

# ΛΙΠΑΣΜΑΤΑ

Από:

Κατερινόπουλο, Α. & Σταματάκη, Μ. 1995. Εφαρμοσμένη Ορυκτολογία – Πετρολογία. Τα Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα και οι Χρήσεις τους. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας, 311 σ.

## *Λιπάσματα*

---

- ❖ Χρησιμοποιούνται από τις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα.
- ❖ Έως το 1900 οι απαιτήσεις της αγοράς για μεγαλύτερη παραγωγή αντιμετωπίστηκαν με τη χρήση νέων εδαφών στην καλλιέργεια.
- ❖ Από τότε η αύξηση της παραγωγής βασίζεται κυρίως στη λίπανση και τη βελτίωση των ποικιλιών που καλλιεργούνται.

### Θρεπτικά συστατικά

- ❖ Τα θρεπτικά συστατικά διαλύονται μέσα στο νερό και μεταφέρονται με αυτό μέσα στη δομή του φυτού.
- ❖ Επομένως τα θρεπτικά συστατικά πρέπει να είναι υδατοδιαλυτά και συγχρόνως σε χημική μορφή που το φυτό μπορεί να αφομοιώσει.
- ❖ Οι ανόργανες ενώσεις είναι συνήθως λιγότερες από το 5% του βάρους των φυτών.

### Κατηγορίες θρεπτικών συστατικών

- ❖ Τα κύρια ανόργανα θρεπτικά συστατικά τα οποία προστίθενται στα εδάφη ή στα φυτά χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:
  - Πρωτεύοντα συστατικά όπως το άζωτο, ο φώσφορος και το κάλιο.
  - Δευτερεύοντα συστατικά όπως το ασβέστιο, το μαγνήσιο και το θείο.
  - Ιχνοστοιχεία όπως το βόριο, το μαγγάνιο, ο σίδηρος, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το μολυβδαίνιο και το χλώριο.
- ❖ Αυτή η διάκριση βασίζεται στην ποσότητα των συστατικών που χρησιμοποιούνται από τα φυτά και δεν έχει σχέση με τη λειτουργία ή το βαθμό αναγκαιότητας.

## *Πρωτεύοντα φυτικά θρεπτικά συστατικά*

### *Άζωτο*

---

- ❖ Οι αζωτούχες ενώσεις δεν αποτελούν ορυκτό προϊόν.
- ❖ Μία από τις πηγές αζώτου ήταν το γκουανό, δηλαδή περιττώματα και απομεινάρια από θαλάσσια πτηνά που σχηματίζουν ολόκληρους λόφους σε κάποια άγονα νησιά.
- ❖ Το υλικό συνήθως περιέχει 13% άζωτο και 9% φωσφόρο.

## Φωσφόρος

- ❖ Απορροφάται από τα εδάφη κυρίως σαν φωσφορικό ιόν  $H_2PO_4$
- ❖ Σαν λίπασμα είναι υψηλά δραστικός και δε μετακινείται προς τα κάτω με το εδαφικό νερό αλλά τείνει να συγκεντρώνεται στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους.
- ❖ Έτσι μετά από αρκετά χρόνια υψηλής λίπανσης σε φωσφόρο, το ποσό του λιπάσματος μπορεί να ελαττωθεί χωρίς επιπτώσεις στην παραγωγή.
- ❖ Το 1842 εφευρέθηκε στην Αγγλία (John Benneh Lawes) η μέθοδος με την οποία ο απατίτης αντιδρούσε με θειικό οξύ, για την παραγωγή υπερφωσφορικού οξέος (20 %  $P_2O_5$ ). (Η.Π.Α. το 1852).

## Κάλιο

- ❖ Τα φυτά απορροφούν κάλιο σε μορφή ιόντων  $K^+$ .
- ❖ Το κάλιο διαφέρει από τα άλλα συστατικά στο ότι είναι άγνωστος ο ακριβής μεταβολικός του ρόλος.
- ❖ Το ορυκτό συλβίνης,  $KCl$  (63% σε  $K_2O$ ) , και σε μικρότερο ποσοστό ο καρναλίτης  $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$  (17% σε  $K_2O$ ) αποτελούν την κύρια πηγή του καλίου για λιπάσματα σε όλο το κόσμο.

## *Δευτερεύοντα φυτικά θρεπτικά συστατικά*

### *Ασβέστιο*

---

- ❖ Η χρήση του στα λιπάσματα ως θρεπτικού συστατικού περιορίζεται σε ειδικές ανάγκες παραγωγής ή ασυνήθιστες εδαφικές καταστάσεις.
- ❖ Είναι όμως σημαντικό όχι μόνο σαν θρεπτική ουσία για τα φυτά, αλλά και για την ευνοϊκή του επίδραση στη διατήρηση των επιθυμητών φυσικών και βιολογικών συνθηκών στο έδαφος.
- ❖ Από τα ανταλλάξιμα στοιχεία που βρίσκονται στο έδαφος (K, Mg, Ca, Na), το Ca επικρατεί συνήθως κατά 50 - 80% της ολικής ανταλλαγής.

### *Ασβέστιο*

---

- ❖ Απορροφάται από τα φυτά ως ιόν  $\text{Ca}^{++}$ .
- ❖ Τα περισσότερα εδάφη, ακόμα και τα όξινα, περιέχουν αρκετό ασβέστιο για την ανάπτυξη των φυτών.
- ❖ Σπάνια παρατηρούνται φυτά με έλλειψη ασβεστίου.
- ❖ Παρ' όλα αυτά συχνά ρυθμίζεται το pH όξινων εδαφών με προσθήκη ανθρακικού ασβεστίου.
- ❖ Ορισμένες καλλιέργειες (όπως φιστικιές και τοματιές) απαιτούν ένα μεγάλο ποσό διαλυτού ασβεστίου. Σ' αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιείται γύψος.

### *Μαγνήσιο*

---

- ❖ Το μαγνήσιο, όπως το ασβέστιο, απαιτείται και σαν θρεπτική ουσία και σαν απαραίτητο συστατικό του εδάφους.
- ❖ Το επιθυμητό ποσό μαγνησίου είναι συνήθως περίπου το 1/10 από αυτό του ασβεστίου.
- ❖ Τα περισσότερα εδάφη είναι φτωχά σε μαγνήσιο, και γι' αυτό συνήθως περιλαμβάνονται φορείς διαλυτού μαγνησίου στα λιπάσματα.
- ❖ Το μαγνήσιο απορροφάται από τα φυτά σαν ιόν  $\text{Mg}^{++}$ .

### Μαγνήσιο

- ❖ Πηγές Mg που είναι διαλυτές είναι το ένυδρο θειικό άλας του μαγνησίου  $MgSO_4 \cdot 2H_2O$  και το θειικό άλας καλίου - μαγνησίου (langbemite  $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ ), τα ορυκτά κιζερίτης ( $MgSO_4 \cdot H_2O$ ) και εψομίτης ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ )
- ❖ Πηγές Mg που δεν είναι άμεσα διαλυτές στο νερό αλλά γίνονται διαλυτές μετά από μια περίοδο 2 έως 4 χρόνων είναι: δολομίτης ( $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ), βρουκίτης ( $MgO \cdot H_2O$ ), μαγνησίτης ( $MgCO_3$ ), περίκλαστο ( $MgO$ ) και φωσφορικά άλατα μαγνησίου - αμμωνίου ( $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ ) που παράγονται στη βιομηχανία λιπασμάτων.
- ❖ Υπάρχουν επίσης Mg-ούχα ορυκτά όπως ο σερπεντίνης και ο ολιβίνης, που πωλούνται σαν λιπάσματα (διαλυτού με αργό ρυθμό) μαγνησίου.

### Θείο

- ❖ Αποτελεί βασικό στοιχείο στη βιομηχανία λιπασμάτων, λόγω της επεξεργασίας φωσφορικών πετρωμάτων με θειικό οξύ, για την παραγωγή φωσφορικών λιπασμάτων.
- ❖ Το θειικό οξύ παράγεται με φρύξη σιδηροπυρίτη ή από θείο που προκύπτει από την αποθείωση του πετρελαίου.
- ❖ Τα τελευταία χρόνια τα λιπάσματα υπόκεινται σε ειδική επεξεργασία, ώστε να απομακρυνθεί τυχόν περίσσεια θείου.
- ❖ Το θείο εισέρχεται στο φυτό σαν ιόν  $SO_4^{2-}$ .
- ❖ Μερικά φυτά χρειάζονται σχεδόν όσο θείο όσο και φώσφορο. Σ' αυτές τις περιπτώσεις απαιτείται προσθήκη φορέων θείου που συνήθως είναι υπερφωσφορικό άλας, θειικά άλατα του καλίου και γύψος.

## *Ιχνοστοιχεία*

### *Ιχνοστοιχεία*

- ❖ Τα ιχνοστοιχεία είναι απαραίτητα στα φυτά, αλλά χρησιμοποιούνται σε ελάχιστες ποσότητες.
- ❖ Αυτά που προστίθενται συνήθως στα εδάφη ως λιπάσματα είναι το βόριο, ο χαλκός, ο σίδηρος, το μαγγάνιο, το μολυβδαίνιο και ο ψευδάργυρος.
- ❖ Οι περισσότεροι φορείς των ιχνοστοιχείων ενσωματώνονται σε μεικτά λιπάσματα πολλαπλών μικροθρεπτικών ουσιών.



### Βόριο

- ❖ Η θρεπτική ουσία που προστίθεται στα λιπάσματα περισσότερο από κάθε άλλο ιχνοστοιχείο, είναι το βόριο
- ❖ Είναι απαραίτητο για την ανάπτυξη πολλών καλλιεργειών όπως βαμβάκι, τριφύλλι, και καλαμπόκι.
- ❖ Πολλά φυτά δεν παράγουν σπόρο χωρίς λίπασμα βορίου.
- ❖ Συνήθως προστίθεται στα λιπάσματα σαν υδατοδιαλυτός βόρακας ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) ή κολεμανίτης ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )

### Σίδηρος

- ❖ Ο σίδηρος είναι απαραίτητος για το σχηματισμό χλωροφύλλης ενώ δρα και σαν καταλύτης.
- ❖ Περιέχεται σαν συμπτωματική πρόσμειξη σε φωσφορικά και καλιούχα λιπάσματα ή προστίθεται σαν θειικός σίδηρος.

### *Μαγγάνιο*

---

- ❖ Το μαγγάνιο και ο σίδηρος είναι ρυθμιστές της οξειδοαναγωγής στα φυτά.
- ❖ Προστίθεται με τη μορφή διαλυτών θειικών αλάτων, οξειδίων ή σαν στοιχείο.
- ❖ Τα κύρια ορυκτά που προμηθεύουν αυτά τα προϊόντα μαγγανίου είναι ο πυρολουσίτης ( $MnO_2$ ) και ο ψιλομέλας (μεικτά οξείδια Mn).

### *Χαλκός*

---

- ❖ Λειτουργεί πιθανά σαν καταλύτης και ρυθμιστής.
- ❖ Συνήθως προστίθεται στο μείγμα του λιπάσματος σαν θειικό άλας, οξείδιο ή σαν στοιχείο.
- ❖ Ο χαλκοσύνης ( $Cu_2S$ ) ο χαλκοπυρίτης ( $CuFeS_2$ ) και ο κυπρίτης ( $Cu_2O$ ) είναι πιθανώς οι κυριότερες πηγές από τις οποίες προέρχονται αυτά τα προϊόντα.

### Ψευδάργυρος

- ❖ Ο ψευδάργυρος προστίθεται συνήθως στο λίπασμα σαν θειικό άλας, σουλφίδιο, οξειδίο, ή σαν στοιχείο.
- ❖ Οι περισσότεροι από αυτούς τους φορείς παρασκευάζονται από το ορυκτό σφαλερίτης (ZnS).

### Μολυβδαίνιο

- ❖ Συνδέεται με την αναγωγή των νιτρικών αλάτων.
- ❖ Το πλεόνασμα μολυβδαινίου μπορεί να είναι τόσο επιζήμιο όσο και η ανεπάρκεια.
- ❖ Προστίθεται σε πολλά λιπάσματα σε μικρές ποσότητες με τη μορφή αλάτων του Na και του αμμωνίου, η κύρια πηγή των οποίων είναι το ορυκτό μολυβδαινίτης (MoS<sub>2</sub>).

### Κατηγορίες θρεπτικών συστατικών

- ❖ Τα κύρια ανόργανα θρεπτικά συστατικά τα οποία προστίθενται στα εδάφη ή στα φυτά χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:
  - Πρωτεύοντα συστατικά όπως το άζωτο, ο φώσφορος και το κάλιο.
  - Δευτερεύοντα συστατικά όπως το ασβέστιο, το μαγνήσιο και το θείο.
  - Ιχνοστοιχεία όπως το βόριο, το μαγγάνιο, ο σίδηρος, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το μολυβδαίνιο και το χλώριο.
- ❖ Αυτή η διάκριση βασίζεται στην ποσότητα των συστατικών που χρησιμοποιούνται από τα φυτά και δεν έχει σχέση με τη λειτουργία ή το βαθμό αναγκαιότητας.
- ❖ Γύρω στο 4.000 π.Χ. : Αιγύπτιοι. Καθαρίζουν τα χρώματα

## ΦΩΣΦΟΡΙΤΕΣ

Φωσφορίτες χαρακτηρίζονται τα ιζηματογενή πετρώματα με περιεκτικότητα σε  $P_2O_5 > 19.5\%$ . Η περιεκτικότητα αυτή αντιστοιχεί σε πέτρωμα που περιέχει απατίτη σε ποσοστό 50%.

Φωσφορικά πετρώματα: χαρακτηρίζονται τα ιζηματογενή πετρώματα που περιέχουν  $P_2O_5 > 7.5\%$ .

Τα πιο συνηθισμένα ορυκτά του φωσφόρου είναι:

- Φθοριοαπατίτης  $Ca_5F(PO_4)_3$
- Ανθρακοαπατίτης  $(Ca, Mg, Na)_{10}[(P, C)O_4]_6(OH, F)_2$
- Φρανκολίτης  $(Ca, Mg, K, Na)_{10}[(P, C)O_4]_6(F, OH)_2$
- Υδροξυαπατίτης  $Ca_5(PO_4)_3(OH)$
- Χλωριοαπατίτης  $Ca_5Cl(PO_4)_3$

## ΓΕΝΕΣΗ ΦΩΣΦΟΡΙΤΩΝ

Τα ιζηματογενή κοιτάσματα φωσφόρου είναι θαλάσσιας προέλευσης. Η ιζηματογένεση έγινε σε 8 διαφορετικές χρονικές περιόδους, που ξεκινούν πριν από 20 εκατομμύρια χρόνια, μέχρι πριν 2.000 χρόνια.

Η περιοδικότητα που παρατηρείται στην ιζηματογένεση των φωσφοριτών οφείλεται σε μια αντίστοιχη περιοδικότητα που χαρακτηρίζει τις αναγκαίες παλαιο-κλιματολογικές και παλαιο-γεωγραφικές συνθήκες που απαιτούνται για το σχηματισμό των φωσφοριτών. Συγκεκριμένα οι συνθήκες που απαιτούνται είναι:

- Επικράτηση παγετωδών συνθηκών
- Πτώση της θερμοκρασίας του θαλασσινού νερού
- Επικράτηση ισχυρών θαλασσίων ρευμάτων
- Μείωση ή εξαφάνιση ορισμένων φυτών ή ζώων
- Ηρεμία στις ορογενετικές κινήσεις
- Ανύψωση της στάθμης αναπλήρωσης των ασβεστολίθων

Στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου και ειδικότερα τη Μέση Ανατολή, τη Βόρειο Αφρική, την Ελλάδα, την Τουρκία και την Αλβανία, εντοπίστηκαν κοιτάσματα φωσφοριτών ηλικίας Κρητιδικού - Τριτογενούς τα οποία σχηματίστηκαν στον παλαιογεωγραφικό χώρο της Τηθύος, στον οποίο εκείνη την περίοδο επικρατούσαν κατάλληλες κλιματικές συνθήκες.

#### ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ ΦΩΣΦΟΡΙΤΩΝ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Έχουν εντοπιστεί σε τέσσερις κυρίως περιοχές:

- Πάρνωνας, με τη μορφή κρυσταλλικού φθοριοαπατίτη.
- Κιθαιρώνας, έχει εντοπιστεί μια μικρή εμφάνιση ουρανοβαναδιούχου φωσφορίτη.
- Παρνασσός. Εμφάνισεις φωσφοριτών βρίσκονται στο κεντρικό τμήμα της ζώνης Παρνασσού - Γκιώνας, στην επαφή ασβεστολίθων με φλύσχη. Σχηματίστηκαν κατά την επίκλυση του Αν. Κρητιδικού.
- Δυτική Ελλάδα. Έχουν εντοπιστεί φωσφορίτες σε δύο ορίζοντες. Το Αν. Κρητιδικό στην Ήπειρο και την Αιτωλοακαρνανία, και το Μειόκαινο εμφάνιση στις περιοχές Κτίσματα και Αργυροχώριον της Ηπείρου και την Κεφαλλονιά.

#### ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ ΦΩΣΦΟΡΙΤΩΝ ΣΤΗΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

Το κυριότερο προϊόν των φωσφοριτών είναι το φωσφορικό οξύ, το οποίο χρησιμοποιείται στο μεγαλύτερο ποσοστό του (περίπου 90%) στην παραγωγή λιπασμάτων. Στην παρασκευή του φωσφορικού οξέος πρώτη ύλη αποτελούν τα φωσφορικά ορυκτά, τα οποία προέρχονται σε ποσοστό 85% της παγκόσμιας παραγωγής από ιζηματογενή πετρώματα, ενώ το υπόλοιπο 15% από μαγματικά και μεταμορφωμένα πετρώματα.

Η εκμετάλλευση των κοιτασμάτων μπορεί να γίνει είτε με επιφανειακή είτε με υπόγεια μέθοδο. Στην περίπτωση που το υπερκείμενο στρώμα είναι μικρού πάχους απομακρύνεται, και αποκαλύπτεται το εκμεταλλεύσιμο στρώμα, το οποίο εξορύσσεται. Αν αντίθετα τα υπερκείμενα στρώματα είναι μεγάλου πάχους εφαρμόζεται υπόγεια μέθοδος.

Απαραίτητη προϋπόθεση πριν διατεθούν στη διεθνή αγορά, είναι ο εμπλουτισμός των φωσφορικών ορυκτών, ο οποίος γίνεται με τις συνήθεις μεθόδους.

#### ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΛΙΠΑΣΜΑΤΩΝ

Ο εμπλουτισμένος φωσφορίτης λειοτριβείται λεπτομερώς. Στο ίδιο εργοστάσιο παράγεται θειικό οξύ από ακατέργαστο θείο και σιδηροπυρίτη. Ο φωσφορίτης αντιδρά με το θειικό οξύ για την παραγωγή φωσφορικού οξέος και γύψου. Τα προϊόντα της αντίδρασης λαμβάνονται σε μορφή πολτού και διαχωρίζονται, σε πρώτη φάση, με τη βοήθεια ειδικού φίλτρου. Ακολουθεί πλύση με νερό για την παραλαβή του υγρού φωσφορικού οξέος, ενώ η γύψος απομακρύνεται ως παραπροϊόν. Το φωσφορικό οξύ χρησιμοποιείται στην παραγωγή των λιπασμάτων.

Η αυξημένη χρήση λιπασμάτων οδήγησε σε υψηλή ζήτηση φωσφορικών ορυκτών τη δεκαετία του 70, με αποτέλεσμα την εκμετάλλευση κοιτασμάτων φωσφοριτών σε πολλές χώρες του κόσμου εκτός από τις μεγάλες παραγωγούς (Μαρόκο, Η.Π.Α., πρώην Σοβιετική Ένωση)

Ο φωσφορίτης που χρησιμοποιείται στην Ελλάδα προέρχεται από χώρες της Β. Αφρικής (Μαρόκο) από όπου μεταφέρεται με πλοία και αποθηκεύεται σε κοκκώδη μορφή. Από τους 200.000 τόννους φωσφορίτη που χρησιμοποιούνται, το 80% καταναλώνεται στην παραγωγή φωσφορικού οξέος και το υπόλοιπο στην παραγωγή υπερφωσφορικών λιπασμάτων.

### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Deer, W.A., Howie, R.A. & Zussman, J. 1992. An Introduction to the Rock-Forming Minerals, 2<sup>nd</sup> Edition, Pearson Education Ltd, Essex CM20 2JE England, 696 p.
2. Κατερινόπουλος, Α. & Σταματάκης, Μ. 1995. Εφαρμοσμένη Ορυκτολογία – Πετρολογία. Τα Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα και οι Χρήσεις τους. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας, 311 σ.
3. Τσιραμπίδης, Α. 2005. Ο Ορυκτός Πλούτος της Ελλάδος. Εκδόσεις Γιαχούδη, Θεσ/νίκη, 391 σ.