



ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
& ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Αριθμ. Πρωτοκ. 995
Ημερομηνία 21-10-09

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

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

<< Μελέτη της προσρόφησης καδμίου από Ζεόλιθο >>



Φουντούλη Αναστασία

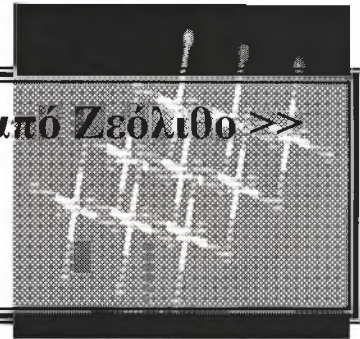
ΒΟΛΟΣ 2009



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

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

<< Μελέτη της προσρόφησης καδμίου από Ζεόλιθο >>



Φουντούλη Αναστασί

ΒΟΛΟΣ 2009



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

Αριθ. Εισ.: 7908/1
Ημερ. Εισ.: 09-12-2009
Δωρεά: Συγγραφέας
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ - ΦΠΑΠ
2009
ΦΟΥ

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

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ : ΦΟΥΝΤΟΥΛΗ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ

«Μελέτη της προσρόφησης καδμίου από Ζεόλιθο»

Η τριμελής επιτροπή αποτελείται από τους :

**Α. Δημήρκου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Πανεπιστημίου Θεσσαλίας,
Επιβλέπουσα Καθηγήτρια**

Δρ. Δαναλάτο Νικ, Καθηγητής Πανεπιστημίου Θεσσαλίας

Δρ. Γκόλια Ε.Ε., μέλος Συμβουλευτικής Επιτροπής, Διδάσκουσα με Π.Δ. 407/80

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

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

Θερμά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ.Δαναλάτο Νικόλαο, μέλος Συμβουλευτικής Επιτροπής, καθηγητή για την πολύτιμη και ουσιαστική βοήθεια που μου παρείχε όλα αυτά χρόνια με τη διδασκαλία, καθώς και για τις σημαντικές διορθώσεις και επισημάνσεις που ήταν απαραίτητες για την ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής.

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

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συναδέλφους μου Κακαβικάκη Γεώργιο και Τζαβάρα Σαββίνα, για όλη τους την βοήθεια και συμπαράσταση κατά την πραγματοποίηση των εργαστηριακών ερευνών, αλλά και κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

**Στην οικογένεια μου, που μου συμπαραστέκεται τόσα χρόνια, σε ότι
και αν κάνω...**

Περίληψη

Στην παρούσα πτυχιακή διατριβή, μελετήθηκε η συμπεριφορά ορισμένων φυσικών υλικών ως βελτιωτικών ρυπασμένων εδαφών από βαρέα μέταλλα και συγκεκριμένα από κάδμιο. Για το σκοπό αυτό ως φυσικό υλικό χρησιμοποιήθηκε ο ζεόλιθος. Ο ζεόλιθος παρασκευάστηκε υπό ορισμένες συνθήκες στο εργαστήριο.

Για κάθε υλικό μελετήθηκε η συμπεριφορά τους σε πειράματα προσρόφησης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις του κατιόντος, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη και σε διαφορετικά PH .

Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν 5 διαφορετικές συγκεντρώσεις κατιόντος, συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη 0,1M και 0,01M KCl και έξι διαφορετικά PH 4, 5, 6, 7, 8 και 9. Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων του καδμίου που προσροφήθηκε από το ζεόλιθο, πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα.

Από την παραπάνω μελέτη προέκυψε ότι το κάδμιο προσροφάτε αρκετά ικανοποιητικά.

Για αυτό το λόγο τα υλικά αυτά θα πρέπει να χρησιμοποιούνται υπό προϋποθέσεις στην περίπτωση βελτίωσης ρυπασμένων εδαφών από κάδμιο, όπου θα λαμβάνονται υπόψη οι αρχικές συγκεντρώσεις του καδμίου στο έδαφος και οι τελικές συγκεντρώσεις τις οποίες επιθυμούμε να επιτύχουμε για το απορρυπασμένο έδαφος.

Εισαγωγή

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

Ο ζεόλιθος είναι φυσικό υλικό που απαντάται σε μεγάλη συχνότητα στη φύση, τόσο ως ορυκτό αλλά και σαν συστατικό του εδάφους.

Η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων και γενικά των κατιόντων σε ένα υλικό, εξαρτάται από τη συγκέντρωση του βαρέος μετάλλου, το PH, την κατιονική ισχύ του διαλύματος καθώς και την φάση του προσροφηθέντος ιόντος.

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της προσρόφησης από το ζεόλιθο, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις καδμίου, ηλεκτρολύτη και σε διαφορετικά PH με σκοπό την αξιολόγηση των υλικών αυτών ως βελτιωτικά σε εδάφη ρυπασμένων με κάδμιο.

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

1.1.1 Δομή

Το κύριο δομικό στοιχείο των ζεόλιθων είναι ένα τετραεδρικό από τέσσερα οξυγόνα που περιστοιχίζουν ένα μικρό άτομο πυριτίου ή αργιλίου. Το δομικό πλέγμα των ζεόλιθων συνίσταται από τετράεδρα SiO_4 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 από ότι το Si το πλέγμα έχει ένα αρνητικό σθένος το οποίο εξισορροπείτε από την ιονική ανταλλαγή. Κάθε ιόν K^+ και Na^+ μπορεί να εξισορροπήσει ένα Al αλλά κάθε ιόν Ca^+ 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 ζεόλιθων. (Gottardi, G. 1985).

Οι δομές των ζεόλιθων 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 και ο brewsterite.

Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι στο πλέγμα των ζεόλιθων υπάρχουν κενοί χώροι, «κανάλια», μέσα στα οποία εισέρχονται τα μόρια νερού και κατιόντα που συγκρατούνται ασθενώς στο πλέγμα με αποτέλεσμα να μπορούν να αποσπαστούν 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 ποικίλλει από 2 έως 2,3 g/cm³ εκτός των πλούσιων σε Ba ζεόλιθων στους οποίους η πυκνότητα κυμαίνεται μεταξύ 2,5 και 2,8 g/cm³. ο δείκτης διάθλασης των διαφόρων μελών της ομάδας κυμαίνεται μεταξύ 1,47 και 1,52 ([http²](#)).

Μεγάλο ενδιαφέρον προκάλεσε η παρουσία μεγάλων κενών χώρων και καναλιών στο πλέγμα των ζεόλιθων. 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 ζεόλιθου. Ειδικότερα μόρια που έχουν μεγαλύτερη διάμετρο από αυτή των καναλιών δεν μπορούν να μπουν στα κοιλώματα της δομής των ζεόλιθων και έτσι είναι αδύνατον να προσροφήθουν. Σε αυτήν την απλή αρχή βασίζεται η γνωστή εφαρμογή πολλών ζεόλιθων ως «μοριακά κόσκινα» που χρησιμοποιούνται κυρίως για το 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 ελαττώνονται με την απώλεια νερού. Με εξαίρεση το ανάλκιμο και τον νατρόλιθο στους περισσότερους πυριτικούς ζεόλιθους το K⁺ και το Na⁺ τείνουν να είναι πιο εύκολα ανταλλάξιμα με το Ca⁺ αφού είναι μονοσθενές και έτσι συγκρατείται με ασθενέστερο ηλεκτροστατικό φορτίο.

Στους περισσότερους ζεόλιθους σε κάθε μόριο νερού αντιστοιχεί ένας αριθμός από πιθανές θέσεις στο εσωτερικό του πλέγματος και αυτό μπορεί να μετακινείται από τη μία στην άλλη. Γενικά οι ασβεστούχοι

ζεόλιθοι απορροφούν περισσότερο νερό και στον χαβαζίτη, τον ευλανδίτη και τον στυλβίτη, το νερό συγκρατείται ευκολότερα όταν αυτοί έχουν στο πλέγμα τους Ca^+ και όχι K^+ (Gottardi, G. 1985).

Όταν τα ορυκτά αυτά θερμαίνονται το νερό αποβάλλεται, μάλλον συνεχώς παρά τμηματικά. Σε ορισμένες θερμοκρασίες το άνυδρο ή το μερικώς άνυδρο ορυκτό μπορεί να επαναπορροφήσει νερό στο αρχικό του ποσοστό αν εκτεθεί ξανά σε υδρατμούς.

1.1.3 Χημισμός

Οι περισσότεροι ζεόλιθοι δείχνουν μια θεωρητική διαφοροποίηση στην 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 ζεόλιθους είναι το Na^+ , το K^+ και το Ca^+ . Βάριο, στρόντιο και μαγνήσιο βρίσκονται εντούτοις σε μερικούς ζεόλιθους. Το βάριο είναι υψηλής ενέργειας κατιόν στο Harmotone των ζεόλιθων (Kuzvart, M. 1984).

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

Ο κανονικός αριθμός των Ca^+ , Na^+ , K^+ ατόμων στο σχηματισμό των ζεόλιθων πρέπει να σχετίζεται με το λόγο Si/Al από τη σχέση $\text{Na} + \text{K} + 2\text{Ca} = \text{Al}$.

Αντικαταστάσεις των Al^{+3} από Si^{+4} στο πλέγμα του ζεόλιθου απαιτούν την παρουσία ενός κατιόντος το οποίο θα διατηρήσει την ισορροπία. Η μεγαλύτερη αντικατάσταση Al για Si γίνεται όταν ο λόγος Si/Al τείνει στο ένα. Ο τομσονίτης, ο giomondine και ο Gonnadite είναι οι μόνοι φυσικοί ζεόλιθοι που έχουν Si/Al που τείνει στην 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} για K, Na και Si. Γίνεται αντικατάσταση επίσης Ca^{+2} για Na και K χωρίς να αλλάζει η δομή του πλέγματος. Αυτή η τελευταία αντικατάσταση μπορεί να υπάρξει στους ζεόλιθους κάθε στιγμή μετά την κρυστάλλωση τους.

Ο λόγος Si/Al ενός ζεόλιθου είναι σχεδόν καθορισμένος από τη στιγμή της κίνησης του Si και Al πλέγμα.

Μερικοί ερευνητές έχουν βρει μια σχέση μεταξύ της περιεκτικότητας σε νερό των ζεόλιθων και το είδος του εναλλασσόμενου κατιόντος στη δομή. Γενικά μπορεί να λεχθεί ότι η περιεκτικότητα σε νερό των

ζεόλιθων μεγαλώνει καθώς μειώνεται η ακτίνα του κατιόντος (Kuzvart, M. 1984).

Η περιεκτικότητα σε νερό είναι επίσης μεγαλύτερη για ένα δισθενές κατιόν απ' ό τι για ένα μονοσθενές κατιόν με την ίδια ακτίνα.

Όσον αφορά τα περιβάλλοντα πετρώματα πίστευαν ότι οι ζεόλιθοι, είναι μεταξύ των

πλέον πυριτικών ορυκτών που απαντούν στα ιζηματογενή πετρώματα και ότι τα ζεολιθικά κοιτάσματα του τύπου αυτού είναι τα μεγαλύτερα και τα πλέον ενδιαφέροντα από την οικονομική άποψη.

Σχηματίζονται σε διάφορα από άποψη ηλικίας, λιθολογίας και αποθέσεως, περιβάλλοντα κατά την διεργασία της διαγενετικής εξαλλοιώσεως των ιζηματογενών πετρωμάτων.

1.1.4 Ζεόλιθοι Ανα Τον Κόσμο

Ιαπωνία: για πρώτη φορά το 1949 ανακαλύφθηκε κοιτάσμα ζεολίθων με μεγάλη περιεκτικότητα σε κλινοπτινόλιθο μέσα σε συμπαγείς πράσινους τόφφους καθώς και κοιτάσματα μορντενίτη μέσα σε μειοκενικούς μπετονίτες. Τώρα στην Ιαπωνία υπάρχουν 14 εταιρείες που εκμεταλλεύονται τα κοιτάσματα ζεολίθων. Δυο από αυτές παράγουν ποσότητες μεγαλύτερες από 10000 τόννους το χρόνο. Μαζί με τους ζεόλιθους εξορύσσεται και μοντμοριλονίτης (Kuzvart, M. 1984).

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

Κούβα: έχουν βρεθεί μεγάλα αποθέματα ζεόλιθων. Το μέταλλευμα αποτελείται από κλινοπτινόλιθο, ευλανδίτη, μορντενίτη και ανάκλιμο. Τα στρώματα μεταλλεύματος έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο(Ca) και χαμηλή σε νάτριο(Na). Χρησιμοποιείται στη γεωργία και την κτηνοτροφία.

Στον υπόλοιπο κόσμο αποθέματα ζεόλιθων 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 ζεόλιθων 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 ανδεσιτικών λαβών

αναπτύσσονται καλοσχηματισμένοι κρύσταλλοι φυσικών ζεόλιθων. Οι γνωστότερες περιοχές εύρεσης ζεόλιθων σε ανδεσιτικές λαβές είναι:

- i. Το όρος Όθρυς όπου απαντώνται τα ορυκτά λομοντίτης, στιλβίτης και νατρόλιθος.
- ii. Η Δ.Θράκη (Βυρίνη) όπου βρέθηκαν κρύσταλλοι: στιλβίτη, λαμβονίτη
- iii. Η Λίμνος: όπου απαντώνται κρύσταλλοι Νατρόλιθου Δοσμονίτη
- iv. Η Μυτηλήνη 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 γένεση σε περιβάλλον αβαθούς θάλασσας (ανοικτού υδρολογικού συστήματος.) Σε αυτό το μοντέλο ανήκουν οι περιοχές: Δ. Θράκης, Μεταξάδες, Πεντάλοφο, Λευκίμη, Κίρκη και Φερρές όπου τα κύρια ζεολιθικά ορυκτά είναι ο κλινοπτινόλιθος και ο μορδενίτης τα περιέχουν σε μικρές ποσότητες καλιούχους, αστρίους, χαλαζίες, βιοτίτες και σε ασήμαντη αναλογία αργιλικά ορυκτά (χλωρίτες, ιλλίτες, βερμικουλίτη).

- Ζεόλιθοι ανοικτού υδρολογικού συστήματος. Απαντώνται στα νησιά Μήλος, Κίμωλος, Σαντορίνη, 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 μέγεθος της είναι μικρότερο από 0,02 mm. Τα κύρια ζεολιθικά ορυκτά είναι ο μορντενίτης, ο κλινοπτινόλιθος που συνοδεύεται από σεμκτίτη.

- 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 ανάκτιμο καθώς και σε μικρότερες ποσότητες, μορντενίτη, οπάλιο C, χριστοβαλίτη, τριδυμίτη και μεγάλες ποσότητες αυθιγενούς K- άστριου και σεμκτίτη.

- Ζεόλιθοι που οφείλουν τη γένεση τους σε υδροθερμική εξαλλοίωση. Τέτοιο μοντέλο συναντάμε στα ερείπια Βυρίνης και στα « άσπρα χρώματα» Φερρών. Τα ζεολιθικά ορυκτά που συναντάμε είναι μορντενίτης, 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 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.

- 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 νατριούχου τριφωσφορικού άλατος το οποίο χρησιμοποιείται ως αποσκληρυντικό του νερού. Οι υπερβολικές ποσότητες όμως του φωσφορικού προκαλούν σημαντική μόλυνση με αποτέλεσμα την ανάγκη αντικατάστασης 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.

- Στην κτηνοτροφία

Οι Ιάπωνες χρησιμοποίησαν φυσικούς ζεόλιθους (κλινοπτινόλιθο, μορντενίτη) σαν προσθετικό στην τροφή για τις κόττες, τα χοιρινά και τα Βούδη. Παρατηρήθηκε ότι ο αριθμός ανάπτυξης των ζώων αυξήθηκε, η αξία των ζωοτροφών μειώθηκε, τα περιστατικά νόσων του πεπτικών οργάνων ελαττώθηκαν ενώ η ίδια η ζωοτροφή προστατεύεται από το μούχλιασμα. Σε γενικές γραμμές ο ζεόλιθος εμφανίζεται να λειτουργεί ως προστατευτική ασπίδα στο στομάχι των μηρυκαστικών, όπου εξαιτίας της εκλεκτικότητας στο ιόν του

αμμωνίου το άζωτο συγκεντρώνεται στο πεπτικό σύστημα του ζώου και απελευθερώνεται μόνο σταδιακά διαμέσου της ανταλλαγής ιόντων Na^+ και K^+ που προέρχονται από το σάλιο που εισέρχεται στο στομάχι. Έτσι το όφελος είναι μεγαλύτερο από λόγω της συγκράτησης των θρεπτικών συστατικών για μεγαλύτερο διάστημα στον οργανισμό του ζώου. Πρέπει βέβαια να μελετηθεί η αναλογία των ζεολίθων στην ζωοτροφή για τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα.

- 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 ζεολίθου στο νερό μειώνει την περιεκτικότητα της αμμωνίας και έτσι μειώνεται η θνησιμότητα των ιχθύων. Η εφαρμογή αυτή παρουσιάζει ένα αδύνατο σημείο γιατί ο ζεόλιθος στο θαλάσσιο νερό έχει την προτίμηση να συγκρατεί τα ιόντα Na^+ αντί του αμμωνίου. Αυτή η δυσκολία μπορεί να ξεπεραστεί με την χρήση της μεμβράνης «φίλτρου» που θα επιτρέπει στα ιόντα του αμμωνίου μέσα από αυτή σε καθαρό νερό χαμηλότερου Ph αφήνοντας πίσω τα ιόντα του Na^+ . Επίσης ο ζεόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ένα σημαντικό στοιχείο διατροφής που θα βοηθήσει την ανάπτυξη των ψαριών.

- Στον έλεγχο της μόλυνσης.

Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι οι ζεόλιθοι σε πολλές εφαρμογές μπορούν να περιορίσουν την μόλυνση. Οι περισσότερες από αυτές βασίζονται στην ικανότητα συγκεκριμένων ζεολίθων να ανταλλάσσουν εκλεκτικά κατιόντα σε ένυδρα διαλύματα. Σημαντικά πεδία εφαρμογών αποτελούν τα ραδιενεργά κατάλοιπα, οι ακαθαρσίες των υπονόμων, απόβλητα από τις γεωργικές εργασίες. Η απομάκρυνση του SO_2 από συγκεντρώσεις αερίων, η παραγωγή οξυγόνου και τέλος οι εργασίες καθαρισμού διάλυσης των πετρελαιοκηλίδων. Ο κλινοπτινόλιθος είναι εκλεκτικός στην απομάκρυνση των ραδιενεργών καισίου, στροντίου από τα χαμηλού βαθμού απόβλητα των πυρηνικών εγκαταστάσεων. Μετά την απομάκρυνση, τα ιόντα μπορούν να αποθηκευτούν στο ζεόλιθο ή να απομακρυνθούν με χημικά μέσα. Πολλοί προβλέπουν ότι οι ζεόλιθοι θα 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 περισσότερα από 200 MG SO₂ / g ζεόλιθου διευκολύνοντας την απομάκρυνση του SO₂. 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.

- 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.

- Στα οικοδομικά υλικά

Σαν συστατικό στο τσιμέντο και σαν συστατικό χαμηλής αντοχής στα μονωτικά υλικά.

Επίσης οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση του πλεονάζοντος διοξειδίου του άνθρακα από ορισμένα φυσικά αέρια για την παραγωγή μεγαλύτερης θερμότητας κατά την καύση τους.

Ακόμη για τον διαχωρισμό αζώτου και οξυγόνου στον αέρα. Ο αέρας μετά από αυτό περιέχει 95% οξυγόνο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε νοσοκομεία, στην επεξεργασία του νερού του καθαρισμού των μετάλλων ή στον αποχρωματισμό του χαρτοπολτού.

Οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να δεσμεύουν με ιοντοανταλλαγή ιόντα βαρέων μετάλλων όπως μόλυβδος 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.

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 γι' αυτό χρειάζεται η δημιουργία όλων των προϋποθέσεων για την ολοκληρωμένη έρευνα τους.

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

1.1.6 Χρήσεις Ζεόλιθων

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

- 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 τόφφοι με κλινοπτινόλιθο. Αυτό το υλικό επεξεργασμένο αυξάνει το πάχος του χαρτιού.

- 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.

1.1.7 Κάδμιο

Το κάδμιο ανήκει στην ομάδα ΙΙΒ του Περιοδικού Πίνακα. Δεν αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για τους ζωντανούς οργανισμούς και είναι ισχυρά τοξικό σε φυτά και ζώα. Η εισαγωγή του καδμίου στο ανθρώπινο σώμα γίνεται κυρίως με την τροφή. Οι οργανισμοί FAO & WHO υποδεικνύουν ότι η μέγιστη επιτρεπτή εισερχόμενη ποσότητα καδμίου είναι από 400 μέχρι 500 $\mu\text{g Cd}$ ανά εβδομάδα, δηλ. 70 $\mu\text{g Cd}$ ανά ημέρα (Fassett, 1980). Έχει υπολογιστεί ότι η ποσότητα του καδμίου που εισάγεται από την καθημερινή διαίτα κυμαίνεται από 25 μέχρι 75 $\mu\text{g Cd}$ ανά ημέρα (Page *et al*, 1981). Οι καπνιστές καθημερινά δέχονται επιπλέον από 20 μέχρι 35 $\mu\text{g Cd}$. Η ρύπανση του περιβάλλοντος από το κάδμιο άρχισε να αυξάνεται τις πρόσφατες δεκαετίες, λόγω της πρόσφατης χρησιμοποίησής του, σε αντίθεση με άλλα μέταλλα, όπως ο μόλυβδος, ο χαλκός και ο υδράργυρος τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για αιώνες (Hutton, 1987).

1.1.8 Προέλευση του καδμίου στα εδάφη

α. Γεωχημική προέλευση του καδμίου: Η μέση περιεκτικότητα σε Cd του φλοιού της γης υπολογίζεται ότι είναι γύρω στα 0,1 mg Cd kg (Heinrichs *et al.*, 1980; Bowen, 1979). Τα ιζηματογενή πετρώματα περιέχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις καδμίου, ενώ οι φωσφορίτες και

οι σχιστόλιθοι εμφανίζονται να έχουν ακόμη μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (Erstein, 1974). Οι Page και συνεργάτες το 1987, υποστήριξαν ότι εδάφη τα οποία προέρχονται από ηφαιστειακά πετρώματα έχουν 0,1-0,3 mg Cd kg⁻¹ πετρώματος, εκείνα που προέρχονται από μεταμορφωμένα πετρώματα 0,1-1 mg Cd kg⁻¹ πετρώματος και εκείνα που προέρχονται από ιζηματογενή πετρώματα 0,3-11 mg Cd kg⁻¹ πετρώματος.

β. Προσθήκη καδμίου στο έδαφος με ατμοσφαιρική απόθεση: Η συγκέντρωση του καδμίου στον αέρα κυμαίνεται από 1 μέχρι 50 ng Cd m⁻³ ανάλογα από την απόσταση από την πηγή της εκπομπής (Jones, 1998). Το εύρος της συγκέντρωσης του ατμοσφαιρικού καδμίου στην Ευρώπη είναι από 1 μέχρι 6 ng m⁻³ για τις αγροτικές περιοχές, 3,6-20 ng m⁻³ για τις αστικές περιοχές και 16,5 μέχρι 54 ng m⁻³ για τις βιομηχανικές περιοχές, φτάνοντας τα 11000 ng m⁻³ σε περιοχές κοντά σε βιομηχανίες επιμετάλλωσης (Bowen, 1979; Hutton, 1982; Tiller, 1989).

γ. Προσθήκη καδμίου στο έδαφος από γεωργικά υλικά: Τα φωσφορικά λιπάσματα θεωρούνται ότι είναι η μεγαλύτερη πηγή καδμίου στα αγροτικά εδάφη. Ιδιαίτερα υψηλές είναι οι συγκεντρώσεις του καδμίου που βρίσκονται στους φωσφορίτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη στις βιομηχανίες λιπασμάτων.

Στον πίνακα 1.2. αναφέρονται οι συγκεντρώσεις καδμίου στα φωσφορικά λιπάσματα.

Πίνακας 1.2. Συγκεντρώσεις καδμίου σε φωσφορικά λιπάσματα

Προέλευση του φωσφορίτη	Εύρος συγκέντρωσης mg Cd kg ⁻¹ λιπάματος	Βιβλιογραφική αναφορά
Ποικίλη	0,1-170	Kabata-Pendias, 1992.
Ποικίλη	3,3-40	Jones <i>et al.</i> , 1987
Νησιά του Ειρηνικού	18-91	Williams and David, 1973.
Δυτικές Η.Π.Α.	<200	Jones <i>et al.</i> , 1987

Φλόριδα	<20	Jones <i>et al.</i> , 1987
	Εύρος συγκέντρωσης (mg Cd kg⁻¹ P)	
Marocco	137	Hutton, 1982
Η.Π.Α.	80	Hutton, 1982
Togo	367	Hutton, 1982
Σενεγάλη	584	Hutton, 1982
Ρωσία	1,8	Hutton, 1982
Τυνησία/Αλγερία	137	Hutton, 1982
Ισραήλ/Ιορδανία	82	Hutton, 1982

δ. Προσθήκη καδμίου στο έδαφος από την ιλύ του βιολογικού καθαρισμού

Σχεδόν, ολόκληρη η ποσότητα του καδμίου που περιέχεται στην ιλύ του βιολογικού καθαρισμού, βρίσκεται στο στερεό υπόλειμμα, που παραμένει μετά τη δευτεροβάθμια κατεργασία (Αντωνιάδης και Alloway, 1998). Η συγκέντρωση του καδμίου κυμαίνεται από 17 μέχρι 23 mg Cd kg⁻¹ ξηρής ουσίας (Davis, 1983; Williams and David, 1973, 1976). Τα όρια για την ιλύ του βιολογικού καθαρισμού που χρησιμοποιείται στη γεωργία καθορίστηκαν στην Αγγλία από mg Cd kg⁻¹ ξηρής ουσίας το 1980/81 σε 3,2 mg Cd kg⁻¹ ξηρής ουσίας το 1990/91 (Department of the Environment, UK., 1993).

1.1.9 Χημική συμπεριφορά του καδμίου στο εδάφος

Κατά τη διάβρωση των μητρικών πετρωμάτων το κάδμιο διαλύεται στο εδαφικό διάλυμα με τη μορφή ιόντων Cd²⁺ (Holm *et al.*, 1996). Επίσης είναι δυνατό να βρίσκεται με τη μορφή ανόργανων συμπλόκων ιόντων (CdCl⁺, CdOH⁺, CdHCO₃⁺, CdCl₃⁻, CdCl₄²⁻, Cd(OH)₃⁻, Cd(OH)₄²⁻), αλλά και οργανικών συμπλόκων (Kabata and Pendias, 1992). Η μέση περιεκτικότητα των εδαφών σε κάδμιο κυμαίνεται από 0,06 μέχρι 1,1 mg Cd kg⁻¹ ξηρού εδάφους. Η υψηλότερη περιεκτικότητα εμφανίζεται στα Histosols και είναι 0,78 και η χαμηλότερη στα podzols και είναι 0,37 mg Cd kg⁻¹ ξηρού εδάφους. Με

τη χρήση ειδικών μοντέλων έχει αποδειχθεί ότι σε όξινα εδάφη, στο εδαφικό διάλυμα κυριαρχούν οι εξής μορφές του καδμίου : Cd^{2+} , CdSO_4 και CdCl_4^{2-} , ενώ σε αλκαλικά εδάφη Cd^{2+} , CdCl^+ , CdSO_4 και CdHCO_3^+ (Sposito and Page, 1984).

Δύο είναι οι σπουδαιότερες διαδικασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα στο έδαφος: Η απορρόφηση του καδμίου από την στερεή φάση του εδάφους και η καταβύθιση του καδμίου.

Οι ερευνητές Tiller και συνεργάτες, το 1979 καθώς και Soon το 1981, υποστήριξαν ότι η προσρόφηση του καδμίου ελέγχει σε μεγαλύτερο βαθμό την συγκέντρωση του καδμίου στο εδαφικό διάλυμα σε σχέση με την καταβύθιση. Όταν η τιμή του pH του εδάφους ξεπεράσει την τιμή 7,5 το κάδμιο δεν είναι ευκίνητο και καταβυθίζεται ως CdCO_3 ή και ως $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$. Ο John το 1972, ανέφερε ότι το κάδμιο προσροφάται ευκολότερα από την οργανική ουσία του εδάφους και λιγότερο από την άργιλο. Οι Abd-Elfattah και Wada το 1981, υποστήριξαν ότι τα οξείδια του σιδήρου παρουσιάζουν ιδιαίτερα αυξημένη τάση για προσρόφηση του καδμίου. Ανάλογα ήταν και τα συμπεράσματα των Gadde και Laitinen, το 1974, των Forbes και συνεργατών, το 1976, των Street και συνεργατών, το 1977.

Η δυναμική ισορροπία που αποκαθίσταται ανάμεσα στην ποσότητα του υδατοδιαλυτού καδμίου και στην ποσότητα του καδμίου που έχει προσροφηθεί από τη στερεή φάση του εδάφους, εξαρτάται από τους εξής παράγοντες (Pickering, 1982; Gerritse and Van Driel, 1984): από το pH του εδάφους, από τις χημικές ιδιότητες των ιοντικών μορφών του καδμίου, από τη σταθερότητα των συμπλόκων του καδμίου, από την ιονική ισχύ του εδαφικού διαλύματος και από την παρουσία ιόντων που δρουν ανταγωνιστικά.

Οι Farrah και Pickering, το 1977, έδειξαν ότι η προσρόφηση του καδμίου αυξάνονταν σημαντικά με αύξηση της τιμής του pH πάνω από την τιμή 8. Οι Garcia-Miragaya και Page, το 1976, οι Zachara και Smith, το 1994, καθώς και οι Cowan και συνεργάτες, το 1992, ανέφεραν ότι σε τιμές pH μεταξύ 6 και 7, εδάφη τα οποία έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε οργανική ουσία ή σε ένυδρα οξείδια του σιδήρου, είναι δυνατό να προσροφήσουν μεγαλύτερες ποσότητες καδμίου, σε σχέση με τα εδάφη εκείνα τα οποία περιέχουν ορυκτά της αργίλου του

τύπου 2:1 και μεγάλες τιμές CEC. Με την αύξηση της τιμής του εδαφικού pH η συγκέντρωση του καδμίου στο εδαφικό διάλυμα ελαττώνεται επειδή πραγματοποιούνται οι εξής διεργασίες: αυξάνεται η υδρόλυση, αυξάνεται η τάση για προσρόφηση του καδμίου από την στερεή φάση του εδάφους και αυξάνονται τα αρνητικά φορτία του εδάφους τα οποία εξαρτώνται από το pH. Το υδατοδιαλυτό κάδμιο που βρίσκεται στο εδαφικό διάλυμα είναι δυνατό να σχηματίσει σύμπλοκα ιόντα και ενώσεις με πλήθος οργανικών υποκαταστατών. Οι Farrah και Pickering, το 1977, υποστήριξαν ότι η ένωση EDTA είναι δυνατό να συμπλοκοποιήσει σχεδόν ολόκληρη την ποσότητα των ιόντων του δισθενούς καδμίου σε εδάφη με τιμές pH από 3 μέχρι 11. Το κάδμιο σχηματίζει ανιονικά σύμπλοκα με τα χουμικά και φουλβικά οξέα (Duffy *et al.*, 1988) αλλά τα σύμπλοκα αυτά είναι λιγότερο σταθερά σε σχέση με τα σύμπλοκα που σχηματίζουν ο χαλκός και ο μόλυβδος (Tjell *et al.*, 1983; Livens, 1991). Οι οργανικοί υποκαταστάτες συμπλοκοποιώντας τα βαρέα μέταλλα, ελαττώνουν τη δυνατότητα πρόσληψής τους από τα φυτά και με τον τρόπο αυτό περιορίζουν την εμφάνιση τοξικών συμπτωμάτων σε αυτά. Τα σύμπλοκα του καδμίου με οργανικούς υποκαταστάτες είναι πολύ σταθερά, όπως άλλωστε και τα ανόργανα (Bolton *et al.*, 1996). Αντίθετα τα ελεύθερα ένυδρα οξείδια του καδμίου είναι πολύ πιο ευκίνητα και τοξικά στα φυτά.

Σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση του καδμίου από την στερεή φάση του εδάφους παίζει η παρουσία στο εδαφικό διάλυμα άλλων ιόντων, όπως του ασβεστίου, κοβαλτίου, χρωμίου, χαλκού, νικελίου και μολύβδου. Τα ιόντα αυτά αναστέλλουν την προσρόφηση του καδμίου. Ο Christensen, το 1984, υποστήριξε ότι όταν η συγκέντρωση του ασβεστίου αυξάνεται κατά ένα συντελεστή 10 (π.χ. από 10^{-2} M γίνεται 10^{-3} M) τότε ελαττώνεται η ικανότητα προσρόφησης του καδμίου από ένα αμμοπηλώδες έδαφος κατά 67%. Οι ερευνητές Cowan και συνεργάτες, το 1991, παρατήρησαν ότι υπάρχει έντονη ανταγωνιστική δράση ανάμεσα στα στοιχεία Cd και Ca για την προσρόφησή τους στα οξείδια του σιδήρου. Ο Christensen το 1984, υποστήριξε ότι ο Zn έχει μεγαλύτερη ανασταλτική δράση στην προσρόφηση του καδμίου, λόγω του ανταγωνιστικού μοντέλου Langmuir που επίσης παρουσιάζει η ισόθερμη προσρόφησή του. Ελάττωση της προσρόφησης του καδμίου παρατηρείται επίσης, όταν στο εδαφικό διάλυμα είναι αυξημένη η

ποσότητα των χλωριόντων. Τα σύμπλοκα του καδμίου με τα ιόντα του χλωρίου είναι ιδιαίτερα σταθερά και με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η κινητικότητα του καδμίου, δηλαδή ελαττώνεται η προσρόφησή του από την στερεή φάση (Smolders and McLaughlin, 1996; Buchter *et al.*, 1996). Ελάττωση επομένως της προσρόφησης του καδμίου παρατηρείται στα αλατούχα εδάφη, καθώς και στα εδάφη εκείνα τα οποία αρδεύονται με αλμυρό νερό. Παρατηρείται ελάττωση στην προσρόφηση των μετάλλων από το έδαφος, όταν υπάρχουν χλωριούχα, κατά την παρακάτω σειρά: Hg>Cd>Pb>Zn (Evans *et al.*, 1991). Η ελάττωση της προσρόφησης των μετάλλων αυτών από το έδαφος οφείλεται στην ικανότητά τους να σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με τα χλωριόντα. Έτσι, τα μέταλλα γίνονται περισσότερο διαθέσιμα στα φυτά.

Οι ερευνητές Alloway και συνεργάτες, το 1988, οι Papadopoulos και Rowell, το 1988, καθώς και οι Temminghoff και συνεργάτες, το 1995, έδειξαν ότι σε εδάφη τα οποία περιέχουν μεγάλες ποσότητες CaCO₃, ελαττώνεται η διαθεσιμότητα του καδμίου γιατί προσροφάται από το CaCO₃. Οι παραπάνω ερευνητές έδειξαν ότι η προσρόφηση του καδμίου από τον calcite είναι γραμμική σε χαμηλές συγκεντρώσεις (<1 μmol Cd g⁻¹ calcite). Η προσρόφηση του καδμίου από τον calcite είναι ουσιαστικά χημειορόφηση και πραγματοποιείται λόγω της αντικατάστασης του ασβεστίου από το κάδμιο στους επιφανειακούς κρυστάλλους του calcite (Papadopoulos. and Rowell, 1988).

1.10 Ισόθερμες του καδμίου.

Έχει αποδειχθεί ότι η προσρόφηση του καδμίου από τα εδαφικά κολλοειδή ικανοποιεί τις εξισώσεις προσρόφησης του Langmuir ή του Freundlich. Η προσρόφηση του καδμίου πραγματοποιείται γρήγορα και αποκαθίσταται σε ποσοστό 90%, μέσα στα πρώτα δέκα λεπτά (Christensen, 1984). Πλήθος ερευνητών έχει ασχοληθεί με τη μελέτη των ισοθέρμων προσρόφησης και εκρόφησης του καδμίου (Selim *et al.*, 1992; McLaren *et al.*, 1998). Το 1986, οι Neal και Sposito παρουσίασαν τα αποτελέσματα της επίδρασης της οργανικής ουσίας που περιέχεται στην ιλύ του βιολογικού καθαρισμού, στη προσρόφηση του καδμίου από τα εδάφη, στις περιπτώσεις εκείνες που η

συγκέντρωση του καδμίου είναι χαμηλή. Το 1995, ο Shuman εξέτασε την επίδραση του νιτριλο-τρι οξικού οξέος στις ισόθερμες προσρόφησης του καδμίου.

Η προσρόφηση και η εκρόφηση του καδμίου, όπως και του ψευδαργύρου ελέγχονται από την τιμή του pH, σε αντίθεση με την προσρόφηση του μολύβδου και του χαλκού. Οι ποσότητες του καδμίου, ψευδαργύρου και χαλκού που προσροφώνται είναι σε ποσοστό 10 μέχρι 50% ανταλλάξιμες, ενώ του μολύβδου σε πολύ μικρότερο ποσοστό (1 μέχρι 5 %).

1.11 Το κάδμιο στο σύστημα έδαφος-φυτό

α. Το κάδμιο στη θρέψη των φυτών: Το κάδμιο αποτελεί ένα αθροιστικό δηλητήριο για τα ζώα και τον άνθρωπο και για αυτό έχει μελετηθεί εκτεταμένα η περιεκτικότητά του σε φυτά και σε φυτικές τροφές. Σε περιοχές ρυπασμένες, το κάδμιο είναι διαθέσιμο στα φυτά, τόσο από το έδαφος, όσο και από τον αέρα, αλλά και σε πολλές περιπτώσεις από το νερό που χρησιμοποιείται για την άρδευση των καλλιεργειών (McRaughlin *et al.*, 1999). Το σημαντικότερο τοξικό σύμπτωμα το οποίο μπορεί να παρουσιάσουν τα φυτά είναι η αναστολή της σύνθεσης της ανθοκυανίνης και της χλωροφύλλης (Cunningham *et al.*, 1975; Baszynski *et al.*, 1980). Η ποσότητα της χλωροφύλλης που σχηματίζεται βρέθηκε ότι είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης του καδμίου που βρίσκεται στους φυτικούς ιστούς και είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για την υψηλότερη κριτική συγκέντρωση του καδμίου στα φυτά (Burton *et al.*, 1986). Οι Kloke και συνεργάτες το 1984, υπολόγισαν ότι η συγκέντρωση του καδμίου στην οποία παρουσιάζεται φυτοτοξικότητα, είναι από 5 μέχρι 10 mg Cd kg⁻¹ ξηρής ουσίας σε ευαίσθητα φυτικά είδη, ενώ οι Machicol και Beckett, το 1985, ανέφεραν ότι η κριτική συγκέντρωση του καδμίου κυμαίνεται από 10 μέχρι 20 mg Cd kg⁻¹ ξηρής ουσίας. Τα συμπτώματα εκείνα τα οποία παρουσιάζονται στα φυτά σε υψηλές συγκεντρώσεις καδμίου, είναι τα εξής: καθυστέρηση της ανάπτυξης, καταστροφή των ριζών, χλώρωση των φύλλων και δημιουργία κόκκινων-καφέ χρωματισμών στα άκρα των φύλλων.

β. Πρόσληψη του καδμίου από τα φυτά: Ο βασικός παράγοντας που ελέγχει την πρόσληψη του καδμίου από τα φυτά, είναι η τιμή του

pH του εδάφους. Οι Kitagishi και Yamane, το 1981, ανέφεραν ότι η πρόσληψη του καδμίου από σπόρους ρυζιού ήταν μεγαλύτερη σε pH από 4,5 μέχρι 5,5. Παρόλα αυτά υπάρχουν και αντικρουόμενα αποτελέσματα στα οποία παρουσιάζεται ότι το κάδμιο είναι ευκίνητο σε αλκαλικά εδάφη εξαιτίας του σχηματισμού συμπλόκων (Chaney and Hornick, 1977; Babich and Stotzky, 1978). Οι Kitagishi και Yamane, το 1981, ανέφεραν ότι όταν το δυναμικό οξειδοαναγωγής των εδαφών ελαττώνεται κατά 0,14Volt, η αναλογία του υδατοδιαλυτού καδμίου ελαττώνεται, κυρίως εξαιτίας της αναγωγής των θεικών σε θειούχα ιόντα.

Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του καδμίου που περιέχεται στο εδαφικό διάλυμα, τόσο αυξάνεται και η πρόσληψη του καδμίου από τα φυτά. Τα διάφορα είδη φυτών προσλαμβάνουν διαφορετικές ποσότητες καδμίου. Η χαμηλότερη ποσότητα καδμίου έχει παρατηρηθεί στα φυτά ρυζιού και στο τριφύλλι και η υψηλότερη στο σπανάκι και στο γογγύλι. *Το κάδμιο είναι εύκολο να μετακινηθεί και μέσα στο φυτό από τις ρίζες προς τα φύλλα, στις περιπτώσεις εκείνες όμως που η συγκέντρωση του καδμίου στο εδαφικό διάλυμα είναι υψηλή.* Το πιο σημαντικό βιοχημικό χαρακτηριστικό του καδμίου είναι η έντονη τάση για σχηματισμό δεσμών με τις σουλφιδρυλο ομάδες αρκετών ενώσεων (Lande-Hesse *et al.*, 1994). Επίσης, το κάδμιο δημιουργεί δεσμούς με τις πλευρικές αλυσίδες των πρωτεϊνών καθώς και με φωσφορικές ομάδες. Ο Dabin και συνεργάτες το 1978 και ο Braude και συνεργάτες, το 1980, ανέφεραν ότι το κάδμιο συγκεντρώνεται στα πρωτεϊνικά κλάσματα των φυτών. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τα προβλήματα που παρουσιάζονται στην αναπαραγωγή. Η μεγάλη τοξική δράση του καδμίου στα φυτά συνδέεται με το γεγονός ότι εμποδίζει τη δράση πολλών ενζύμων. Το κάδμιο επίσης αναστέλλει τη μεταγραφή του DNA στους μικροοργανισμούς και παρεμποδίζει τη συμβίωση μικροβίων και φυτών. Οι McKenny και Vrisacker, το 1985, απέδειξαν ότι το κάδμιο είναι ενεργός παρεμποδιστής της βιολογικής αναγωγής των νιτρωδών ιόντων σε μονοξειδίο του αζώτου.

1.12 Ισόθερμες και Μοντέλα Προσρόφησης

Η προσρόφηση ιόντων σε ανόργανα κολλοειδή(φυσικά ή όχι)

επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Από τους πιο σημαντικούς είναι η συγκέντρωση του προσροφημένου ιόντος, το pH του διαλύματος, η ιοντική ισχύς του διαλύματος, η θερμοκρασία, η φύση του προσροφημένου ιόντος και του ηλεκτρολύτη.

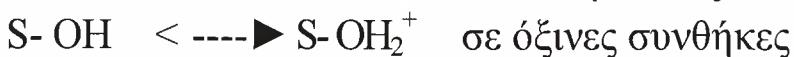
A. Συγκέντρωση προσροφημένου ιόντος

Γενικά αύξηση της συγκέντρωσης του ιόντος, την προσρόφηση του οποίου μελετάμε, στο διάλυμα έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της προσρόφησης του. Η αύξηση αυτή 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.

1.13 Ισόθερμες προσρόφησης

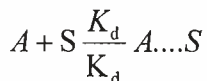
Μετά την αρχική επαφή του στερεού προσροφητικού και της προσρόφηση ουσίας και με την πάροδο του χρόνου επέρχεται ισορροπία μεταξύ της προσροφημένης ποσότητας και της ουσίας που δεν έχει προσροφηθεί από το στερεό. Η κατάσταση αυτή χαρακτηρίζεται με τον όρο προσροφητική ισορροπία, όρος που δηλώνει την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

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

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

Εξίσωση Langmuir

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



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

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

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

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

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

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

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

Όπου ΔH_a είναι η θερμότητα προσρόφησης.

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

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

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

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


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

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

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

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

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

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

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

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

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

Μορφές ισόθερμης Langmuir που περιγράφει την προσρόφηση υγρού από στερεό υπόστρωμα

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

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

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

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

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

υπολογισμό της μέγιστης ποσότητας που μπορεί να προσροφηθεί από το υπόστρωμα. Η μέγιστη αυτή ποσότητα που υπολογίζεται από την κλίση της γραφικής παράστασης C/X σε συνάρτηση με το C , δεν συμπίπτει (σε πολλές περιπτώσεις) με την πειραματικά προσδιοριζόμενη. Για το λόγο αυτό η X_{\max} υπολογίζεται συνήθως από την γραφική παράσταση $X = f(C)$ –ισόθερμη συστήματος (Metcalf & Eddy, 1991).

Εξίσωση Freundlich

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

Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή:

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

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

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

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

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

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

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

Εξίσωση Temkin

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

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

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

2.ΥΛΙΚΑ & ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Υλικά προσρόφησης

2.1.1 Ζεόλιθος

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

2.1.2 Σύστημα I (εν τω γενάσθαι)

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 διασπεσταγμένο 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 διασπεσταγμένο 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 διασπεσταγμένο 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.

2.2 Διαλύματα ηλεκτρολύτη

Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν δύο διαλύματα ηλεκτρολύτη KCl συγκέντρωσης 0,1 M και 0,01 M. Για την παρασκευή των διαλυμάτων αρχικά ζυγίστηκαν 7,453gr και 0,7453gr στερεού KCl για τις δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη αντίστοιχα. Οι ποσότητες στη συνέχεια προστέθηκαν σε τρεις ογκομετρικές φιάλες του ενός λίτρου για κάθε συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη και συμπληρώθηκαν μέχρι την χαραγή με απεσταγμένο νερό. Τα τρία διαλύματα από κάθε συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη που προέκυψαν ρυθμίζονται σε pH 6, 8 και 10.

Αρχικά γίνεται μέτρηση του pH με τη βοήθεια πεχαμέτρου.

2.3 Διάλυμα Καδμίου

Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκε πρότυπο διάλυμα 1000 mg/ L καδμίου της Perkin- Elmer.

Επίσης παρασκευάστηκε με αραίωση ένα νέο διάλυμα 4 mg/L καδμίου για να επιτύχουμε τις επιθυμητές συγκεντρώσεις. Για τον σκοπό αυτό πάρθηκαν 4 ml από το πυκνό διάλυμα και μεταφέρθηκαν σε ογκομετρική φιάλη 1 λίτρου η οποία στη συνέχεια συμπληρώθηκε μέχρι την χαραγή με απεσταγμένο νερό.

2.4 Διαδικασία του πειράματος.

Το σχέδιο του πειράματος εμφανίζεται για το κάδμιο στο Πίνακα 1 του παραρτήματος.

Αρχικά ζυγίζεται 1 gr από την κάθε ουσία. Το 1gr τοποθετείται σε πλαστική φιάλη των 100ml. Στη συνέχεια προστίθεται ο ηλεκτρολύτης

και αφήνεται 24h να ισορροπήσει το μείγμα. Οι φιάλες ανακινούνται περιοδικά.

Μετά από μια μέρα ελέγχεται το pH και ξαναρυθμίζεται στην αρχική τιμή του. Η ρύθμιση του pH γίνεται με τη χρήση KOH σε περίπτωση που το pH είναι μικρότερο από το επιθυμητό και με χρήση HCl σε περίπτωση που το pH είναι μεγαλύτερο. Στα φιαλίδια προστίθενται πέντε διαφορετικές ποσότητες, με τη χρήση σιφωνίου πλήρωσης, από το διάλυμα του κατιόντος έτσι ώστε να έχουμε και τις πέντε συγκεντρώσεις του κατιόντος για κάθε συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη και σε κάθε pH.

Τα φιαλίδια αφήνονται για 48h στους 25 °C. Μετά από αυτό το διάστημα τα δείγματα διηθούνται. Στο διήθημα προσδιορίζεται η ποσότητα του κατιόντος που απέμεινε μετά την προσρόφηση. Ο προσδιορισμός γίνεται με ατομική απορρόφηση.

Στο ίζημα που απέμεινε μετά την διήθηση ξαναπροσθέτουμε 40ml ηλεκτρολύτη και το αφήνουμε για άλλες 48h. Τα δείγματα διηθούνται μετά τις δύο μέρες και στο διήθημα προσδιορίζεται η ποσότητα του κατιόντος που εκροφήθηκε με την χρήση της ατομικής απορρόφησης.

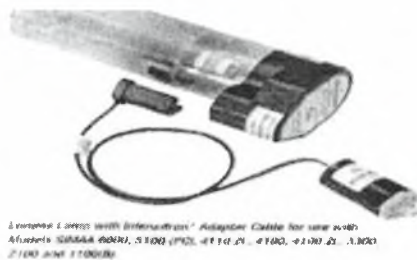
2.5 Προσδιορισμός του Cd με φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης

Ο προσδιορισμός του Cd 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. Στον Πίνακα 2.1. παρουσιάζονται οι συνθήκες μέτρησης με AAS.

Πίνακας 2.1. Συνθήκες μέτρησης Cd με φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (εξάρτημα φλόγας).

Στοιχείο	λ (nm)	Σχισμή (nm)	Ρεύμα Λυχνίας (mA)	Όριο Ανίχνευσης (mg L^{-1})	Ευαισθησία (mg L^{-1})	Γραμμική Περιοχή (mg L^{-1}).
Cd	228,8	0,7	6-8	0,09	0,028	0-25

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



Εικόνα Λυχνία Κοίλης Καθόδου

Το όριο ανίχνευσης υπολογίστηκε ως η συγκέντρωση του μετάλλου που αντιστοιχεί στη μικρότερη ένδειξη που οφείλεται στην παρουσία του μετάλλου στο δείγμα και όχι στο υπόβαθρο του σήματος. Η ένδειξη αυτή δίνεται από τη σχέση:

$$A_{\min} = A_y + 3 S_y$$

Όπου A_{\min} η μικρότερη ένδειξη που οφείλεται στην παρουσία του μετάλλου A_y είναι ο μέσος όρος των ενδείξεων του λευκού δείγματος και S_y η τυπική απόκλιση των ενδείξεων αυτών.

Οι μετρήσεις γίνονται με αποτίμηση του εμβαδού της κορυφής. Σε ορισμένες περιπτώσεις γίνονται με αποτίμηση του ύψους της κορυφής. Αυτού του είδους οι μετρήσεις απαιτούν μικρότερους χρόνους ατομοποίησης για εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα με τις μετρήσεις αποτίμησης του εμβαδού της κορυφής.

2.6 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 πειραμάτων προσρόφησης

Το σύνολο των αποτελεσμάτων από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν εμφανίζονται στους πίνακες 3-14 του παραρτήματος. Στους πίνακες της προσρόφησης παρουσιάζεται η αρχική ποσότητα (Co) του μετάλλου που χρησιμοποιήθηκε, η συγκέντρωση του μετάλλου που μετρήθηκε στο διάλυμα (X), η συγκέντρωση που προσροφήθηκε (C) καθώς και το επί τοις εκατό ποσοστό προσρόφησης του ιόντος του μετάλλου από το κάθε υλικό. Στους πίνακες της εκρόφησης περιέχονται η συσκέκνωση του προσροφημένου ιόντος, η συγκέντρωση του ιόντος του βαρέου μετάλλου που εκροφήθηκε καθώς και το επί τοις εκατό ποσοστό εκρόφησης.

3.1 Κάδμιο

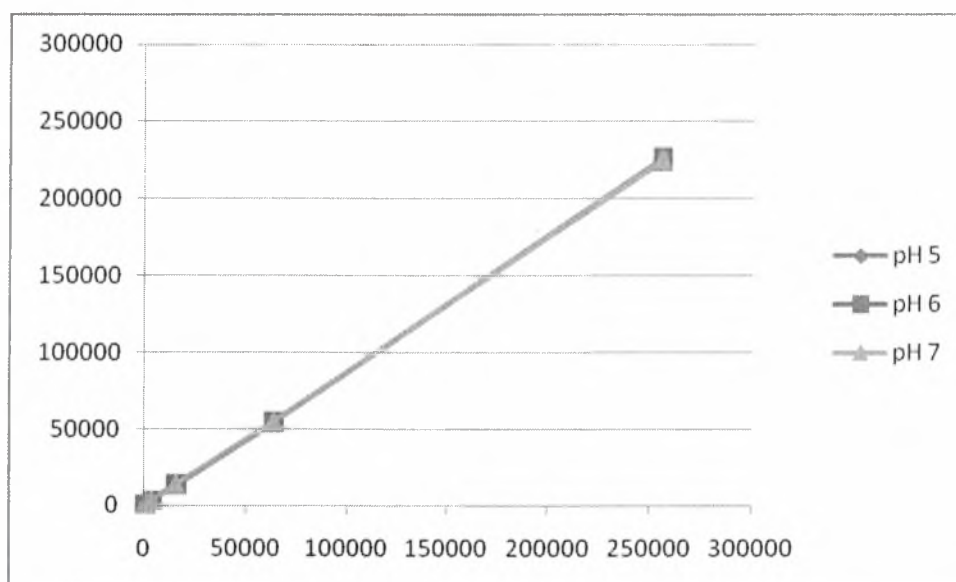
3.1.1 Προσρόφηση

Για κάθε υλικό υπολογίστηκε το % ποσοστό της προσρόφησης, δηλαδή το ποσοστό της ποσότητας του καδμίου που προσροφήθηκε προς την αρχική ποσότητα που προστέθηκε στο διάλυμα. Γενικά η προσρόφηση για όλες τις περιπτώσεις ξεκινάει από 94 και φτάνει ως 99,5% οπότε πρακτικά προσροφάται σχεδόν όλη ποσότητα του καδμίου.

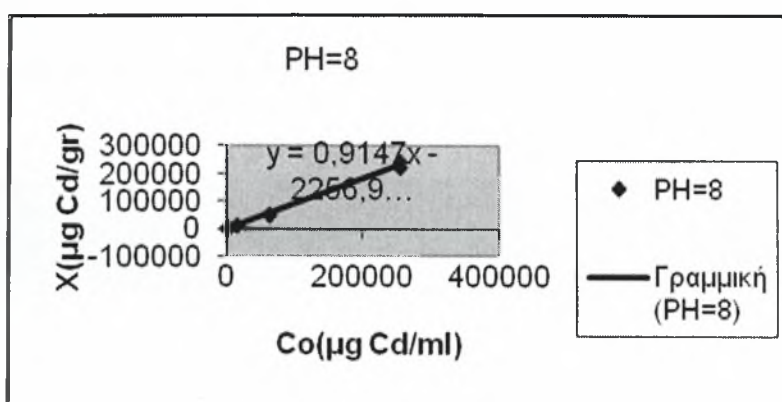
Για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1 M η μεγαλύτερη προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε pH 10 στις μικρές συγκεντρώσεις ενώ η διαφορά στις τιμές της % προσροφήσης τείνει να μειωθεί με την αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου στο δείγμα. Για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1 M η μεγαλύτερη προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε pH 10. Η προσρόφηση σε pH 8 τείνει να γίνει ίδια με αυτή για pH 10 όσο αυξάνουν οι συγκεντρώσεις του καδμίου.

3.1.2 Προσρόφηση- Ζεόλιθος

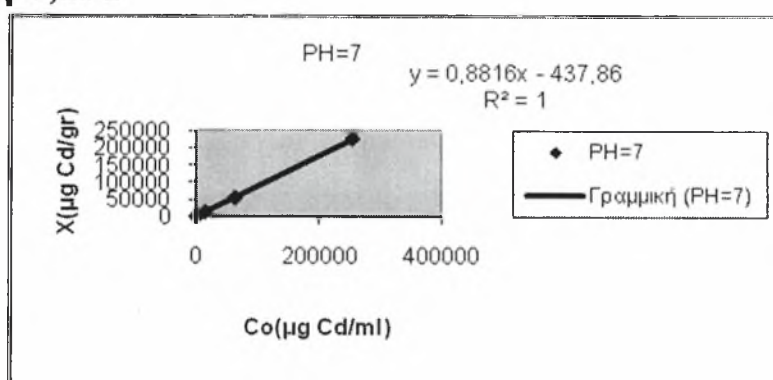
Στην περίπτωση του ζεόλιθου η προσρόφηση κυμαίνεται από 93,8% το ελάχιστο και φτάνει μέχρι το 99,2%. Η προσρόφηση αυξάνεται με την αύξηση των συγκεντρώσεων του καδμίου. Για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M και pH=7 είχαμε την μέγιστη προσρόφηση ($R^2=1$) ενώ για pH=8 και συγκέντρωση Καδμίου 0,1M είχαμε την μικρότερη προσαρμογή με $R^2=0,9962$. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου η προσρόφηση γίνεται και για τα τρία pH σχεδόν ίση.



Προσρόφηση ιόντων καδμίου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M



Προσρόφηση ιόντων καδμίου σε pH=8 σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M

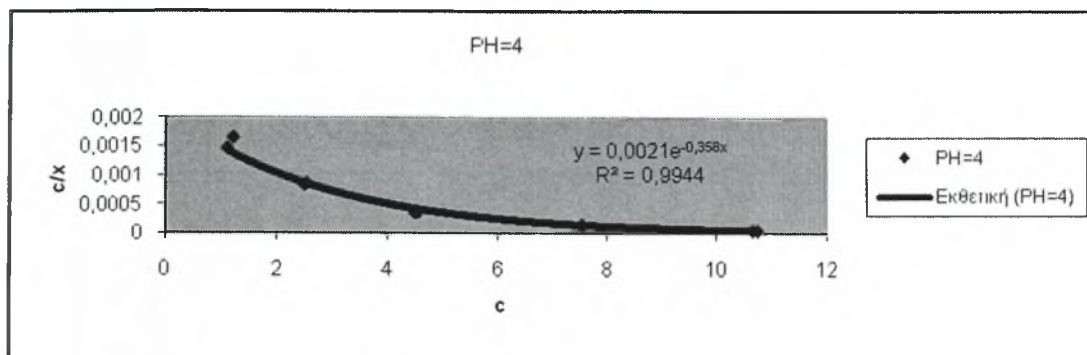


Προσρόφηση ιόντων καδμίου σε pH=7 και σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M.

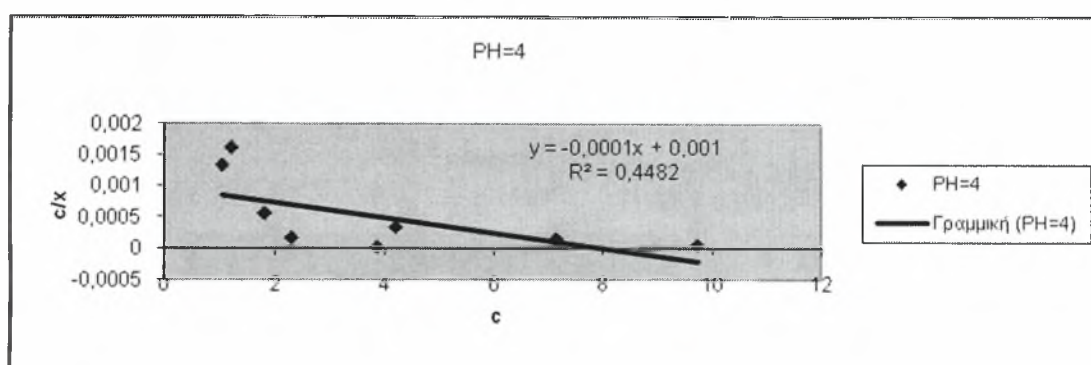
Από την επεξεργασία των δεδομένων προκύπτει ότι όσο η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη αυξάνεται, τόσο μειώνεται η ροή προσρόφησης Καδμίου.

3.1.3 Προσρόφηση – εξίσωση Langmuir

Κατά την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Langmuir, με pH=4 και συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M και 0,01M, προέκυψαν τα εξής αποτελέσματα:



Προσρόφηση ιόντων Καδμίου σε pH=4 και συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M.



Προσρόφηση ιόντων Καδμίου σε pH=4 και συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M.

Όσο η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη μειώνεται, τόσο ελαττώνεται η προσρόφηση των ιόντων. Για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M και pH=9 παρατηρείται η χειρότερη προσαρμογή στη εξίσωση ($R^2=0,2102$).

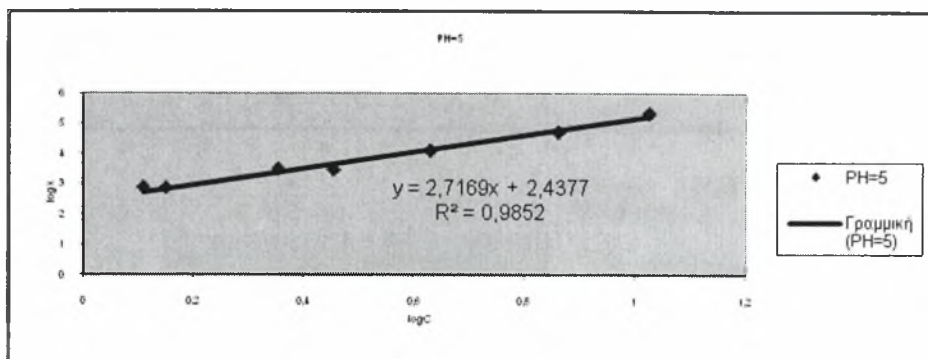
Επίσης στο πείραμα βρέθηκε ότι σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M οι διαφορές μεταξύ των pH είναι αμελητέες.

3.1.4 Προσρόφηση – Εξίσωση Freundlich

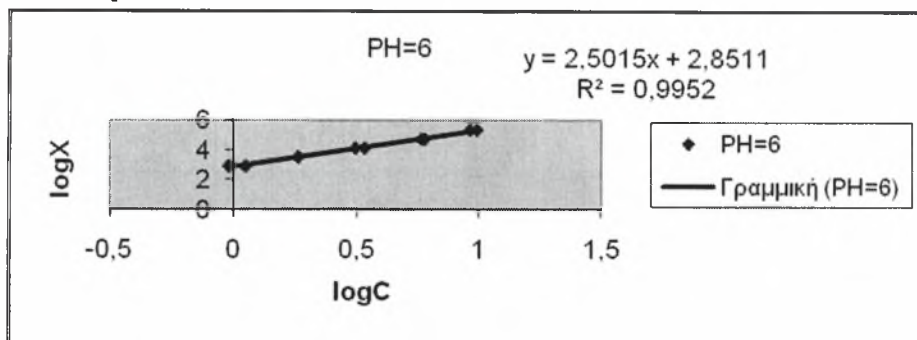
Από την εφαρμογή των μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα προέκυψε ότι η εξίσωση Freundlich έχει την καλύτερη προσαρμογή. Μετά την προσαρμογή των δεδομένων, όλες οι γραφικές παραστάσεις είχαν γραμμική μορφή.

Σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M μεγαλύτερη προσρόφηση παρατηρείται για pH=5 ενώ στην περίπτωση της συγκέντρωσης

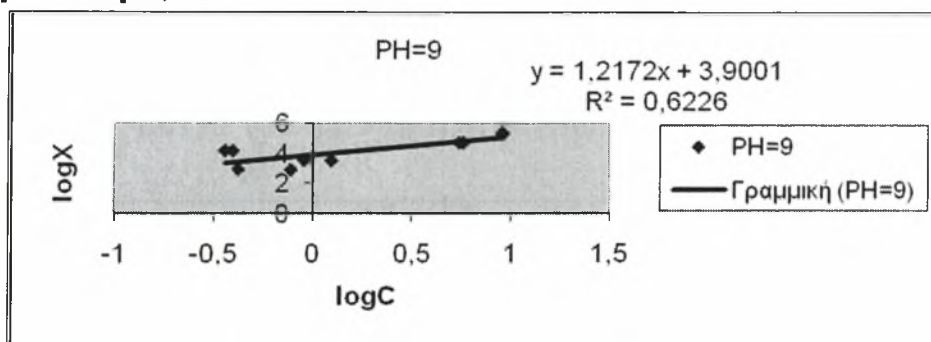
0,01M μεγαλύτερη προσρόφηση παρατηρείται για pH=6. Στην περίπτωση του pH=9 και συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M παρατηρείται το μικρότερο ποσοστό προσρόφησης.



Προσρόφηση ιόντων Καδμίου σε pH=5 και συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M.



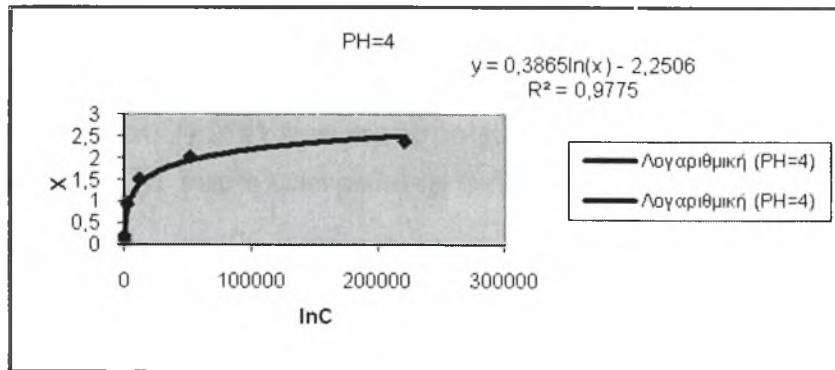
Προσρόφηση ιόντων Καδμίου σε pH=6 και συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M.



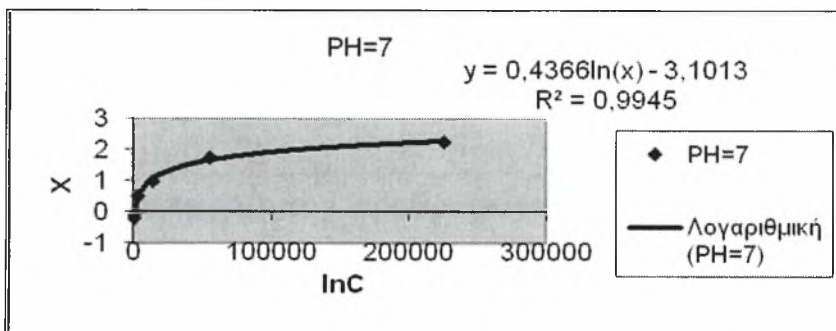
Προσρόφηση ιόντων Καδμίου σε pH=9 και συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M.

3.1.5 Προσρόφηση – Εξίσωση Temkin

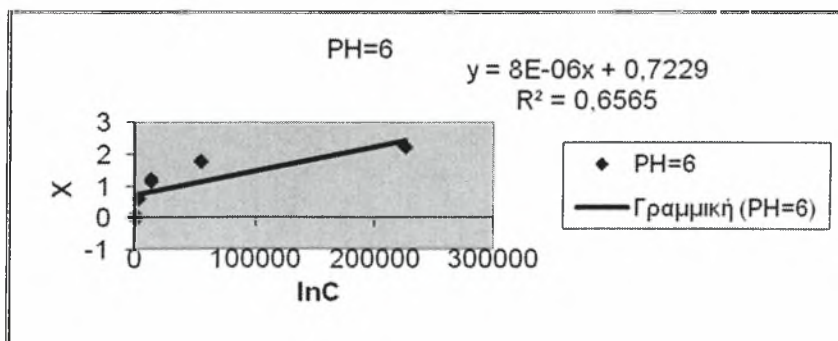
Από την εφαρμογή των μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα προέκυψε ότι η εξίσωση Temkin έχει καλή προσαρμογή. Μετά την προσαρμογή των δεδομένων, σχεδόν όλες οι γραφικές παραστάσεις ήταν λογαριθμικού τύπου, εκτός από 2 που είχαν γραμμικό τύπο.



Ποσότητα Καδμίου (μg/g) που προσροφάται σε συνάρτηση με το ln της συγκέντρωσης 0,1M του ηλεκτρολύτη στην ισορροπία για pH=4



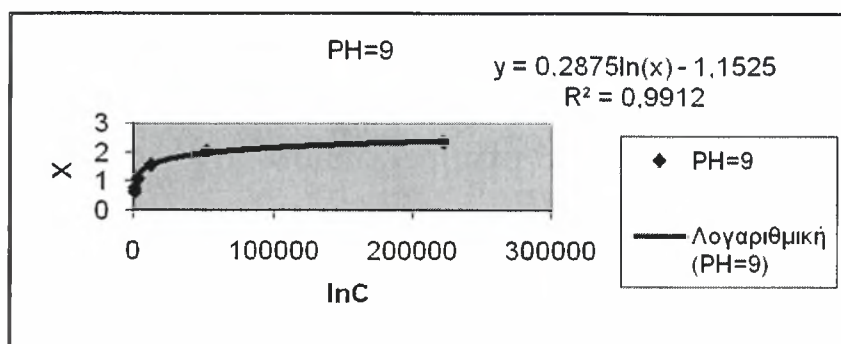
Ποσότητα Καδμίου (μg/g) που προσροφάται σε συνάρτηση με το ln της συγκέντρωσης 0,01M του ηλεκτρολύτη στην ισορροπία για pH=7



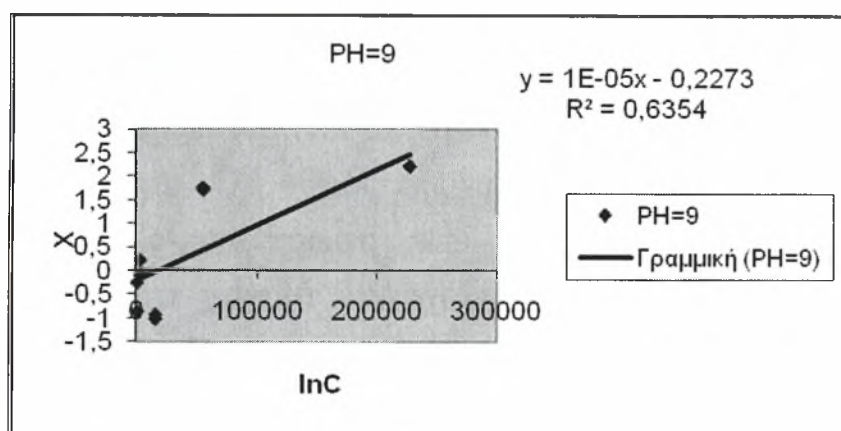
Ποσότητα Καδμίου (μg/g) που προσροφάται σε συνάρτηση με το ln της συγκέντρωσης 0,01M του ηλεκτρολύτη στην ισορροπία για pH=6

Όπως παρατηρείται, η καλύτερη προσαρμογή δεδομένων ήταν στο pH=7 με συγκέντρωση 0,01M, όπου $R^2=0,9945$, ενώ η χειρότερη προσαρμογή ήταν στο pH=6 με συγκέντρωση

ηλεκτρολύτη 0,01M και $R^2=0,6565$.



Ποσότητα Καδμίου (μg/g) που προσροφάται σε συνάρτηση με το ln της συγκέντρωσης 0,1M του ηλεκτρολύτη στην ισορροπία για pH=9



Ποσότητα Καδμίου (μg/g) που προσροφάται σε συνάρτηση με το ln της συγκέντρωσης 0,01M του ηλεκτρολύτη στην ισορροπία για pH=9

Επίσης μεγάλες διαφορές διακρίνονται στα γραφήματα του pH=9 των δύο διαφορετικών συγκεντρώσεων του ηλεκτρολύτη. Όσο η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη αυξάνεται, τόσο μεγαλύτερη ποσότητα Καδμίου προσροφάται.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στόχος του πειράματος ήταν η δυνατότητα χρήσης διαφόρων φυσικών υλικών για τη βελτίωση ρυπασμένων εδαφών με κάδμιο και ψευδάργυρο. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα αποτελέσματα του πειράματος παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

4.1 Κάδμιο

4.1.1 Προσρόφηση

■ Η προσρόφηση αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης του ιόντος στο διάλυμα. Ο ρυθμός της προσρόφησης τείνει να μειωθεί πέρα από μια συγκέντρωση του καδμίου. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι αρχικά υπάρχουν πολλές κενές θέσεις για να προσροφηθούν τα ιόντα του καδμίου. Όσο οι θέσεις αυτές αρχίζουν να πληρώνονται, τόσο μειώνεται ο αριθμός των ιόντων που μπορούν να προσροφηθούν στο υλικό με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ρυθμός προσρόφησης.

■ Όταν το pH παραμένει σταθερό η μεγαλύτερη προσρόφηση παρατηρείται στα διαλύματα με συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξηγηθεί ως εξής. Όταν το διάλυμα περιέχει πιο πυκνό διάλυμα ηλεκτρολύτη KCl τότε αυξάνει και ο αριθμός ιόντων καλίου στο διάλυμα. Τα ιόντα αυτά δρούν ανταγωνιστικά στις θέσεις προσρόφησης του καδμίου με αποτέλεσμα να προσροφούνται λιγότερα ιόντα καδμίου σε σχέση με εκείνα που θα προσροφόνταν σε πιο αραιά διαλύματα ηλεκτρολύτη.

■ Η προσρόφηση του καδμίου και στα τέσσερα χρησιμοποιούμενα υλικά αυξάνεται όσο αυξάνεται και το pH του διαλύματος.

■ Από τα παραπάνω προκύπτει ότι κατά την εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Freundlich πετύχαμε το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης Καδμίου.

Πίνακας 1. Πειραματικό σχέδιο καδμίου

α/α (ετικέτ α)	Βάρος εδαφοβελτιωτικού	[Kcl]	ml Cd	Αρχική συγκέντρωση Cd	Ph διαλύματος Cd	Ph Υπερκείμενου διαλύματος(μετά την ανακίνηση)
1	0,2024	0,1	5	40	4	6,72
2	0,2195	0,1	5	40	4	6,815
3	0,2014	0,1	10	80	4	5,217
4	0,2047	0,1	10	80	4	6,151
5	0,2011	0,1	20	160	4	6,368
6	0,2085	0,1	20	160	4	6,025
7	0,2103	0,1	40	320	4	5,394
8	0,2097	0,1	40	320	4	5,111
9	0,2015	0,1	80	640	4	4,809
10	0,2103	0,1	80	640	4	4,951
11	0,2001	0,01	5	40	4	6,583
12	0,2056	0,01	5	40	4	6,7
13	0,2092	0,01	10	80	4	6,652
14	0,2045	0,01	10	80	4	6,63
15	0,2104	0,01	20	160	4	6,619
16	0,2008	0,01	20	160	4	6,586
17	0,208	0,01	40	320	4	6,669
18	0,2112	0,01	40	320	4	5,795
19	0,2114	0,01	80	640	4	5,931
20	0,2094	0,01	80	640	4	6,162
21	0,2093	0,1	5	40	5	6,013
22	0,201	0,1	5	40	5	6,737
23	0,2023	0,1	10	80	5	7,033
24	0,2026	0,1	10	80	5	7,131
25	0,206	0,1	20	160	5	6,931
26	0,2066	0,1	20	160	5	7,007
27	0,204	0,1	40	320	5	6,718
28	0,2005	0,1	40	320	5	6,658
29	0,2022	0,1	80	640	5	6,681
30	0,2048	0,1	80	640	5	6,679
31	0,2019	0,01	5	40	5	7,344
32	0,2058	0,01	5	40	5	7,069
33	0,2066	0,01	10	80	5	7,445
34	0,2012	0,01	10	80	5	7,459
35	0,2055	0,01	20	160	5	7,39
36	0,2082	0,01	20	160	5	6,988
37	0,2067	0,01	40	320	5	6,724
38	0,2005	0,01	40	320	5	6,672
39	0,2048	0,01	80	640	5	6,715
40	0,2071	0,01	80	640	5	6,456
41	0,208	0,1	5	40	6	7,28
42	0,2078	0,1	5	40	6	7,208
43	0,2018	0,1	10	80	6	7,225
44	0,2022	0,1	10	80	6	7,368

45	0,2066	0,1	20	160	6	7,32
46	0,204	0,1	20	160	6	7,313
47	0,2046	0,1	40	320	6	7,193
48	0,2052	0,1	40	320	6	7,172
49	0,2077	0,1	80	640	6	7,088
50	0,2094	0,1	80	640	6	7,117
51	0,2016	0,01	5	40	6	7,531
52	0,2053	0,01	5	40	6	7,16
53	0,2036	0,01	10	80	6	7,72
54	0,2014	0,01	10	80	6	7,21
55	0,2031	0,01	20	160	6	7,531
56	0,2036	0,01	20	160	6	7,709
57	0,2114	0,01	40	320	6	7,54E
58	0,201	0,01	40	320	6	6,92E
59	0,201	0,01	80	640	6	7,2E
60	0,2034	0,01	80	640	6	6,923
61	0,2054	0,1	5	40	7	6,84
62	0,2019	0,1	5	40	7	7,44
63	0,2052	0,1	10	80	7	7,64E
64	0,2003	0,1	10	80	7	7,661
65	0,2076	0,1	20	160	7	7,51E
66	0,2032	0,1	20	160	7	7,51E
67	0,2007	0,1	40	320	7	7,497
68	0,206	0,1	40	320	7	7,447
69	0,2035	0,1	80	640	7	7,344
70	0,2068	0,1	80	640	7	7,36E
71	0,2034	0,01	5	40	7	7,3E
72	0,2077	0,01	5	40	7	7,924
73	0,2024	0,01	10	80	7	7,57E
74	0,2025	0,01	10	80	7	7,407
75	0,2012	0,01	20	160	7	7,61E
76	0,204	0,01	20	160	7	7,63E
77	0,201	0,01	40	320	7	7,354
78	0,2086	0,01	40	320	7	7,171
79	0,2056	0,01	80	640	7	7,153
80	0,2051	0,01	80	640	7	7,073
81	0,2041	0,1	5	40	8	7,58E
82	0,2032	0,1	5	40	8	7,843
83	0,2068	0,1	10	80	8	8,21E
84	0,2033	0,1	10	80	8	8,252
85	0,2031	0,1	20	160	8	8,404
86	0,202	0,1	20	160	8	8,457
87	0,2005	0,1	40	320	8	8,00E
88	0,2054	0,1	40	320	8	7,804
89	0,201	0,1	80	640	8	7,72E
90	0,2019	0,1	80	640	8	7,771
91	0,2066	0,01	5	40	8	7,984
92	0,2004	0,01	5	40	8	7,761
93	0,2049	0,01	10	80	8	7,677
94	0,2043	0,01	10	80	8	7,86E
95	0,2015	0,01	20	160	8	8,077
96	0,202	0,01	20	160	8	8,16E
97	0,2077	0,01	40	320	8	7,50E
98	0,2063	0,01	40	320	8	7,553
99	0,2068	0,01	80	640	8	7,48E
100	0,2018	0,01	80	640	8	7,297
101	0,2	0,1	5	40	9	7,64E

102	0,205	0,1	5	40	9	7,764
103	0,2002	0,1	10	80	9	7,881
104	0,2003	0,1	10	80	9	7,903
105	0,201	0,1	20	160	9	7,823
106	0,203	0,1	20	160	9	7,814
107	0,201	0,1	40	320	9	7,689
108	0,2036	0,1	40	320	9	7,72
109	0,2021	0,1	80	640	9	7,701
110	0,2016	0,1	80	640	9	7,646
111	0,2002	0,01	5	40	9	7,72
112	0,2076	0,01	5	40	9	7,793
113	0,204	0,01	10	80	9	7,97
114	0,2009	0,01	10	80	9	7,624
115	0,2017	0,01	20	160	9	7,714
116	0,2002	0,01	20	160	9	7,769
117	0,2024	0,01	40	320	9	7,497
118	0,2023	0,01	40	320	9	7,236
119	0,2058	0,01	80	640	9	7,291
120	0,2027	0,01	80	640	9	7,141
Z 121	0,2094	0,1		40	4	
Z 122	0,209	0,1		40	4	
Z 123	0,2084	0,1		80	5	
Z 124	0,203	0,1		80	5	
Z 125	0,2017	0,1		160	6	
Z 126	0,2024	0,1		160	6	
Z 127	0,2002	0,1		320	7	
Z 128	0,2021	0,1		320	7	
Z 129	0,2018	0,1		640	8	
Z 130	0,2009	0,1		640	8	
Z 131	0,2032	0,1		40	9	
Z 132	0,2027	0,1		40	9	
Z 133	0,2011	0,01		80	4	
Z 134	0,2064	0,01		80	4	
Z 135	0,2031	0,01		160	5	
Z 136	0,2031	0,01		160	5	
Z 137	0,2041	0,01		320	6	
Z 138	0,2025	0,01		320	6	
Z 139	0,2053	0,01		640	7	
Z 140	0,2061	0,01		640	7	
Z 141	0,2053	0,01			8	
Z 142	0,2031	0,01			8	
Z 143	0,2041	0,01			9	
Z 144	0,2043	0,01			9	

Πίνακας 2. Ποσοστό προσρόφησης Cd από τον Ζεόλιθο

<u>PH αρχικ δ/τος</u>	<u>PH προ ανακ</u>	<u>PH μετα από 24h</u>	<u>PH διήθησης</u>
4	7,6	7,589	6,72
4	7,26	7,625	6,815
4	4,6	4,8	5,217
4	4,266	4,713	6,151
4	4,6	4,62	6,368
4	4,23	4,562	6,025
4	4,8	4,417	5,394
4	4,158	4,376	5,111
4	4,35	4,351	4,809
4	4,17	4,337	4,951
4	5,241	6,283	6,583
4	5,353	6,499	6,7
4	5,44	6,698	6,652
4	5,402	6,518	6,63
4	5,45	6,709	6,619
4	5,27	6,363	6,586
4	3,987	4,639	6,669
4	3,963	4,503	5,795
4	3,918	4,457	5,931
4	4,3	4,51	6,162
5	5,9	6,28	6,013
5	6,116	6,585	6,737
5	6,4	6,758	7,033
5	6,604	6,888	7,131
5	6,545	6,825	6,931
5	6,502	6,95	7,007
5	5,423	6,4	6,718
5	5,26	6,339	6,658
5	5,215	6,233	6,681
5	5,183	6,278	6,679
5	6,296	6,895	7,344
5	6,307	7,033	7,069
5	6,348	6,966	7,445
5	6,307	7,25	7,459
5	6,293	6,924	7,39
5	6,295	6,919	6,988
5	5,039	6,77	6,724
5	4,977	6,693	6,672
5	4,953	6,586	6,715
5	4,963	6,535	6,456
6	6,67	7,033	7,28
6	6,888	7,159	7,208
6	7,015	7,273	7,225
6	7,049	7,273	7,368
6	7,136	7,356	7,32
6	7,201	7,395	7,313
6	6,825	7,237	7,193
6	6,625	7,126	7,172
6	6,732	7,117	7,088
6	6,789	7,15	7,117
6	7,026	7,297	7,531
6	7,026	7,289	7,16
6	7,33	7,325	7,72
6	7,289	7,339	7,21

6	7,104	7,279	7,531
6	7,876	7,261	7,709
6	6,628	7,167	7,545
6	6,588	7,007	6,928
6	6,4	6,924	7,26
6	6,346	6,868	6,923
7	7,22	7,294	6,84
7	7,364	7,479	7,44
7	7,557	7,668	7,648
7	7,62	7,745	7,661
7	7,622	7,708	7,519
7	7,61	7,682	7,515
7	7,483	7,661	7,497
7	7,442	7,593	7,447
7	7,436	7,548	7,344
7	7,443	7,55	7,368
7	7,603	7,605	7,39
7	7,582	7,627	7,924
7	7,521	7,605	7,575
7	7,541	7,615	7,407
7	7,67	7,789	7,615
7	7,816	7,847	7,639
7	7,45	7,627	7,354
7	7,232	7,551	7,171
7	7,05	7,438	7,153
7	7,035	7,313	7,073
8	7,769	7,596	7,586
8	7,888	7,848	7,843
8	8,262	8,229	8,215
8	8,444	8,335	8,252
8	8,495	8,459	8,404
8	8,521	8,519	8,457
8	8,269	8,306	8,008
8	8,089	8,083	7,804
8	7,996	8,022	7,728
8	7,917	7,97	7,771
8	7,908	7,828	7,984
8	7,543	7,75	7,761
8	7,805	7,859	7,677
8	7,828	7,905	7,869
8	7,922	7,747	8,077
8	7,996	8,044	8,166
8	7,73	7,823	7,509
8	7,535	7,638	7,553
8	7,318	7,505	7,485
8	7,258	7,46	7,297
9	7,65	7,683	7,649
9	7,788	7,745	7,764
9	7,92	7,958	7,881
9	8,03	8,063	7,903
9	8,011	7,999	7,823
9	7,963	7,97	7,814
9	7,857	7,891	7,689
9	7,565	7,855	7,72
9	7,775	7,805	7,701
9	7,713	7,771	7,646
9	7,963	7,852	7,72
9	7,943	8,04	7,793
9	7,9	8,047	7,97

9	7,893	7,898	7,624
9	8,018	7,975	7,714
9	8,03	7,991	7,769
9	7,653	7,811	7,497
9	7,455	7,648	7,236
9	7,497	7,541	7,291
9	7,488	7,426	7,141
4	4,227	4,179	
4	3,781	4,09	
5	5,032	5,457	
5	5,571	5,723	
6	6,042	6,38	
6	6,188		
7	6,136		
7	6,348		
8	6,753		
8	6,833		
9	7,084		
9	7,819		
4	4,735		
4	4,4		
5	5,515		
5	5,73		
6	6,145		
6	6,236		
7	6,495		
7	6,42		
8	6,568		
8	7,01		
9	6,863		
9	6,713		

Πίνακας 3. Ποσοστό προσρόφησης Cd

α/α (ΕΤΙΚΕΤΑ)	Αρχική συγκέντρωση Cd	Cd(ppm)
1	40	1,237
2	40	1,132
3	80	2,511
4	80	2,561
5	160	4,487
6	160	4,55
7	320	7,547
8	320	7,553
9	640	10,76
10	640	10,67
11	40	1,214
12	40	1,047
13	80	1,814
14	80	1,809
15	160	4,195
16	160	2,298
17	320	7,157
18	320	7,125
19	640	3,856
20	640	9,733
21	40	1,418
22	40	1,29
23	80	2,848
24	80	2,258
25	160	4,274
26	160	4,278
27	320	7,318
28	320	7,328
29	640	10,67
30	640	10,68
31	40	1,306
32	40	0,975
33	80	1,768
34	80	1,69
35	160	3,188
36	160	3,587
37	320	6,357
38	320	5,844
39	640	9,702
40	640	9,477
41	40	1,658
42	40	1,372
43	80	2,281
44	80	2,359
45	160	4,187

46	160	4,291
47	320	7,853
48	320	7,872
49	640	10,71
50	640	10,62
51	40	1,118
52	40	0,958
53	80	1,838
54	80	1,837
55	160	3,134
56	160	3,415
57	320	5,848
58	320	6,028
59	640	9,251
60	640	9,865
61	40	1,662
62	40	1,751
63	80	2,146
64	80	2,204
65	160	5,336
66	160	5,553
67	320	7,207
68	320	7,162
69	640	10,55
70	640	10,57
71	40	0,794
72	40	0,879
73	80	1,65
74	80	1,626
75	160	2,653
76	160	2,65
77	320	5,775
78	320	5,636
79	640	9,55
80	640	9,499
81	40	1,388
82	40	0,971
83	80	1,618
84	80	1,582
85	160	4,248
86	160	4,61
87	320	7,522
88	320	8,954
89	640	3,87
90	640	10,36
91	40	0,809
92	40	0,697
93	80	0,697
94	80	0,784
95	160	1,879
96	160	1,81
97	320	5,66
98	320	5,765
99	640	9,627
100	640	9,517
101	40	2,175
102	40	1,88

103	80	2,956
104	80	2,925
105	160	4,734
106	160	4,778
107	320	7,554
108	320	7,656
109	640	10,4
110	640	10,64
111	40	0,771
112	40	0,419
113	80	1,237
114	80	0,898
115	160	0,359
116	160	0,393
117	320	5,482
118	320	5,746
119	640	9,006
120	640	9,149
Z 121	40	0,204
Z 122	40	0,157
Z 123	80	0,151
Z 124	80	0,142
Z 125	160	0,104
Z 126	160	0,114
Z 127	320	0,071
Z 128	320	0,126
Z 129	640	0,147
Z 130	640	0,125
Z 131	40	0,093
Z 132	40	0,085
Z 133	80	0,08
Z 134	80	0,048
Z 135	160	0,081
Z 136	160	0,121
Z 137	320	0,127
Z 138	320	0,115
Z 139	640	0,07
Z 140	640	0,056
Z 141		0,067
Z 142		0,059
Z 143		0,115
Z 144		0,062

Πίνακας 4. Αποτελέσματα προσρόφησης

Cd(ppm)	K(ppm)	Ca(ppm)	Mg(ppm)	Fe (ppm)	Na(ppm)
1,237	249,57	125	19,7	587	73,38 h 88,44
1,132	5587,05	267	23,01	619	75,79 h 82,87
2,511	257	305	28,9	634	74,59 h 13,23
2,561	158	782	12	687	73,38
4,487	2488	498	26,3	361	92,63
4,55	155,078	753	17,2	279	85,41 h 123,02
7,547	2512	645	24	246	121,5
7,553	2551,04	235	26,01	238	126,32 h 172,02 h 144,60
10,76	2579,09	186	28	750	185,86
10,67	357	176	27,2	453	185,86 h 157,38
1,214	343,9085	354	22,6	369	77,56
1,047	71,435	255	25,9	999	12,63
1,814	243,8995	267	14,8	1025	75,19
1,809	249	789	16,3	258	85,11
4,195	249	888	17,8	1036	264,95
2,298	80,6195	123	25,6	1245	106,39
7,157	176,5465	256	14,9	1012	92,66
7,125	256,1455	360	36,7	1302	127,67
3,856	163,28	526	26,3	1102	123,55
9,733	29,5945	102	14,5	1010	26,47
1,418	3854	761	11,02	647	76,99
1,29	2454	459	18	631	80,6
2,848	288	235	19,7	853	83,01
2,258	325,06	186	11,8	972	83,01
4,274	34,885	459	25	618	143,76
4,278	249,99	354	24,7	367	147,37
7,318	1551	888	16,8	553	244,81
7,328	65	405	22,6	937	246,61
10,67	328,9	489	21,5	274	213,53
10,68	5441	502	34,2	508	205,71
1,306	287	604	36,7	863	71,58
0,975	246,96	369	33,6	1022	66,58
1,768	141,8495	356	25,8	1036	37,89
1,69	71,435	458	36,9	1024	18,65
3,188	249,002	704	16,8	1055	89,02
3,587	13,2665	125	14,8	1036	6,18
6,357	36,738	136	23,6	1055	20,59
5,844	187,77	147	25,5	1045	85,41
9,702	203,3724	125	36,6	1002	171,6
9,477	108,2892	233	33,9	969	97,47
1,658	4251,445	645	29,7	738	64,41 h 81,29
1,372	3182,9	587	28,2	861	83,45
2,281	4637,94	167	22	9247	89,93
2,359	4251,445	334	23,7	850	89,21
4,187	4615,205	266	16	759	113,67
4,291	1523,245	546	18,6	864	42,44
7,853	4478,795	597	18,5	897	152,51

7,872	4910,76	246	11	769	157,55
10,71	4296,915	297	18,7	984	187,76
10,62	2750,935	258	15,3	853	192,08
1,118	149,668	369	14,3	898	68,64
0,958	126,7776	258	16,5	502	54,91
1,838	160,2328	236	14,9	306	118,06
1,837	224,502	247	16,3	405	148,26
3,134	202,492	333	14,5	502	104,33
3,415	78,3556	889	17,7	333	37,75
5,848	202,492	125	11,23	969	138,65
6,028	13,206	806	16,3	254	9,61
9,251	26,412	236	15,5	236	28,14
9,865	201,6116	278	16,3	225	175,03
1,662	4228,71	642	15,8	246	82,73
1,751	4251,445	579	16,7	297	85,61
2,146	4115,035	531	19,4	258	95,68
2,204	4410,59	506	13,2	357	97,12
5,336	43,6512	800	17,3	291	123,02
5,553	4387,855	834	18,26	367	
7,207	6684,09	570	17,82	398	143,16
7,162	4024,095	549	16,57	351	
10,55	3978,625	438	20,9	345	184,17
10,57	2682,73	459	21,8	241	184,89
0,794	114,452	369	22,1	205	40,5
0,879	201,6116	579	20,01	211	87,17
1,65	197,2096	218	17	234	91,29
1,626	192,8076	708	15,5	236	85,66
2,653	196,3292	456	14,5	145	122,57
2,65	199,8508	478	16,3	663	120,86
5,775	198,9704	639	14,8	456	135,1
5,636	197,2096	258	15,5	506	134,41
9,55	200,7312	369	22,3	336	178,46
9,499	203,3724	158	26,5	965	177,78
1,388	387,4	367	17,5	981	
0,971	36879	257	19,2	835	
1,618	3974,1	159	13,6	781	
1,582	4324,27	488	14,1	514	130,93
4,248	4585,03	215	18,6	597	149,03
4,61	5003,4	259	22	591	148,33
7,522	5803,4	647	28,3	421	156,69
8,954	4893	954	24,7	439	
3,87	4563,3	315	23,1	463	201,26
10,36	4172,16	246	22,5	412	201,26
0,809	223,6216	369	23,2	256	94,95
0,697	214,8176	357	22,5	236	98,16
0,697	200,7312	369	23,5	258	83,74
0,784	198,09	158	24,5	369	79,02
1,879	195,4488	369	19,8	405	110,51
1,81	198,09	555	14,4	305	113,94
5,66	223,6212	478	11,3	556	145,42
5,765	228,0236	369	1,1	305	147,58
9,627	222,7412	258	11,5	402	165,42
9,517	200,7312	369	13,5	305	172,97
2,175	4346	597	13,8	697	100,98
1,88	3678	256	14,2	845	95,41
2,956	4193,89	478	17,2	852	107,94
2,925	4193,89	354	18,3	876	107,94

4,734	4297	378	11,8	836	142,76
4,778	4585,03	320	14,3	948	128,14
7,554	367,9	159	16,07	548	151,82
7,656	6870	350	18,2	879	
10,4	597,6	257	15,67	811	197,78
10,64	4237,35	208	19,42	864	191,51
0,771	220,1	505	10,2	205	92,66
0,419	4541,5	155	11,04	211	89,64
1,237	137,3424	369	12,3	236	64,84
0,898	161,1132	258	15,5	256	73,7
0,359	201,6116	147	16,3	999	115,32
0,393	195,4488	369	14,5	704	113,26
5,482	202,492	158	15,5	506	168,17
5,746	673,63	458	16,3	518	161,56
9,006	201,6116	369	11,5	566	173,66
9,149	146,1464	358	13,6	369	131,47
0,204	168,78	367	14,1	304	65,4654
0,157	165,9	218	15	397	
0,151	357	257	13,7	351	73,122
0,142	2679,5	368	16,8	325	69,0624
0,104	2348,5	197	11	314	68,343
0,114	367,9	528	11,7	268	76,2564
0,071	3186,01	325	12,01	297	64,0266
0,126	4867,52	541	13,7	354	70,5012
0,147	239,079	365	11,05	264	66,9042
0,125	254,67	322	12,3	304	70,3364
0,093	2397	155	12,7	321	69,7818
0,085	248,7	225	13,2	348	70,5012
0,08	263,3868	369	13,6	256	48,8418
0,048	265,2954	358	11,5	555	45,4734
0,081	253,8438	369	10,8	456	47,719
0,121	257,661	347	10,2	408	55,584
0,127	236,6664	369	16,4	503	47,719
0,115	235,7121	358	17,8	203	48,2804
0,07	243,3465	389	12,3	636	47,719
0,056	244,3008	369	15,5	256	47,719
0,067	236,6664	147	6,9	423	
0,059	237,6207	368	14,4	455	53,8944
0,115	240,4836	369	15,6	233	49,4032
0,062	236,6664	585	11,23	263	48,8418

Πίνακας 5. Κατηγορίες πειραματικών εξισώσεων

Langmuir		Freundlich		Temkin	
x	ψ	logc	log X		
Cd(ppm)	C/x	logC	log(x*5)	χ	lnC
1,237	0,001644	0,09237	2,876564	752,6	0,212689
1,132	0,001463	0,053846	2,888516	773,6	0,123986
2,511	0,000838	0,399847	3,476484	2995,6	0,920681
2,561	0,000861	0,40841	3,473575	2975,6	0,940398
4,487	0,000362	0,651956	4,093786	12410,4	1,501184
4,55	0,000368	0,658011	4,092018	12360	1,515127
7,547	0,000145	0,877774	4,715375	51924,8	2,02115
7,553	0,000145	0,878119	4,715295	51915,2	2,021945
10,76	4,86E-05	1,031812	5,345507	221568	2,375836
10,67	4,81E-05	1,028164	5,346071	221856	2,367436
1,214	0,001603	0,084219	2,879211	757,2	0,193921
1,047	0,001324	0,019947	2,897957	790,6	0,045929
1,814	0,000554	0,258637	3,515132	3274,4	0,595534
1,809	0,000552	0,257439	3,515397	3276,4	0,592774
4,195	0,000332	0,622732	4,101884	12644	1,433893
2,298	0,000162	0,36135	4,151112	14161,6	0,832039
7,157	0,000136	0,854731	4,720563	52548,8	1,968091
7,125	0,000135	0,852785	4,720986	52600	1,96361
3,856	1,58E-05	0,586137	5,386786	243660,8	1,34963
9,733	4,33E-05	0,988247	5,351901	224854,4	2,275522
1,418	0,001979	0,151676	2,855156	716,4	0,349247
1,29	0,001739	0,11059	2,870404	742	0,254642
2,848	0,000996	0,45454	3,456487	2860,8	1,046617
2,258	0,000729	0,353724	3,490913	3096,8	0,814479
4,274	0,00034	0,630835	4,099708	12580,8	1,45255
4,278	0,00034	0,631241	4,099598	12577,6	1,453486
7,318	0,00014	0,864392	4,718429	52291,2	1,990337
7,328	0,00014	0,864985	4,718296	52275,2	1,991703
10,67	4,81E-05	1,028164	5,346071	221856	2,367436
10,68	4,81E-05	1,028571	5,346009	221824	2,368373
1,306	0,001768	0,115943	2,868527	738,8	0,266969
0,975	0,001211	-0,011	2,905796	805	-0,02532
1,768	0,000537	0,247482	3,517565	3292,8	0,569849
1,69	0,000508	0,227887	3,521661	3324	0,524729
3,188	0,000237	0,503518	4,128709	13449,6	1,159394
3,587	0,000273	0,554731	4,118278	13130,4	1,277316
6,357	0,000118	0,803252	4,731015	53828,8	1,849557
5,844	0,000107	0,76671	4,737587	54649,6	1,765415
9,702	4,31E-05	0,986861	5,352093	224953,6	2,272332
9,477	4,2E-05	0,976671	5,353481	225673,6	2,248868
1,658	0,002481	0,219585	2,825036	668,4	0,505612
1,372	0,001891	0,137354	2,860697	725,6	0,31627
2,281	0,000739	0,358125	3,489621	3087,6	0,824614
2,359	0,000772	0,372728	3,48521	3056,4	0,858238
4,187	0,000331	0,621903	4,102104	12650,4	1,431984
4,291	0,000341	0,632559	4,099239	12567,2	1,45652
7,853	0,000153	0,895036	4,71126	51435,2	2,060896
7,872	0,000153	0,896085	4,711004	51404,8	2,063312

10,71	4,83E-05	1,029789	5,345821	221728	2,371178
10,62	4,78E-05	1,026125	5,346384	222016	2,362739
1,118	0,00144	0,048442	2,890086	776,4	0,111541
0,958	0,001185	-0,01863	2,907626	808,4	-0,04291
1,838	0,000563	0,264346	3,513857	3264,8	0,608678
1,837	0,000563	0,264109	3,51391	3265,2	0,608134
3,134	0,000232	0,496099	4,130102	13492,8	1,14231
3,415	0,000257	0,533391	4,122805	13268	1,228177
5,848	0,000107	0,767007	4,737536	54643,2	1,7661
6,028	0,000111	0,780173	4,735241	54355,2	1,796415
9,251	4,09E-05	0,966189	5,35487	226396,8	2,224732
9,865	4,4E-05	0,994097	5,351085	224432	2,288993
1,662	0,00249	0,220631	2,824516	667,6	0,508022
1,751	0,002695	0,243286	2,81278	649,8	0,560187
2,146	0,000683	0,33163	3,497151	3141,6	0,763606
2,204	0,000707	0,343212	3,493932	3118,4	0,790274
5,336	0,000455	0,727216	4,069342	11731,2	1,674476
5,553	0,00048	0,744528	4,062868	11557,6	1,714338
7,207	0,000137	0,857755	4,719901	52468,8	1,975053
7,162	0,000136	0,855034	4,720497	52540,8	1,968789
10,55	4,75E-05	1,023252	5,346822	222240	2,356126
10,57	4,76E-05	1,024075	5,346697	222176	2,35802
0,794	0,000944	-0,10018	2,924899	841,2	-0,23067
0,879	0,001066	-0,05601	2,916033	824,2	-0,12897
1,65	0,000494	0,217484	3,523746	3340	0,500775
1,626	0,000485	0,211121	3,524993	3349,6	0,486123
2,653	0,000191	0,423737	4,142314	13877,6	0,975691
2,65	0,000191	0,423246	4,142389	13880	0,97456
5,775	0,000105	0,761552	4,738463	54760	1,753538
5,636	0,000103	0,750971	4,740224	54982,4	1,729175
9,55	4,24E-05	0,980003	5,353031	225440	2,256541
9,499	4,21E-05	0,977678	5,353345	225603,2	2,251187
1,388	0,001921	0,142389	2,858778	722,4	0,327864
0,971	0,001205	-0,01278	2,906227	805,8	-0,02943
1,618	0,000483	0,208979	3,525408	3352,8	0,481191
1,582	0,00047	0,199206	3,527269	3367,2	0,45869
4,248	0,000337	0,628185	4,100426	12601,6	1,446448
4,61	0,000374	0,663701	4,090329	12312	1,528228
7,522	0,000145	0,876333	4,715709	51964,8	2,017832
8,954	0,00018	0,952017	4,696126	49673,6	2,1921
3,87	1,59E-05	0,587711	5,386706	243616	1,353255
10,36	4,65E-05	1,01536	5,348009	222848	2,337952
0,809	0,000965	-0,09205	2,923348	838,2	-0,21196
0,697	0,00081	-0,15677	2,934801	860,6	-0,36097
0,697	0,000187	-0,15677	3,570683	3721,2	-0,36097
0,784	0,000213	-0,10568	3,566602	3686,4	-0,24335
1,879	0,00013	0,273927	4,161272	14496,8	0,63074
1,81	0,000124	0,257679	4,162923	14552	0,593327
5,66	0,000103	0,752816	4,73992	54944	1,733424
5,765	0,000105	0,760799	4,73859	54776	1,751805
9,627	4,27E-05	0,983491	5,352556	225193,6	2,264572
9,517	4,22E-05	0,9785	5,353234	225545,6	2,25308
2,175	0,00385	0,337459	2,752048	565	0,777029
1,88	0,003013	0,274158	2,795185	624	0,631272
2,956	0,001049	0,470704	3,449879	2817,6	1,083837
2,925	0,001034	0,466126	3,451786	2830	1,073294
4,734	0,000388	0,675228	4,086815	12212,8	1,554771

4,778	0,000392	0,679246	4,085562	12177,6	1,564022
7,554	0,000146	0,878177	4,715281	51913,6	2,022077
7,656	0,000148	0,884002	4,713914	51750,4	2,03549
10,4	4,67E-05	1,017033	5,347759	222720	2,341806
10,64	4,79E-05	1,026942	5,346259	221952	2,36462
0,771	0,000912	-0,11295	2,927268	845,8	-0,26007
0,419	0,000457	-0,37779	2,96199	916,2	-0,86988
1,237	0,000353	0,09237	3,544713	3505,2	0,212689
0,898	0,000247	-0,04672	3,561197	3640,8	-0,10759
0,359	2,28E-05	-0,44491	4,196254	15712,8	-1,02443
0,393	2,51E-05	-0,40561	4,195501	15685,6	-0,93395
5,482	9,93E-05	0,738939	4,742166	55228,8	1,70147
5,746	0,000105	0,759366	4,738831	54806,4	1,748504
9,006	3,96E-05	0,954532	5,356372	227180,8	2,197891
9,149	4,04E-05	0,961374	5,355496	226723,2	2,213645
				-40,8	-1,58964
				-31,4	-1,85151
				-60,4	-1,89048

Πίνακας 6. μg Καδμίου που έχουν προστεθεί στα διαλύματα.

χ Co($\mu\text{g}/\text{gr}$)	ψ $\chi \cdot 5$
1000	752,6
1000	773,6
4000	2995,6
4000	2975,6
16000	12410,4
16000	12360
64000	51924,8
64000	51915,2
256000	221568
256000	221856
1000	757,2
1000	790,6
4000	3274,4
4000	3276,4
16000	12644
16000	14161,6
64000	52548,8
64000	52600
256000	243660,8
256000	224854,4
1000	716,4
1000	742
4000	2860,8
4000	3096,8
16000	12580,8
16000	12577,6
64000	52291,2
64000	52275,2
256000	221856
256000	221824
1000	738,8
1000	805
4000	3292,8
4000	3324
16000	13449,6
16000	13130,4
64000	53828,8
64000	54649,6
256000	224953,6
256000	225673,6
1000	668,4
1000	725,6
4000	3087,6
4000	3056,4
16000	12650,4
16000	12567,2
64000	51435,2
64000	51404,8
256000	221728
256000	222016

1000	776,4
1000	808,4
4000	3264,8
4000	3265,2
16000	13492,8
16000	13268
64000	54643,2
64000	54355,2
256000	226396,8
256000	224432
1000	667,6
1000	649,8
4000	3141,6
4000	3118,4
16000	11731,2
16000	11557,6
64000	52468,8
64000	52540,8
256000	222240
256000	222176
1000	841,2
1000	824,2
4000	3340
4000	3349,6
16000	13877,6
16000	13880
64000	54760
64000	54982,4
256000	225440
256000	225603,2
1000	722,4
1000	805,8
4000	3352,8
4000	3367,2
16000	12601,6
16000	12312
64000	51964,8
64000	49673,6
256000	243616
256000	222848
1000	838,2
1000	860,6
4000	3721,2
4000	3686,4
16000	14496,8
16000	14552
64000	54944
64000	54776
256000	225193,6
256000	225545,6
1000	565
1000	624
4000	2817,6
4000	2830
16000	12212,8
16000	12177,6
64000	51913,6
64000	51750,4
256000	222720

256000	221952
1000	845,8
1000	916,2
4000	3505,2
4000	3640,8
16000	15712,8
16000	15685,6
64000	55228,8
64000	54806,4
256000	227180,8
256000	226723,2

BIBΛIOΓΡΑΦΙΑ

- Abreu, C. A., B. Rajj, U. Gabe, F. Abreu and A. Paz-Gonzalez. 2002. Efficiency of Multinutrient Extractants for the Determining of Available Zinc in Soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **33**: 3313-3324.
- 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.
- Bruemmer, G. W., J. Gerth and K. G. Tiller. 1988. Reaction Kinetics of the Adsorption and Desorption of Nickel, Zink and Cadmium By Geothite. I. Adsorption and Diffusion of Metals. *Journal of Soil Science.* **39**: 37-52.
- Burrough, 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
- Farrah, H. and W. F. Pickering, 1977. Determination of Zn in Soils and Sediments. *Water, Air and Soil Pollution.* **8**: 189-197.
- Geering, H. R. and J. F. Hodgson. 1969. Micronutriennt Cation Complexes in Soil Solution: III. Characterization of Soil Solution

Ligands and Their Complexes with Zn^{2+} and Cu^{2+} . *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **33**: 54-59.

■ 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

■ Halvorsen, A. D. and W. L Lindsay. 1977. The Critical Zn^{2+} Concentration for Corn and the Non absorption of Chelated Zinc. *J. Soil Sci. Soc. Am.* **41**: 520- 531.

■ 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>

■ Ibekwe, A. M., J. S. Angle, R. L. Chaney and P. Van Berkum, 1998. Zinc and Cadmium Effects on Rhizobia and White Clover using Chelator-Buffered Nutrient Solution. *Soil Sci.Soc. Am. J.* **62**: 204-211.

■ Ιωάννου Α. 2001. Σημειώσεις χημικής τεχνολογίας. Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας.

■ Kevin G. Tiller*, J. Gerth And G. Brummer, 1984. The Relative Affinities Of Cd, Ni And Zn For Different Soilclay Fractions And Goethite

■ 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

- Kuo, S. and D.S Mikkelsen. 1979. Zinc Absorption by two Alkaline Soils. *Soil Sci.* pp 128, 274.
- Kuzvart, M. 1984. Industrial Minerals 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.
- McBride, M. B. and J. J. Blasiac. 1979. Determination of Pb and Zn in Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **43.** Pp. 866.
- Misra, S. A. and R. C. Tiwaris. 1966. Zn content in soils and Plants. *Soil Sci.* **101.** pp 465
- Μήτσιος I.K. 2000. Εδαφολογική μελέτη και εδαφολογικός χάρτης του αγροκτήματος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στην Περιοχή Βελεστίνου. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα. Σελ. 91.
- Μήτσιος, I.K. 2004. Θρεπτικά Στοιχεία και Γονιμότητα Εδάφους. Μέθοδοι και Εφαρμογές. Βόλος. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα
- Moore, D. P. 1972. Mechanisms of Micronutrient Uptake by Plants in J. J. Mortvent, P. M. Giordano and W. L. Lindsay (eds.). *Micronutrients in Agriculture.* pp 17. Soil Science Society of America Inc. Madison. Wisconsin. USA.
- Mortensen, J. L. 1963. Zn and Cu equilibria in aquatic environment. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **27.** Pp 179.
- Mustafa, G., B., Singh and R. S. Kookana, 2004. Cadmium desorption from goethite in the presence of desferrioxamine B and oxalic. SuperSoil 2004
- Nelson, J. L., L. C. Boawn, and F. G. Viets. 1959. A Method for Assessing Zinc Status of Soils Using Acid- Extractable zinc and Titratable Alkalinity Values. *Soil Sci.* **88** 275-283.

❖ Norvell, W. A. 1991., in *Micronutrients in Agriculture*. eds. Mordvedt, J. J., P. Giordano, and W. L. Lindsay, Sil Sci. Soc. of America. Madison. Chap. 6.

❖ 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.

❖ O' Riordan, E. G. 1986. Determination of Zn and Cu in Soils and Sediments. *Ir. J. Agric. Res.* 25. Pp. 239.

❖ Pardo, M. T. 1997. Influence Of Electrolyte On Cadmium Interaction With Selected Andisols And Alfisols. *Soil Science*. 162(10):733-740

❖ Peneva, N. 1976. Effect of Organic Matter on Zinc Retention and Liability in the Soil. *Pochvozn. Agrokhim.* Pp. 11, 14.

❖ 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

❖ Smilde, K.W., P. Koukoulakis, and B. Van Luit. 1974. Crop Response to Phosphate and Lime on Acid Sandy Soils High in Zinc. *Plant Soil*. 41. Pp 445
Soltanpour, P. N. and A. P. Schwab. 1977. *Commun. Soil Sci Plant Anal.* 8. pp 195

❖ Sommer, Anna L. and C. B. Lipman. 1926. Evidence on the Indispensable Nature of Zinc and Boron for Higher Green Plants. *Plant Physiol.* 1: 231-249.

❖ 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.

❖ Stewart, J. A. and K. C. Berger. 1959. Determination of low concentrations of Zn and Cu. *Soil Sci.* 100. Pp. 244.

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

■ Tiller K, Gerth J And Brummer, G. 1984. The Relative Affinities Of Cd, Ni And Zn For Different Soil Clay Fractions And Goethite. *Geoderma*, 34 17--35

■ Trierweiler, J. F. and W. I. Lindsay. 1969. Selective determination of Cu and Zn in environmental samples. *Soil Sci. Soc. Proc.* **33**. pp 49.

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

■ Webber, M.D., A. Kloke and J. Chr. Tjell. 1984., in *Processing and Use of Sewage Sludge*, eds. L'Hermitte, P. and Ott, H. Reidel, Dordrecht. Pp. 371

■ Weinberg, E. D. 1977. *Microorganisms and Minerals*. Marcel Dekker. New York. pp.492.

■ Zyrin, N. G., W. J. Rerich, and F. A. Tikhormirov. 1976. Forms of Zinc Compounds in Soils and its Supply to Plants. *Agrokimiya*. **5**. Pp. 124.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



004000102437

