

VYUŽITIE PRÍRODNÉHO ZEOLITU TYPU KLINOPTILOLITU V AGROCHÉMII A POĽNOHOSPODÁRSTVE

MÁRIA REHÁKOVÁ^a, SILVIA ČUVANOVÁ^a,
ZLATICA GAVALOVÁ^b a JÁN RIMÁR^b

^aKatedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P. J. Šafárika, Moyzesova 11, 041 54 Košice, ^bOdbor výskumu CHEMZA, a.s. Strážske, Priemyselná 720, 072 22 Strážske, Slovenská republika
e-mail: rehakova@kosice.upjs.sk

Došlo 28.3.02, prepracované 1.9.02, prijaté 7.1.03.

Kľúčové slová: zeolit, klinoptilolit, agrochemikálie, hnojivá, krmivá

Obsah

1. Úvod
2. Štruktúra a vlastnosti zeolitov
3. Ložisko klinoptilolitu na východnom Slovensku
4. Zeolity ako nosiče agrochemikálií a hnojív
 - 4.1. Hnojivá na báze zeolitov
5. Zeolity ako prísada krmív
6. Záver

1. Úvod

Prírodné a syntetické zeolity sú predmetom záujmu vedeckého výskumu v celosvetovom meradle vďaka ich chemickým a fyzikálnym vlastnostiam. V súčasnosti majú široké využitie v rôznych oblastiach priemyselnej technológie, poľnohospodárskej výrobe, vodohospodárstve, ekológii, ale aj v iných oblastiach, napr. medicíne, farmácii¹⁻⁹. V priemyselnej technológii jednou z najdôležitejších oblastí využitia syntetických zeolitov je katalýza^{5,10-13}.

Prírodné zeolity typu klinoptilolitu vo svete patria medzi najrozšírenejšie a najviac využívané zeolitické minerály.

Rastúce nároky na ochranu životného prostredia a produkciu zdravotne nezávadných potravín si nevyhnutne vyžadujú zvyšovanie podielu výroby materiálov určených pre poľnohospodárske a záhradkárске účely na báze zdrojov prírodných surovín.

Zeolit typu klinoptilolitu ako materiál prírodný, netoxický, ekologicky výhodný a cenovo dostupný vďaka svojim iónovýmienným a sorpčným vlastnostiam, ale aj rade ďalších vlastností je vhodným materiálom pre využitie v rôznych oblastiach poľnohospodárstva – jednak v rastlinnej a živočíšnej výrobe^{3,6-9,14}.

V rastlinnej poľnohospodárskej výrobe, ale aj v záhradkárstve, majú prírodné zeolity široké využitie ako aktívne nosiče agrochemikálií^{7,8,14-16} – pesticídov, herbicídov, hnojív¹⁷⁻²⁴, rastových stimulátorov, pri zvyšovaní úrodnosti a biologickej

aktivity pôdy, rekultivácii a zvyšovaní produktivnosti kyslých a devastovaných pôd, zvyšovaní dusíkovej bilancie najmä v ľahkých a piesčitých pôdach^{8,14,25,26}. Rovnako sú využiteľné pri sušení a skladovaní obilia, ošetrovaní vín – čírení a čistení, výrobe skleníkových a kôrorašelinových substrátov, pri príprave substrátov pre skladovanie ovocia a zeleniny i iných^{8,14}. Významné je aj ich využitie z ekologického hľadiska pri znižovaní obsahu škodlivín v pôde – sorpcii ťažkých kovov a iných toxických látok^{7,8,27-29}.

V živočíšnej výrobe sú využiteľné^{7-8,14,29-31} ako minerálne doplnky kŕmnych zmesí pre dietetický a antibakteriálny účinnok, pri úprave exkrementov hospodárskych zvierat, ako aj podstielok. Taktiež sú vhodné ako dezodoračné prostriedky pri odstraňovaní zápachu a vlhkosti v ustajňovacích priestoroch. Pri chove rýb sú využiteľné na odstraňovanie amoniaku v recirkulačných systémoch^{8,14}.

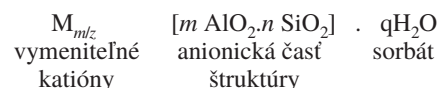
V niektorých krajinách majú zeolitické produkty viacstupňové využitie, najprv ako podstielky pod hospodárske zvieratá a potom následne ako prírodné hnojivá pri pestovaní poľnohospodárskych plodín^{7,8,29}.

2. Štruktúra a vlastnosti zeolitov

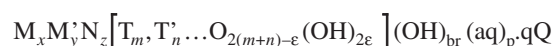
Zeolity sú jedným z typov inkluzívnych zlúčenín^{32,33}. Sú to mikrokryštalické hydratované hlinítokremičitany, ktoré sa vyznačujú pevnou trojrozmernou štruktúrou, obsahujúcou póry a dutiny molekulových rozmerov. Základnú kostru zeolitov tvorí sieť tetraédrov SiO₄, v ktorej je časť atómov Si izomorfne nahradená Al. Tým vzniká záporný náboj, ktorý je kompenzovaný mobilným kationom alkalických kovov alebo alkalických zemín, ale tiež môže byť kompenzovaný organickými kationmi alebo protónom^{2,7,11,34}.

V dutinách a kanáloch vytvorených vzájomným spájaním tetraédrov sa okrem kationov nachádzajú aj molekuly vody. Množstvo vody závisí od voľného objemu dutín, od teploty a od relatívnej vlhkosti okolitého prostredia. Dehydratáciou možno zeolit zbaviť vody i opätovne rehydratovať alebo nahradit inými sorbátmi³³.

V literatúre sú známe rôzne formy vzorcov vyjadrujúcich všeobecné zloženie zeolitov^{2,11,35}. Pôvodne z učebníc známy vzorec pre zeolity



doplnil Meier³⁵ rozšíreným vzorcom, vyhovujúcim syntetickým a prírodným zeolitom so zohľadnením prímiesí:



Uvedený vzorec zahŕňa okrem vymeniteľných kovových kationov M a M' aj nekovové ióny (väčšinou sa zahriatím uvoľňujú) a okrem Si a Al tiež iné prvky (Be, B, Ga, Ge, P) označené T a T'. Ako sorbát Q môže byť voda, ale aj iné

molekuly, ϵ môže mať nulovú alebo od nuly odlišnú (1, 2, 3 ...) hodnotu a potom nemusí vždy obsahovať mostíkovo viazané OH skupiny.

Pre zeolity sú charakteristické tri základné vlastnosti: sorpčné, iónovymenné a katalytické.

Zeolity môžu do voľných priestorov resp. kanálov sorbovať rôznorodé látky, polárne i nepolárne anorganické a organické molekuly, ale aj biochemicky a farmaceuticky účinné látky, herbicidy, insekticidy, vonné látky a iné. Sorbované môžu byť nielen jednotlivé sorbáty, ale aj viaceré druhy sorbátov, ktoré svojimi rozmermi vyhovujú rozmerom dutín zeolitu. Môže ísť aj o kombinované sorpcie, t.j. zeolit sorbuje určitý druh inkluzívnych zlúčenín, ktoré už majú vo svojich dutinách sorbované iné molekuly. Sorpciou rôznych hostujúcich zložiek do zeolitov dochádza k zmene fyzikálno-chemických vlastností pôvodných zeolitov. Sorbované molekuly môžu vplyvať na vymeniteľné kationy, môžu spôsobiť migráciu iónovo viazaných kationov alebo môže dochádzať k oxidačno-redukčným reakciám v dutinách a kanáloch zeolitu⁷.

Ďalšou charakteristickou vlastnosťou je možnosť vymieňať kationy kovov v kryštálovej štruktúre a pripraviť tak modifikované zeolity pre špeciálne druhy použitia. Vysoká afinita prírodného klinoptilolitu k amónnemu kationu a aj ku kationom toxických kovov^{14,27–29} (Pb, Cd, Cr, Hg, As a i.) poskytuje široké možnosti jeho využitia pri odstraňovaní NH_4^+ a toxických kationov kovov z odpadových vôd.

V praxi v celosvetovom meradle sa využívajú v širokej miere aj vlastnosti katalytické^{10–11}.

3. Ložisko klinoptilolitu na východnom Slovensku

Prírodné zeolity ako samostatná skupina minerálov sú známe vyše 200 rokov⁹. Zeolity ako minerálne látky objavil v roku 1756 švédsky mineralóg Cronstedt. Za ďalších 200 rokov bolo objavených a popísaných viac ako 35 druhov zeolitov, avšak ich praktický význam zostával dlho nevyužitý. Až moderné identifikačné metódy prispeli k tomu, že v posledných 30 rokoch sa zaznamenalo vyše tisíc významnejších výskytov vyše 50 druhov zeolitov vo viac ako 40-tich krajinách^{34,36}.

Východoslovenské ložisko v lokalite Nižný Hrabovec bolo objavené v roku 1974. Hlavným horninotvorným minerálom vulkanosedimentárnej horniny je minerál klinoptilolit. Klinoptilolit vznikol v alkalickom prostredí premenou sklovitého popola základnej hmoty ryodacitového tufu³⁷. Okrem klinoptilolitu v tomto prírodnom mineráli sú v menšej miere prítomné živce, cristobalit a prechodné formy medzi cristobalitom a opálom.

Z literatúry je známy nielen detailný mineralogický a chemický rozbor^{28,31,37,39} (tabuľka I a II) tohto prírodného zeolitického minerálu, ale aj štúdium jeho morfológických vlastností a chemickej analýzy v porovnaní s trinástimi svetovými ložiskami z hľadiska ich identifikácie, genézy a využitia^{39,40}. Klinoptilolit z východoslovenského ložiska je typu K-Ca (draselno-vápenatý) s malým zastúpením Fe, Mg a Na iónov ako aj ďalších iónov v stopových množstvách^{27,31,39}. Jeho pórovitosť je 24–32 % a efektívny priemer pórov je 0,4 nm (cit.¹⁴). Klinoptilolit patrí do zeolitické skupiny heulanditu. Je izoštruktúrny s heulanditom^{2,41,42}.

Tabuľka I
Mineralogický rozbor zeolitu z ložiska Nižný Hrabovec³¹

Minerál	Obsah [%]
Klinoptilolit	84
Cristobalit	8
Živec	3–4
Ilit	4
Kremeň	stopy
Minerály uhličitanov	stopy (<0,5 %)

Tabuľka II
Chemický rozbor (XFS – Röntgenovou fluorescenčnou spektrometriou) zeolitu z ložiska Nižný Hrabovec³¹; pre porovnanie je uvedený rozbor vzoriek klinoptilolitu zo zahraničných ložísk

Zlúčenina	Obsah [%]		
	vzorka 0801/2 ^a	štandard 1 ^b	štandard 2 ^c
SiO ₂	66,4	67,3	66,8
Al ₂ O ₃	12,2	11,2	11,3
K ₂ O	3,33	5,05	3,74
CaO	3,04	0,99	0,79
Fe ₂ O ₃	1,45	1,38	0,97
MgO	0,56	<0,30	0,33
Na ₂ O	0,29	1,01	3,60
MnO	0,02	0,01	0,03
TiO ₂	0,15	0,25	0,10
P ₂ O ₅	0,02	0,03	0,02
Straty žiňaním	12,2	12,0	13,3
Celkový obsah	99,7	99,3	100,9

^a Vzorka klinoptilolitu z povrchového lomu Nižný Hrabovec,

^b Klinoptilolit Jordan Valley, Oregon, ^c Klinoptilolit Death Valley Junction, California

ZEOCEM a.s. Bystré je najvýznamnejším výrobcem zeolitických výrobkov na Slovensku¹⁴. Ťažbou a spracovaním prírodného zeolitu sa zaoberá od začiatku 80-tych rokov. Firma má vlastné kvalitné ložisko prírodného zeolitu v Nižnom Hrabovci, spracovateľské a výrobné kapacity. Ročná výrobná kapacita predstavuje u mletých zeolitov 200 000 t a u zrnitých zeolitov 20 000 t pri jednosmennej prevádzke.

Prírodný zeolit, ktorý ťaží a spracováva firma ZEOCEM, a.s. Bystré, je využívaný na Slovensku, ale aj v mnohých krajinách Európy v rôznych oblastiach hospodárstva. Do krajín Európy (Švajčiarska, Nemecka, Rakúska, Talianska, Poľska a Českej republiky) sa vyváža viac ako polovica celkovej produkcie.

4. Zeolity ako nosiče agrochemikálií a hnojív

Prírodné zeolity vďaka svojej štruktúre, fyzikálnym a chemickým vlastnostiam sú výhodnými nosičmi rôznych druhov hnojív, nazývané „slow releasing fertilizers“ – pomaly uvoľ-

ňujúce hnojivá, dnes už v širšom zmysle „slow releasing agrochemicals“ – pomaly uvoľňujúce agrochemikálie, napr. herbicidy, pesticídy, rastové stimulanty a iné^{7,15,16,43–46}.

Významné sú ekologické aspekty využívania týchto druhov agrochemikálií na báze zeolitov, pretože ich uvoľňovanie do pôdy sa uskutočňuje postupne, pomaly. V prípade prudkých dažďov nedochádza k ich náhlemu vyplaveniu, a tým aj znečisteniu spodných vôd, resp. okolitých tokov riek.

Od roku 1971 sa na Katedre anorganickej chémie Prírodovedeckej fakulty UPJŠ v Košiciach študujú inkluzívne zlúčeniny a materiály pripravené na báze inkluzívnych zlúčenín z hľadiska prípravy, štúdia ich vlastností a možností využitia v praxi. V posledných dvoch desaťročiach pozornosť bola sústredená aj na štúdium prírodného zeolitu typu klinoptilolitu z domácich zdrojov, z východoslovenského ložiska z lokality Nižný Hrabovec. Predovšetkým išlo o využitie v poľnohospodárstve a ekológii – prírodný zeolit typu klinoptilolitu bol študovaný z hľadiska sorpcie hnojív, agrochemikálií, ako napr. insekticídov, herbicídov, rastových stimulantov a i.^{15–19,42–47} Taktiež výsledkom štúdia boli návrhy pre využitie prírodných zeolitických materiálov ako pevných dezinfekčných materiálov^{7,48–50} a nosičov farmaceutík pre veterinárnu farmáciu^{50–54}.

Využitie materiálov na báze prírodného klinoptilolitu sa študovalo i v spolupráci s praxou. Možnosti aplikácie prírodného klinoptilolitu sa študovali aj s priemyselným podnikom CHEMKO, a.s. Strážske^{17,18,27,46}, v súčasnosti s CHEMZA, a.s. Strážske.

Po viacročnom úsilí a po sérii nádobových a poľných pokusov vyvinuli pracovníci Oddelenia výskumu CHEMKO, a.s. Strážske, v súčasnosti Odboru výskumu a rozvoja CHEMZA, a.s. Strážske, typovú radu zeolitického granulovaného hnojiva ZEOMIX NPK s podielom klinoptilolitu 20–40 %. Hnojivo (ZEOMIX NPK) je viaczložkové obsahujúce hlavné živiny N, P, K, ako aj niektoré ďalšie biogénne prvky a to síru, bór a molybdén^{20–24}.

ZEOCEM, a.s., Bystré vyrába rôzne výrobky na báze prírodného zeolitu určené pre rôzne oblasti hospodárstva¹⁴. Samotný Nitrosorb – upravená mletá prírodná hornina, ktorej podstatnú časť tvorí minerál klinoptilolit – má využitie ako ekologický materiál pre poľnohospodárstvo, priemysel a ekológiu. Má využitie ako pomocná pôdna látka, prísada – nosná zložka pri výrobe kompostov, pre biologické čistenie vôd, ošetrovanie vín, sušenie obilnín. ZEOCEM vyrába radu materiálov na báze zeolitov určených napr. pre zimné uskladňovanie koreňovej zeleniny (ZELE-ZEO), univerzálny sorbent pachov a vlhkosti (ZEO SORB), minerálnu zeolitickú podstielku (ZEOANIMAL) využiteľnú pri chove hydiny, v ustajňovacích priestoroch (kone, hovädzí dobytok, a pod.). Okrem iných predností zeolitickej minerálnej podstielky, jeho využívaním sa znížia straty dusíka v exkrementoch a exkrementy majú lepší hnojivý účinok.

4.1. Hnojivá na báze zeolitov

V celosvetovom meradle sa využívajú rôzne druhy hnojív na báze zeolitov. Ich využívanie má radu predností. Prírodné zeolity ako nosiče rôznych druhov hnojív (pomaly uvoľňujúce hnojivá) uvoľňujú živiny postupne, nielen v prvom roku vegetačného obdobia, ale aj v druhom roku, prípadne ďalšom. Významná je aj hydratačná a dehydratačná schopnosť

zeolitov, ktorú možno využiť pri ovplyvňovaní vodného režimu v pôde, najmä pri pestovaní zeleniny, poľnohospodárskych plodín i okrasných rastlín. Výsledky overovania prídavku zeolitu na akumuláciu dusičnanov v zelenine boli jednoznačné. Zelenina pestovaná na pôde so zeolitom obsahovala až o 50 % dusičnanov menej oproti kontrole.

Zeolitické hnojivo má niekoľko výhod: ide o hnojivo pripravené na báze netoxického, prírodného materiálu, je ľahko aplikovateľné na začiatku vegetačného obdobia, je výhodné z ekologického hľadiska, pretože nedochádza k znehodnocovaniu pôdy, spodných a povrchových vôd.

Z množstva rôznych druhov hnojív na báze zeolitov, ktoré sa využívajú vo svete, uvedieme iba niektoré druhy produkované domácimi výrobcami.

Na základe pozitívnych výsledkov, dosiahnutých v malo-parcelkových i prevádzkových pokusoch, bolo granulované zeolitické hnojivo s názvom ZEOMIX NPK ocenené Modrou planétou na Medzinárodnom chemickom veľtrhu Incheba v roku 1997.

ZEOMIX NPK (s obsahom hlavných živín: 8,5 % dusíka, 6,3 % fosforu ako P_2O_5 , 6,3 % draslíka ako K_2O , 11 % síry, 0,1 % bóru, 0,02 % molybdénu, ďalšie stopové prvky: titán, železo, horčík, vápnik) má ako hnojivo druhej generácie škálu zaujímavých účinkov na kvantitu a kvalitu úrody plodín, na pôdne prostredie a na niektoré zložky životného prostredia^{20–24}.

Tvorba úrody

- postupné uvoľňovanie živín z hnojiva podmieňuje pozitívnym smerom proces tvorby kvantity úrody a jej technologickú kvalitu, ako napr. nízky obsah bielkovín u sladovníckeho jačmeňa, vysokú cukrnatosť u cukrovej repy, vysoký obsah lepku v potravinárskej pšenici a pod.
- hnojivo pôsobí ako rastový regulátor s účinkom rastlinného kondicionéra, rastliny v dobrej kondícii úspešnejšie odolávajú tlaku hubovitých patogénov v priebehu vegetačného obdobia
- hnojivo neumožňuje zvýšený príjem dusíka rastlinou, v dôsledku čoho rastlinná produkcia obsahuje hygienicky podlimitný obsah dusičnanov
- imobilizáciou ťažkých živín v pôde hnojivo umožňuje dopestovať hygienicky nezávadnú produkciu aj na kontaminovanej pôde

Pôdne prostredie

- hnojivo pozitívne vplyva na komplex chemických vlastností pôdy
- do značnej miery eliminuje negatívny vplyv kyslých kontaminantov pôdy SO_2 a NO_x
- pozitívny účinok sa prejavuje aj na zlepšení fyzikálnych a štruktúrnych vlastností pôdy

Životné prostredie

- živiny v hnojive sú uzavreté v zeolite, takže nedochádza k ich vyplavovaniu a znečisťovaniu povrchových a spodných vôd

Z výsledkov poľných pokusov je možné stručne uviesť:

- pokusmi v Podielnickom obchodnom družstve (POD) Stropkov pri hnojení ozimnej pšenice v dávke $3,0 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$ ZEOMIXU NPK sa v priebehu troch rokov podarilo stabilizovať úrody na úrovni $4,0 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$ s obsahom lepku 26 %.

- v Agrifop Stakčín bola hnojená ZEOMIXOM NPK ozimná repka v dávke $4,0 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$. Hnojenie stabilizovalo úrodu semena repky v rozmedzí $3,0\text{--}3,5 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$.
- v Podielnickom obchodnom družstve (POD) Vehec bol pestovaný jarný jačmeň sladovnícky s hnojením v dávke $3,0 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$ ZEOMIXU NPK, pritom sa stabilizovali najmä parametre sladovníckej kvality, predovšetkým obsah bielkovín do 11 %.
- v Podielnickom družstve (PD) Vranov boli hnojené ZEOMIXOM porasty cukrovej repy v dávke $4,0 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$ pri významnom zvýšení cukornatosti buliev repy na 16 %.

Viaczložkové ekologické hnojivo v práškovej forme s názvom KLINOVERT-NPK (vyrába ZEOCEM, a.s., Bystré). Obsah dusíka je min. 6,0 %, fosforu (P_2O_5) min. 4,5 %, draslíka (K_2O) a síry (SO_4^{2-}) min. 10 %. Je vhodné pre hnojenie zeleniny.

5. Zeolity ako prísada krmív

Prídavok prírodného zeolitu vo veľmi nízkej dávke (cca 1–2 %) zvyšuje veľmi dôležité funkcie, ktoré nie sú zaznamenané inými prírodnými látkami.

V podmienkach SR bol dokázaný výskyt mykotoxínov v krmivách rastlinného a živočíšneho pôvodu. Medzi najviac rozšírené mykotoxíny patria aflatoxíny B_1 , B_2 , G_1 , G_2 , M_1 a ochratoxín A. Ich producentmi sú toxínogénne kmeny *Aspergillus flavus* a *A. parasiticus*. Mykotoxíny majú rozličné toxické účinky a sú mimoriadne dôležité vo veľkochovoch ošipáných a hydiny. V podmienkach SR bola dokázaná 40–80 % kontaminácia obilnín druhmi *Fusarium graminearum* a *F. poae*. Ako účinný prípravok na degradáciu toxínov v krmive sa pri testovaní prejavil klinoptilolit z ložiska v Nižnom Hrabovci v koncentrácii 0,9–1,7 kg na 100 kg krmiva.

Ako efektívne krmné prídavky sa u monogastričných zvierat dobre uplatňujú soli organických kyselín, najmä mravčan vápenatý³¹. Sú to baktericídne a acidifikujúce účinky krmnej zmesi a celková úprava pH zažívacieho traktu zvierat. V konečnom dôsledku sa zvyšuje rastová intenzita zvierat a konverzia krmiva. Za účelom ďalšieho posilnenia týchto pozitívnych účinkov bola 1/2 mravčanu vápenatého nahradená zeolitom typu klinoptilolitu, ktorý tu vystupuje ako nosič kyseliny mravčej. V procese trávenia zvierat sa mravčan premieňa na kyselinu mravčiu a až táto môže efektívne ovplyvniť proces trávenia. Prídavok v krmnej zmesi s 50 % mravčanu, 8 % kyseliny mravčej a 42 % klinoptilolitu sa ukazuje ako vhodný pre zvýšenie intenzity rastu a konverzie krmiva pre výkrmové ošipané a hydiny.

6. Záver

V moderných predstavách ekologického poľnohospodárstva má zeolit typu klinoptilolitu, ako materiál prírodný, inertný a netoxický, široké možnosti využitia. Štruktúra prírodného klinoptilolitu je ideálna pre sorpcné a iónovymenné procesy. Vďaka tejto štruktúre a vlastnostiam zeolit je využiteľný ako pomaly uvoľňujúci nosič rôznych druhov agrochemikálií vrátane hnojív, farmaceuticky a biochemicky účinných látok určených pre veterinárnu farmáciu, ako aj dezinfekčných lá-

tok. Prírodné zeolity sú využiteľné pri zlepšovaní pôdnych fyzikálnych vlastností a úprave kontaminovaných pôd. Prírodný zeolit je vhodný aj ako prísada krmív vo veľmi nízkych dávkach, čo zatiaľ nebolo zaznamenané pri štúdiu iných prírodných minerálov.

I napriek širokému uplatneniu zeolitov sa naďalej hľadajú možnosti ich ďalšej aplikácie.

Autori ďakujú Vedeckej grantovej agentúre Slovenskej republiky (grant 1/8049/01) za finančnú podporu.

LITERATÚRA

1. Van Bekkum H., Flanigen E. M., Jansen J. C., ed.: *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam 2001.
2. Breck D. W.: *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. Wiley, New York 1974.
3. Pond W. G., Mumpton F. A., ed.: *Zeo-Agricultures: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture*. Westview Press, Boulder, Colorado 1984.
4. Chmielewská E., Jesenák K., Gáplovská K.: *Proc. 2 do Congreso Mexicano de Zeolitas Naturales, Puebla Mexico, 11–14 November 2001*, str. 157.
5. Herron N., v knihe: *Inclusion Compounds* (Atwood J. L., Davies J. E. D., MacNicol D. D., ed.), sv. 5, kap. 3. Oxford University Press, Oxford 1991.
6. Reháková M.: *Zborník 53. zjazdu chemických spoločností č. 2, Banská Bystrica, 3.–6. septembra 2001*, str. 89.
7. Reháková M.: *Habilitačná práca*. Univerzita Pavla Jozefa Šafárika, Košice 1997.
8. Čuvanová S.: *Rigorózná práca*. Univerzita Pavla Jozefa Šafárika, Košice 2001.
9. Kalló D., Sherry H. S., ed.: *Occurrence, Properties and Utilisation of Natural Zeolites*. Akadémiai, Budapest 1988.
10. Čejka J.: Chem. Listy 92, 13 (1998).
11. Čejka J., Žilková N.: Chem. Listy 94, 278 (2000).
12. Navrátilová M., Sporka K.: Chem. Listy 92, 998 (1998).
13. Navrátilová M., Sporka K.: Chem. Listy 94, 445 (2000).
14. ZEOCEM, a.s.: *Vieme ako ulahodiť prírode, 2001*, <http://www.zeocem.sk/>; 16.2.2001.
15. Sopková A., Janoková E.: J. Therm. Anal. 53, 477 (1998).
16. Sopková A., Mezeš P.: J. Therm. Anal. 46, 471 (1996).
17. Šingliar M., Sopková A., Bubánek J., Fabián P., Kaľavský F.: Agrochémia 32, 91 (1992).
18. Sopková A., Bubánek J., Černaj P., Šingliar M., Mondík P., Budínska V., Fabián P.: Chem. Prum. 43/68, 145 (1993).
19. Sopková A., Mondík P., Černaj P.: *Zborník konferencie Pestovanie, zber a spracovanie liečivých rastlín, Vysoké Tatry, Jún 1993*, str. 78.
20. Rimár J.: Agrochémia 4, 14 (1998).
21. Rimár J., Gavaľová Z.: Repné Listy 1, 8 (2001).
22. Rimár J., Gavaľová Z.: Naše Pole 3, 13 (2001).
23. Rimár J., Gavaľová Z., Zelenák J.: Agrochémia 3, 23 (2001).
24. Gavaľová Z., Rimár J., Zelenák J.: *Zborník 53. zjazdu chemických spoločností č. 3, Banská Bystrica, 3.–6. september 2001*, str. 398.
25. Allen E. R., Ming D. W.: *Zeolites in Agronomic and*

- Horticultural Applications: A Review, 2001*; <http://www.amzorb.com>, 21.6.2001.
26. Mannion W. A.: *Zeolites in Horticulture, 2001*; <http://www.amzorb.com>, 21.6.2001.
 27. Sopková A., Bubanec J., Šingliar M., Kaľavský F., Fabián P.: *Chem. Prum.* 44/69, 102 (1994).
 28. Horváthová E.: *Chem. Prum.* 38, 351 (1988).
 29. Maha M. M. A.: *Dizertačná práca*. Cairo University, Cairo 1996.
 30. *Animal Feeding*; <http://www.atzzeoliti.it>, 25.7.1999.
 31. Zeleňák J., Gavaľová Z.: *Využitie mravčanu vápenatého ako prísady do kŕmnych zmesí a konzervačných prípravkov*. Materiál pre záverečnú kontrolu úlohy RVT, príloha č. 5, 2001.
 32. Barrer R. M., v knihe: *Inclusion Compounds* (Atwood J. L., Davies J. E. D., MacNicol D. D., ed.), sv. 1, kap. 6. Academic Press, London 1984.
 33. Schöllhorn R., v knihe: *Inclusion Compounds* (Atwood J. L., Davies J. E. D., MacNicol D. D., ed.), sv. 1, kap. 7. Academic Press, London 1984.
 34. Ming D. W., Mumpton F. A., v knihe: *Minerals in Soil Environments* (Dixon J. B., Weed S. B., ed.). Soil Science Society of America, Madison 1989.
 35. Meier W. M.: *Zeolites and Zeolite-like Materials, Proc. 7th Int. Zeolite Conf.* Elsevier, Tokyo 1986.
 36. Chmielewská E., Šamajová E., Kozáč J.: *Turk. J. Chem.* 26, 281 (2002).
 37. Šamajová E., v knihe: *Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites* (Kalló S., Sherry H. S., ed.). Akadémiai, Budapest 1988.
 38. Kraus J., Kužvart M.: *Ložiská nerúd*. Alfa, Praha 1987.
 39. Sopková A., Bubanec J., Mihalič A.: *Rudy* 10, 36 (1988).
 40. Sopková A., Bubanec J.: *Chem. Prum.* 38, 11(1988).
 41. Bauer J.: *Ropa Uhlie* 23, 202 (1981).
 42. Meier W. M., Olson D. H.: *Atlas of Zeolite Structure Types*. Butterworth, London 1987.
 43. Sopková A., Mondík P., Reháková M.: *Ictac News* 28/2, 112 (1995).
 44. Reháková M., Bubanec J.: *Zborník súhrnu prednášok zo seminára: 35 rokov výučby a výskumu v oblasti anorganickej chémie na PF UPJŠ. KACH PF UPJŠ Košice, Košice, 11. september 2000*, str. 37.
 45. Reháková M.: *Zborník III. odborného seminára s medzinárodnou účasťou: Partikulárne látky vo vede, priemysle a v životnom prostredí, Košice, 6.–7. decembra 2000*, str. 19.
 46. Sopková A., Bubanec J., Šingliar M., Černaj P., Fabián P.: *Ekologické hnojivo*. ČSPV, 6523-90, 1990.
 47. Sopková A., Černaj P., Reháková M., Bubanec J., Mondík P.: *Proc. of the Int. Conf.: Environment and Mineral Processing, Ostrava, 30. jún–1. júl 1994*, str. 227.
 48. Reháková M., Sopková A., Lokaj J.: *J. Inclusion Phenom. Mol. Recogn. Chem.* 14, 47 (1992).
 49. Reháková M., Sopková A., Casciola M., Bastl Z.: *Solid State Ionics* 66, 189 (1993).
 50. Sopková A., Mondík P., Reháková M.: *S.T.P. Pharma Sci.* 4, 366 (1994).
 51. Mondík P.: *Kandidátska dizertačná práca*. CHTF STU, Bratislava 1993.
 52. Sopková A., Mondík P.: *50. sjezd chemických spoločností, Zlín, 8.–11. září 1997*. Abstrakt príspevkov, str. 189.
 53. Mondík P., Sopková A., Viernstein H., Légendre B.: *Proc. of the Eighth Int. Symp. on Cyclodextrins* (Szejtli J., Szenté L., ed.), str. 197. Kluwer Academic Publishers, Budapest 1996.
 54. Mondík P., Sopková A., Viernstein H., Légendre B.: *J. Therm. Anal.* 51, 1023 (1998).
- M. Reháková^a, S. Čuvanová^a, Z. Gavaľová^b, and J. Rimár^b** (^a*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of P. J. Šafárik, Košice*, ^b*Section of Research, CHEMZA, a.s. Strážske, Slovak Republic*): **Application of Natural Zeolite of the Clinoptilolite Type in Agrochemistry and Agriculture**

Zeolites of the clinoptilolite type, as natural, inert and nontoxic materials, are widely applicable in the contemporary notion of ecological agriculture. Their structure is ideal for sorption and for ion exchange processes. Due to their structure and properties, the zeolites can be used as a slowly releasing carrier of agrochemicals, fertilizers, pharmaceutically and biochemically active compounds for veterinary pharmacy, including disinfectants. Natural zeolites can be also used for improving physical properties of soils and for treatment of contaminated soils. They are also suitable as additives to animal feed, where they enhance important body functions.