

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ
ΦΥΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΖΩΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Του Κωνσταντίνου Α. Μαυρόπουλου
με τίτλο :

Η ΠΟΡΕΙΑ ΕΞΕΛΙΞΗΣ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΜΟΡΦΩΝ
ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ
ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΞΗΡΑΝΣΗΣ ΚΑΙ ΥΓΡΑΝΣΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : Ι. Κ. ΜΗΤΣΙΟΣ Ph.D.

Δ/ΝΤΗΣ ΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤ ΓΦΖΠ
1999
ΜΑΥ

ΒΟΛΟΣ 1999



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗΣ & ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»

Αριθ. Εισ.: 1271/1
Ημερ. Εισ.: 14-10-2003
Δωρεά:
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ ΓΦΖΠ
1999
ΜΑΥ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000070345

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Του Κωνσταντίνου Α. Μαυρόπουλου

με τίτλο :

**Η ΠΟΡΕΙΑ ΕΞΕΛΙΞΗΣ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΜΟΡΦΩΝ
ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ
ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΞΗΡΑΝΣΗΣ ΚΑΙ ΥΓΡΑΝΣΗΣ**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : **Ι. Κ. ΜΗΤΣΙΟΣ Ph.D.**

Δ/ΝΤΗΣ ΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ

Ευχαριστίες

Εκφράζω τις θερμές ευχαριστίες μου στον Καθηγητή μου κων Ιωάννη Μήτσιο, καταρχήν για το ερέθισμα της ενασχόλησής μου με την Εδαφολογία καθώς και την θεωρητική και πρακτική κατάρτισή μου στον τομέα αυτό και ιδιαιτέρως για την συνεχή καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διατριβής.

Στους καθηγητές κων Χ. Γούλα και κων Π. Λόλα, εκφράζω τις ευχαριστίες μου για τις χρήσιμες υποδείξεις τους κατά τη διάρκεια εκπόνησης της πτυχιακής αυτής διατριβής.

Στη Χημικό και υποψήφια διδάκτορα κα Ε. Γκόλια εκφράζω τις ευχαριστίες μου τόσο για τις συμβουλές όσο και την έμπρακτη βοήθειά της μέχρι το πέρας της διατριβής αυτής. Επίσης, εκφράζω τις ευχαριστίες μου στους Γεωπόνους και υποψήφιους διδάκτορες κων Φ. Γάτσιο και κα Ιωάννα Σταματοπούλου, για την συμπαράσταση και βοήθειά τους, κυρίως σε πρακτικά θέματα του εργαστηρίου, καθώς και το μέλος Ε.Δ.Τ.Π του εργαστηρίου κα Φ. Τσακμάκη.

Τελειώνοντας θα ήθελα να αφιερώσω την παρούσα εργασία σε όλα τα μέλη της οικογένειάς μου για την αμέριστη συμπαράσταση και κατανόηση που επέδειξαν κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Α. ΜΑΥΡΟΠΟΥΛΟΣ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	1
----------------	---

ΜΕΡΟΣ Α

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΚΑΙ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

1.ΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

1.1 Η Εδαφογένεση και τα συστατικά του εδάφους.....	2
1.2 Η Εδαφική κατατομή.....	3
1.2.1 Εδαφικοί οριζόντες.....	3

2.ΤΟ ΜΑΓΓΑΝΙΟ

2.1 Οι Μορφές του Μαγγανίου.....	6
2.1.1 Το Μαγγάνιο στο έδαφος.....	6
2.1.2 Το Μαγγάνιο στο εδαφικό διάλυμα.....	7
2.2 Το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής στα εδάφη που επικρατούν αναερόβιες συνθήκες.....	9
2.3 Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και το pH στα εδάφη που επικρατούν αναερόβιες συνθήκες.....	10
2.4 Το Δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh) σε εδάφη που επικρατούν αναερόβιες συνθήκες... ..	12
2.5 Δυσμενείς επιπτώσεις από τις αναερόβιες συνθήκες του εδάφους.....	15
2.6 Οξειδοαναγωγικά ζεύγη του Μαγγανίου.....	15
2.7 Το Μαγγάνιο ως ιχνοστοιχείο και οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαθεσιμότητά του	17
2.8 Άλλοι παράγοντες που επιδρούν στη διαθεσιμότητα του Μαγγανίου.....	19
2.9 Το Μαγγάνιο και η σημασία του στη θρέψη των φυτών.....	22

ΜΕΡΟΣ Β

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

1. Εισαγωγή.....	24
1.1 Τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες των εδαφικών δειγμάτων.....	26
1.1.1 Εδαφολογική μονάδα C334/ΑΟ1 Αχh.....	26
1.1.2 Εδαφολογική μονάδα Β333/ΑΟ1 Αχh.....	26
1.1.3 Εδαφολογική μονάδα C434/ΑΟ1 Αχh.....	27
1.1.4 Η τάξη των Alfisol.....	28
1.1.5 Η ομάδα των Haploxerafhs.....	28
1.1.6 Η υποομάδα Typic Haploxerafhs.....	29

2. Υλικά και μέθοδοι	
2.1 Προετοιμασία των εδαφικών δειγμάτων.....	30
2.2 Μέθοδοι προσδιορισμού Φυσικών και Χημικών ιδιοτήτων του εδάφους.....	30
2.2.1 Προσδιορισμός της μηχανικής σύστασης του εδάφους.....	30
2.2.2 Προσδιορισμός της οξύτητας του εδάφους.....	31
2.2.3 Προσδιορισμός της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του εδάφους.....	32
2.2.4 Προσδιορισμός του ανθρακικού ασβεστίου.....	32
2.2.5 Προσδιορισμός της οργανικής ουσίας του εδάφους.....	32
2.2.6 Προσδιορισμός των ανταλλάξιμων κατιόντων και της CEC του εδάφους.....	33
2.2.7 Προσδιορισμός του φωσφόρου του εδάφους. Μέθοδος Olsen.....	34
2.3 Μέθοδοι προσδιορισμού του Mn στο έδαφος.....	35
2.3.1 Προσδιορισμός του υδατοδιαλυτού Mn στο έδαφος.....	35
2.3.2 Προσδιορισμός του ανταλλάξιμου Mn.....	36
2.3.3 Προσδιορισμός του Mn με τη μέθοδο του διπλού οξέος (HCl + H ₂ SO ₄).....	37
2.3.4 Προσδιορισμός του διαθέσιμου Mn με DTPA.....	37
2.3.5 Προσδιορισμός του ολικού Mn με Aqua Regia.....	38
3. Αποτελέσματα και συζήτηση.....	40
4. Συμπεράσματα.....	48
5. Βιβλιογραφία.....	50
6. Παράρτημα	51

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια της παρούσας πτυχιακής διατριβής, πραγματοποιήθηκε ερευνητική εργασία κατά το τρίτο δεκαήμερο του Αυγούστου του 1998, στις αγροτικές περιοχές Γεφύρι και Ικόνιο του Νομού Καρδίτσας.

Στην έρευνα αυτή, μελετήθηκε η δυναμική του Μαγγανίου σε συνθήκες ξήρανσης και ύγρανσης κατά τη διάρκεια της καλλιέργειας του εδάφους με βαμβάκι. Τα εδάφη των χωραφιών από τα οποία ελήφθησαν τα εδαφικά δείγματα ανήκουν από εδαφολογική άποψη στην τάξη των Alfisol, στην ομάδα των *Haploxeralfs* και στην υποομάδα *Tyric Haploxeralfs*. Τα εδαφικά δείγματα ταξινομήθηκαν σε τρεις κατηγορίες με βάση τον τύπο της εδαφολογικής τους μονάδας, ως B333/AO1 Aχh, C334/AO1 Aχh και C434/AO1 Aχh.

Παρατηρήθηκε ότι, τα περισσότερα εδαφικά δείγματα της εδαφολογικής μονάδας B333/AO1 Aχh εμφανίζουν μεγαλύτερες ποσότητες διαθέσιμου και υδατοδιαλυτού Μαγγανίου, σε σχέση με τα εδαφικά δείγματα της εδαφολογικής τους μονάδας C334/AO1 Aχh, τα οποία όμως εμφανίζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις Μαγγανίου στο νερό κορεσμού του εδαφικού πολτού καθώς και υψηλότερες συγκεντρώσεις ανταλλάξιμου και ολικού Μαγγανίου.

1.ΤΟ ΕΛΛΑΦΟΣ

1.1 Η ΕΔΑΦΟΓΕΝΕΣΗ ΚΑΙ ΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥ

Η επιφάνεια της γης, καλύπτεται από τρία διαφορετικά υλικά, το νερό (συμπεριλαμβανομένου και του χιονιού), τα πετρώματα και το έδαφος. Τα υλικά αυτά βρίσκονται σε ποικίλους συνδυασμούς και ποσοστά.

Το έδαφος είναι το αποτέλεσμα της αποσάθρωσης των πετρωμάτων. Σαν αποσάθρωση ενός πετρώματος καλούμε τις φυσικές, τις χημικές και τις βιολογικές καταστροφικές διεργασίες που υφίσταται το πέτρωμα και οι οποίες συντελούν στην αλλαγή του χρώματος, της σύστασης και της μορφής του μητρικού πετρώματος.

Με τη φυσική αποσάθρωση τα πετρώματα θρυμματίζονται και διαταράσσεται η συνοχή και οι μηχανικές τους ιδιότητες.

Με τη χημική αποσάθρωση παρατηρείται μεταβολή της χημικής σύστασης ενός ή περισσότερων ορυκτών του πετρώματος, από το νερό και τα διαλυμένα στο νερό συστατικά. Το νερό της βροχής εμπλουτισμένο με το CO_2 , διαλύει κυρίως τα ανθρακικά ορυκτά, μετατρέποντάς τα σε διαλυτά όξινα ανθρακικά άλατα.

Οι βιολογικές αποσαθρώσεις προκαλούν κυρίως χημικές επιδράσεις και μεταβολές στη χημική σύσταση ενός ή περισσότερων ορυκτών του πετρώματος.

Σε υγρές και θερμές περιοχές οι χημικές αποσαθρώσεις είναι συνήθως εντονότερες. Ωστόσο, ενώ αρχικά οι αλλαγές στη σύνθεση των μητρικών πετρωμάτων μπορούν να λάβουν χώρα με γοργούς ρυθμούς, στη συνέχεια οι ρυθμοί αυτοί μειώνονται όταν τα υλικά που υπέστησαν αποσάθρωση προσεγγίζουν την κατάσταση ισορροπίας στο περιβάλλον.

Με τις χημικές όμως αυτές διεργασίες που αναφέρθηκαν, σχηματίζονται τα ανόργανα και τα οργανικά συστατικά του εδάφους καθώς και οι εδαφικοί πόροι, που πληρούνται με νερό και αέρα.

Τα συστατικά της στερεής φάσης του εδάφους αποτελούν το σκελετό ή σώμα του εδάφους καθώς και την πηγή των ανόργανων στοιχείων για τη θρέψη και ανάπτυξη των φυτών, ζώων και μικροοργανισμών του εδάφους.

Οι ρίζες των φυτών διέρχονται τους εδαφικούς πόρους και από το εδαφικό διάλυμα αντλούν τα θρεπτικά συστατικά που είναι απαραίτητα για την ανάπτυξή τους. Η δε

χημική σύνθεση του εδαφικού διαλύματος εξαρτάται από τις χημικές ιδιότητες των πρωτογενών συστατικών της στερεής φάσης, οι οποίες καθορίζουν την ποιότητα και την ποσότητα των ανόργανων ενώσεων που θα διαλυθούν στην υγρή φάση. (Μήτσιος, 1999)

1.2 Η ΕΔΑΦΙΚΗ ΚΑΤΑΤΟΜΗ

Η ανισοτροπία των εδαφών στις τρεις διαστάσεις είναι το κύριο χαρακτηριστικό όλων των εδαφών. Η μεταβολή των εδαφικών χαρακτηριστικών στο χώρο δεν είναι τυχαία, αλλά εξαρτάται από την κατεύθυνση. Μια ιδιότητα του εδάφους μεταβάλλεται με ρυθμό συνήθως μεγαλύτερο κατά την κατακόρυφο διάσταση και με μικρότερο ρυθμό στην οριζόντια διάσταση του εδάφους.

Η κατακόρυφος ανισοτροπία έχει σαν αποτέλεσμα τη γένεση στρωμάτωσης του εδάφους σε ζώνες που διαφέρουν στις ιδιότητες, τη πορεία και το ρυθμό των φυσικοχημικών και βιολογικών διεργασιών. Η διαφοροποίηση της εδαφικής κατατομής σε ζώνες οφείλεται στις διεργασίες της εδαφογένεσης οπότε οι ζώνες ονομάζονται **εδαφικοί ορίζοντες**.

1.2.1 ΕΔΑΦΙΚΟΙ ΟΡΙΖΟΝΤΕΣ

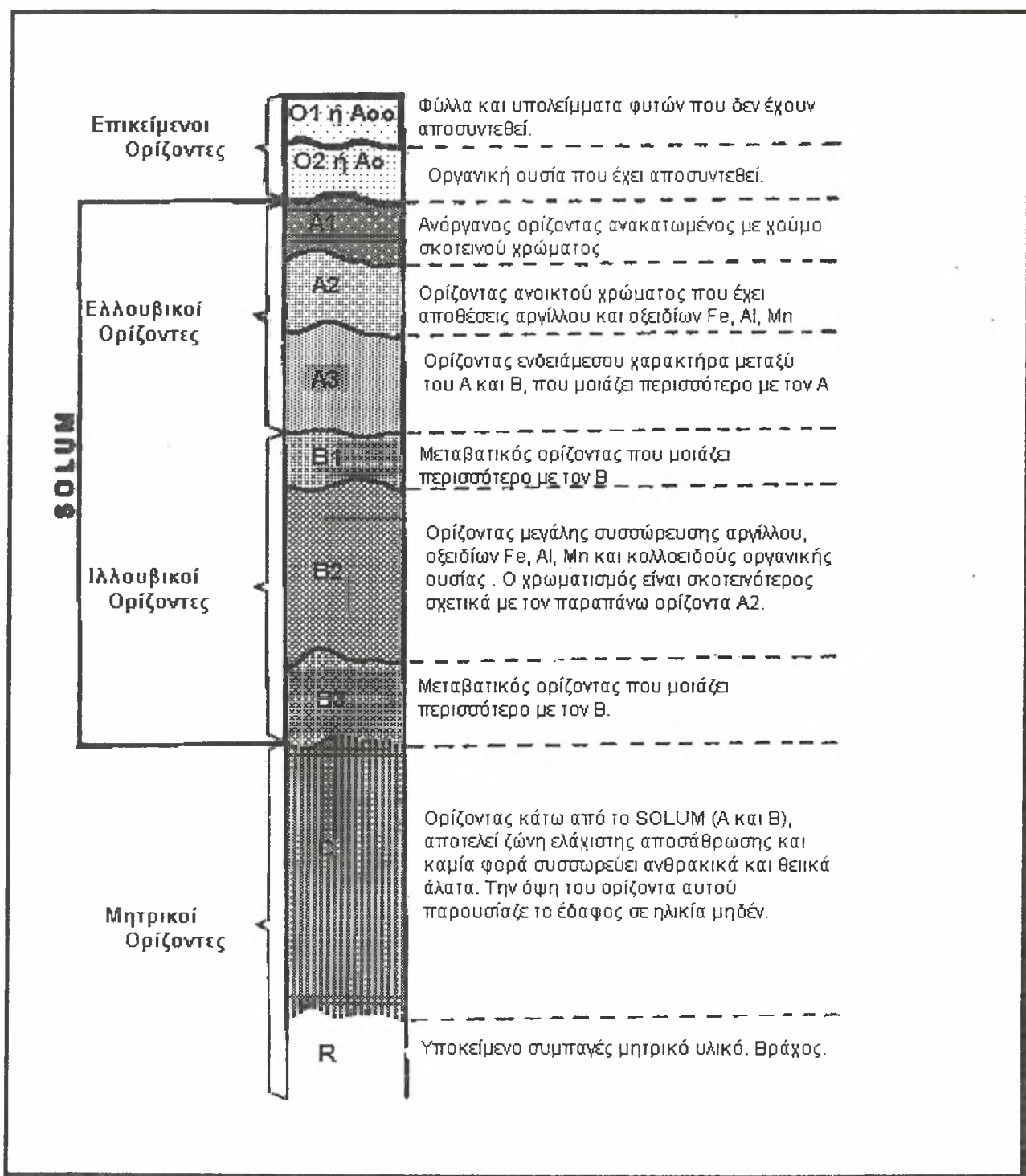
Οι ορίζοντες στις διάφορες εδαφοτομές ποικίλουν ανάλογα με το είδος, τη θέση, το πάχος και την εξέλιξη του εδάφους. Σε παρθένα εδάφη, τα οποία δεν έχουν υποστεί διάβρωση ή άροση, διακρίνουμε γενικά τους παρακάτω ορίζοντες :

- α) ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟΙ Ή ΟΡΙΖΟΝΤΕΣ "Ο" (O_1 ή A_{00} , O_2 ή A_0 και A_1), που αποτελούνται από οργανική ουσία που είναι αναμεμιγμένη με τα ορυκτά συστατικά.
- β) ΕΛΟΥΒΙΚΟΙ Ή ΟΡΙΖΟΝΤΕΣ "Α" (A_2 και A_3) , οι οποίοι έχουν χάσει μέρος από τα συστατικά τους εξ αιτίας εδαφογενετικών διεργασιών.
- γ) ΙΛΛΟΥΒΙΚΟΙ Ή ΟΡΙΖΟΝΤΕΣ "Β" (B_1 , B_2 , B_3), που έχουν υποστεί μια συσσώρευση συστατικών εξ αιτίας των εδαφογενετικών διεργασιών.
- δ) ΜΗΤΡΙΚΟΣ Ή ΟΡΙΖΟΝΤΑΣ "C" , ο οποίος είναι το υλικό από το οποίο προήλθε το εδαφικό σώμα. Το ανώτερο τμήμα του μητρικού ορίζοντα μπορεί να έχει υποστεί

ορισμένες μεταβολές π.χ οξειδωση ή αναγωγή ορυκτών, εναπόθεση ανθρακικών ή θειικών αλάτων.

ε) ΣΥΜΠΑΓΕΣ ΠΕΤΡΩΜΑ "R", που είναι το πέτρωμα από το οποίο προήλθε το έδαφος.

Όλοι αυτοί οι ορίζοντες που μπορούν να βρεθούν σε ένα θεωρητικό προφίλ, απεικονίζονται σχηματικά στο παρακάτω διάγραμμα.



Ανάλογα με το βαθμό διάβρωσης, ένα εδαφικό προφίλ μπορεί να έχει χάσει ένα ή και περισσότερους ορίζοντες που βρίσκονται στην κορυφή.

Σε εδάφη που έχουν σχηματιστεί πάνω σε αλλουβιακές αποθέσεις, παρατηρούνται πολλές φορές, περισσότερες από μια σειρές οριζόντων ABC, ABC,..... . Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην πρόσχωση των παλαιότερων εδαφών και στη δημιουργία νέου εδαφικού προφίλ πάνω στο νεοφερμένο υλικό.

Τα εδάφη που καλλιεργούνται, δεν έχουν συνήθως τους ορίζοντες O_1 , O_2 και A_1 . Αντί για τους ορίζοντες αυτούς έχουν ένα ορίζοντα άροσης (A_p), που αποτελεί μίγμα οριζόντων, ο αριθμός των οποίων ποικίλει ανάλογα με το αρχικό τους βάθος, του βαθμού διάβρωσης του εδάφους και του βαθμού της άροσης.

2. ΤΟ ΜΑΓΓΑΝΙΟ (Mn)

Η συγκέντρωση του **Μαγγανίου (Mn)** στο φλοιό της γης εκτιμάται κατά μέσο όρο σε 1000ppm και βρίσκεται στα περισσότερα πετρώματα του Σιδήρου και Μαγνησίου (Fe-Mg). (Tisdale, Soil Fertility And Fertilizers, 5th edition, 1993)

Όταν συμβαίνει αποδέσμευση του **Mn** λόγω αποσάθρωσης των πρωτογενών ορυκτών, τότε μπορεί να ενωθεί με το O_2 , CO_3^{2-} και SiO_2 για να σχηματισθεί ένας αριθμός δευτερογενών ορυκτών όπως ο Πυρολουσίτης (MnO_2), ο Χαουσμανίτης (Mn_3O_4), ο Μαγγανίτης ($MnOOH$), ο Ροδοχροσίτης ($MnCO_3$) και Ροδονίτης ($MnSiO_3$). Κυρίως ο Πυρολουσίτης και ο Μαγγανίτης βρίσκονται σε μεγαλύτερη αφθονία. (Kim. H. Tan, Soil Sampling Preparation, 1996)

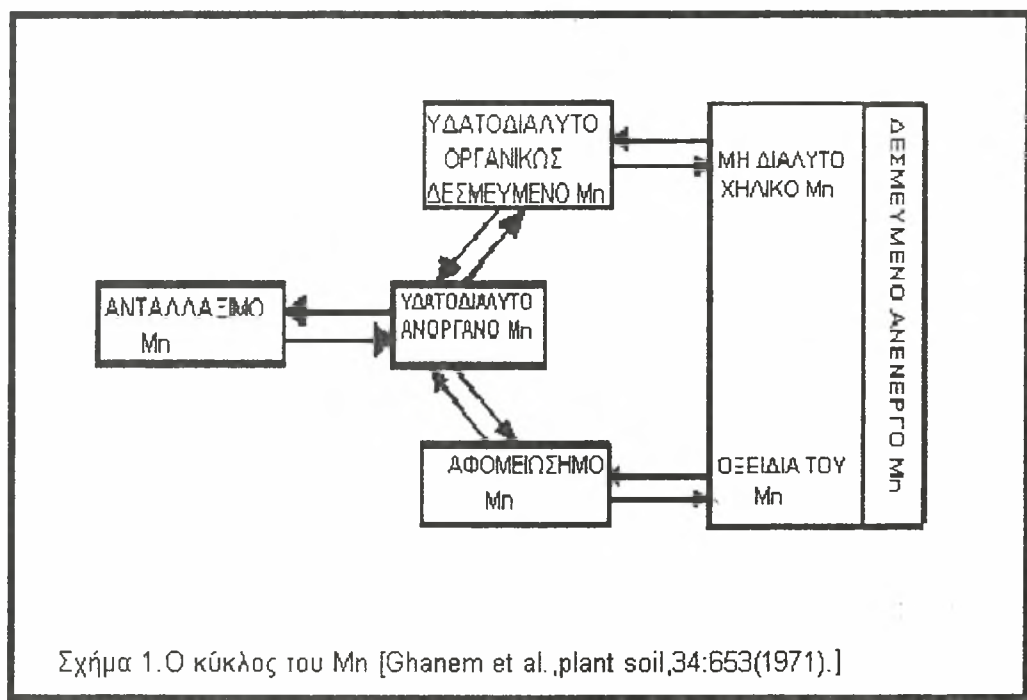
Το **ολικό Μαγγάνιο (Mn)** στο έδαφος γενικά κυμαίνεται μεταξύ 20 και 3000ppm και υπολογίζεται κατά μέσο όρο σε 600ppm. (Tisdale, Soil Fertility And Fertilizers, 5th edition, 1993)

Στο έδαφος το Μαγγάνιο (**Mn**) απαντάται με τη μορφή οξειδίων και υδροξειδίων, ενωμένα με οξείδια του Fe αλλά και άλλων εδαφικών συστατικών.

2.1 ΟΙ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ

2.1.1 ΤΟ ΜΑΓΓΑΝΙΟ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Το Μαγγάνιο (Mn) στο έδαφος βρίσκεται ως *διαλυτό Mn^{2+}* , *ανταλλάξιμο Mn^{2+}* , *οργανικώς δεσμευμένο μαγγάνιο (Mn)* και με τη μορφή ποικίλων ορυκτών του. Η ισορροπία μεταξύ αυτών των μορφών του, καθορίζει τη διαθεσιμότητα του Mn στα φυτά. (Σχήμα 1)



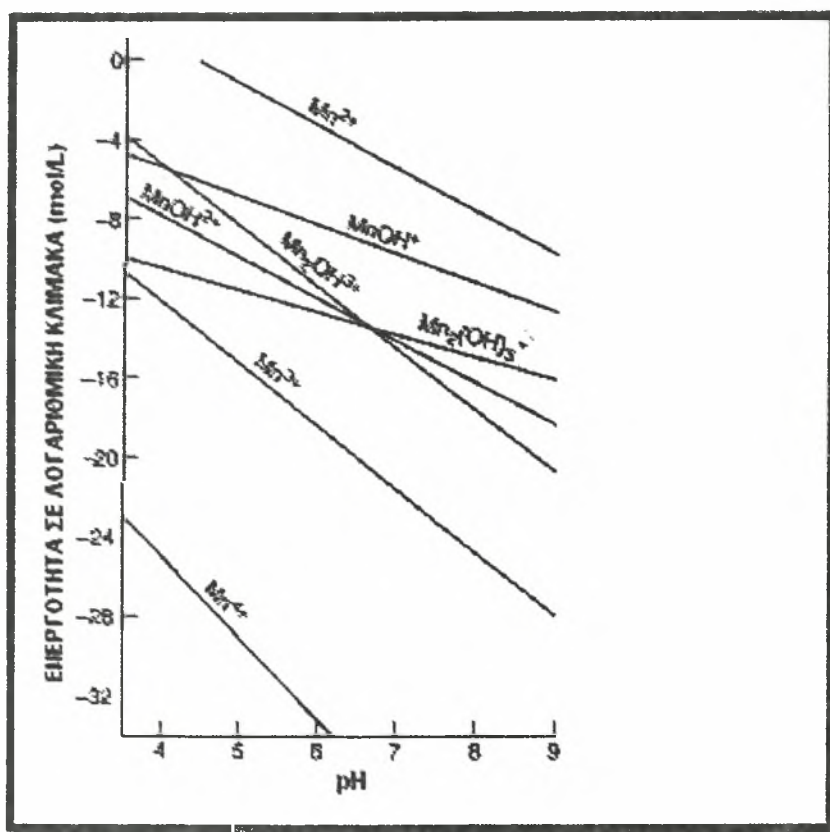
Για ικανοποιητική θρέψη των διαφόρων καλλιεργειών με μαγγάνιο, πρέπει το διαλυτό και εναλλακτικό μαγγάνιο (Mn), να βρίσκονται σε συγκεντρώσεις 2 - 3ppm και 0.2 - 5ppm αντίστοιχα. (Tisdale, Soil Fertility And Fertilizers, 5th edition, 1993)

Οι κύριες διεργασίες στον κύκλο του Μαγγανίου είναι οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής του Mn και η δέσμευση του διαλυτού Mn^{2+} από την οργανική ουσία του εδάφους, με αποτέλεσμα το σχηματισμό χηλικών ενώσεων του Mn. Η αποσύνθεση της οργανικής ουσίας μερικές φορές συμβάλλει στην αύξηση της ποσότητας του διαθέσιμου Μαγγανίου.

Καθοριστικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη διαλυτότητα του εδαφικού μαγγανίου (Mn), είναι το pH του εδάφους και το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh). Το τελευταίο, επηρεάζεται από την εδαφική υγρασία, τον αερισμό του εδάφους καθώς και από τη μικροβιακή δραστηριότητα σε αυτό.

2.1.2 ΤΟ ΜΑΓΓΑΝΙΟ ΣΤΟ ΕΔΑΦΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ

Το Μαγγάνιο βρίσκεται στο εδαφικό διάλυμα με τη δισθενή του μορφή. Η συγκέντρωση του διαλυτού Mn^{2+} μειώνεται 100 φορές περίπου, σε κάθε αύξηση κατά μια μονάδα της τιμής του pH (Σχήμα 2). (Tisdale, Soil Fertility And Fertilizers, 5th edition, 1993)



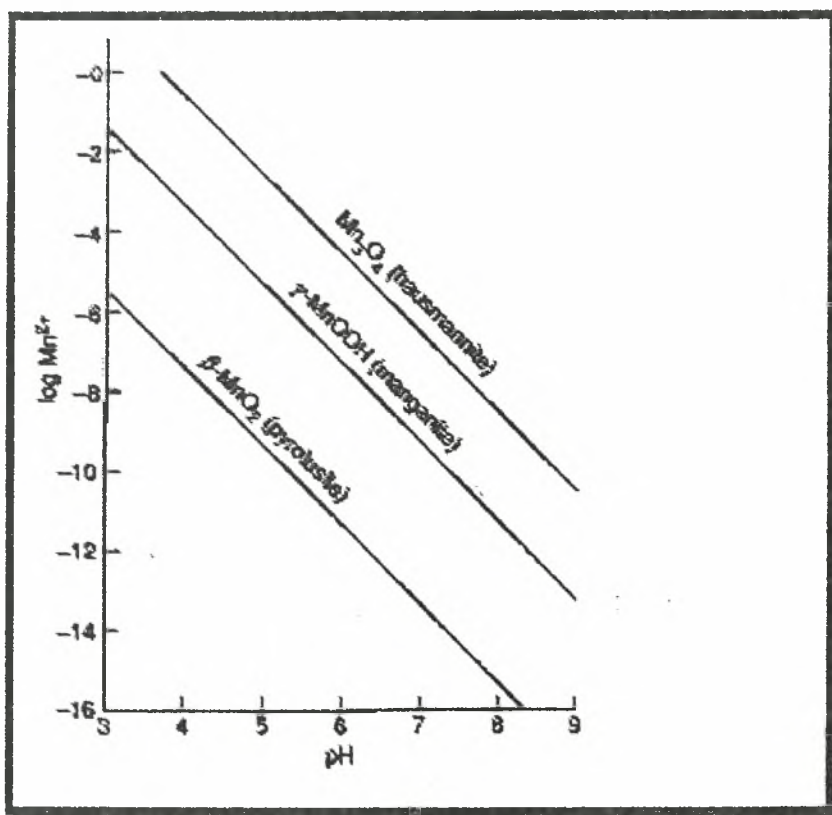
Σχήμα 2 .Οι συνηθέστερες μορφές του Mn στο εδαφικό διάλυμα, συναρτήσεσι του pH.(Lindsay. Chemical Equilibria in Soils, New York, 1979)

Ο ερευνητής Lindsay (1979), υποστηρίζει ότι η συγκέντρωση του Mn^{2+} στο εδαφικό διάλυμα (Σχήμα 3), εξαρτάται κατά μεγάλο ποσοστό από τη διάλυση του MnO_2 . Σε όξινα και ουδέτερα εδάφη, η συγκέντρωση του Mn^{2+} στο εδαφικό διάλυμα

κυμαίνεται από 0,01 έως 1ppm. Το 90% από το Mn^{2+} του εδαφικού διαλύματος προέρχεται από την οργανική μορφή του.

Η μεγαλύτερη συγκέντρωση του μαγγανίου στο εδαφικό διάλυμα, παρατηρείται σε όξινες και χαμηλού οξειδοαναγωγικού δυναμικού συνθήκες. Σε πολύ όξινα εδάφη, η συγκέντρωση του Mn^{2+} είναι υψηλή με αποτέλεσμα να παρατηρούνται τοξικά συμπτώματα, σε ευαίσθητα κυρίως φυτά.

Η ασβέστωση των όξινων εδαφών, αύξησε τις αποδόσεις των καλλιεργειών.(Lindsay, 1979)



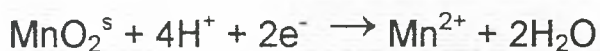
Σχήμα 3. Η διαλυτότητα των κυριότερων ορυκτών του Mn σε καλώς αεριζόμενα εδάφη. (Lindsay. Chemical Equilibria in Soils, New York, 1979)

2.2 ΤΟ pH ΚΑΙ ΤΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ ΣΤΑ ΕΔΑΦΗ ΠΟΥ ΕΠΙΚΡΑΤΟΥΝ ΑΝΑΕΡΟΒΙΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Για κάθε ζεύγος οξειδοαναγωγής, όταν ιόντα υδρογόνου (H^+) λαμβάνουν μέρος στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, η ενεργότητα του ιόντος υδρογόνου εμφανίζεται στην εξίσωση του Nernst ως εξής :

$$E_h = E^\ominus + (RT/nF) * \ln(\text{οξειδωτικό}) / (\text{αναγωγικό}) - 0,059 \text{ m/n pH}$$

Έτσι για το ζεύγος οξειδοαναγωγής $MnO_2 - Mn^{2+}$ και για την οξειδοαναγωγική αντίδραση :



η εξίσωση του Nernst θα έχει ως εξής:

$$E_h = E^\ominus + RT/F * \ln(H^+)^4/(Mn^{2+})$$

Όταν τεθούν οι τιμές τότε :

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

Αν με βάση την εξίσωση $\textcircled{1}$ προσδιορίσουμε το E_h για διάφορες τιμές του pH π.χ 3, 5, 7, 9 και για συγκεκριμένες ενεργότητες του Mn^{2+} ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), τότε διαπιστώνεται ότι το pH έχει μεγάλη επίδραση στο δυναμικό οξειδοαναγωγής (E_h).

Όταν σε ένα έδαφος επικρατούν αναερόβιες συνθήκες και η αναπνοή λάβει χώρα με τη συμμετοχή του MnO_2^s ως οξειδωτική ένωση (το Mn^{4+} αποδέχεται ηλεκτρόνια), τότε όσο περισσότερη ποσότητα από την οξειδωτική ένωση ανάγεται, τόσο μεγαλύτερη συγκέντρωση θα έχει το δισθενές μαγγάνιο (Mn^{2+}) και τόσο χαμηλότερη τιμή θα έχει το δυναμικό οξειδοαναγωγής (E_h) στο σύστημα αυτό.

Το pH του εδάφους είναι το pH στο οποίο το ζεύγος οξειδοαναγωγής θα λάβει μέρος στην οξειδοαναγωγική αντίδραση και αυτό (το pH) μαζί με τις απαιτήσεις του

συστήματος σε MnO_2^s κατά τη διάρκεια της αναερόβιας αναπνοής, θα ανυψώσουν την τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής. (Μήτσιος, 1999)

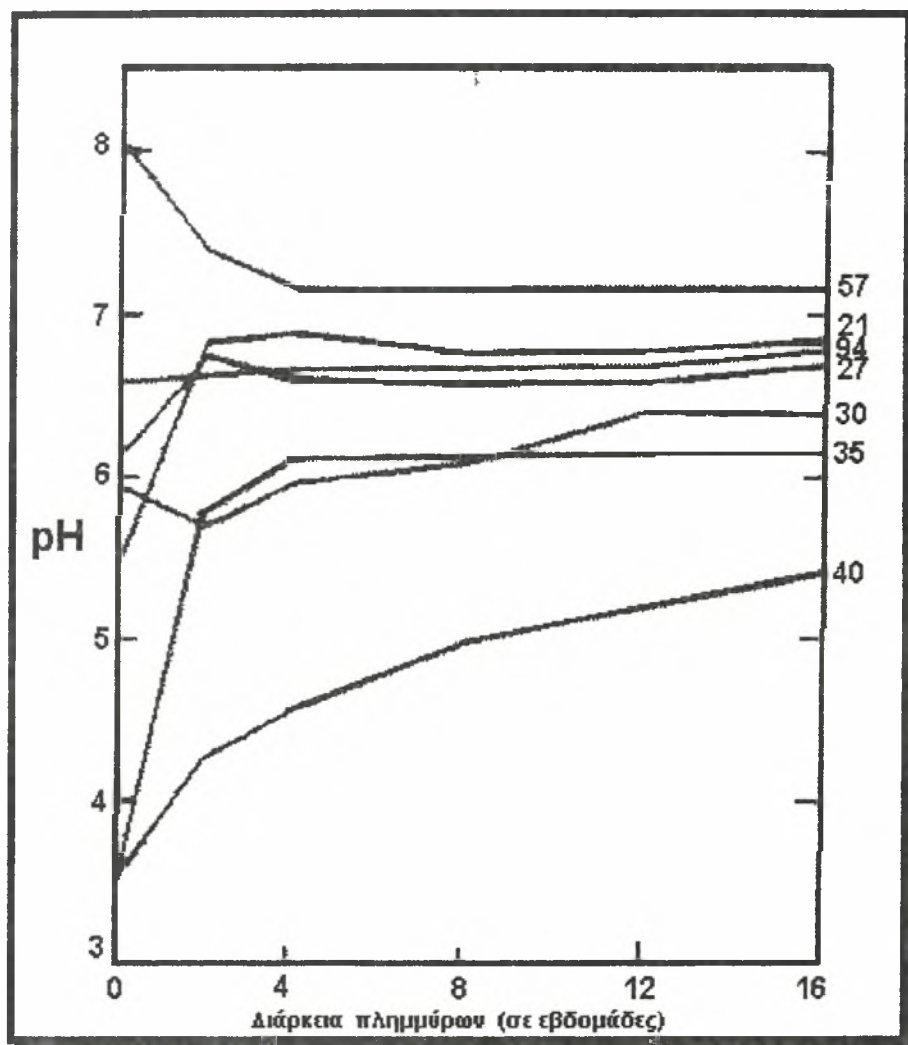
2.3 ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΤΟ pH ΣΤΑ ΕΔΑΦΗ ΠΟΥ ΕΠΙΚΡΑΤΟΥΝ ΑΝΑΕΡΟΒΙΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Από τη μελέτη ζευγών οξειδοαναγωγής, όπως $MnO_2 - Mn^{2+}$, $SO_4^{2-} - H_2S$, $NO_3^- - NO_2^-$, $CO_2 - CH_4$ αλλά και άλλων, προκύπτει ότι κατά τη διάρκεια της αναγωγής των οξειδωτικών ενώσεων τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια δεν χρησιμοποιούνται σε ίσο αριθμό μεταξύ τους.

- $MnO_2^s + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$
- $SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \rightarrow H_2S^{aq} + 4H_2O$
- $NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow NO_2^- + H_2O$
- $CO_2^g + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4^g + 2H_2O$

Έτσι, τα ζεύγη $MnO_2 - Mn^{2+}$, και $SO_4^{2-} - H_2S$ χρησιμοποιούν περισσότερα πρωτόνια από τα ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα την ανύψωση της τιμής του pH, όμως τα ζεύγη $NO_3^- - NO_2^-$ και $CO_2 - CH_4$ δεν προκαλούν μεταβολές στην τιμή του pH.

Καθώς το παραγόμενο CO_2 τείνει να προκαλέσει μείωση της τιμής του pH, η προκύπτουσα επίδραση είναι ότι σε όξινα εδάφη όπου η επίδραση του CO_2 είναι μικρή το pH ανυψώνεται, στα αλκαλιωμένα εδάφη όμως που η επίδραση του CO_2 είναι μεγάλη, το pH υποβιβάζεται. (Μήτσιος, 1999)



Εικόνα 1. Οι μεταβολές της τιμής του pH σε σχέση με τη διάρκεια των πλημμύρων (σε εβδομάδες) σε εδάφη που μελετήθηκαν από τον Ρονναμπερτουμα, (1972)

Στην εικόνα 1 παρουσιάζονται οι μεταβολές της τιμής του pH σε σχέση με τη διάρκεια των πλημμύρων σε εδάφη (Ρονναμπερτουμα, 1972).

Τα πειραματικά δεδομένα του Ρονναμπερτουμα έδειξαν ότι τα περισσότερα πλημμυρισμένα εδάφη τελικά αποκτούν τιμές pH μεταξύ 6,7 και 7,2 .

2.4 ΤΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ (Eh) ΣΕ ΕΔΑΦΗ ΠΟΥ ΕΠΙΚΡΑΤΟΥΝ ΑΝΑΕΡΟΒΙΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής στα εδάφη που επικρατούν αναερόβιες συνθήκες κυμαίνονται μεταξύ 0,2V και -0,4V. Οι διαφορές στις τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής στα εδάφη που επικρατούν αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες είναι μεγάλες και δημιουργείται με αυτό τον τρόπο, ποσοτική διάκριση μεταξύ των εδαφών αυτών. Οι μεταβολές του δυναμικού οξειδοαναγωγής Eh μετά τις πλημμύρες σε εδάφη που μελετήθηκαν (IRRI, 1964) παρουσιάζονται στην εικόνα 2α. Επίσης στην εικόνα 2β παρουσιάζονται και οι μεταβολές των συγκεντρώσεων των ιόντων του Mn^{2+} στο εδαφικό διάλυμα σε σχέση με τη διάρκεια των πλημμύρων στα εδάφη αυτά (IRRI, 1964).

Σε όλα τα εδάφη που μελετήθηκαν η τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής μειώνεται απότομα στις πρώτες ημέρες. Η πτώση αυτή της τιμής του δυναμικού οξειδοαναγωγής συνδέεται με την αύξηση της τιμής του pH. Η αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων Mn^{2+} οφείλεται στη δραστηριοποίηση των στερεών ενώσεων του Μαγγανίου. Οι ενώσεις αυτές κατά τις πρώτες μέρες των πλημμύρων δρουν ως οξειδωτικές ουσίες στα εδάφη αυτά.

Οι παρατηρούμενες αυτές απότομες μεταβολές συμπληρώνονται σε χρονικό διάστημα δυο εβδομάδων. Στη συνέχεια οι συνθήκες αρχίζουν να σταθεροποιούνται.

Η σταθεροποίηση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι με γρήγορους ρυθμούς αρχίζει η οξείδωση της οργανικής ουσίας, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ρυθμός αναπνοής και αφετέρου στη σταθεροποιητική επίδραση των ενώσεων του Μαγγανίου που δραστηριοποιήθηκαν κατά το χρονικό αυτό διάστημα.

Σε κάθε έδαφος η τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής σταθεροποιείται μετά από χρονική διάρκεια 8-12 εβδομάδων.

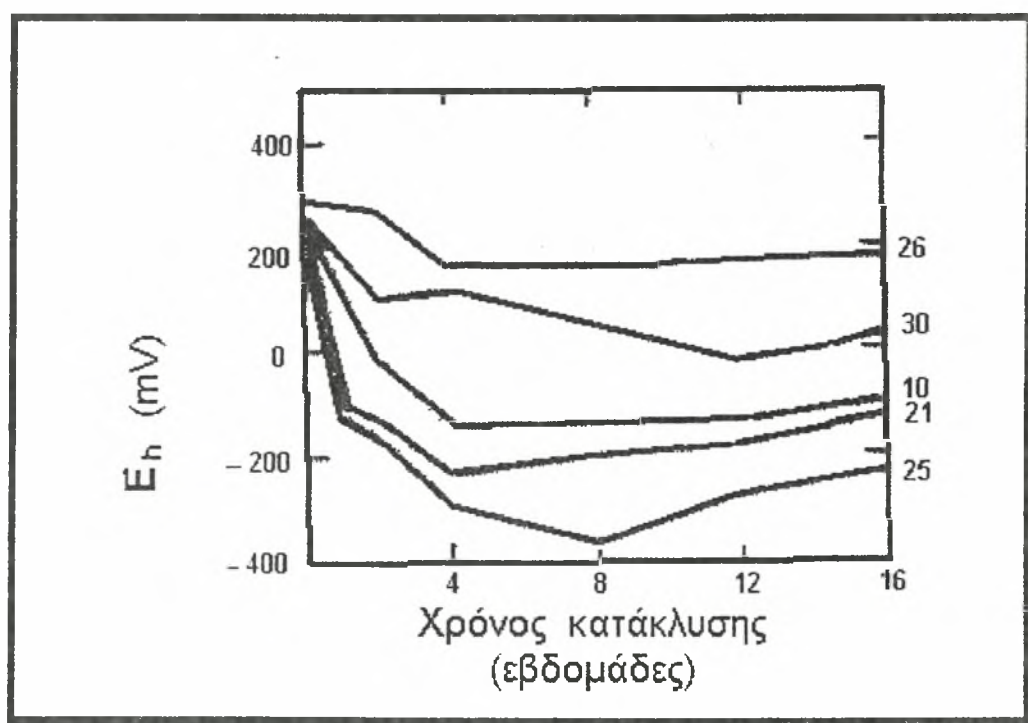
Οι παράγοντες που επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη τελική τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής ως και την σχέση του Eh και της χρονικής διάρκειας των πλημμύρων στα εδάφη είναι οι εξής :

- Το είδος και η ποσότητα της οργανικής ουσίας των εδαφών,

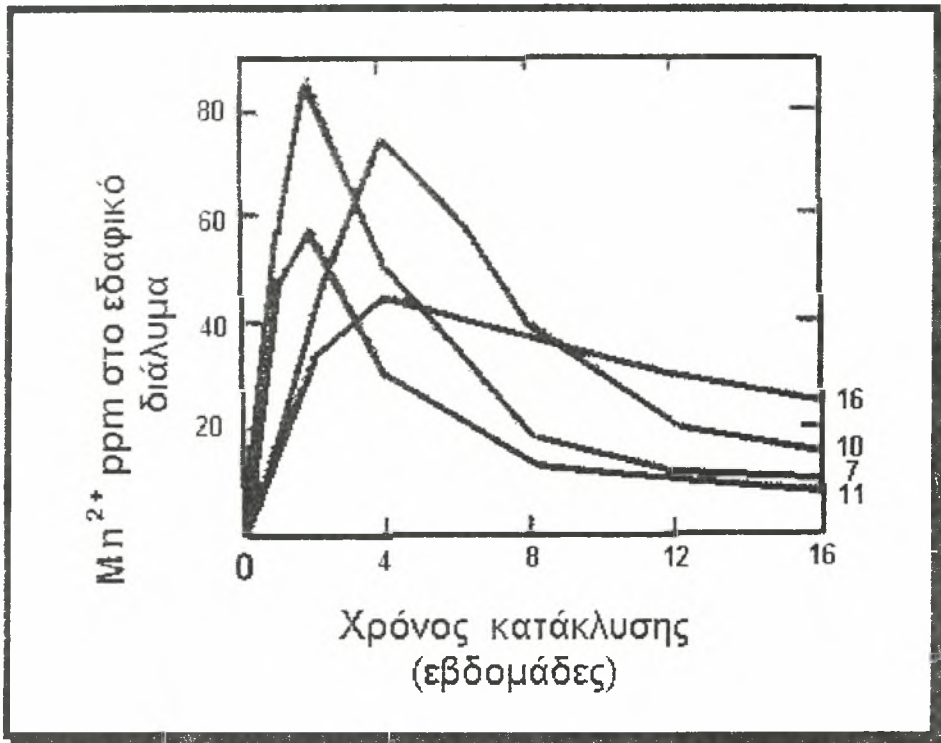
• Η παρουσία των οξειδωτικών ενώσεων και η ικανότητα αυτών των ενώσεων να ισορροπήσουν το δυναμικό οξειδοαναγωγής του εδάφους,

- Η θερμοκρασία του εδάφους,
- Το pH του εδάφους.

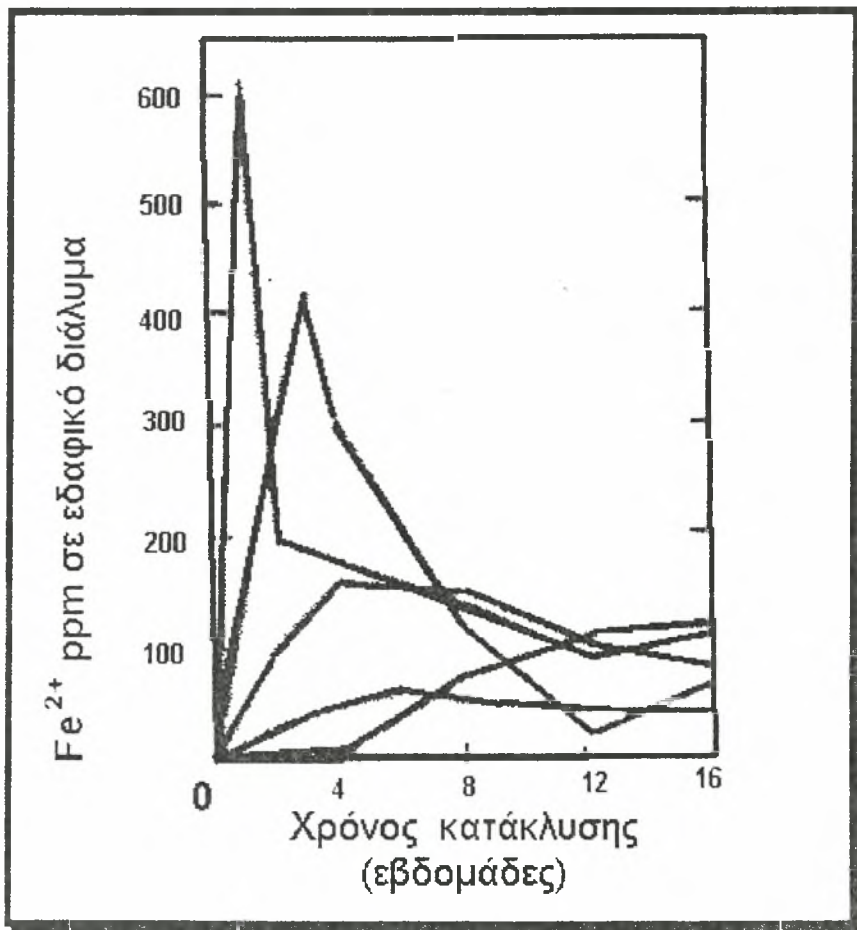
Σε εδάφη με οργανική ουσία λιγότερο από 1,5%, η περιεκτικότητα σε ενεργό Μαγγάνιο μεγαλύτερη από 0,2%, οι θετικές τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής διατηρούνται και πάλι στα εδάφη αυτά για μερικές εβδομάδες μετά τις πλημμύρες. Αν στα εδάφη η περιεκτικότητα σε ενεργό μαγγάνιο είναι μικρή και ο ενεργός σίδηρος είναι σε μεγάλες ποσότητες το δυναμικό οξειδοαναγωγής σταθεροποιείται περίπου σε μηδενικές τιμές Volts. Αντίθετα όταν η περιεκτικότητα σε οργανική ουσία στα εδάφη είναι μεγαλύτερη από 3% και η περιεκτικότητα σε ενεργό σίδηρο και ενεργό μαγγάνιο είναι μικρή, το δυναμικό οξειδοαναγωγής έχει τιμές που κυμαίνονται μεταξύ -0,2V και -0,3V μετά από δυο εβδομάδες από την έναρξη της πλημμύρας. Θερμοκρασίες στα εδάφη γύρω στους 25°C προσδίδουν τον μέγιστο ρυθμό στη μεταβολή των τιμών του δυναμικού οξειδοαναγωγής.



Εικόνα 2α. Μεταβολές στο δυναμικό οξειδοαναγωγής, E_h , στο εδαφικό διάλυμα, σε σχέση με τη χρονική διάρκεια των πλημμύρων σε διάφορα εδάφη (IRRI, 1964).



(β)



(γ)

Εικόνα 2(β, γ). Οι μεταβολές στις συγκεντρώσεις των Mn²⁺ και Fe²⁺ στο εδαφικό διάλυμα, σε σχέση με τη χρονική διάρκεια των πλημμύρων σε διάφορα εδάφη (IRRI, 1964)

στοιχείων, από 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 1, παρουσιάζονται οι τιμές E^{\ominus} όπως προσδιορίστηκαν από τους ερευνητές Ponnamperuma et al, (1969).

Πίνακας 1. Οι θεωρητικές και οι πραγματικές τιμές E^{\ominus} για διαλύματα σε επαφή με διάφορα οξείδια του μαγγανίου (Ponnamperuma et al., 1969)

Το σύστημα που επικρατεί	Διάρκεια (εβδομάδες)	E^{\ominus} (Volts)	
		Πραγματικές	Θεωρητικές
$MnO_2 - Mn^{2+}$	1-4	0,79	1.23
$Mn_2O_3 - Mn^{2+}$	3-8	1,12	1.45
$Mn_2O_3 - Mn^{2+}$	3-8	1,44	0,82
$MnO_2 - Mn_2O_3$	1-5	0,50	0,01
$Mn_2O_3 - MnCO_3$	10-15	0,65	0,97
$Mn_3O_4 - MnCO_3$	10-15	0,68	1,10

Οι συγκεντρώσεις των ιόντων του δισθενούς μαγγανίου στο εδαφικό διάλυμα ανυψώνονται και είναι δυνατόν να προσεγγίσουν την τιμή $90\mu g \cdot cm^{-3}$ ($\sim 2 \cdot 10^{-3} M$).

Ο Ponnamperuma κατέληξε στο συμπέρασμα ότι οι επιστημονικές παρατηρήσεις στηρίζουν την υπόθεση ότι τα οξείδια του μαγγανίου που λαμβάνουν μέρος στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής σε εδάφη που περνούν εποχιακές περιόδους αναγωγικών και οξειδωτικών φαινομένων, είναι πολύπλοκες χημικές ενώσεις με διαφορετική χημική σύνθεση. Η φαινομενική κανονική ελεύθερη ενέργεια των πολύπλοκων αυτών χημικών ενώσεων, είναι σημαντικά μικρότερη από αυτή των επιμέρους πανομοιότυπων χημικών ενώσεων που συνθέτουν τις πολύπλοκες αυτές ενώσεις του Μαγγανίου.

Το ζεύγος οξειδοαναγωγής $MnO_2 - Mn^{2+}$, συνήθως παρουσιάζεται ως παράδειγμα για τη συμπεριφορά του εδάφους. Όπως προηγουμένως αναφέρθηκε, το μαγγάνιο απαντάται στο έδαφος με τις μορφές του **πυρολουσίτη** (MnO_2), του **χαουσμανίτη** (Mn_3O_4), του **μαγγανίτη** [$MnO(OH)$], του **ροδοσίτη** ($MnSiO_3$) και του **ροδοχροσίτη** ($MnCO_3$). (Taylor et al, 1964; Leeper, 1970)

2.7 ΤΟ ΜΑΓΓΑΝΙΟ ΩΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΟ ΚΑΙ ΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ ΤΟΥ

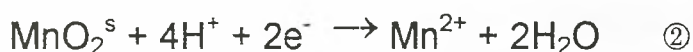
Η βέλτιστη συγκέντρωση του Mn^{2+} στα θρεπτικά διαλύματα για βέλτιστη ανάπτυξη και παραγωγή των φυτών θεωρείται ότι είναι η συγκέντρωση 10^{-5} M ($0,5\mu gcm^{-3}$) (Hewitt, 1966).

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 μέρος του Mn^{2+} να βρίσκεται, όπως ήδη αναφέρθηκε, με τη μορφή των οργανικών σύμπλοκων ενώσεων (Greening et al. 1969).

Τροφοπενίες μαγγανίου παρατηρούνται στη βρώμη, στα μπιζέλια, στο βαμβάκι και σε οπωροφόρα δέντρα, κυρίως όταν τα φυτά αυτά καλλιεργούνται σε **ουδέτερα** και **ασβεστούχα** εδάφη. Οι τροφοπενίες μαγγανίου συνήθως σχετίζονται με τις τροφοπενίες του σιδήρου.

Στα όξινα εδάφη παρατηρούνται τοξικά συμπτώματα στα φυτά από Mn^{2+} . Οι στέρεες μορφές του μαγγανίου έχουν χαμηλή διαλυτότητα και ότι οι αφομοιώσιμη μορφή του μαγγανίου από τα φυτά είναι Mn^{2+} .

Η συγκέντρωση του μαγγανίου στα διάφορα εδαφικά διαλύματα των εδαφών που απαντώνται σε αερόβιες συνθήκες υπολογίζεται από την εξίσωση :



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

$$E^\ominus = 1,229 \quad E^{\ominus 7} = 0,396$$

Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του Mn^{2+} σε εδαφικά διαλύματα όπως υπολογίστηκαν σε διαφορετικές τιμές του pH. Οι τιμές αυτές μας παρέχουν ενδείξεις για τη διαλυτή μορφή του Mn σε διάφορα εδάφη.

Πίνακας 2 . Συγκεντρώσεις του Mn^{2+} σε εδαφικά διαλύματα και σε διαφορετικά pH (Eh=0.8V)

pH	Mn^{2+} (M)
3	10^2
4	10^{-2}
5	10^{-5}
6	10^{-10}
7	10^{-14}

Τα στοιχεία του πίνακα 2 εμφανίζουν τις συγκεντρώσεις του Mn^{2+} σε εδαφικά διαλύματα σε σχέση με το pH. Σε εδάφη με χαμηλό pH παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις του Mn^{2+} , ενώ σε εδάφη με υψηλό pH παρατηρούνται χαμηλές συγκεντρώσεις Mn^{2+} .

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 στην περιοχή κοντά στις ρίζες. Οι οργανικές σύμπλοκες ενώσεις του μαγγανίου είναι οι καλύτερες μορφές μαγγανίου για τη λίπανση των καλλιεργειών.

Η συμπίεση του εδάφους, προκαλεί κατά κάποιον 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 διαλυτές χημικές ενώσεις του μαγγανίου.

Είναι όμως γνωστό ότι η συμπίεση του εδάφους προκαλεί αύξηση της συγκέντρωσης του CO_2 με αποτέλεσμα τη μείωση του pH και επομένως την αύξηση του διαλυτού δισθενούς μαγγανίου στο εδαφικό διάλυμα.

Επίσης, στις περιπτώσεις συμπίεσης του εδάφους μπορεί να δημιουργηθούν ζώνες στις οποίες να επικρατούν αναερόβιες συνθήκες στο κέντρο των συσσωματωμάτων των εδαφών που υπέστησαν συμπίεση. Ως αποτέλεσμα αυτού είναι ότι στις ζώνες αυτές προκαλείται πτώση του δυναμικού οξειδοαναγωγής και αύξηση της συγκέντρωσης του Mn^{2+} .

Σε εδάφη που καλύπτονται με νερό αναμένεται να υπάρξουν υψηλές συγκεντρώσεις Mn^{2+} με αποτέλεσμα την πιθανότητα εμφάνισης τοξικών συμπτωμάτων στα φυτά. Στα όξινα εδάφη που είναι πλημμυρισμένα οι υψηλές συγκεντρώσεις του μαγγανίου κατά τη διάρκεια των δυο πρώτων εβδομάδων της πλημμύρας (εξίσωση 2) μειώνονται σταδιακά και σταθεροποιούνται στα επίπεδα του $10\mu g.cm^{-3}$ ($2 \times 10^{-4} M$). Αντίθετα τα αλκαλιωμένα εδάφη που καλύπτονται με νερό περιέχουν Mn^{2+} σε συγκεντρώσεις μικρότερες από την τιμή $2 \times 10^{-4} M$. Η αυξημένη συγκέντρωση του διαλυτού μαγγανίου (Mn^{2+}) δεν φαίνεται να προκαλεί τοξικά συμπτώματα στη καλλιέργεια ρυζιού (στη καλλιέργεια του ρυζιού τα εδάφη καλύπτονται με νερό). Η καλλιέργεια του ρυζιού έχει μεγάλες απαιτήσεις σε μαγγάνιο και υψηλή αντοχή στη τοξική δράση του μαγγανίου.

2.8 ΑΛΛΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗ **ΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ**

2.8.1 ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΟΥΣΙΑ

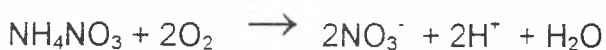
Η διαθεσιμότητα του Mn^{2+} επηρεάζεται από την παρουσία της οργανικής ουσίας επειδή το μαγγάνιο δημιουργεί με αυτή χηλικές ενώσεις. Η μικρή διαθεσιμότητα του Mn σε ασβεστούχα εδάφη με μεγάλη περιεκτικότητα σε οργανική ουσία, αποδίδεται στη δέσμευσή του από την οργανική ουσία και τη δημιουργία χηλικών ενώσεων.

Ωστόσο, ενσωμάτωση στο έδαφος φυσικών οργανικών υλικών, όπως άχυρο από σιτάρι ή τριφύλλι, έχουν αυξήσει το διαλυτό και ανταλλάξιμο μαγγάνιο των εδαφών. (Tisdale, Soil Fertility And Fertilizers, 5th edition, 1993)

2.8.2 ΟΙ ΜΟΡΦΕΣ ΤΩΝ ΠΡΟΣΤΙΘΕΜΕΝΩΝ ΛΙΠΑΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ Η ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΩΝ ΑΛΛΩΝ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Υψηλά επίπεδα σε Χαλκό (Cu), Σίδηρο (Fe) ή Ψευδάργυρο (Zn) μπορούν να μειώσουν την πρόσληψη του μαγγανίου από τα φυτά. (Tisdale. Soil Fertility And Fertilizers, 5th edition, 1993)

Ωστόσο, είναι γνωστό ότι η λίπανση των καλλιεργειών με αζωτούχα λιπάσματα και κυρίως με αμμωνιακά λιπάσματα προσθέτουν στο έδαφος αρκετές ποσότητες ιόντων υδρογόνου. Τα ιόντα του υδρογόνου προέρχονται από τη νιτροποίηση των αμμωνιακών ιόντων στα καλλιεργούμενα εδάφη, σε χρονικό διάστημα ολίγων μόνο εβδομάδων. (Μήτσιος, 1999)



Κατά την ανωτέρω αντίδραση 1Kg αζώτου με την αμμωνιακή μορφή (NH_4^+) αποδεσμεύει 0,14Kg H^+ . Η οξίνιση αυτή των εδαφών έχει ως επακόλουθο να αυξάνει η πρόσληψη του **μαγγανίου** από τα φυτά.

Με βάση τα δεδομένα της διεθνούς βιβλιογραφίας προκύπτει ότι :

- Από την NH_4NO_3 και την οργανική ουσία παράγονται **0,07Kg H^+** για κάθε Kg $\text{NO}_3^- - \text{N}_2$, που απομακρύνεται με έκπληση.
- Από την $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ παράγονται **0,07Kg H^+** για κάθε Kg $\text{NO}_3^- - \text{N}_2$ και επιπλέον **0,06Kg H^+** για κάθε Kg $\text{SO}_4^{2-} - \text{S}$ που εκπλύνεται, (Reuss and Johnson, 1986)
- Από το KCl παράγονται **0,03Kg H^+** για κάθε Kg Cl^- που εκπλύνεται με την προϋπόθεση ότι όλη η ποσότητα του καλίου προσλαμβάνεται από τα φυτά. (Μήτσιος, 1999)

Επίσης και τα ουδέτερης σύστασης NaCl και CaCl_2 που εφαρμόζονται σε όξινα εδάφη, μπορούν να αυξήσουν τη διαθεσιμότητα του μαγγανίου και τη συγκέντρωσή του στους φυτικούς ιστούς.

Η σχετική σειρά των αλάτων που ευνοούν την αύξηση του διαθέσιμου μαγγανίου είναι οι εξής : **$\text{KCl} > \text{KNO}_3 > \text{K}_2\text{SO}_4$** .

Η επίδραση του KCl στην πρόσληψη μαγγανίου από τα φυτά, είναι τόσο ισχυρή που μπορεί να προκαλέσει τοξικά συμπτώματα σε ευαίσθητα φυτά.

(Tisdale, Soil Fertility And Fertilizers, 5th edition)

2.8.3 ΤΟ ΚΛΙΜΑ

Πολύ έντονες εποχιακές μεταπτώσεις στη διαθεσιμότητα του μαγγανίου (Mn), έχουν παρατηρηθεί.

Σε υγρές περιοχές, ευνοείται η παρουσία του Mn^{2+} , ενώ σε ξηρές και ημίξηρες περιοχές απαντώνται οι λιγότερο διαθέσιμες μορφές του μαγγανίου.

Στις ξηρές αυτές περιοχές, οι τροφοπενίες Mn αυξάνουν, ιδίως στα σπυροφόρα δέντρα. (Tisdale, Soil Fertility And Fertilizers, 5th edition, 1993)

2.8.4 ΟΙ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ

Παρατηρήθηκε ότι, τροφοπενίες μαγγανίου μπορούν να προκληθούν από οργανισμούς του εδάφους που προκαλούν την οξειδωση του Mn^{2+} σε Mn^{4+} . Μεγάλος αριθμός βακτηρίων και μυκήτων έχουν αναγνωρισθεί ως ικανοί να επιτελούν τέτοιες μετατροπές.

Το βακτήριο *Arthrobacter* εμφανίζεται να προκαλεί τη συγκεκριμένη μετατροπή με τη συμβολή συνθετικών ενζύμων του. Επίσης και ένα ακόμα βακτήριο, το *Leptothrix* (γνωστό ως *Sphaerotilus*) προκαλεί την οξειδωση του Mn^{2+} σε Mn^{4+} και συσσωρεύει MnO_2 στον κολεό και τα νημάτιά του. (E.A Paul and F.E. Clark, Soil Microbiology and Biochemistry)

2.8.5 ΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ

Η διάκριση των φυτών ως προς την αντίδρασή τους στο μαγγάνιο (Mn) του εδάφους, σε αποδοτικά και μη αποδοτικά, οφείλεται σε εσωτερικούς παράγοντες των φυτών, παρά στην επίδραση που έχουν τα φυτά στο έδαφος.

Η ικανότητα των ριζών να περιορίζουν τη λήψη και μετακίνηση του Mn, μπορεί να είναι ένας από τους παράγοντες αυτούς. (Tisdale, Soil Fertility And Fertilizers, 5th edition, 1993)

2.9 ΤΟ ΜΑΓΓΑΝΙΟ ΚΑΙ Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΣΤΗ ΘΡΕΨΗ ΤΩΝ ΦΥΤΩΝ

Το μαγγάνιο (Mn), είναι ένα από τα ιχνοστοιχεία που συμβάλουν στην βέλτιστη θρέψη των φυτών.

Όταν η συγκέντρωση του μαγγανίου στο έδαφος κυμαίνεται μεταξύ 15 και 20ppm, τότε στα φυτά παρατηρούνται συμπτώματα έλλειψης του Mn. Η πρόσληψη του Mn από τα φυτά γίνεται με τη δισθενή μορφή (Mn²⁺).

Όπως και ο σίδηρος (Fe), το μαγγάνιο (Mn) είναι σχετικά ακίνητο στοιχείο και συνήθως συμπτώματα έλλειψης εμφανίζονται πρώτα στα νεαρά φύλλα των φυτών. Στα πλατύφυλλα, τα ορατά συμπτώματα έλλειψης του Mn εμφανίζονται με τη μορφή μεσονεύριων χλωρώσεων. Η έλλειψη του Mn παρατηρείται κυρίως στα εδάφη με pH μεγαλύτερο από 5. Σε pH>5, το μαγγάνιο δεν είναι διαθέσιμο στα φυτά.

Το μαγγάνιο, λαμβάνει μέρος στη φωτοσύνθεση των φυτών. Επίσης, παίρνει μέρος σε συστήματα οξειδοαναγωγής και αντιδράσεις αποκαρβοξυλίωσης και υδρόλυσης. (S.L. Tisdale, W.L. Nelson, J.D. Beaton, Soil Fertility And Fertilizers, fourth edition, 1985)

Αν και το μαγγάνιο δεν είναι από τα πλέον αναγκαία στοιχεία για τη θρέψη των φυτών, ωστόσο χρειάζεται για τη βέλτιστη δραστηριότητα των ενζυμικών αντιδράσεων στον κύκλο του *κιτρικού οξέος*. Στην πλειοψηφία των ενζυμικών συστημάτων, το μαγγάνιο, είναι εξίσου αποτελεσματικό όπως και το μαγνήσιο, στην υποβοήθηση των ενζυμικών μετατροπών.

Το μαγγάνιο (Mn), επιδρά στα επίπεδα της αυξίνης των φυτών και μάλιστα έχει διαπιστωθεί ότι υψηλές συγκεντρώσεις του ιχνοστοιχείου αυτού, ευνοούν τη διακοπή του *ινδολοακετικού οξέος* (indolacetic acid). (S.L. Tisdale, W.L. Nelson, J.D. Beaton, Soil Fertility And Fertilizers, fourth edition, 1985)

Ωστόσο, τα φυτά ζημιώνονται από πολύ υψηλές συγκεντρώσεις του μαγγανίου. Το ζάρωμα των φύλλων των βαμβακόφυτων, είναι ένα τοξικό σύμπτωμα Μαγγανίου και παρατηρείται σε όξινα εδάφη.

Τοξικότητες μαγγανίου (Mn) έχουν επίσης παρατηρηθεί στον καπνό, στη σόγια και σε οπωροφόρα δέντρα που καλλιεργούνται σε πολύ όξινα εδάφη. Στις

περιπτώσεις αυτές κρίνεται απαραίτητη η ασβέστωση του εδάφους για την ανύψωση της τιμής του pH σε επιθυμητά επίπεδα. (S.L. Tisdale, W.L. Nelson, J.D. Beaton, Soil Fertility And Fertilizers. fourth edition, 1985)

ΜΕΡΟΣ Β

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ

ΚΑΙ

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ερευνητική αυτή εργασία πραγματοποιήθηκε σε δυο αγροτικές περιοχές του Νομού Καρδίτσας, στην περιοχή Γεφύρι και στην περιοχή Ικόνιο, το τρίτο δεκαήμερο του Αυγούστου του 1998.

Σκοπός της εργασίας αυτής, είναι να μελετηθεί η δυναμική του **Μαγγανίου (Mn)**, στα εδάφη των περιοχών αυτών. Στις περιοχές αυτές, στις επιφάνειες του εδάφους των χωραφιών, παρατηρούνται **σφαιρίδια Μαγγανίου (Mn)** σε συνθήκες ξηρασίας ως και **εξανθήσεις Μαγγανίου (Mn)** σε υγρές συνθήκες.

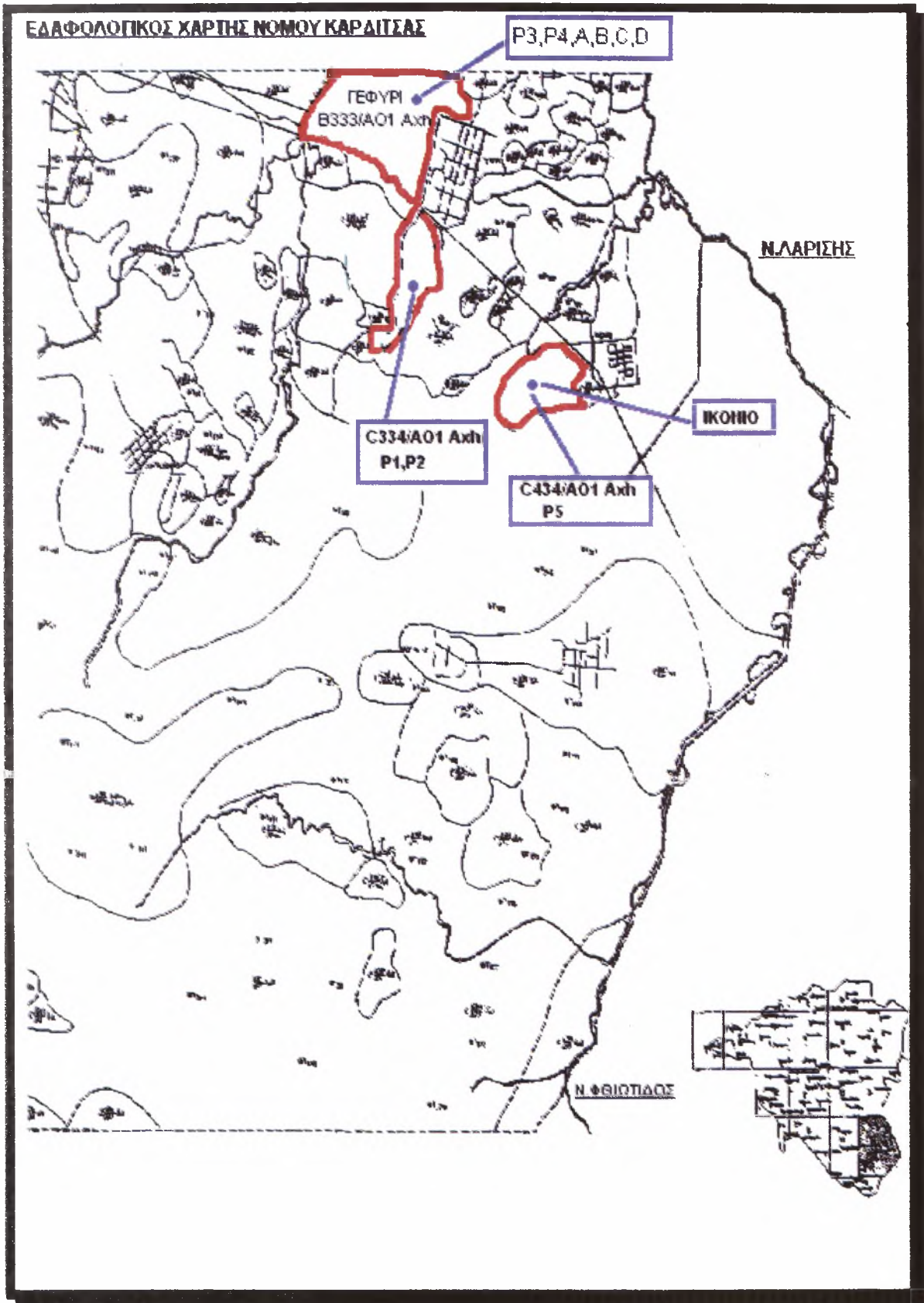
Στις παραπάνω αγροτικές περιοχές, έγιναν εννέα (9) εδαφοτομές, από τις οποίες πάρθηκε αντίστοιχος αριθμός εδαφικών δειγμάτων, σε βάθος 0 - 30cm από την επιφάνεια του εδάφους.

Όλα τα χωράφια από τα οποία έγινε η λήψη των δειγμάτων, καλλιεργούνται με βαμβάκι και ανήκουν στην τάξη των Alfisol στην ομάδα των *HarloxerafIs* και στην υποομάδα *Tyric HarloxerafIs*.

Τα εννιά (9) εδαφικά δείγματα κατατάσσονται σύμφωνα με τον τύπο της εδαφολογικής τους μονάδας, σε τρεις κατηγορίες :

- Τα εδαφικά δείγματα P1 και P2 ανήκουν στην εδαφολογική μονάδα C 334/A01 A_{ch},
- τα εδαφικά δείγματα P3 , P4 , A , B , C και D ανήκουν στην εδαφολογική μονάδα B 333/A01 A_{ch} και
- το εδαφικό δείγμα P5 ανήκει στην εδαφολογική μονάδα C 434/A01 A_{ch} .

Στον εδαφολογικό χάρτη που επισυνάπτεται, εμφανίζονται οι θέσεις από τις οποίες ελήφθησαν τα εδαφικά δείγματα. Ο ανωτέρω εδαφολογικός χάρτης συντάχθηκε από το Ινστιτούτο χαρτογράφησης και ταξινόμησης εδαφών του Ν. Λάρισας κατά το έτος 1991.



1.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΜΟΝΑΔΩΝ ΤΩΝ ΕΚΛΗΦΘΕΝΤΩΝ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

1.1.1 ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ C334/AO1 Axh

Τα εδάφη αυτά με βάση τον εδαφολογικό χάρτη έχουν τις εξής ιδιότητες και χαρακτηριστικά (Ινστιτούτο χαρτογράφησης και ταξινόμησης εδαφών Λάρισας, 1991) :

- Είναι εδάφη ατελώς αποστραγγιζόμενα με παρουσία παροδικής στάθμης ύδατος κατά τη διάρκεια των υγρών μηνών σε βάθος 25 - 40cm από την επιφάνειά τους. Χαρακτηρίζονται από αφθονία **συγκριμάτων** ή **εξανθήσεων Σιδήρου - Μαγγανίου**.
- Ως προς την κοκκομετρική τους σύσταση σε βάθος 0 - 25cm , είναι εδάφη αμμοαργιλλοπηλώδη (SCL), αργιλλοπηλώδη (CL), ή ιλυοαργιλλοπηλώδη (SiCL).
- Εμφανίζουν κλίση εδάφους 0 - 2% και ως εκ τούτου χαρακτηρίζονται ως επίπεδα.
- Στην επιφάνειά τους φέρουν οριζόντες A_p και A_1 και η εδαφική τους φάση χαρακτηρίζεται ως μη διαβρωμένη ή ασθενώς διαβρωμένη.
- Σύμφωνα με τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας του εδάφους σε $CaCO_3$ που έγινε με βάση την αντίδραση του εδαφικού υλικού στο HCl, τα εδάφη αυτά εμφανίζουν έλλειψη αντίδρασης στο τμήμα A (0-25cm) της εδαφικής κατατομής, ενώ υπάρχει αντίδραση στα τμήματα E και Γ ή στο Γ (75-150cm).
- Τέλος χαρακτηρίζονται από μετρίως αργή ταχύτητα διήθησης του ύδατος.

1.1.2 ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ B333/AO1 Axh

Τα εδάφη αυτά , εμφανίζουν τις παρακάτω ιδιότητες :

- Είναι εδάφη μετρίως αποστραγγιζόμενα, με **παρουσία εξανθήσεων** ή **συγκριμάτων** σε βάθος 40 - 100cm από την επιφάνειά τους. Επίσης, τα εδάφη αυτά χρειάζονται φροντίδα ώστε να βελτιωθεί η στράγγιση μόνο για πολύ ευαίσθητες καλλιέργειες.

- Ως προς την κοκκομετρική τους σύσταση για βάθος 0 - 25cm. είναι Ιλυώδη (SiL), ιλυοπηλώδη (SiL), λεπτά αμμοπηλώδη (FSL) ή πηλώδη (L).
- Η κλίση της επιφάνειάς τους κυμαίνεται από 0 - 2% και χαρακτηρίζονται ως επίπεδα.
- Στην επιφάνειά τους φέρουν ορίζοντες A_p και A_1 και η εδαφική τους φάση χαρακτηρίζεται ως μη διαβρωμένη ή ασθενώς διαβρωμένη.
- Σύμφωνα με τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας του εδάφους σε $CaCO_3$ που έγινε με βάση την αντίδραση του εδαφικού υλικού στο HCl. τα εδάφη αυτά εμφανίζουν έλλειψη αντίδρασης στο τμήμα A (0-25cm) της εδαφικής κατατομής, ενώ υπάρχει αντίδραση στα τμήματα E και Γ ή στο Γ (75-150cm).
- Χαρακτηρίζονται από μετρίως αργή ως αργή ταχύτητα διήθησης του ύδατος.

1.1.3 ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ C434/AO1 Axh

Τέλος, τα εδάφη του τύπου αυτού έχουν τις εξής ιδιότητες :

- Είναι εδάφη ατελώς αποστραγγιζόμενα με παρουσία παροδικής στάθμης ύδατος κατά τη διάρκεια των υγρών μηνών σε βάθος 25 - 40cm από την επιφάνειά του. Χαρακτηρίζεται από αφθονία **συγκριμάτων ή εξανθήσεων Σιδήρου - Μαγγανίου**.
- Ως προς την κοκκομετρική τους σύσταση σε βάθος 0 - 25cm , χαρακτηρίζονται ως αμμοαργιλοπηλώδη (SCL), αργιλλοπηλώδη (CL) ή ιλυοαργιλλοπηλώδη (SiCL).
- Έχουν κλίση 0 - 2% και χαρακτηρίζονται ως επίπεδα
- Στην επιφάνειά τους φέρουν ορίζοντες A_p και A_1 και η εδαφική τους φάση χαρακτηρίζεται ως μη διαβρωμένη ή ασθενώς διαβρωμένη.
- Σύμφωνα με τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας του εδάφους σε $CaCO_3$ που έγινε με βάση την αντίδραση του εδαφικού υλικού στο HCl. τα εδάφη αυτά εμφανίζουν έλλειψη αντίδρασης στο τμήμα A (0-25cm) της εδαφικής κατατομής, ενώ υπάρχει αντίδραση στα τμήματα E και Γ ή στο Γ (75-150cm).
- Η ταχύτητα διήθησης του ύδατος σε αυτά είναι μετρίως αργή.

1.1.4 Η ΤΑΞΗ ΤΩΝ ALFISOL

Σύμφωνα με τον τύπο της εδαφοσειράς, τα εδάφη της παρούσης μελέτης αντιπροσωπεύονται με εννέα (9) εδαφικά δείγματα και κατατάσσονται στην τάξη των ALFISOL, στην ομάδα των Haploxerafals και στην υποομάδα των Typic Haploxerafals.

Τα εδάφη Alfisol του Νομού Καρδίτσας, καταλαμβάνουν έκταση 383.105 στρέμματα ήτοι ποσοστό 34,37%. Ειδικότερα, τα εδάφη της τάξης αυτής του νομού Καρδίτσας, ανήκουν στην πλειστόκαινο υποπερίοδο της τεταρτογενούς περιόδου. Είναι εδάφη στα οποία έπαψε να γίνεται η απόθεση νέων υλικών και βρίσκονται σε παλιές σχετικά αλλουβικές αναβαθμίσεις, καθώς και στις πλαγιές λόφων.

Έχουν σχηματισθεί πάνω σε αλλουβιακό μητρικό υλικό που προέρχεται από την αποσάθρωση και διάβρωση των υλικών και κυρίως του φλύσχη (αργίλου, φαμμίτη, ιλυολίθου) και εναποτέθηκαν στο πεδινό τμήμα.

Επίσης, στο πεδινό αυτό τμήμα δεν εμφανίζουν συμπτώματα διάβρωσης, ενώ από γεωτρήσεις αποδεικνύεται ότι τα υλικά από τα οποία προήλθαν, σχηματίζονται μέχρι το βάθος των 200 και πλέον μέτρων.

1.1.5 Η ΟΜΑΔΑ ΤΩΝ HAPLOXERALFS

Τα εδάφη που μελετώνται επειδή ανήκουν στην ομάδα των HAPLOXERALFS έχουν τα εξής χαρακτηριστικά :

1. Έχουν **αργιλικό ορίζοντα** αλλά όχι νατρικό ή ένα DURIPAN σε βάθος 100cm από την επιφάνεια και δεν έχουν πετροκαλασικό ορίζοντα σε βάθος 150cm από την επιφάνεια.
2. Δεν έχουν πληνθίτη που να σχηματίζει μια συνεχή φάση μέσα σε οποιοδήποτε υποορίζοντα του αργιλικού ορίζοντα σε βάθος 125cm από την επιφάνεια.
3. Έχουν αργιλικό ορίζοντα που έχει HUE 5 YR ή πιο κίτρινο σε κάποιο τμήμα του ή έχει VALUE υγρό ≥ 4 ή ξηρό ≥ 5 .
4. Έχουν λίθινη ή παραλίθινη επαφή σε βάθος 50cm από την επιφάνεια ή έχουν ένα αργιλικό που έχει άργιλο $< 35\%$ σε όλα του τα τμήματα ή αν η άργιλος $>35\%$, είτε μια αύξηση αργίλου $< 15\%$ σε μια κατακόρυφη απόσταση 2,5cm στο

ανώτερο όριο του αργιλικού ή μια αύξηση αργίλου <10% αν το έδαφος καλλιεργείται και το κατώτερο όριο του A_p ορίζοντα είναι το ανώτερο όριο του αργιλικού.

1.1.6 Η ΥΠΟΟΜΑΔΑ TYPIC HAPLOXERALS

Επίσης, τα εδάφη αυτά ανήκουν στην υποομάδα TYPIC HAPLOXERALS με τις εξής ιδιότητες :

1. Δεν έχουν MOTTLES που να έχουν χρώμα ≤ 2 σε βάθος μέχρι 75cm από την επιφάνεια.
2. Δεν έχουν FRAGIPAN του οποίου το πάνω όριο να βρίσκεται μέχρι 100cm από την επιφάνεια.
3. Έχουν αργιλικό ορίζοντα με VALUE υγρό $\geq 3,5$ ή με οργανικό άνθρακα < 0,7% ή έχουν A_p ορίζοντα με VALUE υγρό $\geq 3,5$ ή με οργανικό άνθρακα < 0,7%.
4. Δεν έχουν LITHIC επαφή μέχρι 50cm από την επιφάνεια.
5. Έχουν ανταλλάξιμο νάτριο <15% της C.E.C στον αργιλικό ορίζοντα.
6. Έχουν πλινθίτη <5% κ.ο σε όλους τους υποορίζοντες μέχρι βάθους 150cm από την επιφάνεια.
7. Έχουν αργιλικό ορίζοντα που έχει βαθμό κορεσμού $\geq 75\%$ στα 75 ανώτερα cm αυτού ή στο LITHIC ή PARALITHIC επαφή.
8. Δεν έχουν τον παρακάτω συνδυασμό χαρακτηριστικών :
 - a) Ρωγμές διαμέτρου ≥ 1 cm μήκους ≥ 30 cm , σε βάθος μέχρι 50cm στην επιφάνεια ή στη βάση του A_p ορίζοντα όταν το έδαφος είναι ποτισμένο, σε κάποια περίοδο του έτους και για τα περισσότερα έτη.
 - b) Συντελεστή COLE $\geq 0,05$.
 - c) άργιλο > 35% στους ορίζοντες και για βάθος μέχρι 50cm από την επιφάνεια.
9. Έχουν αργιλικό ορίζοντα που δεν συνίσταται ολοσχερώς από φυλλώδεις στρώσεις και που έχει υφή λεπτότερη από LFS (LOAMY FINE SAND).
10. Δεν έχουν καλσικό ορίζοντα μέχρι βάθος 100cm από την επιφάνεια.
11. Έχει **αργιλικό ορίζοντα** που είναι συνεχής οριζοντίως σε κάθε προφίλ της περιοχής.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Μετά τη λήψη του εδάφους από τις περιοχές που αναφέρθηκαν, τα εδαφικά δείγματα μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο εδαφολογίας του τμήματος Γεωπονίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, όπου και έγινε η ξήρανσή τους στον αέρα (αεροξήρανση) σε φύλλα διηθητικού χαρτιού και σε ειδικό χώρο που αερίζεται καλά και είναι μακριά από ατμούς οξέων, αμμωνίας κ.λ.π.

Η αεροξήρανση των δειγμάτων περατώθηκε σε λίγες ημέρες και στη συνέχεια ακολούθησε λειοτρίβησή τους με προσοχή μέσα σε γουδί από πορσελάνη. Το κοσκίνισμα έγινε με κόσκινο διαμέτρου οπών 2mm (9 mesh) και τα δείγματα που προέκυψαν με διάμετρο <2mm χρησιμοποιήθηκαν για να γίνουν οι απαραίτητες χημικές αναλύσεις της εργασίας αυτής.

Οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στα εννέα (9) δείγματα εδάφους, αφορούσαν : τη μηχανική ανάλυση , το pH , την ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) , το επί τοις εκατό ανθρακικό ασβέστιο (% CaCO₃) , την οργανική ουσία , τα ανταλλάξιμα κατιόντα και την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων καθώς και το διαθέσιμο Φώσφορο.

2.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ

2.2.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ

Για τον προσδιορισμό της μηχανικής σύστασης χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος κοκκομετρικής ανάλυσης με το πυκνόμετρο του Βουγιούκου, η αρχή της οποίας στηρίζεται στην ταχύτητα πτώση των κλασμάτων του εδάφους (σφαιρικών τεμαχιδίων) μέσα σε ένα ομογενές εδαφικό αιώρημα, όπου η ταχύτητα πτώσης τους δίνεται από το νόμο του Stokes.

Συγκεκριμένα, ζυγίζονται 50gr ξηρού εδάφους (105°C για 24 h) σε ένα ποτήρι βρασμού των 600ml και προστίθενται 50ml διασπορικό διάλυμα του 6-

μεταφωσφορικού νατρίου. Μετά από δυο ώρες συμπληρώνουμε με νερό μέχρι τα 500ml. Αναδεύουμε με μια ράβδο και αφήνεται το δείγμα για 24 ώρες σε ηρεμία. Στη συνέχεια μεταφέρεται το δείγμα στο μηχανικό αναδευτήρα του Βουγιούκου (mixer) για καλύτερη διασπορά και για 20 λεπτά της ώρας.

Μεταφέρεται το δείγμα από το mixer στον υάλινο κύλινδρο Βουγιούκου ύψους 47cm και αφού τοποθετηθεί το πυκνόμετρο συμπληρώνουμε μέχρι την χαραγή των 1130ml. Αναδεύουμε το αιώρημα με χειροκίνητο αναδευτήρα 20 φορές με δυνατές, παλινδρομικές κατά τον άξονα κινήσεις, μέχρις ομογενοποίησης του αιωρήματος. Αμέσως λαμβάνεται η πρώτη μέτρηση του πυκνόμετρου και του θερμομέτρου. Το αιώρημα αφήνεται σε ηρεμία για δυο ώρες και κατόπιν λαμβάνεται και η δεύτερη μέτρηση. Από τις μετρήσεις αυτές γίνεται ο προσδιορισμός της μηχανικής σύστασης του εδάφους.

2.2.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΟΞΥΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ (pH)

Ο προσδιορισμός του pH πραγματοποιήθηκε ως κατωτέρω :

- Σε αιώρημα εδάφους με αποσταγμένο νερό (H_2O) ,
- σε αιώρημα εδάφους με 0,1M KCl ,
- και σε αιώρημα εδάφους με 10mM $CaCl_2$,

σε αναλογία εδάφους / ηλεκτρολύτη ίση με 1:2,5 . Η μέτρηση έγινε με χρήση πεχαμέτρου το οποίο συνοδεύεται από ηλεκτρόδιο υάλου και ενσωματωμένο θερμόμετρο.

Συγκεκριμένα ζυγίζονται 10gr εδαφικού δείγματος και τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως των 100ml όπου και προστίθενται 25ml από τον ηλεκτρολύτη για να επιτευχθεί αναλογία εδάφους / ηλεκτρολύτη ίση με 1:2,5 και ακολουθεί μηχανική ανακίνηση για 20 λεπτά της ώρας. Το μίγμα αφήνεται σε ηρεμία για 12 ώρες και στη συνέχεια γίνεται ο προσδιορισμός του pH με εμβάπτιση του ηλεκτροδίου στο αιώρημα.

2.2.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ (EC)

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC), μετρήθηκε με την εμβάπτιση του ηλεκτροδίου του αγωγιμόμετρου στο υδατικό αιώρημα που προέρχεται από την επίτευξη αναλογίας εδάφους / αποσταγμένου νερού ίση με 1:2.5 .

Για τη παραλαβή του αιωρήματος ακολουθείται η ίδια διαδικασία όπως και για τη μέτρηση του pH αλλά ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται αποσταγμένο νερό.

2.2.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ

Για τον προσδιορισμό του %CaCO₃, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Bernard, η αρχή της οποίας στηρίζεται στην κατάλληλη συλλογή και ογκομέτρηση του εκχυλιζόμενου CO₂ , το οποίο παράγεται κατά την επίδραση διαλύματος υδροχλωρικού οξέως (HCl) 1:3 στα ανθρακικά άλατα του εδάφους.

Για τον προσδιορισμό του ισοδύναμου CaCO₃, ζυγίζεται 1gr εδαφικού δείγματος και τοποθετείται στη φιάλη της συσκευής Bernard. Στην ίδια φιάλη εισάγεται μικρός δοκιμαστικός γυάλινος σωλήνας που περιέχει HCl 1:3 μέχρι τα 2/3, με τσιμπίδα ώστε να μη χυθεί στο εδαφικό δείγμα. Στη συνέχεια η φιάλη σφραγίζεται με το ειδικό πώμα. Κατόπιν, η φιάλη ανακινείται για να εκχυθεί όλη η ποσότητα του οξέος στο έδαφος και λαμβάνεται η μέτρηση της διαφοράς της στάθμης του υγρού του σωλήνα μέτρησης που οφείλεται στο CO₂ που εκλύεται με την αντίδραση του HCl και του CaCO₃ που περιέχεται στο έδαφος. Τέλος σημειώνεται και η θερμοκρασία που είναι απαραίτητη για τον υπολογισμό του %CaCO₃.

2.2.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ

Η μέτρηση του επί τοις εκατό ποσοστού της οργανικής ουσίας, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο κατά την οποία προσδιορίζεται ο οργανικός άνθρακας των εδαφικών δειγμάτων βάσει της οξειδοαναγωγικής ογκομέτρησης των ιόντων Cr₂O₇⁻² , τα οποία δεν υπέστησαν αναγωγή από τον οργανικό άνθρακα, με τιτλοδότη διαλύματος του FeSO₄ . (Methods of Soil Analysis, Part II, SSSA, USA 1982).

Ζυγίζεται 1gr αεροξηρανθέντος εδάφους, που έχει κοσκινιστεί με κόσκινο διαμέτρου 0.5mm. Το δείγμα μεταφέρεται σε κωνική φιάλη των 500ml. Κατόπιν προσθέτονται 10ml διαλύματος 1N $K_2Cr_2O_7$ και ανακινείται η φιάλη, έτσι ώστε να διασπαρεί το δείγμα καλά στο διάλυμα. Στη συνέχεια προσθέτονται 20ml πυκνού H_2SO_4 και αμέσως ανακινείται για ένα λεπτό και αφήνεται σε ηρεμία για 30 λεπτά της ώρας. Τέλος προσθέτονται 200ml απεσταγμένου νερού, 10ml H_3PO_4 και 1ml δείκτη ο-φαινανθρολίνης. Τελικά, ογκομετρείται η περίσσεια του $K_2Cr_2O_7$ με το διάλυμα 0,5N $FeSO_4$ μέχρις αλλαγής του χρώματος του δείκτη από μπλε σε κόκκινο. Νωρίτερα γίνεται και ο λευκός προσδιορισμός της κανονικότητας του πρότυπου τιτλοδότη, 0,5N $FeSO_4$. Για το λευκό προσδιορισμό ακολουθείται η ίδια διαδικασία όπως και για τα εδαφικά δείγματα, με τη διαφορά ότι δε λαμβάνεται εδαφικό δείγμα.

2.2.6 Ο ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΝΤΑΛΛΑΞΙΜΩΝ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ ΚΑΙ ΤΗΣ CEC ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ

Ο προσδιορισμός των ανταλλάξιμων ιόντων K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του 1M οξικού αμμωνίου (1M CH_3COONH_4 , pH=7), κατά την οποία προκαλείται κορεσμός του εδάφους με ιόντα NH_4^+ , με σκοπό την πλήρη αντικατάσταση των ανταλλάξιμων ιόντων της στερεής φάσης του εδάφους με τα ιόντα NH_4^+ του διαλύματος 1M CH_3COONH_4 . Ο προσδιορισμός των ιόντων έγινε στο εκχύλισμα που προέκυψε από αναλογία εδάφους / 1M CH_3COONH_4 ίση με 1:10 και για τα μεν κατιόντα K^+ και Na^+ η μέτρηση έγινε με το φλογοφωτόμετρο, για τα δε κατιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} η μέτρηση πραγματοποιήθηκε με ατομική απορρόφηση (AAS).

Συγκεκριμένα, ζυγίζονται 5gr αεροξηρανθέντος εδάφους, σε κωνική φιάλη των 100ml. Προστίθενται 50ml διαλύματος 1M CH_3COONH_4 (pH=7) και στη συνέχεια ανακινείται στον ανακινητήρα για 30 λεπτά της ώρας και διηθούμε το εκχυλιστικό διάλυμα με ηθμό Whatman No 40. Η διήθηση επαναλαμβάνεται, αν είναι αναγκαίο, ώστε να επιτευχθεί διαυγές διάλυμα.

Τα εδαφικά εκχυλίσματα παραλαμβάνονται σε φιάλες των 100ml που απολυμάνθηκαν, και ακολουθεί ο προσδιορισμός των ανταλλάξιμων κατιόντων.

Οι συγκεντρώσεις των ιόντων K^+ και Na^+ προσδιορίζονται με το φλογοφωτόμετρο, με βάση την ένδειξη του οργάνου και εφόσον προηγουμένως έχει γίνει η βαθμονόμησή του για το αντίστοιχο φίλτρο του ιόντος που προσδιορίζεται. Το μηδέν της κλίμακας ρυθμίζεται με αποσταγμένο νερό και το 100 της κλίμακας με το πυκνότερο standard. Μετριοούνται στη συνέχεια τα υπόλοιπα standards αρχίζοντας από το αραιότερο και τελικά παίρνουμε την καμπύλη ενδείξεων του οργάνου. Τα standards που χρησιμοποιούνται προκύπτουν από τα πυκνά standards των 1000ppm με διαδοχικές αραιώσεις σε ογκομετρικές φιάλες των 100ml.

Οι συγκεντρώσεις των ιόντων Ca^{2+} και Mg^{2+} προσδιορίζονται με ατομική απορρόφηση και χρήση της αντίστοιχης λάμπας για κάθε στοιχείο, αλλά και των κατάλληλων standards με τα οποία γίνεται η ρύθμιση του οργάνου.

Από τις μετρήσεις των οργάνων και με τις κατάλληλες μαθηματικές μετατροπές των αποτελεσμάτων, υπολογίζονται οι συγκεντρώσεις των ιόντων σε meq/l. Με βάση ωστόσο τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τις ανωτέρω μετρήσεις, υπολογίστηκε η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC) των αντίστοιχων εδαφικών δειγμάτων, με άθροιση των επί μέρους συγκεντρώσεων των κατιόντων αυτών.

2.2.7 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ, ΜΕΘΟΔΟΣ ΚΑΤΑ Olsen

Η μέθοδος του Olsen χρησιμοποιείται κυρίως για εδάφη ασβεστούχα και για εδάφη που λιπάνθηκαν με φωσφορικό απατίτη αλλά δίνει αρκετά αξιόπιστα αποτελέσματα και για όξινα εδάφη.

Ο προσδιορισμός του φωσφόρου κατά Olsen ακολουθεί δυο φάσεις, πρώτον την εκχύλιση με διάλυμα 0,5N $NaHCO_3$ και μετά τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του φωσφόρου στο εκχύλισμα.

Συγκεκριμένα, ζυγίζονται 5gr αεροξηρανθέντος εδάφους σε φιάλη των 500ml. Στη συνέχεια, προστίθενται 100ml 0,5N $NaHCO_3$ και η φιάλη πωματίζεται. Το μίγμα εδάφους ηλεκτρολύτη ανακινείται για 30 λεπτά της ώρας σε ανακινήτηρα. Κατόπιν το περιεχόμενο της φιάλης διηθείται σε γυάλινο χωνί διήθησης και ηθμό Whatman No 40.

Από το διαυγές διήθημα λαμβάνονται 10ml τοποθετούνται σε ογκομετρική φιάλη των 50ml και προσθέτουμε λίγο απιονισμένο νερό. Μετά στη φιάλη

προστίθεται διάλυμα 5N H_2SO_4 και το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία για 30 λεπτά της ώρας. Στη συνέχεια προστίθενται 8ml αντιδραστηρίου, που αποτελείται από ποσότητα ασκορβικού οξέος σε 100ml διαλύματος από μολυβδαινικό αμμώνιο και τρυγικό καλιοαντιμμώνιο, και συμπληρώνουμε μέχρι τη χαραγή με αποσταγμένο νερό, πωματίζουμε και ανακινούμε.

Μετά την πάροδο των 45 λεπτών, μετράτε η απορρόφηση στο φασματοφωτόμετρο στα 880nm με κυψελίδα 1cm. Οι μετρήσεις της απορρόφησης μέσω της καμπύλης *συγκέντρωσης / απορρόφησης* που κατασκευάζεται κατά τη βαθμονόμηση του οργάνου, μας δίνουν μια τιμή συγκέντρωσης φωσφόρου, που πολλαπλασιασμένη επί 100 μας δίνει την τελική τιμή του, σε $\mu g/g$ εδάφους.

Για τη βαθμονόμηση του οργάνου, μηδενίζουμε με το standard που έχει συγκέντρωση σε φωσφόρο 0ppm, ενώ τα υπόλοιπα standards με συγκεντρώσεις 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,7 και 0,8ppm, μετριούνται με την αύξουσα σειρά τους και έτσι κατασκευάζεται η καμπύλη *συγκέντρωσης / απορρόφησης*.

2.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ (Mn) ΣΤΟ **ΕΔΑΦΟΣ**

2.3.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΥΔΑΤΟΔΙΑΛΥΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ

Για τον προσδιορισμό του υδατοδιαλυτού μαγγανίου (Mn) στα εδαφικά μας δείγματα, ακολουθήθηκε η εξής μέθοδος (Sherman et al., 1942 ; Adams, 1965) :

Τοποθετήθηκαν από κάθε εδαφικό δείγμα 10gr αυτού σε κωνικές φιάλες των 250ml και προστέθηκαν 100ml αποσταγμένο νερό. Ακολούθησε μηχανική ανακίνηση των δειγμάτων για 30min και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε διήθηση των μιγμάτων για την παραλαβή των εκχυλισμάτων, σε ογκομετρικές φιάλες των 100ml, προσθέτοντας παράλληλα και 0,15ml πυκνού HNO_3 ως συντηρητικό. Μετά και τη συμπλήρωση των εκχυλισμάτων μέχρι τον όγκο των 100ml με αποσταγμένο νερό, έγινε ο προσδιορισμός του υδατοδιαλυτού μαγγανίου (Mn), με ατομική απορρόφηση.

Το Υδατοδιαλυτό Μαγγάνιο (Mn), αν και δεν είναι η καταλληλότερη μορφή προσδιορισμού του ασταθούς εκχυλιζόμενου Mn σε εδάφη με έλλειψη σε Mn. εντούτοις μπορεί να αποτελέσει πολύτιμη παράμετρο για εδάφη στα οποία εμφανίζονται τοξικά συμπτώματα μαγγανίου στα φυτά και κυρίως σε όξινα και κακώς αεριζόμενα εδάφη, όπως αυτά από όπου προέρχονται τα δείγματα που εξετάζονται στην παρούσα εργασία.

2.3.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΑΝΤΑΛΛΑΞΙΜΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ

Το ανταλλάξιμο Μαγγάνιο προσδιορίζεται με 1M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Θεωρητικά με τη μέθοδο αυτή προσδιορίζεται τόσο το ανταλλάξιμο Mn όσο και το διαλυτό Mn στο εδαφικό διάλυμα.

Αναλυτικά η μέθοδος έχει ως εξής :

Μεταφέρονται 5gr εδαφικού δείγματος σε κωνική φιάλη των 100ml και 50ml διαλύματος 1M NH_4OAc ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$). Το μίγμα ανακινείται μηχανικά για 2 ώρες και στη συνέχεια ακολουθεί διήθηση για την παραλαβή του εκχυλίσματος σε ογκομετρική φιάλη των 100ml όπου συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή, με 1M NH_4OAc . Ο προσδιορισμός του ανταλλάξιμου μαγγανίου, γίνεται με ατομική απορρόφηση.

Το Ανταλλάξιμο Μαγγάνιο, μπορεί να θεωρηθεί ως καλή ένδειξη του άμεσα διαθέσιμου Mn στα περισσότερα εδάφη και αναφέρεται στη διεθνή βιβλιογραφία πολύ συχνά. Σε εδάφη όμως που επικρατούν αναερόβιες συνθήκες ή έχουν χαμηλή τιμή pH, ίσως μια καλύτερη εκτίμηση του διαθέσιμου στα φυτά Μαγγανίου είναι το υδατοδιαλυτό Mn.

Το ρυθμιστικό διάλυμα 1M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, είναι συνήθως το ισχυρό διάλυμα άλατος που επιλέγεται για την εκχύλιση του ανταλλάξιμου εδαφικού μαγγανίου. Ωστόσο, εκτός από το ρυθμιστικό αυτό διάλυμα (1M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$), σε διάφορα επίπεδα pH επιλέγονται και διάφορα άλλα διαλύματα αλάτων όπως $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ή $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

2.3.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ Mn ΜΕ ΔΙΠΛΟ ΟΞΥ (HCl + H₂SO₄)

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, ζυγίζονται 5gr εδάφους από κάθε δείγμα, σε κωνικές φιάλες των 100ml στις οποίες προσθέτονται και 0,2gr ξηρού άνθρακα και τέλος 20ml από το μίγμα των οξέων που αποτελείται από 0,05N HCl και 0,025N H₂SO₄ (Cox 1968). Μετά τη μηχανική ανακίνηση των δειγμάτων για 15min γίνεται διήθηση και τέλος προσδιορισμός του εκχυλιζόμενου Mn με ατομική απορρόφηση.

Κατά τη διάρκεια της παραπάνω μεθόδου, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μεγαλύτερη ποσότητα διπλού οξέος ως εκχυλιστικό μέσο, αρκεί να διατηρείται ο λόγος, έδαφος / εκχυλιστικό ίσος με 1:4 .(A.L. Page, R.H. Miller and D.R. Neeney, Methods Of Soil Analysis Part 2 - Chemical and Microbiological Properties second edition, 1982)

Η παρουσία του ξηρού άνθρακα, ερμηνεύεται με την αύξηση του επιπέδου του εκχυλιζόμενου μαγγανίου κατά τη διαδικασία αυτή, και κυρίως για εδάφη με χαμηλά επίπεδα σε εκχυλιζόμενο Mn.

Η εκχυλιστική αυτή μέθοδος έχει βρει ευρεία εφαρμογή, ενώ οι Cox και Kamparth (1972) προτείνουν τη χρήση της για εύρος κριτικών συγκεντρώσεων από 5 έως 9ppm.

2.3.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΔΙΑΘΕΣΙΜΟΥ Mn (ΜΕΘΟΔΟΣ DTPA)

Με τη μέθοδο DTPA, γίνεται προσπάθεια να επιτευχθεί λόγος εδάφους / εκχυλιστικό ίσος με 1:2 .

Συγκεκριμένα, μεταφέρονται σε κωνικές φιάλες των 250ml, 25gr εδάφους από το κάθε εδαφικό δείγμα και 50ml εκχυλιστικού DTPA . Ακολουθεί μηχανική ανακίνηση των δειγμάτων για 2 ώρες και στη συνέχεια διήθηση για την ανάκτηση της υγρής φάσης των δειγμάτων. Ο προσδιορισμός του εκχυλιζόμενου Mn, γίνεται με ατομική απορρόφηση. (A.L. Page, R.H. Miller and D.R. Neeney, Methods Of Soil Analysis Part 2 - Chemical and Microbiological Properties second edition, 1982)

Η μέθοδος αυτή έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε διάφορους τύπους εδαφών από τότε που δημοσιεύθηκε για πρώτη φορά (Lindsay και Norvell . 1978).

Η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιείται εντός 2 ημερών. προκειμένου να αποφύγουμε πιθανή ανάπτυξη μικροβιακής δραστηριότητας μέσα σε αυτά.

2.3.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ (Aqua Regia)

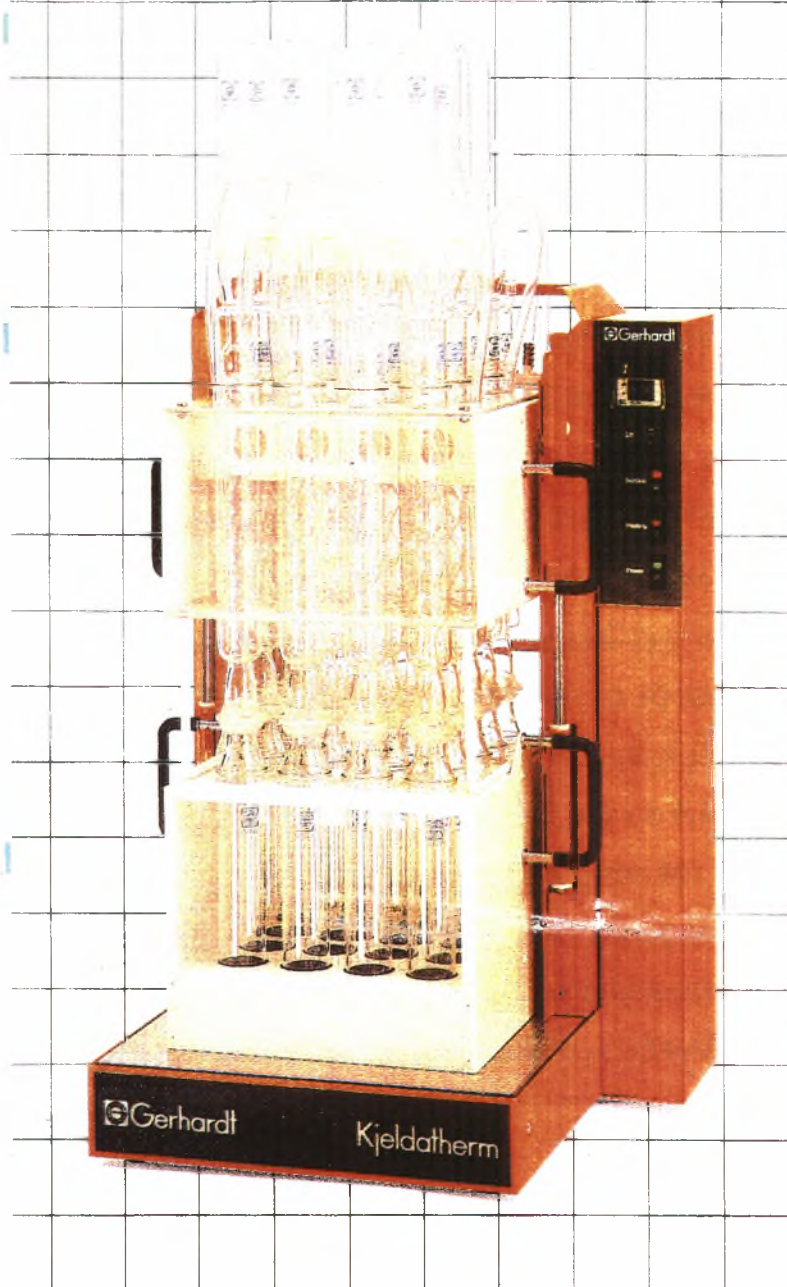
Σύμφωνα με την μέθοδο Aqua Regia για τον προσδιορισμό του ολικού Mn, ακολουθείται η εξής διαδικασία :

Μεταφέρονται 4gr εδαφικού δείγματος στους ειδικούς σωλήνες της συσκευής πέψης (εικόνα 1) και στη συνέχεια προστίθενται 30ml διαλύματος 6N HCl και 10ml πυκνού HNO₃ . Αφήνεται να γίνει η πέψη των δειγμάτων για 16 ώρες και ακολουθεί καύση αυτών για 2 ώρες στους 180°C.(ISO / DIS 11466)

Αφού το σύστημα ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου, πραγματοποιείται διήθηση σε ογκομετρικές φιάλες των 100ml. Οι φιάλες συμπληρώνονται μέχρι τη χαραγή με διάλυμα 0,5M HNO₃. Κατόπιν, ακολουθεί προσδιορισμός της ποσότητας του ολικού μαγγανίου με ατομική απορρόφηση.

Trace Metal Digestion Systems

39



ΕΙΚΟΝΑ 1. Συσκευή πέψης των εδαφών, για τον προσδιορισμό του Mn, Fe, Zn, Cu, Cd, Pb και Se.
(Εργαστήριο Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας).

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των εδαφών. Στο δε πίνακα 2 εμφανίζονται οι συγκεντρώσεις του Μαγγανίου στα εδάφη που μελετήθηκαν, όπως προσδιορίστηκαν με βάση διάφορες μεθόδους.

Από τη μελέτη του **πίνακα 1** διαπιστώνεται ότι τα εδαφικά δείγματα P3, P4, A, B, C και D προέρχονται από την ίδια εδαφολογική μονάδα B333/AO1 Aχh. Στα εδάφη αυτά οι τιμές του **pH** κυμαίνονται μεταξύ **5,2** που έχει το εδαφικό δείγμα **P3** και **6,5** που έχει το εδαφικό δείγμα **A**. Οι τιμές του pH στα άλλα εδαφικά δείγματα βρίσκονται μεταξύ των τιμών αυτών. Τα εδαφικά δείγματα **P4** και **D** έχουν την αυτή τιμή pH ίση με **5,9**. Τα υπόλοιπα εδαφικά δείγματα και συγκεκριμένα το εδαφικό δείγμα **B** έχει τιμή pH ίση με **6,2** και το εδαφικό δείγμα **C** έχει τιμή pH ίση με **5,5**.

Από τον **πίνακα 1**, διαπιστώνεται επίσης ότι τα εδαφικά δείγματα **P1** και **P2** προέρχονται από άλλη εδαφολογική μονάδα και συγκεκριμένα την C334/AO1 Aχh. Τα **pH** αυτών των εδαφικών δειγμάτων έχουν τιμές **6,4** και **5,9** αντίστοιχα.

Στον **πίνακα 2** παρατίθενται οι συγκεντρώσεις του Mn σε σχέση με το pH στα δείγματα με εδαφολογική μονάδα B333/AO1 Aχh όπως προσδιορίστηκαν με τις διάφορες μεθόδους και αντίστοιχα στον **πίνακα 3** οι συγκεντρώσεις του Mn σε σχέση με το pH στα δείγματα με εδαφολογική μονάδα C334/AO1 Aχh. Συγκεκριμένα προσδιορίστηκαν οι κατωτέρω μορφές του Mn :

- υδατοδιαλυτό Mn ,
- ανταλλάξιμο Mn.
- Mn στο νερό κορεσμού του εδαφικού πολτού ,
- διαθέσιμο Mn με τη μέθοδο του DTPA ,
- εκχυλιζόμενο Mn με HCl και H₂SO₄ και
- ολικό Mn με τη μέθοδο Aqua Regia.



Πίνακας 1 : Φυσικές και χημικές ιδιότητες των εδαφών

ΕΔΑΦΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ	ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ	ΤΥΠΟΣ ΕΔΑΦΟΥΣ	pH H ₂ O (1:2,5)	pH 0,1M KCl (1:2,5)	pH 0,01M CaCl ₂ (1:2,5)	ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ		CaCO ₃ %	ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΟΥΣΙΑ	ΦΩΣΦΟΡΟΣ (Olsen)	ΑΝΤΑΛΛΑΞΙΜΑ ΚΑΤΙΟΝΤΑ (meq/100gr εδαφ.) ή (cmolc/Kg εδαφ.)				CEC 1M CH ₃ COONH ₄ (pH=7)
						EC μS/cm	ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ				K	Na	Ca	Mg	
P1	C334/AO1 Axh	CL	7,4	6,4	6,7	107	2,1	1,5	17,4	0,95	1,5	8,15	9,7	20,3	
P2	C334/AO1 Axh	CL	7	5,9	6,3	87	2,3	1,3	17,8	0,87	1,3	5,6	9,3	17,07	
P3	B333/AO1 Axh	SIL	6,5	5,2	5,5	59	2,1	0,95	13,2	0,6	0,95	3,45	3,6	8,6	
P4	B333/AO1 Axh	SIL	7,2	5,95	6,2	67	1,8	1,1	60,3	0,63	1,1	4,25	4	9,98	
A	B333/AO1 Axh	SIL	7,7	6,5	7	91	2,2	1,36	21,6	0,91	1,36	7,8	9,1	19,17	
B	B333/AO1 Axh	SIL	7,4	6,2	6,5	74	2,3	1,1	49,6	1,07	1,1	4,25	5,5	11,92	
C	B333/AO1 Axh	SIL	6,8	5,5	6	60	2	0,95	33,2	0,87	0,95	3,6	4,1	9,52	
D	B333/AO1 Axh	SIL	7	5,9	6,2	94	2,1	0,5	20,1	0,8	0,5	3,85	3,7	8,85	
P5	C434/AO1 Axh	CL	8,2	7,1	7,6	121	2,5	2,1	28,8	1,13	2,1	10,3	11,9	25,43	

Πίνακας 2 .Συγκεντρώσεις Μη όπως προσδιορίστηκαν με βάση τις διάφορες μεθόδους σε εδάφη που ανήκουν στην εδαφολογική μονάδα Β333/ΑΟ1 Αχθ.

ΕΔΑΦΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ	ΥΔΑΤΟΔΙΑΛΥΤΟ Μη (H ₂ O)	ΑΝΤΑΛΛΑΞΙΜΟ Μη (1M CH ₃ COONH ₄)	Μη ΣΤΟ ΝΕΡΟ ΚΟΡΕΣΙΜΟΥ ΕΔΑΦΙΚΟΥ ΠΟΛΤΟΥ	ΔΙΑΘΕΣΙΜΟ Μη DTPA	ΕΚΧΥΛΙΖΟΜΕΝΟ Μη ΜΕ HCl - H ₂ SO ₄	ΟΛΙΚΟ Μη (Aqua Regia)
P3	15,55	0,07	0,075	75,600	125,9	764,7
C	3,8	ίχνη	0,083	72,500	172,3	739,3
P4	15,2	0,15	0,011	74,850	133,1	977,2
D	7	41,68	1,2	87,500	239	871,6
B	6,2	ίχνη	0,012	67,000	196,7	805
A	13	ίχνη	0,015	39,800	146,7	926,6
ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ	10,125	6,9	0,23	59,54	168,95	847,4

Πίνακας 3 .Συγκεντρώσεις Μη όπως προσδιορίστηκαν με βάση τις διάφορες μεθόδους σε εδάφη που ανήκουν στην εδαφολογική μονάδα C334/AO1 Axh.

ΕΔΑΦΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ	PH	ΥΔΑΤΟΔΙΑΛΥΤΟ Μη (H2O)	ΑΝΤΑΛΛΑΞΙΜΟ Μη (1M CH3COONH4)	Μη ΣΤΟ ΝΕΡΟ ΚΟΡΕΣΙΜΟΥ ΕΔΑΦΙΚΟΥ ΠΟΛΤΟΥ	ΔΙΑΘΕΣΙΜΟ Μη DTPA	ΕΚΧΥΛΙΖΟΜΕΝΟ Μη ΜΕ HCl - H2SO4	ΟΛΙΚΟ Μη (Aqua Regia)
		μg/g εδάφους (ppm)					
P1	6,4	6,28	2,94	0,24	28,925	139,35	947,825
P2	5,9	5,88	1,93	0,4	50,025	138,55	1057,825
ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ		5,1	2,435	0,32	39,475	138,95	1002,825

Πίνακας 4 .Συγκεντρώσεις Μη όπως προσδιορίστηκαν με βάση τις διάφορες μεθόδους σε εδάφη που ανήκουν στην εδαφολογική μονάδα C434/AO1 Axh.

ΕΔΑΦΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ	PH	ΥΔΑΤΟΔΙΑΛΥΤΟ Μη (H2O)	ΑΝΤΑΛΛΑΞΙΜΟ Μη (1M CH3COONH4)	Μη ΣΤΟ ΝΕΡΟ ΚΟΡΕΣΙΜΟΥ ΕΔΑΦΙΚΟΥ ΠΟΛΤΟΥ	ΔΙΑΘΕΣΙΜΟ Μη DTPA	ΕΚΧΥΛΙΖΟΜΕΝΟ Μη ΜΕ HCl - H2SO4	ΟΛΙΚΟ Μη (Aqua Regia)
		μg/g εδάφους (ppm)					
P5	7,1	3,8	0,1	0,06	27,1	150,4	1346,5

Από την μελέτη των πινάκων 2 και 3 παρατηρούνται τα εξής :

Το εδαφικό δείγμα D της εδαφολογικής μονάδας B333/AO1 Αχ, με pH=5,9 , εμφανίζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση διαθέσιμου Mn (μέθοδος DTPA) μεταξύ των εδαφικών δειγμάτων P3, C, P4, B και A που ανήκουν στην ίδια εδαφολογική μονάδα, ενώ το εδαφικό δείγμα A με εδαφικό pH=6.5 εμφανίζει τη μικρότερη σε διαθέσιμο Mn (πίνακας 2).

Ο μέσος όρος της συγκέντρωσης του διαθέσιμου Mn των εδαφικών δειγμάτων (P3, C, P4, D, B, A) της εδαφολογικής μονάδας B333/AO1 Αχ, είναι 69,54μg/g εδάφους και εμφανίζεται μεγαλύτερος από το μέσο όρο της συγκέντρωσης του διαθέσιμου Mn των εδαφικών δειγμάτων P1 και P2 (πίνακας 3) με pH 6,4 και 5,9 αντίστοιχα που ανήκουν στην εδαφολογική μονάδα C334/AO1 Αχ και που είναι 39,475μg/g εδάφους.

Το εδαφικό δείγμα P3 της εδαφολογικής μονάδας B333/AO1 Αχ, εμφανίζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση υδατοδιαλυτού Mn μεταξύ των εδαφικών δειγμάτων C, P4, D, B και A της ίδιας εδαφολογικής μονάδας, ενώ το εδαφικό δείγμα C εμφανίζει τη μικρότερη συγκέντρωση υδατοδιαλυτού Mn.

Ο μέσος όρος της συγκέντρωσης του υδατοδιαλυτού Mn των εδαφικών δειγμάτων (P3, C, P4, D, B, A) της εδαφολογικής μονάδας B333/AO1 Αχ είναι 10,125μg/g εδάφους και εμφανίζεται μεγαλύτερος από το μέσο όρο της συγκέντρωσης του υδατοδιαλυτού Mn των εδαφικών δειγμάτων P1 και P2 της εδαφολογικής μονάδας C334/AO1 Αχ, που είναι 6,1μg/g εδάφους.

Το εδαφικό δείγμα D της εδαφολογικής μονάδας B333/AO1 Αχ με pH=5,9 εμφανίζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση μαγγανίου στο νερό κορεσμού του εδαφικού πολτού μεταξύ των δειγμάτων P3, C, P4, B και A της ίδιας εδαφολογικής μονάδας, ενώ το εδαφικό δείγμα P4 εμφανίζει τη μικρότερη συγκέντρωση Mn στο νερό κορεσμού του εδαφικού πολτού.

Ο μέσος όρος της συγκέντρωσης του Mn στο νερό κορεσμού του εδαφικού πολτού, των εδαφικών δειγμάτων P3, C, P4, D, B και A της εδαφολογικής μονάδας B333/AO1 Αχ, είναι 0,23μg/g εδάφους και εμφανίζεται **μικρότερος** από το μέσο όρο της συγκέντρωσης του Mn στο νερό κορεσμού του εδαφικού πολτού των εδαφικών δειγμάτων P1 και P2 της εδαφολογικής μονάδας C334/AO1 Αχ, που είναι 0,32μg/g εδάφους σε εδαφικά pH 6,4 και 5,9 αντίστοιχα για κάθε εδαφικό δείγμα.

Όλα τα εδαφικά δείγματα της εδαφολογικής μονάδας B333/AO1 Aχh, με εξαίρεση το εδαφικό δείγμα D που εμφανίζει υψηλή τιμή ανταλλάξιμου Mn (41,68μg/g εδάφους), έχουν ανταλλάξιμο Mn που κυμαίνεται από ίχνη έως 0.11μg/g εδάφους, σε αντίθεση με τα εδαφικά δείγματα P1 και P2 της εδαφολογικής μονάδας C334/AO1 Aχh, που έχουν μεγαλύτερες τιμές σε ανταλλάξιμο Mn με μέσο όρο 2,435μg/g εδάφους.

Το εδαφικό δείγμα D της εδαφολογικής μονάδας B333/AO1 Aχh, εμφανίζει τη μεγαλύτερη ποσότητα Mn που εκχυλίζεται με το διπλό οξύ (HCl - H₂SO₄), σε σχέση με τα εδαφικά δείγματα P3, C, P4, D, B και A της αυτής εδαφολογικής μονάδας. Το εδαφικό δείγμα P3 έχει τη μικρότερη ποσότητα σε Mn (μέθοδος HCl - H₂SO₄).

Ο μέσος όρος της ποσότητας του Mn που εκχυλίζεται με τη μέθοδο των δυο οξέων, είναι για τα εδαφικά δείγματα P3, C, P4, D, B και A της εδαφολογικής μονάδας B333/AO1 Aχh ίσος με 168,95μg/g εδάφους και εμφανίζεται μεγαλύτερος από το μέσο όρο της αντίστοιχης ποσότητας του Mn, στα εδαφικά δείγματα P1 και P2 της εδαφολογικής μονάδας C334/AO1 Aχh, που είναι 138,95μg/g εδάφους.

Από τη μελέτη των πινάκων 2 και 3, προκύπτει ότι το εδαφικό δείγμα P4 της εδαφολογικής μονάδας B333/AO1 Aχh με pH=5,9, εμφανίζει τη μεγαλύτερη ποσότητα ολικού Mn, εκχυλιζόμενου με βασιλικό νερό (Aqua Regia), από την ποσότητα του Mn των εδαφικών δειγμάτων P3, C, P4, D, B και A της ίδιας εδαφολογικής μονάδας. Το εδαφικό δείγμα C, με pH=5,5, έχει τη μικρότερη ποσότητα ολικού Mn.

Ο μέσος όρος της ποσότητας του ολικού Mn στα εδαφικά δείγματα P3, C, P4, D, B και A της εδαφολογικής μονάδας B333/AO1 Aχh είναι ίσος με 847,4μg/g εδάφους και εμφανίζεται μικρότερος από το μέσο όρο (1002,825μg/g εδάφους) της αντίστοιχης ποσότητας του Mn στα εδαφικά δείγματα P1 και P2 της εδαφολογικής μονάδας C334/AO1 Aχh (με pH 6.4 και 5,9 αντίστοιχα).

Στο διάγραμμα 1, παρουσιάζεται η μεταβολή της ποσότητας του διαθέσιμου Mn που εκχυλίστηκε με διάλυμα DTPA σε σχέση με την τιμή του pH στα εδαφικά δείγματα P3, C, P4, D, B και A της εδαφολογικής μονάδας B333/AO1 Aχh. Διαπιστώνεται ότι η συσχέτισή τους είναι χαμηλή ($R^2=0,41$). Αν όμως εξαιρεθούν τα δείγματα D και P4, τότε η συσχέτιση της μεταβολής του διαθέσιμου Mn σε σχέση με την τιμή του pH είναι μεγαλύτερη ($R^2=0,73$)(Διάγραμμα 2). Από το διάγραμμα 2 προκύπτει ότι η ποσότητα του Mn που εκχυλίζεται με DTPA αυξάνεται όσο

ελαττώνεται η τιμή του pH του εδάφους. Αυτό συμφωνεί με τα αποτελέσματα των ερευνητών (Lindsay 1972, D.L Norwell 1973).

Στο διάγραμμα 3, παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του υδατοδιαλυτού Mn σε σχέση με την τιμή του pH, στα εδαφικά δείγματα P3, C, P4, D, B και A της εδαφολογικής μονάδας B333/AO1 Aχh. Από το διάγραμμα αυτό προκύπτει ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ του υδατοδιαλυτού Mn και της τιμής του pH για τα συγκεκριμένα εδαφικά δείγματα.

Στο διάγραμμα 4, παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του Mn στο νερό κορεσμού του εδαφικού πολτού σε σχέση με τις τιμές του pH στα εδαφικά δείγματα P3, C, P4, B και A της εδαφολογικής μονάδας B333/AO1 Aχh. Παρατηρούμε ότι η συσχέτιση της συγκέντρωσης του Mn και της τιμής του pH είναι ίση με $R^2=0,73$. Η συγκέντρωση του Mn στο νερό κορεσμού του εδαφικού πολτού, θεωρείται ότι προσεγγίζει την ποσότητα του Mn στο εδαφικό διάλυμα (Moss, 1952). Από το διάγραμμα 4, προκύπτει ότι η ποσότητα του Mn η οποία βρίσκεται στο εδαφικό διάλυμα, αυξάνεται όσο ελαττώνεται η τιμή του εδαφικού pH.

Στο διάγραμμα 5, παρουσιάζεται η μεταβολή της ποσότητας του Mn που εκχυλίζεται με βασιλικό νερό (Aqua Regia) σε σχέση με τις τιμές του pH στα εδαφικά δείγματα P3, C, D, B και A της εδαφολογικής μονάδας B333/AO1 Aχh. Η σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης του Mn με τις τιμές του pH εμφανίζεται ως $R^2=0,66$. Η ποσότητα του Mn που εκχυλίζεται με το βασιλικό νερό, αντιστοιχεί στην ολική ποσότητα του Mn που περιέχεται στο έδαφος. Επομένως, η ποσότητα αυτή του Mn περιλαμβάνει την υδατοδιαλυτή, την ανταλλάξιμη και τη διαθέσιμη μορφή του. Επίσης, περιλαμβάνει την ποσότητα του Mn που είναι δεσμευμένη στην οργανική ουσία (χουμικά και φουλβικά οξέα) καθώς και την ποσότητα του Mn που είναι δεσμευμένη στα ορυκτά και τα εδαφικά κolloειδή.

Στο διάγραμμα 6, παρουσιάζεται η συσχέτιση μεταξύ του διαθέσιμου Mn που εκχυλίζεται με το διάλυμα DTPA και του υδατοδιαλυτού Mn στα εδαφικά δείγματα P3, C, P4, B και A της εδαφολογικής μονάδας B333/AO1 Aχh. Διαπιστώνεται ότι δεν υφίσταται συσχέτιση.

Στο διάγραμμα 7, παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ του διαθέσιμου Mn που εκχυλίζεται με το διάλυμα DTPA και του Mn στο νερό κορεσμού του εδαφικού πολτού στα εδαφικά δείγματα P3, C, P4, B και A της εδαφολογικής μονάδας B333/AO1 Aχh. Από τη στατιστική ανάλυση προκύπτει ότι $R^2=0,33$. Αν θεωρήσουμε ότι η

συγκέντρωση του Mn στο νερό κορεσμού του εδαφικού πολτού προσεγγίζει τη συγκέντρωση του Mn στο εδαφικό διάλυμα, η συσχέτιση με την ποσότητα του Mn που εκχυλίζεται με DTPA αναμένονταν μεγαλύτερη, Η χαμηλή συσχέτιση που παρουσιάζεται στα συγκεκριμένα εδαφικά δείγματα πιθανώς οφείλεται στο γεγονός ότι η φυγοκέντρωση του εδαφικού πολτού πραγματοποιήθηκε σε χαμηλές στροφές.

Στο διάγραμμα 8. παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ του διαθέσιμου Mn που εκχυλίζεται με DTPA και του ολικού Mn που εκχυλίζεται με το βασιλικό νερό (Aqua Regia) στα εδαφικά δείγματα P3, C, P4, B και A της εδαφολογικής μονάδας B333/AO1 Axh. Η σχέση αυτή είναι χαμηλή. Αυτό ήταν αναμενόμενο επειδή το βασιλικό νερό εκχυλίζει το σύνολο της ποσότητας του Mn, ενώ το διάλυμα DTPA εκχυλίζει μόνο την ποσότητα του Mn που είναι διαθέσιμη στα φυτά.

Στο διάγραμμα 9. παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης του Mn στο νερό κορεσμού του εδαφικού πολτού και του υδατοδιαλυτού Mn στα εδαφικά δείγματα P3, C, P4, B και A της εδαφολογικής μονάδας B333/AO1 Axh. Η σχέση αυτή εμφανίζεται πολύ χαμηλή.

Στα διαγράμματα 10 έως 15, παρουσιάζονται τα ιστογράμματα των διαφόρων μορφών του Mn στα εδαφικά δείγματα P3, C, P4, B και A της εδαφολογικής μονάδας B333/AO1 Axh.

Από τη μελέτη των διαγραμμάτων 10 έως και 15, διαπιστώνεται ότι το μεγαλύτερο ποσοστό της συγκέντρωσης του ολικού Mn, αντιστοιχεί στο Mn που εκχυλίζεται με τη μέθοδο των δυο οξέων (HCl - H₂SO₄), κατόπιν ακολουθεί το Mn που εκχυλίζεται με DTPA και τέλος το υδατοδιαλυτό Mn.

Τα ποσοστά της συγκέντρωσης του Mn στο νερό κορεσμού του εδαφικού πολτού, καθώς και της συγκέντρωσης του ανταλλάξιμου Mn που αντιστοιχούν στη συγκέντρωση του ολικού Mn, εμφανίζουν μικρά ποσοστά σε σχέση με τις άλλες μορφές του Mn.

Συγκεκριμένα, τα ποσοστά της συγκέντρωσης του Mn που εκχυλίζονται με HCl - H₂SO₄ ,κυμαίνονται από 13,6% που εμφανίζει το εδαφικό δείγμα P4 έως 27,5% που εμφανίζει το εδαφικό δείγμα D.

Τα ποσοστά της συγκέντρωσης του Mn που εκχυλίζονται με DTPA κυμαίνονται από 7,65% που εμφανίζει το εδαφικό δείγμα P4 έως 10% που εμφανίζει το εδαφικό δείγμα D.

Τα ποσοστά της συγκέντρωσης του υδατοδιαλυτού Μn κυμαίνονται από 0,51% που εμφανίζει το εδαφικό δείγμα C έως 2% που εμφανίζει το εδαφικό δείγμα P3.

Τα ποσοστά της συγκέντρωσης του ανταλλάξιμου Μn κυμαίνονται από μηδενικά ποσοστά στο δείγμα C έως 4,8% που εμφανίζει το εδαφικό δείγμα D.

Τέλος, τα ποσοστά της συγκέντρωσης του Μn στο νερό κορεσμού του εδαφικού πολτού είναι επίσης μικρά και κυμαίνονται από 0,009% που εμφανίζει το εδαφικό δείγμα P3 έως 0,13% που εμφανίζει το εδαφικό δείγμα D.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από όσα συζητήθηκαν προηγουμένως, προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα :

- Τα εδάφη των εδαφικών δειγμάτων P4, D και A της εδαφολογικής μονάδας B333/AO1 Aχh, με pH 5,9 , 5,9 και 6,5 αντίστοιχα, έχουν μεγαλύτερες ποσότητες διαθέσιμου Μn, εκχυλισμένου με DTPA, σε σχέση με τα εδάφη των εδαφικών δειγμάτων P1 και P2 της εδαφολογικής μονάδας C334/AO1 Aχh, αν και έχουν περίπου τις αυτές τιμές pH 6,4 και 5,9 αντίστοιχα.
- Τα εδάφη των εδαφικών δειγμάτων P3, P4, D, B και A της εδαφολογικής μονάδας B333/AO1 Aχh, εμφανίζουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις υδατοδιαλυτού Μn από τις συγκεντρώσεις του υδατοδιαλυτού Μn στα εδάφη των εδαφικών δειγμάτων P1 και P2 της εδαφολογικής μονάδας C334/AO1 Aχh.
- Τα εδάφη των εδαφικών δειγμάτων P1 και P2 της εδαφολογικής μονάδας C334/AO1 Aχh, με pH 6,4 και 5,9 αντίστοιχα, εμφανίζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις Μn στο νερό κορεσμού του εδαφικού πολτού, σε σχέση με τα εδάφη των εδαφικών δειγμάτων P4, B και A της εδαφολογικής μονάδας B333/AO1 Aχh, που έχουν παρόμοιες τιμές pH και συγκεκριμένα 5,9 , 6,2 και 6,5 αντίστοιχα.
- Όλα τα εδάφη της εδαφολογικής μονάδας B333/AO1 Aχh, με εξαίρεση το εδαφικό δείγμα D που παρουσιάζει ιδιαίτερα υψηλή τιμή σε ανταλλάξιμο Μn, εμφανίζουν

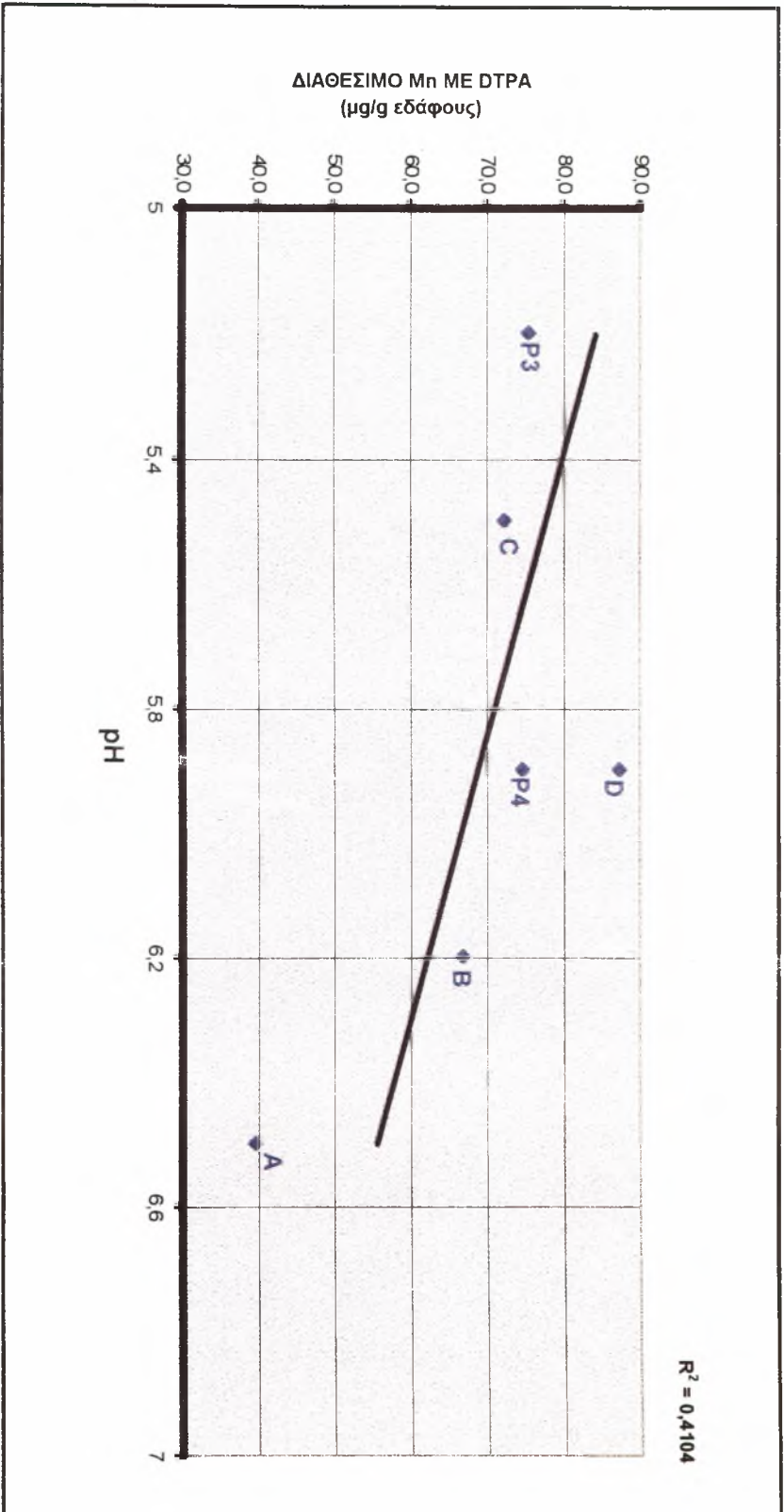
μικρότερες ποσότητες ανταλλάξιμου Mn^{2+} σε σχέση με τα εδάφη των εδαφικών δειγμάτων P1 και P2 της εδαφολογικής μονάδας C334/AO1 Αχ.

- Τέλος, τα εδάφη των εδαφικών δειγμάτων P1 και P2 της εδαφολογικής μονάδας C334/AO1 Αχ με pH 6,4 και 5,9 αντίστοιχα, εμφανίζουν υψηλότερες ποσότητες ολικού Mn , εκχυλισμένου με Aqua Regia, σε σχέση με τα εδάφη των εδαφικών δειγμάτων P4, D και A της εδαφολογικής μονάδας B333/AO1 Αχ, με παρόμοιες τιμές εδαφικού pH ίσες με 5,9 , 5,9 και 6,5 αντίστοιχα.

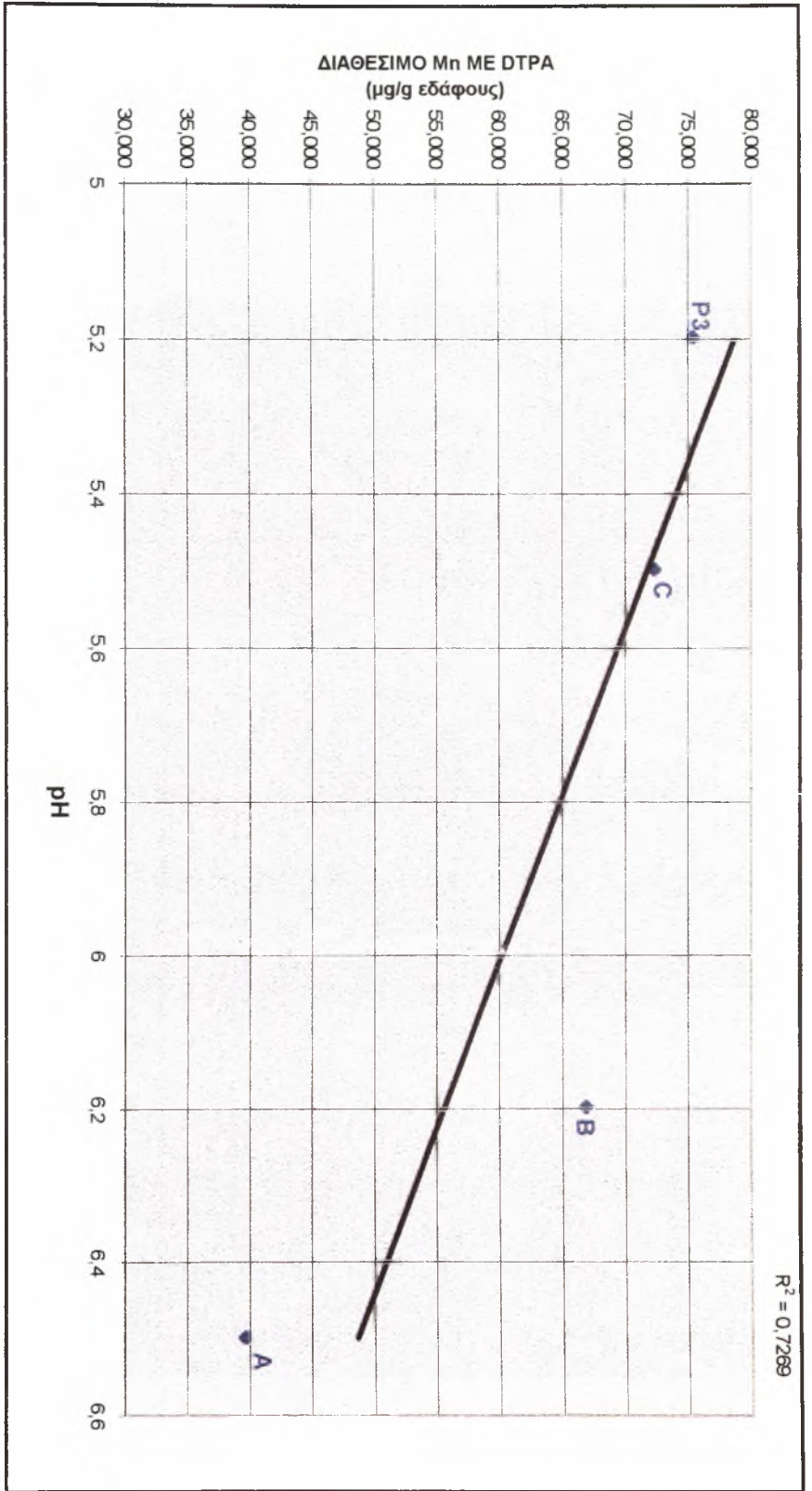
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Kim, H. Tan. (1996), "*Soil Preparation And Analysis*". Marcel Dekker. Inc.
2. Μήτσιος, Ι. Κ. (1999), "*Εδαφολογία*". Πανεπιστημιακές εκδόσεις Θεσσαλίας.
3. Page, A.L., Miller, R.H., and Neeney, D.R., (1982), "*Methods Of Soil Analysis Part 2 - Chemical And Microbiological Properties*", second edition. American Society Of Agronomy, Inc. Soil Science Society Of America, Inc.
4. Paul, E.A., and Clark, F.E., (1989), "*Soil Microbiology And Biochemistry*". Academic Press. Inc.
5. Tisdale, L.S., Nelson, W.L., Beaton, J.D., (1985), "*Soil Fertility And Fertilizers*", fourth edition. Macmillan Publishing Company.
6. Tisdale, L.S., Nelson, W.L., Beaton, J.D., Havlin, J.L., (1993), "*Soil Fertility And Fertilizers*", fifth edition. Macmillan Publishing Company.
7. ISO Standards Compendium, "*Environment Soil Quality*", (1994), first edition.

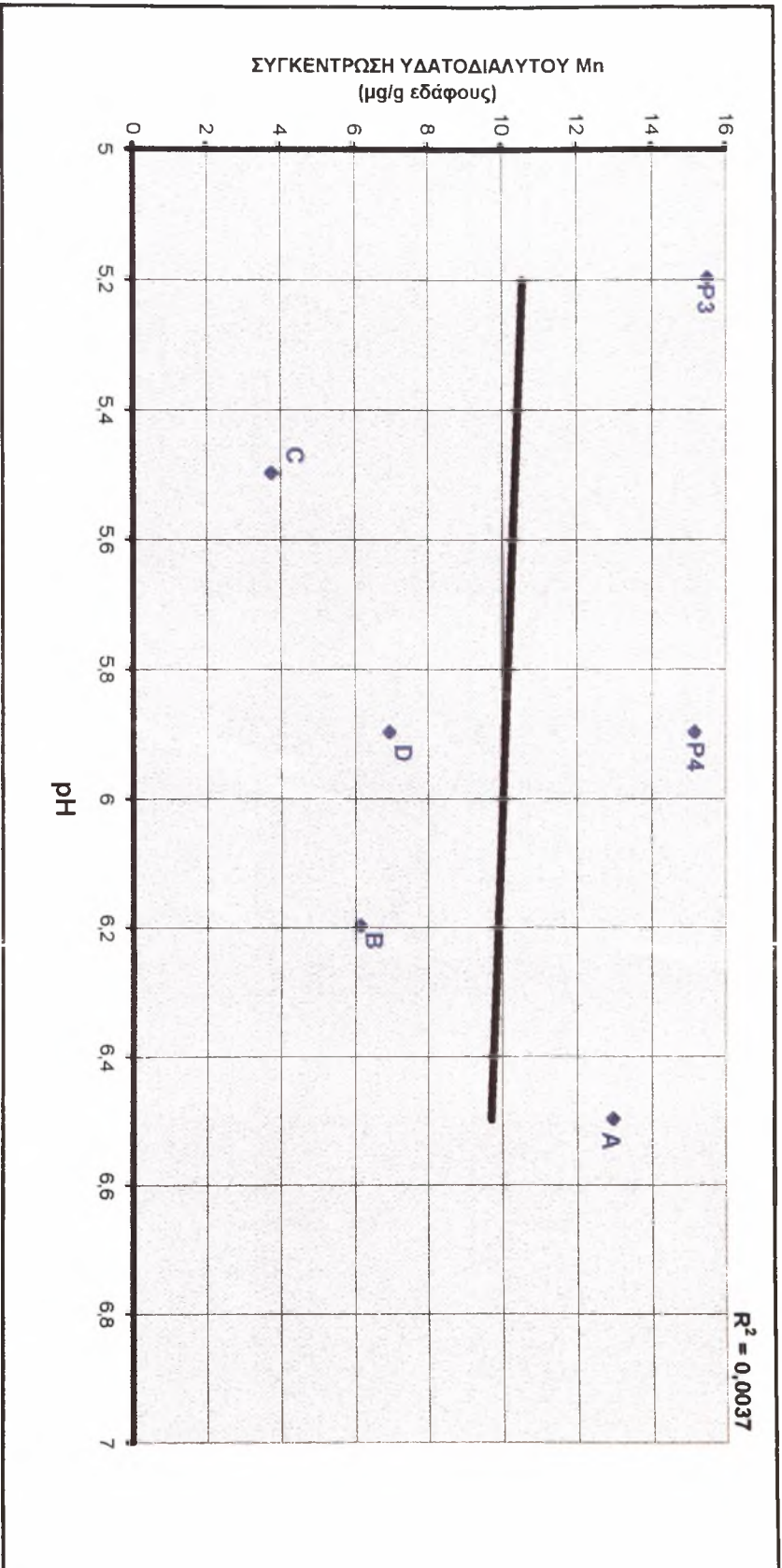
6. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



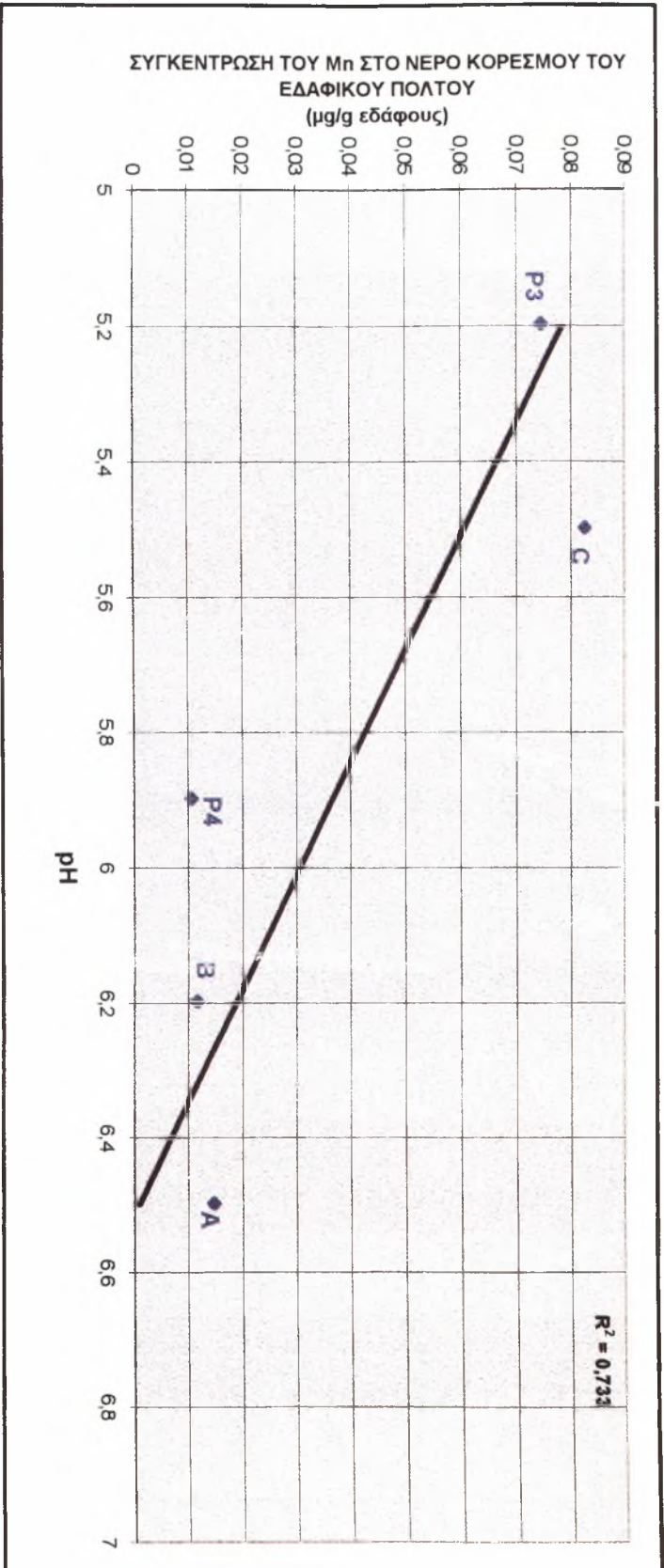
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1. Η μεταβολή της ποσότητας του διαθέσιμου Mn (DTPA) σε σχέση με το pH στα εδαφικά δείγματα P3, C, P4, D, B και A της εδαφολογικής μονάδας B333/AO1 Axh.



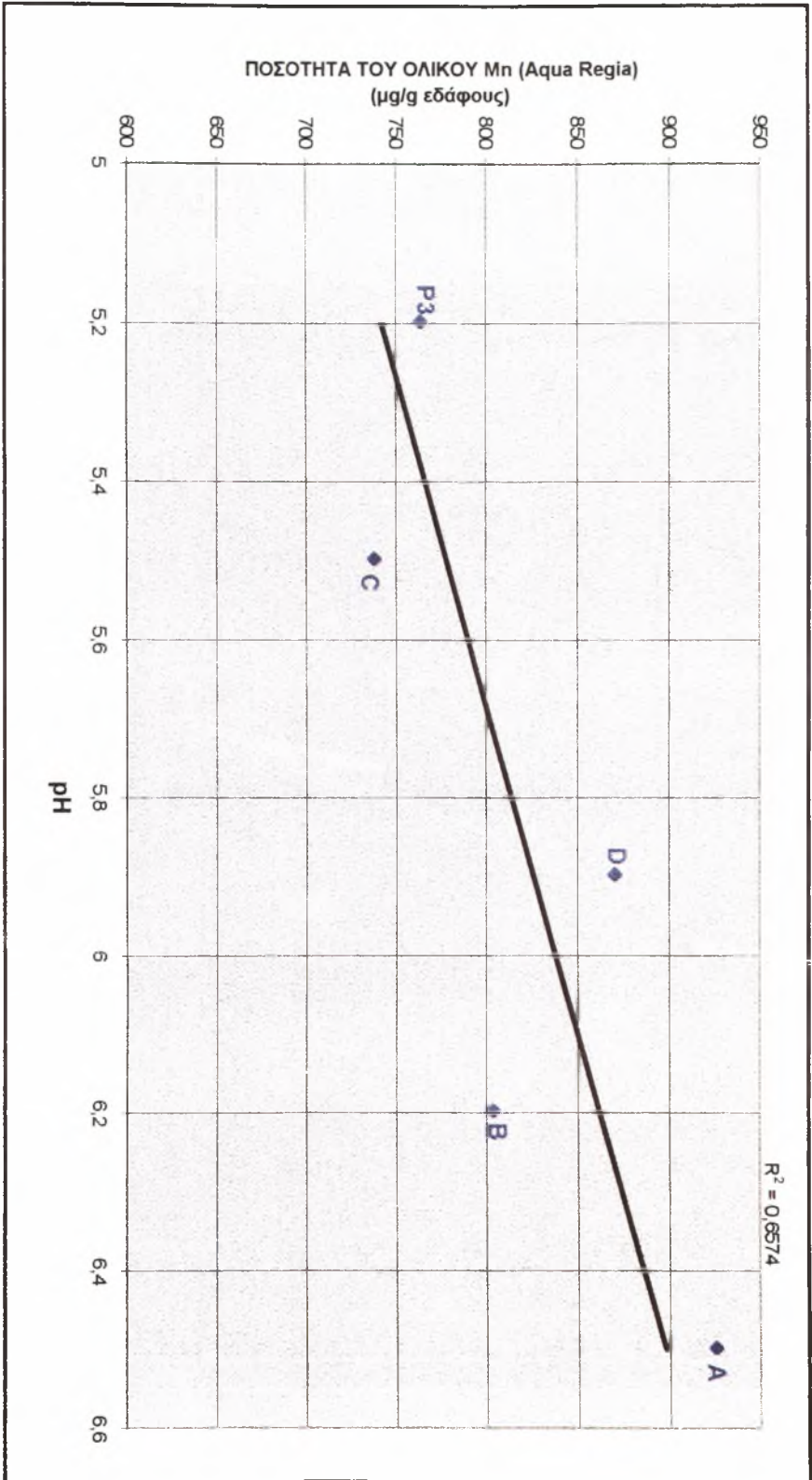
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2. Η μεταβολή της ποσότητας του διαθέσιμου Μn (DTPA) σε σχέση με το pH στα εδαφικά δείγματα P3, C, B και A της εδαφολογικής μονάδας B333/A01 Ακη



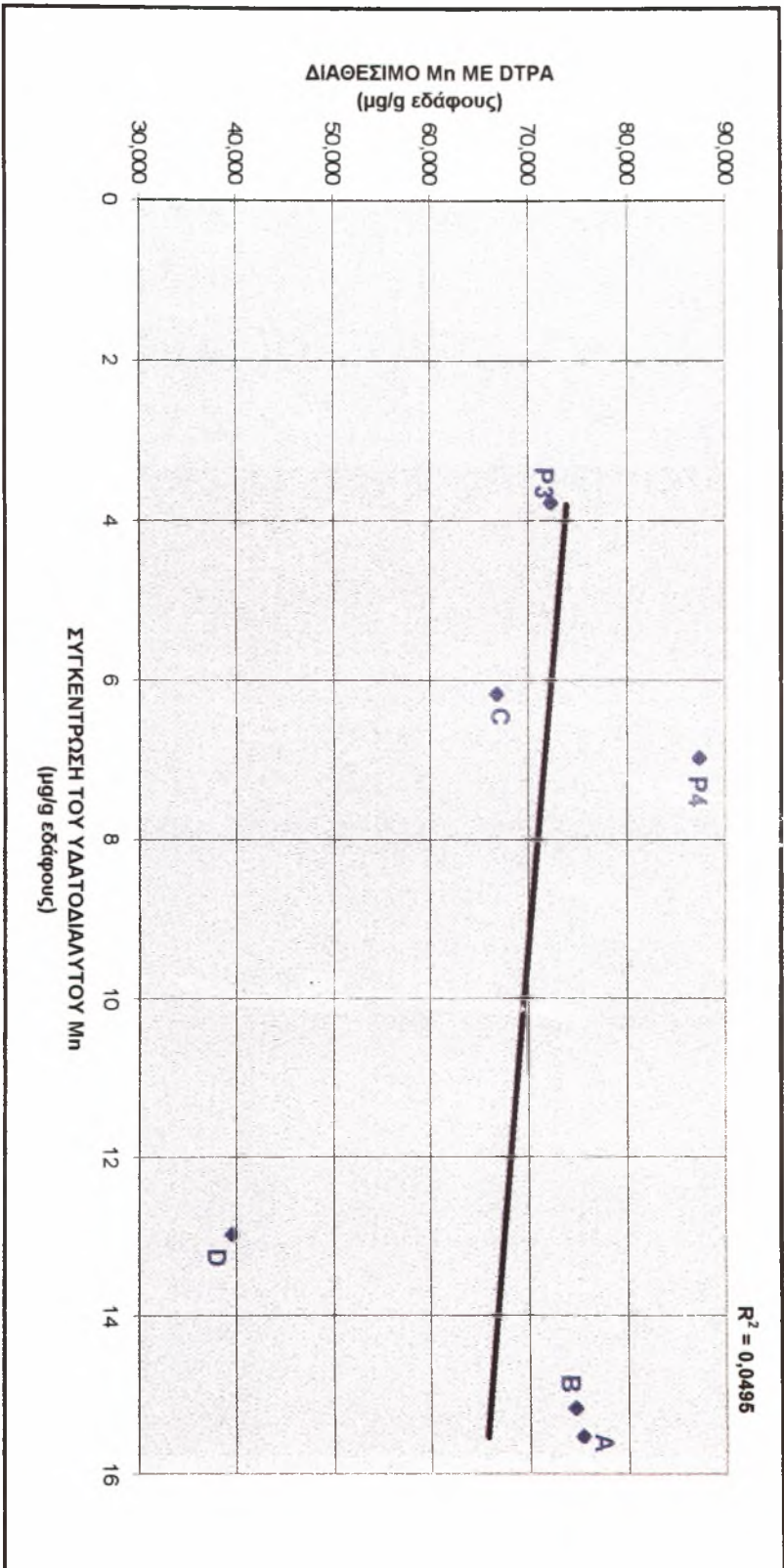
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3. Η μεταβολή της συγκέντρωσης του υδατοδιαλυτού Μn σε σχέση με το pH στα εδαφικά δείγματα P3, C, P4, D, B και A της εδαφολογικής μονάδας B333/A01 Αχλ.



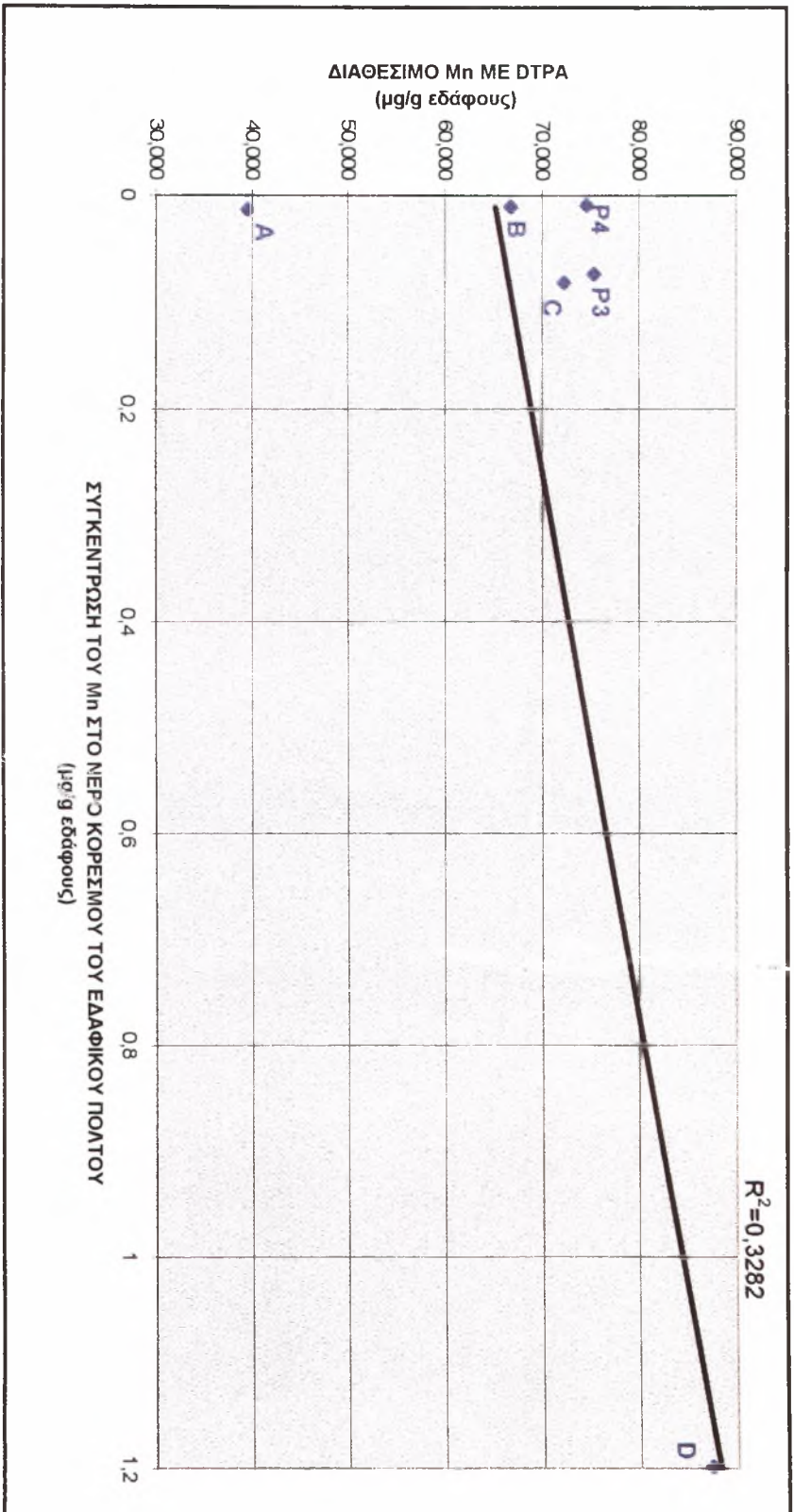
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4. Η μεταβολή της συγκέντρωσης του Μn στο νερό κορεσμού του εδαφικού πολτού σε σχέση με τις τιμές του pH των εδαφικών δειγμάτων P3, C, P4, B και A της εδαφολογικής μονάδας B333/A01 Αχh.



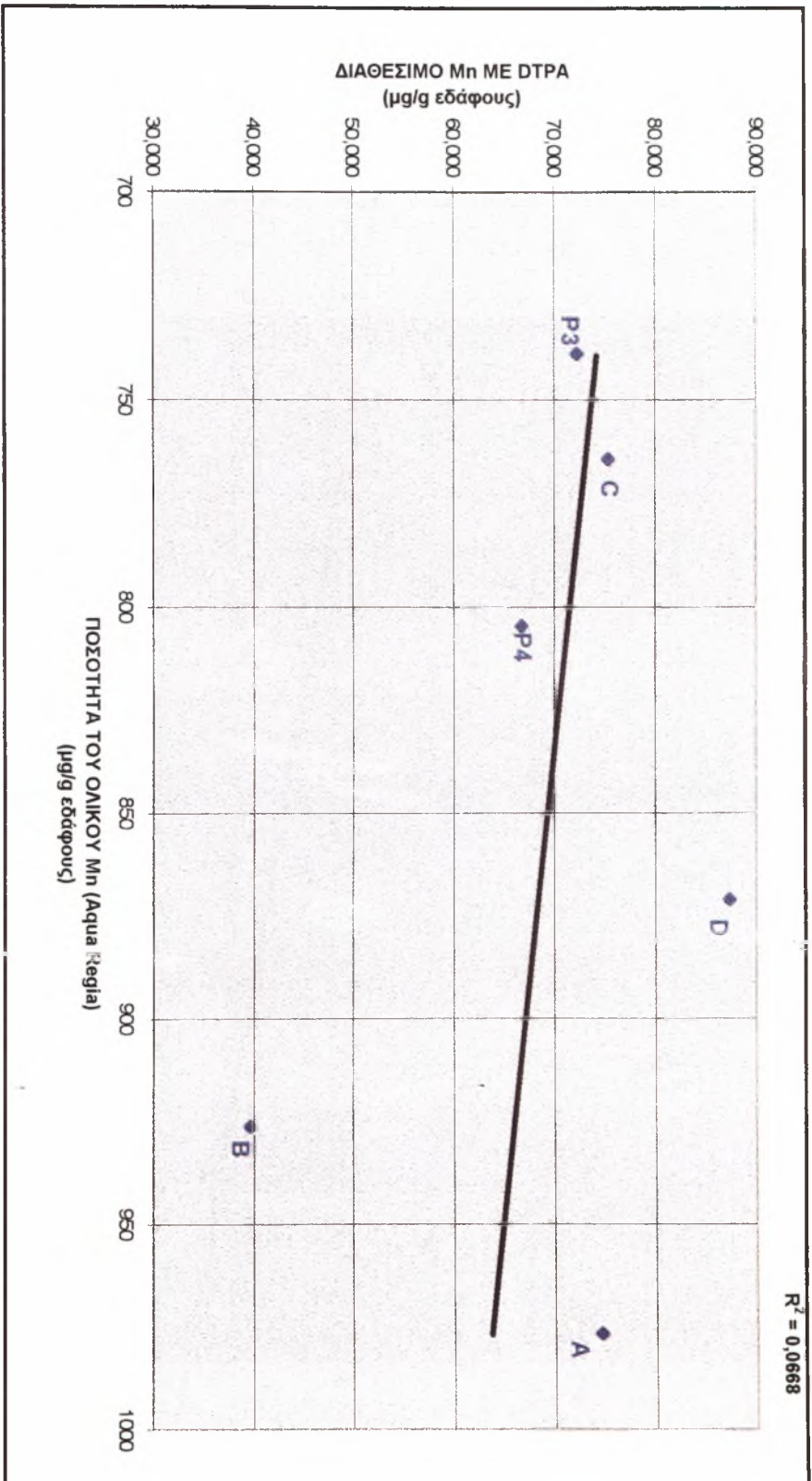
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5. Η μεταβολή της ποσότητας του ολικού Μn (Aqua Regia) σε σχέση με τις τιμές του Ph στα εδαφικά δείγματα P3, C, D, B και A της εδαφολογικής μονάδας B333/AO1 Axh.



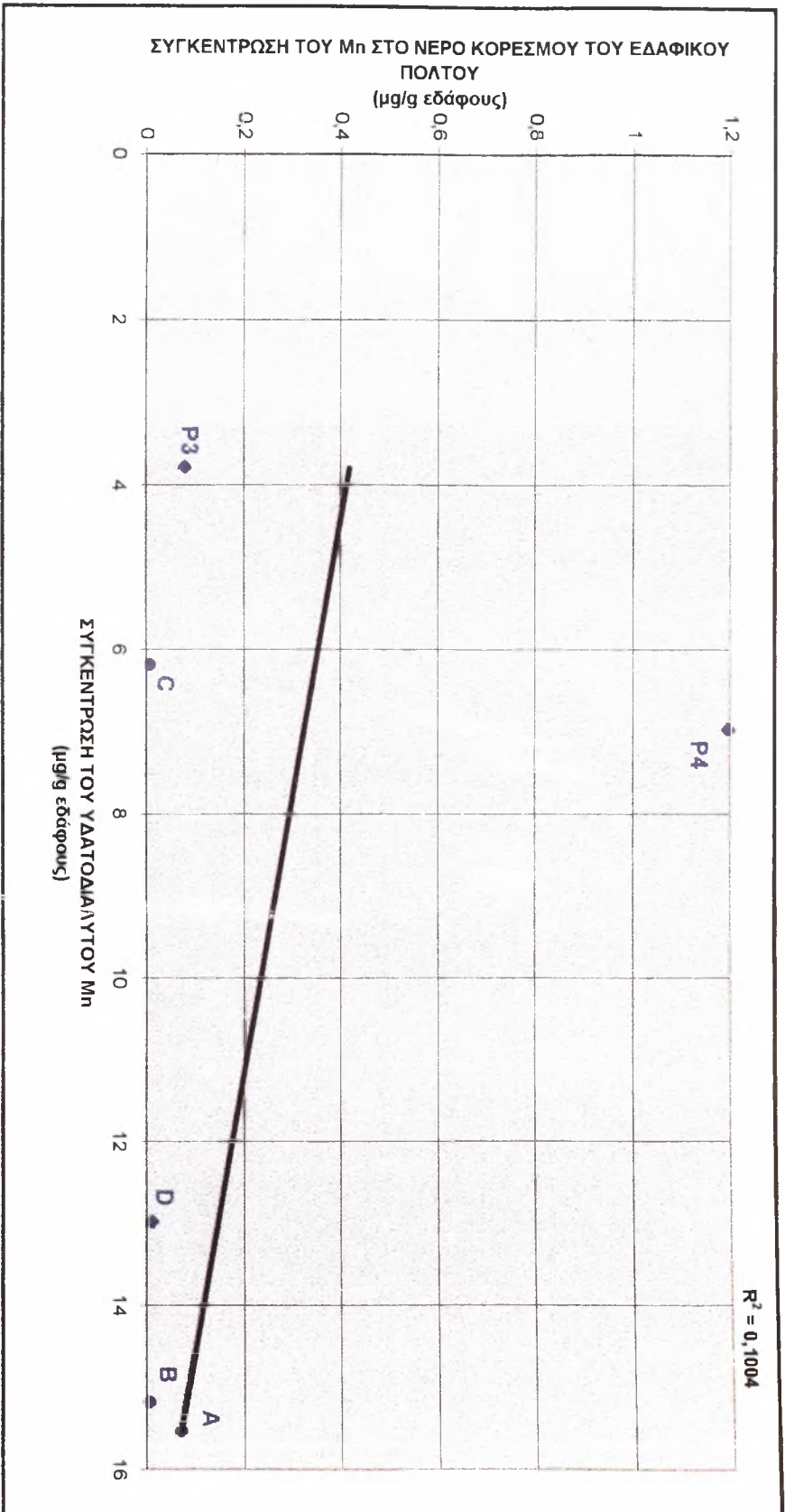
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6. Η σχέση μεταξύ του διαθέσιμου Μn (DTPA) και του υδατοδιαλυτού Μn στα εδαφικά δείγματα P3, C, P4, D, B και A της εδαφολογικής μονάδας B333/A01 Αχλ.



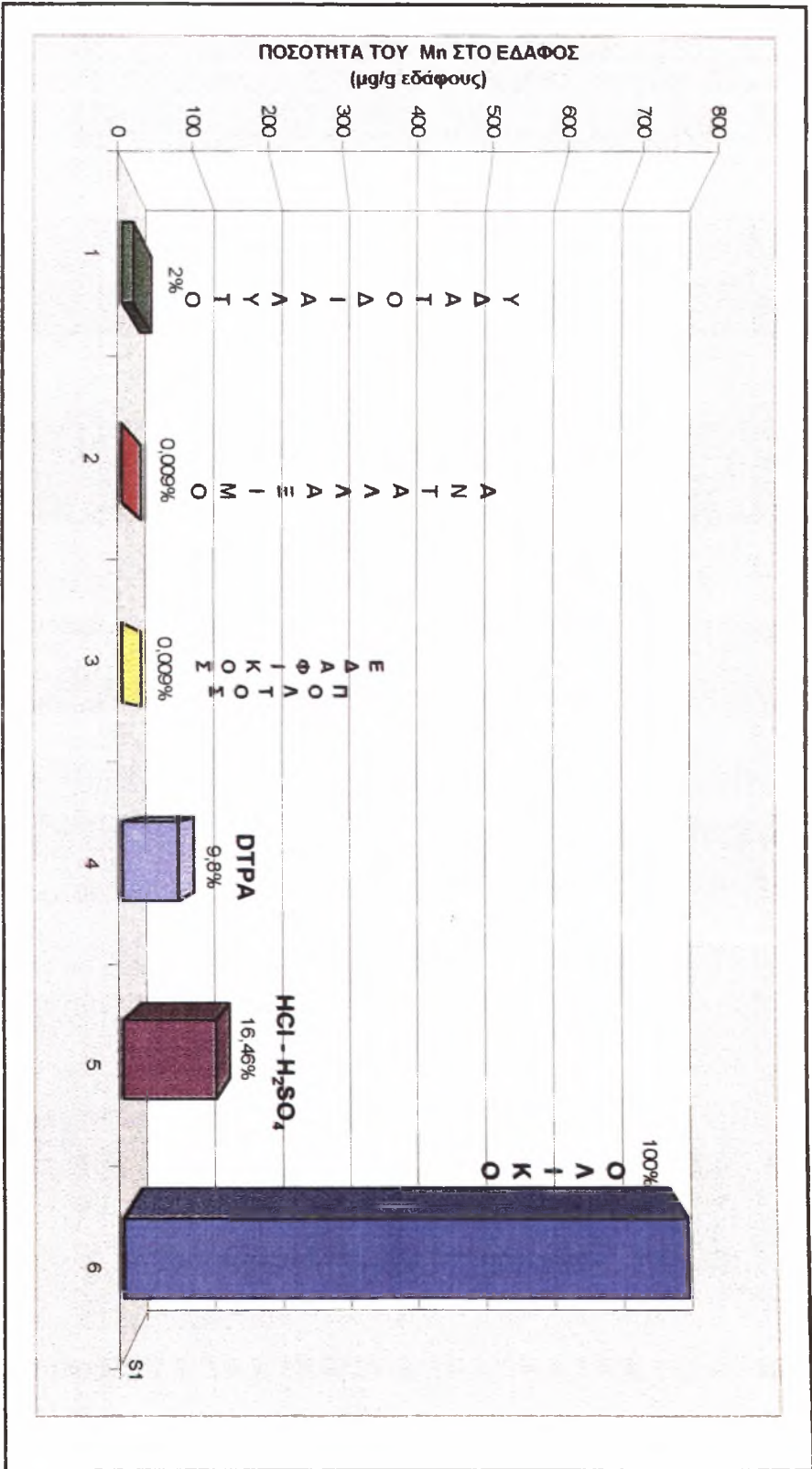
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7. Η σχέση μεταξύ του διαθέσιμου Μn (DTPA) και του Μn στο νερό κορεσμού του εδαφικού πολτού στα εδαφικά δείγματα P3, C, P4, D, B και A της εδαφολογικής μονάδας B333/A01 Αχλ.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8. Η σχέση μεταξύ του διαθέσιμου Μn (DTPA) και του ολικού Μn (Aqua Regia) στα εδαφικά δείγματα P3, C, P4, D, B και A της εδαφολογικής μονάδας B333/A01 Axh.

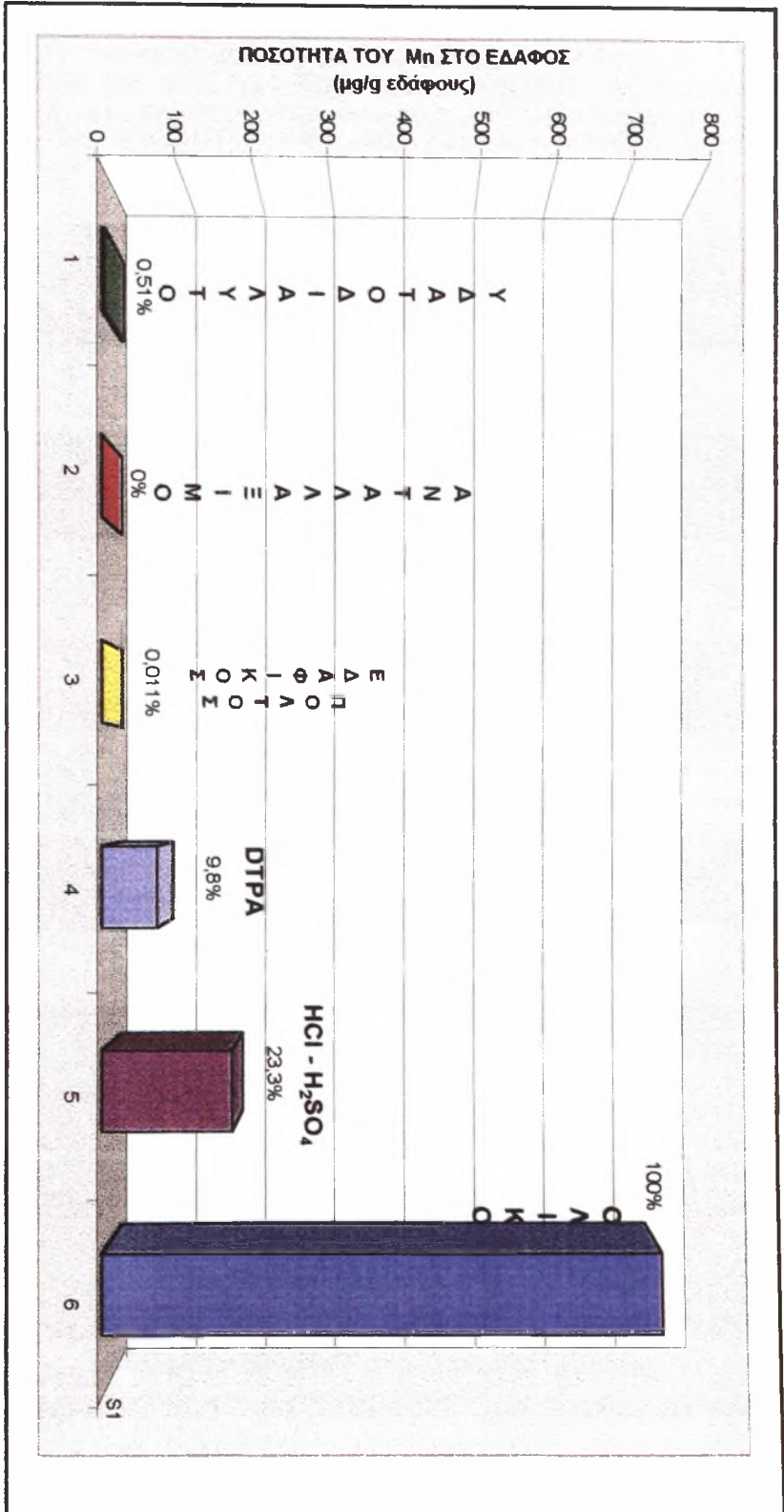


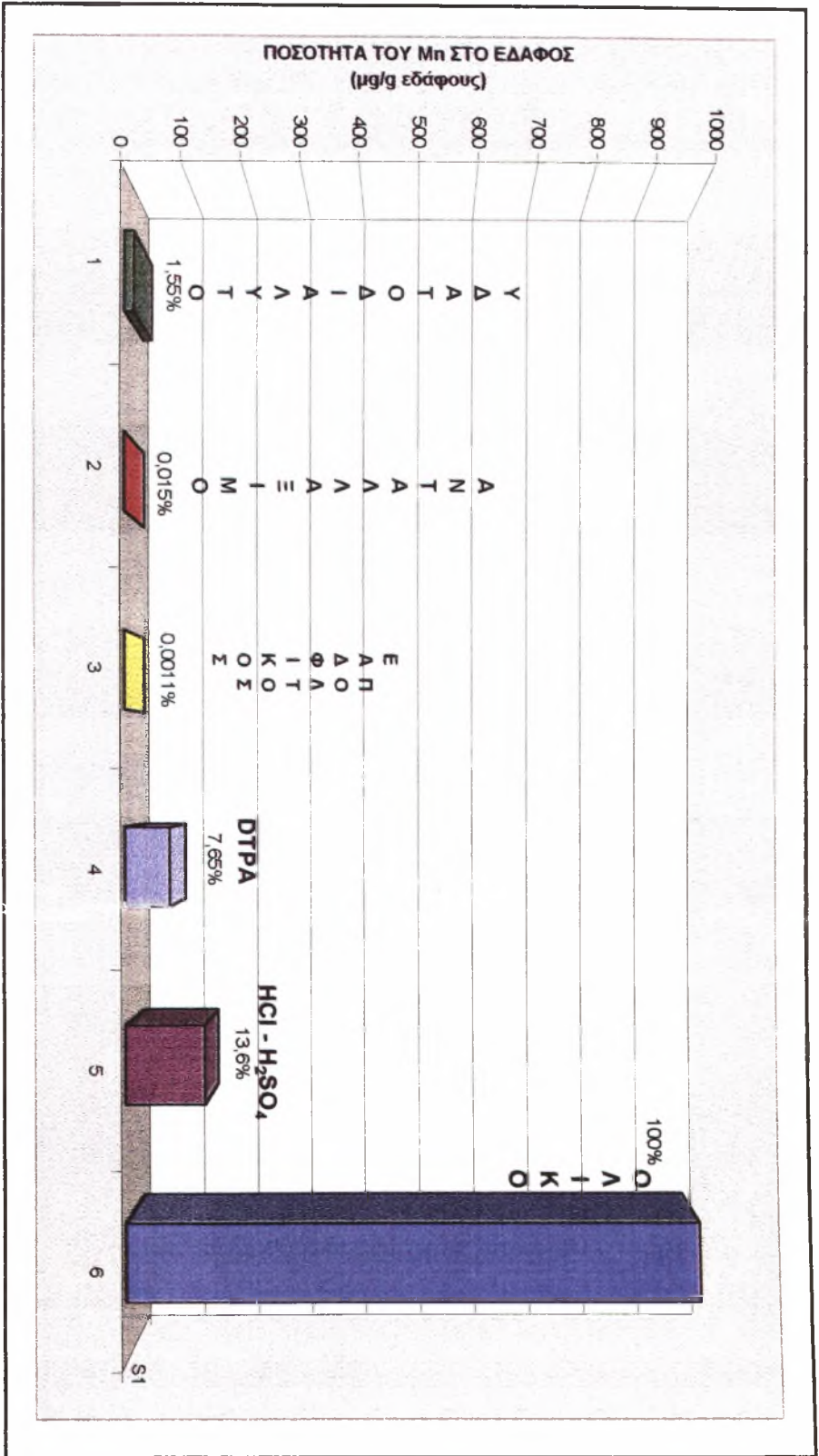
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9. Η σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων του Mn στο νερό κορεσμού του εδαφικού πόλτου και του υδατοδιαλυτού Mn στα εδαφικά δείγματα P3, C, P4, D, B και A τις εδαφολογικής μονάδας B333/A01 Aχh.



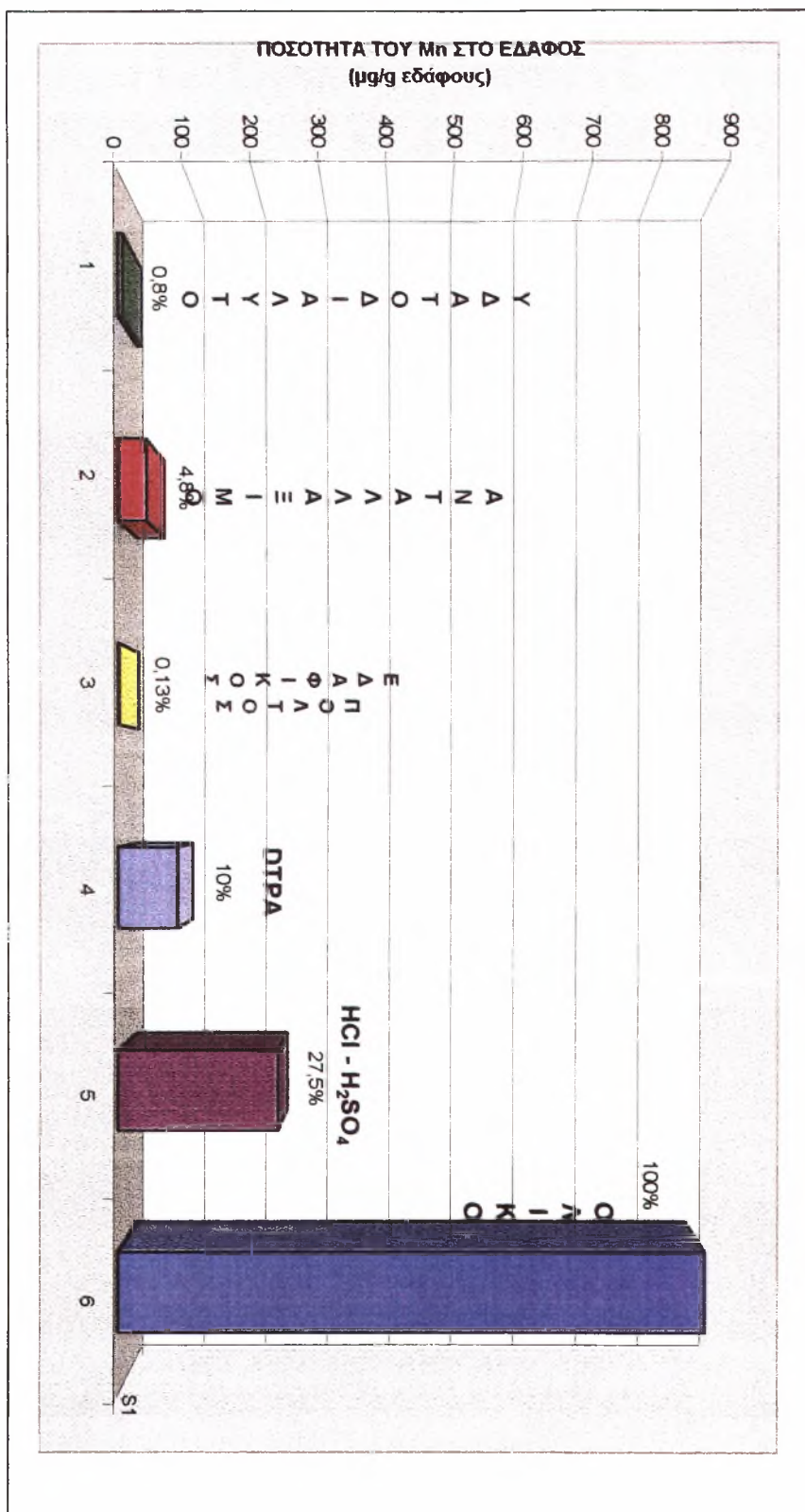
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10. Ιστογράμματα των διαφόρων μορφών του Μn στο εδαφικό δείγμα Ρ3 της εδαφολογικής μονάδας Β333/Α01 Αχλ.

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 11. Ισογράμματα των διαφόρων μορφών του Μn στο εδαφικό δείγμα C της εδαφολογικής μονάδας Β333/Α01 Αχh

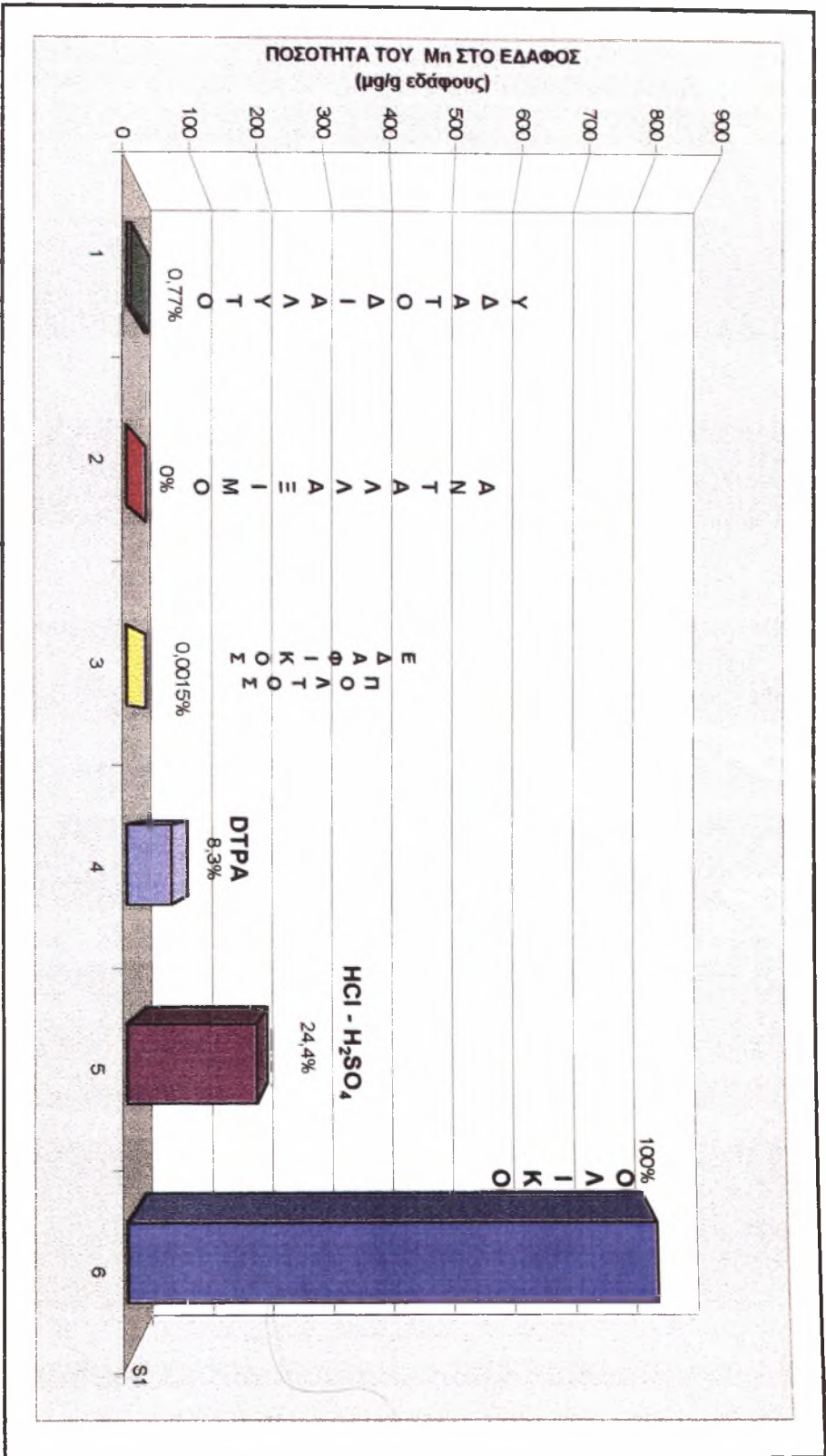




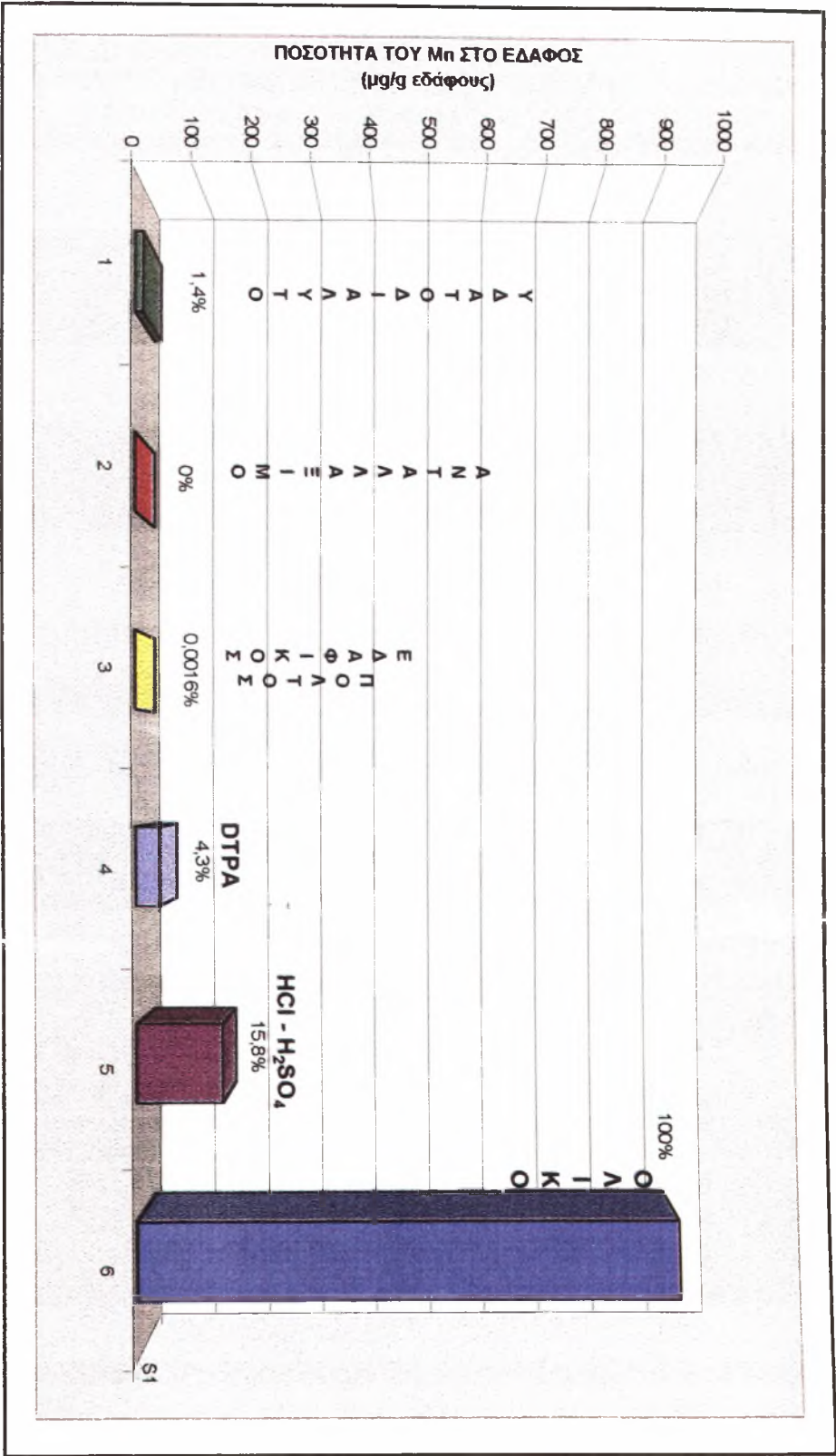
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 12. Ιστογράμματα των διαφόρων μορφών του Μn στο εδαφικό δείγμα 94 της εδαφολογικής μονάδας Β333/Α01 Αχλ.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 13. Ιστογράμματα των διαφόρων μορφών του Μη στο εδαφικό δείγμα D της εδαφολογικής μονάδας B333/ΑΟΙ Αχθ.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 14. Ιστογράμματα των διαφόρων μορφών του Μn στο εδαφικό δείγμα Β της εδαφολογικής μονάδας Β333/Α01 Αχθ



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 15. Ισογράμματα των διαφόρων μορφών του Μn στο εδαφικό δείγμα Α της εδαφολογικής μονάδας Β333/ΑΟΙ Αχθ.

