώρο της νοτιοανατολικής Ευρώπης, το περιβάλλον όπου δημιουργήθηκαν και αποτέθηκαν τα ηφαιστειοκλαστικά ζεολιθοφόρα ιζήματα, ήταν σχεδόν εξολοκλήρου ρηχή θάλασσα, στα πλαίσια του γεωλογικού χρόνου που απαιτείται για την περαίωση των διεργασιών σχηματισμού.

Η πρώτη ουσιαστική ανακάλυψη ζεολιθοφόρων κοιτασμάτων, έγινε το τέλος της δεκαετίας του 1950 όπου εξακριβώθηκε η υψηλή περιεκτικότητα ορυκτών της ομάδας των ζεόλιθων ως βασικά συστατικά ηφαιστειακών τόφφων σε υφάλμυρα λιμναία περιβάλλοντα στις Η.Π.Α. καθώς επίσης και σε μεγάλου πάχους θαλάσσιους τόφφους σε Ιαπωνία και Ιταλία. Συνολικά σε παγκόσμιο επίπεδο έχουν προσδιοριστεί περισσότερες από 1000 εμφανίσεις σε τουλάχιστον 40 κράτη. Το αρκετά μικρό μέγεθος των ζεολιθικών κρυστάλλων που κυμαίνεται από 0,1 έως

και 2 μm καθιστά ιδιαίτερως δύσκολη τη εξακρίβωση τους μέσω του κοινού μικροσκοπίου. Ωστόσο, η εξέλιξη της τεχνικής της περιθλασιμετρίας ακτινών-Χ τις τελευταίες τρεις δεκαετίες συνέβαλλε καθοριστικά στη μελέτη των ζεόλιθων και σημειώθηκε εντυπωσιακή πρόοδος.

Οι ζεολιθοφόρες αποθέσεις έχουν ταξινομηθεί, κατά Sheppard and Mumpton (1973), Sheppard and Munson (1974) με βάση το περιβάλλον και τα γεωλογικά του χαρακτηριστικά, τον τρόπο σχηματισμού και τη σύνθεση τους από ορυκτά ως εξής:

i. Ζεόλιθοι ανοιχτού συστήματος

Πρόκειται για αποθέσεις προερχόμενες από υδρολογικά συστήματα ανοιχτού τύπου, κυρίως θαλάσσια και δευτερευόντως υπόγεια, λιμναία και ποτάμια, στα οποία πραγματοποιείται ελεύθερη κυκλοφορία του νερού κυρίως διαμέσου των πόρων των πετρωμάτων. Επιπλέον, για τη ζεολιθοποίηση απαιτούνται οι χημικές διεργασίες της διαλυτοποίησης ή/και της υδρόλυσης. Επιπρόσθετα, δύνανται να σχηματιστούν κατόπιν εξαλλοίωσης της ηφαιστειακής τέφρας από τη δράση του υπόγειου νερού. Τα κυριότερα ζεολιθικά ορυκτά που δημιουργούνται σε αυτό το σύστημα είναι ο μορντενίτης και ο κλινοπτιλόλιθος. Συνήθως παρουσιάζουν κάθετη ζώνωση.

ii. Ζεόλιθοι κλειστού συστήματος

Σε αυτήν την κατηγορία εντάσσονται οι αποθέσεις που προέρχονται από εξαλλοιωμένα ηφαιστειακά υλικά κλειστών υδρολογικών συστημάτων με υψηλά ποσοστά αλκαλικότητας και αλατότητας. Το κλίμα είναι ξηρό και η τιμή του $pH \sim 9,5$. Για τον σχηματισμό των ορυκτών, απαιτείται έντονη αλκαλικότητα και ταυτόχρονα οι πυθμένες των λεκανών να περιέχουν σημαντική ποσότητα ριζών HCO_3 . Έχει διαπιστωθεί ότι η πλειοψηφία των αποθεθειμένων τόφφων στους πυθμένες των κλειστών συστημάτων, αποτελούνται από δευτερεύουσα ζώνωση. Η πρώτη - εσωτερική ζώνη είναι καλιούχος αυθιγενής άστριος και η δεύτερη - εξωτερική ζώνη είναι ανάλκιμο. Τα βασικότερα ζεολιθικά ορυκτά αυτής της κατηγορίας είναι ο

χαμπαζίτης, ο φιλλιψίτης και ο εριονίτης. Κατά κανόνα, τα πάχη των σχηματισμών αυτών κυμαίνονται από λίγα εκατοστά έως και μερικά μέτρα.

iii. Ζεόλιθοι σε υδροθερμικό περιβάλλον

Περιλαμβάνονται οι αποθέσεις που σχηματίστηκαν λόγω υδροθερμικής εξαλλοίωσης ή/και γεωθερμικής δραστηριότητας. Τα ζεολιθικά ορυκτά που δημιουργήθηκαν σε περιβάλλον γεωθερμικής επίδρασης κατά πλειοψηφία χαρακτηρίζονται από ζώνωση, η οποία είναι αντίστοιχη της αύξησης ή μείωσης της θερμοκρασίας. Επιπλέον, η ζώνωση αποτυπώνει τη βαθμιαία αφυδάτωση με αυξάνουσα θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα, στις ρηχότερες και ψυχρότερες απαντώνται ο κλινοπτιλόλιθος και ο μορντενίτης, ενώ, όσο βαθύτερη είναι η ζώνη εξαλλοίωσης τόσο συχνότερα εμφανίζονται το ανάλκιμο, ο χιουλανδίτης και ο λομονίτης.

iv. Ζεόλιθοι θαπτικής μεταμόρφωσης

Πρόκειται για αποθέσεις που έλαβαν χώρα κατόπιν θαπτικής μεταμόρφωσης χαμηλού βαθμού. Ειδικότερα, η μεταμόρφωση επιδρά καταλυτικά σε ηφαιστειοκλαστικές ακολουθίες μεγάλου πάχους (έως 10km) με αποτέλεσμα τη δημιουργία ζεολιθικών ορυκτών σε θαλάσσιες ακολουθίες ηφαιστειακών στρωμάτων. Οι ορυκτολογικές ζώνες καταδεικνύουν τη βαθμιαία μείωση της ενυδάτωσης λόγω αύξησης της θερμοκρασίας συνδυαστικά με το βάθος.

v. Ζεόλιθοι βαθιάς θάλασσας

Αποθέσεις που σχηματίζονται σε ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και υποκαθιστούν έως και το 80% των ιζημάτων. Δεν βρίσκονται σε απόλυτη ισορροπία με το θαλασσινό νερό διότι η διεργασία είναι μεταβατική με τελικό αποτέλεσμα τον σχηματισμό αστρίων και χαλαζία. Τα κυριότερα ζεολιθικά ορυκτά του περιβάλλοντος αυτού είναι ο φιλλιψίτης και ο κλινοπτιλόλιθος. Δευτερευόντως το ανάλκιμο και σπανιότερα εμφανίζονται ο νατρόλιθος, ο μορντενίτης και ο εριονίτης. Τα ορυκτά που σχετίζονται με τους ζεόλιθους περιέχουν χαλαζία, σμεκτίτη και χριστοβαλίτη. Πιο

συγκεκριμένα, ο κλινοπτιλόλιθος συνδέεται με τέφρα υψηλής περιεκτικότητας σε πυρίτιο και απαντάται στον Ατλαντικό ωκεανό. Όσο αυξάνεται το βάθος τόσο πιο άφθονος γίνεται. Είναι ο επικρατέστερος ζεόλιθος στα πετρώματα της Κρητιδικής περιόδου. Ο φιλλιψίτης αντιθέτως, σχετίζεται με τέφρα βασαλτικής σύστασης (χαμηλή σε ποσοστά πυριτίου) και τοποθετείται στον Ινδικό και τον Ειρηνικό ωκεανό. Τέλος το ανάλκιμο εντοπίζεται εντός φεμικών ηφαιστειακών αποθέσεων.

vi. Ζεόλιθοι ζωνών διαγένεσης

Σχηματίστηκαν από διαβρωτικά υλικά πετρωμάτων τα οποία θάφτηκαν σε βαθύτερους ορίζοντες και μέσω της διαδικασίας της διαγένεσης δημιούργησαν ζεολιθοφόρες στρωσιγενείς αποθέσεις. Στις ακολουθίες του Καινοζωικού, εντοπίζεται μια επιφανειακή ζώνη μέγιστου πάχους 2km συνήθως με ηφαιστειακό γυαλί και ακολούθως, ζώνες με μορντενίτη και κλινοπτιλόλιθο, ανάλκιμο και χιουλανδίτη, λαυμονίτη και αλβίτη.

1.5 Συνθετικοί ζεόλιθοι

Η δυσκολία εντοπισμού αξιόλογων ποσοτήτων ζεολιθοφόρων αποθέσεων προς εκμετάλλευση, μέχρι περίπου το μέσο το περασμένου αιώνα, προέτρεψε αρκετούς ερευνητές στην εργαστηριακή - τεχνητή δημιουργία τους. Η απαρχή των συνθετικών ζεόλιθων έγινε το 1948, όταν ο Barrer συνέθεσε για πρώτη φορά τον μορντενίτη. Το επίτευγμα αυτό, προξένησε έντονο ενδιαφέρον στην ανάπτυξη του αντικειμένου. Ακολούθως, ο Milton του τμήματος Lindetης Union Carbide ξεκίνησε συστηματική μελέτη στη σύνθεση των ζεόλιθων με στόχο να ανακαλύψει νέες μεθόδους σχηματισμού. Ως αποτέλεσμα, μαζί με τον συνεργάτη του Donald Breek, κατάφεραν στα τέλη της δεκαετίας του 1950 να συνθέσουν εργαστηριακούς ζεόλιθους με ιδιαίτερο εμπορικό ενδιαφέρον. Η σύνθεση τους επετεύχθη, με τη χρησιμοποίηση ευρέως διαδεδομένων πρώτων υλών. Το 1954 η Union Carbide εισήγαγε για πρώτη φορά στον εμπορικό κλάδο συνθετικούς ζεόλιθους ως μια καινοτόμα κατηγορία βιομηχανικών υλικών για το διαχωρισμό και καθαρισμό άλλων υλικών. Η πρώτη

εφαρμογή τους ήταν στην ξήρανση ψυκτικού και φυσικού αερίου. Μέχρι το τέλος της δεκαετίας του 1960, σημειώθηκε ουσιαστική πρόοδος στην παραγωγή συνθετικών κρυσταλλικών ζεόλιθων χαμηλής θερμοκρασίας. Πολυεθνικές εταιρίες χημικών προϊόντων όπως η Henkel, η Union Carbide και άλλες ασχολούνται ακόμα την τωρινή περίοδο με την παραγωγή ζεολιθικής σύστασης μοριακών κοσκίνων.

1.6 Σύσταση

Έως σήμερα, έχουν αναγνωριστεί, ταυτοποιηθεί και περιγραφεί πάνω από 40 είδη φυσικών ζεόλιθων (Gottardi and Galli 1985) και επιπρόσθετα περίπου 100 είδη συνθετικών ζεόλιθων προερχόμενα από εργαστηριακή παρασκευή. Ωστόσο, μόνο 7 από αυτά συναντώνται σε αρκούντως ικανές ποσότητες ώστε να τύχουν εκμετάλλευσης (Hanson 1995). Πιο συγκεκριμένα είναι οι: Κλινοπτιλόλιθος, μορντενίτης, χαμπαζίτης, εριονίτης, ανάλκιμο, φιλλιψίτης και φερριερίτης.

Στον παρακάτω πίνακα 1 παρουσιάζονται τα κυριότερα ορυκτά συστατικά της ομάδας των ζεόλιθων. Όπου:

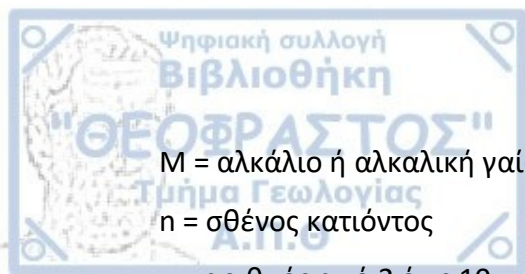
SG = ειδικό βάρος, H = σκληρότητα, V = όγκος κενών % και CEF = ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (meq/g)

Πίνακας 2: Κυριότερα ορυκτά ομάδας ζεόλιθων (Τσιραμπίδης 2005)

Ορυκτό	Χημικός Τύπος	SG	H	V	CEF
Ανάλκιμο	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	2,24-2,29	5-5,5	18	4,54
Χαμπαζίτης	$(\text{Na}_2,\text{Ca})_6(\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}) \cdot 40\text{H}_2\text{O}$	2,05-2,1	4-5	47	3,81
Κλινοπτιλόλιθος	$(\text{Na}_4,\text{K}_4)(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	2,16	3,5-4	39	2,54
Εριονίτης	$(\text{Na},\text{Ca}_5,\text{K})_9(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	2,02-2,08	3,5-4	35	3,12
Ευλανδίτης	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	2,1-2,2	3-3,5	39	2,91
Μορντενίτης	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	2,12-2,15	4-5	28	2,29
Φιλλιψίτης	$(\text{Na},\text{K})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{21}\text{O}_{62}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	2,15-2,2	4-5	31	3,87

Ο γενικός χημικός τύπος της ομάδας των ζεόλιθων είναι ο εξής:





M = αλκάλιο ή αλκαλική γαία

n = σθένος κατιόντος

x = αριθμός από 2 έως 10

y = αριθμός από 3 έως 7

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ, ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ

2.1 Ιδιότητες

Λόγω της δομής και της σύστασης τους, οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες. Οι σημαντικότερες είναι οι εξής:

1. Μεγάλη ιοντοανταλλακτική ικανότητα
2. Ικανότητα προσρόφησης (αερίων και ατμών)
3. Σταθερότητα κρυσταλλικής δομής
4. Ικανότητα κατάλυσης και μορφοεκλεκτικότητας
5. Ικανότητα αφυδάτωσης και ενυδάτωσης σε μεγάλο βαθμό
6. Διαθέτουν μικρή πυκνότητα και μεγάλο όγκο κενών
7. Ομοιομορφία διαύλων μοριακού μεγέθους

Στον πίνακα που ακολουθεί, αναφέρονται τα βασικότερα φυσικά χαρακτηριστικά των συνηθέστερων φυσικών ζεόλιθων.

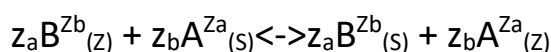
Πίνακας 3: Φυσικά χαρακτηριστικά ζεόλιθων (Polatetal. 2004)

Ζεόλιθος	Πορώδες (%)	Θερμική σταθερότητα	Ειδικό βάρος (g/cm ³)	Πυκνότητα (g/cm ³)
Ανάλκιμο	18	Υψηλή	2,24-2,29	1,85
Χαμπαζίτης	47	Υψηλή	2,05-2,10	1,45
Κλινοπτιλόλιθος	34	Υψηλή	2,15-2,25	1,15

Εριονίτης	35	Υψηλή	2,02-2,08	1,51
Ευλανδίτης	39	Υψηλή	2,18-2,20	1,69
Μορντενίτης	28	Υψηλή	2,12-2,15	1,70
Φιλλιψίτης	31	Υψηλή	2,15-2,20	1,58

2.1.1 Ιοντοανταλλακτική ικανότητα

Λόγω της μικροπορώδους έως μεσοπορώδους κρυσταλλικής τους δομής, οι ζεόλιθοι δύνανται να ανταλλάξουν ή να απομακρύνουν κατιόντα, ως χαλαρά συνδεδεμένα στο πλέγμα τους, αν εκπλυθούν με διάλυμα άλλου ιόντος. Η ικανότητα αυτή ονομάζεται ιοντοανταλλακτική ή CEC (Cation Exchange Capacity) και υπολογίζεται σε χιλιοιστοδύναμα ανταλλασσόμενου ιόντος ανά 100 γραμμάρια προσροφητικού μέσου (meq/100gr). Η ανταλλαγή λαμβάνει χώρα χωρίς ουσιαστική επίδραση στη κρυσταλλική δομή των ζεόλιθων. Ωστόσο, επέρχονται μεταβολές στη σταθερότητα, την εκλεκτικότητα και την συμπεριφορά προσρόφησης τους όσον αφορά στις καταλυτικές και άλλες φυσικοχημικές ιδιότητες τους. Πολλοί φυσικοί ζεόλιθοι (κλινοπτιλόλιθος, χαμπαζίτης, μορντενίτης, φιλλιψίτης) είναι επιλεκτικοί σε αρκετά τοξικά μέταλλα, που συνήθως απαντώνται σε βιομηχανικά ύδατα (π.χ. Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Mo^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}). Επιπρόσθετα, οι ζεόλιθοι έχουν σημαντική εκλεκτικότητα στα ιόντα NH_4^+ και μπορούν να τα προσλάβουν ακόμα και με την ύπαρξη ανταγωνιστικών κατιόντων. Τα ιόντα αυτά, απομακρύνονται από το νερό και αναπληρώνονται με αποδεκτά κατιόντα που προέρχονται από τον ζεόλιθο, κατά κανόνα τα Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ . Η διαδικασία της ιοντοανταλλαγής, μπορεί να αποδοθεί από την παρακάτω εξίσωση, κατά Moshoeshoe, Nadiye-Tabbiruka, Obuseng 2017:



Όπου:

A, B: ανταλλάξιμα ιόντα

z_a , z_b : φορτία των A, B

(z): συντελεστής ζεόλιθου

(s): συντελεστής υδατικού διαλύματος

Η αντίδραση πραγματοποιείται μέχρι να επέλθει σε κατάσταση χημικής ισορροπίας. Το σημείο ισορροπίας ορίζεται ως επί το πλείστο από τη θεωρητική μέγιστη ικανότητα ιοντοανταλλαγής του εκάστοτε ζεόλιθου (CEC) και επέρχεται από το σύνολο των ελεύθερων εξωπλεγματικών κατιόντων του ζεόλιθου. Το νούμερο αυτό, έχει υψηλό συσχετισμό με το πόσο αλουμίνιο βρίσκεται στο πλέγμα και συνεπώς με την περιεκτικότητα του Al^{3+} που αντικαθιστά το Si^{4+} στη δομή. Για κάθε ορισμένο φυσικό ζεόλιθο ισχύει ότι: $CEC = \Sigma (Na, K, Ca, Mg)$ όπως αναλύεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4: Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων ζεόλιθων (Moshoeshoe et al. 2017)

Ορυκτό	Χημικός Τύπος	Λόγος Si/Al	CEC (meq/mg)
Ανάλκιμο	$Na_{16}(Al_{16}Si_{32}O_{96}) \cdot 16H_2O$	1,5-2,8	3,6-5,3
Χαμπαζίτης	$Ca_2(Al_4Si_{18}O_{24}) \cdot 12H_2O$	1,4-4,0	2,5-4,7
Κλινοπτιλόλιθος	$(Na,K)_6(Si_{30}Al_6O_{72}) \cdot 20H_2O$	4,0-5,7	2,0-4,7
Ευλανδίτης	$Ca_4(Si_{28}Al_8O_{72}) \cdot 24H_2O$	4,0-6,2	2,0-2,6
Μορντενίτης	$Na_2KCa_2(Al_8Si_{40}O_{96}) \cdot 28H_2O$	4,0-5,7	2,2-2,5
Φιλλιψίτης	$K_2(Ca_{0,5}Na)_4(Al_6Si_{10}O_{32}) \cdot 12H_2O$	1,1-3,3	2,0-2,4

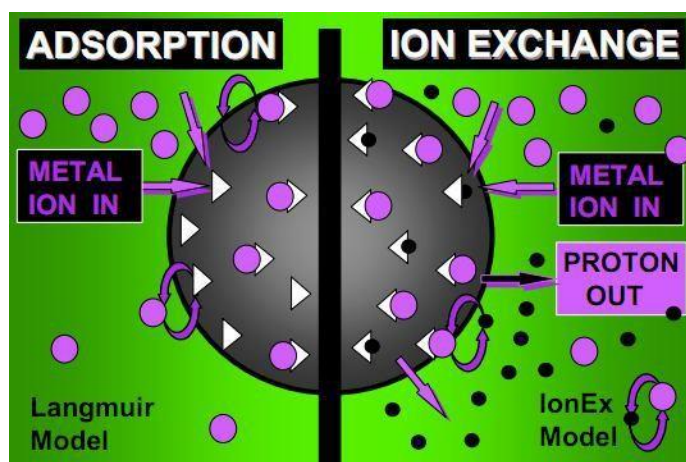
Η συνολική ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων που αναφέρεται στον παραπάνω πίνακα, είναι διαφορετική από την βέλτιστη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, η οποία καθορίζεται σύμφωνα τη χημική σύσταση ενός καθαρού φυσικού ζεόλιθου. Αυτό γίνεται, διότι συμβάλλουν ποικίλες παράμετροι που επηρεάζουν την πραγματική ιοντοανταλλακτική ικανότητα όπως: (Moshoeshoe et al. 2017)

- Δομή του πλέγματος
- Ηλεκτροστατική ισχύ του πλέγματος
- Φύση του κατιόντος και πυκνότητα του φορτίου του
- Θερμοκρασία του διαλύματος
- Σύσταση του διαλύματος με το οποίο αλληλεπιδρά (συνήθως νερό αλλά και οργανικοί διαλύτες)
- Το pH του διαλύματος

- vii. Σύνθεση και επεξεργασία του ζεόλιθου που χρησιμοποιείται
- viii. Συσκευή της διαδικασίας και παράμετροι λειτουργίας (π.χ. δεξαμενή συνεχούς ανάδευσης έναντι σταθερής κλίνης)

2.1.2 Ικανότητα προσρόφησης

Η διαδικασία αυτή, αποτελείται εν γένει από συσσωρευμένα μόρια διαλυμένης ουσίας πάνω σε μια διεπιφάνεια. Η πλειοψηφία, λαμβάνει χώρα σε διεπιφάνειες στερεού-αερίου και στερεού-υγρού, χωρίς να αποκλείονται οι υγρού-υγρού και υγρού-αερίου. Ανάμεσα στις φάσεις του στερεού και του ρευστού, γίνεται επιλεκτική κατανομή της διαλυμένης ουσίας. Οι ζεόλιθοι είναι έντονα πορώδεις στερεά και χαρακτηρίζονται από αρκετά μεγάλη εσωτερική επιφάνεια ανά μονάδα όγκου. Επομένως παρουσιάζουν χαμηλή συσσώρευση ανά μονάδα επιφανείας (Rashed and Palanisamy, 2018). Όταν η διαλυμένη ουσία προσκολληθεί και σταθεροποιηθεί πάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων του ζεόλιθου, δίχως να προκαλέσει ρήξη στην ατομική του δομή, τότε πραγματοποιείται επιτυχώς η φυσική προσρόφηση. Εάν η διαδικασία επιτευχθεί χημικά με ιοντοανταλλαγή, τότε καλείται χημειορόφηση (Smical, 2011). Σφαιροειδείς μορφές ενυδάτωσης με μόρια νερού μικρής διαμέτρου, πληρώνουν τα κανάλια εισόδου φυσικών ζεόλιθων, με αποτέλεσμα να προσροφώνται στις επιφάνειες των αφυδατωμένων κοιλοτήτων. Η δυνητική επιφάνεια προσρόφησης των ζεόλιθων είναι της τάξης των m^2/gr (Smical, 2011).



Εικόνα 7: Διεργασία προσρόφησης και ιοντοανταλλαγής (Smical 2011)

Η ικανότητα δέσμευσης μεγάλης ποικιλίας υλικών, χαρακτήρισε τους ζεόλιθους ως μοριακά κόσκινα. Αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τον Eichorn το 1858, ωστόσο, η ορολογία αυτή εισήχθη το 1954 ο McBain για να αναλύσει τα πορώδη υλικά που δύνανται να δράσουν ως κόσκινα σε κλίμακα μορίου.

Πίνακας 5: Φυσικοχημικές ιδιότητες ζεόλιθων ως μοριακά κόσκινα (Byrappa and Yoshimura, 2010)

Ιδιότητα	Εύρος
Μέγεθος πόρων	4-13Å
Σχήμα πόρων	Κυκλικό, ελλειπτικό
Διάσταση συστήματος πορώδους	1-D, 2-D, 3-D
Διαμόρφωση πόρων	Κανάλια, κοιλότητες
Ιδιότητες επιφάνειας	Υδρόφιλη, Υδρόφοβη (μεγάλη περιεκτικότητα Si)
Κενός όγκος	<50%

Είναι σύνηθες, οι ζεόλιθοι να τροποποιούνται έτσι ώστε να μεγαλώσει η ικανότητα προσρόφησης. Οι φυσικοί ζεόλιθοι, ενεργοποιούνται κατόπιν υποκατάστασης κατιόντων της δομής του από κατιόντα διαλύματος που έρχονται σε επαφή. Ως αποτέλεσμα, αυξάνεται η κινητικότητα λόγω του μικρότερου όγκου τους και η ενέργεια προσρόφησης κατανέμεται ομοιόμορφα στην επιφάνεια τους. Τα ενυδατωμένα ιόντα NH_4^+ , K^+ , Na^+ , έχουν μικρότερη ακτίνα από τα Ca^{2+} , Mg^{2+} . Κατόπιν αντικατάστασης των τελευταίων από τα πρώτα, οι ζεόλιθοι θα αυξήσουν την ιοντοανταλλακτική τους ικανότητα και επομένως και την προσροφητική τους ικανότητα (Mihaly and Cozmuta et al., 2014).

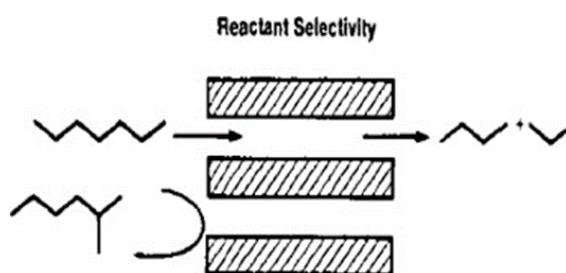
Μία επιπλέον παράμετρος που έχει ερευνηθεί, είναι η επίδραση του χρόνου εφαρμογής στην ικανότητα προσρόφησης των ζεόλιθων.

2.1.3 Ικανότητα κατάλυσης και μορφοεκλεκτικότητας

Οι Weisz and Frillette το (1960) χαρακτήρισαν τους ζεόλιθους ως μορφοεκλεκτικούς καταλύτες (Shape-Selective catalyst). Πιο συγκεκριμένα, ως καταλύτες δομή ικανή να καθορίσει το εάν μια αντίδραση δύναται να καταλυθεί ή όχι. Οι μορφοεκλεκτικές

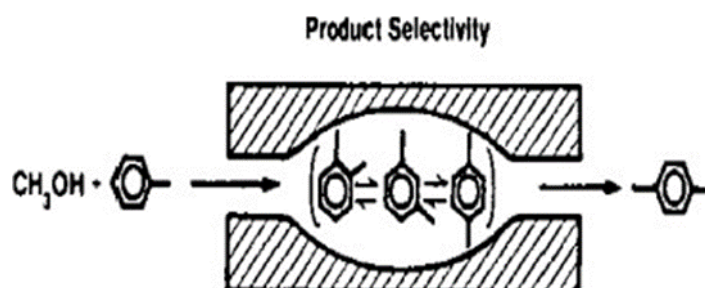
αντιδράσεις ταξινομήθηκαν σε τρεις περιπτώσεις, αναλόγως με τα χαρακτηριστικά της διεργασίας (Moshoeshoe et al. 2017).

Πιο αναλυτικά, η πρώτη εξαρτάται από την εκλεκτικότητα του αντιδραστήριου που θα επιλεγεί. Εάν τα μόρια του αντιδραστήριου έχουν τέτοιο όγκο που καθιστά αδύνατο να εισχωρήσουν στους πόρους του ζεόλιθου, τότε αυτά δεν θα συμμετέχουν στην αντίδραση.



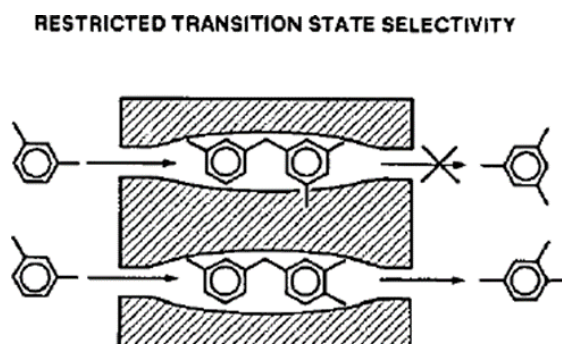
Εικόνα 8: εκλεκτικότητα αντιδραστήριου εντός των πόρων (Moshoeshoe et al. 2017).

Η δεύτερη περίπτωση, η εκλεκτικότητα του προϊόντος είναι αποτέλεσμα των προϊόντων της αντίδρασης που ενώ σχηματίστηκαν εντός των πόρων των ζεόλιθων, εντούτοις αδυνατούν να διαχυθούν περαιτέρω, λόγω ασυμβατότητας που προκλήθηκε από το σχήμα και το μέγεθος τους. Τα μόρια των προϊόντων που εμποδίζονται στερεοχημικά από ελάχιστα έως καθόλου είναι ικανά να διαπεράσουν το σύνολο των πόρων του ζεόλιθου. Εν τέλει, τα προϊόντα, είτε θα ελαττώσουν τον όγκο τους για να καταφέρουν να εξέλθουν, είτε θα προκαλέσουν φραγή του συνόλου των πόρων του ζεόλιθου λόγω της συσσώρευσης τους με αποτέλεσμα την απενεργοποίηση – αδρανοποίηση του καταλύτη.



Εικόνα 9: εκλεκτικότητα προϊόντος εντός πορώδους δικτύου ζεολιθικού καταλύτη (Moshoeshoe et al. 2017)

Η τρίτη περίπτωση, ονομάζεται εκλεκτικότητα περιορισμένης μεταβατικής κατάστασης. Απαντάται, όταν μια αντίδραση κωλύεται λόγω έλλειψης σχηματισμού ενδιάμεσης ή/και μεταβατικής κατάστασης κατά την πορεία της αντίδρασης. Αιτία είναι ένας περιορισμός στο σχήμα ή/και το μέγεθος του πλέγματος του πορώδους. Κάθε ενδιάμεση κατάσταση που χρειάζεται μεγαλύτερο χώρο από τον υφιστάμενο, δεν θα σχηματιστεί λόγω του πλέγματος. Συνεπώς, επιτυγχάνεται η προσθήκη των ειδών που μπορούν να εισέλθουν και να αλληλεπιδράσουν με τις ενεργές θέσεις.



Εικόνα 10: εκλεκτικότητα περιορισμένης μεταβατικής κατάστασης εντός δικτύου ζεολιθικού καταλύτη (Moshoeshoe et al, 2017)

Η μορφοεκλεκτικότητα ενός ζεόλιθου, εντείνεται με τη σμίκρυνση του μεγέθους των πόρων του. Συνεπώς, όσο μικρότερο μέγεθος πόρων έχει, τόσο ικανότερος είναι να καταλύσει μια αντίδραση. Το χαρακτηριστικό αυτό οφείλεται στην έντονη αλληλεπίδραση ανάμεσα στην επιφάνεια του και στα προσροφημένα ιόντα (Moshoeshoe et al. 2017). Τέλος, πρέπει να ληφθούν υπόψη και οι ομάδες OH, οι οποίες συμβάλλουν στην καταλυτική δράση των ζεόλιθων, διότι ενώνουν άτομα Si και Al, δημιουργώντας γέφυρες δεσμών Si-OH-Al.

2.1.4 Ικανότητα αφυδάτωσης και ενυδάτωσης

Με γνώμονα το μηχανισμό αντίδρασης τους κατά τις διαδικασίες της αφυδάτωσης, οι ζεόλιθοι διακρίνονται σε εκείνους οι οποίοι:

- Δεν χαρακτηρίζονται από ουσιαστικές αλλαγές στη δομή τους κατά την αφυδάτωση, αλλά παρατηρείται διαρκής και βαθμιαία άνοδος της θερμοκρασίας και ελάττωση βάρους. Εδώ υπάγονται οι: κλινοπτιλόλιθος,

μορντενίτης, εριονίτης, χαμπαζίτης και οι συνθετικοί ζεόλιθοι Α και Χ και είναι χημικά σταθεροί έως και τους 700°C.

- Δέχονται σημαντικές αλλαγές στη δομή τους κατά την αφυδάτωση και η ελάττωση του βάρους τους είναι ασταθής με την αύξηση της θερμοκρασίας. Εκδηλώνουν αντιστρεπτή απώλεια νερού σε χαμηλή θερμοκρασία, αλλά με ραγδαία αύξηση της θερμοκρασίας θα χάσουν το ζεολιθικό χαρακτήρα λόγω αλλαγής της δομής τους (Holmes 1994).

2.2 Προδιαγραφές

Οι ζεόλιθοι, εξαιτίας της ιδιομορφίας της δομής και των ιδιοτήτων τους, έχουν ποικιλόμορφες εφαρμογές στη βιομηχανία, το εμπόριο, τη γεωργία, την κτηνοτροφία, την προστασία του περιβάλλοντος ακόμα και την οικιακή χρήση. Μέχρι όμως να καταλήξουν ως τελικό προϊόν, έτοιμο για πώληση και χρήση, πρέπει να έχουν ληφθεί πολύ σοβαρά υπόψη οι αυστηρές προδιαγραφές που προβλέπονται για τους υψηλής ποιότητας ζεολιθικούς τόφφους. Εθνική και την Ευρωπαϊκή νομοθεσία, έχουν μεριμνήσει έτσι ώστε να αποφευχθεί ο οποιοσδήποτε κίνδυνος για την υγεία των ανθρώπων και των ζώων που θα τους καταναλώσουν και ασφαλώς για την προστασία του περιβάλλοντος που θα χρησιμοποιηθούν, όπως καλλιέργειες και ζωοτροφές. Πιο συγκεκριμένα, οι προδιαγραφές αυτές για τον συνηθέστερο τύπο ζεολιθικού τόφφου, τύπου HEU(κλिनोπτιλόλιθος – ευλανδίτης) έχουν ταξινομηθεί ως εξής (Φιλιππίδης 2017):

1. Σύμφωνα με τον κανονισμό 651/2013 της Ευρωπαϊκής Ένωσης, οι ζεολιθικοί τόφφοι, για κάθε δυνατή χρήση, είναι υποχρεωτικό να μην περιλαμβάνουν ίνες ούτε στα ζεολιθικά ούτε σε άλλα ορυκτά του τόφφου. Οι ινώδεις ζεόλιθοι, ως επί το πλείστο εριονίτης και μορντενίτης και σε χαμηλότερη συμμετοχή μαζίτης και ρογγιανίτης, είναι ιδιαίτερος παθογόνοι, τοξικοί και εν δυνάμει καρκινογόνοι για τον άνθρωπο και τα ζώα σε περίπτωση εισπνοής ή κατάποσης. (Davis 1993, Driscoll 1993; Rossetal. 1993, Φιλιππίδης &Τσιραμπίδης 2012, 2015, Filippidis 2013, 2014, 2015, Φιλιππίδης 2014, 2015, Φιλιππίδης κ.α. 2014, Φιλιππίδης &Καντηράνης 2016)

2. Επιπρόσθετα, στον ίδιο ως άνω κανονισμό, αναφέρεται ρητά η επιβεβλημένη απουσία χαλαζία, για χρήση του ζεολιθικού τόφφου σε μορφή σκόνης, ως προσθετικό υλικό σε ζωοτροφές και συμπληρώματα διατροφής για τους ανθρώπους. Πέραν αυτών, και για χρήση ως υλικό δαπέδων κτηνοτροφικών μονάδων, όταν τα ζώα εκτροφής λαμβάνουν την τροφή τους από το δάπεδο. Όπως οι ινώδεις ζεόλιθοι, έτσι και οι κρυσταλλικές φάσεις του SiO_2 , δηλαδή τα ορυκτά: χαλαζίας, χριστοβαλίτης, και τριδυμίτης είναι απαγορευτικά για τον άνθρωπο λόγω τοξικότητας και παθογένειας, διότι έχουν τη μορφή μικροσκοπικών αδιάλυτων τσεκουριών. (Davis 1993, Driscoll 1993; Ross et al. 1993, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, 2015, Filippidis 2013, 2014, 2015, Φιλιππίδης 2014, 2015, Φιλιππίδης κ.α. 2014, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2016)
3. Το ποσοστό συμμετοχής του κλινοπτιλόλιθου στον ζεολιθικό τόφφο, πρέπει να είναι τουλάχιστον 80% wγια όλες τις χρήσεις.
4. Η επιτρεπόμενη ποσότητα των αργιλικών ορυκτών δεν πρέπει να υπερβαίνει το 20% wt. Επιπλέον αξιολόγηση απαιτείται για τα διογκωμένα αργιλικά ορυκτά με ποζολανική δράση όπου η συμμετοχή τους πρέπει να είναι αρκετά χαμηλή. Εξαιρείται σε περίπτωση εφαρμογής στην κατασκευαστική βιομηχανία και ως πρόσθετο παραγωγής τσιμέντου.
5. Ο ζεολιθικός τόφφος οφείλει να είναι απαλλαγμένος από τα προϊόντα ραδιενέργειας, δηλαδή, κύρια στοιχεία, ιχνοστοιχεία και ραδιονουκλίδια. Τα όρια των συγκεντρώσεων είναι 2,4 mSv/έτος, (UNSCEAR 2000), για τη μέση ετήσια ακτινοβολία στα πετρώματα του φλοιού της γης (Mason and Moore, 1982). Για χρήση στον άνθρωπο, η δόση ραδιενέργειας πρέπει να είναι το πολύ 0,1mSv/έτος στο νερό σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή οδηγία 98/83/EK/1998. Τέλος πρέπει να εξεταστούν οι μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις στα γεωργικά εδάφη κατά την Ευρωπαϊκή οδηγία 86/278/1986 και κατά την υπουργική απόφαση 80568/4225/1991. (Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, Filippidis 2013-2016, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2016, Filippidis et al. 2016)
6. Τα ποσοστά εκπλυσιμότητας και βιοδιαθεσιμότητας των επιβλαβών μετάλλων, ιχνοστοιχείων και χημικών ενώσεων εντός του ζεολιθικού τόφφου απαραίτητως να είναι αρκετά χαμηλά έως μηδενικά. Χρειάζεται να έχουν απορροφηθεί μέσα

στην κρυσταλλική του δομή, και όχι να καθιζάνουν στην επιφάνεια των κρυστάλλων του.

7. Τα κυριότερα ανταλλάξιμα κατιόντα του κλिनोπιλόλιθου εντός του τόφφου πρέπει να είναι τα: K, Ca, Mg, Na.
8. Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα (δεσμευτική ικανότητα) του τόφφου πρέπει να είναι ανώτερη από 175meq/100gr.
9. Ηκοκκομετρία του τόφφου, πρέπει να σχετίζεται με το μέγεθος των shards, αναλόγως με το είδος της χρήσης του.
10. Τέλος, πρέπει να υπολογιστεί η σχέση του κόστους παραγωγής του τόφφου σε σχέση με το οικονομικό και περιβαλλοντικό του αντίκτυπο.

2.3 Χρήσεις

1. Κατασκευαστικός κλάδος:

Τα αφρώδη ζεολιθικά προϊόντα είναι αρκετά ισχυρά και ανθεκτικά στην τριβή και την απόξεση, γι' αυτό χρησιμεύουν ως υλικά στην κατασκευή δομικών προϊόντων. (Torgii 1974). Επιπλέον, ακόμα και οι χαμηλής ποιότητας ζεολιθικοί τόφφοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δομικά και διακοσμητικά υλικά, με την προϋπόθεση ότι δεν περιέχουν ινώδη ορυκτά και ραδιονουκλίδια.

2. Παρασκευή απορρυπαντικών:

Οι συνθετικοί ζεόλιθοι συχνά επιλέγονται ως αντικαταστάτες των φωσφορικών ενώσεων στα απορρυπαντικά οικιακής χρήσης. Ο λόγος είναι διότι, σε αντίθεση με τον φώσφορο, δεν προκαλούν το φαινόμενο του ευτροφισμού σε υδάτινο περιβάλλον που θεωρείται μορφή μόλυνσης με πολλές χώρες να έχουν θέσει όρια στην περιεκτικότητα των φωσφορικών ωθώντας έτσι την αντικατάστασή τους από ζεόλιθους. Τα σταθερά υψηλά ποσοστά καθαρότητας έχουν θεσπίσει τους συνθετικούς ζεόλιθους ως κυρίαρχο βιομηχανικό υλικό παραγωγής απορρυπαντικών και καταλυτών. Ενδεικτικά, η τιμή του απορρυπαντικού τύπου συνθετικού ζεόλιθου Α κυμαίνεται από 400 έως 600€/τόνο, ενώ για καταλυτική

χρήση ο συνθετικός ζεόλιθος το κόστος μειώνεται αισθητά στα 40-50€/τόνο(Τσιραμπίδης 2005).

3. Συμπληρώματα διατροφής ζώων:

Μετά από σειρά θετικών εκβάσεων μελετών στην Ιαπωνία, έχει διαπιστωθεί ότι βρίσκουν εφαρμογή ως πρόσθετα στη διατροφή νεογνών οικόσιτων και μη ζώων όπως σκυλιών, γατών, χοίρων, χηνών, αγελάδων και ορνίθων. Το προτέρημα τους έναντι άλλων υλικών, είναι η μεγάλη ικανότητα ρόφησης υγρών, η συγκράτηση αμμωνίας και δύσσομων μυρωδιών και η ελάχιστη απελευθέρωση σκόνης. Απαρτίζουν έως και το 7% της διατροφής των ζώων συμβάλλοντας σημαντικά στην τόνωση του βάρους και της γεννητικότητας, στη πτώση της θνησιμότητας, και στη βελτίωση της ποιότητας των κρεάτων και των προϊόντων τους που καταλήγουν στον άνθρωπο. (Torri 1974, England 1975, Olver 1983, Pond 1995, Yannakopoulos et al. 2000)

4. Βελτιωτικά εδαφών:

Ο κλάδος της γεωργίας, έχει ευρέως διαδεδομένη τη χρήση φυσικών ζεόλιθων εμπλουτισμένων σε αμμωνία και κάλιο είτε αναμεμιγμένων με άλλα λιπάσματα, συμβάλλει καθοριστικά στην αύξηση της απόδοσης διαφόρων καλλιεργειών και της διαθεσιμότητας των συστατικών αυτών στα φυτά. Επιπρόσθετα, βελτιώνονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφών και καθίστανται ικανά να απορροφήσουν μεγαλύτερο όγκο νερού, να μεταφέρουν με ευκολία μεταλλικά ιόντα, να ελαττώσουν την τοξική επίδραση της αμμωνίας, να μειώσουν την απώλεια του λιπάσματος σε άζωτο. Πέραν τούτων, οι φυσικοί ζεόλιθοι χρησιμεύουν και ως υποστρώματα, ελαττώνοντας τις ασθένειες των ριζικών συστημάτων κάνοντας τα θρεπτικότερα και αποδοτικότερα. Συνεπώς εξασφαλίζουν την υγιεινή των προϊόντων που συνιστούν το υπόβαθρο της τροφικής αλυσίδας του ανθρώπου. Στην Ελλάδα, για αυτό το σκοπό βρίσκουν χρήση σε ετήσια βάση περισσότεροι από 20.000 τόνοι ζεόλιθων.(Φιλιππίδης 2006, Τσιραμπίδης 2008).

5. Εμπλουτισμός οξυγόνου:

Οι ζεόλιθοι εν γένει αφυδατώνονται κατά τη διάρκεια της ημέρας και ενυδατώνονται κατά τη διάρκεια της νύχτας. Η ανταλλαγή των εκατοντάδων

θερμίδων βελτιώνει την αίσθηση της ατμόσφαιρας εντός των κτιρίων. Η έλλειψη αρκούντος ικανής ποσότητας οξυγόνου σε κλειστό χώρο καθίσταται επιβλαβής για την υγεία του ανθρώπου. Οι ζεόλιθοι δύνανται να απορροφήσουν εκλεκτικά το άζωτο, με αποτέλεσμα την περιεκτικότητα της ατμόσφαιρας σε οξυγόνο. Αντιστοίχως και σε περιβάλλοντα λιμνών και ποταμών όπου χαμηλό ποσοστό οξυγόνου συνεπάγεται εξαφάνιση της χλωρίδας και της πανίδας, με τους ζεόλιθους να εφαρμόζονται ως χαμηλού κόστους μέσο παραγωγής οξυγονούχων ρευμάτων. Το 1968, αποδείχθηκε από τους Domine και Hay, ότι μια ατμόσφαιρα εμπλουτισμένη με διάφορα ζεολιθικά ορυκτά, είναι ικανή για την εκλεκτική απορρόφηση αέριου αζώτου ανεβάζοντας έτσι την περιεκτικότητα σε οξυγόνο στο 95%. Χαρακτηριστικές εφαρμογές απαντώνται με εξαιρετικό αντίκτυπο σε εργοστάσια τήξης ή εκκαμίνευσης, ιχθυοτροφεία και στοές ορυχείων, με τον μορντενίτη να αποτελεί την ιδανικότερη μορφή φυσικού ζεόλιθου. Στον παρακάτω πίνακα αποτυπώνεται η επίδραση υψηλής ποιότητας ζεολιθικού τόφφου σε δείγμα νερού της λίμνης Δοϊράνης, επιτυγχάνοντας να δεσμεύσει και να απομακρύνει μεγάλο ποσοστό των κυανοβακτηρίων.

Πίνακας 6: Επίδραση ζεόλιθου σε κυανοβακτήρια της λίμνης Δοϊράνης (Φιλιππίδης 2017)

Κυανοβακτήριο	Περιεκτικότητα	Ποσοστό δέσμευσης μετά από επίδραση ζεόλιθου
Colonial Microcystis	320 colonies/ml	51%
Filamentous	8254 filaments/ml	75%
Chroococcus	1433751 cells/ml	91%
Chroococcus	478066 cells/ml	92%

6. Αποξηραντικά και απορροφητικά υλικά:

Οι ζεόλιθοι είναι ικανοί να απορροφήσουν επικίνδυνες υγρές και αέριες ενώσεις, όπως NH_4^+ , NH_3 , H_2S αλλά και ιχνοστοιχεία αποξηραίνοντας τα μέσω της απορρόφησης του νερού που περιέχουν. Αυτό επιτυγχάνεται λόγω της υψηλής τους ιοντοανταλλακτικής ικανότητας. Η συστηματική αυστηροποίηση των κανονισμών της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τις εκπομπές NH_3 ευνόησαν την καθιέρωση της

εφαρμογής τους. Χρησιμοποιούνται ως μοριακά κόσκινα αποξήρανσης και απορρόφησης εις βάρος άλλων υλικών όπως ενεργοποιημένα αλουμίνα και πυριτικών ορυκτών. Επίσης εφαρμόζονται ως πρόδρομη εργασία καταλυτικής αντίδρασης, αφυδατώνοντας υγρές και αέριες ενώσεις. Τα κυριότερα μέταλλα που δεσμεύουν είναι: Hg, Cu, Ag, Zn, Co, Cd, Pb, Ni, As, V (Clarke and Sloss 1992). Επιπλέον, ευρεία χρήση βρίσκουν σε στάβλους και ποιμνιοστάσια λόγω της κατακράτησης των δυσσομιών που προσφέρουν. Αντιπροσωπευτικό δείγμα της αύξησης χρήσης ζεόλιθων στον τομέα αυτόν, είναι το γεγονός ότι στα μέσα της δεκαετίας του 1970 αποτελούσαν περί το 33% της αγοράς του κλάδου και μόλις μία δεκαετία αργότερα έφτασαν το 50%. Ο φυσικός επεξεργασμένος ζεόλιθος με σκοπό χρήσης την απορρόφηση δυσσομιών, την άμμο υγιεινής και την κατεργασία λυμάτων κοστίζει έως 4€/κιλό (Τσιραμπίδης 2008). Άξια αναφοράς είναι η χρήση τους ως μέσο καθαρισμού του φυσικού αερίου, παρασκευής φυτοφαρμάκων, εντομοκτόνων.

7. Υλικά καθαρισμού λυμάτων:

Βρίσκουν ευρεία χρήση ως μέσο καθαρισμού πολλών ειδών λυμάτων όπως απομάκρυνση αμμωνίας αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων, η οποία δεσμεύεται λόγω της υψηλής εκλεκτικότητας του κλινοπτιλόλιθου και του φιλλιψίτη (Murphy et al. 1978). Επιπρόσθετα, οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι ικανοί να ελαττώσουν τη δυσσομία μέσω της δέσμευσης αζώτου αστικά ζωικά απόβλητα. Συνέπεια αυτού, είναι ο καθαρισμός των αερίων προερχόμενων από μικροβιακή αποδόμηση των περιττωμάτων και η μείωση της υγρασίας τους (Mumpton 1999). Υψηλής ποιότητας ζεολιθικοί τόφφοι, δύνανται να αδρανοποιήσουν επιβλαβή απόβλητα μεταλλείων στα τέλματα. Επιπρόσθετα, η επίδραση φυσικού ζεόλιθου κοκκομετρίας <1.5mm σε αστικά λύματα με αρχικό pH 8,4 κατέληξε σε νερό με καλή διαύγεια και pH 7,6 δίχως δυσσομίες. Το κόστος του φυσικού ζεόλιθου για γεωργική και βιομηχανική χρήση είναι 30-70€/τόνο για μέγεθος μεγαλύτερο από 400μm, ενώ για μεγέθη από 45 έως 400μm είναι 50-120€/τόνο (Τσιραμπίδης 2005). Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα στοιχεία απομάκρυνσης νιτρικών από υγρά απόβλητα με χρήση υψηλής ποιότητας ζεολιθικού τόφφου.

Πίνακας 7: Μείωση NO_3^- με χρήση ζεολιθικού τόφφου (Φιλιππίδης 2017)

Περιοχή υγρών αποβλήτων	Μείωση NO_3^- με κροκιδωτά	Μείωση NO_3^- με κροκιδωτά και ζεόλιθο
ΒΙ.ΠΕ. Σίνδου	-	54-70%
Κιλκίς	26%	86-92%
Βαφείο Θεσσαλονίκης	34%	94%

8. Βιομηχανία χαρτιού:

Η Ιαπωνία είναι χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας διότι χρησιμοποιεί πάνω από 3.000 τόνους ζεόλιθων κάθε μήνα ως υλικό αντικατάστασης της αργίλου στη βιομηχανία παραγωγής χαρτιού. Το είδος χαρτιού κραφτ, με κλινοπτιλόλιθο, είναι παχύτερο, πιο αδιάφανο, κόβεται με μεγαλύτερη ευκολία και επιδεικνύει μικρότερο ποσοστό απορρόφησης μελανιού συγκρινόμενο με χαρτί που κατασκευάστηκε με άργιλο (Minato 1975). Η ταυτόχρονη παρουσία κλινοπτιλόλιθου και μορντενίτη με οργανικές βαφές, προσφέρει χρωστικά υλικά ανθεκτικότερα στη θέρμανση και στα οξέα που δέχονται για να κατεργαστούν τον χρωματισμό χαρτιού και πλαστικού (Kato 1976).

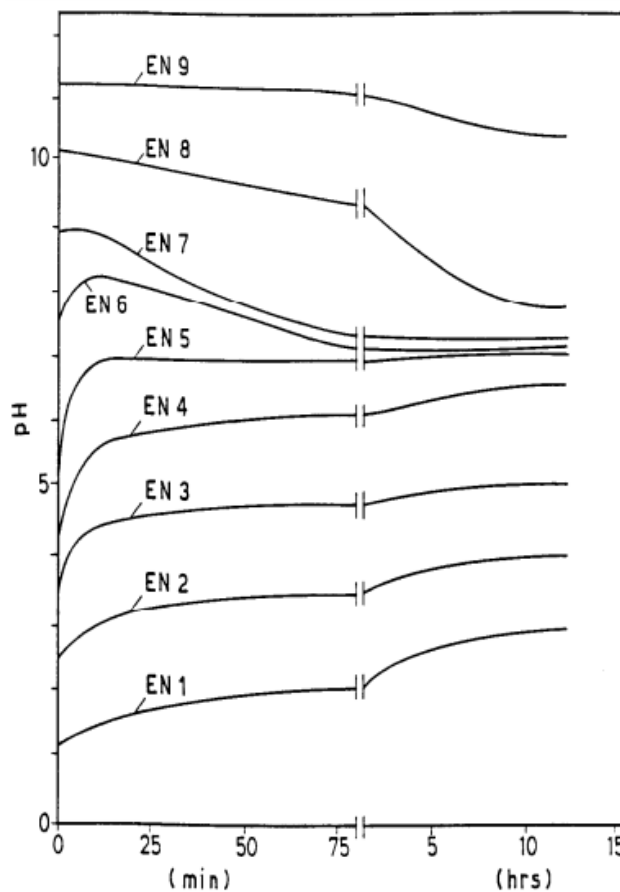
9. Αποθήκευση ηλιακής ενέργειας:

Έχει παρατηρηθεί, αξιομνημόνευτη πρόοδος στην εφαρμογή κλινοπτιλόλιθου και χαβαζίτη ως μέσο δέσμευσης και απελευθέρωσης θερμοκρασίας προερχόμενης από την ηλιακή ακτινοβολία σε εγκαταστάσεις με κλιματιζόμενο και θερμαινόμενο νερό. Όπως στην περίπτωση εμπλουτισμού οξυγόνου, έτσι κι εδώ, επιτυγχάνεται η αίσθηση δροσιάς σε περιβάλλον με θερμοκρασία δωματίου, λόγω της αφυδάτωσης και ενυδάτωσης του ζεόλιθου κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας αντίστοιχα. Η απόδοση θερμίδων υπολογίζεται σε εκατοντάδες BTU ανά χιλιογραμμάριο ζεόλιθου. Όπου, $1 \text{ BTU} = 0,25 \text{ kcal}$, και $\text{BTU} = \text{Βρετανική θερμική μονάδα}$. Έχει υπολογιστεί ότι μια σκεπή με 1000 kg ζεόλιθου πάνω σε ηλιακή πλάκα εμβαδού 25 m^2 , είναι ικανά να προσφέρουν σχεδόν έναν τόνο δροσερού αέρα. Είναι γνωστό ότι, οι έντονα μη γραμμικές ισόθερμες απορρόφησης των κρυσταλλικών

ζεόλιθων, συγκρινόμενα με άλλα υλικά απορρόφησης, αποδίδουν περίπου 50% περισσότερο στην κλιματική εγκατάσταση (Tchernev 1978).

10. Βελτίωση ποιότητας πόσιμου νερού

Οι ζεόλιθοι, πέρα από την ικανότητα τους να δεσμεύουν οργανικές και ανόργανες ουσίες, δύνανται επίσης να μεταβάλλουν το pH ενός διαλύματος προς το ουδέτερο, ενισχύοντας ή ελαττώνοντας την τιμή του pH, με βάση το πόσο όξινο ή βασικό είναι το νερό. Για παράδειγμα, σε διάλυμα με τιμή pH=5 (καμπύλη EN5 διαγράμματος), η προσθήκη ζεόλιθου μετέβαλε την τιμή του pH στο 7 μετά από διάστημα 10 λεπτών και επήλθε σε κατάσταση ισορροπίας μεταξύ τιμών 7 και 8. Για την υγεία του ανθρώπου η βέλτιστη τιμή pH πόσιμου νερού είναι ουδέτερη. Συνεπώς οι ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα υλικά στην κατασκευή φίλτρων καθαρισμού πόσιμου νερού



Εικόνα 11: Σχεδιάγραμμα επίδρασης ζεόλιθου στο pH (Filippidis et al. 1996).

11. Απομάκρυνση ραδιενεργών ουσιών:

Τις πρόσφατες δεκαετίες, έχουν ερευνηθεί διάφοροι τρόποι προσρόφησης ραδιενεργών ουσιών από τα απόβλητα. Η εφαρμογή υλικών με υψηλό πορώδες για την κατεργασία ραδιενεργών λυμάτων, προσδοκάει να αποφέρει σημαντικά αποτελέσματα. Ειδικότερα, σύμφωνα με έρευνες, οι ζεόλιθοι λόγω της έντονης προσροφητικής τους ιδιότητας, θεωρούνται ικανό μέσο για το σκοπό αυτό για δύο λόγους. Πρώτον, φαίνονται να έχουν μεγάλη σταθερότητα όταν εκτίθενται στις ακτινοβολίες τύπου άλφα, βήτα και γάμα. Δεύτερον, αποφέρουν έντονη εκλεκτικότητα στα ραδιονουκλίδια: Sr-90, Cs-137, Co-60, Ca-45, Cr-51 ακόμα και σε ασθενείς περιεκτικότητες, τα οποία δύναται μάλιστα να ανακτηθούν από τους ζεόλιθους. Ο κλινοπτιλόλιθος έχει χρησιμοποιηθεί σε ευρεία κλίμακα με επιτυχία για την απομάκρυνση προϊόντων σχάσης Cs-137 στα πυρηνικά εργοστάσια του νησιού των τριών μιλίων στις Η.Π.Α. και του Sellafield του Η.Β. (Delkash, Ebrazi, Bakhshayesh and Kazemian, 2015).

12. Απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων:

Οι υδάτινοι πόροι ρυπαίνονται με αυξητικό ρυθμό από το δεύτερο μισό του περασμένου αιώνα και έπειτα, συνέπεια της αύξησης του πληθυσμού και των βιομηχανικών παραγωγών. Η ύπαρξη βαρέων μετάλλων εντός τους, είναι ένας επικίνδυνος παράγοντας λόγω της βλάβης που μπορούν να προκαλέσουν στον άνθρωπο και στο περιβάλλον. Τα συνηθέστερα είναι: Hg, Pb, Ag, Cu, Cd, Cr, Zn, Ni, Co, Mn (Wang and Peng, 2010). Οι ζεόλιθοι βρίσκουν ευρεία χρήση στον καθαρισμό υδάτων με βαρέα μέταλλα λόγω της μεγάλης προσροφητικής τους ιδιότητας. Συγκεκριμένα, ο κλινοπτιλόλιθος παρουσιάζει μεγάλη εκλεκτικότητα στα ιόντα του Pb^{2+} και του Cd^{2+} και χαμηλότερο βαθμό για τα Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Ακριβώς επειδή οι παράμετροι εκλεκτικότητας είναι ποικίλοι, έχουν προταθεί διάφορες σειρές εκλεκτικότητας ζεόλιθων με κλινοπτιλόλιθο, όπως παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 8: Σειρά εκλεκτικότητας κλινοπτιλόλιθου σε κατιόντα βαρέων μετάλλων (Mihaly et al., 2014)

Σειρά εκλεκτικότητας	Πηγή
$\text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$	Kocaoba et al., 2007
$\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$	Sprynsky et al., 2006
$\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+}$	Inglezakis et al., 2004
$\text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$	Erdem et al., 2004
$\text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$	Sprynsky, 2009
$\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$	Calvo et al., 2009

13. Εφαρμογές στην ιατρική:

Έχει διαπιστωθεί ότι οι ζεόλιθοι είναι κατάλληλο υλικό στίλβωσης οδοντόπαστων, διότι προσφέρουν χαμηλότερη απόξεση από το συνήθως χρησιμοποιούμενο CaHPO_4 . Ως εκ τούτου, μεγαλύτερος αριθμός ιόντων φθορίου διατηρούν τη μορφή ανιόντος τους. Επιπλέον, λόγω της υψηλής ιοντοανταλλακτικής τους ικανότητας, υπερσχύουν άλλων υλικών, διαχωρίζοντας το αμμωνιακό άζωτο από τα υγρά αιμοδιάλυσης. Επιπρόσθετα, δύναται να δεσμεύσει μικροποσότητες τοξινών, σχηματίζοντας σταθερά ιόντα αυξάνοντας έτσι τα επίπεδα αντιοξειδωτικών του οργανισμού. Συμπληρωματικά, συνδέεται με τις ελεύθερες ρίζες του οργανισμού συμβάλλοντας στη σταθεροποίηση του ανοσοποιητικού συστήματος. Τέλος, ελαττώνει τις παρενέργειες των ακτινοβολιών των χημειοθεραπειών και δεσμεύει την πίσσα και τη νικοτίνη στα φίλτρα των τσιγάρων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΖΕΟΛΙΘΟΙ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

3.1 Γενικά

Στην πλειοψηφία τους, οι ζεόλιθοι του Ελλαδικού χώρο βρίσκονται εντός αλλοιωμένων πυροκλαστικών υλικών. Ο τρόπος σχηματισμού τους, είναι είτε από άμεση μεταμόρφωση ηφαιστειακού υλικού (τέφρα), είτε κατόπιν διαγένεσης ιζηματογενών πετρωμάτων ηφαιστειοκλαστικής σύστασης με ενδεχόμενη παρουσία βιογενούς οξειδίου του πυριτίου. Στη δεύτερη περίπτωση, που αποτελεί την πλειονότητα, σημαντικές αποθέσεις τοποθετούνται γεωχρονολογικά στο Τεταρτογενές και στο ανώτερο Τριτογενές, διότι οι παλαιότεροι ζεόλιθοι κατόπιν διαγένεσης μετατράπηκαν σε ορυκτά αργιλοπυριτικής σύστασης, κυρίως αστρίους. Το υαλώδες συστατικό της ηφαιστειακής τέφρας είναι μείζον χαρακτηριστικό και στοιχειοθετεί τον προπομπό των ζεόλιθων στα ιζηματογενή πετρώματα. Στον Ελλαδικό χώρο, κατά τη διάρκεια του Τριτογενούς, επικρατούσαν ευοίωνες συνθήκες αρκούντος ικανές να δημιουργήσουν αποθέσεις και κοιτάσματα σημαντικού μεγέθους. Πιο συγκεκριμένα, είναι οι εξής (Stamatakis et al. 1996):

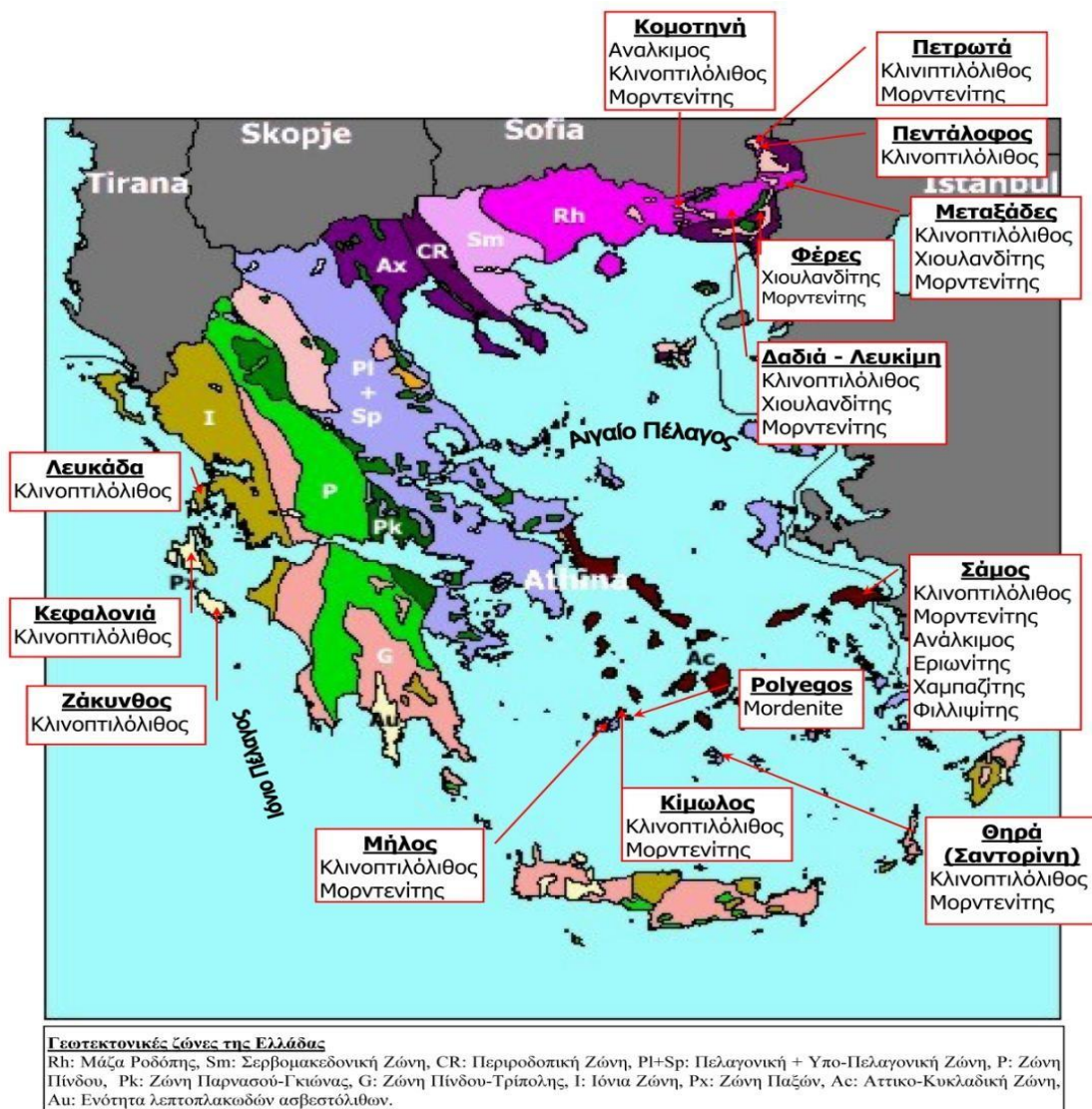
1. Εκτεταμένη και επαναλαμβανόμενη ηφαιστειακή δραστηριότητα πλούσια σε πυροκλαστικά προϊόντα,
2. Υψηλές ροές θερμότητας – επικράτηση υψηλών θερμοκρασιών,
3. Ξηρό κλίμα κατά τη διάρκεια της Νεογενούς περιόδου, με συνέπεια την ανάπτυξη ηπειρωτικών λεκανών με έντονη αλκαλικότητα – αλμυρότητα, εντός των οποίων πραγματοποιήθηκε η ζεολιθοποίηση με έντονο χαρακτήρα.

Στο σύνολο της επικράτειας, απαντώνται συνολικά 68 θέσεις με 9 διαφορετικά είδη ζεόλιθων (Φιλιππίδης 2017). Οι μεγαλύτερες εμφανίσεις με δυνητικό οικονομικό ενδιαφέρον τοποθετούνται στις ακόλουθες περιοχές όπως αποτυπώνονται στους παρακάτω χάρτες:

- Νομός Έβρου, Θράκη
- Νήσος Σάμος, Ανατολικό Αιγαίο
- Νήσοι Κίμωλος, Πολύαιγος και Μήλος, Δυτικό Αιγαίο

Συγκεκριμένα, τα εννέα είδη ζεόλιθων που έχουν εντοπισθεί είναι τα εξής:

- i. κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης,
- ii. μορντενίτης,
- iii. εριονίτης,
- iv. φυλλιψίτης,
- v. χαβαζίτης,
- vi. στυλβίτης,
- vii. ανάλκιμος,
- viii. σκολεσίτης,
- ix. λομονίτης



Εικόνα 12: Θέσεις εμφανίσεων ζεόλιθων στην Ελλάδα

Άξιο αναφοράς, είναι το γεγονός ότι από το σύνολο των 68 θέσεων, οι 33 περιέχουν ινώδεις ζεόλιθους (μορντενίτης). Επιπλέον, 34 θέσεις είναι χαμηλής ποιότητας ενώ σε 2 τοποθεσίες εντοπίστηκε υψηλή ποιότητα με 77% και 78% αντίστοιχα, ζεόλιθο τύπου HEU. Επιπλέον, στη θέση Ρέμα Ντρίστα, στο χωριό πετρωτά του Νομού Έβρου κατέδειξε πολύ υψηλή ποιότητα με 89% κλινοπιτιλόλιθο, καλούμενο ως Ελληνικός Φυσικός Ζεόλιθος. Στους ακόλουθους πίνακες παρουσιάζεται η κατανομή των ανωτέρω θέσεων με την ποιότητα τους (Φιλιππίδης και Τσιραμπίδης, 2015).

Πίνακας 9: Ποιοτικά χαρακτηριστικά ζεολιθικών τόφων Ελλάδας (Φιλιππίδης και Τσιραμπίδης, 2015)

Αριθμός θέσεων					
Νομός–Νήσος	Με ινώδη ζεόλιθο	Χαμηλής– Μέτριας Ποιότητας (≤75%)	Υψηλής Ποιότητας (77%,78%)	Πολύ Υψηλής Ποιότητας (89%)	Σύνολο
Σάμος	2	7	—	—	9
Κυκλάδες (Πολύαιγος,Μήλος,Κίμωλος, Σαντορίνη)	7	2	—	—	9
Ζάκυνθος	—	1	—	—	1
Λευκάδα	—	1	—	—	1
Κυκλίσ(σεφλέβες)	—	1	—	—	1
Ροδόπη(1θέσησεφλέβες)	7	2	—	—	9
Έβρου(σεφλέβεςστη Σαμοθράκη)	15	20	2	1	38
Σύνολο	31	34	2	1	68
%τωνθέσεων	46	50	3	1	

Πίνακας 10: Χημική σύσταση % ζεόλιθου ρέματος Ντρίστας (Favnas et al. 2016)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI
68,25	13,19	0,17	1,41	1,14	0,76	4,12	1,66	9,30

Επιπρόσθετα, έχουν πραγματοποιηθεί μεγάλο φάσμα επισταμένων μελετών σε δεκάδες τοποθεσίες της Θράκης σχετικά με τους ζεολιθικούς τόφφους. Πιο συγκεκριμένα, συνολικά εξετάστηκαν δείγματα από 32 περιοχές, οι 29 στο Νομό Έβρου και οι 3 στο Νομό Ροδόπης. Ερευνήθηκε η αναλυτική ορυκτολογική τους σύσταση με τη διαδικασία της περιθλασιμετρίας ακτινών Χ (XRD). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, τα ζεολιθικά πετρώματα της Θράκης έχουν περιεκτικότητα, κατά μέσο όρο, από 23% έως και 89% κ.β. ζεόλιθο τύπου HEU, 8-45% κ.β. μορντενίτη σε 10 τοποθεσίες, 24% κ.β. ανάλκιμο σε μια τοποθεσία. Επιπλέον, 1-11% κ.β. μαρμαρυγίας και αργυλικά ορυκτά, 3-37% κ.β. χαλαζία, 2-29% κ.β. χριστοβαλίτη, 3-34% κ.β. αστρίους και τέλος 0-22% κ.β. άμορφα υλικά. Στον παρακάτω πίνακα, παρατίθεται η μέση ορυκτολογική σύσταση για κάθε τοποθεσία (Filippidis, Kantiranis and Tsirambides 2016).

Πίνακας 11: Ορυκτολογική σύσταση % κ.β. ζεολιθικών πετρωμάτων Θράκης (Filippidis, Kantiranis and Tsirambides, 2016)

Τοποθεσία	Ζεόλιθος τύπου – HEU	Μορντενίτης	Μαρμαρυγίας	Αργυλικά ορυκτά	Χαλαζίας	Χριστοβαλίτης	Άστριοι	Άμορφα υλικά
Πετρωτά	47 – 89	45	1 – 11	1 – 6	3 – 11	2 – 15	3 – 27	3 – 22
Πεντάλοφος	55 – 77	-	3 – 6	2 – 5	4 – 7	3 – 7	6 – 20	4 – 6
Μεταξάδες	53 – 55	-	2 – 7	3 – 8	7 – 12	6 – 21	11 – 17	-
Δαδιά– Λευκίμη	51 – 53	-	2 – 3	3 – 4	6 – 9	23 – 29	7 – 11	-
Φέρες– Κίρκη	23 – 56	8 – 32	1 – 2	2 – 11	4 – 21	2 – 10	3 – 34	0 – 10
Σκάλωμα– Δαρμένη	23 – 30	20 – 33	1 – 2	6 – 11	10 – 37	4 – 16	9 – 14	4 – 12

Συνεπώς, από τους δύο παραπάνω πίνακες συμπεραίνεται ότι η πλειοψηφία των ζεολιθικών κοιτασμάτων βρίσκεται στο Νομό Έβρου, με το υψηλότερης

περιεκτικότητας κοίτασμα (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης) να βρίσκεται στο χωριό Πετρωτά. Συγκριτικά δε με τα διεθνή δεδομένα, μόνο περίπου 1% των ζεολιθικών κοιτασμάτων παγκοσμίως είναι πολύ υψηλής ποιότητας όπως αυτό των Πετρωτών (Φιλιππίδης και Τσιραμπίδης, 2015).

3.2 Νομός Έβρου, Θράκη

Η περιοχή του Έβρου στη Θράκη ανήκει γεωτεκτονικά σε δύο ζώνες. Το νότιο και βορειοανατολικό τμήμα του νομού εντάσσεται στην ενότητα Σιδηρόνερου της Περιοδοπικής ζώνης των εσωτερικών Ελληνίδων ζωνών, ενώ το κεντρικό τμήμα του, όπως και η υπόλοιπη Θράκη, ανήκει στη μάζα Ροδόπης της Ελληνικής ενδοχώρας. Οι ζεόλιθοι της περιοχής αυτής, είναι ιζηματογενούς και υδροθερμικής προέλευσης. Οι ιζηματογενείς αποθέσεις εντοπίζονται σε δυο τομείς. Ο πρώτος είναι ανάμεσα στα χωριά Πετρωτά και Μεταξάδες και ο δεύτερος μεταξύ Φερρών και Λευκίμης (Tsirambides et al. 1989, Kirov et al. 1990, Filippidis 1993, Kourtles et al. 1995, Filippidis and Kasoli-Fournaraki et al. 2000, Filippidis and Kantiranis 2005).

Οι σχηματισμοί της τελευταίας περίπτωσης, στο νοτιοανατολικό τμήμα του νομού παρουσιάζουν μεγάλη έκταση, ωστόσο η περιεκτικότητά τους σε ζεόλιθος είναι σχετικά χαμηλή. Στη λεκάνη της Αλεξανδρούπολης, το αποθετικό περιβάλλον ήταν θαλάσσιο ρηχό και τοπικά χερσαίο κατά τη διάρκεια του Τεταρτογενούς. Ο πετρογραφικός χαρακτήρας της περιοχής είναι κλαστικά ιζηματογενή πετρώματα με φλέβες λιγνίτη και παρουσία ασβεστόλιθων. Επιπλέον, τέφρα και λάβα ηλικίας Ολιγοκαίνου αποτελούμενη από ανδεσίτη έως ρυόλιθο.

Στο βορειοδυτικό τμήμα του νομού, στον πρώτο τομέα, βρίσκονται εντός της λεκάνης της Ορεστιάδας, στη δυτική της πλευρά. Επιφανειακό νερό ανοικτού υδρολογικού συστήματος επέδρασε και δημιουργήθηκαν οι ζεολιθικοί σχηματισμοί. Πετρογραφικά ο χαρακτήρας τους αποτελείται από κροκαλοπαγή, ψαμμίτες και πηλόλιθους του ανώτερου Ηωκαίνου έως Ολιγοκαίνου, με πυροκλαστικά και λιγνιτικά υλικά επικαθήμενα του προ Καινοζωικού υποβάθρου με στρωματογραφική ασυμφωνία. Σε αυτήν την περίπτωση, η παρουσία των ζεόλιθων

στα πετρώματα είναι έντονη, με βασικότερα ορυκτά τον κλिनοπτιλόλιθο και τον χιουλανδίτη.

3.3 Κίμωλος, Πολύαιγος, Μήλος και Σαντορίνη

Στα νησιά Κίμωλος, Πολύαιγος και Μήλος υπάρχουν εμφανίσεις ηφαιστειακών πετρωμάτων με λάβα και πυροκλαστικά υλικά ρυολιθικής έως ανδεσιτικής σύστασης. Το θαλασσινό νερό, έδρασε στα υλικά αυτά σε ανοιχτό υδρολογικό σύστημα με αποτέλεσμα τη δημιουργία ζεόλιθων εντός αυτών. Χαρακτηριστικά ορυκτά είναι ο μορντενίτης και ο κλινοπτιλόλιθος στη Μήλο και στην Κίμωλο, ενώ στην Πολύαιγο απουσιάζει ο κλινοπτιλόλιθος. Το χρώμα των ζεολιθικών πετρωμάτων είναι ανοιχτό ελαιοπράσινο.

Στη Σαντορίνη, οι σχηματισμοί ηφαιστειακής τέφρας δακτιτικής κισιρώδους σύστασης περιλαμβάνουν ζεόλιθους. Το αποθετικό περιβάλλον χαρακτηρίζεται ως θαλάσσιο ρηχό. Οι σχηματισμοί τοποθετήθηκαν σε σχετικά μικρά βάθη, ωστόσο επετεύχθη η ζεολιθοποίηση λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που επικρατούσε στο Τεταρτογενές καθώς και στην έκθεση των υλικών σε συνθήκες ατμόσφαιρας. Ο πετρογραφικός τους χαρακτήρας είναι πυροκλαστικές αποθέσεις που επικάθησαν σε λάβες βασαλτικής έως ρυο-δακτιτικής σύστασης. Τα βασικά ζεολιθικά ορυκτά είναι κλινοπτιλόλιθος και μορντενίτης.

3.4 Ιόνια Νησιά

Στα νησιά Ζάκυνθος, Λευκάδα και Κεφαλονιά, έχουν εντοπισθεί ζεολιθικές εμφανίσεις, συγκεκριμένα κλινοπτιλόλιθος είτε αυθιγενής είτε μαζί με άλλα ορυκτά του πυριτίου ή βαρύτη. Επιπλέον, το ηφαιστειακό γυαλί στην περιοχή αυτή, δεν αποτελεί προαπαιτούμενο για τη δημιουργία ζεόλιθου. Το αποθετικό περιβάλλον ήταν θαλάσσιο μεγάλου βάθους με πυριτόλιθους και πορσελανίτες. Στα ιζήματα, υπάρχει βιογενές πυρίτιο, ενώ απουσιάζει η υδροθερμική ή η μεταμορφική αλλοίωση με το ζεόλιθο να σχηματίζεται κατόπιν διαγένεσης των ιζημάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 Δειγματοληψία

Σκοπός της παρούσης εργασίας, είναι ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης των ζεολιθοφόρων κλαστικών αποθέσεων του περιοχής Καβησός Νομού Έβρου, καθώς επίσης και να αξιολογηθούν από την ορυκτολογική σύσταση οι πιθανές χρήσεις τους. Για το λόγο αυτό, συλλέχθηκε δείγμα από τη λεκάνη της Αλεξανδρούπολης στο νοτιοανατολικό τμήμα του Νομού Έβρου, εντός της περιοχής Λευκίμης – Φερρών που αναπτύχθηκε παραπάνω. Πιο συγκεκριμένα, από τη νότια είσοδο του χωριού Καβησός, έναντι του οδικού δικτύου με το ακριβές σημείο της δειγματοληψίας να έχει συντεταγμένες: 40°55' 21.41''N και 26°10' 9.2''E

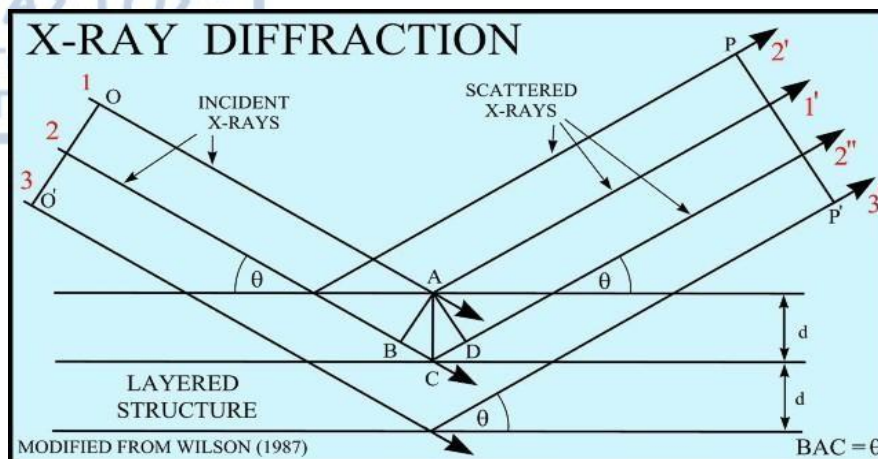
4.2 Μέθοδος έρευνας

Ο Γερμανός φυσικός W. Rontgen ανακάλυψε τις ακτίνες X το 1895 και του απονεμήθηκε το βραβείο Νόμπελ για το επίτευγμα του στην έρευνα της αλληλεπίδρασης τους με την ύλη. Η περιθλασιμετρία ακτίνων X ανακαλύφθηκε το 1927 από τον Max von Laue. Με τη χρήση της μεθόδου αυτής, δύναται να οριστεί η ακριβής κρυσταλλική δομή των στερεών φάσεων, η οποία οδηγεί στην ταυτοποίηση μιας ουσίας μέσω ορυκτολογικής ανάλυσης με περιθλασιμετρία ακτίνων-X. Οι ιδιότητες του εκάστοτε υλικού, καθορίζονται από την κρυσταλλική διάταξη των ατόμων του.

Μονοχρωματική ακτινοβολία ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος λ , περιθλάται επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων δειγμάτων. Ακολουθώντας, προσδιορίζονται τα εσωτερικά διαστήματα d των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω της σχετικής γωνίας θ , με τη χρήση της εξίσωσης του Bragg (Μ.Όξενκιουν-Πετροπούλου, Α.Παππά, 2009):

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

όπου $n=1,2,3,\dots$ η τάξη της περίθλασης



Εικόνα 12: Περίθλαση ακτίνων X (Πηγή: www.spec2000.net/09-xrd.htm)

Κάθε ορυκτό, έχει συγκεκριμένο εύρος τιμών στις πλεγματικές διαστάσεις d , και καθορίζοντας αυτές τις τιμές προκύπτει η ποιοτική ανάλυση του ερευνώμενου υλικού. Η ποσότητα συμμετοχής του κάθε ορυκτού, είναι ανάλογη της έντασης της ακτινοβολίας που περιθλάται σε ορισμένη γωνία θ . Ακολουθώντας, πραγματοποιείται η ποσοτική ανάλυση του δείγματος, σύμφωνα με τις μετρήσεις των εντάσεων για κάθε τιμή της γωνίας θ για συγκεκριμένου μήκους κύματος ακτινοβολία.

Αποτέλεσμα αυτής της μεθόδου, είναι η δημιουργία ενός διαγράμματος το οποίο καλείται ακτινογράφημα. Πρόκειται για συνάρτηση όπου στον άξονα γ'γβρίσκεται η γωνία 2θ και στον άξονα χ'χοι κορυφές των ορυκτών. Κάθε ορυκτό, παρουσιάζει ξεχωριστές κορυφές για τις διάφορες τιμές της γωνίας 2θ . Κατά συνέπεια, προκύπτει η ταυτοποίηση των ορυκτών του ερευνώμενου δείγματος.

4.3 Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD)

Στα δύο δείγματα έγινε κονιοποίηση στο χέρι μέχρι να επιτευχθεί η ομογενοποίηση τους, με τη χρήση γουδιού από αχάτη. Στόχος, η μη καταστροφή του πλέγματος ευαίσθητων ορυκτών όπως τα αργιλικά ορυκτά και ο ασβεστίτης. Πράγμα το οποίο δεν θα συνέβαινε αν γινόταν χρήση μηχανικού κονιοποιητή με αποτέλεσμα τη μερική ή ολική καταστροφή του πλέγματος των ευαίσθητων ορυκτών.

Η μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης των εξεταζόμενων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτινών-Χ (XRD). Έγινε χρήση περιθλασίμετρου τύπου PHILIPS PW1820/00, εξοπλισμένο με μικροεπεξεργαστή PW1710/00, λυχνία Cu και φίλτρο Ni για τη λήψη CuKα ακτινοβολίας. Η περιοχή σάρωσης γωνίας 2θ ήταν 3-63° και η ταχύτητα σάρωσης 1,2°/min. Πριν την ακτινογράφιση των δειγμάτων έγινε έλεγχος της ευαισθησίας και της ακρίβειας του περιθλασίμετρου με ειδικό πρότυπο καθαρού πυριτίου. Ο τρόπος προετοιμασίας των τυχαία προσανατολισμένων παρασκευασμάτων, οι δειγματολήπτες και οι συνθήκες σάρωσης όλων των δειγμάτων ήταν ακριβώς οι ίδιες. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων που αναγνωρίστηκαν έγινε με βάση τις απαριθμήσεις (counts) συγκεκριμένων ανακλάσεων, που δεν επηρεάζονται από καμία άλλη ανάκλαση και λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα και το συντελεστή απορρόφησης μάζας (Mass Absorption Coefficient CuKα) των ορυκτολογικών φάσεων. Διορθώσεις των αποτελεσμάτων του ποσοτικού προσδιορισμού των ορυκτολογικών φάσεων έγιναν με χρήση εξωτερικών πρότυπων μιγμάτων των περισσότερων ορυκτών που συμμετέχουν στα εξεταζόμενα δείγματα.

Το περιθλασίμετρο ακτινών-Χ βρίσκεται στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης



Εικόνα 13: Το περιθλασίμετρο ακτινών Χ τύπου PHILIPSPW1820/00 (Πηγή: Καντηράνης Ν.)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

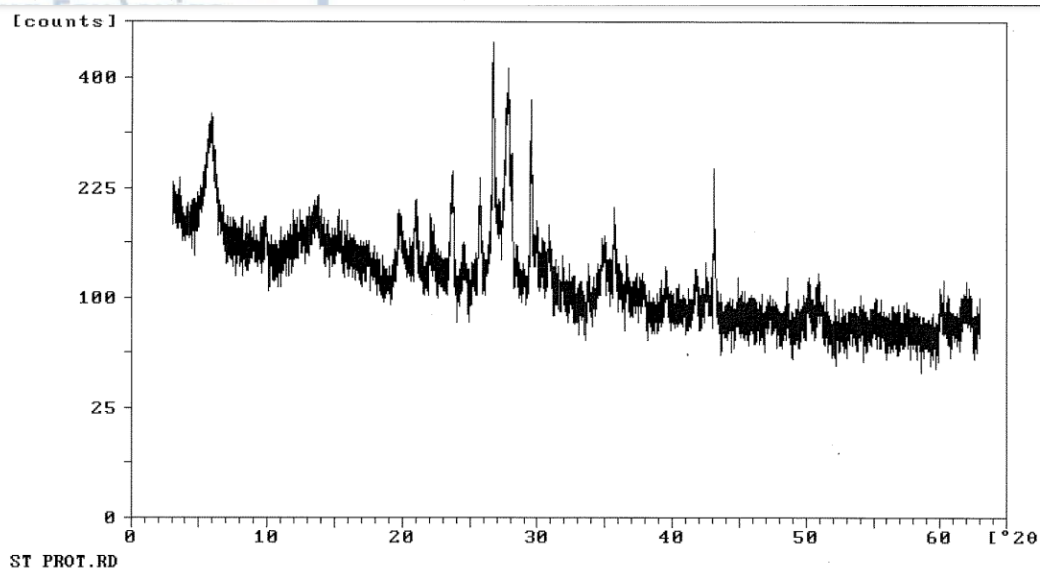
5.1 Περιγραφή

Παρακάτω παρατίθενται τα ακτινογραφήματα, οι παράμετροι και τα αποτελέσματα των μετρήσεων στα δύο εξεταζόμενα δείγματα. Και στις δύο περιπτώσεις εντοπίσθηκε άμορφο υλικό, ηφαιστειακό γυαλί. Πρόκειται για πλατύκυρτες ανακλάσεις στο διάστημα ανάμεσα στις 10 και στις 20 μοίρες της γωνίας 2θ. Ο υπολογισμός του ποσοστού συμμετοχής του άμορφου υλικού πρέπει να προηγηθεί του υπολογισμού των ποσοστών συμμετοχής των ορυκτών στα δείγματα. Ο καθορισμός του, έγινε σύμφωνα με το εμβαδό του διαστήματος αυτού στο ακτινογράφημα. Τοποθετήθηκε ψηφιακό φίλτρο καθαρισμού του σήματος, έτσι ώστε να γίνει ευκρινέστερη η εικόνα του διαγράμματος με σκοπό την ακριβή μέτρηση του εμβαδού. Κατόπιν, έγινε η ποιοτική αντιστοίχιση – ταυτοποίηση των μετρήσεων με τα ορυκτά, σύμφωνα με τους πίνακες πρότυπων τιμών των ορυκτών, οι οποίοι παρατίθενται στο τέλος του κεφαλαίου. Έπειτα, προσδιορίστηκε η ποσοτική συμμετοχή των ορυκτών στα δείγματα ως εξής: αρχικά, με τη διαίρεση της τιμής της μέγιστης κορυφής κάθε ορυκτού δια συγκεκριμένης τιμής συντελεστή του k. Έπειτα, έγινε η αναγωγή των αποτελεσμάτων σε ποσοστά επί τοις εκατό με τελικό σκοπό τον καθορισμό της ορυκτολογικής σύστασης σε % κ.β. των δειγμάτων.

Παρακάτω, αναφέρονται οι συντελεστές k κάθε ορυκτού για τον υπολογισμό της ποσοτικής συμμετοχής του.

- Χαλαζίας: 76,89
- Αλβίτης: 77,92
- Ασβεστίτης: 38,22
- Μοντμοριλονίτης: 54,99
- Κλινοπτιλόλιθος: 63,99
- Κεροσίλβη: 45,92

5.2 Πρώτο δείγμα, κλαστικό υλικό, πρωτόλιθος



Εικόνα 14 Ακτινογράφημα πρώτου δείγματος: *ST_PROT*

Σύμφωνα με τη μέτρηση του εμβαδού, το άμορφο υλικό συμμετέχει με ποσοστό 10%κ.β. Συνεπώς το κρυσταλλικό υλικό έχει ποσοστό 90%κ.β.

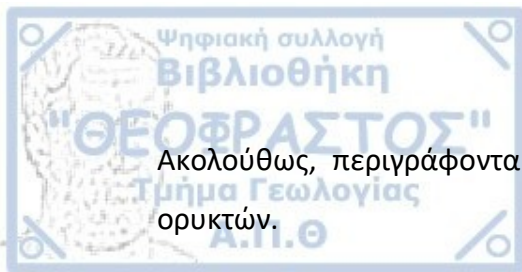
Πίνακας 12 Παράμετροι/συνθήκες μέτρησης πρώτου δείγματος

Sample identification	ST_PROT
Diffractometer type	PW1710 BASED
Tube anode	Cu
Generator tension (kV)	35
Generator current (mA)	25
Wavelength Alpha 1 (Å)	1.54056
Wavelength Alpha 2 (Å)	1.54439
Intensity ratio (Alpha2/Alpha1)	0.500
Divergence slit	1°
Receiving slit	0.2
Monochromator used	No
Start angle (°2θ)	3.000
End angle (°2θ)	63.000
Step size (°2θ)	0.010
Maximum intensity	342.2500
Time per step (s)	0.500
Type of scan	Continuous
Peak positions defined by	Top of smoothed peak
Minimum peak tip width	0.00
Maximum peak tip width	1.00

Peak base width	2.00
Minimum significance	0.75
Number of peaks	35

Πίνακας 13: Αποτελέσματα μέτρησης πρώτου δείγματος

Angle(°2θ)	d value α1 (Å)	d value α2 (Å)	Peak width (°2θ)	Peak int (counts)	Back. int (counts)	Rel. int (%)	Signif.
5.875	15.0309	15.0682	0.200	135	172	39.3	1.06
9.850	8.9722	8.9945	0.160	40	137	11.6	0.96
13.610	6.5008	6.5169	0.480	40	154	11.6	2.11
15.265	5.7995	5.8139	0.320	23	142	6.7	1.05
17.440	5.0808	5.0934	0.200	23	125	6.7	0.82
19.780	4.4847	4.4959	0.240	67	114	19.6	2.73
20.965	4.2338	4.2443	0.160	86	112	25.3	1.71
22.070	4.0243	4.0343	0.080	74	110	21.6	1.40
23.715	3.7487	3.7580	0.180	117	108	34.1	4.06
24.550	3.6231	3.6321	0.200	35	106	10.2	0.93
25.720	3.4609	3.4695	0.080	121	104	35.4	0.91
26.715	3.3342	3.3425	0.040	342	104	100.0	0.93
27.835	3.2025	3.2105	0.050	313	102	91.5	1.17
28.095	3.1735	3.1813	0.080	159	100	46.4	1.61
29.545	3.0209	3.0284	0.040	262	98	76.7	0.83
29.955	2.9805	2.9879	0.120	67	98	19.6	1.90
30.370	2.9407	2.9480	0.120	55	98	16.0	1.77
30.875	2.8938	2.9009	0.200	53	96	15.6	1.22
31.865	2.8061	2.8130	0.100	26	94	7.6	0.87
32.455	2.7564	2.7632	0.240	14	94	4.2	1.00
33.835	2.6471	2.6536	0.200	14	92	4.2	1.44
34.915	2.5676	2.5740	0.320	55	90	16.0	1.70
35.680	2.5143	2.5205	0.080	86	90	25.3	1.36
36.640	2.4506	2.4567	0.160	31	88	9.2	1.15
37.870	2.3738	2.3797	0.240	18	86	5.4	0.91
39.545	2.2770	2.2827	0.160	31	85	9.2	1.08
41.760	2.1612	2.1666	0.160	36	81	10.5	1.21
42.570	2.1219	2.1272	0.240	29	81	8.5	0.92
43.090	2.0975	2.1027	0.040	166	81	48.6	1.07
47.355	1.9181	1.9229	0.480	10	77	2.8	1.68
48.645	1.8702	1.8748	0.120	25	74	7.3	0.97
50.185	1.8164	1.8209	0.120	35	71	10.2	0.81
50.945	1.7910	1.7955	0.240	35	69	10.2	2.94
52.665	1.7365	1.7408	0.070	12	69	3.6	0.92
60.040	1.5396	1.5435	0.160	21	71	6.2	1.03



Ακολουθώντας, περιγράφονται οι πράξεις εύρεσης της ποσοτικής συμμετοχής των ορυκτών.

Πίνακας 14: Υπολογισμός ποσοτικής συμμετοχής ορυκτών πρώτου δείγματος

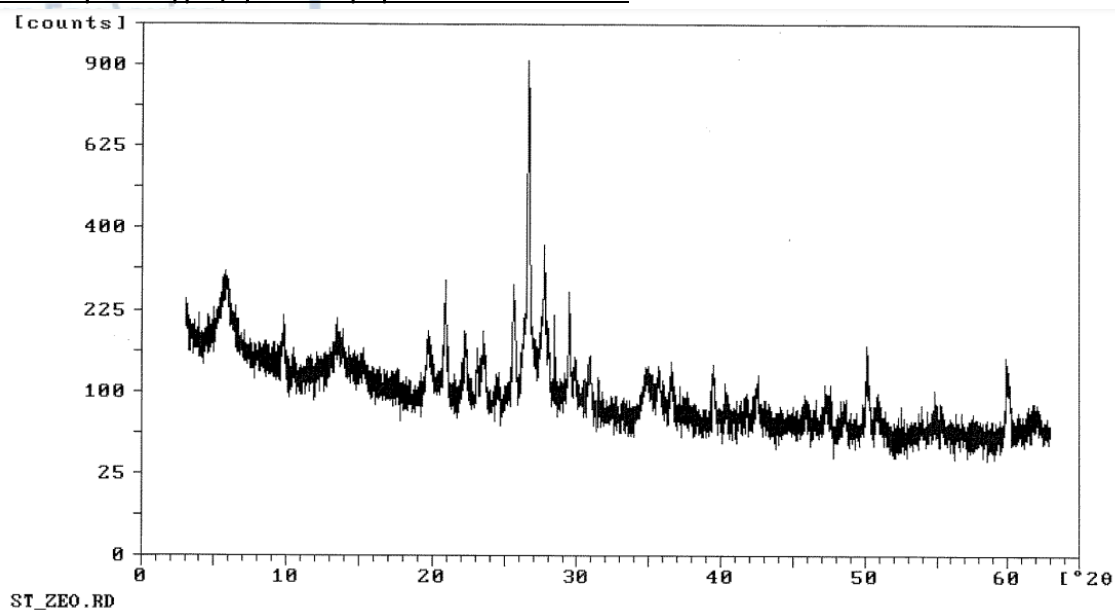
Ορυκτό	Πράξη	Αποτέλεσμα
Χαλαζίας	344/76,89	4,47
Ασβεστίτης	157/38,22	4,11
Αλβίτης	313/77,92	4,02
Μοντμοριλονίτης	135/54,99	2,45
Κλινοπτιλόλιθος	40/63,99	0,63
Σύνολο		15,68

Στον παρακάτω πίνακα, παρατίθεται η ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) του πρώτου δείγματος.

Πίνακας 15: Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) πρώτου δείγματος

Ορυκτό	Ποσοστό συμμετοχής
Χαλαζίας	25%
Ασβεστίτης	24%
Αλβίτης	23%
Μοντμοριλονίτης	14%
Κλινοπτιλόλιθος	4%
Σύνολο κρυσταλλικού μέρους	90%
Άμορφο υλικό (ηφαιστειακό γυαλί)	10%

5.3 Δεύτερο δείγμα, ζεολιθοφόρο κλαστικό υλικό



Εικόνα 15: Ακτινογράφημα δεύτερου δείγματος: ST_ZEO

Πίνακας 16: Παράμετροι/συνθήκες μέτρησης δεύτερου δείγματος

Sample identification	ST_ZEO
Diffractometer type	PW1710 BASED
Tube anode	Cu
Generator tension (kV)	35
Generator current (mA)	25
Wavelength Alpha 1 (Å)	1.54056
Wavelength Alpha 2 (Å)	1.54439
Intensity ratio (Alpha2/Alpha1)	0.500
Divergence slit	1°
Receiving slit	0.2
Monochromator used	No
Start angle (°2θ)	3.000
End angle (°2θ)	63.000
Step size (°2θ)	0.010
Maximum intensity	800.8900
Time per step (s)	0.500
Type of scan	Continuous
Peak positions defined by	Top of smoothed peak
Minimum peak tip width	0.00
Maximum peak tip width	1.00
Peak base width	2.00
Minimum significance	0.75
Number of peaks	39

Πίνακας 17: Αποτελέσματα μετρήσεων δεύτερου δείγματος

Angle(°2θ)	d value α1 (Å)	d value α2 (Å)	Peak width (°2θ)	Peak int (counts)	Back. int (counts)	Rel. int (%)	Signif.
5.780	15.2777	15.3157	0.400	121	161	15.1	3.58
9.825	8.9950	9.0174	0.100	64	130	8.0	1.12
10.425	8.4786	8.4997	0.080	20	123	2.5	0.85
13.470	6.5680	6.5843	0.080	85	114	10.6	0.81
15.285	5.7919	5.8063	0.120	38	106	4.8	0.83
17.730	4.9984	5.0108	0.050	31	96	3.9	0.90
19.720	4.4982	4.5094	0.100	81	90	10.1	0.86
20.900	4.2468	4.2574	0.160	169	88	21.1	6.33
22.300	3.9833	3.9932	0.200	83	86	10.3	3.69
23.135	3.8414	3.8509	0.100	52	85	6.5	1.74
23.570	3.7714	3.7808	0.140	83	85	10.3	1.78
24.535	3.6253	3.6343	0.320	21	83	2.6	1.57
25.660	3.4688	3.4774	0.080	182	81	22.8	1.37
26.650	3.3422	3.3505	0.070	801	81	100.0	3.88
26.695	3.3366	3.3449	0.030	740	81	92.4	0.90
27.725	3.2150	3.2229	0.030	286	79	35.7	2.30
28.045	3.1790	3.1869	0.060	100	77	12.5	0.85
28.455	3.1341	3.1419	0.050	114	77	14.3	2.36
29.455	3.0299	3.0375	0.030	182	76	22.8	0.78
29.870	2.9888	2.9962	0.160	50	76	6.3	1.20
30.895	2.8919	2.8991	0.200	62	74	7.8	2.47
31.500	2.8377	2.8448	0.050	37	74	4.6	0.90
33.195	2.6966	2.7033	0.120	10	71	1.2	0.77
34.890	2.5694	2.5758	0.240	49	69	6.1	1.22
35.710	2.5123	2.5185	0.240	49	69	6.1	1.22
36.585	2.4542	2.4603	0.200	61	67	7.6	2.78
39.480	2.2806	2.2863	0.120	55	64	6.8	1.88
40.345	2.2337	2.2392	0.240	18	64	2.3	0.83
42.495	2.1255	2.1308	0.160	41	62	5.1	1.15
45.875	1.9765	1.9814	0.160	22	61	2.8	1.25
47.220	1.9233	1.9280	0.060	41	59	5.1	0.80
47.595	1.9090	1.9137	0.060	42	59	5.3	1.13
48.555	1.8734	1.8781	0.320	21	56	2.6	1.24
50.160	1.8172	1.8217	0.100	81	53	10.1	1.57
50.890	1.7928	1.7973	0.160	31	52	3.9	0.80
54.925	1.6703	1.6744	0.160	20	53	2.5	1.88
57.985	1.5968	1.6007	0.480	8	50	1.1	0.86
59.950	1.5417	1.5456	0.120	69	49	8.6	1.80
62.020	1.4951	1.4989	0.480	20	49	2.5	1.28

Παρακάτω, δίδονται οι πράξεις εύρεσης της ποσοτικής συμμετοχής των ορυκτών.

Πίνακας 18: Υπολογισμός ποσοτικής συμμετοχής ορυκτών δεύτερου δείγματος

Ορυκτό	Πράξη	Αποτέλεσμα
Χαλαζίας	676/76,89	8,79
Αλβίτης	286/77,92	3,67
Ασβεστίτης	86/38,22	2,25
Μοντμοριλονίτης	121/54,99	2,20
Κλινοπτιλόλιθος	64/63,99	1,00
Κεροσίλβη	20/45,92	0,44
Σύνολο		18,35

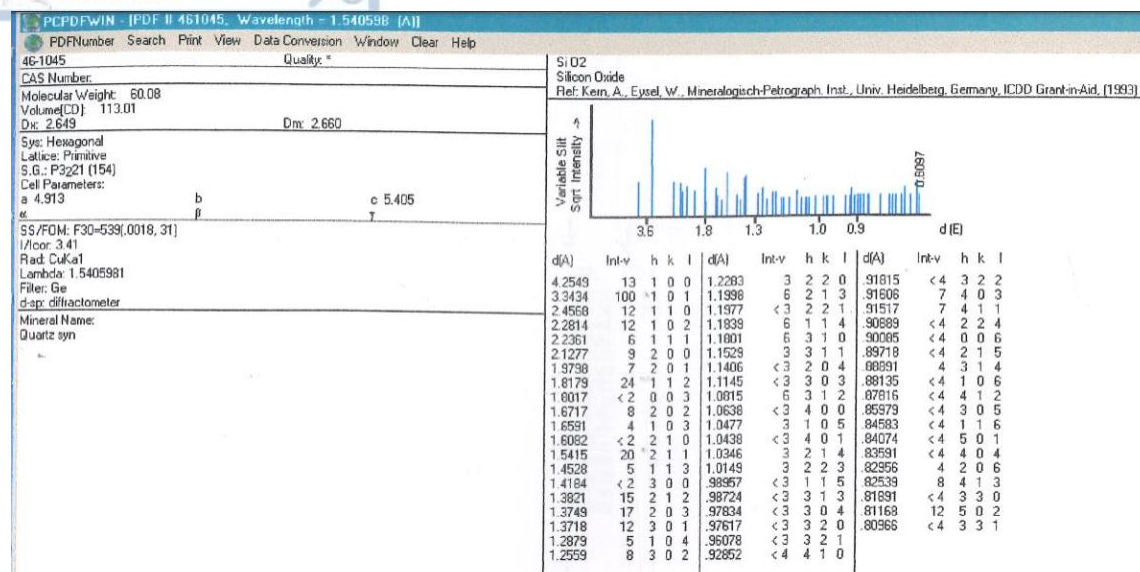
Στον ακόλουθο πίνακα, παρατίθεται η ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) του δεύτερου δείγματος.

Πίνακας 19: Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) δεύτερου δείγματος

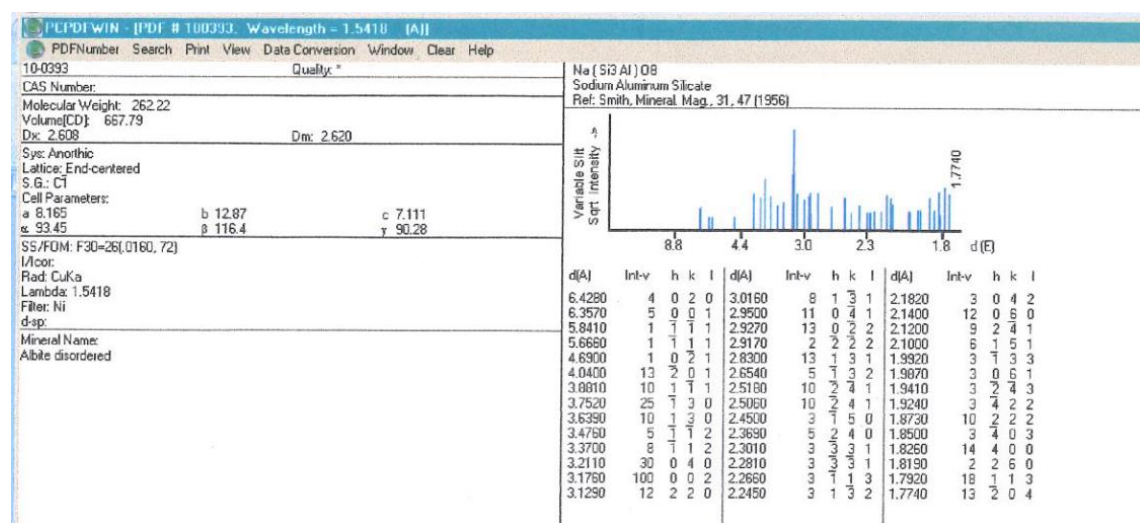
Ορυκτό	Ποσοστό συμμετοχής
Χαλαζίας	46%
Αλβίτης	19%
Ασβεστίτης	12%
Μοντμοριλονίτης	11%
Κλινοπτιλόλιθος	5%
Κεροσίλβη	2%
Σύνολο κρυσταλλικού μέρους	95%
Άμορφο υλικό (ηφαιστειακό γυαλί)	5%

5.4 Πίνακες πρότυπων καρτελών των αναγνωρισθέντων ορυκτών

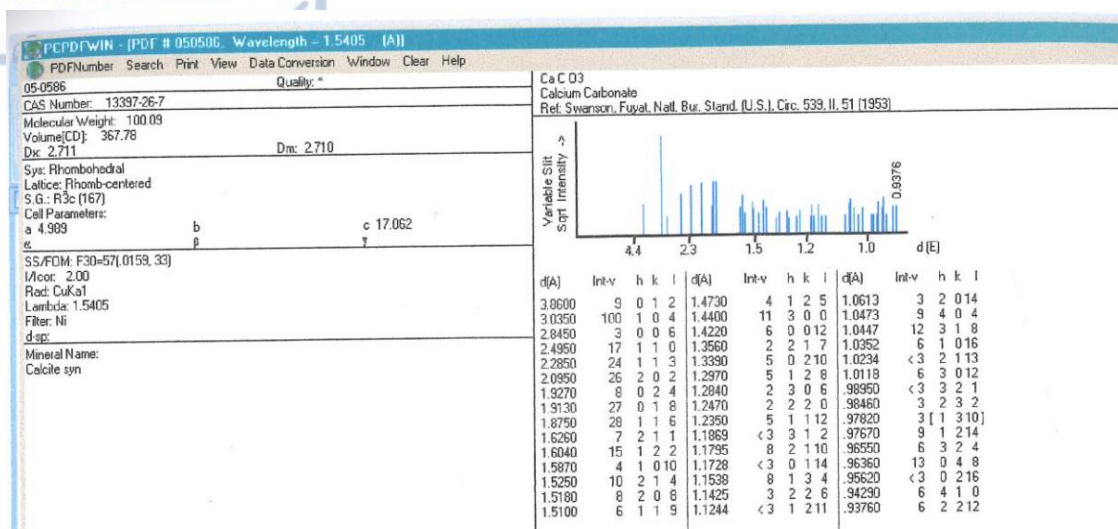
1) Χαλαζίας:



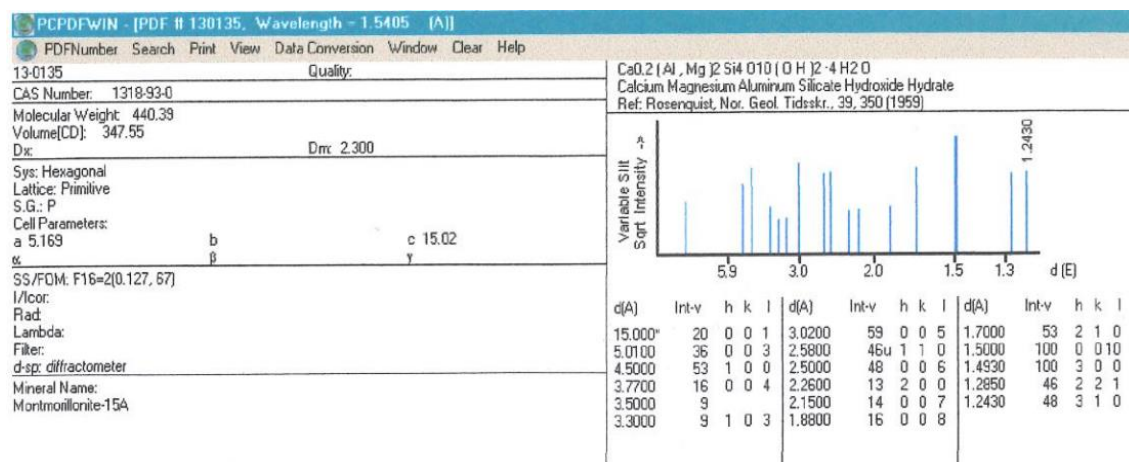
2) Αλβίτης:



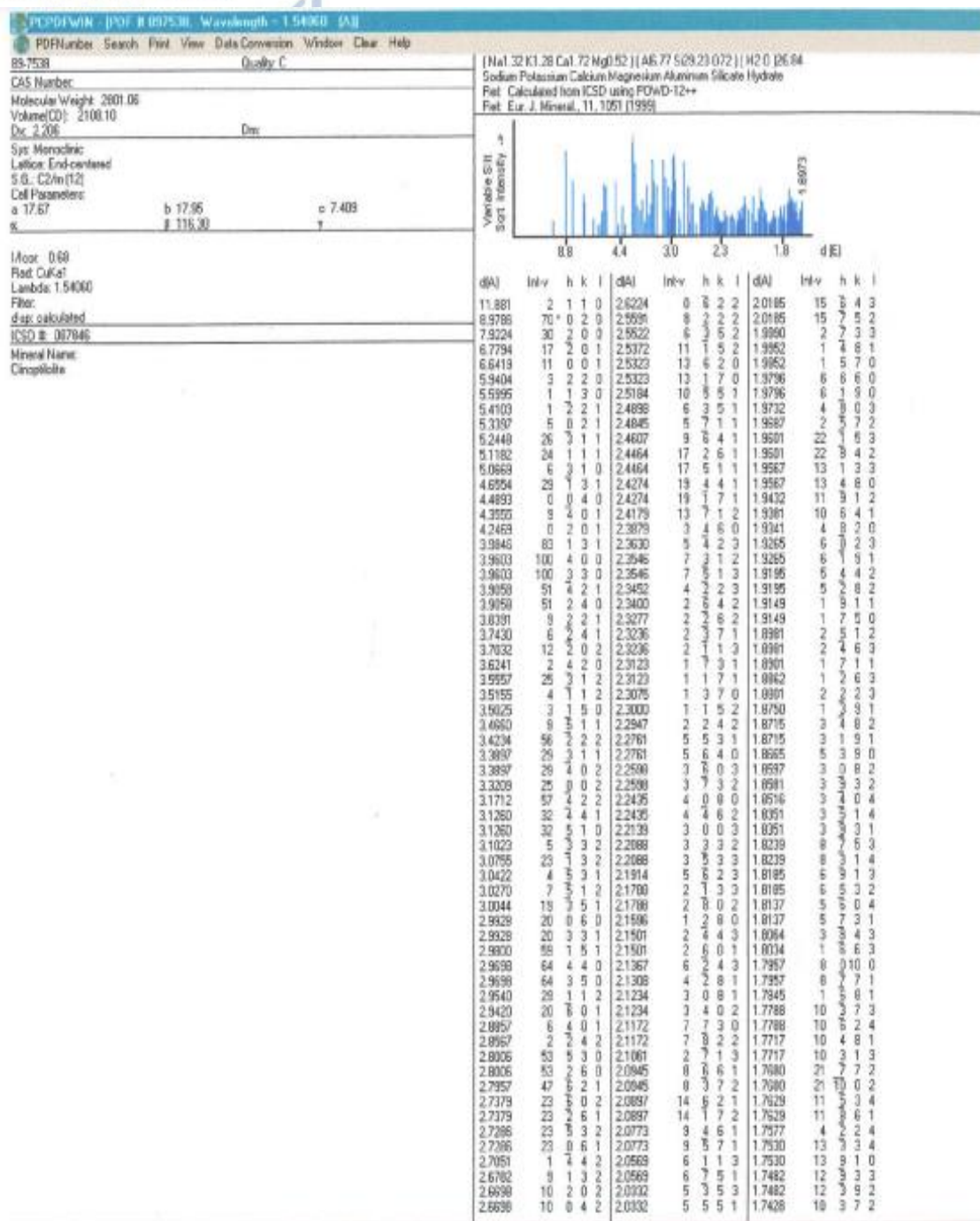
3) Αοβεσίτης:



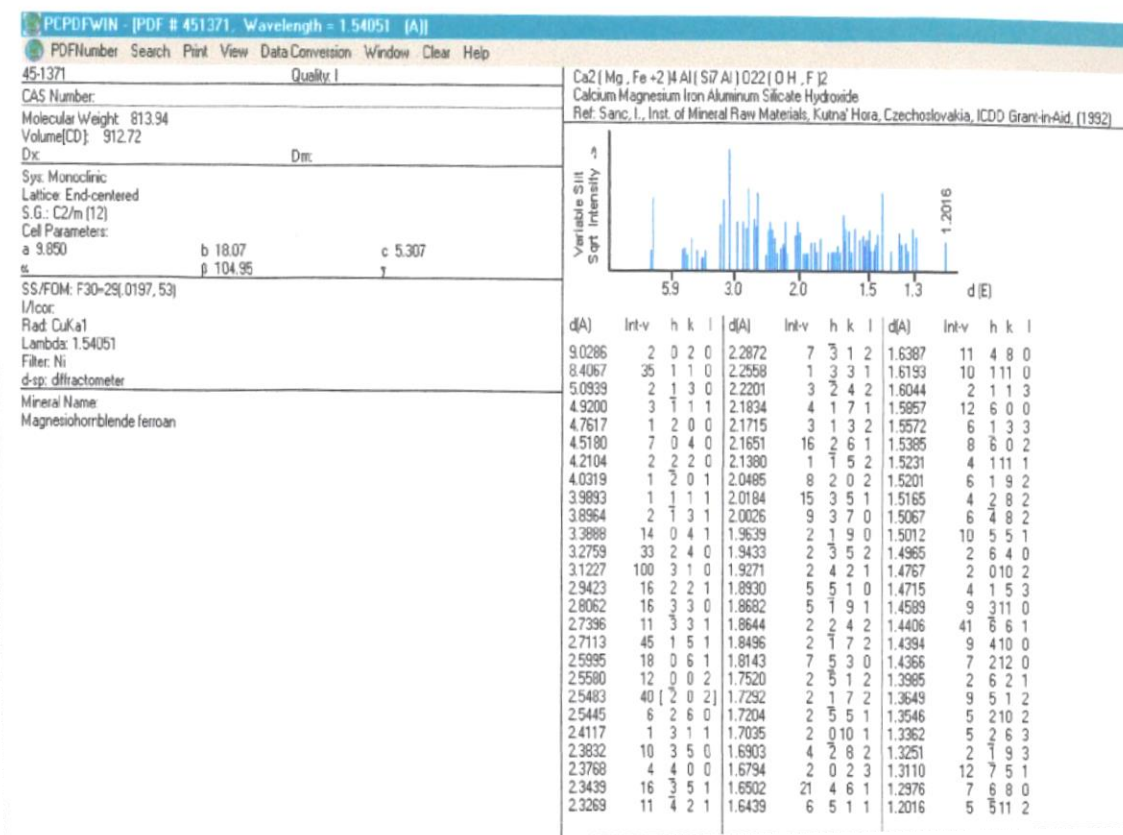
4) Μοντμοριλονίτης:



5) Κλινοπτιλόλιθος:



6) Κεροστίλβη:



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία, εξετάστηκαν δυο δείγματα κλαστικών υλικών προερχόμενα από σχηματισμούς ηφαιστειο-κλαστικών αποθέσεων. Η δειγματοληψία έλαβε χώρα στο νοτιοανατολικό τμήμα του Νομού Έβρου, στο χωριό Καβησός. Ερευνήθηκαν για τον καθορισμό της ορυκτολογικής τους σύστασης και των δυνητικών χρήσεων τους.

Από την περιθλασιμετρία ακτινών Χ διαπιστώθηκε ότι και στα δυο δείγματα ταυτοποιήθηκε η συμμετοχή ορυκτού της ομάδας των ζεόλιθων. Συγκεκριμένα, εντοπίστηκε ποσότητα κλινοπτιλόλιθου με συμμετοχή 4 και 5% κ.β., αντίστοιχα.

Πιο αναλυτικά, και στα δυο δείγματα τη μεγαλύτερη συμμετοχή κατέχει ο χαλαζίας με ποσοστό 25% στο πρώτο και 46% κ.β. στο δεύτερο, όπου κυριαρχεί με μεγάλη διαφορά από το επόμενο ορυκτό. Ακολουθεί ο αλβίτης, ορυκτό της ομάδας των πλαγιόκλαστων, συμμετέχοντας με 23% στο πρώτο δείγμα και 19% κ.β. στο δεύτερο. Έπειτα εντοπίστηκε το μοναδικό μη πυριτικό ορυκτό των δειγμάτων, ο ασβεστίτης, με τιμή 24% στο πρώτο και 12% κ.β. στο δεύτερο δείγμα. Στη συνέχεια, παρατηρήθηκε ο μοντμοριλονίτης, ορυκτό της ομάδας του σμεκτίτη με συμμετοχή 14% και 11% κ.β., αντίστοιχα. Τέλος, στο δεύτερο δείγμα εντοπίστηκε και μικρή ποσότητα κεροσίλβης, ορυκτό της ομάδας των αμφίβολων με 2% κ.β. συμμετοχή.

Εν κατακλείδι, λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω ποσοστά, εξάγεται το συμπέρασμα ότι το υπό μελέτη κλαστικό υλικό, δε δύναται να χρησιμοποιηθεί για εμπορικούς σκοπούς εξαιτίας της αρκετά χαμηλής, έως πτωχής παρουσίας του κλινοπτιλόλιθου στο πέτρωμα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνόγλωσση:

- Αποστολόπουλου Μ. 2015. Καταλυτική διάσπαση κ-βουτανίου με την χρήση ζεόλιθων. *Διπλωματική εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.*
- Καντηράνης Ν. 2017. Ζεολιθοφόρα πετρώματα, εμφανίσεις, ιδιότητες, χρήσεις. *Σημειώσεις μαθήματος, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.*
- Καντηράνης Ν., Στεργίου Χ.Α., Φιλιππίδης Α. και Δρακούλης Α., 2004. Υπολογισμός του ποσοστού του άμορφου υλικού με τη χρήση περιθλασιογραμμάτων ακτίνων-Χ. *10ο Διεθνές Συνέδριο Ε.Γ.Ε., Θεσσαλονίκη, Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 36/1: 446-453.*
- Κωνσταντοπούλου Σ. 2012. Σύνθεση και χαρακτηρισμός ζεόλιθου για περιβαλλοντικές εφαρμογές. *Μεταπτυχιακή εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.*
- Μυτιγλάκη Χ. 2014. Δεσμευτική ικανότητα φυσικών ζεόλιθων της ν. Σάμου και πιθανές χρήσεις τους. *Διπλωματική εργασία, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.*
- Νικολαΐδου Ζ. 2020. Φυσικοί Ζεόλιθοι: ένα ελκυστικό υλικό για την απομάκρυνση ρύπων από υδατικό περιβάλλον. *Διεθνή βιβλιογραφικά δεδομένα, απόψεις και προοπτικές στην Ελλάδα. Διπλωματική εργασία, Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας Ε.Α.Π.*
- Παπαδημητρίου Ε. 2010. Καθαρισμός βιομηχανικών υγρών αποβλήτων βιομηχανίας μετάλλου με τη χρήση ζεόλιθων. *Διπλωματική εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.*
- Περράκη Θ. Βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα, Ζεόλιθοι. *Σημειώσεις Μαθήματος, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων- Μεταλλουργών Ε.Μ.Π.*
- Πέτρου Κ. 2013. Σύνθεση και χαρακτηρισμός ζεόλιθου για απομάκρυνση οργανικών ρύπων. *Διπλωματική εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.*
- Τσιραμπίδης Α. 2005. Ο ορυκτός πλούτος της Ελλάδος. Εκδόσεις Γιαχούδη, Θεσσαλονίκη.
- Τσιραμπίδης Α. 2008. Ιζηματογενή πετρώματα. Εκδόσεις Γιαχούδη, Θεσσαλονίκη.
- Φιλιππίδης Α. 2006. Εφαρμοσμένη και περιβαλλοντική γεωχημεία. *Σημειώσεις μαθήματος, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.*
- Φιλιππίδης Α. 2017. Ζεόλιθος: προδιαγραφές και χρήσεις. *Σημειώσεις μαθήματος, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.*
- Φιλιππίδης Α. και 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, 5 Μαΐου 2015, Δράμα.
- Φιλιππίδης Α., Καντηράνης Ν. 2005. Βιομηχανικές, αγροτικές, κτηνοτροφικές και περιβαλλοντικές χρήσεις των φυσικών ζεόλιθων της Θράκης, Δελτίο Ελληνικής γεωλογικής εταιρίας, τόμος XXXVII, 90-101
- Φιλιππίδης Α., Καντηράνης Ν. 2012. Ορυκτές πρώτες ύλες και περιβάλλον. *Σημειώσεις μαθήματος, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.*

Φιλιππίδης Α., Κασώλη-Φουρναράκη Α., Χαριστός Δ., Τσιραμπίδης Α. 1997. Οι Ελληνικοί ζεόλιθοι ως μέσο απομάκρυνσης από το νερό ιχνοστοιχείων και ρύθμισης του pH.
Χριστοφίδης Γ., Σολδάτος Τ., 2011. Οπτική ορυκτολογία. Εκδόσεις Γιαχούδη, Θεσσαλονίκη

Ξενόγλωσση:

- Akimkhan, A. M., 2012. Structural and Ion-Exchange Properties of Natural Zeolite. Ion Exchange Technologies, pp.261–282.
- Aytas, S., Akyil, S. and Eral, M., 2004. Adsorption and thermodynamic behavior of uranium on natural zeolite. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 260(1), pp.119–125
- Barrer R. M. 1982. Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Academic Press, London.
- Blalock, D., 2005. Zeolites Summer School In Energy And Environmental Catalysis University Of Limerick, July 2005.
- Byrappa, K. and Yoshimura, M., 2010. Handbook Of Hydrothermal Technology. Park Ridge, N.J: Noyes Publications.
- Calvo, B., Canoira, L., Morante, F., Martínez-Bedia, J.M., Vinagre, C., García-González, J.E., Elsen, J., Alcantara, R., 2009. Continuous elimination of Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, H⁺ and NH₄⁺ from acidic waters by ionic exchange on natural zeolites. Journal of Hazardous Materials, 166, pp.619–627.
- Colin S. Cundy, Paul A. Cox, 2005: The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. Microporous and Mesoporous Materials 82 (2005) 1–78.
- Di Renzo, F. and Fajula, F., 2005. Introduction to molecular sieves: trends of evolution of the zeolite community. Studies in Surface Science and Catalysis, 157, pp.1–12.
- Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R., 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. Journal of Colloid and Interface Science, 280, pp.309–314
- Favvas, E., Tsanaktsidis, C., Sapalidis, A., Tzilantonis, G., Papageorgiou, S. and Mitropoulos, A., 2016. Clinoptilolite, a natural zeolite material: Structural characterization and performance evaluation on its dehydration properties of hydrocarbon-based fuels. Microporous and Mesoporous Materials, 225, pp.385–391.
- Filippidis A. 2010. Environmental, industrial and agricultural applications of Hellenic Natural Zeolite, Hellenic Journal of Geosciences, vol. 45, 91-100
- Filippidis, A. and Kantiranis, N., 2007. Experimental neutralization of lake and stream waters from N. Greece using domestic HEU-type rich natural zeolitic material. Desalination, 213(1–3), pp.47–55.
- Filippidis, A., 2010. Purification of municipal wastewaters and production of odorless and cohesive zeo-sewage sludge, using Hellenic Natural Zeolite. Proceedings of the XIX

CBGA Congress. Thessaloniki: Scientific Annals, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, pp.55–62.

- Filippidis, A., 2016. Applications of the Hellenic Natural Zeolite (HENZA) and specifications of zeolitic tuffs. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 50(4), pp.1809–1819.
- Filippidis, A., Kantiranis, N. and Tsirambides, A., 2016. The mineralogical composition of thrace zeolitic rocks and their potential use as feed additives and nutrition supplements. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 50(4), pp.1820–1828.
- Filippidis, A., Kantiranis, N., Stamatakis, M., Drakoulis, A. and Tzamos, E., 2007. The cation exchange capacity of the Greek zeolitic rocks. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 40(2), p.723.
- Filippidis, A., Tziritis, E., Kantiranis, N., Tzamos, E., Gamaletsos, P., Papastergios, G. and Philippidis, S., 2015. Application of Hellenic Natural Zeolite in Thessaloniki industrial area wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment*, 57(42), pp.19702–19712.
- Georgiev D., Bogdanov B., Angelova K., Markovska I., Hristov Y., 2009. Synthetic zeolites – Structure, Classification, current trends in zeolite synthesis, review. *International science conference*, June 2009, Stara Zagora, Bulgaria.
- González, M., Cesteros, Y. and Salagre, P., 2011. Comparison of dealumination of zeolites beta, mordenite and ZSM–5 by treatment with acid under microwave irradiation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 144(1–3), pp.162–170.
- Inglezakis, V.J., Grigoropoulou, H.P., 2001. Applicability of simplified models for the estimation of ion exchange diffusion coefficients in zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science* 234, 434–441.
- Kantiranis N., Chrissafis C., Philippidis A. and Paraskevopoulos K.M., 2006. Thermal distinction of HEU-type mineral phases contained in Greek zeolite-rich volcanoclastic tuffs. *European Journal of Mineralogy*, 18: 509–516.
- Kirov G.N., Philippidis A., Tsirambidis A., Tzvetanov R.G., and Kassoli-Fournaraki A., 1990. Zeolite-bearing rocks in Petrota area (Eastern Rhodope Massif, Greece), *Geologica Rhodopica*, 2, 500–511.
- Kosinov, N., Auffret, C., Borghuis, G., Sripathi, V. and Hensen, E., 2015. Influence of the Si/Al ratio on the separation properties of SSZ–13 zeolite membranes. *Journal of Membrane Science*, 484, pp.140–145.
- Moshoeshe, M., Nadiye–Tabbiruka, M. and Obuseng, V., 2017. A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. *American Journal of Materials Science*, 7(5), pp.196–221.
- Polat, E., Karaca, M., Demir, H. and Onus, A., 2004. Use of Natural Zeolite (Clinoptilolite) in Agriculture. *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research*, 12, pp.183–189.
- Ruthven, D.M., 1984. Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Sheppard R.A., 1973. Zeolites in sedimentary rocks. Professional Paper 820, US Geological Survey, pp. 689–695.
- Smical, I., 2011. Properties of natural zeolites in benefit of nutrition and health. *International Journal of the Bioflux Society*, 3(2), pp.51–57.



Stamatakis, M., Hall, A. and Hein, J., 1996. The zeolite deposits of Greece. *Mineralium Deposita*, 31(6), pp.473–481.

Tsirambides A., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A., and Soldatos K., 1989. Preliminary results on clinoptilolite-containing volcanoclastic sediments from Metaxades, NE Greece, *Bull. Geol. Soc. Greece*, 23, 451-460.

van Bekkum H., Flanigen E.M., Jacobs P.A, Jansen J.C., 2006. Introduction to Zeolite science and practice, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 137, Elsevier.

Wang, C., Leng, S., Guo, H., Yu, J., Li, W., Cao, L. and Huang, J., 2019. Quantitative arrangement of Si/Al ratio of natural zeolite using acid treatment. *Applied Surface Science*, 498, 143874.

Wang, S. and Peng, Y., 2010. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), pp.11–24.

Zhai, D., Liu, Y., Zheng, H., Zhao, L., Gao, J., Xu, C. and Shen, B., 2017. A first-principles evaluation of the stability, accessibility, and strength of Brønsted acid sites in zeolites. *Journal of Catalysis*, 352, pp.627–637.

Διαδικτυακές πηγές:

<http://www.iza-online.org/>

<http://www.spec2000.net/09-xrd.htm>