



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

Σχολή Θετικών Επιστημών
Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος
Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας

*Μελέτη του μηχανισμού λειτουργίας
συγκεκριμένων βιομηχανικών ορυκτών
ως εδαφοβελτιωτικά*

Πτυχιακή Εργασία

ΓΕΩΡΓΙΟΣ Γ. ΜΙΧΕΛΑΚΟΣ

ΑΜ:1114201500067

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΣΤΑΜΑΤΑΚΗΣ ΜΙΧΑΗΛ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη.....	2
Εισαγωγή.....	3
Γενικά.....	4
Έδαφος.....	4
Εδαφικό pH.....	7
Στοιχεία και ιχνοστοιχεία.....	11
Εδαφοβελτιωτικά.....	15
Ασβεστίτης-Ασβεστόλιθος.....	17
Δολομίτης.....	29
Ατταπουλίτης.....	34
Μπεντονίτης.....	43
Βερμικουλίτης.....	52
Ζεόλιθος.....	62
Συγκρίσεις.....	74
Βιβλιογραφία.....	85

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της συγκεκριμένης πτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη της λειτουργίας και η καταγραφή των ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών των εξής βιομηχανικών ορυκτών ως εδαφοβελτιωτικά: ασβεστίτης-ασβεστόλιθος, δολομίτης, ατταπουλγίτης, μπεντονίτης, βερμικουλίτης, ζεόλιθος. Ακόμη κρίνεται απαραίτητη η σύγκριση μεταξύ των ορυκτών, όπου είναι εφικτό. Εκτός από ανάλυση των ορυκτών όμως, γίνεται ανάλυση και άλλων σημαντικών παραγόντων, όπως το έδαφος, το εδαφικό pH, τα απαραίτητα για το έδαφος και τις καλλιέργειες στοιχεία και ιχνοστοιχεία κ.α..

ABSTRACT

The purpose of this thesis is the study of specific industrial minerals' functions, and the recording of their properties and characteristics as soil amendments. These minerals are calcite-limestone, dolomite, attapulgite, bentonite, vermiculite, zeolite. It's also necessary to compare these minerals wherever it is possible. In this thesis, there is also the analysis of important factors like the soil, the soil pH, the nutrients and trace elements which are needed to soil and plants-crops for satisfying growth etc.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο συνεχώς αυξανόμενος παγκόσμιος πληθυσμός, έχει δημιουργήσει τεράστιες ανάγκες στην εξεύρεση πηγών τροφής και φυσικά στην περαιτέρω εκμετάλλευση της γης. Αυτές οι ανάγκες όλο και αυξάνονται και είναι απολύτως λογικό πως είτε τα εδάφη τα οποία δεν καλλιεργούνται στο παρελθόν πρέπει να γίνουν εκμεταλλεύσιμα, είτε τα ήδη εκμεταλλεύσιμα εδάφη να παραμείνουν γόνιμα. Αυτό είναι δύσκολο, γιατί αφενός αυτά που δεν είχαν ποτέ καλλιεργηθεί, σίγουρα είχαν πολλά προβλήματα είτε υψηλής οξύτητας είτε υψηλής αλκαλικότητας και αφετέρου αυτά που καλλιεργούνται ήδη, χρειάζονται ειδική διαχείριση για να επανέλθουν στην αρχική γόνιμη κατάσταση.

Αυτές οι τεράστιες ανάγκες, επισημαίνουν και ένα ακόμα μεγάλο ζήτημα, την εύρεση πρώτων υλών, εννοώντας τις ύλες που χρειάζονται για τη δημιουργία εδαφοβελτιωτικών και λιπασμάτων. Γι' αυτόν ακριβώς τον λόγο, τα ανόργανα ορυκτά εδαφοβελτιωτικά είναι όλο και πιο περιζήτητα στην παγκόσμια αγορά. Εκτός από ένα πιθανό χαμηλότερο κόστος όμως, εξυπηρετούν και έναν άλλο σκοπό, αυτόν της περιβαλλοντικής και «πράσινης» διαχείρισης, ο οποίος είναι σχεδόν απαραίτητος τα τελευταία χρόνια.

Ορυκτά όπως ο ασβεστίτης, ο δολομίτης, ο ατταπουλγίτης, ο μπεντονίτης, ο βερμικουλίτης και ο ζεόλιθος αυξάνουν συνεχώς το μερίδιό τους στην αγορά. Αυτό ενισχύεται και μέσω της επιστημονικής και ερευνητικής διαδικασίας που συνεχώς διοχετεύει το ενδιαφερόμενο κοινό με νέες πληροφορίες και στοιχεία.

Ο εκάστοτε ενδιαφερόμενος έχει να μελετήσει πολλούς παράγοντες και στοιχεία ώστε να επιλέξει το κατάλληλο εδαφοβελτιωτικό για την καλλιέργειά του. Κάποιοι από αυτούς τους παράγοντες θα παρουσιαστούν στην παρούσα εργασία.

ΓΕΝΙΚΑ

ΕΔΑΦΟΣ



Εικόνα 1: Έδαφος (από www.pixabay.com)

Το έδαφος είναι ένας από τους σημαντικότερους φυσικούς πόρους του κάθε οικοσυστήματος. Από αυτό εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό η οικονομία του κάθε τόπου αλλά και η διατήρηση της χερσαίας ζωής. Είναι ένα ανοιχτό δυναμικό σύστημα. Λόγω αυτού, το έδαφος μεταβάλλει συνεχώς τις ιδιότητές του και κατά συνέπεια τα δομικά του χαρακτηριστικά (Rowell 1995).

Έδαφος καλείται το ανώτερο στρώμα της ακόρεστης ζώνης της Γης. Τα εδάφη ποικίλλουν σε σύνθεση και συμπεριφορά. Περιλαμβάνουν στερεά ορυκτά σωματίδια διαφορετικών μεγεθών και σχημάτων (αποτελούμενα από οξυγόνο, πυρίτιο, αργίλιο και άλλα στοιχεία σε μικρότερες ποσότητες) αλλά και οργανικό υλικό. Το σύστημα ολοκληρώνεται με τις ρίζες των φυτών και τους ζώντες εδαφικούς πληθυσμούς (Yaron et al. 1996).

Οι κατηγορίες των πυριτικών ορυκτών που είναι πιθανό να υπάρχουν στο έδαφος είναι έξι:

- Κυκλοπυριτικά (τουρμαλίνης κ.α.)
- ινοπυριτικά (αμφίβολοι, πυρόξενοι, κεροσίλβη κ.α.)
- νησοπυριτικά (γρανάτες, ολιβίνης, ζirkόνιο κ.α.)
- φυλλοπυριτικά (χλωρίτης, βερμικουλίτης, ιλλίτης, καολινίτης, σμεκτίτες κ.α.)
- σωροπυριτικά (επίδοτο κ.α.)

- τεκτοपुरιτικά (άστριοι, χαλαζίας, ζεόλιθοι κ.α.)

Οι κύριες κατηγορίες των εδαφών είναι τρεις. Αμμώδες, πηλώδες και αργιλώδες. Σε αυτές τις κατηγορίες εντάσσονται και οι ενδιάμεσες, που αποτελούν μείγματα δύο ή όλων των παραπάνω κατηγοριών. Για παράδειγμα υπάρχουν τα αμμοπηλώδη εδάφη που ανήκουν στα αμμώδη και τα αργιλοαμμώδη εδάφη που ανήκουν στα αργιλώδη (Campbell 1999, Benton Jones Jr. 2012).

Αμμώδες έδαφος καλείται το έδαφος το οποίο περιέχει τουλάχιστον 70% σε άμμο. Τέτοια εδάφη κατατάσσονται στα μη συνεκτικά εδάφη επειδή δεν υπάρχει συγκολλητικό υλικό ανάμεσα στους κόκκους τους. Η άμμος απορροφά τη θερμότητα και τη διατηρεί για ικανοποιητικό χρονικό διάστημα. Ακόμη απορροφά αποτελεσματικά το νερό της βροχής και τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα, αλλά αποστραγγίζεται εύκολα και έχει μία τάση προς ξήρανση. Τα αμμώδη εδάφη δεν διατηρούν τα μέταλλα και τα υπόλοιπα απαραίτητα για τις καλλιέργειες στοιχεία για μεγάλο χρονικό διάστημα και γι' αυτό το λόγο χρειάζονται συχνότερα προσθήκη λιπασμάτων. Ευκολότερα διαχειρίσιμα είναι εδάφη με μείγματα άμμου, αργίλου ή υλός (Campbell 1999).

Τα εδάφη που έχουν μεγάλες συγκεντρώσεις αλάτων, τα τελευταία χρόνια τραβάνε την όλο και μεγαλύτερη προσοχή των επιστημόνων, λόγω της συνεχούς αύξησης των ανθρώπινων πληθυσμών και της ανάγκης για τροφή. Αυτά τα εδάφη εμφανίζουν πολλά προβλήματα και χρειάζονται πολύ ιδιαίτερη μεταχείριση. Η κύρια πηγή των αλάτων είναι τα πρωτογενή ορυκτά του γήινου φλοιού, τα οποία αποβάλλουν τα άλατα σε αδιάλυτη μορφή. Αυτά γίνονται διαλυτά και σε διαθέσιμη μορφή μέσω της χημικής αποσάθρωσης. Ένα από τα αποτελέσματα της αυξημένης αλατότητας στα εδάφη, είναι η δημιουργία μια λευκής κρούστας στην επιφάνειά τους (Elgharably 2008). Η αλατότητα επηρεάζει αρνητικά τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών αφού προκαλεί καταπόνηση και αφυδάτωση των κυττάρων τους (Amini et al. 2016). Ένας τρόπος αντιμετώπισης της αλατότητας των εδαφών είναι η έκπλυση, η οποία ελαχιστοποιεί τη συσσώρευση των αλάτων. Πάντως το πρόβλημα δε λύνεται καθοριστικώς, παρά μόνο με την εύρεση πηγής άρδευσης που προμηθεύει το έδαφος με νερό καλής ποιότητας (Fageria et al. 2011, Kumar & Shrivastava 2015).

Επίσης, σε αλατούχα-νατριωμένα εδάφη έχουμε υψηλές τιμές Na και αλάτων και έχουμε επιβράδυνση με ταχύτερους ρυθμούς της ανάπτυξης των φυτών από ότι στα απλώς αλατούχα εδάφη. Τα νατριωμένα εδάφη πιθανότατα αποτελούν την πιο σοβαρή κατηγορία προβληματικών εδαφών (Horneck et al. 2007, Brady & Weil 2008). Αυτά τα εδάφη ονομάζονται αλλιώς και black alkali soils.

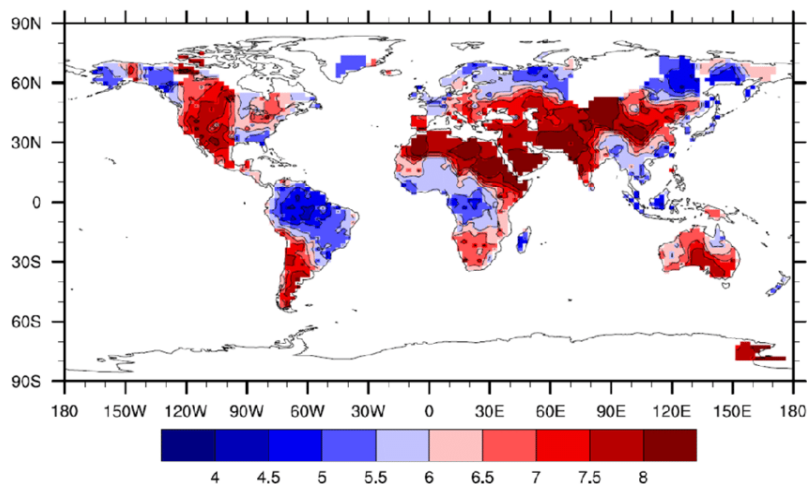
Στα αργιλώδη εδάφη ο ρυθμός διήθησης είναι μικρός και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να εμφανίζονται φαινόμενα κατάκλυσης και επιφανειακής απορροής

(Horneck et al. 2007). Τα ιλυώδη και αργιλώδη εδάφη κατατάσσονται στα συνεκτικά εδάφη.

Soil Texture	Total Storage (in./ft)	Available Water (in./ft)
Coarse sand	1.0–1.5	0.6–0.8
Sandy loam (coarse to medium)	2.0–2.5	1.0–1.5
Silts and loams (medium)	3.5–4.0	1.6–2.0
Clay loams (medium to fine)	4.0–4.5	2.0–2.5
Clays (fine)	4.5–5.0	1.6–2.0

Εικόνα 2: Υδατοχωρητικότητα σε διάφορες υφές εδαφών (από *Plant Nutrition and Soil Fertility Manual 2nd edition, J.B.Jones 2012*)

ΕΔΑΦΙΚΟ pH



Εικόνα 3: Παγκόσμια κατανομή pH (από Meng et al. 2011)

Αρχικά πρέπει να αναφερθεί πως δεν είναι επιστημονικά ορθό να αναφερόμαστε σε όξινο, ουδέτερο ή βασικό pH. Οι τιμές του pH είναι φυσικοί αριθμοί και προέρχονται από τη δραστηριότητα των υδρογονοϊόντων σε μορφή $-\log$. Αντίθετα, είναι σωστό να χρησιμοποιούμε τους όρους υψηλό και χαμηλό pH.

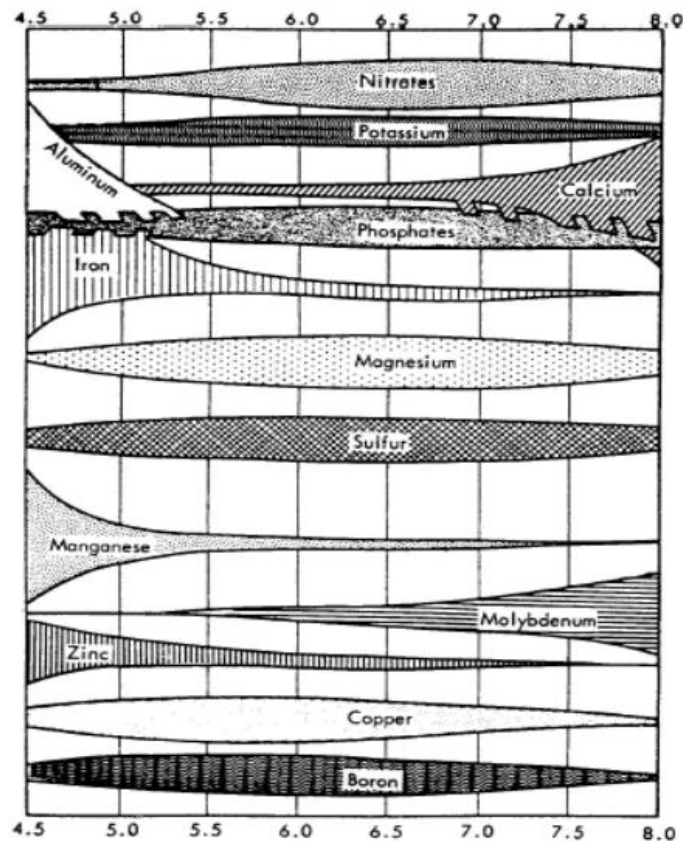
Ως pH του εδάφους ορίζεται η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου στο εδαφικό διάλυμα που βρίσκεται σε ισορροπία με τη στερεή φάση. Αυτή η ποσότητα αφορά στην ενεργό οξύτητα του εδάφους. Στα όξινα εδάφη τα ιόντα υδρογόνου υπερτερούν αριθμητικά των ιόντων υδροξυλίου, ενώ το αντίθετο συμβαίνει στα βασικά εδάφη, όπου υπερτερούν τα ιόντα υδροξυλίου (Chesworth 2007).

Descriptive terms	pH range
Extremely acid	<4.5
Very strongly acid	4.5 – 5.0
Strongly acid	5.1 – 5.5
Moderately acid	5.6 – 6.0
Slightly acid	6.1 – 6.5
Neutral	6.6 – 7.3
Slightly alkaline	7.4 – 7.8
Moderately alkaline	7.9 – 8.4
Strongly alkaline	8.5 – 9.0
Very strongly alkaline	>9.1

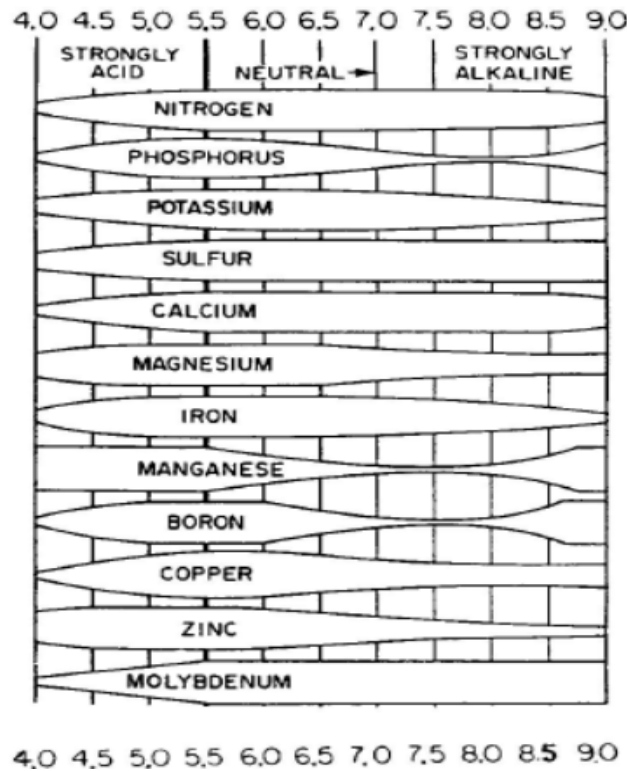
Εικόνα 4: Εύρη τιμών pH και χαρακτηρισμός αυτών (από Soil Science Society of America 1987)

Πολύ όξινες ή πολύ αλκαλικές συνθήκες, αναστατώνουν τη χημική ισορροπία του εδάφους και κλειδώνουν τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών προς τα φυτά (Campbell 1999). Ορισμένα από αυτά τα συστατικά διαλύονται πιο εύκολα σε ελαφρά όξινες συνθήκες ενώ άλλα σε ελαφρά αλκαλικές.

Τα περισσότερα φυτά μπορούν να αναπτυχθούν σε εδάφη με τιμές pH 6-7. Σε μία τέτοια εδαφική αντίδραση, οι διαθέσιμες συγκεντρώσεις Ca, Mg και P είναι συνήθως επαρκείς για την ανάπτυξη των περισσότερων φυτών. Επίσης επαρκείς είναι οι ποσότητες των ιχνοστοιχείων. Τέλος, σε αυτές τις τιμές υφίσταται και η απαραίτητη μυκητιακή και βακτηριακή δραστηριότητα. Όταν υπάρχει μεγάλη ποσότητα οργανικού υλικού στο έδαφος το παραπάνω εύρος φτάνει τις τιμές 5,5 με 8. Αυτό οφείλεται στην καλύτερη ρυθμιστική ικανότητα που επιφέρει το οργανικό υλικό. Εδάφη με μεγαλύτερο pH από 8,5 εμφανίζουν ελλείψεις σε στοιχεία όπως ο σίδηρος, το μαγγάνιο, ο χαλκός και ο ψευδάργυρος (Campbell 1999).



Εικόνα 5: Εδαφικό pH και σχετική διαθεσιμότητα σε θρεπτικά στοιχεία (από Rasnake 1973)



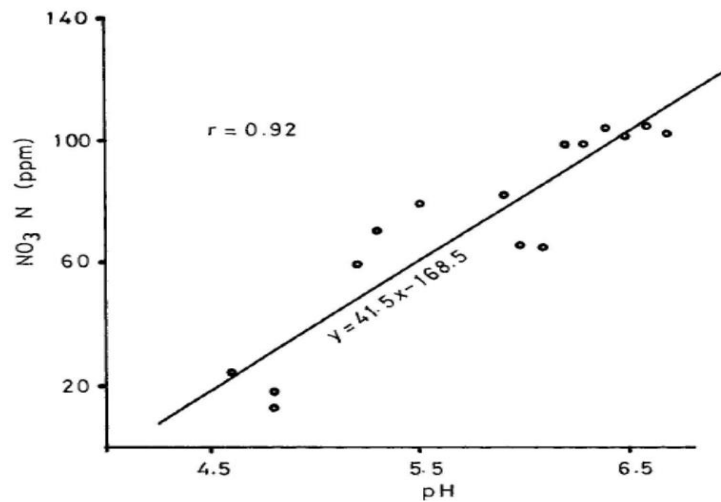
Εικόνα 6: Εδαφικό pH και σχετική διαθεσιμότητα σε θρεπτικά στοιχεία (από Brady, *The Nature and Properties of Soils*, 11th edition, 1990)

Η οξύτητα ή η αλκαλικότητα των εδαφών επηρεάζεται από την προέλευση του προστιθέμενου σε αυτά νερού. Αν το νερό είναι βρόχινο ή γενικώς έχει προέλθει από την ατμόσφαιρα, είναι όξινο, ενώ αν έχει προέλθει από άρδευση είναι ουδέτερο ή αλκαλικό. Πρέπει να τονισθεί πως το έδαφος διαθέτει ένα απόθεμα οξύτητας λόγω του αυξημένου ποσού του υδρογόνου που βρίσκεται στις ομάδες -COOH και -OH στο οργανικό υλικό αλλά και στις θέσεις εναλλαγής κατιόντων των ορυκτών που καταλαμβάνονται από H⁺ (Tan 1998, Μάτσας 2002). Το έδαφος λοιπόν δρα ως ασθενές οξύ, διατηρώντας τα ιόντα υδρογόνου δεσμευμένα, μέχρι να δράσει σε αυτά κάποια βάση.

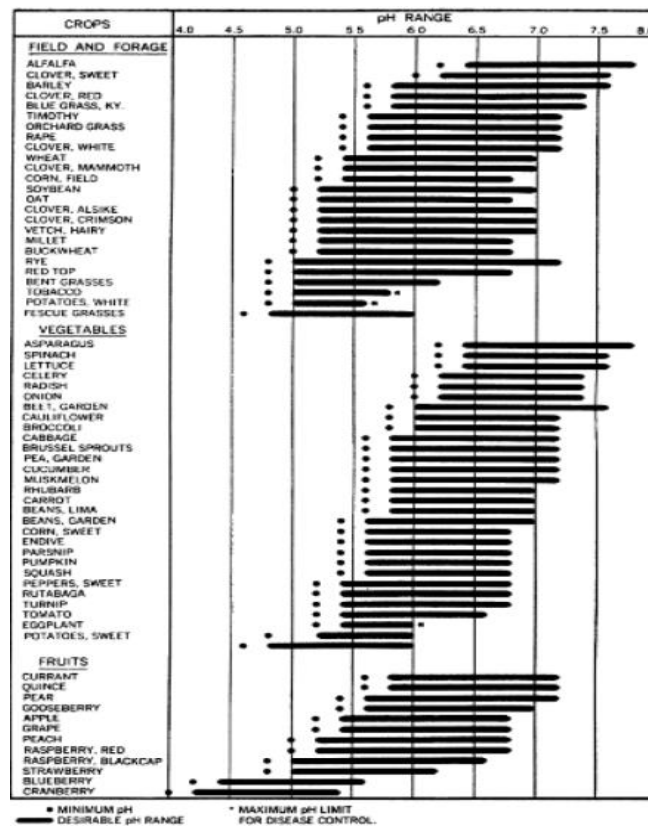
Όπως φαίνεται, η οξίνιση συμβαίνει σε εδάφη όπου δέχονται υψηλές ποσότητες κατακρημνισμάτων. Υπάρχουν φυσικά και άλλοι παράγοντες οξίνισης των εδαφών, όπως η συνεχιζόμενη απομάκρυνση της γεωργικής ασβέστου από τα φυτά, υψηλή χρήση λιπασμάτων, μικροβιακή δράση και σχηματισμός των εδαφών από όξινα μητρικά πετρώματα. Υψηλή οξύτητα επίσης συνεπάγεται χαμηλή ιοντοανταλλακτική ικανότητα και χαμηλό κορεσμό σε βάσεις.

Τα αλκαλικά εδάφη τυπικά παίρνουν τιμές pH πάνω από 7, ενώ κάποιοι συγγραφείς υποστηρίζουν πως αλκαλικά εδάφη λογίζονται αυτά με τιμή πάνω από 8,5. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται και τα αλατούχα-νατριούχα εδάφη. Τα αλκαλικά εδάφη εμφανίζονται στις ξηρές περιοχές της Γης. Χαρακτηριστικό γνώρισμα

ενός τέτοιου εδάφους είναι η μεγαλύτερη εξατμισοδιαπνοή σε σχέση με τα κατακρημνίσματα που πέφτουν στο έδαφος αυτό, τουλάχιστον για ένα μέρος του έτους. Επίσης αλκαλικό έδαφος μπορεί να υπάρξει εκεί που υπάρχουν μεγάλες συγκεντρώσεις ασβεστίου (Chesworth 2007).



Εικόνα 7: Συσχετισμός μεταξύ εδαφικού pH και νιτρικών (από Dancer et al. 1973)



Εικόνα 8: Επιθυμητό pH για συγκεκριμένες καλλιέργειες (από National Plant Food Institute 1937)

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ

Τα κριτήρια για την αναγκαιότητα ενός συστατικού στα φυτά είναι τα εξής (Arnon & Stout 1939):

- Η δυνατότητα ολοκλήρωσης του κύκλου ανάπτυξης του φυτού χωρίς το συγκεκριμένο συστατικό
- Η έλλειψη να υφίσταται για το συγκεκριμένο μόνο στοιχείο
- Το συστατικό να εμπλέκεται ευθέως στη θρέψη του φυτού

Σύμφωνα με τα παραπάνω κριτήρια, μόνο 16 στοιχεία θεωρούνται απαραίτητα στα φυτά. Αυτά είναι ο άνθρακας, το υδρογόνο, το οξυγόνο, το άζωτο, ο φώσφορος, το κάλιο, το ασβέστιο, το μαγνήσιο, το θείο, ο ψευδάργυρος, το χλώριο, το βόριο, το μολυβδαίνιο, ο χαλκός, ο σίδηρος, το μαγγάνιο, το κοβάλτιο και το νικέλιο. Σύμφωνα με ορισμένους επιστήμονες, τα κριτήρια δεν θα έπρεπε να είναι τόσο αυστηρά και σε αυτή τη λίστα προσθέτουν ακόμη το νάτριο, το βανάδιο και το πυρίτιο (Nicholas 1961, Kirkby & Mengel 1987).

Nutrients Supplied by Air and Water	Nutrients Supplied by the Soil System		
	Primary or Macronutrients	Secondary	Micronutrients
Carbon - C	Nitrogen - N	Calcium - Ca	Zinc - Zn
Hydrogen - H	Phosphorus - P	Magnesium - Mg	Chlorine - Cl
Oxygen - O	Potassium - K	Sulfur - S	Boron - B
			Molybdenum - Mo
			Copper - Cu
			Iron - Fe
			Manganese - Mn
			Cobalt - Co
			Nickel - Ni

Εικόνα 9: Κατηγορίες απαραίτητων για τα φυτά θρεπτικών συστατικών (από *Fertilizers and their use*, Agricultural Extension Service)

Ουσιώδη στοιχεία:

N: Το άζωτο προσλαμβάνεται από το έδαφος με τη μορφή NH_4^+ και NO_3^- . Συμβάλλει στη σύνθεση αμινοξέων, πρωτεϊνών, χλωροφύλλης και νουκλεϊκών οξέων. Τα συμπτώματα που οδηγούν στο συμπέρασμα πως υπάρχει έλλειψη αζώτου είναι η εμφάνιση φύλλων ανοιχτού πρασίνου και κίτρινου χρώματος στα κατώτερα σημεία του φυτού.

P: Ο φώσφορος λαμβάνεται σε μορφή H_2PO_4^- και HPO_4^- . Συμβάλλει στη φωτοσύνθεση και στη διαπνοή των φυτών ενώ είναι και συστατικό των φωσφολιπιδίων. Ένα από τα συμπτώματα έλλειψης είναι το ιώδες χρώμα των φύλλων.

K: Το κάλιο εμπλέκεται στο σχηματισμό του αμύλου και της ζάχαρης, στον μεταβολισμό των λιπιδίων και στην εξουδετέρωση οργανικών οξέων. Σύμπτωμα έλλειψης καλίου είναι το κατσάρωμα των φύλλων των φυτών.

Επουσιώδη στοιχεία:

Ca: Το ασβέστιο είναι χρήσιμο στα αργιλώδη εδάφη επειδή διατηρεί την καλή δομή τους. Είναι συστατικό του κυτταρικού τοιχώματος των φυτών και συμβάλλει στην ανάπτυξή τους. Συμπτώματα έλλειψης ασβεστίου είναι τα νεκρά σημεία στα κοτσάνια των φυτών και η αποτυχία ανάπτυξης του τελικού οφθαλμού του φυτού.

Mg: Το μαγνήσιο είναι συστατικό της χλωροφύλλης άρα και απαραίτητο στη τροφосυνθετική διαδικασία των φυτών. Τα συμπτώματα που φανερώνουν την έλλειψη του στοιχείου αυτού είναι ίδια με εκείνα που φανερώνουν την έλλειψη του αζώτου.

S: Το θείο βρίσκεται στο έδαφος σε οργανική και ανόργανη μορφή. Είναι απαραίτητο για το σχηματισμό της χλωροφύλλης. Ακόμα χρησιμοποιείται στην παραγωγή πρωτεϊνών, αμινοξέων, ενζύμων και βιταμινών. Βοηθά στην ανάπτυξη αντίστασης των φυτών σε διάφορες ασθένειες αλλά και στον καλύτερο σχηματισμό των σπόρων. Η έλλειψη του θείου προκαλεί συχνά φαινόμενα χλώρωσης στα φυτά.

Ιχνοστοιχεία:

Zn: Ο ψευδάργυρος συμβάλλει στη δημιουργία των χλωροπλαστών, στο μεταβολισμό των υδατανθράκων και στη σταθεροποίηση των πρωτεϊνών μεμβράνης. Αποτέλεσμα της έλλειψής του είναι η καχεκτική ανάπτυξη των φυτών, ο ωχρός ή

υπόλευκος χρωματισμός των νεαρών φύλλων και διάφορα άλλα επιμέρους συμπτώματα στο εκάστοτε φυτό.

Cl: Το χλώριο συμβάλλει στην εξέλιξη του οξυγόνου κατά τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης και βοηθάει στην ανάπτυξη αντίστασης και ανεκτικότητας των φυτών σε διάφορες ασθένειες. Έλλειψή του προκαλεί νέκρωση ορισμένων φύλλων.

B: Το βόριο παραλαμβάνεται από το φυτό ως BO_3^- . Παίζει σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη του κυτταρικού τοιχώματος του φυτού, στην κυτταρική διαίρεση, στην ανάπτυξη των σπόρων και των καρπών, στη μεταφορά των υδατανθράκων αλλά και στην ανάπτυξη διάφορων ορμονών. Όταν υπάρχει έλλειψη βορίου παρατηρείται πιο εύθραυστο φύλλωμα, κιτρίνισμα των άκρων των φύλλων και καχεκτική ανάπτυξη ορισμένων φύλλων.

Mo: Το μολυβδαίνιο παραλαμβάνεται από τα φυτά με τη μορφή MoO_4^- . Είναι απαραίτητο συστατικό διαφόρων ενζύμων που μέσω των διαδικασιών τους, είναι κρίσιμες για την παραγωγή πρωτεϊνών στις περισσότερες καλλιέργειες. Η έλλειψή του έχει παρόμοια συμπτώματα με εκείνα της έλλειψης του αζώτου.

Cu: Ο χαλκός είναι συστατικό της χλωροφύλλης, παίζει τον ρόλο του καταλύτη για τη διαπνοή του φυτού και συμμετέχει στον μεταβολισμό των πρωτεϊνών. Ορισμένα συμπτώματα είναι η νέκρωση του τελικού οφθαλμού, η καχεκτική ανάπτυξη του φυτού και η αραιώση των φύλλων του.

Fe: Ο σίδηρος συμμετέχει στις αναγωγικές αντιδράσεις, στη διαπνοή και στη φωτοσύνθεση των φυτών. Το κιτρίνισμα των νεαρών φύλλων είναι ένα από τα χαρακτηριστικά της έλλειψης σιδήρου ενώ υπάρχουν και επιμέρους συμπτώματα για κάθε καλλιέργεια.

Mn: Το μαγγάνιο συμμετέχει στις οξειδοαναγωγικές διαδικασίες, στην υδρόλυση και στη φωτοσύνθεση. Ακόμα συμμετέχει στη σύνθεση της χλωροφύλλης, της ριβοφλαβίνης, του ασκορβικού οξέος και της καροτίνης και στην απορρόφηση του αζώτου. Η έλλειψή του προκαλεί αποχρωματισμό των φυτών, νεκρές κηλίδες στο εσωτερικό των φύλλων και πιθανά κακοσχηματισμένα ή μικρά φύλλα.

Co: Το κοβάλτιο θεωρείται απαραίτητο για τη μικροβιακή ενεργοποίηση από ατμοσφαιρικό άζωτο (Ahmed & Evans 1960, Johnson et al. 1966). Είναι συστατικό πολλών ενζύμων και αναπτύσσει την αντίσταση των σπόρων του φυτού στην

ξηρασία. Αν λείπει μπορεί να προκαλέσει μειωμένη βλάστηση των σπόρων και μειωμένη ανάπτυξη του φυτού.

Ni: Το νικέλιο είναι συστατικό διαφόρων ενζύμων των φυτών. Χωρίς το νικέλιο η ουρία αυξάνεται σε τοξικά για το φυτό επίπεδα και προκαλεί νέκρωση των φύλλων. Σε μικρές ποσότητες το νικέλιο έχει θετική επίδραση αλλά σε μεγάλες προκαλεί πολλά προβλήματα και φυτοτοξικότητες. Εμποδίζει την παραλαβή του σιδήρου και άλλων στοιχείων από τα φυτά, όπως και τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Ακόμη, σε μία τέτοια περίπτωση χλώρωση και νέκρωση φύλλων μπορούν να παρατηρηθούν.

Na: Το νάτριο βοηθάει στο μεταβολισμό και στη σύνθεση των πρωτεϊνών. Καλλιέργειες που χρειάζονται νάτριο για την ιδανική τους ανάπτυξη είναι το σπανάκι, το σέλερι, το ζαχαρότευτλο και τα γογγύλια (Lehr 1953).

Si: Το πυρίτιο έχει παρατηρηθεί πως συμβάλλει στην καλή ανάπτυξη των φυτών αλλά και στην καλύτερη ποιότητα της παραγωγής. Σύμφωνα με επιστήμονες, το πυρίτιο είναι αναγκαίο συστατικό για τις καλλιέργειες ρυζιού (Okuda & Takahashi 1965, Park & Tanaka 1966). Επίσης φαίνεται ότι βοηθάει στην ανάπτυξη του ζαχαροκάλαμου (Ayres 1966, Gascho 1977). Ακόμη αναπτύσσει την ανεκτικότητα στην ξηρασία αλλά και την ικανότητα των φυτών να αντιστέκονται στις διάφορες τοξικότητες των μετάλλων όπως το αργίλιο, ο χαλκός, ο σίδηρος, το μαγγάνιο, ο ψευδάργυρος κ.α.

V: Το βανάδιο θεωρείται σημαντικό για διάφορους μικροοργανισμούς (Nicholas 1961). Αυξάνει τις συγκεντρώσεις των αμινοξέων, των υδατανθράκων και της χλωροφύλλης αλλά και συμβάλλει στην καλύτερη ανάπτυξη των φυτών (García-Jimenez et al. 2018)

(Power & Prasad 1997)

ΕΔΑΦΟΒΕΛΤΙΩΤΙΚΑ



Εικόνα 10: Γύψος (από www.alibaba.com)

Εδαφοβελτιωτικό είναι οποιοδήποτε υλικό βελτιώνει τη δομή του εδάφους και ουσιαστικά τις συνθήκες για την ανάπτυξη των καλλιεργειών. Επίσης στοχεύουν στη βελτίωση των φυσικών, χημικών και βιολογικών ιδιοτήτων του εδάφους (Keltling 1997). Η λειτουργία των εδαφοβελτιωτικών συμβάλλει στα εξής:

- Αύξηση της συνεκτικότητας εδαφών με υψηλή περιεκτικότητα σε άμμο
- Προστασία των εδαφών από διαβρώσεις
- Βελτίωση της δομής του εδάφους με τη δημιουργία σταθερών συσσωματωμάτων
- Αύξηση της ανταλλαγής κατιόντων, συνεισφέροντας συχνά το 30% με 70% της συνολικής ΙΑΚ, δηλαδή της ικανότητας συγκρατήσεως υγρασίας
- Ανάπτυξη των φυτών παρέχοντας θρεπτικά στοιχεία και ενίσχυση της απόδοσης και ποιότητας των καλλιεργειών (Mirza et al. 2005)

Τα εδαφοβελτιωτικά προκαλούν βελτίωση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του εδάφους, οι οποίες είναι η δομή, η υδατοχωρητικότητα, η διηθητικότητα, η αύξηση της οργανικής ουσίας και των μικροοργανισμών, η προσθήκη ανόργανων και οργανικών θρεπτικών συστατικών στο έδαφος κ.α.

Τα χημικά λιπάσματα προσθέτουν ποσότητες θρεπτικών συστατικών στο έδαφος αλλά δεν βελτιώνουν άλλες παραμέτρους. Μάλιστα μπορούν να προκαλέσουν και πολλά προβλήματα όπως η αύξηση της αλατότητας σε περιπτώσεις υπερλίπανσης και απορροής, προκαλώντας ευτροφισμό σε λίμνες και ποτάμια. Επίσης δημιουργούν πιθανές περιπτώσεις φυτοτοξικότητας και τροφopenίας.

Από το συνολικό ποσό λιπάσματος που θα πέσει στο έδαφος, μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό μπορεί να πάρει το έδαφος και αυτό συναρτήσει της ικανότητας αποδοχής του από το έδαφος. Αυτή η παράμετρος εξαρτάται από το πόσο εφοδιασμένο είναι το έδαφος με άργιλο και οργανική ουσία. Συνεπώς αυτό μπορεί να βελτιωθεί με την παροχή του εδαφοβελτιωτικού (Power & Prasad 1997).

Ορυκτά εδαφοβελτιωτικά όπως ο ζεόλιθος, ο δολομίτης και ο βερμικουλίτης, βελτιώνουν τις φυσικές ιδιότητες του εδάφους, όπως η κατακράτηση και η αποστράγγιση του νερού. Ο ζεόλιθος βελτιώνει τη δομή του εδάφους ενώ αυξάνει την παραγωγή βελτιώνοντας παράλληλα την ποιότητα. Ο βερμικουλίτης ευεργετεί την σπορά όλων των φυτών σε σπόρους γιατί βοηθά να μην ξεραίνεται το χώμα και να μην υπάρχουν θερμικές διακυμάνσεις. Ακόμη συγκρατεί το νερό και βοηθά στην εξισορρόπηση της υγρασίας στο έδαφος. Έχει μεγάλη απορρόφηση στο νερό.

Τα ορυκτά που χρησιμοποιούνται ως εδαφοβελτιωτικά επειδή είναι 100% φυσικά προϊόντα, ενδείκνυνται και για βιολογική γεωργία σύμφωνα με τον Κανονισμό ΕΚ 889/2008. Επίσης, θετικό είναι πως αν και οι βιολογικές καλλιέργειες έχουν μεγαλύτερο συνολικό κόστος από τις κλασσικές καλλιέργειες, τα ορυκτά εδαφοβελτιωτικά έχουν χαμηλό κόστος εφαρμογής οπότε ενδείκνυνται για καλλιέργειες υψηλού κόστους.

Τα εδαφοβελτιωτικά μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες. Η μία είναι τα οργανικά εδαφοβελτιωτικά, που περιλαμβάνουν το κομπόστ, το vermicompost, το biochar, τη χλωρή λίπανση, την κοπριά, το άχυρο και αρκετά άλλα. Αυτά χρησιμοποιούνται κυρίως σε εδάφη με προβλήματα οξίνισης, αλατότητας και νατρίωσης (Negim 2015). Η άλλη κατηγορία αφορά στα ανόργανα εδαφοβελτιωτικά, όπως η γύψος, η γεωργική άσβεστος, το θείο, ο σιδηροπυρίτης (Terry & Wallace 1998). Σε αυτή την κατηγορία συμπεριλαμβάνονται ακόμα βιομηχανικά ορυκτά όπως ο βερμικουλίτης, ο ατταπουλγίτης, οι ζεόλιθοι και ο μπεντονίτης, που εσχάτως ξεκίνησαν να μελετώνται εκτενέστερα ως εδαφοβελτιωτικά.

ΑΣΒΕΣΤΙΤΗΣ-ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΣ



Εικόνα 11: Ασβεστολιθικά θραύσματα (από www.aprilsmith.org)

Το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3), κοινώς ο ασβεστίτης, είναι το βασικό ή και τις περισσότερες φορές το μοναδικό ορυκτό του ασβεστολίθου. Συναντάται στις περισσότερες χώρες του κόσμου ενώ και στη χώρα μας βρίσκεται σε αφθονία. Για το λόγο αυτό είναι και από τα πιο φθηνά ορυκτά υλικά.



Εικόνα 12: Ορυχείο ασβεστολίθου στη Γερμανία (από www.alamy.com)



Εικόνα 13: Ορυχείο ασβεστολίθου στο Οντάριο του Καναδά με χαρακτηριστική διάκριση οριζόντων (από www.gregchew.com)

Η κύρια χρήση του ασβεστολίθου αφορά την αρχιτεκτονική, αφού χρησιμοποιείται ως οικοδομικό υλικό, αυτούσιο ή μέσα σε μίγματα για κατασκευή σκυροδέματος. Επίσης χρησιμοποιείται στην προεπεξεργασία πόσιμου νερού, στην παρασκευή λιπασμάτων, ως πρόσθετο σε ζωοτροφές, στη διατήρηση φρούτων και λαχανικών και ως ευτηκτικό ή πληρωτικό υλικό. Στην παρούσα εργασία θα εξεταστεί η χρήση του ως εδαφοβελτιωτικό.



Εικόνα 14: Ορυχείο ασβεστολίθου στη Νορβηγία (από www.wikipedia.org)

Εκτός των άλλων, η παρουσία του στα εδάφη, ευνοεί τη δημιουργία σταθερών συσσωματωμάτων και συγκροτημένης δομής. Η αδιάλειπτη χρήση ποικίλων λιπασμάτων, δημιουργεί στο έδαφος μια τάση οξίνισης, με τη χρήση εδαφοβελτιωτικών όπως ο ασβεστόλιθος να κρίνεται αναγκαία για την εξουδετέρωση της εδαφικής οξύτητας (Benton Jones Jr. 2012).



Εικόνα 15: Ορυχείο ασβεστολίθου στην Τσεχία (από www.dreamstime.com)



Εικόνα 16: Μερικώς πλημμυρισμένο ορυχείο ασβεστολίθου (από www.reddit.com)

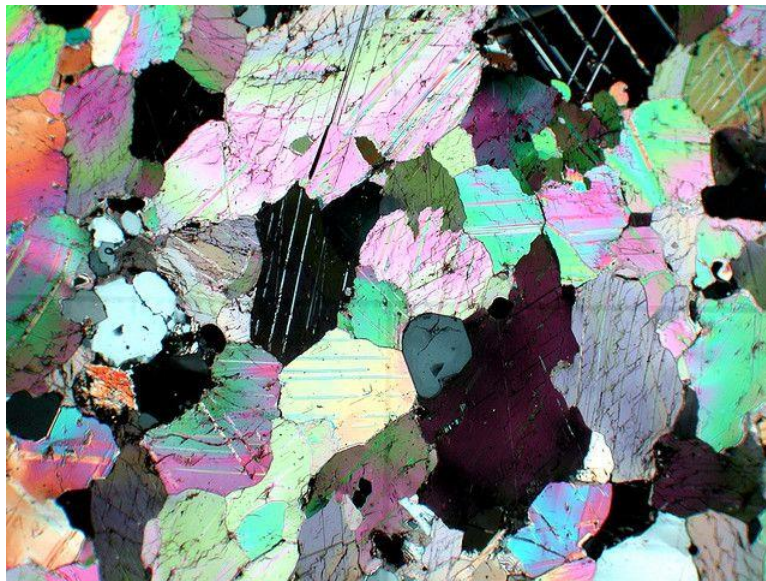
Όσον αφορά στο μεγαλύτερο ορυχείο ασβεστολίθου στον κόσμο, αυτό βρίσκεται στο Rogers City, στο Μίσιγκαν των Η.Π.Α. το οποίο ανήκει στην εταιρεία Michigan Limestone and Chemical Company. Οι προβλέψεις για τις παγκόσμιες ανάγκες σε ασβεστόλιθο δείχνουν αύξηση του παγκοσμίου τζίρου τα επόμενα χρόνια κατά 22,7 δις δολάρια, ενώ οι συνολικές ανάγκες για γεωργική άσβεστο θα φτάσουν σε μία τιμή γύρω στα 52 δις δολάρια.

Ο ΑΣΒΕΣΤΙΤΗΣ-ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΣ ΩΣ ΕΔΑΦΟΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟ

Το CaCO_3 συναντάται σε όλα τα κλάσματα του εδάφους, δηλαδή στην άμμο, στην ιλύ και την άργιλο. Αρκετές φορές η ύπαρξή του στα εδάφη συνδέεται με τροφοπενίες σε P, B, Zn αλλά και με χλώρωση από Fe στις καλλιέργειες (Campbell 1999).



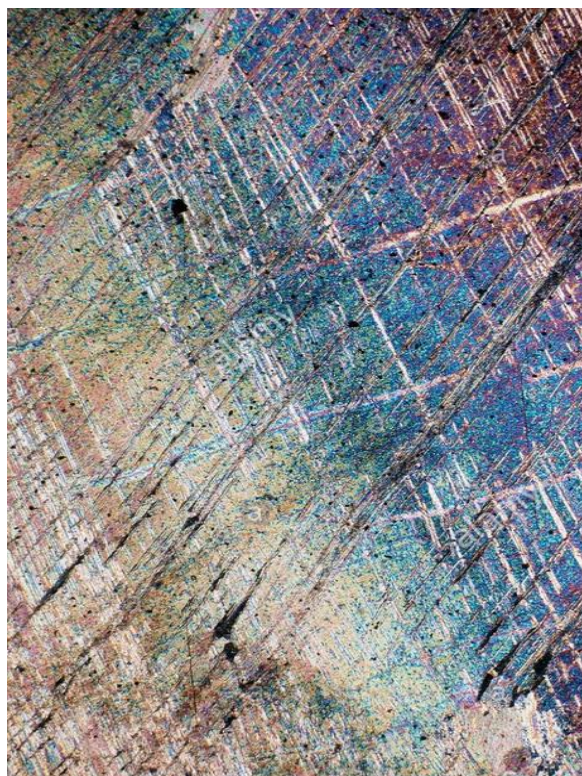
Εικόνα 17: Ορυχείο ασβεστολίθου στη Νότιο Αφρική, στο οποίο εξέτισε την ποιή του ο Νέλσον Μαντέλα (από www.prismddecision.com)



Εικόνα 18: Ασβεστίτης σε πολωτικό μικροσκόπιο (από www.pinterest.com)

Στο εμπόριο και τη γεωργία χρησιμοποιούνται πολλά σκευάσματα και ουσίες για ασβέστωση, που έχουν σκοπό την αύξηση του pH. Στην πραγματικότητα όμως, αυτό που εξουδετερώνει την οξύτητα, βρίσκεται στον ασβεστίτη. Η ανθρακική ρίζα (CO_3), η οποία είναι αρνητικά φορτισμένη, δρα κατά αυτόν τον ευεργετικό τρόπο (Tan 1998).

Ο ασβεστίτης και κατά συνέπεια και ο ασβεστόλιθος χρησιμοποιείται ως εδαφοβελτιωτικό, για τη μείωση της ολικής οξύτητας του εδάφους, με απώτερο σκοπό τη μεγιστοποίηση της παραγωγής των καλλιεργειών. Η ανάγκη σε άσβεστο, η οποία αναφέρεται στον ασβεστίτη ή στο $\text{Ca}(\text{OH})_2$, διαφέρει από έδαφος σε έδαφος και εξαρτάται από την ποσότητα των υδρογονοκατιόντων της στερεής φάσης που μπορεί να αντιδράσει με την προστιθέμενη άσβεστο. Ο δεύτερος στόχος της προσθήκης του ασβεστίτη είναι η προσθήκη ασβεστίου στο έδαφος, μέσω της ιοντοανταλλαγής, αλλά και η αύξηση του διαθέσιμου φωσφόρου στα φυτά (Ognjanovic et al. 1996).

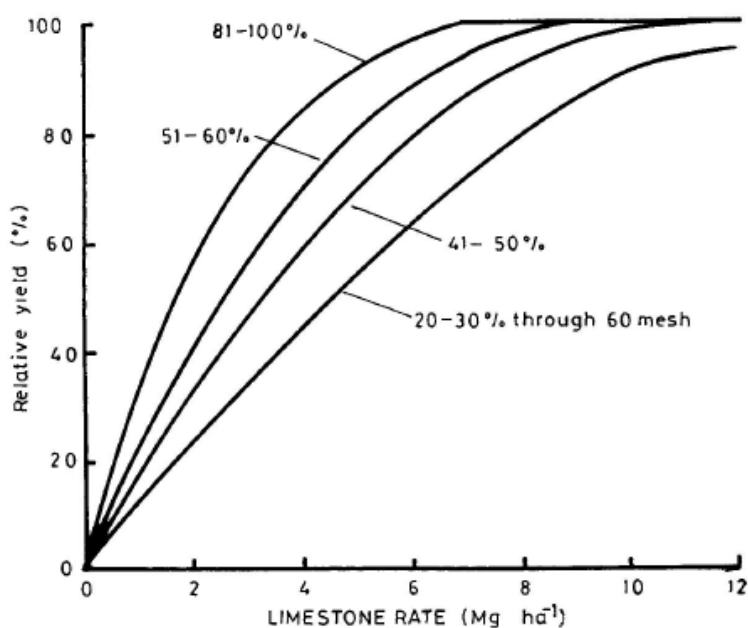


Εικόνα 19: Κρυσταλλικός ασβεστόλιθος σε μικροσκόπιο (από www.alamy.com)

Εκτός από την καθαρότητα του ασβεστολίθου, μεγάλο ρόλο παίζει επίσης η κοκκομετρία του. Όσο πιο λεπτόκοκκο είναι το χρησιμοποιηθέν κλάσμα, τόσο πιο γρήγορα αντιδρά με το έδαφος. Ακόμη, αν έχουμε λεπτότερο κλάσμα, χρειάζεται μικρότερη ποσότητα ασβεστολίθου για να επιτευχθεί ο στόχος της αύξησης του pH. Το μέγεθος παίζει σημαντικό ρόλο και πολλές φορές ο καλλιεργητής επιλέγει το μέγεθος του κόκκου ακολουθώντας συγκεκριμένη στρατηγική σύμφωνα με το χρονικό πλαίσιο που έχει θέσει ως στόχο. Για παράδειγμα, ένας κόκκος μεγέθους

μεγαλύτερος από Νο8 σε κόσκινο, μετά από 1 χρόνο, έχει αντιδράσει με το έδαφος σε ένα ποσοστό 5% και μετά από 2 χρόνια 15%. Αντίθετα, ασβεστίτης με μικρότερο μέγεθος, Νο20, στον πρώτο χρόνο της προσθήκης του έχει αντιδράσει με το έδαφος κατά 50% και στον δεύτερο χρόνο 100%. Από αυτά τα παραδείγματα συμπεραίνεται πως διαφορετικές στρατηγικές στην βελτίωση των εδαφών με ασβεστίτη, ικανοποιούνται και με διαφορετικό μέγεθος του κόκκου του.

Το πόσο λεπτόκοκκο ή όχι είναι το υλικό μας, θα επηρεάσει την συμπεριφορά του μετά την προσθήκη του στο έδαφος. Επειδή ο ασβεστόλιθος διαλύεται με αργούς ρυθμούς, η επιδραστικότητά του είναι περιορισμένη αποκλειστικά σε μικρή περιοχή γύρω από το κάθε σωματίδιο. Έτσι, αυξάνοντας την ειδική επιφάνεια, αυξάνεται παράλληλα και η διαλυτότητά του. Μειώνοντας την ακτίνα του κάθε σωματιδίου στο μισό, αυξάνεται η ειδική επιφάνεια κατά 50%. Αυτός είναι και ο μόνος τρόπος για να αυξήσουμε την ταχύτητα της διαδικασίας.



Εικόνα 20: Η επίδραση της κοκκομετρίας του ασβεστολίθου στην παραγωγή, σε συνδυασμό με την ποσότητα του προστιθέμενου ασβεστολίθου (Brady 1990, *The nature and properties of soils-11th edition*)

Ο χαλκός προσροφάται στην επιφάνεια του ασβεστίτη εντόνως και ταχέως, ενώ ο μόλυβδος προσροφάται με πιο χαμηλούς ρυθμούς. Ο Ζη προσροφάται στον ασβεστίτη μέσω ιοντοανταλλαγής. Η απομάκρυνση μετάλλων ενισχύεται ιδιαίτερα με την προσθήκη του ασβεστίτη στο έδαφος. Στη βιβλιογραφία βλέπουμε πως η συγκέντρωση σε προσροφημένο Β ήταν πιο μεγάλη σε εδάφη με μεγάλη συγκέντρωση σε ανθρακικό ασβέστιο. Συγκεκριμένα για το βόριο, όταν προστεθεί

μετά την αντίδραση του ασβεστολίθου με το χώμα, η προσρόφησή του είναι μικρή. Αυτό συμβαίνει λόγω της μη αξιόλογης κατακρήμνισης του αργιλίου. Η προσρόφηση θα ήταν μεγαλύτερη αν το pH είχε χαμηλότερη τιμή (Souza et al. 1997).

Τα προσροφημένα στον ασβεστόλιθο κατιόντα είναι διαθέσιμα στα φυτά και τις καλλιέργειες με ανταλλαγή υδρογονοκατιόντων που παράγονται μέσω της φωτοσυνθετικής διαδικασίας των φυτών. Τα θρεπτικά συστατικά στη συνέχεια, διατηρούνται στις κolloειδείς επιφάνειες του εδαφικού σχηματισμού και έστω προσωρινά αποφεύγεται η διαφυγή τους μέσω της έκπλυσης. Βέβαια, λόγω του ότι ο ασβεστίτης είναι αδιάλυτος στο νερό, οι αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής δεν θα είναι εκτεταμένες με τον παραπάνω τρόπο. Ωστόσο, αν προστεθεί σε όξινο χώμα, ο ασβεστίτης αντιδράει με το H_2CO_3 που στην πραγματικότητα είναι νερό με περιεχόμενο σε αυτό διοξείδιο του άνθρακα, σχηματίζοντας έτσι διττανθρακικό ασβέστιο, το οποίο είναι διαλυτό στο νερό (Power & Prasad 1997).

Η παρουσία ασβεστίτη σε εδαφικό σχηματισμό, συνήθως δίνει ανώτερες τιμές pH 7-8,4 αναλόγως και το σχηματισμό. Αυτό είναι και ένα εχέγγυο για το έδαφος, πως δεν θα οξινισθεί λόγω της χρήσης των λιπασμάτων. Από πείραμα, βρέθηκε πως σε έδαφος ελαφρώς όξινο (pH 6,7), η προσθήκη ασβεστίτη αύξησε την τιμή σε 7,8. Επίσης παρατηρήθηκε αύξηση της τιμής CEC (Jalali & Rowell 2003). Παρόμοια αποτελέσματα έχουν προκύψει από πάρα πολλές έρευνες. Είναι επίσης γνωστό πως το pH αυξάνεται μερικές βδομάδες μετά την προσθήκη του ασβεστολίθου και συνεχίζει να παρουσιάζει μία μικρή αύξηση μέχρι και τέσσερα χρόνια μετά, ανάλογα και τις συνθήκες. Ακόμη, όσο πιο χαμηλό το pH τόσο πιο εύκολο είναι να επιτευχθεί ο στόχος που έχει τεθεί. Πρέπει να τονισθεί όμως πως είναι πολύ πιο δύσκολο ένα έδαφος να ανέβει από το 6,5 στο 7, από ότι να ανέβει από το 5 στο 6,5.

Όταν η συνολική εδαφική οξύτητα ξεπερνάει το 15% της συνολικής ιοντοανταλλακτικής χωρητικότητας, τότε είναι πιθανό να εμφανιστούν διάφορα προβλήματα φυτοτοξικότητας. Η αναγκαιότητα σε ασβεστολιθικό βελτιωτικό, εξαρτάται από δύο τιμές pH, την τιμή του εδάφους και την απαραίτητη τιμή- που έχει προκύψει από τα πειράματα ή έχει εξαχθεί από τη βιβλιογραφία- για τη συγκεκριμένη επιθυμητή καλλιέργεια. Η αύξηση της αλκαλικότητας γίνεται αργά αλλά με επαρκή ταχύτητα ώστε να φτάσει μία κρίσιμη τιμή 5,2-5,5 η οποία αντιστοιχεί στην κατακρήμνιση του $\text{Al}(\text{OH})_3$. Πολλές μεγάλες φάρμες έχουν υιοθετήσει αυτόν τον στόχο, αφού έτσι διευκολύνεται η αφομοίωση των N, K, P, Ca, Mg, S, B και Mo. Αντίθετα, η αύξηση πάνω από 7,5 μπορεί να προκαλέσει έλλειψη σε P, B, Zn, Fe, όμως επίσης μπορεί να μειώσει την τοξικότητα που προκαλείται από το μαγγάνιο. Ένας πολύ σοβαρός παράγοντας που αφορά στην ανάγκη για ασβεστόλιθο, είναι η ρυθμιστική ικανότητα του εδάφους (ποσοστό και είδος αργίλου και ποσοστό της οργανικής ουσίας) (Καραγιαννίδης & Σικαλίδης 2004).

Η κατωφερής κίνηση του ασβεστίτη, μέσα στον εδαφικό ορίζοντα, είναι συνάρτηση αρκετών παραγόντων, όπως ο τύπος του χώματος, το εδαφικό pH, το ποσοστό προσθήκης ορυκτού στο έδαφος και η ποσότητα και συχνότητα βροχής (Nefzi et al. 2018). Εφόσον οι συνθήκες υγρασίας και αποστράγγισης είναι ικανοποιητικές, το υλικό εξουδετερώνει την οξύτητα και συνεχίζει την πορεία του προς τα κατώτερα τμήματα, με ταχύτητα που προσεγγίζει το 1 με 2 cm ανά έτος.

Η μείωση της εδαφικής οξύτητας, μειώνει τη διαλυτότητα του αργιλίου, αλλά και τα Fe-σύμπλοκα που έχουν την ικανότητα να προσκολλούν πάνω τους φώσφορο, καθιστώντας τον έτσι μη διαθέσιμο για τα φυτά και τις καλλιέργειες (Ogjenovic et al. 1996). Έτσι δημιουργούνται ευνοϊκές συνθήκες για την ανάπτυξη πρώιμων ριζών και γενικά την ανάπτυξη των νεαρών φυτών.

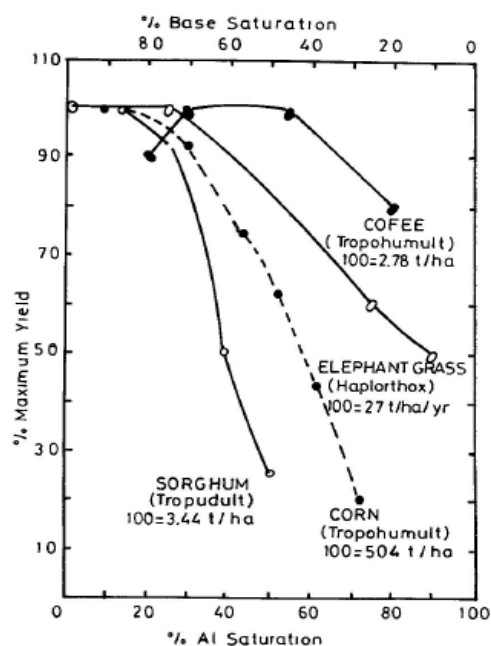
**Approximate Amount of Finely Ground Limestone
Needed to Raise the pH of a 7-inch Layer of Soil**

Soil Texture	Lime Requirement (lbs/1,000 sq. ft.)	
	From pH 4.5 to 5.8	From pH 5.5 to 6.5
Sand and loamy sand	23	28
Sandy loam	37	60
Loam	55	78
Silt loam	69	92
Clay loam	87	106
Clay	174	107

Εικόνα 21: Αναγκαία ποσότητα ασβεστολίθου που χρειάζεται για αύξηση συγκεκριμένων τιμών pH στα διάφορα εδάφη (από USDA Agricultural Handbook No.18)

Τα αμμώδη εδάφη χρειάζονται μικρότερες ποσότητες ασβεστίου για τη διόρθωση της οξύτητάς τους. Ένας από τους λόγους για τους οποίους συμβαίνει αυτό είναι το μεγάλο πορώδες που έχουν οι αμμώδεις σχηματισμοί. Τα αργιλώδη εδάφη, λόγω και του μικρού πορώδους, χρειάζονται μεγαλύτερες ποσότητες ασβεστίου. Υπάρχει και μία άλλη αντίθεση που πρέπει να τονισθεί και έχει μεγάλη οικονομική σημασία. Τα μεν αμμώδη εδάφη, χρειάζονται συχνότερη ασβέστωση, εν αντιθέσει με τα αργιλώδη που δεν είναι απαραίτητη η συνεχής προσθήκη ασβεστολίθου. Τα εδάφη πλούσια σε οργανικό υλικό επίσης χρειάζονται μεγάλες ποσότητες ασβεστολίθου (Essington 2003).

Όσον αφορά πάντως την εδαφική οξύτητα, επειδή αυτή εμφανίζεται σταδιακά- ειδικά όταν γίνεται εκτενής χρήση λιπασμάτων- δεν είναι πάντα εύκολος ο υπολογισμός των απαιτούμενων ποσοτήτων ασβεστολίθου για την εξουδετέρωσή της. Πολλές φορές ο υπολογισμός αυτός γίνεται εμπειρικά.



Εικόνα 22: Απόκριση της παραγωγής στην προσθήκη ασβεστολίθου σε εδάφη στο Πουέρτο Ρίκο (από Sanchez 1976, *Properties and Management of Soils in the Tropics*)

Fertilizer component	Per kg of nitrogen or sulfur ^b in fertilizer	
	kmol H ⁺	Lime required (kg CaCO ₃)
Ammonium sulfate (AS)	1	3.6
Diammonium phosphate (DAP)	0.5	1.8
Monoammonium phosphate (MAP)	1	3.6
Urea	0	0
Calcium ammonium nitrate (CAN)	-0.2	-0.7
Elemental sulfur	2 ^b	3.1 ^b

^a The quantity of lime required to neutralize the acid produced is also given. Negative values for CAN, which is a mixture of ammonium nitrate and lime, indicate a liming effect from this product.

^b Values indicated are per kilogram of sulfur.

Εικόνα 23: Απαραίτητη ποσότητα ασβεστολίθου για εξουδετέρωση διαφόρων λιπασμάτων (από Rengel 2003, *Handbook of Soil Acidity*)

BpH	pH-στόχος			
	pH 5,5	pH 6,0	pH 6,5	pH 7,0
6,9	50	60	70	90
6,8	60	100	120	150
6,7	70	140	180	220
6,6	90	180	250	280
6,5	120	230	330	360
6,4	160	290	400	440
6,3	200	350	490	520
6,2	250	420	570	600
6,1	310	490	660	700
6,0	380	560	750	800
5,9	450	650	850	900
5,8	530	730	950	1000
5,7	610	820	1050	1120
5,6	700	920	1160	1240
5,5	800	1020	1270	1360
5,4	910	1130	1400	1490
5,3	1020	1240	1500	1620
5,2	1140	1360	1620	1760
5,1	1270	1480	1750	1900
5,0	1400	1610	1880	2040
4,9	1550	1740	2010	2200

Εικόνα 24: Ανάγκες σε CaCO₃ (kg/στρέμμα για βάθος 20 cm) (από Σινάνης 2015)

Σε όξινα εδάφη, είναι απαραίτητη η ασβέστωση όταν το pH έχει τιμή χαμηλότερη από 5,5. Σε τέτοια εδάφη, το ασβέστιο και το μαγνήσιο έχουν εκπλυθεί. Ακόμη, υπάρχει κίνδυνος τοξικότητας από τα υψηλά επίπεδα Al, Mn και Fe. Η ασβέστωση πρέπει να επαναλαμβάνεται κάθε 7-8 χρόνια (Καραγιαννίδης & Σικαλίδης 2004).

Ασβεστούχα εδάφη θεωρούνται αυτά που έχουν τιμή pH από 7,1 έως 8,4. Ακόμα καλούνται ως αλκαλικά εδάφη. Η υπερβολική εμφάνιση ανθρακικού ασβεστίου θεωρείτο υπεύθυνη για τη Fe-χλώρωση στις καλλιέργειες. Ακόμα και σήμερα, που έχουν βρεθεί κι άλλοι παράγοντες που μπορούν να προκαλέσουν τροφопενία σιδήρου, κρίνεται σκόπιμη η αποφυγή καλλιεργειών ευαίσθητων σε CaCO₃. Επίσης είναι πιθανό να συμβάλλει και σε άλλες τροφопενίες, μικροθρεπτικών στοιχείων. Σε πολλά εδάφη, το ανθρακικό ασβέστιο ξεπερνάει σε ποσοστό το 40% κι έτσι εντάσσονται στην κατηγορία των προβληματικών εδαφών, αφού επηρεάζεται κατά κύριο λόγο η παραγωγικότητά τους αλλά και αποβαίνει εις βάρος άλλων ωφέλιμων

συστατικών, όπως η άργιλος. Η βελτίωση τέτοιων εδαφών συνήθως γίνεται με οξινοποιά λιπάσματα, όπως είναι η θειική αμμωνία.

Επίσης σε αλκαλικό περιβάλλον, ο ασβεστόλιθος μπορεί να μετατρέψει τα διαλυμένα μέταλλα στην αδιάλυτη μορφή τους ως υδροξείδια, κάτι που είναι ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας σε αυτά τα περιβάλλοντα. Παρατηρήθηκε πως σε pH 8,5 ο ασβεστόλιθος απομάκρυνε πάνω από 90% των δυνητικών τοξικών μετάλλων (Jalali & Tahervand 2017).

ΔΟΛΟΜΙΤΗΣ



Εικόνα 25: Θραύσματα δολομίτη (από www.dreamstime.com)

Ο δολομίτης είναι ακόμα ένα ανθρακικό ορυκτό. Ο χημικός του τύπος είναι $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Το δολομιτικό μάρμαρο, διαφέρει από τον δολομίτη μόνο στη γεωλογική έννοια και δεν αλλάζει η χημική ή η εμπορική τους χρήση, παρά μόνο στην πιθανή διαφορά ποιότητας. Στην παρούσα εργασία, θα μελετηθεί ο δολομίτης και το δολομιτικό μάρμαρο ως ίδιο υλικό.



Εικόνα 26: Δολομιτικό μάρμαρο στον Πρίλαπο (από www.walter-prochaska.at)

Ο δολομίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή οξειδίου του μαγνησίου που με τη σειρά του χρησιμοποιείται στη βιομηχανία χάρτου και πλαστικού. Ακόμη

χρησιμοποιείται σε λιπάσματα. Ως εδαφοβελτιωτικό, χρησιμοποιείται παραδοσιακά παγκοσμίως (Hontoria et al. 2018, Shaaban et al. 2014), αν και η χρήση δεν φτάνει τα επίπεδα των υπολοίπων ορυκτών εδαφοβελτιωτικών, κυρίως λόγω του μεγαλύτερου κόστους και των περιορισμένων κοιτασμάτων, ιδιαίτερα στις αναπτυσσόμενες χώρες.



Εικόνα 27: Ορυχείο δολομίτη στο St.Paul της Indiana των Η.Π.Α.(από www.flickr.com)



Εικόνα 28: Ορυχείο δολομίτη στο Canillas de Albaida της Ισπανίας (από www.dreamstime.com)

Η συνολική αξία που θα φτάσει η παγκόσμια αγορά δολομίτη μέχρι το 2029 θα είναι περίπου 4 δις δολάρια.

Ο ΔΟΛΟΜΙΤΗΣ ΩΣ ΕΔΑΦΟΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟ

Ο δολομίτης έχει ένα σημαντικό πλεονέκτημα σε σχέση με τον ασβεστίτη. Αυτό είναι η παροχή μαγνησίου στο έδαφος. Οπότε προμηθεύει το έδαφος με δύο στοιχεία, Ca και Mg, τα οποία συχνά βρίσκονται σε χαμηλά επίπεδα, μη ικανά για την ανάπτυξη των φυτών (Nanthi et al. 2003).



Εικόνα 29: Ορυχείο δολομίτη στην Τουρκία (από www.stonecontact.com)

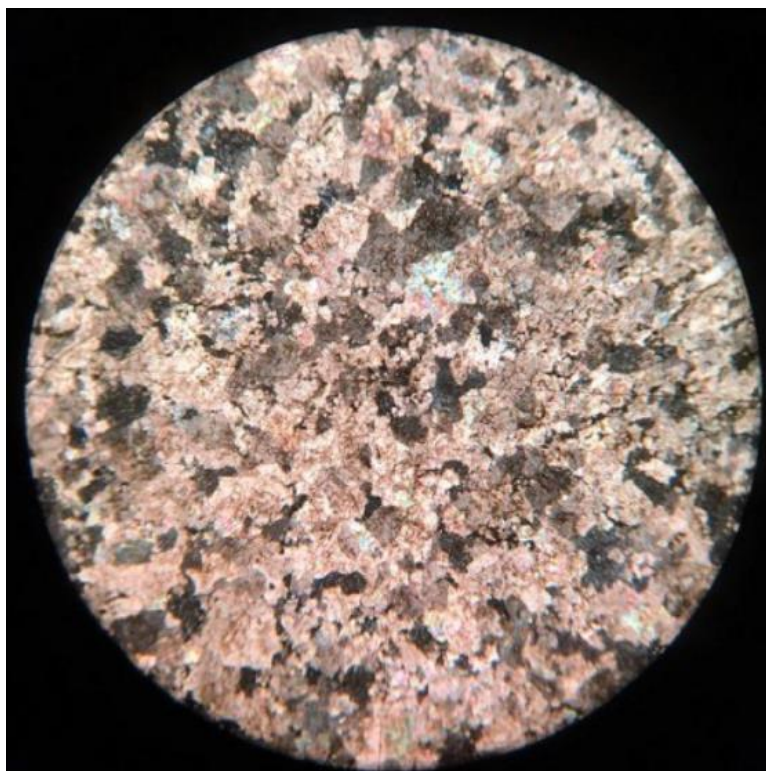
Σε παλαιές εργασίες υποστηρίχθηκε πως ο δολομίτης είχε παρόμοια απόκριση με τον ασβεστίτη, με την προσθήκη του στο έδαφος (Hosking 1972, Newman 1948). Οι συγκεκριμένοι μελετητές θεωρούσαν ως κυριότερη ιδιότητα και προτεινόμενη χρήση και των δύο ορυκτών, την αύξηση του pH. Μελέτη (Dharmakeerthi 2012) έδειξε πως μετά από εξάμηνη θεραπεία με δολομίτη, το pH του εδάφους αυξήθηκε. Μόλις όμως σταμάτησε η προσθήκη του, η τιμή άρχισε βαθμιαία να ελαττώνεται.

Η χρήση δολομίτη σε εδάφη πτωχά σε ασβέστιο και πλούσια σε μαγνήσιο, θεωρήθηκε πως μπορούσε να προκαλέσει έλλειψη σε κάλιο. Αυτό αποδείχθηκε στην πράξη- από ερευνητές του Michigan State University- πως δεν ήταν άλλο παρά μια λανθασμένη εμπειρική άποψη. Ακόμα και να έχει παρατηρηθεί πάντως από ορισμένους αγρότες, σίγουρα δεν μπορεί να γενικευθεί για κάθε τύπο εδάφους. Η θεραπεία με δολομίτη επίσης αυξάνει τα διαθέσιμα επίπεδα αζώτου και ασβεστίου, αλλά προκαλεί πιθανή ανισορροπία σε P, K και Mg (Moore & Quimet 2006).

Μία γενική εικόνα όσον αφορά τη χρήση δολομίτη σε φτωχά από μαγνήσιο εδάφη, είναι η προσθήκη του όταν τα επίπεδα μαγνησίου είναι 75ppm ή λιγότερο. Άλλοι

ερευνητές, από το Ohio State University, υποστήριξαν την αναγκαιότητα χρήσης του δολομίτη σε εδάφη όπου ο κορεσμός σε βάσεις πέφτει κάτω από το 10%.

Η χρήση του δολομιτικού μαρμάρου ως προσροφητικό μέσο, δεν είναι διαφορετική από αυτή του δολομίτη. Και στις δύο περιπτώσεις, η προσρόφηση πραγματοποιείται ταυτόχρονα με τη διαλυτοποίηση της επιφάνειας του στερεού. Η επικάθηση συνοδεύεται από ετερογενή κρυσταλλική ανάπτυξη οδηγώντας στο σχηματισμό ανθρακικού μετάλλου και υδρόξυ-ανθρακικών φάσεων, που αναπτύσσονται στην επιφάνεια του κρυστάλλου, ή λαμβάνουν χώρα με ιοντοανταλλαγή (Φαρμάκη 2019). Ακόμη, φαίνεται να ακολουθεί την κινητική που παρατηρείται στην προσρόφηση μετάλλων στην επιφάνεια του ασβεστίτη. Αυτό που χαρακτηρίζει την κινητική αυτή είναι ένα ταχύ στάδιο προσρόφησης που αποδίδεται στην ίδια την αντίδραση της προσρόφησης και ένα βραδύ στάδιο, με σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις, που συνήθως αντιστοιχεί στην επιφανειακή συμπλοκοποίηση και κατακρήμνιση (McBride 1979, Walker et al. 2004).



Εικόνα 30: Τομή δολομίτη σε μικροσκόπιο (από www.geologysuperstore.com)

Από μελέτη συμπεριφοράς του δολομίτη μέσα σε υδατικά διαλύματα (Φαρμάκη 2019), παρατηρήθηκαν τα εξής, για συγκέντρωση 100 mg δολομίτη ανά λίτρο: Η προσρόφηση του μολύβδου ανήλθε στο 100% μέσα σε 20 λεπτά για όλα τα μελετούμενα κλάσματα. Στα υπόλοιπα μέταλλα, δηλαδή στα Cu, Cd, Ni, Cr και Zn η προσρόφηση δεν έφτασε σε σημείο κορεσμού τόσο σύντομα, αλλά συνέχισε να αυξάνεται μέχρι και δύο ώρες μετά. Ο ψευδάργυρος στο κλάσμα 1mm+315μm και το Cr στο κλάσμα 4mm+1mm, φτάνουν το μέγιστο της προσρόφησης τους στη μία ώρα,

όμως μετά παρατηρείται μείωση σχεδόν στο μισό. Αυτό οφείλεται στον γρήγορο κορεσμό της επιφάνειας του δολομίτη, λόγω της επιλεκτικότητας των μετάλλων για πιο ενεργές περιοχές. Στο νικέλιο παρατηρείται παρόμοια μείωση στο κλάσμα 90μm, εφόσον αυτό το κλάσμα έχει ιδιαίτερα μεγάλη ειδική επιφάνεια και υπάρχει ταχύτατη κάλυψη της επιφάνειας του δολομίτη.

Soil Texture	Soil Drainage		
	Well	Somewhat Poor	Poor
	Soil Test Level (ppm Mg)		
Clay and Clay Loam	250	400	500
Loam and Sandy Loam	150	225	450
Loamy Sand and Sand	35	150	175

Εικόνα 31: Μέσα επίπεδα μαγνησίου σε διαφορετικούς τύπους εδαφών (από www.algreatlakes.com)

Το pH του εδάφους αυξάνεται με την προσθήκη του δολομίτη, όμως αυτό τείνει να μειώσει τα εξαγωγίμα Fe, Mn, Zn, Cu στο χώμα. Από μελέτη (Damrongrak et al.2015) σε συγκεκριμένες καλλιέργειες, παρατηρήθηκε πως τα επίπεδα του συνολικού αζώτου και τα διαθέσιμα στο έδαφος P και K ήταν χαμηλότερα των ιδανικών επιπέδων. Το έδαφος ήταν πιο γόνιμο και παραγωγικό από ότι χωρίς την προσθήκη του δολομίτη. Από την ίδια εργασία προκύπτει πως ο δολομίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε ισχυρώς όξινα εδάφη για τη βελτίωσή τους. Όπως υποστηρίζει ο συγγραφέας, ανισορροπίες στα επίπεδα των στοιχείων είναι πιθανό να προκύψουν ειδικά όταν δεν έχει γίνει σωστή διασκόρπιση του ορυκτού στο έδαφος.

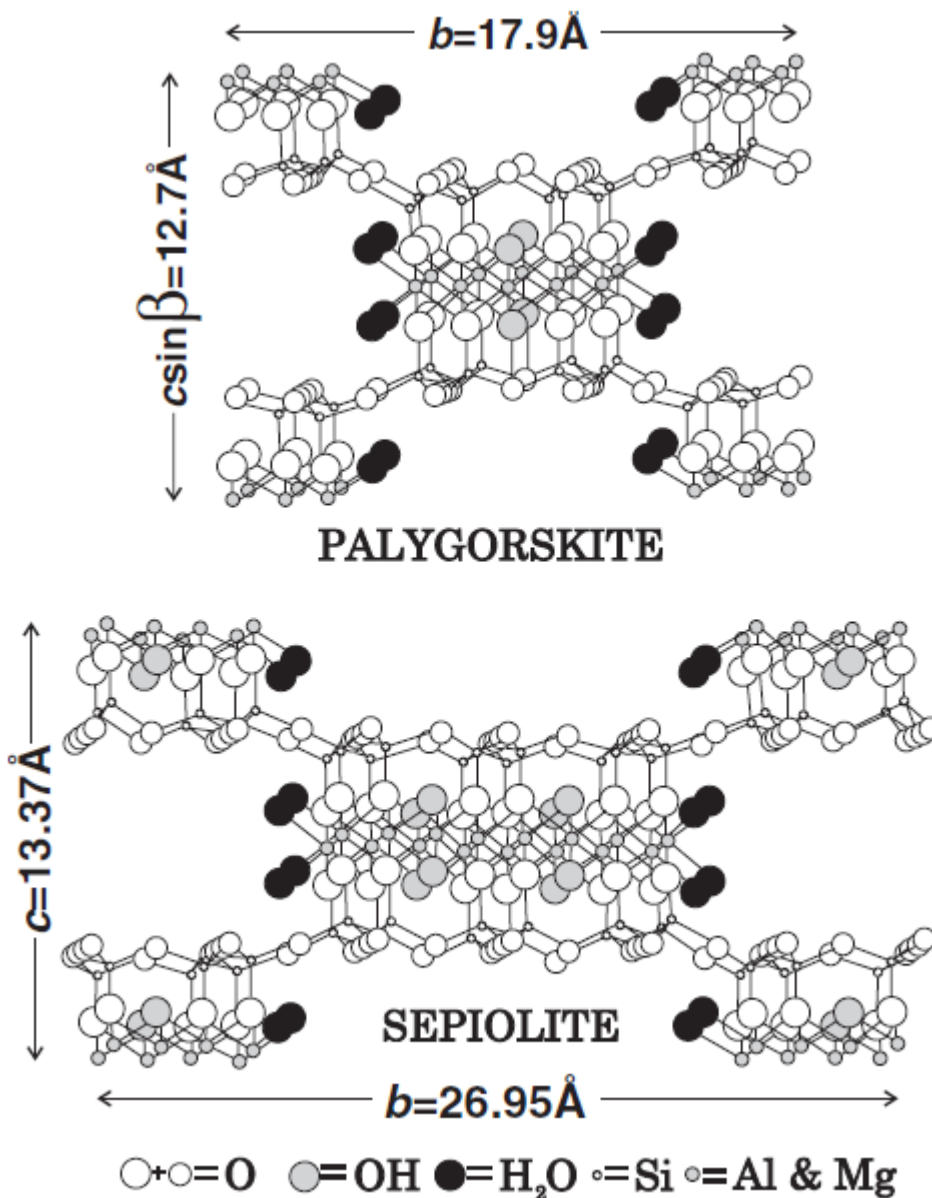
ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ



Εικόνα 32: Ατταπουλγιτική άργιλος (από www.alibaba.com)

Ο ατταπουλγίτης, ή παλυγορσκήτης, είναι ένυδρο αργιλοπυριτικό ορυκτό με χημικό τύπο $(Mg, Al)_2Si_4O_{10}(OH)_4 \cdot 4(H_2O)$ (Murray et al. 2011). Ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία των ένυδρων φυλλοπυριτικών ορυκτών τύπου 2:1 στα οποία ανήκουν και οι σμεκτίτες. Είναι μία φυσική άργιλος με κυψελωτή δομή ενώ σχηματίζει σωματίδια με μορφολογία πεπλατυσμένης δοκίδας. Στην ίδια κατηγορία ορυκτών ανήκει και ο σεπιόλιθος, με χημικό τύπο $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6(H_2O)$. Άλλα αντίστοιχα ορυκτά είναι ο κερολίτης, ο στιβενσίτης και ο σαπωνίτης.

Σε περιβάλλοντα με pH μικρότερο από 8,5 είναι δυνατός ο σχηματισμός του ατταπουλγίτη, ενώ σε μεγαλύτερες τιμές, μέχρι και 9,5 κάτι τέτοιο δεν είναι πιθανό. Σε ακόμα μεγαλύτερες τιμές αυτό είναι εντελώς απίθανο (Jones & Galan 1988). Οι συνθήκες σχηματισμού, οι γενετικοί μηχανισμοί και η απόθεση του ελληνικού ατταπουλγίτη έχει μελετηθεί από Vythoulkas et al. 2019, για λογαριασμό της Γεωελλάς Α.Ε.



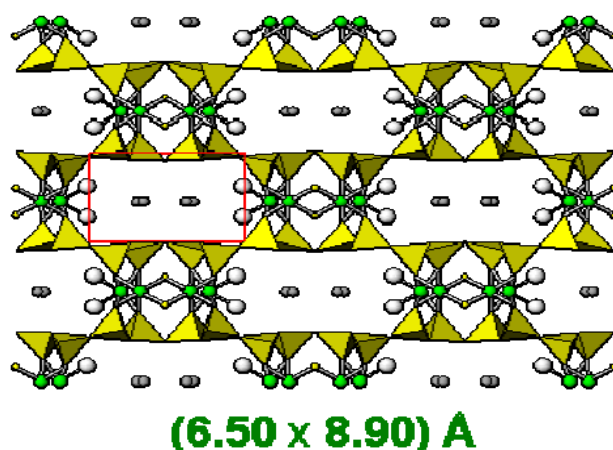
Εικόνα 33: Σχηματική δομή ατταπουλγίτη (Bradley 1940) και σεπιόλιθου (από Brauner & Preisinger 1956)

Αν και ο όρος ατταπουλγίτης χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία και το εμπόριο, ο όρος παλυγκορσκίτης έχει την πρωτοκαθεδρία σύμφωνα και με τη Διεθνή Επιτροπή Δεοντολογίας (Bailey et al. 1971). Αυτή η «αντιπαράθεση» ξεκινάει με δύο διαφορετικές ανακαλύψεις, η μία στην περιοχή Attapulgis της πολιτείας Georgia στις Η.Π.Α. (1890) και η άλλη στην περιοχή Palygorskaya της Ρωσίας (1862). Μετά από χρόνια, έγινε η ταύτιση των δύο ανακαλυφθέντων αργλικών ορυκτών, με τη νίκη σε αυτή την άτυπη μονομαχία να παίρνει η ρωσική ονομασία, εφόσον είχε προηγηθεί της αμερικανικής αρκετά χρόνια. Στη βιβλιογραφία των Η.Π.Α. μπορεί να βρεθεί επίσης και με τον όρο Fuller's earth.

Το ορυκτό έχει ινώδες σχήμα. Η δομή του χαρακτηρίζεται από την παρουσία δύο τετραεδρικών φύλλων (πυρίτιο) και ενός οκταεδρικού (μαγνήσιο) (Brigatti et al. 2006,

Meunier 2005, Murray 2007). Το οκταεδρικό φύλλο έχει περιορισμένη έκταση κατά μήκος του άξονα γ, στο οποίο οφείλεται και το σχήμα του ορυκτού. Συχνά το μαγνήσιο αντικαθίσταται πλήρως από αργίλιο ή/και σίδηρο (Heivilin & Murray 1994, Jones & Gallan 1988). Τα φύλλα αυτά χωρίζονται από κενά Van der Waals που ονομάζονται ενδοστρωματικοί χώροι. Η δομή του ατταπουλγίτη έχει μεταβλητό χαρακτήρα (διοκταεδρικός, τριοκταεδρικός).

Ο ατταπουλγίτης έχει μεγάλες πορώδες και σε υψηλές θερμοκρασίες εμφανίζει ιδιαίτερη σταθερότητα. Σε σύγκριση με άλλα εδαφοβελτιωτικά ορυκτά δεν διογκώνεται. Επίσης έχει μεγάλες ιξώδες. Έχει εξαιρετικές ρεολογικές και θιξοτροπικές ιδιότητες και δεν προσβάλλεται από ηλεκτρολύτες (Christidis et al. 2010). Μία σημαντική ιδιότητα του ατταπουλγίτη αφορά το πορώδες του και πηγάζει από τη διάταξη των τετραέδρων που επιτρέπει το σχηματισμό καναλιών-διαύλων (που ονομάζονται λόγω της δομής τους ζεολιθικά κανάλια), μέσα στα οποία κατακρατείται νερό. Αυτοί οι διαύλοι εκτός από νερό περιέχουν και συγκεκριμένα κατιόντα σε ανταλλάξιμη μορφή, όπως Ca, Na και K. Τα μόρια του νερού, μαζί με τα κατιόντα, εύκολα μετακινούνται μέσα στα κανάλια του κρυστάλλου και γίνεται ανταλλαγή κατιόντων χωρίς αξιοσημείωτη αλλαγή της κρυσταλλικής δομής (Gionis et al. 2006).



Εικόνα 34: Δομή ατταπουλγίτη με έμφαση στα ζεολιθικά κανάλια (από Gionis & Chryssikos 2008)

Εκτός από το ζεολιθικό νερό, μέσα στα κανάλια του κρυσταλλικού πλέγματος του ατταπουλγίτη υπάρχει και το κρυσταλλικό νερό. Σε συνθήκες περιβάλλοντος όμως, αυτό συνδέεται με το οκταεδρικό μέρος της δοκίδας, ενώ το ζεολιθικό βρίσκεται ελεύθερο (Murray 2006). Η ύπαρξη νανοπόρων μέσα στα ελεύθερα κανάλια της δομής του ορυκτού ενισχύει την προσροφητική και απορροφητική ικανότητα (Zotiadis et al. 2012). Οι πόροι αυτοί- σύμφωνα με μελέτη της Γεωελλάς- έχουν όγκο μεγαλύτερο από 0,3 ml/mg ενώ το μέγεθός τους φτάνει μέχρι και τα 15 nm.

Σε αρχικές μελέτες ο ατταπουλγίτης θεωρείτο πως είχε μονοκλινή δομή (Brandley 1940, Brauner & Preisinger 1956). Μεταγενέστερες μελέτες θεώρησαν συγκεκριμένους ατταπουλγίτες ως μείγματα μονοκλινούς και ρομβικής δομής (Artioli & Galli 1994, Chisholm 1992, Christ et al. 1969, Preisinger 1963). Τελικά, σύγχρονες

έρευνες απέδειξαν πως η δομή του ατταπουλγίτη αποτελείται από διοκταεδρικό και τριοκταεδρικό μέρος (Cai et al. 2007, Chahi et al. 2002, Chryssikos et al. 2009, Galan & Carretero 1999, Garcia-Romero et al. 2007, Paquet et al. 1987, Suarez et al. 2007).

Ο ατταπουλγίτης αλλά και ο σεπιόλιθος εξορύσσονται επιφανειακά, στα λεγόμενα open pits, όπως και ο μπεντονίτης. Τα κοιτάσματα του ατταπουλγίτη σχηματίζονται σχεδόν σε όλα τα γεωλογικά περιβάλλοντα. Σε κλίματα μεσογειακού τύπου, παρατηρείται σε εδάφη, λίμνες και ρηχές θάλασσες. Στις λίμνες και τις ρηχές θάλασσες σχηματίζεται με χημική καταβύθιση ενώ στους ωκεανούς σχηματίζεται μέσω υδροθερμικής εξαλλοίωσης ηφαιστειακής υέλου ή ηφαιστειακών ιζημάτων. Ακόμη μπορεί να σχηματιστεί in situ σε ασβεστούχα εδάφη ή κατά την χημική αποσάθρωση μαγνησιούχων πετρωμάτων. Τέλος είναι πιθανό να εμφανίζεται σε τουρβιδίτες (Τσιραμπίδης 2005).

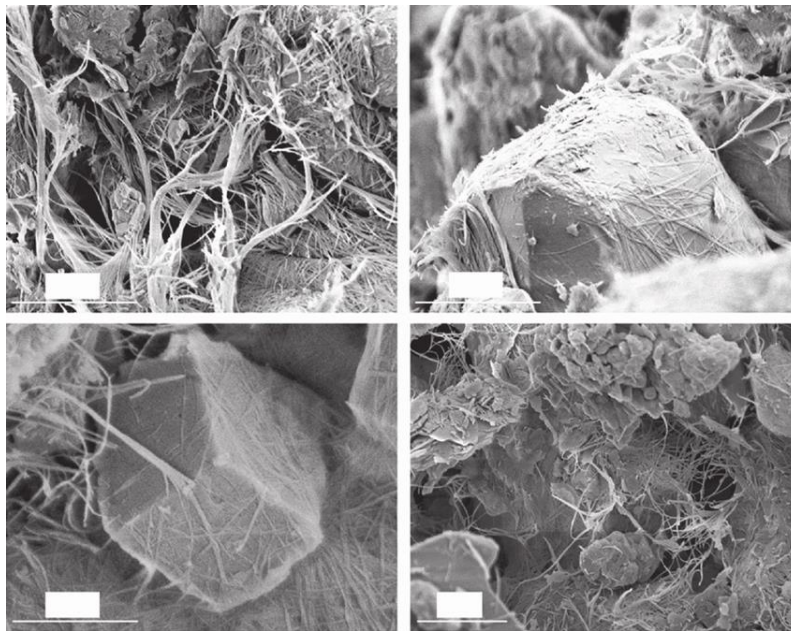
Εμφανίζεται σε ξηρά και ημίξηρα κλίματα, λόγω και της αστάθειας του ορυκτού στα υγρά κλίματα (Singer 1984). Αν και κάποια χρόνια νωρίτερα ο ατταπουλγίτης θεωρείτο σχετικώς σπάνιο ορυκτό στα εδάφη, τελευταία πολλές αναφορές αποδεικνύουν το αντίθετο (Singer & Galan 1984, Zelazny & Calhoun 1977). Έχει αναφερθεί η ύπαρξη του ορυκτού σε εδάφη σε όλο τον κόσμο, από την Εγγύς και τη Μέση Ανατολή, την Ευρώπη, τη νότια και βόρεια Αφρική, έως τη βόρεια και κεντρική Αμερική αλλά και την Ωκεανία.

Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα του ατταπουλγίτη είναι σχετικά μικρή και παίρνει τιμές περίπου 20-30 meq/100 g αργίλου. Γενικά αυτές οι τιμές δεν ξεπερνούν τα 50 meq/100g. Παρ'όλα αυτά έχουν καταγραφεί τιμές μέχρι και 65 meq/100g σε νατριούχους ατταπουλγίτες (Μαλτέζος 2015). Η Γεωελλάς αναφέρει μία τιμή για το CEC στα 25 meq/100g.

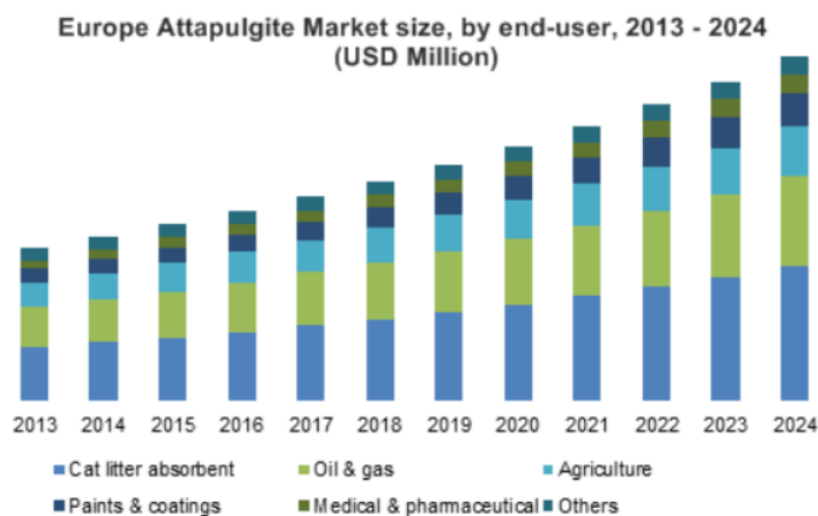
Η ειδική επιφάνεια του ατταπουλγίτη είναι μία από τις πιο μελετημένες ιδιότητες του ορυκτού. Οι τιμές που βγαίνουν από τη βιβλιογραφία κυμαίνονται από 100 έως 400 m²/g κάτι που έχει ως αποτέλεσμα την πολύ καλή προσροφητική και διηθητική ικανότητα. Σύμφωνα με άλλη έρευνα, το κατώτερο όριο ξεκινάει από τα 75 m²/g (Bish & Guthrie 1993, Heivilin & Murray 1994) ενώ σύμφωνα με την εκτεταμένη έρευνα της εταιρείας Γεωελλάς για τον ελληνικό ατταπουλγίτη τα όρια γίνονται πιο σαφή και κυμαίνονται από 220 έως 300 m²/g (Θεοφίλου 2014). Σύμφωνα με την ίδια εταιρεία πάντα. Η συνολική ειδική επιφάνεια του ορυκτού μπορεί να φτάσει ακόμη και τα 800 m²/g! Με την αφυδάτωση του ατταπουλγίτη, έχουμε την κατάρρευση των ζεολιθικών καναλιών και κατά συνέπεια την ελάττωση της επιφάνειάς του σε αξιοσημείωτο βαθμό. Συγκεκριμένα, μελέτη του ατταπουλγίτη Βεντζιών έδειξε μείωση της επιφάνειας από 190 σε 125 m²/g (Μαλτέζος 2015).

Οι εφαρμογές του ατταπουλγίτη είναι ποικίλες, κάτι που οφείλεται στις εξαιρετικές ροφητικές του ικανότητες. Κάποιες από αυτές είναι η προσρόφηση ακαθαρσιών ζώων (το λεγόμενο cat litter), η χρήση του ως υλικό καθαρισμού χυμένου λαδιού και η χρήση του σε ζωοτροφές. Επίσης η ικανότητα προσρόφησης και δέσμευσης βαρέων μετάλλων, τον καθιστά χρήσιμο εργαλείο για την απορρύπανση εδαφών, όπως εκείνο στην αστική περιοχή του Λαυρίου (Zotiadis et al.

2012). Σύγχρονες εφαρμογές χρησιμοποιούν τον ατταπουλγίτη ως μοριακό φίλτρο (Ruiz-Hitzky 2001), ως υπόστρωμα καταλυτών (Frost et al. 1998) και ως ανόργανη μεμβράνη υπερδιήθησης (Wang et al. 2001). Χρησιμοποιείται επίσης σε κάθε είδους διατρήσεις αλλά και θαλάσσιες γεωτρήσεις, αντί για άλλους σμεκτίτες οι οποίοι σε περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας χάνουν τις θιξοτροπικές τους ιδιότητες που είναι αυτές που εξασφαλίζουν τη στεγανότητα. Επίσης έχει εφαρμογές στη φαρμακοβιομηχανία και σε παρασιτοκτόνα και γεωργικά λιπάσματα (Jones & Galan 1988, VanScoyoc et al. 1979). Τέλος χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία καλλυντικών.



Εικόνα 35: Ανάπτυξη ινών ατταπουλγίτη (από Hojati & Hossein 2011)



Εικόνα 36: Μέγεθος Ευρωπαϊκής αγοράς ατταπουλγίτη. Βλέπουμε πως υπάρχει μία συνεχής άνοδος, η οποία και θα ξεπεράσει τα 600 εκ. δολάρια το 2024 (από www.gminsights.com)

Ο ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ ΩΣ ΕΔΑΦΟΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟ

Η ευρεία χρήση του ατταπουλγίτη ως εδαφοβελτιωτικό έχει ξεκινήσει τα τελευταία χρόνια λόγω και των εκτεταμένων εργαστηριακών ερευνών που αποδεικνύουν τις εξαιρετικές του ιδιότητες. Λειτουργεί όπως και η κοπριά, δηλαδή αυξάνει τη γονιμότητα των χωραφιών, με τη διαφορά ότι ενώ η κοπριά την αυξάνει για 2-3 χρόνια, ο ατταπουλγίτης το κάνει για αρκετά παραπάνω χρόνια.

Αυξάνει την ικανότητα του εδάφους να συγκρατεί θρεπτικά συστατικά και συνεπώς κάνει τις λιπάνσεις πιο αποτελεσματικές και οικονομικά συμφέρουσες για τον παραγωγό. Έχει υπολογιστεί πως αυξάνεται η παραγωγή και παράλληλα μειώνεται η αναγκαία ποσότητα αζωτούχων λιπασμάτων έως 25%. Σημαντική ιδιότητα του ατταπουλγίτη είναι η απορρόφηση θρεπτικών στοιχείων και ιχνοστοιχείων από το έδαφος και η σταδιακή αποδέσμευσή τους προς όφελος των φυτών. Αυξάνει τη διαθεσιμότητα φωσφόρου μέχρι 89% και του καλίου. Μειώνεται σημαντικά η χρήση νερού και η υδροφοβικότητα, αυξάνοντας κατά πολύ την ικανότητα συγκράτησης του νερού κάτι που σε συνθήκες ξηρασίας είναι πολύ χρήσιμο. Ακόμη επιτυγχάνει την ομοιόμορφη διανομή του νερού στο χωράφι. Εξουδετερώνει τα όξινα συστατικά. Καθαρίζει το έδαφος από τοξικά υλικά και μέταλλα. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η απορροφητικότητά του σε λάδι είναι 90-120% σε σχέση με τους υπόλοιπους σμεκτίτες που έχουν 40-70%. Όσον αφορά την απορροφητικότητα σε νερό, ο ατταπουλγίτης έχει 100-220% ενώ οι σμεκτίτες 200-280%. Αυτό γίνεται εύκολα κατανοητό από την φυσική ιδιότητα των σμεκτιτών να διογκώνονται, κάτι που δεν ισχύει για τον ατταπουλγίτη. Πλεονέκτημα έναντι των σμεκτιτών επίσης είναι η μικρότερη πυκνότητα, η οποία κυμαίνεται από 0,45 έως 0,6 g/cm³ (Kastritis et al. 2003).

Ιδιότητα	Ατταπουλγίτης (60 – 95 %)	Σμηκτίτης (60 – 95 %)
Πυκνότητα (g/cm ³)	0,45 – 0,6	0,9 – 1,0
Απορροφητικότητα σε νερό (%)	100 – 220	200 – 280
Απορροφητικότητα σε λάδι (%)	90 – 120	40 – 70
Ιξώδες διασποράς (cps)	3.500 – 4.500	3.000 – 6.000
Ιξώδες API	27 – 45	30 – 55

Εικόνα 37: Φυσικοχημικές ιδιότητες ατταπουλγίτη και σμεκτίτη, από δείγματα της λεκάνης Βεντζιών (από Kastritis et al 2003)

Με την πάροδο του χρόνου, σε εδαφικά δείγματα που έχουν υποστεί θεραπεία με ατταπουλγίτη, βλέπουμε την αύξηση του pH (Zotiadis et al. 2011). Ξεκινώντας με τιμή γύρω στο 6,6, παρατηρείται άνοδος στο 7,3 μετά από 7 μέρες, ενώ μετά από ακόμα 7 μέρες έχουμε άνοδο στο 7,7. Στις δύο επόμενες βδομάδες έχουμε αύξηση στο 8,1 και 8,4 ενώ αυτό το νούμερο είναι και η ανώτερη τιμή που θα πάρει το pH του εδάφους, αφού στη συνέχεια αρχίζει να μειώνεται. Άρα συμπεραίνεται από τα παραπάνω πως ο ατταπουλγίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε σχετικά όξινα εδάφη με σκοπό την αύξηση του pH και της αλκαλικότητάς του.

Επίσης προστατεύει τις καλλιέργειες από τις ασθένειες του εδάφους και του φυλλώματος (σηψιρριζίες, μύκητες) αλλά συνάμα προστατεύει και την ωφέλιμη μικροπανίδα του εδάφους. Βελτιώνει τη δομή του εδάφους επειδή επιτυγχάνεται καλύτερος αερισμός με αποτέλεσμα να αυξάνεται το εδαφικό πορώδες. Ακόμη διεγείρει την ανάπτυξη βαθύτερων ριζών στα καλλιεργούμενα είδη.

Όσον αφορά την απαιτούμενη κοκκομετρία του ατταπουλγίτη, πρέπει να γνωρίζουμε τη μηχανική σύσταση του εδάφους που θα χρησιμοποιήσουμε, δηλαδή τα ποσοστά άμμου, αργίλου και ιλύος. Από αυτά τα ποσοστά θα εξαρτηθεί αν θα χρησιμοποιηθεί χονδρόκοκκο ή λεπτόκοκο κλάσμα ατταπουλγίτη. Πάντως, όσο πιο λεπτόκοκκο είναι το κλάσμα, τόσο μικρότερη ποσότητα χρειάζεται το έδαφος. Γενικώς ισχύει ότι όσο αυξάνεται το μέγεθος του κόκκου του ορυκτού, τόσο μειώνονται οι ροφητικές ικανότητές του. Σύμφωνα με μελέτη (Zotiadis & Argyraki 2013) το λεπτόκοκκο κλάσμα, σε ποσοστό επί του εδαφικού δείγματος 10% πέτυχε καλύτερα αποτελέσματα στη μείωση των φαινολών αλλά και του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) ενώ το χονδρόκοκκο πέτυχε μεγαλύτερη μείωση στα μέταλλα και τα μεταλλοειδή.

Η σειρά και τα ποσοστά πρόσληψης των προαναφερόμενων ήταν τα εξής: Hg (100%)>Cu (64%)>Mo (52%)>Pb (50%)>Se (45%)>As (39%)>Zn (38%). Αυτή η σειρά έρχεται να συμφωνήσει με παλαιότερη έρευνα που υποστήριζε το εξής: Cu>Pb>Zn>Cd (Burriel et al. 1989).

Κάποιες ενδεικτικές δοσολογίες για συγκεκριμένες καλλιέργειες:

- Δημητριακά 75-100 kg/στρέμμα
- Φυτά βιομηχανίας 100-150 kg/στρέμμα
- Λαχανικά 100-200 kg/στρέμμα
- Αμπέλια 100-150 kg/στρέμμα
- Φράουλες 100-150 kg/στρέμμα
- Εσπεριδοειδή 1-2 kg/δένδρο
- Ελιές και άλλα καρποφόρα 2-3 kg/δένδρο

Element	Mean		Min		Max		Standard Deviation	
	untreated	treated	untreated	treated	untreated	treated	untreated	treated
Cu	544	456	505	329	577	537	34	83
Pb	9198	4609	6491	3146	11109	6267	2325	1179
Zn	12848	7006	9170	4770	15710	9210	3253	1803
Ag	18	9	14	6	20	12	3	2
Mn	2666	1416	1780	780	3330	2220	800	471
As	1455	1190	1312	857	1554	1487	128	224
Cd	40	24	31	20	51	27	8	3
Sb	232	165	203	138	256	169	26	12
Ba	580	312	420	150	710	530	131	186

Εικόνα 38: Στοιχειακές συγκεντρώσεις(μg/kg) πριν και μετά την επεξεργασία με ατταπουλγίτη άργιλο (n=12) (Zotiadis & Argyraki 2013)

Παρατηρούμε στην Εικόνα 23 πως τα εδαφικά δείγματα μετά την επεξεργασία με ατταπουλγίτη άργιλο, έχουν εμφανώς μικρότερες συγκεντρώσεις στα τοξικά μέταλλα αφού αυτά έχουν απορροφηθεί από τον ατταπουλγίτη.

Σε άλλη εργασία, σε δείγματα ατταπουλγίτη Νότιας Αφρικής, μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα του ορυκτού στα βαρέα μέταλλα. Εκεί μετρήθηκε η χωρητικότητα στα προσροφηθέντα ιόντα και προέκυψαν τα εξής νούμερα: 62,1 mg/g στο Pb^{2+} , 58,5 mg/g στο Cr^{3+} , 33,4 mg/g στο Ni^{2+} και 30,7 mg/g στο Cu^{2+} (Potgieter et al. 2006). Ο ατταπουλγίτης έχει την ικανότητα να διορθώνει και να βελτιώνει τη μόλυνση από βαρέα μέταλλα στο έδαφος. Έτσι μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα πλούσιου σε Ca ατταπουλγίτη για την αποκατάσταση ρυπασμένου με Pb και Cd εδάφους. Τα ποσοστά μείωσης των μετάλλων στο εδαφικό δείγμα ανήλθε στα 34,2% και 77,4% αντίστοιχα (Wang & Wang 2019). Από άλλη εργασία προέκυψε πως η μέγιστη απομάκρυνση Pb από ατταπουλγίτη ήταν 10 mg/L ενώ για Cu ήταν 15 mg/L (Pyrgaki et al. 2018). Σύμφωνα και με άλλους ερευνητές, ο ατταπουλγίτης είναι πολύ αποτελεσματικός στο να απορροφά τα Cu, Zn, Cd, Ni (Álvarez-Ayuso & García-Sánchez 2007, Sheikhhosseini et al. 2013).

Σε ελαφρά αλκαλικές συνθήκες, τα περισσότερα θετικώς φορτισμένα μεταλλικά ιόντα προσροφούνται στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του ορυκτού (Potgieter et al. 2006). Πάντως σε $pH > 8$ η απομάκρυνση από το έδαφος του Cu και του Pb αυξάνεται, λόγω της καθίζησης των φάσεων υδροξειδίου στην επιφάνεια του ατταπουλγίτη (Pyrgaki et al. 2018). Σε pH με τιμές μικρότερες από 4, δηλαδή σε ιδιαίτερες όξινης συνθήκες, η προσρόφηση είναι μειωμένη.

Η αποτελεσματικότητα του ατταπουλγίτη ως «μαγνήτη» για τοξικά στοιχεία σε ρυπασμένα εδάφη μπορεί να οφείλεται σε 3 παράγοντες, χωρίς όμως να ξέρουμε ποιος είναι ο πρωτεύων. Αυτοί είναι:

- η αύξηση της τιμής του pH και η αλκαλικότητα του εδάφους, κάτι που όπως έχει αποδειχθεί αυξάνει τις ροφητικές ικανότητες του ορυκτού

- η μεγάλη προσροφητική ικανότητα λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας
- η αυξημένη ροφητική ικανότητα λόγω της ύπαρξης των νανοπόρων μέσα στα ελεύθερα κανάλια της κρυσταλλικής δομής (Zotiadis et al. 2011)

Οι μεγάλες βροχοπτώσεις αλλά και γενικότερα η υψηλή υγρασία μειώνουν τη γονιμότητα των όξινων εδαφών. Ακόμη τα εδάφη γίνονται ακόμα πιο όξινα ενώ μειώνεται η ιοντοανταλλακτική ικανότητα (CEC) και ο κορεσμός σε βάσεις (ο οποίος είναι αυτός που χαρακτηρίζει την ευκολία με την οποία αποδεσμεύονται τα κατιόντα προς όφελος των φυτών) (Yuan et al. 2020). Με την προσθήκη του ατταπουλγίτη αυξάνεται στο έδαφος το περιεχόμενο ποσό σε κατιόντα τα οποία είναι πολύ θρεπτικά για τα φυτά, και αυτά είναι τα εξής: K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} . Ειδικά το Mg και το Ca βρίσκονται σε έλλειψη στα όξινα εδάφη συνεπώς ο ατταπουλγίτης είναι μία ικανοποιητική λύση.

Η χρήση ατταπουλγίτη σε όξινα εδάφη συστήνεται λόγω της βεβαιωμένης δράσης του στην αύξηση της τιμής του pH (Yuan et al. 2011). Σύμφωνα με την ίδια εργασία, με προσθήκη 2% ατταπουλγίτη στο εδαφικό δείγμα, παρατηρήθηκε αύξηση του pH κατά 0,49 μονάδες, από 4,13 σε 4,62. Παράλληλα μειώθηκαν τα ανταλλάξιμα H^+ και Al^{3+} . Με προσθήκη 4% σε ατταπουλγίτη το pH πήρε τιμή 5,02. Από τη μελέτη τελικά προέκυψε πως ο ατταπουλγίτης είναι ένα πολύ ισχυρό μέσο ουδετεροποίησης και κατά συνέπεια πολύ αποτελεσματικό για χρήση στα εδάφη με χαμηλό pH.

ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ



Εικόνα 39: Μπεντονιτική άργιλος (από www.alibaba.com)

Ο μπεντονίτης, δεν είναι ορυκτό, αν και για τη βιομηχανία θεωρείται ως τέτοιο. Στην πραγματικότητα είναι ένα πέτρωμα, που αποτελείται από αργιλοπυριτικά ορυκτά. Αυτά τα ορυκτά ανήκουν στην ομάδα των σμεκτιτών. Το όνομα προτάθηκε από τον Knight το 1898 και προέκυψε από την περιοχή Benton Shale όπου πρωτοβρέθηκε αυτό το πέτρωμα. Όσο με τον όρο μπεντονίτης αναφερόμαστε σε πέτρωμα, αυτός δεν μπορεί να διαχωριστεί από τον όρο Fuller's earth, ο οποίος χρησιμοποιείται σε πολλές χώρες όπως η Αγγλία (στις Η.Π.Α. όπως προαναφέρθηκε, αυτός ο όρος περιγράφει συνήθως τον ατταπουλίτη). Στο εμπόριο ο μπεντονίτης έχει μια διαφορετική έννοια, αφού εκεί ως μπεντονίτης αναφέρεται κάθε αργιλική απόθεση που αποτελείται κυρίως από σμεκτίτες, έχει μεγάλη επιφανειακή έκταση, διογκώνεται με την απορρόφηση του νερού και ενεργοποιείται από διάφορα οξέα. Ο μοντμοριλονίτης, σχηματίζεται συνήθως από εξαλλοίωση ηφαιστειακής υέλου ή πλούσιων σε πυρίτιο ηφαιστειακών πετρωμάτων αλλά και αστρίων, μαρμαρυγιών-όπως ο βιοτίτης- ή άλλων σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών.



Εικόνα 40: Ορυχείο μπεντονίτη στην Ινδία (από Gujarat Mineral Development Corporation)

Ο μπεντονίτης κατά ένα πολύ μεγάλο ποσοστό αποτελείται από μοντμοριλονίτη. Επίσης δεν είναι σπάνια η εμφάνιση σαπωνίτη και εκτορίτη. Και τα τρία ορυκτά ανήκουν στους σμεκτίτες. Η τυπική παραγένεση του μπεντονίτη της Μήλου είναι η εξής: Ca-μοντμοριλονίτης+χαλαζία+σανίδινο+ασβεστίτης.

Ο νατριούχος μοντμοριλονίτης είναι σπάνιος σε σύγκριση με τον ασβεστούχο μοντμοριλονίτη (Murray 2006), γι' αυτό και οι περισσότεροι μπεντονίτες ανά την υφήλιο είναι ασβεστούχοι.



Εικόνα 41: Ορυχείο μπεντονίτη στη Ρωσία (από www.bento.all.biz.com)

Οι σμεκτίτες ανήκουν στην κατηγορία 2:1. Αυτό σημαίνει η κρυσταλλική του μονάδα αποτελείται από δύο τετράεδρα διοξειδίου του πυριτίου, ενώ μεταξύ τους παρεμβάλλεται ένα οκτάεδρο. Το νερό ή άλλα πολικά μόρια μπορούν να εισέλθουν ανάμεσα στα δομικά επίπεδα του μοντμοριλονίτη, όπως και των άλλων αργιλικών ορυκτών, διογκώνοντας μονοδιάστατα το πλέγμα.

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι ταξινόμησης του μπεντονίτη. Ένας από αυτούς κατηγοριοποιεί τους μπεντονίτες σύμφωνα με την ικανότητά τους να διογκώνονται όταν απορροφήσουν νερό. Οι νατριούχοι μπεντονίτες διογκώνονται σε μεγάλο βαθμό, και γι' αυτό ονομάζονται υψηλής διόγκωσης. Εκείνοι που περιέχουν Ca, εμφανίζουν πολύ μικρότερη διόγκωση από τους νατριούχους και λόγω αυτού ονομάζονται χαμηλής διόγκωσης. Τέλος υπάρχουν και οι μπεντονίτες μέτριας διόγκωσης ή υπο-μπεντονίτες (sub-bentonites), όρος όμως που δεν χρησιμοποιείται πλέον ευρέως.

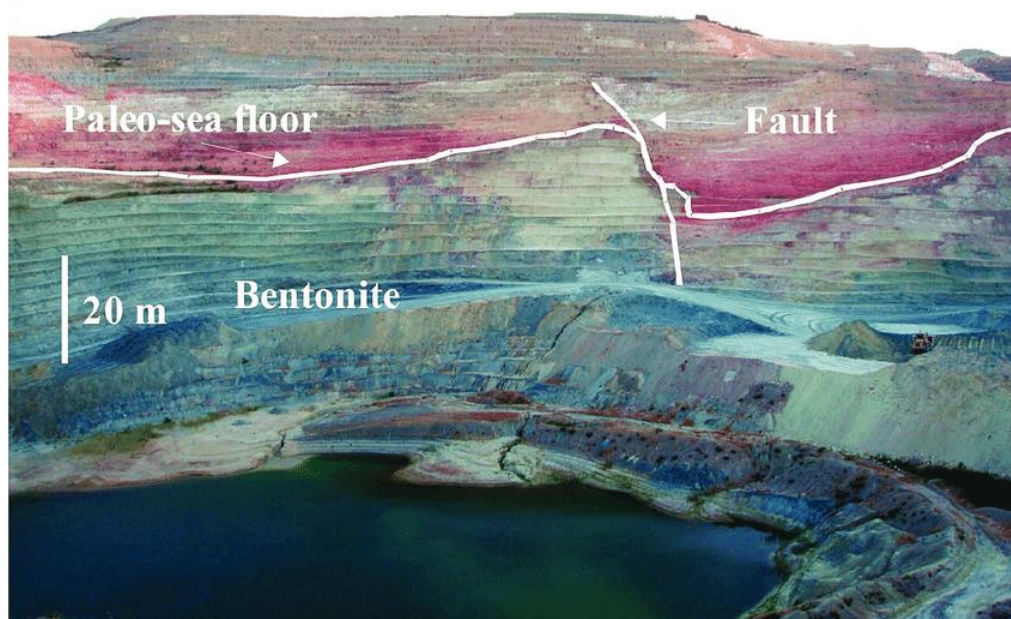


Εικόνα 42: Ορυχείο μπεντονίτη στην Αγγεριά Μήλου (από www.wikipedia.org)

Ο μπεντονίτης είναι ένα πέτρωμα χαμηλής σκληρότητας, με μεγάλη πλαστικότητα και μεγάλες πορώδεις. Έχει τεράστια χωρητικότητα για απορροφημένο νερό. Μπορεί να αυξήσει τον όγκο του μέχρι και οκτώ φορές λόγω της μεγάλης ικανότητας υδαταπορρόφησης. Παράλληλα μπορεί να διογκωθεί 15-30 φορές πάνω από το αρχικό ξηρό βάρος του και να αυξήσει έτσι το ιξώδες και τη θιξοτροπία του υγρού. Συγκεκριμένα, ο ασβεστούχος μπεντονίτης είναι μια πολύ απορροφητική άργιλος.

Παρουσιάζει ιδιαιτέρως μεγάλη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (Czaban & Siebielec 2013). Οι σμεκτίτες εμφανίζουν CEC με τιμές 60-170 meq/100g με τιμές 100-120 να είναι οι τυπικές, ενώ άλλοι θεωρούν πιο αντιπροσωπευτικές τιμές για τον μοντμοριλονίτη τα 70-110 meq/100 g άργιλου. Οι μπεντονίτες συχνά εμφανίζουν μικρότερες τιμές CEC από αυτές των καθαρών σμεκτιτών. Αυτό είναι φυσιολογικό, αφού όπως προειπώθηκε, ο μπεντονίτης είναι πέτρωμα και περιέχει και άλλα, μη αργιλικά ορυκτά, τα οποία μειώνουν τη συνολική τιμή CEC του πετρώματος. Άλλη εργασία υποστηρίζει πως το CEC σε μπεντονίτες με μεγάλα ποσοστά μοντμοριλονίτη (>80%) παίρνει τιμές γύρω στο 75 meq/100g (Calabria et al. 2013). Μελέτη δειγμάτων μπεντονίτη έδειξε πως το δείγμα που αποτελείτο σε μεγάλο ποσοστό από Ca-

μοντμοριλονίτη είχε τη μεγαλύτερη τιμή CEC ενώ ο μπεντονίτης με τις περισσότερες προσμίξεις είχε τη μικρότερη (Μπουρλίβα 2013). Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα του μπεντονίτη εξαρτάται επίσης από το pH, ενώ αν υπάρχει Fe στη δομή του, επηρεάζεται και από το Eh. Σε πείραμα, προσθήκη 12 kg/m² μπεντονίτη σε αμμώδες έδαφος, έδειξε CEC μεγαλύτερη κατά 70% σε σύγκριση με το χωρίς προσθήκη έδαφος (Czaban & Siebielec 2013). Αρκετοί ακόμα ερευνητές υποστήριξαν την αύξηση του CEC σε αμμώδη εδάφη, με την προσθήκη μπεντονίτη (Croker et al. 2004, Satje & Nelson 2009, Suganya & Sivasamy 2006, Yssad & Belkhdja 2007).



Εικόνα 43: Κοίτασμα μπεντονίτη δημιουργημένο από πυροκλαστικές ροές και τεκτονικά στοιχεία (από Christidis & Huff 2009)

Ο ασβεστούχος μοντμοριλονίτης έχει ειδική επιφάνεια 800 m²/g (Moorlock & Highley 1991). Έχει πολύ μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια συγκριτικά με άλλα αργιλοπυριτικά ορυκτά, όπως ο καολινίτης (50 m²/g) και ο ιλλίτης (150 m²/g). Σε σχέση με άλλα ορυκτά που διαθέτουν μεγάλη ειδική επιφάνεια, ο μοντμοριλονίτης διαθέτει στην επιφάνειά του άτομα οξυγόνου, κάτι που αυξάνει αυτομάτως τη δραστηριότητά του και ευνοεί γενικώς την προσρόφηση.

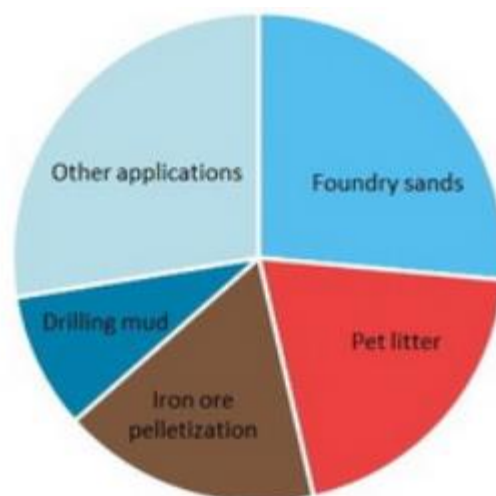
Ο μπεντονίτης έχει πολλές χρήσεις. Κάποιες από αυτές είναι οι εξής:

- ως στεγανωτικό υλικό
- ως διηθητικός παράγοντας
- σε λάσπη γεωτρήσεων
- σε άμμους χυτηρίων
- ως καταλύτες
- ως προσθετικό υλικό για τη σφαιροποίηση σιδηρομεταλλεύματος
- ως συστατικό καλλυντικών και προϊόντων σωματικής περιποίησης
- σε φαρμακευτικά προϊόντα
- ως υλικό πυροπροστασίας
- ως προσθετικό σε κεραμικά για αύξηση πλαστικότητας

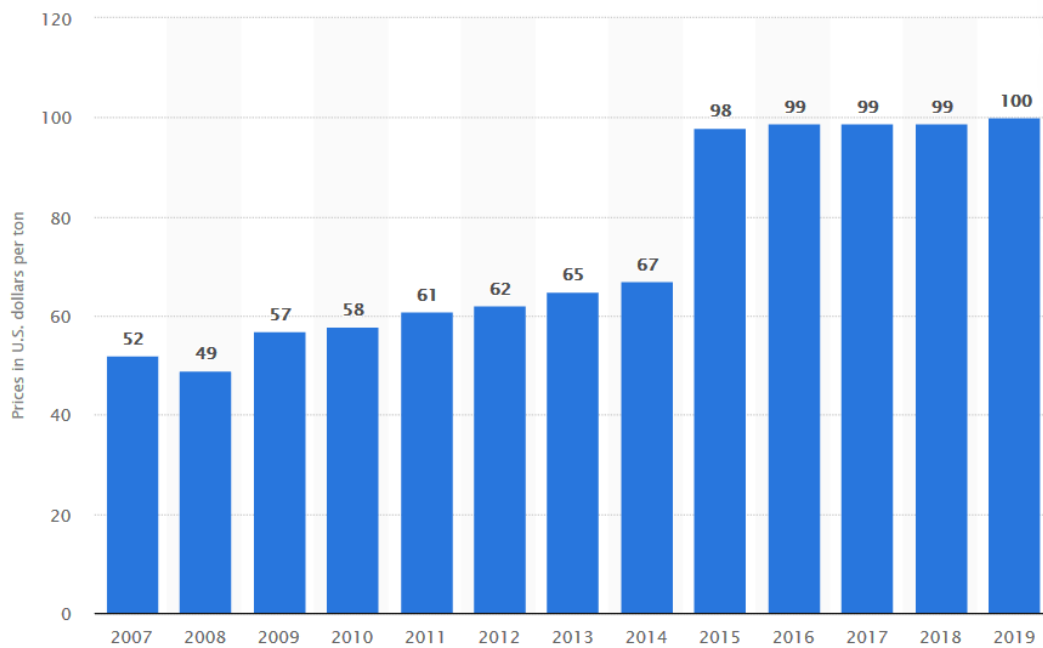
- σε ζωοτροφές και άμμους υγιεινής κατοικιδίων
- σε καθαριστικά προϊόντα
- στην επεξεργασία χάρτου
- στην επίστρωση χώρων υγειονομικής ταφής και σε ασφαλτοστρώσεις
- στη διύλιση πετρελαίου και βιτουμενίων
- ως πρόσθετο σε σκυρόδεμα και κονιάματα
- ως εδαφοβελτιωτικό



Εικόνα 44: Μπεντονίτης από το Ιράν (από www.romaktrading.com)



Εικόνα 45: Μερίδια εφαρμογών μπεντονίτη στην παγκόσμια αγορά (από www.mcgroup.com)



Εικόνα 46: Τιμή μπεντονίτη σε δολάρια ανά τόνο για τα έτη από 2007-2019. Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μία σταθερότητα της τιμής (από www.statista.com)

Οι χώρες που είναι στην κορυφή της παγκόσμιας παραγωγής μπεντονίτη είναι οι Η.Π.Α., η Κίνα, η Ελλάδα και η Ινδία, με την Τουρκία, Ιταλία, Βραζιλία, Ρωσία, Γερμανία και Μεξικό να ακολουθούν. Όσον αφορά τις εταιρείες εξαγωγής μπεντονίτη, οι πέντε κορυφαίες της αγοράς είναι οι εξής (www.businesswire.com):

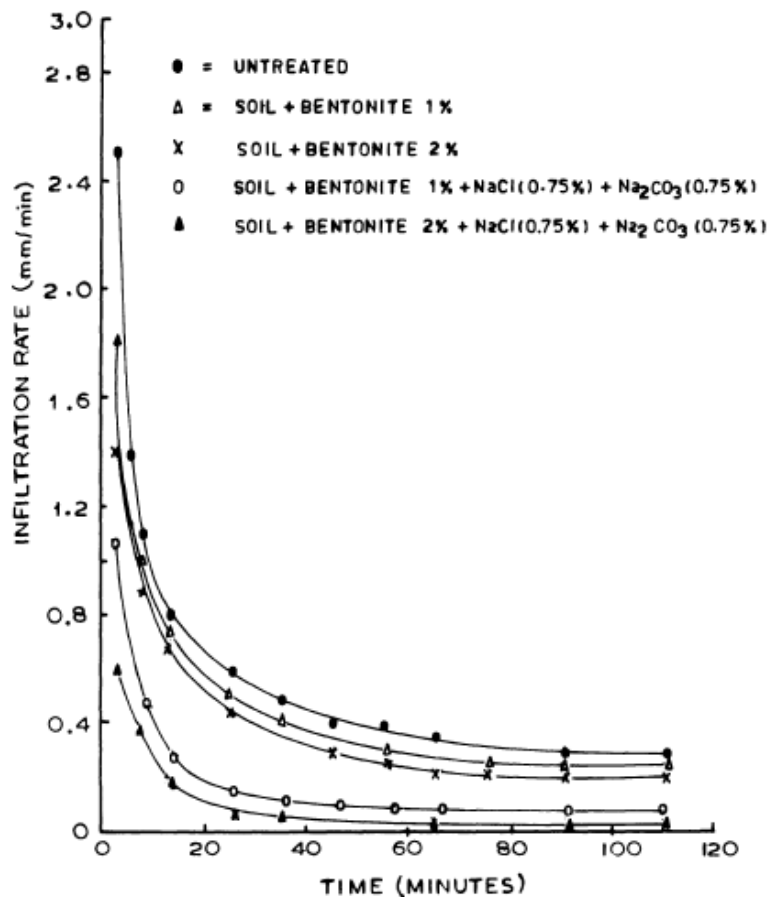
- Ashapura Group
- CIMBAR PERFORMANCE MINERALS
- IMERYS
- Mineral Technologies
- Wyo-Ben

Ο ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ ΩΣ ΕΔΑΦΟΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟ

Σε αλκαλικές συνθήκες, ο μοντμοριλονίτης τείνει να μετατραπεί σε ιλλίτη. Αυτό όμως έχει συνέπεια την κατά μεγάλο ποσοστό μείωση του CEC του μοντμοριλονίτη, αφού όπως είδαμε, ο ιλλίτης έχει πολύ μικρότερες τιμές CEC. Αρκετές φορές παρ'όλα αυτά, παρατηρείται η τάση μετατροπής του μοντμοριλονίτη σε μπειντελίτη, όπου στη συγκεκριμένη περίπτωση, έχουμε ως αποτέλεσμα την αύξηση του CEC. Φυσικά, η διακύμανση και η εξέλιξη της τιμής CEC εξαρτάται από την αρχική ορυκτολογική σύσταση του μπεντονίτη.

Σε πείραμα που έλαβε χώρα σε όξινο αμμώδες έδαφος, εξήχθη η πληροφορία πως ο τομέας εδάφους που είχε αναμειχθεί ο μπεντονίτης εμφάνισε υψηλότερο pH σε σύγκριση με τον τομέα εδάφους που δεν προστέθηκε μπεντονίτης. Επίσης, σε αυτό τον τομέα φάνηκε να υπάρχουν μεγαλύτερα ποσοστά διαθέσιμου στα φυτά Mg. Ο ίδιος ο τομέας στον οποίο είχε προστεθεί μπεντονίτης, είχε χωριστεί σε συγκεκριμένα μέρη στα οποία είχαν προστεθεί διαφορετικές δοσολογίες μπεντονίτη. Τα μέρη με τις μεγαλύτερες δοσολογίες είχαν αυξημένες ποσότητες Ca, Mg, Zn, Mn, P και K (Czaban & Siebielec 2013). Εννοείται επίσης, πως το έδαφος με μπεντονίτη είχε μεγαλύτερο CEC από το έδαφος χωρίς μπεντονίτη. Το αρχικό pH ήταν του χώματος ήταν 5,9. Με την προσθήκη 3, 6 και 12 kg/m² μπεντονίτη, παρατηρήθηκε η αύξηση σε 8,3, 8,7 και 8,9 αντίστοιχα. Σε υψηλές τιμές pH, δηλαδή σε αλκαλικές συνθήκες, η προσθήκη μπεντονίτη έχει την ίδια απόκριση στο έδαφος, όπως αυτή που θα είχε αν προστίθετο σε όξινο έδαφος, δηλαδή αυξάνει ακόμα περισσότερο την τιμή του pH.

Τα αμμώδη εδάφη, περιέχουν σε μικρές ποσότητες αργιλικό υλικό. Οι πολύ χαμηλές CEC, ειδικές επιφάνειες και ροφητικές ικανότητες των μη αργιλικών ορυκτών, βάζουν ένα όριο στα περιεχόμενα θρεπτικά συστατικά αλλά και στη διαθεσιμότητα του νερού. Αυτός είναι ένας από τους κυρίαρχους λόγους που τα εδάφη αυτά έχουν χαμηλές τιμές pH (Czaban & Siebielec 2013).



Εικόνα 47: Ποσοστά διείσδυσης του νερού σε εδάφη με προσθήκη μπεντονίτη και αλάτων (από Das & Dakshinamurti 1975)

Πολλές εργασίες έχουν αναφερθεί στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από μπεντονίτη. Νατριούχος μπεντονίτης χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση Co και Ni (Triantafyllou et al. 2009). Το ίδιο έτος, Na-ούχος μπεντονίτης μελετήθηκε για την ικανότητα προσρόφησης του Pb (Wang et al. 2009). Σε άλλο πείραμα χρησιμοποιήθηκε μπεντονίτης για την απομάκρυνση Cd (Chen et al. 2010). Μελετήθηκε επίσης η προσρόφηση Cu σε ενεργοποιημένο μπεντονίτη (Eren & Afsin 2008). Από άλλη μελέτη προέκυψε πως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ο μπεντονίτης απομάκρυνε σε ποσοστό 100% το Pb από υδατικά διαλύματα (Inglezakis et al. 2007). Εκτός από τα μέταλλα, ο μπεντονίτης απορροφά ικανοποιητικά και αρκετά άλλα στοιχεία, όπως το La (Chegrouche et al. 1996). Κάποιες ενδεικτικές τιμές απομάκρυνσης μετάλλων από τον μπεντονίτη έχουν καταγραφεί από πρόσφατη εργασία (Μπουρλίβα 2013). Η απομάκρυνση Pb από ασβεστούχο μοντμοριλονίτη έχει τιμή 40,10 mg/g σε 20 λεπτά. Το ίδιο δείγμα απομάκρυνε σε 20 λεπτά 20,22 mg/g Cd και επίσης 16,59 mg/g Ni, 18,36 mg/g Cu και 18,08 mg/g Zn. Ακόμη, έχει παρατηρηθεί μεγάλη αύξηση της απομάκρυνσης του Pb, αλλά και άλλων μετάλλων, παράλληλα με την αύξηση του pH για ένα εύρος τιμών 3-10 (Zhu et al. 2010). Η αλληλεπίδραση των βαρέων μετάλλων με τα αργιλικά ορυκτά είναι μία γρήγορη διαδικασία (Das & Bandyopadhyay 1991, Jiang et al. 2010, Potgieter et al. 2006,

Vengris et al. 2001), γι' αυτό και βλέπουμε παραπάνω πως τα δείγματα απομακρύνουν τα μέταλλα σε μικρό χρονικό διάστημα.

Στα ξηρά περιβάλλοντα και τραχιά πορώδη εδάφη, χρησιμοποιούνται μπεντονίτες με μεγάλη απορροφητική ικανότητα. Αυτό χρησιμεύει στο να μην διαφεύγει το νερό που είναι δυσεύρετο σε τέτοια εδάφη- συνεπώς και στη σταθεροποίηση των θρεπτικών στοιχείων για τα φυτά και τις καλλιέργειες. Σε τέτοιες περιοχές μπορεί να χρησιμοποιηθεί ακόμα και ως πρόσθετο σε διαφόρων ειδών λιπάσματα.

ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ



Εικόνα 48: Βερμικουλίτης (από www.shutterstock.com)

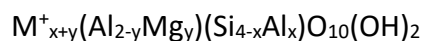
Ο βερμικουλίτης είναι ένυδρο αργιλοπυριτικό ορυκτό του μαγνησίου. Ανήκει και αυτός στην ευρύτερη ομάδα των φυλλοπυριτικών ορυκτών με κρυσταλλική δομή 2:1, όπου ανήκουν και οι σμεκτίτες. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι σε κάθε ένα οκτάεδρο αντιστοιχούν δύο τετράεδρα. Στο εμπόριο αυτός ο όρος μπορεί να αναφέρεται σε μία ολόκληρη ομάδα ορυκτών που έχουν παρόμοιες ιδιότητες. Η δομή του χαρακτηρίζεται από δύο τετράεδρα πυριτίου και ένα διοκταεδρικό ή τριοκταεδρικό στρώμα (συντά μαγνησιούχο) που βρίσκεται ανάμεσα στα πυριτικά τετράεδρα.



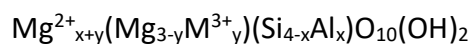
Εικόνα 49: Ορυχείο βερμικουλίτη στη Νότιο Αφρική (από www.palabora.us)

Σχηματίζεται με δύο τρόπους. Ο ένας είναι η υπεργενής αλλοίωση μαρμαρυγιών και ο άλλος η υδροθερμική εξαλλοίωση. Η αποσάθρωση λόγω φυσικοχημικών και βιολογικών παραγόντων είναι πιθανό να προκαλέσει τη μετατροπή του βιοτίτη σε βερμικουλίτη υπό συγκεκριμένες συνθήκες (Μπουρλίβα 2013). Η πιο απλή περίπτωση μετατροπής του μαρμαρυγία αυτού σε βερμικουλίτη, είναι η αποβολή του ενδιάμεσου στρώματος K από την κρυσταλλική δομή. Ο βιοτίτης μπορεί να αποβάλλει το K πολύ πιο εύκολα από τον έτερο γνωστό μαρμαρυγία, τον μοσχοβίτη, γι' αυτό και αναφερόμαστε στον βιοτίτη συχνότερα. Σπανιότερα μπορεί να σχηματιστεί και από φλογοπίτη. Σε κάθε περίπτωση πάντως, ο βερμικουλίτης σχηματίζεται σε εδάφη με ουδέτερο pH και υψηλές συγκεντρώσεις σε διοξείδιο του πυριτίου.

Ο θεωρητικός χημικός τύπος ενός διοκταεδρικού βερμικουλίτη είναι:

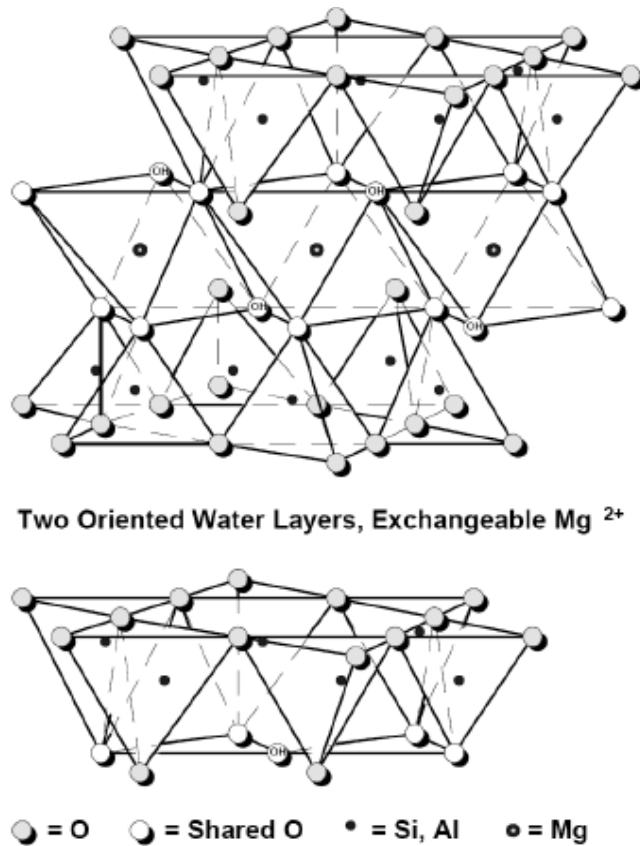


Αντίστοιχα, ο τύπος του τριοκταεδρικού βερμικουλίτη είναι:



(Bergaya & Lagaly 2006)

Ο βερμικουλίτης αποτελείται από στρώματα τάλκη, όπου το έλλειμμα θετικού φορτίου εξισορροπείται από την παρουσία κατιόντων σε ανταλλάξιμη μορφή. Αυτό το φορτίο είναι μεγάλο και οφείλεται στην τετραεδρική υποκατάσταση Si^{4+} από Al^{3+} ή/και Fe^{3+} (Brigatti et al. 2006).



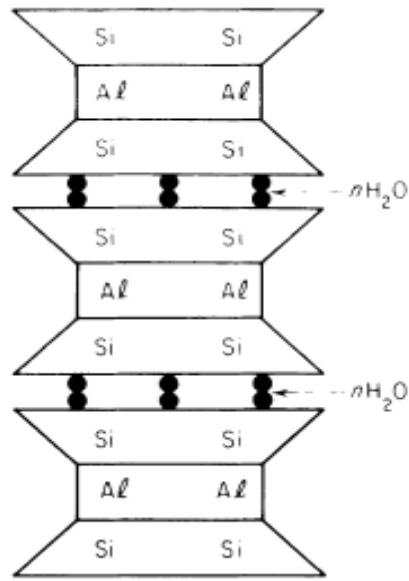
Εικόνα 50: Δομή βερμικουλίτη (από Ciullo 1996)

Formula	$4.5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MgO}_{0.3} - 0.4 (\text{Al}_2\text{Si}_6)(\text{Mg, Fe, Al})_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
Thermal Conductivity (W/m.K)	0.04 – 0.12
Density (Expanded Vermiculite) (Kg/m ³)	50 - 150
Service Temperature (°C)	1100 - 1150
Melting Point (°C)	1240 - 1430

Εικόνα 51: Ιδιότητες βερμικουλίτη (από Ehsani & Ehsani 2018)

Το ορυκτό αυτό έχει τη μεγαλύτερη ιοντοανταλλακτική ικανότητα από όλα τα αργιλικά ορυκτά. Αυτός είναι και ένας τρόπος αναγνώρισής του από τα υπόλοιπα. Επίσης ο διογκωμένος βερμικουλίτης έχει χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, είναι χημικά ουδέτερος και σχετικά πυρίμαχος (Μπουρλίβα 2013). Ακόμα παρουσιάζει υψηλή διαπνοή, είναι ανόργανος και δεν επηρεάζεται από το φως και τη βροχή, δεν περιέχει αμίαντο και δεν είναι καθόλου τοξικός (Παλάτος 2009). Αυτές οι ιδιότητες τον καθιστούν ιδανικό υλικό για τα εξής:

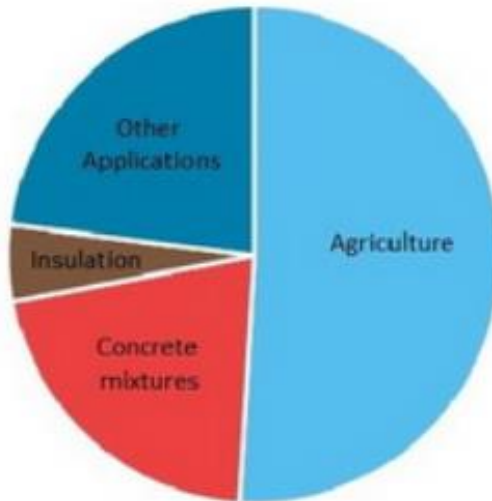
- Πυρίμαχα προϊόντα παντός τύπου
- Επενδύσεις φούρνων και άλλων συσκευών
- Θερμομόνωση και ηχομόνωση
- Γεωπονικά υλικά
- Βιομηχανία χρωμάτων και πλαστικών
- Προϊόντα συσκευασίας
- Απορρόφηση ρευστών
- Φορείς καταλυτών



Εικόνα 52: Σχηματική αναπαράσταση δομής θερμοκουλίτη (από Yong & Warkentin 1975)



Εικόνα 53: Εργασίες σε ορυχείο θερμοκουλίτη (από www.palabora.us)



Εικόνα 54: Μερίδιο αγοράς ανά εφαρμογή (από www.mcgroup.com)

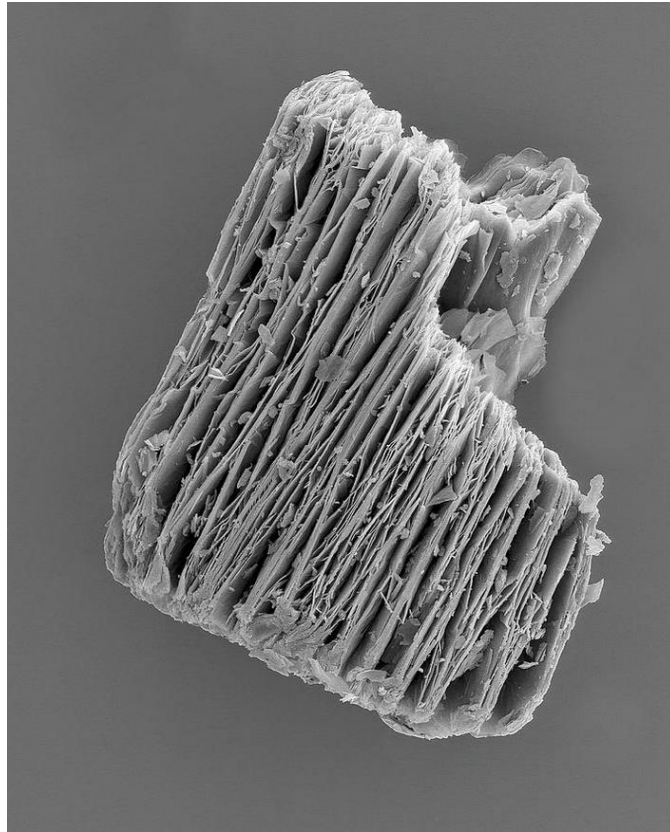
Η παραγωγή βερμικουλίτη έχει ως βασικούς πρωταγωνιστές τη Νότιο Αφρική, τη Βραζιλία, τις Η.Π.Α. και την Κίνα, με τις τέσσερις αυτές χώρες να παράγουν το 90% των παγκοσμίων αναγκών. Επίσης αξίζει να τονισθεί πως όσον αφορά τους ρυθμούς παραγωγής, αυτός της Νοτίου Αφρικής μειώνεται, ενώ αυτός της Βραζιλίας όλο και αυξάνεται. Η Ρωσία επίσης είναι μία αναπτυσσόμενη δύναμη στο χώρο του βερμικουλίτη.

Ο ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ ΩΣ ΕΔΑΦΟΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟ

Η κύρια ιδιότητα του βερμικουλίτη είναι η εξαιρετική προσροφητική ικανότητα. Αυτή οφείλεται στο μεγάλο έλλειμμα θετικού φορτίου που έχει προαναφερθεί, το οποίο εξισορροπείται με την ύπαρξη κατιόντων Mg, K, Na και Ca, ανάλογα με την ορυκτολογική σύσταση. Τα κατιόντα αυτά είναι ανταλλάξιμα κι έτσι έχουμε το φαινόμενο της προσρόφησης με ιοντοανταλλαγή, με σύγχρονη μεταβολή της διάστασης κατά τον άξονα c του ενδοκρυσταλλικού χώρου (Μπουρλίβα 2013). Η μεταβολή αυτή είναι ανάλογη του μεγέθους του κατιόντος που εισέρχεται, αλλά και ανάλογη του ενυδατώματός του και του φορτίου του. Η αύξηση του άξονα c υπολογίζεται περίπου στα 1,4-1,5nm. Ακόμη, έχει εξαιρετική ικανότητα στην κατακράτηση νερού αλλά και άλλων θρεπτικών για το φυτό στοιχείων, ιδιότητα που δεν κατέχει ο περλίτης, ως ένα ανταγωνιστικό προϊόν. Η ειδική επιφάνεια του βερμικουλίτη έχει μία μέση τιμή περίπου στα 440 m²/g, που είναι μία ιδιαιτέρως μεγάλη τιμή.

Στο εμπόριο, ως χρήσιμες ιδιότητες του βερμικουλίτη για τη βελτίωση του εδάφους, αναφέρονται η αραίωση πυκνών εδαφών και συνεπώς η δημιουργία πόρων και δικτύου καναλιών που είναι πολύ χρήσιμοι για τη μεταφορά θρεπτικών στοιχείων, νερού και αέρα στις καλλιέργειες αλλά και η βοήθεια που προσφέρει στην ανάπτυξη των ριζών των φυτών.

Η υψηλή ιοντοανταλλακτική ικανότητα του βερμικουλίτη ανακαλύφθηκε από τον Barshad το 1948 και τον Walker το 1957. Οι τιμές CEC που αναφέρονται στη βιβλιογραφία ποικίλουν αλλά το εύρος κυμαίνεται από 100 έως 260 meq ανά 100g, με μέσες και συχνότερα αναφερόμενες τιμές από 100 μέχρι 150meq ανά 100g. Ο βερμικουλίτης μπορεί να συγκρατήσει στο πλέγμα του ή στην επιφάνειά του σημαντικά για τα φυτά στοιχεία, τα οποία είναι και σε διαθέσιμη μορφή προς αυτά. Όπως συμβαίνει και με τον μοντομοριλονίτη, έτσι και η CEC του βερμικουλίτη είναι ελαφρώς εξαρτημένη από την τιμή του pH. Το ορυκτό είναι χαμηλής διόγκωσης, ειδικά όταν είναι κορεσμένο με ιόντα καλίου ή NH₄. Συγκεκριμένα διογκώνεται λιγότερο από τον μοντομοριλονίτη λόγω του υψηλότερου φορτίου του. Ιδιαίτερα σημαντική ιδιότητα, που τον κάνει να ξεχωρίζει, είναι η διόγκωση του βερμικουλίτη που μπορεί να προέλθει από υψηλή θέρμανση λεπτών στρωμάτων νερού-το οποίο μετατρέπεται σε ατμό-ανάμεσα σε στρώσεις του ορυκτού (400-700 °C), γεγονός που μπορεί να αυξήσει τον αρχικό όγκο του ορυκτού κατά 18-26 φορές. Άλλος ερευνητής αναφέρει ως ενδεδειγμένες τιμές θερμοκρασίας για τη συγκεκριμένη διαδικασία τους 800 με 1100 °C και αύξηση του αρχικού όγκου κατά 8-12 φορές (Μπουρλίβα 2013), ενώ πολλοί αναφέρονται σε αύξηση μέχρι και 30 φορές.



Εικόνα 55: Βερμικουλίτης μετά από αύξηση του όγκου του (από www.fineartamerica.com)

Σύμφωνα με μελέτη (Σινάνης 1990), η ιοντική ακτίνα του κατιόντος και η εκλεκτικότητά τους στο βερμικουλίτη είναι ανάλογα μεγέθη. Όσο πιο μικρή είναι η ιοντική ακτίνα των κατιόντων τόσο ελαττώνεται και η εκλεκτικότητά τους. Για παράδειγμα, η εκλεκτικότητα του Cs^+ και Rb^+ , είναι μεγαλύτερη από εκείνη του K^+ και του NH_4^+ , ενώ τα τελευταία έχουν μεγαλύτερη εκλεκτικότητα από εκείνη του Na^+ και του Li^+ . Αυτό συμβαίνει εξαιτίας του ενυδατώματος των κατιόντων, το οποίο αυξάνεται όσο η ιοντική ακτίνα των κατιόντων μειώνεται. Έτσι αυξάνεται η ενέργεια αφυδάτωσης των κατιόντων και δεν μπορούν να εισχωρήσουν σε όλες τις θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος λόγω του ενυδατωμένου μεγέθους τους. Συνεπώς μειώνεται και η ικανότητα προσρόφησης από τον ανταλλάκτη.

Η ίδια σειρά εκλεκτικότητας για τον βερμικουλίτη βρέθηκε και από άλλους ερευνητές (Deist & Talibudeen 1967, Gast et al. 1969, Gast 1972). Συγκεκριμένα για το καίσιο ξέρουμε ότι ακόμα και σε πολύ χαμηλές τιμές pH, προσροφάται ισχυρώς στον βερμικουλίτη, κάτι που είναι σχετικά ασυνήθιστο (Li 2018). Ο βερμικουλίτης, όπως και τα υπόλοιπα αργιλοπυριτικά τύπου 2:1 δείχνουν μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε μονοσθενή ιόντα όπως το Cs^+ σε σχέση με δισθενή όπως το Sr^{2+} (Bors et al. 1997). Η εκλεκτικότητα του καλίου εκδηλώνεται σε μεγάλο βαθμό σε περιπτώσεις ανταλλακτών που έχουν θέσεις προσρόφησης με τη μορφή σφήνας. Αυτό δεν

συμβαίνει στην περίπτωση του φυσικού βερμικουλίτη, όπου εκεί απαιτείται μεγάλη συγκέντρωση του καλίου για να εκδηλωθεί η εκλεκτικότητα. Επίσης η τιμή του pH επηρεάζει το βαθμό δέσμευσης του καλίου. Σε όξινες συνθήκες, η δέσμευση καλίου είναι σχετικά περιορισμένη λόγω και της παρουσίας υδροξειδίων αργιλίου και σιδήρου. Σε τιμές pH 5,5 με 7, τα υδροξείδια αυτά μειώνονται κι έτσι αυξάνεται η δέσμευση σε κάλιο (Σινάνης 1990). Πάντως, στα όξινα εδάφη, ο διοκταεδρικός βερμικουλίτης είναι υπεύθυνος για τη δέσμευση του καλίου (Rich 1968). Ο βαθμός της δέσμευσης εξαρτάται άμεσα από την πυκνότητα του φορτίου των φύλλων πυριτίου, με αυτά που διαθέτουν υψηλό φορτίο να δεσμεύουν περισσότερο κάλιο από εκείνα με χαμηλό φορτίο (Walker 1957).

Το κάλιο στο έδαφος, κατά το μεγαλύτερο ποσοστό του-συγκεκριμένα το 90%-είναι σε μη διαθέσιμη μορφή. Το υπόλοιπο βρίσκεται σε διαθέσιμη μορφή αλλά η παροχή του γίνεται με αργούς ρυθμούς. Αυτό το 10% υπάρχει σε αργιλικά ορυκτά όπως οι μαρμαρυγίες και ο βερμικουλίτης. Ένα μέρος αυτού του τελευταίου ποσοστού μπορεί να οφείλεται και σε προηγούμενες λιπάνσεις του εδάφους.

Όσον αφορά το μαγνήσιο, το ποσοστό του στο έδαφος ανέρχεται στο 0,1-1%. Βρίσκεται συνήθως μέσα σε πρωτογενή ορυκτά όπως ο ολιβίνης, ο βιοτίτης και η κερροσίλβη. Ακόμα βρίσκεται σε αργιλικά ορυκτά όπως ο ιλλίτης και ο βερμικουλίτης. Από αυτά, το μαγνήσιο αποβάλλεται μέσω αποσάθρωσης του ορυκτού και μάλιστα σε ποσότητες συνήθως ικανοποιητικές για τις περισσότερες καλλιέργειες. Φυσικά ο βερμικουλίτης χρησιμοποιείται σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό από τα υπόλοιπα προαναφερθέντα ορυκτά, λόγω των βέλτιστων ιδιοτήτων του. Όσον αφορά το αργίλιο, σε μελέτη (Veith 1978) παρατηρήθηκε μία ελάττωση του pH όταν αυτό προσροφήθηκε σε σμεκτίτη, ενώ υπήρχε αύξηση όταν προσροφήθηκε σε βερμικουλίτη.



Εικόνα 56: Φολίδες βερμικουλίτη (από www.palabora.us)

Για τα βαρέα μέταλλα, έλαβε χώρα πείραμα, και εξήχθησαν τα εξής συμπεράσματα: Σε 20 λεπτά, ο βερμικουλίτης απομακρύνει 40,37 mg/g μολύβδου, 22,17 mg/g καδμίου, 25,74 mg/g νικελίου, 20,42 mg/g χαλκού και 25,42 mg/g ψευδαργύρου (Μπουρλίβα 2013).

	CEC (cmol kg ⁻¹)	Specific surface (m ² g ⁻¹)	Water loss 540–900°C (%)
mica	25	175	0.50
quartz	2	25	0
feldspars	2	25	0
allophane	100	800 – 1,000	0
kaolinite	5 – 10	45	0
colloidal SiO ₂	20	200	2
montmorillonite	80 – 100	800	0.88
vermiculite	175 – 200	440	1.83
chlorite	25	175	12.30

Εικόνα 57: Ιδιότητες ορυκτών, περιλαμβανομένου και του βερμικουλίτη (από *Handbook of soil analysis*, Pansu & Gautheyrou 2003)

ΥΛΙΚΟ	1	2	3	4	5	6	7	8
Άμμος (sand)	1	3	3	1	3	2	3	2
Περλίτης (perlite)	3	1	2	1	1	1	2	1
Ελαφρόπετρα (pumice)	3	2	2	1	1	1	2	1
Πετροβάμβακας (rockwool)	3	1	1	1	1	1	1	1
Ίνες από ινδοκάρυδο (coco-soil)	3	2	1	2	1	2	2	2
Κοπριά (manure)	3	1	1	3	1	2	3	2
Τύρφη (peat)	3	1	1	3	1	1	1	2
Ζεόλιθος (zeolite)	2	3	3	3	3	2	2	2
Βερμικουλίτης (vermiculite)	3	3	2	3	1	1	2	2

1. Συγκράτηση υγρασίας -πορώδες (1=μικρή, 2=μέτρια 3=μεγάλη)
2. Αερισμός (1=ανεπαρκής, 2=μέτριος, 3=άριστος)
3. Στράγγιση (1=ανεπαρκής, 2=μέτρια 3=άριστη)
4. Συγκράτηση θρεπτικών (Εναλλακτική Ικανότητα Κατιόντων- C.E.C) (1=σχεδόν μηδενική, 2=χαμηλή, 3=υψηλή)
5. Βάρος υλικού (1=μικρό, 2=μέτριο, 3=μεγάλο)
6. Καθαρότητα από παθογόνους μικροοργανισμούς (1=αποστειρωμένο 2=φυσικό υλικό)
7. Κόστος (1=Υψηλό, 2=Μέτριο 3=Χαμηλό)
8. Διάρκεια χρήσης (1=1 -2 έτη, 2=πολυετής)

Εικόνα 58: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα υλικών ως υδροπονικά υποστρώματα (από Παλάτος 2009)

Το συμπέρασμα πάντως που βγαίνει από όλες τις μελέτες είναι πως η χρήση του βερμικουλίτη ενδείκνυται σε όξινα εδάφη, λόγω της ικανότητάς του να μειώνει την οξύτητα. Σε αυτά, έχει το πλεονέκτημα της μεγάλης προσρόφησης σε χαλκό, νικέλιο και άλλα μέταλλα.

ΖΕΟΛΙΘΟΣ



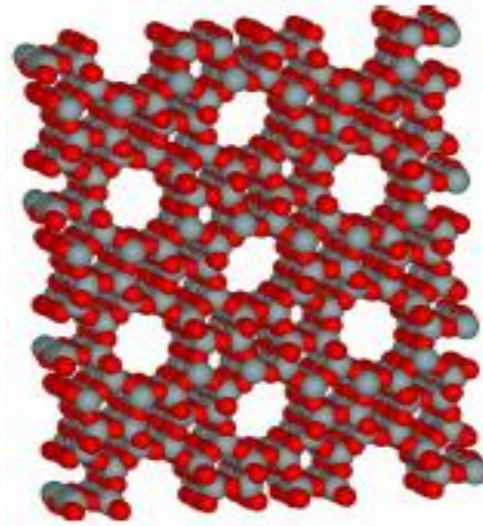
Εικόνα 59: Ζεολιθικά θραύσματα (από www.alibaba.com)

Ο προτεινόμενος ορισμός του ζεολίθου, είναι ο εξής: Ο ζεολίθος είναι μια κρυσταλλική υπόσταση με δομή που χαρακτηρίζεται από έναν σκελετό συνδεδεμένων τετραέδρων, το καθένα από τα οποία αποτελείται από τέσσερα άτομα οξυγόνου που περιβάλλουν ένα κατιόν. Αυτός ο σκελετός περιέχει ανοιχτές συγκοινωνούσες κοιλότητες με τη μορφή καναλιών ή κελιών. Αυτά συνήθως καταλαμβάνονται από μόρια νερού και άλλα ανταλλάξιμα κατιόντα που ανήκουν στις ομάδες των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών, των οποίων η κίνηση ευνοείται ιδιαίτερως μέσα σε αυτά τα κανάλια. Η αφυδάτωση του ζεολίθου εμφανίζεται σε θερμοκρασίες κάτω των 400 °C, αλλά είναι μία αναστρέψιμη διαδικασία. Ο σκελετός μπορεί να διακόπτεται από ομάδες (OH,F) οι οποίες καταλαμβάνουν τις κορυφές των τετραέδρων που δεν συνδέονται με παρακείμενα τετράεδρα. Ο ορισμός αυτός έχει προέλθει από την υποεπιτροπή ζεολίθων της Διεθνούς Ορυκτολογικής Εταιρείας. Η παρουσία των ανταλλάξιμων κατιόντων μέσα στα κελιά ή τα κανάλια εξισορροπεί την ύπαρξη αρνητικού φορτίου που προκύπτει από την υποκατάσταση Si^{4+} από Al^{3+} στο κρυσταλλικό πλέγμα (Καμένου 2001).

Σημαντικό ρόλο παίζουν τα στενά σημεία των καναλιών, τα οποία όσο πιο μεγάλα είναι, τόσο πιο μεγάλα είναι και τα κατιόντα που μπορούν να εισέλθουν στη δομή του ζεολίθου. Αυτό είναι που ονομάζουμε μοριακό κόσκινο και αυτό είναι μια από τις ιδιότητες των ζεολίθων που τους κάνουν περιζήτητους. Η διαπερατότητα του ορυκτού δεν καθορίζεται μόνο από το εύρος των καναλιών. Η παρουσία συγκεκριμένων κατιόντων μπορεί να μειώσει τη διαπερατότητα και δυνητικά να φράξει τα κανάλια (Καμένου 2001).

Ζεόλιθος	Όγκος κενών %	C.E.C. (meq / gr)
Ανάλκιμο	0.18	4.54
Φιλιπσίτης	0.31	3.87
Λωμοντίτης	0.34	4.25
Εριονίτης	0.35	3.12
A (Linde)	0.47	5.48
Χαμπαζίτης	0.47	3.81
Νατρόλιθος	0.23	5.26
Μορντενίτης	0.28	2.29
Κλινοπιλόλιθος	0.34	2.54

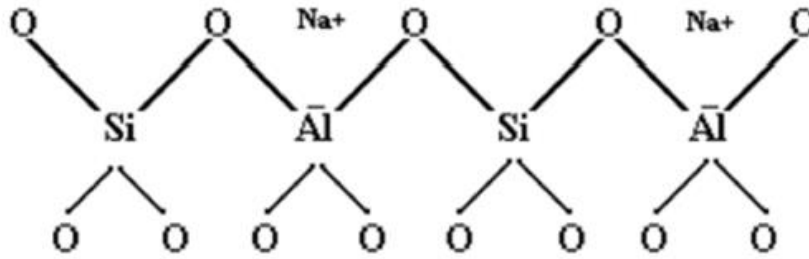
Εικόνα 60: Ποσοστό του όγκου των κενών χώρων επί τοις % και τιμές CEC (από Breck 1974)



Εικόνα 61: Δομή ζεολίθου (από Sangeetha & Baskar 2016)

Οι ζεόλιθοι είναι ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών και μπορούν να θεωρηθούν ένυδρα ισοδύναμα των αστρίων (Deer et al. 1963). Ανήκουν στην ευρύτερη ομάδα των τεκτοπυριτικών ορυκτών. Στη φύση βρίσκονται 40 τουλάχιστον είδη ζεολίθου ενώ υπάρχουν ακόμα 100 είδη συνθετικού ζεολίθου. Η σκληρότητά τους στην κλίμακα Mohs είναι γύρω στο 4-5.

Ο γενικός χημικός τύπος των ζεολίθων είναι ο εξής: $M_2/nO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ όπου M = αλκάλιο ή αλκαλική γαία, n = σθένος κατιόντος, x = αριθμός από 2 μέχρι 10 και y =αριθμός από 2 μέχρι 7



Εικόνα 62: Σχηματική απεικόνιση της δομής των φυσικών ζεολίθων (από Ciciszwili et al. 1990)

Με βάση τη δομή και τη μορφολογία τους οι ζεόλιθοι μπορούν να διακριθούν σε τρεις κύριες ομάδες (Καμένου 2001):

- Ομάδα νατρόλιθου: Περιλαμβάνει τον νατρόλιθο, τον τομσονίτη, τον γισμοδίτη και τον γοναρδίτη. Αυτή η ομάδα εμφανίζει ινώδη μορφολογία και ινώδη σχιστότητα
- Ομάδα ευλανδίτη: Περιλαμβάνει τον ευλανδίτη, τον κλινοπτιλόλιθο, τον σιλβίτη και τον επισιλβίτη. Αυτή η ομάδα εμφανίζει φυλλώδη σχιστότητα
- Ομάδα αρμοτόμου: Περιλαμβάνει τον αρμοτόμο, τον φιλλιψίτη και τον χαμπαζίτη.

Ο κάθε ζεόλιθος είναι διαφορετικός, λόγω των διαφορετικών χαρακτηριστικών της μοναδιαίας κυψελίδας (Van Bekkum et al. 1991).

Ομάδα	Όνομα	Τύπος
K - Na	Κλινοπτιλόλιθος	$(\text{Na}, \text{K})_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Ευλανδίτης	$(\text{Ca}, \text{Na}_2)(\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Εριονίτης	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{4,5}(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$
	Φιλλιψίτης	$(1/2\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_3(\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{16}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Na - Ca	Μορντενίτης	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)(\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
	Σαμπαζίτης	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Na-ουχος	Ανάλκιμο	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Νατρόλιθος	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Εικόνα 63: Χημικοί τύποι των πιο διαδεδομένων ζεολίθων (από Λαγουτάρη 2020)

Μία από τις σημαντικές χρήσεις του ζεολίθου βρίσκεται στη γεωργία, λόγω του μεγάλου πορώδους, της υψηλής ιοντοανταλλακτικής ικανότητας και της εκλεκτικότητας σε κατιόντα αμμωνίου και καλίου. Ακριβώς λόγω αυτής της ιδιότητας χρησιμοποιείται και ως πρόσθετο σε χημικά λιπάσματα. Ακόμα χρησιμοποιείται για την αιχμαλώτιση αζώτου, την αποθήκευσή του και την αργή απελευθέρωσή του (Sangeetha & Baskar 2016).



Εικόνα 64: Ορυχείο ζεολίθου στις Η.Π.Α (από www.bearriverzeolite.com)

Οι ζεόλιθοι όπως αναφέρθηκε παραπάνω, διαθέτουν κανάλια-κελιά, δηλαδή κενούς χώρους, με διαστάσεις μικρότερες από 20Å. Για το λόγο αυτό κατατάσσονται στα μικροπορώδη υλικά (Γκοντελίτσας 1995). Η μικροπορώδης αυτή δομή και η δυνατότητα τους να απομακρύνουν με τη θέρμανση τα μόρια του νερού, αλλά και η ικανότητα να αποβάλλονται και να επαναπρολαμβάνονται ιόντα από υδατικά διαλύματα, προσδίδουν στους ζεολίθους εξαιρετικές ροφητικές και ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες. Λόγω αυτού αλλά και των ενεργών θέσεων που διαθέτουν τα ορυκτά αυτά, είναι υλικά που χρησιμοποιούνται για καταλυτικές διεργασίες.



Εικόνα 65: Ορυχείο ζεολίθου (από www.zeocem.com)

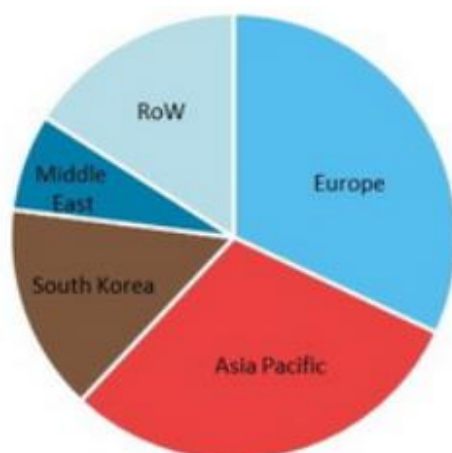
Ακόμα χρησιμοποιούνται για καθαρισμό αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων, για απορρόφηση φυτικών παραπροϊόντων (Stamatakis et al. 2019), σε υδροπονικές

καλλιέργειες (Stamatakis et al. 2001), ως πληρωτικά υλικά στην βιομηχανία χάρτου, στην παραγωγή δομικών υλικών με ειδικές ιδιότητες, σε απορρυπαντικά αντί για φωσφορικά άλατα, στην απομάκρυνση ραδιενεργών ουσιών από μολυσμένα περιβάλλοντα και στην ανάπτυξη συστημάτων κλιματισμού και καθαρισμού του αέρα. Τέλος χρησιμοποιούνται στην κατάλυση αντιδράσεων υδρογονανθράκων, όπως η διύλιση πετρελαίου, η παραγωγή συνθετικών καυσίμων και η παραγωγή πετροχημικών.

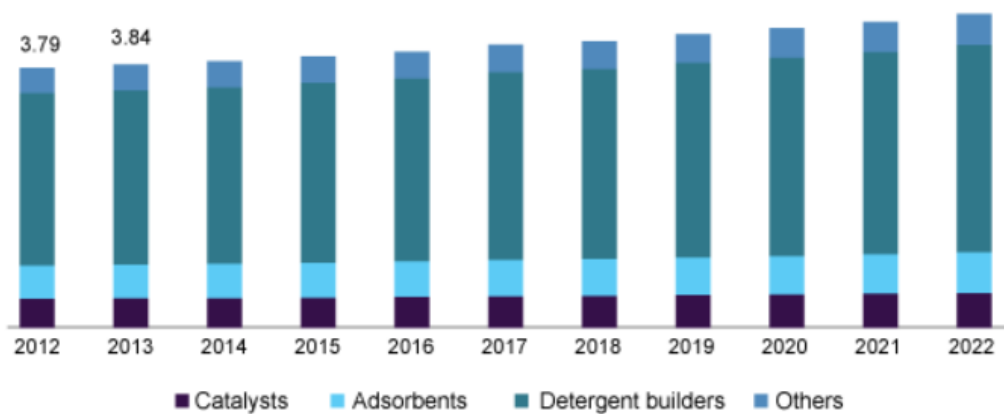


Εικόνα 66: Μονάδα αφυδάτωσης του ζεολίθου (από www.bearriverzeolite.com)

Ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα των ζεολίθων είναι ότι μπορούν να αναγεννηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν πολλές φορές χωρίς να χάσουν την ικανότητα προσρόφησής τους. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση όξινων διαλυμάτων τα οποία ξεπλένουν τους ζεολίθους (Κόλλια 2009).



Εικόνα 67: Μεριδίο αγοράς ανά περιοχή (από www.mcgroup.com)

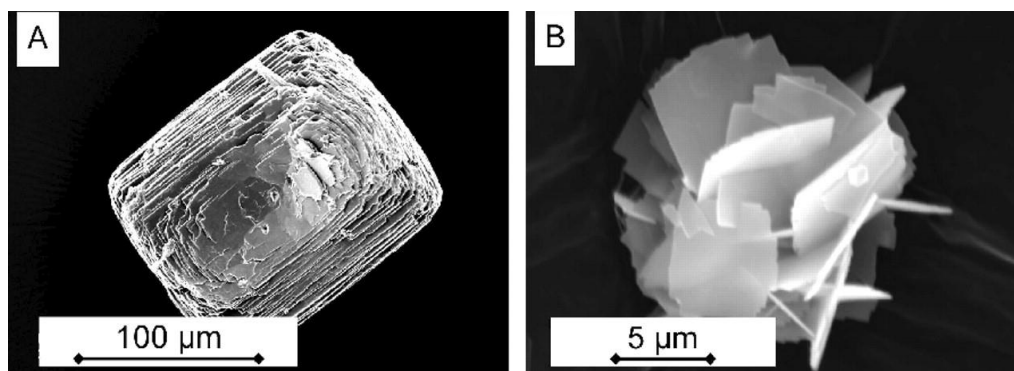


Εικόνα 68: Μέγεθος αγοράς ζεολίθου στις Η.Π.Α. σε δισ. δολάρια και ποσοστά των εφαρμογών (από www.grandviewresearch.com)

Το μέγεθος της παγκόσμιας αγοράς ζεολίθου αναμένεται στα τέλη του 2022 να φτάσει τα 34 δισεκατομμύρια δολάρια (www.grandviewresearch.com).

Ο ΖΕΟΛΙΘΟΣ ΩΣ ΕΔΑΦΟΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟ

Η χρήση του ζεολίθου στη γεωργία βασίζεται στην ιοντοανταλλακτική και την προσροφητική του ικανότητα αλλά και στο μοριακό κοσκίνισμα (Glisic & Milosevic 2008, Hecl & Toth 2009). Το pH έχει τιμές ελαφρώς πάνω από το 7 μέχρι 8- συνεπώς είναι αλκαλικό- οπότε η προσθήκη του στα περισσότερα εδάφη θα δίνει μείγματα υψηλότερων τιμών από την αρχική του εδάφους. Έχει μια ιδιαίτερη ευχέρεια στη διατήρηση των θρεπτικών στοιχείων σε διαθέσιμη μορφή για τα φυτά (Zelazny & Calhoun 1977) και δεν αλλοιώνεται στον χρόνο, αλλά παραμένει και αποδεσμεύει σταδιακά τα στοιχεία με την πάροδο των ετών (Rehakova et al. 2004). Έτσι, η προσθήκη του στο έδαφος μπορεί να μειώσει σε μεγάλο βαθμό τα κόστη για τα λιπάσματα και το νερό, εφόσον συγκρατεί το νερό και τα απαραίτητα στοιχεία στη ζώνη των ριζών. Στην πραγματικότητα ο ζεολίθος αποτελεί μία συνεχή δεξαμενή νερού. Φημίζεται για την ικανότητα κατακράτησης νερού και χρησιμοποιείται συχνά γι' αυτήν. Το νερό υπάρχει στο πλέγμα όλων των ζεολίθων, αφού επιδεικνύουν μεγάλη εκλεκτικότητα σε μόρια με μεγάλη πολικότητα.



Εικόνα 69: Ζεολίθος στο μικροσκόπιο (από Paillaud et al. 2004)

Η σταδιακή αποδέσμευση των θρεπτικών στοιχείων που προαναφέρθηκε, είναι κρίσιμη για την αποφυγή πιθανών μολύνσεων παραπλήσιων περιοχών και υδάτων. Αυτό θα συνέβαινε αν η αποδέσμευση ήταν ταχεία και σε πλήρη διάσταση και συνδυαζόταν με μεγάλες βροχοπτώσεις. Κατά συνέπεια θα επέρχετο η έκπλυση του εδάφους από τα μέταλλα και η αύξηση των συγκεντρώσεών τους σε συγκεκριμένα σημεία (Rehakova et al. 2004).

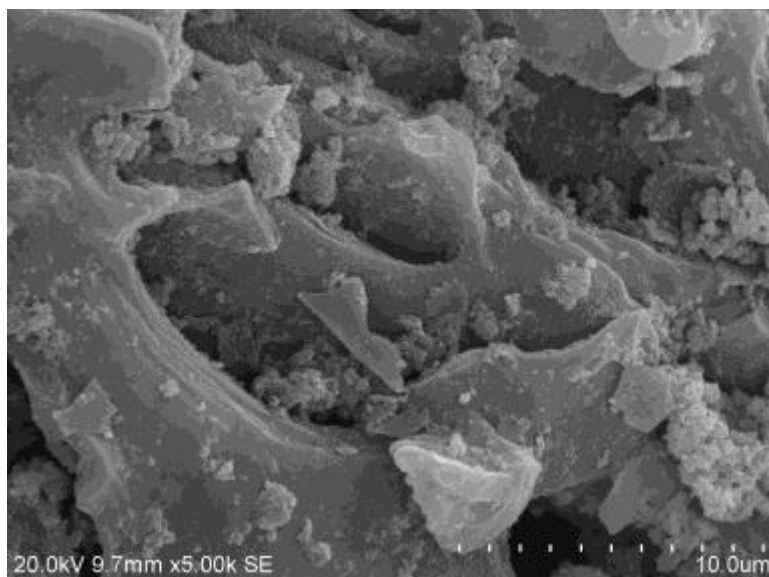
Επειδή έχει την ικανότητα να απορροφά ή να χάνει νερό χωρίς να υφίσταται αλλαγή ή να καταστρέφεται το κρυσταλλικό του πλέγμα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα, σταθεροποιητής και εδαφοβελτιωτικό. Πολλές μελέτες έχουν γίνει και για την ανάπτυξη διάφορων καλλιεργειών με τη χρήση ζεολίθου, όπως της ντομάτας (Savvas et al. 2004). Ενεργοποιεί οργανικά και ανόργανα λιπάσματα το ίδιο εύκολα,

με σκοπό την αργή απελευθέρωση των στοιχείων (Perez-Caballero et al. 2008). Έχει επίσης μελετηθεί ως λίπασμα αργής αποδέσμευσης (SRF) (Ming & Allen 2001). Για παράδειγμα, μελέτη (Lewis et al. 1984) έδειξε πως ο κλινοπτιλόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα αργής παροχής αζώτου σε εδάφη μέσης υφής. Στο ίδιο συμπέρασμα, δηλαδή πως οι ζεόλιθοι μπορούν να θεωρηθούν λιπάσματα αργής αποδέσμευσης στοιχείων, έφτασε κι άλλος ερευνητής, αρκετά χρόνια νωρίτερα (Varro 1977). Επίσης, ζεολιθικοί τόφφοι ως φορείς βραδείας αποδέσμευσης λιπασμάτων έχουν μελετηθεί από Stamatakis et al. 2016.

Zeolite	Porosity [%]	Heat stability	Ion exchange capacity [meq/g]	Specific gravity [g/cm ³]	Bulk density [g/cm ³]
Analcime	18	high	4.54	2.24-2.29	1.85
Chabazite	47	high	3.84	2.05-2.10	1.45
Clinoptilolite	34	high	2.16	2.15-2.25	1.15
Erionite	35	high	3.12	2.02-2.08	1.51
Heulandite	39	low	2.91	2.18-2.20	1.69
Mordenite	28	high	4.29	2.12-2.15	1.70
Phillipsite	31	moderate	3.31	2.15-2.20	1.58

Εικόνα 70: Φυσικά χαρακτηριστικά φυσικών ζεολίθων (από Dogan 2003)

Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα σε ξηρά και ημιξηρά περιβάλλοντα και εδάφη (Yasuda 1998). Πολύ διαδεδομένη και πρωτοπόρος ήταν η χρήση τους στην Ιαπωνία, σε αμμώδη εδάφη, πολύ πριν την χρησιμοποίηση άλλων ορυκτών ανόργανων εδαφοβελτιωτικών σε παγκόσμια κλίμακα, όπου ο ζεόλιθος προστίθεται με σκοπό την αύξηση του pH, τη ρύθμιση παροχής των ιόντων του αμμωνίου και του καλίου που αποδεσμεύονται από τα λιπάσματα αλλά και τη βελτίωση του αερισμού του εδάφους (Minato 1968). Στα αμμώδη εδάφη, η υδραυλική αγωγιμότητα του εδάφους μειώνεται όταν ελαττώνεται και η κοκκομετρία του ζεολίθου, ενώ παράλληλα η ικανότητα να συγκρατεί υγρασία αυξάνεται (Huang & Petrovic 1995). Επίσης, η προσθήκη ζεολίθου στο έδαφος, αυξάνει τη ρυθμιστική ικανότητα του εδάφους έναντι της σύστασης του θρεπτικού διαλύματος.



Εικόνα 71: Επιφάνεια ζεολίθου σε SEM (από Tawatwachoom & Rungrojchairom 2015)

Όσο πιο υψηλό είναι το μέσο ιοντικό δυναμικό που έχουν τα κατιόντα που δεν ανήκουν στο πλέγμα, τόσο μεγαλύτερη είναι η ικανότητα ενυδάτωσης του κλινοπτιλολίθου (Yang et al. 2001). Ο ζεόλιθος μπορεί να κρατήσει νερό ίσο με το μισό του βάρους, λόγω του μεγάλου πορώδους. Άλλοι (Polat et al. 2004) αναφέρουν κατακράτηση νερού πάνω από 60% του αρχικού βάρους του ζεολίθου. Επίσης το διαθέσιμο προς τα φυτά νερό αυξάνεται κατά 50% (Voroney & Van Straaten 1988).

Η ιοντοαλλακτική ικανότητα των ζεολίθων εξαρτάται από τα εξής (Inglezakis et al. 2004, Mondale et al. 1995):

- Θερμοκρασία του διαλύματος
- Φύση του κατιόντος, μέγεθος και σθένος του άνυδρου και ενυδατωμένου κατιόντος
- Συγκέντρωση διαφόρων κατιόντων στο διάλυμα
- Βαθμό υποκατάστασης ιόντων πυριτίου από ιόντα αργιλίου
- Διάφορα ανιόντα που συνυπάρχουν με τα κατιόντα στο διάλυμα
- pH
- διαλυτικό μέσο
- χαρακτηριστικά της δομής του εκάστοτε ζεολίθου

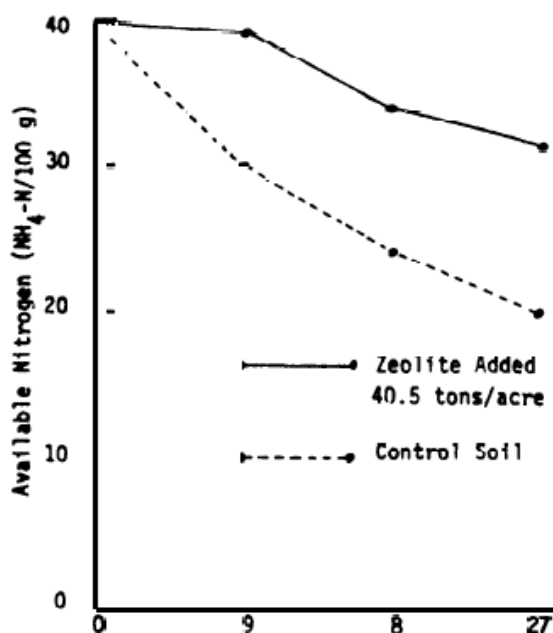
Το CEC του ζεολίθου είναι πολύ μεγάλο. Παίρνει τιμές 220-460 cmol_c/kg (Παλάτος 2009). Άλλη μελέτη αναφέρει τιμές 150-250 cmol_c/kg (Γιαννάτου 2018). Ακόμα

γνωρίζουμε πως ο φιλλιψίτης και ο χαμπαζίτης έχει μεγαλύτερη ιοντοανταλλακτική ικανότητα από τον μορντενίτη (Colella 2005). Η προσθήκη ζεολίθου και συγκεκριμένα κλινοπτιλολίθου, αυξάνει το CEC του εδάφους κατά 30 με 40% και την ικανότητα συγκράτησης υγρασίας του εδάφους κατά 18 με 19% (Kralova et al. 1994).

Οι ζεόλιθοι ως εδαφοβελτιωτικό χρησιμοποιούνται στα όξινα εδάφη όπου όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία προσφέρουν αλκαλικότητα και μπορούν να κατακρημνίσουν ορισμένες αδιάλυτες φάσεις (Chen et al. 2000). Η αύξηση της αλκαλικότητας αυξάνει την ρόφηση των μετάλλων μέσω επιφανειακών συμπλοκοποιητικών διαδικασιών (Giannatou et al. 2018).

Τα ορυκτά αυτά παίζουν σημαντικό ρόλο στην προαναφερόμενη επιφανειακή συμπλοκοποίηση. Αυτό συμβαίνει κυρίως λόγω της μεγάλης ειδικής τους επιφάνειας (Korkuna et al. 2006, Spooner et al. 2001), η οποία φτάνει τα 200 m²/g. Η λεπτή κονιοποίηση του ζεολίθου επιφέρει αύξηση της ειδικής επιφάνειάς του (Mansouri et al. 2013).

Μελέτη χρήσης κλινοπτιλολιθικού τόφφου ως εδαφοβελτιωτικό, έδειξε την αύξηση της παραγωγής κατά 13-15% σε καλλιέργειες σιταριού, 19-55% σε καλλιέργειες μελιτζάνας, 13-38% μήλου και 63% στις καλλιέργειες καρότου (Yamagata Prefectural Government, Japan 1966). Άλλες μελέτες που έγιναν γύρω στο 1960 απέδειξαν την ευεργετική επίδραση της προσθήκης φυσικών ζεολίθων στην παραγωγή σπανακιού, ζαχαρότευτλου, ντομάτας, καλαμποκιού, ρυζιού, αγγουριού και πατάτας.



Εικόνα 72: Μεταβολή του εδαφικού αζώτου σε ορυζώνα, με τον χρόνο (από Yamagata Board of Agriculture and Forestry 1966)

Η χρήση του ζεολίθου έδειξε αρκετά μεγάλη διαθεσιμότητα σε αμμώνιο, ιδιαίτερα σε εδάφη πτωχά σε αργιλικά ορυκτά. Είναι γεγονός πως ο κλινοπτιλόλιθος εμφανίζει ιδιαίτερα μεγάλη εκλεκτικότητα στο κατιόν του αμμωνίου (Ames 1967, Howery & Thomas 1965, Mercer et al. 1970). Αυτό σημαίνει πως αν προστεθεί σε έδαφος όπου παράλληλα χρησιμοποιούνται αζωτούχα λιπάσματα, δεσμεύει μεγάλο ποσοστό των κατιόντων αμμωνίου, τα οποία θα έχουν αποδεσμευτεί από τα λιπάσματα προς όφελος του εδάφους. Αξίζει να αναφερθεί πάντως πως εργαστηριακή μελέτη απέδειξε πως ο εριονίτης δρα ακόμα πιο αποτελεσματικά στην κατακράτηση αμμωνίου, σε σχέση με τον κλινοπτιλόλιθο. Η συγκεκριμένη μελέτη αφορούσε αμμώδες έδαφος με τιμή CEC 29 cmol/kg (MacKown & Tucker 1985). Για τον λόγο αυτό, κρίνεται σκόπιμη η λεπτομερής μελέτη από τον εκάστοτε καλλιεργητή, της σύστασης και της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας του εδάφους, της σύστασης και ποσότητας του εδαφοβελτιωτικού ζεολίθου αλλά και λιπάσματος που θέλει να χρησιμοποιήσει για τις καλλιέργειές του. Η αποτελεσματικότητα των διάφορων μορφών κλινοπτιλόλιθου είναι η εξής: Mg-ούχος> Na-ούχος> Ca-ούχος> K-ούχος

Ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται ευρέως σε ρυπασμένα εδάφη από τοξικά μέταλλα για την αποκατάστασή τους. Βαρέα μέταλλα και ραδιονουκλίδια μειώνονται σημαντικά με την προσθήκη του ορυκτού (Ramesh et al. 2010). Άλλοι ερευνητές υποστήριξαν ότι η αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών από ζεόλιθο οφειλόταν κυρίως στην ιοντοανταλλακτική ικανότητα του ορυκτού και όχι στο pH, όπως πιστευόταν ευρέως (Castaldi et al. 2005), ενώ άλλοι αναφέρουν πως η ακινητοποίηση των βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη από αυτά, επιτυγχάνεται μέσω της αύξησης του pH. Οι ζεόλιθοι εκτός των άλλων λειτουργούν και ως παγίδες ανεπιθύμητων μετάλλων, όπως ο χαλκός, ο μόλυβδος, ο ψευδάργυρος και το κάδμιο. Ερευνητές (Nishita & Haug 1972) απέδειξαν πως η προσθήκη κλινοπτιλόλιθου μείωνε σημαντικά την είσοδο του ραδιενεργού στροντίου στα φυτά. Συγκεκριμένα αυτός ο ζεόλιθος εμφανίζει την εξής εκλεκτικότητα: Cs>Rb>K>NH₄>Ba>Sr>Na>Ca>Fe>Al>Mg>Li (Ames 1960). Πάντως, ένας ζεόλιθος υψηλού ιοντικού πεδίου είναι πιο αποτελεσματικός σε σχέση με έναν ζεόλιθο χαμηλού ιοντικού πεδίου, όσον αφορά τη δέσμευση βαρέων μετάλλων. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η υπερίσχυση του φογιαζίτη σε σχέση με τον κλινοπτιλόλιθο (Καμένου 2001). Ο κλινοπτιλόλιθος δείχνει καλύτερη ικανότητα συγκράτησης Fe, Cu, Mn και Pb σε σχέση με τον μορντενίτη. Αντίθετα ο μορντενίτης έχει καλύτερη συγκράτηση σε Cd και Zn (Γιαννάτου 2018).

Μία ακόμη σημαντική δυνατότητα που διαθέτουν οι ζεόλιθοι είναι η απορρόφηση πολλών αερίων όπως CO, CO₂, SO₂, H₂S, NH₃, HCHO, Ar, O₂, N₂, He, Kr, Xe, H₂O, CH₃OH αλλά και πολλών άλλων ακόμα (Polat et al. 2004).

Χρήση ζεολίθων με κύριο κατιόν το νάτριο, μπορούν να επιφέρουν τοξικές συνέπειες στις καλλιέργειες. Πείραμα (Pirela et al. 1984) στο οποίο χρησιμοποιήθηκε κλινοπτιλόλιθος με κύριο ανταλλάξιμο κατιόν το νάτριο, έδειξε πως υπήρξε μείωση

της παραγωγής του καλαμποκιού, το οποίο αποδόθηκε στις μεγάλες ποσότητες του αλκαλίου που απελευθερώθηκαν στο εδαφικό διάλυμα. Σε παρόμοιο συμπέρασμα έφτασε και άλλη μελέτη (Nishita et al. 1968). Στη συγκεκριμένη, εκτός από τη νατρούχο, μελετήθηκε και η ασβεστούχος μορφή του ίδιου ζεολιθικού τόφφου, όπου και δεν επηρέασε την παραγωγή σε αντίθεση με τη νατρούχο, η οποία επέφερε υψηλή ώσμωση και προβλήματα τοξικότητας και κατά συνέπεια μειωμένη παραγωγή.

Σε αλκαλικά εδάφη, ο κλινοπτιλόλιθος μπορεί να μειώσει δραστικά την εξαέρωση της αμμωνίας. Καλύτερα αποτελέσματα σε αυτό επέρχονται αν το έδαφος είναι χονδρόκοκκο (Lewis et al. 1984). Επίσης, ο ζεόλιθος είναι πιο αποτελεσματικός σε αμμώδη εδάφη με χαμηλή ιοντοανταλλακτική ικανότητα. Σε αργιλοπηλώδη εδάφη δεν είναι το ίδιο δραστικός, λόγω του μεγάλου ανταγωνισμού μεταξύ των θέσεων ιοντοανταλλαγής της εδαφικής αργίλου και του ζεολίθου (Lewis et al. 1984, Weber et al. 1983).

Δείγμα	pH	Αύξηση (Μοναδες pH)
Ζεολιθικός τόφφος	8,03	
Έδαφος A	4,81	
Έδαφος A + 5% ζεολιθικός τόφφος	4,98	0,17
Έδαφος A + 10% ζεολιθ. Τόφφος	5,16	0,35
Έδαφος B	7,8	
Έδαφος B + 5% ζεολ. Τόφφος	7,87	0,07
Έδαφος B + 10% ζεολ. Τόφφος	7,91	0,11

Εικόνα 73: pH ζεολιθικού τόφφου Σάμου και μειγμάτων με όξινο(A) και αλκαλικό έδαφος(B). Οι μεταβολές μετρήθηκαν μετά από 20 μέρες (από Καμένου 2001)

Σε όξινα εδάφη και όσον αφορά τα νιτρικά ιόντα, σύμφωνα με το ρυθμό αποδέσμευσης, λειτουργεί καλύτερα συγκριτικά με τα μελετούμενα ορυκτά, το ανάλκιμο, με δεύτερο στην αποτελεσματικότητα να είναι ο ευλανδίτης και εν συνεχεία ο κλινοπτιλόλιθος (Λαγουτάρη 2020). Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται κυρίως στα όξινα εδάφη, επειδή έχει αποδειχτεί πως σε pH 4-6 είναι περισσότερο αποτελεσματικοί. Βεβαίως πρόσφατες μελέτες δείχνουν ότι μπορούν αν λειτουργήσουν εξίσου καλά και σε αλκαλικά εδάφη.

ΣΥΓΚΡΙΣΕΙΣ

ΑΣΒΕΣΤΙΤΗΣ-ΔΟΛΟΜΙΤΗΣ

Ο ασβεστίτης όπως είναι πρόδηλο από τον χημικό του τύπο, προμηθεύει τα φυτά μόνο με ασβέστιο. Συνήθως είναι μία καλή επιλογή για τα περισσότερα εδάφη. Παρ' όλα αυτά, αν σε ένα έδαφος υπάρχει έλλειψη μαγνησίου, τότε είναι καλύτερη επιλογή η χρήση δολομίτη, όπου προμηθεύει το έδαφος και με τα δύο στοιχεία.

Όσον αφορά το ποσό που απαιτείται από το κάθε ορυκτό για την αύξηση του pH, από 5,5 σε 6,5, για 10m² εδάφους:

- σε ένα αμμώδες έδαφος χρειάζονται 1-1,25 kg ασβεστίτη ή 1,25-1,5 kg δολομίτη
- σε ένα αργιλώδες έδαφος χρειάζονται 4-4,5 kg ασβεστίτη ή 3,5-4 kg δολομίτη
- σε ένα αργιλοαμμώδες έδαφος χρειάζονται 3-3,25 kg ασβεστίτη ή 3 kg δολομίτη

Είναι γνωστό πως η προσρόφηση των μετάλλων και των στοιχείων σε ένα ορυκτό επηρεάζεται από αρκετούς παράγοντες, όπως η κοκκομετρία του ορυκτού, η συγκέντρωσή του στο εδαφικό διάλυμα, ο χρονικός παράγοντας κ.α. Αυτοί οι παράγοντες και τα ποσοστά επιρροής τους στην προσρόφηση συγκεκριμένων μετάλλων από τον ασβεστόλιθο, τον δολομίτη και το ασβεστολιθικό μάρμαρο παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες:

Μέταλλο	% Επίδραση Παραμέτρου			
	Κοκκομετρία	Συγκέντρωση	Χρόνος	Άλλες
Cd	19,18	43,57	17,67	19,58
Cr	36,13	38,05	15,93	9,89
Cu	23,71	22,54	28,55	25,2
Ni	11,70	65,85	13,93	8,52
Pb	0,60	98,09	0,58	0,73
Zn	5,36	21,67	46,88	26,09

Εικόνα 74: Ποσοτική επίδραση των παραμέτρων του ασβεστίτη στην προσρόφηση (από Φαρμάκη 2019)

Μέταλλο	% Επίδραση παραμέτρου			
	Κοκκομετρία	Συγκέντρωση	Χρόνος	Άλλες
Cd	24,84	16,64	20,18	38,34
Cr	5,89	87,38	6,57	0,16
Cu	16,09	12,54	54,94	16,43
Ni	0,94	82,21	5,52	11,33
Pb	1,35	98,05	0,23	0,37
Zn	11,10	66,77	20,42	1,71

Εικόνα 75: Ποσοτική επίδραση των παραμέτρων του δολομίτη στην προσρόφηση (από Φαρμάκη 2019)

Μέταλλο	% Επίδραση παραμέτρου			
	Κοκκομετρία	Συγκέντρωση	Χρόνος	Άλλες
Cd	31,93	40,20	1,04	26,83
Cr	7,99	80,38	7,55	4,08
Cu	13,23	34,74	10,12	41,91
Ni	0,10	99,51	0,04	0,35
Pb	2,08	94,11	1,85	1,96
Zn	2,86	45,18	45,04	6,92

Εικόνα 76: Ποσοτική επίδραση των παραμέτρων του ασβεστολιθικού μαρμάρου στην προσρόφηση (από Φαρμάκη 2019)

Παρατηρήσεις: Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα, για τα ίδια μέταλλα υπάρχουν μεγάλες διαφορές στα ποσοστά επιρροής της κάθε παραμέτρου από ορυκτό σε ορυκτό. Αξιοσημείωτη είναι η περίπτωση του μολύβδου, του οποίου η απομάκρυνση εξαρτάται σχεδόν καθολικά από τη συγκέντρωση των ορυκτών στο έδαφος.

Ροφητής	Διάλυμα	Προσοφητική ικανότητα α (mg/g ροφητή)			
		Cd	Cu	Pb	Zn
Ασβεστόλιθος	Μονομεταλλικό	0,030	0,59	0,018	0,30
	Πολυμεταλλικό	0,030	0,60	0,025	0,52
Ασβεστολιθικό Μάρμαρο	Μονομεταλλικό	0,030	0,53	0,022	0,36
	Πολυμεταλλικό	0,007	0,59	0,026	0,10
Δολομίτης	Μονομεταλλικό	0,030	0,60	0,029	0,60
	Πολυμεταλλικό	0,015	0,58	0,028	0,33
Δολομιτικό Μάρμαρο	Μονομεταλλικό	0,030	0,60	0,029	0,59
	Πολυμεταλλικό	0,011	0,57	0,029	0,21

Εικόνα 77: Προσοφητική ικανότητα των διαφορετικών ορυκτών και πετρωμάτων σε μονομεταλλικό και πολυμεταλλικό διάλυμα (από Φαρμάκη 2019)

Παρατηρήσεις: Στα μονομεταλλικά διαλύματα καδμίου και χαλκού, τα ασβεστολιθικά και δολομιτικά υλικά δεν εμφανίζουν διαφορές στην προσροφητική ικανότητα, ενώ σε εκείνα του μολύβδου και του ψευδαργύρου τα δολομιτικά υλικά υπερτερούν. Όσον αφορά στα πολυμεταλλικά διαλύματα, ο ασβεστόλιθος φαίνεται να έχει καλύτερη από του δολομίτη προσροφητική ικανότητα σε όλα τα μέταλλα εκτός από τον μόλυβδο. Το ασβεστολιθικό μάρμαρο παρ' όλα αυτά δεν έχει την ίδια καλή ικανότητα.

Από άλλη μελέτη (Vondrackova et al. 2012) βγαίνει το συμπέρασμα πως κανένα από τα δύο ορυκτά δεν είναι αποτελεσματικά στην απομάκρυνση μολύβδου και αρσενικού, είτε σε όξινα είτε σε ουδέτερα εδάφη. Επίσης, για την απομάκρυνση καδμίου και ψευδαργύρου από όξινα εδάφη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ο δολομίτης εκτός του ασβεστίτη, αλλά σε μεγαλύτερες ποσότητες, ώστε να επιτύχει τα ίδια αποτελέσματα.

Προσθήκη ασβεστίτη και δολομίτη σε όξινο αμμώδες έδαφος (Tallai et al. 2019) είχε θετικά αποτελέσματα και από τα δύο ορυκτά. Η διαπερατότητα του εδάφους μειώθηκε ιδιαιτέρως με την προσθήκη του δολομίτη. Η ικανότητα συγκράτησης του νερού βελτιώθηκε εξίσου. Το pH αυξήθηκε αλλά παρέμεινε κάτω από τα όρια της αλκαλικότητας. Η παραγωγή CO₂ παρέμεινε σταθερή ανεξαρτήτως εδαφοβελτιωτικού. Τέλος η μικροβιακή δραστηριότητα και η ύπαρξη συγκεκριμένων ενζύμων όπως η σακχαράση, αυξήθηκε κατά πολύ με την προσθήκη του δολομίτη.

Συνολικές παρατηρήσεις: Η σύγκριση μεταξύ του δολομίτη και του ασβεστίτη είναι αρκετά συνήθης. Η επιλογή του κατάλληλου ορυκτού πρέπει να γίνεται μετά από υπολογισμό του κόστους, της διαθεσιμότητας και της αποτελεσματικότητας του ορυκτού ανάλογα με τα επιθυμητά αποτελέσματα. Ο δολομίτης τελικά επιδρά λίγο πιο αργά σε σχέση με τον ασβεστίτη, σε όξινα εδάφη.

ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ-ΑΣΒΕΣΤΙΤΗΣ-ΖΕΟΛΙΘΟΣ

Όσον αφορά την απορρόφηση ή προσρόφηση μετάλλων στα συγκεκριμένα ορυκτά, από μελέτη εξήχθησαν τα εξής στοιχεία (Jalali & Tahervand 2017):

Για το Cd:

- σε pH 2 ασβεστίτης>ζεόλιθος>μπεντονίτης
- σε pH 3 ζεόλιθος>μπεντονίτης>ασβεστίτης
- σε pH 4 ζεόλιθος>μπεντονίτης>ασβεστίτης
- σε pH 5 μπεντονίτης>ζεόλιθος>ασβεστίτης
- σε pH 6 μπεντονίτης>ζεόλιθος>ασβεστίτης
- σε pH 7 μπεντονίτης>ζεόλιθος>ασβεστίτης
- σε pH 8 μπεντονίτης>ασβεστίτης>ζεόλιθος
- σε pH 9 μπεντονίτης>ζεόλιθος>ασβεστίτης

Παρατηρήσεις: Στις πιο όξινες συνθήκες, το συνολικό ποσό καδμίου που απομακρύνεται παίρνει τιμές 166-159 mg/kg, με την ανώτερη τιμή να αφορά εκείνη του ασβεστίτη και τη χαμηλή εκείνη του μπεντονίτη. Όσο αυξάνεται το pH τόσο μεγαλώνει και το ποσό του μετάλλου που απομακρύνονται, έως ότου παίρνει τις μέγιστες τιμές 1335-1334 mg/kg σε pH 9. Όπως φαίνεται από τη συγκεκριμένη περίπτωση, έχουμε σχεδόν δεκαπλασιασμό των τιμών από τις πιο όξινες συνθήκες, στις αλκαλικές. Το αξιοσημείωτο είναι πως η τεράστια αύξηση στην απομάκρυνση των σωματιδίων συμβαίνει όταν περνάμε από την τιμή 6 στην τιμή 7, ενώ όλες οι υπόλοιπες μεταβάσεις είναι ομαλές. Επίσης όσον αφορά τις τιμές pH 8 και 9, οι διαφορές του προσροφούμενου καδμίου στα τρία ορυκτά είναι πολύ μικρές, μικρότερες από 1 mg/kg.

Για το Cu:

- σε pH 2 μπεντονίτης>ζεόλιθος>ασβεστίτης
- σε pH 3 μπεντονίτης>ζεόλιθος>ασβεστίτης
- σε pH 4 ζεόλιθος>μπεντονίτης>ασβεστίτης
- σε pH 5 μπεντονίτης>ασβεστίτης>ζεόλιθος

- σε pH 6 ασβεστίτης>μπεντονίτης>ζεόλιθος
- σε pH 7 ασβεστίτης>μπεντονίτης>ζεόλιθος
- σε pH 8 ασβεστίτης>μπεντονίτης>ζεόλιθος
- σε pH 9 μπεντονίτης>ασβεστίτης>ζεόλιθος

Παρατηρήσεις: Οι αρχικές τιμές εδώ είναι παρόμοιες με εκείνες που εμφανίστηκαν στην απομάκρυνση του καδμίου. Οι τελικές τιμές αντίθετα είναι πολύ μικρότερες από εκείνες στο κάδμιο και παίρνουν τιμές γύρω στα 757 mg/kg. Η απότομη αύξηση των συγκεντρώσεων εδώ εμφανίζεται στη μετάβαση από την τιμή 5 στην 6.

Για το Ni:

- σε pH 2 μπεντονίτης>ασβεστίτης>ζεόλιθος
- σε pH 3 μπεντονίτης>ασβεστίτης>ζεόλιθος
- σε pH 4 μπεντονίτης>ζεόλιθος>ασβεστίτης
- σε pH 5 μπεντονίτης>ασβεστίτης>ζεόλιθος
- σε pH 6 μπεντονίτης>ζεόλιθος>ασβεστίτης
- σε pH 7 μπεντονίτης>ασβεστίτης>ζεόλιθος
- σε pH 8 μπεντονίτης>ασβεστίτης>ζεόλιθος
- σε pH 9 μπεντονίτης>ζεόλιθος>ασβεστίτης

Παρατηρήσεις: Οι αρχικές τιμές κι εδώ, είναι αντίστοιχες με των παραπάνω μετάλλων. Τα ανώτερα όρια φτάνουν περίπου τα 700 mg/kg. Αντίθετα με τα υπόλοιπα μέταλλα, εδώ έχουμε σαφή νικητή, αφού ο μπεντονίτης βρίσκεται στην πρώτη θέση και απομακρύνει το μεγαλύτερο ποσό νικελίου σε κάθε τιμή pH. Η αλματώδης αύξηση εδώ παρατηρείται στη μετάβαση από την τιμή 7 στην 8.

Για το Zn:

- σε pH 2 ασβεστίτης>ζεόλιθος>μπεντονίτης
- σε pH 3 ασβεστίτης>ζεόλιθος>μπεντονίτης

- σε pH 4 ασβεστίτης>ζεόλιθος>μπεντονίτης
- σε pH 5 ασβεστίτης>μπεντονίτης>ζεόλιθος
- σε pH 6 ασβεστίτης>μπεντονίτης>ζεόλιθος
- σε pH 7 ζεόλιθος>ασβεστίτης>μπεντονίτης
- σε pH 8 ασβεστίτης=μπεντονίτης>ζεόλιθος
- σε pH 9 ζεόλιθος>ασβεστίτης>μπεντονίτης

Παρατηρήσεις: Οι αρχικές τιμές για την απομάκρυνση ψευδαργύρου είναι ανεβασμένες σε σχέση με εκείνες των υπολοίπων μετάλλων παίρνοντας τιμές από 302 mg/kg για τον ασβεστίτη μέχρι 216 mg/kg για τον μπεντονίτη. Το άλμα στις συγκεντρώσεις εδώ είναι μικρότερο από εκείνα των παραπάνω μετάλλων, και αντιστοιχεί σε μία τιμή περίπου 100 mg/kg. Αυτό συμβαίνει σε 2 περιπτώσεις, μία στην μετάβαση από την τιμή 6 στην 7 και μία από την 7 στην 8. Στα pH 8 και 9 τα τρία ορυκτά εμφανίζουν σχεδόν ίδιες τιμές απομάκρυνσης ψευδαργύρου, φτάνοντας τελικά περίπου στα 782 mg/kg. Επίσης, ο ασβεστίτης και ο ζεόλιθος έχουν γενικά πολύ μικρές διαφορές στις συγκεντρώσεις που απομακρύνουν σε κάθε τιμή Ph, οπότε όποιο και από τα δύο προτιμηθεί για την απομάκρυνση ψευδαργύρου θα έχει παρόμοια αποτελέσματα.

Συνολικές παρατηρήσεις: Φαίνεται πως το κάδμιο απομακρύνεται με μεγαλύτερη ευκολία σε σχέση με τα υπόλοιπα μελετούμενα μέταλλα. Επίσης στις τιμές pH 8 και 9 παρατηρείται και στα τέσσερα μέταλλα πολύ μικρή διαφορά στις συγκεντρώσεις που απομακρύνουν τα τρία ορυκτά. Αν βάλουμε στην εξίσωση και τον παράγοντα σφάλμα, τότε δεν μπορούμε να πούμε με σιγουριά ποιο από τα τρία ορυκτά απομακρύνει τις μεγαλύτερες ποσότητες. Στο νικέλιο έχουμε σαφή υπεροχή του μπεντονίτη, ενώ στα υπόλοιπα δεν υπάρχει αυτή η σαφής κυριαρχία. Ακόμη πρέπει να τονιστεί και ο παράγοντας ειδική επιφάνεια, όπου στη συγκεκριμένη μελέτη ο ζεόλιθος είχε 13,83 m²/g και ο μπεντονίτης 84,98 m²/g.

Και τα τρία ορυκτά έχουν πολύ καλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων. Σύμφωνα με εργασία (Μπουρλίβα 2013) στην οποία μελετήθηκαν δείγματα μπεντονίτη Μήλου, ατταπουλγίτη Γρεβενών και βερμικουλίτη Ασκού, παρατηρήθηκε πως την καλύτερη τιμή CEC είχε το δείγμα του βερμικουλίτη, με 128,34 meq/100g. Τα δείγματα του μπεντονίτη είχαν την αμέσως επόμενη καλύτερη επίδοση, με ένα εύρος τιμών από 66,96 μέχρι 86,52 meq/100g. Τέλος, ο ατταπουλγίτης εμφανίζει τιμή 57,62 meq/100g. Άλλη μελέτη (Kastritis et al. 2003) αναφέρει για τον ατταπουλγίτη Γρεβενών τιμή 85 meq/100g, τιμή όμως που προήλθε από διαφορετική μέθοδο μέτρησης. Άλλοι ερευνητές δίνουν επίσης χαμηλές τιμές, με εύρος 20-60 meq/100g (Καντηράνης κ.α. 2005, Bergaya & Lagaly 2006, Murray 2007). Στη βιβλιογραφία επίσης συναντάμε τιμές από 130 μέχρι 210 meq/100g για τον βερμικουλίτη και 70 με 120 meq/100g για τον μπεντονίτη.

Όσον αφορά την απομάκρυνση του καδμίου, ο βερμικουλίτης παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές από τα υπόλοιπα ορυκτά. Φυσικά με αύξηση του pH έχουμε πολύ καλύτερα αποτελέσματα. Το ίδιο ισχύει για τον μόλυβδο και το νικέλιο. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός πως ο βερμικουλίτης απομακρύνει σημαντικές ποσότητες μετάλλων ακόμη και σε πολύ χαμηλά pH. Επίσης, με αύξηση της ποσότητας των προσροφητικών υλικών, από 1 σε 10 g/L, παρατηρείται αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης του καδμίου και στα τρία ορυκτά. Στον μπεντονίτη βλέπουμε αύξηση από το 60 στο 96-99%, στον ατταπουλγίτη από 23 στο 87% και στον βερμικουλίτη από 67 σε 100%. Όπως είναι προφανές ο βερμικουλίτης υπερισχύει και σε αυτόν τον τομέα. Παρόμοια αποτελέσματα υπήρξαν και για τον μόλυβδο. Σε συγκέντρωση προσροφητικού υλικού 1 g/L, ο μπεντονίτης εμφανίζει τιμές 30-66%, ο ατταπουλγίτης 20% και ο βερμικουλίτης 70%. Σε συγκέντρωση 10 g/L προσροφητικού υλικού και τα τρία ορυκτά εμφανίζουν παρόμοιες τιμές απομάκρυνσης του μολύβδου, από 98 έως 100%. Κάτι αντίστοιχο συμβαίνει και για το νικέλιο, για το οποίο όμως ο βερμικουλίτης έχει ακόμα μεγαλύτερη υπεροχή σε σχέση με αυτή που εμφάνιζε για τα υπόλοιπα στοιχεία.

Ακόμη μελετήθηκε η προσροφητική χωρητικότητα των τριών ορυκτών. Στην περίπτωση του μολύβδου, για ποσότητα δείγματος 1 g/L, τα δείγματα του μπεντονίτη εμφάνισαν εύρος τιμών από 27 μέχρι 58 mg/g ενώ για συγκέντρωση προσροφητικού 10 g/L εμφάνισαν σαφώς μικρότερες τιμές, 8-9 mg/g. Ο ατταπουλγίτης εμφανίζει τιμές γύρω στο 17 για 1 και 9 για τα 10 g/L. Τέλος ο βερμικουλίτης παίρνει πάλι την πρώτη θέση, με τιμές γύρω στα 62 mg/g για 1 g/L και 9 για 10 g/L. Αξίζει να τονισθεί πως σε συγκεντρώσεις 10 g/L και τα τρία ορυκτά εμφανίζουν παρόμοιες τιμές προσρόφησης. Στην περίπτωση του νικελίου, για 1 g/L μπεντονίτη υπάρχει προσροφητική χωρητικότητα σε αυτόν από 11 έως 17 mg/g, στον ατταπουλγίτη 7 mg/g και στον βερμικουλίτη 30 mg/g. Όταν αυξηθεί η συγκέντρωση του

προσροφητικού σε 10 g/L έχουμε τιμές από 3,5 για τον ατταπουλγίτη μέχρι και 5 mg/g για τον μπεντονίτη και τον βερμικουλίτη.

Από την παραπάνω μελέτη, προέκυψαν οι σειρές απομάκρυνσης μετάλλων από τα μελετούμενα ορυκτά. Για τον μπεντονίτη και τον ατταπουλγίτη η σειρά είναι η εξής: Pb>Cu>Cd>Ni>Zn ενώ για τον βερμικουλίτη η εξής: Pb>Cd>Ni>Cu>Zn. Αρκετοί ακόμα ερευνητές έχουν αναφέρει τις ίδιες σειρές απομάκρυνσης (Abollino et al. 2008, Jiang et al. 2010).

ΖΕΟΛΙΘΟΣ-ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ

Από μελέτη (Παλάτος 2009) καταγράφηκαν χαρακτηριστικά και ιδιότητες των συγκεκριμένων εδαφοβελτιωτικών ορυκτών. Αυτά είναι τα εξής:

- Συγκράτηση υγρασίας-πορώδες: Ζ-μέτρια Β-μεγάλη
- Αερισμός: Ζ-άριστος Β-άριστος
- Στράγγιση: Ζ-άριστη Β-μέτρια
- Συγκράτηση θρεπτικών-CEC: Ζ-υψηλή Β-υψηλή
- Βάρος υλικού: Ζ-μεγάλο Β-μικρό
- Καθαρότητα από παθογόνους μικροοργανισμούς: Ζ-φυσικό υλικό Β-αποστειρωμένο
- Κόστος: Ζ-μέτριο Β-μέτριο
- Διάρκεια χρήσης: Ζ-πολυετής Β-πολυετής

Παρατηρήσεις: Όπως βλέπουμε και τα δύο ορυκτά διαθέτουν πολύ καλές ιδιότητες και δεν έχουμε σαφή υπεροχή του ενός έναντι του άλλου, τουλάχιστον όσον αφορά τις συγκρινόμενες ιδιότητες της συγκεκριμένης μελέτης.

ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ-ΖΕΟΛΙΘΟΣ

Μία από τις σημαντικότερες διαφορές των δύο ορυκτών, είναι η ειδική τους επιφάνεια, η οποία στον ατταπουλγίτη είναι $220 \text{ m}^2/\text{g}$ ενώ στον ζεόλιθο μόλις $40 \text{ m}^2/\text{g}$. Επίσης η απορρόφηση του νερού στον ατταπουλγίτη είναι 110-150% και στον ζεόλιθο 35-40% (Θεοφίλου 2014).

Από εκτενή μελέτη (Samara et al. 2019) της χρήσης των ορυκτών αυτών στη σταθεροποίηση μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη, εξήχθησαν σημαντικά στοιχεία για τη σύγκριση αυτών. Καταρχάς το EC (ικανότητα δέσμευσης ηλεκτρονίων) ήταν στον ατταπουλγίτη $0,05 \text{ mS/cm}$, στον δε ζεόλιθο $0,07 \text{ mS/cm}$. Το CEC ήταν $71,3$ στον ατταπουλγίτη και $159,1$ στον ζεόλιθο.

Τα ορυκτά μετά το πείραμα είχαν απομακρύνει τις εξής ποσότητες μετάλλων:

- K (g/kg): A-1,8 Z-20,7
- Na (g/kg): A-0,9 Z-3,7
- Ca (g/kg): A-0,24 Z-0,30
- Mg (g/kg): A-8,1 Z-2,5
- Fe (g/kg): A-78,8 Z-23,1
- Zn (mg/kg): A-97,9 Z-78,8
- Mn (mg/kg): A-465 Z-567
- Ni (mg/kg): A-693 Z-0
- Cr (mg/kg): A-257 Z-0

Ο ατταπουλγίτης Γρεβενών αποδεσμεύει βραδέως N, P, K και άλλα ιχνοστοιχεία μέσω της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας και του ενυδατωμένου μικροπορώδους, ενώ ο ζεόλιθος αποδεσμεύει μόνο N και K (Θεοφίλου 2014). Επίσης η εφαρμογή των ορυκτών αυτών σε εδάφη και καλλιέργειες απαιτεί την προσθήκη $0,15-0,30 \text{ kg/m}^2$ ατταπουλγίτη ή $0,40-0,60 \text{ kg/m}^2$ ζεολίθου.

Παρατηρήσεις: Σε ορισμένες περιπτώσεις, ιδίως στον ατταπουλγίτη υπήρχε αρκετά μεγάλο σφάλμα στις τιμές της προσρόφησης. Βλέπουμε πάντως πως ο ζεόλιθος απομακρύνει πολύ αποτελεσματικότερα το κάλιο, ενώ ο ατταπουλγίτης τον σίδηρο και το νικέλιο και χρώμιο τα οποία δεν ανιχνεύθηκαν στον ζεόλιθο.

ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ-ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ

Σύμφωνα με έρευνα (Haden & Schwint 1967) καταγράφηκαν οι συγκριτικές ιδιότητες των δύο ορυκτών:

- Χρώμα: Α-γκρι ροζ Μ-γκρι λευκό
- Στιλπνότητα: Α-χαμηλή Μ-μεταβλητή
- Σχήμα σωματιδίου: Α-βελονοειδές Μ-φολιδοειδές
- Έκταση επιφάνειας: Α-υψηλή Μ-μέτρια
- Ροφητικότητα: Α-υψηλή Μ-μέτρια
- Ισχύς αποχρωματισμού: Α-υψηλή Μ-μέτρια
- Ικανότητα ανταλλαγής ιόντων: Α-μέτρια Μ-υψηλή
- Επίδραση από ηλεκτρολύτες: Α-μικρή έως καθόλου Μ-κροκίδωση

Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα του μπεντονίτη Μήλου παίρνει τιμές 97-112 meq/100g ενώ ο ατταπουλγίτης Γρεβενών 51- 64 meq/100g (Καντηράνης κ.α. 2005). Αυτή η διαφορά οφείλεται εκτός των άλλων και στην τιμή του λόγου των οξειδίων των δισθενών κατιόντων Ca/Mg, η οποία στον μπεντονίτη είναι 2,35 ενώ στον ατταπουλγίτη 0,08. Πάντως πρέπει να τονισθεί πως οι τιμές του ατταπουλγίτη αυτού είναι ιδιαίτερος υψηλές, καθώς στην παγκόσμια βιβλιογραφία αναφέρονται τιμές 20-30 meq/100g, με τις εξαιρέσεις και τις υψηλότερες τιμές που φτάνουν στο 50-65 meq/100g να αφορούν νατριούχους ατταπουλγίτες.

Ένα ακόμη διαφορετικό χαρακτηριστικό είναι οι ρεολογικές ιδιότητες, οι οποίες είναι πολύ καλές στον ατταπουλγίτη, ακόμα και μετά από μακρόχρονη αποθήκευση, κάτι που δεν ισχύει για τον μπεντονίτη (Haden & Schwint 1967).

Παρατηρήσεις: Ο μπεντονίτης υπερیشύει του ατταπουλγίτη στην ιοντοανταλλακτική ικανότητα και τη δέσμευση ιόντων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Γιαννάτου Σ.Χ. (2018): Συγκριτική μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη μετά από επεξεργασία με φυσικούς και συνθετικούς ζεολίθους (ΕΚΠΑ, 182 σελ.)

Γιδαροπούλου Α.Ε. (2012): Χρήση ατταπουλγίτης αργίλου στη σταθεροποίηση ρυπογόνων παραγόντων βιολογικής ιλύος (ΕΚΠΑ, 122 σελ.)

Γκοντελίτσας Α.Χ. (1995): Σύνθεση και μελέτη συμπλόκων ενώσεων καθηλωμένων σε φυσικούς ζεολίθους (ΑΠΘ, 132 σελ.)

Καμένου Ε. (2001): Πειραματικές δοκιμές των ζεολιθικών τόφφων Σάμου ως εδαφοβελτιωτικών (ΕΚΠΑ, 246 σελ.)

Καμπούρογλου Ε.Ε. (2016): Διερεύνηση της έκτασης, έντασης και πηγών ρύπανσης συνδεδεμένης με τους τραβερτινώδεις ασβεστολίθους στις νεογενείς λεκάνες της Αττικής (ΕΚΠΑ, 213 σελ.)

Κατερινόπουλος Α., Σταματάκης Μ. (1995): Εφαρμοσμένη ορυκτολογία-πετρολογία, τα βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα και οι χρήσεις τους, p.230-235 (Αθήνα)

Κροκιδάς Π.Τ. (2011): Θεωρητική και πειραματική μελέτη της απόκρισης ζεολίθων σε μεταβολές θερμοκρασίας, πίεσης και συγκέντρωσης ροφημένων ουσιών (Πανεπιστήμιο Πατρών, 168 σελ.)

Λαγουτάρη Μ.Δ. (2020): Ζεολιθικοί τόφφοι ελληνικής προέλευσης ως παράγοντες βραδείας αποδέσμευσης λιπασμάτων

Μαλτέζος Γ.Χ. (2015): Ατταπουλγίτης Βεντζιών Γρεβενών, ορυκτολογία-ιδιότητες-χρήσεις (ΕΜΠ, 114 σελ.)

Μπουρλίβα Α. (2013): Χρήση φυσικών αργίλων στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα και αστικά και βιομηχανικά λύματα (ΑΠΘ, 353 σελ.)

Παλάτος Γ. (2009): Μελέτη χρησιμοποίησης ζεολίθου, βερμικουλίτη, υγρής και ιπτάμενης τέφρας ως εδαφοβελτιωτικών υλικών για την ανάπτυξη και τα αγρονομικά χαρακτηριστικά καλλιεργούμενων φυτών (Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων & Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης, 241 σελ.)

Πρωτονοτάριος Β.Τ. (2005): Μελέτη των παραμέτρων ρύπανσης και αξιολόγηση μεθοδολογιών για την εξυγίανση των εδαφών (ΕΜΠ, 529 σελ.)

Σικαλίδης Κ.Α., Καραγιαννίδης Ν. (2004): Χρησιμοποίηση ορυκτών πρώτων υλών και μιγμάτων τους ως εδαφοβελτιωτικών (ΑΠΘ, 10 σελ.)

Σινάνης Κ. (1990): Ισορροπία ανταλλάξιμων-διαλυτών μορφών καλίου-μαγνησίου στα εδάφη (ΑΠΘ, 94 σελ.)

Τσιραμπίδης Α.Ε. (2005): Ο ορυκτός πλούτος της Ελλάδας, pp.168-172(Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Γιαχούδη, 341 σελ.)

Φαρμάκη Σ.Α. (2019): Διερεύνηση της κινητικότητας ιόντων βαρέων μετάλλων σε εδάφη για πιθανή απόθεση απορριμμάτων (ΕΜΠ, 329 σελ.)

Ahmed S., Evans H.J. (1960): Cobalt: a micronutrient element for the growth of soybean plants under symbiotic conditions (Soil Science, vol.90,issue 3, pp.205-210)

Alvarez-Ayuso E., Garcia-Sanchez A. (2003): Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils (Environmental Pollution, Elsevier, vol.125, issue 3, pp.337-344)

Amini S., Ghadiri H., Chen C., Marschner P. (2016): Salt-affected soils, reclamation, carbon dynamics, and biochar: a review (Journal of soils and sediments vol.16, issue 3, p.939-953)

Arnon D.I., Stout P.R. (1939): The essentiality of certain elements in minute quantity for plants with special reference to copper (Plant physiology 14, pp.371-375)

Artioli G, Galli E. (1994): The crystal structures of orthorhombic and monoclinic palygorskite (Materials Science Forum 166, pp.647-652)

Bors J., Gorny A., Dultz S. (1997): Iodide, caesium and strontium adsorption by organophilic vermiculite (Clay minerals 32, vol.32, issue 1, pp.21-28)

Brady N.C., Weil R.R. (2008): The Nature and Properties of Soils, 14th edition, pp.375-414 (Pearson Education)

Brauner K., Preisinger A. (1956): Struktur und Entstehung des Sepioliths (Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen 6, pp.120-140)

Brigatti M.F., Galan E., Theng B.K.G. (2006): Structures and mineralogy of clay minerals (Developments in clay science, vol 5, Elsevier, pp.21-81)

Castaldi P., Santona L., Melis P. (2005): Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth (Chemosphere 60, issue 3, pp.365-371)

Chegrouche S., Benamar M.A., Saadi C., Agli M., Bensmaili A. (1996): Roasting and leaching of the residues of zinc related to the Ghazaouet electrolysis, we have studied the possibility of extracting gallium and germanium (INIS, vol.27, issue 8)

- Chesworth W. (2007): Encyclopedia of Soil Science, pp.7-27 (Springer, The Netherlands)
- Chisholm J. (1992): Powder-diffraction patterns and structural models for palygorskite (The Canadian Mineralogist, vol. 30, issue 1, pp.61-73)
- Christidis G.E. (2011): Advances in the characterization of industrial minerals, pp.150-185 (European Mineralogical Union, EMU Notes in Mineralogy, vol.9)
- Christidis G., Katsiki P., Pratikakis A., Kacandes G. (2010): Rheological properties of palygorskite-smectite suspensions from the Ventzia basin, W.Macedonia, Greece
- Czaban J., Siebielec G. (2013): Effects of Bentonite on Sandy Soil Chemistry in a Long-Term Plot Experiment (II); Effect on pH, CEC, and Macro- and Micronutrients (Polish Journal of Environmental Studies, vol.22, issue 6, pp.1669-1676)
- Damrongrak I., Onthong J., Nilnond C. (2015): Effect of fertilizer and dolomite applications on growth and yield of tapping rubber trees (Songklanakarin Journal of Science and Technology, vol.37, issue 6, pp.643-650)
- Dancer W.S., Peterson L.A., Chesters G. (1973): Ammonification and nitrification of N as influenced by soil pH and previous N treatments (Soil Science Society of America Journal vol.37)
- Das D.K., Dakshinamurti C. (1975): Bentonite as a soil conditioner (SSSA Special Publications)
- Das N.C., Bandyopadhyay M. (1991): Removal of lead by vermiculite medium (Applied clay science, vol.6, issue 3, pp.221-231)
- Deist J., Talibudeen O. (1967): Thermodynamics of K-Ca ion exchange in soils (European Journal of Soil Science, vol.18, issue 1, pp.138-148)
- Ehsani A., Ehsani I. (2018): Usage of vermiculite as a high-temperature refractory material (Adana Science and Technology University Journal of Science)
- Elgharably A.G. (2008): Nutrient availability and wheat growth as affected by plant residues and inorganic fertilizers in saline soils (Adelaide, Australia)
- Fageria N.K., Gheyi H.R., Moreira A. (2011): Nutrient bioavailability in salt affected soils (Journal of plant nutrition, vol.34, issue 7, pp.945-962)
- Frost R.L., Cash G.A., Klopogge J.T. (1998): Rocky Mountain leather, sepiolite and attapulgite-an infrared emission spectroscopic study (Vibrational spectroscopy, vol.16, issue 2, pp.173-184)
- Garcia-Jimenez A., Trejo-Tellez L.I., Guillen-Sanchez D., Gomez-Merino F.C. (2018): Vanadium stimulates pepper plant growth and flowering, increases concentrations

of amino acids, sugars and chlorophylls, and modifies nutrient concentrations (PLOS ONE, vol.13, issue 8)

Gionis V., Kacandes G.H., Kastiris I.D., Chryssikos G.D. (2006): On the structure of palygorskite by mid-and near-infrared spectroscopy (American Mineralogist, vol.91, issue 7, pp.1125-1133)

Haden W.L., Schwint A.I. (1967): Attapulgite: Its properties and applications (Industrial & Engineering Chemistry, vol.59, issue 9, pp.58-69)

Horneck D.A., Wysocki D.J., Hopkins B.G., Hart J.M., Stevens R.G. (2007): Acidifying soil for crop production: Inland Pacific Northwest (Oregon State University, University of Idaho, Washington State University)

Huang Z.T., Petrovic A.M. (1994): Physical properties of sand as affected by clinoptilolite particle size and quantity (Journal of Turfgrass management, vol.1, pp.1-15)

Inglezakis V.J., Loizidou M.M., 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, vol.275, issue 2, pp.570-576)

Jalali M., Rowell D.L. (2003): THE ROLE OF CALCITE AND GYPSUM IN THE LEACHING OF POTASSIUM IN A SANDY SOIL (Experimental Agriculture Journal vol.39, pp. 379-394, Cambridge University Press)

Johnson G.V., Mayeux P.A., Evans H.J. (1966): A cobalt requirement for symbiotic growth of *Azolla filiculoides* in the absence of combined nitrogen (Plant Physiology, vol.41, issue 5, pp.852-855)

Jones J.B. Jr (2012): Plant Nutrition and Soil Fertility Manual, 2nd edition (CRC Press)

Kastiris I.D., Mposkos E., Kacandes G.H. (2003): The palygorskite and Mg-Fe-smectite clay deposits of the Ventzia basin, W.Macedonia, Greece (Mineral Exploration and Sustainable Development-Proceedings of the 7th SGA Meeting)

Kaufhold S., Chryssikos G.D., Kacandes G., Gionis V., Ufer K., Dohrmann R. (2019): Geochemical and mineralogical characterization of smectites from the Ventzia basin, western Macedonia, Greece

Kelting M.P., Harris J.R., Appleton B.L., Niemiera A.X., Mou P. (1997): Effects of soil amendments and biostimulants on the post-transplant growth of landscape trees (Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia, USA)

Kotronakis A. (2018): Long term performance of in-situ stabilization of potentially harmful elements in soil by attapulgite clay: a case study from Lavrion urban area, Greece (NKUA, Athens)

- Lehr J.J. (1953): Sodium as a plant nutrient (Journal of the Science of Food and Agriculture, vol.4)
- MacKown C.T., Tucker T.C. (1985): Ammonium Nitrogen Movement in a Coarse-Textured Soil Amended with Zeolite (Soil Science Society of America Journal, vol.49, pp.235-238)
- Mansouri N., Rikhtegar N., Panahi H.A., Atabi F., Shahraki B.K. (2013): Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite-clinoptilolite-as a sorbent (Environment Protection Engineering, vol.39)
- McBride M.B. (1979): Chemisorption of Cd on calcite surfaces (Soil Science Society of America Journal, vol.43)
- Mengel K., Kirkby E.A. (1987): Principles of Plant Nutrition, pp.15-179 (International Potash Institute)
- Meunier A. (2005): Clays in sedimentary environments (Clays, pp.295-327, Springer)
- Ming D.W., Allen E.R. (2001): Use of natural zeolites in agronomy, horticulture and environmental soil remediation (Reviews in mineralogy and geochemistry, vol.45)
- Mirza B.B., Zia M.S., Szombathova N., Zaujec A. (2005): Rehabilitation of soils through environmental friendly technologies: Role of Sesbania and farmyard manure (Agricultura Tropica et Subtropica, vol.38, issue 1)
- Mondale K.D., Carland R.M., Aplan F.F. (1995): The comparative ion exchange capacities of natural sedimentary and synthetic zeolites (Minerals Engineering, vol.8, issue 4-5, pp.535-548)
- Murray H.H., Pozo M., Galan E. (2011): An introduction to palygorskite and sepiolite deposits-location, geology and uses (Developments in Clay Science, vol.3, pp.85-99)
- Nefzi H., Abderrabba M., Ayadi S., Labidi J. (2018): Formation of palygorskite clay from treated diatomite and its application for the removal of heavy metals from aqueous solution (Water, vol.10, issue 9)
- Nicholas D.J.D. (1961): MINOR MINERAL NUTRIENTS (Annual review of Plant Physiology, vol.12, pp.63-90)
- Perez-Caballero R., Gil J., Benitez C., Gonzalez J.L. (2008): The effect of adding zeolite to soils in order to improve the NK nutrition of olive trees. Preliminary results (American Journal of Agricultural and Biological Sciences, vol.3, issue 1, pp.321-324)
- Perez-Rodriguez J.L., Maqueda C., Morillo E. (1990): Occurrence of Palygorskite in Soils of Ecija (Spain) (Australian Journal of Soil Research, vol.28, issue 2)

Polat E., Karaca M., Demir H., Onus A.N. (2004): Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture (Journal of fruit and ornamental plant research, vol.12)

Potgieter J.H., Potgieter-Vermaak S.S., Kalibantonga P.D. (2006): Heavy metals removal from solution by palygorskite clay (Minerals engineering, vol.19, issue 6, pp.463-470)

Power J.F., Prasad R. (1997): Soil fertility management for sustainable agriculture (CRC Press)

Pusch R. (2015): Bentonite clay, Environmental properties and applications, pp.13-153 (CRC Press)

Pyrgaki K., Messini P., Zotiadis V. (2018): Adsorption of Pb and Cu from Aqueous Solutions by Raw and Heat-Treated Attapulgitic Clay (NKUA, Athens)

Rehakova M., Cuvanova S., Dzivak M., Rimar J., Gaval'ova Z. (2004): Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type (Current opinion in solid state and materials science, vol.8, issue 6, pp.397-404)

Rengel Z. (2003): Handbook of Soil Acidity, pp.1-230 (CRC Press)

Robson A.D. (1989): Soil acidity and plant growth, pp.205-264 (Academic Press)

Rowell M.J. (1995): Colorimetric method for CO₂ measurement in soils (Soil Biology and Biochemistry, vol.27, issue 3, pp.373-375)

Samara E., Matsi T., Zdragas A., Barbayannis N. (2019): Use of clay minerals for sewage sludge stabilization and a preliminary assessment of the treated sludge's fertilization capacity (Environmental Science and Pollution Research, vol.26, issue 35)

Sangeetha C., Baskar P. (2016): Zeolite and its potential uses in agriculture: A critical review (Agricultural Reviews, vol.37, pp.101-108)

Savvas D., Samantouros K., Paralemos D., Vlachakos G., Stamatakis M., Vassilatos C. (2004): Yield and nutrient status in the root environment of tomatoes (*Lycopersicon esculentum*) grown on chemically active and inactive inorganic substrates (Acta horticulturae, vol.644, pp.377-383)

Shaaban M., Peng Q., Lin S., Wu Y., Zhao J., Hu R. (2014): Nitrous oxide emission from two acidic soils as affected by dolomite application (Soil Research, vol.52, pp.841-848)

Sheikhhosseini A., Shirvani, Shariatmadari H. (2013): Competitive Sorption of Nickel, Cadmium, Zinc and Copper on Palygorskite and Sepiolite Silicate Clay Minerals (Geoderma, vol.192, pp.249-253)

Shrivastava P., Kumar R. (2015): Soil salinity: a serious environmental issue and plant growth promoting bacteria as one of the tools for its alleviation (Saudi journal of biological sciences, vol.22, issue 2, pp.123-131)

Stamatakis M., Koukouzas N., Vassilatos Ch., Kamenou E., Samantouros K. (2001): The zeolites from Evros region, Northern Greece: A potential use as cultivation substrate in hydroponics (Acta Horticulturae 548, pp.93-104)

Stamatakis M., Stamataki I.S., Giannatou S., Vasilatos C., Drakou F., Mitsis I., Xinou K. (2016): 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 2016, pp.735-748)

Stamatakis M., Stamatakis G.M., Stamataki I.S. (2019): Use of zeolite and biogenic silica rich rocks as olive oil mill waste absorbents (International Journal of Environment and Waste Management, vol.23, issue 1, pp.73-95)

Tahervand S., Jalali M. (2017): Sorption and desorption of potentially toxic metals (Cd, Cu, Ni and Zn) by soil amended with bentonite, calcite and zeolite as a function of pH (Journal of Geochemical Exploration, vol.181, pp.148-159, Elsevier)

Tallai M., Kovacs A.B., Olah Z.A., Katai J. (2019): DOLOMITE AND CALCITE TREATMENTS APPLYING IN MELIORATION OF AN ACIDIC SANDY SOIL (Natural Resources and Sustainable Development, vol.9, issue 2, pp.174-181)

Tanaka A., Park Y.D. (1966): Significance of absorption and distribution of silica in growth of the rice plant (Soil Science and Plant Nutrition, vol.12, issue 5, pp.23-28)

Tan H.K. (1998): PRINCIPLES OF SOIL CHEMISTRY, 3RD EDITION, pp.1-190 (CRC Press)

Tisdale S.L., Nelson W.L., Beaton J.D. (1985): Soil fertility and fertilizers (Collier Macmillan Publishers)

Veith J.A. (1978): Selectivity and Adsorption Capacity of Smectite and Vermiculite for Aluminum of Varying Basicity (Clays and Clay Minerals, vol.26)

Velde B., Meunier A. (2008): The origin of clay minerals in soils and weathered rocks, pp. 1-98(Springer)

Vondrackova S., Hejcman M., Tlustos P., Szakova J. (2012): Effect of Quick Lime and Dolomite Application on Mobility of Elements (Cd, Zn, Pb, As, Fe and Mn) in Contaminated Soils (Polish Journal of Environmental Studies, vol.22, issue 2, pp.577-589)

Vythoulkas K., Stamatakis M., Argyraki A., Kouli K., Zotiadis V. (2019): Tracing the depositional microenvironment and related genetic mechanisms of Fe-rich palygorskite and Mg-Fe-smectite in the Velanida clay deposit, western Macedonia, Greece (15th International Congress of the Geological Society of Greece, Athens)

Walker G.M., Connor G., Allen S.J. (2004): Copper removal onto dolomitic sorbents (Chemical Engineering Research and Design, vol 82)

Wallace R.E., Terry R.E. (1998): Handbook of Soil Conditioners, Substances That Enhance the Physical Properties of Soil (CRC Press)

Wang W., Wang A. (2019): Palygorskite Nanomaterials: Structure, Properties and Functional Applications (Nanomaterials from Clay Minerals, pp.21-133)

Watanabe T., Osaki M., Tadano T. (1997): Response of plants adapted in low soils pH to aluminum (Developments in Plant and Soil Sciences, vol.78)

Yaron B., Calvet R., Prost R. (1996): Soil pollution (Journal of Hazardous Materials, vol.54, pp.123-140)

Yssad H.R., Belkhouja M. (2007): The effect of bentonite on the physico-chemical characteristics of sandy soils in Algeria (Journal of Applied Sciences, vol.7, pp.2641-2645)

Yuan J.H., E S.Z., Che Z.X. (2020): The ameliorative effects of low-grade palygorskite on acidic soil (Soil Research, vol.58, issue 4, pp.411-419)

Zelazny L.W., Calhoun F.G. (1977): Palygorskite (attapulgitic), sepiolite, talc, pyrophyllite and zeolites (Minerals in Soil Environments, SSSA, Wisconsin, pp.435-470)

Zotiadis V., Argyraki A. (2013): Development of innovative environmental applications of attapulgitic clay (Bulletin of the Geological Society of Greece vol.47)

Zotiadis V., Argyraki A., Theologou E. (2011): Pilot Scale Application of Attapulgitic Clay for Stabilization of Toxic Elements in Contaminated Soil (Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol.138, issue 5, pp.633-637)

www.algreatlakes.com

www.farmacon.gr

www.geohellas.gr

www.wikipedia.org