

UDK:631.4:581.13:546.32
Originalni naučni rad

UTICAJ PRIRODNOG ZEOLITA KAO SUPLEMENTA NA ZADRŽAVANJE KALIJUMA URAZLIČITIM VRSTAMA ZEMLJIŠTA

*J. Pavlović, T. Krogstad, N. Rajić**

Izvod: U radu je prikazan uticaj prirodnog zeolita – klinoptilolita na zadržavanje kalijuma u zemljištu. Ispitane su tri vrste zemljišta, sa tri različite lokacije: Norveška, Srbija i Bosna i Hercegovina. Kalijum je jedan od najznačajnijih biljnih nutrijenata i njegova dostupnost u mnogome zavisi od vrste zemljišta. Zemljišta sa većim sadržajem glina bogatija su kalijumom koji se iz njih sporo izlučuje. U peskovitim zemljištima sadržaj kalijuma je mali, zemljišta karakteriše mali adsorpcioni kapacitet a stepen izlučivanja kalijuma je veliki.

S obzirom na jono-izmenjivačka i adsorpciona svojstva prirodnih zeolita ispitano je da li dodatak zeolitskog tufa iz rudnika Zlatokop (Vranjska Banja) utiče na izlučivanje kalijuma iz ispitivanih zemljišta. Eksperimenti su izvedeni u 12 paralelnih kolona (prečnik/visina: 2,4/30 cm) koje su podeljene u četiri sistema: kontrola – samo zemljište, sistem A - zemljište i 1 mas. % zeolita, sistem B – zemljište i 0,06 mas.% kalijum-nitrat i sistem C - zemljište, 1 mas. % zeolita i 0,06 mas.% kalijum-nitrat. Kroz kolone je propuštana destilovana voda pri protoku na prosečnom nivou padavina (2,2 ml/h). Koncentracija kalijuma u filtratu određivana je tokom 7 dana. Svi eksperimenti su urađeni u triplicatu. Rezultati ukazuju da dodatak zeolita ima najveći uticaj na zadržavanje kalijuma u peskovitom zemljištu. Zaključuje se da je ispitivani tuf dobar suplement za peskovita zemljišta u kojima skoro u potpunosti zadržava kalijum koji je dodat kao nutrijent.

Ključne reči: zemljište, izlučivanje, kalijum, klinoptilolit, prirodni zeolit.

Uvod

Kalijum je jedan od nutrijenata neophodnih za rast biljaka. Kalijum stimuliše rast, podstiče sintezu proteina, učestvuje u procesu aktivacije enzima i dr. (Mengel i sar., 2001). Biljke usvajaju kalijum u obliku rastvorljivih soli koje su prisutne u zemljištu. Njegova dostupnost zavisi od brojnih parametara, a može se poboljšati dodatkom mineralnih đubriva. Međutim, kako zadržavanje kalijuma u zemljištu zavisi i od vrste zemljišta, deo dodatog kalijumase izlučuje što smanjuje efikasnost mineralnog đubriva. Izlučivanje kalijuma je naročito karakteristično za peskovita zemljišta. Ova zemljišta imaju mali sadržaj gline i u njima je koncentracija kalijuma uglavnom mala. Takođe, adsorpcioni kapacitet peskovitih zemljišta je mali stepen izlučivanja kalijuma veliki. Nasuprot ovome, zemljišta bogata glinom karakteriše dobar adsorpcioni kapacitet i kalijum se u ovim zemljištima zadržava duže (Kolachi i sar., 2007).

Prirodni zeolitisu kristalni, hidratizani aluminosilikati. Njihovu strukturu čini trodimenzionalna kristalna rešetkasto-karakteristične prisustvo kanala i šupljina. Otvori na ulazu u rešetku su molekulske dimenzije pa ovi minerali spadaju u molekulska sita. Istraživanja su pokazala da prirodni zeoliti mogu da se koriste za poboljšanje kvaliteta vode i vazduha (Wang i sar., 2010; Tomić i sar., 2012). U prethodnim istraživanjima pokazali smo da dodatak (10 mas.%) prirodnog zeolita svežem stajnjaku može da veže preko 90 % amonijaka koji se oslobodi tokom fermentacije (Milovanović i sar. 2013). Zeoliti tako nalaze primenu u poljoprivredi (Reháková i sar., 2004) jer doprinose zadržavanju različitih biljnih nutrijenata i mikro-elemenata u zemljištu. Pored toga, zeoliti se mogu modifikovati različitim površinski aktivnim supstancama pa se u ovom obliku koriste i kao nosači mineralnih đubriva (Li 2003;

*Jelena Pavlović, istraživač-pripravnik, Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Karnegijeva 4, 11000 Beograd; prof. dr Tore Krogstad, Fakultet prirodnih nauka i Tehnologije, Univerzitet u Norveškoj, P.O. Box 5003, N-1432 Ås; prof. dr Nevenka Rajić, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu.

E-mail prvog autora: jelena.pavlovic@tmf.bg.ac.rs

Bansiwa i sar., 2006). Prednost primene mineralnih đubriva na bazi zeolita je što se nutrijenti sa površine zeolita postepeno otpuštaju u zemljište. Tako se sprečava njihova prekomerna upotreba ali i njihovo izluživanje u podzemne vode.

U prethodnim istraživanjima smo pokazali da zeolitski tuf iz depozita Zlatokop (Vranjska Banja) ima dobar adsorpcioni i jono-izmenjivački kapacitet (Jevtić i sar. 2014; Jovanović i sar. 2012), oko 140 meq/100 g. U ovom radu ispitano je kako dodatak ovog zeolitskog tufa, koji sadrži oko 73 mas. % zeolita – klinoptilolita, različitim vrstama zemljišta utiče na zadržavanje kalijuma u njima. Takođe, istraživanja su imala za cilj i detaljno ispitivanje kinetike izluživanja kalijuma u prisustvu zeolita kao i pronalaženje modela kojim se kinetika izluživanja može opisati i predvideti.

Materijal i metod rada

U istraživanju sukorišćenetri vrste zemljišta, sa tri različite lokacije: Norveška (NW), Srbija (SRB) i Bosna i Hercegovina (BH). Uzorci zemljišta su najpre osušeni na vazduhu, usitnjeni i prosejani kroz sito sa prečnikom pora 2 mm. Ovako pripremljeni uzorci su čuvani u plastičnim kutijama do početka eksperimenta. Za istraživanje je korišćen zeolitski tuf iz ležišta Zlatokop (Vranjska Banja, Srbija). Uzorci su prethodno razdvojeni na frakcije sa različitim veličinom zrna. Za ispitivanja je odabrana frakcija sa veličinom zrna 63-200 μm .

Eksperiment je obuhvatio četiri sistema:

Kontrola - samozemljište

Sistem A - zemljište i 1 mas. % zeolita

Sistem B - zemljište i 0,06 mas. % kalijum-nitrat

Sistem C - zemljište, 1 mas. % zeolita i 0,06 mas. % kalijum-nitrat

Eksperimenti su izvedeni na sobnoj temperaturi, u kolonama prečnika 2,4 cm i visine 30 cm. Kolone su napunjene zemljištem ili smešom zemljište/zeolit na sledeći način: na dno kolone je postavljeno porozno PVC sito kako bi se sprečilo iznošenje zemljišta iz kolone, zatim je dodato zemljište ili odgovarajuća smeša na vrh kolone kugluce od PVC-a (2cm^3) kako bi se obezbedilo ravnomerno raspršivanje tečne faze u koloni tokom eksperimenta. Svi eksperimenti su izvedeni u triplikatu.

Kroz ovako pripremljene kolone (slika 1) propuštana je najpre destilovana voda do zasićenja zemljišta vodom. Nakon toga, dodata je destilovana voda (kontrola i sistem A) i rastvor kalijum-nitrata (sistem B i sistem C) u zapremini koja odgovara 50 vol. % kapaciteta zemljišta. Nakon 24h, kroz kolonu je propuštana destilovana voda pri protoku 2,2 ml/h koji odgovara prosečnom godišnjem nivou padavina.

Filtrat je sakupljan tokom 7 dana. Koncentracija kalijuma u filtratu određena je metodom plamene fotometrije (Flame Photometer Corning 405). Dobijeni rezultati su analizirani primenom različitih kinetičkih modela.



Slika 1. Eksperimentalne kolone.

Figure 1. Experimental columns.

Stepen izluživanja kalijuma (X) izračunat je primenom sledeće jednačine:

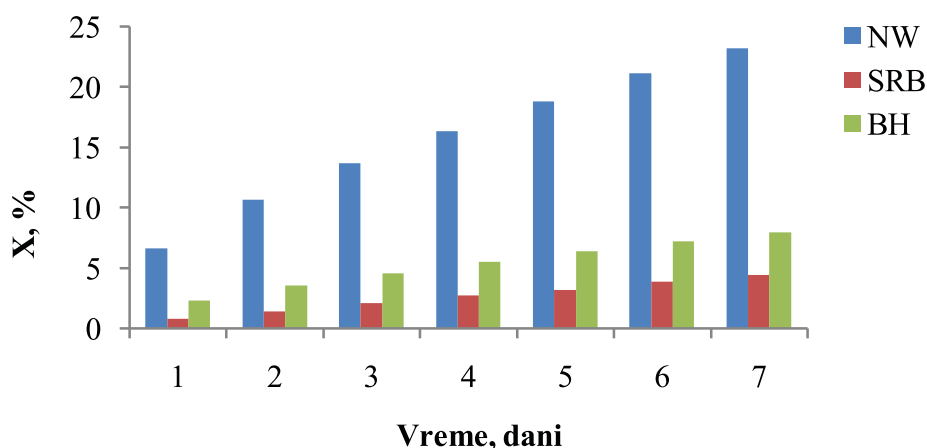
$$X = \frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_0} \times 100\%$$

gde je: ε_t – izlužena masa kalijuma (mg K/kg zemljišta) iz zemljišta nakon vremena t
 ε_0 – ukupna masa kalijuma prisutna u zemljištu (mg K/kg zemljišta).

Rezultati istraživanja i diskusija

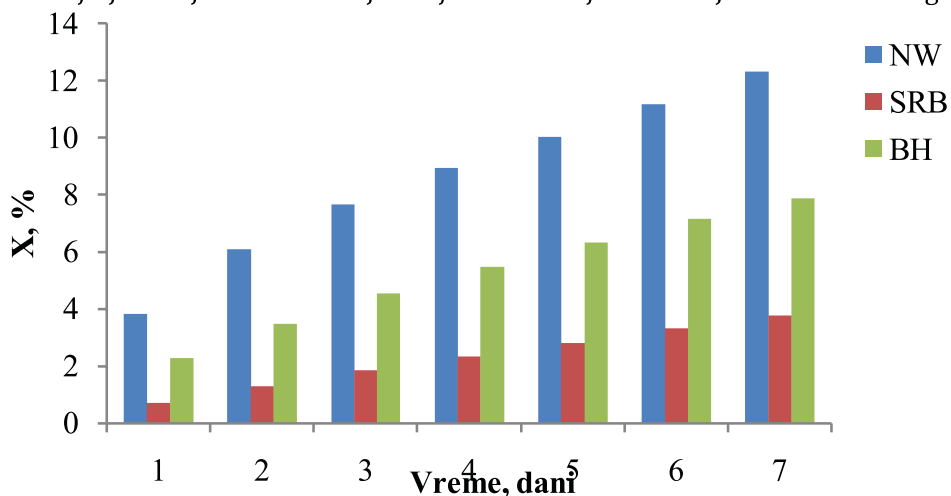
Prethodnom analizom mineralološkog sastava zemljišta utvrđeno je da ispitivana zemljišta imaju različite udele različitih mineralnih faza. Uzorak zemljišta iz Norveške karakteriše visok sadržaj peska (oko 94 %) i ovo zemljište pripada grupi peskovitih zemljišta, dok su uzorci zemljišta iz Srbije, i Bosne i Hercegovine imali znatno manji sadržaj peska i veću količinu glina.

Sa slike 2 uočava se da je stepen izluživanja kalijuma u kontrolnom sistemu najveći za zemljište iz Norveške (uzorak NW, 23%), dok je najniži stepen izluživanja u uzorku iz Srbije (SRB, 5 %).



Slika. 2. Stepen izluživanja K za kontrolni sistem.
Figure 2. Leaching rate of K for control system.

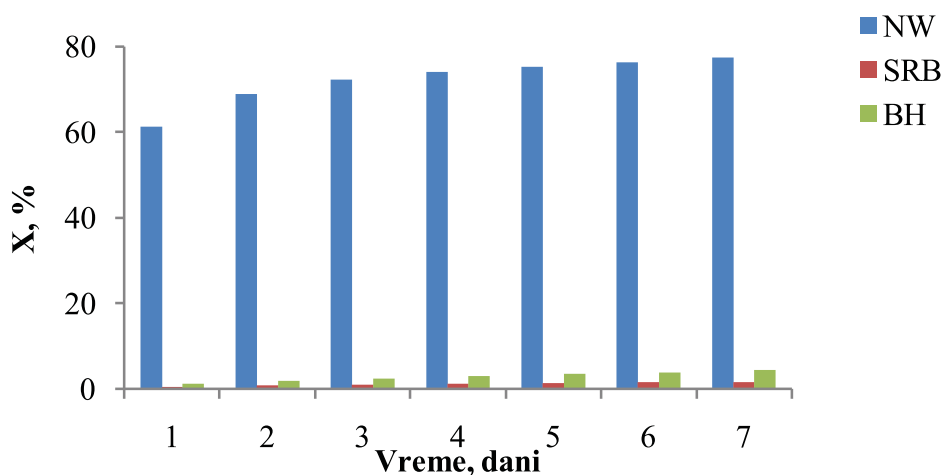
Dodatak zeolita zemljištu (sistem A) smanjuje stepen izluživanja kalijuma sa 23 % na 12 % (slika 3) u zemljištu iz Norveške. S druge strane, može se uočiti da dodatak zeolita nema značajniji uticaj na zadržavanje kalijuma u zemljištu iz Srbije i Bosne i Hercegovine.



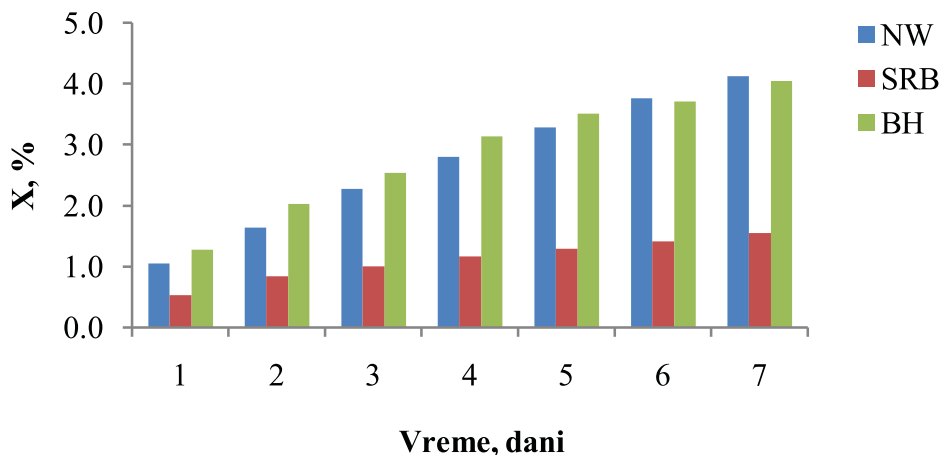
Slika. 3. Stepen izluživanja K za sistem A.
Figure 3. Leaching rate of K for system A.

Pri dodatku kalijum-nitrata, iz uzorka NW izluži se oko 77 % K (slika 4). Ovako velik stepen izluživanja može se pripisati malom adsorpcionom kapacitetu zemljišta iz Norveške koje je bogato peskom. Takođe, zapaža se daje stepen izluživanja najveći tokom 48 h (69 % K) i da nakon ovog vremena dolazi do uspostavljanja ravnoteže.

U slučaju zemljišta iz Srbije i Bosne i Hercegovine, dodatak zeolitane utiče na stepen izluživanja K. Ovo navodi na zaključak da uticaj zeolita na zadržavanje kalijuma u zemljištu zavisi od vrste zemljišta (sistemi B i C, slike 4 i 5).



Slika. 4. Stepen izluživanja K za sistem B.
Figure. 4. Leaching rate of K for system B.



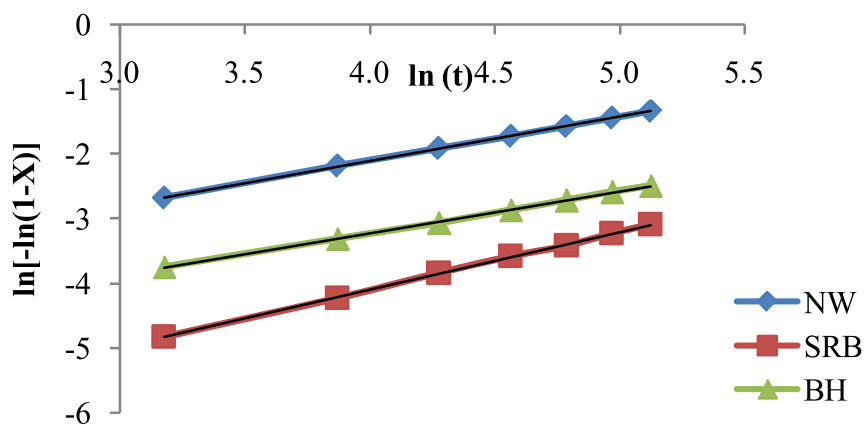
Slika. 5. Stepen izluživanja K za sistem C.
Figure. 5. Leaching rate of K for system C.

Rezultati ispitivanja stepena izluživanja K sa vremenom obrađeni su različitim kinetičkim modelima (Sharma i sar., 2013). Najbolje slaganje eksperimentalnih podataka sa teorijskim modelom dobijeno je primenom Avrami jednačine (Zheng i sar. 2014) koja ima sledeći oblik:

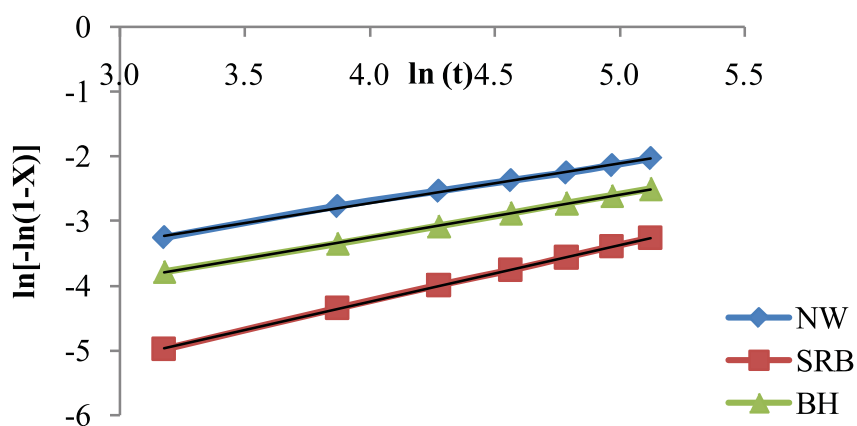
$$-\ln(1 - X) = kt^n$$

$$\ln[-\ln(1 - X)] = \ln k + n \ln t$$

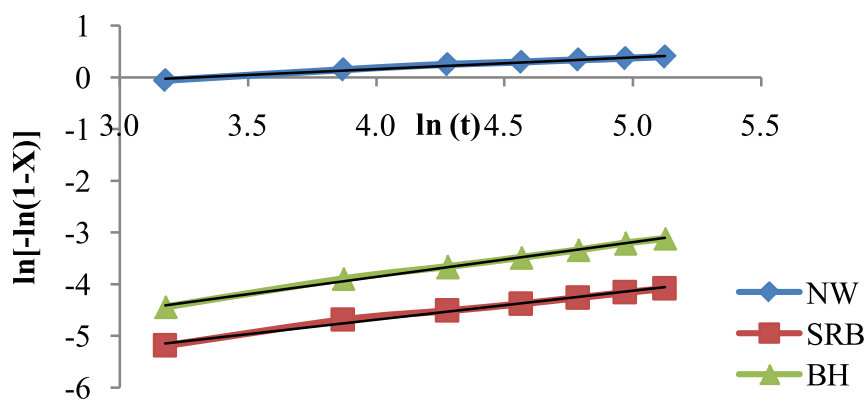
gde je: k – konstanta brzine izluživanja kalijuma iz zemljišta
 n – red reakcije



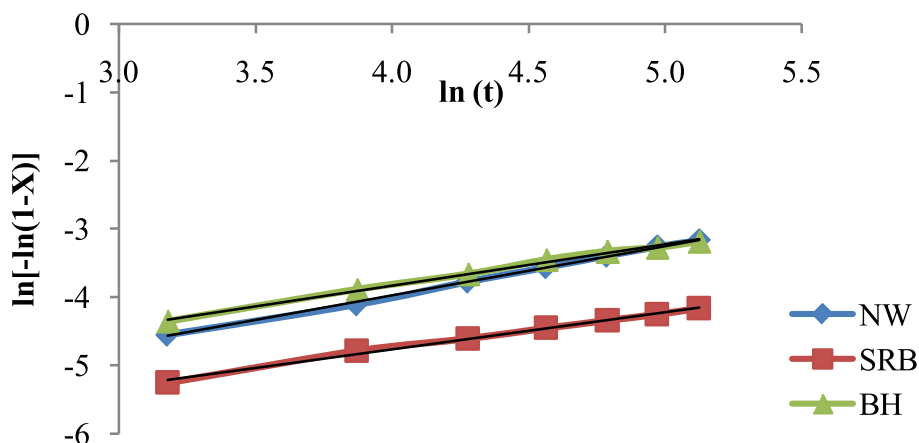
Slika. 6. Zavisnost $\ln[-\ln(1-X)]-\ln(t)$ za kontrolni sistem.
Figure. 6. Dependence $\ln[-\ln(1-X)]-\ln(t)$ for control system.



Slika. 7. Zavisnost $\ln[-\ln(1-X)]-\ln(t)$ za sistem A.
Figure. 7. Dependence $\ln[-\ln(1-X)]-\ln(t)$ for system A.



Slika. 8. Zavisnost $\ln[-\ln(1-X)]-\ln(t)$ za sistem B.
Figure. 8. Dependence $\ln[-\ln(1-X)]-\ln(t)$ for system B.



Slika. 9. Zavisnost $\ln[-\ln(1-X)] - \ln(t)$ za sistem C.
Figure. 9. Dependence $\ln[-\ln(1-X)] - \ln(t)$ for system C.

Iz nagiba prave (slike 6-9) određen je red reakcije. Kako je vrednost $n < 1$, zaključuje se da je početna brzina reakcije velika i da opada sa vremenom. U tabeli 1 date su vrednosti parametara dobijenih primenom Avrami jednačine. Vrednosti korelacionog faktora ($R^2=0,9826-0,9999$) ukazuju da ovaj model dobro opisuje kinetiku izluživanja kalijuma iz sva četiri ispitivana sistema, za sve tri vrste zemljišta.

Tab. 1. Kinetički parametri izluživanja kalijuma dobijeni Avrami jednačinom
Kinetics parameters of potassium leaching obtained by Avrami equation

Sistem System	n	$\ln k$	R^2	Avrami jednačina Avrami equation
Kontrola/Control				
NW	0,6876	-4,8546	0,9998	$-\ln(1-X) = kt^{0,6876}$
SRB	0,8921	-7,6629	0,9996	$-\ln(1-X) = kt^{0,8921}$
BH	0,6483	-5,8151	0,9995	$-\ln(1-X) = kt^{0,6483}$
A				
NW	0,6160	-5,1828	0,9980	$-\ln(1-X) = kt^{0,6160}$
SRB	0,8762	-7,7484	0,9997	$-\ln(1-X) = kt^{0,88762}$
BH	0,6571	-5,8743	0,9996	$-\ln(1-X) = kt^{0,6571}$
B				
NW	0,2252	-0,7394	0,9826	$-\ln(1-X) = kt^{0,2252}$
SRB	0,5536	-6,8999	0,9903	$-\ln(1-X) = kt^{0,5536}$
BH	0,6718	-6,5459	0,9973	$-\ln(1-X) = kt^{0,6718}$
C				
NW	0,7226	-6,8648	0,9986	$-\ln(1-X) = kt^{0,7226}$
SRB	0,5461	-6,9498	0,9951	$-\ln(1-X) = kt^{0,5461}$
BH	0,6033	-6,2438	0,9946	$-\ln(1-X) = kt^{0,6033}$

Zaključak

Istraživanje prikazano u ovom radu pokazuje da dodatak zeolitnog tufa zemljištu utiče na zadržavanje kalijuma i da taj uticaj zavisi od vrste zemljišta.

- Najveći stepen zadržavanja kalijuma postiže se dodatkom zeolitskog tufa peskovitom zemljištu (96%).
- Kinetika izluživanja kalijuma iz samog zemljišta i zemljišta kome je dodat zeolit najbolje se opisuje Avrami jednačinom.
- Može se zaključiti da zeolitski tuf iz depozita Zlatokop može da bude koristan suplement peskovitom zemljištu.

Zahvalnost

Eksperimenti opisani u ovom radu izvedeni su u Laboratoriji za zemljište na Fakultetu prirodnih nauka u Ås-u u Norveškoj. Finansijska sredstva za izvođenje eksperimenata obezbeđena su delom iz projekta osnovnih istraživanja Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja R. Srbije (br. projekta 172018) i projekta HERD ("The use of natural zeolite (clinoptilolite) fortreatment of farm slurry and as a fertilizer carrier" (HERD/Agriculture) koji je finansiran od strane Norveške vlade.

Literatura

1. *Bansiwa A.K., Rayalu S.S., Labhasetwar N.K., Juwarkar A.A., Devotta S.* (2006): Surfactant-Modified Zeolite as a Slow Release Fertilizer for Phosphorus. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*; 54 (13): 4773-4779.
2. *Kolahchi Z., Jalali M.* (2007): Effect of water quality on the leaching of potassium from sandy soil. *Journal of Arid Environments*; 68: 624-639.
3. *Jevtić S., Arčon I., Rečnik A., Babić B., Mazaj M., Pavlović J., Matijašević D., Nikšić M., Rajić N.* (2014): The iron(III)-modified natural zeolitic tuff as an adsorbent and carrier for selenium oxyanions. *Microporous and Mesoporous Materials*; 197: 92-100.
4. *Jovanović M., Rajić N., Obradović B.* (2014): Novel kinetic model of the removal of divalent heavy metal ions from aqueous solutions by natural clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*. 233–234: 57–64.
5. *Li. Z.* (2003): Use of surfactant-modified zeolite as fertilizer carriers to control nitrate release. *Microporous and Mesoporous Materials*; 61: 181-188.
6. *Mengel, K., Kirkby, A.E.* (2001): Principles of plant nutrition. Kluwer Acad. Publishers, Dordrecht, Boston, London.
7. *Milovanović J., Rakić V., Simić A., Grbic Alibegovic S., Krogstad T., Rajić N.* (2013): Zeolite as a binding agent for ammonia ions and as a soil additive. Part I: Ammonia adsorption by the zeolite. 5th Serbian-Croatian-Slovenian Symposium on Zeolites, 30 May-02 June 2013, Zlatibor Serbia, pp. 88-91.
8. *Reháková M., Čuvanová S., Dživák M., Rimár J., Caval'ová Z.* (2004): Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*; 8: 397–404.
9. *Sharma B., Rani A.* (2013): Kinetics and Leaching Study of Nitrate and Nitrite on Urea Hydrolysis in Alkaline Soil. *International Journal of Plant & Soil Science*; 2 (1): 70-81.
10. *Tomić S., Rajić N., Hrenović J., Povrenović D.* (2012): Removal of Mg from spring water using natural clinoptilolite. *Clay Minerals*; 47: 81-92.
11. *Zheng Y., Chen Kun-kun* (2014): Leaching kinetics of selenium from selenium-tellurium rich materials in sodium sulfite solutions. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*; 24: 536-543.
12. *Wang S., Peng Y.* (2010): Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*; 156: 11-24.

UDC: 631.4:581.13:546.32
Original scientific paper

INFLUENCE OF NATURAL ZEOLITE ADDITION ON POTASSIUM RETENTION FROM DIFFERENT TYPES OF SOILS

*J. Pavlović, T. Krogstad, N. Rajić**

Summary

This study presents the impact of addition of natural zeolite - clinoptilolite on potassium retention in the soil. Three different types of soil (from three different locations): Norway, Serbia and Bosnia and Herzegovina were analyzed. Potassium is one of the most important plant nutrient and its availability depends greatly on the soil type. Sandy soils, poor in potassium content have a small adsorption capacity and leaching of potassium occurs in a great extent.

Due to ion exchange and adsorption properties of natural zeolites, we investigated how addition of the zeolitic tuff from Zlatokop mine (Vranjska Banja, Srbija) affects potassium leaching from the soils. Experiments were carried out in 12 parallel columns (diameter/height: 2.4/30 cm) which are divided into three systems: control – soil; system A - soil and 1 wt. % zeolite; system B - soil and 0.06 wt.% KNO₃ and System C - soil, 1 wt. % zeolite, and 0.06 wt.% KNO₃. The columns were irrigated with distilled water (flow rate - 2.2 ml/h; which is equivalent to an average level of rainfall). The concentration of leachate potassium was determined during 7 days. All experiments were done in triplicate. The results indicate that the addition of zeolite has the greatest impact on the K retention in the sandy soil. This leads to conclusion that the zeolite from Zlatokop deposit can be a good supplement for potassium retention in a sandy soil.

Keywords: soil, leaching, potassium, clinoptilolite, natural zeolite.

*Jelena Pavlović, Research Trainee, Innovation Centre of the Faculty of Technology and Metallurgy, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade; Professor dr Tore Krogstad, Department of Environmental Sciences, Faculty of Environmental Science and Technology, Norwegian University of Life Sciences, P.O. Box 5003, N-1432 Ås (Norway); Professor dr Nevenka Rajić, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade.

E-mail of corresponding author: jelena.pavlovic@tmf.bg.ac.rs