

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	3
Εισαγωγή.....	4
1. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	5
1.1 Ζεόλιθος .....	5
1.1.1 Δομή.....	5
1.1.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες.....	6
1.1.3 Χημισμός .....	7
1.1.4 Ζεολιθοί Ανα Τον Κόσμο .....	8
1.1.5 Ζεολιθοί Στην Ελλάδα.....	9
1.1.6 Χρήσεις Ζεολιθών.....	11
1.2 Γκαιτίτης.....	15
1.3 Ψευδάργυρος .....	17
1.3.1 Προέλευση του ψευδαργύρου στα εδάφη .....	17
1.3.2 Χημική συμπεριφορά του ψευδαργύρου στο έδαφος .....	16
1.3.3 Ο ψευδάργυρος στο σύστημα έδαφος – φυτό.....	18
1.4 Κάδμιο .....	21
1.4.1 Προέλευση του καδμίου στα εδάφη.....	21
1.4.2 Χημική συμπεριφορά του καδμίου στο έδαφος.....	23
1.4.3 Ισόθερμες του καδμίου.....	26
1.4.4 Το κάδμιο στο σύστημα έδαφος-φυτό .....	26
1.5 Ισόθερμες και Μοντέλα Προσρόφησης .....	28
2. ΥΛΙΚΑ & ΜΕΘΟΔΟΙ .....	34
2.1 Υλικά προσρόφησης .....	34
2.1.1 Γκαιτίτης.....	34
2.1.2 Ζεόλιθος.....	35
2.1.3 Σύστημα I (εν τω γενάσθαι).....	35
2.1.4 Σύστημα II .....	35
2.2 Διαλύματα ηλεκτρολύτη .....	35
2.3 Διαλύματα Ψευδαργύρου και Καδμίου.....	36
2.4 Διαδικασία του πειράματος. ....	36
2.5 Προσδιορισμός του Zn και του Cd με φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης.....	37
2.6 Αρχές φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης.....	38
3. Αποτελέσματα Πειραμάτων Προσρόφηση- Εκροφησης .....	40
3.1 Κάδμιο.....	40
3.1.1 Προσρόφηση- Γκαιτίτης.....	40

3.1.2 Προσρόφηση- Ζεόλιθος .....	43
3.1.3 Προσρόφηση- Σύστημα Ι .....	45
3.1.4 Προσρόφηση- Σύστημα ΙΙ .....	48
3.2.1 Εκρόφηση- Γκαϊτίτης .....	51
3.2.2 Εκρόφηση- Ζεόλιθος .....	53
3.2.3 Εκρόφηση- Σύστημα Ι .....	55
3.2.4 Εκρόφηση- Σύστημα ΙΙ .....	57
3.3 Ψευδαργυρος .....	59
3.3.1 Προσρόφηση- Γκαϊτίτης .....	59
3.3.2 Προσρόφηση- Ζεόλιθος .....	62
3.4.1 Εκρόφηση- Γκαϊτίτης .....	64
3.4.2 Εκρόφηση Ζεόλιθος .....	66
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....	70
4.1 Κάδμιο .....	70
4.1.1 Προσρόφηση .....	70
4.1.2 Εκρόφηση .....	71
4.2 Ψευδάργυρος .....	72
4.2.1 Προσρόφηση .....	72
4.2.2 Εκρόφηση .....	72
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....	75
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	89

### Περίληψη

Στη παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή μελετήθηκε η συμπεριφορά ορισμένων φυσικών υλικών ως βελτιωτικών ρυπασμένων εδαφών από βαρέα μέταλλα και συγκεκριμένα από κάδμιο και ψευδάργυρο. Για τον σκοπό αυτό ως φυσικά υλικά χρησιμοποιήθηκαν ο ζεόλιθος, ο γκαιτίτης και δυο συστήματα αυτών. Το σύστημα I και το σύστημα II παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο από γκαιτίτη και ζεόλιθο σε διαφορετικές αναλογίες και κάτω από ορισμένες συνθήκες.

Για κάθε υλικό μελετήθηκε η συμπεριφορά του σε πειράματα προσρόφησης-εκρόφησης, σε διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων για κάθε κατιόν, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη και σε διαφορετικές τιμές pH. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα με πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις κατιόντος, συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη KCl 0,1M και 0,01M και τρία διαφορετικά pH 6, 8 και 10. Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της ατομικής απορρόφησης με φλόγα..

Από την παραπάνω μελέτη προέκυψε ότι το κάδμιο για τις συγκεντρώσεις μελέτης προσροφάται σε μεγάλο ποσοστό, πάνω από 90%, σε όλα τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασαν τα αποτελέσματα της εκρόφησης στα συστήματα καθώς εμφάνισαν ελάχιστη εκρόφηση των προσροφημένων ιόντων καδμίου και ως εκ τούτου θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν με επιτυχία στην πράξη για τη βελτίωση ρυπασμένων εδαφών.

Ο ψευδάργυρος προσροφάται επίσης αρκετά ικανοποιητικά στα υλικά των δοκιμών αν και σε μικρότερο βαθμό σε σχέση με το κάδμιο. Για το ψευδάργυρο παρατηρήθηκε σχετικά μεγάλη εκρόφηση μέχρι και 50% στις μικρότερες συγκεντρώσεις εργασίας. Η εκρόφηση βρέθηκε να μειώνεται με την αύξηση του προσροφημένου ιόντος. Για το λόγο αυτό τα υλικά αυτά θα πρέπει να χρησιμοποιούνται υπό προϋποθέσεις στην περίπτωση βελτίωσης ρυπασμένων εδαφών από ψευδάργυρο, όπου θα λαμβάνονται υπόψη οι αρχικές συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου στο έδαφος και οι τελικές συγκεντρώσεις τις οποίες επιθυμούμε να επιτύχουμε για το απορυπασμένο έδαφος.

## Εισαγωγή

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

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

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

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη τόσο προσρόφησης όσο και της εκρόφησης που παρουσιάζουν τα προαναφερθέντα φυσικά υλικά (γκαιίτης, ζεόλιθος, σύστημα I και σύστημα II) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις καδμίου και ψευδαργύρου, ηλεκτρολύτη και σε διαφορετικά pH με σκοπό την αξιολόγηση των υλικών αυτών ως βελτιωτικά σε εδάφη ρυπασμένων με κάδμιο και ψευδάργυρο.

## 1. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

### 1.1 Ζεόλιθος

Οι ζεόλιθοι είναι αργιλλοπυριτικά ορυκτά μιας ευρείας ομάδας ένυδρων αργιλλοπυριτικών ορυκτών με στενές ομοιότητες στη χημική σύνθεση και τη βασική κρυσταλλική δομή. Χαρακτηρίζονται από ένα τρισδιάστατο αργιλλοπυριτικό πλέγμα όπου υπάρχουν κατιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών κυρίως  $\text{Na}^+$  και  $\text{Ca}^{2+}$  καθώς και μεγάλες ποσότητες  $\text{H}_2\text{O}$  που εισέρχονται στα κενά του πλέγματος. Πολλοί ζεόλιθοι τήκονται με ταυτόχρονη αύξηση του όγκου τους. Η ιδιότητα αυτή έγινε γνωστή από τον Σουηδό ορυκτολόγο Barol Axel Fredrick Gronstedt ο οποίος ανακάλυψε το 1756 καλά σχηματισμένους κρυστάλλους και τους ονόμασε ζεολίθους από τις ελληνικές λέξεις «ζέω» και «λίθος» δηλαδή αναβράζουσες πέτρες.

#### 1.1.1 Δομή

Το κύριο δομικό στοιχείο των ζεολίθων είναι ένα τετράεδρο από τέσσερα οξυγόνα που περιστοιχίζουν ένα μικρό άτομο πυριτίου ή αργιλίου. Το δομικό πλέγμα των ζεολίθων συνίσταται από τετράεδρα  $\text{SiO}_4$  και  $\text{AlO}_4$  έτσι ώστε κάθε οξυγόνο να βρίσκεται μεταξύ δύο τετραέδρων.

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

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

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

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

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

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

### 1.1.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες

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

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

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

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

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

### 1.1.3 Χημισμός

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

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

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

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

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

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

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

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

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

#### **1.1.4 Ζεόλιθοι ανά τον κόσμο**

**Ιαπωνία:** για πρώτη φορά το 1949 ανακαλύφθηκε κοιτάσμα ζεολίθων με μεγάλη περιεκτικότητα σε κλινοπτινόλιθο μέσα σε συμπαγείς πράσινους τόφφους καθώς και κοιτάσματα μορντενίτη μέσα σε μειοκενικούς μπετονίτες. Τώρα στην Ιαπωνία υπάρχουν 14 εταιρίες που εκμεταλλεύονται τα κοιτάσματα ζεολίθων. Δύο από αυτές παράγουν ποσότητες μεγαλύτερες από 10.000 tn το χρόνο. Μαζί με τους ζεόλιθους εξορύσσεται και μοντμοριλονίτης (Kuzvart, M. 1984).

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

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

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



### 1.1.5 Ζεόλιθοι στην Ελλάδα

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

Οι ζεόλιθοι στον ελλαδικό χώρο υποδιαιρούνται:

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

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

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

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

iii. Η Λήμνος: όπου απαντώνται κρύσταλλοι Νατρόλιθου Δομσονίτη

iv. Η Μυτιλήνη και

v. Η Σάμος όπου βρέθηκαν κρύσταλλοι νατρόλιθου αναλκίμου.

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

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

- Ζεόλιθοι ανοικτού υδρολογικού συστήματος. Απαντώνται στα νησιά Μήλος, Κίμωλος, Σαντορίνη, Πολύαιγος. Σε αυτές τις περιοχές έχουμε όξινης σύστασης τοφφίτες πράσινου χρώματος. Τα τοφφικά υλικά εμφανίζονται πάρα πολύ λεπτομερή με αποτέλεσμα η μικροκρυσταλλική τους μάζα μερικές φορές στο μικροσκόπιο να

φαίνεται άμορφη. Το μέγεθός της είναι μικρότερο από 0,02 mm. Τα κύρια ζεολιθικά ορυκτά είναι ο μορντενίτης, ο κλινοπτινόλιθος που συνοδεύεται από σμεκτίτη.

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

- Ζεόλιθοι που οφείλουν τη γένεσή τους σε υδροθερμική εξαλλοίωση. Τέτοιο μοντέλο συναντάμε στα ερείπια Βυρίνης και στα « άσπρα χώματα» Φερρών. Τα ζεολιθικά ορυκτά που συναντάμε είναι μορντενίτης, σιλβίτης 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 σιλβίτη διαπερνούν τους ηφαιστιζηματογενείς σχηματισμούς Πριαμπονίου.

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

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

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

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

### 1.1.6 Χρήσεις ζεολίθων

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

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

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

3. Ως αποσκληρυντικό στα απορρυπαντικά. Η χρήση του ζεολίθου στον τομέα των απορρυπαντικών έχει συζητηθεί πολύ τα τελευταία χρόνια ως αποσκληρυντικό του νερού αλλά και για την απορρόφηση βαφών χρωστικών ουσιών καθώς επίσης και σαν υπόστρωμα για την απόθεση των ελάχιστα διαλυτών αλάτων.

Η κύρια τάση σε αυτήν την εφαρμογή αφορά την αντικατάσταση του νατριούχου τριφωσφορικού άλατος το οποίο χρησιμοποιείται ως αποσκληρυντικό του νερού. Οι υπερβολικές ποσότητες όμως του φωσφορικού προκαλούν σημαντική ρύπανση με αποτέλεσμα την ανάγκη αντικατάστασής του από άλλο συστατικό. Ο ζεόλιθος παρουσιάζει το μειονέκτημα ότι δεν προσδίδει λευκό χρώμα σε απορρυπαντικά όπως το φωσφορικό άλας. Αν όμως μελλοντικά υπάρξει κάποια νομοθετική ρύθμιση τότε οι ζεόλιθοι θα είναι αυτοί που θα αντικαταστήσουν το φωσφορικό άλας. Βέβαια πρέπει να γίνει μελέτη για το μέγεθος και το μοριακό σχήμα που θα πρέπει να έχουν οι ζεόλιθοι ώστε να μην δημιουργούν πρόβλημα στην πλύση των ρούχων. Έτσι μπορεί να αποτελέσουν μια πολύ επικερδή αγορά.

4. Στην κτηνοτροφία Οι Ιάπωνες χρησιμοποίησαν φυσικούς φυσικούς ζεόλιθους ( κλινοπτινόλιθο, μορντενίτη) σαν προσθετικό στην τροφή για τις κόττες, τα χοιρινά και τα βοειδή. 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 μυρμηκαστικών, όπου εξαιτίας της εκλακτικότητας στο ιόν του αμμωνίου το άζωτο συγκεντρώνεται στο πεπτικό σύστημα του ζώου και απελευθερώνεται μόνο σταδιακά διαμέσου της ανταλλαγής ιόντων  $\text{Na}^+$  και  $\text{K}^+$  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.

5. Στις ιχθυοκαλλιέργειες Κυρίως ο κλινοπτινόλιθος και λιγότερο ο μοντερνίτης χρησιμοποιούνται στον χώρο της ιχθυοκαλλιέργειας. Στα ιχθυοτροφεία όπου ο χώρος είναι κλειστός και δεν υπάρχει παρατεταμένη ανανέωση των υδάτων η αποβολή αμμωνίας από το ίδιο το ψάρι μπορεί να φτάσει σε τοξικά επίπεδα. Η παρουσία του ζεόλιθου στο νερό μειώνει την περιεκτικότητα της αμμωνίας και έτσι μειώνεται η θνησιμότητα των ιχθύων. Η εφαρμογή αυτή απρουσιάζει ένα αδύνατο σημείο γιατί ο ζεόλιθος στο θαλάσσιο νερό έχει την προτίμηση να συγκρατεί τα ιόντα  $\text{Na}^+$  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  $\text{Na}^+$ . Επίσης ο ζεόλιθος

μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ένα σημαντικό στοιχείο διατροφής που θα βοηθήσει την ανάπτυξη των ψαριών.

6. Στον έλεγχο της ρύπανσης. Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι οι ζεόλιθοι σε πολλές εφαρμογές μπορούν να περιορίσουν την ρύπανση. Οι περισσότερες από αυτές βασίζονται στην ικανότητα συγκεκριμένων ζεολίθων να 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<sub>2</sub> από συγκεντρώσεις αερίων, η παραγωγή οξυγόνου και τέλος οι εργασίες καθαρισμού διάλυσης των πετρελαιοκηλίδων. Ο κλινοπτινόλιθος είναι εκλεκτικός στην απομάκρυνση των ραδιενεργών καΐσιου, στρόντιου από τα χαμηλού βαθμού απόβλητα των πυρηνικών εγκαταστάσεων. Μετά την απομάκρυνση, τα ιόντα μπορούν να αποθηκευτούν στο ζεόλιθο ή να απομακρυνθούν με χημικά μέσα. Πολλοί προβλέπουν ότι οι ζεόλιθοι θα παίξουν σημαντικό ρόλο στην ασφαλή ανάπτυξη της χρήσης της ραδιενέργειας μιας και είναι φθηνότεροι από τις ρητίνες που χρησιμοποιούνται ως τώρα.

Επίσης η απομάκρυνση του SO<sub>2</sub> 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 περισσότερο από 200 mg SO<sub>2</sub> / gr ζεολίθου διευκολύνοντας την απομάκρυνση του SO<sub>2</sub>. Η χρήση των ζεολίθων σε αυτή την εφαρμογή είναι πολύ σημαντική γιατί επιτρέπει σε γαιάνθρακες με υψηλό περιεχόμενο σε S να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή ηλεκτρισμού.

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

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

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

## 1.2 Γκαιίτης

Ο γκαιίτης (εικόνα 1) είναι το ορυκτό που έχει χημικό τύπο  $\text{FeO}(\text{OH})$  ανήκει στην κατηγορία των υδροξειδίων και κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα. Πήρε το όνομα του προς τιμήν του Γερμανού ποιητή, συγγραφέα και φιλόσοφο *Johann Wolfgang von Goethe* (1749-1832). Το ορυκτό ανακαλύφθηκε το 1806 σε

περιοχές της Γερμανίας (<http><sup>1</sup>).



Εικόνα 1. Ορυκτό του γκαιίτη

Έχει λάμψη αδαμαντώδη, μεταλλική, ημιμεταλλική, μεταξώδη ή θαμπή. Το χρώμα του διαφέρει και μπορεί να πάρει πολλές αποχρώσεις του καστανού μέχρι του μαύρου, του ωχροκίτρινου ή του καστανοκίτρινου. Η σκληρότητα του κυμαίνεται από 5 – 5,5 Mohs ενώ το ειδικό του βάρος από 3,3- 4,3. Μπορεί να είναι ημιδιαφανής ή αδιαφανής. Οι κρύσταλλοι του είναι σπάνιοι πρισματικοί με κατακόρυφες γραμμώσεις. Είναι προϊόν αποσάθρωσης των σιδηρούχων ορυκτών ενώ αποτελεί μέταλλευμα σιδήρου. Συναφή ορυκτά με τον γκαιίτη βάση της κατάταξης του Strunz (<http><sup>2</sup>) είναι τα παρακάτω:

4/F.06-10	Diaspore	$\text{AlO}(\text{O} \text{H})$
4/F.06-20	Böhmite	$\text{AlO}(\text{O} \text{H})$
4/F.06-25	Tsumgallite	$\text{GaO}(\text{O} \text{H})$
4/F.06-40	Lepidocrocite	$-\text{Fe}^{\gamma+} \text{O}(\text{OH})$
4/F.06-50	Akaganéite	$-\text{Fe}^{\beta+} \text{O}(\text{OH}, \text{Cl})$
4/F.06-60	Feroxyhyte	$e^+ \text{O}(\text{O} \text{H})$
4/F.06-70	Manganite	$n^{\lambda+} \text{O}(\text{O} \text{H})$
4/F.06-80	Groutite	$n^{\lambda+} \text{O}(\text{O} \text{H})$

4/F.06-90	Feitknechte	$n \begin{matrix} \uparrow \\ + \\ 3 \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}(\text{O})$
-----------	-------------	---

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

Ο φυσικός γκαιίτης που υπάρχει στο περιβάλλον συνήθως δεν βρίσκεται σε καθαρή μορφή ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) ενώ περιέχει προσμίξεις από διάφορα ξένα στοιχεία όπως είναι το Mn και το  $\text{H}_2\text{O}$ . Για τις περισσότερες προσμίξεις δεν έχει γίνει συστηματική έρευνα και δεν είναι γνωστό για τα περισσότερα στοιχεία με ποιο ακριβώς τρόπο συκρατούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα του γκαιίτη. Το αργίλιο μπορεί να προσροφηθεί σε αρκετά μεγάλο ποσοστό (περισσότερο από 33%) με ισόμορφη αντικατάσταση του καλίου.

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

Μετά από έρευνες έχει βρεθεί ότι στα εδάφη το πλήρως οξειδωμένο σελήνιο αντιδρά κατά προτίμηση με τα οξειδία και υδροξειδία του σιδήρου άρα και τον γκαιίτη. Η προσρόφηση του σεληνίου από τον γκαιίτη είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς όταν τα επίπεδα του σεληνίου στο έδαφος είναι υψηλά συχνά συσσωρεύεται στα φυτά με αποτέλεσμα να δρα τοξικά στα ζώα που θα τα καταναλώσουν (Derek and Sparks, 2002).

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

Ο γκαιίτης αποτελεί ένα παραπροϊόν της υδρομεταλλουργικής διαδικασίας για την παρασκευή μεταλλικού ψευδαργύρου. Εξαιτίας της παρουσίας προσμίξεων (Zn, Pb, Ni, Cd, Cu κ. τ. λ) και της μεγάλης ποσότητας που παράγεται ετησίως, η διάθεση του γκαιίτη αποτελεί ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα που ανεγείρει κοινωνικές και οικονομικές δυσκολίες για της βιομηχανίες παρασκευής ψευδαργύρου. Μελέτες έχουν



πραγματοποιηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση για την ανακύκλωση του γκαϊτίτη σε συνδυασμό με άλλα βιομηχανικά κατάλοιπα και την παρασκευή υλικών υαλουργίας (Pelino et al, 1995).

### 1.3 Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητος σε μικρές ποσότητες στον άνθρωπο, στα ζώα και τα ανώτερα φυτά. Ο Raulin το 1869 και το 1870, ανακάλυψε τα ευεργετικά αποτελέσματα της παρουσίας του Zn στην ανάπτυξη του *Aspergillus niger*, αλλά το 1926 οι Sommer και συνεργάτες διατύπωσαν την άποψη ότι ο Zn σε μικρά ποσά είναι απαραίτητος για την ανάπτυξη των ανώτερων φυτών και ζώων. Ο Mertz το 1981, υποστήριξε ότι η μέση συνιστώμενη ποσότητα για τους ενήλικες είναι 15 mg Zn ανά ημέρα.

Ο ψευδάργυρος λειτουργεί ως καταλύτης, αλλά και ως δομικό συστατικό σε μεγάλο αριθμό ενζύμων τα οποία συμμετέχουν στο μεταβολισμό των ζωντανών οργανισμών.

#### 1.3.1 Προέλευση του ψευδαργύρου στα εδάφη

##### α. Γεωχημική προέλευση του Zn

Το 1972 ο Lindsay υποστήριξε ότι η μέση ολική συγκέντρωση του ψευδαργύρου στη λιθόσφαιρα υπολογίζεται σε 80 mg Zn kg<sup>-1</sup> πετρώματος. Οι κύριες πηγές ψευδαργύρου είναι τα θειούχα ορυκτά (ZnS) όπως ο σφαλερίτης και ο βουρσίτης, ο σμιθσινίτης (ZnCO<sub>3</sub>), ο βιλλεμίτης (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), ο τσινγοσίτης (ZnSO<sub>4</sub>), ο φρανκλινίτης (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) και ο οπείτης [(Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O)].

Ο Lindsay (1991), υποστήριξε ότι η μέση ολική συγκέντρωση του Zn κυμαίνεται από 40 mg Zn kg<sup>-1</sup> πετρώματος στα όξινα πετρώματα (γρανίτες), μέχρι 100 mg Zn kg<sup>-1</sup> πετρώματος στα βασαλτικά πετρώματα. Οι Kabata και Pendias, το 1992, υπολόγισαν ότι στα ιζηματογενή πετρώματα η συγκέντρωση του Zn κυμαίνεται από 80-120 mg Zn kg<sup>-1</sup> πετρώματος, ενώ στα ασβεστολιθικά πετρώματα και τους δολομίτες η συγκέντρωσή του είναι πιο μικρή και κυμαίνεται από 10-30 mg Zn kg<sup>-1</sup> πετρώματος. Στα εδάφη ο Graham το 1953, ο Sillanpaa το 1982 και οι Kabata και Pendias, το 1992, υπολόγισαν ότι η μέση συγκέντρωσή του ψευδαργύρου κυμαίνεται από 10-300 mg Zn kg<sup>-1</sup> ξηρού εδάφους, ενώ η συνηθέστερη τιμή είναι η 50 mg Zn kg<sup>-1</sup> ξηρού εδάφους.

##### β. Γεωργικά υλικά

Οι ερευνητές Andersson το 1977 και ο Adriano, το 1986, υπολόγισαν ότι η συγκέντρωση του Zn που περιέχεται στα φωσφορικά λιπάσματα κυμαίνεται από 50 μέχρι 1450 mg kg<sup>-1</sup>, στον ασβέστη από 10 μέχρι 450 mg kg<sup>-1</sup>, ενώ στην κοπριά από 15 μέχρι 250 mg kg<sup>-1</sup>. Οι ίδιοι ερευνητές αναφέρουν ότι υπάρχουν παρασιτοκτόνα τα οποία έχουν μέχρι και 25% κατά βάρος περιεκτικότητα σε Zn και θεωρείται ότι συμβάλλουν σημαντικά στην αύξηση της ρύπανσης των γεωργικών εδαφών.

#### **γ. Προσθήκη ψευδαργύρου από την ιλύ του βιολογικού καθαρισμού:**

Η ιλύς του βιολογικού καθαρισμού συχνά περιέχει ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων Zn, οι οποίες συνήθως είναι υψηλότερες από τις τιμές των συγκεντρώσεων Zn που υπάρχουν στο έδαφος (Webber *et al.*, 1984). Ο Davis το 1980, οι Dowdy και συνεργάτες το 1976 και ο O' Riordan το 1986, υπολόγισαν αντίστοιχα ότι η ποσότητα του Zn στην ιλύ του βιολογικού καθαρισμού είναι 4100, 1500 και 2790 mg Zn kg<sup>-1</sup> ξηρής ουσίας.

**δ. Ατμοσφαιρική απόθεση:** Οι κυριότερες πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης από Zn είναι η καύση του κάρβουνου και των υπόλοιπων ορυκτών καυσίμων, καθώς και η επιμετάλλωση (Kabata and Pendias, 1984). Οι παγκόσμιες απαιτήσεις σε καύσιμα καθορίζουν σε μεγάλο ποσοστό το βαθμό ρύπανσης των εδαφών από ψευδάργυρο.

Πέρα από τις προαναφερθείσες πηγές υπάρχουν και άλλοι φυσικοί παράγοντες που συνεισφέρουν στην ρύπανση από Zn όπως οι εκπομπές αερίων από τα ηφαίστεια καθώς και η σκόνη, με τα αιωρούμενα σωματίδια που σκορπίζονται στον αέρα.

### **1.3.2 Χημική συμπεριφορά του ψευδαργύρου στο έδαφος**

Ο Zn στα εδάφη είναι δυνατόν να εμφανιστεί με τις εξής μορφές:

- Υδατοδιαλυτές μορφές του Zn που είναι το σύνολο των ενώσεων του ψευδαργύρου που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα.
- Ανταλλάξιμες μορφές του Zn που είναι οι ενώσεις του ψευδαργύρου που συγκρατούνται στα εδαφικά σωματίδια, εξαιτίας των ηλεκτρικών φορτίων.
- Συμπλοκοποιημένες μορφές του Zn που είναι οι ενώσεις στις οποίες ο ψευδάργυρος δημιουργεί σύμπλοκες ενώσεις με οργανικούς υποκαταστάτες. Σε αυτή τη κατηγορία περιλαμβάνονται επίσης και οι ενώσεις του μετάλλου που είναι προσροφημένες στην οργανική ουσία.
- Μορφές του Zn που είναι δεσμευμένες στα ορυκτά της αργίλου και σε αδιάλυτα μεταλλικά οξείδια.

- Μορφές του Zn που βρίσκονται δεσμευμένες σε μητρικά πετρώματα.

Οι μορφές του Zn που είναι βιοδιαθέσιμες, δηλαδή είναι δυνατό να προσληφθούν από τα φυτά είναι οι υδατοδιαλυτές.

Οι παραπάνω μορφές του Zn καθώς και η συγκέντρωσή τους εξαρτάται από τις παρακάτω παράμετροι:

- Καταβύθιση και διάλυση
- Συμπλοκοποίηση και απελευθέρωση του μετάλλου κατά την αντίστροφη διαδικασία
- Προσρόφηση και εκρόφηση.

Η διαδικασία που πρόκειται να επικρατήσει, ελέγχεται από τους εξής παράγοντες: από την συγκέντρωση των ιόντων  $Zn^{2+}$  καθώς και την παρουσία άλλων ιόντων στο εδαφικό διάλυμα, από το είδος και τον αριθμό των επιφανειών προσρόφησης της στερεάς φάσης του εδάφους, από την συγκέντρωση των υποκαταστατών που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα και έχουν τη δυνατότητα να σχηματίσουν οργανοψευδαργυρικές ενώσεις, από την τιμή του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής του εδάφους.

Σε περίπτωση που μεταβληθούν μία ή περισσότεροι παράμετροι της συνολικής ισορροπίας του ψευδαργύρου στο έδαφος τότε θα έχουμε μετακίνηση των επιμέρους ισορροπιών προς τα αριστερά ή τα δεξιά μέχρι την επάνοδο της ισορροπίας στο σύστημα. Παράγοντες που επηρεάζουν το σύστημα είναι η πρόσληψη του ψευδαργύρου από τα φυτά, απώλειές του από το έδαφος λόγω έκπλυσης, προσθήκη του στο έδαφος λόγω αυξημένων γεωργικών δραστηριοτήτων είτε λόγω αέριας απόθεσης, εξαιτίας της μεταβολής του pH του εδάφους, της ανοργανοποίησης της οργανικής ουσίας και τέλος λόγω της μεταβολής του δυναμικού οξειδοαναγωγής του εδάφους.

Στο έδαφος ο Zn εμφανίζεται πιο συχνά με τη μορφή του  $Zn^{2+}$  (Hinz and Selim, 1994).

Πλήθος επιστημόνων έχουν ασχοληθεί με τις αντιδράσεις προσρόφησης ανάμεσα στον Zn και τα συστατικά του εδάφους, όπως οι Kuo and Mikkelsen, 1979; Bruemmer *et al.*, 1988. Σε γενικές γραμμές η προσρόφηση του Zn στο έδαφος ακολουθεί δυο διαφορετικούς μηχανισμούς: Ένας σε όξινο περιβάλλον που εξαρτάται από τις επιφάνειες ιονανταλλαγής και ένα σε αλκαλικό περιβάλλον, ο οποίος θεωρείται χημειορόφηση. Ο μηχανισμός αυτός εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την παρουσία στο εδαφικό διάλυμα οργανικών υποκαταστατών.

Οι McBride και Blasiac το 1979 υποστήριξαν ότι η συγκράτηση του υδροξειδίου του ψευδαργύρου από τις επιφάνειες των ορυκτών της αργύλου καθορίζεται σημαντικά από το

pH του εδάφους. Συγκεκριμένα ειπώθηκε ότι η προσρόφηση του ιόντος  $Zn^{2+}$  είναι δυνατό να ελαττωθεί σε  $pH < 7$  από την παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων. Αυτό οδηγεί σε μεγάλη κινητικότητα και έκπλυση του Zn από τα όξινα ελαφριάς σύστασης εδάφη. Σε υψηλότερες τιμές pH και με αύξηση της συγκέντρωσης των οργανικών ενώσεων, η διαλυτότητα του Zn οφείλεται στον σχηματισμό οργανοψευδαργυρικών ενώσεων. Οι Zygin και συνεργάτες το 1976, υποστήριξαν ότι η μεγαλύτερη ποσότητα του Zn συγκρατείται από τα οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου (σε ποσοστό 14-38% του συνολικού ποσού του Zn), από τα ορυκτά της αργίλου (24-63%), ενώ οι υδατοδιαλυτές ενώσεις του φτάνουν το 1 μέχρι 20% και σύμπλοκα με τις οργανικές ενώσεις ποσοστό 1,5 μέχρι 2,3% του συνολικού ποσοστού.

Οι ερευνητές Kabata και Pendias το 1992, υποστήριξαν ότι η μεγαλύτερη τάση για προσρόφηση από τα οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου, παρουσιάζεται από τον αλλουσίτη και τον αλλοφανή, ενώ η μικρότερη από τον μοντμοριλλονίτη. Οι μορφές του Zn που είναι δυνατό να προσροφηθούν είναι προϊόντα υδρόλυσης του Zn. Συχνά επίσης ο Zn καταβυθίζεται με τη μορφή του  $Zn(OH)_2$ . Σύμφωνα με τους Misra και Tiwaris, είναι δυνατό να σχηματίζονται ανθρακικά άλατα του Zn.

Η οργανική ουσία του εδάφους, δεσμεύει τον ψευδάργυρο που βρίσκεται στο έδαφος δημιουργώντας σταθερούς δεσμούς. Τα χουμικά οξέα είναι διαλυτά μόνο σε αλκαλικό περιβάλλον, αλλά τα φουλβικά οξέα είναι διαλυτά τόσο σε όξινο, όσο και σε αλκαλικό περιβάλλον. Οι αντιδράσεις ανάμεσα στις οργανικές ουσίες του χούμου και τον Zn έχουν μελετηθεί από μεγάλο αριθμό ερευνητών (Verloo, 1979; Norvell, 1991; Stevenson and Ardakani, 1991). Οι παραπάνω ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα φουλβικά οξέα παρουσιάζουν εκλεκτικότητα ως προς το μεταλλικό κατιόν, η οποία φαίνεται από τις σταθερές σταθερότητας που έχουν τα σύμπλοκα του μετάλλου με τα οξέα αυτά. Η τιμή των σταθερών σταθερότητας αυξάνεται με την αύξηση της τιμής του pH. Ο Verloo το 1979, έδειξε ότι η K παρουσιάζει δύο μέγιστες τιμές, μία σε  $pH=6$  και μία σε  $pH=9$ . Αυτό είναι δυνατό να οφείλεται στη διάσταση των λειτουργικών καρβοξυλακών και υδροξυλικών ομάδων στο μόριο των φουλβικών οξέων.

### **1.3.3 Ο ψευδάργυρος στο σύστημα έδαφος – φυτό**

#### **α. Ο ψευδάργυρος στη θρέψη των φυτών**

**Τροφοπενίες** ψευδαργύρου είναι δυνατό να παρατηρηθούν στις εξής κατηγορίες εδαφών:

- Σε εδάφη τα οποία είναι όξινα και ισχυρά ξεπλυμένα.
- Σε εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία, γιατί το ποσοστό του υδατοδιαλυτού Zn αυξάνει με την αύξηση του ποσοστού της οργανικής ουσίας στο έδαφος.
- Σε εδάφη ουδέτερα ή αλκαλικά. Το ποσοστό του Zn που είναι διαθέσιμο προς τα φυτά ελαττώνεται με την αύξηση του pH του εδάφους εξαιτίας της αύξησης της προσρόφησης του Zn από τις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες του εδάφους.
- Χαμηλές θερμοκρασίες γενικά ελαττώνουν την πρόσληψη του Zn από τα φυτά, κυρίως λόγω της μικρότερης ανάπτυξης των ριζών.
- Υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου στο έδαφος ελαττώνουν τη διαθεσιμότητα και την πρόσληψη του ψευδαργύρου από τα φυτά. Ανάμεσα στα στοιχεία ψευδάργυρο και φωσφόρο αναπτύσσονται έντονα ανταγωνιστικά φαινόμενα. Η ανταγωνιστική δράση του ψευδαργύρου με το φωσφόρο σχετίζεται με τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη ριζόσφαιρα. (Olsen, 1972; Smilde *et al.*, 1974).

Ανταγωνιστικά φαινόμενα εμφανίζονται επίσης ανάμεσα στο ψευδάργυρο και στα στοιχεία σίδηρο, χαλκό, άζωτο και ασβέστιο. Γενικά η αύξηση της συγκέντρωσης των στοιχείων αυτών προκαλεί ελάττωση της πρόσληψης του ψευδαργύρου από τα φυτά.

Φυτά δείκτες για τις τροφοπενίες ψευδαργύρου είναι τα οπωροφόρα δέντρα και κυρίως οι λεμονιές και οι ροδακινιές.

Τα εδάφη εκείνα στα οποία είναι δυνατό να παρατηρηθούν **τοξικότητες** ψευδαργύρου, είναι τα παρακάτω:

- Όξινα εδάφη με μεγάλο ποσοστό οργανικής ουσίας.
- Εδάφη τα οποία είναι ρυπασμένα από ψευδάργυρο που χρησιμοποιείται για επιμεταλλώσεις.
- Εδάφη τα οποία έχουν προκύψει από διάβρωση μητρικών πετρωμάτων που είναι πλούσια σε ψευδάργυρο.

Τα περισσότερα είδη φυτών είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά σε μεγάλες ποσότητες ψευδαργύρου. Τα κυριότερα συμπτώματα της τοξικότητας των φυτών από τον ψευδάργυρο είναι τα χλωρωτικά φαινόμενα, κυρίως στα νεαρά φύλλα και η καταστολή της ανάπτυξης των φυτών.

Τα βιοχημικά φαινόμενα που πραγματοποιούνται στο φυτό όταν οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου είναι ιδιαίτερα υψηλές είναι παρόμοια με αυτά που πραγματοποιούνται και στην περίπτωση του χαλκού. Ωστόσο, ο ψευδάργυρος θεωρείται ένα από τα λιγότερο

φυτοτοξικά βαρέα μέταλλα. Το όριο φυτοτοξικότητας καθορίζεται από το είδος του φυτού και το γενότυπό του. Τα συνήθη όρια φυτοτοξικότητας σε μεγάλο αριθμό φυτών κυμαίνονται από 100 μέχρι 500 mg Zn kg<sup>-1</sup> ξηρής ουσίας (Macnicol and Beckett, 1985).

### **β. Πρόσληψη του ψευδαργύρου από τα φυτά**

Η συγκέντρωση του ψευδαργύρου στα φυτά είναι συνάρτηση των επιπέδων του στο εδαφικό διάλυμα, αλλά και στο θρεπτικό διάλυμα στο οποίο είναι δυνατό να αναπτύσσονται τα φυτά. Οι ερευνητές Moore το 1972 και Lonergan το 1975, κατέληξαν σε αντίθετα συμπεράσματα σχετικά με το αν η πρόσληψη του ψευδαργύρου από τα φυτά είναι μεταβολική ή μη μεταβολική διαδικασία.

Ο ψευδάργυρος σχηματίζει δεσμούς στο εσωτερικό των φυτών με χαμηλού μοριακού βάρους πρωτεΐνες (Weinberg, 1977; Halvorsen and Lindsay, 1977). Ο ρυθμός με τον οποίο ο Zn προσλαμβάνεται από τα φυτά εξαρτάται από το είδος του φυτού, αλλά και το είδος του εδάφους (Ibekwe *et al.*, 1998).

Η κινητικότητα του Zn είναι μεγάλη στα φυτά, μόνο στις περιπτώσεις που το έδαφος ή το εδαφικό διάλυμα είναι ιδιαίτερα πλούσιο σε Zn. Στις περιπτώσεις εκείνες που η συγκέντρωση του Zn είναι μικρή, ανάλογα ελαττώνεται και η μετακίνησή του προς τα διάφορα όργανα του φυτού.

*Στις ρίζες η συγκέντρωση είναι μεγαλύτερη από τις κορυφές των φυτών.* Σε χαμηλές συγκεντρώσεις Zn στο έδαφος, μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρουσιάζονται στα ώριμα φύλλα, ενώ σε περιπτώσεις εδαφών που είναι επαρκώς εφοδιασμένα με Zn παρατηρείται μετακίνηση από τα πιο ώριμα στα νεότερα φύλλα.

Ο βιοχημικός ρόλος του ψευδαργύρου στα φυτά είναι σημαντικός, καθώς αποτελεί δομικό συστατικό μεγάλου αριθμού ενζύμων όπως δευδρογονασών, πρωτεϊνασών και πεπτιδασών. Η βασική λειτουργία του στα φυτά είναι ότι συμμετέχει στο μεταβολισμό των υδρογονανθράκων και των πρωτεϊνών, αλλά και στο σχηματισμό των ριβοσωμάτων και του RNA (Prince *et al.*, 1972).

## 1.4 Κάδμιο

Το κάδμιο ανήκει στην ομάδα ΙΒ 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).

### 1.4.1 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  $\text{mg Cd kg}$  (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 (Epstein, 1974). Οι Page και συνεργάτες το 1987, υποστήριξαν ότι εδάφη τα οποία προέρχονται από ηφαιστειακά πετρώματα έχουν 0,1-0,3  $\text{mg Cd kg}^{-1}$  πετρώματος, εκείνα που προέρχονται από μεταμορφωμένα πετρώματα 0,1-1  $\text{mg Cd kg}^{-1}$  πετρώματος και εκείνα που προέρχονται από ιζηματογενή πετρώματα 0,3-11  $\text{mg Cd kg}^{-1}$  πετρώματος.

**β. Προσθήκη καδμίου στο έδαφος με ατμοσφαιρική απόθεση:** Η συγκέντρωση του καδμίου στον αέρα κυμαίνεται από 1 μέχρι 50  $\text{ng Cd m}^{-3}$  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  $\text{ng m}^{-3}$  για τις αγροτικές

περιοχές, 3,6-20 ng m<sup>-3</sup> για τις αστικές περιοχές και 16,5 μέχρι 54 ng m<sup>-3</sup> για τις βιομηχανικές περιοχές, φτάνοντας τα 11000 ng m<sup>-3</sup> 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 φωσφορίτη	του	Εύρος συγκέντρωσης mg Cd kg <sup>-1</sup> λιπάσματος	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
Φλώριδα		<20	Jones <i>et al.</i> , 1987
		<b>Εύρος συγκέντρωσης (mg Cd kg<sup>-1</sup> P)</b>	
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<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> ξηρής ουσίας το 1980/81 σε 3,2 mg Cd kg<sup>-1</sup> ξηρής ουσίας το 1990/91 (Department of the Environment, UK., 1993).

#### 1.4.2 Χημική συμπεριφορά του καδμίου στο εδάφος

Κατά τη διάβρωση των μητρικών πετρωμάτων το κάδμιο διαλύεται στο εδαφικό διάλυμα με τη μορφή ιόντων Cd<sup>2+</sup> (Holm *et al*, 1996). Επίσης είναι δυνατό να βρίσκεται με τη μορφή ανόργανων συμπλόκων ιόντων (CdCl<sup>+</sup>, CdOH<sup>+</sup>, CdHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>, CdCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, CdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cd(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cd(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>), 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<sup>-1</sup> ξηρού εδάφους. Η υψηλότερη περιεκτικότητα εμφανίζεται στα Histosols και είναι 0,78 και η χαμηλότερη στα podzols και είναι 0,37 mg Cd kg<sup>-1</sup> ξηρού εδάφους. Με τη χρήση ειδικών μοντέλων έχει αποδειχθεί ότι σε όξινα εδάφη, στο εδαφικό διάλυμα κυριαρχούν οι εξής μορφές του καδμίου : Cd<sup>2+</sup>, CdSO<sub>4</sub> και CdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ενώ σε αλκαλικά εδάφη Cd<sup>2+</sup>, CdCl<sup>+</sup>, CdSO<sub>4</sub> και CdHCO<sub>3</sub><sup>+</sup> (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<sub>3</sub> ή και ως Cd<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. 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 προσρόφηση 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 προσρόφησης 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 προσρόφησης 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  $\text{CaCO}_3$ , ελαττώνεται η διαθεσιμότητα του καδμίου γιατί προσροφάται από το  $\text{CaCO}_3$ . Οι παραπάνω ερευνητές έδειξαν ότι η προσρόφηση του καδμίου από τον calcite είναι γραμμική σε χαμηλές συγκεντρώσεις ( $<1 \mu\text{mol Cd g}^{-1}$  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).

### 1.4.3 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 ισοθέμων 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 νιτρίλο-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 %).

### 1.4.4 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<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> 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 0,14 Volt, 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.

### 1.5 Ισόθερμες και μοντέλα προσρόφησης

Η προσρόφηση ιόντων σε ανόργανα κolloειδή (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.

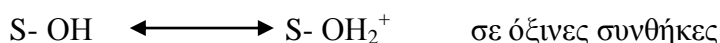
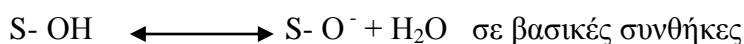
#### A. Συγκέντρωση προσροφημένου ιόντος

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

$pH < 7$ , 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 όξιμες.

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  $\text{PO}_4^{-3}$  προσροφώνται σε πολύ μεγάλη συγκέντρωση και πιο ισχυρά από τα  $\text{SO}_4^{-2}$  αλλά και από τα αλογόνα. Από τα αλογόνα, το ιώδιο λόγω του μεγάλου μεγέθους του προσροφάται πιο δύσκολα από τα άλλα.

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

### **Ισόθερμες προσρόφησης**

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

Η ισορροπία αυτή γενικά παριστάνεται με το σχήμα

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

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

### **Εξίσωση Langmuir**

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

$$A + S \xrightleftharpoons{K_d} A \dots S$$

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

όπου P είναι η πίεση του αερίου, 1-θ 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  $\Delta H_a$  είναι η θερμότητα προσρόφησης.

Η θεωρία Langmuir στη συνέχεια κάνοντας την παραδοχή ότι  $\Delta H_a =$  σταθερά καταλήγει στην σχέση  $\mu$  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  $\Delta H_a$  διατηρείται σταθερή σε όλη τη διάρκεια του φαινομένου και είναι ανεξάρτητη από το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας από προσροφημένη ουσία.

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

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

Μορφές ισόθερμης Langmuir που περιγράφει την προσρόφηση υγρού από στερεό υπόστρωμα

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

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

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

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

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

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

### Εξίσωση Freundlich

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

Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή:

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

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

Η εξίσωση Freundlich δέχεται ότι η  $\Delta H_\alpha$  μεταβάλλεται και μάλιστα ελαττώνεται με την προσρόφηση, δηλαδή με την κάλυψη της επιφάνειας λόγω προσρόφησης, άρα εξαρτάται από το  $\theta$  σύμφωνα με τη σχέση:  $-\Delta H_\alpha = \Delta H_\alpha^0 \ln \theta$  όπου  $\Delta H_\alpha^0$  η αρχική θερμότητα προσρόφησης όταν το  $\theta$  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  $\beta$  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 μια παραλλαγή της ισόθερμης Langmuir και δέχεται ότι  $\Delta H_a = f(\theta)$ , και έχει για την προσρόφηση υγρού από στερεό, τη μορφή:

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

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

## 2. ΥΛΙΚΑ & ΜΕΘΟΔΟΙ

### 2.1 Υλικά προσρόφησης

#### 2.1.1 Γκαιτίτης

##### Παρασκευή γκαιτίτη από συστήματα $Fe^{3+}$

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

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

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

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

### 2.1.2 Ζεόλιθος

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

### 2.1.3 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 δισαπεσταγμένο νερό μέχρι την συμπλήρωση όγκου ενός λίτρου. Το σύστημα αφήνεται στους 70°C για 310 ώρες. Μετά το πέρας του καθορισμένου χρονικού διαστήματος το διάλυμα διηθείται και καθαρίζεται με δισαπεσταγμένο νερό μέχρι τελικής διαύγειας του διηθούμενου νερού. Τέλος το διήθημα αφήνεται να στεγνώσει για τρεις ημέρες στους 40°C και στη συνέχεια παραλαμβάνεται το στερεό σύστημα. Το σύστημα I έχει χρώμα καστανέρυθρο.

### 2.1.4 Σύστημα II

Για την παρασκευή του συστήματος II αρχικά προστίθεται σε φιάλη ενός λίτρου 50ml  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  και 90ml KOH και συμπληρώνουμε με δισαπεσταγμένο νερό μέχρι συμπλήρωσης ενός λίτρου. Το μείγμα αφήνεται στους 70°C για 92 ώρες. Στη συνέχεια αφαιρούνται 100ml από την φιάλη και προστίθενται 20gr 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 Διαλύματα Ψευδαργύρου και Καδμίου

Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν δύο πρότυπα διαλύματα 1000 mg/ L ψευδαργύρου και 1000 mg/ L καδμίου της Perkin- Elmer.

Επίσης παρασκευάστηκε με αραιώση 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.

Στο ψευδάργυρο δεν πραγματοποιήθηκε αραιώση αλλά χρησιμοποιήθηκε κατευθείαν το πυκνό διάλυμα των 1000 mg/ L.

### 2.4 Διαδικασία του πειράματος.

Το σχέδιο του πειράματος εμφανίζεται για το κάδμιο στο Πίνακα 1 του παραρτήματος και για τον ψευδάργυρο στον Πίνακα 2.

Αρχικά ζυγίζεται 1 gr από την κάθε ουσία. Το 1gr τοποθετείται σε πλαστική φιάλη των 100ml. Στην 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 απορόφηση.

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 Zn και του Cd με φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης

Ο προσδιορισμός του Zn 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 του ψευδαργύρου και του καδμίου.

**Πίνακας 2.1.** Συνθήκες μέτρησης των στοιχείων Zn, Cd με φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (εξάρτημα φλόγας).

Στοιχείο	$\lambda$ (nm)	Σχισημή (nm)	Ρεύμα Λυχνίας (mA)	Όριο Ανίχνευσης ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Ευαισθησία ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Γραμμική Περιοχή ( $\text{mg L}^{-1}$ ).
Zn	213,9	0,7	20	0,045	0,02	0-100
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 το όριο ανίχνευσης,  $A_y$  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 βασισμένη στα ατομικά φάσματα των στοιχείων αυτών. Παρατηρείται απορρόφηση κατάλληλης εξωτερικής ακτινοβολίας από τα άτομα που βρίσκονται σε θεμελιώδη κατάσταση και μετάβαση αυτών σε διεγερμένη.

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

Τα όργανα της ατομικής απορρόφησης γενικά περιλαμβάνουν τα εξής μέρη :

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

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

Όταν το διάλυμα του δείγματος με μορφή μικρών σταγονιδίων βρεθεί σε υψηλή θερμοκρασία, αρχικά παρατηρείται εξάτμιση του διαλύτη αφήνοντας σωματίδια άλατος και στην συνέχεια ένα μέρος από αυτά διασπώνται σε ελεύθερα άτομα. Επομένως, απαιτείται υψηλή θερμική ενέργεια, η οποία μπορεί να επιτευχθεί είτε



από την καύση μίγματος αερίων (ατομική απορρόφηση φλόγας), είτε από τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας (ατομική απορρόφηση θερμαινόμενου γραφίτη).

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

### **3. Αποτελέσματα πειραμάτων προσρόφησης- εκρόφησης**

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 συσκέτρωση 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- Γκαιτίτης**

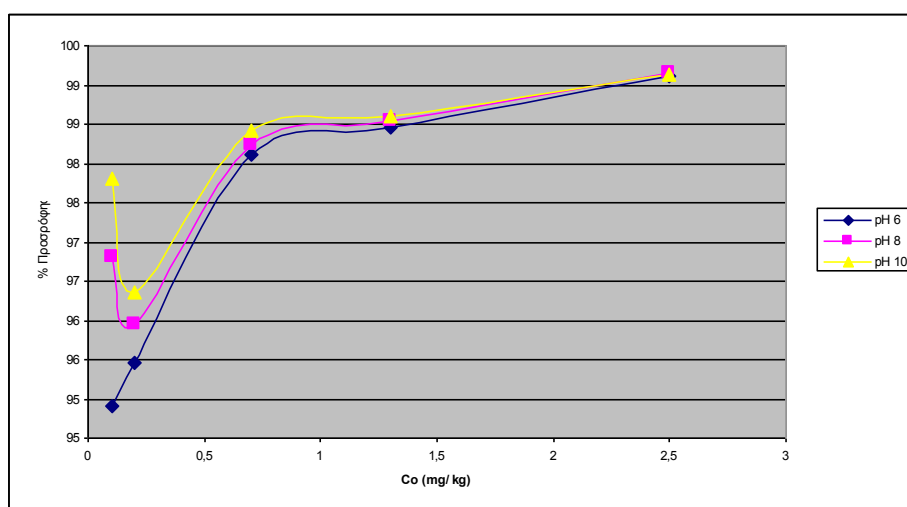
Για κάθε υλικό υπολογίστηκε το % ποσοστό της προσρόφησης, δηλαδή το ποσοστό της ποσότητας του καδμίου που προσροφήθηκε προς την αρχική ποσότητα που προστέθηκε στο διάλυμα. Παρακάτω εμφανίζονται με μορφή γραφήματος οι γραφικές παραστάσεις για τις τρεις τιμές του pH με σταθερό ηλεκτρολύτη καθώς και οι γραφικές παραστάσεις για κάθε τιμή του pH για τις δύο συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη.

Γενικά η προσρόφηση για όλες τις περιπτώσεις ξεκινάει από 94 και φτάνει ως 99,5% οπότε πρακτικά προσροφάται σχεδόν όλη ποσότητα του καδμίου.

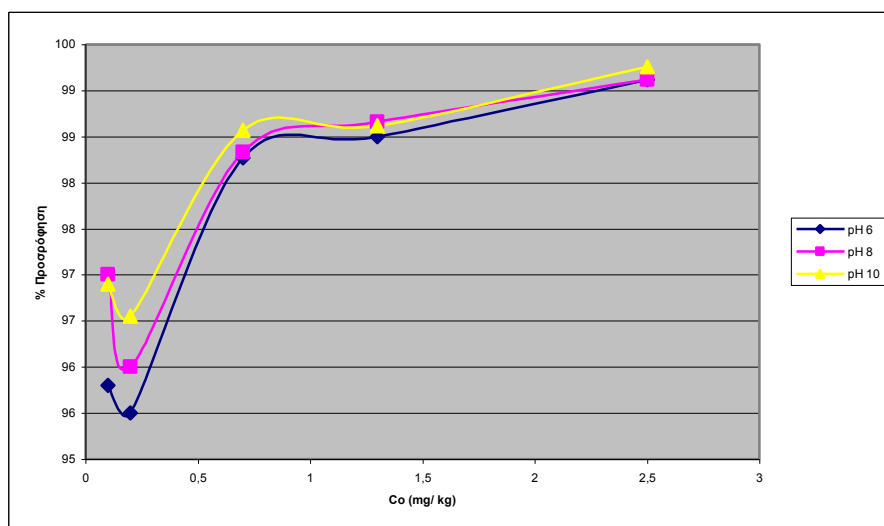
Για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1 M η μεγαλύτερη προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε pH 10 στις μικρές συγκεντρώσεις ενώ η διαφορά στις τιμές της % προσροφήσης τείνει να μειωθεί με την αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου στο

δείγμα (Διάγραμμα 3.1). 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 (Διάγραμμα 3.2).

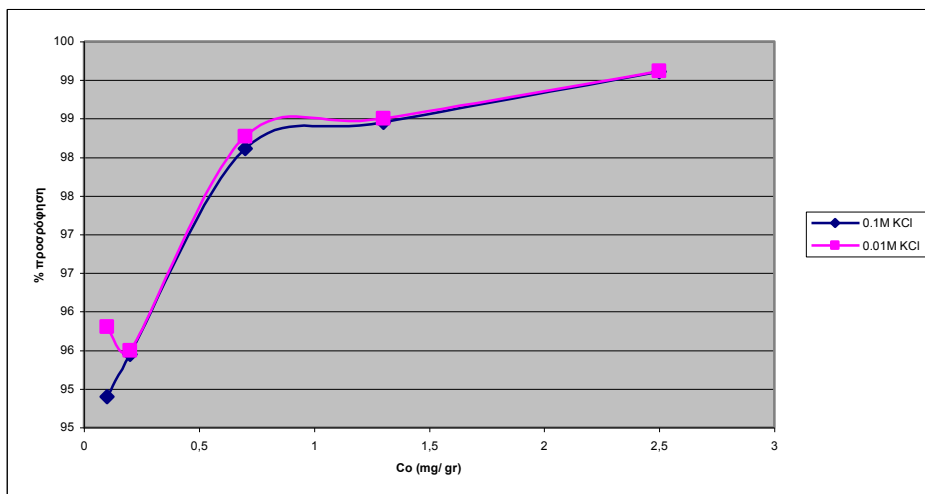
Η προσρόφηση και στις δυο συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη είναι σχεδόν ίση για τιμή pH ίση με 6 (Διάγραμμα 3.3). Για pH 8 η προσρόφηση είναι ελαφρώς μεγαλύτερη για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M (Διάγραμμα 3.4) ενώ για pH 10 η μεγαλύτερη προσρόφηση παρατηρείται για την μικρότερη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη (Διάγραμμα 3.5).



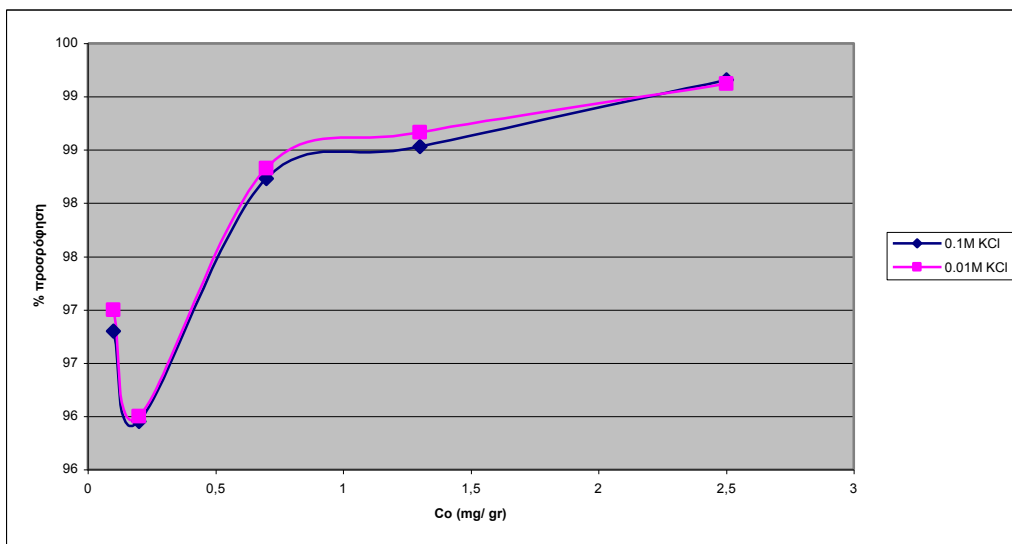
Διάγραμμα 3.1 Προσρόφηση ιόντων καδμίου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M



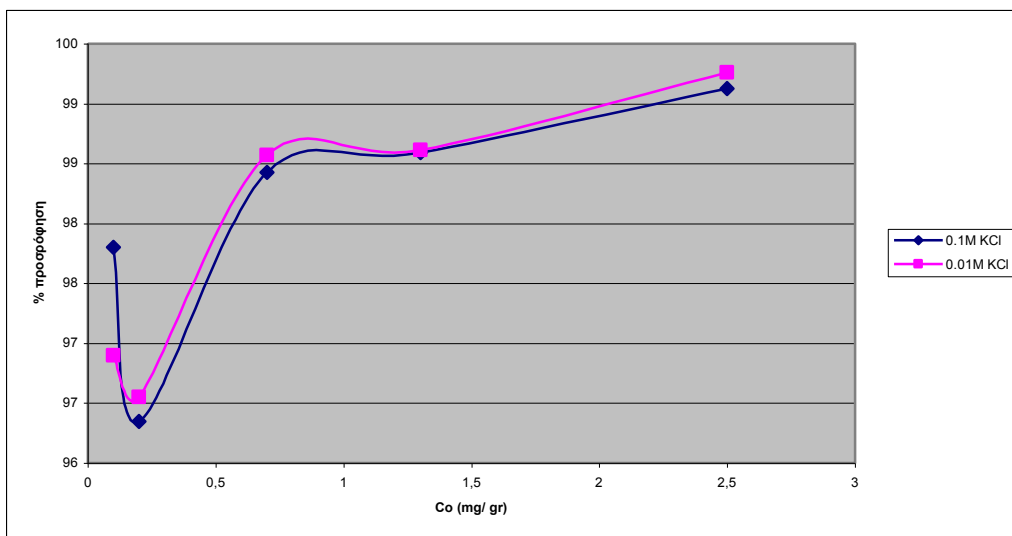
Διάγραμμα 3.2 Προσρόφηση ιόντων καδμίου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M



Διάγραμμα 3.3 Επί τοις εκατό προσρόφηση ιόντων καδμίου σε pH 6 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.



Διάγραμμα 3.4 Επί τοις εκατό προσρόφηση ιόντων καδμίου σε pH 8 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

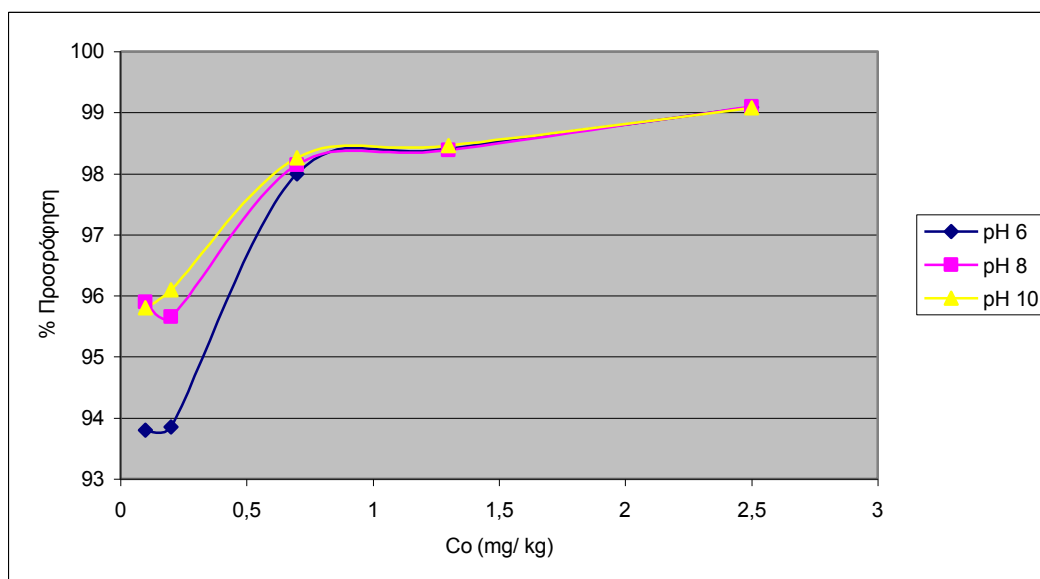


Διάγραμμα 3.5 Επί τοις εκατό προσρόφηση ιόντων καδμίου σε pH 10 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

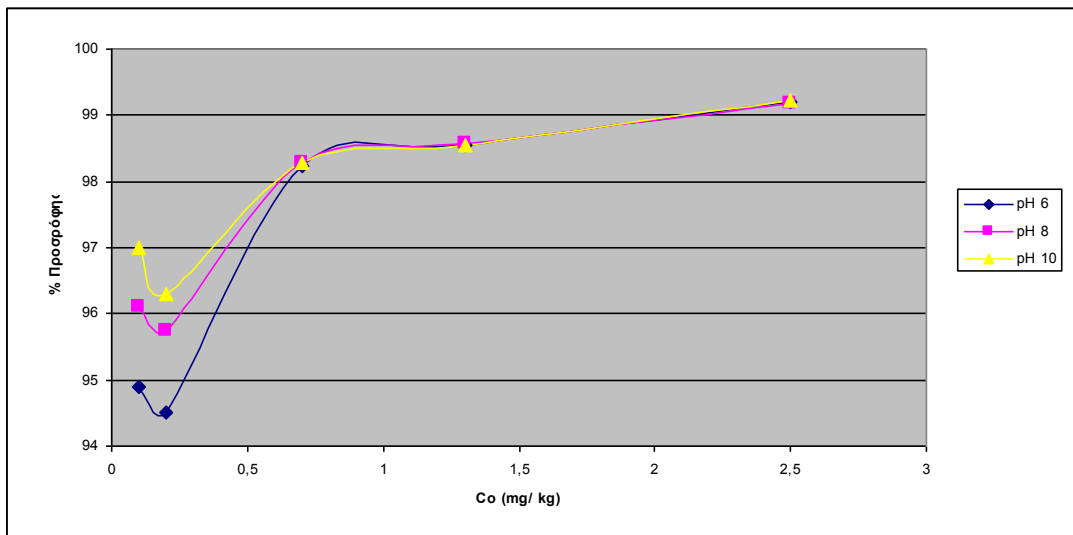
### 3.1.2 Προσρόφιση- Ζεόλιθος

Στην περίπτωση του ζεόλιθου η προσρόφιση κυμαίνεται από 93,8% το ελάχιστο και φτάνει μέχρι το 99,2%. Η προσρόφιση αυξάνεται με την αύξηση των συγκεντρώσεων του καδμίου. Για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M η μικρότερη προσρόφιση εμφανίζεται για pH 6 στις μικρές συγκεντρώσεις καδμίου σε ποσοστό 93,8% (Διάγραμμα 3.6). ενώ σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M στις δύο πρώτες συγκεντρώσεις του καδμίου εμφανίζεται η μικρότερη προσρόφιση ενώ με την αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου η προσρόφιση γίνεται και για τα τρία pH σχεδόν ίση (Διάγραμμα 3.7).

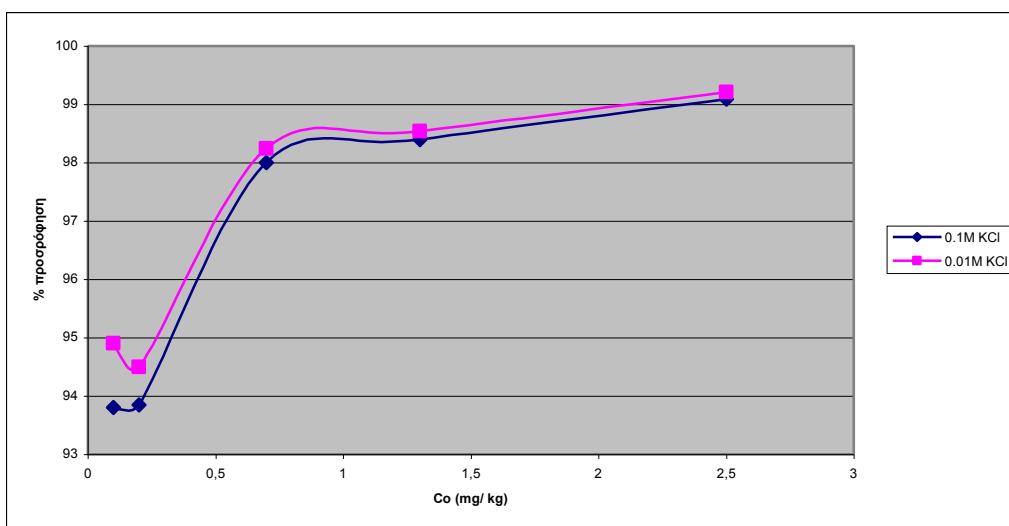
Για pH 6 η μικρότερη προσρόφιση εμφανίζεται για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ίση με 0,1M (Διάγραμμα 3.8). Η προσρόφιση του καδμίου για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ίση με 0,01M είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από την αντίστοιχη σε συγκέντρωση 0,1M σε pH 8 (Διάγραμμα 3.9) ενώ σε pH 10 η προσρόφιση είναι σχεδόν ίδια και για τις δύο συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη (Διάγραμμα 3.10).



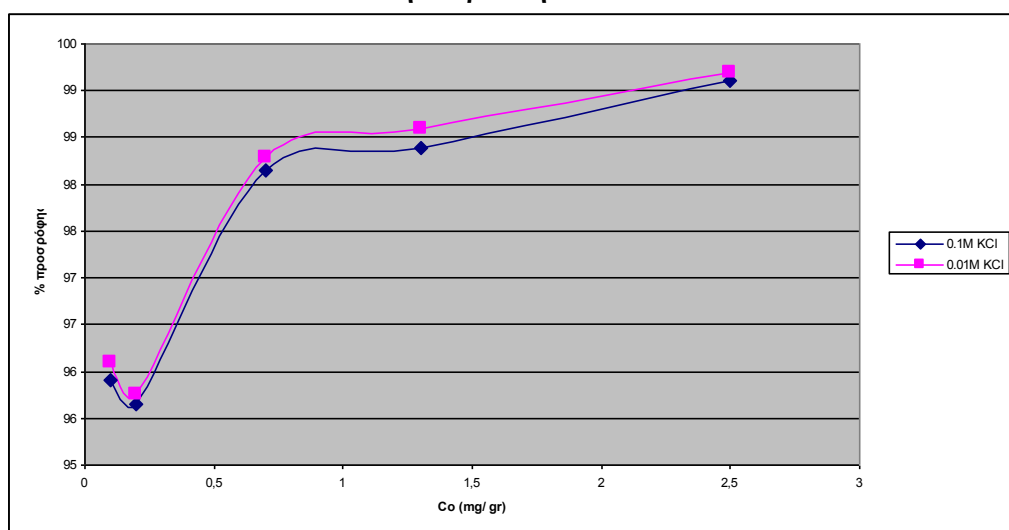
Διάγραμμα 3.6 Προσρόφιση ιόντων καδμίου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M



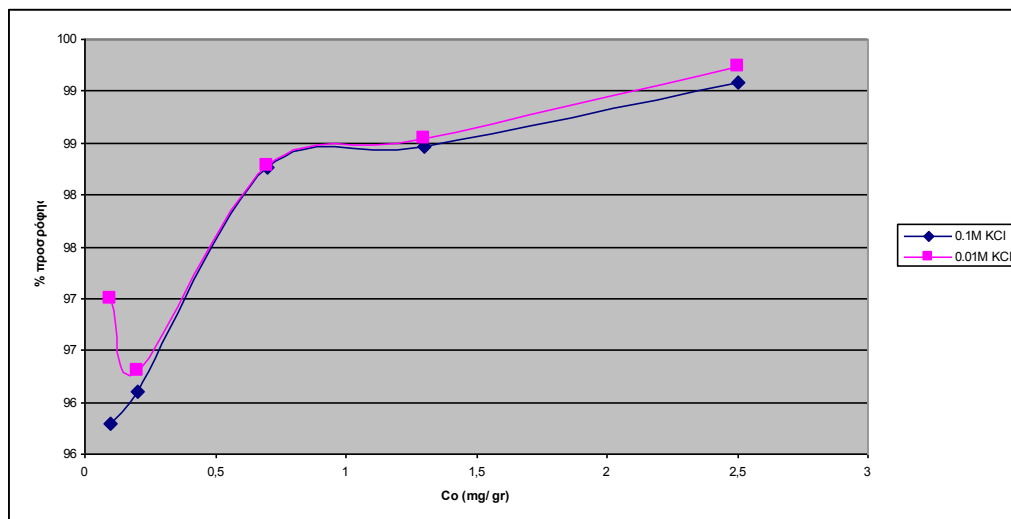
Διάγραμμα 3.7 Προσρόφηση ιόντων καδμίου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M



Διάγραμμα 3.8 Επί τοις εκατό προσρόφησις ιόντων καδμίου σε pH 6 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.



Διάγραμμα 3.9 Επί τοις εκατό προσρόφησις ιόντων καδμίου σε pH 6 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.



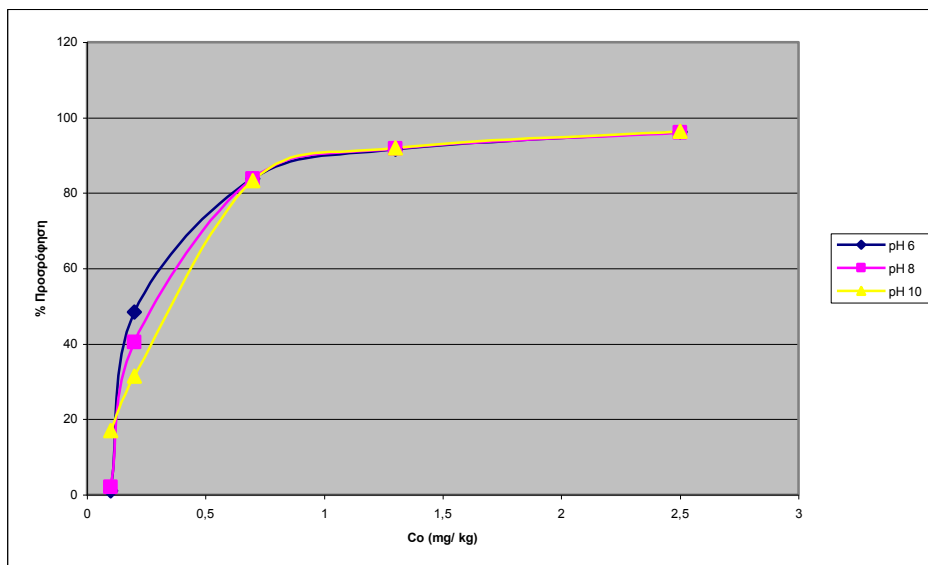
Διάγραμμα 3.10 Επί τοις εκατό προσρόφηση ιόντων καδμίου σε pH 6 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

### 3.1.3 Προσρόφηση- Σύστημα I

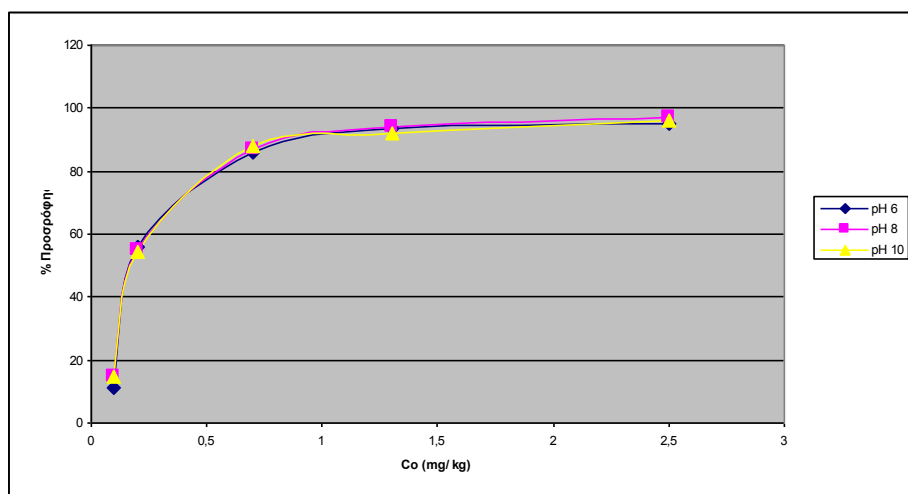
Η προσρόφηση στο σύστημα I κυμάνθηκε από 2% έως 99%. Στην αρχή παρατηρήθηκε μεγάλος ρυθμός προσρόφησης ενώ μειώθηκε σταδιακά με την αύξηση της συγκέντρωσης του καδμίου.

Στο πείραμα βρέθηκε ότι για τις μικρές συγκεντρώσεις του καδμίου μεγαλύτερη προσρόφηση παρατηρείται για pH 6 σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M ενώ οι διαφορές τείνουν να μειωθούν με την αύξηση των συγκεντρώσεων (Διάγραμμα 3.11). Για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M δεν παρατηρούνται διαφορές μεταξύ των τριών pH (Διάγραμμα 3.12).

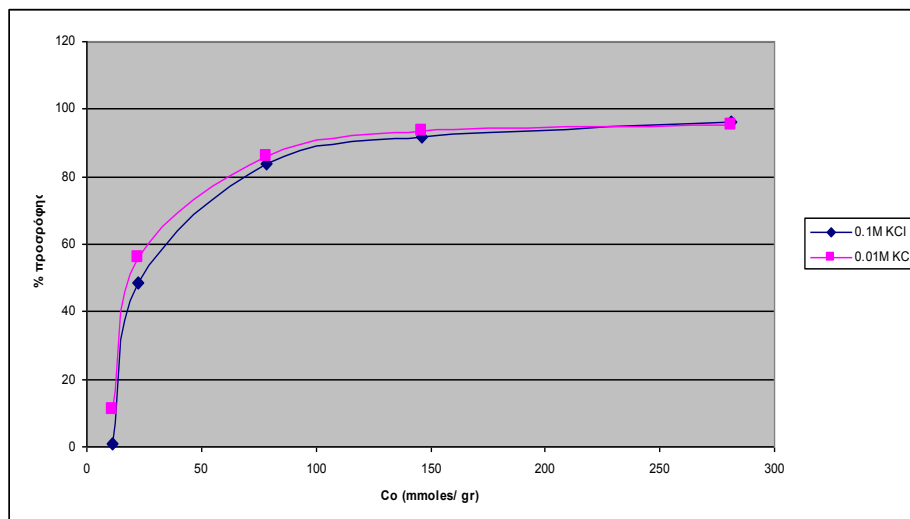
Επίσης στο πείραμα βρέθηκε ότι σε pH 6 (Διάγραμμα 3.13) ελαφρώς μικρότερη προσρόφηση παρατηρείται για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M Η προσρόφηση για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M είναι μεγαλύτερη για pH 8 (Διάγραμμα 3.14) ενώ η διαφορά αυτή μειώνεται με την αύξηση των συγκεντρώσεων του καδμίου στο διάλυμα. Η προσρόφηση για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M είναι μεγαλύτερη για pH 10 (Διάγραμμα 3.15). Η διαφορά αυτή μειώνεται με την αύξηση των συγκεντρώσεων του καδμίου στο διάλυμα.



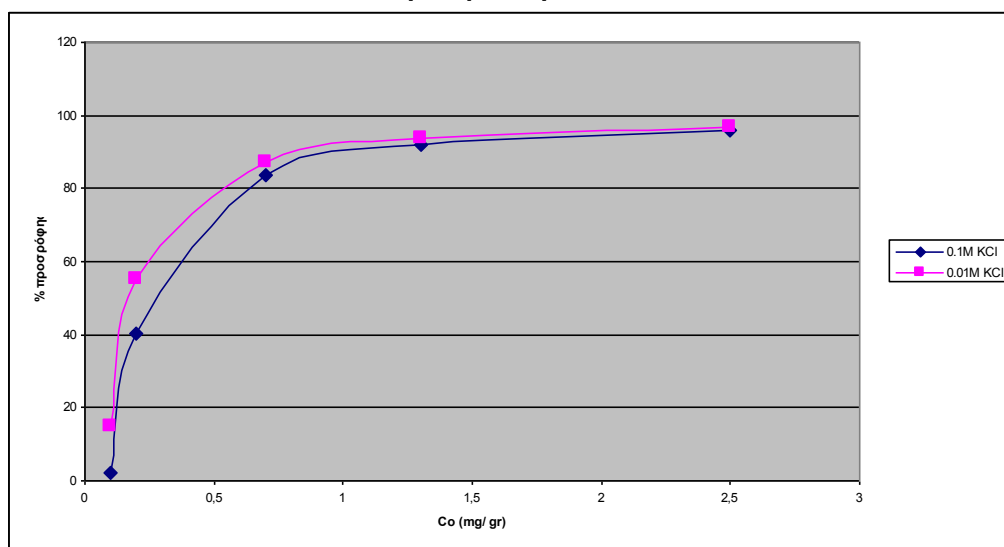
Διάγραμμα 3.11 Προσρόφηση ιόντων καδμίου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M



Διάγραμμα 3.12 Προσρόφηση ιόντων καδμίου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M

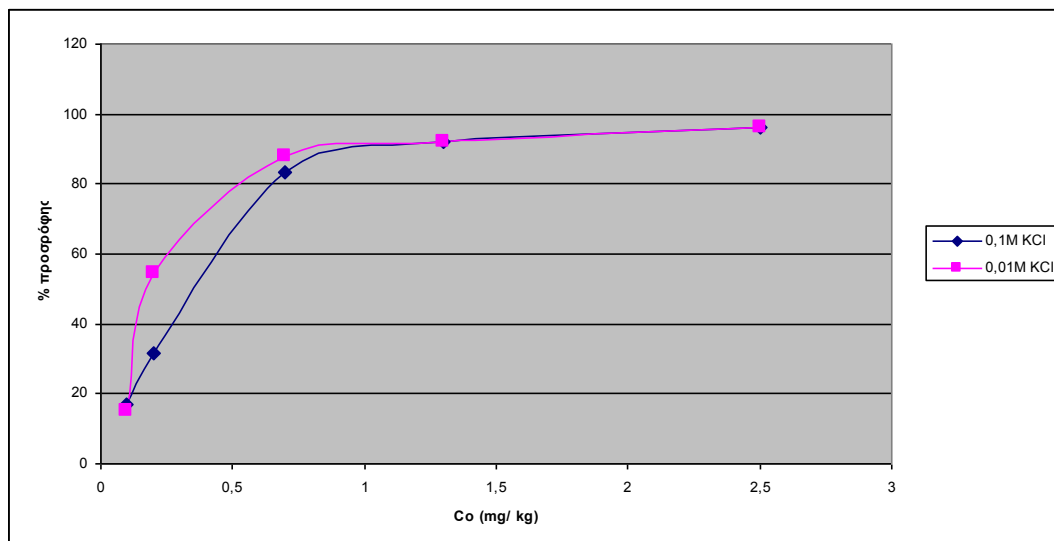


**Διάγραμμα 3.13** Επί τοις εκατό προσρόφηση ιόντων καδμίου σε pH 6 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.



**Διάγραμμα 3.14** Επί τοις εκατό προσρόφηση ιόντων καδμίου σε pH 6 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.



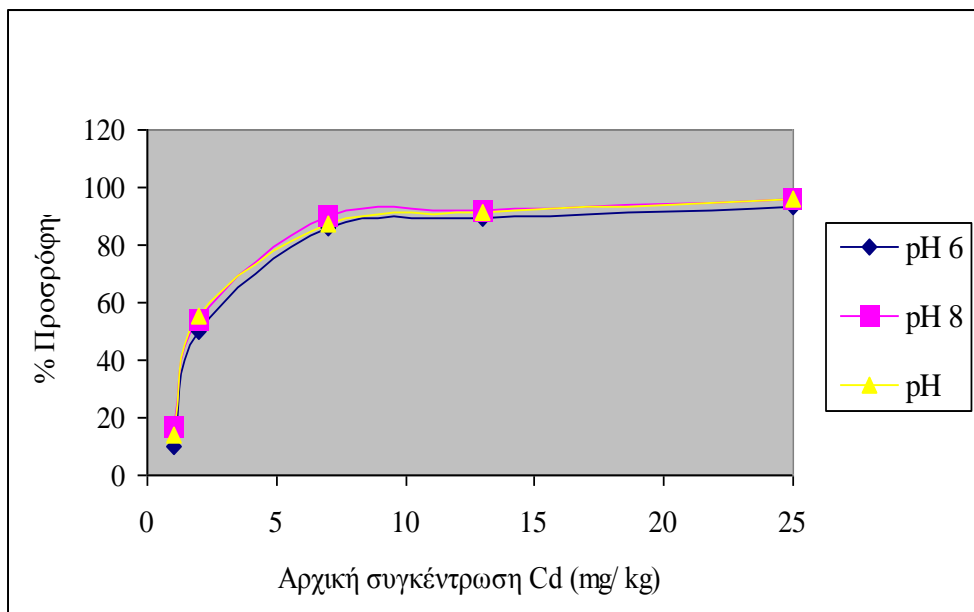


Διάγραμμα 3.15 Επί τοις εκατό προσρόφιση ιόντων καδμίου σε pH 6 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

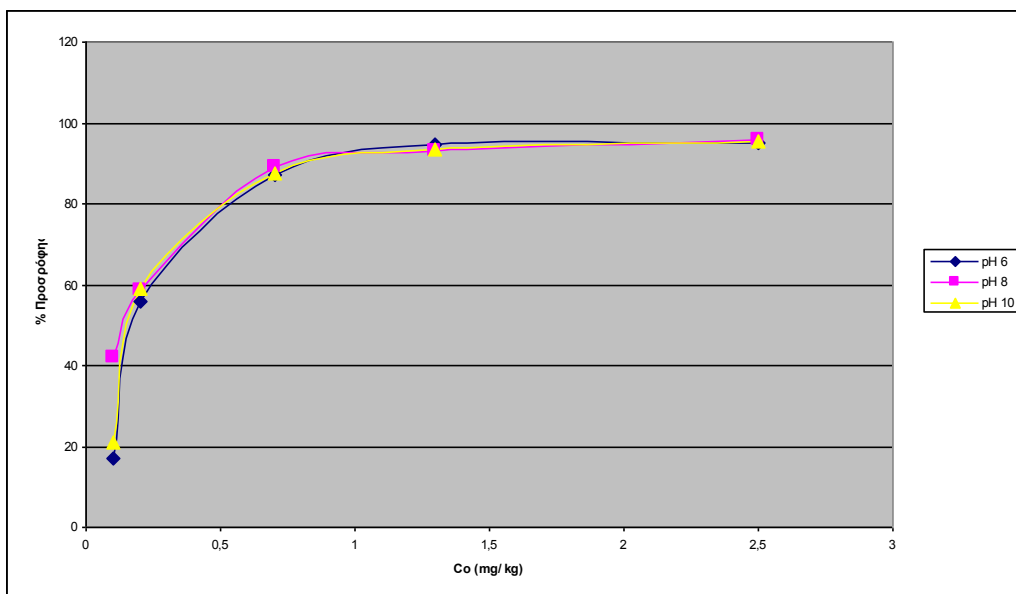
### 3.1.4 Προσρόφιση- Σύστημα II

Η προσρόφιση στο σύστημα II κυμαίνεται από 10% έως 95,4%. Ο ρυθμός της προσρόφισης είναι αυξημένος στην αρχή και μειώνεται σταδιακά με την αύξηση των συγκεντρώσεων

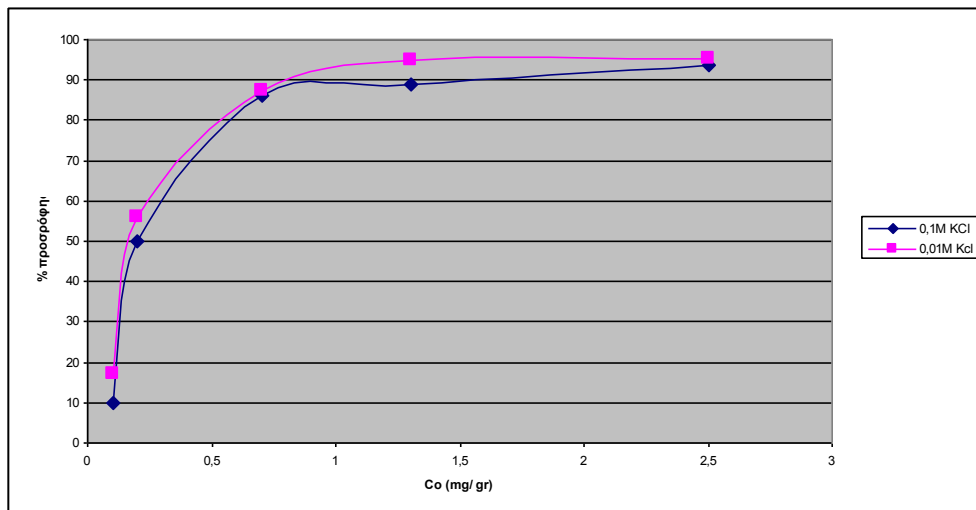
Σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M (Διάγραμμα 3.16) μεγαλύτερη προσρόφιση παρατηρείται για pH 8 και 10 ενώ στην περίπτωση της συγκέντρωσης 0,01M δεν παρατηρείται διαφοροποίηση μεταξύ των διάφορων pH (Διάγραμμα 3.17) Για pH 6 η προσρόφιση σε ηλεκτρολύτη με συγκέντρωση 0,01M είναι ελαφρώς μεγαλύτερη (Διάγραμμα 3.18) ενώ για pH 8 (Διάγραμμα 3.19) δεν υπάρχουν ουσιαστικές διαφορές μεταξύ των δύο συγκεντρώσεων του ηλεκτρολύτη. Για pH 10 δεν εμφανίζεται διαφορά στις προσροφήσεις μεταξύ των δύο συγκεντρώσεων (Διάγραμμα 3.20).



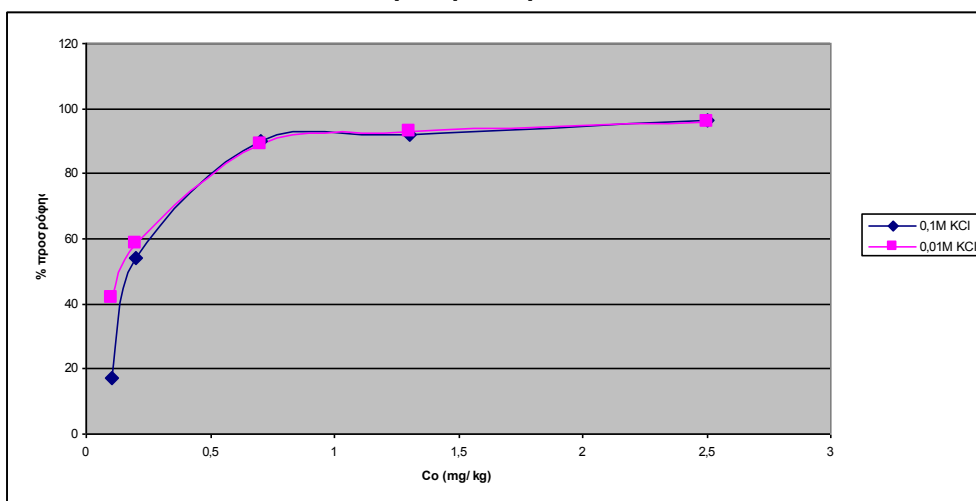
Διάγραμμα 3.16 Προσρόφηση ιόντων καδμίου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M



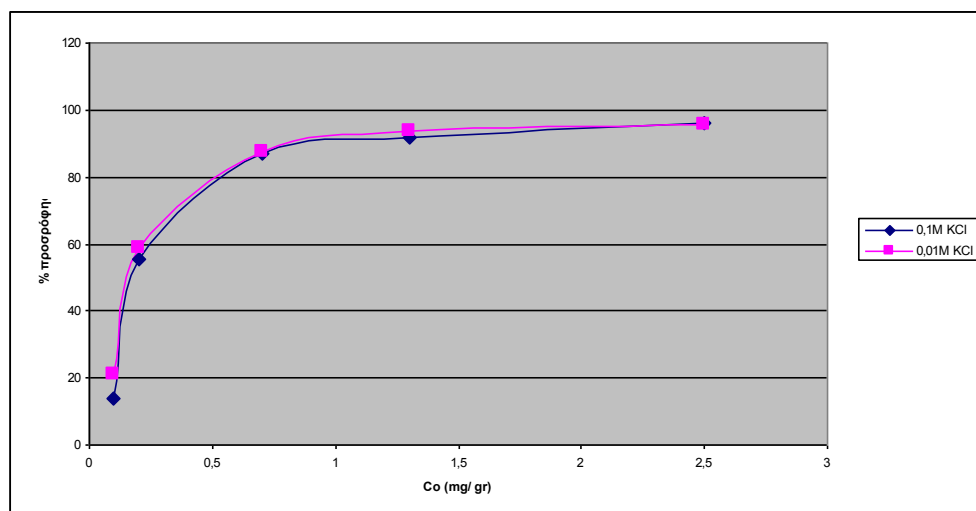
Διάγραμμα 3.17 Προσρόφηση ιόντων καδμίου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M



Διάγραμμα 3.18 Επί τοις εκατό προσρόφηση ιόντων καδμίου σε pH 6 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.



Διάγραμμα 3.19 Επί τοις εκατό προσρόφηση ιόντων καδμίου σε pH 8 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

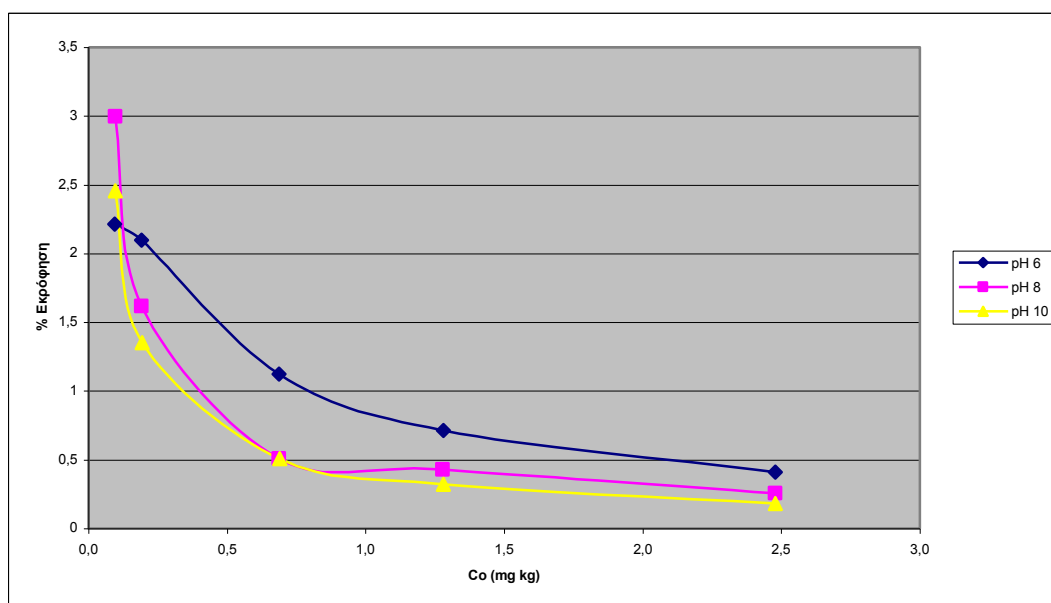


Διάγραμμα 3.20 Επί τοις εκατό προσρόφηση ιόντων καδμίου σε pH 10 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη

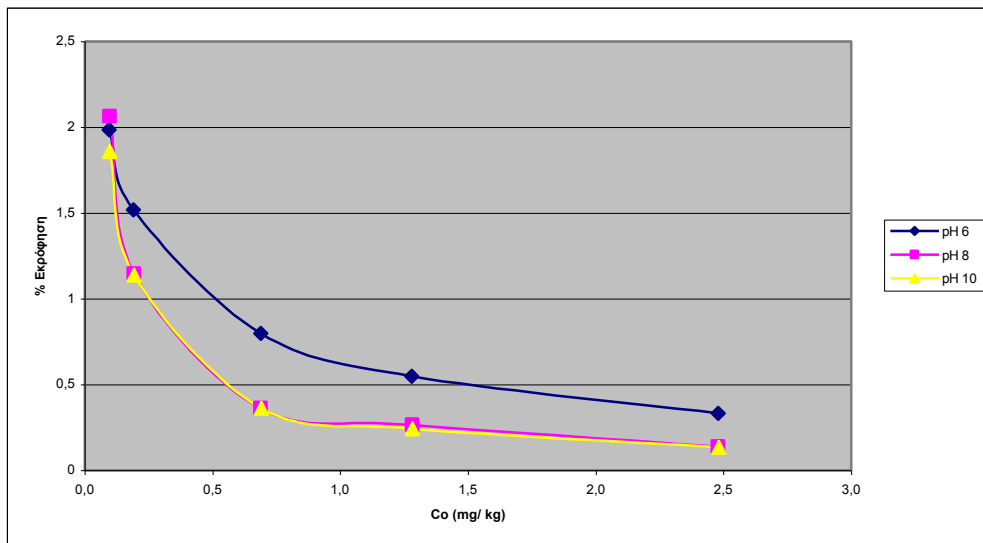
### 3.2.1 Εκρόφηση- Γκαϊτίτης

Η εκρόφηση στον γκαϊτίτη λαμβάνει γενικά χώρα σε μικρό ποσοστό που κυμαίνεται από 0,13 έως 3%. Η εκρόφηση μειώνεται όσο αυξάνει ο αριθμός των προσροφηθέντων ιόντων στον γκαϊτίτη. Όπως φαίνεται στην γραφική παράσταση (Διάγραμμα 3.21) μικρότερη εκρόφηση παρατηρείται για pH 10 ενώ η μεγαλύτερη για pH 6. Για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ίση με 0,01M η μικρότερη εκρόφηση προέκυψε για pH ίσο με 10 (Διάγραμμα 3.22).

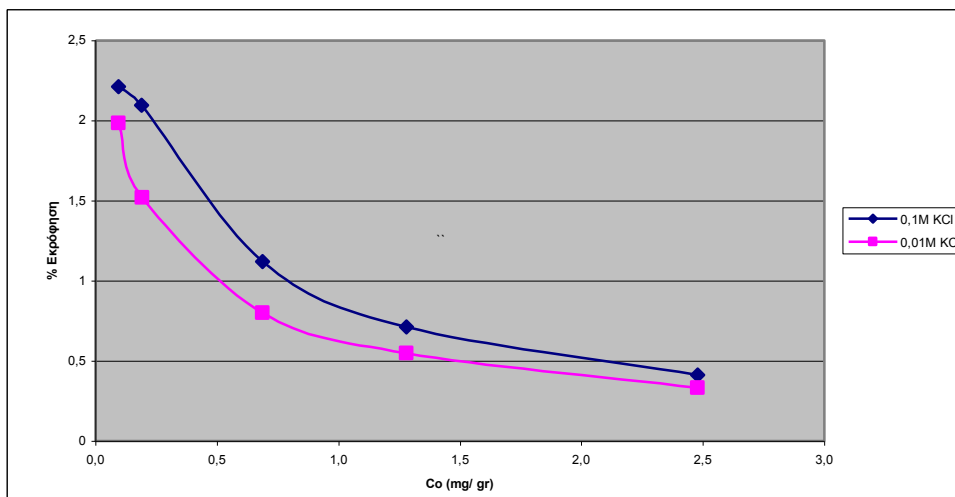
Για pH 6 μεγαλύτερη εκρόφηση παρατηρήθηκε για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ίση με 0,1M. Η διαφορά εμφανίζεται μικρή στην αρχή και τείνει να μειωθεί με την αύξηση της συγκέντρωσης του προσροφημένου μετάλλου (Διάγραμμα 3.23). Για pH 8 η μεγαλύτερη εκρόφηση απαντάται σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ίση με 0,01M (Διάγραμμα 3.24). Ομοίως με τα προηγούμενα η μεγαλύτερη εκρόφηση σε pH 10 παρατηρείται για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ίση με 0,1M (Διάγραμμα 3.25).



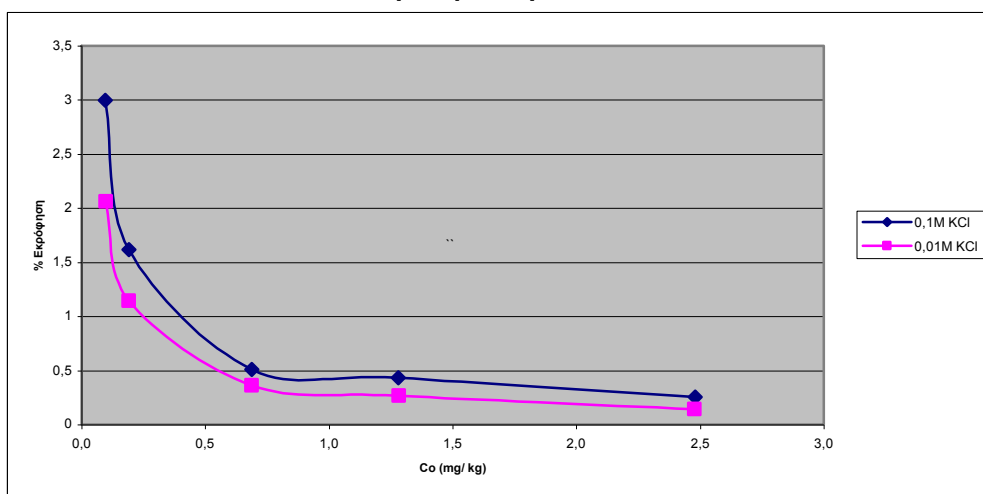
Διάγραμμα 3.21 Εκρόφηση ιόντων καδμίου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M



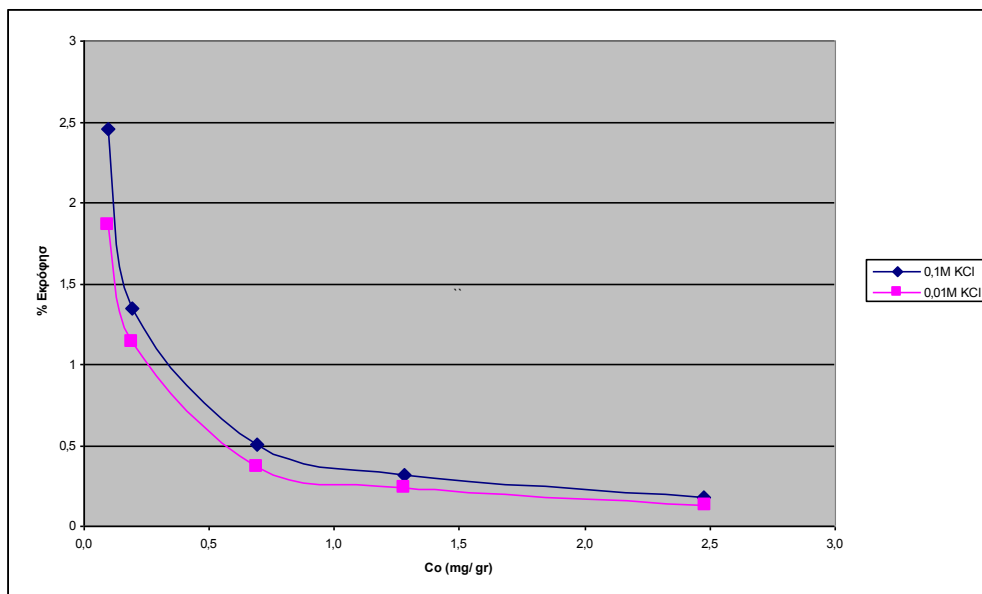
Διάγραμμα 3.22 Εκρόφιση ιόντων καδμίου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M



Διάγραμμα 3.23 Επί τοις εκατό εκρόφιση ιόντων καδμίου σε pH 6 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.



Διάγραμμα 3.24 Επί τοις εκατό εκρόφιση ιόντων καδμίου σε pH 8 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

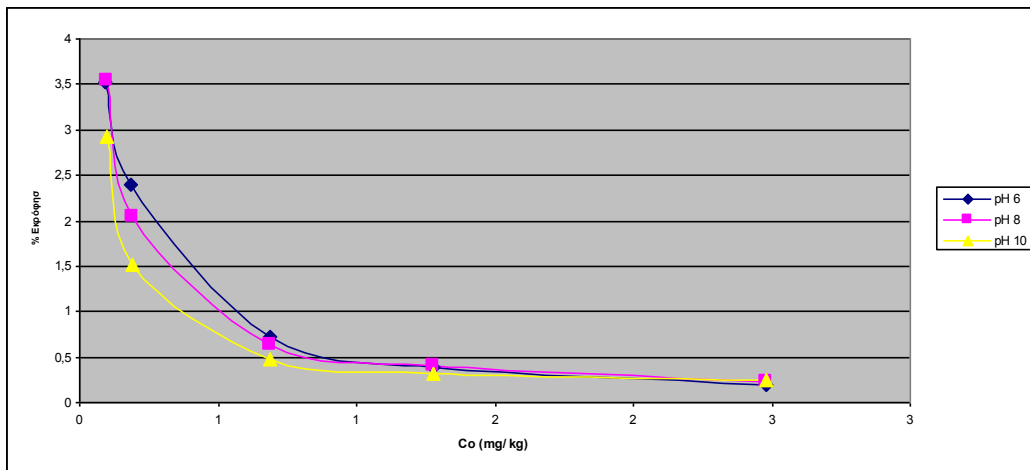


**Διάγραμμα 3.25** Επί τοις εκατό εκρόφιση ιόντων καδμίου σε pH 10 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

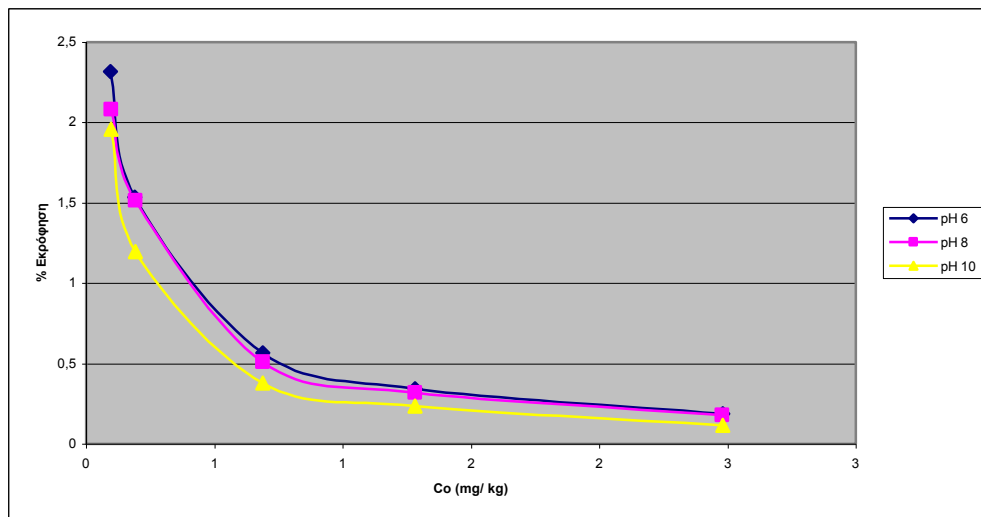
### 3.2.2 Εκρόφιση- Ζεόλιθος

Στην περίπτωση του ζεολίθου βρέθηκε ότι η εκρόφιση είναι χαμηλή και κυμαίνεται μεταξύ 0,1- 4%. Ο ρυθμός εκρόφισης μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M αρχικά η μικρότερη εκρόφιση παρατηρείται για pH 10 αλλά μετά ο ρυθμός τείνει να γίνει ο ίδιος και στις τρεις τιμές του pH (Διάγραμμα 3.26). Για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M στο διάλυμα η μικρότερη εκρόφιση παρατηρείται για pH 10 (Διάγραμμα 3.27).

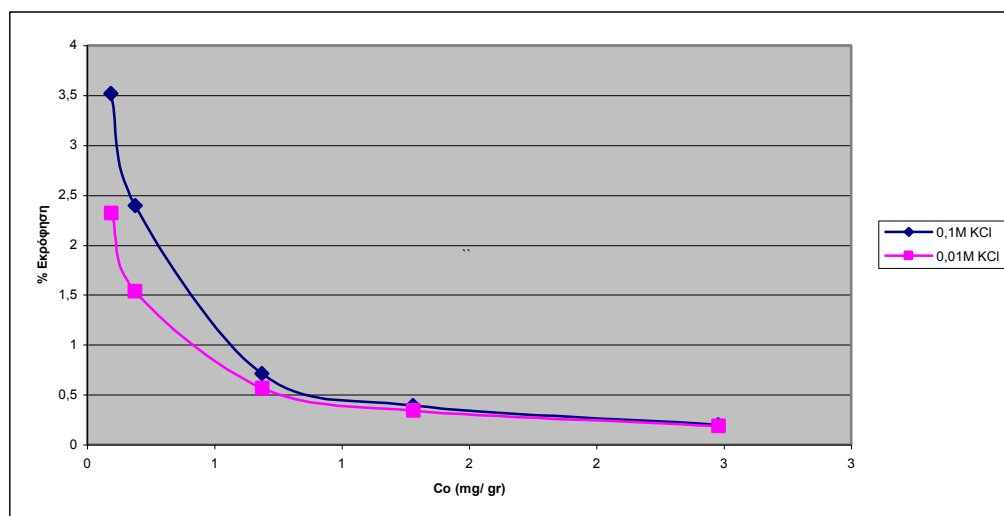
Για pH 6 η μεγαλύτερη εκρόφιση παρατηρείται για την μεγάλη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ενώ η διαφορά μεταξύ των περιπτώσεων μειώνεται όσο αυξάνει η συγκέντρωση του προσροφηθέντος ιόντος (Διάγραμμα 3.28). Η μεγαλύτερη εκρόφιση για pH 8 εμφανίζεται όταν η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη στο διάλυμα είναι 0,1M (Διάγραμμα 3.29) ενώ μεγαλύτερη εκρόφιση για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ίση με 0,1M έχουμε και στο pH 10 (Διάγραμμα 3.30).



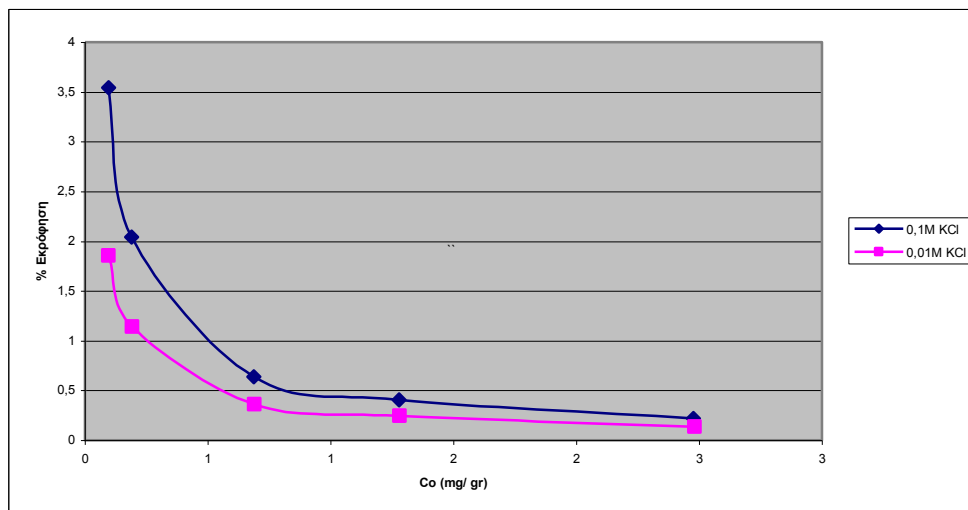
Διάγραμμα 3.26 Εκρόφιση ιόντων καδμίου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M



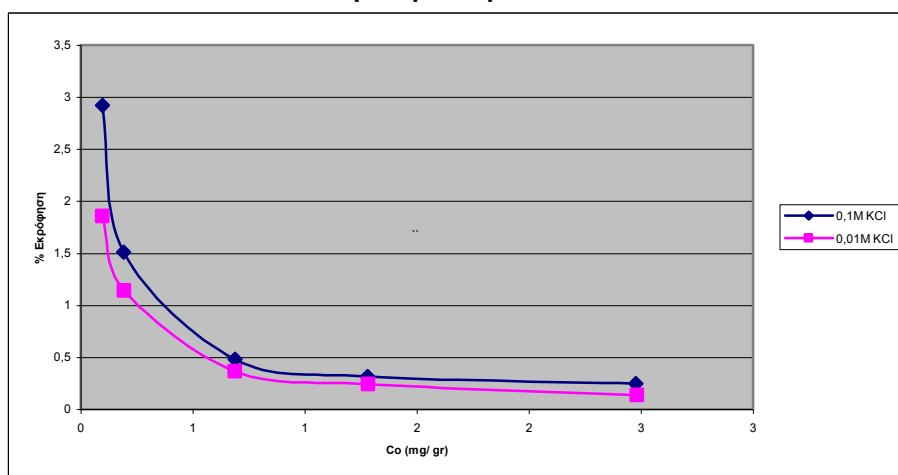
Διάγραμμα 3.27 Εκρόφιση ιόντων καδμίου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M



Διάγραμμα 3.28 Επί τοις εκατό εκρόφιση ιόντων καδμίου σε pH 6 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.



Διάγραμμα 3.29 Επί τοις εκατό εκρόφιση ιόντων καδμίου σε pH 8 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.



Διάγραμμα 3.30 Επί τοις εκατό εκρόφιση ιόντων καδμίου σε pH 10 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

### 3.2.3 Εκρόφιση- Σύστημα I

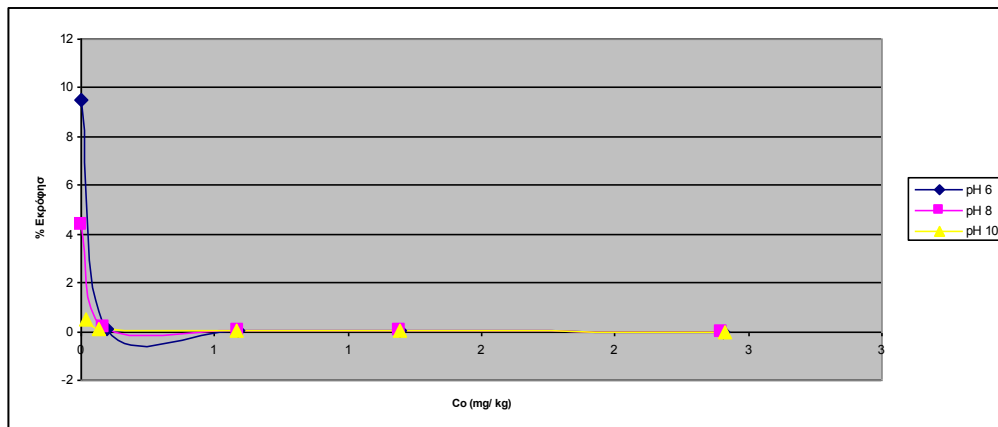
Στο σύστημα I η εκρόφιση είναι σχεδόν μηδενική για όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν. Το ποσοστό της εκρόφισης που κυμαίνεται από 0,5 έως 0,04%, εκτός από την πρώτη συγκέντρωση του προσροφηθέντος ιόντος που η εκρόφιση φτάνει το 9,5%, μπορεί να θεωρηθεί αμελητέο.

Για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη στο διάλυμα 0,1M (Διάγραμμα 3.31) αρχικά έχουμε μια ελαφρώς αυξημένη εκρόφιση σε pH 6 αλλά στη συνέχεια οι διαφορές ελαχιστοποιούνται. Όταν η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη στο διάλυμα είναι 0,01M (Διάγραμμα 3.32) δεν έχουμε επίδραση του pH στην εκρόφιση.

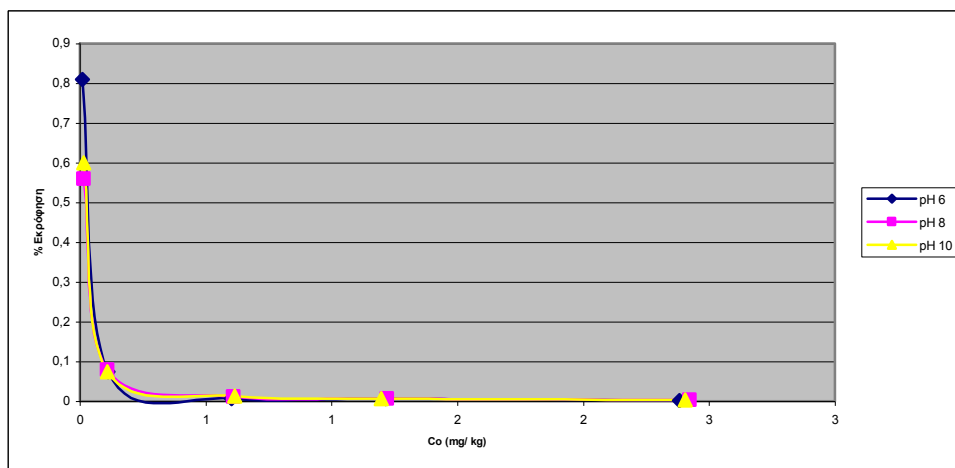
Για pH 6 αρχικά εμφανίζεται μια μεγαλύτερη προσρόφιση για τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη αλλά στη συνέχεια οι διαφορές είναι αμελητέες (Διάγραμμα 3.33). Αντίθετα σε pH 8 (Διάγραμμα 3.34) δεν εμφανίζεται



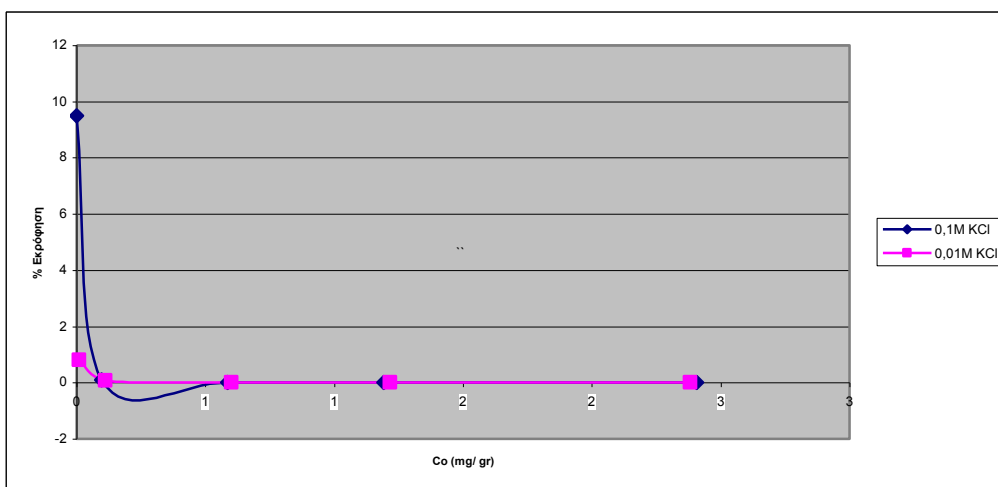
διαφοροποίηση της ενώ για pH 10 η εκρόφιση είναι ελαφρώς αυξημένη στη μεγαλύτερη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη στο διάλυμα (Διάγραμμα 3.35).



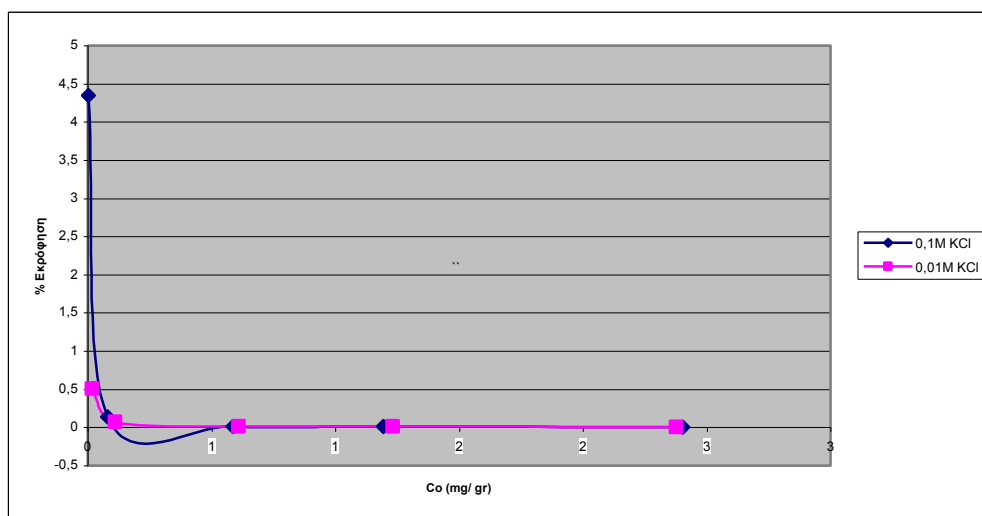
Διάγραμμα 3.31 Εκρόφιση ιόντων καδμίου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M



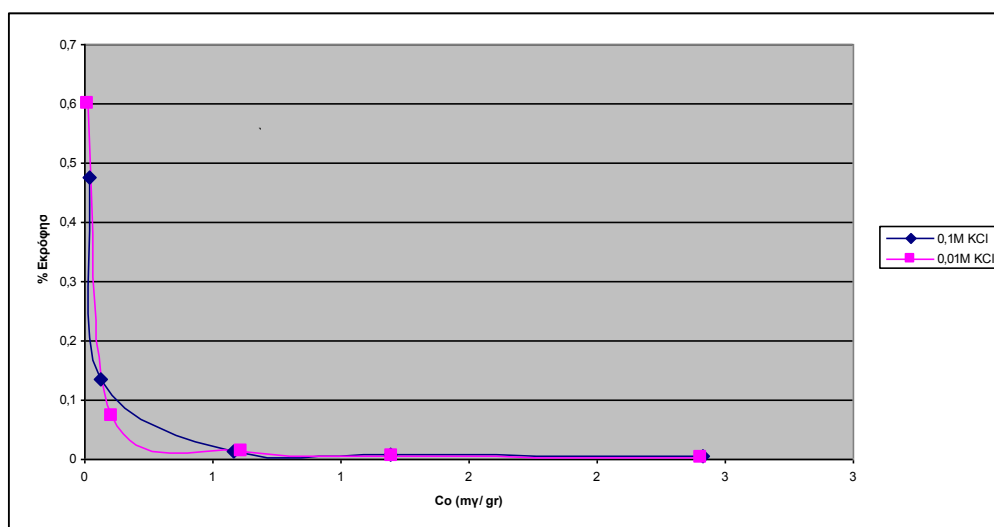
Διάγραμμα 3.32 Εκρόφιση ιόντων καδμίου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M



Διάγραμμα 3.33 Επί τοις εκατό εκρόφιση ιόντων καδμίου σε pH 6 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.



Διάγραμμα 3.34 Επί τοις εκατό εκρόφιση ιόντων καδμίου σε pH 8 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

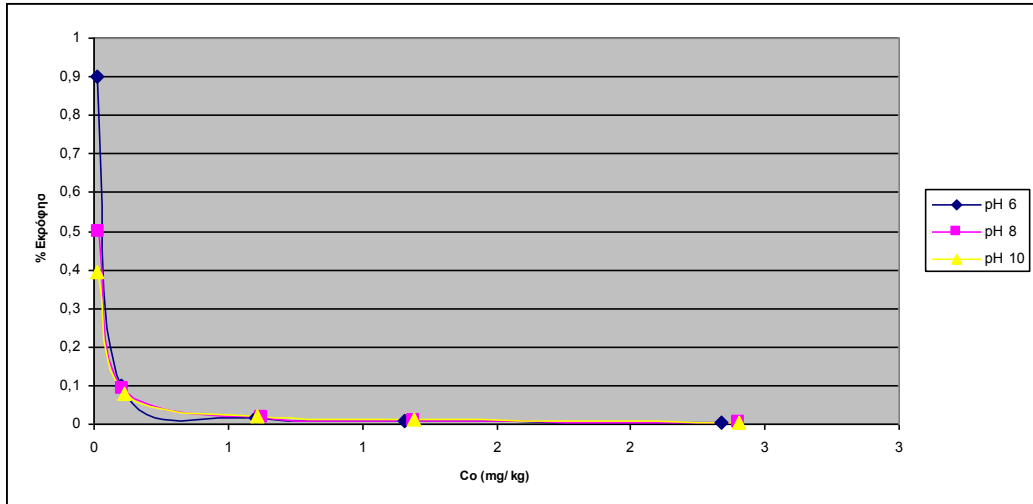


Διάγραμμα 3.35 Επί τοις εκατό εκρόφιση ιόντων καδμίου σε pH 10 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

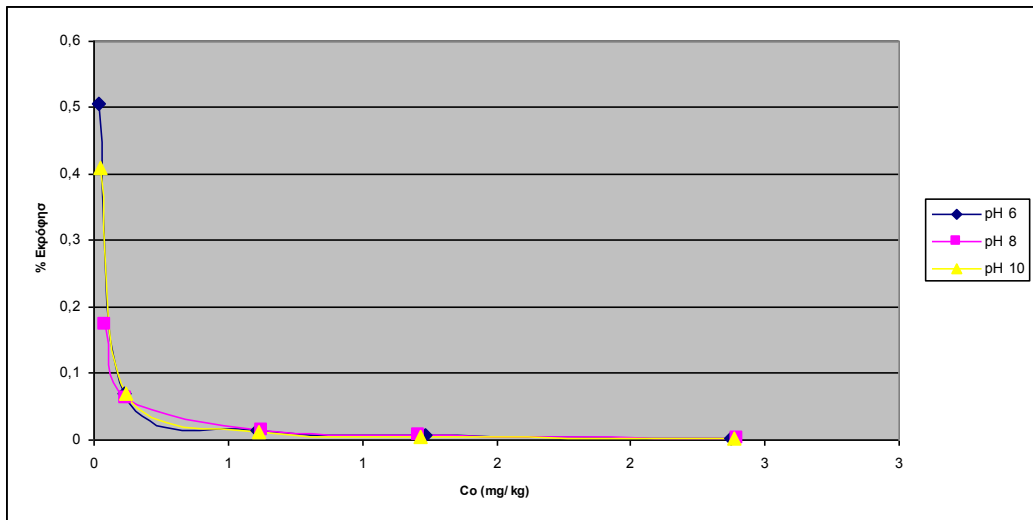
### 3.2.4 Εκρόφιση- Σύστημα II

Στο σύστημα II η εκρόφιση είναι πολύ μικρή, μικρότερη της τάξεως του 1% και εμφανίζει γρήγορη μείωση του ρυθμού της εκρόφισης.

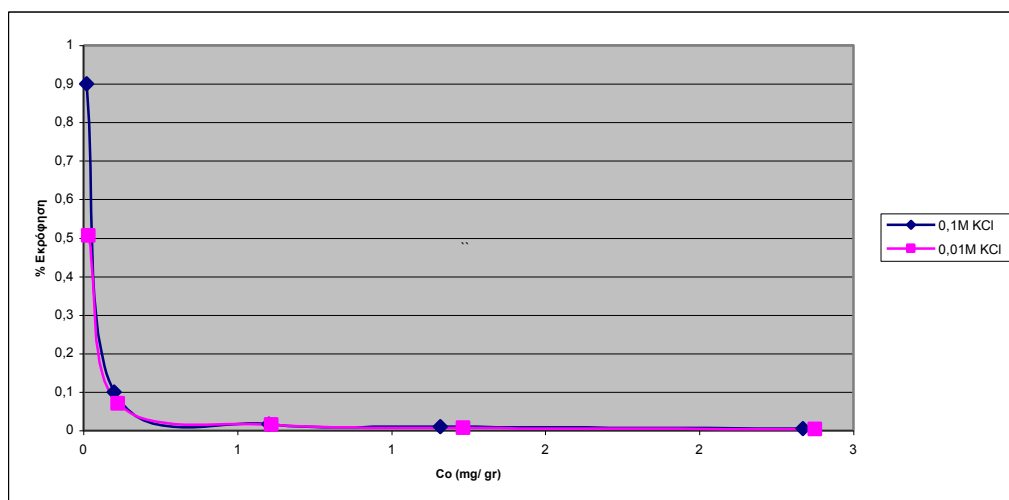
Στο Σύστημα II δεν εμφανίστηκαν διαφορές μεταξύ των διαφορετικών συγκεντρώσεων ηλεκτρολύτη (Διάγραμματα 3.36- 3.38) και των διαφορετικών τιμών του pH (Διάγραμμα 3.39, 3.40) κατά την εκρόφιση.



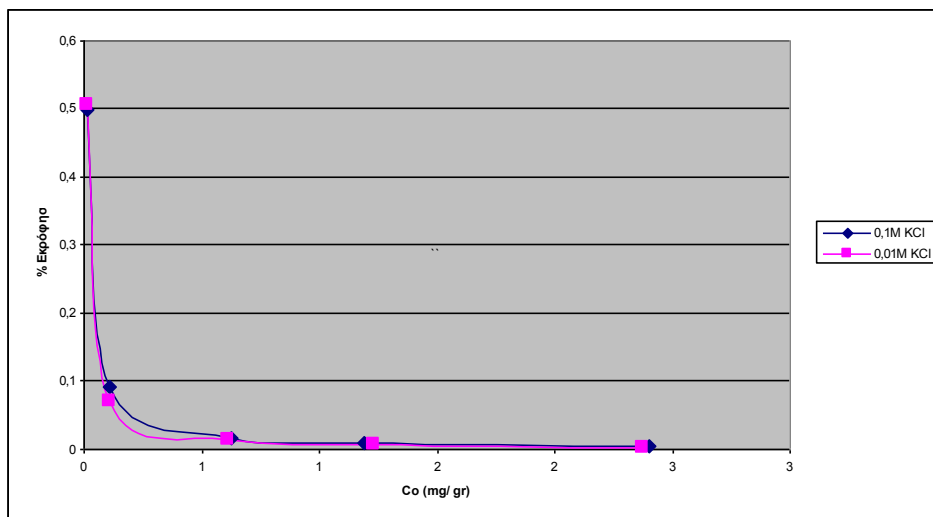
Διάγραμμα 3.36 Εκρόφιση ιόντων καδμίου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M



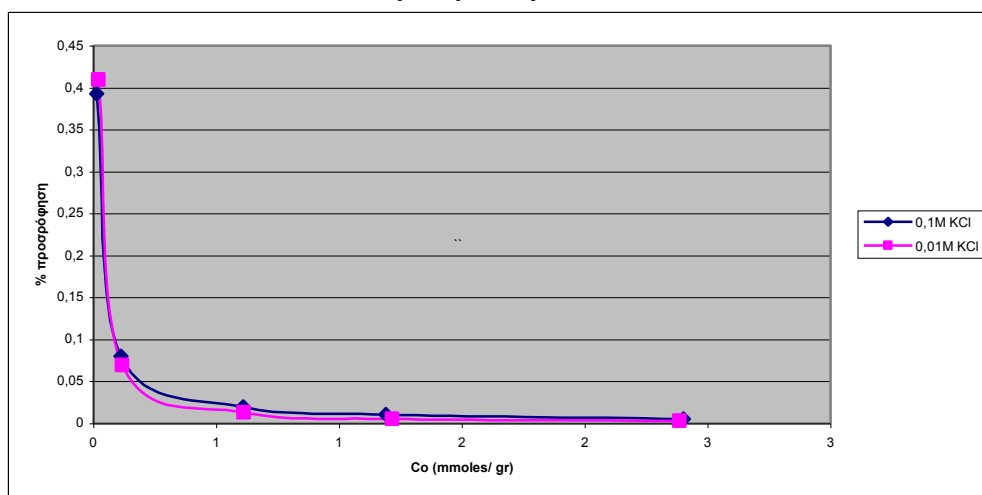
Διάγραμμα 3.37 Εκρόφιση ιόντων καδμίου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M



Διάγραμμα 3.38 Επί τοις εκατό εκρόφιση ιόντων καδμίου σε pH 6 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.



Διάγραμμα 3.39 Επί τοις εκατό εκρόφιση ιόντων καδμίου σε pH 8 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.



Διάγραμμα 3.40 Επί τοις εκατό εκρόφιση ιόντων καδμίου σε pH 10 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

### 3.3 Ψευδαργυρος

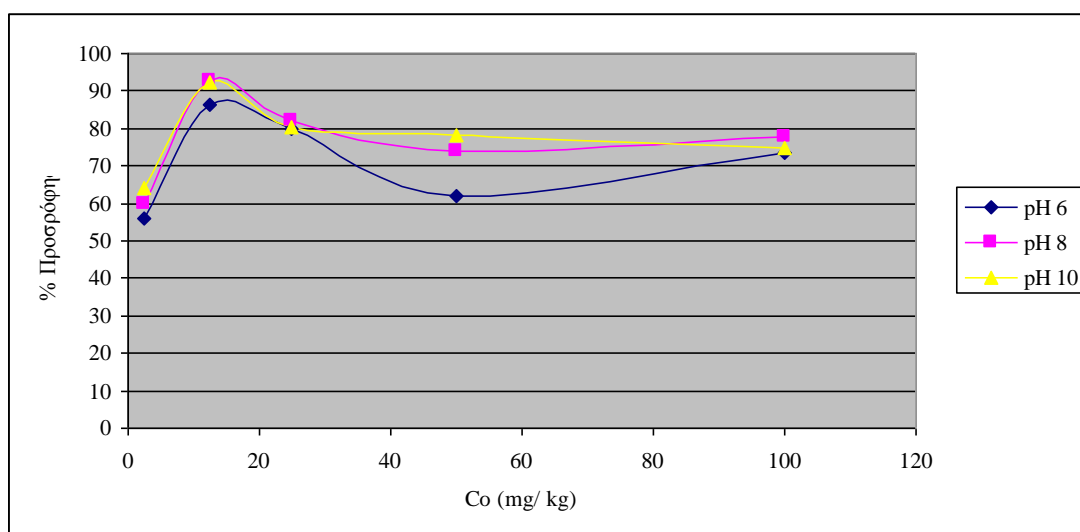
#### 3.3.1 Προσροφηση- Γκαιτίτης

Γενικά όπως προέκυψε από το πείραμα η προσρόφιση στο γκαιτίτη έχει ανοδική τάση, δηλαδή αυξάνεται όσο αυξάνεται η ποσότητα του ψευδαργύρου στο διάλυμα, μέχρι συγκέντρωσης 12,5ppm και στη συνέχεια η προσρόφιση μειώνεται ελαφρά και τείνει να σταθεροποιηθεί. Γενικά η προσρόφιση για όλες τις περιπτώσεις ξεκινάει από 60%, φτάνει ως 91% και στη συνέχεια μειώνεται.

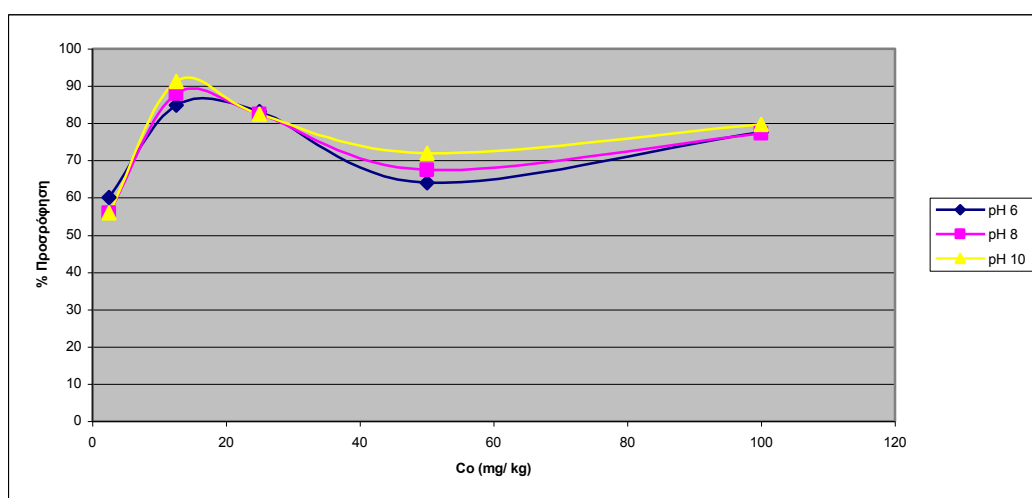
Για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1 M (Διάγραμμα 3.41) η μεγαλύτερη προσρόφιση λαμβάνει χώρα σε pH 10 στις μικρές συγκεντρώσεις ενώ η διαφορά στις

προσροφήσεις τείνει να μειωθεί με την αύξηση των συγκεντρώσεων του μετάλλου. Αντίθετα για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M (Διάγραμμα 3.42) ο ψευδάργυρος προσροφάται με παρόμοιο τρόπο σε όλα τα pH.

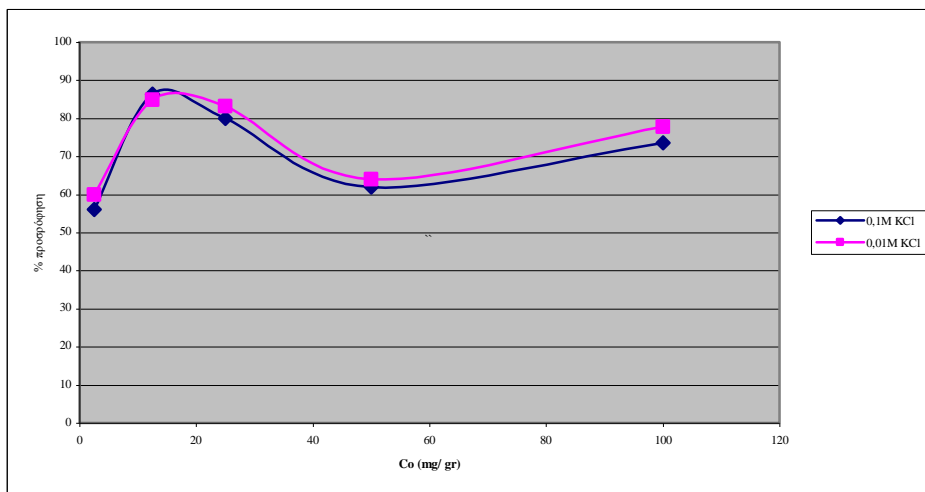
Σε pH 6 η προσρόφηση και στις δυο συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη είναι σχεδόν ίση με ελαφρώς μικρότερη αυτή σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M (Διάγραμμα 3.43). Για pH 8, όσο αυξάνει η συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο διάλυμα, η προσρόφηση γίνεται μικρότερη για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M (Διάγραμμα 3.44), ενώ για pH 10 η προσρόφηση είναι παρόμοια και για τις δύο συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη (Διάγραμμα 3.45).



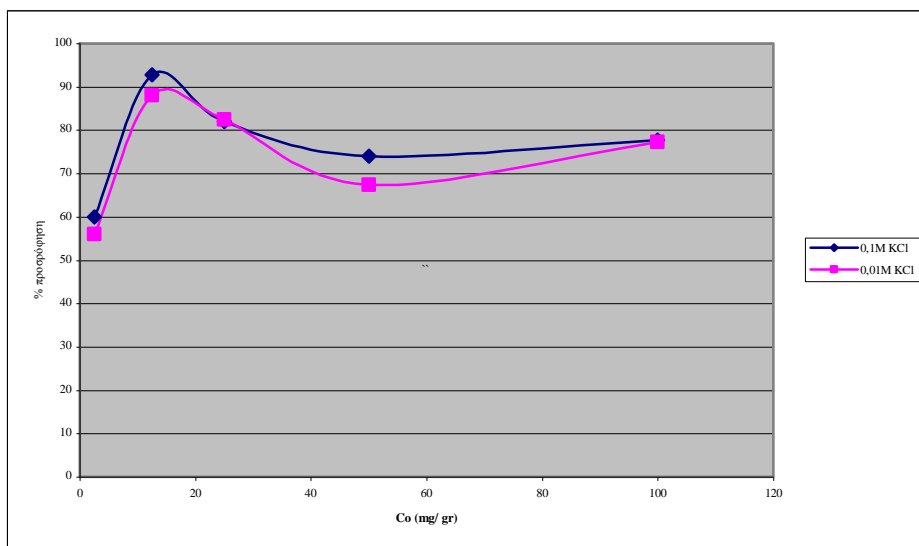
**Διάγραμμα 3.41 Προσρόφηση ιόντων ψευδαργύρου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M**



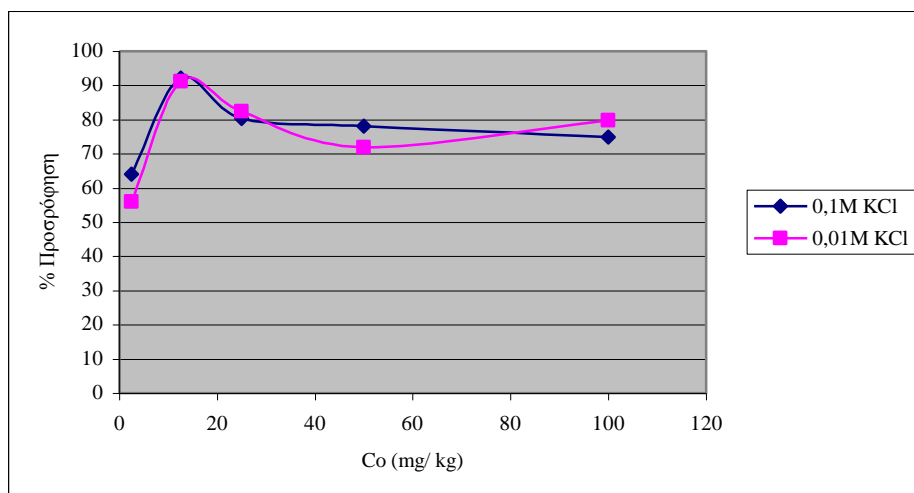
**Διάγραμμα 3.42 Προσρόφηση ιόντων ψευδαργύρου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M**



Διάγραμμα 3.43 Επί τοις εκατό προσρόφηση ιόντων ψευδαργύρου σε pH 6 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.



Διάγραμμα 3.44 Επί τοις εκατό προσρόφηση ιόντων ψευδαργύρου σε pH 8 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.



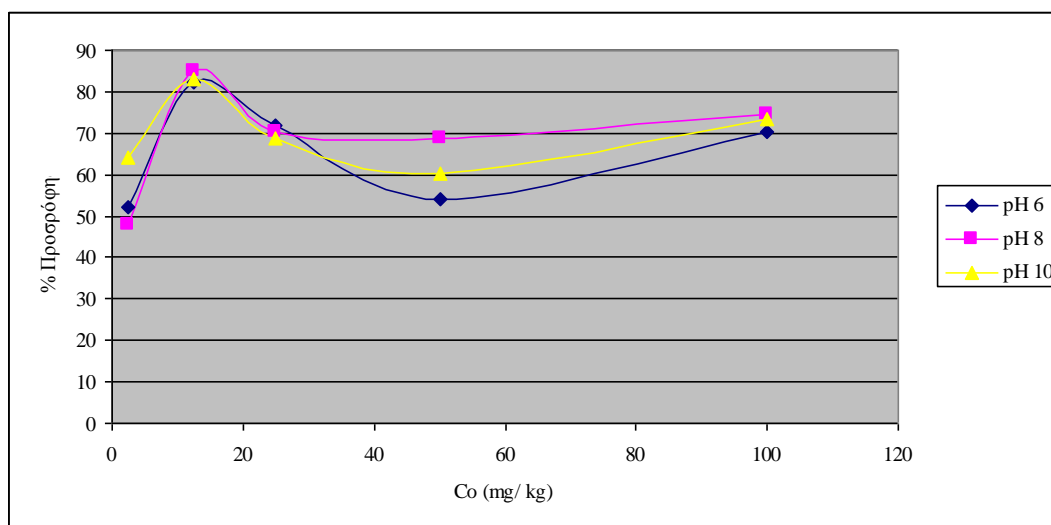
Διάγραμμα 3.45 Επί τοις εκατό προσρόφηση ιόντων ψευδαργύρου σε pH 10 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

### 3.3.2. Προσρόφηση- Ζεόλιθος

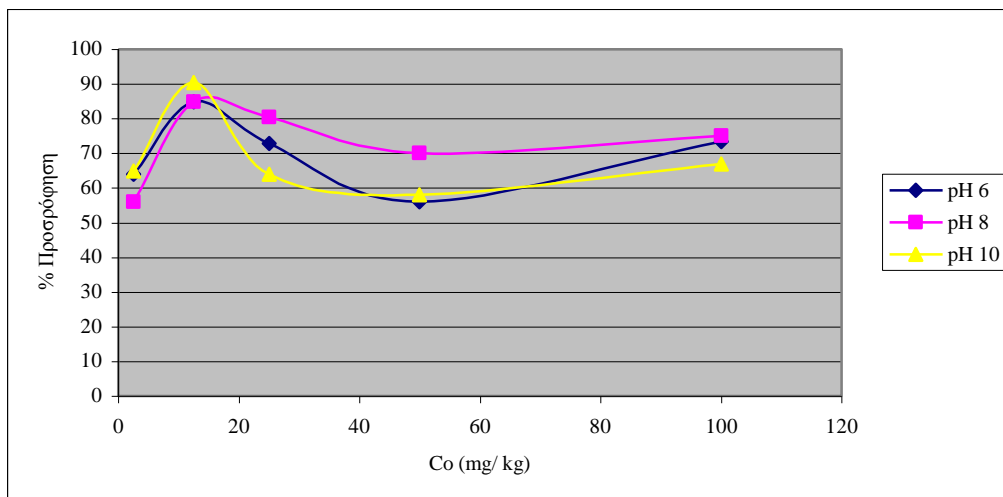
Στην περίπτωση του ζεόλιθου η προσρόφηση κυμαίνεται από 48% το ελάχιστο και φτάνει μέχρι το 90,4%. Η προσρόφηση αυξάνεται με την αύξηση των συγκεντρώσεων του ψευδαργύρου στις μικρές συγκεντρώσεις έρευνας ενώ στη συνέχεια μειώνεται και τείνει να σταθεροποιηθεί.

Για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M (Διάγραμμα 3.46) η μικρότερη προσρόφηση εμφανίζεται για pH 6 ενώ για τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις ψευδαργύρου είναι παρόμοια ενώ για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M η μεγαλύτερη προσρόφηση παρατηρείται όταν η τιμή του pH είναι ίση με 8 (Διάγραμμα 3.47).

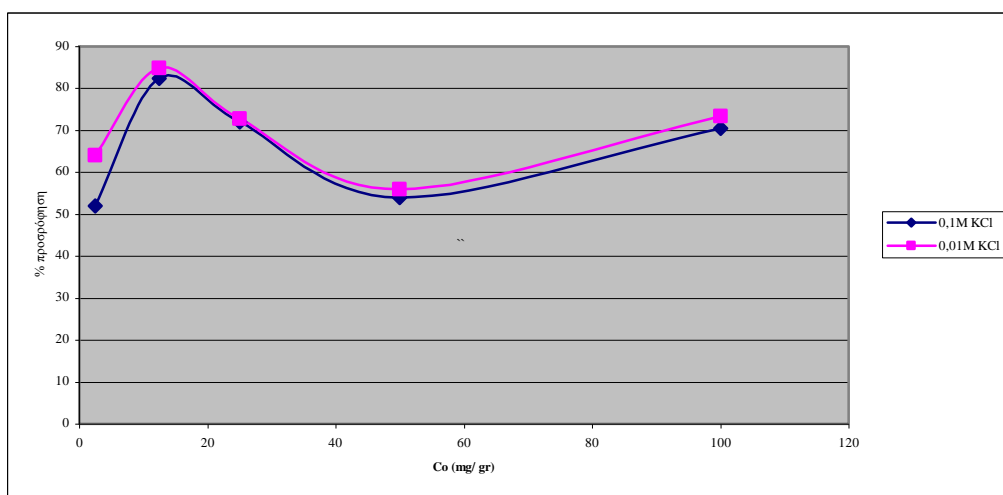
Για pH 6 (Διάγραμμα 3.48) η προσρόφηση είναι παρόμοια και για τις δύο συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη αντίθετα με τη προσρόφηση του ψευδαργύρου για pH 8 (Διάγραμμα 3.49) όπου είναι ελαφρώς μεγαλύτερη για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ίση με 0,01M. Σε pH 10 (Διάγραμμα 3.50) η προσρόφηση είναι ελαφρώς μεγαλύτερη για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ίση με 0,1M.



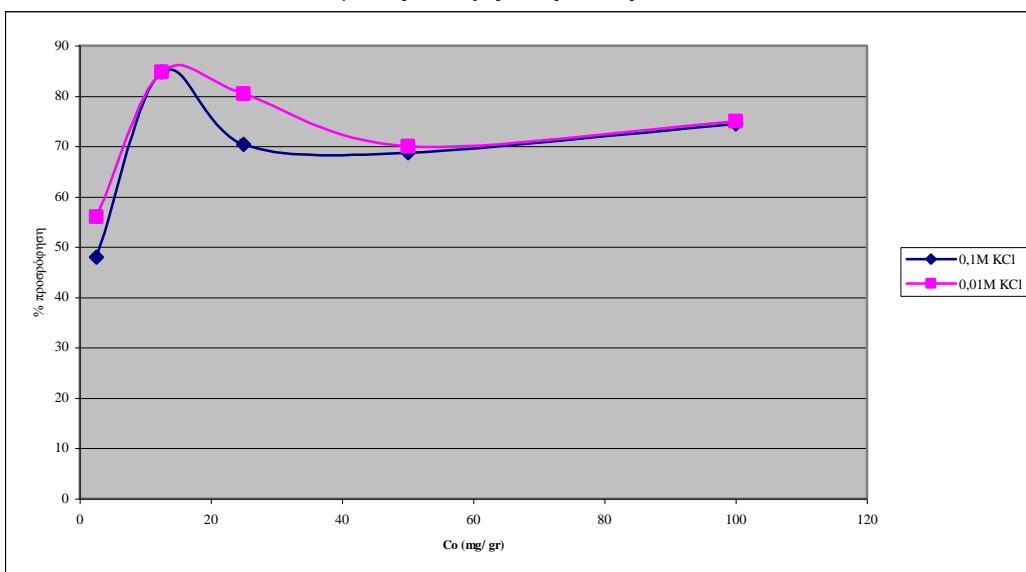
Διάγραμμα 3.46 Προσρόφηση ιόντων ψευδαργύρου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M



**Διάγραμμα 3.47 Προσρόφιση ιόντων ψευδαργύρου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M**

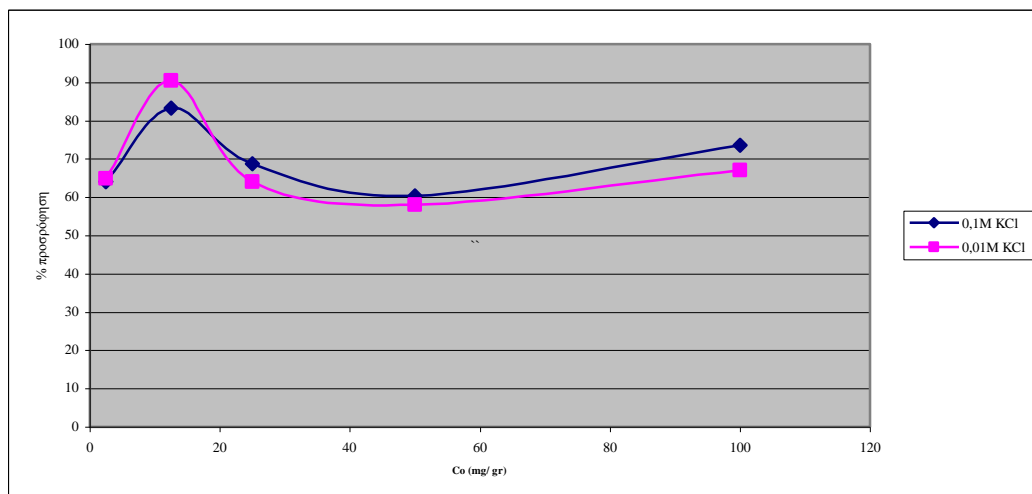


**Διάγραμμα 3.48 Επί τοις εκατό προσρόφιση ιόντων ψευδαργύρου σε pH 6 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.**



**Διάγραμμα 3.49 Επί τοις εκατό προσρόφιση ιόντων ψευδαργύρου σε pH 8 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.**





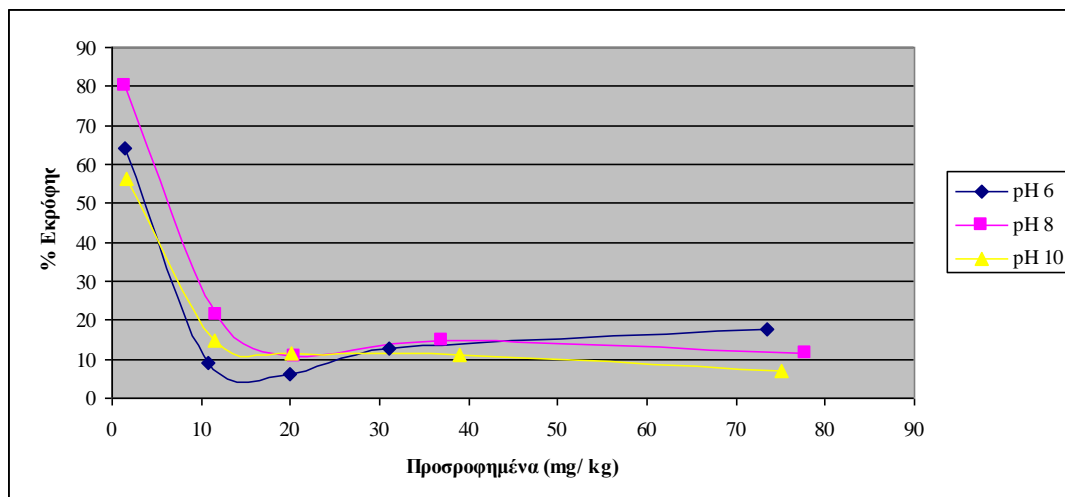
**Διάγραμμα 3.50** Επί τοις εκατό προσρόφιση ιόντων ψευδαργύρου σε pH 10 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

### 3.4.1 Εκρόφιση- Γκαιτίτης

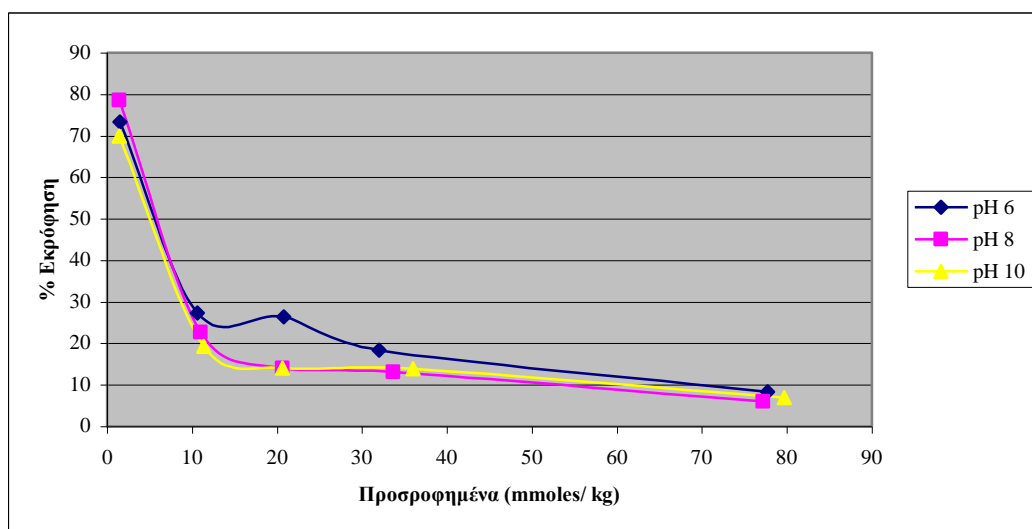
Η εκρόφιση του ψευδαργύρου στον γκαιτίτη είναι υψηλή για την αρχική μικρή συγκέντρωση ενώ μειώνεται απότομα με την αύξηση των συγκεντρώσεων του προσροφημένου ψευδαργύρου.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.51 αρχικά η μεγαλύτερη εκρόφιση παρατηρείται για pH 8 ενώ μετά από τη συγκέντρωση των 20ppm μεγαλύτερη εκρόφιση εμφανίζεται για pH 6. Για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ίση με 0,01M (Διάγραμμα 3.52) μεγαλύτερη εκρόφιση προκύπτει για pH ίσο με 6 ενώ στα άλλα δύο pH τα ιόντα εκροφούνται με τον ίδιο ρυθμό.

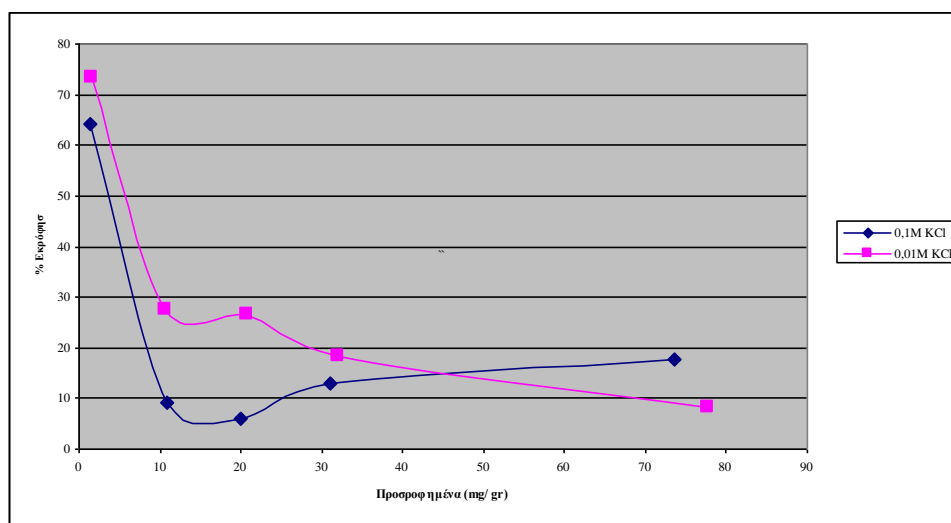
Για pH 6 (Διάγραμμα 3.53) μεγαλύτερη εκρόφιση παρατηρήθηκε για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ίση με 0,01M. Η διαφορά εμφανίζεται μεγάλη στην αρχή και τείνει να μειωθεί με την αύξηση της συγκέντρωσης του προσροφημένου μετάλλου. Για pH 8 (Διάγραμμα 3.54) η παρατηρούμενη εκρόφιση είναι ίδια και για τις δύο συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη ενώ ομοίως η εκρόφιση είναι παρόμοια και για τις δύο συγκεντρώσεις σε pH 10 (Διάγραμμα 3.55).



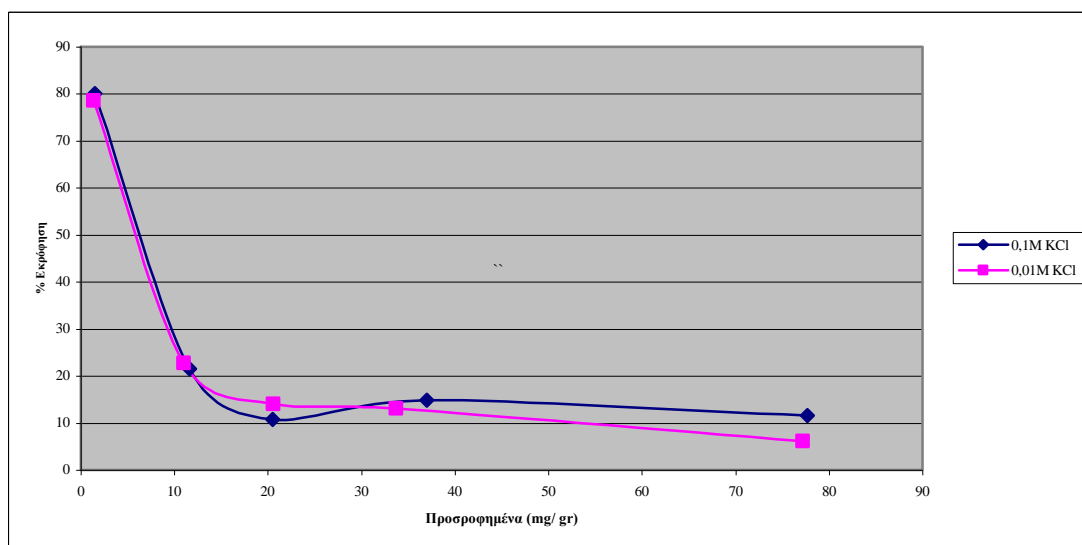
Διάγραμμα 3.51 Εκρόφιση ιόντων ψευδαργύρου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M



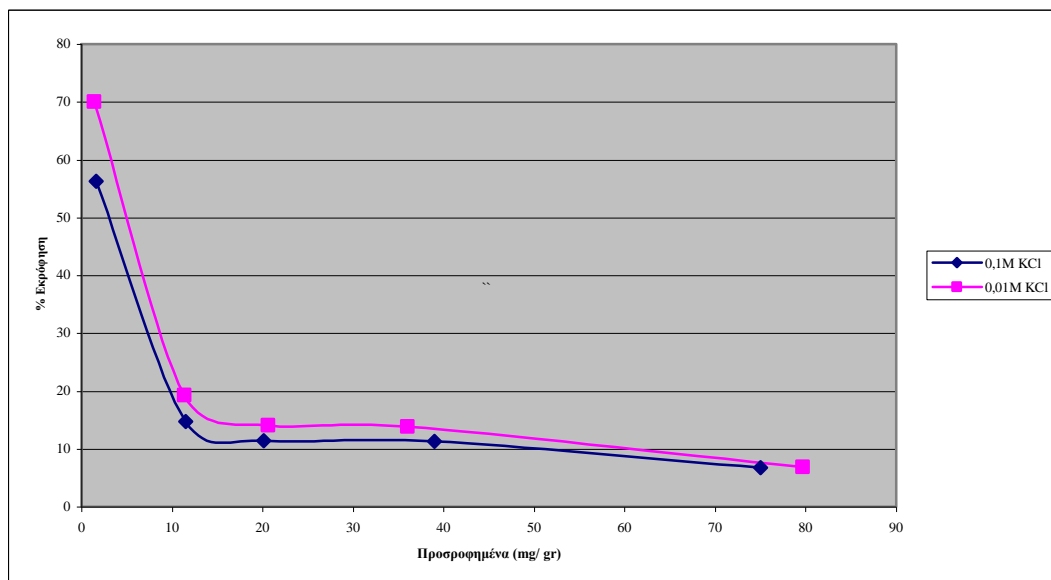
Διάγραμμα 3.52 Εκρόφιση ιόντων ψευδαργύρου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01



Διάγραμμα 3.53 Επί τοις εκατό εκρόφιση ιόντων ψευδαργύρου σε pH 6 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.



Διάγραμμα 3.54 Επί τοις εκατό εκρόφιση ιόντων ψευδαργύρου σε pH 8 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.



Διάγραμμα 3.55 Επί τοις εκατό εκρόφιση ιόντων ψευδαργύρου σε pH 10 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

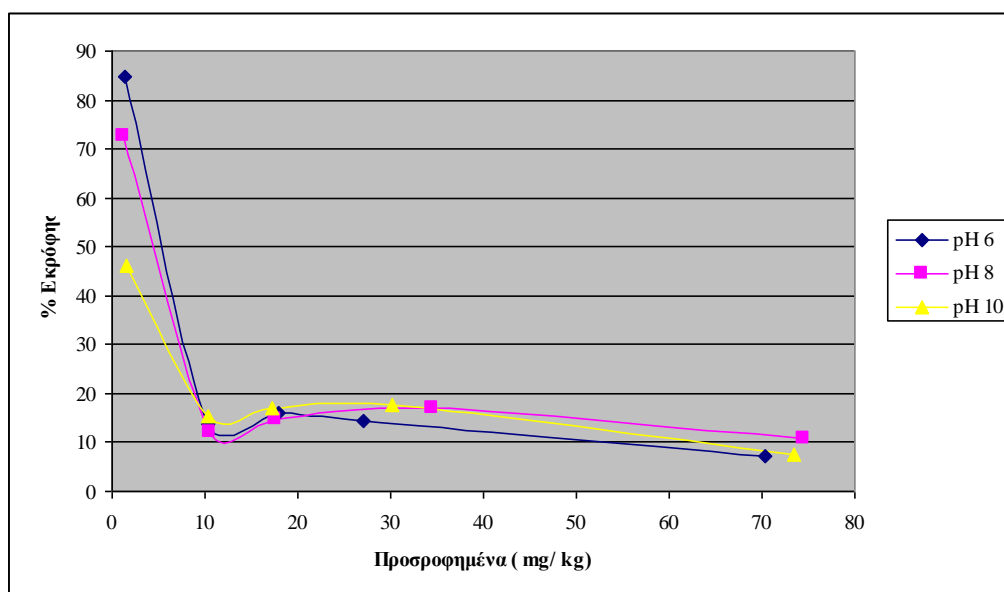
### 3.4.2 Εκρόφιση Ζεόλιθος

Στην περίπτωση του ζεολίθου βρέθηκε ότι η εκρόφιση είναι υψηλή στην αρχή, μειώνεται απότομα και στη συνέχεια ο ρυθμός εκρόφισης μειώνεται με την πάροδο του χρόνου.

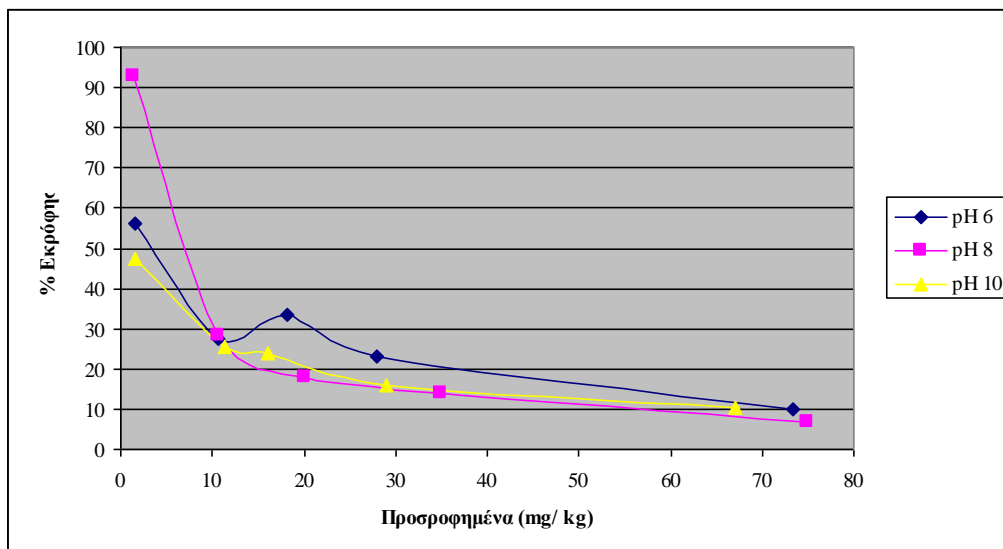
Για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M (Διάγραμμα 3.56) αρχικά μικρότερη εκρόφιση παρατηρείται για pH 10 αλλά μετά ο ρυθμός τείνει να γίνει ο ίδιος ενώ η εκρόφιση γίνεται μικρότερη για pH 6. Για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M

(Διάγραμμα 3.57) η εκρόφιση είναι σαφώς μεγαλύτερη για pH 8 ενώ μετά από συγκέντρωση 10 μεγαλύτερη προσρόφιση παρατηρείται σε pH 6.

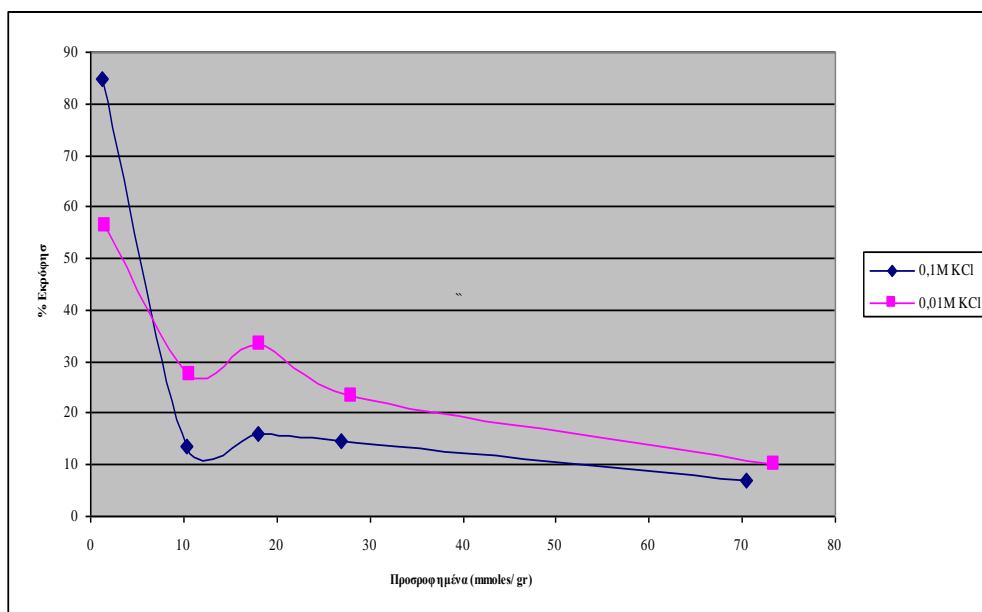
Για pH 6 μεγαλύτερη εκρόφιση παρατηρείται για την μικρή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη εκτός από την αρχική προσροφημένη ποσότητα του ψευδαργύρου ενώ η διαφορά μεταξύ των περιπτώσεων μειώνεται όσο αυξάνει η συγκέντρωση του προσροφηθέντος ιόντος (Διάγραμμα 3.58). Σε pH 8 (Διάγραμμα 3.59) η εκρόφιση είναι ελαφρώς μικρότερη για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M αλλά οι διαφορές τείνουν να μειωθούν με την αύξηση της συγκέντρωσης του προσροφημένου ψευδαργύρου ενώ σε pH 10 (Διάγραμμα 3.60) αρχικά παρατηρείται μεγαλύτερη εκρόφιση για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ίση με 0,01M αλλά ο ρυθμός προσρόφισης τείνει να γίνει ο ίδιος ενώ μειώνεται συνεχώς.



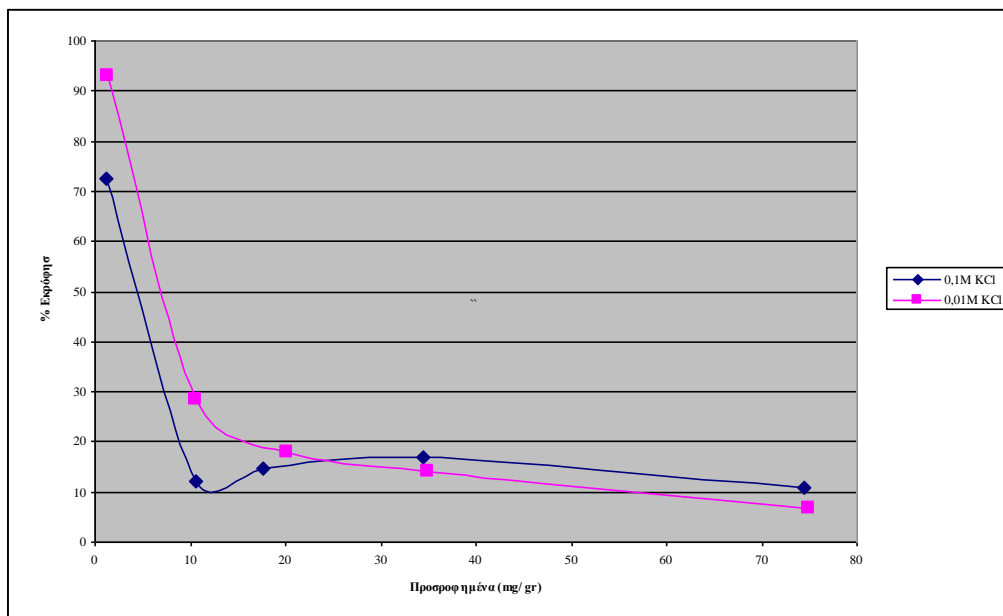
Διάγραμμα 3.56 Εκρόφιση ιόντων ψευδαργύρου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M



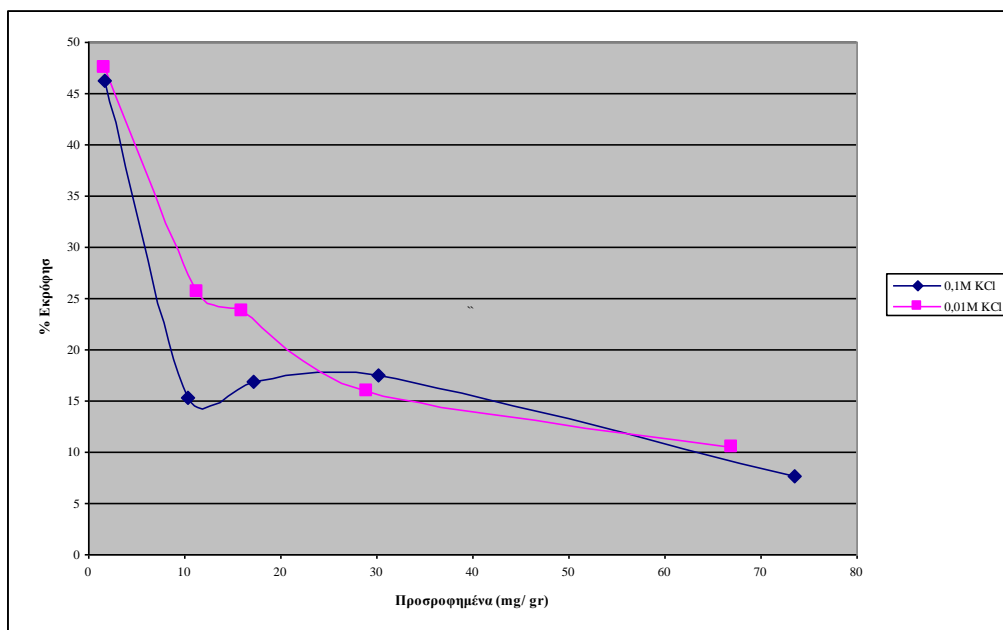
Διάγραμμα 3.57 Εκρόφιση ιόντων ψευδαργύρου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M



Διάγραμμα 3.58 Επί τοις εκατό εκρόφιση ιόντων ψευδαργύρου σε pH 6 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.



Διάγραμμα 3.69 Επί τοις εκατό εκρόφιση ιόντων ψευδαργύρου σε pH 8 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.



Διάγραμμα 3.60 Επί τοις εκατό εκρόφιση ιόντων ψευδαργύρου σε pH 10 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

#### 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. Στο πείραμα η συγκέντρωση αυτή ισούται με 76,68 ppm. 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 προσροφόνται 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.

■ Ο γκαιτίτης και ο ζεόλιθος προσροφούν σχεδόν με τον ίδιο ρυθμό το κάδμιο. Ο ζεόλιθος εμφανίζει μικρότερη προσρόφηση κατά 1% σε σχέση με το γκαιτίτη στο αρχικό στάδιο αλλά στην συνέχεια ο ρυθμός προσρόφησης είναι ο ίδιος και για τα δυο υλικά.

■ Τα συστήματα σε σχέση με το ζεόλιθο εμφανίζουν μικρότερο ρυθμό προσρόφησης. Το σύστημα I ξεκινά με προσρόφηση 2% και φτάνει σταδιακά στο

96,1% ενώ το σύστημα II αρχικά απορροφά το 14% της αρχικής ποσότητας και φτάνει ως το 95,4%.

■ Από τα παραπάνω προκύπτει ότι το σύστημα II προσροφά πιο γρήγορα το κάδμιο από το σύστημα I αλλά και τα δύο προσροφούν πιο αργά το από τον γκαϊτίτη και το ζεόλιθο στις συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα.

#### 4.1.2 Εκρόφιση

■ Στην εκρόφιση έχουμε μείωση του ποσοστού της εκρόφισης με την αύξηση της προσροφημένης ουσίας. Στην περίπτωση του γκαϊτίτη και του ζεόλιθου η μείωση αυτή είναι ομαλή ενώ στην περίπτωση των συστημάτων η μείωση είναι απότομη μετά από την πρώτη συγκέντρωση και φτάνει σε τόσο μικρό ποσοστό που μπορεί να θεωρηθεί μηδενικό.

■ Όταν ο ηλεκτρολύτης παραμένει σταθερός στο ζεόλιθο και στο γκαϊτίτη η μεγαλύτερη εκρόφιση παρατηρείται σε pH 6. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο γεγονός ότι τα βαρέα μέταλλα άρα και το κάδμιο είναι πιο διαλυτά σε pH γύρω στο 6 και άρα μπορούν να εκροφηθούν πιο εύκολα από τις θέσεις στις οποίες συγκρατούνται. Στα συστήματα δεν προκύπτουν σημαντικές διαφορές λόγω της απότομης πτώσης της εκρόφισης στο μηδέν.

■ Όταν το pH παραμένει σταθερό η μεγαλύτερη εκρόφιση παρατηρήθηκε για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ίση με 0,1M. Το φαινόμενο αυτό θα μπορούσε να οφείλεται στο μεγαλύτερο πλήθος κατιόντων  $K^+$  προς ανταλλαγή στο διάλυμα. Τα κατιόντα  $K^+$  μπορούν να αντικαταστήσουν τα ιόντα καδμίου στις θέσεις ιοντοανταλλαγής και έτσι να παρατηρηθεί εκρόφιση.

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω τα συστήματα και ειδικά το σύστημα II μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την βελτίωση ρυπασμένων εδαφών με κάδμιο αφού έχουν ένα ικανοποιητικό ρυθμό προσρόφησης ενώ εμφανίζουν ένα σχεδόν μηδενικό ποσοστό εκρόφισης.



## 4.2 Ψευδάργυρος

### 4.2.1 Προσρόφιση

■ Η προσρόφιση τόσο στο ζεόλιθο όσο και στο γκαιίτη αυξάνει αρχικά και στη συνέχεια μειώνεται και σταθεροποιείται σε ένα σταθερό ρυθμό όσο αυξάνει η συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο διάλυμα. Αυτό οφείλεται στο ότι οι κενές θέσεις των υλικών αρχικά είναι ακόρεστες και έχουν την δυνατότητα να προσροφήσουν μεγάλες ποσότητες ενώ στην συνέχεια αρχίζουν να κορένονται με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ρυθμός προσρόφισης.

■ Στο γκαιίτη όταν η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη στο διάλυμα παραμένει σταθερή, μεγαλύτερη προσρόφιση παρατηρείται όταν το pH είναι 10. Το φαινόμενο αυτό είναι εντονότερο με την αύξηση της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου στο διάλυμα.

■ Στον ζεόλιθο η μεγαλύτερη προσρόφιση παρατηρήθηκε σε pH 8 για σταθερή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη στο διάλυμα.

■ Στον γκαιίτη για σταθερό pH η προσρόφιση δεν παρουσιάζει σταθερή συμπεριφορά για όλες τις τιμές του. Έτσι για pH ίσο με 6 μεγαλύτερη προσρόφιση εμφανίζεται για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ίσο με 0,01M, για pH 8 σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ίση με 0,1M ενώ για pH 10 η προσρόφιση δεν έχει διαφορά μεταξύ των διαφορετικών συγκεντρώσεων του ηλεκτρολύτη.

■ Στον ζεόλιθο η προσρόφιση εμφανίζεται μεγαλύτερη σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M στα μικρά pH δηλαδή για pH 6 και 8, ενώ σε pH 10 είναι μικρότερη.

■ Ο γκαιίτης συνολικά εμφανίζει μεγαλύτερη προσρόφιση από ότι ο ζεόλιθος για όλο το εύρος των συγκεντρώσεων του pH και του ηλεκτρολύτη.

### 4.2.2 Εκρόφιση

■ Τόσο στο γκαιίτη όσο και στο ζεόλιθο η εκρόφιση αρχικά είναι μεγάλη αλλά στη συνέχεια μειώνεται απότομα και από εκείνο το σημείο και μετά παραμένει σταθερή.

■ Στον γκαιίτη η εκρόφιση αρχικά είναι της τάξεως του 80% για την αρχική συγκέντρωση του προσροφημένου ψευδαργύρου αλλά αμέσως μετά μειώνεται και

φτάνει το 6%. Το ίδιο παρατηρείται και στο ζεόλιθο με μέγιστη εκρόφηση το 84% και ελάχιστη το 10%.

■ Για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M στο γκαιίτη αρχικά μεγαλύτερη εκρόφηση εμφανίζεται για pH 8 μέχρι τη μέση συγκέντρωση του προσροφημένου ψευδαργύρου, ενώ από το σημείο αυτό και μετά η εκρόφηση γίνεται μέγιστη για pH 6. Στον ζεόλιθο αρχικά η μικρότερη εκρόφηση παρατηρείται για pH 10 αλλά μετά ο ρυθμός τείνει να γίνει ο ίδιος ενώ η εκρόφηση γίνεται μικρότερη για pH 6.

■ Για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ίση με 0,01M τόσο στο γκαιίτη όσο και στο ζεόλιθο η μεγαλύτερη εκρόφηση παρατηρείται για pH ίσο με 6. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι ο ψευδάργυρος σε pH 6 είναι ιδιαίτερα διαλυτός και ευκίνητος.

■ Η εκρόφηση στο γκαιίτη είναι σταθερή και ανεξάρτητη από την συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη στο διάλυμα όταν το pH παραμένει σταθερό. Το ίδιο ισχύει και για το ζεόλιθο με εξαίρεση την περίπτωση όπου το pH είναι ίσο με 6 όπου εμφανίζεται μεγαλύτερη εκρόφηση για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ίση με 0,01M.

Οι Tiller and al (1984) μελέτησαν την αντίδραση των ιόντων Cd, Ni και Zn με ορυκτά της αργίλου με διαφορετική ορυκτολογική σύσταση και ιδιότητες. Οι αντιδράσεις της προσρόφησης χαρακτηρίστηκαν από την μεταβολή του pH και από το σχήμα των καμπυλών προσρόφησης. Από τη μελέτη προέκυψε ότι ένα εύρος παραγόντων επιδρά στην αντίδραση των βαρέων μετάλλων με το έδαφος. Τρία είδη αντιδράσεων αναγνωρίστηκαν: i) αυτές που σχετίζονται με την προσρόφηση από οξειδία του σιδήρου. Οι αντιδράσεις αυτές εμφανίζεται να ελέγχονται από μηχανισμούς υδρόλυσης των ιόντων των μετάλλων, ii) αυτές που σχετίζονται με την προσρόφηση από την οργανική ουσία, iii) αυτές που σχετίζονται με την προσρόφηση από τα ορυκτά τύπου 2:1. Συγκεκριμένα η προσρόφηση μελετήθηκε για συγκέντρωση Cd και Zn  $5 \cdot 10^{-6}$  molar και σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Οι καμπύλες προσρόφησης που προέκυψαν είχαν χαρακτηριστική σιγμοειδή μορφή. Από τη μελέτη προέκυψε ότι η επί τοις εκατό προσρόφηση αυξάνει με την αύξηση του pH.

Σε εργασία που πραγματοποιήθηκε για τη μελέτη της προσρόφησης του Cd σε δύο τύπους εδαφών Alfisols και Andisols έδειξε ότι άνοδος του pH προκαλεί και αύξηση της προσρόφησης του Cd. Η εκρόφηση μειώθηκε με την άνοδο του pH και ελαχιστοποιήθηκε για pH πάνω από 6. Αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη

από συγκέντρωση  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NaNO}_3$  σε  $0,1$  προκάλεσε μείωση της προσρόφησης του Cd. Μέρος όμως της επίδρασης του ηλεκτρολύτη στην προσρόφηση οφείλεται στην επίδραση του αρχικού pH. Η σχέση αυτή ήταν πιο φανερή στο αραιότερο διάλυμα του ηλεκτρολύτη (Pardo M. T. 1997).

Οι Mustafa et al (2004) μελέτησαν την προσρόφηση και εκρόφηση ιόντων καδμίου από γκαιτίτη. Για την πραγματοποίηση του πειράματος χρησιμοποίησαν δύο συγκεντρώσεις καδμίου  $180$  και  $300 \mu\text{M}$  σε pH  $6$  και σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη  $0,01\text{M}$   $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Βρέθηκε ότι ο γκαιτίτης προσροφά κατά  $60\%$  την πρώτη συγκέντρωση και κατά  $51\%$  την δεύτερη ενώ εκροφά κατά  $46$  και  $48\%$  στη πρώτη και δεύτερη συγκέντρωση.

Από τα αποτελέσματα του πειράματος μας προκύπτει επίσης ότι η προσρόφηση αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης του καδμίου. Επίσης αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη στο διάλυμα προκάλεσε μείωση της προσρόφησης όπως αναφέρθηκε και στην βιβλιογραφία.

Όσον αφορά το ψευδάργυρο, γενικά αυτός προσροφείται ικανοποιητικά από τα δύο συστήματα αν και σε μικρότερη κλίμακα σε σχέση με το κάδμιο. Όμως τα ίδια υλικά παρουσιάζουν και σχετικά υψηλή εκρόφηση. Για αυτό το λόγο ο γκαιτίτης και ο ψευδάργυρος θα πρέπει να χρησιμοποιούνται υπό όρους για τη βελτίωση εδαφών ρυπασμένων με ψευδάργυρο. Συγκεκριμένα θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η συγκέντρωση του ρύπου στο έδαφος, το pH αυτού, η ιοντική ισχύς του διαλύματος καθώς και το επιθυμητό επίπεδο συγκέντρωσης του ψευδαργύρου στο έδαφος μετά από την αποκατάσταση της ρύπανσης. Επειδή ο ψευδάργυρος αποτελεί σε μικρές ποσότητες θρεπτικό στοιχείο για τις καλλιέργειες τα όρια ύπαρξής του στο έδαφος είναι πιο ανεκτά σε σχέση με το κάδμιο, με αποτέλεσμα τα υλικά αυτά να μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην πράξη για την βελτίωση των εδαφών.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 1. Πειραματικό σχέδιο καδμίου

Κωδικός	pH	Συγκέντρωση Ηλεκτρολύτη KCl (M)	Συγκεντρώσεις δ/τος Cd (ppb)	Ποσότητα σε ml που προστέθηκε από διάλυμα 400 ppb Cd	ml ηλεκτρολύτη που προστέθηκαν για την συμπλήρωση μέχρι όγκου 40 ml
1αΑ	6	0,1	10	1	39
1αΒ	6	0,1	20	2	38
1αΓ	6	0,1	70	7	33
1αΔ	6	0,1	180	18	22
1αΕ	6	0,1	250	25	15
1βΑ	8	0,1	10	1	39
1βΒ	8	0,1	20	2	38
1βΓ	8	0,1	70	7	33
1βΔ	8	0,1	180	18	22
1βΕ	8	0,1	250	25	15
1γΑ	10	0,1	10	1	39
1γΒ	10	0,1	20	2	38
1γΓ	10	0,1	65	7	33
1γΔ	10	0,1	175	18	22
1γΕ	10	0,1	250	25	15
2αΑ	6	0,01	10	1	39
2αΒ	6	0,01	20	2	38
2αΓ	6	0,01	70	7	33
2αΔ	6	0,01	180	18	22
2αΕ	6	0,01	250	25	15
2βΑ	8	0,01	10	1	39
2βΒ	8	0,01	20	2	38
2βΓ	8	0,01	70	7	33
2βΔ	8	0,01	180	18	22
2βΕ	8	0,01	250	25	15
2γΑ	10	0,01	10	1	39
2γΒ	10	0,01	20	2	38
2γΓ	10	0,01	70	7	33
2γΔ	10	0,01	180	18	22
2γΕ	10	0,01	250	25	15

Πίνακας 2. Πειραματικό σχέδιο ψευδαργύρου

Κωδικός	pH	Ηλεκτρολύτης KCl M	Συγκεντρώσεις Zn ppm	Ποσότητα σε ml που προστέθηκε από πρότυπο διάλυμα 1000 ppm Zn
1αΑ	6	0,1	2,5	0,1
1αΒ	6	0,1	12,5	0,5
1αΓ	6	0,1	25	1
1αΔ	6	0,1	50	2
1αΕ	6	0,1	100	4
1βΑ	8	0,1	2,5	0,1
1βΒ	8	0,1	12,5	0,5
1βΓ	8	0,1	25	1
1βΔ	8	0,1	50	2
1βΕ	8	0,1	100	4
1γΑ	10	0,1	2,5	0,1
1γΒ	10	0,1	12,5	0,5
1γΓ	10	0,1	25	1
1γΔ	10	0,1	50	2
1γΕ	10	0,1	100	4
2αΑ	6	0,01	2,5	0,1
2αΒ	6	0,01	12,5	0,5
2αΓ	6	0,01	25	1
2αΔ	6	0,01	50	2
2αΕ	6	0,01	100	4
2βΑ	8	0,01	2,5	0,1
2βΒ	8	0,01	12,5	0,5
2βΓ	8	0,01	25	1
2βΔ	8	0,01	50	2
2βΕ	8	0,01	100	4
2γΑ	10	0,01	2,5	0,1
2γΒ	10	0,01	12,5	0,5
2γΓ	10	0,01	25	1
2γΔ	10	0,01	50	2
2γΕ	10	0,01	100	4

Πίνακας 3. Ποσοστό προσρόφησης Cd από τον γκαϊτίτη

	Αρχική Συγκέντρωση Cd που προστέθηκε στο διάλυμα (ppm)	Συγκέντρωση των προσροφημένων ιόντων Cd (ppm)	% ποσοστό της προσρόφησης του Cd
1αΑ	0,1	0,095	94,9
1αΒ	0,2	0,19	95,4
1αΓ	0,7	0,69	98,1
1αΔ	1,3	1,28	98,5
1αΕ	2,5	2,48	99,1
1βΑ	0,1	0,09	96,8
1βΒ	0,2	0,19	95,9
1βΓ	0,7	0,69	98,2
1βΔ	1,3	1,28	98,5
1βΕ	2,5	2,48	99,2
1γΑ	0,1	0,10	97,8
1γΒ	0,2	0,19	96,4
1γΓ	0,7	0,69	98,4
1γΔ	1,3	1,28	98,6
1γΕ	2,5	2,48	99,1
2αΑ	0,1	0,09	95,8
2αΒ	0,2	0,19	95,5
2αΓ	0,7	0,69	98,3
2αΔ	1,3	1,28	98,5
2αΕ	2,5	2,48	99,1
2βΑ	0,1	0,10	97
2βΒ	0,2	0,19	96
2βΓ	0,7	0,69	98,3
2βΔ	1,3	1,28	98,6
2βΕ	2,5	2,48	99,1
2γΑ	0,1	0,09	96,9
2γΒ	0,2	0,19	96,6
2γΓ	0,7	0,69	98,6
2γΔ	1,3	1,28	98,6
2γΕ	2,5	2,48	99,3

Πίνακας 4. Ποσοστό προσρόφησης Cd από τον Ζεόλιθο

	Αρχική Συγκέντρωση Cd που προστέθηκε στο διάλυμα (ppm)	Συγκέντρωση των προσροφημένων ιόντων Cd (ppm)	% ποσοστό της προσρόφησης του Cd
1αΑ	0,1	0,09	93,8
1αΒ	0,2	0,19	93,8
1αΓ	0,7	0,69	98
1αΔ	1,3	1,28	98,4
1αΕ	2,5	2,48	99,1
1βΑ	0,1	0,09	95,9
1βΒ	0,2	0,19	95,6
1βΓ	0,7	0,69	98,1
1βΔ	1,3	1,28	98,4
1βΕ	2,5	2,48	99,1
1γΑ	0,1	0,09	95,8
1γΒ	0,2	0,19	96,1
1γΓ	0,7	0,69	98,3
1γΔ	1,3	1,28	98,5
1γΕ	2,5	2,48	99
2αΑ	0,1	0,09	94,9
2αΒ	0,2	0,19	94,5
2αΓ	0,7	0,69	98,3
2αΔ	1,3	1,28	98,5
2αΕ	2,5	2,48	99,2
2βΑ	0,1	0,09	96,1
2βΒ	0,2	0,19	95,7
2βΓ	0,7	0,69	98,3
2βΔ	1,3	1,28	98,6
2βΕ	2,5	2,48	99,2
2γΑ	0,1	0,09	97
2γΒ	0,2	0,19	96,3
2γΓ	0,7	0,69	98,3
2γΔ	1,3	1,28	98,5
2γΕ	2,5	2,48	99,2

Πίνακας 5. Ποσοστό προσρόφησης Cd από το Σύστημα I

	Αρχική Συγκέντρωση Cd που προστέθηκε στο διάλυμα (ppm)	Συγκέντρωση των προσροφημένων ιόντων Cd (ppm)	% ποσοστό της προσρόφησης του Cd
1αΑ	0,1	0,001	1
1αΒ	0,2	0,09	48,5
1αΓ	0,7	0,58	83,7
1αΔ	1,3	1,19	91,7
1αΕ	2,5	2,40	96,2
1βΑ	0,1	0,002	2
1βΒ	0,2	0,08	40,5
1βΓ	0,7	0,58	83,7
1βΔ	1,3	1,19	91,8
1βΕ	2,5	2,40	96
1γΑ	0,1	0,01	17
1γΒ	0,2	0,06	31,5
1γΓ	0,7	0,58	83,3
1γΔ	1,3	1,19	91,9
1γΕ	2,5	2,41	96,4
2αΑ	0,1	0,01	11
2αΒ	0,2	0,11	56
2αΓ	0,7	0,6	86
2αΔ	1,3	1,22	93,5
2αΕ	2,5	2,38	95,3
2βΑ	0,1	0,02	15
2βΒ	0,2	0,11	55
2βΓ	0,7	0,61	87,1
2βΔ	1,3	1,22	93,8
2βΕ	2,5	2,42	96,9
2γΑ	0,1	0,01	15
2γΒ	0,2	0,1	54,5
2γΓ	0,7	0,61	87,7
2γΔ	1,3	1,19	92,2
2γΕ	2,5	2,4	96,2



Πίνακας 6. Ποσοστό προσρόφησης Cd από το Σύστημα II

	Αρχική Συγκέντρωση Cd που προστέθηκε στο διάλυμα (ppm)	Συγκέντρωση των προσροφημένων ιόντων Cd (ppm)	% ποσοστό της προσρόφησης του Cd
1αΑ	0,1	0,01	10
1αΒ	0,2	0,1	50
1αΓ	0,7	0,6	86
1αΔ	1,3	1,16	89,1
1αΕ	2,5	2,34	93,5
1βΑ	0,1	0,02	17
1βΒ	0,2	0,11	54
1βΓ	0,7	0,63	89,8
1βΔ	1,3	1,19	91,8
1βΕ	2,5	2,40	96,2
1γΑ	0,1	0,01	14
1γΒ	0,2	0,11	55,5
1γΓ	0,7	0,61	87,1
1γΔ	1,3	1,19	91,6
1γΕ	2,5	2,40	96
2αΑ	0,1	0,01	17
2αΒ	0,2	0,11	56
2αΓ	0,7	0,61	87,1
2αΔ	1,3	1,23	94,8
2αΕ	2,5	2,37	95
2βΑ	0,1	0,04	42
2βΒ	0,2	0,11	58,5
2βΓ	0,7	0,62	89,1
2βΔ	1,3	1,20	92,9
2βΕ	2,5	2,40	96
2γΑ	0,1	0,02	21
2γΒ	0,2	0,11	59
2γΓ	0,7	0,61	87,5
2γΔ	1,3	1,21	93,6
2γΕ	2,5	2,38	95,4

Πίνακας 7. Ποσοστό Εκρόφησης Cd από το Γκαϊτίτη

	Συγκέντρωση των εκροφιθέντων ιόντων Cd στο διάλυμα (ppm)	Συγκέντρωση των προσροφημένων ιόντων Cd (ppm)	% ποσοστό της εκρόφησης του Cd
1αΑ	0,09	0,002	2,21
1αΒ	0,19	0,004	2,09
1αΓ	0,69	0,008	1,12
1αΔ	1,28	0,009	0,71
1αΕ	2,48	0,01	0,41
1βΑ	0,09	0,003	2,99
1βΒ	0,19	0,003	1,61
1βΓ	0,69	0,003	0,51
1βΔ	1,28	0,005	0,43
1βΕ	2,48	0,006	0,25
1γΑ	0,09	0,002	2,45
1γΒ	0,19	0,002	1,35
1γΓ	0,69	0,003	0,50
1γΔ	1,28	0,004	0,32
1γΕ	2,48	0,004	0,18
2αΑ	0,09	0,001	1,98
2αΒ	0,19	0,002	1,52
2αΓ	0,69	0,005	0,78
2αΔ	1,28	0,007	0,54
2αΕ	2,48	0,008	0,33
2βΑ	0,09	0,002	2,06
2βΒ	0,19	0,002	1,15
2βΓ	0,69	0,002	0,36
2βΔ	1,28	0,003	0,26
2βΕ	2,48	0,003	0,14
2γΑ	0,09	0,002	1,85
2γΒ	0,19	0,002	1,14
2γΓ	0,69	0,002	0,36
2γΔ	1,28	0,003	0,24
2γΕ	2,48	0,003	0,13

Πίνακας 8. Ποσοστό Εκρόφησης Cd από τον Ζεόλιθο

	Συγκέντρωση των εκροφιθέντων ιόντων Cd στο διάλυμα (ppm)	Συγκέντρωση των προσροφημένων ιόντων Cd (ppm)	% ποσοστό της εκρόφησης του Cd
1αΑ	0,18	0,0033	1,76
1αΒ	0,68	0,0045	0,65
1αΓ	1,27	0,0049	0,38
1αΔ	2,47	0,005	0,20
1αΕ	0,09	0,005	5,21
1βΑ	0,19	0,0034	1,77
1βΒ	0,68	0,0039	0,56
1βΓ	1,27	0,0044	0,34
1βΔ	2,47	0,0052	0,21
1βΕ	0,09	0,0055	5,74
1γΑ	0,19	0,0028	1,45
1γΒ	0,68	0,0029	0,42
1γΓ	1,28	0,0033	0,25
1γΔ	2,47	0,004	0,16
1γΕ	0,09	0,0061	6,43
2αΑ	0,18	0,0022	1,16
2αΒ	0,68	0,0029	0,42
2αΓ	1,28	0,0039	0,30
2αΔ	2,48	0,0044	0,18
2αΕ	0,09	0,0046	4,78
2βΑ	0,19	0,002	1,04
2βΒ	0,69	0,0029	0,42
2βΓ	1,28	0,0035	0,27
2βΔ	2,48	0,0041	0,16
2βΕ	0,09	0,0044	4,53
2γΑ	0,19	0,0019	0,98
2γΒ	0,68	0,0023	0,33
2γΓ	1,28	0,0026	0,20
2γΔ	2,48	0,003	0,12
2γΕ	0,05	0,0029	0,08

Πίνακας 9. Ποσοστό Εκρόφησης Cd από το Σύστημα I

	Συγκέντρωση των εκροφιθέντων ιόντων Cd στο διάλυμα (ppm)	Συγκέντρωση των προσροφημένων ιόντων Cd (ppm)	% ποσοστό της εκρόφησης του Cd
1αΑ	0,09	0,095	0,09
1αΒ	0,58	0,085	0,014
1αΓ	1,19	0,088	0,007
1αΔ	2,40	0,096	0,004
1αΕ	0,02	0,06	3
1βΑ	0,08	0,087	0,107
1βΒ	0,58	0,111	0,019
1βΓ	1,19	0,09	0,007
1βΔ	2,40	0,104	0,004
1βΕ	0,01	0,106	0,623
1γΑ	0,06	0,081	0,128
1γΒ	0,58	0,085	0,014
1γΓ	1,19	0,082	0,006
1γΔ	2,41	0,081	0,003
1γΕ	0,01	0,104	0,945
2αΑ	0,11	0,089	0,079
2αΒ	0,60	0,084	0,013
2αΓ	1,21	0,042	0,003
2αΔ	2,38	0,071	0,002
2αΕ	0,01	0,052	0,347
2βΑ	0,11	0,084	0,076
2βΒ	0,61	0,087	0,014
2βΓ	1,22	0,067	0,005
2βΔ	2,42	0,083	0,003
2βΕ	0,01	0,081	0,54
2γΑ	0,10	0,09	0,082
2γΒ	0,61	0,081	0,013
2γΓ	1,19	0,08	0,006
2γΔ	2,40	0,074	0,003
2γΕ	0,10	0,081	0,081

Πίνακας 10. Ποσοστό Εκρόφησης Cd από το Σύστημα II

	Συγκέντρωση των εκροφιθέντων ιόντων Cd στο διάλυμα (ppm)	Συγκέντρωση των προσροφημένων ιόντων Cd (ppm)	% ποσοστό της εκρόφησης του Cd
1αΑ	0,1	0,09	0,09
1αΒ	0,60	0,1	0,02
1αΓ	1,16	0,096	0,008
1αΔ	2,34	0,113	0,005
1αΕ	0,02	0,114	0,67
1βΑ	0,11	0,085	0,078
1βΒ	0,63	0,1	0,015
1βΓ	1,19	0,1	0,008
1βΔ	2,40	0,113	0,004
1βΕ	0,01	0,112	0,8
1γΑ	0,11	0,055	0,049
1γΒ	0,61	0,089	0,014
1γΓ	1,19	0,12	0,017
1γΔ	2,40	0,127	0,005
1γΕ	0,01	0,124	0,73
2αΑ	0,11	0,086	0,076
2αΒ	0,61	0,079	0,012
2αΓ	1,23	0,09	0,007
2αΔ	2,37	0,092	0,003
2αΕ	0,04	0,079	0,18
2βΑ	0,11	0,073	0,06
2βΒ	0,62	0,073	0,011
2βΓ	1,20	0,084	0,007
2βΔ	2,40	0,077	0,003
2βΕ	0,02	0,082	0,39
2γΑ	0,11	0,086	0,07
2γΒ	0,61	0,082	0,013
2γΓ	1,21	0,078	0,006
2γΔ	2,38	0,069	0,003
2γΕ	0,10	0,08	0,08

Πίνακας 11. Ποσοστό προσρόφησης Cd από το Γκαϊτίτη

	Αρχική Συγκέντρωση Cd που προστέθηκε στο διάλυμα (ppm)	Συγκέντρωση των προσροφημένων ιόντων Cd (ppm)	% ποσοστό της προσρόφησης του Cd
1αΑ	2,5	1,40	56
1αΒ	12,5	10,8	86,4
1αΓ	25	20	80
1αΔ	50	31	62
1αΕ	100	73,5	73,5
1βΑ	2,5	1,50	60
1βΒ	12,5	11,6	92,8
1βΓ	25	20,5	82
1βΔ	50	37	74
1βΕ	100	77,7	77,7
1γΑ	2,5	1,60	64
1γΒ	12,5	11,5	92,1
1γΓ	25	20,1	80,4
1γΔ	50	39	78
1γΕ	100	75	75
2αΑ	2,5	1,50	60
2αΒ	12,5	10,6	84,8
2αΓ	25	20,8	83,2
2αΔ	50	32	64
2αΕ	100	77,7	77,7
2βΑ	2,5	1,4	56
2βΒ	12,5	11	88
2βΓ	25	20,6	82,4
2βΔ	50	33,7	67,4
2βΕ	100	77,2	77,2
2γΑ	2,5	1,40	56
2γΒ	12,5	11,4	91,2
2γΓ	25	20,6	82,4
2γΔ	50	36	72
2γΕ	100	79,7	79,7

Πίνακας 12. Ποσοστό προσρόφησης Cd από τον Ζεόλιθο

	Αρχική Συγκέντρωση Cd που προστέθηκε στο διάλυμα (ppm)	Συγκέντρωση των προσροφημένων ιόντων Cd (ppm)	% ποσοστό της προσρόφησης του Cd
1αΑ	2,5	1,30	52
1αΒ	12,5	10,3	82,4
1αΓ	25	18	72
1αΔ	50	27	54
1αΕ	100	70,4	70,4
1βΑ	2,5	1,20	48
1βΒ	12,5	10,6	84,8
1βΓ	25	17,6	70,4
1βΔ	50	34,4	68,8
1βΕ	100	74,5	74,5
1γΑ	2,5	1,60	64
1γΒ	12,5	10,4	83,2
1γΓ	25	17,2	68,8
1γΔ	50	30,2	60,4
1γΕ	100	73,5	73,5
2αΑ	2,5	1,60	64
2αΒ	12,5	10,6	84,8
2αΓ	25	18,2	72,8
2αΔ	50	28	56
2αΕ	100	73,4	73,4
2βΑ	2,5	1,40	56
2βΒ	12,5	10,6	84,8
2βΓ	25	20,1	80,4
2βΔ	50	35	70
2βΕ	100	75	75
2γΑ	2,5	1,62	64,8
2γΒ	12,5	11,3	90,4
2γΓ	25	16	64
2γΔ	50	29	58
2γΕ	100	67	67

Πίνακας 13. Ποσοστό Εκρόφησης Cd από το Γκαϊτίτη.

	Συγκέντρωση των εκροφιθέντων ιόντων Cd στο διάλυμα (ppm)	Συγκέντρωση των προσροφημένων ιόντων Cd (ppm)	% ποσοστό της εκρόφησης του Cd
1αΑ	0,9	1,40	64,3
1αΒ	0,98	10,8	9,07
1αΓ	1,2	20	6
1αΔ	4	31	12,9
1αΕ	13	73,5	17,6
1βΑ	1,2	1,50	80
1βΒ	2,5	11,6	21,5
1βΓ	2,2	20,5	10,7
1βΔ	5,5	37	14,8
1βΕ	9	77,7	11,5
1γΑ	0,9	1,60	56,2
1γΒ	1,7	11,5	14,7
1γΓ	2,3	20,1	11,4
1γΔ	4,4	39	11,3
1γΕ	5,1	75	6,8
2αΑ	1,1	1,50	73,3
2αΒ	2,9	10,6	27,3
2αΓ	5,5	20,8	26,4
2αΔ	5,9	32	18,4
2αΕ	6,5	77,7	8,36
2βΑ	1,1	1,40	78,5
2βΒ	2,5	11	22,7
2βΓ	2,9	20,6	14,1
2βΔ	4,4	33,7	13,1
2βΕ	4,7	77,2	6,08
2γΑ	0,98	1,40	70
2γΒ	2,2	11,4	19,3
2γΓ	2,9	20,6	14,1
2γΔ	5	36	13,8
2γΕ	5,5	79,7	6,9



Πίνακας 14. Ποσοστό προσρόφησης Cd από τον Ζεόλιθο

	Συγκέντρωση των εκροφιθέντων ιόντων Cd στο διάλυμα (ppm)	Συγκέντρωση των προσροφημένων ιόντων Cd (ppm)	% ποσοστό της εκρόφησης του Cd
1αΑ	1,10	1,3	84,6
1αΒ	1,40	10,3	13,6
1αΓ	2,90	18	16,1
1αΔ	3,90	27	14,4
1αΕ	5	70,4	7,10
1βΑ	0,87	1,2	72,5
1βΒ	1,30	10,6	12,3
1βΓ	2,60	17,6	14,7
1βΔ	5,80	34,4	16,8
1βΕ	8	74,5	10,7
1γΑ	0,74	1,6	46,2
1γΒ	1,60	10,4	15,4
1γΓ	2,90	17,2	16,8
1γΔ	5,30	30,2	17,5
1γΕ	5,60	73,5	7,62
2αΑ	0,90	1,6	56,2
2αΒ	2,90	10,6	27,4
2αΓ	6,10	18,2	33,5
2αΔ	6,50	28	23,2
2αΕ	7,30	73,4	9,94
2βΑ	1,30	1,4	92,8
2βΒ	3	10,6	28,3
2βΓ	3,60	20,1	17,9
2βΔ	4,90	35	14
2βΕ	5,00	75	6,66
2γΑ	0,77	1,62	47,5
2γΒ	2,90	11	25,6
2γΓ	3,80	16	23,7
2γΔ	4,60	29	15,8
2γΕ	7	67	10,4

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 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*, 2<sup>nd</sup> 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 Resources Assessment. Oxford Science Publications
- 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. Micronutrient 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*. 2<sup>nd</sup> 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. Zink 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 Ι.Κ. 2000. Εδαφολογική μελέτη και εδαφολογικός χάρτης του αγροκτήματος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στην Περιοχή Βελεστίνου. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα. Σελ. 91.
- Μήτσιος, Ι.Κ. 2004. Θρεπτικά Στοιχεία και Γονιμότητα Εδάφους. Μέθοδοι και Εφαρμογές. Βόλος. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα
- 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-Essential 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' Hermite, 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. Tikhomirov. 1976. Forms of Zinc Compounds in Soils and its Supply to Plants. *Agrokhimiya.* 5. Pp. 124.