

Ocena porównawcza nawozu wapniowego kredowego w stosunku do innych nawozów wapniowych na tle ogólnych kryteriów oceny rolniczej.

dr hab. Jan Łabętowicz prof.nadzw., dr inż. Wojciech Stępień

Katedra Chemii Rolniczej SGGW

Skały zawierające wapń i magnez wykazują bardzo duże zróżnicowanie właściwości fizycznych i chemicznych istotnych z punktu ich wykorzystania jako surowców do wytwarzania nawozów wapniowych. Wynika to z dwóch generalnych przesłanek:

- *przebiegu procesów geologicznych w czasie tworzenia i formowania złoża skalnego* co decyduje o składzie chemicznym a zwłaszcza zawartości różnych domieszek takich jak piaskowce, krzemiany czy minerały ilaste. Im wyższa zawartość domieszek tym niższa zawartość aktywnych z punktu widzenia działania odkwaszającego związków wapnia i magnezu.

- *wieku geologicznego skały stanowiącej surowiec* do produkcji nawozów wapniowych. Wapienie wytworzone we wczesnych okresach geologicznych (prekambryjski, kambryjski, dewon) tworzą złoża skalne silnie skryształizowane, które charakteryzują się dużą gęstością i wysoką twardością. Cechy te pogarszają przydatność tych surowców do produkcji nawozów wapniowych. Natomiast wapienie “młode” wytworzone w późniejszych (młodszych) epokach geologicznych jak jura a zwłaszcza najmłodsze wytworzone w najmłodszym okresie geologicznym - kredzie są miękkie i porowate co powoduje, że wytworzone z takich złóż nawozy wapniowe cechuje duża rozpuszczalność w środowisku glebowym oraz szybkie i dobre działanie odkwaszające.

Kryteria oceny rolniczej surowców i nawozów wapniowych

Ocena porównawcza surowców i nawozów wapniowych uwzględnia szereg cech fizycznych i chemicznych, które są stosowane do obiektywnej oceny. Większość z nich wymaga odpowiednich badań laboratoryjnych.

Dla charakterystyki fizycznej bierze się najczęściej pod uwagę takie cechy surowca lub nawozu jak:(1) gęstość objętościowa, (2) porowatość, (3) nasiąkliwość, (4) wytrzymałość na ściskanie. (5) stopień rozdrobnienia, (6) wilgotność i rozsiewalność

W ocenie pod względem chemicznym uwzględnia się takie cechy surowca lub nawozu jak: (7) całkowity skład chemiczny i zawartość składników użytecznych (CaO, MgO), (8) siłę zobojętniającą zwaną także zasadowością ogólną, (9) aktywność chemiczną, (10) zawartość związków szkodliwych.

Krótką charakterystyką wymienionych wyżej kryteriów pozwoli łatwiej zdefiniować różnice między występującymi na rynku nawozami wapniowymi w aspekcie ich skuteczności w odkwaszaniu środowiska glebowego a zwłaszcza wskazać na przyczyny różnic w szybkości działania odkwaszającego.

(1) *Gęstość objętościowa* to stosunek masy wysuszonej (105° C) próbki skalnej do jej całkowitej objętości. Waha się ona od $1,5 \cdot 10^3$ - $2,6 \cdot 10^3$ kg/m³. Najniższą gęstość objętościową (lekkie) wykazują wapienie kredowe z okresu kredowego lub czwartorzędowego a największą (najcięższe) wapienie i dolomity prekambryjskie. Duża gęstość świadczy o małej porowatości skały i pośrednio wskazuje na jej dużą twardość i małą rozpuszczalność. Złoża o małej gęstości jakimi są w szczególności wapienie kredowe, charakteryzują się dobrą rozpuszczalnością ze względu na dużą porowatość i związaną z tym dobrą nasiąkliwość. Podatność na rozpuszczanie w środowisku glebowym wytworzonych z nich nawozów wapniowych jest więc szczególnie duża.

(2) *Porowatość* to wskaźnik charakteryzujący objętość wewnętrznych porów (pustych przestrzeni) w materiale skalnym (stosunek gęstości objętościowej do gęstości właściwej w %). Waha się od dziesiątych części do kilkudziesięciu procent. Cecha ta jest ściśle związana z wiekiem geologicznym skał. Najmniej porowate są wapienie i dolomity prekambryjskie a najbardziej porowate wapienie kredowe. Mała generalnie porowatość dolomitów, które pochodzą ze starszych okresów geologicznych (prekambr, dewon, trias) powoduje, że zastosowanie ich do celów nawozowych wymaga silnego rozdrobnienia a nawet uzdatnienia na drodze termicznej, gdyż ich rozpuszczalność zachodzi w środowisku glebowym zbyt wolno.

(3) *Nasiąkliwość* charakteryzuje zdolność skały lub wytworzonego z niej nawozu wapniowego do wchłaniania wody. Cecha ta jest ściśle skorelowana z porowatością skał i zależy od wieku geologicznego. Wapno dolomitowe charakteryzuje się małą nasiąkliwością co zmniejsza jego powierzchnię reakcji z roztworami glebowymi stanowiącymi główny czynnik rozpuszczający w środowisku glebowym. Rozpuszczanie a zatem działanie odkwaszające takiego nawozu jest powolne i często główny efekt odkwaszający ujawnia się dopiero w drugim roku po zastosowaniu, a często później. Walory nawozowe dolomitów

można znacząco poprawić poprzez ich silne rozdrobnienie, co zwiększa kontakt cząstek nawozu z rozpuszczającymi roztworami glebowymi.

(4) *wytrzymałość na ściskanie* to cecha istotna w przerobie skał twardych a więc dolomitów i starszych wapieni na nawozy wapniowe. Jest to graniczne ciśnienie powodujące rozkruszenie skały standardowej. Jego wartość waha się od poniżej 20 MPa dla skał niewytrzymałych do powyżej 100 MPa dla skał wytrzymałych do których zaliczane są liczne dolomity. Przetwarzanie twardych skał wapiennych i dolomitowych na nawozy wymaga znacznych nakładów energetycznych na ich rozdrobnienie do wymaganych standardów zapewniających ich rozpuszczanie w środowisku glebowym. W praktyce można często spotkać się z nawozami dolomitowymi niedostatecznie rozdrobnionymi. Skały bardzo porowate np. kreda czwartorzędowa wykazują całkowity brak wytrzymałości na ściskanie i rozplývają się w wodzie. Nawozy te podlegają więc w glebie stosunkowo łatwo rozpuszczeniu i ich działanie nawozowe jest stosunkowo szybkie. Nie ma przy ich stosowaniu problemu niedostatecznego rozdrobnienia.

(5) *stopień rozdrobnienia* określa się względną masą cząstek (wyrażoną w % próby) pozostających na sicie o oczkach określonej średnicy. Dla nawozów wapniowych i wapniowo - magnezowych formy węglanowej pozostałość na sicie może wynosić:

sito o oczkach w mm	pozostałość na sicie w %
0,06	najwyżej 60
0,32	najwyżej 20
1,00	najwyżej 10
3,00	bez pozostałości

Nawozy wapniowe i wapniowo - magnezowe formy tlenkowej wymagają mniej dokładnego rozdrobnienia:

sito o oczkach w mm	pozostałość na sicie w %
2,00	najwyżej 25
5,00	bez pozostałości

Należy podkreślić, że wymagania co do stopnia rozdrobnienia wielu twardych skał dolomitowych mogą być spełnione tylko wówczas gdy surowiec ten jest poddany mieleniu w

młynach o odpowiednich warunkach technicznych (młyny strumieniowe lub kulowe). Niekiedy ze względu na deficyt nawozów wapniowo-magnezowych dopuszcza się do stosowania w rolnictwie nawozy dolomitowe o gorszych parametrach zmielenia (tzw. dolomity odsiewane) :

sito o oczkach w mm	pozostałość na sicie w %
0,50	najwyżej 50
3,00	bez pozostałości

Działanie odkwaszające tych nawozów jest jednak zbyt powolne i należy dążyć do poprawienia parametrów ich rozdrobnienia.

Stopień rozdrobnienia jest istotnym parametrem decydującym o skuteczności odkwaszania nawozów wytworzonych ze skał twardych w tym zwłaszcza nawozów dolomitowych. W nawozach typu tlenkowego oraz miękkich wapieniach typu wapno kredowe stopień rozdrobnienia ma drugorzędne znaczenie, bowiem po wprowadzeniu do środowiska glebowego rozpuszczają się one zazwyczaj stosunkowo szybko i dlatego ich działanie odlwaszające najczęściej jest obserwowane już w pierwszym roku po zastosowaniu.

(6) *wilgotność i rozsiewalność* to cechy decydujące o łatwości transportu i rozsiewu. Optymalna wilgotność dla nawozów tlenkowych i węglanowych z produkcji podstawowej wynosi 5-8%. Z punktu widzenia rozsiewalności wilgotność nawozów wapniowych może być większa. Kreda jeziorna nadaje się do wysiewu rozsiewaczami do nawozów przy wilgotności 20-25%. Nawozy wapniowe nie powinny być nadmiernie przesuszone, ponieważ powstaje wówczas uciążliwy problem pylenia przy ich transporcie i rozsiewie. Problem ten jaskrawo występuje przy nawozowym wykorzystaniu do wapnowania popiołów lotnych uzyskanych ze spalania węgla brunatnego oraz pyłów z elektrofiltrów cementowni, gdyż zawierają one poniżej 0,5% wody co powoduje, że przy ich rolniczym wykorzystaniu wymagają nawilżenia.

(7) *całkowity skład chemiczny i zawartość składników użytecznych (CaO, MgO)* jest parametrem nawozu istotnym dla wyznaczenia jego dawki niezbędnej do odkwaszenia określonej gleby. W obowiązujących obecnie normach przyjmuje się jako podstawę sumę składników użytecznych wyrażonych jako CaO + MgO. W nawozach tlenkowych suma składników użytecznych powinna wynosić co najmniej 60% a w nawozach węglanowych - 40%. Do obrotu dopuszcza się jednak wiele nawozów wapniowych o mniejszej zawartości wapnia i magnezu, czego przykładem mogą być popioły z węgla brunatnego zawierające 20-25% CaO. Oprócz wapnia i magnezu w nawozach wapniowych oznacza się także zawartość

krzemu, glinu i żelaza a także w próbkach surowców odpadowych zawartość metali ciężkich. Ilość tych ostatnich jest stosunkowo niewielka ale może ona przesądzić o przydatności rolniczej nawozu.

(8) *siła zobojętniająca* zwaną także zasadowością ogólną, wyraża zdolność jednostki masy skały lub nawozu do zobojętniania określonej ilości kwasu. Wyraża się ją w % w stosunku do siły zobojętniającej 1 g CaO przyjętej za 100%. Siła zobojętniająca powinna teoretycznie być równa procentowej zawartości CaO w nawozie. W praktyce siła zobojętniająca może być mniejsza lub większa od teoretycznej. Siła zobojętniająca mniejsza niż % CaO w nawozie istnieje wówczas gdy wapń występuje częściowo w postaci soli obojętnych np siarczanu wapnia (CaSO₄). Siła zobojętniająca większa niż % CaO występuje wówczas gdy w nawozie obok wapnia występuje magnez. Wynika to z faktu, że tlenek magnezu ma o 40% większą siłę zobojętniającą niż tlenek wapnia (1t MgO powoduje taki sam efekt odkwaszający w glebie jak 1,4 t CaO). Z tego względu dolomity mają większą siłę zobojętniającą niż wapienie. Oczywiście pod warunkiem, że ulegną rozpuszczeniu w środowisku glebowym i będą wystarczająco aktywne chemicznie.

9) *aktywność chemiczna* jest miarą szybkości reakcji nawozu wapniowego z glebą. Wyraża się ją w % w stosunku do aktywności świeżo strąconego węglanu wapnia którą przyjęto za 100%. Cecha ta jest ściśle związana ze stopniem rozdrobnienia surowca dlatego wyznacza się ją przy ściśle określonej średnicy cząstek. Aktywność chemiczna związana jest ściśle z wiekiem geologicznym surowców wapniowych. Waha się od kilkunastu % dla najstarszych wapieni i dolomitów z okresu prekambryjskiego do prawie 100% dla miękkich skał z okresu kredowego. Wysoka aktywność chemiczna nawozu wapniowego jest jedną z jego najważniejszych właściwości podanych przez rolnika. Nawozy dolomitowe chociaż cechują się znakomitą siłą zobojętniającą, to najczęściej mają niską aktywność chemiczną co przesądza o ich powolnym działaniu odkwaszającym. Zasadnicze znaczenie dla poprawienia ich aktywności chemicznej ma dobre zmielenie surowca skalnego co jest znaczącym kosztem przy ich wytwarzaniu. Tak więc duża siła zobojętniająca tych nawozów ujawnia się powoli w stosunkowo długim okresie czasu. Często w pierwszym a nawet drugim roku po zastosowaniu, zwłaszcza gdy nawóz nie jest dostatecznie rozdrobniony działanie odkwaszające jest niewielkie. Odwrotna sytuacja występuje przy stosowaniu wapieni miękkich typu kredowego. Ich siła zobojętniająca jest co prawda mniejsza niż wapna dolomitowego ale efekt odkwaszający jest prawie natychmiastowy dzięki wysokiej aktywności chemicznej często sięgającej wartości 80 - 100%. Dlatego po ich zastosowaniu

skutki odkwaszania następują już w pierwszym roku. Stosowanie wapieni kredowych cechuje więc szybkie odkwaszanie gleby, ale przez okres nie przekraczający 3-4 lat. Po tym okresie należy wapnowanie powtórzyć. Stosowanie wapieni dolomitowych zwłaszcza pochodzących ze starszych okresów geologicznych na początku po ich zastosowaniu przez 1-2 lat jest często mniej skuteczne. Jednak w dalszych latach działanie odkwaszające poprawia się trwa na ogół dłużej niż wapieni miękkich.

(10) zawartość związków szkodliwych jest istotnym czynnikiem decydującym o stosowaniu w rolnictwie. Za domieszki szkodliwe uważa się sól, chlor, siarkę siarczkową oraz metale ciężkie. Kwestię tą regulują odpowiednie normy, które decydują o możliwościach stosowania w rolnictwie do celów nawozowych. Problem ten dotyczy w szczególności nawozów wapniowych typu odpadowego. W nawozach wapniowych wytwarzanych z naturalnych kopalin zawartość domieszek szkodliwych jest wielokrotnie niższa niż obowiązujące w tym względzie normy.

Porównanie wybranych właściwości skał węglanowych pod względem właściwości fizycznych i chemicznych

Porównanie wybranych właściwości przeprowadzono w oparciu o dane liczbowe zamieszczone w dwóch poniższych tabelach dla przykładowych wybranych złóż wapieni eksploatowanych na cele nawozowe.

Porównanie właściwości fizycznych (tabela 1). Porównanie właściwości fizycznych wapieni pochodzących ze starszych okresów geologicznych oraz dolomitów, z właściwościami wapieni miękkich typu kredowego na podanym przykładzie wskazuje, że cechy fizyczne obu tych grup skał wapiennych różnią się zasadniczo. Wapienie twarde i dolomity charakteryzują się zdecydowanie wyższą gęstością a co za tym idzie wykazują nieznacznie jedynie porowatość i nasiąkliwość. Cechy te powodują, że wytworzone z nich po zmieleniu nawozy stosunkowo powoli rozpuszczają się w środowisku glebowym ze względu na mały kontakt cząstek glebowych z roztworami glebowymi, które nie mają możliwości wnikać do wnętrza cząstek nawozu i dlatego ich rozpuszczanie odbywa się głównie powierzchniowo. Właściwości te powodują, że o skuteczności ich działania nawozowego decyduje stopień rozdrobnienia. Nawozy wapniowe miękkie z uwagi na dużą porowatość i wysoką nasiąkliwość są stosunkowo szybko rozpuszczalne co powoduje, że ich działanie nawozowe

jest szybkie i następuje prawie natychmiast po zastosowaniu nawozu. Nie jest ono zależne w tak znacznym stopniu od rozdrobnienia nawozu.

Tabela 1. Właściwości fizyczne wybranych skał węglanowych

Złoże	okres geologiczny	Gęstość objętościowa w kg/m^3	Porowatość w %	Nasiąkliwość w %	Wytrzymałość na ściskanie w MPa	Ścieralność w bębnie Devala w %
wapienie (CaCO_3)						
Wojcieszków	kambryjski	2,7	0,36	0,10	72,7	4,00
Trzuskawica	dewon	2,68	0,74	0,23	96,1	6,00
Płaza	trias	2,45	9,92	1,67	38,4	10,80
Bukowa	jura	2,19	18,88	7,90	31,2	26,00
Chełm	kreda	1,47	43,00	28,90	2,3	68,35
Lubiatowo	kreda	-	-	24,85	-	-
dolomity ($\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$)						
Pisarzowice	prekambryjski	2,83	0,70	0,25	73,7	6,00
Siewierz	dewon	2,70	4,59	0,48	129,7	15,00
Żelatowa	trias	2,51	9,71	3,63	85,7	10,00
magnezyty (MgCO_3)						
Grochów	sylur	2,71	7,82	3,12	163,4	10,00

Porównanie właściwości chemicznych (tabela 2 i 3).

Analiza porównawcza danych liczbowych dotyczących właściwości chemicznych surowców wapniowych wskazuje, że wapienie twarde a szczególnie dolomity charakteryzują się relatywnie niską aktywnością chemiczną (tabela 3). Cecha ta decyduje, że ich działanie odkwaszające jest powolne i rozłożone w czasie. Często w pierwszych dwóch latach po zastosowaniu tych nawozów działanie odkwaszające jest słabe. Odmienne właściwości wykazują wapienie miękkie kredowe. Ich wysoka aktywność chemiczna często sięgająca 100% przesądza o dużej szybkości ich działania. Działają natychmiast po zastosowaniu i efekty odkwaszające są widoczne już w pierwszym roku ich stosowania. Niektóre wapienie zawierają niewielkie ilości magnezu dochodzące do 1 %. np Trzuskawica czy Lubiatowa. Ilości te nie mają większego znaczenia z punktu widzenia działania odkwaszającego nawozu ale mogą mieć istotne znaczenie jako źródło magnezu dla roślin uprawnych. Przekonuje o tym następujące wyliczenie. Na podstawie danych tabeli 2. złoże Lubiatowa zawiera 0,75% MgO

co oznacza, że w przeciętnej dawce wapna zalecanej na gleby nadmiernie zakwaszone wynoszącej 6 - 9 t/ha wprowadza się około 44 -66 kg MgO. Przeciętny plon zbóż wynoszący 4 t ziarna/ha pobiera około 20 kg MgO a np. plon kukurydzy wynoszący 5 t ziarna/ha pobiera około 50 kg MgO. Powyższe porównanie wskazuje, że niewielkie ilości magnezu zawarte w niektórych nawozach wapniowych mogą mieć istotne znaczenie nawozowe jako źródło magnezu zabezpieczające potrzeby pokarmowe w stosunku do tego składnika na okres 1-2 lat po zastosowaniu nawozu zależnie od gatunku rośliny i wysokości plonowania.

Tabela 2 Porównanie składu chemicznego dolomitów (z 15 wytwórni) z kredą pojeziorną z Lubiatawa.

Zawartość	w %		w mg na kg					
	CaO	MgO	Mn	Zn	Pb	Cd	Cu	Cr
Dolomity								
Zakres	29-37	16-28	100-2300	10-2100	15-190	1-11	1-50	1-140
Średnia	33	17	665	531	79	6,5	15	24
Kreda pojeziorna z Lubiatawa								
Zakres	32-46	0,69-0,9	160-180	<1	8-16	<1	4-4,5	2-4
Średnia	39	0,75	174	<1	12	<1	4	3,5

Tabela 3. Porównanie aktywności chemicznej i zasadowości dolomitów i kredy pojeziornej z Lubiatawa

Cecha nawozu	Rodzaj nawozu			
	dolomity		Kreda z Lubiatawa	
	zakres	średnio	zakres	średnio
Aktywność chemiczna w stosunku do CaCO ₃ w %	50-82	65	79--82	80
Zasadowość ogólna w %CaO	49 - 60	55	40-46	44

Efektywność działania magnezu zależy od odczynu gleb i zasobności w potas. Najlepsze pobranie magnezu przez rośliny występuje na glebach kwaśnych i nawożonych wysokimi dawkami potasu. Na glebach o uregulowanym odczynie efektywność nawożenia magnezem jest bardzo mała i występuje jedynie w przypadku roślin bardzo wrażliwych na niedobór tego składnika. Na podstawie badań przeprowadzonych przez IUNG w latach 1981 –1990 w 5 ośrodkach doświadczalnych gdzie na glebach ubogich w magnez i kwaśnych stosowano wapnowanie nawozami nie zawierającymi magnezu i zawierającymi magnez istotny wpływ magnezu uzyskano tylko w dwóch ośrodkach. Gleby w tych ośrodkach były bardzo lekkie w pozostałych zakładach gdzie nawożenie magnezem było mało efektywne

gleby należały do klasy gleb lekkich i średnich. Jak wynika z tych badań o potrzebie nawożenia gleb magnezem decyduje odczyn i zasobność gleb oraz klasa gleb. Często wystarczy tylko glebę zwapnować co zwiększy dostępność znajdujących się w glebie form Mg.

Złoże starsze zawierają również większe ilości domieszek niż złoże młodsze, które zawierają głównie domieszki ilaste (tabela 2). Pod względem zawartości domieszek kreda jest nawozem bardzo czystym i może być traktowana jako nawóz ekologiczny. Jak widać z tabeli 2 zawartość domieszek w dolomitach średni jest wielokrotnie wyższa niż w kredzie. Pewnym zagrożeniem może być podwyższona zawartość metali ciężkich w niektórych dolomitach co czasami może ograniczać ich stosowanie w rejonach gdzie gleby już zawierają podwyższone zawartości tych pierwiastków.

Jak wynika z tego opisu kreda pojeziorna z Lubiatowa jest bardzo dobrym szybko działającym nawozem, który może być stosowany na wszystkie gleby i pod wszystkie rośliny. Jest to szczególnie dobry nawóz do szybkiego odkwaszania gleb i podłoży ogrodniczych. Ze względu na to, że prawie nie zawierającym metali ciężkich i innych szkodliwych dodatków można traktować go jako nawóz ekologiczny i może być stosowany jako dodatek do uzdatniania różnych odpadów zawierających zbyt wysoką zawartość metali ciężkich. Poza tym zawiera magnez w ilościach wystarczających do pokrycia potrzeb pokarmowych większości roślin na około 1-3 lat w zależności od wymagań pokarmowych roślin i zasobności gleb w ten składnik.