

## Primjena gipsa kao poboljšivača poljoprivrednog zemljišta

Prof. dr. sc. Vladimir Vukadinović i izv. prof. dr. sc. Vesna Vukadinović

Kada su prinosi niski i pod jakim utjecajem vremenskih prilika tijekom vegetacije, kada pravovremena i intenzivna agrotehnika, ponajprije obrada i gnojidba, ne daju očekivani rezultat, najčešće se razmišlja o mjerama fizikalno-kemijsko-biološke popravke radi podizanja efektivne plodnosti tla. Činjenica je da su gnojiva skupa, ali u odnosu na sve druge agrotehničke mjere najviše utječu na povećanje prinosa, vjerojatno i 50 %. Razlog je u činjenici da *prava mineralna gnojiva* sadrže neophodne biogene elemente u kemijskom obliku koji je biljkama pristupačan za usvajanje korijenom ili listom, a u tlu im je količina nedovoljna upravo kada su potrebe biljaka najveće. Naime, prirodne rezerve hraniva nizom različitih procesa mobilizacije niti približno ne mogu osigurati potrebe bilja za visokim prinosom dobre kakvoće.

Izraz plodnost tla označava njegovu sposobnost da biljkama osigura hraniva i vodu, dok *produktivnost tla* (ili *efektivna, odnosno stvarna plodnost*) ovisi još o načinu i tipu korištenja tla (npr. razina agrotehnike, *tradicionalni, konvencionalni, intenzivni, ekološki* ili neki drugi tip proizvodnje), odnosno o gospodarenju tlom. Plodna tla su slabo kisele do neutralne reakcije, bogata hranivima koje biljke mogu usvojiti, dobrih fizikalno-kemijskih svojstava i ne sadrže štetne tvari. Ipak, njihova produktivnost uvijek može varirati, što ovisi o razini primijenjene agrotehnike (npr. obrada, gnojidba, mogućnost odvodnje i/ili navodnjavanja) i tipu korištenja.

*Posredna gnojiva*, uključujući i *poboljšivače (kondicionere)* također sadrže biogene elemente, ali u kemijskom obliku koje biljke ne mogu odmah usvojiti (humus, vapno i dr.). Njihovo posredno djelovanje najčešće se odvija u duljem vremenskom intervalu tako što potiču mikrobiološku aktivnost, neutraliziraju kiselost, poboljšavaju strukturu tla i slično. Stoga je njihova primarna zadaća mobilizacija rezervi organskog i neorganskog porijekla poboljšanjem fizikalnih svojstava ili putem kemijskih i bioloških promjena koje izazivaju u tlu. U tu grupu se ubrajaju i posredna gnojiva čija je namjena promjena pH-vrijednosti tla, odnosno *kalcizacija (vapnenje tla)*, uporaba gipsa (*gipsanje*), *malčiranje*, *primjena zeolita (bentonita, vermiculita, gline i sl.)*, *bitumenskih emulzija, mljevenog ugljena* i dr. Poboljšivači, odnosno posredna gnojiva, sadrže biogene elemente, ali u kemijskom obliku koje biljke mogu usvojiti tek nakon njihove mikrobiološke ili kemijske transformacije u spojeve njima pristupačne.

Gips se koristi kao sulfatno sredstvo za kondicioniranje bestrukturnih tala bez podizanja pH-vrijednosti (može se primijeniti i *kalcijev polisulfid*) i ne može zamijeniti kalcizaciju jako i ekstremno kiselih tala, premda se njime u tlo unosi velika količina kalcija. Stoga se u praksi, npr. u SAD-u, gipsanje primjenjuje jednu godinu prije kalcizacije kako bi efekt fizikalno-kemijske popravke tla bio što bolji.

U Hrvatskoj je do sada provedeno nekoliko znanstvenih istraživanja, ali samo primjene *fosfogipsa* kao poboljšivača tla i to s namjerom smanjenja deponija tvornice gnojiva Petrokemija d.d. u Lonjskom polju (~4,5 milijuna tona fosfogipsa). Naime, fosfogips je industrijski nusproizvod (NUS-79, Očeviđnik nusproizvoda RH), a kada se deponira bez primjene on je kabasti otpad nastao u proizvodnji kompleksnih mineralnih gnojiva. Premda se fosfogips smatra neopasnim tehnološkim otpadom (prirodni radioaktivni otpad; NORM = *naturally occurring radioactive materials*), treba istaknuti kako je s aspekta zaštite okoliša deponiranje ogromnih količina fosfogipsa (slika 1.) rizično zbog njegove radioaktivnosti (sadrži radioaktivne



Slika 1. Deponija fosfogipsa u Lonjskom polju 2003. god.  
(foto Vladimir Vukadinović)

nuklide U, Ra, Th, K i dr.), te toksične elemente (Cd, Hg, Zn, Cr, Ni, Pb, As, fosforu kiselinu i fluor). Naime, tijekom proizvodnje fosforne kiseline gotovo 80 % stabilnog izotopa radija ( $^{226}\text{Ra}$ ), čije je vrijeme poluraspada

Tablica 1. Koncentracija radionuklida u gnojivima ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )

Mineralno gnojivo	U-238	Ra-226	Th-232
Fosforna kiselina	1200 - 1500	300	-
Superfosfat	520 - 1100	110 - 960	15 - 44
Trostruki superfosfat	800 - 2160	230 - 800	44 - 48
Monoamonijev fosfat (MAP)	2000	20	63
Diamonijev fosfat (DAP)	2300	210	< 15
Dikalcijski fosfat ( $\text{CaHPO}_4$ )	-	740	< 37
PK gnojiva	410	370	< 15
NP gnojiva	920	310	< 30
NPK gnojiva	440 - 470	210 - 270	< 15

1600 godina iz sirovih fosfata odlazi u fosfogips čija je radioaktivnost niža od 500  $\text{Bq kg}^{-1}$ , što je prema normi EU granična vrijednost, dok glavnina urana ostaje u fosfatnim produktima, odnosno gnojivima (tablica 1.) koja se primjenjuju bez ograničenja. Treba napomenuti da i kalij u prirodi dolazi u smjesi s radioaktivnim izotopom  $^{40}\text{K}$  (0,012 %) te mu je specifična aktivnost 31,200  $\text{Bq kg}^{-1}$  što u Njemačkoj čini 10 % prirodne radioaktivnosti (0,17 do 2,1 mSv).

Budući da na tonu proizvedene fosfatne kiseline nastane oko četiri tone fosfogipsa, a konačna raspodjela radionuklida u fosfogipsu ovisi o koncentraciji radionuklida u početnim sirovinama, zbog specifičnih rizika pri postupanju, fosfogips podliježe posebnom radiološkom nadzoru uz analize podzemne vode (NN 121/13, Strategija zbrinjavanja radioaktivnog otpada).

Problemi u gospodarenju fosfogipsom mogu se uspješno riješiti njegovom primjenom za popravak (*reklamaciju*) kiselih tala, a prvenstveno halomorfnih, posebice solonjeca s visokim udjelom natrijevih iona, jer slaba radioaktivnost fosfogipsa ne predstavlja problem u dozama od nekoliko  $\text{t ha}^{-1}$ . Naravno, njegovo korištenje u ekološkoj poljoprivredi, ili kao građevinskog materijala u visokogradnji nije dopušteno zbog prisutnosti radionuklida, posebice plinovitog radona ( $^{86}\text{Rn}$ ) koji je jednoatomni plin bez boje i mirisa, osam puta veće gustoće od zraka pri sobnoj temperaturi, radioaktiv i kancerogen ako se udiše.

Gips je mineral koji pripada u skupinu sulfata, tj. soli sumporne kiseline koje su često zastupljene u Zemljinoj kori. Kemijski naziv gipsa je *kalcijev sulfat dihidrat* ( $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$ ), a sadrži 23,3 % Ca i 18,5 % S). Male je tvrdoće i čvrstoće, a gustoća mu je oko  $2,4 \text{ g cm}^{-3}$ .

Gipsanje tla efikasno je za popravak zaslanjenih (solončaka), a naročito alkaliziranih tala (solonjeca) koja imaju suvišak natrija (posebice u vidu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), jer se njegovom primjenom poboljšava struktura te se postiže bolja aeracija, upijanje i procjeđivanje vode. Naime, fosfogips zamjenjuje na adsorpcijskom kompleksu tla natrij s kalcijem. Također, u kondicioniranju ovakvih tala gips umjereno zakiseljava tlo. Materijale za kalcizaciju ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ , dolomit, karbokalk i druge) ni u kom slučaju ne treba primjenjivati za uklanjanje natrija iz zaslanjenih i alkaliziranih tala jer nisu toplivi iznad pH 8, a ispod te vrijednosti topljivost im je ~160 puta manja u odnosu na gips.

Rezultati istraživanja u SAD-u su pokazali da je gipsanje najviše koristčilo lucerni pa je prinos bio dramatično povećan. Na uloženi 1 \$ povrat je bio 5 \$, a kod kukuruza 2 \$. Također, izvrsni rezultati su bili i na drugim usjevima (soja, pšenica i dr.). Odgovor je u činjenici da je, nakon primjene gipsa, bolje usvajanje drugih hraničnih, uključujući dušik, fosfor i kalij, povećalo otpornost usjeva na sušu te je povećanje prinosa usjeva samo dio utjecaja primjene gipsa (i fosfogipsa). Također, gips može poslužiti za stabilizaciju fosfora u tlu, odnosno spriječiti njegovo ispiranje i kemijsku fiksaciju u tlu te ukloniti manjak fosfora i toksične efekte aluminija jasno vidljive na slici 2.



Slika 2. Bestruktурно, ekstremno kiselo tlo, Bocanjeveci 2011. (foto: Vladimir Vukadinović)

Fitotoksični efekti aluminija ( $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , po konvenciji  $\text{Al}^{3+}$ ) zapažaju se općenito kad je pH ispod 4,5. Tada treba obvezno izvršiti kalcizaciju ili primijeniti gips, odnosno rabiti danas gotovo zaboravljeni superfosfat koji sadrži 16 - 24 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  u obliku vodotopljivog  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$  i 38 - 50 %  $\text{CaSO}_4$  pri čemu nastaju netoksični spojevi  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . S istom zadaćom mogu se primjenjivati i sirovi mljeveni fosfati (npr. *fluorapatit*) koji su topljivi samo u kiselim tlima te nastaju netoksični  $\text{AlF}^{2+}$  i  $\text{AlF}_2^{\pm}$ .

Primjena gipsa veoma je djelotvorna za popravak loše strukture tla, naročito solonjeca (Slika 3.), ali i drugih bestrukturnih tala, sklonih pokorici i eroziji. Gips je znatno topiviji od kalcijevog karbonata neovisno o pH tla, a reagira i brzo bez obzira na veličinu čestica, odnosno tekstuру tla. Opća praksa za *kalcizaciju* (vapnjenje), kao i gipsanje je primjena u kasno ljeto ili početkom jeseni na suhom tlu (radi dobrog miješanja s česticama tla), a primjetni učinak se očekuje u narednih 6 do 8 mjeseci. Brzina djelovanja različitih materijala za kalcizaciju (vapno, kalcijev karbonat, dolomit, karbokalk i dr.) ovisi o njihovoj topljivosti, veličini čestica i količini vlage u tlu. S obzirom na to da sitnija granulacija kalcizacijskog materijala znatno povećava kontaktnu površinu s česticama tla i reakcija tla je brža. Tako materijal granulacije manje od  $\phi \leq 0,25$  mm (60 mesh) djeluje u roku od 30 dana. S porastom veličine čestica brzina otapanja se usporava, pa se one promjera 0,60 - 0,25 mm otapaju za 1 do 2 godine, dok se čestice između 2,36 - 0,60 mm otapaju u tlu do pet godina, Zbog toga se krupnozrnati materijali smatraju kad je  $\phi$  čestica  $\geq 2,00$  mm (10 mesh ili manje). Promjer čestica karbokalka, kakav isporučuju naše šećerane, je ispod 0,425 mm (40 mesh) te njihovo otapanje u tlu s dovoljno vlage potraje i nekoliko mjeseci, a djelovanje na pH-vrijednost tla ne prelazi 3 - 5 godina pa kalcizaciju treba ponoviti, obvezno nakon kemijske analize tla.



Slika 3. Solonjec, Čelije 2015. (foto: Vesna Vukadinović)

Kalcizacija je vrlo stara agrotehnička mjera (poznivali su ju stari Rimljani) i njezini pozitivni učinci na kiselim tlima dobro su poznati. Ipak, ona može izazvati drastične promjene u raspoloživosti hraniva, posebice fosfora i teških metala, pa se mora provoditi obazrivo. Mudro je postupno utjecati na promjenu pH (efekt na 3 - 4 godine), jer promjena od vrlo kisele do neutralne sredine radikalno mijenja uvjete (biološko-fizikalno-kemijska svojstva tla), što onda zahtijeva melioracijske doze mineralnih gnojiva, prvenstveno fosfora i mikroelemenata te unošenje većih količina organskih gnojiva za humizaciju. Naime, kalcizacija je mjera koja radikalno mijenja biogenost tla (zbog promjene stanja oksidoredukcije) pa se pomiče ravnoteža tvorbe i razlaganja humusa u smjeru pojačane mineralizacije. To vodi, nakon početnog porasta efektivne plodnosti, u iscrpljivanje tla i pad produktivnosti. Stoga se u razvijenim zemljama može čuti poslovica "*Kalcizacija bogati očeve, a siromaši sinove*".

Primjena gipsa može značajno povećati brzinu infiltracije vode, pod tri uvjeta:

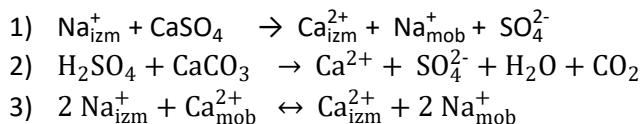
- Kada se koristi vrlo čista voda za navodnjavanje ( $\text{EC} < 0,5 \text{ dS m}^{-1}$ ; EC je *elektroprovodljivost ili konduktivitet tla*),
- Kada je SAR (*Sodium Adsorption Ratio* ili *kvocijent alkalizacije*) u površinskom sloju tla 5 - 10 puta veći od EC vode kojom se navodnjavanja ili
- Kada je omjer kalcija prema magneziju u tlu niži od 1 : 1.

Budući da je gips neutralna sol koja na promjenu pH utječe vrlo sporo, ali s tendencijom uspostavljanja neutralnog pH (7,0), uz poboljšavanje strukture manje je zbijanje tla i bolja prirodna drenaža. Naime, gips stabilizira tlo tako da smanjuje *disperziju (deflokulaciju)* većih struktturnih agregata tla i nastanak pokorice, što je naročito rizično pri navodnjavanju. Inače, optimalni pH za većinu usjeva je između 6,2 i 6,8.

Potražnja za gipsom je trenutno u porastu u SAD-u, jer gipsanje dokazano ima moći promijeniti fizikalno-kemijska svojstva tako da tla budu strukturnija, manje zbijena, uz bolje prozračivanje, dobro ukorjenjivanje

biljaka i bržu infiltraciju vode, što je izuzetno važno u „vlažnim“ godinama ili pri navodnjavanju. Topljivost gipsa u vodi nije velika, svega  $2,5 \text{ g dm}^{-3}$  vode, odnosno 300 mm oborina otopiti će  $\sim 7,0 \text{ t ha}^{-1}$  gipsa. Sukladno tome, topljivost gipsa i njegov učinak na poboljšanje fizikalno-kemijskih svojstava tla može se očekivati već nakon 3 mjeseca, a produžno djelovanje mu je slično kalcifikaciji karbokalkom, odnosno 3 - 5 godina.

Teža, glinasta tla s višim KIK-om zahtijevaju više kalcijevog sulfata u odnosu na laka, pjeskovita tla pa je potrebu primjene gipsa najbolje procijeniti temeljem analize tla, a za popravak zaslanjenih i alkaliziranih tala može se koristiti jednostavni kalkulator. Naime, primjenom gipsa dolazi do zamjene  $2 \text{ Na}^+$  (oznaka izm u jednadžbama ispod) na adsorpcijskom kompleksu tla za jedan ion  $\text{Ca}^{2+}$ , pa se zamijenjeni, odnosno mobilni natrij (oznaka mob) s vodom lako ispire iz tla, što značajno potpomaže unos organske tvari:



Potrebna količina materijala za gipsanje tla lako se izračuna kad su poznati kationski izmjenjivački kapacitet tla (KIK) i ESP (*Exchangeable Sodium Percentage*, odnosno *postotak izmjenjivog natrija*). Primjerice, ako je:

$\text{KIK} = 15 \text{ cmol}^{(+)} \text{ kg}^{-1}$ ,  $\text{ESP} = 20\%$  i volumna gustoća tla  $\rho_v = 1,5 \text{ g cm}^{-3}$  (masa tla je  $\sim 3 \cdot 10^6 \text{ kg ha}^{-1}$  do dubine 20 cm), tada je:

količina Na u tlu =  $\text{ESP}/100 \times \text{KIK}$ , odnosno:  $20/100 \times 15 = 3,0 \text{ cmol}^{(+)} \text{ kg}^{-1} \text{ Na}$ ,  $3,0/100 \times 136/2 = 2,04 \text{ g kg}^{-1} \text{ CaSO}_4 \text{ kg}^{-1}$

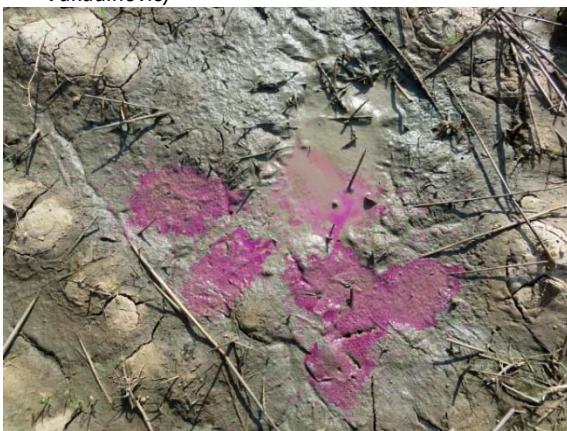
Kako je molekularna masa bezvodnog gipsa ( $\text{CaSO}_4$ ) =  $136 \text{ g mol}^{-1}$ , a prirodnog gipsa ( $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$ ) =  $172 \text{ g mol}^{-1}$ , potreba gipsa za 1 ha površine je  $2,04 \times 3.000.000 = 6.120.000 \text{ g}$  ili  $6,12 \text{ t CaSO}_4 \text{ ha}^{-1}$



Slika 4. Pokorica na solonjcu, Čelije 2015. (foto: Vesna Vukadinović)



Slika 5. Nedostatak Zn na kukuruzu na solođu, Marijanci, 2016. (foto: Vesna Vukadinović)



Slika 6. Visok pH (boja indikatora fenoftaleina je ljubičasta iznad pH 8,2) i odsustvo infiltracije vode na solonjcu, Vinogradci 2016. (foto: Vesna Vukadinović)



Slika 7. Slab porast pšenice na solonjcu, Bobota, 2015. (foto: Vesna Vukadinović)