

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ ΓΕΩΡΓΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ-ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ

---

**“Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΕΔΑΦΟΒΕΛΤΙΩΤΙΚΩΝ ΣΕ ΦΥΤΑ  
ΠΟΥ ΚΑΛΛΙΕΡΓΗΘΗΚΑΝ ΣΕ ΕΔΑΦΗ ΕΠΙΒΑΡΥΜΕΝΑ  
ΜΕ ΜΑΓΓΑΝΙΟ”**

Μεταπτυχιακή Διατριβή

**ΚΛΕΙΤΩ Α. ΒΟΡΚΑ**

Γεωπόνος

**Βόλος, 2010**

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ ΓΕΩΡΓΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ-ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ

---

**“Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΕΔΑΦΟΒΕΛΤΙΩΤΙΚΩΝ ΣΕ ΦΥΤΑ  
ΠΟΥ ΚΑΛΛΙΕΡΓΗΘΗΚΑΝ ΣΕ ΕΔΑΦΗ ΕΠΙΒΑΡΥΜΕΝΑ  
ΜΕ ΜΑΓΓΑΝΙΟ”**

Μεταπτυχιακή Διατριβή

**ΚΛΕΙΤΩ Α. ΒΟΡΚΑ**

Γεωπόνος

Εξεταστική επιτροπή

Δημήρκου Α. – Αναπληρώτρια Καθηγήτρια (Επιβλέπων)

Τσιρόπουλος Ν. – Αναπληρωτής Καθηγητής (Μέλος)

Δαναλάτος Ν. – Καθηγητής (Μέλος)

**Βόλος, 2010**

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

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

Θερμά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κ. Δαναλάτο Ν., Καθηγητή του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και μέλος συμβουλευτικής επιτροπής για τις χρήσιμες συμβουλές και υποδείξεις αλλά και για το χρόνο που αφιέρωσε για τη διόρθωση της διατριβής μου.

Θερμά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κ. Τσιρόπουλο Ν., Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και μέλος συμβουλευτικής επιτροπής για τις χρήσιμες συμβουλές και υποδείξεις αλλά και για το χρόνο που αφιέρωσε για τη διόρθωση της διατριβής μου.

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

Θεωρώ υποχρέωση μου να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Καραλή Αθανάσιο, γεωργό – κτηνοτρόφο και τον κ. Κωστόπουλο Στέφανο, γεωργό, από τα αγροτεμάχια των οποίων πήραμε το χώμα που χρησιμοποιήσαμε κατά τη διάρκεια της πραγματοποίησης αυτής της εργασίας και τους συμφοιτητές μου Μπρόζου Ευαγγελία και Γεωργούλα Νικόλαο για την πολύτιμη βοήθεια τους κατά τη διάρκεια του πειράματος.

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

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διατριβής ήταν η εύρεση μεθόδων φιλικών προς το περιβάλλον αποκατάστασης υδάτων και εδαφών επιβαρυσμένων με μαγγάνιο (Mn).

Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν ουσίες (εδαφοβελτιωτικά) οι οποίες αποτελούνται από εδαφικά συστατικά (γκαιίτης, ζεόλιθος, μπετονίτης και συστήματα αυτών, ζεόλιθος-γκαιίτης κοκ., ζεολιθος-γκαιίτης κιτρ., καθώς επίσης και τρεις τύποι εδάφους αργιλοπηλώδες (Clay Loam), πηλοαμμώδες (Loam Sandy) και αμμοπηλώδες (Sandy Loam) με Ph=8

Έγιναν τρία πειράματα, δύο στο εργαστήριο και ένα στο θερμοκήπιο. Στο πρώτο πείραμα μελετήθηκε η προσρόφηση του Mn (από διάλυμα Mn εννέα διαφορετικών συγκεντρώσεων από τα παραπάνω εδαφοβελτιωτικά).

Τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού, έδωσαν τις γραμμικές συναρτήσεις της προσροφημένης ποσότητας Mn(μg Mn /g ουσίας) από κάθε ένα εδαφοβελτιωτικό σε συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης Mn (C<sub>0</sub>=μg Mn/ml) και της συγκέντρωσης στην ισορροπία (C=μg Mn/ml). Επίσης έδωσαν την μέγιστη τιμή προσρόφησης του μαγγανίου από κάθε γραμμάριο των ανωτέρω εδαφοβελτιωτικών.

Από τα αποτελέσματα του πρώτου πειράματος γνωρίζοντας στο μέλλον το μέγεθος της ρύπανσης υδάτων και του ποσού που διατίθεται για την αποκατάσταση μπορεί να προσδιορισθεί η ποσότητα και το καταλληλότερο από τα ανωτέρω εδαφοβελτιωτικά για την συγκεκριμένη αποκατάσταση.

Στο δεύτερο πείραμα διερευνήθηκε η καταλληλότερη αναλογία εδάφους/εδαφοβελτιωτικού ώστε να έχουμε τη μέγιστη προσρόφηση Mn από το συγκεκριμένο εδαφοβελτιωτικό χρησιμοποιήθηκαν τα τρία εδάφη σε 4 διαφορετικές αναλογίες ως προς τα εδαφοβελτιωτικά και το Mn στη συγκέντρωση των 8000μg Mn/ml.

Τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού έδειξαν ότι η προσρόφηση του μαγγανίου ανά g εδάφους μειώνεται με την αύξηση της αναλογίας εδάφους/εδαφοβελτιωτικού. Το εδαφοβελτιωτικό Z-G κλπ παρουσιάζει την μεγαλύτερη προσρόφηση και η προσρόφηση του Mn από αυτό δεν επηρεάζεται από τον τύπο του εδάφους και ακολουθεί ο ζεόλιθος και ο γκαιτίτης.

Το τρίτο πείραμα πραγματοποιήθηκε στο θερμοκήπιο όπου σε φυτοδοχεία τα οποία περιείχαν υψηλές συγκεντρώσεις μαγγανίου καλλιεργήθηκε το φυτό μαρούλι. Στόχος του πειράματος η επίδραση της συμπεριφοράς των εδαφοβελτιωτικών στην μεταφορά του Mn από το έδαφος στο φυτό, καθώς επίσης στο ύψος φυτών στο βάρος και μήκος ρίζας και στο χλωρό και ξηρό βάρος φύλλων.

Τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού έδειξαν ότι:

- Στα φυτά μάρτυρες σε σχέση με τα υπόλοιπα φυτά παρατηρήθηκε μία αύξηση της συγκέντρωσης του μαγγανίου στο φυτό λόγω της μη χρησιμοποίησης των εδαφοβελτιωτικών στα εδάφη που αναπτύχθηκαν.
- Στο φυτό που καλλιεργήθηκε στο έδαφος CL, η μικρότερη προσρόφηση Mn παρατηρείται στο φυτό με το εδαφοβελτιωτικό Z (92,62% σε σχέση με το φυτό μάρτυρα) ακολουθούν τα φυτά τα εδαφοβελτιωτικά μπεντονίτη (87,17%) και γκαιτίτη (74,32%).
- Στο φυτό που καλλιεργήθηκε στο έδαφος SL η μικρότερη προσρόφηση Mn παρατηρείται στο φυτό που καλλιεργήθηκε στο έδαφος και περιείχε το εδαφοβελτιωτικό Z-Γκοκ (89,45% του φυτού μάρτυρα) ακολουθούν τα φυτά των οποίων το έδαφος περιείχε τα εδαφοβελτιωτικά μπετονίτης (80,27%) και ζεόλιθο (68,49%)
- Στο φυτό που καλλιεργήθηκε στο έδαφος LS η μικρότερη προσρόφηση Mn παρατηρείται στο φυτό με το εδαφοβελτιωτικό γκαιτίτη (95,62%) και ακολουθούν τα φυτά με τα εδαφοβελτιωτικά Z-G κοκ (91,01% του φυτού μάρτυρα) μπεντονίτη (83,48%)

- Στο έδαφος Clay Loam το εδαφοβελτιωτικό Z-Γκιτρ εμφανίζει την καλύτερη προσρόφηση (60,24%), με το Z-Γκοκ (62,95%) να ακολουθεί εμφανίζοντας μικρότερη τιμή προσρόφησης μαγγανίου.
- Στο έδαφος Sandy Loam το εδαφοβελτιωτικό Z-Γκιτρ (43,11%) εμφανίζει την καλύτερη προσρόφηση, με το γκαιτίτη, να ακολουθεί εμφανίζοντας μικρότερες τιμές προσρόφησης του μαγγανίου.
- Στο έδαφος Loam Sandy το εδαφοβελτιωτικό Z-G κιτρ (77,02%) εμφανίζει την καλύτερη προσρόφηση με το ζεόλιθο (82,53%) να ακολουθεί εμφανίζοντας μικρότερες τιμές προσρόφησης του μαγγανίου.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι τα εδαφοβελτιωτικά Z-Γκιτρ, Z-Γκοκ, γκαιτίτης, ζεόλιθος έχουν την ικανότητα να προσλαμβάνουν σχετικά υψηλές ποσότητες μαγγανίου και χρήζουν περισσότερης μελέτης ως τυχόν προσροφητικά εδαφών επιβαρυμένων με μαγγάνιο.

	<b>Σελ.</b>
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
<b>2. ΜΑΓΓΑΝΙΟ.....</b>	<b>4</b>
2.1 Εισαγωγή.....	4
2.2 Προέλευση του μαγγανίου στα εδάφη.....	4
2.3 Μορφές του μαγγανίου στο έδαφος.....	6
2.4 Χημική συμπεριφορά του μαγγανίου στο έδαφος.....	6
2.4.1 Διαλυτότητα του εδαφικού μαγγανίου.....	7
2.4.2 Το μαγγάνιο στο εδαφικό διάλυμα .....	8
2.5 Μέθοδοι προσδιορισμού του μαγγανίου στο έδαφος.....	8
2.6 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα του μαγγανίου.....	9
2.7 Το μαγγάνιο στο σύστημα έδαφος-φυτό.....	11
2.7.1 Εδάφη στα οποία παρατηρούνται τροφопενίες Μп στα καλλιεργούμενα φυτά.....	12
2.8 Πρόσληψη και μεταφορά του μαγγανίου στα φυτά.....	13
<b>3. ΓΚΑΙΤΙΤΗΣ.....</b>	<b>21</b>
<b>4. ΖΕΟΛΙΘΟΣ.....</b>	<b>24</b>
4.1 Δομή.....	24
4.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες.....	25
4.3 Χημισμός.....	26
4.4 Ζεόλιθοι ανά τον κόσμο.....	27
4.5 Ζεόλιθοι στην Ελλάδα.....	28
4.6 Χρήσεις ζεόλιθων.....	30
<b>5. ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ.....</b>	<b>35</b>
5.1 Χρήσεις.....	37
<b>6. ΜΑΡΟΥΛΙ.....</b>	<b>40</b>
6.1 Καταγωγή-Ιστορικό του φυτού.....	40
6.2 Βοτανικοί χαρακτήρες .....	40
6.3 Ποικιλίες μαρουλιού.....	43
6.4 Καλλιεργητικές απαιτήσεις .....	43

<b>7. ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....</b>	<b>45</b>
7.1 Εξίσωση Langmuir.....	45
7.2 Εξίσωση Freundlich.....	47
7.3 Εξίσωση Temkin.....	48
<b>8. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....</b>	<b>49</b>
8.1 Πείραμα.....	49
8.2 Πείραμα προσρόφησης Mn από τα εδαφοβελτιωτικά.....	50
8.3 Πείραμα προσρόφησης Mn από εδάφη με εδαφοβελτιωτικά.....	50
8.4 Πειράματα σε καλλιέργεια μαρουλιού.....	51
8.5 Υλικά προσρόφησης.....	53
8.5.1. Γκαιτίτης.....	53
8.5.1.1. Παρασκευή γκαιτίτη .....	53
8.5.2 Ζεόλιθος.....	53
8.5.3 Μπεντονίτης.....	53
8.5.4 Σύστημα I (Z-Γκοκ).....	53
8.5.5 Σύστημα II(Z-Γκιτρ).....	54
8.6 Προετοιμασία του εδάφους.....	54
8.7 Ενσωμάτωση εδαφοβελτιωτικών στο έδαφος.....	55
8.8 Διάλυμα μαγγανίου.....	55
8.9 Ενσωμάτωση μαγγανίου στο έδαφος.....	55
8.10 Μεταφύτευση.....	56
8.11 Μετρήσεις.....	56
8.12 Καθαρισμός των υάλινων σκευών.....	57
8.13 Εκχύλιση – πέψη φυτικών δειγμάτων .....	57
8.14 Προσδιορισμός του Mn με φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης.....	58
8.15 Αρχές φασματοσκοπίας Ατομικής απορρόφησης.....	58



<b>9. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....</b>	<b>60</b>
9.1 Πείραμα προσρόφησης Mn από τα εδαφοβελτιωτικά .....	60
9.1.1 Προσρόφηση μαγγανίου από τα τέσσερα εδαφοβελτιωτικά όταν η συγκέντρωση Mn στο διάλυμα κυμαίνεται από 1,6-8μg Mn/ml.....	60
9.1.2 Προσρόφηση μαγγανίου από τα τέσσερα εδαφοβελτιωτικά όταν η συγκέντρωση Mn στο διάλυμα κυμαίνεται από 8-48μg Mn/ml.....	63
9.1.3 Προσρόφηση μαγγανίου από τα τέσσερα εδαφοβελτιωτικά όταν η συγκέντρωση Mn στο διάλυμα κυμαίνεται από 48-80 μg Mn/ml.....	66
9.1.4 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης Mn από το Ζεόλιθο στις ισόθερμες Langmuir, Freudlich και Temkin.....	72
9.1.5 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης Mn από το Γκαιίτη στις ισόθερμες Langmuir, Freudlich και Temkin.....	75
9.1.6 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης Mn από το Σύστημα I (Z-Gκοκ) στις ισόθερμες Langmuir, Freudlich και Temkin.....	77
9.1.7 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης Mn από το Σύστημα II (Z-Gκιτρ) στις ισόθερμες Langmuir, Freudlich και Temkin.....	79
9.2 Πείραμα προσρόφησης Mn από εδάφη με εδαφοβελτιωτικά .....	82
9.2.1 Προσρόφηση μαγγανίου από τα εδαφοβελτιωτικά.....	82
9.2.2 Προσρόφηση μαγγανίου από το Z-G κοκ.....	83
9.2.3 Προσροφηση μαγγανίου από τον γκαιίτη.....	83
9.2.4 Προσρόφηση μαγγανίου από τον ζεόλιθο.....	84
9.2.5 Προσρόφηση μαγγανίου από το Z-G κιτρ.....	85
9.2.6 Προσρόφηση μαγγανίου από τον μπετονίτη.....	86
9.2.7 Προσρόφηση μαγγανίου από τα εδαφοβελτιωτικά σε συνάρτηση με την ποσότητα του εδάφους.....	87
9.3 Πειράματα σε καλλιέργεια μαρουλιού .....	88
9.3.1 Συγκέντρωση Mn στο φυτικό τμήμα του μαρουλιού.....	88

9.3.2 Ύψος φυτών .....	94
9.3.3 Ξηρό βάρος .....	95
9.3.4 Βάρος ρίζας .....	96
9.3.5 Μήκος ρίζας .....	97
<b>10. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>98</b>
<b>11. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....</b>	<b>102</b>
<b>12.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>109</b>

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διαχείριση των φυσικών πόρων αποτελεί σήμερα μια από τις μεγαλύτερες προκλήσεις για το σύγχρονο άνθρωπο. Η ρύπανση του περιβάλλοντος και συγκεκριμένα η ρύπανση των εδαφών από διάφορους οργανισμούς (π.χ. ζιζανιοκτόνα) και ανόργανους ρύπους (π.χ. βαρέα μέταλλα) εγκυμονεί εκατοντάδες κινδύνους καθώς επηρεάζει αρνητικά το οικοσύστημα και τη δημόσια υγεία.

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν έναν από τους πιο επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος διότι τόσο η μεταλλική μορφή όσο και οι ενώσεις αυτών, δεν αποικοδομούνται, αλλά παραμένουν αναλλοίωτες για μεγάλο χρονικό διάστημα. Ειδικότερα από τα εβδομήντα περίπου μέταλλα που χαρακτηρίζονται σαν βαρέα (στοιχεία με ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη του  $6\text{g cm}^{-3}$ ), αυξημένο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα είκοσι από αυτά, τα οποία στην πλειοψηφία τους θεωρούνται απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία σε μικροποσότητες (ιχνοστοιχεία) για τα φυτά και τα ζώα τα οποία όμως μετατρέπονται σε πολύ επικίνδυνα σε συγκεντρώσεις που ξεπερνούν μια ανώτατη τιμή.

Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης από βαρέα μέταλλα είναι φυσικές (ηφαίστεια, πετρώματα) και ανθρωπογενείς (οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στη γεωργία π.χ. τα γεωργικά φάρμακα και τα φωσφορικά λιπάσματα, τα καυσαέρια των αυτοκινήτων, τα βιομηχανικά απόβλητα και ιδίως των μεταλλουργείων, των χυτηρίων, των εργοστασίων κ.τ.λ.).

Κρίνεται λοιπόν επιτακτική η ανάγκη εφαρμογής μεθόδων για την πρόληψη της ρύπανσης αλλά και μεθόδων για την αποκατάσταση των ήδη ρυπασμένων εδαφών.

Οι μέχρι τώρα γνωστές μέθοδοι για την απομάκρυνση ρύπων και ειδικότερα βαρέων μετάλλων από το έδαφος όπως η μηχανική (απομάκρυνση ρυπασμένου εδάφους), η φυσική (έκπλυση εδάφους), η θερμική (εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών, καύση) και η χημική (εφαρμογή σκευασμάτων που δεσμεύουν ή / και καθιστούν μη επιβλαβή τα μέταλλα) είναι απαγορευτικά ακριβές και επηρεάζουν αρνητικά τη γονιμότητα των εδαφών και κατ' επέκταση την ισορροπία του οικοσυστήματος.

Μια νέα τεχνική φιλική στο περιβάλλον και οικονομική σε σχέση με τις προαναφερθείσες αλλά και εύκολη στην εφαρμογή είναι η χρήση εδαφικών συστατικών στην αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται σήμερα από οικονομικά προηγμένες χώρες όπως η Κίνα και οι Η.Π.Α. οι οποίες αντιμετωπίζουν τεράστια προβλήματα ρύπανσης του εδάφους.

Έτσι λοιπόν από τις αρχές της δεκαετίας του 1970 το ενδιαφέρον αρκετών ερευνητών στράφηκε στην παρασκευή εδαφοβελτιωτικών και στη χρήση φυτικών ειδών, καλλιεργούμενων και ζιζανίων, τα οποία έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν και να συσσωρεύουν οργανικούς αλλά και ανόργανους ρύπους όπως για παράδειγμα τα βαρέα μέταλλα (Cu, Mn, Cd, Hg, Zn, Se, Cr, As).

Η σημερινή γεωργία στρέφεται στη μείωση των εισροών στο αγροτικό περιβάλλον με τη χρήση μεθόδων και τεχνικών που συμβάλλουν στην αειφορία των φυσικών πόρων, π.χ. του εδάφους. Για το λόγο αυτό γίνεται συστηματική προσπάθεια ενίσχυσης της Ολοκληρωμένης Διαχείρισης των Καλλιεργειών και της Βιολογικής Γεωργίας.

Το μαγγάνιο είναι πολύ βασικό στοιχείο για τη ζωή τόσο των μικροοργανισμών όσο και των ανωτέρων φυτών και των ζώων. Οι ενώσεις του μαγγανίου ήταν γνωστές από την αρχαιότητα. Τα περιβαλλοντικά προβλήματα που δημιουργούνται από το μαγγάνιο είναι ασημαντα σε σχέση με τα προβλήματα που δημιουργούνται από τα άλλα βαρέα μέταλλα.

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

Επειδή λοιπόν η προστασία των εδαφικών πόρων και κατ' επέκταση του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας αποτελούν μια από τις κύριες προτεραιότητες του σύγχρονου ανθρώπου, κρίνεται επιτακτική η ανάγκη χρήσης μεθόδων που συμβάλλουν προς την κατεύθυνση αυτή. Η χρήση εδαφικών συστατικών συμβάλλει στην προσπάθεια αυτή.

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι:

- η μελέτη χρήσης των εδαφοβελτιωτικών γκαιτίτη (G), γκαιτίτη-ζεόλιθο κίτρινο-1 (Z-G κίτρ. ή Z-G-1) , γκαιτίτη-ζεόλιθο κόκκινο (Z-G κοκ. ή Z-G-2) και ζεόλιθο στην αποκατάσταση υδάτων επιβαρυσμένων με υψηλές συγκεντρώσεις Mn.
- η μελέτη χρήσης των εδαφοβελτιωτικών γκαιτίτη (G), γκαιτίτη-ζεόλιθο κίτρινο-1 (Z-G κίτρ. ή Z-G-1) , γκαιτίτη-ζεόλιθο κόκκινο (Z-G κοκ. ή Z-G-2), μπεντονίτη και ζεόλιθο στην αποκατάσταση εδαφών επιβαρυσμένων με υψηλές συγκεντρώσεις μαγγανίου (Mn) και

- η μελέτη της προσρόφησης Mn από τα φυτά μαρουλιού που καλλιεργήθηκαν σε εδάφη επιβαρυσμένα με υψηλές συγκεντρώσεις μαγγανίου (Mn), και τα οποία περιείχαν τα εδαφοβελτιωτικά γκαιίτη (G), γκαιίτη-ζεόλιθο κίτρινο (Z-G κίτρ.) , γκαιίτη – ζεόλιθο κόκκινο (Z-G κοκ.), μπετονίτη και ζεόλιθο.

## 2. ΜΑΓΓΑΝΙΟ

### 2.1 Εισαγωγή

Το μαγγάνιο είναι πολύ βασικό στοιχείο για τη ζωή τόσο των μικροοργανισμών όσο και των ανωτέρων φυτών και των ζώων. Οι ενώσεις του μαγγανίου ήταν γνωστές από την αρχαιότητα.

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

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

### 2.2 Προέλευση του μαγγανίου στα εδάφη

#### 1. Γεωχημική προέλευση

Συγκεντρώσεις του μαγγανίου σε ppm στη λιθόσφαιρα είναι 1000, σε εδάφη (Bowen 1966) η συνήθης συγκέντρωση είναι 850 mg/kg ξηρού εδάφους και σε φυτά (Allaway 1968) είναι 15-100 mg/kg ξηρής ουσίας .

#### Αποσάθρωση μητρικών πετρωμάτων

Όλα τα πετρώματα του φλοιού της γης περιέχουν Mn σε συγκεντρώσεις οι οποίες είναι γενικά πολύ μεγαλύτερες από τα άλλα ιχνοστοιχεία, εκτός από το σίδηρο.

Οι αριθμοί οξείδωσης του μαγγανίου κυμαίνονται από +2 μέχρι +7. Το μαγγάνιο καθώς απελευθερώνεται από τα μητρικά πετρώματα, με την διαδικασία της αποσάθρωσης ενώνεται με το O<sub>2</sub>, το CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> και το SiO<sub>2</sub> και σχηματίζει δευτερεύοντα ορυκτά όπως: ο πυρολουσίτης (MnO<sub>2</sub>), ο χαουσμανίτης (Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), ο Μαγγανίτης (MnOOH), ο ροδοχρωσίτης (MnCO<sub>3</sub>) και ο ροδονίτης (MnSiO<sub>3</sub>). Ο πυρολουσίτης και ο μαγγανίτης είναι τα κυρίως απαντώμενα στο έδαφος.

## 2. Προσθήκη μαγγανίου στο έδαφος με λιπάσματα

Μεγάλες ποσότητες Mn προστίθενται στο έδαφος με την χρήση λιπασμάτων, συνήθως με την μορφή του  $MnSO_4$  ή του  $MnO$  τα οποία περιέχουν ιχνοστοιχεία (Walter, 1988).

Οι ποσότητες του Mn που προστίθενται στο έδαφος είναι από 10 μέχρι και  $100Kg Mn Ha^{-1}$  ανά έτος (Μήτσιος, 2004).

Περιεκτικότητα των διαφόρων λιπασμάτων σε Mn (Swaine, 1962 ).

Λίπασμα	Περιεκτικότητα σε Mn ( $\mu g \cdot g^{-1}$ λιπάσματος )
Nitrochalk	24
$Ca(NO_3)_2$	0 – 5
$(NH_4)_2SO_4$	0 – 80
Υπερφωσφορικό	0 – 2842
KCl	0 – 8
$K_2SO_4$	0 – 80
Κοπριά	11 - 650

## 3. Χρήση φυτοφαρμάκων

Περίπου το 10% των σκευασμάτων τα οποία χρησιμοποιούνται ως εντομοκτόνα και ως μυκητοκτόνα βασίζονται σε ενώσεις οι οποίες περιέχουν Cu, Hg, Ph ή Zn (Μήτσιος, 2004).

## 4. Χρήση λάσπης από βιολογικό καθαρισμό και οικιακή χρήση

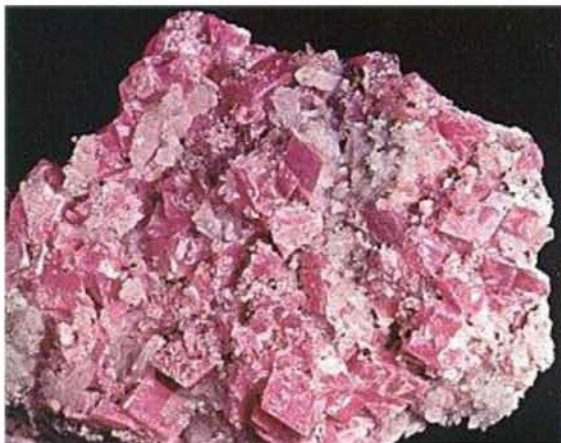
Οι De Fraia Frangipane, Vismara και Hessianotte το 1985 ανέφεραν ύπαρξη μαγγανίου σε λάσπη βιολογικού καθαρισμού οικιακής χρήσης με τιμές από 20 – 4.021 ppm. Έπειτα από ανάλυση της ιλύος του βιολογικού καθαρισμού της Άρτας στο εργαστήριο Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας βρέθηκε συγκέντρωση μαγγανίου ίση με 156,3 mg ανά κιλό ξηρής ιλύος (Μήτσιος, 2004).



**2.1. Πυρολουσίτης,  $MnO_2$**



**2.2 Αουσμανίτης,  $Mn_3O_4$**



**2.3. Ροδοχρωσίτης,  $MnCO_3$**



**2.4 Μαγγανίτης,  $MnO(OH)$**

### **2.3 Μορφές του μαγγανίου στο έδαφος**

Το μαγγάνιο βρίσκεται ως διαλυτό  $Mn^{2+}$ , ανταλλάξιμο  $Mn^{2+}$ , οργανικώς δεσμευμένο μαγγάνιο και με την μορφή ποικίλων ορυκτών του. Η ισορροπία μεταξύ αυτών των μορφών καθορίζει την διαθεσιμότητα του στα φυτά. Για ικανοποιητική θρέψη των φυτών το διαλυτό και το ανταλλάξιμο Mn πρέπει να βρίσκονται σε συγκεντρώσεις 2-3 ppm και 0,2-5 ppm αντίστοιχα (Tisdale et al, 1993).

### **2.4 Χημική συμπεριφορά του μαγγανίου στο έδαφος**

Ο McKenzie (1977, 1980) καθώς και ο Bartlett (1986) παρουσίασαν συνοπτικά τη χημική συμπεριφορά του μαγγανίου στο έδαφος. Οι ερευνητές υποστηρίζουν ότι το Mn συνήθως απαντάται στα εδάφη με την μορφή οξειδίων και υδροξειδίων τα οποία στις περισσότερες περιπτώσεις έχουν την μορφή περιβλήματος στα εδαφικά σωματίδια ή



παρουσιάζονται ως μεμονωμένα συγκρίματα με ποικίλες διαστάσεις. Πολλές φορές στα οξείδια και υδροξείδια του μαγγανίου βρίσκονται δεσμευμένα και άλλα μεταλλικά στοιχεία (Bottcher, 1997). Τα συγκρίματα του Mn παρουσιάζουν ομοκεντρικές στρώσεις και συγκεντρώνουν μεγάλες ποσότητες σιδήρου ή και άλλων μετάλλων.

Τα οξείδια του μαγγανίου που απαντώνται στα εδάφη είναι συνήθως άμορφα. Εκείνα τα οποία είναι ιδιαίτερα σταθερά κάτω από οξειδωτικές συνθήκες είναι ο πυρολουσίτης ο μαγγανίτης και ο χαουσμανίτης. Οι κύριες διεργασίες στον κύκλο του μαγγανίου είναι οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής του Mn και η δέσμευση του διαλυτού  $Mn^{2+}$  από την οργανική ουσία με αποτέλεσμα το σχηματισμό χηλικών ενώσεων.

#### 2.4.1 Διαλυτότητα του εδαφικού μαγγανίου

Η διαλυτότητα εξαρτάται από το pH, την οξειδοαναγωγή και την Συμπλοκοποίηση. Οι αλλαγές της διαλυτότητα του Mn είναι εντονότερες στην περιοχή της ριζόσφαιρας (Marschner, 1988). Η οξειδοαναγωγή εξαρτάται από την εδαφική υγρασία, τον αερισμό και την μικροβιακή δραστηριότητα. Η συμπλοκοποίηση εξαρτάται από την Οργανική ουσία και την μικροβιακή δραστηριότητα (Tisdale et al, 1993).

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

1. Αναγωγή του  $Mn^{3+}$  προς  $Mn^{2+}$  από τα ιόντα του  $Fe^{2+}$ , του  $Cr^{3+}$ , το S, τις φαινόλες και από άλλες οργανικές ενώσεις που εύκολα οξειδώνονται.

2. Τα ιόντα  $Mn^{2+}$  είτε προσροφούνται από το  $MnO_2$ , είτε οξειδώνονται προς  $Mn^{3+}$  και  $Mn^{4+}$ . Η οξείδωση του  $Mn^{2+}$  προς  $Mn^{4+}$  γίνεται αυθόρμητα από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο από ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου.

3. Η αντίστροφη διαδικασία παρουσία οργανικών ή φωσφορικών υποκατάστατων οδηγεί σε  $Mn^{3+}$

4. Τα ιόντα του  $Mn^{3+}$  βρίσκονται σε ασταθή οξειδοαναγωγική κατάσταση και γρήγορα μεταβαίνουν σε περισσότερο σταθερές καταστάσεις, λειτουργώντας ως δότες ή ως δέκτες ηλεκτρονίων.

#### 2.4.2 Το μαγγάνιο στο εδαφικό διάλυμα

Το μαγγάνιο είναι υπεύθυνο για το σχηματισμό ενός μεγάλου αριθμού απλών αλλά και συμπλοκών ιόντων που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα.

Το μαγγάνιο βρίσκεται στο εδαφικό διάλυμα κυρίως με την δισθενή μορφή του  $Mn^{2+}$ . Η συγκέντρωση του διαλυτού  $Mn^{2+}$  μειώνεται κατά 100 φορές περίπου για κάθε αύξηση του pH κατά μία μονάδα (Tisdale et al, 1993).

Η συγκέντρωση του  $Mn^{2+}$  στο εδαφικό διάλυμα σε όξινα και ουδέτερα εδάφη κυμαίνεται συνήθως από 0,01 έως 1 ppm. Το οργανικά συμπλοκοποιημένο  $Mn^{2+}$  αποτελεί το 90% του  $Mn^{2+}$  που βρίσκεται στο εδαφικό διάλυμα. Η συγκέντρωση του μαγγανίου αυξάνεται σε όξινες και χαμηλού δυναμικού οξειδοαναγωγής συνθήκες. Σε ισχυρά όξινα εδάφη η διαλυτότητα του  $Mn^{2+}$  μπορεί να δημιουργήσει τοξικότητα σε ευαίσθητες καλλιέργειες.(Tisdale et al, 1993).

#### 2.5 Μέθοδοι προσδιορισμού του μαγγανίου στο έδαφος

Ο προσδιορισμός της ολικής συγκέντρωσης του μαγγανίου στο έδαφος γίνεται με τις ίδιες μεθόδους που πραγματοποιείται και ο προσδιορισμός του χαλκού και του ψευδαργύρου, με τη χρήση μίγματος ισχυρών οξέων. Στις περιπτώσεις εκείνες στις οποίες πρέπει να συμπεριληφθεί και το ποσό του μαγγανίου που είναι προσροφημένο στα πυριτικά άλατα, τότε χρησιμοποιείται και HF, ενώ όταν η οργανική ουσία ξεπερνά το 20%, τότε για την καταστροφή της γίνεται πέψη του δείγματος με μείγμα οξέων HCl, HNO<sub>3</sub> και HClO<sub>3</sub>.

Οι διάφορες μορφές Mn στο έδαφος προσδιορίζονται με τις μεθόδους των κάτωθι ερευνητών.

1. Προσδιορισμός του υδατοδιαλυτού μαγγανίου Μέθοδος Sherman *et al.*, 1942; Adams 1965 : εδαφικό δείγμα + απεσταγμένο νερο μηχανική ανακίνηση διήθηση εκχύλισμα + πυκνό HNO<sub>3</sub> + απεσταγμένο νερό χρήση ατομικής απορρόφησης (Sherman et al. 1942; Adams, 1965)
2. Προσδιορισμός του ανταλλάξιμου μαγγανίου Χρήση 1 M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> (Adams, 1965)
3. Προσδιορισμός εκχυλίσιμης ποσότητας μαγγανίου Χρήση διπλού οξέος ( HCl + HNO<sub>3</sub>) (Cox, 1968)
4. Προσδιορισμός διαθέσιμης ποσότητας μαγγανίου, με χρήση διαλύματος DTPA (Follet και Lindsay)

5. Προσδιορισμός του μαγγανίου που εύκολα ανάγεται (Shermab et al; Adams).

## 2.6 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα του μαγγανίου.

### 1. Συνθήκες οξειδωσης και αναγωγής

Σε οξειδωτικές συνθήκες είναι δυνατό να ελαττωθεί η διαθεσιμότητα του μαγγανίου, ενώ σε αναγωγικές συνθήκες η συγκέντρωση του διαθέσιμου μαγγανίου μπορεί να αυξηθεί και να προκαλέσει τοξικά συμπτώματα στα φυτά. Η αναγωγή των οξειδίων του μαγγανίου επιφέρει τα εξής αποτελέσματα στην ιοντοανταλλαγή των κατιόντων του εδάφους:

Ελαττώνει δραστικά την επιφάνεια ιοντοανταλλαγής με αποτέλεσμα να περιορίζεται η συγκράτηση κατιόντων πάνω στην επιφάνεια του  $MnO_2$ .

Τα ιόντα  $Mn^{2+}$  που προκύπτουν από την αναγωγή των  $Mn^{4+}$  δρουν ανταγωνιστικά έναντι άλλων κατιόντων ( $Ca^{2+}$   $Mg^{2+}$ ).

### 2. pH του εδάφους

Σε εδάφη με χαμηλό pH παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις  $Mn^{2+}$  (τοξικά συμπτώματα στα φυτά) ενώ σε εδάφη με υψηλό pH παρατηρούνται χαμηλές συγκεντρώσεις  $Mn^{2+}$  (τροφοπενίες μαγγανίου). Η ασβέστωση των ισχυρά όξινων εδαφών μειώνει το διαλυτό και ανταλλάξιμο  $Mn^{2+}$  αφού το  $Mn^{2+}$  καταβυθίζεται με την μορφή  $MnO_2$ . Η χαμηλή συγκέντρωση του μαγγανίου σε ασβεστούχα εδάφη μπορεί να αυξηθεί με την χρήση προϊόντων του N και του S που αυξάνουν την οξύτητα του εδάφους. Σε εδάφη με υψηλό pH ευνοείται ο σχηματισμός μη διαθέσιμων χηλικών ενώσεων του Mn. Σε όξινα εδάφη με καλή στράγγιση το μαγγάνιο εκπλύνεται επειδή η οξείδωση αυξάνει τη διαλυτότητα του (Troeb και Thompson, 1993). Όταν η τιμή του pH είναι γύρω στο 7 σχεδόν όλη η ποσότητα του μαγγανίου που βρίσκεται στο έδαφος είναι με τη μορφή δυσδιάλυτων οξειδίων του Mn (Leeper, 1970).

Συγκεντρώσεις του  $Mn^{2+}$  σε εδαφικά διαλύματα σε διαφορετικές τιμές του pH  
(Μήτσιος, 2004)

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

### 3. Η κατάκλιση του εδάφους και ο φτωχός αερισμός του

Η κατάκλιση του εδάφους θα μειώσει το  $O_2$  καθώς και το δυναμικό οξειδοαναγωγής πράγμα το οποίο αυξάνει το διαλυτό  $Mn^{2+}$  ιδιαίτερα σε όξινα εδάφη (Tisdale et al, 1993). Εδάφη που καλύπτονται με νερό αναμένεται να έχουν μεγάλες ποσότητες  $Mn^{2+}$  και ίσως σε συγκεντρώσεις μεγάλες που προκαλούν τοξικά συμπτώματα στα φυτά. Στα όξινα εδάφη που είναι πλημμυρισμένα με νερό οι υψηλές συγκεντρώσεις του μαγγανίου κατά την διάρκεια των δυο πρώτων εβδομάδων της πλημμύρας μειώνονται σταδιακά και σταθεροποιούνται στο επίπεδο  $10 \mu g cm^{-3}$ . Τα αλαλιωμένα εδάφη που καλύπτονται με νερό περιέχουν  $Mn^{2+}$  σε συγκεντρώσεις μικρότερες από την τιμή  $2 \cdot 10^{-4} M$ . Σε όξινα εδάφη του Ν. Καρδίτσας ατελώς ή μέτρια στραγγιζόμενα, με μέτρια αργή έως αργή διήθηση και παροδική στάθμη νερού κατά την διάρκεια των υγρών μηνών, σε βάθος 25-40 cm από την επιφάνεια του εδάφους παρατηρήθηκαν:

1. Εξανθήσεις ή συγκρίματα μαγγανίου.
2. Ποσότητες διαθέσιμου μαγγανίου από 20-87,5 ppm.

Ποσότητα διαθέσιμου μαγγανίου ίση με 20 ppm θεωρείται ως η βέλτιστη συγκέντρωση για την ανάπτυξη των φυτών ενώ ποσότητες 20-150 ppm διαθέσιμου μαγγανίου προκαλούν τοξικά συμπτώματα στα φυτά. Η διαθεσιμότητα του μαγγανίου αυξάνεται σε συνθήκες φτωχού αερισμού σε συμπιεσμένα εδάφη (Tisdale et al, 1993). Η συμπίεση του εδάφους προκαλεί αύξηση της συγκεντρώσεως του  $CO_2$  με αποτέλεσμα τη μείωση της τιμής του pH και επομένως την αύξηση του διαλυτού δισθενούς μαγγανίου στο εδαφικό διάλυμα. Επίσης, στις περιπτώσεις συμπίεσης του εδάφους υπάρχει περίπτωση να δημιουργηθούν ζώνες που να επικρατούν αναερόβιες συνθήκες στο κέντρο των

συσσωματωμάτων των εδαφών που υπέστησαν τη συμπίεση με ως αποτέλεσμα την πτώση της τιμής του δυναμικού οξειδοαναγωγής και ανύψωσης της τιμής συγκέντρωσης του  $Mn^{2+}$ .

#### 4. Οργανική ουσία

Η διαθεσιμότητα του μαγγανίου επηρεάζεται από την παρουσία της οργανικής ουσίας επειδή το μαγγάνιο δημιουργεί με αυτή χηλικές ενώσεις. Η μικρή διαθεσιμότητα του μαγγανίου σε ασβεστούχα εδάφη με μεγάλη περιεκτικότητα σε οργανική ουσία, αποδίδεται στη δέσμευση του από την οργανική ουσία και τη δημιουργία χηλικών ενώσεων.

Έχει παρατηρηθεί ότι η ενσωμάτωση στο έδαφος φυσικών οργανικών υλικών, άχυρο από τριφύλλι ή σιτάρι, αυξάνει το διαλυτό και ανταλλάξιμο μαγγάνιο των εδαφών. (Tisdale et al.1993).

#### 5. Το κλίμα

Πολύ έντονες εποχιακές μεταπτώσεις στη διαθεσιμότητα του μαγγανίου έχουν παρατηρηθεί. Σε υγρές περιοχές ευνοείται η παρουσία του  $Mn^{2+}$ . Ενώ σε ξηρές και ημίξηρες περιοχές απαντώνται οι λιγότερο διαθέσιμες μορφές του μαγγανίου. Στις ξηρές αυτές περιοχές αυξάνουν οι τροφοπενίες μαγγανίου ιδίως στα οπωροφόρα δέντρα.(Tisdale et al.1993).

#### 6. Μικροοργανισμοί του εδάφους .

Έχει παρατηρηθεί ότι οι τροφοπενίες μαγγανίου μπορούν να προκληθούν από βακτήρια και μύκητες του εδάφους , τα οποία οξειδώνουν το  $Mn^{2+}$  σε  $Mn^{4+}$  (Tisdale et al, 1993).

Σε καλά αεριζόμενα εδάφη με  $pH > 6$  τα ιόντα του  $Mn^{2+}$  οξειδώνονται από μικροοργανισμούς σε μορφές οξειδίων του μαγγανίου με αριθμό οξείδωσης 3 και 4.

Η οξείδωση είναι ταχύτερη και καθώς η τιμή του pH ανυψώνεται πάνω από την τιμή 6, η συγκέντρωση του μαγγανίου στο εδαφικό διάλυμα μειώνεται σημαντικά.

### 2.7 Το μαγγάνιο στο σύστημα έδαφος – φυτό

Το μαγγάνιο είναι ένα από τα ιχνοστοιχεία που συμβάλουν στη βέλτιστη θρέψη των φυτών. Η βέλτιστη συγκέντρωση του  $Mn^{2+}$  στα θρεπτικά διαλύματα θεωρείται ότι είναι η συγκέντρωση 10-5 M (Hewitt, 1966)

Στο έδαφος η βέλτιστη συγκέντρωση θεωρείται η συγκέντρωση των 20 ppm. Τα φυτά προσλαμβάνουν το μαγγάνιο με τη δισθενή μορφή το  $Mn^{2+}$ , ενώ η πρόληψη του ελέγχεται από μεταβολικές διαδικασίες. Πραγματοποιείται παθητική πρόσληψη του μαγγανίου στις

περιπτώσεις εκείνες που η συγκέντρωση του μαγγανίου βρίσκεται σε ιδιαίτερα υψηλά επίπεδα.

### **2.7.1 Εδάφη στα οποία παρατηρούνται τροφοπενίες Mn στα καλλιεργούμενα φυτά είναι τα εξής:**

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

### **Συμπτώματα έλλειψης μαγγανίου σε φύλλα λεμονιάς (Αγάθος, 1989).**



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

1. Εδάφη ισχυρά όξινα ( $\text{pH} < 5.5$ ), τα οποία δημιουργούν ευνοϊκότερες προϋποθέσεις για την αύξηση της διαθεσιμότητας του μαγγανίου στα φυτά (Snider, 1943 Fried and Peech, 1946)

2. Εδάφη στα οποία επικρατούν αναγωγικές συνθήκες, όπου επίσης αυξάνεται η ποσότητα του μαγγανίου που είναι διαθέσιμη στα φυτά (Bradfield, Batjer and Oskamp, 1943).

## 2.8 Πρόσληψη και μεταφορά του μαγγανίου στα φυτά

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

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

Όταν η συγκέντρωση του μαγγανίου στο έδαφος βρίσκεται σε τοξικά επίπεδα, τότε προσλαμβάνεται ταχύτατα από τα φυτά και ταχύτερα διοχετεύεται προς τα νεότερα μέρη του φυτού. Αντίθετα, όταν η συγκέντρωση βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα, τότε παρατηρείται συσσώρευση του στα πιο ώριμα φύλλα και ελάχιστη μετακίνηση του προς τα νεότερα, όπου είναι πιθανό να παρατηρηθούν προβλήματα τροφопενίας.

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

Ο βιοχημικός ρόλος του μαγγανίου στα φυτά σχετίζεται άμεσα με τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που πραγματοποιούνται σε αυτά. Ο Boardman (1975), ο Shkolnik (1974) και Kirkby (1978), υποστηρίζουν ότι τα ιόντα μαγγανίου αποτελούν βασικό συστατικό των ενζύμων: αργινάσης και φωσφοτρανσαμινάσης. Επίσης, το μαγγάνιο είναι δυνατό να αντικαταστήσει το μαγνήσιο σε μεγάλο βαθμό άλλων ενζύμων.

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

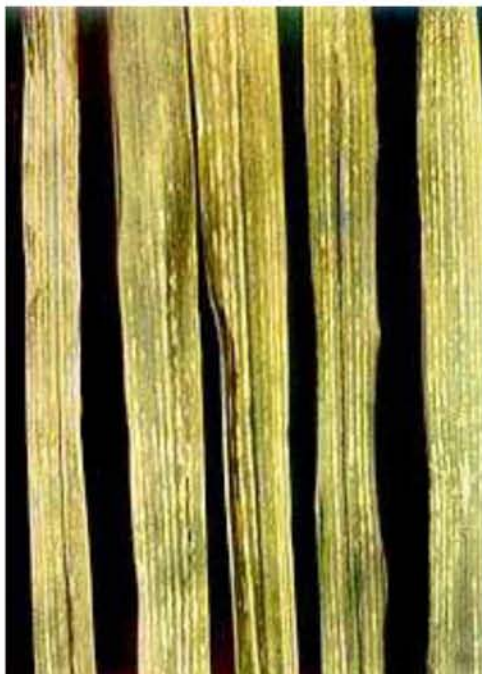
Οι χλωροπλάστες είναι πιο ευαίσθητα τμήματα του κυττάρου στην έλλειψη του μαγγανίου, γιατί το μαγγάνιο αποτελεί δομικό συστατικό τους (Boardman, 1975).

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



Χαρακτηριστικές εικόνες τροφοπενιών Μαγγανιού

**Τροφοπενία Μαγγανιού Σιτάρι**



**Ι.Κ. Μήτσιος και Ζ.Σ. Ρίζου**

**Τροφοπενία Μαγγανιού Κριθάρι**



**Τροφοπενία Μαγγανιού Αραβόσιτος**



**Ι.Κ. Μήτσιος και Ζ.Σ. Ρίζου**

**Τροφοπενία Μαγγανιού Φασόλια**





**Τροφοπενία Μαγγανίου Λάχανο**

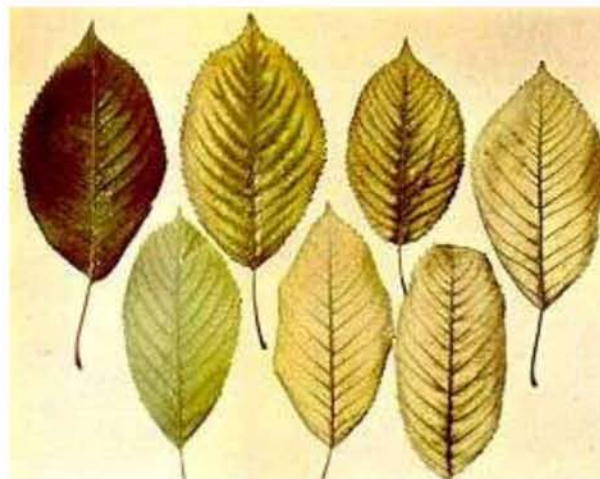


**Τροφοπενία Μαγγανίου Σέλινο**



**Ι.Κ. Μήτσιος και Ζ.Σ. Ρίζου**

**Τροφοπενία Μαγγανίου Αχλαδιά Τροφοπενία Μαγγανίου Κερασιά**



**Ι.Κ. Μήτσιος και Ζ.Σ. Ρίζου**

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



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





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

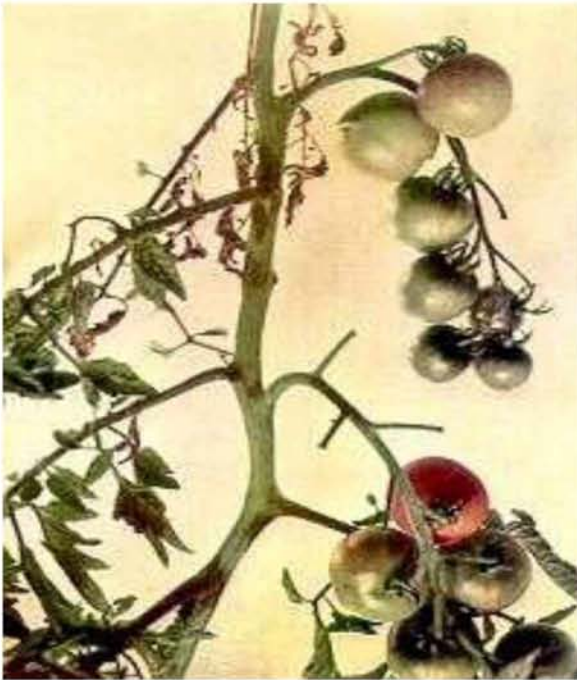


**Συμπτώματα έλλειψης μαγγανίου σε φύλλα μηλιάς  
(Θεοδοσιάδου και Πιστόλης, 1994).**



Τοξικά συμπτώματα Μαγγανίου Τομάτα

Τοξικά συμπτώματα Μαγγανίου Λάχανο



Ι.Κ. Μήτσιος και Ζ.Σ. Ρίζου

### Λιπάσματα μαγγανίου.

Πηγές μαγγανίου που χρησιμοποιούνται για λίπανση (Mortvedt et al., 1980).

Πηγή	Χημικός τύπος	Περιεκτικότητα σε Mn (%)
Θεικόμαγγάνιο	$MnSO_4 \cdot 4H_2O$	26-28
Οξείδιο του μαγγανίου	$MnO$	41-68
Χλωριούχο μαγγάνιο	$MnCl_2$	17
Φυσικά οργανικά σύμπλοκα	-	5-9
Συνθετικές χηλικές ενώσεις	$MnEDTA$	5-12

Περιεκτικότητα Mn σε διάφορες καλλιέργειες (Stangel, 1969 ).

Επίπεδο Mn με βάση την περιεκτικότητα σε ppm					
Καλλιέργεια	Μέρος φυτού	Έλλειψη	Κρίσιμο όριο	Επάρκεια	Τοξικότητα
Μηλιά	Φύλλα	0-20	21-35	35-200	250+
Φασόλια	Φύλλα-άνθιση	0-25	26-60	61-200	475+
Καλαμπόκι	60 φύλλο	0-10	11-20	21-100	-
Βαμβάκι	Φύλλα-άνθιση	0-17	18-30	31-200	600+
Πατάτες	Φύλλα-άνθιση	0-30	31-50	51-200	500+
Ζαχαρότευτλα	Φύλλα	0-20	21-90	91-350	1,100+

Φυλλοδιαγνωστική – Όρια επάρκειας Mn κατά Bergmann (1986) σε λαχανικά.

Λαχανικά	Όρια επάρκειας ppm Mn
Αγγούρι	60 – 120
Καρότο	50 – 120
Κρεμμύδι	40 – 100
Μαρούλι	30 – 80
Πατάτα	40 – 100
Πιπεριά	30 – 100
Σπαράγγι	25 – 100
Φασόλι	40 – 100
Τομάτα	40 - 100

### 3. ΓΚΑΙΤΙΤΗΣ

Ο γκαιτίτης (εικόνα 4.1, 4.2) είναι το ορυκτό που έχει χημικό τύπο  $\alpha\text{-FeOOH}$  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://www.mindat.org>).



Εικόνες 4.1, 4.2: Ορυκτό του γκαιτίτη

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

4/F.06-10	Diaspore	AlO(OH)
4/F06-20	Bohmite	AlO(OH)
4/F06-25	Tsumgallite	GaO(OH)
4/F06-40	Lepidocrocite	Fe $\gamma$ -3+ O(OH)
4/F.06-50	Akaganeite	Fe $\beta$ - 3+ O(OH,Cl)
4/F.06-60	Feroxyhyte	Fe 3+ (OOH)
4/F06-70	Manganite	Mn 3+ O(OH)
4/F06-80	Groutite	Mn 3+ O(OH)
4/F06-90	Feitknechtite	Mn 3+ O(OH)

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

Ο φυσικός γκαιίτης που υπάρχει στο περιβάλλον συνήθως δεν βρίσκεται σε καθαρή μορφή ( $\alpha$ -FeOOH) ενώ περιέχει προσμίξεις από διάφορα ξένα στοιχεία όπως είναι το Mn και το H<sub>2</sub>O. Για τις περισσότερες προσμίξεις δεν έχει γίνει συστηματική έρευνα και δεν είναι γνωστό για τα περισσότερα στοιχεία με ποιο ακριβώς τρόπο συγκρατούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα του 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.



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.

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

## 4. ΖΕΟΛΙΘΟΣ

Οι ζεόλιθοι (εικόνα 5.1) 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 Cronstedt, ο οποίος ανακάλυψε το 1756 καλά σχηματισμένους κρυστάλλους και τους ονόμασε ζεόλιθους από τις ελληνικές λέξεις «ζέω» και «λίθος», δηλαδή αναβράσουσες πέτρες. Κι αυτό γιατί όταν θερμαίνεται χάνει άμεσα όλο το νερό του υπό μορφή φουσαλίδων, δίνοντας έτσι την εντύπωση ότι βράζει.



Εικόνα 4.1. Το ορυκτό ζεόλιθος (υπό μορφή πούδρας)

### 4.1 Δομή

Το κύριο δομικό στοιχείο των ζεόλιθων είναι ένα τετράεδρο από τέσσερα οξυγόνα που περιστοιχίζουν ένα μικρό άτομο πυριτίου ή αργιλίου. Το δομικό πλέγμα των ζεόλιθων 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 αργίλιο έχει ένα λιγότερο αρνητικό φορτίο απ' ό,τι το πυρίτιο το πλέγμα έχει ένα αρνητικό σθένος το οποίο εξισορροπείται από την ιονική ανταλλαγή. Κάθε ιόν  $K^+$  και  $Na^+$  μπορεί να εξισορροπήσει ένα Al αλλά κάθε ιόν  $Ca^{2+}$  με δύο θετικά σθένη μπορεί να εξισορροπήσει δύο Al. Άστριοι και αστριοειδή έχουν παρόμοια δομικά πλέγματα αλλά η δομή τους είναι πιο συμπαγής από αυτή των ζεόλιθων (Gottardi G., 1985).

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

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

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

Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι ευλανδίτης, ο σωλβίτης και ο brewsterite. Πρέπει επίσης, να αναφερθεί ότι στο πλέγμα των ζεόλιθων υπάρχουν κενοί χώροι, «κανάλια», μέσα στα οποία εισέρχονται τα μόρια νερού και τα 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).

## 4.2 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 πυκνότητά τους ποικίλει από 2 έως 2,3  $gr\ cm^{-3}$  εκτός των πλουσίων σε Ba ζεόλιθων στους οποίους η πυκνότητα κυμαίνεται μεταξύ 2,5 και 2,8  $gr\ cm^{-3}$ .

Ο δείκτης διάθλασης των διαφόρων μελών της ομάδας κυμαίνεται μεταξύ 1,47 και 1,52.

Ο ζεόλιθος είναι ένα πορώδες ορυκτό με τεράστια ιοντοανταλλακτική ικανότητα και λόγω αυτής, μπορεί να φιλτράρει το νερό δεσμεύοντας μέταλλα και οργανικές ενώσεις.

Μεγάλο ενδιαφέρον προκάλεσε η παρουσία μεγάλων κενών χώρων και καναλιών στο πλέγμα των ζεόλιθων. Όταν το νερό αποβληθεί, οι χώροι αυτοί είναι δυνατόν να πληρωθούν με διάφορες αερίωδεις ουσίες, όπως αμμωνία, ατμούς ιωδίου ή ακόμα και ατμούς υδραργύρου, π.χ. ο τομσονίτης απορροφά την αιθυλική αλκοόλη και την ισοπροπυλική αλκοόλη. Η διεργασία αυτή εξαρτάται από το εκάστοτε είδος ζεόλιθου. Ειδικότερα μόρια

που έχουν μεγαλύτερη διάμετρο από αυτή των καναλιών δε μπορούν να μπουν στα κοιλώματα της δομής των ζεόλιθων και έτσι είναι αδύνατον να προσροφηθούν. Σε αυτή την απλή αρχή βασίζεται η γνωστή εφαρμογή πολλών ζεόλιθων ως «μοριακά κόσκινα» που χρησιμοποιούνται κυρίως για το διαχωρισμό αέριων μειγμάτων (Gottardi G., 1985).

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

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

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

### 4.3 Χημισμός

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

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

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

Οι αντικαταστάτες των  $Al^{3+}$  από  $Si^{4+}$  στο πλέγμα του ζεόλιθου απαιτούν την παρουσία ενός κατιόντος το οποίο θα διατηρήσει την ισορροπία. Η μεγαλύτερη αντικατάσταση Al για Si γίνεται όταν ο λόγος Si/Al τείνει στο ένα. Ο τομσονίτης, ο giomondine και ο Gonnadite είναι οι μόνοι φυσικοί ζεόλιθοι που έχουν Si/Al που τείνει στη

μονάδα. Ένας εμπορικής σημασίας ζεόλιθος που ονομάζεται Type A έχει συντεθεί με λόγο  $Si/Al = 1$  (Kuzvart M., 1984).

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

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

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

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

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

#### 4.4 Ζεόλιθοι ανά τον κόσμο

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

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

**Κούβα:** έχουν βρεθεί μεγάλα αποθέματα ζεόλιθων. Το μέταλλευμα αποτελείται από κλινοπτινόλιθο, ευλανδίτη, μορντενίτη, ανάκλιμο. Τα στρώματα μεταλλεύματος έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε Ca και χαμηλή περιεκτικότητα σε Na. Στην Κούβα οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται στη γεωργία και στην κτηνοτροφία (Kuzvart M., 1984).

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

#### 4.5 Ζεόλιθοι στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα η συστηματική κοιτασματολογική έρευνα για ανεύρεση ζεόλιθων άρχισε να εκτελείται από το ΙΓΜΕ περίπου πριν μια δεκαετία. Η έρευνα αυτή είναι αποτέλεσμα του γεγονότος 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.

Οι ζεόλιθοι στον ελλαδικό χώρο διακρίνονται:

1. **Ζεόλιθοι μέσα σε βαλσατικά πετρώματα.** Μέσα σε αμυγδαλοειδή και διάκενα βαλσατικών και ανδεσιτικών λαβών αναπτύσσονται καλοσχηματισμένοι κρύσταλλοι φυσικών ζεόλιθων. Οι γνωστότερες περιοχές εύρεσης ζεόλιθων σε ανδεσιτικές λαβές είναι:

- Το όρος Όρθρυς, όπου απαντώνται τα ορυκτά λομοντίνης, στυλβίτης και νατρόλιθος.
- Η Δυτική Θράκη (Βυρίνη), όπου βρέθηκαν κρύσταλλοι στυλβίτη και λαβμονίτη.
- Η Λήμνος, όπου απαντώνται κρύσταλλοι νατρόλιθου και δομσονίτη.
- Η Μυτιλήνη και
- Η Σάμος, όπου βρέθηκαν κρύσταλλοι νατρόλιθου και 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 τη γένεσή τους σε περιβάλλον αβαθούς θάλασσας (ανοιχτού υδρολογικού συστήματος). Σε αυτό το μοντέλο ανήκουν οι περιοχές: Δυτική Θράκη, Μεταξάδες, Πεντάλοφος, Λευκίμη, Κίρκη και Φερρές όπου τα κύρια ζεολιθικά ορυκτά είναι

ο κλινοπτινόλιθος και ο μορδενίτης. Αυτά τα ορυκτά περιέχουν σε μικρές ποσότητες καλιούχους αστρίους, χαλαζίες, βιοτίτες και σε ασήμαντη αναλογία αργιλικά ορυκτά (χλωρίτες, ιλλίτες, βερμικουλίτη).

- Ζεόλιθοι ανοιχτού 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 και ο κλινοπτινόλιθος που συνοδεύονται από σμεκτίτη.
- Αποθέσεις αλκαλικών αλμυρών λιμνών. Το μοντέλο αυτό συναντάται στη δυτική λεκάνη της Σάμου, στο Καρλόβασι, όπου έχουμε τραχειτικής σύστασης πετρώματα με χρώματα γκρι, καφέ, πράσινα πολύ λεπτομερή, τα οποία κατατάσσονται στην ηφαιστειακή στάχτη. Τα πετρώματα αυτά έχει βρεθεί ότι περιέχουν κλινοπτινόλιθο, ανάκτιμο καθώς και σε μικρότερες ποσότητες μορντενίτη, οπάλιο C, χριστοβαλίτη, τριδυμίτη και μεγάλες ποσότητες αυθιγενούς K – άστριου και σμεκτίτη.
- Ζεόλιθοι που οφείλουν τη γένεσή τους σε υδροθερμική εξαλλοίωση. Τέτοιο μοντέλο συναντάμε στα ερείπια της Βυρίνης και στα «άσπρα χρώματα» Φερρών. Τα ζεολιθικά ορυκτά που συναντάμε είναι μορδενίτης, σιλβίτης και κλινοπτινόλιθος, τα οποία περιέχουν σε μικρότερες ποσότητες χαλαζία, άστριους και θραύσματα ασβεστίτη. Η υδροθερμική ζεολιθίωση στις περιοχές αυτές είναι νεότερη του Πριαμπονίου γιατί τα φλεβίδια του σιλβίτη διαπερνούν τους ηφαιστειοϊζηματογενείς 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 των 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. Γι' αυτό χρειάζεται η δημιουργία όλων των προϋποθέσεων για την ολοκληρωμένη έρευνά τους.

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

#### 4.6 Χρήσεις ζεόλιθων

Σκοπός κάθε επιστημονικής έρευνας είναι η άντληση χρήσιμων για τον άνθρωπο πληροφοριών. Χρήσιμο λοιπόν είναι να αναφερθούμε λεπτομερώς στη χρήση των ζεόλιθων.

Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται σύμφωνα με τον Dyer A. (1984),:

- **Ως προσθετικά χορτομάζας.** Οι ζεόλιθοι χρησιμεύουν σαν προσθετικά μάζας στην Ιαπωνία γιατί δεν υπάρχουν στη χώρα άλλα πληρωτικά όπως π.χ. ο καολίνης. Στην αγορά της Ιαπωνίας χρησιμοποιείται η μεγαλύτερη ποσότητα φυσικών ζεόλιθων. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται περίπου 44.000 τόνοι το χρόνο. Η ποιότητα που χρησιμοποιείται είναι τόφφοι με κλινοπτινόλιθο. Αυτό το υλικό επεξεργασμένο αυξάνει και το πάχος του χαρτιού.
- **Ως εδαφοβελτιωτικό.** Περίπου 5.000 – 6.000 τόνοι ζεόλιθων χρησιμοποιούνται σαν βελτιωτικά εδαφών στην Ιαπωνία. Η χρήση αυτών των ζεόλιθων και κυρίως του κλινοπτινόλιθου είναι πολλαπλή. Συγκεκριμένα, οι ζεόλιθοι με σωστό μέγεθος δεν χρησιμοποιούνται μόνο για τον αερισμό των εδαφών και για την εξουδετέρωση των όξινων εδαφών αλλά ελέγχουν αποτελεσματικά την ελευθέρωση του αμμωνίου, του αζώτου και του καλίου από τα λιπάσματα. Έτσι, η λίπανση που συνήθως ξεπλένεται από τα επιφανειακά νερά ή από τον ήλιο παραμένει για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα μέσα στο έδαφος. Ο ζεόλιθος βρίσκεται στα λιπάσματα είτε ακατέργαστος είτε εμπλουτισμένος από ιόντα αμμωνίου και καλίου. Επίσης, είναι δυνατόν με τη βοήθεια του ζεόλιθου να απομακρυνθούν και κάποια άλλα στοιχεία – βαρέα μέταλλα από το έδαφος όπως π.χ. το κάδμιο, ο χαλκός, το μαγγάνιο και ο ψευδάργυρος. Η χρήση του ακατέργαστου ζεόλιθου προτιμάται λόγω χαμηλότερου κόστους.
- **Ως αποσκληρυντικό στα απορρυπαντικά.** Η χρήση του ζεόλιθου στον τομέα των απορρυπαντικών έχει συζητηθεί πολύ τα τελευταία χρόνια όχι μόνο ως αποσκληρυντικό του νερού αλλά και ως απορροφητικό των βαφών των χρωστικών ουσιών. Επίσης, ο ζεόλιθος



χρησιμοποιείται και ως υπόστρωμα για την απόθεση των ελάχιστα διαλυτών αλάτων. Η κύρια τάση σε αυτή την εφαρμογή αφορά την αντικατάσταση του νατριούχου τριφωσφορικού άλατος το οποίο χρησιμοποιείται ως αποσκληρυντικό του νερού. Οι υπερβολικές ποσότητες όμως του φωσφορικού άλατος προκαλούν σημαντική ρύπανση με αποτέλεσμα την ανάγκη αντικατάστασής του από άλλο συστατικό. Ο ζεόλιθος παρουσιάζει το μειονέκτημα ότι δεν προσδίδει λευκό χρώμα στα 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, οι ζεόλιθοι μπορούν να αποτελέσουν μια πολύ επικερδή αγορά.

- Με την προσθήκη του ζεόλιθου στο πλύσιμο - σε κατάλληλη μορφή - μπορεί να μειώσει την ποσότητα του απορρυπαντικού έως και 70 % και να εξαλείψει την ανάγκη μαλακτικού (Herries et al., 1992).
- **Ο ζεόλιθος αυξάνει τη διάρκεια ζωής των υφασμάτων και μειώνει τις πιθανές αλλεργίες που προκαλούν οι χημικές ουσίες των απορρυπαντικών.**
- **Στην κτηνοτροφία.** Οι Ιάπωνες χρησιμοποίησαν φυσικούς ζεόλιθους (κλινοπτινόλιθο, μορντενίτη) ως προσθετικό στην τροφή για τις κότες, τα χοιρινά και τα βοοειδή. Με τη χρήση του ζεόλιθου ως προσθετικό στην τροφή παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός ανάπτυξης των ζώων αυξήθηκε, η αξία των ζωοτροφών μειώθηκε, τα περιστατικά νόσων των πεπτικών οργάνων ελατώθηκαν ενώ η ίδια η ζωοτροφή προστατεύεται από το μούχλιασμα. Σε γενικές γραμμές, ο ζεόλιθος, εμφανίζεται να λειτουργεί ως προστατευτική ασπίδα στο στομάχι των μυρμηκαστικών, όπου εξαιτίας της εκλεκτικότητας στο ιόν του αμμωνίου το άζωτο συγκεντρώνεται στο πεπτικό σύστημα του ζώου και απελευθερώνεται μόνο σταδιακά διαμέσου της ανταλλαγής ιόντων  $\text{Na}^+$  και  $\text{K}^+$  που προέρχονται από το σάλιο που εισέρχεται στο στομάχι. Έτσι, το όφελος είναι μεγαλύτερο λόγω της συγκράτησης των θρεπτικών συστατικών για μεγαλύτερο διάστημα στον οργανισμό του ζώου. Πρέπει βέβαια να μελετηθεί η αναλογία των ζεόλιθων στις ζωοτροφές για τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα. Τέλος, στις κτηνοτροφικές μονάδες εφαρμόζοντας το ζεόλιθο στο δάπεδο σε ποσότητες 2 - 3 κιλά ανά τ.μ., αφενός απορροφά την αμμωνία μειώνοντας και τις επιβλαβείς αναθυμιάσεις και αφετέρου μετά μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα (Willis M., 2002).
- **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 παρουσιάζει 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 τη χρήση μεμβράνης «φίλτρου» που θα επιτρέπει στα ιόντα του αμμωνίου να διαπερνούν μέσα από αυτή, σε καθαρό νερό χαμηλότερου pH, αφήνοντας πίσω τα ιόντα του  $\text{Na}^+$ . Επίσης, ο ζεόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα σημαντικό στοιχείο διατροφής που θα βοηθήσει την ανάπτυξη των φυτών.

- **Στον έλεγχο της ρύπανσης.** Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι οι ζεόλιθοι σε πολλές εφαρμογές μπορούν να περιορίσουν τη ρύπανση. Οι περισσότερες από αυτές βασίζονται στην ικανότητα συγκεκριμένων ζεόλιθων να ανταλλάσσουν εκλεκτικά κατιόντα σε ένυδρα διαλύματα. Σημαντικά πεδία εφαρμογών αποτελούν τα ραδιενεργά κατάλοιπα, οι ακαθαρσίες των υπονόμων, τα απόβλητα από τις γεωργικές εργασίες, η απομάκρυνση του  $\text{SO}_2$  από συγκεντρώσεις αερίων, η παραγωγή οξυγόνου και τέλος οι εργασίες καθαρισμού και διάλυσης των πετρελαιοκηλίδων. Ο κλινοπτινόλιθος είναι εκλεκτικός στην απομάκρυνση των ραδιενεργών καισίου και στροντίου από τα χαμηλού βαθμού απόβλητα των πυρηνικών εγκαταστάσεων. Μετά την απομάκρυνση, τα ιόντα μπορούν να αποθηκευτούν στο ζεόλιθο ή να απομακρυνθούν με χημικά μέσα. Πολλοί προβλέπουν ότι οι ζεόλιθοι θα παίξουν σημαντικό ρόλο στην ασφαλή ανάπτυξη της χρήσης της ραδιενέργειας μιας και είναι φθηνότεροι από τις ρυτίνες που χρησιμοποιούνται ως τώρα. Επίσης, η απομάκρυνση του  $\text{SO}_2$  και άλλων αερίων θα αποτελέσει μια πολύ σημαντική εφαρμογή για τους φυτικούς ζεόλιθους. Αν και το κόστος τους είναι υψηλό μερικοί μοντερνίτες και κλινοπτινόλιθοι είναι ικανοί να απορροφήσουν περισσότερα από 200 mg  $\text{SO}_2/\text{gr}$  ζεόλιθου διευκολύνοντας έτσι την απομάκρυνση του  $\text{SO}_2$ . Η χρήση των ζεόλιθων σε αυτή την εφαρμογή είναι πολύ σημαντική γιατί επιτρέπει σε γαιάνθρακες με υψηλό περιεχόμενο σε S να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή ηλεκτρισμού. Τέλος, στη βιομηχανία ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται στα φίλτρα για την δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα και άλλων βλαβερών ενώσεων. Ακόμα, ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται στο φιλτράρισμα των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων δεσμεύοντας διάφορα τοξικά και ραδιενεργά ιόντα και στην ανακύκλωση των νερών που προέρχονται από την βιομηχανική δραστηριότητα.

- **Για τον καθαρισμό των υγρών.** Οι φυσικοί ζεόλιθοι και κυρίως ο κλινοπτινόλιθος χρησιμοποιήθηκαν για τον καθαρισμό και την επεξεργασία των λυμάτων από τις βιομηχανίες και τα ξενοδοχεία στην Ιαπωνία και τις Η.Π.Α. με εντυπωσιακά αποτελέσματα.
- **Στα οικοδομικά υλικά.** Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ως συστατικό στο τσιμέντο και ως συστατικό χαμηλής αντοχής στα μονωτικά υλικά. Επίσης, οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση του πλεονάζοντος διοξειδίου του άνθρακα από ορισμένα φυσικά αέρια για την παραγωγή μεγαλύτερης θερμότητας κατά τη καύση τους. Ακόμα, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό του αζώτου και του οξυγόνου στον αέρα. Ο αέρας μετά από το διαχωρισμό αυτό περιέχει 95 % οξυγόνο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στα νοσοκομεία, στην επεξεργασία του νερού που θα χρησιμοποιηθεί για τον καθαρισμό των μετάλλων και στον αποχρωματισμό του χαρτοπολτού.
- **Οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να δεσμεύουν με ιονταλλαγή τα ιόντα των βαρέων μετάλλων** όπως π.χ. του μόλυβδου, του χρωμίου, του χαλκού, του καδμίου, του μαγγανίου 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.
- **Βοηθάει στη συγκράτηση της υγρασίας ιδιαίτερα στα αμμώδη εδάφη.** Ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται σε ποσότητες από 500 έως 1.000 κιλά το στρέμμα στις υπαίθριες καλλιέργειες και σε ποσοστό 5 % έως 10% στα μείγματα της ανθοκομίας.
- **Ως συνεργηστικό υλικό των χημικών λιπασμάτων** για την βραδεία αποδέσμευσή τους.
- Αναμεμιγμένος με άμμο στα δοχεία των μικρών κατοικίδιων ο ζεόλιθος **απορροφά τις οσμές.**
- Η προσθήκη ζεόλιθου σε λίμνες αλλά και σε άλλους υδάτινους όγκους μπορεί να εμπλουτίσει το νερό σε οξυγόνο και **μειώνει το φαινόμενο του ευτροφισμού.**
- **Ως βελτιωτικό της διαύγειας του νερού.**
- **Στην ανάπτυξη και τον πολλαπλασιασμό πολλών υδρόβιων οργανισμών** (Εφημερίδα Καθημερινή, 08/04/06).

Να σημειωθεί ότι μελέτες που πραγματοποιήθηκαν από τον καθηγητή Γεωλογίας του Α.Π.Θ. Ανέστη Φιλιππίδη έδειξαν ότι η εφαρμογή του ορυκτού ζεόλιθου στον αγροτικό κάμπο της Θεσσαλονίκης είχε ευεργετικές ιδιότητες. Και αυτό γιατί τα αποτελέσματα έδειξαν ότι με την προσθήκη του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου (ΕΛΦΥΖΕ) στα γεωργικά εδάφη βελτιώνεται το ριζικό σύστημα των φυτών και αυξάνεται η παραγωγή κατά 29 έως 57 % στο σιτάρι, κατά 34 % στο ρύζι, κατά 50 % στο καλαμπόκι και κατά 52 % στην ντομάτα.

Μάλιστα, στην ντομάτα βελτιώθηκαν και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της κατά 4 % στα διαλυτά στερεά, κατά 26 % στη βιταμίνη C και κατά 46 % στη συνεκτικότητα.

Ακόμη, με τη χρήση του ζεόλιθου παρατηρήθηκε ότι μειώθηκε η χρήση λιπασμάτων κατά 56 έως 100 % και η χρήση ύδατος άρδευσης κατά 33 έως 67%. Επίσης, αποτράπηκε η έκπλυση επιβλαβών ουσιών από το χερσαίο στο υδάτινο περιβάλλον, μειώθηκε ο ευτροφισμός των υδάτων και προστατεύτηκε η ποιότητα των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων.

Στην Ελλάδα, σε αντίθεση με άλλες χώρες όπως ΗΠΑ, Καναδάς, Ρουμανία, υπολογίζεται ότι χρησιμοποιούνται μόνο περί 20.000 τόνους ζεόλιθου το χρόνο ως εδαφοβελτιωτικό για γεωργική χρήση. Ο ζεόλιθος, σύμφωνα με τους επιστήμονες, είναι ένα πορώδες ορυκτό με τεράστια ιοντοανταλλακτική ικανότητα. Εξαιτίας της ιοντοανταλλακτικής του ικανότητας έχει τη δυνατότητα να φιλτράρει το νερό «κρατώντας» μέταλλα και οργανικές ενώσεις γι' αυτό και τοποθετείται ευρέως σε φίλτρα καθαρισμού νερού.

Να σημειωθεί ότι αν ο ζεόλιθος βρεθεί σε υδάτινο περιβάλλον, μπορεί μέσα σε λίγο χρονικό διάστημα να μετατρέψει το pH σε ουδέτερο. Σε πειράματα που έγιναν στο παρελθόν διαπιστώθηκε ότι εάν ο ζεόλιθος είχε χρησιμοποιηθεί στην περίπτωση της Κορώνειας τότε η λίμνη θα σωζόταν. Μεταξύ άλλων η έρευνα κατέληξε ότι με τη χρήση του ζεόλιθου θα δεσμεύονταν οι επιβλαβείς ουσίες, οι αέριες φάσεις και τα βακτηρίδια. Επιπλέον θα βελτιωνόταν η διαύγεια του νερού, θα ρυθμιζόταν η τιμή του pH του νερού σε ουδέτερο, θα εμπλουτιζόταν σε οξυγόνο το νερό και θα βελτιωνόταν κατά συνέπεια η διαβίωση των οργανισμών στο υδάτινο οικοσύστημα. Ο ζεόλιθος θα μπορούσε να επαναφέρει στο φυσιολογικό την οξύτητα του νερού της λίμνης, η οποία είναι πλέον έντονα αλκαλική.

Σε ό,τι αφορά την παραλίμνια ζώνη επρόκειτο να επέλθει βελτίωση των συνθηκών διαβίωσης και ανάπτυξης των οργανισμών και φυτών της ενώ σε περίπτωση που γινόταν κατεργασία των αστικών λυμάτων και των υγρών αποβλήτων με ζεόλιθο τότε τα νερά θα ήταν καθαρότερα πριν εισρεύσουν στη λίμνη.

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

## 5. ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ

Ο μπεντονίτης (εικόνα 6.1) είναι πλαστική άργιλος που προέρχεται από την *in situ* μετατροπή ηφαιστειακής τέφρας.

Ο μπεντονίτης είναι ένα αργιλικό πέτρωμα με κύριο συστατικό το ορυκτό μοντμοριλλονίτη ( $\text{AlO}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) σε ποσοστό μεγαλύτερο από 80 %.

Όταν η περιεκτικότητα σε μοντμοριλλονίτη είναι μικρότερη (60–80 %), το υλικό χαρακτηρίζεται ως μπεντονιτική άργιλος. Ο μπεντονίτης πήρε το όνομά του από την τοποθεσία Fort Benton της πολιτείας Yoming των Η.Π.Α., όπου πρωτοανακαλύφθηκε και άρχισε να εξορύσσεται.



Εικόνα 5.1. Το ορυκτό μπεντονίτης

Η ευρεία χρήση του ακατέργαστου ή κατεργασμένου μπεντονίτης οφείλεται στις παρακάτω χαρακτηριστικές του ιδιότητες:

- μεγάλη προσροφητική ικανότητα,
- υψηλή πλαστικότητα,
- δυνατότητα ιοντοανταλλαγής,
- θιξοτροπία σε ιξώδη αιωρήματα,

δυνατότητα να δρα σαν συνδετικό υλικό, κ.λ.π. (<http://www.isocon.gr/showprod.php?id=45>).

Τις ιδιότητες του αυτές τις οφείλει κύρια στο βασικό ορυκτολογικό του συστατικό τον μοντμοριλλονίτη όπως και στα άλλα συνυπάρχοντα ορυκτά της

ομάδας των σμεκτιτών μπαϊντελλίτη (beidellite), νοντρονίτη (nontronite), εκτορίτη (Li-hectorite) και σαπονίτη (saponite).

Ο μοντμοριλλονίτης και τα ορυκτά της ομάδας του χαρακτηρίζονται ως ορυκτά δομής 2:1. Αποτελούνται δηλαδή από δύο φύλλα τετραέδρων  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  τα οποία εμπεριέχουν μια στρώση κατιόντων  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ή  $\text{Fe}^{2+}$  σε οκταεδρική διάταξη.

Όταν το  $\text{Si}^{4+}$  του κέντρου των τετραέδρων υποκατασταθεί από ιόντα μικρότερου σθένους π.χ. από  $\text{Al}^{3+}$  ή όταν το  $\text{Al}^{3+}$  των οκταέδρων υποκατασταθεί από δισθενή κατιόντα π.χ.  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , τότε δημιουργείται περίσσεια αρνητικών φορτίων τα οποία εξουδετερώνονται με δέσμευση άλλων κατιόντων υπό ανταλλάξιμη μορφή προκειμένου να επέλθει ηλεκτροστατική ισορροπία (California Earth Minerals Corp., 2003).

Έτσι, ο μοντμοριλλονίτης αποκτά την τάση να προσροφά και να συγκρατεί κατιόντα (κυρίως  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), ανάλογα με την παρουσία τους στο περιβάλλον του.

Ο μοντμοριλλονίτης προσροφά πολλά μόρια νερού τόσο στην επιφάνειά του όσο κυρίως και στο διαστρωματικό του χώρο (interlayer space) λόγω των ασθενών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των κρυστάλλων του. Έτσι, τα μόρια του νερού τα οποία εισδύουν μεταξύ των κρυστάλλων προκαλούν την απομάκρυνση των κρυστάλλων αυτών μέχρι την πλήρη διασπορά τους σε ιζώδες αιώρημα.

Οι φυσικοί μπεντονίτες ανάλογα με το εάν το υπό ανταλλάξιμη μορφή επικρατούν κατιόν στο μοντμοριλλονίτη είναι το  $\text{Ca}^{2+}$  ή το  $\text{Na}^+$  χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες:

- Τους νατριούχους μπεντονίτες ή ισχυρά διογκούμενους μπεντονίτες ή «Wyoming type», οι οποίοι προσροφούν ικανές ποσότητες νερού και διογκώνονται μέχρι και το 20-πλάσιο του αρχικού ξηρού όγκου τους. Σε περίσσεια  $\text{H}_2\text{O}$  οι μπεντονίτες αυτοί παραμένουν ως αιωρήματα.
- Τους ασβεστούχους μπεντονίτες (εδώ ανήκουν και οι καλιούχοι μπεντονίτες) ή «μη διογκούμενους μπεντονίτες» ή «μεταμπεντονίτες», οι οποίοι προσροφούν περισσότερο νερό από άλλες αργίλους. Δε διογκώνονται όμως σε αξιόλογο βαθμό και καθιζάνουν γρήγορα στο  $\text{H}_2\text{O}$ .

Η ορυκτολογική σύσταση του μπεντονίτη προσδιορίζεται με πολωτικό μικροσκόπιο, με μεθόδους ακτίνων X, με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, με διαφορική θερμική ανάλυση (D.T.A.), με χρωματογραφικές μεθόδους, κ.λ.π..

Ο βαθμός διόγκωσης εκτιμάται βάζοντας 2 gr ξηρού και κονιοποιημένου μπεντονίτη σε 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  σε ένα ειδικά βαθμολογημένο σωλήνα και διαβάζοντας τον όγκο μετά τη διόγκωση.

Το χρώμα του μπεντονίτη είναι συνήθως κιτρινοπράσινο ή γκρι κοντά στην επιφάνεια του εδάφους και οφείλεται στην ύπαρξη τρισθενούς σιδήρου ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ενώ σε βάθος μεγαλύτερο από δέκα μέτρα το χρώμα γίνεται μπλε ή πράσινο και οφείλεται στο γεγονός ότι στα βαθύτερα στρώματα ο σίδηρος εμφανίζεται ως δισθενής ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Επειδή η οξείδωση προχωρεί μέσω των ρωγμών του εδάφους είναι δυνατόν να συναντήσουμε και στα βαθύτερα στρώματα μπεντονίτη με κίτρινο ή πράσινο χρώμα.

Η αναλογία των ιοντοανταλλακτικών κατιόντων Na/Ca αυξάνεται από τον μπλε προς τον κίτρινο μπεντονίτη όπως επίσης και η ποιότητά του.

Ο μπεντονίτης συνήθως εξορύσσεται από υπαίθρια λατομεία. Αρκετές φορές εξορύσσεται και με υπόγεια έργα όπως στις Η.Π.Α, στην Αγγλία, κ.λ.π..

Στη συνέχεια, υφίσταται φρύξη στους 80 °C και κονιοποίηση. Ο κονιοποιημένος μπεντονίτης μεταφέρεται σε πλαστικούς σάκους για να αποφευχθεί η απορρόφηση υγρασίας.

Η μεταφορά δια θαλάσσης του ελληνικού μπεντονίτη στον ανατολικό Καναδά, όπου χρησιμοποιείται για τη μετατροπή του σιδηρομεταλλεύματος σε «pellets» είναι οικονομικά περισσότερο συμφέρουσα από τη μεταφορά του σιδηροδρομικά από το πολύ πιο κοντινό Wyoming των Η.Π.Α.. Γι' αυτό σήμερα οι έρευνες για μπεντονίτη γίνονται κοντά σε λιμάνια σε όλες τις ηπείρους.

## 5.1 Χρήσεις

Ο μπεντονίτης είναι γνωστός από τις αρχές του αιώνα μας. Από το 1930 χρησιμοποιήθηκε ευρέως στη διύλιση, στη διήθηση, στον καθαρισμό και στον αποχρωματισμό του πετρελαίου.

Κύρια εφαρμογή βρίσκει στις γεωτρήσεις πετρελαίου, ειδικά ο νατριούχος μπεντονίτης, ο οποίος αποτελείται κατά 70-90 % από υλικό με διάμετρο κόκκων μικρότερο των 0.0005 mm (0.5 μm). Αυτό το υλικό δημιουργεί με το νερό σταθερό αιώρημα με υψηλό ιξώδες και μεγάλη θιζοτροπία, εξαιτίας του ότι σπάνε οι ασθενείς ηλεκτρικοί δεσμοί και δημιουργείται διασπορά. Το αιώρημα αυτό δρα σαν λειαντικό στα γεωτρώπανα και στεγανοποιεί τα τοιχώματα της γεώτρησης.

Στις Η.Π.Α. το 1/3 της κατανάλωσης του νατριούχου μπεντονίτη και το 10 % του ασβεστούχου μπεντονίτη χρησιμοποιούνται γι' αυτό το σκοπό. Το είδος του υλικού που χρησιμοποιείται για τον πολφό της γεώτρησης (drilling mud) εξαρτάται από το βάθος, τη γεωγραφική θέση όπως και το είδος του πετρώματος που συναντά η γεώτρηση. Σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιείται και βαρύτης προκειμένου να αυξηθεί το ειδικό βάρος του

πολφού ενώ σε πολύ βαθιές γεωτρήσεις ή σε γεωτρήσεις γεωθερμίας χρησιμοποιείται ο σηπίολιθος ( $2\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{MgO}\cdot 3\text{SiO}_2$ ) επειδή το ορυκτό αυτό είναι σταθερό σε μεγάλες θερμοκρασίες.

Επίσης, το ορυκτό μπεντονίτης χρησιμοποιείται ευρέως και στη γεωργία για την αποκατάσταση των επιβαρυσμένων εδαφών με βαρέα μέταλλα (Cu, Zn, Cr, Cd, Mn, κ.α.). Ο μπεντονίτης παρουσιάζει υψηλή εκλεκτικότητα για τη δέσμευση βαρέων μετάλλων λόγω της ιδιότητας του να παρουσιάζει ενεργή επιφάνεια και πορώδες στο οποίο μπορούν να προσροφηθούν κατιόντα και ανιόντα. Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά του μπεντονίτη είναι τα εναλλάξιμα κατιόντα τα οποία μπορούν να αντικατασταθούν με άλλα κατιόντα όπως βαρέα μέταλλα με ιοντοεναλλαγή.

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται και σε υδρογεωτρήσεις όπου εκτός από τη στεγανοποίηση συντελεί και στον καθαρισμό των τοιχωμάτων της γεώτρησης λόγω της θιξοτροπίας του.

Ακόμα, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ευρέως ως συνδετικό υλικό στη σφαιροποίηση κονιοποιημένου σιδηρομεταλλεύματος (τακονιτικού σιδηρομεταλλεύματος).

Επίσης, στη βιομηχανία χυτηρίων ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σαν συνδετική ύλη για να προσδίδει πλαστικότητα σε άμμους χυτηρίων. Σ' αυτές τις περιπτώσεις πρέπει να πληρεί ορισμένες προδιαγραφές όσον αφορά την αντοχή στη συμπίεση καθώς και τη ρευστότητα και τη διαπερατότητα

(<http://www.tovima.gr/default.asp?pid=2&ct=33&artId=278211&dt=12/07/2009>).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση του μπεντονίτη στην απομάκρυνση των ραδιενεργών αποβλήτων (removal of radioactive waste). Λόγω της πυροσυσσωμάτωσης (sintering) που παρουσιάζει ο μοντμοριλλονίτης κατά την πύρωση στους  $900\text{ }^\circ\text{C}$  –  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  χάνει την ιοντοανταλλακτική του ικανότητα και έτσι συγκρατεί σταθερά τα ραδιενεργά κατιόντα, τα οποία έχει προσλάβει λόγω ιοντοανταλλαγής σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Επιπλέον, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται στην ταφή των ραδιενεργών αποβλήτων. Αυτή η χρήση του μπεντονίτη οφείλεται κυρίως:

1. Στην πλαστική παραμόρφωση την οποία παρουσιάζει με την οποία εμποδίζεται η μετάδοση υπερβολικών πιέσεων στα δοχεία με τα ραδιενεργά απόβλητα.
2. Στην υδατοστεγανότητα του. Η υδατοστεγανότητα του μπεντονίτη περιορίζει την προσβολή των δοχείων που περιέχουν τα ραδιενεργά απόβλητα από το νερό για πάνω από 1000 χρόνια (η τοξικότητα των αποβλήτων ελαττώνεται στο 1 % της αρχικής τους τιμής).
3. Στην ιοντοανταλλακτική του ικανότητα. Λόγω της ιοντοανταλλακτικής του ικανότητας αυξάνεται ο χρόνος που απαιτείται ώστε οι ραδιενεργές ουσίες να διασχίσουν το στρώμα του



μπεντονίτη (από 104 χρόνια σε 106 χρόνια). Έτσι, η τοξικότητα των περιεχομένων αποβλήτων μετά παρέλευση χρονικού διαστήματος 10000 ετών αντιστοιχεί σ' αυτή των φυσικών κοιτασμάτων.

Ο μπεντονίτης επίσης χρησιμοποιείται:

- Στη στεγανοποίηση φραγμάτων με στεγανοποιητικές τσιμεντενέσεις,
- Στην παρασκευή διαυγαστικών και αποχρωστικών γαιών προκειμένου να προσροφά λίπη, έλαια και χρωστικές ουσίες με βάση την ικανότητα του μοντμοριλλονίτη να προσροφά οργανικά μόρια μεταξύ των στρωμάτων του.
- Στη χαρτοποιία.
- Στη σταθεροποίηση γαλακτωμάτων στα καλλυντικά και σε προϊόντα οικιακής χρήσης, σε ηλεκτρικά κεραμικά και
- Ως μαλακτικό σε απολυμαντικά
- Στην κεραμική δε μπορούν να κατασκευαστούν προϊόντα με υψηλή περιεκτικότητα σε μπεντονίτη λόγω της μεγάλης του πλαστικότητας. Σε ορισμένα ειδικά κεραμικά είναι δυνατόν η περιεκτικότητα σε μπεντονίτη να φτάσει το 5% προκειμένου να βελτιστοποιηθούν ορισμένες ιδιότητες τους. Ένα ποσοστό μπεντονίτη περίπου 0,5% προστιθέμενος σε βιοκεραμικά βελτιστοποιεί σημαντικά την πλαστικότητά και την αντοχή αυτών. Ακόμα, η μεγαλύτερη περιεκτικότητα του κεραμικού σε μπεντονίτη αλλοιώνει το χρώμα του δεδομένου ότι ο μπεντονίτης περιέχει σίδηρο, ο οποίος σε υψηλή θερμοκρασία σχηματίζει σκούρα καφέ υαλώματα.
- Ως προσροφητικό για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων ουσιών σε διάφορες διεργασίες και για την προσρόφηση των προσθέτων στα προϊόντα.
- Ως καταλύτης σε χημικές αντιδράσεις.
- Ως σταθεροποιητικό του αναμορφωμένου εδάφους και ως πηγή αποθήκευσης των θρεπτικών συστατικών και της υγρασίας

(<http://www.tovima.gr/default.asp?pid=2&ct=33&artId=278211&dt=12/07/2009>).

Η παγκόσμια παραγωγή του μπεντονίτη το 2003 ήταν 12.000.000 τόνοι. Η χώρα με τη μεγαλύτερη παραγωγή μπεντονίτη είναι οι Η.Π.Α. με την Ελλάδα να ακολουθεί. Η Ευρώπη έχει το 30,7 % της παγκόσμιας παραγωγής μπεντονίτη με την Ελλάδα να παράγει το 32,5 % της συνολικής παραγωγής στην Ευρωπαϊκή Ένωση.

## 6. ΜΑΡΟΥΛΙ

### 6.1 Καταγωγή – Ιστορικό του φυτού

Το καλλιεργούμενο μαρούλι (*Lactuca sativa* L.) θεωρείται ότι κατά πάσα πιθανότητα προήλθε από το άγριο μαρούλι *Lactuca serriola* ή *scariola* L., το οποίο συναντάται ως ζιζάνιο σε πολλές περιοχές της Ευρώπης ή κατόπιν διασταυρώσεων με τα άγρια είδη *L. Saligna* και *L. Virosa*. Υπάρχουν πάνω από εκατό είδη στο γένος *Lactuca*. Το μαρούλι ανήκει στη μεγαλύτερη βοτανική οικογένεια των φυτών, τα σύνθετα (*Compositae*) και στην υποδιαίρεση *Liguliflorae*, στην οποία τα ανθίδια έχουν χαρακτηριστικό σχήμα που μοιάζει σαν λουρί, και στους βλαστούς και στα φύλλα σχηματίζεται ένας γαλακτώδης χυμός (*latex*). Συγγενικά είδη με το μαρούλι είναι το κιχώριο (*chicory*), το αντίδι, κ.α (Ryder and Whitaker, 1976). Το μαρούλι τύπου *Cos* πιστεύεται ότι έχει διαδοθεί από την Ελλάδα και το όνομα του προέρχεται από την νήσο Κω, που βρίσκεται στο Αιγαίο πέλαγος. Επίσης, χώροι προέλευσης του μαρουλιού θεωρούνται οι περιοχές της Ανατολικής Μεσογείου, Μικράς Ασίας, Καυκασού, Περσίας και Τουρκιστάν. Στην Ελλάδα, όπως αναφέρει ο Καββαδάς (1956), αυτοφύονται 9 είδη του γένους *Lactuca*.

Στην Ασία παράγεται το 50% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής, ενώ το 27% και 20% στη Β. & Κ. Αμερική και Ευρώπη αντίστοιχα. Η Κίνα και οι Η.Π.Α είναι οι κυριότερες χώρες παραγωγής σε διεθνές επίπεδο, ενώ η Ιταλία, η Ισπανία και η Γαλλία σε ευρωπαϊκό επίπεδο.

### 6.2 Βοτανικοί χαρακτήρες

Το καλλιεργούμενο μαρούλι ή μαρούλι το εδώδιμο ή το ήμερο είναι διπλοειδές και έχει 18 χρωμοσώματα  $2n=18$ . Σε κανονικές συνθήκες είναι φυτό <<μακράς ημέρας >>, που σημαίνει δεν παράγει ανθικό στέλεχος και άνθη, εφόσον η διάρκεια της ημέρας δεν ξεπεράσει κατά πολύ τις 12 ώρες φωτός.

## **Φυτό**

Το μαρούλι είναι φυτό μονοετές, ποώδες.



## **Βλαστός**

Πολύ κοντός κατά τη διάρκεια της βλαστικής φάσης και φέρει τα φύλλα πολύ πυκνά και αναπτύσσεται σημαντικά κατά τη φάση της αναπαραγωγής, δηλ όταν σχηματίζεται ανθοφόρος βλαστός.

## **Φύλλα**

Τα φύλλα είναι λεία, πλατειά, διαφόρου μεγέθους και σχήματος, ωοειδή, καρδιοειδή, επιμήκη, εμφανίζονται πάνω στον κοντό βλαστό κατά σπειροειδή διάταξη, είναι ακέραια ή κυματοειδή ή ακανόνιστα οδοντωτά. Τα πρώτα φύλλα είναι σχεδόν επίπεδα, ενώ τα επόμενα φύλλα εμφανίζουν διαφόρου βαθμού κύρτωση, ανάλογα με τον τύπο και την ποικιλία, και καλύπτει το ένα το άλλο σχηματίζοντας κεφάλι. Το χρώμα, ανάλογα με τον τύπο και την ποικιλία, κυμαίνεται από βαθύ πράσινο ή πρασινοκίτρινο ως με κοκκινωπή απόχρωση. Οι ποικιλίες που μπορούν να μεταχρωματίζονται σε κοκκινωπές όταν οι θερμοκρασίες είναι χαμηλές περιέχουν χρωστική ουσία ανθοκυανίνη.

## **Ανθικό στέλεχος – Άνθη**

Κατά την εποχή της αναπαραγωγής σχηματίζεται ανθικό στέλεχος (ανθοφόρος βλαστός) ύψους 60- 120 εκ., όρθιο, λείο, χωρίς άκανθες, διακλαδιζόμενο και πολύφυλλο. Τα άνθη είναι ερμαφρόδιτα και φέρονται σε ταξιανθίες- κεφαλές γύρω από τον ανθοφόρο βλαστό σε διακλαδώσεις, υπό μορφή κορυμβόμορφου βότρυ ή φόβης και σε κάθε κεφαλή

φέρει 15- 25 άνθη. Τα άνθη είναι μικρά, κίτρινα με στεφάνη που αποτελείται από 5 πέταλα ενωμένα μεταξύ τους , 5 στήμονες επίσης ενωμένους που σχηματίζουν σωλήνα γύρω από το στυλό, ο οποίος φέρει λεπτές τρίχες και καταλήγει σε δίλοβο στίγμα. Τα άνθη επί της ταξιανθίας ανοίγουν σχεδόν ταυτόχρονα και τα στίγματα είναι επιδεκτικά επικονίασης μόνο για μερικές ώρες το πρωί. Το μαρούλι αυτογονιμοποιείται. Όταν το άνθος είναι ώριμο και έτοιμο να ανοίξει, ο στύλος μεγαλώνει, οι ανθήρες ανοίγουν και ελευθερώνουν τη γύρη, η οποία πέφτει μέσα στον κώνο που σχηματίζουν και που βρίσκεται το στίγμα, με αποτέλεσμα να λάβει χώρα αυτεπικονίαση μόλις ανοίξει το άνθος. Η σταυρεπικονίαση είναι δύσκολο να γίνει, αφενός γιατί τα έντομα δεν ελκύνονται από τα άνθη του μαρουλιού, αφετέρου λόγω της ιδιαίτερης κατασκευής και λειτουργίας του άνθους. Πολύ σπάνια, και σε μικρό ποσοστό , μπορεί να λάβει χώρα σταυρεπικονίαση. Η παραγωγή υβριδισμένου σπόρου στο μαρούλι δεν είναι εύκολη και γι'αυτό δεν κυκλοφορούν πολλά υβρίδια στην αγορά. Οι δυσκολίες για παραγωγή σπόρου υβριδίων οφείλεται στην αυτογονιμοποίηση του μαρουλιού, στη δυσκολία τεχνητής επικονίασης, λόγω της κατασκευής του άνθους και στη δυσκολία πρόκλησης αρρενοστεριότητας με χημικά ή γενετικά μέσα.

### **Καρπός**

Ο καρπός (σπόρος) είναι αχαίνιο, μικρός, επιμήκης (3-4 χλστ), χρώματος πρασινωπού ή λευκωπού ή γκριζωπού, λείος με 5-7 ραβδώσεις και φέρει πάππο από λευκές τρίχες , το χαρακτηριστικό των συνθέτων. Παλαιότερα, από τα σπέρματα γινόταν εξαγωγή λαδιού μόνο από συμπίεση, το οποίο χρησιμοποιείτο για διατροφή και για φωτιστικούς σκοπούς (Αίγυπτος).

### **Ρίζα**

Το μαρούλι σχηματίζει ρίζα πασσαλώδη όμως με τη διαδικασία της μιας ή περισσότερων μεταφυτεύσεων που ακολουθούνται , η κεντρική ρίζα του φυτού καταστρέφεται και αναπτύσσει θυσσανώδες επιφανειακό ριζικό σύστημα.

### 6.3 Ποικιλίες του μαρουλιού

Τα μαρούλια είναι λεία, στρογγυλά ή κατσαρά. Υπάρχουν πάρα πολλές ποικιλίες μαρουλιού που μπορούν να διακριθούν σε τέσσερις βοτανικές ποικιλίες, τις παρακάτω:

1. Ο φυλλώδης τύπος, στον οποίο τα φύλλα σχηματίζονται σαν ρόδα και δεν έχουν κεφαλή. Φύονται κατά δεκάδες και ανανεώνονται όταν τα πρώτα φύλλα κοπούν. Είναι κατσαρά ή μοιάζουν με της βελανιδιάς. Το χρώμα τους είναι πράσινο, ανοιχτό πράσινο ή και κόκκινο. Στον τύπο αυτό ανήκουν οι ποικιλίες σαλάτες Νεαπόλεως, αντιδομάρουλα και τα κοινά μαρούλια.

2. Ο κεφαλωτός τύπος, με παχιά, μαλακά φύλλα που σχηματίζουν μία συμπαγή κεφαλή. Οι ποικιλίες εδώ είναι τα κόκκινα κλειστά μαρούλια, Μπατάβια, Σαλαμάνδρα, Νιού Γιορκ Ιμπέριαλ και άλλες.

3. Ο τύπος μαρουλιού-σπαραγγιού με στενά φύλλα και παχύ σαρκώδη βλαστό. Οι ποικιλίες αυτού του τύπου καλλιεργούνται στην Ασία κυρίως για τους βλαστούς τους.

4. Ο τύπος ρωμάνα με λεία σκληρά και ανορθωμένα φύλλα που σχηματίζουν ψηλή κεφαλή. Έχουν πολύ λεπτή γεύση και η υφή τους είναι τραγανή. Εδώ έχουμε τις ποικιλίες Σκουροπράσινο, λευκό Παρισιού και Κωνσταντινούπολης. (<http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CE%B1%CF%81%CE%BF%CF%8D%CE%BB%CE%B9>)

### 6.4 Καλλιεργητικές απαιτήσεις

**Θερμοκρασία – Φωτισμός.** Η άριστη θερμοκρασία για τη βλάστηση των σπόρων είναι μεταξύ 15 – 21 °C. Το μαρούλι γενικά είναι φυτό ψυχρής εποχής και μπορεί να αντέξει και σε χαμηλές θερμοκρασίες, δηλαδή έως -5 °C. Ο φωτισμός είναι πολύ σημαντικός παράγοντας για τη βλάστηση των σπόρων καθώς και για την περαιτέρω ανάπτυξη του. Στην Ελλάδα, ο φωτισμός δεν αποτελεί περιοριστικό παράγοντα ανάπτυξης του φυτού λόγω της μεγάλης ηλιοφάνειας καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου, γι' αυτό και δεν χρειάζεται επιπλέον τεχνητός φωτισμός.

**Έδαφος – Πότισμα.** Το μαρούλι έχει υψηλές απαιτήσεις στο έδαφος. Επομένως, χρειάζεται εδάφη πολύ γόνιμα, πλούσια σε θρεπτικά στοιχεία, με καλή αποστράγγιση και πλούσια σε οργανική ουσία. Τα πιο κατάλληλα εδάφη για την καλλιέργεια του μαρουλιού είναι τα

αμμοπηλώδη. Το λαχανικό αυτό δεν ανέχεται τα εδάφη με μεγάλες συγκεντρώσεις αλάτων γιατί προκαλεί καθυστέρηση στην ανάπτυξη του φυτού και υποβάθμιση της ποιότητας των φύλλων. Λόγω του επιφανειακού ριζώματος του μαρουλιού η συχνότητα των ποτισμάτων του πρέπει να είναι τακτική με μικρές ποσότητες νερού. Με αυτό τον τρόπο παραμένει συνεχώς υγρό το επιφανειακό έδαφος που είναι αναγκαίο για την καλύτερη ανάπτυξη του φυτού.

**Λίπανση.** Το μαρούλι, όπως έχει ήδη αναφερθεί παραπάνω, έχει μεγάλες απαιτήσεις σε θρεπτικά στοιχεία. Προτεινόμενο λίπασμα για την καλλιέργεια του μαρουλιού είναι το «Οικολογικό λίπασμα» της εταιρείας ΒΙΟΦΥΤ.

**Εχθροί – Ασθένειες.** Οι σημαντικότερες ασθένειες που προσβάλουν το μαρούλι είναι ο περονόσπορος, το οΐδιο, η αλτερναρίωση και οι σήψεις λαιμού. Τα κυριότερα έντομα που προκαλούν προβλήματα στην καλλιέργεια είναι: οι αφίδες, ο αλευρώδης, οι θρίπες, τα σαλιγκάρια, κ.α.

<http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CE%B1%CF%81%CE%BF%CF%8D%CE%BB%CE%B9>

## 7. ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Μετά την αρχική επαφή του στερεού προσροφητικού και της προ προσρόφιση 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.

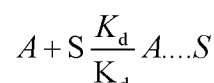
Η ισορροπία αυτή γενικά παριστάνεται με το σχήμα

Προσροφημένη ουσία  $K_d / K_a$  Μη προσροφημένη ουσία, όπου  $K_a$  και  $K_d$  οι σταθερές προσρόφισης και εκρόφισης αντίστοιχα.

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

### 7.1 Εξίσωση Langmuir

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



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

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

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

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

Στην κατάσταση ισορροπίας όπου οι ταχύτητες των δύο αντίθετων φαινομένων, της προσρόφισης και της εκρόφισης 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 προσρόφισης.

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

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

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

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

Ο αριστερός όρος της παραπάνω εξίσωσης εκφράζει το ποσοστό επιφάνειας 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 χρησιμοποίησής 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).

## 7.2 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 με επιτυχία από πολλούς ερευνητές για την περιγραφή της προσρόφησης σε διάφορα συστήματα.

### 7.3 Εξίσωση Temkin

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

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

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

## 8. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

### 8.1 Πείραμα

Το πειραματικό μέρος της παρούσας διατριβής πραγματοποιήθηκε τα έτη 2009 και 2010 στο εργαστήριο Εδαφολογίας της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας τόσο στο εργαστήριο όσο και σε φυτοδοχεία στο θερμοκήπιο.

Η μελέτη της προσρόφησης του μαγγανίου από τα εδαφοβελτιωτικά πραγματοποιήθηκε σε τρεις επαναλήψεις τόσο στο εργαστήριο όσο και στο θερμοκήπιο. Στο πρώτο πείραμα εργαστηρίου χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα μαγγανίου με 9 διαφορετικές συγκεντρώσεις (1.6, 3.2, 4.8, 8.0, 32, 48, 64, 72, 80  $\mu\text{g/ml}$ ). Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε δεύτερο πείραμα στο εργαστήριο που σκοπό είχε την μελέτη της καταλληλότερης αναλογίας εδάφους/εδαφοβελτιωτικού ώστε να έχουμε τη μέγιστη προσρόφηση Μn από το συγκεκριμένο εδαφοβελτιωτικό. Η συγκέντρωση του μαγγανίου που χρησιμοποιήθηκε ήταν 8000  $\mu\text{g/ml}$  και για την μελέτη της επίδρασης των παραπάνω εδαφοβελτιωτικών στην καλλιέργεια του φυτού του μαρουλιού σε εδάφη επιβαρυμένα με μαγγάνιο εφαρμόστηκε η συγκέντρωση των 1000.000  $\mu\text{g/ml}$ .

Η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θερμοκήπιο κυμαινόταν μεταξύ 25-35 βαθμούς κελσίου.

Το μαγγάνιο που εφαρμόστηκε τόσο για το πείραμα στο εργαστήριο όσο και για το πείραμα στο θερμοκήπιο είχε τη μορφή  $\text{MnN}_2\text{O}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Στο εργαστήριο, το δεύτερο πείραμα για τη μελέτη της αποκατάστασης επιβαρυμένων εδαφών με μαγγάνιο περιλάμβανε πέντε εδαφοβελτιωτικά, τρεις τύπους εδαφών, μία συγκέντρωση μαγγανίου, δύο συγκεντρώσεις εδαφοβελτιωτικών, τέσσερις διαφορετικές αναλογίες εδάφους και τρεις επαναλήψεις.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε πείραμα στο θερμοκήπιο όπου μελετήσαμε την επίδραση των παραπάνω εδαφοβελτιωτικών στην καλλιέργεια του φυτού του μαρουλιού σε εδάφη επιβαρυμένα από μαγγάνιο. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν τρεις τύποι εδαφών Clay Loam pH=8,0 , Sandy Loam pH=8,0 , Loamy Sand pH=8,8 περιλάμβανε πέντε εδαφοβελτιωτικά, τρεις τύπους εδαφών, δύο συγκεντρώσεις μαγγανίου, δύο συγκεντρώσεις εδαφοβελτιωτικών, μία αναλογία εδάφους και τρεις επαναλήψεις.

## **8.2 Πείραμα προσρόφησης Mn από τα εδαφοβελτιωτικά**

Το πείραμα στο εργαστήριο σκοπό είχε την μελέτη της προσρόφησης του Mn από τα εδαφοβελτιωτικά γκαιίτης (G), γκαιίτη-ζεόλιθο κίτρινο (Z-G κίτρ), γκαιίτη-ζεόλιθο κόκκινο (Z-G κοκ) και ζεόλιθο (Z). Για το σκοπό αυτό σε πλαστικά φιαλίδια των 100 ml προστέθηκε ποσότητα εδαφοβελτιωτικών ίση με 0,2 g. Στη συνέχεια προστέθηκαν 9 διαφορετικές συγκεντρώσεις Mn (1.6, 3.2, 4.8, 8.0, 32, 48, 64, 72 και 80ml διάλυμα Mn 100ppm αντίστοιχα). Το τελικό διάλυμα κάθε φιαλιδίου ήταν τα 100 ml. Στη συνέχεια τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν για περιοδική ανακίνηση για 4-5 ώρες την ημέρα για 4-5 μέρες. Μετά το πέρας της ανακίνησης αφέθηκαν 48 ώρες σε ηρεμία και κατόπιν διηθήθηκαν με ηθμό watman 42°. Στο διήθημα μετρήθηκε η συγκέντρωση του Mn με την χρήση της ατομικής απορρόφησης. Η ποσότητα του Mn που προσροφήθηκε από κάθε εδαφοβελτιωτικό υπολογίστηκε από τη διαφορά του Mn που προστέθηκε και αυτού του διηθήματος. Το πείραμα έγινε σε τρεις επαναλήψεις. Στη συνέχεια μελετήθηκε η εφαρμογή των πειραματικών μας δεδομένων σε μοντέλα προσρόφησης Langmuir, Freundlich, Temkin.

## **8.3 Πείραμα προσρόφησης Mn από εδάφη με εδαφοβελτιωτικά**

Όπως αναφέραμε τα εδάφη προερχόταν από περιοχές των Τρικάλων και ήταν αλκαλικά. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν εδάφη Clay Loam pH=8,0 , Sandy Loam pH=8,0 , Loamy Sand pH=8,8.

Το πείραμα στο εργαστήριο πραγματοποιήθηκε ως εξής:

Από κάθε κατηγορία εδάφους προστέθηκαν σε πλαστικά φιαλίδια των 100 ml 2, 4, 10 και 20 g εδάφους αντίστοιχα. Στη συνέχεια προστέθηκαν 0 και 0,2 g από το κάθε εδαφοβελτιωτικό (τα εδαφοβελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πέντε). Τέλος, προστέθηκε διάλυμα μαγγανίου 8000  $\mu\text{g Mn}/0,2 \text{ g}$  εδαφοβελτιωτικού. Ο τελικός όγκος του διαλύματος σε κάθε πλαστικό φιαλίδιο των 100 ml ήταν τα 54 ml. Συνολικά τα φιαλίδια που χρησιμοποιήθηκαν για το πείραμα αυτό ήταν 216 (πέντε εδαφοβελτιωτικά x τρεις τύπους εδαφών x μία συγκέντρωση μαγγανίου x δύο συγκεντρώσεις εδαφοβελτιωτικών x τέσσερις διαφορετικές αναλογίες εδάφους x τρεις επαναλήψεις).

Τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν για ανακίνηση επί τρεις ημέρες και στη συνέχεια αφού φυγοκεντρήθηκαν, διηθήθηκαν και στο διήθημα προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του μαγγανίου με την ατομική απορρόφηση.

Η διαφορά του μαγγανίου μεταξύ αυτού που προστέθηκε αρχικά και αυτού που βρέθηκε στο διήθημα έδωσε την ποσότητα σε  $\mu\text{g Mn}$  που προσροφήθηκαν ανά 0,2 g εδαφοβελτιωτικού αλλά και από 2, 4, 10 και 20 g χώματος.

#### **8.4 Πείραμα σε καλλιέργεια μαρουλιού**

Το πείραμα στο θερμοκήπιο πραγματοποιήθηκε σε φυτοδοχεία σε ένα kg έδαφος από κάθε τύπο εδάφους (Clay Loam  $\text{pH}=8,0$  , Sandy Loam  $\text{pH}=8,0$  , Loamy Sand  $\text{pH}=8,8$ ). Οι συγκεντρώσεις του μαγγανίου που εφαρμόστηκαν και στα τρία εδάφη ήταν οι εξής:

1. Στο φυτοδοχείο με την ένδειξη –Mn η συγκέντρωση του Mn που εφαρμόστηκε ήταν μηδέν  $\text{mg Mn/kg}$  εδάφους.
2. Στα φυτοδοχεία που χρησιμοποιήθηκαν τα εδαφοβελτιωτικά εφαρμόστηκε η συγκέντρωση των 1000  $\text{mg Mn/kg}$  εδάφους και ποσότητα 0,2 g από τα παραπάνω εδαφοβελτιωτικά.

Το πείραμα στο θερμοκήπιο πραγματοποιήθηκε σε τρεις επαναλήψεις. Το πειραματικό σχέδιο της μελέτης στο θερμοκήπιο φαίνεται στο παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 8.3.1 Πειραματικό σχέδιο πειράματος στο θερμοκήπιο.

0,2g Μπετονίτης 10mlMn(100mg/ ml) 1 kg Clay Loam Μαρούλι	0,2g Μπετονίτης 10mlMn(100mg/m l) 1kg Sandy Loam Μαρούλι	0,2g Μπετονίτης 10mlMn(100mg/ ml) 1kg Loamy Sand Μαρούλι
0,2g Z-G κίτρ 10mlMn(100mg/ ml) 1 kg Clay Loam Μαρούλι	0,2g Z-G κίτρ 10mlMn(100mg/ ml) 1kg Sandy Loam Μαρούλι	0,2g Z-G κίτρ 10mlMn(100mg/ ml) 1kg Loamy sand Μαρούλι
0,2g G 10mlMn(100mg/ ml) 1kg Clay Loam Μαρούλι	0,2g G 10mlMn(100mg/ ml) 1kg Sandy Loam Μαρούλι	0,2g G 10mlMn(100mg/ ml) 1kg Loamy Sand Μαρούλι
1kg Clay Loam Μαρούλι	1kg Sandy Loam Μαρούλι	1kg Loamy sand Μαρούλι
10mlMn(100mg/ ml) 1 kg Clay Loam Μαρούλι	10mlMn(100mg/ ml) 1kg Sandy Loam Μαρούλι	10mlMn(100mg/m l) 1kg Loamy sand Μαρούλι
0,2g Z-G κοκ. 10mlMn(100mg/ ml) 1kg Clay Loam Μαρούλι	0,2g Z-G κοκ 10mlMn(100mg/ ml) 1kg Sandy Loam Μαρούλι	0,2g Z-G κοκ 10mlMn(100mg/ ml) 1 kg Loamy Sand Μαρούλι
0,2g Z 10mlMn(100mg/ ml) 1kg Clay Loam Μαρούλι	0,2g Z 10mlMn(100mg/ ml) 1kg Sandy Loam Μαρούλι	0,2g Z 10ml(100mg/ml) 1 kg Loam Sandy Μαρούλι

## **8.5 Υλικά προσρόφησης**

### **8.5.1. Γκαιτίτης**

#### **8.5.1.1. Παρασκευή γκαιτίτη**

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

A) 1 M νιτρικού σιδήρου, το οποίο παρασκευάζεται διαλύοντας ένυδρο νιτρικό σίδηρο,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , σε δισαπεσταγμένο νερό .

B) 5 M ΚΟΗ.

Από το διάλυμα Α λαμβάνονται 50 ml και τοποθετούνται σε φιάλη από πολυαιθυλένιο χωρητικότητας ενός λίτρου και εν συνεχεία προστίθενται γρήγορα 90 ml από το διάλυμα Β. αμέσως εμφανίζεται κεραμέρυθρο ίζημα. Η φιάλη συμπληρώνεται με δισαπεσταγμένο νερό μέχρι τη χαραγή (συμπλήρωση του ενός λίτρου) και αφήνεται στους 70 °C για εξήντα ώρες. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου το κασταμέρυθρο ίζημα του σιδηρο-υδρίτη μετατρέπεται σε ένα συμπαγές ωχροκίτρινο ίζημα οξειδίου του σιδήρου.

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

## **8.6 Ζεόλιθος**

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

## **8.7 Μπεντονίτης**

Ο μπεντονίτης που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα αγοράσθηκε έτοιμος. Είχε χρώμα λευκό και ήταν σε μορφή πούδρας

## **8.8 Σύστημα I (Z-G κοκ)**

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 ΚΟΗ 5M. Η φιάλη συμπληρώνεται με δισαπεσταγμένο νερό μέχρι τη 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.

### 8.9 Σύστημα II (Z-G κίτρ)

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.

### 8.10 Προετοιμασία του εδάφους

Το χώμα συλλέχθηκε από τα χωριά Διαλεχτό και Περδικοράχη Τρικάλων με διαφορετική κοκκομετρική σύσταση (μηχανική σύσταση) για την κάλυψη των αναγκών του πειράματος. Δεν πραγματοποιήθηκε καμία λίπανση διότι όπως προέκυψε από την εδαφολογική ανάλυση τα κύρια θρεπτικά στοιχεία (N, P, K) βρισκόταν σε επάρκεια για την ανάπτυξη των καλλιεργειών. Μερικά εδαφολογικά χαρακτηριστικά φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 8.9.1).

Μηχανική Σύσταση	Clay Loam	Sandy Loam	Loamy Sand
pH	8	8	8,8
Αγωγιμότητα (Ms/cm)	101,2	70,78	83,2
Mn (μg/kg εδάφους)	24	23,43	29,75

Πίνακας 8.9.1. Μερικά εδαφολογικά χαρακτηριστικά των εδαφών που χρησιμοποιήθηκαν



### 8.11 Ενσωμάτωση των εδαφοβελτιωτικών στο έδαφος

Η απαιτούμενη ποσότητα εδαφοβελτιωτικών προστέθηκε στο έδαφος με τη στερεή μορφή τους. Η ενσωμάτωση των εδαφοβελτιωτικών στο έδαφος γινόταν σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται παρακάτω. Αρχικά ζυγίσαμε τις ποσότητες των εδαφοβελτιωτικών. Σε όποια φυτοδοχεία τοποθετήσαμε τα εδαφοβελτιωτικά γκαϊτίτη, Z-G-1 και Z-G-2, ζεόλιθο, μπετονίτη ζυγίσαμε και τοποθετήσαμε σ' αυτά 0,2 g από τις ουσίες αυτές. Έπειτα, η ποσότητα χώματος που περιεχόταν σε κάθε φυτοδοχείο (περίπου 1 kg) απλωνόταν πάνω σε φύλλο πλαστικού. Στη συνέχεια, το εδαφοβελτιωτικό και το χώμα μεταφερόταν με προσοχή (για τον περιορισμό στο ελάχιστο των απωλειών) σε πλαστική σακούλα και ακολουθούσε ανακίνηση για πέντε λεπτά της ώρας ώστε να επιτευχθεί ομοιόμορφη ενσωμάτωση του εδαφοβελτιωτικού. Τέλος, το χώμα μεταφερόταν στο φυτοδοχείο με κατάλληλο κωδικό για την παρακολούθησή του.

### 8.12 Διάλυμα μαγγανίου

A) Για το πείραμα στο εργαστήριο:

Σε ογκομετρική φιάλη των 500 ml προσθέτουμε 18,270 MnN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O. Στη συνέχεια συμπληρώνουμε μέχρι την χαραγή με απεσταγμένο νερό. Έτσι, κάθε 4 ml από το παραπάνω διάλυμα αντιστοιχεί σε 32510 μg ή σε 32,510mg Mn.

B) Για το πείραμα στο θερμοκήπιο:

Σε ογκομετρική φιάλη των 1000 ml προσθέτουμε 456,765g Στη συνέχεια συμπληρώνουμε μέχρι την χαραγή με απεσταγμένο νερό. Έτσι, κάθε 10 ml από το παραπάνω διάλυμα αντιστοιχεί σε 1000.000μg ή 1000 mg Mn.

### 8.13 Ενσωμάτωση του μαγγανίου στο έδαφος

Η απαιτούμενη ποσότητα μαγγανίου προστέθηκε στο έδαφος με τη μορφή διαλύματος όγκου 10 ml (100.000μg/ml) ώστε να προκύψει η επιθυμητή συγκέντρωση των 1000 mg Mn/kg εδάφους. Η ενσωμάτωση του μαγγανίου στο έδαφος γινόταν σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται παρακάτω: η ποσότητα χώματος που περιεχόταν σε κάθε φυτοδοχείο (περίπου 1 kg) απλωνόταν πάνω σε φύλλο πλαστικού. Στη συνέχεια, το διάλυμα μαγγανίου (10 ml) διασκορπιζόταν στην επιφάνεια του χώματος με τη βοήθεια προχοήδας για καλύτερη διαβροχή. Έπειτα, το υγρό χώμα μεταφερόταν με προσοχή (για τον περιορισμό

στο ελάχιστο των απωλειών) σε πλαστική σακούλα και ακολουθούσε ανακίνηση για πέντε λεπτά της ώρας ώστε να επιτευχθεί ομοιόμορφη ενσωμάτωση του μαγγανίου. Τέλος, το χώμα μεταφερόταν στο φυτοδοχείο με κατάλληλο κωδικό για την παρακολούθησή του.

#### **8.14 Μεταφύτευση**

Η μεταφύτευση έγινε στις 25/11/09. Σε κάθε φυτοδοχείο μεταφυτεύτηκε ένα φυτό μαρουλιού. Τα φυτοδοχεία ήταν χωρητικότητας ενός κιλού χώματος. Επιπλέον σε κάθε φυτοδοχείο προσθέσαμε εκτός από το διάλυμα μαγγανίου και την ποσότητα εδαφοβελτιωτικού.

#### **10.15 Μετρήσεις στο φυτό**

Οι μετρήσεις πραγματοποιούνταν κάθε βδομάδα μετά τη μεταφύτευση αφορούσαν:

Ύψος φυτών

Αριθμός φύλλων

Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στις 50 ημέρες μετά τη μεταφύτευση αφορούσαν:

Χλωρό βάρος φυτών

Ξηρό βάρος φυτών

Βάρος ρίζας

Μήκος ρίζας

Συγκέντρωση μαγγανίου στο φυτό

Συγκεκριμένα:

**Ύψος φυτών.** Η μέτρηση του ύψους των φυτών αφορούσε την απόσταση του φυτού από το σημείο εξόδου από το έδαφος ως το ακραίο μερίστωμά του. Οι μετρήσεις γινόταν με εκατοστόμετρο.

**Χλωρό βάρος φυτών (υπέργειου και υπόγειου φυτικού τμήματος).** Αρχικά γινόταν εξαγωγή του φυτού από το φυτοδοχείο. Αυτό πραγματοποιούνταν με συνεχή ροή απιονισμένου νερού ώστε να απομακρυνθεί το χώμα και στη συνέχεια ακολουθούσε προσεκτικά η εξαγωγή του ριζικού συστήματος. Έπειτα, τα φυτά τοποθετούνταν σε χάρτινη

επιφάνεια προκειμένου να απομακρυνθεί η περίσσεια υγρασίας. Τέλος, γινόταν η ζύγιση τους σε ζυγό ακριβείας τριών δεκαδικών ψηφίων του γραμμαρίου (g).

**Ξηρό βάρος φυτών (υπέργειου και υπόγειου φυτικού τμήματος).** Τα χλωρά τμήματα μετά τη ζύγιση τους τοποθετούνταν σε χαρτοσακούλες οι οποίες με τη σειρά τους τοποθετούνταν σε πυριαντήριο στους 78 °C για 24 ώρες προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία. Μετά το πέρας της διαδικασίας της ξήρανσης ακολουθούσε η ζύγιση τους σε ζυγό ακριβείας τριών δεκαδικών ψηφίων του γραμμαρίου (g).

**Άλεση των φύλλων.** Η άλεση των φύλλων γίνεται με ειδικούς μύλους, από ανοξείδωτο υλικό. Στην περίπτωση μας, όπου θέλουμε να προσδιορίσουμε βαρέα μέταλλα χρησιμοποιήσαμε πλαστικά εξαρτήματα στους μύλους άλεσης, αποφεύγοντας έτσι τις μολύνσεις των δειγμάτων με βαρέα μέταλλα που προέρχονται από το δοχείο άλεσης. Στη συνέχεια ακολουθήσε κοσκίνισμα της φυτικής ύλης με πλαστικά κόσκινα.

**Συγκέντρωση μαγγανίου στο φυτό.** Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του μαγγανίου στο φυτό αφού πρώτα έγινε η άλεση του δείγματος (των φύλλων) με τη χρήση ειδικού μύλου προς αποφυγή οποιαδήποτε επιβάρυνσης του δείγματος, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ξηράς διπλής καύσης και η συγκέντρωση του μαγγανίου μετρήθηκε στην ατομική απορρόφηση.

#### **8.16 Καθαρισμός των υάλινων σκευών**

Όσον αφορά τον καθαρισμό των υάλινων σκευών, όλα τα υάλινα σκεύη τα οποία χρησιμοποιούνται για τις αναλύσεις πλένονται αρχικά με αραιό διάλυμα απορρυπαντικού και νερό από το δίκτυο ύδρευσης. Κατόπιν, παραμένουν για τουλάχιστον 6 ώρες σε διάλυμα HNO<sub>3</sub> συγκέντρωσης 0,5 M και στη συνέχεια ξεπλένονται για μισή ώρα με απεσταγμένο νερό.

#### **8.17 Εκχύλιση – πέψη φυτικών δειγμάτων**

Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ξηράς διπλής καύσης στους 520 °C (DRY ASHING PROCEDURE). Λόγω της μικρής βιομάζας των φυτών του μαρουλιού τοποθετήσαμε ολόκληρη την ποσότητα του φυτού – ξηρό βάρος σε κάψες από πορσελάνη. Κατόπιν, τοποθετήθηκαν οι κάψες για 24 ώρες στο φούρνο στους 520 °C. Όταν συμπληρώθηκε ο

χρόνος καύσης των δειγμάτων βγάλαμε τις κάψες από το φούρνο και αφού κρύωσαν προσθέσαμε σ' αυτές ελάχιστο απεσταγμένο νερό για να εμποδιστεί η διαφυγή της φυτικής ύλης που βρίσκεται με τη μορφή σκόνης. Στη συνέχεια, μεταφέραμε τις κάψες στον απαγωγό και προσθέσαμε 5 ml διαλύματος 2 N HCl. Ακολούθησε διήθηση σε ογκομετρικές φιάλες των 100 ml με ηθμό SS (N589<sup>0</sup>, 125 mm ashless – blue ribbon) και ξεπλύθηκε κάθε κάψα δύο φορές με απεσταγμένο νερό. Αφού οι ηθμοί στέγνωσαν, διπλώθηκαν και μεταφέρθηκαν στις αντίστοιχες κάψες. Έπειτα, οι κάψες μαζί με τους ηθμούς τοποθετήθηκαν στο πυριαντήριο στους 105 °C για 24 ώρες. Όταν συμπληρώθηκε ο χρόνος επαναλήφθηκαν οι διαδικασίες της πρώτης καύσης (ελάχιστο απεσταγμένο νερό, υδροχλωρικό οξύ) και διηθήθηκαν με καινούριο ηθμό στις ίδιες φιάλες ξεπλένοντας καλά τις κάψες με απεσταγμένο νερό.

Στη συνέχεια, συμπληρώθηκαν οι ογκομετρικές φιάλες με απεσταγμένο νερό μέχρι τη χαραγή και μεταφέρθηκε το διήθημα αυτό σε πλαστικά μπουκαλάκια των 100ml. Στο διήθημα προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του μαγγανίου με την τεχνική της Ατομικής Απορρόφησης.

#### **8.18 Προσδιορισμός του Mn με φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης**

Ο προσδιορισμός του Mn έγινε απευθείας στο διήθημα με εξάρτημα φλόγας. Για τη μέτρηση χρησιμοποιήθηκε το Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης, μοντέλο Perkin Elmer 3300 που υπάρχει στο Εργαστήριο Εδαφολογίας της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

#### **8.19 Αρχές φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης**

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

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

Τα όργανα της ατομικής απορρόφησης γενικά περιλαμβάνουν τα εξής:

- 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 στη 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).

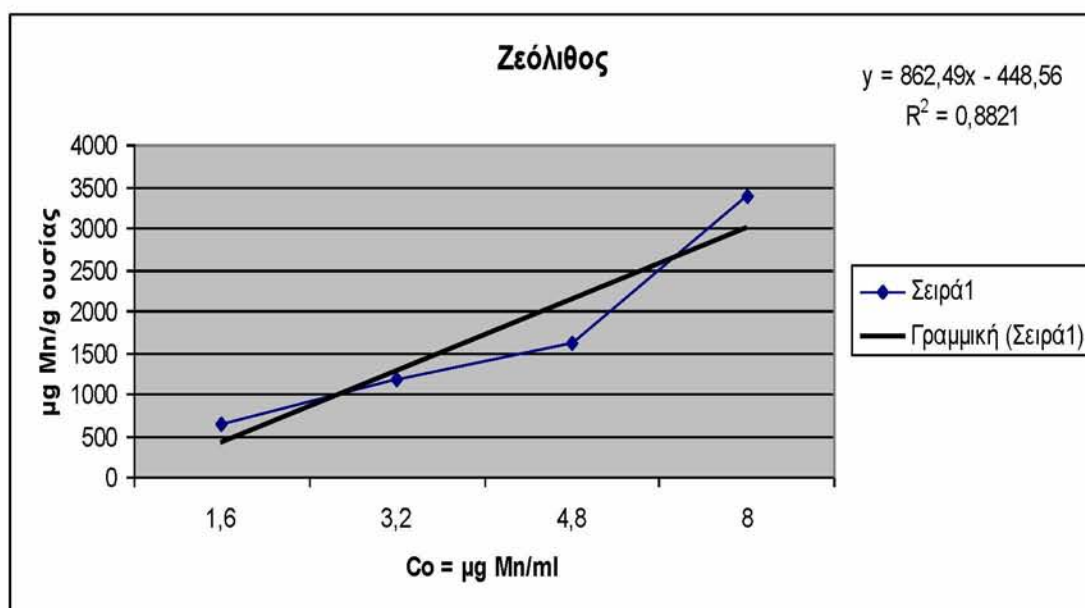
Επειδή η μέθοδος της ατομικής απορρόφησης στηρίζεται στο πλήθος των ατόμων που σχηματίζονται στο χώρο της φλόγας, ο ρυθμός αναρρόφησης και ψεκασμού του διαλύματος στο θάλαμο προανάμιξης θα πρέπει να παραμένει σταθερός. Το μέγεθος των σταγόνων που σχηματίζονται κατά τον ψεκασμό είναι καθοριστικό για την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



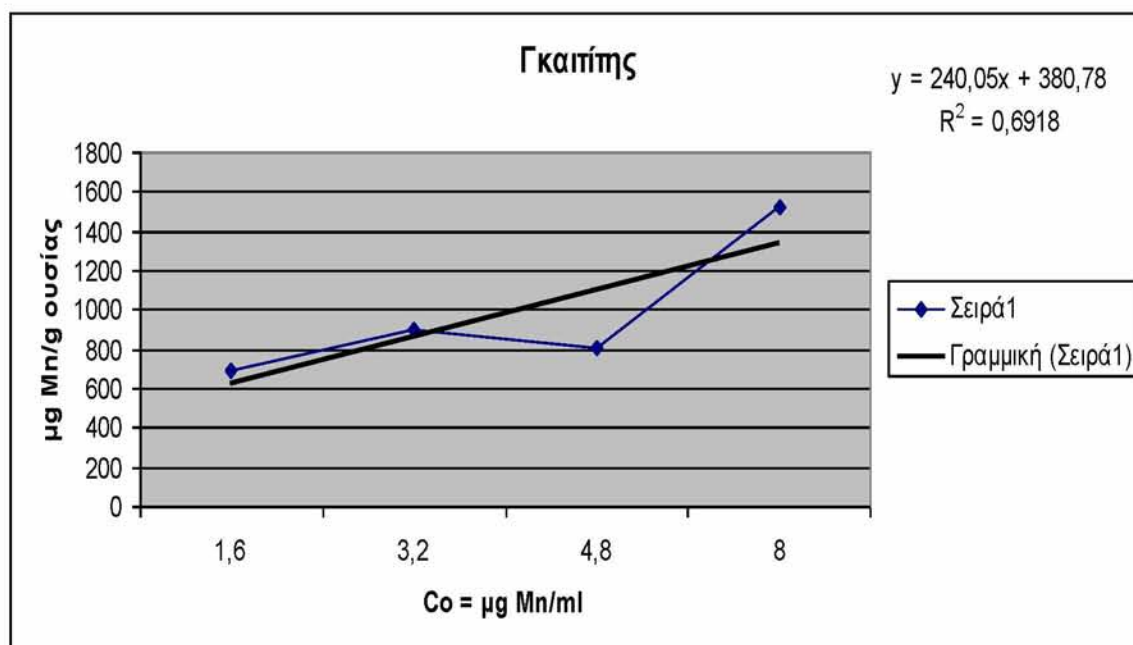
## 9. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 9.1 Πείραμα προσρόφησης Mn από τα εδαφοβελτιωτικά

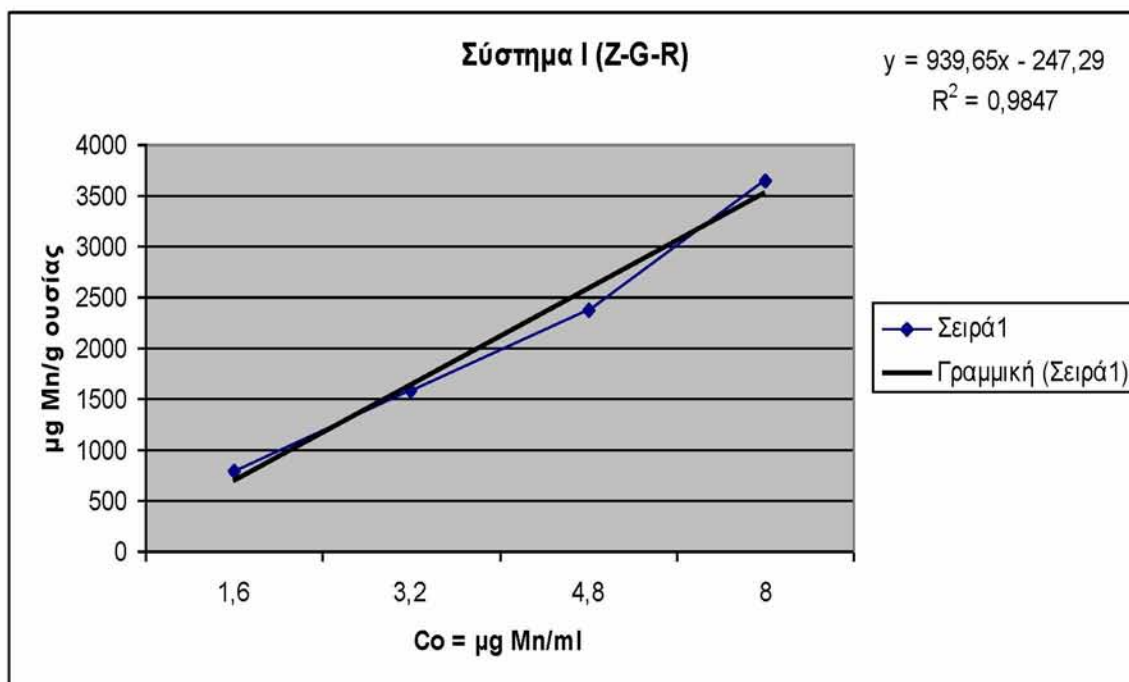
#### 9.1.1 Προσρόφηση μαγγανίου από τα τέσσερα εδαφοβελτιωτικά όταν η συγκέντρωση Mn στο διάλυμα κυμαίνεται από 1,6-8 $\mu\text{g Mn/ml}$



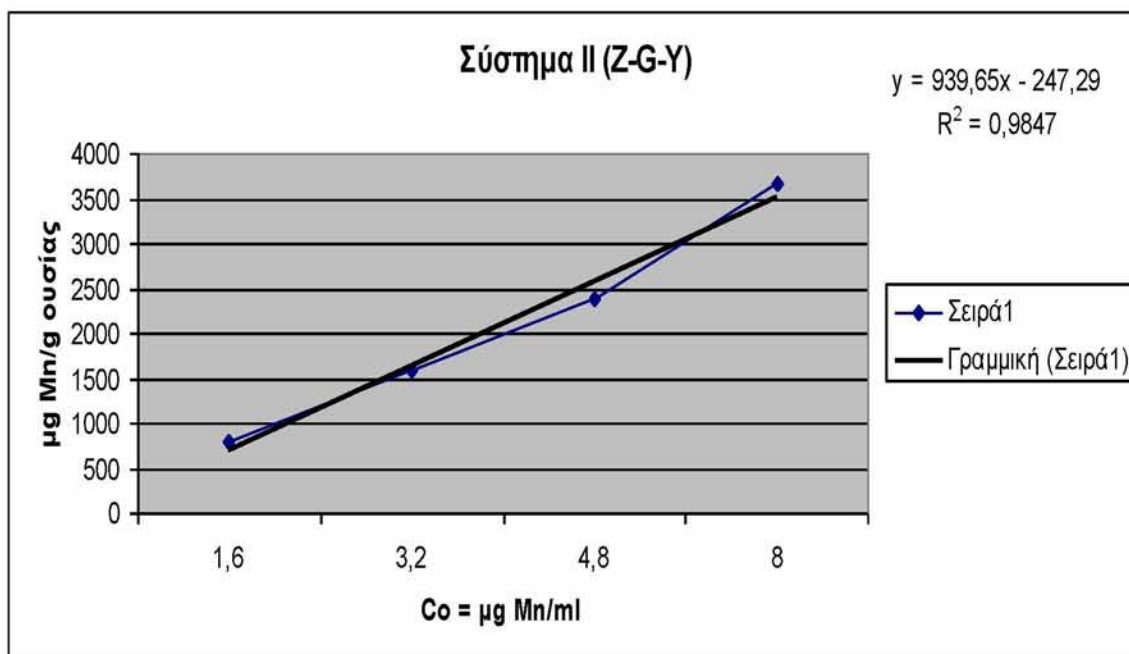
Διάγραμμα 1 Η προσρόφηση Mn (σε  $\mu\text{g/g}$  ζεολίθου) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του Mn ( $\mu\text{g/ml}$ ) στο διάλυμα.



Διάγραμμα 2 Η προσρόφηση Mn (σε  $\mu\text{g/g}$  γκαϊτίτη) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του Mn ( $\mu\text{g/ml}$ ) στο διάλυμα.



Διάγραμμα 3 Η προσρόφηση Mn (σε  $\mu\text{g/g}$  Z-Γκοκ) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του Mn ( $\mu\text{g/ml}$ ) στο διάλυμα.



Διάγραμμα 3 Η προσρόφηση Mn (σε  $\mu\text{g/g}$  Z-Γκιτρ) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του Mn ( $\mu\text{g/ml}$ ) στο διάλυμα.



Όπως προκύπτει από τα διαγράμματα 1, 2, 3, 4 αυξανόμενης της αρχικής συγκέντρωσης Mn από 1,6 στα 8 μg Mn/ml αυξάνει και η προσρόφηση του Mn από τον ζεόλιθο, γκαιτίτη, Z-Γκοκ και Z-Γκιτρ γραμμικά. Οι εξισώσεις που δίνουν την προσρόφηση σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση είναι:

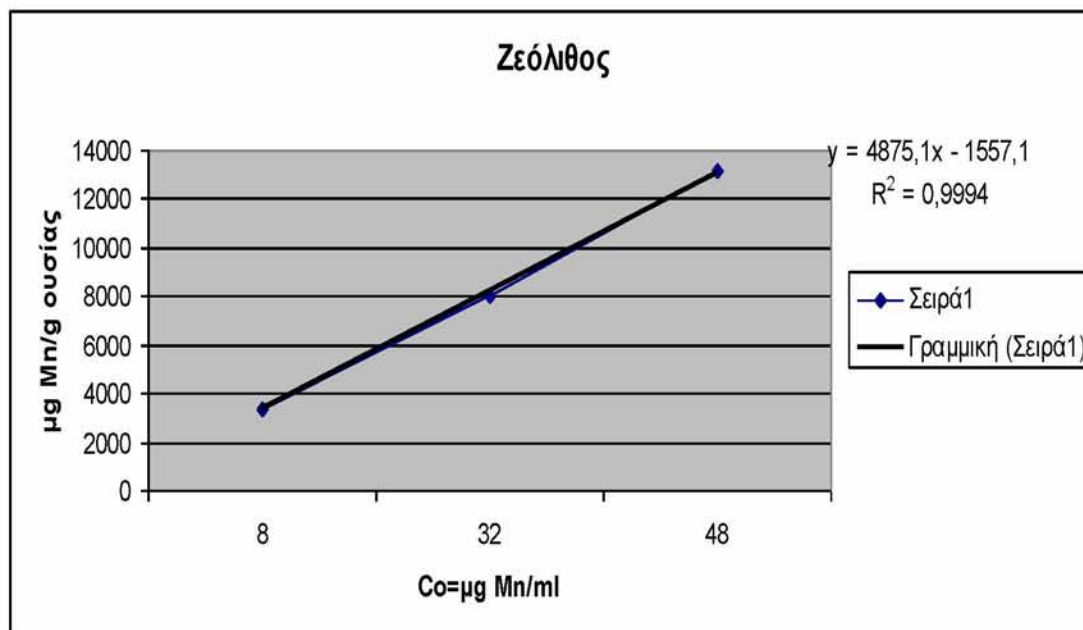
$x = 862,49C_0 - 448,56$  για τον ζεόλιθο,  $x = 240,05C_0 + 380,78$  για το γκαιτίτη,  $x = 939,65C_0 - 247,29$  για το Z-Γκοκ και  $x = 939,65C_0 - 247,29$  για το Z-Γκιτρ .

Όπου:  $x$ , το ποσό Mn που προσροφάται σε μg ανά g υλικού και  $C_0$ , η αρχική συγκέντρωση του Mn στα διάλυμα

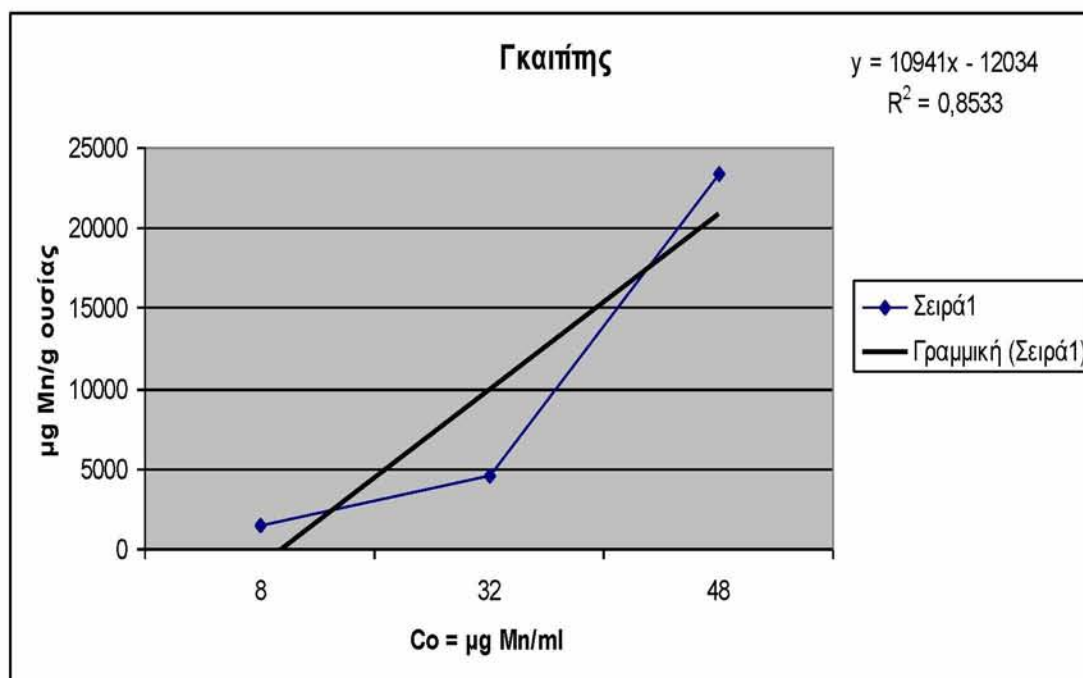
Οι κλίσεις των ευθειών εκφράζουν τον ρυθμό προσρόφησης του Mn από κάθε υλικό που μελετήσαμε για συγκεκριμένο εύρος αρχικών συγκεντρώσεων Mn ( $\alpha_Z = 862,49$  ,  $\alpha_G = 240,05$  ,  $\alpha_{Z-Γκοκ} = 939,65$  ,  $\alpha_{Z-Γκιτρ} = 939,65$ ).

Όπως προκύπτει από τις τιμές των κλίσεων ο ρυθμός προσρόφησης του Mn από το Z-Γκοκ και Z-Γκιτρ είναι ίδιος αλλά μεγαλύτερος αυτού του Ζεολίθου και πολύ μεγαλύτερος αυτού του Γκαιτίτη.

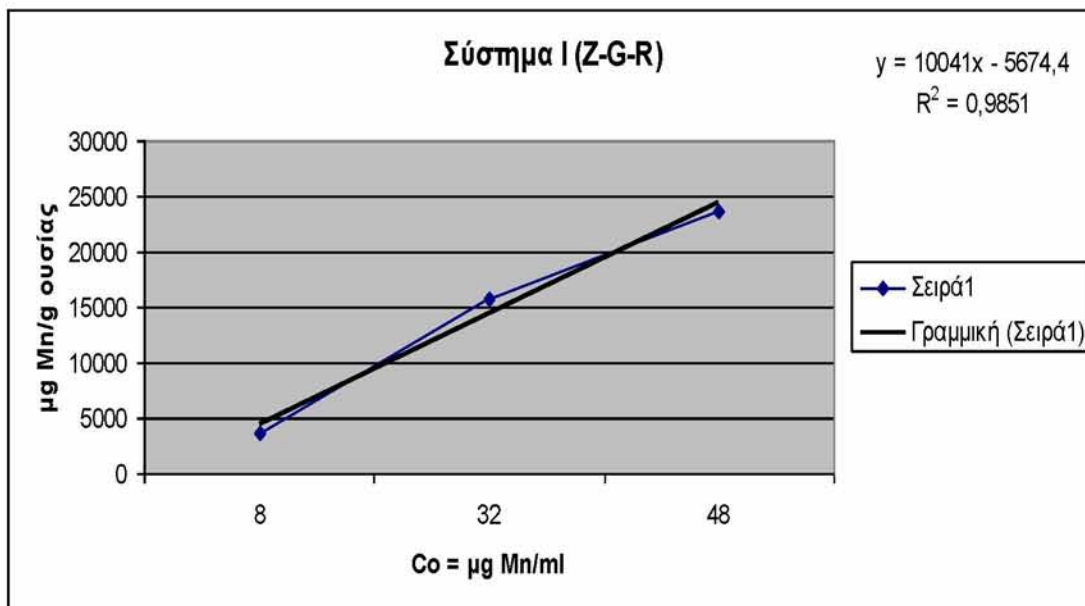
9.1.2 Προσρόφιση μαγγανίου από τα τέσσερα εδαφοβελτιωτικά όταν η συγκέντρωση Mn στο διάλυμα κυμαίνεται από 8-48 µg Mn/ml



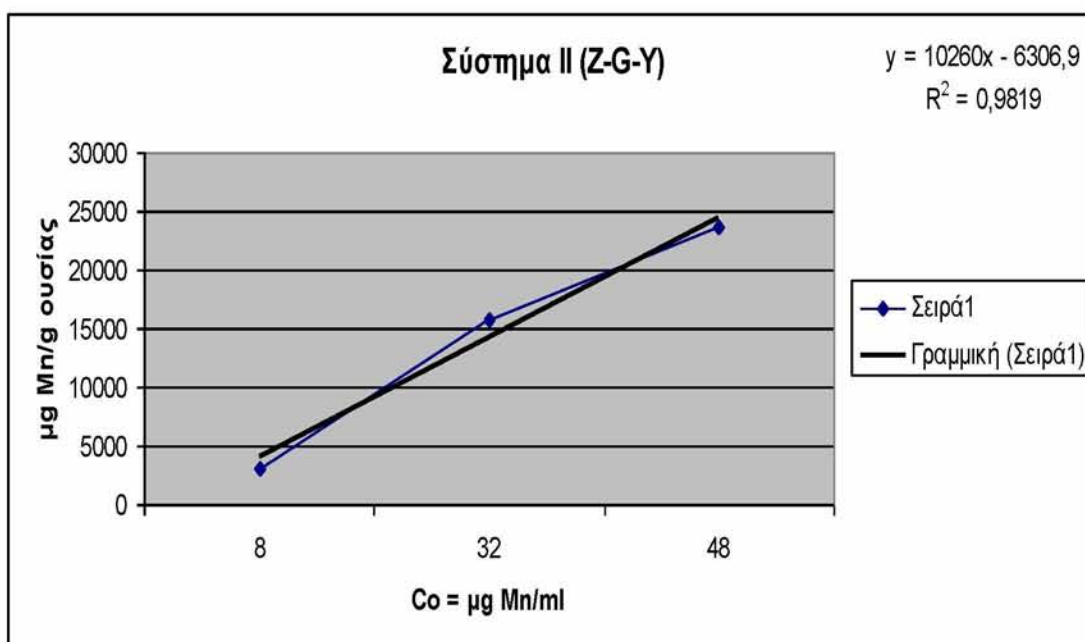
Διάγραμμα 4 Η προσρόφιση Mn (σε µg/g ζεολίθου) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του Mn (µg/ml) στο διάλυμα.



Διάγραμμα 5 Η προσρόφιση Mn (σε µg/g γκαϊπίτη) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του Mn (µg/ml) στο διάλυμα.



**Διάγραμμα 6 Η προσρόφηση Mn (σε μg/g Z-G-R) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του Mn (μg/ml) στο διάλυμα.**

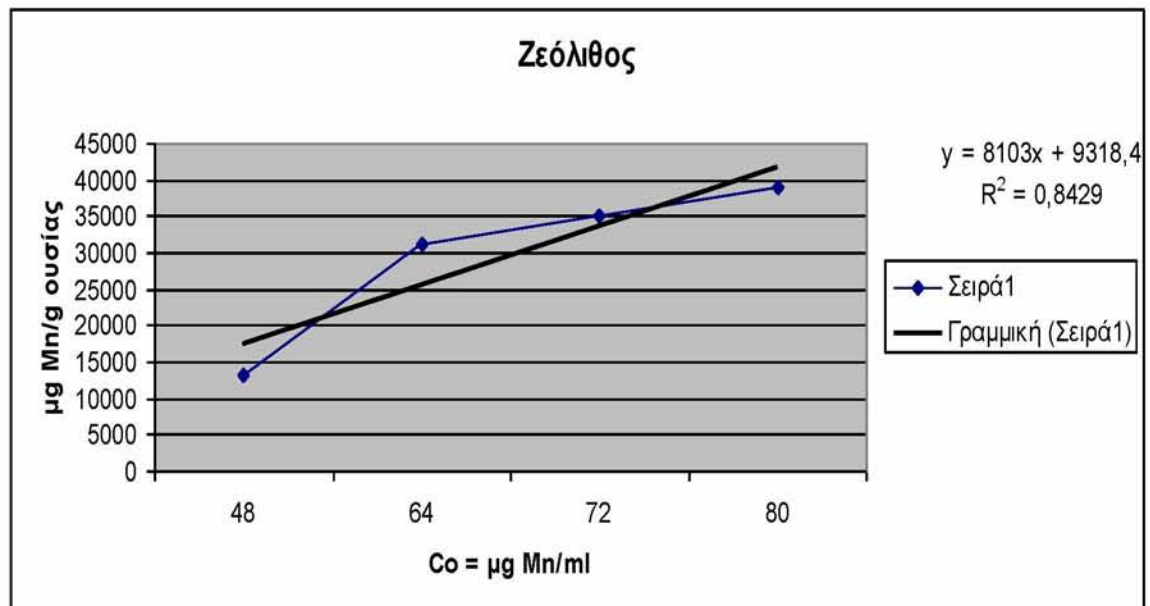


**Διάγραμμα 7 Η προσρόφηση Mn (σε μg/g Z-G-Υ) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του Mn (μg/ml) στο διάλυμα.**

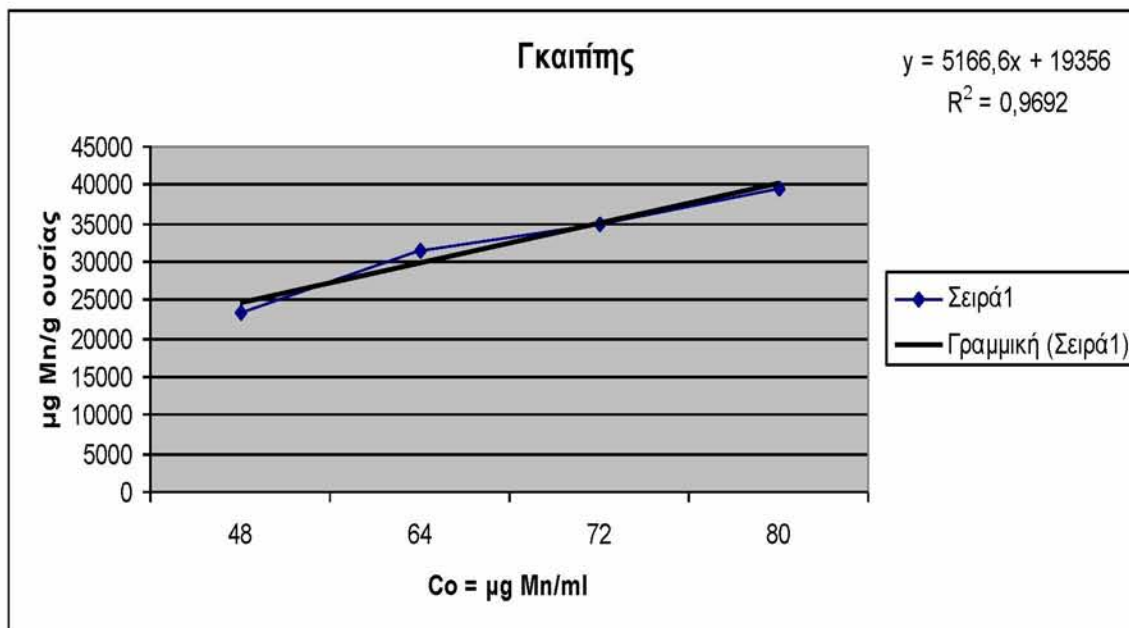
Όπως προκύπτει από τα διαγράμματα 5, 6, 7, 8 και καθώς η αρχική συγκέντρωση του Mn αυξάνει από 8 στο 48  $\mu\text{g Mn/ml}$ , ο ρυθμός προσρόφησης του Mn από τα υλικά που μελετήσαμε, αυξάνει υπερβολικά και για τα τέσσερα εδαφοβελτιωτικά.

Κλίσεις των αντίστοιχων εξισώσεων: ( $\alpha_Z = 4875,1$ ,  $\alpha_G = 10941$ ,  $\alpha_{Z-G\kappa\omicron\kappa} = 10041$ ,  $\alpha_{Z-G\kappa\iota\tau\rho} = 10260$ ). Επομένως ο ρυθμός προσρόφησης μαγγανίου από τα εδαφοβελτιωτικά ακολουθεί την σειρά  $G > Z-G\kappa\iota\tau\rho > Z-G\kappa\omicron\kappa > Z$ . Ο γκαϊτίτης για τις συγκεντρώσεις Mn από 8-48 $\mu\text{g/g}$  παρουσιάζει τον μεγαλύτερο ρυθμό προσρόφησης Mn από όλα τα άλλα.

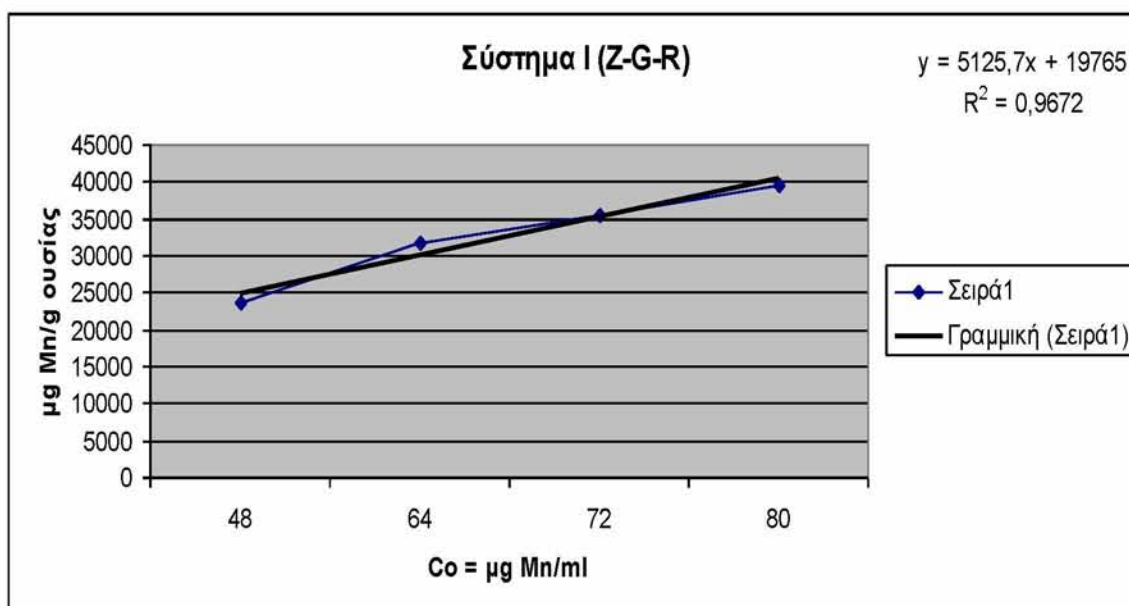
**9.1.3 Προσρόφιση μαγγανίου από τα τέσσερα εδαφοβελτιωτικά όταν η συγκέντρωση Mn στο διάλυμα κυμαίνεται από 48-80 µg Mn/ml**



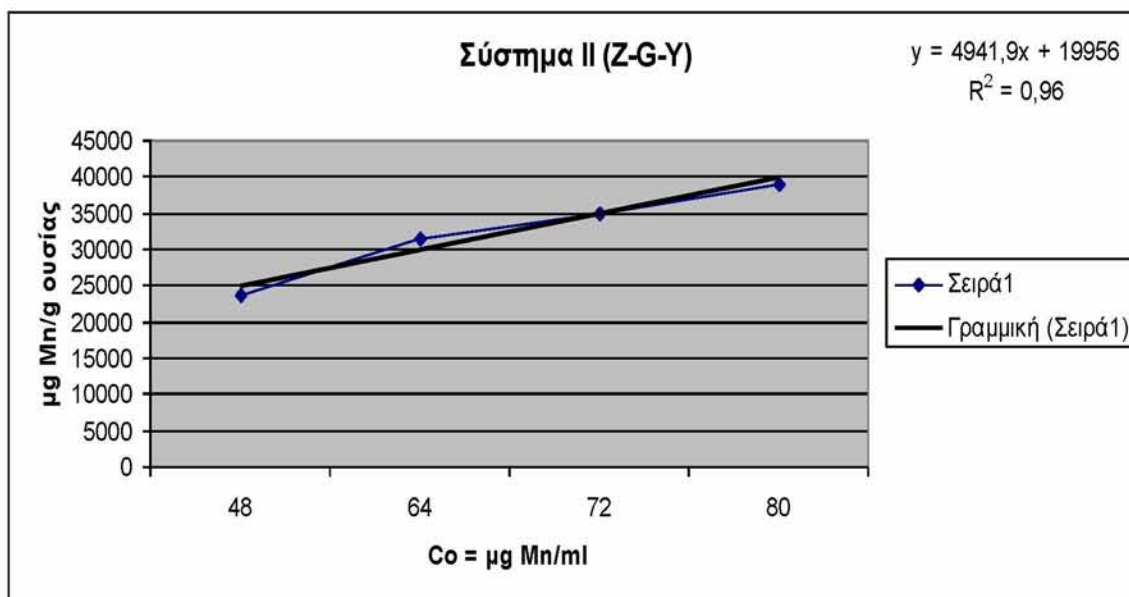
**Διάγραμμα 8** Η προσρόφιση Mn (σε µg/g ζεολίθου) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του Mn (µg/ml) στο διάλυμα.



**Διάγραμμα 9** Η προσρόφηση Mn (σε μg/g γκαϊπίτης) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του Mn (μg/ml) στο διάλυμα.



**Διάγραμμα 10** Η προσρόφηση Mn (σε μg/g Z-Gκοκ) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του Mn (μg/ml) στο διάλυμα.

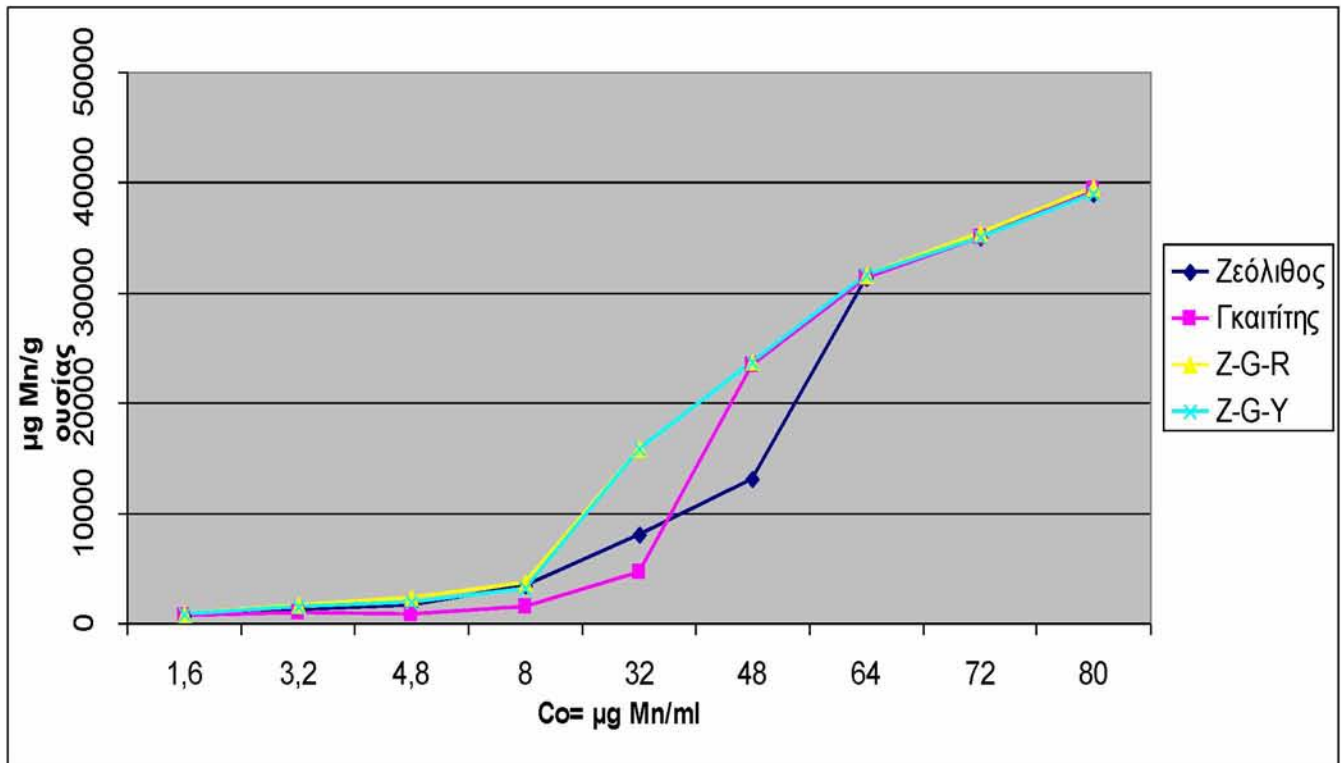


**Διάγραμμα 11 Η προσρόφηση Mn (σε μg/g Z-Gκιτρ) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του Mn (μg/ml) στο διάλυμα.**

Τέλος καθώς το Mn αυξάνει από 48 στο 80 μg Mn/ml η προσρόφηση του Mn συνεχίζει να αυξάνεται (διαγράμματα 9, 10, 11, 12). Ο ρυθμός προσρόφησης του Mn από τον Γκαιίτη είναι μεγαλύτερος του Z-Gκοκ και Z-Gκιτρ και ακόμα μεγαλύτερος του Ζεόλιθου όπως φαίνεται από τις κλίσεις των ευθειών.

**( $\alpha_Z = 8103$ ,  $\alpha_G = 5166,6$ ,  $\alpha_{Z-Gκοκ} = 5125,7$ ,  $\alpha_{Z-Gκιτρ} = 4941,9$ )**

Από τα δεδομένα των διαγραμμάτων των 1-12 προκύπτει ότι για το εύρος των αρχικών συγκεντρώσεων Mn από 1,6 - 8, 8 - 48, 48 - 80 Mn ανά ml διαλύματος ο ρυθμός προσρόφησης του Mn είναι μεγαλύτερος από τα δύο συστήματα (Z-Gκοκ και Z-Gκιτρ) από αυτόν του γκαιίτη και του ζεόλιθου αντίστοιχα.



**Διάγραμμα 12 Προσρόφηση Mn (σε μg/g εδαφοβελτιωτικού) σε συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης Mn στο διάλυμα.**

Το διάγραμμα 13 παριστάνει την προσρόφηση του Mn στις 9 αρχικές διαφορετικές συγκεντρώσεις στα 4 εδαφοβελτιωτικά.

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

Όταν η συγκέντρωση συνεχίζει να αυξάνεται από 8 μg Mn/ml έως 32 μg Mn/ml παρατηρείται μεγαλύτερη προσρόφηση από τα 2 εδαφοβελτιωτικά Συστήματα I(Z-Gκοκ) και II(Z-Gκιτρ), ενώ ο γκαιίτης συνεχίζει να έχει την μικρότερη προσρόφηση.

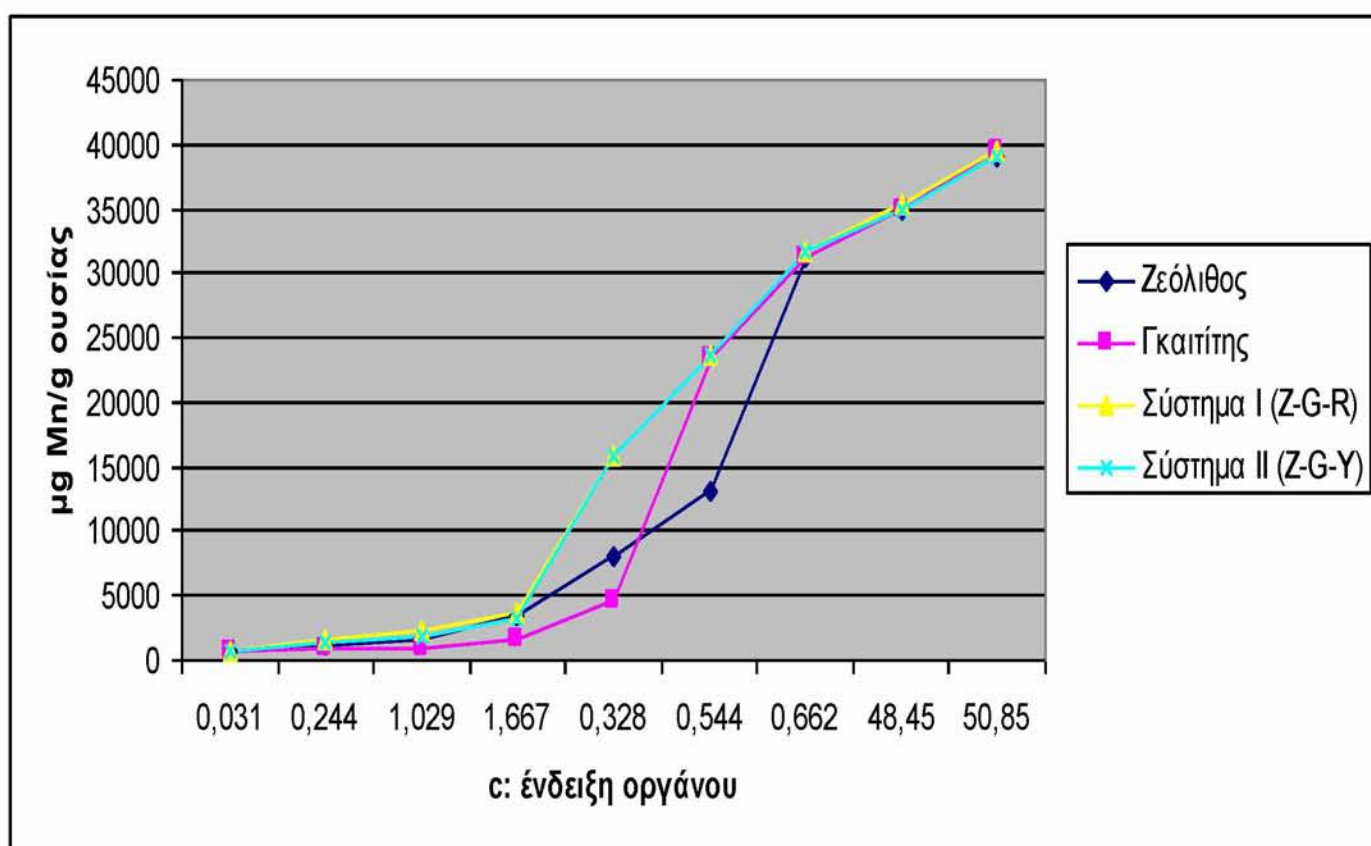
Καθώς η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος αυξάνεται από 32 μg Mn/ml στα 48 μg Mn/ml παρατηρείται ραγδαία αύξηση της προσρόφησης του Mn από τον γκαιίτη, η



οποία φθάνει την προσρόφηση του Mn από τα συστήματα I(Z-Γκοκ) και II(Z-Γκιτρ) .

Με την συνεχιζόμενη αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Mn από 48  $\mu\text{g Mn/ml}$  στα 64  $\mu\text{g Mn/ml}$  παρατηρείται ότι ο ζεόλιθος είναι αυτός που έχει τη μικρότερη προσρόφηση, ενώ ο γκαιίτης πλησιάζει αυτή των δύο Συστημάτων τα οποία συνεχίζουν να έχουν τη μεγαλύτερη προσρόφηση και σχεδόν ίδια μεταξύ τους Σύστημα I (Z-Γκοκ) και Σύστημα II (Z-Γκιτρ).

Τέλος σε συγκέντρωση πάνω από 64  $\mu\text{g Mn/ml}$  έως 80  $\mu\text{g Mn/ml}$  παρατηρείται υψηλή και παράλληλα περίπου ίδια προσρόφηση και για τα 4 εδαφοβελτιωτικά, περίπου 39600  $\mu\text{g Mn/g}$  ουσίας.



Διάγραμμα 13 Προσρόφηση Mn (σε  $\mu\text{g/g}$  εδαφοβελτιωτικού) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση Mn στην ισορροπία ( $\mu\text{g Mn/ml}$ ).

Τα δεδομένα της πρώτης γραφικής παράστασης (διάγραμμα 14) μας χρησιμεύουν στο να γνωρίζουμε πόση ποσότητα των υλικών που μελετήσαμε θα χρησιμοποιούμε κάθε φορά που θέλουμε ή πρέπει να προσροφηθεί μια  $\alpha$  ποσότητα Mn.

Το διάγραμμα 9.14 παριστάνει την προσρόφηση του Mn από κάθε εδαφοβελτιωτικό σε συνάρτηση με την συγκέντρωση στην ισορροπία. Το διάγραμμα αυτό μας παρέχει

πληροφορίες για το πιο από τα υλικά αυτά θα χρησιμοποιήσουμε και σε ποιά ποσότητα για να δεσμεύσουμε το Mn από δείγματα εδάφους, ύδατος, ιλύος κ.α. στα οποία έχει προσδιοριστεί η συγκέντρωση σε Mn.

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

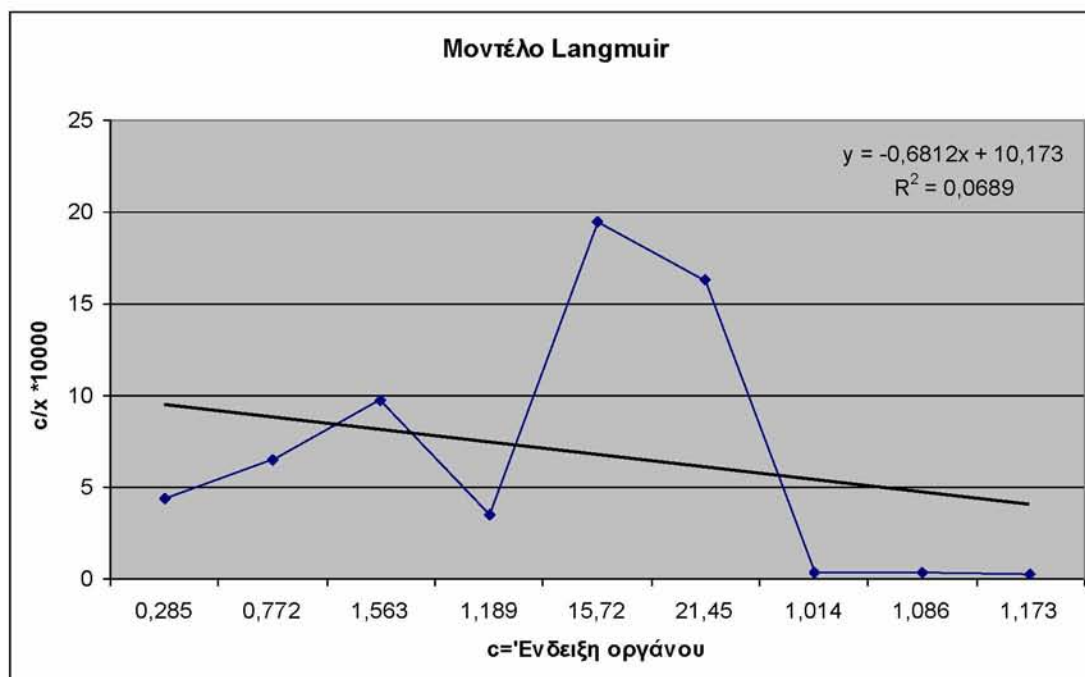
Εδαφοβελτιωτικά	Μέγιστη προσρόφηση μg Mn/g εδαφοβελτιωτικών (Co = 80μg Mn/ml)	Ρυθμός προσρόφησης		
		1,6-8 μg Mn/ml	8-48 μg Mn/ml	48-80 μg Mn/ml
<b>Ζεόλιθος (Z)</b>	38926,9	862,49	4875,1	8103
<b>Γκαιτίτης (G)</b>	39411,9	240,05	10941	5166,6
<b>Σύστημα I (Z-Γκοκ)</b>	39556,5	939,65	10041	5125,7
<b>Σύστημα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

Σύμφωνα με τον πίνακα 1 τη μεγαλύτερη προσρόφηση Mn παρουσιάζει το Σύστημα I(Z-Γκοκ) και ακολουθεί κατά φθίνουσα σειρά ο Γκαιτίτης, το Σύστημα II(Z-Γκιτρ) και ο Ζεόλιθος όταν η συγκέντρωση στο διάλυμα είναι 80 μg Mn/ml.

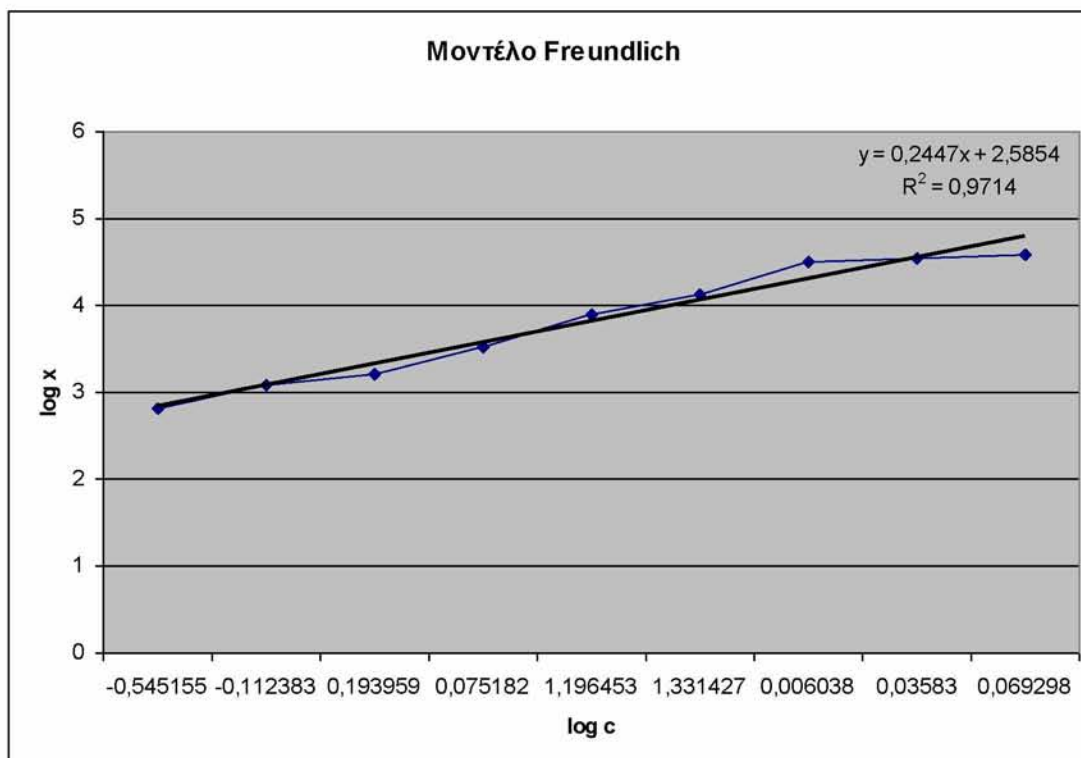
Επίσης, το μεγαλύτερο ρυθμό προσρόφησης Mn όταν η αρχική συγκέντρωση κυμαίνεται από 1,6-8 μg Mn/ml έχουν τα δύο συστήματα, Σύστημα I(Z-Γκοκ) και Σύστημα II(Z-Γκιτρ) ακολουθεί του Ζεόλιθου και του Γκαιτίτη. Όταν η συγκέντρωση κυμαίνεται από 8-48 μg Mn/ml, το μεγαλύτερο ρυθμό προσρόφησης έχει ο Γκαιτίτης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

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

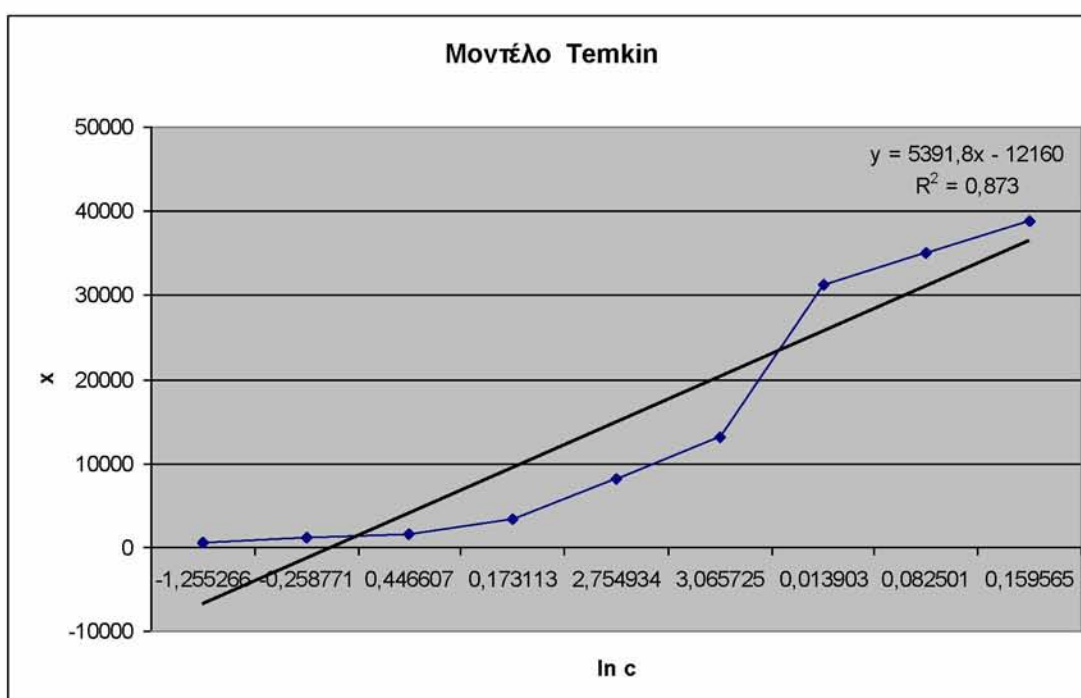
Γίνεται προσπάθεια προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στα μοντέλα Langmuir, Freundlich και Temkin.



Διάγραμμα 14 Η συγκέντρωση του Mn στην ισορροπία σε  $\mu\text{g Mn/ml}$  διαλύματος σε συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης του Mn στην ισορροπία ( $\mu\text{g Mn/ml}$ ) προς το ποσό του προσροφούμενου Mn ανά γραμμάριο ζεολίθου ( $\mu\text{g Mn/g}$ )



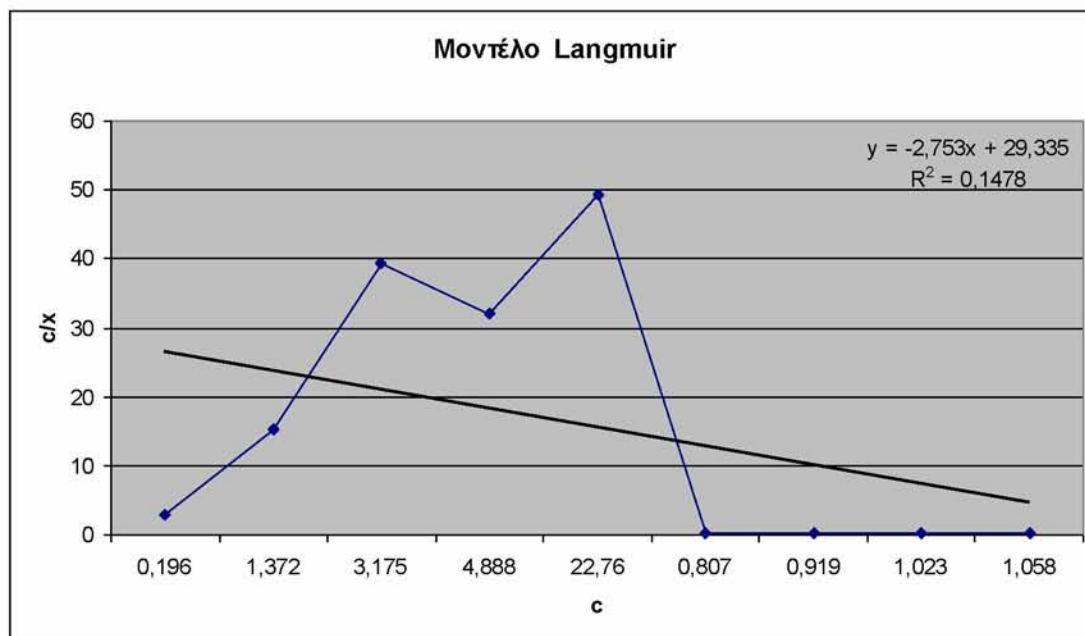
**Διάγραμμα 15** Ο log της συγκέντρωσης του Mn στην ισορροπία σε συνάρτηση με τον log της προσροφούμενης ποσότητας Mn από τον Ζεόλιθο (μg/g).



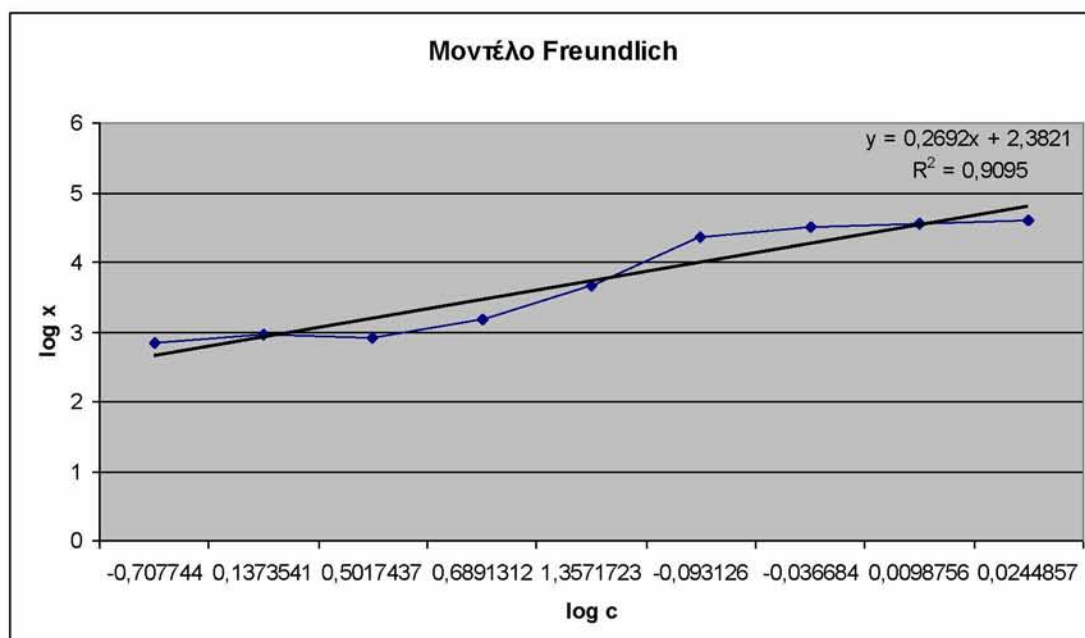
**Διάγραμμα 16** Ο ln της συγκέντρωσης του Mn στην ισορροπία σε συνάρτηση με την προσροφούμενη ποσότητα Mn από τον Ζεόλιθο(μg/g).

Από τα διαγράμματα 15, 16 και 17 και τις τιμές του συντελεστή γραμμικότητας ( $R^2$ ) παρατηρείται ότι τα πειραματικά μας δεδομένα προσρόφησης Mn από τον ζεόλιθο: δεν έχουν καλή προσαρμογή, στην εξίσωση Langmuir, ενώ αντίθετα έχουν πολύ καλή προσαρμογή στις ισόθερμες Freundlich και στην εξίσωση Temkin.

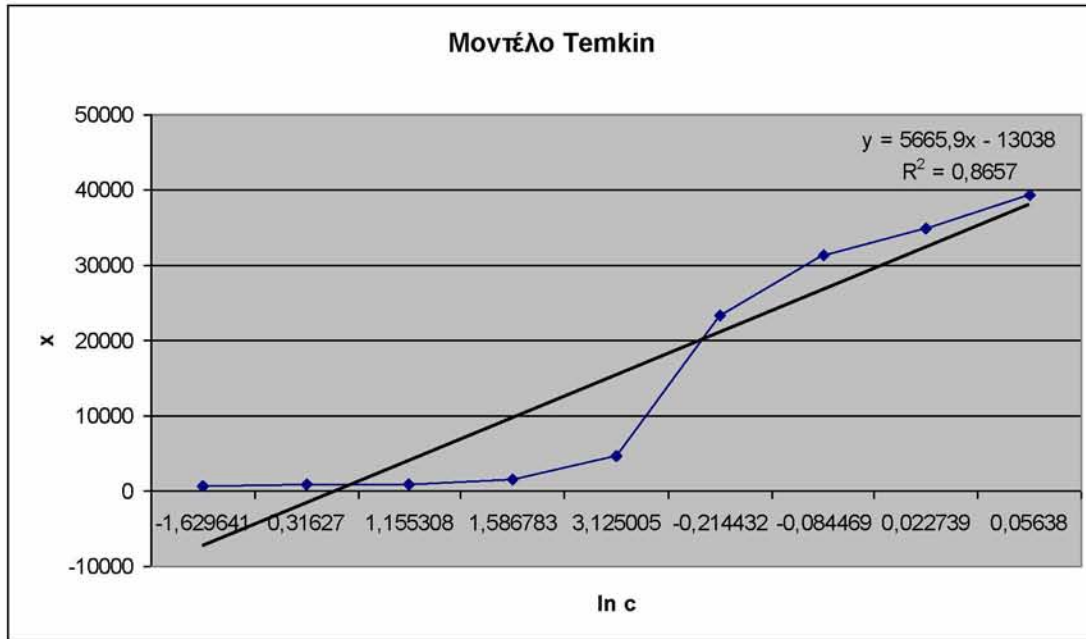
**9.1.5 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης Μπ από το Γκαϊτίτη στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin**



**Διάγραμμα 17 Η συγκέντρωση του Μπ στην ισορροπία (μgΜπ/ml) σε συνάρτηση με τον λόγο της συγκέντρωσης ισορροπίας του προσροφούμενου Μπ από τον Γκαϊτίτη.**

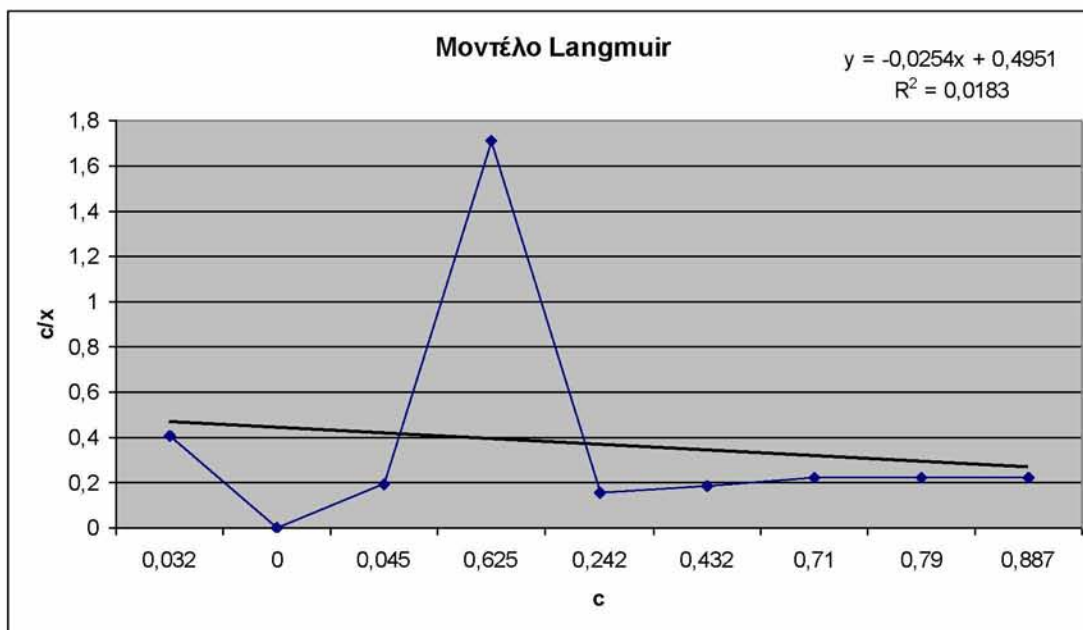


**Διάγραμμα 18 Ο  $\log$  της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με τον  $\log$  της προσροφούμενης ποσότητας Μπ από τον Γκαϊτίτη.**

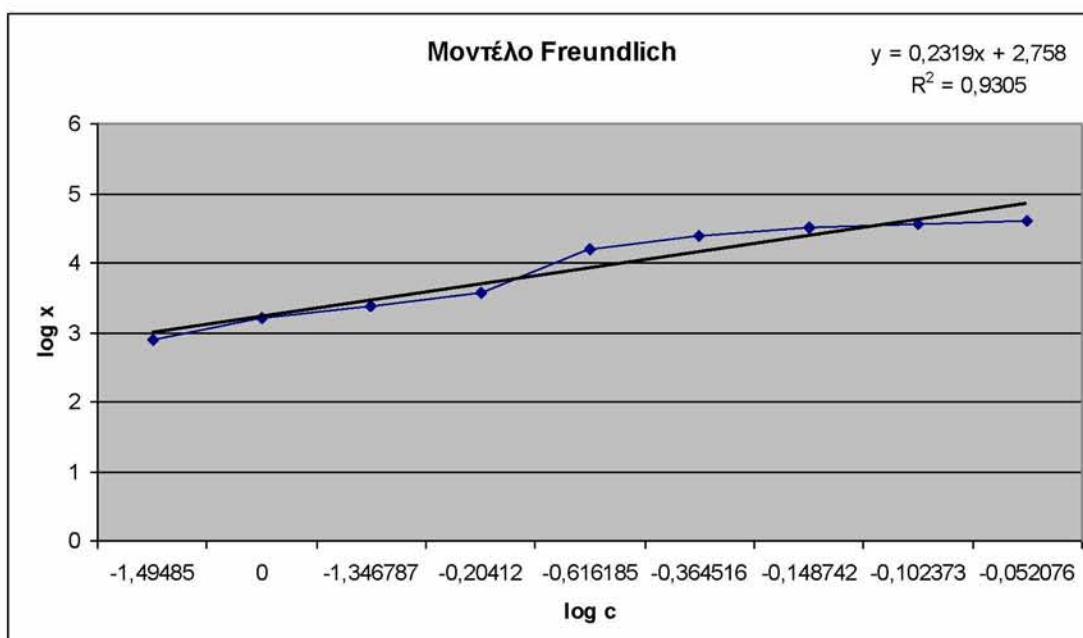


**Διάγραμμα 19** Ο ln της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με την προσροφόμενη ποσότητα Μπ από τον Γκαϊτίη.

**9.1.6 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης Mn από το Σύστημα I (Z-Γκοκ) στις ισόθεμες Langmuir, Freundlich και Temkin**

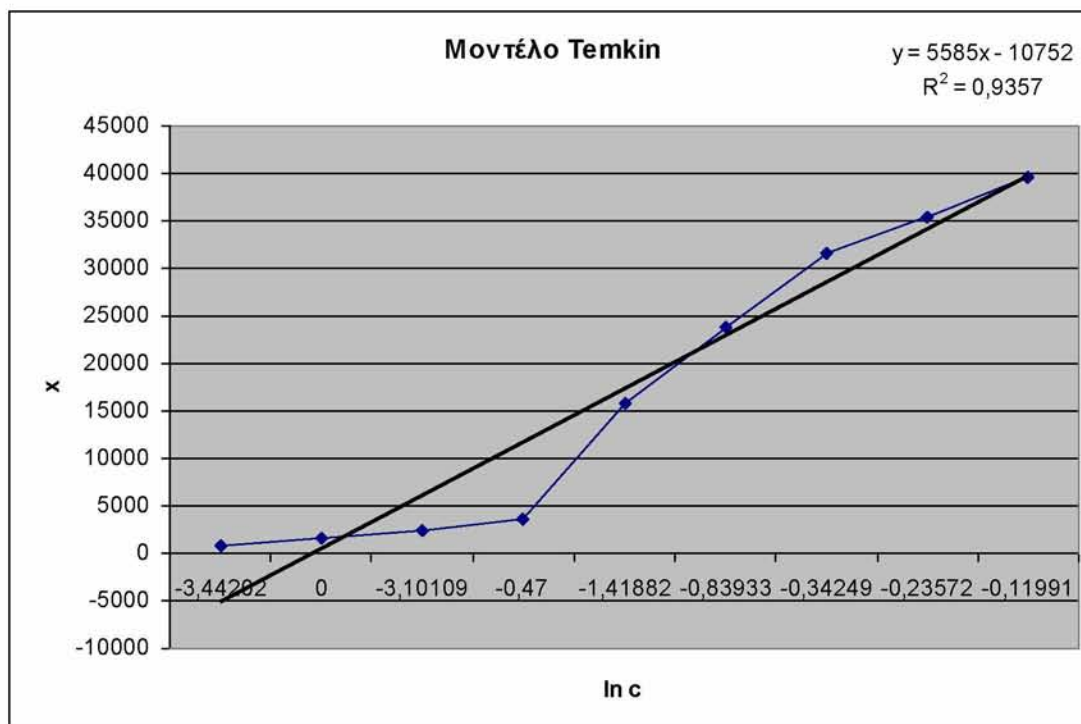


**Διάγραμμα 20 Η συγκέντρωση ισορροπίας σε συνάρτηση με τον λόγο της συγκέντρωσης ισορροπίας του προσροφούμενου Mn από τον Z-G κοκ.**



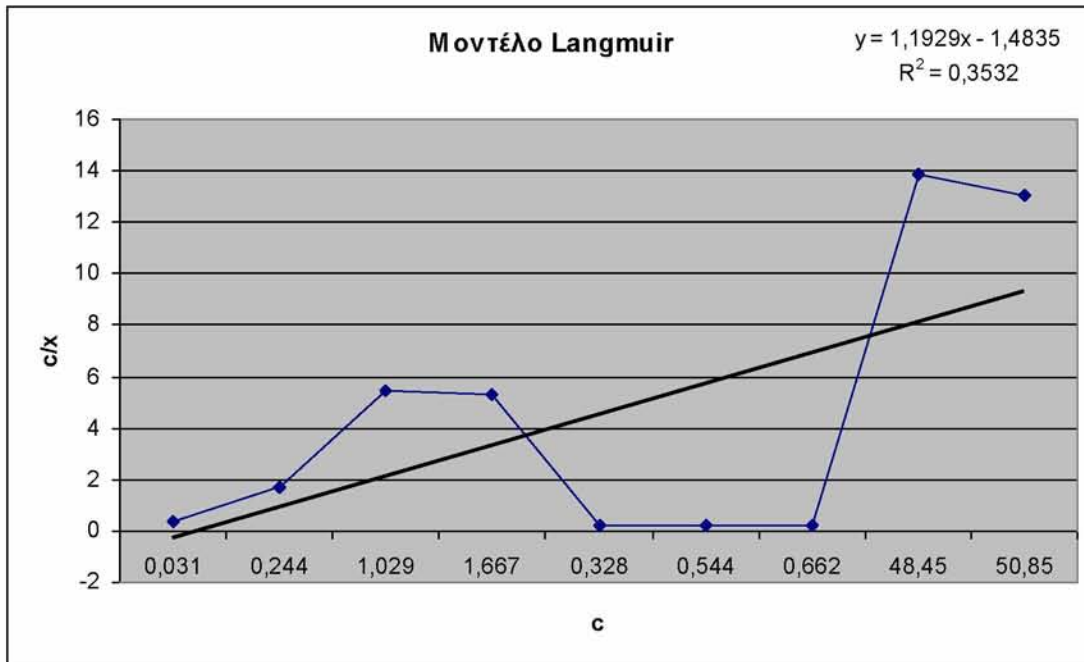
**Διάγραμμα 21 Ο log της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με τον log της προσροφούμενης ποσότητας Mn από τον Z-Γκοκ.**



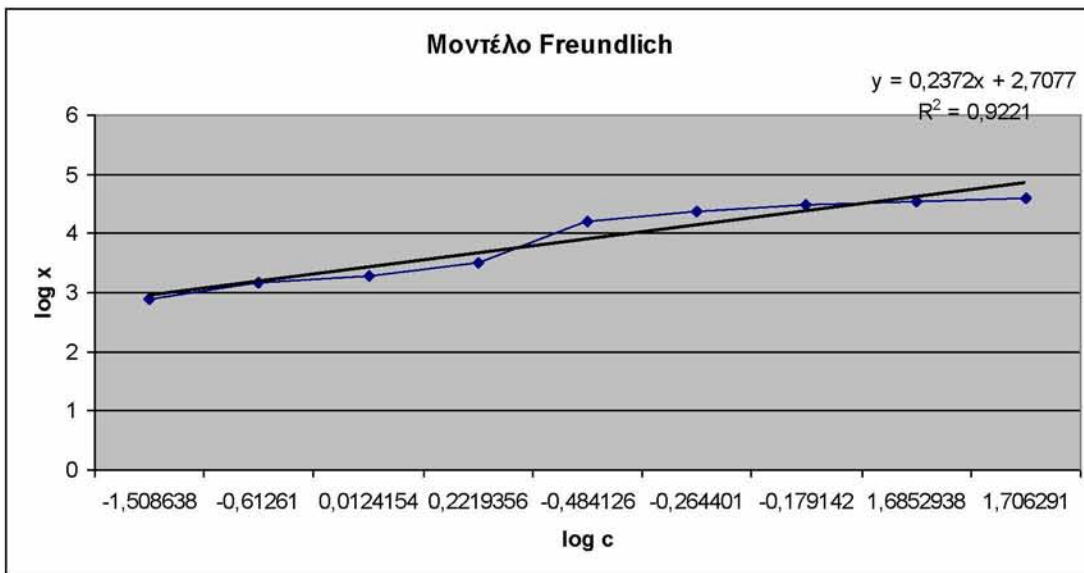


**Διάγραμμα 22** Ο ln της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με την προσροφόμενη ποσότητα Μη από τον Ζ-Γκοκ.

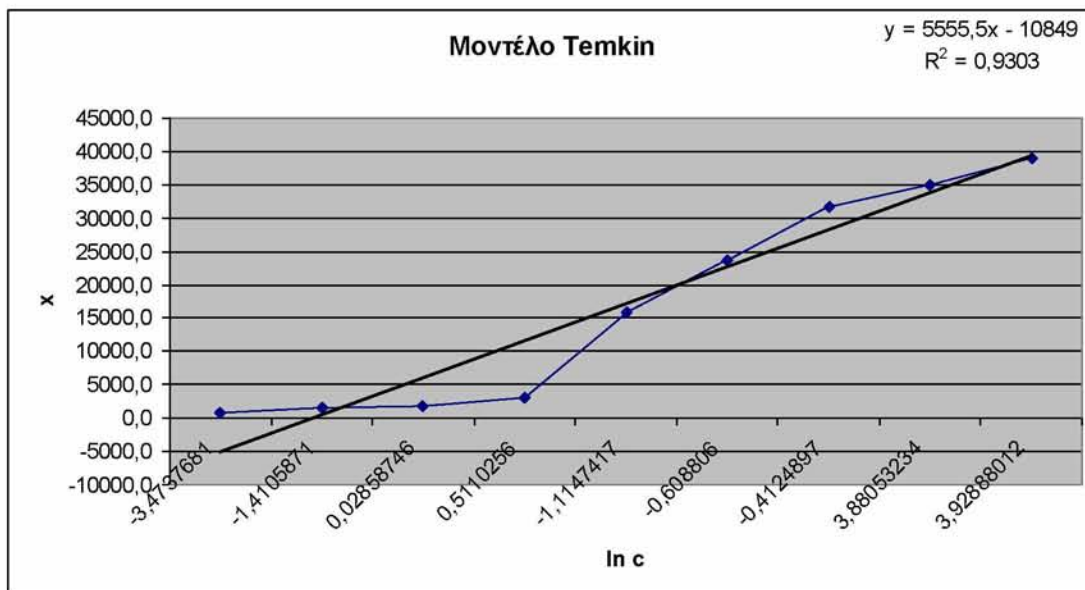
**9.1.7 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης Mn από το Σύστημα II (Z-Gκιτρ) στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin**



**Διάγραμμα 23 Η συγκέντρωση ισορροπίας σε συνάρτηση με τον λόγο της συγκέντρωσης ισορροπίας του προσροφούμενου Mn από τον Z-Gκιτρ.**



**Διάγραμμα 24. Ο log της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με τον log της προσροφούμενης ποσότητας Mn από τον Z-Gκιτρ.**



**Διάγραμμα 25. Ο ln της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με την προσροφόμενη ποσότητα Mn από τον Z-Gκιτρ.**

Από την προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στις ισόθερμες Langmuir Freundlich και Temkin προκύπτει ότι αυτά είχαν πολύ καλή προσαρμογή μόνο στα μοντέλα Freundlich και Temkin.

**Πίνακας 2. Οι συντελεστές γραμμικότητας της συσχέτισης και οι σταθερές προσρόφησης Mn από το Ζεόλιθο, Σύστημα I (Z-Γκοκ) και Σύστημα II (Z-Γκιτρ).**

	<b>Langmuir</b>	<b>Freundlich</b>	<b>Temkin</b>
	$C/X=1/X_{\max}K+C/X_{\max}$	$\log X=\log A+\beta \log C$	$X=\alpha+b \ln C$
<b>Ζεόλιθος</b>	$R^2=0,0689$	$A=5,5854$	$\alpha=-12160$
		$\beta=0,2447$	$b=5391,8$
		$R^2=0,9714$	$R^2=0,873$
<b>Γκαιτίτης</b>	$R^2=0,1478$	$A=2,3821$	$\alpha=-13038$
		$\beta=0,2692$	$b=5665,9$
		$R^2=0,9095$	$R^2=0,8657$
<b>Σύστημα I (Z-Γκοκ)</b>	$R^2=0,0183$	$A=2,758$	$\alpha=-10752$
		$\beta=0,2319$	$b=5585$
		$R^2=0,9305$	$R^2=0,9357$
<b>Σύστημα II (Z-Γκιτρ)</b>	$R^2=0,3532$	$A=2,7077$	$\alpha=-10849$
		$\beta=0,2372$	$b=5555,5$
		$R^2=0,9221$	$R^2=0,9303$

Όπως προκύπτει από τον πίνακα 2, τα πειραματικά μας δεδομένα προσρόφησης του Mn από τον ζεόλιθο και το γκαιτίτη έχουν πολύ καλή προσαρμογή στην ισόθερμο Freundlich, καλή στην Temkin και καθόλου καλή στην Langmuir, ενώ αντίθετα από τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση του Mn από το Z-Γκοκ και Z-Γκιτρ έχουμε πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην Temkin και Freundlich και καθόλου καλή στην Langmuir.

## 9.2 Πείραμα προσρόφησης Mn από εδάφη με εδαφοβελτιωτικά

### 9.2.1 Προσρόφηση μαγγανίου από τα εδαφοβελτιωτικά

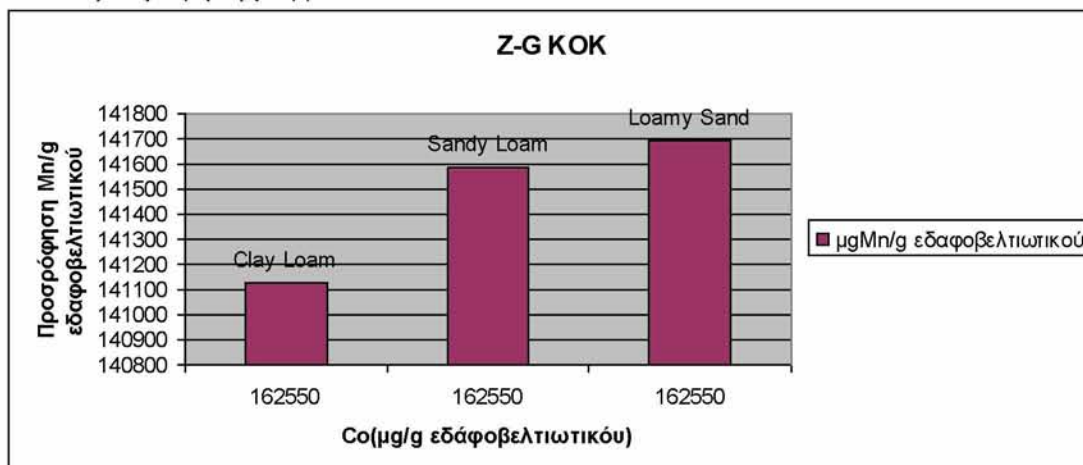
Co (μg Mn/g εδαφοβελτιωτικού)	ΤΥΠΟΣ ΕΛΑΦΟΥΣ	Προσρόφηση Mn μg/g εδαφοβελτιωτικού				
		Z-G ΚΟΚ	G	Z	Z-GΚΙΤΡ	ΜΠΕΤΟΝΙΤΗΣ
162550	Clay Loam	141127	141891,1	141907,3	142404,1	141910
162550	Sandy Loam	141586	141775	141899,2	141945,1	-
162550	Loamy Sand	141694	-	142174,6	141934,3	140851,6

Πίνακας 3 : Προσρόφηση μαγγανίου (σε μg/g εδαφοβελτιωτικού) όταν έχουν προστεθεί 162550g Mn σε κάθε ένα τύπο εδάφους.

Από τον πίνακα 3 για το έδαφος Clay Loam μεγαλύτερη προσρόφηση παρατηρείται από το εδαφοβελτιωτικό Z-G κίτρ και ακολουθούν ο μπετονίτης > ζεόλιθος>γκαιίτης>Z-G κοκ. Ενώ για το έδαφος Sandy Loam η σειρά προσρόφησης των εδαφοβελτιωτικών είναι Z-G κίτρ>ζεόλιθος>γκαιίτης>Z-Gκοκ.

Τέλος για το έδαφος Loamy Sand η σειρά προσρόφησης των εδαφοβελτιωτικών είναι ο ζεόλιθος>Z-G κίτρ> Z-G κοκ >μπετονίτης

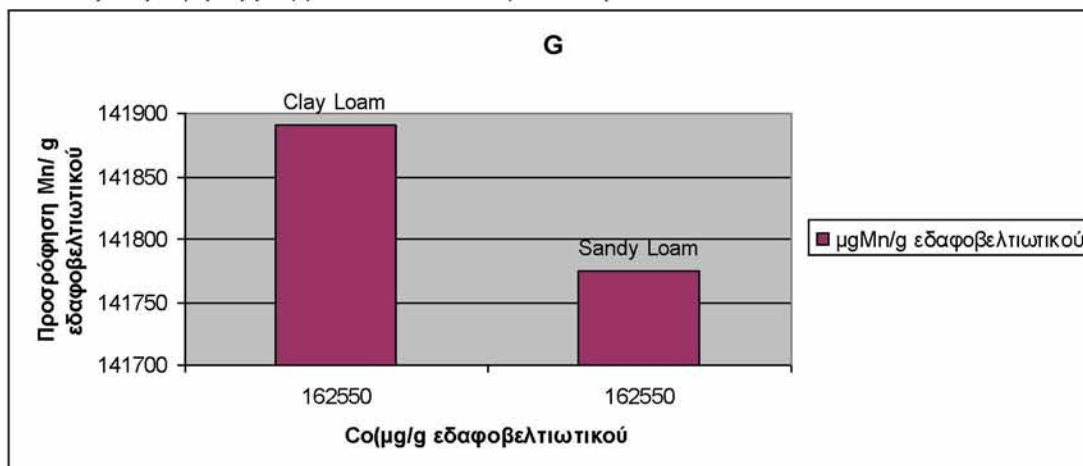
### 9.2.2 Προσρόφηση μαγγανίου από το Z-G κοκ



Διάγραμμα 27: Προσρόφηση μαγγανίου ανά g Z-G κοκ στους τρεις τύπους εδάφους και αρχική συγκέντρωση μαγγανίου 162.550 μg/g εδάφους.

Από το διάγραμμα 27, συγκρίνοντας τους μέσους όρους των ποσοτήτων του μαγγανίου που προσροφήθηκαν ανά g εδαφοβελτιωτικού Z-Gκοκ και στους τρεις τύπους των εδαφών Clay Loam με pH=8, Sandy Loam με pH=8 Loam Sandy με pH=8,8 και σε όλες τις ποσότητες εδάφους 2, 4, 10, 20. Παρατηρούμε ότι η καλύτερη προσρόφηση των ιόντων μαγγανίου από το εδαφοβελτιωτικό Z-G κοκ εμφανίζεται στο έδαφος Loamy Sand με το Sandy Loam και το Clay Loam να ακολουθούν.

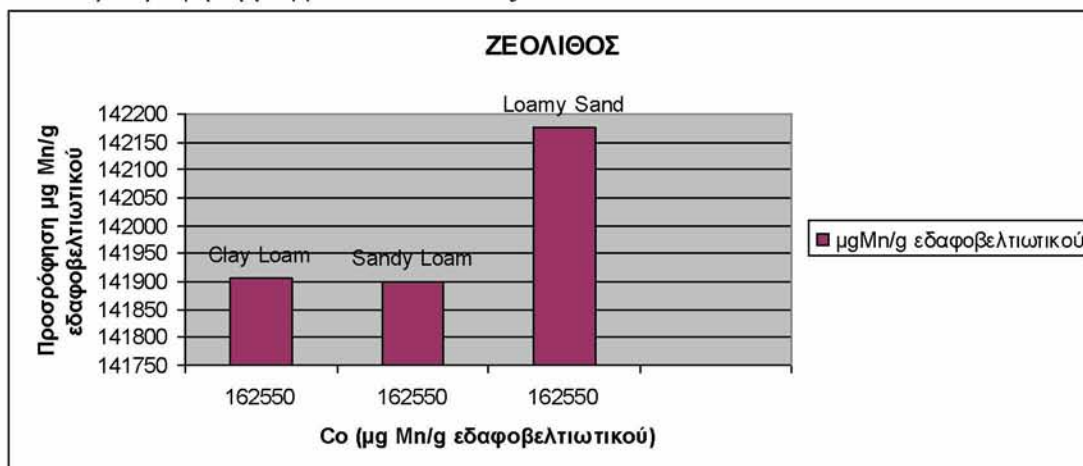
### 9.2.3 Προσρόφηση μαγγανίου από τον γκαϊτίτη



Διάγραμμα 28: Προσρόφηση μαγγανίου ανά g γκαϊτίτη στους τρεις τύπους εδάφους και αρχική συγκέντρωση μαγγανίου 162.550 μg/g εδάφους

Από το διάγραμμα 28 , συγκρίνοντας τους μέσους όρους των ποσοτήτων του μαγγανίου που προσροφήθηκαν ανά g εδαφοβελτιωτικού γκαϊτίτη και στους δύο τύπους των εδαφών Clay Loam με pH=8, Sandy Loam με pH=8 και σε όλες τις ποσότητες εδάφους 2, 4, 10, 20. Παρατηρούμε ότι η καλύτερη προσρόφιση των ιόντων μαγγανίου από το εδαφοβελτιωτικό γκαϊτίτη εμφανίζεται στο έδαφος Clay Loam με το Sandy Loam να ακολουθεί.

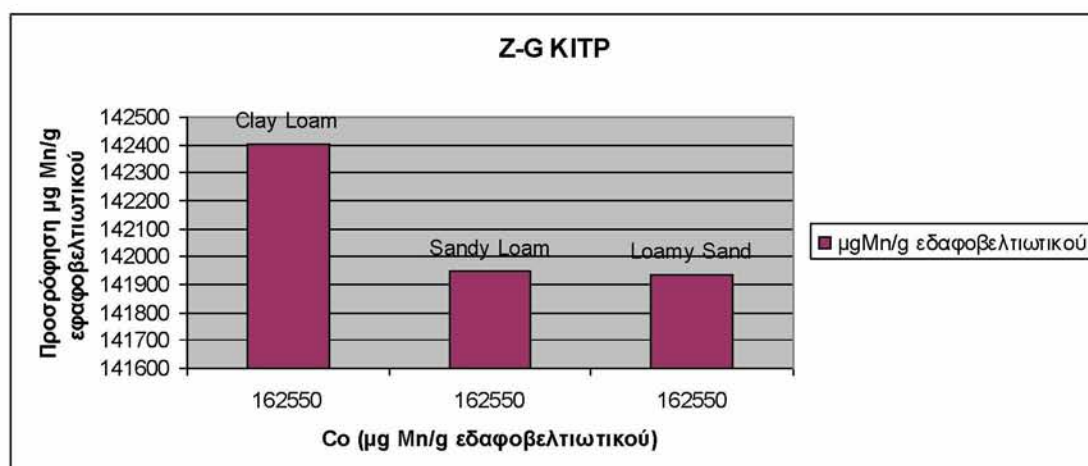
#### 9.2.4 Προσρόφιση μαγγανίου από τον ζεόλιθο



Διάγραμμα 29: Προσρόφιση μαγγανίου ανά g ζεόλιθος στους τρεις τύπους εδάφους και αρχική συγκέντρωση μαγγανίου 162.550 μg/g εδάφους.

Από το διάγραμμα 29 , συγκρίνοντας τους μέσους όρους των ποσοτήτων του μαγγανίου που προσροφήθηκαν ανά g εδαφοβελτιωτικού ζεόλιθος και στους τρεις τύπους των εδαφών Clay Loam με Ph=8, Sandy Loam με Ph=8 Loamy Sand με Ph=8,8 και σε όλες τις ποσότητες εδάφους 2, 4, 10, 20. Παρατηρούμε ότι η καλύτερη προσρόφιση των ιόντων μαγγανίου από το εδαφοβελτιωτικό Z εμφανίζεται στο έδαφος Loamy Sand με το Sandy Loam και το Clay Loam να ακολουθούν.

### 9.2.5 Προσρόφιση μαγγανίου από το Z-G κιτρ

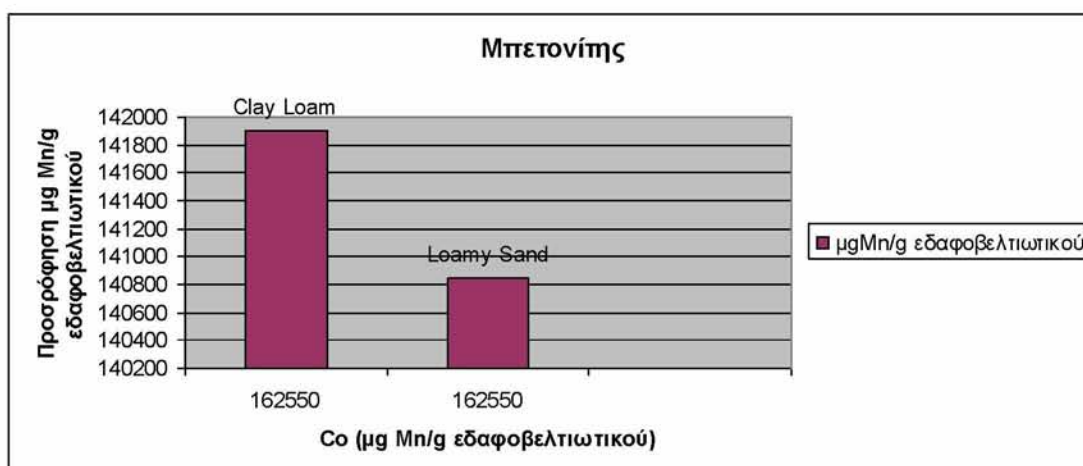


Διάγραμμα 30: Προσρόφιση μαγγανίου ανά g Z-G κιτρ στους τρεις τύπους εδάφους και αρχική συγκέντρωση μαγγανίου 162.550 μg/g εδάφους.

Από το διάγραμμα 30, συγκρίνοντας τους μέσους όρους των ποσοτήτων του μαγγανίου που προσροφήθηκαν ανά g εδαφοβελτιωτικού Z-G κιτρ και στους τρεις τύπους των εδαφών Clay Loam με Ph=8, Sandy Loam με Ph=8 Loamy Sand με Ph=8,8 και σε όλες τις ποσότητες εδάφους 2, 4, 10, 20. Παρατηρούμε ότι η καλύτερη προσρόφιση των ιόντων μαγγανίου από το εδαφοβελτιωτικό Z-G κιτρ εμφανίζεται στο έδαφος Clay Loam με το Sandy Loam και το Loamy Sand να ακολουθούν.



## 9.2.6 Προσρόφιση μαγγανίου από τον μπετονίτη



Διάγραμμα 31: Προσρόφιση μαγγανίου ανά g μπετονίτη στους τρεις τύπους εδάφους και αρχική συγκέντρωση μαγγανίου 162.550 μg/g εδάφους

Από το διάγραμμα 31, συγκρίνοντας τους μέσους όρους των ποσοτήτων του μαγγανίου που προσροφήθηκαν ανά g εδαφοβελτιωτικού μπετονίτη και στους δύο τύπους των εδαφών Clay Loam με  $pH=8$ , Loamy Sand με  $pH=8,8$  και σε όλες τις ποσότητες εδάφους 2, 4, 10, 20. Παρατηρούμε ότι η καλύτερη προσρόφιση των ιόντων μαγγανίου από το εδαφοβελτιωτικό μπετονίτη εμφανίζεται στο έδαφος Clay Loam με το Loamy Sand να ακολουθεί.

9.2.7 Προσρόφηση μαγγανίου από τα εδαφοβελτιωτικά σε συνάρτηση με την ποσότητα του εδάφους.

<b>Εδαφοβελτιωτικό</b>	<b>Τύπος εδάφους</b>	<b>Αναλογία εδάφους /εδαφοβελτιωτικού</b>	<b>Προσρόφηση μg Mn/g εδάφους</b>
<b>Z-G κοκ</b>	<b>Clay Loam</b>	<b>20/1</b>	<b>59,54</b>
	<b>Sandy Loam</b>	<b>50/1</b>	<b>29,52</b>
	<b>Loamy Sand</b>	<b>100/1</b>	<b>14,68</b>
<b>G</b>	<b>Clay Loam</b>	<b>20/1</b>	<b>27,72</b>
	<b>Sandy Loam</b>	<b>50/1</b>	<b>23,62</b>
	<b>Loamy Sand</b>	<b>100/1</b>	<b>6,51</b>
<b>Μπετονίτης</b>	<b>Clay Loam</b>	<b>20/1</b>	<b>23,63</b>
	<b>Sandy Loam</b>	<b>50/1</b>	<b>34,07</b>
	<b>Loamy Sand</b>	<b>100/1</b>	<b>48,38</b>
<b>Z-G κιτρ</b>	<b>Clay Loam</b>	<b>20/1</b>	<b>17,62</b>
	<b>Sandy Loam</b>	<b>50/1</b>	<b>19,61</b>
	<b>Loamy Sand</b>	<b>100/1</b>	<b>6,55</b>
<b>Ζεόλιθος</b>	<b>Clay Loam</b>	<b>20/1</b>	<b>85,82</b>
	<b>Sandy Loam</b>	<b>50/1</b>	<b>18,23</b>
	<b>Loamy Sand</b>	<b>100/1</b>	<b>8,47</b>

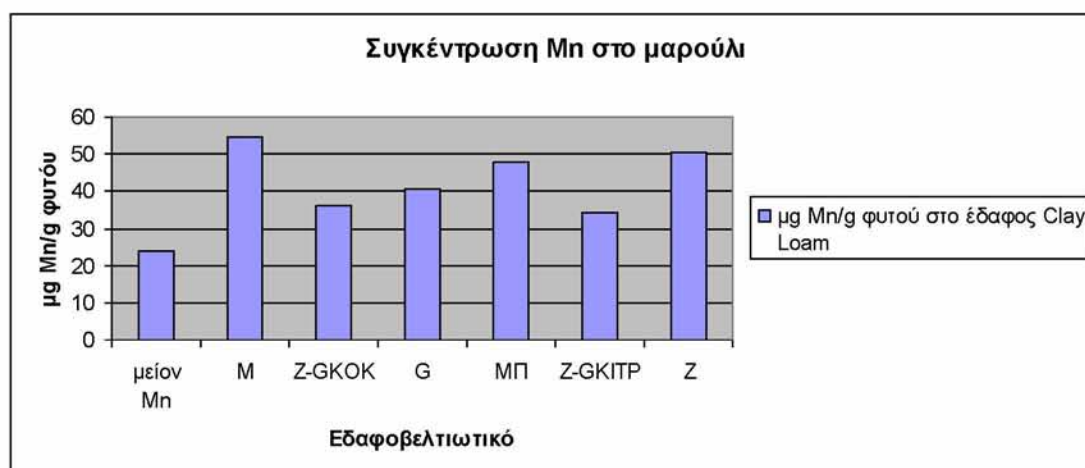
Πίνακας 4: Η επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στην προσρόφηση μαγγανίου ανά g εδάφους σε συνάρτηση με την αναλογία εδάφους – εδαφοβελτιωτικού.

Από τον Πίνακα 4 παρατηρούμε ότι και στους τρεις τύπους των εδαφών Clay Loam, Sandy Loam και Loamy Sand όπου προστέθηκαν 0,2 g εδαφοβελτιωτικού (Z-G κοκ, G και Z) η προσρόφηση του μαγγανίου ανά g εδάφους μειώνεται με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους ενώ το ίδιο δεν ισχύει για τον μπετονίτη και το Z-G κιτρ. Στα συγκεκριμένα εδαφοβελτιωτικά η καλύτερη προσρόφηση μαγγανίου παρατηρείται στη αναλογία εδάφους – εδαφοβελτιωτικού 100/1 για τον μπετονίτη και το 50/1 για το Z-G κιτρ.

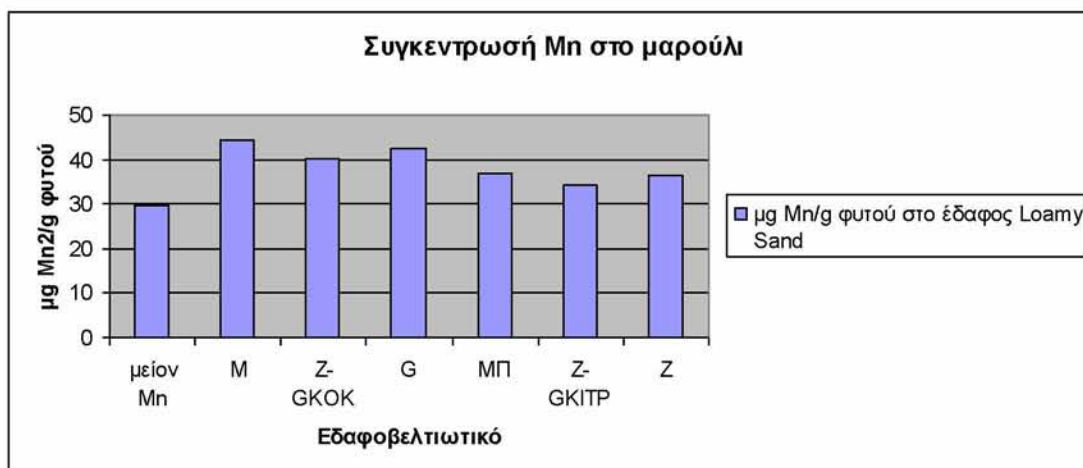
### 9.3 Πείραμα σε καλλιέργεια μαρουλιού

#### 9.3.1. Συγκέντρωση Mn στο φυτικό τμήμα του μαρουλιού

Σύμφωνα με το παρακάτω διάγραμμα 32 η μικρότερη προσρόφηση μαγγανίου παρατηρείται στο μαρούλι που καλλιεργήθηκε στο έδαφος Clay Loam στο οποίο δεν είχε προστεθεί μαγγάνιο (-Mn) ενώ η μεγαλύτερη συγκέντρωση μαγγανίου παρατηρείται στο μαρούλι που καλλιεργήθηκε στο έδαφος που είχε προστεθεί μαγγάνιο (1000mg/kg έδαφος) αλλά δεν είχε προστεθεί εδαφοβελτιωτικό (Μάρτυρας=M). Ο μάρτυρας δεν περιείχε εδαφοβελτιωτικό ώστε να προσροφήσει το μαγγάνιο και να μην το αφήσει να διαφύγει στο φυτικό τμήμα οπότε οι υψηλές συγκεντρώσεις στα φύλλα μαρουλιού ήταν αναμενόμενες. Ωστόσο τα καλύτερα εδαφοβελτιωτικά σύμφωνα με το γράφημα μας είναι το Z-G κιτρ και το Z-G κοκ. Επομένως την καλύτερη προσρόφηση μεταξύ των δυο (2) ανωτέρω εδαφοβελτιωτικών έχει Z-G κιτρ αφού μόνο το 62,95 % του αρχικού μαγγανίου πηγαίνει στο φυτό σε σχέση με τον μάρτυρα ενώ μικρότερη προσρόφηση με φθίνουσα σειρά παρουσιάζουν ο ζεόλιθος (92,62%), ο μπετονίτης (87,17%), και ο γκαιτίτης (74,32%).

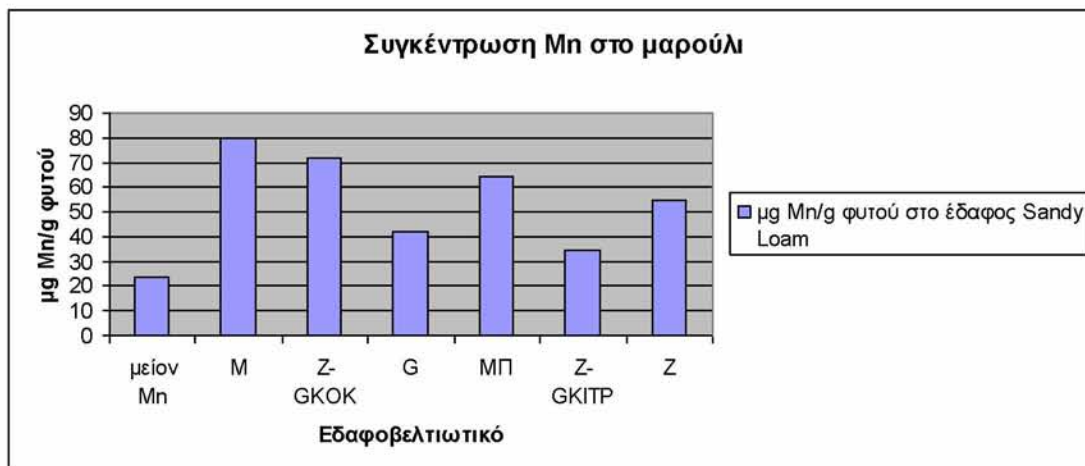


Διάγραμμα 32: Η συγκέντρωση του μαγγανίου στο φυτικό τμήμα του μαρουλιού σε συνάρτηση με τα διάφορα εδαφοβελτιωτικά στο έδαφος Clay Loam.



Διάγραμμα 33: Η συγκέντρωση του μαγγανίου στο φυτικό τμήμα του μαρουλιού σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά που χρησιμοποιήσαμε στο έδαφος Loamy Sand

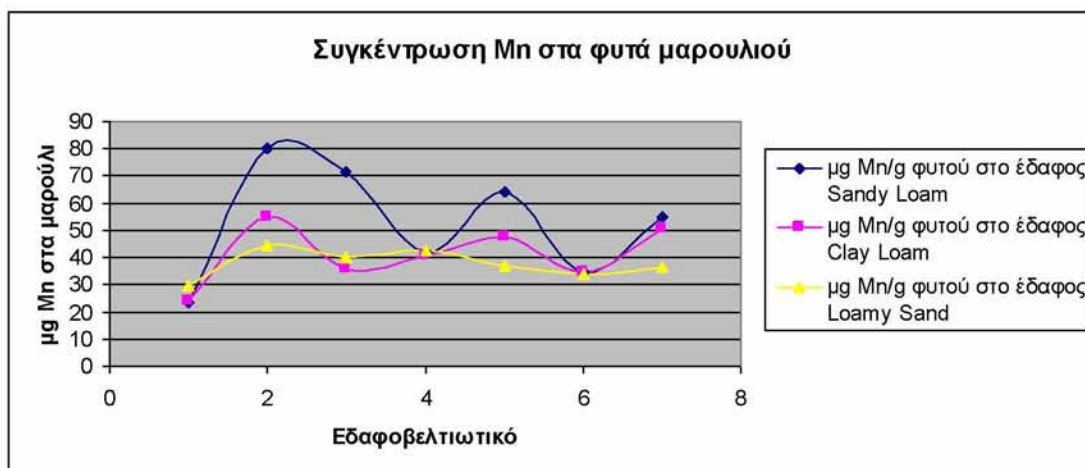
Στο έδαφος Loamy Sand την μικρότερη συγκέντρωση μαγγανίου εμφανίζουν τα γλαστράκια που περιέχουν μόνο το έδαφος και το μαρούλι ενώ την μεγαλύτερη συγκέντρωση μαγγανίου παρουσιάζει ο μάρτυρας που δεν περιέχει καθόλου εδαφοβελτιωτικό. Την καλύτερη προσρόφιση σε αυτό τον τύπο εδάφους έχουν το Z-G κλπ ο Ζεολιθος και ο Μπετονίτης με προσρόφιση 77,02%, 82,53% και 83,48% αντίστοιχα. Την χειρότερη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα εδαφοβελτιωτικά Z-G κοκ (91,01%) και ο Γκαιτίτης (95,62%).



Διάγραμμα 34: Η συγκέντρωση του μαγγανίου στο φυτικό τμήμα του μαρουλιού σε συνάρτηση με το έδαφος Sandy Loam.

Και τέλος στο έδαφος Sandy Loam παρατηρούμε σύμφωνα με το διάγραμμα 34 ότι τα εδαφοβελτιωτικά με την μικρότερη συγκέντρωση μαγγανίου στο φυτικό τμήμα είναι το Z-G κίτρ (43,11%) και το G (52,33%). Ενώ το Z-G κοκ (89,45%) φαίνεται να έχει την μικρότερη προσρόφιση μαγγανίου με αποτέλεσμα να έχουμε αυξημένες συγκεντρώσεις μαγγανίου στο φυτικό μέρος του μαρουλιού.





Διάγραμμα 35: Η συγκέντρωση του μαγγανίου στο υπέργειο τμήμα του μαρουλιού σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά (1.-Μη, 2.Μάρτυρας ,3.Z-Gκοκ, 4.Γκαιίτης, 5.Μπετονίτης , 6.Z-G κίτρ, 7.ζεόλιθος) και στα τρία εδάφη.

Από το διάγραμμα 35 υψηλότερη συγκέντρωση μαγγανίου στο υπέργειο τμήμα του φυτού μαρουλιού παρατηρείται σ' αυτά τα φυτά που καλλιεργήθηκαν στο έδαφος Sandy Loam και δεν χρησιμοποιήθηκε εδαφοβελτιωτικό και ακολουθούν με φθίνουσα αυτά που καλλιεργήθηκαν στο έδαφος Sandy Loam και περιείχαν Z-Gκοκ, ΜΠ, Z, G, Z-Gκιτρ. Στα φυτά που καλλιεργήθηκαν στο έδαφος Clay Loam παρατηρείται μικρότερη συγκέντρωση μαγγανίου από ότι σ' αυτά που καλλιεργήθηκαν στο έδαφος Sandy Loam ενώ η μικρότερη και σχεδόν η ίδια προσρόφηση παρατηρείται στα φυτά που καλλιεργήθηκαν στο έδαφος Clay Loam και περιείχαν τα εδαφοβελτιωτικά Z-Gκοκ και Z-Gκιτρ. Στα φυτά που καλλιεργήθηκαν στο έδαφος Loamy Sand παρατηρείται η μικρότερη προσρόφηση σε σύγκριση με τα άλλα δύο εδάφη, ενώ η μικρότερη συγκέντρωση παρατηρείται στο φυτό που καλλιεργήθηκε στο έδαφος Loam Sandy και περιείχε ως εδαφοβελτιωτικό Z-Gκιτρ. Επομένως το εδαφοβελτιωτικό Z-Gκιτρ συμπεριφέρεται το ίδιο και στα τρία εδάφη και παρουσιάζει την μεγαλύτερη προσροφητικότητα έναντι των 5 εδαφοβελτιωτικών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη. Επίσης ο γκαιίτης παρουσιάζει την ίδια προσροφητική ικανότητα έναντι και των τριών εδαφών που χρησιμοποιήθηκαν.

Εδαφοβελτιωτικό	Τύπος εδάφους	Ποσοστό(%) του αρχικού (1000mg) Mn σε συνάρτηση με τον μάρτυρα που κατακρατήθηκε από το εδαφοβελτιωτικό
Z-Γκοκ	Clay Loam	39,76
	Sandy Loam	10,55
	Loamy Sand	8,99
Γκαιτίτης	Clay Loam	25,68
	Sandy Loam	47,67
	Loamy Sand	4,38
Μπετονίτης	Clay Loam	12,83
	Sandy Loam	19,72
	Loamy Sand	16,52
Z-G κιτρ	Clay Loam	37,05
	Sandy Loam	56,89
	Loamy Sandy	22,98
Ζεόλιθος	Clay Loam	7,38
	Sandy Loam	31,51
	Loamy Sand	17,47

Πίνακας 5: Το ποσοστό του αρχικού μαγγανίου σε σχέση με τον μάρτυρα που κατακρατήθηκε από το εδαφοβελτιωτικό στους τρεις τύπους εδαφών που μελετήθηκαν.

Από τον πίνακα 5 το εδαφοβελτιωτικό Z-G κίτρ παρουσιάζει την μεγαλύτερη προσρόφηση ανεξάρτητα το τύπο του εδάφους και συμπεριφέρεται εξίσου καλά τόσο στο εργαστήριο όσο και στο θερμοκήπιο (παρουσιάζουν ικανοποιητικό ύψος, βάρος φύλλων, βάρος και μήκος ρίζας). Στην συνέχεια ακολουθεί ο ζεόλιθος και ο γκαιτίτης αλλά συμπεριφέρεται ικανοποιητικά μόνο στο έδαφος Sandy Loam (ψηλότερα φυτά). Το εδαφοβελτιωτικό Z-G κοκ ενώ στο εργαστήριο δεν παρουσίαζε ιδιαίτερο ενδιαφέρον στο θερμοκήπιο με το φυτό φαίνεται να προσροφά μια ικανοποιητική ποσότητα μαγγανίου αλλά μόνο στο έδαφος Clay Loam Αυτό εξηγείται και από το γεγονός ότι το έδαφος Clay Loam περιέχει υψηλή περιεκτικότητα σε άργιλο. Η άργιλος είναι αρνητικά φορτισμένη, άρα προσροφά κατιόντα μαγγανίου. Επομένως, όσο μεγαλύτερη ποσότητα εδάφους χρησιμοποιείται (στο θερμοκήπιο χρησιμοποιείται 1Kg εδάφους σε αντίθεση με το εργαστήριο που χρησιμοποιούνται 20g εδάφους) τόσο μεγαλύτερο είναι και το ποσό της αργίλου και το αρνητικό φορτίο που υπάρχει στην επιφάνεια του εδάφους. Συνεπώς, παρατηρείται αύξηση της προσρόφησης των κατιόντων μαγγανίου.



### 9.3.2 Ύψος φυτών

Εδαφοβελτιωτικό	Τύπος εδάφους	Ύψος φυτών
Μάρτυρας	Clay Loam	10
	Sandy Loam	7,5
	Loamy Sand	8,5
Ζεόλιθος	Clay Loam	9,5
	Sandy Loam	7,5
	Loamy Sand	7,5
Μπετονίτης	Clay Loam	7
	Sandy Loam	7,5
	Loamy Sand	8
Γκαιτίτης	Clay Loam	10
	Sandy Loam	8,5
	Loamy Sand	7,8
Z-G κίτρ	Clay Loam	8,5
	Sandy Loam	8,5
	Loamy Sand	9
-Mn <sup>2</sup>	Clay Loam	7,5
	Sandy Loam	7
	Loamy Sand	8
Z-G κοκ	Clay Loam	7,5
	Sandy Loam	9
	Loamy Sand	8,8

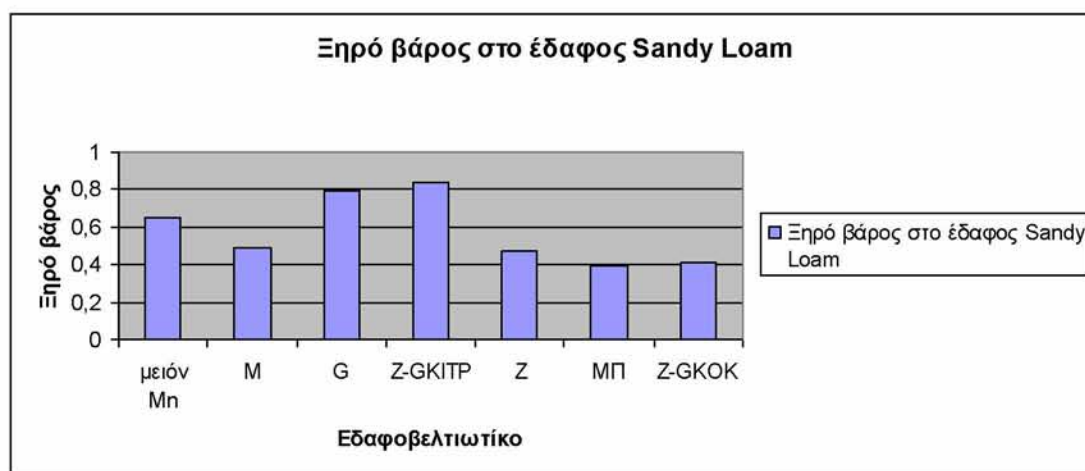
Πίνακας 6: Το ύψος των φυτών σε σχέση με το εδαφοβελτιωτικό και τον τύπο εδάφους.

Από τον πίνακα 6 φαίνεται ότι τα φυτά με το μεγαλύτερο ύψος είναι τα φυτά που καλλιεργήθηκαν στο έδαφος Clay Loam και δεν περιείχε καθόλου εδαφοβελτιωτικό και ακολουθούν τα φυτά των οποίων το έδαφος περιέχει G ενώ τα φυτά με το χαμηλότερο ύψος είναι αυτά των οποίων το έδαφος περιείχε μπετονίτη. Το αντίθετο ως προς το ύψος παρατηρείται στα φυτά που καλλιεργήθηκαν σε έδαφος Sandy Loam όπου τα φυτά με το μεγαλύτερο ύψος είναι τα φυτά των οποίων το έδαφος περιείχε Z-Γκοκ και γκαιίτη.

Τέλος στα φυτά που καλλιεργήθηκαν στο έδαφος Loamy Sand και περιέχουν τα εδαφοβελτιωτικά Z-G κίτρ. και Z-G κοκ. είναι τα φυτά με το μεγαλύτερο ύψος.

Αυτό που παρατηρούμε είναι ότι ο γκαιίτης εμφανίζει τα φυτά με το μεγαλύτερο ύψος και στα δυο εδάφη και στο Glay Loam και στο Sandy Loam και αυτό αποδεικνύει ότι ο γκαιίτης δεσμεύει ισχυρά το μαγγάνιο και δεν επιτρέπει στα φυτά να παρουσιάζουν προβλήματα τοξικότητας και επομένως μεγαλώνουν φυσιολογικά.

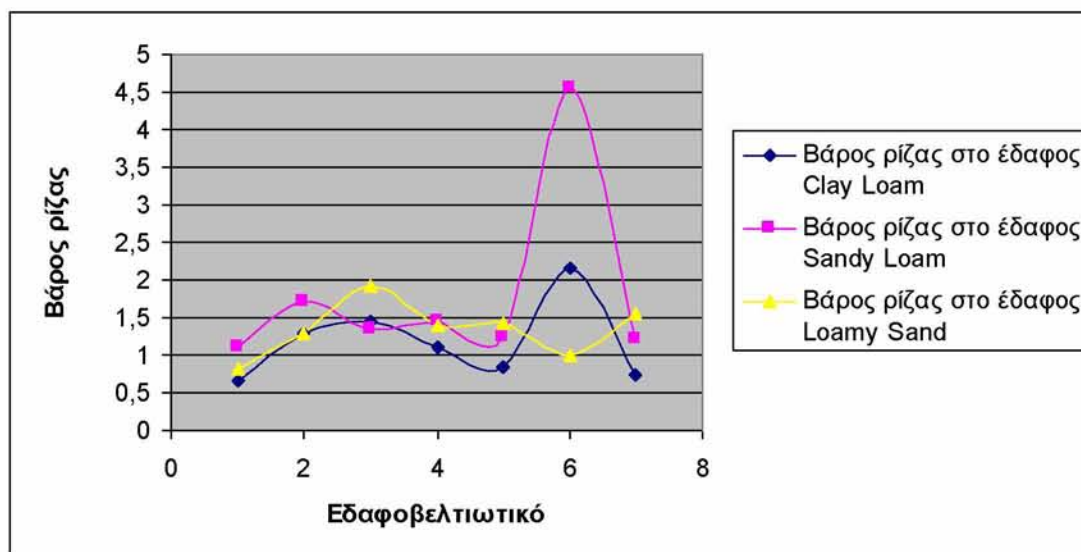
### 9.3.3 Ξηρό βάρος



Διάγραμμα 36: Το ξηρό βάρος των μαρουλιών σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά.

Το ξηρό βάρος του φυτού όπως φαίνεται από το διάγραμμα 36 παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές στα φυτά που είχε προστεθεί ως εδαφοβελτιωτικό ο γκαϊτίτης και ο Ζ-Γκιτρ. Ενώ ο μάρτυρας εμφανίζεται να έχει το μικρότερο βάρος λόγω περίσσειας μαγγανίου που υπάρχει στα φύλλα του μαρουλιού που οφείλεται στην έλλειψη εδαφοβελτιωτικού στο χώμα.

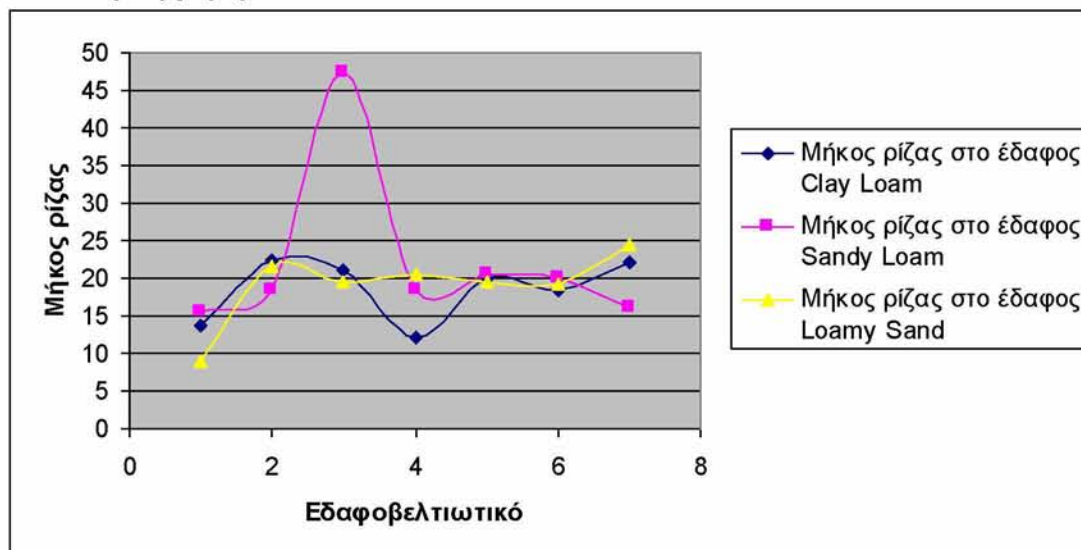
### 9.3.4 Βάρος ρίζας



Διάγραμμα 37: Το βάρος της ρίζας ανάλογα με τον τύπο εδάφους (έδαφος A =Clay Loam, έδαφος X=Sandy Loam και έδαφος X=Loamy Sand) και εδαφοβελτιωτικά (1.Μάρτυρας, 2.Ζεόλιθος, 3.Μπετονίτης, 4.Γκαϊτίτης, 5.Ζ-Γκιτρ, 6.-Μn, 7.Ζ-Γκοκ).

Από το παραπάνω διάγραμμα 37 συγκρίνοντας τους μέσους όρους του βάρους ρίζας προκύπτει ότι το μεγαλύτερο βάρος ρίζας εμφανίζεται στο φυτό που δεν έχει προστεθεί καθόλου μαγγάνιο και στο έδαφος Clay Loam και στο έδαφος Sandy Loam. Επίσης μεγάλο βάρος ρίζας εμφανίζει το φυτό μπετονίτης στο έδαφος Clay Loam και Loamy Sand. Άρα ως προς το βάρος ρίζας την καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζει το έδαφος Sandy Loam ενώ τα άλλα δύο εδάφη παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά.

### 9.3.5 Μήκος ρίζας



Διάγραμμα 38: Το μήκος της ρίζας ανάλογα με τον τύπο εδάφους (έδαφος A =Clay Loam, έδαφος X=Sandy Loam και έδαφος X=Loamy Sand) και τα εδαφοβελτιωτικά (1.Μάρτυρας, 2.Ζεόλιθος, 3.Μπετονίτης, 4.Γκαιτίτης, 5.Z-Gκιτρ, 6.-Μη, 7.Z-Gκοκ).

Συμφωνά με το διάγραμμα 38, συγκρίνοντας τους μέσους όρους του μήκους ρίζας και στους τρεις τύπους εδαφών παρατηρούμε ότι και τα τρία εδάφη συμπεριφέρονται περίπου το ίδιο με μερικές παρεκκλίσεις όπως ο μπετονίτης στο έδαφος Sandy Loam και ο γκαιτίτης στο έδαφος Clay Loam. Επίσης το μεγαλύτερο μήκος ρίζας εμφανίζει το φυτό και στα 2 εδάφη Clay Loam και Loam Sandy στα οποία έχει προστεθεί μπετονίτης και Z-G κιτρ αντίστοιχα. Αντίθετα στο έδαφος Loam Sandy στο οποίο έχουν προστεθεί τα εδαφοβελτιωτικά Z-G κοκ, ζεόλιθος και γκαιτίτης έχουν το μεγαλύτερο μήκος ρίζας.

## 10. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τη μελέτη προσρόφησης Mn από τα εδαφοβελτιωτικά μας, Ζεόλιθο, Γκαιτίτη, Σύστημα I(Z-G-R), Σύστημα II (Z-G-Y), όταν η αρχική συγκέντρωση Mn στο διάλυμα κυμαίνεται από 1,6-8  $\mu\text{g Mn/ml}$  προκύπτει ότι :

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

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

Από τη μελέτη της προσρόφησης του Μn από τα εδαφοβελτιωτικά Z-Γκοκ, Z-Γκιτρ, ζεόλιθο, γκαιτίτη και μπεντονίτη σε τρία διαφορετικά εδάφη Clay Loam pH=8,0 , Sandy Loam pH=8,0, Loamy Sand pH=8,8 στα πειραματικά μας δεδομένα προέκυψαν τα κάτωθι:

- Και στους τρεις τύπους των εδαφών Clay Loam, Sandy Loam και Loam Sand και στα εδαφοβελτιωτικά Z-G κοκ, G και Z παρατηρούμε ότι η προσρόφηση του μαγγανίου ανά g εδάφους μειώνεται με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 2 g σε 4 g, από 4 g σε 10 g και από 10 g σε 20 g ενώ δεν ισχύει για τον μπεντονίτη και το Z-G κιτρ. Στα συγκεκριμένα εδαφοβελτιωτικά η καλύτερη προσρόφηση μαγγανίου παρατηρείται στη αναλογία εδάφους – εδαφοβελτιωτικού 100/1 για τον μπεντονίτη και το 50/1 για το Z-G κιτρ.
- Η καλύτερη προσρόφηση των ιόντων μαγγανίου από το εδαφοβελτιωτικό Z-G κοκ εμφανίζεται στο έδαφος Loamy Sand με τα εδάφη Sandy Loam και Clay Loam να ακολουθούν.
- Η καλύτερη προσρόφηση ιόντων μαγγανίου από το εδαφοβελτιωτικό Z-Γκιτρ εμφανίζεται στο έδαφος Clay Loam με τα εδάφη Sandy Loam και Loamy Sand να ακολουθούν.
- Η καλύτερη προσρόφηση ιόντων μαγγανίου από το εδαφοβελτιωτικό ζεόλιθο εμφανίζεται στα εδάφη Loamy Sand με τα εδάφη Sandy Loam και Clay Loam να ακολουθούν.
- Η καλύτερη προσρόφηση ιόντων μαγγανίου από το εδαφοβελτιωτικό γκαιτίτη εμφανίζεται στο έδαφος Clay Loam με τα εδάφη και Sandy Loam να ακολουθούν.
- Η καλύτερη προσρόφηση των ιόντων μαγγανίου από το εδαφοβελτιωτικό μπεντονίτη εμφανίζεται στο έδαφος Clay Loam με το έδαφος Loamy Sand να ακολουθεί.
- Το εδαφοβελτιωτικό Z-G κιτρ έχει την μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα και δεν επηρεάζεται η κατακράτηση του μαγγανίου από τον τύπο του εδάφους, ακολουθεί ο Ζεόλιθος ο οποίος συμπεριφέρεται καλύτερα στα εδάφη Loam Sandy και ο γκαιτίτης που συμπεριφέρεται περίπου το ίδιο ανεξάρτητα από το τύπο του εδάφους.

Από τη μελέτη των ποσοτήτων του μαγγανίου που μετρήθηκαν στο φυτικό τμήμα του φυτού μαρουλιού που καλλιεργήθηκε στους τρεις τύπους εδάφους (Clay Loam pH=8,0 , Sandy Loam pH=8,0 και Loamy Sand pH=8,8), που περιέχουν τα εδαφοβελτιωτικά που μελετήσαμε προέκυψαν τα κάτωθι:

1. Στα φυτά μάρτυρες σε σχέση με τα υπόλοιπα φυτά παρατηρήθηκε μία αύξηση της συγκέντρωσης του μαγγανίου στο φυτό λόγω της μη χρησιμοποίησης των εδαφοβελτιωτικών στα εδάφη που αναπτύχθηκαν.
2. Στο φυτό που καλλιεργήθηκε στο έδαφος Clay Loam, η μικρότερη προσρόφιση Mn παρατηρείται στο φυτό με το εδαφοβελτιωτικό Z (92,62% σε σχέση με το φυτό μάρτυρα) ακολουθούν τα φυτά με το εδαφοβελτιωτικά μπεντονίτη (87,17%) και γκαιτίτη (74,32%).
3. Στο φυτό που καλλιεργήθηκε στο έδαφος Sandy Loam η μικρότερη προσρόφιση Mn παρατηρείται στο φυτό που καλλιεργήθηκε στο έδαφος και περιείχε το εδαφοβελτιωτικό Z-Gκοκ (89,45% του προστιθέμενου Mn) ακολουθούν τα φυτά των οποίων το έδαφος περιείχε τα εδαφοβελτιωτικά μπετονίτης (80,27%) και ζεόλιθο (68,49%).
4. Στο φυτό που καλλιεργήθηκε στο έδαφος Loamy Sand η μικρότερη προσρόφιση Mn παρατηρείται στο φυτό με το εδαφοβελτιωτικό γκαιτίτη (95,62%) και ακολουθούν τα φυτά με τα εδαφοβελτιωτικά Z-G κοκ (91,01% του φυτού μάρτυρα) μπετονίτη (83,48%)

Από τη μελέτη των ποσοτήτων του μαγγανίου που προσροφήθηκαν ανά g εδαφοβελτιωτικού (Z-Γκοκ, Z-Γκιτρ, ζεόλιθο, γκαιτίτη και μπεντονίτη) που προστέθηκαν σε κάθε ένα από τους τρεις τύπους εδάφους και στα οποία καλλιεργήθηκε φυτό μαρούλι προέκυψαν τα ακόλουθα:

1. Στο έδαφος Clay Loam το εδαφοβελτιωτικό Z-Γκιτρ εμφανίζει την καλύτερη προσρόφηση (60,24%), με το Z-Γκοκ (62,95%) να ακολουθεί εμφανίζοντας μικρότερη τιμή προσρόφησης του μαγγανίου.
2. Στο έδαφος Sandy Loam το εδαφοβελτιωτικό Z-Γκιτρ (43,11%) εμφανίζει την καλύτερη προσρόφηση, με το γκαιτίτη, να ακολουθεί εμφανίζοντας μικρότερες τιμές προσρόφησης μαγγανίου.
3. Στο έδαφος Loamy Sand το εδαφοβελτιωτικό Z-G κιτρ (77,02%) εμφανίζει την καλύτερη προσρόφηση με το ζεόλιθο (82,53%) να ακολουθεί εμφανίζοντας μικρότερες τιμές προσρόφησης μαγγανίου.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι τα εδαφοβελτιωτικά Z-Γκιτρ, Z-Γκοκ, γκαιτίτης, ζεόλιθος έχουν την ικανότητα να προσλαμβάνουν σχετικά υψηλές ποσότητες μαγγανίου και χρήζουν περισσότερης μελέτης ως τυχόν προσροφητικά εδαφών επιβαρυμένων με μαγγάνιο

Το εδαφοβελτιωτικό Z-G κιτρ παρουσιάζει την μεγαλύτερη προσρόφηση ανεξάρτητα το τύπο του εδάφους και συμπεριφέρεται εξίσου καλά τόσο στο εργαστήριο όσο και στο θερμοκήπιο (παρουσιάζουν ικανοποιητικό ύψος, βάρος φύλλων, βάρος και μήκος ρίζας). Στην συνέχεια ακολουθεί ο ζεόλιθος και ο γκαιτίτης αλλά συμπεριφέρεται ικανοποιητικά μόνο στο έδαφος Sandy Loam (ψηλότερα φυτά). Το εδαφοβελτιωτικό Z-G κοκ ενώ στο εργαστήριο δεν παρουσίαζε ιδιαίτερο ενδιαφέρον στο θερμοκήπιο με το φυτό φαίνεται να προσροφά μια ικανοποιητική ποσότητα μαγγανίου αλλά μόνο στο έδαφος Glay Loam Αυτό εξηγείται και από το γεγονός ότι το έδαφος Clay Loam περιέχει υψηλή περιεκτικότητα σε άργιλο. Η άργιλος είναι αρνητικά φορτισμένη, άρα προσροφά κατιόντα μαγγανίου. Επομένως, όσο μεγαλύτερη ποσότητα εδάφους χρησιμοποιείται (στο θερμοκήπιο χρησιμοποιείται 1kg εδάφους σε αντίθεση με το εργαστήριο που χρησιμοποιούνται 20g εδάφους) τόσο μεγαλύτερο είναι και το ποσό της αργίλου και το αρνητικό φορτίο που υπάρχει στην επιφάνεια του εδάφους. Συνεπώς, παρατηρείται αύξηση της προσρόφησης των κατιόντων μαγγανίου.



## 11. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 1. Προσρόφηση των ιόντων μαγγανίου από το εδαφοβελτιωτικό ζεόλιθο-γκαιίτη κόκκινο

Έδαφος	Εδαφοβελτιωτικό	Αρχική ποσότητα $\mu\text{gMn/ml}$ ( $C_0$ )	$\mu\text{g Mn}$ ανά $\text{g}$ εδάφους που προσροφήθηκαν ( $X_1$ )	$\mu.ο \mu\text{g Mn}$ ανά $\text{g}$ εδαφοβελτιωτικού που προσροφήθηκαν ( $X_2$ )
Clay Loam	Z-Γκοκ	590	59,535	141127
Sandy Loam	Z-Γκοκ	590	29,5175	141586
Loamy Sand	Z-Γκοκ	590	14,68	141694

Πίνακας 2. Προσρόφιση των ιόντων μαγγανίου από το εδαφοβελτιωτικό γκαϊτίτη

Έδαφος	Εδαφο-βελτιωτικό	Αρχική ποσότητα $\mu\text{gMn/ml}$ ( $C_0$ )	$\mu\text{g Mn}$ ανά $\text{g}$ εδάφους που προσροφήθηκαν ( $X_1$ )	$\mu.\text{o}$ $\mu\text{g Mn}$ ανά $\text{g}$ εδαφοβελτιωτικού που προσροφήθηκαν ( $X_2$ )
Clay Loam	G	590	27,72563	141891,1
Sandy Loam	G	590	23,625	141775
Loamy Sand	G	590	-	-

Πίνακας 3. Προσρόφιση των ιόντων μαγγανίου από το εδαφοβελτιωτικό μπετονίτη

Έδαφος	Εδαφοβελτιωτικό	Αρχική ποσότητα $\mu\text{gMn/ml}$ ( $C_0$ )	$\mu\text{g Mn}$ ανά $\text{g}$ εδάφους που προσροφήθηκαν ( $X_1$ )	$\mu.ο \mu\text{g Mn}$ ανά $\text{g}$ εδαφοβελτιωτικού που προσροφήθηκαν ( $X_2$ )
Clay Loam	ΜΠ	590	23,6325	141910
Sandy Loam	ΜΠ	590	34,07	-
Loamy Sand	ΜΠ	590	48,3775	140851,6

Πίνακας 4. Προσρόφιση των ιόντων μαγγανίου από το εδαφοβελτιωτικό ζεόλιθο

Έδαφος	Εδαφοβελτιωτικό	Αρχική ποσότητα $\mu\text{gMn/ml}$ ( $C_0$ )	$\mu\text{g Mn}$ ανά $\text{g}$ εδάφους που προσροφήθηκαν ( $X_1$ )	$\mu.ο \mu\text{g Mn}$ ανά $\text{g}$ εδαφοβελτιωτικού που προσροφήθηκαν ( $X_2$ )
Clay Loam	Ζεόλιθος	590	85,817	141907,3
Sandy Loam	Ζεόλιθος	590	18,2325	141899,2
Loamy Sand	Ζεόλιθος	590	8,4675	142174,6

Πίνακας 5. Προσρόφιση των ιόντων μαγγανίου από το εδαφοβελτιωτικό Z-Gκιτρ

Έδαφος	Εδαφο-βελτιωτικό	Αρχική ποσότητα $\mu\text{gMn/ml}$ (C <sub>0</sub> )	$\mu\text{g Mn}$ ανά g εδάφους που προσροφήθηκαν (X <sub>1</sub> )	μ.ο $\mu\text{g Mn}$ ανά g εδαφοβελτιωτικού που προσροφήθηκαν (X <sub>2</sub> )
Clay Loam	Z-G κίτρ	590	17,6175	142404,1
Sandy Loam	Z-Gκιτρ	590	19,6075	141945,1
Loamy Sand	Z-G κίτρ	590	6,545	141934,3

Πίνακας 6. Ξηρό βάρος (g) των φυτών του μαρουλιού στους τρεις τύπους των εδαφών

A/A	Μεταχείριση	Έδαφος	Εδαφοβελτιωτικό	Είδος
ΔΕΙΓΜΑ	mg Mn/kg εδάφους	1 kg	0,2g	Ξηρό βάρος μαρουλιού
1	1000	Clay Loam	Z-Γκοκ	1,04
2		Sandy Loam		0,41
3		Loamy Sand		2,02
4		Clay Loam	Z-Γκιτρ	0,84
5		Sandy Loam		0,84
6		Loamy Sand		1,75
7		Clay Loam	G	1,16
8		Sandy Loam		0,79
9		Loamy Sand		1,80
10		Clay Loam	ΜΑΡΤΥΡΑΣ	0,64
11		Sandy Loam		0,49
12		Loamy Sand		1,56
13		Clay Loam	Z	0,86
14		Sandy Loam		0,47
15		Loamy Sand		1,80
16		Clay Loam	ΜΠΙΕΝΤΟΝΙΤΗΣ	0,68
17		Sandy Loam		0,39
18		Loamy Sand		1,36
19		Clay Loam	Μειόν Mn	1,07
20		Sandy Loam		0,65
21		Loamy Sand		1,07

Πίνακας 7. Συγκέντρωση του μαγγανίου στα φυτά του μαρουλιού στους τρεις τύπους των εδαφών

A/A ΔΕΙΓΜΑ	Μεταχείριση mg Mn/kg εδάφους	Έδαφος 1 kg	Εδαφοβελτιωτικό 0,2g	μg Mn/g φυτού
1	1000	Clay Loam	Z-Γκοκ	35,92
2		Sandy Loam		71,60
3		Loamy Sand		40,33
4		Clay Loam	Z-Γκιτρ	34,40
5		Sandy Loam		34,51
6		Loamy Sand		34,13
7		Clay Loam	G	40,61
8		Sandy Loam		41,89
9		Loamy Sand		42,37
10		Clay Loam	Z	50,61
11		Sandy Loam		54,82
12		Loamy Sand		36,57
13		Clay Loam	ΜΠΕΤΟΝΙΤΗΣ	47,69
14		Sandy Loam		64,25
15		Loamy Sand		36,99
16		Clay Loam	ΜΑΡΤΥΡΑΣ	54,64
17		Sandy Loam		80,04
18		Loamy Sand		44,31
19		Clay Loam	-Mn	24,00
20		Sandy Loam		23,43
21		Loamy Sand		29,75



## 12. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Κοσιάρης Γ., 1991. Τα ορυκτά των φυσικών ζεόλιθων και προστασία του περιβάλλοντος. Ξάνθη Ι.Γ.Μ.Ε. 5p..
2. Μήτσιος, Ι., 2004. Γονιμότητα εδαφών. Θρεπτικά στοιχεία φυτών (μακροθρεπτικά, μικροθρεπτικά) και βαρέα μέταλλα. Μέθοδοι και Εφαρμογές. Εκδόσεις Zymel, Αθήνα.
3. Χατζηστάθης, Χ., Αλιφραγκής, Δ., 2004. Επίδραση της ασβέστωσης των εδαφών στη μείωση της τοξικότητας Cu, Mn σε φυτείες λεύκης, ακακίας. Καρυδιάς και ευκαλύπτου. 10<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Εδαφολογικό Συνέδριο, Βόλος.
4. Χρίστου Μ. Ολυμπίου, 2001 .Η τεχνική της καλλιέργειας των κηπευτικών στα θερμοκήπια.
5. Barcan, V., 2002. Leaching of nickel and copper from soil contaminated by metallurgical dust. *Environmental International* 28: 63-68.
6. Bhogal, A., Nicholson, F.A., Chambers, B.J., Shepherd, M.A., 2003. Effects past sewage sludge additions on heavy metal availability in light textured soils: Implications for crop yields and metal uptake. *Environmental pollution* 12: 413-423.
7. Brun, L.A., Mailet, J., Hinsinger, P., Pepin, M., 2001. Evaluation of copper availability to plants in copper contaminated vineyard soils. *Environmental pollution* 111: 293-302.
8. California Earth Minerals Corp., 2003. California Earth Minerals, [www.calearthminerals.com](http://www.calearthminerals.com), 4p..
9. Deluisa, A., Giandon, P., Aichner, M., Bortolami, P., Bruna, L., Lupetti, A., Nardelli, F., Stringari, G., 1996. Copper pollution in Italian vineyard soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 27: 1537-1548.
10. Dyer A., 1984. Uses of natural zeolites. *Chemistry and Industry*, 7: 241-245.



11. Gottardi G., 1985. Natural zeolites. *Chemistry and Industry*, 7: 241-245.
12. Herries - Rees K., 1992. Minerals in detergents. Forever blowing bubbles. *Ind. Miner.*, 11, 37-49.
13. Kuzvart M., 1984. *Industrial Minerals and Rocks. Developments in Economic Geology*. Elsevier. Amsterdam, 454 p.
14. Kunito, T., Saeki, K., Goto, S., Hayashi, H., Oyaizu, H., Matsumoto, S., 2001. Copper and Zinc fractions affecting microorganisms in long-term sludge-amended soils. *Bioresourse Technology* 79: 135-146.
15. Merry, R.H., Tiller, K.G., Alston, A.M., 1983. Accumulation of copper, lead and arsenic in some Australian orchard soils. *Aust. J. Soil Res.* 21 : 549-561.
16. Mitchell and Soga, 2005. *Fundamentals of Soil Behavior*. 3<sup>rd</sup> Ed..
17. McGrath, S.P., Chaudri, A.M., Giller, K.E., 1995. Long-term effects of metals in sewage sludge on soils, microorganisms and plants. *Journal of Industrial Microbiology* 14: 94-243.
18. Willis M., 2002. From the horse's mouth. *Ind. Miner.*, 11, 34-39.
19. <http://www.isocon.gr/showprod.php?id=45>.
20. <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CE%B1%CF%81%CE%BF%CF%8D%CE%BB%CE%B9>.
21. <http://kekbio.spaces.live.com/blog/cns!1441173D2FA44B10!325.entry>).
22. <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CE%B1%CF%81%CE%BF%CF%8D%CE%BB%CE%B9>.
23. <http://www.tovima.gr/default.asp?pid=2&ct=33&artId=278211&dt=12/07/2009>.
24. <http://www.mindat.org>.