

Зборник радова

**ЗЕОЛИТИ РЕПУБЛИКЕ СРПСКЕ
И ЊИХОВА УПОТРЕБА У
ИСХРАНИ И ПОЉОПРИВРЕДИ**





Универзитет у Бањој Луци
Рударски факултет Приједор

ЗБОРНИК РАДОВА

**ЗЕОЛИТИ РЕПУБЛИКЕ СРПСКЕ И ЊИХОВА
УПОТРЕБА У ИСХРАНИ И ПОЉОПРИВРЕДИ**

Приједор, јун 2011. године

CIP - Каталогизација у публикацији
Народна и универзитетска библиотека
Републике Српске, Бања Лука

549.67:63(497.6)(082)

НАУЧНО-стручни скуп Зеолити Републике Српске и
њихова употреба у исхрани и пољопривреди (2011 ;
Приједор)

Зборник радова / Научно-стручни скуп Зеолити
Републике Српске и њихова употреба у исхрани и
пољопривреди ; [уредник Надежда Ћалић]. -
Приједор : Рударски факултет, 2011 (Приједор :
Print Design). - 79 стр. : илустр. ; 25 цм

Тираж 100. - Библиографија уз све радове.

ISBN 978-99955-681-1-5

**Научно-стручни скуп
Зеолити Републике Српске и њихова употреба у исхрани и пољопривреди**

Издавач

Универзитет у Бањој Луци
Рударски факултет Приједору

Уредник

Проф. др Надежда Ћалић

Уређивачки одбор

Доц. др Слободан Мајсторовић
Доц. др Владимир Малбашић
Доц. др Свјетлана Средић
Мр Алексеј Милошевић
Љиљана Танкосић, дипл.инж.руд.
Дражана Тошић, дипл.инж.руд.
Јелена Триван, дипл.инж.руд.
Љубица Фигун, дипл.инж.руд.
Миодраг Челебић, дипл.инж.руд.
Жарко Ковачевић, дипл.инж.руд.

Графичко рјешење корица

Доц. др Владимир Малбашић

Тираж

100 примјерака

Штампа

Print Design Приједор

Генерални спонзор

Министарство науке и технологије Републике Српске

САДРЖАЈ

Евица Дивковић-Голић, Љубомир Гајић ПОЈАВЕ И ЛЕЖИШТА ЗЕОЛИТА И ТУФОВА НА ПОДРУЧЈУ РЕПУБЛИКЕ СРПСКЕ И СТЕПЕН ЊИХОВЕ ИСТРАЖЕНОСТИ.....	2
Љубиша Андрић ПРИМЕНА ЗЕОЛИТА.....	11
Драгана Смиљанић, Радислав Филиповић, Сава Матић, Раденко Смиљанић, Милован Јотановић, Миладин Глигорић ПРОИЗВОДЊА И ПРИМЈЕНА ЗЕОЛИТА СА СРЕБРНИМ ЈОНОМ КАО ПУНИОЦА У АНТИМИКРОБНОЈ АМБАЛАЖИ.....	21
Даниел Крижак ПОСТРУДНИ ПРОЦЕСИ У СЕДИМЕНТНИМ ЗЕОЛИТИМА ЛЕЖИШТА ЗЛАТОКОП КОД ВРАЊА И ВЛАГА КАО ПОМОЋНИ КРИТЕРИЈУМ КВАЛИТЕТА ПРИРОДНИХ ЗЕОЛИТА.....	28
Владимир Малбашаић, Ранко Цвијић, Алексеј Милошевић ДОСАДАШЊИ РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА ЛЕЖИШТА ЗЕОЛИТИСАНОГ ТУФА „НОВАКОВИЋИ“.....	36
Љубиша Андрић ФИЗИЧКО - ХЕМИЈСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ЗЕОЛИТСКИХ ТУФОВА ЛЕЖИШТА НОВАКОВИЋИ.....	44
Мирослав Глушац ПРЕРАДА ЗЕОЛИТА ЗА ИНДУСТРИЈСКУ ПРИМЈЕНУ - ПРЕДИНВЕСТИЦИОНА СТУДИЈА.....	52
Славко Црнић ЕКСПЛОАТАЦИЈА И ПРЕРАДА ЗЕОЛИТА У РС И ПРИМЈЕНА ЗЕОЛИТНИХ ПРЕПАРАТА У ПОЉОПРИВРЕДИ.....	63

ЗБОРНИК РАДОВА

**ЗЕОЛИТИ РЕПУБЛИКЕ СРПСКЕ
И ЊИХОВА УПОТРЕБА У
ИСХРАНИ И ПОЉОПРИВРЕДИ**

ПОЈАВЕ И ЛЕЖИШТА ЗЕОЛИТА И ТУФОВА НА ПОДРУЧЈУ РЕПУБЛИКЕ СРПСКЕ И СТЕПЕН ЊИХОВЕ ИСТРАЖЕНОСТИ

Евица Дивковић-Голић¹. Љубомир Гајић²

¹Републички завод за геолошка истраживања, Зворник

²Републички завод за геолошка истраживања, Зворник

РЕЗИМЕ

Зеолити су хидратисани алумосиликати натријума, калијума, калцијума, магнезијума и баријума. Природни зеолити су откривени 1756. године а зеолити који представљају лежишта откривени су шездесетих година прошлог вијека, од када се све више истражују ради веома широке примјене. Међу минералима зеолита оптимална својства за употребу има клиноптилолит. Особине зеолита и њихове јединствене физичко-хемијске карактеристике омогућиле су им широку примјену у: индустрији, пољопривреди, шумарству, фармацији, медицини итд. Терцијарни вулканокластити и вулканити као носиоци зеолитских сировина, по први пута су били издвојени још почетком двадесетог вијека када их је Katzer издвојио на геолошкој карти 1:200.000. Истраживања природних зеолита на простору Републике Српске (у оквиру Босне и Херцеговине) почела су 1986. године када је направљен Програм регионалних истраживања природних зеолита у подручју Власенице (Дубница-Тољевићи).

Кључне ријечи: зеолити, туфови, лежишта, појаве.

OCCURS AND BEARINGS OF ZEOLITES AND TUFFS IN THE TERRITORY OF THE REPUBLIC OF SRPSKA AND DEGREE OF HIS RESEARCHES

ABSTRACT

Zeolites are hydrated aluminium-silicates of sodium, potassium, calcium, magnesium and barium. Natural zeolites were found in 1756 and zeolites which represent a bearing had been discovered in 60-es years of the 20th century and since then there had been more and more researches due to their wide use. Among zeolites minerals, clinoptilolite has the optimal use. Unique chemical and physical characteristics of zeolites allow the wide use of them in industry, agriculture, forestry, pharmacy, medicine. Tertiary volcanoclastites and volcanites are the carriers of zeolites raw materials, had been isolated in the beginning of the 20th century for the first time, when F. Katzer had isolated them in the geological map 1:200 000. The researches of

natural zeolites in the territory of the Republic of Srpska (within BiH) had started in 1986 in the territory of Milići (Dubnica-Toljevići) when the Program of the regional researches of natural zeolites was made.

Key words: zeolites, tuffs, bearings, occurs.

УВОД

Зеолити су хидратисани алумосиликати елемената I и II групе периодног система: натријума, калијума, калцијума, магнезијума и баријума. С обзиром на морфолошку грађу јављају се у три основна облика: влакнасти, лиснати и кристални зеолити.

Претпоставља се да су минерали зеолитског типа настали кристализацијом из водених раствора за вријеме задњег стадијума магматске активности или дјеловањем морске воде на вулкански пепео и гасове приликом вулканске ерупције под морем. Природни зеолити су откривени 1756. године а зеолити који представљају лежишта откривени су шездесетих година прошлог вијека, од када се све више истражују ради веома широке примјене. Међу минералима зеолита оптимална својства за употребу има клиноптилолит. 1948. године направљен је синтетички зеолит.

Зеолити су обиљежили другу половину двадесетог вијека, а данас имају значајну улогу у нанотехнологијама и заштити животне средине. Особине зеолита и њихове јединствене физичко-хемијске карактеристике омогућиле су им широку примјену у: пољопривреди, шумарству, фармацији, медицини, разним гранама индустрије итд. Уз својства реверзибилне и селективне јонске измјене, зеолити имају и својства селективне адсорпције гасова, пара и течности и својства молекуларних сита. Могу се користити и као катализатори у технолошким процесима. Највише се користи њихово својство јонске измјене. Осим у процесима уклањања тешких метала и радиоактивних честица, својство јонске измјене користи се у процесима омекшавања воде, гдје се јони алкалних метала (Na^+ , K^+) из зеолита замјењују са Ca^{2+} и Mg^{2+} јонима заслужним за тврдоћу воде. Адсорпција гасова својство је које користе разна средства за упијање влаге и мириса. Овакав начин употребе зеолита сусрећемо свакодневно при употреби "пијеска за животиње", те као додатак сточној храни. Зеолити као катализатори користе се код органских реакција, као што је крековање сирове нафте, изомеризација и синтеза горива, те у синтези високовриједних хемикалија, нпр. у фармацији. Зеолити се често употребљавају у индустрији цемента, као дјелимична супституција поцулана. Својство природних зеолита везања токсичних метала, органских лиганата и гасова, а економична цијена, уврштавају га у најважније материјале у заштити животне средине.

ЗЕОЛИТИ У РЕПУБЛИЦИ СРПСКОЈ

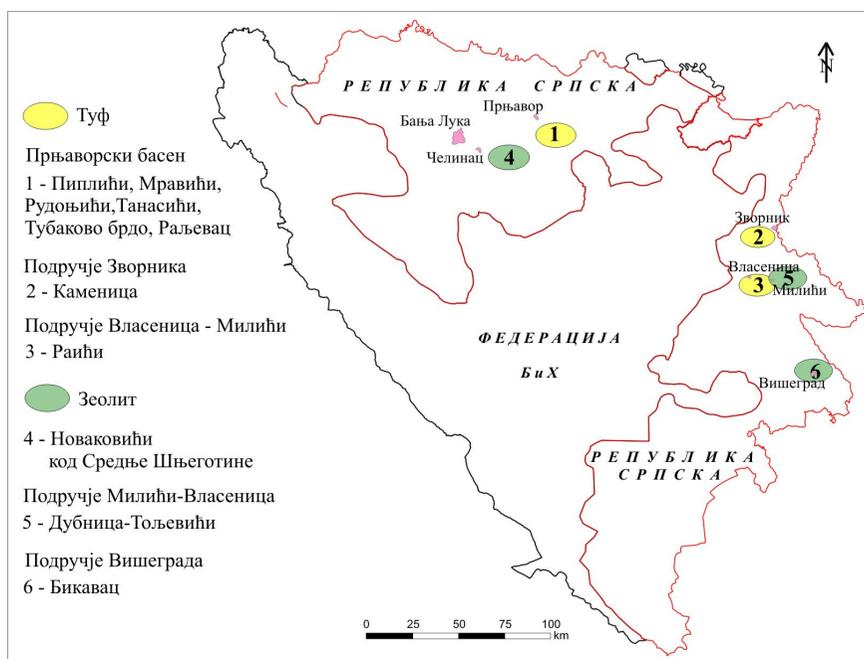
Истраживања природних зеолита на простору Републике Српске (у оквиру Босне и Херцеговине) почела су 1986. године када је направљен Програм регионалних

истраживања природних зеолита у подручју Власенице (Дубница-Тољевићи) (сада општина Милићи).

У оквиру израде Основне геолошке карте, на појединим листовима издвајани су пирокластични-туфови. Касније, када су зеолити постали интересантна минерална сировина за истраживање нека од ових подручја истраживана су везано за зеолите (слика 1).

1979. године геолози Трубеља, Барић и Ђорђевић су констатовали да од 40-ак познатих зеолитских минерала, 10-ак је откривено у Босни и Херцеговини и то: аналцим, ломонтит, натролит, клиноптилолит, морденит и др. На теренима у источном дијелу Републике Српске терцијарни вулканокластични и вулканити, као носиоци зеолитских сировина, по први пута су издвојени још почетком двадесетог вијека, када их је Katzer издвојио на геолошкој карти размјере 1:200.000.

У подручју Власеница-Милићи (Вуковићи и Рајићи) током 1975. године вршена су истраживања пирокластичних, када су истраживани зелени туфови као грађевински камен (Живаљевић).



Слика 1. Појаве и лежишта туфова и зеолита на подручју Републике Српске

Истраживања туфова у подручју Зворника

Током 1964. године вршена су истраживања појава разних минералних сировина југозападно од Зворника, у подручју Дрињаче и Каменице (појаве олова и цинка, туфова и туфита, амфиболита, црних кречњака, бентонита). На овом подручју пирокластичне творевине имају велико распрострањење (Веља глава, Тафин

камен, Велике Њиве, Миљановићи). У пирокластичном комплексу највише су распрострањени туфови сиве, црвенкасте и зелене боје.

Геолошка старост андезитских пирокластита (туфита) на подручју *Каменице* је у вези са вулканском активношћу на овом подручју (старије миоценска старост). Сматра се да су туфити Новог Села депоновани у неком изолованом језеру које је постојало у вријеме њиховог стварања, за вријеме доњег миоцена. На подручју *Новог Села* развијени су лијепо услојени туфити жућкасто-бијеле боје, у облику слојева дебљине 2 до 3 метра. Испод њих леже туфити сиво-зелене боје, који су слабије услојени и имају већу запреминску тежину од жућкасто-бијелих туфита. У вријеме када су вршена истраживања туфова у подручју Дрињаче и Каменице, зеолити код нас још нису били интересантни за истраживање.

Током 1985. године рађен је програм за истраживање зеолитске сировине односно литопорита (терцијарни пелитски вулканокристалокластити) у подручју Зворника (Новог Села и Каменице). Прелиминарни резултати из 1979. године (Ђорђевић & Стојановић) су показали да је садржај корисне зеолитске супстанце у пирокластитима на овом подручју веома висок. Програмом предвиђеним радовима требало је да се утврди распрострањење зеолитске сировине, одреди врста зеолитске супстанце и њена процентуална заступљеност у маси. Обратила би се посебна пажња минералима из групе зеолита (клиноптилолит, морденит и аналцим). Клиноптилолит и морденит јављају се у вишим дијеловима, у слојевима литопорита а аналцим је везан за дубље слојеве. Ово подручје није детаљније истражено везано за зеолите.

Појаве и лежишта зеолита на подручју Милићи-Власеница

Проспекцијским радовима на истраживању природних зеолита, вршеним 1985. године у подручју Власеница (Дубница и Тољевићи-Дукићи-Копривна) откривене су појаве са зеолитском минерализацијом (аналцином и клиноптилолитом). До тада ова минерална сировина на овом простору није била позната, и њено проналажење је био разлог да се истраживања наставе, да се утврде и детерминишу клиноптилолитизирани туфови, као потенцијални носиоци зеолита, тада нове минералне сировине на простору Босне и Херцеговине, односно да се утврде перспективне зеолитске појаве за даља детаљна истраживања.

У оквиру регионалних геолошких истраживања из 1986. и 1987. године урађене су детаљне геолошке карте у размјери 1:2500. Карте су обухватале перспективне зеолитоне вулканокластичне неогене просторе у подручју Дубнице и Тољевића. Пирокластити овог подручја су продукт миоценске вулканске активности сребреничке области, интермедијарног (дацитоандезитског) поријекла. При вулканској активности дошло је до излива интермедијарних вулканита и субвулканита и таложења пирокластита у слатководне језерске басене. Пирокластити су углавном у фази дијагенезе захваћени разноврсним алтерационим промјенама: монтморионизација, илинизација, необиотитизација, лимонитизација, калцитизација и зеолитизација (аналцимизација и клиноптилолитизација). Дијагенетски процеси зеолитизације, посебно одређених

врста и израженог степена, везаних за девитрификацију вулканског стакла у интермедијарним вулканокластитима, су значајни са аспекта зеолита.

Потенцијални зеолитиносни простори за даља истраживања се налазе у подручјима Дубнице и Тољевићи-Дукићи-Копривно, између Власенице и Милића.

Истраживани простор Дубнице

У потенцијалном зеолитиносном простору Дубнице, гдје је вршено и детаљно геолошко картирање 1986. године, откривено је 8 појава зеолита на следећим локалитетима:

Локалитет Раскршће-Францускиња

На овом локалитету, који се налази у предјелу Дубнице и у непосредној близини Рашковића, пирокластичне стијене се могу пратити више стотина метара по профилу.

Петролошко-минералешким испитивањима и површинским раскривањем утврђено је да су пирокластичне стијене – туфови у фази дијагенезе захваћени развијеним процесом зеолитизације-клиноптилолитизације и подређено аналцимизације (мјестимично и у знатном степену). Зеолитисани-клиноптилолитизирани алевритски туфови се могу по профилу пратити преко 50 m са благим падом према југоистоку и моћношћу од око 2 m. Друга минерализована зона је са аналцимизираним алевритским и псамитским туфовима. Затим у профилу долази оруђена зона са клиноптилолитизираним псамитским сивим и компактним туфовима. Ова зона се може пратити по профилу око 60 m, а дебљина је око 5 m.

Локалитет Станишићи

Налази се у предјелу Доњег Залуковика. Овдје се појављују вулканокластичне стијене представљене алевритским и псамитским туфним варијететима. Зеолитски минерал аналцим утврђен је микроскопски само из једног узорка. Не може се дати оцјена потенцијалности, али даљим испитивањем отвара се могућност налазка и осталих зеолитских минерала.

Локалитет Вуковићи

Појава зелених туфова налази се у предјелу Вуковића, јужно од Дубнице, али према литературним сазнањима (Ђорђевић, 1987) ова појава иако садржи зеолитски минерал аналцим, није интересантна са аспекта зеолитске сировине.

Локалитет Мегаре

Појава туфова Мегаре налази се сјеверно од Вуковића, на око 2.5 km. У састав ових туфова од кристалокласта појављује се кварц, фелдспат и лискуновити минерали. Присутни су и зеолити представљени аналцимом Овај минерал је утврђен микроскопски, а потврђен је рендгенском и термичком анализом. Појава

није детаљно истражена, па се не може искључити могућност присуства и других зеолитских минерала.

Локалитет Рајићи

У предјелу Рајића, налази се појава зелених кристалокастичних и литокластичних аналцимолита. Утврђено је присуство селадонита и аналцима. Наведена појава нема практичну вриједност са аспекта зеолитске примјене.

Локалитет Страшница

Туфови у Страшници откривени су на дужини око 50 m, са моћношћу око 2 m. Из анализа је одређен зеолитски минерал представљен клиноптилолитом. Ова појава није детаљније истраживана.

Локалитет Голи бријег

На овом локалитету присуство корисних зеолитских врста није утврђено јер су испитивања вршена само преко једног узорка, али се не искључује могућност налазка и других корисних зеолитизираних туфних слојева.

Локалитет Јерковићи

Појава пирокластичних стијена налази се у подручју Дубнице и веже се за појаву Голи бријег. У микроскопским анализама је пронађен зеолитски минерал аналцим.

Током истраживања у предјелу Дубнице (Раскршће-Кремен), изведено је 7 истражних бушотина дубине 10-30 m (укупно 151 m). Истражним бушењем и раскопима утврђено је неколико рудних (клиноптилолитизираних туфних-литопоритских) слојева, дебљине 1-5,4 m.

У лежишту Дубница (Раскршће-Кремен) на основу извршених истраживања, утврђено је постојање резерви зеолитске руде, односно клиноптилолитизираних туфова С₁ и С₂ категорије у износу од сса 173.495 t. Ово упућује на даља регионална и детаљна геолошка истраживања.

Истраживани простор Тољевићи

Тољевићи се налазе око 5 km сјеверно од Дервенте (код Милића). У овом предјелу проспекцијским и детаљним геолошким картирањем откривено је неколико појава које су минералошки испитане. Утврђено је да су поједини пирокластични варијетети зеолитизисани.

Локалитет Језеро-Дукићи

Испитивањима је утврђено да се ради о псамитским и алевритичним структурним варијететима туфа у чији састав улазе интермедијарни зонарни плагиокласи, релативно свјежи, затим кристалокасти кварца и љуспе мусковита, а од секундарних продуката присутан је монтморионит. Присутна су и зрна непровидних металичних минерала. Утврђен је зеолитски минерал клиноптилолит. Појављује се скупа са кристалокастима плагиокласа и кварца и то

мјестимично као преовлађујући састојак. Клиноптилолит се појављује као fino диспергована супстанца у алевритским типовима литопорита. Наведени зеолитски минерал на овом простору утврђен је и у микропрслинама у виду ситних кристалића.

Локалитет Кик

На локалитету Кик (Тољевићи) откривене су пирокластичне стијене које се по пружању могу пратити на дужини од око 100 m, са видљивом моћношћу преко 2 m. Утврђено је присуство зеолитског минерала, везаног за алевритске туфне структурне варијетете а у тврђен је као и пукотински минерал. Не искључује се могућност присуства и богатијих клиноптилолитских туфних партија на овом локалитету.

Локалитет Костићи

На овом локалитету појављују се зелени туфови у чијим је микропрслинама утврђено присуство ситних кристала клиноптилолита. Налаз пукотинског зеолита –клиноптилолита омогућио је испитивање на релативно чистој супстанци која је послужила као еталон за испитивање присуства овог минерала на другим истраживаним локалитетима.

Добијени позитивни резултати представљају добар полаз за даља истраживања на овом подручју који се може оцјенити перспективним.

Појаве зеолитских минерала на подручју Вишеграда

При изради идејног пројекта бране за хидроелектрану Вишеград, истражним радовима на Бикавцу у Вишеграду, откривени су жични зеолитски минерали анацим и ломонтит. Нешто касније откривени су на још десетак локалитета у подручју Вишеграда. Анацим је крипнокристаласт, сњежно бијеле боје и јавља се у облику танких жилица дебљине до 10 mm. Ломонтит се јавља као мономинералан састојак у пукотинама околних стијена. Послије ових нису вршена даља истраживања зеолитских минерала на подручју Вишеграда.

Лежишта туфова и зеолита у Пиплићима и Новаковићима

Приликом израде ОГК лист Бања Лука (1964-1969. год.), веће масе туфова констатоване су у неогену љешњанско-кнежићког и прњаворског басена. У прњаворском басену туфови су откривени у саставу слатководних седимената бурдигал-хелвета и маринских, торгонских и сарматских наслага. У оквиру серије лапораца и кречњака, који садрже лимничку фауну, сусрећу се лапоровите глине, пјешчари и туфови. Слојеви туфа су интерстратификовани редовно у вишим, завршним, дијеловима слатководне серије. Откривени су код Прњавора и Челинца, на локалитетима: Пиплићи, Мравићи, Рудоњићи, Танасићи, Тубаково брдо, Вијачани, Новаковићи код Шњеготине. Средином прошлог вијека истраживане су појаве туфа на овим локалитетима, а детаљније је истражено лежиште у Пиплићима.

Локалитет Пиплићи

У лежишту *Пиплићи* које се налази 5 km ЈИ од Прњавора, просјечна дебљина јединог слоја туфа је око 10 m, а он је интерстратификован у комплексу сивих глиновитих пјешчара, депонованих конкордантно преко усложених фосилиферних кречњака. Старост наведених седимената је бурдигал-хелветска. Истражени дио лежишта био је, у раздобљу 1946-1966. године, изложен повременој, примитивној експлоатацији веома скромног обима, са укупном производњом од свега око 10.000 t. Верификоване геолошке резерве лежишта $A+B+C_1$ категорије су око 650.000 t туфа, од чега на категорију C_1 отпада око 230.000 t (Јовановић, 1976).

Локалитет Новаковићи

Локалитет *Новаковићи* налази се 17 km ваздушне линије источно од Челинца, на подручју Шњеготине. Слојеви зеолита на локалитету Шњеготина код Новаковића смјештени су у оквиру неогених наслага (бурдигал-хелвет), и везују се за највише нивое слатководних седимената бурдигал-хелвета. На основу макроскопског изгледа не може се извршити одвајање корисне супстанце, него се границе рудних тијела могу утврдити само на основу резултата технолошких анализа узетих проба.

На основу истраживања зеолитисаног туфа (бијели и зелени) 2004. године урађен је Елаборат о класификацији, категоризацији и прорачуну резерви. Укупне билансне резерве ($A+B+C_1$ категорије) бијелог зеолитисаног туфа износе 2.937 t и 3.471 t зеленог зеолотисаног туфа.

Укупне ванбилансне резерве ($B+C_1$ категорије) износе: 3.349 t бијелог зеолитисаног туфа и 4.354 t зеленог зеолотисаног туфа. Потенцијалне резерве (C_2 категорије) износе: 17.034 t бијелог зеолитисаног туфа и 22.139 t зеленог зеолотисаног туфа.

Ово лежиште туфа и зеолита је предмет даљих детаљних геолошких истраживања. Зеолит из овог лежишта омогућио би развој више производних програма везаних за различите привредне гране.

ЗАКЉУЧАК

Степен истражености зеолита на подручју Републике Српске је веома низак јер је истраживање ове минералне сировине код нас почело тек осамдесетих година прошлог вијека.

Како се ради о менералној сировини, која је ради разноврсне и значајне примјене веома атрактивна (пољопривреда, медицина, фармација, разни домени заштите човјекове околине, итд), потребно је наставити и интензивирати истраживање зеолита у циљу експлоатације. Интересантна за истраживање су подручја у којима су распрострањени пирокластити и она која су била предмет истраживања туфова и која су наведена у овом раду.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ђорђевић, Д. (1976): Резултати испитивања жичних зеолита-аналцима и ломонтита са подручја Вишеграда (источна Босна), Гласник природњачког музеја, Београд
2. Ђорђевић, Д. (1985,1986,1988): Извјештај о регионалним геолошким истраживањима природних зеолита у подручју Власенице за (1985, 1986,1987) годину, Геоинститут- Илица, Сарајево.
3. Панић, Б., Тадић, Ј., Мудринић, Ч., (1966): Студија магматизма и металогеније подручја Дрињаче и Каменице код Зворника. Фонд стручних докумената Рударског факултета у Тузли.
4. Салчин, Е. (2004): Елаборат о клас. кат. и прор резерви зеолитисаног туфа на лежишту Новаковићи код Средње Шњеготиње, Ри Приједор.
5. Гајић, Љ., Дивковић-Голић, Е., Главаш, С. (2010): Минерално – сировински потенцијал територије општине Зворник (стање, перспектива).

ПРИМЕНА ЗЕОЛИТА

Љубиша Андрић

*Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина,
Ул. Franše d'Epere 86, Београд, E-mail: lj.andric@itnms.ac.rs*

РЕЗИМЕ

Примена зеолита зависи од њихових основних физичких и хемијских особина и њихове могућности економске експлоатације. Ове особине су пак директно зависне од њиховог хемијског састава и кристалне структуре, односно од топографије зеолитског минерала присутног у туфу као зеолитске сировине.

У раду се разматрају решења која допринесе унапређењу производње хигијенски исправне и здравствено безбедне хране. Она се заснивају на производима и препаратима на бази природног зеолита, са високом уделом клиноптилолита. Ова средства се користе за рекултивацију деградираних земљишта, везивање тешких метала и радионуклида, донори макро и микроелемената за потребе биљне производње, као адсорбенти микотоксина, коректори амбијенталних услова и друге намене.

Кључне речи: природни зеолит, клиноптилолит, пољопривреда, храна, екологија.

APPLICATION OF ZEOLITES

ABSTRACT

Application of zeolite depends on the basic physical and chemical properties and their potential economic exploitation. These properties are in turn directly dependent on their chemical composition and crystal structure and topography of the zeolite minerals present in zeolite tuff as a raw material.

The solution which can improve the production of hygienic and safety food are presented in this paper. These solutions were achieved application of products based on natural zeolite with high content of clinoptilolite. The products may be used for recultivation of contaminated soils, adsorption of heavy metals cations and radionuclides, donors of macro and microelements for

plant production, mycotoxin adsorbents, as materials for improvement of ambient conditions, etc.

Key words: natural zeolite, clinoptilolite, agriculture, food, ecology.

УВОД

Зеолити су по дефиницији кристалични, хидратисани алумосиликати алкалних и земноалкалних катјона, који поседују бесконачну тродимензионалну кристалну структуру. Они се карактеришу способношћу да губе или примају воду и да измењују неке од својих конституционалних катјона без неких већих промена структуре. Открио их је 1756 године F. Axel Frederic Cronsted, шведски минералог и дао им име према грчким речима “zein” и “litos”, што значи “камен који ври”. Након тога, око 50 различитих врста природних зеолитских минерала је откривено и око 100 врста синтетизовано.

Зеолити су већа група сродних минерала, по хемијском саставу алумо-силикати Ca, Na и K, ређе и неких других катјона. Одликују се великом запремином елементарне ћелије и специфичном кристалном структуром, због чега имају карактеристична физичко-хемијска својства која су технички широко искористива.

Највећу практичну вредност има група са чврстом структуром (тродимензионални зеолит) која се одликује стабилношћу према утицају високих температура и минералних сировина. Овој групи припадају шабазит, ерионит, морденит и други. Другу групу чине плочасти и влакнасти зеолити слојевите структуре (дводимензионални) са ниском постојаношћу и неповратним губитком воде, чиме губе и специфична практична својства због којих су у употреби. Овој групи припадају натролит, филипсит, хејландит и други.

Зеолити улазе у састав многих стенских комплекса и настају на различите начине. Основна подела по условима стварања је на ендегене и егзогене зеолите. Ендегени могу бити магматског или хидротермалног типа. Немају неког практичног значаја. Егзогени зеолити су вулканско-седиментног или седиментног порекла. Сматрају се најчешћим аутигеним силикатима седиментних стена, а њихово касно откривање је последица фино дисперзне структуре (1-10 μm), односно закаснеле примене одговарајућих (рендгенских) метода испитивања. Као егзогена јављају се лежишта коре распадања и седиментна лежишта зеолита. Прва су ретко од значаја, а одређени подтипови седиментних лежишта представљају основни извор добијања природних зеолита.

Седиментна лежишта су повезана са стварањем и секундарним изменама различитих стена овога типа, свих могућих старости. Најчешћи зеолитски минерали у седиментним стенама су: аналцит, хејландит, клиноптилолит, филипсит, ерионит, морденит, шабазит, лаумонит, десмин, а појављују се и неки други, (1).

СВОЈСТВА ЗЕОЛИТА

Основна корисна својства зеолита су способност замене катјона и молекула воде, различитим органским и неорганским молекулима и другим катјонима, путем дехидратације па адсорпције, односно путем јонске измене.

Кристална структура природних зеолита

Основна јединица зеолитске структуре је тетраедар, чији центар представља атом силицијума или алуминијума, а рогљеви тетраедра чине четири атома кисеоника. Сваки атом кисеоника је заједнички за два тетраедра. На тај начин сви тетраедри чине скелет зеолита.

Замена Si^{+4} и Al^{+3} у тетраедру изазива вишак негативног наелектрисања које се компензује једновалентним или двовалентним катјонима (Na, K, Ca, Mg, Ba) распоређених заједно са молекулима воде у каналима зеолитског минерала. Катјони у каналима се лако измењују за разлику од Si и Al из структуре минерала, који се измењују само у изузетним условима. Сходно овоме, својства зеолита зависе у основном од топографије скелета минерала. У унутрашњости ових полиедара образују се довољно велики "слободни простори" различитих димензија код различитих зеолита, који имају "окна" кроз која могу да пролазе одређени страни молекули из течне или гасне средине.

Примена природних зеолита зависи мање више од следећих физичких или хемијских особина: измене катјона, адсорпције а са тим у вези и особине "молекулског сита", хидратације-дехидратације (што је специјални облик адсорпције) као и особина минералног агрегата или карактеристика рудне масе, као што су величина и облик зрна, порозитет и тврдоћа.

Адсорпционе особине природних зеолита

Велике шупљине и улазни канали зеолитског минерала су попуњени молекулима воде, који граде хидратационе сфере око изменљивих катјона. Ако се вода уклони, обично загревањем зеолита на повишеним температурама, молекули чији је пречник довољно мали да може проћи кроз улазни канал минерала адсорбује се на унутрашњој површини дехидрованих шупљина. Молекул пречника већег од улазног канала, који не могу да продру у шупљину минерала пролазе преко честице зеолита не адсорбовани. На овај начин се врши раздвајање молекула по систему "молекулског сита" и представља карактеристичне особине за већину зеолитских минерала.

Особина катјонске измене

Изменљиви катјони у зеолитским минералима везани су слабијим силама у тетраедарској структури и могу се уклонити или заменити релативно лако дејством јачих катјона у раствору. Сваки зеолитски минерал поседује различити карактеристичан модел селективне јоно измене за одређене катјоне. Обзиром на

вредност капацитета катјонске измене, зеолити се сврставају у групу врло ефикасних измењивача катјона до сада познатих.

Капацитет катјонске измене је у директној зависности од супституције Si^{+4} са Al^{+3} у тетраедарским позицијама минерала. Што је већи степен измене, то је изразитији недостатак позитивног наелектрисања које се компезује изменљивим катјонима. У практичним условима на капацитет измене, који се постиже у контакту медија и зеолита, могу утицати бројни фактори, као рН, температура, конкурентност катјона, избор солвента, врсте присутних катјона, концентрација раствора и присуство агрегата.

Остале особине зеолита

Особине које директно утичу на квалитет односно на употребу зеолита дефинисане су процесима настанка зеолитских минерала у природи и њиховим стањем у рудној маси.

Са становишта чистоће, седиментне зеолитске стене или познатије као зеолитски туфови, обично садрже 50 до 90% чистог минерала. Садржај зеолитских минерала у туфу одређује квалитет сировине и њену даљу употребу. Седиментни зеолитски туфови су обично меки, ломљиви и лаки, насипне тежине од око $1,2-1,8 \text{ t/m}^3$, мада су неки отпорни на абразију и тврди, захваљујући SiO_2 који је испунио шупљине минерала. Тврди туфови су мање порозни и садрже обично мање зеолитског минерала у себи. Битно је напоменути да и поред међусобне разноликости између појединих врста зеолитских минерала, и зеолити истог типа минерала разликују се међусобно од лежишта до лежишта, те их треба испитивати у примени сваки за себе.

Клиноптилолит је један од најраспрострањенијих зеолитских минерала у природи. Хемијски састав овог минерала обично прати изразита промена односа Si/Al . Као, правило клиноптилолит са ниским садржајем силицијума обогаћени су са Са, али често садрже Ва и Sr, док клиноптилолити са високим садржајем Si садржи Na и K. Садржај воде варира у опсегу од 17-24 молекула по елементарној ћелији, зависно од катјона који је присутан у минералу. Клиноптилолити богати са Са имају више воде, и мање K.

Клиноптилолит карактеришу два типа канала, паралелних са а и с осама. Окна ових канала састављена су из осмочланог (0,40·0,55 nm) и десеточланог (0,44·0,72 nm) прстена. Клиноптилолит је термички постојан до $750^\circ-800^\circ\text{C}$, али калцијски облик само до $600 - 650^\circ\text{C}$.

Мање количине алуминијума у клиноптилолиту резултују релативно нижим капацитетом измене и његова селективност према катјонима иде по следећем реду: $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{NH}_4 > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{Al} > \text{Mg} > \text{Li}$, што значи да код клиноптилолита предност у замени имају већи катјони и његова селективност према NH_4 искоришћена је за развој процеса јоно измене за уклањање NH_4 из отпадних вода. Овај афинитет клиноптилолита према NH_4 и K је база за широку примену зеолита у агрикултури, сточарству и аквакултури.

Клиноптилолит је један од зеолита који је селективан према Cs и Sr, два нуклеарна производа нуклеарне физије који стварају проблеме у нуклеарној техници и складиштењу радионуклеарног отпада.

Крајња имобилизација и одлагање радиоактивних нуклеида је ствар од великог значаја за индустрију атомске енергије. Зеолити јоноизмењени са радионуклеидима могу се компактовати и синтеровати до аморфне или стакласте фазе која се тада може складиштити подземно без опасности, (2).

ПРИМЕНА ЗЕОЛИТА

Произвођачи безбедне хране данас су суочени са више захтева: да произведу довољну количину хране, да буде здравствено безбедна и јефтина. Производња безбедне хране ограничава и/или искључује употребу пестицида, хербицида, фунгицида, вештачких ђубрива, антибиотика, хормона и других хемијских средстава, што је регулисано документима и регулативама ЕУ (178/2002; 852/2004; 882/2004; 183/2005; друге). На Светском Самиту у Рију 1992. године донет је глобални план акција за одрживи развој – Агенда 21 која укључује и интегрални приступ планирању и управљању земљишним ресурсима као главне карике у производњи безбедне хране. Људске активности у области индустрије, производње енергије, експлоатације рудних лежиста, пољопривреде, војних ангажовања, саобраћаја и урбанизације генеришу примарне и секундарне органске, неорганске и радиоактивне полутанте који доприносе перманентној деградацији земљишта са дугорочним последицама на биодиверзитет, (3).

Комерцијална употреба природних зеолита је, у овом тренутку, мања у односу на вештачки добијене зеолите, али се већ данас, на данашњем степену примене, око 500.000 тона годишње зеолитског туфа експлоатише у USA, Јапану, Мексику, Кореји, Кипи и Русији. У већини случајева ове количине се користе као грађевински материјал или као сировина за цементну индустрију. Међутим, са развојем технологије прераде и примене, нарочито седиментних зеолита, налазе све ширу примену као пунила у индустрији папира, као јоноизмењивачи за пречишћавање вода, сепарацију азота из ваздуха, као катализатори у петрохемији, као кондиционери за ђубрива и земљиште, као кисело отпорни адсорбенти, као адсорбенти радиоактивних нуклеида и друго.

Области примене зеолита се огледа у:

- аквакултура: за филтрацију амонијака у рибњацима, и као биофилтерско средство;
- агрикултура: за упијање непријатних мириса, контролу средине у којој бораве животиње, као додаток сточној храни;
- хортикултура: у пластеницима, гајењу цвећа, поврћа и воћа, пресађивање дрвећа и жбуња, рекултивацију земљишта, у силвикултури (шумарству и плантажама дрвећа), и као средина за хидропонски узгој биљака;
- производи за кућу: за контролу кућних мириса, као и за "простирке" за кућне љубимце;
- индустријски производи: апсорбенти за уља, издвајање гасова;
- третирање радиоактивног отпада;

- третирање вода: филтрирање воде, уклањање тешких метала, пречишћавање басена;
- третирање отпадних вода: уклањање амонијака из отпадних вода, уклањање тешких метала,
- пољопривреди заснована је на низ корисних особина: адсорпционих, сорпционих, катјонских, изменљивих и других особина, (2).

Ефикасност природног зеолита у пољопривреди

Под утицајем зеолита побољшавају се физичке и механичке особине земљишта, водене и ваздушне пропустљивости. Повећава способност упијања и задржавања воде у земљишту. У већим дозама зеолит снижава киселост, повећава способност задржавања хранљивих елемената и благовремено отклања (спречава) њихово испирање. Уз употребу зеолита повећава се принос код:

- житарица, а пре свега пшенице за 6 до 15 %, а чак и за 20 %,
- јечма за 5 до 15 %,
- пиринча и до 23 %,
- овса, луцерке, проса и кукуруза принос се увећава и за 20 па и за 30 %.

Уз повећане приносе запажен је и раст квалитета, као на пример код кромпира уз повећање приноса за 12 %, запажено је боље чување и добро одржавање квалитета кртола кромпира. Посебан позитиван утицај зеолита запажен је код пољопривредних култура гајених у затвореном простору (топле леје, стаклене баште) где зеолит има карактер минералног супстрата, који садржи магнезијум и калијум.

Огледи спроведени у пољским као и контролисаним (пластеник, стакленик) условима указују на оправданост примене зеолита како појединачно тако и у комбинацији са минералним и органским ђубривима. Повећање приноса износило је просечно 20-60 %, уз истовремено побољшање квалитета производа. У пољским условима у којима су гајени кукуруз, пшеница и јечам на песковитим и сиромашним земљиштима, употребом зеолита повећана је производња за 22-51 %. Зеолит који је коришћен као коректор амбијенталних услова у стајама може да се користи за производњу органо-минералне смеше (OMG). Коришћење такве OMG смеше изузетно је оправдана у повртарској производњи посебно парадајза и краставца. Оплемењени зеолит у расадничкој производњи повољно утичу на клијавост и ницање семена, омогућују врло уједначен расад и доприноси ранијем сазревању плода. У виноградарству, у производњи лозних калемова добијен је за 10-20 % већи број калемова прве категорије,(4).

Ефикасност природног зеолита у гајењу гљива

Додатак органозеолита у компост за гајење гљиве буковаче у количини 0,2 % утицао је на повећање приноса (30 %), и заступљеност минерала, (P, Mg, Fe), протеина, шећера и влакана у плоду. У истрошеном компосту утврђен је и нижи садржај влакана (3 %) што указује на повећану активност ензима у супстрату обогаћеном зеолитом, (5).

Мелиоративна својства зеолита код деградираних пољопривредних земљишта се огледа:

- У побољшању физичко-хемијских особина. Зеолит у глиновитим земљиштима повезује хидроксиде гвожђа, укрупњују се глиновити агрегати, увећава се шупљикавост земљишта, а тиме се повећава ваздушна и водена пропустљивост. Снижава се образовање коре код колебања влажности у свим условима.
- Око десет пута се повећава адсорпциона способност код лаких, песковитих, бусенасто неплодних и шумских земљишта употребом зеолитских туфова.
- Сацај зеолитске воде у кљоптилолиту чини око 13 % од масе. Општа влажна запремина на рачун секундарне порозности зеолита повећава способност задржавања воде у земљишту у загреваним супстратима. Адсорбоване зеолитне воде укључујући секундарну шупљикавост, чине важну резерву воде у земљишту. Она не испарава и не премешта се у ниже слојеве (хоризонте) земљишног профила, што је посебно важно за лака песковита земљишта са сниженом влажном запремином и у време сушног периода. Воде у секундарним порама зеолита не смрзавају код ниских температура и до -20°C , што повећава (омогућава) отпорност биљака на мраз.

Ефикасност природног зеолита у сточарству

Штетан утицај микотоксина може проузроковати поремећаје код животиња који се једним именом назвају микотоксикозе, али и настанак патоморфолошких промена на ткивима и органима (јетра, бубрези и др.). У неким случајевима, ова дејства, могу бити и канцерогена. Најчешћи поремећаји су смањено конзумирање и искоришћавање хране, мања продукција млека, меса и јаја, поремећаји репродукције и здравља. Неке врсте животиња (преживари), могу да буду толерантне на мање дозе појединих микотоксина, међутим, после дужег коришћења таквих хранива микотоксини могу да се депонују у месу, млеку или јајима и угрозе здравље потрошача таквих производа.

Прерадом зеолита добијају се препарати који имају способност да у дигестивном тракту животиња адсорбују храном унешене микотоксине. Укључивање ових препарата, у релативно малим количинама (0,2-0,5%), у смеше, за говеда, свиња и оваца допринело је ублажавању или елиминисању микотоксикоза, побољшању производних и репродуктивних резултата. У одређеним истраживањима утврђена је и мања количина резидуа микотоксина млеку и месу, (4).

У истраживању са новорођеним теладима и прасадима, утврђено је да давање зеолита у малим количинама значајно утиче на повећање степена ресорпције (преко 50%) и повећање имунитета животиња.

Препарати на бази природног зеолита имају способност да вежу радиоактивни елемент, Cs-137. У месу бројлера који су добијали Cs-137 уз додатак кљоптилолита, утврђена је за 70-80% мања количина овог елемента.

Зеолити доприносе регулисању киселости течног садржаја бурага преживара и повећању садржаја масти у млеку. Смеша бентонита, магнезијум оксида и натријум бикарбоната, уз додатак зеолита у исхрани крава утицала је на повећања масти у млеку за 0,06-0,29 %.

Зеолит има способност везивања NH_4^+ , CO_2 и влаге у стајама. Највећа редукција CO_2 и NH_4^+ (преко 30%), била је у стаји у којој је зеолит додаван у храну (2 %) и простирку (50 kg/100 m²) површине пода једном недељно. Сличне резултате утврђени су и у одгоју свиња.

Зеолит у виду препарата, додат у храну и воду за гајење калифорнијске пастрмке, доприноси повећењу телесне масе риба и концентрације појединих минерала у месу. Утврђено је да препарат зеолит у интензивним условима гајењу калифорнијске пастрмке доприноси смањењу тврдоће воде и количине NH_4^+ и нитрата, (4).

Ефикасност препарата на бази природног зеолита у рударству

Највећи проблем представљају одлагалишта тј. депоније пепела термоелектрана, као и разна флотацијска јаловишта. Ова оштећена, деградирана земљишта услед технолошког процеса, садрже значајне количине тешких метала (Pb, Cu, Zn, Cd, Co) а занемарљив садржај биогених нутритивних елемената (N, P, K) као и органске компоненте, те као таква представљају веома стерилне површине за било какав развој вегетације. Овакви хетерогени материјали представљају још већи проблем јер се разношењем ветром и водом проширују и загађују околна плодна земљишта, те стога представљају еколошки проблем.

У *Мојковцу*, уз реку Тару, лоцирано је флотацијско јаловиште настало у време рада постројења за прераду руде-Брсково, површине 18-20 ha које је делом покривено каменом, а делом се налази под водом. Јаловина, односно флотацијски муљ садржи тешке метале и то највише Zn, Pb и Cu, а у траговима је констатовано присуство Ni, Cd. После извршене детаљне карактеризације јаловине, изведени су вегетациони огледи у поликонтролисаним условима (стакленику) и на самом јаловишту. У обе варијанте гајена је травна меша са NPK-ђубривом, зеолитом, бентонитом, CaCO_3 и компостом, која је допринела најбољој покривености, и затрављености тла до (35 %), највећем приносу суве травне смеше, и најнижој концентрацији Cu, Pb и Zn.

На јаловишту рудника *лигнита у Станарима* испитивана је могућност биолошке рекултивације (озелењавање) на две локације јаловишта, и то Вањско одлагалиште (свеже одлагалиште) и Управна барака (старо одлагалиште). На огледној парцели пратио се утицај различитих мелиоративних додатака (NPK-ђубрива, зеолита, бентонита, полусагорелог угља, сагорелог угља) на принос луцерке, садржај тешких метала у биљном материјалу и промене агрохемијских особина јаловине на крају вегетационог периода. Применљиви мелиоративни третмани у вегетационом огледу на јаловишту, на обе локације, указали су на реалну могућност трајне биолошке рекултивације.

У циљу комплексног решења *флотацијског јаловишта В.Кривељ*, 1994 године, приступило се биолошкој рекултивацији у циљу површинске стабилизације јаловишта, затрављивањем. Ферилизациона вредност јаловинског материјала јесте ограничавајући фактор, јер је садржај основних биљних асимилатива, посебно N и P низак. Физичке особине су врло неповољне због високе заступљености честица испод 0,2 mm и одсуства органске материје. Сагледавајући реално стање на терену приступило се засејавању уљане репице као изразито толерантне културе и ражи, уз примену материјала за ревитализацију јаловине (NPK-ђубриво, зеолит, земљишни супстрат). Истраживања на овом локалитету треба наставити уз примену различитих биљних врста, нових материјала за рекултивацију уз сагледавање могућности израде система за заливање без кога је немогуће остварити видљиве резултате.

На подручју *Борског рударско-топионичарског басена* у централном делу града на површини од око 16 ha вршена су истраживања с циљем затрављивања пиритне јаловине, која свакодневно и при најмањем ветру загађује сам град. Програм рада, обухватио је извођење и праћење вегетационих огледа у стакленику и пољским условима. Огледи су праћени у варијантама са и без доношења слоја земље са применом следећих мелиоративних додатака (NPK-ђубриво, зеолит, стајњак, CaCO₃) у различитим дозама, ради изналажења најоптималнијих. У третманима где се поред минералних NPK-ђубрива примењивани и мелиоративни материјали CaCO₃, зеолит и стајњак остварена су значајна повећања приноса трава, која су у односу на контролни третман већа од 41-302 %. Стога, и овде је потврђена претпоставка да примена мелиоративних материјала на бази зеолита, уз одабир одговарајућих култура, може успешно допринети биолошкој рекултивацији потпуно стерилне површине.

Истраживања су вршена и на *пепелиштима термоелетране Никола Тесла у Обреновцу*, где је гајена травно-легуминозна смеша у шест третмана, комбинацијама применом NPK-ђубрива, зеолита, фосфогипса, пирита, и хумуса. На крају огледа, најбољи производни резултати постигнути су у варијанти ђубрења NPK-ђубривом и зеолитом, са статистички врло значајним повећањем приноса од 220 % у односу на контролну варијанту.

Испитивања су обављена и на јаловишту рудника *Сува руда-Рашка* и то на два локалитета, један са високом количином растворљивог гвожђа и бакра (жути песак хидроциклона) и други, јаловина са оловом и цинком (зелени песак хидроциклона). Вегетациони оглед је постављен са луцерком као тест културом, у три понављања где су поред оптималног ђубрења примењени третмани са CaCO₃ и зеолитом.

Природни зеолити, на бази клиноптилолита, се примењују за уклањање NH₄⁺ из отпадних вода и NH₃ из ваздуха (одржавање хигијене у сточним фармама), при чему се касније могу користити за производњу амонијум фосфатних ђубрива, или се термичким третирањем регенерисати и поново користити за исту сврху.

Зеолитски туф се примењује при деконтаминацији отпадних вода за уклањање Cs и Sr радиоизотопа. Око 500,000 t руде зеолита је утршено за конструисање

заштитних слојева и за деконтаминацију земљишта у Чернобилу. Такође је предложено формирање филтера од клиноптилолитског туфа за екстракцију радионуклида из дренажне воде у Чернобилском нуклеарном постројењу. У Бугарској је клиноптилолит додаван храни за краве (10%) што је резултирало смањењу Cs радионуклида у крављем млеку и до 30%.

Све је већа примена зеолита у пречишћавању вода од органских загађивача. Измењиви катјони на површини минерала могу бити замењени великим молекулима кватернарних амина, при чему се добијају погодни адсорбенти за бензен, ксилен, толуен као и за различите ањоне: CrO_4^{2-} , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , (2).

ЗАКЉУЧАК

Природни зеолити, имају особине које омогућају њихову, широку примену у пољопривреди. Овладано је технологијом њихове прераде и добијања различитих производа и препарата који се могу применити као донори микроелемената, адсорбенти микотоксина и тешких метала, побољшање амбијенталних услова у објектима, везивање радионуклида и другу намену. Захваљујући томе могу да дају конкретан допринос бољем коришћењу ресурса за производњу хигијенски исправне хране и здравствено безбедне хране.

ЗАХВАЛНОСТ

Резултати у овом раду су проистекли из истраживања на пројекту TR 33007 и TR 34006 која су финансирана од стране Министарства просвете и науке Републике Србије.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Милошевић, Љ. Андрић и др., Домаће неметаличне минералне сировине за примену у привреди, ИТНМС, Београд, 1998.
2. Љ. Андрић: Јантар група, Пројекат: "Израда базе података о лежиштима еколошких минералних сировина Србије са могућношћу примене", Београд, 2002.
3. П. Секулић, Р. Кастори, В. Хацић, Соил протекцион фронт тхе деградацион, Сциенцес Институте фор Агроному, Нови Сад, 2003.
4. М. Грубишић: Приправнички рад, ИТНМС, 1-29, Београд, 2002.
5. И. Миленковић, М. Адамовић, М. Томашевић-Чановић: Извештај о раду Института ПКБ Агроекономик за 2000 год., Падинска Скепа, 2001.

ПРОИЗВОДЊА И ПРИМЈЕНА ЗЕОЛИТА СА СРЕБРНИМ ЈОНОМ КАО ПУНИОЦА У АНТИМИКРОБНОЈ АМБАЛАЖИ

Драгана Смиљанић¹, Радислав Филиповић^{1,2}, Сава Матић¹, Раденко Смиљанић¹,
Милован Јотановић², Миладин Глигорић²

¹Фабрика глинице „Бирач,, АД Зворник, Каракај бб, Е-маил: d.smuljanuc@burac.ba

²Технолошки факултет Зворник

РЕЗИМЕ

Зеолити су значајни савремени материјали са широком употребом, као јоноизмјењивачи у домаћинству, у производњи детерџената, као катализатори у петрохемијској индустрији, за третман земљишта код деконтаминације загађених терена тешким металима, код апсорпције вишка зрачења из контаминираних организама, у концентратима за раст животиња... У прехранбеној индустрији нова истраживања су усмјерена на примјену као пуниоци у материјалима за паковање и амбалажу. У овом раду истражена је могућност измјене натријумовог јона зеолита са јоном сребра. Сребро је изабрано због дуге историје употребе као антимикробно средство, чија примјена у складиштењу воде датира још од 5. века пне. Ag - зеолит се инкорпорира у пластику и сребрни јони спречавају низ метаболитичких ензимских реакција. Са аспекта токсичности, примјена зеолита са сребрним јоном је и у сагласности са тренутном ЕУ легислативом, која се односи на материјале и предмете који долазе у додир са намирницама.

Кључне ријечи: антимикробно средство, јонска измјена, сребро, токсичност, зеолит

PRODUCTION AND USE OF ZEOLITE WITH SILVER IONS AS FILLER IN ANTIMICROBIAL PACKAGE

ABSTRACT

Zeolites are important contemporary materials with wide use as ion exchange in the household, in the manufacture of detergents, as catalysts in the petrochemical industry, for the treatment of the land decontaminated with heavy metals, the absorption of excess radiation from contaminated organisms, in concentrates for the growth of animals... In the food industry, new research has focused on the application zeolite as fillers in the packaging materials and packaging. In this paper it was investigated the possibility of changing sodium ion of zeolite with silver ions. Silver was chosen because of the long history of use as antimicrobial agents,

whose application in the storage of water dating from the 5th century BC. Ag - zeolite is incorporated into plastics and silver ions prevent the number of metabolic enzymatic reactions. From the point of toxicity, the use of zeolites with silver ions is in accordance with current EU legislation relating to materials and articles intended to come into contact with foodstuffs.

Key words: antimicrobial agents, ion exchange, silver, toxicity, zeolite

УВОД

Улога зеолита, код очувања намирница у прехранбеној индустрији, је да регулише атмосферу, снижава влажност ваздуха, апсорбује и дезактивира ферменте и друге материјале који су продукт бактерија, а убрзавају процес труљења. Микробиолошки раст је један од главних начина пропадања свјежих намирница. Када је кварење намирница изазвано строго усред раста микроорганизама на површини употреба антимикуробне амбалаже је од изразите користи. Сребро, бакар, цинк, сви показују значајну антимикуробну активност са широким терапијским индексом. Од ова три, сребро је најмање цитотоксично и најмоћније, тако да је око 10 пута снажније од бакра. EFSA (European Food Safety Authority) Европска агенција за сигурност хране 29. марта 2005 је дала одобрење за кориштење сребрног зеолита А као антимикуробног средства, са садржајем сребра од 2-5%, дозвољеног да дође у контакт са храном (1). Сребро зеолитни премази се признају као сигурни и од стране FDA (US Food and Drug Administration) Америчке администрације за храну и лијекове, која је одобрила 2003. године употребу сребро-зеолитних материјала у прехранбеној амбалажи (2). Према FDA антимикуробни сребрни зеолит је намјењен да замјени и/или се такмичи са више других производа који се користе у производњи амбалаже за храну као што су:

- FCN 0001 Сребро натријум хидроген цирконијум фосфат
- FCN 0275 Сребро – магнезијум – натријум - фосфат
- FCN 0296 Сребро нитрат (2).

Класификован је и на SCF (Scientific Committee on Food – Научни комитет за исхрану Европске Комисије) Листи 3, са групом ограничења од 0.05 mg Ag/kg хране, засновано на људском NOAEL (No Observed Adverse Effect Level - највећа доза при којој се не јављају штетни ефекти по здравље) од око 10 g сребра за укупан унос оралним путем у животном вијеку додијељен од стране SZO (WHO, 2004) за питку воду.

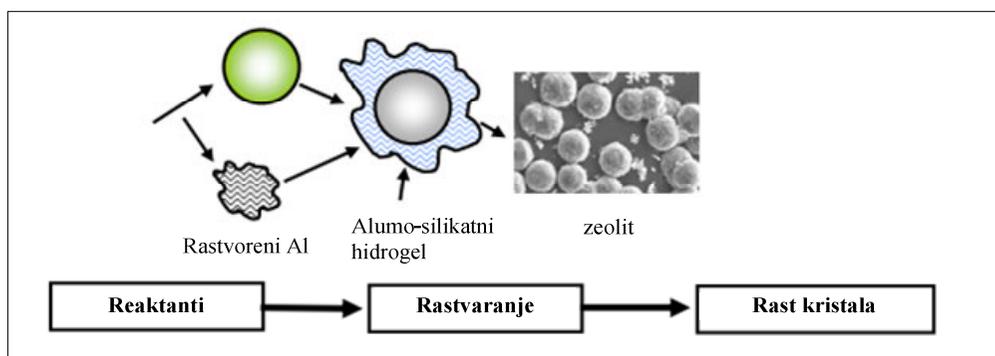
Већина сребрних једињења су превише растворљива, превише нерастворљива, или превише нестабилна у хемијским премазима, или не могу издржати високе температуре које се користе у обради пластике. Зеолити су термички стабилни и могу да пруже конзистентан и ефикасан механизам за испоруку неорганских антимикуробних средстава, док издржавају већину индустријских процеса, укључујући и оне који се користе у припреми површинских премаза те и високо температурне у производњи екструдираних пластике. Синтетски зеолити су порозне кристалне структуре алумосиликатних честица које могу бити произведене са металним јонима у оквиру својих пора.

Предмет овог рада је дефинисање услова добијања зеолита са сребрним јоном, са дозвољеном количином сребра, а са оптималним својствима антимикробног материјала. Осим наведеног, циљ је да се прикаже начин дјеловања овог материјала тј. механизам испоруке јона сребра, а са аспекта кристалне структуре зеолита.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДИО

Припрема и карактеризација синтетског зеолита 4А

У експериментима измјене натријумовог јона зеолита са јоном сребра употребљен је индустријски синтетски кристални зеолит 4А, произвођача фабрика глинице "Бирач" АД Зворник. Зеолит 4А се производи синтетички, реакцијом натријум силиката течног и натријум алуминатног раствора у дефинисаним молским односима, при чему настаје зеолитска суспензија, која се затим филтрира, испира и суши. На слици 1 приказан је шематски процес образовања зеолита 4А (3).



Слика 1. Шема синтезе зеолита
Figure 1. Scheme of zeolite synthesis

Зеолит 4А посједује LTA (Lynde тип А) структуру. То су кристални алумо-силикати тродимензионалне структуре. Основу структуре чине тетраедри атома силицијума и алуминијума на чијим рогљевима се налазе атоми кисеоника. Лабаво везана природа катјона изван структурне мреже им омогућује да се лако замијене за осталим катјонима укључујући металне јоне, када се налазе у воденом раствору (4, 5, 6). Катјонско измјењивачка природа зеолита зависи од: природе, величине и запуњења катјонске врсте, температуре и концентрације катјонске врсте у раствору, повезаности катјона са ањонима у раствору, врсте растварача и структурних карактеристика појединог зеолита (7).

Величина и расподјела величине честица зеолита је одређивана мјерењем расејања ласерског снопа свјетлости при проласку кроз узорак на уређају Microsizer 201C (VA INSTRUMENTS, Санкт-Петербург, Русија) према методи фабрике глинице "Бирач" Зворник. Кристаличност индустријског синтетског зеолита 4А одређена је дифракционом анализом (X-гау методом).

Ag⁺ - Na⁺ измјена

Катјонско-измјењивачки капацитет (КИК) или СЕС (Cation exchange capacity) је дефинисан као обим (магнитуда) измјене катјона помоћу сл. израза (8):

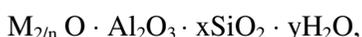
$$KIK = \frac{B_K}{A_M}$$

гдје су:

B_K = број катјона на располагању за размјену

A_M = сума атомских тежина конститутивних атома

Тако за зеолит хемијске формуле:



гдје М је катјон, A_M је дат помоћу атомских тежина М, О, Al, Si и H, узимајући у обзир стехиометријске коефицијенте. Изражава се у милиеквивалентима/g зеолита.

За зеолит 4A који је кориштен у овим експериментима, са молекулском формулом $[Na_{12}^{+}(H_2O)_{27}]_8 [Al_{12}Si_{12}O_{48}]_8$ катјонско измјењивачки капацитет је 5,479 mekv/g_{zeolita}.

У овом раду извршена је серија од четири измјене јона натријума са јоном сребра у 0.5 М раствору сребро нитрата. Овај раствор за јоно-измјену је припремљен употребом AgNO₃ (99,7 % чист кристални реагенс, Алкалоид Скопље) и дејонизоване воде. У серији од четири експеримента, вршена је измјена различитих масених удјела зеолита у различитим волуменима 0.5 М AgNO₃.

У раствор сребро нитрата 0.5М одређеног волумена додата је тачно дефинисана маса зеолита 4A . Суспензије су интезивно мијешане у затамњеним пластичним боцама, на собној температури, у времену од пет сати, да би се остварила значајна јонска измјена. Након тога суспензија је исфилтрирана на филтер папиру, и талог је испран са 500 ml дејонизоване воде. Након испирања добивени узорци су осушени у електричној пећи на 40°C.

Антимикробно / антибактеријско средство

Разлика између антимикробних и антибактериских средстава се огледа у јачини. Антибактеријска средства су ефективна само против бактерија. Антимикробна средства су ефикасна против бактерија, плјесни и гљивица. Посједују способност да инхибирају раст више врста микроба.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Узорак зеолита 4А је идентичан за све четири јонске измјене и хемијском анализом утврђен је садржај натријума који износи 16,986%, изражен као Na_2O . Исто тако и лабораторијски припремљен раствор 0.5М AgNO_3 је идентичан за све експерименте. Једини параметар који је мијењан је количина полазних компоненти тј. маса зеолита и волумен раствора сребро нитрата. Услови јонске измјене, претходно наведени, идентични су у свим експериментима. Степен јонске измене је одређиван волуметријском анализом течне фазе након измјене. Резултати јонске измјене зеолита 4А у 0,5М раствору AgNO_3 су дати у доле наведеној табели.

Табела 1. Улазни подаци и резултати јонске измјене
Table 1. Input data and results of ion exchange

	Полазни 0,5 М раствор AgNO_3		Полазни узорак зеолита 4А		Степен измјене %	% Ag у измјењеном зеолиту
	Садржај AgNO_3 (g)	Садржај Ag^+ (g)	Садржај Na_2O (g)	Садржај Na^+ (g)		
Јонска измјена 1	8,5	5,4	16,986	12,603	100	5,18
Јонска измјена 2	17	10,8	23,7804	17,643	100	7,27
Јонска измјена 3	5,95	3,78	16,986	12,603	97,14	3,57
Јонска измјена 4	4,25	2,7	16,986	12,603	100	2,08

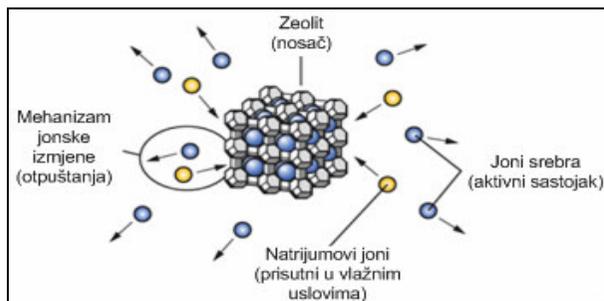
Из резултата је уочљиво да се успјешно може извршити измјена Na^+ - Ag^+ , односно произвести зеолит са сребрним јоном од 2-5%, тј. са дозвољеном количином да дође у контакт са храном. Сто процентна вриједност измјене, односно течна фаза без присуства сребра, указује на то да измјењеном неће доћи до додатних трошкова у смислу губитака сировине, раствора сребро нитрата, а што га и са еколошке стране чини прихватљивим.

Механизам испоруке јона сребра

Механизам јонске измјене је првенствено одговоран за контролисано отпуштање Ag^+ јона. Јонска измјена захтјева неутрално запуњење на површини зеолита, односно јон сребра не може бити ослобођен, осим ако није присутан катијон за размјену, пружајући кључни лимит ка кинетику ослобађања. Поред тога, ниска равнотежна концентрација лимитира потпуно отпуштање. Тродимензионалан механизам отпуштања (сл. 2) омогућава ефикасно отпуштање јона сребра независно од оријентације честица у супстрату (9).

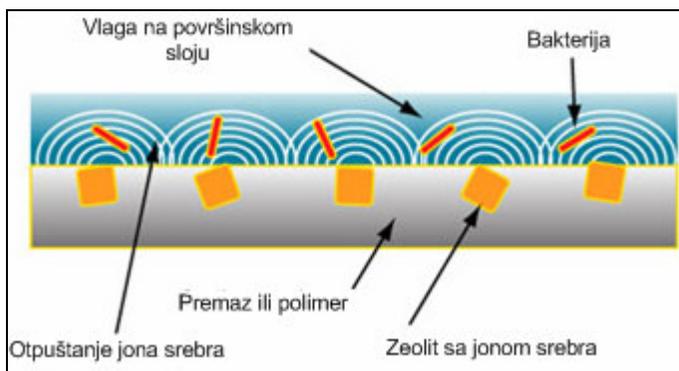
Зеолит са сребрним јоном ослобађа Ag^+ јоне у условима када су доступни катјони из окружења, као што су натријум, калцијум и калијум, а што резултира у контролисаном отпуштању. Услови средине који погодују ослобађању металних

катјона на површини су управо они који би иначе фаворизовали опстанак и раст биолошких патогена на површини.



Слика 2. Тродимензионални механизам отпуштања јона сребра
Figure 2. Three dimensional mechanism of silver ions release

На слици 3 приказан је катјонско-измјењивачки процес. Кристали зеолита са јонима сребра насумично су оријентисани и дистрибуцију врше преко површине влакна, полимера или премаза (9).



Слика 3. Механизам јонске измјене
Figure 3. The ion exchange process

Сребро се отпушта из зеолита само у присуству влаге, и то док концентрација сребра не достигне локалну равнотежну вриједност. У веома сувим условима у којима микроорганизми не живе дуго или се не размножавају, сребро се не отпушта.

На овај начин зеолит образује површину тзв. "паметног материјала – smart material" који осјети услове у којима микроорганизми могу расти. Термин "паметан материјал" се односи на систем материјала који осјете амбијенталне услове и на одговарајући начин реагују да би остварили своју корисну функцију.

ЗАКЉУЧАК

Према тржишним показатељима индустрија амбалаже је тренутно један од најбрже растућих индустријских сектора, посебно у прехрани, која се у Европи означава највећим производним сектором. Стриктни захтјеви у погледу безбједности и сигурности хране као и повећана потражња за храном на

глобалном нивоу захтијевају примјену нових достигнућа у области паковања. Сребрни зеолит се јавља као нови антимикробни агенс у амбалажи за паковање меса, рибе, хљеба, сира, воћа и поврћа. Активност овог агенса се огледа кроз инхибицију раста патогених бактерија. У лабораторијским условима фабрике глинице "Бирач" постигнута је измјена јона сребра са јонима натријума из индустријског зеолита 4А. Даље истраживања треба усмјерити ка примјени сребрног зеолита као пуниоца у антимикробној амбалажи. Услијед електростатичког набоја и кавез структуре зеолита, јон сребра може бити задржан у структури (мрежи) за дужи временски период, те се на тај начин могу произвести активни материјали са животним вјеком у годинама, а не у мјесецима. Ово отвара ново поље примјене, те се намеће потреба за сарадњом са индустријским партнерима у циљу комерцијализације овог производа.

LITERATURA

1. Opinion of the Scientific Panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food (AFC) on a request from the Commission related to a 7th list of substances for food contact materials, The EFSA Journal (2005) 201, web adresa: <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/s201a.pdf>
2. Environmental Decision Memo for Food Contact Notification No. 000351, web adresa: <http://www.fda.gov/downloads/Food/FoodIngredientsPackaging/FoodContactSubstancesFCS/UCM143164.pdf>.
3. Brinker, C. J., Scherer, G.W.: Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, Boston 1990.
4. Townsend, R. P.: Ion exchange in zeolites-basic principles, The American Mineralogist 17: 128 – 134, 1984.
5. De'Gennaro, M and Collela, C.: Use of thermal analysis for the evaluation of zeolite content in mixtures of hydrated phases, Thermochim Acta 154: 345 – 353, 1989.
6. Collela, C.: Ion exchange equilibria in zeolite materials, Mineralium Deposita 31: 554 – 562, 1996.
7. Szostak, R.: Molecular Sieves, Science and Technology, Wetkamp, J. J. (Ed). Springer, Berlin 1989.
8. Ertl, G., Knözinger, H. and Weitkamp. J.: Preparation of solid catalysts, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 1999.
9. www.agion-tech.com.

ПОСТРУДНИ ПРОЦЕСИ У СЕДИМЕНТНИМ ЗЕОЛИТИМА ЛЕЖИШТА ЗЛАТОКОП КОД ВРАЊА И ВЛАГА КАО ПОМОЋНИ КРИТЕРИЈУМ КВАЛИТЕТА ПРИРОДНИХ ЗЕОЛИТА

Даниел Крижак

„Contractor“ д.о.о. Рипањ

РЕЗИМЕ

У раду су приказана геолошка грађа, морфологија, генеза лежишта Златокоп код Врања које је прво откривено и геолошки најстарије лежиште седиментних зеолита у Србији са критичким освртом на примењену методологију истраживања и степен истражености лежишта.

Кључне речи: Зеолити, седименти, влага и квалитет

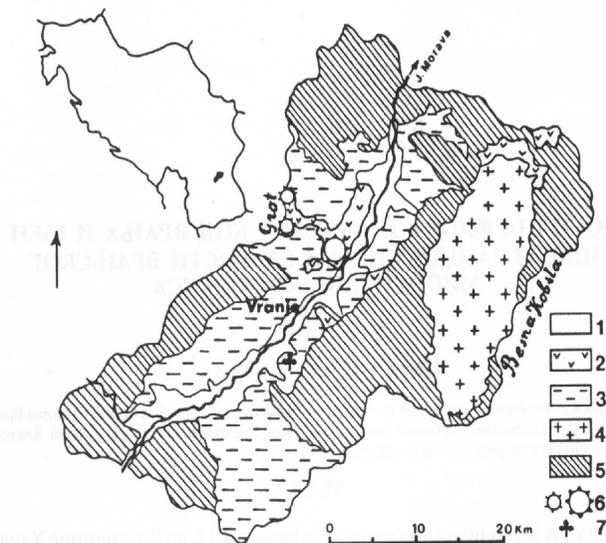
ABSTRACT

The paper presents the geological structure, morphology, genesis Zlatokop deposits near Vranje, which was first discovered and the oldest geological deposit of sedimentary zeolites in Serbia with a critical emphasis on applied research methodology and the degree of exploration of deposits

Key words: Zeolites, sediments, moisture and quality

УВОД

Златокоп је прво откривено и геолошки најистраженије лежиште седиментних зеолита у Србији, (Сл 1).

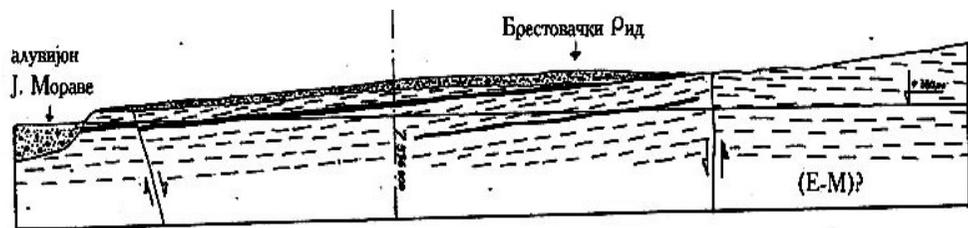
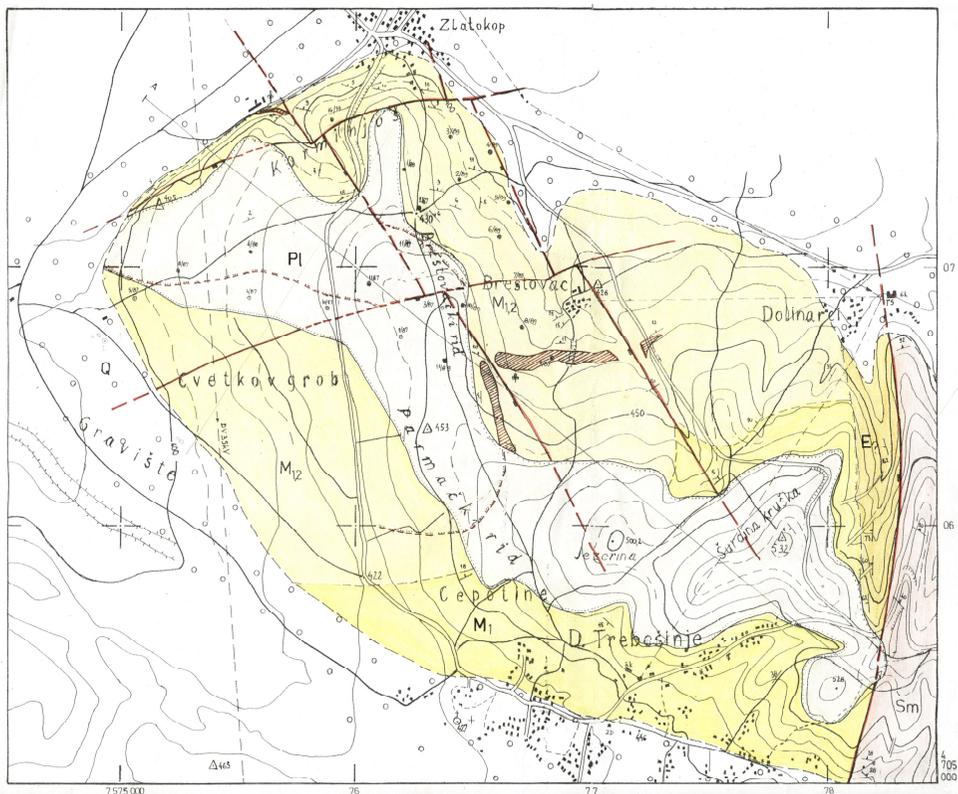


Слика 1.- Прегледна литолошка карта врањског басена. Легенда: 1 -алувијон, 2 – интермедијални ефузиви и туфови, 3 –серија кластита и лапораца, 4 –интермедијални интрузиви, 5 –метаморфити, 6 -центри вулканске активности, 7 –налазишта фосилне флоре (Бабовић,1977).

ГЕОЛОШКА ГРАЂА ЛЕЖИШТА ЗЕОЛИТИЗИРАНОГ ТУФА ЗЛАТОКОП

Услед сиромаштва фосила, стратиграфска старост седимената варира у широком распону од палеогена до неогена (*Е-М-Пл*). Зеолитизиран туф је стратификован у серију глинаца миоценске? старости. Према међусобном положају и карактеру геолошких граница, на ОГК Врање и Трговиште, серија лапораца и глинаца са туфом је вероватно бочни еквивалент турбидитског хоризонта Пчиње са подводним клижењем. Истражним бушењем је утврђено да преко лапораца и глинаца са туфом ерозионо-дискордантно леже мрке глине са прослојцима песка, "шареног" шљунка и облацима кварцита. Млађи седименти су вероватно квартарне – плеистоценске старости. Овај литолошки члан изгађује највиши ниво прве језерске терасе 420-450m. Раздвајање квартарних? седимената од старије вулкано-седиментне серије, објаснило је "исклићење" зеолитског слоја у лапорцима.

Глинаци су изграђени од смене слојева карбонатног и глиновитог састава, са мањом количином пирокластичне материје, која порастом висине исчезава. Карбонатна материја, јасно одвојена од глиновите, представљена је доломитом, који идући навише уступа место калциту. У глини је доминантан монморијонит, а ређи илит. Глинци су меке стене, танкопличасте светлосиве боје. Кровинске лапорце од зеолитизираног туфа раздваја слој силификованог туфа (5-20 cm). Силификовани туф је изграђени од смене ситно и средњезрног клцедона и кварца. Слој зеолитизираног туфа је дебљине 2 m. За разлику од глинаца у којима се налазе само отисци (*калупи*) палеолистова, зеолитизирани туф има изразиту способност фосилизације. Фосилни остаци листова и траве увек су угљенисани док су дрвенасти делови (*гране, семење и жиреви*) силификовани опалом [10,11].



Легенда:

- | | | | |
|---|--|---|-----------------------------------|
|  | алувијум |  | издanci и мeх. орозли расејаванја |
|  | нeвезани и нeсортирани пeсак, шљунaк и глина, браон-црвени |  | нaлaзиштe пaлeофлорe и иhнoфосилa |
|  | глинци и лaпoрци сa зeолитизираним туфoв |  | иcтpaжнa бушoтинa |
|  | пeшчaр, сивo-зeлeн | | |
|  | кoнгломерaти, туфoзни, лјубицaстo-црвени | | |
|  | гнajс, хлоритoшист | | |

Слика 2.- Геолошки план и профил лежишта зеолиита "Златокоп", 1:10000 (Крижак 2001).

Мање мрље и дифузне траке угљенисане материје редовно садрже нагомилана пирита и маркасита. Поред тога, фосилни цветови рогоза (*Typha?*), могуће да су фосилизирани процесом зеолизације. На основу испитивања палеофлоре из зеолизираниог туфа у Златокопу Ђ. Михајловић (1991) је покушао да реши питање стратиграфске припадности Златокопа (M_1^2).



Слика 3. и 4.- Фосилни остаци у зеолиту: семенке и листови у карактеристичном савијеном положају

Зеолит је жућкасто-крем или беле боје. У доњем делу слоја зеолит је снежно беле боје. Зеолит је пелитске структуре, изграђен од потпуно зеолитизованог вулканског стакла(80-95%) и ретких кристала и кристалокласта. Међу њима су зрна кварца, понекад бипирамидална, свежи плагиогласи (20-35% An) са полисинтетичким близним ламелама или зонарном грађом и ретки бојени минерали, највећим делом смеђи биотит, који указују на дацидски карактер туфова. Главни рудни минерал је Са-клиноптилолит (табела 1).

Табела 1.- Атомски односи у Са-клиноптилолиту (EMS, G. Vazalini, 1987. Modena, It)

Si	Ti	Al	Fe	O	Mg	Ca	Ba	Sr	Na	K	H ₂ O
29,15	-	7,08	0,08	72	1,20	1,37	0,05	0,05	0,27	0,49	24,09
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 8,97					K ²⁺ /K ⁺ = 2,75						
Si/Al = 4,48											

Поред Са-клиноптилолита, регистровани су у знатно мањој количини аналцим Na,K[AlSi₂O₆]×H₂O и у траговима морденит Na₈[Al₈Si₂₈O₇₂]×24H₂O. Сматра се да је клиноптилолит прекурсор аналциму.

МОРФОЛОГИЈА РУДНОГ ТЕЛА

Рудно поље Златокоп има површину од 2,5k m². Самом лежишту, без локалности Ташулке и Брестовац (сл. 2) припада око 60 ha или 21% површине РП-а. Зеолитско рудно тело је интерстратификовано у лапорцима (еп: 315/5-10), који изграђују језгро језерске терасе. Тераса се нагло издиже из алувиона Ј. Мораве, од 380 m до коте 430-450 m, мада је значајно еродована, на СИ Тибушком и на ЈЗ Требешинском реком. Рудно тело је егзодинамички обликовано и чини ерозиони остатак једног пространог хоризонта који би могао бити и реперни за врањски басен. Садашње димензије рудног тела у правцу С-Ј су 850 m, а у правцу И-З 1300 m. Најнижа кота лежишта (370 m) је у северном делу, а највиша (443 m) на крајњем југу. Резултати бушења 1989. северно од Брестовца указују на наставак зеолитског слоја који је ≈50 m тектонски спуштен.

Савремена ерозија је ограничила простирање рудног слоја са три стране, на подручје између реке Ј. Мораве на СЗ и две десне притоке. У том подручју, сем савремене ерозије, ЈИ границу рудног тела дефинише дискорданција према

квартарним? седиментима. Дискорданција је субхоризонтална, на висини 410-440 m и одговорна је за отсуство зеолита на вишим нивоима. Утврђена је само истражним бушењем, а површински није осматрана. Јужно и источно од Брестовца зеолит има три одвојена изданка. Северна граница лежишта је алувијон Ј. Мораве.

Дебљина рудног тела у јамским просторијама је устаљена (1,9-2,1 m, $d_{cp}=2,0$ m), док према резултатима бушења значајно варира (0,4-3,5 m, $d_{cp}=1,95$ m). Разлог је што су бушотине у близини јужне границе рудног тела дале дебљине мање од 2 m јер су испод квартара? пресекле ерозијом истањен рудни слој и потом завршиле у лапорцу. Поједине бушотине у централном делу лежишта дале су аномалне дебљине услед хорст-грабен тектонике. У В-19/84 изостанак зеолита изазван је смицањем слоја и потпуним раздвајањем раседнутих блокова. Изван ових утицаја рудни слој је константне дебљине.

ГЕНЕЗА ЛЕЖИШТА

Терцијарни интрамонтани језерски басени Србије издвојени су као слатководни. У врањском басену, током доњег миоцена?, преко језерских глиновито-лапоровитих седимената депонован је финозрни вулкански пепео. Опште прихваћеним се сматра да је клиноптилолит образован дијагенезом честица вулканског стакла.

На услове и начин постанка минерала зеолита прецизније указују следеће чињенице:

1. Зеолитски слој је масивне или ламинарне текстуре, изграђен од ултрафинозног зеолита. Изузев 5-см интеркалације аналцим-фелдспат-пиритског пешчара у слоју нема међуслојних пукотина.
2. Граница зеолитског слоја у подини је нагла (1-2 cm) док је према кровинском лапорцу поступна и чини ју силификовани туф (30-40 cm), изграђен од ритмичне смене cm-mm ламина. Поједине варве између рожнаца изграђује бентонит, а местимично се налазе конкреције (*кифле* 5-20 cm) изграђене од црне, стакласте, опалско-аналцимске материје.
3. У доњем делу зеолитског слоја запажа се структура "mud flow" пластичног течења са истезањем, савијањем па и раскидањем ламина. Врло ретко се појављују флеке угљевите материје са концентрацијом фрамбоидног пирита.
4. Непосредно испод интеркалације пешчара је секвенца (15 cm) са конволуцијом белих и светло сивих ламина. Конволуција постоји и у бази слоја (5 cm), директно на подинском лапорцу али садржи смену ламина беле и кармин-црвене боје. Боју вероватно даје хематит или бентонит.
5. На или у близини горње површине слојевитости зеолитског слоја налазе се бројне седиментне структуре: покотине исушивања, трагови таласања и инфауна, а унутар слоја и обиље фосилних остатака листова, силификованог грања и семенки, међу којима и *Turpha fructus* (*рогоз*).
6. Фосилни листови, често повијени и врло добро очувани у зеолитској маси имају хаотичан просторни положај у односу на екстерну слојевитост.
7. Хемијски састав зеолита је врло сличан хемијском саставу других туфова и вулканита ове области (*табела 3*).

Табела 2.- Хемијски састав вулканита, туfoва и клиноптилолита (Николић, 1978, Теранић, 1984).

Stena/mineral	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₃ O ₄	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
dacit Moštanica	64,19	0,46	16,40	1,92	1,50	0,20	1,65	3,69	2,55	4,00	3,16
tuf Katalenac	63,32	0,24	14,82	4,66	-	-	1,22	3,85	1,32	2,27	5,11
zeolitizirani tuf Mečkovac	63,60	-	13,90	1,20	-	-	0,80	4,48	0,94	1,63	13,68
zeolitizirani tuf Zlatokop	64,73	-	12,73	1,58	-	-	1,29	3,45	0,88	0,99	13,38
Ca-klinoptilolit Zlatokop	63,86	-	13,51	0,38	-	-	1,78	3,86	0,34	0,88	15,83

Према изнетом, вулкански пепео је депонован у језеро у којем се таложио глиновито-карбонатни муљ у условима топле и влажне климе. Зеолит је парагенетски везан за експлозивни вулканизам дацитског састава и седиментацију вулканског пепела у релативно малом језерском басену. Зеолит је образован синседиментном дијагенезом и резултат је краткотрајних изо-хемијских процеса.

КРИТИЧКИ ОСВРТ НА ПРИМЕЊЕНУ МЕТОДОЛОГИЈУ ИСТРАЖИВАЊА И СТЕПЕН ИСТРАЖЕНОСТИ

Са аспекта регионалне геологије истраживаног простора мора се истаћи да постоје бројна нерешена и отворена питања, упркос многобројним и разноврсним геолошким истраживањима. На основу увида у резултате истраживања добијене из лежишта: зеолита Златокоп и Мечковац, дијатомита Бунушевац, керогених глинаца Девотин-Гоч и појаве лигнита Бунушевац уочили смо неслагања између геолошке грађе појединих лежишта и података геолошке карте врањске котлине 1:25000. Главни узроци су претпостављене границе међу терцијарним седиментима и квартарни чланови, који су најслабије истражени. Геолошки планови лежишта махом су урађени на основу резултата истражног бушења великог броја бушотина, те су утврђене ерозионе дискорданције релативно тачне али некомпатибилне са издвојеним члановима геолошке карте 1:25000. Такође, издвојене литолошке јединице у лежиштима нису аналогне са члановима ОГК шире околине. Сем резултата детаљних геолошких истраживања лежишта постоји и више радова из опште геологије (*М.Ђорђевић,1981; Љ.Димић,1983; Ђ.Михајловића,1991; Н.Васковић, 2000 и др.*) који аргументовано указују на проблеме апсолутне старости стена и неадекватно стратиграфско расчлањавање терцијарне моласне формације.

Са аспекта туfoва у предметном неогеном басену и врањској вулканској области до 1989. год. главна карактеристика истраживања је непоштивање принципа поступности и систематичности при извођењу проспекцијско-истражног процеса, као и некоришћење резултата добијених истраживањем других минералних сировина или специјалистичких испитивања током основних л студијских геолошких истраживања. Све то, учинило је истраживање туfoва неоправдано дугим, неекономичним и крајње неефикасним. У том је погледу лежиште Златокоп екстрем јер се неизмењеним системом истраживало 13 година, а резултат су резерве од 480.000 t зеолита. После тог периода само у једној истраживачкој сезони 1989/90. геолози Technostone-a (Cararra, Italy) по изради прве геолошке карте шире околине лежита и 12 бушотина на подручју од 220 ha утврђују потенцијалност лежишта од око 4,5 mil. t!

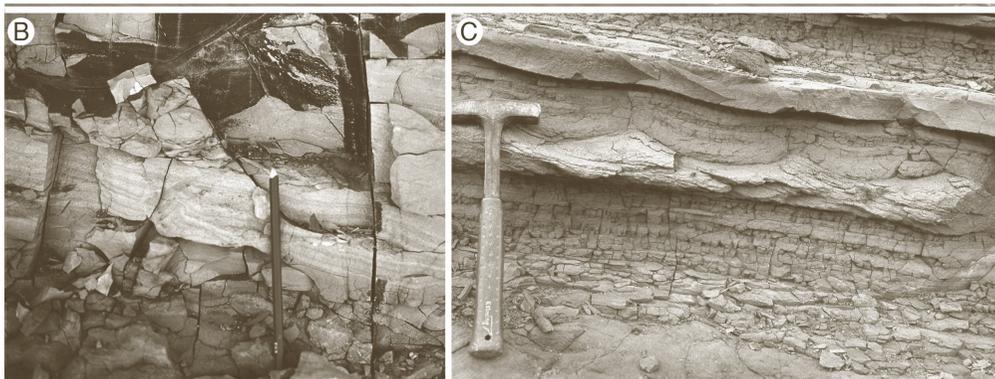
ФАКТОГРАФИЈА

Резултати испитивања слојевитости - до сада је истраживањем лежишта Златокоп регистровано неколико типова слојевитости: хоризонталне ламине, и таласаста, флазер и сочиваста слојевитост [6,19]. Хоризонталне ламине уочене су у глинцима и лапорцима док је смена таласасте, флазер и сочивасте слојевитости регистрована у слоју зеолитизираниог туфа. Поред тога у туфу су опажане и деформације ламина раног стадијума.

Анализа таласасте ламинације

Трагови таласања, на терена (Сл. 5), представљају у основи сложене и специфичне облике таласате ламинације. Ови типови слојевитости уколико су генетски испитани могу указати на следеће факторе:

1. правац транспорта,
2. брзину транспорта тракцијом или суспензијом, и
3. дубину дна басена.



Слика 5.- Б) Ритмично смењивање цм-слојева ситнозрног песковитог туфа и пелитског зеолитизираниог туфа. Фосилни лист у ламинираном пелитском туфу (десно од оловке), површински коп Е-370; Ц) Детаљ мрешкасто таласастих ламина, у песковитом туфу, Изданак у усеку пољског пута, јужно од Брестовца.

Анализа седиментних текстура

Регистроване су седиментне текстуре у слоју и на горњој површини слоја [1]. Пукотине исушивања се налазе само на горњој површини слоја, док се биогене текстуре налазе већином у слоју али понекад и на његовој горњој површини.

Анализа пукотина исушивања

Пукотине исушивања (Сл. 6) представљају морфо-текстурне облике који указују на следеће факторе:

1. геопеталне одлике слоја јер су увек на горњој површини слојевитости, и
2. указују на аридни период, прекид таложења и потпуно исушивање муља.



А

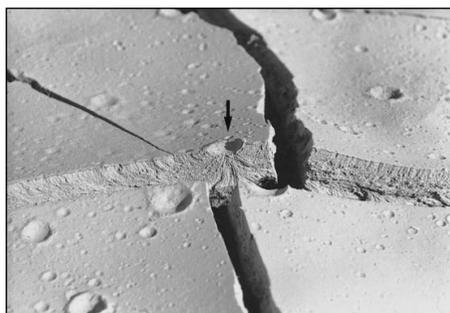


Б

Слика 6.- Пукотине исушивања на горњој повшини слоја зеолиитизираниог туфа;
А) Површински коп Златокоп; Б) Изданак јужно од села Брстовац

За добијање правилних закључака о палеогеографским условима средине на основу постојања пукотина исушивања мора се истаћи да су међу седиментолозима постојале донедавно две дилеме. Прва се односила на могућу величину пукотина исушивања, док је друга била везана за минералoшки састав самог муља.

Резултатима независних теренских истраживања (*M. Lockley, 1995*) и испитивања на моделима у лабораторији (*Weunberger, 2001*) доказано је да величина ових пукотина може варирати у веома великом опсегу ($2\text{-}5\text{cm}\text{--}1\text{-}25\text{m}$!). Такође је утврђено да се пукотине исушивања при одговарајућим условима подједнако могу образовати у муљевима без обзира на присуство и садржај минерала глина (*Сл 7, 8*).



Слика 7.- Пукотине исушивања, добијене моделским испитивањима. Нуклеација пукотина у блату је здружена са траговима кишних капли. Радијалне деформације изазване ударом кишне капи (стрелица) указују да је дехидрирани слој блата распукунут пре него што се пукотина исушивања латерално знатно проширила. Пречник "кратера" кишне капи 10 mm (*Weunberger, 1999*).

ДОСАДАШЊИ РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА ЛЕЖИШТА ЗЕОЛИТИСАНОГ ТУФА „НОВАКОВИЋИ“

Владимир Малбашић¹, Ранко Цвијић¹, Алексеј Милошевић¹

¹*Универзитет у Бањој Луци, Рударски факултет Приједор, rudarski fakultet@rf-pd.org*

РЕЗИМЕ

Лежиште зеолиитисаног туфа „Новаковићи“ је предмет истраживања која, са дужим или краћим прекидима, траје од 1996. Године. Циљ овог рада је да се прикажу најосновнији резултати истраживања овог лежишта са напоменом да ова истраживања треба да добију „епилог“ у смислу детаљног дефинисања начина и услова употребе ове инетресантне минералне сировине и то кроз покретање конкретних пројеката коришћења, чиме би се стекли услови за даљње истраживање, проширење сировинске основе и дефинисање свих могућности и бенефиција коришћења овог лежишта.

У раду су дати основни подаци о врсти и квалитету зеолиитисних туфова и количине билансних геолошких резерви, које могу бити површинским начином експлоатисане у овом тренутку, при чему је веома битно нагласити да услови експлоатације и прераде свакако умногоме зависе од начина употребе готових производа и услова њиховог пласмана на тржишту, што свакако захтијева једну свеобухватну техничко-технолошку и економску анализу.

Кључне речи: зеолиитисни туф, могућности и услови коришћења, техно-економски услови експлоатације и прераде .

OVERVIEW OF PREVIOUS RESULTS FOR EXPLOARTIONS AND LABORATORY TESTING OF ZEOLITIC TUFFS „NOVAKOVIĆI“

ABSTRACT

Zeolitic tuff deposit “Novaković” has been exploring, with shorter or longer interruptions, since 1996. The aim of this paper is presentation of basic exploration and testing results where is necessary annotate that explorations need to get the “epilogue” with detailed definition of conditions and ways for zeolitic tuff utilization through specific projects promotion. With starting of this specific projects could be possible to gain the conditions for further explorations, reserves enlarging and definition of all benefits and utilization possibilities for this very interesting raw material.

In this paper are presented results and informations about species, quality of zeolitic tuffs and balanced reserves quantities, which are by surface mining exploitable at this time. There is necessary annotate that exploitation and preparation conditions depend of final products utilization and their own market placement what could be subject of comprehensive technical, technological and economic analysis.

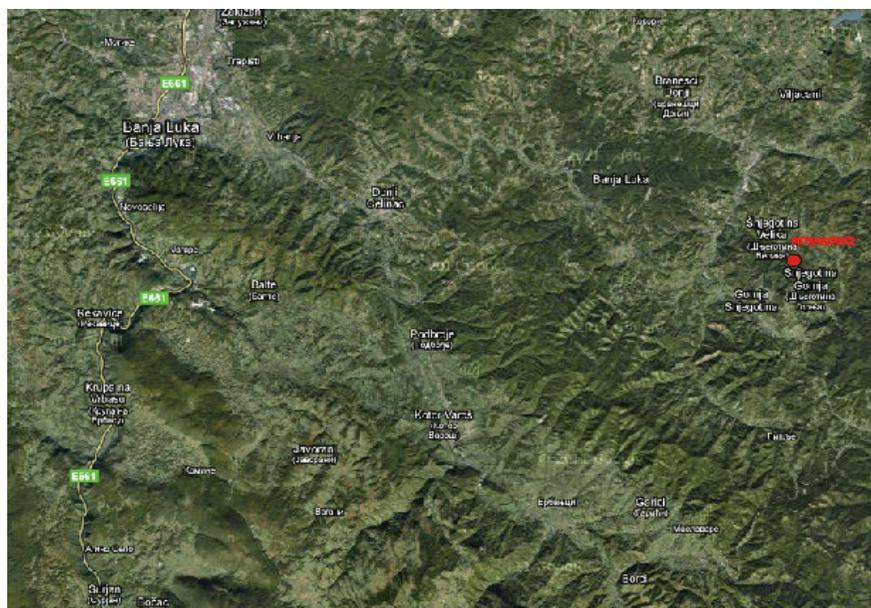
Key words: zeolitic tuff, utilization conditions and possibilities, technical and economical conditions for exploitation and preparation.

УВОД

Идеја о истраживању ове минералне сировине је потекла још 1995. године. Реализујући развојне планове једног од својих оснивача предузећа "Јапра" из Новог Града, "Рударско геолошки институт" – Приједор је добио задатак да пронађе супституцију за челичанску троску, која се некад довозила из жељезара Сисак и Зеница, за производњу хидрауличног везива "Доломал". Једна од сировина је био електрофилтерски пепео из термоелектране "Угљевик", а друга туфови који се налазе у сјеверном дијелу наше Републике. Поред предузећа "Јапра" за производњу хидраулучних везива било је заинтересовано предузеће "Хидрат" –Челинац.

Истраживања су спровођена у неколико наврата у периоду 1996–2005. година а у складу са могућностима Рударског института Приједор. Институт је 2005. године овјерио резерве зеолитисаног туфа у надлежном министарству Владе РС а крајем исте године и покренуо поступак за добијање концесионог права на том локалитету. Захтјев Рударског института није ријешаван и због „застаре“ случаја и промјена и допуна Закона о концесијама РС, захтјев је враћен Институту.

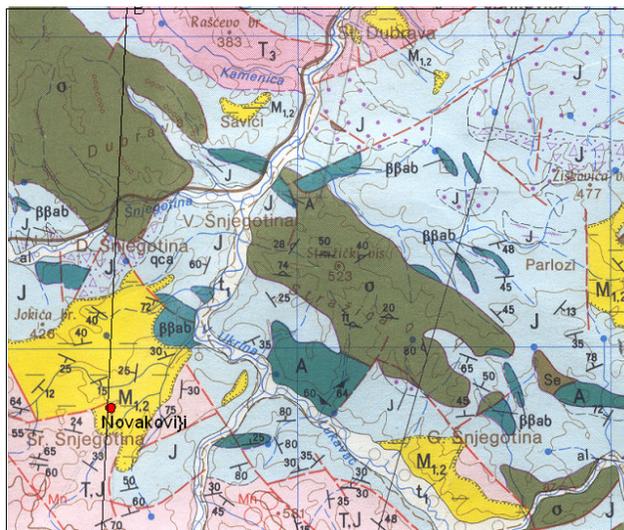
Овдје се даје преглед истраживања и основни резултати лабораторијских испитивања са напоменом да се задњих пет година нису урадиле никакве активности ни на истраживању сировине, ни на испитивањима могућих примјена зеолитисаних туфова, што је свакако неопходно промијенити и пробати „оживјети“ реализација овог пројекта коришћења зеолитисаних туфова на лежишту „Новаковићи“.



Слика 1: Географски положај лежишта „Новаковићи“

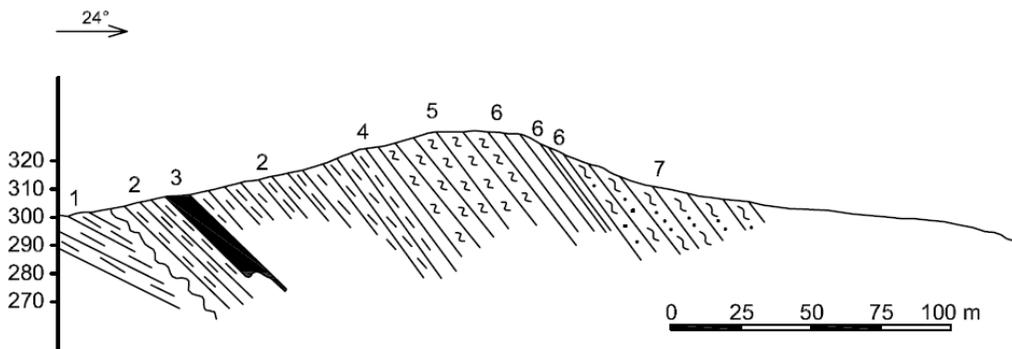
1. ГЕОЛОШКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ЛЕЖИШТА „НОВАКОВИЋИ“

Уже подручје лежишта граде седименти бурдигал – хелветске ($M_{1,2}$) старости који леже дискордантно преко Т, Ј комплекса. На нешто ширем подручју заступљене су и творевине седиментне формације са магматима "дијабаз рожначке формације", која се састоји од седиментног матрикса и олистолита различитог састава и поријекла перидотита, спилита, серпентинита, амфиболита и др, сл.2.



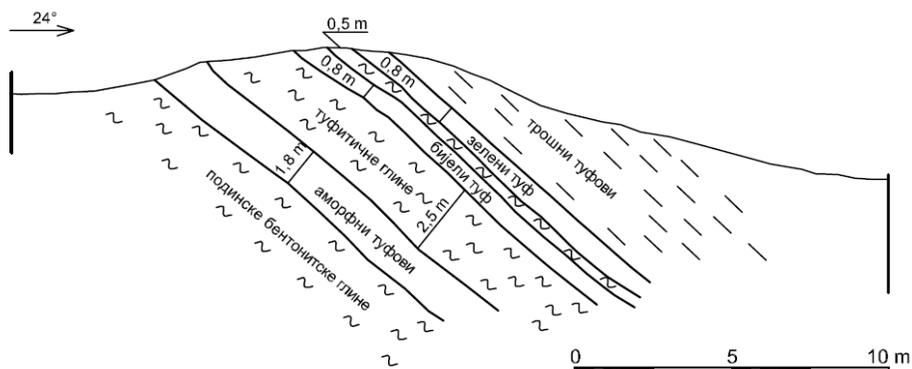
Слика 2: Геолошка карта ширег подручја лежишта (ОГК СФРЈ лист Дервента 1:100.000 , аутори: Ј.Софиљ, Р.Маринковић, Д.Ђорђевић,Ј.Памић)

Југозападно од изданачке зоне туфа, трансресивно преко Т,Ј рожнаца залијежу грубокластичне творевине. Преко њих лежи пакет лапораца са мрким угљем. Падни угао је око 45° . Преко пакета лапораца и угља залијеже први слој аморфног туфа дебљине око 2m, који у прелиминарним испитивањима није показао добар квалитет. Преко овог слоја залијежу глине и бентонитне глине са карбонатним конкрецијама, а дебљина овог пакета је око 20m, (сл.3).



Сл. 3. Геолошки профил лежишта зеолизисаног туфа "Новаковићи": 1. рожнаци; 2. лапорци; 3. угаљ; 4. аморфни туф; 5.бентонитске глине; 6. Слојеви туфа; 7. аморфни туфови.

Конкордантно на глини сlijеди пакет од три слоја туфа. Први слој представља (1,6m) свијетлосиви ситнозрнасти материјал, затим залијеже туфитична глина (2,6m), а преко ње долази слој бијелог једрог туфа са шкољкастим преломом, дебљине 0,80m. Између зеленог туфа који је у кровини претходног, залијеже слој од 0,5 m туфитичне глине. Зелени туф има дебљину 0,80m (сл.3 и сл.4).



Сл.4. Детаљни профил слојева зеолитисаног туфа "Новаковићи"

Кровина туфовима је серија глиновитих туфова и према досадашњим радовима има моћност преко 20m. У високој кровини јавља се још неколико слојева туфова који требају бити предмет будући основних истраживања.

Пакет слојева представља серију која има падни угао од 45° до 50° . Тектонска активност је довела до формирања кливажа, што омогућује лакшу експлоатацију. Границе између појединих пакета су веома оштре. Траса слојева је уочена локално у дужини од 450 m.

Седименти бурдигал – хелвета су депоновани у зони Ср. Сњеготине у мањим, затвореним, изолованим басенима. Према досадашњим сазнањима услови који су владали у седиментационом басену шире зоне, од Укрине према Прњавору и Дервенти, су били нешто другачији. Основна разлика је у том што у овим мањим басенима изостају веће насlage конгломерата и има се утисак да је седиментација мирнија. Овоме у прилог говори јасна издиференцираност слојева туфа у односу на подину и кровину.

Рудоносна формација је тектонски поремећена убирањем, без изражене руптурне тектонике. У јужном дијелу углови су генерално од 12 до 15° . Само локално у зони лежишта углови су $45 - 50^{\circ}$.

Најквалитетнији слојеви туфа залијежу око 200m изнад трансгресивне границе. Ово ће бити главни проспекцијски критериј за будућа геолошка истраживања. Површина басена је око 4.5 km^2 . Елементи пада слојева туфова у издавачкој зони су 20/50. Пакет слојева стрмо залијеже, али елементи пада мјерени на ширем простору указују да је то ипак локална карактеристика.

У продуктивној зони јављају се 3 слоја туфова са међуслојном глином како је приказано на слици 4. Потенцијална траса на којој треба очекивати изданке ових варијетета туфа је дужине око 9 km.

2. ПРЕГЛЕД ИСТРАЖИВАЊА И ИСПИТИВАЊА

У лежишту су заступљена три варијетета туфа: зелени, бијели и аморфни. Прва два варијетета имају дебљину до 0,8m, а трећи 1,6m. Према прелиминарним истраживањима, трећи тип има изразита својства адсорбенса и погодан је за пречишћавање отпадних вода, производњу везива, док зелени и бијели варијетет представља добру сировину за технологије гдје се траже својства способности измјењивости катјона, адсорпције, молекулских сита и других облика активације.

2.1. Испитивања вршена 1995. године

У току 1995. године изведена су прелиминарна испитивања узорака туфа са локалитета "Новаковићи" код Средње Сњеготине. Укупно је обрађено 4 композитна узорака састављена из више појединачних узорака да би представљали средње репрезентативне узорке различитих варијетета туфова. Испитивања су обухватила хемијске анализе, RÖ, DTA и TGA анализе. Приликом минералоске карактеризације утврђено је присуство зеолитских минерала у појединим партијама туфитичних стијена, што омогућује примјену одређених варијетета туфова и у другим индустријским гранама изван индустрије грађевинарства.

Из седиментне серије неогеног басена је узето 6 узорака: 1-зеолитски туф (зелени), 2-зеолитски туф (бијели), 3-лапоровити зеол.туф, 4-туфит, 5-цементи лапорац и 6-угаљ. За даљу карактеризацију су узети узорци 1, 2 и 4 са следећим резултатима прелиминираних истраживања, извршеним у Институту:

Табела 1

Елементи	Узорак 1	Узорак 2	Узорак 4
SiO ₂	55,19	64,59	64,86
TiO ₂	0,30	0,16	0,14
Al ₂ O ₃	13,34	12,47	13,46
Fe ₂ O ₃	2,96	0,70	2,18
MnO	0,06	0,03	0,03
MgO	2,42	0,78	1,09
CaO	6,08	3,47	2,17
Na ₂ O	0,76	0,55	3,03
K ₂ O	3,40	2,49	2,17
P ₂ O ₅	0,002	0,002	0,003
H ₂ O - 105 ⁰ C	20,78	15,16	22,73
Г.Ж.	14,62	15,76	22,73
Спец.теж. g/cm ³	2,30	2,17	2,25

2.2. Испитивања вршена 1997. Године

Током 1997. године су настављена истраживања ове минералне сировине на Институт ИТНМС из Београда и то варијетета-узорака који су дефинисани као интересантни-1,2 и 4.. Исти су испитивани следећим начинима и методама:

- рентген дифракциона анализа-дифрактометар PW 1710 и коришћење картице ASTM sistema

- термичка карактеризација „DTA“, „ TGA“

- испитивање хемијског састава

- садржај тешких метала („AAS“ метода)

- дефинисање врста измјењених катјона (амонацетатна метода)

Резултати тих испитивања су следећи:

а) *Рентгенска анализа*

Узорак 1 - зелени зеолитски туф- минералoшки састав: клиноптилолит-хејландит, кварц, фелдспат и калцит

Узорак 2 - бијели зеолитски туф- минералoшки састав: клиноптилоит-хејландит, фелдспат

Узорак 4 - пјесковити туф - минералoшки састав:узорак садржи аморфне и наноструктурне компоненте, слабо кристални минерал смектит и мало калцита и фелдспата

б) *Испитивање хемијског састава*

Табела 2

Елементи	Узорак 1	Узорак 2	Узорак 4
SiO ₂	58,53	68,24	-
Al ₂ O ₃	14,05	13,00	-
Fe ₂ O ₃	2,54	0,83	
MgO	2,33	1,34	
CaO	7,50	3,89	
Na ₂ O	0,55	0,61	
K ₂ O	2,80	2,36	
GZ	11,50	9,70	

в) *садржај тешких метала*

Табела 3

Тешки метал	Узорак 1	Узорак 2	Узорак 4
Cu	20	8	11
Zn	56	19	21
Pb	60	40	120
Cr	49	9	7
Mn	360	42	40
Cd	1	1	1

г) *дефинисање врста измјењених катјона*

Табела 4

Измјењени катјони ,meq	Uzorak 1	Uzorak 2	Uzorak 4
Ca ⁺⁺ + Mg ⁺⁺	152	164,7	-
Na ⁺	0,93	0,95	-
K ⁺	28,6	41,4	

2.3. Испитивања вршена 2003. - 2005. године

Следећи корак на истраживањима су вршена 2003. године, и то поновном рентгенском дифракцијом бијелих и зелених зеолита на Катедри за кристалографију РГФ Београд .

Узорак 1 је представљао зелени зеолитисани туф а узорак 2 бијели зеолитисани туф. Узорак 1 је представљен са око 50 % клиноптилолита, око 30 % калцита и остатак представљен углавном са кварцом. Узорак 2 је у својој структури имао грубу процјену око 90 % клиноптилолита и око 10% шабазита.

Током 2005. године Рударски институт је урадио и хемијске анализе 8 узорак из истражних радова: бијели зеолитисани туф- ИУ-Б,ИУ1-Б, ИУ3-Б,ИЗ1-Б и зелени зеолитисани туф - ИУ2-З, ИУ1-З,ИУ3-З и ИЗ1-З.

Табела 5

Елементи	ИУ2-Б	ИУ2-З	ИУ1-Б	ИУ1-З	ИУ3-Б	ИУ3-З	ИЗ1-Б	ИЗ1-З
SiO ₂	65,59	61,06	65,03	59,68	65,43	59,80	65,30	59,75
Al ₂ O ₃	12,75	13,77	12,91	13,26	12,95	13,30	12,90	13,29
CaO	2,71	2,37	2,49	3,61	2,39	3,43	2,63	3,49
MgO	0,24	1,30	0,33	0,73	0,30	0,75	0,31	0,74
Fe ₂ O ₃	1,87	4,10	1,86	3,66	1,85	3,69	1,87	3,67
TiO ₂	0,37	0,66	0,33	0,54	0,35	0,56	0,34	0,55
Na ₂ O	0,53	0,37	0,45	0,29	0,48	0,28	0,49	0,29
K ₂ O	3,02	3,18	3,21	2,79	3,19	2,71	3,20	2,72
Г.Ж.	12,51	10,86	12,69	12,60	12,63	11,98	11,65	12,61

3. КОЛИЧИНЕ РЕЗЕРВИ И ПЛАНОВИ ДАЉЊЕГ РАЗВОЈА ПРОЈЕКТА

Умјесто закључка у овом раду се даје преглед потврђених резерви у надлежном Министарству привреде, енергетике и развоја у Влади Републике Српске и одређени приједлог даљњих активности на развоју и реализацији овог пројекта.

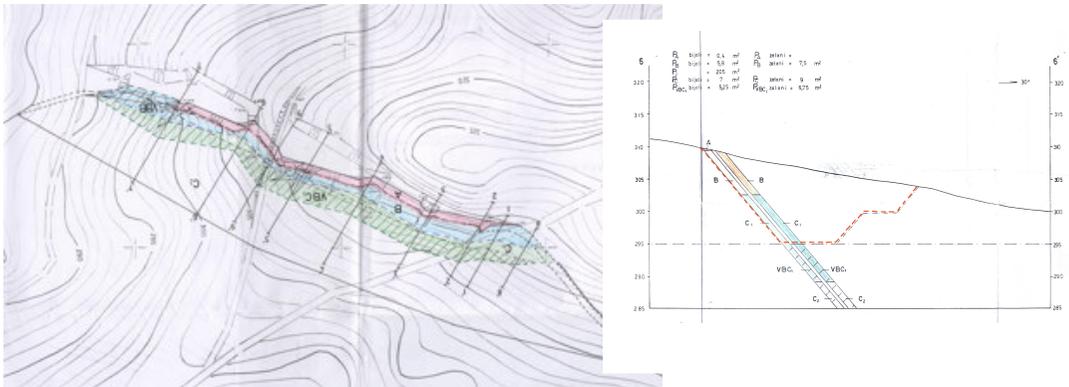
Са минималним нивоом истраживања и малом површином коју су истражни радови покрили доказане су следеће количине резерви:

A+B+C₁.....бијели зеолитисани туф: 6286 t
 зелени зеолитисани туф: 7825 t
 Потенцијалне резерве: бијели зеолитисани туф: 17034 t
 зелени зеолитисани туф: 22139 t

Ове резерве се могу комплетно откопавати површинском технологијом рада иако продуктивни слој стрмо залијеже. На основу захтјева да се експлоатација површински откопава нису рађена истраживања на великом простору (свега 1 ha). Проширењем простора истраживања вјероватно је могуће проширити и количине резерви у зависности од дубине залијегања продуктивног слоја.

Из тих разлога сматрамо да се овдје ради о малом лежишту, специфичних услова експлоатације. План је да се експлоатише мала годишња количина (1000-2000 t/year) али веома квалитетних бијелих зеолитисаних туфова, те да се исти припреме минкронизирањем за даљњу употребу. Уз то би се откопавале приближно исте количине зелених туфова који такође имају своју употребљивост али са слабијим тржишним условима пласмана (рекултивација, сточна храна и сл).

Неопходно је рећи да је, у ранијим периодима истраживања и испитивања ове сировине, урађен раскоп, који се тренутно не користи (осим спорадичних илегалних ископавања појединачно) и неопходна је реализација и завршетак неопходне документације, добијања концесије, дозвола, сагласности за рад и експлоатацију, уз свакако паралелно вођење маркетиншких активности, набавке опреме и посторјеа за припрему, минкронизацију и паковање готових производа.



Слика 5: Приказ резерви и прорачунског профила на лежишту „Новаковићи“

ЛИТЕРАТУРА

1. Елаборат о класификацији, категоризацији и прорачуну резерви зеолитисаног туфа на лежишту „Новаковићи“ код Шњеготине, Челинац, 2005. год. , Рударски институт Приједор
2. ОГК СФРЈ и тумач карте-лист Дервента 1:100.000, аутори: Ј. Софиљ, Р. Маринковић, Д. Ђорђевић, Ј. Памић)
3. Еремија, М. (1969): Неоген између Мотајице и Љубића (прњаворски неогени басен), Геолошки гласник бр. 13, Сарајево.
4. Јовановић, Ч. (1976): Туфови прњаворског басена, Минералне сировине Б и Х - лежишта неметала, Сарајево.
5. Томашевић-Чановић, М. (1998): Зеолити, Домаће неметаличне минералне сировине за примену у привреди, ИТНМС, Београд.
6. Фонд стручне и техничке документације РИ – Приједор.

ФИЗИЧКО - ХЕМИЈСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ЗЕОЛИТСКИХ ТУФОВА ЛЕЖИШТА НОВАКОВИЋИ

Љубиша Андрић

*Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина,
Ул. Franše d'Epere 86, Београд, E-mail: lj.andric@itnms.ac.rs*

РЕЗИМЕ

У овом раду дат је преглед резултата истраживања лежишта Новаковићи, зеолитских туфова у Републици Српској. На основу добијених података из минералошких, хемијских, термичких и рендгенских анализа испитиваних зеолитских туфова дефинисана је њихова даља примена. У овом раду покушало се указати на неке одговоре на ово питање.

Кључне речи: зеолитски туфови, минералогја, термална анализа, ХРД анализа

PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE ZEOLITIC TUFFS FROM THE NOVAKOVIC DEPOSIT

ABSTRACT

The results of research of zeolitic tuff Novakovići deposits in Republic of Srpska. On the basis of mineralogical, chemical, thermal and crystallographic analyses its further application have been defined. This paper tried to give some answers on this issue.

Key words: zeolitic tuffs, mineralogy, thermal analysis, XRD analysis.

УВОД

Зеолити улазе у састав многих стенских комплекса и настају на различите начине. Основна подела по условима стварања је на ендегене и егзогене зеолите. Ендегени могу бити магматског или хидротермалног типа. Немају неког практичног значаја. Егзогени зеолити су вулканско-седиментног или седиментног порекла. Сматрају се најчешћим аутигеним силикатима седиментних стена, а

њихово касно откривање је последица фино дисперзне структуре (1-10 μm), односно закаснеле примене одговарајућих (рендгенских) метода испитивања. Као егзогена јављају се лежишта коре распадања и седимената лежишта зеолита. Прва су ретко од значаја, а одређени подтипови седиментних лежишта представљају основни извор добијања природних зеолита. Седиментна лежишта су повезана са стварањем и секундарним изменама различитих стена овога типа, свих могућих старости. Најчешћи зеолитски минерали у седиментним стенама су: аналцим, хејландит, клиноптилолит, филипсит, ерионит, морденит, шабазит, лаумонит, десмин, а појављују се и неки други, (1-2).

МЕТОДЕ ИСПИТИВАЊА

За испитивање карактеристика зеолитског туфа лежишта Новаковићи, користиле су се следеће методе: хемијска, минералозна, рендгенска и термичка анализа. Хемијска анализа рађена је као класична силикатна анализа. У циљу праћења концентрације изменљивих катјона Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , у узорцима зеолитских туфова, одређиван је број изменљивих катјона. Микроскопска анализа рађена је у пропуштеној светлости на универзалном поларизационом микроскопу, марке "Carl Zeiss" Jena. Рендгенски дифрактограми су снимани на апарату PHILIPS PW - 1710, у области од 4° - $35^\circ 2\theta$, са закривљеним графитним монохроматором и $\text{CuK}\alpha$ зрачењем. Термичке анализе рађене су на апарату "Netzsch STA 409EP".

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Са подручја Републике Српске, испитивана су два узорка зеолита са локалитета Новаковићи. Узорци су претходно припремљени, тако да представљају средњу пробу лежишта са ког су донети.

У циљу идентификације ових узорака извршена је њихова физичко-хемијска, минералозна, рентгенска и ДТА и TGA карактеризација.

Физичко-хемијска својства узорка

- Густина: Измерена густина узорка износи $g = 2,24 \text{ t/m}^3$,

- Влага: Измерена влага у узорцима зеолита износила је $W_1 = 5.0\%$, а након сушења $W_2 = 0.00\%$.

- Запреминска маса: Запреминска маса узорка зеолита износи $\Delta = 0.94 \text{ t/m}^3$

- Гранулометријски састав: Табеларни приказ гранулометријског састава полазних узорка приказани су у табели 1.

Табела 1. Гранулометријски састав полазног узорка 1 и 2.

Table 1. Granulometric of the starting sample 1 and 2

Зеолит Класа крупноће, mm	Зелени			Бели		
	М, %	↓ М, %	↑ М, %	М, %	↓ М, %	↑ М, %
+0,83	2,68	2,68	100,00	2,32	2,32	100,00
-0,83+0,589	15,86	18,54	97,32	14,36	16,68	97,68
-0,589+0,417	34,95	53,49	81,46	32,18	48,86	83,32
-0,417+0,295	17,44	70,93	46,51	17,35	66,21	51,14
-0,295+0,208	9,27	80,20	29,07	8,89	75,10	33,79
-0,208+0,147	6,19	86,39	19,80	7,45	82,55	24,90
-0,147+0,104	4,05	90,44	13,61	5,23	87,78	17,45
-0,104+0,074	3,31	93,75	9,56	3,26	91,04	12,22
-0,074+0,040	3,92	97,67	6,25	3,45	94,49	8,96
-0,040+0,00	2,33	100,00	2,33	5,51	100,00	5,51
Укупно	100,00	-	-	100,00	-	-

Хемијска својства, полазних узорка зеолита испитивани су стандардним аналитичким методама, а постигнути резултати приказани су у табели 2.

Табела 2. Хемијска својства полазног узорка 1 и 2

Table 2. Chemical composition of the starting sample 1 and 2

Компоненте	Садржај, %, Полазни узорак 1 (зелени)	Садржај, %, Полазни узорак 2, (бели)
SiO ₂	58,53	68,24
Al ₂ O ₃	14,05	13,00
Fe ₂ O ₃	2,54	0,83
CaO	7,50	3,89
MgO	2,33	1,34
Na ₂ O	0,55	0,61
Ka ₂ O	2,80	2,36
G.Ž.	11,50	9,70

У табели 3, дат је хемијски састав испитиваног узорка, тј. садржај тешких метала. Приказани резултати су добијени применом гравиметријско-волуметријских метода и ААС-методе.

Табела 3. Хемијски састав-садржај тешких метала

Table 3. Chemical composition of heavy-metals

Компоненте	Садржај, ppm, узорак 1 (зелени)	Садржај, ppm, узорак 2, (бели)
Cu	20	8
Zn	56	19
Pb	60	40
Cr	49	9
Mn	360	42
Cd	1	1

Карактеризација узорка 1 (зелени зеолит)

Ради идентификације добијеног узорка урађена је рендгенска анализа.

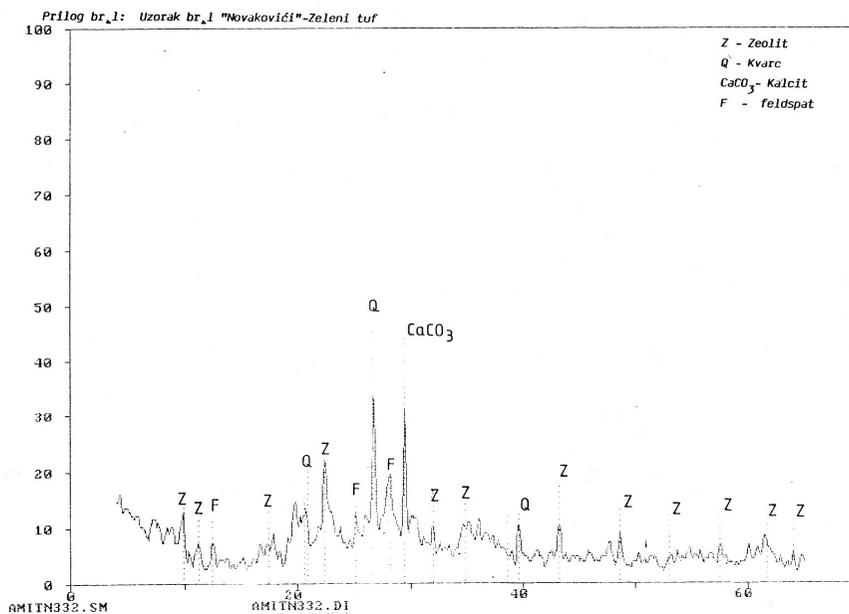
Рендген дифракциона анализа

Узорак је сниман на аутоматском дифрактограму марке FILIPS PW 1710, а коришћена је Си антикатада и графитни монохроматор. За идентификацију су коришћене картице ASTM система.

Овом анализом је утврђен следећи минералoшки састав на узорку 1. (зелени):

1. Минерали групе лискуна;
2. Кварц;
3. Фелдспат;
4. Зеолитски минерали серије Хејландит-Клиноптилолит;
5. Амфиболи (у трагу).

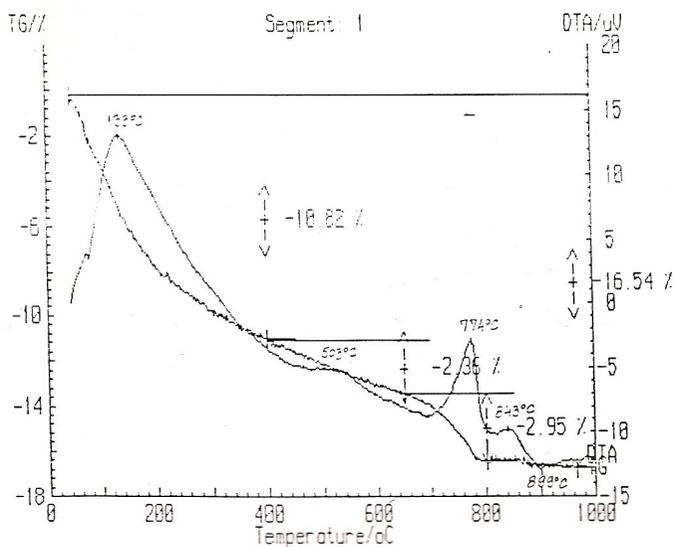
Најзаступљенија минерална врста у узорку су кварц, фелдспати и минерали групе лискуна. У мањој количини су присутни минерали серије хејландит-клиноптилолит и калцит. На основу ове анализе се може рећи да испитивани узорак представља природни зеолит са нижим садржајем активне компоненте-зеолитских минерал из групе хејландита и клиноптилолита, са ниским степеном кристаличности. Дијаграм дифракционих максимума и интензитета испитиваног узорка зеолита приказан је на слици 1.



Сл.1. Дијаграм дифракционих максимума и интензитета узорка 1
Fig.1. Diffractive maximums and intensities of the sample 1

DTA i TGA анализе

DTA i TGA анализе су рађене на уређају NETZSCH STA 409 EP. На основу DTA анализе се може закључити да основу испитиваног узока чине минерали зеолита. Поред тога запажа се и присуство карбоната као и вероватно слабо искристалисане бентонитске глине (што је и потврђено рендгенском анализом). Из TGA дијаграма се уочава да укупни губитак жарења до 1000^oЦ износи 16,54 %, а садржај CaCO₃ није више од 5 %. Графички приказ експериментално постигнутих резултата (DTA i TGA) приказани сун а слици 2.



Сл.2. DTA i TGA дијаграм узорка зеолита 1 (зелени)
Fig.2. DTA and TGA curves of the starting sample 1

Врста изменљивих катјона и капацитет катјонске измене (ККИ)

Измењиви катјони

Ca ²⁺	+	Mg ²⁺	= 152 meq
Na ⁺			= 0,93 meq
K ⁺			= 28,6 meq

Вредност капацитета катјонске измене добијена збиром изменљивих катјона не би представљала праву вредност ККИ због садржаја карбоната. Такође висока вредност добијена за изменљиви калијум јон (28,6) меј, може да потиче и од других присутних минерал (фелдспата) што је потребно у даљим истраживањима проверити. За одређивање врсте изменљивих катјона коришћена је амонацетатна метода.

Карактеризација узорка 2 (бели зеолит)

Ради идентификације добијеног узорка урађена је рендгенска анализа.

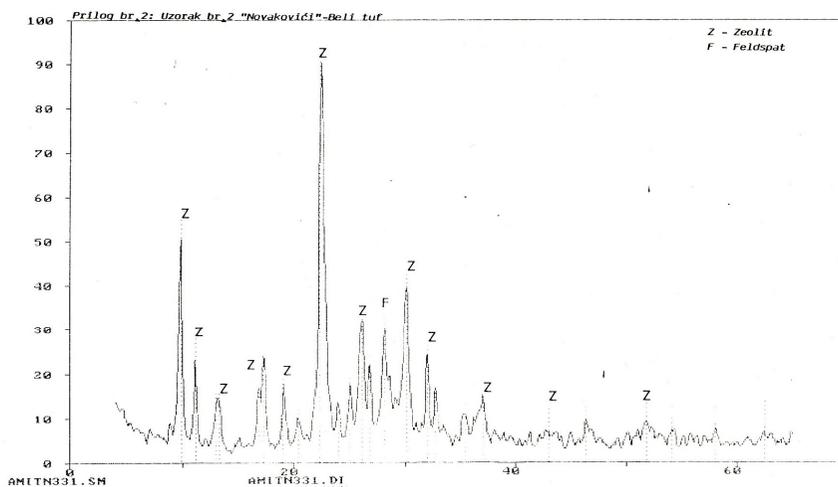
Рендген дифракциона анализа

Узорак је сниман на аутоматском дифрактограму марке FILIPS PW 1710, а коришћена је Cu антикатада и графитни монохроматор. За идентификацију су коришћене картице ASTM система.

Испитивани узорак има следећи минералошки састав:

1. Зеолитски минерали групе Клиноптилолит-Хејландит;
2. Минерали групе Фелдспата.

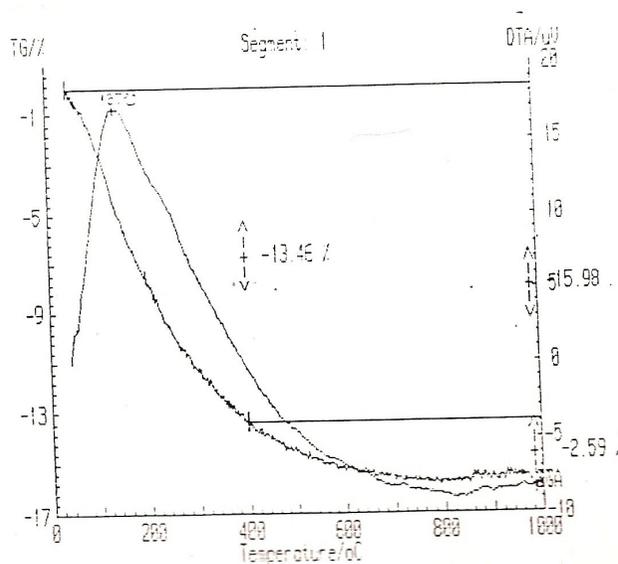
Најзаступљенију минералну врсту представљају зеолитски минерали серије клиноптилолит-хејландит, а у мањој количини су присутни минерали групе фелдспата. На основу овога може се рећи да испитивани узорак представља природни зеолит са високим садржајем активне компоненте зеолитских минерала из групе хејландита и клиноптилолита, са високим степеном кристаличности. Дијаграм дифракционих максимума и интензитета испитиваног узорка зеолита приказан је на слици 3.



Сл.3. Дијаграм дифракционих максимума и интензитета узорка 2 (бели)
Fig.3. Diffractinal maximums and intesities of the sample 2

DTA i TGA анализе

DTA i TGA анализе су рађене на уређају NETZSCH STA 409 EP. На основу DTA анализе се може закључити да основу испитиваног узока чине минерали зеолита. На дијаграму се не уочава присуство других минерал. Из TGA дијаграма се запажа да укупни губитак жарењем овог узорка до 1000⁰Ц износи 15,98 %. Графички приказ експериментално постигнутих резултата (DTA i TGA) приказани сун а слици 4.



Сл.4. DTA i TGA дијаграм узорка зеолита 2 (бели)
Fig.4. DTA and TGA curves of the starting sample 2

Врста изменљивих катјона и капацитет катјонске измене (ККИ)

Измењиви катјони

Ca ²⁺	+	Mg ²⁺	= 164,7 meq
Na ⁺			= 0,95 meq
K ⁺			= 41,4 meq

Капацитет катјонске измене износи ККИ=207,05 meq/100 g. Добијену вредност за ККИ треба прихватити са резервом због високе вредности за изменљиви K⁺-јон (41,4 meq), који може да потиче и из других присутних минерал (фелдспата), што ће се утврдити даљим истраживањима.

ЗАКЉУЧАК

Испитивани узорци зеолита са локалитета "Новаковићи", највише пажње заслужује узорак бр.2-бели туф, као потенцијално применљива зеолитска сировина.

Узорак бр.1-зелени туф представља зеолит са нижим садржајем зеолитских минерал из групе клиноптилолита-хајлендита, и уз присуство карбоната и нешто повећаним садржајем тешких метала. По својим карактеристикама упућује се на могућност примате првенствено у пољопривреди, у циљу рекултивизације и ревитализације деградираних земљишта.

Узорак бр.2-бели туф представља зеолитски туф са високим садржајем зеолитских минерала из групе клиноптилолита-хејландита. Садржај штетних компоненти у њему (тешких метала) је у дозвољеним границама, што је битно

због чињенице да повећан садржај ових компоненти често ограничава примену зеолита. Овај зеолит има високу вредност капацитета катјонске измене (ККИ), а нарочито релативно високу вредност за К у измењивом положају, што се ретко јавља.

У даљем току испитивања (када буде обухваћен већи број узорака са лежишта зеленог и белог зеолита), обратиће се пажња на утврђивање вредности капацитета катјонске измене и садржаја тешких метала, ради могућности примате ових зеолита.

Све наведено указује да ова сировина може наћи широку примену. За то су потребна додатна испитивања везана за конкретну област и сврху примене, зависно од нивоа геолошке испитаности лежишта.

ЗАХВАЛНОСТ

Резултати у овом раду су проистекли из истраживања на пројекту TR 33007 и TR 34006 која су финансирана од стране Министарства просвете и науке Републике Србије.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Милошевић, Љ. Андрић и др., Домаће неметаличне минералне сировине за примену у привреди, ИТНМС, Београд, 1998.
2. Љ. Андрић: Јантар група, Пројекат: "Израда базе података о лежиштима еколошких минералних сировина Србије са могућношћу примене", Београд, 2002.
3. О. Вукићевић, М.Томашевић-Чановић: Извештај: "Карактеризација зеолита из Републике Српске", Архива ИТНМС, Београд, 1997.
4. С.Милошевић, Љ.Андрић, М.Петров: Преинвестициона студија за микронизацију зеолита", Архива ИТНМС, Београд, 1990.

ПРЕРАДА ЗЕОЛИТА ЗА ИНДУСТРИЈСКУ ПРИМЈЕНУ - ПРЕДИНВЕСТИЦИОНА СТУДИЈА

Мирослав Глушац

Водовод а.д. Приједор, miroglusac@gmail.com

РЕЗИМЕ

Од 1996. године вршена су прелиминарна истраживања појаве зеолита у циљу добијања информација о количинама, начину појаве, квалитету и могућностима примјене. Добијени резултати дају основу за израду прединвестиционе студије за прераду зеолита за индустријску примјену. Радници Рударског института Приједор (Мирослав Глушац, Милош Вуковојац, Љубинко Протић, Анка вучен) су 1999. године на нивоу тих информација дали приједлог даље разраде и реализације пројекта коришћења зеолита са лежишта „Новаковићи”.

Кључне ријечи: зеолитски туфови, експлоатација, припрема

ABSTRACT

Since 1996. the preliminary research has been conducted occurrence of zeolites in order to obtain information about quantity, appearance, quality and range of applications. The results provide a basis for preparing pre-investment studies for the treatment of zeolites for industrial applications. Employees of the Mining Institute of Prijedor (Miroslav Glušac, Miloš Vukovojac, Ljubinko Protić, Anka Vučen) in 1999 based on information level provided the proposal further elaboration and implementation of the project with the use of zeolite deposits „Novakovići”.

Key words: Zeolite tuffs, extraction, preparation

УВОД

Недовољно развијена потрошња зеолита у Републици Српској у даљем раду захтијева истраживања на примјени и промоцији производа, а посебно освајање тржишта у ширем подручју. Рударски Институт Приједор је покушао да оствари у том периоду концесиона права и развија ову производњу као дио својих редовних истраживачких и производних активности.

ГЕОЛОШКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ЛЕЖИШТА ЗЕОЛИТИСАНОГ ТУФА

Опште карактеристике

Лежиште се налази око 4,5 км од пруге Бања Лука – Добој јужно од Доње Сњеготине.

Уже подручје лежишта туфа граде седименти $M_{1,2}$ старости (Burdigal-helvet) који леже трансресивно преко Т,Ј комплекса. Југозападно од изданачке зоне туфова, трансресивно преко Т,Ј рожница. Залијежу грубокластичне творевине. Преко њих лежи пакет лапораца са мрким угљем.

Падни угао је око 45° . Преко пакета лапораца са угљем залијеже први слој аморфног туфа дебљине око 2 m, који у прелиминарним испитивањима није показао добар квалитет. Преко овога слоја залијежу глине и бентонити са конкрецијама карбонатне твари. Дебљина овога пакета је око 20 m. Конкордантно на глинама залијеже пакет од три слоја туфа које је био предмет детаљних проучавања.

Први слој је дебео 1,6 m и представља свијетло сиви зрнасти, слабовезани материјал. Преко њега лежи слој туфитичне глине дебљине 2,6 m. На туфитичној глини лежи слој бијелог зеолитског туфа. Између овога слоја и слоја зеленосивог зеолитског туфа налази се 0,5 m дебео слој туфитичне глине. Зелени и бијели слој имају дебљину по 0,8 m. Границе према јаловини су изразито оштре. Зеолитисани туфови су ситнозрни и једри. Развијен је кливаж аксијалне површине и међуслојни кливаж. Пукотине су попуњене филмом од бентонитне глине која не ствара проблем при експлоатацији и преради.

У високој кровини јавља се још неколико слојева аморфних туфова који до сада нису детаљније истраживани.

Траса слоја је утврђена раскопима у дужини од 450 m. До сада су изведена истраживања раскопима и узета је технолошка проба од око 1000 t. Има индиција да слој са дубином има мањи падни угао.

Резерве

На простору који је обухваћен истражним радовима резерве зеленог и бијелог туфа износе 121.000 t (A+B+C₁) категорије.

Слојеви имају паралелно пружање са константним међуслојним растојањем. У прилогу је дат профил уже локације лежишта са типичним профилем слојева туфа.

Квалитет

У лежишту се јављају три варијанте туфа и то: аморфни, зелени и бијели. На основу урађених испитивања утврђен је слиједећи квалитет:

Аморфни туф

Рендгенска дифракциона анализа показује да овај материјал као основу садржи аморфне и наноструктурне компоненте. Утврђено је присуство слабо кристаластих минерала из групе смектита као и мање присуство калцита и фелтапата.

Термогравиметријска испитивања показују да овај материјал губи на тежини 11,72% до 1000⁰С.

Деференцијално термичке анализе показују серију ендотермних ефеката од којих први има максимум на 115⁰С и потиче од адсорбоване влаге. Слиједећи је на 512⁰С при чему се ослобађа хидроксилна влага, а пик на 732⁰С потиче од разарања карбоната.

Ова испитивања указују на присуство монтморионита.

Хемијски састав је:

SiO ²	-	64,86%	Na ₂ O	-	3,03%
TiO ₂	-	0,14%	K ₂ O	-	2,17%
Al ₂ O ₃	-	13,46%	P ₂ O ₅	-	0,002%
Fe ₂ O ₃	-	2,18%	H ₂ O 105 ⁰ С	-	22,73%
MnO	-	0,3%	GŽ	-	10,03%
MgO	-	1,09%	Spt	-	2,25 g/m ³
CaO	-	2,17%			

Садржај тешких метала је:

Cu	-	11 ppm	Cr	-	7 ppm
Zn	-	21 ppm	Mn	-	40 ppm
Pb	-	120 ppm	Cd	-	1 ppm

Зелени – зеолитисани туф

Р6 дифракциона анализа је показала слиједећи минерални састав: фелдспат, кварц, клиноптилолит – хејландит, калцит.

Термичка карактеризација узорка (TGA, DTA) показује два пика и то на 133⁰С и 774⁰С што указује на присуство горе наведених минерала.

Хемијски састав је слиједећи:

SiO ₂	-	58,53%	MgO	-	2,33%
Al ₂ O ₃	-	14,05%	Na ₂ O	-	0,55%
Fe ₂ O ₃	-	2,54%	K ₂ O	-	2,80%
CaO	-	7,50%	GŽ	-	11,50%

Садржај тешких метала:

Cu	-	20 ppm	Cr	-	49 ppm
Zn	-	56 ppm	Mn	-	360 ppm
Pb	-	60 ppm	Cd	-	1 ppm

Врсте измјењивих катијона:

Ca ⁺⁺ +Mg ⁺⁺	152 meq
Na ⁺ -	0,93 meq
K ⁺ -	28,6 meq

Бијели зеолитисани туф

Рб дифракциона анализа је показала да је овај материјал изграђен од: фелтспата и клиноптилалита-хејландита.

Термичка испитивања (DTA, TGA) су показала знатно мање учешће карбоната него у зеленом зеолитисаном туфу што га чини знатно квалитетнијом сировином.

Хемијски састав је:

SiO ₂ -	68,24%	MgO -	1,34%
Al ₂ O ₃ -	13,00%	Na ₂ O -	0,61%
CaO -	3,89%	K ₂ O -	2,36%
Fe ₂ O ₃ -	0,83%	GŽ -	9,70%

Садржај тешких метала је:

Cu -	8 ppm	Cr -	9 ppm
Zn -	19 ppm	Mn -	42 ppm
Pb -	40 ppm	Cd <	1 ppm

Врсте измјењивих катијона:

Ca ⁺⁺ Mg ⁺⁺ -	164,7 meq
Na ⁺ -	0,95 meq
K ⁺ -	41,4 meq

Бијели зеолитисани туф представља изузетно квалитетну сировину, али и зелени има доста квалитетан минерални састав осим већег учешћа слободног CaCO₃ остала својства су му добра.

ЕКСПЛОАТАЦИЈА ЗЕОЛИТА

У току 1998 године урађени су техничко-економски идејни пројекти површинске експлоатације и идејни пројекат за примјену подземног начина производње зеолита. Све те анализе су рађене у сврху детерминације потребних средстава за инвестирање. Основни технички елементи ових пројеката су тада процјењени на:

а) Површинска експлоатација

- најнижа кота терена	290 m
- најнижа кота заравни етаже	280 m
- највиша кота терена	320 m
- највиша кота заравни етаже	310 m
- пад терена	20%
- висина етаже	5 m
- родни угао етаже до	60 ⁰

- завршни угао	
- у туфу	50 ⁰
- у јаловини	45 ⁰
- ширина заравни	8 m
- однос корисне сировине и јаловине	1:6,12 tona/m ³ .ч.м.

Трошкови експлоатације, укључујући и транспорт до предвиђене локације прераде зеолита износили би око 60 €/t.

b) Подземна експлоатација

Подземна експлоатација је предвиђена као алтернативно рјешење у циљу оцјене економске оправданости површинске експлоатације. Исто долази у обзир тек након 10-15 година рада површинским радом.

Основне карактеристике су:

- откопна метода: подетажна метода са засипавањем откопаног простора

-

висина етажe:	30 m
висина откопног радилишта:	2,5 – 3,0 m

- нормативи експлоатационих радова:

- транспортни ходник	0,01 m/t
- сипка	0,002 m/t
- природни ходник	0,01 m/t
- вентилациони ускоп	0,012 m/t
- вентилациона бушотина	0,001 m/t

Укупно инвестиционо улагање 123.000 €

- нормативи експлоатације 13 €/t

- радна снага 0.69 t/надницу

Трошкови експлоатације без трошкова отплате евентуалног кредита износе 63 €/t. У економској оцјени прераде зеолита за ову студију усвојена је цијена од 60 €/t за рударску експлоатацију и транспорт до постројења прераде.

АНАЛИЗА ПРИМЈЕНЕ

Последњих 20 година у многим земљама свијета интензивно се проучавају физичко-хемијске особине природних зеолита и зеолитске масе уопште. Природни зеолити посједују многе корисне особине (адсорбционе, јонске измјене, молекуларне, каталитичке) и захваљујући томе имају широк спектар примјене у индустрији, пољопривреди, за заштиту животне околине и сл.

Технички услови примјене

Имајући у виду садашње стање привреде уопште дајемо сужени табеларни приказ примјене зеолита (табела бр. 1).

Избор области примјене

Анализирајући могућност примјене и сада могућа тржишта као и веома висок квалитет зеолита, одредјелили смо се за производе који захтијевају припрему која обухвата, класификацију по крупноћи и сушење.

Подручја примјене таквих финалних производа обухватају производе из табеле број 1 под редним бројевима 5 и од 11-23.

Тржиште и оцјена потребних количина

Полазећи од норматива примјене зеолита у појединим областима оцијењено је да би пласман у будућности могао бити:

Табела бр. 2.

ТРЖИШТЕ	КОЛИЧИНА t/god.
БиХ	300
ИЗВОЗ	1700
УКУПНО:	2000

3.1. Избор капацитета

За изградњу постројења припреме зеолита усвојени су слиједећи капацитети:

- годишњи 2000 t/god
- сатни капацитет 1 t/h

Ради немогућности дефинисања детаљне класификације потрошача појединачна опрема потребна за технолошки процес изабрана је тако да задовољава капацитет од 1 т/х.

ТЕХНОЛОШКА ШЕМА ПРЕРАДЕ, ИЗБОР ОПРЕМЕ И ПОТРЕБНА УЛАГАЊА

Технолошко-машинска опрема

У постројење за прераду долази зеолитска маса $GGK = 300 \text{ mm}$. Предвиђено је да се примарно дробљење изврши у чељусној дробилици. Крупан материјал је условио избор дробилице чији је капацитет доста већи од усвојеног. Примарно уситњен материјал се складишти у депо, зависно од тржишних захтјева бира се једна од могућих шема прераде а у циљу добијања захтјеваног финалног производа задатих карактеристика.

Принципјелна технолошка шема даје се на слици бр. 1. Спецификација и вриједност технолошко-машинске опреме даје се у табели бр. 3.

Табела бр.1

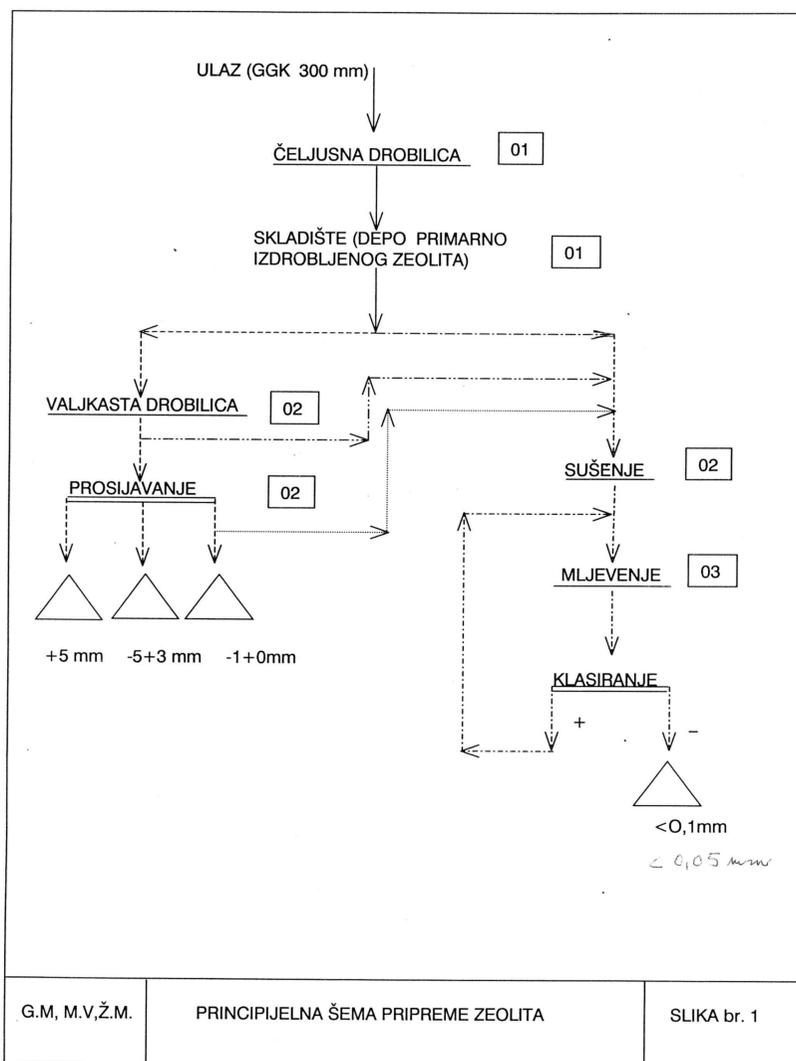
Р.бр.	Врста производа	Подручје примјене	Крушноћа	Начин примјене финалног производа
1.	ПУНИТЕЉИ	ПОЛИМЕРИ	0.1-0.01 mm	Хидрофобизација пов. честича пуноца
2.	ПУНИТЕЉИ	ГУМЕ	0.02-0.15mm, гједе 0.1 mm	Модификација у Н или Fe форму
3.	ПУНИТЕЉИ	ЕПОКСИДНА СМОЛА ЕД-20	0.05-0.07 mm	Мљењење
4.	ПУНИТЕЉИ	ЛАКО БОЈЕНИ ПРЕМАЗИ	0.05-0.07 mm	Модификац. силикоорганским силанним
5.	ПУНИТЕЉИ	ХАРТИЛА, ТАПЕТЕ	0.01 mm	Мљењење
6.	СРЕСТВА ЗА ПРАЊЕ	Примјену имају синтетички зеолити. Природним зеолицима треба смањити % Fe		киселином, а потом повратити Na-форму
7.	АКУМУЛАЦИЈА ЕНЕРГИЈЕ, ТЕХНИКА ХЛАЂЕЊА, КАПСУЛИРАЊЕ ГАСОВА, ПРИРОДНИ ЗЕОЛИТИ			
8.	ЕКСПЛОЗИВНЕ МАТЕРИЈЕ			
9.	РЕАГЕНСИ	КОЖАРСТВО И КРЗНАРСТВО	Пречишћавање отпадних вода	које настају приликом штавања
10.	РЕАГЕНСИ	Пречишћавање отпадних вода, сорпција токсичних реагенса	1-3 mm	Дробљење, класирање
11.	ЦЕМЕНТ	ГРАЂЕВИНАРСТВО	Тешки бетон: 1.25 mm индустијски услови: 40-45%- 0.3 mm	Дробљење, мљењење, класирање
12.	БЕТОН, ЗАПУНИТЕЉИ, СТАКЛО, КЕРАМИКА	ГРАЂЕВИНАРСТВО		
13.	ПУТНИ ПРЕМАЗИ, ГЛАЗУРЕ	ГРАЂЕВИНАРСТВО		
14.	СУПСТРАТИ ЗА ПОВРЉЕ	ВРГЛАРСТВО	1 mm (1-3 mm)	Дробљење, класирање
15.	СТОЧНА ХРАНА	СТОЧАРСТВО	0.2 mm	Дробљење, мљењење, класирање
16.	ХРАНА ЗА ЖИВИНУ	ЖИВИНАРСТВО	1-3 mm	Дробљење, класирање
17.	ХРАНА ЗА РИБЕ	РИБАРСТВО	1.0 mm	Дробљење, класирање
18.	ПРОИЗВОДИ ЗА ЧУВАЊЕ ВОЂА И ПОВРЂА	ПРЕХРАНА	1.0 mm	Дробљење, класирање
19.	ПРОЦЕСИ АБСОРПЦИОНОГ ИСУШИВАЊА ГАСОВА, ОРГАНСКИХ ТЕЧНОСТИ, ПРОИЗВОДА ИСХРАНЕ, ГРАЂЕВИНСКИХ МАТЕРИЈАЛА	ИСУШИВАЊА ГАСОВА, ОРГАНСКИХ ТЕЧНОСТИ, производ исхране, грађевинских материјала	4-0.5 mm (чешће 4-2 mm)	Дробљење, мљењење, класирање адсорпција – регенерација (200-300%)
20.	ЈОНСКА ИЗМЈЕНА извлачење токсичних органских елемената из раствора и отпадних вода	ЈОНСКА ИЗМЈЕНА извлачење токсичних органских елемената из раствора и отпадних вода	1-3-5 mm	Дробљење, класирање
21.	ЈОНСКА ИЗМЈЕНА припрема пијаћих вода, филтри на бази природних зеолита	ЈОНСКА ИЗМЈЕНА припрема пијаћих вода, филтри на бази природних зеолита	1-3 mm	Дробљење, класирање
22.	ЈОНСКА ИЗМЈЕНА извлачење амонијака из раствора отпадних и природних вода	ЈОНСКА ИЗМЈЕНА извлачење амонијака из раствора отпадних и природних вода		
23.	ЈОНСКА ИЗМЈЕНА извлачење алкалних и земноалкалних метала	ЈОНСКА ИЗМЈЕНА извлачење алкалних и земноалкалних метала	1-2 mm (0.01 mm)	Дробљење, мљењење, класирање

Грађевински дио

Грађевински радови на изградњи овог постројења обухватају:

- Припрему земљишта површине око 2000 m²
- Складиште здробљеног зеолита и објекат за примарно дробљење површине око 250 m²
- Објекат за прераду и акладиштење готових производа површине око 300 m²
- Темељи опреме
- Саобраћајнице, око 200 m

Висина улагања процјењена је на основу аналогних рјешења код других пројеката и даје се у табели бр.4.



Табела бр.3 Спецификација потребне опреме

Р.бр.	Назив и техничке арактеристике	Поз.	Јед. мјере	Количина	Маса, kg	Вриједност, КМ
1.	ПРИХВАТНИ БУНКЕР С ДОДАВАЧЕМ -капацитет 15 t/h -запремина 10 m ³	01	ком.	1	1800	20.000
2.	ЧЕЉУСНА ДРОБИЛИЦА 400 X 600 -капацитет 10-25 m ³ /h -d _{max} = 340 mm -d _{izlaza} = 20 mm -снага ел.мотора 28 kW -дужина дробилице 1650 mm -ширина дробилице 1520 mm -висина дробилице 1520 mm	01	ком.	1	6750	50.000
3.	УТОВАРИВАЧ ЗА РАД НА СКЛАДИШТУ -запремина кашике 0.3 m ³	01	ком.	1		30.000
4.	ТРАНСПОРТНА ТРАКА -дужина 20m -снага мотора 3 kW	01	ком.	1	1500	10.000
5.	ПОКРЕТНИ БУНКЕРИ СА ДОДАВАЧЕМ -запремина 300 l	02	ком.	2		20.000
6.	ВАЉКАСТА ДРОБИЛИЦА 600 X 400 -капацитет 6 t/h -d _{max} = 30 mm -d _{izlaza} = 5 mm -снага ел.мотора 2 x 7.5 kW (могућа замјена одговарајућим чекићарем)	02	ком.	1	3400	30.000
7.	РОТАЦИОНА СУШАРА -капацитет 1 t/h -запремина 4,7 m ³ /h -дужина 1000 mm -ширина 1520 mm -број обртаја 2.5-7 ob/min -улазна влага 20% -излазна влага 2% -снага 2 kW - гориво – лож уље	02	ком.	1	11000	100.000
8.	СИТА ОТВОРА 5 mm, 3 mm, 1 mm -капацитет 2 t/h -посјевна површина 1.2 m ³ -снага ел.мотора 1.5 kW	02	ком.	1	600	15.000
9.	МЛИН СА ЦИКЛОНОМ, ФИЛТЕРОМ И БУНКЕРОМ ГОТОВИХ ПРОИЗВОДА -капацитет 1 t/h -d излаза < 0.1 mm -снага ел.мотора 25 kW	03	ком.	1	6000	100.000
10.	ПОКРЕТНЕ ТРАКЕ -ширина 400 mm -дужина 6000 mm -снага ел.мотора 3 kW -капацитет 2 t/h	02	ком.	4	750	20.000
11.	МАШИНА ЗА ПАКОВАЊЕ ПРОИЗВОДА	03	ком.	1		10.000
12.	ОСТАЛО					95.000
	УКУПНО					600.000

Табела бр. 4. Висина улагања у грађевинске објекте

Ред. бр.	НАЗИВ ОБЈЕКТА	ЦИЈЕНА, КМ
1.	Припрема терена	20.000
2.	Примарно дробљење (складиште)	50.000
3.	депо	120.000
4.	Објекти за прераду производа и складиштење	20.000
5.	Темељи	60.000
6.	Саобраћајнице	30.000
	Остало	
	УКУПНО:	300.000

Енергетика

Енергетски медији у процени припреме су:

- ел.енергија са инсталационом снагом 87 kW
- лако уље

Укупна улагања у енергетику износе 60.000 КМ

Укупна инвестициона улагања

Табела бр. 5. Укупна инвестициона улагања

Ред.бр.	ВРСТА УЛАГАЊА	ИЗНОС, КМ
1.	Технолошко-машинска опрема	600.000
2.	Грађевински радови	300.000
3.	Електро-енергетски дио	60.000
	УКУПНО:	960.000
4.	Транспорт и монтажа	40.000
5.	Допунски истражни радови	50.000
	УКУПНА ИНВ.УЛАГАЊА	1,050.000

НОРМАТИВИ ПРОИЗВОДЊЕ

У табели број 6. дају се нормативи производње по тони припремљеног зеолита, као просјечна вриједност свих производа.

Табела бр.6.

Ред. бр.	НАЗИВ ТРОШКОВА	Јед. мјере	НОРМАТИВИ на тону зеолита
1.	Радна снага	Н.Ч.	1,5
2.	Сировине	тона	1,2
3.	Енергија (лако уље)	kg.	20,0
4.	Мат.и ел.енергија	КМ	40,0

ЦИЈЕНА ПРОИЗВОДА И РЕАЛИЗАЦИЈА

Просјечна цијена финалних производа износи око 350 КМ/т што код производње од 2000 t/god. даје укупан приход од 700.000 КМ годишње.

ФИНАНСИЈСКИ РЕЗУЛТАТИ

Финансијски резултати према важећим законским прописима чини добит која представља разлику прихода и расхода. Производња 2000 тона зеолита годишње изискује расходе од 656.042 КМ и даје приход од 700.000 КМ.

У наредној табели дата је структура финансијског резултата усклађена са важећим законским прописима.

Табела бр.7.

Ред. број	СТРУКТУРА	ИЗНОС КМ
1.	УКУПАН ПРИХОД	700.000
	- Нето плате	45.652
	- Порези и допр.из плате	38.348
	- Трошкови течних деривата	20.000
	- Материјал	20.000
	- Енергија	60.000
	- Амортизација	114.200
	- Трошкови улазне сировине	288.000
	- Индиректни трошкови	69.842
2	УКУПНИ РАСХОДИ	656.042
3.	БРУТО ДОБИТ	43.958
4.	П О Р Е З	4.395
5.	НЕТО ДОБИТ	29.563

Амортизација је утврђена примјеном законских стопа.

ЕКСПЛОАТАЦИЈА И ПРЕРАДА ЗЕОЛИТА У РС И ПРИМЈЕНА ЗЕОЛИТНИХ ПРЕПАРАТА У ПОЉОПРИВРЕДИ

Славко Црнић

РЕЗИМЕ

Република Српска има испитано налазиште и утврђене билансне резерве једаног од најквалитетнијих зеолита на свијету. Налазиште је клиноптилолита са 92% тог минерала и спада међу најчистије и најбогатије у свијету.

Клиноптилолит има примјену у свим сегментима људског дјеловања, од додатка храни, органског минералног ђубрива па до израде завјеса од лаких бетона, заштите од радијације, примјене у свим истраживањима у неорганској хемији, лијечења од последица радијације, служи као најцјењенија сировина у фармацеутској и козметичкој индустрији, има неограничену примјену у органској хемији, физикалној хемији и колоидној хемији. Његова примјена је многострука: као катализатори, као сепаратори и концентратори гасова, као сушачи, као носачи катализатора и хемијских реакција, као јонски измјењивачи, као хидрофобни материјал, носач микро елемената у пољопривреди, као замјена полифосфата у детергентима и многим другим процесима.

Значајан је за примјену у пољопривреди, јер садржи: натријум, калијум, калцијум, магнезијум, баријум, бор и остале микроелементе потребне живом организму, а нарочито биљкама.

Једина је неорганска материја која се понаша у људском и животноском организму као ензим!

Када се примијени у биљној производњи показује следећа својства:

- по принципу "одмах и сад" потпуно деконтаминира земљиште од свих отрова, отровних гасова, тешких метала и већине штетних бактерија, те тако, веома скуп период конверзије, који траје и неколико година при преласку на органску производњу потпуно превазилази,
- повећава приносе у биљној производњи за најмање 30% па чак и до 87%, (примјеном зеолита биљка даје принос приближан њеном биолошком потенцијалу, док су у пракси приноси једнаки или приближно једнаки потенцијалу земљишта и агротехнике,
- побољшава квалитет, враћа карактеристичан мирис и укус, продужава рок чувања у свјежем стању, поврће и воће посуто пулвисом клиноптилолита се може даље чувати без замравања или друге прераде и сл.

- Повећава отпорност до болести, нарочито повећава репеленцију за већину биљних болести,
- Пошто је до сада најбољи и у процесу најефикаснији катјонски размјењивач, са мало улагања се могу производити специјална ђубрива за поједине културе (према различитим потребама врста), што би чинило револуционарно откриће и потпуни преврат у биљној производњи,
- Пошто се понаша као ензим у живом организму, нарочито доприноси стварању есенцијалних састојака појединих врста, повећава динамику колоидног стања, ствара карактеристичне мирисе врста, повећава способност очувања здравог ћелијског статуса, повећава сортно-расне особине, доприноси здрављу и чува здравље живог бића, доноси воду у саму ћелију и отпуштајући је повећава мембрански потенцијал и моћ размјене и слично,
- клиноптилолит уситњен на величину од 1 до 5 микрона трибомеханички обрађен-активиран, а и без поступка трибомеханизације код биљака је препознат од саме ћелије као грасћевни материјал и ћелија живог организма га узима и употребљава, а сам апсорбује све врсте тешких метала и слободних радикала и износи их из организма, јер посједује особину изузетне пробављивости, што чини и са гасовима и са већином клица које изазивају болести,
- клиноптилолит има изражену особину регенерације, напуњен и zasiњен гасовима или штетним материјама на промјени температуре отпушта свој терет и постаје поновно активан, тако да је његова употреба неограничена,
- примјенљив је у свим врстама исхране и заштите живих организама, код биљака преко коријена, фолијарно или хидропонски вид гајења, са веома малим количинама (свега неколико kg до, само понекад, нешто више од 10 kg/ha, те и тако појефтиније производњу и повећава конкурентност производње са примјеном зеолита.

Постоје многе ненабројане али све позитивне особине клиноптилолита, али у овом рад се органичавмо на сам пројекат Експлоатација и прерада зеолита у РС, те на важност и могућности примјене у пољопривреди. Република Српска има веома квалитетна и чисте калцитне насlage, те је потребно сподбудути, финансирати и заинтересовати младе магистре и докторанте, а првенствано Рударски институт и Рударски факултет у Приједору да поред свог непроцјенљивог доприноса у раду на зеолитима, упоредо отпочну истраживати калците. Пољопривредни факултет у Бањој Луци, Катедра за органску производњу, треба да плчанира и преузме све послове око вршења огледа и примјене зеолитних препарата и остале катедре када се ради о примјени зеолитних препарата у својој специјалности.

ABSTRACT

Republic of Srpska has examined the site and determined balance reserves in case one of the highest quality of zeolite in the world. The site is clinoptilolite with 92% of the minerals and is among the cleanest and richest in the world.

Clinoptilolite has applications in all areas of human endeavor, from supplements, organic fertilizer and ending with curtains made from lightweight concrete, radiation protection, application in all research in inorganic chemistry from the effects of radiation therapy, serves as the most precious raw materials in pharmaceutical and cosmetic industries, has unlimited applications in organic chemistry, physical chemistry and colloid chemistry. Its use is manifold: as catalysts, as well as gas separators and concentrators, as well as dryers, as carriers of catalysts and chemical reactions, as ion exchangers, as a hydrophobic material, the carrier elements in micro-farming, as polyphosphate substitute in detergents and many other processes

УВОД

На самом почетку треба напоменути чињеницу да је за клиноптилолит и остале зеолите од пресудне важности крупноћа, односно, да своја врхунска својства изражава тек у нано величинама и трибомеханичком прерадом. У том облику постаје препознатљив живом организму односно ћелији живог организма, а пошто је састављен од грађевних елемената живог организма, ћелија га узима и употребљава за своју ревитализацију, изградњу и у ћелијској диоби, без поступка хелизације, који претходи сваком додатаку-елементу понуђеном организму.

Када је једна група научних пионира, који су се бавили зеолитима, на тлу ех Југославије то спознала прије 30-так године, дошло је до тврдње мање групе познавалаца, да ту особину мора имати сваки грађевни елемент, односно минерал, уколико се уситни до нано величине и трибомеханички обради. Дошло је до подјеле мишљења, јер је већина тврдила да ту особину из неких, нама још непознатих разлога, имају само зеолити, односно неке врсте зеолита.

Када је први докторски рад на ту тему одбрањен у Канади, (Студија COLMAR, Department 2004. године) гдје су постигнути, истина нешто слабији резултати (вјероватно због сиромашнијег састава) са калцитима, тај рад сам преузео у једном краћем чланку, објавио (чланак: Трибомеханичка обрада калцита, 24.11.2007. године) и послао свима из групе која се тада бавила зеолитима. Потврду тог научног открића су направили независно још два докторанта у Италији 2007 године. У мом раду ћу посветити једну страницу калцитима и ТМО калцита како би читалац могао упоредити резултате огледа и научних достигнућа у ТМО калцита и примјени калцита са огледима и достигнућима у примјени заеолита.

Показало се да је заолит веома примјенљив у пољопривреди, нарочито у сточарству и при примјени у заштити биља. Мислило се да те особине немају калцити гранулације испод 5 микрона, али задњи огледи доказују супротно. У овим величинама се заолити и калцити употребљавају за фолијарну прехрану, а нарочито при заштити од болести и намета који се појављују на листу и стабљици биљке.

Код примјене самљевеног зеолита при поступку конзервирања органских производа, постоји искуство и потврда да се ради о еколошки и здравствено најисправнијим конзервансима, који имају продужено здравствено дејство у организму, што са другим познатим конзервансима није случај.

ТМО процес је процес који веома поскупљује цијену препарата, па је неопходно вршити испитивања и огледе с мљевеним препаратима од 5, 10, 15 и 20 микрона, како би се определијела примјена мљевених препарата у пољопривреди и појефтинила сама пољопривредна производња.

Огледно се показује да са само мљевеним зеолитом крупноће до 5 микрона задовољава потребе биљке и других живих организама, повећава прираст и

принос те цјеновно појефтињује производњу у односу на ТМО материјал. ТМО материјал зеолита икли калцита је неопходан у хуманој употреби, па се показало у много случајева да довољно уситњени зеолит даје сасвим задовољавајуће резултате.

Република Српска је геолошки састављена од већине калцитни стијена без непожељних примјеса тешких металаи са површинским налазиштима, тако да је потребно даље радити на калцитима упоредо са зеолитима, када се ради о пројектованом научном раду.

Табела 1. Фолијарна прехрана клиноптилолитом крупноће до 5 микрона (количина 2 кашике или 22 gr/l или 2 kg/200 l воде) без ТМО

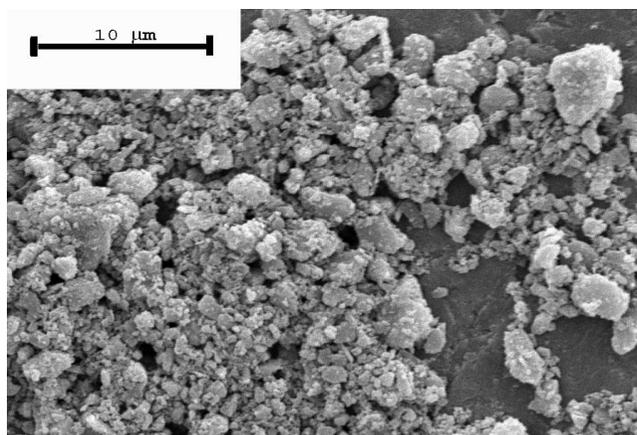
Гранулација	Вријеме прскања	Величина биљке	јачина биљке	раст биљке
До 5 микрона	сваких 14 дана	од 3. листа даље	Ојачана биљка	убрзан

Табела 2. Принос, отпорност, квалитет

Сазријевање	бројност плодова	принос	отпорност (инсекти)	отпорност болести вирусне+гљивице
Једнако	увећан за 30 %-45%	Увећан 40%-48%	до 40%	до 90%

Табела 3. Лист, пренос болести мирис, укус, складиштење (подаци студије COLMAR Славко Црнић 2004.)

Изглед листа и пигментација	Пренос болести (репеленција)	Мирис и укус плода или масе за прераду	Складиштење
- крупнији - карактеристичан - пигментиран	Са сусједне зараж. биљке се болест не преноси нит прелазе инсекти	-мирис и укус су карактеристичани, изражени, повећана егзотичност	-плод одржава свјеж. до 30 дана без хлад. -цвијет остаје свјеж и мирисан 15 дана



Слика 1.ТМО зеолит



Слика 2.Промјена грануле калцита при ТМО

Забилежени су веома охрабрујући резултати код употребе мљевеног клиноптилолита за додатке здрављу, у ветерини и као додаци сточној храни. Пројекат Експлоатације и прераде клиноптилолита у РС је постављен тако да се клиноптилолит експлоатише и прерађује тако да ће бити прерада степенована. Добијао би се дио такозваног прљавог клиноптилолита, који би се прерађивао у домаћој индустрији за производњу:

- минералног органског ђубрива,
- упијача мириса,
- препарата и система за пречишћавање вода и отпадних вода,
- додатака сточној храни и
- производње препарата за поправку заражених и затрованих површина.

У самој примарној преради би се добијао клиноптилолит гранулације до 5 микрона високе чистоће, са примјеном у фармацији и козметичкој индустрији као веома пожељна и високо цијењена сировина.



Слика 3.Род парадаица третираног ТМО калцитом

Испитивање употребе клиноптилолита облика готових производа, а са различитим процентима чистоће, као што су брашна са 40-50% клиноптилолита, брашна са 60% клиноптилолита и брашна са 90% клиноптилолита, нису показале никакву разлику у квалитету, осим у дужини трајања, ако су то препарати упијачи и чистачи. Обзиром да се као примјесе налазе други минерали, корисни и потребни у свим процесима у којима се употребљавају, не постоје штетна дејства. Чак је примјећен бољи учинак на биљке, уколико се као примјеса налазе минерали магнезијума, бора, или других макро и микро елемената.



Слика 4. Јагоде третиране зеолитом крупноће до 5 микрона (без ТМО)

Забилежена је разлика у трајању средстава-филтера за пречишћавања, што се да и логично закључити, јер апсорпција штетних материја је директно зависна од распореда и масе адсорбера.

Клиноптилолитни препарати и пуњења се регенеришу, па то за незнатно повећава цијену код примјене, јер се препарат мора чешће демонтирати и репарирати. Налазиште у Шњеготини код Челинца је једно од ријетких у свијету, са високим процентом клиноптилолита и са високом чистоћом, односно са скоро занемаривим количинама примјеса, које би могле бити краткорочно или дугорочно штетне.

Само налазиште предодређује употребу и условило је одредење за вид експлоатације и прераде, како је предвиђено у пројекту. Проенти прерађевине количина високе чистоће и количина чистоће за употребу у пољопривреди, пречишћавању вода и пречишћавању ваздуха (отклањање непријатних мириса) и друге видове употребе осим у хумане сврхе су условљени са слојевима руде и присуством примјеса у појединим слојевима. У свијету се прерађује клиноптилолит са 60 до 65% клиноптилолита (већина налазишта у свијету) док је шњеготинско налазиште са 92% клиноптилолита (друго по вриједности послје Игроша у Србији, који има 95% клиноптилолита). Већа чистоћа се тешко може замислити с обзиром на начин настајања зеолита у природи.

У сваком случају, зеолити имају повољнија својства, дају веће учинке и лакшу обраду и примјену од ТМО калцита, који су због трошкова прераде приближне цијене. Још једном је потребно напоменути, да једино клиноптилолит омогућава

револуцију у пољопривреди, која би се експонирала на тај начин да би свака култура имала додатке који омогућавају принос по биолошком потенцијалу, док сада приноси зависе од непрецизне агротехнике и потенцијала тла на ком се узгајају биљке. Редовна појава је када се оплоди више плодова од просјечног, да нема додатка који ће ојачати биљку и омогућити једнако, сигурно и квалитетно сазријевање, па се број плодова мора физички смањивати. При примјени клиноптилолитних додатака и хранива, биљци се може додати онолико хранива и заштите колико је потребно да изнесе плод до сазријевања са пуним каацитетом. Даље, фолијарна и хидропонска прехрана и гајење биљака у условима без земљишта или са земљиштем као простором, је немогуће без клиноптилолита или ТМО обрађеног калцита.

Намјера и циљ пројекта је да се производњом и прерадом зеолита економски ојача, технички опреми, кадровски комплетира и финансијски подрже Рударски институт из Приједора, као кућа науке, развоја и сертификације препарата од заолита и калцита, уз институт, Рударски факултет у Приједору и снажи његова улога научне и образовне установе, чији би кадрови и свршени студенти имали већу пробитачност и остваривост науке у пракси и на крају Пољопривредни факултет, који би био носилац и организатор свих огледа, као доказа напретка у пољопривредној производњи. Нарочито би стасали високо цијењени стручњаци у области органске (БИО) производње.

Република Српска ће имплементацијом овог пројекта стати у ред земаља које су масовно усвојиле и примјениле нано технологије у најчвршћи стуб постојања човјечанстава, а то је производња хране, екологија и очување животне средина.



Слика 5. Паприка третирана зеолитом



Слика 6. Паприка исте доби и сорте класичан узгој

ТРИБОМЕХАНИЧКА ОБРАДА КАЛЦИТА

Огромне количине калцита се налазе у долини р. Врбање, а сав масив између Врбање и Врбаса су калцитне стијене (М. Докић у књизи "Долина Врбање")

- Калцит $\text{CaCO}_3 = 82,3\%$
- $\text{CaO} = 41,7\%$
- $\text{MgO} = 3,02\%$
- Мање количине Mn , Zn , Cu , Mo , V и остали елементи у траговима.
- вриједност неутрализације 47
- структура: зрнаста 5 микрона (пора листа има најмањи отвор 10 микрона)
- честице су после мљења у трибомеханизатору при брзини од 3 маха сударане 3.000 пута у секунди
- тврдоћа 3

(У прегледу кориштени подаци Студије COLMAR, Departement 2004. године)

Минерал се меље до прашкастог облика (велчина гранула до 20 микрона) и трибомеханички обради. У трибомеханизатору се постиже брзина до 3 маха, честице сударају 3.000 пута у секунди. При судару се честице распрскавају а при самом контакту минерал-минерал постиже се јединствена зрнатост са веома побољшаним својствима. После трибомеханичке обраде фрагменти добијају шиљаст облик што условљава висок реактивни потенцијал. Приликом обраде калцита, сировина је општепозната и уобичајена, док су величина гранула и степен реактивности честица инвентивни (код разних научних експеримената су различити и ауторизовани). Производ представља интелектуалну својину појединца или института. Калцит, ТМО, би теоретски требао да повећа своју површину, а самим тим и апсорптивну моћ 10-100 пута, али због фрагментације површина његова апсорптивна моћ су много већа.

Способности калцита по биоактивности, перзистенцији и апсорптивности приближавају се вриједностима зеолита-клиноптилолита, код којег 1 g ТМО има

површину од 50.000 m² и најмање 50 мио метара филтерских микроканала. Биолошка активност ТМО клиноптилолита или калцита, директно зависи од активне површине честица. Што је већа активна површина, већи су биолошки ефекти код развоја биљке и раста плодова, јер су они медији активности калцита. За сваку биљку од траве до воћарице довољно је уношење калцита (ТМО) преко листа (фолијарна прехрана). Иако се уносе несхватљиво мале количине, обезбеђује се изобиле калција, угљеника, кисика, магнезија и бора, те осталих микроелемената. Треба имати на уму да су и остали елементи и молекули из калцита нано величина и да их биљка препознаје и узима за свој грађевни материјал. Овдје су нарочито важни магнезијум и бор, када је у питање подложност болестима и здрав плод. Ових елемената скоро да више и нема у тлу на парцелама интензивног конвенционалног узгоја биљака и воћарица, па калцит прекида праксу производње "празних" плодова (плодова који не садрже или садрже у малим количинама елементе и дроге због којих се гаје).

Калцити су нешто "слабија" органска ђубрива, скоро једнака при заштити и без разлике у начину примјене (фолијарно, преко коријена у тлу, производња на гелу од воде и калцита или хидрпонска производња) с тим што зеолити гарантују повећање приноса за око 2,0 x веће у односу на калцит. Резултати који се постижу при дозама од једне кашике/л воде или 1 kg/200 l воде, када се обавља редовно прскање од 3 листа до сазријевања, сваких 14 дана:

- ојачана биљка,
- убрзан раст и једнако сазријевање,
- бројнији плодови за најмање 30%, принос већи за око 40%,
- већи и пигментирани листови,
- отпорност на болести (40% до 90% болести више не постоуји, нити се могу пренијети са заражених површина)
- враћа се и дуго траје свјезина плодова, мирис и укус и
- плодови се могу дуго чувати без хладњаче и третмана конзервансима и слично.

(Чланак објављен 2008. године)

ДЕФИНИЦИЈА ПРОЈЕКТА

Урађеним анализама стања у пољопривреди Републике Српске, поред потешкоћа које се огледају у недовољном искуству, флукуацији и миграцији становништва, недовољних и неадекватних стимулативних мјера ресорног министарства, главну препреку повећања конкурентности домаће производње представљају:

- уситњене парцеле и мала укупна површина пољопривредног земљишта у РС,
- велика количина напушеног и запошеног земљишта,
- недостатак домаће производње агротехничких средстава, средстава заштите и пољоприврене механизације,
- недостатак великих система производње и прераде, који би имали већи утицај на укупну политику и
- нарочито недостатак домаће производње ђубрива, органског ђубрива и органских средстава заштите, поред многи других овдје непоменутих.

Од саме спознаје да постоји налазиште веома квалитетног клиноптилолита у РС, један број стручњака и научних радника се бави, прије свега праћењем научних достигнућа у примјени зеолита, а нарочито у пољопривреди и као додатака храни животиња, а у великој мјери (обзиром на величину РС) и као научни радници са запаженим резултатима. У великој мјери заостаје интересовање пољопривредних стручњака за ову материју, тако да не постоји ни једано огледно поље гдје се примјењују и испитују ефекти примјене зеолита и калцита у РС. Постоје евиднетирани и јавно изложени резултати појединих НВО, али су стручњаци са факултета и даље сумњичави према новој теми и према предложеној, у свијету усвојеној листи препарата и фантастичним постигнутим резултатима.

Само налазиште клиноптилолита је предмет манипулације, када се ради о законитом кориштењу, билансне резерве се поткрадају и под декларацијом других минерала извозе, чиме се наноси велика штета Републици Српској. Тешко је признати, али они који имају прилику да нелегално користе и располажу резервама и билансним резервама не помишљају на било какву прераду у циљу побољшања општег стања у пољопривреди, органској производњи и Републици Српској уопште, већ се увелико нуди рудник на продају по цијелој Европи. Не мисли се ни на повећање запослених, општи стандард и стратешки важан ресурс, веома битан за РС (садашње залихе су довољне за потребе РС за следећих 40 година).

БОРС у улози ствараоца, бранитеља и заинтересоване патриотске масовне организације, сматра и оштро заступа мишљење да даља истраживања, експлоатацију, и прераду зеолита треба да има Република Српска под својом контролом, а да све пројекте и планове, научна истраживања и сертификарање производа од зеолита морају имати, прије свега научни радници из Рударског института и сам Рударски институт у Приједору, који би били опљачкани материјално, морално и интелектуално, ако би се са зеолитима поступало другачије. БОРС ће као масовна организација бранити овај став и устрајати у очувању ресурса, који није само у броју тона руде, већ и у великом ангажовању и научном раду научних радника Рударског института и других који су се бавили овом веома интересантном минералном сировином. Без њих не би ни знали шта имамо и не би нико понудио никакву цијену за неиспитани минерал, што се мора сматрати и интелектуалном својином Рударског института и Републике Српске. БОРС је формирао Тим за израду пројеката значајних за повећање запослености своје популације и свих других у РС, а тим је међу првима израдио пројекат под називом "Експлоатација и прерада зеолита у РС". Овај пројекат је прије више од двије године достављен Влади Републике Српске, те је на нашу иницијативу Влада и подузеле неке мјере, међу којима је најзначајнија да је донијела Одлуку о јавном интересу над налазиштем у Шњеготини.

ПРОЈЕКАТ: ЕКСПЛОАТАЦИЈА И ПРЕРАДА ЗЕОЛИТА У РС

Урађен је физбилити и детаљан пројекат експлоатације и прераде зеолита у РС. Да би се ојачали у кадровском, финансијско, материјалном и технолошком смислу, формиран је кластер под називом: Кластер БОРС- органска производња,

који је склопио Уговор о пословно-техничкој сарадњи са Рударским институтом из Приједора.

Чланице кластера су се обавезале да ће максимално подржати кластер и довести до реализације преузимања рудника, даљег истраживања налазишта у РС, примарне прераде и изградње фабрике органских ђубрива и осталих производа од зеолита и определили циљеве:

1. Отварање рудника зеолита на утврђеним резервама налазишта "Новаковићи" код Челинца,
2. Изградња Фабрике за примарну прераду зеолита,
3. Изградња Фабрике минералних органских ђубрива са погоном производа за додатке сточној храни,
4. Организација производње органске (БИО) хране у РС,
5. Развој, сертификација и производња производа од зеолита,
6. Формирање огледних поља и огледа у циљу провјере производа од зеолита,
7. Промоција производа од зеолита, маркетинг и пласман нових производа и
8. Запослење већег броја радно способног становништва РС, те дизање пољопривредне производње на виши и савременији ниво.

Истраживања, развој нових производа и сертификацију, као и прописивање и праћење услова рада свих сегмената у систему експлоатације и прераде зеолита ће имати Рударски институт и Рударски факултет из Приједора, док ће примјена зеолитни препарата бити повјерена Пољопривредном институту из Бања Луке. Огледе и праћење резултата примјене у пољопривреди и сточарству ће имати у надлежности Пољопривредни факултет из Бање Луке.

Пројектом је предвиђено да се послје годину дана од преузимања налазишта изграде три фабрике и формирају три нова предузећа, која би запослила укупно 206 нових радника већином са високом спремом, магистара и доктора наука.

План подразумијева ископ и прераду 1.000 тона руде зеолита годишње, што задовољава потребе РС и БиХ по свим производима те обезбјеђује извоз од преко 10 милиона КМ годишње клиноптилолита високе чистоће сировине за фармацију и козметику, као и другу примјену по својим особинама.

ВИСИНА УЛАГАЊА У ПРОЈЕКАТ

Цијена пројекта је по калкулацијама из 2009. године била 2.783.084,00 КМ. Овдје су урачуната само нова улагања у пројекат, без уноса капитала фирми носиоца пројекта и суоснивача и новим научним, истраживачким и маркетиншким пословима у опремању Института и изградњи пројектом предвиђених фабрика. Од поменутих улагања у Рударски институт је предвиђено да се уложи 1.039.000,00 КМ, послје примјене пондера повећања цијена за 2009. и 2010. годину, та улагања би износила у 2011. години 1.199.000,00 КМ.

Висину свих нових улагања треба увећати за 15% (за пондер повећања цијена за 2009 и 2010. годину по 7,5% годишње и за увећану површину откупљеног земљишта у висини (процијењеној) 68.007,00 КМ), док унос постојећег капитала оснивача се процјењује на преко 5.000.000,00 КМ.

Значи да би сви оснивачи уложили у Рударски институт и двије нове фабрике цца 3,478.855,00 КМ (1.199.000,00КМ у Институт и 2.347.862,00 КМ у двије нове фабрике и један независан погон-пакирница и производња амбалаже) нових улагања + 5.000,000,00 КМ постојећег капитала, тако да би укупан ангажовани капитал износио сса 8.478.855,00 КМ.

ОПШТИ ПРИКАЗ ПРОЈЕКТА

РС је преко уговора БиХ приступила стандардима КЈОТО и обавезала се на постепени прелаз из конвенционалне пољопривредне производње на стално повећање производње органске (БИО) хране у РС. Без примјене зеолита, тај прелаз је тешко остварив, због високих улагања и помањкања новчаних средстава. У РС се не искориштавају налазишта, скоро најквалитетнијих зеолита у Европи. Препарати од зеолита се увозе налазећи примјену у пољопривреди, козметичкој индустрији, фармацији, и осталој индустрији. Увезени препарати од зеолита су веома слабог квалитета (50-65% клиноптилолита или абазита. У РС, у Шњеготини код Челинца је 92%-тни клиноптилолит, други по квалитету у Свијету) са технолошким недореченостима и по цијени већој од цијене, коју постижу на свом тржишту. Искуства говоре да код нас увезени зеолитни препарати нису стандардизовани и не би се могли продавати на уређеном тржишту.

Република Српска има неколико налазишта. Залихе зеолита (клиноптилолита) високог квалитета су довољне за домаће потребе и за извоз за наредних 30-40 година. У овом пројекту се ради о производњи високо квалитетних минералних ђубрива, додатака биљкама и воћњацима, који гарантују 30-80% повећање приноса и квалитета (нека испитивања показују повећање принос и квалитета и до 87%), додатака сточној храни, конзерванса, елиминатора мириса и за елиминацију микоза у примарној преради; те производњи сировина на бази зеолита у изради лијекаова за стоку, за производњу козметичких препарата и за фармацију. Најквалитетнији зеолит (у свијету) је чистоће 97%. За сада испитано налазиште у РС, комерцијално исплативо, има 92% клиноптилолита, што се сврстава међу прва три налазишта у Свијету по квалитету.

За производњу ђубрива задовољава зеолит са 50 до 70% клиноптилолита. Чистоћа налазишта зеолита у РС се још огледу у:

- довољној количини клиноптилолита,
- ниском садржају тешких метала и непотребних минерала,
- високој киселинској стабилности и
- саставу који се не ресорбује у организму или грађи биљке.

Дакле, могуће је за производњу ђубрива користити "лошије" зеолите, као и мијешање зеолита са калцитима за потребе пољопривреде), а висококвалитетне

прерађивати у анималне и хумане производе, конзервансе, елиминаторе, сировине за козметику, фармацију и сл.

Цијена која се постиже на свјетској берзи зеолита, квалитета ни приближно нашем (67% клиноптилолита) за сировине за козметику у фармацију се продају 13-17 EURA по килограму за козметику до неколико стотина EURA по килограма, када се ради о сировини за фармацију.

Рударског института у Приједору је документовао налазиште те потврђује да су пронађене залихе које задовољавају потребе РС и БиХ за следећих 30-40 година уз пуну примјену и потпуну замјену увоза минералних ђубрива са домаћим минералним органским ђубривима од зеолита. Рачунајући да ће зеолитна ђубрива постепено налазити своју примјену од цца 500 тона и првој години па до максимално 700 тона годишње у БиХ, залихе су довољне за дужи период.

Рударски институт је потпуно испитао и израдио документацију за налазиште "Новаковићи" са 37.173 тоне клиноптилолита високог квалитета (Рјешење Министарства привреде, енергетике и рударства Владе РС бр. У1/1-06-310-348/05 од 22.07. 2005. године). Циљ нам је прерадити 1.000 тона (3.500 m³) руде заолита годишње од којих би се добило сса 850 до 920 тона производа. Билансне резерве на том налазишту су 6.408 тона и задовољавају потребе за следећих 6,5 година.

У близини налазишта "Новаковићи" у Шњеготини код Челинца се налазе још два налазишта, која нису испитана, а предпоставља се да су са истим или већим залихама од налазишта званог "Новаковићи" (сељани традиционално мељу зеолит из неевидентираних налазишта и дају као додаток стоци, јер је "бољег квалитета") Израчуну у овом пројекту се темеље на билансним резервама.

Ради упореде:

- зеолит знатно слабијег квалитета извози Турска по 2,40 \$/kg, франко рудник у Турској (анадолија). то је најјефтинија понуда у свијету на дан 15.10.2009. године.

Рударски институт је својим радом и уређеном документацијом омогућио:

1. експлоатацију и прераду клиноптилолита у РС,
2. даља истраживања и проналажење нових залиха,
3. стандардизацију производа, надзор и контролу производа и
4. развој нових производа од клиноптилолита.

Рударски институт је развио два програма под научним именом "ZEO W" и "ZEO G". Поред документације и надокнаде трошкова за раније обављене послове Рударском институту треба додати опрему и кадровски га попунити што је предвиђено пројектом.

При преради зеолита, остварује се висока добит, те је предвиђено враћање уложених 3.478.855,00 КМ у року 3 године. Послије тог периода би се улагало у развој производа и развој РИ.

Кластер БОРС-Органска производња хране РС, са својим чланицама и својом инфраструктуром би развијао тржиште, промовисао и практично уводио у употребу нове производе, учествовао у формирању производа потврђених путем огледних поља, бавио се експлоатацијом налазишта, примарном и секундарном прерадом и маркетингом.

Пројекат треба подржати Влада РС. Робне резерве би откупили дио производње, како би с домаћим производом-еколошки исправним, Влада интервенисала за равномјерно снабдијевање произвођача хране минералним ђубривом. Снабдијевањем домаћег тржишта се субституише увоз. Пројектант види вишеструке користи од развоја линије органских ђубрива.

Линија органских минералних ђубрива и производња сировина за друге погоне еколошких производа би омогућила финансијску самосталност и стабилност Рударског института и обезбјеђење средстава за развој погона за производњу еколошких препарата од заштитних средстава за биљке и животиње преко конзерванса, филтера и апсорбера до фармацеутске индустрије у РС.

Највећи допринос овог пројекта је у томе што омогућава и олакшава органску производњу у пољопривреди од поврћа, воћа и житарица до меса и млијека и омогућава максималну конкурентност органске производње РС на Свјетском тржишту.

Примјеном зеолитних органских ђубрива се праг исплативости брише из калкулације органске производње и органска производња постаје једнако исплатива као и код конвенцијалне високоприносне производње.

Кратак приказ стања у пољопривреди РС

- тржиште РС и БиХ је отворено и производња у РС није конкурентна увеженим конвенционалним пољопривредним производима, тако да је на тржишту већина увежене робе. За домаће произвођаче је домаће тржиште потпуно изгубљено, а будућност неизвјесна,
- за органске пољопривредне производе није ограничено европско тржиште, а и домаће становништво све чешће тражи органски производ (код нас устаљен погрешан назив «здрава храна»),
- у РС и БиХ се увози преко 70% хране, што представља изазов домаћој производњи и развојном планирању. Велики притисак за пласман страних роба говори да је наше тржиште веома интересно и исплативо,
- с друге стране БОРС има око 40.000 својих чланова незапослених и у стању социјалне потребе (испод доње границе сиромаштва) и око 60.000 борачких сеоских запуштених домаћинстава. Та домаћинства имају 90% капитала, који би уз подстицај и добру организацију трајно социјално и радно збринуо просјечно 2,5 члана домаћинства на имање,
- У конвенционалној пољопривредној производњи произвођачи из РС не могу конкурисати окружењу и сваки покушај повећања домаће производње резултира тиме да увозни лоби смањи цијену и уништи домаћег произвођача.

ЗАКЉУЧАК

Кластер је прије кратког времена добио понуду од једног инвеститора из ЕУ да отпочне прераду зеолита и упит: колико је потребно времена кластеру да почне испоручивати килограмска паковања зеолита по цијени од 4,0 \$/kg. Понуда је веома флексибилна и за наше услове прихватљива, јер се нуди финансирање ископа и примарне прераде, додава технологије и опреме, производња органских ђубрива, задовољење домаћег тржишта и продаја клиноптилолита високе чистоће по свјетским цијенама и клиноптилолита мање чистоће, мљевеног и пакованог по најнижој цијени од 4 \$/kg. Сам Кластер БОРС-органска производња има разрађен план органске производње хране у РС који се ослања на прерађене зеолите. Упоредо са прерадом зеолита развијати прераду калцита у циљу производње лаких додатака у којима би калцити били заступљени са 60% и зеолити са 40% ради ограничених количина и налазишта зеолита у РС и у свијету.

Кластер се одлучио за органску производњу са следећим циљевима:

1. Уз едукацију, укључити већину пољопривредних газдинстава и радно збринути већину угрожених и незапослених демобилисаних бораца. Створити систем организација и домаћинстава који ће се бавити органском производњом хране,
2. Министарство пољопривреде и регистроване НВО у сарадњи са Рударским и Пољопривредним институтом ће стварати локалне брендове и брендирати свако домаћинство, средње или мало предузеће, тако да ће бити препознатљиво и стабилно по цијени и квалитету у свом окружењу,
3. Организовати властиту прерађивачку и продајну мрежу у РС с циљем: *домаће становништво прехранити домаћом храном!*
4. Перманентно организовати органску пољопривредну производњу, изграђивати прерађивачке капацитете и отворати тржиште с циљем снабдијевања и прехране домаћег становништва, које заслужује "здраву храну".
5. Органска храна има бонитет за несметан извоз и конкурентност с увеженим артиклима исте врсте. Без организоване органске производње, домаћи произвођач са конвенционалном производњом, губи сваку битку на тржишту. Због традиционалног начина производње конвенционална храна код нас произведена, испуњава 85-90% услова за органску производњу. На тржишту је у конкуренцији са јефтином и неупоредивом, по квалитету слабијом увеженом храном. Овакво стање мора резултирати уништењем домаће производње, што се види по запуштеним пољима и домаћинствима. Овај програм подржава позитивну промјену стања у пољопривреди у РС.
6. *тржишту преплављеном конвенционалном робом конкурисати с органски произведеном робом. да би се то остварило потребна је фабрика зеолита, која би произвела довољне количине органских минералних ђубрива!*

Са конкурентном органском производњом хране у РС уз употребу зеолита, кластер ријешава неколико до сада непремостивих проблема, од којих су најучљивији:

- Питање додатног финансирања производње у конверзији постаје сувишно, јер употребом зеолитних ђубрива, период конверзије не постоји,
- Постигу се једнаки или већи приноси од приноса у конвенционалној производњи и у предусловима нелојалне конкуренције и запушеног земљишта производња хране постаје исплатива и конкурентна у сваком погледу,
- Постигу се исти или бољи резултат пољопривредне производње са једнаком или мањом количином утрошеног живог рада,
- Постиге се повећање приноса, нарочито на руралном подручју до исплативости и са гаранцијом сигурног радног збрињавања породица,
- Постиге се социјална сигурност грађана,
- Отвара се велики број радних мјеста и тиме слаби притисак социјалних категорија на буџет Владе итд.

Познавајући особине минерала зеолита (клинотилолита), којих у довољним количинама има на подручју РС (Студија Рударског института Приједор) неведени проблеми су решиви. Испитивана минерална органска ђубрива зеолита из налазишта у РС (за ђубриво задовољава зеолит са 55-75% клинотилолита и са умањеном количином тешких метала и елемената из групе тешке земље), послје трибомеханичке активизације добијени су следећи резултати:

- При уносу зеолита постижу се већи приноси у равничастим земљиштима за најмање 40% и на брдским земљиштима и до 87% у односу на парцеле третиране конвенционалним минералним ђубривима и стајњаком,
- Није потребно уносити друга ђубрива,
- Уносе се, зависно од врсте усјева, најмање 10х мање количине зеолита од потребних количина конвенционалних минералних ђубрива, што утиче на очување тла и умањује утрошак живог рада (ако се примијени фолијарна прехрана додаје се свега неколико килограма клинотилолита на ha),
- У земљишту се трајно неутралишу отровни плинкови, радијација, тешки метали и штетне хемијске твари, тако да одмах и сад врши деконтаминацију земљишта, те није потребно *вријеме конверзије и први усјеви су органски потпуно исправни*,
- Трајно поправља земљиште, ствара репеленцију до већине вирусна, бактерија и гљивица, плод је здравији и зрелији, плодови су једнако сазрели и једнаког квалитета, уједначени, враћа исконски, карактеристичан и егзотичан укус и мирис, повећава количина дрога, минерала и осталих корисних састојака производа,
- Производи су бајковитог органолептичког изгледа, добро се чувају, мање калирају и чувају мирис,
- Омогућава производњу са фолијарном прехраном и хидропонску производњу, која је нарочито погодна и сигурна на периферијама градова и када је у питању утицај невремена на усјева,
- Омогућава развој научне мисли и директне примјене мултидисциплинарне науке у производњи хране,
- Повећава се присуство ријетких и биљци неопходних микроелемената (магнезиј, калиј и бор, који ствара отпорност на болести), којих у осталим ђубривима нема и

- Повећавају апсорпцију влаге из ваздуха, чува влагу у тлу и предаје биљци преко ћелије, регулише киселост земљишта и доводи земљиште до нивоа кад омогућава оптималан принос у односу на биолошки потенцијал биљке, а не у односу на потенцијал тла.

Зеолити су минерали будућности, не само за органску производњу хране, већ и за козметику, ветерину и фармацију 21. вијека. РС има довољне количине зеолита за своје потребе, кадрове и све остале претпоставке и потенцијале.

Рударски институт из Приједора у сарадњи са кластером БОРС-Органска производња хране, су реална шанса и озбиљна прилика за имплементацију пројекта: ЕКСПЛОАТАЦИЈА И ПЕРЕРАДА ЗЕОЛИТА .

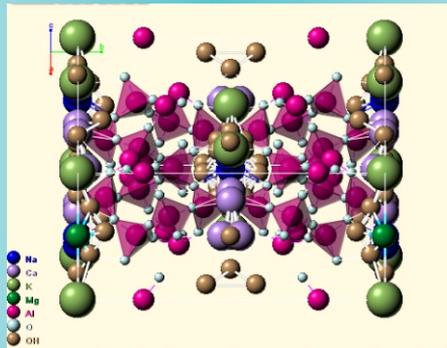
Кластер БОРС-Органска производња хране у РС ће преко своје инфраструктуре, уз сарадњу са институтима и министарствима, Владом и локалним заједницама, изградити тржиште за производе фабрике у оквиру испуњења услова за органску производњу хране.

БОРС ће на имплементацијом овог пројекта радно збринути најмање 200 породица демобилисаних бораца, и створити предуслове да сваке следеће године ријешити питање запослења нових 5% борацке популације. Овим пројектом нису урачуната запослења домаћинстава и других у процесу отварања услова индиректног запошљавања.

Влада РС ће преко активности РИ и Кластера БОРС почети стварати одржив систем органске производње хране, постепено субститисати увоз вјештачких ђубрива и хране, запослити становништво и успјешно решавати питање сиромаштва у РС. Реализацијом овог пројекта ће се знатно смањити притисак социјалних категорија на буџет РС. Овим програмом РС ће се развијати на реалним претпоставкама, користећи постојеће ресурсе (природна богатства, земљиште, људски потенцијал и већ изграђене објекте по селима, оруђа, машине и алате), тако да може рачунати на просперитет и достизање стандарда једнаких у окружењу и ЕУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. подаци Владе РС,
2. подаци Републичког завода за статистику РС,
3. Подаци Министарства пољопривреде, водопривреде и шумарства РС,
4. Подаци и документација Рударског института Приједор,
5. Студија COLMAR, Departement 2004. године
6. Active Multifunctional Cotton Zreated with Zeolite nenopartcles, проф. Ана Марија Grancegić и сарадници,
7. EU-prescription (EWG) 2092/91
8. Melon "Senfilipp", laboratory Neutron, Italy 2004.,
9. INSTITUT NATIONAL DE LA RESHERSHE AGRONOMIQUE
10. Лични радови чланци објављени од 1996 до 2011. године у разним часописима



Clinoptilolite-K : $(K,Na,Ca)_{2-3}Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{35} \cdot 12H_2O$, **Chabazite-Ca** : $(Ca,K_2,Na_2)_4Al_2Si_4O_{22} \cdot 12H_2O$

