

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

Μεταπτυχιακό τμήμα: Γεωτεχνολογία και Περιβάλλον



Τίτλος

***Χρήση κλινοππιλόλιθου και παλυγορσκήτη ως εδαφοβελτιωτικά στην  
καλλιέργεια μαρουλιού***

Αλέξανδρος Μιχαήλ Μαθιουδάκης

Εξεταστική Επιτροπή: Καθ. Χρηστίδης Γεώργιος (επιβλέπων)

Δρ. Γεώργιος Ψαρράς Δντης Ερευνών ΕΛΓΟ Δήμητρα

Δρ. Κων/νος Τζεράκης Ερευνητής ΕΛΓΟ Δήμητρα

Χανιά, 2025

## Περιεχόμενα

Περίληψη.....	4
Πρόλογος.....	6
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή .....	7
1.1 Λίπανση και Βελτίωση Εδαφών .....	7
1.2 Συνθετικά ή Ανόργανα Λιπάσματα .....	8
1.3 Λιπάσματα Βραδείας Απελευθέρωσης .....	9
Κεφάλαιο 2: Απαιτήσεις της Καλλιέργειας Μαρουλιού .....	11
2.1 Μαρούλι (Lactuca Sativa) .....	11
2.2 Έδαφος.....	13
2.3 Άρδευση.....	14
2.4 Κλίμα.....	15
2.5 Θρεπτικά Συστατικά .....	15
2.5.1 Φώσφορος .....	15
2.5.2 Κάλιο .....	16
2.5.3 Μαγνήσιο .....	16
2.5.4 Ιχνοστοιχεία.....	17
Κεφάλαιο 3: Χαρακτηριστικά και Δομή Ορυκτών .....	18
3.1 Δομή και Χαρακτηριστικά Κλινοπτιλολίθου .....	18
3.2 Δομή και Χαρακτηριστικά Παλυγορσκήτη.....	21
Κεφάλαιο 4: Πειραματική Διαδικασία.....	24
4.1 Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD) .....	24
4.2 Χημική Ανάλυση (XRF).....	27
4.3 Προσδιορισμός Ιοντοανταλλακτικής Ικανότητας - CEC δειγμάτων .....	29
4.4 Προσδιορισμός pH – Αγωγιμότητας.....	31

4.5 Κοκκομετρική Ανάλυση .....	31
4.6 Πείραμα με στήλες - Λίπασμα .....	34
4.7 Αναλυτικές Μέθοδοι .....	37
4.7.1 Ανάλυση των δειγμάτων με το ICP-MS.....	37
4.7.2 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης.....	39
4.7.3 Μέτρηση φωσφόρου .....	40
Κεφάλαιο 5: Επεξεργασία Απουλεσμάτων .....	42
5.1 XRD- Ορυκτολογική ανάλυση .....	42
5.2 Χημική ανάλυση (ED XRF Analysis S2 Ranger AXS) .....	43
5.3 Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων - CEC.....	44
5.4 Αποτελέσματα κοκκομετρική ανάλυσης .....	45
5.5 Αποτελέσματα ICP Πειραμάτων Στηλών και Ατομικής Απορρόφησης στη Μέτρηση Φωσφόρου .....	46
5.5.1 Αποτελέσματα Μαγνησίου - Πειραμάτων Στηλών .....	46
5.5.2 Αποτελέσματα Καλίου – Πειράματα στηλών .....	48
5.5.3 Αποτελέσματα Φωσφόρου– Πειράματα στηλών .....	50
5.5.4 Αποτελέσματα Χαλκού – Πειράματα Στηλών .....	52
5.5.5 Αποτελέσματα Ψευδαργύρου – Πειράματα Στηλών .....	53
5.6 Αποτελέσματα Ατομικής Απορρόφησης στα Πειράματα με Μαρούλια .....	55
5.6.1 Αποτελέσματα Μαγνησίου - Πειράματα με Μαρούλι .....	55
5.6.3 Αποτελέσματα Καλίου - Πειράματα με Μαρούλι.....	57
5.6.4 Αποτελέσματα Φωσφόρου - Πειράματα με Μαρούλι.....	59
5.7 Επιφανειακές λήψεις μαρουλιών .....	61
Κεφάλαιο 6 : Συμπεράσματα.....	66

## Περίληψη

Η γνώση των παραμέτρων της ορθολογικής λίπανσης οδηγεί σε αύξηση της παραγωγής, βελτίωση της ποιότητας των προϊόντων, μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, μείωση του κόστους παραγωγής και ικανοποίηση της παγκόσμιας ζήτησης τροφίμων.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, χρησιμοποιήθηκαν δύο ορυκτά, κλινοπτιλόλιθος και παλυγορσκήτης, σε δύο συγκεντρώσεις σε έδαφος, τα οποία σε συνδυασμό με χημικό λίπασμα στοχεύουν στη δημιουργία λιπασμάτων αργής αποδέσμευσης θρεπτικών συστατικών. Τα λιπάσματα αργής αποδέσμευσης επιτρέπουν την απελευθέρωση (αποδέσμευση) των θρεπτικών στοιχείων, επιδιώκοντας την ελεγχόμενη απελευθέρωση των θρεπτικών συστατικών του εδάφους. Επιπλέον, παρέχουν θρεπτικές ουσίες στις ρίζες των φυτών για παρατεταμένο χρονικό διάστημα, με αποτέλεσμα να μειώνεται η πιθανότητα ρύπανσης των υδάτων μέσω της αποφυγής διαρροής θρεπτικών στοιχείων.

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτέλεση της παρούσας διατριβής είναι κλινοπτιλόλιθος (ζεόλιθος) της Thracian Zeolite®, παλυγορσκήτης της ΓΕΩΕΛΛΑΣ, έδαφος και υγρό λίπασμα από το Ινστιτούτο ΕΛΓΟ ΔΗΜΗΤΡΑ Χανίων. Στο αρχικό στάδιο, τα ορυκτά και το έδαφος λειοτριβήθηκαν σε μέγεθος κάτω των 63  $\mu\text{m}$ , ακολούθησε ορυκτολογική ανάλυση μέσω περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) και χημική ανάλυση με φασματομετρία ακτίνων-X φθορισμού (XRF). Επιπλέον, για τα ορυκτά και το έδαφος πραγματοποιήθηκε μέτρηση του pH, της αγωγιμότητας, κοκκομετρική ανάλυση μέσω υγρής κοσκίνης και κοκκομετρίας λείζερ, καθώς και μέτρηση της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων με τη συσκευή Kjeldahl στο εργαστήριο Γεωχημείας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Το επόμενο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας περιλάμβανε πειράματα στηλών, στις οποίες τοποθετήθηκαν πέντε διαφορετικά δείγματα: έδαφος, έδαφος με 5 g παλυγορσκήτη, έδαφος με 2,5 g παλυγορσκήτη, έδαφος με 5 g ζεόλιθου και έδαφος με 2,5 g ζεόλιθου, από τα οποία διήλθε υγρό λίπασμα που είχε αραιωθεί με νερό από το δίκτυο του Νομού Χανίων. Η εν λόγω πειραματική διαδικασία προσομοίωσε τη λίπανση και το πότισμα σε καλλιέργεια μαρουλιού και διήρκεσε 14 ημέρες. Στο πείραμα με τα μαρούλια, που διήρκεσε 19 ημέρες, τοποθετήθηκαν σε γλάστρες πέντε διαφορετικά δείγματα: έδαφος, έδαφος με 123 g παλυγορσκήτη, έδαφος με 246 g παλυγορσκήτη, έδαφος με 123 g ζεόλιθο και έδαφος με 246 g ζεόλιθο, από τα οποία διήλθε αραιωμένο υγρό λίπασμα. Συλλέχθηκε φωτογραφικό υλικό και πραγματοποιήθηκαν επιφανειακές λήψεις των μαρουλιών, με σκοπό τον υπολογισμό της αύξησης της επιφάνειας των

φύλλων σε κάθε δείγμα. Μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων, προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις καλίου, μαγνησίου, φωσφόρου, χαλκού και ψευδαργύρου με φασματομέτρητα ατομικής απορρόφησης-AAS (φασματόμετρο Perkin Elmer Analyst 100), φασματοφωτόμετρητα απορρόφησης (φασματόμετρο Jenway 7315) και φασματοσκοπία εκπομπής με διέγερση πλάσματος (ICP-MS) (φασματόμετρο ICP-MS Agilent 7500cx), τα οποία ανήκουν στα εργαστήρια Γεωχημείας και Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών του Πολυτεχνείου Κρήτης, αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας, η χρήση ζεόλιθου και παλυγορσκήτη συμβάλλει στην κατακράτηση και αποδέσμευση θρεπτικών συστατικών. Η εφαρμογή 246 και 123 g παλυγορσκήτη, όπως αποδεικνύεται από τα πειράματα στηλών και τα πειράματα με μαρούλια, απελευθερώνει σημαντικές ποσότητες μαγνησίου από τη δομή του παλυγορσκήτη, γεγονός που πιθανόν καθιστά περιττή την προσθήκη μαγνησίου στο υγρό λίπασμα. Αντίθετα τα 246 και 123 g ζεόλιθου κατακρατούν ποσότητες μαγνησίου καθιστώντας διαθέσιμο στις ρίζες του μαρουλιού. Επιπλέον, τα 246 g ζεόλιθου συγκρατούν περισσότερο μαγνήσιο σε σύγκριση με τα 123 g. Τα 246 g ζεόλιθου συγκρατούν μεγαλύτερη ποσότητα καλίου σε σύγκριση με τις υπόλοιπες δοκιμές τόσο στα πειράματα με στήλες όσο και στα πειράματα με μαρούλια. Η αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού στο έδαφος, για τον ζεόλιθο και τον παλυγορσκήτη, οδηγεί σε αύξηση της κατακράτησης καλίου. Στο πείραμα με στήλες, τα ορυκτά απελευθερώνουν ποσότητες χαλκού και ψευδάργυρου, ενώ η κατακράτηση ψευδάργυρου παρατηρείται τις τελευταίες ημέρες μόνο για τα 246 g ζεόλιθου. Σύμφωνα με τα επιφανειακά δεδομένα ανάπτυξης, τα 246 g ζεόλιθου, τα 123 g ζεόλιθου και τα 123 g παλυγορσκήτη λειτουργούν ως εδαφοβελτιωτικά, ενώ τα 246 g παλυγορσκήτη ενδέχεται να αναστέλλουν την ανάπτυξη. Η ενίσχυση της συγκέντρωσης του ζεόλιθου στην καλλιέργεια μαρουλιού είναι λογική, καθώς λειτουργεί ως λίπασμα αργής αποδέσμευσης, συγκρατώντας σημαντικές ποσότητες θρεπτικών στοιχείων, όπως μαγνήσιο, κάλιο και φωσφόρο, για εκτενές χρονικό διάστημα, καθιστώντας τα διαθέσιμα στις ρίζες των φυτών.

## Πρόλογος

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Γεωχημείας της σχολής των Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης καθώς και στο ΕΛΓΟ ΔΗΜΗΤΡΑ Χανίων. Σκοπός της είναι η δημιουργία λιπασμάτων αργής αποδέσμευσης των θρεπτικών συστατικών σε εδάφη με τη χρήση αργιλικών ορυκτών και ζεολίθων.

Θα ήθελα να ξεκινήσω λέγοντας ένα μεγάλο ευχαριστώ στον καθηγητή κ. Γεώργιο Χρηστίδη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθώς και για τις πολύτιμες γνώσεις που μου χάρισε για την συγκεκριμένη διατριβή αλλά και καθ' όλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών σπουδών μου. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κ. Δέσποινα Πεντάρη για την καθοδήγηση, τις συμβουλές και τη βοήθεια που μου προσέφερε. Δεν θα μπορούσα να παραλείψω την κ. Παγώνα Μακρή, κ. Πάολα Ροτόντο, κ. Όλγα Παντελάκη, κ. Μαρία – Λιλιάνα Σαρού, κ. Γεώργιο Τριανταφύλλου, κ. Αντώνιο Στρατάκη για την υποστήριξη, την πολύ σημαντική βοήθεια και το ενδιαφέρον που έδειξαν για την εργασία μου. Επιπλέον, θα ήθελα να εκφράσω ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου και τους φίλους μου για την εμπύχωση και την πίστη τους σε μένα.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω το ΕΛΓΟ ΔΗΜΗΤΡΑ Χανίων για την ευγενή προσφορά του εδάφους, του λιπάσματος καθώς και εξοπλισμού και χώρου διεξαγωγής μέρους του πειράματός μου . Συγκεκριμένα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Γιώργο Ψαρρά Διευθυντή στο ΕΛΓΟ ΔΗΜΗΤΡΑ Χανίων για την καθοδήγηση την αποδοχή και την συμμετοχή του στη στην εξεταστική μου επιτροπή. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά, τον κ. Κωνσταντίνο Τζεράκη του ΕΛΓΟ ΔΗΜΗΤΡΑ για την πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχε σε οτιδήποτε χρειάστηκα όπως και την αποδοχή και την συμμετοχή του στην εξεταστική μου επιτροπή και την κ. Μαρία Βογιατζάκη για την βοήθεια και το ενδιαφέρον της .

## Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

### 1.1 Λίπανση και Βελτίωση Εδαφών

Η αναζήτηση εναλλακτικών λύσεων για την αύξηση της παραγωγής τροφίμων μέσω της βελτιστοποίησης της χρήσης γεωργικών πόρων, επιτρέποντας οικονομικά οφέλη για τους αγρότες και μειώνοντας τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις είναι σημαντική πρόκληση για την αγροτική οικονομία. Η χρήση εναλλακτικών υλικών στη γεωργία έχει αυξηθεί λόγω της ανάγκης ενίσχυσης των παραγωγικών συστημάτων με αυξανόμενη παραγωγικότητα και εξοικονόμηση κόστους (Santos et al, 2015).

Παρά το γεγονός ότι τα χημικά λιπάσματα, ως πηγή πολύτιμων θρεπτικών στοιχείων για τις αγροτικές καλλιέργειες, διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στην αύξηση των αποδόσεων, η χαμηλή αξιοποίηση από τα φυτά και η απώλεια ανόργανων στοιχείων πέραν της ριζόσφαιρας έχει προκαλέσει σοβαρά προβλήματα, όπως η ρύπανση των υδάτων και η συμπίεση του εδάφους. Ως εκ τούτου, υπάρχει επείγουσα ανάγκη για χρήση φιλικών προς το περιβάλλον λιπασμάτων που εξασφαλίζουν αποτελεσματική πρόσληψη θρεπτικών ουσιών και βελτιωμένη ποιότητα καλλιέργειας (Wang et al., 2020).

Οι φυσικοί ζεόλιθοι ιζηματογενούς προέλευσης θεωρούνται φιλικά προς το περιβάλλον λιπάσματα που χρησιμοποιούνται ευρέως στη γεωργία τόσο από μόνοι τους όσο και σε μίγματα ορυκτών και οργανικών λιπασμάτων. Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι νανοπορώδη ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά, από τα οποία μπορούν να παρασκευαστούν λιπάσματα παρατεταμένης δράσης, εμπλουτισμένα με μακρο- και μικροστοιχεία, με πρόσθεση ένυδρου διφωσφορικού αμμωνίου. Το παραγόμενο λίπασμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε προστατευμένους και ανοιχτούς χώρους (Tsintskaladze et al., 2016).

Με τη σειρά τους τα αργιλικά ορυκτά έχουν μελετηθεί ενδελεχώς ως προσροφητές, λόγω της αφθονίας τους, του χαμηλού κόστους, της μη τοξικότητας και της ικανότητας προσρόφησης, ιδιαίτερα των ρύπων (Lazaratou et al., 2021). Οι άργιλοι έχουν εφαρμοστεί αποτελεσματικά σε διάφορες εφαρμογές, όπως κολλοειδή συστήματα, προσροφητικά μέσα, πολφοί γεωτρήσεων, γεωργία κ.α. Έχουν επίσης αναγνωριστεί ως προσροφητές για βαρέα μέταλλα και άλλους ρύπους· και έχουν χαρακτηριστεί ως αποτελεσματικά μέσα για αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και νερών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα αργιλικά ορυκτά διαθέτουν μεγάλες επιφάνειες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την συγκράτηση κατιόντων και ανιόντων μέσω

ανταλλαγής, προσρόφησης ή και των δύο. Ένας άλλος λόγος για τον οποίο τα αργιλικά ορυκτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για σκοπούς περιβαλλοντικής αποκατάστασης είναι, επειδή είναι γενικά φθηνά, εύκολα στην εξόρυξη και μη τοξικά, γεγονός που τα καθιστά υλικά φιλικά προς το περιβάλλον (Ogunola and Olojede., 2020).

Ωστόσο η λίπανση των εδαφών συνιστά μια σύνθετη διαδικασία εφαρμογής λιπασμάτων, που αποσκοπεί στη ρύθμιση της γονιμότητας του εδάφους, ικανοποιώντας τις ανάγκες των φυτών, προάγοντας την αειφορία του εδάφους και προστατεύοντας το περιβάλλον. Παρόλα αυτά η υπερβολική συγκέντρωση θρεπτικών στοιχείων μπορεί να οδηγήσει στη μεταφορά τους σε υπόγεια και επιφανειακά ύδατα, προκαλώντας περιβαλλοντικά προβλήματα, και αύξηση των συγκεντρώσεων των χημικών ουσιών στα εδάφη και κατά συνέπεια επιπτώσεις στη δημόσια υγεία (Khan et al., 2018). Είναι επομένως απαραίτητο να γνωρίζουμε τα χαρακτηριστικά του εδάφους, τη γονιμότητά του, τις ανάγκες των καλλιεργειών σε θρεπτικά συστατικά και την αποτελεσματικότητα της χρήσης λιπασμάτων (Fernández et al., 2014).

Τα λιπάσματα βραδείας αποδέσμευσης προσφέρουν μια πολλά υποσχόμενη λύση για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων. Επιτρέπουν τον ακριβή έλεγχο της αποδέσμευσης των θρεπτικών ουσιών, βελτιώνοντας την αποτελεσματικότητα της λίπανσης και μειώνοντας τη ρύπανση του περιβάλλοντος. Τα ελεγχόμενα χαρακτηριστικά αποδέσμευσης των λιπασμάτων συμβάλλουν επίσης στην προώθηση της ανάπτυξης των φυτών και στη βελτίωση της ποιότητας των αγροτικών προϊόντων.

## 1.2 Συνθετικά ή Ανόργανα Λιπάσματα

Η Soil Science Society of America ορίζει το λίπασμα ως «οποιοδήποτε οργανικό ή ανόργανο υλικό φυσικής ή συνθετικής προέλευσης, εκτός από τα υλικά που βασίζονται στην άσβεστο, που προστίθεται στο έδαφος για την παροχή ενός ή περισσότερων φυτικών θρεπτικών συστατικών για την ανάπτυξη φυτών». Για την κανονική ανάπτυξη και εξέλιξή τους, τα φυτά απαιτούν 16 θεμελιώδη στοιχεία, εκ των οποίων τα 13 προέρχονται από το έδαφος. Το άζωτο (N), ο φώσφορος (P) και το κάλιο (K) κατατάσσονται ως θεμελιώδη θρεπτικά συστατικά, καθώς απαιτούνται σε αυξημένες ποσότητες (Hodges, 1995). Η αδιάκοπη και εντατική γεωργία προκαλεί οξεία έλλειψη αυτών των θρεπτικών συστατικών στο έδαφος. Επομένως, είναι απαραίτητη η τακτική βέλτιστη παροχή αυτών των θρεπτικών συστατικών για την αναπλήρωσή τους. Τα συνθετικά ανόργανα λιπάσματα προέρχονται από μη ζώσες πηγές και περιλαμβάνουν κυρίως τεχνητά λιπάσματα, τα οποία περιλαμβάνουν λιπάσματα πετρελαίου και εμπορικά λιπάσματα. Ωστόσο, υφίσταται μια σημαντική ομοιότητα μεταξύ των



τεχνητών και των φυσικών λιπασμάτων. Τα τεχνητά λιπάσματα παρουσιάζουν διαφορές σε πολλούς τομείς. Τα περισσότερα ανόργανα λιπάσματα διαλύονται εύκολα στο νερό και παρέχουν άμεσα διαθέσιμα θρεπτικά στοιχεία για τα φυτά. Όταν χρησιμοποιούνται ορθολογικά, αυτοί οι τύποι λιπασμάτων παρέχουν αποτελεσματικά τα αναγκαία θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη των φυτών και είναι ασφαλή για το περιβάλλον. Τα χημικά λιπάσματα, κυρίως τα λιπάσματα N, P και K, χρησιμοποιούνται συχνά από τους αγρότες στα γεωργικά εδάφη (Tripathi et al., 2020).

### 1.3 Λιπάσματα Βραδείας Αποδέσμευσης

Σε σύγκριση με τα συμβατικά και ταχείας αποδέσμευσης λιπάσματα όπως η ουρία, η νιτρικό αμμώνιο, το χλωριούχο κάλιο και το φωσφορικό αμμώνιο κ.λπ., τα λιπάσματα βραδείας αποδέσμευσης (SRFs) είναι αποτελεσματικά επειδή είτε περιορίζουν τη διαθεσιμότητα των λιπασμάτων για απορρόφηση από το φυτό είτε καθυστερούν σημαντικά τον ρυθμό απελευθέρωσης στο φυτό (Priya et al., 2024). Η ομάδα εργασίας της Ευρωπαϊκής Επιτροπής Τυποποίησης (CEN) για τα λιπάσματα ελεγχόμενης αποδέσμευσης έκανε τις ακόλουθες συστάσεις:

- Κανονική αποδέσμευση: Μετατροπή μιας ουσίας ή μιας χημικής ένωσης σε μορφές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν από τα φυτά. Αυτή η μετατροπή μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω υδρόλυσης, διάλυσης και αποδόμησης.
- Βραδεία αποδέσμευση: Ο ρυθμός αποδέσμευσης των θρεπτικών συστατικών από τα επικαλυμμένα λιπάσματα πρέπει να είναι πιο αργός σε σύγκριση με τα λιπάσματα που περιέχουν θρεπτικά συστατικά σε άμεσα διαθέσιμη μορφή για τα φυτά. Για παράδειγμα, ένα λίπασμα ουρίας βραδείας αποδέσμευσης πρέπει να έχει ρυθμό απόκρισης στα φυτά ή ρυθμό αποδέσμευσης αζώτου πιο αργό από αυτόν της συμβατικής ουρίας, του νιτρικού διαλύματος ή του αμμωνίου.
- Υπό συγκεκριμένες συνθήκες, ένα λίπασμα μπορεί να χαρακτηριστεί ως λίπασμα βραδείας αποδέσμευσης εάν η αποδέσμευση των θρεπτικών συστατικών στο έδαφος πληροί τα ακόλουθα τρία κριτήρια: Λιγότερο από 15% των διαθέσιμων θρεπτικών στοιχείων αποδεσμεύεται σε 24 ώρες. Λιγότερο από 75% αποδεσμεύεται μέσα σε 28 ημέρες. Τουλάχιστον 75% των διαθέσιμων θρεπτικών στοιχείων αποδεσμεύεται κατά τη συνολική διάρκεια αποδέσμευσης, όπως αυτή ορίζεται.

Τέλος, γενικά ένα λίπασμα που διατηρεί τα θρεπτικά συστατικά για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και καθυστερεί τη διαθεσιμότητά τους στα φυτά μετά την εφαρμογή του ή ένα λίπασμα που παρέχει θρεπτικά συστατικά στα φυτά για σημαντικά μεγαλύτερες

χρονικές περιόδους σε σύγκριση με ένα τυπικό λίπασμα μπορεί να θεωρηθεί λίπασμα βραδείας αποδέσμευσης (Naz & Sulaiman., 2016).

## Κεφάλαιο 2: Απαιτήσεις της Καλλιέργειας Μαρουλιού

### 2.1 Μαρούλι (*Lactuca Sativa*)

Το μαρούλι ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία των κηπευτικών καλλιεργειών και ταξινομείται στην οικογένεια *Compositae*. Είναι ένα λαχανικό που καλλιεργείται σε όλες τις ηπείρους, με κύριους καταναλωτές τις ΗΠΑ και χώρες της Ευρώπης. Διαθέτει περιορισμένη διάρκεια ζωής. Αποτελείται κυρίως από νερό (> 95%), επομένως η εκτέλεση ενός πειράματος απαιτεί σημαντικές ποσότητες νερού. Στη συνέχεια, οι ποσότητες νερού προσαρμόζονται ανάλογα με το έδαφος στο οποίο έχει καλλιεργηθεί. Εξαιτίας της αυξημένης ζήτησής του, αποτελεί θεμελιώδες στοιχείο πολλών προγραμμάτων που επιδιώκουν:

- Αυξημένη απόδοση και ομοιομορφία
- Αντοχή σε ασθένειες και παράσιτα
- Αύξηση των ποιοτικών παραμέτρων του

Η ζήτηση αυτού του λαχανικού προκύπτει λόγω της πλούσιας περιεκτικότητάς του σε βιταμίνη Α (21% DV) και βιταμίνη Κ (97% DV), καθώς και σε προβιταμίνη Α και βήτα-καροτίνη, όπως παρατηρείται στα σκούρα πράσινα μαρούλια (*Romaine*). Επιπλέον, είναι καλή πηγή φυλλικού οξέος (10-19% DV) και σιδήρου. Το μαρούλι, εξαιτίας του περιορισμένου αριθμού ενεργών συστατικών, καθίσταται ιδιαίτερα ελκυστικό για έντομα, κάμπιες και γυμνοσάλιαγκες. Επιπλέον, είναι επιρρεπές σε πολλές ασθένειες, με την πιο αναγνωρίσιμη να είναι ο η ίωση του μωσαϊκού (Μποντιώτης, 2022).

Το μαρούλι (*Lactuca sativa*) είναι ένα ετήσιο φυτό της οικογένειας των μαργαριτών, *Compositae*. Καλλιεργείται κυρίως ως φυλλώδες λαχανικό, αλλά μερικές φορές και για το στέλεχος και τους σπόρους του. Συνήθως χρησιμοποιείται σε σαλάτες, αλλά μπορεί επίσης να προστεθεί σε σούπες, σάντουιτς και wraps, ακόμη και να ψηθεί. Εκτός από την κύρια χρήση του ως φυλλώδες λαχανικό, το μαρούλι έχει αποκτήσει και θρησκευτική και φαρμακευτική σημασία κατά τη διάρκεια των αιώνων κατανάλωσης από τον άνθρωπο.

Το μαρούλι είναι το πιο δημοφιλές λαχανικό σαλάτας παγκοσμίως, με τον υψηλότερο ρυθμό κατανάλωσης και οικονομική σημασία. Αν και δεν έχει ακόμη καλλιεργηθεί σε μεγάλη κλίμακα, η σημασία του αυξάνεται σταδιακά. Παράγει συστάδες φύλλων που

διαφέρουν σημαντικά σε σχήμα, χαρακτήρα και χρώμα ανάλογα με την ποικιλία. Είναι δημοφιλείς για την ευαίσθητη, τραγανή υφή του και την ελαφρώς πικρή γεύση του, ενώ περιέχει γαλακτώδη χυμό όταν είναι φρέσκο.



Εικόνα 1: Καλλιέργεια μαρουλιού σε θερμοκήπιο του ΕΛΓΟ ΔΗΜΗΤΡΑ.

Τα φύλλα του μαρουλιού περιέχουν:

- Υγρασία 94%
- Πρωτεΐνη 1.8%
- Υδατάνθρακες 2.9%
- Βιταμίνη-A (300-1500 I.U)
- Θειαμίνη (0.09 mg)
- Ριβοφλαβίνη (0.12 mg)
- Μέταλλα (10 mg θρεπτικών συστατικών)

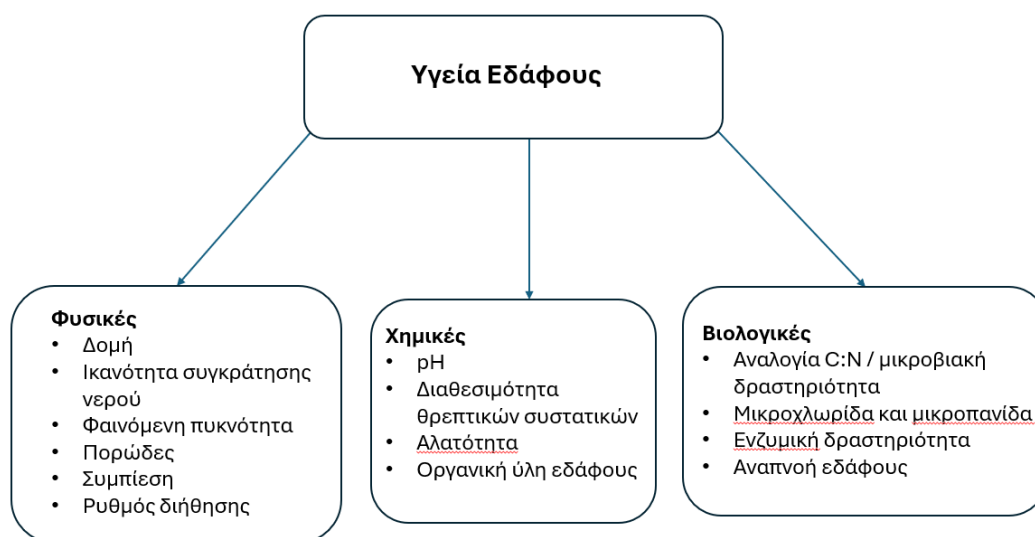
Το μαρούλι είναι το πιο δημοφιλές λαχανικό σαλάτας και έχει ζήτηση στις τοπικές αγορές όλο το χρόνο. Σε ωμή μορφή, περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις βιταμινών C και A, καθώς και ασβέστιο, κάλιο, σίδηρο, πρωτεΐνη και φυτικές ίνες. Αποτελεί καλή πηγή βιταμινών και είναι δημοφιλές στους καταναλωτές που προσέχουν το βάρος τους, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητάς του σε θερμίδες (Kumar & Mishra, 2024).

## 2.2 Έδαφος

Το μαρούλι απαιτεί έδαφος πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά, με επαρκή αποστράγγιση και υψηλή ικανότητα συγκράτησης υγρασίας. Τα ιδανικά εδάφη για την καλλιέργεια μαρουλιού είναι αμμοπηλώδη, πλούσια σε οργανική ύλη, με pH 6 - 7. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC), πολύ σημαντική ιδιότητα των εδαφών, ποικίλει ανάλογα με το ποσοστό της υγρασίας που συγκρατείται στα σωματίδια του εδάφους. Τα αμμώδη εδάφη χαρακτηρίζονται από χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, καθώς τα ιόντα των διαλυμένων αλάτων απομακρύνονται εύκολα προς τα βαθύτερα στρώματα λόγω της υψηλής διαπερατότητάς τους. Αντιθέτως, τα αργιλώδη εδάφη παρουσιάζουν μέτρια αγωγιμότητα και τα πηλώδη υψηλότερη, δεδομένου ότι τα ιόντα παραμένουν για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα στο επιφανειακό έδαφος, εξαιτίας της μικρότερης διαπερατότητας και της αυξημένης ικανότητας συγκράτησης των κολλοειδών υλικών. Η EC εκφράζεται σε μονάδες  $\text{dS}\cdot\text{m}^{-1}$  στους 25 °C, για να μην επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, και αντικατοπτρίζει τη συγκέντρωση όλων των διαλυμένων αλάτων στο χώμα ή στο νερό (Daliakopoulos et al., 2016). Συνιστάται ετήσιος εμπλουτισμός του εδάφους με οργανική ουσία, προερχόμενη από καλά χωνεμένη κοπριά, η οποία έχει προηγουμένως τεμαχιστεί για ευκολότερη αφομοίωση από το χώμα, προκειμένου να βελτιωθούν η δομή, η σύσταση και η αποστράγγιση του εδάφους. Το μαρούλι είναι φυτό ευαίσθητο σε αυξημένες συγκεντρώσεις αλάτων. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις αλάτων επιβραδύνουν την ανάπτυξη και επηρεάζουν την υγεία του εδάφους, με αποτέλεσμα τα φύλλα να αποκτούν σκούρο πράσινο χρώμα και δερματώδη υφή (Salunkhe et al., 1998).

Ο όρος υγεία του εδάφους αναφέρεται στην ποιότητα του εδάφους σε σχέση με τις φυσικές, χημικές και βιολογικές του ιδιότητες. Πριν από οποιαδήποτε παρέμβαση σε ένα έδαφος, είναι κρίσιμο να αξιολογηθεί αρχικά σύμφωνα με τις τρεις προαναφερθείσες πτυχές του. Για την επίτευξη βέλτιστης παραγωγικότητας, είναι απαραίτητο να κατανοούμε εις βάθος τις φυσικές ιδιότητες του εδάφους, ώστε σε περίπτωση υποβάθμισης να εφαρμόσουμε τις απαιτούμενες διαδικασίες αποκατάστασης. Οι Avidano et al., (κατά τους Tripathi et al., 2020), όρισαν την υγεία

του εδάφους ως «τη συνεχή ικανότητα του εδάφους να λειτουργεί ως ζωτικό ζωντανό σύστημα, εντός των ορίων του οικοσυστήματος και της χρήσης γης, για την διατήρηση της βιολογικής παραγωγικότητας, την προώθηση της ποιότητας του αέρα και του νερού και την διατήρηση της υγείας των φυτών, των ζώων και των ανθρώπων» .



Εικόνα 2: Φυσικές, Χημικές και Βιολογικές παράμετροι που σηματοδοτούν τα καλύτερα εδάφη για καλλιέργεια (Μποντιώτης, 2022).

### 2.3 Άρδευση

Πριν τη μεταφύτευση των φυτών στο έδαφος, απαιτείται η άρδευση του εδάφους ώστε να επιτευχθεί η υδατοϊκανότητά του και να διασφαλιστεί η απαραίτητη υγρασία για την καλύτερη προσαρμογή των φυτών στη νέα τους θέση. Η μεταφύτευση των φυτών πραγματοποιείται μετά από 1-3 ημέρες, ανάλογα με τον τύπο του εδάφους (ελαφρού ή βαρέως τύπου), προκειμένου το επιφανειακό στρώμα του εδάφους να απωλέσει υγρασία. Αμέσως μετά τη μεταφύτευση, πραγματοποιείται πότισμα με καταιονισμό, προκειμένου το επιφανειακό στρώμα του εδάφους να επανέλθει στην υδατοϊκανότητά του και το χώμα που περιβάλλει το φυτό από τον δίσκο σποράς να ενσωματωθεί με το έδαφος, ώστε να αρχίσει η ανάπτυξη του ριζικού συστήματος του φυτού. Η συχνή άρδευση με μικρές δόσεις έχει αποδειχθεί ότι προσφέρει τα βέλτιστα αποτελέσματα όσον αφορά το ύψος και την ποιότητα της παραγωγής. Η στάγδην άρδευση αυξάνει την παραγωγή κατά περίπου 30% σε σύγκριση με την άρδευση μέσω αυλακιών (Salunkhe et al., 1998). Οι σημαντικές διακυμάνσεις της υγρασίας του εδάφους λόγω ακανόνιστων ποτισμάτων μπορεί να οδηγήσουν σε πίκρανση των φύλλων και υποβάθμιση της ποιότητας του τελικού προϊόντος.

## 2.4 Κλίμα

Το μαρούλι είναι φυτό ψυχρής περιόδου και αναπτύσσεται επαρκώς σε συνθήκες χαμηλών θερμοκρασιών. Οι αυξημένες θερμοκρασίες προάγουν την ταχεία ανάπτυξη των φυτών και είναι πιο επιβλαβείς όταν τα φυτά πλησιάζουν στο στάδιο της ωρίμανσης. Σε αυτό το στάδιο, οι θερμοκρασίες πρέπει να πλησιάζουν το ιδανικό για να διασφαλίζεται η βέλτιστη ποιότητα του παραγόμενου προϊόντος. Οι υψηλές θερμοκρασίες στο στάδιο δημιουργίας της κεφαλής οδηγούν στο σχηματισμό χαλαρής κεφαλής και τα φύλλα αποκτούν μια υπόπικρη γεύση, ενώ ευνοούν την ανάπτυξη ανθοφόρων βλαστών, ορισμένες φορές και πριν το σχηματισμό κεφαλής. Επιπλέον, οι αυξημένες θερμοκρασίες προκαλούν κάψιμο περιμετρικά των φύλλων του μαρουλιού. Κατά συνέπεια, το μαρούλι είναι φυτό που καλλιεργείται κυρίως σε περιοχές με ψυχρές κλιματολογικές συνθήκες, προκειμένου να διασφαλιστεί η βέλτιστη ανάπτυξη του φυτού και η ανώτερη ποιότητα του παραγόμενου προϊόντος. Απαιτεί θερμοκρασίες μεταξύ 10-20 °C, με ιδανική θερμοκρασία 10-12 °C, μέγιστη ανεκτή θερμοκρασία 20-22 °C και αντοχή σε χαμηλές θερμοκρασίες έως -5 °C. Οι διάφορες ποικιλίες διακρίνονται σύμφωνα με τις θερμοκρασιακές τους απαιτήσεις και καλλιεργούνται αντίστοιχα το φθινόπωρο, τον χειμώνα, την άνοιξη και το καλοκαίρι, προκειμένου να διασφαλιστεί η ποιότητα του προϊόντος και η υψηλότερη απόδοση. Για τα κεφαλωτά μαρούλια (Butterhead), οι προτεινόμενες θερμοκρασίες είναι 15 °C τη νύχτα και 17-20 °C κατά τη διάρκεια της ημέρας με περιορισμένο φωτισμό (συννεφιά), ενώ με επαρκή φωτισμό (ηλιοφάνεια) 21-24 °C. Οι προτεινόμενες θερμοκρασίες για τα κατσαρά κεφαλωτά μαρούλια (Iceberg) είναι 10-15 °C τη νύχτα και 13-21 °C την ημέρα (Ολύμπιος Χ., 2001).

## 2.5 Θρεπτικά Συστατικά

### 2.5.1 Φώσφορος

Ο φώσφορος (P) είναι ένα απαραίτητο μακροθρεπτικό στοιχείο που παίζει καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη και εξέλιξη των φυτών. Ωστόσο, η περιορισμένη διαθεσιμότητα φωσφόρου στο έδαφος είναι σημαντική πρόκληση για την παραγωγικότητα των καλλιεργειών, ειδικά όταν τα φυτά υπόκεινται σε αβιοτικές καταπονήσεις όπως π.χ ξηρασία, αλατότητα και ακραίες θερμοκρασίες. Ο φώσφορος είναι άφθονος στη λιθόσφαιρα. Εντοπίζεται στο επιφανειακό έδαφος σε οργανική μορφή σε ποσότητα ίση με το 1/3 του συνολικού φωσφόρου, ενώ η ανόργανη μορφή προέρχεται από μητρικά πετρώματα και εμφανίζεται σε διάφορα βάθη και μορφές, όπως κρυσταλλική, άμορφη

ή κολλοειδής. Εμφανίζεται ως άλατα Ca, Mg, Al, Fe ή ως υδροξύλια Al, Fe. Το κύριο ορυκτό του φωσφόρου είναι ο απατίτης (Panhwar, 2013). Ωστόσο η μορφή που αξιοποιείται από τα φυτά, το ανόργανο ορθοφωσφορικό άλας (Pi), είναι αδιάλυτη και διαχέεται αργά στο έδαφος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την έλλειψη φωσφόρου σε γεωργικές εκτάσεις και οικοσυστήματα. Η διαθεσιμότητα του φωσφόρου στο έδαφος επηρεάζεται και από τη μικροχλωρίδα του, δηλαδή τους μικροοργανισμούς που ζουν σε αυτό. Κάποιοι από αυτούς τους μικροοργανισμούς ανταγωνίζονται τα φυτά για τον φώσφορο, μειώνοντας τη διαθεσιμότητά του. Άλλοι, όπως οι μυκόρριζες, βοηθούν τα φυτά να απορροφήσουν πιο αποτελεσματικά τον φώσφορο, βελτιώνοντας έτσι τη διαθεσιμότητά του (Khan, 2023).

### 2.5.2 Κάλιο

Το Κάλιο αποτελεί ένα από τα θεμελιώδη θρεπτικά συστατικά για την επιβίωση των ζωντανών οργανισμών. Εντοπίζεται στον φλοιό της γης, όχι ως ελεύθερο στοιχείο αλλά υπό μορφή αλάτων, όπως ανθρακικό κάλιο και χλωριούχο κάλιο, ή πυριτικών ορυκτών, όπως K-αστρίων και μαρμαρυγιών (μοσχοβίτης/ιλλίτης, βιοτίτης κ.λπ.) (Tajer, 2016). Το κάλιο είναι ουσιώδες για τα φυτά και αποτελεί το τρίτο πιο άφθονο θρεπτικό στοιχείο μετά το άζωτο και τον φώσφορο. Συμβάλλει στη φωτοσύνθεση, την ενεργοποίηση ενζύμων, τη μεταφορά θρεπτικών ουσιών και τη ρύθμιση των στομάτων. Η έλλειψη καλίου υποβαθμίζει την αποτελεσματικότητα της φωτοσύνθεσης, περιορίζει την ανάπτυξη και μειώνει την απόδοση. Τα συμπτώματα της έλλειψης περιλαμβάνουν καφέ ή κίτρινες άκρες στα φύλλα. Η εφαρμογή καλίου ως βιολιπάσματος αυξάνει την απόδοση, ενισχύει την παραγωγικότητα και βελτιώνει την αντοχή σε περιβαλλοντικό στρες και ασθένειες (Rawat et al., 2022). Επιπλέον, είναι υπεύθυνο για πολλές άλλες κρίσιμες διεργασίες, όπως η μεταφορά νερού και θρεπτικών στοιχείων, καθώς και η σύνθεση αμύλου και πρωτεϊνών. Η έλλειψη K μπορεί να προκαλέσει αναπαραγωγικές ανωμαλίες, ασταθή ανάπτυξη φυτών, κιτρίνισμα φύλλων, αποφύλλωση, ασταθή ανάπτυξη και ευαισθησία στις θερμοκρασιακές μεταβολές (Tajer, 2016).

### 2.5.3 Μαγνήσιο

Το μαγνήσιο είναι το όγδοο πιο άφθονο στοιχείο στον φλοιό της γης, και επίσης το δεύτερο πιο άφθονο κατιόν στα φυτά. Ωστόσο, το μεγαλύτερο μέρος του Mg στο έδαφος (90–98%) ενσωματώνεται στη δομή του κρυσταλλικού πλέγματος των ορυκτών και δεν είναι άμεσα διαθέσιμο για πρόσληψη από τα φυτά. Η μόνη διαθέσιμη



μορφή Mg για πρόσληψη από τα φυτά είναι το ιόν  $Mg^{2+}$ , που έχει τη μικρότερη ιοντική ακτίνα αλλά τη μεγαλύτερη ενυδατωμένη ακτίνα μεταξύ των υπόλοιπων διαθέσιμων στο έδαφος κατιόντων. Αυτή η μοναδική χημική ιδιότητα κάνει το  $Mg^{2+}$  να δεσμεύεται ασθενώς σε αρνητικά φορτισμένα κολλοειδή του εδάφους και τα κυτταρικά τοιχώματα των ριζών, οδηγώντας έτσι στην απώλεια του ανταλλάξιμου Mg από το έδαφος (Chen et al., 2018). Το  $Mg^{2+}$  είναι κρίσιμο για την ανάπτυξη, την απόδοση και την ποιότητα των κηπευτικών καλλιεργειών. Επιπλέον το  $Mg^{2+}$  αποτελεί κεντρικό στοιχείο στη φυσιολογία των φυτών, ενισχύοντας τη φωτοσύνθεση ως αναπόσπαστο συστατικό της χλωροφύλλης και προάγοντας την ανάπτυξη και τη συσσώρευση βιομάζας. Εκτός από την πρωταρχική ανάπτυξη, επηρεάζει καθοριστικά τους ποιοτικούς παράγοντες της καλλιέργειας, συμπεριλαμβανομένων της σύνθεσης της χλωροφύλλης, της γεύσης, της υφής, της ενεργοποίηση των ενζύμων, της πρόσληψης θρεπτικών συστατικών και της πρωτεϊνικής σύνθεσης (Ahmed et al., 2023).

#### 2.5.4 Ιχνοστοιχεία

Είναι γνωστή η σημασία των ιχνοστοιχείων για την ανάπτυξη των φυτών. Τα πιο σημαντικά ανόργανα ιχνοστοιχεία για την ανάπτυξη των φυτών είναι Fe, B, Cu, Mn, Mo, Si, Zn, Ni, Cl, Se, Na, Al, και Co (Vatansever et al., 2017). Οκτώ από αυτά τα στοιχεία είναι γνωστά ως μικροθρεπτικά συστατικά λόγω των χαμηλότερων συγκεντρώσεών τους στα φυτά (συνήθως  $\leq 100$  mg/kg dw). Ωστόσο, εξακολουθεί να είναι δύσκολο να αναφερθεί ο ακριβής αριθμός των φυτικών μικροθρεπτικών συστατικών, καθώς ορισμένα στοιχεία δεν έχουν ακόμη προταθεί αυστηρά ως βασικά ή ωφέλιμα. Τα μικροθρεπτικά συστατικά συμμετέχουν σε πολύ διαφορετικές μεταβολικές διεργασίες, από τον πρωτογενή και δευτερογενή μεταβολισμό έως την άμυνα των κυττάρων, την ρύθμιση των γονιδίων και την ανίχνευση των ορμονικών σημάτων. Επιπλέον, η ανεπάρκεια ή η τοξικότητά τους προκαλεί σοβαρές δυσλειτουργίες στα φυτά, ενώ και πολλοί άνθρωποι σε όλο τον κόσμο υποφέρουν από φυτικές διατροφικές ελλείψεις ή τοξικότητες ιχνοστοιχείων.

## Κεφάλαιο 3: Χαρακτηριστικά και Δομή Ορυκτών

### 3.1 Δομή και Χαρακτηριστικά Κλινοπτιλόλιθου

Η ιστορία των ζεόλιθων άρχισε το 1756, όταν ο Σουηδός χημικός και ορυκτολόγος Axel Frederic von Cronstedt παρατήρησε μια σημαντική απώλεια νερού κατά τη θέρμανση ενός φυσικού ορυκτού και το ονόμασε «πέτρα που βράζει» (από τα ελληνικά *zeo* – βράζω, *lithos* – πέτρα). Από τότε, συνεχίζουν να ανακαλύπτονται και να περιγράφονται νέοι φυσικοί και συνθετικοί ζεόλιθοι παγκοσμίως. Μέχρι σήμερα, έχουν καταγραφεί περισσότερα από 75 είδη φυσικών ζεόλιθων, ωστόσο μόνο 7 από αυτούς (κλινοπτιλόλιθος, χαβαζίτης, φερριερίτης, φιλιπσίτης, μορδενίτης, εριονίτης, ανάλκιμο) εμφανίζουν εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα επαρκούς μεγέθους για εκμετάλλευση. Για πολλά έτη, το ζήτημα των ζεόλιθων και των χαρακτηριστικών τους έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον και έχει οδηγήσει σε ανακαλύψεις νέων δομών (Szerementn et al., 2021).

Οι ζεόλιθοι είναι μια ομάδα κρυσταλλικών ένυδρων αργιλοπυριτικών ορυκτών, τα οποία, σχηματίζονται από εξαλλοίωση χαμηλής θερμοκρασίας (γενικά κάτω από 200°C) ηφαιστειακών και πλαγιόκλαστων πετρωμάτων. Είναι γνωστοί για την παρουσία τους σε κοιλότητες βασαλτών, όπου κρυσταλλώθηκαν μέσω διαγενετικής ή υδροθερμικής εξαλλοίωσης. Ορισμένοι ζεόλιθοι αντικαθιστούν πλήρως ρυολιθικούς τόφφους σε αλκαλικά αλμυρά λιμναία περιβάλλοντα ή μέσω της διήθησης υπόγειων υδάτων. Ακολουθίες ιζημάτων μεγάλου πάχους περιέχουν διάφορους τύπους ζεόλιθων, οι οποίοι σχηματίστηκαν μέσω διαγενετικής εξαλλοίωσης και πολύ χαμηλού βαθμού μεταμόρφωση. Αυτές οι εμφανίσεις ζεόλιθων έχουν οικονομική σημασία, καθώς είτε είναι οικονομικά εκμεταλλεύσιμες, είτε επηρεάζουν το πορώδες των πετρωμάτων ταμιευτήρων (Wise, 2013). Οι φυσικοί ζεόλιθοι ενδέχεται να εμφανίζονται ως μεγάλοι κρύσταλλοι, αλλά συχνότερα συναντώνται ως λεπτοί κόκκοι ορυκτών που προκύπτουν από ιζηματογένεση ή ηφαιστειακή δραστηριότητα (Tisler et al., 2019). Ο πιο διαδεδομένος φυσικός ζεόλιθος είναι ο κλινοπτιλόλιθος ( $Si:Al > 4$ ), ο οποίος ανήκει στην ομάδα του ευλανδίτη. Η καθαρότητά τους καθώς και η σύστασή τους κυμαίνονται σε ευρέα όρια μεταξύ των κοιτασμάτων. Οι φυσικοί κλινοπτιλόλιθοι περιέχουν 60 έως 90% κλινοπτιλόλιθο, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό συμπληρώνεται από αργιλικά ορυκτά, χαλαζία και άμορφο υλικό (Rhodes, 2008). Η δομή του αποτελείται από ένα πορώδες

2D σύστημα που περιλαμβάνει δύο τύπους οκταμελών δακτυλίων και έναν δεκαμελή δακτύλιο. Ο χημικός τύπος του κλινοπτιλόλιθου καθορίζεται από την εξίσωση:



Το κρυσταλλικό πλέγμα περιέχει κανάλια δύο διακριτών μεγεθών, γεγονός που επιτρέπει σε κάθε τύπο να επιδεικνύει διαφορετική επιλεκτικότητα για συγκεκριμένα κατιόντα. Όπως όλοι οι ζεόλιθοι, έτσι και ο κλινοπτιλόλιθος διακρίνεται από τετράεδρα  $(\text{Si}+\text{Al})\text{O}_4$  που μοιράζονται οξυγόνα. Η δομική μονάδα του συνήθως περιλαμβάνει 72 άτομα οξυγόνου, ενώ τα μεταλλικά ιόντα  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  λειτουργούν ως κατιόντα εξισορρόπησης του φορτίου (Bogdanov et al, 2009). Οι διάμετροι των πόρων του κλινοπτιλόλιθου κυμαίνονται από περίπου 0,45 έως 0,6 nm, γεγονός που καθορίζει το μέγεθος των ιόντων που μπορούν να εισέλθουν σε αυτούς.

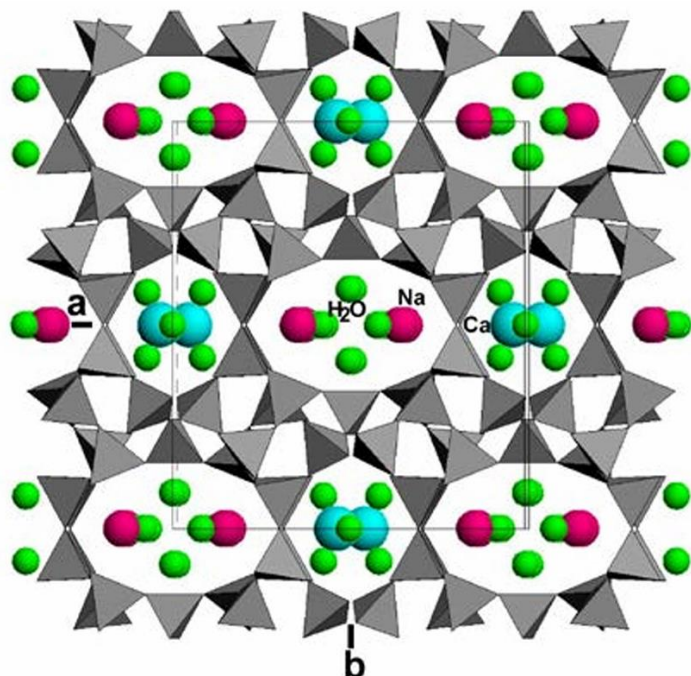
Οι ζεόλιθοι όταν αφυδατωθούν, αποκτούν πορώδη δομή με ελάχιστη διάμετρο πόρων μεταξύ 0,3 και 1 nm. Όλοι οι ζεόλιθοι θεωρούνται μοριακά κόσκινα ικανά να προσροφήσουν επιλεκτικά μόρια βάσει των διαστάσεών τους (Peres-Caballero et al., 2008) .



Εικόνα 3: Διαφορετικά είδη φυσικού κλινοπτιλόλιθου a) Κλινοπτιλόλιθος - K, b) Κλινοπτιλόλιθος - Na c) Κλινοπτιλόλιθος - Ca (Bogdanov et al, 2009).

Σε μικρές ποσότητες, τα κοιτάσματα φυσικών ζεολίθων περιλαμβάνουν επίσης αστρίους, μαρμαρυγία, αργιλικά ορυκτά, αιματίτη και ορισμένα άλλα ορυκτά συστατικά. Εκτός από το Si και το Al, οι φυσικοί ζεόλιθοι περιέχουν K, Na, Ca και Mg και σπανιότερα Fe, σε ποσοστά μεταξύ 1 και 5 wt%. Οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορεί να έχουν σημαντική περιεκτικότητα σε σίδηρο σε διάφορες μορφές, όπως η ισόμορφη αντικατάσταση του αλουμινίου στο πλέγμα του ζεόλιθου, καθώς και τα κατιόντα  $\text{Fe}^{2+}$  και  $\text{Fe}^{3+}$  που λειτουργούν ως αντιστάθμιση φορτίου ή ως διακριτά ορυκτά (αιματίτης, μαγνητίτης κ.λπ.). Οι ζεόλιθοι διακρίνονται επίσης από χαμηλή ειδική επιφάνεια 10–30  $\text{m}^2/\text{g}$  και απουσία μακροπορώδους. Οι πόροι των φυσικών ζεολίθων (πχ

κλινοπτιλόλιθος) αποκλείονται από τα σύνδρομα ορυκτά (άστριοι, μαρμαρυγίες, αργιλικά ορυκτά κλπ) ή από άμορφο  $\text{SiO}_2$  που έχει προκύψει κατά την δημιουργία του ζεολιθικού πετρώματος. Οι πόροι περιορίζονται επίσης από την ύπαρξη κατιόντων στη δομή μικροπόρων (Tisler et al., 2019).



Εικόνα 4: Δομή Κλινοπτιλόλιθου (Marantos, et al., 2012).

Αυτή η ιδιότητα επιτρέπει στον ζεόλιθο να συγκρατεί κατιόντα όπως το  $\text{NH}_4^+$  (Inglezakis et al., 2002; Klieve & Semmens, 1980). Μέσω της σταδιακής εκρόφησης του προσροφημένου  $\text{NH}_4^+$ , οι ζεόλιθοι παρέχουν λιπάσματα αζώτου βραδείας αποδέσμευσης για βέλτιστη πρόσληψη από τα φυτά (Gruener et al., 2003; Rehakova et al., 2004). Στη δεκαετία του 1950, ο Ames απέδειξε τη χρησιμότητα των ζεολίθων ως υλικά αποκατάστασης ρυπασμένων περιοχών, ιδίως για την απομάκρυνση αμμωνιακού αζώτου (Bogdanov et al, 2009). Οι ζεόλιθοι επιδεικνύουν την ικανότητα να προσροφούν εκλεκτικά διάφορα ιόντα. Η σειρά επιλεκτικότητας τους αποτυπώνεται στην εξής αλληλουχία:

$\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+}$  (Franus & Wdowin, 2010).

Ο κλινοπτιλόλιθος αποτελεί τον κυριότερο φυσικό ζεόλιθο για αντιδράσεις ανταλλαγής αμμωνίου, με χωρητικότητα ανταλλαγής κατιόντων από 2 έως 2,15 cmol/kg (Deng, 2014). Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες του φυσικού κλινοπτιλόλιθου περιλαμβάνουν τη χημική σταθερότητα σε καυστικά διαλύματα, τη θερμική σταθερότητα και την ταχεία επίτευξη ισορροπίας κατά την ρόφηση, που τον καθιστούν κατάλληλο για χημικές και

βιομηχανικές εφαρμογές στον τομέα της περιβαλλοντικής προστασίας (Bogdanov et al, 2009).

Σήμερα, ο κλινοπτιλόλιθος έχει ευρείες περιβαλλοντικές εφαρμογές κυρίως λόγω τριών ιδιοτήτων του: προσρόφηση, κατάλυση και ανταλλαγή ιόντων. Οι βασικές εφαρμογές αυτού του υλικού περιλαμβάνουν τον καθαρισμό του νερού άρδευσης και ύδρευσης από πιθανή σκληρότητα και την απομάκρυνση αμμωνιακών ιόντων. Εντυπωσιακή είναι επίσης η εφαρμογή του για την απομάκρυνση αρσενικού και χρωμίου από το πόσιμο νερό. Η εντατική χρήση του ως εδαφοβελτιωτικού οφείλεται στην χαρακτηριστική του ιδιότητα ως ορυκτού αργής αποδέσμευσης κατιόντων. Επιπλέον, μπορεί να δεσμεύσει βαρέα μέταλλα και άλλες τοξικές ουσίες από τα εδάφη. Εφαρμόζεται επίσης σε συνδυασμό με αζωτούχα λιπάσματα σε καλλιέργειες προκειμένου να αυξηθεί το διαθέσιμο φορτίο σε φώσφορο, κάλιο, ασβέστιο, μαγνήσιο και άζωτο. Επίσης, είναι κατάλληλος για ραδιοπροστασία, καθώς εφαρμόστηκε σε εδάφη ως τεχνολογία εξυγίανσης μετά την καταστροφή του Τσερνομπίλ. Η χρήση του είναι επίσης σημαντική στην κτηνοτροφία, όπου εφαρμόζεται για την περιορισμό των οσμών και την απομάκρυνση της αμμωνίας από τα ζωικά απόβλητα, καθώς και ως διατροφικό συμπλήρωμα σε ζωοτροφές. Σύμφωνα με τους Gholamhoseini et al. (2013) η ξηρά μάζα και η απόδοση των σπόρων ηλίανθου παρουσίασαν σημαντική βελτίωση με την εφαρμογή κοπριάς και κλινοπτιλόλιθου σε διάστημα 2 ετών, ωστόσο η επίδραση της εφαρμογής ήταν εντονότερη το δεύτερο έτος σε σύγκριση με το πρώτο. Η ικανότητα ανταλλαγής αμμωνίου και οι ρυθμοί προσρόφησης είναι κρίσιμες παράμετροι για την εκτίμηση της καταλληλότητας του ζεόλιθου στην επεξεργασία λυμάτων. Επιπλέον, έχει ρόλο στην ιατρική, καθώς χορηγήθηκε ως θεραπεία σε πειραματόζωα με καρκίνο, με αποτέλεσμα την παράταση της διάρκειας ζωής τους (Bogdanov et al, 2009).

### 3.2 Δομή και Χαρακτηριστικά Παλυγορσκίτη

Ο παλυγορσκίτης ή αλλιώς ατταπουλγίτης ( $\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{Al}_2\text{Mg}_2)(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4\cdot\text{H}_2\text{O})_4$ ), ανήκει στην ομάδα των ινωδών αργίλων, με δομή 2:1 (TOT), η οποία περιλαμβάνει μία συνεχή τετραεδρική στιβάδα και μία ασυνεχή οκταεδρική στιβάδα (Suárez & García-Romero, 2011 ; Christ et al., 1969; Neaman and Singer, 2011) . Αρχικά, το όνομα ατταπουλγίτης καθιερώθηκε από τον Da Lapparent, ο οποίος επιθυμούσε να περιγράψει την ινώδη άργιλο στην περιοχή Attapulgius της Γεωργίας (Christ et al., 1969). Ωστόσο, τελικά επικράτησε η ονομασία παλυγορσκίτης από το κοίτασμα στην περιοχή Palygorsk της πρώην Ε.Σ.Σ.Δ. Οι κύριες χώρες παραγωγής παλυγορσκίτη



είναι οι Ηνωμένες Πολιτείες, η Σενεγάλη, η Ελλάδα, η Τουρκία, η Ισπανία, η Ινδία, η Ρωσία, η Κίνα, η Ιαπωνία, η Γαλλία και η Αυστραλία (Χρηστίδης, 2012).

Η εξόρυξη του παλιγορσκήτη διεξάγεται μέσω επιφανειακών μεθόδων, ενώ η επεξεργασία του μπορεί να περιλαμβάνει λειοτρίβηση, ξήρανση, μαγνητικό διαχωρισμό, επιλεκτική κροκίδωση, επίπλευση και επεξεργασία με ανόργανες ή οργανικές ενώσεις. Το λειοτριβημένο υλικό ξηραίνεται απευθείας. Σε ορισμένες περιπτώσεις, προστίθεται MgO με σκοπό τη βελτίωση του ιξώδους. Η ξήρανση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 200°C-600 °C, ανάλογα με την τελική χρήση των πρώτων υλών. Στην βιομηχανία γεωτρήσεων, το υλικό ξηραίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ όταν χρησιμοποιείται ως προσροφητικό υλικό, η ξήρανση πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες (Christidis, 2011).

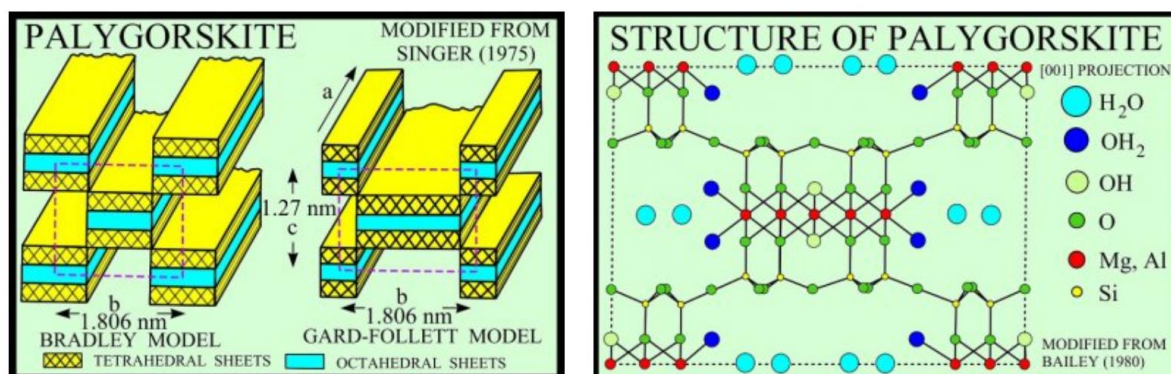


Εικόνα 5: Παλυγορσκήτης (πηγή: [www.orykta.gr](http://www.orykta.gr)).

Κρυσταλλώνεται σε δύο κρυσταλλικά συστήματα, το ορθορομβικό και το μονοκλινές, με τα κοιτάσματα συνήθως να αποτελούνται από συνδυασμό αυτών των συστημάτων (Christ et al., 1969), ενώ σπανίως μπορεί να βρεθεί αποκλειστικά στο μονοκλινές (Chisholm, 1992). Η θέση της πιο σημαντικής ανάκλασης εντοπίζεται περίπου στα 10.4Å (Τσώλη-Καταγά, 1987).

Η δομή του είναι μοναδική και περιγράφεται ως «ψευδο-φύλλα», καθώς οι οκταεδρικές στιβάδες των φύλλων 2:1 (TOT) διακόπτονται σε μια κατεύθυνση παράλληλη με τον άξονα Z, ενώ εναλλάσσονται με συνεχείς τετραεδρικές στιβάδες (Giustetto et Chiari, 2004). Αυτό επιτυγχάνεται με μεταβολή στον προσανατολισμό των κορυφών των SiO<sub>4</sub> τετράεδρων. Η διακοπή αυτή, σε συνδυασμό με την αναστροφή των τετράεδρων, οδηγεί στον σχηματισμό «ταινιών» (ribbons), οι οποίες συνδέονται με δεσμούς Si-O μεταξύ των ανεστραμμένων και μη τετράεδρων. Αυτές οι ταινίες εκτείνονται παράλληλα στον άξονα X, και συνδέονται ανά δύο. Επιπλέον, οι ταινίες δεν επικαλύπτονται, αλλά

είναι διατεταγμένες εναλλάξ, από το ένα «ψευδο-φύλλο» στο άλλο. Αυτή η δομή δημιουργεί κενά που πληρούνται από «ζεολιθικό νερό», δηλαδή μοριακό νερό ή από περιορισμένο αριθμό ανταλλάξιμων κατιόντων (Galan, 1996). Οι δομικές ασυνέχειες, που δημιουργούν κενά, επιτρέπουν στις ομάδες -OH των τετραέδρων να αναδύονται στην επιφάνεια των ινών, με αποτέλεσμα ο παλυγορσκίτης να παρουσιάζει αρνητικό φορτίο, γεγονός που του παρέχει την ικανότητα ανταλλαγής ιόντων (Moghimi et al., 2003).



Εικόνα 6: Κρυσταλλική δομή παλυγορσκίτη (πηγή: [www.orykta.gr](http://www.orykta.gr)).

Αναλύσεις και πειραματικές διαδικασίες που διεξήχθησαν στην εταιρεία ΓΕΩΕΛΛΑΣ προσδιόρισαν τη χημική σύσταση και φυσικοχημικές ιδιότητες του παλυγορσκίτη, στο κοίτασμα παλυγορσκίτη της λεκάνης των Βεντζίων. Η περιεκτικότητα του σε  $\text{SiO}_2$  ανέρχεται στο 60%, γεγονός που επιβεβαιώνει τον σχηματισμό του μέσω διαγενετικών διεργασιών. Παρά το ότι ο παλυγορσκίτης θεωρείται άργιλος πλούσια σε μαγνήσιο, ο σμεκτίτης του συγκεκριμένου κοιτάσματος παρουσιάζει υψηλότερα ποσοστά  $\text{MgO}$  (14%) σε σύγκριση με τον παλυγορσκίτη (6,3 - 12,6%). Το ποσοστό αυτό αποδίδεται στην προέλευση του σμεκτίτη από τα υπερβασικά πετρώματα υποβάθρου, τα οποία περιλάμβαναν μαγνησιούχα ορυκτά (Kastritis et al., 2003).

Ο παλυγορσκίτης σαν οικονομικό ορυκτό έχει μελετηθεί εκτενώς ως προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση μετάλλων από υδατικά διαλύματα και έχει αποδειχθεί ότι βελτιώνει την ακινητοποίηση μετάλλων στο έδαφος (Zhou and Murray, 2011), της ινώδους μορφολογίας του, της μεγάλης ειδικής επιφάνειας, της χημικής και μηχανικής σταθερότητας (Ruiz-Hitzky et al., 2011) και της μέτριας ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων. Ωστόσο, η περιορισμένη ικανότητα προσρόφησης ή ακινητοποίησης μετάλλων του φυσικού παλυγορσκίτη περιορίζει την περαιτέρω εφαρμογή του. Τα τελευταία χρόνια, έχουν εξεταστεί μέθοδοι τροποποίησης αργιλικών ορυκτών, όπως η ενεργοποίηση με οξέα και η θερμική επεξεργασία, για την ενίσχυση της ικανότητας δέσμευσης βαρέων μετάλλων (Wang et al., 2020).

## Κεφάλαιο 4: Πειραματική Διαδικασία

### 4.1 Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD)

Η ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (X-ray diffraction, XRD) επιτρέπει τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των πετρωμάτων, παρέχοντας μια αρχική ένδειξη για τις μηχανικές και φυσικοχημικές ιδιότητες των εξεταζόμενων δειγμάτων. Η μέθοδος XRD επιτρέπει την άμεση μέτρηση των ανακλάσεων των ακτίνων-Χ που προσπίπτουν σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής σκόνης, καθώς και των γωνιών πρόσπτωσης (Κωστάκης, 2005).

Τα σύγχρονα περιθλασίμετρα περιλαμβάνουν:

- Μια μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης.
- Μία λυχνία ακτίνων Χ.
- Ένα γωνιόμετρο.
- Έναν μετρητή ακτίνων-Χ.
- Μια μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής περιστατικών.
- Μια υπολογιστική μονάδα, μέσω της οποίας καταγράφονται και αξιολογούνται τα αποτελέσματα.





Εικόνα 7: Περιθλασίμετρο ακτίνων – Χ.

Κατά τον Bragg, η περίθλαση των ακτίνων-Χ στους κρυστάλλους συμβαίνει όταν αυτές προσπίπτουν υπό συγκεκριμένη γωνία στα πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου. Εάν υποτεθεί ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου συνίσταται από ομάδες πλεγματικών επιπέδων, τα οποία είναι παράλληλα και διαδέχονται το ένα το άλλο σε σταθερή απόσταση, τότε σύμφωνα με την εξίσωση Bragg ισχύει (Κωστάκης, 2005):

$$n \cdot \lambda = 2d \eta\mu\theta$$

Όπου:  $n$  = η τάξη της ανάκλασης

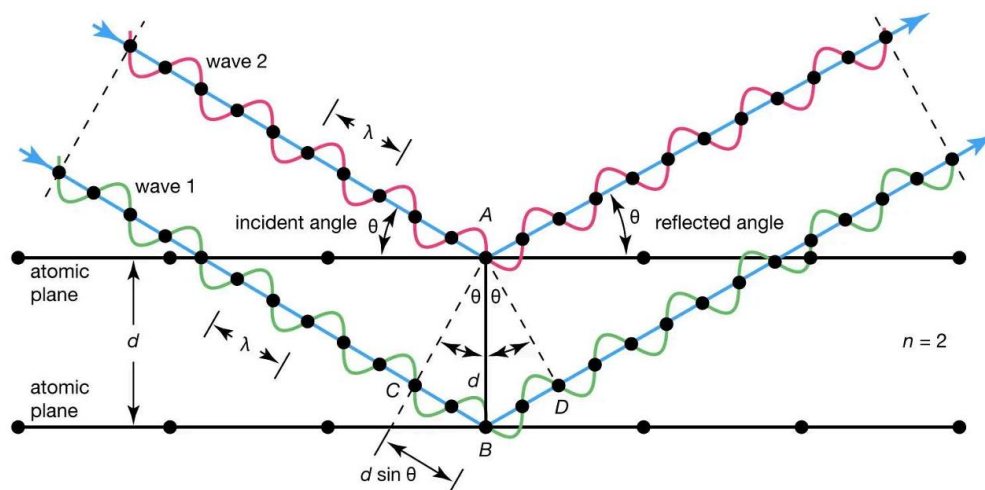
$\lambda$  = το μήκος κύματος

$d$  = η πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου

$\theta$  = η γωνία πρόσπτωσης

Στην πράξη, καταγράφονται οι αποστάσεις των επιπέδων ( $d$ -spacing) ως ανακλάσεις σε συγκεκριμένες γωνίες  $2\theta$ . Στη συνέχεια, οι ανακλάσεις αυτές ενισχύονται και προβάλλονται σε υπολογιστή μέσω λογισμικού, ως γραφική παράσταση των γωνιών  $2\theta$  σε σχέση με την αντίστοιχη ένταση των ανακλάσεων, και ερμηνεύονται άμεσα ως μοίρες  $2\theta$  στον άξονα  $\chi$ . Κάθε ορυκτό έχει ένα συγκεκριμένο εύρος ανακλάσεων, το οποίο συνοδεύεται από το αντίστοιχο ύψος και τη θέση της ανάκλασης. Η ένταση της

ανάκλασης δεν αποτελεί έναν αντιπροσωπευτικό παράγοντα για την αναγνώριση του ορυκτού, καθώς μπορεί να ποικίλει ανάλογα με την επιφάνεια του κρυστάλλου που δέχεται την προσβολή των ακτίνων (Λαζαράτου, 2017).



Εικόνα 8: Ανάκλαση των ακτίνων-X σύμφωνα με την εξίσωση Bragg (www.britannica.com).

Το αρχικό βήμα της ταυτοποίησης ορυκτών με XRD είναι η κονιοποίηση του δείγματος έως την υφή πούδρας (<50μm), προκειμένου να διασφαλιστούν όλοι οι πιθανοί προσανατολισμοί στα ορυκτά, ώστε να υπάρχει τουλάχιστον ένας κρύσταλλος σε κατάλληλο προσανατολισμό για την περίθλαση. Κατά συνέπεια, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ειδικούς δειγματοφορείς και κατανεμήθηκαν ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια, ώστε αυτή να είναι λεία και επίπεδη. Επιπλέον, λόγω της υπέρθεσης όλων των ανακλάσεων των ορυκτών σε ένα ακτινογράφημα, είναι εφικτό οι ανακλάσεις διαφορετικών ορυκτών να αθροίζονται σε μια πιο έντονη ανάκλαση σε μία γωνία (Thorez, 1976; Brindley and Brown, 1983).

Η ορυκτολογική ανάλυση διεξήχθη στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η ποιοτική ανάλυση των ορυκτών φάσεων εκτελέστηκε με τη χρήση του λογισμικού Diffrac Plus (Brucker AXS) και της βάσης δεδομένων JCPDS. Η ακτινοσκόπηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση λυχνίας Cu, καταμετρητή Lynx-Eye, φίλτρου νικελίου, τάσης λυχνίας U=35 kV, έντασης ρεύματος I=35 mA στην περιοχή των γωνιών 2θ μεταξύ 4-70°, με βήμα 0.019° και χρόνο 31.8 s/ανά βήμα (Νάνου, 2016).

## 4.2 Χημική Ανάλυση (XRF)

Η μέθοδος φθορισμού ακτίνων-Χ είναι μια μη καταστρεπτική μέθοδος ανάλυσης στερεών και υγρών δειγμάτων. Το δείγμα εκτίθεται σε δέσμη ακτίνων-Χ, η οποία προκαλεί την εκπομπή «δευτερευόντων» ακτίνων-Χ, γνωστών ως φθορίζουσες. Οι εκπεμπόμενες ακτίνες-Χ ανιχνεύονται με ανιχνευτές διασποράς ή διασποράς μήκους κύματος. Η ενέργεια και τα μήκη κύματος των εκπεμπόμενων ακτίνων-Χ αξιοποιούνται για την αναγνώριση των χημικών στοιχείων στο υπό ανάλυση δείγμα, ενώ οι συγκεντρώσεις των στοιχείων προσδιορίζονται μέσω της έντασης των ακτίνων-Χ. Η ανάλυση των βασικών στοιχείων και των ιχνοστοιχείων γεωλογικών δειγμάτων μέσω XRF είναι εφικτή λόγω της συμπεριφοράς των ατόμων κατά την αλληλεπίδραση με ακτινοβολία ακτίνων-Χ.

Το δείγμα εκτίθεται σε μια δέσμη ακτίνων-Χ, γνωστή ως προσπίπτουσα δέσμη, όπου ένα τμήμα της ενέργειας διασκορπίζεται και ένα άλλο τμήμα απορροφάται από το δείγμα, ανάλογα με τη σύστασή του.



Εικόνα 9: ED - XRF ανάλυση στο S2 Ranger AXS ([www.ksp108.com](http://www.ksp108.com)).

Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία ακτίνων-Χ έχει χαμηλότερη ενέργεια από την αρχική προσπίπτουσα ακτινοβολία ακτίνων-Χ και ονομάζεται ακτινοβολία φθορισμού ή φθορίζουσα ακτινοβολία. Η ακτινοβολία αυτή είναι χαρακτηριστική του στοιχείου από το οποίο προέρχεται και παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη χημική σύνθεση του

δείγματος. Οι πρωτογενείς ακτίνες-Χ1 που εκπέμπονται από την πηγή προκαλούν την εκπομπή δευτερογενών ακτίνων-Χ2, οι οποίες εξαρτώνται από τα στοιχεία του δείγματος. Η δέσμη των δευτερογενών ακτίνων-Χ2 φθορισμού διέρχεται από τον ευθυγραμμιστή, καθίσταται παράλληλη και προσπίπτει στον αναλυτή κρύσταλλο, όπου περιθλάται. Η περιθλώμενη ακτινοβολία συλλέγεται από τον ανιχνευτή και μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα, το οποίο καταγράφεται. Η φύση των στοιχείων του δείγματος (ποιοτική ανάλυση) καθορίζεται από το μήκος των ακτίνων-Χ, ενώ η σύνθεσή τους προσδιορίζεται από την ένταση των ακτίνων-Χ (ποσοτική ανάλυση).

Η μέθοδος αυτή αξιοποιεί το γεγονός ότι οι ενέργειες των φωτονίων που εκπέμπει ένα ραδιενεργό άτομο κατά την αποδιέγερσή του είναι χαρακτηριστικές του συγκεκριμένου ατόμου και επιτρέπουν τον προσδιορισμό του. Οι κύριες μονάδες ενός συστήματος φασματοσκοπίας ακτίνων-Χ φθορισμού περιλαμβάνουν μια λυχνία παραγωγής πρωτογενούς ακτινοβολίας, ένα φίλτρο πρωτογενούς ακτινοβολίας, έναν ευθυγραμμιστή, έναν αναλυτή κρυστάλλου και έναν ανιχνευτή (Κωστάκης, 2005). Με αυτή τη μέθοδο, είναι δυνατή η ανάλυση όλων των στοιχείων του περιοδικού συστήματος από το βηρύλλιο (Be) έως το ουράνιο (U). Τα δείγματα μπορούν να είναι είτε στερεά (σε μορφή σκόνης) είτε υγρά. Για τη μέτρηση των κύριων στοιχείων κατασκευάζονται υαλοποιημένα δισκία. Τα δείγματα σε σκόνη αναμειγνύονται με ειδικά αντιδραστήρια (συνήθως βορικές ενώσεις λιθίου) και τήκονται σε θερμοκρασίες από 1100 °C έως 1200 °C σε ειδική συσκευή σύντηξης. Με αυτόν τον τρόπο παράγεται ένα ομογενές υαλοποιημένο δισκίο. Πριν την παρασκευή των υαλοποιημένων δισκίων, προσδιορίζεται η απώλεια πύρωσης. Η απώλεια πύρωσης των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε μετά την τοποθέτηση 10 γραμμαρίων από κάθε υλικό σε ειδικές πορσελάνινες κάψες και πύρωση στον κλίβανο για τέσσερις ώρες στους 1050°C. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα υπό κενό για να αποτραπεί η εκ νέου προσρόφηση υγρασίας.



Εικόνα 10: Δημιουργία υαλοποιημένων δισκίων στη συσκευή τήξης τύπου Claisse M4.

Στην παρούσα μελέτη, χρησιμοποιήθηκε 1,5 γραμμάριο δείγματος που είχε προηγουμένως πυρωθεί για τέσσερις ώρες στους 1050 °C, το οποίο αναμίχθηκε με 7,5 γραμμάρια μίγματος τετραβορικού λιθίου και τοποθετήθηκε σε ειδική κάψα λευκόχρυσου, συνοδευόμενο από μερικές σταγόνες βρωμιούχου λιθίου. Ακολούθως, η σύντηξη του δείγματος εκτελέστηκε σε αυτοματοποιημένη μηχανή σύντηξης Claisse M4, σε θερμοκρασία 1100 °C. Η ολοκλήρωση της διαδικασίας σύντηξης περιλαμβάνει την αυτοματοποιημένη χύτευση του δείγματος σε κατάλληλο εκμαγείο λευκόχρυσου και ακολουθεί η ψύξη. Το δείγμα συλλέγεται ως υάλινο δίσκο, ο οποίος αναλύεται χημικά μέσω φασματοφωτομετρίας ακτίνων-X φθορισμού. Το XRF που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο Γεωχημείας του Πολυτεχνείου Κρήτης είναι της εταιρείας Brucker S2 Ranger.

#### 4.3 Προσδιορισμός Ιοντοανταλλακτικής Ικανότητας - CEC δειγμάτων

Για τον προσδιορισμό της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας, ζυγίζεται 0,5 g από κάθε δείγμα (με ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων), τα οποία έχουν ξηρανθεί στους 110 °C για 2 ώρες και τοποθετούνται σε πλαστικό φιαλίδιο. Προστίθενται 10 ml οξικού αμμωνίου συγκέντρωσης 1 N. Ακολουθεί ανάδευση για 10 δευτερόλεπτα στον υπερηχητικό ομογενοποιητή μέχρι την πλήρη ανάμειξη, και στη συνέχεια αφήνουμε το μείγμα σε ηρεμία για 20 λεπτά. Διενεργούμε φυγοκέντρηση, απομακρύνουμε το υγρό και προσθέτουμε επιπλέον 10ml οξικού αμμωνίου. Ακολουθεί επαναλαμβανόμενη ανάδευση για 10 δευτερόλεπτα, και στη συνέχεια το υλικό παραμένει σε ηρεμία. Η διαδικασία κορεσμού διαρκεί 8 ημέρες για τον ζεόλιθο και 5 ημέρες για το δείγμα

εδάφους και τον παλυγορσκήτη. Καθημερινά, το διάλυμα οξικού αμμωνίου απομακρύνεται μέσω φυγοκέντρωσης και προστίθεται νέο διάλυμα.

Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία κορεσμού, τα δείγματα φυγοκεντρούνται και το υπερκείμενο διάλυμα οξικού αμμωνίου απορρίπτεται. Ακολουθεί πέντε φορές ξέπλυμα των δειγμάτων με ισοπροπανόλη για την απομάκρυνση των υπολειμμάτων ιόντων αμμωνίου. Τα δείγματα αποθηκεύονται σε δοκιμαστικούς σωλήνες και μεταφέρονται στον αντιδραστήρα Kjeldahl.



Εικόνα 11: Συσκευή Kjeldahl ([www.laborxing.com](http://www.laborxing.com)).

Το προϊόν μεταφέρεται στον σφαιρικό αντιδραστήρα της συσκευής Kjeldahl. Θα πραγματοποιηθεί θέρμανση του αιωρήματος και προσθήκη περίσσειας NaOH 5N (συνήθως 30 ml είναι αρκούν).

Το παραγόμενο προϊόν από την απόσταξη, δηλαδή η αμμωνία, μεταφέρεται σε κωνική φιάλη που περιέχει 25ml διάλυμα βορικού οξέος, 5 σταγόνες δείκτη πράσινου βρωμοκρεζόλης και 2 σταγόνες δείκτη ερυθρού του μεθυλίου. Το πρωταρχικό χρώμα του διαλύματος είναι το βυσσινί. Η προσθήκη αμμωνίας μεταβάλλει άμεσα το χρώμα του διαλύματος σε κυανό-πράσινο.

Η αντίδραση διαρκεί 25 λεπτά μετά την αλλαγή του χρώματος, προκειμένου να μεταφερθεί όλη η αμμωνία στο διάλυμα. Ακολούθως, το διάλυμα τιτλοδοτείται μεθειικό οξύ 0,05N. Η ολοκλήρωση της τιτλοδότησης υποδεικνύεται από την αλλαγή χρώματος του διαλύματος σε πολύ ανοιχτό ροζ (τελικό σημείο), ενώ με την προσθήκη μιας

επιπλέον σταγόνας, το χρώμα μεταβάλλεται σε ανοιχτό κόκκινο (για επιβεβαίωση του τελικού σημείου). Καταγράφεται ο όγκος σε ml του χρησιμοποιούμενου θειικού οξέος. Η CEC υπολογίζεται με τον τύπο:

$$CEC = [(V \times N/W)] \times 100$$

- $V$  = ο όγκος του θειικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε
- $N$  = η κανονικότητα του θειικού οξέος
- $W$  = το βάρος του δείγματος σε g

Η τιμή που προκύπτει μας δίνει την CEC του εξεταζόμενου δείγματος σε meq/100g ή cmol<sub>c</sub>/kg.

#### 4.4 Προσδιορισμός pH – Αγωγιμότητας

Για τον προσδιορισμό του pH, 5g εδάφους διασπείρονται σε 10ml H<sub>2</sub>O με ήπια ανάδευση. Αφήνεται να ηρεμήσει για 10 λεπτά και στη συνέχεια πραγματοποιείται μέτρηση του pH με το πεχάμετρο. Το pH του εδάφους είναι 8,46. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα προσδιορίζεται με την ίδια προετοιμασία δείγματος, και η μέτρηση στο αγωγιμόμετρο ανέρχεται σε 0,81 dS/m. Το υγρό λίπασμα έχει pH 5,6 και ηλεκτρική αγωγιμότητα 1,57 dS/m. Μετά την αραιώση του υγρού λιπάσματος με νερό pH 7,3 και αγωγιμότητα 0,26 dS/m, το εκχύλισμα κορεσμού που προκύπτει έχει τιμές εντός των αποδεκτών ορίων για την καλλιέργεια μαρουλιού.

#### 4.5 Κοκκομετρική Ανάλυση

Η κοκκομετρική ανάλυση προσδιορίζει το μέγεθος και την κατανομή των κόκκων. Η κατανομή απεικονίζεται μέσω κοκκομετρικών καμπυλών που αναπαριστούν τις χαρακτηριστικές διαμέτρους των διαφόρων κόκκων που συνθέτουν τα δείγματα. Παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις συνθήκες μεταφοράς, ταξινόμησης και απόθεσης των ιζημάτων, καθώς και επιπλέον ενδείξεις για τις διεργασίες (χημικές αντιδράσεις, εξαλλοιώσεις κ.α.) που συνέβησαν στον χώρο απόθεσης των ιζημάτων πριν από την τελική τους λιθοποίηση.

Μία από τις χρησιμοποιούμενες μεθόδους κοκκομετρικής ανάλυσης, είναι η μέθοδος υγρής κοσκίνησης. Ο ακριβής προσδιορισμός της διαμέτρου των κόκκων που συνθέτουν ένα δείγμα, απαιτεί την πλήρη εξάλειψη συσσωματωμάτων, ώστε τελικά το δείγμα να βρίσκεται στη φυσική του κοκκομετρία. Τα συσσωματώματα, σε δείγματα αργίλων, εμφανίζονται συχνά και η ύπαρξή τους στα δείγματα των κοκκομετρικών



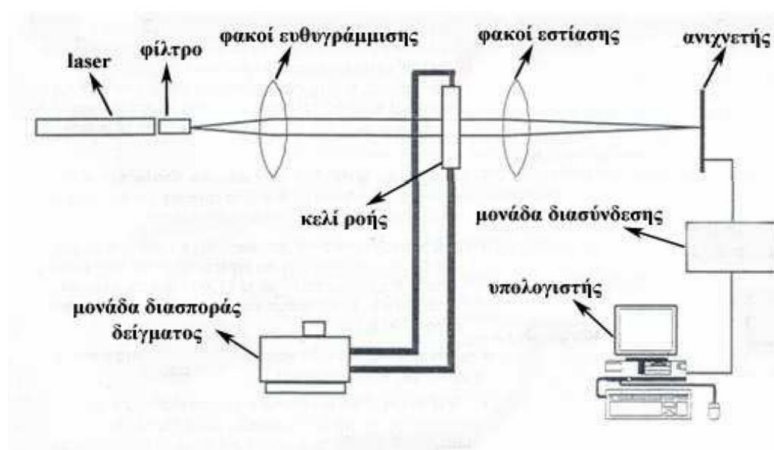
αναλύσεων, αλλοιώνει τα αποτελέσματα των κατανομών των κόκκων στα επιμέρους κλάσματα. Δημιουργείται έτσι μια εικονική κατανομή των κόκκων, η οποία απέχει κατά πολύ από τη φυσική κοκκομετρία του δείγματος. Η ανάλυση των δειγμάτων με τη μέθοδο της υγρής κοσκίνησης, προϋποθέτει μια σειρά διαδικασιών και επεξεργασίας των δειγμάτων. Για την αποφυγή των συσσωματωμάτων και για τη διατήρηση του δείγματος σε αυτή τη μορφή, γίνεται διασπορά του δείγματος σε νερό και χρήση κατάλληλου διασπορέα που κρατά τους κόκκους μεμονωμένους. Ο καταμερισμός των κόκκων σε κλάσματα επιτυγχάνεται με τη χρήση κοσκίνων (Βλαμίδης, 2009).



Εικόνα 12: Συσκευή κοκκομετρικής ανάλυσης με περίθλαση ακτινών Laser ([www.fedequip.com](http://www.fedequip.com)).

Επιπλέον, η τεχνική της περίθλασης με λέιζερ βασίζεται στο ότι τα σωματίδια που διέρχονται από μια δέσμη λέιζερ θα σκεδάσουν το φως σε γωνία που έχει άμεση σχέση με το μέγεθός τους. Το εύρος μεγέθους κατά τη διάρκεια της μέτρησης είναι άμεσα συνδεδεμένο με το φάσμα της γωνίας σκέδασης. Καθώς το μέγεθος των κόκκων μειώνεται, η γωνία σκέδασης αυξάνεται λογαριθμικά. Η ένταση της σκέδασης εξαρτάται επίσης από το μέγεθος των σωματιδίων και μειώνεται σε σχέση με τα σωματίδια της εγκάρσιας διατομής. Μεγάλα σωματίδια, επομένως σκεδάζουν το φως σε μικρές γωνίες με υψηλή ένταση, ενώ τα μικρά σωματίδια σκεδάζουν σε ευρύτερες οπτικές γωνίες, αλλά με χαμηλή ένταση. Το φως που προκαλεί η περίθλαση παράγεται από ένα ευρύ φάσμα υπό γωνίες, μετράται από 52 αισθητήρες και τελικά συσσωρεύεται σε 100 μέρη διαφορετικής κλάσης μεγέθους (Αβραμίδης, 2019).





Εικόνα 13 : Διάταξη της συσκευής κοκκομετρικής ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων Laser (Βλαμίδης, 2009).

Η μέθοδος των ακτίνων Laser, πρώτον, επιτρέπει τον ακριβή προσδιορισμό του μεγέθους των κόκκων με διάμετρο έως  $0,1 \mu\text{m}$  (τα κόσκινα δεν μπορούν να αποδώσουν κατανομή μικρότερη των  $45 \mu\text{m}$ ) και, δεύτερον, απαλλάσσει τον χρήστη από τη χρήση κοσκίνων μικρής διαμέτρου. Η διέλευση λεπτόκοκκου υλικού από κόσκινα μικρής διαμέτρου  $125 \mu\text{m}$ ,  $63 \mu\text{m}$ , ή  $45 \mu\text{m}$  προκαλεί έμφραξη των κοσκίνων, με αποτέλεσμα την εσφαλμένη εκτίμηση της κοκκομετρικής διαβάθμισης του υλικού σε σχέση με τη διάμετρο των κόκκων (Βλαμίδης, 2009). Για την κοκκομετρική ανάλυση του εδάφους στην παρούσα εργασία, εφαρμόστηκε η μέθοδος της υγρής κοσκίνησης με τη συσκευή Retsch και ο αναλυτής Laser Mastersizer S της Malvern. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε ξήρανση  $217,9 \text{ gr}$  εδάφους για την απομάκρυνση της υγρασίας στους  $100^\circ\text{C}$  για 48 ώρες. Τα κόσκινα των  $63 \mu\text{m}$ ,  $125 \mu\text{m}$ ,  $500 \mu\text{m}$ ,  $1200 \mu\text{m}$  και  $2000 \mu\text{m}$  τοποθετήθηκαν κατά φθίνουσα σειρά, το ένα πάνω στο άλλο. Στη βάση της διάταξης των κοσκίνων τοποθετήθηκε δοχείο για τη συλλογή του νερού και του υλικού που διέρχεται από το κόσκινο των  $63 \mu\text{m}$ . Στη συνέχεια, το δείγμα τοποθετήθηκε στο ανώτερο κόσκινο των  $2000 \mu\text{m}$  και πραγματοποιήθηκε προσεκτική έκχυση νερού υπό πίεση, ώστε να αποφευχθούν απώλειες υλικού. Η διαδικασία αυτή οδήγησε στον διαχωρισμό των κόκκων και στην συγκράτησή τους σε κόσκινο ανάλογα με το μέγεθός τους. Ακολούθησε η ξήρανση των κόκκων που παρέμειναν σε κάθε κόσκινο και η ζύγιση τους, προκειμένου να κατασκευαστεί η κοκκομετρική καμπύλη. Το υλικό στο δοχείο επιτράπηκε να καθιζάνει, έπειτα απομακρύνθηκε το υπερκείμενο νερό και το ίζημα αναλύθηκε με κοκκομετρικό αναλυτή λέιζερ.

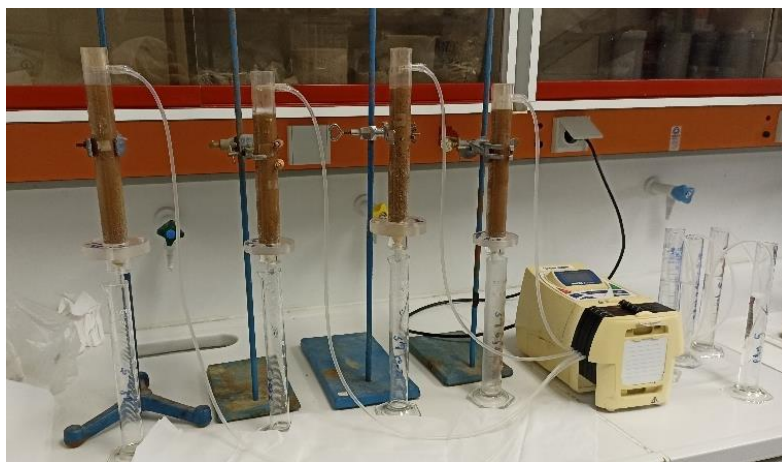
#### 4.6 Πείραμα με στήλες - Λίπασμα

Το λίπασμα που μας παραχωρήθηκε από Ινστιτούτο ΕΛΓΟ ΔΗΜΗΤΡΑ Χανίων, ήταν σε μορφή διαλύματος, με  $EC=1,67 \text{ dS/m}$  και  $pH=5,6$ . Τα συστατικά του λιπάσματος ήταν διαλυμένα σε νερό ύδρευσης του δικτύου της περιοχής των Χανίων με γνωστά χαρακτηριστικά.

Πίνακας 1: Ποσοτικά χαρακτηριστικά του λιπάσματος.

Ενώσεις Λιπάσματος	Διαλυμένα Θρεπτικά Συστατικά (σε 1,5L)
Νιτρικό κάλιο	0,0455 kg
Θειικό μαγνήσιο	0,0012 kg
Νιτρικό μαγνήσιο	0,0199 kg
Φωσφορικό οξύ	0,010 L
Θειικό μαγγάνιο	0,227 g
Θειικός χαλκός	0,011 g
Θειικός ψευδάργυρος	0,030 g
Βορικό οξύ	0,429 g

Το διάλυμά του λιπάσματος, στο πείραμα των στηλών, αραιώθηκε 100 φορές για να προσομοιάζει τις πραγματικές συνθήκες λίπανσης και ποτίσματος στην καλλιέργεια μαρουλιού. Οι στήλες που χρησιμοποιήθηκαν είναι κατασκευασμένες από Plexiglas έχουν ύψος 25 εκατοστά και εσωτερική διάμετρο 2,5 εκατοστά (Εικ. 14). Στο κάτω μέρος των στηλών τοποθετήθηκε υαλοβάμβακας με στόχο την αποφυγή απομάκρυνσης λεπτομερών σωματιδίων στην απορροή.



Εικόνα 14: Η διάταξη στο πείραμα με τις στήλες.

Στόχος του πειράματος ήταν να προσομοιωθούν οι πραγματικές συνθήκες χρήσης εδαφοβελτιωτικών στην καλλιέργεια μαρουλιού, που είναι 500 κιλά στο στρέμμα. Θεωρώντας ότι φυτεύονται 16.000 μαρούλια στο στρέμμα τότε στο κάθε μαρούλι αντιστοιχούν  $500 \text{ κιλά} / 16.000 \text{ μαρούλια} = 0,03125 \text{ κιλά} = 31,25 \text{ γραμμάρια}$  ανά μαρούλι, του οποίου το ριζικό υπολογίζεται ότι καταλαμβάνει σε όγκο, ένα λίτρο εδάφους. Η επιφάνεια της στήλης ισούται με  $E = \pi * r^2 = 3,14 * 1,25^2 = 4,9$  τετραγωνικά εκατοστά. Η στήλη έχει ύψος 18 εκατοστά και όγκο  $V = \pi * r^2 * L = 3,14 * 1,25^2 * 18 = 81,38$  κυβικά εκατοστά. Αφού στα 1000 κυβικά εκατοστά (1 λίτρο) βάζουμε 31,25 γραμμάρια τότε στα 81,38 κυβικά εκατοστά βάζουμε  $x = (81,38 * 31,25) / 1000 = 2,54$  γραμμάρια. Επομένως επιλέχθηκαν ποσότητες 2,5 γραμμαρίων και 5 γραμμαρίων, που αντιστοιχεί σε έναν τόνο εδαφοβελτιωτικού στο στρέμμα.

Το έδαφος παραχωρήθηκε από το ΕΛΓΟ ΔΗΜΗΤΡΑ, ενώ το διάλυμα διερχόταν μέσα από τις στήλες εδάφους, και η παροχή του γινόταν με τη βοήθεια αντλίας ρυθμιζόμενης παροχής της εταιρίας Gilson (Εικ. 15). Η συγκεκριμένη αντλία παρέχει τη δυνατότητα τροφοδοσίας σε 1-4 στήλες, ταυτόχρονα καθώς και την ρύθμιση της ροής εμποτισμού ανάλογα με την ανάγκες της πειραματικής διαδικασίας. Η ροή που επιλέχθηκε για το συγκεκριμένο πείραμα είναι 1 ml ανά ώρα (0.02 gpm) για να αποφευχθούν οι αυλακώσεις στο έδαφος και να πληρούνται οι προϋποθέσεις λίπανσης και άρδευσης ενός μαρουλιού.



Εικόνα15: Περισταλτική αντλία Gilson.

Κατασκευάστηκαν 5 στήλες στο πρώτο σετ πειραμάτων και άλλες 5 όμοιες στο δεύτερο σετ:

1. Έδαφος
2. Έδαφος με 2,5 γραμμάρια ζεόλιθο
3. Έδαφος με 5 γραμμάρια ζεόλιθο
4. Έδαφος με 2,5 γραμμάρια παλυγορσκήτη
5. Έδαφος με 5 γραμμάρια παλυγορσκήτη

Για την προετοιμασία των στηλών έγινε ξήρανση του εδάφους, του παλυγορσκήτη και του ζεόλιθου στους 100 °C για απομάκρυνση της υγρασίας. Στη συνέχεια ζυγίστηκαν τα 100 γραμμάρια εδάφους και τα αντίστοιχα του κάθε ορυκτού για την κάθε στήλη. Έγινε ανακίνηση του εδάφους με το ορυκτό σε κλειστό δοχείο, για να επιτευχθεί όσο το δυνατόν πιο ομοιόμορφη κατανομή του ορυκτού μέσα στο έδαφος. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε το μείγμα στη στήλη και έγινε πάκτωση. Το επόμενο βήμα ήταν η σύνδεση της στήλης με την αντλία και ο κορεσμός της στήλης με το εισερχόμενο διάλυμα. Ο κορεσμός διήρκεσε 2-6 ώρες ανάλογα την στήλη και δεν παρατηρήθηκε σημαντική συσχέτιση με το ορυκτό ή την συγκέντρωσή του. Αντίθετα η φαίνεται σημαντική συσχέτιση του ορυκτού και της συγκέντρωσής του με τον όγκο που καταναλώθηκε για να κορεστεί η στήλη.

Πίνακας 2: Κορεσμός στηλών

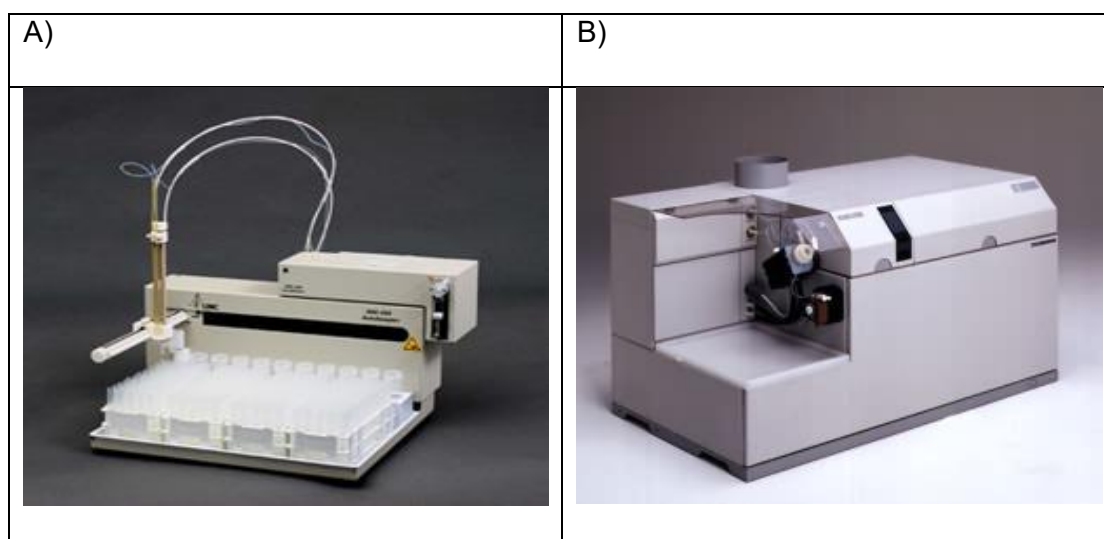
Κορεσμός στηλών	Χρονική διάρκεια κορεσμού στο πρώτο σετ (ώρες)	Χρονική διάρκεια κορεσμού στο δεύτερο σετ (ώρες)	Όγκος διαλύματος για κορεσμό στο πρώτο σετ (ml)	Όγκος διαλύματος για κορεσμό στο δεύτερο σετ (ml)
Έδαφος με 2,5 γραμμάρια παλυγορσκήτη	3,5	3,5	28	31
Έδαφος με 5 γραμμάρια παλυγορσκήτη	3,5	6	37	37

Έδαφος με 2,5 γραμμάρια ζεόλιθο	4	2,5	30	29
Έδαφος με 5 γραμμάρια ζεόλιθο	4	2	40	38
Έδαφος	2	3	35	34

#### 4.7 Αναλυτικές Μέθοδοι

##### 4.7.1 Ανάλυση των δειγμάτων με το ICP-MS

Η ανάλυση για μέταλλα πραγματοποιήθηκε με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα με φασματομετρία μαζών (ICP-MS 7500cx συνδεδεμένο με τον αυτόματο δειγματολήπτη Series 3000, και τα δύο από την Agilent Technologies) (Σχήμα 5). Τα δείγματα προετοιμάστηκαν κατάλληλα και μετά από διήθηση (0,45  $\mu\text{m}$  Nylon membrane, Whatman), υπέστησαν κατάλληλη αραίωση μέσα στο εύρος της καμπύλης βαθμονόμησης (1:10) και οξίνιση με πυκνό  $\text{HNO}_3$  69% υψηλής καθαρότητας (Sigma-Aldrich) για ανίχνευση ιχνοστοιχείων (trace-detect grade) σε επίπεδο  $\sim 2\%$  v/v ( $\text{pH} < 2$ ).



Εικόνα 16: A) Αυτόματος δειγματολήπτης ASX-500, B) ICP-MS 7500cx, και τα δύο από την Agilent Technologies.

Κατά την ανάλυση των ιχνοστοιχείων με το ICP-MS αξιοποιήθηκε η δυνατότητα του οργάνου να λειτουργεί σε collision (He) mode, με στόχο την παραγωγή πιο αξιόπιστων αποτελεσμάτων λόγω του περιορισμού των ισοβαρών παρεμποδίσεων. Η ανάλυση με το ICP-MS πλεονεκτεί των άλλων τεχνικών (ατομική απορρόφηση, φασματοφωτομετρία απορρόφησης, σταθμικός προσδιορισμός κλπ.) ως προς τα χαμηλότερα όρια ανίχνευσης, το μεγαλύτερο εύρος γραμμικότητας, την ταυτόχρονη πολυστοιχειακή ανάλυση και την ανάλυση μεγάλου αριθμού δειγμάτων σε σειρά σε σύντομο χρόνο. Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου δίνονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Συνθήκες λειτουργίας ICP-MS.

Ισχύς ραδιοσυχνότητας (W)	1500	Αέριο σύγκρουσης	He
Ροή αερίου πλάσματος (L/min)	0,82	Ροή αερίου σύγκρουσης (mL/min)	4,5
Ροή βοηθητικού αερίου (L/min)	0,26	Αέριο αντίδρασης	H <sub>2</sub>
Κώνος δειγματοληψίας/διαχωρισμού	Ni	Ροή αερίου αντίδρασης (mL/min)	3,5
Τύπος νεφελοποιητή	MicroMist	Ροή διαλύματος (μL/min)	160
Θερμοκρασία θαλάμου εκνέφωσης	2° C	Χρόνος ολοκλήρωσης (sec per mass)	0,30
Επαναλήψεις	3		

Κατασκευάστηκαν εξωτερικές καμπύλες βαθμονόμησης (5 τουλάχιστον επίπεδα συγκέντρωσης, με συντελεστή συσχέτισης (r) της τάξης του 0,99) χρησιμοποιώντας πρότυπες ενώσεις κατάλληλης καθαρότητας (Merck). Τα όρια ανίχνευσης προέκυψαν από τις καμπύλες βαθμονόμησης με κατάλληλους μαθηματικούς υπολογισμούς (Chemstation λογισμικό από την Agilent). Ο έλεγχος της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων, λαμβάνοντας υπόψη τόσο τον μεγάλο αριθμό δειγμάτων αλλά και το κόστος της ανάλυσης, βασίστηκε:

1) στον έλεγχο της καμπύλης βαθμονόμησης σε ένα τουλάχιστον επίπεδο συγκέντρωσης (με πρότυπες ενώσεις αναφοράς (Merck),

2) στην ανάλυση spiked δειγμάτων (εμπλουτισμένα δείγματα) και

3) στην ανάλυση διπλών δειγμάτων σε ποσοστό 10% των συνολικών, για κάθε ημέρα ανάλυσης. Τα αποτελέσματα κρίνονταν ικανοποιητικά όταν η σχετική τυπική απόκλιση (RSD%) ήταν σε αποδεκτά όρια ( $RSD\% < 10\%$ ). Σε διαφορετική περίπτωση, γινόταν επανέλεγχος των κρίσιμων σημείων της ανάλυσης (προετοιμασία δείγματος, ανάλυση προτύπων & δειγμάτων), τυχόν διορθωτικές κινήσεις και εκ νέου ανάλυση της «προβληματικής» ομάδας δειγμάτων.

#### 4.7.2 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης



Εικόνα 17: Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης εργαστηρίου Γεωχημείας.

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων K, Mg, Cu και Zn στα πειράματα πεδίου με μαρούλια και στα πειράματα των σπηλών, εφαρμόστηκε η μέθοδος της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (Εικ. 17). Η ιδιότητα που μετράται είναι η απορρόφηση από μια ένωση του υπό προσδιορισμό στοιχείου. Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία διέρχεται από διάλυμα μιας απορροφητικής ουσίας, η ισχύς της ακτινοβολίας μειώνεται. Η μείωση της ισχύος εξαρτάται από τη συγκέντρωση της απορροφητικής ουσίας και την απόσταση που διανύει η δέσμη ακτινοβολίας εντός του διαλύματος (Πεντάρη, 2017):

$$A = \log (P_0/P) = -\log T = e * b * c$$

Όπου: A: η απορρόφηση της ακτινοβολίας από το δείγμα

Io: η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

It: η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας

T: η διαπερατότητα

b: η απόσταση που διανύει η δέσμη ακτινοβολίας εντός του διαλύματος

e: η μοριακή απορροφητικότητα (σταθερά αναλογίας)

c : η συγκέντρωση της ουσίας σε moles ανά λίτρο

Στην πράξη, η συγκέντρωση της ουσίας υπολογίζεται μέσω καμπύλης αναφοράς, η οποία δημιουργείται από πρότυπα διαλύματα που μετρώνται αρχικά, σχηματίζοντας μια καμπύλη. Το φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης περιλαμβάνει μια πηγή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας, έναν ατομοποιητή για τη δημιουργία ελεύθερων ατόμων, ένα μονοχρωμάτορα για την απομόνωση μιας στενής περιοχής της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, έναν ανιχνευτή για τη μέτρηση του ποσοστού ακτινοβολίας και ένα ηλεκτρονικό όργανο επεξεργασίας σήματος (Πεντάρη, 2017). Για την προετοιμασία των μετρήσεων από αρχικό διάλυμα χαλκού 80 ppm, παρασκευάστηκαν πρότυπα 0,8 ppm, 1,6 ppm και 4 ppm. Από αρχικά διαλύματα καλίου και μαγνησίου των 10 ppm παρασκευάστηκαν πρότυπα συγκέντρωσης 0,5 ppm, 1 ppm και 2 ppm, καθώς και πρότυπα μαγνησίου συγκέντρωσης 0,1 ppm, 0,2 ppm και 0,5 ppm. Ακολούθως, παρασκευάστηκαν τα διαλύματα των δειγμάτων, τα οποία αραιώθηκαν ώστε η απορρόφηση να βρίσκεται εντός των προτύπων αναφοράς. Λανθάνιο (La) προστέθηκε στα πρότυπα και στα αραιωμένα δείγματα. Το τυφλό διάλυμα περιλαμβάνει λανθάνιο (10 ml) και συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό έως την ένδειξη των 50 ml της ογκομετρικής φιάλης.

#### 4.7.3 Μέτρηση φωσφόρου

Για τον προσδιορισμό του φωσφόρου, των κινητικών πειραμάτων και των δοκιμών των στηλών χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο Jenway 7315. Η ανίχνευση του φωσφόρου επιτυγχάνεται μέσω σχηματισμού ενός κίτρινου συμπλόκου του μολυβδοβαναδοφωσφορικού οξέος και μέτρησης της απορρόφησης της ακτινοβολίας σε μήκος κύματος 460 nm. Η εν λόγω απορροφούσα ουσία παρασκευάζεται μέσω συμπλοκοποίησης του φωσφόρου με τη χρήση βαναδικού αμμωνίου, μολυβδαινικού αμμωνίου και διαλύματος φωσφορικών (Πεντάρη, 2017). Οι μετρήσεις που πραγματοποιούνται αφορούν τη συγκέντρωση των δειγμάτων σε  $P_2O_5$ , βάσει του οποίου υπολογίζεται τελικά η τιμή συγκέντρωσης του φωσφόρου.



Το φασματόμετρο περιλαμβάνει μια πηγή ακτινοβολίας, μια είσοδο σχισμής, έναν φακό ευθυγράμμισης, ένα πρίσμα, έναν φακό εστίασης, μια κυψελίδα και έναν ανιχνευτή.



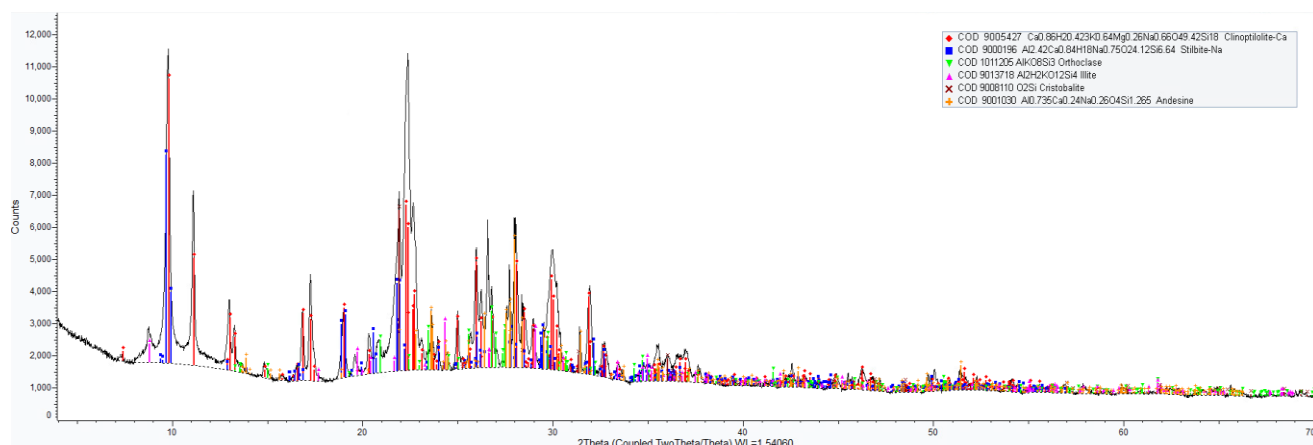
Εικόνα 18: Jenway 7315 Spectrophotometer, εργαστηρίου Γεωχημείας, Πολυτεχνείου Κρήτης.

Παρασκευάστηκε ένα τυφλό διάλυμα με 0 ml και πρότυπα που περιλαμβάνουν 0,2 ml, 0,4 ml, 1 ml και 2 ml φωσφορικού διαλύματος  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 2,5 ml νιτρικού οξέος, 5 ml βαναδικού αμμωνίου και 10 ml μολυβδαινικού αμμωνίου, τα οποία συμπληρώθηκαν με απιονισμένο νερό έως τη χαραγή των ογκομετρικών φιαλών των 50 ml. Τα διαλύματα των δειγμάτων παρασκευάστηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 25 ml, με τη διαφορά ότι περιείχαν 10 ml από τα αρχικά διαλύματα που προήλθαν από τα πειράματα στηλών και τα πειράματα καλλιέργειας μαρουλιών, αντί για διάλυμα φωσφορικών. Τα διαλύματα των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν για τη μέτρηση του φωσφόρου αραιώθηκαν ώστε οι τιμές απορρόφησης  $\text{P}_2\text{O}_5$  να βρίσκονται εντός των ορίων των τιμών των πρότυπων διαλυμάτων. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η αυξανόμενη περιεκτικότητα των διαλυμάτων σε φώσφορο συσχετίζεται με την εντονότερη κίτρινη απόχρωση.

## Κεφάλαιο 5: Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

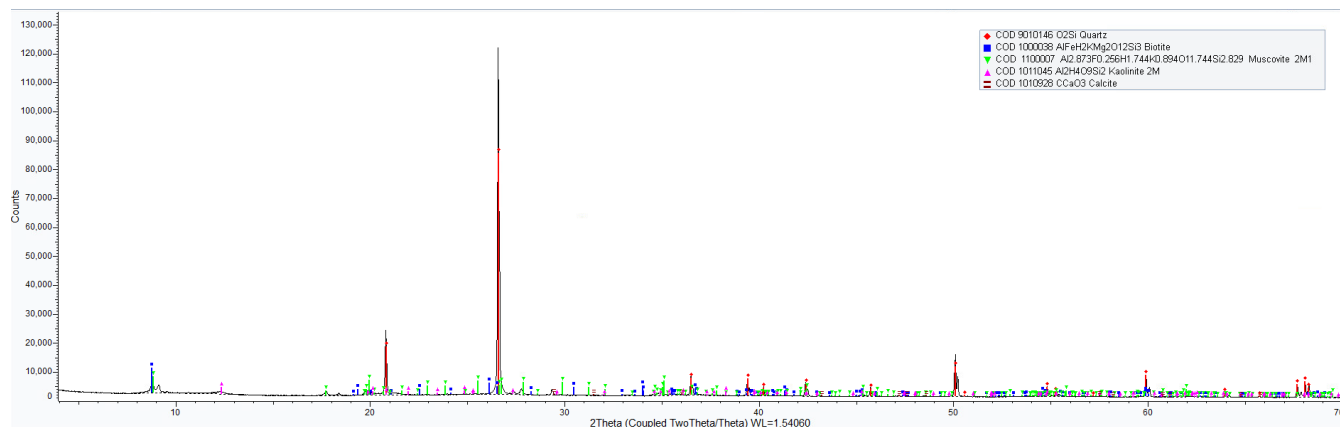
### 5.1 Ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων

Αυτή η παράγραφος παραθέτει τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης του ζεολίθου (AZEOL), του παλυγορσκήτη (APAL) και του εδάφους (ASOIL). Στο σχήμα 1 απεικονίζεται ακτινοδιάγραμμα του ζεολίθου. Το δείγμα περιλαμβάνει κλινοπτιλόλιθο, σιλβίτη, ανδεσίνη, ορθόκλαστο, ιλλίτη και χριστοβαλίτη.



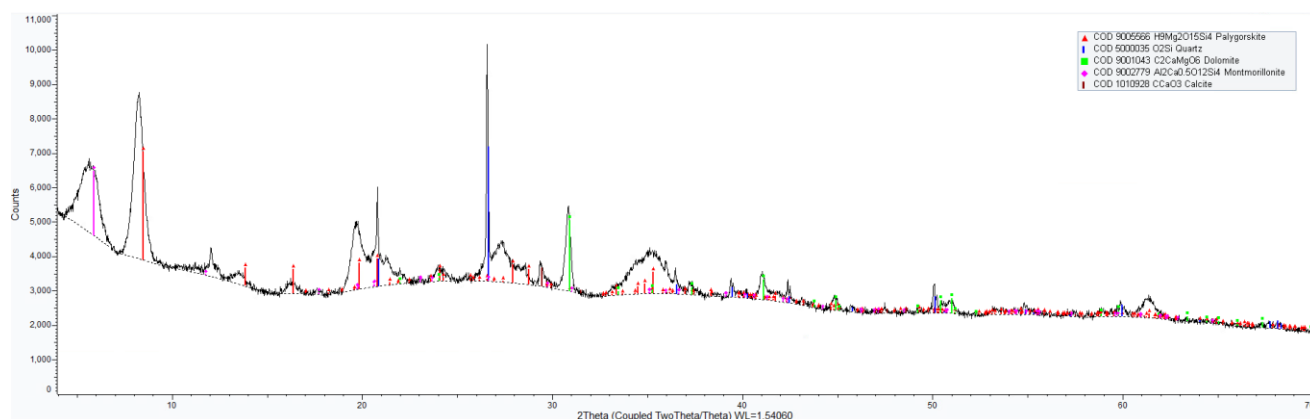
Σχήμα 1: Ακτινοδιάγραμμα του Ζεολίθου.

Στο σχήμα 2 παρουσιάζεται ακτινογράφημα του εδάφους. Το δείγμα περιέχει χαλαζία, ασβεστίτη, βιοτίτη, μοσχοβίτη και καολινίτη.



Σχήμα 2: Ποιοτική Ορυκτολογική Ανάλυση Εδάφους.

Στο σχήμα 3 παρουσιάζεται ακτινογράφημα του παλυγορσκήτη. Το δείγμα περιέχει παλυγορσκήτη, χαλαζία, μοντμοριλλονίτη (σμεκτίτη), δολομίτη και ασβεστίτη.



Σχήμα 3: Ακτινογράφημα Παλυγορσκήτη

## 5.2 Χημική ανάλυση των δειγμάτων

Στον παρακάτω πίνακα 4 παρουσιάζονται οι χημικές αναλύσεις των ορυκτών δειγμάτων και του εδάφους. Τα υψηλά ποσοστά σε  $\text{SiO}_2$  οφείλονται στην αφθονία των πυριτικών ορυκτών σε αυτό όπως και το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  στα αργιλοπυριτικά ορυκτά.

Πίνακας 4: Χημική σύσταση του εδάφους, παλυγορσκήτη και κλινοπτιλόλιθου

Οξειδία (%)	Έδαφος	Παλυγορσκήτης	Κλινοπτιλόλιθος
$\text{SiO}_2$	70,54	45,50	65,46
$\text{TiO}_2$	0,70	0,28	0,19
$\text{Al}_2\text{O}_3$	9,92	5,33	12,00
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5,13	9,25	1,26
$\text{MnO}$	0,07	0,18	0,01
$\text{MgO}$	0,73	10,66	0,74
$\text{CaO}$	1,74	4,42	2,68
$\text{Na}_2\text{O}$	2,00	0,81	2,60
$\text{K}_2\text{O}$	1,22	0,40	2,85
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,10	0,08	0,06

Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,38	0,00
NiO	0,00	0,21	0,00
LOI	7,83	22,32	11,88
Σύνολο	99,98	99,82	99,73

Ο παλυγορσκήτης έχει σημαντικό ποσοστό SiO<sub>2</sub> που συμμετέχει στα τετράεδρα της δομής, το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στα οκτάεδρα με το MgO που συμμετέχει στον παλυγορσκήτη και τον δολομίτη, ενώ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και το CaO να παρουσιάζουν σημαντική συμμετοχή στον παλυγορσκήτη σε σιδηροξείδια και δολομίτη αντίστοιχα. Λιγότερο σημαντική συμμετοχή παρουσιάζουν Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, MnO, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Το έδαφος παρουσιάζει υψηλό ποσοστό SiO<sub>2</sub> επειδή έχει ως κύριο ορυκτό τον χαλαζία και είναι βασικό συστατικό των υπόλοιπων ορυκτών. Επιπλέον Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> βρίσκονται σε αφθονία λόγω της παρουσίας βιοτίτη, μοσχοβίτη και του καολινίτη. Σημαντικά οξείδια αποτελούν τα Na<sub>2</sub>O, CaO, K<sub>2</sub>O λόγω βιοτίτη, ασβεστίτη, μοσχοβίτη και λιγότερο σημαντικά αποτελούν τα MgO, TiO<sub>2</sub>, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Ο κλινοπτιλόλιθος περιέχει σημαντικό ποσοστό SiO<sub>2</sub> και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στην δομή των τετραέδρων του και Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO στα κανάλια του. Το Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αποτελεί σημαντική πρόσμιξη με λιγότερο σημαντικές τα MgO, TiO<sub>2</sub>, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### 5.3 Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων - CEC

Οι ικανότητες ανταλλαγής κατιόντων των δειγμάτων παρατίθενται στον Πίνακα 3 με Α το πρώτο δείγμα και Β το επαναληπτικό δείγμα για κλινοπτιλόλιθο, παλυγορσκήτη και έδαφος.

Πίνακας 5: Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων (cmol/kg) των ορυκτών και του εδάφους.

	Κλινοπτιλόλιθος (cmol/kg)	Παλυγορσκήτης (cmol/kg)	Έδαφος (cmol/kg)
A	139,59	43,61	12,82
B	142,54	43,1	12,87

Στον Πίνακα 5 παρατηρείται πως το έδαφος εμφανίζει την μικρότερη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, γεγονός που οφείλεται στην απουσία ορυκτών με υψηλή ιοντοεναλλακτική ικανότητα στην ορυκτολογική του σύσταση. Ωστόσο 13 cmol/kg είναι

ενδεικτική τιμή ενός εδάφους. Ο ζεολίθος εμφανίζει ιοντοεναλλακτική ικανότητα κοντά στα 140 cmol/kg που είναι εμφανώς μεγαλύτερη από τον παλυγορσκήτη με 43 cmol/kg, ενώ οι τιμές είναι ενδεικτικές των ορυκτών.

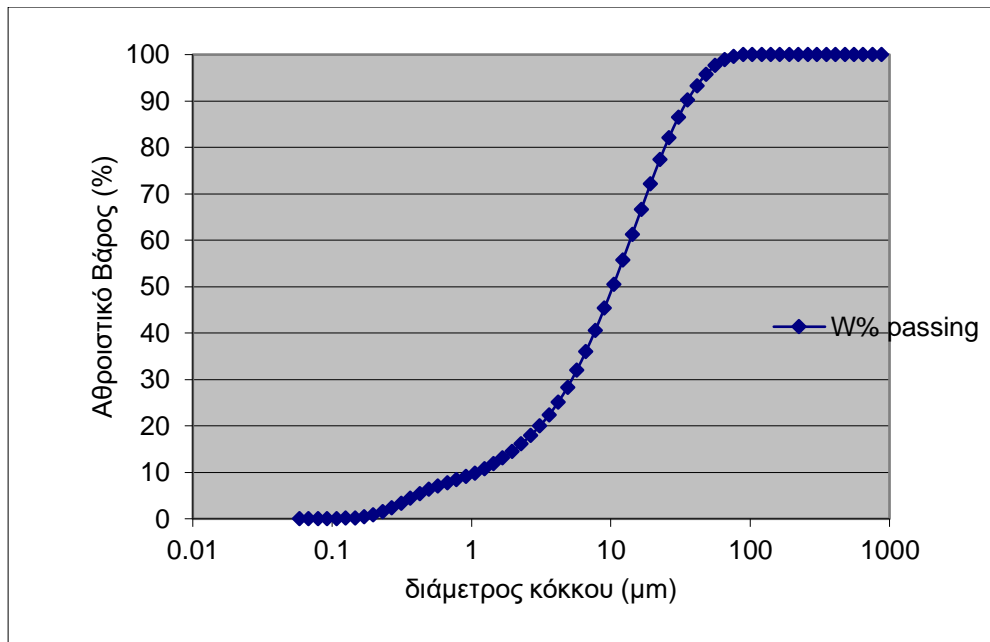
#### 5.4 Αποτελέσματα κοκκομετρική ανάλυσης

Η κοκκομετρική ανάλυση στο δείγμα εδάφους έγινε με υγρή κοσκίνηση για την εξάλειψη των συσσωματωμάτων του εδάφους και στη συνέχεια με τη μέθοδο λείζερ γιατί μεγάλο ποσοστό του εδάφους αποτελείται από λεπτόκοκκο ίζημα με διάμετρο κόκκων μικρότερη των 63  $\mu\text{m}$ .

Πίνακας 6: Βάρος εδάφους που συγκρατείται στα κόσκινα διαφορετικών διαμέτρων κατά την υγρή κοσκίνηση.

Μέγεθος κόκκων που συγκρατούνται στο κόσκινο ( $\mu\text{m}$ )	Βάρος κλάσματος(%)	Αθροιστικό βάρος κλάσματος (%)
<63	61,012	61,012
63-125	12,363	73,375
125-500	11,633	85,008
500-1200	2,239	87,247
1200-2000	2,354	89,601
>2000	10,399	100

Στον Πίνακα 6 φαίνεται ότι περίπου το 10% του εδάφους συγκρατείται στο κόσκινο των 2000  $\mu\text{m}$ , 2% στο κόσκινο των 1200  $\mu\text{m}$ , 2% στο κόσκινο των 500  $\mu\text{m}$ , 11 % στο κόσκινο των 125  $\mu\text{m}$  και 12% στο κόσκινο των 63  $\mu\text{m}$ . Το 61% των κόκκων διέρχεται από το κόσκινο των 63  $\mu\text{m}$  γεγονός που καθιστά το έδαφος ως ιλυοαργιλώδες ή αργιλοπηλώδες ανάλογα με το αν είναι μεγαλύτερη η ποσότητα αργίλου ή ιλύος. Στο Σχήμα 4 διακρίνεται πως τα κοκκομετρικά μεγέθη που βρίσκονται στο εύρος της ιλύος 63-3,9  $\mu\text{m}$  αντιπροσωπεύουν σχεδόν το 75 % του εδάφους ενώ στο εύρος της αργίλου 3,9 – 0,06  $\mu\text{m}$  βρίσκεται το 25 %. Επομένως το συνολικό έδαφος περιέχει 25% άμμο, 46% ιλύ και 15% άργιλο γεγονός που το καθιστά ιλυοπηλώδες.



Σχήμα 4: Κοκκομετρική ανάλυση λέιζερ για κλάσμα του εδάφους μικρότερο των 63  $\mu\text{m}$ .

## 5.5 Αποτελέσματα ICP Πειραμάτων Στηλών και Ατομικής Απορρόφησης στη Μέτρηση Φωσφόρου

### 5.5.1 Αποτελέσματα Μαγνησίου - Πειραμάτων Στηλών

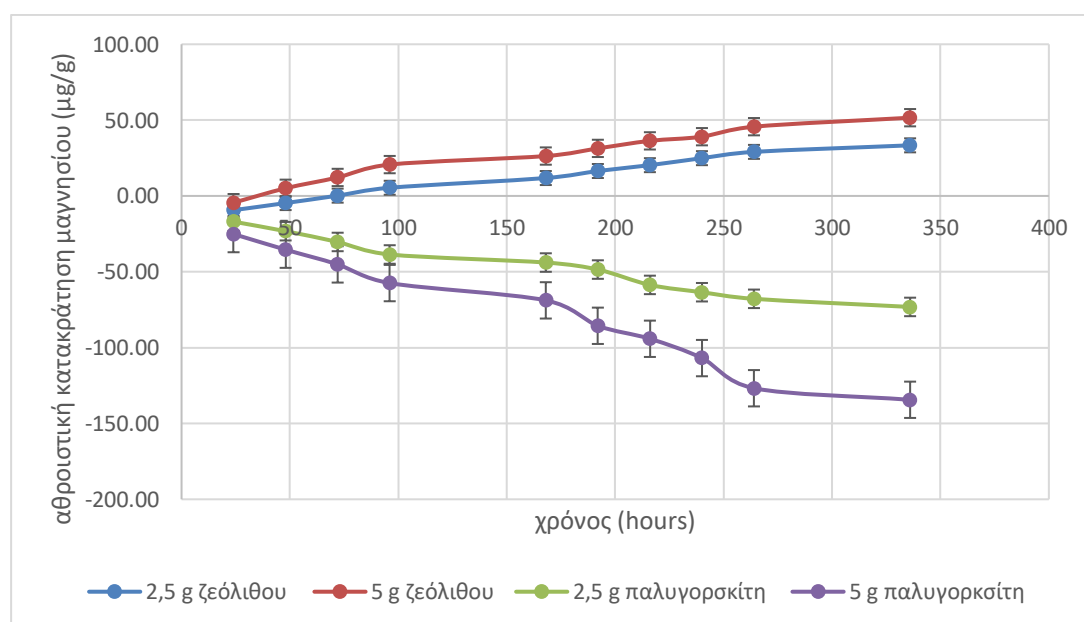
Τα αποτελέσματα δέσμευσης μαγνησίου των δειγμάτων με 2,5 g παλυγορσκήτη (p1g 2,5), 5 g παλυγορσκήτη (p1g 5), 2,5 g ζεόλιθου (zeol 2,5) και 5 g ζεόλιθου (zeol 5) όπως προέκυψαν στο πείραμα με τις στήλες διάρκειας 14 ημερών παρατίθενται στον Πίνακα 8. Τα δεδομένα του πίνακα προέκυψαν μετά από αφαίρεση της ποσότητας μαγνησίου που δεσμεύει (ή απελευθερώνει) το έδαφος χωρίς παλυγορσκήτη ή ζεόλιθο, στον αντίστοιχο χρόνο. Η δέσμευση μαγνησίου από το έδαφος στους αντίστοιχους χρόνους είναι γνωστή καθώς κατασκευάστηκε στήλη που περιείχε μόνο έδαφος. Επίσης, αναλυτικά, τα αποτελέσματα για το κάθε δείγμα ξεχωριστά παρουσιάζονται στο παράρτημα.

Πίνακας 8: Αθροιστική Κατακράτηση Μαγνησίου στο πείραμα με στήλες.

χρόνος (hours)	2,5 g ζεόλιθου ( $\mu\text{g/g}$ )	5 g ζεόλιθου ( $\mu\text{g/g}$ )	2,5 g παλυγορσκήτη ( $\mu\text{g/g}$ )	5 g παλυγορσκήτη ( $\mu\text{g/g}$ )
24	-9,76	-4,42	-16,38	-26,30
48	-4,67	4,91	-24,39	-35,37

72	0,19	12,25	-31,37	-43,36
96	5,43	20,60	-36,79	-54,66
168	11,86	27,50	-43,55	-68,90
192	16,32	29,96	-48,60	-82,40
216	19,71	36,47	-58,67	-94,24
240	25,10	38,50	-61,66	-106,31
264	28,12	47,03	-68,69	-119,81
336	32,09	53,66	-74,38	-135,89

Παρατηρούμε στον πίνακα 8 ότι το έδαφος με 2,5 g ζεόλιθο το πρώτο 24ωρο απελευθερώνει 10  $\mu\text{g/g}$ , στις 48 ώρες δεσμεύει 5  $\mu\text{g/g}$  και στις 96 ώρες δεσμεύει 5  $\mu\text{g/g}$  για να καταλήξει στις 336 ώρες με δέσμευση 4  $\mu\text{g/g}$ . Το έδαφος με 5 g ζεόλιθο απελευθερώνει 4  $\mu\text{g/g}$  Mg το πρώτο 24ωρο, ωστόσο από το δεύτερο 24ωρο και μετά δεσμεύει μαγνήσιο με σχεδόν σταθερό ρυθμό. Στις 48 ώρες δεσμεύει 9  $\mu\text{g/g}$  για να καταλήξει στις 14 μέρες σε 6  $\mu\text{g/g}$ . Τα 2,5 g παλυγορσκήτη απελευθερώνουν αντί να δεσμεύουν μαγνήσιο. Η απελευθέρωση εξελίσσεται σταθερά σε σχέση με τον χρόνο. Κατά το πρώτο 24ωρο απελευθερώθηκαν 16  $\mu\text{g/g}$ , στις 48 ώρες 8  $\mu\text{g/g}$  και στις 14 μέρες 7  $\mu\text{g/g}$ . Αντίστοιχες ήταν και οι παρατηρήσεις στο έδαφος με τα 5 g παλυγορσκήτη με την απελευθέρωση Mg να είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα 2,5 g παλυγορσκήτη. Η απελευθέρωση συνεχίστηκε σε όλη την διάρκεια του πειράματος, όμως εξελίχθηκε σχεδόν σταθερά στον χρόνο. Κατά το πρώτο 24ωρο απελευθερώθηκαν 26  $\mu\text{g/g}$ , στις 48 ώρες 9  $\mu\text{g/g}$  και στις 336 ώρες στα 16  $\mu\text{g/g}$ .





Σχήμα 5: Αθροιστική κατακράτηση μαγνησίου στα πειράματα με τις στήλες. Οι ράβδοι σφάλματος αντιπροσωπεύουν το τυπικό σφάλμα (SE).

Στο σχήμα 5 παρατηρείται ότι η ανάμειξη του εδάφους με τα εδαφοβελτιωτικά και η προσθήκη υγρού λιπάσματος επιφέρουν αποδέσμευση μαγνησίου από τον παλυγορσκήτη και την δέσμευση από τον ζεόλιθο. Στην περίπτωση του παλυγορσκήτη, η αποδέσμευση μαγνησίου από έδαφος με 5 g παλυγορσκήτη είναι σαφώς μεγαλύτερη από αυτή του εδάφους με 2,5 g παλυγορσκήτη καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος και σε πολλές περιπτώσεις διπλάσια. Το έδαφος με 5 g ζεόλιθο συγκρατούν σημαντικές ποσότητες μαγνησίου από το δεύτερο 24ωρο και διατηρούν την δέσμευση καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Η δέσμευση μαγνησίου από το έδαφος με 2,5 g ζεόλιθου αρχίζει μετά το τρίτο 24ωρο και παραμένει καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, ενώ είναι ελαφρώς μικρότερη σε σύγκριση με αυτή του εδάφους με μεγαλύτερη συγκέντρωση ζεόλιθου.

#### 5.5.2 Αποτελέσματα Καλίου – Πειράματα στηλών

Τα αποτελέσματα δέσμευσης καλίου (αρχική συγκέντρωση 102  $\mu\text{g/g}$ ) των δειγμάτων εδάφους με 2,5 g παλυγορσκήτη (plg 2,5), 5 g παλυγορσκήτη (plg 5), 2,5 g ζεόλιθου (zeol 2,5) και 5 g ζεόλιθου (zeol 5) όπως προέκυψαν στο πείραμα με τις στήλες διάρκειας 14 ημερών (336 ώρες) παρατίθενται στον Πίνακα 9. Τα δεδομένα του πίνακα προέκυψαν μετά από αφαίρεση της δέσμευσης K από έδαφος χωρίς προσθήκη εδαφοβελτιωτικού που προσδιορίστηκε σε στήλη που περιείχε μόνο έδαφος.

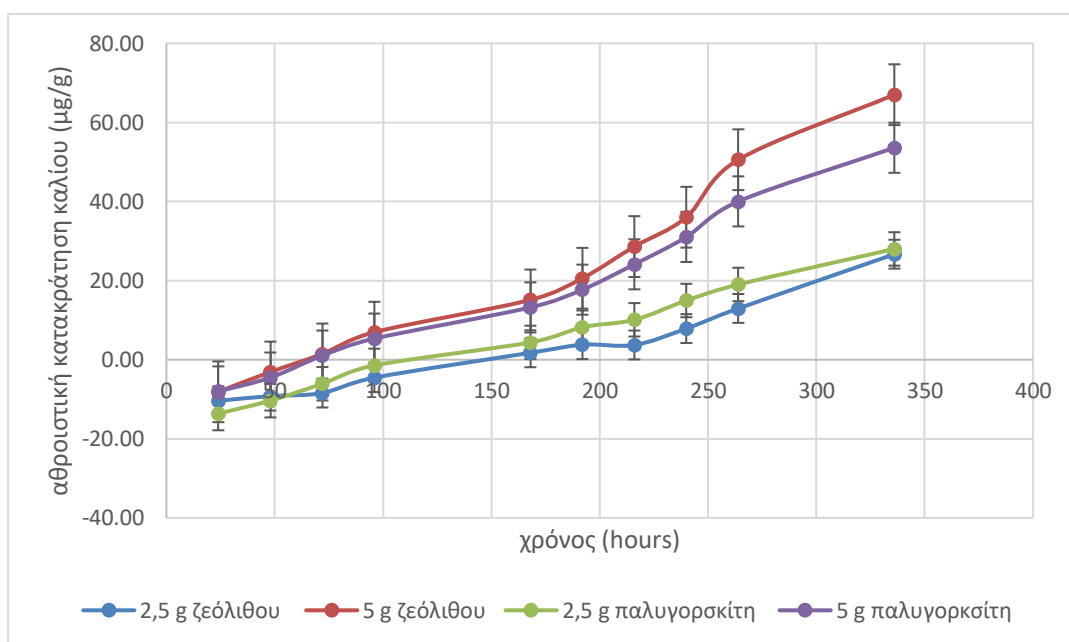
Πίνακας 9: Αθροιστική Κατακράτηση Καλίου στο πείραμα με στήλες.

χρόνος (hours)	2,5 g ζεόλιθου ( $\mu\text{g/g}$ )	5 g ζεόλιθου ( $\mu\text{g/g}$ )	2,5 g παλυγορσκήτη ( $\mu\text{g/g}$ )	5 g παλυγορσκήτη ( $\mu\text{g/g}$ )
24	-10,39	-8,11	-13,62	-8,03
48	-9,20	-3,11	-10,36	-4,52
72	-8,44	1,46	-6,09	1,05
96	-4,54	6,96	-1,44	5,34
168	1,75	15,12	4,38	13,23
192	3,80	20,60	8,22	17,71
216	3,73	28,62	10,09	24,12

240	7,87	36,04	14,97	31,04
264	12,97	50,58	19,03	40,04
336	26,68	67,02	28,02	53,60

Το έδαφος με 5g ζεόλιθο παρουσίασε τη μεγαλύτερη δέσμευση καλίου, ακολουθούν τα εδάφη με 5 g παλυγορσκήτη, 2,5 g παλυγορσκήτη και 2,5 g ζεόλιθου (Πίνακας 9). Το έδαφος με 2,5 g ζεόλιθου, ελευθερώνει 10 μg/g καλίου το πρώτο 24ωρο, ενώ από τις 48 έως τις 264 ώρες δεσμεύει με μικρές διακυμάνσεις 1-5 μg/g με την μεγαλύτερη δέσμευση (14 μg/g) να εμφανίζεται στις 336 ώρες. Το έδαφος με 5 g ζεόλιθου επίσης απελευθέρωσε 8 μg/g καλίου το πρώτο 24ωρο και δέσμευσε 3 μg/g το δεύτερο 24ωρο, και δέσμευση K στον υπόλοιπο χρόνο, με μεγαλύτερη τιμή τα 16 μg/g μετά από 336 ώρες. Πιο αναλυτικά, το έδαφος με 2,5 g παλυγορσκήτη απελευθερώνει 13 μg/g K το πρώτο 24ωρο, ενώ από τις 48 έως τις 264 ώρες δεσμεύει με μικρές διακυμάνσεις 2-5 μg/g. Η μεγαλύτερη δέσμευση (9 μg/g) εμφανίζεται στις 336 ώρες. Το έδαφος με 5 g παλυγορσκήτη απελευθέρωσε 8 μg/g κάλιο το πρώτο 24ωρο, το δεύτερο 24ωρο δέσμευσε 4 μg/g, στη συνέχεια δέσμευσε 4-9 μg/g και η μεγαλύτερη δέσμευση, 14 μg/g, εμφανίστηκε στις 336 ώρες.

Στο Σχήμα 6 οι καμπύλες δέσμευσης καλίου παρουσιάζουν παρόμοια μορφή, ενώ όλα τα ορυκτά δεσμεύουν κάλιο. Τα εδάφη με υψηλές συγκεντρώσεις ζεόλιθου και παλυγορσκήτη εμφανίζουν τις υψηλότερες τιμές δέσμευσης οι οποίες είναι παραπλήσιες. Το έδαφος με 2,5 g ζεόλιθου εμφανίζει εμφανώς μικρότερες τιμές δέσμευσης K σε σχέση με τα 5 g ζεόλιθου και τα 5 g παλυγορσκήτη. Το έδαφος με 2,5 g παλυγορσκήτη εμφανίζει δέσμευση K συγκρίσιμη του εδάφους με 2,5 g ζεόλιθου.



Σχήμα 6 : Αθροιστική κατακράτηση καλίου (μg/g). Οι ράβδοι σφάλματος αντιπροσωπεύουν το τυπικό σφάλμα (SE).

### 5.5.3 Αποτελέσματα Φωσφόρου– Πειράματα στηλών

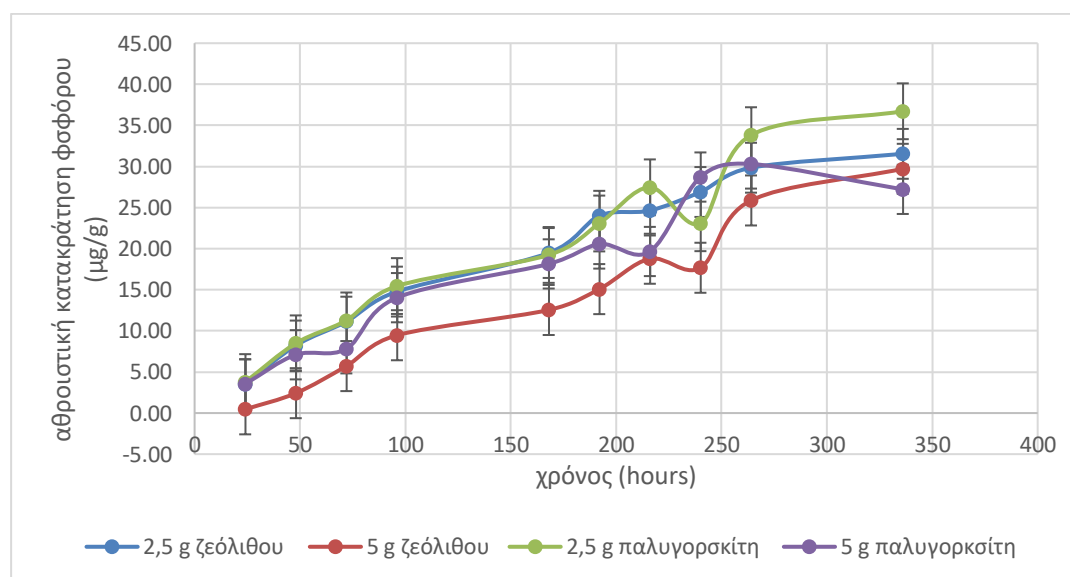
Τα αποτελέσματα δέσμευσης φωσφόρου (αρχική συγκέντρωση 67 μg/g) των δειγμάτων με 2,5 g παλυγορσκίτη (p1g 2,5), 5 g παλυγορσκίτη (p1g 5), 2,5 g ζεόλιθου (zeol 2,5) και 5 g ζεόλιθου (zeol 5) όπως προέκυψαν στο πείραμα με τις στήλες διάρκειας 14 ημερών (336 ώρες ) παρατίθενται στον Πίνακα 10. Η δέσμευση προέκυψε μετά από αφαίρεση της δέσμευσης του εδάφους χωρίς εδαφοβελτιωτικά.

Πίνακας 10: Αθροιστική Κατακράτηση Φωσφόρου στο πείραμα με στήλες.

χρόνος (hours)	2,5 g ζεόλιθου (μg/g)	5 g ζεόλιθου (μg/g)	2,5 g παλυγορσκίτη (μg/g)	5 g παλυγορσκίτη (μg/g)
24	3,51	0,45	3,77	3,54
48	8,22	2,42	8,48	7,09
72	11,12	5,72	11,27	7,82
96	14,78	9,47	15,45	14,04
168	19,48	12,54	19,24	18,14

192	24,00	15,08	23,06	20,57
216	24,64	18,77	27,46	19,66
240	26,90	17,68	23,09	28,72
264	29,85	25,87	33,81	30,30
336	31,54	29,71	36,72	27,22

Το έδαφος με 2,5 g ζεόλιθο δέσμευσε 4 μg/g το πρώτο 24ωρο, 5 μg/g το δεύτερο 24ωρο και 2 μg/g στις 336 ώρες (Πίνακας 10). Το έδαφος με 5 g ζεόλιθο δέσμευσε το πρώτο 24ωρο περίπου 0,5 μg/g P, που αυξήθηκαν σε 4 μg/g μετά από 336 ώρες. Το έδαφος με 2,5 g παλυγορσκήτη δέσμευσε 3 μg/g P στις 336 ώρες. Το έδαφος με 5 g παλυγορσκήτη δέσμευσε 3 μg/g P το πρώτο 24ωρο. Η δέσμευση διατηρήθηκε μεταξύ 1-8 μg/g από τις 48 έως τις 264 και 7 μg/g στις 336 ώρες .



Σχήμα 7: Αθροιστική κατακράτηση φωσφόρου (μg/g). Οι ράβδοι σφάλματος αντιπροσωπεύουν το τυπικό σφάλμα (SE).

Στο Σχήμα 7 φαίνεται πως η εξέλιξη της δέσμευσης P είναι συγκρίσιμη για τα δύο εδαφοβελτιωτικά. Η δέσμευση τα πρώτα τρία 24ωρα είναι μικρότερη στην περίπτωση των 5 g ζεόλιθου ενώ κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα με τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις τα επόμενα 24ωρα. Τα 2,5 g παλυγορσκήτη και τα 2,5 g ζεόλιθου εμφανίζουν τις ίδιες τιμές κατακράτησης τις πρώτες 192 ώρες.

#### 5.5.4 Αποτελέσματα Χαλκού – Πειράματα Στηλών

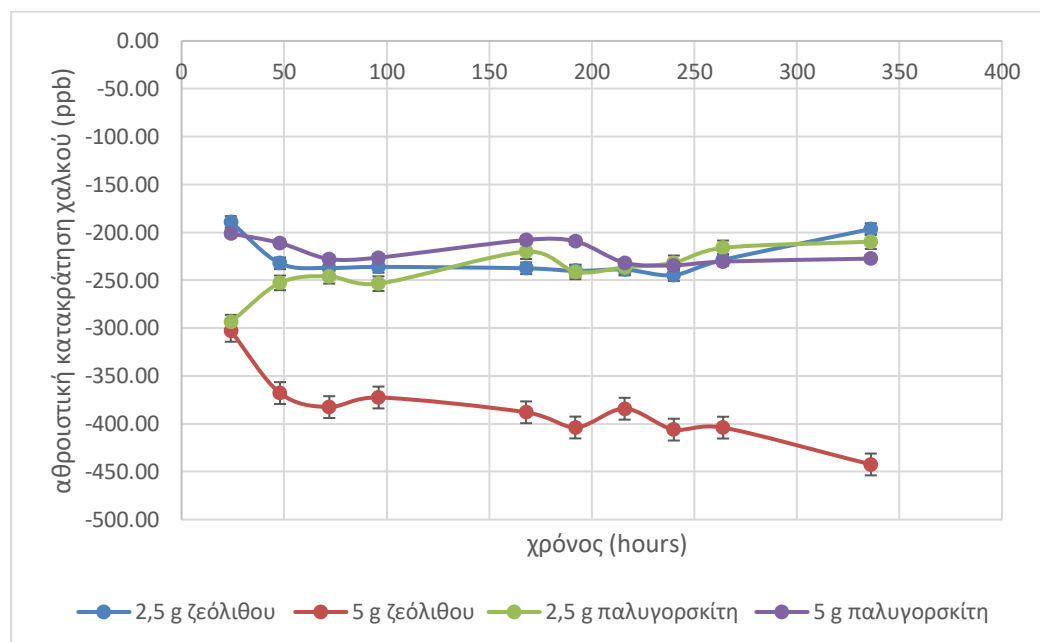
Τα αποτελέσματα απελευθέρωσης χαλκού (αρχική συγκέντρωση 13 ppb) των δειγμάτων εδάφους με 2,5 g παλυγορσκήτη (plg 2,5), 5 g παλυγορσκήτη (plg 5), 2,5 g ζεόλιθου (zeol 2,5) και 5 g ζεόλιθου (zeol 5) παρατίθενται στον Πίνακα 11. Οι ποσότητες που απελευθερώθηκαν προέκυψαν μετά από αφαίρεση της ποσότητας που απελευθερώθηκε από το έδαφος χωρίς την προσθήκη εδαφοβελτιωτικών.

Πίνακας 11: Αθροιστική Κατακράτηση Χαλκού στο πείραμα με στήλες.

Χρόνος (hours)	2,5 g ζεόλιθου (ppb)	5 g ζεόλιθου (ppb)	2,5 g παλυγορσκήτη (ppb)	5 g παλυγορσκήτη (ppb)
24	-189,07	-302,81	-293,76	-201,18
48	-232,27	-367,82	-252,72	-211,07
72	-237,10	-382,48	-245,84	-227,87
96	-236,01	-372,46	-253,56	-226,32
168	-237,48	-387,93	-220,13	-207,86
192	-240,26	-403,80	-241,29	-209,19
216	-238,86	-384,19	-236,56	-231,69
240	-244,64	-406,01	-231,76	-234,44
264	-228,70	-403,92	-216,13	-230,50
336	-196,53	-442,41	-209,65	-227,41

Στον Πίνακα 11 παρουσιάζεται η αθροιστική κατακράτηση-απελευθέρωση χαλκού σε ppb με αρχική συγκέντρωση χαλκού στο λίπασμα τα 13 ppb. Το έδαφος με 2,5 g ζεόλιθου το πρώτο 24ωρο απελευθερώνει 189 ppb, 43 ppb το δεύτερο 24ωρο και με μειούμενο ρυθμό απελευθερώνει χαλκό ως τις 240 ώρες. Στη συνέχεια το έδαφος με 2,5 g ζεόλιθου συγκρατεί 16 ppb στις 264 ώρες και 32 ppb στις 336 ώρες. Το έδαφος με 5 g ζεόλιθου απελευθερώνει 303 ppb χαλκού το πρώτο 24ωρο και στη συνέχεια απελευθερώνει από 65 έως 14 ppb με εξαίρεση τις 96, 216 και 264 ώρες που εμφανίζεται δέσμευση 10 ppb, 19 ppb και 3 ppb αντίστοιχα. Το έδαφος με 2,5 g παλυγορσκήτη απελευθερώνει το πρώτο 24ωρο 293 ppb ενώ το δεύτερο 24ωρο συγκρατεί 41 ppb χαλκού. Η δέσμευση για το έδαφος με 2,5 g παλυγορσκήτη κυμαίνεται από 5 έως 41 ppb ενώ την τελευταία μέρα δεσμεύει 7 ppb. Από το έδαφος με 5 g παλυγορσκήτη, απελευθερώθηκαν 201 ppb χαλκού το πρώτο 24ωρο και 10 ppb το

δεύτερο 24ωρο. Στη συνέχεια το έδαφος με 5 g παλυγορσκήτη συγκράτησε από 1 έως 19 ppb και στις 336 ώρες κατακρατούν 3 ppb.



Σχήμα 8: Αθροιστική κατακράτηση χαλκού στο πείραμα με στήλες. Οι ράβδοι σφάλματος αντιπροσωπεύουν το τυπικό σφάλμα (SE).

Στο σχήμα 8 παρατηρείται μεγάλη απελευθέρωση χαλκού από τα υλικά το πρώτο 24ωρο, ενώ τα εδάφη με τις δυο συγκεντρώσεις ζεόλιθου συνεχίζουν να απελευθερώνουν σε όλη τη διάρκεια του περάματος πλην των δυο τελευταίων ημερών. Το έδαφος με 5 g παλυγορσκήτη παρουσιάζει μικρή κατακράτηση 1-19 ppb μετά το δεύτερο 24ωρο σε αντίθεση με το έδαφος με 2,5 g παλυγορσκήτη που από το δεύτερο κιόλας 24ωρο δεσμεύει 5-41 ppb χαλκού, παρουσιάζοντας έτσι την καλύτερη δέσμευση μεταξύ των δυο υλικών.

#### 5.5.5 Αποτελέσματα Ψευδαργύρου – Πειράματα Στηλών

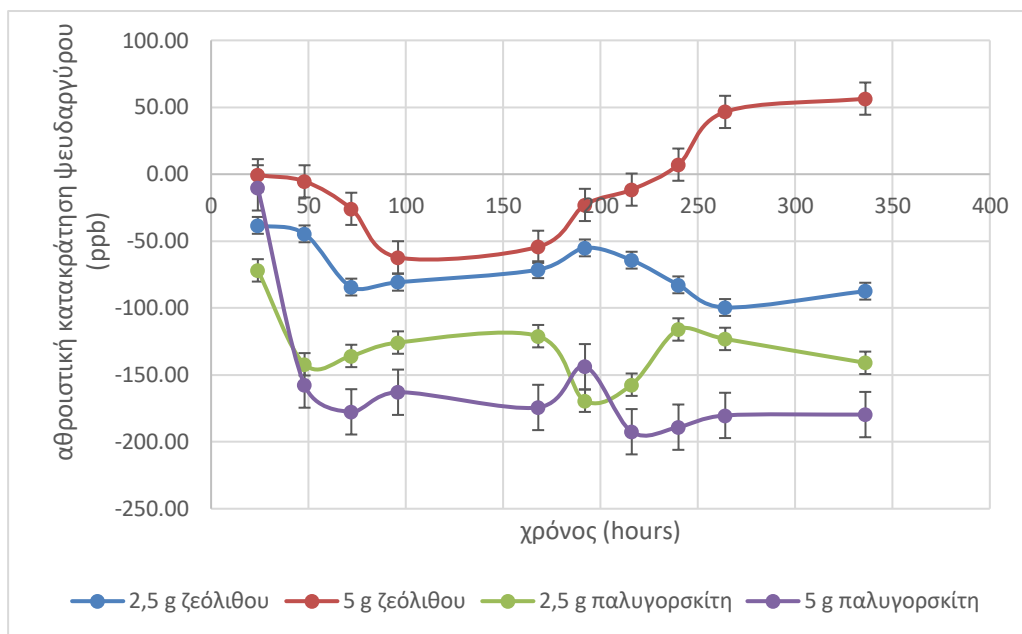
Τα αποτελέσματα κατακράτησης-απελευθέρωσης ψευδαργύρου (αρχική συγκέντρωση 621 ppb) των δειγμάτων εδάφους με 2,5 g παλυγορσκήτη (plg 2,5), 5 g παλυγορσκήτη (plg 5), 2,5 g ζεόλιθου (zeol 2,5) και 5 g ζεόλιθου (zeol 5) όπως προέκυψαν στο πείραμα με τις στήλες διάρκειας 14 ημερών παρατίθενται στον Πίνακα 12. Οι ποσότητες που συγκρατήθηκαν/απελευθερώθηκαν προέκυψαν μετά από αφαίρεση της ποσότητας ψευδαργύρου που απελευθερώθηκε από το έδαφος χωρίς την προσθήκη εδαφοβελτιωτικών.

Πίνακας 12: Αθροιστική Κατακράτηση Ψευδαργύρου στο πείραμα με στήλες.

Χρόνος (hours)	2,5 g ζεόλιθου (ppb)	5 g ζεόλιθου (ppb)	2,5 g παλυγορσκήτη (ppb)	5 g παλυγορσκήτη (ppb)
24	-38,24	-0,77	-71,87	-10,22
48	-44,58	-5,36	-142,05	-157,57
72	-84,34	-25,88	-135,81	-177,59
96	-80,74	-62,12	-125,82	-162,95
168	-71,35	-54,27	-121,04	-174,30
192	-55,07	-22,97	-169,28	-143,89
216	-64,25	-11,52	-157,30	-192,45
240	-82,68	7,13	-116,04	-189,05
264	-99,60	46,54	-123,10	-180,28
336	-87,42	56,46	-140,95	-179,63

Στον Πίνακα 12 παρουσιάζεται η αθροιστική κατακράτηση-απελευθέρωση ψευδαργύρου σε ppb με αρχική συγκέντρωση ψευδαργύρου στο λίπασμα τα 621 ppb. Το έδαφος με 2,5 g ζεόλιθου απελευθερώνουν 38 ppb και συνεχίζει μέχρι το τρίτο 24ωρο. Το τέταρτο 24ωρο κατακρατεί 4 ppb, το έβδομο 24ωρο 9 ppb και το όγδοο 24ωρο 16 ppb. Από το ένατο μέχρι το ενδέκατο 24ωρο απελευθερώνει ψευδαργύρο ενώ την 14η μέρα κατακρατεί 12 ppb. Το έδαφος με 5 g ζεόλιθου απελευθερώνει 1 ppb το πρώτο 24ωρο και συνεχίζει μέχρι το τέταρτο 24ωρο όπου και απελευθερώνουν 37 ppb. Το όγδοο 24ωρο κατακρατεί 8 ppb και έπειτα συνεχίζεται η κατακράτηση μέχρι και το πέρας των 14ων ημερών όπου και ανέρχεται σε 10 ppb ενώ το εύρος κατακράτησης εκείνες τις μέρες είναι 8-39 ppb. Το έδαφος με 2,5 g παλυγορσκήτη τα πρώτα δυο 24ωρα απελευθερώνει 142 ppb και από το τρίτο μέχρι το έβδομο 24ωρο κατακρατεί 14 ppb. Στη συνέχεια το όγδοο 24ωρο απελευθερώνει 48 ppb, το ένατο έως το ενδέκατο 24ωρο κατακρατεί 34 ppb και το 14ο ελευθερώνει 17 ppb. Τέλος το έδαφος με 5 g παλυγορσκήτη το πρώτο 24ωρο απελευθερώνονται 10 ppb ψευδαργύρου, το δεύτερο 24ωρο 147 ppb και το τρίτο 20 ppb. Το τέταρτο 24ωρο κατακρατάει 15 ppb, το έβδομο (168 ώρες) απελευθερώνει 12 ppb, το όγδοο κατακρατεί 31 ppb, ενώ το ένατο, δέκατο, ενδέκατο και δέκατο-τέταρτο απελευθερώνει 49 ppb 3, 9 και 1 ppb αντίστοιχα.





Σχήμα 9: Αθροιστική κατακράτηση ψευδαργύρου στο πείραμα με στήλες. Οι ράβδοι σφάλματος αντιπροσωπεύουν το τυπικό σφάλμα (SE).

Στο σχήμα 9 φαίνεται πως το έδαφος με 5 g ζεόλιθο απελευθερώνει ψευδάργυρο έως το 4ο 24ωρο και στην συνέχεια ξεκινάει η κατακράτηση που συνεχίζεται έως την 14<sup>η</sup> μέρα. Το έδαφος με 2,5 g ζεόλιθο εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά με τη διαφορά ότι τις πρώτες μέρες αποδεσμεύονται μεγαλύτερες ποσότητες ψευδαργύρου και ότι την ένατη, δέκατη και ενδέκατη μέρα απελευθερώνεται αντί να κατακρατείται ψευδάργυρος. Τα εδάφη με 5 g και 2,5 g παλυγορσκήτη έχουν αθροιστικά μεγαλύτερες τιμές αποδέσμευσης από τα 2,5 g ζεόλιθου με την αποδέσμευση από το έδαφος με 5 g παλυγορσκήτη να είναι λίγο μεγαλύτερη.

## 5.6 Αποτελέσματα Ατομικής Απορρόφησης στα Πειράματα με Μαρούλια

### 5.6.1 Αποτελέσματα Μαγνησίου - Πειράματα με Μαρούλι

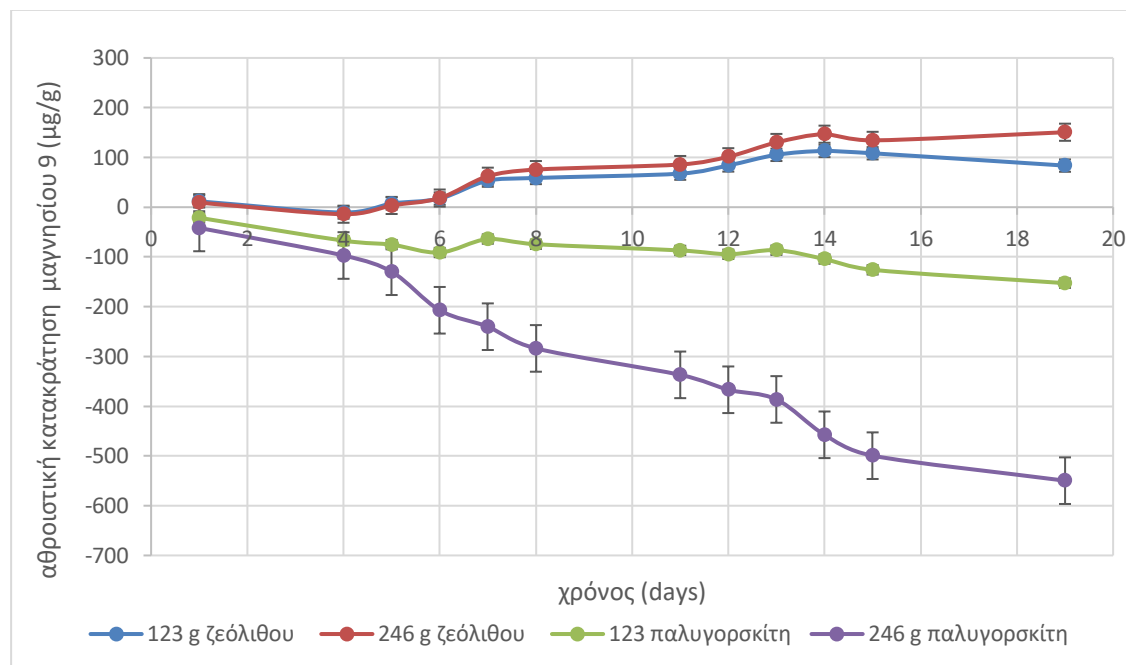
Τα αποτελέσματα κατακράτησης-απελευθέρωσης μαγνησίου (αρχική συγκέντρωση  $\mu\text{g/g}$ ) του εδάφους με 123 g παλυγορσκήτη, 246 g παλυγορσκήτη, 123 g ζεόλιθου και 246 g ζεόλιθου όπως προέκυψαν στο πείραμα με τα μαρούλια διάρκειας 19 ημερών παρατίθενται στον Πίνακα 13. Τα αποτελέσματα προέκυψαν μετά από αφαίρεση της κατακράτησης Mg από το έδαφος με μαρούλι χωρίς εδαφοβελτιωτικά.

Πίνακας 13: Αθροιστική Κατακράτηση Μαγνησίου στο πείραμα με μαρούλι.

χρόνος (days)	123 g ζεόλιθου (μg/g)	246 g ζεόλιθου (μg/g)	123 παλυγορσκήτη (μg/g)	246 g παλυγορσκήτη (μg/g)
1	11,73	9,15	-21,48	-43,76
4	-10,72	-14,29	-67,07	-98,38
5	7,70	3,33	-74,42	-134,11
6	17,41	18,25	-90,30	-206,50
7	53,81	62,39	-64,55	-241,45
8	61,93	76,04	-71,08	-284,21
11	67,91	89,93	-86,89	-335,59
12	83,57	106,67	-95,42	-380,25
13	105,80	136,68	-87,23	-404,14
14	108,16	145,36	-99,79	-439,62
15	108,37	141,73	-125,78	-482,45
19	84,60	149,70	-146,50	-545,38

Στον Πίνακα 13 παρουσιάζεται η αθροιστική κατακράτηση ή απελευθέρωση μαγνησίου για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις ορυκτών στα εδάφη με μαρούλια σε γλάστρες. Το έδαφος με 123 g ζεόλιθου το πρώτο 24ωρο κατακράτησε 11 μg/g μαγνησίου ενώ την τέταρτη μέρα και εφόσον δεν είχε ποτιστεί για τρία 24ωρα απελευθέρωσε 19 μg/g. Στη συνέχεια κατακράτησε μαγνήσιο έως την 15η μέρα ενώ 19η μέρα απελευθέρωσε 24 μg/g. Μεγαλύτερη κατακράτηση μαγνησίου παρουσιάστηκε την έβδομη μέρα (37 μg/g) με το εύρος κατακράτησης στη διάρκεια του πειράματος να κυμαίνεται από 1-37 μg/g. Το έδαφος με 246 g ζεόλιθου το πρώτο 24ωρο κατακρατεί 9 μg/g ενώ την τέταρτη μέρα ποτίσματος και αφού είχαν προηγηθεί τρία 24ωρα χωρίς πότισμα (άρα και υγρής λίπανσης) το ορυκτό απελευθέρωσε 24 μg/g. Μετά το πέμπτο 24ωρο συνεχίστηκε η κατακράτηση με το εύρος κατακράτησης ανά ημέρα να κυμαίνεται από 9-44 μg/g και εξαίρεση την 15η μέρα όπου αποδεσμεύτηκαν 4 μg/g. Την τελευταία και 19 μέρα παρά την διακοπή του ποτίσματος για τις τέσσερις προηγούμενες μέρες το έδαφος με ζεόλιθο κατακράτησε 8 μg/g. Το έδαφος με 123 g παλυγορσκήτη απελευθέρωσε 21 μg/g μαγνησίου το πρώτο 24ωρο. Η απομάκρυνση συνεχίστηκε με 2 διακοπές μέχρι το τέλος του πειράματος κυμαινόμενη από 9-46 μg/g και την 19η μέρα ανήλθε σε 21 μg/g. Οι διακοπές στην αποδέσμευση Mg παρατηρήθηκαν την 7η και 13η μέρα που το

έδαφος κατακράτησε 26 και 8  $\mu\text{g/g}$  αντίστοιχα. Τέλος, το έδαφος με 246 g παλυγορσκήτη αποδέσμευσαν 43  $\mu\text{g/g}$  το πρώτο 24ωρο, με την αποδέσμευση να συνεχίζεται σε όλη τη διάρκεια του πειράματος και να κυμαίνεται από 23 -72  $\mu\text{g/g}$ . Η αποδέσμευση την 19η μέρα ανήλθε σε 62  $\mu\text{g/g}$ .



Σχήμα 10: Αθροιστική κατακράτηση μαγνησίου στο πείραμα με μαρούλι. Οι ράβδοι σφάλματος αντιπροσωπεύουν το τυπικό σφάλμα (SE).

Στο Σχήμα 10 είναι εμφανείς οι διαφορές μεταξύ των υλικών με τον ζεόλιθο να δεσμεύει Mg καθ' όλη σχεδόν τη διάρκεια του πειράματος και τον παλυγορσκήτη να αποδεσμεύει Mg σχεδόν όλες τις μέρες του πειράματος. Επιπλέον από την 7η μέρα και έπειτα είναι εμφανής η μεγαλύτερη ικανότητα κατακράτησης μαγνησίου από το έδαφος με 246 g ζεόλιθο σε σχέση με το έδαφος με 123 g ζεόλιθο. Όσον αφορά τον παλυγορσκήτη, το υλικό περιέχει μαγνήσιο και το απελευθερώνει ξεπερνώντας έτσι κατά πολύ την αρχική συγκέντρωση του υγρού λιπάσματος. Τα εδάφη με 246 g και 123 g παλυγορσκήτη αποδεσμεύουν μαγνήσιο καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος με εξαίρεση το έδαφος με 123 g παλυγορσκήτη που κατακρατεί Mg την 7η και 13η ημέρα.

### 5.6.3 Αποτελέσματα Καλίου - Πειράματα με Μαρούλι

Τα αποτελέσματα κατακράτησης-απελευθέρωσης καλίου (αρχική συγκέντρωση 102,9  $\mu\text{g/g}$ ) του εδάφους με 123 g παλυγορσκήτη, 246 g παλυγορσκήτη, 123 g ζεόλιθου και 246 g ζεόλιθου όπως προέκυψαν στο πείραμα με τα μαρούλια διάρκειας 19 ημερών

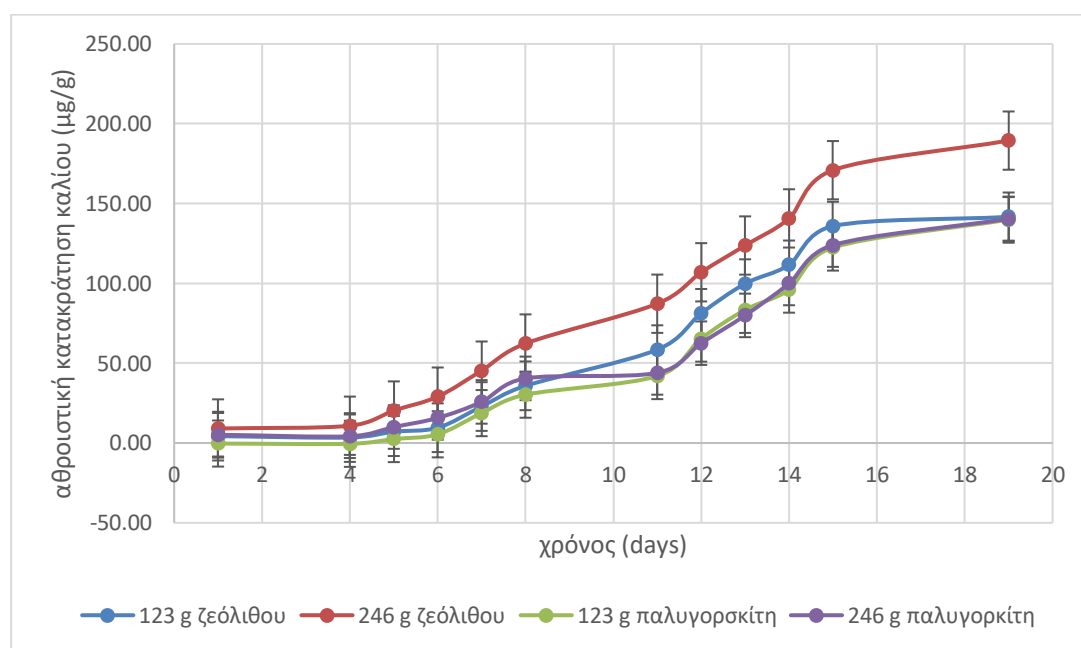
παρατίθενται στον Πίνακα 14. Τα αποτελέσματα προέκυψαν μετά από αφαίρεση της κατακράτησης καλίου από το έδαφος χωρίς εδαφοβελτιωτικά.

Πίνακας 14: Αθροιστική Κατακράτηση Καλίου στο πείραμα με μαρούλι.

Χρόνος (days)	123 g ζεόλιθου (μg/g)	246 g ζεόλιθου (μg/g)	123 g παλυγορσκήτη (μg/g)	246 g παλυγορσκήτη (μg/g)
1	4,28	9,07	-0,31	5,05
4	3,44	10,52	-0,49	4,36
5	7,08	20,37	2,49	9,97
6	9,91	28,84	5,50	15,10
7	22,93	45,34	18,77	24,80
8	35,77	62,28	31,40	40,38
11	58,08	86,99	43,28	44,08
12	81,37	107,59	64,79	64,64
13	97,40	127,12	83,77	80,49
14	111,60	146,16	99,18	99,32
15	137,01	170,57	122,36	120,21
19	141,11	189,01	138,85	140,86

Στον Πίνακα 14 παρουσιάζεται η αθροιστική κατακράτηση καλίου από έδαφος με διαφορετικές συγκεντρώσεις ζεολίθου και παλυγορσκήτη στο οποίο φυτεύτηκε μαρούλι σε γλάστρα. Το έδαφος με 123 g ζεολίθου κατακράτησε 4 μg/g K την 1η μέρα ενώ την 4η μέρα απελευθέρωσε 1 μg/g K εφόσον στις μέρες που προηγήθηκαν δεν έγινε κάποιο πότισμα. Την 5η μέρα παρατηρήθηκε πάλι η κατακράτηση καλίου η οποία συνεχίστηκε μέχρι το πέρας του πειράματος. Το εύρος κατακράτησης K είναι 4-26 μg/g ενώ η μεγαλύτερη τιμή παρατηρήθηκε την 15η μέρα. Την 19η κατακρατήθηκαν 4 μg/g K, εφόσον παρεμβλήθηκαν τέσσερις μέρες χωρίς πότισμα (άρα και λίπανση). Το έδαφος με 246 g ζεολίθου κατακράτησε 9 μg/g K το πρώτο 24ωρο και 1 μg/g την 4η μέρα. Η κατακράτηση συνεχίστηκε σε όλη τη διάρκεια του πειράματος με το εύρος να κυμαίνεται από 1 – 24 μg/g, ενώ την 19η μέρα ήταν 19 μg/g. Το έδαφος με 123 g παλυγορσκήτη απελευθέρωσε 0,3 μg/g κάλιο την 1η μέρα και 0,2 μg/g τη 4η μέρα. Στην

συνέχεια εμφάνισε κατακράτηση K μέχρι το τέλος του πειράματος με εύρος 3-23  $\mu\text{g/g}$  και την 19η μέρα 16  $\mu\text{g/g}$  K. Τέλος το έδαφος με 246 g παλυγορσκήτη κατακράτησε 5  $\mu\text{g/g}$  K το πρώτο 24ωρο ενώ απελευθέρωσε 1  $\mu\text{g/g}$  K την 4η μέρα. Στη συνέχεια εμφάνισε κατακράτηση K με εύρος κατακράτησης 4-21  $\mu\text{g/g}$  έως και την 19η μέρα, όπου κατακράτησε 20  $\mu\text{g/g}$ .



Σχήμα 11: Αθροιστική κατακράτηση καλίου στο πείραμα με μαρούλι. Οι ράβδοι σφάλματος αντιπροσωπεύουν το τυπικό σφάλμα (SE).

Στο Σχήμα 11 παρατηρείται πως το έδαφος με 246 g ζεόλιθο εμφανίζουν αυξημένη κατακράτηση καλίου σε σχέση τις άλλες δοκιμές. Στο έδαφος με 123 g ζεόλιθο η καμπύλη κατακράτησης έχει ίδια μορφή με αυτή των 246 g αλλά με μικρότερες τιμές κατακράτησης καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Στην περίπτωση του παλυγορσκήτη το έδαφος με 123 g κατακρατεί εμφανώς μικρότερες ποσότητες K σε σχέση με το αντίστοιχο έδαφος με 246 g έως και την όγδοη μέρα. Στη συνέχεια η κατακράτηση καλίου είναι παραπλήσιες για τα εδάφη με τις δύο ποσότητες παλυγορσκήτη.

#### 5.6.4 Αποτελέσματα Φωσφόρου - Πειράματα με Μαρούλι

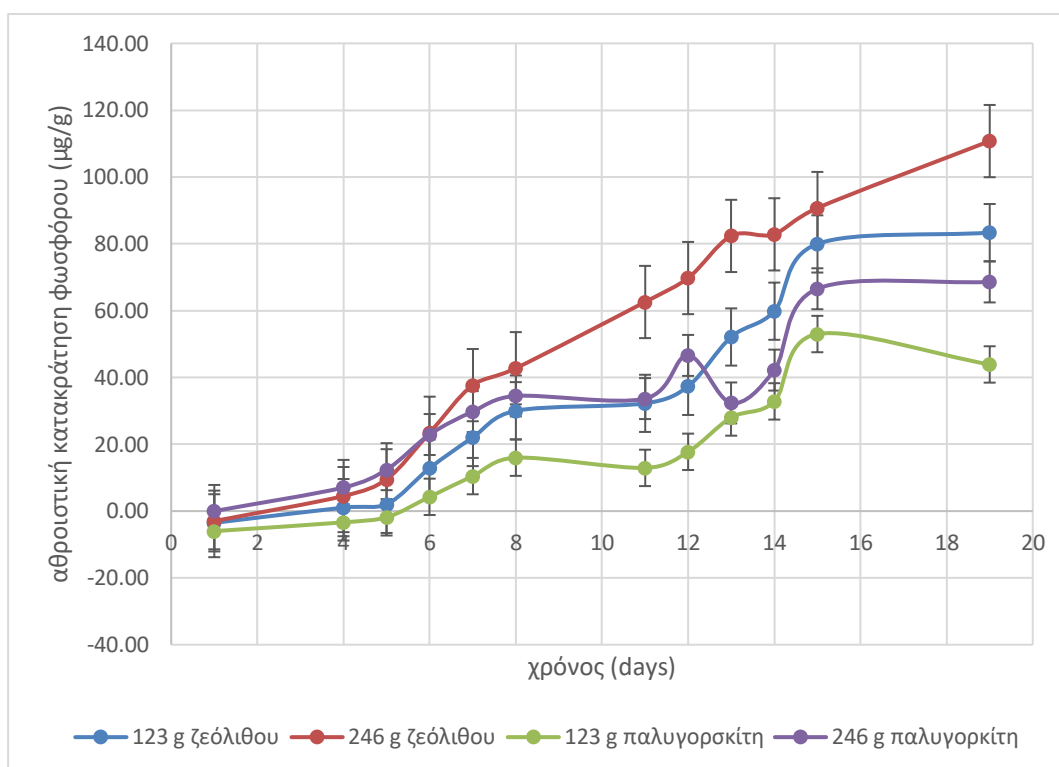
Τα αποτελέσματα κατακράτησης-απελευθέρωσης φωσφόρου (αρχική συγκέντρωση 66,9  $\mu\text{g/g}$ ) του εδάφους με 123 g παλυγορσκήτη, 246 g παλυγορσκήτη, 123 g ζεόλιθου και 246 g ζεόλιθου όπως προέκυψαν στο πείραμα με μαρούλια διάρκειας 19 ημερών

παρατίθενται στον Πίνακα 15. Τα αποτελέσματα προέκυψαν μετά από αφαίρεση της κατακράτησης φωσφόρου από το έδαφος χωρίς τα εδαφοβελτιωτικά.

Πίνακας 15: Αθροιστική Κατακράτηση Φωσφόρου στο πείραμα με μαρούλι.

Χρόνος (days)	123 g ζεόλιθου (μg/g)	246 g ζεόλιθου (μg/g)	123 g παλυγορσκήτη (μg/g)	246 g παλυγορσκήτη (μg/g)
1	-3,50	-2,80	-6,49	0,00
4	0,96	4,21	-3,09	7,01
5	2,03	8,69	-1,86	12,46
6	12,94	22,93	4,32	21,19
7	22,31	37,47	10,64	27,38
8	30,33	46,01	15,82	35,02
11	34,34	61,51	12,28	33,99
12	37,08	73,98	18,98	43,26
13	52,55	77,36	28,05	32,16
14	64,71	77,87	32,27	42,59
15	79,38	97,75	48,86	66,50
19	91,40	108,52	43,79	73,98

Στον Πίνακα 15 παρουσιάζεται η αθροιστική κατακράτηση φωσφόρου από έδαφος με διαφορετικές συγκεντρώσεις ζεόλιθου και παλυγορσκήτη, στο οποίο φυτεύτηκε μαρούλι σε γλάστρα. Το έδαφος με 123 g ζεόλιθο το πρώτο 24ωρο απελευθέρωσε 3 μg/g φωσφόρου και στην συνέχεια κατακράτησε φωσφόρο με ένα εύρος κατακράτησης 1-15 μg/g ανά ημέρα. Οι μικρότερες κατακρατήσεις P εμφανίζονται την 5η και 11η μέρα, 1 και 4 μg/g P αντίστοιχα. Το έδαφος με 246 g ζεόλιθο αποδέσμευσε 3 μg/g φωσφόρου την 1η μέρα ενώ στη συνέχεια κατακράτησε φωσφόρο με ένα εύρος τιμών μεταξύ 1 και 20 μg/g P ανά μέρα. Οι μικρότερες τιμές κατακράτησης εμφανίζονται την 5η και 14η μέρα με 4 και 1 μg/g P αντίστοιχα. Το έδαφος με 123 g παλυγορσκήτη το πρώτο 24ωρο αποδέσμευσε 6 μg/g φωσφόρου ενώ αποδέσμευση παρατηρείται και την 11η και 19η μέρα με 3 και 5 μg/g P αντίστοιχα. Τις υπόλοιπες μέρες το έδαφος με 123 g παλυγορσκήτη κατακράτησε 2-16 μg/g. Τέλος το έδαφος με 246 g παλυγορσκήτη το πρώτο 24ωρο δεν κατακράτησε φωσφόρο. Από το δεύτερο 24ωρο κι έπειτα κατακράτησε από 5-24 μg/g ανά μέρα ενώ την 11η και 13η μέρα αποδέσμευσε 1 και 11 μg/g P αντίστοιχα.



Σχήμα 12: Αθροιστική κατακράτηση φωσφόρου στο πείραμα με μαρούλι. Οι ράβδοι σφάλματος αντιπροσωπεύουν το τυπικό σφάλμα (SE).

Στο Σχήμα 12 το έδαφος με 246 g ζεόλιθο εμφανίζει την μεγαλύτερη αθροιστική κατακράτηση σε σχέση με τις υπόλοιπες δοκιμές. Επιπλέον το έδαφος με 246 g και 123 g ζεόλιθο εμφανίζει όμοια μορφή καμπύλης με τη διαφορά ότι το πρώτο από την 12η μέρα έως την 14η τείνει να κατακρατεί P με μειούμενο ρυθμό ενώ το δεύτερο με αυξανόμενο ρυθμό. Το έδαφος με 246 g παλυγορσκήτη τείνει να κατακρατεί P καλύτερα από το αντίστοιχο με ζεόλιθο τις πρώτες πέντε μέρες, ενώ εμφανίζει αυξημένη κατακράτηση την 12η μέρα και αυξημένη αποδέσμευση την 13η ημέρα. Το έδαφος με 123 g παλυγορσκήτη κατακρατεί αθροιστικά την μικρότερη ποσότητα φωσφόρου ενώ την τελευταία ημέρα σε αντίθεση με τα υπόλοιπα δοκιμές, αποδεσμεύει φωσφόρο.

### 5.7 Επιφανειακές λήψεις μαρουλιών

Για να κατανοηθεί εάν τα ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν στις δοκιμές με τα μαρούλια λειτουργούν ως εδαφοβελτιωτικά, αξιοποιήθηκαν ποσοτικά δεδομένα από φωτογραφίες που ελήφθησαν κατά τη διάρκεια του πειράματος. Οι φωτογραφίες αυτές περιλαμβάνουν καθημερινές επιφανειακές λήψεις των φυτών, με σκοπό τον



υπολογισμό της αύξησης της επιφάνειας των φύλλων σε συνάρτηση με το χρόνο και ανάλογα με το είδος ή τη συγκέντρωση του ορυκτού που προστέθηκε στο έδαφος.

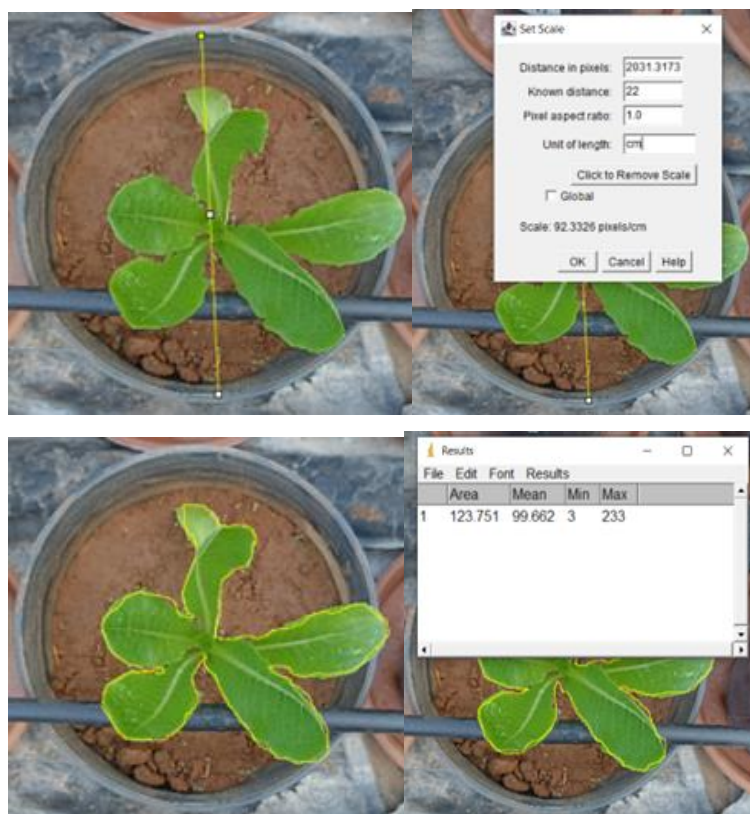


Εικόνα 19: Διάταξη πειράματος με μαρούλια.



Εικόνα 20: Αύξηση της επιφάνειας των φύλλων μαρουλιού από την πρώτη ως την ενδέκατη ημέρα.

Η υπολογιστική εκτίμηση της επιφάνειας σε  $\text{cm}^2$  πραγματοποιήθηκε μέσω του εξειδικευμένου λογισμικού ImageJ, χρησιμοποιώντας ως κλίμακα τη διάμετρο της γλάστρας ή άλλα σημεία με γνωστές διαστάσεις.



Εικόνα 21: Υπολογισμός της επιφάνειας των φύλλων μαρουλιού στο λογισμικό ImageJ.

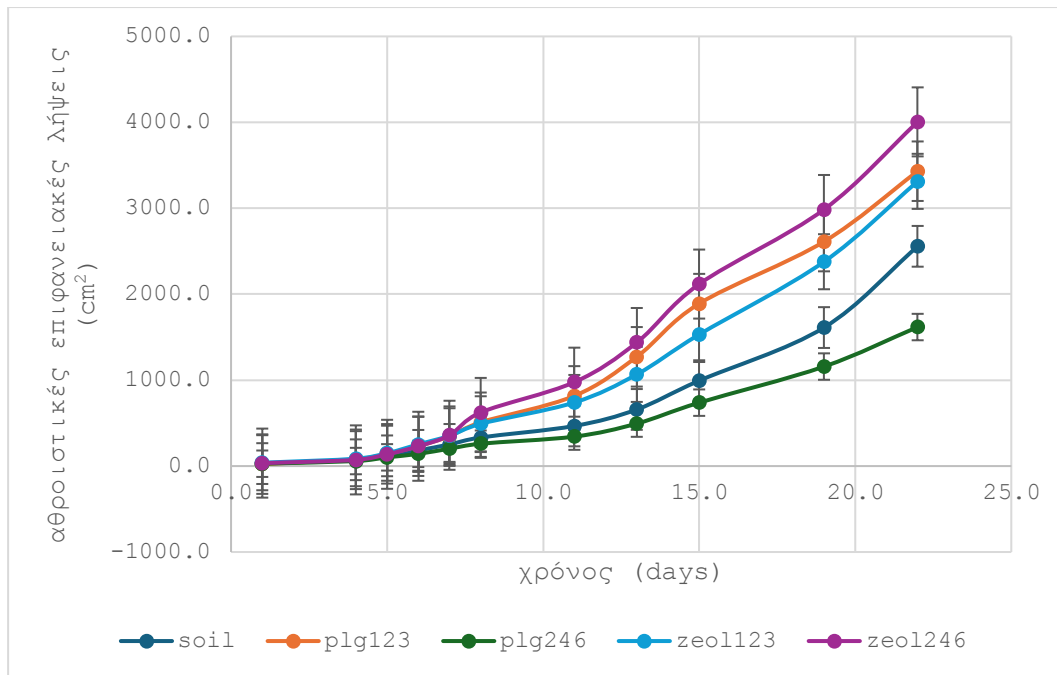
Στον Πίνακα 16 παρατίθενται τα αποτελέσματα της αύξησης επιφάνειας των φύλλων μαρουλιού για γλάστρες με εδάφη που περιέχουν 123 g παλυγορσκήτη, 246 g παλυγορσκήτη, 123 g ζεόλιθου και 246 g ζεόλιθου, όπως προέκυψαν από δοκιμές διάρκειας 19 ημερών, συνοδευόμενα από μια επιπλέον φωτογραφία την 22η ημέρα.

Πίνακας 16: Αθροιστικές επιφανειακές λήψεις στις δοκιμές με μαρούλια.

Χρόνος (days)	Έδαφος (cm <sup>2</sup> )	123 g ζεόλιθου (cm <sup>2</sup> )	246 g ζεόλιθου (cm <sup>2</sup> )	123 g παλυγορσκήτη (cm <sup>2</sup> )	246 g παλυγορσκήτη (cm <sup>2</sup> )
1	29,0	39	34,5	23	27,5
4	73,5	86	72	78,5	58,5
5	119,0	149,5	137	142,5	101,5
6	183,0	252,5	230,5	231,5	142
7	252,0	352,5	358,5	348	202,5
8	333,0	492	624,5	509,5	260,5

11	467,0	740	976,5	816,5	343
13	659,0	1067	1438	1271,5	494,5
15	994,0	1531,5	2118	1890,5	738
19	1612,0	2378	2986	2612,5	1158
22	2557,5	3313,5	4005,5	3431,5	1618

Στον Πίνακα 16 παρατηρείται ότι η επιφάνεια φύλλων του μαρουλιού που αναπτύχθηκε στο απλό έδαφος αυξήθηκε κατά 43 cm<sup>2</sup> από την 1η έως την 4η ημέρα, κατά 47 cm<sup>2</sup> την 5η ημέρα, ενώ ο ρυθμός ανάπτυξης της επιφάνειάς του τείνει να αυξάνεται, φθάνοντας τα 618 cm<sup>2</sup> από την 15η έως την 19η ημέρα και τα 947 cm<sup>2</sup> από την 19η έως την 22η. Η επιφάνεια φύλλων του μαρουλιού σε έδαφος με 123 g ζεόλιθο αυξήθηκε κατά 48 cm<sup>2</sup> από την 1η έως την 4η ημέρα, κατά 64 cm<sup>2</sup> την 5η ημέρα. Στη συνέχεια η ανάπτυξη επιταχύνθηκε φθάνοντας τα 825 cm<sup>2</sup> από την 15η έως την 19η ημέρα και τα 940 cm<sup>2</sup> από την 19η έως την 22η ημέρα. Τέλος, η επιφάνεια φύλλων του μαρουλιού σε έδαφος με 246 g ζεόλιθο αυξήθηκε κατά 37 cm<sup>2</sup> από την 1η έως την 4η ημέρα, κατά 62 cm<sup>2</sup> την 5η ημέρα. Στη συνέχεια η ανάπτυξη επιταχύνθηκε φθάνοντας τα 865 cm<sup>2</sup> από την 15η έως την 19η ημέρα και τα 1004 cm<sup>2</sup> από την 19η έως την 22η ημέρα. Η επιφάνεια φύλλων του μαρουλιού σε έδαφος με 123 g παλυγορσκήτη αυξήθηκε κατά 60 cm<sup>2</sup> από την 1η έως την 4η ημέρα και κατά 66 cm<sup>2</sup> την 5η ημέρα. Στη συνέχεια επιταχύνθηκε το ρυθμός ανάπτυξης της επιφάνειάς των φύλλων, φθάνοντας τα 732 cm<sup>2</sup> από την 15η έως την 19η ημέρα και τα 817 cm<sup>2</sup> από την 19η έως την 22η ημέρα. Η επιφάνεια φύλλων του μαρουλιού σε έδαφος με 246 g παλυγορσκήτη αυξήθηκε κατά 30 cm<sup>2</sup> από την 1η έως την 4η ημέρα, κατά 66 cm<sup>2</sup> την 5η ημέρα, κατά 430 cm<sup>2</sup> από την 15η έως την 19η ημέρα και 508 cm<sup>2</sup> από την 19η έως την 22η ημέρα.



Σχήμα 13: Αθροιστικές επιφανειακές λήψεις στις δοκιμές με μαρούλια. Οι ράβδοι σφάλματος αντιπροσωπεύουν το τυπικό σφάλμα (SE).

Στο Σχήμα 13 παρατηρείται ότι το μαρούλι σε έδαφος με 246 g παλυγορσκήτη εμφάνισε τη μικρότερη επιφανειακή ανάπτυξη, η οποία είναι χαμηλότερη από αυτή του μαρουλιού στο έδαφος χωρίς παλυγορσκήτη. Αντιθέτως, η επιφανειακή ανάπτυξη του μαρουλιού σε έδαφος με 123 g παλυγορσκήτη είναι σαφώς μεγαλύτερη από αυτή του μαρουλιού σε γλάστρα με έδαφος χωρίς παλυγορσκήτη και ελαφρώς μεγαλύτερη από τη γλάστρα με 123 g ζεόλιθο. Ωστόσο, το μαρούλι με 123 g ζεόλιθου παρουσιάζει σημαντικά μεγαλύτερη ανάπτυξη σε σύγκριση με το μαρούλι σε έδαφος χωρίς ζεόλιθο. Τη μεγαλύτερη επιφανειακή ανάπτυξη καταγράφει το μαρούλι που αναπτύχθηκε σε έδαφος με 246 g ζεόλιθο, με μικρή διαφορά από το μαρούλι που αναπτύχθηκε σε έδαφος με 123 g παλυγορσκήτη.

## Κεφάλαιο 6 : Συμπεράσματα

Στην παρούσα ερευνητική εργασία, παρασκευάστηκαν πέντε διαφορετικές στήλες και πέντε διαφορετικές γλάστρες, οι οποίες αποτελούνταν από έδαφος αναμειγμένο με παλυγορσκήτη ή κλινοπτιλόλιθο, από τις οποίες πέρασε θρεπτικό διάλυμα (υγρό λίπασμα). Αξιολογώντας τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας, εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα τους αναφορικά με τον ρυθμό απελευθέρωσης ή κατακράτησης των θρεπτικών συστατικών του λιπάσματος, τόσο μεταξύ τους όσο και σε σχέση με το έδαφος.

Στο πείραμα με τις στήλες, παρατηρούνται διαφορές στη συμπεριφορά των ορυκτών αναφορικά με την κατακράτηση ή απελευθέρωση μαγνησίου. Η μεγαλύτερη απελευθέρωση μαγνησίου παρατηρήθηκε στη μεγαλύτερη συγκέντρωση παλυγορσκήτη, συνολικά 138,08  $\mu\text{g/g}$ , ενώ η μεγαλύτερη κατακράτηση μαγνησίου παρατηρήθηκε στη μεγαλύτερη συγκέντρωση ζεόλιθου, συνολικά 52,51  $\mu\text{g/g}$ . Η ελάχιστη συγκέντρωση παλυγορσκήτη απελευθέρωσε συνολικά 75  $\mu\text{g/g}$  μαγνησίου, ενώ η ελάχιστη συγκέντρωση ζεόλιθου κατακράτησε συνολικά 32  $\mu\text{g/g}$  μαγνησίου. Παρατηρήθηκε συσχέτιση μεταξύ της απελευθέρωσης μαγνησίου και της συγκέντρωσης παλυγορσκήτη, καθώς διπλασιασμός της συγκέντρωσης του παλυγορσκήτη οδήγησε σε σημαντική αύξηση της απελευθέρωσης μαγνησίου, ενώ διπλασιασμός της συγκέντρωσης ζεόλιθου προκάλεσε σημαντική αύξηση της κατακράτησης μαγνησίου. Ωστόσο, και στις δύο περιπτώσεις, η σχέση μεταξύ συγκέντρωσης και κατακράτησης-απελευθέρωσης δεν είναι αναλογική.

Στο πείραμα με μαρούλια, η μεγαλύτερη απελευθέρωση μαγνησίου παρατηρήθηκε στη μεγαλύτερη συγκέντρωση παλυγορσκήτη, συνολικά 537,1  $\mu\text{g/g}$ . Το έδαφος με μεγαλύτερη συγκέντρωση ζεόλιθου κατακράτησε συνολικά 146,6  $\mu\text{g/g}$ . Το έδαφος με ελάχιστη συγκέντρωση παλυγορσκήτη απελευθέρωσε συνολικά 149,5  $\mu\text{g/g}$  μαγνησίου, ενώ το έδαφος με ελάχιστη συγκέντρωση ζεόλιθου κατακράτησε συνολικά 82,2  $\mu\text{g/g}$  μαγνησίου. Παρότι το πείραμα με τις στήλες πραγματοποιήθηκε με συνεχή ροή θρεπτικού διαλύματος (υγρού λιπάσματος) και το πείραμα με τα μαρούλια περιλάμβανε προσθήκη 200 ml διαλύματος ημερησίως, η συμπεριφορά των ορυκτών εδαφοβελτιωτικών είναι συγκρίσιμη.

Στο πείραμα με τις στήλες, η μεγαλύτερη κατακράτηση καλίου παρατηρήθηκε στη μεγαλύτερη συγκέντρωση ζεόλιθου, με συνολική τιμή 65,78  $\mu\text{g/g}$ , ενώ η μεγαλύτερη

συγκέντρωση παλυγορσκήτη κατακράτησε συνολικά 53,02  $\mu\text{g/g}$  μαγνησίου. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις ζεόλιθου και παλυγορσκήτη συγκράτησαν συνολικά 26,31  $\mu\text{g/g}$  και 27,67  $\mu\text{g/g}$  καλίου, αντίστοιχα. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις απελευθέρωσαν κάλιο κατά τις πρώτες 96 ώρες, ενώ οι υψηλές απελευθέρωσαν μόνο κατά τις πρώτες 48 ώρες. Αυτό παρατηρήθηκε και στις δύο περιπτώσεις με φθίνοντα ρυθμό.

Στο πείραμα με τα μαρούλια, η μέγιστη κατακράτηση καλίου παρατηρήθηκε στη μεγαλύτερη συγκέντρωση ζεόλιθου, που ανέρχεται σε 185,92  $\mu\text{g/g}$ . Οι λοιπές συγκεντρώσεις ορυκτών παρουσίασαν παρόμοια αποτελέσματα. Το έδαφος με μεγαλύτερη συγκέντρωση παλυγορσκήτη κατακρατάει 138,25  $\mu\text{g/g}$ , αυτό με τη μικρότερη συγκέντρωση παλυγορσκήτη 137,14  $\mu\text{g/g}$  K, ενώ το έδαφος με τη μικρότερη συγκέντρωση ζεόλιθου κατακράτησε 139,24  $\mu\text{g/g}$  K, συνολικά. Οι διακοπές ποτίσματος χαρακτηρίζονται από μείωση του ρυθμού κατακράτησης σε όλες τις συγκεντρώσεις ορυκτών την 4η ημέρα, χωρίς ωστόσο να επηρεάζεται σημαντικά ο ρυθμός την 11η και την 19η ημέρα.

Στο πείραμα με στήλες, η κατακράτηση φωσφόρου είναι συνολικά μεγαλύτερη στην χαμηλότερη συγκέντρωση παλυγορσκήτη, 32,56  $\mu\text{g/g}$ , και μικρότερη στην υψηλότερη συγκέντρωση ζεόλιθου, 25,3  $\mu\text{g/g}$ . Επιπλέον, δεν παρατηρείται απελευθέρωση φωσφόρου σε καμία χρονική στιγμή. Η ελάχιστη συγκέντρωση ζεόλιθου προκάλεσε συνολική κατακράτηση 28,62  $\mu\text{g/g}$  φωσφόρου, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση παλυγορσκήτη προκάλεσε συνολική κατακράτηση 30,08  $\mu\text{g/g}$  φωσφόρου. Ωστόσο, η κατακράτηση φωσφόρου είναι συγκρίσιμη για τα διαφορετικά ορυκτά, χωρίς ουσιαστικές διαφορές. Ωστόσο, είναι σημαντικό να επισημανθεί ότι η υψηλότερη συγκέντρωση ζεόλιθου, η οποία συγκρατεί εμφανώς μεγαλύτερες ποσότητες καλίου και μαγνησίου, δεν οδηγεί σε υψηλότερη κατακράτηση φωσφόρου.

Ο ζεόλιθος στο πείραμα με μαρούλια παρουσίασε τη μεγαλύτερη κατακράτηση φωσφόρου, με την υψηλότερη συγκέντρωση να ανέρχεται σε 105,8  $\mu\text{g/g}$  και τη χαμηλότερη σε 87,3  $\mu\text{g/g}$ . Η μέγιστη κατακράτηση φωσφόρου στα πειράματα με παλυγορσκήτη ήταν 71,65  $\mu\text{g/g}$ , ενώ η ελάχιστη σε 42,35  $\mu\text{g/g}$ . Στα πειράματα 11 και 19 ημερών, μετά από διακοπή του ποτίσματος για μερικές ημέρες, παρατηρήθηκε απελευθέρωση φωσφόρου στον παλυγορσκήτη, με μικρή συγκέντρωση, και μόνο την 11η ημέρα για τον παλυγορσκήτη με μεγάλη συγκέντρωση. Ο ζεόλιθος δεν επηρεάστηκε από την αναστολή του ποτίσματος - υγρής θρέψης. Κατά τη διάρκεια του πειράματος με τα μαρούλια, πραγματοποιούνταν σταδιακές επιφανειακές λήψεις, προκειμένου, μέσω ειδικού λογισμικού, να υπολογιστεί η αύξηση

της επιφάνειας σε κάθε δοκιμή. Κατά τη διάρκεια 22 ημερών, οι επιφανειακές λήψεις του μαρουλιού με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ζεόλιθου παρουσίασαν τη μεγαλύτερη ανάπτυξη,  $3968 \text{ cm}^2$ , σε σύγκριση με τις άλλες δοκιμές. Η μικρότερη συγκέντρωση παλυγορσκήτη οδήγησε σε ανάπτυξη φύλλων κατά  $3441 \text{ cm}^2$ , η μικρότερη συγκέντρωση ζεόλιθου κατά  $3306,3 \text{ cm}^2$ , το έδαφος χωρίς εδαφοβελτωτικά  $2561,8 \text{ cm}^2$ , ενώ η υψηλότερη συγκέντρωση παλυγορσκήτη οδήγησε στη μικρότερη ανάπτυξη φύλλων με  $1692 \text{ cm}^2$ .

Από τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

1. Η χρήση ζεόλιθου και παλυγορσκήτη δυο ορυκτών, με ιοντοανταλλακτική ικανότητα, συμβάλει στην κατακράτηση και απελευθέρωση θρεπτικών συστατικών.
2. Ο παλυγορσκήτης που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα είναι προϊόν της εταιρείας ΓΕΩΛΛΑΣ και περιέχει σημαντικά ποσοστά σμεκτίτη, γεγονός που ενδέχεται να επηρεάζει τα αποτελέσματα, δεδομένου ότι ο σμεκτίτης παρουσιάζει διαφορετικές ιδιότητες
3. Η χρήση 246 και 123 g παλυγορσκήτη, όπως αποδεικνύεται στα πειράματα στηλών και στα πειράματα με μαρούλια, απελευθερώνει σημαντικές ποσότητες μαγνησίου από τη δομή του παλυγορσκήτη, γεγονός που πιθανώς καθιστά περιττή την παρουσία μαγνησίου στο υγρό λίπασμα. Αντίθετα τα 246 και 123 g ζεόλιθου κατακρατούν ποσότητες μαγνησίου καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος καθιστώντας το διαθέσιμο στις ρίζες του μαρουλιού. Επιπλέον τα 246 g ζεόλιθου κατακρατούν περισσότερο μαγνήσιο σε σχέση με τα 123 g ζεόλιθου.
4. Τα 246 g ζεόλιθου συγκρατούν περισσότερο κάλιο σε σύγκριση με τις άλλες δοκιμές, τόσο στα πειράματα στηλών αλλά και στα πειράματα με μαρούλια. Η αύξηση της συγκέντρωσης του ζεόλιθου και του παλυγορσκήτη, στο έδαφος οδήγησε σε αύξηση της κατακράτησης καλίου.



5. Στην περίπτωση του φωσφόρου, τα δεδομένα των στηλών αποκλίνουν σημαντικά από τα δεδομένα του πειράματος με τα μαρούλια, επομένως απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση.
6. Στο πείραμα με στήλες τα ορυκτά αποδεσμεύουν ποσότητες χαλκού και ψευδάργυρου ενώ κατακράτηση ψευδάργυρου εμφανίζεται στα πιο μακρόχρονα πειράματα για το έδαφος με 246 g ζεόλιθου.
7. Σύμφωνα με τα επιφανειακά δεδομένα ανάπτυξης, ο ζεόλιθος και στις δύο συγκεντρώσεις και ο παλυγορσκήτης στη μικρή συγκέντρωση (123 g) λειτουργούν ως εδαφοβελτιωτικά, ενώ ο παλυγορσκήτης στην υψηλή συγκέντρωση (246 g) ενδέχεται να παρεμποδίζει την ανάπτυξη, καθώς αυτή είναι κατώτερη από αυτή σε απλό εδάφους.
8. Η χρήση ζεόλιθου στην καλλιέργεια μαρουλιού έχει προοπτικές, καθώς αυτός λειτουργεί σαν λίπασμα αργής αποδέσμευσης, κατακρατώντας σημαντικές ποσότητες θρεπτικών συστατικών, όπως μαγνήσιο, κάλιο και φωσφόρο, για μεγάλο χρονικό διάστημα, καθιστώντας τα διαθέσιμα στις ρίζες των φυτών.

## Βιβλιογραφία

Ahmed, N., Zhang, B., Bozdar, B., Chachar, S., Rai, M., Li, J., Li, Y., Hayat, F., Chachar, Z., & Tu, P. (2023). The power of magnesium: unlocking the potential for increased yield, quality, and stress tolerance of horticultural crops. In *Frontiers in Plant Science* (Vol. 14). Frontiers Media SA. <https://doi.org/10.3389/fpls.2023.1285512>

Avidano, L., Gamalero, E., Cossa, G. P., & Carraro, E. (2005). Characterization of soil health in an Italian polluted site by using microorganisms as bioindicators. *Applied Soil Ecology*, 30(1), 21–33. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2005.01.003>

Bogdanov B., Georgiev D., Krasimira A., Krasimira Y. (2009), Natural Zeolites: Clinoptilolite Review. International Science conference: "Economics and Society development on the Base of Knowledge"

Brindley, G. W., & Brown, G. (1983). Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification (Mineralogical Society Monograph No. 5). Mineralogical Society.

Chen, Z. C., Peng, W. T., Li, J., & Liao, H. (2018). Functional dissection and transport mechanism of magnesium in plants. In *Seminars in Cell and Developmental Biology* (Vol. 74, pp. 142–152). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.semcdb.2017.08.005>

Chisholm, J. E. (1992). Powder-diffraction patterns and structural models for palygorskite. *The Canadian Mineralogist*, 30, 61–73.

Christidis, G. E. (2011). Industrial clays. In *European Mineralogical Union Notes in Mineralogy* (Vol. 9, pp. 341–414).

Christ, C. L., Hathaway, J. C., Hostetler, P. B., & Shepard, A. O. (1969). Palygorskite: New X-ray data. *American Mineralogist*, 43(1–2), 198–205.

Daliakopoulos, I. N., Tsanis, I. K., Koutroulis, A., Kourgialas, N. N., Varouchakis, A. E., Karatzas, G. P., & Ritsema, C. J. (2016). The threat of soil salinity: A European scale review. In *Science of the Total Environment* (Vol. 573, pp. 727–739). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.177>

Deng, Q. (2014). Ammonia removal and recovery from wastewater using natural zeolite: An integrated system for regeneration by air stripping followed by ion exchange (Master's thesis). University of Waterloo.

Eddarai, E. M., el Mouzahim, M., Boussen, R., Bellaouchou, A., Guenbour, A., & Zarrouk, A. (2022). Chitosan-kaolinite clay composite as durable coating material for slow release NPK fertilizer. *International Journal of Biological Macromolecules*, 195, 424–432. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.12.055>

Fernández-Sanjurjo, M. J., Rodriguez, E. A., Delgado, A. N., & Fernández-Marcos, M. L. (2014). Nitrogen, phosphorus, potassium, calcium, and magnesium release. *Solid Earth Discussions*, 6(2), 1351–1360.

Franus, W., & Wdowin, M. (2010). Removal of ammonium ions by selected natural and synthetic zeolites. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 26(4), 133–148.

Galan, E. (1996): Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays, *Clay Minerals*, 31(4), 443-453. Retrieved from [www.scopus.com](http://www.scopus.com)

Gholamhoseini, M., Ghalavand, A., Khodaei-Joghan, A., Dolatabadian, A., Zakikhani, H., & Farmanbar, E. (2013). Zeolite-amended cattle manure effects on sunflower yield, seed quality, water use efficiency and nutrient leaching. *Soil and Tillage Research*, 126, 193–202. <https://doi.org/10.1016/j.still.2012.08.002>

Giustetto, R., & Chiari, G. (2004). Crystal structure refinement of palygorskite from neutron powder diffraction. *European Journal of Mineralogy*, 16(3), 521-532. doi:10.1127/0935-1221/2004/0016-0521

Gruener, J. E., Ming, D. W., Henderson, K. E., & Galindo, C. (2003). Common ion effects in zeoponic substrates: Wheat plant growth experiment. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61(2), 223–230. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00261-X](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00261-X)

Kastritis, I. D., Mposkos, E., & Kacandes, G. H. (2003). The palygorskite and Mg-fesmecite clay deposits of the Ventsia basin, western Macedonia, Greece. In E. Eliopoulos et al. (Eds.), *Mineral exploration and sustainable development: Proceedings of the 7th SGA meeting* (pp. 891–894). Millpress.

Khan, M. N., Mobin, M., Abbas, Z. K., & Alamri, S. A. (2017). Fertilizers and their contaminants in soils, surface and groundwater. In *Encyclopedia of the Anthropocene* (Vols. 1–5, pp. 225–240). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809665-9.09888-8>

Khan, F., Siddique, A. B., Shabala, S., Zhou, M., & Zhao, C. (2023). Phosphorus plays key roles in regulating plants' physiological responses to abiotic stresses. *Plants*, 12(15), 2861. <https://doi.org/10.3390/plants12152861>

Klieve, J. R., & Semmens, M. J. (1980). An evaluation of pretreated natural zeolites for ammonium removal. *Water Research*, 14(2), 161–168. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90232-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90232-8)

Kumar, A., & Mishra, S. (2024). Nutrient management for growth, yield and quality of lettuce (*Lactuca sativa*) in hydroponics tower system. *International Journal of*

Advanced Biochemistry Research, 8(6S), 113–118.  
<https://doi.org/10.33545/26174693.2024.v8.i6sb.1269>

Latifah, O., Ahmed, O. H., & Majid, N. M. A. (2017). Enhancing nitrogen availability from urea using clinoptilolite zeolite. *Geoderma*, 306, 152–159.  
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.07.012>

Lazaratou, C. v., Triantaphyllidou, I. E., Spyridonos, I., Pantelidis, I., Kakogiannis, G., Vayenas, D. v., & Papoulis, D. (2021). NO<sub>3</sub>--N removal from water using raw and modified fibrous clay minerals and their potential application as nitrogen fertilizers in hydroponic lettuce cultivations. *Environmental Technology & Innovation*, 24, 102021.  
<https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102021>

Marantos, I., Christidis, G. E., & Ulmanu, M. (2012). Zeolite formation and deposits. Bentham Science Publishers. <https://doi.org/10.2174/978160805261511201010028>

Moghimi, A., Alizadeh, R., Shokrollahi, A., Aghabozorg, H., Shamsipur, M., & Shockravi, A. (2003): First anionic 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylate containing metal complex obtained from a novel 1:1 proton-transfer compound: Synthesis, characterization, crystal structure, and solution studies. *Inorganic Chemistry*, 42(5), 1616-1624. doi:10.1021/ic025725f

Naz, M. Y., & Sulaiman, S. A. (2016). Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: A review. In *Journal of Controlled Release* (Vol. 225, pp. 109–120). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.01.037>

Neaman, A., & Singer, A. (2004). The effects of palygorskite on chemical and physico-chemical properties of soils: A review. *Geoderma*, 123(3–4), 297–303.  
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.02.013>

Otunola, B. O., & Ololade, O. O. (2020). A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes. In *Environmental Technology and Innovation* (Vol. 18). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100692>

Panhwar A. Q., Shamsuddin J., Umme A. N., Radziah O., Mohd I. R. (2013). "Application of potential phosphate -solubilizing bacteria and organic acids on phosphate solubilization from phosphate rock in aerobic rice". *The scientific world journal*, (Vol. 2013, pp 1-10).

Peres-Caballero, R., Gil, J., & González, J. L. (2008). The effect of adding zeolite to soils in order to improve the N-K nutrition of olive trees. *American Journal of Agricultural and Biological Sciences*, 2(1), 321–324.

Priya, E., Sudipta, S., Pradip, K.M. (2024). A review on slow-release fertilizer: Nutrient release mechanism and agricultural sustainability. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113211>

Rawat, J., Pandey, N., & Saxena, J. (2022). Role of Potassium in Plant Photosynthesis, Transport, Growth and Yield. In *Role of Potassium in Abiotic Stress* (pp. 1–14). Springer Nature. [https://doi.org/10.1007/978-981-16-4461-0\\_1](https://doi.org/10.1007/978-981-16-4461-0_1)

Reháková, M. S., Čuvanová, M., Dzivák, J., & Gaval'ová, J. (2004). Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8(6), 397–404. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2004.05.006>

Rhodes, C. J. (2008). Zeolite mediated reactions: Mechanistic aspects and environmental applications. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, 33, 1–79. <https://doi.org/10.1016/j.progreact.2007.10.001>

Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Álvarez, A., Santarén, J., & Esteban-Cubillo, A. (2011). Advanced materials and new applications of sepiolite and palygorskite. In *Developments in Clay Science* (Vol. 3, pp. 393–452). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53607-5.00017-7>

Santos, B. R. dos, Bacalhau, F. B., Pereira, T. dos S., Souza, C. F., & Faez, R. (2015). Chitosan-Montmorillonite microspheres: A sustainable fertilizer delivery system. *Carbohydrate Polymers*, 127, 340–346. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.064>

Salunkhe, D. K., & Kapama, S. S. (1998). *Handbook of vegetable science and technology: Production, composition, storage, and processing*. Dekker.

Suárez, M., & García-Romero, E. (2011). Advances in the crystal chemistry of sepiolite and palygorskite. In *Developments in Clay Science* (Vol. 3, pp. 33–65). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53607-5.00002-5>

Szerement, J., Szatanik-Kloc, A., Jarosz, R., Bajda, T., & Mierzwa-Hersztek, M. (2021). Contemporary applications of natural and synthetic zeolites from fly ash in agriculture and environmental protection. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 311). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127461>

Thorez, J. (1976). *Practical identification of clay minerals*. Editions G. Lelotte.

Tisler, Z., Horacek, J., Safar, J., Velvarska, R., Peliskova, L., Kocik, J., Gherib, Y., Marklova, K., Bulanek, R., & Kubicka, D. (2019). Clinoptilolite foams prepared by alkali activation of natural zeolite and their post-synthesis modifications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 282, 169–178. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.03.029>

Tripathi, S., Srivastava, P., Devi, R. S., & Bhadouria, R. (2020). Influence of synthetic fertilizers and pesticides on soil health and soil microbiology. In *Agrochemicals*

Detection, Treatment and Remediation: Pesticides and Chemical Fertilizers (pp. 25–54). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-103017-2.00002-7>

Tsintskaladze, G., Eprikashvili, L., Urushadze, T., Kordzakhia, T., Sharashenidze, T., Zautashvili, M., & Burjanadze, M. (2016). Nanommodified natural zeolite as a fertilizer of prolonged activity. *Annals of Agrarian Science*, 14(3), 163–168. <https://doi.org/10.1016/j.aasci.2016.05.013>

Vatansever, R., Ozyigit, I. I., & Filiz, E. (2017). Essential and beneficial trace elements in plants, and their transport in roots: A review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 181(1), 464–482. <https://doi.org/10.1007/s12010-016-2224-3>

Wang, C., He, Z., Liu, Y., Zhou, C., Jiao, J., Li, P., Sun, D., Lin, L., & Yang, Z. (2020). Chitosan-modified halloysite nanotubes as a controlled-release nanocarrier for nitrogen delivery. *Applied Clay Science*, 198, 105802. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105802>

Wang, H., Wang, X., Wang, W., Su, Y., & Zhao, J. (2020). Reuse of a phosphorus recovery product (struvite/palygorskite) from nutrient wastewater for copper remediation in aqueous solution and soil. *Geoderma*, 357. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.113955>

Wise, W. S. (2013). MINERALS | Zeolites. In *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409548-9.02906-7>

Zhang, Z., Wang, W., & Wang, A. (2015). Effects of solvothermal process on the physicochemical and adsorption characteristics of palygorskite. *Applied Clay Science*, 107, 230-237. doi:10.1016/j.clay.2015.02.004



Zhou, H., & Murray, H. H. (2011). Overview of Chinese palygorskite clay resources-their geology, mineralogy, depositional environment, applications and processing. In *Developments in Clay Science* (Vol. 3, pp. 239–263). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53607-5.00010-4>

Αβραμίδης, Π. (2019). Σημειώσεις Εργαστηρίου Μαθήματος Ιζηματολογίας. Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Γεωλογίας, Πάτρα.

Βλαμίδης, Α. (2009). « Γεωχημική - Ορυκτοχημική μελέτη του παλυγορσκήτη της περιοχής Βεντζίων Γρεβενών», Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.

Κωστάκης, Γ. (2005). Γενική Ορυκτολογία . Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.

Λαζαράτου, Χ. (2017). « ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ ΥΔΑΤΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ», Μεταπτυχιακή Εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Γεωλογίας, Πάτρα.

Μποντιώτης, Κ. (2022). ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΚΟΜΠΟΣΤ ΚΑΙ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ ΣΤΗΝ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ ΜΑΡΟΥΛΙΟΥ( LACTUCA SATIVA L) ΑΡΔΕΥΟΜΕΝΟΥ ΜΕ ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΑ ΕΚΡΟΗ, Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Ολύμπιος, Χ. (2001). Τεχνική της Καλλιέργειας των Κηπευτικών στα Θερμοκήπια, Εκδόσεις Σταμούλη Α.Ε., Αθήνα.

Πεντάρη, Δ. (2017). Εργαστηριακές Ασκήσεις Γεωχημείας (Σημειώσεις). Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.

Τσώλη –Καταγα, Π., (1987): Τα αργιλικά ορυκτά. Ανάλυση και προσδιορισμός με τις ακτίνες Χ. Πανεπιστήμιο Πατρών Μετάφραση από το Γαλλικό πρωτότυπο : “Les mineraux argileux” T. Holtzapffel. Societe Geologique du Nord. Publication No12

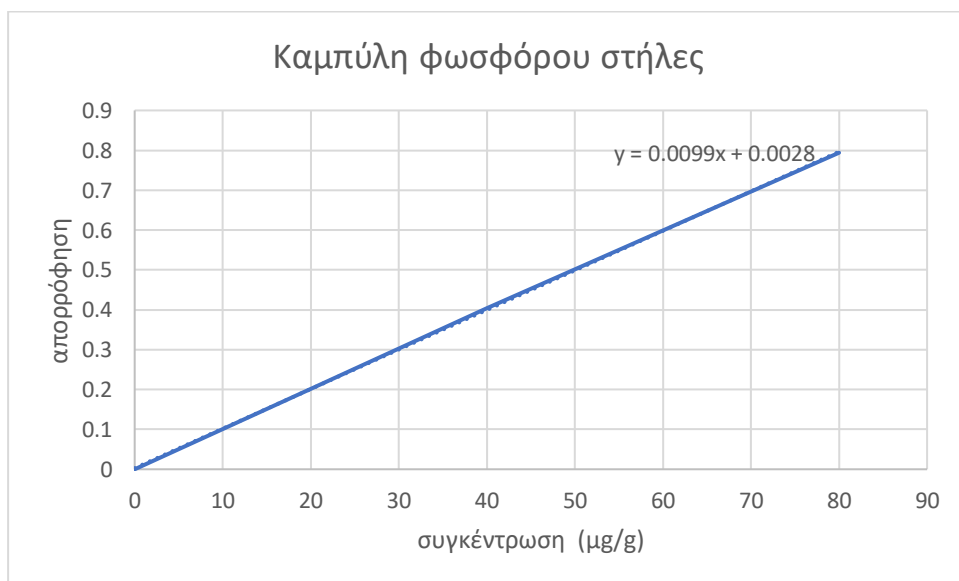
Χατζή, Ν. (2021) .«ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΑΠΟ ΟΥΡΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟΥ», Μεταπτυχιακή Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ».

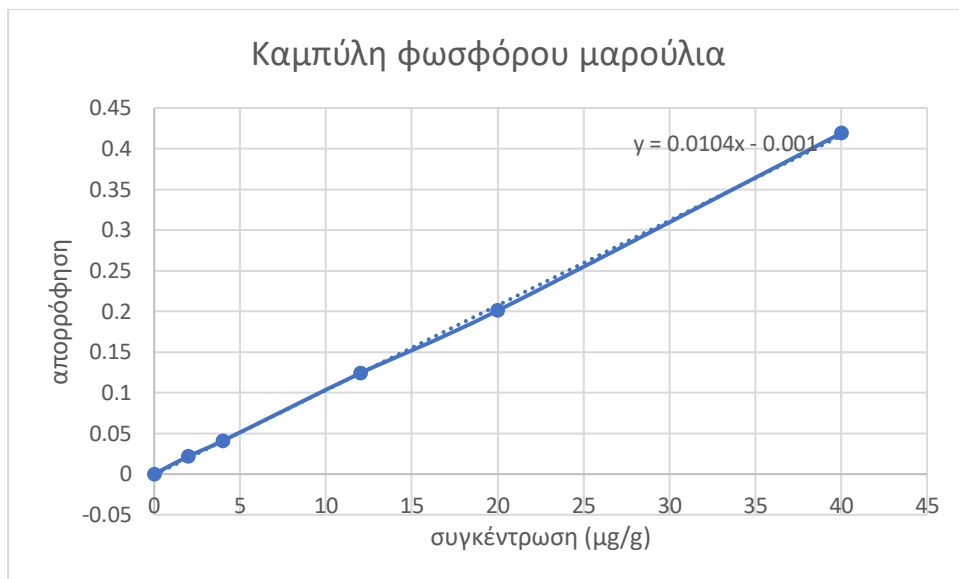
Χρηστίδης, Γ. (2012). Κοιτασματολογία II, Σημειώσεις Μαθήματος «Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα. Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.

## Παραρτήματα

Η χημική σύσταση του νερού που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία.

Ιόν	Συγκέντρωση (meq/l)
Ca <sup>2+</sup>	1,80
Mg <sup>2+</sup>	0,90
K <sup>+</sup>	0,00
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,00
Na <sup>+</sup>	0,20
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,00
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,00
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,00
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,30
Cl <sup>-</sup>	0,60





Βάρος κόκκων διαφορετικών διαμέτρων στην κοκκομετρική ανάλυση με λείζερ.

Μέγεθος κόκκων (µm)	Βάρος κλάσματος (%)	Αθροιστικό βάρος κλάσματος (%)
0,0582	0,00069	0,00069
0,0679	0,00204	0,00273
0,0791	0,005	0,00773
0,0921	0,0118	0,01953
0,1073	0,02732	0,04685
0,125	0,06045	0,1073
0,1456	0,1241	0,2314
0,1697	0,23308	0,46448
0,1977	0,39917	0,86365
0,2303	0,6214	1,48505
0,2683	0,86444	2,34949
0,3125	1,04051	3,39
0,3641	1,07282	4,46282
0,4242	0,99309	5,45591
0,4941	0,88797	6,34388
0,5757	0,77715	7,12103
0,6707	0,65961	7,78064
0,7813	0,60684	8,38748
0,9103	0,681	9,06848

1,0604	0,77817	9,84665
1,2354	0,91528	10,76193
1,4393	1,08998	11,85191
1,6767	1,25916	13,11107
1,9534	1,4139	14,52497
2,2757	1,60099	16,12596
2,6512	1,8028	17,92876
3,0887	2,05736	19,98612
3,5983	2,3741	22,36022
4,192	2,76571	25,12593
4,8837	3,20069	28,32662
5,6895	3,64928	31,9759
6,6283	4,07258	36,04848
7,7219	4,47181	40,52029
8,996	4,83094	45,35123
10,4804	5,11741	50,46864
12,2096	5,32269	55,79133
14,2242	5,44383	61,23516
16,5712	5,48234	66,7175
19,3055	5,4688	72,1863
22,4909	5,19202	77,37832
26,2019	4,79155	82,16987
30,5252	4,29225	86,46212
35,5618	3,72204	90,18416
41,4295	3,10916	93,29332
48,2654	2,47758	95,7709
56,2292	1,8527	97,6236
65,507	1,26339	98,88699
76,3157	0,753	99,63999
88,9077	0,36001	100
103,5775	0	100
120,6678	0	100
140,578	0	100
163,7733	0	100
190,7959	0	100

222,2773	0	100
258,953	0	100
301,68021	0	100
351,45749	0	100
409,44791	0	100
477,00681	0	100
555,71301	0	100
647,40558	0	100
754,22748	0	100
878,67499	0	100

Κατακράτηση εδάφους στις δοκιμές με στήλες.

Χρόνος (hours)	Mg - soil 100 (μg/g)	K - soil 100 (μg/g)	P - soil 100 (μg/g)	Cu - soil 100 (μg/g)	Zn - soil 100 (μg/g)
24	4,71	71,07	59,91	-127,13	607
48	1,8	75,85	61,4	-47,93	590,93
72	4,87	76,96	62,23	-20,61	587,33
96	6,61	78,66	62,23	-11,46	560,98
168	7,06	77,12	62,33	-12,16	589,87
192	8,47	78,9	62,74	-1,42	581,04
216	9,19	79,62	62,59	-8,12	590,64
240	7,98	77,68	62,74	-9,89	576,55
264	8,39	76,65	62,72	-19,66	475,53
336	10,69	70,74	62,73	-10,44	583,67

Κατακράτηση φωσφόρου (μg/g) στις δοκιμές με στήλες, στο πρώτο σετ πειράματος

χρόνος (hours)	2,5 g ζεόλιθου	5 g ζεόλιθου	2,5 g παλυγορσκήτη	5 g παλυγορσκήτη
24	3,87	0,39	3,26	3,1
48	7,23	2,75	7,58	6,36

72	10,17	5,16	10,28	9,46
96	13,3	8,16	13,52	12,46
168	17,22	10,86	17,15	15,47
192	20,56	13,66	20,47	18,7
216	21,35	16,85	23,73	21,92
240	23,52	19,58	27,01	24,53
264	26,12	22,36	29,3	27,14
336	28,62	25,3	32,56	30,08

Κατακράτηση φωσφόρου (μg/g) στις δοκιμές με στήλες, στο δεύτερο σειτ πειράματος

χρόνος (hours)	2,5 g ζεόλιθου	5 g ζεόλιθου	2,5 g παλυγορσκήτη	5 g παλυγορσκήτη
24	4,76	0,29	4,06	2,07
48	5,56	3,68	9,27	8,18
72	13,15	3,41	12,23	11,77
96	15,73	10,46	10,11	14,91
168	13,64	13,07	21,94	19,48
192	26,46	16,77	25,31	23,29
216	15,21	20,77	29,44	17,83
240	30,54	25,61	33,56	30,93
264	33,99	27,12	37,73	34,22
336	22,86	18,79	22,48	20,67

Κατακράτηση καλίου (μg/g) στις δοκιμές με στήλες, στο πρώτο σειτ πειράματος

χρόνος (hours)	2,5 g ζεόλιθου	5 g ζεόλιθου	2,5 g παλυγορσκήτη	5 g παλυγορσκήτη
24	-10,59	-8,03	-13,42	-7,94
48	-9,04	-3,06	-10,2	-4,46
72	-8,56	1,44	-6,19	1,07
96	-4,49	7,07	-1,46	5,28
168	1,72	14,96	4,33	13
192	3,76	20,31	8,09	17,48
216	3,66	28,06	10,22	23,86

240	7,74	35,55	15,25	31,37
264	13,18	49,98	18,83	39,52
336	26,31	65,78	27,67	53,02

Κατακράτηση καλίου (μg/g) στις δοκιμές με στήλες, στο δεύτερο σετ πειράματος

χρόνος (hours)	2,5 g ζεόλιθου	5 g ζεόλιθου	2,5 g παλυγορσκήτη	5 g παλυγορσκήτη
24	-10,27	-7,84	-13,91	-8,25
48	-9,38	-3,17	-10,49	-4,35
72	-8,76	1,47	-6,37	1,11
96	-4,65	6,85	-1,50	5,45
168	1,79	15,51	4,49	13,34
192	3,64	20,95	8,31	18,13
216	3,77	28,84	10,43	22,92
240	7,95	34,67	15,73	32,33
264	13,60	51,32	18,41	40,37
336	25,77	67,15	28,23	51,62

Κατακράτηση μαγνησίου (μg/g) στις δοκιμές με στήλες, στο πρώτο σετ πειράματος

χρόνος (hours)	2,5 g ζεόλιθου	5 g ζεόλιθου	2,5 g παλυγορσκήτη	5 g παλυγορσκήτη
24	-9,53	-4,52	-16,8	-25,59
48	-4,75	4,96	-23,78	-34,82
72	0,2	12,44	-31,05	-44,23
96	5,54	20,2	-37,59	-56,14
168	11,56	26,89	-42,73	-67,77
192	16,64	30,73	-49,34	-83,26
216	19,93	36,96	-57,31	-96,47
240	24,42	39,6	-62,8	-108,9
264	28,46	46,53	-69,87	-123,34
336	32,78	52,51	-75,33	-138,08

Κατακράτηση μαγνησίου (μg/g) στις δοκιμές με στήλες, στο δεύτερο σετ πειράματος



χρόνος (hours)	2,5 g ζεόλιθου	5 g ζεόλιθου	2,5 g παλυγορσκήτη	5 g παλυγορσκήτη
24	-9,24	-4,78	-16,19	-26,24
48	-4,49	4,77	-22,54	-35,69
72	0,19	11,72	-32,60	-42,53
96	5,73	20,73	-39,20	-57,44
168	12,14	27,68	-41,57	-63,71
192	15,83	32,39	-51,08	-79,06
216	19,19	35,50	-55,84	-101,98
240	25,30	38,68	-65,22	-104,87
264	27,43	45,30	-73,63	-129,40
336	31,92	55,21	-77,23	-143,31

Κατακράτηση χαλκού (ppb) στις δοκιμές με στήλες, στο πρώτο σετ πειράματος

Χρόνος (hours)	2,5 g ζεόλιθου	5 g ζεόλιθου	2,5 g παλυγορσκήτη	5 g παλυγορσκήτη
24	-200,02	-315,4	-280,13	-210,11
48	-221,22	-350,97	-267,8	-222,53
72	-226,03	-364,21	-260,41	-216,58
96	-224,82	-390,11	-240,06	-216,63
168	-227,16	-404,89	-233,05	-217,14
192	-231,1	-388,85	-231,38	-221,78
216	-230,03	-402,76	-225,64	-222,43
240	-231,99	-427,57	-219,34	-221,69
264	-216,29	-420,2	-207,46	-219,52
336	-204,44	-418,05	-199,18	-215,39

Κατακράτηση χαλκού (ppb) στις δοκιμές με στήλες, στο δεύτερο σετ πειράματος

Χρόνος (hours)	2,5 g ζεόλιθου	5 g ζεόλιθου	2,5 g παλυγορσκήτη	5 g παλυγορσκήτη
24	-216,83	-345,58	-251,95	-233,05
48	-198,20	-391,30	-289,18	-248,40
72	-199,56	-405,25	-281,38	-241,98

96	-201,90	-419,50	-260,19	-238,73
168	-251,43	-445,76	-214,70	-197,38
192	-205,49	-344,16	-251,99	-198,50
216	-255,08	-360,37	-245,60	-247,67
240	-208,10	-463,20	-245,01	-203,50
264	-238,90	-376,47	-190,66	-200,42
336	-226,01	-458,73	-178,78	-194,01

Κατακράτηση ψευδαργύρου (ppb) στις δοκιμές με στήλες, στο πρώτο σετ πειράματος

Χρόνος (hours)	2,5 g ζεόλιθου	5 g ζεόλιθου	2,5 g παλυγορσκήτη	5 g παλυγορσκήτη
24	-36,21	-0,83	-77,34	-9,72
48	-47,18	-5,62	-154,34	-145,89
72	-92,04	-24,74	-147,74	-167,08
96	-74,42	-58,81	-133,1	-153,81
168	-75,63	-50,22	-130,51	-161,24
192	-60,01	-24,88	-161,43	-154,52
216	-69,24	-12,42	-145,71	-177,94
240	-89,75	6,74	-124,85	-176,62
264	-106	43,6	-113,67	-168,81
336	-82,79	61,15	-131,55	-165,78

Κατακράτηση ψευδαργύρου (ppb) στις δοκιμές με στήλες, στο δεύτερο σετ πειράματος

Χρόνος (hours)	2,5 g ζεόλιθου	5 g ζεόλιθου	2,5 g παλυγορσκήτη	5 g παλυγορσκήτη
24	-41,42	-0,73	-68,26	-11,11
48	-41,73	-5,00	-167,81	-165,99
72	-103,09	-20,66	-166,97	-149,54
96	-67,45	-63,83	-113,17	-138,12
168	-63,90	-42,61	-152,11	-145,14
192	-65,66	-21,65	-135,34	-134,49
216	-62,10	-11,28	-160,28	-160,70
240	-77,07	7,54	-106,93	-193,57

264	-118,23	36,54	-98,87	-142,56
336	-90,96	52,89	-119,39	-142,03

Κατακράτηση εδάφους με μαρούλι στις δοκιμές με μαρούλι.

Χρόνος (days)	Mg - soil 100 (μg/g)	K - soil 100 (μg/g)	P - soil 100 (μg/g)
1	-51,82	66,42	58,75
4	-43,92	67,12	57,3
5	-53,12	67,74	57,3
6	-40,32	68,58	58,25
7	-60,32	63,92	58,25
8	-26,22	64,82	49,6
11	-32,72	51,58	47,7
12	-29,82	56,26	55,85
13	-46,22	58,76	54,4
14	-28,32	61,68	59,25
15	-18,82	53,9	53,45
19	-21,32	60,14	54,4

Κατακράτηση φωσφόρου (μg/g) στις δοκιμές με μαρούλι, στο πρώτο σετ πειράματος

χρόνος (days)	123 g ζεόλιθου	246 g ζεόλιθου	123 g παλυγορσκήτη	246 g παλυγορσκήτη
1	-3,35	-2,9	-6,25	0
4	1	4,35	-3,25	7,25
5	1,95	9,15	-1,8	12,05
6	13,45	24,05	4,45	22,3
7	23,05	36,55	10,2	28,55
8	31,2	44,25	16,45	33,35
11	33,1	59,65	12,6	32,75
12	38,4	72,15	18,35	45,25
13	50,45	79,85	29,4	33,25
14	62,85	80,35	31,35	44,3

15	77,25	95,25	50,55	63,5
19	87,3	105,8	42,35	71,65

Κατακράτηση φωσφόρου (μg/g) στις δοκιμές με μαρούλι, στο δεύτερο σετ πειράματος

χρόνος (days)	123 g ζεόλιθου	246 g ζεόλιθου	123 g παλυγορσκήτη	246 g παλυγορσκήτη
1	-3,12	-3,05	-6,82	0,00
4	0,93	4,77	-3,04	7,70
5	2,09	10,00	-1,97	10,97
6	14,21	21,91	4,73	20,09
7	21,43	40,17	10,99	26,76
8	34,19	40,97	15,36	35,74
11	35,92	56,63	13,86	35,53
12	35,72	66,23	19,98	42,23
13	54,47	73,18	31,29	36,56
14	68,49	73,90	33,05	40,38
15	84,59	102,62	46,43	59,93
19	82,48	99,37	45,92	76,43

Κατακράτηση καλίου (μg/g) στις δοκιμές με μαρούλι, στο πρώτο σετ πειράματος

χρόνος (days)	123 g ζεόλιθου	246 g ζεόλιθου	123 g παλυγορσκήτη	246 g παλυγορσκήτη
1	4,36	8,98	-0,32	5,12
4	3,38	10,64	-0,48	4,28
5	6,98	20	2,46	9,84
6	9,74	28,52	5,4	15,4
7	22,58	44,66	18,52	25,31
8	35,36	61,42	30,92	39,89
11	57,38	85,9	42,76	43,19
12	80,32	105,7	64,1	63,85
13	98,46	125,52	82,18	81,49
14	110,38	143,54	98,04	97,93
15	134,38	168,04	120,58	122,23
19	139,24	185,92	137,14	138,25

Κατακράτηση καλίου (μg/g) στις δοκιμές με μαρούλι, στο δεύτερο σειτ πειράματος

χρόνος (days)	123 g ζεόλιθου	246 g ζεόλιθου	123 g παλυγορσκήτη	246 g παλυγορσκήτη
1	4,50	9,24	-0,33	5,31
4	3,52	10,99	-0,50	4,41
5	7,27	20,76	2,55	9,57
6	9,38	29,42	5,58	15,82
7	23,08	46,01	19,20	24,67
8	36,14	62,72	30,03	41,45
11	55,64	88,48	43,95	41,73
12	82,16	109,13	66,07	66,50
13	96,06	130,18	84,59	83,64
14	107,09	146,89	101,09	101,18
15	131,23	174,77	125,19	118,39
19	133,50	190,52	140,50	142,13

Κατακράτηση μαγνησίου (μg/g) στις δοκιμές με μαρούλι, στο πρώτο σειτ πειράματος

χρόνος (days)	123 g ζεόλιθου	246 g ζεόλιθου	123 παλυγορσκήτη	246 g παλυγορσκήτη
1	11,4	8,9	-20,9	-42,6
4	-11	-13,9	-65,4	-95,6
5	7,5	3,4	-73,3	-132
6	17,1	17,9	-88,8	-202,6
7	52,3	60,6	-65,9	-235
8	60,2	74,2	-72,6	-277,4
11	69,5	88,4	-85,5	-330,4
12	82,3	103,6	-93	-373,8
13	103,6	133,1	-84,8	-394,6

14	110	142,8	-101,5	-447,5
15	105,8	137,7	-122,7	-491,2
19	82,2	146,6	-149,5	-537,1

Κατακράτηση μαγνησίου (μg/g) στις δοκιμές με μαρούλι, στο δεύτερο σετ πειράματος

χρόνος (days)	123 g ζεόλιθου	246 g ζεόλιθου	123 παλυγορσκήτη	246 g παλυγορσκήτη
1	11,86	9,17	-19,82	-44,73
4	-11,36	-13,08	-69,08	-101,02
5	7,17	3,23	-76,45	-139,04
6	18,10	18,48	-93,57	-212,52
7	54,10	63,22	-62,64	-225,02
8	57,02	77,25	-68,57	-285,83
11	67,30	85,59	-88,07	-348,55
12	85,79	108,18	-98,11	-391,52
13	99,10	141,01	-81,48	-414,15
14	113,85	148,10	-105,04	-462,75
15	109,22	144,82	-129,41	-463,22
19	85,57	142,01	-154,60	-569,18

Αθροιστικές επιφανειακές λήψεις στις δοκιμές με μαρούλια, πρώτο σετ

Χρόνος (days)	soil (cm <sup>2</sup> )	plg123 (cm <sup>2</sup> )	plg246 (cm <sup>2</sup> )	zeol123 (cm <sup>2</sup> )	zeol246 (cm <sup>2</sup> )
1	30	22	28	41	33
4	73	81	61	90	70
5	121	146	100	153	132
6	184	236	151	254	226
7	254	350	206	358	350
8	335	501	269	498	618
11	476	814	353	738	951
13	663	1279	502	1061	1404
15	996	1892	754	1541	2099
19	1615	2624	1184	2367	2964

22	2562	3441	1692	3306	3968
----	------	------	------	------	------

Αθροιστικές επιφανειακές λήψεις στις δοκιμές με μαρούλια, δεύτερο σετ

Χρόνος (days)	soil (cm <sup>2</sup> )	plg123 (cm <sup>2</sup> )	plg246 (cm <sup>2</sup> )	zeol123 (cm <sup>2</sup> )	zeol246 (cm <sup>2</sup> )
1	28	24	27	37	36
4	74	76	56	82	74
5	117	139	103	146	142
6	182	227	133	251	235
7	250	346	199	347	367
8	331	518	252	486	631
11	458	819	333	742	1002
13	655	1264	487	1073	1472
15	992	1889	722	1522	2137
19	1609	2601	1132	2389	3008
22	2553	3422	1544	3321	4043