



ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ, ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
& ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Αρ. Πρωτ. 262
Ημερομηνία 16-3-09

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ
ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**«ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΗΣ
ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ
ΜΙΚΡΟΘΡΕΠΤΙΚΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΑΠΟ
ΤΑ ΦΥΣΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΓΚΑΙΤΙΤΗ,
ΖΕΟΛΙΘΑ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΥΤΩΝ,
ΣΥΣΤΗΜΑ Ι ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑ ΙΒ»**

ΚΑΡΑΓΙΩΡΓΟΥ ΑΣΠΑΣΙΑ

ΒΟΛΟΣ 2009



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

Αριθ. Εισ.: 7452/1
Ημερ. Εισ.: 21-08-2009
Δωρεά: Συγγραφέα
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΦΠΑΠ
2009
ΚΑΡ



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ
ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**«ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΗΣ
ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ
ΜΙΚΡΟΘΡΕΠΤΙΚΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΑΠΟ
ΤΑ ΦΥΣΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΓΚΑΙΤΙΤΗ,
ΖΕΟΛΙΘΑ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΥΤΩΝ,
ΣΥΣΤΗΜΑ Ι ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑ ΙΙ»**

ΚΑΡΑΓΙΩΡΓΟΥ ΑΣΠΑΣΙΑ

ΒΟΛΟΣ 2009

Ευχαριστίες

Αισθάνομαι την υποχρέωση να εκφράσω τις ευχαριστίες μου αρχικά, στην επιβλέπουσα Καθηγήτριά μου Δρ Ανθούλα Δημήρκου για την ευσυνείδητη καθοδήγησή της σε ότι αφορά την συγγραφή και διόρθωση της πτυχιακής μου εργασίας. Οι εύστοχες παρατηρήσεις της, οι συμβουλές της αλλά κυρίως η υπομονή με την οποία στάθηκε δίπλα μου, υπήρξαν σημαντικές για την επιτυχή ολοκλήρωση της πτυχιακής μου εργασίας.

Ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω και στον Αναπληρωτή Καθηγητή του τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, κ. Νικόλαο Τσιρόπουλο που ως μέλος της τριμελούς επιτροπής αξιολόγησης ήταν πάντα πρόθυμος να μου προσφέρει την στήριξή του σε ότι χρειαζόμουν.

Στην Δρ Ευαγγελία Γκόλια, Γεωπόνο και Χημικό, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ για τις γνώσεις και τη βοήθεια που μου παρείχε σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Η επίβλεψή της στην εκπόνηση της πτυχιακής μου διατριβής και στο σχεδιασμό και την υλοποίηση του πειραματικού μέρους υπήρξε ουσιαστική και πολύτιμη.

Επίσης θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες και σε όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Εδαφολογίας που μου προσέφεραν τη βοήθειά τους όποτε τη χρειαζόμουν.

Κλείνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου από βάθη καρδιάς, καθώς ήταν και είναι πάντα πηγή στήριξης και δύναμης για μένα όλα αυτά τα χρόνια

Περιεχόμενα

Περίληψη	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Εισαγωγή	4

1. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	5
----------------------------------	---

1.1 Ζεόλιθος	5
1.1.1 Δομή.....	5
1.1.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες	6
1.1.3 Χημισμός.....	7
1.1.4 Ζεολιθοι Ανα Τον Κοσμο.....	9
1.1.5 Ζεολιθοι Στην Ελλάδα	10
1.1.6 Χρήσεις Ζεολίθων	13
1.2 Γκαιτίτης.....	17
1.3 Μαγγάνιο.....	20
1.3.1 Προέλευση του Μαγγανίου	20
1.3.1.1 Γεωχημική προέλευση του Mn	20
1.3.1.2 Προσθήκη Mn στο έδαφος με λιπάσματα	21
1.3.2 Χημική συμπεριφορά του Μαγγανίου στο έδαφος	22
1.3.3 Μέθοδοι προσδιορισμού του Mn στο έδαφος.....	22
1.3.4 Το Mn στο σύστημα έδαφος-φυτό.....	23
1.3.4.1 Το Mn στη θρέψη των φυτών.....	23
1.3.4.2 Πρόσληψη και μεταφορά του Mn στα φυτά	24
1.4 Ισόθερμες και μοντέλα απορόφησης	25
1.5 Ισόθερμες προσρόφησης.....	28
1.6 Εξίσωση Freundlich	29
1.7 Εξίσωση Elovich	29
1.8 Εξίσωση Parabolic Rate	30
1.9 Εξίσωση New Tested Kinetic	30

2.ΥΛΙΚΑ & ΜΕΘΟΔΟΙ	31
-------------------------	----

2.1 Υλικά προσρόφησης	31
2.1.1 Γκαιτίτης.....	31
2.1.2 Σύστημα I (εν τω γενάσθαι)	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
2.1.3 Σύστημα II	32
2.1.4 Ζεόλιθος	32
2.1.5 Διαλύματα Μαγγανίου	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
2.2 Διαδικασία του πειράματος.....	33

2.3 Προσδιορισμός του Μαγγανίου στο υπερκείμενο διάλυμα με φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης.....	35
2.4 Αρχές φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης	35
3. Αποτελέσματα Πειράματος Προσρόφησης Mn	37
3.1 Γκαιτίτης.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
3.2 Σύστημα Ι.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
3.3 Σύστημα ΙΙ	51
3.4 Ζεόλιθος	55
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ	59
4.1 Γκαιτίτης.....	60
4.2 Ζεόλιθος	61
4.3 Σύστημα Ι.....	61
4.4 Σύστημα ΙΙ	61
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	63
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	68

Περίληψη

Στην παρούσα πτυχιακή διατριβή μελετήθηκε η κινητική της προσρόφησης του μαγγανίου από φυσικά υλικά. Για το σκοπό αυτό, ως φυσικά υλικά χρησιμοποιήθηκαν ο γκαιτίτης, ο ζεόλιθος και δύο συστήματα ζεόλιθου-γκαιτίτη. Τα συστήματα αυτά (σύστημα I και σύστημα II) παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο από γκαιτίτη και ζεόλιθο σε διαφορετικές αναλογίες και κάτω από ορισμένες συνθήκες.

Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης Mn από κάθε προαναφερόμενο φυσικό υλικό, πραγματοποιήθηκε με παρακολούθηση της συγκέντρωσης του Mn εντός διαλύματος συγκέντρωσης 10 $\mu\text{g} / \text{ml}$ και 0,2 g υλικού. Ο προσδιορισμός της τελικής συγκέντρωσης στο υπερκείμενο μετά το πέρας του εκάστοτε χρόνου πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της ατομικής απορρόφησης με φλόγα.

Ακολούθησε η προσαρμογή των πειραματικών μας δεδομένων στα κάτωθι κινητικά μοντέλα:

- Modified Freundlich
- Elovich
- Parabolic Rate
- New Tested Kinetic

Από τα πειραματικά μας δεδομένα προκύπτουν ότι η ποσότητα του Mn που προσροφήθηκε ανά g ουσίας από την 1^η έως και την 48^η ώρα κυμάνθηκαν από 4734,5 έως 6605,25 για τον γκαιτίτη, για το ζεόλιθο από 2550 έως 3967,5 , από 1137,5 έως 5426,5 για το σύστημα I και από 1587,5 έως 6594,75 για το σύστημα 2 αντίστοιχα.

Στον γκαιτίτη και το ζεόλιθο, από την 1^η ώρα ανακίνησης, παρατηρήθηκε προσρόφηση του μαγγανίου σε ποσοστό 71,41% και 38,46 αντίστοιχα, σε αντίθεση με το σύστημα I που μετά την 1^η ώρα ανακίνησης παρατηρήθηκε ποσοστό προσρόφησης από το υλικό της τάξης του 17,15% και του συστήματος II λίγο υψηλότερα στο 23,94%.

Η μέγιστη προσρόφηση για τον γκαιτίτη την 48^η ώρα ανακίνησης έφτασε στο 99,62%, για το ζεόλιθο στο 59,64% και για τα συστήματα I και II στο 81,85% και το 99,46% αντίστοιχα.

Εισαγωγή

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.

Το μαγγάνιο συγκαταλέγεται στα μικροθρεπτικά στοιχεία, τα οποία είναι απαραίτητα για τη σωστή ανάπτυξη των φυτών καθώς η έλλειψή του προκαλεί τροφοπενίες στα φυτά με εμφανή επάνω τους σημάδια.

Η προσρόφηση των κατιόντων σε ένα υλικό, εξαρτάται από τη συγκέντρωση του κατιόντος, το pH, την ιοντική ισχύ του διαλύματος καθώς και την φάση του προσροφηθέντος ιόντος. Οι ίδιοι παράγοντες επηρεάζουν και την εκρόφηση των κατιόντων από τα υλικά.

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης που παρουσιάζουν τα προαναφερθέντα φυσικά υλικά (γκαιτίτης, ζεόλιθος, σύστημα I και σύστημα II) σε συγκεντρώσεις μαγγανίου με σκοπό την αξιολόγηση των υλικών αυτών.

1. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

1.1 Ζεόλιθος

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 ζεολίθους από τις ελληνικές λέξεις «ζέω» και «λίθος» δηλαδή αναβράζουσες πέτρες.

1.1.1 Δομή

Το κύριο δομικό στοιχείο των ζεολίθων είναι ένα τετράεδρο από τέσσερα οξυγόνα που περιστοιχίζουν ένα μικρό άτομο πυριτίου ή αργιλίου. Το δομικό πλέγμα των ζεολίθων συνίσταται από τετράεδρα 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' ότι 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. Άστριοι 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 $2,3 \text{ gr cm}^{-3}$ εκτός των πλούσιων σε Ba ζεολίθων στους οποίους η πυκνότητα κυμαίνεται μεταξύ 2,5 και $2,8 \text{ gr cm}^{-3}$. Ο δείκτης διάθλασης των διαφόρων μελών της ομάδας κυμαίνεται μεταξύ 1,47 και 1,52 (<http>²).

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 αεριώδεις 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 ελλατούται με την απώλεια νερού.

Με εξαίρεση τον ανάλκιμο και τον νατρόλιθο στους περισσότερους πυριτικούς ζεόλιθους 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 ζεόλιθους 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 ζεόλιθοι 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 ζεόλιθοι 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 Harmotome 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 ζεολίθων 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 ζεολίθου 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 giomondine και ο Gonnadite είναι οι μόνοι φυσικοί ζεόλιθοι που έχουν Si/ Al που τείνει στη μονάδα. Ένας εμπορικής σημασίας ζεόλιθος που ονομάζεται Type A έχει συντεθεί με λόγο Si/ Al= 1 (Kuzvart, M. 1984).

Η μικρότερη αντικατάσταση Al^{+3} από Si^{+4} είναι στον mordenite 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 ζεολίθου 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 ζεολίθων και το είδος του εναλλασσόμενου κατιόντος στη δομή. Γενικά μπορεί να λεχθεί ότι η περιεκτικότητα σε νερό των

ζεολίθων 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 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 ζεολίθων με μεγάλη περιεκτικότητα σε κλिनοπτινόλιθο 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 μετάλλευμα 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 μετάλλευμα 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 ανδρεσιτικών λαβών αναπτύσσονται καλοσχηματισμένοι κρύσταλλοι φυσικών ζεολίθων. Οι γνωστότερες περιοχές εύρεσης ζεολίθων σε ανδρεσιτικές 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 οποία 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, Πολύαιγος. 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 γκρί- 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- άστριου 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 ηφαιστιζήματογενείς 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 ηφαιστιακοί 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.

χρήσιμων για τον άνθρωπο πληροφοριών. Χρήσιμο λοιπόν είναι να αναφερθούμε λεπτομερώς στην χρήση των ζεόλιθων (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 ζεόλιθων 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 ζεολίθων 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 ζεολίθου να παραμείνουν και κάποια άλλα στοιχεία στο έδαφος όπως π.χ. ο σίδηρος, ο χαλκός, το μαγγάνιο, και ο ψευδάργυρος. Η χρήση του ακατέργαστου ζεολίθου προτιμάται λόγω χαμηλότερου κόστους.

3. Ως αποσκληρυντικό στα απορρυπαντικά. Η χρήση του ζεολίθου 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 νατρίουχου 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 βοειδή. Παρατηρήθηκε ότι ο αριθμός ανάπτυξης των ζώων αυξήθηκε, η αξία των ζωοτροφών μειώθηκε, τα περιστατικά νόσων των 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 μυρμηκαστικών, 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, λόγω της συγκράτησης των θρεπτικών συστατικών για μεγαλύτερο διάστημα στον οργανισμό του

ζώου. Πρέπει βέβαια να μελετηθεί η αναλογία των ζεολίθων στην ζωοτροφή για τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα.

5. Στις ιχθυοκαλλιέργειες Κυρίως ο κλινοπτινόλιθος και λιγότερο ο μοντερνίτης 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 ζελίθου 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 επιτρέπει στα ιόντα του αμμωνίου τη διέλευση και τη μεταφορά τους μέσα 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 ζεολίθων να ανταλλάσουν 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, στρόντιου 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

παίζουν σημαντικό ρόλο στην ασφαλή ανάπτυξη της χρήσης της ραδιενέργειας μιας και είναι φθηνότεροι από τις ρητίνες που χρησιμοποιούνται ως τώρα.

Επίσης η απομάκρυνση του SO_2 και άλλων αερίων θα αποτελέσει μια πολύ σημαντική εφαρμογή για τους φυτικούς ζεολίθους. Αν και το κόστος τους είναι υψηλό μερικοί μοντερνίτες και κλινοπτινόλιθοι είναι ικανοί να απορροφήσουν πρισσότερα από $200 \text{ mg SO}_2 / \text{gr}$ ζεολίθου διευκολύνοντας την απομάκρυνση του SO_2 . Η χρήση των ζεολίθων 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 τσιμέντο και σαν συστατικό χαμηλής αντοχής στα μονωτικά υλικά. Επίσης οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση του πλεοναζόντος 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 ζεολίθων είναι ενδιαφέρουσες. Οι επενδύσεις είναι απαραίτητες και η ευκαιρία εδραίωσης των ζεολίθων στο εμπόριο δεν πρέπει να χαθεί.

1.2 Γκαιτίτης

Ο γκαιτίτης (εικόνα 1) είναι το ορυκτό που έχει χημικό τύπο $\text{FeO}(\text{OH})$ ανήκει στην κατηγορία των υδροξειδίων και κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα. Πήρε το όνομα του 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. 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. 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	$\gamma\text{-Fe}^{3+}\text{O(OH)}$
4/F.06-50	Akaganéite	$\beta\text{-Fe}^{3+}\text{O(OH,Cl)}$
4/F.06-60	Feroxyhyte	$\text{Fe}^{3+}\text{O(OH)}$
4/F.06-70	Manganite	$\text{Mn}^{3+}\text{O(OH)}$
4/F.06-80	Groutite	$\text{Mn}^{3+}\text{O(OH)}$
4/F.06-90	Feitknechtite	$\text{Mn}^{3+}\text{O(OH)}$

Η ύπαρξη γκαιτίτη στο περιβάλλον είναι περιορισμένη όχι μόνο στα εδάφη, όπου το ορυκτό αυτό είναι το πιο κοινό οξείδιο του σιδήρου, αλλά επίσης απαντάται σε αποθέσεις μεταλλευμάτων, σε θαλάσσια ιζήματα και σε βιολογικούς ιστούς. Από τα τέσσερα οξείδια του σιδήρου, ο αιματίτης και κυρίως ο λιμονίτης 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 ($\alpha\text{-FeOOH}$) ενώ περιέχει προσμίξεις από διάφορα ξένα στοιχεία όπως είναι το Mn και το H_2O . 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 οξείδια και υδροξείδια 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 της 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

Το Μαγγάνιο είναι πολύ βασικό στοιχείο για τη ζωή τόσο των μικροοργανισμών, όσο και των ανώτερων φυτών και 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 (Ascomphora) 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.

1.3.1 Προέλευση του Μαγγανίου

1.3.1.1. 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 πετρώματος) παρουσιάζονται στα βασικά πυριγενή πετρώματα, όπως στο βασάλτη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το μαγγάνιο αντικαθιστά τα ιόντα του σιδήρου στις οκταεδρικές δομές των σιδηρομαγνησιούχων πυριτικών ορυκτών. Τα όξινα πυριγενή πετρώματα περιέχουν μεγάλες ποσότητες Mn, ενώ στα μεταμορφωμένα πετρώματα όπως στους σχιστόλιθους το Mn κυμαίνεται από 200-1000 mg Mn / kg πετρώματος.

Στα ιζηματογενή πετρώματα η συγκέντρωση του Mn κυμαίνεται από 20-600 mg mn/kg πετρώματος. Συγκεκριμένα στους ασβεστόλιθους η συγκέντρωση του μαγγανίου κυμαίνεται από 400-600 mg Mn/kg πετρώματος, ενώ στους sandstones από 20-500 mg Mn/kg πετρώματος.

Το μαγγάνιο στα ορυκτά μπορεί να βρίσκεται σε όλες τις οξειδωτικές καταστάσεις. Οι αριθμοί οξείδωσης του Mn κυμαίνονται από +2 μέχρι +7. Τα ιόντα +2,+3,+4 βρίσκονται στα ορυκτά σε ενώσεις με οξυγόνο, πυρίτιο και ανθρακικά άλατα όπως στα ογε ορυκτά. Τα ιόντα 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.

1.3.1.2 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 θειικού μαγγανίου ή οξείδιο του μαγγανίου ή με λιπάσματα τα οποία περιέχουν ιχνοστοιχεία. Οι ποσότητες του Mn που προστίθενται στο έδαφος είναι <10 μέχρι και >100 kg Mn / ha . Στις περιπτώσεις εκείνες που προστίθενται μαγγάνιο στα φύλλα των φυτών που παρουσιάζουν τροφοπενίες Mn που τελικά προστίθενται στο έδαφος, βρίσκονται σε ακόμη χαμηλότερα επίπεδα.

1.3.2 Χημική συμπεριφορά του μαγγανίου στο έδαφος

Ο McKenzie (1977 και 1980), καθώς και ο Bartlett (1986), παρουσίασαν συνοπτικά τη χημική συμπεριφορά του μαγγανίου στο έδαφος. Οι ερευνητές αυτοί υποστηρίζουν ότι το μαγγάνιο 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 με μεταλλικά στοιχεία (Bottcher 1997). Τα συγκρίματα του μαγγανίου 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

1.3.3 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 τη χρήση μίγματος ισχυρών οξέων. 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, HNO και HClO

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

1.3.4 Το Μαγγάνιο στο σύστημα έδαφος-φυτό

1.3.4.1 Το Μαγγάνιο στη θρέψη των φυτών

Τα εδάφη εκείνα στα οποία καλλιεργούνται τα 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. Συχνά όμως παρατηρούνται και τοξικά συμπτώματα στα φυτά, εξαιτίας της μεγάλης συγκέντρωσης του μαγγανίου που είναι διαθέσιμη σε αυτά. Τα εδάφη στα οποία είναι δυνατό να παρατηρηθούν τοξικά συμπτώματα μαγγανίου είναι τα εξής:

- Εδάγη 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)

1.3.4.2 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.

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 ταχύτερα διοχετεύεται προς τα νεότερα μέρη του φυτού. Αντίθετα, όταν η συγκέντρωση του μαγγανίου βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα, τότε παρατηρείται συσσώρευσή του στα πιο ώριμα φύλλα και ελάχιστη μετακίνησή του προς τα νεότερα, όπου είναι πιθανό 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 Boardman (1975), ο Shkolnik (1974) και οι Mengel και Kirkby (1978), υποστηρίζουν ότι τα ιόντα μαγγανίου αποτελούν βασικό συστατικό των ενζύμων: αργινάσης και φωσφοτρανσαμινάσης. Επίσης, το μαγγάνιο είναι δυνατό να αντικαταστήσει το μαγνήσιο σε μεγάλο βαθμό άλλων ενζύμων.

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

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

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

1.4 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 και η φύση του προσροφημένου ιόντος

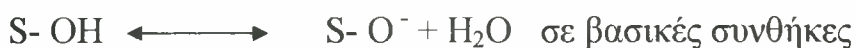
A. Συγκέντρωση προσροφημένου ιόντος

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 όλη 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.

1.5 Ισόθερμες προσρόφησης

Μετά την αρχική επαφή του στερεού προσροφητικού και της 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 κινητικής της προσρόφησης. Χρησιμοποιήθηκαν οι εξής:

- Modified Freundlich
- Elovich
- Parabolic Rate
- New Tested Kinetic

1.6 Εξίσωση Freundlich

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

$$X = KC_0 t^{1/m} \Leftrightarrow \log X = [\log K + \log C_0] + (1/m)\log t$$

Η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση αυτή, δίνει ευθείες με κλίση $1/m$ και τομή με τον άξονα y ($\log X$) ίση με $\log K + \log C_0$. Η εξίσωση Freundlich έχει χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές για την περιγραφή διαφόρων συστημάτων, με επιτυχία.

1.7 Εξίσωση Elovich

Η εξίσωση Elovich εκφράζεται ως εξής:

$$dX / dt = ae^{-cX}$$

Όπου X η ποσότητα που έχει προσροφηθεί σε χρόνο t .

Υποθέτοντας ότι το $X=0$ και το $t=0$, η εξίσωση μετατρέπεται ως εξής:

$$X = 1 / [\ln(1 + act)]$$

$$\text{Ή } X = (1/c) \ln(t+t_0) - (1/c) \ln t_0$$

Όπου $t_0 = 1 / ac$ και αν $act \gg 1$ τότε η εξίσωση απλουστεύεται ως εξής:

$$X = (1/c) \ln(ac) - (1/c) \ln t$$

Όπου a και c είναι σταθερές των οποίων οι χημικές διακυμάνσεις δεν έχουν επιλυθεί πλήρως. (Chien and Clayton, 1980; Low, 1960).

Η γραφική παράσταση του X (y άξονας) συναρτήσει του $\ln t$ (x άξονας) δίνει ευθεία που η τομή της με τον άξονα y ισούται με $(1/c)\ln(ac)$ ενώ η κλίση της ισούται με $1/c$.

Όπου a και c είναι σταθερές των οποίων οι χημικές διακυμάνσεις δεν έχουν επιλυθεί πλήρως. (Chien and Clayton, 1980; Low, 1960).

Η γραφική παράσταση του X (y άξονας) συναρτήσει του $\ln t$ (x άξονας) δίνει ευθεία που η τομή της με τον άξονα y ισούται με $(1/c)\ln(ac)$ ενώ η κλίση της ισούται με $1/c$.

Η εξίσωση Elovich θεωρούνταν γενικώς ως εμπειρική εξίσωση. Οι Allen και Schaife (1966) είχαν πει ότι ήταν αδύνατο να καθοριστεί ένας μοναδικός μηχανισμός από αυτή την εξίσωση. Παρ'όλα αυτά, ο Atkinson et al. (1970) έβγαλε τα πορίσματα από την εξίσωση αυτή, λαμβάνοντας υπόψιν την ετερογενή κατανομή από την ενεργοποίηση ενέργειας πάνω στις επιφάνειες προσρόφησης.

1.8 Εξίσωση Parabolic Rate

Η εξίσωση Parabolic rate δόθηκε από τους Sparks και Carski (1985) ως:

$$F_a = Rt^{1/2} + \alpha$$

Όπου $F_a = X / X_{eq}$. Το X_{eq} είναι η ποσότητα του κατιόντος η οποία βρέθηκε στο υπερκείμενο διάλυμα και την έχουμε μετατρέψει σε $\mu g Mn$ ανά g ουσίας.

Από τη γραφική παράσταση του F_a (y άξονας) σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του t (x άξονας) δίνει ευθεία με τομή με τον άξονα y ίση με α και κλίση ίση με την τιμή του R .

1.9 Μοντέλο New Tested Kinetic

Το New Tested Kinetic μοντέλο έχει την εξής μορφή:

$$\text{Log}(X/X_{eq}-X) = n\log t - n\log T$$

Η γραφική παράσταση του $\log(X/X_{eq}-X)$ (y άξονας) σε συνάρτηση με τον $\log t$ (x άξονας) δίδει ευθεία με κλίση ίση με την τιμή n και τομή με τον άξονα y ίση με $n\log T$.

2.ΥΛΙΚΑ & ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Υλικά προσρόφησης

2.1.1 Γκαιτίτης

Παρασκευή γκαιτίτη

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 KOH

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 δισαπεσταγμένο 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 διηθείται και στη συνέχεια ξεπλένεται με δισαπεσταγμένο νερό μέχρις ότου το νερό που διηθείται 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 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.

2.1.3 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 ζεολίθου. 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.

2.1.4 Ζεόλιθος

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

2.1.5 Διάλυμα Μαγγανίου

Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκε πρότυπο διάλυμα μαγγανίου 1000 ppm από το οποίο μεταφέραμε στα φιαλίδια με τις ποσότητες των φυσικών υλικών 0,5 ml από το πρότυπο αυτό διάλυμα μαγγανίου, και στη συνέχεια προσθέσαμε 50 ml απεσταγμένο νερό.

Επίσης δημιουργήσαμε και άλλα δυο διαλύματα μαγγανίου συγκέντρωσης 100 ppm και 10 ppm που τα χρησιμοποιήσαμε σαν standar στη μέτρηση ατομικής απορρόφησης. Από το πρότυπο διάλυμα των 1000 ppm λάβαμε 10 ml και τα τοποθετήσαμε σε ογκομετρική φιάλη των 100ml συμπληρώνοντας ως τη χαραγή με απεσταγμένο νερό, έτσι δημιουργήσαμε το διάλυμα μαγγανίου με συγκέντρωση 100 ppm. Ακολουθώντας, από αυτό το διάλυμα πήραμε 10 ml διαλύματος, τα τοποθετήσαμε και πάλι σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml συμπληρώνοντας και πάλι ως τη χαραγή με απεσταγμένο νερό, δημιουργώντας έτσι το διάλυμα μαγγανίου των 10 mg/L.

2.2 Διαδικασία του πειράματος.

Το σχέδιο του πειράματος εμφανίζεται στον Πίνακα 1 του παραρτήματος.

Αρχικά, ζυγίσαμε δώδεκα ίσες ποσότητες γκαϊτίτη, ζεόλιθου και αντίστοιχα δώδεκα ποσότητες από το σύστημα I και το σύστημα II της τάξης των 0,2g. Έπειτα τις τοποθετήσαμε σε αριθμημένα πλαστικά φιαλίδια από το 1 έως το 9 για το γκαϊτίτη, από το 10 έως το 18 για το ζεόλιθο, από το 19 έως το 27 για το σύστημα I και από το 28 έως το 36 για το σύστημα II. Προσθέσαμε στο καθένα από αυτά 50 ml απεσταγμένο νερό και 0,5 ml από το πρότυπο διάλυμα μαγγανίου με

συγκέντρωση 1000 ppm και τα σφραγίσαμε. Αυτό έγινε σε τρεις επαναλήψεις.

Τα τοποθετήσαμε στη μηχανή ανακίνησης και μετά την πρώτη ώρα ανακίνησης λάβαμε τα πρώτα φιαλίδια από κάθε σύστημα, δηλαδή το 1, το 10, το 20 και το 30 αντίστοιχα από κάθε φυσικό υλικό και προχωρήσαμε σε διήθηση σε άλλα πλαστικά φιαλίδια που έφεραν τον αντίστοιχο αριθμό με το δείγμα μας.

Για τη διήθηση χρησιμοποιήσαμε όπως αναφέραμε παραπάνω πλαστικά φιαλίδια με τον αντίστοιχο αριθμό του δείγματος, ηθμούς πολυαιθυλενίου και μέσα σε αυτούς τοποθετήσαμε ηθμούς που φιάξαμε μόνοι μας από δηιθιτικό χαρτί.

Η διήθηση γινότανε κάθε ώρα μέχρι τις 6 πρώτες ώρες με τα αντίστοιχα δείγματα, στις 12 ώρες, στις 24 ώρες και τέλος στις 48 ώρες, όπως φαίνεται στον *Πίνακα 1* πιο κάτω.

	Γκαιτίτης	Ζεόλιθος	Σύστημα I	Σύστημα II
1 ^η ώρα	1	10	19	28
2 ^η ώρα	2	11	20	29
3 ^η ώρα	3	12	21	30
4 ^η ώρα	4	13	22	31
5 ^η ώρα	5	14	23	32
6 ^η ώρα	6	15	24	33
12 ^η ώρα	7	16	25	34
24 ^η ώρα	8	17	26	35
48 ^η ώρα	9	18	27	36

Πίνακας 1. ώρες διήθησης και αντίστοιχα δείγματα

Με το πέρας των διηθήσεων, προσδιορίσαμε στο υπερκείμενο διάλυμα τη συγκέντρωση μαγγανίου με Φασματοσκοπία Ατομικής

Απορρόφησης και έπειτα εφαρμόσαμε τα μοντέλα κινητικής που προαναφέραμε, για τη διεξαγωγή των συμπερασμάτων.

2.3 Προσδιορισμός του μαγγανίου στο υπερκείμενο διάλυμα με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης

Ο προσδιορισμός του Μn έγινε απευθείας στο αρχικό εκχύλισμα με εξάρτημα φλόγας. Για την μέτρηση χρησιμοποιήθηκε το Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης, μοντέλο Perkin Elmer 3300 που υπάρχει στο εργαστήριο Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

Η λυχνία που χρησιμοποιήθηκε ήταν μονοστοιχειακή, κοίλης καθόδου, Perkin Elmer. Η ένταση ρεύματος που χρησιμοποιήθηκε καθορίστηκε από τις οδηγίες του οργάνου και από τις αναγραφόμενες ενδείξεις πάνω στην λυχνία.



2.4 Αρχές φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης

Η μέθοδος της Ατομικής Απορρόφησης είναι μια τεχνική προσδιορισμού διαφόρων στοιχείων βασιζόμενη 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).

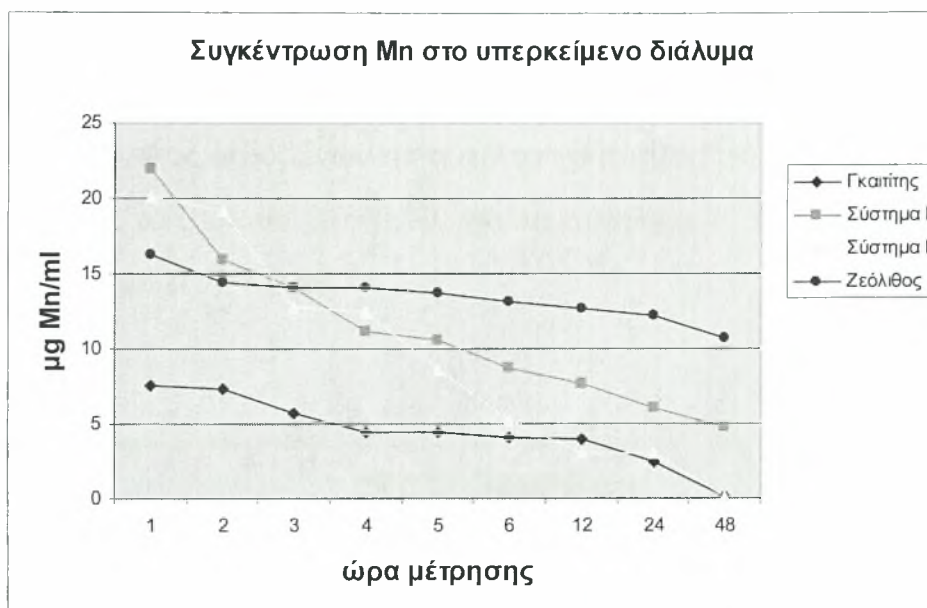
Επειδή η μέθοδος της Ατομικής Απορρόφησης στηρίζεται στο πλήθος των ατόμων που σχηματίζονται στο χώρο της φλόγας, ο ρυθμός αναρρόφησης και ψεκασμού του διαλύματος στο θάλαμο προανάμιξης θα πρέπει να παραμένει σταθερός. Το μέγεθος των σταγόνων που σχηματίζονται κατά τον ψεκασμό είναι καθοριστικό για την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

3. Αποτελέσματα πειράματος προσρόφησης Mn

Το σύνολο των αποτελεσμάτων από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν εμφανίζονται στους πίνακες του παραρτήματος. Στους πίνακες της προσρόφησης παρουσιάζεται η αρχική ποσότητα (Co) του Mn που χρησιμοποιήθηκε, η συγκέντρωση του που μετρήθηκε στο υπερκείμενο διάλυμα, η συγκέντρωση που προσροφήθηκε, καθώς και το επί τοις εκατό ποσοστό προσρόφησης του μαγγανίου από το κάθε υλικό.

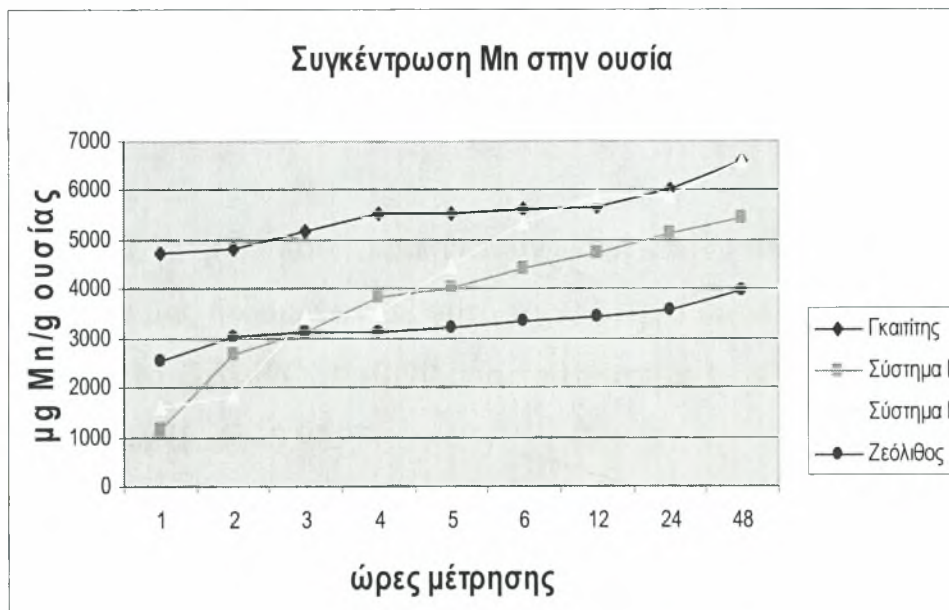
Η ειδική επιφάνεια των φυσικών υλικών που χρησιμοποιήσαμε, μαρτυρά και την προσροφική τους ικανότητα. Έτσι, στο γκαιτίτη έχουμε το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης, έπειτα στο σύστημα II, στο σύστημα I και το μικρότερο στο ζεόλιθο.

Ένας άλλος παράγοντας της προσροφικής ικανότητας των υλικών είναι και οι ενδιάμεσοι κενοί χώροι που υπάρχουν στη δομή τους. Στα συστήματα I και II, βλέπουμε μικρότερη προσρόφηση από το γκαιτίτη και αυτό οφείλεται ότι κάποιοι κενοί χώροι του γκαιτίτη ως υλικό, γέμισαν κατά ένα μέρος από τα μόρια του ζεόλιθου κατά τη δημιουργία των συστημάτων. Ενδεικτικά, τα ποσοστά προσρόφησης κυμάνθηκαν στο ζεόλιθο από 38,46% έως 59,84%, στο γκαιτίτη από 71,42% έως 99,62%, για το σύστημα I από 17,15% έως 81,85% και στο σύστημα II από 23,94 έως 99,46%. Στα γραφήματα 2, 3 και 4 βλέπουμε τη συγκέντρωση $\mu\text{g Mn} / \text{ml}$ υπερκείμενου διαλύματος, την ποσότητα σε μg Mn που προσροφήθηκε από το 1 g της ουσίας σε συνάρτηση με το χρόνο. Επίσης, θα δούμε σε συγκεντρωτικά γραφήματα τα αποτελέσματα των κινητικών μοντέλων για όλες τις ουσίες μαζί.



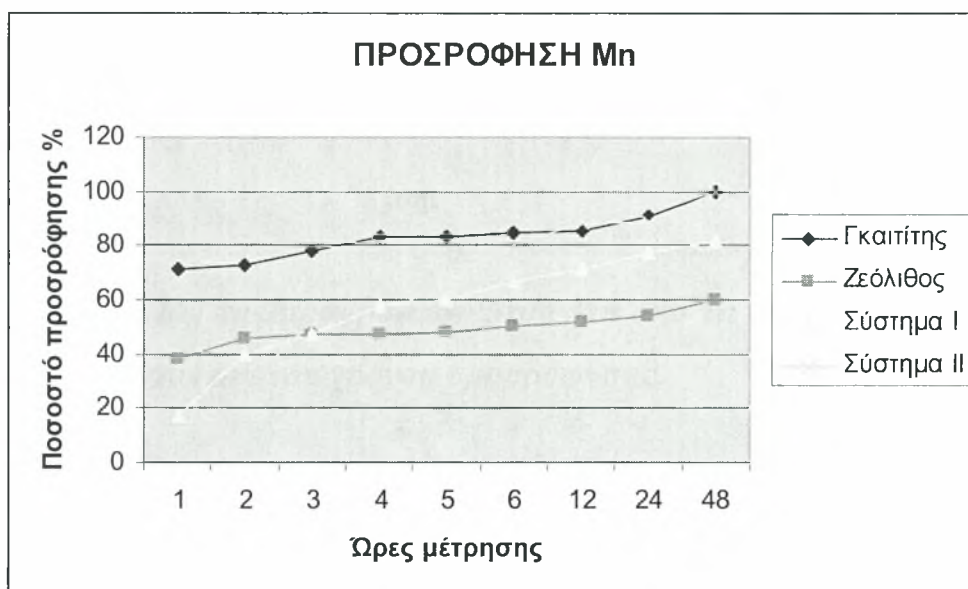
Γράφημα 1. Η περιεκτικότητα του Mn σε μg ανά ml διαλύματος σε συνάρτηση με το χρόνο προσρόφησης σε ώρες.

Οι τιμές R^2 που προκύπτουν από την επεξεργασία των πειραματικών μας δεδομένων σε αυτό το γράφημα είναι για τον γκαϊτίη $R^2=0,91$, για το ζεόλιθο $R^2=0,90$, για το σύστημα I $R^2=0,92$ και τέλος για το σύστημα II $R^2=0,96$.



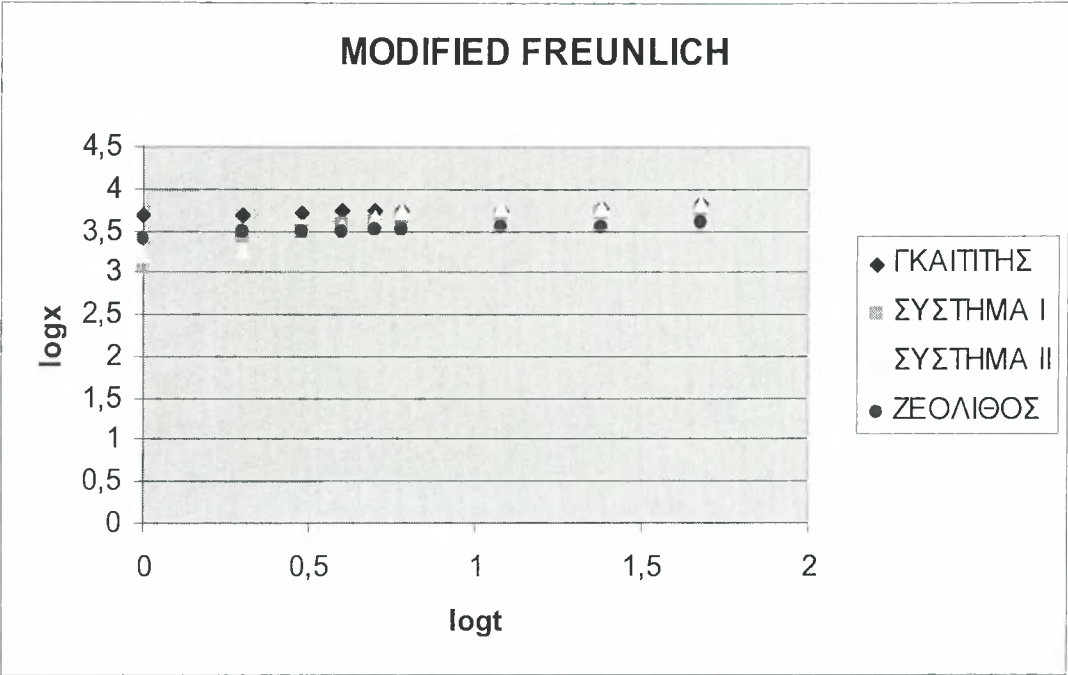
Γράφημα 2. Η προσρόφηση του Mn (σε μg) ανά g ουσίας σε συνάρτηση με το χρόνο προσρόφησης σε ώρες.

Οι τιμές R^2 που προκύπτουν από την επεξεργασία των πειραματικών μας δεδομένων σε αυτό το γράφημα είναι για τον γκαιτίτη $R^2=0,91$, για το ζεόλιθο $R^2=0,90$, για το σύστημα I $R^2=0,92$ και τέλος για το σύστημα II $R^2=0,96$.



Γράφημα 3. Τα ποσοστά προσρόφησης Mn από τα διάφορα ολικά σε συνάρτηση με το χρόνο προσρόφησης σε ώρες.

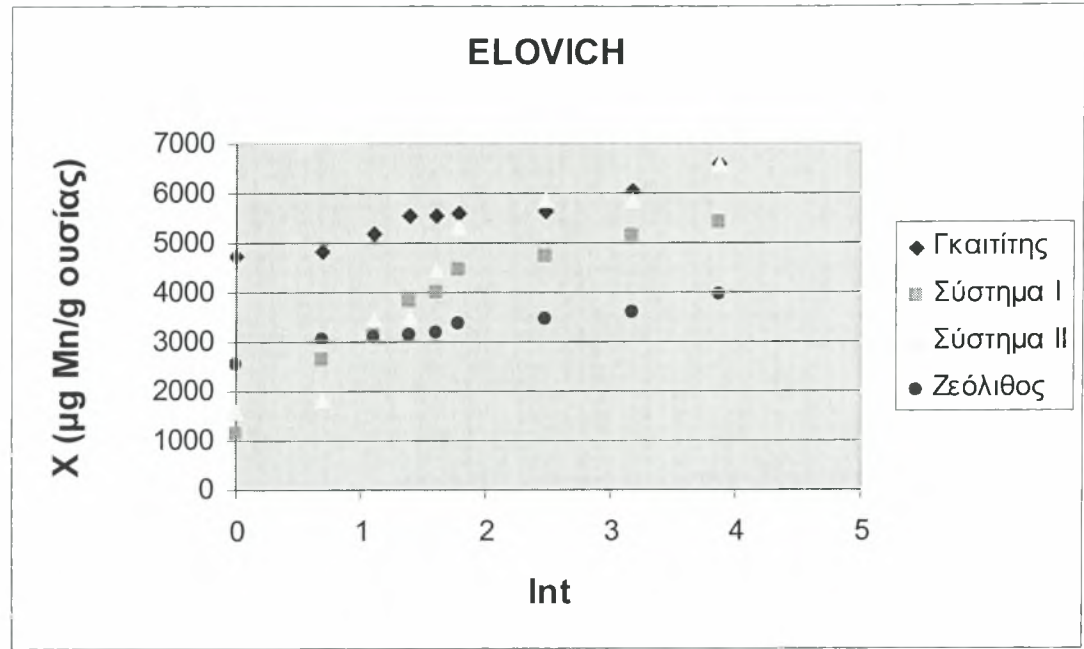
Οι τιμές R^2 που προκύπτουν από την επεξεργασία των πειραματικών μας δεδομένων σε αυτό το γράφημα είναι για τον γκαιτίτη $R^2=0,91$, για το ζεόλιθο $R^2=0,90$, για το σύστημα I $R^2=0,92$ και τέλος για το σύστημα II $R^2=0,96$.



Γράφημα 4. Ο log της προσρόφησης του Μη από τα διάφορα ολικά σε συνάρτηση με τον log του χρόνου προσρόφησης.

Πίνακας 2. Αποτελέσματα Modified Freundlich
($\log X = [\log K + \log C_0] + (1/m) \log t$)

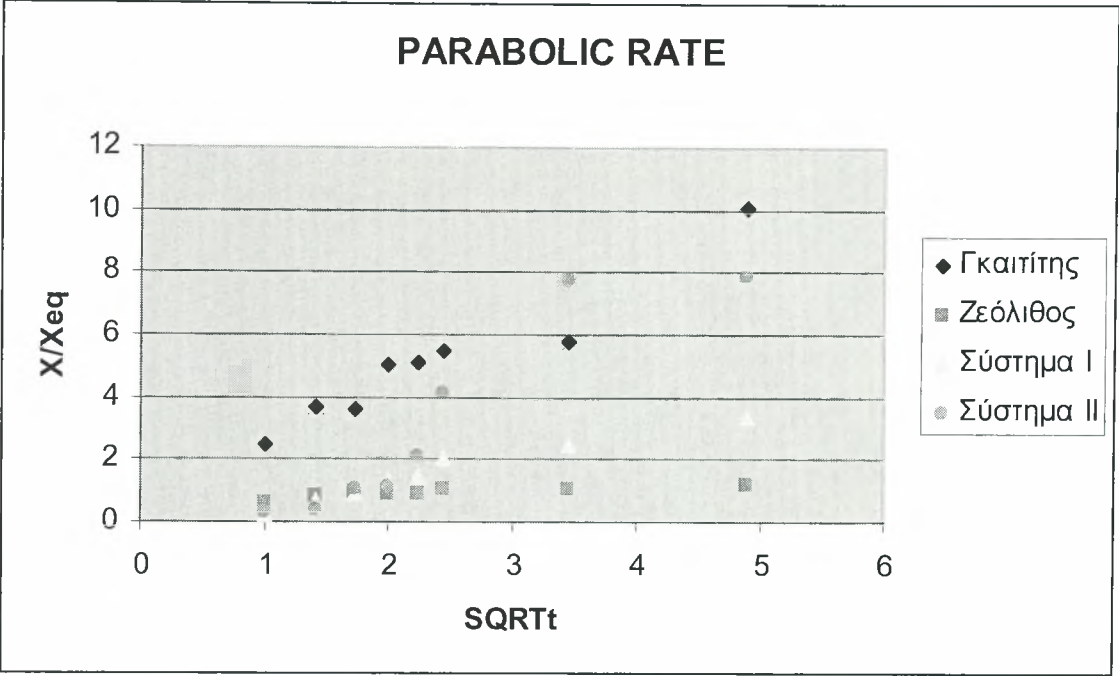
Ουσία	R^2	K	m
Γκαιτίτης	0,79	0,71	12,08
Ζεόλιθος	0,92	0,41	1,07
Σύστημα Ι	0,72	0,29	2,97
Σύστημα ΙΙ	0,93	0,29	2,63



Γράφημα 5. Το ποσό του Mn που προσροφάται σε μg ανά g ουσίας σε συνάρτηση με τον ln του χρόνου προσρόφησης.

Πίνακας 3. Αποτελέσματα της Elovich Equation.

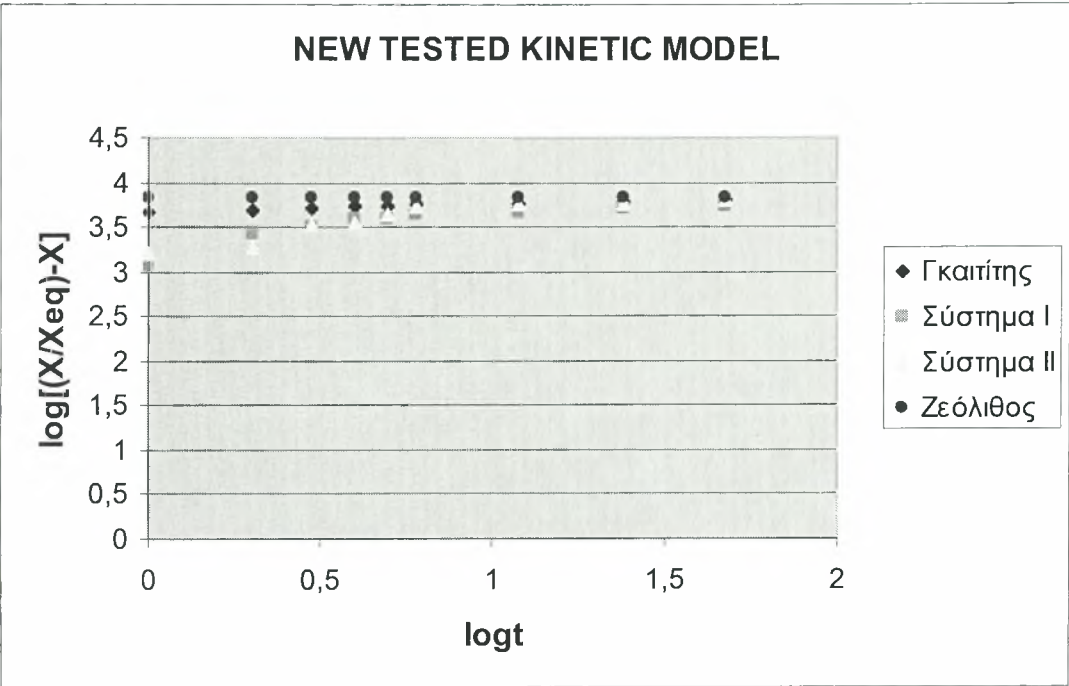
Ουσία	.a	.c
Γκαιτίτης	5956538,01	0,0020
Ζεόλιθος	9,74	0,0030
Σύστημα I	6438,17	0,0009
Σύστημα II	4914,77	0,0007



Γράφημα 6. Ο λόγος του ποσού του Μη που προσροφάται προς το ποσό του Μη στο διάλυμα στην ισορροπία σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου προσρόφησης.

Πίνακας 4. Αποτελέσματα της Parabolic Rate Equation.

Ουσία	.α	R
Γκαιτίτης	0,93	0,75
Ζεόλιθος	0,63	0,12
Σύστημα I	-0,38	0,81
Σύστημα II	-2,56	2,35



Γράφημα 7. Ο log του [(X/Xeq)-X] σε συνάρτηση με τον log του χρόνου προσρόφησης.

Πίνακας 5. Αποτελέσματα της New Tested Kinetic Equation $\log(X/X_{eq})=n\log(t-T)$

Ουσία	.n	T
Γκαιτίτης	0,07550	5,3
Ζεόλιθος	-0,00003	
Σύστημα I	0,33690	563591859
Σύστημα II	0,37520	598299963,8

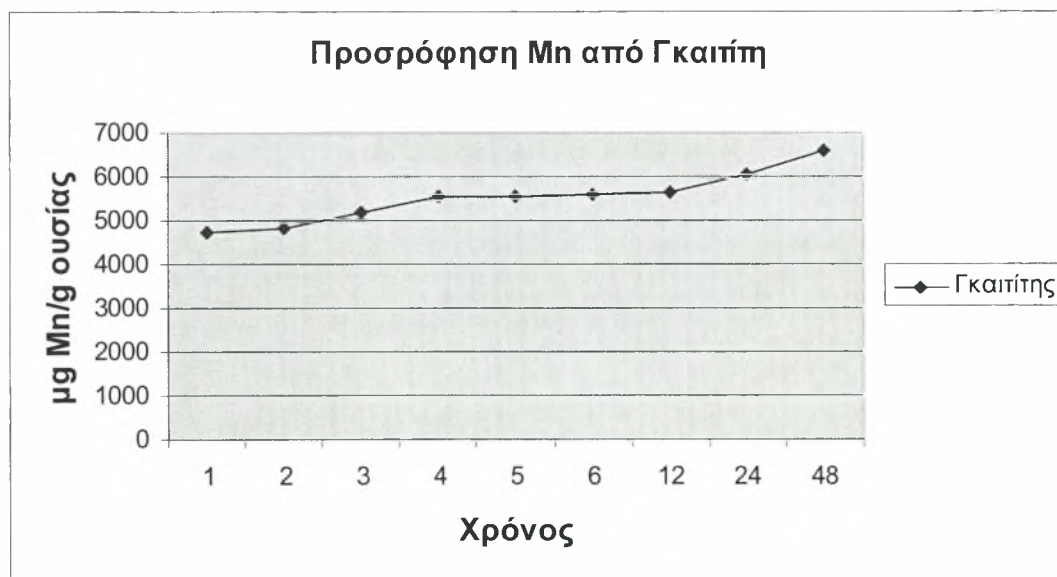
3.1 Προσρόφηση Mn από το γκαιτίτη.

Στο γκαιτίτη, παρατηρούμε μεγάλο ποσοστό προσρόφησης του Mn από την πρώτη κιόλας ώρα ανακίνησης, όπως και στο ζεόλιθο, με ποσοστό προσρόφησης του Mn από τον γκαιτίτη την 1^η ώρα 71,42% και την 48^η ώρα 99,62%. Όπως παρατηρούμε και στον *Γράφημα 8* πιο κάτω,

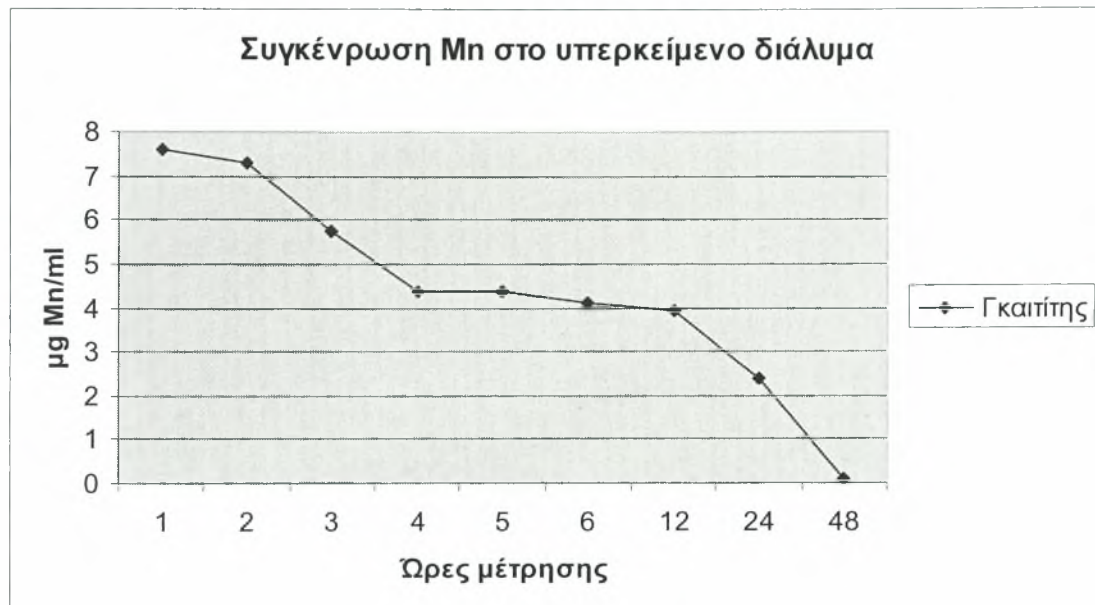
οι διαφορές στα ποσοστά προσρόφησης είναι μικρές από 1 έως 7 εκατοστιαίες μονάδες.



Γράφημα 8. Τα ποσοστά προσρόφησης Mn στο γκαϊπίτη σε συνάρτηση με το χρόνο προσρόφησης σε ώρες.

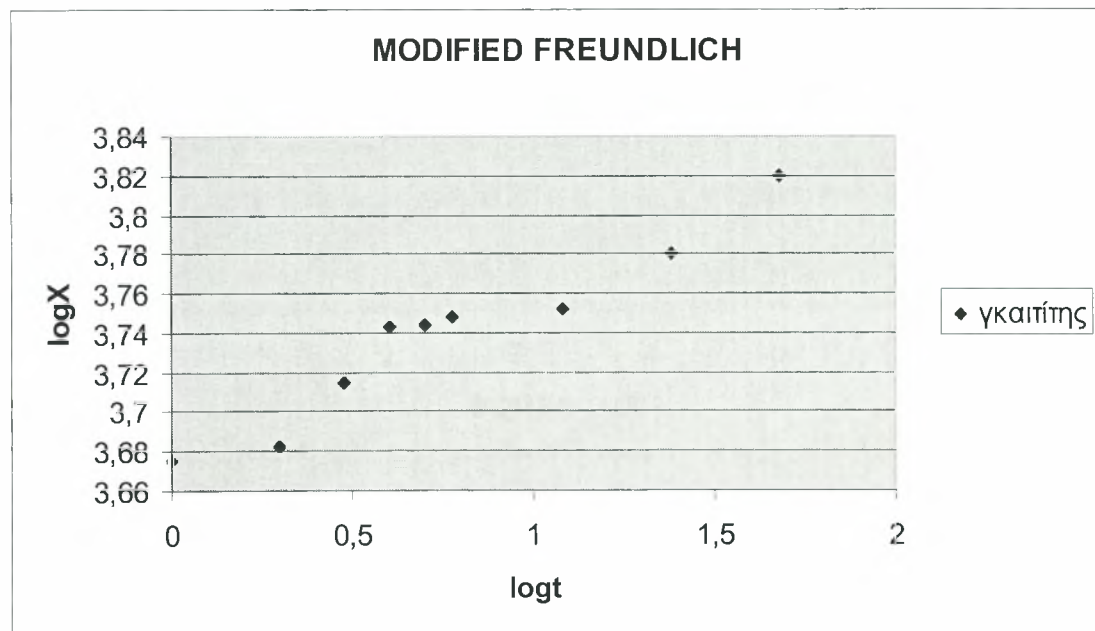


Γράφημα 9. Προσρόφηση Mn (σε μg) ανά γραμμάριο γκαϊπίτη σε συνάρτηση με το χρόνο.

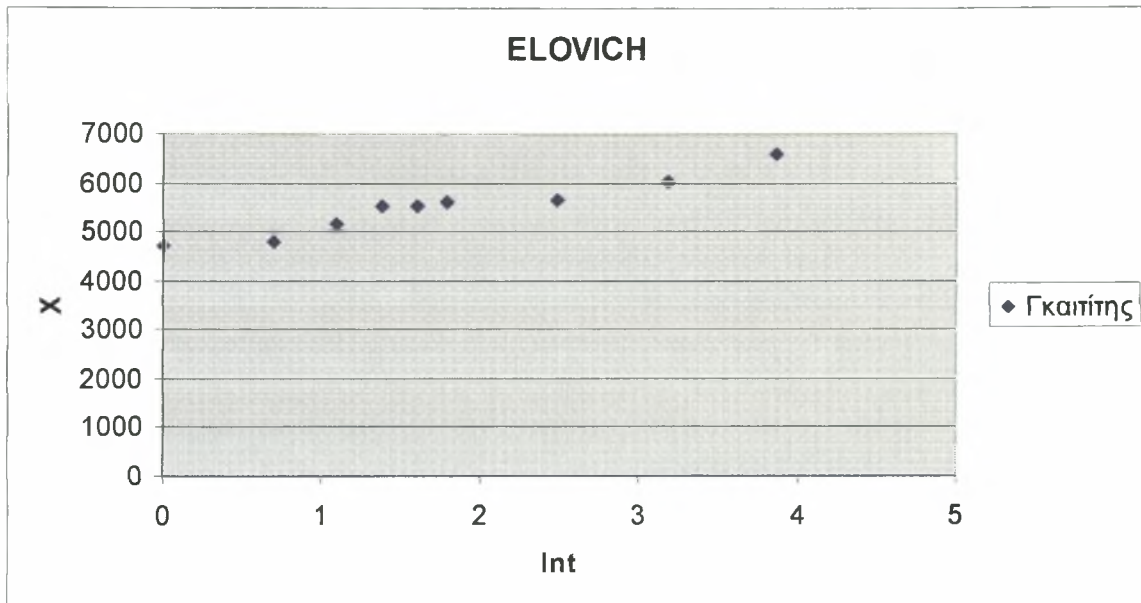


Γράφημα 10. Συγκέντρωση Mn (σε μg) ανά ml διαλύματος σε συνάρτηση με το χρόνο (σε ώρες).

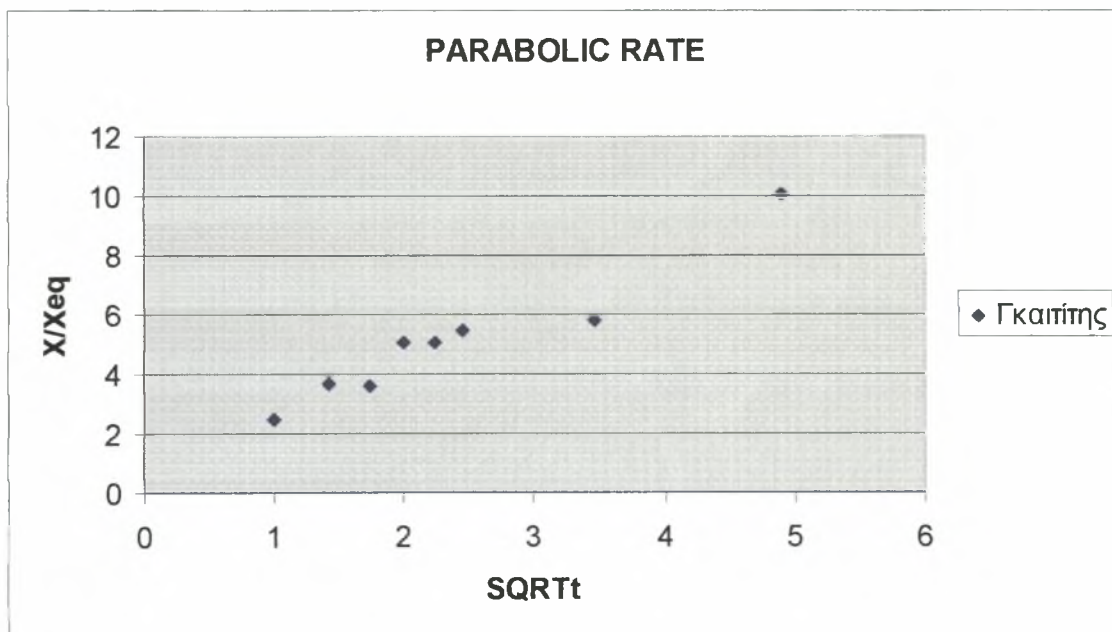
Στα γραφήματα που ακολουθούν βλέπουμε τη συμπεριφορά των πειραματικών δεδομένων στα κινητικά μοντέλα Modified Freundlich, Elovich, Parabolic Rate και New Tested Kinetic.



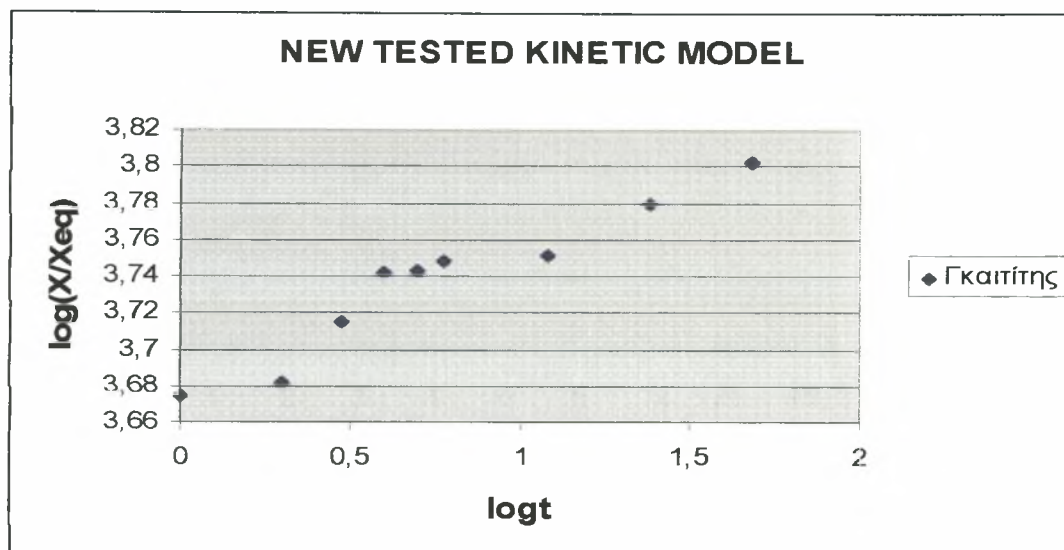
Γράφημα 11. Ο \log του ποσού του Mn σε μg που προσροφάται από κάθε g γκαϊπίτη σε συνάρτηση με τον \log του χρόνου προσρόφησης.



Γράφημα 12. Η ποσότητα του Mn σε μg που προσροφάται από το γκαϊτίτη σε συνάρτηση με τον \ln του χρόνου προσρόφησης.



Γράφημα 13. Η ποσότητα του Mn που προσροφάται σε μg ανά g γκαϊτίτη προς την ποσότητα του Mn που υπάρχει στο υπερκείμενο σε μg ανά g γκαϊτίτη σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου προσρόφησης.

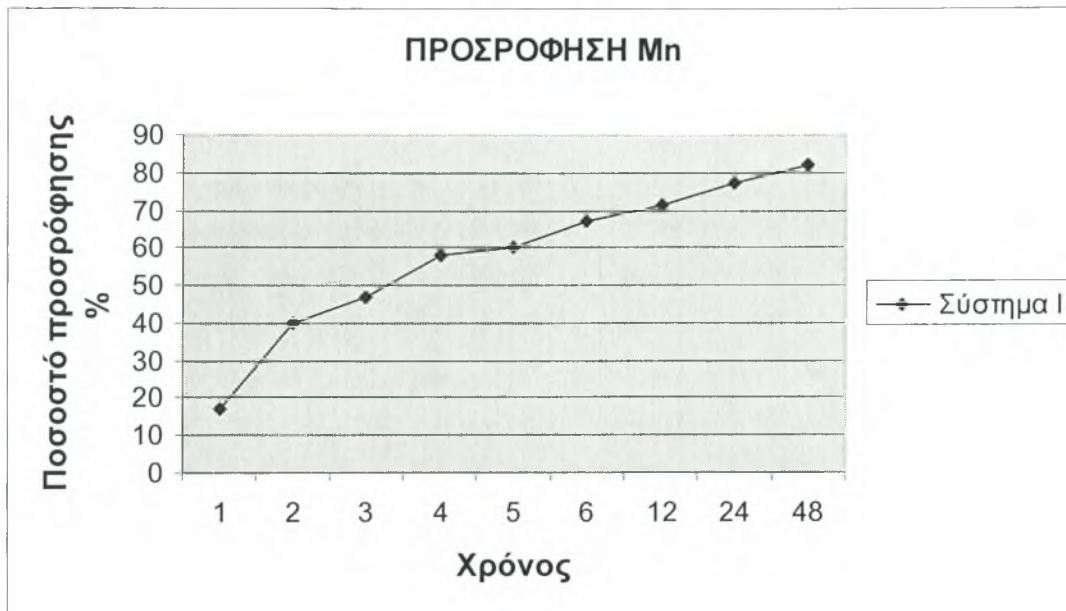


Γράφημα 14. Ο \log της ποσότητας του Μη που προσροφάται σε μg ανά g γκαϊτίτη προς την ποσότητα του Μη που υπάρχει στο υπερκείμενο σε μg ανά g γκαϊτίτη σε συνάρτηση με τον \log του χρόνου προσρόφησης.

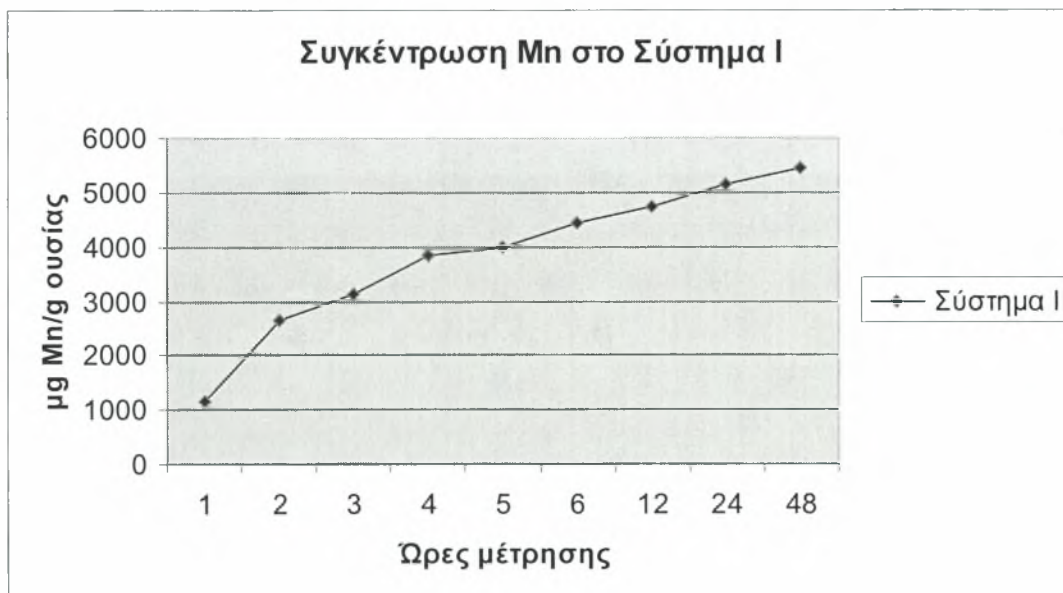
3.2 Σύστημα Ι

Στο σύστημα Ι παρατηρήσαμε τα χαμηλότερα ποσοστά προσρόφησης την 1^η, 2^η και 3^η ώρα και υψηλότερα στους υπόλοιπους χρόνους προσρόφησης. Αυτό οφείλεται στην παρουσία οξειδίων του σιδήρου στα κανάλια του ζεόλιθου, καθώς επίσης και στην κρυσταλλική επιφάνεια του ζεόλιθου, με αποτέλεσμα την αύξηση της ειδικής επιφάνειας του συστήματος Ι σε σύγκριση με αυτή του ζεόλιθου που έχει ως αποτέλεσμα και την αύξηση της προσροφητικής ικανότητας του συστήματος Ι έναντι του ζεόλιθου.

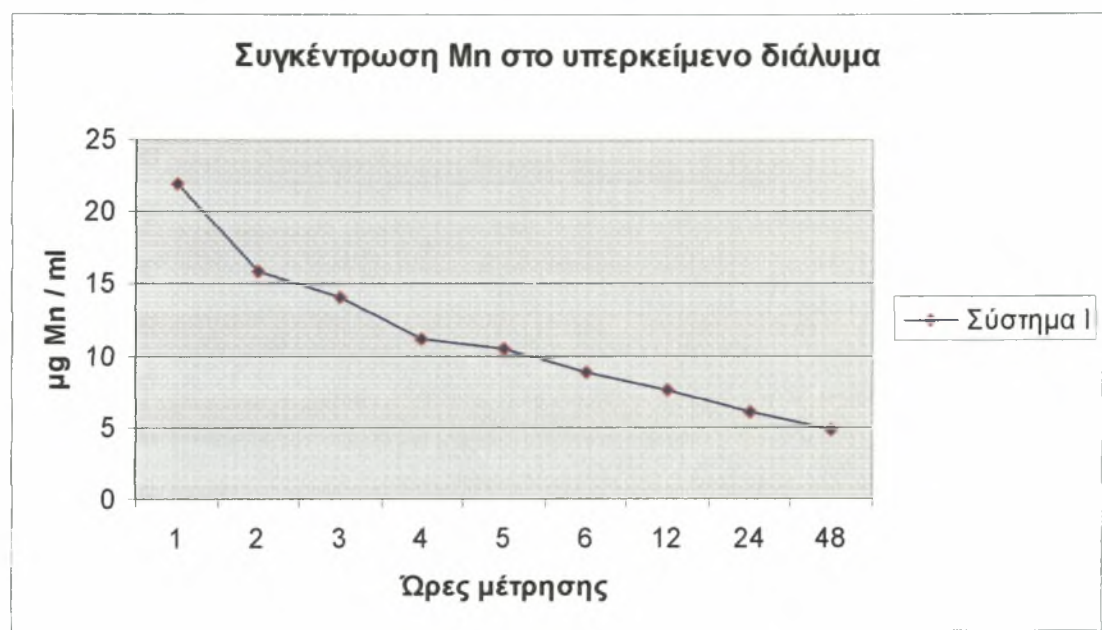
Στα γραφήματα που ακολουθούν θα δούμε τα ποσοστά προσρόφησης του Μη από το σύστημα Ι καθώς και την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στα μοντέλα κινητικής.



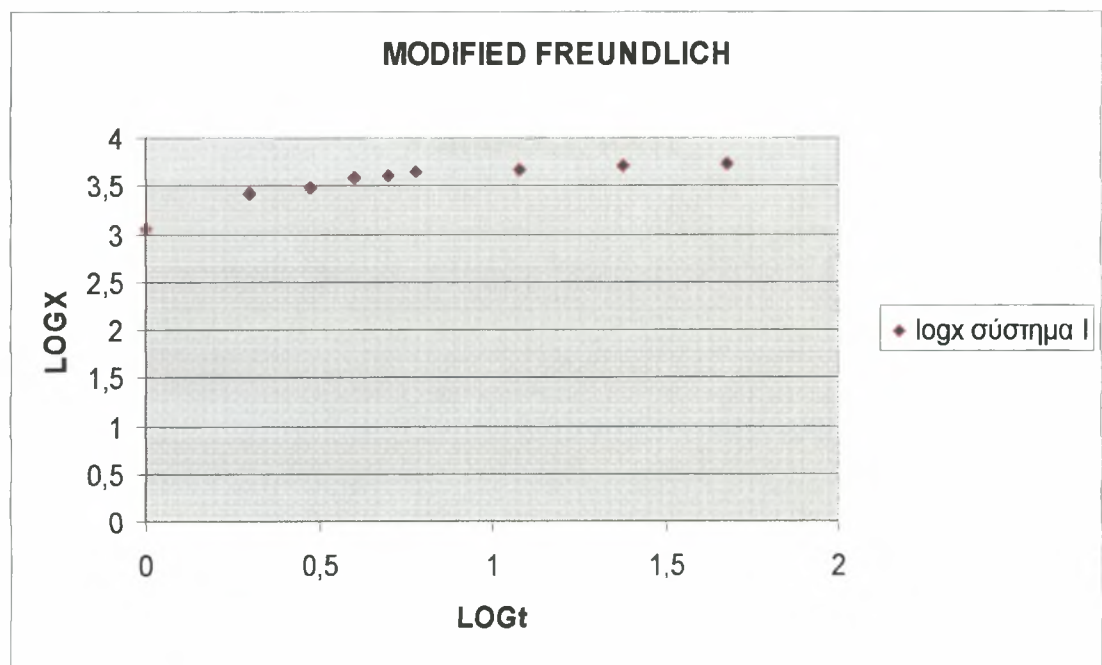
Γράφημα 15. Τα ποσοστά προσρόφησης Mn στο σύστημα Ι από τα διάφορα ολικά σε συνάρτηση με το χρόνο προσρόφησης σε ώρες.



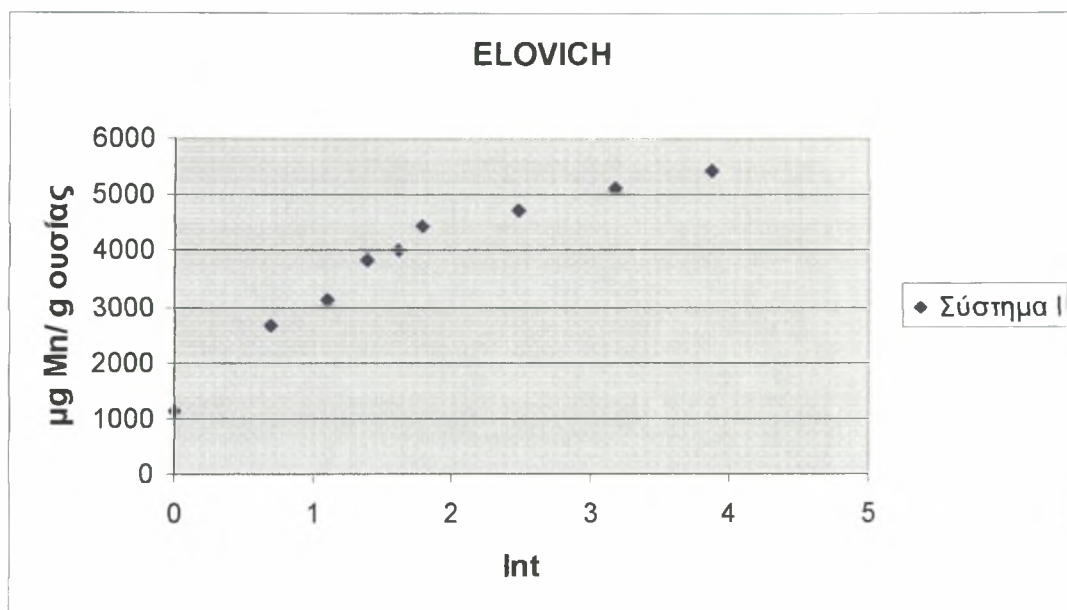
Γράφημα 16. Προσρόφηση (σε μg) ανά γραμμάριο συστήματος Ι σε συνάρτηση με το χρόνο.



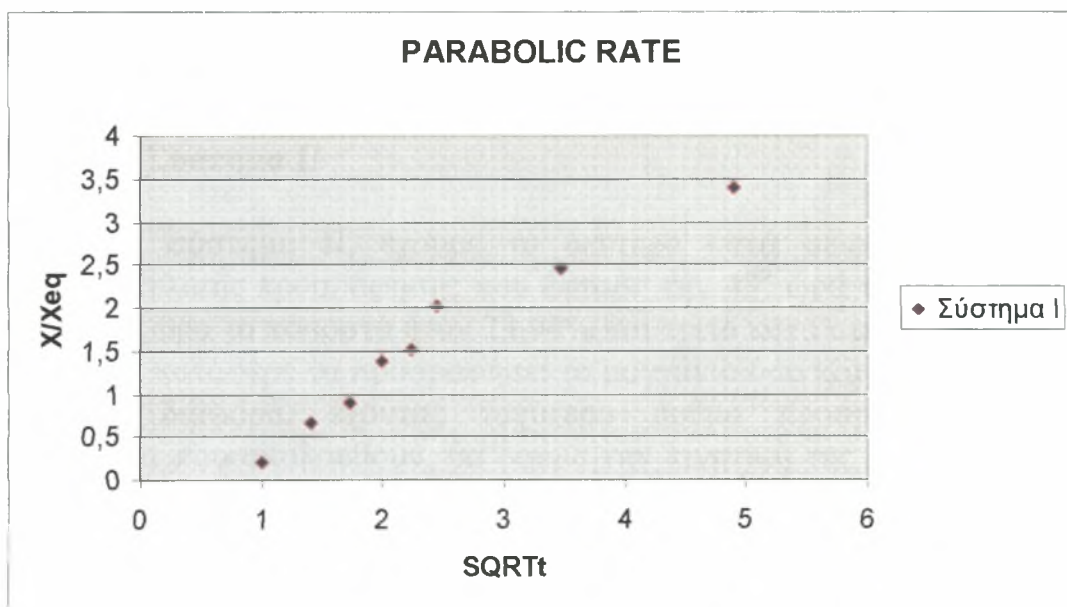
Γράφημα 17. Συγκέντρωση Mn (σε μg) ανά ml διαλύματος σε συνάρτηση με το χρόνο (σε ώρες) προσρόφησης.



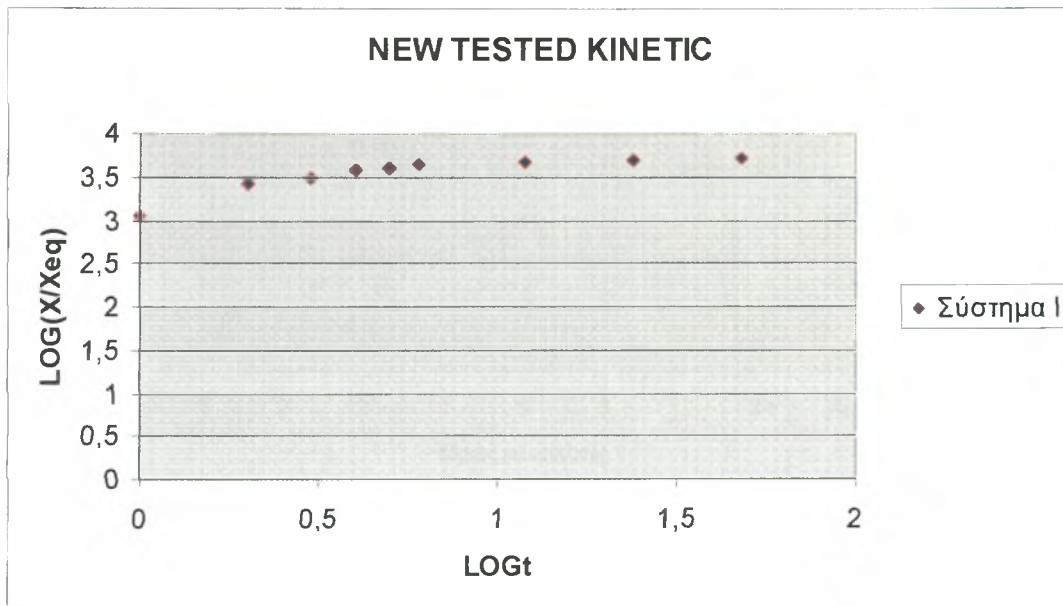
Γράφημα 18. Ο log του ποσού του Mn σε μg που προσροφάται από κάθε g γκαϊτίτη σε συνάρτηση με τον log του χρόνου προσρόφησης.



Γράφημα 19. Η ποσότητα του Mn σε μg που προσροφάται από το σύστημα I σε συνάρτηση με τον \ln του χρόνου προσρόφησης.



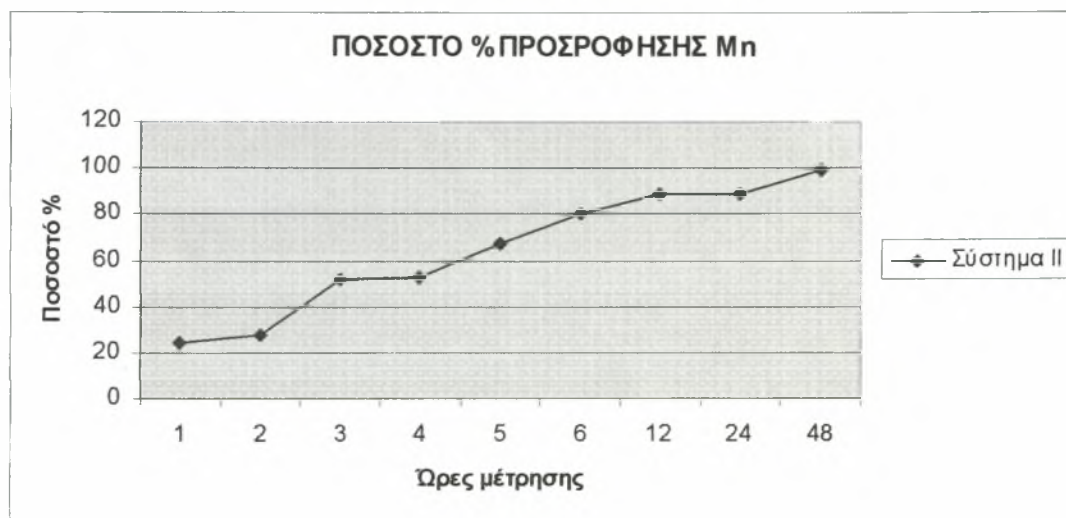
Γράφημα 20. Η ποσότητα του Mn που προσροφάται σε μg ανά g συστήματος I προς την ποσότητα του Mn που υπάρχει στο υπερκείμενο σε μg ανά g συστήματος I σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου προσρόφησης.



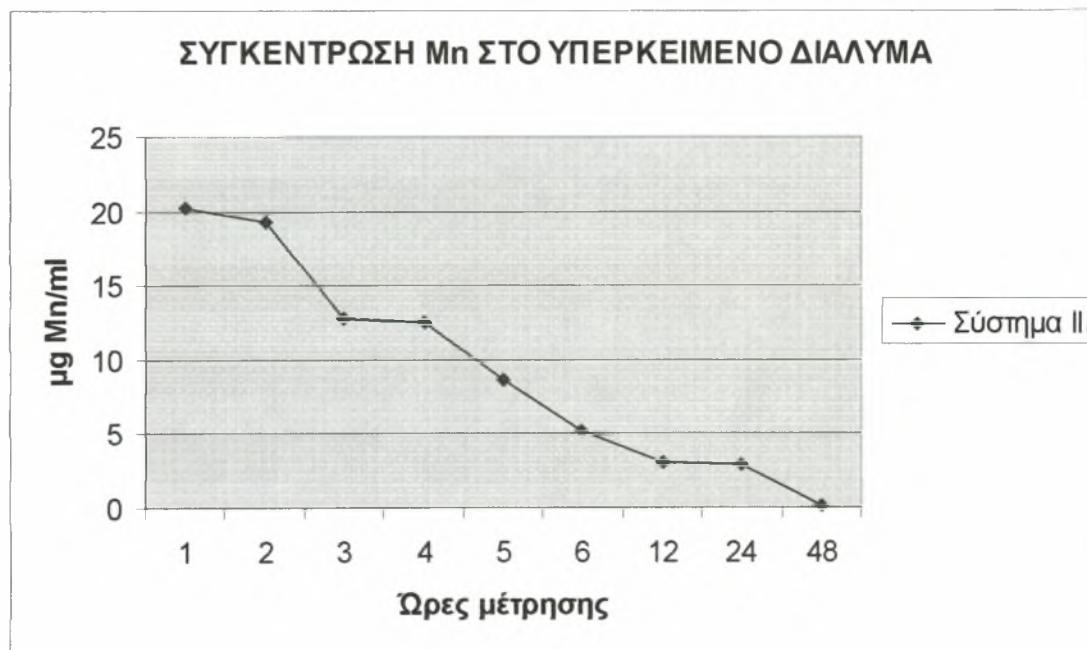
Γράφημα 21. Ο log της ποσότητας του Mn που προσροφάται σε μg ανά g συστήματος Ι προς την ποσότητα του Mn που υπάρχει στο υπερκείμενο σε μg ανά g συστήματος Ι σε συνάρτηση με τον log του χρόνου προσρόφησης.

3.3 Σύστημα ΙΙ

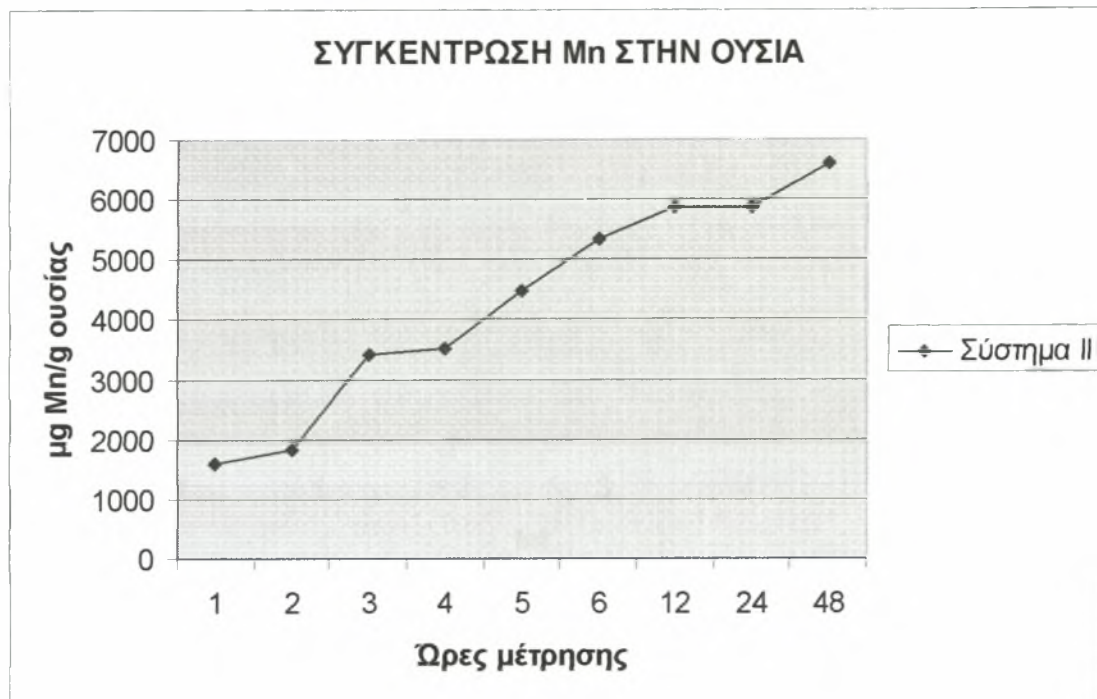
Στο σύστημα ΙΙ, έχουμε το δεύτερο κατά σειρά μεγαλύτερο ποσοστό τελικής προσρόφησης που έφτασε την 48^η ώρα το 99,46%. Αν και την 1^η ώρα το ποσοστό ήταν 23,94% και τρίτο κατά σειρά την 1^η ώρα μέτρησης, κατάφερε να προσροφήσει το μαγγάνιο όσο και ο γκαϊτίτης με ελάχιστη διαφορά, έχοντας ταχύτερο ρυθμό προσρόφησης. Στα γραφήματα που ακολουθούν, θα δούμε την κινητική της προσρόφησης, καθώς και την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης Mn από το σύστημα ΙΙ στα κινητικά μοντέλα.



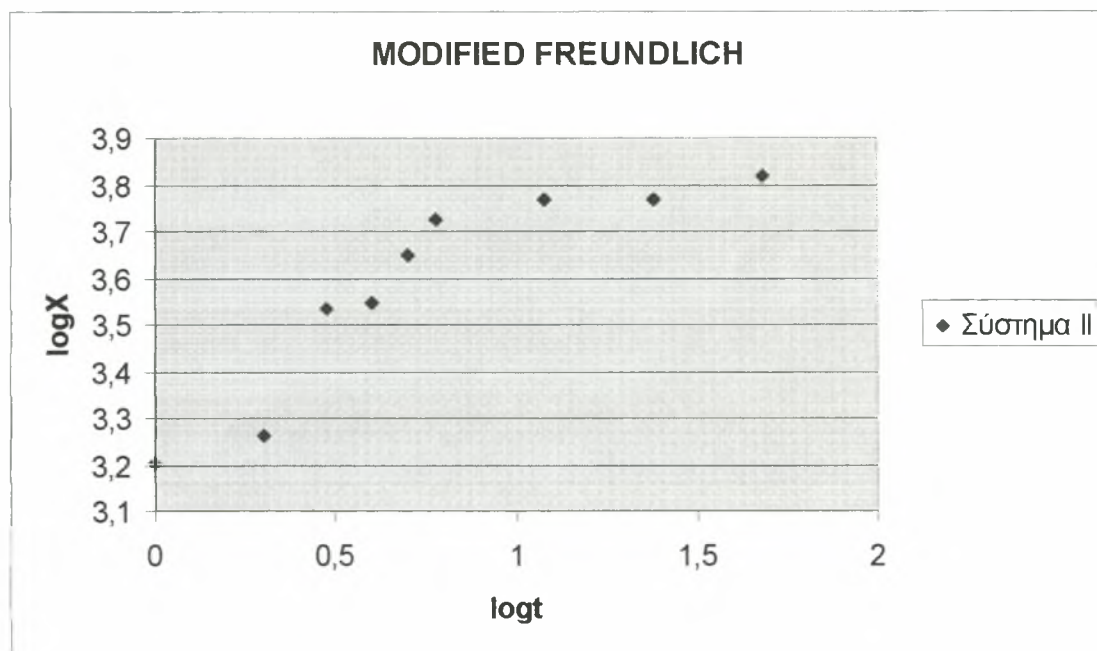
Γράφημα 22. Τα ποσοστά προσρόφησης Mn στο σύστημα II από τα διάφορα ολικά σε συνάρτηση με το χρόνο προσρόφησης σε ώρες.



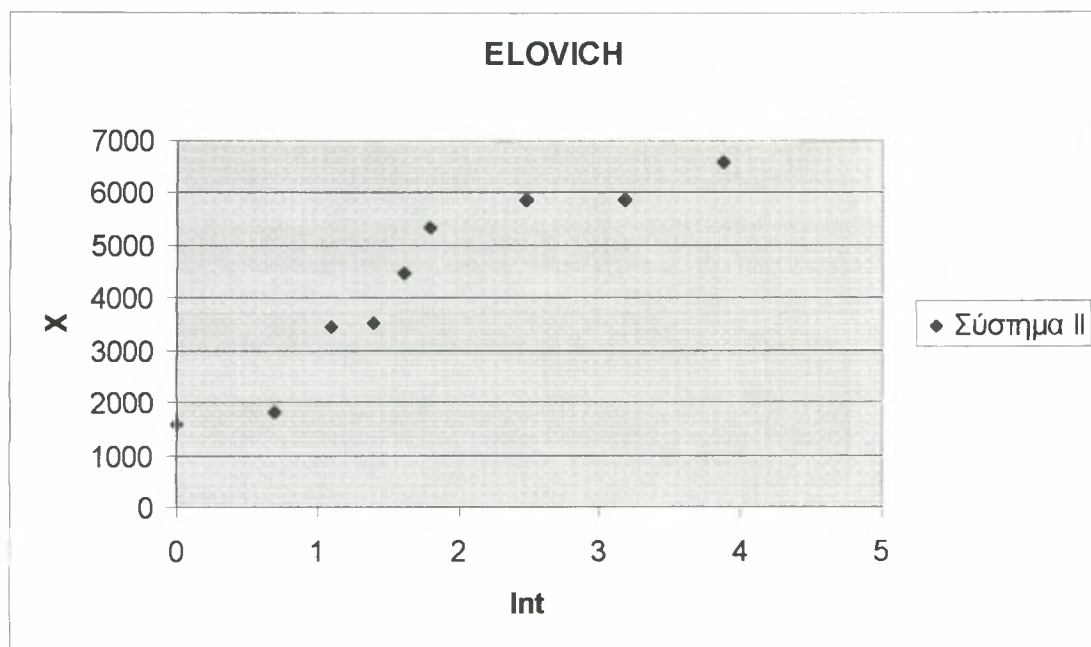
Γράφημα 23. Συγκέντρωση Mn (σε µg) ανά ml διαλύματος σε συνάρτηση με το χρόνο (σε ώρες) προσρόφησης.



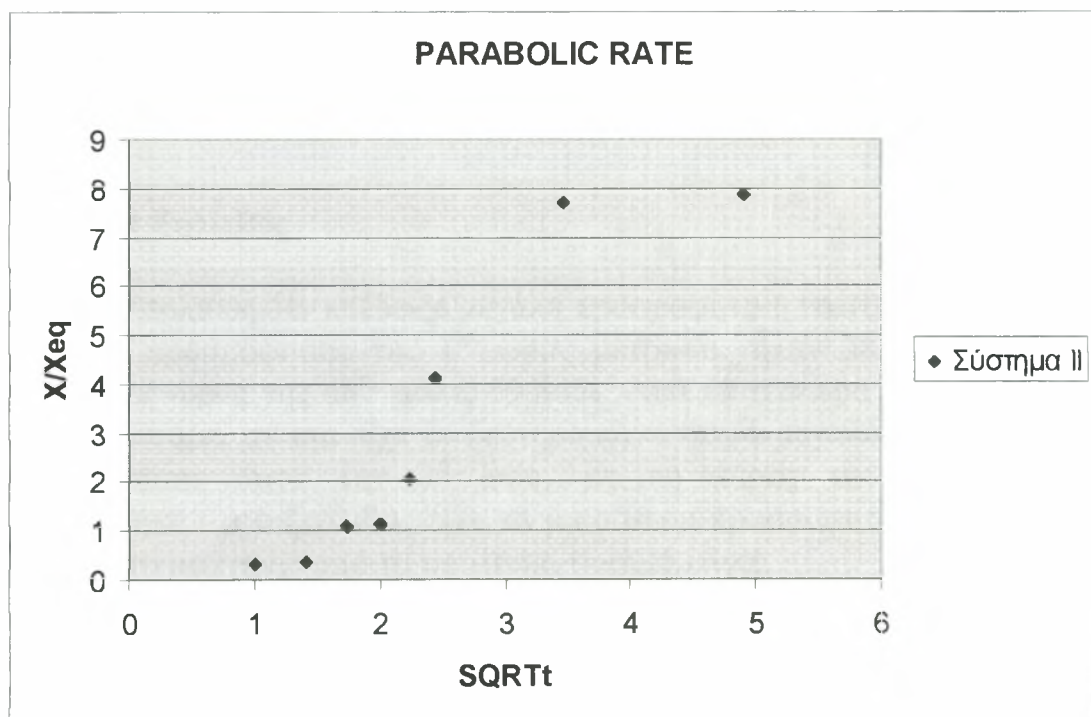
Γράφημα 24. Προσρόφηση (σε μg) ανά γραμμάριο συστήματος II σε συνάρτηση με το χρόνο.



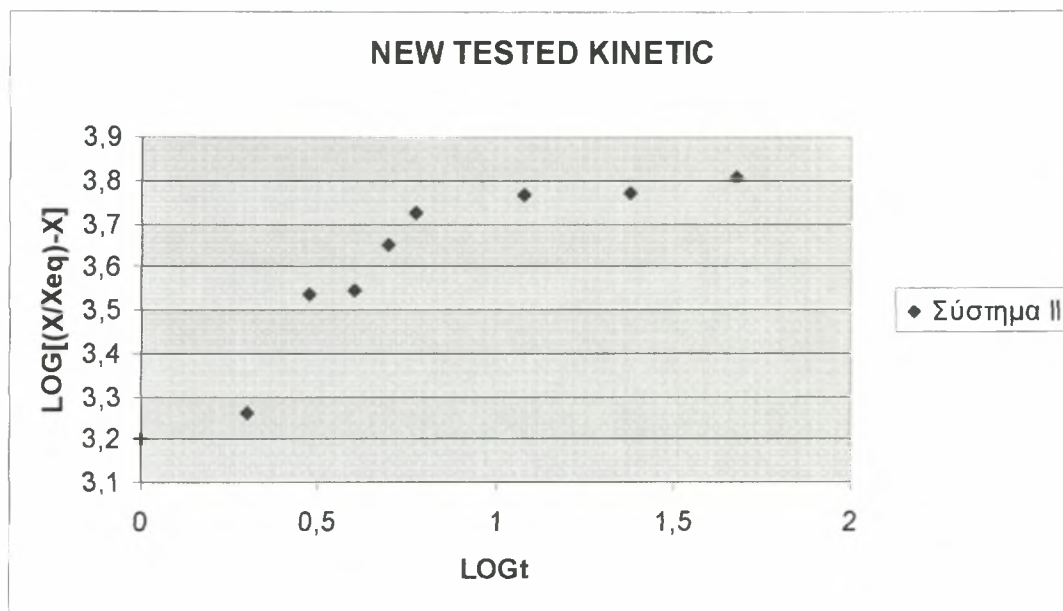
Γράφημα 25. Ο \log του ποσού του Mn σε μg που προσροφάται από κάθε g συστήματος II σε συνάρτηση με τον \log του χρόνου προσρόφησης.



Γράφημα 26. Η ποσότητα του Mn σε μg που προσροφάται από το σύστημα II σε συνάρτηση με τον \ln του χρόνου προσρόφησης.



Γράφημα 27. Η ποσότητα του Mn που προσροφάται σε μg ανά g συστήματος II προς την ποσότητα του Mn που υπάρχει στο υπερκείμενο σε μg ανά g συστήματος II σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου προσρόφησης.

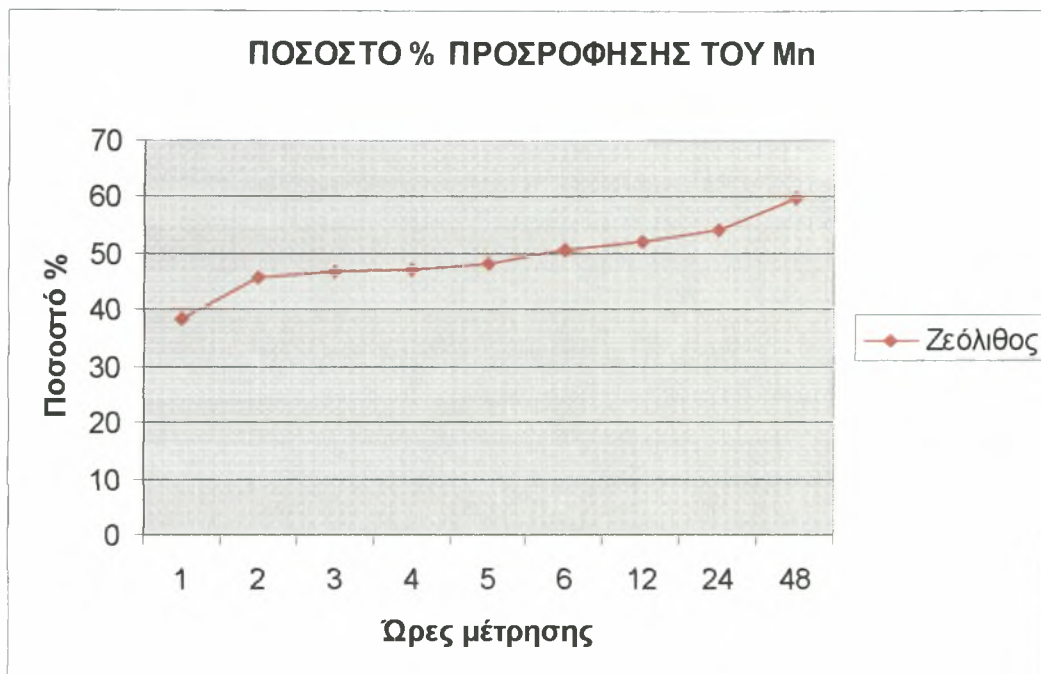


Γράφημα 28. Ο log της ποσότητας του Mn που προσροφάται σε μg ανά g συστήματος II προς την ποσότητα του Mn που υπάρχει στο υπερκείμενο σε μg ανά g συστήματος σε συνάρτηση με τον log του χρόνου προσρόφησης.

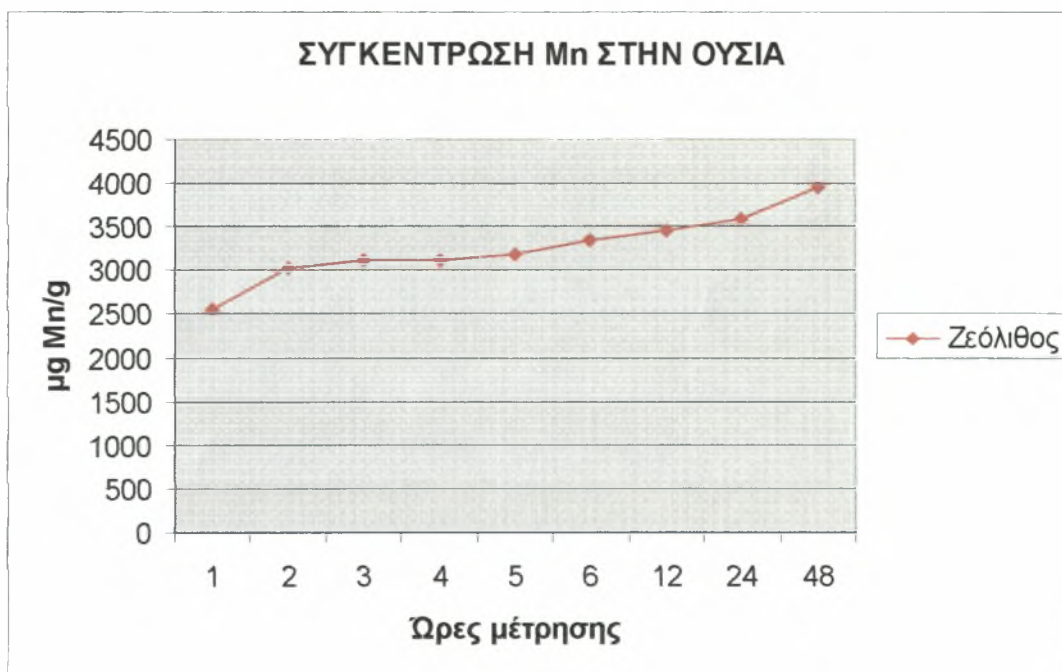
3.4 Ζεόλιθος

Ο ζεόλιθος δεν επέδειξε μεγάλη προσροφητική ικανότητα, αφού το ποσοστό προσρόφησης της $1^{η}$ ς ώρας μέτρησης ήταν 38,46% και της τελευταίας ώρας της $48^{η}$ ς μόλις 59,84%. Από τα τέσσερα φυσικά υλικά που εξετάσαμε, αν και είχε το δεύτερο κατά σειρά μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης κατά την $1^{η}$ ώρα, με το πέρας του πειράματος, αποδείχθηκε ότι ο ζεόλιθος είχε τη μικρότερη προσροφητική ικανότητα ως προς το μαγγάνιο από τα υπόλοιπα φυσικά υλικά.

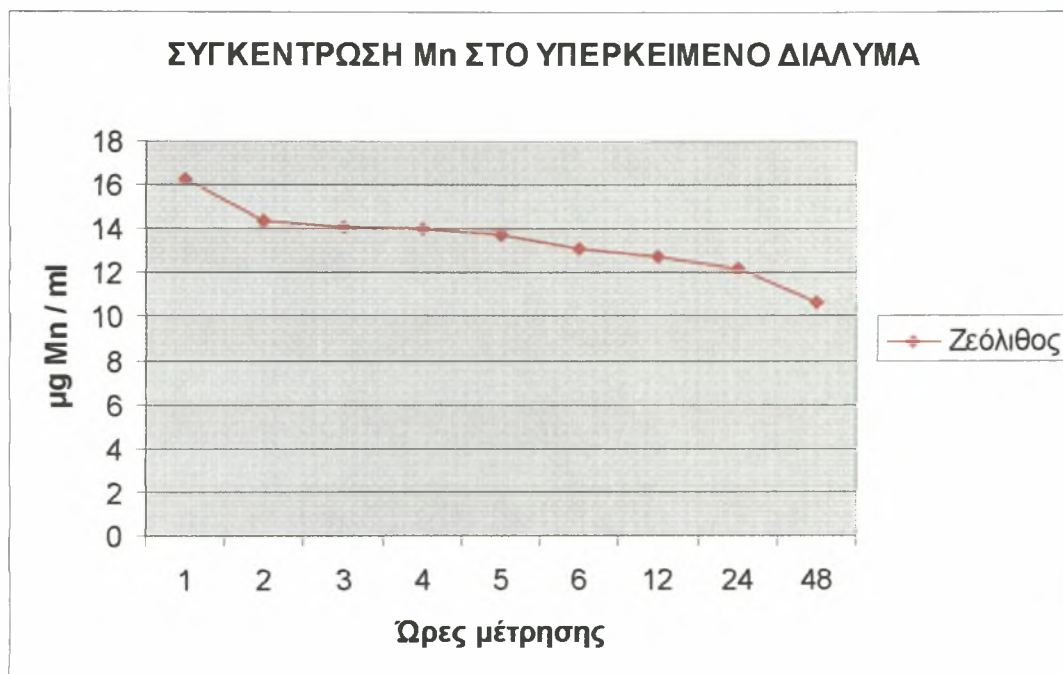
Στα γραφήματα 2, 3, 4, είδαμε τη συμπεριφορά του ζεόλιθου σε σχέση με το γκαϊτίτη, το σύστημα I και το σύστημα II, στα συγκεντρωτικά γραφήματα των κινητικών μοντέλων αλλά και των ποσοστών προσρόφησης και των συγκεντρώσεων στις ουσίες αλλά και στο υπερκείμενο διάλυμα μετά τις διηθήσεις. Στα γραφήματα που ακολουθούν, θα δούμε μεμονωμένα τη συμπεριφορά του ζεόλιθου αλλά και την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στα κινητικά μοντέλα.



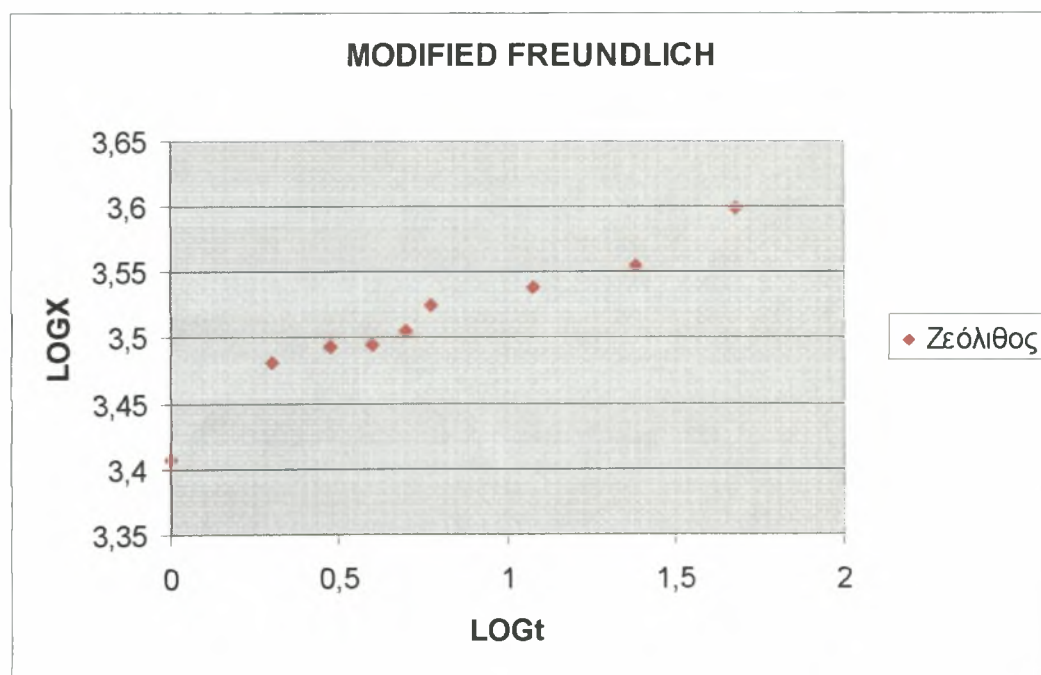
Γραφήμα 29. Τα ποσοστά προσρόφησης Μn στο ζεόλιθο από τα διάφορα ολικά σε συνάρτηση με το χρόνο προσρόφησης σε ώρες.



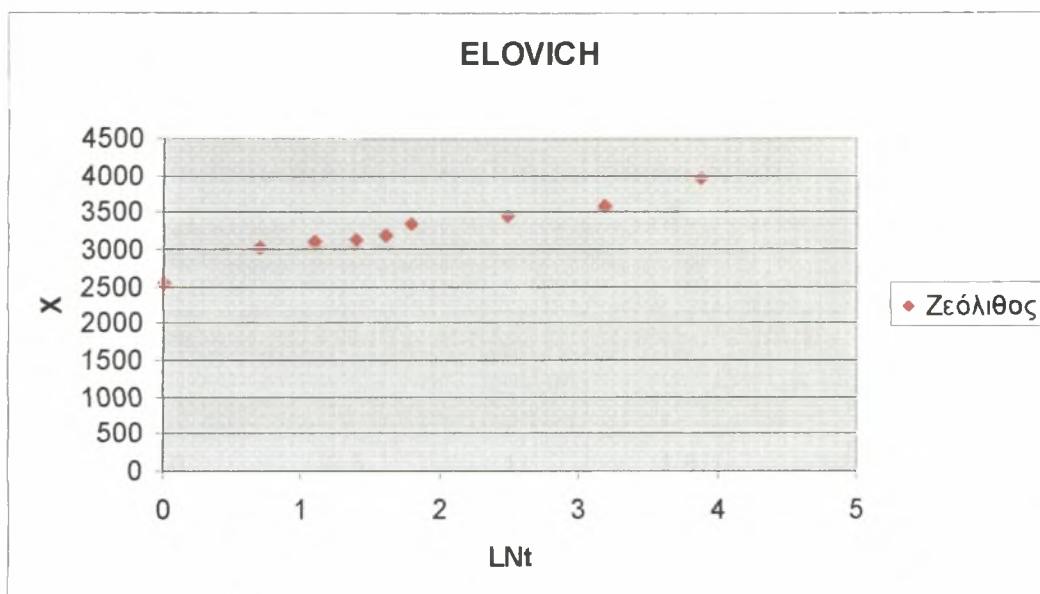
Γράφημα 30. Προσρόφηση (σε μg) ανά γραμμάριο ζεόλιθου σε συνάρτηση με το χρόνο.



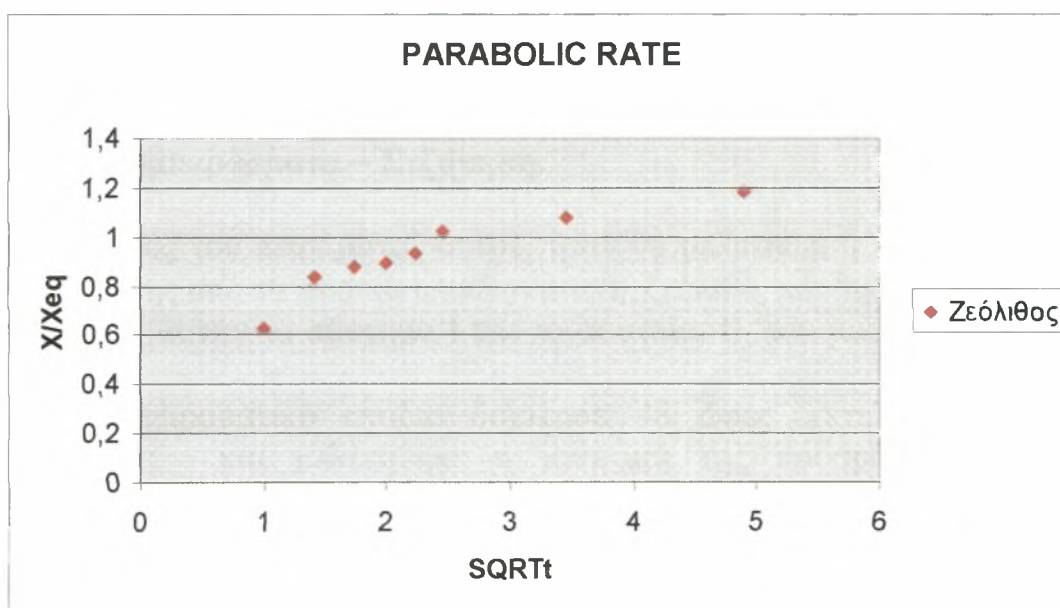
Γράφημα 31. Συγκέντρωση Mn (σε μg) ανά ml διαλύματος σε συνάρτηση με το χρόνο (σε ώρες) προσρόφησης.



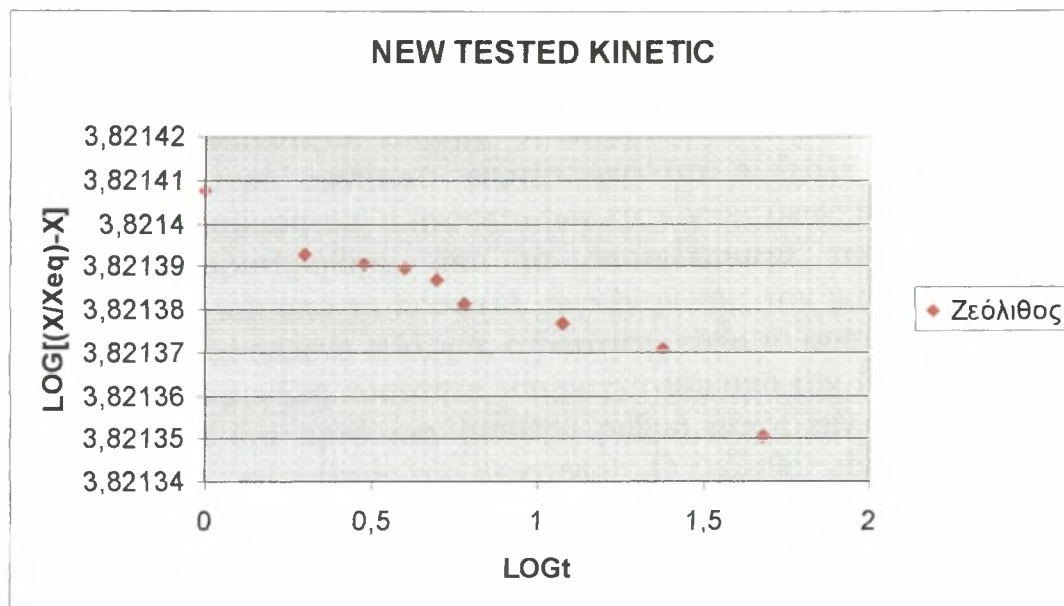
Γράφημα 32. Ο log του ποσού του Mn σε μg που προσροφάται από κάθε g ζεόλιθου σε συνάρτηση με τον log του χρόνου προσρόφησης.



Γράφημα 33. Η ποσότητα του Mn σε μg που προσροφάται από το ζεόλιθο σε συνάρτηση με τον \ln του χρόνου προσρόφησης.



Γράφημα 34. Η ποσότητα του Mn που προσροφάται σε μg ανά g ζεόλιθου προς την ποσότητα του Mn που υπάρχει στο υπερκείμενο σε μg ανά g ζεόλιθου σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου προσρόφησης.



Γράφημα 35. Ο log της ποσότητας του Mn που προσροφάται σε μg ανά g ζεόλιθου προς την ποσότητα του Mn που υπάρχει στο υπερκείμενο σε μg ανά g ζεόλιθου σε συνάρτηση με τον log του χρόνου προσρόφησης.

4. Συμπεράσματα – Συζήτηση.

Σκοπός του πειράματος αυτού, ήταν να μελετηθεί η κινητική της προσρόφησης από τα φυσικά υλικά γκαιτίτη, ζεόλιθο, και δύο συστήματα των υλικών αυτών το σύστημα I και το σύστημα II, του μικροθρεπτικού Mn.

Το πειραματικό στάδιο διήρκησε 48 ώρες, εκτελέστηκαν 3 επαναλήψεις και μελετήθηκε η κινητική της προσρόφησης του μαγγανίου από τα φυσικά υλικά. Κατόπιν, μελετήθηκε η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε τέσσερα μοντέλα κινητικής: Modified Freundlich, Elovich, Parabolic Rate και New Tested Kinetic.

Η διαφορά της προσρόφησης Mn από τα διάφορα υλικά, οφείλεται στην διαφορετική επιφάνεια προσρόφησης κάθε υλικού. Στα δύο συστήματα υπάρχουν τα οξείδια του σιδήρου στα κανάλια του ζεολίθου ή στις εσωτερικές θέσεις της επιφάνειας, που σημαίνει ότι η επιφάνεια των συστημάτων φέρει πρόσθετες ενεργές θέσεις (-Fe, -OH), που από άλλους ερευνητές έχουν χαρακτηριστεί ως θέσεις ισχυρής προσρόφησης.

Η παρουσία ακόμα και άμορφου οξειδίου του σιδήρου στην επιφάνεια του κρυστάλλου του ζεόλιθου αυξάνει την ειδική επιφάνεια

των συστημάτων και την καθιστά περισσότερο προσροφητική από το ζεόλιθο. Εξάλλου, μία λιγότερο κρυσταλλική επιφάνεια όπως αυτή των συστημάτων έχει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα. Επίσης, οι επιφάνειες των δύο συστημάτων φέρουν μεγαλύτερο αρνητικό φορτίο από ότι ο ζεόλιθος, άρα και μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα των κατιόντων όπως το Μn.

Όπως παρατηρήθηκε από τα αποτελέσματα των κινητικών μοντέλων αλλά και από τα ποσοστά συγκέντρωσης του μαγγανίου στην ουσία και το υπερκείμενο διάλυμα, ο γκαιτίτης είναι το φυσικό υλικά που προσφορά πολύ μεγάλη ποσότητα του μαγγανίου από την 1^η κιόλας ώρα και έπειτα έχει ένα αργό και σταθερό ρυθμό μέχρι την προσρόφηση σχεδόν όλης της ποσότητας του μαγγανίου. Ο ζεόλιθος είναι το φυσικό υλικό που έχει μέτρια προσροφητική ικανότητα κατά την πρώτη ώρα και ο ρυθμός είναι αργός και σταθερός, έτσι μόλις ξεπερνά να προσροφήσει λίγο περισσότερο από τη μισή της αρχικής συγκέντρωσης Μn. Ακολούθως, τα συστήματα I και II, αν και ξεκίνησαν να προσροφούν μικρή ποσότητα μαγγανίου, ο ρυθμός προσρόφησης τους ήταν μεγάλος και γρήγορος, και έτσι κατά την 48^η ώρα είχαν προσροφήσει το 81,85% και το 99,46% της αρχικής ποσότητας αντίστοιχα. Όλα αυτά όμως, θα τα δούμε αναλυτικά για κάθε φυσικό υλικό ξεχωριστά πιο κάτω.

4.1 Γκαιτίτης

- Στον γκαιτίτη παρατηρήθηκε μεγάλη προσροφητική ικανότητα του Μαγγανίου από την 1^η κιόλας ώρα ανακίνησης με ποσοστό 71,48% το οποίο ήταν το μεγαλύτερο μεταξύ όλων των υλικών κατά την 1^η ώρα.
- Το ίδιο παρατηρήθηκε και με το πέρας του πειράματος την 48^η ώρα, καθώς και πάλι ο γκαιτίτης είχε το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης που έφτασε στο 99,62%.
- Τα μεγάλα αυτά ποσοστά οφείλονται στην παρουσία των των οξειδίων του σιδήρου στην επιφάνεια του γκαιτίτη που έχουν μεγάλη προσροφητική ικανότητα.
- Ο ρυθμός προσρόφησης του μαγγανίου από τον γκαιτίτη ήταν ιδιαίτερα ταχύς μέχρι την 1^η ώρα όπου υπήρξε πλήρωση των περισσότερων κενών ενδιάμεσων χώρων και έτσι είχαμε το 71,48% της συνολικής αρχικής συγκέντρωσης του μαγγανίου ήδη στην ουσία μας από την 1^η ώρα, και τις υπόλοιπες ώρες ο ρυθμός προσρόφησης ήταν μικρός και σταθερός έως το τελικό 99,62%.
- Η προσαρμογή των πειραματικών μας δεδομένων στα κινητικά μοντέλα έδειξε ότι την καλύτερη εφαρμογή είχε η ELOVICH με $R^2 = 0,9377$ έχουμε δηλαδή άριστα αποτελέσματα, με ελάχιστη

διαφορά το μοντέλο Parabolic Rate με $R^2 = 0,9312$ όπου και εδώ τα αποτελέσματά μας είναι άριστα και εν συνεχεία τα μοντέλα Modified Freundlich με $R^2 = 0,9230$ και New Tested Kinetic με $R^2 = 0,7991$ αντίστοιχα.

4.2 Ζεόλιθος

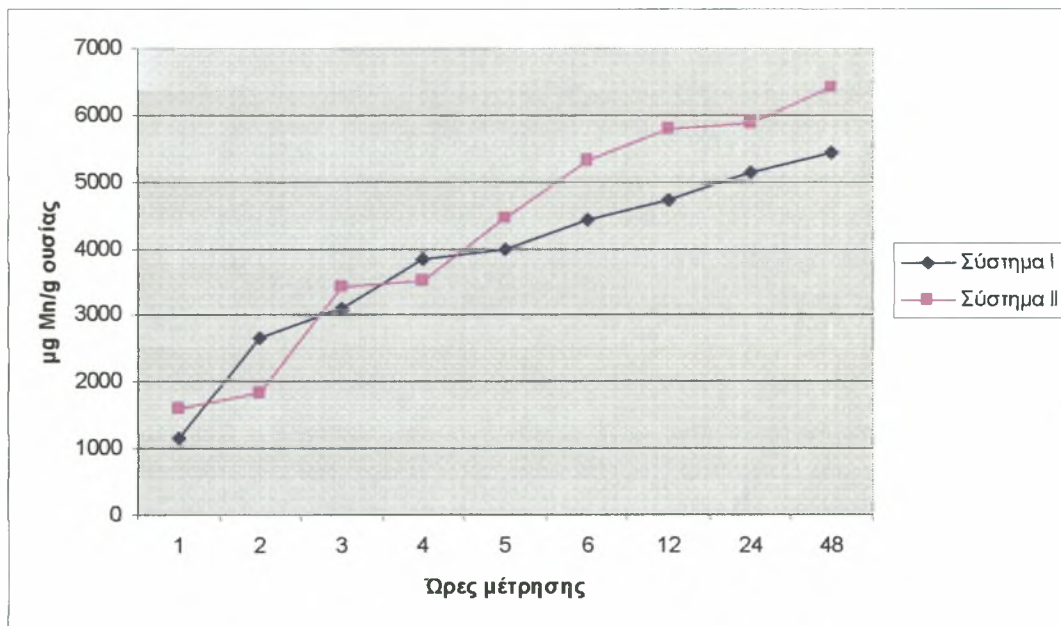
- Στον ζεόλιθο λάβαμε το μικρότερο συνολικό ποσοστό προσρόφησης του μαγγανίου που με το πέρας έφτασε μόλις το 59,84% της συνολικής συγκέντρωσης.
- Κατά την 1^η ώρα μέτρησης πήραμε από το ζεόλιθο το δεύτερο κατά σειρά μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης που ήταν 38,46% αλλά ο ρυθμός προσρόφησης ήταν σταθερός και ιδιαίτερα μικρός, αφού συνολικά προσροφήθηκε μόλις το 59,84% του μικροθρεπτικού.
- Το κινητικό μοντέλο New Tested Kinetic είναι αυτό που εφαρμόζει καλύτερα στην περίπτωση του ζεόλιθου με R^2 0,9511, ακολούθως το Elovich με R^2 0,9494, το Modified Freundlich με R^2 0,9271 και το Parabolic Rate με R^2 0,8446.

4.3 Σύστημα I

- Στο σύστημα I παρατηρήσαμε το μικρότερο ποσοστό προσρόφησης του μαγγανίου και από τις τέσσερις ουσίες κατά την 1^η ώρα μέτρησης, μόλις 17,15%. Ο ρυθμός προσρόφησης όμως ήταν αρκετά μεγάλος και έτσι η συνολική προσρόφηση του μαγγανίου από το σύστημα I κατά την τελευταία 48^η ώρα έφτασε το 81,85%.
- Έτσι, βλέπουμε τη διαφορά που υπάρχει στο ρυθμό προσρόφησης ανάμεσα στις ουσίες, εάν λάβουμε υπόψιν μας ότι το σύστημα I κατά την 1^η ώρα μέτρησης είχε μόλις 17,15% προσροφημένο μαγγάνιο από το διάλυμα και την 48^η ώρα το 81,85%, σε αντίθεση με το ζεόλιθο που κατά την 1^η ώρα είχε το 38,46% προσροφημένο και την τελευταία ώρα το 59,84%.
- Το μοντέλο κινητικής Parabolic Rate Equation είναι αυτό που εφαρμόζει καλύτερα όσων αφορά το σύστημα I με R^2 ίσο με 0,9594, ακολούθως η Elovich με R^2 ίσο με 0,8806, το Modified Freundlich με R^2 ίσο με 0,7211 και τέλος η New Tested Kinetic με R^2 ίσο με 0,7709.

4.4 Σύστημα II

- Η προσροφητική συμπεριφορά του συστήματος II ως προς το μαγγάνιο είναι όμοια με αυτή του Συστήματος I με μικρές διαφορές στα ποσοστά προσρόφησης όπου κατανεμήθηκαν ως εξής: την 1^η ώρα μέτρησης στο 23,94% και την 48^η ώρα μέτρησης στο 99,46%, έναντι 17,15% και 81,85% του συστήματος I αντίστοιχα, ο ρυθμός προσρόφησης τους όμως κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα αλλά αντίστροφα.
- Αν παρατηρήσουμε το γράφημα που ακολουθεί, θα δούμε ότι υπάρχει μια νοητή συμμετρία στις παραστάσεις με αντίστροφο ρυθμό. Όταν το ο ρυθμός του συστήματος I αυξάνεται, του συστήματος II μειώνεται και αντίστροφα.



Γράφημα 36. Προσρόφηση $\mu\text{g Mn}$ ανά g συστήματος I και II σε συνάρτηση με το χρόνο

Στο παράρτημα που ακολουθεί βρίσκονται αναλυτικά όλοι οι πίνακες με τα δεδομένα του πειράματος, τα αποτελέσματα των μετρήσεων καθώς και τα αριθμητικά δεδομένα που χρησιμοποιήσαμε για τα τέσσερα κινητικά μοντέλα και τα αποτελέσματα που πήραμε.

Παράρτημα

Πίνακας 1. Παρασκευή διαλυμάτων των υλικών με συγκέντρωση Mn

α/α δείγματος			Φυσικό υλικό	Ποσότητα σε g ουσίας	Ποσότητα Mn από διάλυμα 1000ppm	Ποσότητα νερού σε ml
1 α	1 β	1 γ	Γκαιίτης	0,2	0,5	50
2 α	2 β	2 γ	Γκαιίτης	0,2	0,5	50
3 α	3 β	3 γ	Γκαιίτης	0,2	0,5	50
4 α	4 β	4 γ	Γκαιίτης	0,2	0,5	50
5 α	5 β	5 γ	Γκαιίτης	0,2	0,5	50
6 α	6 β	6 γ	Γκαιίτης	0,2	0,5	50
7 α	7 β	7 γ	Γκαιίτης	0,2	0,5	50
8 α	8 β	8 γ	Γκαιίτης	0,2	0,5	50
9 α	9 β	9 γ	Γκαιίτης	0,2	0,5	50
10 α	10 β	10 γ	Ζεόλιθος	0,2	0,5	50
11 α	11 β	11 γ	Ζεόλιθος	0,2	0,5	50
12 α	12 β	12 γ	Ζεόλιθος	0,2	0,5	50
13 α	13 β	13 γ	Ζεόλιθος	0,2	0,5	50
14 α	14 β	14 γ	Ζεόλιθος	0,2	0,5	50
15 α	15 β	15 γ	Ζεόλιθος	0,2	0,5	50
16 α	16 β	16 γ	Ζεόλιθος	0,2	0,5	50
17 α	17 β	17 γ	Ζεόλιθος	0,2	0,5	50
18 α	18 β	18 γ	Ζεόλιθος	0,2	0,5	50
19 α	19 β	19 γ	Σύστημα Ι	0,2	0,5	50
20 α	20 β	20 γ	Σύστημα Ι	0,2	0,5	50
21 α	21 β	21 γ	Σύστημα Ι	0,2	0,5	50
22 α	22 β	22 γ	Σύστημα Ι	0,2	0,5	50
23 α	23 β	23 γ	Σύστημα Ι	0,2	0,5	50
24 α	24 β	24 γ	Σύστημα Ι	0,2	0,5	50
25 α	25 β	25 γ	Σύστημα Ι	0,2	0,5	50
26 α	26 β	26 γ	Σύστημα Ι	0,2	0,5	50
27 α	27 β	27 γ	Σύστημα Ι	0,2	0,5	50
28 α	28 β	28 γ	Σύστημα ΙΙ	0,2	0,5	50
29 α	29 β	29 γ	Σύστημα ΙΙ	0,2	0,5	50
30 α	30 β	30 γ	Σύστημα ΙΙ	0,2	0,5	50
31 α	31 β	31 γ	Σύστημα ΙΙ	0,2	0,5	50
32 α	32 β	32 γ	Σύστημα ΙΙ	0,2	0,5	50
33 α	33 β	33 γ	Σύστημα ΙΙ	0,2	0,5	50
34 α	34 β	34 γ	Σύστημα ΙΙ	0,2	0,5	50
35 α	35 β	35 γ	Σύστημα ΙΙ	0,2	0,5	50
36 α	36 β	36 γ	Σύστημα ΙΙ	0,2	0,5	50

Πίνακας 2. Συγκέντρωση Mn στο υπερκείμενο διάλυμα.

Ώρες μέτρησης	Μέσος όρος ενδείξεων			
	Γκαιτίτης	Ζεόλιθος	Σύστημα I	Σύστημα II
1	7,58	16,32	21,97	20,17
2	7,27	14,41	15,89	19,23
3	5,75	14,07	14,06	12,79
4	4,39	14,02	11,16	12,45
5	4,36	13,73	10,54	8,63
6	4,11	13,11	8,77	5,20
12	3,91	12,71	7,63	3,04
24	2,40	12,18	6,01	2,98
48	0,09	10,65	4,81	0,14

Πίνακας 3. Συγκέντρωση µg Mn/g ουσίας

Ώρες μέτρησης	Γκαιτίτης	Ζεόλιθος	Σύστημα I	Σύστημα II
1	4734	2550	1137	1587
2	4812	3027	2657	1822
3	5187	3112	3115	3432
4	5532	3125	3840	3517
5	5539	3197	3995	4472
6	5600	3352	4436	5329
12	5651	3452	4722	5868
24	6029	3585	5127	5883
48	6605	3967	5426	6594

Πίνακας 4. Ποσοστό % προσρόφησης του Mn από την ουσία.

Ώρες μέτρησης	Γκαιτίτης	Ζεόλιθος	Σύστημα I	Σύστημα II
1	71,42	38,46	17,15	23,94
2	72,58	45,66	40,08	27,48
3	78,23	46,94	46,98	51,77
4	83,36	47,13	57,92	53,05
5	83,55	48,22	60,25	67,45
6	84,47	50,56	66,9	80,39
12	85,23	52,07	71,22	88,51
24	90,93	54,07	77,33	88,73
48	99,62	59,84	81,85	99,46

Πίνακας 5. Χεφ των δειγμάτων

Ώρες μέτρησης	Γ καιτίτης	Ζεόλιθος	Σύστημα I	Σύστημα II
1	1895	4080	5492	5042
2	1818	3602	3972	4807
3	1438	3517	3515	3197
4	1098	3505	2790	3112
5	1091	3432	2635	2157
6	1029	3277	2194	1300
12	979	3177	1907	761
24	600	3045	1502	747
48	24	2662	1203	35

Πίνακας 6. Δεδομένα της Modified freundlich equation.

Ώρες μέτρησης	Γ καιτίτης	Ζεόλιθος	Σύστημα I	Σύστημα II
logt	logx γκαιτίτης	logx ζεόλιθος	logx σύστημα I	logx σύστημα II
0	3,67	3,40	3,05	3,20
0,30	3,68	3,48	3,42	3,26
0,47	3,71	3,49	3,49	3,53
0,60	3,74	3,49	3,58	3,54
0,69	3,74	3,50	3,60	3,65
0,77	3,74	3,52	3,64	3,72
1,07	3,75	3,53	3,67	3,76
1,38	3,78	3,55	3,70	3,76
1,68	3,81	3,59	3,73	3,81

Πίνακας 9. Αποτελέσματα Modified Freundlich

Ουσία	R^2	K	m
Γ καιτίτης	0,7991	0,715	12,08
Ζεόλιθος	0,9271	0,41	1,07
Σύστημα I	0,7211	0,290	2,97
Σύστημα II	0,9338	0,294	2,63

Πίνακας 10. Δεδομένα για την Elovich Equation.

Ώρες μέτρησης	Γ καιτίτης	Ζεόλιθος	Σύστημα I	Σύστημα II
	Mg Mn / g ουσίας			
Int	X	X	X	X
0	4734	2550	1137	1587
0,69	4812	3027	2657	1822
1,09	5187	3112	3115	3432
1,38	5532	3125	3840	3517
1,60	5539	3197	3995	4472
1,79	5600	3352	4436	5329
2,48	5651	3452	4722	5868
3,17	6029	3585	5127	5883
3,87	6605	3967	5426	6594

Πίνακας 11. Αποτελέσματα της Elovich Equation.

Ουσία	.a	.c
Γκαιτίτης	5956538,013	0,002
Ζεόλιθος	9,74349	0,003
Σύστημα I	6438,17	0,0009
Σύστημα II	4914,77	0,0007

Πίνακας 12. Δεδομένα της Parabolic Rate Equation.

Ώρες μέτρησης	Γκαιτίτης	Ζεόλιθος	Σύστημα I	Σύστημα II
<u>sar</u>				
	<u>X/Xeq</u>	<u>X/Xeq</u>	<u>X/Xeq</u>	<u>X/Xeq</u>
1	2,5	0,62	0,21	0,31
1,41	3,6	0,84	0,67	0,38
1,73	3,6	0,88	0,89	1,07
2	5,0	0,89	1,38	1,13
2,23	5,1	0,93	1,51	2,07
2,44	5,4	1,02	2,02	4,10
3,46	5,7	1,08	2,47	7,70
4,89	10	1,18	3,41	7,87

Πίνακας 13. Αποτελέσματα της Parabolic Rate Equation.

Ουσία	.a	R
Γκαιτίτης	0,9366	0,7519
Ζεόλιθος	0,6338	0,1237
Σύστημα I	-0,3832	0,814
Σύστημα II	-2,5636	2,3541

Πίνακας 14. Δεδομένα για την εξίσωση New Tested Kinetic

Ώρες μέτρησης	Γκαιτίτης	Ζεόλιθος	Σύστημα I	Σύστημα II
<u>logt</u>	<u>log(x/xeq)-x</u>	<u>log(x/xeq)-x</u>	<u>log(x/xeq)-x</u>	<u>log(x/xeq)-x</u>
0	3,82	3,67	3,05	3,20
0,30	3,82	3,68	3,42	3,26
0,47	3,82	3,71	3,49	3,53
0,60	3,82	3,74	3,58	3,54
0,69	3,82	3,74	3,60	3,65
0,77	3,82	3,74	3,64	3,72
1,07	3,82	3,75	3,67	3,76
1,38	3,82	3,77	3,70	3,76
1,68	3,82	3,80	3,73	3,80

Πίνακας 15. Αποτελέσματα της New Tested Kinetic Equation

Ουσία	.n	T
Γκαιτίτης	0,0755	5,3352
Ζεόλιθος	-0,00003	
Σύστημα I	0,3369	563591859
Σύστημα II	0,3752	598299963,8

Βιβλιογραφία

- Adriano, D.C. 1986. *In Trace Elements in the Terrestrial Environmen*. Springer-Verlag. New York. Chapter 12.
- Alloway, B. J. 1995. Soil processes and the behaviour of heavy metals. In *Heavy Metals in Soils*, 2nd Ed.; B.J. Alloway. Eds. Blackie Academic and Professional. London. England. Pp.11-38.
- , P.A. 1986. Principles of GIS for land ResourcesAssessment. Oxford SciencePublications
- Cottenie, A., M.Verloo, L. Kiekens and G. Velghe. 1982, in *Biological and Analytical Aspects of Soil Pollution*.
- Cottenie. A State University of Cent Davis, R. D.1980. Control of Contamination Problems in the Treatment and Disposal of Sewage Sludge. WRC Technical Report TR 156, Stevenage.
- Dowdy, R. J., R. E. Larson and E. Epstein. 1976. in Proc. Soil Conservation Society of America. Ankeny. Iowa. pp 118.
- Dyer, A. 1984. Uses of natural zeolites. Chemistry and Industry, 7: 241- 245p
- Gottardi, G. 1985. Natural zeolites. Minerals and Rocks, 18.
- Graham, E. R. 1953. Determination of low concentrations of heavy metals in soil and plants *Soil Sci.* 75. 333.
- Γκόλια Ε. 2003. Ρύπανση εδαφών της Θεσσαλίας από βαρέα μέταλλα(Zn, Cu, Mn, Fe, Cd και Pb)) και πρόσληψη αυτών από ποικιλίες καπνού. Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας των βαρέων μεταλλών σε επιλεγμένες περιοχές της μελέτης. Διδακτορική διατριβή. Π. Θ. Βόλος
- Hani, H. and S. Gupta, 1983. in *Environmental Effects of Organic and Inorganic Contaminants in Sewage Sludge*. Eds. Davis, R. D., G. Hucker, and L' Hermite. P. Reidel. Dordecht. Pp. 121.
- Hinz, C. and H. M. Selim. 1994. Transport of Zinc and Cadmium in Soils: Experimental Evidence and Modeling Approaches. . *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58: 1316-1327.
- <http://www.agr.uth.gr/labs/soil/>
- <http://www.mindat.org>
- <http://www.perkinelmer.com>
- Ιωάννου Α. 2001. Σημειώσεις χημικής τεχνολογίας. Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας.
- Kabata-Pendias, A .K. and H. Pendias, 1984. Trace Elements in Soil and Plants. CRC Press. Inc. Boca Raton. Florida
- Kabata-Pendias, A. and H. Pendias. 1992. Trace Elements in Plants. In *Trace Elements in Soils and Plants*. 2nd Ed. CRC Press: London
- Κοσιάρης Γ. 1991. Τα ορυκτά των φυσικών ζεολίθων και προστασία του περιβάλλοντος. Ξάνθη Ι.Γ.Μ.Ε 5p
- Kuzvart, M. 1984. Industrial Minerls and Rocks. Developments in Economic Geology. Elsevier. Amsterdam 454p
- Lindsay, W. L. 1972. Inorganic Phase Equilibria of Micronutrients in Soils, in J. J. Mortvent, P. M. Giordano and W. L. Lindsay (eds.). Micronutrients in Agriculture. Pp. 41-57. Soil Science Society of America Inc. Madison. Wisconsin. USA
- Lindsay, W. L.1991. *Soil Sci. Soc. of America*. Madison. Chap. 2.
- Loneragan, J.F. 1975. The availability and Absorption of Trace Elements in Soil-plant Systems and Their Relation to Movement and Concentration of Trace

Elements in Plants. Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems. Academic Press.
New York. Pp 109.

Machicol, R. D. and P. H. T Beckett. 1985. Critical Tissue Concentrations of
Potentially Toxic Elements. *Plant Soil*. **85**. Pp. 107

■ Μήτσιος Ι.Κ. 2000. Εδαφολογική μελέτη και εδαφολογικός χάρτης του
αγροκτήματος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στην Περιοχή Βελεστίνου. Εκδόσεις
Zymel. Αθήνα. Σελ. 91.

■ Μήτσιος, Ι.Κ. 2004. Θρεπτικά Στοιχεία και Γονιμότητα Εδάφους. Μέθοδοι και
Εφαρμογές. Βόλος. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα

■ Olsen, S. R. 1972. Micronutrient Interactions in Micronutrients in Agriculture.
Mortvedt, J. J., Giordano, P. M. and Lindsay, W. L. eds. *Soil Sci. Science Soc.*
America. Madison. Wis. pp 243.

■ Prince, C. A., H. E. Clark and E. A. Funkhouser. 1972. Functions of
Micronutrients in Plants, in J. J. Mortvent , P. M. Giordano and W. L. Lindsay (eds.).
Micronutrients in Agriculture. pp 231. Soil Science Society of America Inc.
Madison. Wisconsin. USA.

■ Raulin, J. 1869. Etudes Chimiques sur la Vegetation. *Ann. Sci. Nat.* **11** : 93-299.

■ Saurbeck, D. R. and P. Styperek. 1985., in *Chemical Methods for Assessing Bio-
Available Metals in Sludges and Soils*. Eds. Leschber, R. , R. D Davis,. and P. L'
Hermite. Elsevier. London. Pp. 49.

■ Sillanpaa, M. 1982. Micronutrients and the Nutrient Status of Soils: a Global
Study. FAO

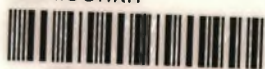
■ Stevenson, F. J. and M. S. Ardakani. 1991. , in J. J. Mortvent , P. M. Giordano
and W. L. Lindsay (eds.). *Micronutrients in Agriculture*. Chap. 5. Soil Science
Society of America Inc. Madison. Wisconsin. USA.

■ Ulrik Palmqvist, Elisabet Ahlberg, Lars Lovgren, and Staffan Sjoberg, 1997. *In
Situ* Voltammetric Determinations of Metal Ions in Goethite Suspensions: Single
Metal Ion Systems

Weinberg, E. D. 1977. Microorganisms and Minerals. Marcel Dekker.

■ Verloo, M. 1979., in Essential and non-Essential Trace Elements in the System
Soil-Water-Plant. Ed. Cottenie. A. State University. Gent. Pp. 7.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



004000100659

