

UPOTREBA I ZNAČAJ PRIRODNOG ZEOLITA U POLJOPRIVREDI

V. Rakić, A. Simić, I. Živanović, V. Rac, N. Rajić*

Izvod: Zeoliti su prirodni mikroporozni kristali koji se sastoje od elemenata iz Zemljine kore: silicijuma, aluminijuma i kiseonika. Prirodni zeolitski depoziti nastali su pre više miliona godina od vulkanskog pepela. Postoji oko 50 vrsta prirodnih zeolita. Zeoliti se koriste za različite primene: u industriji, poljoprivredi, zaštiti okoline.

Primena prirodnih zeolita u poljoprivredi bazira se na njihovoj sposobnosti za vezivanje drugih susptanci mehanizmom jonske izmene ili adsorpcijom. Zeoliti pokazuju afinitet za vezivanje (uklanjanje) amonijaka iz vodenih rastvora. Ovo omogućava njihovu primenu u poljoprivredi i hortikulturi. Kako mogu da vrše adsorpciju amonijum jona iz stajnjaka zeoliti se u smesi sa stajnjakom mogu koristiti kao azotna organomineralna đubriva. Takođe je moguća njihova primena u prečišćavanju otpadnih poljoprivrednih voda. Kao dodaci zemljištu, mogu da redukuju prihvatanje žive i ostalih teških metala od strane biljaka, i tako spreče njihov ulazak u lance ishrane. Najčešće korišćen prirodni zeolit je klinoptilolit, zbog svog visokog adsorpcionog kapaciteta, mogućnosti jonske izmene i primene kao katalizatora, kao i zbog visokog dehidratacionog kapaciteta.

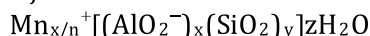
Ovaj rad donosi pregled literaturnih rezultata na temu korišćenja prirodnih zeolita u poljoprivredi; sa posebnim osvrtom na upotrebu klinoptilolita kao adsorbenta amonijaka i mogućnost njegovog korišćenja kao nosača za đubrenje livada i pašnjaka.

Ključne reči: klinoptilolit, livada, pašnjak stajnjak, zeolit

Uvod

Slično kvarcu i feldspatu, prirodni zeoliti su "tektilosilikati". Osnovna izgrađivačka jedinica kvarca je SiO_4 tetraedar kod koga je silicijumov (Si) atom u sredini tetraedra, a kiseonikovi atomi u njegovim rogljevima. Povezivanjem SiO_4 tetraedara preko zajedničkog kiseonikovog atoma nastaje trodimenzionalna mreža sa hemijskom formulom SiO_2 . U zeolitskoj mreži, međutim, neki od četvorovalentnih Si atoma zamenjeni su trovalentnim atomima aluminijuma (Al). Zeoliti su mikroporozni kristalni materijali koji nastaju povezivanjem SiO_4^{4-} and AlO_4^{5-} tetraedara preko zajedničkih kiseonikovih atoma, čime nastaje trodimenzionalna pravilno uređena mreža. Prisustvo Al u rešetki zeolita čini da je ona negativno naelektrisana, pa je neophodno prisustvo katjona, uobičajeno alkalnih ili zemnoalkalnih metala, da bi zeolitska mreža bila elektro-neutralna. Kako su ovi katjoni okruženi molekulima vode, zeoliti se mogu opisati kao kristalni hidratizani alumosilikati (Armbruster, 2001; Breck, 1994).

Naziv "zeolit" potiče upravo od ove osobine – uveo ga je 1756. godine (od grčkih reči „zeo“ i „litos“, u prevodu - „kamen koji ključa“) švedski mineralolog Fridrih Kronštad. Naime, kako većina zeolita ima veliku moć upijanja vode, kada se brzo greju oni oslobađaju veliku količinu vodene pare. Opšta hemijska formula zeolita može se predstaviti kao:



* dr Vesna Rakić, redovni profesor, dr Aleksandar Simić, vanredni profesor, Iva Živanović, student doktorskih studija, mr Vladislav Rac, asistent, Poljoprivredni fakultet, Zemun-Beograd, dr. Nevenka Rajić, redovni profesor, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.

E-mail prvog autora: vesna.rakic@agrif.bg.ac.rs

Ovaj projekat je podržan Norveškim programom u visokom obrazovanju, istraživanju i razvoju HERD (Projekt: Primena prirodnog zeolita (klinoptilolita) za tretman stajnjaka i kao nosača đubriva); u čijoj su realizaciji učestvovali: Univerzitet u Beogradu (Poljoprivredni fakulteti Tehnološko-metalurški fakultet), Univerzitet u Sarajevu (Poljoprivredni fakultet) i Norwegian University of Life Sciences, Aas, Norveška.

gde je M katjon koji kompenzuje negativno naelektrisanje rešetke nastalo zbog prisustva aluminijuma. U praznom prostoru koji nastaje unutar čvrste trodimenzionalne strukture nastaju kavezi dijametara od oko 10 Å, međusobno povezani kanalima čiji su dijometri oko 8 (ili manje) Å. Pore, čije su dužine u rasponu od ~ 3 – 8 Å međusobno su povezane, čime nastaju kanali različitih dužina, zavisno od tipa zeolita. Ukupno uzev, može se reći da je struktura zeolita slična saću meda (*Armbruster, 2001; Breck, 1994; Mumpton, 1999*).

Zeoliti se takođe odlikuju velikom unutrašnjom površinom. Značajno je da je veličina otvora njihovih pora dovoljno velika da molekuli i joni dijametara do nekoliko desetina nanometara mogu da difunduju kroz strukturu i da se na njoj adsorbuju. Zbog ovoga su osnovne karakteristike zeolita: mogućnost da reverzibilno otpuštaju i primaju vodu; da adsorbuju molekule odgovarajućih dijametara (zeoliti imaju adsorpcione osobine, odnosno, ponašaju se kao molekulski sita) i takođe da mogu da izmenjuju konstitutivne katjone drugim katjonima, a da pri tome ne menjaju značajno svoju strukturu (jonoizmenjivačke osobine). Ova osobina je od posebne važnosti za njihovu primenu: katjoni su vezani za rešetku zeolita slabim vezama i zato mogu biti lako zamenjeni drugim katjonima u kontaktu sa njihovim rastvorima. Jonoizmenjivački kapacitet jednog zeolita je u osnovi funkcija količine aluminijuma u njegovoj strukturi: što je veći sadržaj Al, više katjona je potrebno da se uspostavi elektrostatička ravnoteža unutar strukture, a time je veći i jono-izmenjivački kapacitet. Većina prirodnih zeolita ima jono-izmenjivački kapacitet od 2 do 4 miliekvivalenta po gramu, oko dva puta više od gline bentonitskog tipa. Za razliku od većine nekristalnih jonoizmenjivača (organskih smola ili neorganskih aluminosilikata), čvrsta kristalna struktura zeolita pokazuje selektivnost prema katjonima.

Postoji blizu 50 različitih tipova prirodnih zeolita (analcim, klinoptilolit, šabazit, fožasit, filipsit, mordenit). Depoziti prirodnih zeolita nastali su pre više miliona godina iz vulkanskog aluminosilikatnog pepela koji je reagovao sa vodom u kojoj su rastvorene neorganske soli. Sintetički zeoliti su brojniji: u bazi podataka Internacionalne zeolitske asocijacije (International Zeolite Association – IZA; www.iza-structure.org) 1970 godine bilo je navedeno 27; 2001. godine 133, a 2009. godine 180 različitih strukturnih tipova zeolita.

Navedene strukturne osobine čine zeolite privlačnim za veliki broj različitih molekula, što, uz činjenicu da postoje brojni različiti tipovi kristalnih zeolitskih struktura, omogućava da ovi materijali budu povoljni za mnoge i različite primene. I prirodni i sintetički zeoliti mogu se koristiti kao adsorbenti i molekulski sita, za uklanjanje mirisa i toksina, kao i za omekšavanje vode ili adsorpciju gasova (*Hrenović i sar. 2012; Misaelidis, 2011*). Zbog toga su zeoliti već u širokoj primeni u modernim tehnološkim postupcima kao selektivni adsorbenti, molekulski sita i posebno kao katalizatori. Međutim, osim u hemijskoj industriji, njihove osobine otvaraju mogućnosti primene ovih materijala i u drugim domenima: oni se mogu koristiti u poljoprivredi (Millan et al, 2008; *Mumpton, 1999; Polat et al, 2004*), za proizvodnju građevinskih materijala, u svrhe uklanjanja polutanata iz okruženja (*Hrenović i sar. 2012; Misaelidis, 2011*) ili u zdravstvu.

Primena zeolita u poljoprivredi i posebno u oblasti ishrane stoke je uglavnom bazirana na njihovoj sposobnosti da vezuju razne hemijske vrste, bilo putem jonske izmene ili mehanizmom adsorpcije. Zeoliti pokazuju izrazitu selektivnost pri adsorpciji amonijaka iz vodenih rastvora. Ovo omogućava njihovu primenu u oblastima poljoprivrede i hortikulture (prirodni zeoliti koriste se kao organomineralna azotna đubriva – adsorpcija amonijum jona iz stajnjaka je jedna od glavnih primena prirodnog zeolita klinoptilolita). Ova osobina takođe omogućava upotrebu za prečišćavanje industrijskih, kao i poljoprivrednih otpadnih voda, u ribarstvu i ishrani stoke. Kao aditivi zemljištu, prirodni zeoliti smanjuju usvajanje žive i ostalih teških metala od strane biljaka i sprečavaju njihov ulazak u lance ishrane (*Armbruster, 2001; Polat et al, 2004*).

Ovaj rad donosi pregled rezultata publikovanih u svetu na temu primene prirodnih zeolita u poljoprivredi. Takođe, prikazuje rezultate dobijene tokom realizacije projekta pod nazivom: "The use of natural zeolite (clinoptilolite) for the treatment of farm slurry and as a fertilizer carrier – Primena prirodnog zeolita (klinoptilolita) za tretman stajnjaka i kao nosača đubriva" (videti zahvalnicu).

Primenljivost prirodnih zeolita u poljoprivredi - literaturni podaci

Iako nema preciznih podataka o ukupnoj količini ovih minerala u svetu, smatra se da neke zemlje imaju značajne rezerve prirodnih zeolita a time i proizvodne potencijale: Kuba, SAD, Rusija, Japan, Italija, Južna Afrika, Mađarska, Bugarska, Turska. Prema rezultatima iz 2001. godine, ukupna količina korišćenih zeolita je bila 3,5 miliona tona; od toga 18% prirodnih zeolita (Polat et al, 2004). Među 40 prirodnih zeolita su najpoznatiji klinoptilolit, erionit, šabazit, heulandit, mordenit, stilbit, filipsit i fožasit. Tabela 1. donosi neke od fizičkih osobina ovih minerala, a koje su od značaja za primenu u poljoprivredi.

Tab. 1. Fizičke karakteristike nekih prirodnih zeolita (Polat et al., 2004)
Physical characteristics of some naturally occurring zeolites

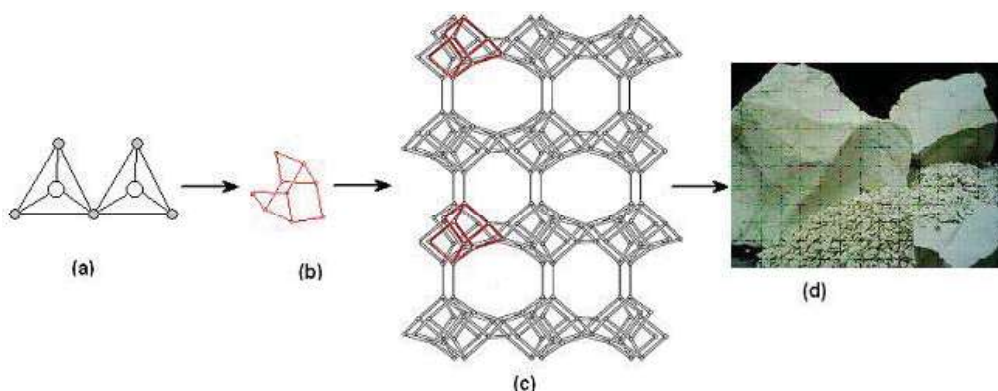
Zeolit <i>Zeolite</i>	Poroznost % <i>Porosity %</i>	Termo- stabilnost <i>Heat</i> <i>stability</i>	Jono- izmenjivački kapacitet meq/g <i>Ion exchange</i> <i>capacity meq/g</i>	Specifična težina g/cm³ <i>Specific</i> <i>gravity</i> <i>g/cm³</i>	Naspina težina g/cm³ <i>Bulk</i> <i>density</i> <i>g/cm³</i>
Analcim	18	visoka	4,54	2,24-2,29	1,85
Šabazit	47	visoka	3,84	2,05-2,10	1,45
Klinoptilolit	34	visoka	2,16	2,15-2,25	1,15
Erionit	35	visoka	3,12	2,02-2,08	1,51
Heulandit	39	niska	2,91	2,18-2,20	1,69
Mordenit	28	visoka	4,29	2,12-2,15	1,70
Filipsit	31	srednja	3,31	2,15-2,20	1,58

Klinoptilolit (Slika 1) i šabazit su najčešće korišćeni prirodni zeoliti i njihova primena kontinualno se uvećava. Naziv ukazuje na prvobitnu pogrešnu karakterizaciju ovog minerala (grčki: "lažni ptilolit"). Kako pokazuje slika, klinoptilolit se odlikuje poroznom strukturom formiranom od 3 različite vrste kanala: onim čiji su otvori formirani od 10 atoma (takozvani desetočlani otvori), dijametara 7,5×3,1 Å; potom osmočlanim kanalima dijametara 4,6×3,6 Å koji su paralelni kristalografskoj c osi; kao i osmočlanim kanalima dijametara 4.7×2.8Å, koji presecaju prethodna dva tipa kanala. Struktura klinoptilolita je slojevita (Armbruster, 2001). Otvori na ulazu u kanale su eliptičnog oblika.

Klinoptilolit je vrlo rasprostranjen u prirodi, najčešće se nalazi u porvšinskim kopovima, pa je lako dostupan i jeftin. Njegova praktična primena omogućena je i njegovim osnovnim osobinama, kao što su veliki procenat praznog prostora u strukturi, otpornost na visoke temperature i neutralnost njegove čvrste mreže. Stoga su mogućnosti njegove primene brojne: može se koristiti kao molekulsko sito, kao katalizator, filter, adsorber gasova (neugodnih mirisa), kao dodatak stočnoj hrani. Njegove osobine, kao što je visoki adsorpcioni kapacitet, jonoizmenjivački kapacitet, katalitička aktivnost, dehidrataciona aktivnost, čine da ovaj mineral može da bude važan za biljnu proizvodnju.

Postoji više izvora koji dokazuju da klinoptilolit dodat zemljištu unapređuje njegove fizičke i hemijske karakteristike. U ovom domenu, najvažnija osobina klinoptilolita je njegova visoka selektivnost ka katjonima i veliki jono-izmenjivački kapacitet za vezivanje katjona velikih dijametara kao što su amonijum (NH₄⁺) i kalijum (K⁺) jon (Ames, 1960). Zbog ovih osobina, zeoliti kao aditivi đubrivima pomažu zadržavanju hraniva (sprečavajući njihovo ispiranje) i na taj način na duži rok poboljšavaju kvalitet zemljišta (pomažu usvajanje hraniva). Ovo se odnosi na značajne makroelemente kao to su azot (N) i kalijum (K), ali takođe i na kalcijum (Ca), magnezijum (Mg) i mikroelemente (Faghihian et al, 2005; Leggo, 2000; Mumpton, 1999; Wajima, 2013). Zeoliti generalno, a klinoptilolit posebno, mogu da zadrže pomenute hranljive elemente u zoni korena biljke i da omoguće njihovu primenu kada je potrebna; samim tim, omogućavaju efikasnije iskorišćenje N i K đubriva. Ovo omogućava da se primenjuju manje količine đubriva, što smanjuje troškove proizvodnje i povećava prinose. Pri tome je od velikog značaja sprečavanje ispiranja hraniva, kako sa ekonomskog, tako i sa ekološkog aspekta. Naime, od posebnog je značaja izbeći gubitak

hraniva iz đubriva koji se često događa kod nekih od tipova zemljišta, najčešće kod peskovitog (Mumpton, 1999).



Slika 1. Šematska prezentacija nastanka klinoptilolita: a) primarni TO_4 tetraedri, b) sekundarna izgradjivačka jedinica nastala povezivanjem tetraedara, c) trodimenzionalna struktura, d) primer morfologije prirodnog klinoptilolita (www.iza-structure.org/databases/)

Figure 1. Schematic presentations of clinoptilolite formation: a) Primary TO_4 tetrahedra, b) secondary building units formed by TO_4 bonding, c) three-dimensional structure, d) morphology of mineral clinoptilolite

U literaturi postoji više navoda o prethodno navedenoj primeni klinoptilolita (odnosno, klinoptilolitskog tufa) kao poboljšivača zemljišta i o uticaju na prinos i kvalitet biljne proizvodnje (Leggo, 2000). Zbog visokog jonoizmenjivačkog kapaciteta i hidrofилности on je ekstenzivno korišćen u Japanu kao dodatak peskovitim zemljištima (Mumpton, 1999). Odeljenje za razvoj poljoprivrede Vlade oblasti Yamagata, objavilo je značajna povećanja prinosa pšenice (13 do 15%), plavog patlidžana (19 do 55%), jabuka (13 do 38%) i mrkve (63%); kao rezultat dodavanja ovog zeolita u iznosu od 8 do 16 tona po hektaru zemljišta (Mumpton, 1999). Takođe su publikovani podaci o malim ali značajnim poboljšanjima prinosa kineske šećerne trske (u suvoj materiji) kada je gajena u staklenoj bašti na peskovitoj ilovači (McCaslin et al. 1980), sa dodatkom zeolita u razmeri od 0,5 do 3 tona po hektaru. Na poljima pirinča nađeno je povećanje lako dostupnog azota od 63% 4 nedelje posle primene oko 80 tona po hektaru zemljišta. Eksperimenti izvedeni u zaštićenom prostoru, pokazali su da dodatak klinoptilolita izmenjenog NH_4^+ jonom dovodi do porasta mase korena rotkvice za 53-59%. Dodatak klinoptilolita doveo je do značajnog porasta prinosa ječma kao i do porasta prinosa krompira, deteline i pšenice kada je peskovitoj ilovači u Ukrajini dodavano 15 tona klinoptilolitskog tufa po hektaru (Mumpton, 1999).

Značajno je takođe navesti da klinoptilolit pomešan sa đubrivima olakšava njihovo skladištenje i čuvanje – zbog svoje higroskopsnosti, on sprečava zgrudvavanje đubriva i onemogućava stvaranje plesni. Nađeno je da mali dodatak klinoptilolita od 0.5% (Mumpton, 1999) sprečava zgrudvavanje amonijum nitratnog đubriva za 68%.

Na osnovu prethodnih primera, jasno je da jonoizmenjivačke osobine nekog zeolita mogu da budu iskorišćene tako što će zeolit biti korišćen kao nosač hranljivih materija. Međutim, zeoliti mogu da budu primenjeni da bi adsorpcijom “zarobili” neželjene komponente (najčešće metale i radioaktivne nuklide) i sprečili njihov ulazak u lance ishrane. U literaturi postoje objavljeni podaci o korišćenju zeolita za efikasno sprečavanje usvajanja metala (bakra, olova, kadmijuma i cinka) iz zemljišta. Selektivnost klinoptilolita za vezivanje ovih i drugih teških metala dokazalo je više autora (Faghihian et al, 2005; Hrenović et al, 2012). Visoki adsorpcioni kapaciteti (pogotovu u dehidratisanom stanju) kao i jonoizmenjivački kapaciteti mnogih prirodnih zeolita čine ih takodje pogodnim nosačima herbicida, fungicida i pesticida (Mumpton, 1999).

Kada se radi o dodavanju prirodnih zeolita stočnoj hrani, istraživanja u ovoj oblasti započeta su posle dobijanja obećavajućih rezultata korišćenjem gline montmorilonitskog tipa u ove svrhe (regulisanje pasaže hranljivih materija u digestivnom sistemu kokošaka i povećanje kalorijske efikasnosti). Od 1965. godine, u Japanu počinju istraživanja sa prirodnim zeolitima – dodatak od 10% klinoptilolita ili mordenita hrani za svinje i kokoške pokazao je da testirane životinje generalno brže rastu nego kontrolna grupa, što je ukazalo na mogućnost smanjivanja troškova. Dodatak od 5% klinoptilolita rezultirao je porastom težine od 16% i kod mladih i kod starih svinja, u odnosu na kontrolni režim ishrane (58,59). Istovremeno, životinjski ekskrementi su sadržali manje loših mirisa, zbog adsorpcije amonijaka zeolitom (Mumpton, 1999; Polat et al., 2004). Danas je dobro poznato da se dodatkom klinoptilolita u ishrani svinja, živine i stoke, poboljšava njihov prirast i povećava konverzija hrane. Klinoptilolit takodje deluje kao adsorbent mikotoksina, i generalno, adsorbuje (eliminise) toksine koji mogu biti opasni za životinje. Može biti od pomoći u kontrolisanju nivoa aflatoksina u hrani za životinje, smanjujući na taj način smrtnost od digestivnog stresa i smanjujući takođe potrebu za antibioticima. Adsorbuje i druge toksine koje stvaraju plesni ili drugi mikroskopski paraziti; i poboljšava adsorpciju hrane od strane životinje.

Kako su zeoliti odlični adsorbenti gasova kao što su: ugljen monoksid i dioksid, oksidi sumpora i azota, vodonik-sulfid, amonijak, pare alkohola, kiseonik, azot, itd, prirodni zeoliti mogu da budu korišćeni za uklanjanje neželjenih gasova ili za kontrolu mirisa. Zapravo, prirodni zeoliti, a posebno klinoptilolit se već intenzivno koriste u stočarstvu za uklanjanje gasova, a posebno amonijaka (NH_3) i vodonik sulfida (H_2S). Visoki kapacitet adsorpcije NH_3 omogućava primenu i u ribarstvu: budući neškodljiv, klinoptilolit može jednostavno biti posut po površini vode (Mumpton, 1999).

Na kraju, treba reći da prirodni zeoliti, a među njima i klinoptilolit, zahvaljujući njihovoj higroskopnosti i adsorpcionim i jonoizmedjivačkim osobinama, mogu biti korišćeni za mešanje sa otpcima iz stočne proizvodnje, čime se može postići više efekata:

- redukcija neželjenih mirisa i dalje zagađenje okruženja zbog njihovog širenja;
- stvaranje zdravije životne sredine za stoku i ljude;
- dodavanjem zeolita stajnjaku može se postići kontrola njegove viskoznosti, i još važnije, zadržavanje hranljivih materija iz stajnjaka na zeolitu;
- može se takođe vršiti prečišćavanje gasova (metana) koji se razvijaju iz životinjskih ekskremenata.

Primena klinoptilolita za tretman stajnjaka i kao nosača đubriva – diskusija dobijenih rezultata

Regije na Balkanu: centralna Srbija, Bosna i Hercegovina, delovi Makedonije i Crne Gore su uglavnom brdsko-planinska područja u kojima su pašnjaci od velikog značaja a što pokazuje procenat njihove zastupljenosti: u Bosni i Hercegovini pašnjaci čine oko 50% poljoprivrednog zemljišta; dok je u Srbiji 17% poljoprivrednog zemljišta pod livadama a 21% čine pašnjaci. Generalno, livade i pašnjaci su u lošem stanju zbog lošeg upravljanja i donose oko 1,9 tona (livade) odnosno 0,4 tone biljnog materijala po hektaru (pašnjaci). Zbog ovoga se pojavljuje potreba za đubrenjem; a jedan od načina se zasniva na upotrebi prirodnog zeolita – klinoptilolita.

U Srbiji posotji nekoliko bogatih nalazišta klinoptilolita, a najbogatije je u južnom delu zemlje (Zlatokop – Vranjska Banja); gde je ležište klinoptilolitskog tufa koje je procenjeno na ~ 670000 tona. Ovaj tuf, osim klinoptilolita (~73%), sadrži i feldspat (~ 12,8%) i kvarc (~ 14,6%). Hemijski sastav ovog tufa se u težinskim procentima može prikazati kao: SiO_2 – 65,63; Al_2O_3 – 12,97; Fe_2O_3 – 1,48; Na_2O – 0,95; K_2O -1,33; CaO i MgO – 1,41; gubitak žarenjem 12,96. Temperatura topljenja ovog minerala je 1260°C (Tomazović i sar. 1996).

Poznato je da je stajnjak organsko đubrivo koje se najčešće dobija od ekskremenata i slame goveda, svinja, ovaca, konja, živine. Da bi se mogao upotrebljavati, mora da prođe kroz proces fermentacije od 3 do 6 meseci, kada postaje upotrebljiv za korišćenje u poljoprivredi;

ali pri čemu se gube velike količine azota isparavanjem, a takođe i spiranjem usled kiše, ako se stajnjak drži na otvorenom. Gubitkom azota se smanjuje upotrebna vrednost ovog đubriva. Stoga je u ovom projektu ispitivana mogućnost dodavanja prirodnog zeolita – klinoptilolita, kao poboljšivača svežeg stajnjaka. Uloga zeolita u ovom slučaju je da vezivanjem zadrži amonijak u đubrivu, a time i u zemljištu. Cilj istraživanja u okviru projekta je bio utvrđivanje optimalnih uslova mešanja goveđeg stajnjaka i klinoptilolitskog tufa sa nalazišta Zlatokop (veličina čestica od 0.063 do 1 mm) kao i ispitivanje uticaja na prinos i kvalitet biljaka, eksperimentom u sudovima (crvena detelina i italijanski ljujj, *Lolium multiflorum*, var. *Macho*) kao i poljskim ogledima.

U realizaciji projekta izvršeni su sledeći eksperimenti:

- ispitivanje adsorpcionog kapaciteta klinoptilolitskog tufa sa nalazišta Zlatokop za NH_4^+ jone iz rastvora amonijum hlorida;
- ispitivanje stepena i kinetike otpuštanja amonijum jona iz klinoptilolita zamenjenog amonijum jonima u rastvore natrijum i kalijum hlorida;
- ispitivanje adsorpcionog kapaciteta klinoptilolitskog tufa na amonijum jone iz goveđeg stajnjaka – dobijanje đubriva od smese stajnjak/klinoptilolit;
- ispitivanje uticaja dodatka klinoptilolita zamenjenog amonijum jonima iz rastvora amonijum hlorida na rast biljaka – eksperimenti izvršeni u saksijama;
- ispitivanje uticaja đubriva dobijenog mešanjem stajnjaka i klinoptilolita na rast biljaka na polju;
- ispitivanje uticaja dodatog klinoptilolitskog tufa na mikrobn status stajnjaka.

Dakle, u ovom istraživanju prirodni zeolit - klinoptiolit (NZ) je razmatran kao mogući nosač amonijaka. Rezultati dobijeni u početnim, laboratorijskim ispitivanjima pokazali su da klinoptilolit lako vezuje amonijak procesom jonske izmene iz vodenog rastvora (dobijena je amonijumska forma zeolita – AM-Z), i takođe da ga polako oslobađa u rastvor KCl ili NaCl. Podaci o otpuštanju amonijum jona dati su u Tabeli 2 (*Milovanović i sar. 2013; Milovanović J, 2014*).

Ovaj prirodni zeolit takođe pokazuje sposobnost vezivanja amonijaka iz goveđeg stajnjaka; njegov dodatak stajnjaku dovodi do zadržavanja oslobođenog amonijaka i do 98 % (Tabela 3) (*Simić i sar. 2013*).

Na osnovu dobijenih rezultata odlučeno je da goveđi stajnjak bude pomešan sa 10% klinoptilolita. Eksperimenti u sudovima izvršeni u staklenoj bašti sa italijanskim ljujem , sugerišu da bi prirodni zeolit mogao nać i primenu u ratarskoj proizvodnji . U ovim eksperimentima korišćen je varijetet K-29t koji je kultivisan na kiselom ilovastom zemljištu (selo Varna, Šabac) primenom tri tretmana:

- kontrolni tretman sa čistim zemljištem;
- tretman sa dodatih 25,55 g stajnjaka; i
- tretman sa 25,55 g AM-NZ koji sadrži 0,96 mg NH_4^+ g⁻¹.

Eksperimenti su radjeni sa tri ponavljanja. Postignuta klijavost semena je bila od 39 (tretman stajnjakom) do 41,8% (tretman sa AM-NZ). Trava je sećena tri puta; odredjivane su kolićine sveže i suve materije, kao i proteinski sastav. Uoćeni su sledeći efekti: povećanje sveže biljne mase za tretman sa AM-NZ; ali to povećanje nije uoćeno kod suve materije. Takođe, uoćen je porast ukupnih proteina kod tretmanom sa AM-NZ, dok su kontrolni tretman i tretman stajnjakom pokazali isti rezultat. Rezultati ukazuju da dodatak klinoptilolita nema negativnog uticaja na klijavost i rast italijanskog ljuja; kao i da je trava brzo reagovala na povećano snabdevanje azotom (*Simić i sar. 2013*).

Tab. 2. Procenat NH_4^+ desorbovanog sa AM-NZ u rastvore NaCl i KCl zavisno od koncentracije soli i vremena kontakta (Milovanović i sar. 2013; Milovanović J, 2014).

Percentage of NH_4^+ desorbed from AM-NZ into solutions of NaCl or KCl depending on the salt concentration (a) and during different time period (b)

Koncentracija NaCl/KCl Mol dm^{-3} Conc. of NaCl/KCl [mol dm^{-3}]	% NH_4^+ oslobodjen u rastvor NaCl % NH_4^+ released in NaCl	% NH_4^+ oslobodjen u rastvor KCl % NH_4^+ released in KCl	Vreme min Time [min]	% NH_4^+ oslobodjen u rastvor NaCl* % NH_4^+ released in NaCl*	% NH_4^+ oslobodjen u rastvor KCl* % NH_4^+ released in KCl*
0,100	64,5	100,0	5	46,4	89,1
0,010	41,8	59,1	30	64,5	100,0
0,005	23,6	41,8	120	64,5	100,0
0,001	17,3	18,2	240	64,5	100,0
0,100	64,5	100,0	360	62,7	100,0

Tab.3. Procenat amonijaka vezanog za zeolit iz stajnjaka, zavisno od procenta dodatog zeolita (Milovanović i sar. 2013; Milovanović J, 2014).

Percentage of preserved ammonia in manure depending on the amount of added NZ

Količina NZ, tež, % Amount of NZ, wt %	0	5	10	15	20
Očuvani amonijak, % Preserved ammonia, %	0	67	91	97	98

Osim ovih početnih izvršeni su i dodatni eksperimenti u sudovima. Kako su dve biljne vrste od značaja kao krmno bilje na pašnjacima u Srbiji – italijanski ljulj (*Lolium multiflorum* Lam.) i crvena detelina (*Trifolium pratense* L.), uradjeni su eksperimenti koji ispituju uticaj dodatog zeolita na njihov rast pod kontrolisanim uslovima. Eksperimenti su izvršeni sa dva tipa zemljišta: (Planosol, teksturna klasa peskovita ilovača sa lokaliteta Varna i Dystric Cambisol, teksturna klasa glinovita ilovača sa lokaliteta Vlasina, Srbija) i sa 4 tretmana: a) kontrola; b) čisti zeolit; c) AM-NZ; d) amotno mineralno đubrivo; sa 4 ponavljanja. Dobijeni rezultati ukazuju na razlike u prinosu biljen materije i sadržaju proteina. Prinos italijanskog ljulja je bio viši na oba zemljišta; primena azotnog đubriva je imala veći uticaj na ovu biljku. Nepovoljne hemijske osobine Dystric Cambisol zemljišta imale su negativni uticaj na prinos; tako da nisu uočeni uticaji tretmana (Živanović i sar. 2014). Mikrobn status ovih zemljišta je takođe ispitivan tokom eksperimenta – pre primene tretmana i nakon drugog otkosa. Uočeno je da dodatak zeolita stajnjaku rezultira porastom ukunog broja mezofilnih, anaerobnih i enterobakterija što zemljište čini biljim supstratom za gajenje trava.

U cilju ispitivanja mogućnosti da se stajnjak pomešan sa zeolitom koristi kao održivi izvor azota na pašnjacima Srbije i Bosne, izvršeni su poljski ogleđi u kojima je primenjeno ovako dobijeno đubrivo i upoređeno sa tretiranjem mineralnim đubrivima. Cilj je bilo bolje razumevanje uticaja porekla azota na produktivnost, imajući u vidu i različite uslove (zemljište, klimatske uslove, botanički sastav).

Naši prethodni rezultati pokazuju da dodavanje zeolita svežem stajnjaku (10 tež. %) dovodi do zadovoljavajućeg zadržavanja amonijaka iz stajnjaka. Za svrhu ovog eksperimenta goveđi stajnjak je homogeno pomešan sa klinoptilolitom i fermentisan tokom najmanje 3

meseca pre primena na pašnjacima (jedno ogledno polje u selu Varna, Šabac; drugo u blizini Kaknja, Bosna). Eksperimenti su izvedeni tokom 2012/13 i 2013/14 i uključili su pet različitih tretmana: a) čist stajnjak (30 t ha^{-1}); b) stajnjak + zeolit ($30 \text{ t ha}^{-1} \% + 10 \text{ tež, \% zeolita}$); c) čist zeolit (3 t ha^{-1}); d) primena azotnog mineralnog đubriva ($50 \text{ kg ha}^{-1} \text{ N}$); i e) kontrola. Ogledi su postavljeni metodom RCBD: na parcelama ($5 \times 2 \text{ m}$) sa 4 ponavljanja. Mineralno azotno đubrivo primenjeno je u jesen u Srbiji, a zimi u Bosni. Prolećno đubrenje je izvršeno na početku vegetacione sezone. Trava je prvi put košena u maju; merena je suva materija (SM) i odredjen botanički sastav. Dobijeni rezultati ukazuju da prinos DM ne zavisi samo od vrste tretmana već i od lokacije eksperimentalnog polja. U eksperimentima u Srbiji, najveća vrednost SM je dobijena na parcelama na kojima su primenjeni stajnjak (obogaćen zeolitom ili bez) i đubrenje mineralnim azotom u proleće, dok je u eksperimentu obavljenom u Bosni najproduktivniji tretman bilo đubrenje mineralnim azotom, ali bez značajne razlike u odnosu na ostale tretmane. Uočene razlike u eksperimentima izvršenim na dve različite lokacije mogu se uglavnom objasniti različitim karakteristikama zemljišta eksperimentalnih polja. Generalno, rezultati pokazuju da dodavanje zeolita u sveži goveđi stajnjak doprinosi očuvanju azota (Živanović et al, 2014; Rakić et al. 2014).

Veoma je važno istać i da rezultati dobijeni u ovom radu ukazuju da upotreba organomineralnog đubriva (smeše zeolita sa stajnjakom) dovodi do povećanja sadržaja proteinskog azota (73,6; 74,2; 64,8; 83,5; 69,6 za tretmane: kontrola, čisti zeolit, stalnjak; stajnjak + zeolit; mineralno azotno đubrivo, respektivno; u prvom otkosu, i 84,2; 86,5; 73,9; 91,0; 80,7 za iste tretmane, u drugom otkosu) i smanjenja neproteinskog azota u biljkama travama (Simić et al. 2014). Ovo može da ima pozitivan uticaj na svarljivost biljaka (Simić i sar. 2006). Može se zaključiti da, visoki sadržaj pravih proteina kod biljaka gajenih na parcelama sa klinoptilolitom može biti uzrokovan sposobnošću biljaka da iz tla usvajaju više azota zahvaljujući prisustvu klinoptilolita.

U okviru poljskih ogleda, izvršena je botanička analiza. Na oglednom polju u selu Varna, dobijeni su rezultati prikazani Tabelom 4.

Na oglednom polju u Bosni (na osnovu suve materije) nisu pokazali značajne razlike u botaničkom sastavu, pogotovu između drugog i trećeg otkosa. Botanička analiza pokazala je prisustvo:

- trava (70 do 90%), vrste su bile različite u različitim otkosima;
- leguminoza (10 do 22%), su bile različite u različitim otkosima;
- ostalih vrsta (trava lošeg kvaliteta i korova u procentu od 9 do 20%).

Tab. 4. Procenat nađenih biljnih vrsta (sveža biljna masa)

Rank of species in a pasture using an estimate of the percentage contribution

Tretman <i>Treatment</i>	Trava <i>Grass</i>	Leguminoze <i>Legumes</i>	Ostale vrste <i>Other species</i>
Kontrola <i>Control</i>	46b	11a	43a
Zeolit <i>Zeolite</i>	57,25ab	8,5a	34,25ab
Stajnjak <i>Manure</i>	58,5ab	9,25a	32,25ab
Stajnjak+zeolit <i>Manure+zeolite</i>	58,25ab	5,25a	36,5ab
Mineralno azotno đubrivo <i>Mineral N fertilizer</i>	60,25a	9,25a	30,5b

Osobine klinoptilolita, kao što su selektivnost ka određenim jonima i sposobnost jonske izmene motivisale su istraživanja o mogućnostima njegove primene u poljoprivredi; pogotovu u oblasti ratarske proizvodnje, gde postoje izražene potrebe za nosačima hranljivih materija i mikro-elementima. Literaturni podaci koji su prikazani u ovom revijalnom radu ukazuju da klinoptilolit može da zadrži azot (u obliku amonijum jona) i da ga potom preda biljkama, obezbeđujući im na taj način bolji rast, koji se uglavnom ogleda u povećanim

prinosima, zavisno od biljne vrste. Smeša klinoptilolita i prirodnog (stajnjak) ili veštačkog (mineralnog) đubriva može se tretirati kao sporo otpuštajuće đubrivo: efekti se uočavaju više meseci po njegovoj primeni (Polat et al. 2004; Simić i sar. 2014). Međutim, bitno je uočiti da su kako litaraturni podaci, tako i rezultati koje su dobili autori ovog rada ukazali da uticaj na prinos zavisi od biljne vrste kao i od tipa zemljišta. U saglasnosti sa rezultatima koje su dobili autori rada, i na osnovu uvida u celokupnu dostupnu literaturu, može se uočiti da je efikasnost amonijum-izmenjenog klinoptilolita utoliko veća ukoliko je primenjeno siromašno (pekovito ili glinovito zemljište).

Zaključak

Livade i pašnjaci su ekstenzivne površine za poljoprivrednu proizvodnju, koriste se za dobijanje kabaste stočne hrane. Kako se uvode restrikcije u korišćenju mineralnog azota za đubrenje ovih površina, rezultati dobijeni tokom realizacije projekta "" ukazuju da se kao zamena može preporučiti upotreba azota iz organskih đubriva. Svež stajnjak je bogat amonijakom i drugim isparljivim azotnim jedinjenjima, te se odmah mora pristupiti mešanju sa materijalom koji može vezati azot ili sprečiti njegov gubitak. U ove svrhe se može koristiti prirodni zeolit – klinoptilolit, koga u Srbiji ima na više bogatih nalazišta. Ovakvo poboljšano stajsko đubrivo je jeftin i pristupačan izvor azota, koje nema negativnih uticaja na prinos i kvaliteta biljaka na pašnjacima; a dobijeni rezultati ukazuju na korisne aspekte njegove primene: zavisno od primenjenog zemljišta i klimatskih uslova, moguć je uticaj na prinos biljne mase, na njen botanički sastav kao i na sadržaj proteinskog azota.

Zahvalnica

Ovaj projekat je podržan Norveškim programom u visokom obrazovanju, istraživanju i razvoju HERD (Projekt: Primena prirodnog zeolita (klinoptilolita) za tretman stajnjaka i kao nosača đubriva); u čijoj su realizaciji učestvovali: Univerzitet u Beogradu (Poljoprivredni fakulteti Tehnološko-metalurški fakultet), Univerzitet u Sarajevu (Poljoprivredni fakultet) i Norwegian University of Life Sciences, Aas, Norveška.

Literatura

1. Ames L.L, (1960): The cation sieve properties of clinoptilolite, Am. Mineral. 45, pp. 689-700.
2. Armbruster T, (2001): Studies in Surface Science and Catalysis 135, Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century, A, Galarnau, F, Di Renzo, F, Fajula i J, Vadrine (editori), Elsevier.
3. Brack D.W, (1974): Zeolite Molecular Sieves, J. Wiley & Sons, New York.
4. Faghihian H, Bowman RS, (2005): Adsorption of chromate by clinoptilolite exchanged with various metal cations, Water research, 39(6), pp.1099-1104.
5. Hrenović J, Milenković M, Ivanković T, Rajić N, (2012): Antibacterial activity of heavy metal-loaded natural zeolite, Journal of Hazardous Materials, 201-201, pp. 260-264.
6. Leggo P.J, (2000): An investigation of plant growth in an organo-zeolitic substrate and its ecological significance, Plant and Soil, 219, pp. 135-146.
7. McCaslin B.D, Boyle F.W, (1980): Report of research on "soil conditioners", New Mexico University Agricul. Sta. Res. Rept, 411.
8. Millan G, Agosto F, Vasquez M, Botto L, Lombardi L, Juan L, (2008), Use of clinoptilolite as a carrier for nitrogen fertilizer in soils of the Pampean regions of Argentina, Ciencia e Investigacion Agraria 35(3) pp. 245-254.
9. Milovanović J, Simić A, Rakić V, Grbić Alibegović 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, Proceedings of the 5th Serbian-Croatian-Slovenian Symposium on Zeolites, Zlatibor, 30 May-2 June 2013, pp. 88-91.

10. Milovanović J, Eich-Greatorex S, Krogstad T, Rakić V, Rajić N, (2014): Natural clinoptilolite as an ammonia carrier and its possible application in agriculture; submitted to Journal of Serbian Chemical Society.
11. Misaelidis P, (2011) Application of natural zeolites in environmental remediation: a short review, Microporous Mesoporous materials, 111(1-3) pp. 15-18.
12. Mumpton, F A, (1999) La roca majica: uses of natural zeolites in agriculture and industry Proc. Natl. Acad. Sci. 96 (1999) pp. 3463-3470.
13. Polat E, Karaca M, Naci Onus A, Demir H, (2004): Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture, Journal of Fruit and Ornamental Plant Research; 12, pp. 183-189.
14. Rakić V, Simić A, Živanović I, Marković J, Dželetović Ž, Krogstad T, (2014): Clinoptilolite as a fertilizer carrier: the effect on pasture yield and quality, Book of abstracts, the 9th International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites, 8th - 13th of June 2014, Belgrade, pp. 193-194.
15. Simić A, Đorđević N, Grubić G, Vučković S, (2006): Uticaj prihranjivanja livadske travne smeše na energetska vrednost dobijenog sena. Biotehnologija u stočarstvu, 22(poseban broj) XVII Inovacije u stočarstvu, str. 489-497.
16. Simić A, Milovanović J, Grbić Alibegović S, Raičević S, Rakić V, Krogstad T, Rajić N, (2013): Zeolite as a binding agent for ammonia ions and as a soil additive, Part II: Effect on grass growth and quality, Proceedings of the 5th Serbian-Croatian-Slovenian Symposium on Zeolites, Zlatibor, 30 May-2 June 2013, pp. 96-99.
17. Simić A, Alibegović-Grbić S, Rajić N, Rakić V, Krogstad T, Bezdrob M, Milutinović I, Dolovac S, (2013): Using of the cattle manure enriched with natural zeolite as a fertilizer for pastures, Proceedings of 24th International Scientific-Expert Conference on Agriculture and Food Industry, Sarajevo, September 25 – 28, 2013, str. 357-361.
18. Simić A, Dželetović Ž, Rajić N, Rakić V, Krogstad T, Milutinović I, (2013): Nova uloga stajnjaka obogaćenog zeolitom za đubrenje pašnjaka, VI Simpozijum sa međunarodnim učešćem Inovacije u ratarskoj i povrtarskoj proizvodnji, str. 21-22.
19. Simić A, Rakić V, Marković J, Dželetović Ž, and Živanović I, (2014): Effect of manure enriched with clinoptilolite on pasture yield and quality, Grassland Science in Europe, Vol, 19, EGF at 50: The Future of European Grasslands, Proceedings of the 25th General Meeting of the European Grassland Federation Aberystwyth, Wales 7-11 September 2014, pp. 291-293.
20. Živanović I, Simić A, Rakić V, Rac V, Dželetović Ž, (2014): Impact of ammonia-loaded zeolite on Italian ryegrass growth and yield, Book of abstracts of 5th CASEE Conference "Healthy Food Production and Environmental Preservation – The Role of Agriculture, Forestry and Applied Biology" May 25 - 27, 2014, University of Novi Sad, Faculty of Agriculture, Serbia, 18.
21. Živanović I, Simić A, Rakić V, Rac V, Krogstad T, Dželetović Z, (2014): Nutritive Improvement Possibilities in Pasture Production Using Ammonia-Loaded Zeolite, Book of abstracts Tropentag, September 17 - 19, 2014 in Prague, Czech Republic, "Bridging the gap between increasing knowledge and decreasing resources", Editor: Eric Tielkes, p. 89, {ISBN: 978-80-213-2481-7}.
22. Živanović I, Simić A, Rakić V, Rac V, Dželetović Ž, (2014): Impact of ammonia-loaded zeolite on Italian ryegrass growth and yield, Savremena poljoprivreda, 63(3) pp. 201-206.
23. Tomazović B, Čeranić T, Sijarić, G, (1996): The properties of NH⁴ - clinoptilolite: Part 1, Zeolites 16, pp 301–308.
24. Wajima T, (2011): Ion Exchange Properties of Japanese Natural Zeolites in Seawater, Analytical Sciences, 29, pp. 139-141.

UDC: 633,12+631,95:622,12+676,014,8
Original scientific paper

THE APPLICATION OF NATURAL ZEOLITES IN AGRICULTURE

*V. Rakić, A. Simić, I. Živanović, V. Rac, N. Rajić**

Summary

Zeolites are natural microporous crystals that are formed by the elements from the earth's core: silicon, aluminium and oxygen, Natural zeolite deposits were formed millions of years ago from volcanic ash, There are about 50 types of natural zeolites, Zeolites can be used for various applications in industry, agriculture, environment protection.

Application of natural zeolites in agriculture is based on their ability to bind other substances through mechanisms of ion change or adsorption, The zeolites exhibit affinity for the binding (removal) of ammonia from aqueous solutions, This enables their use in agriculture and horticulture: zeolites are used as nitrogen fertilizers, since they can adsorb ammonium ions from manure, Their application in purification of wastewaters from agriculture is also possible, As soil additives, they can reduce the acceptance of mercury and other heavy metals by plants, thus preventing their entrance in the food chains, The most commonly used natural zeolite is clinoptilolite, due to its high dehydrating capacity, high adsorption and ion exchange capacities and catalytic activities.

This paper presents a literature review on the use of natural zeolites in agriculture; with special emphasis on the application of clinoptilolite as adsorbent of ammonia and as a carrier of fertilizers of pastures and meadows.

Key words: clinoptilolite, manure, meadow, pasture, zeolite.

*dr Vesna Rakić, professor; dr Aleksandar Simić, associated professor; Iva Živanović, PhD student; mr Vladislav Rac, assistant-teacher, Faculty of Agriculture, Zemun-Beograd; dr. Nevenka Rajić, professor, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade.

E-mail of corresponding author: vesna.rakic@agrif.bg.ac.rs