

KEMIJSKA SVOJSTVA TLA

prof. dr. sc. Vesna Vukadinović

1

Sorpcijska sposobnost tla (*lat. sorbeo* = nakupljanje) = sposobnost zadržavanja tvari različitim silama.

K.K.Gedroic razlikuje:

- I. **mehanička sorpcija** - svojstvo zadržavanja koloidnih i suspendiranih čestica u porama tla;
 - ◆ tlo djeluje kao prirodni filter → procjeđivanjem gravitacijske vode čestice zaostaju u sitnijim porama → u glinastim tlima jako izražena;
 - ◆ područja humidne klime (intenzivna eluvijacija gline), navodnjavana tla (velika opasnost umjetnog ispiranja koloida);
 - ◆ **postanak iluvijalnog argiluvličnog horizonta (Bt).**

2

II. **fizikalna sorpcija** - zadržavanje molekula plinova ili topivih spojeva djelovanjem slobodne površinske energije koloida tla;

- ◆ ne nastaje novi kemijski spoj već se mijenja koncentracija (vezivanje plinova: O₂, CO₂, NH₃, vodena para obavlja koloidnu micelu i stvara higroskopnu vodu);
- ◆ nema djelovanja elektrostatičkih sila niti zamjene iona u ekvivalentnim količinama;
- ◆ najveće značenje ima sorpcija cijelih molekula iz otopine tla:
 - **pozitivna fizikalna sorpcija** - oko čestice tla u otopini (disperzni sustav) javlja se visoka koncentracija tvari koje smanjuju površinski napon, odnosno površinsku energiju;

3

• **negativna fizikalna sorpcija** - u disperznom sustavu je oko čestice tla niža koncentracija tvari koje povećavaju napon (kloridi i nitrati).

◆ **Značaj:**

- ⇒ pozitivna fizikalna sorpcija sprječava ispiranje velikog dijela molekula hraniva;
- ⇒ zbog negativne sorpcije postoji velika opasnost od ispiranja nitrata;
- ⇒ korisna je sorpcija nekih plinova.

III. **fizikalno-kemijska sorpcija** - sposobnost koloida tla da na svojoj površini vežu ione (katione) koji se mogu u ekvivalentnim količinama izmjenjivati s kationima iz otopine tla ⇒ **ADSORPCIJA**.

4

Sve visokodisperzne organske i mineralne čestice koje imaju tu sposobnost čine "**ADSORPCIJSKI KOMPLEKS TLA**".

Razlike fizikalne i fizikalno-kemijske sorpcije:

- a) pri fizikalnoj sorpciji mijenja se koncentracija u sloju otopine uz česticu (koloid) tla;
- b) pri fizikalno-kemijskoj sorpciji ioni otopine se dijelom vežu i kemijski s molekulama i atomima na površini čvrste čestice (koloida) tla.

5

IV. **kemijska sorpcija** - stvaranjem spojeva, posebno teško topivih, tlo zadržava različite ione;

◆ odvija se međusobnom reakcijom dva spoja ili reakcijom topivih spojeva otopine tla i adsorbiranih iona.

- a) primjena monokalcijskog fosfata - Ca(H₂PO₄)₂ u gnojdbi:
 - u karbonatnim tlima on prelazi u netopivi kalcijev(III)-fosfat (**retrogradacija fosfata**)



- a u kiselim tlima u netopivi FePO₄;

b) pri gipsanju (sulfatizaciji) soloneca:



6

Prema intenzitetu kemijske sorpcije svi spojevi u tlu mogu se podijeliti u sljedeće grupe:

1. spojevi koji se kemijski ne sorbiraju, jer ne mogu prijeći u netopivi oblik (nitrati, nitriti, kloridi);
2. spojevi koji se energično kemijski sorbiraju (fosfati, karbonati i silikati);
3. spojevi koji se srednje sorbiraju (sulfati).

Značaj za ishranu bilja: fosfati lako prelaze u netopivi oblik, stoga kod melioracijske gnojidbe nema opasnosti od ispiranja; a *nitrata* treba dodavati višekratno u manjim dozama i nikako ih ne upotrebljavati u uvjetima intenzivnog navodnjavanja.

7

V. biološka sorpcija - „... usvajanje raznih tvari iz otopine tla od strane biljaka u procesu njihove životne aktivnosti.“ (1929.)

- ali i proces usvajanja hraniva od strane biljaka iz čvrste faze i prizemnog sloja atmosfere;
- lakotopive soli prelaze u netopive, organske tvari (tijela biljaka i mikroorganizama), npr. lakotopivi nitrati postaju netopive bjelančevine te ostaju vezani u tlu.

Značaj: biološka sorpcija ne dozvoljava intenzivno ispiranje hraniva (prvenstveno nitrata); dolazi do akumulacije humusa i **nastanka humusno akumulativnog horizonta (A)**; omogućava ogromnu akumulaciju biogenih elemenata u površinskim horizontima.

8

FIZIKALNO-KEMIJSKA SORPCIJA

Adsorpcijski kompleks tla čine sve tvari u tlu koje mogu adsorbirati ione iz otopine tla i razmjenjivati ih u ekvivalentnim količinama s drugim ionima otopine tla.

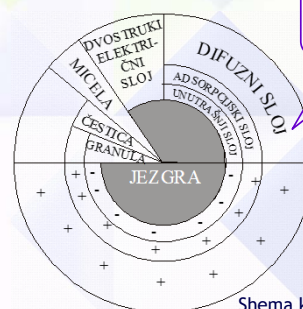
To su mineralni i organski spojevi visoke disperznosti - koloidi ($\phi < 0,002$ mm):

- sekundarni alumosilikati ili minerali gline;
- organska tvar tla (humus);
- organomineralne tvari;
- amorfne mineralne tvari: koloidni hidroksidi željeza i aluminijski, amorfni silicijev gel.

Fizikalno-kemijska sorpcija moguća je zbog postojanja električnog naboja koloidnih čestica.

9

Ioni koji određuju potencijal (elektrokinetički potencijal) koloidne micelle vezani su na jezgu i zajedno s njom čine granulu, te određuju karakter koloida (kiselinski ili bazični).



Najaktivniji dio čestice u kojem se odvija adsorpcija iona iz otopine i supstitucija u ekvivalentnim omjerima

Shema koloidne micelle

10

U tlu dominiraju koloidne čestice negativnog naboja ili *acidoidi*. Osim njih, tu su još u manjoj mjeri i pri specifičnim uvjetima koloidne čestice s pozitivnim nabojem ili *bazoidi*, te koloidne čestice s promjenjivim nabojem ili *amfolitoidi* (amfotermni ili dvojaki koloidi).

Porijeklo negativnog naboja

Negativni naboj minerala gline nastaje:

- zbog izomorfne zamjene silicija s aluminijem ili željeza i magnezija s unutar kristalne rešetke,
- disocijacijom Si-OH i Al-OH grupa koje se javljaju bočno na prijelomu kristala minerala,
- trošenjem hidroksida Fe i Al u alkalnoj reakciji, npr.

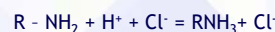


11

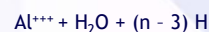
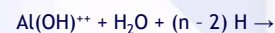
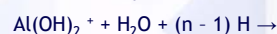
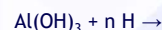
Porijeklo pozitivnog naboja

Pozitivni naboj imaju:

- neki proteini, koji se razgrađuju mikrobiološkom aktivnošću te postoje kratko vrijeme u tlu.
- grupe NH^+ i NH_2^- primanjem protona:



- varijabilni (uvjetovan pH-vrijednostima), koji dobivaju seskvi oksidi u kiseljoj sredini:



12

Kapacitet adsorpcije kationa (CEC ili KIK)

= mjera za količinu negativnog naboja.

Gustoća naboja površine adsorpcijskog kompleksa tla dobije se dijeljenjem negativnog naboja s površinom.

- kod adsorpcije kationa važna je površina pristupačna ionima, odnosno specifična površina ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), a čine ju vanjska površina svih koloida i unutarnja površina minerala gline.
- specifična površina:
 - montmorilonit, vermikulit = $600 - 800 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ (90 % je unutarnja površina),
 - kaolinit = $5 - 30 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$,
 - OT (organska tvar) = $560 - 800 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$.

13

Jačina privlačenja kationa ovisi o:

1. valenciji kationa,
2. veličini hidratacijske opne, odnosno stupnju hidratacije,
3. koncentraciji adsorbiranog kationa i ostalih u otopini tla.

Slijed privlačenja kationa je sljedeći:



H^+ ion je 1. zbog izražene hidratacijske sposobnosti:

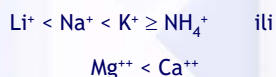
- $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+$ (radijus je 0,135 nm)

- radijus $\text{Ca}^{2+} = 0,106 \text{ nm}$, a $\text{NH}_4^+ = 0,143 \text{ nm}$.

14

Kod kationa *identične valencije i debljine hidratacijske opne* postoji zakonitost koja određuje adsorpcijsku sposobnost.

Kod iona jednake valencije električni napon na površini je veći ako je ion manjeg promjera, stoga oni privlače više molekula vode dipolnog karaktera i dobivaju veću hidratacijsku opnu, koja kao takva slabi adsorpcijsku moć kationa, npr.

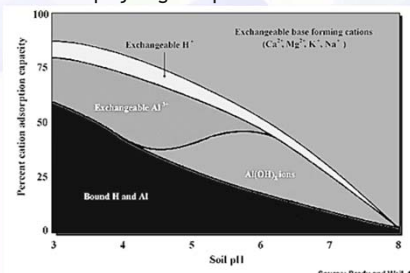


15

U tlima s pH-vrijednostima $> 5,5$ adsorpcijski kompleks u prosjeku sadrži: 70-85 % Ca^{2+} , 5-10 % Mg^{2+} , 2-5 % K^+ i $< 0,1 \%$ Na^+ .

U kiselim tlima (pH $< 5,5$) dio bazičnih iona (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ i Na^+) zamijenjen je manje ili više "kiselim" ionima H^+ i Al^{3+} .

Sastav adsorpcijskog kompleksa ovisno o reakciji tla



16

Desorpcija i zamjena kationa

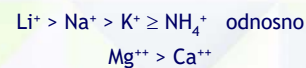
Do desorpcije i zamjene (supstitucije) kationa na AK dolazi narušavanjem ravnoteže između koncentracije adsorbiranih kationa (CEC) i koncentracije kationa u otopini tla.

Desorpcija i zamjena kationa na AK-u s kationima otopine tla je posljedica postojanja kinetičke energije, odvija se ekvivalentnom zamjenom i izražava u mmolekv $\text{H}^+ 100\text{g}^{-1}$ suhog tla.

O jačini adsorpcije kationa ovisi i proces supstitucije. Lakše adsorbirani kationi se teže desorbiraju ili istiskuju s AK-a u otopinu tla. Jednovalentni kationi mogu biti lakše istisnuti od dvovalentnih, jer proces ovisi o debljini hidratacijske opne kationa.

17

Slijed desorpcije kationa:



♦ posljedica je relativno viša koncentracija kalcija (Ca^{2+}) od adsorbiranih magnezijevih (Mg^{2+}) iona i jednovalentnih kationa u tlu.

♦ dvovalentni ioni se lakše adsorbiraju i teže desorbiraju.

♦ jednovalentni ioni, uključujući i Na^+ , jako su hidratizirani, labavo vezani i jače disociraju.

♦ trovalentni Fe i Al su najzastupljeniji u jako kiselim tlima, gdje ulaze u sastav granula mineralnih koloida.

18

Fiksacija kationa

Supstitucija (zamjena) kationa je najčešće reverzibilna pojava i najlakši proces na rubu difuznog sloja, gdje je elektrostatička sila privlačenja iona AK najslabija.

Neki mikroelementi (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}), vezani kovalentnim vezama na organsku tvar tla posjeduju smanjenu reverzibilnost.

Najveće smanjenje i odstupanje od reverzibilne zamjene pokazuju **fiksirani kationi** (K^+ , NH_4^+). Sličnih su (0,133 nm i 0,143 nm) te mogu biti fiksirani u međulamelarnim prostorima.

19

Troslojni alumosilikati u ekspaniranom stanju imaju sposobnost fiksacije (vermikulit, ilit). Neka istraživanja pokazuju da višekratno isušivanje i vlaženje tla pogoduje fiksaciji kationa. Fiksirani kationi su manje pristupačni - dostupni biljkama i mikroorganizmima.

Gnojidba amonijskim oblicima N?

Svojstva tla ovisna o adsorbiranim kationima:

- obrada,
- gnojidba organskim i mineralnim gnojivima,
- kvaliteta vode za navodnjavanje važnija je za sadržaj zamjenjivih kationa (prvenstveno Ca, Mg, Na).
- Ca^{2+} ion je koagulator
- Na^+ ion peptizator....

20

Adsorpcija plinovite faze tla

U manjoj mjeri u tlu je prisutna adsorpcija plinovite faze. Ovisno o sastavu zraka povećana adsorpcija plinova u tlu se događa u uvjetima suhog tla i pri nižim temperaturama tla, na sljedeći način:



Adsorpcija aniona

Anioni otopine tla mogu se vezati s bazoidima, koji ovisno o pH-vrijednosti tla, mogu biti u nekoj od grupa:

a) hidroksidi željeza i aluminijski ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ i $\text{Al}(\text{OH})_3$) u kiselj sredini,



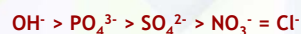
b) grupe R-NH_4^+ na organskim koloidima,

c) pozitivni naboj na rubnim površinama mineralnih koloida .

21

Adsorpcija aniona je analogna kationskoj adsorpciji.

Ovisi o značajkama adsorbiranih aniona. Veću sposobnost adsorpcije imaju anioni veće valencije i OH^- ion kao iznimka:



U uvjetima neutralne do slabo kisele reakcije, disocijacija i desorpcija fosforne kiseline teče samo do HPO_4^{2-} i H_2PO_4^- . Pošto fosforna kiselina potpuno disocira samo u alkalnoj sredini, proizlazi: u slabo kiselim i neutralnim tlima je koncentracija PO_4^{3-} -iona niska.

Osim navedenog, moguća adsorpcija aniona je i preko Ca-iona u difuznom sloju:



22

OTOPINA TLA

OTOPINU TLA (tekuću fazu tla) čini voda i u njoj otopljene soli, organo-mineralni i organski spojevi te plinovi.

KONCENTRACIJA OTOPINE TLA - ukupan sadržaj tvari otopljenih u tekućoj fazi tla.

Izražava se u:

* mg L^{-1} (npr. konc. $\text{O}_2 = 0 - 14 \text{ mg L}^{-1}$, a konc. CO_2 u dubljim, slabo aeriranim horizontima ponekad iznosi $> 100 \text{ mg L}^{-1}$);

* % u odnosu na masu tla

⇒ (0,1 % soli = 0,1 g soli na 100 g tla);

* vrijednostima EC ili električne vodljivosti (dS m^{-1}).

23

- **tvari (različiti ioni) dolaze u otopinu tla:** istiskivanjem s adsorpcijskog kompleksa tla, disocijacijom lakotopivih soli, mineralizacijom, kapilarnim usponom podzemne vode u halomorfim tlima;
- **otopina tla gubi tvari (ione):** adsorpcijom, ispiranjem, usvajanjem od strane biljaka, prijelazom pojedinih tvari u netopivi oblik;
- **topivost različitih tvari ovisi o:** njihovim svojstvima, temperaturi (što je viša temperatura topivost je veća), prisustvu drugih tvari (npr. topivost CaSO_4 je veća u prisustvu NaCl, a manja u prisustvu Na_2CO_3)
- † općenito s povećanjem konc. CO_2 u tlu raste topivost.

24

Koncentracija otopine tla je promjenjiva veličina u vremenu i prostoru, jer ovisi o:

- **teksturi** - viša koncentracija u glinastim, a niža u pjeskovitim tlima → CEC !;
- **sastavu i kapacitetu adsorbiranih iona** - adsorpcija je brža uz višu koncentraciju = sušni period;
- **hidrolitičkom i hidratijskom trošenju primarnih minerala** - o intenzitetu procesa ovise dimenzije čestica;
- **vlažnosti** - suša = viša koncentracija;
- **biološkoj aktivnosti** - ubrzana mineralizacija OT (biološki aktivna tla) = viša koncentracija;
- **gradi profila** - različita fizikalno-kemijska svojstva horizonata.

25

U nezaslanjenim tlima koncentracija otopine tla je < 0,2 %.

Tablica 1. Osjetljivost biljaka na visoku koncentraciju soli u otopini tla (salinizaciju tla)

ECe, dS m ⁻¹	Osjetljivost biljaka
0 - 2	većina biljnih vrsta je neosjetljiva
2 - 4	rast i razvoj osjetljivih biljnih vrsta može biti ograničen
4 - 8	rast i razvoj većine biljnih vrsta je ograničen
8 - 16	proizvodnja samo tolerantnih biljnih vrsta
> 16	proizvodnja samo nekoliko vrlo tolerantnih biljnih vrsta

26

Iscvjetanje soli u profilu (tip: solonac, podtip: solonac-solončak). ECe = 5,87 dS m⁻¹; lokacija Matijaševci.



27

OSMOTSKI TLAK OTOPINE TLA - ovisi o njenoj koncentraciji i disocijaciji tvari.

- viša koncentracija + intenzivnija disocijacija = viši osmotski tlak;
- u nezaslanjenim tlima je najčešće 100 - 300 kPa (1 - 3 bara), a kod zaslanjenih i > 10.000 kPa (> 100 bara);
- biljke usvajaju vodu na temelju razlike osmotskog tlaka otopine tla i staničnog soka → veća razlika znači lakše usvajanje vode;
- izjednačavanjem osmotskih tlakova (ili čak viši osmotski tlak otopine tla) biljka prestaje primati vodu → „fiziološka suša”.

28

Tablica 2. Oblici biogenih elemenata

Kemijski element	Simbol	Oblik usvajanja
ugljik	C	CO ₂ , CO ₂ ²⁻ , HCO ₃ ⁻
kisik	O	H ₂ O, O ₂
vodik	H	H ₂ O, H ⁺
MAKROELEMENTI		
dušik	N	NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻
fosfor	P	HPO ₄ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻
kalcij	Ca	Ca ²⁺
magnezij	Mg	Mg ²⁺
kalij	K	K ⁺
sumpor	S	SO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻
MIKROELEMENTI		
željezo	Fe	Fe ²⁺ , Fe ³⁺
mangan	Mn	Mn ²⁺ , Mn ³⁺
molibden	Mo	MoO ₄ ²⁻
bakar	Cu	Cu ⁺ , Cu ²⁺
cink	Zn	Zn ²⁺
bor	B	BO ₃ ³⁻
ktor	Cl	Cl ⁻
kobalt	Co	Co ²⁺

SASTAV OTOPINE TLA

- veliki značaj imaju važniji biogeni (tablica 4.) te toksični elementi otopine tla;
- grupa toksičnih elemenata: visoke koncentracije soli, H⁺ i OH⁻ iona, nekih mikroelemenata (željezo, borati, mangan, rjeđe cink, bakar, kobalt) u kiselim tlima.

29

REAKCIJA OTOPINE TLA

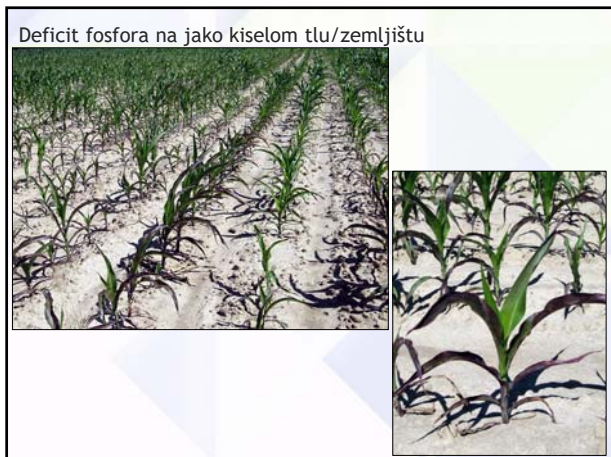
Predstavlja **odnos koncentracija H⁺ i OH⁻ iona u otopini tla.**

Kontrolira kemijska, fizikalna i biološka svojstva tla:

- raspoloživost hraniva,
- mobilnost hraniva (i onečišćenje tla),
- stabilnost strukturnih agregata tla,
- pokretljivost vode u tlu i aeraciju.

pH-vrijednost = negativan logaritam koncentracije H⁺ iona u otopini tla.

30



31

Reakcija otopine tla može biti: kisela, neutralna i alkalna (bazična).

$$\frac{(H^+) \times (OH^-)}{(H_2O)} = K$$

odakle je: $(H^+) \times (OH^-) = K (H_2O) = Kw = 10^{-14}$

(K = konstanta disocijacije vode, na 22 °C iznosi $1,8 \times 10^{-16}$
 $w = \text{grammolekula vode u 1 l} = 1000/18 = 55,55$)

- 1 litra vode na 22 °C sadrži: $10^{-7}g H^+ + 10^{-7}g OH^-$,
- pH-vrijednosti su eksponencijalni brojevi - proizlaze iz negativnog logaritma, stoga reakcija niža za jednu pH jedinicu znači 10 puta veću koncentraciju iona H^+ :

32

pH 1,0 = 0,1 g $H^+ L^{-1}$ pH 5,0 = 0,00001 g $H^+ L^{-1}$
 pH 2,0 = 0,01 g $H^+ L^{-1}$ pH 6,0 = 0,000001 g $H^+ L^{-1}$
 pH 3,0 = 0,001 g $H^+ L^{-1}$ pH 7,0 = 0,0000001 g $H^+ L^{-1}$...

- **porijeklo iona H^+ u otopini tla:** iz ugljične, sumporne, dušične, fosforne i drugih mineralnih kiselina; iz organskih kiselina, kao nusprodukata razgradnje organske tvari (fulvo kiseline = krenska i apokrenska); s adsorpcijskog kompleksa tla; iz kemijskih sredstava primijenjenih u agromelioracijama; a kod primanja kationa biljno korijenje oslobađa H^+ ione:

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

33

- **porijeklo OH^- iona u otopini tla:** lužine, karbonati i bikarbonati natrija, kalcija i magnezija ($CaCO_3$, $Ca(HCO_3)_2$, $MgCO_3$, a rjeđe Na_2CO_3 i $NaHCO_3$), reakcija natrija s adsorpcijskim kompleksom tla i disocijacija u vodi otopljenog NH_3 :

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$$

Tablica 3. Dinamika pH u tipovima tala (Škorić, 1992.):

pH	Tip tla
3,5	podzol, smeđe podzolirano
4,0 - 6,0	lesivirano, pseudoglej, distrični ranker, distrični kambisol
6,0 - 7,5	černozem, eutrično smeđe
7,5 - 8,2	karbonatna tla
8,5 - 9,5	alkalna tla (sodni solončak)

34

Mjerenje pH

- ♦ Kolorimetrijski

- ♦ Elektrometrijski - suspenzija 1:2,5 ili 1:5 u:
 - H_2O ,
 - 1 mol dm^{-3} KCl,
 - 0,01 mol dm^{-3} $CaCl_2$.

35

Elektrometrijsko mjerenje reakcije tla s pH-metrom

Tablica 4. Ocjena reakcije tla temeljem pH-vrijednosti (Škorić, 1992.)

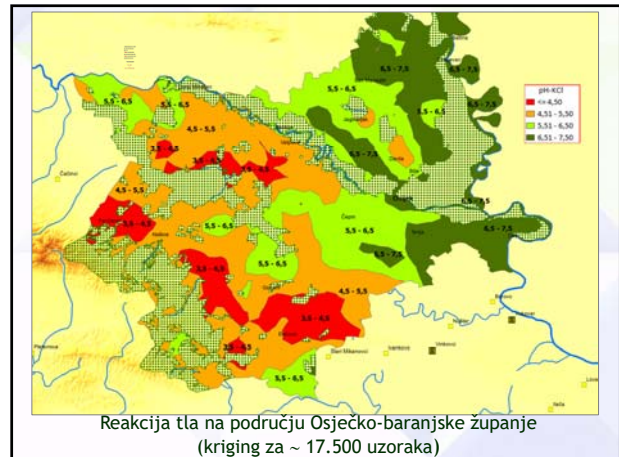
pH-vrijednost	Reakcija tla
< 4,5	jako kisela
4,5 - 5,5	kisela
5,5 - 6,5	slabo kisela
6,5 - 7,2	praktično neutralna
> 7,2	alkalna

36

Tablica 5. Detaljnija ocjena reakcije tla
(Soil Survey Manual, 1993.)

pH-vrijednost	Reakcija tla
< 3,5	ultra kisela
3,5 - 4,4	ekstremno kisela
4,5 - 5,0	vrlo jako kisela
5,1 - 5,5	jako kisela
5,6 - 6,0	umjereno kisela
6,1 - 6,5	slabo kisela
6,6 - 7,3	neutralna
7,4 - 7,8	slabo alkalna
7,9 - 8,4	umjereno alkalna
8,5 - 9,0	jako alkalna
> 9,1	vrlo jako alkalna

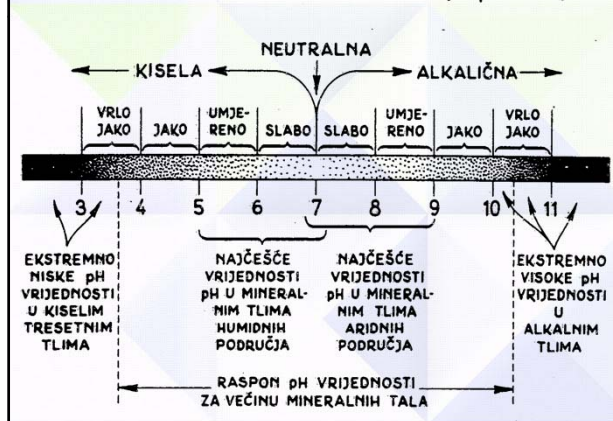
37



Reakcija tla na području Osječko-baranjske županije
(kriging za ~ 17.500 uzoraka)

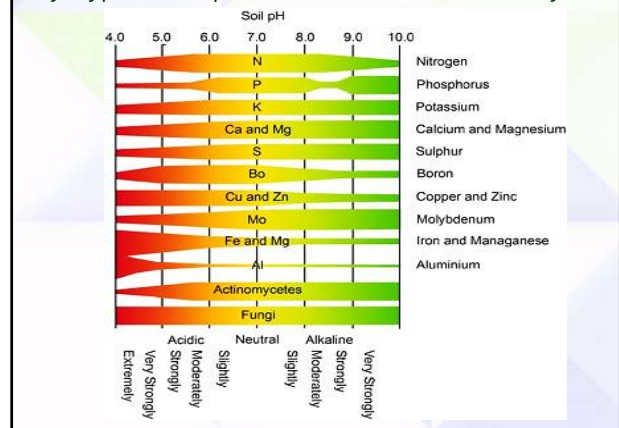
38

B. OCJENA REAKCIJE TLA PREMA ODREĐIVANJU pH U VODI



39

Utjecaj pH tla na raspoloživost nekih elemenata ishrane biljaka



40

Tijekom pedogeneze i starenja tla mijenja se sadržaj alkalijskih i zemnoalkalijskih metala, tako što ispiranje baza (najčešće kalcijevih) mijenja fizikalno-kemijska svojstva.

Istraživanja pokazuju da ispiranje baza s adsorpcijskog kompleksa tla počinje kada godišnja količina oborina prijeđe 630 mm. U tom slučaju adsorpcijski kompleks tla zamjenjuje bazne (lužnate) ione sve više vodikovim, a kiselost tla raste.

U površinskih 5 cm tla pH je često niži za 0,5 - 1,0 pH jedinicu u odnosu na ostali dio rizosfere, najčešće zbog dušične gnojidbe i povećanog sadržaja dušika.

Zakiseljavanje tla može izazvati i industrijska polucija, naročito kisele kiše u širem području velikih energetskih postrojenja, ali uzrok mogu biti i prirodni procesi.

41

Akumulacija gline na određenoj dubini dovodi do stvaranja vodonepropusne zone uz sve izraženije uvjete za daljnju redukciju. U takvim okolnostima (pH < 5,5) najčešće višak H⁺ iona na adsorpcijskom kompleksu aktivira ione Al³⁺ i Fe³⁺, koji u većim količinama imaju toksično djelovanje na biljke te blokiraju opskrbu fosforom i drugim elementima.

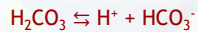
AKTIVNI ACIDITET

ili aktualna kiselost tla je uvjetovana H⁺-ionima u otopini tla:

- disocijacija H₂O → jednaka koncentracija H⁺ i OH⁻ iona;
- od mineralnih kiselina (H₂CO₃, HNO₃, H₃PO₄, H₂SO₄):

42

npr. disocijacijom ugljične kiseline:



- organske kiseline, fulvo kiseline;
- biljno korijenje oslobađa H^+ ione kod primanja kationa.

Aktivni aciditet tla se određuje elektrometrijski u suspenziji tla i vode.

Kao primarni oblik aciditeta, uzrok je zakiseljavanja mineralnog dijela tla. Utječe na fizikalna (propusnost za vodu, zbijenost, struktura), kemijska i biološka svojstva tala. Stoga, agrokemijske analize uvijek obuhvaćaju određivanje ovog parametra.

Prema Gračaninu, većina kiselih tala/zemljišta Hrvatske ima vrijednost $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) > 3,5$.

43

POTENCIJALNI (PASIVNI) ACIDITET

Potencijalni ili pasivni aciditet tla čine adsorbirani H^+ ioni i dijelom adsorbirani Fe^{3+} i Al^{3+} ioni sposobni za izmjenu s kationima soli.

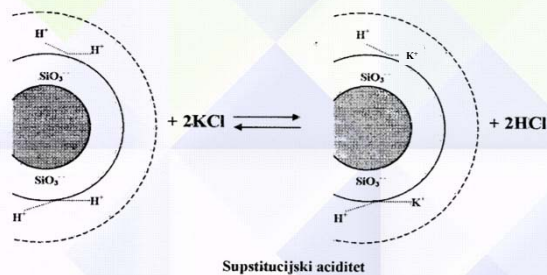
Razlikuju se dva oblika potencijalnog aciditeta tla:

- ♦ SUPSTITUCIJSKI ACIDITET (izmjenjiva kiselost tla)
- ♦ HIDROLITIČKI ACIDITET (ukupna kiselost tla)

Izmjenjiva kiselost tla nastaje zamjenom slabije vezanih H^+ iona adsorpcijskog kompleksa tla i dijelom na njega vezanih Al^{3+} i Fe^{3+} iona s kationima neutralnih soli (konvencionalno usvojena otopina 1 mol dm^{-3} KCl).

44

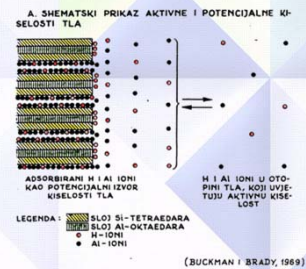
Kao rezultat ove supstitucije nastaje HCl, koja povećava kiselost otopine tla.



45

Kiselost izmjenjivog tipa može nastati i unošenjem većih doza gnojiva u obliku neutralnih soli (npr. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KCl itd.).

Supstitucijski aciditet tla se u agrokemijskoj analizi određuje iz suspenzije tla u 1 mol dm^{-3} KCl ili sve češće i u $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ CaCl_2 .

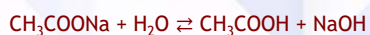


46

HIDROLITIČKA KISELOST

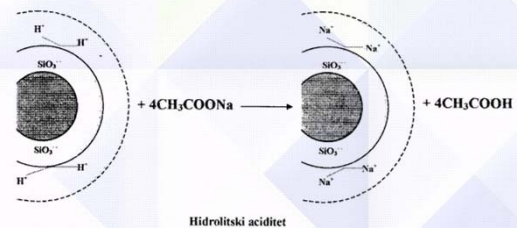
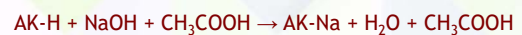
Hidrolitički aciditet - sposobnost tla da H^+ ione adsorpcijskog kompleksa zamjenjuje s bazama iz soli jakih baza i slabih kiselina uz oslobađanje ekvivalentne količine kiselina.

Pri neutralizaciji tla višebaznim mineralnim kiselinama svi H^+ ioni se ne zamjenjuju bazama kod iste pH-vrijednosti. Jedan dio aciditeta aktiviraju neutralne soli (KCl), a drugi dio soli tipa Na-acetata (CH_3COONa , pH 8,2) ili Ca-acetata koje mogu zamijeniti na adsorpcijskom kompleksu tla gotovo sve ione vodika i aluminijska:



47

Nastala natrijeva lužina jako disocira, a lužnata (bazična) reakcija omogućuje zamjenu H^+ iona adsorpcijskog kompleksa s natrijevim ionima:



48

Količina nastale octene kiseline ekvivalentna je količini H⁺ iona na adsorpcijskom kompleksu tla pa se njenom neutralizacijom (titracija lužinom) određuje veličina hidrolitičke kislosti nekog tla.

Određivanjem ovog aciditeta procjenjuje se **ukupna potencijalna kislost** nekog tla. Stvarna, odnosno **ukupna kislost ili alkalnost**, određuje se titracijom tla lužinama, odnosno kiselinama.

Najčešća primjena hidrolitičke kislosti je kod utvrđivanja potreba za **KALCIZACIJOM** ili kada je potrebno poznavati ukupnu potencijalnu kislost nekog tla.

Hidrolitička kislost izražava se u mekv 100g⁻¹ nezasićenosti adsorpcijskog kompleksa lužnatim ionima.

49



50

ZASLANJENOST I ALKALNOST TLA

- polovina svih tala na Zemlji je obradiva, ali većina s ograničenjima (86,7 %),
- navodnjavanje, kao i suvišak oborina (> 630 mm god⁻¹), pojačava ispiranje baza i lakotopivih soli (npr. Ca²⁺, K⁺, NaCl, MgCl₂, CaSO₄ itd.),
- navodnjavanjem tla postaju visoko produktivna, ali mogu se javiti i negativni aspekti pojavom **sekundarne** salinizacije (zaslanjivanje) uslijed visoke koncentracije lakotopivih soli i loše drenaže.

Zakiseljavanjem u tlima/zemljištima raste koncentracija Al³⁺ i H⁺ iona, a salinizacijom i alkalizacijom koncentracija Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺.

51

Uzroci salinizacije:

a) aridnost (nedostatak oborina)

$$2 \text{CaCO}_3 + 2 \text{HOH} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{Ca(HCO}_3)_2$$

- ♦ rezultat je alkalna reakcija, jer Ca(OH)₂ jače disocira na Ca²⁺ i OH⁻ ione. Nastali Ca(OH)₂ uz CO₂ prelazi u Ca(HCO₃)₂, a reakcija postaje slabo alkalna.

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HOH} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$$

- ♦ ako je koncentracija Na⁺ iona na adsorpcijskom kompleksu tla > 15 % hidrolizom nastaje NaOH, koji jako disocira te nastaje **jako alkalna reakcija**. U prisustvu CO₂ nastali NaOH prelazi u NaHCO₃ koji slabije disocira.

52

- ♦ kada je koncentracija Na⁺ iona u adsorpcijskom kompleksu > 15% nastupa **alkalizacija adsorpcijskog kompleksa** tla.

b) suvišak primarnih klorida i sulfata kalcija
 c) depozicija soli (more, podzemno zaslanjivanje)
 d) navodnjavanje vodom koja sadrži otopljene soli

Kod određivanja pH(H₂O) hidroliza je intenzivnija nego u pH(KCl) gdje velika količina K⁺ iona sprječava hidrolizu ⇒ stoga pH-vrijednost tala/zemljišta izmjerena u vodi uvijek ima viši pH nego u suspenziji s KCl.

Prema Kappenu, **pH do 8,5** je posljedica visoke koncentracije CaCO₃ u otopini tla, a **pH > 8,5** je rezultat visokih koncentracija Na₂CO₃ i djelomično NaOH i Na₂SiO₃.

53

Za procjenu stupnja salinizacije i alkalizacije potrebno je poznavati vrijednosti sljedećih parametara:

a) **Električna vodljivost - EC** (*Electrical Conductivity*):
 - jedinice: dS m⁻¹ ili mS cm⁻¹ (1 S = Siemens = 1 mho)

b) **Postotak adsorbiranog (izmjenjivog) natrija - ESP** (*Exchangeable Sodium Percentage*):
 - kada je ESP ≥ 15 dolazi do alkalizacije tala, odnosno pH-vrijednosti su > 8,5.

$$\text{ESP} = \frac{\text{adsorbirani Na}^+ (\text{mekv } 100\text{g}^{-1} \text{ tla})}{\text{CEC} (\text{mekv } 100 \text{g}^{-1} \text{ tla})} \times 100$$

54

c) Kvocijent alkalizacije - SAR

- omjer natrija s drugim kationima na adsorpcijskom kompleksu tla (*Sodium Adsorption Ratio*):

$$SAR = \frac{Na^+ (\text{mekv L}^{-1})}{\sqrt{\frac{Ca^{2+} (\text{mekv L}^{-1}) + Mg^{2+} (\text{mekv L}^{-1})}{2}}}$$

d) Ukupne topive soli - TDS

- Bower, Wilcox (1965.), ako je EC = 0,1 - 5,0 dS m⁻¹:

$$TDS (\text{mg L}^{-1}) = EC (\text{dS m}^{-1}) \times 640$$

- Raymond, Higginson (cit. Patterson, 2001.):

$$TDS (\text{mg L}^{-1}) = EC (\text{dS m}^{-1}) \times 670$$

Porastom koncentracije elektrolita u tekućoj fazi tla raste i njen **osmotski tlak**:

$$OT_{\text{bar}} = EC (\text{dS m}^{-1}) \times 0,36$$

55

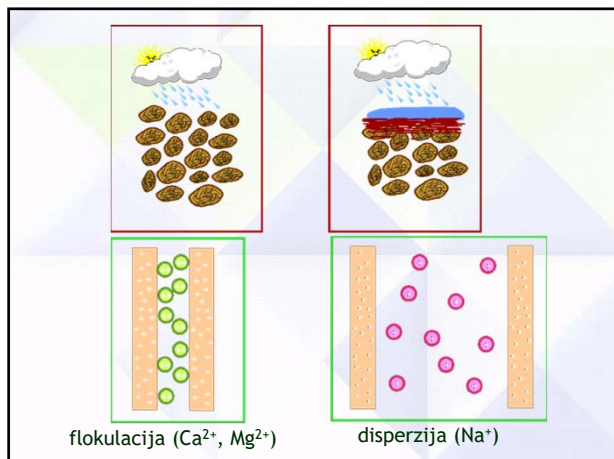
Tablica 6. Pogodnost vode za navodnjavanje pomoću vrijednosti RSC (Residual Sodium carbonate)

RSC	Pogodnost za navodnjavanje
> 2,50	rizična
1,25 - 2,50	potencijalno opasna
< 1,25	sigurna

Tablica 7. USA klasifikacija (Handbook No. 60, 1954)

Tip tla	ECe	pH(H ₂ O)	ESP	SAR
zaslanjena „saline”	> 4	< 8,5	< 15	< 15
alkalna „sodic”	< 4	> 8,5	> 15	> 15
zaslanjeno-alkalna „saline-sodic”	> 4	> 8,5	> 15	> 15

56



57



58



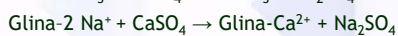
59

Problemi halomorfnih tala:

- visok pH,
- toksičnost karbonata (uz redukciju razine Ca²⁺ i Mg²⁺),
- nepovoljan utjecaj natrija,
- niska raspoloživost mikroelemenata,
- deficit O₂ (*anaerobioza*) zbog loše strukture.

Mjere popravke zaslanjenih tala:

- ispiranje lakotopivih soli s kvalitetnom vodom (RSC < 1,25)
- drenaža >150 cm (sprječava kapilarni uspon podzemne vode)
- dodavanje gipsa (gipsanje, sulfatizacija)



(vodotopiv i ispire se)

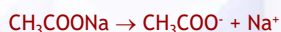
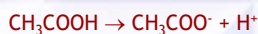
(sličan efekt postiže se dodavanjem H₂SO₄)

60

PUFERNA SPOSOBNOST TLA

Puferi ublažavaju nagle promjene reakcije tla što je pozitivno u pedološkom i ekološkom smislu.

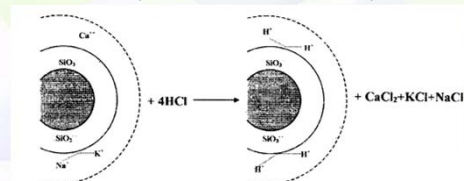
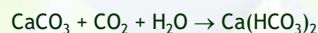
Uloga pufera na primjeru smjese slabih kiselina i njihovih soli:



Ulogu pufera u tlu imaju ugljična i razne organske kiseline, a ako nije prisutan CaCO_3 tada glavni pufer postaje adsorpcijski kompleks.

61

U području aktivne kiselosti pH 7- 8,5 odvija se reakcija po pufernom sustavu bikarbonat-karbonat kalcija:

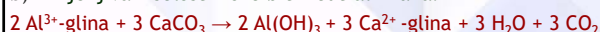


Puferizacijska sposobnost tla

a) tlo se odupire promjeni pH gradeći ravnotežu:

rezidualna ⇔ **izmjenjiva** ⇔ **aktualna kiselost**

b) izmjenjiva kiselost može biti neutralizirana:



62

Primjer:

1. kalcizacija kiselih tala

- kiselom tlu se dodaje materijal za kalcizaciju (npr. vapno) u količini koja će neutralizirati H^+ ione otopine tla ⇒ desorpcija H^+ iona s koloidne micelle u otopinu tla = pH ostaje isti ili neznatno raste;
- dodavanjem vapna u suvišku snižava se potencijalna kiselost tla (H^+ ione s koloidne micelle zamjenjuju Ca^{2+} ioni) ⇒ pH-vrijednost raste;

2. koncentracija H^+ iona u otopini tla povećava se dodatkom kiseline ili kao rezultanta biokemijskih procesa ⇒ H^+ ioni se adsorbiraju na koloidnu micelu = uspostavlja se ravnoteža i pH se ne mijenja.

63

OKSIDACIJSKO-REDUKCIJSKA SVOJSTVA TLA

Oksidacijsko-redukcijski (redoks) procesi u tlu su dijelom biološki, a dijelom kemijski. Mijenjaju stupanj oksidiranosti u tlima.

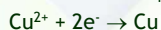
Oksidacija - proces otpuštanja elektrona, odnosno primanja kisika ili otpuštanja vodika. Redukcijsko sredstvo = tvar koja daje elektrone → oksidira se.

Redukcija - proces primanja elektrona, odnosno proces otpuštanja kisika ili primanja vodika. Oksidacijsko sredstvo = tvar koja prima elektrone → reducira se.

64

Redoks reakcija se sastoji od dvije parcijalne (polu) reakcije:

a) redukcija primanje elektrona: $\text{oks}_1 + \text{e}^- \rightarrow \text{red}_1$



b) oksidacija otpuštanje elektrona: $\text{red}_2 \rightarrow \text{oks}_2 + \text{e}^-$



Zbirna redoks reakcija = zbroj parcijalnih reakcija



Za odvijanje oksidacije ili redukcije mora postojati razlika u potencijalu, koja određuje pravac reakcije. Taj električni potencijal se mjeri u **mV**, a naziva se **redoks-potencijal (Eh)**.

65

- na Eh u tlu najviše utječu elementi promjenjive valencije (Fe, Mn, Cu...), a viša valencija (oksidirani oblik) povećava Eh i obrnuto,
- svježa organska tvar, H_2S , PH_3 , CH_4 jako snižavaju Eh,
- općenito: veličina Eh ovisi o reakciji tla te koncentraciji oksidirajućih i reducirajućih tvari u otopini tla:

$$rH = \frac{Eh}{28,9} + 2 \times pH$$

rH = neg. logaritam pritiska H^+ , (redukcijnska moć tla)

28,9 = Nernstova konstanta

★ rH u tlu = 0 - 42,4;

★ $rH = 27,3$ ⇒ ravnoteža između oksidacijskih i redukcijskih procesa u tlu;

★ $rH < 15$ ⇒ u tlu vladaju izrazito redukcijski uvjeti.

66

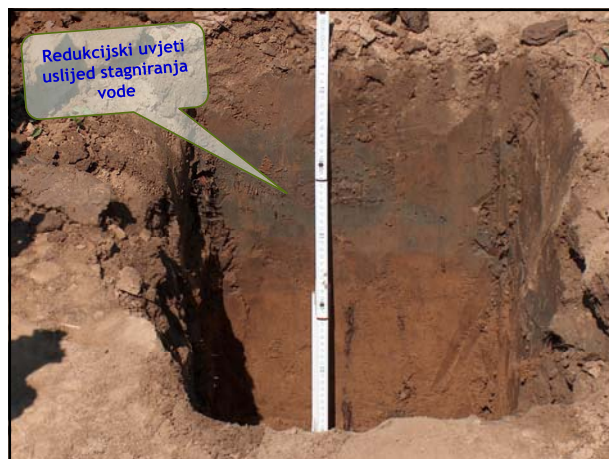
Tablica 7. Vrijednosti redoks potencijala u tlima

Stanje u tlu	E, mV	Naznake
Aerirano	+700 do +400	Redoks procesi pod dominantnim utjecajem kisika
Slabo do umjereno reducirano	+400 do +100	Smanjenjem CO ₂ povećava se mikrobiološka i kemijska redukcija, npr. redukcija nitrata +225 mV, a mangana na +200 mV
Reducirano	+100 do -100	Redukcija željeza (120 mV)
Jako reducirano	-100 do -300	Redukcija sulfata - 150 mV

✦ Eh vrijednosti su indikator procesa koji se odvijaju u tlu:

- prvo se reduciraju nitrati i Mn⁴⁺-oksidi ⇒ nakon toga (Eh = 200-300 mV) feri-spojevi reduciraju u fero-spojeve (sivo zelena boja) ⇒ redukcija sulfata do H₂S (siva i sivo-crna boja od FeS i FeS₂)
- u tlima s dominantnim anaerobnim uvjetima (subakvalna) dolazi do redukcije CO₂ (CH₄ i dr. toksični plinovi).

67



68



69



70

Korištena literatura:

- Filipovski, G. (1974): Pedologija. Univerzitet "Kiril i Metodij" Skopje. Skopje.
- Galović, V. (1998): Učinci drenaže i agromelioracija na nezaslanjeno-alkalno tlo u Slavoniji. Magistarski rad. Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet u Zagrebu.
- Galović, V. (2003): Dinamika natrija u alkalnim tlima istočne Hrvatske. Doktorski rad. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet u Osijeku.
- Resulović, H., Čustović, H. (2002): Pedologija - opći dio. Univerzitet u Sarajevu. Sarajevo.
- Škorić, A. (1991): Sastav i svojstva tla. Fakultet Poljoprivrednih znanosti. Zagreb.
- Vidaček, Ž. (2000): Opća pedologija - autorizirane pripreme za predavanja. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za pedologiju.
- Vukadinović, V., Vukadinović, V. (2011): Ishrana bilja. Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet u Osijeku. Osijek.
- Živković, M.D., Đorđević, A.R. (2003): Pedologija - Geneza, sastav i osobine zemljišta. Poljoprivredni fakultet Beograd. Beograd.
- internet

71