



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ
ΠΟΡΩΝ

**«Διερεύνηση της χρήσης ζεόλιθου για τον έλεγχο της
εκχύλισης του καλίου από εδάφη τροποποιημένα με
κόμποστ»**

Διπλωματική Εργασία

Σωτηρία Ε. Παπαγιαννίδου

Εξεταστική Επιτροπή

Δέσποινα Πεντάρη, Λέκτορας, Πολυτεχνείο Κρήτης (Επιβλέπουσα)

Κωνσταντίνος Κομνίτσας, Καθηγητής, Πολυτεχνείο Κρήτης

Δανιήλ Μωραΐτης, Επίκουρος Καθηγητής, Sultan Gaboos University

Χανιά, Οκτώβριος 2013

«Δεν γνωρίζουμε ούτε το ένα εκατομμυριοστό από το ένα τοις εκατό των πάντων.»

Τόμας Έντισον

Στους γονείς μου

Στράτο και Μαρία

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα της διπλωματικής μου εργασίας κα Δέσποινα Πεντάρη για την ανάθεση της διπλωματικής εργασίας, για την ευκαιρία που μου έδωσε να την εκπονήσω στο εργαστήριο «Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας» του Πολυτεχνείου Κρήτης και για το ζεστό περιβάλλον και τις συμβουλές που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια αυτής της διπλωματικής εργασίας.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον κ. Δανιήλ Μωραΐτη για την υπομονή του και την καθοδήγηση που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων στο εργαστήριο, καθώς και την άψογη συνεργασία που είχαμε και τον κ. Κωνσταντίνο Κομνίτσα για την συμμετοχή του στην εξεταστική μου επιτροπή και τις πολύτιμες υποδείξεις του.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους, εκτός του στενού ακαδημαϊκού περιβάλλοντος, που με τον τρόπο τους βοήθησαν προσδίδοντας στη ζωή μου την απαιτούμενη ισορροπία. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον πατέρα μου Στράτο και τη μητέρα μου Μαρία για την ηθική και οικονομική υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου αλλά και την κατανόηση και τις αδερφές μου Χρυσή, Κυριακή και Αφροδίτη που ήταν πάντα δίπλα μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	9
ABSTRACT	11
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ - ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ	17
A. ΚΟΜΠΟΣΤ	17
B. ΖΕΟΛΙΘΟΣ	24
B.1. ΓΕΝΙΚΑ.....	24
B.1. ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟΣ.....	25
B.2. Ο ΕΛΛΗΝΙΚΟΣ ΦΥΣΙΚΟΣ ΖΕΟΛΙΘΟΣ (ΕΛΦΥΖΕ)	27
B.3. ΧΡΗΣΕΙΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ.....	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	31
A. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	31
A.1 ΤΟΠΟΘΕΣΙΑ ΚΑΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	31
A.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ	33
A.2.1 ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ pH.....	33
A.2.2 ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ	35

A.2.3	ΜΕΤΡΗΣΗ ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΚΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΟΞΙΚΟ ΑΜΜΩΝΙΟ ΚΑΙ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΜΕ ΚΑΛΙΟ	36
A.3	ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ - ΦΑΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ (XRF)	37
A.4	ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ - ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ	39
B.	ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΝΟΣ ΣΤΑΔΙΟΥ (BATCH EXPERIMENTS)	42
B.1.	ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΚΑΛΙΟΥ	42
B.1.1.	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΕΚΠΛΥΝΟΜΕΝΟΥ ΚΑΛΙΟΥ, ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΟΣΦΩΡΙΚΩΝ.....	44
B.1.2.	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΥ ΚΑΛΙΟΥ	44
B.2.	ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ pH ΣΤΗΝ ΕΚΠΛΥΣΗ ΤΟΥ ΚΑΛΙΟΥ	45
B.2.1	Επίδραση του pH	47
B.2.2	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΥ ΚΑΛΙΟΥ ΜΕ ΟΞΙΚΟ ΑΜΜΩΝΙΟ ΜΕ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΤΙΜΗΣ pH	47
Γ.	ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΤΗΛΩΝ - ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΛΙΟΥ ΣΕ ΣΤΗΛΕΣ ΜΕ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΒΡΟΧΗΣ ΕΝΟΣ ΕΤΟΥΣ.....	48
Γ.1	ΓΕΝΙΚΑ.....	48
Γ.2	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ.....	49
Γ.3	ΜΕΤΡΗΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΕΚΠΛΥΝΟΜΕΝΟΥ ΚΑΛΙΟΥ, ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΟΣΦΩΡΙΚΩΝ.....	51
Δ.	ΕΝΟΡΓΑΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ	52
Δ.1.	ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ.....	52

Δ.2. ΦΑΜΣΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΟΡΑΤΟΥ ΚΑΙ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

54

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ – ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....59

A ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ59

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ.....59

B ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ ΕΝΟΣ ΣΤΑΔΙΟΥ (BATCH EXPERIMENTS) 62

B.1. ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΚΑΛΙΟΥ62

B.1.1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΣΥΝΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΕΚΠΛΥΝΟΜΕΝΟΥ ΚΑΛΙΟΥ, ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ.....62

B.1.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΥ ΚΑΛΙΟΥ ΜΕ ΟΞΙΚΟ ΑΜΜΩΝΙΟ67

B.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ pH ΣΤΗΝ ΕΚΠΛΥΣΗ ΤΟΥ ΚΑΛΙΟΥ70

B.2.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΚΑΛΙΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΤΙΜΗΣ pH.....70

B.2.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΥ ΚΑΛΙΟΥ ΜΕ ΟΞΙΚΟ ΑΜΜΩΝΙΟ ΜΕ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΤΙΜΗΣ pH72

Γ. ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΤΗΛΩΝ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΛΙΟΥ ΣΕ ΣΤΗΛΕΣ ΜΕ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΒΡΟΧΗΣ ΕΝΟΣ ΕΤΟΥΣ.....74

Γ.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΕΚΠΛΥΝΟΜΕΝΟΥ ΚΑΛΙΟΥ, ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ.....74

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	77
Α. ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΝΟΣ ΣΤΑΔΙΟΥ (BATCH EXPERIMENTS)	77
Α.1 ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ	77
Α.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ pH.....	79
Β. ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΤΗΛΩΝ.....	79
Γ. ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	80
Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	82
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	83
Παράρτημα.....	89

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της εργασίας ήταν να διερευνηθεί η επίδραση που έχει η προσθήκη ζεόλιθου στην εκχύλιση του καλίου από αμμώδη εδάφη που έχουν τροποποιηθεί με κόμποστ.

Τα αμμώδη εδάφη αποτελούν το 5% των εδαφών στην Ευρώπη και φιλοξενούν σημαντικό ποσοστό εντατικών καλλιεργειών. Η εντατική χρήση των εδαφών αυτών σε συνδυασμό με τη χαμηλή περιεκτικότητα τους σε οργανική ύλη και την απουσία αργιλικού υλικού, οδηγεί στην πτώση της ποιότητας τους και στον περιορισμό της παραγωγικότητάς τους.

Η χρήση του κόμποστ για την αύξηση της οργανικής ύλης αλλά και των θρεπτικών συστατικών στο έδαφος θεωρείται μία καλή γεωργική πρακτική. Όμως στα εδαφικά διαλύματα εδαφών που έχουν τροποποιηθεί με κόμποστ παρατηρείται αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας που οφείλεται στην γρήγορη εκχύλιση των θρεπτικών συστατικών από τα τροποποιημένα εδάφη. Στο πλαίσιο της εργασίας αυτής έγινε διερεύνηση της αντιμετώπισης του προβλήματος, προσθέτοντας στο τροποποιημένο με κόμποστ έδαφος ένα φυσικό προσροφητικό υλικό το ζεόλιθο προσφέροντας έτσι θέσεις προσρόφησης για τα ευδιάλυτα θρεπτικά συστατικά ώστε να μην απομακρυνθούν γρήγορα μέσω της βροχής αλλά να κατακρατηθούν σε βιοδιαθέσιμη μορφή.

Πραγματοποιήθηκαν: α)δοκιμές ενός σταδίου (batch experiments) που περιλαμβάνουν κινητικά πειράματα, μελέτη της επίδρασης του pH στη διαδικασία της προσρόφησης και προσδιορισμός του βιοδιαθέσιμου καλίου στα υπολείμματα των κινητικών πειραμάτων και β)δοκιμές σε στήλες όπου προσομοιώθηκε η βροχή ενός έτους και ο ζεόλιθος προστέθηκε με δυο τρόπους, δηλαδή με απλή ανάμειξη στο μείγμα εδάφους με κόμποστ, αλλά και τοποθετημένος μέσα σε νάilon μεμβράνη ώστε να μπορεί να ανακτηθεί.

Από τις δοκιμές ενός σταδίου προέκυψε πως η προσθήκη ζεόλιθου δεν επηρεάζει τον ρυθμό εκχύλισης του καλίου ενώ οδηγεί σε σημαντική αύξηση (18 φορές) του βιοδιαθέσιμου καλίου. Διαπιστώθηκε επίσης ότι η επίδραση του ζεόλιθου στην προσρόφηση του καλίου ευνοείται σε pH 7- 9. Οι δοκιμές σε στήλες έδειξαν ότι με την προσθήκη ζεόλιθου, επιτυγχάνεται σημαντική μείωση στο συνολικά εκπλυόμενο κάλιο που φθάνει το 83% και εξαρτάται από τον τρόπο προσθήκης του ζεόλιθου στο τροποποιημένο έδαφος.

ABSTRACT

The present study investigates the effect of zeolite addition in potassium release from sandy soils treated with compost.

Sandy soils cover 5 percent of soils in Europe and host an important proportion of intensive crops. The low organic matter content and the absence of clays in addition to intense cultivation set such soils candidates for degradation.

The use of compost to increase organic matter and nutrients in the soil is considered a good agricultural practice. However, compost addition proved to increase by orders of magnitude the electrical conductivity in soil solution, due to the release of excessive amounts of nutrients in groundwater from the treated with compost soils. The present work investigates the possibility of tackling the problem by adding, in treated with compost soil, a natural adsorbent, zeolite, providing thus adsorption sites for soluble nutrients in order to retain them in a bio-available form.

Experiments performed are: a) batch experiments which include kinetic experiments, study of pH influence on the sorption process and determination of bio-available potassium in the residues of the kinetic experiments and b) column experiments with rain simulation of a year using two modes of zeolite application, recoverable (zeolite stick) and not recoverable (zeolite blended with compost and soil).

The kinetic experiments showed that the zeolite addition to soil has not changed the potassium desorption rate while it resulted in an important increase (18-fold) in bio-available potassium. Experimental results showed a higher affinity of potassium for zeolite at pH 7 - 9. The column tests showed that the zeolite application resulted in an important decrease up to 83 percent in total potassium leaching, which depends on the mode of zeolite addition to the treated soil.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ποιότητα των εδαφών είναι ένα θέμα το οποίο απασχολεί διαχρονικά την επιστημονική κοινότητα. Πολλά μέρη στον πλανήτη απειλούνται από ερημοποίηση των εδαφών ενώ η πλειοψηφία των εδαφών αυτών είναι αμμώδη. Η Ελλάδα είναι μία χώρα με εύκρατο κλίμα, επομένως η καλή ποιότητα του εδάφους είναι προϋπόθεση για την ανάπτυξη καλλιεργειών με μεγάλες παραγωγικές δυνατότητες με σκοπό την ανάπτυξη της χώρας.

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η μελέτη της επίδρασης που έχει η χρήση ζεόλιθου στην εκχύλιση καλίου από αμμώδη εδάφη τροποποιημένα με κόμποστ.

Στις περισσότερες περιπτώσεις εδαφών που βρίσκονται σε εκβολές (δέλτα) ποταμών συναντάμε επίπεδες περιοχές οι οποίες είναι εύκολα προσβάσιμες και έχουν συνήθως αμμώδη υφή (fluvisols). Τα εδάφη αυτά αποτελούν το 5% των εδαφών στην Ευρώπη και φιλοξενούν πολλές καλλιέργειες (Soil Atlas of Europe). Λόγω της εύκολης προσβασιμότητας οι περιοχές των δέλτα των ποταμών ήταν ανέκαθεν περιοχές με εντατικές καλλιέργειες. Η εντατική χρήση των εδαφών τέτοιων περιοχών σε συνδυασμό με τη χαμηλή περιεκτικότητα τους σε οργανική ύλη και την απουσία αργιλικού υλικού, οδηγεί στην πτώση της ποιότητας τους και στον περιορισμό της παραγωγικότητάς τους. Συγκεκριμένα οι άργιλοι των εδαφών συντελούν στην κατακράτηση θρεπτικών συστατικών και στη διατήρηση της οργανικής ύλης μέσω της δημιουργίας συσσωματωμάτων. Συνεπώς η συνεχής διάσπαση της οργανικής ύλης και η συνεχής απομάκρυνση θρεπτικών συστατικών από τις εντατικές καλλιέργειες σε αμμώδη εδάφη έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία πτωχών εδαφών με μικρή παραγωγικότητα και συνεχή ανάγκη για χρήση λιπασμάτων (Φιλιππίδης και Τσιραμπίδης, 2012). Η χρήση του κόμποστ για την αύξηση της οργανικής ύλης αλλά και των θρεπτικών συστατικών στο έδαφος θεωρείται μία καλή γεωργική πρακτική, εναλλακτική της χρήσης συνθετικών λιπασμάτων, χαμηλού κόστους με ιδιαίτερα

θετική επίδραση στη δομή του εδάφους (Achiba et al, 2009, Arthur et al.,2011). Παρόλα αυτά στα εδαφικά διαλύματα εδαφών που έχουν τροποποιηθεί με κόμποστ παρατηρείται αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Αυτό συμβαίνει γιατί το κόμποστ περιέχει ευδιάλυτες ποσότητες διαφόρων κατιόντων όπως κάλιο, ασβέστιο, αμμώνιο κτλ. (Λαζαρίδη κ.α., 2002) ενώ η απουσία αργίλων, οργανικής ύλης ή άλλων φυσικών υλικών που μπορούν να προσροφήσουν τα θρεπτικά συστατικά συμβάλλει στην γρήγορη απομάκρυνση των συστατικών αυτών και την εκχύλιση τους προς τον υδροφόρο ορίζοντα. Επιπλέον η γρήγορη εκχύλιση των θρεπτικών συστατικών προς τον υδροφόρο ορίζοντα οδηγεί στην έλλειψη θρεπτικών συστατικών για τις καλλιέργειες.

Στο πλαίσιο της εργασίας αυτής έγινε προσπάθεια να διερευνηθεί η αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού προσθέτοντας στο τροποποιημένο με κόμποστ έδαφος ένα φυσικό προσροφητικό υλικό το ζεόλιθο. Προσφέροντας έτσι θέσεις προσρόφησης για τα ευδιάλυτα θρεπτικά συστατικά ώστε να μην απομακρυνθούν γρήγορα μέσω της βροχής αλλά να κατακρατηθούν σε βιοδιαθέσιμη μορφή. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην εκχύλιση του καλίου το οποίο όπως προκύπτει από την βιβλιογραφία (Courtney and Mullen, 2008) εκχυλίζεται από αμμώδη εδάφη τροποποιημένα με κόμποστ σε μεγάλο ποσοστό που ξεπερνάει το 70% σε κάποιες περιπτώσεις.

Η επιλογή του ζεόλιθου έγινε αφού πρόκειται για ένα φυσικό, μη τοξικό προσροφητικό μέσο που έχει προταθεί από πολλούς ερευνητές για διάφορες περιβαλλοντικές εφαρμογές όπως είναι η δέσμευση βαρέων και τοξικών μετάλλων (Zorpas et al., 2000). Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται επίσης στη βελτίωση όξινων και αλκαλικών εδαφών, γεωργικών καλλιεργειών και υποστρωμάτων. Η συγκράτηση του καλίου, αμμωνίας και άλλων θρεπτικών συστατικών από τους ζεόλιθους στο έδαφος, αυξάνει το βαθμό βιοδιαθεσιμότητας των συστατικών αυτών για τα διάφορα φυτά. Οι ζεόλιθοι επίσης ως υπόστρωμα περιορίζουν τις ασθένειες στο ριζικό σύστημα, έτσι αυτό γίνεται πλουσιότερο και αποτελεσματικότερο στην ανάκτηση θρεπτικών συστατικών. Επίσης, βελτιώνουν την απόδοση των λιπασμάτων και τελικά οδηγούν

σε καλύτερη ποιότητα των σιτηρών, καρπών και προϊόντων φυτικής προέλευσης (Φιλιππίδης και Τσιραμπίδης, 2012).

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ένα αμμώδες έδαφος, ένα δείγμα κόμποστ και ένα ζεόλιθου (κλινοπτιλόλιθος), καθώς και μείγματα αυτών. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την επίτευξη του σκοπού της εργασίας περιγράφεται ως εξής: Αρχικά, έγινε ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων, δηλαδή μετρήθηκε το pH, η αγωγιμότητα, η ιοντοανταλλακτική ικανότητα και έγινε η ορυκτολογική και η χημική ανάλυσή τους. Ακολούθησαν δοκιμές ενός σταδίου (batch experiments) που περιλαμβάνουν κινητικά πειράματα και μελέτη της επίδρασης του pH. Στα κινητικά πειράματα μελετήθηκε η έκπλυση του καλίου, των νιτρικών και των φωσφορικών ιόντων σε συνάρτηση με το χρόνο. Στο πείραμα της μελέτης της επίδρασης του pH προσδιορίστηκε το εκπλυνόμενο κάλιο σε διαφορετικά pH. Στα υπολείμματα από τις δοκιμές ενός σταδίου προσδιορίστηκε το βιοδιαθέσιμο κάλιο με εκχύλιση με οξικό αμμώνιο. Επιπλέον, έγιναν δοκιμές σε στήλες όπου ο ζεόλιθος προστέθηκε με δύο τρόπους, δηλαδή με απλή ανάμειξη στο μείγμα εδάφους με κόμποστ, αλλά και τοποθετημένος μέσα σε νάilon μεμβράνη με τη μορφή ράβδου μέσα στο μείγμα του εδάφους με κόμποστ ώστε να μπορεί μελλοντικά να ανακτηθεί για μετέπειτα χρήση. Στις δοκιμές σε στήλες προσομοιώθηκε η βροχή ενός έτους και προσδιορίστηκαν το εκπλυνόμενο κάλιο, τα νιτρικά και τα φωσφορικά.

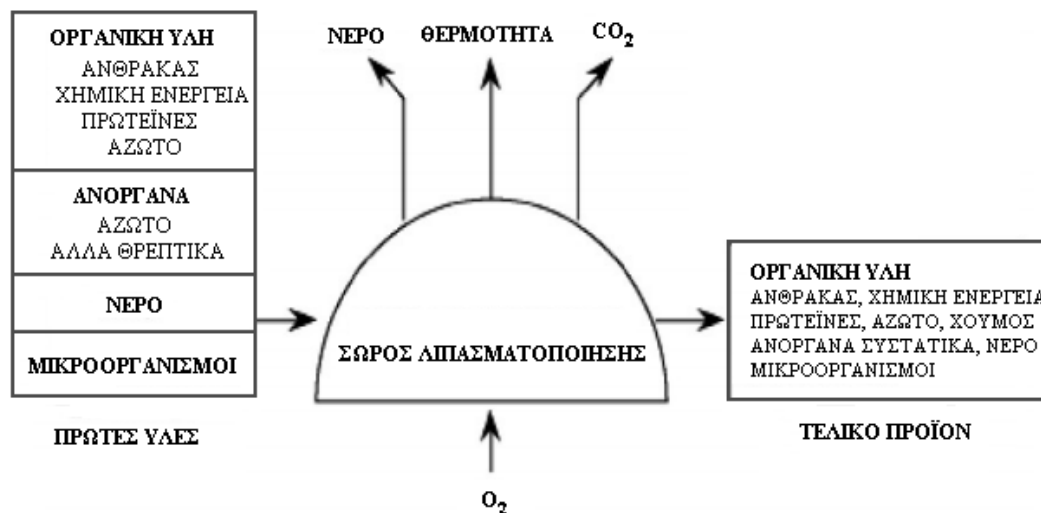
Η παρούσα εργασία αποτελείται συνολικά από τέσσερα κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια σύντομη αναφορά στα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, περιγράφονται οι χαρακτηριστικές τους ιδιότητες, οι χρήσεις τους και οι λόγοι που οδήγησαν στην επιλογή τους για την εργασία. Το δεύτερο κεφάλαιο αναφέρεται στην πειραματική διαδικασία όπου περιγράφονται αναλυτικά ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων, τα πειράματα που διεξήχθησαν και οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν. Ακολουθεί το τρίτο κεφάλαιο όπου περιλαμβάνονται τα αποτελέσματα των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων και των πειραμάτων καθώς και αναλυτικά διαγράμματα. Τέλος, το τέταρτο κεφάλαιο περιλαμβάνει τη διατύπωση των συμπερασμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ - ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

Α. ΚΟΜΠΟΣΤ

Η κομποστοποίηση είναι μια φυσική βιολογική διαδικασία που πραγματοποιείται υπό ελεγχόμενες συνθήκες, επιταχύνει την αποσύνθεση των οργανικών αποβλήτων και μειώνει τον όγκο τους, δημιουργώντας ένα σταθερό μείγμα στερεών εμπλουτισμένο σε θρεπτικά συστατικά.

Τα τελικά προϊόντα που προκύπτουν από τη διαδικασία της κομποστοποίησης απεικονίζονται στην εικόνα 1 και είναι το διοξείδιο του άνθρακα, το νερό και η σταθεροποιημένη οργανική ύλη πλούσια σε θρεπτικά στοιχεία (Tchobanoglous, 1993).



Εικόνα 1 Ισοζύγιο της διεργασίας της κομποστοποίησης (Tchobanoglous, 1993)

Όλο και περισσότεροι ερευνητές ασχολούνται με την μελέτη της κομποστοποίησης και την διαδικασία για την βελτιστοποίησή της διότι η προσθήκη κόμποστ στο έδαφος έχει ευεργετικές επιδράσεις στην ανάπτυξη του εδάφους και των καλλιεργειών. Το κόμποστ που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα εργασία παράγεται από αστικά στερεά απόβλητα (municipal solid waste) από τη ΔΕΔΙΣΑ(Φορέα Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων).

Η ΔΕΔΙΣΑ αποτελεί έναν Φορέα Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων (ΦοΔΣΑ) με δραστηριότητες – πλήρως καθετοποιημένες – για τη διαχείριση στερεών μη επικίνδυνων αποβλήτων στην Περιφερειακή Ενότητα Χανίων. Κατά τη διεργασία, στις δεξαμενές ταχείας κομποστοποίησης το οργανικό κλάσμα, αφού έχει αναμειχθεί με τεμαχισμένα κλαδιά, αναδεύεται περιοδικά για 4 έως 6 εβδομάδες. Μια περίπλοκη βιοχημική επεξεργασία λαμβάνει χώρα σε αερόβιες συνθήκες με ελεγχόμενη υγρασία, που έχει ως αποτέλεσμα να προκύψει ένα υλικό με καλή ποιότητα, σύμφωνα με τα μέχρι σήμερα εργαστηριακά αποτελέσματα, ώστε να χρησιμοποιηθεί ως βελτιωτικό εδάφους. Το παραγόμενο κόμποστ διαχωρίζεται από ξένα σώματα, με κόσκινα τύπου flip-flor και διάταξη συνδυασμένου αεροδυναμικού και βαλλιστικού διαχωρισμού, για να συνεχίσει την ωρίμανσή του σε σειράδια. Στην συνέχεια αποθηκεύεται ή συσκευάζεται ώστε να οδηγηθεί στην αγορά. Ως προς την κοκκομετρία, το ώριμο κόμποστ είναι λεπτόκοκκο (<6,3mm) σε ποσοστό 80% περίπου κατά βάρος. Το ώριμο κόμποστ είναι πλούσιο σε οργανική ουσία. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα (E.C) διαμορφώνεται σε χαμηλά σχετικά επίπεδα για κόμποστ απορριμμάτων. Η σχέση άνθρακα προς άζωτο C/N είναι πολύ χαμηλή. Η περιεκτικότητά του σε βαρέα μέταλλα βρίσκεται κάτω των επιτρεπτών ορίων (ΚΥΑ 114218/31.10.97), (www.dedisa.gr).

Τα κυριότερα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του κόμποστ της ΔΕΔΙΣΑ όπως μετρήθηκαν από άλλους ερευνητές για βρέθηκαν να έχουν τις ακόλουθες τιμές, pH:7,7, ηλεκτρική αγωγιμότητα (E.C):6,8 mS/cm, τέφρα:50,6% ξηρού βάρους, οργανική ουσία: 49,4% ξηρού βάρους, άνθρακας (C):27,5% ξηρού βάρους, άζωτο (N):1,9% ξηρού βάρους, σχέση C/N: <15 (Σαριδάκης, 2011).

Να σημειωθεί πως για κόμποστ που προορίζεται για καλλιέργεια, πέρα από τους περιορισμούς για την περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα και σε παθογόνους μικροοργανισμούς, οι επιθυμητές τιμές φυσικών ιδιοτήτων είναι οι παρακάτω (Μανιός και Μανιαδάκης, 2001):

- Κοκκομετρία: Τεμάχια μικρότερα από 10 ή 20 mm.
- Ολικός όγκος πόρων: Μεγάλος, κατά το δυνατόν έως 85%.
- Πορώδες: Μεγάλη διασπορά του μεγέθους των πόρων
- Υδατικές ικανότητες: Μεσαία καμπύλη ελευθέρωσης νερού

Επιθυμητές τιμές χημικών ιδιοτήτων του κόμποστ:

- pH: Κοντά στην ουδέτερη περιοχή
- Ηλεκτρική Αγωγιμότητα(E.C): <4mS/cm
- I.A.K. (CEC): > 100 meq/100 g ξ.ο.
- Οργανική ουσία: >50%
- Σχέση C/N: <20/1
- Δείκτης βλαστικότητας: >90%

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι ποιοτικές προδιαγραφές της πρότασης Οδηγίας της ΕΕ για τις διαφορετικές προβλεπόμενες κατηγορίες κόμποστ σε σύγκριση με τις Ελληνικές (Λαζαρίδης κ.α., 2002).

Πίνακας 1 Ποιοτικά χαρακτηριστικά των προϊόντων βιολογικής επεξεργασίας του οργανικού κλάσματος των ΑΣΑ στην προτεινόμενη Οδηγία της ΕΕ και στην Ελλάδα (Λαζαρίδης κ.α, 2002)

Παράμετρος	Πρόταση Οδηγίας			KYA 114218
	Κόμποστ/Digestate		Σταθεροποιημένα Βιοαπορρίματα	Κόμποστ
	Κατηγορία 1	Κατηγορία 2		
Cd (mg/kg dm)	0,7	1,5	5	10
Cr (mg/kg dm)	100	150	600	510
Cu (mg/kg dm)	100	150	600	500
Hg (mg/kg dm)	0,5	1	5	5
Ni (mg/kg dm)	50	75	150	200
Pb (mg/kg dm)	100	150	500	500
Zn (mg/kg dm)	200	400	1500	2000
As (mg/kg dm)	-	-	-	15
PCHs (mg/kg dm)	-*	-*	0,4	-
PAHs (mg/kg dm)	-*	-*	3	-
Προσμίξεις >2mm	<0,5%	<0,5%	<3%	<0,8**
Πέτρες >5mm	<5%	<5%	-	-

Παρακάτω αναφέρονται κάποια παραδείγματα της χρήσης του κόμποστ για τη βελτίωση εδαφών με σκοπό την καλλιέργεια.

Το κόμποστ χρησιμοποιείται ως οργανικό βελτιωτικό εδάφους για τη βελτίωση των φυσικών, χημικών και βιολογικών ιδιοτήτων των εδαφών. Με την προσθήκη κόμποστ στα αργιλικά εδαφικά δείγματα επιτυγχάνεται η αύξηση της ικανότητας συγκράτησης υγρασίας και θρεπτικών συστατικών του εδάφους αφού δημιουργούνται συσσωματώματα ανάμεσα στους κόκκους, μειώνοντας την έκλυση και αυξάνοντας το πορώδες για κατακράτηση των προαναφερθέντων. Όταν το κόμποστ προστίθεται σε βαρέα αργιλικά εδάφη βελτιώνει την αποστράγγιση και τον αερισμό του εδάφους με αποτέλεσμα την προστασία των φυτών από υπεράδρευση. Ακόμη, το κόμποστ βοηθά στο να αυξηθεί η ικανότητα του εδάφους στο να απορροφά και να απελευθερώνει τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά και καθιστά την ύπαρξη μικροοργανισμών επωφελή για την ανάπτυξη των φυτών. Κατά την ανάμειξη του κόμποστ με το έδαφος αραιώνεται το πρώτο και το ελαφρώς αλκαλικό pH του δεν αναμένεται να δημιουργήσει προβλήματα στο έδαφος. Στην πραγματικότητα, η ανάμειξη του με όξινα εδάφη είναι ευεργετική για τα φυτά.

Σε επιστημονικές μελέτες αναφέρεται ότι το κόμποστ που παράγεται από αστικά στερεά απόβλητα βοηθάει στην αλλαγή των φυσικών, χημικών και φυσικο-χημικών ιδιοτήτων του εδάφους. Συγκεκριμένα με την εφαρμογή του κόμποστ σε διάφορα εδάφη βελτιώθηκαν οι φυσικές ιδιότητες του εδάφους, αυξήθηκε η περιεκτικότητα του οργανικού άνθρακα (OC) και παρατηρήθηκαν σημαντικές αυξήσεις του συνολικού πορώδους, καθώς επίσης και του βιοδιαθέσιμου καλίου, φωσφόρου και μαγνησίου στο σύντομο χρονικό διάστημα μετά την εφαρμογή του (Λαζαρίδη κ.α., 2002). Τα δεδομένα από πειράματα πεδίου με κόμποστ δείχνουν ότι η πρόσληψη του χαλκού, του νικελίου, του ψευδαργύρου, του αρσενικού, και του μολύβδου είναι μικρή στα φυτά. Έχει αναφερθεί η παρουσία βορίου το οποίο μπορεί να προκαλέσει περιστασιακά φυτοτοξικότητα. Τα περισσότερα είδη φυτών λαμβάνουν λίγο κάδμιο, αλλά η πρόσληψη καδμίου από εδάφη με κόμποστ δεν έχει εξεταστεί υπό πραγματικές συνθήκες (Woodbury, 1992).

Επιπλέον, έχει μελετηθεί η επίδραση του κόμποστ στην ανάπτυξη τριφυλλιού σε αργιλικά και αμμώδη εδάφη και αφού μετρήθηκαν τα περιεχόμενα φώσφορος, άζωτο και κάλιο αλλά και η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων παρατηρήθηκε ότι τα αποτελέσματα είναι αντικρουόμενα καθώς το κόμποστ μπορεί να λειτουργήσει ως βελτιωτικό για τα αργιλικά αλλά όχι για τα αμμώδη εδάφη (Weber et al, 2006).

Το κόμποστ μπορεί ακόμη να χρησιμοποιηθεί στη διαμόρφωση περιβάλλοντος και επιφανειών πρασίνου σε αστικές περιοχές, πάρκα, αθλητικά πεδία, αποτροπή φαινομένων διάβρωσης σε επικλινείς επιφάνειες, συγκράτηση πρανών, χλοοφορία σε ταράτσες, σε θαμνοσυστάδες σε δρόμους, αντικατάσταση μητρικού εδάφους για την αποκατάσταση λατομείων, και χωματερών / XYTA, σε δόσεις των 10-30 τόνων νωπού υλικού ανά στρέμμα στην αρχή και έπειτα 2-3 τόνων νωπού υλικού ανά στρέμμα κάθε 2 χρόνια. Επιπλέον σε αναδάσωση, γίνεται διάθεση έως 150 τόνων νωπού υλικού ανά στρέμμα (Λαζαρίδη κ.α., 2002).

Άλλες χρήσεις του κόμποστ αναφέρονται παρακάτω και σχετίζονται με την εξυγίανση εδαφών που έχουν υποβαθμιστεί λόγω ρύπανσης με βαρέα μέταλλα ως

αποτέλεσμα της διάθεσης βιομηχανικών αποβλήτων. Ακόμη περιλαμβάνεται και η χρήση του ως υλικό ηχομόνωσης αλλά και η χρήση του σε υφάλμυρα εδάφη.

Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε για την επίδραση του κόμποστ, μετά από εφαρμογή πέντε ετών σε ασβεστολιθικό έδαφος της Τυνησίας, σχετικά με την κινητικότητα και την κατανομή των βαρέων μετάλλων αποδείχθηκε ότι το κόμποστ αυξάνει την περιεχόμενη οργανική ύλη, το περιεχόμενο ολικό άζωτο, αυξάνει την ηλεκτρική αγωγιμότητα (E.C) και μειώνει ελαφρά το pH στο έδαφος. Στο έδαφος αυτό προστέθηκε και κοπριά η οποία δεν επηρέασε τη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων σε αντίθεση με το κόμποστ το οποίο φάνηκε να αυξάνει τη συνολική συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στο έδαφος. Η κατανομή των βαρέων μετάλλων μεταξύ των διαφόρων κλασμάτων σε μη επεξεργασμένα και επεξεργασμένα εδάφη έδειξε το υπολειμματικό κλάσμα να είναι κυρίαρχο, ακολουθούμενο από τα κλάσματα που δεσμεύονται από οξείδια σιδήρου και μαγγανίου. Η ποσότητα του χαλκού που συνδέεται με το οργανικό κλάσμα αυξάνεται με το ρυθμό εφαρμογής και η αύξηση αυτή πιθανόν οφείλεται στο σχηματισμό οργανικών συμπλόκων. Για τα άλλα μέταλλα, η αύξηση που προκαλείται από την οργανική ύλη είναι πολύ περιορισμένη. Η εφαρμογή του κόμποστ αυξάνει επιπλέον το ποσό του ψευδάργυρου που σχετίζεται με τα οξείδια σιδήρου και μαγγανίου. Ο παράγοντας της κινητικότητας (Mobility Factor) ήταν αρκετά χαμηλός και δεν άλλαξε μετά το πέρας της εφαρμογής των δύο οργανικών τροποποιήσεων μετά από πέντε έτη. Η κινητικότητα πάντα παρέμενε μικρότερη του 10%, παρόλο που για το κάδμιο υπολογιζόταν σε ποσοστό 17% (Achiba et al, 2008).

Η κομποστοποίηση εκτός από τα παραπάνω βοηθά επίσης στη μείωση του όγκου των στερεών απορριμμάτων, αφού το οργανικό κλάσμα αφαιρείται για την παραγωγή κόμποστ. Επιπλέον η κομποστοποίηση μειώνει τα προβλήματα από την έκλυση βιοαερίου στους χώρους αυτούς, ενώ παράλληλα μπορεί το προϊόν της να πωληθεί και να επιφέρει έσοδα στη μονάδα παραγωγής.

Αν χρησιμοποιηθεί ως υλικό βιοφίλτρου για την απορρόφηση δυσάρεστων οσμών από βιομηχανικές εγκαταστάσεις με δύσοσμα απαέρια, εξαερισμών σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων, κομποστοποίησης, σε μονάδες εκτροφής ζώων, κ.λ.π. συνιστώνται δόσεις 1 τόνου νωπού υλικού ανά m^2 επιφάνειας βιοφίλτρου, κάθε 4 χρόνια, για ποσότητα απαερίων 50-100 m^3 ανά ώρα και ανά m^2 . Ακόμη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υλικό ηχομόνωσης για την προστασία από θορύβους σε αυτοκινητοδρόμους κοντά σε αστικές περιοχές κ.λ.π. (Λαζαρίδη κ.α., 2002).

Τέλος, σε άλλη μελέτη που αναφέρεται στην αποτελεσματικότητα της χρήσης του κόμποστ στα υφάλμυρα εδάφη αποδείχθηκε ότι το κόμποστ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βελτιωτικό εδάφους, για την αποφυγή υποβάθμισής του λόγω υφαλμύρωσης, διότι με την προσθήκη του επιτυγχάνεται βελτίωση της δομής του εδάφους και αύξηση της διαπερατότητας, ενισχύοντας έτσι την έκπλυση αλάτων και μειώνοντας την εξάτμιση στην επιφάνεια (Lakhdar et al, 2009).

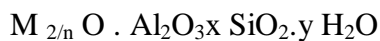
Επομένως, η χρήση κόμποστ συμβάλλει στη βελτίωση των φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών του εδάφους αρκεί να τηρούνται οι νομοθετημένες προδιαγραφές του για την αποφυγή αρνητικών επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία, στη μόλυνση του περιβάλλοντος αλλά και στην υγεία των φυτών αν αυτό χρησιμοποιηθεί στην γεωργία.

B. ΖΕΟΛΙΘΟΣ

B.1. ΓΕΝΙΚΑ

Οι ζεόλιθοι είναι αργιλοπυριτικά ορυκτά, τα οποία ανήκουν στην ομάδα των τεκτοπυριτικών. Οι φυσικοί ζεόλιθοι απαντούν σε περισσότερα από 80 είδη. Το πλέγμα τους σχηματίζει διαύλους (channels) ή κοιλότητες (cavities) με διάμετρο 2-7 nm, εντός των οποίων συγκρατούνται, συνήθως χαλαρά, μόρια νερού και κατιόντα (κυρίως Ca, Na, K), υπό ανταλλάξιμη μορφή.

Ο γενικός χημικός τύπος των ζεόλιθων είναι:



όπου:

M= αλκάλια ή αλκαλική γαία

n= σθένος κατιόντος

x= αριθμός από 2 μέχρι 10

y= αριθμός από 2 μέχρι 7 (Καψάλη 2005)

Οι ζεόλιθοι προέρχονται από εξαλλοίωση ηφαιστειακών υλικών κατά την επίδραση υδατικών διαλυμάτων. Απαντούν σε τοφικούς ψαμμίτες και πηλόλιθους. Σε μικρές ποσότητες βρίσκονται σε αρκόζες (είναι αδρόκοκοι ψαμμίτες πλούσιοι σε αστρίους με γωνιώδεις κόκκους που συνήθως είναι καολινιωμένοι), γραουβάκες (είναι αδρόκοκοι ψαμμίτες πολύ σκληροί και τραχείς με υποκογχώδη θραυσμό), ανθρακικά πετρώματα, ορυκτούς άνθρακες, βωξίτες και σιδηρούχα ιζηματογενή πετρώματα. Οι ζεόλιθοι έχουν την ίδια κρυσταλλική δομή με τους αστρίους και τα αστριοειδή.

Σε πολλούς ζεόλιθους λόγω των ανοιχτών διαύλων που παρουσιάζουν στη δομή τους, παρατηρείται ότι τα κατιόντα και τα μόρια του νερού, που περιέχονται σε κοιλότητες και διαύλους εντός του πλέγματος, έχουν ελευθερία κινήσεων και μπορούν να ανταλλάσσονται με άλλα κατιόντα χωρίς να επηρεάζεται, σημαντικά, η δομή του πλέγματος, προσδίδοντας στους ζεόλιθους την ικανότητα της ιοντοεναλλαγής. Συνήθης ανταλλαγή εντός των καναλιών του πλέγματος των ζεόλιθων είναι η αντικατάσταση του Ca^{+2} από Na^+ ή K^+ και αντίθετα (Καψάλη, 2005).

Η διάθρωση της δομής αυτής των διαύλων και των κοιλοτήτων έχουν ως αποτελέσματα την ύπαρξη μεγάλης εσωτερικής επιφάνειας, η οποία είναι διαθέσιμη για μία ποικιλία αντιδράσεων, και σε αυτή την επιφάνεια οφείλονται οι περισσότερες από τις χρήσιμες ιδιότητες των ζεόλιθων. Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των φυσικών ζεόλιθων που τους καθιστούν δημοφιλείς για την εξυγίανση εδαφών είναι οι παρακάτω:

- η προσροφητική τους ικανότητα
- η ιοντοεναλλακτική τους ικανότητα
- η καταλυτική τους δράση

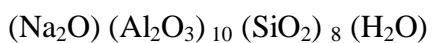
B.1. ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟΣ

Ο ζεόλιθος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι ο κλινοπτιλόλιθος (Εικόνα 2). Πρόκειται για τον πιο ευρέως διαδεδομένο και χρησιμοποιούμενο φυσικό ζεόλιθο, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε λόγω της εμφάνισής του σε πολλές χώρες, του χαμηλού κόστους του και της μεγάλης ιοντοανταλλακτικής του ικανότητας.



Εικόνα 2 Κλινοπτιλόλιθος

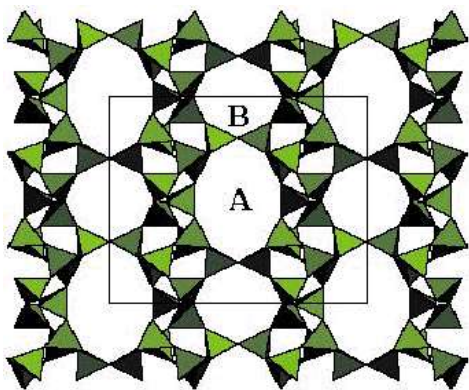
Ο στοιχειομετρικός χημικός τύπος του ορυκτού κλινοπτιλόλιθου είναι ο εξής :



ενώ η στοιχειώδης κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος περιγράφεται από τον ακόλουθο χημικό τύπο:



Η κρυσταλλική δομή του κλινοπτιλόλιθου φαίνεται στην εικόνα 3.



Εικόνα 3 Κρυσταλλική δομή κλινοπτιλόλιθου

B.2. Ο ΕΛΛΗΝΙΚΟΣ ΦΥΣΙΚΟΣ ΖΕΟΛΙΘΟΣ (ΕΛΦΥΖΕ)

Στην Ελλάδα υπάρχουν αρκετές περιοχές που παρουσιάζουν γεωλογικό ενδιαφέρον λόγω της ύπαρξης ζεόλιθου. Σύμφωνα με τον τύπο του ζεόλιθου και την περιεκτικότητά του στο πέτρωμα που τον περιέχει, το οικονομικό ενδιαφέρον επικεντρώνεται κυρίως στις θέσεις Ρέμα Ντρίστα και Μαύρη Πέτρα στα Πετρωτά Έβρου, Κύριες Τούμπες και Τύμπανο στον Πεντάλοφο Έβρου και πιθανώς στη Λεκάνη Καρλοβασίου-Μαραθόκαμπου στη Νήσο Σάμο. Ο Ελληνικός Φυσικός Ζεόλιθος (ΕΛΦΥΖΕ) στο Ρέμα Ντρίστα είναι πολύ υψηλής ποιότητας και περιέχει 89% κ.β. ζεόλιθο τύπου-HEU (ομάδα ζεόλιθων στην οποία ανήκει ο κλινοπιλόλιθος). Οι ΕΛΦΥΖΕ χαρακτηρίζονται ως υψηλής ποιότητας και είναι κατάλληλοι για πολλές χρήσεις (Φιλιππίδης και Τσιραμπίδης, 2012).

B.3. ΧΡΗΣΕΙΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ

Φυσικοί ζεόλιθοι έχουν αποτελέσει το αντικείμενο της έρευνας πολλών ερευνητών, οι οποίοι εκμεταλλεύτηκαν τις φυσικές και χημικές ιδιότητές τους και τους χρησιμοποίησαν στην γεωργία, την κτηνοτροφία και ζωική παραγωγή και σε περιβαλλοντικές εφαρμογές όπως την αποκατάσταση του εδάφους, την προσρόφηση βαρέων μετάλλων, τον καθαρισμό του νερού, βιομηχανικές διεργασίες ξήρανσης κ.α. Κατά τη διάρκεια αυτών των μελετών πολλές πειραματικές μεταβλητές ερευνήθηκαν και τα αποτελέσματα έχουν δείξει ότι αυτά τα φυσικά υλικά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την αντιμετώπιση περιβαλλοντικών προβλημάτων με χαμηλό κόστος.

Παρακάτω αναφέρονται κάποια παραδείγματα που σχετίζονται με τη χρήση του ζεόλιθου στη γεωργία αλλά και τα αποτελέσματα που επιφέρει σε αυτήν.

Η προσθήκη ζεόλιθου σε αγροτικά εδάφη έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγής και τη βελτίωση της ποιότητας των αγροτικών προϊόντων. Συγκεκριμένα, σε καλλιέργεια σιταριού η προσθήκη ζεόλιθου οδήγησε σε 57% αύξηση της παραγωγής ανά στρέμμα παρόλο που χρησιμοποιήθηκε μικρότερη ποσότητα λιπάσματος. Αντίστοιχα, στην παραγωγή ρυζιού η αύξηση της παραγωγής ανέρχεται σε 34% ανά στρέμμα. Στην παραγωγή τομάτας η αύξηση ανέρχεται στα 48-52%, στο σταφύλι στα 48-66%, στα ακτινίδια στα 45% και στο βαμβάκι στα 17%. Τέλος με τη χρήση ζεόλιθου η ανθοφορία στα γαρίφαλα αυξάνεται κατά 25% (Φιλιππίδης, 2007,2010,2007γ, 2010b).

Ακόμη, μελετητές ασχολήθηκαν με την επίδραση του κλινοπιτλόλιθου σε καλλιεργήσιμα εδάφη και συγκεκριμένα με την έκπλυση νιτρικών από αυτά. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο κλινοπιτολόλιθος αυξάνει την αποτελεσματικότητα των νιτρικών λιπασμάτων διότι μειώνει την έκπλυση νιτρικών τα οποία προστίθενται με τη χρήση αυτών. Τα παραπάνω είχαν ως αποτέλεσμα την ενίσχυση της ανάπτυξης των φυτών (Malekian et al., 2010) .

Επιπλέον, η χρήση του ζεόλιθου σε υδατικά συστήματα και στις γεωργικές καλλιέργειες, απομακρύνει κυανοβακτήρια κατά 51-92%, αυξάνει την παραγωγή των γεωργικών προϊόντων κατά 17-66%, βελτιώνει την ποιότητα των αγροτικών προϊόντων κατά 4-46%, μειώνει τη χρήση λιπασμάτων κατά 56-100%, μειώνει τη χρήση του ύδατος άρδευσης κατά 33-67%, εμποδίζει την έκπλυση και μετακίνηση των επιβλαβών ουσιών από το χερσαίο στο υδάτινο περιβάλλον, προστατεύοντας έτσι την ποιότητα των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων.

Όσον αφορά τη χρήση του ζεόλιθου με σκοπό την απορρόφηση των βαρέων μετάλλων που προέρχονται από απόβλητα, επισημαίνονται τα ακόλουθα αποτελέσματα μετά από τις παρακάτω έρευνες.

Σε επιστημονική μελέτη που έγινε για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από απόβλητα που προέρχονται από βιομηχανίες, μεταλλεία και εργοστάσια μετάλλων αποδείχτηκε ότι ο κλινοπιτιλόλιθος ήταν ο καταλληλότερος από τουλάχιστον 40 είδη ζεόλιθων για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων με τη μέθοδο της ιοντοανταλλαγής. Αυτό συμβαίνει γιατί συμβάλλει στην αύξηση της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας (CEC) του εδάφους (Inglezakis et al., 2002).

Σε άλλη μελέτη διερευνήθηκε η επίδραση του ζεόλιθου και συγκεκριμένα του κλινοπιτιλόλιθου στην πρόσληψη των βαρέων μετάλλων από τα λύματα καθαρισμού της κομποστοποίησης. Χρησιμοποιώντας ζεόλιθο στο έδαφος, πριν από την διάθεση λυματολάσπης σε αυτό, τα βαρέα μέταλλα μπορούν να απομακρυνθούν επαρκώς με τη χρήση 25% w / w του ζεόλιθου με μέγεθος σωματιδίου 3,3-4,0 mm. Η φραγή των πόρων και καταστροφή της κρυσταλλικής δομής σε μικρότερα μεγέθη σωματιδίων είναι πιθανώς ο λόγος για χαμηλότερη απορρόφηση των μετάλλων (Zorpas et al., 2002).

Επιπροσθέτως, αναφέρεται παρακάτω η χρησιμότητα του ζεόλιθου ως πρόσθετο ζωοτροφών, στον καθαρισμό αερίων από ανεπιθύμητα συστατικά, στην οικοδομική δραστηριότητα, στην αποσκλήρυνση του νερού, στην ταφή ραδιενεργών αποβλήτων και στην χαρτοβιομηχανία.

Η χρήση του ζεόλιθου ως πρόσθετο ζωοτροφών και υλικό δαπέδου κτηνοτροφικών μονάδων αυξάνει την παραγωγή και βελτιώνει την ποιότητα των σχετικών προϊόντων, μειώνει την κατανάλωση τροφής, τις ασθένειες και τις ανάγκες σε φαρμακευτική αγωγή των ζώων, τη θνησιμότητα των νεογνών, τη δυσοσμία και μετατρέπει την κοπριά σε άοσμο λίπασμα. Χρησιμοποιείται ακόμα και στην παραγωγή συμπληρωμάτων διατροφής (Φιλιππίδης και Τσιραμπίδης, 2012).

Τέλος, ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται και για τον καθαρισμό αερίων από ανεπιθύμητα συστατικά όπως το διοξείδιο του άνθρακα, το διοξείδιο του θείου, η αμμωνία και τα διοξείδια του αζώτου και στον εμπλουτισμό της ατμόσφαιρας σε οξυγόνο λόγω της εκλεκτικής ικανότητας των ζεόλιθων να απορροφούν το άζωτο από την ατμόσφαιρα. Ακόμη χρησιμοποιείται στην οικοδομική δραστηριότητα, τόσο ως δομικός λίθος όσο και στην παραγωγή τσιμέντων, ως υποκατάστατο του περλίτη και της κίσηρης, στην αποσκλήρυνση του νερού, όπου επέρχεται αντικατάσταση των ιόντων ασβεστίου-μαγνησίου, από ιόντα νατρίου, στην ταφή ραδιενεργών αποβλήτων αλλά και στην χαρτοβιομηχανία ως πληρωτικό υλικό σε αντικατάσταση των αργίλων (Μιχαϊλίδης, Πόκκια, 2007).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Α. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Α.1 ΤΟΠΟΘΕΣΙΑ ΚΑΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Η συλλογή του εδαφικού δείγματος έγινε από ένα αγροτικό τεμάχιο δίπλα στον ποταμό Κοιλιάρη, ο οποίος βρίσκεται στο νομό Χανίων (εικόνα 4), ξεκινάει από τις πηγές του Στύλου και εκβάλλει στην παραλία Κυανή Ακτή των Καλυβών διανύοντας μήκος πέντε χιλιομέτρων. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε αλλούβια ιζήματα (του τεταρτογενούς) ποτάμιας προέλευσης (fluvisols, Soil Atlas of Europe). Αρχικά, καθαρίστηκε η επιφάνεια του εδάφους από τη βλάστηση, αφαιρέθηκαν 2 cm από την επιφάνεια του εδάφους, και στη συνέχεια έλαβε χώρα η δειγματοληψία με φτυάρι. Το δείγμα αντιστοιχεί στην πρώτη διάστρωση και περιλαμβάνει το υλικό που βρισκόταν σε βάθος 0-10 cm (εικόνα 5). Στη συνέχεια τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε πλαστικές σακούλες για την μεταφορά τους στον εργαστηριακό χώρο.



Εικόνα 4 Χάρτης ευρύτερης περιοχής μελέτης



Εικόνα 5 Δειγματοληψία 0-10cm

Στην αρχή το δείγμα απλώθηκε στο εργαστήριο για μία ημέρα έτσι ώστε να γίνει ξήρανση μέσω φυσικού αερισμού. Ακολούθησε η ξήρανση για 24 ώρες του εδαφικού δείγματος στο φούρνο σε χαμηλή θερμοκρασία 40°C με στόχο να απομακρυνθεί η υγρασία τους και στη συνέχεια η κοσκίνιση έγινε σε κόσκινο κυκλικών οπών διαμέτρου 2mm. Το δείγμα αυτό ονομάστηκε S. Η ανάμειξη του δείγματος (S) με κόμποστ (C) έγινε σε αναλογία 1:200, που αντιστοιχεί σε 200 τόνους κόμποστ ανά εκτάριο και ονομάστηκε (SC), και έπειτα στο νέο μείγμα προστέθηκε ζεόλιθος (Z) σε αναλογία 30% w/w και ονομάστηκε (SCZ). Στη συνέχεια έγινε ανάμειξη του ζεόλιθου με κόμποστ (ZC) σε αναλογία 1:200, δηλαδή ίδια με αυτήν που είχε γίνει και με το εδαφικό δείγμα. Τέλος, παρουσιάζεται η κωδικοποίηση των δειγμάτων σε έναν συγκεντρωτικό πίνακα (Πίνακας 2).

Πίνακας 2 Κωδικοποίηση δειγμάτων

Κωδικοποίηση δειγμάτων	
Εδαφικό δείγμα	S
Κόμποστ	C
Ζεόλιθος	Z
Εδαφικό δείγμα με κόμποστ	SC
Εδαφικό δείγμα με κόμποστ και 30% ζεόλιθο	SCZ
Κόμποστ και ζεόλιθος	ZC

A.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΟΥ ΕΛΑΦΟΥΣ

Μετά τη συλλογή των δειγμάτων προσδιορίστηκαν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά: το pH, η αγωγιμότητα, η ιοντοανταλλακτική ικανότητα και έγινε η ορυκτολογική και η χημική ανάλυσή τους. Οι παραπάνω προσδιορισμοί εκτός από την ορυκτολογική ανάλυση έγιναν στο εργαστήριο «Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας» της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η ορυκτολογική ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο «Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας» της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

A.2.1 ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ pH

Το pH ενός διαλύματος είναι ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης (ενεργότητας) των ιόντων του υδρογόνου. Σε ότι αφορά τα εδάφη το pH μετράται σε ένα αιώρημα εδάφους με απιονισμένο νερό σε συγκεκριμένη αναλογία (1:2) ή στην πάστα κορεσμού του εδάφους. Το pH των εδαφών ποικίλει ανάλογα με την προέλευση τους και σε εδάφη τα οποία βρίσκονται κοντά σε γεωργικές περιοχές κυμαίνονται από 5,0 – 8,5. Η μέτρηση pH είναι μια από τις πιο ενδεικτικές μετρήσεις των χημικών ιδιοτήτων ενός δείγματος.

Πίνακας 3 Ταξινόμηση των εδαφών συναρτήσει του pH

pH	Χαρακτηρισμός
< 4,5	Υπερβολικά όξινο
4,5 - 5,0	Λίαν ισχυρά όξινο
5,1 – 5,5	Ισχυρά όξινο
5,6 – 6,0	Μέτρια όξινο
6,1 – 6,5	Ελαφρώς όξινο
6,6 – 7,3	Ουδέτερο
7,4 – 7,8	Ελαφρώς αλκαλικό
7,9 – 8,4	Μέτρια αλκαλικό
8,5 – 9,0	Ισχυρά αλκαλικό
> 9	Λίαν ισχυρά αλκαλικό

Η διαδικασία που έλαβε χώρα για την προετοιμασία των δειγμάτων για τον προσδιορισμό του pH και της αγωγιμότητας με το όργανο InoLab pH Level 1 WTW (Εικόνα 6) ήταν η ακόλουθη :

- ✚ Βαθμονόμηση οργάνου
- ✚ Σε ποτήρια ζέσεως των 100 mL τοποθετούνται 20 g από το εκάστοτε εδαφικό δείγμα και προστίθεται 40 mL απιονισμένο νερό
- ✚ Ανάδευση διαλύματος με τη βοήθεια γυάλινης ράβδου
- ✚ Το διάλυμα του εδάφους αφήνεται σε ηρεμία για δύο ώρες και ακολουθεί ανάδευση διαλύματος με τη βοήθεια γυάλινης ράβδου
- ✚ Το διάλυμα του εδάφους αφήνεται σε ηρεμία για 5 λεπτά
- ✚ Για την μέτρηση τοποθετείται το ηλεκτρόδιο της συσκευής στο αιώρημα, πάνω από το ίζημα και κατόπιν πραγματοποιείται η μέτρηση
- ✚ Ξεπλένεται το ηλεκτρόδιο με απιονισμένο νερό πριν από κάθε μέτρηση



Εικόνα 6 Όργανο μέτρησης InoLab pH Level 1 WTW

A.2.2 ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός διαλύματος είναι ένα μέγεθος που εκφράζει την ικανότητα του διαλύματος να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός αγωγού ηλεκτρικού ρεύματος εξαρτάται από τη φύση του αγωγού. Στα διαλύματα, η ηλεκτρική αγωγιμότητα του υδατικού εκχυλίσματος του εδάφους οφείλεται στην παρουσία των διαλυμένων σε αυτά ιόντων, τα οποία προέρχονται ή από το νερό άρδευσης ή από την προσθήκη ανόργανων λιπασμάτων και μπορεί να δώσει μία κατά προσέγγιση ποσοτική εκτίμηση του συνόλου των υδατοδιαλυτών αλάτων του εδάφους. Η ικανότητα του διαλύματος να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα αυξάνεται ανάλογα της συνολικής συγκέντρωσης των ιόντων που είναι διαλυμένα στο διάλυμα.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα δίνεται αριθμητικά εάν διαιρεθεί η ένταση του ρεύματος που διαρρέει έναν αγωγό (σε amperes) προς την διαφορά δυναμικού/τάση που εφαρμόζεται στα άκρα του (σε volts). Πρόκειται δηλαδή για ένα μέγεθος αντίστροφο της ηλεκτρικής αντίστασης. Ο αντίστοιχος τύπος είναι:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{V}$$

όπου:

G: Η αγωγιμότητα που εμφανίζει ο αγωγός (σε Siemens)

R: Η αντίσταση που εμφανίζει ο αγωγός (σε ohms)

V: Η διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται στα άκρα αγωγού (σε volts)

I: Η ένταση του ρεύματος που διαρρέει τον αγωγό (σε amperes)

Α.2.3 ΜΕΤΡΗΣΗ ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΚΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΟΞΙΚΟ ΑΜΜΩΝΙΟ ΚΑΙ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΜΕ ΚΑΛΙΟ

ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗ

Αρχικά παρασκευάστηκε HCl 5% και στη συνέχεια ζυγίστηκαν 30 g από το κάθε εδαφικό δείγμα. Τα 30 g του κάθε δείγματος τοποθετήθηκαν σε ποτήρια ζέσεως και προστέθηκαν 60 mL HCl 5% στο καθένα από αυτά. Μετά την ανάδευση παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα είχαν αφρίσει και αφού ξάφρισαν πραγματοποιήθηκε διήθηση με σκοπό την φύλαξη του στερεού. Κατά την διήθηση προστίθεται απιονισμένο νερό ώστε να απομακρυνθεί το στερεό από τα τοιχώματα του ποτηριού ζέσεως και να ξεπλυθεί το εδαφικό δείγμα από το HCl. Στη συνέχεια, η διαδικασία επαναλαμβάνεται, δηλαδή προστίθενται πάλι στο στερεό 60 mL HCl 5%, αναμένεται να γίνει η αντίδραση και πραγματοποιείται διήθηση με σκοπό την φύλαξη του στερεού. Τα στερεά τοποθετούνται στο φούρνο προς ξήρανση στους 105 °C για 24 ώρες.

Παρασκευή οξικού αμμωνίου (ammonium acetate) 1M.

Ζυγίζονται 77,1 g CH₃COONH₄, τοποθετούνται σε ένα ποτήρι ζέσεως των 1000 mL, συμπληρώνεται απιονισμένο νερό περίπου ως τα 950mL και ακολουθεί ανάδευση με μαγνήτη ώσπου να διαλυθεί το στερεό. Ρυθμίζεται το pH στο 7, και το διάλυμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL και αραιώνεται μέχρι τη χαραγή.

Παρασκευή χλωριούχου καλίου (potassium chloride) 1M.

Ζυγίζονται 74,6 g KCl, τοποθετούνται σε ένα ποτήρι ζέσεως των 1000 mL, προστίθεται απιονισμένο νερό περίπου ως τα 1000 mL, ακολουθεί ανάδευση με μαγνήτη ώσπου να διαλυθεί το στερεό και το διάλυμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL και αραιώνεται μέχρι τη χαραγή.

Από τα εδαφικά δείγματα που είχαν τοποθετηθεί στο φούρνο ζυγίζονται 2 δείγματα των 10 g από όλα τα δείγματα εκτός αυτό του κόμποστ, από το οποίο ζυγίζονται 3 δείγματα των 5 g. Τα εδαφικά δείγματα τοποθετούνται σε πλαστικά αποστειρωμένα φιαλίδια φυγοκέντρου, προστίθενται 40 mL οξικού αμμωνίου στο καθένα, αναδεύονται για 10 λεπτά και αφήνονται για μία μέρα.

Την επόμενη μέρα όλα τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν και το πρώτο διάλυμα των δειγμάτων, εκτός των δύο δειγμάτων που περιείχαν σκέτο ζεόλιθο, φυλάχτηκε σε μπουκαλάκια για μετρήσεις.

Στη συνέχεια, προστίθενται στα φιαλίδια φυγοκέντρου, που περιέχουν το στερεό, 30 mL οξικού αμμωνίου και αναδεύονται καλά ενώ μετά από λίγα λεπτά φυγοκεντρούνται όλα τα δείγματα εκτός των δυο δειγμάτων του ζεόλιθου και κατόπιν αποθηκεύεται το υγρό που έχει διαχωριστεί στα ίδια μπουκαλάκια που είχε αποθηκευτεί και το υγρό που είχε προκύψει από την πρώτη πλύση με οξικό αμμώνιο. Τα δύο δείγματα του ζεόλιθου αφήνονται δεύτερη φορά για μια μέρα, καθώς θα ακολουθήσουν ακόμα τρεις πλύσεις με αναμονή 24 ωρών αναμεταξύ τους.

Μετά την δεύτερη φυγοκέντρωση των υπολοίπων δειγμάτων ακολουθούν δύο διαδοχικές φυγοκεντρήσεις με την προσθήκη 40 mL αιθανόλης (επί 2 φορές) για να ξεπλυθούν τα δείγματα και τέλος μια τελευταία πλύση με 40 mL απιονισμένου νερού. Όλα τα παραπάνω διαλύματα που προκύπτουν από τις φυγοκεντρήσεις αποθηκεύονται προς μέτρηση για το περιεχόμενο τους οξικό αμμώνιο.

A.3 ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ - ΦΑΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ X ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ (XRF)

ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Η φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού (XRF) ανήκει στις φασματομετρικές μεθόδους ενόργανης ανάλυσης, στηρίζεται δηλαδή στην αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης (Χατζηϊωάννου, 2003). Το μέγεθος που μετράται είναι η δευτερογενής ακτινοβολία φθορισμού ακτίνων X, που εκπέμπεται

από τα διεγερμένα άτομα των στοιχείων, καθώς αυτά επιστρέφουν στη θεμελιώδη κατάσταση και οφείλεται σε μεταπτώσεις ηλεκτρονίων των εσωτερικών στοιβάδων. Η διέγερση των ατόμων επιτυγχάνεται με την επίδραση πάνω τους ακτίνων X υψηλής ενέργειας και οι μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων ακολουθούν τους νόμους της κβαντομηχανικής. Τα στοιχεία, που μπορούν να προσδιοριστούν με τη μέθοδο, βρίσκονται στο περιοδικό σύστημα μεταξύ του βορίου και του ουρανίου (Skoog et al., 2005).

ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ

Με την φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού προσδιορίστηκαν τα κύρια στοιχεία στα δείγματα:

- ✚ S
- ✚ Z
- ✚ C
- ✚ SC
- ✚ SCZ
- ✚ ZC



Εικόνα 7 Σχηματική απεικόνιση φασματομέτρου ακτίνων-X

Το φασματόμετρο διασκορπιζόμενης ενέργειας Φθορισμού ακτίνων X (EDS, Energy Dispersive Spectrometer) στηρίζεται στον ανιχνευτή στερεάς κατάστασης πυριτίου, Si (Li), που διακρίνει και μετρά φασματικές κατανομές διαφορετικών ενεργειών ακτίνων X (Εικόνα 7).

Τα λειοτριβιμένα σε μέγεθος κόκκου κάτω από 60μm δείγματα πυρώθηκαν αρχικά στους 1050 °C για να υπολογιστεί η απώλεια βάρους σε αυτήν την θερμοκρασία, στη συνέχεια αναμίχθηκαν με ειδικό κερί σε αναλογία 1:10 και τελικά παρασκευάστηκαν ανθεκτικά δισκία με λεία επιφάνεια από βορικό οξύ με πίεση (~150 atm) των δειγμάτων μέσα σε ειδική μήτρα. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το φασματόμετρο S2 Ranger της εταιρίας Bruker.

A.4 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ - ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ X

ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Με την μέθοδο αυτή γίνεται μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων X που περιθλώνται από ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως. Τα αποτελέσματα της περίθλασης των ακτίνων X μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο για τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών ουσιών, όσο και για την ποσοτική σύσταση του δείγματος.

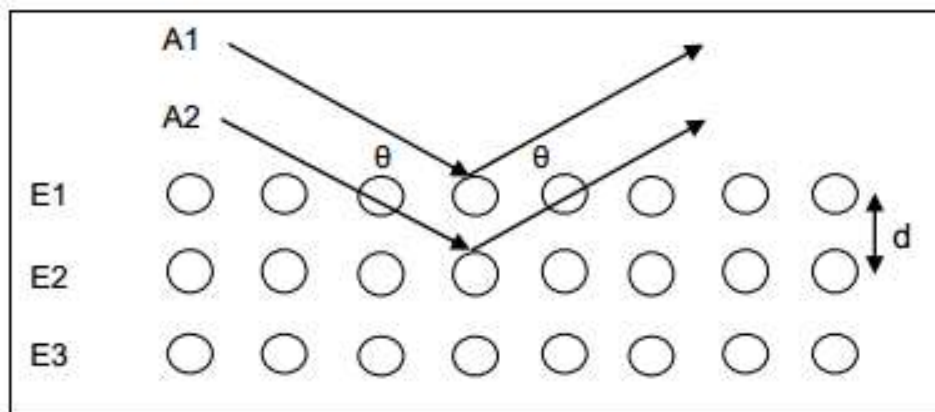
Η περιθλασιμετρία ακτίνων X είναι χρήσιμη όσον αφορά στον προσδιορισμό της αναλογίας διαφόρων ορυκτών που πιθανόν να βρίσκονται σε ένα δείγμα και παρέχει πληροφορίες για το βαθμό κρυσταλλικότητας των ορυκτών, τον προσανατολισμό των κρυστάλλων καθώς και το περιεχόμενο σε άμορφη φάση. Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-X πάνω στους κρυστάλλους οφείλεται στην αλληλεπίδρασή τους με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων και έχει ως αποτέλεσμα την σκέδαση των ακτίνων-X. Η ικανότητα ενός ατόμου να σκεδάζει ακτίνες-X είναι μεταξύ άλλων ανάλογη με τον αριθμό των ηλεκτρονίων του. Κατά τη σύγκρουση των ακτίνων-X με τα ηλεκτρόνια των ατόμων, τα ηλεκτρόνια ωθούνται σε εξαναγκασμένες ταλαντώσεις και ταυτόχρονη εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας: α) ίδιας συχνότητας όπως της πρωτογενούς ακτινοβολίας και

β) μικρότερης συχνότητας σε σχέση με την πρωτογενή ακτινοβολία, ως συνεπακόλουθο αλμάτων τους από διάφορες ενεργειακές στάθμες σε άλλες.

Η περίθλαση των ακτίνων-X πάνω στους κρυστάλλους ερμηνεύεται ως ανάκλαση των ακτίνων-X οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία σε πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου. Θεωρείται ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες πλεγματικών επιπέδων τα οποία σε κάθε ομάδα είναι παράλληλα και διαδέχεται το ένα το άλλο πάντα στην ίδια απόσταση d . Η ανάκλαση στην προκειμένη περίπτωση διαφέρει από την ανάκλαση του ορατού φωτός, στο ότι λόγω της μεγάλης ικανότητας διείσδυσης η προσπίπτουσα στον κρύσταλλο δέσμη των ακτίνων-X διαπερνά ένα πολύ μεγάλο αριθμό πλεγματικών επιπέδων πριν απορροφηθεί. Θεωρώντας ότι παράλληλες ακτίνες-X ($A1$, $A2$) προσπίπτουν υπό γωνία θ πάνω σε ομάδα ισαπεχόντων κατά απόσταση d και παράλληλων μεταξύ τους πλεγματικών επιπέδων ($E1$, $E2$, $E3$), παρατηρείται ότι κατά την ανάκλαση αποκτούν μια διαφορά πορείας (Εικόνα 8). Μετρώντας τη διαφορά αυτή με μονάδα το μήκος κύματος λ των ακτίνων-X, προκύπτει η παρακάτω εξίσωση γνωστή ως εξίσωση του BRAGG:

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

Για κάθε ακέραιο αριθμό n προκύπτει κατά την ανάκλαση θετική συμβολή των ακτίνων-X. Όταν το μήκος κύματος των ακτίνων-X είναι σταθερό (μονοχρωματική ακτινοβολία), είναι δυνατό να προσδιοριστεί η απόσταση d υπολογίζοντας τη γωνία θ στην οποία εμφανίζεται η θετική συμβολή. Οι βασικές μονάδες που συνθέτουν ένα σύγχρονο περιθλασίμετρο ακτίνων-X είναι η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης, η λυχνία ακτίνων-X, το γωνιόμετρο, ο απαριθμητής των ακτίνων-X με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων και η μονάδα μικροϋπολογιστή (Κωστάκης, 2005).



Εικόνα 8 Ανάκλαση ακτίνων-X στα πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου

ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ

Με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων X έγινε η ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση στα δείγματα:

 S
 Z
 C

Τα δείγματα λειοτριβήθηκαν σε μέγεθος κόκκου κάτω από 250 μm και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στους κατάλληλους δειγματοφορείς όπου έλαβε χώρα η ορυκτολογική τους ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X.






Χρησιμοποιήθηκε αυτόματο περιθλασίμετρο ακτίνων X τύπου Bruker D8 Advance, γεωμετρίας Bragg-Brentano, που συνδέεται με μονάδα ηλεκτρονικού υπολογιστή, με τη βοήθεια του οποίου γίνεται η διαδικασία επεξεργασίας των αποτελεσμάτων καθώς και η αξιολόγησή τους. Οι συνθήκες των μετρήσεων ήταν: τάση 35 KV και ένταση 35 mA.

B. ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΝΟΣ ΣΤΑΔΙΟΥ (BATCH EXPERIMENTS)

B.1. ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΚΑΛΙΟΥ

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων παρασκευάστηκε συμπυκνωμένη συνθετική βροχή με σύσταση κατά προσέγγιση όμοια με αυτή που αναφέρεται για τον Ελλαδικό χώρο από τους (Samara et al., 1992). Για την προετοιμασία της συνθετικής βροχής ζυγίστηκαν 1,75 g $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ένυδρου θεικού ασβεστίου (Calsium Sulfate Dinydrate), 0,049 g KCl Χλωριούχου Καλίου (Potassium Chloride), 0,42 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ένυδρου Χλωριούχου Μαγνήσιου (Magnesium Chloride Hexahydrate) και 0,81 g NaNO_3 Νιτρικού Νάτριου (Sodium Nitrate). Τα συστατικά αυτά τοποθετήθηκαν σε ένα ποτήρι ζέσεως και αφού προστέθηκε απιονισμένο νερό περίπου ως τα 850 mL αναδεύτηκαν σε μαγνητικό αναδευτήρα έως ότου να διαλυθούν. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL όπου συμπληρώθηκε απιονισμένο νερό ως τη χαραγή. Το παραπάνω διάλυμα αραιώθηκε 100 φορές πριν τη χρήση του για την προσομοίωση βροχής.

Τα εδαφικά δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτό το στάδιο ήταν τα εξής:

 C
 SC
 SCZ
 ZC
 S

Συνθήκες πειράματος: Σε πλαστικά μπουκαλάκια τοποθετούνται 2,5 g από το εκάστοτε εδαφικό δείγμα και προστίθενται 50 mL συνθετικής βροχής. Το κάθε μείγμα ανακινείται καλά μετά την ανάμειξη και τοποθετείται στον αναταράκτη (Εικόνα 9) για διαφορετικό χρόνο.

Οι χρόνοι του πειράματος είναι οι εξής:

- ✚ 1 ώρα
- ✚ 3 ώρες
- ✚ 3 ώρες B (επαναληπτικό δείγμα)
- ✚ 6 ώρες
- ✚ 9 ώρες
- ✚ 24 ώρες
- ✚ 24 ώρες B (επαναληπτικό δείγμα)
- ✚ 3 μέρες
- ✚ 3 μέρες B (επαναληπτικό δείγμα)
- ✚ 9 μέρες
- ✚ 15 μέρες
- ✚ 15 μέρες B (επαναληπτικό δείγμα)
- ✚ 30 μέρες



Εικόνα 9 Αναταράκτης




Εικόνα 10 Διήθηση

Στη συνέχεια έγινε διήθηση υπό κενό (Εικόνα 10) με την οποία επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός της στερεής φάσεως από την υγρή. Χρησιμοποιήθηκαν χάρτινοι ηθμοί (τύπου Whatman 5). Μετά την διήθηση η στερεή φάση (υπολείμματα) αποθηκεύτηκε ώστε να γίνει ξήρανση για μελλοντική χρήση για τον προσδιορισμό του βιοδιαθέσιμου καλίου με οξικό αμμώνιο και το διήθημα τοποθετήθηκε σε πλαστικά μπουκαλάκια.

B.1.1. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΕΚΠΑΥΝΟΜΕΝΟΥ ΚΑΛΙΟΥ, ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΟΣΦΩΡΙΚΩΝ

Στα διαλύματα προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις καλίου, τα νιτρικά και τα φωσφορικά.

Η αναλυτική τεχνική Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα (ΦΑΑΦ) χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων του καλίου στα διαλύματα και περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο Δ.1 του κεφαλαίου αυτού. Με τη βοήθεια της φασματοφωτομετρίας ορατού υπεριώδους που περιγράφεται στην παράγραφο Δ.2 του κεφαλαίου αυτού, προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των νιτρικών και των φωσφορικών.

 Προετοιμασία δειγμάτων για τον προσδιορισμό των φωσφορικών.

Για τα δείγματα του κόμποστ (C) τοποθετήθηκαν σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL, 2 mL από το διήθημα του δείγματος, προστέθηκαν 5 mL θεικού οξέως 2N, 8 mL αντιδραστήριο B (Παράγραφος Δ.2) και τέλος απιονισμένο νερό ως τα 50 mL. Για τα δείγματα κόμποστ και έδαφος (SC), κόμποστ και έδαφος και 30% ζεόλιθος (SCZ) και τέλος κόμποστ και ζεόλιθος (ZC) τοποθετήθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 50 mL, 5 mL από το εκάστοτε διήθημα, 5 mL θεικού οξέως 2N, 8 mL αντιδραστήριο B (Παράγραφος Δ.2) και απιονισμένο νερό ως τα 50 mL. Τα δείγματα αναδεύτηκαν καλά και μετά από δέκα λεπτά, χρόνος κατάλληλος για να γίνει η αντίδραση πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός.

B.1.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΥ ΚΑΛΙΟΥ

Αρχικά, παρασκευάστηκε οξικό αμμώνιο $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ συγκέντρωσης 1M. Από τα δείγματα ζυγίστηκαν 2,5 g, αναμείχθηκαν με 25 mL οξικού αμμωνίου και αφού ανακινήθηκαν καλά τοποθετήθηκαν στον αναταράκτη για μία ώρα. Επιπλέον το ίδιο πείραμα πραγματοποιήθηκε και στα δείγματα που προέκυψαν μετά το πέρας του κινητικού πειράματος εφόσον το δείγμα είχε πλέον ξηρανθεί. Τα βάρη των δειγμάτων



αλλά και η ποσότητα οξικού αμμωνίου που προστέθηκε στο κάθε δείγμα φαίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 1 του Παραρτήματος.

Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην ανταλλαγή του καλίου από το αμμώνιο, έπειτα από ανακίνηση του εδαφικού δείγματος με το εκχυλιστικό μέσο (οξικό αμμώνιο). Η τελική ποσότητα καλίου που εκχυλίζεται είναι η βιοδιαθέσιμη ποσότητα καλίου.

Ακολούθησε διήθηση υπό κενό όπου αποθηκεύτηκε μόνο το διήθημα, αφού πρώτα έγινε καταγραφή του όγκου που προέκυψε και έπειτα τοποθετήθηκε σε πλαστικά μπουκαλάκια για τον προσδιορισμό του βιοδιαθέσιμου καλίου με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (ΦΑΑΦ) (Παράγραφος Δ.1).





B.2. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ pH ΣΤΗΝ ΕΚΠΛΥΣΗ ΤΟΥ ΚΑΛΙΟΥ

Τα εδαφικά δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτό το στάδιο ήταν τα εξής:

-  C
-  SC
-  SCZ
-  ZC



Από τα παραπάνω εδαφικά δείγματα ζυγίστηκαν 1,75 g από το κάθε δείγμα και στη συνέχεια προστέθηκαν 35 mL συνθετικής βροχής στο καθένα. Η συνθετική βροχή παρασκευάστηκε όπως περιγράφεται στην παράγραφο B.1 του δεύτερου κεφαλαίου. Για το δείγμα με το σκέτο κόμποστ (C) και το δείγμα του κόμποστ με ζεόλιθο (ZC) χρησιμοποιήθηκαν δύο δείγματα από το καθένα ώστε να υπάρχουν επαναληπτικά δείγματα για την κάθε τιμή pH (4,5,7 και 9), ενώ για το δείγμα του εδάφους με κόμποστ(SC) και το δείγμα του εδάφους με κόμποστ και ζεόλιθο (SCZ) χρησιμοποιήθηκαν 3 δείγματα από το καθένα για την κάθε τιμή pH (4,5,7 και 9).

Τα διαφορετικά pH στα οποία έγιναν οι δοκιμές ήταν:

-  pH 4
-  pH 5
-  pH 7
-  pH 9

Με αυτόν τον τρόπο προέκυψαν 40 δείγματα για τον προσδιορισμό του εκχυλιζόμενου καλίου.

Η ρύθμιση του pH έγινε ως εξής:

-  Παρασκευή Καυστικού Νατρίου (NaOH) 1M και 0,1M.
-  Παρασκευή Νιτρικού οξέως (HNO₃) 1M και 0,1M.

Προσθέτοντας NaOH στα δείγματα επιτυγχάνεται η αύξηση του pH, ενώ προσθέτοντας HNO₃ επιτυγχάνεται η μείωσή του. Με τα διαλύματα αυτά ρυθμίστηκε το pH στα παραπάνω δείγματα, καταγράφοντας τους όγκους που προστέθηκαν από το καθένα, και έπειτα τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν στον αναταράκτη. Τα δείγματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 2 έως 6 στο Παράρτημα, όπου αναγράφονται οι όγκοι που προστέθηκαν από τα διαλύματα του NaOH 1M και 0,1M και του HNO₃ 1M και 0,1M αναλυτικά. Τα δείγματα παρέμειναν στον αναταράκτη για 8 μέρες. Συνολικά έγιναν 5 διαδοχικές ρυθμίσεις ανά 24ώρο ή 48ώρο.

Ακολούθησε φυγοκέντρηση των δειγμάτων στις 3500 στροφές για 5 λεπτά για το διαχωρισμό του υγρού από το στερεό. Το υγρό που προέκυψε φυλάχτηκε σε μπουκαλάκια προς μέτρηση, μαζί με το υγρό από μία δεύτερη φυγοκέντρηση των δειγμάτων με προσθήκη απιονισμένου νερού στους δειγματοφορείς ως τα 20 mL. Το στερεό (υπόλειμμα) αποθηκεύτηκε ώστε να γίνει ξήρανση για μελλοντική χρήση για τον προσδιορισμό του βιοδιαθέσιμου καλίου με οξικό αμμώνιο.

B.2.1 Επίδραση του pH

Η αναλυτική τεχνική Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (ΦΑΑΦ) χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό συγκεντρώσεων καλίου στα διαλύματα και περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο Δ.1 του κεφαλαίου αυτού.

B.2.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΥ ΚΑΛΙΟΥ ΜΕ ΟΞΙΚΟ ΑΜΜΩΝΙΟ ΜΕ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΤΙΜΗΣ pH

Σε αυτό το στάδιο του πειράματος χρησιμοποιήθηκε το στερεό (υπόλειμμα) που προέκυψε από το πείραμα επίδρασης του pH, αφού πρώτα ζυγίστηκε το βάρος που περιείχε το κάθε δείγμα (Πίνακας 7 του Παραρτήματος). Στο υπόλειμμα προστέθηκαν 12 mL οξικού αμμωνίου. Τα επαναληπτικά δείγματα του προηγούμενου πειράματος δεν χρησιμοποιήθηκαν.

Αφού έγινε η εκχύλιση με οξικό αμμώνιο, προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις του βιοδιαθέσιμου καλίου με τη μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (ΦΑΑΦ) (Παράγραφος Δ.1)

Γ. ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΤΗΛΩΝ - ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΛΙΟΥ ΣΕ ΣΤΗΛΕΣ ΜΕ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΒΡΟΧΗΣ ΕΝΟΣ ΕΤΟΥΣ

Γ.1 ΓΕΝΙΚΑ

Για να γίνει η όσο το δυνατό καλύτερη προσομοίωση των συνθηκών του εδάφους στο εργαστήριο, τα εδαφικά δείγματα που ελήφθησαν τοποθετήθηκαν σε στήλες. Οι τρεις εργαστηριακές στήλες που χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές εκχύλισης ήταν κατασκευασμένες από υλικό Plexiglas, είχαν εσωτερική διάμετρο 3 εκατοστά και ύψος 25 εκατοστά η καθεμία. Στο κάτω μέρος όλων των στηλών τοποθετήθηκαν αποστειρωμένες γάζες με στόχο την αποφυγή απομάκρυνσης λεπτομερών σωματιδίων στην απορροή. Όσον αφορά στην πλήρωση των στηλών τα δείγματα και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν έχουν ως εξής:

Στήλη 1

Στη στήλη 1 η πλήρωση έγινε με το δείγμα SC όπου η ανάμειξη του εδαφικού δείγματος (S) με το κόμποστ (C) έγινε σε αναλογία 1:200. Συνολικά τοποθετήθηκαν 175 g δείγματος.

Στήλη 2

Για τη δεύτερη στήλη αναμείχθηκαν 178 g του δείγματος (SC) με 21 g Ζεόλιθου (Z) και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε αυτήν.

Στήλη 3

Σε αυτήν τη στήλη τοποθετήθηκαν 144 g δείγματος (SC) και στη συνέχεια ζυγίστηκαν 23 g ζεόλιθου (Z) περιτυλίχτηκαν με νάιλον μεμβράνη (διάμετρος ίνας 200μm) στη μορφή ράβρου (Εικόνα 11) και τοποθετήθηκαν μέσα στο εδαφικό στρώμα που είχε δημιουργηθεί από το (SC) έτσι ώστε να είναι δυνατή η ανάκτηση του ζεόλιθου.

Θεωρείται ότι ο μέσος όρος ετήσιας βροχόπτωσης στην περιοχή που έλαβε χώρα η δειγματοληψία είναι 500 mm. Έχουμε 500 mm= 50 cm βροχή και εσωτερική διάμετρο στήλης 3 cm άρα 50 cm x 3cm =150cm. Το εμβαδόν επιφανείας του κυλίνδρου της στήλης δίνεται από τον τύπο $E = \pi R^2 = 3,14 \times 1,5^2 = 7,065 \text{ cm}^2$. Επομένως χρειάζονται $7,065 \text{ cm}^2 \times 50 \text{ cm} = 353,25 \text{ cm}^3$. Άρα, για την προσομοίωση της βροχής ενός έτους απαιτούνται περίπου 350 mL συνθετικής βροχής τα οποία προστίθενται με χρονική διαφορά 24 ωρών για 7 μέρες ($50 \times 7 = 350 \text{ cm}^3$) στις στήλες.



Εικόνα 11 Τοποθέτηση ζεόλιθου σε νάιλον μεμβράνη (διάμετρος ίνας 200μm)

Γ.2 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Όπως φαίνεται στην εικόνα 12 χρησιμοποιήθηκε διάταξη στηλών με ροή διαλύματος από άνω προς τα κάτω. Το διάλυμα εισερχόταν από το πάνω μέρος της στήλης και η συλλογή του πραγματοποιήθηκε από την εκροή της στήλης, η οποία βρισκόταν στο κάτω μέρος της όπου υπήρχε αντλία ρύθμισης της ροής. Έτσι, την πρώτη μέρα εισήχθησαν στη στήλη τα πρώτα 50 mL συνθετικής βροχής και παρατηρήθηκε ότι η στήλη 2 η οποία περιείχε κόμποστ, χώμα και ζεόλιθο ήταν αυτή που χρειάστηκε περισσότερο χρόνο ώστε να απορροφήσει τη συνθετική βροχή. Την πρώτη ημέρα δεν υπήρχε υγρό στην απορροή διότι απορροφήθηκε από το υλικό των στηλών. Έπειτα, οι στήλες τυλίχθηκαν με αλουμινόχαρτο για να μην υπάρχει

επίδραση από το φως ώστε το πείραμα να προσεγγίζει τις πραγματικές συνθήκες στο εσωτερικό του εδάφους.

Μετά την πάροδο 24 ωρών προστέθηκαν τα επόμενα 50 mL συνθετικής βροχής στην κάθε στήλη και διαπιστώθηκε ότι η στήλη 1, η οποία περιείχε κόμποστ και εδαφικό δείγμα χρειάστηκε λιγότερο χρόνο για να διαπεράσει η συνθετική βροχή το περιεχόμενο της στήλης και να φτάσει στην απορροή. Οι στήλες 2 και 3 χρειάστηκαν περισσότερο χρόνο για την άφιξη της συνθετικής βροχής στην απορροή. Τα διαλύματα που συλλέχθηκαν από τις τρεις απορροές στη συνέχεια διηθήθηκαν για την απομάκρυνση των κόκκων που μπορεί να είχαν περάσει στην απορροή. Στη συνέχεια αφού μετρήθηκε ο όγκος του, το διήθημα αποθηκεύτηκε σε πλαστικά μπουκαλάκια στο ψυγείο για να πραγματοποιηθεί ο προσδιορισμός του εκπλυνόμενου καλίου. Η διαδικασία επαναλήφθηκε για ακόμη πέντε ημέρες και κάθε φορά συλλέγονταν το διήθημα της κάθε στήλης και αποθηκευόταν στο ψυγείο. Κατά την πέμπτη προσθήκη των 50 mL συνθετικής βροχής πραγματοποιήθηκε χρονομέτρηση της διαδικασίας για την άφιξη της συνθετικής βροχής στην απορροή και οι χρόνοι παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4 Χρόνοι άφιξης της συνθετικής βροχής στην απορροή

α/α	Χρόνος (min)
Στήλη 1	50
Στήλη 2	55
Στήλη 3	240



Εικόνα 12 Εργαστηριακές στήλες εκχύλισης καλίου

Γ.3 ΜΕΤΡΗΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΕΚΠΛΑΥΝΟΜΕΝΟΥ ΚΑΛΙΟΥ, ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΟΣΦΩΡΙΚΩΝ

Στα διαλύματα προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις καλίου, νιτρικών και φωσφορικών. Η αναλυτική τεχνική Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (ΦΑΑΦ) χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων καλίου στα διαλύματα και περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο Δ.1 του κεφαλαίου αυτού. Με τη βοήθεια της φασματοφωτομετρίας που περιγράφεται στην παράγραφο Δ.2 του κεφαλαίου αυτού, προσδιορίστηκαν τα νιτρικά και τα φωσφορικά.

✚ Προετοιμασία δειγμάτων για τον προσδιορισμό των φωσφορικών.

Για τα δείγματα που προέκυψαν σε αυτό το στάδιο μεταφέρθηκαν σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL, 5 mL από το αντίστοιχο διήθημα του δείγματος και προστέθηκαν 5 mL θειϊκού οξέως 2N, 8 mL αντιδραστήριο Β (Παράγραφος Δ.2) και τέλος απιονισμένο νερό ως τα 50 mL. Τα δείγματα αναδεύτηκαν καλά και μετά από δέκα λεπτά, χρόνος κατάλληλος για να γίνει η αντίδραση, πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός.

Δ. ΕΝΟΡΓΑΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ

Δ.1. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Η αναλυτική τεχνική Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (ΦΑΑΦ) είναι αυτή που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων καλίου στα διαλύματα των πειραμάτων ενός σταδίου και στα πειράματα στηλών. Στην Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης μετράται η απορρόφηση ακτινοβολίας από τα άτομα τα οποία βρίσκονται ελεύθερα στη θεμελιώδη κατάσταση. Η μέθοδος θεμελιώθηκε το 1955 από τον Αυστραλό επιστήμονα Alan Walsh παρέχοντας τη δυνατότητα προσδιορισμού συγκεντρώσεων όλων των μεταλλικών χημικών στοιχείων. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Analyst 100 της Perkin-Elmer.

Στη μέθοδο αυτή το δείγμα που πρόκειται να αναλυθεί εισέρχεται στη συσκευή και αφού ατομοποιηθεί το υπό ανάλυση στοιχείο αλληλεπιδρά με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος και από την απορρόφηση της ακτινοβολίας αυτής γίνεται ο ποσοτικός προσδιορισμός. Η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης και ακολουθεί τον νόμο των Lambert – Beer:

$$A = \log(P_0/P) = -\log T = \epsilon bc$$

όπου

A είναι η απορρόφηση της ακτινοβολίας από το δείγμα

P₀ είναι η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας

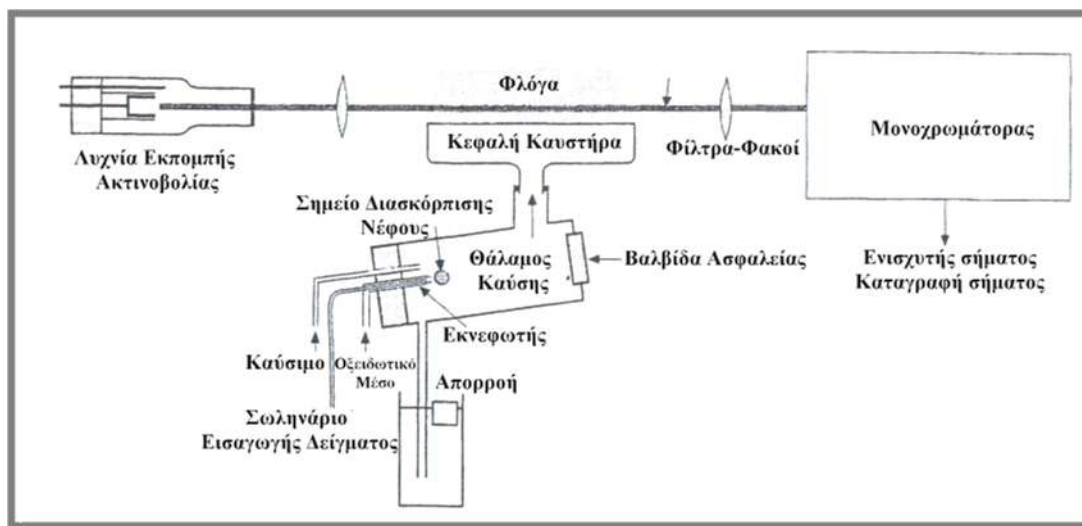
T είναι η διαπερατότητα

b είναι η απόσταση που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας

ε μοριακή απορροφητικότητα

c συγκέντρωση (Πεντάρη 2012)

Η σχηματική διάταξη του οργάνου της τεχνικής ΦΑΑΦ φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 13) και αποτελείται από μια πηγή ακτινοβολίας, ένα κελί ατμοποίησης του δείγματος και έναν ανιχνευτή μονοχρωμάτορα (Skoog et al., 2005).



Εικόνα 13 Διάταξη φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης

❖ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΚΑΛΙΟΥ

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό συγκεντρώσεων καλίου στα διαλύματα των κινητικών πειραμάτων, στις στήλες εκχύλισης καθώς και στα πειράματα βιοδιαθέσιμου καλίου.

Ο εξοπλισμός και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του καλίου ήταν ο ακόλουθος:

- ✚ Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης Analyst 100 Perkin Elmer
- ✚ Πρότυπο διάλυμα Καλίου 1000 mg/L
- ✚ Ογκομετρικές φιάλες
- ✚ Σιφώνια μέτρησης



Εικόνα 14 Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης Analyst 100 Perkin Elmer

Στην εικόνα 14 απεικονίζεται το Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης Analyst 100 Perkin Elmer.

Δ.2. ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΟΡΑΤΟΥ ΚΑΙ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Η φασματομετρία υπεριώδους ορατού και υπέρυθρου συγκαταλέγεται στις φασματομετρικές τεχνικές ανάλυσεως. Η φασματομετρία στηρίζεται στη μέτρηση της διαπερατότητας T , ή της απορρόφησης A διαλυμάτων, που τοποθετούνται σε διαφανείς κυψελίδες οπτικής διαδρομής b cm. Συνήθως, η συγκέντρωση c ενός αναλυτή που απορροφεί συνδέεται γραμμικά με την απορρόφηση και ακολουθεί τον νόμο των Lambert – Beer: (Skoog et al., 2005)

$$A = \log(P_0/P) = -\log T = \epsilon bc$$

όπου

A η απορρόφηση της ακτινοβολίας από το δείγμα

P₀ η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας

T η διαπερατότητα

b η απόσταση που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας

ε μοριακή απορροφητικότητα

c συγκέντρωση

Οι απορροφήσεις ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή υπεριώδους (Ultra Violet, UV) και ορατού (Visible, VIS) τμήματος του φάσματος είναι αποτέλεσμα των ενεργειακών μεταβολών στην ηλεκτρονιακή δομή των μορίων. Η περιοχή υπεριώδους είναι μεταξύ 10 και 380 nm μήκους κύματος και η περιοχή ορατού μεταξύ 380 και 780 nm (Βαλαβανίδης, 2006).

❖ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΝΙΤΡΙΚΩΝ

Η φασματομετρία χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων νιτρικών στα διαλύματα των κινητικών πειραμάτων και στις στήλες εκχύλισης. Η ισχύς της ακτινοβολίας μετρήθηκε στα 210 nm και στα 270 nm. Στο εργαστήριο ρυθμίστηκε το φίλτρο στην κατάλληλη θέση για τον προσδιορισμό των νιτρικών.

Ο εξοπλισμός και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των νιτρικών στα δείγματα ήταν ο ακόλουθος:

- ✚ Φασματοφωτόμετρο HACH DR/4000U
- ✚ Πρότυπο διάλυμα NO₃⁻ 1000 mg/L
- ✚ Ογκομετρικές φιάλες
- ✚ Σιφώνια μέτρησης
- ✚ Κυψελίδα χαλαζία Q

❖ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ

Η φασματομετρία χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των φωσφορικών στα διαλύματα των κινητικών πειραμάτων και στις στήλες εκχύλισης. Για τον προσδιορισμό των φωσφορικών στα διηθήματα χρειάστηκε να παρασκευαστούν αρχικά κάποια αντιδραστήρια Α και Β τα οποία παρασκευάστηκαν με τον εξής τρόπο:

✚ Για το αντιδραστήριο Α

Ζυγίζονται 49,1 g μολυβδαινικό αμμώνιο $(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Στη συνέχεια ζυγίζονται 0,295 g τρυγικό κάλιο αντιμονύλιο $[\text{K}_2[\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2\text{Sb}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ το οποίο διαλύεται σε ποτήρι ζέσεως σε 100 mL απιονισμένο νερό. Ακόμη παρασκευάστηκεθειϊκό οξύ 5N. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL τοθειϊκό οξύ, το μολυβδαινικό αμμώνιο και το τρυγικό κάλιο αντιμονύλιο με τη σειρά που περιγράφονται και συμπληρώνεται απιονισμένο νερό ως τα 1000mL.

✚ Για το αντιδραστήριο Β (αντιδραστήριο χρώματος)

Ζυγίζονται 1,056 g ασκορβικό οξύ (ascorbic acid) και τοποθετείται σε ένα ποτήρι ζέσεως. Στη συνέχεια προστίθενται περίπου 200 mL από το αντιδραστήριο Α που παρασκευάστηκε όπως υποδεικνύεται παραπάνω και προστίθεται ελάχιστο απιονισμένο νερό ως στα 200 mL.

Ο εξοπλισμός και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των φωσφορικών στα δείγματα ήταν ο ακόλουθος:

- ✚ Φασματοφωτόμετρο HACH DR/4000U
- ✚ Πρότυπο διάλυμα PO_4^{3-} 1000 mg/L
- ✚ Ογκομετρικές φιάλες
- ✚ Σιφώνια μέτρησης
- ✚ Κυψελίδα γυαλιού

Στα διαλύματα που προέκυψαν μετά τη διαδικασία που περιγράφεται στο κάθε πείραμα αναλυτικά, προσδιορίστηκαν τα φωσφορικά που περιείχαν. Η ισχύς της ακτινοβολίας μετρήθηκε στα 882 nm. Στο εργαστήριο ρυθμίστηκε το φίλτρο στην κατάλληλη θέση για τον προσδιορισμό των φωσφορικών. Στην εικόνα 15 απεικονίζεται το Φασματοφωτόμετρο HACH DR/4000U.



Εικόνα 15 Φασματοφωτόμετρο HACH DR/4000U

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ – ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

A ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΟΥ ΕΛΑΦΟΥΣ

Τα χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά των εδαφικών δειγμάτων αλλά και των σύνθετων δειγμάτων φαίνονται στους πίνακες 5 και 6. Αναλυτικότερα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης (X-Ray Fluorescence: XRF), τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (Electrical Conductivity: EC), της οργανικής ύλης (Organic Matter: OC), της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας (Cation Exchange Capacity: CEC) καθώς και της απώλειας πύρωσης (Loss of ignition: LOI) στα αρχικά δείγματα. Παρατηρήθηκε ότι το εδαφικό δείγμα έχει σχετικά ουδέτερο pH 7,25, η περιεχόμενη οργανική ύλη είναι χαμηλή και αντιστοιχεί σε ποσοστό 1,3% ενώ η ηλεκτρική αγωγιμότητα (E.C) είναι 92 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Όσον αφορά την ιοντοανταλλακτική ικανότητα (CEC), η τιμή της είναι πολύ χαμηλή και ανέρχεται στα 1,9 cmole/kg και σχετίζεται με την απουσία αργίλου σε αμμώδη εδάφη όπως αυτό της παρούσας εργασίας (Μωραΐτης, αδημοσίευτα αποτελέσματα). Ο ζεόλιθος έχει μέτρια αλκαλικό pH με τιμή 8,26, η ηλεκτρική του αγωγιμότητα ανέρχεται στα 184 $\mu\text{S}/\text{cm}$ και είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτήν του εδαφικού δείγματος και η ιοντοανταλλακτική ικανότητα (CEC) του είναι 188 cmole/kg Το κόμποστ χαρακτηρίζεται ως ελαφρά αλκαλικό με pH 7,62, η ηλεκτρική του αγωγιμότητα είναι 21 mS και η ιοντοανταλλακτική του ικανότητα (CEC) είναι 28 cmole/kg

Η περιεχόμενη οργανική ύλη ήταν η μεγαλύτερη σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα (20,5%) όπως και ήταν αναμενόμενο.

Πίνακας 5 Χημικά ανάλυση των δειγμάτων, έδαφος (S), ζεόλιθος (Z), κόμποστ (C) και σύνθετων δειγμάτων (SC, SCZ, ZC).

Δείγμα	Na ₂ O (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	LOI (%)
S	0.9	1.7	1.5	2.7	0.8	0.1	4.7	10.5	61.5	0.2	7.1
Z	2.1	1.5	3.4	2.7	0.1	0.1	0.9	10.1	73.3	0.1	10.1
C	4.3	0.1	2.7	20.5	0.4	<0.01	2.5	2.7	14.0	1.1	52.9
SC	1.0	1.5	1.8	2.7	0.7	0.1	4.7	11.3	60.3	0.4	10.2
SCZ	1.7	1.5	2.3	2.8	0.6	0.1	3.8	10.9	65.1	0.3	11.8
ZC	2.5	1.3	3.3	3.8	0.1	0.1	0.9	9.0	70.2	0.2	14.4

Πίνακας 6 Φυσικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων, έδαφος (S), ζεόλιθος (Z), κόμποστ (C) και σύνθετων δειγμάτων (SC, SCZ, ZC).

Δείγμα	pH	EC mS, μ S /cm	OC %	CEC cmole/kg
S	7.25	92 (μ S)	1.3	1.9
Z	8.26	184 (μ S)	-	188
C	7.62	21 (mS)	20.5	28
SC	6.86	1.9 (mS)	2.8	5.9
SCZ	6.80	2.2 (mS)	1.9	55
ZC	7.64	2.4 (mS)	1.6	140

OC:οργανική ύλη

EC : Ηλεκτρική αγωγιμότητα

CEC : ιοντοανταλλακτική ικανότητα

Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης (XRD). Όπως φαίνεται το κόμποστ περιέχει μεγάλο ποσοστό ασβεστίτη που οφείλεται στη διαδικασία παραγωγής του, το άμορφο υλικό που περιέχει είναι κυρίως οργανικό υλικό και περιέχεται και ένα ποσοστό άμορφου πυριτίου. Το άμορφο υλικό στα δείγματα προσδιορίστηκε με τη χρήση κορουνδίου ως εσωτερικό πρότυπο. Ο ζεόλιθος χαρακτηρίζεται ως κλινοπτιλόλιθος αφού περιέχεται σε ποσοστό 86% και περιέχει σε μικρά ποσοστά αστρίους και μοσχοβίτη. Τέλος, το εδαφικό δείγμα περιέχει σε ποσοστό 52,4 % χαλαζία, μοσχοβίτη 13,2 %, αστρίους και χλωρίτη 5 %.

Πίνακας 7 Ορυκτολογική ανάλυση των σύνθετων δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν μετά την ανάμειξη (%)





	Κομπόστ	Ζεολιθικό υλικό	Εδαφικό δείγμα
Άμορφο υλικό	20.3	1.5	
Ασβεστίτης	50.1		2.1
Κλινοπτιλόλιθος		86	
Χλωρίτης			5.0
Δολομίτης	6.2		3.3
Άστριοι		6.1	5.0
Γκαϊτίτης	0.01		
Υδροξυαπατίτης	0.8		
Ιλλίτης			3.4
Καολινίτης	3.9		8.0
Μαγνητίτης	0.9		
Μοσχοβίτης		6.4	13.2
Παραγονίτης			2.1
Φίλλιψίτης			5.6
Χαλαζίας	15.7		52.4

B ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ ΕΝΟΣ ΣΤΑΔΙΟΥ (BATCH EXPERIMENTS)

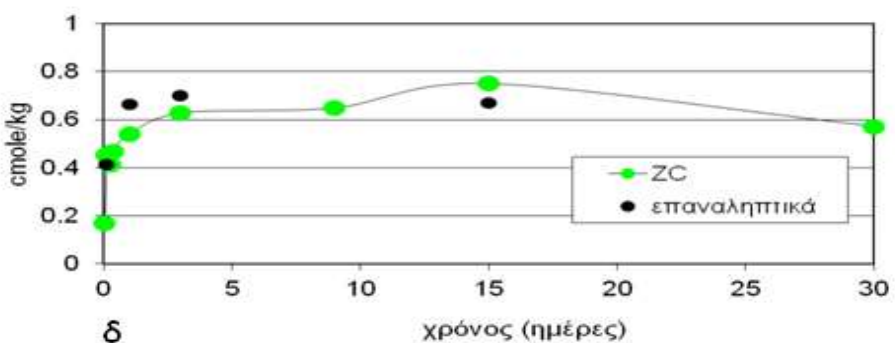
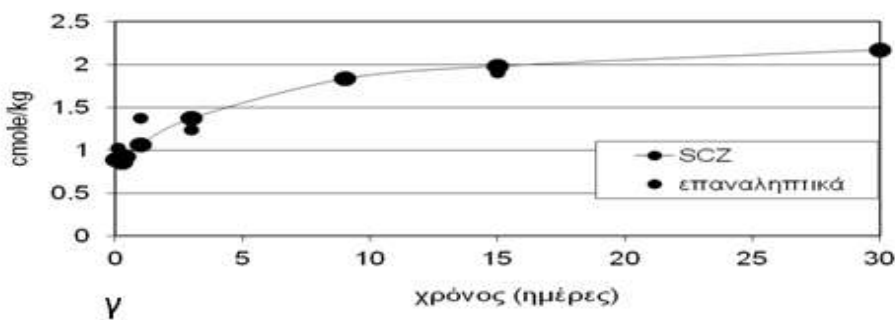
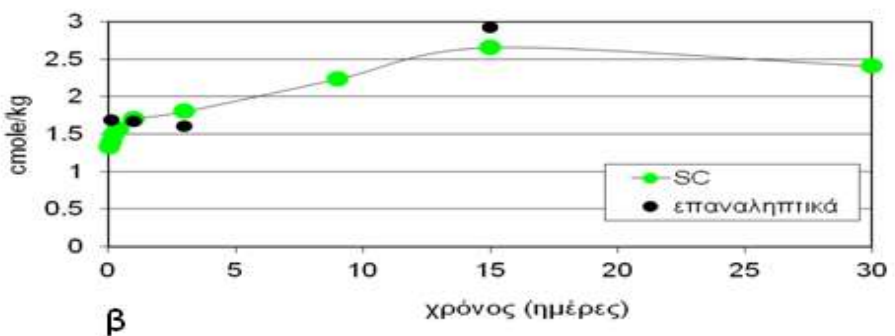
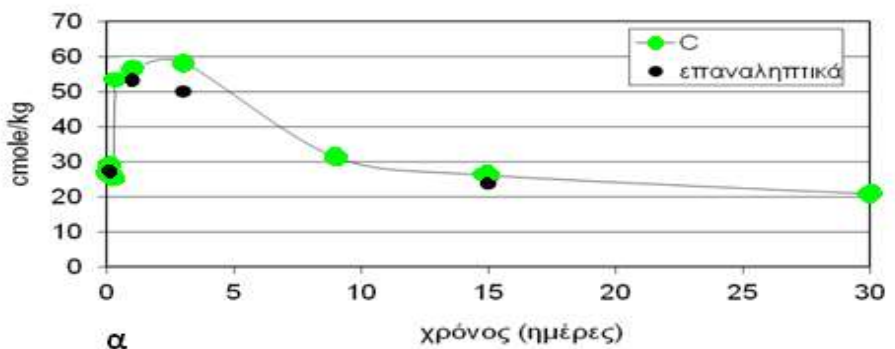
B.1. ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΚΑΛΙΟΥ

B.1.1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΣΥΝΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΕΚΛΗΠΝΟΜΕΝΟΥ ΚΑΛΙΟΥ, ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ

Τα αποτελέσματα του προσδιορισμού των συγκεντρώσεων καλίου του κινητικού πειράματος παρουσιάζονται στον πίνακα 8 του Παραρτήματος. Τα δείγματα που φαίνονται στους πίνακες με πλάγια γραφή και υπογράμμιση μπορεί να μην είναι αντιπροσωπευτικά γιατί πρόεκυψαν σφάλματα κατά τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος όπως για παράδειγμα απώλεια ποσότητας δείγματος κατά την παραμονή του δείγματος στον αναταράκτη. Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται η εκχύλιση του καλίου μετά από διάφορους χρόνους (1 ώρα έως 30 μέρες όπως αναφέρεται στο κεφάλαιο της μεθοδολογίας) για τα δείγματα:

 C
 SC
 SCZ
 ZC

Στο Σχήμα 1α, όπου αναφέρεται στο δείγμα C παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη τιμή εκχύλισης του καλίου είναι 58,2 cmole/kg και αντιστοιχεί στην τρίτη μέρα και στη συνέχεια παρατηρείται μια σταδιακή μείωση των τιμών μέχρι την τριακοστή μέρα όπου καταλήγει στα 20,7 cmole/kg. Με μαύρο χρώμα και μικρότερες κουκίδες στο σχήμα φαίνονται τα επαναληπτικά δείγματα. Να σημειωθεί ότι η δεύτερη τιμή στην τρίτη μέρα που φαίνεται να είναι χαμηλότερη έχει απορριφθεί διότι κατά την διάρκεια του πειράματος χάθηκε ποσότητα του δείγματος στον αναταράκτη και έτσι το δείγμα δεν θεωρείται αντιπροσωπευτικό.



Σχήμα 1 Εκχύλιση καλίου στο κινητικό πείραμα για τα δείγματα C, SC, SCZ, ZC. Με μαύρο χρώμα και μικρότερες κουκίδες φαίνονται τα επαναληπτικά δείγματα.

Στο Σχήμα 1β παρουσιάζεται η γραφική απεικόνιση της εκχύλισης καλίου του δείγματος SC σε συνάρτηση με το χρόνο. Αρχικά, παρατηρείται μια σχεδόν γραμμική αύξηση από τα 1,2 cmole/kg την πρώτη μέρα μέχρι περίπου μέχρι τα 2,7 cmole/kg την δέκατη πέμπτη μέρα, όπου φαίνεται και η μέγιστη εκχύλιση καλίου. Τις επόμενες δεκαπέντε μέρες οι τιμές μειώνονται ελαφρώς σχεδόν γραμμικά και στις 30 μέρες η τιμή αντιστοιχεί στα 2,4 cmole/kg. Η τιμή σταθεροποιείται μετά την ένατη μέρα περίπου. Με μαύρο χρώμα και μικρότερες κουκίδες στο σχήμα φαίνονται τα επαναληπτικά δείγματα.

Στο Σχήμα 1γ, το οποίο αναφέρεται στο δείγμα SCZ παρατηρείται σχεδόν σταθερή τιμή εκχύλισης του καλίου μετά την ένατη μέρα. Αρχικά οι τιμές κυμαίνονται περίπου σε 0,9 cmole/kg και την τριακοστή μέρα φτάνουν έως και τα 2,2 cmole/kg. Με μικρότερες κουκίδες παρίστανται γραφικά τα επαναληπτικά δείγματα. Να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια των πειραμάτων στο επαναληπτικό δείγμα των τριών ημερών χάθηκε κάποια ποσότητα υλικού οπότε το δείγμα δεν είναι αντιπροσωπευτικό.

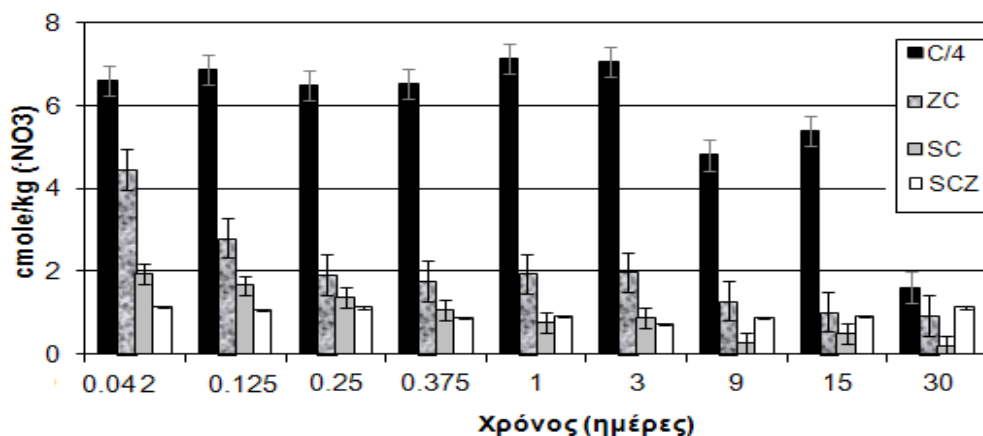
Στο Σχήμα 1δ παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εκχύλισης καλίου για το δείγμα ZC συναρτήσει του χρόνου. Την πρώτη μέρα οι τιμές κυμαίνονται στα 0,2 cmole/kg μέχρι 0,5 cmole/kg και αυξάνονται μέχρι την ένατη μέρα όπου σταθεροποιούνται. Η μέγιστη τιμή φαίνεται στη δέκατη πέμπτη ημέρα στα 0,8 cmole/kg. Τα επαναληπτικά δείγματα φαίνονται με μαύρες κουκίδες στο σχήμα.

Στη συνέχεια έγινε προσπάθεια να προσαρμοστούν τα πειραματικά δεδομένα στην εξίσωση του ολοκληρωμένου νόμου της ταχύτητας για αντίδραση πρώτης τάξης ($C=C_0e^{-k_1t}$) και υπολογίστηκε η αντίστοιχη σταθερά της ταχύτητας. Το C αναφέρεται στη συγκέντρωση του καλίου του εκάστοτε δείγματος τη χρονική στιγμή t ενώ το C_0 αναφέρεται στην αρχική συγκέντρωση καλίου. Οι συντελεστές συσχέτισης (r^2) είναι 0,6102, 0,8631, 0,8537 και 0,3796 για τα δείγματα C, SC, SCZ και ZC αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι μόνο τα δείγματα SC, SCZ παρουσιάζουν ικανοποιητική συσχέτιση ($r^2 > 0,85$). Από την κλίση της ευθείας υπολογίστηκε η σταθερά της ταχύτητας 0,7843,

0,2338, 0,2011 και 0,7556 για τα δείγματα C, SC, SCZ και ZC αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι για τα δείγματα SC και SCZ ο ρυθμός εκχύλισης δεν διαφοροποιείται σημαντικά, με αυτόν του δείγματος SCZ να είναι λίγο μικρότερος.

Τα αποτελέσματα του προσδιορισμού των νιτρικών παρουσιάζονται στους πίνακες 9 έως 12 του Παραρτήματος. Επίσης, στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται το συγκεντρωτικό σχήμα των αποτελεσμάτων προσδιορισμού των νιτρικών συναρτήσει των διαφορετικών χρόνων του πειράματος, όλων των δειγμάτων.

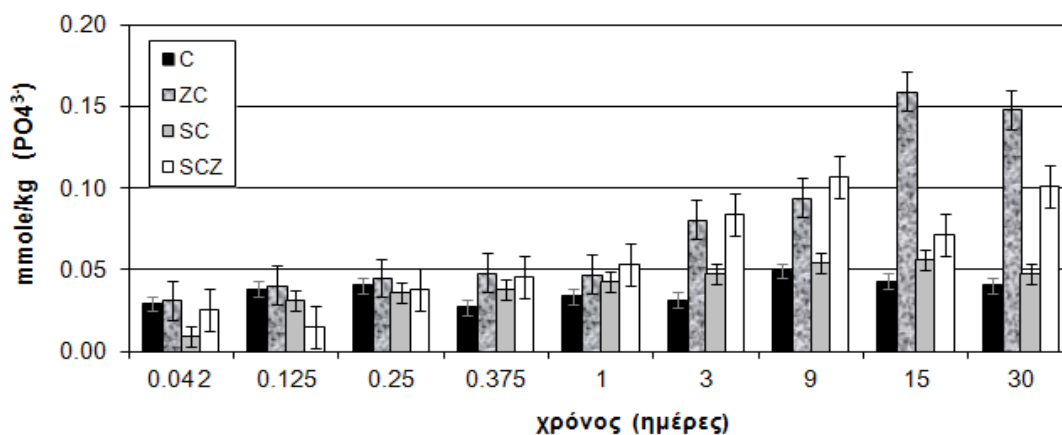
Τα αποτελέσματα του προσδιορισμού νιτρικών στο Σχήμα 2 για το δείγμα C περιλαμβάνει τις τιμές διαιρεμένες με το τέσσερα για την καλύτερη απεικόνιση τους. Παρατηρείται ότι το δείγμα C είναι αυτό με τις υψηλότερες περιεκτικότητες νιτρικών όπως ήταν αναμενόμενο. Το δείγμα του ZC έχει υψηλότερες περιεκτικότητες από τα άλλα δυο αναμεμειγμένα δείγματα. Όπως φαίνεται στο σχήμα το δείγμα αυτό την πρώτη μέρα έχει την υψηλότερη τιμή και στη συνέχεια μειώνεται ως την ένατη μέρα που φαίνεται να σταθεροποιείται. Στα δείγματα του SC και του SCZ φαίνεται ότι η τιμή των νιτρικών σταθεροποιείται μετά την ένατη μέρα ενώ τις προηγούμενες μειώνεται σταδιακά. Στα νιτρικά δεν φαίνεται να έχουν αυξηθεί οι τιμές μετά την ανάμειξη. Να σημειωθεί ότι όλα τα αποτελέσματα για το δείγμα SC και SCZ έχουν κανονικοποιηθεί στο ίδιο βάρος περιεχόμενου κόμποστ ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση των δύο δειγμάτων (SC, SCZ) .



Σχήμα 2 Αποτελέσματα εκχύλισης νιτρικών όλων των δειγμάτων συναρτήσει του χρόνου.

Τα αποτελέσματα του προσδιορισμού φωσφορικών παρουσιάζονται στον Πίνακα 13 του Παραρτήματος. Επίσης στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται το συγκεντρωτικό σχήμα των αποτελεσμάτων προσδιορισμού των φωσφορικών συναρτήσει των διαφορετικών χρόνων του πειράματος, όλων των δειγμάτων.

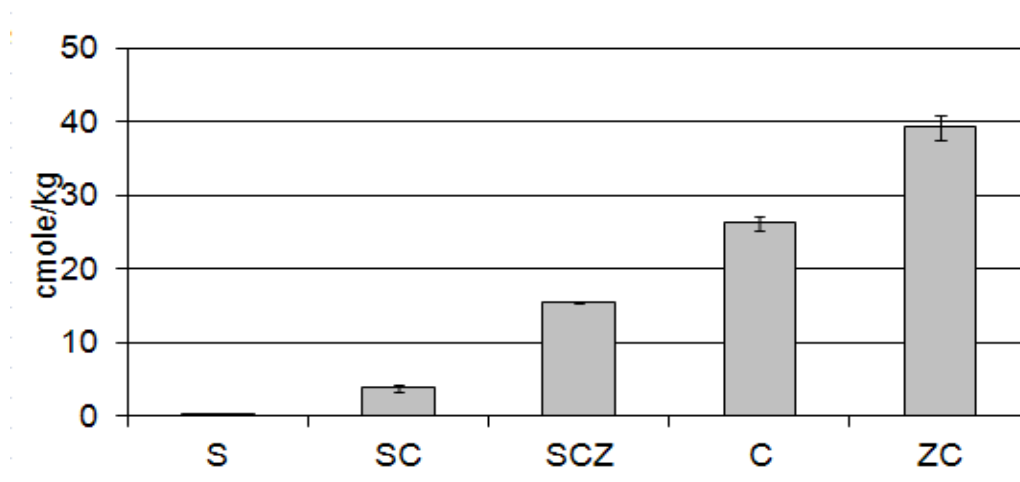
Η συγκεντρώσεις των φωσφορικών αντιστοιχούν σε πολύ χαμηλές τιμές όπως προκύπτει, επομένως η προσθήκη κόμποστ και ζεόλιθου δεν προκαλούν την αύξηση τους.



Σχήμα 3 Αποτελέσματα εκχύλισης φωσφορικών όλων των δειγμάτων συναρτήσει του χρόνου.

B.1.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΥ ΚΑΛΙΟΥ ΜΕ ΟΞΙΚΟ ΑΜΜΩΝΙΟ

Τα αποτελέσματα προσδιορισμού του βιοδιαθέσιμου καλίου παρουσιάζονται στον Πίνακα 14 του Παραρτήματος. Στο Σχήμα 4 παρουσιάζεται ο προσδιορισμός του βιοδιαθέσιμου καλίου που έγινε στα δείγματα χωρίς να έχουν υποβληθεί στο κινητικό πείραμα. Παρατηρείται ότι στο εδαφικό δείγμα (S) αντιστοιχεί πολύ μικρή τιμή βιοδιαθέσιμου καλίου ίση με 0,3 cmole/kg, ενώ με την προσθήκη του κόμποστ και του ζεόλιθου η τιμή βιοδιαθέσιμου καλίου ανέρχεται στα 15,4 cmole/kg. Το δείγμα C έχει 26,2 cmole/kg βιοδιαθέσιμου καλίου ενώ μετά την ανάμειξη του με το έδαφος η τιμή αντιστοιχεί σε 3,9 cmole/kg Τέλος, μετά την ανάμειξη του κόμποστ με τον ζεόλιθο η τιμή αντιστοιχεί σε 39,2 cmole/kg βιοδιαθέσιμου καλίου.



Σχήμα 4 Αποτελέσματα προσδιορισμού του βιοδιαθέσιμου καλίου με οξικό αμμώνιο στα αρχικά δείγματα.

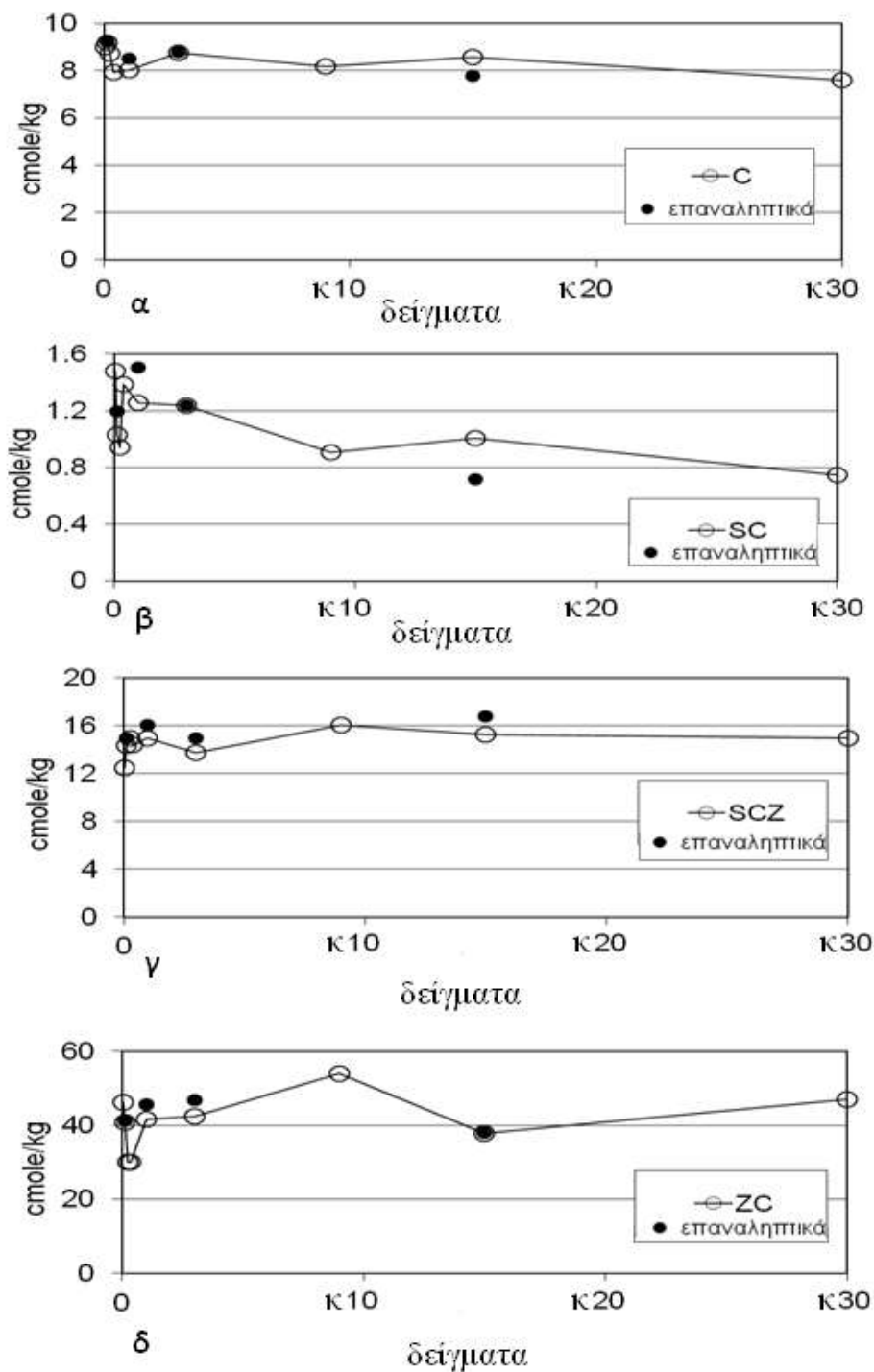
Στο Σχήμα 5α παρουσιάζονται οι τιμές βιοδιαθέσιμου καλίου που μετρήθηκαν για διαφορετικά δείγματα που προήλθαν από το κινητικό πείραμα για το δείγμα C. Με μαύρο χρώμα και μικρότερες κουκίδες στο σχήμα φαίνονται τα επαναληπτικά δείγματα. Να σημειωθεί επίσης ότι η δεύτερη τιμή στην τρίτη μέρα που είναι χαμηλότερη έχει απορριφθεί διότι κατά τη διάρκεια του πειράματος χάθηκε ποσότητα

του δείγματος στον αναταράκτη και έτσι το δείγμα δεν θεωρείται αντιπροσωπευτικό. Παρατηρείται ότι οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ 7,6 cmole/kg και 9,2 cmole/kg. Επομένως, η μείωση του βιοδιαθέσιμου καλίου δεν είναι μεγάλη και σταθεροποιείται μετά τις 9 ημέρες.

Στο Σχήμα 5β παρουσιάζονται οι τιμές βιοδιαθέσιμου καλίου που μετρήθηκαν στα διαφορετικά δείγματα του κινητικού πειράματος για το δείγμα SC. Οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ 0,8 cmole/kg έως 1 cmole/kg. Την πρώτη μέρα οι τιμές βιοδιαθέσιμου καλίου είναι υψηλές και την ένατη μέρα οι τιμές αυτές αρχίζουν να μειώνονται και τελικά να σταθεροποιούνται μεταξύ 0,9 cmole/kg και 0,8 cmole/kg. Με μαύρο χρώμα και μικρότερες κουκίδες στο σχήμα φαίνονται τα επαναληπτικά δείγματα.

Στο Σχήμα 5γ παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των τιμών βιοδιαθέσιμου καλίου στα διαφορετικά δείγματα του κινητικού για το δείγμα SCZ. Οι τιμές του βιοδιαθέσιμου καλίου κυμαίνονται μεταξύ 12,5 cmole/kg και 16,1 cmole/kg. Και σε αυτήν την περίπτωση παρατηρείται σταθεροποίηση της τιμής μετά την ένατη μέρα με μέσο όρο 15,4 cmole/kg. Με μαύρο χρώμα και μικρότερες κουκίδες στο σχήμα φαίνονται τα επαναληπτικά δείγματα.

Τέλος, στο Σχήμα 5δ παρουσιάζεται η γραφική απεικόνιση των τιμών βιοδιαθέσιμου καλίου που μετρήθηκαν στα διαφορετικά δείγματα του κινητικού πειράματος για το δείγμα ZC. Οι τιμές του βιοδιαθέσιμου καλίου κυμαίνονται μεταξύ 30 cmole/kg και 54,1 cmole/kg. Μετά την 9^η μέρα και έως την 15^η παρατηρείται μια μικρή πτώση της τιμής από τα 54,1 cmole/kg στα 37,9 cmole/kg αλλά τελικά την τριακοστή μέρα η τιμή ανέρχεται στα 47,03 cmole/kg. Με μαύρο χρώμα και μικρότερες κουκίδες στο σχήμα φαίνονται τα επαναληπτικά δείγματα.



Σχήμα 5 Αποτελέσματα προσδιορισμού του βιοδιαθέσιμου καλίου με οξικό αμμώνιο για το στερεό υπόλειμμα που προέκυψε από τα κινητικά πειράματα για τα δείγματα C, SC, SCZ, ZC. Με μαύρο χρώμα και μικρότερες κουκίδες φαίνονται τα επαναληπτικά δείγματα.

B.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ pH ΣΤΗΝ ΕΚΠΛΥΣΗ ΤΟΥ ΚΑΛΙΟΥ

B.2.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΚΑΛΙΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΤΙΜΗΣ pH

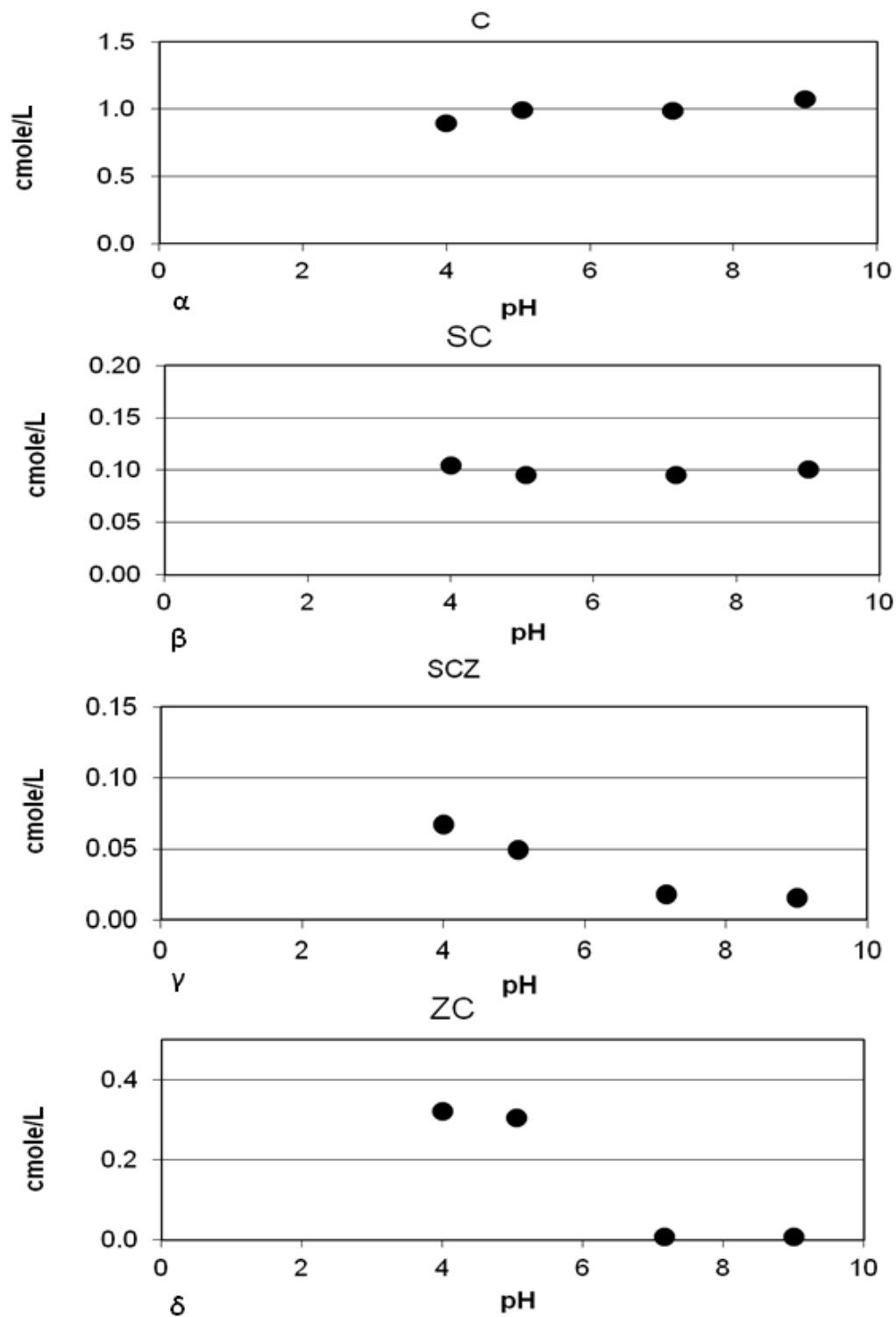
Στον Πίνακα 15 του Παραρτήματος παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του προσδιορισμού των συγκεντρώσεων εκχυλιζόμενου καλίου στα πειράματα μεταβολής του pH. Επίσης, στο Σχήμα 7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του προσδιορισμού συγκεντρώσεων καλίου συναρτήσει της μεταβολής του pH των δειγμάτων.

Στο Σχήμα 6α παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του προσδιορισμού των συγκεντρώσεων εκχυλιζόμενου καλίου για το δείγμα C συναρτήσει του pH. Παρατηρείται ότι οι τιμές είναι σχετικά σταθερές με την αύξηση του pH. Για pH 4 η τιμή αντιστοιχεί σε 0,9 cmole/L ενώ για pH 9 αντιστοιχεί σε 1,1 cmole/L. Για pH 6 και 8 οι τιμές είναι σχεδόν ίδιες.

Στο Σχήμα 6β παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του προσδιορισμού των συγκεντρώσεων εκχυλιζόμενου καλίου για το δείγμα SC συναρτήσει του pH. Παρατηρείται ότι για pH 4 έως και 9 η τιμή συγκέντρωσης εκχυλιζόμενου καλίου είναι σταθερή και ίση περίπου με 0,10 cmole/ L.

Στο Σχήμα 6γ παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του προσδιορισμού των συγκεντρώσεων εκχυλιζόμενου καλίου για το δείγμα SCZ συναρτήσει του pH. Σε αυτό το δείγμα η τιμή της συγκέντρωσης καλίου μειώνεται με την αύξηση του pH. Για pH 4 η τιμή αντιστοιχεί σε $6,7 \cdot 10^{-2}$ cmole/L ενώ για pH 9 σε $1,6 \cdot 10^{-2}$ cmole/L.

Στο Σχήμα 6δ παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του προσδιορισμού των συγκεντρώσεων εκχυλιζόμενου καλίου για το δείγμα ZC συναρτήσει του pH. Σε αυτό το δείγμα η τιμή της συγκέντρωσης του καλίου μειώνεται με την αύξηση του pH. Για pH 4 αντιστοιχεί σε 0,3 cmole/L ενώ για pH 9 σε 0,01 cmole/L.

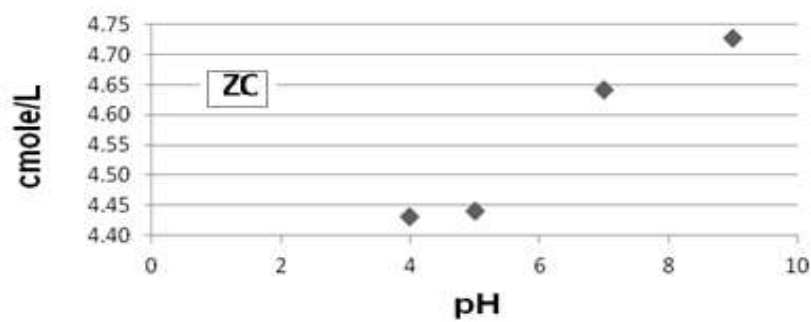
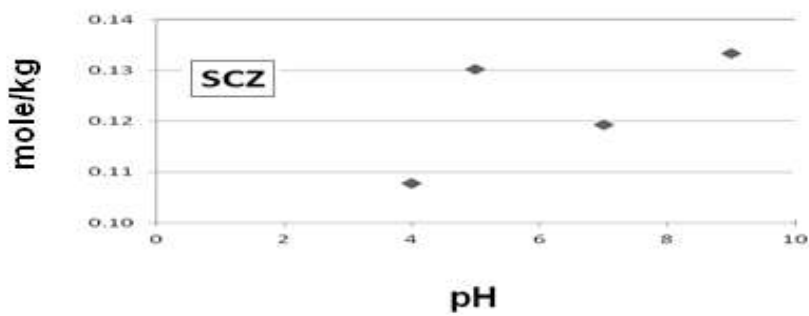
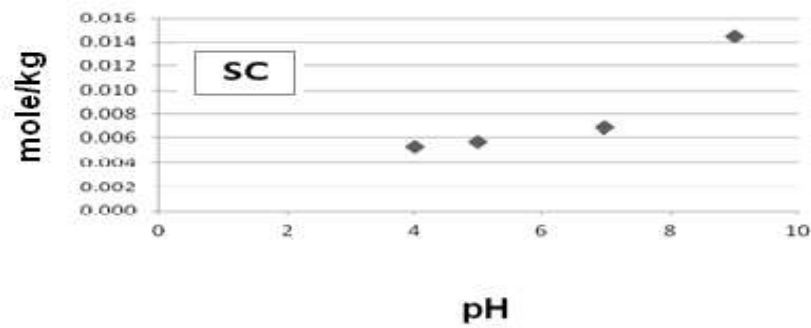
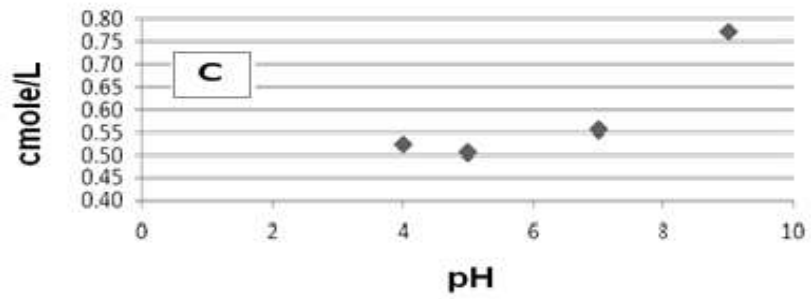


Σχήμα 6 Εκχύλιση καλίου στα δείγματα C, SC, SCZ, ZC συναρτήσει του pH. Στερεό/ υγρό:1/20, T=25°C.

B.2.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΥ ΚΑΛΙΟΥ ΜΕ ΟΞΙΚΟ ΑΜΜΩΝΙΟ ΜΕ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΤΙΜΗΣ pH

Στον Πίνακα 16 του Παραρτήματος παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του προσδιορισμού του βιοδιαθέσιμου καλίου με μεταβολή του pH.

Στο Σχήμα 7 παρουσιάζεται η γραφική παράσταση των αποτελεσμάτων του προσδιορισμού του βιοδιαθέσιμου καλίου στα δείγματα C, SC, SCZ και ZC (σχήματα 7α, 7β, 7γ και 7δ αντίστοιχα) συναρτήσει του pH. Στο Σχήμα 7 παρατηρείται ότι ο συνδυασμός του εδάφους με κόμποστ και ζεόλιθο, δείγμα SCZ δίνει τιμές βιοδιαθέσιμου καλίου που κυμαίνονται μεταξύ 0,110 – 0,135 mole/kg και είναι μεγαλύτερες από το δείγμα SC όπου οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ 0,005-0,014 mole/kg. Ακόμη, το δείγμα του ZC δίνει υψηλότερες τιμές βιοδιαθέσιμου καλίου σε σχέση με το δείγμα SC. Παρατηρείται μια τάση αύξησης των τιμών του βιοδιαθέσιμου καλίου με την αύξηση του pH σε όλα τα δείγματα. Επομένως, το αλκαλικό pH βελτιώνει τη δράση του ζεόλιθου στην προσρόφηση του καλίου.



Σχήμα 7 Αποτελέσματα του προσδιορισμού βιοδιαθέσιμου καλίου στα υπολείμματα των δειγμάτων C, SC, SCZ, ZC συναρτήσει του pH. Στερεό/ υγρό:1/10, T=25°C.

Γ. ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΤΗΛΩΝ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΛΙΟΥ ΣΕ ΣΤΗΛΕΣ ΜΕ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΒΡΟΧΗΣ ΕΝΟΣ ΕΤΟΥΣ

Γ.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΕΚΠΛΑΥΝΟΜΕΝΟΥ ΚΑΛΙΟΥ, ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ

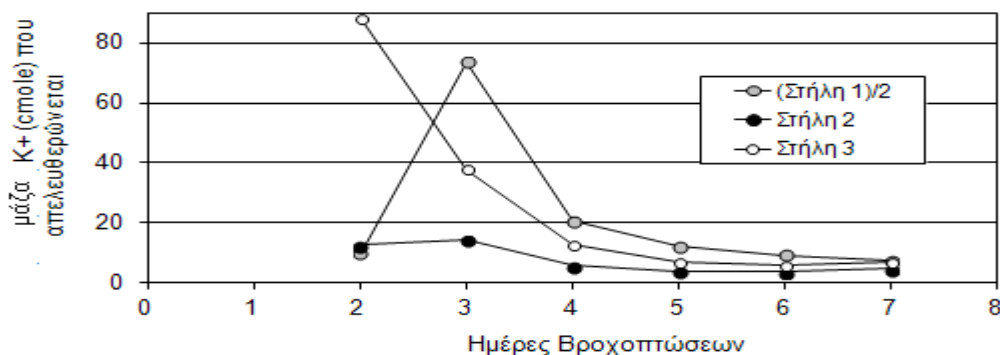
Τα αποτελέσματα του προσδιορισμού των συγκεντρώσεων καλίου του πειράματος στηλών παρουσιάζονται στον Πίνακα 17 του Παραρτήματος. Επίσης, παρουσιάζονται παρακάτω στο Σχήμα 8 τα αποτελεσμάτων του προσδιορισμού των συγκεντρώσεων καλίου συναρτήσει των ημερών βροχοπτώσεων, στις στήλες:

✚ SC - Στήλη 1

✚ SCZ ανάμειξη – Στήλη 2

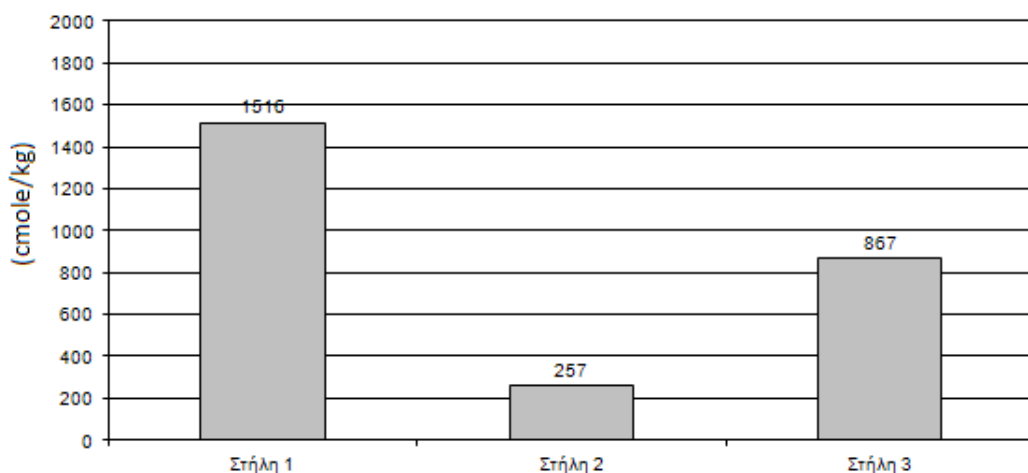
✚ SCZ ζεόλιθος με τη μορφή ράβδου – Στήλη 3

Στο Σχήμα 8 οι τιμές για την Στήλη 1 έχουν διααιρεθεί με το δύο για καλύτερη απεικόνιση. Φαίνεται ότι η στήλη 3, η οποία περιέχει κόμποστ έδαφος και ζεόλιθο με τη μορφή ράβδου δίνει μεγαλύτερες τιμές συγκεντρώσεων καλίου από την Στήλη 2 που περιέχει τον ζεόλιθο διάσπαρτο μέσα στο μείγμα. Αυτό συμβαίνει ιδιαίτερα τις πρώτες μέρες της εκχύλισης (3-4 ημέρες).



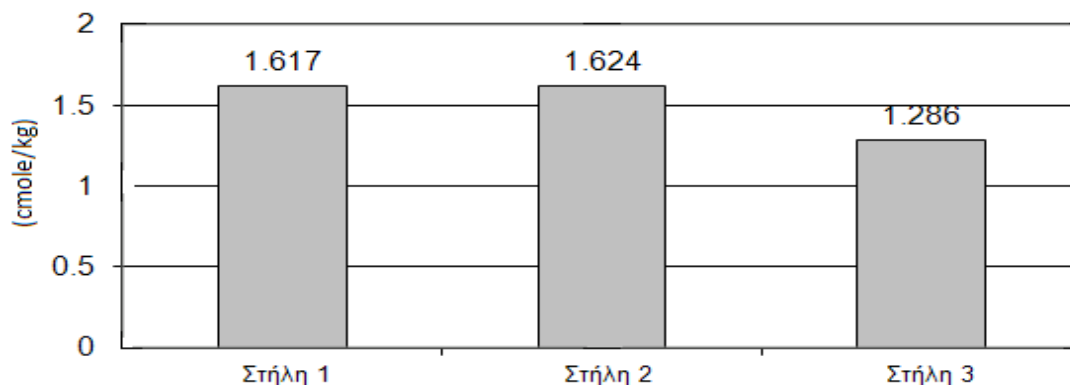
Σχήμα 8 Αποτελέσματα προσδιορισμού της μάζας καλίου (cmole) που απελευθερώνεται στις στήλες συναρτήσει των ημερών βροχοπτώσεων

Στο Σχήμα 9 παρουσιάζεται η συνολική μάζα καλίου που απελευθερώνεται για την βροχόπτωση ενός έτους. Είναι εμφανές ότι η Στήλη 3, η οποία περιέχει κόμποστ έδαφος και ζεόλιθο με τη μορφή ράβδου έχει πολύ μεγαλύτερη τιμή εκχύλισης καλίου σε σχέση με την Στήλη 2 που περιέχει κόμποστ έδαφος και διάσπαρτο ζεόλιθο γεγονός το οποίο δεν είναι επιθυμητό. Όμως, στην Στήλη 3 υπάρχει το πλεονέκτημα της ανάκτησης του ζεόλιθου μετά το διάστημα παραμονής του, οπότε η επιλογή εξαρτάται από την χρήση του ζεόλιθου. Επίσης πρέπει να επισημανθεί ότι ακόμα και η Στήλη 3 εκχυλίζει λιγότερο κάλιο σε σχέση με τη Στήλη 1 όπου δεν υπάρχει ζεόλιθος όπως φαίνεται και στο Σχήμα 9.



Σχήμα 9 Συνολική μάζα καλίου που απελευθερώνεται στις τρεις διαφορετικές στήλες στην προσομοίωση βροχόπτωσης ενός έτους.

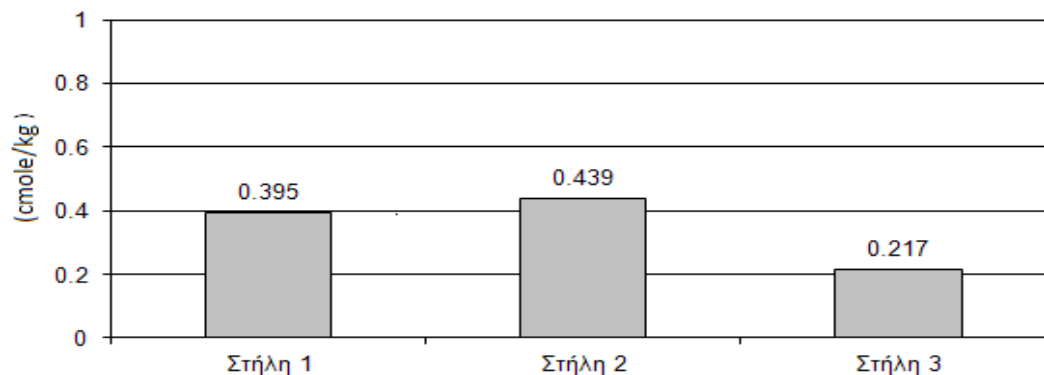
Τα αποτελέσματα του προσδιορισμού των νιτρικών του πειράματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 18 του Παραρτήματος. Ακόμη, στο Σχήμα 10 παρουσιάζεται η συνολική μάζα νιτρικών που απελευθερώνεται για την κάθε στήλη για τη βροχόπτωση ενός έτους. Οι τιμές των νιτρικών παραμένουν πολύ χαμηλές και δεν υπάρχει ξεκάθαρη επίδραση από την προσθήκη κόμποστ και ζεόλιθου στο εδαφικό δείγμα. Μικρή μείωση εκχύλισης νιτρικών παρουσιάζεται στη Στήλη 3.



Σχήμα 10 Συνολική μάζα νιτρικών που απελευθερώνεται στις τρεις διαφορετικές στήλες με την προσομοίωση βροχόπτωσης ενός έτους.

Τα αποτελέσματα του προσδιορισμού των φωσφορικών του πειράματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 19 του Παραρτήματος. Επίσης, παρουσιάζονται στο Σχήμα 11 τα αποτελέσματα του προσδιορισμού των φωσφορικών για την κάθε στήλη για τη βροχόπτωση ενός έτους.

Στο Σχήμα 11 παρατηρείται ότι οι στήλες εκχυλίζουν περίπου τις ίδιες συγκεντρώσεις φωσφορικών για τη βροχόπτωση ενός έτους, οι οποίες γενικά είναι σε χαμηλά επίπεδα. Η Στήλη 3 παρουσιάζει μικρότερες συγκεντρώσεις εκχύλισης φωσφορικών όπως συνέβη και με την παρουσία νιτρικών.



Σχήμα 11 Συνολική μάζα εκχύλισης φωσφορικών που απελευθερώνονται στις τρεις διαφορετικές στήλες με την προσομοίωση βροχόπτωσης ενός έτους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Α. ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΝΟΣ ΣΤΑΔΙΟΥ (BATCH EXPERIMENTS)

Α.1 ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ

Στα κινητικά πειράματα με την προσθήκη ζεόλιθου αρχικά παρατηρείται ότι δεν επιτυγχάνεται σημαντική αλλαγή στην έκπλυση καλίου συγκρίνοντας τα δείγματα SC όπου η μέγιστη εκχύλιση αντιστοιχεί σε 2,7 cmole/kg την δέκατη πέμπτη ημέρα και SCZ όπου αντιστοιχεί σε 2,2 cmole/kg την τριακοστή μέρα ενώ ο ρυθμός εκχύλισης για τα δείγματα αυτά αντιστοιχεί σε 0,2338 και 0,2011 cmole/d. Τα αποτελέσματα του δείγματος ZC έδειξαν αύξηση του ρυθμού εκχύλισης η οποία αντιστοιχεί σε 0,7556 cmole/d ενώ η μέγιστη εκχύλιση αντιστοιχεί σε 0,8 cmole/kg την δέκατη πέμπτη ημέρα. Όσον αφορά το δείγμα του C ο ρυθμός εκχύλισης αντιστοιχεί σε 0,7843 cmole/d ενώ η μέγιστη συγκέντρωση εκχύλισης καλίου σε 58,2 cmole/kg.

Στα νιτρικά και τα φωσφορικά ανιόντα δεν παρουσιάζονται αυξήσεις και οι τιμές των συγκεντρώσεων μετά την ανάμειξη παραμένουν χαμηλές. Η τιμές για το δείγμα C για τις συγκεντρώσεις των νιτρικών παρουσιάζουν διαφορά και είναι υψηλότερες από τα υπόλοιπα δείγματα όπως ήταν αναμενόμενο. Οι τιμές των νιτρικών για τα δείγματα SC, SCZ και ZC φαίνεται να σταθεροποιούνται μετά την ένατη μέρα.

Αυτό που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι η συμπεριφορά των δειγμάτων όσον αφορά το ποσοστό του βιοδιαθέσιμου καλίου. Οι μετρήσεις που έγιναν στα δείγματα για τον προσδιορισμό του περιεχόμενου βιοδιαθέσιμου καλίου (χωρίς να έχουν υποβληθεί πρώτα στο κινητικό πείραμα) έδειξαν ότι το εδαφικό δείγμα με κόμποστ (SC) είχε πολύ μικρή τιμή βιοδιαθέσιμου καλίου ίση με 0,88 cmole/kg(μέσος όρος μετά την ένατη μέρα), ενώ με την προσθήκη ζεόλιθου η τιμή βιοδιαθέσιμου καλίου ανέρχεται στα 15,4 cmole/kg(μέσος όρος μετά την ένατη μέρα)

δηλαδή δεκαοκταπλασιάζεται. Τέλος, η ανάμειξη του κόμποστ με τον ζεόλιθο στο δείγμα ZC δίνει 39,2 cmole/kg (προσδιορισμός στα αρχικά δείγματα) βιοδιαθέσιμου καλίου, επομένως η τιμή είναι μεγαλύτερη από αυτήν που έδειξε το δείγμα του C και αυτό οφείλεται στο ότι ο ζεόλιθος εμπεριέχει κάλιο. Λαμβάνοντας υπόψη τον υπολογισμό της μέγιστης εκχύλισης του βιοδιαθέσιμου καλίου στο αρχικό δείγμα C (Σχήμα 5) και κάνοντας κακονικοποίηση της τιμής σύμφωνα με το περιεχόμενο κόμποστ στο δείγμα ZC, υπολογίζεται το θεωρητικό μέγιστο βιοδιαθέσιμο κάλιο που προέρχεται από το κόμποστ του δείγματος ZC το οποίο αντιστοιχεί σε περίπου 2,4 cmole/kg. Έτσι από το ολικό 39,2 cmole/kg του εκχυλιζόμενου καλίου από το δείγμα του ZC που προέκυψε από την προσθήκη οξικού αμμωνίου στο αρχικό δείγμα (Σχήμα 5) , τα 2,4 cmole/kg αποδίδονται στο κόμποστ και το υπόλοιπο αποδίδεται στον ζεόλιθο. Επομένως, συμπεραίνεται ότι το επιπλέον κάλιο αποδίδεται στο ζεόλιθο και υπολογίζεται στα 36,8 cmole/kg, το οποίο αντιστοιχεί περίπου στο 20% της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας (CEC) του ζεόλιθου.

Πραγματοποιώντας τους ίδιους υπολογισμούς όπως αναφέρεται παραπάνω, στην περίπτωση του δείγματος SCZ όπου εκχυλίζονται 15,4 cmole/kg βιοδιαθέσιμου καλίου, περίπου 12,2 cmole/kg καλίου αποδίδονται στον ζεόλιθο (περιέχονται σαν ανταλλάξιμα κατιόντα) και περίπου 3 cmole/kg αποδίδονται από τη συμβολή του κόμποστ και του εδαφικού δείγματος. Ακολουθώντας τους ίδιους υπολογισμούς για τα αποτελέσματα του προσδιορισμού του βιοδιαθέσιμου καλίου στα δείγματα που προέκυψαν από το κινητικό πείραμα το περιεχόμενο κάλιο που αποδίδεται στον ζεόλιθο του δείγματος SCZ βρέθηκε να είναι 15,1 cmole/kg. Συγκρίνοντας το βιοδιαθέσιμο κάλιο που περιέχεται στο ζεόλιθο του δείγματος SCZ με αυτό που προέκυψε σαν βιοδιαθέσιμο στα δείγματα από το κινητικό πείραμα διεξάγεται το συμπέρασμα ότι τα 2,9 cmole/kg καλίου μπορούν να αποδοθούν στην απορρόφηση καλίου από τον ζεόλιθο κατά τη διάρκεια του κινητικού πειράματος και στη συνέχεια στην απόδοση αυτής της ποσότητας του καλίου σαν βιοδιαθέσιμο.

A.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ pH

Στο πείραμα μελέτης της επίδρασης του pH παρατηρείται ότι για το δείγμα SCZ οι τιμές του εκπλυνόμενου καλίου μειώνονται με την αύξηση του pH. Συγκεκριμένα για pH 4 η τιμή αντιστοιχεί σε $6,7 \cdot 10^{-2}$ cmole/L ενώ για pH 9 σε $1,6 \cdot 10^{-2}$ cmole/L. Συγκρίνοντας το δείγμα SC με το δείγμα SCZ που περιέχει ζεόλιθο παρατηρείται ότι στο δεύτερο αντιστοιχούν μικρότερες τιμές εκχυλιζόμενου καλίου.

Τα αποτελέσματα του περιεχόμενου βιοδιαθέσιμου καλίου στα δείγματα έδειξαν ότι με την προσθήκη ζεόλιθου επιτυγχάνεται η αύξησή του σε υψηλές τιμές του pH καθώς το δείγμα SCZ δίνει τιμές βιοδιαθέσιμου καλίου μεγαλύτερες από το δείγμα SC. Το παραπάνω γεγονός οφείλεται στο ότι σε αλκαλικό pH οι επιφάνειες προσρόφησης καλίου στο ζεόλιθο φορτίζονται περισσότερο αρνητικά και επιπλέον κάλιο συγκρατείται. Επίσης, το δείγμα του ZC δίνει τις υψηλότερες τιμές βιοδιαθέσιμου καλίου σε σχέση με το δείγμα C και με τα υπόλοιπα δείγματα.

B. ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΤΗΛΩΝ

Οι δοκιμές στηλών έδειξαν ότι οι Στήλες 2 και 3 που περιείχαν ζεόλιθο είχαν χαμηλότερη συνολική τιμή εκπλυνόμενου καλίου από την Στήλη 1 που περιείχε εδαφικό δείγμα και κόμποστ χωρίς ζεόλιθο. Επομένως, η προσθήκη ζεόλιθου μείωσε την έκπλυση καλίου που ήταν και το επιθυμητό. Συγκεκριμένα, η Στήλη 2 με τον διάσπαρτο ζεόλιθο είχε λιγότερη κατά 83% έκπλυση καλίου σε σχέση με την Στήλη 1 ενώ η Στήλη 3 που περιείχε ζεόλιθο με τη μορφή ράβδου είχε λιγότερη κατά 42% έκπλυση καλίου από την Στήλη 1.

Τα αποτελέσματα νιτρικών για τα δείγματα των Στηλών 1 και 2 δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές στην τιμή των συνολικών εκπλυνόμενων νιτρικών. Η Στήλη 3 έχει περίπου 20% χαμηλότερες τιμές από τις άλλες δύο.

Τα αποτελέσματα φωσφορικών έδειξαν ότι και πάλι δεν υπάρχει διαφορά στις τιμές συνολικών εκπλυνόμενων φωσφορικών για τις δύο πρώτες Στήλες ενώ η Στήλη 3 έχει περίπου 45% χαμηλότερες τιμές από τις άλλες δύο.

Η διαφορά των νιτρικών και φωσφορικών στην Στήλη 3 οφείλεται στη διαφορετική διάταξη ανάμειξης του ζεόλιθου με το έδαφος και το κόμποστ. Πιθανόν ο τρόπος ροής του εδαφικού διαλύματος να οδηγεί σε ελάττωση του χρόνου αντίδρασης με το ζεόλιθο, γεγονός που επιδρά στην ελάττωση θρεπτικών όπως τα νιτρικά και φωσφορικά ιόντα που εκχυλίζονται.

Γ. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Οι τιμές του ρυθμού εκχύλισης (kr) για τα δείγματα SC και SCZ δεν διαφοροποιούνται σημαντικά με τη χρήση του ζεόλιθου (SCZ). Επίσης η μέγιστη τιμή εκχύλισης καλίου ήταν ελαφρώς μικρότερη για το δείγμα που περιείχε ζεόλιθο (SCZ). Συγκρίνοντας τα δείγματα SC και C όπου το πρώτο έχει χαμηλότερο ρυθμό εκχύλισης από το δεύτερο, γεγονός που οφείλεται στην αλληλεπίδραση του καλίου με συστατικά του εδάφους. Όσο αφορά το δείγμα C η μείωση του ποσοστού του εκχυλιζόμενου καλίου μεταξύ τρίτης και ένατης μέρας έχει παρατηρηθεί και από τους Nishanth and Biswas (2008) αλλά την όγδοη μέρα σε κινητικό πείραμα 36 ημερών. Οι Nishanth and Biswas (2008) δεν απέδωσαν το φαινόμενο της μείωσης του εκχυλιζόμενου καλίου σε κάποιον μηχανισμό, παρόλα αυτά εμείς πιστεύουμε ότι το κάλιο και τα ανιόντα όπως τα σουλφίδια ίσως να δημιουργούν συνθήκες υπερκορεσμού και καθίζηση του καλίου.

Το συνολικό βιοδιαθέσιμο κάλιο που μετρήθηκε στο κινητικό πείραμα έδειξε ότι παρόλο που ο ζεόλιθος εμπεριέχει κάλιο δεν παρουσιάζει πρόβλημα στο να απορροφήσει επιπλέον κάλιο από το κόμποστ.

Στο πείραμα μελέτης της επίδρασης του pH παρατηρείται ότι για το δείγμα SCZ οι τιμές του εκπλυνόμενου καλίου μειώνονται με την αύξηση του pH που σημαίνει ότι περισσότερο κάλιο συγκρατείται στο ζεόλιθο. Η προσθήκη ζεόλιθου προσφέρει επιπλέον ελεύθερες επιφάνειες προσρόφησης καλίου οι οποίες γίνονται ιδιαίτερα «ενεργές» σε αλκαλικό περιβάλλον.

Τα αποτελέσματα προσδιορισμού του εκχυλιζόμενου καλίου σε στήλες σε προσομοίωση ενός έτους βροχοπτώσεων συμβαδίζουν με αυτά των πειραμάτων ενός σταδίου. Τα αποτελέσματα αυτά έδειξαν ότι η προσθήκη ζεόλιθου οδήγησε στη θεαματική μείωση της έκπλυσης του καλίου. Στην περίπτωση της προσθήκης του διάσπαρτου ζεόλιθου (Στήλη 2) παρατηρήθηκε μεγαλύτερη συγκράτηση καλίου από την περίπτωση προσθήκης ζεόλιθου με τη μορφή ράβδου (Στήλη 3). Αυτό προφανώς συνδέεται με το ότι στην περίπτωση της προσθήκης ζεόλιθου με τη μορφή ράβδου ο τρόπος ροής του εδαφικού διαλύματος οδηγεί σε ελάττωση του χρόνου αντίδρασης με το ζεόλιθο. Το πλεονέκτημα στην προσθήκη ζεόλιθου με τη μορφή ράβδου είναι στο ότι ο ζεόλιθος μετά την χρήση του μπορεί να ανακτηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί. Μελλοντικές εργασίες θα πρέπει να περιλαμβάνουν τη βελτίωση της μεθόδου εφαρμογής του ζεόλιθου με τη μορφή ράβδου (stick).

Η χρήση ζεόλιθου στην περίπτωση αμμωδών εδαφών στα οποία έχουν προστεθεί ποσότητες κόμποστ, επιφέρει ελάττωση της ποσότητας καλίου που εκχυλίζεται και την αύξηση της βιοδιαθεσιμότητας του. Η χρήση ζεόλιθου ως εδαφο-βελτιωτικό εμφανίζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε περιπτώσεις εδαφών όπου οι ανταλλάξιμες θέσεις για θρεπτικά συστατικά στο έδαφος είναι μειωμένες.

Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα διπλωματική εργασία είναι τα ακόλουθα:

- 1) Η κινητική της αντίδρασης δεν άλλαξε πολύ ($k_f=0,2338$ για το δείγμα SC χωρίς ζεόλιθο και $k_f=0,2011$ για το δείγμα SCZ μετά την προσθήκη ζεόλιθου) με τη προσθήκη 30% ζεόλιθου.
- 2) Το βιοδιαθέσιμο κάλιο αυξήθηκε έως 18 φορές μετά τη προσθήκη ζεόλιθου.
- 3) Το κάλιο αυτό (βιοδιαθέσιμο) είτε υπήρχε στο ζεόλιθο "φυσικά" είτε προσροφήθηκε από το ζεόλιθο καθώς ελευθερώθηκε από το κόμποστ στο εδαφικό διάλυμα.
- 4) Η δράση του ζεόλιθου στην προσρόφηση του καλίου ευνοείται σε αλκαλικό pH. Για το δείγμα SC που δεν περιέχει ζεόλιθο παρατηρείται ότι για pH 4 έως και 9 η τιμή συγκέντρωσης εκχυλιζόμενου καλίου είναι σταθερή και ίση περίπου με $0,10 \text{ cmole/L}$, ενώ με την προσθήκη ζεόλιθου (δείγμα SCZ) παρατηρείται ότι για pH 4 η τιμή αντιστοιχεί σε $6,7 \cdot 10^{-2} \text{ cmole/L}$ ενώ για pH 9 σε $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ cmole/L}$.
- 5) Οι στήλες, που ανταποκρίνονται πιο πολύ στις περιβαλλοντικές συνθήκες, δείχνουν μεγάλη μείωση του εκχυλιζόμενου καλίου. Συγκεκριμένα, με την προσθήκη διάσπαρτου ζεόλιθου επιτυγχάνεται λιγότερη κατά 83% έκπλυση καλίου, ενώ με την προσθήκη ζεόλιθου με τη μορφή ράβδου επιτυγχάνεται λιγότερη κατά 42% έκπλυση καλίου από ότι στην περίπτωση της στήλης που δεν περιείχε ζεόλιθο.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Achiba W.B., Gabteni N., Lakhdar A., Laing G.D., Verloo M., Jedidi N., Gallali T. (2009) Effects of 5-year application of municipal solid waste compost on the distribution and mobility of heavy metals in a Tunisian calcareous soil, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 130, 156–163
- Αλεξιάδη Κ. (1967) Φυσική και χημική ανάλυσις του εδάφους, Σημειώσεις του εργαστηρίου, Γεωπονικής και Δασολογικής Σχολής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο
- Αργυράκη Α. (2007) Αναλυτική Γεωχημεία, σημειώσεις του μαθήματος, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
- Arthur E., Cornelis W.M., Vermang J., Rucker E.D. (2011) Effect of compost on erodibility of loamy sand under simulated rainfall, *Catena*, 85, 67–72
- Βαλαβανίδης Α. (2006) Φασματοσκοπία οργανικών ενώσεων, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών
- Courtney R.G., Mullen G.J. (2008) Soil quality and barley growth as influenced by the land application of two compost types, *Bioresource Technology*, 99, 2913–2918.
- Doula M., Elaiopoulos K., Kavvadias V., Mavraganis V. (2012) Use of clinoptilolite to improve and protect soil quality from the disposal of olive oil mills wastes, *Journal of Hazardous Materials* 207–208, 103–110

- Filippidis A. (2010b) Environmental, industrial and agricultural applications of Hellenic Natural Zeolite., Hellenic Journal of Geosciences, 45, 91-100
- Filippidis A., Kantiranis N. (2007) Experimental neutralization of lake and stream waters from N. Greece using domestic HEU-type rich natural zeolitic material., Desalination, 213, 47-55.
- Filippidis A., Kantiranis N., Stamatakis M., Drakoulis A. & Tzamos E. (2007) The cation exchange capacity of the Greek zeolitic rocks, Bulletin of the Geological Society of Greece, 40, 723-735.
- Filippidis A., Moustaka-Gouni M., Papastergios G., Katsiapi M., Kantiranis N., Karamitsou V., Vogiatzis D. & Filippidis S. (2010b) Cyanobacteria removal by Hellenic Natural Zeolite, Third International Conference, Small and Decentralized Water & Wastewater Treatment Plants, Skiathos, 383-387.
- Herrera F., Castillo J.E., Chica A.F., López Bellido L. (2008) Use of municipal solid waste compost (MSWC) as a growing medium in the nursery production of tomato plants, Bioresource Technology, 99, 287-296
- Θεοδωρίκας Σ. (2002) Ορυκτολογία – Πετρολογία, Εκδόσεις Χρυσούλα Σαούλη Ο.Ε. Γραφικές Τέχνες «Μελίσσα», Θεσσαλονίκη
- Inglezakis V., Zorpas A., Loizidou M., Grigoropoulou H. (2003) Simultaneous removal of metals Cu^{2+} , Fe^{3+} and Cr^{3+} with anions SO_4^{2-} and HPO_4^{2-} using clinoptilolite, Microporous and Mesoporous Materials, 61, 167–171

- Κασώλη – Φουρναράκη Α., Καψάλη Β. (2005) Σχηματισμός Ζεόλιθων και γυαλικά περιβάλλοντα, Τμήμα Γεολογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο
- Κωστάκης Γ. (2005) Γενική Ορυκτολογία, Διδακτικές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Λαζαρίδη Κ., Κουλουμπής Π., Σκουλάξινου Σ., Κανακόπουλος Δ., Λώλος Γ. (2002) Προδιαγραφές ποιότητας και διάθεση κόμποστ: η ελληνική και διεθνής εμπειρία, 1ο Διεθνές Συνέδριο για την διαχείριση Στερεών Αποβλήτων της ΕΕΔΣΑ με θέμα "Διαχείριση Στερεών Αποβλήτων για μια Βιώσιμη Ανάπτυξη στον 21ο αιώνα", σελ.4
- Lakhdara A., Rabhi M., Ghnaya T., Montemurro F., Jedidi N., Abdelly C. (2009) Effectiveness of compost use in salt-affected soil, Journal of Hazardous Materials, 171, 29–37
- Μάλλιου Ε. (1994) Απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα με τη χρήση ελληνικών φυσικών ζεόλιθων, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- Μανιός Β., Μανιαδάκης Κ., (2001) Προδιαγραφές ποιότητας κομπόστ. «Ολοκληρωμένη διαχείριση οργανικών αποβλήτων και υπολειμμάτων». Πρακτικά διημερίδας, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, Αθήνα.
- Μιχαϊλίδης Α., Πόκκια Α. (2007) Αγρονομική εκτίμηση της επίδρασης ζεόλιθου στο εδαφικό υπόστρωμα ανάπτυξης κηπευτικών σε θερμοκηπιακές συνθήκες, Τελική έκθεση, Τμήμα Τεχνολογίας Γεωπονίας, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης

- Μωραΐτης Δ. (2006) Θερμοδυναμική μελέτη της ιοντοανταλλαγής $K^+ \rightarrow Na^+$, $Cs^+ \rightarrow Na^+$, $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^+$, $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^+$, $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^+$, σε κλινοπτιλόλιθο και κλिनoπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία ηλεκτρονίων και ακτινοβολία Γάμα, Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης
- Malekian R., Abedi-Koupai J., Eslamian S.S. (2011) Influences of clinoptilolite and surfactant-modified clinoptilolite zeolite on nitrate leaching and plant growth, *Journal of Hazardous Materials*, 185, 970–976
- Mbarki S., Labidi N., Mahmoudi H., Jedidi N., Abdelly C. (2008) Contrasting effects of municipal compost on alfalfa growth in clay and in sandy soils: N, P, K, content and heavy metal toxicity, *Bioresource Technology*, 99, 6745-6750
- Nishanth, D., Biswas D.R. (2008) Kinetics of phosphorus and potassium release from rock phosphate and waste mica enriched compost and their effect on yield and nutrient uptake by wheat (*Triticum aestivum*), *Bioresource Technology*, 99, 3342–3353.
- Παπάζογλου Δ.Ι. (2011) Αναερόβια χώνευση στερεών αποβλήτων, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Γεωγραφίας, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, σελ. 54
- Πεντάρη Δ. (2012) Εργαστηριακές ασκήσεις Γεωχημείας, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων
- Pecsok, Shields, Cairns, McWilliam (1980) Σύγχρονες μέθοδοι στη χημική ανάλυση, Απόδοση στα Ελληνικά Σταύρος Βολιώτης, εκδόσεις Γ.Α. Πνευματικός, Αθήνα

- Σαριδάκης Χ. (2011) Αξιολόγηση κόμποστ αστικών στερεών αποβλήτων με χρήση ή χωρίς χρήση λίπανσης σε θερμοκηπιακή καλλιέργεια πιπεριάς και τομάτας, Πτυχιακή εργασία, Τμήμα Βιολογικών θερμοσκοπικών καλλιεργειών και ανθοκομίας, ΤΕΙ Κρήτης
- Samara C., Tsitouridou R., Balafoutis C. (1992) Chemical composition of rain in Thessaloniki, Greece, in relation to meteorological conditions, Atmospheric Environment part B, Issue 3, 26, 359-367
- Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A. (2005) Αρχές ενόργανης ανάλυσης, Μεταφραστική ομάδα: Καραγιάννης Μ. Ι., Ευσταθίου Κ. Η., Πέμπτη έκδοση, Εκδόσεις Κωσταράκης
- Stylianou M., Hadjiconstantinou M., Inglezakis V., Moustakas K., Loizidou M. (2007) Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column, Journal of Hazardous Materials, 143, 575–581
- Tchobanoglous G. (1993) Intergrated solid waste management, Theissen and Vigil, McGraw Hill International
- Φιλίππιδης Α., Τσιραμπίδης Α. (2012) Ποιοτικά χαρακτηριστικά των ελληνικών ζεόλιθων, περιβαλλοντικές, βιομηχανικές, αγροτικές και υδατικές χρήσεις του ελληνικού φυσικού ζεόλιθου : Ανασκόπηση, Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τιμητική έκδοση στη μνήμη του ομότιμου καθηγητή Σολδάτου Κ., Ειδικός τόμος 101,125-133
- Χατζηϊωάννου Θ. (2003) Χημική Ισορροπία και Ανόργανη Ποιοτική Ημιμικροανάλυση, Ιδιοτική εκδόση

- Weber J., Karczewska A., Drozd J., Licznar M., Licznar S., Jamroz E., Kocowicz A. (2007) Agricultural and ecological aspects of a sandy soil as affected by the application of municipal solid waste composts, *Soil Biology & Biochemistry*, 39, 1294–1302
- Woodbury P. (1992) Trace elements in municipal solid waste composts: a review of potential detrimental effects on plants, soil biota and water quality, *Biomass and Bioenergy*, 3, 239-259
- Willard H.H., Merritt L.L., Dean J.A., Settle F.A. (1981). Instrumental methods of analysis, Wadsworth Publishing Company, Belmont, California.
- Zorpas A., Inglezakis V., Loizidou M., Grigoropoulou H. (2002) Particle Size Effects on Uptake of Heavy Metals from Sewage Sludge Compost Using Natural Zeolite Clinoptilolite, *Journal of Colloid and Interface Science* 250, 1-4
- Zorpas A., Kapetanios E., Zorpas G., Karlis P., Vlyssides A., Haralambous I., Loizidou M. (2000) Compost produced from organic fraction of municipal solid waste, primary stabilized sewage sludge and natural zeolite, *Journal of Hazardous Materials*, B77, 149-159

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- dedisa.gr Τελευταία πρόσβαση 10/10/13
- Soil Atlas of Europe, 2013.
http://eusoils.jrc.ec.europa.eu/projects/soil_atlas/index.html Τελευταία πρόσβαση 10/10/13

Παράρτημα

Πίνακας 1 Βάρη δειγμάτων και ποσότητα οξικού αμμωνίου που προστέθηκε του κινητικού πειράματος για προσδιορισμό βιοδιαθέσιμου καλίου με οξικό αμμώνιο.

Δείγμα	Βάρος (g)	Οξικό αμμώνιο (mL)
SCZ 1hour	17,030	18
SCZ 3hours	16,139	18
SCZ 3hours B	19,617	18
SCZ 6hours	17,310	18
SCZ 9h	19,443	18
SCZ 24h	21,678	18
SCZ 24h B	18,200	18
SCZ 3days	19,260	18
SCZ 3days B	17,998	18
SCZ 9d	14,600	16
SCZ 15d	13,000	16
SCZ 15d B	16,200	16
SCZ 30d	11,500	16
C 1hour	20,960	18
C 3hours	20,067	18
C 3hours B	21,943	18
C 6 hours	21,030	18
C 9h	19,795	18
C 24h	20,884	18
C 24h B	20,390	18
C 3days	19,396	18
<u>C 3days B</u>	19,309	18
C 9d	14,300	16
C 15d	13,600	16
C 15d B	17,400	16
C 30d		
SC 1hour	19,868	18
SC 3hours	16,187	18
SC 3hours B	19,833	18
SC 6hours	17,340	18
SC 9h	18,163	18
SC 24h	22,408	18

SC 24h B	22,648	18
SC 3 days	19,820	18
SC 3 days B	15,938	18
SC 9d	16,600	16
SC 15d	18,000	16
SC 15d B	16,400	16
SC 30d	16,400	16
ZC 1h	1.39	16
ZC 3h	1.89	16
ZC 3h B	1.78	16
ZC 6h	0.46	5
ZC 9h	0.67	7
ZC 24h	1.81	16
ZC 24h B	1.54	16
ZC 3d	1.8	16
ZC 3d B	1.45	16
ZC 9d	1.15	16
ZC 15d	2	16
ZC 15d B	1.98	16
ZC 30d	1.41	16
SCZ 1h	2.50	25
SCZ 1h B	2.50	25
SC 1h	2.50	25
SC 1h B	2.50	25
C 1h	2.50	25
C 1h B	2.50	25
S 1h	2.50	25
ZC 1h	2.50	25
ZC 1h B	2.50	25

Πίνακας 2 Πρώτη ρύθμιση του pH

Δείγμα			1M HNO ₃ (μL)	0,1M HNO ₃ (μL)	1M NaOH (μL)	0,1M NaOH (μL)
C	1	pH4	1400	600		
C	2	pH4	2100	400		
C	1	pH5	700			
C	2	pH5	900			
C	1	pH7	200			
C	2	pH7	100			
C	1	pH9	200		200	200
C	2	pH9				200
ZC	1	pH4		1400		
ZC	2	pH4	100			
ZC	1	pH5		500		
ZC	2	pH5		500		
ZC	1	pH7		100		
ZC	2	pH7		100		
ZC	1	pH9				100
ZC	2	pH9				100
SC	1	pH4	200			100
SC	2	pH4	100			
SC	3	pH4	100	800		
SC	1	pH5		700		
SC	2	pH5		700		
SC	3	pH5		1000		
SC	1	pH7		200		100
SC	2	pH7		200		
SC	3	pH7	-	-	-	-
SC	1	pH9				300
SC	2	pH9				300
SC	3	pH9				200
SCZ	1	pH4	100			
SCZ	2	pH4	100			
SCZ	3	pH4	100			
SCZ	1	pH5		500		
SCZ	2	pH5		400		
SCZ	3	pH5		400		
SCZ	1	pH7		100		
SCZ	2	pH7		100		100
SCZ	3	pH7		200		
SCZ	1	pH9				200
SCZ	2	pH9		700	100	
SCZ	3	pH9				200

Πίνακας 3 Δεύτερη ρύθμιση του pH

Δείγμα			1M HNO ₃ (μL)	0,1M HNO ₃ (μL)	1M NaOH (μL)	0,1M NaOH (μL)
C	1	pH4	1500	500		
C	2	pH4	900			
C	1	pH5	1300			
C	2	pH5	900			
C	1	pH7	100			
C	2	pH7	100			
C	1	pH9				400
C	2	pH9				400
ZC	1	pH4	100	600		
ZC	2	pH4	100			
ZC	1	pH5	100			
ZC	2	pH5	100			
ZC	1	pH7		300		
ZC	2	pH7		300		
ZC	1	pH9				100
ZC	2	pH9				100
SC	1	pH4	200			
SC	2	pH4	200			
SC	3	pH4	100	900		
SC	1	pH5	100	900		
SC	2	pH5	100	300		
SC	3	pH5	100	200		
SC	1	pH7				200
SC	2	pH7		300		
SC	3	pH7		200		
SC	1	pH9				200
SC	2	pH9				200
SC	3	pH9				200
SCZ	1	pH4	100	600		
SCZ	2	pH4	100	700		
SCZ	3	pH4	100	800		
SCZ	1	pH5	100	100		
SCZ	2	pH5	100	300		
SCZ	3	pH5	100	1000		
SCZ	1	pH7		200		
SCZ	2	pH7		200		
SCZ	3	pH7		100		
SCZ	1	pH9				300
SCZ	2	pH9				100
SCZ	3	pH9				100

Πίνακας 8 Τρίτη ρύθμιση του pH

Δείγμα			1M HNO ₃ (μL)	0,1M HNO ₃ (μL)	1M NaOH (μL)	0,1M NaOH (μL)
C	1	pH4	800	600		
C	2	pH4	700			
C	1	pH5	600			
C	2	pH5	500			
C	1	pH7		400		
C	2	pH7		400		
C	1	pH9				600
C	2	pH9				600
ZC	1	pH4	100	400		
ZC	2	pH4	100	400		
ZC	1	pH5	100	100		
ZC	2	pH5	100	100		
ZC	1	pH7		300		
ZC	2	pH7		300		
ZC	1	pH9				100
ZC	2	pH9				100
SC	1	pH4	100	400		
SC	2	pH4	200			
SC	3	pH4	600		200	300
SC	1	pH5	100	400		
SC	2	pH5	200			
SC	3	pH5	200			
SC	1	pH7	-	-	-	-
SC	2	pH7		200		
SC	3	pH7		200		
SC	1	pH9				200
SC	2	pH9				100
SC	3	pH9				200
SCZ	1	pH4	100	700		
SCZ	2	pH4	100	500		
SCZ	3	pH4	100	500		
SCZ	1	pH5	100	200		
SCZ	2	pH5	100	300		
SCZ	3	pH5	100	200		
SCZ	1	pH7		200		
SCZ	2	pH7		200		
SCZ	3	pH7		200		
SCZ	1	pH9				200
SCZ	2	pH9				100
SCZ	3	pH9				100

Πίνακας 5 Τέταρτη ρύθμιση του pH

Δείγμα			1M HNO ₃ (μL)	0,1M HNO ₃ (μL)	1M NaOH (μL)	0,1M NaOH (μL)
C	1	pH4	800	100		
C	2	pH4	800			
C	1	pH5	600			
C	2	pH5	600			
C	1	pH7		600		200
C	2	pH7		500		
C	1	pH9				600
C	2	pH9				600
ZC	1	pH4	100			
ZC	2	pH4	100			
ZC	1	pH5		800		
ZC	2	pH5	100			
ZC	1	pH7		200		
ZC	2	pH7		100		
ZC	1	pH9				200
ZC	2	pH9				100
SC	1	pH4	200			
SC	2	pH4	100	500		
SC	3	pH4	100	200		
SC	1	pH5	100	200		
SC	2	pH5		1500		
SC	3	pH5	100	200		
SC	1	pH7		100		
SC	2	pH7	-	-	-	-
SC	3	pH7		100		
SC	1	pH9				200
SC	2	pH9				300
SC	3	pH9				300
SCZ	1	pH4	100	800		
SCZ	2	pH4	100	600		
SCZ	3	pH4	200			
SCZ	1	pH5		1200		
SCZ	2	pH5		1400		
SCZ	3	pH5		1400		
SCZ	1	pH7		200		
SCZ	2	pH7		200		
SCZ	3	pH7		200		
SCZ	1	pH9				200
SCZ	2	pH9				200
SCZ	3	pH9				200

Πίνακας 6 Πέμπτη ρύθμιση του pH

Δείγμα			1M HNO ₃ (μL)	0,1M HNO ₃ (μL)	1M NaOH (μL)	0,1M NaOH (μL)
C	1	pH4	200			
C	2	pH4	300	500		
C	1	pH5	300	400		
C	2	pH5	200	400		
C	1	pH7	-	-	-	-
C	2	pH7	-	-	-	-
C	1	pH9				1300
C	2	pH9			100	200
ZC	1	pH4	100			
ZC	2	pH4	100	200		
ZC	1	pH5	100			
ZC	2	pH5		800		
ZC	1	pH7		100		
ZC	2	pH7		100		
ZC	1	pH9				100
ZC	2	pH9				100
SC	1	pH4	100	400		
SC	2	pH4	100	500		
SC	3	pH4	100			
SC	1	pH5	100	200		
SC	2	pH5		1000		
SC	3	pH5	100			
SC	1	pH7		100		
SC	2	pH7		100		
SC	3	pH7	-	-	-	-
SC	1	pH9				500
SC	2	pH9				400
SC	3	pH9				600
SCZ	1	pH4	100	300		
SCZ	2	pH4	100	200		
SCZ	3	pH4	100	200		
SCZ	1	pH5	100	100		
SCZ	2	pH5	100	100		
SCZ	3	pH5	100	100		
SCZ	1	pH7	-	-	-	-
SCZ	2	pH7		100		
SCZ	3	pH7	-	-	-	-
SCZ	1	pH9				500
SCZ	2	pH9				500
SCZ	3	pH9				500

Πίνακας 9 Βάρη για προσδιορισμό του βιοδιαθέσιμου καλίου με οξικό αμμώνιο, στο πείραμα μελέτης της επίδρασης του pH στην έκπλυση καλίου. Βάρος στερεού σε g

Δείγμα			Βάρος (g)
C	1	pH4	0,9724
C	1	pH5	1,0908
C	1	pH7	0,8406
C	1	pH9	1,2912
ZC	1	pH4	1,2735
ZC	2	pH5	1,2447
ZC	2	pH7	1,4222
ZC	2	pH9	1,2307
SC	3	pH4	0,8080
SC	2	pH5	1,1141
SC	1	pH7	0,9550
SC	1	pH9	0,4977
SCZ	1	pH4	1,4235
SCZ	1	pH5	0,9240
SCZ	1	pH7	1,2377
SCZ	1	pH9	1,4919
		M.O.	1,1800

Πίνακας 8 Αποτελέσματα προσδιορισμού συγκεντρώσεων καλίου του κινητικού πειράματος με συνθετική βροχή στους διάφορους χρόνους του πειράματος.

Δείγμα	K (mg/L) αναγωγή	Δείγμα	K (mg/L) αναγωγή
SC 1hour	26	ZC 1h	3.3
SC 3hours	28	ZC 3h	8.9
SC 3hours B	33	ZC 3h B	8.1
SC 6hours	39	ZC 6h	8.1
SC 9h	30.6	ZC 9h	6.1
SC 24h	23.3	ZC 24h	10.6
SC 24h B	32.6	ZC 24h B	13
SC 3 days	26	ZC 3d	12.3
SC 3 days B	31.4	ZC 3d B	20.6
SC 9d	43.6	ZC 9d	9.4
SC 15d	51.8	ZC 15d	14.7
SC 15d B	57.1	ZC 15d B	11.2
SC 30d	47	ZC 30d	12.8
SCZ 1hour	10.8	C 1hour	520
SCZ 3hours	10.9	C 3hours	566
SCZ 3hours B	12.4	C 3hours B	534
SCZ 6hours	10.4	C 6 hours	497
SCZ 9h	11.2	C 9h	406
SCZ 24h	15	C 24h	444
SCZ 24h B	12.9	C 24h B	412
SCZ 3days	16.6	C 3days	416
<u>SCZ 3days B</u>	15	<u>C 3days B</u>	292
SCZ 9d	22.2	C 9d	611.2
SCZ 15d	24	C 15d	510
SCZ 15d B	23.1	C 15d B	462
SCZ 30d	26.3	C 30d	405.2

Πίνακας 9 Προσδιορισμός συγκεντρώσεων νιτρικών του δείγματος κόμποστ (C) του κινητικού πειράματος με συνθετική βροχή, στους διάφορους χρόνους του πειράματος, στα 210nm και στα 270nm.

Δείγμα	210 nm	270 nm
νερό	0.000	0.000
1 mg/L NO3	0.126	0.001
3mg/L NO3	0.361	0.001
5 mg/L NO3	0.600	0.003
C 1hour	133.400	12.200
C 3hours	145.400	15.000
C 3hours B	140.000	15.000
C 6 hours	141.800	15.800
νερό	0.000	0.000
0.5 mg/L NO3	0.017	-0.003
1 mg/L NO3	0.058	-0.007
3mg/L NO3	0.292	-0.007
5 mg/L NO3	0.530	-0.005
C 9h	147.200	17.400
C 24h	170.000	22.200
C 24h B	154.000	19.400
C 3days	164.200	20.600
<u>C 3days B</u>	121.600	15.800
νερό	0.000	0.000
0.5 mg/L NO3	0.007	-0.005
1 mg/L NO3	0.008	-0.011
3mg/L NO3	0.317	-0.011
5 mg/L NO3	0.546	-0.011
NEPO BPOXHΣ	0.651	0.007
C 15d	121.600	14.400
C 15d B	130.200	1.400
νερό	0.000	0.000
0.5 mg/L NO3	0.080	0.000
1 mg/L NO3	0.143	-0.001
3mg/L NO3	0.361	0.000
5 mg/L NO3	0.605	0.000
C 9d	75.100	1.300
C 30d	43.300	6.500

Πίνακας 100 Προσδιορισμός συγκεντρώσεων νιτρικών του δείγματος κόμποστ και έδαφος (SC) του κινητικού πειράματος με συνθετική βροχή στους διάφορους χρόνους του πειράματος στα 210nm και στα 270nm.

Δείγμα	210 nm	270 nm
νερό	0.000	0.000
1 mg/L NO3	0.126	0.001
3mg/L NO3	0.361	0.001
5 mg/L NO3	0.600	0.003
SC 1hour	11.200	1.200
SC 3hours	10.500	1.300
SC 3hours B	9.500	1.100
SC 6hours	9.700	1.400
νερό	0.000	0.000
0.5 mg/L NO3	0.017	-0.003
1 mg/L NO3	0.058	-0.007
3mg/L NO3	0.292	-0.007
5 mg/L NO3	0.530	-0.005
SC 9h	7.800	1.100
SC 24h	6.900	1.200
SC 24h B	7.800	1.200
SC 3 days	7.300	1.200
SC 3 days B	5.500	1.000
νερό	0.000	0.000
0.5 mg/L NO3	0.007	-0.005
1 mg/L NO3	0.008	-0.011
3mg/L NO3	0.317	-0.011
5 mg/L NO3	0.546	-0.011
NEPO BPOXHΣ	0.651	0.007
SC 15d	3.400	0.300
SC 15d B	4.000	0.200
νερό	0.000	0.000
0.5 mg/L NO3	0.080	0.000
1 mg/L NO3	0.143	-0.001
3mg/L NO3	0.361	0.000
5 mg/L NO3	0.605	0.000
SC 9d	13.500	1.100
SC 30d	11.900	1.300

Πίνακας 111 Προσδιορισμός συγκεντρώσεων νιτρικών του δείγματος κόμποστ με έδαφος και 30% ζεόλιθος (SCZ) του κινητικού πειράματος με συνθετική βροχή στους διάφορους χρόνους του πειράματος στα 210nm και στα 270nm.

Δείγμα	210 nm	270 nm
Νερό	0.000	0.000
1 mg/L NO3	0.126	0.001
3mg/L NO3	0.361	0.001
5 mg/L NO3	0.600	0.003
SCZ 1hour	112.000	12.000
SCZ 3hours	105.000	13.000
SCZ 3hours B	95.000	11.000
SCZ 6hours	97.000	14.000
Νερό	0.000	0.000
0.5 mg/L NO3	0.017	-0.003
1 mg/L NO3	0.058	-0.007
3mg/L NO3	0.292	-0.007
5 mg/L NO3	0.530	-0.005
SCZ 9h	78.000	11.000
SCZ 24h	69.000	12.000
SCZ 24h B	78.000	12.000
SCZ 3days	73.000	12.000
<u>SCZ 3days B</u>	55.000	10.000
Νερό	0.000	0.000
0.5 mg/L NO3	0.007	-0.005
1 mg/L NO3	0.008	-0.011
3mg/L NO3	0.317	-0.011
5 mg/L NO3	0.546	-0.011
NEPO BPOXHΣ	0.651	0.007
SCZ 15d	34.000	3.000
SCZ 15d B	40.000	2.000
Νερό	0.000	0.000
0.5 mg/L NO3	0.080	0.000
1 mg/L NO3	0.143	-0.001
3mg/L NO3	0.361	0.000
5 mg/L NO3	0.605	0.000
SCZ 9d	135.000	11.000
SCZ 30d	119.000	13.000

Πίνακας 12 Προσδιορισμός συγκεντρώσεων νιτρικών του δείγματος κόμποστ με ζεόλιθο (ZC) του κινητικού πειράματος με συνθετική βροχή στους διάφορους χρόνους του πειράματος στα 210nm και στα 270nm.

Δείγμα	210 nm	270 nm
νερό	0.000	0.000
0.5 mg/L NO ₃	0.080	0.000
1 mg/L NO ₃	0.143	-0.001
3mg/L NO ₃	0.361	0.000
5 mg/L NO ₃	0.605	0.000
ZC 1h	18.800	0.600
ZC 3h	13.300	0.800
ZC 3h B	10.000	0.700
ZC 6h	56.500	1.800
ZC 9h	53.400	1.700
ZC 24h	10.400	0.900
ZC 24h B	13.300	1.700
ZC 3d	12.000	1.400
ZC 3d B	12.700	2.200
ZC 9d	10.600	1.800
	0.000	0.000
νερό	0.000	0.000
0.5 mg/L NO ₃	6.000	0.100
1 mg/L NO ₃	13.600	0.200
3mg/L NO ₃	38.900	0.300
5 mg/L NO ₃	63.500	0.300
ZC 15d	10.500	2.100
ZC 15d B	9.900	1.600
ZC 30d	9.600	1.900

Πίνακας 13 Προσδιορισμός συγκεντρώσεων φωσφορικών όλων των δειγμάτων του κινητικού πειράματος με συνθετική βροχή στους διάφορους χρόνους του πειράματος στα 882nm.

Δείγμα	882nm		Δείγμα	882nm
0,5mg/L	0.630		0,5mg/L	0.048
1mg/L	0.157		1mg/L	0.083
2mg/L	0.306		2mg/L	0.181
4mg/L	0.520		4mg/L	0.381
SCZ 3H	0.006		SCZ 1H	0.010
SCZ 3HB	0.006		SCZ 6H	0.015
SC 3H	0.014		SCZ 9D	0.042
SC 3HB	0.116		SCZ 30D	0.040
C 3H	0.017		SC 1H	0.004
C 3HB	0.019		SC 6H	0.016
SCZ 9H	0.018		SC 9D	0.024
SC 9H	0.017		SC 30D	0.021
C 9H	0.012		C 1H	0.013
SCZ 24H	0.021		C 6H	0.018
SCZ 24HB	0.021		C 9D	0.022
SC 24H	0.019		C 30D	0.018
SC 24HB	0.040		ZC 1H	0.014
C 24H	0.015		ZC 3H	0.018
C 24HB	0.017		ZC 3HB	0.015
SCZ 3D	0.033		ZC 6H	0.076
SCZ 3DB	0.010		ZC 9H	0.077
SC 3D	0.021		ZC 24H	0.021
SC 3DB	0.020		ZC 24HB	0.023
C 3D	0.014		ZC 3D	0.036
C 3DB	0.011		ZC 3DB	0.041
SCZ 15D	0.028		ZC 9D	0.042
SCZ 15DB	0.032		ZC 15D	0.071
SC 15D	0.025		ZC 15DB	0.057
SC 15DB	0.027		ZC 30D	0.066
C 15D	0.093			
C 15DB	0.020			

Πίνακας 124 Προσδιορισμός συγκεντρώσεων βιοδιαθέσιμου καλίου με οξικό αμμώνιο στο κινητικό πείραμα.

Δείγμα	Βάρος (g)	Οξικό αμμώνιο (mL)	αναγωγή K (mg/L)
SCZ 1h	2.50	25	598.000
SCZ 1h B	2.50	25	603.400
SC 1h	2.50	25	165.200
SC 1h B	2.50	25	136.800
C 1h	2.50	25	1053.000
C 1h B	2.50	25	995.500
S 0-10cm 1h	2.50	25	16.100
S 10-30cm 1h	2.50	25	11.010
ZC 1h	2.50	25	1489.200
ZC 1h B	2.50	25	1579.200
C 1hour	2.0960	18	410.500
C 3hours	2.0067	18	400.150
C 3hours B	2.1943	18	439.900
C 6 hours	2.1030	18	398.100
C 9h	1.9795	18	341.550
C 24h	2.0884	18	364.400
C 24h B	2.0390	18	377.600
C 3days	1.9396	18	368.400
<u>C 3days B</u>	1.9309	18	369.050
C 9d	1.4300	16	285.400
C 15d	1.3600	16	284.600
C 15d B	1.7400	16	331.350
C 30d			
SC 1hour	1.9868	18	63.900
SC 3hours	1.6187	18	36.300
SC 3hours B	1.9833	18	51.500
SC 6hours	1.7340	18	35.400
SC 9h	1.8163	18	54.600
SC 24h	2.2408	18	61.200
SC 24h B	2.2648	18	74.000
SC 3 days	1.9820	18	50300.000
SC 3 days B	1.5938	18	42.700
SC 9d	1.6600	16	36.800
SC 15d	1.8000	16	44.300
SC 15d B	1.6400	16	28.800
SC 30d	1.6400	16	29.900

SCZ 1hour	1.7030	18	461.900
SCZ 3hours	1.6139	18	504.000
SCZ 3hours B	1.9617	18	637.500
SCZ 6hours	1.7310	18	542.900
SCZ 9h	1.9443	18	631.500
SCZ 24h	2.1678	18	647.200
SCZ 24h B	1.8200	18	634.600
SCZ 3days	1.9260	18	639.000
<u>SCZ 3days B</u>	1.7998	18	585.400
SCZ 9d	1.4600	16	544.600
SCZ 15d	1.3000	16	534.300
SCZ 15d B	1.6200	16	665.100
SCZ 30d	1.1500	16	454.300
ZC 1h	1.39	16	1572.800
ZC 3h	1.89	16	1884.000
ZC 3h B	1.78	16	1798.000
ZC 6h	0.46	5	518.000
ZC 9h	0.67	7	625.600
ZC 24h	1.81	16	1844.000
ZC 24h B	1.54	16	1714.400
ZC 3d	1.8	16	1865.600
ZC 3d B	1.45	16	1657.600
ZC 9d	1.15	16	1520.000
ZC 15d	2	16	1852.400
ZC 15d B	1.98	16	1840.400
ZC 30d	1.41	16	1620.600

Πίνακας 15 Προσδιορισμός συγκεντρώσεων καλίου στο πείραμα μελέτης της τιμής του καλίου με μεταβολή του pH

Δείγμα			αναγωγή K (mg/L)
C	1	pH4	131.200
C	1	pH5	111.500
C	1	pH7	56.340
C	1	pH9	51.350
ZC	1	pH4	21.600
ZC	1	pH5	19.200
ZC	1	pH7	2.700
ZC	2	pH9	21.400
SC	1	pH4	48.000
SC	1	pH5	32.800
SC	1	pH7	26.000
SC	1	pH9	37.800
SCZ	1	pH4	25.600
SCZ	1	pH5	14.400
SCZ	1	pH7	250.400
SCZ	1	pH9	362.800
C	2	pH4	406.800
C	2	pH5	408.800
C	2	pH7	388.500
C	2	pH9	443.800
ZC	2	pH4	34.130
ZC	2	pH5	33.640
ZC	2	pH7	28.780
ZC	1	pH9	23.420
SC	2	pH4	42.280
SC	3	pH4	45.350
SC	2	pH5	40.170
SC	3	pH5	40.120
SC	2	pH7	38.230
SC	3	pH7	37.740
SC	2	pH9	44.620
SC	3	pH9	41.120
SCZ	2	pH4	28.660
SCZ	3	pH4	27.380
SCZ	2	pH5	26.310
SCZ	3	pH5	24.320
SCZ	2	pH7	19.290
SCZ	3	pH7	19.210
SCZ	2	pH9	20.310
SCZ	3	pH9	20.560

Πίνακας 16 Προσδιορισμός συγκεντρώσεων βιοδιαθέσιμου καλίου με οξικό αμμώνιο στο πείραμα εκχύλισης καλίου με μεταβολή του pH

Δείγμα			Βάρος (g)	Οξικό αμμώνιο (ml)	αναγωγή K (mg/L)
C	1	pH4	0,9724	12	165.400
C	1	pH5	1,0908	12	179.400
C	1	pH7	0.8406	12	151.600
C	1	pH9	1.2912	12	323.300
ZC	1	pH4	1.2735	12	1834.000
ZC	2	pH5	1.2447	12	1796.000
ZC	2	pH7	1.4222	12	1878.000
ZC	2	pH9	1.2307	12	1891.000
SC	3	pH4	0.8080	12	13.900
SC	2	pH5	1.1141	12	20.500
SC	1	pH7	0.9550	12	21.900
SC	1	pH9	0.4977	12	46.700
SCZ	1	pH4	1.4235	12	498.600
SCZ	1	pH5	0.9240	12	391.200
SCZ	1	pH7	1.2377	12	479.600
SCZ	1	pH9	1.4919	12	646.700

Πίνακας 17 Προσδιορισμός συγκεντρώσεων καλίου του πειράματος εκρόφησης καλίου σε στήλες με προσομοίωση βροχής ενός έτους

Ονομα	Μέρα	Κάλιο (mg/L)	Όγκος (mL)	αναγωγή K (mg/L)
Στήλη 1	1	-	-	
Στήλη 1	2	6.860	11	686.000
Στήλη 1	3	12.600	45.5	1260.000
Στήλη 1	4	3.490	46	349.000
Στήλη 1	5	2.070	46	207.000
Στήλη 1	6	1.520	47	152.000
Στήλη 1	7	1.330	44	133.000
Στήλη 2	1	-	-	
Στήλη 2	2	3.120	14	312.000
Στήλη 2	3	1.070	46	107.000
Στήλη 2	4	0.448	44	44.800
Στήλη 2	5	0.300	45	30.000
Στήλη 2	6	0.272	47	27.200
Στήλη 2	7	0.341	48	34.100
Στήλη 3	1	-	-	
Στήλη 3	2	2.340	13	2340.000
Στήλη 3	3	3.180	41	318.000
Στήλη 3	4	0.938	47	93.800
Στήλη 3	5	0.480	50	48.000
Στήλη 3	6	0.431	48	43.100
Στήλη 3	7	1.450	47	145.000

Πίνακας 18 Προσδιορισμός συγκεντρώσεων νιτρικών του πειράματος εκρόφησης καλίου σε στήλες με προσομοίωση βροχής ενός έτους

Όνομα	Μέρα	210nm	270 nm
Νερό		0	0
0,5 mg/L		12.8	-0.3
1 mg/L		21.8	0.1
3 mg/L		42.8	-0.3
5 mg/L		66.1	-0.3
Στήλη 1	1	-	-
Στήλη 1	2	217	10
Στήλη 1	3	305	19
Στήλη 1	4	53.6	15
Στήλη 1	5	34.8	18
Στήλη 1	6	21	8.2
Στήλη 1	7	15.7	5.7
		0	0
Στήλη 2	1	-	-
Στήλη 2	2	697	19
Στήλη 2	3	149	14
Στήλη 2	4	39.3	16
Στήλη 2	5	32.6	15
Στήλη 2	6	29.7	12.5
Στήλη 2	7	23.4	9.9
		0	0
Στήλη 3	1	-	-
Στήλη 3	2	622	19
Στήλη 3	3	122	11
Στήλη 3	4	29.7	11
Στήλη 3	5	21.4	12
Στήλη 3	6	18.4	6.5
Στήλη 3	7	22.5	6.3

Πίνακας 19 Προσδιορισμός συγκεντρώσεων φωσφορικών του πειράματος εκρόφησης καλίου σε στήλες με προσομοίωση βροχής ενός έτους

Όνομα	Μέρα	882 nm
Τυφλό		0.000
0,5 mg/L		0.097
1 mg/L		0.194
2 mg/L		0.427
4 mg/L		0.593
Στήλη 1	1	-
Στήλη 1	2	0.010
Στήλη 1	3	0.024
Στήλη 1	4	0.040
Στήλη 1	5	0.053
Στήλη 1	6	0.056
Στήλη 1	7	0.061
Στήλη 2	1	-
Στήλη 2	2	0.019
Στήλη 2	3	0.009
Στήλη 2	4	0.030
Στήλη 2	5	0.046
Στήλη 2	6	0.069
Στήλη 2	7	0.090
Στήλη 3	1	-
Στήλη 3	2	0.021
Στήλη 3	3	0.016
Στήλη 3	4	0.008
Στήλη 3	5	0.029
Στήλη 3	6	0.032
Στήλη 3	7	0.035