



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
Εθνικόν και Καποδιστριακόν  
Πανεπιστήμιον Αθηνών  
— ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837 —

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
"ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ"

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

***"Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων  
μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από  
επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους"***

***"Comparative study of bioavailability of heavy metals  
in polluted soils after treatment with natural and  
synthetic zeolites"***

Σπυριδούλα Χ. Γιαννάτου  
Γεωπόνος

Επιβλέπων: Ιωάννης Μήτσης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ  
(Συνεπιβλέπων: Χαράλαμπος Βασιλάτος, ΕΔΙΠ ΕΚΠΑ)

Εξεταστική Επιτροπή:

Ιωάννης Μήτσης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ  
Μιχαήλ Σταματάκης, Καθηγητής ΕΚΠΑ  
Νικόλαος Κούκουζας, Ερευνητής Α

ΑΘΗΝΑ

Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους

**ΜΑΙΟΣ 2018**

## **ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους

**Σπυριδούλα Χ. Γιαννάτου**

**Γεωπόνος**

**A.M.: 21215**

**Επιβλέπων: Ιωάννης Μήσης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ**  
**(Συνεπιβλέπων: Χαράλαμπος Βασιλάτος, ΕΔΙΠ ΕΚΠΑ)**

**Εξεταστική Επιτροπή:**

**Ιωάννης Μήσης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ**  
**Μιχαήλ Σταματάκης, Καθηγητής ΕΚΠΑ**  
**Νικόλαος Κούκουζας, Ερευνητής Α**

Μάιος 2018

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η αξιολόγηση φυσικών και συνθετικών ζεολιθικών υλικών ως βελτιωτικά εδάφους σε ρυπασμένα εδάφη υποβαθμισμένων μεταλλευτικών περιοχών. Για τον σκοπό αυτό, έγινε δειγματοληψία ρυπασμένου εδάφους από την μεταλλευτική περιοχή του Λαυρίου. Δυο είδη ζεολιθικών τόφφων, το ένα πλούσιο σε κλινοπτιλόλιθο και το άλλο πλούσιο σε μορντενίτη, από τη Σάμο, κονιοποιήθηκαν στο εργαστήριο και χρησιμοποιήθηκαν ως χαμηλού κόστους βελτιωτικά. Επιπλέον, δείγμα ιπτάμενης τέφρας (CFA) που προέρχεται από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα του Ατμοηλεκτρικού Σταθμού ΑΗΣ Μελίτη της Φλώρινας, τροποποιήθηκε μέσω αλκαλικής υδροθερμικής επεξεργασίας (προτεινόμενη από τους Koukouzas et al. 2010 και Itskos et al. 2015) με διάλυμα NaOH 1M, σε αναλογία στερεού:υγρού 1:10, για την παραγωγή συνθετικού ζεολιθικού υλικού. Στην παραπάνω μέθοδο ζεολιθοποίησης έγιναν δυο παρεμβάσεις στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, α) η συμπλήρωση με NaOH καθ' όλη τη διάρκεια της θέρμανσης-ανάδευσης, έτσι ώστε η αναλογία NaOH/ιπτάμενης τέφρας να παραμένει σταθερή και β) η αύξηση της διάρκειας θέρμανσης-ανάδευσης από 24 ώρες στις 36 ώρες. Το συνθετικό ζεολιθικό υλικό που παράχθηκε ήταν πλούσιο σε Na-P1( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), ένας συνθετικός ζεόλιθος με υψηλή ιοντοανταλλακτική ικανότητα εξαιτίας της υποκατάστασης του Si (IV) από το Al (III) στη δομή του. Τα παραπάνω φυσικά και συνθετικά ζεολιθικά υλικά αναμίχθηκαν σε αναλογία 10:1 με κατάλληλες ποσότητες ρυπασμένου εδάφους. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν τα εξής μίγματα: i) 4Kg ρυπασμένο έδαφος + 400g συνθετικό ζεολιθικό υλικό, ii) 4Kg ρυπασμένο έδαφος + 400g φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε κλινοπτιλόλιθο, iii) 4Kg ρυπασμένο έδαφος + 400g φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε μορντενίτη, iv) 4Kg ρυπασμένο έδαφος χωρίς προσθήκη βελτιωτικού, τα οποία εμποτίστηκαν με το 40% της ικανότητας συγκράτησής τους σε νερό και αφέθηκαν να εξισορροπήσουν για 1 εβδομάδα. Μετά την εξισορρόπηση, πραγματοποιήθηκαν πειράματα καλλιέργειας του φυτού *Trifolium alexandrinum* σε γλάστρες, σε εργαστηριακή κλίμακα, χρησιμοποιώντας τα παραπάνω μίγματα εδάφους με τα φυσικά και συνθετικά ζεολιθικά υλικά. Για όλες τις εφαρμογές πραγματοποιήθηκαν 3 επαναλήψεις. Το πείραμα της καλλιέργειας είχε διάρκεια 10 εβδομάδες και έλαβε χώρα κάτω από φυσικές συνθήκες περιβάλλοντος. Οι γλάστρες ποτίζονταν 2 φορές την εβδομάδα. Παράλληλα, πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογικές αναλύσεις (XRD, SEM) στα φυσικά και συνθετικά ζεολιθικά υλικά οι οποίες απέδειξαν την υψηλή ποιότητα του συνθετικού ζεόλιθου, η οποία πιθανώς οφείλεται στις 2 τροποποιήσεις που έγιναν στη μέθοδο ζεολιθοποίησης. Επίσης, έγιναν δοκιμές εκχυλισιμότητας εδαφικών μιγμάτων σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457-2 και εκτίμηση της δυνητικής βιοδιαθεσιμότητας 6 βαρέων μετάλλων (Pb, Zn, Cu, Mn, Fe, Cd) με το εκχυλιστικό μέσο EDTA. Γενικά, τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας έδειξαν ότι το συνθετικό ζεολιθικό υλικό, συγκριτικά με τα δυο φυσικά ζεολιθικά υλικά, παρουσιάζει τα καλύτερα αποτελέσματα τόσο στην ρύθμιση του pH, στην αύξηση της CEC, όσο και στην ανάπτυξη του φυτού *Trifolium alexandrinum* αλλά και στη μείωση της δυνητικής βιοδιαθεσιμότητας και του εκπλυόμενου ποσοστού και των 6 βαρέων μετάλλων που

μελετήθηκαν. Κατά συνέπεια, το συνθετικό ζεολιθικό υλικό που παράχθηκε στα πλαίσια της παρούσας μελέτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αποκατάσταση όξινων ρυπασμένων εδαφών. Συγκεκριμένα, το pH του ρυπασμένου εδάφους αυξάνεται στο 6 από 3,8, με την προσθήκη του συνθετικού ζεολιθικού υλικού, συνεπώς τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται σε λιγότερο κινητικές μορφές ή καθιζάνουν ως αδιάλυτες φάσεις. Παράλληλα, η αύξηση της αλκαλικότητας ενισχύει την προσρόφιση των βαρέων μετάλλων στο ζεόλιθο, μέσω διαδικασιών συμπλοκοποίησης στην επιφάνεια των ζεόλιθων. Όσον αφορά την CEC, το συνθετικό ζεολιθικό υλικό αύξησε την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του εδαφικού μίγματος (33,3 meq/100g) συγκριτικά με την εφαρμογή με σκέτο ρυπασμένο έδαφος (24,6 meq/100g). Αυτό οφείλεται στην υψηλή CEC του ίδιου του συνθετικού ζεολιθικού υλικού (146,1 meq/100g), ενώ το ρυπασμένο έδαφος από το Λαύριο παρουσιάζει πολύ χαμηλή CEC (20,9 meq/100g). Επίσης, σε περίπτωση βροχόπτωσης το εκπλυόμενο ποσοστό και των 6 βαρέων μετάλλων που μελετήθηκαν θα είναι μικρότερο αν χρησιμοποιηθεί συνθετικό ζεολιθικό υλικό ως βελτιωτικό (0,001% για Pb, 0,27% για Cd, 0,32% για Zn, 0,003% για Cu, 0,16% για Mn, 0,001% για Fe), συγκριτικά με την εφαρμογή με σκέτο ρυπασμένο έδαφος (0,002% για Pb, 0,79% για Cd, 0,77% για Zn, 0,01% για Cu, 0,6% για Mn, 0,001% για Fe). Στην περίπτωση της δυνητικής βιοδιαθεσιμότητας, το συνθετικό ζεολιθικό υλικό δρα θετικά για τα 4 (Cd, Cu, Mn, Fe) από τα 6 βαρέα μέταλλα που μελετήθηκαν. Συγκεκριμένα, τα ποσοστά δυνητικής βιοδιαθεσιμότητας για την εφαρμογή του συνθετικού ζεολιθικού υλικού είναι μικρότερα (0,3% για Pb, 3,86% για Cd, 2,74% για Zn, 0,73% για Cu, 1,33% για Mn, 0,02% για Fe) από την εφαρμογή με σκέτο ρυπασμένο έδαφος (0,15% για Pb, 4,7% για Cd, 2,26% για Zn, 1,15% για Cu, 2,32% για Mn, 0,04% για Fe). Μόνο ο Pb και ο Zn παρουσίασαν αυξημένες τιμές δυνητικής βιοδιαθεσιμότητας στην εφαρμογή με το συνθετικό ζεολιθικό υλικό, συγκριτικά με το σκέτο ρυπασμένο έδαφος. Μεταξύ των δυο ζεολιθικών τόφων, ο πλούσιος σε Κλινοπτιλόλιθο ήταν πιο αποτελεσματικός στην ανάπτυξη του φυτού *Trifolium alexandrinum*, ενώ ο πλούσιος σε Μορντενίτη παρουσίασε καλύτερη ρύθμιση του pH καθώς και αύξηση της CEC. Επίσης, οι δύο ζεολιθικοί τόφοι, πλούσιος σε Κλινοπτιλόλιθο και πλούσιος σε Μορντενίτη, αποτελούνται κυρίως από τα ορυκτά κλινοπτιλόλιθο και μορντενίτη αντίστοιχα, σύμφωνα με τα ακτινοδιαγράμματα XRD και με τις εικόνες του SEM. Δεδομένου ότι το συνθετικό ζεολιθικό υλικό αποδείχθηκε το πιο αποτελεσματικό, πραγματοποιήθηκαν ακόμα δυο πειράματα καλλιέργειας του φυτού *Trifolium alexandrinum*. Τα μίγματα εδάφους που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής: v) 4Kg ρυπασμένο έδαφος + 400g ιπτάμενη τέφρα, vi) 4Kg ρυπασμένο έδαφος + 400g ιπτάμενη τέφρα + 400g συνθετικό ζεολιθικό υλικό, vii) 4Kg ρυπασμένο έδαφος + 800g συνθετικό ζεολιθικό υλικό, viii) 2Kg ρυπασμένο έδαφος + 2Kg ανθοκομικό έδαφος + 400g συνθετικό ζεολιθικό υλικό. Από τις παραπάνω εφαρμογές αποτελεσματικότερη αποδείχθηκε αυτή με την προσθήκη ανθοκομικού εδάφους στο ρυπασμένο έδαφος. Το ανθοκομικό έδαφος αραίωσε την συγκέντρωση του εδαφικού μίγματος, αύξησε το pH (7,4) και την CEC (52,17 meq/100g), οπότε έτσι βελτιώθηκαν οι εδαφικές συνθήκες, οι οποίες δικαιολογούν την μέγιστη ανάπτυξη του φυτού *Trifolium alexandrinum*. Παράλληλα, το εκπλυόμενο ποσοστό και για τα 6



Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους

βαρέα μέταλλα που μελετήθηκαν, ήταν σχεδόν μηδενικό (0,012% για Zn, 0,043% για Mn, κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας για τα Pb, Fe, Cu, Cd) στην εφαρμογή με το ανθοκομικό έδαφος. Τέλος, η δυνητική βιοδιαθεσιμότητα για τα 4 από τα 6 βαρέα μέταλλα που μελετήθηκαν ήταν η μικρότερη στην εφαρμογή με το ανθοκομικό έδαφος, συγκριτικά με όλες τις εφαρμογές που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία (3,1% για Cd, 0,5% για Cu, 0,8% για Mn, 0,01% για Fe). Όσον αφορά τον Pb καμία εφαρμογή δεν παρουσιάζει μείωση στην δυνητική βιοδιαθεσιμότητά του, ενώ για τον Zn η μόνη εφαρμογή που λειτουργεί λίγο θετικά είναι αυτή με διπλάσια ποσότητα ζεολιθοποιημένης τέφρας.

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** ζεόλιθοι, ιπτάμενη τέφρα, συνθετικός ζεόλιθος, ρυπασμένο έδαφος, βελτιωτικά εδάφους, αποκατάσταση, *Trifolium alexandrinum*, βιοδιαθεσιμότητα.

## ABSTRACT

The aim of this study is to examine the effectiveness of natural and synthetic zeolitic materials as potential soil amendments for the rehabilitation of mine degraded areas. For this purpose, polluted soil was sampled from the Lavrion mining area in Greece. Two types of natural zeolite tuffs, clinoptilolite- and mordenite-rich originating from Samos Island, Greece, were pulverized in the laboratory and used as low cost modifiers. In addition, coal fly ash (CFA) sample derived from the electrostatic precipitators of the Meliti Lignite fired Power Station (Florina, Greece), was modified by a low temperature alkaline hydrothermal treatment, to produce a synthetic zeolitic material. The alkaline hydrothermal treatment, proposed by Koukouzas et al. 2010 and Itskos et al., 2015, took place at 90-100°C, using 1M NaOH as an activation solution, in a 1L magnetic stirrer with a constant rate of raw material/ NaOH solution: 100g/L. The incubation period was set overnight (about 24 hours) and mixing took place at 150 rounds per minute (rpm). After that period, the mixture was filtered and leached with water until no NaOH was detected. Finally, the solid residue was dried in an oven at 40°C for about 3 days. In the present study, two interventions took place in the above method of zeolite synthesis: a) filling with NaOH solution throughout the heating-stirring, so that the NaOH / fly ash ratio remains constant and b) increasing the heating-stirring period from 24 hours to 36 hours. The synthetic zeolitic material produced was rich in zeolite Na-P1 ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), a synthetic zeolite with high ion exchange capacity due to the substitution of Si (IV) by Al (III) in its structure, which results in an overall negative charge, leading to applications as ion exchange or molecular sieve. This zeolite has an affinity with some metal ions, generally found in acid mine drainage effluents, and is an alternative for correcting this problem. Then, mixtures of contaminated soil with the above natural and synthetic zeolitic materials were formed at a rate of 10% by weight. In particular, the following mixtures were prepared: i) 4 Kg contaminated soil + 400 g synthetic zeolitic material, ii) 4 Kg contaminated soil + 400 g natural clinoptilolite-rich zeolitic material, iii) 4 Kg contaminated soil + 400 g natural mordenite-rich zeolitic material, iv) 4 Kg contaminated soil without added improver, moistened with 40% of their water holding capacity and allowed to equilibrate for 1 week. After the equilibration period, pots were used on a laboratory scale, filled with each equilibration mix and *Trifolium alexandrinum* seeds were planted. Control pots without any amendment, only with contaminated soil, were also set up. All treatments in the experiment were replicated 3 times. All plants potted observed to grow. The experiment lasted ten weeks under natural environmental conditions. The moisture was maintained throughout the ten weeks by irrigation twice a week. Moreover, the mineralogical composition of natural and synthetic zeolitic materials were tested and identified by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). In the evaluated XRD patterns of the materials used, it should be noted that: a) the mordenite-rich tuff contains also high amounts of opal-CT and minor amounts of potassium feldspars. b) the clinoptilolite-rich tuff is richer in zeolite content, mainly clinoptilolite, containing

only small amounts of mordenite and potassium feldspars, whereas opal-CT is not present, c) the high degree of zeolitization of the coal fly ash after the alkaline hydrothermal treatment, probably due to the two interventions made to the method of zeolite synthesis. The CFA consist mainly from quartz and feldspar, unlike in the synthetic zeolite showing Na-P1 zeolite, as the percentage of quartz and feldspar decreases. Estimation of water solubility with the European standard EN 12457-2 and potential bioavailability with the EDTA extracting agent of 6 heavy metals (Pb, Zn, Cu, Mn, Fe, Cd) was also performed in soil mixtures at the end of pot experiments. In general, the results of the present study demonstrated that the synthetic zeolitic material, compared to the two natural zeolitic materials, presents the best results not only in the regulation of pH, in the increase of CEC, in the growth of *Trifolium alexandrinum*, but also in reducing of potential bioavailability and water solubility of all 6 heavy metals studied. Consequently, the synthetic zeolitic material produced in the present study can be used for in situ de-contamination of acidic mining soils. In particular, the pH of the contaminated soil increased to 6 from 3.8, with the addition of synthetic zeolitic material, hence the heavy metals are in non-kinetic forms or precipitate as insoluble phases. At the same time, the increase of alkalinity enhances the adsorption of heavy metals to the zeolite through complexation procedures on the zeolite surface. Concerning the CEC, the synthetic zeolitic material increased the cation exchange capacity of the soil mixture (33.3 meq/100g) compared to the control treatment (24.6 meq/100g). This is due to the high CEC of the synthetic zeolitic material itself (146.1 meq/100g), while the contaminated soil from Lavrio has a very low CEC value (20.9 meq/100g). Also, in case of rainfall, the solubility of all 6 heavy metals studied will be lower if synthetic zeolitic material is used as an amendment (0.001% for Pb, 0.27% for Cd, 0.32% for Zn, 0.003% for Cu, 0.16% for Mn, 0.001% for Fe) compared with the application control (0.002% for Pb, 0.79% for Cd, 0.77% for Zn, 0.01% for Cu, 0.6% for Mn, 0.001% for Fe). In case of potential bioavailability, the synthetic zeolitic material behaves positively for 4 (Cd, Cu, Mn, Fe) of the 6 heavy metals studied. In particular, potential bioavailability percentages for the synthetic zeolite material are lower (0.3% for Pb, 3.86% for Cd, 2.74% for Zn, 0.73% for Cu, 1.33% for Mn, 0.02% for Fe) compared with the control (0.15% for Pb, 4.7% for Cd, 2.26% for Zn, 1.15% for Cu, 2.32% for Mn, 0.04% for Fe). Only Pb and Zn demonstrated increased potential bioavailability values in the synthetic zeolite material treatment, compared with control. Between the two natural zeolites tuffs, the Clinoptilolite-rich was more effective in growth of *Trifolium alexandrinum*, while the Mordenite-rich presented better pH adjustment and increase in CEC. Also, the two natural zeolite tuffs, Clinoptilolite-rich and Mordenite-rich, consist mainly of the minerals clinoptilolite and mordenite respectively, according to the XRD patterns and the SEM images. Since the synthetic zeolitic material proved to be more efficient between all the treatments, two more pot experiments with *Trifolium alexandrinum* were carried out. The soil mixtures used were the follows: v) 4 Kg contaminated soil + 400 g fly ash, vi) 4 Kg contaminated soil + 400 g fly ash + 400 g of synthetic zeolitic material, vii) 4 Kg contaminated soil + 800 g synthetic zeolitic material, viii)

2 Kg contaminated soil + 2 Kg soil free of pollutants + 400 g synthetic zeolitic material. From the above applications, more effective it was proved this with soil free of pollutants in combination with the contaminated soil. Soil free of pollutants diluted soil mixture concentration, increased pH (7.4) and CEC (52.17 meq/100g) values, thus the soil conditions were improved, which justify the maximum growth of *Trifolium alexandrinum*. At the same time, the water solubility of all 6 heavy metals studied was almost zero (0.012% for Zn, 0.043% for Mn, below the detection limit for Pb, Fe, Cu, Cd) in application with soil free of pollutants. Finally, potential bioavailability values for 4 of the 6 heavy metals studied were the lowest in application with soil free of pollutants, compared to all applications performed in the present study (3.1% for Cd, 0.5% for Cu, 0.8% for Mn, 0.01% for Fe). With respect to Pb, no application reduces its potential bioavailability, while for the Zn the only application that behaves a little positive is that with double quantity (800 g) of synthetic zeolitic material. The potential bioavailability of Pb and Zn in the amended samples was higher in comparison to the Control. However, it is widely accepted that the EDTA test overestimates the bioavailable content of pollutants. Despite the high trace element content of the contaminated soil which was evaluated in the present study, it was observed that the *Glaucium flavum*, a plant that grows in the contaminated soils of Lavrion, does not accumulate high concentrations of metals; therefore the high toxic element content of soils does not always influence the physiology of the plants. The *Trifolium alexandrinum*, compared to the *Glaucium flavum*, absorbs much more amounts of heavy metals. While the *Glaucium flavum* develops a mechanism that not only blocks the adsorption of metals but at the same time it manages to grow normally, without problems, at the low pH of the highly polluted soils, making it super strong, unlike the *Trifolium alexandrinum*.

**KEYWORDS:** zeolites, fly ash, synthetic zeolites, contaminated soil, amendments, remediation, *Trifolium alexandrinum*, bioavailability.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η ανάθεση και επίβλεψη της παρούσας εργασίας έγινε από τον Κο Ιωάννη Μήτση, Λέκτορα του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, τον οποίο ευχαριστώ θερμά για την πολύτιμη βοήθεια και την συνεχή καθοδήγηση για την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας. Ακόμη τον ευχαριστώ πολύ για τις ουσιώδεις συμβουλές και παρατηρήσεις κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων, καθώς και για τη συγγραφή και παρουσίαση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα άλλα δύο μέλη της εξεταστικής επιτροπής, Κο Μιχαήλ Σταματάκη, Καθηγητή του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, για την παραχώρηση των δειγμάτων φυσικού ζεόλιθου, καθώς και για τη συνεχή καθοδήγηση και τις ουσιώδεις συμβουλές και παρατηρήσεις του καθόλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Ακόμη, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στο τρίτο μέλος της εξεταστικής επιτροπής, Κο Νικόλαο Κούκουζα, Ερευνητή Α του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ), Ινστιτούτο Τεχνολογίας και Εφαρμογών Στερεών Κανσίμων (ΙΤΕΣΚ), για την παραχώρηση των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας, για την προτεινόμενη μέθοδο ζεολιθοποίησης, για την πραγματοποίηση κάποιων αναλύσεων στα δείγματα τις παρούσας εργασίας σε εργαστήρια του εξωτερικού, καθώς και για τις πολύτιμες υποδείξεις και επισημάνσεις του καθόλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Χαράλαμπο Βασιλάτο, του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών για την συνεχή βοήθεια, τις πολύτιμες συμβουλές και ουσιαστικές παρατηρήσεις του στο εργαστηριακό και συγγραφικό κομμάτι της παρούσας εργασίας, καθώς και την Δρ. Πηνελόπη Δεληπέτρου, του τομέα Βοτανικής του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, για την ταυτοποίηση των φυτικών δειγμάτων της παρούσας εργασίας.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου και τους φίλους μου που μου συμπαραστάθηκαν σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου και στην εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....</b>	<b>3</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>6</b>
<b>ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....</b>	<b>.....</b>
<b>91.ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	
<b>2.ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ.....</b>	<b>15</b>
<b>2.1. Γενικά για το Έδαφος.....</b>	<b>15</b>
2.1.1. Ιδιότητες του εδάφους.....	17
2.1.2. Διαδικασία Εδαφογένεσης.....	25
2.1.3. Εδαφικό Διάλυμα.....	26
<b>2.2.Βιοδιαθεσιμότητα.....</b>	<b>28</b>
2.2.1.Χημική μορφή στοιχείων (Speciation).....	29
2.2.2.Παράγοντες που επηρεάζουν την Βιοδιαθεσιμότητα.....	30
<b>2.3.Βαρέα Μέταλλα.....</b>	<b>31</b>
2.3.1.Πηγές Βαρέων Μετάλλων.....	33
2.3.2.Τοξική δράση Βαρέων Μετάλλων.....	34
2.3.3.Φυτά και Βαρέα Μέταλλα.....	35
2.3.4.Μόλυβδος (Pb).....	38
2.3.5.Κάδμιο (Cd).....	41
2.3.6.Σίδηρος (Fe).....	46
2.3.7.Μαγγάνιο (Mn).....	49
2.3.8.Ψευδάργυρος (Zn).....	52
2.3.9.Χαλκός (Cu).....	56
<b>2.4.Φυσικοί Ζεόλιθοι.....</b>	<b>59</b>
2.4.1.Εμφάνιση και Προέλευση Ζεόλιθων.....	61
2.4.2.Γένεση Ζεόλιθων.....	62
2.4.3.Δομή Ζεόλιθων.....	62
2.4.4.Χημική Σύσταση Ζεόλιθων.....	63
2.4.5.Βασικές Ιδιότητες Ζεόλιθων.....	63
2.4.6.Χρήση Ζεόλιθων.....	65
2.4.7.Κλινοπιλόλιθος.....	66
2.4.8.Μορντενίτης.....	70
<b>2.5.Ιπτάμενη Τέφρα.....</b>	<b>73</b>
2.5.1.Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά.....	77
2.5.2.Διάθεση και Αξιοποίηση.....	80
<b>2.6.Συνθετικός Ζεόλιθος.....</b>	<b>83</b>
<b>2.7.Τριφύλλι.....</b>	<b>87</b>
2.7.1.Οικονομική Σημασία.....	87
2.7.2.Καταγωγή.....	87
2.7.3.Γενική Περιγραφή Τριφυλλιών.....	87
2.7.4.Αλεξανδρινό Τριφύλλι ( <i>Trifolium alexandrinum</i> ).....	89
<b>2.8.Λαύριο-Γεωλογία-Ρύπανση.....</b>	<b>92</b>

2.8.1.Γεωλογία.....	93
2.8.2.Ρύπανση.....	96
<b>3.ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....</b>	<b>102</b>
<b>3.1.Δειγματοληψία.....</b>	<b>102</b>
<b>3.2.Επεξεργασία Δειγμάτων.....</b>	<b>104</b>
3.2.1.Κονιοποίηση Φυσικών Ζεόλιθων.....	104
3.2.2.Ομογενοποίηση Ρυπασμένων Εδαφών.....	105
3.2.3.Εξισορρόπηση Εδάφους με Ζεόλιθους.....	106
<b>3.3.Πειραματικές Διαδικασίες.....</b>	<b>106</b>
3.3.1.Παρασκευή Συνθετικού Ζεόλιθου.....	106
3.3.2.Πειράματα Καλλιέργειας Τριφυλλιού.....	108
<b>3.4.Εργαστηριακές Μέθοδοι Ανάλυσης.....</b>	<b>114</b>
3.4.1.Ηλεκτρομετρικός Προσδιορισμός pH.....	115
3.4.2.Προσδιορισμός Ικανότητας Ανταλλαγής Κατιόντων (CEC).....	116
3.4.3.Διαδικασία Έκπλυσης Εδαφών (Leaching).....	117
3.4.4.Διαλυτοποίηση Φυτικών Δειγμάτων.....	117
3.4.5.Διαλυτοποίηση Εδαφικών Δειγμάτων.....	118
3.4.6.Ορυκτολογική Ταυτοποίηση Δειγμάτων.....	118
3.4.7.Προσδιορισμός Περιεκτικότητας Βαρέων Μετάλλων.....	119
3.4.8.Φλογοφωτομετρία.....	119
3.4.9.Εκχύλιση με EDTA.....	120
3.4.10.Φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής.....	121
3.4.11.Προσδιορισμός Ανιόντων.....	121
<b>4.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>123</b>
<b>4.1.Ορυκτολογική Μελέτη.....</b>	<b>123</b>
4.1.1.Ορυκτολογικοί Προσδιορισμοί με XRD.....	123
4.1.2.Μελέτη στο SEM.....	125
<b>4.2.Χημικές Αναλύσεις.....</b>	<b>126</b>
4.2.1.Κύρια Στοιχεία.....	126
4.2.2.Ιχνοστοιχεία.....	128
4.2.3.pH.....	129
4.2.4.CEC.....	132
<b>4.3.Πειράματα Καλλιέργειας.....</b>	<b>134</b>
4.3.1.Περιεκτικότητα Βαρέων Μετάλλων στο Φυτό.....	135
4.3.2.Εκπλύσιμο Ποσοστό (με απιονισμένο νερό).....	138
4.3.3.Βιοδιαθέσιμο Ποσοστό (με EDTA).....	141
<b>4.4.<i>Glaucium flavum</i>.....</b>	<b>144</b>
<b>5.ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....</b>	<b>146</b>
<b>6.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>153</b>
<b>7.ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....</b>	<b>156</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>157</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....</b>	<b>175</b>

## 1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η επικίνδυνη ρύπανση των εδαφών από βαρέα μέταλλα αποτελεί ένα όλο και πιο επιτακτικό πρόβλημα σε όλο τον κόσμο. Συγκεκριμένα, στις περιοχές εξόρυξης μεταλλείων η τοπική ρύπανση του εδάφους κοντά στην περιοχή εξόρυξης ή απορρίψεως των αποβλήτων με επικίνδυνα βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή είναι πολύ μεγάλη (e.g. Ash et al. 1951; Chronopoulos and Chronopoulou-Sereli 1991; Kontopoulos et al. 1995; Meck et al. 2011; Alexopoulos et al. 2013). Γενικά, τα εδάφη έχουν τη φυσική ικανότητα να μετριάζουν τη βιοδιαθεσιμότητα και την κινητικότητα των μετάλλων μέσω μηχανισμών κατακρήμνισης, διεργασιών προσρόφησης ή/και οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων (e.g. Kabata-Pendias and Pendias 1984; McBride et al. 1997b; Schnoor 2003; Castaldi et al. 2005; Κοσμάς 2005; Καλλιάνου 2007; Kumpiene 2010; Μεγαδούκα 2011; Lopareva-Pohu et al. 2011; Martinez-Sanchez et al. 2011; Vasilatos et al. 2015). Ωστόσο, όταν η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων αυξάνεται σημαντικά, η ικανότητα του εδάφους να κινητοποιεί τους ρύπους περιορίζεται. Έτσι, υπάρχει πιθανός κίνδυνος ρύπανσης των γεωργικών εκτάσεων, της βλάστησης ή/και των υπόγειων υδάτων.

Ένα αξιοσημείωτο παράδειγμα τοπικής αλλά εξαιρετικά μολυσμένης περιοχής είναι η περιοχή του Λαυρίου Αττικής, όπου οι μεταλλευτικές δραστηριότητες έλαβαν χώρα από την αρχαιότητα μέχρι τον 20ο αιώνα. Εκτός από το φθορίτη που εξορυσσόταν για να χρησιμοποιηθεί ως ρευστό στη βιομηχανία τσιμέντου στη δεκαετία του '70, τα κύρια μέταλλα που εξορρύνονταν από το Λαύριο ήταν μόλυβδος, άργυρος και ψευδάργυρος. Αυτά τα μέταλλα προέρχονται από την μεταλλευτική και μεταλλουργική επεξεργασία των σουλφιδικών μεταλλευμάτων (Αγγαλένα, σφαλερίτης και αρσενοπυρίτης) της περιοχής. Αυτές οι δραστηριότητες παρήγαγαν κατά τη διάρκεια των αιώνων μια τεράστια ποσότητα απορριμμάτων που γενικά εναποτέθηκαν πάνω στην επιφάνεια του εδάφους με τη μορφή αποβλήτων, σκωριών, ενώσεων θείου κλπ., όλα πλούσια σε επικίνδυνα μέταλλα και μεταλλοειδή. Αυτά τα απορρίμματα σε συνδυασμό με τους ατμοσφαιρικούς παράγοντες (οξυγόνο του αέρα, βροχή) και με τα βακτήρια έχουν ρυπάνει το έδαφος και το νερό της περιοχής (Konofagos 1980; Stavradi et al. 1993; Stavradi 1994; Kontopoulos et al. 1995). Σήμερα, το Λαύριο αποτελεί μια κατοικημένη περιοχή που δημιουργεί σοβαρές απειλές για την υγεία λόγω της παρουσίας υψηλών συγκεντρώσεων τοξικών βαρέων μετάλλων (Pb, Zn και Cd) στο έδαφος. Αυτά τα είδη απορριμμάτων συνήθως δημιουργούν ένα δυσμενές υπόστρωμα για την ανάπτυξη των φυτών λόγω του χαμηλού τους pH, των υψηλών τους συγκεντρώσεων σε τοξικά στοιχεία και της χαμηλής περιεκτικότητάς τους σε θρεπτικά συστατικά (Ha et al. 2011). Συγκεκριμένα, η εξόρυξη, η επεξεργασία και η απόρριψη τέτοιων αποβλήτων, σε πολλές περιπτώσεις έχουν προκαλέσει σοβαρή ρύπανση από βαρέα μέταλλα (Baker et al. 1994).

Τα βαρέα μέταλλα είναι γενικά αμετάβλητα, μη αποικοδομήσιμα και ανθεκτικά στα εδάφη, σε αντίθεση με οποιαδήποτε οργανικά απόβλητα (Adriano et al. 2004; Shi et al. 2009; Sunarso και Ismajli 2009; Peng et al. 2009). Κατά συνέπεια,



είναι απαραίτητο να αναληφθεί δράση για την αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών. Για τη σταθεροποίηση των ρυπασμένων εδαφών, έχουν προταθεί και αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι, ωστόσο πολλές από αυτές τις τεχνολογίες καθαρισμού του εδάφους είναι συχνά δαπανηρές, καταναλώνουν ενέργεια και συνήθως το έδαφος δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί μετά την επεξεργασία. Επιπλέον, οι οικονομικοί περιορισμοί που σχετίζονται με την απομάκρυνση του ρυπασμένου εδάφους και την *ex-situ* επεξεργασία του, οδήγησαν σε στενότερη διερεύνηση των ενδεχόμενων τεχνικών επιτόπιας (*in-situ*) επεξεργασίας, συμπεριλαμβανομένων των διαδικασιών σταθεροποίησης/στερεοποίησης. Αυτές οι τεχνικές περιλαμβάνουν συνήθως την ανάμιξη του ρυπασμένου εδάφους ή των αποβλήτων *in situ* με τα κατάλληλα βελτιωτικά και την επεξεργασία των αντιδράσεων που θα προκύψουν (Conner 1990). Πολλές τεχνικές σταθεροποίησης, συμπεριλαμβανομένης της εφαρμογής ασβέστου, τσιμέντου, ιπτάμενης τέφρας άνθρακα, φωσφορικών αλάτων και άλλων φυσικών και συνθετικών προσθέτων, που χρησιμοποιούν διάφορους μηχανισμούς αποκατάστασης, έχουν δοκιμαστεί σε εδάφη μεταλλείων με ποικίλους βαθμούς ρύπανσης (Theodoratos et al. 2000; Stouraiti et al. 2002; Martinez-Sanchez et al. 2011).

Οι ζεολιθικοί τόφοι έχουν μελετηθεί εκτενώς για την πιθανή χρήση τους ως μέσα αποκατάστασης σε ρυπασμένα εδάφη, ως εδαφοβελτιωτικά και ως υποστρώματα στην υδροπονία (e.g. Stamatakis et al. 2001; Savvas et al. 2004; Castaldi et al. 2005; Filippidis and Kantiranis 2005; Kumpiene et al. 2008; Filippidis 2010). Οι ζεολιθικοί τόφοι είναι μια ομάδα πορώδων αργιλοπυριτικών ορυκτών με αρνητικό φορτίο, και τρισδιάστατη δομή, το αρνητικό φορτίο εξουδετερώνεται με την εισαγωγή ανταλλάξιμων κατιόντων στην κρυσταλλική τους δομή. Η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων εξαρτάται από το μικροπορώδες και τη δομή του ορυκτού κάθε συγκεκριμένου τύπου ζεολιθικού τόφου. Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι οι ζεολιθικοί τόφοι μπορεί να είναι καταλληλότεροι για αποκατάσταση ρυπασμένων από βαρέα μέταλλα εδαφών συγκριτικά με άλλα βελτιωτικά, λόγω της ιδιότητάς τους να ρυθμίζουν το pH του εδάφους και να μην εισάγουν νέους ρύπους στο έδαφος (Castaldi et al. 2005; Kumpiene et al. 2008).

Αν και τις τελευταίες δεκαετίες διάφορες εναλλακτικές πηγές ενέργειας έχουν φθάσει στο προσκήνιο, η υπερβολική χρήση του άνθρακα ως πρωταρχική πηγή ενέργειας δεν μπορεί να αντισταθμιστεί. Η απόρριψη υψηλής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας από τους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς απορροφά τεράστιες ποσότητες νερού, ενέργειας και εδαφικής έκτασης. Προκειμένου να καλυφθεί η αυξανόμενη ζήτηση ενέργειας, τα περιβαλλοντικά, οικονομικά και κοινωνικά προβλήματα που σχετίζονται με τη διάθεση της ιπτάμενης τέφρας θα συνεχίσουν να αυξάνονται. Ως εκ τούτου, η διαχείριση της ιπτάμενης τέφρας αποτελεί μείζον πρόβλημα τις μέρες μας. Η ιπτάμενη τέφρα έχει μεγάλες δυνατότητες στη γεωργία λόγω της ικανότητάς της να μεταβάλλει τις ιδιότητες του εδάφους και των επιδόσεων των καλλιεργειών. Η υψηλή συγκέντρωση στοιχείων (K, Na, Zn, Ca, Mg και Fe) στην ιπτάμενη τέφρα αυξάνει την απόδοση πολλών γεωργικών καλλιεργειών. Αλλά σε σύγκριση με άλλους τομείς, η χρήση της ιπτάμενης τέφρας στη γεωργία είναι περιορισμένη (Basu et al. 2009). Η ιδέα χρήσης της ιπτάμενης τέφρας του άνθρακα (με ευρεία έννοια, συμπεριλαμβανομένου του λιγνίτη) ως προσροφητικό υλικό χαμηλού κόστους για την

απομάκρυνση βαρέων μετάλλων (e.g. Srivastava et al. 2006; Pehlivan et al. 2006; Itskos et al. 2010; Alexopoulos et al. 2013), ραδιονουκλιδίων και οργανικών ρύπων (e.g. Janos et al. 2003; Karagozoglu et al. 2007; Sun et al. 2010) έχει μελετηθεί εκτενώς. Παρόλο που η ιπτάμενη τέφρα άνθρακα συνήθως έχει χαμηλή ικανότητα απορρόφησης, συχνά εξετάζονται φυσικές ή/και χημικές τροποποιήσεις αυτής για την ενίσχυσή της. Η ιπτάμενη τέφρα άνθρακα αποτελεί κατάλληλο υλικό για σύνθεση ζεόλιθου, όταν έχει αργιλοπυριτική σύνθεση.

Οι διεργασίες υδροθερμικής ζεολιθοποίησης χαμηλής θερμοκρασίας της ιπτάμενης τέφρας που εφαρμόζονται στην παρούσα μελέτη, βασίζονται στη χημική προσβολή των αργιλοπυριτικών φάσεων της ιπτάμενης τέφρας από αλκαλικά διαλύματα και την επακόλουθη μετατροπή τους σε ζεολιθικό υλικό (Querol et al. 2002; Mouhtaridis et al. 2003; Koukoulas et al. 2010; Itskos et al. 2015). Τα προϊόντα αυτού του μετασχηματισμού έχουν καλύτερες ιδιότητες ανταλλαγής ιόντων και μερικές φορές διαθέτουν διευρυμένη ειδική επιφάνεια (Remenarova et al. 2014; Giannatou et al. 2015).

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι να εξετάσει την αποτελεσματικότητα των φυσικών και συνθετικών ζεολιθικών υλικών ως πιθανά βελτιωτικά εδάφους για την αποκατάσταση των υποβαθμισμένων μεταλλευτικών περιοχών όπως είναι το Λαύριο. Για να εκτιμηθεί η βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στο ρυπασμένο έδαφος της περιοχής του Λαυρίου πραγματοποιήθηκαν πειράματα καλλιέργειας του φυτού *Trifolium alexandrinum*, σε εργαστηριακή κλίμακα, χρησιμοποιώντας μείγματα:

- ❖ ρυπασμένου εδάφους και φυσικού ζεολιθικού υλικού
- ❖ ρυπασμένου εδάφους και συνθετικού ζεολιθικού υλικού
- ❖ ρυπασμένου εδάφους και ιπτάμενης τέφρας.

Επίσης, εξετάστηκαν δείγματα του φυτού *Glaucium flavum*, το οποίο είναι ενδημικό φυτό της περιοχής του Λαυρίου και αναπτύσσεται φυσιολογικά στα πολύ ρυπασμένα εδάφη της περιοχής, προκειμένου να προσδιοριστεί η ικανότητα συσσώρευσης βαρέων μετάλλων και να διερευνηθεί εάν θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε διαδικασίες βιοαποκατάστασης.

Μέρος των δεδομένων της παρούσας μελέτης έχουν δημοσιευθεί σε **poster** με τίτλο *Zeolitic Materials and Bioavailability of Metals in Soils* (Giannatou S., Vasilatos Ch., Mitsis I.), στα πλαίσια του Διεθνούς Συνεδρίου Coastal Landscapes, Mining Activities and Preservation of Cultural Heritage, που διεξήχθη στις 17-20 Σεπτεμβρίου 2014, στη Μήλο. Επίσης, δεδομένα της παρούσας μελέτης έχουν χρησιμοποιηθεί και δημοσιευθεί σε **εργασία** με τίτλο *Reduction of Toxic Element Mobility in Mining Soil by Zeolitic Amendments* (Giannatou S., Vasilatos Ch., Mitsis I., Koukoulas N., Itskos G., Stamatakis G.M.), στα πρακτικά του 14<sup>ου</sup> Διεθνούς Συνεδρίου της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, που διεξήχθη στις 25-27 Μαΐου 2016, στη Θεσσαλονίκη. Τέλος, ακόμα μια **εργασία** με τίτλο *Usage of Natural and Synthetic Zeolitic Materials as Soil Amendments in Abandoned Mine Sites* (Giannatou S., Vasilatos Ch., Mitsis I., Koukoulas N.) είναι υπό δημοσίευση.

## 2. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ

### 2.1. Γενικά για το Έδαφος

Το έδαφος αποτελεί έναν πολύ σημαντικό φυσικό πόρο, από τον οποίο εξαρτάται όχι μόνο η οικονομία σε τοπική και παγκόσμια κλίμακα αλλά και η διατήρηση τουλάχιστον της χερσαίας ζώης στον πλανήτη. Το έδαφος σαν φυσικός σχηματισμός της επιφάνειας της γης που χρησιμοποιείται από τον άνθρωπο με ποικίλους τρόπους, είναι φυσικό να του έχουν αποδοθεί διάφοροι ορισμοί, ανάλογα με τις εκάστοτε χρήσεις από τον άνθρωπο (e.g. Brandy 1990; Foth 1990; Rowell 1995; Summer 2000; Κοσμάς 2005).

Ένας από τους ορισμούς είναι: Έδαφος είναι το ανώτερο τμήμα του γήινου φλοιού το οποίο αποτελείται από ανόργανα συστατικά, οργανικό υλικό, νερό και αέρα (Εικόνα 1). Τα ανόργανα συστατικά αποτελούνται κατά κύριο λόγο από οξυγόνο, πυρίτιο και αργίλιο, καθώς και από πλήθος άλλων στοιχείων σε μικρότερες ποσότητες. Το κλάσμα αυτό περιλαμβάνει τα διάφορα ορυκτολογικά συστατικά. Το οργανικό υλικό προέρχεται από τα υπολείμματα των φυτών και των οργανισμών που διαβιούν στο έδαφος και αποτελείται κυρίως από άνθρακα, οξυγόνο, υδρογόνο και άζωτο. Το νερό και ο αέρας υπάρχουν στα κενά των πόρων του εδάφους. Ο αέρας συνίσταται από οξυγόνο, άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα. Το εδαφικό νερό περιλαμβάνει διαλυμένα στοιχεία από τα ανόργανα συστατικά του εδάφους (Brandy 1990; Bigham 1996; Κοσμάς 2005).

---

**Εικόνα 1 :** Γραφική απεικόνιση των συστατικών του εδάφους.

Σήμερα είναι αποδεκτό ότι το έδαφος είναι ένας φυσικός σχηματισμός που αναπτύσσεται στην επιφάνεια της γης, από τα προϊόντα αποσάθρωσης των πετρωμάτων με την μακρόχρονη επίδραση του κλίματος και των ζώντων οργανισμών (Κοσμάς 2005). Το έδαφος είναι ένα φυσικό, ανοικτό σύστημα που δέχεται επιδράσεις από το περιβάλλον και επιδρά στο περιβάλλον. Υπάρχει, με άλλα λόγια, μια δυναμική ενεργειακή ισορροπία μεταξύ του εδάφους και του περιβάλλοντος. Λόγω αυτής της δυναμικότητάς του, το έδαφος συνεχώς μεταβάλλει τις ιδιότητες του και κατά συνέπεια τα δομικά του χαρακτηριστικά (Rowell 1995). Σύμφωνα με αυτό τον ορισμό, το έδαφος μπορεί να περιγραφεί με την ακόλουθη μαθηματική συνάρτηση:

$$s = f(p, c, o, r, t)$$

όπου: s = εδαφική ιδιότητα

p = μητρικό υλικό

c = κλίμα  
o = οργανισμοί  
r = τοπογραφία  
t = χρόνος

### Παράγοντες εδαφογένεσης

Όταν ένας από τους παράγοντες εδαφογένεσης διαφοροποιηθεί, προκύπτει διαφορετικός τύπος εδάφους. Υπάρχει πολύ μεγάλη ποικιλία για κάθε έναν από τους παράγοντες εδαφογένεσης, έτσι μπορεί να δημιουργηθεί άπειρος αριθμός διαφορετικών τύπων εδαφών (Κοσμάς 2005).

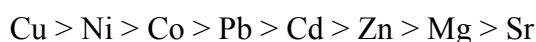
Το μητρικό υλικό προσδιορίζει σε μεγάλο βαθμό τη χημική σύσταση του εδάφους που θα προκύψει από την αποσάθρωση του. Για το κλίμα, οι μεταβολές της θερμοκρασίας και η ποσότητα των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων καθορίζουν την ένταση και το είδος της αποσάθρωσης σε κάθε περιοχή. Για τους διάφορους οργανισμούς, η παραγωγή οργανικών οξέων και συμπλόκων από την αποσύνθεση του οργανικού υλικού υποβοηθάει τη χημική αποσάθρωση των ορυκτών. Όσον αφορά την τοπογραφία, η μορφολογία του αναγλύφου επηρεάζει την ανάπτυξη των εδαφικών οριζόντων (π.χ. οι εδαφικοί ορίζοντες σε απότομες πλαγιές δεν προλαβαίνουν να αναπτυχθούν, άρα το πάχος του εδάφους θα είναι μικρό). Ο χρόνος επηρεάζει την εδαφογένεση, γιατί όσο μεγαλύτερη ηλικία έχει ένα έδαφος, τόσο περισσότερο διαφέρει η σύστασή του από τη σύσταση του μητρικού πετρώματος (Αναλογίδης 2007).

Στους 5 παραπάνω φυσικούς παράγοντες εδαφογένεσης προστίθενται σαν έκτος παράγων η ανθρωπογενής δράση, η οποία περιλαμβάνει: καλλιέργεια υποβάθμιση (degradation) και ρύπανση ή μόλυνση του εδάφους (Αναλογίδης 2007).

Το έδαφος είναι ένα σημαντικό μέρος του οικοσυστήματος μας, με αποτέλεσμα να έχει έναν πολύ βασικό ρόλο στην επιβίωση του ανθρώπου. Έτσι, αυτομάτως η διατήρηση της παραγωγικότητας του αποτελεί πρωτεύοντα στόχο. Το έδαφος λειτουργεί ως φίλτρο διάφορων στοιχείων, αποθηκεύει θρεπτικά συστατικά και αποτελεί σύστημα προστασίας από τις επιπτώσεις της ρύπανσης. Επίσης συμβάλει σε αυτές τις λειτουργίες καθώς και στην βιολογική δραστηριότητα, μόνο εφόσον διατηρεί την ικανότητά του να ανταλλάσει κατιόντα με το περιβάλλον. Το έδαφος αποτελεί την κύρια πηγή ιχνοστοιχείων στα φυτά τόσο σε θρεπτικά στοιχεία όσο και σε ρύπους, με αποτέλεσμα να είναι μια άμεση πηγή στοιχείων που περνούν και στον άνθρωπο (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007).

Τα στοιχεία που περιέχονται στα εδάφη προέρχονται συνήθως από διαφορετικές πηγές. Πιο συγκεκριμένα: α) λιθογενής προέλευση, στοιχεία δηλαδή που προέρχονται από τη λιθόσφαιρα (μητρικό υλικό), β) λιθογενείς πηγές που άλλαξαν μορφή λόγω των διεργασιών εδαφογένεσης και γ) ανθρωπογενής προέλευση, από την εναπόθεση των στοιχείων που καταλήγουν στα εδάφη ως αποτέλεσμα δραστηριοτήτων του ανθρώπου. Πρέπει να σημειωθεί πως η συμπεριφορά των στοιχείων στο έδαφος και κατά συνέπεια η βιοδιαθεσιμότητα τους εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την προέλευση τους (Kabata-Pendias and Pendias 2001).

Οι παράγοντες που ελέγχουν το πολύπλοκο σύνολο των χημικών διεργασιών διάβρωσης στα πετρώματα, από το οποίο εμπλουτίζονται σε μέταλλα τα εδάφη είναι: η οξειδωση, η αναγωγή, η υδρόλυση, η ενυδάτωση, η διάλυση και η χήλωση. Όλες αυτές οι γεωχημικές αντιδράσεις ελέγχονται από χημικές ισορροπίες του περιβάλλοντος που φαίνονται από τα διαγράμματα Eh και pH (Garrels and Christ 1965). Σε διαφορετικά κλιματικά περιβάλλοντα, η συμπεριφορά των ιχνοστοιχείων διαφέρει. Επίσης, η κινητικότητα τους ελέγχεται και από τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες των στοιχείων. Για παράδειγμα, η ηλεκτραρνητικότητα των στοιχείων είναι σημαντικός παράγοντας που καθορίζει την σειρά "προτίμησης" απορρόφησης των μετάλλων. Όσο πιο ηλεκτραρνητικό είναι το μέταλλο τόσο ισχυρότερος είναι ο ομοιοπολικός δεσμός του με τα άτομα οξυγόνου στην επιφάνεια του ορυκτού. Πιο συγκεκριμένα έχουν μελετηθεί διάφορα δυσθενή μέταλλα, στα οποία η προβλεπόμενη σειρά δημιουργίας δεσμών είναι η εξής (McBride 1994):



Οι διεργασίες εδαφογένεσης δεν μπορούν να διαχωριστούν εύκολα από τις κλιματολογικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα και στις ίδιες θέσεις. Οι κυριότερες από αυτές είναι: η οξίνιση εδαφών, αλκαλίωση, αργιλίωση, λατεριτίωση και οι υδρολογικές διαδικασίες. Όλες αυτές οι διαδικασίες, ελέγχουν την κατανομή και την συμπεριφορά των στοιχείων στα διάφορα εδαφικά προφίλ και σχετίζονται με την απορρόφηση και την ελευθέρωση τους όπως και με τον σχηματισμό διαφόρων ενώσεων (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007).

### 2.1.1. Ιδιότητες του εδάφους

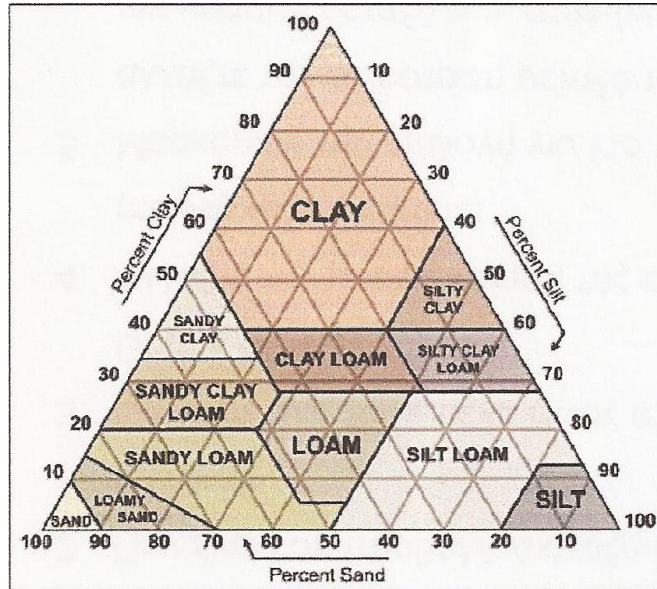
Σύμφωνα με τον Κοσμά (2005), οι εδαφικές ιδιότητες χωρίζονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες: τις **φυσικές** και τις **χημικές**. Η σημασία των εδαφικών ιδιοτήτων είναι πολύ μεγάλη, επειδή βάσει αυτών επιτυγχάνεται η κατανόηση της φύσεως και της συγκροτήσεως του εδάφους, με αποτέλεσμα τον καθορισμό εκείνων των χρήσεων γης και των πρακτικών διαχείρισης που μεγιστοποιούν το κέρδος και ελαχιστοποιούν την υποβάθμιση του εδαφικού περιβάλλοντος.

#### 2.1.1.1. Φυσικές ιδιότητες

Φυσικές ιδιότητες του εδάφους θεωρούνται οι ιδιότητες εκείνες που σχετίζονται με την φυσική κατάσταση του εδάφους. Οι σπουδαιότερες από αυτές είναι:

- Η κοκκομετρική σύσταση
- Η δομή
- Το εδαφικό πορώδες
- Το χρώμα
- Η ειδική θερμότητα

Η **κοκκομετρική σύσταση** ορίζεται ως η εκατοστιαία αναλογία της άμμου, της ιλύος και της αργίλου. Ανάλογα με το ποσοστό συμμετοχής της άμμου, της ιλύος και της αργίλου στο έδαφος (Κοσμάς 2005), τα διάφορα εδάφη διακρίνονται σε κλάσεις κοκκομετρικής σύστασης, οι οποίες φαίνονται στο τρίγωνο της Εικόνας 2.



**Εικόνα 2:** Διάγραμμα χαρακτηρισμού των κλάσεων κοκκομετρικής σύστασης των εδαφών.

Η **δομή του εδάφους** αναφέρεται στον τρόπο με τον οποίο οι μεμονωμένοι κόκκοι της άμμου, της ιλύος και της αργίλου είναι συνδεδεμένοι και τοποθετημένοι μεταξύ τους στη φυσική κατάσταση του εδάφους (Κοσμάς 2005).

Σαν πορώδες του εδάφους θεωρείται το εκατοστιαίο ποσοστό του όγκου του εδάφους σε φυσική κατάσταση που δεν καταλαμβάνεται από συμπαγή στερεά υλικά (οργανικά και ανόργανα). Το **εδαφικό πορώδες** αποτελείται από την αέρια και την υγρή φάση του εδάφους. Η σημασία του εδαφικού πορώδους είναι τεράστια επειδή μέσω αυτού μεταφέρονται τα θρεπτικά στοιχεία και το νερό, παράγοντες αναντικατάστατοι για την ύπαρξη των φυτών (Κοσμάς 2005).

Το **χρώμα των εδαφών** είναι μια από τις σπουδαιότερες ιδιότητες του και πολλές φορές δηλώνει την γονιμότητά του και την φυσική του κατάσταση. Στα εδάφη υπάρχουν όλα τα χρώματα της ίριδος. Στις περισσότερες περιπτώσεις όμως το χρώμα του εδάφους δεν είναι ένα, αλλά μείγμα πολλών χρωμάτων και κυρίως: τεφρού, κίτρινου, καστανού και ερυθρού.

Η θερμοκρασία του εδάφους είναι ένας σημαντικός παράγοντας τόσο για την εξέλιξή του, όσο και για την συμπεριφορά του σαν μέσο ανάπτυξης των φυτών. Επηρεάζει άμεσα την ανάπτυξη των φυτών, καθώς επίσης την υγρασία, τον αερισμό, τη δομή, τη μικροβιακή και ενζυμική δραστηριότητα, την αποσάθρωση των φυτικών υπολειμμάτων και τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών. Η **ειδική θερμότητα** αντιπροσωπεύει την ποσότητα ενέργειας που απαιτείται για την αύξηση

της θερμοκρασίας κατά 1°C. Μέσω της ειδικής θερμότητας μαθαίνουμε ουσιαστικά κατά πόσο ένα έδαφος ζεσταίνεται ή ψύχεται εύκολα.

### 2.1.1.2. Χημικές ιδιότητες

Οι χημικές ιδιότητες του εδάφους είναι πάρα πολύ σημαντικές, αφού επηρεάζουν τις γεωχημικές διεργασίες του εδάφους. Οι σπουδαιότερες από αυτές είναι:

- Το pH
- Η Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων (CEC)
- Το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh)
- Η οργανική ουσία

Η αντίδραση του εδάφους (όξινη, ουδέτερη ή αλκαλική) αποτελεί την κυριότερη χημική εδαφική ιδιότητα, η οποία επηρεάζει το σύνολο των φυσικοχημικών και βιολογικών χαρακτηριστικών του και εκφράζεται με το **pH**.

Το pH του εδάφους ελέγχει και καθορίζει:

- τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών στοιχείων στα φυτά
- τη μικροβιακή δραστηριότητα
- τις διεργασίες σχηματισμού και εξέλιξης των εδαφών
- τη συμπεριφορά πολλών ρυπαντών (βαρέα μέταλλα και ραδιονουκλίδια)
- το είδος της βλάστησης σε μια περιοχή
- τον τύπο και τον τρόπο εφαρμογής των λιπασμάτων (Γασπαράτος et al. 2011).

Το pH είναι ο σημαντικότερος παράγοντας που ελέγχει την χημική συμπεριφορά των ιόντων καθώς και πολλές άλλες διεργασίες στο έδαφος. Το pH του εδάφους αφορά την συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου ( $H^+$ ) στο εδαφικό διάλυμα σύμφωνα με τον τύπο  $pH = -\log(H^+)$ . Τα  $H^+$  είναι σε δυναμική ισορροπία κατά κύριο λόγο με τις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες των σωματιδίων του εδάφους που έρχονται σε επαφή. Τα θετικά φορτισμένα  $H^+$  προσελκύονται έντονα στην επιφάνεια των αρνητικών φορτίων και έχουν τη δύναμη να αντικαταστήσουν τα περισσότερα από τα υπάρχοντα μεταλλικά κατιόντα.

Με τον όρο «οξύτητα» δεν εννοούμε κατ' ανάγκη όξινο pH, αλλά τη συγκέντρωση των  $H^+$ , η οποία μπορεί να αντιστοιχεί είτε σε όξινο, είτε σε αλκαλικό pH. Ως γνωστόν στο έδαφος, όπως και στα διαλύματα ασθενών οξέων διακρίνουμε 2 μεγέθη οξύτητας:

- Ενεργό οξύτητα

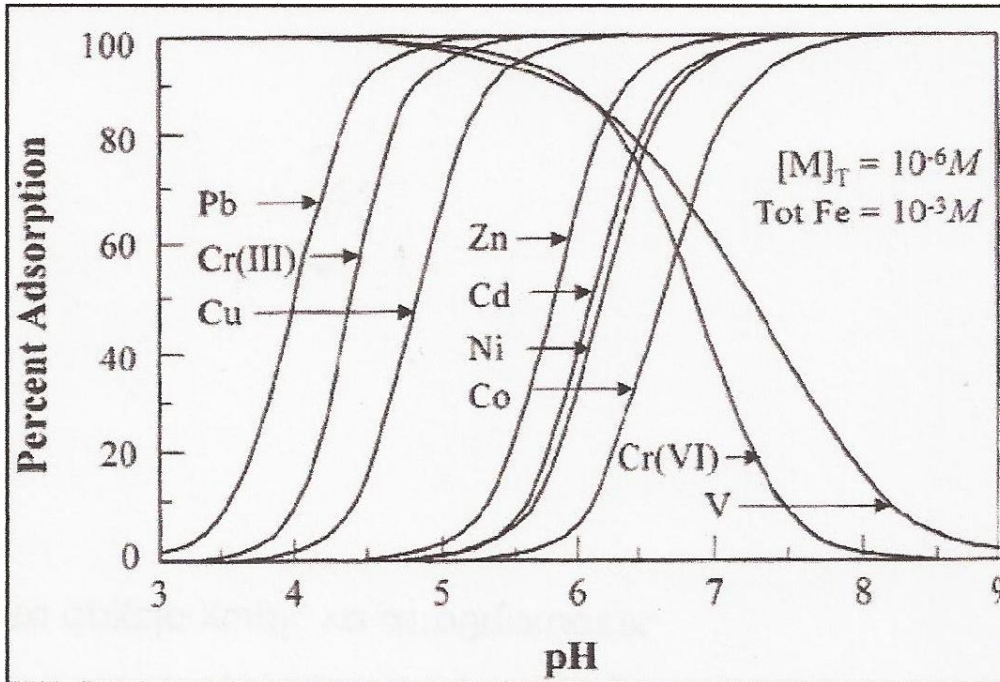
➤ Ολική ή ογκομετρούμενη οξύτητα.

Η ενεργός οξύτητα του εδάφους ταυτίζεται με το pH, ενώ η ολική οξύτητα περιλαμβάνει εκτός από τα ελεύθερα  $H^+$  και τα  $H^+$  που βρίσκονται προσροφημένα στη στερεά φάση σαν ανταλλάξιμα ιόντα, καθώς και τα  $H^+$  που παράγονται κατά την υδρόλυση του υδροξυ-αργιλίου. Στην πραγματικότητα το εδαφικό σύστημα συμπεριφέρεται σαν μίγμα ενός ασθενούς οξέος και ενός άλατος του ίδιου οξέος, γεγονός που προσδίδει στο έδαφος αξιόλογη ρυθμιστική ικανότητα, δηλαδή αντίσταση σε απότομες μεταβολές του pH (Αναλογίδης 2007).

Τα δισθενή κατιόντα έχουν μεγαλύτερη κινητικότητα, είναι περισσότερο διαθέσιμα για τα φυτά και προσροφώνται λιγότερο υπό όξινες εδαφικές συνθήκες από ότι σε ουδέτερο περιβάλλον ή σε ελαφρώς αλκαλικό pH. Επίσης, το pH του εδάφους ελέγχει σημαντικά τη διαλυτότητα της οργανικής ουσίας του εδάφους, η οποία με τη σειρά της τροποποιεί τη συμπεριφορά των στοιχείων μέσα στο εδαφικό προφίλ. Ένας επιπλέον σημαντικός ρόλος του pH του εδάφους αφορά τον έλεγχο της διαθεσιμότητας/κινητικότητας των στοιχείων. Το pH επηρεάζει την ειδική σύνθεση των στοιχείων και την διαλυτότητα των στοιχείων του εδαφικού διαλύματος. Επίσης, επιδρά στην πόλωση των φορτίων των στερεών τεμαχιδίων στα εδάφη (όπως είναι τα οξειδία του Fe που έχουν μεταβλητά φορτία), την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, τη διάλυση ορισμένων ιζημάτων (π.χ. ανθρακικό ασβέστιο) και μετάλλων και τέλος επιδρά στους μικροοργανισμούς του εδάφους και στη πανίδα (Selinus et al. 2005).

Η ικανότητα των εδαφών να κατακρατούν τα μέταλλα αυξάνεται με την αύξηση του pH. Η μέγιστη τιμή βρίσκεται κοντά στο ουδέτερο. Εκτός από την επίδραση στην προσρόφηση των κατιόντων, η οποία αυξάνεται με την αύξηση του pH (Εικόνα 3), επηρεάζει επίσης τις διαδικασίες καθίζησης-διάλυσης, τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, την κινητικότητα και την έκπλυση, τη διασπορά των κολλοειδών και την ενδεχόμενη βιοδιαθεσιμότητα των ιόντων των μετάλλων (Adriano 2001).





**Εικόνα 3:** Προσρόφηση ορισμένων ιχνοστοιχείων σε σχέση με το pH (από Evans et al. 1995).

Ένα βασικό χαρακτηριστικό της κolloειδούς φάσεως του εδαφικού συστήματος (άργιοι και οργανικά μακρομόρια) είναι η παρουσία ηλεκτρικών φορτίων, συνήθως αρνητικών. Τα φορτία αυτά επιτρέπουν τη συγκράτηση στην επιφάνεια των αρνητικά φορτισμένων τεμαχιδίων, των θετικά φορτισμένων κατιόντων, γεγονός ιδιαίτερης σημασίας για τη γονιμότητα του εδάφους. Τα ηλεκτρικά φορτία εδράζονται:

- Στην επιφάνεια των κρυσταλλικών ορυκτών της αργίλου
- Στα οργανικά κolloειδή, οφειλόμενα στη διάσταση των καρβοξυλικών ( $R-COO^-$ ) και των φαινολικών ( $R-O^-$ ) ομάδων.

Το ολικό φορτίο διακρίνεται σε 2 κλάσματα:

- Μόνιμο φορτίο, το οποίο έχει ως γενεσιουργό αίτιο το φαινόμενο της ισόμορφης υποκατάστασης
- Φορτίο εξαρτώμενο από το εδαφικό pH.

Ιοντική ανταλλαγή είναι η αμφίδρομη αντίδραση όπου κατιόντα (ή ανιόντα) ανταλλάσσονται μεταξύ της κolloειδούς και της εν διαλύσει φάσεως του εδάφους. Επίσης, όταν δυο φορτισμένες επιφάνειες βρίσκονται σε επαφή, όπως εδαφικά κolloειδή και ρίζες φυτών, ιοντική ανταλλαγή μπορεί να πραγματοποιηθεί και απ' ευθείας μεταξύ τους (ανταλλαγή εξ επαφής).

Επειδή η κolloειδής φάση του εδάφους είναι κατά κανόνα φορτισμένη αρνητικά, πολύ πιο σημαντική είναι η ανταλλαγή των κατιόντων από εκείνη των ανιόντων. Συγκεκριμένα, η συμπεριφορά των μακροθρεπτικών κατιόντων, όπως των Zn, Mn, Cu, Fe, καθώς και των υδροξυλιωμένων μορφών τους, επηρεάζεται καθοριστικά από το φαινόμενο ανταλλαγής (Αναλογίδης 2007).

Η ικανότητα ενός προσροφητικού μέσου να προσελκύει και να διατηρεί κατιόντα αναφέρεται ως **Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων (CEC)**. Αυτό συμβαίνει σε πολλά ορυκτά της αργίλου (ανάλογα με την ποσότητα και τον τύπο), στην οργανική ύλη καθώς και σε οξειδία του Fe σε υψηλότερες τιμές pH. Γενικά, όσο υψηλότερη είναι η CEC του εδάφους, τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσό των μετάλλων που μπορεί να διατηρηθεί στο έδαφος. Η CEC μπορεί να θεωρηθεί ως ένας γενικός δείκτης των συστατικών του εδάφους, που μπορεί να περιορίσει τη διαλυτότητα και την κινητικότητα των μετάλλων (Μεγαδούκα 2011).

Η **Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων** εκφράζει το φορτίο των κolloειδών του εδάφους, που εξουδετερώνεται από προσρόφιση κατιόντων, τα οποία μπορεί να ανταλλάσσονται με κατιόντα του εδαφικού διαλύματος σε ορισμένη τιμή pH.

Η CEC ενός εδάφους είναι συνάρτηση:

- a) της περιεκτικότητας του εδάφους σε άργιλο και μάλιστα είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα της αργίλου σε ορυκτά τύπου 2:1
- b) της περιεκτικότητας του εδάφους σε οργανική ουσία
- c) του pH (Γασπαράτος et al. 2011).

Υψηλό ποσοστό αργίλου σε ένα έδαφος σημαίνει υψηλό βαθμό καταμερισμού, δηλαδή μεγάλη ολική επιφάνεια των τεμαχιδίων του εδάφους. Συνεπώς, εδάφη πλούσια σε αργιλικά ορυκτά είναι σε θέση να προσροφούν περισσότερα κατιόντα και νερό από ότι εδάφη με μικρά ποσά αργίλου. Λόγω ακριβώς του ποσοστού αργίλου στα διάφορα εδάφη η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων κυμαίνεται μεταξύ ευρέων ορίων (Ασημακόπουλος et al. 2009). Ο Brady (1974) αναφέρει τιμές από 2,0 έως 57 meq / 100 γεδάφους.

Τα διάφορα ιόντα τα οποία προσροφώνται στα ορυκτά της αργίλου, αλλά και στην οργανική ουσία του εδάφους, ονομάζονται ανταλλάξιμα. Τα κυριότερα κατιόντα τα οποία απαντούν στα εδάφη ως ανταλλάξιμα είναι το ασβέστιο ( $\text{Ca}^{2+}$ ), το μαγνήσιο ( $\text{Mg}^{2+}$ ), το νάτριο ( $\text{Na}^{+}$ ), το κάλιο ( $\text{K}^{+}$ ), το υδρογόνο ( $\text{H}^{+}$ ) και το αμμώνιο ( $\text{NH}_4^{+}$ ). Τα ανταλλάξιμα κατιόντα χωρίζονται συνήθως σε βασικά και όξινα ανάλογα με το αν συνεπάγονται αύξηση ή μείωση του εδαφικού pH αντίστοιχα. Σαν βασικά θεωρούνται τα  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  και  $\text{Ca}^{2+}$ , ενώ σαν όξινα το  $\text{H}^{+}$  και το  $\text{Al}^{3+}$ .

Η CEC του εδάφους εκφράζεται σε χλιοστοϊσοδύναμα ανά 100 γεδάφους (meq / 100 g εδάφους). Τελευταία όμως εκφράζεται και σε cmol<sub>c</sub> / kg εδάφους. Σαν meq ορίζεται το 1 mg υδρογόνου ή το ποσό κάθε ιόντος που ενώνεται με αυτό ή το

αντικαθιστά (Ασημακόπουλος et al. 2009). Επειδή η CEC επηρεάζεται και από το pH του μέσου, για αυτό τον λόγο συγκρίσιμα είναι τα δεδομένα με τις ίδιες τιμές pH.

Η συμμετοχή της οργανικής ουσίας στην CEC των Ελληνικών γεωργικών εδαφών ποικίλει και είναι κατά μέσο όρο μικρότερη από 4 mol<sub>c</sub> / kgεδάφους, διότι η περιεκτικότητα των εδαφών αυτών σε οργανική ουσία είναι συνήθως μικρότερη από 2%.

Η CEC είναι μια από τις πιο σημαντικές χημικές ιδιότητες του εδάφους και βοηθά στην κατανόηση και την επίλυση προβλημάτων της εδαφολογίας, αλλά και της θρέψης των φυτών. Ο προσδιορισμός της CEC επιτρέπει τον υπολογισμό του βαθμού κορεσμού ενός εδάφους με βάσεις και εν συνεχεία τον υπολογισμό των ποσοτήτων Ca ή S που χρειάζονται για την διόρθωση της οξύτητας ή της αλκαλικότητας των εδαφών, αντίστοιχα. Με τον ίδιο τρόπο υπολογίζονται και οι ποσότητες CaSO<sub>4</sub> που απαιτούνται για την βελτίωση των αλκαλιωμένων εδαφών.

Η τιμή της CEC επηρεάζει την ρυθμιστική ικανότητα ενός εδάφους και λαμβάνεται υπόψη για το είδος, το ποσό και το χρόνο λίπανσης. Για παράδειγμα, σε εδάφη με μεγάλη CEC, τα ιόντα K<sup>+</sup> και NH<sub>4</sub><sup>+</sup> των αντίστοιχων καλιούχων και αμμωνιακών λιπασμάτων, προσροφώνται από τα κολλοειδή του εδάφους ως ανταλλάξιμα. Αντιθέτως, στα εδάφη με μικρή CEC, τα παραπάνω λιπάσματα σκορπίζονται στον αγρό την περίοδο της ταχείας ανάπτυξης των φυτών, σε μικρές ποσότητες και επανειλημμένως.

Γενικώς, η Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων θεωρείται, μια από τις βασικότερες παραμέτρους καθορισμού της γονιμότητας των εδαφών. Η ποσότητα και το είδος των ανταλλάξιμων κατιόντων που βρίσκονται προσροφημένα από τα κολλοειδή του εδάφους, επιδρούν στις φυσικές και χημικές ιδιότητες του εδάφους (Γασπαράτος et al. 2011).

Το ισοζύγιο των αναγωγικών και οξειδωτικών συνθηκών στο έδαφος είναι σημαντικό λόγω της επίδρασής του στις χημικές μορφές πολλών στοιχείων, όπως: Mn, Cr, Cu, As, Hg και του Pb. Όλα αυτά τα στοιχεία μπορεί να υπάρχουν στο έδαφος με περισσότερους από έναν βαθμούς οξείδωσης. Γενικά, οι **διεργασίες οξειδοαναγωγής** στα εδάφη προκαλούν μια αισθητή ανακατανομή των στοιχείων, εφόσον κάποια από τα ορυκτά διαλυτοποιούνται και άλλα δημιουργούν ιζήματα.

Ο καθοριστικός παράγοντας για το οξειδοαναγωγικό δυναμικό είναι η έντονη άρδευση που εμποδίζει την κυκλοφορία του οξυγόνου μέσα στο προφίλ του εδάφους και πιο συγκεκριμένα στους πόρους με τη μεγαλύτερη διάμετρο που περιέχουν αέρα.

Η οξειδοαναγωγική ισορροπία ελέγχεται από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και μπορεί να εκφραστεί είτε ως τιμή pE (αρνητικός λογάριθμος της δραστηριότητας/ συγκέντρωσης ηλεκτρονίων), είτε ως **οξειδοαναγωγικό δυναμικό, Eh**. Μεγάλες θετικές τιμές του Eh (300 έως 800 mV) δείχνουν την παρουσία οξειδωμένων μορφών (οξειδωτικές συνθήκες), ενώ χαμηλές ή αρνητικές τιμές Eh (+118 έως -414mV) συνδέονται με αναγωγικές συνθήκες (Μεγαδούκα 2011).

Σημαντικό ρόλο στο εδαφικό σύστημα των ιχνοστοιχείων παίζουν και οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Οι αντιδράσεις αυτές αυξομειώνουν, αναλόγως του επικρατούντος δυναμικού οξειδοαναγωγής, τη διαθεσιμότητα μικροθρεπτικών κατιόντων και ειδικότερα του Fe και του Mn. Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

χαρακτηρίζονται από την ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ των αντιδρώντων σωμάτων και των προϊόντων μιας αντίδρασης. Η φορά των αντιδράσεων αυτών ρυθμίζεται από το **δυναμικό οξειδοαναγωγής** του εδαφούς, Eh (Redox Potential).

Το **Eh** αποτελεί μέτρο της τάσης ενός συστήματος να οξειδώνει ή να ανάγει χημικά στοιχεία και ενώσεις. Η ανηγμένη μορφή του στοιχείου ή της ένωσης χαρακτηρίζεται από πλεόνασμα ηλεκτρονίων, ενώ η οξειδωμένη μορφή από έλλειμμα ηλεκτρονίων. Το Redox μετράται σε μονάδες ηλεκτρικού δυναμικού (volts, millivolts). Αρνητικό πρόσημο του Redox σημαίνει αναγωγή, ενώ θετικό πρόσημο οξείδωση. Όσο πιο αναγωγικό είναι ένα περιβάλλον ή σύστημα, τόσο χαμηλότερη (ή πιο αρνητική) η τιμή του Redox (Αναλογίδης 2007).

Η σημασία και ο ρόλος της **οργανικής ύλης** (χουμικές και μη χουμικές ενώσεις) στις χημικές ιδιότητες του εδαφούς αφορά:

- την προσρόφηση των κατιόντων σε αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες
- την κινητικότητα και την προστασία ορισμένων μετάλλων από τα ιόντα που προσροφώνται μέσω του σχηματισμού διαλυτών συμπλεγμάτων (π.χ. χηλικές ενώσεις), με χαμηλό μοριακό βάρος χουμικές ουσίες
- τη διατήρηση πολλών στοιχείων μεγαλύτερου μοριακού βάρους, σε στερεές χουμικές μορφές.

Η **οργανική ύλη** του εδαφούς είναι η κύρια δεξαμενή άνθρακα (C), αζώτου (N), φώσφορου (P) και θείου (S) στα εδάφη. Αυτά μπορεί σταδιακά να αποδεσμεύονται σαν εκχυλίσμα ιόντα ή σε αέρια μορφή, μέσω της δράσης των μικροοργανισμών του εδαφούς. Αρκετά στοιχεία εμφανίζουν ιδιαίτερα ισχυρές σχέσεις με την οργανική ύλη του εδαφούς, σε αυτά περιλαμβάνονται το κοβάλτιο (Co), ο χαλκός (Cu), ο υδράργυρος (Hg), το νικέλιο (Ni) και ο μόλυβδος (Pb). Άλλα μέταλλα, όπως το κάδμιο (Cd) φαίνεται να είναι κυρίως προσροφημένα στο έδαφος μέσω της ανταλλαγής κατιόντων και της ειδικής προσρόφησης, ενώ δεν συγκρατούνται σε μεγάλο βαθμό από την στερεά φάση του εδαφούς στην οργανική ύλη (Μεγαδούκα 2011).

Οι οργανικές ενώσεις που βρίσκονται στο έδαφος έχουν την ικανότητα:

- να δημιουργούν σύμπλοκες ενώσεις με τα μέταλλα, αυξάνοντας τη διαλυτότητάς τους.
- να μεταβάλλουν την κατανομή μεταξύ οξειδωμένων και ανηγμένων μορφών των μετάλλων.
- να ελαττώνουν την τοξικότητά τους και να μεταβάλλουν τη βιοδιαθεσιμότητά τους.
- να επηρεάζουν το ποσοστό προσρόφησης των βαρέων μετάλλων στα αιωρούμενα σωματίδια.
- να επηρεάζουν τη σταθερότητα των κolloειδών μεταλλικών ενώσεων (Σαμανίδου 1990).

Περίπου το 40 – 70% της οργανικής ύλης αποτελείται από χουμικά οξέα (Σαμανίδου 1990). Τα χουμικά οξέα είναι ετερογενή πολυμερή και χαρακτηρίζονται από μεγάλο εύρος μοριακού βάρους (από 700 έως >2.000.000). Κατά τον Haworth περιέχουν σύνθετο αρωματικό πυρήνα, στον οποίο πολυσακχαρίδια, πρωτεΐνες, απλές φαινόλες και μέταλλα δεσμεύονται χημικά ή φυσικά.

Με βάση το μοριακό βάρος η χουμική ύλη κατατάσσεται στις ακόλουθες κατηγορίες:

- Χουμίνες: Έχουν το μεγαλύτερο μοριακό βάρος, είναι σε μεγάλο βαθμό πολυμερισμένες και αδιάλυτες στα υδατικά διαλύματα.
- Χουμικά οξέα: Ενδιάμεσου μοριακού βάρους, ιδιαίτερα πολύπλοκες ενώσεις και ευδιάλυτες υπό ορισμένες συνθήκες.
- Φουλβικά οξέα: Λιγότερο συμπυκνωμένες χουμικές ενώσεις, παίζουν σημαντικό ρόλο στη δέσμευση μετάλλων, λόγω των πολυάριθμων λειτουργικών ομάδων που διαθέτουν. Βρίσκονται συνήθως διαλυμένα.

Οι οργανικές επιφάνειες που προσφέρονται για ρόφηση μετάλλων προέρχονται από τρεις πιθανές πηγές:

- a) από οργανισμούς, όπως βακτήρια και άλγη
- b) από αποικοδόμηση φυτικών και ζωικών οργανισμών και συμπύκνωση των χαμηλού μοριακού βάρους οργανικών ενώσεων
- c) από οργανική ύλη χαμηλού μοριακού βάρους που έχει ροφηθεί σε υποστρώματα αργιλικά ή μεταξύ οξειδίων (Σαμανίδου 1990).

### 2.1.2. Διαδικασία Εδαφογένεσης

Η εδαφογένεση είναι η διαδικασία με την οποία ένα λεπτό επιφανειακό στρώμα εδάφους αναπτύσσεται στην επιφάνεια ενός πετρώματος. Σταδιακά αυξάνει σε πάχος και υφίσταται κάθετη διαφοροποίηση στη μορφολογία του για να σχηματιστεί το προφίλ του εδάφους. Το εδαφικό προφίλ λοιπόν, αποτελείται από ξεχωριστά οριζόντια στρώματα (ορίζοντες), τα οποία διαφέρουν σε χρώμα, υφή, δομή καθώς και στη περιεχόμενη οργανική ύλη. Αυτό το προφίλ του εδάφους δίνει τα στοιχεία για την ταξινόμηση και την χαρτογράφηση των εδαφών.

Η εδαφογένεση, είναι ουσιαστικά διαδικασία χημικής αποσάθρωσης των θραυσμάτων των πετρωμάτων σε ένα περιβάλλον που είναι γενικά πλούσιο σε ατμοσφαιρικό οξυγόνο, υγρασία, διοξείδιο του άνθρακα, χουμικά υλικά και βιοχημικά προϊόντα από την διαβίωση και την αποσύνθεση της βιόσφαιρας (π.χ. βλάστηση). Αυτές οι διαδικασίες εδαφογένεσης, επηρεάζονται έντονα από κλιματικούς παράγοντες, μεταξύ των οποίων είναι η θερμοκρασία, η υγρασία και η

εξάτμιση. Επίσης επηρεάζονται από την αποστράγγιση της περιοχής, που εξαρτάται από την τοπογραφία και τη διαπερατότητα των στρωμάτων που αποσαθρώνονται (Selinus et al. 2005).

Πέραν των διεργασιών που είναι υπεύθυνες για τη χημική αποσάθρωση, στην ανάπτυξη ενός εδαφικού προφίλ συμμετέχουν και πολλές άλλες ειδικές διαδικασίες. Τυπικά στάδια κατά την πορεία της εδαφογένεσης είναι:

- Η προσθήκη οργανικών και ανόργανων υλικών στο έδαφος
- Απώλειες των εν λόγω υλικών
- Μετατοπίσεις των ανόργανων και οργανικών υλικών του εδάφους κατά βάθος και πλευρικά
- Μετατροπές οργανικών και ανόργανων υλικών του εδάφους.

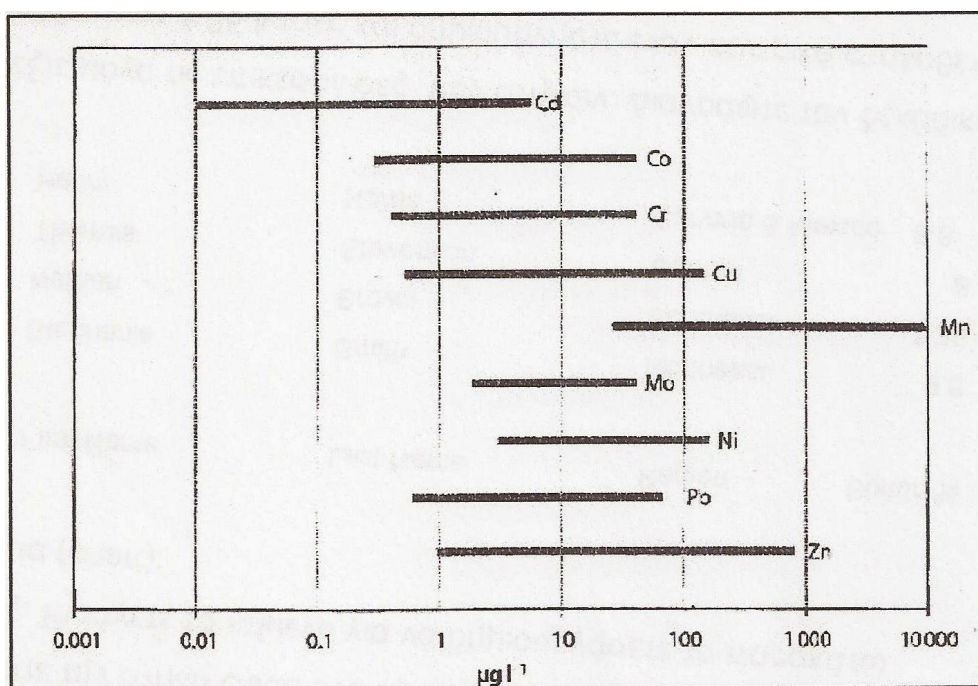
Κατά τις αρχικές φάσεις της χημικής αποσάθρωσης και των εδαφογενετικών διαδικασιών η περιεκτικότητα ιχνοστοιχείων του εδάφους αντανακλά τη σύσταση του μητρικού υλικού. Ωστόσο, με την πάροδο του χρόνου και υπό την επίδραση των εδαφογενετικών διαδικασιών, η κατάσταση του εδάφους από απόψεως ιχνοστοιχείων μεταλλάσσεται. Μετά από διαλυτοποίηση των μητρικών ορυκτών τα ιχνοστοιχεία αποσπώνται και εκλύονται στο εδαφοδιάλυμα (Αναλογίδης 2007).

### **2.1.3. Εδαφικό Διάλυμα**

Το σύνολο των ορυκτών της αργίλου σε ένα έδαφος χαρακτηρίζεται ως εδαφικό κολλοειδές, ενώ το νερό που εμπλουτισμένο με θρεπτικά κυκλοφορεί μεταξύ του εδαφικού πορώδους, καλείται εδαφικό διάλυμα (Κοσμάς 2005).

Η μεταφορά των ιχνοστοιχείων μεταξύ των φάσεων του εδάφους θα πρέπει να θεωρείται ως η κύρια διαδικασία της συμπεριφοράς και της βιοδιαθεσιμότητας τους. Η υδατική φάση του εδάφους (εδαφικό διάλυμα) αποτελείται από νερό με κολλοειδή, καθώς και διαλυμένες ουσίες από διάφορες ενώσεις, συμπεριλαμβανομένων των βιοανόργανων ενώσεων. Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στο εδαφικό διάλυμα είναι στενά συνδεδεμένες με την κινητικότητα και τη διαθεσιμότητα τους. Ωστόσο, το εδαφικό διάλυμα μεταβάλλεται διαρκώς και ταχύτατα ως προς την ποσότητα και τη χημική σύνθεση, που οφείλεται στην επαφή με την στερεά φάση αλλά και από την απορρόφηση νερού και ιόντων από τις ρίζες των φυτών (Εικόνα 5). Η χημεία του εδαφικού διαλύματος παρέχει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τις διαδικασίες του εδάφους που είναι σημαντικές τόσο στις γεωργικές όσο και στις περιβαλλοντικές επιστήμες. Οι συγκεντρώσεις ορισμένων στοιχείων που μετρήθηκαν στο εδαφικό διάλυμα με διάφορες τεχνικές σε υγιή εδάφη φαίνονται στο παρακάτω σχήμα (Εικόνα 4) (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007).

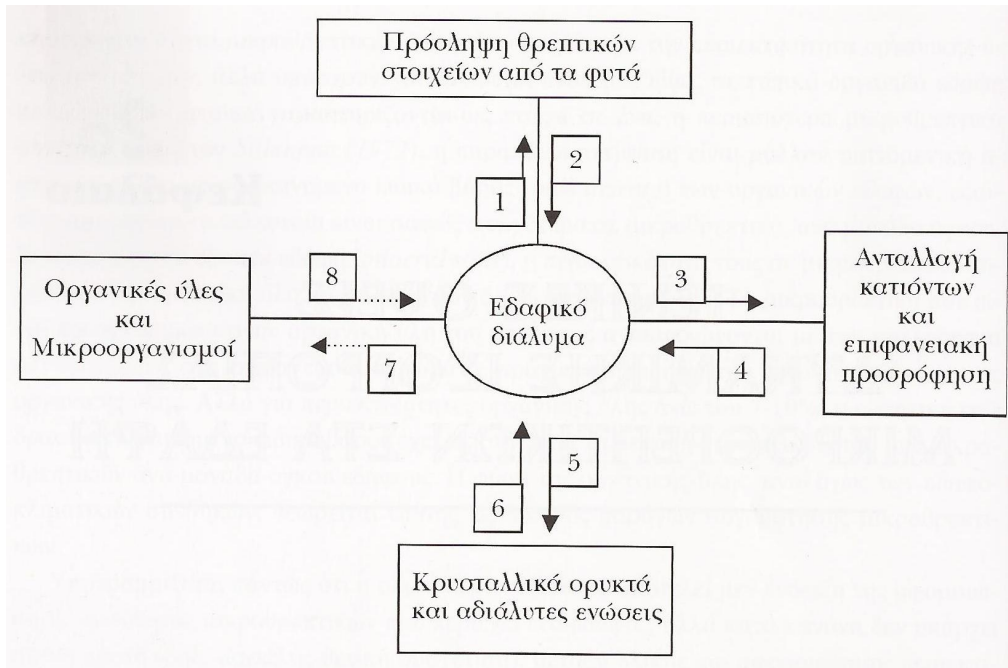
Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους



**Εικόνα 4:** Φυσιολογικές συγκεντρώσεις (σε µg / l) των βαρέων μετάλλων στο εδαφικό διάλυμα μη επιβαρυσμένων εδαφών (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007).

Σε γενικές γραμμές, οι συνολικές συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στα εδαφικά διαλύματα σε υγιή εδάφη κυμαίνονται από 1 έως 100 µg /l (ppb), ενώ σε επιβαρυσμένα εδάφη αυτές οι τιμές μπορεί να είναι πολύ υψηλότερες.





**Εικόνα 5:** Διαγραμματική αναπαράσταση της δυναμικής ισορροπίας μεταξύ μικρο θρεπτικών στοιχείων και εδαφικών συστατικών (Lindsay 1972).

## 2.2. Βιοδιαθεσιμότητα

Η θρεπτική διαθεσιμότητα ή βιοδιαθεσιμότητα ορίζεται ως το σύνολο των μορφών με τις οποίες ένα θρεπτικό ιχνοστοιχείο μπορεί να υπεισέλθει στη διαδικασία απορρόφησης από τις ρίζες των φυτών ή και από την εδαφική μικροχλωρίδα. Τη βιοδιαθεσιμότητα απαρτίζουν τα ανόργανα κλάσματα, υδατοδιαλυτό και ανταλλάξιμο, καθώς και το διαλυτό οργανομεταλλικό (χηλικό) κλάσμα των μεταλλικών ιχνοστοιχείων (Αναλογίδης 2007).

Η θρεπτική διαθεσιμότητα ή βιοδιαθεσιμότητα θα μπορούσε επί το απλούστερο να ορισθεί ως: «το σύνολο των μορφών ενός εδαφικού θρεπτικού στοιχείου που είναι προσιτές στις ρίζες των αναπτυσσόμενων φυτών μέσα σε μια καλλιεργητική περίοδο». Οι Mengel and Kirkby (1982), υποδεικνύουν ότι ο όρος διαθεσιμότητα περιλαμβάνει εκείνη τη φυσική και χημική κατάσταση (status) η οποία αλληλεπιδρά με τις ρίζες και υπεισέρχεται στη θρέψη του φυτού. Η έννοια της θρεπτικής διαθεσιμότητας δεν είναι στατική, αλλά δυναμική. Δεν περιλαμβάνει μόνο το προσιτό στις ρίζες των φυτών κλάσμα των θρεπτικών στοιχείων. Περιλαμβάνει επίσης τις διαδικασίες με τις οποίες κινητοποιείται και μεταφέρεται το εν λόγω προσιτό κλάσμα στις ρίζες των αναπτυσσόμενων φυτών (Analogides 1968).

Η συνολική ποσότητα των μετάλλων σε ένα πέτρωμα, έδαφος ή στα ιζήματα είναι μια φτωχή εκτίμηση για το τι μπορεί να γίνει γενικά βιοδιαθέσιμο, έτσι ώστε να είναι σε θέση να διαπεράσει τα κύτταρα. Ένας γενικός ορισμός της βιοδιαθεσιμότητας είναι η δυνατότητα των ζωντανών οργανισμών να λαμβάνουν χημικές ουσίες (βιολογικά διαθέσιμες) από το φαγητό ή από το αβιοτικό περιβάλλον,



σε βαθμό που να μπορούν να παρεμβαίνουν στο μεταβολισμό του οργανισμού τους (Selinus et al. 2005).

Με βάση την επικινδυνότητα, η Αμερικανική Ακαδημία Μηχανικών Περιβάλλοντος ορίζει τη διαθεσιμότητα ως το ρυθμό και την έκταση που η χημική ουσία απελευθερώνεται από το έδαφος στο περιβάλλον και τη βιοδιαθεσιμότητα ενός χημικού στοιχείου, αυτή που εισέρχεται από το περιβάλλον στον άνθρωπο με τη δερματική επαφή, την κατάποση ή την εισπνοή. Έτσι με βάση αυτό τον ορισμό, με την ευρύτερη έννοια η διαθεσιμότητα περιλαμβάνει ένα φυσικό παράγοντα (κινητικότητα, μεταφορά, διάχυση) και ένα βιολογικό παράγοντα (πρόσληψη, μεταβολισμός). Ουσιαστικά, η έννοια αυτή συνεπάγεται τη μεταφορά των χημικών ουσιών στα ύδατα ή την ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα την βιοσυσσώρευση στους οργανισμούς.

Τα ιχνοστοιχεία που είναι απαραίτητα για το μεταβολισμό, εξαρτώνται από την ρυθμιστική (φυσιολογική) συγκέντρωσή τους και αυτή με την σειρά της εξαρτάται από έναν αριθμό παραγόντων. Μερικοί από αυτούς είναι το είδος και η φύση των μετάλλων, η ευαισθησία ή ανοχή του οργανισμού και οι ιδιότητες των εδαφών (τύπος εδάφους, χημικές ιδιότητες αλλά και η ικανότητα εξουδετέρωσης).

Έτσι, για να εκτιμηθεί καλύτερα η βιοδιαθεσιμότητα στα φυτά και η διαθέσιμη ποσότητα ενός στοιχείου στο έδαφος, τα ύδατα και όλους τους ζωντανούς οργανισμούς έχει αναπτυχθεί μια ευρεία ποικιλία πρωτοκόλλων. Δηλαδή, αντιδράσεις με συγκεκριμένες ενώσεις (χηλικές ή όχι) με τις οποίες δεσμεύονται και απομακρύνονται με εκχυλίσεις ορισμένα μέταλλα (Adriano 2001). Πρέπει να σημειωθεί όμως, πως σημαντικές διαφωνίες έχουν αναπτυχθεί για τις μεθόδους επιλεκτικής εξαγωγής του προσδιορισμού των ποσοτήτων των στοιχείων που σχετίζονται με τις διάφορες φάσεις του εδάφους και των ενώσεων.

Ο προσδιορισμός των διάφορων αυτών κλασμάτων των στοιχείων χρησιμοποιείται κυρίως για δύο λόγους. Για τον υπολογισμό της πιθανής βιοδιαθεσιμότητας, καθώς και για να προβλέψει την κινητικότητα που επηρεάζει τη μεταφορά τους εντός των εδαφικών στρωμάτων και στα υπόγεια νερά (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007).

Μερικές από αυτές τις μεθόδους προσδιορισμού είναι:

- οξέα: οργανικά οξέα σε διάφορες συγκεντρώσεις (οξικό οξύ, οξικό νάτριο)
- χηλικές ουσίες (EDTA, DTPA)
- ρυθμιστικά άλατα: (AAAc)
- ουδέτερα άλατα ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ )
- εκχυλιστικές ενώσεις

Άλλες τεχνικές είναι η ηλεκτροδιάλυση, η διάχυση μέσω μεμβρανών, η διάχυση σε λεπτές ταινίες, καθώς και οι βιοδείκτες (Kabata-Pendias and Sadurski 2004).

### 2.2.1. Χημική μορφή στοιχείων (Speciation)

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δύο δεκαετιών, οι επιστήμονες άρχισαν να αντιλαμβάνονται ότι οι συνολικές συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων δεν μπορεί να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την κινητικότητα, τη βιοδιαθεσιμότητα τους και την ενδεχόμενη επίπτωσή τους στα οικολογικά συστήματα και τους βιολογικούς οργανισμούς. Μόνο η γνώση των χημικών μορίων ενός στοιχείου μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις πιθανές χημικές και βιοχημικές αντιδράσεις και επομένως, να οδηγήσει στην μεγαλύτερη κατανόηση της τοξικότητας ή της αναγκαιότητας του στοιχείου αυτού (Selinus et al. 2005).

Καθώς τα εδάφη αποτελούνται από ετερογενή μείγματα (οργανικές ουσίες, αργιλικά ορυκτά, οξείδια και υδροξείδια του Fe, Mn, και Al, στερεά συστατικά και διάφορες διαλυτές ουσίες) οι δεσμευτικοί μηχανισμοί των ιχνοστοιχείων και οι τύποι εμφάνισής τους στο έδαφος είναι πολλαπλοί και ποικίλλουν ανάλογα με τη σύνθεση και τις φυσικές ιδιότητες των εδαφών. Η χημική μορφή των ιχνοστοιχείων στο έδαφος δεν είναι σταθερή και παρατηρείται η μετατροπή τους σε άλλες μορφές στα διάφορα εδάφη (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007).

Γενικά οι δύο κανόνες που συσχετίζουν την βιοδιαθεσιμότητα των μεταλλικών κατιόντων με την χημική τους μορφή (speciation) είναι:

- a) Η βραχυπρόθεσμη τοξικότητα στα φυτά και στους μικροοργανισμούς είναι στενά συνδεδεμένη με την συγκέντρωση των ελεύθερων κατιόντων στο εδαφικό διάλυμα.
- b) Η πρόσληψη μετάλλων για μεγάλο χρονικό διάστημα εξαρτάται ως ένα βαθμό από τη συνολική συγκέντρωση του στοιχείου στο εδαφικό διάλυμα και από την ικανότητα του εδάφους να διατηρεί αυτές τις συγκεντρώσεις (McBride 1994).

### 2.2.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την Βιοδιαθεσιμότητα

Η βιοδιαθεσιμότητα με την ευρύτερη σημασία, είναι συνάρτηση της διαλυτότητας και της κινητικότητας των ιχνοστοιχείων. Οι παράγοντες που ρυθμίζουν αυτές τις διαδικασίες είναι οι εξής:

- pH
- οργανική ουσία
- οξειδοαναγωγικό δυναμικό (Eh)
- οξείδια Fe και Mn
- τύπος εδάφους και ορυκτά αργίλου
- φυτά

- μορφή ρύπου
- ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων
- θερμοκρασία.

Οι παράγοντες αυτοί επηρεάζουν επίσης σε μεγάλο βαθμό τη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στους οργανισμούς (Adriano 2001).

Τον μεγαλύτερο κίνδυνο για τον άνθρωπο αποτελούν τα μέταλλα που είναι σε μορφές βιολογικά διαθέσιμες. Έτσι λοιπόν, η βιοδιαθεσιμότητα επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την προέλευση των μετάλλων, η οποία προϋποθέτει την χημική μορφή του στοιχείου καθώς και τον γεωχημικό τύπο των μετάλλων. Για παράδειγμα, ο Pb και το As υπάρχουν σε διάφορες φυσικές μορφές (σκουριές, απορρίμματα, τέφρες, απόβλητα μεταλλεύματος, σκόνη καπναγωγών) και σε γεωχημικές μορφές (οξειδία, φωσφορικά άλατα), σε μολυσμένες περιοχές που επηρεάζονται από μεταλλευτικές και μεταλλουργικές εκπομπές. (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007).

Με βάση τις τοξικολογικές μελέτες και χρησιμοποιώντας καθαρά άλατα As και Pb έχει διαπιστωθεί ότι περισσότερο από το 90% της ποσότητας του As και το 10-30% του Pb λόγω κατάποσης είναι βιοδιαθέσιμο. Πρόσφατα δεδομένα έδειξαν ότι τα επίπεδα μολύβδου στο αίμα των παιδιών που ζουν σε αστικές περιοχές είναι σημαντικά μεγαλύτερα από αυτά που προσδιορίζονται στις κοινότητες μεταλλουργείων, στις οποίες οι συγκεντρώσεις μολύβδου στο έδαφος είναι σημαντικές. Οι διαφορές αυτές οφείλονται σε μια σειρά μεταβλητών, και κυρίως στην προέλευση του Pb στο έδαφος, στις μορφές διαθέσιμου Pb καθώς και τις συγκεντρώσεις του Pb στις βαφές και στη σκόνη των σπιτιών (Davis et al. 1994).

### 2.3. Βαρέα Μέταλλα

Κατά τον Alloway (1997), ως βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται τα στοιχεία που έχουν ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη από  $6\text{g/cm}^3$ . Τελευταία χρησιμοποιείται ο όρος «δυσνητικά τοξικά στοιχεία».

Πολλά χημικά στοιχεία συναντώνται στη ζώσα ύλη σε ελάχιστες ποσότητες, δηλαδή σε «ίχνη», γι' αυτό και αποκαλούνται ιχνοστοιχεία ή ολιγοστοιχεία. Με τον όρο αυτό νοούνται όλα ανεξαιρέτως τα χημικά στοιχεία, απαραίτητα, ευεργετικά, αδιάφορα ή τοξικά, αρκεί να περιέχονται στα φυτά σε συγκεντρώσεις της τάξεως ppm (mg/kg) ή υποδιαίρεσεων του ppm. Τα πλείστα των ιχνοστοιχείων ανήκουν στα βαρέα μέταλλα.

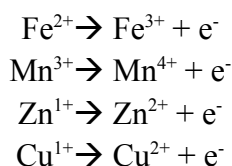
Τα απαραίτητα μικροθρεπτικά είναι τα Fe, Mn, Zn, Cu, B, Mo, Cl. Οποιοδήποτε εκ των απαραίτητων μικροθρεπτικών στοιχείων (βαρέων μετάλλων και μη) μπορεί να καταστεί τοξικό, εάν η στάθμη του στο έδαφος ή το φυτό υπερβεί ορισμένο μέγεθος. Τα μικροθρεπτικά βαρέα μέταλλα Cu και Zn καθώς και το

αμέταλλο Β συμπεριλαμβάνονται στον κατάλογο των ιχνοστοιχείων που θεωρούνται συγχρόνως και ως πολύ επικίνδυνοι ρυπαντές του περιβάλλοντος. Γενικότερα, όλα τα απαραίτητα μικροθρεπτικά στοιχεία, όταν δεν ανακυκλώνονται πλήρως στο οικοσύστημα, αλλά συσσωρεύονται σε κάποιο διαμέρισμα της βιόσφαιρας, μετατρέπονται σε επιβλαβείς παράγοντες ρύπανσης και υποβάθμισης της ποιότητας του περιβάλλοντος.

Κοινό χαρακτηριστικό των μικροθρεπτικών στοιχείων είναι ότι υπεισέρχονται σε θεμελιακές λειτουργίες του μεταβολισμού όλων των ζώντων οργανισμών και έχουν ποικίλους φυσιολογικούς ρόλους με κύριο χαρακτηριστικό την εκλεκτικότητα δράσεως, δηλαδή τη μη δυνατότητα υποκατάστασης με άλλα στοιχεία. Κοινό σημείο αναφοράς των μικροθρεπτικών κατιόντων είναι ο ρόλος τους σε αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων (οξειδοαναγωγής) του μεταβολισμού, όπου συμμετέχουν σε προσθετικές ομάδες ενζυμικών συστημάτων. Τα Fe, Zn και Cu ασκούν τη δράση τους ως επί το πλείστον μέσω συμμετοχής σε οργανομεταλλικές ενώσεις –προσθετικές ομάδες ενζυμικών συστημάτων, ενώ από τη άλλη το Mn απαντάται ως επί το πλείστον ως ελεύθερο κατιόν (Αναλογίδης 2007).

Η εν διαλύσει εδαφική φάση των μικροθρεπτικών στοιχείων, τάξεως μεγέθους συνήθως σημαντικά μικρότερης του 1μMolar, βρίσκεται σε χημική ισορροπία με την ανταλλάξιμη καθώς και με τη στερεά φάση, ανόργανη και οργανική. Στη στερεά φάση απαντάται το μέγιστο ποσοστό των εδαφικών μικροθρεπτικών. Φαινόμενα ανταλλαγής ιόντων και (κατά μείζονα λόγο) προσρόφησης – εκρόφησης ιοντικών ειδών μεταξύ της στερεάς και της εν διαλύσει φάσεως είναι κύριες διαδικασίες στις οποίες υπεισέρχονται τα ενεργά μικροθρεπτικά. Η κατάσταση ισορροπίας των μορφών αυτών εξαρτάται από διάφορους φυσικοχημικούς παράγοντες μεταξύ των οποίων καθοριστικός είναι ο ρόλος του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh), όπως προκύπτει από τα σχετικά διαγράμματα διαλυτότητας.

Τα βαρέα μέταλλα Fe, Mn, Zn, Cu, παρουσιάζουν περισσότερα του ενός σθένη, διότι λειτουργούν κατά περίπτωση ως λήπτες ή δότες ηλεκτρονίων.



Η ιδιότητα αυτή (οξειδοαναγωγή) καθιστά τα μικροθρεπτικά κατιόντα πολύ σημαντικά στα βιοχημικά και δη ενζυμικά συστήματα όπου υπεισέρχονται σε πληθώρα αντιδράσεων οξειδοαναγωγής.

Τα 4 δισθενή κατιόντα, Fe, Mn, Zn, Cu, έχουν παρεμφερείς διαστάσεις, με ιοντική διάμετρο αντιστοίχως 0,74, 0,80, 0,74 και 0,72 Å (1 Å=10<sup>-10</sup>m). Όμως παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές αναφορικά με τον ιοντικό χαρακτήρα των χημικών τους δεσμών με το οξυγόνο. Μόνο τα Fe<sup>2+</sup> και Mn<sup>2+</sup> αντικαθίστανται αμοιβαία στις ενώσεις τους, λόγω παραπλήσιου δυναμικού ιονισμού. Ο Cu σχηματίζει τις πιο δυσδιάλυτες ανθρακικές και θειούχες ενώσεις. Λιγότερο δυσδιάλυτες είναι οι αντίστοιχες ενώσεις του Zn. Οι ανθρακικές ενώσεις των Fe<sup>2+</sup> και Mn<sup>2+</sup> έχουν

παρόμοια διαλυτότητα. Τέλος. Ο θειούχος σίδηρος (στη μορφή του πυρίτη) είναι πολύ πιο δυσδιάλυτος από τις δυο θειούχες μορφές του Mn (Αναλογίδης 2007).

Τα βαρέα μέταλλα, αν και συνιστούν μαζί με τα ραδιενεργά και τα συνθετικά οργανικά τις τρεις κύριες ομάδες ρύπων στο περιβάλλον, είναι φυσικά συστατικά του στερεού φλοιού της Γης. Σαν βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται τα μέταλλα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από  $5,0 \text{ g/cm}^3$  (Förstner and Wittman 1983) ή κατά άλλους, σχετική ατομική μάζα (ατομικό βάρος) μεγαλύτερη από 20, που είναι η σχετική ατομική μάζα του Ca (Mason 1991). Από την ομάδα αυτή εξαιρούνται τα αλκάλια, οι αλκαλικές γαίες, οι λανθανίδες και οι ακτινίδες. Για λόγους καλύτερης ερμηνείας στην ομάδα συμπεριλαμβάνονται και στοιχεία που δεν ικανοποιούν τον χημικό ορισμό, όπως τα ελαφρύτερα μέταλλα Al και Li και κάποια μεταλλοειδή όπως τα As, Se, Sb (Campel 1988).

Τα βαρέα μέταλλα, παρουσιάζουν αυξημένη ικανότητα βιοσυσώρευσης. Φαινόμενο κατά το οποίο οι ρύποι αυτοί έχουν την ιδιότητα να συσσωρεύονται αυξητικά, σε διάφορους ιστούς των οργανισμών της τροφικής αλυσίδας, με την πάροδο του χρόνου, συγκριτικά με τη συγκέντρωση της χημικής ουσίας στο περιβάλλον. Η ποσότητα του χημικού ρύπου μπορεί να προσλαμβάνεται από τους οργανισμούς, είτε απευθείας από το περιβάλλον (βιοσυγκέντρωση), είτε από την τροφή (διαιτητική συσώρευση) (Αναστασιάδου 2011).

Τα βαρέα μέταλλα μπορούν να θεωρηθούν από τους πιο σημαντικούς ρυπαντές του εδάφους με ιδιαίτερη οικολογική σημασία, γιατί η παραμονή τους στο έδαφος είναι πολύ μεγαλύτερη από ότι σε άλλα στοιχεία της βιόσφαιρας, με αποτέλεσμα η ρύπανση των εδαφών από τα βαρέα μέταλλα να θεωρείται μη αναστρέψιμη.

Εξίσου σημαντικό είναι το γεγονός ότι τα βαρέα μέταλλα, σε αντίθεση με άλλους ρυπαντές, δεν βιοαποδομούνται αλλά μόνο μετασχηματίζονται κατά τη διάρκεια της παραμονής τους στο περιβάλλον. Έτσι με οποιοδήποτε τρόπο κι αν καταλήγουν στο έδαφος, συγκρατούνται και δύσκολα εκπλένονται από αυτό και καθώς μόνο μικρές ποσότητες μπορούν να προσληφθούν από τα φυτά, επέρχεται μια βαθμιαία και συνεχής αύξηση της συγκέντρωσής τους στο έδαφος (Χαϊντούτη 2002).

Στα εδάφη τα βαρέα μέταλλα συσσωρεύονται κυρίως στον επιφανειακό ορίζοντα, ως αποτέλεσμα της παρουσίας υψηλότερου ποσοστού οργανικής ουσίας και σχηματισμού οργανομεταλλικών συμπλόκων (Sterckeman et al. 2000).

Σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων στα εδαφικά συστήματα παίζει και το pH του εδάφους. Η σύσταση του εδαφικού διαλύματος καθώς και η σύσταση και η δομή των επιφανειών προσρόφησης (άργιλος, οργανική ουσία) εξαρτώνται από την αντίδραση του εδάφους (Adriano 1986).

Έχει αποδειχθεί ότι σε όξινες συνθήκες τα βαρέα μέταλλα γίνονται πιο ευδιάλυτα και εκτός του ότι αυξάνεται η κινητικότητά τους μέσα στην εδαφοτομή, αυξάνεται και η διαθεσιμότητά τους στα φυτά. Μείωση του pH έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του αρνητικού ηλεκτρικού φορτίου των κολλοειδών και επομένως μείωση της προσροφητικότητας τους και τελικά μικρότερη δέσμευση των βαρέων μετάλλων. Τέλος, η κοκκομετρική σύσταση των εδαφών έχει σημαντική επίδραση

στις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο έδαφος. Οι συγκεντρώσεις είναι μεγαλύτερες στα αργιλώδη από ότι στα αμμώδη εδάφη (Sterckeman et al. 2000).

Από τα παραπάνω γίνεται κατανοητό ότι αργιλώδη εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία και αλκαλικό pH, δεσμεύουν ισχυρά τα βαρέα μέταλλα και περιορίζουν σημαντικά τη διαθεσιμότητά τους στα φυτά. Ενώ αντίθετα εδάφη με χαμηλή τιμή pH και μικρή περιεκτικότητα σε εδαφικά κolloειδή μπορούν ακόμα και με μικρή επιβάρυνση σε βαρέα μέταλλα να εμφανίσουν υψηλές τιμές στο εδαφικό διάλυμα.

### **2.3.1. Πηγές Βαρέων Μετάλλων**

Η χημική σύσταση του εδάφους και των επιφανειακών ιζημάτων επηρεάζονται έντονα από τη σύνθεση του μητρικού υλικού. Ομοίως η χημεία των ρευμάτων και των ποταμών, εξαρτάται από τη χημεία των πετρωμάτων, των ιζημάτων και των εδαφών με τα οποία έρχονται σε επαφή και αλληλεπιδρούν. Ωστόσο, με την εξέλιξη του ανθρώπου (αστικοποίηση, εκβιομηχάνιση), στο σχετικά πρόσφατο γεωλογικό παρελθόν υπήρξαν ανθρωπογενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον, οι οποίες έχουν αυξηθεί δραματικά με την αύξηση του πληθυσμού της Γης. Έτσι, οι άνθρωποι έχουν μολύνει ή ρυπάνει το κάποτε παρθένο περιβάλλον και η επίπτωση αυτή εκδηλώνεται με τη διαφοροποίηση της "φυσιολογικής" χημικής σύστασης των υλικών του περιβάλλοντος, ως αποτέλεσμα των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων (Selinus et al. 2005).

Τα βαρέα μέταλλα από ανθρωπογενείς πηγές, υπάρχουν κυρίως στις επιφάνειες των εδαφών σε υδατοδιαλυτές και ανταλλάξιμες μορφές, συνδεδεμένες με οργανική ύλη, ανθρακικές ρίζες, οξείδια του Fe, Al και Mn και πυριτικά άλατα (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007).

Έτσι, στις πηγές εμπλουτισμού των εδαφών με βαρέα μέταλλα, που έχουν ως αποτέλεσμα τη ρύπανση του εδαφικού περιβάλλοντος περιλαμβάνονται:

- Μητρικό υλικό
- Ορυχεία και μεταλλουργικές δραστηριότητες
- Βιομηχανία
- Ατμοσφαιρική ρύπανση
- Γεωργικές δραστηριότητες
- Απόθεση απορριμμάτων
- Στρατιωτικές επιχειρήσεις (Οιχαλιώτης και Μάσσας 2009).

### **2.3.2. Τοξική Δράση Βαρέων Μετάλλων**

Αρκετοί είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα των μετάλλων σε σχέση με τη λειτουργία και την ανάπτυξη των ζωντανών οργανισμών αναφορικά με τις μεταβολικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα και επιδρούν καθοριστικά σε αυτούς.

Η παράμετρος **θερμοκρασία** μπορεί να επηρεάσει σημαντικά το μεταβολισμό και την τοξικότητα των ξενοβιοτικών ουσιών και ιδιαίτερα των μετάλλων. Η αύξηση της θερμοκρασίας στα υδάτινα οικοσυστήματα έχει ως αποτέλεσμα την υψηλή τοξικότητα των μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς ο βαθμός της οποίας εξαρτάται από το είδος του οργανισμού και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του μετάλλου.

Επίσης, το **pH** είναι σημαντικός αβιοτικός παράγοντας που προσδιορίζει σε μεγάλο βαθμό την πρόσληψη μετάλλων από φυτικούς οργανισμούς στο έδαφος, επηρεάζει τη διάχυση των μετάλλων υπό μορφή αλάτων μέσα από τα εδαφικά στρώματα και τα ιζήματα. Η τοξική δράση των βαρέων μετάλλων στα νερά οφείλεται αρκετές φορές στις όξινες εναποθέσεις, η οποίες οδηγούν στη μετατροπή των μετάλλων και των ενώσεών τους σε περισσότερο τοξικές δομές.

Η τοξικότητα των μετάλλων αυξάνεται, όπως είναι φυσικό με την αύξηση των συγκεντρώσεων στο περιβάλλον και στους βιολογικούς ιστούς, τα μίγματα μετάλλων παρουσιάζουν συνεργική δράση και ορισμένα μέταλλα μπορούν να εκτοπίσουν άλλα χρήσιμα μέταλλα για τη λειτουργία των οργανισμών. Τα βαρέα μέταλλα παρουσιάζουν καρκινογόνο δράση μέσω οξειδωτικών μηχανισμών στο κυτταρικό DNA.

Ο κυριότερος μηχανισμός της τοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων είναι η αναστολή των ενζυμικών συστημάτων κατά το σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ των μεταλλοϊόντων και των ενεργών ομάδων των ενζύμων. Αν ληφθεί υπόψη ο μεγάλος αριθμός των ενζύμων στα ζώντα κύτταρα, τότε το εύρος της τοξικής δράσης είναι πολύ μεγάλο. Μέταλλα που προκαλούν τοξικές δράσεις επιδρούν σε ένα πολύ ευρύ φάσμα ενεργών ομάδων ενζύμων, ιδιαίτερα σε αμινο-, ιμινο- και σουλφιδρυλο-ομάδες. Με αυτόν τον τρόπο παρεμποδίζουν ή αναστέλλουν τη δράση πολλών ενζύμων.

Τοξικά στοιχεία που εμφανίζονται με τη μορφή ανιόντων (π.χ. αρσενικά, αντιμονιακά, βορικά ιόντα) μπορούν να δράσουν ως "αντιμεταβολίτες" παίρνοντας τη θέση των φωσφορικών ή νιτρικών ιόντων. Μπορούν επίσης να σχηματίσουν με τα κύρια προϊόντα του μεταβολισμού σταθερά ιζήματα ή σύμπλοκα. Αντιδρούν τέλος με τις μεμβράνες των κυττάρων περιορίζοντας τη διαπερατότητά τους (π.χ. τα μέταλλα Cd, Cu, Pb) με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται ή να διακόπτεται τελείως η μεταφορά Na, K, Cl ή οργανικών μορίων διαμέσου της μεμβράνης. Σύμφωνα με ορισμένες έρευνες για μερικούς συνδυασμούς μετάλλων (Ni+Zn, Cu +Zn, Cu+Cd), έχει παρατηρηθεί μια αύξηση της τοξικής δράσης μέχρι και σε πενταπλάσια τιμή από εκείνη που προκύπτει από την άθροιση των επιμέρους δράσεων (Schnoor 2003).

Η τοξικότητα των μετάλλων εξαρτάται από τη βιοδιαθεσιμότητα, τις μορφές χημικής σύνδεσης καθώς και από τον τρόπο έκθεσης. Τα μέταλλα που είναι απαραίτητα για τη ζωή μπορούν επίσης να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία εάν η έκθεση είναι υπερβολική ή εάν η χημική σύσταση ή η οδός έκθεσης είναι διαφορετική από τη φυσιολογική. Η χαμηλή συγκέντρωση του Fe και άλλων διατροφικών παραγόντων, όπως η χαμηλή πρόσληψη πρωτεϊνών, Ca και Zn, μπορεί να αυξήσουν την τοξικότητα επικίνδυνων μετάλλων όπως το Cd και ο Pb. Παρά το γεγονός ότι ένα στοιχείο μπορεί να έχει ταξινομηθεί ως ουσιαστικής σημασίας για τον

οργανισμό μπορεί επίσης να προκαλέσει τοξικότητα σε υπερβολικές ποσότητες ή σε αλληλεπιδράσεις με άλλες ενώσεις (Selinus et al.2005).

Σύμφωνα με τους Argyraki et al. (2007), η υψηλή συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον δεν υποδηλώνει απαραίτητα την ύπαρξη υψηλού κινδύνου. Ο βαθμός επικινδυνότητας εξαρτάται από έναν αριθμό παραγόντων όπως:

- τη χημική μορφή του στοιχείου
- τη συγκέντρωση του στοιχείου
- τη βιοδιαθεσιμότητα του στοιχείου
- το μέγεθος των κόκκων των ορυκτολογικών συστατικών
- το χρόνο έκθεσης
- τη δόση που λαμβάνεται από φυτά, ζώα και ανθρώπους.

Συμπερασματικά, η μεγάλη συγκέντρωση ενός τοξικού στοιχείου, μπορεί να μην αποτελεί κίνδυνο για την υγεία, καθώς το στοιχείο μπορεί να βρίσκεται σε τέτοια μορφή (ορυκτολογική ή χημική), που να μην έχει υψηλή κινητικότητα, να είναι αδιάλυτο στο νερό ή να μην προσροφάται από τα φυτά.

### **2.3.3. Φυτά και Βαρέα Μέταλλα**

Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στα φυτά αντικατοπτρίζουν, στις περισσότερες περιπτώσεις, την αφθονία τους στις πηγές τροφοδοσίας και στον ατμοσφαιρικό αέρα. Η μεταβολική πορεία και ο ρόλος του κάθε στοιχείου στα φυτά μπορεί να προσδιορισθεί σε σχέση με ορισμένες βασικές διαδικασίες, όπως είναι η απορρόφηση, η μεταφορά ή συγκέντρωση μέσα στα φυτά, οι μεταβολικές διαδικασίες, η τοξικότητα και η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων. Ορισμένα ιχνοστοιχεία, κυρίως μέταλλα όπως Cu, Fe, Mn, Mo, Zn διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο μεταβολισμό των φυτών και αποτελούν συστατικά πολλών ενζύμων. Τα φυτά παρουσιάζουν μια ποικίλη και μερικές φορές εξειδικευμένη ικανότητα να απορροφούν ιχνοστοιχεία από το έδαφος και τον αέρα, μέσω των ριζών και των υπέργειων τμημάτων τους. Η απορρόφηση από τις ρίζες μπορεί να είναι τόσο ενεργητική (μεταβολική) όσο και παθητική (μη μεταβολική). Σε κάθε περίπτωση ωστόσο, το ποσοστό πρόσληψης ενός ιχνοστοιχείου συσχετίζεται θετικά με τις διαθέσιμες υποδοχές στην επιφάνεια της ρίζας (Kabata-Pendias and Sadurski 2004).

Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που καθορίζουν την βιοδιαθεσιμότητα ενός ιχνοστοιχείου στα φυτά, είναι οι δεσμοί προς τα συστατικά του εδάφους. Σε γενικές γραμμές, τα φυτά απορροφούν εύκολα όλα τα είδη των στοιχείων που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα. Ωστόσο, οι ρίζες των φυτών έχουν μια μεγάλη ικανότητα να απορροφούν και μορφές στοιχείων χαμηλής κινητικότητας λόγω διάφορων εκκριμάτων των ριζών που αλλάζουν το pH του περιβάλλοντος τους. Τέλος, οι ρίζες των φυτών που καλλιεργούνται σε μολυσμένες από μέταλλα περιοχές μπορεί να αναπτύξουν μηχανισμούς για την προστασία των φυτών από την υπερβολική πρόσληψη ενός μετάλλου (Santa Maria and Cogliatti 1998).



Σύμφωνα με την Χαϊντούτη (2002), η μεταφορά των βαρέων μετάλλων από το έδαφος στα φυτά εξαρτάται από τις διαθέσιμες μορφές των μετάλλων, τον εδαφικό τύπο, το pH του εδάφους, τα φυτικά είδη και τη λίπανση.

### 2.3.3.1. Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα και την πρόσληψη από τα φυτά

Οι παράγοντες αυτοί μπορούν να χωριστούν σε δυο μεγάλες κατηγορίες: **α) Παράγοντες που εξαρτώνται από το έδαφος** και **β) Παράγοντες που εξαρτώνται από το φυτό** (Πίνακας 1).

**Πίνακας 1:** Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα και την πρόσληψη των βαρέων μετάλλων από τα φυτά, εξαρτώμενοι είτε από το έδαφος είτε από το φυτό.

<b>Παράγοντες</b>	
Συγκέντρωση & Χημική Συμπεριφορά του μετάλλου	<b>Έδαφος</b>
Οργανική Ουσία	
pH	
Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων	
Παρουσία άλλων μετάλλων στο έδαφος	
Είδος φυτού	<b>Φυτό</b>

Σε γενικές γραμμές μπορεί να θεωρηθεί ότι υψηλές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο έδαφος μπορούν να οδηγήσουν και σε υψηλές συγκεντρώσεις στα φυτά. Η σχέση αυτή δεν εξαρτάται μόνο από την ολική περιεκτικότητα αλλά και την κινητικότητα και συμπεριφορά των στοιχείων στο έδαφος. Εξάλλου, η χημική μορφή του στοιχείου (ευδιάλυτο ή δυσδιάλυτο άλας) στα εισερχόμενα ρυπογόνα υλικά έχει μεγάλη σημασία στη συμπεριφορά του στο έδαφος.

Ο κύριος όγκος της οργανικής ουσίας συνίσταται από χουμικά και φουλβικά οξέα, τα οποία παρουσιάζουν την ικανότητα να σχηματίζουν σύμπλοκα διαφορετικής σταθερότητας με κατιόντα όπως ο Fe, Cu, Zn κτλ. Η σταθερότητα των οργανομεταλλικών συμπλόκων, εκτός των άλλων, εξαρτάται από τη σειρά ηλεκτραρνητικότητας των μετάλλων η οποία είναι: Pb>Cu>Zn>Cd (Leita et al. 1999).

Το εδαφικό pH είναι ίσως ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που καθορίζουν τη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων, γιατί επηρεάζει τους μηχανισμούς προσρόφησης από τα κolloειδή και τις μορφές των στοιχείων στο εδαφικό διάλυμα. Βέβαια η επίδραση του pH είναι διαφορετικής έντασης στην πρόσληψη των διαφόρων μετάλλων από τα φυτά, π.χ. στο Cd είναι πολύ μεγάλη, ενώ στο Pb μικρότερη. Έχει αποδειχθεί από σειρά ερευνητικών εργασιών ότι σε υψηλές τιμές pH μειώνεται η διαλυτότητα των συμπλόκων που σχηματίζονται μεταξύ μετάλλων – ορυκτών (άργιλος, οξείδια Fe, Al, Mn) και αυξάνεται η προσρόφηση από τα αρνητικά φορτία των εδαφικών κolloειδών (Smith 1994, He and Singh 1994).

Αντίθετα σε χαμηλά pH, τα περισσότερα βαρέα μέταλλα απαντώνται ελεύθερα με τη μορφή ιόντων στο εδαφικό διάλυμα και δεν προσροφούνται εύκολα από τα εδαφικά κolloειδή. Με αποτέλεσμα να μπορούν να προσληφθούν από τα φυτά και να περάσουν στην τροφική αλυσίδα ή να μετακινηθούν προς τους κατώτερους εδαφικούς και υδροφόρους ορίζοντες (McBride et al. 1997b).

Ο ανταγωνισμός μεταξύ των στοιχείων στο έδαφος είναι ένα φαινόμενο γνωστό, το οποίο λαμβάνεται σοβαρά υπόψη στη θρέψη των φυτών. Στην περίπτωση των βαρέων μετάλλων έχουν αποδειχθεί σημαντικοί ανταγωνισμοί, οι οποίοι μπορεί να περιορίσουν τη συγκέντρωσή τους στα φυτά (Alloway 1995). Υψηλά ποσοστά φωσφόρου στο έδαφος είναι δυνατόν να προκαλέσουν μείωση της διαθεσιμότητας του Zn και να περιορίσουν την πρόσληψή του από τα φυτά. Επίσης υπάρχει ανταγωνισμός Zn με Fe και Ca. Ακόμη έχει αποδειχθεί σαφής ανταγωνισμός μεταξύ Cu και Zn. Το Cu βρίσκεται στο έδαφος κοντά στο περιβάλλον της ριζόσφαιρας και του Fe στο φυτό. Τέλος, σχετική περίσσεια Cu, Ni, Se, Mn και P στο έδαφος μπορεί να περιορίσει την πρόσληψη Cd από τα φυτά. Η σχέση του Cd με τον Zn φαίνεται να είναι πιο πολύπλοκη και εξαρτάται σημαντικά από τη συγκέντρωση του Cd στο έδαφος. Έτσι σε χαμηλές συγκεντρώσεις Cd ο Zn έχει ανταγωνιστική σχέση όσον αφορά στην πρόσληψη Cd από τα φυτά, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις Cd παρατηρείται συνεργιστική ή ακόμα και ουδέτερη σχέση.

Τα διάφορα είδη, ακόμα και οι ποικιλίες καλλιεργούμενων φυτών, παρουσιάζουν διαφορετική ικανότητα στην προσρόφηση και συσσώρευση τοξικών βαρέων μετάλλων. Διαφορές επίσης παρατηρούνται και στην εμφάνιση ή μη τοξικών συμπτωμάτων από διαφορετικές συγκεντρώσεις του στοιχείου για κάθε είδος φυτού (Haidouti et al. 1993). Το ύψος της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων διαφέρει επίσης σημαντικά στα διάφορα μέρη του φυτού. Η περιεκτικότητα των βαρέων μετάλλων στις ρίζες είναι γενικά μεγαλύτερη από αυτή των υπέργειων τμημάτων του φυτού. Η διαφοροποίηση της συγκέντρωσης στα διάφορα μέρη του φυτού εξαρτάται από τη διαφορετική κινητικότητα των βαρέων μετάλλων. Για παράδειγμα το Cd παρουσιάζει την ικανότητα να μεταφέρεται πολύ γρήγορα στο ανώτερο τμήμα του φυτού μετά την πρόσληψή του από τη ρίζα, σε αντίθεση με το Pb.

#### **2.3.4. Μόλυβδος (Pb)**

Ο μόλυβδος είναι ένα μέταλλο, με ατομικό αριθμό 82, που βρίσκεται σε μικρές ποσότητες στο στερεό φλοιό της γης, με μέση περιεκτικότητα από 13 έως 16 ppm. Ο καθαρός Pb είναι αδιάλυτος στο νερό (Adriano 2001). Ο μόλυβδος, είναι ένας από τους γνωστούς περιβαλλοντικούς ρύπους και έχει λίγους ανταγωνιστές ως προς την ανθεκτικότητά του, ενώ έχει επιβλαβείς επιπτώσεις στον άνθρωπο, τα ζώα και τα οικοσυστήματα. Ωστόσο, είναι ένα χρήσιμο μέταλλο.

Το κυριότερο ορυκτό του μολύβδου είναι ο γαληνίτης, PbS. Άλλα ορυκτά του είναι ο κερρουσίτης PbCO<sub>3</sub>, ο αγγλεσίτης PbSO<sub>4</sub> και ο κροκοίτης PbCrO<sub>4</sub> (Αναστασιάδου 2011).

Εμφανίζεται στο περιβάλλον κυρίως ως  $Pb^{2+}$ . Γενικά, υπάρχουν μεγάλες ποσότητες Pb, κυρίως ως  $PbSO_4$  και  $PbCO_3$  που απελευθερώνονται στο περιβάλλον. Το μέταλλο αυτό, κινητοποιείται σε οικοσυστήματα και προκαλεί τοξικές επιπτώσεις σε χερσαία και υδρόβια είδη. Στις δεκαετίες του 1970 και του 1980, η μεγαλύτερη ρύπανση Pb εκπεμόταν από τη χρήση μολυβδούχου βενζίνης (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007). Σήμερα, η χρήση του μολύβδου στη βενζίνη ως πρόσθετο, έχει σταδιακά καταργηθεί στις ανεπτυγμένες χώρες σε μια προσπάθεια μείωσης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης Pb. Υπάρχουν αυστηροί κανονισμοί σε πολλές χώρες για την απελευθέρωση του μολύβδου στο περιβάλλον, αλλά ακόμα συνεχίζει να είναι μία από τις πιο σοβαρές παγκόσμιες απειλές (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007).

Ο μολύβδος στο περιβάλλον έχει ιδιαίτερα μεγάλο χρόνο παραμονής συγκρινόμενος με άλλους ρυπαντές. Έχει εξαιρετικά μεγάλη τάση συσσώρευσης στο έδαφος, επειδή έχει χαμηλή διαλυτότητα και δεν αποικοδομείται με μικροβιακή δραστηριότητα (Αναστασιάδου 2011).

#### 2.3.4.1. Ο Μόλυβδος στα εδάφη

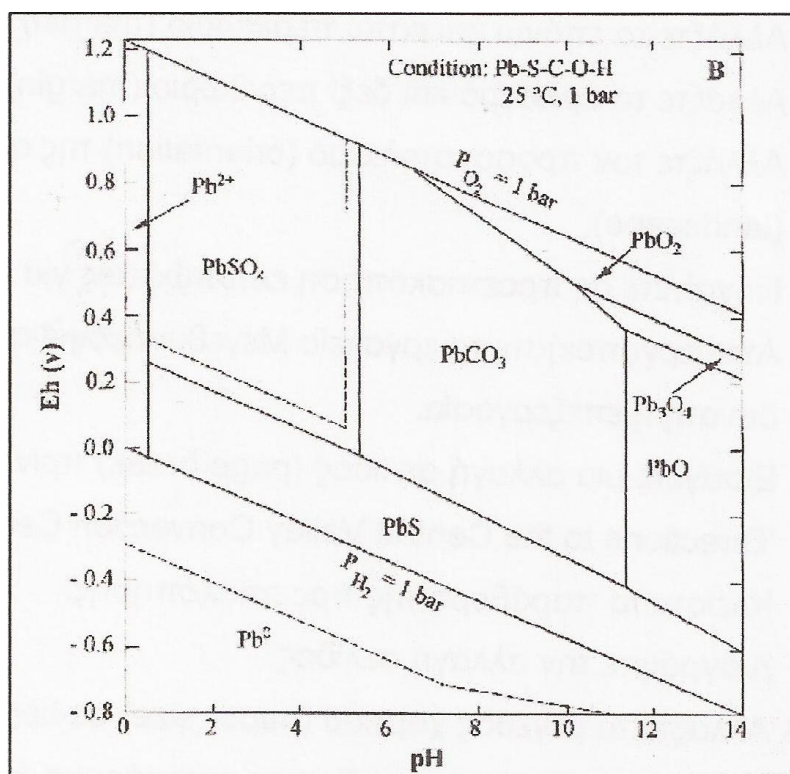
Η φυσική συγκέντρωση μολύβδου στο έδαφος προέρχεται από τα μητρικά πετρώματα. Η αφθονία του στα ιζήματα είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης του αργιλικού κλάσματος και συνεπώς, τα αργιλικά ιζήματα περιέχουν περισσότερο Pb από τις άμμους, ψαμμίτες και ασβεστόλιθους. Η συνολική μέση τιμή του μολύβδου για διάφορα εδάφη έχει υπολογιστεί να είναι κατά μέσο όρο, στα 25 mg/kg (Kabata-Pendias & Pendias 2001). Οι Angelone & Bini (1992) ανέφεραν ότι η εδαφική συγκέντρωση Pb σε υγιή εδάφη είναι μικρότερη του 100 mg/kg. Το περιεχόμενο του Pb στο έδαφος παρουσιάζει θετική συσχέτιση με το περιεχόμενο των λεπτών κοκκομετρικών κλασμάτων. Η χαμηλότερη τιμή του, μέχρι 40 mg/kg, είναι σε ελαφρά αμμώδη εδάφη και η υψηλότερη, έως 90 mg/kg είναι σε βαριά εδάφη με αργίλους.

Η ρύπανση του εδάφους από Pb, εμφανίζεται στην περιοχή των ορυχείων και των βιομηχανικών δραστηριοτήτων, στις αστικές περιοχές και κατά μήκος των δρόμων υψηλής κυκλοφορίας. Οι διεργασίες εδαφογένεσης, οι κλιματικές και τοπογραφικές επιδράσεις και η μικροβιακή δραστηριότητα μπορεί να επηρεάσουν την κατανομή του Pb στο εδαφικό προφίλ. Σε γενικές γραμμές, ο Pb συσσωρεύεται στην επιφάνεια του εδάφους, συνήθως στα λίγα πρώτα εκατοστά και μειώνεται με το βάθος. Λόγω της ισχυρής συγγένειας του Pb και της οργανικής ουσίας και της δυσκινητικότητας του στο εδαφικό διάλυμα, ο Pb αναμένεται να συσσωρευτεί στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους. Ο μολύβδος δεν κατανέμεται ομοιόμορφα στους ορίζοντες του εδάφους και σχετίζεται ισχυρώς με υδροξείδια, ιδίως των Fe και Mn. Επίσης, μπορεί να είναι συγκεντρωμένος σε ανθρακικά ή φωσφορικά σωματίδια. Η κινητοποίηση του Pb είναι συνήθως αργή, αλλά υπό ορισμένες εδαφολογικές συνθήκες (όπως η αυξημένη οξύτητα), με το σχηματισμό Pb-οργανικών συμπλόκων, μπορεί να αυξηθεί η διαλυτότητά και η κινητικότητα του.

Οι συγκεντρώσεις Pb στο εδαφικό διάλυμα είναι σχετικά χαμηλές και ανάλογα με τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τη λήψη του εδαφικού διαλύματος, κυμαίνονται από 1 έως 60  $\mu\text{g/l}$ . Ο μόλυβδος που απορροφάται μέσα στο εδαφικό διάλυμα μπορεί εύκολα να μετακινηθεί από τον πάνω ορίζοντα προς τους κατώτερους, με αποτέλεσμα την ρύπανση των υπόγειων υδάτων (Kabata-Pendias & Mukherjee 2007).

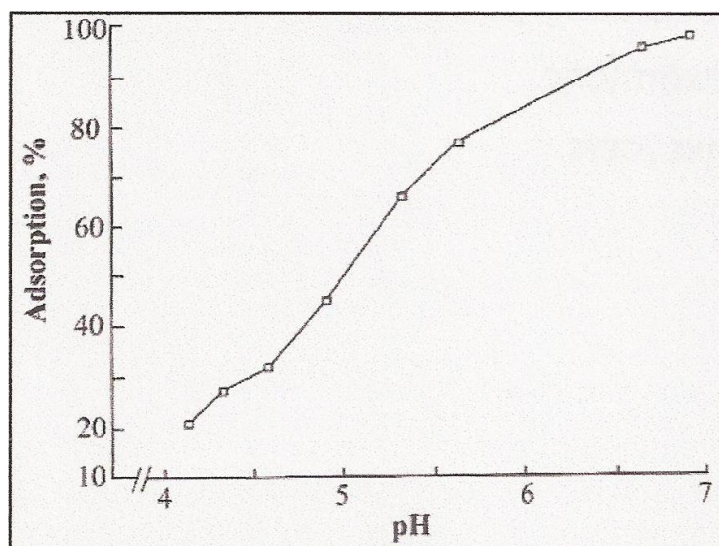
Όπως με τα περισσότερα βαρέα μέταλλα, η συνολική συγκέντρωση του Pb στο έδαφος συνήθως δεν είναι καλός δείκτης της βιοδιαθεσιμότητας του. Ως εκ τούτου, ως δείκτης της βιοδιαθεσιμότητας για την απορρόφηση από τα φυτά συνήθως χρησιμοποιείται το εκχυλίσιμο ποσό Pb. Ένας αριθμός από εκχυλιστικά μέσα ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ , EDTA,  $\text{CaCl}_2$  και οργανικά οξέα) έχει χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή του Pb από το έδαφος ώστε να προβλεφθεί η βιοδιαθεσιμότητά του στα φυτά. Αυτό φαίνεται να εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως το είδος του εκχυλίσματος, οι ιδιότητες του εδάφους και κυρίως το pH και το είδος του φυτού. Τα κύρια είδη που παρουσιάζουν κάποιο ενδιαφέρον σε σχέση με τη μεταφορά και την βιοδιαθεσιμότητα του μόλυβδου είναι τα μέταλλα που φέρουν Pb, τα οργανικά σύμπλοκα με Pb και ο απορροφούμενος Pb, δεδομένου ότι αποτελούν τις κύριες πιθανές πηγές μόλυβδου στο περιβάλλον (Adriano 2001).

Το pH και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του εδάφους είναι οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαλυτότητα, την χημική μορφή και τη βιοδιαθεσιμότητα του Pb (Εικόνα 6). Είχε βρεθεί από νωρίς πως η διαλυτότητα και συνεπώς η τοξικότητα του Pb ήταν αντιστρόφως ανάλογη με το pH του εδάφους (Griffeth 1919). Έτσι, αυξάνοντας το pH του εδάφους μειώθηκε ο Pb στις ρίζες των φυτών.



**Εικόνα 6:** Προβλεπόμενο πεδίο σταθερότητας Eh-pH για το μόλυβδο (Brookins 1988).

Επίσης, από το pH επηρεάζεται η σταθερότητα του Pb στα υδατικά διαλύματα, οι μορφές του Pb στα συστατικά του εδάφους καθώς και η ένταση της προσρόφησης των συστατικών του εδάφους. Ο βαθμός υδρόλυσης του Pb στο εδαφικό διάλυμα επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το pH (Εικόνα 7).



**Εικόνα 7:** Προσρόφηση του μολύβδου σε каолинίτη ως συνάρτηση του pH (0.01M NaClO<sub>4</sub>) (τροποποιήθηκε από Puls et. al. 1991).

#### 2.3.4.2. Ο Μόλυβδος στα φυτά

Το είδος του εδάφους και ειδικότερα η περιεκτικότητα σε άργιλο, έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζει την απορρόφηση του Pb από τα φυτά όσο και την προσρόφηση του Pb από τα υλικά του εδάφους. Εδάφη με υψηλότερη περιεχόμενη ποσότητα σε άργιλο, (θεωρώντας ότι τα υπόλοιπα στοιχεία του εδάφους είναι σταθερά) έχουν γενικά υψηλότερη CEC και κατά συνέπεια, μεγαλύτερη ικανότητα δέσμευσης κατιόντων.

Ο μόλυβδος κατά κύριο λόγο συγκεντρώνεται στις ρίζες και ελάχιστα μετατοπίζεται σε φυτικά μέρη και ιδιαίτερα στα όργανα αναπαραγωγής. Η βιοδιαθεσιμότητα του Pb για τα φυτά είναι περιορισμένη, αλλά μπορεί να ενισχυθεί από το μειωμένο pH του εδάφους, την οργανική ύλη και τα ανόργανα κολλοειδή, οξείδια του σιδήρου και την περιεκτικότητα σε φώσφορο. Η ικανότητα δέσμευσης και ανταλλαγής των εδαφών είναι ζωτικής σημασίας για τον προσδιορισμό της διαθεσιμότητας του Pb στα φυτά.

Η τοξικότητα του μολύβδου δεν εξαρτάται μόνο από τη συνολική συγκέντρωση του αλλά και από την μορφή του. Η αντίσταση του φυτού ποικίλει και

έχει μεγάλη σημασία. Τα επίπεδα φυτοτοξικότητας του Pb στο έδαφος δεν είναι εύκολο να αξιολογηθούν, αλλά είναι γενικά αποδεκτό ότι συγκέντρωση που κυμαίνεται από 100 έως 500 mg/kg θεωρείται μεγάλη. Τα συμπτώματα τοξικότητας του Pb στα φυτά είναι σκούρα πράσινα φύλλα, μαρasmus στα μεγάλα φύλλα και μικρές καφέ ρίζες (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007).

### 2.3.5. Κάδμιο (Cd)

Είναι ένα μέταλλο μετάβασης στην ομάδα II-B του περιοδικού πίνακα και είναι παρόμοιο στην εμφάνιση με τον ψευδάργυρο. Είναι σχεδόν πάντα δισθενές σε όλες τις σταθερές ενώσεις και τα ιόντα του είναι άχρωμα. Τα ιόντα καδμίου σχηματίζουν αδιάλυτες συνήθως ένυδρες ενώσεις, με ανθρακικά, φωσφορικά και οξαλικά άλατα και σιδηροκυανιούχα. Γενικά, το μέταλλο παραμένει έντονα δεσμευμένο με άλλες ενώσεις στο έδαφος και το νερό. Η μέση συγκέντρωση καδμίου στον φλοιό της Γης είναι 0,15 έως 0,20 ppm (WHO 1992).

Η περιεκτικότητα του Cd σε μαγματικά και ιζηματογενή πετρώματα δεν υπερβαίνει τα 0,3 ppm. Συνήθως βρίσκεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε αργιλλώδη και αργιλλικά ιζήματα (Καλλιάνου 2007).

Το Cd σχετίζεται ισχυρά με τον Ζn στην γεωχημεία τους, αλλά φαίνεται να έχει ισχυρότερη σχέση με το Sσε όξινο περιβάλλον. Το πιο συνηθισμένο σθένος του Cd σε φυσικό περιβάλλον είναι το +2 και οι πιο σημαντικοί παράγοντες που καθορίζουν την κινητικότητα του ιόντος είναι το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Σε κατάσταση ισχυρής οξείδωσης, το Cd παίρνει τη μορφή ορυκτών (CdO, CdCO<sub>3</sub>) και συνήθως να συσσωρεύεται σε φωσφορικά ιζήματα (Καλλιάνου 2007).

Οι πηγές του καδμίου στο περιβάλλον είναι από φωσφορικά λιπάσματα, από μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα, λυματολάσπη και ατμοσφαιρική εναπόθεση. Με την ευρεία χρήση των φωσφορικών λιπασμάτων στη γεωργία, η πηγή αυτή μπορεί ενδεχομένως να συμβάλει στη μόλυνση των αροτραίων εδαφών με Cd. Εξαιτίας του μεγάλου όγκου του Cd που προέρχεται από τα λιπάσματα αυτά, προκύπτει πρόβλημα με τη μόλυνση της τροφικής αλυσίδας από τη μακροχρόνια συσσώρευση του εν λόγω στοιχείου στο έδαφος (Adriano 2001).

Επίσης, σύμφωνα με την ηλεκτρονική διαμόρφωση και από τις τιμές 1<sup>ο</sup>, 2<sup>ο</sup> και 3<sup>ο</sup> δυναμικού ιονισμού, το κάδμιο υποκαθιστά τον Ζn στον κρύσταλλο του σφαλερίτη (ZnS) και δίνει μικτούς κρυστάλλους. Κατά την διαδικασία της μεταλλουργίας των μικτών θειούχων μολύβδου, ψευδαργύρου και σιδήρου στο στάδιο του εμπλουτισμού δια της μεθόδου της επίπλευσης (flotation) απομακρύνεται ο σφαλερίτης, ο οποίος αποχωρίζεται σε λεπτοκοκκώδη διαμερισμό και τα ρευστά χημικά διαλύματα οδηγούνται σε λεκάνες διαδοχικών καθιζήσεων των αποβλήτων (τέλματα). Έτσι, εμπλουτίζονται οι χώροι αυτοί σε Cd αφού το στοιχείο αυτό υπάρχει έστω και σε μικρές ποσότητες στον κρύσταλλο του σφαλερίτη υποκαθιστώντας τον Ζn. Όπως είναι αναμενόμενο στα εδάφη των περιοχών αυτών έχουμε δύο στοιχεία (Ζn, Cd) που συσχετίζονται πολύ καλά με γραμμική σχέση. Αυτό επαληθεύτηκε και

σε περιοχές της Λαυρεωτικής. Εκτός από τις περιοχές των λεκανών καθίζησης όμως έχουμε υψηλές συγκεντρώσεις του καδμίου και του ψευδαργύρου και σε εδάφη άλλων περιοχών της Λαυρεωτικής σε διάφορες άλλες μορφές (ολικές, ανταλλάξιμες και βιοδιαθέσιμες). Αξιοσημείωτο πάντως είναι ότι σε μερικές περιπτώσεις εμφανίζονται υψηλές συγκεντρώσεις του Cd με άλλα μέταλλα του συμπλέγματος των μικτών θειούχων και μάλιστα με τον Pb, ιδίως δε στην ανταλλάξιμη μορφή τους. Σε αυτές τις περιπτώσεις τα δύο αυτά μέταλλα δείχνουν να έχουν σημαντική συσχέτιση (Μούσουλος 1976, Τοσσίδης 1998, Καραγιαννίδης 1986).

### 2.3.5.1. Το Κάδμιο στα εδάφη

Ο κύριος παράγοντας που καθορίζει την περιεκτικότητα Cd στο έδαφος είναι η χημική σύνθεση του μητρικού υλικού. Ο μέσος όρος της περιεκτικότητας Cd στο έδαφος κυμαίνεται μεταξύ 0,07 – 1,1 ppm. Παρόλα αυτά στα κατώτερα εδαφικά στρώματα η περιεκτικότητα του Cd δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 0,5 ppm (Καλλιάνου 2007).

Το Cd στο έδαφος προέρχεται από την αποσάθρωση μητρικών πετρωμάτων όπου εύκολα μεταπίπτει σε διάλυμα και παίρνει την μορφή ποικίλων σύμπλοκων ιόντων ( $CdCl^+$ ,  $CdOH^+$ ,  $CdHCO_3^+$  κτλ) και οργανικών χηλικών ενώσεων. Σε κατάσταση ισχυρής οξειδωσης το Cd παίρνει τη μορφή ορυκτών CdO (μοντεπονίτης),  $CdCO_3$  (οκταβίτης) και συνηθίζει να συσσωρεύεται σε φωσφορικά ιζήματα (Καλλιάνου 2007).

Η ρύπανση του εδάφους με Cd πιστεύεται ότι είναι ένας πολύ σοβαρός κίνδυνος για την υγεία. Κάτω από συνθήκες που προκαλούνται από τον άνθρωπο το Cd συνήθως συσσωρεύεται στα επιφανειακά εδάφη. Η περιεκτικότητα του Cd στα επιφανειακά εδάφη αναφέρεται ότι είναι πολύ υψηλή σε περιοχές που είναι κοντά σε πηγές Pb και Zn και ιδιαίτερα κατά την διαδικασία εξόρυξής τους. Ακάθαρτοι βούρκοι και φωσφορικά λιπάσματα είναι επίσης γνωστά σαν σοβαρές πηγές Cd.

Όπως αναφέρει ο John (1972), ο συντελεστής ενέργειας χημικού δεσμού της προσρόφησης του Cd είναι υψηλότερος στην οργανική ουσία από ότι στην εδαφική άργιλο. Η προσρόφηση του Cd στην οργανική ύλη όπως και στα οξείδια Fe και Mn έχει ευρέως μελετηθεί από τους Gadde και Laitien (1974), Forbesetal. (1976) και Streetetal. (1977). Όλες οι διαπιστώσεις οδηγούν σε μερικά γενικά συμπεράσματα. Ενώ σε όλα τα εδάφη η ενεργότητα του Cd εξαρτάται πάρα πολύ από το pH, στα όξινα εδάφη η οργανική ύλη μπορεί ευρέως να ελέγξει την διαλυτότητα του Cd. Στα αλκαλικά τώρα εδάφη η καθίζηση των ενώσεων του Cd φαίνεται να ερμηνεύει την ισορροπία του Cd.

Το Cd είναι περισσότερο κινητικό σε όξινα εδάφη σε pHμεταξύ 4,5-5,5 ενώ στα αλκαλικά εδάφη το Cd είναι μάλλον μη κινητικό. Εντούτοις καθώς το pHαυξάνεται στο αλκαλικό φάσμα, εμφανίζονται τύποι μονοσθενών υδροξυ-ιόντων (π.χ.  $CdOH^+$ ), τα οποία δεν θα μπορούσαν εύκολα να καταλάβουν τις θέσεις κατιόντων. Οι Tilleretal. (1979) και Soon (1981) υποστηρίζουν την άποψη ότι η



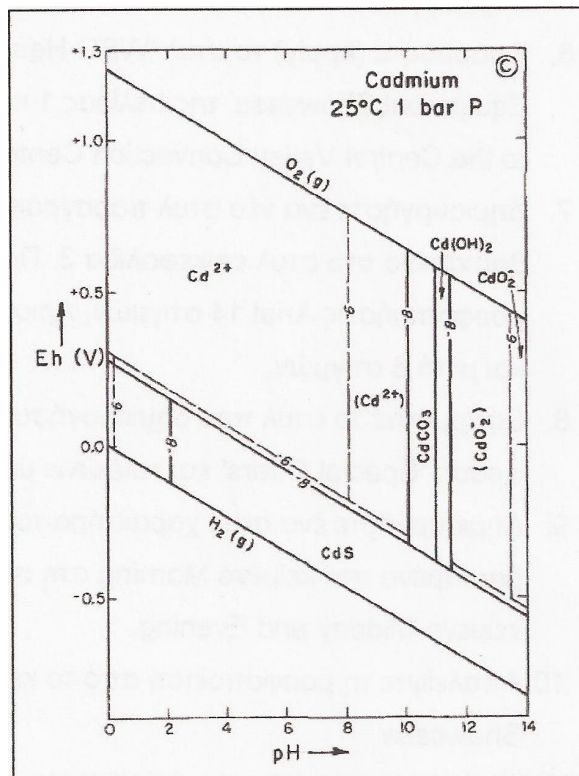
προσρόφηση παρά η καθίζηση ελέγχουν την συγκέντρωση του Cd στο εδαφικό διάλυμα έως ότου υπερβεί μια καθορισμένη τιμή του pH.

Έχει γίνει φανερό ότι αν και οι συγκεντρώσεις Cd σε μη μολυσμένα εδάφη είναι τυπικά <1 ppm, τα επίπεδα στο έδαφος μπορεί να είναι σημαντικά αυξημένα λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας, είτε λόγω της αποσάθρωσης των μητρικών πετρωμάτων που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε Cd (Adriano 2001).

Στα περισσότερα εδάφη, το 99% του Cd συνδέεται με τα κolloειδή του εδάφους και έτσι μεγάλο ποσοστό συναντάται στο εδαφικό διάλυμα. Το κάδμιο μπορεί να σχηματίσει διάφορους τύπους σύνθετων ιόντων και οργανικών χηλικών συμπλόκων (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007).

Αρκετά χημικά εκχυλίσματα έχουν δοκιμαστεί ώστε να παρέχουν έναν δείκτη διαθεσιμότητας στα φυτά ή επαναφοράς του Cd από τα εδάφη. Αυτά περιλαμβάνουν ασθενή οξέα, ουδέτερα άλατα και χηλικές ενώσεις (Adriano 2001).

Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και ο σχηματισμός των συμπλοκών είναι σημαντικές για την κινητικότητα του Cd στο έδαφος. Ο Lamy εξήγησε ότι από το pH (4,4 - 7,0) εξαρτάται η προσροφητική ικανότητα του Cd και αφορά τον ανταγωνισμό μεταξύ των μεταλλικών κατιόντων και των πρωτονίων για την προσρόφηση με τα στοιχεία του εδάφους (Εικόνα 8). Αύξηση του pH έχει αποτέλεσμα την αυξημένη προσρόφηση του Cd στο χουμικό υλικό. Η καθίζηση του Cd μπορεί να συμβεί σε  $Cd^{2+}$  υπό αλκαλικές συνθήκες (pH > 7) (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007).



**Εικόνα 8:** Προβλεπόμενο πεδίο σταθερότητας Eh-pH για το κάδμιο (Brookins1985).



Η προσρόφηση είναι ο λειτουργικός μηχανισμός της αντίδρασης του Cd σε χαμηλές συγκεντρώσεις με το έδαφος. Εκτός από την προσρόφηση, η καθίζηση μπορεί να διαδραματίσει επίσης σημαντικό ρόλο στον έλεγχο των επιπέδων καδμίου στα εδάφη. Αρκετοί παράγοντες μπορεί να επηρεάζουν το βαθμό με τον οποίο απορροφάται το Cd στις ειδικές επιφάνειες του εδάφους. Εκτός από το pH, η ιοντική ισχύς και τα ανταλλάξιμα κατιόντα, επηρεάζουν την προσρόφηση του Cd. Η παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων, μπορεί επίσης να επηρεάσει σημαντικά την προσρόφηση του Cd στα εδάφη. Τα δισθενή  $Ca^{2+}$  και  $Zn^{2+}$  ή  $H^+$  που υπάρχουν στο εδαφικό διάλυμα μπορούν να ανταγωνιστούν αποτελεσματικά το Cd στις θέσεις προσρόφησης ή μπορεί να ελευθερώσουν το Cd στο έδαφος (Adriano 2001).

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την κινητικότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα του καδμίου στα εδάφη είναι το pH, η Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων, η οργανική ουσία, το Eh, η συγκέντρωση και ο τύπος του Cd, το είδος και το μέρος του φυτού και η αλατότητα (Adriano 2001).

### 2.3.5.2. Το Κάδμιο στα φυτά

Παρόλο που το Cd θεωρείται μη ουσιώδες στοιχείο για τα φυτά, παρατηρείται εντυπωσιακή απορρόφησή του και από το σύστημα των ριζών και από το σύστημα των φύλλων. Σχεδόν σε κάθε περίπτωση αναφέρεται μια γραμμική σχέση ανάμεσα στο Cd στους φυτικούς ιστούς και στο Cd στο μέσο ανάπτυξης. Παρόλα αυτά, ορισμένα εδάφη και φυτικοί παράγοντες επενεργούν στην απορρόφηση Cd από τα φυτά (Καλλιάνου 2007).

Σχεδόν σε όλες τις δημοσιεύσεις πάνω στο θέμα, το εδαφικό pH κατατάσσεται σαν ο σημαντικότερος εδαφικός παράγοντας που ελέγχει το ύψος και τη σχετική προσρόφηση του Cd.

Οι Chaney και Hornick (1977) επανεξέτασαν την ανταπόκριση των φυτών σε αυξημένα επίπεδα Cd στο έδαφος και έδειξαν μια μεγάλη διαφορά στην ικανότητα διαφόρων φυτικών ειδών να προσροφήσουν αυτό το μέταλλο. Η χαμηλότερη περιεκτικότητα βρέθηκε σε φυτά ρυζιού και στο τριφύλλι και η υψηλότερη βρέθηκε στο σπανάκι και στα γογγύλια.

Μπορούμε να συμπεράνουμε ότι παρόλο που οι ρίζες διαφόρων ειδών μπορούν να πάρουν μεγάλα ποσά Cd από το μέσο στάδιο ανάπτυξης, η εισαγωγή του Cd μέσω του φυτού μπορεί να περιοριστεί επειδή το Cd εύκολα κρατιέται κύρια στις θέσεις ανταλλαγής ενεργών ενώσεων που βρίσκονται στα κυτταρικά τοιχώματα.

Έχει βρεθεί ότι το Cd συνηθίζει να συγκεντρώνεται στα πρωτεϊνικά τμήματα των φυτών. Το Cd θεωρείται τοξικό στοιχείο για τα φυτά και ο βασικός λόγος τοξικότητάς του έγκειται στις παρενοχλητικές ενζυματικές του δραστηριότητες. Πιστεύεται ότι παρεμποδίζει το σχηματισμό ανθοκυανίνης και χλωροφύλλης στα φυτά. Η φυτοτοξικότητα του Cd πέρα από το ότι παρεμποδίζει τον μεταβολισμό, δείχνει ότι ασκεί παρεμποδιστική επίδραση στη φωτοσύνθεση, παρενόχληση της διαπνοής και μεταβάλλει την περατότητα των κυτταρικών μεμβρανών (Καλλιάνου 2007).

Το περιεχόμενο του Cd στα βρώσιμα φυτά ποικίλει από 5-400  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Υπάρχει μια γενική αποδοχή, εδώ και πολλά χρόνια, ότι η αύξηση της διαλυτότητας και ως εκ τούτου και η διαθεσιμότητα των μετάλλων συμβαδίζει με τη μείωση του pH του εδάφους που επηρεάζει την συγκέντρωση του Cd στο εδαφικό διάλυμα. Συνεπώς, η σύνθεση του εδαφικού διαλύματος είναι ένας καλός δείκτης για τη συγκέντρωση του Cd στα φυτά.

Οι αλληλεπιδράσεις του Cd με άλλα στοιχεία έχουν μεγάλο αντίκτυπο στην προσρόφηση του από τα φυτά και την γενικότερη πορεία του. Η πιο σημαντική είναι η αλληλεπίδραση του Cd με τον Zn. Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι δεν υπάρχει καμία επίδραση στην αναστολή της συσσώρευσης Cd από φυτά λόγω της αύξησης του Zn στις οδούς ανάπτυξης. Μόνο όταν υπάρχει έλλειψη Zn σε ένα φυτό, αυξάνοντας την ποσότητα του Zn, μειώνεται η συσσώρευση Cd στα διάφορα όργανα των φυτών (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007).

Υπό κανονικές συνθήκες, τα φυτά λαμβάνουν μόνο μικρές ποσότητες Cd από το έδαφος. Το ποσοστό της απορρόφησης επηρεάζεται από παράγοντες του εδάφους, την λίπανση, τις καιρικές συνθήκες και άλλους παράγοντες. Οι παράγοντες που αφορούν το φυτό όπως το είδος και ο γονότυπος, επηρεάζουν επίσης τη συνολική πρόσληψη. Εκτός από αυτούς τους παράγοντες, το επίπεδο του Cd στις οδούς θρέψης επηρεάζει γενικά την πρόσληψη. Ως εκ τούτου υπάρχει γενική αποδοχή ότι πάνω από ένα όριο υπάρχει μια θετική, σχεδόν γραμμική συσχέτιση μεταξύ των επιπέδων της προστιθέμενης ποσότητας Cd με τις συγκεντρώσεις στους φυτικούς ιστούς.

Η βιοδιαθέσιμη ποσότητα του καδμίου στα φυτά μέσω του εδάφους, είναι γνωστό πως προκαλεί τοξικότητα σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις από τα άλλα μέταλλα, όπως ο Zn, Pb, Cu. Η φυτοτοξικότητα αυτή, έχει παρατηρηθεί ότι εξαρτάται από τα φυτικά είδη καθώς και από τη συγκέντρωση του Cd στο εδαφικό μέσο. Τα συμπτώματα τοξικότητας σε καλλιέργειες σε γενικές γραμμές, μοιάζουν με την χλώρωση Fe. Εκτός από την χλώρωση, τα φυτά μπορούν να εμφανίζουν νέκρωση, μαρασμό, κόκκινο-πορτοκαλί χρώμα των φύλλων και γενικά μείωση της ανάπτυξης – νανισμός (Adriano 2001).

### 2.3.6. Σίδηρος (Fe)

Ο σίδηρος είναι από τα κύρια χημικά στοιχεία της λιθόσφαιρας, όπου καταλαμβάνει ποσοστό κατά μέσο όρο, περίπου 5% (Kabata-Pendias and Pendias 1984), αλλά με πολύ μεγαλύτερη παρουσία στα πυριγενή πετρώματα. Ο χαρακτηρισμός του Fe ως «ιχνοστοιχείο» ή «μικροθρεπτικό» δικαιολογείται μόνο από την πράγματι ελάχιστη διαλυτότητα των οξειδίων και υδροξειδίων του στα εδάφη, σε συνδυασμό με τις απαιτήσεις των φυτών που είναι της τάξεως των μερικών δεκάδων ppm ( $\text{mg}/\text{kg}$ ). Δεσπόζουσα μορφή του μετάλλου αυτού στα εδάφη είναι ο τρισθενής σίδηρος Fe(III), που απαντάται στα άκρως δυσδιάλυτα οξείδια και υδροξείδια του Fe (Schwertmann 1991). Συγχρόνως στα πλείστα εδάφη, η κύρια πηγή σιδήρου για τα φυτά είναι ομοίως τα οξείδια του τρισθενούς Fe, μια ομάδα ορυκτών που εκτός από Fe(III) περιλαμβάνει O και H. Κάτω από τις κανονικές συνθήκες των

εδαφών, δηλαδή θερμοκρασία, ατμοσφαιρική πίεση καθώς και με αρκετά υψηλή μερική πίεση του  $O_2$  τα οξειδία Fe(III) από θερμοδυναμικής απόψεως είναι η σταθερότερη μορφή σιδήρου που απαντάται στη φύση. Πρόκειται για ορυκτά «πανταχού παρόντα» στα εδάφη, αφού περιέχονται σε όλα σχεδόν τα μητρικά πετρώματα.

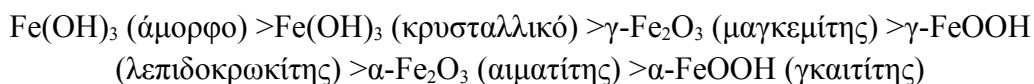
### 2.3.6.1. Ο Σίδηρος στα εδάφη

Από τα διάφορα ιχνοστοιχεία, ο σίδηρος είναι ο πιο άφθονος στο έδαφος. Το περιεχόμενό του στα εδάφη κυμαίνεται από 200 ppm, σε χονδρόκοκκης δομής εδάφη, έως πάνω από 10% (100000 ppm) σε σιδηρούχα latosols (τροπικά εδάφη). Τα κυριότερα αποθέματα των εδαφών σε σίδηρο περιλαμβάνουν σιδηρομαγνησιούχα πρωτογενή ορυκτά (ολιβίνης, βιοτίτης κλπ), ορυκτά της αργίλου τύπου 2:1 και κυρίως ελεύθερα οξειδία του σιδήρου (αιματίτης, γκαιτίτης κλπ) και διάφορα σιδηρούχα άλατα όπως φωσφορικά και ανθρακικά (Καλλιάνου 2008).

Στο εδαφικό διάλυμα ο σίδηρος μπορεί να βρίσκεται υπό μορφή δισθενούς ( $Fe^{2+}$ ) ή τρισθενούς ιόντος ( $Fe^{3+}$ ) σχηματίζοντας επιπλέον διαλυτά χηλικά σύμπλοκα με οργανικές ενώσεις. Το  $Fe^{2+}$  υπερισχύει σε εδάφη όπου επικρατούν αναγωγικές συνθήκες ή όξινα pH. Κάτω από αλκαλικές ή αερόβιες συνθήκες το  $Fe^{2+}$  οξειδώνεται σε  $Fe^{3+}$  το οποίο είναι λιγότερο διαθέσιμο στα φυτά. Η αντίδραση που ευθύνεται για την μειωμένη διαθεσιμότητα του σιδήρου είναι η καθίζηση του  $Fe(OH)_3$  (Καλλιάνου 2008).

Μια άλλη σημαντική ιδιότητα του σιδήρου είναι η ικανότητα του σχηματισμού χηλικών συμπλόκων με οργανικές ενώσεις του εδάφους. Στις ενώσεις αυτές συγκαταλέγονται τα χουμικά και φουλβικά οξέα και διάφορες άλλες βιοχημικές ενώσεις που εκκρίνονται από τις ρίζες των φυτών και από την δραστηριότητα των μικροοργανισμών του εδάφους. Τα σύμπλοκα του σιδήρου με τα χουμικά οξέα είναι σταθερά και συνήθως δυσδιάλυτα, ενώ αυτά με τα φουλβικά οξέα είναι ευδιάλυτα. Σε αλκαλικές συνθήκες, η ύπαρξη διαλυτών συμπλόκων του σιδήρου προστατεύει τον  $Fe^{3+}$  από την καθίζηση και προλαμβάνει έτσι την εμφάνιση τροφοπενιών. Οι βιοχημικές ενώσεις, που επίσης σχηματίζουν διαλυτά χηλικά σύμπλοκα, είναι παροδικής φύσης όπως απλά αλειφατικά οξέα, αμινοξέα και πολυφαινόλες που παράγονται συνεχώς στο έδαφος από τους μικροοργανισμούς καθώς και απλές οργανικές ενώσεις όπως σακχαρικά οξέα, αμινοξέα, τρυγικό οξύ, οξαλικό οξύ κλπ που εκκρίνονται από τις ρίζες των φυτών (Stevenson 1986). Οι ενώσεις αυτές αφενός δημιουργούν μια τοπική μείωση του pH γύρω από τις ρίζες και έτσι αυξάνουν τη διαλυτότητα των οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου και του μαγγανίου που βρίσκονται στην ριζόσφαιρα, αφετέρου σχηματίζουν ευδιάλυτα σύμπλοκα με τα ιόντα των ιχνοστοιχείων (Fe, Mn, Cu, Zn κλπ) διευκολύνοντας έτσι την μετακίνησή τους στο έδαφος και την πρόσληψή τους από τα φυτά.

Η διαλυτότητα των συνηθέστερων οξειδίων του τρισθενούς σιδήρου βαίνει ελαττούμενη με την ακόλουθη σειρά:



Η διαλυτότητα των παραπάνω οξειδίων και υδροξειδίων του Fe(III) είναι αρκετά μικρή εξαρτώμενη από το pH, έτσι ώστε υπό αερόβιες συνθήκες, το εδαφικό διάλυμα κυρίως ουδέτερων και αλκαλικών εδαφών να περιέχει μόνο ίχνη σιδήρου ( $\text{Fe}^{3+}$ ), ενώ είναι γενικά αποδεκτό ότι η συγκέντρωση του σιδήρου στο διάλυμα αυξάνει υπό αναερόβιες συνθήκες σαν αποτέλεσμα της αναγωγής του Fe(III). Τα ένυδρα οξειδία ή άλλες ενώσεις του  $\text{Fe}^{2+}$  που μπορεί να σχηματιστούν υπό τις συνθήκες αυτές είναι γενικά πολύ πιο ευδιάλυτα από τα οξειδία του τρισθενούς σιδήρου (Καλλιάνου 2008).

Σε γενικές γραμμές η μείωση του Eh του εδάφους, προκαλεί την αναγωγική διαλυτοποίηση των οξειδίων του Fe(III), με αποτέλεσμα την εμφάνιση, κυρίως στα όξινα εδάφη, υψηλών – ενίοτε τοξικών – συγκεντρώσεων του  $\text{Fe}^{2+}$  στο εδαφικό διάλυμα.

Σημαντικό επίσης από άποψη διαθεσιμότητας στα φυτά, είναι και το κλάσμα των ιόντων του σιδήρου που καταλαμβάνουν θέσεις ανταλλαγής στα κολλοειδή της αργίλου. Το κλάσμα αυτό βρίσκεται σε ισορροπία με τον υδατοδιαλυτό σίδηρο. Η αλληλοεπίδραση των δυο αυτών μορφών επηρεάζεται από το Eh και το pH του εδάφους (Καλλιάνου 2008).

Τα οξειδία και τα οξυ-υδροξειδία του Fe(III) φαίνεται ότι αποτελούνται από πυκνές στοιβάδες ατόμων οξυγόνου με τα ιόντα  $\text{Fe}^{3+}$  και  $\text{Fe}^{2+}$  να καλύπτουν τους διαστοιβαδικούς χώρους. Στα ορυκτά αυτά (με εξαίρεση τον μαγνητίτη) τα άτομα οξυγόνου είναι διατεταγμένα σε οκτάεδρα γύρω από τον  $\text{Fe}^{3+}$  (Schwertmann and Taylor 1989). Τα σταθερότερα και συνηθέστερα οξειδία Fe(III) των εδαφών είναι ο γκαιτίτης (FeOOH) και ο αιματίτης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Το ερυθρό-ερυθροπό χρώμα πολλών γενετικά εξελιγμένων αργιλωδών εδαφών οφείλεται στην περιεκτικότητά τους σε αιματίτη, που στα εδάφη αυτά απαντάται προσροφημένος πάνω στα τεμαχίδια της αργίλου.

Η συγκέντρωση των οξειδίων Fe στα εδάφη κυμαίνεται ευρύτατα από 0,1% έως και >50%. Απαντώνται είτε ομοίμορφα κατανεμημένα στον εδαφικό ιστό, ή εντοπισμένα κατά διαφόρους τρόπους σε ορίζοντες, συγκρίματα κλπ. Λόγω της υψηλής ενέργειας κρυσταλλοποίησης, καθώς και άλλων παραγόντων οι κρύσταλλοι των οξειδίων αυτών είναι πολύ μικρού μεγέθους, 5-150nm, με πολύ μεγάλο ανάπτυγμα ολικής επιφάνειας, που συμβάλλει αντίστοιχα στο ανάπτυγμα επιφάνειας του εδάφους (Αναλογίδης 2007).

Εκτός από σιδηρούχα οξειδία, κατά δεύτερο λόγο ο Fe απαντάται στα εδάφη σε θειούχα, ανθρακικά και πυριτικά ορυκτά.

Υπό κανονικές συνθήκες, η περιεκτικότητα των εδαφών σε Fe(II), που αποτελεί την υδατοδιαλυτή ιοντική μορφή του μεταλλικού αυτού κατιόντος, είναι πολύ μικρότερη, της τάξεως των 30-550  $\mu\text{g/L}$ . Μόνο σε πολύ όξινα εδάφη μπορεί η περιεκτικότητα του υδατοδιαλυτού Fe(II) να φθάσει τα 2000  $\mu\text{g/L}$  (Αναλογίδης 2007).

Συνοψίζοντας, οι γενικές μορφές με τις οποίες απαντάται ο Fe στα εδάφη, αναλόγως των επικρατουσών συνθηκών είναι:

- Λίαν δυσδιάλυτος τρισθενής Fe των ένυδρων οξειδίων

- Διαλυτός δισθενής Fe σε ιοντική μορφή στο εδαφοδιάλυμα
- Δισθενής Fe σε οργανομεταλλικά σύμπλοκα
- Δισθενής Fe δεσμευμένος στο εσωτερικό των κρυσταλλικών αργίλων.

Επισημαίνεται όμως η σημαντικότερη υπεροχή του τρισθενούς Fe, από τον οποίο εξαρτάται κατά κύριο λόγο η χημική ισορροπία του μεταλλικού αυτού κατιόντος στα εδάφη.

### 2.3.6.2. Ο Σίδηρος στα φυτά

Η οξειδοαναγωγική ικανότητα του σιδήρου και η σχετική του αφθονία στη φύση μπορεί να δικαιολογήσει τους σημαντικούς βιοχημικούς ρόλους του στη ζωή και την ανάπτυξη των φυτών. Ο σίδηρος στα φυτά απαντάται σαν δομικό συστατικό της πορφυρίνης στα κυττοχρώματα, στην αίμη, στα φερριχρώματα κλπ, εμπλεκόμενος σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις στην αναπνοή και την φωτοσύνθεση. Είναι απαραίτητο μέταλλο σε πολλές βιολογικές διαδικασίες (π.χ. σύνθεση πορφυρίνης, στην αιμογλοβίνη, μυογλοβίνη, οξειδάσες, υπεροξειδάσες). Επίσης είναι συστατικό μη αιμικών μορίων όπως η φερρεδοξίνη, η οποία έχει πολύ σημαντικό ρόλο στην φωτεινή αντίδραση της φωτοσύνθεσης. Επιπλέον, συμμετέχει σε πολλά ενζυμικά συστήματα που μεσολαβούν σε αντιδράσεις οξείδωσης – αναγωγής όπως η οξειδάση των κυττοχρωμάτων, περοξειδάσες, καταλάσες, νιτρογενάση και σε ενζυμικά συστήματα που μεσολαβούν στη σύνθεση της χλωροφύλλης (Καλλιάνου 2008).

Οι απαιτήσεις των φυτών σε σίδηρο κυμαίνονται εντός ευρέων ορίων. Σε γενικές γραμμές, ελλειπή σε σίδηρο χαρακτηρίζονται τα φυτά των οποίων το περιεχόμενο των φύλλων τους σε σίδηρο είναι μικρότερο από 50 ppm, ενώ οι επαρκείς ποσότητες του σιδήρου είναι κυμαίνονται ανάμεσα στα 50-250 ppm ανάλογα με το φυτικό είδος και την ηλικία. Τα χορτοδοτικά αγροστώδη περιέχουν λιγότερο σίδηρο (100-200 ppm) σε σχέση με τα χορτοδοτικά ψυχανθή (200-300 ppm), ενώ στη μηδική ο μέσος όρος συγκέντρωσης του σιδήρου στους φυτικούς ιστούς είναι 1000 ppm (Καλλιάνου 2008).

Τα ανθεκτικά, σε υψηλές συγκεντρώσεις εδαφικού  $Fe^{2+}$ , φυτά χαρακτηρίζονται από την ικανότητα να οξειδώνουν το  $Fe^{2+}$  του εδαφικού διαλύματος, προκαλώντας την καθίζηση δυσδιάλυτων οξειδίων του Fe(III) στην περιοχή της ριζόσφαιρας. Τα φυτά προσλαμβάνουν με τις ρίζες τους κυρίως ιόντα  $Fe^{2+}$  αλλά και  $Fe^{3+}$ . Επίσης είναι δυνατή η πρόσληψη σιδήρου από τα φυτά υπό μορφή διαλυτού χηλικού συμπλόκου (π.χ. με EDTA) τόσο από τις ρίζες, όσο και από το φύλλωμα.

Η μετακίνηση του προσλαμβανόμενου σιδήρου μέσα στους φυτικούς ιστούς επηρεάζεται από οργανικούς μεταβολίτες. Το κιτρικό οξύ φαίνεται να μεσολαβεί στην μετακίνηση του σιδήρου, σχηματίζοντας ένα διαλυτό χηλικό σύμπλοκο με το στοιχείο αυτό. Ελλείψεις σιδήρου συχνά έχουν αποδοθεί στην ύπαρξη υπερβολικών ποσοτήτων Zn μέσα στο εδαφικό διάλυμα και τους φυτικούς ιστούς που ανταγωνίζεται τον σίδηρο για τις θέσεις συμπλοκοποίησης με το κιτρικό οξύ (Καλλιάνου 2008).

Ο Zn έχει βρεθεί ότι ανταγωνίζεται ισχυρά τόσο την πρόσληψη όσο και την μετακίνηση του Fe μέσα στους φυτικούς ιστούς (Lingle et al. 1962) και την παραγωγή αναγωγικών ουσιών από τις ρίζες (Ambler et al. 1970) σε πολλές καλλιέργειες. Το Mn φαίνεται να παρεμποδίζει την πρόσληψη και να ακινητοποιεί τον εδαφικό Fe οξειδώνοντας το δισθενή Fe σε τρισθενή. Η προσθήκη  $Mn_2O$  έχει παρατηρηθεί ότι διορθώνει την τοξικότητα Fe ανεβάζοντας το οξειδοαναγωγικό επίπεδο του εδάφους. Αξιοσημείωτος είναι επίσης και ο ρόλος του Si και του Mn στην πρόσληψη και μετακίνηση του Fe μέσα στους φυτικούς ιστούς, που έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε εδάφη που περιέχουν υψηλές ποσότητες Fe.

Η ανθεκτικότητα των διαφόρων φυτών σε υπερβολικό Fe είναι διαφορετική, εξαρτώμενη από το είδος, την ηλικία και την θρεπτική κατάσταση των φυτών.

### 2.3.7. Μαγγάνιο (Mn)

Η περιεκτικότητα του στερεού φλοιού της γης σε Mn είναι γύρω στα 950 ppm, η δε γεωχημική συμπεριφορά του προσομοιάζει εκείνη του Fe. Το μαγγάνιο αποτελεί περίπου 1000 ppm (0,1%) της επιφάνειας της Γης, άρα είναι το δωδέκατο πιο συνηθισμένο στοιχείο στην επιφάνειά της. Το έδαφος περιέχει 7 ως 9000 ppm μαγγανίου με μέσο όρο 440 ppm. Το θαλασινό νερό περιέχει μόνο 10 ppm μαγγανίου ενώ η ατμόσφαιρα περιέχει  $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Οι πιο συνηθισμένοι αριθμοί οξείδωσης του μαγγανίου είναι +2, +3, +4, +6 και +7, παρόλο που μπορούν να παρατηρηθούν όλοι οι αριθμοί οξείδωσης μεταξύ του 0 και του +7. Το  $Mn^{2+}$  συνήθως συναγωνίζεται το  $Mg^{2+}$  σε βιολογικά συστήματα. Οι ενώσεις του μαγγανίου με αριθμό οξείδωσης +7 περιορίζονται στο οξείδιο του Mn(VII) ( $Mn_2O_7$ ) και σε ενώσεις του έντονα μωβ υπερμαγγανικού ανιόντος  $MnO_4^-$ .

Από τις σημαντικότερες ιδιότητες του Mn είναι ο σχηματισμός μη στοιχειομετρικών οξειδίων με το μέταλλο σε μικτά επίπεδα σθένους, ιδιαίτερα σε περιβάλλοντα όπου μεταβάλλονται οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες, καθώς και η τάση των οξειδίων του να σχηματίζουν συνιζήματα ή συγκρίματα με άλλα βαρέα μέταλλα, κυρίως Fe, αλλά και Zn, Ni, Cu και Co (Καλλιάνου 2008).

#### 2.3.7.1. Το Μαγγάνιο στα εδάφη

Το Mn στο έδαφος βρίσκεται κυρίως υπό μορφή διάφορων οξειδίων. Σε μικρά ποσοστά επίσης συναντάται σαν συστατικό του πλέγματος σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών. Ορισμένα ορυκτά της αργίλου, είναι επίσης δυνατόν να περιέχουν Mn στις οκταεδρικές στρώσεις τους. Μέρος του Mn στο έδαφος μπορεί να βρίσκεται ακινητοποιημένο υπό μορφή οργανικών δυσδιάλυτων συμπλόκων με χουμικές ενώσεις, καθώς και υπό μορφή φωσφορικών αλάτων (Καλλιάνου 2008).

Τα κυριότερα ορυκτά του Mn είναι οξείδια, όπως ο πυρολουσίτης ( $MnO_2$ ) και ο μαγγανίτης  $MnO(OH)$ . Επίσης υπάρχουν ανθρακικά ( $MnCO_3$ ) και πυριτικά ορυκτά ( $MnSiO_3$ ). Στα πυριγενή πετρώματα, όπως και ο Fe, το Mn είναι περισσότερο εντοπισμένο στους βασάλτες παρά στους γρανίτες. Στα ιζηματογενή πετρώματα το

Mn διαφέρει από τα άλλα βαρέα μέταλλα από το γεγονός ότι παρουσιάζει μεγαλύτερη συγκέντρωση στους ασβεστίτες και δολομίτες παρά στους σχιστόλιθους. Στις φυσικώς απαντώμενες χημικές του ενώσεις το Mn μπορεί να είναι δισθενές, τρισθενές ή τετρασθενές, αναλόγως το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του περιβάλλοντος. Υπό αναγωγικές συνθήκες επικρατεί η δισθενής μορφή  $Mn^{2+}$ , ενώ κάτω από συνθήκες οξειδωτικές η σταθερότερη μορφή είναι αυτή του δυσδιάλυτου οξειδίου  $MnO_2$ .

Στα εδάφη η ολική περιεκτικότητα του Mn παρουσιάζει ευρύτατη διακύμανση, από 20 ppm έως και 6000 ppm, με συνηθέστερο εύρος μεταξύ 200 και 3000 ppm και ενδεικτικό μέσο όρο τα 600 ppm. Πάντως η ολική περιεκτικότητα δεν αποτελεί έγκυρο δείκτη του αφομοιώσιμου Mn (Αναλογίδης 2007).

Επικρατέστερη εδαφική μορφή του Mn είναι αυτή του οξειδωμένου τετρασθενούς μετάλλου, που είναι και η λιγότερο αφομοιώσιμη για τις ρίζες των φυτών.

Από την άλλη το αφομοιώσιμο δισθενές Mn απαντάται ως ιόν  $Mn^{2+}$ :

- Στο εδαφικό διάλυμα, ενυδατωμένο ή σαν ευδιάλυτο σύμπλοκο με οργανικές ενώσεις (υδατοδιαλυτή μορφή)
- Στην επιφάνεια των κολλοειδών της αργίλου και των μακρομορίων της οργανικής ύλης, ως ανταλλάξιμο (ανταλλάξιμη μορφή).

Σε ότι αφορά τη θρέψη των φυτών η σημαντικότερη μορφή είναι το  $Mn^{2+}$ . Ωστόσο στη θρέψη συμμετέχει επίσης και το "ευκόλως αναγώγιμο" κλάσμα Mn ή "δραστικό Mn". Επομένως, ως αφομοιώσιμο κλάσμα πρέπει να θεωρηθεί το άθροισμα ( $Mn^{2+}$ +δραστικό Mn) (Corpenet 1968).

Είναι εξάλλου γνωστό ότι το Mn υπεισέρχεται στο σχηματισμό χηλικών ενώσεων με οργανικούς φορείς του εδάφους, αλλά με πολύ μικρότερη τάση σχηματισμού χηλικών συμπλόκων από άλλα μεταλλικά κατιόντα.

Οι κυριότεροι παράγοντες που καθορίζουν την διαθεσιμότητα του Mn στο έδαφος είναι το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Τιμές pH μικρότερες από 6,5-6 ευνοούν την αναγωγή του Mn και τον σχηματισμό  $Mn^{2+}$ , ενώ υψηλότερες τιμές pH ευνοούν την οξείδωση του Mn σε  $Mn^{4+}$  και  $Mn^{3+}$ , από τα οποία σχηματίζονται δυσδιάλυτα οξείδια. Η δημιουργία αναγωγικών συνθηκών (πτώση Eh) προκαλεί την αναγωγή και την διαλυτοποίηση των οξειδίων του Mn(IV) και Mn(III) και την εμφάνιση υψηλών συγκεντρώσεων  $Mn^{2+}$  στο εδαφικό διάλυμα των όξινων εδαφών, ενώ αντίθετα την καθίζηση σχετικά ευδιάλυτων οξειδίων και άλλων ενώσεων του Mn(II) και του Mn(III) στα ασβεστούχα ή αλκαλικά εδάφη. Τόσο η αναγωγή όσο και η οξείδωση του Mn στο έδαφος καταλύεται από έναν σημαντικό αριθμό μικροοργανισμών, δηλαδή είναι σε μεγάλο βαθμό βιολογική. Το pH του εδάφους επηρεάζει τη δράση των μικροοργανισμών, η βιολογική οξείδωση του Mn λαμβάνει χώρα σε τιμές του pH μεγαλύτερες από 5 (Καλλιάνου 2008).

Τα διάφορα οξείδια του Mn(IV) και του Mn(III) ονομάζονται και αναγώγιμο κλάσμα του Mn στο έδαφος και βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία με το υδατοδιαλυτό και ανταλλάξιμο δισθενές Mn.

### 2.3.7.2. Το Μαγγάνιο στα φυτά

Το Mn συμμετέχει σε πολλές ενζυμικές αντιδράσεις κατά την αναπνοή και το μεταβολισμό των φυτών, κυρίως σαν ενεργοποιητής ενζύμων. Παρ' όλα αυτά σε πολλές από αυτές τις αντιδράσεις, ειδικότερα κατά την αναπνοή, μπορεί να αντικατασταθεί από άλλα δισθενή κατιόντα κυρίως  $Mg^{2+}$  αλλά και  $Co^{2+}Zn^{2+}Fe^{2+}$ . Γενικά το  $Mn^{2+}$  θεωρείται το κυρίαρχο μεταλλικό ιόν στις αντιδράσεις του κύκλου του Krebs. Το Mn σχετίζεται επίσης με την αναγωγή των νιτρικών, όπου θεωρείται ότι λειτουργεί σαν ενεργοποιητής των ενζύμων νιτρικής ρεδουκτάσης και υδροξυλαμινικής ρεδουκτάσης. Ο ρόλος αυτός του Mn υποστηρίζεται από το γεγονός ότι η αμμωνία είναι προτιμότερη από τα νιτρικά, σαν πηγή αζώτου σε ελλειπή σε Mn φυτά (Καλλιάνου 2008).

Ένας από τους περισσότερους συζητημένους ρόλους του Mn είναι η συμμετοχή του στις φωτοσυνθετικές διεργασίες. Το Mn εμπλέκεται στις αντιδράσεις του φωτοσυνθετικού συστήματος II, που περιλαμβάνει την έκλυση οξυγόνου. Έχει βρεθεί ότι η έλλειψη Mn επηρεάζει αρχικά τους χλωροπλάστες προκαλώντας έντονη αποδιοργάνωση στην δομή των μεμβρανών τους, με συνέπεια την παρεμπόδιση της λειτουργίας του φωτοσυνθετικού συστήματος II. Επιπλέον, το Mn συμμετέχει στην μεταφορά των ηλεκτρονίων από το νερό στην χλωροφύλλη κατά την διάρκεια των φωτεινών αντιδράσεων της φωτοσύνθεσης. Μια άλλη σημαντική δράση του Mn είναι η επίδρασή του στην καταστροφή – οξείδωση της αυξίνης IAA στα φυτά.

Το περιεχόμενο των φυτών σε Mn ποικίλλει πολύ περισσότερο από ότι τα άλλα μικροστοιχεία. Στα περισσότερα φυτικά είδη οι επαρκής ποσότητες Mn στους φυτικούς ιστούς κυμαίνονται ανάμεσα στα 20 έως 500 ppm. Τοξικότητες Mn μπορούν να παρατηρηθούν σε μερικά ισχυρώς όξινα εδάφη ( $pH < 5,5$ ) που προήλθαν από μητρικό υλικό με υψηλή περιεκτικότητα σε Mn. Επίσης, μπορούν να εμφανιστούν σε υψηλότερα επίπεδα pH σε εδάφη όπου επικρατούν αναγωγικές συνθήκες, λόγω κατάκλισης ή συσσώρευσης οργανικής ουσίας. Τα συμπτώματα τοξικότητας του Mn εμφανίζονται συνήθως όταν η συγκέντρωση του Mn στους φυτικούς ιστούς υπερβεί τα 500 ppm (Καλλιάνου 2008).

Η ύπαρξη υπερβολικών ποσοτήτων Mn στο μέσο καλλιέργειας μπορεί να προκαλέσει τροφοπενία Fe και παρέκκλιση της τιμής της αναλογίας Fe:Mn σε τιμές μικρότερες από το βέλτιστο για την φυσιολογική λειτουργία του φυτού.

### 2.3.8. Ψευδάργυρος (Zn)

Ο ψευδάργυρος είναι το εικοστό πέμπτο πιο άφθονο στοιχείο στη φύση και αποτελεί το 0,02% του βάρους του φλοιού της γης. Ο ψευδάργυρος είναι ένα χαλκόφιλο στοιχείο σαν το χαλκό και το μόλυβδο, και ιχνοστοιχείο στα περισσότερα πετρώματα. Ο ψευδάργυρος σπάνια υπάρχει στη φύση στη μεταλλική του κατάσταση αλλά περιέχεται σε πολλά μέταλλα ως βασικό συστατικό και μπορεί να ανακτηθεί από αυτά με οικονομικό τρόπο. Τα μέσα επίπεδα Zn σε εδάφη και πετρώματα αυξάνονται συνήθως με την εξής σειρά: άμμος (10-30 mg/kg), γρανίτης (50 mg/kg), άργιλος (95 mg/kg) και βασάλτιο (100 mg/kg). Ο σφαλερίτης είναι το πιο σημαντικό



μετάλλευμα και η κύρια πηγή για την παραγωγή ψευδαργύρου ενώ πιο σπάνιο ορυκτό του ψευδαργύρου είναι ο βιλλεμίτης (Κόλλια 2009).

Ο ψευδάργυρος είναι διασθενής σε όλες τις ενώσεις του. Το ιόν  $Zn^{2+}$  είναι άχρωμο και υπάρχει σε ένυδρη μορφή σε όξινο και ουδέτερο υδατικό διάλυμα. Ωστόσο, το υδροξείδιο του κατακρημνίζεται σε αλκαλικό περιβάλλον. Λόγω του επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα του, ο Zn αποτελεί μια ποικιλία από χλωρικά, χλωριούχα, θειικά και νιτρικά άλατα που είναι ευδιάλυτα στο νερό, ενώ τα οξειδία ανθρακικά, φωσφορικά και πυριτικά άλατα και σουλφίδια είναι σχετικά αδιάλυτα στο νερό. Σε ξηρό αέρα ο Zn οξειδώνεται με βαθμό οξείδωσης II (Adriano 2001).

Ο ψευδάργυρος, είναι γνωστό από το 1869, ότι διαδραματίζει σημαντικό ρόλο για τη ζωή. Διαφέρει χημικά από τα γειτονικά μεταβατικά στοιχεία του περιοδικού πίνακα, δεν λαμβάνει μέρος στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, αλλά είναι ένα πολύ καλό οξύ κατά Lewis. Η δραστηριότητα του εξαρτάται από ένζυμα. Το πρώτο ένζυμο που πρέπει να αναγνωριστεί ως ένζυμο ψευδαργύρου είναι η καρβονική ανυδράση, (απαραίτητο για την αναπνοή σε θηλαστικά). Σήμερα, περισσότερα από 300 ένζυμα είναι γνωστό ότι εξαρτώνται από τον ψευδάργυρο για διαρθρωτικές λειτουργίες (Selinus et al. 2005).

Ο ψευδάργυρος είναι κατανεμημένος αρκετά ομοιόμορφα σε μαγματικά πετρώματα, ενώ σε ιζηματογενή πετρώματα συχνά είναι συγκεντρωμένος σε αργιλικά ιζήματα. Είναι πολύ κινητικό στοιχείο κατά τη διάρκεια των διαδικασιών της αποσάθρωσης και οι διαλυτές ενώσεις του, κατακρημνίζονται όταν αντιδράσουν με ανθρακικά άλατα (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007).

Στα φυσικά επιφανειακά ύδατα, η συγκέντρωση του ψευδαργύρου είναι συνήθως κάτω από 10  $\mu\text{g/l}$  και στα υπόγεια νερά περίπου 10–40  $\mu\text{g/l}$ . Στο νερό της βρύσης, η συγκέντρωση του ψευδαργύρου μπορεί να είναι πολύ υψηλότερη λόγω της έκπλυσής του από τις σωληνώσεις και τα εξαρτήματα. Οι συγκεντρώσεις του σε εδάφη είναι συνήθως 10–300  $\text{mg/kg}$  ξηρό βάρος και έως 300  $\text{ng/m}^3$  στον αέρα. Τα φυσιολογικά επίπεδα ψευδαργύρου στις περισσότερες καλλιέργειες και στους βοσκότοπους είναι της κλίμακας των 10–100  $\text{mg/kg}$  (Κόλλια 2009).

Σε δείγματα που έχουν μολυνθεί ανθρωπογενώς, παρατηρούνται επίπεδα ψευδαργύρου έως και 4  $\text{mg/litre}$  στο νερό και 35  $\text{g/kg}$  στο έδαφος.

### 2.3.8.1. Ο Ψευδάργυρος στα εδάφη

Η περιεκτικότητα του Zn στα εδάφη εξαρτάται από τη φύση του μητρικού υλικού, την οργανική ουσία, την υφή και το pH. Καθώς τα εδάφη εξελίσσονται από το μητρικό υλικό της επιφάνειας της γης, αποκτούν σε διαφορετικό βαθμό τα στοιχεία που υπάρχουν σε αυτό. Εδάφη που έχουν σχηματισθεί από βασικά πετρώματα είναι εμπλουτισμένα σε Zn σε σύγκριση με τα εδάφη από γρανίτες και γνεύσιους. Τα αμμώδη εδάφη θεωρούνται φτωχότερα σε διαθέσιμο Zn, από ότι τα λεπτότερης υφής εδάφη. Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη μεταφορά και την ανακατανομή των μετάλλων στο έδαφος είναι η απορρόφηση από τα φυτά και η αφαίρεση από την συγκομιδή, την διάβρωση, την έκπλυση, καθώς και τις πρακτικές

οργώματος. Μπορεί να γενικευθεί ότι ο εξαγωγίμος Zn μειώνεται με το βάθος (Adriano 1986). Ο ψευδάργυρος είναι άνισα κατανεμημένος στο έδαφος και η συγκέντρωση του κυμαίνεται από 10 έως 300 mg/kg. Ο μέσος όρος παγκοσμίως του Zn υπολογίζεται σε 64 mg/kg. Το υψηλότερο ποσοστό Zn παρατηρείται σε ασβεστολιθικά και οργανικά εδάφη. Οι γεωργικές πρακτικές είναι γνωστό ότι αυξάνουν τον περιεχόμενο Zn στα επιφανειακά εδάφη.

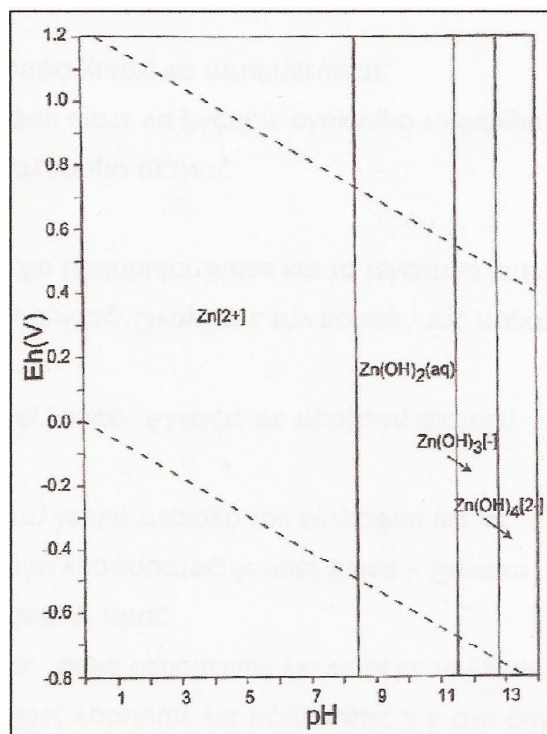
Αν και ο Zn είναι πολύ κινητικός στα περισσότερα εδάφη, τα κλάσματα της αργίλου και η οργανική ουσία είναι σε θέση να τον δεσμεύσουν ισχυρά, ιδιαίτερα σε ουδέτερο και αλκαλικό περιβάλλον pH. Έχει υπολογιστεί ότι το ποσοστό της αργίλου ελέγχει μέχρι και το 60% του Zn που κατανέμεται στο έδαφος. Γενικά, τα αργιλικά ορυκτά ποικίλλουν ως προς την ικανότητά τους να απορροφούν Zn, λόγω των διαφορών τους στην CEC, την ειδική επιφάνεια και την βασική δομή τους (Μεγαδούκα 2011).

Προφανώς, υπάρχουν δύο διαφορετικοί μηχανισμοί προσρόφησης Zn: ο πρώτος σε όξινο περιβάλλον που σχετίζεται με την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και ο άλλος σε αλκαλικό περιβάλλον που θεωρείται ότι επηρεάζεται πολύ από τα οργανικά υποστρώματα. Επίσης, τα υδροξείδια του Al, Fe, Mn φαίνεται να έχουν σημαντικό δεσμευτικό ρόλο στον Zn σε ορισμένα εδάφη (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007). Η προσρόφηση του Zn στο έδαφος είναι ένας σημαντικός παράγοντας για τη συγκέντρωση του στο εδαφικό διάλυμα και την βιοδιαθεσιμότητα του στα φυτά. Οι μορφές ψευδάργυρου που βρίσκονται στο έδαφος και είναι διαλυτές στο νερό και προσροφούνται από τα κολλοειδή υλικά θεωρούνται βιοδιαθέσιμα στα φυτά. Αυτό το ποσό των υδατοδιαλυτών μορφών είναι συνήθως αμελητέο. Ωστόσο, σε μεγάλο βαθμό στα μολυσμένα εδάφη, οι μορφές αυτές μπορεί να είναι ποσοτικά σημαντικές.

Ο εκχυλίσμος Zn έχει θετική συσχέτιση με την συνολική ποσότητα Zn, την οργανική ουσία, την άργιλο και την CEC και αρνητική συσχέτιση με τα ελεύθερα CaCO<sub>3</sub>, το pH του εδάφους και τις κορεσμένες βάσεις (Adriano 1986).

Σε γενικές γραμμές, η διαλυτότητα και η διαθεσιμότητα των μετάλλων στα φυτά είναι αντιστρόφως ανάλογη προς το εδαφικό pH. Στα εδάφη με pH άνω του 7 η βιοδιαθεσιμότητα του Zn τείνει να μειωθεί σημαντικά. Η σοβαρή ανεπάρκεια Zn συνδέεται συχνά με εδάφη που έχουν αλκαλικό pH. Επίσης σε ασβεστολιθικά εδάφη, η ανεπάρκεια Zn μπορεί να είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη (Adriano 2001).

Ενώ το αυξημένο pH του εδάφους εκφράζεται ως μειωμένη περιεκτικότητα σε μέταλλα στους ιστούς των φυτών, το αποτέλεσμα είναι να εκφράζεται άμεσα στην ικανότητα του εδάφους να απορροφά μέταλλα (Εικόνα 9). Σε γενικές γραμμές, υπάρχει άμεση συσχέτιση μεταξύ της προσρόφησης και του pH του εδάφους. Υψηλό ανταλλάξιμο κλάσμα Zn επιτυγχάνεται συνήθως σε όξινες συνθήκες. Αντίθετα, το υψηλό pH (>6,5) επαναφέρει τον περισσότερο Zn σε μορφές που δεν είναι διαθέσιμες στα φυτά (Payne et al. 1988).



**Εικόνα 9:** Προβλεπόμενο πεδίο σταθερότητας Eh-pH για τον ψευδάργυρο (Takeno 2005).

Στα μητρικά πετρώματα ο Zn απαντάται κυρίως σε 2 μορφές, ως θειούχο και ως ανθρακικό ορυκτό, δηλαδή ως σφαλερίτης (ZnS) και ως σμισθονίτης (ZnCO<sub>3</sub>) αντίστοιχα.

Ο Zn του εδάφους προέρχεται από την αποσάθρωση του ορυκτού σφαλερίτη (ZnS), καθώς και διάφορων σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών (αυγίτης, κεροστίλβη, βιοτίτης κλπ) και δευτερογενών ορυκτών της αργίλου, όπου ο Zn βρίσκεται σαν δευτερεύον συστατικό τους. Σημαντική επίσης πηγή Zn, ιδιαίτερα στα οργανικά εδάφη, είναι τα διάφορα φυτικά και ζωικά υπολείμματα που με την αποικοδόμησή τους απελευθερώνουν Zn<sup>2+</sup> στο έδαφος (Καλλιάνου 2008).

### 2.3.8.2. Ο Ψευδάργυρος στα φυτά

Ο ψευδάργυρος παίζει βασικό μεταβολικό ρόλο στα φυτά, με την ιδιότητα του ενεργού συστατικού σε διάφορα ένζυμα, όπως η αφυδρογονάση, πρωτεΐνάση και πεπτιδάση. Έτσι, οι βασικές λειτουργίες του Zn σχετίζονται με το μεταβολισμό των υδατανθράκων, των πρωτεϊνών και τις αυξίνες, το RNA και τα ριβοσώματα. Επίσης επηρεάζει τη διαπερατότητα των μεμβρανών και σταθεροποιεί τα κυτταρικά συστατικά. Η ανεπάρκεια ψευδαργύρου στα φυτά παρατηρείται όταν το φυτό περιέχει λιγότερο από 20 mg/kg ενώ τοξικές επιδράσεις παρουσιάζονται όταν η συγκέντρωση υπερβαίνει τα 300 - 400 mg/kg (Μεγαδούκα 2011).

Η τοξικότητα και η αντοχή των φυτών στον Zn, έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της χρήσης λιπασμάτων καθώς και η επιδείνωση από λύματα και άλλες πηγές ρύπανσης, που ενισχύουν τις συγκεντρώσεις του Zn στα επιφανειακά εδάφη. Η

φυτοτοξικότητα του ψευδαργύρου αναφέρεται σχετικά συχνά, ιδίως σε όξινα και σε λασπώδη εδάφη. Το όριο τοξικότητας για τον Zn εξαρτάται από τα είδη των φυτών, τον γονότυπο τους και από το στάδιο ανάπτυξης τους. Τα ευαίσθητα φυτά πεθαίνουν όταν η συγκέντρωση του Zn υπερβαίνει τα 100 mg/kg και η φωτοσύνθεση σταματά όταν η συγκέντρωση είναι περισσότερη από 178 mg/kg (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007).

Η πιθανή φυτοτοξικότητα από την υπερβολική εισροή Zn στα εδάφη υφίσταται επειδή είναι αρκετά ακίνητος στο έδαφος και η επαναφορά του σε μη διαθέσιμες μορφές συμβαίνει αργά στο έδαφος. Η φυτοτοξικότητα Zn είναι ανεπιθύμητη εξαιτίας της μειωμένης απόδοσης και της ποιότητας των καλλιεργειών αλλά και γιατί η αποκατάσταση είναι δύσκολη, με μεγαλύτερη πιθανότητα να εισέλθει στην τροφική αλυσίδα. Η εμφάνιση τοξικότητας Zn έχει συσχετισθεί με τη σύντηξη Zn, την εκ φύσεως τοπική υψηλή συγκέντρωση Zn ή διαδικασίες παραγωγής που προσθέτουν εξαιρετικά μεγάλες ποσότητες Zn στα εδάφη (Adriano 2001).

Η μεγάλη ποσότητα Zn στα εδάφη παρεμποδίζει την μετακίνηση του Fe από τις ρίζες στους βλαστούς και γενικά παρατηρείται έλλειψη Fe λόγω αυξημένης περιεκτικότητας των εδαφών σε Zn (Καλλιάνου 2008).

Η ικανότητα ορισμένων φυτών να δεσμεύουν το Zn και άλλα βαρέα μέταλλα στα κυτταρικά τοιχώματα της ρίζας, είναι ένας παράγοντας που προσδίδει σε αυτά ανθεκτικότητα σε υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Τέλος, ένας άλλος φυσιολογικός μηχανισμός που έχει βρεθεί σε ανθεκτικά σε Zn φυτά, είναι η μετακίνηση του Zn από το κυτταρικό κυτόπλασμα στα χυμοτόπια υπό μορφή χηλικού συμπλόκου με μαλλικό οξύ (Καλλιάνου 2008).

### 2.3.9. Χαλκός (Cu)

Είναι ευρέως διαδεδομένος στο περιβάλλον, σε διάφορες μορφές. Ο χαλκός στην δισθενή του μορφή,  $Cu^{+2}$ , δημιουργεί σύμπλοκα με χλωριόντα, θειικά ιόντα και νιτρικά ιόντα προς σχηματισμό αλάτων, ιδιαίτερα διαλυτών στο νερό. Άλλα άλατα του χαλκού όπως τα ανθρακικά, υδροξείδια και οξείδια δεν είναι άμεσα διαλυτά στο νερό (McNeely et al. 1979). Επίσης ο χαλκός υπάρχει στους ανθρώπους, στα ζώα και στα φυτά. Οι μορφές της οργανικής ζωής έχουν εξελιχθεί σε ένα περιβάλλον που περιέχει χαλκό. Ως θρεπτικό συστατικό και αναγκαίο στοιχείο, ο χαλκός είναι ζωτικής σημασίας για την διατήρηση της υγείας. Ωστόσο σε πολύ υψηλά επίπεδα μπορεί να αποβεί τοξικός (ICSG 2007).

Θεωρείται το μέταλλο με την μεγαλύτερη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα μετά τον άργυρο. Ως μέταλλο δεν μετατρέπεται εύκολα σε ηλεκτροθετικό ιόν επειδή στην ηλεκτροχημική σειρά βρίσκεται κάτω από τον υδράργυρο, γι' αυτό δεν αντιδρά με το νερό και δεν ελευθερώνει υδρογόνο κατά την αντίδραση με τα οξέα. Ως αποτέλεσμα τα οξείδια του χαλκού να είναι αδιάλυτα στο νερό και να έχουν ασθενή βασικό χαρακτήρα. Παρ' όλα αυτά ο Cu σε σχέση με τα άλλα στοιχεία της ομάδας του είναι πιο δραστικός λόγω του μικρότερου Ατομικού του Αριθμού. Για παράδειγμα, αντιδρά με το οξυγόνο ενώ ο άργυρος και ο χρυσός

παραμένουν αδρανή. Μια αρνητική επίδραση του οξυγόνου είναι ότι ο χαλκός δεν παραμένει αναλλοίωτος με την πάροδο του χρόνου. Συγκεκριμένα αν εκτεθεί σε υγρό ατμοσφαιρικό αέρα σχηματίζει ένα οξειδίο, το οποίο κατόπιν προσλαμβάνει διοξειδίο του άνθρακα και μετατρέπεται σε ένα πράσινο άλας, την πατίνα των χάλκινων αντικειμένων (verdigris) (Κόλλια 2009).

Σταθερή οξειδωτική κατάσταση του Cu σε υδατικά διαλύματα είναι η Cu(II) λόγω της μεγαλύτερης θερμότητας ενυδάτωσης από την αντίστοιχη του Cu(I). Η προσβολή του χαλκού από διάφορα οξέα γίνεται με ποικίλους τρόπους. Διαλυτοποιείται ταχύτατα με το  $\text{HNO}_3$  (ακόμη και όταν είναι αραιό), με το πυκνόθερμό  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ενώ όσον αφορά το υδροχλωρικό οξύ (HCl), πρακτικά ο χαλκός δεν διαλύεται. Τέλος τα οργανικά οξέα επιδρούν στον χαλκό σχηματίζοντας δηλητηριώδεις ενώσεις (Κόλλια 2009).

Τα επίπεδα συγκέντρωσης του χαλκού στο νερό της θάλασσας σε μη ρυπασμένες περιοχές είναι περίπου 0,15  $\mu\text{g/L}$ , ενώ στο γλυκό νερό υπάρχει ένα εύρος συγκεντρώσεων 1-20  $\mu\text{g/L}$ . Ο χαλκός που βρίσκεται στο νερό, είτε αυτό είναι θαλασσινό είτε όχι, σε μεγάλο ποσοστό του καταλήγει στη φάση του ιζήματος. Σύμφωνα με τις οδηγίες του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (WHO 1993) για την ποιότητα του πόσιμου νερού, ο χαλκός δεν πρέπει να εντοπίζεται στο πόσιμο νερό σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από 2 ppm, αναφέρει δε ότι συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 1 ppm μπορεί να προκαλέσουν παράπονα στους καταναλωτές. Αναφέρεται επίσης ότι σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από αυτές, μπορεί να προκληθεί εκτός από κίνδυνος για την υγεία και χρωματισμός των ρούχων που πλένονται με το νερό αυτό (Οικονομόπουλος 2001). Σύμφωνα με τα όρια ποιότητας νερών της Environmental Protection Agency των ΗΠΑ, τα 1,3 ppm είναι το μέγιστο επίπεδο συγκέντρωσης που επιτρέπεται να παρατηρηθεί στο πόσιμο νερό και στο οποίο δεν αναμένεται αντίκτυπο στην υγεία των καταναλωτών, καθώς παρέχει ένα αρκετά μεγάλο επίπεδο ασφαλείας. Στην ελληνική νομοθεσία, τα όρια ποιότητας του πόσιμου νερού προσδιορίζονται από προεδρικό διάταγμα, το οποίο εκδόθηκε προς συμμόρφωση προς την οδηγία 98/83/EK του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της. Σύμφωνα με το διάταγμα αυτό, η ανώτατη συγκέντρωση χαλκού που επιτρέπεται στο πόσιμο νερό είναι τα 2 mg/l.

### 2.3.9.1. Ο Χαλκός στα εδάφη

Το περιεχόμενο του Cu στο έδαφος κυμαίνεται ανάμεσα στα 5 έως 60 ppm, αν και χαμηλότερες τιμές (< 2 ppm) ή υψηλότερες (έως 250 ppm) δεν είναι ασυνήθιστες. Καθώς ο Cu συγκρατείται ισχυρά από τα συστατικά του εδάφους και επομένως η έκπλυση και η απομάκρυνσή του από το έδαφος είναι περιορισμένη, η ολική περιεκτικότητα των εδαφών σε Cu εξαρτάται, σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό από ότι τα άλλα μικροστοιχεία, από την περιεκτικότητα του μητρικού υλικού στο ιχνοστοιχείο αυτό (Καλλιάνου 2008).

Συνηθισμένες πηγές του Cu στα εδάφη είναι τα διάφορα θειούχα και ανθρακικά ορυκτά του, όπως ο χαλκοπυρίτης ( $\text{CuFeS}_2$ ), ο χαλκοσίτης ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), ο

κοβελίτης (CuS), ο μαλαχίτης  $[CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2]$ , ο αζουρίτης  $[(CuCO_3)_2(OH)_2]$  κ.α. Ένα σημαντικό μεγάλο μέρος του Cu που απελευθερώνεται από την χημική αποσάθρωση των παραπάνω ορυκτών, δεσμεύεται από τα διάφορα εδαφικά συστατικά πολλές φορές υπό μη ανταλλάξιμη μορφή (ειδική προσρόφηση). Μια άλλη σημαντική ιδιότητα του Cu, που τον διαχωρίζει από τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία, είναι ο σχηματισμός πολύ σταθερών συμπλόκων με τις ενώσεις του χούμου, με αποτέλεσμα τη συχνή εμφάνιση ελλείψεων Cu στα οργανικά εδάφη (Καλλιάνου 2008).

Οι MacLaren & Grawford (1973a) μελετώντας την κατανομή του Cu στα διάφορα εδαφικά κλάσματα, σε δείγμα 24 εδαφών, βρήκαν ότι το 30% του εδαφικού Cu βρίσκεται δεσμευμένο στην οργανική ουσία του εδάφους, το 15% προσροφημένο ή εγκλεισμένο σε οξείδια του Fe, του Al αλλά κυρίως του Mn, ενώ το υδατοδιαλυτό, το ανταλλάξιμο και το ειδικά προσροφημένο στην άργιλο κλάσμα καταλάμβαναν το 1-2% του ολικού εδαφικού Cu. Σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές (1973b) η οργανική ουσία και τα οξείδια του Mn συμμετέχουν περισσότερο στην ειδική (μη ανταλλάξιμη) δέσμευση του Cu στα εδάφη. Ο ρόλος των οξειδίων του Fe και της άργιλου, σε αυτή τη μορφή συγκράτησης του Cu, αν και ασθενέστερος, δεν μπορεί να υποτιμηθεί καθώς η παρουσία τους είναι άφθονη στα εδάφη.

Η δέσμευση του Cu είναι ασθενέστερη σε όξινα εδάφη από ότι σε εδάφη κοντά στην ουδετερότητα. Σε γενικές γραμμές, οι υψηλές τιμές του pH έχουν συσχετιστεί με την ισχυρότερη συγκράτηση του Cu από τα οργανικά συστατικά του εδάφους, καθώς ευνοούν την διάσπαση των ενεργών ομάδων του χούμου. Σε pH κοντά στην ουδετερότητα, πιθανή είναι η ύπαρξη του Cu στο διάλυμα υπό μορφή ανόργανων συμπλόκων όπως  $Cu(OH)^+$  και  $Cu(OH)_2^{2+}$ , ενώ σε pH=8 συνήθως εμφανίζονται ανιονικά υδροξυσύμπλοκα του Cu όπως  $Cu(OH)_3^-$ . Παρ' όλα αυτά, τα οργανικά διαλυτά σύμπλοκα του Cu καταλαμβάνουν ένα σημαντικό μέρος του υδατοδιαλυτού Cu σε πολλά εδάφη (Καλλιάνου 2008).

Η ύπαρξη υψηλών συγκεντρώσεων  $CO_2$ ,  $H_2S$  και το κοντά στην ουδετερότητα pH, είναι πιθανό να οδηγήσει στην καθίζηση θειούχων ή ανθρακικών αλάτων του Cu.

### 2.3.9.2. Ο Χαλκός στα φυτά

Ο Cu στα φυτά συμμετέχει στο μεταβολισμό των φαινολικών ενώσεων, στο σχηματισμό χρωστικών, απαντάται στις οξειδάσες του ασκορβικού οξέος και των πολυφαινολών. Ακόμη έχει βρεθεί σαν συστατικό της πλαστοκυανίνης, μιας πρωτεΐνης των γλωροπλαστών, ο ρόλος της οποίας είναι πολύ σημαντικός στην μεταφορά των ηλεκτρονίων και του οξυγόνου κατά τη φωτοσύνθεση. Επίσης είναι συστατικό ενός αριθμού ενζύμων στα οποία περιλαμβάνονται, η οξειδάση του κυτοχρώματος C, υδροξυλάση της ντοπαμίνης, ουρική οξειδάση, υπεροξειδική δισμουτάση, τυροσινάση και lysyl οξειδάση (Αρβανίτης 2006).

Οι φυτικοί ιστοί περιέχουν 3 έως 40 ppm Cu. Η ποσότητα αυτή εξαρτάται από το φυτικό είδος, το φυτικό τμήμα που εξετάζεται και από εδαφικούς παράγοντες. Οι ρίζες των φυτών δείχνουν μια μεγάλη ικανότητα να δεσμεύουν σημαντικές ποσότητες

Cu στα κυτταρικά τους τοιχώματα, τόσο σε συνθήκες περίσσειας όσο και σε συνθήκες έλλειψης του ιχνοστοιχείου αυτού.

Γενικά ο Cu θεωρείται δυσκίνητο στοιχείο. Σημαντικές ποσότητες του στοιχείου αυτού συγκρατούνται στην ρίζα και στα φύλλα έως την γήρανσή τους. Σε συνθήκες έλλειψης μικρές μόνο ποσότητες Cu μετακινούνται προς τα νεότερα όργανα. Η μετακίνηση του Cu στους φυτικούς ιστούς γίνεται μεγαλύτερη όταν η τροφοδοσία του φυτού σε αυτό το μέταλλο είναι πλούσια και φαίνεται να γίνεται με το σχηματισμό χηλικών συμπλόκων με ειδικές οργανικές ενώσεις που περιέχουν πολλές αμινικές και καρβοξυλικές ομάδες (Καλλιάνου 2008).

Συμπτώματα τοξικότητας μπορούν να εμφανιστούν στα φυτά, όταν ο Cu του εδάφους υπερβεί τα 300 ppm. Αν και τα διάφορα φυτικά είδη και φυτικά όργανα διαφέρουν στο περιεχόμενο τους σε Cu, κατά μέσο όρο συμπτώματα τοξικότητας μπορούν να εμφανιστούν όταν η συγκέντρωση των φυτικών ιστών σε Cu υπερβεί τα 20 ppm.

Πολλές παρατηρήσεις υποστηρίζουν ότι ο Cu έχει μια ειδική παρεμποδιστική δράση στις αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης όταν βρίσκεται σε τοξικές ποσότητες στους φυτικούς ιστούς. Η επάρκεια Mn φαίνεται να ανατρέπει αυτή την παρεμποδιστική δράση του Cu.

Ελλείψεις ή τοξικότητες Cu μπορούν συχνά να εμφανιστούν σαν αποτέλεσμα ανταγωνισμού του στοιχείου αυτού, με άλλα θρεπτικά στοιχεία. Μειωμένη πρόσληψη Cu μπορεί να παρατηρηθεί σε πολύ όξινα εδάφη (pH=4,1) σαν αποτέλεσμα ανταγωνισμού ανάμεσα στο  $\text{Cu}^{2+}$  και στο  $\text{Al}^{3+}$ . Η τοξικότητα Cu συχνά διορθώνεται με προσθήκη Fe, ενώ ελλείψεις Cu μπορούν να παρατηρηθούν σε εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε Fe. Ανταγωνισμός έχει παρατηρηθεί και ανάμεσα στο Cu και τον P. Η προσθήκη P βρέθηκε να βελτιώνει την καχεξία φυτών που αναπτύσσονταν σε ρυπασμένα με Cu εδάφη. Ανταγωνισμοί έχουν επίσης παρατηρηθεί ανάμεσα στο Cu και σε άλλα βαρέα μέταλλα όπως Zn, Mo, Cd, Se, Cr (Καλλιάνου 2008).

## 2.4. Φυσικοί Ζεόλιθοι

Οι ζεόλιθοι αποτελούν μια μεγάλη ομάδα ένυδρων αργιλοπυριτικών ορυκτών, που ανήκουν στην ομάδα των τεκτοπυριτικών και η ανακάλυψή τους έγινε το 1756 από τον Σουηδό ορυκτολόγο Freiherr Alex Frederick Cronstedt. Οι ζεόλιθοι απαντούν σε όλο τον κόσμο, ιδίως σε πετρώματα που τμηματικά ή στο σύνολό τους έχουν ηφαιστειογενή προέλευση. Έτσι εξηγείται η συχνή παρουσία τους ως ζεολιθικοί τόφοι σε γεωγραφικές περιοχές με πρόσφατη ηφαιστειογενή δραστηριότητα. Προέρχονται από την υδροθερμική εξαλλοίωση διάφορων αργιλοπυριτικών ορυκτών, όπως αστρίων και αστριοειδών και καλύπτουν κυρίως μικρές κοιλότητες, σχισμές και αρμούς βασαλτικών λαβών και λιγότερο συχνά γρανιτών και γνευσίων. Αρχικά, ενδιαφέρον για τους ζεόλιθους έδειξαν οι συλλέκτες ορυκτών λόγω της καλοσχηματισμένης κρυσταλλικής τους δομής. Στο τέλος της δεκαετίας του 1950 αναγνωρίστηκαν ως το κύριο συστατικό πολυάριθμων ηφαιστειο-

ιζηματογενών σχηματισμών που είχαν εναποτεθεί σε λίμνες των δυτικών ΗΠΑ, και σε θαλάσσια κοιτάσματα της Ιταλίας και της Ιαπωνίας. Έκτοτε έχουν αναφερθεί ζεολιθοφόρες περιοχές σε περισσότερες από 40 χώρες. Η ευρεία αυτή γεωγραφική κατανομή τους, η υψηλή περιεκτικότητά τους και η καθαρότητα των ιζηματογενών κοιτασμάτων, τα οποία είχαν το πλεονέκτημα να εντοπίζονται σε μικρό βάθος, σε συνδυασμό με τις ιδιαίτερες φυσικοχημικές ιδιότητες τους, προσέδωσαν στους φυσικούς ζεόλιθους τεράστιο εμπορικό ενδιαφέρον. Μέχρι σήμερα, η εμπορική χρήση τους έχει αυξηθεί ραγδαία, κυρίως λόγω της εφαρμογής τους στη γεωργία, αλλά και σε πολλά πεδία της βιομηχανίας και της κτηνοτροφίας (e.g. Alietti 1972; Breck 1974; Coombs et al. 1997; Korkuna et al. 2006; Παπαϊωάννου 2012; Mansouri et al. 2013).

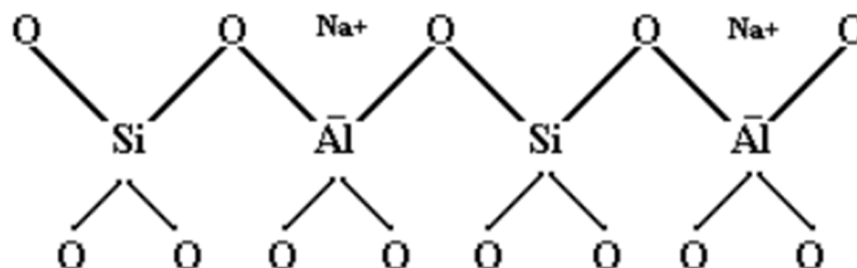
Η γεωγραφική κατανομή των ζεολιθικών εμφανίσεων στον Ελληνικό χώρο εντοπίζεται κυρίως σε πολλές περιοχές της Θράκης και στο νησί Πολέγιος του Αιγαίου πελάγους. Εμφανίσεις απαντούν επίσης και σε αλλά νησιά του νοτιοανατολικού Αιγαίου και του Ιονίου πελάγους. Πρόκειται κυρίως για κοιτάσματα που σχηματίστηκαν από τη διαγένεση πυροκλαστικών πετρωμάτων, σε ανοικτά υδρολογικά συστήματα από τη δράση, είτε ταυτόχρονα μετεωρικού και θαλασσινού νερού, είτε από την κυκλοφορία υδροθερμικών νερών που αναμιγνύονται με θαλασσινό νερό. Η παρουσία του κλινοπτιλόλιθου είναι ιδιαίτερα συχνή στα πετρώματα της Θράκης, του Ιόνιου αλλά και του Αιγαίου πελάγους (e.g. Stamatakis et al. 1996; Filippidis and Kassoli-Fournaraki 2000; Perraki and Orfanoudaki 2004; Παπαϊωάννου 2012).

Οι ζεόλιθοι είναι ένυδρα κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά μικροπορώδη ορυκτά (Breck 1974; Kantiranis et al. 2004). Το κρυσταλλικό τους πλέγμα αποτελείται από τετράεδρα πυριτίου ( $\text{SiO}_4$ )<sup>-4</sup> και αργιλίου ( $\text{AlO}_3$ )<sup>-3</sup> με μέγιστη αναλογία 1:1 (Εικόνα 10). Για να υπάρχει ηλεκτρική ουδετερότητα η δομή συμπληρώνεται από κατιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, κυρίως  $\text{Na}^+$  και  $\text{Ca}^{2+}$  (Εικόνα 10). Το κύριο όμως χαρακτηριστικό της δομής των ζεόλιθων είναι η ύπαρξη καναλιών/διαύλων (channels) ή κοιλοτήτων (cavities), εντός των οποίων συγκρατούνται, συνήθως χαλαρά, μόρια νερού και κατιόντα (κυρίως Ca, Na, K), υπό ανταλλάξιμη μορφή. Ανάλογα με τη φύση του κάθε ζεόλιθου, το μέγεθος των καναλιών και των κενών διαφέρουν σημαντικά. Συνήθως η διάμετρος των καναλιών αυτών ποικίλλει από 2-7 nm, ενώ τα κενά σε μερικούς ζεόλιθους αποτελούν το 50% του όγκου τους. Η ύπαρξη αυτών των μεγάλων κοιλοτήτων που γεμίζουν με μόρια νερού, διαφοροποιεί τους ζεόλιθους από τις άλλες ομάδες των τεκτοπυριτικών ορυκτών (άστριους και αστριοειδή), τα οποία σε αντίθεση με τους ζεόλιθους έχουν συμπαγή δομή. Τα μόρια νερού από κοινού με τα κατιόντα, έχουν τη δυνατότητα να μετακινούνται εντός των διαύλων του κρυστάλλου και να ανταλλάσσονται με άλλα κατιόντα, χωρίς να επηρεάζεται σημαντικά η δομή του πλέγματος, προσδίδοντας στους ζεόλιθους την ικανότητα της ιοντοανταλλαγής (Κατερινόπουλος και Σταματάκης 2005; Kantiranis et al. 2004; Παπαϊωάννου 2012).

Ο όρος ζεόλιθος αποδίδεται στην ιδιότητα των συγκεκριμένων ορυκτών να αποβάλλουν το νερό που περιέχουν όταν θερμαίνονται, δίνοντας την εντύπωση ότι βράζουν (ζέω=βράζω + λίθος) (Polat et al. 2005).

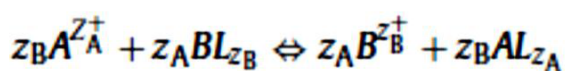


Εξαιτίας της μοναδικής τους δομής οι ζεόλιθοι παρουσιάζουν εξαιρετικές φυσικοχημικές ιδιότητες και έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως μοριακά κόσκινα, προσροφητές, συστατικά απορρυπαντικών, ιοντο-ανταλλάκτες, καταλύτες κλπ. (Gottardi and Galli 1985; Filippidis et al. 1996; Filippidis and Kassoli-Fournaraki 2000; Kantiranis et al. 2004; Hui et al. 2005).



**Εικόνα 10:** Σχηματική απεικόνιση της δομής του φυσικού ζεόλιθου (Ciciszwili et al. 1990).

Οι ζεόλιθοι έχουν υψηλό πορώδες. Η πορώδης δομή των κρυστάλλων του ζεόλιθου επιτρέπει την επιλεκτική διείσδυση σωματιδίων ενός ορισμένου μεγέθους, την αφυδάτωση και ενυδάτωση των κρυστάλλων, την ανταλλαγή του νερού με άλλα μόρια και την ανταλλαγή ιόντων με άλλα ιόντα (διατηρώντας κατάσταση ηλεκτροουδετερότητας). Για αυτό το λόγο, οι ζεόλιθοι είναι γνωστοί ως μοριακά κόσκινα (Сeynowa 2005). Σε αντίθεση με άλλα γνωστά προσροφητικά όπως ο ενεργός άνθρακας ή η ενεργή αλουμίνα, οι ζεόλιθοι έχουν μια τακτική, αναπαραγόμενη δομή εσωτερικών πόρων και καναλιών από 0,3 έως 0,15 nm (Żygadło et al. 2010). Εκτός από το υψηλό πορώδες, οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από καλά ανεπτυγμένη επιφάνεια (περίπου 200 m<sup>2</sup>/g). Επιπλέον, οι ζεόλιθοι είναι ικανοί να ανταλλάσσουν ιόντα με εξωτερικό μέσο, το οποίο είναι το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό του ζεολίθου. Η ισορροπία ανταλλαγής ιόντων εκφράζεται από την ακόλουθη εξίσωση (Pollard et al. 1992) :



όπου  $z_A^+$  και  $z_B^+$  είναι τα σθένη των αντίστοιχων κατιόντων, και ως  $L$  ορίζεται ένα μέρος του πλέγματος του ζεολίθου που κατέχει μονάδα αρνητικού φορτίου. Η συμπεριφορά ανταλλαγής ιόντων του φυσικού ζεόλιθου εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων της δομής του πλέγματος, του μεγέθους και του σχήματος του ιόντος, της πυκνότητας φορτίου του δικτύου του ορυκτού, του ιοντικού φορτίου και της συγκέντρωσης του εξωτερικού διαλύματος ηλεκτρολύτη. Όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά είχαν ως αποτέλεσμα οι ζεόλιθοι να έχουν χρησιμοποιηθεί σε διάφορους τομείς της ανθρώπινης ζωής, όπου χημικές και φυσικοχημικές διεργασίες λαμβάνουν χώρα (Szerement et al. 2014).

### 2.4.1. Εμφάνιση και Προέλευση Ζεόλιθων

Οι ζεόλιθοι εμφανίζονται σε πετρώματα με διαφορετική ορυκτολογική σύσταση, ηλικία και γεωλογικό περιβάλλον σχηματισμού:

- Μαγματικά πετρώματα → Οι συνηθέστερες εμφανίσεις ζεόλιθων είναι σε μαγματικά και ιδιαίτερα σε ηφαιστειακά πετρώματα. Ζεόλιθοι βρίσκονται επίσης σε μεταλλοφόρα κοιτάσματα και σε θέσεις θερμών πηγών. Όλοι σχεδόν οι ζεόλιθοι έχουν προσδιοριστεί στο υλικό το οποίο πληρώνει κοιλότητες και ρωγμές βασαλτικών πετρωμάτων.
- Μεταμορφωμένα πετρώματα → Τα τελευταία χρόνια οι ζεόλιθοι έχουν αναγνωρισθεί ως σημαντικά πετρογενετικά συστατικά πετρωμάτων μεταμορφωμένων σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- Ιζηματογενή πετρώματα → Οι ζεόλιθοι συγκαταλέγονται στα συνηθέστερα δευτερογενή πυριτικά ορυκτά, που εμφανίζονται σε ιζηματογενή πετρώματα. Μετά την πρώτη ανακάλυψη φιλλιψίτη σε ιζήματα κατά τη διάρκεια γεωτρήσεων σε βαθιές θάλασσες, έχουν προσδιοριστεί ζεόλιθοι σε διάφορα ιζηματογενή πετρώματα και περιβάλλοντα απόθεσης.

Οι ιζηματογενείς ζεόλιθοι είναι μικροκρυσταλλικοί με μέγεθος συνήθως από 5-100 μm. Η εύρεση και αναγνώρισή τους ήταν αδύνατη πριν από τη μέθοδο ανάλυσης με ακτίνες X. Σε αντίθεση με τη μεγάλη ποικιλία ζεόλιθων στις κοιλότητες των βασαλτικών πετρωμάτων, οι ζεόλιθοι των ιζηματογενών πετρωμάτων περιορίζονται σε 7 είδη: ανάλκιμο, σαμπαζίτης, ευλανδίτης, κλινοπτιλόλιθος, εριονίτης, μορντενίτης και φιλλιψίτης (Gottardi and Galli 1985; Κατερινόπουλος και Σταματάκης 2005).

Στα είδη των ζεόλιθων περιλαμβάνονται:

- Ανάλκιμο
- Κλινοπτιλόλιθος
- Ευλανδίτης
- Λωμοντίτης
- Φιλλιψίτης
- Σαμπαζίτης
- Εριονίτης
- Μορντενίτης
- Νατρόλιθος
- Γαιρακίτης (Coombs et al. 1997; Κατερινόπουλος και Σταματάκης 2005).

### 2.4.2. Γένεση Ζεόλιθων

Οι ζεόλιθοι είναι ορυκτά που σχηματίζονται φυσικά από την αντίδραση ηφαιστειακής τέφρας με επιφανειακό ή υπόγειο νερό. Μπορούν επίσης να προκύψουν σε μη ηφαιστειακό περιβάλλον κατά τη διάρκεια μιας αλληλεπίδρασης μεταξύ

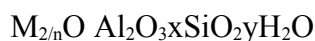
Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους

αλατούχων εδαφικών σωματιδίων με ισχυρά βασικά διαλύματα (Gworek and Suchard-Kozera 1999; Kumpiene 2010). Οι ζεόλιθοι είναι κρυσταλλικά, ενυδατωμένα αργιλοπυριτικά των μετάλλων, συμπεριλαμβανομένων των Ca, Mg, Na, K, Sr και Ba. Λόγω της εσωτερικής δομής τους, χαρακτηρίζονται από μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και προσρόφησης, ιοντο-επιλεκτικότητα, μοριακό κοσκίνισμα, καταλυτική δράση και υψηλή θερμική σταθερότητα μέχρι και 750°C (Hubicki 2000; Pitcher et al. 2004).

Ο γενικός χημικός τύπος των ζεόλιθων γράφεται ως εξής:



όπου M είναι (Na, K, Li) και/ή (Ca, Mg, Ba, Sr), n είναι το φορτίο κατιόντος,  $y/x = 1-6$ ,  $p/x = 1-4$ . Άλλοι τύποι επίσης χρησιμοποιούνται π.χ. χρησιμοποιώντας μοντέλα οξειδίων



για παράδειγμα για κλινοπτιλόλιθο:  $(K,Na,1/2Ca)_2OAl_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 8H_2O$ .

### 2.4.3. Δομή Ζεόλιθων

Η θεμελιώδης δομική μονάδα των ζεόλιθων είναι ένα πυριτικό ή αργιλικό τετράεδρο. Το κάθε οξυγόνο ανήκει σε δυο τετράεδρα. Με τον τρόπο αυτό η αναλογία ιόντων O/(Al+Si) είναι ίση με 2. Επειδή το αργίλιο έχει θετικό φορτίο κατά μια μονάδα μικρότερο από το ιόν του πυριτίου, το πλέγμα είναι αρνητικά φορτισμένο και γίνεται ουδέτερο με την προσθήκη κατιόντων. Συνεπώς κάθε ιόν  $Na^+$  και  $K^+$  μπορεί να εξουδετερώσει ηλεκτρικά το φορτίο ενός τετραέδρου αργιλίου, ενώ κάθε ιόν  $Ca^{2+}$  δύο. Οι άστριοι και τα αστριοειδή έχουν ανάλογα κρυσταλλικά πλέγματα, είναι όμως πιο συμπαγή από εκείνα των ζεόλιθων (Korkuna et al. 2006; Taenzana 2011; Mansouri et al. 2013).

Τα κρυσταλλικά πλέγματα των ζεόλιθων μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις ομάδες, βάσει του τρόπου σύνδεσης των τετραέδρων:

- περισσότεροι δεσμοί προς μια κρυσταλλογραφική διεύθυνση
- περισσότεροι δεσμοί σε ένα επίπεδο
- παρόμοιο πλήθος δεσμών σε όλες τις διευθύνσεις.

Οι ινώδεις ζεόλιθοι (νατρόλιθος, μεσόλιθος, σκολεσίτης, θομσονίτης) ανήκουν στην πρώτη ομάδα. Οι πλακώδεις ζεόλιθοι (ευλανδίτης, στιλβίτης, μπρουστερίτης) ανήκουν στη δεύτερη ομάδα, ενώ στην τρίτη ομάδα ανήκουν οι φωγιασίτης, γκμελινίτης και σαμπαζίτης.

Ο μορντενίτης έχει διαφορετική δομή, που είναι πιο πολύπλοκη και δημιουργεί ένα μονοδιάστατο σύστημα καναλιών (Κατερινόπουλος και Σταματάκης 2005).

#### 2.4.4. Χημική Σύσταση Ζεόλιθων

Οι περισσότεροι φυσικοί ζεόλιθοι παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους ως προς τη χημική σύσταση, την περιεκτικότητα σε νερό, την περιεκτικότητά τους σε κατιόντα και την αναλογία Si/Al.

Τα συνηθέστερα κατιόντα στους φυσικούς ζεόλιθους είναι Na, K και Ca. Σε μερικούς όμως απαντούν επίσης Ba, Sr και Mg. Αν και το K εμφανίζεται σε πολλούς ζεόλιθους, δεν είναι γενικά κυρίαρχο κατιόν, ίσως λόγω του σχετικά μεγάλου μεγέθους του. Ο ακριβής αριθμός ατόμων Na, K και Ca στον χημικό τύπο ενός ζεόλιθου σχετίζεται με την αναλογία Si/Al, με βάση την εξίσωση φορτίου  $Na+K+Ca/2=Al$  (Alietti 1972; Κατερινόπουλος και Σταματάκης 2005; Korkuna et al. 2006).

Η ελάχιστη αντικατάσταση  $Si^{4+}$  από  $Al^{3+}$  απαντάται στον μορντενίτη, στον οποίο η αναλογία Si/Al είναι ίση περίπου με 5. Όπως στους αστρίους, έτσι και στους ζεόλιθους παρατηρείται η αντικατάσταση  $Ca+Al \leftrightarrow (Na,K)+Si$  χωρίς να επηρεάζεται η δομή του πλέγματος.

Μερικοί ερευνητές βρήκαν κάποια σχέση ανάμεσα στην περιεκτικότητα σε νερό και στο είδος των ανταλλάξιμων κατιόντων. Γενικά, όσο μικρότερη είναι η ακτίνα του κατιόντος και όσο μεγαλύτερο το σθένος του τόσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα του ζεόλιθου σε νερό (Κατερινόπουλος και Σταματάκης 2005).

#### 2.4.5. Βασικές Ιδιότητες Ζεόλιθων

Χρήσιμες χημικές και φυσικές ιδιότητες των ζεόλιθων είναι:

- Υψηλός κενός όγκος (μέχρι 50%)
- Χαμηλή πυκνότητα (2,1 - 2,2 g/cm<sup>3</sup>)
- Άριστες ιδιότητες μοριακών κοσκίνων
- Υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (150 - 250 cmol/kg)
- Επιλεκτικότητα κατιόντων, συγκεκριμένα για κατιόντα όπως αμμώνιο, κάλιο, καίσιο.

##### 2.4.5.1. Οπτικές Ιδιότητες

Οι δείκτες διάθλασης των ζεόλιθων είναι σχετικά χαμηλοί για πυριτικά ορυκτά. Οι δείκτες των περισσότερων ζεόλιθων κυμαίνονται από 1,48 έως 1,52. Οι δείκτες διάθλασης είναι ευαίσθητοι σε αλλαγές της περιεκτικότητας σε νερό και σε κατιόντα, καθώς και σε μεταβολές της αναλογίας Si/Al.

Μερικοί ζεόλιθοι, κατά την αφυδάτωση εμφανίζουν αρχικά μείωση των τιμών του δείκτη διάθλασης, που ακολουθείται από αύξησή του, όσο συνεχίζεται η

αφυδάτωση. Οι δείκτες διάθλασης μειώνονται σημαντικά όταν αυξηθεί η αναλογία Si/Al (Κατερινόπουλος και Σταματάκης 2005).

#### 2.4.5.2. Φυσικές Ιδιότητες

Όταν είναι καθαροί οι ζεόλιθοι είναι άχρωμοι ή λευκοί, αλλά μερικά είδη έχουν χρώμα φαιό, ρόδινο, κίτρινο ή πράσινο, που προέρχεται από ασήμαντες ποσότητες προσμίξεων οξειδίων του Fe, αργιλικών ορυκτών ή άλλων ουσιών.

Λόγω της πορώδους δομής τους, οι ζεόλιθοι έχουν ιδιαίτερα χαμηλό ειδικό βάρος. Εκτός από τους πλούσιους σε Ba, το ειδικό τους βάρος κυμαίνεται από 1,9 έως 2,4 (το ειδικό βάρος του χαλαζία είναι 2,65). Οι πλούσιοι σε Ba ζεόλιθοι έχουν ειδικό βάρος από 2,4 μέχρι 2,8.

Η σκληρότητά τους κυμαίνεται από 3,5 έως 5,5 της κλίμακας Mohs.

Η μορφή των κρυστάλλων των ζεόλιθων ποικίλλει σημαντικά, αλλά η πλειονότητα μπορεί να ταξινομηθεί σε τρεις ομάδες:

- ❖ ινώδεις ή πρισματικοί
- ❖ πλακώδεις ή με μορφή ελασμάτων
- ❖ ισοδιαμετρικοί (Κατερινόπουλος και Σταματάκης 2005).

#### 2.4.5.3. Ιοντοανταλλακτική ικανότητα

Τα ανταλλάξιμα κατιόντα των ζεόλιθων, ως χαλαρά συνδεδεμένα στο πλέγμα τους, είναι εύκολο να ανταλλαχθούν ή να απομακρυνθούν, αν εκπλυθούν με διάλυμα κάποιου άλλου ιόντος. Η ικανότητα τους αυτή ονομάζεται ιοντοανταλλακτική και μετριέται σε χιλιοστοϊσοδύναμα ανταλλασσόμενου ιόντος ανά 100 g προσροφητικού μέσου [ζεόλιθου] (meq/100g). Λόγω της δομής τους, οι περισσότεροι ζεόλιθοι δεν υφίστανται καμιά αξιοσημείωτη αλλαγή στις διαστάσεις τους με την ιοντοανταλλαγή, η οποία εντούτοις, συνοδεύεται από σημαντικές αλλαγές στη σταθερότητα, την προσροφητική συμπεριφορά και την εκλεκτικότητα των ζεόλιθων, όσον αφορά στις καταλυτικές και άλλες σημαντικές φυσικές τους ιδιότητες (Mondale et al. 1995; Inglezakis et al. 2004; Filippidis et al. 2007). Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα των ζεόλιθων εξαρτάται κυρίως από:

- Τη θερμοκρασία του διαλύματος
- Τη φύση του κατιόντος, το μέγεθος και το σθένος του άνυδρου και του ενυδατωμένου κατιόντος
- Τη συγκέντρωση των διάφορων κατιόντων στο διάλυμα
- Το βαθμό υποκατάστασης των ιόντων Si από ιόντα Al
- Τα διάφορα ανιόντα που συνυπάρχουν με τα κατιόντα στο διάλυμα
- Το pH
- Το διαλυτικό μέσο (συνήθως νερό, αλλά και οργανικοί διαλύτες)
- Τα χαρακτηριστικά της δομής του κάθε ζεόλιθου (Mondale et al. 1995; Inglezakis et al. 2004).

Στους ζεόλιθους, ο βασικός μηχανισμός στην ιοντική ανταλλαγή είναι η μοριακή διάχυση. Η αντίδραση ανταλλαγής ιόντων αφορά όγκους και δεν είναι απαραίτητα επιφανειακή αντίδραση. Επιπλέον, είναι στοιχειομετρική και κάθε φάση παραμένει ηλεκτρικά ουδέτερη κατά τη διαδικασία ανταλλαγής. Η ανταλλαγή ιόντων είναι μια σημαντική ιδιότητα των περισσότερων ζεόλιθων με αρκετές άμεσες εφαρμογές, αλλά και έμμεσες όπως στην κατάλυση και στη ρόφηση αερίων, το οποίο αποτελεί και ένα πλεονέκτημα των ζεόλιθων έναντι των ρητινών, εκτός από το πολύ χαμηλότερο κόστος τους (Κόλλια 2009).

#### **2.4.5.4. Ικανότητα προσρόφησης**

Οι ζεόλιθοι βρίσκουν ευρεία εφαρμογή ως προσροφητικά υλικά. Τα μόρια  $H_2O$  πληρούν τα κενά του πλέγματος και σχηματίζουν υδάτινες σφαίρες γύρω από τα ανταλλάξιμα κατιόντα. Όταν το  $H_2O$  απομακρυνθεί, προσροφώνται επιλεκτικά, από τα άδεια κανάλια, μόρια μικρής διαμέτρου, ενώ τα μεγαλύτερου μεγέθους μόρια εκδιώκονται. Αυτή η ιδιότητα των ζεόλιθων, που επιτρέπει σε μια μεγάλη ποικιλία υλικών να δεσμεύονται, τους δίνει τον χαρακτηρισμό “μοριακά κόσκινα”. Η ικανότητα των ζεόλιθων για προσρόφηση, εξαρτάται κυρίως από το εύρος των διαύλων και αποτελεί συνάρτηση του αριθμού των ατόμων οξυγόνου (6, 8, 10 ή 12), που οριοθετούν το εύρος αυτό. Έτσι, ζεόλιθοι, των οποίων οι δακτύλιοι αποτελούνται από 8-12 τετράεδρα, είναι δυνατό να προσροφήσουν εκτός από τα απλά κατιόντα και οργανικά μόρια. Η ικανότητα τους αυτή προσδιορίζεται από την ποσότητα του περιεχόμενου  $H_2O$ , όταν οι ζεόλιθοι είναι πλήρως ενυδατωμένοι. Σε μερικούς ζεόλιθους ο όγκος αυτών των διαύλων, ο οποίος περιέχει  $H_2O$ , μπορεί να φτάσει και 50% του συνολικού τους όγκου (Κόλλια 2009).

#### **2.4.5.5. Ικανότητα αναγέννησης**

Οι ζεόλιθοι μπορούν εύκολα να αναγεννηθούν εφόσον ξεπλυθούν με όξινα διαλύματα, όπως το υδροχλώριο και αυτό αποτελεί ένα επιπλέον πλεονέκτημά τους καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολλές φορές χωρίς να χάσουν την ικανότητα προσρόφησης τους (Κόλλια 2009).

#### **2.4.5.6. Ικανότητα κατάλυσης**

Οι καταλυτικές ικανότητες των ζεόλιθων εξαρτώνται τόσο από το μέγεθος των επιφανειακών τους πόρων όσο και από το μέγεθος των εσωτερικών τους κοιλοτήτων, όπου λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις. Το μέγεθος των πόρων (άνοιγμα διαύλων) προσδιορίζει ποια μόρια είναι δυνατό να εισέλθουν στις κοιλοότητες και να υποστούν κατάλυση και ποια μόρια είναι δυνατό να εξέλθουν από τις κοιλοότητες ως προϊόν των καταλυτικών αντιδράσεων. Έχουμε δηλαδή επιλεκτικότητα στο μέγεθος των εισερχόμενων μορίων, όπως επίσης και των εξερχόμενων προϊόντων μιας αντίδρασης. Σημαντική παράμετρος στην καταλυτική ικανότητα των ζεόλιθων είναι

οι ομάδες OH, οι οποίες συνδέουν τα άτομα Si και Al σχηματίζοντας γέφυρες Si-OH-Al (Περράκη 2004).

#### **2.4.6. Χρήση Ζεόλιθων**

Κατά τα τελευταία χρόνια, οι ζεόλιθοι έχουν ερευνηθεί για ποικίλες γεωργικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές, εξαιτίας των μοναδικών ιδιοτήτων που διαθέτουν, όπως ιοντοανταλλαγή, προσρόφηση και μοριακό κοσκίνισμα. Οι ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εδαφοβελτιωτικά, διορθωτικά εδάφους, μέσα αποκατάστασης σε μολυσμένα εδάφη με βαρέα μέταλλα και άλλους ρυπαντές. Επειδή οι ζεόλιθοι του εμπορίου είναι ακριβοί, πολλοί ερευνητές έχουν ως στόχο τη σύνθεση νέων ζεολιθικών υλικών από διαφορετικά υλικά. Αυτά τα υλικά μπορεί να είναι ακατέργαστα ή απόβλητα, για παράδειγμα ιπτάμενη τέφρα, και μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά σε εφαρμογές στο έδαφος (Filippidis 2010; Ciocinta et al. 2012).

Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται στον καθαρισμό των αστικών, βιομηχανικών ακόμη και των ραδιενεργών και τοξικών υγρών αποβλήτων. Έχει παρατηρηθεί πως τα συγκεκριμένα ορυκτά μπορούν να απομακρύνουν μέταλλα και ραδιονουκλίδια σε ποσοστό 20%-90% από το νερό. Επίσης, έχει αποδειχθεί πως οι ζεόλιθοι απομακρύνουν το 30%-53% των οργανικών ουσιών που εμπεριέχονται στο νερό με αποτέλεσμα την μείωση της οξύτητάς του. Παράλληλα, αρκετοί επιστήμονες απέδειξαν ότι οι Ελληνικοί φυσικοί ζεόλιθοι συμβάλουν μέχρι και 50% στην εξοικονόμηση του ύδατος άρδευσης στις αγροτικές καλλιέργειες. Τέλος, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση της αμμωνίας και των αμμωνιακών ιόντων από αστικά και γεωργικά υδατικά απόβλητα καθώς και για τον έλεγχο των οσμών, κυρίως αμμωνίας και υδρόθειου, σε χώρους συντήρησης και αποθήκευσης τροφίμων, σε κτηνοτροφικές μονάδες και ιχθυοκαλλιέργειες (Filippidis and Kassoli-Fournaraki 2000; Ciocinta et al. 2012).

Οι ζεόλιθοι διαθέτουν πολύ σπουδαίες λειτουργίες όπως ιοντοανταλλαγή, φιλτράρισμα, απομάκρυνση οσμών, απορρόφηση αερίων, δρουν ως χημικά κόσκινα και αποσκληρυντικά νερού. Ως εκ τούτου, εκτός από τη γεωργία, πολυάριθμα παραδείγματα εφαρμογής τους είναι στην παραγωγή τσιμέντου και τούβλων, στην σταθεροποίηση εδάφους, ως δομικά υλικά, ως συστατικά χρωμάτων με αντιδιαβρωτικές ιδιότητες, στην αποφθορίωση των βιομηχανικών αποβλήτων, στην αποθείωση των καυσαερίων, στην απομάκρυνση υδραργύρου και κυανού του μεθυλενίου, στην ανάκτηση χαλκού από τα απόβλητα, στην σταθεροποίηση των φωσφορικών αλάτων, στην απομάκρυνση χλωριωμένης φαινόλης, στην εξουδετέρωση των όξινων αποβλήτων, στον καθαρισμό των αποχετεύσεων, καθώς και στην απομάκρυνση αμμωνιακών ιόντων και βαρέων μετάλλων (Kocakusak et al. 2001; Polat et al. 2004; Filippidis and Kantiranis 2005).

#### **2.4.7. Κλινοπτιλόλιθος**

Ο Κλινοπτιλόλιθος είναι ένας από τους πιο κοινούς φυσικούς ζεόλιθους, είναι εύκολα εξορύξιμος και είναι κατάλληλος για χρήση ως προσροφητικό υλικό, εξαιτίας των φυσικών χαρακτηριστικών του. Αν και μερικοί ερευνητές τον ταξινομούν στην οικογένεια του Ευλανδίτη, η αναλογία Si/Al και η θερμική του σταθερότητα, τον καθιστούν διαφορετικό από τον Ευλανδίτη ( $4 \leq \text{Si/Al} < 5,2$  και  $\text{Si/Al} < 4$  στους 750-800°C και 450-500°C, αντίστοιχα) (Ackley et al. 2003; Coombs et al. 1997; Alietti 1972). Σύμφωνα με τον Coombs τα ορυκτά της οικογένειας του Ευλανδίτη ταξινομούνται από το κυρίαρχο ανταλλάξιμο κατιόν ως εξής: K-, Na-, Ca- και Sr-Ευλανδίτης, καθώς και K-, Na- και Ca- Κλινοπτιλόλιθος. Αλλά πρόσφατα αυτή η οικογένεια χωρίστηκε σε φτωχά σε Si και πλούσια σε Si είδη Ευλανδίτη, φτωχά σε Si και πλούσια σε Si είδη Κλινοπτιλόλιθου (Boles 1972). Η κρυσταλλική δομή του κλινοπτιλόλιθου και του ευλανδίτη, που αποτελεί το τρισδιάστατο πλέγμα Si-Al, δημιουργεί το ανεπτυγμένο σύστημα μικροπόρων και καναλιών / διαύλων (channels) που καταλαμβάνονται από μόρια νερού και ανταλλάξιμα κατιόντα.

Η παρουσία δευτερογενούς πορώδους αποτελεί ενδιαφέρον κομμάτι στη μελέτη της δομής του κλινοπτιλόλιθου. Το πρωτογενές πορώδες (μικροπορώδες) εμφανίζεται λόγω της ειδικής κρυσταλλικής δομής των κόκκων του ζεόλιθου, ενώ το δευτερογενές πορώδες συνδέεται με το μέγεθος των κόκκων του ζεόλιθου και άλλων ορυκτών στο ζεολιθικό τόφφο (Sprynsky et al. 2010). Οι μεσοπόροι είναι ενεργές επιφάνειες κατάλυσης, μεταφοράς καναλιών (channels) και προσρόφησης σχετικά μεγάλων μορίων. Επίσης, μερικές τεχνολογικές ιδιότητες που δεν εξηγούνται με την προσρόφηση στους μικροπόρους, ίσως εξηγούνται με το δευτερογενές πορώδες (Mansouri et al. 2013).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα μερικών ερευνών για τη δομή, ο κλινοπτιλόλιθος χαρακτηρίζεται ως προσροφητικό ορυκτό με μικροπορώδη δομή (Hernandes-Huesca et al. 1999). Από την άλλη, μια υψηλή τιμή του συνολικού όγκου των μεσοπόρων στην πολυμορφική κατανομή του μεγέθους των πόρων, παρατηρήθηκε από άλλους ερευνητές, χρησιμοποιώντας μεθόδους προσρόφησης σε φυσικό κλινοπτιλόλιθο (Sprynsky et al. 2010; Korkuna et al. 2006).

Η λεπτή κονιοποίηση του κλινοπτιλόλιθου, μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της ειδικής επιφάνειας και συνεπώς σε αύξηση της ικανότητας προσρόφησης (Mansouri et al. 2013).

Ο κλινοπτιλόλιθος είναι ένα φυσικό μικρο- και μεσοπορώδες υλικό με πολυμορφική κατανομή μεγέθους των πόρων. Το πρωτογενές πορώδες (μικροπορώδες) συνδέεται με τη δομή του πλέγματος του κλινοπτιλόλιθου, ενώ το δευτερογενές πορώδες (μεσοπορώδες) οφείλεται στο φαινόμενο διάσπασης των κρυσταλλιτών του κλινοπτιλόλιθου. Βέβαια η ετερογένεια του πορώδους του κλινοπτιλόλιθου οφείλεται στην παρουσία συνυπαρχόντων ορυκτών (αλβίτης, μορντενίτης κ.α.) και στην ετερογένεια της κρυσταλλικής δομής αυτών των ορυκτών (Mansouri et al. 2013).

Η δομή των πόρων του κλινοπτιλόλιθου παρουσιάζει ετερογένεια. Παρατηρούνται 2 τύποι πορώδους, το πρωτογενές και το δευτερογενές πορώδες. Το πρωτογενές πορώδες, μπορεί να οριστεί ως μικροπορώδες, αποτελείται από ένα



σύστημα νανοσωλήνων του τρισδιάστατου αργιλοπυριτικού πλέγματος του κλινοπτιλόλιθου. Το μεσοπορώδες και το μακροπορώδες συγκροτούν το δευτερογενές πορώδες. Το μεσοπορώδες διαμορφώνεται από πόρους σχισμής, αλλά καθορίζεται κυρίως από την ικανότητα διάσπασης των κρυσταλλιτών του ζεόλιθου. Οι μακροπόροι αποτελούνται από πόρους ποικίλων μορφών, οι οποίοι βρίσκονται ανάμεσα στο πλέγμα των κρυσταλλιτών του ζεόλιθου και σε άλλα ορυκτά στον κλινοπτιλόλιθο (Mansouri et al. 2013).

Ο κλινοπτιλόλιθος θεωρείται καταλληλότερος στο να προσροφά μόρια, των οποίων η κινητική διάμετρος είναι μικρότερη από 3nm, αφού οι περισσότεροι πόροι βρίσκονται στο μικροπορώδες φάσμα. Μόρια με μεγαλύτερη διάμετρο δεν εισχωρούν στα μικροπορώδη κανάλια του κλινοπτιλόλιθου (Mansouri et al. 2013).



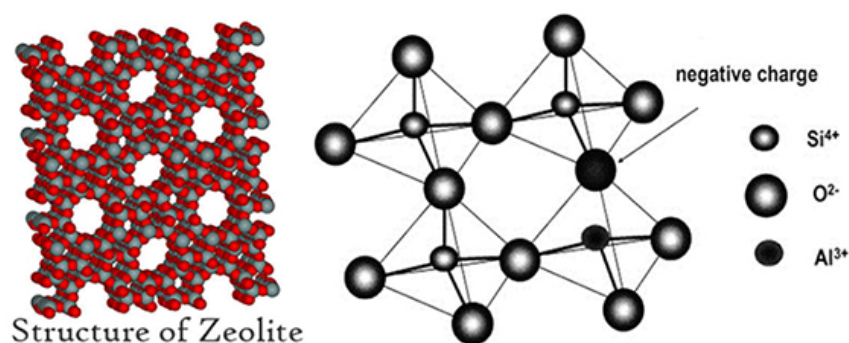
**Εικόνα 11:** Κλινοπτιλόλιθος-Ca (from Succor Creek, Malheur Co., Oregon, United States).

Ανάμεσα στους φυσικούς ζεόλιθους ο πιο κοινός και αυτός που έχει μελετηθεί περισσότερο είναι ο κλινοπτιλόλιθος, όχι μόνο εξαιτίας της συχνής του παρουσίας στη φύση και της χαμηλότερης τιμής του, αλλά και εξαιτίας των μοναδικών φυσικοχημικών του ιδιοτήτων (Hubicki et al. 2000). Πλούσια κοιτάσματα κλινοπτιλόλιθου, τα λεγόμενα κλινοπτιλολιθικοί τόφοι υπάρχουν, μεταξύ άλλων, στα Καρπάθια Όρη και στην περιοχή Μεταξάδες της Θράκης στη Βόρεια Ελλάδα, με εκτιμώμενα αποθέματα 15 εκατομμυρίων τόνων (Αρβανίτης 1998). Οι κλινοπτιλολιθικοί τόφοι περιέχουν από 70-90% κλινοπτιλόλιθο και έχουν ένα διαυγές χρώμα με μια χροιά άσπρου, γκρι, πράσινου ή ροζ, ανάλογα με την παρουσία προσμίξεων. Τα ορυκτά από τα οποία αποτελείται ο κλινοπτιλολιθικός τόφος είναι: κλινοπτιλόλιθος, μοντμοριλονίτης, σελαδονίτης, χλωρίτης, χριστοβαλίτης και πυριγενή ορυκτά – χαλαζίας, πλαγιόκλαστο, βιοτίτης και K-άστριοι (Szerement et al. 2014).

Ο κλινοπτιλόλιθος είναι ένα είδος φυσικού ζεόλιθου αρκετά πυριτικό που εμφανίζεται σε αφθονία και είναι εύκολα εξορύξιμος, σε ιζηματογενής αποθέσεις σε

πολλά μέρη του κόσμου (Mumpton 1988). Η σύνθεση και η καθαρότητα του κλινοπτιλόλιθου υλικού και ως εκ τούτου οι φυσικοχημικές του ιδιότητες ποικίλουν ανάμεσα στα κοιτάσματα και μπορεί ακόμα να διαφέρουν και μέσα στο ίδιο κοιτάσμα (Mercer and Ames Jr 1978; Kassoli-Fournaraki et al. 2000).

Στον κλινοπτιλόλιθο το ανώτερο όριο της αναλογίας Si/Al φτάνει την τιμή 5÷6. Ο κλινοπτιλόλιθος χαρακτηρίζεται από υψηλή θερμική σταθερότητα, η οποία αυξάνεται με την αύξηση του συντελεστή τους. Η ειδική πυκνότητα του κλινοπτιλόλιθου κυμαίνεται μεταξύ 2,02-2,25 g/cm<sup>3</sup> και η σκληρότητά του στην κλίμακα Mohs κυμαίνεται από 3,5 ως 5,5 (Brzyhczyk 2008).



**Εικόνα 12:** Κρυσταλλική δομή Κλινοπτιλόλιθου (<http://www.gordeszeolite.com/zeolite--clinoptilolite->)

Το κύριο κατιόν στον φυσικό κλινοπτιλόλιθο είναι τυπικά το Na<sup>+</sup>, ωστόσο υπάρχουν επίσης και Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> και Mg<sup>2+</sup>. Η ποσότητα νερού στην κρυσταλλική δομή των ζεόλιθων είναι ένας από τους κύριους παράγοντες που επηρεάζουν τη σταθερότητά τους (Carey and Bish 1996 & 1997; Wilkin et al. 1997; Wilkin and Barnes 1999). Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για ζεόλιθους πλούσιους σε Ca (Benning et al. 2000), επειδή απορροφούν περισσότερο νερό από ζεόλιθους πλούσιους σε άλλα κατιόντα (Deer et al. 1985; Armbruster 1993).

Ο κλινοπτιλόλιθος αρχικά έλαβε το ελληνικό του όνομα, που σημαίνει «πλάγιο φτερό λίθου» επειδή πίστευαν ότι είναι η μονοκλινής φάση του ορυκτού πτιλόλιθος (όπως στο «πλάγιος πτιλόλιθος»), αλλά αργότερα βρέθηκε ότι το προγενέστερο όνομα του ορυκτού ήταν μορντενίτης, κατά συνέπεια, η ονομασία πτιλόλιθος δεν είναι πλέον σε χρήση. Ο κλινοπτιλόλιθος, ένας από τους πιο χρήσιμους φυσικούς ζεόλιθους, εφαρμόζεται σαν χημικό κόσκινο, πρόσθετο ζωοτροφών και τροφίμων, καθώς επίσης και σαν προσροφητής αερίων και οσμών. Η καταλληλότητά του για τέτοιες εφαρμογές είναι λόγω της μεγάλης ποσότητας κενού των πόρων του, της υψηλής αντοχής του σε ακραίες θερμοκρασίες και της χημικά ουδέτερης βασικής δομής του. Ο κλινοπτιλόλιθος εύκολα μπορεί να απορροφήσει αμμωνία και άλλα τοξικά αέρια από τον αέρα και το νερό και ως εκ τούτου μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε φίλτρα, τόσο για λόγους υγείας όσο και για την απομάκρυνση οσμών. Οι ιδιότητες όπως υψηλό επίπεδο προσρόφησης, ικανότητα ανταλλαγής ιόντων, κατάλυση, δραστηριότητα αφυδάτωσης και εύκολα μορφοποιήσιμα

χαρακτηριστικά, καθιστούν τον κλινοπτιλόλιθο σημαντικό στην παραγωγή φυτών. Καθαρός ή συνθετικός κλινοπτιλόλιθος προστιθέμενος στο έδαφος βελτιώνει τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του (Polat et al. 2004).

Επιπλέον, καλλιέργειες τροφίμων που αναπτύσσονται σε έδαφος που περιέχει υψηλές ποσότητες Pb, Cd και Cu, μπορούν να προστατευθούν από την ικανότητα προσρόφησης των ζεόλιθων. Σε αντίθεση με άλλα βελτιωτικά του εδάφους (π.χ. ασβέστης) ο ζεόλιθος δεν διασπάται με την πάροδο του χρόνου, αλλά παραμένει στο έδαφος για να βελτιώσει τη διατήρηση των θρεπτικών συστατικών. Επομένως, η προσθήκη του στο έδαφος θα μειώσει σημαντικά τα κόστη νερού και λιπάσματος, διατηρώντας τα ευεργετικά θρεπτικά συστατικά στην περιοχή των ριζών. Η δομή των πόρων του φυσικού ζεόλιθου βοηθά στο να παραμένει το έδαφος υγρό και να αερίζεται, καθώς και να είναι ενεργό για μεγάλο χρονικό διάστημα. Ο ζεόλιθος δεν είναι όξινος, αλλά οριακά αλκαλικός έτσι η χρήση του με λιπάσματα μπορεί να βοηθήσει στη ρύθμιση του pH του εδάφους, μειώνοντας έτσι την ανάγκη για εφαρμογή ασβέστη. Ως εκ τούτου, αυτό το ορυκτό είναι πολύ ευεργετικό για την κατασκευή γηπέδων γκολφ και αθλητικών γηπέδων, όπου οι επικείμενες δαπάνες άρδευσης και συντήρησης μπορεί να είναι πολύ ουσιαστικές (Polat et al. 2004).

Τέλος, ο κλινοπτιλόλιθος έχει χρησιμοποιηθεί αρκετές φορές για δέσμευση και απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και ραδιενεργών νουκλεοτιδίων από το έδαφος. Πιο συγκεκριμένα, η εφαρμογή του κλινοπτιλόλιθου στην αποκατάσταση του επιβαρυσμένου εδάφους σε πρώην μεταλλευτικές περιοχές είναι αρκετά διαδεδομένη (Moirou et al. 2001; Stamatakis et al. 2001; Adriano et al. 2004; Savvas et al. 2004; Peng et al. 2009; Shi et al. 2009; Sunarso and Ismadji 2009).

#### **2.4.8. Μορντενίτης**

Ο μορντενίτης, το όνομα του οποίου προτάθηκε από τον How (1864, κομητεία Morden, Nova Scotia, Καναδάς), είναι ένας φυσικός ζεόλιθος υψηλά πυριτικός, που απαντάται συχνά ως προϊόν μεταβολής του πυροκλαστικού υλικού και μέσα στις φλέβες ή στις ρωγμές κάποιων πυριγενών πετρωμάτων (Kitsopoulos and Dunham 1998). Ο μορντενίτης από το Κατώτερο Μειόκαινο των ρυολιθικών τόφφων στη Σάμο είναι ασυνήθιστα πλούσιος σε K και φτωχός σε Na. Αυτός ο μορντενίτης έχει σχηματιστεί από την υδροθερμική κυκλοφορία των αλκαλικών λίμνιων νερών, πλούσιων σε Ca και K, μέσω του ηφαιστειακού πέλους. Οι βελονοειδείς κρύσταλλοι του μορντενίτη απλώνονται σε όλο το σμεκτίτη, άλλα πυριτικά ορυκτά όπως ο χαλαζίας και ο χριστοβαλίτης είναι επίσης παρόντα. Ο μορντενίτης εμφανίζεται σε ζώνες καθ' όλη την έκταση των υδροθερμικά μεταβληθέντων τόφφων της περιοχής Πλάτανος στη Σάμο (Pe-Piper και Tsolis-Katagas 1991; Korkuna et al. 2006).



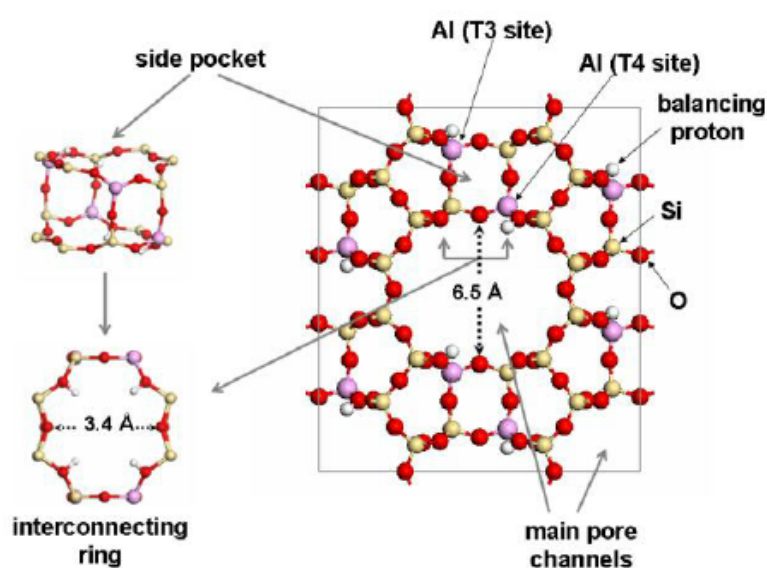
**Εικόνα 13:** Χαρακτηριστική βελονοειδής μορφή μορντενίτη, μέχρι 7 mm πάνω σε ροζ Ευλανδίτη, σε μετασχηματισμένο βασάλτη (Stevenson, Skamania County, Washington, USA).

Ο μορντενίτης είναι ένας κοινός ζεόλιθος που απαντάται ευρέως σε πετρώματα πλούσια σε πυρίτιο (ρυόλιθος, ανδεδίτης και θολεϊτικός βασάλτης), σε μετασχηματισμένες κλίνες ηφαιστειακής τέφρας και σπάνια σε πυκνούς ολιβινικούς βασάλτες και πηγματίτες (Tschernich 1992).

Ο μορντενίτης δεν έχει βρεθεί ποτέ σε ιζήματα βαθέων υδάτων. Οι πιο συνηθισμένοι τύποι εμφάνισης για τον μορντενίτη είναι ιζηματογενείς ή υδροθερμικοί. Οι λεπτοί κρύσταλλοι που γεμίζουν φλέβες, σχισμές, γεώδες ή αμυγδαλοειδείς μορφές διαφόρων τύπων πυριγενών πετρωμάτων θεωρούνται πιθανής υδροθερμικής προέλευσης, ενώ ο μαζικός μετασχηματισμός των υαλωδών συστατικών των ηφαιστειακών πετρωμάτων σε ζεόλιθους θεωρείται ιζηματογενής προέλευσεως (Gottardi and Galli 1985). Τα κυριότερα οικονομικά κοιτάσματα μορντενίτη εντοπίζονται σε εξαλλοιωμένους κρητιδικούς τόφφους στην Ιαπωνία και σε ηφαιστειακά πετρώματα του Άνω Πλειόκαινου στη Νεβάδα των ΗΠΑ (Tschernich 1992). Το τυπικό χαρακτηριστικό των πετρωμάτων που φέρουν ζεόλιθους είναι η διάχυτη υφή και η παρουσία λευκών γεωδών από μερικά χιλιοστά έως 2-3 εκατοστά. Στην πραγματικότητα, παρατηρείται μια υψηλή συγκέντρωση τέτοιων ζεολιθικών γεωδών τα οποία χαρακτηρίζονται από την τυπική ακτινική δομή των ορυκτών ζεόλιθου συνδεδεμένα με ελάχιστο ασβεστίτη, χαλαζία και σπάνια χλωρίτη. Αυτός ο τρόπος εμφάνισης είναι χαρακτηριστικός για σχεδόν όλους τους υδροθερμικούς μορντενίτες (Pe-Piper 2000). Ο υδροθερμικός μορντενίτης έχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε πυρίτιο και νερό και οι σταθερές του πλέγματός του είναι λίγο μεγαλύτερες από αυτές του ιζηματογενή μορντενίτη (Godovikov 1985).

Ο μορντενίτης είναι ένα από τα σπανιότερα, αλλά κατά κάποιο τρόπο πιο διαδεδομένα μέλη της ομάδας των ζεολιθικών ορυκτών. Έχει μια ορθορομβική κυτταρική μονάδα με συμμετρία τομολογικής διατομής  $Cmcm$  ( $a = 18.13$ ,  $b = 20.5$ ,  $c = 7.52$  Å) με εξιδανικευμένη χημική σύνθεση  $Na_8Al_8Si_{40}O_{96} \cdot 24H_2O$ . Η δομή του μορντενίτη μπορεί να περιγραφεί ως αποτελούμενη από τετραέδρα πενταμελών δακτυλίων (δευτερεύουσα δομική μονάδα 5-1) που μοιράζονται τις άκρες, σχηματίζοντας αλυσίδες κατά μήκος του άξονα  $c$  (Meier 1961). Ωστόσο, η δομή του

μορντενίτη μπορεί να γίνει πιο κατανοητή οραματιζόμενοι ότι αποτελείται από φύλλα παράλληλα, αποτελούμενα από τετράεδρα εξαμελών δακτυλίων (Meier 1978; Armbruster and Gunter 2001). Αυτά τα φύλλα αλληλοσυνδέονται με τετραμελείς δακτυλίους έτσι ώστε μεγάλοι, ελλειψοειδής δωδεκαμελείς (12MRc: άνοιγμα  $7 \times 6.5 \text{ \AA}$ ) και ισχυρά συμπιεσμένοι οκταμελείς δακτύλιοι (8MRc: άνοιγμα  $5.7 \times 2.6 \text{ \AA}$ ) ορίζουν διαύλους παράλληλους προς τον άξονα c. Ένα άλλο σύνολο συμπιεσμένων οκταμελών δακτυλίων (8MRc: άνοιγμα  $3,4 \times 4,8 \text{ \AA}$ ) συνδέει τα πλατιά κανάλια με τα ισχυρά συμπιεσμένα κανάλια που είναι παράλληλα με τον άξονα b. Τουλάχιστον για μεγάλα επιπλέον ιόντα πλαισίου και μόρια, ο μορντενίτης έχει μόνο ένα μονοδιάστατο σύστημα διαύλου για διάχυση (Terasaki et al. 1988). Τα κανάλια των οκταμελών δακτυλίων, τα οποία κινούνται κατά μήκος του άξονα b, αναδύονται από τους ευρύς σωλήνες, κλιμακώνονται στη διασταύρωση με τα ισχυρά συμπιεσμένα κανάλια (άνοιγμα  $5,7 \times 2,6 \text{ \AA}$ ) πριν καταλήξουν και πάλι στους ευρύς σωλήνες. Τα επιπλέον κατιόντα πλαισίου στον μορντενίτη καταλαμβάνουν κυρίως τρεις θέσεις. Δυο από αυτές τις θέσεις είναι κοντά στους τετραμελείς δακτυλίους και βρίσκονται στα κανάλια σύνδεσης παράλληλα προς τον άξονα b. Μια άλλη κατιονική θέση βρίσκεται στο κέντρο των κύριων καναλιών των δωδεκαμελών δακτυλίων (Oprea et al. 2008).



**Εικόνα 14:** Κρυσταλλική δομή μορντενίτη με Si/Al=5 (Huertas-Miranda and Martinez-Inest 2010).

Ο φυσικός μορντενίτης εμφανίζεται σε μεγάλες ποσότητες σε μερικούς μεταβαλλόμενους υαλώδεις τόφους. Έχει μια χαρακτηριστική ινώδη μορφή και αν είναι λεπτά κρυσταλλική μπορεί να προστεθεί στην ομάδα των αμιάντων που προκαλούν πνευμονικές παθήσεις (Lilis 1981; Stephenson et al. 1999).

Ο κλινοπιλόλιθος και ο μορντενίτης είναι ευρέως κατανεμημένοι στη φύση και εντοπίζονται σε πυροκλαστικά πετρώματα του Ιουρασικού, ειδικά από τους Τριτογενείς χρόνους. Αυτοί οι ζεόλιθοι θεωρούνται συνήθως ως «διαγενετικά»



προϊόντα υαλωδών ρυολιθικών θραυσμάτων (ελαφρόπετρα, σκωρίες, πήλινα τεμάχια και υαλώδης τέφρα) που κρυσταλλώνονται σε διαφορετικά γεωλογικά περιβάλλοντα: «κλειστά» συστήματα αλατούχων λιμνών, «ανοιχτά» συστήματα γλυκών υδάτων ή υπογείων υδάτων, θαλάσσια περιβάλλοντα, μεταμορφώσεις χαμηλού βαθμού και υδροθερμικά συστήματα ή συστήματα θερμών πηγών (Iijima and Utada 1966; Oghihara and Iijima 1990; Chiara et al. 1999).

Ο μορντενίτης συχνά συνυπάρχει με τον κλινοπιλόλιθο, υποδεικνύοντας παρόμοιες συνθήκες σχηματισμού. Ο μορντενίτης δείχνει μια αναλογία Si / Al που κυμαίνεται από 4,2 έως 5,9. Ο μορντενίτης περιέχει επίσης Ca από 1,6 έως 2,5, Na από 2,0 έως 5,0 και K από 0,1 έως 0,8 άτομα ανά κυτταρική μονάδα (Passaglia 1975). Η πολύ υψηλή αναλογία Si/Al στον μορντενίτη παράγει υψηλή θερμική σταθερότητα. Η δομή του σκελετού παρουσιάζει μικρή αλλαγή ως αποτέλεσμα της αφυδάτωσης και το ορυκτό είναι σταθερό στους 900°C (Tsitsishvili et al. 1992).

Η πιο συνηθισμένη μορφολογία του μορντενίτη χαρακτηρίζεται βελονοειδής με κατεύθυνση επιμήκυνσης c (Haimidi et al. 1999). Το σύστημα μικροπόρων του μορντενίτη αποτελείται από δύο κανάλια πόρων: ένα ελλειπτικό κανάλι πόρων ( $6,7 \times 7,0 \text{ \AA}$ ) το οποίο εκτείνεται παράλληλα στον άξονα c και ένα άλλο κανάλι πόρων που εκτείνεται παράλληλα προς τον άξονα b ( $2,6 \times 5,7 \text{ \AA}$ ) (Sano et al. 2001). Λόγω της υψηλής θερμικής και όξινης σταθερότητάς του, ο μορντενίτης έχει χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης για σημαντικές αντιδράσεις όπως υδρογονοπυρόλυση, υδροϊσομερισμό, αλκυλίωση, αναμόρφωση, απόσταξη και παραγωγή διμεθυλαμινών (Bajrai 1986). Ο μορντενίτης έχει επίσης χρησιμοποιηθεί στον προσροφητικό διαχωρισμό αέριων ή υγρών μιγμάτων και παράλληλα έχει ληφθεί υπόψη για εφαρμογές σε ημιαγωγούς, χημικούς αισθητήρες και μη γραμμικά οπτικά (Hincapie et al. 2004).

Τέλος, είναι ευρέως διαδεδομένη η χρήση του μορντενίτη για δέσμευση και απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και ραδιενεργών νουκλεοτιδίων από το έδαφος, καθώς και για αφαίρεση ραδιενεργών ισοτόπων από πυρηνικά απόβλητα. Επίσης ο μορντενίτης εφαρμόζεται στα στερεά απόβλητα μεταλλείων και κυρίως στη λεκάνη διαχείρισης τελμάτων, για την αποτροπή έκπλυσης των μετάλλων με το νερό της βροχής. Ακόμη μια εφαρμογή του μορντενίτη είναι στην αποκατάσταση του επιβαρυσμένου εδάφους σε πρώην μεταλλευτικές περιοχές (Conner 1990; Castaldi et al. 2005; Kumpiene et al. 2008; Shi et al. 2009).

## 2.5. Ιπτάμενη Τέφρα

Η καύση του άνθρακα αποτελεί μια από τις βασικότερες πηγές παραγωγής ενέργειας παγκοσμίως. Το έτος 2003 κάλυψε το 39% της παγκόσμιας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Στις αρχές του 21<sup>ου</sup> αιώνα, ο άνθρακας παραμένει το βασικότερο καύσιμο για την παραγωγή ενέργειας παγκοσμίως, ενώ χώρες με υψηλό πληθυσμό όπως η Κίνα, οι Η.Π.Α. και η Ινδία είναι άμεσα εξαρτώμενες από τον άνθρακα (Twardowska and Stefaniak 2006). Μια σχετικά μεγάλη μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της τάξης των 1000 MW καταναλώνει περίπου 12000 tn/ημέρα

άνθρακα και η ετήσια παραγωγή στερεών αποβλήτων ανέρχεται στους  $10^6$  tn (Llorens et al. 2001). Η κατανάλωση άνθρακα για τις μονάδες της Βόρειας Ελλάδας ανέρχεται περίπου στους 55 Mtn/έτος, ενώ η ποσότητα της παραγόμενης τέφρας ανέρχεται στους 10 Mtn/έτος (Kostakis 2009). Τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά των παραγόμενων στερεών αποβλήτων καθορίζονται τόσο από την ποιότητα του άνθρακα όσο και από τις συνθήκες καύσης.

Η συμβατική μέθοδος καύσης περιλαμβάνει την κονιοποίηση του άνθρακα σε μικρά σωματίδια και κατόπιν την έκχυσή τους στην εστία καύσης, όπου και πραγματοποιείται η καύση σε θερμοκρασίες έως  $1500^{\circ}\text{C}$  ή και μεγαλύτερες. Αυτές οι υψηλές θερμοκρασίες τήκουν το 70-90% της ανόργανης μεταλλικής φάσης του άνθρακα και αποτελούν τα στερεά απόβλητα της καύσης (Τσιρίδης 2011; Vassilev and Vassileva 2005). Περίπου το 1/7 των στερεών που προκύπτουν κατά την καύση πέφτουν στον πυθμένα της εστίας και αποτελούν την τέφρα πυθμένα, ενώ τα υπόλοιπα μεταφέρονται σε ζώνη χαμηλής θερμοκρασίας ( $200^{\circ}\text{C}$ ). Εκεί στερεοποιούνται σε κρυσταλλικές και μη κρυσταλλικές φάσεις και μεταφέρονται έξω από την εστία μέσω των καυσαερίων (Vassilev and Vassileva 2005).

Οι νέες τεχνολογίες καύσης αποσκοπούν στην πιο καθαρή καύση του άνθρακα και περιλαμβάνουν διάφορα στάδια όπως προ-καύση, καύση και μετα-καύση. Στο στάδιο της προ-καύσης ο άνθρακας καθαρίζεται πριν την καύση για να απομακρυνθούν τα ανόργανα μεταλλικά σωματίδια, κυρίως ο σιδηροπυρίτης, έτσι ώστε να μειωθούν η ποσότητα της παραγόμενης τέφρας και οι εκπομπές  $\text{SO}_2$ . Οι τεχνολογίες καύσης και μετα-καύσης εφαρμόζονται για την απομάκρυνση οξειδίων του θείου και του αζώτου και τον καθαρισμό των καυσαερίων κατά τη διάρκεια της καύσης και μετά από αυτή. Μια σχετικά νέα τεχνολογία καύσης είναι η καύση σε ρευστοστερεά κλίνη (Τσιρίδης 2011). Αυτή η τεχνολογία περιλαμβάνει την προσθήκη ασβεστίου στο κονιοποιημένο στερεό καύσιμο για τη δέσμευση του  $\text{SO}_2$  που σχηματίζεται μέσα στην εστία καύσης. Η τυρβώδης ανάμειξη του στερεού καυσίμου και του προσροφητικού μέσου κάνουν τα στερεά να συμπεριφέρονται ως ψευδο-ρευστά, επιτρέποντας στον άνθρακα να καεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ( $800-900^{\circ}\text{C}$ ). Οι τεχνολογίες καθαρισμού μετά την καύση του άνθρακα περιλαμβάνουν τον καθαρισμό των καυσαερίων μετά την απομάκρυνση τους από την εστία ή τη ζώνη καύσης (Itskos 1994).

Στη διεργασία καύσης σε ρευστοστερεά κλίνη, όπου εφαρμόζονται σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες καύσης, δεν λιώνει η τέφρα που περιέχεται στον άνθρακα, με αποτέλεσμα τα συστατικά της τέφρας του άνθρακα να παραμένουν σε κρυσταλλική μορφή. Τα ιχνοστοιχεία κατά την καύση συχνά απελευθερώνονται σε αέρια φάση και κατά συνέπεια συμπυκνώνονται κυρίως στην ιπτάμενη τέφρα και λιγότερο στην τέφρα πυθμένα. Καθώς δεν προκύπτει στην πραγματικότητα λιώσιμο της τέφρας τα ιχνοστοιχεία δεν ενσωματώνονται στα υαλώδη σωματίδια της τέφρας, όπως γίνεται στην καύση του κονιοποιημένου καυσίμου (Τσιρίδης 2011). Αντίθετα, παρουσιάζονται στη μορφή των κρυσταλλικών συστατικών στο επιφανειακό στρώμα των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας.

Περίπου το 60% των στερεών αποβλήτων που παράγονται από την καύση του άνθρακα είναι ιπτάμενη τέφρα, ενώ 15% των στερεών αποβλήτων είναι τέφρα

πυθμένα (Twardowska and Stefaniak 2006). Τα σωματίδια της τέφρας πυθμένα είναι πολύ μεγαλύτερα από αυτά της ιπτάμενης τέφρας και δεν μπορούν να διαφύγουν με τα καυσαέρια, με αποτέλεσμα να κατακάθονται στον πυθμένα της εστίας καύσης, απ' όπου και απομακρύνονται μηχανικά. Η ιπτάμενη τέφρα και η τέφρα πυθμένα παρουσιάζουν παρόμοια χαρακτηριστικά, καθώς αποτελούν ένα μείγμα ανόργανων συστατικών που περιέχονται στον άνθρακα, καθώς και οργανικών που δεν έχουν καεί πλήρως. Ωστόσο, πολλά συστατικά περιέχονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στην ιπτάμενη τέφρα, λόγω των χαμηλότερων θερμοκρασιών που συναντά η ιπτάμενη τέφρα στην καμινάδα της εστίας καύσης κατά την πορεία διαφυγής της. Έτσι δίνεται η δυνατότητα σε πολλά συστατικά να συμπυκνωθούν ή να προσροφηθούν στην επιφάνεια της ιπτάμενης τέφρας (Koukouzas et al. 2007).

Ένας σημαντικός παράγοντας που καθορίζει τη σύσταση των παραγόμενων στερεών αποβλήτων κατά την καύση του άνθρακα είναι η φάση στην οποία βρίσκονται τα διάφορα συστατικά και ιχνοστοιχεία στον άνθρακα. Τα ιχνοστοιχεία που έχει ο άνθρακας μπορεί να περιέχονται στην αλουμινο-πυριτική του μάζα ή να περιέχονται ως ανόργανα σουλφίδια ή ως σύμπλοκα οργανικών ενώσεων. Κατά την καύση η αλουμινο-πυριτική μάζα του άνθρακα δεν αποσυντιθεται, αλλά τήκεται σχηματίζοντας την ιπτάμενη τέφρα και τη σκωρία. Στο αρχικό στάδιο της καύσης επικρατούν αναγωγικές συνθήκες στα διακριτά σωματίδια του άνθρακα προκαλώντας το σπάσιμο των δεσμών των σουλφιδίων ή την αποδέσμευση των μεταλλικών στοιχείων από τις σύμπλοκες οργανικές ενώσεις, με αποτέλεσμα τη μετάπτωση των μετάλλων στην πτητική τους φάση (Τσιρίδης 2011). Έτσι, ακόμη και στοιχεία που δεν είναι πτητικά στις συνθήκες καύσης, εισέρχονται αρχικά στα καυσαέρια στην πτητική τους φάση. Στην περίπτωση που τα στοιχεία είναι διάσπαρτα στην οργανική μάζα του άνθρακα, τότε κατά την καύση διασπείρονται στα καυσαέρια. Αμέσως μετά, τα στοιχεία μπορεί να οξειδωθούν σχηματίζοντας λιγότερο πτητικές φάσεις και στη συνέχεια να συμπυκνωθούν ή να προσροφηθούν στην ιπτάμενη τέφρα καθώς μειώνεται η θερμοκρασία των καυσαερίων. Οι διεργασίες αποθείωσης των καυσαερίων, οι οποίες έχουν αναπτυχθεί στο πλαίσιο των καθαρών ενεργειακών τεχνολογιών, μπορούν να επηρεάσουν σε σημαντικό βαθμό την ποιότητα της παραγόμενης ιπτάμενης τέφρας (Kikuchi 2006).

Η ιπτάμενη τέφρα δημιουργείται κατά την καύση των στερεών καυσίμων στην εστία καύσης και κατακρατείται στη μονάδα ελέγχου των απαερίων καύσης (φίλτρα). Το στερεό καύσιμο, αφού κονιοποιηθεί τροφοδοτείται στην εστία καύσης όπου αρχικά θερμαίνεται. Κατά τη θέρμανση του κονιοποιημένου καυσίμου απελευθερώνονται τα πτητικά συστατικά, τα οποία αναφλέγονται και στη συνέχεια η φλόγα μεταδίδεται στα στερεά συστατικά. Με την καύση των οργανικών συστατικών, τα ανόργανα συστατικά τήκονται και συνενώνονται σχηματίζοντας σωματίδια διαφόρων διαμέτρων. Τα παραγόμενα σωματίδια, τα οποία είναι κυρίως σφαιρικά, στη συνέχεια υπόκεινται σε άλλες διαδικασίες όπως είναι η διόγκωση, λόγω απελευθέρωσης αερίων από το εσωτερικό ή από επιφανειακές αντιδράσεις με συστατικά των καυσαερίων ή έκρηξη των διογκωμένων σωματιδίων και σχηματισμό σωματιδίων μικρότερων διαστάσεων (Ιτσκος 2000). Οι συγκεκριμένες διεργασίες αφορούν τα ανόργανα συστατικά που εμπεριέχονται στα σωματίδια του καυσίμου και



επομένως, η θερμοκρασία τους είναι υψηλότερη αυτής των καυσαερίων που τα περιβάλλουν. Η τύχη των ανόργανων συστατικών που συνοδεύουν το καύσιμο, ως αποτέλεσμα της εξορυκτικής διαδικασίας του άνθρακα, είναι πολύ διαφορετική αφού σε αυτά δεν υπάρχει δυνατότητα εξέλιξης εξώθερμων αντιδράσεων και κατά συνέπεια η θερμοκρασία των σωματιδίων αυτών είναι χαμηλότερη της αντίστοιχης των καυσαερίων. Ωστόσο, και τα συγκεκριμένα σωματίδια έχουν τη δυνατότητα να λάβουν μέρος σε διάφορες αντιδράσεις, όπως θερμική διάσπαση, οξειδωση κ.α. Καθώς τα σωματίδια της ανόργανης ύλης μεταφέρονται σε χώρους χαμηλότερων θερμοκρασιών ψύχονται σταδιακά και στερεοποιούνται (Ιτσκος 2000; Vassilev and Vassileva 2005). Κατά την πορεία των σωματιδίων προς την καμινάδα τα συστατικά που είχαν εξαερωθεί στο φλογοθάλαμο συμπυκνώνονται στην επιφάνεια των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας. Παράλληλα συμμετέχουν σε διάφορες αντιδράσεις με τα συστατικά των καυσαερίων (π.χ. SO<sub>2</sub>). Έτσι, κατά την πορεία των σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας προς την εγκατάσταση αποκονίωσης, η σύστασή τους διαφοροποιείται, με τα σωματίδια μικρότερων διαστάσεων (τα οποία έχουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια) να παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη πιθανότητα συμμετοχής σε διάφορες αντιδράσεις (Itskos et al. 2010; Τσιρίδης 2011).

Κατά τη διαδικασία αυτή παρατηρείται διαφοροποίηση της συμπεριφοράς της ιπτάμενης τέφρας, ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων που περιέχονται σε αυτήν. Η κλασμάτωση των ανόργανων συστατικών, ακόμη κι από το στάδιο κονιοποίησης του άνθρακα, οδηγεί σε ορυκτολογική διαφοροποίηση της ιπτάμενης τέφρας, σε σύγκριση με το στερεό καύσιμο από το οποίο προήλθε (Τσιρίδης 2011). Επιπλέον, η διαφοροποίηση της ποιοτικής και ποσοτικής σύστασης της ιπτάμενης τέφρας παρατηρείται και στα διάφορα κοκκομετρικά της κλάσματα. Ακόμη και στην εμφάνιση φαινομένων με σημαντικές οικονομικές επιπτώσεις (όπως επικαθίσεις, διαβρώσεις κ.α.) είναι διαφορετική η συμμετοχή των διαφόρων κοκκομετρικών κλασμάτων της ιπτάμενης τέφρας, ως αποτέλεσμα της διαφοροποίησης τόσο της χημικής σύστασής τους, όσο και της φυσικής τους κατάστασης (κρυσταλλική/άμορφη φάση), αλλά και των φυσικών ιδιοτήτων (πυκνότητα, πορώδες, σχήμα) των σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας σε συνάρτηση με το μέγεθός τους (Ιτσκος 2000).

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ορισμένα συστατικά έχουν τη δυνατότητα να εξαεριοθούν και στη συνέχεια να συμπυκνωθούν στην επιφάνεια των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας στους χώρους χαμηλότερων θερμοκρασιών. Έτσι, ανάλογα με το βαθμό εξαερίωσης των συστατικών, την ικανότητά τους να συμμετέχουν σε διάφορες αντιδράσεις και την ορυκτολογική σύσταση του στερεού καυσίμου, τα συστατικά παρουσιάζονται εμπλουτισμένα στην ιπτάμενη τέφρα ή στην τέφρα πυθμένα ή διαφεύγουν στην ατμόσφαιρα. Ακόμη ο εμπλουτισμός των πιο πτητικών συστατικών είναι εντονότερος στα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας που δεν συγκρατούνται αποτελεσματικά από τις εγκαταστάσεις αποκονίωσης και σε μεγάλο βαθμό τα συστατικά αυτά είναι εμπλουτισμένα στα εισπνεύσιμα σωματίδια. Επίσης, η κατανομή των συστατικών στα παραγόμενα στερεά απόβλητα ή η διαφυγή τους στην ατμόσφαιρα εξαρτάται και από την τεχνολογία καύσης που εφαρμόζεται (Demir et al. 2001; Τσιρίδης 2011).

Συνοψίζοντας, οι μηχανισμοί που συμμετέχουν στο σχηματισμό της ιπτάμενης τέφρας, τα χαρακτηριστικά του στερεού καυσίμου και οι τεχνολογίες καύσης και αποκονίωσης που εφαρμόζονται, οδηγούν στην παραγωγή ιπτάμενης τέφρας, της οποίας τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά παρουσιάζουν μεγάλες διαφοροποιήσεις. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της ιπτάμενης τέφρας θα καθορίσουν και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που μπορεί να προκύψουν κατά τη διάθεσή της στο περιβάλλον ή τις δυνατότητες αξιοποίησης του υλικού σε διάφορες εφαρμογές.

Σε ευρωπαϊκό επίπεδο παράγονται περίπου 60 mt/yr ιπτάμενης τέφρας, ποσότητα που αναμένεται να αυξηθεί. Σε παγκόσμια κλίμακα η παραγωγή ιπτάμενης τέφρας αγγίζει τους 750 εκατομμύρια τόνους, λόγω της αυξημένης ζήτησης σε ενέργεια από ορυκτούς άθρακες, από αναπτυσσόμενες χώρες όπως Κίνα και Ινδία (Blissett and Rowson 2012).

Όσον αφορά την Ελλάδα, ατμοηλεκτρικοί σταθμοί, που παράγουν ιπτάμενη τέφρα, υπάρχουν στην δυτική Μακεδονία και στην Πελοπόννησο. Στη δυτική Μακεδονία λειτουργούν 5 ατμοηλεκτρικοί σταθμοί οι οποίοι παράγουν συνολικά 4048 MW. Συγκεκριμένα, ο ατμοηλεκτρικός σταθμός του Αγίου Δημητρίου με 1585 MW, της Καρδιάς με 1200 MW, της Πτολεμαΐδας με 620 MW, του Αμύνταιου-Φλώρινας με 600 MW και της Λίπτολ με 43 MW. Στην Πελοπόννησο λειτουργούν 2 ατμοηλεκτρικοί σταθμοί στην περιοχή της Μεγαλόπολης, οι οποίοι παράγουν 850 MW (Kantiranis et al. 2004). Η συνολική ποσότητα ιπτάμενης τέφρας που παράγεται κάθε χρόνο από το σύνολο των ατμοηλεκτρικών σταθμών στην Ελλάδα είναι προσεγγιστικά 12 εκατομμύρια τόνοι (Izquierdo et al. 2011). Δεδομένου της αύξησης της τιμής του αργού πετρελαίου και του φυσικού αερίου τα επόμενα χρόνια, αναμένεται αύξηση της ζήτησης του λιγνίτη. Σύμφωνα με τους Koukouzas et al. 2010 στον ελλαδικό χώρο υπάρχουν πάνω από 60 λιγνιτοφόρες λεκάνες, οι περισσότερες εκ των οποίων θεωρούνται πιθανά εξορύξιμες για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Οι κύριες λεκάνες είναι της Πτολεμαΐδας, της Φλώρινας, της Δράμας, της Ελασσόνας και της Μεγαλόπολης, με τα αποθέματα να αγγίζουν τους  $3365 \times 10^6$  τόνους.

### 2.5.1. Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά

Τα βασικότερα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της ιπτάμενης τέφρας περιλαμβάνουν τη μορφολογία και το μέγεθος των σωματιδίων, καθώς επίσης και την ορυκτολογική και χημική σύσταση. Η πολύπλοκη σύνθεση, καθώς και η διακύμανση του μεγέθους, της υφής και της μορφολογίας των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας καθιστούν ιδιαίτερα δύσκολο τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών της. Σχεδόν όλα τα στοιχεία που περιλαμβάνονται στον περιοδικό πίνακα είναι πιθανό να ανιχνευθούν στην ιπτάμενη τέφρα, ενώ έχουν ανιχνευθεί περίπου 188 ορυκτολογικές φάσεις (Vassilev and Vassileva 2007). Ένα βασικό χαρακτηριστικό της ιπτάμενης τέφρας είναι η περιεκτικότητά της σε Ca. Ιπτάμενες τέφρες με σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε Ca παράγονται συνήθως από την καύση

βιτουμινικών ανθράκων ή ανθρακίτη και παρουσιάζουν ποζολανικές ιδιότητες (σκληραίνουν όταν αντιδρούν με  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  και νερό). Οι ιπτάμενες τέφρες με σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε Ca παράγονται συνήθως από την καύση υποβιτουμινικών ανθράκων ή λιγνιτών και παρουσιάζουν τσιμεντοειδείς (σκληραίνουν όταν αντιδρούν με το νερό) και ποζολανικές ιδιότητες. Η περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας σε Ca μπορεί να καθορίσει σε μεγάλο βαθμό τη συμπεριφορά του υλικού κατά την απόθεσή του στο περιβάλλον (Kim 2006) καθώς και τις δυνατότητες αξιοποίησής του σε διάφορες εφαρμογές (Jahanián and Rostami 2001).

Συνήθως το μεγαλύτερο ποσοστό των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας έχουν μέγεθος μικρότερο από 100  $\mu\text{m}$  (Τσιρίδης 2011). Σε κάθε κοκκομετρικό μέγεθος ιπτάμενης τέφρας συνυπάρχουν διάφοροι μορφολογικοί τύποι σωματιδίων. Ο διαχωρισμός των σωματιδίων γίνεται με βάση το σχήμα σε άμορφα, περιβαλλόμενα από υάλωμα και σε σφαιρικά και με βάση τη διαφάνεια σε ημιδιαφανή, αδιαφανή, ανάμεικτα (Ιτσκος 2000). Το σχήμα των σωματιδίων επηρεάζεται από την έκθεσή τους στο χώρο καύσης (χρόνος, θερμοκρασία). Άμορφα σωματίδια έχουν υποστεί ολιγόχρονη έκθεση σε υψηλή θερμοκρασία. Τα σφαιρικά σωματίδια αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας. Αυτές οι σφαίρες είναι υαλώδεις και κατά κύριο λόγο ημιδιαφανείς, φανερώνοντας πλήρη τήξη των πυριτικών συστατικών, ενώ στο εσωτερικό τους μπορεί να είναι κενές (κενοσφαιρίδια). Το χρώμα των σωματιδίων κυμαίνεται από λευκό, γκρι, κίτρινο (μέχρι βαθύ κόκκινο ή καφέ) μέχρι διαφανές, πιθανότατα εξαιτίας της ποικιλίας οξειδίων Fe που περιέχονται στο εσωτερικό της υαλώδους φάσης ή στην επιφάνεια των σωματιδίων (Ιτσκος 2000; Vassilev and Vassileva 2007).

Μορφολογικά τα μικρότερα σωματίδια είναι κυρίως σφαιρικά και εμφανίζουν μεγάλη ομοιομορφία, ενώ τα μεγάλα μεγέθους σωματίδια είναι μη σφαιρικά άκαυστα σωματίδια και ορυκτά συστατικά (Τσιρίδης 2011). Η ποσοστιαία παρουσία των κενοσφαιριδίων είναι εντονότερη στα μεγαλύτερου μεγέθους κόκκων κλάσματα, σε αντίθεση με τα πλευροσφαιρίδια που κάνουν εντονότερη την παρουσία τους στα μικρόκοκκα κλάσματα (Ιτσκος 2000). Τα φυσικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων εξαρτώνται από την έκθεσή τους στους χώρους της εστίας καύσης, καθώς και από τις ιδιότητες (φυσικοχημικές και ορυκτολογικές) του στερεού καυσίμου. Επίσης, η κοκκομετρία του τροφοδοτούμενου καυσίμου μπορεί να επηρεάσει τη μορφολογία των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας. Μικρόκοκκα σωματίδια καυσίμου παρουσιάζουν γενικότερα εντονότερο ρυθμό καύσης, που σε συνδυασμό με τους μηχανισμούς εξαέρωσης/συμπύκνωσης μπορεί να επηρεάσουν τη μορφολογία και τη σύσταση της ιπτάμενης τέφρας. Επιπλέον, εγκλωβισμένα συστατικά στο στερεό καύσιμο είναι δυνατό να προκαλέσουν διόγκωση τηγμένης ύλης και να οδηγήσουν σε σχηματισμό σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας που είναι στο εσωτερικό τους κενά (κενοσφαιρίδια) ή περιέχουν άλλα μικρότερα σωματίδια (πλευροσφαιρίδια) (Vassilev et al. 2003).

Το μέγεθος των κόκκων που απαρτίζουν την ελληνική ιπτάμενη τέφρα κυμαίνεται από 1-50  $\mu\text{m}$  (Itskos et al. 2010). Η δομή της αποτελείται από συμπαγή σφαιρίδια (πλευρόσφαιρες), κενά σφαιρίδια, ύελο και άκαυστο άνθρακα. Επίσης υπάρχουν και συσσωματώματα διάφορων ορυκτολογικών φάσεων, όπως κορούνδιο,

χαλαζίας και μαγνητίτης. Το μέγεθος των σφαιριδίων κυμαίνεται από 0,5-20  $\mu\text{m}$ . Η μορφολογία των συστατικών της ιπτάμενης τέφρας εξαρτάται κυρίως από την θερμοκρασία καύσης στους ατμολέβητες (Blissett and Rowson 2012; Kutchko and Kim 2006; Iordanidis et al. 2008). Όσον αφορά το χρώμα, οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες κυμαίνονται από ανοιχτό γκρι έως μαύρο, ανάλογα με το ποσοστό του άνθρακα (Αλεξόπουλος 2013).

Το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας καθορίζει και την ειδική επιφάνεια. Μικρού μεγέθους σφαιρικά σωματίδια ιπτάμενης τέφρας παρουσιάζουν σχετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια (Hansen and Fisher 1980; Praharaj et al. 2002). Συνήθως, η ειδική επιφάνεια των σωματιδίων κυμαίνεται από 1,5-3  $\text{m}^2/\text{g}$  (Vassilev and Vassileva 2007). Επίσης, η περιεκτικότητα σε άκαυστο άνθρακα μπορεί να επηρεάσει την ειδική επιφάνεια των σωματιδίων. Αύξηση της περιεκτικότητας της ιπτάμενης τέφρας σε άκαυστο άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία σωματιδίων με μεγάλο πορώδες και κατά συνέπεια την εμφάνιση μεγάλης ειδικής επιφάνειας (Wang and Zhu 2007).

Κατά την καύση οι διάφορες μεταλλικές φάσεις που περιέχονται στον άνθρακα τήκονται, αντιδρούν ή μετασχηματίζονται με ταυτόχρονη ανακατανομή των κύριων συστατικών και των ιχνοστοιχείων. Οι κυριότερες ορυκτολογικές φάσεις που απαντώνται στην ιπτάμενη τέφρα περιλαμβάνουν χαλαζία, αλουμινο-πυριτικά όπως μουλίτης ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) και οξειδία του Fe. Ασβεστούχες αλουμινο-πυριτικές φάσεις και οξειδία του Ca/Mg περιέχονται σε τέφρες που προέρχονται από την καύση άνθρακα υψηλής περιεκτικότητας σε Ca. Ο Fe που περιέχεται στον άνθρακα ως σιδηροπυρίτης κατά το μεγαλύτερο μέρος του περνάει στην ιπτάμενη τέφρα με τη μορφή των οξειδίων του Fe. Το ποσοστό της μάζας των συστατικών που περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα σε κρυσταλλική μορφή κυμαίνεται συνήθως από 20-60%, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό περιλαμβάνει άμορφη, κυρίως υαλώδη φάση (Kostakis 2009; Moreno et al. 2005; Vassilev et al. 2003). Ωστόσο, η άμορφη υαλώδης φάση στην ιπτάμενη τέφρα μπορεί να φτάσει σε ποσοστό έως 90% (Moreno et al. 2005). Επίσης, στην ιπτάμενη τέφρα περιέχεται ένα ποσοστό άκαυστου άνθρακα (συνήθως 3-4%), ο οποίος απαντάται ως πορώδη σωματίδια με σκελετική δομή.

Η προέλευση των ορυκτολογικών συστατικών της ιπτάμενης τέφρας μπορεί να είναι πρωτογενής: ορυκτά και φάσεις που περιέχονται στον άνθρακα και δεν έχουν υποστεί κάποια μεταβολή κατά την καύση (πυριτικά, οξειδία, ηφαιστειογενές γυαλί και σωματίδια άνθρακα), δευτερογενής: φάσεις που δημιουργούνται κατά την καύση (μαγνητίτης, αιματίτης, μετα-καολινίτης, μουλίτης, ανυδρίτης, άσβεστος, πυριτικά Ca-Mg, γυαλί, οπτάνθρακας) ή τριτογενής: ορυκτά και φάσεις που δημιουργούνται κατά τη μεταφορά και αποθήκευση των στερεών αποβλήτων (θειικά, ανθρακικά και οξυ-υδροξείδια) (Koukouzas et al. 2007).

Οι πυριτικές φάσεις είναι κυρίως πρωτογενή ορυκτά και δευτερογενή προϊόντα και πιο σπάνια τριτογενείς φάσεις διάφορων κλαστικών, συγγεντικών και επιγενετικών ορυκτών στον άνθρακα. Ο χαλαζίας είναι το πιο διαδεδομένο ορυκτό που περιέχεται στην ιπτάμενη τέφρα. Αντιπροσωπεύεται απόγωνιώδεις έως στρογγυλεμένους τεμαχισμένους κόκκους. Γενικά το μέγεθος των κόκκων είναι μεταξύ 5 και 70  $\mu\text{m}$ . Οι πυριτικές φάσεις περιλαμβάνουν κυρίως χαλαζία,

χριστοβαλίτη, καολινίτη, ιλλίτη, μοσχοβίτη, πλαγιόκλαστα, άστριους και μουλίτη. Οι ορυκτολογικές φάσεις οξειδίων περιλαμβάνουν συνήθως μαγνητίτη, αιματίτη και άσβεστο, ενώ οι συνηθέστερες ορυκτολογικές φάσεις που περιέχουν θειικά περιλαμβάνουν γύψο και ανυδρίτη (Τσιρίδης 2011). Ο χαλαζίας μπορεί να έχει πρωτογενή και δευτερογενή προέλευση. Ο δευτερογενής χαλαζίας έχει υποστεί πολύμορφους μετασχηματισμούς και έχει σχηματιστεί από το διοξείδιο του πυριτίου που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της μεταβολής των αργιλικών ορυκτών, του μαρμαρυγία και των αστρίων, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 900°C. Επίσης, ο ανυδρίτης σχηματίζεται από την αντίδραση του οξειδίου του Ca που περιέχεται στα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας με το διοξείδιο του θείου των απαερίων καύσης (Querol et al. 1995).

Τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας έχουν μεγάλη επιφάνεια που βοηθάει στην προσκόλληση διαφόρων τοξικών συστατικών τα οποία συμπυκνώνονται κατά την ψύξη των αερίων καύσης. Πρακτικά όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα μπορεί να περιέχονται στον άνθρακα, γεγονός που υποδεικνύει και την πληθώρα των ιχνοστοιχείων που μπορεί να περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα που παράγεται κατά την καύση του άνθρακα (Vassilev and Vassileva 2007). Τα συστατικά που περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα συνήθως κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες τα κύρια, τα δευτερεύοντα και τα ιχνοστοιχεία. Η κατάταξη αυτή βασίζεται στις συγκεντρώσεις των συστατικών που απαντώνται στην ιπτάμενη τέφρα. Κύρια συστατικά θεωρούνται τα συστατικά με συγκέντρωση πάνω από 1%, δευτερεύοντα με συγκέντρωση μεταξύ 1-0,1% και ιχνοστοιχεία τα συστατικά της ιπτάμενης τέφρας με συγκέντρωση μικρότερη από 0,1%.

Επίσης, η κατάταξη των συστατικών γίνεται και με βάση την τάση εξαερίωσής τους (Demir et al. 2001). Στη συγκεκριμένη περίπτωση διακρίνονται τρεις κατηγορίες: **α)** συστατικά τα οποία δεν εξαεριώνονται στη ζώνη καύσης, αλλά τήκονται και κατά συνέπεια κατανέμονται εξίσου στην ιπτάμενη τέφρα και στην τέφρα πυθμένα (π.χ. Al, Ba, Ca, Ce, Co, Eu, Fe, Hf, K, La, Mg, Mn, Pb, Sc, Sm, Sr, Ta, Th, Ti), **β)** συστατικά τα οποία εξαεριώνονται κατά την καύση και συμπυκνώνονται ή προσροφώνται στην ιπτάμενη τέφρα καθώς ψύχονται τα καυσαέρια, παρουσιάζοντας έτσι υψηλότερες συγκεντρώσεις στην ιπτάμενη τέφρα σε σχέση με την τέφρα πυθμένα (As, Ce, Cu, Ca, Pb, Sb, Se, Zn) και **γ)** συστατικά τα οποία παραμένουν σχεδόν εξ ολοκλήρου στην αέρια φάση (Hg, Se, Cl, Br). Συστατικά όπως Cr, Sc, Na, Ni, U και V, παρουσιάζουν μια ενδιάμεση κατάσταση και κατατάσσονται μεταξύ της πρώτης και της δεύτερης κατηγορίας (Τσιρίδης 2011; Hansen and Fisher 1980). Η ιπτάμενη τέφρα είναι εμπλουτισμένη σε συστατικά που έχουν συγγένεια με τα οξείδια του Ca και με τα θειικά (Querol et al. 1995).

Σύμφωνα με το Αμερικανικό Πρότυπο ASTM οι ιπτάμενες τέφρες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, την C και την F. Η κατηγορία F περιέχει SiO<sub>2</sub> AlO<sub>3</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε ποσοστό μεγαλύτερο του 70%, ενώ η κατηγορία C περιέχει τα οξείδια αυτά σε ποσοστό 50%. Η κατηγορία C προέρχεται από το λιγνίτη και τους υποβιτουμενιούχους γαιάνθρακες, ενώ η κατηγορία F προέρχεται από τους βιτουμενιούχους γαιάνθρακες και τον ανθρακίτη (Koukouzas 2007; Αλεξόπουλος 2013). Το Ευρωπαϊκό πρότυπο διαχωρίζει τις ιπτάμενες τέφρες σε πυριτικές (V) με

λιγότερο από 10% CaO και σε ασβεστιτικές (W) με 10-35% CaO (Blissett and Rowson 2012). Οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες, σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο ανήκουν στην κατηγορία των ασβεστιτικών τεφρών (W) και σύμφωνα με το Αμερικανικό πρότυπο στην κατηγορία C (Αλεξόπουλος 2013).

Ο άνθρακας όπως και τα περισσότερα φυσικά υλικά περιέχουν ραδιενεργά στοιχεία που περιλαμβάνουν κυρίως το ουράνιο, το θόριο και τα θυγατρικά τους ραδιονουκλίδια όπως το ράδιο και το ραδόνιο. Έτσι τα συστατικά αυτά κατά την καύση κατανέμονται στα στερεά απόβλητα ή διαφεύγουν στην ατμόσφαιρα μέσω των καυσαερίων (Τσιρίδης 2011). Η κατανομή των στοιχείων μεταξύ των στερεών αποβλήτων και των καυσαερίων εξαρτάται από την πτητικότητα τους και τη συγγένεια που παρουσιάζουν με τα συστατικά του στερεού καυσίμου. Ραδιονουκλίδια τα οποία περιέχονται στην ανόργανη άκαυστη μάζα του άνθρακα, κατανέμονται μεταξύ της ιπτάμενης τέφρας και της τέφρας πυθμένα, εκτός από τα πτητικά συστατικά τα οποία απελευθερώνονται στα αέρια καύσης. Για παράδειγμα, το ραδόνιο που περιέχεται στον άνθρακα κατά την καύση περνά σχεδόν στο σύνολό του στην αέρια φάση και διαφεύγει στην ατμόσφαιρα με την έξοδο των καυσαερίων από την καμινάδα. Αντίθετα, τα λιγότερο πτητικά συστατικά όπως το ουράνιο και το θόριο και η πλειοψηφία των θυγατρικών τους ραδιονουκλιδίων, παραμένουν στα στερεά απόβλητα (Papastefanou 2008).

### **2.5.2. Διάθεση και αξιοποίηση**

Η διάθεση της ιπτάμενης τέφρας αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα περιβαλλοντικά ζητήματα των εγκαταστάσεων καύσης άνθρακα. Όπως αναφέρθηκε στις προηγούμενες ενότητες, η ιπτάμενη τέφρα αποτελεί ένα πολύπλοκο μείγμα συστατικών που πολλά από αυτά μπορεί να προκαλέσουν αρνητικές επιδράσεις στο περιβάλλον κατά τη διάθεση ή την αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας. Επίσης, παρά το γεγονός ότι οι ιδιότητες της ιπτάμενης τέφρας την καθιστούν ένα χρήσιμο υλικό προς αξιοποίηση (Vassilev et al. 2003), ένα σχετικά μικρό ποσοστό αξιοποιείται σε διάφορες εφαρμογές, ενώ το υπόλοιπο αποτίθεται σε χώρους απόθεσης. Με βάση διάφορες μελέτες, συνήθως η ποσότητα της ιπτάμενης τέφρας που διατίθεται προς αξιοποίηση κυμαίνεται μεταξύ 20-40% της συνολικής παραγόμενης ποσότητας (Choi et al. 2002; Iyer and Scott 2001; Twardowska and Stefaniak 2006). Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι αξιοποίησης της ιπτάμενης τέφρας είναι η χρήση της στην παραγωγή τσιμέντου και ως δομικό υλικό (Itskos et al. 2009). Άλλες λιγότερο διαδεδομένες εφαρμογές περιλαμβάνουν τη χρήση της στη γεωργία ως εδαφοβελτιωτικό, ως μέσο σταθεροποίησης άλλων στερεών αποβλήτων, για παραγωγή συνθετικών ζεόλιθων και για την απορρύπανση βιομηχανικών αποβλήτων (Koukoulas et al. 2009; Koukoulas et al. 2010; Itskos et al. 2010; Giannatou et al. 2015). Η ποσότητα της ιπτάμενης τέφρας που παράγεται στις εγκαταστάσεις καύσης της Ελλάδας ανέρχεται περίπου στους 10 Mtp/έτος, ενώ το 7-15% διατίθεται στην τσιμεντοβιομηχανία (Skordas et al. 2007). Από τα παραπάνω προκύπτει ότι μια σημαντική ποσότητα ιπτάμενης τέφρας διατίθεται σε διάφορους χώρους απόθεσης.

Εφαρμογές αξιοποίησης ιπτάμενης τέφρας:

- ❖ Παραγωγή τσιμέντου
- ❖ Παρασκευή σκυροδέματος και κονιαμάτων
- ❖ Στην οδοποιία ως υλικό επίστρωσης
- ❖ Κατασκευή τσιμεντόλιθων και αδρανών
- ❖ Κατασκευή τούβλων, κεραμικών και ζεόλιθων
- ❖ Στη γεωργία ως εδαφοβελτιωτικό και για την εξουδετέρωση όξινων εδαφών
- ❖ Σταθεροποίηση στερεών αποβλήτων και απορρύπανση υγρών αποβλήτων
- ❖ Αποκατάσταση χώρων εξόρυξης άνθρακα.

Παρά το γεγονός ότι η χρήση της ιπτάμενης τέφρας στη γεωργία είναι σχετικά περιορισμένη, υπάρχουν αρκετές μελέτες που αφέρονται στη συγκεκριμένη εφαρμογή (Brake et al. 2004; Yunusa et al. 2006; Basu et al. 2009; Lopareva-Pohu et al. 2011). Η χρήση της ιπτάμενης τέφρας στη γεωργία εξαρτάται κυρίως από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της, από τα χαρακτηριστικά του εδάφους, καθώς επίσης και από την καλλιέργεια στην οποία πρόκειται να εφαρμοστεί. Έτσι λοιπόν έχει αναφερθεί στη διεθνή βιβλιογραφία ότι η ιπτάμενη τέφρα χρησιμοποιείται κυρίως στις παρακάτω εφαρμογές (Basu et al. 2009; Mitra et al. 2005; Pandey and Singh 2010):

- Βελτίωση των φυσικοχημικών και μικροβιολογικών χαρακτηριστικών του εδάφους (βελτίωση υφής, αύξηση πυκνότητας, βελτίωση ικανότητας κατακράτησης του νερού, ρύθμιση του pH, μείωση δραστηριότητας κάποιων ενζύμων και αναστολή δραστηριότητας παθογόνων μικροοργανισμών)
- Εμπλουτισμός του εδάφους με θρεπτικά συστατικά για τις καλλιέργειες, λόγω αύξησης του pH (αύξηση διαθεσιμότητας θεικών, ανθρακικών, διττανθρακικών, P, K, Ca, Mg, Cu, Zn και B, μείωση απελευθέρωσης Fe, Al, Mn, Ni, Co και Pb από τα όξινα εδάφη)
- Βελτίωση της γονιμότητας του εδάφους κυρίως λόγω της παρεμπόδισης της διαθεσιμότητας ανεπιθύμητων συστατικών, τα οποία υπό άλλες συνθήκες ελευθερώνονται από τα όξινα εδάφη, με αποτέλεσμα τη μείωση της χρήσης λιπασμάτων για την ενίσχυση της παραγωγής
- Χρήση της ιπτάμενης τέφρας ως παρασιτοκτόνο και εντομοκτόνο (π.χ. ανάμειξη της ιπτάμενης τέφρας με το έδαφος σε καλλιέργεια ντομάτας ή ως βασικό συστατικό των φυτοφαρμάκων σε κηπευτικά και ρύζι).

Καθώς τα εδάφη διαρκώς υποβαθμίζονται και μετατρέπονται σε περισσότερο όξινα, η προσθήκη ιπτάμενης τέφρας φαίνεται να προσφέρει πολλαπλά οφέλη σε χαμηλό κόστος. Ωστόσο, η ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζει χημική τοξικότητα οπότε η παρατεταμένη ή/και αυξημένη χρήση της μπορεί να έχει αρνητικά αποτελέσματα. Καθοριστικός παράγοντας λοιπόν για την εκμετάλλευση της ιπτάμενης τέφρας στη γεωργία είναι η ποιότητά της και η χρήση της στη σωστή αναλογία με το έδαφος.

Στην Ελλάδα το μεγαλύτερο ποσοστό ιπτάμενης τέφρας που παράγεται χρησιμοποιείται στην τσιμεντοβιομηχανία, ως αντικαταστάτης μέρους του clinker, για την παραγωγή ορισμένων τύπων του τσιμέντου Portland. Επίσης, χρησιμοποιείται

στην παρασκευή ασβεστοκονιαμάτων, στην κατασκευή δρόμων και στην αντιμετώπιση προβλημάτων που συνδέονται με απόβλητα όπως η όξινη απορροή μεταλλείων (Koukouzas et al. 2006; Αλεξόπουλος 2013). Ακόμη μια εφαρμογή της ιπτάμενης τέφρας είναι η σταθεροποίηση των εδαφών, λόγω των υδραυλικών της ιδιοτήτων αυξάνει το πορώδες των εδαφών στα οποία προστίθεται και έτσι εμποδίζει την κατακράτηση του νερού από το έδαφος. Ιδιαίτερα σε εδάφη με υψηλό ποσοστό μοντμοριλονίτη, το πρόβλημα της κατακράτησης είναι μεγάλο. Έχει αποδειχθεί πως με την προσθήκη ιπτάμενης τέφρας οι ιδιότητες του εδάφους μεταβάλλονται και έτσι συγκρατεί λιγότερο νερό (Nalbantoglou 2004). Στις καλλιέργειες μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ρυθμιστικός παράγοντας του pH, ευνοώντας την καλύτερη ανάπτυξη των φυτών. Το μεγαλύτερο ποσοστό των φυτών χρειάζονται ουδέτερο pH για την φυσιολογική ανάπτυξή τους, οπότε στην περίπτωση που ένα έδαφος είναι όξινο (π.χ. λόγω μεταλλευτικής δραστηριότητας στην περιοχή) η χρήση ιπτάμενης τέφρας, η οποία είναι αλκαλική, μπορεί να ανεβάσει το pH του εδάφους. Επίσης η ιπτάμενη τέφρα περιέχει ιχνοστοιχεία που είναι απαραίτητα για τα φυτά (Jala and Goyal 2006; Pandey and Singh 2010).

Σύμφωνα με τους Blissett and Rowson 2012, οι μοναδικές ιδιότητες των κενοσφαιρών, που είναι η σφαιρικότητα, η χαμηλή τοξικότητα, η υψηλή αντοχή και το πολύ χαμηλό ειδικό βάρος, κάνει την ιπτάμενη τέφρα αποτελεσματική σε πληθώρα εφαρμογών. Ακόμη, λόγω της ιδιότητας τους να επιπλέουν στο νερό χρησιμεύουν ως μεταφορείς, βελτιώνοντας την καταλυτική δραστηριότητα, καθώς αυξάνουν την έκθεση των σωματιδίων στο ηλιακό φως.

Τέλος, σύμφωνα με τους Koukouzas et al. 2009, Itskos et al., 2015 και Giannatou et al. 2015 & 2016, μια ακόμη εφαρμογή της ιπτάμενης τέφρας είναι στην παραγωγή συνθετικών ζεόλιθων, εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας της ιπτάμενης τέφρας σε αργιλοπυριτική ύελο. Με αυτό τον τρόπο δημιουργείται σε μικρό χρονικό διάστημα ένα υψηλής αξίας βιομηχανικό προϊόν, με πολλές περιβαλλοντικές χρήσεις.

## 2.6. Συνθετικός Ζεόλιθος

Οι φυσικοί ζεόλιθοι υστερούν συγκριτικά με τους συνθετικούς, λόγω των περιορισμών στη διαθεσιμότητα, τις μεγάλες παραλλαγές στην ορυκτολογική σύνθεση, το μέγεθος των κρυστάλλων, την καθαρότητα, το πορώδες και τη διάμετρο πόρων (Endres et al. 2001; Mouhtaridis et al. 2003; Hui et al. 2005; Παπαϊωάννου 2012).

Μέχρι σήμερα, αν και έχουν αναγνωρισθεί 50 διαφορετικά είδη φυσικών ζεόλιθων, τα οποία έχουν σχετικά σταθερές ιδιότητες και χαμηλότερο κόστος απόκτησης, έχουν παρασκευασθεί συνθετικά περισσότερα από 100 είδη με στόχο την κάλυψη των αναγκών της βιομηχανίας (e.g. Yanxin et al. 2003; Ryu et al. 2006; Juan et al. 2007; Qiu and Zheng 2009; Remenarova et al. 2014; Itskos et al. 2015). Οι συνθετικοί ζεόλιθοι έχουν ένα ευρύτερο φάσμα ιδιοτήτων και μεγαλύτερες κοιλότητες από τους φυσικούς, επίσης αν και μερικοί φυσικοί ζεόλιθοι εμφανίζονται σε μεγάλες ποσότητες, δεν είναι όλοι τους καθαροί, δηλαδή δεν αποτελούνται μόνο



από ζεόλιθο αλλά και από άλλα ορυκτά (π.χ. ζεολιθικοί τόφφοι). Οι συνθετικοί ζεόλιθοι παρήχθησαν για πρώτη φορά στη δεκαετία του '50. Σήμερα έχουν συντεθεί περισσότεροι από 100 διαφορετικοί ζεόλιθοι, και η ετήσια παραγωγή συνθετικών ζεόλιθων υπερβαίνει τους 12.000 τόνους. Οι ζεόλιθοι κατασκευάζονται με διάφορους τρόπους (e.g. Moreno et al. 2001; Penilla et al. 2006; Wdowin et al. 2014, Cardoso et al. 2015), σε όλες τις μεθόδους σύνθεσης, ο παραχθής ζεόλιθος εξαρτάται από τη σύσταση των αρχικών υλικών και τις συνθήκες παρασκευής, συμπεριλαμβανομένης της οξύτητας, της θερμοκρασίας, και της πίεσης του ύδατος (Παπαϊωάννου 2012).

Η σύνθεση του Μορντενίτη το 1948 από τον Barrer σηματοδότησε την εποχή των συνθετικών ζεόλιθων. Οι ζεόλιθοι δεν είχαν βρει οποιαδήποτε σημαντική εμπορική χρήση έως ότου ανακαλύφθηκαν και αναπτύχθηκαν οι συνθετικοί ζεόλιθοι. Από το 1949 μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του '50, εμπορικά σημαντικοί ζεόλιθοι τύπου A, X, και Y ανακαλύφθηκαν από τους Milton και Breck στο Tonawanda, στη Νέα Υόρκη και στο τμήμα Linde της εταιρίας Carbide στις Ηνωμένες Πολιτείες. Αυτοί οι ζεόλιθοι συντέθηκαν από εύκολα διαθέσιμες πρώτες ύλες σε πολύ πιο ήπιες συνθήκες από αυτές που χρησιμοποιούνταν νωρίτερα. Πολλοί από τους νέους συνθετικούς ζεόλιθους είχαν μεγαλύτερο μέγεθος πόρων από τους περισσότερο γνωστούς φυσικούς ζεόλιθους, με αποτέλεσμα να επιτρέπουν εφαρμογές που περιλαμβάνουν μεγαλύτερα μόρια (Παπαϊωάννου 2012).

Το 1953, ο ζεόλιθος τύπου A έγινε ο πρώτος συνθετικός ζεόλιθος που εισήλθε στο εμπόριο ως προσροφητικό μέσο για την αφαίρεση οξυγόνου από το αργό στις εγκαταστάσεις της Union Carbide. Ακολούθησε μια σειρά καινούργιων συνθετικών ζεόλιθων που χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά ως προσροφητικά μέσα και καταλύτες στις μετατροπές υδρογονανθράκων. Η μορφολογία των ζεόλιθων που επιτρέπει την εισαγωγή μικρών μορίων μέσα στους πόρους ενώ αποκλείει την είσοδο μεγαλύτερων, τους καθιστά χρήσιμους ως μοριακά κόσκινα. Τα μοριακά κόσκινα χρησιμεύουν στον καθαρισμό πετρελαίου, στις πετροχημικές και χημικές βιομηχανικές διαδικασίες ως εκλεκτικοί καταλύτες, προσροφητικά και ιονικοί εναλλάκτες (Zygodlo et al. 2010; Harja et al. 2012; Παπαϊωάννου 2012; Summerville et al. 2013; Wang et al. 2014).

Πολλοί ζεόλιθοι μπορούν να συντεθούν με περιεκτικότητα σε  $\text{SiO}_2$  υψηλότερη ή χαμηλότερη σε σχέση με τους φυσικούς ζεόλιθους, για τον ίδιο τύπο πλαισίου. Ζεόλιθοι με υψηλή περιεκτικότητα σε  $\text{SiO}_2$  έχουν γενικά μεγαλύτερη υδροθερμική σταθερότητα και μεγάλη υδροφοβικότητα ως προσροφητικά μέσα. Αντιθέτως, ζεόλιθοι με χαμηλή περιεκτικότητα σε  $\text{SiO}_2$  έχουν μεγάλη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και υψηλή προσρόφηση για πολικά μόρια. Ο έλεγχος της διαδικασίας σύνθεσης βελτιστοποιεί τους ζεόλιθους για τις διάφορες εφαρμογές (Παπαϊωάννου 2012).

Πολλοί συνθετικοί ζεόλιθοι εμφανίζουν κρυσταλλικές δομές που μέχρι σήμερα δεν έχουν βρεθεί μεταξύ φυσικών ζεόλιθων. Ο φυσικός ζεόλιθος φωγιασίτης έχει παρόμοια δομή με τον συνθετικό ζεόλιθο τύπου Y, αλλά απαντάται σπάνια στη φύση. Όταν η φυσική και η συνθετική μορφή του ίδιου ζεόλιθου είναι εξίσου διαθέσιμες σε εμπορική ποσότητα, η μεταβλητή καθαρότητα φάσης του φυσικού ζεόλιθου και οι μη επιθυμητές προσμίξεις του, οι οποίες είναι δαπανηρές να αφαιρεθούν, μπορεί να καταστήσουν το συνθετικό ζεόλιθο ελκυστικότερο για

συγκεκριμένες εφαρμογές. Αντιθέτως, όπου η ομοιομορφία και η καθαρότητα δεν παίζουν σημαντικό ρόλο, το χαμηλό κόστος του φυσικού ζεόλιθου μπορεί να ευνοήσει τη χρήση του. Ως εκ τούτου, οι φυσικοί και συνθετικοί ζεόλιθοι ανταγωνίζονται σπάνια για τις ίδιες εφαρμογές (Παπαϊωάννου 2012).

Η ιπτάμενη τέφρα άνθρακα αποτελείται τόσο από άμορφο αργιλοπυριτικό υλικό όσο και από κρυσταλλικές φάσεις, κυρίως α-χαλαζία ( $\text{SiO}_2$ ), μουλίτη ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), αιματίτη ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) και μαγνητίτη ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (Querol et al. 2002; Moreno et al. 2005). Αυτή η σύνθεση επιτρέπει τη μετατροπή της ιπτάμενης τέφρας σε ζεόλιθους μέσω υδροθερμικής επεξεργασίας (Querol et al. 2001; Wu et al. 2005; Ryu et al. 2006; Juan et al. 2007; Nascimento et al. 2009). Οι ζεόλιθοι είναι ενυδατωμένα, κρυσταλλικά, μικροπορώδη αργιλοπυριτικά ορυκτά, δομημένα σε τρισδιάστατα δίκτυα τετραεδρών  $\text{TO}_4$  ( $T = \text{Si}, \text{Al}$ ) συνδεδεμένα με άτομα οξυγόνου. Αυτή η δομική διαμόρφωση σημαίνει ότι οι ζεόλιθοι έχουν σημαντικό αριθμό διαμοριακών διαύλων και κοιλότητων, με μοριακές διαστάσεις που επιτρέπουν τη μεταφορά της ύλης μεταξύ αυτών των διακρυσταλλικών χώρων (Auerbach et al. 2003). Ως αποτέλεσμα, τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται ευρέως σε πληθώρα βιομηχανικών εφαρμογών, πρωτίστως ως προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση ιόντων σε υγρά και αέρια απόβλητα (Endres et al. 2001; Moreno et al. 2001; Otal et al. 2005; Penilla et al. 2006; Nascimento et al. 2009; Cardoso et al. 2015), για την απομάκρυνση υδραργύρου από αέρια καπνοδόχων και επίσης ως υλικό για τη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα. Η χρήση ζεολίθων που συντίθενται από τέφρα είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα στο ότι επιτρέπει την μετατροπή των ανεπιθύμητων αποβλήτων σε προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας. Ο συνθετικός ζεόλιθος Na-P1 ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) είναι ένα συνθετικό ορυκτό με υψηλή ικανότητα ιοντοανταλλαγής (0,72–3,9 meq/g) (Querol et al. 2002), εξαιτίας της αντικατάστασης του  $\text{Si}^{4+}$  από το  $\text{Al}^{3+}$  στη δομή του, αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο ζεόλιθος να αποκτά ένα συνολικό αρνητικό φορτίο, οδηγώντας σε εφαρμογές όπως ανταλλαγή ιόντων ή δρώντας ως μοριακό κόσκινο. Αυτός ο ζεόλιθος έχει την τάση να προσροφά μερικά μεταλλικά ιόντα, που συνήθως απαντώνται σε όξινα λύματα αποστράγγισης μεταλλείων και αποτελεί εναλλακτική λύση για τη διόρθωση αυτού του προβλήματος (Querol et al. 2001; Yanxin et al. 2003; Juan et al. 2007; Querol et al. 2007; Nascimento et al. 2009). Κατά συνέπεια, το υλικό αυτό παρουσιάζει έντονο ενδιαφέρον για βιομηχανικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές (Querol et al. 2002; Ryu et al. 2006; Blissett and Rowson 2012).

Μια πρόσφατη μελέτη έδειξε ότι ο ζεόλιθος Na-P1 μπορεί να παρασκευαστεί χρησιμοποιώντας τέφρα ιπτάμενου άνθρακα και νερά ορυχείων που προέρχονται από εξορύξεις άνθρακα στη Νότιο Αφρική. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας μια σύνθεση δύο σταδίων: ένα προκαταρκτικό στάδιο γήρανσης που ακολουθείται από υδροθερμική επεξεργασία σε βόμβα Parr στους  $140^\circ\text{C}$  για 48 ώρες (Cardoso et al. 2015). Ακόμα ένας τρόπος παρασκευής ζεόλιθου Na-P1 είναι χρησιμοποιώντας 4,0 mol/L NaOH (10 g/L αναλογία στερεού/υγρού), με την προσθήκη αργιλικού νατρίου στο στάδιο της κρυστάλλωσης και θέρμανση στους  $100^\circ\text{C}$  για περισσότερο από 12h (Sommerville et al. 2013).

Οι ποσότητες της παραγόμενης ιπτάμενης τέφρας αυξάνονται συνεχώς, άρα θα πρέπει να αναπτυχθούν εναλλακτικές εφαρμογές για την ανακύκλωσή της. Η παραγωγή συνθετικών ζεόλιθων είναι μια πιθανή εφαρμογή της ιπτάμενης τέφρας για να αποκτήσει υψηλή βιομηχανική αξία με περιβαλλοντική τεχνολογία χρήσης. Η φυσική διαδικασία δημιουργίας του ζεόλιθου είναι η επίδραση ζεστού υπόγειου νερού στο κλάσμα νέλου της ηφαιστειακής τέφρας, αλλά απαιτούνται χιλιάδες χρόνια για τον σχηματισμό αυτού. Στο εργαστήριο η διαδικασία επιταχύνεται σε μέρες ή ώρες, χρησιμοποιώντας είτε ηφαιστειακή είτε ιπτάμενη τέφρα. Το διάλυμα ενεργοποίησης είναι αλκαλικό συνήθως με χρήση NaOH ή KOH. Η κλασσική αλκαλική μετατροπή της ιπτάμενης τέφρας βασίζεται στο συνδυασμό διαφορετικών αναλογιών διαλύματος ενεργοποίησης / ιπτάμενης τέφρας, με τη θερμοκρασία, την πίεση, το χρόνο αντίδρασης, τη συγκέντρωση του διαλύματος ενεργοποίησης και την ένταση της ανάμιξης για την απόκτηση διαφορετικών τύπων ζεόλιθου. Ο σκοπός είναι η διάλυση των Al-Si φάσεων της ιπτάμενης τέφρας και η επακόλουθη καθίζηση του ζεολιθικού υλικού. Το ζεολιθικό περιεχόμενο αυτών των προϊόντων ποικίλει και εξαρτάται από την αναλογία διάλυμα / ιπτάμενη τέφρα που εφαρμόζεται και από το χρόνο αντίδρασης (Koukoulas et al. 2009 & 2010; Itskos et al. 2015).

Σύμφωνα με τους Koukoulas et al. 2009 & 2010 και Itskos et al. 2015, η ζεολιθοποίηση δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας ακολουθεί την εξής διαδικασία: δείγματα ιπτάμενης τέφρας υποβάλλονται σε αλκαλική υδροθερμική διαδικασία στους 90°C με διάλυμα ενεργοποίησης NaOH 1M σε ανοξείδωτο αντιδραστήρα 1L. Ο χρόνος επώασης είναι 24h και η ανάδευση πραγματοποιείται στις 150 στροφές/λεπτό (rpm). Στη συνέχεια το μίγμα διηθείται και το στερεό υπόλειμμα ξηραίνεται στους 40°C για 24h και εκχυλίζεται με νερό μέχρι να μην ανιχνεύεται καμία ποσότητα NaOH.

Οι συνθετικοί ζεόλιθοι που παράγονται σύμφωνα με την παραπάνω διαδικασία (Koukoulas et al. 2009 & 2010; Itskos et al. 2015) περιέχουν χαμηλό ποσοστό CaO. Αυτό δικαιολογείται διότι το αλκαλικό διάλυμα καταναλώνει τεράστια ποσότητα κενόσφαιρών της ιπτάμενης τέφρας. Γενικά, καθώς η κύρια μάζα της ιπτάμενης τέφρας καταναλώνεται από το αλκαλικό διάλυμα, από το εσωτερικό μέρος του ακατέργαστου υλικού βγαίνουν κυβικές ζεολιθικές δομές. Μεγάλο μέρος των ζεολιθικών υλικών αποτελούνται από SiO<sub>2</sub> και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Περαιτέρω ανάλυση στις κενόσφαιρες αποδεικνύει υψηλά επίπεδα SO<sub>4</sub> και CaO, τα οποία οφείλονται στον τύπο της αρχικής ιπτάμενης τέφρας. Οι τέφρες από CFB (εγκαταστάσεις καύσης ρευστοποιημένης κλίνης) συνήθως περιέχουν τεράστια ποσοστά θειικών οξειδίων, επειδή συμβαίνουν ταυτόχρονα η καύση του καυσίμου και οι διαδικασίες αποθείωσης των καυσαερίων.

Το pH είναι πολύ σημαντικός παράγοντας για την πιθανή μελλοντική χρήση των ζεολιθικών υλικών στο πεδίο αποκατάστασης των υγρών αποβλήτων. Με τη χρήση αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης NaOH, το pH των ζεολιθικών υλικών είναι υψηλότερο από το pH των αρχικών ιπτάμενων τεφρών πριν την υδροθερμική αντίδραση, εξαιτίας της υπερβολικής αλκαλικής συγκέντρωσης. Η ποικιλία των τιμών pH οφείλεται στις χημικές διαδικασίες κατά τη δημιουργία των ζεόλιθων, καθώς και στη ρυθμιστική δράση των ζεόλιθων που παρουσιάζεται στα τελικά υβριδικά υλικά. Καθώς το διάλυμα NaOH εισχωρεί στις κενόσφαιρες των αρχικών

ιπτάμενων τεφρών, επιτρέπει στον παγιδευμένο αέρα να δραπετεύσει, έτσι αυξάνεται το ειδικό βάρος. Από την άλλη, καθώς προχωρά η διαδικασία ζεολιθοποίησης, η επακόλουθη κρυσταλλοποίηση των πειραματικών προϊόντων αποδίδεται σε μεγαλύτερο όγκο πόρων, έτσι μειώνεται το ειδικό βάρος (Koukouzas et al. 2009 & 2010).

Η ειδική επιφάνεια των συνθετικών ζεολιθικών υλικών, που προκύπτουν από την επεξεργασία της ιπτάμενης τέφρας, αυξάνεται σημαντικά μετά την αλκαλική αντίδραση. Έτσι ενισχύεται η ικανότητα των ζεολιθικών υλικών για αποκατάσταση εδάφους ή υγρού. Γενικά, τα αποτελέσματα από την επεξεργασία ιπτάμενων τεφρών από CFB αποδεικνύει την αναβάθμιση των δυνατοτήτων τους να συγκρατούν τους ρυπαντές από επιβαρυμένα εδάφη και υγρά (Koukouzas et al. 2009 & 2010).

Ο συνολικός όγκος πόρων των συνθετικών ζεολιθικών υλικών αυξάνεται σημαντικά μετά την υδροθερμική αντίδραση. Επιπλέον, οι συνθετικοί αυτοί ζεόλιθοι περιλαμβάνουν σημαντική ποικιλία πόρων/πορώδους, που φτάνει μέχρι 37,5% του συνολικού όγκου του ζεόλιθου. Η ποικιλία των πόρων στους συνθετικούς ζεόλιθους είναι κατά σημαντικό βαθμό μεγαλύτερη σε σύγκριση με την ιπτάμενη τέφρα άνθρακα (Koukouzas et al. 2009 & 2010).

Οι συνθετικοί ζεόλιθοι αποδεικνύουν σημαντική ικανότητα απομάκρυνσης ρυπαντών από επιβαρυμένα υδατικά διαλύματα με βαρέα μέταλλα. Στις περισσότερες περιπτώσεις η απομάκρυνση είναι 100%. Το επίπεδο της κρυσταλλοποίησης και κατά συνέπεια ο τύπος του ζεόλιθου παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην ικανότητα απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων (Koukouzas et al. 2009 & 2010).

## 2.7. Τριφύλλι

Με το όνομα τριφύλλι είναι γνωστά 250 περίπου είδη φυτών του γένους *Trifolium* της οικογένειας των ψυχανθών. Από αυτά, τα 25 περίπου έχουν κάποια αξία για τροφή των ζώων που βόσκουν σε φυσικά βοσκοτόπια και από αυτά, τα 10 έχουν γεωργική σημασία. Τα τριφύλλια χρησιμοποιούνται για βοσκή, παραγωγή σανού, ενσίρωση, χλωρή λίπανση, ενώ αρκετά από αυτά έχουν και εξαιρετικές φαρμακευτικές ιδιότητες. Το γένος *Trifolium* είναι ένα από τα περισσότερο διαδεδομένα γένη της οικογένειας των ψυχανθών. Τα άγρια είδη του βρίσκονται σε όλες σχεδόν τις ηπείρους.

### 2.7.1. Οικονομική σημασία

Τα παγκόσμια στατιστικά στοιχεία για τα τριφύλλια είναι σχεδόν ανύπαρκτα. Το λειμώνιο και το λευκό τριφύλλι είναι τα πιο σπουδαία πολυετή είδη. Το πρώτο χρησιμοποιείται κυρίως για σανό, ενώ το δεύτερο εξαιτίας της έρπουσας ανάπτυξης του αποτελεί σπουδαίο φυτό των λειμώνων. Το νόθο συνήθως αντικαθιστά το λειμώνιο σε πολύ όξινα εδάφη, ενώ το φραουλόμορφο αντικαθιστά το λευκό υπό υγρές συνθήκες. Το αλεξανδρινό, το περσικό, το σαρκόχρουν και το υπόγειο χρησιμοποιούνται κυρίως σαν ετήσια καλοκαιρινά στην περιοχή της Μεσογείου και

της Εγγύς Ανατολής, ενώ το τελευταίο από αυτά καλλιεργείται σε μεγάλη έκταση και στην Αυστραλία.

Στην Ελλάδα τα τριφύλλια καταλαμβάνουν κάθε χρόνο έκταση 120.000 περίπου στρεμμάτων με μια μέση ετήσια παραγωγή σανού 95.000 τόνων. Οι κυριότερες τριφυλλοπαραγωγικές περιοχές της χώρας μας είναι η Μακεδονία, η Ήπειρος, η Στερεά Ελλάδα και η Πελοπόννησος.

### **2.7.2. Καταγωγή**

Το κέντρο της καταγωγής των τριφυλλιών είναι η νοτιοδυτική Μικρά Ασία και η νοτιοανατολική Ευρώπη, όπου απαντώνται και τα περισσότερα είδη σε μια μεγάλη ποικιλία τύπων. Στην Ελλάδα απαντώνται αυτοφυή 60 περίπου είδη.

Κανένα φυτό δεν ονομαζόταν με το όνομα τριφύλλι από τους Αρχαίους Έλληνες. Το φραουλόμορφο τριφύλλι ονομαζόταν λωτός από το Θεόφραστο, ενώ ο Διοσκουρίδης αποκαλούσε το αλεξανδρινό τριφύλλι με τα ονόματα λωτός ο άγριος ή λιβυκός ή τρίφυλλο.

### **2.7.3. Γενική Περιγραφή Τριφυλλιών**

Τα τριφύλλια είναι πολυετείς, διετείς ή μονοετείς πόες. Μόνο σε πολύ λίγες περιοχές της γης οι κλιματικές συνθήκες είναι ευνοϊκές για τη συνεχή ανάπτυξη των πολυετών ειδών σε όλη τη διάρκεια του χρόνου. Αυτό συμβαίνει στις ψυχρές περιοχές των εύκρατων ζωνών, ενώ σε χώρες με περισσότερο θερμό κλίμα τα χειμερινά ετήσια είδη είναι αφθονότερα και τα πολυετή συμπεριφέρονται σαν χειμερινά ετήσια. Γενικά, πολλά από τα πολυετή είδη εξαιτίας δυσμενών συνθηκών ή προσβολών από ασθένειες και έντομα είναι δυνατό να διατηρηθούν στη ζωή μόνο για ένα ή δυο χρόνια (Δαλιάνης 1983).

Τα φύλλα των τριφυλλιών είναι σύνθετα αποτελούμενα από τρία φυλλάρια. Στα τριφύλλια και τα τρία φυλλάρια εκφύονται από το ίδιο σημείο του μίσχου των φύλλων τους, ενώ στη μηδική, με την οποία μπορεί να γίνει σύγχυση, το μεσαίο φυλλάριο εκφύεται από την άκρη του μίσχου και τα άλλα δύο σε μικρή απόσταση από την άκρη. Επιπλέον, στα τριφύλλια τα φυλλάρια τους μπορεί να φέρουν ή να στερούνται δοντιών και το άκρο τους δεν καταλήγει σε χαρακτηριστική προεξοχή, όπως συμβαίνει στη μηδική. Χωρίς δόντια είναι πάντοτε και τα παράφυλλα που βρίσκονται στη βάση του μίσχου του φύλλου. Μόνο το πρώτο πραγματικό φύλλο είναι απλό (Δαλιάνης 1983).

Τα άνθη των τριφυλλιών έχουν χρώμα πορφυροϊώδες, κόκκινο ή ρόδινο, λευκό ή κίτρινο (Εικόνα 15) και φέρονται σε σφαιρικές ή ωοειδής κεφαλές. Ο αριθμός των ανθέων σε κάθε κεφαλή κυμαίνεται από 5 (μόνο στο υπόγειο τριφύλλι) μέχρι 275 (στο λειμώνιο). Ο κάλυκας τους είναι χοανοειδής ή κωδωνοειδής με 5 ισομήκη ή άνισα δόντια. Τα πέταλα είναι συμφυή στη βάση, εκτός από τον πέτασο. Οι πτέρυγες είναι μικρότερες από την τρόπιδα. Οι δέκα στήμονες είναι διάδελφοι, δηλαδή οι εννέα συνάπτονται κατά το κατώτερο μέρος των νημάτων τους, ενώ ο δέκατος παραμένει ελεύθερος (Δαλιάνης 1983).

Σε μερικά είδη τριφυλλιών τα άνθη είναι αυτογόνιμα και αυτογονιμοποιούνται, σε άλλα είναι αυτόστειρα και χρειάζεται να γίνει σταυρογονιμοποίηση και τέλος σε άλλα παρότι είναι αυτογόνιμα χρειάζεται η βοήθεια εντόμων ή άλλων μέσων για να γίνει η επικονίαση.



**Εικόνα 15:** Άνθος Αλεξανδρινού τριφυλλιού.

Ο αριθμός των σπόρων σε κάθε λοβό κυμαίνεται ανάλογα με το είδος από 1 έως 8. Οι σπόροι είναι στρογγυλωποί, γυαλιστεροί, με περισσότερο ή λιγότερο εμφανή τη θέση του ριζιδίου. Με την πάροδο του χρόνου το χρώμα των σπόρων γίνεται σκουρότερο και ελαττώνεται η γυαλάδα τους.

Οι τρεις κυριότεροι κλιματικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εξάπλωση και ανάπτυξη των τριφυλλιών είναι οι βροχοπτώσεις, η θερμοκρασία και το φως. Οι ευνοϊκότερες συνθήκες για την ανάπτυξη των τριφυλλιών είναι η άφθονη ομοιόμορφη υγρασία που εξασφαλίζεται με βροχοπτώσεις ή άρδευση, οι δροσερές θερμοκρασίες και εδάφη που είναι πλούσια σε φώσφορο, κάλιο και ασβέστιο. Τα περισσότερα από τα καλλιεργούμενα τριφύλλια κατάγονται από τη Νότια Ευρώπη και Μικρά Ασία όπου οι ετήσιες βροχοπτώσεις, κυμαινόμενες από 400mm και άνω, πέφτουν κατά τη διάρκεια των χειμερινών μηνών όπου οι θερμοκρασίες είναι σχετικά δροσερές (Δαλιάνης 1983).

Στις δροσερές περιοχές τόσο οι βροχοπτώσεις όσο και οι θερμοκρασίες είναι ευνοϊκότερες για την ανάπτυξη των τριφυλλιών σε σύγκριση με τις περιοχές γύρω από τη Μεσόγειο. Η άφθονη όμως βλάστηση από δένδρα και θάμνους που επικρατούσε στις βόρειες περιοχές περιόριζε την εξάπλωσή τους εξαιτίας του λίγου φωτισμού που δέχονταν. Μόνο όταν ο άνθρωπος κατέστρεψε την υψηλή βλάστηση, γεγονός που επέτρεπε στα χαμηλά αναπτυσσόμενα είδη να δέχονται αφθονότερο φως, τα τριφύλλια διαδόθηκαν και απέκτησαν σπουδαία γεωργική σημασία.

Στην προσαρμογή των διάφορων ειδών και ποικιλιών σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και το μήκος της ημέρας. Γενικά, τα περισσότερα είδη τριφυλλιών είναι φυτά μακρών ημερών. Μεταξύ των διάφορων ειδών υπάρχουν σημαντικές διαφορές ως προς την αντοχή τους στις δυσμενείς συνθήκες του περιβάλλοντος και τις συνήθειες αναπτύξεώς τους (Δαλιάνης 1983).

Το τριφύλλι ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία **φυτά μεγάλης καλλιέργειας**, τα οποία είναι ετήσια φυτά που καλλιεργούνται σε μεγάλες εκτάσεις. Τα φυτά αυτά διαιρούνται σε υποκατηγορίες με βάση το μέρος του φυτού για το οποίο καλλιεργούνται. Το τριφύλλι ανήκει στην υποκατηγορία **Χορτοδοτικά Ψυχανθή φυτά** (Υφούλη και Καλτσίκη 1997).

Με τον όρο χορτοδοτικά φυτά εννοούμε τα φυτά εκείνα που δίνουν φυτική μάζα, η οποία χρησιμοποιείται για τη διατροφή των ζώων, όπως έχει (χλωρή), μετά από αποξήρανση (σανός) ή μετά από ενσίρωση (σίλο). Τα χορτοδοτικά φυτά που είναι γνωστά και σαν φυτά βοσκών και λειμώνων περιλαμβάνουν πολλά αυτοφυή ή και καλλιεργούμενα φυτά. Τα περισσότερα χορτοδοτικά φυτά υπάγονται σε δύο κυρίως οικογένειες τα **αγρωστώδη** και τα **ψυχανθή**. Τα φυτά αυτά χρησιμοποιούνται είτε σαν αμιγή είτε σαν μίγματα (Υφούλη και Καλτσίκη 1997).

Τα **ψυχανθή**, γενικά, σαν σύνολο είναι πιο πολλά από τα αγρωστώδη. Τα ψυχανθή είναι απαιτητικότερα σε θερμότητα, δεν αντέχουν στο κρύο, απαιτούν εδάφη πλούσια σε ασβέστιο και δεν αναπτύσσονται σε εδάφη όξινα. Δεν ευδοκιμούν επίσης σε εδάφη που κατακλύζονται, ενώ αντέχουν στην ξηρασία λιγότερο από τα αγρωστώδη. Το χόρτο των ψυχανθών περιέχει περισσότερη πρωτεΐνη, ασβέστιο και βιταμίνες από ότι το χόρτο των αγρωστωδών. Επίσης, με τα αζωτοβακτήρια που έχουν τα ψυχανθή στις ρίζες τους εμπλουτίζουν το έδαφος με άζωτο. Τα ψυχανθή διαιρούνται σε δύο κατηγορίες: τα **ετήσια** και τα **πολυετή** (Υφούλη και Καλτσίκη 1997).

Τα ετήσια ψυχανθή ευδοκιμούν κυρίως σε θερμά κλίματα. Παθαίνουν ζημιές από τους παγετούς του χειμώνα. Η αναπαραγωγή τους γίνεται με σπόρους που πέφτουν μόνοι τους κατά την ωρίμανση των φυτών και που δίνουν καινούρια φυτά τον επόμενο χρόνο. Ανάμεσα στα κυριότερα **ετήσια χορτοδοτικά ψυχανθή** ανήκει και το ***Trifolium alexandrinum***, γνωστό και ως αλεξανδρινό τριφύλλι (Υφούλη και Καλτσίκη 1997).

#### **2.7.4. Αλεξανδρινό Τριφύλλι (*Trifolium alexandrinum*)**

Το αλεξανδρινό τριφύλλι καλλιεργείται σε μεγάλη έκταση στην Αίγυπτο, την Ινδία, την Αυστραλία και τη νότια Ιταλία. Στην Ελλάδα καλλιεργείται κυρίως στις νότιες περιοχές της χώρας. Είναι φυτό ιθαγενές της βορειοανατολικής Αφρικής και των χωρών της νοτιοδυτικής Ασίας.

Το αλεξανδρινό τριφύλλι (Εικόνα 16) είναι φυτό ετήσιο, ποώδες όρθιας ανάπτυξης. Το ύψος του φθάνει μέχρι τα 75 cm. Το ριζικό του σύστημα είναι πλούσιο. Αποτελείται από μια ισχυρή κύρια ρίζα και πολλές δευτερεύουσες οι οποίες φθάνουν σε βάθος 40-60 cm. Τα στελέχη του είναι κοίλα και εύχυμα. Από οφθαλμούς που βρίσκονται στη βάση κάθε στελέχους δημιουργείται καινούρια βλάστηση μετά από κάθε κοπή. Τα φύλλα του είναι σύνθετα και ελαφρώς χνουδωτά. Τα παράφυλλα του είναι επιμήκη (Δαλιάνης 1983; Υφούλη και Καλτσίκη 1997).

Τα άνθη του φέρονται σε κεφαλές στην άκρη των βλαστών, είναι μικρού μεγέθους και έχουν χρώμα κιτρινό-λευκό. Οι σπόροι του συγκριτικά με άλλα είδη

τριφυλλιών είναι μεγαλύτεροι. Το βάρος 1000 σπόρων του ζυγίζουν 3g περίπου. Το χρώμα τους είναι πρασινο-κίτρινο που με τον καιρό γίνεται καστανο-κόκκινο. Τα φυτά του αλεξανδρινού τριφυλλιού σταυρογονιμοποιούνται και έχουν ανάγκη από έντομα για την επικονίαση τους (Δαλιάνης 1983; Υφούλη και Καλτσίκη 1997).



**Εικόνα 16:** Υπόγειο (ρίζα) και υπέργαιο (άνθη, βλαστοί, φύλλα και σπόροι) μέρος του φυτού Αλεξανρινό τριφύλλι.

Το αλεξανδρινό τριφύλλι είναι φυτό απαιτητικό σε νερό και θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στο ψύχος είναι πολύ ευπαθές και θερμοκρασίες 2°C κάτω από το μηδέν μπορούν να καταστρέψουν πλήρως τα φυτά. Για αυτόν το λόγο πρέπει να καλλιεργείται σε περιοχές που είναι ελεύθερες παγετών κατά τη διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου. Αναπτύσσεται σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 0-35°C. Η άριστη θερμοκρασία ανάπτυξής του κυμαίνεται μεταξύ 12 και 25 °C.

Το τριφύλλι αυτό είναι επίσης φυτό απαιτητικό σε νερό. Πάρα ταύτα όμως είναι αρκετά ανθεκτικό στην ξηρασία. Μπορεί να αναπτυχθεί χωρίς άρδευση σε περιοχές με ήπιους χειμώνες και χειμερινές βροχοπτώσεις, αν και η άρδευση είναι απαραίτητη για την επίτευξη υψηλών αποδόσεων (Δαλιάνης 1983).

Αναπτύσσεται με επιτυχία σε μια ποικιλία εδαφών που κυμαίνονται από τα ελαφρά αμμώδη έως τα βαριά πηλώδη υπό την προϋπόθεση ότι είναι καλώς στραγγιζόμενα. Αναπτύσσεται επίσης με επιτυχία σε χαλικώδη εδάφη, είναι όμως αρκετά ευπαθές στα άλατα.

Το αλεξανδρινό τριφύλλι επιδρά ευνοϊκά στη γονιμότητα του εδάφους και πολλές φορές διαδραματίζει σπουδαίο ρόλο στις αμειψισπορές, ειδικά υπό άρδευση. Σε εδάφη που είναι μολυσμένα από ασθένειες των ριζών είναι προτιμότερο να σπέρνεται μετά από μια ξηρική καλλιέργεια όπως το σιτάρι. Το βαμβάκι πρέπει να αποφεύγεται σαν προηγούμενο του αλεξανδρινού τριφυλλιού εξαιτίας ασθενειών των ριζών. Ο αραβόσιτος, το σόργο, τα ζαχαρότευτλα και πολλά άλλα φυτά αναπτύσσονται ικανοποιητικά όταν σπέρνονται μετά από αλεξανδρινό τριφύλλι. Καλό εξάλλου είναι να παρεμβάλλεται ένα διάστημα 5-6 ετών μεταξύ διαδοχικών σπορών αλεξανδρινού τριφυλλιού στο ίδιο χωράφι (Δαλιάνης 1983).



Η προετοιμασία του εδάφους για τη σπορά του αλεξανδρινού τριφυλλιού είναι παρόμοια με εκείνη των άλλων τριφυλλιών. Το έδαφος οργώνεται σε βάθος 15-20 cm και ισοπεδώνεται με ένα πλαίσιο. Ο σπόρος του συγκριτικά με τα άλλα τριφύλλια φυτρώνει πολύ πιο εύκολα και τα νεαρά φυτάρια είναι αρκετά εύρωστα. Η ευρωστία τους αυτή τους επιτρέπει να συναγωνίζονται με επιτυχία τα ζιζάνια. Εξάλλου η γρήγορη και πυκνή ανάπτυξη του αλεξανδρινού τριφυλλιού σε συνδυασμό με τις πολλές κοπές του (4-5 το χρόνο), που γίνονται σε μικρά χρονικά διαστήματα, συμβάλλουν στον καθαρισμό των χωραφιών από τα ζιζάνια (Δαλιάνης 1983).

Κατά κανόνα το αλεξανδρινό τριφύλλι σπέρνεται το φθινόπωρο. Στις ζεστές περιοχές η σπορά ξηρικού τριφυλλιού γίνεται όσο το δυνατόν νωρίτερα μετά από τις πρώτες βροχές μόλις δημιουργηθούν οι κατάλληλες συνθήκες υγρασίας. Όσο αργότερα γίνεται η σπορά και οι θερμοκρασίες είναι χαμηλότερες τόσο η ανάπτυξη του γίνεται βραδύτερη απαιτούμενων 90 ημερών ή και περισσότερων προτού αναπτυχθεί αρκετά και γίνει έτοιμο για την πρώτη κοπή. Στις βορειότερες ψυχρές περιοχές η σπορά του μπορεί να γίνει και νωρίς την άνοιξη.

Για το ποτιστικό αλεξανδρινό τριφύλλι ο καλύτερος χρόνος σποράς του στις χώρες γύρω από τη μεσόγειο είναι από το τέλος του Σεπτεμβρίου μέχρι το τέλος του Οκτωβρίου. Σε περιοχές με βαρύ χειμώνα η σπορά γίνεται την άνοιξη. Στην Ελλάδα καλλιεργούνται οι ποικιλίες: Κασταλία, Λητώ και Πηνειός, κατά κύριο λόγο για την παραγωγή σανού και δευτερευόντως για παραγωγή σπόρου. Επίσης οι ποικιλίες αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για βοσκή και χλωρή λίπανση, αφού δεν προκαλούν τυμπανισμό στα ζώα που βόσκουν (Δαλιάνης 1983; Υφούλη και Καλτσίκη 1997).

Το αλεξανδρινό τριφύλλι δεν έχει μεγάλες απαιτήσεις σε λιπάσματα. Ειδικότερα το άζωτο είναι κατά κανόνα περιττό. Ο φώσφορος είναι απαραίτητος σε φτωχά σε φώσφορο εδάφη και προστίθεται με 25kg υπερφωσφορικού λιπάσματος (0-16-0) κατά στρέμμα.

Σε πολλά καλλιεργούμενα φυτά η φθινοπωρινή προ της ελεύσεως των βροχών άρδευση έχει ευνοϊκά αποτελέσματα. Την άνοιξη όταν σταματήσουν οι βροχές του χειμώνα πρέπει να χορηγείται αρκετή ποσότητα νερού ώστε το έδαφος να φθάνει στο σημείο της υδατοϊκανότητας του σε όλη την έκταση που καταλαμβάνουν οι ρίζες των φυτών. Στη συνέχεια οι αρδεύσεις θα πρέπει να γίνονται ανά 10-14 μέρες (Δαλιάνης 1983).

Το αλεξανδρινό τριφύλλι είναι έτοιμο για την πρώτη κοπή 5-8 εβδομάδες μετά την ανοιξιάτικη σπορά. Οι επόμενες κοπές γίνονται ανά 25-35 μέρες, εκτός αν επικρατούν χαμηλές θερμοκρασίες οπότε τα διαστήματα μεταξύ των κοπών είναι μεγαλύτερα.

## 2.8. Λαύριο - Γεωλογία - Ρύπανση

Η Λαυρεωτική χερσόνησος βρίσκεται στο νοτιοανατολικό άκρο του Νομού Αττικής. Το Λαύριο είναι μία βιομηχανική πόλη στην ανατολική ακτή της Λαυρεωτικής και βρίσκεται 55 km νοτιοανατολικά της Αθήνας. Είναι γνωστή

παγκοσμίως για τη μεταλλευτική δραστηριότητα που φαίνεται ότι άρχισε πριν από το 1000 π.Χ. και κορυφώθηκε κατά την αρχαιότητα στον 6<sup>ο</sup> και 5<sup>ο</sup> αιώνα. Η «αργυρίτης γη» ήταν το μέταλλευμα του Λαυρίου από το οποίο γινόταν ανάκτηση αργύρου. Τα αρχαία μεταλλεία, οι εγκαταστάσεις εμπλουτισμού του μεταλλεύματος («πλυντήρια») και οι κάμινοι (καμίνια) για τη μεταλλουργική κατεργασία του εμπλουτίσματος γαληνίτη αποτέλεσαν τη βαριά βιομηχανία, στην οποία στηρίχθηκε σε μεγάλο βαθμό η οικονομία της Αθηναϊκής Πολιτείας. Για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα (από τον 1<sup>ο</sup> αιώνα μ.Χ. έως το 1864) υπήρξε περιορισμένη εξορυκτική δραστηριότητα. Μετά την απελευθέρωση της Ελλάδας από την τουρκική κατοχή έγινε σαφές ότι η οργάνωση του νεοελληνικού κράτους και η οικονομική ανασυγκρότηση της χώρας μπορούσε να επιτευχθεί με την αξιοποίηση των εγχώριων φυσικών πόρων. Τότε έγινε κατανοητό ότι το μεταλλευτικό δυναμικό της Λαυρεωτικής θα μπορούσε να συμβάλει σημαντικά στην εκβιομηχάνιση της χώρας και να αποτελέσει και πάλι μοχλό οικονομικής ανάπτυξης. Κατάλληλοι κυβερνητικοί χειρισμοί, η ιδιωτική πρωτοβουλία αλλά και ευτυχείς συγκυρίες συνέβαλαν ώστε μετά το 1864 να επαναλειτουργήσουν τα μεταλλεία και να κατασκευασθούν μονάδες εμπλουτισμού και κατεργασίας του μεταλλεύματος. Στόχος πλέον ήταν η παραγωγή εμπλουτισμάτων και μετάλλων με στόχο την εξαγωγή τους, την εισροή συναλλάγματος και την απασχόληση. Η έρευνα για τον εντοπισμό νέων μεταλλοφόρων σωμάτων, η εξορυκτική δραστηριότητα και η κατεργασία των μεταλλευμάτων στη Λαυρεωτική παρακολούθησαν μέχρι την παύση λειτουργίας των μεταλλείων το 1978, όλες τις τεχνολογικές εξελίξεις στον κλάδο των μεταλλείων. Σε ορισμένες περιπτώσεις μάλιστα εφαρμόστηκαν εδώ καινοτόμες τεχνικές για την ανάκτηση μετάλλων (Skarpelis 2007).

Η περιοχή Πλάκας - Αδάμι της Λαυρεωτικής χερσονήσου τόσο από γεωλογική όσο και από κοιτασματολογική άποψη αποτελεί μία από τις πλέον ενδιαφέρουσες περιοχές του ελληνικού χώρου, επειδή συνδυάζει χαρακτηριστικά που αποδεικνύουν με μοναδικό τρόπο τη στενή σχέση μεταξύ τεκτονικής, λιθολογίας και μεταλλογενετικών διεργασιών. Το ανάγλυφο της περιοχής επιτρέπει τη μελέτη ποικιλίας λιθολογιών, τεκτονικών δομών και τύπων μεταλλοφορίας. Επιπλέον προσφέρεται για την αναγνώριση επιπτώσεων στο περιβάλλον από την παρουσία μεταλλοφόρων σωμάτων θειούχων ορυκτών και από την - χωρίς εφαρμογή κανόνων προστασίας του περιβάλλοντος - εξορυκτική δραστηριότητα (Skarpelis 2007).

Πρόσφατες μελέτες ανέδειξαν την περιοχή της Λαυρεωτικής σε μικρογραφία ενός μεγάλου τμήματος της Αττικο-κυκλαδικής Ζώνης, επειδή φιλοξενεί παρόμοιες τεκτονικές δομές και λιθολογίες. Επιπλέον φιλοξενεί μεταλλοφορία που με βάση υπολογισμούς (Σκαρπέλης, αδημοσίευτα στοιχεία) κατατάσσει το «κοίτασμα του Λαυρίου» στα παγκόσμια κλάσης (world class) κοιτάσματα της κατηγορίας του.

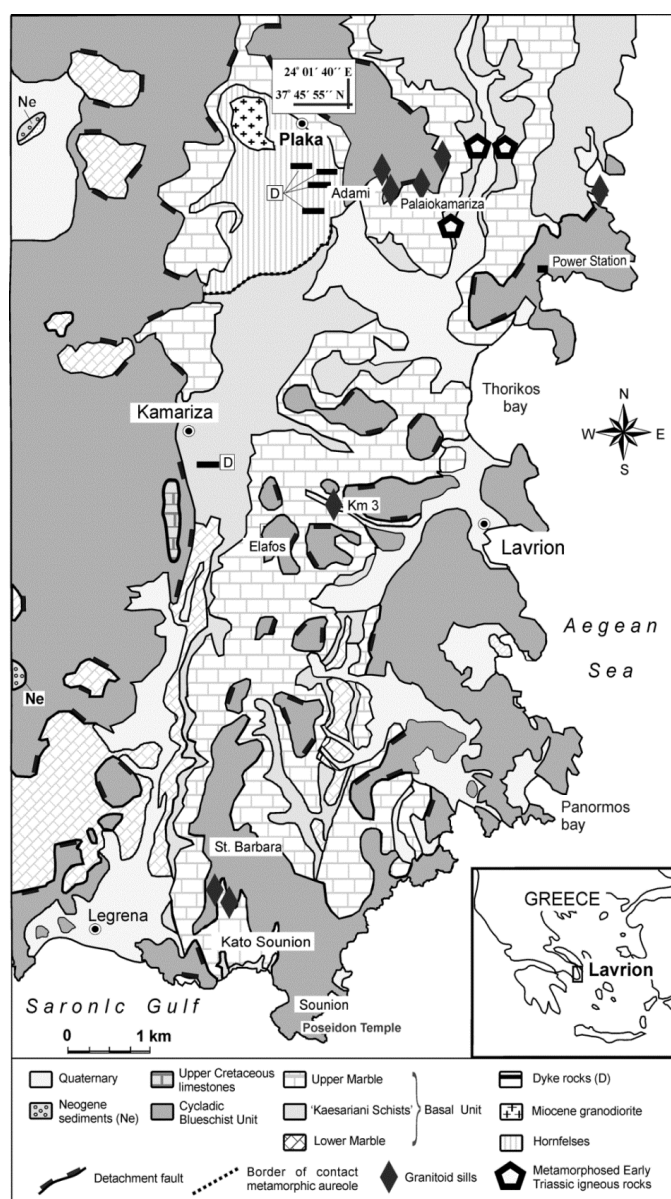
### **2.8.1. Γεωλογία**

Η γεωλογία της ΝΑ Αττικής χαρακτηρίζεται από την παρουσία σε μεγάλη έκταση:

Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους

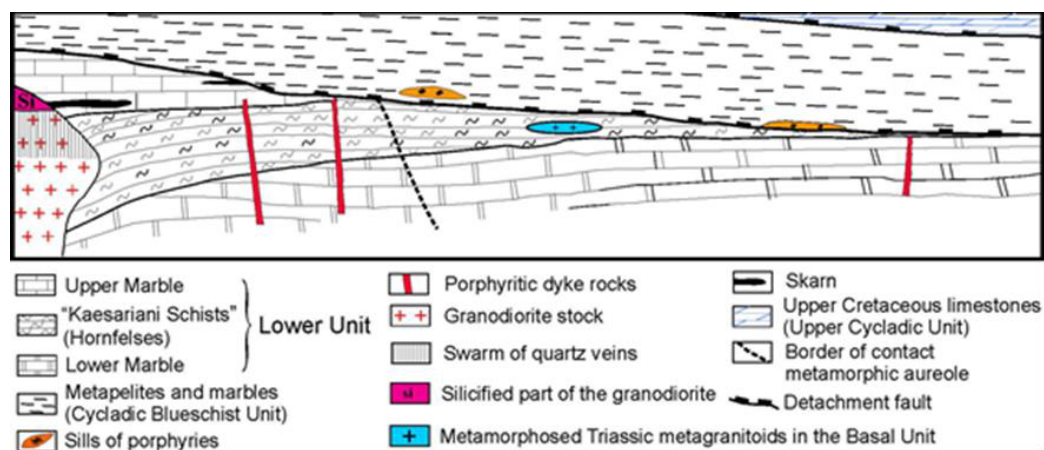
- Μεταμορφωμένων πετρωμάτων Υψηλών Πιέσεων/Χαμηλών Θερμοκρασιών, που εμφανίζουν τα τυπικά χαρακτηριστικά των κυανοσχιστολίθων της Αττικο-κυκλαδικής
- Πλουτώνιων πετρωμάτων Ανω-Μειοκαινικής ηλικίας, παρόμοιων με αυτά που εμφανίζονται σε νησιά των Κυκλάδων και του Ανατολικού Αιγαίου
- Υπολειμμάτων της Ενότητας Ανατολικής Ελλάδος (Υποπελαγονικής)
- Κλαστικών - κυρίως - σχηματισμών πιθανής Μειοκαινικής ηλικίας (Skarpelis 2007).

Η ανάπτυξη στο χώρο των παραπάνω σχηματισμών φαίνεται στο χάρτη της Εικόνας 17. Γενική γεωλογική τομή, στην οποία εκτός από τις διάφορες Ενότητες και τα πλουτώνια πετρώματα φαίνονται και οι σχετικές θέσεις των μεταλλοφόρων σωμάτων, δίνεται στην Εικόνα 18.



Εικόνα 17: Γεωλογικός χάρτης της Λαυρεωτικής (Skarpelis 2007, after Marinou)

& Petras check 1956, Liati, Skarpelis & Pe-Piper 2009). (Σημ.: Η Ενότητα Βάσης (Basal Unit) χαρακτηρίζεται πλέον ως Κατώτερη Ενότητα (Lower Unit) και θεωρείται ότι αποτελεί τμήμα των Κυκλαδικών κυανοσχιστολίθων (Liati, Skarpelis & Fanning 2012).



**Εικόνα 18:** Γενική γεωλογική τομή της περιοχής της Λαυρεωτικής (Πλάκα-Αδάμι). (Σύνθεση με βάση δεδομένα από: Marinou & Petrascheck 1956, Skarpelis 2007, Skarpelis, Tsikouras & Pe-Piper 2008, Liati, Skarpelis & Pe-Piper 2009, Liati, Skarpelis & Fanning 2012).

Η τεκτονική εξέλιξη των Ενοτήτων υπήρξε κρίσιμη για τη δημιουργία των μεταλλοφόρων κοιτασμάτων. Στο εφελκυστικό τεκτονικό καθεστώς του Μειοκαίνου, που χαρακτηρίζει την Αττικο-κυκλαδική, αποδίδονται:

- διαδικασίες ανάδρομης μεταμορφικής εξέλιξης των κυανοσχιστολίθων
- πλαστική παραμόρφωση και μετάβαση σε θραυσιγενή παραμόρφωση των μεταμορφωμένων σχηματισμών της Κατώτερης Ενότητας
- δημιουργία εντυπωσιακών ρηγμάτων αποκόλλησης (detachment faults), τα οποία διευκόλυναν την εκταφή των μεταμορφωμένων ενοτήτων και την άνοδο μάγματος
- τοποθέτηση των πλουτώνιων πετρωμάτων
- ανάπτυξη έντονης υδροθερμικής δραστηριότητας και δημιουργία ποικιλίας τύπων μεταλλοφοριών, όπως αυτή που αντιστοιχεί στο μοντέλο κοιτάσματος που χαρακτηρίζεται ως «**κοίτασμα συμπαγών θειούχων Pb-Ag-Zn από αντικατάσταση ανθρακικών πετρωμάτων**» (στην περίπτωση μας μαρμάρων) (Skarpelis 2007).

Στην περιοχή της Λαυρεωτικής εμφανίζονται δύο διαφορετικές σειρές μεταμορφωμένων πετρωμάτων (Εικόνα 19). Η ακολουθία αρχίζει στην Αττικο-κυκλαδική ζώνη μεταμορφωμένων με το κατώτερο μάρμαρο, που εκτίθενται στα δυτικά. Αυτό επικαλύπτεται από μαρμαρυγακούς σχιστόλιθους, που στη συνέχεια διέρχονται σε μια ενότητα ανώτερου μάρμαρου. Πάνω από αυτό το πακέτο έχουν επωθηθεί σχιστόλιθοι και φυλλίτες Ιουρασικού, με εμφανίσεις μαρμάρου. Όλα

αυτάταπετρώματα κόβονται (κατά το Μειόκαινο) από μια διείσδυση γρανοδιορίτη και τις ομώνυμες φλέβες του (Higgins and Higgins 1996).



**Εικόνα 19:** Γεωλογικός χάρτης περιοχής Λαυρίου (after Higgins and Higgins 1996).

Το μετάλλευμα εμφανίζεται ως αντικαταστάσεις του μαρμάρου κοντά στην επαφή με τους σχιστόλιθους και τις διεισδύσεις. Το πρωτογενές μετάλλευμα αποτελείται από γαληνίτη, ο οποίος περιέχει τον Άργυρο, μαζί με σφαλερίτη και σιδηροπυρίτη. Κοντά στην επιφάνεια αυτά τα ορυκτά έχουν οξειδωθεί και ενυδατωθεί για να σχηματίσουν οξείδια, υδροξείδια, ανθρακικά και θειικά ορυκτά των ιδίων μετάλλων (Fe, Pb, Zn). Το μετάλλευμα που εξορυσσόταν κατά την αρχαιότητα περιείχε έως και 50% γαληνίτη και ο ρευστοποιημένος μόλυβδος από αυτό το μετάλλευμα είχε 0,1-0,4% άργυρο. Μικρές ποσότητες άλλων μετάλλων, όπως το αρσενικό και ο χρυσός, συνδέονται με αυτά τα μεταλλεύματα, και υποστηρίζεται ότι το Λαύριο ίσως επίσης να ήταν μια σημαντική αρχαία πηγή χαλκού. Μεταξύ άλλων υποπροϊόντων ήταν και η ιπτάμενη τέφρα των καπνοδόχων των χυτηρίων, η οποία μερικές φορές χρησιμοποιούνταν ως φάρμακο. Ωστόσο, τα «σμαράγδια» που αναφέρονται από τον Πλίνιο είναι μόνο ανθρακικός ψευδάργυρος, ένα προϊόν εξαλλοίωσης του μεταλλεύματος (Higgins and Higgins 1996).

Τα μεταλλεύματα κρυσταλλώθηκαν από χαμηλής έως μέτριας θερμοκρασίας υδροθερμικά διαλύματα κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης των διεισδύσεων γρανοδιορίτη κάτω από την περιοχή. Αυτά τα διαλύματα μετανάστευσαν κατά μήκος

των υφιστάμενων ρωγμών, όπως τα περιθώρια των κοιτών και των ανάστροφων ρηγμάτων, και αντέδρασαν με τα μάρμαρα για να σχηματίσουν τα μεταλλεύματα.

Τα αρχαία μεταλλεία ήταν αρκετά εκτεταμένα και έχουν βρεθεί πάρα πολλοί αεραγωγοί. Το μεγαλύτερο μέρος του μεταλλεύματος φαίνεται να έχει υποστεί επεξεργασία σε τοπικό επίπεδο και τα κατάλοιπα από τις εγκαταστάσεις πλουσίματος του μεταλλεύματος έχουν αποκαλυφθεί στην κοιλάδα της Αγριλέζας. Το «πλύσιμο» του μεταλλεύματος ήταν η διαδικασία της απομάκρυνσης των συνδεδεμένων ορυκτών, τα οποία δεν περιείχαν μέταλλο. Αυτά είναι γενικά ελαφρύτερα από το μέταλλο και έτσι θα μπορούσαν να διαχωριστούν με ρεύμα νερού. Έχει υπολογιστεί ότι 1-2 εκατομμύρια τόνοι μολύβδου και 8000 τόνοι αργύρου παρήχθησαν από αυτά τα μεταλλεία στην αρχαιότητα (Higgins and Higgins 1996).

Στα μεταλλεία του Λαυρίου έχουν εντοπιστεί μερικά εξαιρετικά ορυκτά-δείγματα, ιδιαίτερα δευτερογενή ορυκτά, όπως π.χ. σμιθσονίτης, αδαμίτης και ανναβεργίτης. Αλλά αυτή η περιοχή είναι κυρίως γνωστή, από συλλέκτες ορυκτών, για τα δευτερογενή προϊόντα μολυβδούχου σκωρίας. Στην αρχαιότητα, η σκωρία από την τήξη μολύβδου απορριπτόταν στη θάλασσα, κυρίως γύρω από την πόλη του Λαυρίου, όπου έχει αντιδράσει με το θαλασσινό νερό κατά τη διάρκεια των τελευταίων 2.000 χρόνων. Ένας μεγάλος αριθμός άλλων προϊόντων εμφανίζονται επίσης, κυρίως με τη μορφή λεπτών κρυστάλλων σε πρώην φυσαλίδες αερίων στη σκωρία, συμπεριλαμβανομένου του λαυριονίτη, το όνομα του οποίου προέρχεται από την περιοχή αυτή (Higgins and Higgins 1996).

Στην περιοχή της Λαυρεωτικής έχουν προσδιορισθεί οι ακόλουθοι τύποι μεταλλοφορίας, οι οποίοι αποτελούσαν οικονομικό στόχο από την αρχαιότητα:

- a) Skarn
- b) Συμπαγή θειούχα μεταλλεύματα Pb-Ag-Zn από αντικατάσταση ανθρακικών πετρωμάτων (mantos)
- c) Φλεβική μεταλλοφορία θειούχων Pb-Ag-Zn
- d) Υπεργενετική μεταλλοφορία Fe (σιδηρομετάλλευμα με τοπικό εμπλουτισμό σε Mn)
- e) Υπεργενετική μεταλλοφορία Zn (καλαμίνα) (Skarpelis 2007).

Το ενδιαφέρον των αρχαίων μεταλλευτών εντοπιζόταν σε πρωτογενή ή και οξειδωμένη μεταλλοφορία Ag-Pb. Σε νεώτερους χρόνους εξορύχθηκαν θειούχα μεταλλεύματα Pb-Ag-Zn, σιδηρομετάλλευμα και καλαμίνα. Με μεθόδους εμπλουτισμού και μεταλλουργικής κατεργασίας έγινε παραγωγή Pb, Ag και περιστασιακά ενώσεων As, επίσης παραγωγή συμπυκνωμάτων σφαλερίτη, φρυγμένης καλαμίνας και σιδηρομεταλλεύματος. Η μεγαλύτερη ποσότητα των παραγόμενων προϊόντων επωλείτο στο εξωτερικό (Skarpelis 2007).

## 2.8.2. Ρύπανση

Η μεγάλη ποσότητα και εξάπλωση των μεταλλευτικών-μεταλλουργικών απορριμμάτων στη Λαυρεωτική χερσόνησο και στην αστική περιοχή του Λαυρίου συνετέλεσαν, μαζί με άλλους παράγοντες (άνεμο, χειμάρρους κ.ά.), στη ρύπανση του εδαφικού καλύμματος από μόλυβδο, αρσενικό, αντιμόνιο, κάδμιο, χαλκό, υδράργυρο,

ψευδάργυρο κ.α. Η γεωχημεία των μητρικών πετρωμάτων καθόρισε τη φυσική κατάσταση στο Λαύριο πριν αρχίσει ο άνθρωπος να το ρυπαίνει. Ενώ, η λεπτομερής χαρτογράφηση και ο χημικός χαρακτηρισμός των μεταλλουργικών απορριμμάτων, σε συνδυασμό με τη γεωχημική έρευνα του εδαφικού καλύμματος και της σκόνης σπιτιών αποκάλυψαν την έκταση και την ένταση του προβλήματος της ρύπανσης. Παρ' όλες τις ευνοϊκές γεωλογικές συνθήκες της περιοχής, ανθρακικά πετρώματα και αλκαλικό pH, συνέπεια του μεγάλου ρυπαντικού φορτίου των μεταλλουργικών απορριμμάτων, είναι η έναρξη της κατεΐσδυσης των τοξικών στοιχείων στο υπόγειο νερό (Konofagos 1980; Δημητριάδης et al. 2000; Skarpelis 2007).

Οι επιπτώσεις της έκθεσης του πληθυσμού στις τοπικές αντίξοες περιβαλλοντικές συνθήκες διαπιστώνονται από τις υψηλές συγκεντρώσεις μολύβδου στο αίμα και στα νεογνά δόντια των παιδιών, καθώς και του αρσενικού στα ούρα των παιδιών και των ενηλίκων του Λαυρίου (Δημητριάδης et al. 2000).

Συμπεραίνεται ότι, η πολυστοιχειακή ρύπανση του εδαφικού καλύμματος της Λαυρεωτικής χερσονήσου και της αστικής περιοχής του Λαυρίου είναι πολύ υψηλή, πιθανώς παρουσιάζει μη-αποδεκτό κίνδυνο για την ποιότητα ζωής του τοπικού πληθυσμού και είναι δυνητικά επικίνδυνη για τα φυτά και τα ζώα. Συνεπώς, κρίνεται άκρως επείγουσα η αποκατάσταση όλης της περιοχής με κατάλληλες μεθοδολογίες (Δημητριάδης et al. 2000).

Επιπτώσεις στο περιβάλλον από φαινόμενα οξειδωσης θείουχου μεταλλοφορίας γίνονται σήμερα αντιληπτές στην περιοχή της Λαυρεωτικής από:

- Την ανάπτυξη επανθημάτων σε σημεία όπου θείουχος μεταλλοφορία είναι εκτεθειμένη στους ατμοσφαιρικούς παράγοντες στην επιφάνεια ή σε υπόγεια έργα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η οξειδωση μεταλλεύματος πυρροτίτη στην Πλάκα ή η οξειδωση διάσπαρτων θείουχων Fe (κυρίως σιδηροπυρίτη, πυρροτίτη και μαρκασίτη) στο μεταλλοφόρο σώμα συμπαγούς μαγνητίτη, στην εκσκαφή βορείως της εκκλησίας των Αγίων Αναργύρων Πλάκας (Stamatis et al. 2001; Skarpelis 2007)
- Τη διαπίστωση χαμηλών τιμών pH σε απορρέοντα ύδατα στην επιφάνεια και σε υπόγεια έργα και η απόθεση κυρίως υδροξειδίων Fe ή θειϊκών ορυκτών
- Τη διαπίστωση υψηλού φορτίου τοξικών μετάλλων (Pb, Cd, Zn, Ni) σε υδροφόρους ορίζοντες της Λαυρεωτικής (e.g. Stamatis et al. 2001).

Συνέπεια της οξειδωσης της πλούσιας σε σιδηροπυρίτη θείουχου μεταλλοφορίας ήταν η δημιουργία ισχυρά όξινων και πλούσιων σε μέταλλα υδάτων, τα οποία με την κατεΐσδυσή τους προκάλεσαν διάλυση του μαρμάρου και άνοιγμα ρωγμών με δημιουργία καρστικού τύπου εγκοίλων. Τα ευδιάλυτα μέταλλα επαναποτέθηκαν σε αυτά τα δευτερογενή ανοίγματα σαν διακριτά υπεργενετικά ορυκτά ή προσροφήθηκαν σε επιφάνειες άλλων (Skarpelis 2007).

Από τη δραστηριότητα εξόρυξης και κατεργασίας μεταλλεύματος κατά την αρχαιότητα είναι γνωστό ότι έμειναν στο έδαφος ή στο υπέδαφος σημαντικές ποσότητες σκωριών και μεταλλευτικών αποβλήτων. Η περιβαλλοντική επίπτωση από την έκθεση στους ατμοσφαιρικούς παράγοντες αυτών των υλικών επί περισσότερο από 2200 χρόνια δεν είναι δυνατόν να εκτιμηθεί (Konofagos 1980).

Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους

Για την παραγωγή τελικών προϊόντων στο Λαύριο δημιουργήθηκαν μονάδες εμπλουτισμού και μεταλλουργικής επεξεργασίας. Συνέπεια της δραστηριότητας αυτής ήταν η παραγωγή αποβλήτων, των οποίων τα περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά καθορίζονται από το είδος της πρώτης ύλης και την τεχνική επεξεργασίας (Skarpelis 2007).

Τα μεταλλευτικά απόβλητα που παρήχθησαν σε όλο το διάστημα της λειτουργίας των μονάδων στο νεότερο Λαύριο ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες:

- Μεταλλουργικές σκωρίες
- Απόβλητα υδρομηχανικού εμπλουτισμού
- Απόβλητα μονάδων επίπλευσης θείουχου μεταλλεύματος.

Την εξάπλωση των σωρών των μεταλλευτικών αυτών αποβλήτων δείχνει ο χάρτης της Εικόνας 20. Η οικιστική εξέλιξη του Λαυρίου περιγράφεται σαν μία συνεχής μεταβολή από την παλαιά βιομηχανική-μεταλλουργική κωμόπολη προς μία πόλη με κατοίκους πολλών επαγγελματικών δραστηριοτήτων. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο σημερινός οικιστικός ιστός αναπτύχθηκε ανεξέλεγκτα χωρίς να υπάρξει πρόνοια για την προστασία της υγείας των κατοίκων έως τουλάχιστον τη δεκαετία του '90 (Skarpelis 2007).



**Εικόνα 20:** Χάρτης της πόλης του Λαυρίου στον οποίο φαίνεται η έκταση των σωρών μεταλλευτικών αποβλήτων (Γρυπιώτη 2009).



Οι μεταλλευτικές και μεταλλουργικές δραστηριότητες στη Λαυρεωτική χερσόνησο, οι οποίες άρχισαν πριν το 3500 π.Χ. μέχρι το 1989 μ.Χ., ευθύνονται για την πολυστοιχειακή ρύπανση του εδάφους. Επιδημιολογικές μελέτες κατά το 1987 στην ευρύτερη περιοχή του Λαυρίου απέδειξαν ότι 95% των παιδιών παρουσίαζαν υψηλότερες συγκεντρώσεις Pb στο αίμα από το όριο των 100 mg/l που έχει τεθεί από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (World Health Organisation) (Makropoulos et al. 1992; Kafourou et al. 1997).

Η μεγάλη ποσότητα και εξάπλωση των μεταλλουργικών απορριμμάτων και οι υψηλές συγκεντρώσεις των τοξικών στοιχείων που περιέχουν, συνετέλεσαν, μαζί με άλλους παράγοντες, στη ρύπανση του εδάφους της Λαυρεωτικής χερσονήσου και ιδιαίτερα του αστικού περιβάλλοντος του Λαυρίου. Η γεωχημική έρευνα του εδαφικού καλύμματος αποκάλυψε την έκταση και την ένταση της ρύπανσης (Δημητριάδης et al. 2000).

Τα μεταλλευτικά και μεταλλουργικά απορρίμματα καλύπτουν ένα μεγάλο τμήμα της Λαυρεωτικής χερσονήσου και της αστικής περιοχής του Λαυρίου ιδιαίτερα. Η διάβρωση και η εναπόθεσή τους στα πεδινά τμήματα της Λαυρεωτικής, η μεταφορά τους από τον άνεμο και τον άνθρωπο, έχουν ως συνέπεια τη ρύπανση του αλλουβιακού και υπολειμματικού εδάφους, καθώς και την πρόσληψη τοξικών χημικών στοιχείων από τα φυτά (Chronopoulos and Chronopoulou-Sereli 1991; Xenidis et al. 1997; Χρονοπούλου-Σερέλη et al. 2001).

Γι' αυτούς τους λόγους σήμερα, το μεγαλύτερο τμήμα του επιφανειακού εδάφους της Λαυρεωτικής χερσονήσου και όλης της αστικής περιοχής του Λαυρίου, με το οποίο έρχονται σε άμεση επαφή οι κάτοικοι και ιδιαίτερα τα παιδιά, είναι πιθανότατα έντονα ρυπασμένο από επικίνδυνα για την υγεία τοξικά στοιχεία, π.χ. Pb, As, Sb, Cd, Hg κ.ά. Επίσης, η σκόνη στον αέρα που αναπνέεται από τους κατοίκους και μεταφέρεται σε όλους τους οικιστικούς χώρους είναι επιβαρυσμένη με τα ίδια τοξικά στοιχεία (Δημητριάδης et al. 2000; Skarpelis 2007).

Τα μητρικά πετρώματα της αστικής περιοχής του Λαυρίου αποτελούνται κυρίως από μάρμαρο και σχιστόλιθο. Υπάρχουν επίσης εμφανίσεις μικρής έκτασης από σχιστο-γενέσιο, πρασινίτη, ανθρακικό ψαμμίτη και κροκαλοπαγές πέτρωμα. Η κατανομή του μολύβδου στα μητρικά πετρώματα, όπως έχει ήδη αναφερθεί, υποδηλώνει τις φυσικές συνθήκες, όπου αναπτύχθηκε το πρώτο φυσικό υπολειμματικό έδαφος στο Λαύριο. Οι συγκεντρώσεις του μολύβδου σε όλα τα πετρώματα κυμαίνονται από <1 έως 1.850 mg/kg, με μέση τιμή 76,9 mg/kg (Δημητριάδης et al. 2000).

Τα μεταλλουργικά απορρίμματα καλύπτουν περίπου το 25% της αστικής περιοχής του Λαυρίου που μελετήθηκε (7,235 km<sup>2</sup>) και αποτελούν την κύρια πηγή ρύπανσης. Οι τρεις κύριες κατηγορίες των μεταλλουργικών απορριμμάτων είναι τα απορρίμματα επίπλευσης, οι σκουριές και οι σιδηροπυρίτες ή πυρίτες, τα οποία περιγράφονται συνοπτικά παρακάτω με τις κυριότερες διαφοροποιήσεις τους (Δημητριάδης et al. 2000).

Τα **απορρίμματα επίπλευσης** (ή εμπλουτισμού) του μεταλλεύματος, που ονομάζονται από τους κατοίκους του Λαυρίου «σαβούρα», καταλαμβάνουν τη μεγαλύτερη έκταση. Αποτελούνται από άμμο και κροκάλες, που είναι τα άχρηστα

θρυμματισμένα και λειοτριβημένα πετρώματα, τα οποία διαχωρίζονται από το μετάλλευμα. Οι **σκωρίες** ή κοινώς **σκουριές** είναι τα απορρίμματα από τη τήξη του μεταλλεύματος για την εξαγωγή του αργυρούχου μολύβδου. Οι **σιδηροπυρίτες** ή **πυρίτες** είναι απορρίμματα του εμπλουτισμού του μεταλλεύματος. Ο σιδηροπυρίτης, εκτός από τις συγκεντρώσεις των τοξικών στοιχείων που περιέχει, οξειδώνεται με την επίδραση του αέρα και της βροχής και δημιουργεί όξινη απορροή, δηλαδή τα νερά που έρχονται σε επαφή μαζί του είναι όξινα (έχουν χαμηλό pH<3) και ιδιαίτερα ρυπασμένα (Δημητριάδης et al. 2000).

Ο χημισμός των μεταλλουργικών απορριμμάτων παίζει σημαντικό ρόλο στη ρύπανση του περιβάλλοντος, δεδομένου ότι έχουν υψηλές συγκεντρώσεις τοξικών στοιχείων, όπως Pb, Zn, As, Sb, Cd, Cu, Hg κ.α.

Οι συγκεντρώσεις του Pb έχουν ως εξής:

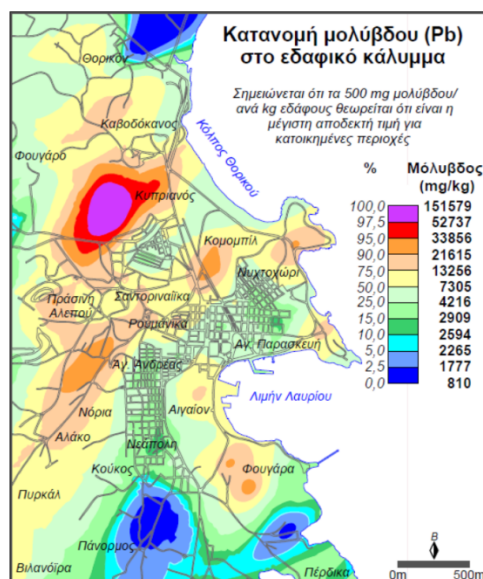
- στις σκουριές από 5.000 έως 51.200 mg/kg Pb (μέση τιμή 16.500)
- στα απορρίμματα επίπλευσης (σαβούρα) από 18.500 έως 28.100 mg/kg Pb (μέση τιμή 24.540)
- στα απορρίμματα πυρίτη από 9.800 έως 85.200 mg/kg Pb (μέση τιμή 47.040).

Είναι εμφανές, από την παραπάνω περιγραφή σύμφωνα με τους Konofagos 1980; Makropoulos et al. 1992; Kafourou et al. 1997; Δημητριάδης et al. 2000; Stamatis et al. 2001; Skarpelis 2007, ότι τα μεταλλουργικά απορρίμματα με τις υψηλές συγκεντρώσεις μολύβδου και άλλων τοξικών στοιχείων, σε συνδυασμό με τη μεγάλη έκταση που καταλαμβάνουν, είναι μία μεγάλη ρυπογόνος πηγή για το αστικό περιβάλλον του Λαυρίου.

Κατά τους Kabata-Pendias και Pendias (1984), η προτεινόμενη συγκέντρωση μολύβδου στο έδαφος για την υγιή ανάπτυξη των φυτών είναι 200 mg/kg, με συνέπεια το μεγαλύτερο ποσοστό (85%) του εδάφους της Λαυρεωτικής να είναι ακατάλληλο για την καλλιέργεια εδώδιμων φυτών.

Οι συγκεντρώσεις του μολύβδου (Βλέπε Εικόνα 21) στο εδαφικό κάλυμμα της αστικής περιοχής του Λαυρίου (>810 mg/kg) (e.g. Stamatis et al. 2001; Skarpelis 2007) υπερβαίνουν κατά πολύ τις νομοθετημένες ανώτατες τιμές του ολικού μολύβδου στο έδαφος των οικιστικών περιοχών, που είναι 500 mg/kg, ή 560 mg/kg (Ferguson 1990), καθώς επίσης και τη συνιστώμενη τιμή για την υγιή ανάπτυξη των φυτών (200 mg/kg). Γεγονός που υποδηλεί την έντονη ρύπανση στο Λαύριο.

Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους



**Εικόνα 21:** Γεωγραφική κατανομή του μολύβδου στο εδαφικό κάλυμμα του Λαυρίου (n=224) (από Δημητριάδης et al. 2000).

Τα απορρίμματα εμπλουτισμού (σαβούρα) είναι τα πλέον επικίνδυνα λόγω των φυσικών χαρακτηριστικών τους και των υψηλών συγκεντρώσεων μολύβδου που περιέχουν. Αν και το ρυπασμένο έδαφος έχει το χαμηλότερο δείκτη επικινδυνότητας, λόγω του ότι σ' αυτή την περίπτωση είναι δευτερεύουσα πηγή ρύπανσης, όμως θεωρείται υψηλής επικινδυνότητας, δεδομένου ότι η έκτασή του είναι μεγάλη (Δημητριάδης et al. 2000).

Η εκατοστιαία αναλογία της έκτασης του εδάφους της αστικής περιοχής του Λαυρίου (7,235 km<sup>2</sup>) με δυνητικά επικίνδυνες συγκεντρώσεις των τοξικών στοιχείων για την ανθρώπινη υγεία είναι:

- 100% για αρσενικό (As>55 mg/kg), μολύβδο (Pb>500 mg/kg), κάδμιο (Cd>4 mg/kg) και ψευδάργυρο (Zn>300 mg/kg)
- 45-68,8% για χαλκό (Cu>150 mg/kg)
- 13,8-33% για νικέλιο (Ni>150 mg/kg) και χρώμιο (Cr>600 mg/kg).

Ενώ, η εκατοστιαία αναλογία της έκτασης του εδάφους της αστικής περιοχής του Λαυρίου με συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων που **υπερβαίνουν** τα προτεινόμενα **φυτοτοξικά επίπεδα** είναι:

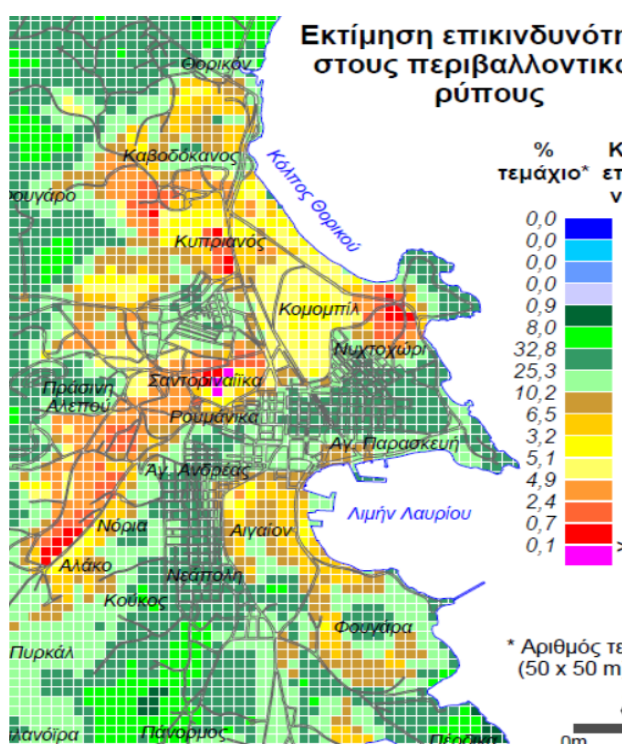
- 100% για αρσενικό (As>50 mg/kg), μολύβδο (Pb>200 mg/kg) και ψευδάργυρο (Zn>400 mg/kg)
- 90-99% για κάδμιο (Cd>8 mg/kg)
- 75-90% για χαλκό (Cu>125 mg/kg), χρώμιο (Cr>100 mg/kg) και νικέλιο (Ni>100 mg/kg)
- 19-31% για μαγγάνιο (Mn>3000 mg/kg) (Δημητριάδης et al. 2000).

Είναι εμφανές ότι το έδαφος της Λαυρεωτικής χερσονήσου και ιδιαίτερα της αστικής περιοχής του Λαυρίου (Εικόνα 22) είναι έντονα επιβαρυνόμενο από τοξικά στοιχεία. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι το έδαφος είναι ένα πολύ σημαντικό τμήμα της βιόσφαιρας, γιατί δεν είναι μόνο ένας αποδέκτης ρυπαντικών φορτίων, αλλά ενεργεί και ως φυσικός ρυθμιστής, που ελέγχει τη μεταφορά των χημικών στοιχείων και ενώσεων στην ατμόσφαιρα, υδρόσφαιρα και στους ζωντανούς

Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους

οργανισμούς. Τα ρυπαντικά φορτία παραμένουν στο έδαφος για πολύ περισσότερο χρόνο σε σύγκριση με άλλα συστατικά της βιόσφαιρας και η ρύπανση του εδάφους, ιδιαίτερα από βαρέα μέταλλα, θεωρείται ότι είναι σχεδόν μόνιμη, βάσει των υπολογισμών της ημιζωής των βαρέων μετάλλων στα εδάφη. Συνέπεια αυτών είναι η υποβάθμιση των βιολογικών και χημικών ιδιοτήτων του εδάφους.

Η ημιζωή των βαρέων μετάλλων στα εδάφη, όπως έχει υπολογιστεί με λυσιμετρικές συνθήκες, ποικίλλει σημαντικά, π.χ. για τον Zn κυμαίνεται από 70 έως 510 χρόνια, για το Cd από 13 έως 1100 χρόνια, για τον Cu από 310 έως 1500 χρόνια, για το As 2000 χρόνια και για το Pb από 740 έως 5900 χρόνια (Kabata-Pendias and Pendias 1984; Ferguson 1990). Έτσι, η ρύπανση των εδαφών της Λαυρεωτικής χερσονήσου και της αστικής περιοχής του Λαυρίου μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι σχεδόν μόνιμη.



**Εικόνα 22:** Χάρτης εκτίμησης επικινδυνότητας (από Tristán et al. 1999, 2000).

### 3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν ρυπασμένα εδάφη από τη μεταλλευτική περιοχή του Λαυρίου, φυσικά ζεολιθικά υλικά (πλούσια σε κλινοπιλόλιθο και μορντενίτη) και συνθετικό ζεολιθικό υλικό, το οποίο προέκυψε από μια διαδικασία ζεολιθοποίησης ιπτάμενης τέφρας, η οποία πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια του τμήματος Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος, του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Η ιπτάμενη τέφρα παραχωρήθηκε από τον Ατμοηλεκτρικό Σταθμό ΑΗΣ Μελίτη της Φλώρινας.

#### 3.1. Δειγματοληψία

Τα δείγματα του επιφανειακού εδάφους (βάθους 0-30 cm), που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, προέρχονται από δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάρτιο του 2014 σε ακαλλιέργητη έκταση (Εικόνες 24 έως 32), στην περιοχή Σκάλα (υψόμετρο 10 m), η οποία βρίσκεται απέναντι από το λιμάνι του Λαυρίου (Εικόνα 23) και θεωρείται από τις πλέον ρυπασμένες περιοχές του Λαυρίου.



**Εικόνα 23:** Χάρτης Λαυρεωτικής (από Google Earth), όπου φαίνεται η περιοχή δειγματοληψίας.



Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους



**Εικόνα 24:** Ευρύτερη περιοχή δειγματοληψίας στο Λαύριο.



**Εικόνα 25:** Εκτεταμένη απόθεση μπαζών στην περιοχή δειγματοληψίας.



**Εικόνα 26:** Περιοχή Σκάλα, Λαύριο.



**Εικόνα 27:** Περιοχή Σκάλα, απέναντι από το λιμάνι του Λαυρίου.

Επιλέχθηκαν 6 διαφορετικές θέσεις δειγματοληψίας μακριά από καλλιεργήσιμες εκτάσεις και κατοικημένες περιοχές (Εικόνες 24 έως 27). Από την κάθε θέση συλλέχθηκε δείγμα εδάφους βάρους 10Kg περίπου (Εικόνες 28 έως 32). Τα εδαφικά δείγματα μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο του ΕΚΠΑ.



**Εικόνα 28:** Μια από τις θέσεις



**Εικόνα 29:** Επόμενη θέση



Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους

δειγματοληψίας.



**Εικόνα 30:** Ακόμα μια θέση δειγματοληψίας.

δειγματοληψίας.



**Εικόνα 31:** Συλλογή εδαφικού δείγματος.



**Εικόνα 32:** Γενικότερη άποψη των θέσεων δειγματοληψίας.

## 3.2. Επεξεργασία Δειγμάτων

Η επεξεργασία των δειγμάτων της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια του τμήματος Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος, του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών και περιελάμβανε τις παρακάτω διαδικασίες: κονιοποίηση φυσικών ζεολιθικών υλικών, ομογενοποίηση ρυπασμένων εδαφών και εξισορρόπηση ρυπασμένου εδάφους με ζεολιθικά υλικά.

### 3.2.1. Κονιοποίηση Φυσικών Ζεόλιθων

Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους

Χρησιμοποιήθηκαν 2 είδη ζεολιθικών τόφων από τη Σάμο, ο πλούσιος σε Κλινοπτιλόλιθο (Clinoptilolite) (Εικόνα 33) και ο πλούσιος σε Μορντενίτη (Mordenite) (Εικόνα 34). Αρχικά πραγματοποιήθηκε σπάσιμο των μεγάλων κομματιών των δειγμάτων ζεολιθικών τόφων πλούσιων σε Κλινοπτιλόλιθο ή σε Μορντενίτη σε μικρότερα με τη βοήθεια της μέγγενης. Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε ο κονιοποιητής για τη μετατροπή των φυσικών ζεολιθικών υλικών σε λεπτόκοκκη μορφή.



**Εικόνα 33:** Αρχικό δείγμα ζεολιθικού τόφου πλούσιου σε κλινοπτιλόλιθο.



**Εικόνα 34:** Αρχικά δείγματα ζεολιθικών τόφων πλούσιων σε κλινοπτιλόλιθο και μορντενίτη.

### 3.2.2. Ομογενοποίηση Ρυπασμένων Εδαφών

Τα 6 δείγματα ρυπασμένου εδάφους που συλλέχθηκαν από την περιοχή του Λαυρίου ομογενοποιήθηκαν όλα μαζί στο εργαστήριο του ΕΚΠΑ.





**Εικόνα 35:** Εδαφικά δείγματα πριν την ανάμιξη.



**Εικόνα 36:** Ανάμιξη εδαφικών δειγμάτων.

### 3.2.3. Εξισορρόπηση Εδάφους με Ζεόλιθους

Σε πλαστικές σακούλες προστέθηκαν:

- a) ομογενοποιημένο ρυπασμένο έδαφος και συνθετικό ζεολιθικό υλικό (εφαρμογή FAZ)
- b) ομογενοποιημένο ρυπασμένο έδαφος και φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε κλινοπτιλόλιθο (εφαρμογή CI)
- c) ομογενοποιημένο ρυπασμένο έδαφος και φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε μορντενίτη (εφαρμογή Mord) σε αναλογία 10:1
- d) ομογενοποιημένο ρυπασμένο έδαφος (εφαρμογή Σκέτο).

Τα παραπάνω εδαφικά μίγματα εμποτίστηκαν με το 40% της ικανότητας συγκράτησής τους σε νερό και αφέθηκαν να εξισορροπήσουν για 1 εβδομάδα με την βοήθεια του ηλιακού φωτός.

### 3.3. Πειραματικές Διαδικασίες

Όλες οι πειραματικές διαδικασίες, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, έλαβαν χώρα στα εργαστήρια του τμήματος Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος, του

Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών και περιελάμβαναν τις παρακάτω διαδικασίες: παρασκευή συνθετικού ζεολιθικού υλικού και πειράματα καλλιέργειας τριφυλλιού.

### 3.3.1. Παρασκευή Συνθετικού Ζεόλιθου

Το συνθετικό ζεολιθικό υλικό παρασκευάστηκε από ιπτάμενη τέφρα, η οποία προέρχεται από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα του Ατμοηλεκτρικού Σταθμού ΑΗΣ Μελίτη της Φλώρινας.

Για την ζεολιθοποίηση χρησιμοποιήθηκε διάλυμα NaOH 1M, το οποίο παρασκευάστηκε ως εξής: σε γυάλινη ογκομετρική φιάλη του 1L προστέθηκαν 40g NaOH και συμπληρώθηκαν με απιονισμένο νερό.

Η διαδικασία της ζεολιθοποίησης (αλκαλική υδροθερμική επεξεργασία προτεινόμενη από Koukouzas et al. 2010 και Itskos et al. 2015) πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο ως εξής: σε γυάλινα ποτήρια ζέσεως του 1L προστέθηκαν 80g ιπτάμενη τέφρα και 800ml διάλυμα NaOH και σκεπάστηκαν με ύαλους ωρολογίου (Εικόνα 37). Στη συνέχεια τα ποτήρια τοποθετήθηκαν σε θερμαινόμενους αναδευτήρες στην απαγωγό (Εικόνα 38), ρυθμίζοντας την θερμοκρασία στους 90°C και την ταχύτητα στις 150 στροφές ανά λεπτό (rpm). Τα δείγματα παρέμειναν 36 ώρες στην θέρμανση-ανάδευση και συμπληρώνονταν με διάλυμα NaOH, έτσι ώστε ο όγκος να παραμένει σταθερός στα 800 ml. Μετά από 36 ώρες τα δείγματα απομακρύνθηκαν από τους αναδευτήρες και αφέθηκαν να κρυώσουν και να καθιζάνουν για 24 ώρες (Εικόνα 39). Μετά το πέρας 24 ωρών, αφαιρέθηκε με μηχανική πιπέτα το διαυγές υγρό από τα ποτήρια ζέσεως (Εικόνα 40) και προστέθηκε σε αυτά απιονισμένο νερό για να ξεπλυθεί η περίσσεια NaOH. Τα ποτήρια παρέμειναν να καθιζάνουν άλλες 24 ώρες. Την επόμενη μέρα, το διαυγές υγρό από τα ποτήρια ζέσεως αφαιρέθηκε ξανά με μηχανική πιπέτα και προστέθηκε σε αυτά ξανά απιονισμένο νερό για να ξεπλυθεί η περίσσεια NaOH. Τα ποτήρια παρέμειναν να καθιζάνουν άλλες 24 ώρες. Μετά το πέρας 24 ωρών, αφαιρέθηκε με μηχανική πιπέτα το διαυγές υγρό από τα ποτήρια ζέσεως και αυτά τοποθετήθηκαν στο φούρνο στους 40°C μέχρι να απομακρυνθεί όλο το υγρό από τα δείγματα (Εικόνες 41, 42). Το ξηρό πλέον δείγμα κονιοποιήθηκε και ομογενοποιήθηκε σε αχάτινο γουδί. Το ζεολιθικό υλικό που παράχθηκε συνίσταται κυρίως από τον συνθετικό ζεόλιθο Na-P1 ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), ένας συνθετικός ζεόλιθος με υψηλή ιοντοανταλλακτική ικανότητα εξαιτίας της υποκατάστασης του Si (IV) από το Al (III) στη δομή του.

Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους



**Εικόνα 37:** Ποτήρια ζέσεως με ιπτάμενη τέφρα και διάλυμα NaOH.



**Εικόνα 38:** Δείγματα πάνω στους θερμαινόμενους αναδευτήρες.



**Εικόνα 39:** Καθίζηση δείγματος μετά από 24 ώρες.



**Εικόνα 40:** Αφαίρεση διαυγές υγρού με μηχανική πιπέτα.



**Εικόνα 41:** Ξηρό δείγμα μετά από

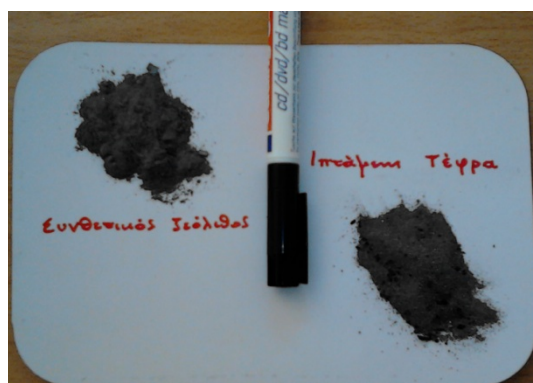


**Εικόνα 42:** Ξηρό δείγμα

Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους

θέρμανση στο φούρνο.

ζεολιθοποιημένης τέφρας.



**Εικόνα 43:** Η ιπτάμενη τέφρα και η ζεολιθοποιημένη τέφρα (συνθετικό ζεολιθικό υλικό).

### 3.3.2. Πειράματα Καλλιέργειας Τριφυλλιού

#### 3.3.2.1. Πρώτο Πείραμα

Μετά την εξισορρόπηση ρυπασμένου εδάφους και ζεολιθικών υλικών, σπόροι του φυτού *Trifolium alexandrinum*, γνωστό ως Αλεξανδρινό τριφύλλι, φυτεύτηκαν σε γλάστρες μήκους 36,5cm, πλάτους 14,5cm και ύψους 13cm, οι οποίες περιείχαν 4Kg έδαφος και 400g βελτιωτικό (Εικόνες 44 έως 53). Για τα βελτιωτικά ζεολιθοποιημένη τέφρα και φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε κλινοπτιλόλιθο εφαρμόστηκαν 3 επαναλήψεις (*FAZ 1*, *FAZ 2*, *FAZ 3* και *Cl 1*, *Cl 2*, *Cl 3* αντίστοιχα). Για το φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε μορντενίτη εφαρμόστηκαν 2 επαναλήψεις (*Mord 1*, *Mord 2*) και υπήρχαν και 3 επαναλήψεις για τον μάρτυρα, δηλαδή γλάστρες μόνο με έδαφος χωρίς βελτιωτικό (*Σκέτο 1*, *Σκέτο 2*, *Σκέτο 3*). Το πείραμα της καλλιέργειας είχε διάρκεια 10 εβδομάδες και έλαβε χώρα κάτω από φυσικές συνθήκες περιβάλλοντος. Οι γλάστρες ποτίζονταν με νερό βρύσης 2 φορές την εβδομάδα. Η συγκομιδή του τριφυλλιού έγινε στις 10 εβδομάδες και συλλέχθηκε το υπέργειο (βλαστοί, φύλλα) αλλά και το υπόγειο (ρίζα) μέρος του φυτού. Ακολούθησε καλό πλύσιμο όλων των μερών του φυτού με απιονισμένο νερό και κατόπιν ξήρανση αυτών στο φούρνο στους 65°C μέχρι να μην υπάρχει αλλαγή στο βάρος τους.



Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους



**Εικόνα 44:** Βλάστηση τριφυλλιού στην εφαρμογή με φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε μορντενίτη, 1 εβδομάδα μετά την φύτευση.



**Εικόνα 45:** Βλάστηση τριφυλλιού στην εφαρμογή με συνθετικό ζεολιθικό υλικό, 1 εβδομάδα μετά τη φύτευση.



**Εικόνα 46:** Εμφανής ανάπτυξη τριφυλλιού στην εφαρμογή με φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε κλινοπιλόλιθο, 4 εβδομάδες μετά την φύτευση.

Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους



**Εικόνα 47:** Κάποιες από τις γλάστρες του πειράματος, 6 εβδομάδες μετά την φύτευση.



**Εικόνα 48:** Οι υπόλοιπες γλάστρες του πειράματος, 6 εβδομάδες μετά την φύτευση.



**Εικόνα 49:** Αρκετά μεγάλη ανάπτυξη τριφυλλίου στην εφαρμογή με φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε μορντενίτη, 1 εβδομάδα πριν τη συγκομιδή.

**Εικόνα 50:** Μεγαλύτερη ανάπτυξη τριφυλλίου στην εφαρμογή με φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε κλινοπιτόλιθο, 1 εβδομάδα πριν τη συγκομιδή.



Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους



**Εικόνα 51:** Μερικές από τις γλάστρες, 1 εβδομάδα πριν τη συγκομιδή.



**Εικόνα 52:** Πλήρης ανάπτυξη τριφυλλίου στην εφαρμογή με συνθετικό ζεολιθικό υλικό, 1 ημέρα πριν τη συγκομιδή.

**Εικόνα 53:** Μηδενική ανάπτυξη τριφυλλίου στην εφαρμογή με σκέτο ρυπασμένο έδαφος, 1 ημέρα πριν τη συγκομιδή.

### 3.3.2.2. Δεύτερο Πείραμα

Το Δεύτερο και το Τρίτο πείραμα έγιναν με χρήση μόνο συνθετικού ζεολιθικού υλικού (ζεολιθοποιημένη τέφρα), αφού παρουσίασε καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με τα φυσικά ζεολιθικά υλικά, σύμφωνα με το πρώτο πείραμα καλλιέργειας.

Στο δεύτερο πείραμα έγινε χρήση ιπτάμενης τέφρας (FA) για αύξηση του pH και στη συνέχεια προσθήκη ζεολιθοποιημένης τέφρας (FAZ) για βελτίωση των ιδιοτήτων του εδάφους.

Αρχικά έγινε εξισορρόπηση του ρυπασμένου εδάφους με την ιπτάμενη τέφρα (FA) και με την ζεολιθοποιημένη τέφρα (FAZ), όπως περιγράφεται παρακάτω.

Σε πλαστικές σακούλες προστέθηκαν:

- 4Kg ομογενοποιημένο ρυπασμένο έδαφος και 400g ιπτάμενη τέφρα (εφαρμογή FA I)

- b) 4Kg ομογενοποιημένο ρυπασμένο έδαφος, 400g ιπτάμενη τέφρα και 400g ζεολιθοποιημένη τέφρα (εφαρμογή FAZ 2)

Τα παραπάνω εδαφικά μίγματα εμποτίστηκαν με το 40% της ικανότητας συγκράτησής τους σε νερό και αφέθηκαν να εξισορροπήσουν για 1 εβδομάδα με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός.

Μετά την εξισορρόπηση ρυπασμένου εδάφους, ιπτάμενης και ζεολιθοποιημένης τέφρας, σπόροι του φυτού *Trifolium alexandrinum*, γνωστό ως Αλεξανδρινό τριφύλλι, φυτεύτηκαν σε γλάστρες μήκους 36,5cm, πλάτους 14,5cm και ύψους 13cm (Εικόνες 54 έως 58), οι οποίες περιείχαν 4Kg έδαφος και 400g ιπτάμενη τέφρα η κάθε μια, ενώ στη δεύτερη προστέθηκαν άλλα 400g ζεολιθοποιημένη τέφρα. Το πείραμα της καλλιέργειας είχε διάρκεια 7 εβδομάδες και έλαβε χώρα κάτω από φυσικές συνθήκες περιβάλλοντος. Οι γλάστρες ποτίζονταν με νερό βρύσης 2 φορές την εβδομάδα. Η συγκομιδή του τριφυλλιού έγινε στις 7 εβδομάδες και συλλέχθηκε το υπέργειο (βλαστοί, φύλλα) αλλά και το υπόγειο (ρίζα) μέρος του φυτού. Ακολούθησε καλό πλύσιμο όλων των μερών του φυτού με απιονισμένο νερό και κατόπιν ξήρανση αυτών στο φούρνο στους 65°C μέχρι να μην υπάρχει αλλαγή στο βάρος τους.



**Εικόνα 54:** Βλάστηση τριφυλλιού στην εφαρμογή με ιπτάμενη τέφρα, 3 μέρες μετά την φύτευση.



**Εικόνα 55:** Βλάστηση τριφυλλιού στην εφαρμογή με ζεολιθοποιημένη τέφρα, 3 μέρες μετά την φύτευση.



**Εικόνα 56:** Μεγαλύτερη ανάπτυξη τριφυλλιού στην εφαρμογή με



**Εικόνα 57:** Μεγαλύτερη ανάπτυξη τριφυλλιού στην εφαρμογή με ιπτάμενη



Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους

ζεολιθοποιημένη τέφρα, 5 εβδομάδες μετά την φύτευση. τέφρα, 5 εβδομάδες μετά την φύτευση.



**Εικόνα 58:** Πλήρης ανάπτυξη τριφυλλίου και στις δυο εφαρμογές, 1 ημέρα πριν τη συγκομιδή.

### 3.3.2.3. Τρίτο Πείραμα

Στο τρίτο πείραμα έγινε χρήση διπλάσιας ποσότητας ζεολιθοποιημένης τέφρας (FAZ) σε σύγκριση με τα δυο προηγούμενα πειράματα, δηλαδή αντί για 400g χρησιμοποιήθηκαν 800g. Επίσης χρησιμοποιήθηκε και κοινό ανθοκομικό έδαφος (απαλλαγμένο από ρυπαντές) σε συνδυασμό με το ρυπασμένο έδαφος.

Αρχικά έγινε εξισορρόπηση των εδαφών με την ζεολιθοποιημένη τέφρα (FAZ), όπως περιγράφεται παρακάτω.

Σε πλαστικές σακούλες προστέθηκαν:

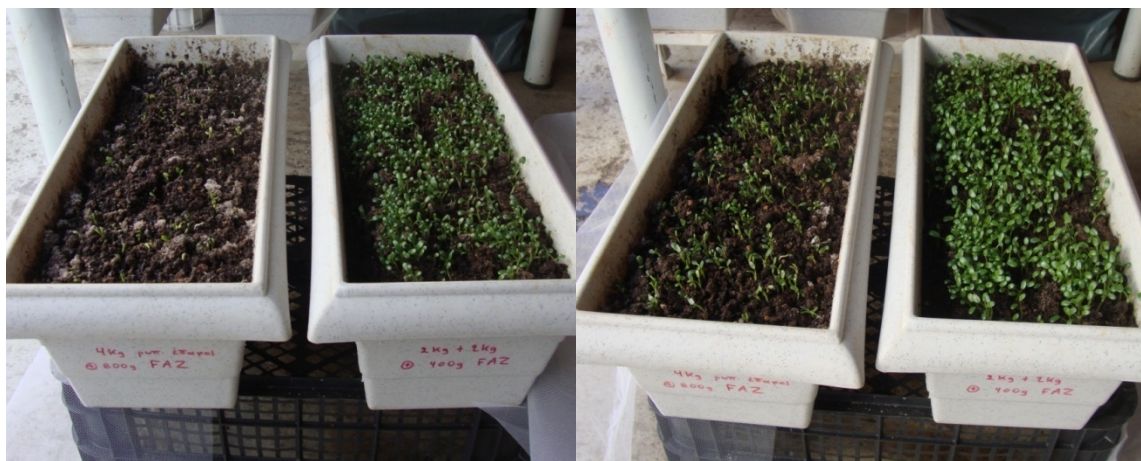
- 4Kg ομογενοποιημένο ρυπασμένο έδαφος και 800g ζεολιθοποιημένη τέφρα (εφαρμογή *doubleFAZ*)
- 2Kg ομογενοποιημένο ρυπασμένο έδαφος, 2Kg κοινό ανθοκομικό έδαφος και 400g ζεολιθοποιημένη τέφρα (εφαρμογή + *regular soil*)

Τα παραπάνω εδαφικά μίγματα εμποτίστηκαν με το 40% της ικανότητας συγκράτησής τους σε νερό και αφέθηκαν να εξισορροπήσουν για 1 εβδομάδα με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός.

Μετά την εξισορρόπηση εδαφών και ζεολιθοποιημένης τέφρας, σπόροι του φυτού *Trifolium alexandrinum*, γνωστό ως Αλεξανδρινό τριφύλλι, φυτεύτηκαν σε γλάστρες μήκους 36,5cm, πλάτους 14,5cm και ύψους 13cm (Εικόνες 59 έως 61), οι οποίες περιείχαν η μια 4Kg ρυπασμένο έδαφος και 800g ζεολιθοποιημένη τέφρα και η άλλη 2Kg ρυπασμένο έδαφος, 2Kg κοινό ανθοκομικό έδαφος και 400g ζεολιθοποιημένη τέφρα. Το πείραμα της καλλιέργειας είχε διάρκεια 7 εβδομάδες και έλαβε χώρα κάτω από φυσικές συνθήκες περιβάλλοντος. Οι γλάστρες ποτίζονταν με

Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους

νερό βρύσης 2 φορές την εβδομάδα. Η συγκομιδή του τριφυλλιού έγινε στις 7 εβδομάδες και συλλέχθηκε το υπέργειο (βλαστοί, φύλλα) αλλά και το υπόγειο (ρίζα) μέρος του φυτού. Ακολούθησε καλό πλύσιμο όλων των μερών του φυτού με απιονισμένο νερό και κατόπιν ξήρανση αυτών στο φούρνο στους 65°C μέχρι να μην υπάρχει αλλαγή στο βάρος τους.



**Εικόνα 59:** Οι δυο εφαρμογές μαζί, 2 εβδομάδες μετά τη φύτευση, με εμφανή μεγαλύτερη ανάπτυξη σε αυτή με το ανθοκομικό έδαφος.

**Εικόνα 60:** Οι δυο εφαρμογές μαζί, 3 εβδομάδες μετά τη φύτευση.



**Εικόνα 61:** Σύγκριση των δυο εφαρμογών 1 μέρα πριν τη συγκομιδή, με μεγαλύτερη ανάπτυξη σε αυτή με το ανθοκομικό έδαφος.

### 3.4. Εργαστηριακές Μέθοδοι Ανάλυσης

Όλες οι αναλυτικές μέθοδοι και διαδικασίες, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, έλαβαν χώρα στα εργαστήρια του τμήματος Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος, του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Μόνο η μέθοδος φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής (ICP) έγινε στα εργαστήρια ACME του Καναδά. Οι αναλυτικές μέθοδοι και διαδικασίες ήταν οι εξής: προσδιορισμός pH και ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων, έκπλυση εδαφών, διαλυτοποίηση φυτικών και εδαφικών δειγμάτων, περιεκτικότητα βαρέων μετάλλων, εκχύλιση με EDTA, φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής και προσδιορισμός ανιόντων. Επίσης ελέγχθηκε η ορυκτολογική και χημική σύσταση των χρησιμοποιηθέντων υλικών.

- Για τον προσδιορισμό του pH χρησιμοποιήθηκε το πολυ-όργανο Consort 561, το οποίο βαθμονομήθηκε πριν τις μετρήσεις εμβαπτίζοντας τα ηλεκτρόδια του οργάνου σε πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα γνωστών τιμών pH.
- Για τον προσδιορισμό της CEC εφαρμόστηκε η μέθοδος κατά Rhoades (1982).
- Η διαδικασία έκπλυσης εδαφών έγινε σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 12457-2.
- Για την διαλυτοποίηση των φυτικών δειγμάτων ακολουθήθηκε η μέθοδος του Αυτόκλειστου, με στόχο την πλήρη διαλυτοποίηση των δειγμάτων με χρήση οξέων. Η συσκευή Μικροκυμάτων ETHOS 1600 MILESTONE χρησιμοποιήθηκε για αυτό το σκοπό.
- Η διαλυτοποίηση των εδαφικών δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση 4 οξέων:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  και  $\text{HClO}_4$ .
- Για την ορυκτολογική ταυτοποίηση των δειγμάτων εφαρμόστηκαν η περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) με χρήση του περιθλασίμετρου ακτίνων X Bruker Model 5005 και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) με χρήση του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης JEOL JSM-5600.
- Η περιεκτικότητα των βαρέων μετάλλων σε όλα τα δείγματα προσδιορίστηκε μέσω της Φασματοφωτομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS): Φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer 1100b.
- Μέσω του Φλογοφωτόμετρου JENWAYFP7 Flame Photometer υπολογίστηκε η συγκέντρωση των δειγμάτων σε νάτριο (Na), έτσι ώστε να προσδιοριστεί η Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων (CEC) στα δείγματα.
- Για τον προσδιορισμό των δυνητικά βιοδιαθέσιμων μορφών των βαρέων μετάλλων, χρησιμοποιήθηκε το εκχυλιστικό μέσο EDTA.
- Οι περιεκτικότητες των στοιχείων (κύριων και ιχνοστοιχείων) προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο ICP-Atomic Emission Spectroscopy.
- Οι προσδιορισμοί των ανιόντων, πραγματοποιήθηκαν χρωματομετρικά στο φασματοφωτόμετρο HACH DR/4000, στην περιοχή του ορατού φάσματος.

### 3.4.1. Ηλεκτρομετρικός Προσδιορισμός pH

Ο προσδιορισμός του pH στα στερεά δείγματα πραγματοποιήθηκε σε αιώρημα στερεού δείγματος/απιονισμένου νερού αναλογίας 1:1.

Ο προσδιορισμός του pH στα διαλύματα εκχύλισης και έκπλυσης έγινε απευθείας στα διαλύματα.

Το pH προσδιορίστηκε με τη διαδικασία που αναφέρθηκε παραπάνω, στα αρχικά δείγματα εδάφους που συλλέχθηκαν από το Λαύριο, στο ομογενοποιημένο δείγμα εδάφους, στην ιπτάμενη τέφρα, στην ζεολιθοποιημένη τέφρα, στα φυσικά ζεολιθικά υλικά, στα εξισορροπημένα εδαφικά μίγματα FAZ 1, 2, 3, CI 1, 2, 3, Mord 1, 2, Σκέτο 1, 2, 3, FA 1, FAZ 2, doubleFAZ και +regular soil πριν την φύτευση του τριφυλλιού, αλλά και στο τέλος του πειράματος μετά την συγκομιδή του τριφυλλιού. Τέλος προσδιορίστηκε το pH στα διαλύματα έκπλυσης (Βλέπε Κεφ. 3.4.3.) των παραπάνω δειγμάτων εδάφους.

### 3.4.2. Προσδιορισμός Ικανότητας Ανταλλαγής Κατιόντων (CEC)

Σύμφωνα με τη **μέθοδο κατά Rhoades (1982)**, χρησιμοποιήθηκαν διάλυμα οξικού νατρίου 1N  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , διάλυμα οξικού αμμωνίου 1N  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  και διάλυμα αιθυλικής αλκοόλης  $\text{CH}_3\text{COO}^- \cdot \text{CH}_2\text{COONa}$ . Η παρασκευή των διαλυμάτων έγινε ως εξής:

- 1N  $\text{CH}_3\text{COONa}$

Σε γυάλινη ογκομετρική φιάλη του 1L προστέθηκαν 136g οξικού νατρίου και συμπληρώθηκαν με απιονισμένο νερό. Το pH ρυθμίστηκε στο 8,2.

- 1N  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

Σε γυάλινη ογκομετρική φιάλη του 1L προστέθηκαν 77,08g οξικού αμμωνίου και συμπληρώθηκαν με απιονισμένο νερό. Το pH ρυθμίστηκε στο 7.

Για την διαδικασία προσδιορισμού της CEC σε πλαστικούς δοκιμαστικούς σωλήνες των 50ml (κατάλληλους για φυγοκέντρηση) προστέθηκαν 5g δείγματος και 33ml  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Οι δοκιμαστικοί σωλήνες πωματίστηκαν και ανακινήθηκαν μηχανικώς για 5min. Κατόπιν ακολούθησε φυγοκέντρηση για 3min στις 2500 στροφές/λεπτό, έτσι ώστε το υπερκείμενο υγρό να καταστεί διαυγές. Το υπερκείμενο διαυγές υγρό απομακρύνθηκε από τους δοκιμαστικούς σωλήνες. Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε άλλες 2 φορές.

Στη συνέχεια προστέθηκαν στους δοκιμαστικούς σωλήνες 33ml αιθυλικής αλκοόλης. Οι δοκιμαστικοί σωλήνες πωματίστηκαν και ανακινήθηκαν μηχανικώς για 5min. Κατόπιν ακολούθησε φυγοκέντρηση για 3min στις 2500 στροφές/λεπτό, έτσι ώστε το υπερκείμενο υγρό να καταστεί διαυγές. Το υπερκείμενο διαυγές υγρό

απομακρύνθηκε από τους δοκιμαστικούς σωλήνες. Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε άλλες 2 φορές.

Τέλος, στους δοκιμαστικούς σωλήνες προστέθηκαν 33ml  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Οι δοκιμαστικοί σωλήνες πωματίστηκαν και ανακινήθηκαν μηχανικώς για 5min. Κατόπιν ακολούθησε φυγοκέντρωση για 3min στις 2500 στροφές/λεπτό, έτσι ώστε το υπερκείμενο υγρό να καταστεί διαυγές. Το υπερκείμενο διαυγές υγρό συλλέχθηκε σε γυάλινες ογκομετρικές φιάλες των 100ml. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε άλλες 2 φορές και οι ογκομετρικές φιάλες συμπληρώθηκαν με  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Στα παραπάνω διαλύματα προσδιορίστηκε η συγκέντρωση Νατρίου στο φλογοφωτόμετρο.

Η Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων προσδιορίστηκε για τα εδαφικά μίγματα (FAZ 1, 2, 3, Cl 1, 2, 3, Mord 1, 2, Σκέτο 1, 2, 3, FA 1, FAZ 2, doubleFAZ και +regular soil) στο τέλος του πειράματος της καλλιέργειας μετά τη συγκομιδή του τριφυλλιού, για την ζεολιθοποιημένη τέφρα (FAZ total), για το φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε κλινοπτιλόλιθο (Clino), για το φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε μορντενίτη (Mord) και για το ομογενοποιημένο έδαφος (Soil).

### 3.4.3. Διαδικασία Έκπλυσης Εδαφών (Leaching)

Αρχικά ζυγίστηκαν 250g από το κάθε εδαφικό μίγμα (FAZ 1, 2, 3, Cl 1, 2, 3, Mord 1, 2, Σκέτο 1, 2, 3, FA 1, FAZ 2, doubleFAZ και +regular soil) και τοποθετήθηκαν στο φούρνο για ξήρανση στους 40°C μέχρι να μην υπάρχει αλλαγή στο βάρος τους. Μετά ακολούθησε λειοτρίβηση των δειγμάτων σε αχάτινο γουδί και κοσκίνισμα αυτών με κόσκινο διαμέτρου 4mm.

Η διαδικασία έκπλυσης έγινε στο εργαστήριο σύμφωνα με το **Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 12457-2** ως εξής: σε πλαστικά δοχεία των 500ml προστέθηκαν 20g κοσκινισμένο έδαφος και 200ml απιονισμένο νερό. Ακολούθησε τοποθέτηση των δοχείων στον αναδευτήρα και ανάδευση αυτών 24 ώρες. Μετά το πέρας 24 ωρών τα δοχεία αφαιρέθηκαν από τον αναδευτήρα και αφήθηκαν σε ηρεμία για 15min. Στη συνέχεια ακολούθησε διήθηση των δειγμάτων με φίλτρα Whatman No 14, σε πλαστικά μπουκαλάκια των 200ml. Τέλος, τα διηθημένα διαλύματα οξινίστηκαν με 3ml πυκνό  $\text{HNO}_3$  στο καθένα. Στα παραπάνω διαλύματα προσδιορίστηκε η συγκέντρωση Fe, Cu, Cd, Mn, Pb και Zn στην Ατομική Απορρόφηση (AAS).

Η διαδικασία έκπλυσης (Leaching) πραγματοποιήθηκε για τα εδαφικά μίγματα (FAZ 1, 2, 3, Cl 1, 2, 3, Mord 1, 2, Σκέτο 1, 2, 3, FA 1, FAZ 2, doubleFAZ και +regular soil), την ιπτάμενη τέφρα (CFA), την ζεολιθοποιημένη τέφρα (FAZ), το φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε μορντενίτη (Mord), το φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε κλινοπτιλόλιθο (Clino) και το ομογενοποιημένο έδαφος (Soil).

Τα δείγματα CFA, FAZ, Mord και Clino πριν εφαρμοστούν στον αναδευτήρα, ανακινήθηκαν ελαφρώς και οξινίστηκαν με πυκνό  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Το  $\text{H}_2\text{SO}_4$  προστέθηκε σε σταγόνες, μέχρι το pH τους να ρυθμιστεί κάτω από 5.

### 3.4.4. Διαλυτοποίηση Φυτικών Δειγμάτων

Τα φυτικά δείγματα (φύλλα, βλαστοί και ρίζες) που συγκομίστηκαν ξεπλύθηκαν πολύ καλά με απιονισμένο νερό και τοποθετήθηκαν στο φούρνο για ξήρανση στους 65°C μέχρι να μην υπάρχει αλλαγή στο βάρος τους. Ακολούθησε θρυμματισμός με τη βοήθεια ψαλιδιού και ζύγιση 0,2g από το κάθε δείγμα.

Για την διαλυτοποίηση των φυτικών δειγμάτων ακολουθήθηκε η **μέθοδος του Αυτόκλειστου**, με στόχο την πλήρη διαλυτοποίηση των δειγμάτων με χρήση οξέων. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο 0,2g από το κάθε δείγμα τοποθετήθηκε στα ειδικά δοχεία υψηλής πίεσης TFM Teflon και προστέθηκαν με χρήση πιπέτας 6ml πυκνό HNO<sub>3</sub> και 1ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%. Η θήκη με τα δοχεία Teflon τοποθετήθηκε στη συσκευή Μικροκυμάτων ETHOS 1600 MILESTONE του Αυτόκλειστου, η οποία τέθηκε σε λειτουργία με το κατάλληλο πρόγραμμα διάρκειας 20 – 25 min. Μετά το τέλος του προγράμματος η θήκη απομακρύνθηκε από τη συσκευή Μικροκυμάτων και τοποθετήθηκε στη βάση της για τουλάχιστον 24 ώρες, έτσι ώστε να κρυώσει και να μειωθεί η πίεση σύμφωνα με τις οδηγίες χρήσης του κατασκευαστή. Τέλος, σε γυάλινες ογκομετρικές φιάλες των 100ml συλλέχθηκε το διάλυμα από τα δοχεία ξεπλένοντας, με απιονισμένο νερό πολύ καλά και με προσοχή, τα τοιχώματα των δοχείων και τα καπάκια τους. Οι ογκομετρικές φιάλες συμπληρώθηκαν με απιονισμένο νερό. Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων Fe, Cu, Cd, Mn, Pb και Zn στα παραπάνω διαλύματα, προσδιορίστηκε στην Ατομική Απορρόφηση (AAS).

### 3.4.5. Διαλυτοποίηση Εδαφικών Δειγμάτων

Τα εδαφικά δείγματα τοποθετήθηκαν στο φούρνο για ξήρανση στους 40°C μέχρι να μην υπάρχει αλλαγή στο βάρος τους. Μετά κονιοποιήθηκαν σε αχάτινο γουδί και ζυγίστηκαν 0,2 g από το καθένα. Τοποθετήθηκαν σε δοχεία από τεφλόν στα οποία προστέθηκαν 1ml απιονισμένο νερό, 3ml HNO<sub>3</sub>, 1ml HCl, 5ml HF και 4ml HClO<sub>4</sub> για κάθε δείγμα. Ακολούθησε αναμονή 15-20 min και μετά τοποθέτηση σε αμμόλουτρο, σε μέση θερμοκρασία, έως ότου εξατμιστούν μέχρι σχεδόν ξηρού. Τέλος, πραγματοποιήθηκε ογκομέτρηση σε γυάλινες φιάλες των 200ml, με χρήση οξινομένου νερού.

### 3.4.6. Ορυκτολογική Ταυτοποίηση Δειγμάτων

Οι σαρώσεις των δειγμάτων με ακτίνες X διεξήχθησαν στο **περιθλασίμετρο ακτίνων X** Bruker Model 5005 σε συνδυασμό με το λογισμικό πακέτο DIFFRACplus. Το περιθλασίμετρο λειτουργεί χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Cu Kα στα 40kV και 40mA, με μονοχρωμάτορα γραφίτη, χρησιμοποιώντας ως παραμέτρους συγκεκριμένο stepsize και συγκεκριμένο steptime. Για την παρούσα εργασία είχαμε δυο διαφορετικές συνθήκες, στη μια το stepsize ήταν 0,020° και το steptime 1 sec και στην άλλη το stepsize ήταν 0,020° και το steptime 2 sec. Η αποτίμηση (ορυκτολογική ταυτοποίηση) των ακτινοδιαγραμμάτων (scans) που προκύπτουν, γίνεται με τη χρήση του προγράμματος EVA 10.0 του λογισμικού πακέτου Bruker DIFFRACplus.



Η περιθλασιμετρία ακτίνων X εφαρμόστηκε για τα δείγματα του φυσικού ζεολιθικού υλικού πλούσιου σε κλινοπιλόλιθο, του φυσικού ζεολιθικού υλικού πλούσιου σε μορντενίτη, της ιπτάμενης τέφρας, της ζεολιθοποιημένης τέφρας, των αρχικών δειγμάτων εδάφους και του ομογενοποιημένου εδάφους.

Οι μικροαναλύσεις πραγματοποιήθηκαν από το **Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) JEOLJSM-5600**, σε συνδυασμό με το σύστημα ενεργειακής διασποράς μικροαναλυτή OXFORD LINKISIS 300, με λογισμικό ZAF διόρθωσης ποσοτικής ανάλυσης. Το σύστημα λειτουργεί στα 20KV, 0,5 nA και 50 sec deadtime.

Στο SEM παρατηρήθηκαν τα εξής δείγματα: φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε κλινοπιλόλιθο, φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε μορντενίτη, ιπτάμενη τέφρα και ζεολιθοποιημένη τέφρα.

### 3.4.7. Προσδιορισμός Περιεκτικότητας Βαρέων Μετάλλων

Η αναλυτική τεχνική AAS είναι πλέον διαδεδομένη για την μέτρηση συγκεντρώσεων κατιόντων ιχνοστοιχείων σε διαλύματα. Το προς ανάλυση δείγμα ατομοποιείται και διέρχεται μέσα από μια δέσμη φωτεινής ακτινοβολίας κατάλληλου μήκους κύματος από την οποία απορροφάται ενέργεια ανάλογη από τον αριθμό των διερχομένων ατόμων του προσδιοριζόμενου στοιχείου. Η μετρούμενη απορρόφηση συγκρίνεται με την απορρόφηση που προκύπτει από standards βαθμονόμησης γνωστής συγκέντρωσης και κατ' αυτό τον τρόπο προσδιορίζεται η συγκέντρωση του αναλυτή στο δείγμα. Η τεχνική AAS είναι μονοστοιχειακή, δηλαδή κάθε φορά που εισάγεται ένα δείγμα για ανάλυση είναι δυνατό να προσδιορίζεται η συγκέντρωση μόνο ενός χημικού στοιχείου. Ο περιορισμός αυτός σχετίζεται με την πηγή διέγερσης των ατόμων του δείγματος.

Για τη βαθμονόμηση του οργάνου παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν πολυστοιχειακά standards των 0,25 mg/L, 0,5 mg/L, 1 mg/L, 2,5 mg/L, 5 mg/L και 10 mg/L.

Για ορισμένα στοιχεία έγινε 10% αραιώση των διαλυμάτων και για κάποια άλλα 100% αραιώση. Τα στοιχεία που μετρήθηκαν ήταν: ο μόλυβδος (Pb), το κάδμιο (Cd), ο ψευδάργυρος (Zn), ο χαλκός (Cu), το μαγγάνιο (Mn) και ο σίδηρος (Fe).

Η συγκέντρωση των παραπάνω στοιχείων, μέσω της Ατομικής Απορρόφησης, προσδιορίστηκε στα διαλύματα έκπλυσης (Leaching), στα διαλύματα των φυτικών δειγμάτων και στα διαλύματα εκχύλισης με EDTA.

**Πίνακας 2:** Όρια Ανιχνευσιμότητας των βαρέων μετάλλων για την Ατομική Απορρόφηση (AAS) με φλόγα.

Στοιχείο	Μονάδα Μέτρησης	Όριο Ανιχνευσιμότητας
Fe	mg/L	0,03
Zn	mg/L	0,02
Cd	mg/L	0,02
Cu	mg/L	0,03
Pb	mg/L	0,2
Mn	mg/L	0,03

### 3.4.8. Φλογοφωτομετρία

Είναι η μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού των στοιχείων και κυρίως των αλκαλιμετάλλων, η οποία στηρίζεται στη δυνατότητα που έχει το ηλεκτρόνιο να διεγείρεται και να μεταπηδά από ένα τροχιακό χαμηλότερης ενέργειας σε τροχιακό υψηλότερης ενέργειας, όταν το άλας του στοιχείου πυρωθεί σε ειδική φλόγα.

Μέσω του Φλογοφωτόμετρου JENWAYFPF7 Flame Photometer υπολογίστηκε η συγκέντρωση των δειγμάτων σε νάτριο (Na), έτσι ώστε να προσδιοριστεί η Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων (CEC) στα δείγματα.

Το φλογοφωτόμετρο ρυθμίστηκε με τη βοήθεια δύο standards των 5 mg/L Na και των 10 mg/L Na. Για όλα τα δείγματα έγινε 100% αραίωση των διαλυμάτων.

Το νάτριο (Na) προσδιορίστηκε μέσω του φλογοφωτόμετρου στα εδαφικά μίγματα (FAZ 1, 2, 3, Cl 1, 2, 3, Mord 1, 2, Σκέτο 1, 2, 3, FA 1, FAZ 2, doubleFAZ και +regular soil), στην ζεολιθοποιημένη τέφρα (FAZtotal), στο φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε κλινοπτιλόλιθο (Clino), στο φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε μορνενίτη (Mord) και στο ομογενοποιημένο έδαφος (Soil).

### 3.4.9. Εκχύλιση με EDTA

Το EDTA (αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ,  $C_{10}H_{16}N_2O_8$ ), είναι ο γνωστότερος και πλέον τυπικός εκπρόσωπος μιας σειράς ενώσεων, οι οποίες γενικά ονομάζονται πολυαμινοκαρβοξυλικά οξέα και χαρακτηρίζονται από μια εξαιρετικά έντονη συμπλεκτική ικανότητα ως προς τα περισσότερα μεταλλοϊόντα.

Το EDTA σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα σχεδόν με το σύνολο των μεταλλικών κατιόντων. Η σταθερότητα των συμπλόκων αυτών οφείλεται στις πολλές θέσεις σύνδεσης του μορίου του EDTA (μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων ατόμων αζώτου και οξυγόνου), το οποίο είναι ένας τυπικός πολυσχιδής (ή πολυδοντικός) υποκαταστάτης. Το μόριο του EDTA περιβάλλει σαν «κλωβός» το μεταλλικό ιόν. Τα σύμπλοκα των μετάλλων με πολυσχιδείς υποκαταστάτες, ονομάζονται χηλικές ενώσεις (chelates) από την ελληνική λέξη «χηλή» (δαγκάνα). Το EDTA είναι χηλικός εξασχιδής υποκαταστάτης διαθέτοντας 2 θέσεις σύνδεσης από τις αμινοομάδες και 4 θέσεις σύνδεσης από τις καρβοξυλομάδες (Harris 1996).

Έτσι, τόσο το εκχυλιστικό μέσο EDTA όσο και το DTPA χρησιμοποιούν οργανικά υποστρώματα ικανά να σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς με τα μέταλλα, ως βάση για τη διαδικασία της εκχύλισης. Η προσέγγιση αυτή εφαρμόστηκε, ώστε να ερευνηθεί η διαθεσιμότητα των μετάλλων (ιδίως του Zn, Cu, Fe, και Mn) σε σχεδόν ουδέτερα και ασβεστολιθικά εδάφη. Ωστόσο, αυτό το εκχυλιστικό μέσο μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης σε πολύ διαφορετικά εδάφη και για την εκτίμηση της διαθεσιμότητας των μη αναγκαίων για την ανάπτυξη μετάλλων (Cd, Cr, Ni, Pb) (Menzies et al. 2007).



Κρίνεται σκόπιμο να αποσαφηνιστούν κάποιες έννοιες σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. **Βιοπροσπελασιμότητα** ή βιοπροσβασιμότητα ή βιοπροσιτότητα (Bioaccessibility) ορίζεται το μέγεθος/ποσότητα του ρυπαντή στο έδαφος που βρίσκεται σε μορφή που να μπορεί να διαλυτοποιηθεί/απορροφηθεί από ζωικούς είτε φυτικούς οργανισμούς και είναι επομένως δυνητικά διαθέσιμη για τον οργανισμό. **Βιοδιαθεσιμότητα** (Bioavailability) ορίζεται το μέγεθος/ποσότητα του προσλαμβανόμενου ρυπαντή που διέρχεται μέσω της γαστρεντερικής οδού στο αίμα και στα όργανα οργανισμών, καθώς και σε φυτά και είναι το πραγματικά διαθέσιμο, στην κάθε περίπτωση. **Συντελεστής βιοσυσσώρευσης** (BCF), ορίζεται ως ο λόγος της συγκέντρωσης ενός μετάλλου στους ιστούς του φυτού προς τη συγκέντρωση του μετάλλου στο έδαφος. Αποτελεί μέτρο της ικανότητας ενός φυτού να λαμβάνει και να μεταφέρει τα μέταλλα στους ιστούς του, ιστούς οι οποίοι βρίσκονται στα μέρη του φυτού που μπορούν εύκολα να συγκομισθούν. Με σπάνιες εξαιρέσεις, τα περισσότερα φυτά έχουν BCF για βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή μικρότερο από 1 (McGrath and Zhao, 2003).

Είναι φανερό λοιπόν ότι με τη μέθοδο του EDTA εκτιμάται το δυνητικά βιοδιαθέσιμο ποσοστό, που είναι ουσιαστικά το βιοπροσπελάσιμο ποσοστό. Η εκτίμηση της Βιοδιαθεσιμότητας προϋποθέτει αναλύσεις είτε σε ζωικούς είτε σε φυτικούς ιστούς οργανισμών.

Για την παρασκευή διαλύματος EDTA 0,05N, σε γυάλινη ογκομετρική φιάλη των 500ml προστέθηκαν 9,03g αντιδραστηρίου EDTA και συμπληρώθηκαν με απιονισμένο νερό.

Η διαδικασία εκχύλισης έγινε ως εξής: ζυγίστηκαν 5g από κάθε εδαφικό μίγμα και προστέθηκαν σε γυάλινες κωνικές φιάλες των 50ml. Στη συνέχεια προστέθηκαν 25ml EDTA 0,05N σε κάθε δείγμα. Οι κωνικές φιάλες τοποθετήθηκαν σε τράπεζα ανάδευσης για 1 ώρα στις 120 στροφές/min. Μετά ακολούθησε διήθηση με αργούς ηθμούς κατευθείαν μέσα σε πλαστικούς σωλήνες των 50ml. Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων Fe, Cu, Cd, Mn, Pb και Zn στα παραπάνω διαλύματα, προσδιορίστηκε στην Ατομική Απορρόφηση (AAS).

#### 3.4.10. Φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής

Για τις χημικές αναλύσεις των κύριων στοιχείων, έγινε σύντηξη 0,2g δείγματος με τετραβορικό λίθιο. Ακολούθησε όξινη προσβολή για τη διάλυση του συντηγμένου υλικού. Οι περιεκτικότητες των στοιχείων στο διάλυμα προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο ICP-Atomic Emission Spectroscopy.

Όσον αφορά τις χημικές αναλύσεις για τα ιχνοστοιχεία, τα μέταλλα αναλύθηκαν κατόπιν διαλυτοποίησης του δείγματος με βασιλικό νερό εν θερμώ. Για τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία έγινε πρώτα σύντηξη με τετραβορικό λίθιο και μετά διαλυτοποίηση με όξινη προσβολή. Κατόπιν, οι περιεκτικότητες των στοιχείων στο διάλυμα προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο ICP-Atomic Emission Spectroscopy.

Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους

Οι παραπάνω χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στα πιστοποιημένα εργαστήρια ACME του Καναδά.

### 3.4.11. Προσδιορισμός Ανιόντων

Στα διαλύματα που προέκυψαν από την έκλυση με απεσταγμένο νερό (Leaching) μετρήθηκαν τα θειικά ιόντα ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) με τη συσκευή HACH DR/4000 Spectrophotometer και τη μέθοδο SulfaVer 4 (with Powder Pillows).

Η αρχή της μεθόδου είναι η εξής: τα θειικά ιόντα του δείγματος αντιδρούν με το Βάριο που υπάρχει στο αντιδραστήριο SulfaVer 4 και σχηματίζουν ένα ίζημα θειικού βαρίου. Η ποσότητα της «θολούρας» που σχηματίζεται είναι ανάλογη της συγκέντρωσης θεικών ιόντων. Το αντιδραστήριο SulfaVer 4 περιέχει επίσης έναν παράγοντα σταθεροποίησης, έτσι ώστε να κρατάει το ίζημα σε αιώρηση.

**Πίνακας 3:** Όρια Ανιχνευσιμότητας ιόντων για το φασματοφωτόμετρο HACH DR/4000.

Ιόν	Μονάδα Μέτρησης	Όριο Ανιχνευσιμότητας
$\text{SO}_4^{2-}$	mg/L	3

## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 4.1. Ορυκτολογική Μελέτη

#### 4.1.1. Ορυκτολογικοί Προσδιορισμοί με XRD

Πίνακας 4: Ορυκτολογική σύσταση των ζεολιθικών υλικών.

Ορυκτά	Ζεολιθικοί Τόφφοι		Συνθετικό Ζεόλιθικό Υλικό	Ιπτάμενη Τέφρα
	CI	Mord	FAZ	FA
Clinoptilolite	+ <b>MJ</b>	+	-	-
Mordenite	+	+ <b>MJ</b>	-	-
Zeolite P1, (Na)	-	-	+ <b>MJ</b>	-
Sanidine	+	+	-	-
Anorthoclase	-	-	+	+
Albite	-	-	+	+
Opal CT	-	+	-	-
Quartz	-	-	+ <b>MJ</b>	+ <b>MJ</b>
Hematite	-	-	+	+
Maghemite	-	-	+	+
Lime	-	-	+	+

CI: φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε Κλινοπτιλόλιθο, **Mord**: φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε Μορντενίτη, **FAZ**: συνθετικό ζεολιθικό υλικό, **FA**: Ιπτάμενη τέφρα  
+: παρουσία ορυκτού, -: απουσία ορυκτού, **MJ**: κύρια φάση ορυκτού.

Ο ορυκτολογική σύσταση των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, παρουσιάζεται στον παραπάνω Πίνακα 4. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε, οι δύο ζεολιθικοί τόφφοι (πλούσιος σε Κλινοπτιλόλιθο και πλούσιος σε Μορντενίτη) αποτελούνται από τα εξής ορυκτά: κλινοπτιλόλιθο, μορντενίτη, σανίδινο, ενώ ο πλούσιος σε μορντενίτη έχει επίσης τριδυμίτη και χριστοβαλίτη (Opal-CT). Στο δείγμα του κλινοπτιλολιθικού τόφφου, το ορυκτό που επικρατεί είναι ο κλινοπτιλόλιθος. Στο δείγμα του μορντενιτικού τόφφου το ορυκτό

που επικρατεί είναι ο μορντενίτης. Όσον αφορά το **συνθετικό ζεολιθικό υλικό**, παρατηρήθηκαν τα εξής ορυκτά: ζεόλιθος Na-P1, ανορθόκλαστο, αλβίτης, χαλαζίας, αιματίτης, μαγκεμίτης και άσβεστος. Τα ορυκτά που επικρατούν στο δείγμα του συνθετικού **ζεολιθικού υλικού** είναι ο ζεόλιθος Na-P1 και ο χαλαζίας. Τέλος η **ιπτάμενη τέφρα** αποτελείται από ανορθόκλαστο, αλβίτη, χαλαζία, αιματίτη, μαγκεμίτη και άσβεστο. Τα ορυκτά που επικρατούν στο δείγμα της ιπτάμενης τέφρας είναι ο χαλαζίας και ακολουθούν οι άστριοι.

Μελετώντας το ακτινοδιάγραμμα της Εικόνας 1 του Παραρτήματος, παρατηρούμε τον υψηλό βαθμό ζεολιθοποίησης της ιπτάμενης τέφρας μετά την αλκαλική υδροθερμική επεξεργασία. Η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται κυρίως από χαλαζία και άστριους, ενώ μετά τη ζεολιθοποίηση το συνθετικό ζεολιθικό υλικό που προέκυψε αποτελείται από το ζεόλιθο Na-P1 ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) που επικρατεί, και παρατηρείται μείωση του ποσοστού του χαλαζία και των άστριων. Μελετώντας το ακτινοδιάγραμμα της Εικόνας 2 του Παραρτήματος, παρατηρούμε ότι η περιεκτικότητα του μορντενιτικού τόφρου σε oral-CT είναι μεγάλη, ενώ η περιεκτικότητα σε K-άστριους είναι μικρή. Αντίθετα ο κλινοπτιλολιθικός τόφος είναι πλουσιότερος σε ζεολιθικό περιεχόμενο, έχει κυρίως κλινοπτιλόλιθο και λιγότερο μορντενίτη και K-άστριους. Εξαιτίας αυτής της ορυκτολογικής σύστασης επιλέχθηκαν τα συγκεκριμένα δυο φυσικά ζεολιθικά υλικά, διότι όπως φαίνεται και στο ακτινοδιάγραμμα αποτελούνται κυρίως από ζεόλιθους και όχι από άλλα υλικά που ίσως μας δυσκόλευαν στην πειραματική διαδικασία και στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων, αφού ο στόχος της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης μόνο των ζεολιθικών υλικών.

**Πίνακας 5:** Ορυκτολογική σύσταση εδάφους.

<b>Ορυκτά</b>	<b>Lsoil</b>
Gypsum	+ <b>MJ</b>
Quartz	+ <b>MJ</b>
Hematite	+
Calcite	+
Muscovite	+
Illite	+
Plumbojarosite	+
Jarosite	+
Hemimorphite	+

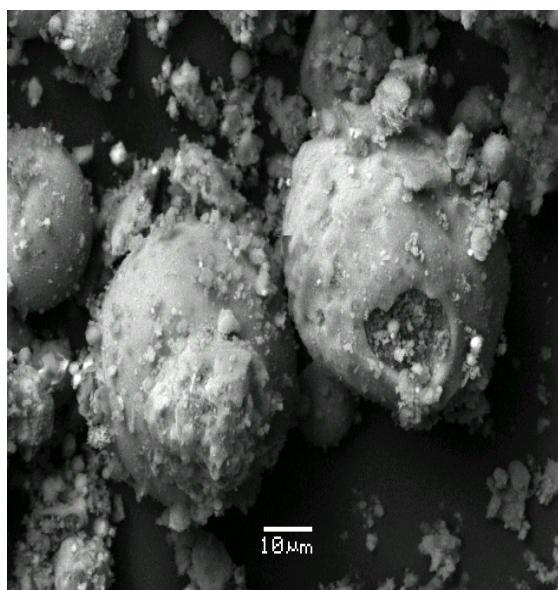
**Lsoil:** δείγμα ρυπασμένου εδάφους από την περιοχή του Λαυρίου

**+:** παρουσία ορυκτού, **-:** απουσία ορυκτού, **MJ:** κύρια φάση ορυκτού

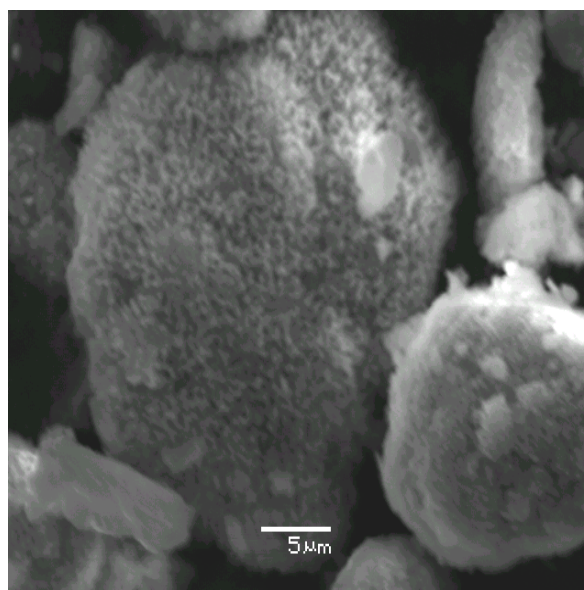
Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις του εδάφους, που έχουν προσδιοριστεί από τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD), αποτελούν συνήθη ορυκτά του εδάφους της περιοχής δειγματοληψίας και συσχετίζονται με τη σύσταση πετρωμάτων, μεταλλευμάτων και μεταλλευτικών σκωριών της περιοχής του Λαυρίου. Ο παραπάνω Πίνακας 5 παρουσιάζει την ορυκτολογική σύσταση του **ρυπασμένου εδάφους** που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Τα ορυκτά που παρατηρούνται είναι: γύψος, χαλαζίας, αιματίτης, ασβεστίτης, μοσχοβίτης, ιλλίτης, γιαιοσίτης, γιαιοσίτης με Pb και ημιμορφίτης. Τα ορυκτά που επικρατούν στο δείγμα του εδάφους είναι ο γύψος και ο χαλαζίας.

Μελετώντας το ακτινοδιάγραμμα της Εικόνας 3 του Παραρτήματος, παρατηρούμε ότι το ρυπασμένο έδαφος από την μεταλλευτική περιοχή του Λαυρίου έχει χαλαζία, ασβεστίτη και αργιλικά ορυκτά (ιλλίτης) που έχουν συνήθως τα εδάφη. Όμως λόγω της ρύπανσης από τις μεταλλευτικές δραστηριότητες στην περιοχή το έδαφος αυτό είναι πλούσιο σε γύψο και γιαιοσίτη (μεγάλη περιεκτικότητα σε θειικά), έχει ορυκτά του Pb (Plumbojarosite), ορυκτά του Fe (αιματίτης, γιαιοσίτης) και ορυκτά του Zn (Hemimorphite).

#### 4.1.2. Μελέτη στο SEM

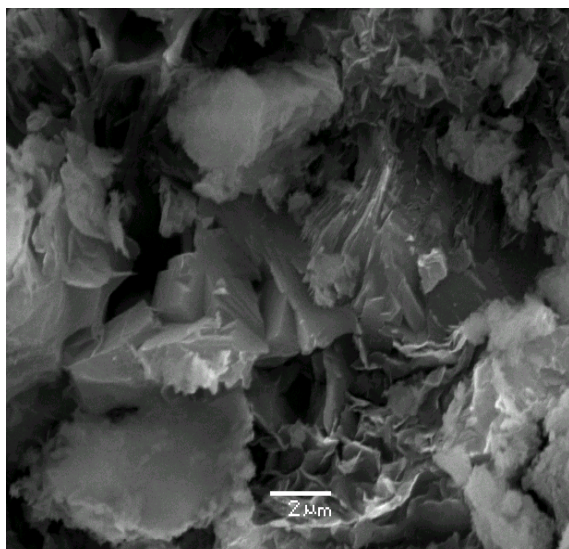


**Εικόνα 62:** Φωτογραφία SEM για το δείγμα της ιπτάμενης τέφρας (FA).

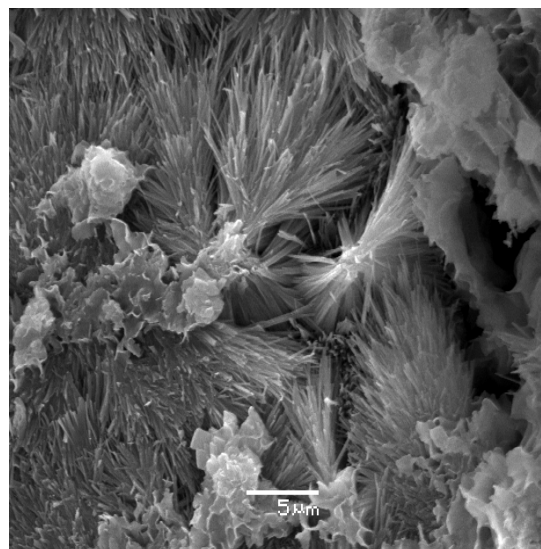


**Εικόνα 63:** Φωτογραφία SEM για το δείγμα του συνθετικού ζεόλιθου (FAZ).

Από τη μελέτη των δειγμάτων της παρούσας εργασίας στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο παρατηρήθηκαν η ιπτάμενη τέφρα, η οποία παρουσιάζει τυπική μορφή σφαιροειδών υαλωδών σχηματισμών (Εικόνα 62) σε κλίμακα 10μm, καθώς και ο συνθετικός ζεόλιθος (Εικόνα 63), που αναπτύσσεται υπό τη μορφή λεπτών κρυστάλλων πάνω στους προαναφερθέντες σφαιροειδείς υαλώδεις σχηματισμούς κατά τη ζεολιθοποίηση τους, σε κλίμακα 5μm.



**Εικόνα 64:** Φωτογραφία SEM για το δείγμα του φυσικού ζεολιθικού υλικού πλούσιου σε κλινοπτιλόλιθο (CI).



**Εικόνα 65:** Φωτογραφία SEM για το δείγμα του φυσικού ζεολιθικού υλικού πλούσιου σε μορντενίτη (Mord).

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο παρατηρήθηκαν επίσης τα δείγματα των δυο φυσικών ζεολιθικών υλικών. Στην παραπάνω Εικόνα 64 απεικονίζεται σε κλίμακα 2μm η χαρακτηριστική πινακοειδής μορφή του κλινοπτιλόλιθου, ο οποίος αποτελεί κύριο ορυκτό του ενός από τα δύο φυσικά ζεολιθικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Ενώ στην Εικόνα 65 απεικονίζεται σε κλίμακα 5μm η χαρακτηριστική λεπιδοειδής έως ινώδης μορφή του μορντενίτη, ο οποίος αποτελεί κύριο ορυκτό του δεύτερου από τα δύο φυσικά ζεολιθικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

## 4.2. Χημικές Αναλύσεις

### 4.2.1. Κύρια Στοιχεία

Οι περιεκτικότητες των κύριων στοιχείων των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται στους παρακάτω Πίνακες 6 & 7.



**Πίνακας 6:** Περιεκτικότητες (%KB) των κύριων στοιχείων στα ζεολιθικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία (προσδιορισμός με τη μέθοδο ICP).

Κύρια Στοιχεία α (%)	Φυσικό Ζεολιθικό Υλικό		Ιπτάμενη Τέφρα	Συνθετικό Ζεολιθικό Υλικό
	CI	Mord	FA	FAZ
SiO <sub>2</sub>	62,64	71,19	57,29	47,44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,62	11,62	17,92	15,94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,91	1,20	8,69	6,65
MgO	1,18	0,20	2,25	2,05
CaO	3,22	1,63	7,30	6,77
Na <sub>2</sub> O	0,67	1,05	1,40	6,62
K <sub>2</sub> O	2,63	3,83	2,29	1,15
TiO <sub>2</sub>	0,13	0,06	0,84	0,75
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	<0.01	0,12	0,06
MnO	<0.01	0,02	0,11	0,10
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0.002	<0.002	0,020	0,016

CI: φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε Κλινοπτιλόλιθο, **Mord**: φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε Μορντενίτη, **FAZ**: συνθετικό ζεολιθικό υλικό, **FA**: ιπτάμενη τέφρα

Το **συνθετικό ζεολιθικό υλικό (FAZ)** που παράχθηκε από την διαδικασία ζεολιθοποίησης της ιπτάμενης τέφρας έχει μικρότερη περιεκτικότητα κύριων στοιχείων σε σύγκριση με αυτή των κύριων στοιχείων της **ιπτάμενης τέφρας (FA)**. Συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα των Si, Al, Fe, Mg, Ca, K, Ti, P, Mn και Cr μειώθηκε στην ζεολιθοποιημένη τέφρα, ενώ το Na ήταν το μόνο στοιχείο που αυξήθηκε (βλέπε Πίνακα 6). Αυτό συνέβη επειδή η ζεολιθοποίηση πραγματοποιήθηκε παρουσία αλκαλικού διαλύματος NaOH.

Όσον αφορά τα φυσικά ζεολιθικά υλικά, το **Μορντενιτικό υλικό** έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα Si, Na και K σε σύγκριση με το **Κλινοπτιλολιθικό υλικό**. Ενώ η περιεκτικότητα των κύριων στοιχείων Al, Fe, Mg, Ca και Ti είναι μεγαλύτερη στο Κλινοπτιλολιθικό υλικό. Τέλος η περιεκτικότητα των στοιχείων P, Mn και Cr είναι σχεδόν η ίδια και στα δυο φυσικά ζεολιθικά υλικά (βλέπε Πίνακα 6).

**Πίνακας 7:** Περιεκτικότητες (%KB) των κύριων στοιχείων στο ρυπασμένο έδαφος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία (προσδιορισμός με τη μέθοδο ICP).

Κύρια Στοιχεία (%)	Lsoil
SiO <sub>2</sub>	9,62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,87
MgO	0,25
CaO	8,04
Na <sub>2</sub> O	0,11
K <sub>2</sub> O	0,42
TiO <sub>2</sub>	0,12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11
MnO	0,59
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,045

**Lsoil:** δείγμα ρυπασμένου εδάφους από την περιοχή του Λαυρίου  
Το Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εκφράζει την περιεκτικότητα του ολικού Fe

Όσον αφορά την περιεκτικότητα σε κύρια στοιχεία, το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία έχει μεγάλη περιεκτικότητα Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και ολικού S (βλέπε Πίνακα 7), λόγω των παλιών μεταλλείων που εκμεταλλεύονταν θειούχα ορυκτά και σιδηροπυρίτη.

#### 4.2.2. Ιχνοστοιχεία

Οι περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται στους παρακάτω Πίνακες 8 & 9.

**Πίνακας 8:** Περιεκτικότητες (mg/kg) των ιχνοστοιχείων στα ζεολιθικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, με χρήση της μεθόδου ICP.

Ιχνοστοιχεία (mg/kg)	Φυσικά Ζεολιθικά Υλικά		Ιπτάμενη Τέφρα	Συνθετικό Ζεολιθικό Υλικό
	CI	Mord	FA	FAZ
Pb	70,5	57,3	7,4	13,6
Cd	<0.1	<0.1	<0.1	0,1
Cu	2,3	1,7	49,7	59,8
Zn	47	5	27	38
Mn	100	200	900	800
Fe	13400	8400	60800	46500

CI: φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε Κλινοπτιλόλιθο, **Mord**: φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε Μορντενίτη, **FAZ**: συνθετικό ζεολιθικό υλικό, **FA**: ιπτάμενη τέφρα



Συγκρίνοντας τα 2 φυσικά ζεολιθικά υλικά από τον Πίνακα 8, το **Κλινοπτιλολιθικό υλικό** έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία συγκεκριμένα σε Pb, Cu, Zn και Fe συγκριτικά με το **Μορντενιτικό υλικό**. Ενώ η περιεκτικότητα σε Mn είναι μεγαλύτερη στο Μορντενιτικό υλικό. Η περιεκτικότητα σε Cd είναι και στα 2 φυσικά ζεολιθικά υλικά η ίδια και η τιμή της είναι πολύ μικρή (<0,1 mg/kg). Αντίθετα, οι τιμές περιεκτικότητας του Fe είναι πολύ μεγάλες και για τα 2 φυσικά ζεολιθικά υλικά (0,8 % για μορντενιτικό υλικό και 1,3 % για κλινοπτιλολιθικό υλικό).

Όσον αφορά τα ιχνοστοιχεία η **ζεολιθοποιημένη τέφρα** έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Pb, Cu και Zn σε σύγκριση με την **ιπτάμενη τέφρα**. Ενώ ο Fe και το Mn βρίσκονται σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα στην ιπτάμενη τέφρα. Το Cd βρίσκεται σε ελάχιστη περιεκτικότητα τόσο στην ιπτάμενη όσο και στην ζεολιθοποιημένη τέφρα (0,1 mg/kg). Ο Fe εμφανίζει πολύ μεγάλες τιμές και στα 2 υλικά (4,6 % για ζεολιθοποιημένη τέφρα και 6,1% για ιπτάμενη τέφρα) (βλέπε Πίνακα 8).

**Πίνακας 9:** Περιεκτικότητες (mg/kg) των ιχνοστοιχείων στο ρυπασμένο έδαφος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, με χρήση της μεθόδου ICP.

Ιχνοστοιχεία(mg/kg)	Lsoil
<b>Pb</b>	42000
<b>Cd</b>	91,5
<b>Cu</b>	1366
<b>Zn</b>	29800
<b>Mn</b>	4600
<b>Fe</b>	215900

**Lsoil:** δείγμα ρυπασμένου εδάφους από την περιοχή του Λαυρίου

Το **έδαφος** από την περιοχή του Λαυρίου παρουσιάζει αυξημένη περιεκτικότητα και στα 6 ιχνοστοιχεία που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Πιο συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα του εδάφους σε Pb είναι 4,2%, σε Zn είναι 3%, ενώ σε Fe είναι 21,6% (βλέπε Πίνακα 9).

### 4.2.3. pH

Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζονται οι τιμές pH όλων των υλικών και μιγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

**Εικόνα 66:** Διαγραμματική απεικόνιση των τιμών pH για το έδαφος, τα φυσικά ζεολιθικά υλικά και το συνθετικό ζεολιθικό υλικό (**Lsoil:** ρυπασμένο έδαφος από το Λαύριο, **Cl:** φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε κλινοπτιλόλιθο, **Mord:** φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε μορντενίτη, **FAZ:** συνθετικό ζεολιθικό υλικό).

Μελετώντας την Εικόνα 66 παρατηρούμε ότι το συνθετικό ζεολιθικό υλικό (FAZ) παρουσιάζει την μεγαλύτερη τιμή pH (12,25), συγκριτικά με τα φυσικά ζεολιθικά υλικά (CI=8,18 και MorD=7,55) και το ρυπασμένο έδαφος (Lsoil) το οποίο έχει πολύ χαμηλό pH (3,82).

**Εικόνα 67:** Διάγραμμα διαμόρφωσης τιμών pH για τις διάφορες εφαρμογές εδάφους, πριν την φύτευση του τριφυλλιού και μετά από αυτή (**Control:** εφαρμογή μόνο με ρυπασμένο έδαφος, **MLS:** εφαρμογή με ρυπασμένο έδαφος και μορντενιτικό υλικό, **CLS:** εφαρμογή με ρυπασμένο έδαφος και κλινοπτιλολιθικό υλικό, **FLS:** εφαρμογή με ρυπασμένο έδαφος και συνθετικό ζεολιθικό υλικό).

Μελετώντας το παραπάνω διάγραμμα της Εικόνας 67 παρατηρούμε ότι οι εφαρμογές ρυπασμένου εδάφους με ζεολιθικά υλικά (MLS, CLS, FLS) παρουσίασαν μεγαλύτερες τιμές pH συγκριτικά με την εφαρμογή (Control) χωρίς προσθήκη ζεολιθικών υλικών. Τις μεγαλύτερες τιμές pH (~6) παρουσίασε η εφαρμογή με συνθετικό ζεολιθικό υλικό (FLS), λόγω της μεγάλης τιμής pH του ίδιου του συνθετικού ζεολιθικού υλικού (FAZ) (βλέπε Εικόνα 66). Επίσης παρατηρούμε ότι το pH όλων των εφαρμογών αυξάνεται μετά την φύτευση (από 4,6 σε 5,38 για MLS, από 4,67 σε 4,94 για CLS, από 6,03 σε 6,07 για FLS, από 4,37 σε 4,52 για Control), λόγω εξισορρόπησης του εδάφους με τα ζεολιθικά υλικά αλλά και της επίδρασης του φυτού. Τέλος οι τιμές του pH για την εφαρμογή χωρίς ζεόλιθο (Control) είναι λίγο μεγαλύτερες από αυτές του αρχικού δείγματος Lsoil (3,82), λόγω εξισορρόπησης μετά την φύτευση.

**Εικόνα 68:** Διάγραμμα διαμόρφωσης τιμών pH για τις δυο εφαρμογές εδάφους, πριν την φύτευση του τριφυλλιού και μετά από αυτή (**FA:** εφαρμογή με ρυπασμένο έδαφος και ιπτάμενη τέφρα, **CFLS:** εφαρμογή με ρυπασμένο έδαφος, ιπτάμενη τέφρα και ζεολιθοποιημένη τέφρα).

Στο διάγραμμα της Εικόνας 68 παρουσιάζονται οι τιμές pH για το δεύτερο πείραμα καλλιέργειας που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Όπως είναι φανερό μετά την φύτευση οι τιμές του pH ανέβηκαν και για τις δυο εφαρμογές (από 3,72 σε 5,12 για FA, από 3,71 σε 5,98 για CFLS), λόγω εξισορρόπησης των υλικών αλλά και επίδρασης του φυτού. Επίσης αν συγκρίνουμε τις δυο εφαρμογές, αυτή με το συνθετικό ζεολιθικό υλικό (CFLS) παρουσίασε καλύτερα αποτελέσματα με μεγαλύτερη αύξηση του pH.

**Εικόνα 69:** Διάγραμμα διαμόρφωσης τιμών pH για τις δυο εφαρμογές εδάφους, πριν την φύτευση του τριφυλλιού και μετά από αυτή (**doubleFAZ:** εφαρμογή με ρυπασμένο έδαφος και διπλάσια ποσότητα συνθετικού ζεολιθικού υλικού, σε σύγκριση με τα 2 προηγούμενα

Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεολιθούς

πειράματα, **+regularsoil**: εφαρμογή με ρυπασμένο έδαφος σε συνδυασμό με ανθοκομικό έδαφος και συνθετικό ζεολιθικό υλικό).

Μελετώντας το διάγραμμα της Εικόνας 69 παρατηρούμε ότι και οι δυο εφαρμογές παρουσίασαν τις μεγαλύτερες τιμές pH, τόσο πριν τη φύτευση (4,12 για double FAZ, 5,4 για +regular soil) όσο και μετά από αυτήν (6,8 για double FAZ, 7,4 για +regular soil), σε σύγκριση με τα δυο προηγούμενα πειράματα. Η εφαρμογή με το ανθοκομικό έδαφος (+regular soil) έδειξε τα καλύτερα αποτελέσματα, τόσο σε σύγκριση με την εφαρμογή χωρίς ανθοκομικό, όσο και μετά την φύτευση. Αυτό συνέβη διότι η προσθήκη ανθοκομικού εδάφους (απαλλαγμένο από ρυπαντές) στο ρυπασμένο έδαφος προκάλεσε αραίωση του, άρα αύξηση του pH.

#### 4.2.4. CEC

Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζονται οι τιμές Ικανότητας Ανταλλαγής Κατιόντων (CEC) όλων των υλικών και μιγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

**Εικόνα 70:** Διαγραμματική απεικόνιση των τιμών CEC (meq/100g) για το έδαφος, τα φυσικά ζεολιθικά υλικά και το συνθετικό ζεολιθικό υλικό (**Lsoil**: ρυπασμένο έδαφος από το Λαύριο, **CI**: φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε κλινοπιλλόλιθο, **Mord**: φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε μορντενίτη, **FAZ**: συνθετικό ζεολιθικό υλικό).

Παρατηρώντας το διάγραμμα της Εικόνας 70 διαπιστώνουμε ότι το συνθετικό ζεολιθικό υλικό παρουσιάζει την μεγαλύτερη τιμή Ικανότητας Ανταλλαγής Κατιόντων (146 meq/100g), συγκριτικά με το έδαφος και τα φυσικά ζεολιθικά υλικά. Το ρυπασμένο έδαφος από το Λαύριο έχει την μικρότερη τιμή CEC (20,87 meq/100g). Ενώ τα δυο φυσικά ζεολιθικά υλικά παρουσιάζουν σχεδόν την ίδια CEC (80 meq/100g).

**Εικόνα 71:** Διάγραμμα τιμών CEC (meq/100g) για όλες τις εφαρμογές εδάφους και των τριών πειραμάτων καλλιέργειας της παρούσας εργασίας.

Μελετώντας το παραπάνω διάγραμμα της Εικόνας 71, παρατηρούμε ότι όλες οι εφαρμογές με χρήση βελτιωτικών (συνθετικό ζεολιθικό υλικό, φυσικά ζεολιθικά υλικά, ιπτάμενη τέφρα) παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές CEC, συγκριτικά με την εφαρμογή Control που περιέχει μόνο ρυπασμένο έδαφος. Αυτό δείχνει ότι τα ζεολιθικά υλικά βελτίωσαν τις ιδιότητες του εδάφους. Η εφαρμογή με ανθοκομικό έδαφος (+regular soil) παρουσιάζει την μεγαλύτερη τιμή CEC (52,17 meq/100g), ενώ η εφαρμογή Control την μικρότερη τιμή CEC (24,64 meq/100g). Μεταξύ των

Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεολίθους

εφαρμογών με φυσικά ζεολιθικά υλικά, η εφαρμογή με μορντενιτικό υλικό (MLS) δείχνει μεγαλύτερη τιμή CEC (40,87 meq/100g).

### 4.3. Πειράματα Καλλιέργειας

Από τα πειράματα καλλιέργειας που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, παρατηρούμε ότι η χρήση **συνθετικού ζεολιθικού υλικού** είχε τα καλύτερα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, στο πρώτο πείραμα η ανάπτυξη του τριφυλλίου στην εφαρμογή με ζεολιθοποιημένη τέφρα (FAZ) ήταν μεγαλύτερη συγκριτικά με τις εφαρμογές με τα **φυσικά ζεολιθικά υλικά** (Cl, Mord), ενώ στην εφαρμογή με **σκέτο ρυπασμένο έδαφος** (Control) η ανάπτυξη του τριφυλλίου ήταν σχεδόν ανύπαρκτη.

Στο δεύτερο πείραμα, η εφαρμογή με **ιπτάμενη τέφρα** (FA) καθώς και η εφαρμογή με **συνδυασμό ιπτάμενης και ζεολιθοποιημένης τέφρας** (CFLS) παρουσίασαν καλύτερα αποτελέσματα, δηλαδή μεγαλύτερη ανάπτυξη του τριφυλλίου, σε σύγκριση με την εφαρμογή σκέτης ζεολιθοποιημένης τέφρας από το πρώτο πείραμα. Αυτό συνέβη λόγω ρύθμισης (αύξηση) του pH του εδάφους από την προσθήκη ιπτάμενης τέφρας.

Στο τρίτο πείραμα, στην εφαρμογή με **διπλάσια ποσότητα ζεολιθοποιημένης τέφρας** (doubleFAZ) αλλά και στην εφαρμογή με **συνδυασμό ρυπασμένου και ανθοκομικού εδάφους** και ζεολιθοποιημένης τέφρας (+regular soil), η ανάπτυξη του τριφυλλίου ήταν η μέγιστη. Συγκεκριμένα, υπήρξε σχεδόν πλήρης βλάστηση όλων των σπόρων του τριφυλλίου καθώς και αρκετά μεγάλη ανάπτυξη του κάθε φυτού (μεγαλύτερο το μέγεθος κάθε φυτού).

### 4.3.1. Περιεκτικότητα Βαρέων Μετάλλων στο Φυτό

**Εικόνα 72:** Διαγραμματική απεικόνιση της περιεκτικότητας ( $\mu\text{g/g}$ ) των 6 βαρέων μετάλλων στο τριφύλλι (ξηρό δείγμα), για τις εφαρμογές εδάφους του πρώτου πειράματος.

Η περιεκτικότητα στους φυτικούς ιστούς του τριφυλλίου των 6 βαρέων μετάλλων που μελετήθηκαν ήταν εμφανώς μικρότερη στην εφαρμογή με συνθετικό ζεολιθικό υλικό (FAZ) συγκριτικά με τις εφαρμογές με φυσικά ζεολιθικά υλικά (Cl, Mord), ενώ στην εφαρμογή με σκέτο ρυπασμένο έδαφος (Control) δεν υπήρξε ανάπτυξη τριφυλλίου (βλέπε Εικόνα 72).

Αναλυτικότερα, μελετώντας το διάγραμμα της Εικόνας 72, παρατηρούμε ότι για τον **Pb** μεγαλύτερες περιεκτικότητες στον φυτικό ιστό παρουσιάζει η εφαρμογή με το μορντενιτικό υλικό (Mord) ( $8280 \mu\text{g/g}$ ), ακολουθεί η εφαρμογή με το κλινοπτιλολιθικό υλικό (Cl) ( $3440 \mu\text{g/g}$ ), ενώ τις μικρότερες περιεκτικότητες στον φυτικό ιστό παρουσιάζει η εφαρμογή με το συνθετικό ζεολιθικό υλικό (FAZ) ( $3050 \mu\text{g/g}$ ). Για το **Cd** μεγαλύτερες τιμές στο φυτό παρουσιάζει η εφαρμογή με το κλινοπτιλολιθικό υλικό ( $76 \mu\text{g/g}$ ), ακολουθεί η εφαρμογή με το μορντενιτικό υλικό ( $68 \mu\text{g/g}$ ), ενώ τη μικρότερη τιμή στους φυτικούς ιστούς παρουσιάζει η εφαρμογή με το συνθετικό ζεολιθικό υλικό ( $41 \mu\text{g/g}$ ) (βλέπε Πίνακα 4 Παραρτήματος). Όσον αφορά τον **Zn** μεγαλύτερες τιμές στο φυτό παρατηρούνται στην εφαρμογή με το κλινοπτιλολιθικό υλικό ( $45900 \mu\text{g/g}$ ), ακολουθεί το μορντενιτικό υλικό ( $29300 \mu\text{g/g}$ ), ενώ τις μικρότερες τιμές παρουσιάζει το συνθετικό ζεολιθικό υλικό ( $9770 \mu\text{g/g}$ ). Για τον **Cu** μεγαλύτερες τιμές στους φυτικούς ιστούς παρουσιάζει η εφαρμογή με μορντενιτικό υλικό ( $397 \mu\text{g/g}$ ), ακολουθεί το κλινοπτιλολιθικό υλικό ( $216 \mu\text{g/g}$ ), ενώ και πάλι τις μικρότερες τιμές παρουσιάζει το συνθετικό ζεολιθικό υλικό ( $183 \mu\text{g/g}$ ) (βλέπε Πίνακα 4 Παραρτήματος). Για το **Mn** τις μεγαλύτερες τιμές του μετάλλου στους φυτικούς ιστούς παρουσιάζει η εφαρμογή με μορντενιτικό υλικό ( $1870 \mu\text{g/g}$ ), ακολουθεί η εφαρμογή με κλινοπτιλολιθικό υλικό ( $856 \mu\text{g/g}$ ), ενώ αντίθετα το συνθετικό ζεολιθικό υλικό ( $671 \mu\text{g/g}$ ) δείχνει και πάλι ότι βοηθάει το φυτό να μην προσλαμβάνει υψηλές ποσότητες μετάλλου, συγκρατώντας το στο πλέγμα του. Τέλος, όσον αφορά τον **Fe** τις μεγαλύτερες τιμές του μετάλλου στο φυτό παρουσιάζει η εφαρμογή με μορντενιτικό υλικό ( $50600 \mu\text{g/g}$ ) και ακολουθεί το κλινοπτιλολιθικό υλικό ( $27100 \mu\text{g/g}$ ). Ενώ το συνθετικό ζεολιθικό υλικό ( $21200 \mu\text{g/g}$ ) συγκρατεί μεγάλες ποσότητες μετάλλου μέσα στο πλέγμα του ή στις επιφάνειες προσρόφησης, οπότε περιορίζεται η προσρόφηση του μετάλλου από το φυτό.

**Εικόνα 73:** Διαγραμματική απεικόνιση της περιεκτικότητας ( $\mu\text{g/g}$ ) των 6 βαρέων μετάλλων στο τριφύλλι (ξηρό δείγμα), για τις εφαρμογές εδάφους του δεύτερου πειράματος.

Παρατηρώντας το διάγραμμα της παραπάνω Εικόνας 73 συμπεραίνουμε ότι η περιεκτικότητα, στους φυτικούς ιστούς του τριφυλλιού, των 6 βαρέων μετάλλων που μελετήθηκαν είναι εμφανώς μικρότερη στην εφαρμογή με συνδυασμό ιπτάμενης και ζεολιθοποιημένης τέφρας (CFLS) συγκριτικά με την εφαρμογή με σκέτη ιπτάμενη τέφρα (FA).

Αναλυτικότερα, τα βαρέα μέταλλα **Pb**, **Zn**, **Cu** και **Fe** παρουσιάζουν μικρότερες τιμές στον φυτικό ιστό στην εφαρμογή με συνδυασμό ιπτάμενης και ζεολιθοποιημένης τέφρας (CFLS) (338 μg/g, 4710 μg/g, 44 μg/g, 1820 μg/g αντίστοιχα) (βλέπε Πίνακα 4 Παραρτήματος). Αντίθετα, τα βαρέα μέταλλα **Cd** και **Mn** παρουσιάζουν μικρότερες τιμές στον φυτικό ιστό στην εφαρμογή με σκέτη ιπτάμενη τέφρα (FA) (κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας, 990 μg/g αντίστοιχα) (βλέπε Πίνακα 4 Παραρτήματος).

**Εικόνα 74:** Διαγραμματική απεικόνιση της περιεκτικότητας (μg/g) των 6 βαρέων μετάλλων στο τριφύλλι (ξηρό δείγμα), για τις εφαρμογές εδάφους του τρίτου πειράματος.

Μελετώντας το διάγραμμα της παραπάνω Εικόνας 74 συμπεραίνουμε ότι η περιεκτικότητα, στους φυτικούς ιστούς του τριφυλλιού, και των 6 βαρέων μετάλλων που μελετήθηκαν είναι εμφανώς μικρότερη στην εφαρμογή με ανθοκομικό έδαφος (+regular soil) (350 μg/g για Pb, 25 μg/g για Cd, 1330 μg/g για Zn, 35 μg/g για Cu, 822 μg/g για Mn, 2260 μg/g για Fe) συγκριτικά με την εφαρμογή με διπλάσια ποσότητα συνθετικού ζεολιθικού υλικού (doubleFAZ) (360 μg/g για Pb, 27 μg/g για Cd, 1450 μg/g για Zn, 40 μg/g για Cu, 1390 μg/g για Mn, 2310 μg/g για Fe).

Η μείωση της ποσότητας του ρυπασμένου εδάφους και ο συνδυασμός του με ανθοκομικό έδαφος παρουσιάζει τα καλύτερα αποτελέσματα για το φυτό και για τα 6 βαρέα μέταλλα που μελετήθηκαν. Πιο συγκεκριμένα, η εφαρμογή με ανθοκομικό έδαφος βελτιώνει τις εδαφικές συνθήκες έτσι ώστε να περιορίζεται η προσρόφιση των βαρέων μετάλλων από το φυτό.

**Πίνακας 10:** Συντελεστής Βιοσυσσώρευσης (BCF) βαρέων μετάλλων στο φυτικό ιστό (ξηρό δείγμα) του τριφυλλιού, για όλες τις εφαρμογές εδάφους της παρούσας εργασίας (BDL: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας).

	BCF					
	Pb	Cd	Zn	Cu	Mn	Fe
CI	0,08	0,83	1,54	0,16	0,19	0,13
Mord	0,19	0,74	0,98	0,29	0,41	0,23
FAZ	0,07	0,45	0,33	0,13	0,15	0,09
FA	0,01	BDL	0,32	0,04	0,22	0,01
CFLS	0,01	0,34	0,16	0,03	0,57	0,01
double FAZ	0,01	0,30	0,05	0,03	0,30	0,01
+ regular soil	0,01	0,27	0,04	0,02	0,18	0,01

Μελετώντας τον παραπάνω Πίνακα 10 παρατηρούμε ότι ο συντελεστής βιοσυσσώρευσης (BCF) για όλες τις εφαρμογές εδάφους της παρούσας εργασίας και για τα 6 βαρέα μέταλλα που μελετήθηκαν παρουσιάζει τιμές κάτω από 1. Μόνο για τον Zn και την εφαρμογή με φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε κλινοπτιλόλιθο (CI) η τιμή του BCF είναι πάνω από 1 (1,54).

#### 4.3.2. Εκπλυόμενο Ποσοστό (με απιονισμένο νερό)

Η έκπλυση με απιονισμένο νερό σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457-2, που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, εκπλένει το 5% του δείγματος. Παρομοιάζει δηλαδή το ποσοστό των βαρέων μετάλλων που θα εκπλυθεί σε περίπτωση βροχόπτωσης.

Η έκπλυση με απιονισμένο νερό των εδαφικών δειγμάτων κάθε εφαρμογής με τριφύλλι έδειξε ότι η χρήση συνθετικού ζεολιθικού υλικού μειώνει την ποσότητα των εκπλυόμενων βαρέων μετάλλων. Συγκριτικά με τις εφαρμογές με σκέτο ρυπασμένο έδαφος χωρίς προσθήκη κάποιου ζεολιθικού υλικού, η χρήση ζεολιθικών υλικών μείωσε το εύκολα εκπλυόμενο ποσοστό των βαρέων μετάλλων που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Άρα σε περίπτωση βροχόπτωσης το εκπλυόμενο ποσοστό βαρέων μετάλλων θα είναι μικρότερο αν χρησιμοποιηθεί συνθετικό ζεολιθικό υλικό ως βελτιωτικό.

**Εικόνα 75:** Διαγραμματική απεικόνιση του εκπλυόμενου ποσοστού (%) των 6 βαρέων μετάλλων στα εδαφικά δείγματα, για τις εφαρμογές εδάφους του πρώτου πειράματος.



Μελετώντας το διάγραμμα της Εικόνας 75 παρατηρούμε ότι το εκπλυόμενο ποσοστό του **Pb** είναι σχεδόν μηδενικό (0,001-0,002% για όλες τις εφαρμογές). Παρατηρώντας όμως τις τιμές του Πίνακα 5 του Παραρτήματος, συμπεραίνουμε ότι η χρήση των δύο φυσικών ζεολιθικών υλικών πλούσιων σε κλινοπτιλόλιθο και μορντενίτη, δε δείχνει να μειώνει το εκπλυόμενο ποσοστό του, αντίθετα παραμένει το ίδιο ή αυξάνεται λίγο. Ενώ η χρήση συνθετικού ζεολιθικού υλικού παρουσιάζει μικρή μείωση του εκπλυόμενου ποσοστού του Pb, συγκριτικά πάντα με την εφαρμογή με σκέτο ρυπασμένο έδαφος (Control).

Όσον αφορά το **Cd** και τον **Zn** (βλέπε Εικόνα 75), είναι εμφανής η μείωση του εκπλυόμενου ποσοστού και των δυο αυτών μετάλλων με την προσθήκη ζεολιθικών υλικών στο ρυπασμένο έδαφος. Αναλυτικότερα, μεγαλύτερη βελτίωση δείχνει η χρήση συνθετικού ζεολιθικού υλικού (0,27% για Cd, 0,32% για Zn), μετά ακολουθεί η χρήση μορντενιτικού υλικού (0,45% για Cd, 0,57% για Zn) και τέλος η χρήση κλινοπτιλολιθικού υλικού (0,57% για Cd, 0,69% για Zn).

Ο **Cu** και ο **Fe** παρατηρούνται σε πολύ μικρές ποσότητες στο διάλυμα έκπλυσης όλων των εφαρμογών (βλέπε Εικόνα 75). Η χρήση ζεολιθικών υλικών μειώνει το εκπλυόμενο ποσοστό Cu και Fe, σε σύγκριση με το εκπλυόμενο ποσοστό του σκέτου εδάφους. Το συνθετικό ζεολιθικό υλικό παρουσιάζει τα καλύτερα αποτελέσματα (0,003% για Cu, 0,001% για Fe) (Πίνακας 5 Παραρτήματος). Το **Mn** εκπλένεται λιγότερο με τη χρήση συνθετικού ζεολιθικού υλικού (0,16%), ενώ η χρήση φυσικών ζεολιθικών υλικών παρουσιάζει μεγαλύτερο εκπλυόμενο ποσοστό (βλέπε Εικόνα 75). Η προσθήκη ζεολιθικών υλικών στο ρυπασμένο έδαφος μειώνει το εκπλυόμενο ποσοστό Mn, συγκριτικά με το εκπλυόμενο ποσοστό του σκέτου εδάφους.

**Εικόνα 76:** Διαγραμματική απεικόνιση του εκπλυόμενου ποσοστού (%) των 6 βαρέων μετάλλων στα εδαφικά δείγματα, για τις εφαρμογές εδάφους του δεύτερου πειράματος.

Παρατηρώντας το διάγραμμα της παραπάνω Εικόνας 76 συμπεραίνουμε ότι το εκπλυόμενο ποσοστό στα εδαφικά δείγματα των 5 από τα 6 βαρέα μέταλλα που μελετήθηκαν είναι εμφανώς μικρότερο στην εφαρμογή με συνδυασμό ιπτάμενης και ζεολιθοποιημένης τέφρας (CFLS) (κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας για Pb και Cu, 0,18% για Cd, 0,26% για Zn, 0,0002% για Fe) συγκριτικά με την εφαρμογή με σκέτη ιπτάμενη τέφρα (FA) (0,001% για Pb, 0,230% για Cd, 0,336% για Zn, 0,003% για Cu, 0,0002% για Fe). Μόνο το Mn παρουσιάζει αυξημένη τιμή για την εφαρμογή με ζεολιθοποιημένη τέφρα (0,83% ενώ 0,5% για FA). Γενικά, όλα τα βαρέα μέταλλα παρουσιάζουν μικρές τιμές εκπλυόμενου ποσοστού και για τις δυο εφαρμογές (βλέπε Πίνακα 5 Παραρτήματος).

Οπότε η προσθήκη στο έδαφος ιπτάμενης και ζεολιθοποιημένης τέφρας αναστέλλει την έκπλυση των βαρέων μετάλλων στο νερό.

**Εικόνα 77:** Διαγραμματική απεικόνιση του εκπλούμενου ποσοστού (%) των 6 βαρέων μετάλλων στα εδαφικά δείγματα, για τις εφαρμογές εδάφους του τρίτου πειράματος.

Μελετώντας το διάγραμμα της παραπάνω Εικόνας 77 συμπεραίνουμε ότι το εκπλούμενο ποσοστό στα εδαφικά δείγματα και των 6 βαρέων μετάλλων που μελετήθηκαν είναι εμφανώς μικρότερο στην εφαρμογή με ανθοκομικό έδαφος (+regular soil) (κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας για Pb, Cd, Cu και Fe, 0,01% για Zn, 0,04% για Mn) συγκριτικά με την εφαρμογή με διπλάσια ποσότητα συνθετικού ζεολιθικού υλικού (doubleFAZ) (κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας για Pb και Cu, 0,05% για Cd, 0,05% για Zn, 0,39% για Mn, 0,0002% για Fe). Γενικά, και τα 6 βαρέα μέταλλα παρουσιάζουν σχεδόν μηδενικές τιμές εκπλούμενου ποσοστού και για τις δυο εφαρμογές (βλέπε Πίνακα 5 Παραρτήματος).

Η αραίωση του ρυπασμένου εδάφους με κοινό ανθοκομικό έδαφος, παρουσιάζει τα καλύτερα αποτελέσματα για τα εδαφικά δείγματα, αφού δείχνει να προκαλεί σχεδόν μηδενική έκπλυση και για τα 6 βαρέα μέταλλα που μελετήθηκαν. Πιο συγκεκριμένα, η εφαρμογή με ανθοκομικό έδαφος βελτιώνει τις εδαφικές συνθήκες έτσι ώστε να μην εκπλένονται τα βαρέα μέταλλα.

### 4.3.3. Δυνητικά Βιοδιαθέσιμο Ποσοστό (με EDTA)

Ένας τρόπος για να ερευνηθεί η δυνητική βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στα εδάφη είναι η χρήση του εκχυλιστικού μέσου EDTA.

**Εικόνα 78:** Διαγραμματική απεικόνιση του δυνητικά βιοδιαθέσιμου ποσοστού (%) των 6 βαρέων μετάλλων στα εδαφικά δείγματα, για τις εφαρμογές εδάφους του πρώτου πειράματος.

Μελετώντας το διάγραμμα της παραπάνω Εικόνας 78, παρατηρούμε ότι το συνθετικό ζεολιθικό υλικό μειώνει τη δυνητική βιοδιαθεσιμότητα των 4 από τα 6 βαρέα μέταλλα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Μόνο ο Pb και ο Zn παρουσίασαν αυξημένες τιμές δυνητικής βιοδιαθεσιμότητας στην εφαρμογή με το συνθετικό ζεολιθικό υλικό, συγκριτικά με το σκέτο ρυπασμένο έδαφος.

Όσον αφορά τον **Pb** (0,3%), αυτό πιθανώς οφείλεται στην παρουσία μολυβδούχων ενώσεων στη σύσταση του συνθετικού ζεολιθικού υλικού. Άρα, ίσως παρουσία του εκχυλιστικού μέσου EDTA διαλυτοποιείται μεγάλο μέρος του Pb των ενώσεων αυτών, το οποίο εκχυλίζεται και δίνει υψηλές τιμές δυνητικής βιοδιαθεσιμότητας.

Στην περίπτωση του **Zn**, το μεγαλύτερο δυνητικά βιοδιαθέσιμο ποσοστό στην εφαρμογή με το συνθετικό ζεολιθικό υλικό (2,7%) συγκριτικά με το σκέτο ρυπασμένο έδαφος (2,3%), οφείλεται ίσως στο ότι το εκχυλιστικό μέσο EDTA μειώνει το pH του διαλύματος, άρα το μέταλλο γίνεται πιο ευκίνητο και εκχυλίζονται μεγάλες ποσότητες από αυτό.

Για τα μέταλλα **Cd** (3,9%), **Cu** (0,7%), **Mn** (1,3%) και **Fe** (0,02%) η χρήση συνθετικού ζεολιθικού υλικού είναι ευεργετική και μειώνει το δυνητικά βιοδιαθέσιμο ποσοστό τους στο έδαφος (βλέπε Εικόνα 78).

Συγκρίνοντας τα δυο φυσικά ζεολιθικά υλικά (βλέπε Εικόνα 78), το μορντενιτικό υλικό (0,18% για Pb, 3,99% για Cd, 1,86% για Zn, 0,73% για Cu, 2,17% για Mn, 0,029% για Fe) λειτουργεί καλύτερα, δηλαδή μειώνει το δυνητικά βιοδιαθέσιμο ποσοστό των μετάλλων, αλλά με μικρή διαφορά από το κλινοπιλολιθικό υλικό (0,26% για Pb, 4,88% για Cd, 2,35% για Zn, 1,02% για Cu, 2,45% για Mn, 0,033% για Fe).

**Εικόνα 79:** Διαγραμματική απεικόνιση του δυνητικά βιοδιαθέσιμου ποσοστού (%) των 6 βαρέων μετάλλων στα εδαφικά δείγματα, για τις εφαρμογές εδάφους του δεύτερου πειράματος.

Μελετώντας το διάγραμμα της παραπάνω Εικόνας 79 παρατηρούμε ότι το δυνητικά βιοδιαθέσιμο ποσοστό και των 6 βαρέων μετάλλων που μελετήθηκαν είναι εμφανώς μικρότερο στην εφαρμογή με συνδυασμό ιπτάμενης και ζεολιθοποιημένης τέφρας (CFLS) (0,17% για Pb, 3,39% για Cd, 2,45% για Zn, 0,59% για Cu, 2,85% για Mn, 0,02% για Fe) συγκριτικά με την εφαρμογή με σκέτη ιπτάμενη τέφρα (FA) (0,27% για Pb, 4,81% για Cd, 2,89% για Zn, 1,02% για Cu, 2,46% για Mn, 0,04% για Fe). Μόνο το Mn παρουσιάζει μικρή αύξηση του δυνητικά βιοδιαθέσιμου ποσοστού για την εφαρμογή με ζεολιθοποιημένη τέφρα. (βλέπε Πίνακα 6 Παραρτήματος).

Οπότε η προσθήκη στο έδαφος ιπτάμενης και ζεολιθοποιημένης τέφρας αναστέλλει την εκχύλιση των βαρέων μετάλλων, άρα μειώνει την δυνητική βιοδιαθεσιμότητά τους.

**Εικόνα 80:** Διαγραμματική απεικόνιση του δυνητικά βιοδιαθέσιμου ποσοστού (%) των 6 βαρέων μετάλλων στα εδαφικά δείγματα, για τις εφαρμογές εδάφους του τρίτου πειράματος.

Παρατηρώντας το διάγραμμα της παραπάνω Εικόνας 80 συμπεραίνουμε ότι το δυνητικά βιοδιαθέσιμο ποσοστό και των 6 βαρέων μετάλλων που μελετήθηκαν παρουσιάζει τις μικρότερες τιμές στην εφαρμογή με ανθοκομικό έδαφος (+regular soil) συγκριτικά με όλες τις εφαρμογές και των τριών πειραμάτων (βλέπε Πίνακα 6 Παραρτήματος).

Αναλυτικότερα, το δυνητικά βιοδιαθέσιμο ποσοστό για τον **Pb** (0,31%) και τον **Zn** (3,33%) είναι λίγο μεγαλύτερο στην εφαρμογή με το ανθοκομικό έδαφος, σε σύγκριση με την εφαρμογή με διπλάσια ποσότητα συνθετικού ζεόλιθου (0,23% για Pb, 2,22% για Zn). Ενώ για το **Mn**, το **Cd** και τον **Fe** το δυνητικά βιοδιαθέσιμο ποσοστό τους μειώνεται στην εφαρμογή με το ανθοκομικό έδαφος (από 2,28% σε 0,85% για Mn, 3,5% σε 3,06 για Cd, από 0,03% σε 0,01% για Fe). Τέλος, το δυνητικά βιοδιαθέσιμο ποσοστό του **Cu** (0,51%) είναι ίδιο και στις δυο εφαρμογές.

Από όλες τις εφαρμογές καλύτερη αποδεικνύεται αυτή με το ανθοκομικό έδαφος σε συνδυασμό με το ρυπασμένο έδαφος. Κι αυτό γιατί παρουσιάζει τις μικρότερες τιμές δυνητικής βιοδιαθεσιμότητας για όλα τα μέταλλα, συγκριτικά με το σκέτο ρυπασμένο έδαφος (βλέπε Εικόνα 78).

#### 4.4. *Glaucium flavum*

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, δείγματα του φυτού *Glaucium flavum* συλλέχθηκαν από την περιοχή του Λαυρίου, εκεί όπου έγινε η δειγματοληψία του ρυπασμένου εδάφους που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα καλλιέργειας. Το *Glaucium flavum* είναι ένα είδος φυτού με μικρό βιολογικό κύκλο, που αναπτύσσεται φυσικά στα ρυπασμένα εδάφη της περιοχής του Λαυρίου. Το φυτό αυτό αφθονούσε κατά μήκος των δρόμων της περιοχής. Σύμφωνα με τους Martinez–Sanchez et al. 2012, το *Glaucium flavum* θεωρείται υπερανθεκτικό φυτό.

**Εικόνα 81:** Διαγραμματική απεικόνιση της περιεκτικότητας (μg/g) των 6 βαρέων μετάλλων στα διάφορα μέρη του φυτού (ξηρό δείγμα) *Glaucium flavum*.

Μελετώντας το διάγραμμα της παραπάνω Εικόνας 81 παρατηρούμε ότι η ρίζα παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές περιεκτικότητας και για τα 6 βαρέα μέταλλα (887 μg/g για Pb, 18 μg/g για Cd, 1720 μg/g για Zn, 84 μg/g για Cu, 227 μg/g για Mn, 3740 μg/g για Fe). Αντίθετα τα άνθη δείχνουν να έχουν τις μικρότερες τιμές περιεκτικότητας (82 μg/g για Pb, κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας για Cd, 337 μg/g για Zn, 38 μg/g για Cu, 66 μg/g για Mn, 357 μg/g για Fe). Στα περισσότερα φυτά η ρίζα συγκρατεί μεγαλύτερες ποσότητες στοιχείων σε σύγκριση με τα υπέργεια μέρη του φυτού (βλαστοί & άνθη).

**Πίνακας 11:** Τιμές περιεκτικότητας (μg/g) και Συντελεστής βιοσυσώρευσης BCF βαρέων μετάλλων στο φυτικό ιστό (ξηρό δείγμα) του *Glaucium flavum* (BDL: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας).

	Μέρη του Φυτού			BCF
	Άνθος	Βλαστοί & Φύλλα	Ρίζα	
<b>Pb</b>	82	246	887	0,02
<b>Cd</b>	BDL	8	18	0,19
<b>Zn</b>	337	1250	1720	0,06
<b>Cu</b>	38	35	84	0,06
<b>Mn</b>	66	205	227	0,05
<b>Fe</b>	357	978	3740	0,02

Μελετώντας τον παραπάνω Πίνακα 11, παρατηρούμε ότι και για τα 6 βαρέα μέταλλα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, οι συγκεντρώσεις της ρίζας είναι υψηλότερες από αυτές των βλαστών & φύλλων και του άνθους, όπως συμβαίνει στα περισσότερα φυτικά είδη. Ενώ οι συγκεντρώσεις στο άνθος παρουσιάζουν τις μικρότερες τιμές για το φυτό. Ο συντελεστής βιοσυσώρευσης BCF για το φυτό *Glaucium flavum* βρέθηκε μικρότερος από 1 και για τα 6 βαρέα μέταλλα που μελετήθηκαν.

## 5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε μια διαδικασία ζεολιθοποίησης της ιπτάμενης τέφρας, σύμφωνα με μια αλκαλική υδροθερμική επεξεργασία προτεινόμενη από τους Koukouzas et al. 2010 και Itskos et al. 2015, για την παραγωγή συνθετικού ζεόλιθου. Το συνθετικό ζεολιθικό υλικό που παράχθηκε ήταν πλούσιο σε Na-P1( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), ένας συνθετικός ζεόλιθος με υψηλή ιοντοανταλλακτική ικανότητα εξαιτίας της υποκατάστασης του Si (IV) από το Al (III) στη δομή του (Mouhtaridis et al. 2003). Τόσο η ποσότητα όσο και η ποιότητα του συνθετικού ζεολιθικού υλικού που παράχθηκε με την παραπάνω διαδικασία ήταν πολύ καλές. Αυτό πιθανόν οφείλεται σε δυο παρεμβάσεις που έγιναν στην μέθοδο των Koukouzas et al. 2010 και Itskos et al. 2015, και ήταν α) η συμπλήρωση με NaOH καθ' όλη τη διάρκεια της θέρμανσης-ανάδευσης, έτσι ώστε η αναλογία NaOH/τέφρας να παραμένει σταθερή και β) η αύξηση της διάρκειας θέρμανσης-ανάδευσης από 24 ώρες στις 36 ώρες. Η επιτυχία της ζεολιθοποίησης αποδεικνύεται από την ποσότητα και την ποιότητα του συνθετικού ζεόλιθου, οι οποίες ταυτοποιούνται από την ορυκτολογική μελέτη του συνθετικού ζεολιθικού υλικού. Μελετώντας το ακτινοδιάγραμμα της Εικόνας 1 του Παραρτήματος, παρατηρούμε τον υψηλό βαθμό ζεολιθοποίησης της ιπτάμενης τέφρας μετά την αλκαλική υδροθερμική επεξεργασία. Η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται κυρίως από χαλαζία και άστριους, ενώ μετά τη ζεολιθοποίηση το συνθετικό ζεολιθικό υλικό που προέκυψε αποτελείται από το ζεόλιθο Na-P1 ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) που επικρατεί, και παρατηρείται μείωση του ποσοστού του χαλαζία και των άστριων. Επίσης, από τις φωτογραφίες του SEM (Εικόνες 62 και 63) ο συνθετικός ζεόλιθος φαίνεται να αναπτύσσεται υπό τη μορφή λεπτών κρυστάλλων πάνω στους σφαιροειδείς υαλώδεις σχηματισμούς της ιπτάμενης τέφρας κατά τη ζεολιθοποίηση τους, σε κλίμακα 5μm.

Η επιλογή της ιπτάμενης τέφρας ως υλικό για την δημιουργία συνθετικού ζεόλιθου, έγινε για λόγους αξιοποίησης αυτού του παραπροϊόντος, που προέρχεται από τις διαδικασίες καύσης του λιγνίτη για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς επίσης και επειδή η χρήση του είναι διαδεδομένη στη βιβλιογραφία για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων (e.g. Querol et al. 2002; Stouraiti et al. 2002; Moutsatsou and Protonotarios 2006; Pehlivan et al. 2006; Koukouzas et al. 2009; Qui and Zheng 2009; Itskos et al. 2010; Koukouzas et al. 2010; Alexopoulos et al. 2013; Ram and Masto 2014; Remenarova et al. 2014; Wang et al. 2014; Wdowin et al. 2014; Cardoso et al. 2015; Itskos et al. 2015).

Οι ζεόλιθοι έχουν ευρεία χρήση στην αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών λόγω των σπουδαίων φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων. Συγκεκριμένα, η παρουσία δευτερογενούς πορώδους αποτελεί ενδιαφέρον κομμάτι στη μελέτη της δομής των ζεόλιθων. Το πρωτογενές πορώδες (μικροπορώδες) εμφανίζεται λόγω της ειδικής κρυσταλλικής δομής των κόκκων του ζεόλιθου, ενώ το δευτερογενές πορώδες συνδέεται με το μέγεθος των κόκκων του ζεόλιθου και άλλων ορυκτών στο ζεολιθικό υλικό (Sprynsky et al. 2010). Οι μεσοπόροι είναι ενεργές επιφάνειες κατάλυσης, μεταφοράς καναλιών (channels) και προσρόφησης σχετικά μεγάλων μορίων. Επίσης,

μερικές τεχνολογικές ιδιότητες που δεν εξηγούνται με την προσρόφηση στους μικροπόρους, ίσως εξηγούνται με το δευτερογενές πορώδες (Mansouri et al. 2013).

Η λεπτή κονιοποίηση των ζεόλιθων, μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της ειδικής επιφάνειας και συνεπώς σε αύξηση της ικανότητας προσρόφησης αυτών (Mansouri et al. 2013; Katsimicha et al. 2013), για αυτόν ακριβώς το λόγο κονιοποιήσαμε τα φυσικά ζεολιθικά υλικά και το συνθετικό ζεολιθικό υλικό που χρησιμοποιήσαμε στα πειράματα καλλιέργειας.

Επίσης, η προσθήκη ζεόλιθων σε όξινα ρυπασμένα εδάφη προσφέρει αύξηση της αλκαλικότητας των εδαφών λόγω αύξησης του pH. Συνεπώς τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται σε μη κινητικές μορφές ή καθιζάνουν ως αδιάλυτες φάσεις (Chen et al. 2000). Παράλληλα, η αύξηση της αλκαλικότητας ενισχύει την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων στο ζεόλιθο, μέσω διαδικασιών συμπλοκοποίησης στην επιφάνεια των ζεόλιθων. Αν και η επιφάνεια του ζεόλιθου έχει θετικό φορτίο σε χαμηλές τιμές pH λόγω της προσρόφησης των πρωτονίων, καθώς αυξάνεται το pH λόγω της αποπρωτονίωσης των ακόρεστων δεσμών της επιφάνειας, αποκτά τελικά αρνητικό φορτίο (e.g. Basaldella et al. 2007; Peng et al. 2009; Shi et al. 2009). Συμπερασματικά, η αύξηση του pH των εδαφικών μιγμάτων που περιείχαν ζεολιθικά υλικά (Εικόνες 64, 65 & 66), επιβεβαίωσε την ρυθμιστική επίδραση (Radulescu 2013) και υπέδειξε τη δυνατότητα της χρήσης ζεολιθικών υλικών για την ρύθμιση και την αποκατάσταση όξινα ρυπασμένων εδαφών.

Στο τρίτο πείραμα καλλιέργειας, τα εδαφικά μίγματα της εφαρμογής με ανθοκομικό έδαφος παρουσιάζουν τιμές pH (>6) υψηλότερες συγκριτικά με τα δυο προηγούμενα πειράματα και συγκεκριμένα είναι κοντά στο ουδέτερο και λίγο πιο πάνω από αυτό. Ενώ στα δυο προηγούμενα πειράματα, το pH είναι πάνω κάτω το ίδιο σε όλες τις εφαρμογές, οπότε δεν μπορούμε να πούμε με βεβαιότητα αν τα βαρέα μέταλλα έχουν προσροφηθεί στα ζεολιθικά υλικά. Οπότε σύμφωνα με τους Chen et al. 2000, Basaldella et al. 2007, Peng et al. 2009 και Shi et al. 2009, στην εφαρμογή με ανθοκομικό έδαφος έχουμε συνδυασμό προσρόφησης στο ζεολιθικό υλικό αλλά και κατακρήμνισης των βαρέων μετάλλων λόγω ρύθμισης (αύξησης) του pH.

Η επίδραση των ζεόλιθων εξαρτάται από την ποιότητά τους (συμπεριλαμβανομένου του τύπου και της ποσότητας του ζεόλιθου). Οι ζεόλιθοι με υψηλή ποιότητα έχουν την ικανότητα να εξουδετερώνουν το pH των όξινων και βασικών εδαφών, ενεργώντας είτε ως δέκτες πρωτονίων ή ως δότες, εμφανίζοντας έτσι έναν επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα. Οι ζεόλιθοι με υψηλή ποιότητα μπορεί να μειώσουν την έκλυση του Mn κατά 100% και του Fe κατά 91% (Filippidis et al. 2015 a και b). Το συνθετικό ζεολιθικό υλικό που παράχθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας παρουσιάζει μεγαλύτερο ποσοστό ζεόλιθου στη σύστασή του, συγκριτικά με τα δυο φυσικά ζεολιθικά υλικά (βλέπε Εικόνες 1 και 2 Παραρτήματος). Για αυτό το λόγο παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα, συγκριτικά με τα δυο φυσικά ζεολιθικά υλικά, στην έκλυση των βαρέων μετάλλων (βλέπε Εικόνα 75) και στη δυνητική βιοδιαθεσιμότητα αυτών (βλέπε Εικόνα 78).

Όσον αφορά την Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων (CEC), οι τιμές για τα φυσικά ζεολιθικά υλικά της παρούσας εργασίας βρέθηκαν μικρότερες συγκριτικά με τις τιμές της βιβλιογραφίας. Αυτό αποδίδεται στην χρήση διαφορετικής μεθόδου



(Giannatou et al. 2015; Filippidis et al. 2007; Holmes 1994; Chapman 1965). Επίσης σημαντικό ρόλο παίζει η επίδραση του χρόνου εξισορρόπησης των δειγμάτων με το αντιδραστήριο. Στις περισσότερες μεθόδους που χρησιμοποιούνται στη βιβλιογραφία για τον προσδιορισμό της CEC ο χρόνος εξισορρόπησης είναι 5 μέρες (Chapman 1965; Passaglia and Azzolini 1994; Gualtieri et al. 1999; Kantiranis et al. 2004; Filippidis et al. 2007). Ενώ στη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας (Rhoades 1982) ο χρόνος εξισορρόπησης είναι 1h. Συνεπώς, όσο αυξάνεται ο χρόνος εξισορρόπησης τόσο αυξάνεται το εύρος τιμών για την CEC (Stamatakis et al. 2017). Το συνθετικό ζεολιθικό υλικό παρουσιάζει υψηλότερη τιμή CEC συγκριτικά με τα δυο φυσικά ζεολιθικά υλικά (βλέπε Εικόνες 70 και 71), αυτό δικαιολογείται από την υψηλότερη ποιότητα του συνθετικού ζεολιθικού υλικού σύμφωνα με τους Filippidis et al. 2015 a και b. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας (Rhoades 1982) ανταποκρίνεται καλύτερα σε δείγματα εδάφους.

Τα ανθεκτικά, στα μεταλλοφόρα εδάφη, φυτά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις ομάδες με βάση τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στα υπέργεια τμήματα τους σε σχέση με τις αυξανόμενες συγκεντρώσεις των μετάλλων στο έδαφος. Η πρώτη κατηγορία φυτών είναι οι απαγορευτές (excluders) οι οποίοι προσλαμβάνουν τα μέταλλα με τις ρίζες αλλά περιορίζουν την μεταφορά υψηλών συγκεντρώσεων στα υπέργεια τμήματα μέχρι ενός κρίσιμου επιπέδου πέραν του οποίου τα μέταλλα αρχίζουν να αυξάνονται και στους υπέργειους ιστούς. Η δεύτερη κατηγορία είναι οι δείκτες (indicators) οι οποίοι προλαμβάνουν τα μέταλλα σε γραμμικό ποσοστό σε σχέση με τη συγκέντρωσή τους στο έδαφος και η τρίτη κατηγορία είναι οι συσσωρευτές (accumulators) οι οποίοι επιτρέπουν την πρόσληψη πολύ υψηλών συγκεντρώσεων μετάλλων σε επίπεδα μεγαλύτερα από ότι αυτά υπάρχουν στο έδαφος (Baker 1981; Raskin et al. 1994, Ghosh and Singh 2005; Perez-Sirvent et al. 2008). Μια συγκεκριμένη υποομάδα εντός των συσσωρευτών (accumulators) αντιπροσωπεύεται από τους υπερσυσσωρευτές (hyperaccumulators) (Brooks et al. 1977; Adriano 2001). Οι υπερσυσσωρευτές είναι φυτά που συνήθως αναπτύσσονται σε εδάφη με υψηλή μεταλλοφορία και είναι ικανά να ολοκληρώσουν τον κύκλο ζωής τους χωρίς συμπτώματα φυτοτοξικότητας από βαρέα μέταλλα (Baker et al. 2000). Ο συντελεστής βιοσυσσώρευσης (BCF) χρησιμοποιείται για την ταξινόμηση ενός είδους ως υπερσυσσωρευτής. Ο BCF αναφέρεται στο λόγο συγκέντρωσης του μετάλλου στο φυτικό ιστό προς τη συγκέντρωσή του στο έδαφος. Μια τιμή BCF μεγαλύτερη από 1 μπορεί να υποδείξει ότι το φυτό θα μπορούσε να λειτουργήσει ως υπερσυσσωρευτής ιχνοστοιχείων (Baker 1981; Baker et al. 1994; McGrath and Zhao 2003; Sun et al. 2008; Bech et al. 2012). Ο BCF αποτελεί μέτρο της ικανότητας ενός φυτού να λαμβάνει και να μεταφέρει τα μέταλλα στους ιστούς του, ιστούς οι οποίοι βρίσκονται στα μέρη του φυτού που μπορούν εύκολα να συγκομισθούν. Τα περισσότερα φυτά έχουν BCF για βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή μικρότερο από 1 (McGrath and Zhao 2003).

Μελετώντας τον Πίνακα 10 παρατηρούμε ότι και για το τριφύλλι οι τιμές του BCF για τα 6 βαρέα μέταλλα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι μικρότερες από 1, για όλες τις εφαρμογές εδάφους. Κατά συνέπεια το τριφύλλι δεν

μπορεί να θεωρηθεί υπερσυσσωρευτής βαρέων μετάλλων. Οι τιμές του BCF απεικονίζουν το βιοδιαθέσιμο κλάσμα των βαρέων μετάλλων για το τριφύλλι. Η εφαρμογή με το ανθοκομικό έδαφος παρουσιάζει τις μικρότερες τιμές βιοδιαθέσιμου κλάσματος και για τα 6 βαρέα μέταλλα. Η εφαρμογή με φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε μορντενίτη παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές βιοδιαθέσιμου κλάσματος για Pb, Cu και Fe. Ενώ η εφαρμογή με φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε κλινοπιλόλιθο παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές βιοδιαθέσιμου κλάσματος για Cd και Zn.

Το φυτό *Trifolium alexandrinum* (Βλέπε Πίνακα 4 Παραρτήματος) συγκριτικά με το φυτό *Glaucium flavum* (Βλέπε Πίνακα 11), απορροφά πολύ μεγαλύτερες ποσότητες βαρέων μετάλλων. Ενώ το φυτό *Glaucium flavum* αναπτύσσει ένα μηχανισμό, που όχι μόνο αναστέλλει την προσρόφηση των μετάλλων αλλά παράλληλα καταφέρνει να αναπτύσσεται κανονικά, χωρίς προβλήματα, στο χαμηλό pH των έντονα ρυπασμένων εδαφών, καθιστώντας το υπερανθεκτικό σύμφωνα με τους Martinez-Sanchez et al. 2012 και Perez-Sirvent et al. 2008, αντίθετα με το τριφύλλι. Ως εκ τούτου η παρουσία βιοδιαθέσιμων ιχνοστοιχείων στα εδάφη δεν αποτελεί τον μοναδικό κρίσιμο παράγοντα ο οποίος ελέγχει την ικανότητα πρόσληψης των ιχνοστοιχείων από τα φυτά. Η συμπεριφορά των φυτών σχετικά με τα βαρέα μέταλλα του εδάφους εξαρτάται από το είδος του φυτού, την ολική συγκέντρωση του μετάλλου στο έδαφος και την βιοδιαθεσιμότητα του μετάλλου (Martinez-Sanchez et al. 2012).

Συγκρίνοντας τα δυο φυσικά ζεολιθικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, συμπεραίνουμε ότι ο μορντενιτικός τόφος παρουσίασε υψηλότερες τιμές pH και CEC (Εικόνες 66, 67 και 70) αλλά οι εφαρμογές με μορντενιτικό υλικό εμφάνισαν μικρότερη ανάπτυξη τριφυλλιού (Εικόνες 49, 50). Η μεγαλύτερη ανάπτυξη του τριφυλλιού στις εφαρμογές με κλινοπιλολιθικό υλικό οφείλεται στην ικανότητα συγκράτησης του νερού, η οποία είναι σχεδόν διπλάσια στον κλινοπιλόλιθο σε σχέση με τον μορντενίτη (Nguyen and Tanner 1998). Η ικανότητα συγκράτησης του νερού αποτελεί κρίσιμο παράγοντα ανάπτυξης των φυτών, αφού το νερό διατηρείται κοντά στη ρίζα και έτσι ενισχύει την διαθεσιμότητα για την απορρόφησή του από τα φυτά (Blum 2011; Holbrook 2010). Επίσης, η περιεκτικότητα στους ιστούς του φυτού *Trifolium alexandrinum* των 4 (Pb, Cu, Mn, Fe) από τα 6 βαρέα μέταλλα που μελετήθηκαν ήταν μεγαλύτερη στις εφαρμογές με μορντενιτικό υλικό. Έτσι δικαιολογείται η μικρότερη ανάπτυξη του τριφυλλιού στις εφαρμογές αυτές.

**Εικόνα 82:** Διαγραμματική απεικόνιση της επίδρασης (%) των εφαρμογών με φυσικά και συνθετικά ζεολιθικά υλικά στη διαλυτότητα των 6 βαρέων μετάλλων στο νερό.

Παρατηρώντας το διάγραμμα της Εικόνας 82 συμπεραίνουμε ότι η εφαρμογή με συνθετικό ζεολιθικό υλικό παρουσιάζει μείωση της διαλυτότητας στο νερό όλων των υπό μελέτη βαρέων μετάλλων εκτός του Fe. Άρα η επίδρασή της είναι θετική. Οι

Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους

εφαρμογές με φυσικά ζεολιθικά υλικά παρουσιάζουν αρνητική επίδραση της διαλυτότητας στο νερό για το Pb και το Fe.

**Εικόνα 83:** Διαγραμματική απεικόνιση της επίδρασης (%) των εφαρμογών του δεύτερου και του τρίτου πειράματος στη διαλυτότητα των 6 βαρέων μετάλλων στο νερό.

Μελετώντας το διάγραμμα της Εικόνας 83 παρατηρούμε ότι όλες οι εφαρμογές του δεύτερου και του τρίτου πειράματος της παρούσας εργασίας έχουν θετική επίδραση στη μείωση της διαλυτότητας στο νερό και των 6 βαρέων μετάλλων στο νερό. Μόνο η εφαρμογή με συνδυασμό ιπτάμενης και ζεολιθοποιημένης τέφρας έχει αρνητική επίδραση όσον αφορά το Mn.

**Εικόνα 84:** Διαγραμματική απεικόνιση της Επίδρασης (%) των εφαρμογών με φυσικά και συνθετικά ζεολιθικά υλικά στη Δυνητική Βιοδιαθεσιμότητα των 6 βαρέων μετάλλων.

Παρατηρώντας το διάγραμμα της παραπάνω Εικόνας 84 συμπεραίνουμε ότι η εφαρμογή με συνθετικό ζεολιθικό υλικό (FLS) παρουσιάζει την μεγαλύτερη θετική επίδραση στη μείωση της δυνητικής βιοδιαθεσιμότητας των Cd, Cu, Mn και Fe. Η επίδραση της δυνητικής βιοδιαθεσιμότητας των Pb και Zn είναι αρνητική, αφού οι τιμές της (βλέπε Πίνακα 6 Παραρτήματος) για τις εφαρμογές με ζεολιθικά υλικά είναι μεγαλύτερες σε σύγκριση με το σκέτο ρυπασμένο έδαφος. Αυτό ίσως οφείλεται στο ότι το εκχυλιστικό μέσο EDTA υπερεκτιμά το βιοδιαθέσιμο ποσοστό των ρυπαντών (Stouraiti et al. 2002). Ανάμεσα στις εφαρμογές με φυσικά ζεολιθικά υλικά, η εφαρμογή με φυσικό συνθετικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε μορντενιτή (MLS) παρουσιάζει θετική επίδραση στην μείωση της δυνητικής βιοδιαθεσιμότητας όλων των υπό μελέτη βαρέων μετάλλων εκτός από τον Pb. Ενώ η εφαρμογή με φυσικό συνθετικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε κλινοπτιλόλιθο παρουσιάζει αρνητική επίδραση στη μείωση της δυνητικής βιοδιαθεσιμότητας των 4 (Pb, Cd, Zn, Mn) από τα 6 υπό μελέτη βαρέα μέταλλα.

**Εικόνα 85:** Διαγραμματική απεικόνιση της Επίδρασης (%) των εφαρμογών του δεύτερου και τρίτου πειράματος στη Δυνητική Βιοδιαθεσιμότητα των 6 βαρέων μετάλλων.

Μελετώντας το διάγραμμα της Εικόνας 85 συμπεραίνουμε ότι όσον αφορά το Pb καμία εφαρμογή δεν παρουσιάζει μείωση στην δυνητική βιοδιαθεσιμότητά του. Για τον Zn η μόνη εφαρμογή που λειτουργεί λίγο θετικά είναι αυτή με διπλάσια ποσότητα ζεολιθοποιημένης τέφρας. Μεγαλύτερη θετική επίδραση στη μείωση της δυνητικής βιοδιαθεσιμότητας παρουσιάζει η εφαρμογή με ανθοκομικό έδαφος για τα στοιχεία Cd, Cu, Mn και Fe.

## 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- ✓ Τόσο η ποσότητα όσο και η ποιότητα του συνθετικού ζεολιθικού υλικού, που παράχθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, ήταν πολύ καλές. Αυτό πιθανόν οφείλεται σε δυο παρεμβάσεις που έγιναν στην μέθοδο των Koukouzas et al. 2010 και Itskos et al. 2015, και ήταν α) η συμπλήρωση με NaOH καθ' όλη τη διάρκεια της θέρμανσης-ανάδευσης, έτσι ώστε η αναλογία NaOH/τέφρας να παραμένει σταθερή και β) η αύξηση της διάρκειας θέρμανσης-ανάδευσης από 24 ώρες στις 36 ώρες.
- ✓ Το συνθετικό ζεολιθικό υλικό που παράχθηκε έχει μεγάλο ποσοστό ζεόλιθου, και γι' αυτό το λόγο παρουσιάζει υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων.
- ✓ Το μίγμα εδάφους με συνθετικό ζεολιθικό υλικό ρύθμισε το pH του εδάφους και εμφάνισε υψηλότερη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα μίγματα.
- ✓ Οι εφαρμογές με συνθετικό ζεολιθικό υλικό, συγκριτικά με εκείνες που περιείχαν τα δυο φυσικά ζεολιθικά υλικά, παρουσίασαν καλύτερα αποτελέσματα τόσο στην ανάπτυξη του φυτού *Trifolium alexandrinum* όσο και στη μείωση της περιεκτικότητας των βαρέων μετάλλων στο φυτό.
- ✓ Το συνθετικό ζεολιθικό υλικό μείωσε τη δυνητική βιοδιαθεσιμότητα των 4 (Mn, Fe, Cd, Cu) από τα 6 βαρέα μέταλλα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Μόνο ο Pb και ο Zn παρουσίασαν αυξημένες τιμές δυνητικής βιοδιαθεσιμότητας στην εφαρμογή με το συνθετικό ζεολιθικό υλικό, συγκριτικά με το σκέτο ρυπασμένο έδαφος.
- ✓ Η χρήση συνθετικού ζεολιθικού υλικού μείωσε την έκπλυση των βαρέων μετάλλων που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Άρα σε περίπτωση βροχόπτωσης το εκπλυόμενο ποσοστό βαρέων μετάλλων θα είναι μικρότερο αν χρησιμοποιηθεί συνθετικό ζεολιθικό υλικό ως βελτιωτικό.
- ✓ Μεταξύ των δύο φυσικών ζεολιθικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, το πλούσιο σε κλινοπιλόλιθο αποδείχθηκε καλύτερο στη συγκράτηση των Fe, Mn, Cu και Pb.
- ✓ Αντίθετα στην περίπτωση των Cd και Zn, το φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε μορντενίτη παρουσίασε καλύτερα αποτελέσματα.
- ✓ Το φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε μορντενίτη ρύθμισε καλύτερα το pH και την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, αλλά έδειξε μικρότερη ανάπτυξη του φυτού *Trifolium alexandrinum*, συγκριτικά με το φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε κλινοπιλόλιθο.
- ✓ Η μεγαλύτερη ανάπτυξη του φυτού *Trifolium alexandrinum* στις εφαρμογές με κλινοπιλολιθικό υλικό οφείλεται στην ικανότητα συγκράτησης του νερού (έτσι ενισχύεται η διαθεσιμότητα του νερού για το φυτό), η οποία είναι μεγαλύτερη στο ορυκτό κλινοπιλόλιθο, συγκριτικά με το ορυκτό μορντενίτη.
- ✓ Η περιεκτικότητα στους ιστούς του φυτού *Trifolium alexandrinum* σε 4 (Pb, Cu, Mn, Fe) από τα 6 βαρέα μέταλλα που μελετήθηκαν ήταν μεγαλύτερη στις

εφαρμογές με μορντενιτικό υλικό. Έτσι δικαιολογείται η μικρότερη ανάπτυξη του τριφυλλιού στις εφαρμογές αυτές.

- ✓ Η αύξηση του pH των εδαφικών μιγμάτων που περιείχαν ζεολιθικά υλικά, επιβεβαίωσε την ρυθμιστική επίδραση των ζεόλιθων στα εδάφη και υπέδειξε τη δυνατότητα της χρήσης ζεολιθικών υλικών για την ρύθμιση και την αποκατάσταση όξινα ρυπασμένων εδαφών.
- ✓ Οι τιμές των βαρέων μετάλλων (περιεκτικότητα στους ιστούς των φυτικών δειγμάτων, εκπλυόμενο ποσοστό και δυνητικά βιοδιαθέσιμο ποσοστό) στο πρώτο πείραμα (εφαρμογές εδάφους με φυσικά ζεολιθικά υλικά) που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας είναι πολύ υψηλές. Για αυτό τον λόγο πραγματοποιήθηκαν τα επόμενα δυο πειράματα στα οποία έγινε χρήση μόνο συνθετικού ζεολιθικού υλικού.
- ✓ Οι ασυνήθιστα υψηλές τιμές βαρέων μετάλλων που παρατηρούνται στα φυτικά δείγματα του *Trifolium alexandrinum*, δικαιολογούνται από την πιθανή ύπαρξη υπολειμμάτων εδάφους στα φυτικά δείγματα.
- ✓ Η ανάμιξη του ρυπασμένου εδάφους με ανθοκομικό έδαφος (απαλλαγμένο από ρυπαντές), που πραγματοποιήθηκε στο τρίτο πείραμα της παρούσας εργασίας, προκάλεσε αραίωσή του, και σε συνδυασμό με την προσθήκη συνθετικού ζεολιθικού υλικού παρατηρήθηκε αύξηση του pH.
- ✓ Στο τρίτο πείραμα η ανάπτυξη του τριφυλλιού ήταν η μέγιστη. Συγκεκριμένα, υπήρξε σχεδόν πλήρης βλάστηση όλων των σπόρων του τριφυλλιού καθώς και αρκετά μεγάλη ανάπτυξη του κάθε φυτού (μεγαλύτερο το μέγεθος κάθε φυτού).
- ✓ Η εφαρμογή με ανάμιξη ρυπασμένου και ανθοκομικού εδάφους παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα και έδειξε τη μικρότερη δυνητική βιοδιαθεσιμότητα και για τα 6 βαρέα μέταλλα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.
- ✓ Η αραίωση του ρυπασμένου εδάφους με κοινό ανθοκομικό έδαφος, προκαλεί σχεδόν μηδενική έκπλυση και για τα 6 βαρέα μέταλλα που μελετήθηκαν. Πιο συγκεκριμένα, η εφαρμογή με ανθοκομικό έδαφος βελτιώνει τις εδαφικές συνθήκες έτσι ώστε να μην εκπλένονται τα βαρέα μέταλλα.
- ✓ Η εφαρμογή με ανθοκομικό έδαφος βελτιώνει τις εδαφικές συνθήκες έτσι ώστε να περιορίζεται η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων από το φυτό.
- ✓ Στα δυο πρώτα πειράματα το pH είναι πάνω κάτω το ίδιο και στις εφαρμογές με φυσικά ζεολιθικά υλικά αλλά και στην εφαρμογή με συνθετικό ζεολιθικό υλικό, οπότε δεν μπορούμε να πούμε με σιγουριά αν τα βαρέα μέταλλα έχουν προσροφηθεί στους ζεόλιθους ή απλά μόνο κατακρημνίζονται.
- ✓ Στο τρίτο πείραμα (εφαρμογή με ανάμιξη ρυπασμένου και ανθοκομικού εδάφους) το pH είναι μεγαλύτερο και σχεδόν ουδέτερο, οπότε εδώ έχουμε συνδυασμό προσρόφησης των βαρέων μετάλλων στο συνθετικό ζεόλιθο αλλά και κατακρήμνισης αυτών λόγω ρύθμισης του pH.

- ✓ Τα ζεολιθικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν βελτίωσαν τις ιδιότητες του εδάφους.
- ✓ Το pH όλων των εφαρμογών αυξάνεται μετά την φύτευση, λόγω εξισορρόπησης του εδάφους με τα ζεολιθικά υλικά αλλά και λόγω της επίδρασης του φυτού.
- ✓ Οι τιμές της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων στην παρούσα εργασία ήταν γενικά χαμηλές συγκριτικά με άλλες μεθόδους μέτρησης που χρησιμοποιούνται στη βιβλιογραφία. Σημαντικό ρόλο παίζει η επίδραση του χρόνου εξισορρόπησης των δειγμάτων με το αντιδραστήριο. Στις περισσότερες μεθόδους που χρησιμοποιούνται στη βιβλιογραφία για τον προσδιορισμό της CEC ο χρόνος εξισορρόπησης είναι 5 μέρες, ενώ στη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας ο χρόνος εξισορρόπησης είναι 1h. Συνεπώς, όσο αυξάνεται ο χρόνος εξισορρόπησης τόσο αυξάνεται το εύρος τιμών για την CEC.
- ✓ Το ρυπασμένο έδαφος που συλλέχθηκε από την περιοχή του Λαυρίου παρουσιάζει αυξημένη περιεκτικότητα και στα 6 ιχνοστοιχεία που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Πιο συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα του εδάφους σε Pb είναι 4,2%, σε Zn είναι 3%, ενώ σε Fe είναι 21,6%
- ✓ Οι υψηλές τιμές Pb στα εδαφικά μίγματα, δικαιολογούνται από την υψηλή περιεκτικότητα του ρυπασμένου εδάφους σε Pb. Ένα πολύ μικρό ποσοστό συμμετοχής οφείλεται στην ύπαρξη οξειδίου του Pb στην ιπτάμενη τέφρα, σύμφωνα με την μελέτη των δειγμάτων της ιπτάμενης τέφρας στο SEM.
- ✓ Το φυτό *Trifolium alexandrinum* συγκριτικά με το φυτό *Glaucium flavum* απορροφά πολύ μεγαλύτερες ποσότητες βαρέων μετάλλων που δεν το κάνουν τόσο ανθεκτικό. Ενώ το φυτό *Glaucium flavum* αναπτύσσει ένα μηχανισμό που αναστέλλει την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων και έτσι αναπτύσσεται κανονικά χωρίς προβλήματα σε ρυπασμένες περιοχές.
- ✓ Από όλες τις εφαρμογές καλύτερη αποδεικνύεται αυτή με το ανθοκομικό έδαφος σε συνδυασμό με το ρυπασμένο έδαφος. Κι αυτό γιατί παρουσιάζει τις μικρότερες τιμές δυνητικής βιοδιαθεσιμότητας και εκπλυόμενου ποσοστού και για τα 6 βαρέα μέταλλα που μελετήθηκαν. Επίσης, παρουσιάζει υψηλότερες τιμές pH και CEC.

## 7. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Με βάση τα ενδιαφέροντα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής, προτείνεται η περαιτέρω διερεύνηση:

- της χρήσης μόνο συνθετικού ζεόλιθου, σε διάφορες αναλογίες
- της αραίωσης του ρυπασμένου εδάφους με ανθοκομικό έδαφος σε διάφορες αναλογίες
- της επιλογής διαφορετικών φυτών και γιατί όχι ξεχωριστή ανάλυση των διαφορετικών μερών του φυτού (άνθη, βλαστοί, ρίζα)
- με καθορισμό/ρύθμιση εξαρχής του pH
- της χρήσης ενώσεων ή στοιχείων που θα εμποδίσουν την υψηλή συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων (π.χ. χρήση Cl που ακινητοποιεί το Pb).

Επίσης συνέχεια της παρούσας διατριβής θα μπορούσε να αποτελέσει η επέκταση της μεθοδολογίας που εφαρμόστηκε σε pilot plan scale σε φυσικές συνθήκες. Για παράδειγμα τα πειράματα καλλιέργειας θα μπορούσαν να γίνουν σε ένα θερμοκήπιο ή σε υπαίθρια καλλιέργεια, με φύτευση των φυτών απευθείας στο έδαφος χωρίς την χρήση γλαστρών.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ackley M.W., Rege S.U. and Saxena H., 2003, Application of natural zeolites in the purification and separation of gases, *Microporous Mesoporous Mater.* 61, 25.
- Adriano D.C., 1986, *Trace Elements in the Terrestrial Environment*. Springer-Verlag, New York.
- Adriano D.C., 2001, *Trace elements in terrestrial environments – Biochemistry, Bioavailability and risks of metals*. Springer – Verlag, New York, 867.
- Adriano D.C., Wenzel W.W., Vangronsveld J. and Bolan N.S., 2004, Role of assisted natural remediation in environmental cleanup, *Geoderma*, 122, 121–142.
- Alexopoulos D., Itskos G., Vasilatos Ch., Koukouzas N. and Stamatakis M.G., 2013, Mine wastewater treatment by highly calcareous and siliceous fly ash: a comparative study. *World of Coal Ash Conference*, Lexington, Kentucky, April 2013.
- Αλεξόπουλος Δ., 2013, Διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης ιπτάμενης τέφρας από ελληνικούς λιγνιτικούς σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής, για την αντιμετώπιση της όξινης απορροής μεταλλείων θειούχων μεταλλευμάτων, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Ε.Κ.Π.Α., σελ. 11,12, 14-17, 33, 52.
- Alietti A., 1972, Polymorphism and crystal-chemistry of heulandites and clinoptilolites, *Am. Mineral.* 57, 1448.
- Alloway B. J., 1997, *Heavy Metals in Soils*.
- Analogides D., 1968, Soil Phosphorus "Effectiveness Indexes" and their quantitative relationship to plant yield response. Ph. D. Dissertation, Univ. of California, Davis Pages 115, Univ. Microfilm Inc., Ann Arbor Michigan, Order No 69, 16, 335.
- Αναλογίδης Δ.Α., 2007, Τα Μικροθρεπτικά Στοιχεία στο Αγροτικό Οικοσύστημα . Αθήνα, Εκδόσεις ΑγροΤύπος, σελ. 15-18, 23-26, 35-42, 73,75-76, 86-87, 90, 95, 183-184.
- Αναστασιάδου Κ., 2011, Μελέτη Προσρόφησης Ιόντων Μολύβδου και Νικελίου από μη Απομελανωμένη Μηχανική Χαρτομάζα, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., σελ. 11-17.
- Angelone M. and Bini C., 1992, Trace elements concentration in soils and plants of Western Europe. In Adriano D.C. *Biochemistry of trace metals*. Lewis Publication, Boca Raton, 19-60.
- Arvanitidis N., 1998, Northern Greece's industrial minerals: production and environmental technology developments, *J. Geochem. Explor.*, 62, 217–227.



- Αρβανίτης Λ., 2006, Γεωχημική μελέτη σε επιφανειακά ιζήματα του επιβατικού τμήματος του Λιμένα Πειραιώς, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Γεωλογίας Πανεπιστημίου Πατρών, σελ. 5-11, 24-25.
- Argyraki A., Plakaki A. and Godelitsas A., 2007, Characterization of garden soil pollution in the mining village of Stratoni, N. Greece. Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol XXXX, 2007, Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Congress, 1331-1342.
- Armbruster T., 1993, Dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite: single-crystal X-ray study of Na-poor, Ca-, K-, Mg-rich clinoptilolite at 100K, American Mineralogist, 78, 260–264.
- Armbruster T. and Gunter M.E., 2001, Crystal structures of natural zeolites. In D. L. Bish and D. W. Ming, Eds., Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 45.
- Ασημακόπουλος Ι., Οιχαλιώτης Κ. και Μπόβης Κ., 2009, Γονιμότητα του εδάφους, σελ. 99-100.
- Auerbach S.M., Carrado K.A. and Dutta P.K., 2003, Handbook of zeolite science and technology, New York: Marcel Dekker Inc., 585.
- Bajpai P.K., 1986, Zeolites 6, 2.
- Baker A.J.M., 1981, Accumulators and excluders - strategies in the response of plants to heavy metals, Journal of Plant Nutrition, 3, 643-654.
- Baker A.J.M., McGrath S.P., Reeves R.D. and Smith J.A.C., 2000, Metal hyperaccumulator plants: a review of the ecology and physiology of a biological resource for phytoremediation of metal-polluted soils, In: Terry N., Bañuelos G. (Eds.), Phytoremediation of Contaminated Soil and Water, Lewis Publishers CRC, Boca Raton, pp. 85-107.
- Baker A.J.M., McGrath S.P., Sidoli C.M.D. and Reeves R.D., 1994, The possibility of in situ heavy-metal decontamination of polluted soils using crops of metal accumulating plants, Resources Conservation Recycling, 11, 41–49.
- Basaldella E.I., Vazquez P.G., Iucolano F. and Caputo D., 2007, Chromium removal from water using LTA zeolites: effect of pH, J. Colloid Interface Sci., 313, 574–578.
- Basu M., Pande M., Bhadoria P.B.S. and Mahapatra S.C. 2009. Potential fly-ash utilization in agriculture: A global review. Progress in Natural Science, 19: 1173-1186.
- Bech J., Duran P., Roca N., Poma W., Sánchez I., Barceló J., Boluda R., Roca-Pérez L. and Poschenrieder C., 2012, Shoot accumulation of several trace elements in native plant species from contaminated soils in the Peruvian Andes, Journal of Geochemical Exploration 113, 106–111.

- Benning L.G., Wilkin R.T. and Barnes H.L., 2000, Solubility and stability of zeolites in aqueous solution: II. Calcic clinoptilolite and mordenite, *American Mineralogist*, 85, 495-508.
- Bigam M.J., 1996, *Methods of Soil Analysis*, Part 1, 2 and 3, SSSA Book series 5, Madison Wisconsin, USA.
- Blissett R.S. and Rowson N.A., 2012, A review of the multi-component utilization of coal fly ash, *Fuel*, 97, 1-23.
- Boles J.R., 1972, Composition, optical properties, cell dimensions and thermal Stability of some heulandites group zeolites, *Am. Mineral.* 57, 1463.
- Brady N.C. and R.R. Weil, 1996, *The Nature and Properties of Soil* 11th edition, (ed.) P.H.I., printed in the U.S.A.
- Brake S.S., Jensen R.R. and Mattox J.M., 2004, Effects of coal fly ash amended soils on trace element uptake in plants, *Environmental Geology*, 45, 680-689.
- Brandy N.C., 1990, *The nature and the properties of Soils*, Editor Macmillan Publishing Company, New York.
- Breck D.W. 1974. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. John Wiley and Sons Press, New York.
- Brooks R.R., Lee J., Reeves R.D. and Jaffre T., 1977, Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants, *Journal of Geochemical Exploration* 7, 49-57.
- Brzychczyk B., 2008, Modelling of the thermal process to treat waste from natural zeolite sorbents, PhD dissertation, University of Mining and Metallurgy in Krakow.
- Campbell P G C., Lewis A G, Chapman P M, Crowder A A., Flether W K., Imber B., Luoma S N., Stokes P M. and Winfrey M., 1988, *Biologically Available Metals in Sediments*. National Research Council of Canada, Publ., No NRCC 27694, Ottawa.
- Cardoso A.M., Paprocki A., Ferret L.S., Azevedo C.M.N. and Pires M., 2015, Synthesis of zeolite Na-P1 under mild conditions using Brazilian coal fly ash and its application in wastewater treatment, *Fuel*, 139, 59-67.
- Carey J.W. and Bish D.L., 1996, Equilibrium in the clinoptilolite-H<sub>2</sub>O system, *American Mineralogist*, 81, 952-962.
- Carey J.W. and Bish D.L., 1997, Calorimetric measurement of the enthalpy of hydration of clinoptilolite, *Clay and Clay Minerals*, 45, 826-833.
- Castaldi P., Santona L. and Melis P., 2005, Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth, *Chemosphere*, 60, 365-371.
- Ceynowa J., 2005, Catalytic membrane zeolite. *Membranes theory and practice*.

- Chapman H.D., 1965, Cation-exchange Capacity, In: C.A. Black (ed.), Method of Soil Analysis, Part 2: Chemical and Microbiological Properties, Am. Soc. Agronom., Madison, Wisconsin, 891-900.
- Chen Z.S., Lee G.J. and Liu J.C., 2000, The effects of chemical remediation treatments on the extractability and speciation of cadmium and lead in contaminated soils, Chemosphere, 41, 235-242.
- Chiara M.R., Petti C., Franco E., Lonis R., Luxoro S. and Gnazzo L., 1999, Occurrence of Clinoptilolite and Mordenite in Tertiary Calc-Alkaline pyroclastites from Sardinia (Italy), Clays and Clay Minerals, Vol 47, No 3, 319-328.
- Choi S.-K., Lee S., Song Y.-K. and Moon H.-S., 2002, Leaching characteristics of selected Korean fly ashes and its implications for the groundwater composition near the ash disposal mound, Fuel, 82, 1083-1090.
- Chronopoulos J. and Chronopoulou-Sereli C., 1991, Effects of the mining-metallurgical activity on the natural vegetation of Lavreotiki. In: Abstracts of 1st Scientific Conference on Geosciences and the Environment. University of Patras, Dept. of Geology, Patras: 147.
- Ciocinta R.C., Cimpeanu S.M., Bukur R.D., Harja M., Barbuta M. and Gurita A.A. 2012. "Potential applications in agriculture of new materials synthesized from ash". Land Reclamation, Earth Observation & Surveying, Environmental Engineering. Vol I, 2285-6064.
- Ciocinta R.C., Harja M., Bucur D., Rusu L., Barbuta M. and Munteanu C., 2012, Improving soil quality by adding modified ash. Environmental Engineering and Management Journal, Vol II, No 2, 297-305.
- Conner J.R., 1990, Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes. Van Nostrand Reinhold, New York, 692.
- Coombs D.S., Alberti A., Armbruster TH., Artioli G., Colella C., Galli E., Grice J.D., Liebau F., Minato H., Nickel E.H., Essaglia E., Peacor D.R., Quartieri S., Rinaldi M., Ross R., Sheppard R.A., Tillmanns E. and Verzzalini G., 1997, Recommended nomenclature for zeolite minerals: reports of the subcommittee on zeolites of the international mineralogical association, commission on new minerals and mineral names, Can. Mineral. 35, 1571.
- Γασπαράτος Δ., Καβασίλης Στ. και Γιαννακοπούλου Φ., 2011, Ασκήσεις Γενικής Εδαφολογίας, σελ. 14-18, 23-28.
- Γιάσογλου Ν., 1995, Μαθήματα Εφαρμοσμένης Εδαφολογίας, σελ. 130.
- Γρυπιώτη Α., 2009, Διερεύνηση αιωρούμενων σωματιδίων PM στην οικιστική περιοχή Λαυρίου, Μεταπτυχιακή Εργασία Ειδίκευσης, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αθηνών.

- Deer W.A., Howie R.A. and Zussman J., 1985, An introduction to the rock forming minerals, Longman Group Limited, Essex.
- Demir I., Hughes R.E. and DeMaris P.J., 2001, Formation and use of coal combustion residues from three types power plants burning Illinois coals, Fuel, 80, 1659-1673.
- Δαλιάνης Κ., 1983, Μηδική και Τριφύλλια, σελ. 381-386 & 416-422.
- Δημητριάδης Α., Βέργου Α. και Βλαχογιάννης, Ν., 2000, Η ρύπανση της Λαυρεωτικής χερσονήσου και του αστικού περιβάλλοντος του Λαυρίου από τα μεταλλευτικά-μεταλλουργικά απορρίμματα και οι επιπτώσεις στην υγεία του τοπικού πληθυσμού. «Πρακτικά της Θ' Επιστημονικής Συνάντησης Νοτιοανατολικής Αττικής, Λαύριον. Εταιρεία Μελετών Λαυρεωτικής, Καλύβια Θορικού Αττικής.
- Endres J.C.T., Ferret L.S., Fernandes I.D. and Hofmeister L.C., 2001, The removal of Fe, Zn, Cu, and Pb from wastewater using chabazite zeolites produced from southern Brazilian coal ashes, In: International ash utilization symposium, Proceedings of the international ash utilization symposium 2001.
- Filippidis A., Godelitsas A., Charistos D., Misaelides P. and Kassoli-Fournaraki A., 1996, The chemical behavior of natural zeolites in aqueous environments; interaction between low-silica zeolites and 1M NaCl solutions of different pH-values, Applied Clay Science 11, 199-209.
- Filippidis A. and Kantiranis N., 2005. Industrial, agricultural and environmental uses of the natural zeolites of Thrace, Bull. Geol. Soc. Greece, 37, 90-101.
- Filippidis A., Kantiranis N., Stamatakis M., Drakoulis A. and Tzamos, E., 2007, The cation exchange capacity of the Greek zeolitic rocks. Bulletin of the Geological Society of Greece 40, 2, 723-735.
- Filippidis A. and Kassoli-Fournaraki A., 2000, Environmental uses of natural zeolites from Evros district, Thrace, Greece. In: Anagnostopoulos A. (Ed.), Proc. 5<sup>th</sup> Int. Conf. on Environ. Pollution. 149-155, Thessaloniki, G. Korakidis Press, 1026pp.
- Filippidis A., 2010. Environmental, industrial and agricultural applications of Hellenic Natural Zeolite. Hellenic Journal of Geosciences, 45, 91-100.
- Foth H.D., 1990, Fundamentals of Soil Science, 8E, Editor John Wiley & Sons, New York.
- Förstner U., Wittmann G T W., 1983, Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag, Berlin.
- Garrels J.W. and Christ C.L., 1965, Solutions, minerals and equilibria. Harper Row, New York.
- Ghosh M. and Singh S.P., 2005, A review on phytoremediation of five heavy metals and utilization of its byproducts, Appl. Ecol. Environ. Res., 3, 1-18.

- Giannatou S., Vasilatos Ch., Mitsis I. and Koukouzas N., 2015, Use of natural and synthetic zeolitic materials as soil amendments in abandoned mine sites, In: Stamatakis M.G., *eds.*, Coastal Landscapes, Mining Activities and Preservation of Cultural Heritage: *Cambridge Scholars Publishing*.
- Giannatou S., Vasilatos Ch., Mitsis I., Koukouzas N., Itskos G. and Stamatakis G.M., 2016, Reduction of toxic element mobility in mining soil by zeolitic amendments, *Bulletin of the Geological Society of Greece*, vol. L, Proceedings of the 14<sup>th</sup> Intern. Conference, Thessaloniki, May 2016.
- Godovikov A., 1985, *Mineralogy: Moscow, Mir*, 582.
- Gottardi G. and Galli E., 1985, *Natural zeolites (Minerals and Rocks)*, Berlin, Springer, 409.
- Griffeth I.I., 1919, *Journal of Agricultural Science* 9, 366-395.
- Gualtieri A.F., Marchi E. and Passaglia, E., 1999, Zeolite content and cation exchange capacity of zeolite-rich rocks, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 125, 707-713.
- Gworek B. and Sucharda-Kozera B., 1999, Zeolites - origin, structure and basic physical characteristics, *Environment and Natural Resources*, 17, 157-169.
- Ha N.T.H., Sakakibara M., Sano S. and Nhuan M.T., 2011, Uptake of metals and metalloids by plants growing in a lead-zinc mine area, Northern Vietnam, *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1384-1391.
- Haidouti C., Chronopoulou A. and Chronopoulos J., 1993, Effects of fluoride emissions from industry on the fluoride concentration of soils and vegetation. *Biochemical Systematics and Ecology* 21, 195-208.
- Haimidi F., Dutartre R., diRenzo F., Bengueddach A. and Fajula F., 1999, in *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference*, 3, 1803.
- Hansen L.D and Fisher G.L., 1980, Elemental distribution in coal fly ash particles, *Environmental Science and Technology*, 9, 1111-1117.
- Harja M., Bucur D., Cimpeanu S.M., Ciocinta R.C. and Gurita A.A., 2012, Conversion of ash on zeolites for soil application, *Journal of Food, Agriculture & Environment* 10 (2): 1056-1059.
- Harris D.C., 1996, *Quantitative Chemical Analysis*, Freeman and Co., 4th ed., 315-326.
- He Q.B. and Singh B.R., 1994, Crop uptake of cadmium from phosphorus fertilizers: I. Yield and cadmium content. *Water, Air and Soil Pollution* 74, 251-265.
- Hernandez-Huesca R., Diaz L. and Aguilar-Armenta G., 1999, Adsorption equilibrium and kinetics of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> in natural zeolite, *Sep. Purif. Technol.* 15, 163.

- Higgins M.D. and Higgins R., 1996, A Geological companion to Greece and the Aegean. Cornell University Press/Duckworth Publishers, Ithaca, NY/London.
- Hincapie B.O., Garces L.J., Zhang Q., Sacco A. and Suib S.L., 2004, Synthesis of mordenite nanocrystals, *Microporous and Mesoporous Materials* 67, 19–26.
- Hubicki Z., Rudaś M. and Jakowicz A., 2000, *Chemical and Environmental Engineering* 9, No. 5-6, 603.
- Hui K.S., Chao C.Y.H. and Kot S.C., 2005, Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 127, 89-101.
- Iijima A. and Utada M., 1966, Zeolites in sedimentary rocks with reference to the depositional environments and zonal distribution, *Sedimentology*, 7, 327-357.
- Inglezakis V.J, Loizidou M.D. and Grigoropoulou H.P., 2004, Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility, *Journal of Colloid and Interface Science*, 275, 570-576.
- International Copper Study Group (ICSG), 2007, *The World Copper factbook*.
- Iordanidis A., Buckman J., Triantafyllou A.G. and Asvesta A., 2008, Fly ash-airborne particles from Ptolemais-Kozani area, northern Greece, as determined by ESEM-EDY, *International Journal of Coal Geology*, 73, 63-73.
- Ippolito J.A., Tarkalson D., Lehrsch G., 2011, Zeolite Soil Application Method Affects Inorganic Nitrogen, Moisture, and Corn Growth, *Soil Science*, 176, 136-142.
- Iskander A.L, Khald E.M. and Sheta A.S. 2011. Zinc and manganese sorption behavior by natural zeolite and bentonite. *Annals of Agricultural Science*, 56: 43-48.
- Itskos S.G., 1994, The influence of the use of CaO as a mean of desulphurization on the behavior of lignite fly ash in the combustion chamber, PhD thesis, National Technical University of Athens.
- Ίτσκος Σ.Γ., 2000, *Ιπτάμενη τέφρα-Οι δύο όψεις-Βιομηχανικό απόβλητο ή παραπροϊόν, Πτολεμαΐδα*.
- Itskos G.S., Itskos S. and Koukoulzas N., 2009, The effect of the particle size differentiation of lignite fly ash on cement industry applications, in *World of Coal Ash Conference (WOCA) Proceedings*.
- Itskos G., Itskos S. and Koukoulzas N., 2010, Size fraction characterization of highly-calcareous fly ash, *Fuel Process. Technol.*, doi:10.1016/j.fuproc.2010.06.002.
- Itskos G., Koukoulzas N., Vasilatos Ch., Megremi I. and Moutsatsou A., 2010, Comparative uptake study of toxic elements from aqueous media by the

- different particle-size-fractions of fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 183, 787-792.
- Itskos G., Koutsianos A., Koukouzas N. and Vasilatos Ch., 2015, Zeolite development from fly ash and utilization in lignite mine-water treatment, *Journal of Mineral Processing*, 139, 43–50, doi:10.1016/j.minpro.2015.04.011.
  - Iyer R.S. and Scott J.A., 2001, Power station fly ash – a review of value-added utilization outside of the construction industry, *Resources, Conservation and Recycling*, 31, 217-228.
  - Izquierdo M., Koukouzas N., Toulidou S., Panopoulos D.K., Querol X. and Itskos G., 2011, Geochemical controls on leaching of lignite-fired combustion by-products from Greece, *Applied Geochemistry*, 26 (9-10), 1599-1606.
  - Jahanian S. and Rostami H., 2001, Alkali ash material, a novel material for infrastructure enhancement, *Engineering Structures*, 23, 736-742.
  - Jala S. and Goyal D., 2006, Fly ash as a soil ameliorant for improving crop production-a review, *Bioresource Technology*, 97 (9), 1136-1147.
  - Janos P., Buchtova H. and Ryznarova M., 2003, Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash, *Water Res.*, 37, 4938–4944.
  - Juan R., Hernandez S., Andres J.S. and Ruiz C., 2007, Synthesis of granular zeolitic materials with high cation exchange capacity from agglomerated coal fly ash, *Fuel*, 86, 1811–21.
  - Kabata -Pendias A., Dudka S., Chlopecka A. and Gawinowska T., 1992, Background levels and environmental influences on trace metals in soil of the temperate humid zone of Europe. In: Adriano D.C., *Biochemistry of trace metals*. Lewis Publications, Boca Raton, 19-60.
  - Kabata-Pendias A. and Mukherjee A.B., 2007, *Trace elements from soil to human*. Springer, Berlin, 550.
  - Kabata-Pendias A. and Pendias H., 1984, *Trace Elements in Soils and Plants*, Lewis Publ. Inc, Boca Raton, FL.
  - Kabata-Pendias A. and Pendias H., 1999, *Biochemistry of trace elements*, 2nd edition, Wyd Nauk PWN, Warszawa (in Polish).
  - Kabata-Pendias A. and Pendias H., 2001, *Trace elements in soils and plants*, 3<sup>rd</sup> edition. CRC Press, Boca Raton, FL.
  - Kabata-Pendias A. and Sadurski W., 2004, *Trace elements and compounds in soil*. In: Merian E, Anke M., Ihnat M., Stoeppler M. *Elements and their compounds in the environment*, Wiley- VCH, Weinheim, second edition, 79-99.

- Kafourou A., Touloumi G., Makropoulos V., Loutradi A., Panagiotou A. and Hatzakis A., 1997, Effects of lead on the somatic growth of children. *Arch. Environ. Health* 52, 377–383.
- Kalra N., Harit R.C., Sharma S.K., 2000, Effect of fly ash incorporation on soil properties of texturally variant soils, *Bioresource Technology*, 75, 91-93.
- Καλλιάνου X., 2007, Περιβαλλοντική Εδαφολογία, σελ. 13-21.
- Καλλιάνου X., 2008, Αναλύσεις Φυτών και Εδαφών – Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων.
  - Καλλιάνου X., 2009, Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις της Χρήσης Στερεών Αστικών Αποβλήτων στα Εδάφη, σελ. 11-12, 34, 38.
  - Kantiranis N., Filippidis A. and Georgakopoulos A., 2004, Investigation of the uptake ability of fly ashes produced after lignite combustion, *Journal of Environmental Management*, 36, 320-326.
  - Kantiranis N., Stamatakis M., Filippidis A. and Squires C., 2004, The uptake ability of the clinoptilolitic tuffs of Samos Island, Greece. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 36, Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Congress, Thessaloniki, April 2004.
- Καραγιαννίδης Π., 1986, Τα χημικά στοιχεία και οι ενώσεις τους. Γιαχούδη -Γιαπούλη, Θεσσαλονίκη, σελ.225.
- Karagozoglu B., Tasdemir M., Demirbas E. and Kobya M., 2007, The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies, *J Hazard Mater.*, 147, 297–306.
- Kassoli-Fournaraki A., Stamatakis M., Hall A., Filippidis A., Michailidis K., Tsirampides A. and Koutles Th., 2000, The Ca-rich clinoptilolite deposit of Pentelofos, Thrace, Greece. In: *Natural Zeolites for the 3<sup>rd</sup> Millennium*, Colella C. & Mumpton F.A.(Eds.), De Frede Editore, Napoli, Italy, 193-202.
- Κατερινόπουλος Α. και Σταματάκης Μ., 2005, Εφαρμοσμένη Πετρολογία – Βιομηχανικά Ορυκτά, σελ. 183-191.
- Katsimicha D., Pentari D., Pantelaki O. and Komnitsas K., 2013, Effect of Wet Milling on the Adsorption Capacity of a Greek Natural Zeolite used for the Removal of Heavy Metals from Solutions, *Bulletin of the Geological Society of Greece*, vol. XLVII, Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Congress, Chania, Sept. 2013.
- Kikuchi R., 2006, Alternative by-products of coal combustion and simultaneous SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>/NO, treatment of coal-fired flue gas: approach to environmentally friendly use of low-rank coal, In: Sajwan K.S., Twardowska



I., Punshon T., Alva A.K., editors, Coal Combustion Byproducts and Environmental Issues, Springer Science and Business Media, Inc., 21-32.

- Kim A.G., 2006, The effect of alkalinity of Class F PC fly ash on metal release, *Fuel*, 85 (10-11), 1403-1410.
  - Kirk-Othmer, 1991, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol 1, 493-498.
  - Kitsopoulos P. K. and Dunham C. A., 1998, Compositional variations of mordenite from Polyegos island, Greece: Na-Ca and K-rich mordenite, *Eur. J. Mineral.*, 10: 569-577.
  - Kocakuşak S., Savaşci Ö.T. and Ayok T., 2001, Natural Zeolite and Applications, TÜBİTAK Research Center, Single Materials and Chemistry, Res. Inst., Report No 362, Project No 5015202, P.K.21, in Gebze.
  - Κόλλια Σ., 2009, Διερεύνηση της Απομάκρυνσης Βαρέων Μετάλλων από Υγρά Απόβλητα με εφαρμογή Κατακρήμνισης, Προσρόφησης και Διήθησης, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., σελ. 38-44, 45-62.
  - Konofagos K., 1980, The ancient Lavrion and the Greek technique for silver production, Athens, Publishing of Greece S.A.
  - Kontopoulos A., Komnitsas K., Xenidis K. and Papassiopi N., 1995, Environmental characterisation of the sulphidic tailings in Lavrion, *Minerals Engineering*, 8,10, 1209-1219
- DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0892-6875\(95\)00085-5](http://dx.doi.org/10.1016/0892-6875(95)00085-5).
- Korkuna O., Leboda R., Skubiszewska-Ziemia J., Vrublevska T., Gunko V.M. and Ryczkowski J., 2006, Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite, *Microporous Mesoporous Mater.* 87, 243.
  - Κοσμάς Κ., 2005, Γενική Εδαφολογία 1, σελ. 2-7, 38, 45-47, 52-53.
  - Kostakis G., 2009, Characterization of the fly ashes from the lignite burning power plants of northern Greece based on their quantitative mineralogical composition, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 972-977.
  - Koukouzas N., 2007, Mineralogy and geochemistry of diatomite associated with lignite seams in the Komnina Lignite Basin, Ptolemais, Northern Greece, *International Journal of Coal Geology*, 71, 2-3, 276-286.
  - Koukouzas N., Hamalainen J., Papanikolaou D., Tourunen A. and Jantti T., 2007, Mineralogical and elemental composition of fly ash from pilot scale fluidized bed combustion of lignite, bituminous coal, wood chips and their blends, *Fuel*, 86, 14, 2186-2193.

- Koukouzas N., Vasilatos Ch., Itskos G. and Moutsatsou A., 2009, Characterization of CFB-Coal Fly Ash Zeolitic Materials and Their Potential Use In Wastewater Treatment, World of Coal Ash (WOCA) Conference, May 4-7, Lexington, KY, USA.
- Koukouzas N., Vasilatos Ch., Itskos G., Mitsis I. and Moutsatsou A., 2010, Removal of heavy metals from wastewater using CFB-coal fly ash zeolitic materials, *Journal of Hazardous Materials*, 173, 581-588.
- Koukouzas N., Zeng R., Perdikatsis V., Xu W. and Kakaraw K.E., 2006, Mineralogy and geochemistry of Greek and Chinese coal fly ash, *Fuel*, 85, 2301-2309.
- Kumpiene J., Lagerkvist A. and Maurice C., 2008, Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments—a review, *Waste Manage.*, 28: 215–225.
- Kumpiene J., 2010, Trace elements immobilization in soil using amendments. W: Hooda (red). *Trace elements in soil*, 353-379, John Wiley and Sons.
- Kutchko G.B. and Kim A.G., 2006, Fly ash characterization by SEM-EDS *Fuel*, 85 (17-18), 2537-2544.
- Leita L., De Nobili M., Mondini C., Muhlbachova G., Marchiol L., Bragato C. and Contin M., 1999, Influence of inorganic and organic fertilization on soil microbial biomass, metabolic quotient and heavy metal bioavailability. *Biol. Fertil. Soils* 28, 371-376.
- Liati A., Skarpelis N. and Pe-Piper G., 2009, Late Miocene magmatic activity in the Attic-Cycladic Belt of the Aegean (Lavrion, SE Attica, Greece): implications for the geodynamic evolution and timing of ore deposition. *Geol. Mag.* 146 (5), 732-742.
- Liati A., Skarpelis N. and Fanning C.M., 2012, Late Permian–Early Triassic igneous activity in the Attic Cycladic Belt (Attica): New geochronological data and geodynamic implications. *Tectonophysics*, doi:10.1016/j.tecto.2012.05.009.
- Lilis R., 1981, Fibrous zeolites and edemic mesothelioma in Cappadocia, Turkey, *Journal of Occupational Medicine*, 23, 548–550.
- Llorens J.F., Fernández-Turiel J.L. and Querol X., 2001, The fate of trace elements in a large coal-fired power plant, *Environmental Geology*, 40, 409-416.
- Lopareva-Pohu A., Verdin A., Garcon G., Sahraoui A.L., Pourrut B., Debiante D., Waterlot C., Laruelle F., Bidar G, Douay F. and Shirali P., 2011, Influence of fly ash aided phytostabilisation of Pb, Cd and Zn highly contaminated soils

on *Lolium perenne* and *Trifolium repens* metal transfer and physiological stress, *Environmental Pollution*, 159, 1721-1729.

- Makropoulos V., Stilianakis N., Eikmann T., Einbrodt H.J., Hatzakis A. and Nikolau-Panagiotou, A., 1992, Cross-sectional epidemiological study of the effect of various pollutants on the health of children in Greece. *Fresenius Environ. Bull.* 1, 117–122.
- Mansouri N., Rikhtegar N., Panahi H.A., Atabi F. and Shahraki B.K, 2013, Porosity, Characterization and Structural Properties of natural zeolite – clinoptilolite – as a sorbent, *Environmental Protection Engineering*, 39, 139-152.
- Marinos G.P. and Petrascheck W.E., 1956, Laurium. Geological and Geophysical Research 4/1, Institute for Geology and Subsurface Research, 1-247.
- Martinez-Sanchez M.J., Garcia-Lorenzo M.L., Perez-Sirvent C. and Bech J., 2012, Trace element accumulation in plants from an aridic area affected by mining activities, *Journal of Geochemical Exploration*, 123, 8-12.
- Martinez-Sanchez M.J., Martinez-Lopez M.L., Garcia-Lorenzo L.B., Martinez-Martinez C. and Perez-Sirvent C., 2011, Evaluation of arsenic in soils and plant uptake using various chemical extraction methods in soils affected by old mining activities, *Geoderma*, 160, 535-541.
- Mason C F., 1991, *Biology of freshwater pollution*. 2<sup>nd</sup> ed., J Wiley & Sons, New York.
- McBride M., 1994, *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, 406.
- McBride M.B., Sauve S. and Hendershot W., 1997b, Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *Eur. J. Soil Sci.* 48, 337-346.
- McGrath S.P. and Zhao F.J., 2003, Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils, *Current Opinion in Biotechnology*, 14, 1-6.
- McLean F., 1982, Soil pH and Lime requirement. In A.L. Page (ed.), *Methods of soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. Agronomy, 9. ASA and SSSA, Madison, WI, 199-223.
- Μεγαδούκα Δ., 2011, Προσδιορισμός και Στατιστική Επεξεργασία Βιοδιαθέσιμων Βαρέων Μετάλλων σε Επιβαρυνόμενα Εδάφη της Περιοχής Βάρης – Κορωπίου. Σύγκριση των Αποτελεσμάτων με Αντίστοιχα Άλλης Περιοχής της Αττικής, Διπλωματική Εργασία, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, σελ. 17-34, 38-55, 68-74, 80, 82-87.

- Meier W. M., 1961, The crystal structure of mordenite, *Zeitschrift für Kristallographie*, 115, 439–450.
- Meier W. M., Meier R. and Gramlich V., 1978, Mordenite: Interpretation of a superposed structure, *Zeitschrift für Kristallographie*, 147–329.
- Mercer B.W. and Ames Jr.L.L., 1978, Zeolite Ion Exchange in Radioactive and Municipal Wastewater treatment. In: *Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Uses*, Sand L.B. & Mumpton F.A. (Eds.), Oxford, Pergamon Press, 451-459.
- Milosevic T., Milosevic N., 2009, The effect of zeolite, organic and inorganic fertilizers on soil chemical properties, growth and biomass yield of apple trees, *Pant Soil Environment*, 55, 528–535.
- Mitra B.N., Karmakar S., Swain D.K. and Ghosh B.C., 2005, Fly ash-a potential source of soil amendment and a component of integrated plant nutrient supply system, *Fuel*, 84, 1447-1451.
- Moirou A., Xenidis A. and Paspaliaris I., 2001, Stabilization Pb, Zn, and Cd-Contaminated Soil By Means of Natural Zeolite, *Soil and Sediment Contamination*, 10:3, 251-267.
- Mondale K.D., Carland R.M. and Aplan F.F., 1995, The comparative ion exchange capacities of natural sedimentary and synthetic zeolites, *Mineral Engineering*, 8, 535-548.
- Moreno N., Querol X., Ayora C., Pereira C.F. and Jassen-Jurkovicova M., 2001, Utilization of zeolites synthesized from coal fly ash for the purification of acid mine waters, *Environ Sci Technol*, 35, 3526–34.
- Moreno N., Querol X., Andres J.M., Stanton K., Towler M., Nugteren H., Janssen-Jurkovicova M. and Jones R., 2005, Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes, *Fuel*, 84, 1351-1363.
- Mouhtaridis Th., Charistos D., Kantiranis N., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A. and Tsirambidis A., 2003, GIS-type zeolite synthesis from Greek lignite sulphocalcic fly ashes promoted by NaOH solutions, *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 57-67.
- Μούσουλος Λ., 1976, *Μεταλλουργίαι Μολύβδου - Ψευδαργύρου - Καδμίου*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, σελ.125.
- Moutsatsou A. and Protonotarios V., 2006, Remediation of polluted soils by utilizing hydrothermally treated calcareous fly ashes, *China Particuology*, 4, 2, 65-69.

- Mumpton F.A., 1988, Development and uses for natural zeolites: a critical commentary. In: Kallo D. & Sherry H.S. (Eds.), Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Budapest Akademiai Kiado, 333-365.
- Nalbantoglou Z., 2004, Effectiveness of class C fly ash as an Expansive Soil Stabilizer, Construction and Building Materials, 18, 6, 377-381.
- Nascimento M., Soares P.S.M. and Souza V.P., 2009, Adsorption of heavy metal cations using coal fly ash modified by hydrothermal method, Fuel, 88, 1714-9.
- Ogihara S. and Iijima A., 1990, Exceptionally K-rich clinoptilolite-heulandite group zeolites from three offshore boreholes off northern Japan, European Journal of Mineralogy, 2, 819-826.
- Oprea C., Popescu V. and Birghila S., 2008, New studies about modified modernites, Rom. Journ. Phys. Bucharest, Vol. 53, No. 1-2, 231-239.
- Ostroumov M. and Corona-Chavez P., 2003, Mineralogical study of mordenite from the Sierra Madre del Sur, southwestern Mexico, Mexican Journal of Geological Sciences, Vol 20, No 2, 133-138.
- Οτχαλιώτης Κ. και Μάσσας Ι., 2009, Σχέσεις Φυτού – Εδαφικού Περιβάλλοντος, σελ. 29-32.
- Pandey V.C and Singh N., 2010, Impact of fly ash incorporation in soil systems, Agriculture, Ecosystems and Environment, 136, 16-27.
- Παπαϊωάννου Μ., 2012, Σύνθεση ζεόλιθου τύπου ZSM-5 από τέφρα φλοιών ρυζιού με χρήση φούρνου μικροκυμάτων, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., σελ. 6-21.
- Papastefanou C., 2008, Radioactivity of coals and fly ashes, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 275, 29-35.
- Passaglia E., 1975, The crystal chemistry of mordenites, Contributions to Mineralogy and Petrology, 50, 65-77.
- Passaglia E. and Azzolini S., 1994, Italian zeolites in wastewater purification: influence of zeolite exchangeable cations on NH<sub>4</sub> removal from swine sewage, Mat. Eng., 5, 343-355.
- Pehlivan E., Cetin S. and Yanik B.H., 2006, Equilibrium studies for the sorption of zinc and copper from aqueous solutions using sugar beet pulp and fly ash, J Hazard Mater., B135, 193-199.
- Peng J.F., Song Y.H., Yuan P., Cui X.Y. and Qiu G.L., 2009, The remediation of heavy metals contaminated sediment, J. Hazard. Mater., 161, 633-640.

- Penilla R.P., Bustos A.G. and Elizalde S.G., 2006, Immobilization of Cs, Cd, Pb and Cr by synthetic zeolites from Spanish low-calcium coal fly ash, *Fuel*, 85, 823–32.
- Pe-Piper G., 2000, Mode of occurrence, chemical variation and genesis of mordenite and associated zeolites from the Morden area, Nova Scotia, Canada: *Canadian Mineralogist*, 38 (5), 1215–1232.
- Pe-Piper G. and Tsolis-Katagas P., 1991, K-rich mordenite from late Miocene rhyolitic tuffs, Island of Samos, Greece, *Clays and Clay Minerals.*, Vol 39, No 3, 239-247.
- Perez-Sirvent C., Martinez-Sanchez M.J., Garcia-Lorenzo M.L. and Bech J., 2008, Uptake of Cd and Pb by natural vegetation in soils polluted by mining activities, *Fresenius Environmental Bulletin*, 17, 106.
- Περράκη Θ., 2004, Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα - Ζεόλιθος. Τμήμα Μηχ. Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π.
- Perraki T. and Orfanoudaki A., 2004, Mineralogical study of zeolites from Pentalofos area, *Appl. Clay Sci.*, 25, 9.
- Pitcher S.K., Slade R.C.T. and Ward N.I., 2004, Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites. *Science of the Total Environment*, 334-335, 161-166.
- Pollard S.J.T., Fowler G.D., Sollars C.J. and Perry R., 1992, Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment - a review, *Science of the Total Environment*, 116, 31-52.
- Polat E., Karaca M., Demir H. and Onus N., 2004, Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture. *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research*, Special ed., 12, 183-189.
- Qiu W. and Zheng Y., 2009, Removal of lead, copper, nickel, cobalt and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash, *Chemical Engineering Journal*, 145, 483-488.
- Querol X., Fernhdez-Turie J.L. and Lopez-Soler A., 1995, Trace elements in coal and their behaviour during combustion in a large power station, *Fuel*, 74, 331-343.
- Querol X., Umana J.C., Plana F., Alastuey A., Lopez-Soler A., and Medinaceli A., 2001, Synthesis of Na zeolites from fly ash in a pilot plant scale, Example of potential environmental applications, *Fuel*, 80, 857–65.
- Querol X., Moreno N., Umana J.C., Alastuey A. and Hernandez E., 2002, Synthesis of zeolites from fly ash: an overview, *J Coal Geol.*, 50, 413–423.
- Querol X., Moreno N., Juan R., Andres J.M., Lopez-Soler A. and Ayora C., 2007, Synthesis of high ion exchange zeolites from coal fly ash, *Geol Acta*, 5, 49–57.

- Radulescu H., 2013, Soil treatment effects of zeolitic volcanic tuff on soil fertility, *Research Journal of Agricultural Science*, 45, 2.
- Ram L.C. and Mastro R.E., 2014, Fly ash for soil amelioration: A review on the influence of ash blending with inorganic and organic amendments, *Earth-Science Reviews*, 128, 52–74.
- Raskin I., Kumar N.P.B.A., Dushenkov S. and Salt D.E., 1994, Bioconcentration of heavy metals by plants, *Curr. Opin. Biotechnol.*, 5, 285-290.
- Remenarova L., Pipiska M., Florkova E., Hornik M., Rozloznik M. and Augustin J., 2014, Zeolites from Coal Fly Ash as efficient Sorbents for cadmium ions, *CleanTechn Environ Policy*, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag. DOI 10.1007/s10098-014-0728-5.
- Rhoades J.D., 1982, Cation Exchange Capacity. In A.L. Page et al. (ed.) *Methods of soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. 2nd ed., *Agron. Monogr. 9*. ASA and SSSA, Madison, WI, 149-157.
- Rowell D.L., 1995, *Soil Science, Methods & Applications*, Editor Longman Scientific & Technical, UK.
- Ryu T.G., Ryu J.C., Choi C.H., Kim C.G., Yoo S.J. and Yang H.S., 2006, Preparation of Na-P1 zeolite with high cation exchange capacity from coal fly ash, *J Ind Eng Chem*, 12, 401–7.
- Sano T., Wakabayashi S., Oumi Y. and Uozumi T., 2001, *Micropor. Mesopor. Mater.* 46, 67.
- Savvas D., Samantouros K., Paralemos D., Vlachakos G., Stamnatakis M. and Vassilatos C., 2004, Yield and nutrient status in the root environment of tomatoes (*Lycopersicon esculentum*) grown on chemically active and inactive inorganic substrates, *Acta Hortic.*, 644, 377-383.
- Schnoor J.L., 2003, *Περιβαλλοντικά Μοντέλα – Τύχη και Μεταφορά Ρύπων σε Αέρα, Νερό και Έδαφος*, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ.
- Schwertmann U., 1991, Solubility and dissolution of iron oxides. *Plant and Soil*, 130: 1-25.
- Selinus O., Alloway B., Centeno J.A., Finkelman R.B., Fuge R., Lindh U. and Smedley P., 2005, *Essentials of Medical Geology – Impacts of the natural environment on public health*. Elsevier Academic Press, USA, 812.
- Shi W.Y., Shao H.B., Li H., Shao M.A. and Du S., 2009, Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite, *Journal of Hazardous Materials*, 170 (1), 1-6.

- Sinex SA., 2007, The Molecule of the Month: EDTA, University of Bristol, Dep. Of Chemistry.
- Skarpelis N., 2007, The Lavrion deposit (SE Attica, Greece): geology, mineralogy and minor elements chemistry. *N. Jb. Miner. Abh.*, 183, 3, 227-249.
- Skarpelis N., Tsikouras B. and Pe-Piper G., 2008, The Miocene igneous rocks in the Basal Unit of Lavrion (SE Attica, Greece): petrology and geodynamic implications. *Geol. Mag.* 145, 1, 1–15.
- Skodras G., Grammelis P., Kakaras E., Karangelos D., Anagnostakis M. and Hinis E., 2007, Quality characteristics of Greek fly ashes and potential uses, *Fuel Processing Technology*, 88, 77-85.
- Smith S.R., 1994, Effect of soil pH on availability to crops of metals in sewage sludge-treated soils. II. Cadmium uptake by crops and implications for human dietary intake. *Environ. Pollut.* 86, 5-13.
- Soil Survey Laboratory Methods Manual, 2004, Rebecca Burt. Editor. Soil Survey Investigations Report No. 42 Version 4.0.
- Sommerville R., Blissett R., Rowson N. and Blackburn S., 2013, Producing a synthetic zeolite from improved fly ash residue, *Int J Miner Process*, 124, 20–5.
- Spozito G. and Page A. L., 1984, Cycling of metal ions in the soil environment. *Metal Ions in Biological Systems, Circulation of Metals in the Environment*, 18: 287-332.
- Sprynskyy M., Golembiewski R., Trykowski G. and Buszewski B., 2010, Heterogeneity and hierarchy of clinoptilolite porosity, *J. Phys. Chem. Solids*. 71, 1269.
- Srivastava V.C., Mall I.D. and Mishra I.M., 2006, Equilibrium modeling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash, *Chem Eng J.*, 117, 79–91.
  - Stamatakis M.G., 1989, Authigenic silicates and silica polymorphs in the Miocene saline-alkaline deposits of the Karlovassi basin, Samos Island, Greece. *Economic Geology* 84, 788-798.
  - Stamatakis M.G., Fragoulis D. and Papageorgiou A., 1997, Variation in Quality of the Greek Fly Ashes and the Effect on the Cement Production, *Proceedings of the Conference on Uses of fly ash in construction*, Kozani, Greece, 213–228.
  - Stamatakis M.G., Giannatou S., Vasilatos C., Stamataki S.M., Drakou F., Mitsis I. and Xinou K., 2017, Characterization and evaluation of chabazite- and mordenite-rich tuffs and their mixtures as soil amendments and slow release fertilizers, *Archives of Agronomy and Soil Science on Taylor & Francis*, Issue 6.



- Stamatakis M.G., Hall A. and Hein J.R., 1996, The zeolite deposits of Greece. *Mineralium Deposita* 31, 473-481.
- Stamatakis M.G., Hein J.R. and Magganas A., 1989, Geochemistry and diagenesis of Miocene lacustrine siliceous sedimentary and pyroclastic rocks, Mytilinii basin, Samos island, Greece. *Sedimentary Geology* 64, 65–78.
- Stamatakis M.G., Koukouzas N., Vassilatos C., Kamenou E. and Samantouros K., 2001, The zeolites from Evros region, Northern Greece: A potential use as cultivation substrate in hydroponics, *Acta Hort.*, 548, 93-104.
- Stamatakis M.G., Theofilou N., Koutles Th. and Lutat U., 2002, Zeolite tuffs from Samos Island, Greece and their potential applications in wastewater treatment, 6th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of natural zeolites, edited by P. Misaelides 342-343, Thessaloniki, Greece.
- Stamatis G., Voudouris K. and Karefilakis F., 2001, Groundwater pollution by heavy metals in historical mining area of Lavrion, Attica, Greece. *Water, Air Soil Pollut.*, 128, 61-83.
- Stavradi P., 1994, A multi disciplinary study on the effects of environmental contamination on the human population of the Lavrion urban area, Hellas. In S.P. Vamavas ed., *Environmental Contamination 6th Int. Conference*, Delphi, Greece, Oct. 1994, CEP consultants, Edinburg, 20-22.
- Stavradi P., Vergou-Vichou E. and Dimitriadis A., 1993, The contribution of geochemical research on the study of the quality of external environment and internal space in the areas of Lavrion and St. Constantin (Kamariza) Attica, *Proc. HELECO 93*, 1st International Exhibition and Symposium on Environmental Technology, Athens, II, 301-313.
- Stephenson D. J., Fairchild C. I., Buchan R. M. and Dakins M. E., 1999, A fiber characterization of the natural zeolite, mordenite: A potential inhalation health hazard, *Aerosol Science and Technology*, 30, 467–476.
- Sterckeman T., Douay F., Proix N. and Fourrier H., 2000, Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. *Environ. Pollut.* 107, 377-389.
- Stouraiti C., Xenidis A. and Paspaliaris I., 2002, Reduction of Pb, Zn and Cd availability from tailings and contaminated soils by the application of lignite fly ash, *Water, Air and Soil Pollution*, 137, 247-265.

- Summer M.E. (chief editor), 2000, Handbook of Soil Science, Editor CRC Press, New York.
- Sun D., Zhang X., Wu Y. and Liu X., 2010, Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on fly ash, *J Hazard Mater.*, 181, 335–342.
- Sun Y., Zhou Q. and Diao Ch., 2008, Effects of cadmium and arsenic on growth and metal accumulation of Cd-hyperaccumulator *Solanum nigrum* L, *Bioresource Technology* 99, 1103–1110.
- Sunarso J. and Ismadji S., 2009, Decontamination of hazardous substances from solid matrices and liquids using supercritical fluids extraction: a review, *J. Hazard. Mater.*, 161, 1–20.
  - Szerement J., Ambrozewicz-Nita A., Kedziora K. and Piasek J., 2014, Use of zeolite in agriculture and environmental protection – a short review. UDC 666.96; 691.54.
  - Terasaki O., Yamazaki K., Thomas J. M., Ohsuna T., Watanabe D., Sanders J. V. and Barry J. C., 1988, The incorporation of selenium into the channels of mordenite: An electron microscopic study, *Journal of Solid State Chemistry*, 77, 72–83.
- Theodoratos P., Moirou A., Xenidis A. and Paspaliaris I., 2000, The use of municipal sewage sludge for the stabilization of soil contaminated by mining activities, *Journal of Hazardous Materials*, B77, 177-191.
- Thomas G.W., 1996, Soil pH and soil acidity. In D.L. Sparks (ed.) *Methods of soil Analysis*, Part 3. Chemical methods. No. 5. ASA and SSSA, Madison, WI, 475-490.
- Τοσσίδης Ι.Α. και Συγκολλίτου - Κουράκου Α., 1998, Γενική και Ανόργανη Χημεία, 2<sup>ος</sup> Τόμος, Ζήτης, Θεσσαλονίκη, σελ.110.
- Tristán E., Demetriades A., Ramsey M.H., Rosenbaum M.S., Stavrakis P., Thornton I., Vassiliades E. and Vergou-Vichou K., 2000, Spatially Resolved Hazard and Exposure Assessments: An Example of Lead in Soil at Lavrion, Greece, *Environmental Research*, Section A, 82, 33-45.
- Tristán E., Ramsey M.H., Thornton I., Kazantzis G., Rosenbaum M.S., Demetriades A., Vassiliades E. and Vergou-Vichou K., 1999, Spatially resolved hazard and exposure assessments, Στην: Αλ. Δημητριάδης (Συντάκτης), Γεωχημικός Άτλας της Αστικής Περιοχής του Λαυρίου για Περιβαλλοντική Προστασία και Σχεδιασμό, Αποκατάσταση Εδάφους στο Δήμο Λαυρίου, Τόμος 1, Ερμηνευτικό Κείμενο, 311-349.
- Tschernich R.W., 1992, *Zeolites in the World: Phoenix*, Geoscience Press , 563.

- Τσιρίδης Θ.Β., 2011, Μελέτη Τοξικότητας Ιπτάμενης Τέφρας, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Α.Π.Θ., σελ. 5,9,10,12-20, 24, 26, 32, 34-36.
- Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N. and Filizova L.D., 1992, Natural Zeolites, Ellis Harwood Ltd, London, 295.
- Twardowska I. and Stefaniak S., 2006, Coal and coal combustion products: Prospects for future and environmental issues, In: K.S. Sajwan I. Twardowska T. Punshon Alva A.K., editors. Coal Combustion Byproducts and Environmental Issues, Springer Science and Business Media, Inc., 13-20.
- US EPA, 2003, Toxicity Characteristic, Table 1-Maximum concentration of contaminants for the toxicity characteristic, Title 40 Code of Federal Regulations, Part 261.24, Edition 7-1-03, 59-60.
- Vasilatos C., Koukouzas N. and Alexopoulos D., 2015, Geochemical Control of Acid Mine Drainage in Abandoned Mines: The Case of Ermioni Mine, Greece, Procedia Earth and Planetary Science, 15, 945-950.
- Vassilev S.V., Menendez R., Alvarez D., Diaz-Somoano M. and Martinez-Tarazona M.R., 2003, Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization, 1. Characterization of feed coals and fly ashes, Fuel, 82, 1793-1811.
- Vassilev S.V. and Vassileva C.G., 2005, Methods for characterization of composition of fly ashes from coal-fired power stations: A critical overview, Energy and Fuels, 19, 1084-1098.
- Vassilev V. and Vassileva C.G., 2007, A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behavior, Fuel, 86, 1490-1512.
- Wang S. and Zhu Z.H., 2007, Humic acid adsorption on fly ash and its derived unburned carbon, Journal of Colloid and Interface Science, 315, 41-46.
- Wang J., Li D., Ju F., Han L., Chang L. and Bao W., 2014, Supercritical hydrothermal synthesis of zeolites from coal fly ash for mercury removal from coal derived gas, Fuel Processing Technology. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.10.020>
- Wdowin M., Franus M., Panek R., Badura L. and Franus W., 2014, The conversion technology of fly ash into zeolites, Clean Techn. Environ. Policy, DOI 10.1007/s10098-014-0719-6.
- Wesley E.W. Jr., 2000, Industrial Water Pollution Control, McGraw-Hill, USA, 138-151.

- WHO, 1992, Cadmium. Environmental Health Criteria, Geneva 134.
- Wilkin R.T., Benning L.G. and Barnes H.L., 1997, Measurement of zeolite hydration states as functions of T and  $P_{H_2O}$ , In D.A. Palmer and D.J. Wesolowski Eds., Proceedings of the Fifth International Symposium on Hydrothermal Reactions, 88, ORNL, Gatlinburg.
- Wilkin R.T. and Barnes H.L., 1999, Thermodynamics of hydration of Na- and K-clinoptilolite to 300°C, Physics and Chemistry of Minerals, 26, 468–476.
- Wu D., Sui Y., Chen X., He S., Wang X. and Kong H., 2008, Changes of mineralogical-chemical composition, cation exchange capacity, and phosphate immobilization capacity during the hydrothermal conversion process of coal fly ash into zeolite, Fuel, 87, 2194–200.
- Xenidis A., Komnitsas K., Papassiopi N. and Kontopoulos A., 1997, Environmental implications of mining activities in Lavrion. In: P.G. Marinou, G.C. Koukis, G.C. Tsiambaos and G.C. Stournaras (Editors), Engineering Geology and the Environment. A.A. Balkema, Rotterdam, Vol. 3: 2575-2580.
- Χαϊντούτη Κ., 2002, Περιβαλλοντική Εδαφολογία, σελ. 8, 13-20.
- Χρονοπούλου-Σερέλη Α., Χρονόπουλος Ι. και Καναβού Α., 2001, Ενδημικά φυτά – Υπερσυσσωρευτές μολύβδου στη Λαυρεωτική.
- Yanxin W., Yonglong G., Zhihua Y., Hesheng C. and Querol X., 2003, Synthesis of zeolites using fly ash and their application in removing heavy metals from waters, Sci China Ser D, 46, 9, 967–76.
- Υφούλης Α. και Καλτσίκης Π., 1997, Φυτά Μεγάλης Καλλιέργειας, σελ. 224-228.
- Yunusa I.A.M., Eamus D., DeSilva D.L., Murray B.R., Burchett M.D., Skilbeck G.C. and Heidrich C., 2006, Fly-ash: An exploitable resource for management of Australian agricultural soils, Fuel, 85, 2337-2344.
- Zeolite Soil Conditioner, 2006, On line at: <http://www.industrialminerals.net/prod01.htm>, <http://www.zeolite.ca/SoilConditionerAG.htm>.
- Żygadło M., Seweryn A. and Wozniak M., 2010, Synthesis of zeolite-based fly ash from selected heat recovery. Archives of Waste Management and Environmental Protection, 12, 1, 15-26.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

**Πίνακας 1:** Κατάλογος ορυκτών που αναφέρονται στην παρουσία εργασία.

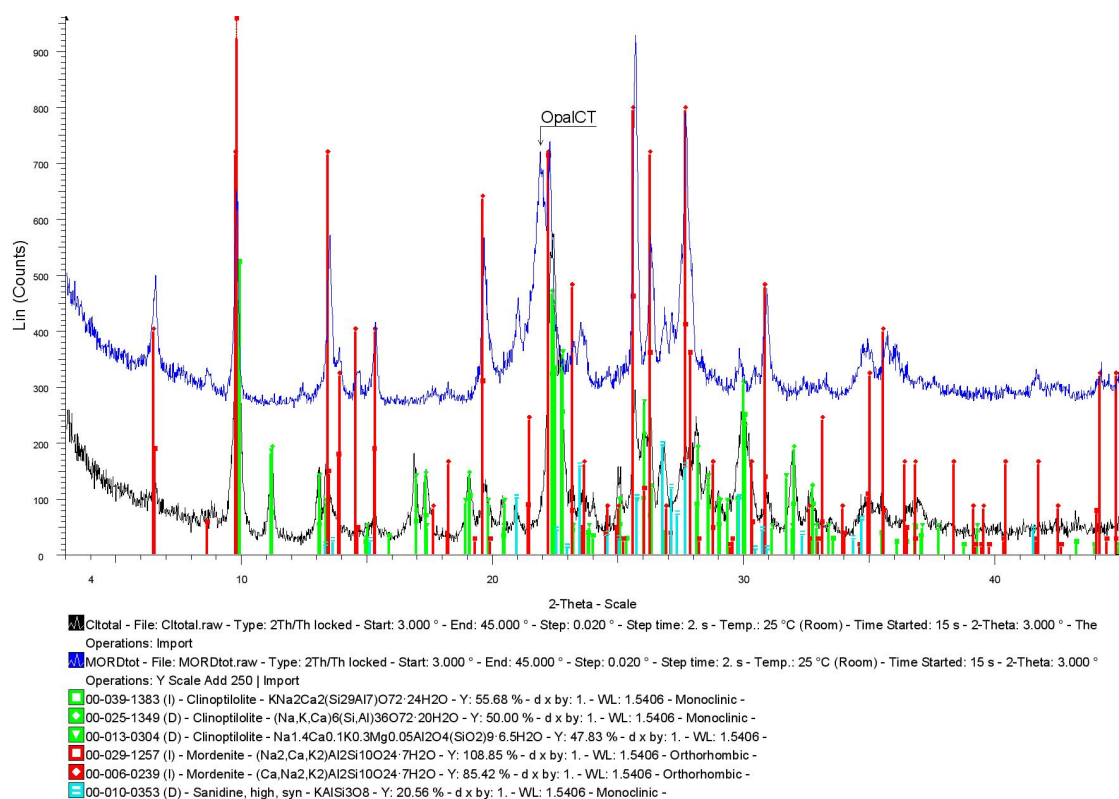
Ελληνική Ονομασία	Αγγλική Ονομασία	Χημικός τύπος
Αγγλεσίτης	Anglesite	PbSO <sub>4</sub>
Αδαμίτης	Adamite	Zn <sub>2</sub> (AsO <sub>4</sub> )(OH)
Αζουρίτης	Azurite	Cu <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>
Αιματίτης	Hematite	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Αλβίτης	Albite	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Ανάλκιμο	Analcime	NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O
Ανναβεργίτης	Annabergite	Ni <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O
Ανορθόκλαστο	Anorthoclase	(Na,K)AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Ανυδρίτης	Anhydrite	CaSO <sub>4</sub>
Αραγωνίτης	Aragonite	CaCO <sub>3</sub>
Ασβεστίτης	Calcite	CaCO <sub>3</sub>
Άσβεστος	Lime	CaO
Αυγίτης	Augite	(Ca,Na)(Mg,Fe,Al)(Al,Si) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Βιλλεμίτης	Willemite	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
Βιοτίτης	Biotite	K(Fe,Mg) <sub>3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (F,OH) <sub>2</sub>
Γαιρακίτης	Wairakite	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Γαληνίτης	Galena	PbS
Γιαροσίτης	Jarosite	KFe <sub>3</sub> <sup>3+</sup> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>
Γκαιτίτης	Goethite	α-FeOOH
Γκμελινίτης	Gmelinite	(Na <sub>2</sub> Ca)Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ·6H <sub>2</sub> O
Γύψος	Gypsum	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Εριονίτης	Erionite	(K <sub>2</sub> ,Ca,Na <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>14</sub> O <sub>36</sub> ·15 H <sub>2</sub> O
Ευλανδίτης	Heulandite	(Na,Ca) <sub>2-3</sub> Al <sub>3</sub> (Al,Si) <sub>2</sub> Si <sub>13</sub> O <sub>36</sub> ·12 H <sub>2</sub> O
Ημιμορφίτης	Hemimorphite	Zn <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (OH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
Θομσονίτης	Thomsonite	NaCa <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>20</sub> ·6H <sub>2</sub> O
Ιλλίτης	Illite	(K,H <sub>3</sub> O) (Al,Mg,Fe) <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> [(OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]
Κ-άστριοι	K-feldspar	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Καολινίτης	Kaolinite	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Κεροστίλβη	Hornblend	Ca <sub>2</sub> Na(Mg,Fe <sup>+2</sup> ) <sub>4</sub> (Al,Fe <sup>+3</sup> ,Ti)(Al,Si <sub>8</sub> O <sub>8</sub> IF22)(O,OH) <sub>2</sub>
Κερουσίτης	Cerussite	PbCO <sub>3</sub>
Κλινοπτιλόλιθος	Clinoptilolite	(Na,K,Ca) <sub>2-3</sub> Al <sub>3</sub> (Al,Si) <sub>2</sub> Si <sub>13</sub> O <sub>36</sub> ·12 H <sub>2</sub> O
Κοβελίτης	Covellite	CuS
Χριστοβαλίτης	Cristobalite	SiO <sub>2</sub>
Κροκοίτης	Crocoite	PbCrO <sub>4</sub>
Λαυριονίτης	Laurionite	PbCl(OH)
Λεπιδοκροκίτης	Lepidocrocite	γ-FeOOH
Λωμοντίτης	Laumontite	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ·4H <sub>2</sub> O
Μαγγανίτης	Manganite	MnO(OH)
Μαγκεμίτης	Maghemite	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Μαγνητίτης	Magnetite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους

Μαλαχίτης	Malachite	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
Μαρκασίτης	Marcasite	$\text{FeS}_2$
Μεσόλιθος	Mesolite	$\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Μολυβδογιαροσίτης	Plumbojarosite	$\text{Pb}_{0,5}\text{Fe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Μοντεπονίτης	Monteponite	$\text{CdO}$
Μοντμοριλονίτης	Montmorillonite	$(\text{Na},\text{Ca})(\text{Al}, \text{Mg})_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3(\text{OH})_{6-n}\text{H}_2\text{O}$
Μορντενίτης	Mordenite	$(\text{Ca},\text{Na}_2,\text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
Μοσχοβίτης	Muscovite	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$
Μπρουστερίτης	Brewsterite	$(\text{Sr},\text{Ba},\text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Νατρόλιθος	Natrolite	$\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Οκταβίτης	Otavite	$\text{CdCO}_3$
Πλαγιόκλαστο	Feldspar (Plagioclase)	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Πυρολουσίτης	Pyrolusite	$\text{MnO}_2$
Πυρροτίτης	Pyrrhotite	$\text{Fe}_7\text{S}_8$
Σαμπαζίτης	Chabazite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Σανίδινο	Sanidine	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$
Σελαδονίτης	Celadonite	$\text{K}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})\text{Fe}^{3+}(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Σιδηροπυρίτης	Pyrite	$\text{FeS}_2$
Σκολεσίτης	Scolecite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Σμιθσονίτης	Smithsonite	$\text{ZnCO}_3$
Στιλβίτης	Stilbite	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Συνθετικός Ζεόλιθος Na-P1	Synthetic zeoliteNa-P1	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Σφαλερίτης	Sphalerite	$(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}$
Τριδυμίτης	Tridymite	$\text{SiO}_2$
Φιλλιψίτης	Phillipsite	$(\text{K}_2, \text{Na}_2,\text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4-5\text{H}_2\text{O}$
Φωγιασίτης	Faujasite	$(\text{Na}_2,\text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Χαλαζίας	Quartz	$\text{SiO}_2$
Χαλκοπυρίτης	Chalcopyrite	$\text{CuFeS}_2$
Χαλκοσίτης	Chalcocite	$\text{Cu}_2\text{S}$
Χλωρίτης	Chlorite	$(\text{Fe},\text{Mg},\text{Al})_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

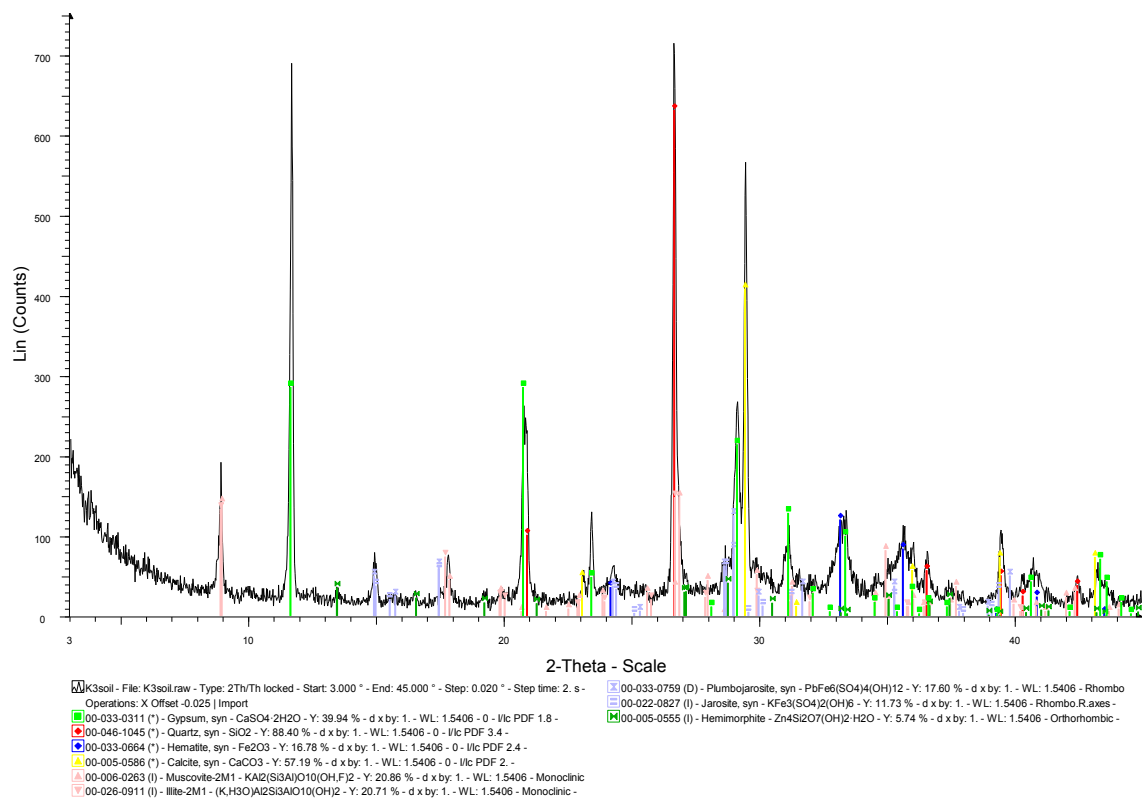
**Εικόνα 1:** Ακτινοδιαγράμματα XRD των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Το επάνω ακτινοδιάγραμμα (με μπλε) απεικονίζει την ιπτάμενη τέφρα (FA) πριν την αλκαλική υδροθερμική επεξεργασία, ενώ το κάτω ακτινοδιάγραμμα (με μαύρο) απεικονίζει το συνθετικό ζεολιθικό υλικό (FAZ) που παράχθηκε μετά την αλκαλική υδροθερμική επεξεργασία.

Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους



**Εικόνα 2:** Ακτινοδιαγράμματα XRD των φυσικών ζεολιθικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Το επάνω ακτινοδιάγραμμα (με μπλε) απεικονίζει το φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε Μορντενίτη (Mord), ενώ το κάτω ακτινοδιάγραμμα (με μαύρο) απεικονίζει το φυσικό ζεολιθικό υλικό πλούσιο σε Κλινοπτιλόλιθο (Cl).

Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους



**Εικόνα 3:** Ακτινοδιάγραμμα XRD του ρυπασμένου εδάφους που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.



Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους

**Πίνακας 2:** Τιμές pH, CEC (meq/100g) και  $\text{SO}_4^{2-}$  (mg/L) για τις εφαρμογές εδάφους και των τριών πειραμάτων καλλιέργειας.

	Πριν τη φύτευση	Μετά τη φύτευση		
Εφαρμογές Εδάφους	pH	pH	CEC (meq/100g)	$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/L)
<b>Control</b>	4,37	4,52	24,64	2467,66
<b>MLS</b>	4,60	5,38	40,87	2249,5
<b>CLS</b>	4,67	4,94	32,75	2299
<b>FLS</b>	6,03	6,07	33,33	2159,66
<b>FA</b>	3,72	5,12	25,22	2134
<b>CFLS</b>	3,75	5,98	31,30	2640
<b>double FAZ</b>	4,12	6,8	46,09	2959
<b>+regular soil</b>	5,4	7,4	52,17	2783

**Πίνακας 3:** Τιμές pH, CEC (meq/100g) και  $\text{SO}_4^{2-}$  (mg/L) για το έδαφος (Lsoil), τα φυσικά ζεολιθικά υλικά (Cl, Mord) και το συνθετικό ζεολιθικό υλικό (FAZ).

Υλικά	pH	CEC (meq/100g)	$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/L)
<b>Lsoil</b>	3,82	20,87	3168
<b>Cl</b>	8,18	80,87	16,3
<b>Mord</b>	7,55	80	17
<b>FAZ</b>	12,25	146,09	52,55

**Πίνακας 4:** Τιμές περιεκτικότητας (μg/g) βαρέων μετάλλων στο φυτικό ιστό (ξηρό δείγμα) του τριφυλλιού για τις εφαρμογές εδάφους και των τριών πειραμάτων καλλιέργειας (BDL: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας).

Εφαρμογές ς Εδάφους	Περιεκτικότητα (μg/g)					
	Pb	Cd	Zn	Cu	Mn	Fe
CI	3440	76	45900	216	856	27100
Mord	8280	68	29300	397	1870	50600
FAZ	3050	41	9770	183	671	21200
FA	444	BDL	9600	51	990	2860
CFLS	338	31	4710	44	2600	1820
double FAZ	360	27	1450	40	1390	2310
+regular soil	350	25	1330	35	822	2260

**Πίνακας 5:** Τιμές εκπλύμενου ποσοστού (%) βαρέων μετάλλων στα εδαφικά δείγματα για τις εφαρμογές εδάφους και των τριών πειραμάτων καλλιέργειας (BDL: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας).

Εφαρμογές ς Εδάφους	Εκπλύμενο Ποσοστό (%)					
	Pb	Cd	Zn	Cu	Mn	Fe
Mord	0,002	0,454	0,570	0,004	0,275	0,002
CI	0,002	0,572	0,691	0,006	0,357	0,001
FAZ	0,001	0,273	0,324	0,003	0,163	0,001
Control	0,002	0,794	0,775	0,010	0,617	0,001
FA	0,001	0,230	0,336	0,003	0,5	0,0003 6
CFLS	BDL	0,175	0,260	BDL	0,826	0,0002 4
double FAZ	BDL	0,055	0,046	BDL	0,391	0,0001 7
+regular soil	BDL	BDL	0,012	BDL	0,043	BDL

Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους

**Πίνακας 6:** Τιμές εκπλυόμενης ποσότητας (μg/ml) βαρέων μετάλλων στα εδαφικά δείγματα για τις εφαρμογές εδάφους και των τριών πειραμάτων καλλιέργειας (BDL: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας).

Εφαρμογές Εδάφους	Εκπλυόμενη Ποσότητα (μg/ml)					
	Pb	Cd	Zn	Cu	Mn	Fe
<b>Mord</b>	1,04	0,42	170	0,06	12,64	3,33
<b>Cl</b>	0,94	0,52	206	0,08	16,40	2,99
<b>FAZ</b>	0,58	0,25	97	0,05	7,50	2,10
<b>Control</b>	0,77	0,73	231	0,14	28,40	2,67
<b>FA</b>	0,32	0,21	100	0,04	23	0,78
<b>CFLS</b>	BDL	0,16	77	BDL	38	0,52
<b>double FAZ</b>	BDL	0,05	13,8	BDL	18	0,36
<b>+regular soil</b>	BDL	BDL	1,89	BDL	1,99	0,13

**Πίνακας 7:** Τιμές δυνητικά βιοδιαθέσιμου ποσοστού (%) βαρέων μετάλλων στα εδαφικά δείγματα για τις εφαρμογές εδάφους και των τριών πειραμάτων καλλιέργειας.

Εφαρμογές Εδάφους	Δυνητικά Βιοδιαθέσιμο Ποσοστό (%)					
	Pb	Cd	Zn	Cu	Mn	Fe
<b>Mord</b>	0,178	3,989	1,862	0,732	2,174	0,029
<b>Cl</b>	0,263	4,882	2,349	1,024	2,449	0,033
<b>FAZ</b>	0,300	3,862	2,740	0,732	1,333	0,022
<b>Control</b>	0,146	4,699	2,260	1,146	2,319	0,044
<b>FA</b>	0,274	4,809	2,886	1,024	2,457	0,036
<b>CFLS</b>	0,165	3,388	2,450	0,585	2,848	0,020
<b>double FAZ</b>	0,233	3,497	2,215	0,512	2,283	0,029
<b>+regular soil</b>	0,307	3,060	3,333	0,512	0,848	0,014

Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους

**Πίνακας 8:** Στοιχεία ανθοκομικού εδάφους που χρησιμοποιήθηκε στο τρίτο πείραμα της παρούσας εργασίας.

<b>Στοιχεία Ανθοκομικού Εδάφους</b>
2% Mg
0,1% Fe
0,1% Zn
10% N
10% P
10% K
20% οργανική ουσία
Κομποστοποιημένα φυτικά υπολείμματα
Ζωική κοπριά
Τύρφη
Περλίτης