

IMPROVING THE ACID SOIL WITH METALLURGICAL SLAG

Maria CIOROI¹

Licuta NISTOR – CRISTEA²

Cristina DUMITRESCU³

¹Univesitatea “Dunarea de Jos” Galati,
Facultatea de Stiinte
e-mail: Maria.Cioroi@ugal.ro

²S.C. DSU Romania S.R.L. Galati
e-mail: licuta_59@yahoo.com

³Universitatea Politehnica Bucuresti
Facultatea de Chimie Industriala
e-mail: cristina.dumitrescu@dsu.ro

The soil represents a primordial source of existence for the mankind. This is the reason why we have to pay the necessary attention to it, either by the preservation of the wealth it provides us, either by our contribution which consists in correcting some of the anomalies that appear in time, namely the increase of its fertility degree. Consequently, on some of the soils the fertility point considerably changed because of the pollution that led to the changing of several important chemical factors for establishing the potential fertility point, such as: H of the soil, capacity of cation exchange, the saturation degree with bases, the relation carbon-azotes, the soil's salinity.

The place where the chemical factors underwent changes based on different reasons, acid soils appeared. From the studies made on soil tests taken from Galati County, it was observed that there really are quite large surfaces in which the pH of the soils got acid in time, observation that led us to the idea of undertaking researches regarding the improving of the acid soils. Thus, the steelworks slag, mechanically processed, can be considered as integrated in the category of chalking improvements, with a neutralizing power (PNA) of 95%.: CaO 38-42%, MgO 4-7%.

As it can be seen from the researches, the steelworks slag used in agriculture as a chalking improvement leads to a good mobilization of nutritive elements reserves of the soil, as well as to their storage in the soil by a long-time process.

Keywords: metallurgical slag, pH, soil, neutralizing power, nutritive elements.

Compozitia de ansamblu a solului este foarte complicata si are mare variabilitate atat in functie de localizarea pe orizontala cat si in profunzime.

Prin însumarea tuturor calificativelor obtinute de factorii fizici si chimici se obține o valoare a indicelui de fertilitate potențial (Fp) al solului, ceea ce ne va permite sa clasificam solurile in cinci grupe distincte: soluri cu fertilitate foarte

scazută, soluri cu fertilitate scăzută, soluri cu fertilitate mijlocie, soluri cu fertilitate ridicată, soluri cu fertilitate foarte ridicată.

Lucrarea de față își propune să studieze comportamentul solurilor din primele două grupe și modalități de ameliorare a acestora folosind zgurile metalurgice.

Se vor studia modalități de modificare a factorilor chimici la solurile din primele două grupe în special a pH-ului, a capacității de schimb cationic și a gradului de saturație cu baze a solurilor. Pentru a reface fertilitatea acestor soluri sunt necesare studii de fertilizare cu diverse materiale, care înglobate în sol pot modifica factorii amintiți mai sus în sens pozitiv, redând solurilor gradul de fertilizare necesar obținerii unor producții importante.

Așa cum se știe solurile acide sunt terenuri slab productive sau chiar neproductive. Formarea acidității în sol este urmare a unor procese complexe ce decurg din interacțiunea dintre sol, vegetație și factorii climatici. Aciditatea solurilor este dată de o valoare a pH-ului cuprins între 4,5 – 5,8 ceea ce face ca valoarea coeficientului de apreciere a solului să fie 0 în special pentru cele cu valoarea $pH=4,5$; sau între 3-5 puncte pentru cele cu $pH=4,9-5,8$. Solurile acide se găsesc în zone cu relieful diferite (câmpii, dealuri, podișuri, zone montane) iar rocile pe care s-au format sunt de asemenea foarte variate. Prezența solurilor acide este mai frecventă pe rocile necarbonatice, fără săruri bazice dar ele pot fi întâlnite chiar pe roci carbonatice care în condițiile specifice pierd prin levigare sărurile bazice, în special carbonatul de calciu. Aciditatea solului conduce la scăderea sau chiar la dispariția microorganismelor folositoare astfel încât regulile de bază ale fertilizării culturilor nu mai sunt respectate

Interacțiunile care au loc în sol conduc la unele procese, cum ar fi : spălarea (levigarea) particulelor argiloase; spălarea bazelor (Ca, Mg, K, Na) și implicit modificarea pH-ului, precum și importante transformări în conținutul de humus.

MATERIAL ȘI METODĂ

S-au prelevat pentru studiu probe de sol (în data de 25.11.2006) din zona de nord a Județului Galați, din perimetrul localității Rădești, unde există soluri acide (statisticile Direcției Județene de Agricultură), probe notate astfel:

P1(T 115 – P 1615) – (A+B) "La Frasin"

P2(T 128 – P 1714) – „Saca”

P3(T 89 – P 1415) – „La Piatra”

P4(T 86 – P 1407) – „Drumul Manastirii”

Paralel cu probele de sol s-au prelevat probe de zgura metalurgică concasată și notată PC 0-4mm(27.11.2006).

Determinarea pH-ului s-a făcut conform SR EN 1744-3/2003 pe eluat obținut prin lixivierea, probelor de analizat în apa distilată în proporție de 1:2,5; cu respectarea EN 3696 - Apa distilată; ISO 10523 - Calitatea apei – determinarea pH-ului; și ISO 11464 – Calitatea solurilor. Eluatul obținut, după 24 h s-a filtrat pe hârtie de filtru cu porozitate medie, iar cu ajutorul pH- metruului, tip Checker s-a determinat pH-ul tuturor probelor. La prelevare s-a determinat și umiditatea probelor. Valorile obținute sunt trecute în tabelul nr.1.

S-au făcut cercetări în ceea ce privește conținutul în elemente implicate în nutriția plantelor, pe probele de sol prelevate și anume:

Elementele primare :N, P, K - sau macroelemente primare

Elemente secundare: Ca, Mg, S - sau macroelemente secundare

Microelemente: Fe, Mn, Cu, Zn, B, Mo.

Ultramicroelemente (cu concentrații în plante cuprinse în domeniul $n \cdot 10^{-6}$ – $n \cdot 10^{-12}$ %, aici se includ elementele radioactive care în doze extrem de mici stimulează creșterea și dezvoltarea plantelor).

Conținutul de elemente solubile în sol, (pe probele sus amintite) precum și pe probele de zgură, s-au făcut conform ISO 11464 – Calitatea solurilor și a metodologiei elaborate de I.C.P.A. București cu valabilitate actuală și SR EN 1744-1/2004.

Valorile conținutului în elemente, obținute în urma determinărilor sunt notate în tabelul nr.3.

S-au făcut determinări privind conținutul de humus(substanțe humice pentru fiecare proba în parte, conform SR EN 1744-1/2004 și ISO 11464 – Calitatea solurilor.

S-a determinat și conținutul în acizi fulvici, determinare făcută conform SR EN 1744-1/2004 și ISO 11464. Cantitatea de acid fulvic se determină prin alegerea unui disc colorat etalon care are aceeași culoare ca a soluției. [CULORI: A – bună; B – bună; C – bună către moderată; D – moderată; E – moderată către necorespunzătoare; F – necorespunzătoare; G – necorespunzătoare;]

(SOLUȚIE ETALON: 1L sol HCl(1:23) + 22,5g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Din analizele efectuate asupra probelor de sol prelevate s-au obținut rezultate concludente ce vor fi prezentate și interpretate și comparate în baza datelor prezente în literatură. Umiditatea și valorile de pH sunt redată în tabelul 1.

Tabelul nr. 1

Valori ale umidității și pH-ului probelor supuse analizei

Nr. crt.	Analize efectuate	u.m.	Proba				
			P ₁ – (A+B) ”La Frasin”	P ₂ – ”Saca”	P ₃ – ”La Piatra”	P ₄ – ”Drumul Manastirii”	PC 0-4mm.
Parcela de pe care au fost recoltate probele							
1.	umiditate	%	10,68	10,92	6,87	9,93	4,22
2.	pH in H ₂ O (raport 1:2,5)	unitati de pH.	5,78	6,19	5,60	5,47	12,53

O primă concluzie în ceea ce privește caracterul acid al probelor de sol analizate, se poate desprinde comparând probele noastre, ca în tabelul 2 unde solurile sunt ierarhizate pe o scală de apreciere a pH-ului.

Aspectul care a fost observat și în teren și anume, pe acele terenuri cu caracter acid (vezi tabel 2) erau înființate culturi de grâu de toamnă (fără să se știe de către cultivator ce fel de sol este), care nu se prezintă tocmai bine din punct de vedere al dezvoltării biologice(nota specialiștilor), știind că, grâul de toamnă este sensibil la reacția acidă a solului. Deci pe acele soluri se impune o amendare(corectare a acidității)sau cultivarea de plante ce agreează solul cu caracter acid. În tabelul 3 sunt redată valori ale concentrațiilor unor elemente chimice în stare ionică (solubile) din categoria macroelementelor cu rol nutritiv pentru plante. De asemenea s-a determinat conținutul total de săruri, aluminiu schimbabil, materia

organică. Astfel avem o imagine asupra compoziției chimice a solurilor luate în analiză.

Tabelul nr. 2

Scală de apreciere a acidității solurilor

Concentratia ionilor de hidrogen in Ioni-gram la 1 litru (pH)	1/10 ⁴	1/10 ⁵	1/10 ⁶	1/10 ⁶	1/10 ⁷	1/10 ⁷	1/10 ⁸	1/10 ⁹
	4	5	6	6	7	7	8	9
pH-ul solutie solului	4,5 sau mai puțin	4,6 – 5,5	5,6 - 6	6,1 – 6,7	6,8 – 7,1	7,2 – 7,5	7,6 – 8,3	8,4 – 9 sau mai mult
Gradul aciditatii	Foarte puternic acid	Puternic acid (P ₄)	Moderat acid (P ₃ si P ₁)	Slab acid (P ₂)	Neutru sau aproape neutru	Slab bazic	Moderat bazic spre puternic	Puternic bazic spre foarte puternic (PC)

Tabelul nr.3

Valori ale cantităților elementelor nutritive prezente în probele analizate

Nr. crt.	Analize efectuate	u.m.	Proba				
			P ₁ – (A+B) „La Frasin”	P ₂ – „Saca”	P ₃ – „La Piatra”	P ₄ – „Drumul Manastirii”	PC 0- 4mm.
Parcela de pe care au fost recoltate probele							
1.	Ca solubil	ppm	1,60	1,90	1,10	1,10	26,10
2.	Mg solubil	ppm	0,24	0,12	0,12	0,24	3,83
3.	Na solubil	ppm	0,40	0,33	0,20	0,18	0,80
4.	K solubil	ppm	0,35	0,95	0,15	0,15	0,15
5.	P solubil	ppm	13,9	12,8	8,2	7,00	3,4
6.	Cenusa	%	82,95	84,92	87,60	84,49	92,66
7.	Conținut total de saruri	mg la 100g sol	90,5	144,7	45,3	45,3	2202,8
8.	Materie organica	%	6,37	4,16	5,53	5,58	3,12
9.	Al ³⁺ (schimbabil)	m.e./ 100g sol	0,02	0,01	0,021	0,027	0,002
10.	N total (NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻)	%	0,167	0,126	0,116	0,134	lipsa

Valorile foarte mici obținute (de ordin ppm) pentru elementele solubile ca: Mg, Ca, Na, K, etc. denotă că pe aceste soluri au avut loc fenomene ca „spălarea bazelor” deci o creștere acidității solului. Odată cu aceste modificări ale pH-ului au loc și importante transformări în conținutul de humus(substanțe humice), fapt dovedit de noi, prin valorile obținute pentru substanțele humice, pentru fiecare probă în parte, rezultate tabelate în tabelul nr. 4.

Substanțele humice sunt substanțe organice care se formează în sol prin descompunerea reziduurilor animale sau vegetale. Conținutul în substanțe humice se estimează după culoarea care se formează atunci când o probă de incercat este agitată într-o soluție de NaOH 3%. Substanțele humice dezvoltă o culoare închisă prin reacția cu NaOH. Intensitatea culorii depinde de conținutul în substanțe humice. Dacă soluția nu este colorată, sau mai puțin colorată, solul nu conține cantități considerabile de substanțe humice. O culoare puternică rezultă în mod normal la un conținut ridicat în substanțe humice, dar poate fi datorată și altor cauze(Da*)(conținut în acizi fulvici vezi tabel 4). Existând suspiciuni în privința

conținutului de substanțe humice, am determinat și conținutul în acizi fulvici, a căror prezență poate influența ideea cu privire la conținutul în humus a solului, a caror valori obținute sunt expuse în tabelul nr. 5.

Tabelul nr. 4

Aprecieri privind conținutul în humus al probelor luate în studiu

Nr. crt.	Proba prelevată	M (masa probei după uscare, în grame)	Culoarea soluției obținută din proba de sol agitată în soluție de NaOH 3%	Conținut de humus
1.	P ₁ (A) – „La Frasin”	150	Nr. 5 – brună	Da
2.	P ₁ (B) – „La Frasin”	150	Nr. 5 – brună	Da
3.	P ₂ – „Saca”	150	Nr. 4 – roșiatică (etalonul)	Da
4.	P ₃ – „La Piatra”	150	Nr. 5 – brună	Da
5.	P ₄ – „Drumul Mănăstirii”	150	Nr. 5 – brună	Da
6.	PC/0-4mm/27.11.2006 (zgura de oțelărie)	150	Nr. 1 – incolor	Nu

Tabelul nr.5

Nr. crt.	Proba prelevată	M1 (masa probei după uscare, în grame)	Culoarea soluției de sol comparată cu soluția etalon pe discurile colorate	Conținutul în acizi fulvici
1.	P ₁ (A) – „La Frasin”	100	B	bună
2.	P ₁ (B) – „La Frasin”	100	B	bună
3.	P ₂ – „Saca”	100	A	bună
4.	P ₃ – „La Piatra”	100	C	bună către moderată
5.	P ₄ – „Drumul Mănăstirii”	100	D	moderată
6.	PC/ 0-4mm/ 27.11.2006 (zgura de oțelărie)	100	A	bună

Acizii fulvici sunt componenți ai acizilor humici și se dizolvă în acid clorhidric, rezultând o culoare galbenă. Intensitatea culorii crește atunci când concentrația în acizi fulvici se mărește. Derivații de Fe(III) dau o culoare maronie în acid clorhidric. Această culoare este eliminată prin (transformarea) reducerea derivaților de Fe(III) în derivați incolori de Fe(II) folosind o soluție de clorură stanoasă.

Se poate observa din determinările făcute că aciditatea solului se mărește și datorită modificării conținutului în humus, tocmai substanța de care au nevoie plantele pentru a se dezvolta.

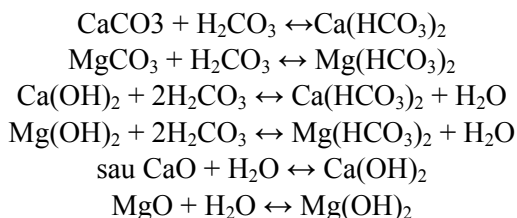
În paralel cu determinările făcute pe soluri, am făcut aceleași determinări și pe zgurile de oțelărie, determinări compact centralizate (tabelul nr.6), astfel putem face o mai bună observare a calității zgurilor, materiale ce pot fi utilizate pentru corectarea reacției acide a solurilor, datorită conținutului ridicat de Ca și Mg, a conținutului total de săruri necesare dezvoltării plantelor de cultură, precum și a conținutului bun de acizi fulvici acceptați în stabilizarea solurilor.

Tabelul nr. 6

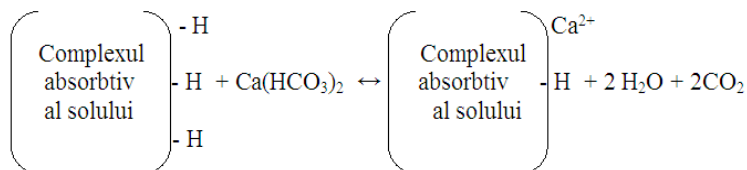
Determinări ale unor parametri fizico-chimici pe zgurile de oțelărie

Nr. crt.	Determinarea efectuată / proba analizată (PC/ 0-4mm)	u.m.	Valoarea obținută
1.	pH în H ₂ O(raport1:2,5)	unități de pH	12,53
2.	Conținutul total de săruri	mg la 100g sol	2202,80
3.	Ca solubil	ppm	26,10
4.	Mg solubil	ppm	3,38
5.	Na solubil	ppm	0,80
6.	K solubil	ppm	0,15
7.	P solubil	ppm	3,40
8.	Cenușa	%	92,66
9.	Materie organică	%	3,12
10.	Al ³⁺ (schimbabil)	m.e./100g sol	0,002
11.	Conținutul în humus	Da/Nu (dupa intensificarea culorii soluției de sol analizat + sol.NaOH 3% - nr.1-5)	Nu (culoarea nr.1 - incolor)
12.	Conținutul în acizi fulvici	Culori de la A-G (disc colorat)	A (bună) acceptată pentru stabilizarea solurilor

Ca²⁺ și Mg²⁺ se găsesc în zgura de oțelărie sub formă de CaCO₃ și respectiv MgCO₃ sau CaO și MgO(în zgura proaspătă) sau Ca(OH)₂ și Mg(OH)₂ (zgura maturată), care introdusă în sol ca amendament, suferă o serie de transformări în urma carora hidrogenul care da aciditatea(corectează pH-ul) se elimină prin transformarea lui în apă (H⁺ + OH⁻ → H₂O) și astfel au loc următoarele reacții chimice:



Bicarbonatul de Ca(Mg), și hidroxidul de Ca(Mg) intră în reacție de schimb cu complexul absorbantiv al solului, unde are loc reacția:



La fel are loc reacția cu Mg(HCO₃)₂.

Zgura de oțelărie prelucrată mecanic poate fi considerată ca făcând parte din categoria amendamentelor calcice. Așa cum am arătat, concentrația ionilor de aluminiu, valoarea pH-ului și gradul de saturație în baze(VAh) sunt parametrii principali ce caracterizează aciditatea unui sol. În cazul probelor de sol testate,

pentru cele cu pH =5-5,6; VAh=40-70% și conținutul în aluminiu schimbabil <1m.e./100g sol, impun amendarea în urgența II, iar cele cu pH=5,6-6 și un VAh=70-85% și conținutul în aluminiu schimbabil <1m.e./100g sol, impun amendarea în urgența III. Pentru stabilirea dozei de amendament calcic există diferite formule de calcul ce utilizează valori determinate ca:

SBi – suma inițială a bazelor de schimb în m.e./100g sol, VAh - gradul de saturație în baze, PNA – puterea de neutralizare a amendamentului utilizat (din nota experților și cercetătorilor în agricultură, PNA pentru zgura de oțelărie este 95%). Pentru utilizarea zgurii de oțelărie ca amendament calcic s-a stabilit următoarea formula de calcul:

$$3t \times \frac{100}{95} = 3,15t / \text{hectar}$$

Respectând formula de mai sus, am amendat probele de sol studiate și le-am monitorizat zilnic, timp de 60 zile în prima fază, prin controlul umidității și a pH-ului, iar când pH-ul s-a stabilizat am repetat determinările de laborator efectuate inițial a caror valori le-am sistematizat în tabelul nr. 7.

Tabelul nr. 7

Valori ale cantităților elementelor nutritive prezente în probele analizate, după 60 zile

Nr. crt.	Analize efectuate	u.m.	Proba amendata(10:1) analizata la 60 zile			
	Probele pe care s-au făcut amendarea cu zgura de oțelărie în raportul [sol:zgura de oțelărie] de [10:1]		P1 (a+b) Radesti „La Frasin”	P2 Radesti „Saca	P2 Radesti „Saca	P4 Radesti „Drumul Manastirii”
1	Umiditate	%	10,03	10,12	9,340	9,200
2	pH în apă (raport 1:2,5)	Unitati de pH	6,58	6,790	6,470	6,410
3	Conținut total de saruri	mg/100g sol	99,55	122,730	68,200	58,900
4	Ca solubil	ppm	2,64	2,920	2,100	2,000
5	Mg solubil	ppm	0,411	0,248	0,243	0,426
6	Na solubil	ppm	0,501	0,439	0,425	0,225
7	K solubil	ppm	0,300	0,870	0,125	0,100
8	P solubil	ppm	6,920	5,880	2,470	2,470
9	Cenusa	%	80,920	82,900	85,67	82,49
10	Materie organică	%	5,67	4,020	4,100	5,120

Comparând valorile din tabelele 3 și 7 se observă modificările survenite în parametrii monitorizați timp de 60 de zile pe cele patru probe de sol analizate.

CONCLUZII

Valorile obținute în urma determinărilor de laborator arată că amendarea solurilor acide cu zgura de oțelărie are un efect pozitiv care se datorește atât schimbării pH-ului, dar mai ales modificărilor care se produc în sol ca urmare a corectării acidității. Astfel s-a modificat accesibilitatea elementelor nutritive, s-a schimbat echilibrul fiziologic al soluției nutritive din sol și acțiunea antagonistă a unor elemente și deasemenea s-a modificat raportul dintre cationii adsorbiți și cei liberi din soluția solului.

După tratarea cu zgura de oțelărie ca urmare a corectării reacției până la slab acid ($\text{pH}/\text{H}_2 = 6,3-6,5$) și a creșterii Ca și Mg solubil(schimbabil), unele elemente nutritive au devenit mai accesibile.

Azotul a trecut cu mai multă ușurință din compusii organici (humus), în forme minerale(NH_4^+ , NO_3^-) ușor accesibile pentru plante. Desemenea a crescut azotul acumulat de bacteriile simbiotice și nesimbiotice, deoarece la un pH între 5,5-7 găsesc condiții bune de dezvoltare.

Fosforul, în urma corectării agrochimice a reacției acide trece în forme ușor accesibile pentru plante. La un pH între 6-7, fixarea fosforului(sub forma de fosfat de fier, fosfat de aluminiu) este cea mai mică și accesibilitatea pentru plante crește. Datorită acțiunii Ca^{2+} asupra compoziției solului se mobilizează și fosforul din formele organice din sol.

Potasiul ușor accesibil, în condițiile solurilor acide sacade astfel că de regulă este mai mic de 70-150ppm K_2O (solubil în acetat lactat de amoniu). După corectarea acidității, cantitatea de potasiu mobil crește, ca urmare a trecerii lui din formele minerale greu solubile.

Microelementele în urma amendării până la $\text{pH} \leq 7$ își păstrează accesibilitatea cu excepția manganului, a caror forme solubile se micșorează..

Lucrarea va fi continuată prin studii și evaluări ale solurilor, urmând o concluzionare finală în vederea amendării solurilor studiate.

BIBLIOGRAFIE

1. Cioroi, M., Nistor (Cristea) L., 2006, - Metallurgical Slag- an Alternative to Natural Rocks, Lucrări Șt., seria Agronomie, vol. 49, , U.Ș.A.M.V. Iași.
2. Davidescu, D., Davidescu,V., 1974 -Chimizarea agriculturii –Editura Didactica și Pedagogica, Bucuresti.
3. Davidescu, D.,Davidescu,V.,Lacatusu,R., 1970 -Microelemente in agricultura (Chimizarea agriculturii VI)- Editura Didactica și Pedagogica, Bucuresti.
4. Mateescu, Fl., 2002 - Ameliorarea, fertilizarea si erbicidarea solurilor – Editura M.A.S.T, Bucuresti.
5. Manescu, S.,Cucu M., Diaconescu, M. L., 1994 - Chimia sanitara a mediului- Editura Medicală, Bucuresti.
6. Rusu, M.,Oroian, I., Marghitas, M., Mihăescu, T., Dumitras, A., 2006 - Tratat de agrochimie – Editura Ceres, Bucuresti.