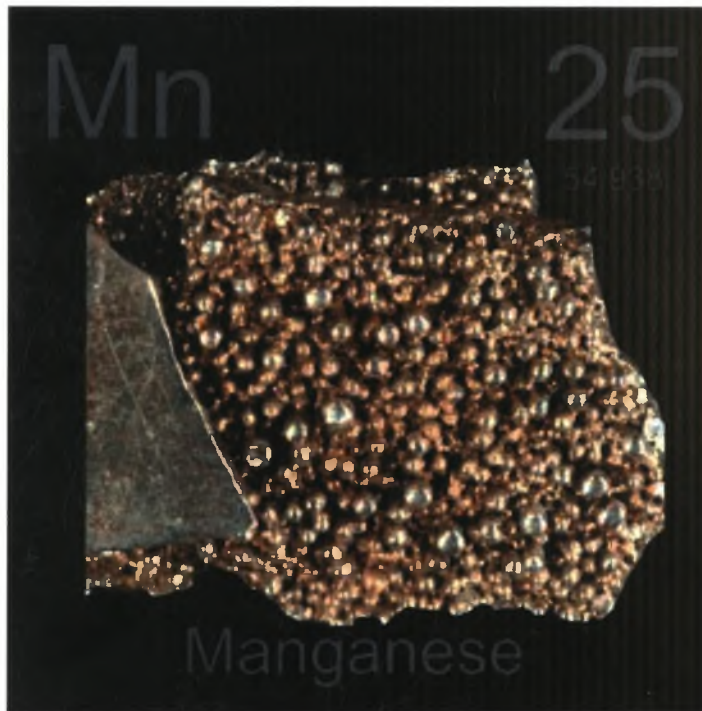




ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ

**« Μελέτη της προσρόφησης του Μαγγανίου από εδαφικά
υλικά »**



ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΑΡΓΥΡΗ ΘΕΟΔΩΡΑ

Επιβλέπων : Ανθούλα Δημήρκου

Βόλος, Ιούνιος 2010



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ & ΚΕΝΤΡΟ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 8787/1
Ημερ. Εισ.: 13-09-2010
Δωρεά: Συγγραφέα
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΦΠΑΠ
2010
ΑΡΓ



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

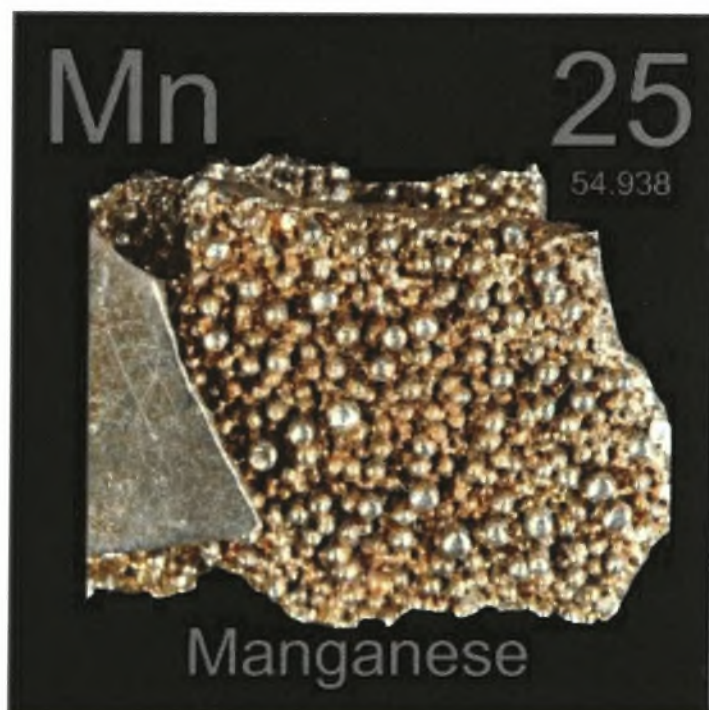
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ

« Μελέτη της προσρόφησης του Μαγγανίου από εδαφικά υλικά »



ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΑΡΓΥΡΗ ΘΕΟΔΩΡΑ

Επιβλέπων : Ανθούλα Δημήρκου

Βόλος, Ιούνιος 2010

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θεωρώ υποχρέωση μου να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα Καθηγήτριά μου κ. Ανθούλα Δημήρκου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και διευθύντρια του Εργαστηρίου Εδαφολογίας για την πολύτιμη βοήθεια και αμέριστη συμπαράσταση κατά τη διάρκεια των σπουδών μου. Η συμβολή της υπήρξε καθοριστική στη συγγραφή και επιτυχή ολοκλήρωση της παρούσας προπτυχιακής διατριβής.

Θερμά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή μου κ. Νικόλαο Δαναλάτο, Καθηγητή του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και μέλος Συμβουλευτικής Επιτροπής για την πολύτιμη και ουσιαστική βοήθεια που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια με τη διδασκαλία του.

Θεωρώ υποχρέωση μου να ευχαριστήσω θερμά την Δρ. Ευαγγελία Γκόλια, Διδάσκουσα με Π.Δ. 407/80, μέλος Συμβουλευτικής Επιτροπής που μου συμπαραστάθηκε και ήταν δίπλα μου σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου και η οποία με τις χρήσιμες συμβουλές μου παρείχε πολύτιμη βοήθεια.

Θερμά θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την κ. Τσακμάκη Φωτεινή για τις χρήσιμες συμβουλές τους και υποδείξεις αλλά και για το χρόνο που αφιέρωσαν κατά τη διάρκεια πραγματοποίησης της διατριβής μου.

Τέλος, θερμά θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την συνεχή πνευματική και υλική υποστήριξη που μου προσέφεραν σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

« Μελέτη της προσρόφησης του Μαγγανίου από εδαφικά υλικά».....	1
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	2
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ.....	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	6
1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	7
1.1 Ζεόλιθος.....	7
1.1.1 Δομή.....	7
1.1.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες.....	8
1.1.3 Χημισμός.....	9
1.1.4 Ζεόλιθοι ανά τον κόσμο.....	10
1.1.5 Ζεόλιθοι στην Ελλάδα.....	11
1.1.6 Χρήσεις Ζεόλιθων.....	13
1.2 Γκαιτίτης.....	17
1.3 Μαγγάνιο.....	20
1.3.1 Εισαγωγή.....	20
1.3.2 Προέλευση του μαγγανίου.....	20
1.3.3 Χημική συμπεριφορά του μαγγανίου στο έδαφος.....	21
1.3.4 Οξειδοαναγωγικά ζεύγη του μαγγανίου.....	23
1.3.5 Μέθοδοι προσδιορισμού του μαγγανίου στο έδαφος.....	32
1.3.6 Το μαγγάνιο στο σύστημα έδαφος-φυτό.....	33
1.3.7 Χαρακτηριστικές εικόνες τοξικότητας και τροφοπενιών μαγγανίου σε διάφορα φυτά.....	36
1.4 Αρχές φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης.....	43
1.5 Ισόθερμες και μοντέλα προσρόφησης.....	44
2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	51
2.1 Υλικά προσρόφησης.....	51
2.1.1 Γκαιτίτης.....	51
2.1.2 Ζεόλιθος.....	51
2.1.3 Σύστημα I (εν τω γενάσθαι).....	51
2.1.4 Σύστημα II.....	52

2.2 Διαδικασία πειράματος.....	52
3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	54
3.1 Προσρόφηση μαγγανίου από τα τέσσερα εδαφοβελτιωτικά.....	54
3.1.1 Προσρόφηση μαγγανίου από τα τέσσερα εδαφοβελτιωτικά: όταν η συγκέντρωση Mn στο διάλυμα κυμαίνεται από 1,6-8 μg Mn/ml.....	54
3.1.2 Προσρόφηση μαγγανίου από τα τέσσερα εδαφοβελτιωτικά όταν η συγκέντρωση Mn στο διάλυμα κυμαίνεται από 8-48μg Mn/ml.....	57
3.1.3 Προσρόφηση μαγγανίου από τα τέσσερα εδαφοβελτιωτικά όταν η συγκέντρωση Mn στο διάλυμα κυμαίνεται από 48-80 μg Mn/ml.....	60
3.2 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης Mn στις ισόθερμες Langmuir, Freudlich και Temkin	66
3.2.1 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης Mn από το Ζεόλιθο στις ισόθερμες Langmuir, Freudlich και Temkin	66
3.2.2 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης Mn από το Γκαιτίτη στις ισόθερμες Langmuir, Freudlich και Temkin.....	69
3.2.3 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης Mn από το Σύστημα I (Z-G-R) στις ισόθερμες Langmuir, Freudlich και Temkin.....	71
3.2.4 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης Mn από το Σύστημα II (Z-G-Y) στις ισόθερμες Langmuir, Freudlich και Temkin.....	73
4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	76
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	78

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διατριβής ήταν η εύρεση μεθόδων φιλικών προς το περιβάλλον αποκατάστασης εδαφών και υδάτων επιβαρυνμένων με Μαγγάνιο (Mn). Για τον σκοπό αυτό ως φυσικά υλικά χρησιμοποιήθηκαν ο Ζεόλιθος, ο Γκαιτίτης και δυο Συστήματα αυτών. Το Σύστημα I(Z-G-R) και το Σύστημα II(Z-G-Y) παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο από Γκαιτίτη και Ζεόλιθο σε διαφορετικές αναλογίες και κάτω από ορισμένες συνθήκες.

Για κάθε υλικό μελετήθηκε η συμπεριφορά του σε πειράματα προσρόφησης, σε διαλύματα εννέα διαφορετικών συγκεντρώσεων (1,6 - 3,2 - 4,8 - 8 - 32 - 48 - 64 - 72 - 80 μg Mn/ml). Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των Μαγγανίου (Mn) πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της ατομικής απορρόφησης με φλόγα.

Τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού έδωσαν τις γραμμικές συναρτήσεις της προσροφούμενης ποσότητας Mn (μg Mn/g ουσίας) από κάθε εδαφοβελτιωτικό σε συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης Mn ($C_0 = \mu\text{g Mn/ml}$) και της συγκέντρωσης στην ισορροπία ($C = \mu\text{g Mn/ml}$). Επίσης έδωσαν τη μέγιστη τιμή προσρόφησης του Mn από κάθε γραμμάριο των ανωτέρων εδαφοβελτιωτικών. Συγκεκριμένα, την μεγαλύτερη προσρόφηση παρουσιάζει το Σύστημα I (Z-G-R) με 39556,9 μg Mn/g και ακολουθεί κατά φθίνουσα σειρά ο Γκαιτίτης (G) με 39411,9 μg Mn/g, το Σύστημα II (Z-G-Y) με 39000 μg Mn/g και ο Ζεόλιθος (Z) με 38926,9 μg Mn/g.

Από την προσαρμογή των πειραματικών μας δεδομένων στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin προέκυψε ότι τα πειραματικά μας δεδομένα είχαν πολύ καλή προσαρμογή στην Freundlich και Temkin, όχι όμως στην Langmuir.

Από τα αποτελέσματα του πειράματος και γνωρίζοντας στο μέλλον το μέγεθος της ρύπανσης εδαφών ή υδάτων και του ποσού που διατίθεται για την αντικατάστασή τους, μπορεί να προσδιοριστεί η ποσότητα και το καταλληλότερο από τα ανωτέρω εδαφοβελτιωτικά για την συγκεκριμένη αποκατάσταση.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν έναν από τους πιο επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος γιατί τόσο σε μεταλλική κατάσταση όσο και οι ενώσεις αυτών, δεν αποικοδομούνται, αλλά παραμένουν αναλλοίωτα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Ειδικότερα από τα 70 περίπου μέταλλα που χαρακτηρίζονται σαν βαρέα (στοιχεία με ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη από 6g cm^{-3}), αυξημένο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα 20 από αυτά, τα οποία στην πλειοψηφία τους θεωρούνται απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία σε μικροποσότητες (ιχνοστοιχεία) για τα φυτά και τα ζώα αλλά μπορούν να καταστούν πολύ επικίνδυνα όταν οι συγκεντρώσεις τους ξεπεράσουν μια ανώτατη τιμή.

Ο Γκαιτίτης και ο Ζεόλιθος είναι φυσικά υλικά τα οποία απαντώνται σε μεγάλη συχνότητα στη φύση τόσο ως ορυκτά όσο και σαν συστατικά των εδαφών. Ο Γκαιτίτης στα εδάφη προκύπτει σαν δευτερογενές υλικό της αποσάθρωσης. Μέσω των εδαφογενετικών διεργασιών ο Γκαιτίτης μπορεί να σχηματιστεί πάνω στο ζεόλιθο που υπάρχει στο έδαφος με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός συστήματος των δύο υλικών. Δυο συστήματα Ζεολίθου - Γκαιτίτη που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο κάτω από διαφορετικές συνθήκες χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη.

Η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων και γενικά των κατιόντων από ένα υλικό, εξαρτάται από τη συγκέντρωση του κατιόντος, το pH, την ιοντική ισχύ του διαλύματος καθώς και την φάση του προσροφηθέντος ιόντος.

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της προσρόφησης που παρουσιάζουν τα προαναφερθέντα φυσικά υλικά Γκαιτίτης, Ζεόλιθος, Σύστημα I (Z-G-R) και Σύστημα II (Z-G-Y) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις μαγγάνιου, με σκοπό την αξιολόγηση των υλικών αυτών ως βελτιωτικών σε εδάφη ή ύδατα ρυπασμένων με μαγγάνιο.

1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

1.1 Ζεόλιθος



Εικόνα 1.1. Το ορυκτό ζεόλιθος (υπό μορφή πούδρας)

Οι ζεόλιθοι είναι αργιλλοπυριτικά ορυκτά μιας ευρείας ομάδας ένυδρων αργιλλοπυριτικών ορυκτών με στενές ομοιότητες στη χημική σύνθεση και τη βασική κρυσταλλική δομή. Χαρακτηρίζονται από ένα τρισδιάστατο αργιλλοπυριτικό πλέγμα όπου υπάρχουν κατιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών κυρίως Na^+ και Ca^{2+} καθώς και μεγάλες ποσότητες H_2O που εισέρχονται στα κενά του πλέγματος. Πολλοί ζεόλιθοι τήκονται με ταυτόχρονη αύξηση του όγκου τους. Η ιδιότητα αυτή έγινε γνωστή από τον Σουηδό ορυκτολόγο Barol Axel Fredrick Gronstedt ο οποίος ανακάλυψε το 1756 καλά σχηματισμένους κρυστάλλους και τους ονόμασε ζεόλιθους από τις ελληνικές λέξεις «ζέω» και «λίθος» δηλαδή αναβράζουσες πέτρες.

1.1.1 Δομή

Το κύριο δομικό στοιχείο των ζεόλιθων είναι ένα τετράεδρο από τέσσερα οξυγόνα που περιστοιχίζουν ένα μικρό άτομο πυριτίου ή αργιλίου. Το δομικό πλέγμα των

ζεολίθων συνίσταται από τετραέδρα SiO_4 και AlO_4 έτσι ώστε κάθε οξυγόνο να βρίσκεται μεταξύ δύο τετραέδρων.

Η ατομική αναλογία του οξυγόνου προς τα άτομα του αργιλίου και του πυριτίου είναι ίση με δύο. Επειδή το Al έχει ένα λιγότερο αρνητικό φορτίο απ' ό τι το Si το πλέγμα έχει ένα αρνητικό σθένος το οποίο εξισορροπείται από την ιονική ανταλλαγή. Κάθε ιόν K^+ και Na^+ μπορεί να εξισορροπήσει ένα Al αλλά κάθε ιόν Ca^{+2} με δύο θετικά σθένη μπορεί να εξισορροπήσει δύο Al. Αστρίοι και αστριοειδή έχουν παρόμοια δομικά πλέγματα αλλά η δομή τους είναι πιο συμπαγής από αυτή των ζεολίθων (Gottardi, G. 1985).

Οι δομές των ζεολίθων ομαδοποιούνται ανάλογα με το είδος των συνδέσεων μεταξύ των τετραέδρων σε:

- Συνδέσεις που είναι σχεδόν συγκεντρωμένες σε μια κρυσταλλογραφική διεύθυνση.
- Συνδέσεις συγκεντρωμένες σε ένα επίπεδο
- Συνδέσεις ομοιόμορφα κατανεμημένες προς τις τρεις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις.

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν ο νατρόλιθος, ο mesolite, ο σολεσίτης και ο τομσονίτης.

Στην δεύτερη κατηγορία ανήκουν ο ευλανδίτης, ο σωλβίτης, ο brewsterite.

Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι στο πλέγμα των ζεολίθων υπάρχουν κενοί χώροι, «κανάλια», μέσα στα οποία εισέρχονται τα μόρια νερού και κατιόντα που συγκρατούνται ασθενώς στο πλέγμα με αποτέλεσμα να μπορούν να αποσπασθούν και να αντικατασταθούν από άλλα ιόντα, χωρίς διάρρηξη των δεσμών του πλέγματος (Gottardi, G. 1985).

1.1.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Οι ζεόλιθοι όταν είναι καθαροί είναι άχρωμοι ή λευκοί. Συχνά όμως λόγω της παρουσίας σε λεπτομερή διασπορά οξειδίων του σιδήρου και άλλων προσμίξεων παρουσιάζονται έγχρωμοι. Η πυκνότητα τους ποικίλει από 2 έως 2,3 gr cm^{-3} εκτός των πλούσιων σε Ba ζεολίθων στους οποίους η πυκνότητα κυμαίνεται μεταξύ 2,5 και 2,8 gr cm^{-3} . Ο δείκτης διάθλασης των διαφόρων μελών της ομάδας κυμαίνεται μεταξύ 1,47 και 1,52 (http²).

Μεγάλο ενδιαφέρον προκάλεσε η παρουσία μεγάλων κενών χώρων και καναλιών στο πλέγμα των ζεολίθων. Όταν το νερό αποβληθεί, οι χώροι αυτοί είναι δυνατόν να πληρωθούν με διάφορες αερίωδεις ουσίες, όπως αμμωνία, ατμούς ιωδίου ή ακόμα και ατμούς υδραργύρου, π.χ. ο τοσμονίτης απορροφά την αιθυλική αλκοόλη και την ισοπροπυλική αλκοόλη. Η διεργασία αυτή εξαρτάται από το εκάστοτε είδος ζεολίθου. Ειδικότερα μόρια που έχουν μεγαλύτερη διάμετρο από αυτή των καναλιών δεν μπορούν να μπουν στα κοιλώματα της δομής των ζεολίθων και έτσι είναι αδύνατον να προσροφηθούν. Σε αυτή την απλή αρχή βασίζεται η γνωστή εφαρμογή πολλών ζεολίθων ως «μοριακά κόσκινα» που χρησιμοποιούνται κυρίως για τον διαχωρισμό αέριων μειγμάτων (Gottardi, G. 1985).

Το εύρος των καναλιών όμως δεν είναι η μόνη προϋπόθεση για την διαπερατότητα αφού η παρουσία πολλών κατιόντων μπορεί, να φράξει τα κανάλια ενώ η μοριακή και η ιοντική διάχυση επηρεάζονται από το προσροφημένο νερό. Γενικά η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων ελαττώνεται με την απώλεια νερού.

Με εξαίρεση τον ανάλκιμο και τον νατρόλιθο στους περισσότερους πυριτικούς ζεολίθους το K^+ και το Na^+ τείνουν να είναι πιο εύκολα ανταλλάξιμα από το Ca^{+2} αφού είναι μονοσθενή κι έτσι συγκρατούνται με ασθενέστερο ηλεκτροστατικό φορτίο.

Στους περισσότερους ζεολίθους σε κάθε μόριο νερού αντιστοιχεί ένας αριθμός από πιθανές θέσεις στο εσωτερικό του πλέγματος κι αυτό μπορεί να μετακινείται από τη μία στην άλλη. Γενικά οι ασβεστούχοι ζεολίθοι απορροφούν περισσότερο νερό, και στον χαβαζίτη, τον ευλανδίτη και τον στιλβίτη, το νερό συγκρατείται ευκολότερα όταν αυτοί έχουν στο πλέγμα τους Ca^{+2} και όχι K^+ (Gottardi, G. 1985).

1.1.3 Χημισμός

Οι περισσότεροι ζεολίθοι δείχνουν μια θεωρητική διαφοροποίηση στη χημική σύνθεση συμπεριλαμβανομένης και της διαφοροποίησης στην περιεκτικότητα σε νερό, την περιεκτικότητα των κατιόντων και τον λόγο Si/ Al. Τα περισσότερα συνηθισμένα κατιόντα στους φυσικούς ζεολίθους είναι το K^+ , το Na^+ και το Ca^{+2} . Βάριο, στρόντιο και μαγνήσιο βρίσκονται εντούτοις σε μερικούς ζεολίθους. Το βάριο είναι υψηλής ενέργειας κατιόν στο Harmotone των ζεολίθων (Kuzvart, M. 1984).

Αν και το K περιέχεται σε πολλούς ζεολίθους γενικά δεν είναι υψηλής ενέργειας κατιόν ίσως λόγω του μεγάλου σχετικά μεγέθους του.

Ο κανονικός αριθμός των K^+ , Na^+ , Ca^{+2} ατόμων στον σχηματισμό των ζεολιθών πρέπει να σχετίζεται με το λόγο Si/Al και προκύπτει από την σχέση $Na+K+2Ca=Al$.

Αντικαταστάσεις των Al^{+3} από Si^{+4} στο πλέγμα του ζεόλιθου απαιτούν την παρουσία ενός κατιόντος το οποίο θα διατηρήσει την ισορροπία. Η μεγαλύτερη αντικατάσταση Al για Si γίνεται όταν ο λόγος Si/Al τείνει στο ένα. Ο τομσονίτης, ο γινομονδίνης και ο γονναδίτης είναι οι μόνοι φυσικοί ζεόλιθοι που έχουν Si/Al που τείνει στη μονάδα. Ένας εμπορικής σημασίας ζεόλιθος που ονομάζεται Τύπου Α έχει συντεθεί με λόγο $Si/Al=1$ (Kuzvart, M. 1984).

Η μικρότερη αντικατάσταση Al^{+3} από Si^{+4} είναι στον μορδενίτη ο οποίος έχει λόγο Si/Al περίπου 5. Όπως και οι άστριοι έτσι και οι ζεόλιθοι δίνουν αντικατάσταση του Ca^{+2} και Al^{+3} από K^+ , Na^+ και Si . Γίνεται αντικατάσταση επίσης Ca^{+2} από Na^+ και K^+ χωρίς να αλλάζει η δομή του πλέγματος. Αυτή η τελευταία αντικατάσταση μπορεί να υπάρξει στους ζεόλιθους κάθε στιγμή μετά την κρυστάλλωση τους.

Ο λόγος Si/Al ενός ζεόλιθου είναι σχεδόν καθορισμένος από τη στιγμή της κρυστάλλωσης και δεν διαμορφώνεται περιστασιακά ανάλογα με τη δυσκολία της κίνησης του Si και Al στο πλέγμα.

Μερικοί ερευνητές έχουν βρει μια σχέση μεταξύ της περιεκτικότητας σε νερό των ζεόλιθων και το είδος του εναλλασσόμενου κατιόντος στη δομή. Γενικά μπορεί να λεχθεί ότι η περιεκτικότητα σε νερό των ζεόλιθων μεγαλώνει καθώς μειώνεται η ακτίνα του κατιόντος (Kuzvart, M. 1984).

Η περιεκτικότητα σε νερό είναι επίσης μεγαλύτερη για ένα δισθενές κατιόν από ότι για ένα μονοσθενές κατιόν με την ίδια ακτίνα.

Όσον αφορά τα περιβάλλοντα πετρώματα πιστεύεται ότι οι ζεόλιθοι, είναι μεταξύ των πλέον πυριτικών ορυκτών που απαντούν στα ιζηματογενή πετρώματα και ότι τα ζεολιθικά κοιτάσματα του τύπου αυτού είναι τα μεγαλύτερα και τα πλέον ενδιαφέροντα από την οικονομική άποψη. Σχηματίζονται σε διάφορα από άποψη ηλικίας, λιθολογίας και αποθέσεως, περιβάλλοντα κατά την διεργασία της διαγενετικής εξαλλοιώσεως των ιζηματογενών πετρωμάτων.

1.1.4 Ζεόλιθοι ανά τον κόσμο

Ιαπωνία: για πρώτη φορά το 1949 ανακαλύφθηκε κοιτάσμα ζεολιθών με μεγάλη περιεκτικότητα σε κλινοπτινόλιθο μέσα σε συμπαγείς πράσινους τόφφους καθώς και

κοιτάσματα μορντενίτη μέσα σε μειοκενικούς μπετονίτες. Τώρα στην Ιαπωνία υπάρχουν 14 εταιρίες που εκμεταλλεύονται τα κοιτάσματα ζεολίθων. Δύο από αυτές παράγουν ποσότητες μεγαλύτερες από 10.000 tn το χρόνο. Μαζί με τους ζεόλιθους εξορύσσεται και μοντμοριλονίτης (Kuzvart, M. 1984).

Η.Π.Α: η παραγωγή ζεολίθων είναι πολύ μικρή παρότι έγιναν σημαντικές επενδύσεις σε αυτόν τον τομέα. Υπάρχουν τρία κοιτάσματα στην Αριζόνα, στην Καλιφόρνια και στη Νεβάδα. Το μέταλλευμα αποτελείται από χαβαζίτη, κλινοπτινόλιθο, εριονίτη. Τώρα τελευταία έχει ξεκινήσει η χρήση των ζεόλιθων σε εμπορικές εφαρμογές (Kuzvart, M. 1984).

Κούβα: έχουν βρεθεί μεγάλα αποθέματα ζεολίθων. Το μέταλλευμα αποτελείται από κλινοπτινόλιθο, ευλανδίτη, μορντενίτη, ανάκλιμο. Τα στρώματα μεταλλεύματος έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε Ca και χαμηλή σε Na. Χρησιμοποιείται στη γεωργία και τη κτηνοτροφία (Kuzvart, M. 1984).

Στον υπόλοιπο κόσμο αποθέματα ζεολίθων πλούσια σε κλινοπτινόλιθο, εργονίτη, μορντενίτη έχουν βρεθεί στην Α. Ευρώπη, στη Γερμανία, στην Τουρκία, και στην Ιταλία. Στην Τουρκία και την Ελλάδα δεν έχει αναπτυχθεί η εκμετάλλευση ζεολίθων, χρησιμοποιούνται κυρίως σαν συστατικό στα τσιμέντα.

1.1.5 Ζεόλιθοι στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα η συστηματική κοιτασματολογική έρευνα για ανεύρεση κοιτασμάτων ζεολίθων άρχισε να εκτελείται από το ΙΓΜΕ περίπου πριν μια δεκαετία. Η έρευνα αυτή είναι αποτέλεσμα του ότι οι ζεόλιθοι βρίσκουν εφαρμογές σε πολυάριθμους τομείς που καθημερινά αυξάνουν, και έχουν καταστεί από τα πολυτιμότερα μη μεταλλικά ορυκτά (Κοσιάρης Γ. 1991).

Οι ζεόλιθοι στον ελλαδικό χώρο υποδιαιρούνται:

- Με βάση τα πετρώματα που συναντώνται
- Με βάση τον τρόπο γέννησής τους.

1. Ζεόλιθοι μέσα σε βαλσατικά πετρώματα. Μέσα σε αμυγδαλοειδή και διάκενα βαλσατικών και ανδευσιτικών λαβών αναπτύσσονται καλοσχηματισμένοι κρύσταλλοι φυσικών ζεολίθων. Οι γνωστότερες περιοχές εύρεσης ζεολίθων σε ανδευσιτικές λαβές είναι:

i. Το όρος Όρθρυς όπου απαντώνται τα ορυκτά λομοντίτης, στιλβίτης και νατρόλιθος.

ii. Η Δ. Θράκη(Βυρίνη) όπου βρέθηκαν κρύσταλλοι: στιλβίτη, λαβμονίτη

iii. Η Λήμνος: όπου απαντώνται κρύσταλλοι Νατρόλιθου Δομσονίτη

iv. Η Μυτιλήνη και

v. Η Σάμος όπου βρέθηκαν κρύσταλλοι νατρόλιθου αναλκίμου.

2. Ζεόλιθοι σε τοφφικά υλικά. Μόλις στα μέσα της δεκαετίας του 1970 άρχισαν να μελετώνται οι ζεόλιθοι των τοφφών με βάση διαφορετικά μοντέλα σχηματισμού. Για την Ελλάδα ισχύουν τέσσερα μοντέλα δημιουργίας:

- Ζεόλιθοι που οφείλουν την γένεσή σε περιβάλλον αβαθούς θάλασσας (ανοικτού υδρολογικού συστήματος). Σε αυτό το μοντέλο ανήκουν οι περιοχές: Δ. Θράκης, Μεταξάδες, Πεντάλοφο, Λευκίμη, Κίρκη και Φερρές όπου τα κύρια ζεολιθικά ορυκτά είναι ο κλινοπτινόλιθος και ο μορδενίτης τα περιέχουν σε μικρές ποσότητες καλιούχους αστρίους, χαλαζίες, βιοτίτες και σε ασήμαντη αναλογία αργιλικά ορυκτά (χλωρίτες, ιλλίτες, βερμικουλίτη).

- Ζεόλιθοι ανοικτού υδρολογικού συστήματος. Απαντώνται στα νησιά Μήλος, Κίμωλος, Σαντορίνη, Πολύαιος. Σε αυτές τις περιοχές έχουμε όξινης σύστασης τοφφίτες πράσινου χρώματος. Τα τοφφικά υλικά εμφανίζονται πάρα πολύ λεπτομερή με αποτέλεσμα η μικροκρυσταλλική τους μάζα μερικές φορές στο μικροσκόπιο να φαίνεται άμορφη. Το μέγεθός της είναι μικρότερο από 0,02 mm. Τα κύρια ζεολιθικά ορυκτά είναι ο μορντενίτης, ο κλινοπτινόλιθος που συνοδεύεται από σμεκτίτη.

- Αποθέσεις αλκαλικών αλμυρών λιμνών. Το μοντέλο αυτό συναντάται στη δυτική λεκάνη της Σάμου στο Καρλόβασι όπου έχουμε τραχειτικής σύστασης πετρώματα με χρώματα γκρι- καφέ- πράσινα πολύ λεπτομερή, τα οποία κατατάσσονται στην ηφαιστειακή στάχτη. Τα πετρώματα αυτά έχει βρεθεί ότι περιέχουν κλινοπτινόλιθο ανάλκιμο καθώς και σε μικρότερες ποσότητες, μορντενίτη, οπάλιο C, χριστοβαλίτη, τριδυμίτη και μεγάλες ποσότητες αυθιγενούς K- αστρίου και σμεκτίτη.

- Ζεόλιθοι που οφείλουν τη γένεσή τους σε υδροθερμική εξαλλοίωση. Τέτοιο μοντέλο συναντάμε στα ερείπια Βυρίνης και στα « άσπρα χώματα» Φερρών. Τα ζεολιθικά ορυκτά που συναντάμε είναι μορδενίτης, στιλβίτης και κλινοπτινόλιθος τα οποία περιέχουν σε μικρότερες ποσότητες χαλαζία, αστρίους και θραύσματα

ασβεστίτη. Η υδροθερμική ζεολιθίωση στις περιοχές αυτές είναι νεώτερη του Πριαμπονίου γιατί τα φλεβίδια του στιλβίτη διαπερνούν τους ηφαιστειακούς σχηματισμούς Πριαμπονίου.

- Ζεόλιθοι σε ιζηματογενή πετρώματα. Μοντέλο σχηματισμού είναι σε λιμναίο ή θαλάσσιο περιβάλλον χωρίς απευθείας μαρτύριο για ύπαρξη αρχικού ηφαιστειακού υλικού. Οι περιοχές που ισχύει αυτό το μοντέλο είναι: η Λευκάδα, η Ζάκυνθος και η Κεφαλονιά. Το μοναδικό ζεολιθικό ορυκτό, το οποίο προσδιορίζεται μετά την απομάκρυνση των ανθρακικών ορυκτών των δειγμάτων είναι ο κλινοπτινόλιθος. Τα πετρώματα στα οποία φιλοξενείται είναι μάργες πορσελανίτες(πλούσια σε χαλκηδόνιο και οπάλιο CT). Ο κλινοπτινόλιθος προκύπτει από την υδρόλυση του βιογενούς πυριτίου. Με τον όρο βιογενές πυρίτιο εννοούμε το πυρίτιο που προέκυψε στη φύση από την αποσύνθεση ζωντανών οργανισμών όπως είναι τα ακτινόζωα, τα διάτομα οι βελόνες και οι σπόγγοι

Από άποψη αποθεμάτων η περίπτωση αυτή είναι μη επιθυμητή γιατί ο ζεόλιθος αποτελεί μικρό ποσοστό του πετρώματος.

Συμπερασματικά οι φυσικοί ζεόλιθοι παρουσιάζονται μέσα σε ηφαιστειακούς τοφφούς στο προσκήνιο σαν ένα δυναμικό κομμάτι του ορυκτού πλούτου της χώρας μας για αυτό χρειάζεται η δημιουργία όλων των προϋποθέσεων για την ολοκληρωμένη έρευνα τους.

Οι σχηματισμοί που φιλοξενούνται είναι ηφαιστειακοί τοφφοί. Η εξόρυξη και η κατεργασία τους είναι απλή και δεν απαιτεί μεγάλες δαπάνες ενώ από την άλλη πλευρά οι τομείς εφαρμογών έχουν ευρύ φάσμα με μεγάλες δυνατότητες αξιοποίησης τους προς όφελος της βιομηχανικής και οικονομικής ανάπτυξης της χώρας.

1.1.6 Χρήσεις ζεολίθων

Σκοπός κάθε επιστημονικής εργασίας στόχο έχει την άντληση χρήσιμων για τον άνθρωπο πληροφοριών. Χρήσιμο λοιπόν είναι να αναφερθούμε λεπτομερώς στην χρήση των ζεολίθων (Dyer A., 1984).

1. Ως προσθετικά χαρτομάζας. Οι ζεόλιθοι χρησιμεύουν σαν προσθετικά μάζας στην Ιαπωνία γιατί δεν υπάρχουν στη χώρα άλλα πληρωτικά όπως π.χ. ο καολίνης. Στην αγορά της Ιαπωνίας χρησιμοποιείται η μεγαλύτερη ποσότητα φυσικών ζεολίθων ήτοι 44.000 t το χρόνο. Η ποιότητα που χρησιμοποιείται είναι

τόφοι με κλινοπτινόλιθο. Αυτό το υλικό επεξεργασμένο αυξάνει το πάχος του χαρτιού.

2. Ως εδαφοβελτιωτικό. Περίπου 5.000- 6.000 t ζεόλιθων χρησιμοποιούνται σαν βελτιωτικά εδαφών στην Ιαπωνία. Η χρήση αυτή των ζεόλιθων και κυρίως του κλινοπτινόλιθου είναι πολλαπλή. Συγκεκριμένα οι ζεόλιθοι με σωστό μέγεθος δεν χρησιμοποιούνται μόνο για τον αερισμό των εδαφών και για την εξουδετέρωση των όξινων εδαφών αλλά ελέγχουν επίσης αποτελεσματικά την ελευθέρωση του αμμωνίου, του αζώτου και του καλίου από τα λιπάσματα. Έτσι η λίπανση ελευθερώνεται βαθμιαία για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα. Έτσι η λίπανση που συνήθως ξεπλένεται από τα επιφανειακά νερά ή από τον ήλιο, παραμένει για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα μέσα στο έδαφος με αποτέλεσμα να αυξάνεται η συγκομιδή. Ο ζεόλιθος είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί στο έδαφος είτε ακατέργαστος στα λιπάσματα είτε εμπλουτισμένος από ιόντα αμμωνίου και καλίου. Επίσης είναι δυνατόν με τη βοήθεια του ζεόλιθου να παραμείνουν και κάποια άλλα στοιχεία στο έδαφος όπως π.χ. ο σίδηρος, ο χαλκός, το μαγγάνιο, και ο ψευδάργυρος. Η χρήση του ακατέργαστου ζεόλιθου προτιμάται λόγω χαμηλότερου κόστους.

3. Ως αποσκληρυντικό στα απορρυπαντικά. Η χρήση του ζεόλιθου στον τομέα των απορρυπαντικών έχει συζητηθεί πολύ τα τελευταία χρόνια ως αποσκληρυντικό του νερού αλλά και για την απορρόφηση βαφών χρωστικών ουσιών καθώς επίσης και σαν υπόστρωμα για την απόθεση των ελάχιστα διαλυτών αλάτων. Η κύρια τάση σε αυτήν την εφαρμογή αφορά την αντικατάσταση του νατριούχου τριφωσφορικού άλατος το οποίο χρησιμοποιείται ως αποσκληρυντικό του νερού. Οι υπερβολικές ποσότητες όμως του φωσφορικού προκαλούν σημαντική ρύπανση με αποτέλεσμα την ανάγκη αντικατάστασής του από άλλο συστατικό. Ο ζεόλιθος παρουσιάζει το μειονέκτημα ότι δεν προσδίδει λευκό χρώμα σε απορρυπαντικά όπως το φωσφορικό άλας. Αν όμως μελλοντικά υπάρξει κάποια νομοθετική ρύθμιση τότε οι ζεόλιθοι θα είναι αυτοί που θα αντικαταστήσουν το φωσφορικό άλας. Βέβαια πρέπει να γίνει μελέτη για το μέγεθος και το μοριακό σχήμα που θα πρέπει να έχουν οι ζεόλιθοι ώστε να μην δημιουργούν πρόβλημα στην πλύση των ρούχων. Έτσι μπορεί να αποτελέσουν μια πολύ επικερδή αγορά.

4. Στην κτηνοτροφία Οι Ιάπωνες χρησιμοποίησαν φυσικούς φυσικούς ζεόλιθους (κλινοπτινόλιθο, μορντενίτη) σαν προσθετικό στην τροφή για τις κότες, τα

χοιρινά και τα βοοειδή. Παρατηρήθηκε ότι ο αριθμός ανάπτυξης των ζώων αυξήθηκε, η αξία των ζωοτροφών μειώθηκε, τα περιστατικά νόσων του πεπτικών οργάνων ελαττώθηκαν ενώ η ίδια η ζωοτροφή προστατεύεται από το μούχλιασμα. Σε γενικές γραμμές ο ζεόλιθος εμφανίζεται να λειτουργεί ως προστατευτική ασπίδα στο στομάχι των μηρυκαστικών, όπου εξαιτίας της εκλεκτικότητας στο ιόν του αμμωνίου το άζωτο συγκεντρώνεται στο πεπτικό σύστημα του ζώου και απελευθερώνεται μόνο σταδιακά διαμέσου της ανταλλαγής ιόντων Na^+ και K^+ που προέρχονται από το σάλιο που εισέρχεται στο στομάχι. Έτσι το όφελος είναι μεγαλύτερο από λόγω της συγκράτησης των θρεπτικών συστατικών για μεγαλύτερο διάστημα στον οργανισμό του ζώου. Πρέπει βέβαια να μελετηθεί η αναλογία των ζεόλιθων στην ζωοτροφή για τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα.

5. Στις ιχθυοκαλλιέργειες Κυρίως ο κλινοπτινόλιθος και λιγότερο ο μορδενίτης χρησιμοποιούνται στον χώρο της ιχθυοκαλλιέργειας. Στα ιχθυοτροφεία όπου ο χώρος είναι κλειστός και δεν υπάρχει παρατεταμένη ανανέωση των υδάτων η αποβολή αμμωνίας από το ίδιο το ψάρι μπορεί να φτάσει σε τοξικά επίπεδα. Η παρουσία του ζεόλιθου στο νερό μειώνει την περιεκτικότητα της αμμωνίας και έτσι μειώνεται η θνησιμότητα των ιχθύων. Η εφαρμογή αυτή παρουσιάζει ένα αδύνατο σημείο γιατί ο ζεόλιθος στο θαλάσσιο νερό έχει την προτίμηση να συγκρατεί τα ιόντα Na^+ αντί του αμμωνίου. Αυτή η δυσκολία μπορεί να ξεπεραστεί με την χρήση της μεμβράνης «φίλτρου» που θα επιτρέπει στα ιόντα του αμμωνίου μέσα από αυτή σε καθαρό νερό χαμηλότερου pH αφήνοντας πίσω τα ιόντα του Na^+ . Επίσης ο ζεόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ένα σημαντικό στοιχείο διατροφής που θα βοηθήσει την ανάπτυξη των ψαριών.

6. Στον έλεγχο της ρύπανσης. Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι οι ζεόλιθοι σε πολλές εφαρμογές μπορούν να περιορίσουν την ρύπανση. Οι περισσότερες από αυτές βασίζονται στην ικανότητα συγκεκριμένων ζεόλιθων να ανταλλάσσουν εκλεκτικά κατιόντα σε ένυδρα διαλύματα. Σημαντικά πεδία εφαρμογών αποτελούν τα ραδιενεργά κατάλοιπα, οι ακαθαρσίες των υπονόμων, απόβλητα από τις γεωργικές εργασίες. Η απομάκρυνση του SO_2 από συγκεντρώσεις αερίων, η παραγωγή οξυγόνου και τέλος οι εργασίες καθαρισμού διάλυσης των πετρελαιοκηλίδων. Ο κλινοπτινόλιθος είναι εκλεκτικός στην απομάκρυνση των ραδιενεργών καΐσιου, στροντίου από τα χαμηλού βαθμού απόβλητα των πυρηνικών εγκαταστάσεων. Μετά την απομάκρυνση, τα ιόντα μπορούν να αποθηκευτούν στο ζεόλιθο ή να

απομακρυνθούν με χημικά μέσα. Πολλοί προβλέπουν ότι οι ζεόλιθοι θα παίξουν σημαντικό ρόλο στην ασφαλή ανάπτυξη της χρήσης της ραδιενέργειας μιας και είναι φθηνότεροι από τις ρητίνες που χρησιμοποιούνται ως τώρα.

Επίσης η απομάκρυνση του SO₂ και άλλων αερίων θα αποτελέσει μια πολύ σημαντική εφαρμογή για τους φυτικούς ζεόλιθους. Αν και το κόστος τους είναι υψηλό μερικοί μορδενίτες και κλινοπτινόλιθοι είναι ικανοί να απορροφήσουν περισσότερα από 200 mg SO₂ / gr ζεόλιθου διευκολύνοντας την απομάκρυνση του SO₂. Η χρήση των ζεόλιθων σε αυτή την εφαρμογή είναι πολύ σημαντική γιατί επιτρέπει σε γαιάνθρακες με υψηλό περιεχόμενο σε S να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή ηλεκτρισμού.

7. Καθαρισμός υγρών. Φυσικοί ζεόλιθοι και κυρίως κλινοπτινόλιθος χρησιμοποιήθηκαν για τον καθαρισμό ρευστών και την επεξεργασία των λυμάτων από βιομηχανίες και ξενοδοχεία στην Ιαπωνία και τις Η.Π.Α με εντυπωσιακά αποτελέσματα.

8. Στα οικοδομικά υλικά. Σαν συστατικό στο τσιμέντο και σαν συστατικό χαμηλής αντοχής στα μονωτικά υλικά. Επίσης οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση του πλεονάζοντος διοξειδίου του άνθρακα από ορισμένα φυσικά αέρια για την παραγωγή μεγαλύτερης θερμότητας κατά την καύση τους. Ακόμη για τον διαχωρισμό αζώτου και οξυγόνου στον αέρα. Ο αέρας μετά από αυτό περιέχει 95% οξυγόνο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε νοσοκομεία, στην επεξεργασία του νερού, του καθαρισμού των μετάλλων ή στον αποχρωματισμό του χαρτοπολτού.

Οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να δεσμεύουν με ιοντοανταλλαγή ιόντα βαρέων μετάλλων όπως μόλυβδο και κάδμιο και να απομακρύνουν τους ρυπαντές αυτούς από βιομηχανικά και μεταλλευτικά απόβλητα. Μπορούν επίσης να δεσμεύουν πολύτιμα και ημιπολύτιμα μέταλλα όπως ο χρυσός και ο άργυρος.

Όπως διαπιστώνει κανείς οι εφαρμογές των φυσικών ζεόλιθων είναι ενδιαφέρουσες. Οι επενδύσεις είναι απαραίτητες και η ευκαιρία εδραίωσης των ζεόλιθων στο εμπόριο δεν πρέπει να χαθεί.

1.2 Γκαιτίτης

Ο γκαιτίτης (εικόνα 1,2) είναι το ορυκτό που έχει χημικό τύπο $\alpha\text{-FeOOH}$ ανήκει στην κατηγορία των υδροξειδίων και κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα. Πήρε το όνομα προς τιμήν του Γερμανού ποιητή, συγγραφέα και φιλόσοφο *Johann Wolfgang von Goethe* (1749-1832). Το ορυκτό ανακαλύφθηκε το 1806 σε περιοχές της Γερμανίας ([http¹](#)).



Εικόνα 1.2: Ορυκτό του γκαιτίτη

Έχει λάμψη αδαμαντώδη, μεταλλική, ημιμεταλλική, μεταξώδη ή θαμπή. Το χρώμα του διαφέρει και μπορεί να πάρει πολλές αποχρώσεις του καστανού μέχρι του μαύρου, του ωχροκίτρινου ή του καστανοκίτρινου. Η σκληρότητα του κυμαίνεται από 5 – 5,5 Mohs ενώ το ειδικό του βάρος από 3,3- 4,3 g/cm³. Μπορεί να είναι ημιδιαφανής ή αδιαφανής. Οι κρύσταλλοι του είναι σπάνιοι, πρισματικοί με κατακόρυφες γραμμώσεις. Είναι προϊόν αποσάθρωσης των σιδηρούχων ορυκτών ενώ αποτελεί μέταλλευμα σιδήρου. Συναφή ορυκτά με τον γκαιτίτη βάση της κατάταξης του Strunz ([http²](#)) είναι τα παρακάτω:

4/F.06-10	Diaspore	AlO(OH)
4/F.06-20	Böhmite	AlO(OH)
4/F.06-25	Tsumgallite	GaO(OH)
4/F.06-40	Lepidocrocite	Fe ^{γ-3+} O(OH)
4/F.06-50	Akaganéite	Fe ^{β-3+} O(OH, Cl)
4/F.06-60	Feroxyhyte	Fe ³⁺ O(OH)
4/F.06-70	Manganite	Mn ³⁺ O(OH)
4/F.06-80	Groutite	Mn ³⁺ O(OH)
4/F.06-90	Feitknechtite	Mn ³⁺ O(OH)

Η ύπαρξη γκαιτίτη στο περιβάλλον είναι περιορισμένη όχι όμως στα εδάφη, όπου το ορυκτό αυτό είναι το πιο κοινό οξειδίο του σιδήρου, αλλά επίσης απαντάται σε αποθέσεις μεταλλευμάτων, σε θαλάσσια ιζήματα και σε βιολογικούς ιστούς. Από τα τέσσερα οξειδία του σιδήρου, ο αιματίτης και κυρίως ο λειμωνίτης ευρίσκονται σε μεγαλύτερες ποσότητες από τον γκαιτίτη και τον μαγνητίτη. Τα ορυκτά αυτά απελευθερώνουν σίδηρο και προσδίδουν στον έδαφος χαρακτηριστικές κοκκινοκίτρινες αποχρώσεις (κοκκινόχωμα) (Foreman and Daniel, 1986).

Ο φυσικός γκαιτίτης που υπάρχει στο περιβάλλον συνήθως δεν βρίσκεται σε καθαρή μορφή (α -FeOOH) ενώ περιέχει προσμίξεις από διάφορα ξένα στοιχεία όπως είναι το Mn και το H₂O. Για τις περισσότερες προσμίξεις δεν έχει γίνει συστηματική έρευνα και δεν είναι γνωστό για τα περισσότερα στοιχεία με ποιο ακριβώς τρόπο συγκρατούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα του γκαιτίτη. Το αργίλιο μπορεί να προσροφηθεί σε αρκετά μεγάλο ποσοστό (περισσότερο από 33%) με ισόμορφη αντικατάσταση του καλίου.

Δεν υπάρχουν συγκεκριμένα δεδομένα σε σχέση με την επικινδυνότητα για την υγεία ή πιθανή τοξικότητα του, παρόλα αυτά δείγματα του ορυκτού θα πρέπει πάντα να μεταχειρίζονται ως πιθανώς τοξικά ή επικίνδυνα και να παίρνονται τα κατάλληλα μέτρα.

Μετά από έρευνες έχει βρεθεί ότι στα εδάφη το πλήρως οξειδωμένο σελήνιο αντιδρά κατά προτίμηση με τα οξειδία και υδροξειδία του σιδήρου άρα και τον γκαιτίτη. Η προσρόφηση του σεληνίου από τον γκαιτίτη είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς, όταν τα επίπεδα του σεληνίου στο έδαφος είναι υψηλά, συχνά συσσωρεύεται στα φυτά με

αποτέλεσμα να δρα τοξικά στα ζώα που θα τα καταναλώσουν (Derek and Sparks, 2002).

Στον ελλαδικό χώρο γκαιτίτης έχει βρεθεί σε ασβεστόλιθους στην Κρήτη. Τα πετρώματα της περιοχής αυτής περιέχουν ασβεστίτη σε ποσοστό που κυμαίνεται από 80% έως 84% ενώ σε μικρότερες αναλογίες περιέχονται ιλλίτης, χαλαζίας, αλβίτης και γκαιτίτης (Μαρκόπουλος et al, 2004) .

Ο γκαιτίτης αποτελεί ένα παραπροϊόν της υδρομεταλλουργικής διαδικασίας για την παρασκευή μεταλλικού ψευδαργύρου. Εξαιτίας της παρουσίας προσμίξεων(Zn, Pb, Ni, Cd, Cu κ. τ. λ) και της μεγάλης ποσότητας που παράγεται ετησίως, η διάθεση του γκαιτίτη αποτελεί ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα που ανεγείρει κοινωνικές και οικονομικές δυσκολίες για τις βιομηχανίες παρασκευής ψευδαργύρου. Μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση για την ανακύκλωση του γκαιτίτη σε συνδυασμό με άλλα βιομηχανικά κατάλοιπα και την παρασκευή υλικών υαλουργίας (Pelino et al, 1995).

1.3 Μαγγάνιο

1.3.1 Εισαγωγή

Το μαγγάνιο είναι πολύ βασικό στοιχείο για τη ζωή τόσο των μικροοργανισμών, όσο και των ανώτερων φυτών και των ζώων.

Τα περιβαλλοντικά προβλήματα που δημιουργούνται από το Mn είναι ασήμαντα σε σχέση με τα προβλήματα που δημιουργούνται από τα άλλα βαρέα μέταλλα.

Το ενδιαφέρον για το Mn άρχισε να αυξάνεται όταν έγινε γνωστός ο ρόλος του στην ανάπτυξη των φυτών και των ζώων. Ο ερευνητής Raulin (1863), διαπίστωσε ότι το Mn είναι ένα βασικό στοιχείο για την ανάπτυξη του fungus *Rhizopus (Ascophora) nigricans*. Ο ρόλος του Mn ως ιχνοστοιχείο στα ανώτερα φυτά εντοπίστηκε από τον ερευνητή McHargue (1923) και τους ερευνητές Samuel και Piper (1928), σε πειράματα που πραγματοποίησαν με σόγια και τομάτα.

1.3.2 Προέλευση του μαγγανίου

1.3.2α Γεωχημική προέλευση του μαγγανίου

Όλα τα πετρώματα του φλοιού της γης περιέχουν Mn σε συγκεντρώσεις οι οποίες είναι γενικά πολύ μεγαλύτερες από τα άλλα ιχνοστοιχεία, εκτός από το σίδηρο. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Mn (>1000 mg Mn kg⁻¹ πετρώματος) παρουσιάζονται στα βασικά πυριγενή πετρώματα, όπως στο βασάλτη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το μαγγάνιο αντικαθιστά τα ιόντα του Fe²⁺ στις οκταεδρικές δομές των σιδηρομαγνησιούχων πυριτικών ορυκτών (Gilkes και McKenzie, 1988). Τα όξινα πυριγενή πετρώματα περιέχουν μεγάλες ποσότητες Mn, ενώ στα μεταμορφωμένα πετρώματα όπως στους σχιστόλιθους το Mn κυμαίνεται από 200-1000 mg Mn kg⁻¹ πετρώματος.

Στα ιζηματογενή πετρώματα η συγκέντρωση του Mn κυμαίνεται από 20-600 mg Mn kg⁻¹ πετρώματος. Συγκεκριμένα στους ασβεστόλιθους η συγκέντρωση του μαγγανίου κυμαίνεται από 400 μέχρι 600 mg Mn kg⁻¹ πετρώματος, ενώ στους sandstones από 20

μέχρι $500 \text{ mg Mn kg}^{-1}$ πετρώματος (Gilkes και McKenzie, 1988; Mitchell, 1964; Aubert και Pinta, 1977).

Το μαγγάνιο στα ορυκτά μπορεί να βρίσκεται σε όλες τις οξειδωτικές καταστάσεις. Οι αριθμοί οξείδωσης του Mn κυμαίνονται από **+2 μέχρι +7**. Τα ιόντα Mn^{2+} , Mn^{3+} και Mn^{4+} βρίσκονται στα ορυκτά σε ενώσεις με οξυγόνο, πυρίτιο και ανθρακικά άλατα όπως τα ορε ορυκτά: **πυρολουσίτης MnO_2** , **ροδοχρωσίτης MnCO_3** και **ροδονίτης MnSiO_3** (Krouskorf, 1972). Τα ιόντα του μαγγανίου στα οξείδια μπορεί να υποστούν οξείδωση ή αναγωγή χωρίς να αλλάξουν θέση.

Όταν όμως μεταβληθεί ο αριθμός οξείδωσης ενός κριτικού αριθμού ιόντων, τότε η δομή του οξειδίου γίνεται ασταθής, οπότε το οξείδιο είναι δυνατό να μετασχηματιστεί σε μια μορφή περισσότερο σταθερή (Wadsley και Walkley, 1951; Feitnecht *et al.*, 1974; Kleber *et al.*, 1998).

1.3.2β Προσθήκη μαγγανίου στο έδαφος με λιπάσματα

Εκτός από την προσθήκη Mn στα εδάφη εξαιτίας της αποσάθρωσης των μητρικών πετρωμάτων, μεγάλες είναι και οι ποσότητες του Mn που προστίθενται στο έδαφος από τη χρήση λιπασμάτων.

Η προσθήκη Mn στο έδαφος γίνεται συνήθως με τη μορφή του MnSO_4 ή του MnO ή με λιπάσματα τα οποία περιέχουν ιχνοστοιχεία. Οι ποσότητες του Mn που προστίθενται στο έδαφος είναι <10 μέχρι και $>100 \text{ kg Mn ha}^{-1}$. Στις περιπτώσεις εκείνες που προστίθεται μαγγάνιο στα φύλλα των φυτών που παρουσιάζουν τροφοπενίες Mn, οι ποσότητες του Mn που τελικά προστίθενται στο έδαφος, βρίσκονται σε ακόμη χαμηλότερα επίπεδα.

1.3.3 Χημική συμπεριφορά του μαγγανίου στο έδαφος

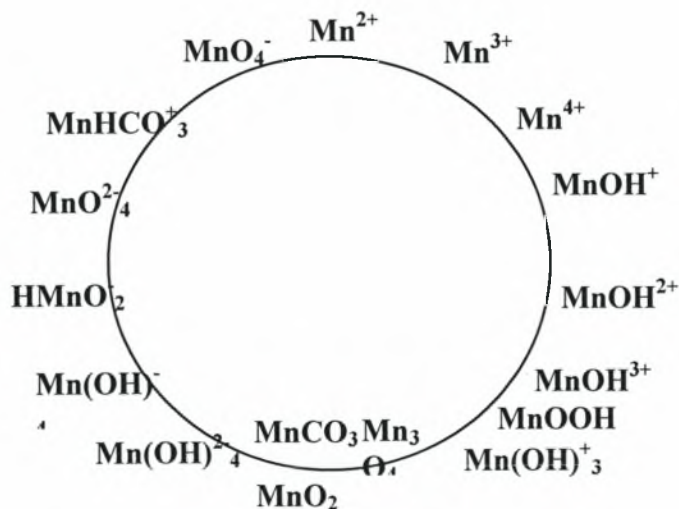
Ο McKenzie (1977 και 1980), καθώς και ο Bartlett (1986), παρουσίασαν συνοπτικά τη χημική συμπεριφορά του Mn στο έδαφος. Οι ερευνητές αυτοί υποστηρίζουν ότι το Mn συνήθως βρίσκεται στα εδάφη με τη μορφή οξειδίων και υδροξειδίων τα οποία στις περισσότερες περιπτώσεις έχουν τη μορφή περιβλήματος στα εδαφικά σωματίδια ή παρουσιάζονται ως μεμονωμένα συγκρίματα με ποικίλες διαστάσεις. Πολλές φορές στα οξείδια και υδροξείδια του μαγγανίου βρίσκονται δεσμευμένα με άλλα μεταλλικά

στοιχεία (Bottcher, 1997). Τα συγκρίματα του Mn παρουσιάζουν ομοκεντρικές στρώσεις και συγκεντρώνουν μεγάλες ποσότητες σιδήρου ή και άλλων μετάλλων.

Το μαγγάνιο είναι δυνατό να σχηματίσει ένα μεγάλο αριθμό από απλά αλλά και σύμπλοκα ιόντα τα οποία βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα, αλλά επίσης σχηματίζει και ένα μεγάλο αριθμό οξειδίων ποικίλης σύστασης. Τα οξείδια του μαγγανίου που απαντώνται στα εδάφη είναι συνήθως άμορφα και σε μερικές μόνο περιπτώσεις είναι δυνατό να βρεθούν σε κρυσταλλική μορφή. Ο Norrish (1975), υποστήριξε ότι ο λιθιοφορίτης (Al,Li) $MnO_2(OH)_2$ βρίσκεται συνήθως σε εδάφη όξινα και ουδέτερα, ενώ ο βιρνεδσίτης ($Na_{0,7}Ca_{0,3}Mn_7O_{14.2,8}H_2O$) βρίσκεται κυρίως σε αλκαλικά εδάφη. Τα οξείδια αυτά βρίσκονται σε κρυσταλλική μορφή. Από το σύνολο των οξειδίων του μαγγανίου, εκείνα τα οποία είναι ιδιαίτερα σταθερά κάτω από οξειδωτικές συνθήκες είναι ο **πυρολουσίτης (β - MnO_2)**, ο **μαγγανίτης (γ - $MnOOH$)** και ο **χαουσμανίτης (Mn_3O_4)**.

Η μέση περιεκτικότητα του Mn στα εδάφη κυμαίνεται από 270 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους στα podzols, μέχρι 525 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους στα cambisols. Σε παγκόσμια κλίμακα η συνήθης συγκέντρωση του μαγγανίου στα εδάφη είναι 437 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους. Στο εδαφικό διάλυμα το μαγγάνιο βρίσκεται σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 25 μέχρι 8000 $\mu g Mn L^{-1}$. Σε όξινα και ουδέτερα εδάφη η συγκέντρωση του μαγγανίου στο εδαφικό διάλυμα κυμαίνεται από 1 μέχρι 100 $\mu M Mn L^{-1}$ (Hodgson *et al.*, 1965).

Στην εικόνα 1.3 παρουσιάζονται οι ιονικές μορφές με τις οποίες παρουσιάζονται οι ενώσεις του μαγγανίου στα εδάφη 1) σε οξειδοαναγωγικές συνθήκες και 2) ταυτόχρονα σε οξειδοαναγωγικές συνθήκες ύγρανσης.



Εικόνα 1.3. Ιονικές μορφές και μετατροπή των χημικών ενώσεων του Μn στα εδάφη (1) σε οξειδοαναγωγικές και (2) σε οξειδοαναγωγικές συνθήκες σε εδάφη που καλύπτονται με ύδωρ.

Ο Bartlett (1986), περιέγραψε τον οξειδοαναγωγικό ρόλο του μαγγανίου στο έδαφος και συνόψισε το σύνολο των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων του μαγγανίου σε τέσσερις κατηγορίες:

- Αναγωγή του Mn^{3+} προς Mn^{2+} από τα ιόντα του δισθενούς σιδήρου, του τρισθενούς χρωμίου, το στοιχειακό θείο, τις φαινόλες καθώς και από άλλες οργανικές ενώσεις οι οποίες εύκολα μπορούν να οξειδωθούν.
- Τα ιόντα Mn^{2+} είτε προσροφούνται από το MnO_2 , είτε οξειδώνονται προς Mn^{3+} και Mn^{4+} . Η οξείδωση του Mn^{2+} προς Mn^{4+} γίνεται αυθόρμητα από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο ή από ελεύθερες ρίζες του υδροξυλίου.
- Η αντίστροφη διαδικασία παρουσία οργανικών ή φωσφορικών υποκαταστατών οδηγεί σε Mn^{3+} .
- Τα ιόντα του Mn^{3+} βρίσκονται σε ασταθή οξειδοαναγωγική κατάσταση και ταχύτατα μεταβαίνουν σε περισσότερο σταθερές καταστάσεις, λειτουργώντας ως δότες ή ως δέκτες ηλεκτρονίων.

1.3.4 Οξειδοαναγωγικά ζεύγη του μαγγανίου

Στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που συμβαίνουν στο έδαφος δε λαμβάνει μέρος μόνο το ζεύγος MnO_2 - Mn^{2+} . Το ζεύγος MnO_2 - Mn^{2+} είναι ένα από τα πολλά οξειδοαναγωγικά ζεύγη του στοιχείου μαγγανίου. Επειδή στο έδαφος υπάρχει μεγάλος αριθμός οξειδοαναγωγικών ζευγών του στοιχείου αυτού δεν είναι απαραίτητο να προβαίνουμε μόνο σε μετρήσεις της τιμής του δυναμικού οξειδοαναγωγής, E_h και της τιμής του pH. Επίσης είναι απαραίτητες οι μετρήσεις της συγκέντρωσης των διαλυτών ιόντων του εδάφους, καθώς και ο προσδιορισμός των τιμών του κανονικού δυναμικού οξειδοαναγωγής (E^{\ominus}) των στοιχείων με βάση την κανονική ελεύθερη ενέργεια των ενώσεων, που λαμβάνουν μέρος στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.

Η περιεκτικότητα των εδαφών σε αδιάλυτες ενώσεις του μαγγανίου εξαρτάται από τον τύπο του εδάφους, από την προέλευσή του και από το κανονικό δυναμικό οξειδοαναγωγής των ενώσεων που λαμβάνουν μέρος στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Στον πίνακα 5.16 παρουσιάζονται οι τιμές E^\ominus όπως προσδιορίστηκαν από τους ερευνητές Ronnamperuma *et al.*, 1969.

Οι τιμές των συγκεντρώσεων των ιόντων του δισθενούς μαγγανίου στο εδαφικό διάλυμα ανυψώνονται και είναι δυνατόν να προσεγγίσουν την τιμή $90 \mu\text{g cm}^{-3}$ ($\sim 2 \times 10^{-3} \text{ M}$). Οι ερευνητές Ronnamperuma *et al.* (1969), κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα οξείδια του μαγγανίου που λαμβάνουν μέρος στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής σε εδάφη που περνούν εποχικές περιόδους αναγωγικών και οξειδωτικών φαινομένων, είναι πολύπλοκες χημικές ενώσεις με διαφορετική χημική σύνθεση.

Η φαινομενική κανονική ελεύθερη ενέργεια των πολυπλόκων αυτών χημικών ενώσεων είναι πολύ μικρότερη από αυτή των επιμέρους πανομοιότυπων χημικών ενώσεων, που συνθέτουν τις πολύπλοκες αυτές χημικές ενώσεις του μαγγανίου.

Πίνακας 1.1 Θεωρητικές και πραγματικές τιμές E^\ominus για διαλύματα σε επαφή με διάφορα οξείδια του μαγγανίου (Ronnamperuma *et al.*, 1969)

Μορφές Mn στο σύστημα	Διάρκεια (εβδομάδες)	E^\ominus (Volts)	
		Πραγματικές	Θεωρητικές
$\text{MnO}_2\text{-Mn}^{2+}$	1-4	0,79	1,23
$\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Mn}^{2+}$	3-8	1,12	1,45
$\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-Mn}^{2+}$	3-8	1,44	0,82
$\text{MnO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$	1-5	0,50	0,01
$\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MnCO}_3$	10-15	0,65	0,97
$\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-MnCO}_3$	10-15	0,68	1,10

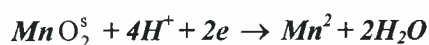
Το ζεύγος οξειδοαναγωγής $\text{MnO}_2\text{-Mn}^{2+}$ συχνά παρουσιάζεται ως παράδειγμα για τη συμπεριφορά του εδάφους. Είναι γνωστό όμως ότι το μαγγάνιο απαντά στο έδαφος με τις μορφές του **πυρολουσίτη** (MnO_2), του **χαουσμανίτη** (Mn_3O_4), του **μαγγανίτη** [$\text{MnO}(\text{OH})$], του **ροδονίτη** (MnSiO_3) και του **ροδοχρωσίτη** (MnCO_3) (Taylor *et al.*, 1964; Leeper, 1970).

Η πρακτική σημασία των μεταβολών του δυναμικού οξειδοαναγωγής στα εδάφη για το μαγγάνιο

Η βέλτιστη συγκέντρωση του Mn^{2+} στα θρεπτικά διαλύματα για βέλτιστη αύξηση και παραγωγή των φυτών θεωρείται ότι είναι η συγκέντρωση 10^{-5} M ($0,5 \mu g\ cm^{-3}$) (Hewitt, 1966). Η συγκέντρωση του Mn^{2+} στα εδαφικά διαλύματα των όξινων και ουδέτερων εδαφών κυμαίνεται μεταξύ 10^{-4} M και 10^{-6} M με το μεγαλύτερο ποσοστό του Mn^{2+} να βρίσκεται με τη μορφή χηλικών ενώσεων (Geering *et al.*, 1969).

Τροφοπενίες μαγγανίου παρατηρούνται στη βρώμη, στα μιζέλια, στο βαμβάκι και σε οπωροφόρα δένδρα, κυρίως σε ουδέτερα και ασβεστούχα εδάφη. Οι τροφοπενίες μαγγανίου συνήθως σχετίζονται με τις τροφοπενίες του

σιδήρου. Στα όξινα εδάφη παρατηρούνται τοξικά συμπτώματα στα φυτά από το Mn^{2+} . Οι στέρεες μορφές των ενώσεων του μαγγανίου έχουν χαμηλή διαλυτότητα. Η διαθέσιμη μορφή του μαγγανίου στα φυτά είναι η δισθενής μορφή του μαγγανίου (Mn^{2+}). Η τιμή της συγκέντρωσης του μαγγανίου στα εδαφικά διαλύματα των εδαφών που βρίσκονται σε αερόβιες συνθήκες υπολογίζεται από την κατωτέρω εξίσωση:



$$E_h = 1,23 - 0,0295 \log (Mn^{2+}) - 0,119pH$$

$$E^{\theta} = 1,229 \quad E^{\theta'} = 0,396$$

Στον πίνακα 1.2 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του Mn^{2+} σε εδαφικά διαλύματα όπως υπολογίστηκαν σε διαφορετικές τιμές του pH. Οι τιμές αυτές παρέχουν γενικές πληροφορίες για τη συμπεριφορά του εδάφους. Σημειώνεται ότι ο υπολογισμός της συγκέντρωσης του Mn^{2+} δεν έγινε με βάση την παρουσία του μαγγανίου στα εδάφη.

Πίνακας 1.2 Συγκεντρώσεις του Mn^{2+} σε εδαφικά διαλύματα όπως υπολογίστηκαν σε διαφορετικές τιμές του pH ($E_n=0,8V$).

pH	Συγκέντρωση Mn^{2+} (mol L ⁻¹)
3	10^2
4	10^{-2}
5	10^{-6}
6	10^{-10}
7	10^{-14}

Τα στοιχεία του πίνακα 1.2 εμφανίζουν τις συγκεντρώσεις του Mn^{2+} σε εδαφικά διαλύματα σε σχέση με την τιμή του pH. Σε εδάφη με χαμηλή τιμή pH παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις του Mn^{2+} (τοξικά συμπτώματα στα φυτά) σε εδάφη με υψηλό pH παρατηρούνται μικρές συγκεντρώσεις Mn^{2+} (τροφοπενίες μαγγανίου).

Ο Leeper (1970), θεωρεί ότι η πρόσληψη του μαγγανίου από τα φυτά εξαρτάται από τη δραστηριότητα των ριζών στις χημικές ενώσεις του μαγγανίου που βρίσκονται με τη στερεή μορφή στη περιοχή της ριζόσφαιρας. Οι χηλικές ενώσεις του μαγγανίου είναι οι καταλληλότερες μορφές μαγγανίου για τη λίπανση των καλλιεργειών.

Η συμπίεση του εδάφους προκαλεί κατά κάποιο τρόπο περιορισμό της επέκτασης των τροφοπενιών του μαγγανίου. Ο Leeper (1970), διατύπωσε την άποψη ότι ο περιορισμός της επέκτασης των τροφοπενιών του μαγγανίου στα φυτά πιθανώς να οφείλεται στην καλή επαφή των ριζών με τις χηλικές ενώσεις του μαγγανίου.

Είναι όμως γνωστό ότι η συμπίεση του εδάφους προκαλεί αύξηση της συγκέντρωσης του CO_2 με αποτέλεσμα τη μείωση της τιμής του pH και επομένως την αύξηση του διαλυτού δισθενούς μαγγανίου στο εδαφικό διάλυμα. Επίσης, στις περιπτώσεις συμπίεσης του εδάφους υπάρχει η περίπτωση να δημιουργηθούν ζώνες που να επικρατούν αναερόβιες συνθήκες στο κέντρο των συσσωματωμάτων των εδαφών που υπέστησαν τη συμπίεση. Ως αποτέλεσμα αυτού είναι ότι στις ζώνες αυτές προκαλείται πτώση της τιμής του δυναμικού οξειδοαναγωγής και ανύψωση της τιμής συγκέντρωσης του Mn^{2+} .

Εδάφη που καλύπτονται από ύδωρ αναμένεται να έχουν μεγάλες ποσότητες Mn^{2+} και ίσως σε συγκεντρώσεις μεγάλες που προκαλούν τοξικά συμπτώματα στα φυτά. Στα όξινα εδάφη που είναι πλημμυρισμένα με ύδωρ οι υψηλές συγκεντρώσεις του

μαγγανίου κατά τη διάρκεια των δύο πρώτων εβδομάδων της πλημμύρας μειώνονται σταδιακά και σταθεροποιούνται στο επίπεδο $10 \mu\text{g cm}^{-3}$ ($2 \times 10^{-4}\text{M}$). Αντίθετα, τα αλκαλιωμένα εδάφη που καλύπτονται από ύδωρ περιέχουν Mn^{2+} σε συγκεντρώσεις μικρότερες από την τιμή $2 \times 10^{-4}\text{M}$.

Η αυξημένη συγκέντρωση του διαλυτού Mn^{2+} δε φαίνεται να προκαλεί τοξικά συμπτώματα στην καλλιέργεια του ρυζιού όπου τα εδάφη καλύπτονται από ύδωρ. Η καλλιέργεια του ρυζιού έχει μεγάλες απαιτήσεις σε μαγγάνιο και υψηλή αντοχή στην τοξική δράση του μαγγανίου.

Σε εδάφη Alfisol του Ν. Καρδίτσας που καλλιεργούνται με βαμβάκι παρατηρήθηκαν *κυανότεφρες, κυανοπράσινες ή τέφρες εξανθήσεις Mn*. Οι ιδιότητες των εδαφών αυτών παρουσιάζονται στον πίνακα 5.18 και κατατάσσονται σύμφωνα με τον τύπο της εδαφολογικής τους μονάδας σε τρεις κατηγορίες:

- εδάφη που ανήκουν στην εδαφολογική μονάδα C334/AO₁ Axh
- εδάφη που ανήκουν στην εδαφολογική μονάδα B333/AO₁ Axh
- εδάφη που ανήκουν στην εδαφολογική μονάδα C434/AO₁ Axh

Τα εδάφη της εδαφολογικής μονάδας C334/AO₁ Axh είναι εδάφη ατελώς αποστραγγιζόμενα με μέτρια αργή διήθηση και παροδική στάθμη ύδατος κατά τη διάρκεια των υγρών μηνών σε βάθος 25-40 cm από την επιφάνεια του εδάφους. Στα εδάφη αυτά παρουσιάζονται συγκρίματα ή εξανθήσεις μαγγανίου και σιδήρου.

Τα εδάφη B333/AO₁ Axh είναι εδάφη μέτρια αποστραγγιζόμενα και χαρακτηρίζονται από την παρουσία εξανθήσεων ή συγκριμάτων μαγγανίου και σιδήρου σε βάθος 40-100 cm από την επιφάνεια τους. Η διήθηση στα εδάφη αυτά είναι μετριώς αργή μέχρι αργή.

Τα εδάφη C434/AO₁ Axh είναι εδάφη ατελώς αποστραγγιζόμενα με μέτρια αργή διήθηση και παροδική στάθμη ύδατος κατά τη διάρκεια των υγρών μηνών σε βάθος 25-40 cm από την επιφάνεια του εδάφους. Τα εδάφη αυτά χαρακτηρίζονται από αφθονία συγκριμάτων ή εξανθήσεων μαγγανίου και σιδήρου.

Στον πίνακα 5.19, παρουσιάζονται οι ποσότητες των διαθέσιμων στοιχείων μαγγανίου, σιδήρου, ψευδαργύρου, χαλκού, καδμίου και μολύβδου στα ανωτέρω εδάφη Alfisol του Ν. Καρδίτσας. Από τη μελέτη του πίνακα 5.19 διαπιστώνεται ότι οι ποσότητες του διαθέσιμου μαγγανίου είναι μεγαλύτερες από 20mg kg^{-1} ξηρού

εδάφους που θεωρείται η βέλτιστη συγκέντρωση μαγγανίου και μικρότερες από 87,5 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους.

Ποσότητες διαθέσιμου μαγγανίου μεταξύ 150 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους και 200 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους θεωρούνται ότι προκαλούν τοξικά συμπτώματα στα καλλιεργούμενα φυτά.

Πίνακας 1.3 Φυσικές και χημικές ιδιότητες των εδαφών του Ν. Καρδίτσας που ανήκουν στην τάξη Alfisol.

α/α	ΕΔΑΦΟΛ. ΜΟΝΑΔΑ	ΤΥΠΟΣ ΕΔΑΦΟΥ Σ	pH 0,1 M KCl (1:2,5)	CaCO ₃ (%)	ΟΡΓ. ΟΥΣΙΑ (%)	P (Olsen) (μg g ⁻¹ ξ.ε.)
1	C334/AO ₁ A _{xh}	CL	6,40	2,1	1,5	17,4
2	B333/AO ₁ A _{xh}	CL	5,90	2,3	1,3	17,8
3	B333/AO ₁ A _{xh}	SiL	5,20	2,1	0,9	13,2
4	B333/AO ₁ A _{xh}	SiL	5,95	1,8	0,7	60,3
5	B333/AO ₁ A _{xh}	SiL	6,50	2,2	1,0	21,6
6	B333/AO ₁ A _{xh}	SiL	6,20	2,3	0,9	49,6
7	B333/AO ₁ A _{xh}	SiL	5,50	2,0	0,9	33,2
8	B333/AO ₁ A _{xh}	SiL	5,90	2,1	0,8	20,1
9	C434/AO ₁ A _{xh}	CL	7,10	2,5	1,0	28,8

Πίνακα 1.3 (συνέχεια)

ΑΝΤΑΛΛΑΞΙΜΑ ΚΑΤΙΟΝΤΑ						
(meq100 ⁻¹ g ξ.ε)ή (cmol _c .kg ⁻¹ ξ.ε.)						
α/α	ΕΔΑΦΟΛ. ΜΟΝΑΔΑ	K	Na	Ca	Mg	CEC
						1 M CH ₃ COONH ₄ (pH=7) cmol _c .kg ⁻¹ ξ.ε.
1	C334/ΑΟ ₁ A _{xh}	0,95	1,50	8,15	9,7	20,30
2	B333/ΑΟ ₁ A _{xh}	0,87	1,30	5,60	9,3	17,10
3	B333/ΑΟ ₁ A _{xh}	0,60	0,95	3,45	3,6	8,60
4	B333/ΑΟ ₁ A _{xh}	0,63	1,10	4,25	4,0	10,00
5	B333/ΑΟ ₁ A _{xh}	0,91	1,36	7,80	9,1	19,20
6	B333/ΑΟ ₁ A _{xh}	1,07	1,10	4,25	5,5	11,90
7	B333/ΑΟ ₁ A _{xh}	0,87	0,95	3,60	4,1	9,50
8	B333/ΑΟ ₁ A _{xh}	0,80	0,50	3,85	3,7	8,90
9	C434/ΑΟ ₁ A _{xh}	1,13	2,10	10,3	11,9	25,40

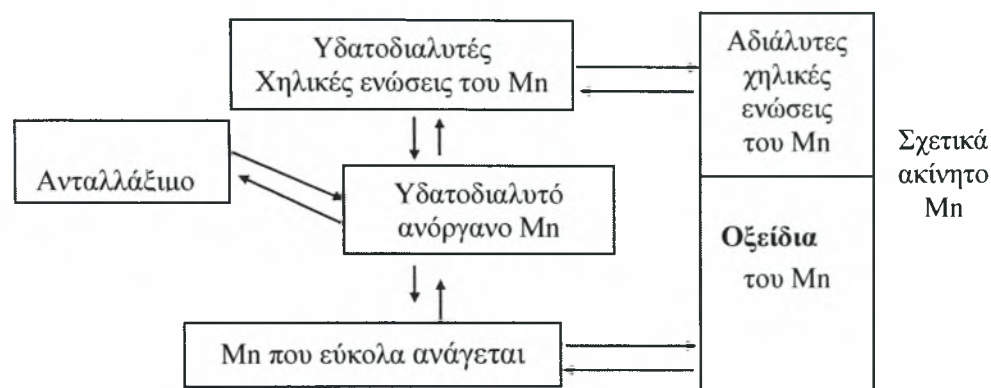
Πίνακας 1.4 Ποσότητες των διαθέσιμων στοιχείων Mn, Fe, Zn, Cu, Cd και Pb (μέθοδος DTPA) σε εδάφη του Ν. Καρδίτσας που ανήκουν στην τάξη Alfisol

ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΚΗ		Mn	Fe	Zn
α/α	ΜΟΝΑΔΑ	(μg·g ⁻¹ ξ.ε.)		
1	C334/ΑΟ ₁ A _{xh}	28,9	19,1	0,5
2	C334/ΑΟ ₁ A _{xh}	50,0	41,0	0,5
3	B333/ΑΟ ₁ A _{xh}	75,6	51,5	0,5
4	B333/ΑΟ ₁ A _{xh}	74,9	46,5	0,4
5	B333/ΑΟ ₁ A _{xh}	39,8	18,9	0,7
6	B333/ΑΟ ₁ A _{xh}	67,0	55,2	2,3
7	B333/ΑΟ ₁ A _{xh}	72,5	57,8	1,1
8	B333/ΑΟ ₁ A _{xh}	87,5	50,7	1,4
9	C334/ΑΟ ₁ A _{xh}	27,1	6,6	0,7

ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΚΗ		Cu	Cd	Pb
α/α	ΜΟΝΑΔΑ	(μg g ⁻¹ ξ.ε.)		
1	C334/ΑΟ ₁ A _{xh}	1,5	0,04	0,6
2	C334/ΑΟ ₁ A _{xh}	1,6	0,04	0,7
3	B333/ΑΟ ₁ A _{xh}	1,0	0,02	0,5
4	B333/ΑΟ ₁ A _{xh}	0,9	0,02	0,6
5	B333/ΑΟ ₁ A _{xh}	1,2	0,02	0,9
6	B333/ΑΟ ₁ A _{xh}	1,2	0,03	0,9
7	B333/ΑΟ ₁ A _{xh}	1,2	0,01	0,9
8	B333/ΑΟ ₁ A _{xh}	1,4	0,03	0,8
9	C334/ΑΟ ₁ A _{xh}	1,0	0,02	0,5

Ο ερευνητής Marschner (1988), υποστηρίζει ότι οι αλλαγές στη διαλυτότητα του μαγγανίου είναι εντονότερες στην περιοχή της ριζόσφαιρας. Η τιμή του pH του εδάφους στην περιοχή της ριζόσφαιρας, είναι δυνατό να κατέλθει μέχρι και δύο μονάδες (Marschner, Ronfield και Kissel, 1986). Η προσθήκη αμμωνιακών λιπασμάτων στο έδαφος έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία όξινου περιβάλλοντος στη ριζόσφαιρα, επειδή παρατηρείται έκκριση ιόντων υδρογόνου από τις ρίζες εξαιτίας της πρόσληψης αμμωνιακών ιόντων (Marschner *et al.*, 1986; Μήτσιος, 2000) και νιτροποίηση των αμμωνιακών ιόντων (Rowell, 1995; Μήτσιος, 2000)

Στην εικόνα 1.4 παρουσιάζονται οι διάφορες μορφές μαγγανίου που βρίσκονται στο έδαφος.



Εικόνα 1.4 Μορφές Mn στο έδαφος

Οι ενώσεις του μαγγανίου χαρακτηρίζονται από την έντονη τάση τους να συμμετέχουν σε αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής. Σε οξειδωτικές συνθήκες είναι δυνατό να ελαττωθεί η διαθεσιμότητα του μαγγανίου, ενώ σε αναγωγικές συνθήκες η συγκέντρωση του διαθέσιμου μαγγανίου μπορεί να αυξηθεί τόσο πολύ, ώστε να παρατηρηθούν τοξικά συμπτώματα στα φυτά που καλλιεργούνται στα συγκεκριμένα εδάφη.

Η αναγωγή των οξειδίων του μαγγανίου επιφέρει τα εξής αποτελέσματα στην ιοντοανταλλαγή των κατιόντων του εδάφους:

- Ελαττώνει δραστικά την επιφάνεια ιονανταλλαγής με αποτέλεσμα να περιορίζεται η συγκράτηση κατιόντων πάνω στην επιφάνεια του MnO_2 .
- Τα ιόντα Mn^{2+} που προκύπτουν από την οξείδωση των ιόντων Mn^{4+} δρουν ανταγωνιστικά έναντι άλλων κατιόντων (Ca^{2+} , Mg^{2+}).

Οι ερευνητές Hodgson *et al.* (1965), υποστηρίζουν ότι η ποσότητα του υδατοδιαλυτού μαγγανίου που βρίσκεται στα εδάφη συχνά σχηματίζει σύμπλοκα με οργανικούς υποκατάστατες. Οι οργανικές ενώσεις οι οποίες βρίσκονται γύρω από το

χώρο των ριζών και κυρίως εκκρίνονται από αυτές, συμμετέχουν στην συμπλοκοποίηση των ιόντων Mn^{2+} .

Οι ερευνητές Cheshire *et al.* (1977), υποστηρίζουν ότι το μαγγάνιο στο επιφανειακό έδαφος δημιουργεί σύμπλοκα με τα φουλβικά οξέα, αλλά τα ιόντα του μαγγανίου που συμμετέχουν παρουσιάζουν μεγάλη τάση για διάσπαση.

Η μικροβιακή δραστηριότητα που αναπτύσσεται στο έδαφος ευθύνεται σε μεγάλο βαθμό για την οξειδωση ή την αναγωγή των ενώσεων του μαγγανίου, αλλά και για τη δημιουργία των συγκριμάτων του μαγγανίου (Letunova *et al.*, 1976; Wada *et al.*, 1978; Aristovskaya και Zykina, 1979).

1.3.5 Μέθοδοι προσδιορισμού του μαγγανίου στο έδαφος

Ο προσδιορισμός της ολικής ποσότητας του μαγγανίου στο έδαφος γίνεται με τις ίδιες μεθόδους που πραγματοποιείται ο προσδιορισμός του χαλκού και του ψευδαργύρου, με χρήση μίγματος ισχυρών οξέων (HCl, HNO₃). Στις περιπτώσεις εκείνες στις οποίες πρέπει να συμπεριληφθεί και το ποσό του μαγγανίου που είναι προσροφημένο στα πυριτικά άλατα, τότε χρησιμοποιείται και HF, ενώ όταν η οργανική ουσία ξεπερνά το 20%, τότε για την καταστροφή της γίνεται πέψη του δείγματος με μίγμα οξέων HCl, HNO₃, και HClO₃.

- Προσδιορισμός του υδατοδιαλυτού μαγγανίου (Sherman *et al.*, 1942; Adams, 1965).
- Προσδιορισμός του ανταλλάξιμου μαγγανίου (Adams, 1965).
- Προσδιορισμός εκχυλίσιμης ποσότητας μαγγανίου, με χρήση διπλού οξέος (HCl + HNO₃) (Cox, 1968).
- Προσδιορισμός διαθέσιμης ποσότητας μαγγανίου, με χρήση διαλύματος DTPA (Follet και Lindsay, 1971).
- Προσδιορισμός του Mn που εύκολα ανάγεται (Sherman *et al.*, 1942; Adams, 1965).

1.3.6 Το μαγγάνιο στο σύστημα έδαφος – φυτό

1.3.6 α Το μαγγάνιο στη θρέψη των φυτών

Τα εδάφη εκείνα στα οποία τα καλλιεργούμενα φυτά ενδέχεται να παρουσιάσουν τροφοπενίες μαγγανίου, είναι τα εξής:

- Εδάφη με μεγάλο ποσοστό οργανικής ουσίας με αλκαλικό υπέδαφος.
- Οργανικά εδάφη τα οποία δεν έχουν επαρκές ποσοστό υγρασίας.
- Εδάφη αλλουβιακά, που προέρχονται από ασβεστούχα υλικά.
- Ασβεστούχα εδάφη με μεγάλο ποσοστό άμμου.
- Εδάφη τα οποία για μεγάλο χρονικό διάστημα έχουν δεχτεί κοπριά και ασβέστωση.
- Εδάφη όξινα και αμμώδη, τα οποία έχουν πολύ μικρό ποσοστό σε ορυκτά του μαγγανίου.

Τα φυτά που είναι *δείκτες* για τις τροφοπενίες του μαγγανίου είναι η μηλιά, η κερασιά, τα εσπεριδοειδή, η βρώμη και τα σακχαρότευτλα (Charman *et al.*, 1939; Charman *et al.*, 1940; Wallace, 1951). Συχνά όμως παρατηρούνται και τοξικά συμπτώματα στα φυτά, εξαιτίας της μεγάλης συγκέντρωσης του μαγγανίου που είναι διαθέσιμη σ' αυτά. Τα εδάφη στα οποία είναι δυνατό να παρατηρηθούν τοξικά συμπτώματα Mn είναι τα εξής:

- Εδάφη ισχυρά όξινα ($\text{pH} < 5,5$), τα οποία δημιουργούν τις ευνοϊκότερες προϋποθέσεις για την αύξηση της διαθεσιμότητας του μαγγανίου στα φυτά (Snider, 1943; Fried και Peech, 1946).
- Εδάφη στα οποία επικρατούν αναγωγικές συνθήκες, όπου επίσης αυξάνεται η ποσότητα του μαγγανίου που είναι διαθέσιμη στα φυτά (Bradfield *et al.*, 1934).

Στον πίνακα 1.5 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά συμπτώματα από την έλλειψη μαγγανίου σε ορισμένα φυτά.

1.3.6 β Πρόσληψη και μεταφορά του μαγγανίου στα φυτά

Η πρόσληψη του μαγγανίου από τα φυτά ελέγχεται από μεταβολικές διαδικασίες με τρόπο ανάλογο με αυτόν που πραγματοποιείται η πρόσληψη άλλων δισθενών κατιόντων, όπως του ασβεστίου και του μαγνησίου.

Πίνακας 1.5 Χαρακτηριστικά συμπτώματα τροφοπενιών Mn σε φυτά.

Φυτό	Συμπτώματα	Βιβλιογραφία
Μηλιά (<i>Malus spp</i>)	Τα φύλλα αναπτύσσουν συμπτώματα χλώρωσης σε σχήμα V.	Wallace, (1943)
Κερασιά (<i>Prunus avium</i>)	Τα χλωρωτικά συμπτώματα ξεκινούν από το μίσχο και εξαπλώνονται σε όλο το φυτό.	Boyton et al. (1951) Wallace, (1943)
Βερικοκιά (<i>Prunus armeniaca</i>)	Τα φύλλα αναπτύσσουν συμπτώματα χλώρωσης σε σχήμα V.	Bollard, (1953)
Καλαμπόκι (<i>Zea mays</i>)	Κατά μήκος του φύλλου παρατηρούνται κίτρινες και πράσινες κηλίδες.	Wallace, (1951)
Ελιά (<i>Olea europaea</i>)	Ελαττώνεται δραματικά η παραγωγή.	Chili, (1954)
Καπνός (<i>Nicotiana tabacum</i>)	Τα ανώτερα φύλλα παρουσιάζουν χλωρωτικά συμπτώματα τα οποία εκτείνονται σε όλο το φυτό.	McMurtrey, (1933,1938) Hambidge (1941)

Ωστόσο όμως, πραγματοποιείται παθητική πρόσληψη του μαγγανίου στις περιπτώσεις εκείνες στις οποίες η συγκέντρωση του μαγγανίου στο έδαφος βρίσκεται σε ιδιαίτερα υψηλά επίπεδα.

Όταν η συγκέντρωση του μαγγανίου στο έδαφος βρίσκεται σε τοξικά επίπεδα, τότε προσλαμβάνεται ταχύτατα από τα φυτά και ταχύτατα διοχετεύεται προς τα νεώτερα

μέρη του φυτού. Αντίθετα, όταν η διαθέσιμη ποσότητα του μαγγανίου βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα, τότε παρατηρείται συσσώρευσή του στα πιο ώριμα φύλλα και ελάχιστη μετακίνησή του προς τα νεώτερα, όπου είναι δυνατό να παρατηρηθούν προβλήματα τροφοπενίας.

Στις περισσότερες περιπτώσεις, η ποσότητα του μαγγανίου στα φύλλα είναι ανάλογη της διαθέσιμης ποσότητας στα εδάφη, παρουσιάζει ελάττωση με την αύξηση της τιμής του pH του εδάφους και αύξηση με την αύξηση της οργανικής ουσίας του εδάφους.

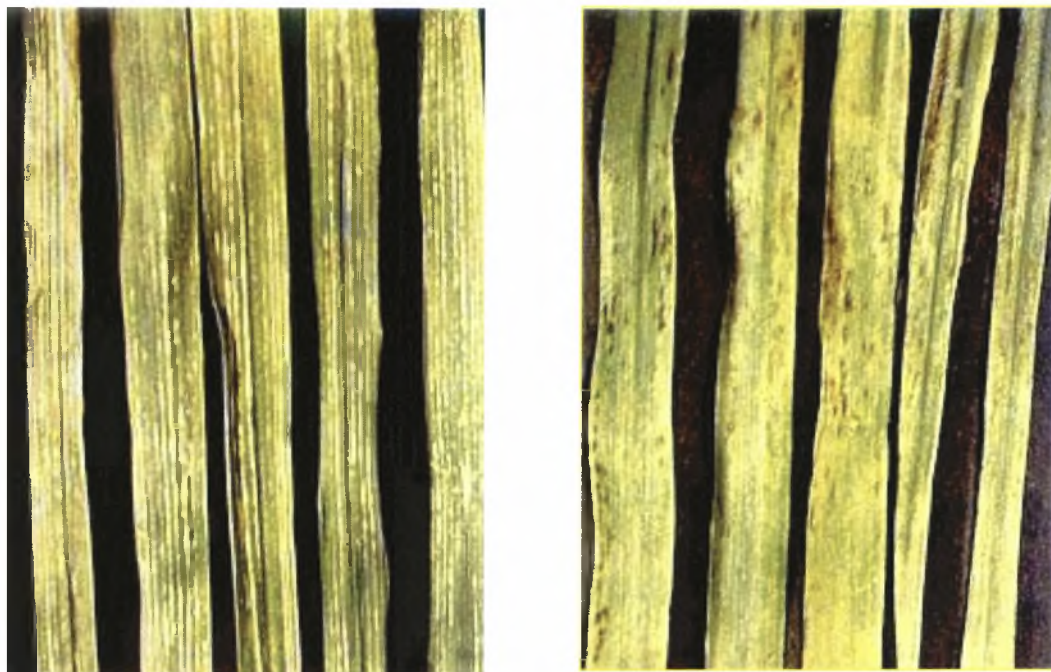
Ο βιοχημικός ρόλος του μαγγανίου στα φυτά σχετίζεται άμεσα με τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που πραγματοποιούνται σε αυτά. Ο Boardmann (1975), ο Shkolnik (1974) και οι Mengel και Kirkby (1978), υποστηρίζουν ότι τα ιόντα Mn^{2+} αποτελούν βασικό συστατικό των ενζύμων: **αργινάσης** και **φωσφοτρανσαμινάσης**. Επίσης, το μαγγάνιο είναι δυνατό να αντικαταστήσει το μαγνήσιο σε μεγάλο αριθμό άλλων ενζύμων.

Το μαγγάνιο εμφανίζεται να συμμετέχει στο φωτοσυνθετικό μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίων καθώς και στην πρόσληψη οξυγόνου από τα φυτά.

Οι χλωροπλάστες είναι τα πιο ευαίσθητα τμήματα του κυττάρου στην έλλειψη του μαγγανίου, γιατί το μαγγάνιο αποτελεί δομικό συστατικό τους (Boardman, 1975).

Ο Foy (1983), υποστηρίζει ότι υψηλές ποσότητες μαγγανίου επηρεάζουν τη δραστηριότητα ορισμένων αμινοξέων, ενζύμων και ορμονών (αυξίνες και γιββεριλίνες).

1.3.7 Χαρακτηριστικές εικόνες τοξικότητας και τροφοπενιών του Μαγγανιού σε διάφορα φυτά



Εικόνα 1.5 Τροφοπενία Μαγγανιού σε Σιτάρι και Κριθάρι (Ι.Κ. Μήτσιος και Ζ.Σ. Ρίζου)



Εικόνα 1.6 Τροφοπενία Μαγγανιού σε Αραβόσιτος και Φασόλια (Ι.Κ. Μήτσιος και Ζ.Σ. Ρίζου)



Εικόνα 1.7 Τροφοπενία Μαγγανίου σε Λάχανο και Σέλινο (Ι.Κ. Μήτσιος και Ζ.Σ. Ρίζου)



Εικόνα 1.8 Τροφοπενία Μαγγανίου σε Αχλαδιά και Κερασιά (Ι.Κ. Μήτσιος και Ζ.Σ. Ρίζου)



Εικόνα 1.9 Συμπτώματα έλλειψης μαγγανίου σε φύλλα βαμβακιού (Θεοδοσιάδου και Πιστόλης, 1994).



Εικόνα 1.10 Συμπτώματα έλλειψης μαγγανίου σε μηδική (Θεοδοσιάδου και Πιστόλης, 1994).



Εικόνα 1.11 Συμπτώματα έλλειψης μαγγανίου σε φύλλα τομάτας (Θεοδοσιάδου και Πιστόλης, 1994 ; Παναγιωτόπουλος, 1995).



Εικόνα 1.12 Συμπτώματα έλλειψης μαγγανίου σε φύλλα μηλιάς (Θεοδοσιάδου και Πιστόλης, 1994).



Εικόνα 1.13 Συμπτώματα έλλειψης μαγνητίου σε φύλλα λεμονιάς (Αγάθος, 1989).



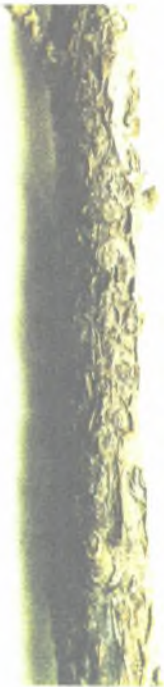
Εικόνα 1.14 Τοξικά συμπτώματα Μαγγανίου σε Πατάτα και Ζαχαρότευτλο (Ι.Κ. Μήτσιος και Ζ.Σ. Ρίζου)



Εικόνα 1.15 Τοξικά συμπτώματα Μαγγανίου σε Τομάτα και Λάχανο (Ι.Κ. Μήτσιος και Ζ.Σ. Ρίζου)



Εικόνα 1.16 Συμπτώματα περίσσειας μαγγανίου σε φύλλα αμπελιού (Θεοδοσιάδου και Πιστόλης, 1994).



Εικόνα 1.17 Συμπτώματα περίσσειας μαγγανίου σε φλοιό βλαστών μηλιάς (Στυλιανίδης και Συργιαννίδης, 1995).

1.4 Αρχές φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης

Η μέθοδος της Ατομικής Απορρόφησης είναι μια τεχνική προσδιορισμού διαφόρων στοιχείων βασισμένη στα ατομικά φάσματα των στοιχείων αυτών. Παρατηρείται απορρόφηση κατάλληλης εξωτερικής ακτινοβολίας από τα άτομα που βρίσκονται σε θεμελιώδη κατάσταση και μετάβαση αυτών σε διεγερμένη.

Για ένα προκαθορισμένο μήκος κύματος, που εξαρτάται από το προσδιοριζόμενο στοιχείο και από τις πειραματικές συνθήκες, η απορρόφηση της ακτινοβολίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του στοιχείου στο δείγμα που ατομοποιείται.

Τα όργανα της ατομικής απορρόφησης γενικά περιλαμβάνουν τα εξής μέρη :

- ❖ Το σύστημα εκπομπής ακτινοβολίας (λυχνίες).
- ❖ Το σύστημα ατομοποίησης (ψεκαστήρας- λύχνος-φλόγα).
- ❖ Το οπτικό σύστημα (φίλτρα- μονοχρωμάτορες)
- ❖ Το φωτομετρικό σύστημα (φωτοανιχνευτές- ενισχυτές-ποτενσιόμετρο)

Το σπουδαιότερο τμήμα στα όργανα της ατομικής απορρόφησης είναι το τμήμα στο οποίο το δείγμα , αφού έχει διαλυτοποιηθεί, πρέπει να μετατραπεί σε νέφος ατόμων. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως ατομοποίηση και είναι υπεύθυνη για την ευαισθησία και την επαναληψιμότητα της μεθόδου.

Όταν το διάλυμα του δείγματος με μορφή μικρών σταγονιδίων βρεθεί σε υψηλή θερμοκρασία, αρχικά παρατηρείται εξάτμιση του διαλύτη αφήνοντας σωματίδια άλατος και στην συνέχεια ένα μέρος από αυτά διασπώνται σε ελεύθερα άτομα. Επομένως, απαιτείται υψηλή θερμική ενέργεια, η οποία μπορεί να επιτευχθεί είτε από την καύση μίγματος αερίων (ατομική απορρόφηση φλόγας), είτε από τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας (ατομική απορρόφηση θερμαινόμενου γραφίτη).

Επειδή η μέθοδος της Ατομικής Απορρόφησης στηρίζεται στο πλήθος των ατόμων που σχηματίζονται στο χώρο της φλόγας, ο ρυθμός αναρρόφησης και ψεκασμού του διαλύματος στο θάλαμο προανάμιξης θα πρέπει να παραμένει σταθερός. Το μέγεθος των σταγόνων που σχηματίζονται κατά τον ψεκασμό είναι καθοριστικό για την τιμή της απορρόφησης που λαμβάνεται από τα άτομα του στοιχείου που περιέχονται μέσα σε αυτές.

1.5 Ισόθερμες και μοντέλα προσρόφησης

Η προσρόφηση ιόντων σε ανόργανα κολλοειδή (φυσικά ή όχι) επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Από τους πιο σημαντικούς είναι η συγκέντρωση του προσροφημένου ιόντος, το pH του διαλύματος, η ιοντική ισχύς του διαλύματος, η θερμοκρασία, η φύση του προσροφημένου ιόντος και του ηλεκτρολύτη.

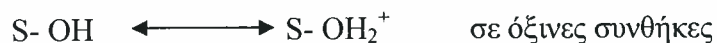
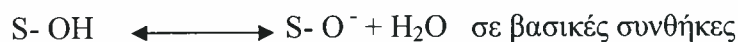
A. Συγκέντρωση προσροφημένου ιόντος

Γενικά αύξηση της συγκέντρωσης του ιόντος, την προσρόφηση του οποίου μελετάμε, στο διάλυμα έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της προσρόφησης του. Η αύξηση όμως αυτή, δεν ακολουθεί τον ίδιο ρυθμό σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων που χρησιμοποιούνται.

B. pH του διαλύματος

Το pH του διαλύματος είναι ένας από τους πλέον σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν και ρυθμίζουν την προσρόφηση. Τα στερεά που χρησιμοποιούνται στις μελέτες προσρόφησης φέρουν στις επιφάνειες τους εκτός από το μόνιμο αρνητικό φορτίο λόγω δομής, και φορτία το είδος των οποίων εξαρτάται από το pH του διαλύματος.

Έτσι αν μια επιφάνεια μπορούσε να παρασταθεί ως S- OH τότε αυτή θα έφερε φορτίο ανάλογα με το pH (pH- depended charge).



Με βάση λοιπόν τις δύο παραπάνω αντιδράσεις είναι προφανές το συμπέρασμα ότι το κατά πόσο ένα κατιόν ή ανιόν είναι δυνατόν να προσροφηθεί από μια επιφάνεια εξαρτάται και από το pH του διαλύματος. Βέβαια για τις επιφάνειες αυτές η έννοια βασικές ή όξινες συνθήκες δε σχετίζεται άμεσα με τη διάκριση $\text{pH} > 7$ ή $\text{pH} < 7$, αντίστοιχα. Η διάκριση σε αυτή την περίπτωση γίνεται με βάση το σημείο μηδενικού φορτίου, την τιμή δηλαδή του pH του διαλύματος στην οποία το συνολικό φορτίο της επιφάνειας είναι μηδενικό. Έτσι για pH μεγαλύτερο από το σημείο μηδενικού φορτίου οι συνθήκες θεωρούνται βασικές, ενώ για μικρότερο pH θεωρούνται όξινες.

Γενικά η προσρόφηση ενός κατιόντος αυξάνεται όσο αυξάνει η τιμή του pH του διαλύματος, ενώ ενός ανιόντος όσο το pH ελαττώνεται.

Γ. Ιοντική ισχύς του διαλύματος

Η συγκέντρωση και η φύση του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται στη μελέτη της προσρόφησης επηρεάζουν το φαινόμενο κυρίως όσον αφορά τη συγκέντρωση του ιόντος που προσροφάται.

Ο ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται στα πειράματα προσρόφησης με σκοπό να εξασφαλισθεί ότι σε όλη τη σειρά των δειγμάτων θα έχουμε την ίδια ιοντική ισχύ. Πολλές φορές ο ηλεκτρολύτης συμμετέχει ανταγωνιστικά στη διαδικασία της προσρόφησης. Για παράδειγμα σε πειράματα προσρόφησης Cu από ζεόλιθο παρουσία KCl ως ηλεκτρολύτη, διαπιστώθηκε ότι συγχρόνως με τη δέσμευση του Cu, λαμβάνει χώρα και δέσμευση K και μάλιστα σε ποσοστό 12,4% όταν ο ηλεκτρολύτης έχει συγκέντρωση 0.1N.

Όμως η αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, στα πραγματικά συστήματα, γενικά προκαλεί ελάττωση στην προσρόφηση του ιόντος που μελετάμε. Αυτό συμβαίνει γιατί η αύξηση της ιοντικής ισχύος έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού των ιόντων που βρίσκονται στο διάλυμα και μάλιστα ιόντων του ηλεκτρολύτη. Στο μεγαλύτερο ποσοστό των περιπτώσεων προσρόφησης που έχουν μελετηθεί, δεν μπορούμε να αποκλείσουμε την ύπαρξη ανταγωνιστικής προσρόφησης των ιόντων του ηλεκτρολύτη πάνω στην επιφάνεια. Καθώς λοιπόν η παρουσία των ιόντων του ηλεκτρολύτη γίνεται εντονότερη (με την αύξηση της ιοντικής ισχύος) αυτά ανταγωνίζονται και επικρατούν έναντι των ιόντων που μελετάμε τα οποία συνήθως βρίσκονται σε πολύ μικρή συγκέντρωση στο διάλυμα.

Εκτός από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη καθοριστικό ρόλο στην εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης κατέχει και το είδος του κατιόντος ή ανιόντος που φέρει ο ηλεκτρολύτης, καθώς και η ικανότητα αυτών να προσροφώνται στην εξεταζόμενη επιφάνεια.

Δ. Φάση του προσροφημένου ιόντος

Η έκταση της δέσμευσης ενός ιόντος από μία επιφάνεια εξαρτάται από τη σταθερά σύνδεσης του ιόντος με την επιφάνεια. Όλα τα ιόντα δεν προσροφώνται και δεν συγκρατούνται από μια επιφάνεια με τον ίδιο τρόπο. Έτσι τα PO_4^{-3} προσροφώνται σε πολύ μεγάλη συγκέντρωση και πιο ισχυρά από τα SO_4^{-2} αλλά και από τα αλογόνα.

Από τα αλογόνα, το ιώδιο λόγω του μεγάλου μεγέθους του προσροφάται πιο δύσκολα από τα άλλα.

Για τα μέταλλα η έκταση δέσμευσης τους σε κάποιο προσροφητή εξαρτάται τόσο από τις ιδιότητες των μετάλλων όσο και από τα χαρακτηριστικά του ίδιου του προσροφητή.

Ισόθερμες προσρόφησης

Μετά την αρχική επαφή του στερεού προσροφητικού και της προ προσρόφηση ουσίας και με την πάροδο του χρόνου επέρχεται ισορροπία μεταξύ της προσροφημένης ποσότητας και της ουσίας που δεν έχει προσροφηθεί από το στερεό. Η κατάσταση αυτή χαρακτηρίζεται με τον όρο προσροφητική ισορροπία, όρος που δηλώνει την δυναμική ισορροπία μεταξύ προσροφημένης και μη προσροφημένης ουσίας που υφίσταται μεταξύ των δύο φάσεων.

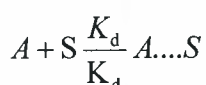
Η ισορροπία αυτή γενικά παριστάνεται με το σχήμα

Προσροφημένη ουσία K_d / K_a Μη προσροφημένη ουσία, όπου K_a και K_d οι σταθερές προσρόφησης και εκρόφησης αντίστοιχα.

Στη συνέχεια εξετάζονται οι εξισώσεις που περιγράφουν το φαινόμενο της προσρόφησης. Οι πιο γνωστές από αυτές είναι οι εξισώσεις Langmuir, Freundlich και Temkin.

Εξίσωση Langmuir

Αν ένα αέριο A προσροφάται πάνω σε μια επιφάνεια S σύμφωνα με τη σχέση:



τότε ισχύει $R_a = k_a P (1 - \theta)$ και $R_d = k_d \theta$

όπου P είναι η πίεση του αερίου, $1 - \theta$ το ακάλυπτο κλάσμα της επιφάνειας, θ το κλάσμα της επιφάνειας που έχει καλυφθεί με το προσροφούμενο υλικό σε μονομοριακό στρώμα, R_a η ταχύτητα προσρόφησης του υλικού A πάνω στην επιφάνεια S και R_d η ταχύτητα εκρόφησης του:

Από την εξίσωση Arrhenius έχουμε: $k_a = A_a e^{-E_a/RT}$

$$k_d = A_d e^{-E_d/RT}$$

Στην κατάσταση ισορροπίας όπου οι ταχύτητες των δύο αντίθετων φαινομένων, της προσρόφησης και της εκρόφησης είναι ίσες ισχύει:

$$R_a = R_d \Rightarrow k_a P(1 - \theta) = k_d \theta \Rightarrow A_a e^{-E_a/RT} (1 - \theta) = A_d e^{-E_d/RT}$$

$$\theta \Rightarrow \frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{A_a e^{-E_a/RT}}{A_d e^{-E_d/RT}} \Leftrightarrow \frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{A_a}{A_d} e^{(E_d - E_a)/RT} \Rightarrow \frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{A_a}{A_d} e^{-\Delta H_a/RT}$$

Όπου ΔH_a είναι η θερμότητα προσρόφησης.

Η θεωρία Langmuir στη συνέχεια κάνοντας την παραδοχή ότι $\Delta H_a =$ σταθερά καταλήγει στην σχέση μ όπου K σταθερά.

$$\text{Προκύπτει λοιπόν ότι } \frac{\theta}{1 - \theta} = KP$$

Έστω ότι V ο όγκος του αερίου που έχει προσροφηθεί σε πίεση P στην ισορροπία ανά μονάδα μάζας στερεού και V_m ο όγκος του αερίου που πρέπει να προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας στερεού στην ίδια πίεση P , ώστε να καλυφθεί πλήρως το μονομοριακό στρώμα (η μέγιστη προσρόφηση), τότε:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{V/V_m}{1 - V/V_m} = KP \Rightarrow V = \frac{V_m KP}{1 + KP} \Rightarrow \frac{P}{V} = \frac{P}{V_m} + \frac{1}{KV_m}$$


Ο αριστερός όρος της παραπάνω εξίσωσης εκφράζει το ποσοστό επιφανείας που μπορεί να καλυφθεί από προσροφημένο υλικό. Η γραφική παράσταση του όρου P/V σε συνάρτηση με την P θα πρέπει να δώσει ευθεία γραμμή με κλίση $1/V_m$ και τομή με τον άξονα P/V ίση με $1/KV_m$.

Σε χαμηλές πιέσεις όπου το P τείνει στο μηδέν η Langmuir παίρνει τη μορφή $V = V_m KP$. Αυτή η εξίσωση είναι γνωστή ως ισόθερμος Henry.

Σε υψηλές πιέσεις, η επιφάνεια του στερεού τείνει να καλυφθεί πλήρως από το μονομοριακό στρώμα και τότε $V = V_m$.

Η μορφή της ισόθερμης σε ενδιάμεσες από τις οριακές τιμές πίεσης, εξαρτάται από την τιμή της σταθεράς K και συνεπώς από την θερμοκρασία. Όπως αναφέρθηκε η θεωρία Langmuir προϋποθέτει σταθερή θερμότητα προσρόφησης. Η προϋπόθεση αυτή σήμερα θεωρείται λανθασμένη. Πάντως για αρκετά συστήματα αερίου-στερεού αλλά και υγρού-στερεού, η Langmuir δίνει πολύ καλά αποτελέσματα.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η εξίσωση Langmuir (Metcalf & Eddy, 1991):

 Ισχύει με την προϋπόθεση ότι σχηματίζεται μονομοριακό στρώμα προσρόφησης πάνω στην επιφάνεια.

☐ Ισχύει με την προϋπόθεση ότι η θερμότητα προσρόφησης ΔH_a διατηρείται σταθερή σε όλη τη διάρκεια του φαινομένου και είναι ανεξάρτητη από το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας από προσροφημένη ουσία.

☐ Δεν λαμβάνει υπόψη τυχόν μετατροπές της προσροφημένης ουσίας, συνέπεια αντιδράσεων, πάνω στην επιφάνεια.

☐ Η προσρόφηση περιορίζεται σε συγκεκριμένες περιοχές της επιφάνειας (εντοπισμένη προσρόφηση).

Μορφές ισόθερμης Langmuir που περιγράφει την προσρόφηση υγρού από στερεό υπόστρωμα

Η εξίσωση Langmuir προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της προσρόφησης υγρού από στερεό παίρνει τη μορφή:

$$\frac{x}{m} = \frac{(x/m)_{\max} KC}{1 + KC} \Leftrightarrow X = \frac{X_{\max} KC}{1 + KC}$$

όπου x/m η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας στερεού δείγματος η οποία στη συνέχεια παριστάνεται ως X , C η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα στην κατάσταση ισορροπίας (Sawyer, McCarty & Parkin, 1994). Η εξίσωση Langmuir με αυτή την μορφή έχει χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές για την περιγραφή του φαινομένου της προσρόφησης. Έχει επίσης γίνει αντικείμενο κριτικής για την ορθότητα χρησιμοποίησή της στα συστήματα υγρού- στερεού όσον αφορά τουλάχιστον την περίπτωση που το στερεό είναι εδαφικό δείγμα ή ένα ορυκτό. Κάνοντας μετατροπές στην παραπάνω εξίσωση, προκύπτει:

$$X = \frac{X_{\max} KC}{1 + KC} \Leftrightarrow X + XKC = X_{\max} KC \Leftrightarrow \frac{C}{X} = \frac{1 + KC}{X_{\max} K} \Leftrightarrow \frac{C}{X} = \frac{1}{X_{\max} K} + \frac{C}{X_{\max}}$$

Η παραπάνω εξίσωση στις περισσότερες περιπτώσεις δεν δίνει ευθεία όπως αναμένεται και αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι η θεωρία αναπτύχθηκε για να περιγράψει την προσρόφηση αερίων από στερεά. Στην προσρόφηση αερίου από στερεό, τα μόρια του αερίου προσροφούνται σε ενεργές θέσεις του στερεού(πόρους). Αντίθετα στην προσρόφηση υγρού από στερεό, η προσρόφηση σωματιδίων(μορίων ή ατόμων) συνεπάγεται την αντικατάσταση ενός άλλου σωματιδίου που βρίσκεται στην επιφάνεια του στερεού και το οποίο περνά στο διάλυμα. Πρόβλημα στην χρησιμοποίηση της Langmuir παρατηρείται στον υπολογισμό της μέγιστης ποσότητας που μπορεί να προσροφηθεί από το υπόστρωμα. Η μέγιστη αυτή ποσότητα που

υπολογίζεται από την κλίση της γραφικής παράστασης C/X σε συνάρτηση με το C , δεν συμπίπτει (σε πολλές περιπτώσεις) με την πειραματικά προσδιοριζόμενη. Για το λόγο αυτό η X_{\max} υπολογίζεται συνήθως από την γραφική παράσταση $X = f(C)$ – ισόθερμη συστήματος (Metcalf & Eddy, 1991).

Εξίσωση Freundlich

Η εξίσωση Freundlich ορίστηκε αρχικά ως εμπειρική σχέση, κατόπιν όμως ερμηνεύτηκε θεωρητικά, με τη χρήση ενός μοντέλου προσρόφησης στο οποίο η θερμότητα προσρόφησης μεταβάλλεται εκθετικά με το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας- υποστρώματος. Η εξίσωση Freundlich σε αντίθεση με την Langmuir, δεν θεωρεί ύπαρξη ανώτατου ορίου προσρόφησης (X_{\max}).

Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή:

$\theta = AP^\beta$ ή $V = AP^\beta$ όπου A σταθερά και το β δίνεται από τη σχέση:

$$\beta = \frac{RT}{\Delta H_\alpha^0}$$

Η εξίσωση Freundlich δέχεται ότι η ΔH_α μεταβάλλεται και μάλιστα ελαττώνεται με την προσρόφηση, δηλαδή με την κάλυψη της επιφάνειας λόγω προσρόφησης, άρα εξαρτάται από το θ σύμφωνα με τη σχέση: $-\Delta H_\alpha = \Delta H_\alpha^0 \ln \theta$ όπου ΔH_α^0 η αρχική θερμότητα προσρόφησης όταν το θ τείνει στο μηδέν.

Έτσι: $\beta = \frac{RT}{\Delta H_\alpha^0 / \ln \theta}$ όπου $\ln \theta < 0$, διότι $\theta < 1$.

Η εξίσωση Freundlich προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της προσρόφησης υγρού από στερεό υπόστρωμα τροποποιείται ως εξής:

$$\frac{x}{m} = AC^\beta \Leftrightarrow X = AC^\beta \Leftrightarrow \log X = \log A + \beta \log C \quad \text{με } 0 < \beta < 1.$$

Η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην λογαριθμοποιημένη μορφή της παραπάνω εξίσωση δίνει ευθείες με κλίση β και τομή με τον άξονα $\log X$ ίση με $\log A$. Η εξίσωση Freundlich έχει χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές για την περιγραφή διαφόρων συστημάτων, με επιτυχία.

Εξίσωση Temkin

Η ισόθερμος αυτή είναι είναι μια παραλλαγή της ισόθερμης Langmuir και δέχεται ότι $\Delta H_a = f(\theta)$, και έχει για την προσρόφηση υγρού από στερεό, τη μορφή:

$$X = a + b \ln C$$

όπου $a = RTX_{\max} \ln(A/B)$, $b = RTX_{\max}/B$, όπου R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία, $A = e^{a/b}$ και B σταθερές. Οι σταθερές A και B ενέχουν όρους που καθορίζουν το σύστημα, δηλαδή την ΔH_a καθώς και τις σταθερές Arrhenius A_d και A_a (Ιωάννου Α. 2001).

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Υλικά προσρόφησης

2.1.1 Γκαιτίτης

Παρασκευή γκαιτίτη από συστήματα Fe^{3+}

Για την παρασκευή του γκαιτίτη χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω μέθοδος. Αρχικά παρασκευάστηκαν τα παρακάτω διαλύματα:

- A) 1M νιτρικού σιδήρου το οποίο παρασκευάζεται διαλύοντας ένυδρο νιτρικό σίδηρο σε δισαπεσταγμένο νερό.
- B) 5M ΚΟΗ

Από το διάλυμα A λαμβάνονται 50ml και τοποθετούνται σε φιάλη από πολυαιθυλένιο χωρητικότητας ενός λίτρου και εν συνεχεία προστίθενται γρήγορα 90ml από το διάλυμα B. Αμέσως εμφανίζεται κεραμέρυθρο ίζημα. Η φιάλη συμπληρώνεται με δισαπασταγμένο νερό μέχρι την συμπλήρωση του ενός λίτρου και αφήνεται στους 70°C για εξήντα ώρες. Κατά την διάρκεια αυτής της περιόδου το καστανέρυθρο ίζημα του σιδηρο-υδρίτη μετατρέπεται σε ένα συμπαγές ωχροκίτρινο ίζημα οξειδίου του σιδήρου.

Στη συνέχεια το ίζημα αυτό διηθήται και στη συνέχεια ξεπλένεται με δισαπεσταγμένο νερό μέχρις ότου το νερό που διηθήται να είναι εντελώς καθαρό. Το στερεό που προκύπτει από τη διήθηση αφήνεται να στεγνώσει και στη συνέχεια ομογενοποιείται με την χρήση γουδιού. Το τελικό προϊόν είναι ένα ωχροκίτρινο λεπτόκοκκο υλικό.

2.1.2 Ζεόλιθος

Ο ζεόλιθος που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα αγοράστηκε έτοιμος και προήλθε από το ορυκτό κλινοπτινόλιθο. Είχε χρώμα γκρι-γαλάζιο και ήταν σε μορφή πούδρας.

2.1.3 Σύστημα I (εν τω γενέσθαι)

Για την παρασκευή του συστήματος I αρχικά ζυγίστηκαν 20gr ζεόλιθου τα οποία τοποθετήθηκαν σε φιάλη 1 λίτρου μαζί με 50ml $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1M και 80ml KOH 5M. Η φιάλη συμπληρώνεται με δισαπεσταγμένο νερό μέχρι την συμπλήρωση όγκου ενός λίτρου. Το σύστημα αφήνεται στους 70°C για 310 ώρες. Μετά το πέρας του καθορισμένου χρονικού διαστήματος το διάλυμα διηθείται και καθαρίζεται με δισαπεσταγμένο νερό μέχρι τελικής διαύγειας του διηθούμενου νερού. Τέλος το διήθημα αφήνεται να στεγνώσει για τρεις ημέρες στους 40°C και στη συνέχεια παραλαμβάνεται το στερεό σύστημα. Το σύστημα I έχει χρώμα καστανέρυθρο.

2.1.4 Σύστημα II

Για την παρασκευή του συστήματος II αρχικά προστίθεται σε φιάλη ενός λίτρου 50ml $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ και 90ml KOH και συμπληρώνουμε με δισαπεσταγμένο νερό μέχρι συμπλήρωσης ενός λίτρου. Το μείγμα αφήνεται στους 70°C για 92 ώρες. Στη συνέχεια αφαιρούνται 100ml από την φιάλη και προστίθενται 20gr ζεόλιθου. Το μείγμα αφήνεται για άλλες 100 ώρες στην ίδια θερμοκρασία και στη συνέχεια διηθείται. Το διήθημα ξεπλένεται καλά για δύο μέρες και στη συνέχεια αφήνεται στο πυριαντήριο για άλλες δύο μέρες στους 40°C. Το διήθημα που προκύπτει είναι χρώματος κίτρινου.

2.2 Διαδικασία πειράματος

Αρχικά ζυγίζουμε 0,2 gr. ζεόλιθου και τα τοποθετούμε σε 9 πλαστικά φιαλίδια των 100 ml. Το ίδιο πραγματοποιείται και για τον γκαϊτίτη και τα Συστήματα I και II. Στη συνέχεια προσθέτουμε σε όλα τα πλαστικά φιαλίδια 40 ml απιονισμένο νερό. Σε κάθε εννιάδα ουσίας (ζεόλιθου- γκαϊτίτη- Σύστημα I- Σύστημα II), προσθέτουμε ανά φιαλίδιο 1 ml, 2 ml, 3 ml, 5 ml, 20 ml, 30 ml, 40ml, 45ml και 50ml από το πρότυπο διάλυμα 160Mn^{++} με τη χρήση σιφωνίου. Έπειτα προσθέτουμε τα αντίστοιχα ml απιονισμένου νερού μέχρι τη συμπλήρωση των 100 ml. Δηλαδή, 59 ml, 58 ml, 57ml, 55ml, 50ml, 40ml, 30ml, 20ml, 15ml 10 ml.

Πραγματοποιείται ανακίνηση για 4 με 5 ώρες για 4 με 5 ημέρες. Έπειτα αφήνονται 48 ώρες για να καθίσει το ίζημα. Μετά από το διάστημα αυτό τα δείγματα διηθούνται. Στο διήθημα προσδιορίζεται η ποσότητα του κατιόντος που απέμεινε μετά την προσρόφηση. Ο προσδιορισμός γίνεται με ατομική. Το ποσό που προσροφήθηκε

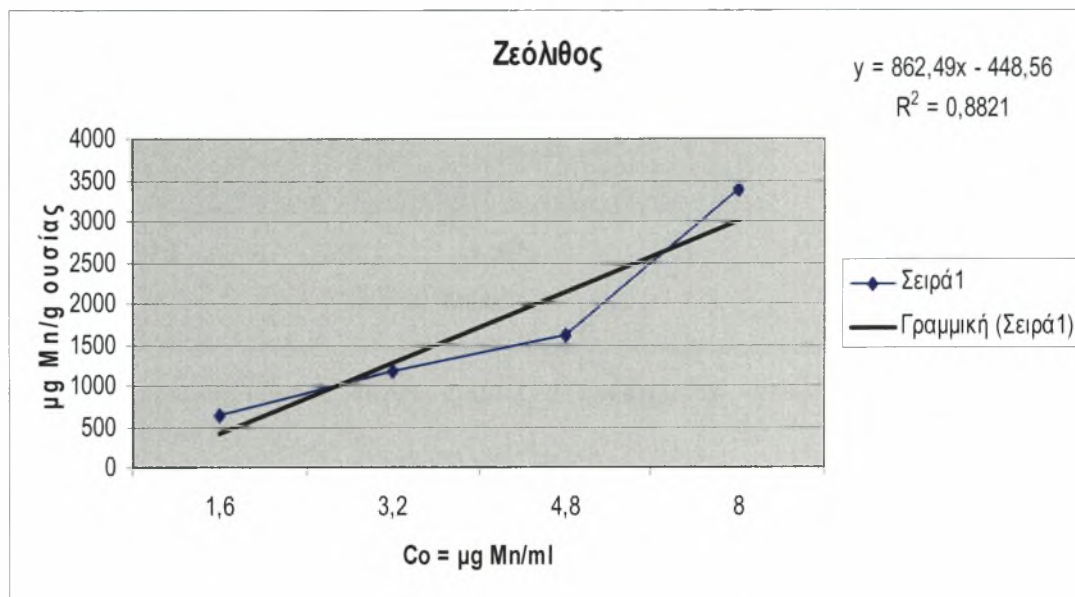
υπολογίστηκε από την διαφορά της αρχικής και της τελικής συγκέντρωσης στο διάλυμα.

Για το πείραμα αυτό χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές συγκεντρώσεις Μπ για κάθε ένα από τα 4 εδαφοβελτιωτικά και το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε τρεις επαναλήψεις.

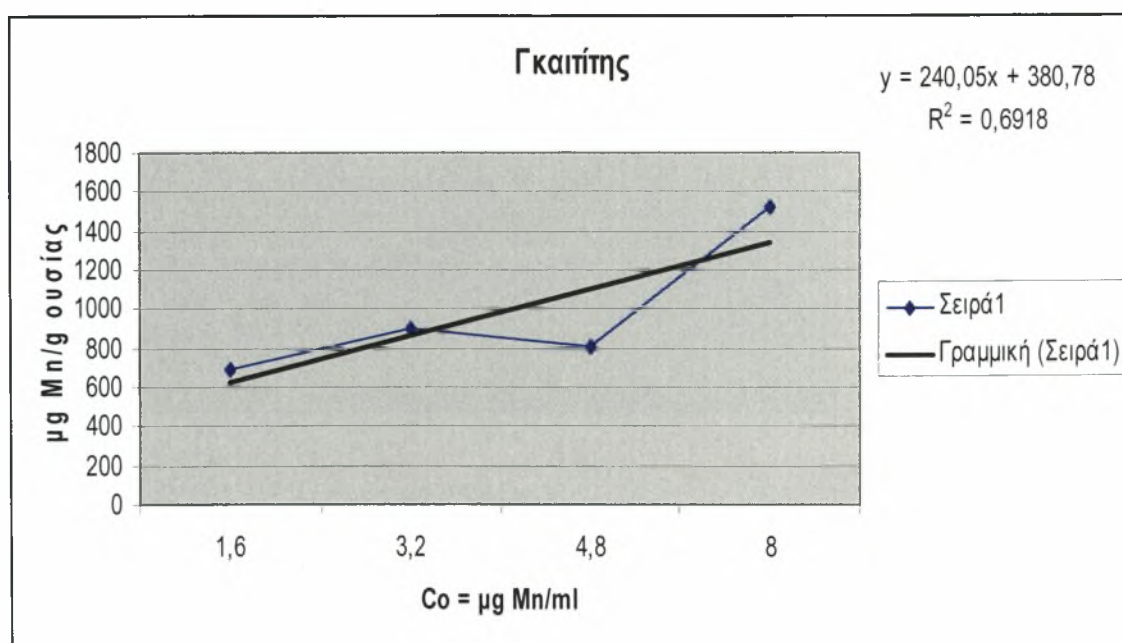
3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Προσρόφηση μαγγανίου από τα τέσσερα εδαφοβελτιωτικά

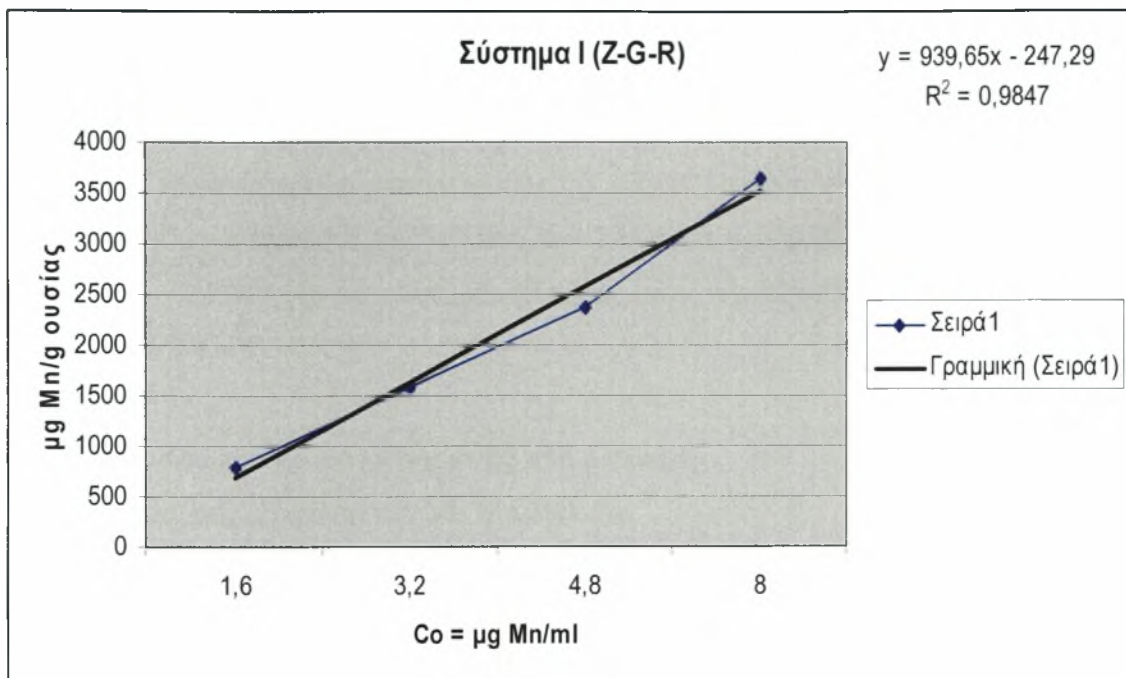
3.1.1 Προσρόφηση μαγγανίου από τα τέσσερα εδαφοβελτιωτικά: όταν η συγκέντρωση Mn στο διάλυμα κυμαίνεται από 1,6-8 $\mu\text{g Mn/ml}$



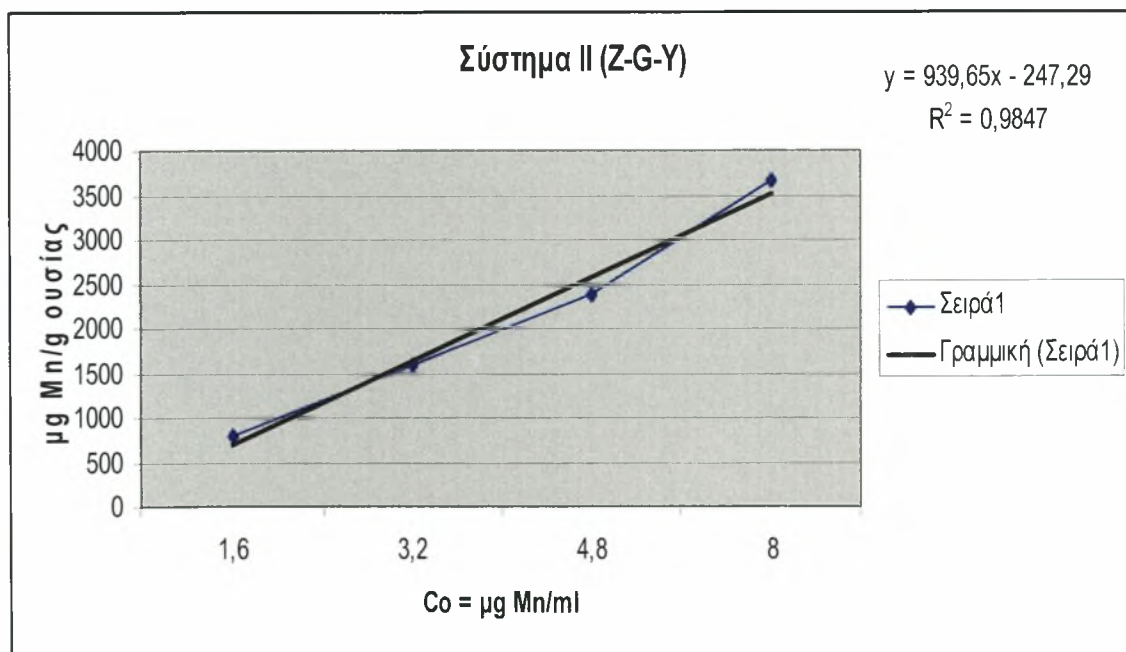
Διάγραμμα 3.1 Η προσρόφηση Mn (σε $\mu\text{g/g}$ ζεολίθου) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του Mn ($\mu\text{g/ml}$) στο διάλυμα.



Διάγραμμα 3.2 Η προσρόφηση Mn (σε $\mu\text{g/g}$ γκαϊπίτη) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του Mn ($\mu\text{g/ml}$) στο διάλυμα.



Διάγραμμα 3.3 Η προσρόφηση Mn (σε μg/g Z-G-R) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του Mn (μg/ml) στο διάλυμα.



Διάγραμμα 3.4 Η προσρόφηση Mn (σε μg/g Z-G-Y) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του Mn (μg/ml) στο διάλυμα.

Όπως προκύπτει από τα διαγράμματα 3.1, 3.2, 3.3 και 3.4 αυξανόμενης της αρχικής συγκέντρωσης Mn από 1,6 στα 8 $\mu\text{g Mn/ml}$ αυξάνει και η προσρόφηση του Mn από τον ζεόλιθο, γκαιίτη, σύστημα I(Z-G-R) και II(Z-G-Y) γραμμικά. Οι εξισώσεις που δίνουν την προσρόφηση σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση είναι:

$x = 862,49C_0 - 448,56$ για τον ζεόλιθο, $x = 240,05C_0 + 380,78$ για το γκαιίτη, $x = 939,65C_0 - 247,29$ για το σύστημα I(Z-G-R) και $x = 939,65C_0 - 247,29$ για το σύστημα II(Z-G-Y).

Όπου:

x , το ποσό Mn που προσροφάται σε μg ανά g υλικού

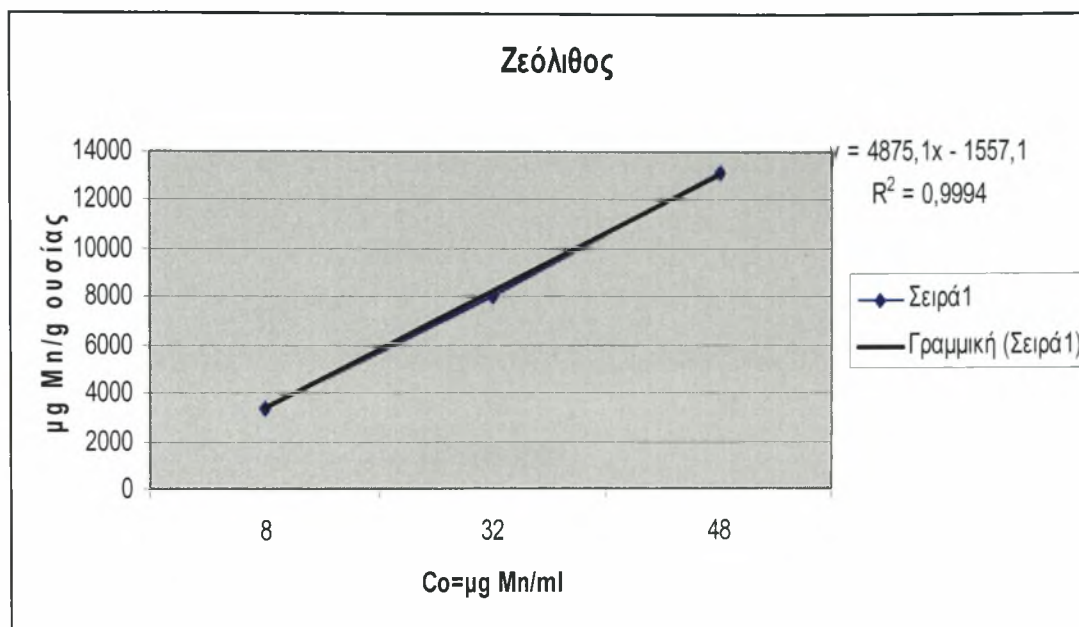
C_0 , η αρχική συγκέντρωση του Mn στα διάλυμα

Επομένως: $a_Z = 862,49$, $a_G = 240,05$, $a_{Z-G-R} = 939,65$, $a_{Z-G-Y} = 939,65$

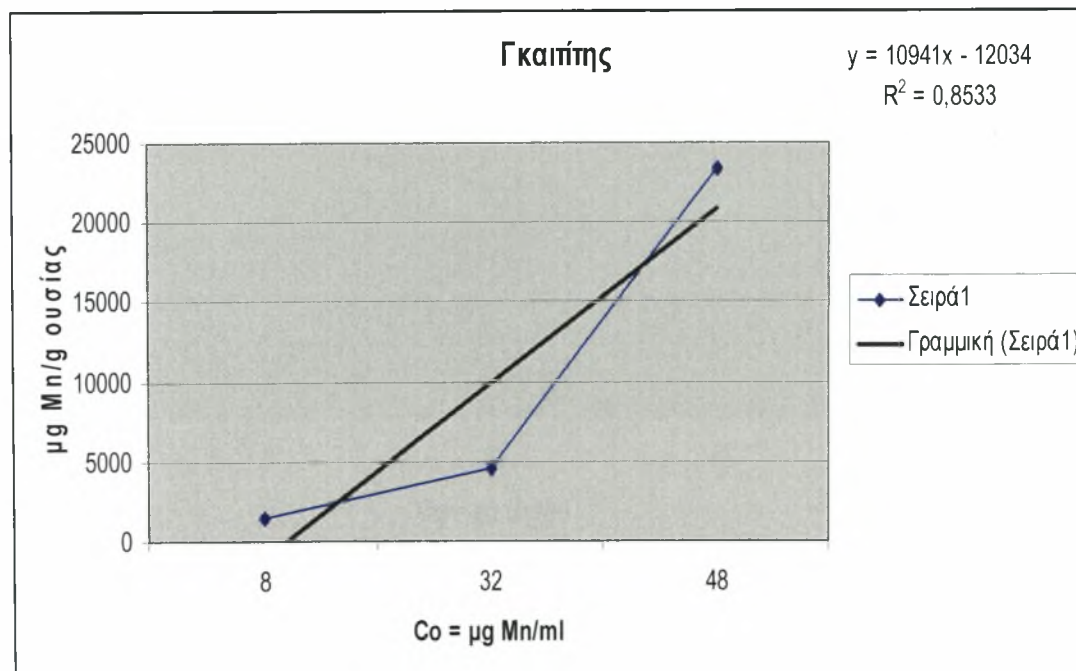
Οι κλίσεις των ευθειών εκφράζουν τον ρυθμό προσρόφησης του Mn από κάθε υλικό που μελετήσαμε για συγκεκριμένο εύρος αρχικών συγκεντρώσεων Mn.

Όπως προκύπτει από τις τιμές των κλίσεων ο ρυθμός προσρόφησης του Mn από το Σύστημα I(Z-G-R) και II(Z-G-Y) είναι ίδιος αλλά μεγαλύτερος αυτού του Ζεολίθου και πολύ μεγαλύτερος αυτού του Γκαιίτη.

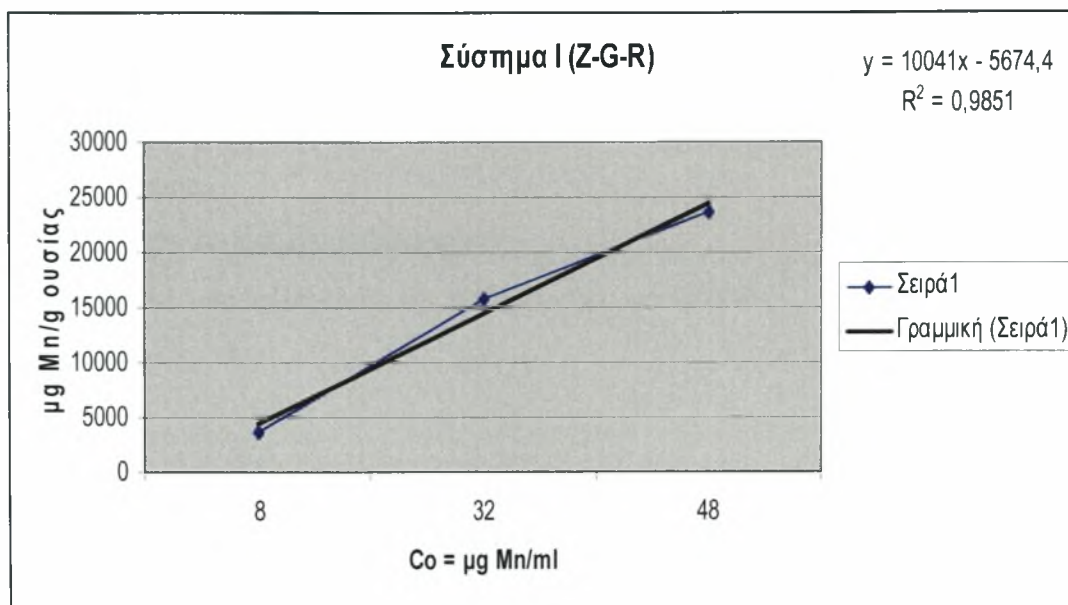
3.1.2 Προσρόφηση μαγγανίου από τα τέσσερα εδαφοβελτιωτικά όταν η συγκέντρωση Mn στο διάλυμα κυμαίνεται από 8-48 μg Mn/ml



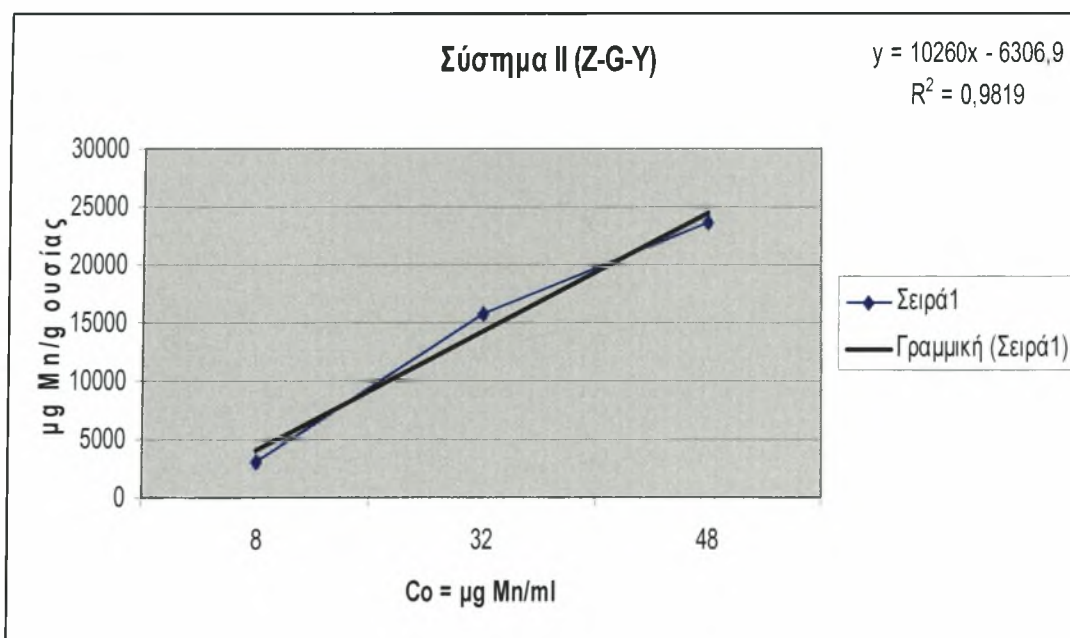
Διάγραμμα 3.5 Η προσρόφηση Mn (σε μg/g ζεολίθου) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του Mn (μg/ml) στο διάλυμα.



Διάγραμμα 3.6 Η προσρόφηση Mn (σε μg/g γκαϊπίτη) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του Mn (μg/ml) στο διάλυμα.



Διάγραμμα 3.7 Η προσρόφηση Mn (σε $\mu\text{g/g Z-G-R}$) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του Mn ($\mu\text{g/ml}$) στο διάλυμα.



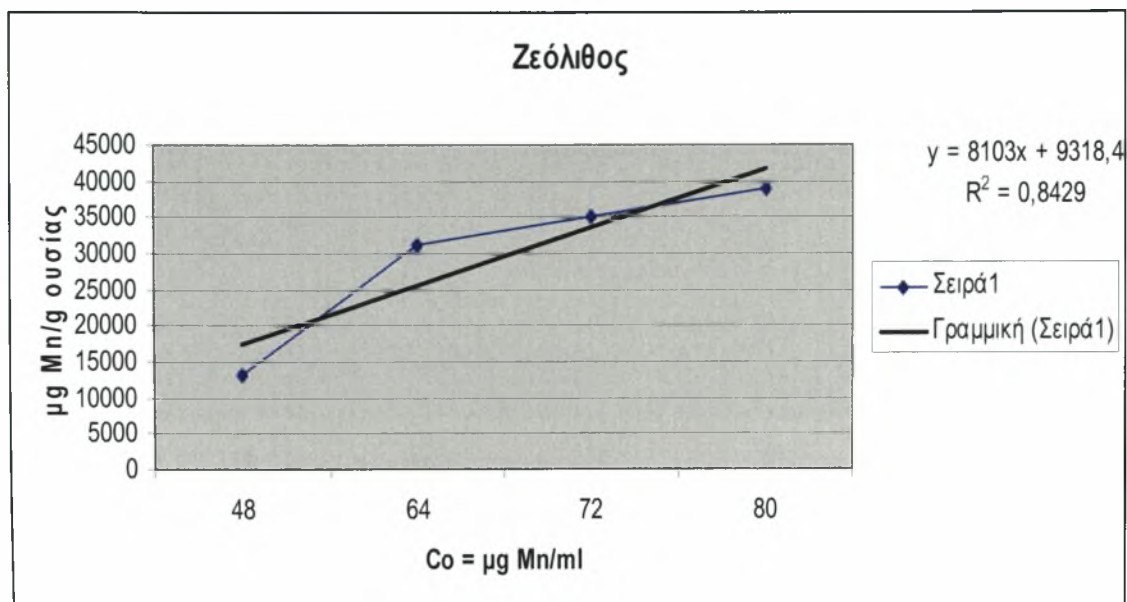
Διάγραμμα 3.8 Η προσρόφηση Mn (σε $\mu\text{g/g Z-G-Y}$) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του Mn ($\mu\text{g/ml}$) στο διάλυμα.

Όπως προκύπτει από τα διαγράμματα 3.5, 3.6, 3.7, 3.8 και καθώς η αρχική συγκέντρωση του Mn αυξάνει από 8 στο 48 $\mu\text{g Mn/ml}$, ο ρυθμός προσρόφησης του Mn από τα υλικά που μελετήσαμε, αυξάνει υπερβολικά και για τα τέσσερα εδαφοβελτιωτικά.

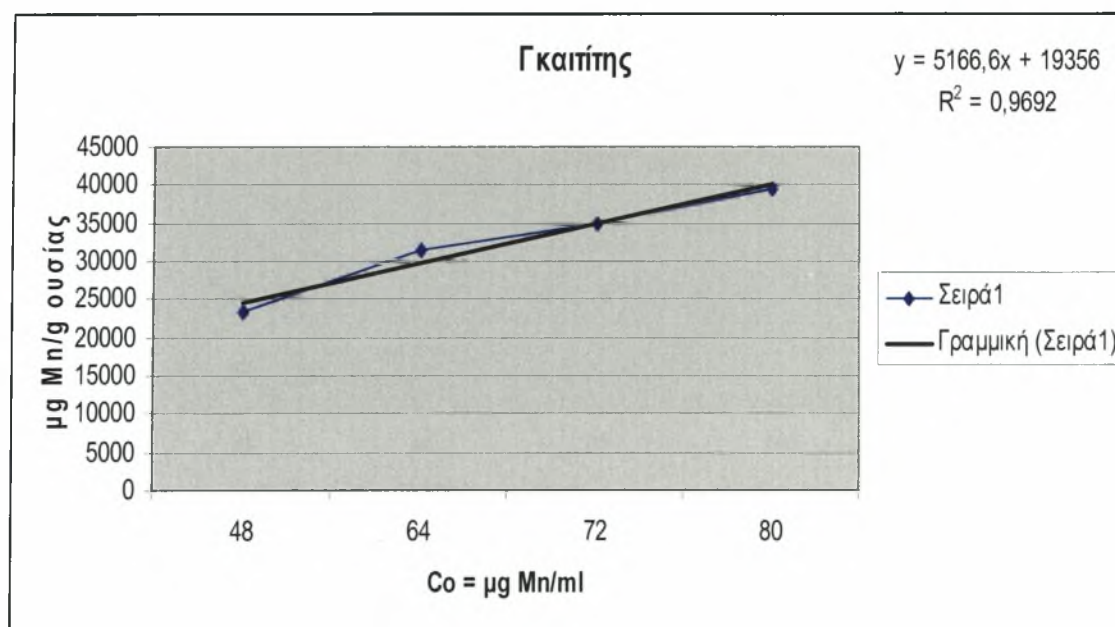
Κλίσεις των αντίστοιχων εξισώσεων:

($\alpha_Z = 4875,1$, $\alpha_G = 10941$, $\alpha_{Z-G-R} = 10041$, $\alpha_{Z-G-Y} = 10260$)

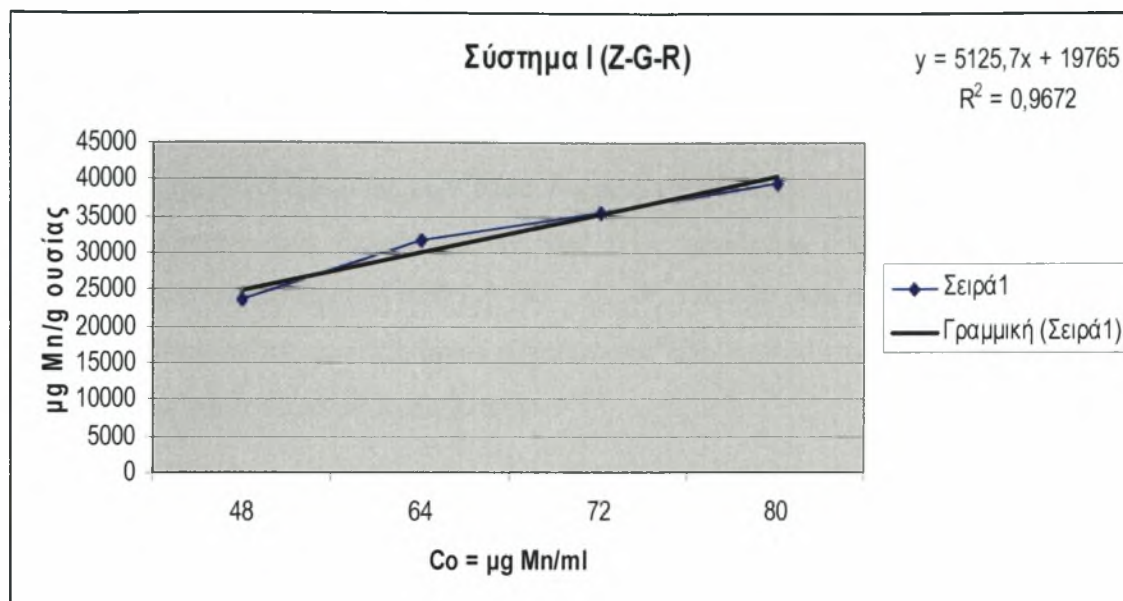
3.1.3 Προσρόφηση μαγγανίου από τα τέσσερα εδαφοβελτιωτικά όταν η συγκέντρωση Mn στο διάλυμα κυμαίνεται από 48-80 $\mu\text{g Mn/ml}$



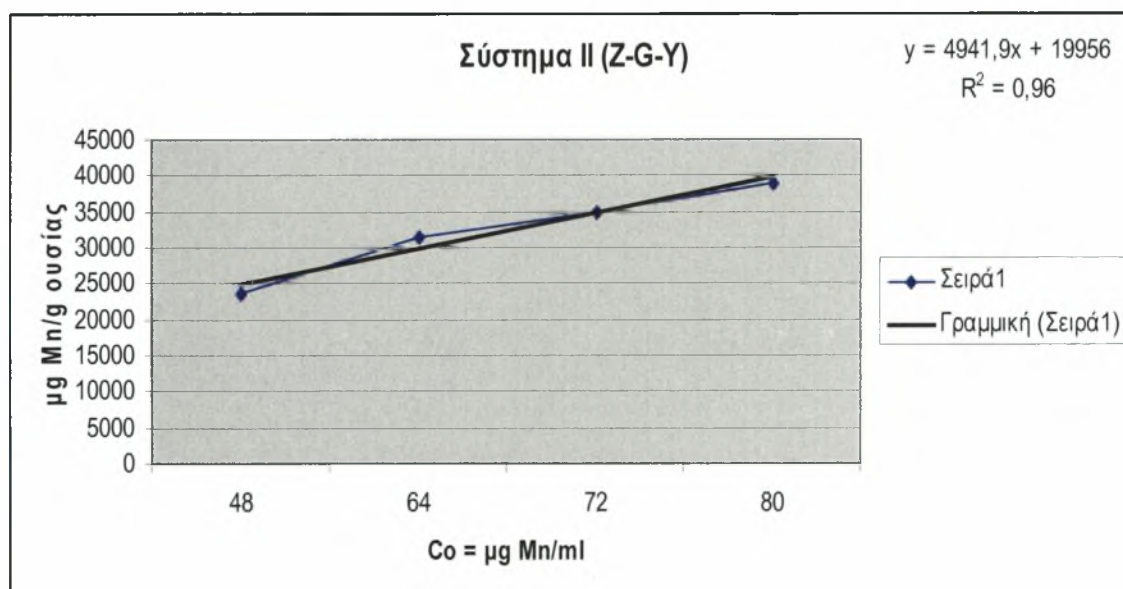
Διάγραμμα 3.9 Η προσρόφηση Mn (σε $\mu\text{g/g}$ ζεολίθου) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του Mn ($\mu\text{g/ml}$) στο διάλυμα.



Διάγραμμα 3.10 Η προσρόφηση Mn (σε $\mu\text{g/g}$ γκαϊπίτη) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του Mn ($\mu\text{g/ml}$) στο διάλυμα.



Διάγραμμα 3.11 Η προσρόφηση Mn (σε μg/g Z-G-R) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του Mn (μg/ml) στο διάλυμα.

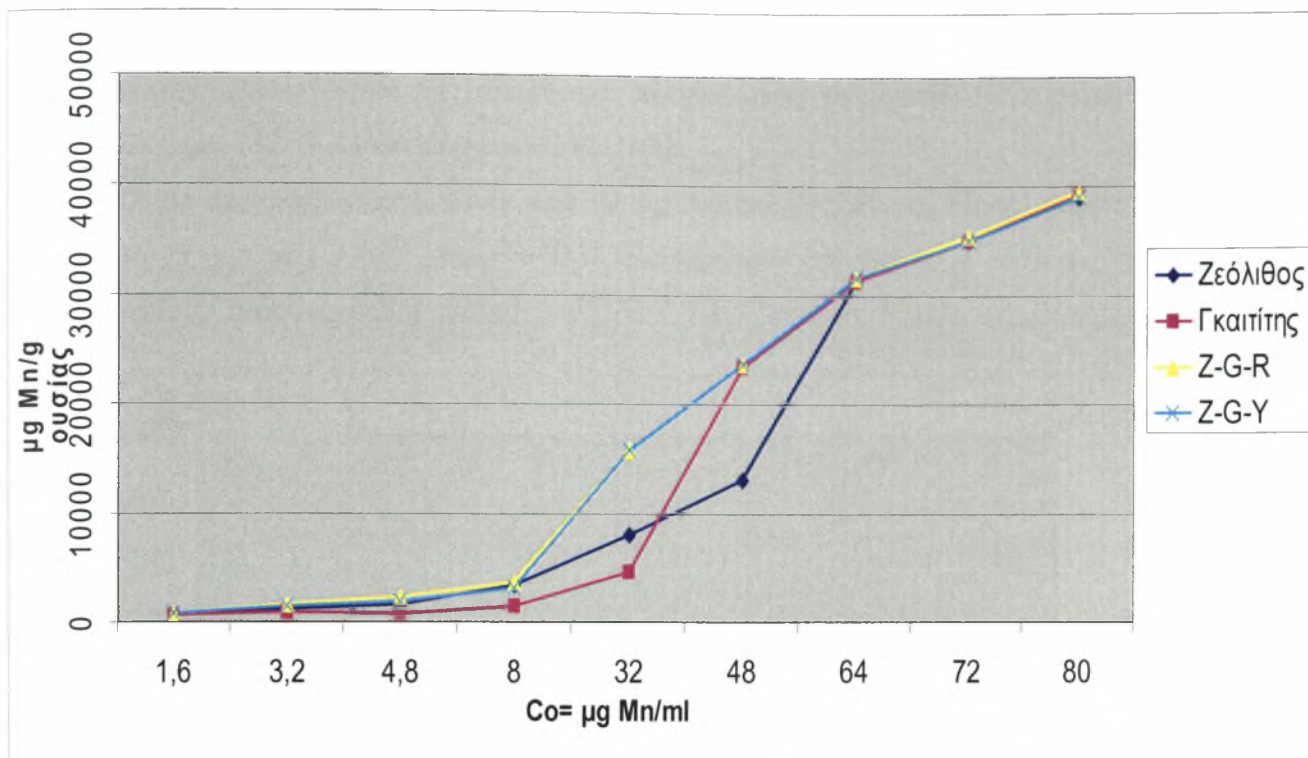


Διάγραμμα 3.12 Η προσρόφηση Mn (σε μg/g Z-G-Y) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του Mn (μg/ml) στο διάλυμα.

Τέλος καθώς το Mn αυξάνει από 48 στο 80 $\mu\text{g Mn/ml}$ η προσρόφηση του Mn συνεχίζει να αυξάνεται (διαγράμματα 3.9, 3.10, 3.11 και 3.12). Ο ρυθμός προσρόφησης του Mn από τον Ζεόλιθο είναι μεγαλύτερος του Γκαιτίτη και ακόμα μεγαλύτερος του Συστήματος I(Z-G-R) και II(Z-G-Y) όπως φαίνεται από τις κλίσεις των ευθειών.

$$(a_Z = 8103, a_G = 5166,6, a_{Z-G-R} = 5125,7, a_{Z-G-Y} = 4941,9)$$

Από τα δεδομένα των διαγραμμάτων των 3-14 προκύπτει ότι για το εύρος των αρχικών συγκεντρώσεων Mn από 1,6 - 8, 8 - 48, 48 - 80 Mn ανά ml διαλύματος ο ρυθμός προσρόφησης του Mn είναι μεγαλύτερος από τα δύο συστήματα από αυτόν του γκαιτίτη και του ζεόλιθου αντίστοιχα.



Διάγραμμα 3.13 Προσρόφηση Mn (σε μg/g εδαφοβελτιωτικού) σε συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης Mn στο διάλυμα.

Το διάγραμμα 3.13 παριστάνει την προσρόφηση του Mn στις 9 αρχικές διαφορετικές συγκεντρώσεις στα 4 εδαφοβελτιωτικά.

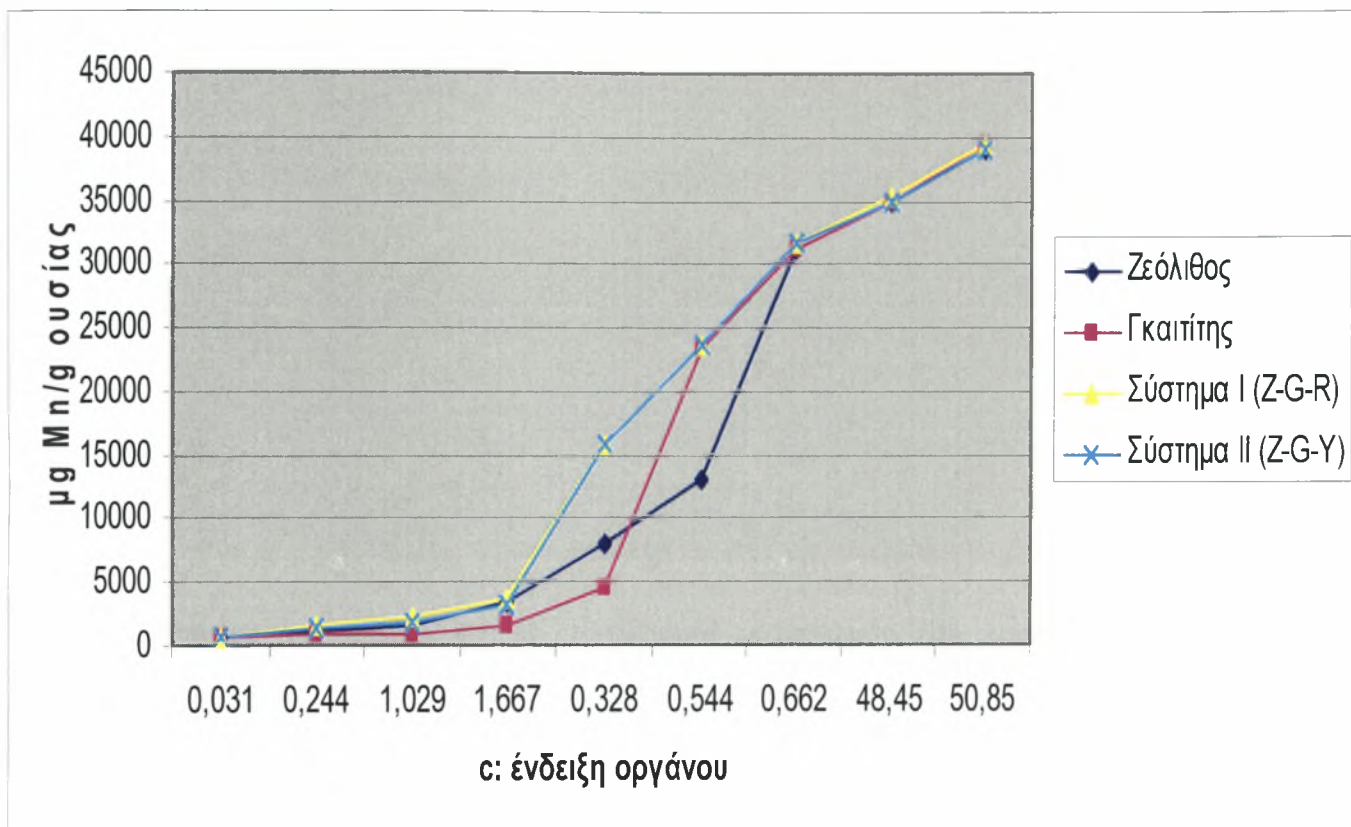
Όπως προκύπτει από το διάγραμμα για συγκέντρωση 1,6 μg Mn/ml έως 3,2 μg Mn/ml σχεδόν η προσρόφηση και των τεσσάρων εδαφοβελτιωτικών είναι ίδια. Καθώς η αρχική συγκέντρωση αυξάνεται από 3,2 μg Mn/ml έως 8 μg Mn/ml η προσρόφηση του Mn από τον γκαιίτη είναι μικρότερη σε σχέση με τα άλλα 3 εδαφοβελτιωτικά Zeόλιθο, Σύστημα I (Z-G-R) και Σύστημα II (Z-G-Y) τα οποία συνεχίζουν να έχουν την ίδια περίπου συμπεριφορά.

Όταν η συγκέντρωση συνεχίζει να αυξάνεται από 8 μg Mn/ml έως 32 μg Mn/ml παρατηρείται μεγαλύτερη προσρόφηση από τα 2 εδαφοβελτιωτικά Συστήματα I(Z-G-R) και II(Z-G-Y), ενώ ο γκαιίτης συνεχίζει να έχει την μικρότερη προσρόφηση. Καθώς η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος αυξάνεται από 32 μg Mn/ml στα 48 μg Mn/ml παρατηρείται ραγδαία αύξηση της προσρόφησης του Mn από τον γκαιίτη, η οποία φθάνει την προσρόφηση του Mn από τα συστήματα I(Z-G-R) και II(Z-G-Y)

Με την συνεχιζόμενη αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Mn από 32 μg Mn/ml στα 64 μg Mn/ml παρατηρείται ότι ο ζεόλιθος είναι αυτός που έχει τη μικρότερη

προσρόφηση, ενώ ο γκαιίτης πλησιάζει αυτή των δύο Συστημάτων τα οποία συνεχίζουν να έχουν τη μεγαλύτερη προσρόφηση και σχεδόν ίδια μεταξύ τους Σύστημα I (Z-G-R) και Σύστημα II (Z-G-Y).

Τέλος σε συγκέντρωση πάνω από 64 $\mu\text{g Mn/ml}$ παρατηρείται υψηλή και παράλληλα περίπου ίδια προσρόφηση και για τα 4 εδαφοβελτιωτικά, περίπου 39600 $\mu\text{g Mn/g}$ ουσίας.



Διάγραμμα 3.14 Προσρόφηση Mn (σε $\mu\text{g/g}$ εδαφοβελτιωτικού) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση Mn στην ισορροπία ($\mu\text{g Mn/ml}$).

Τα δεδομένα του διαγράμματος 3.13 μας χρησιμεύουν στο να γνωρίζουμε πόση ποσότητα των υλικών που μελετήσαμε θα χρησιμοποιούμε κάθε φορά που θέλουμε ή πρέπει να προσροφηθεί μια α ποσότητα Mn.

Το διάγραμμα 3.14 παριστάνει την προσρόφηση του Mn από κάθε εδαφοβελτιωτικό σε συνάρτηση με την συγκέντρωση στην ισορροπία. Το διάγραμμα αυτό μας παρέχει πληροφορίες για το πιο από τα υλικά αυτά θα χρησιμοποιήσουμε και σε ποιά ποσότητα για να δεσμεύσουμε το Mn από δείγματα εδάφους, ύδατος, ιλύος κ.α. στα οποία έχει προσδιοριστεί η συγκέντρωση σε Mn.

Πίνακας 3. 1 Η μέγιστη προσρόφηση Mn από τα τέσσερα εδαφοβελτιωτικά και ο ρυθμός προσρόφησης όταν η συγκέντρωση στο διάλυμα είναι από 1,6-8μg Mn/ml, 8-48 μg Mn/ml και 48-80 μg Mn/ml.

Εδαφοβελτιωτικά	Μέγιστη προσρόφηση μg Mn/g εδαφοβελτιωτικών (Co = 80μg Mn/ml)	Ρυθμός προσρόφησης		
		1,6-8 μg Mn/ml	8-48 μg Mn/ml	48-80 μg Mn/ml
Ζεόλιθος (Z)	38926,9	862,49	4875,1	8103
Γκαιτίτης (G)	39411,9	240,05	10941	5166,6
Σύστημα I (Z-G-R)	39556,5	939,65	10041	5125,7
Σύστημα II(Z-G-Y)	39000	939,65	10260	4941,9

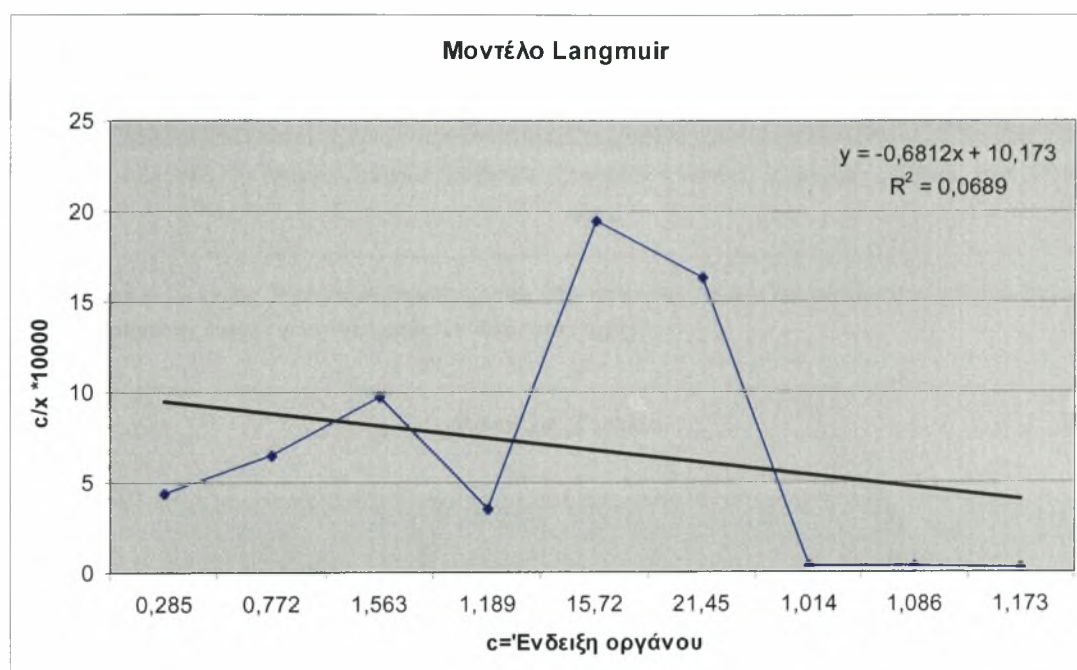
Σύμφωνα με τον πίνακα 3.1 τη μεγαλύτερη προσρόφηση Mn παρουσιάζει το Σύστημα I(Z-G-R) και ακολουθεί κατά φθίνουσα σειρά ο Γκαιτίτης, το Σύστημα II(Z-G-Y) και ο Ζεόλιθος όταν η συγκέντρωση στο διάλυμα είναι 80 μg Mn/ml.

Επίσης, το μεγαλύτερο ρυθμό προσρόφησης Mn όταν η αρχική συγκέντρωση κυμαίνεται από 1,6-8 μg Mn/ml έχουν τα δύο συστήματα, Σύστημα I(Z-G-R) και Σύστημα II(Z-G-Y) ακολουθεί του Ζεόλιθου και του Γκαιτίτη. Όταν η συγκέντρωση κυμαίνεται από 8-48 μg Mn/ml, το μεγαλύτερο ρυθμό προσρόφησης έχει ο Γκαιτίτης και ακολουθούν το Σύστημα II(Z-G-Y), το Σύστημα I(Z-G-R) και ο Ζεόλιθος. Όταν η συγκέντρωση κυμαίνεται από 48-80 μg Mn/ml, το μεγαλύτερο ρυθμό προσρόφησης έχει ο Γκαιτίτης και ακολουθούν το Σύστημα I(Z-G-R), το Σύστημα II(Z-G-Y), και ο Ζεόλιθος.

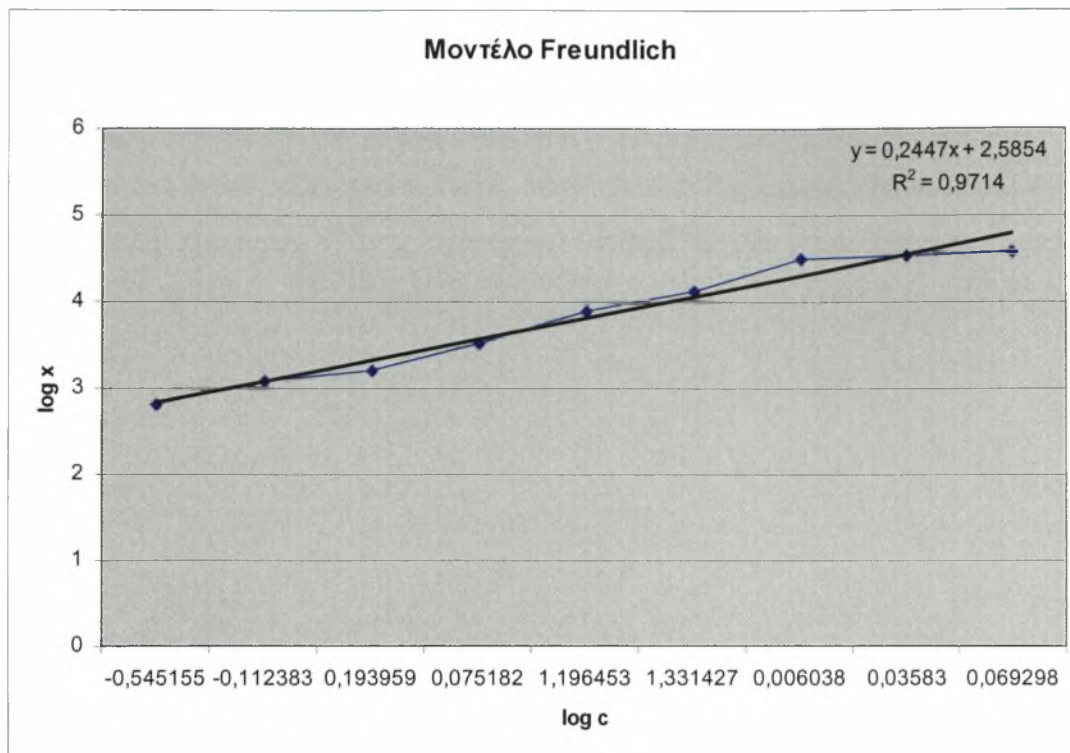
3.2 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης Mn στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin

3.2.1 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης Mn από το Ζεόλιθο στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin

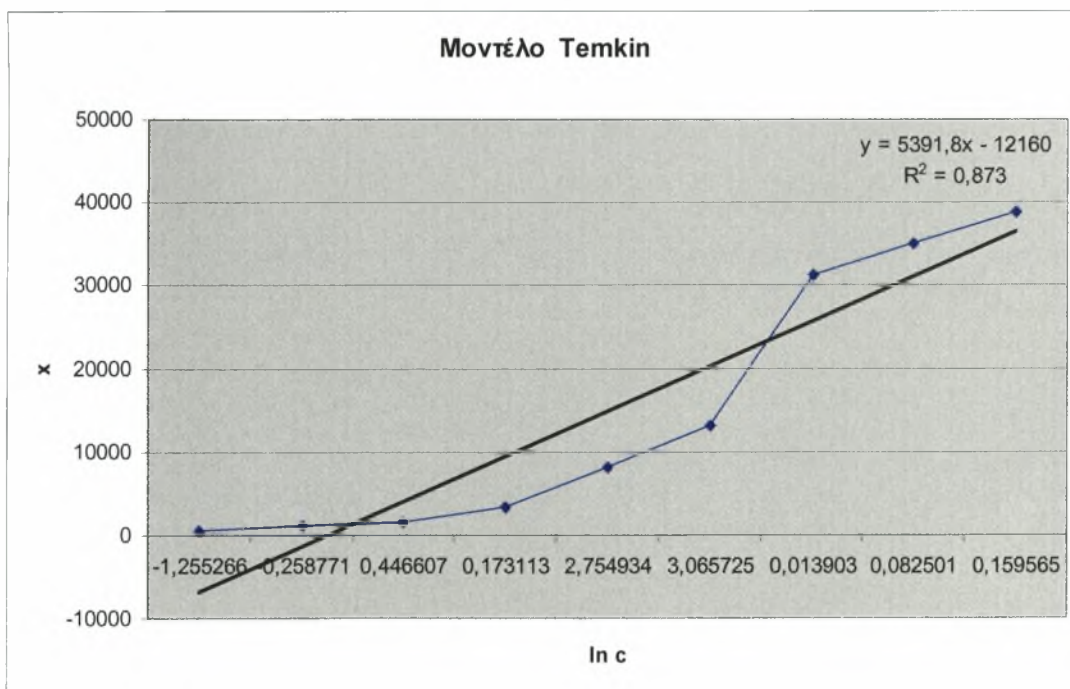
Γίνεται προσπάθεια προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στα μοντέλα Langmuir, Freundlich και Temkin.



Διάγραμμα 3.15 Η συγκέντρωση του Mn στην ισορροπία σε μg Mn/ml διαλύματος σε συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης του Mn στην ισορροπία (μg Mn/ml) προς το ποσό του προσροφούμενου Mn ανά γραμμάριο ζεολίθου (μg Mn/g).



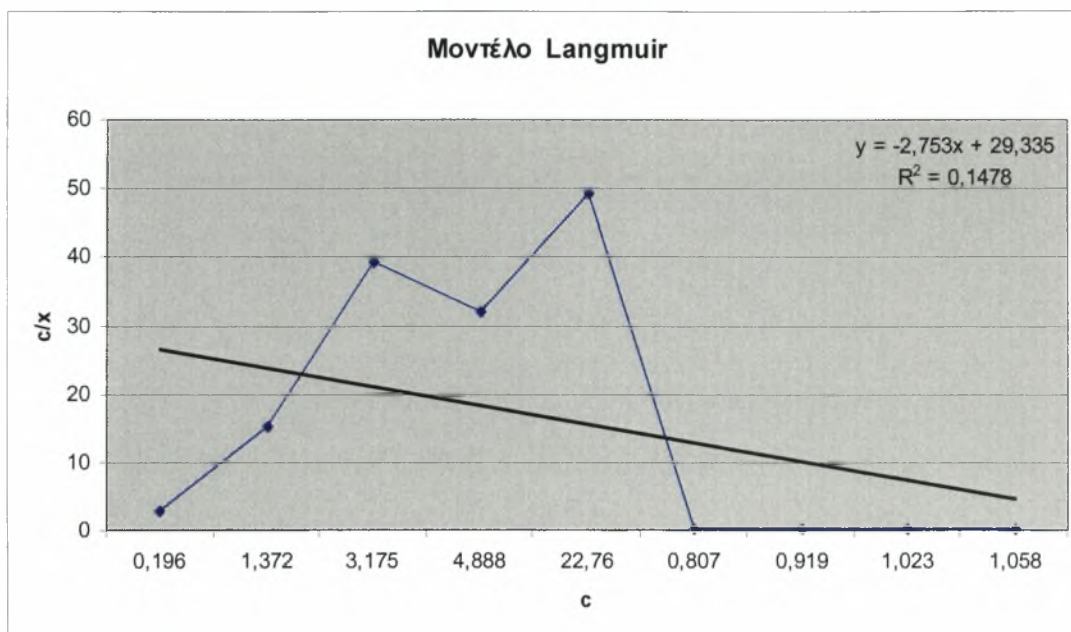
Διάγραμμα 3.16 Ο log της συγκέντρωσης του Mn στην ισορροπία σε συνάρτηση με τον log της προσροφούμενης ποσότητας Mn από τον Ζεόλιθο (μg/g).



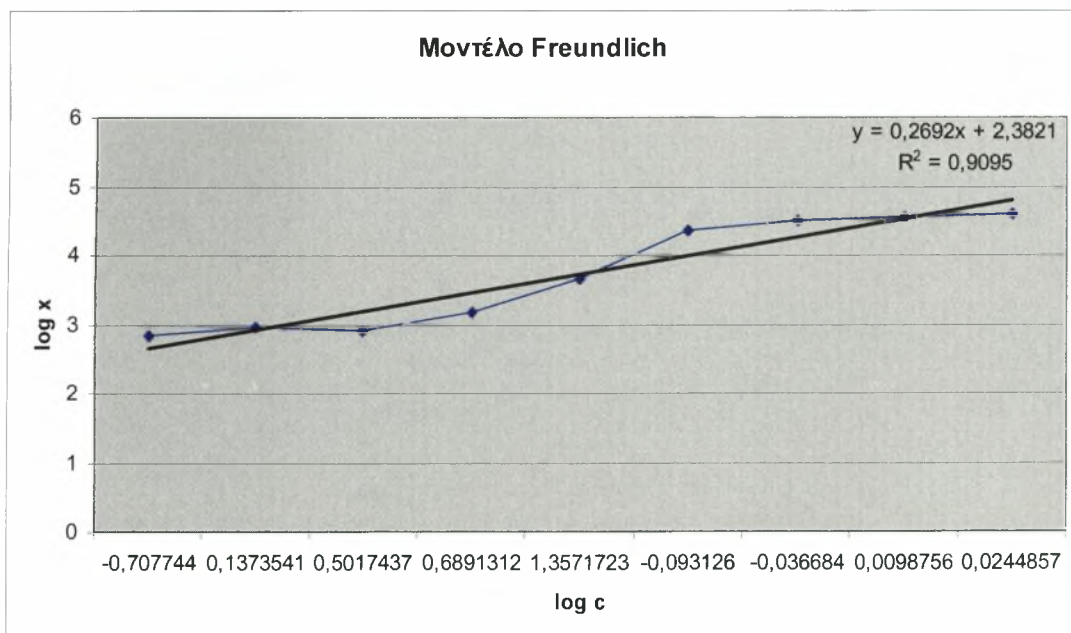
Διάγραμμα 3.17 Ο ln της συγκέντρωσης του Mn στην ισορροπία σε συνάρτηση με την προσροφούμενη ποσότητα Mn από τον Ζεόλιθο(μg/g).

Από τα διαγράμματα 3.15, 3.16, 3.17 και τις τιμές του συντελεστή γραμμικότητας (R^2) παρατηρείται ότι τα πειραματικά μας δεδομένα προσρόφησης Μη από τον ζεόλιθο: δεν έχουν καλή προσαρμογή, στην εξίσωση Langmuir, ενώ αντίθετα έχουν πολύ καλή προσαρμογή στις ισόθερμες Freundlich και στην εξίσωση Temkin.

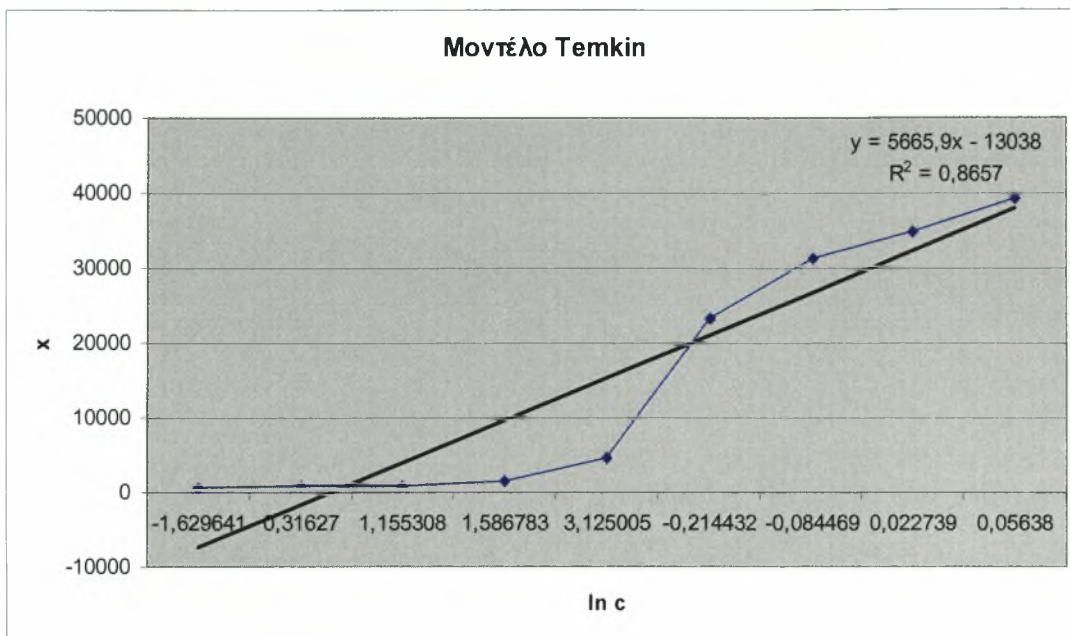
3.2.2 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης Mn από το Γκαιτίτη στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin



Διάγραμμα 3.18 Η συγκέντρωση του Mn στην ισορροπία σε $\mu\text{g Mn/ml}$ διαλύματος σε συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης του Mn στην ισορροπία ($\mu\text{g Mn/ml}$) προς το ποσό του προσροφούμενου Mn ανά γραμμάριο γκαιτίτη ($\mu\text{g Mn/g}$).



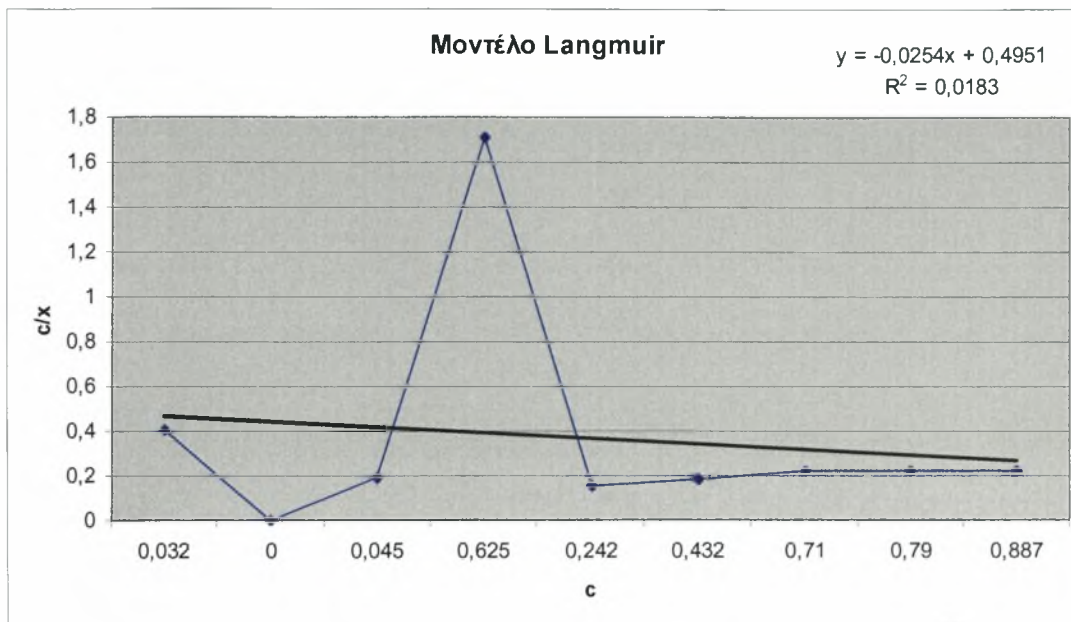
Διάγραμμα 3.19 Ο \log της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με τον \log της προσροφούμενης ποσότητας Mn από τον Γκαιτίτη.



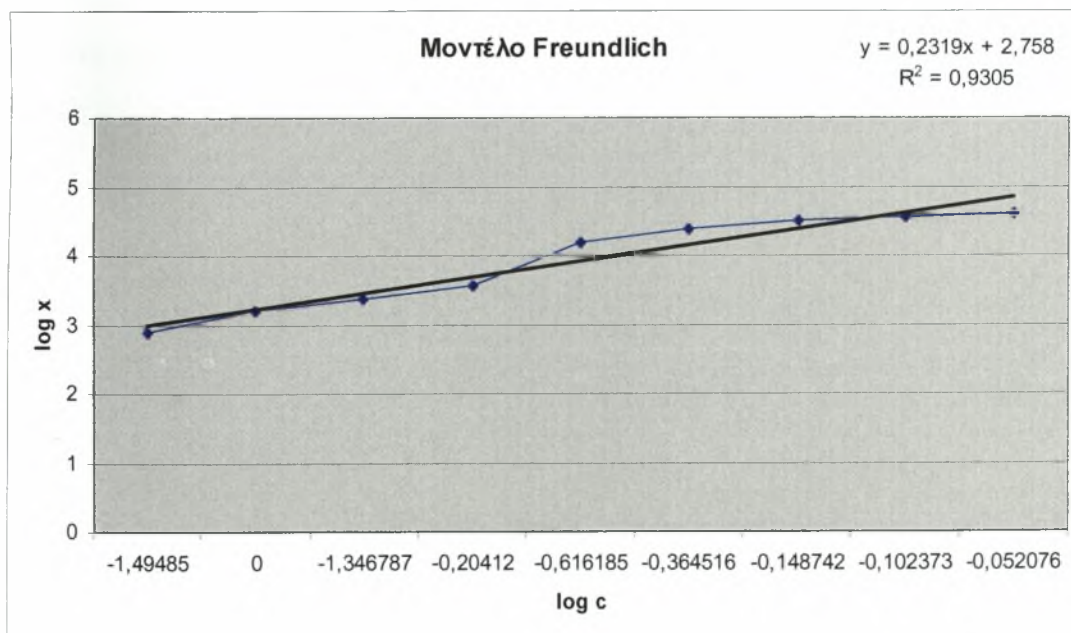
Διάγραμμα 3.20 Ο ln της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με την προσροφόμενη ποσότητα Mn από τον Γκαιτίτη.

Από τα διαγράμματα 3.18, 3.19, 3.20 και τις τιμές του συντελεστή γραμμικότητας (R^2) παρατηρείται ότι τα πειραματικά μας δεδομένα προσρόφησης Mn από τον ζεόλιθο: δεν έχουν καλή προσαρμογή, στην εξίσωση Langmuir, ενώ αντίθετα έχουν πολύ καλή προσαρμογή στις ισόθερμες Freundlich και στην εξίσωση Temkin.

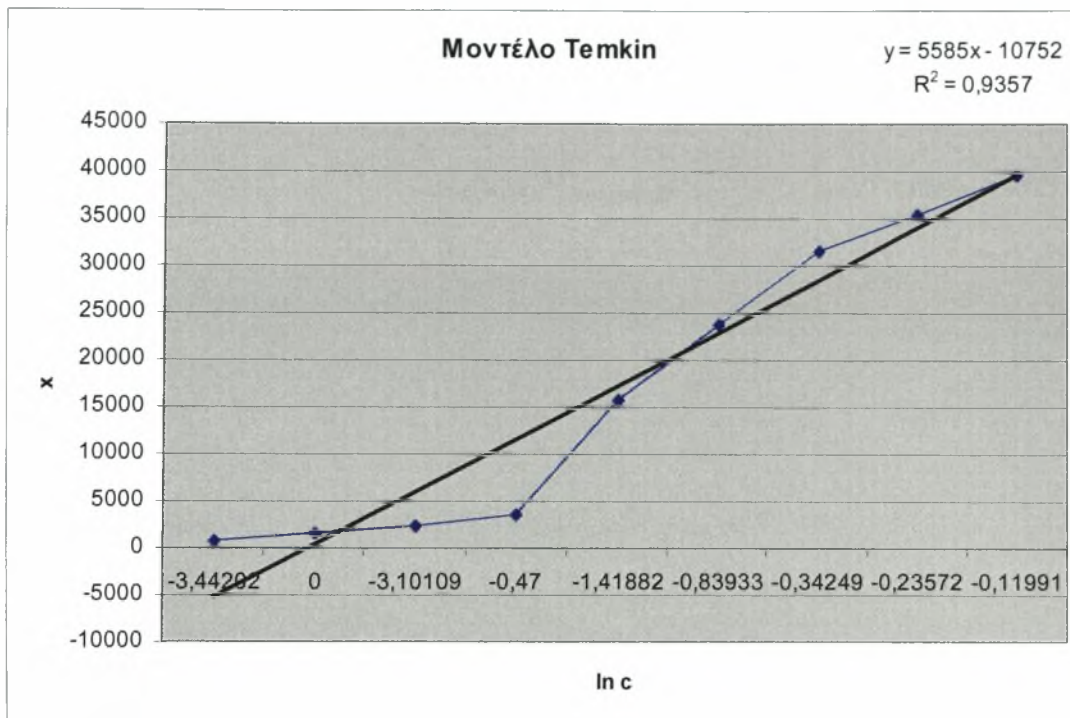
3.2.3 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης Mn από το Σύστημα I (Z-G-R) στις ισόθεμες Langmuir, Freundlich και Temkin



Διάγραμμα 3.21 Η συγκέντρωση του Mn στην ισορροπία σε $\mu\text{g Mn/ml}$ διαλύματος σε συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης του Mn στην ισορροπία ($\mu\text{g Mn/ml}$) προς το ποσό του προσροφούμενου Mn ανά γραμμάριο Συστήματος I (Z-G-R) ($\mu\text{g Mn/g}$).



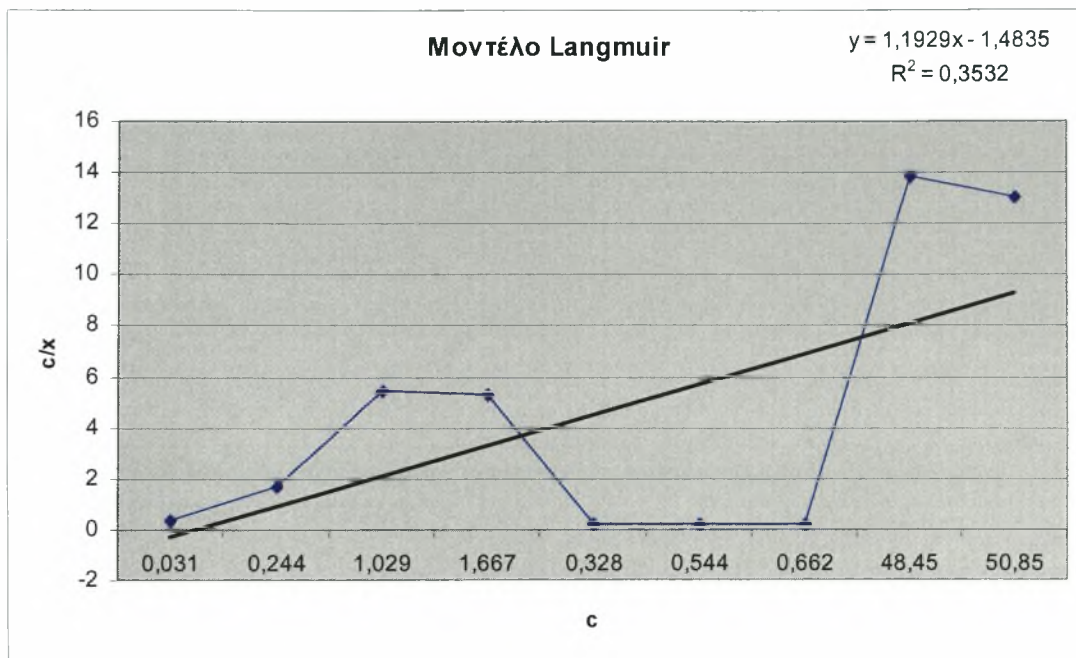
Διάγραμμα 3.22 Ο \log της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με τον \log της προσροφούμενης ποσότητας Mn από το Σύστημα I (Z-G-R).



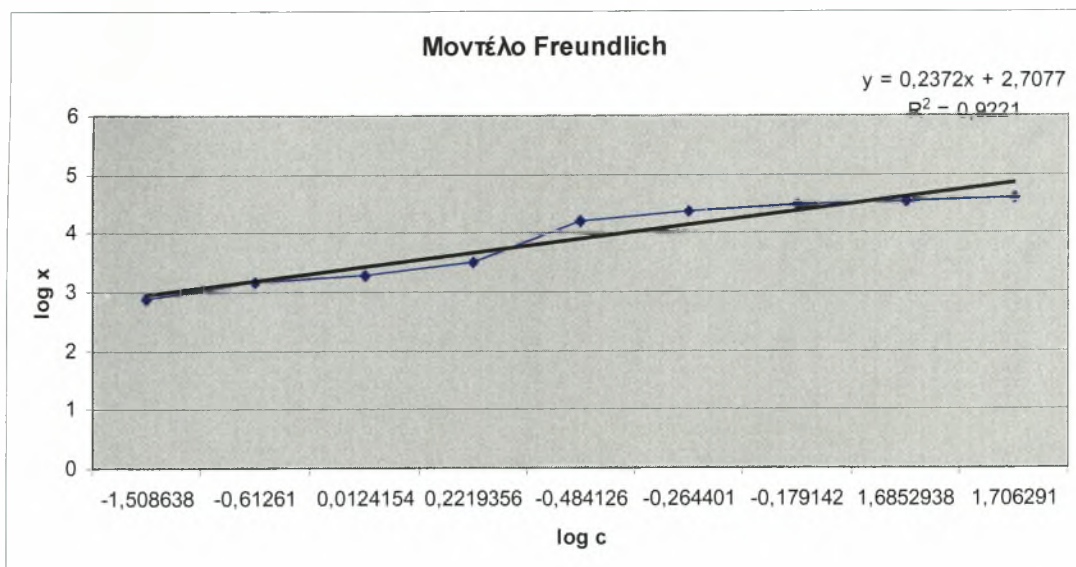
Διάγραμμα 3.23 Ο \ln της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με την προσροφόμενη ποσότητα Mn από το Σύστημα I (Z-G-R).

Από τα διαγράμματα 3.21, 3.22, 3.23 και τις τιμές του συντελεστή γραμμικότητας (R^2) παρατηρείται ότι τα πειραματικά μας δεδομένα προσρόφησης Mn από τον ζεόλιθο: δεν έχουν καλή προσαρμογή, στην εξίσωση Langmuir, ενώ αντίθετα έχουν πολύ καλή προσαρμογή στις ισόθερμες Freundlich και στην εξίσωση Temkin.

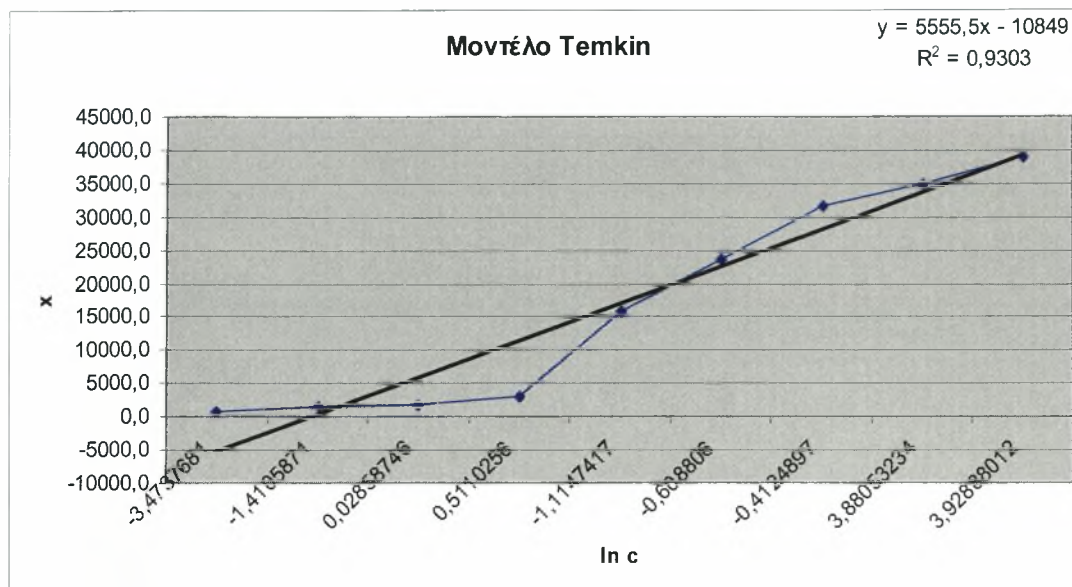
3.2.4 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης Μπ από το Σύστημα II (Z-G-Y) στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin



Διάγραμμα 3.24 Η συγκέντρωση του Μπ στην ισορροπία σε $\mu\text{g Μπ/ml}$ διαλύματος σε συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης του Μπ στην ισορροπία ($\mu\text{g Μπ/ml}$) προς το ποσό του προσροφούμενου Μπ ανά γραμμάριο Συστήματος II (Z-G-Y) ($\mu\text{g Μπ/g}$).



Διάγραμμα 3.25. Ο log της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με τον log της προσροφούμενης ποσότητας Μπ από το Σύστημα II (Z-G-Y).



Διάγραμμα 3.26. Ο ln της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με την προσροφόμενη ποσότητα Mn από το Σύστημα Η (Z-G-Y).

Από τα διαγράμματα 3.24, 3.25, 3.26 και τις τιμές του συντελεστή γραμμικότητας (R^2) παρατηρείται ότι τα πειραματικά μας δεδομένα προσρόφησης Mn από τον ζεόλιθο: δεν έχουν καλή προσαρμογή, στην εξίσωση Langmuir, ενώ αντίθετα έχουν πολύ καλή προσαρμογή στις ισόθερμες Freundlich και στην εξίσωση Temkin.

Πίνακας 3.2 Οι συντελεστές γραμμικότητας της συσχέτισης και οι σταθερές προσρόφησης M_n από το Ζεόλιθο, Σύστημα I (Z-G-R) και Σύστημα II (Z-G-Y).

	Langmuir	Freundlich	Temkin
Ζεόλιθος	$R^2 = 0,0689$	$A = 5,5854$	$A = -12160$
		$B = 0,2447$	$B = 5391,8$
		$R^2 = 0,9714$	$R^2 = 0,873$
Γκαιτίτης	$R^2 = 0,1478$	$A = 2,3821$	$A = -13038$
		$B = 0,2692$	$B = 5665,9$
		$R^2 = 0,9095$	$R^2 = 0,8657$
Σύστημα I (Z-G-R)	$R^2 = 0,0183$	$A = 2,758$	$A = -10752$
		$B = 0,2319$	$B = 5585$
		$R^2 = 0,9305$	$R^2 = 0,9357$
Σύστημα II (Z-G-Y)	$R^2 = 0,3532$	$A = 2,7077$	$A = -10849$
		$B = 0,2372$	$B = 5555,5$
		$R^2 = 0,9221$	$R^2 = 0,9303$

Μας προκύπτει από τον πίνακα 3.2, τα πειραματικά μας δεδομένα προσρόφησης του M_n από τον ζεόλιθο και το γκαιτίτη έχουν πολύ καλή προσαρμογή στην ισόθερμο Freundlich, καλή στην Temkin και καθόλου καλή στην Langmuir, ενώ αντίθετα από τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση του M_n από το σύστημα I και II έχουμε πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην Temkin και Freundlich και καθόλου καλή στην Langmuir.

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τη μελέτη προσρόφησης Mn από τα εδαφοβελτιωτικά μας, Ζεόλιθο, Γκαιτίτη, Σύστημα I(Z-G-R), Σύστημα II (Z-G-Y), προκύπτει ότι :

- Αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωση Mn αυξάνεται γραμμικά η προσρόφηση Mn από όλα τα εδαφοβελτιωτικά.
- Την μεγαλύτερη προσρόφηση παρουσιάζει το Σύστημα I (Z-G-R) με 39556,9 $\mu\text{g Mn/g}$ και ακολουθεί κατά φθίνουσα σειρά ο Γκαιτίτης (G) με 39411,9 $\mu\text{g Mn/g}$, το Σύστημα II (Z-G-Y) με 39000 $\mu\text{g Mn/g}$ και ο Ζεόλιθος (Z) με 38926,9 $\mu\text{g Mn/g}$.
- Το μεγαλύτερο ρυθμό προσρόφησης του Mn, όταν η αρχική συγκέντρωση κυμαίνεται από 1,6-8 $\mu\text{g Mn/ml}$, έχουν τα δύο συστήματα I (Z-G-R) και II (Z-G-Y), ακολουθεί του Ζεόλιθου και του Γκαιτίτη. Όταν η συγκέντρωση κυμαίνεται από 8-48 $\mu\text{g Mn/ml}$, το μεγαλύτερο ρυθμό προσρόφησης έχει ο Γκαιτίτης και ακολουθούν το Σύστημα II(Z-G-Y), το Σύστημα I(Z-G-R) και ο Ζεόλιθος. Όταν η συγκέντρωση κυμαίνεται από 48-80 $\mu\text{g Mn/ml}$, το μεγαλύτερο ρυθμό προσρόφησης έχει ο Γκαιτίτης και ακολουθούν το Σύστημα I(Z-G-R), το Σύστημα II(Z-G-Y), και ο Ζεόλιθος.
- Από την προσαρμογή των πειραματικών μας δεδομένων στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin προέκυψε ότι τα πειραματικά μας δεδομένα είχαν πολύ καλή προσαρμογή στην Freundlich και Temkin, όχι όμως στην Langmuir.

Από τη μελέτη αυτή προσρόφησης Mn από τα εδαφοβελτιωτικά μας, Ζεόλιθο, Γκαιτίτη, Σύστημα I(Z-G-R), Σύστημα II (Z-G-Y), προέκυψε ότι σε επιβαρυμένα εδάφη ή ύδατα από υψηλές συγκεντρώσεις Mn έχουμε τις πληροφορίες χρήσεις των τεσσάρων υλικών: Ζεόλιθου, Γκαιτίτη, Σύστημα I(Z-G-R), Σύστημα II (Z-G-Y) για την απομάκρυνση του Mn από αυτά.

Πρόταση

Σε περίπτωση ρύπανσης εδαφών ή υδάτων από υψηλές συγκεντρώσεις Mn παίρνουμε δείγμα το αναλύουμε και αφού προσδιορίσουμε τη συγκέντρωση Mn προτείνουμε το

καταλληλότερο από τα τέσσερα εδαφοβελτιωτικά που μελετήσαμε (Διάγραμμα 3.13, Διάγραμμα 3.14 και Πίνακας 3.1) και οικονομικότερο με σειρά κόστους:

Γκαιτίτης (G) > Σύστημα II (Z-G-Y) > Σύστημα I (Z-G-R) > Ζεόλιθος (Z)

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

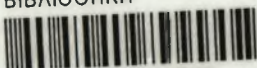
- Adams, F., 1965. Manganese in Black et al eds. *Methods of Soil Analysis*. Part 2. Agronomy **9**: 1011-1018. *Am. Soc. of Agron. Inc.* Madison. Wis.
- Aristoskaya, T. V., and L.V. Zykina, 1979. *Microorganisms as Indicators of R_2O_2 and Manganese accumulation processes in Soils*. Pochvovedenia. 1. pp 88.
- Audert, H., and M. Pinta, 1977. *Trace Elements in Soils*. Elsevier. Amsterdam. pp 395.
- Boardmann, N. K., 1975. Trace Elements in Photosynthesis In *Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems*. Nicholas, P. J. D. and Egan, A. R. eds. Academic Press. New York. pp 119.
- Bollard E. C., 1953. Manganese Deficiency of Apricot. New Zealand. *Jour. Sci. Tech.* 34 A: 471-472.
- Boyton, D., A. Krochmal, and J. Konency, 1951. Leaf and Soil Analyses for Manganese in Relation to Interveinal Leaf Chlorosis in Some Sour Cherry, Peach and Apple Trees of New York. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.* **57**: 1-8.
- Bradfield, R., L. P. Baitjer, and J. Oskamp, 1934. Soils in Relation to Fruit-Growing in New York. Part IV. The Significance of the Oxidation- Reduction Potential in Evaluating Soils for Orchard Purposes. New York (Cornell) Agr. Expt. Sta. Bull. 592.
- Chapman, H. G., G. F. Liebic, and A. P. Vanselow, 1940. *Some Nutritional Relationships, as Revealed by a Study of Mineral Degiciency*.
- Chapman, H. G., G. F. Liebic, and E. R. Parker, 1939. *Manganese Studies on California Soils and Citrus Leaf Symptoms of Deficiency*. Calif. Citograph **24** (12): 427, 454; **25** (1): 11-15.
- Cheshire, M. V., M. L. Berrow, B. Goodman, and C. M. Mundie, 1977. Metal Distribution and Nature of some Cu, Mn and V Complexes in Fumic and Fulvic Fractions of Soil Organic Matter. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 41 pp 1131.
- Chili, L. M., 1954. Manganese and the Biology of the Olive Tree. *Ann. Sper. Agrar.* (Rome) **8**:969-979.
- Cox, F. R., 1968. Development of a Yield Response Prediction and Manganese Soil Test Interpretation for Soybeans. *Agron. J.* **60**: 521-524.

- Dyer, A. 1984. Uses of natural zeolites. *Chemistry and Industry*, 7: 241- 245p
- Feitnecht, W., H. P.Ostwald and V. Feitnecht-Steimann, 1960. *Helv. Chim. Acta.* **48**. pp 1947.
- Follet, R. H. and W. L. Lindsay, 1971. Changes in DTPA- extractable Zinc, Iron, Manganese and Copper in Soils Following Fertilization. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **35**: 600-602.
- Fried, M. and M. Peech, 1946. The Comparative Effects of Lime and Gypsum Upon Plants Grown on Acid Soils. *Jour. Amer. Soc. Agron.* **38**: 614-623.
- Geering, H. R., J. F. Hodgson, and C. Sdano, 1969. Micronutrient Cation Complexes in Soil Solution: IV. The Chemical State of Manganese in Soil Solution. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **33**: 81-85.
- Gilkes, R. J., and R. M.McKenzie, 1988. In. *Manganese in Soils and Plants*, eds. Graham, R. D., Hannam, R. J. and Uren, N. C. Kluwer. Dordrecht. Chap.2
- Gottardi, G. 1985. Natural zeolites. *Minerals and Rocks*, 18.
- Hambidge, G., 1941. *Hunger Sings in Crops*. Pub. by the Amer. Soc. Agron. and the Natl. Fertilizer Assoc. Washington. D. C.
- Hodgson, J. F., H. R. Geering, and W. A. Norvell, 1965. Micronutrient Cation Complexes in Soil Solution: Partition Between Complexed and Uncomplexed Forms by Solvent Extraction. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **29**: 665-669.
- Kleber, A., R. Mailander and W. Zech, 1998. Stratigraphic Approach to Alteration in Mineral Soils: The Heavy Metal Example. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **62**: 1647-1650.
- Kuzvart, M. 1984. *Industrial Minerals and Rocks. Developments in Economic Geology*. Elsevier. Amsterdam 454p
- Leeper, G. W., 1970. *Six Trace Elements in Soils*. Melbourne University Press. Victoria. Australia.
- Letunova, S. V., V. V. Kovalski, and L. P. Bochokova, 1976. Importance of Soil Microflora in Biogenic Migration of Manganese in Manganese Biochemical Province of Georgia. *Agrokhimiya*. **12**. pp 88.
- Marschner, H., V. Ronfield, and M. Kissel, 1986. Pflanzen. *J. Plant Nutr.* **9** pp 695.
- McMurtey, J. E. Jr. 1933. Distinctive Effects of the Deficiency of Certain Essential Elements on the Growth of Tobacco Plants in Solution Cultures. *U. S. Dept. Agr. Tech. Bull.* **340**.

- McMurtey, J. E. Jr. and W. O. Robinson, 1938. Neglected Soil Constituents that Affect Plant and Animal Development. U. S. Dept. Agr. Yearbook 807-829.
- Mitchell, R. L., 1964. Trace Elements in Soils, in F.E. Bear (ed), *Chemistry of the Soils*. pp 320-368. Reinhold. New York. USA.
- Μήτσιος Ι.Κ. 2000. Εδαφολογική μελέτη και εδαφολογικός χάρτης του αγροκτήματος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στην Περιοχή Βελεστίνου. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα.
- Ponnamperna, F. N., T.A. Loy, and E.M. Tianco, 1969. Redox equilibria in fluded soils: II. The manganese oxide systems. *Soils Science*. **108**: 48-57.
- Rowell, D.L., 1995. *Soil Science, Methods and Applications*. Longman Group UK Limited.
- Sherman, G. D., J. S. McHargue, and W.S. Hodgings, 1942. Determination of Active Manganese in Soil. *Soil Sci*. **54**: pp253-257.
- Snaider, H. J., 1943. Manganese in some Illinois Soils and Crops. *Soil Sci*. **56**:187-195.
- Taylor, S.R., 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table. *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**: 1273-1285.
- Wada, K., A. Seirayosakol, M. Kimura, and Y. Takai, 1978. The Process of Manganese Deposition. *Soil Sci Plant Nutr*. **24**. pp 319.
- Wadsley, A. D. and A. Walkley, 1951. A. Rev. Pure. *Appl. Chem*.**1**. pp 203.
- Wallace, T., 1951. The Diagnosis of Mineral Deficiencies in Plants by Visual Symptoms. A color Atlas and Guide. (2nd edition). Chemical Publishing. H. M. Stationery Office. London.
- Ιωάννου Α. 2001. Σημειώσεις χημικής τεχνολογίας. Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας.
- Κοσιάρης Γ. 1991. Τα ορυκτά των φυσικών ζεολίθων και προστασία του περιβάλλοντος. Ξάνθη Ι.Γ.Μ.Ε 5p.
- Μήτσιος, Ι.Κ. 2004. Θρεπτικά Στοιχεία και Γονιμότητα Εδάφους. Μέθοδοι και Εφαρμογές. Βόλος. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα.



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



004000104845