



Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



kolegij

KEMIJSKI I BIOKEMIJSKI PROCESI U TLU I SEDIMENTU

Nastavnik: prof. dr.sc. Dragana Mutavdžić Pavlović

Ak. god. 2022./2023.



Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



*Tla Hrvatske najveće su blago hrvatskoga
naroda;
Poznavati ih, znači, dakle,
poznati temelje na kojima Hrvatska
počiva...*

(Gračanin M. 1942.)



ŠTO JE TLO?

Tlo je rastresiti površinski sloj Zemljine kore (litosfere) nastao utjecajem pedogenetskih činitelja i djelovanjem pedogenetskih procesa.

ŠTO JE LITOSFERA?

- Vanjski sloj Zemljine kore, koja se sastoji od različitih stijena.
- Više-manje je tvrda i kompaktna, siromašna zrakom, odnosno plinovima i vrlo malog kapaciteta za vodu.
- U kemijskom pogledu nije homogena.
- U njezinoj izgradnji sudjeluje 92 kem. elementa, od kojih njih 8 (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg) čini 98% njezine mase.

3



Tloznanstvo ili pedologija – znanost o tlu

(grč. *pedon* = tlo + *logos* = znanost)

Pedosfera - znanstvena disciplina koja se bavi proučavanjem tla = pojam koji predstavlja površinski sloj kopnenog dijela Zemljine površine.

Nastala je od litosfere utjecajem tvari i energije atmosfere i hidrosfere, njihovih abiotskih i biotskih čimbenika (pedogenetski čimbenici i procesi).

Različita tla koja čine pedosferu rezultat su jednog pedogenetskog procesa što se javlja u različitim oblicima ovisno o uvjetima okoliša. Pedosfera i tla kao njezine sastavnice predstavljaju otvoreni sustav prema litosferi, atmosferi, hidrosferi i biosferi.

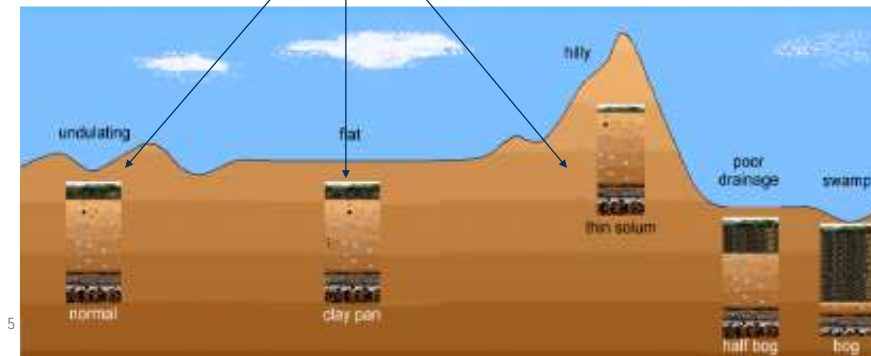
Zemljište je pojam za način korištenja tla.

4

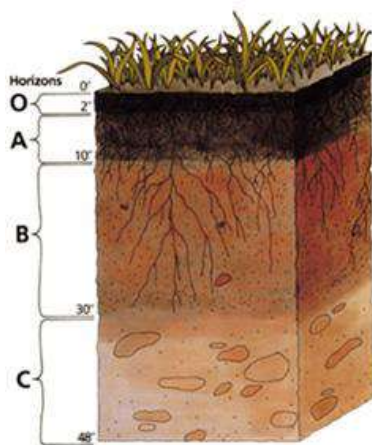
Morfologija

-vanjska – određena reljefom te živim i mrtvim pokrovom

-unutarnja – profil tla (solum) – najvažniji indikator geneze, dinamike, sistematske pripadnosti, pa i ekoloških svojstava



Profil tla (horizonti tla)



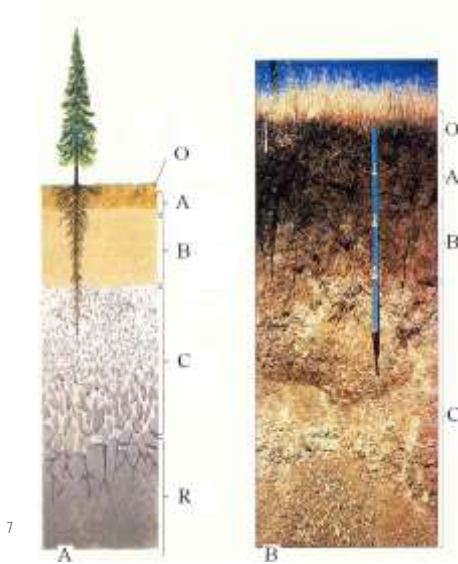
O horizon – organski sloj - bogat raspadajućim organskom tvari i lišćem (biljni i životinjski ostaci) (oko 2 cm)

A horizon – vrlo visoka koncentracija izmijenjene organske tvari koloidnih dimenzija; mineralna tvar otapa se procjeđivanjem kišnice obogaćene s CO_2 (10 cm)

B horizon – manje organske tvari, područje akumulacije minerala glina, Fe-oksida i kalcita (1 m)

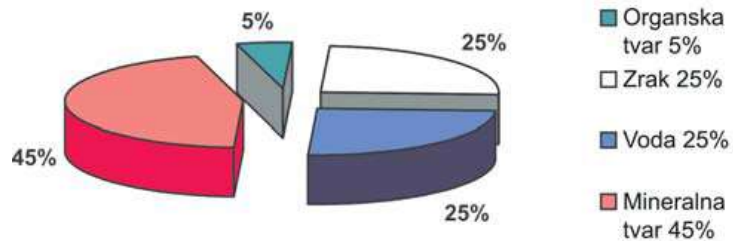
C horizon – prijelazno područje prema matičnoj stijeni sastavljeno od fragmenata matične stijene; geološki sloj sa ili bez naznaka formiranja tla

R stijena – matični supstrat



O, A i B – horizonti su biološki aktivni
C - horizont je biološki neaktivan
R - horizont je osnovna stijena

- Tlo je sastavljeno od krute, tekuće ili plinovite faze.
- Tlo je sastavljeno ili građeno od mineralnih i organskih tvari, vode, zraka i organizama. Udio tih dijelova, njihov sastav i procesi njihovog postanka razlikuju se kod različitih jedinica ili grupe tla.





Značajke tla

1. Složeni prirodni sustav

> 320 različitih tipova tla u Europi

2. Veliki kapacitet čuvanja i vezanja

- Vode, mineralnih tvari, plinova i različitih kemijskih tvari
- Kapacitet tla ovisi o sadržaju organske tvari u njemu

3. Medij života

- Velika biološka raznolikost je osnova multifunkcionalnosti tla
- Biološka aktivnost u tlu omogućava strukturalnost i plodnost

9



PEDOGENETSKI ČINITELJI

Tlo = f (klima, organizmi, reljef, matični supstrat, vrijeme)

Klima }
Organizmi } Aktivni činitelji

Reljef }
Matični supstrat }
Vrijeme } Pasivni činitelji

10



PEDOGENETSKI PROCESI

Pedogenetski procesi su skup pedogenetskih faktora koji međusobno djeluju na promjene u tlu i utječu na stvaranje novih razvijenijih vrsta tla. Međusobno djeluju jedan na drugog i zajednički utječu na stvaranje tla ali se ne mogu zamijeniti.

A.TROŠENJE

B.RASPADANJE ORGANSKE TVARI I SINTEZA HUMUSA

C.MIGRACIJA

D.SPECIFIČNI PROCESI U TLU

– raspadanje primarnih i gena sekundarnih minerala

Glavni uzrok raspada su: toplina, voda, kiseline, O₂, te organizmi i njihove izmjene u tlu.

11



Razlikuje se: 1. Fizikalno (mehaničko)
2. Kemijsko
3. Biološko

Fizikalno - raspadanje stijena i minerala na sitnije čestice bez kemijskih promjena

- suho termičko (samo promjena temperature kao posljedica izmjene ljeta-zima; dan-noć) – promjena oblika i specifične površine
- mokro termičko – promjenom temperature i djelovanjem vode
 - akumulacijom soli – soli se u pukotinama vežu na različite minerale
 - listanje – veća površina stijena uslijed premještanja/erozije



12

Biološko



- biljno korijenje proširuje pukotine
- živi organizmi u tlu ubrzavaju mehaničko raspadanje, te obogaćuju tlo glavnim agensima pri kemijskom raspadanju (disanjem oslobađaju CO_2 , u zamjenu za biljna hranjiva otpuštaju H^+ ione, ...)

13

Kemijsko

-Djelovanjem H_2O , CO_2 , kiselina (H_2CO_3 , HNO_2 , HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , ...) i O_2 dolazi do kemijskih promjena

- hidratacija
- hidroliza
- otapanje
- oksidacija-redukcija

14



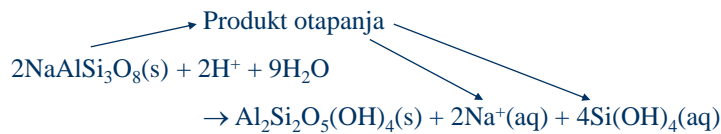
Hidratacija – molekula H₂O kao dipol okružuje ione kristalne rešetke i dolazi do otapanja soli



Hidroliza – proces razgradnje minerala pri čemu H⁺ ioni iz kristalne rešetke minerala istiskuju bazne katione



Svi minerali čija je kristalna rešetka netopiva u vodi (npr. feldspat)



Transformacija feldspat → kaolinit

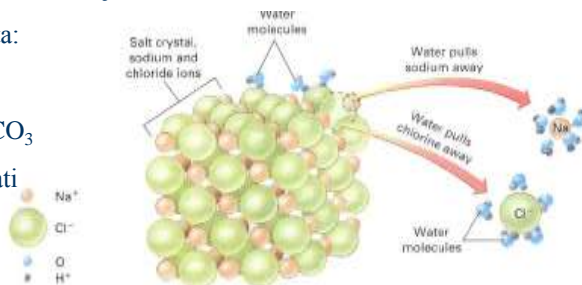
H⁺ ion potječe od kiselina iz tla (huminske kiseline, H₂CO₃) te mineralnih kiselina koje pridolaze kišnicom (H₂SO₃, HNO₃, ...)



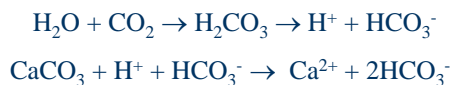
Otapanje – molekule H₂O hidratiziraju ione i molekule kristalne rešetke minerala

Topivost minerala je različita:

- lako topiv: NaCl
- teže topiv: CaCO₃, MgCO₃
- praktički netopivi: silikati



Porast temperature povećava topivost, kao i dovoljna količina CO₂ i O₂





Oksidacija-redukcija

a) Oksidacija – gubitak elektrona; često se odvija zajedno s hidratacijom ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{hidratacija}$ (crvenkasta boja))

b) Redukcija – primanje elektrona

- vlažni uvjeti, slaba aeracija, dosta organske tvari (močvare, bare,...)
- bakterije dobivaju potreban kisik iz organske tvari, a rezultat je prijelaz $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$; $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-}$; $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$ ili NH_3
- dominira siva, sivo-plava, sivo-zelena boja,...
- povećana mobilnost Fe i Mn spojeva

17



PRODUKTI RASPADANJA

Produkti kemijskog raspadanja mineralnog dijela tla su:

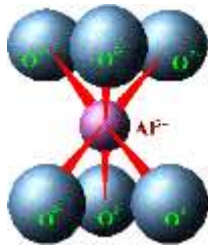
- Najrezistentniji primarni minerali (cirkon, turmalin, granat, kvarc)
- Minerali gline, soli i krajnji produkti raspadanja (ioni).
- Kationi: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+}
- Anioni: SiO_2^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , HCO_3^-

18

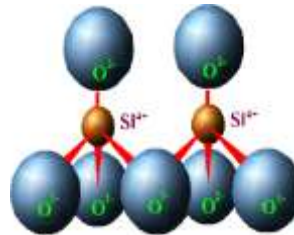


Grupe minerala glina u tlu

Minerali gline su predstavljeni silikatima aluminija ($n\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Kristalna rešetka je izgrađena od Al-oktaedara i Si-tetraedara, koji su složeni u lamele. Imaju koloidna svojstva, moć adsorpcije iona, neki bubre.



Al-oktaedar



Si-tetraedar

- Glinenu grupu čine minerali koji imaju isti tip strukture, a kod njih postoji i mogućnost izomorfne zamjene:

I GRUPA KAOLINA

II GRUPA TINJACA

III GRUPA SMEKTITA

IV GRUPA VERMIKULITA

V GRUPA KLORITA

19



Geneza minerala gline može se odvijati na više načina:

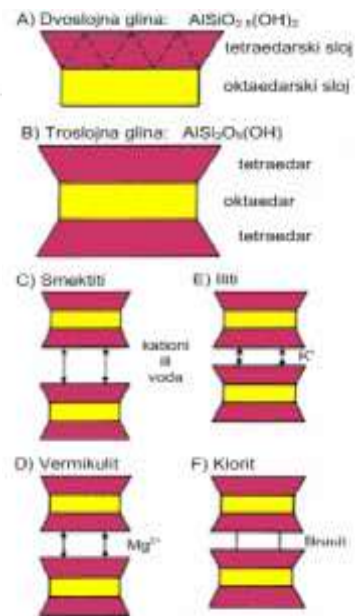
- hidrolitičkim raspadanjem primarnih minerala
- sintezom koloidnih produkata raspadanja (hidratiziranih oksida Al i Si)

-U uvjetima pH < 4,7 iako se $\text{Al}(\text{OH})_3$ dobro disocira to nije slučaj sa $\text{Si}(\text{OH})_4$ koji ostaje bez naboja, pa nema sinteze

-U uvjetima pH > 8,1 silicij i aluminij su u ionskom obliku što znači da postoje samo negativni naboji, te nema sinteze

20

Shematski dijagrami struktura dvoslojnih i troslojnih minerala glina



21

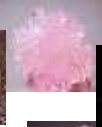
- Alternacija unutar kristalne rešetke minerala
- Prilikom raspadanja izdvaja se K (muskovit) ili K, Mg, Fe (biotit) a ulaskom H⁺ i H₂O nastaju minerali ilitne grupe
- Degradacija
- Kisela sredina, vlažna klima, organska tvar

22



PRODUKTI RASPADANJA

- Grupa SiO_2 : opal, kvarc, kalcedon



- Grupa Al-hidroksida: hidrargilit, diaspor, rubin



- Grupa Fe-hidroksida: getit, hematit, siderit, vivijanit



- Grupa Mn-spojeva: piroluzit, psilomelan

- soli zemnoalkalijskih metala: karbonati (kalcit, dolomit), sulfati, fosfati, kloridi



- soli alkalnih metala: karbonati, sulfati, kloridi (halit), nitrati



23



B. RAZGRADNJA ORGANSKE TVARI I SINTEZA HUMUSA

Organska tvar tla je najzastupljenija u površinskom dijelu tla (1-5%, eventualno do 10%). U tlo pridolazi mrtva organska tvar (godišnje i po nekoliko tona) koja je kondenzat energije, vode, ugljika i brojnih biogenih elemenata (O, H, N, K, Ca, Mg, P, S, ...)

24



Procesi transformacije mrtve organske tvari:

1. Mehaničko usitnjavanje – mezo i makro fauna.

2. Mineralizacija – stupnjevito razgrađivanje mrtve organske tvari preko niza među spojeva do konačnih mineralnih proizvoda (CO_2 , H_2O , NH_3 , pepeo,...) uz oslobađanje energije

- omogućeno kruženje elemenata
- osigurava stalni dotok CO_2 u tlo

3. Humifikacija – razgradnja organske tvari i sinteza humusa.

Ovisno o stupnju polimerizacije, boji, sadržaju ugljika i dušika, topivosti u različitim otapalima dijele se na: huminske i fulvo kiseline, te humine.

25



Huminske kiseline se ekstrahiraju iz tla lužinama kao tamno obojene otopine, a talože se sa kiselinama u obliku gela. Molekularna masa im je 10000-100000, a elementarni sastav: C=51-62%, H=2,8-6,6 %, O=31-36% i N=3,6-5,5 %.

Jezgre huminskih kiselina su cikličke prirode i vezane mostićima tipa -O-, -N=, -NH- ili -CH₂-, a na jezgre su vezani polimerni ugljikovi lanci koji nose funkcijske ili reakcijske grupe (-COOH, -OH, -OCH₃ i =CO) koje određuju karakter veze huminskih kiselina i čestica tla.

26



Fulvokiseline su žućkaste (od toga potječe i naziv) ili crvenkaste boje, molekularna masa im je 1000-5000, a zaostaju u otopini nakon taloženja huminskih kiselina.

Elementarni sastav im je: C= 42-47%, H=3,5-5%, O=45-50% i N=2-4,1%.

Fulvokiseline također imaju cikličke jezgre, ali manje kondenzirane od huminskih kiselina.

Fulvokiseline su kiselije i topljivije u vodi od huminskih.

Humini se otapaju u toploj lužini (NaOH), a smatra se da su to reducirani anhidridi humusnih kiselina.

27



Mrtva organska tvar se morfološki razlikuje. Ovisno o vrsti, odnosu i izraženosti procesa u terestičkim tlima razlikuju se:

-sirovi humus – teško razgradiva organska tvar na površini tla

-zreli humus – dobro razgrađena organska tvar izmiješana s mineralnim dijelom tla

-prijelazni humus

-“akvatični” – hidromorfni oblici humusa, plavkasto-crne boje

28



Značaj organske tvari u tlu

1. Izvor biljnih hranjiva
2. Osnovni činitelj strukture tla:
 - Stabilnost strukturnih agregata tla,
 - Činitelj kultivacije tla,
 - Pomaže kretanju vode i zraka u tlu,
 - Zadržavanje vode,
 - Sprječava eroziju,
 - Puferni efekt (hranjiva tvar, pesticidi i sl.),
 - Sprječava ispiranje hranjivih tvari,
 - Daje boju tlu (zagrijavanje),
- 29 • Snižava gustoću čvrste faze tla ($\rho_{\text{čmin}} \sim 2,65$; $\rho_{\text{čhumus}} = 0,90$)



D. SPECIFIČNI PROCESI U TLU

Erozija,

humizacija,

humifikacija,

pedoturbacija,

dekarbonatizacija,

debazifikacija,

acidifikacija,

salinizacija,

antropogenizacija





SASTAV TLA

Tlo je polifazni sustav građen iz:

- 1) Krute
- 2) Tekuće
- 3) Plinovite i
- 4) Žive (organske) faze

Neprestano se mijenja u prirodnim ciklusima (npr. O_2 , H_2 , minerala uz dekompoziciju organske tvari...) održavajući povoljnu strukturu i oslobađajući hranjive elemente neophodne za život u tlu i na tlu.

31



Tlo - produkt trošenja minerala i bioloških procesa



32



Ukupni sastav tla:

1. anorganska tvar (materijal tla sastavljen uglavnom od O, Si, Al)
2. organska tvar (nastala raspadom bilja, izgrađena od C, O i H)
3. otopine (dio tla sastavljen od vode i otopljenih soli (biljnih hranjiva))
4. zrak (plinoviti dio tla sastavljen od O₂, CO₂, NO₂ u različitim omjerima)

Kruta faza sastavljena je iz mineralnog i organskog dijela, podjednake važnosti

Komponente krute faze tla:

1. alumosilikati
2. oksidi
3. organska tvar

Svojim elektrokemijskim svojstvima minerali tla kontroliraju absorpciju, transformaciju i otpuštanje hranjiva i onečišćenja u otopinu tla.

Površinska elektrokemijska svojstva u tlu variraju od tipa do tipa tla, a³ovise o matičnom supstratu, klimi, vegetaciji.



TEKSTURA TLA

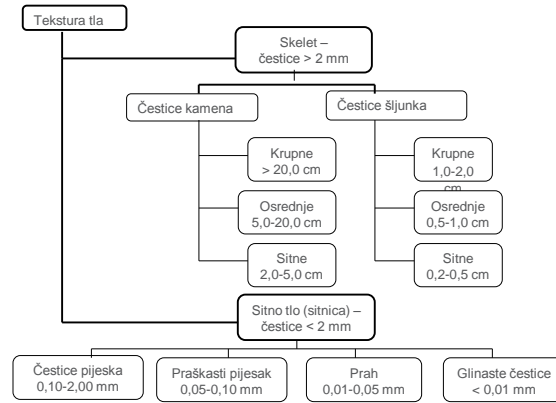
•Tekstura je udio čestica različite veličine, a struktura označava njihov međusobni raspored.

•Povoljna struktura i tekstura tla daju i dobru poroznost, dakle dobre uvjete za rast korijena, povoljan vodozračni režim, odnosno dobru vodoodrživost i prozračnost tla.

•Tekstura, odnosno struktura tla i njegova potencijalna plodnost su najčešće u signifikantnoj, pozitivnoj korelacijskoj vezi.

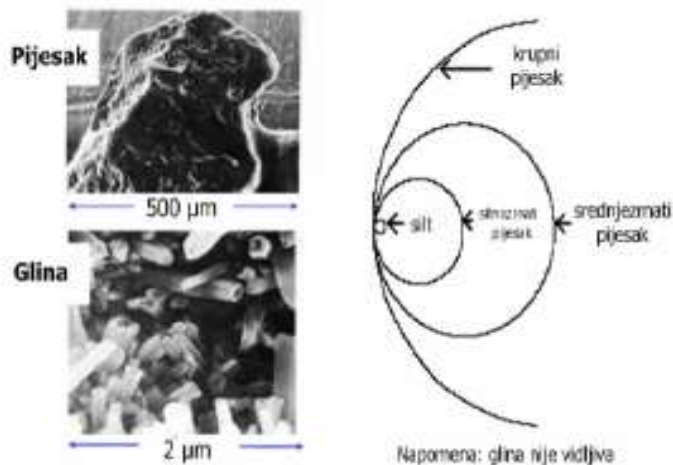


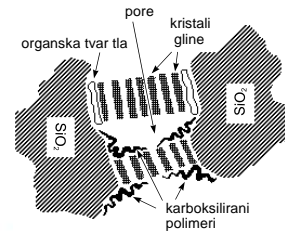
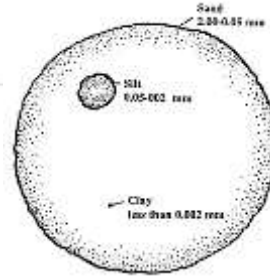
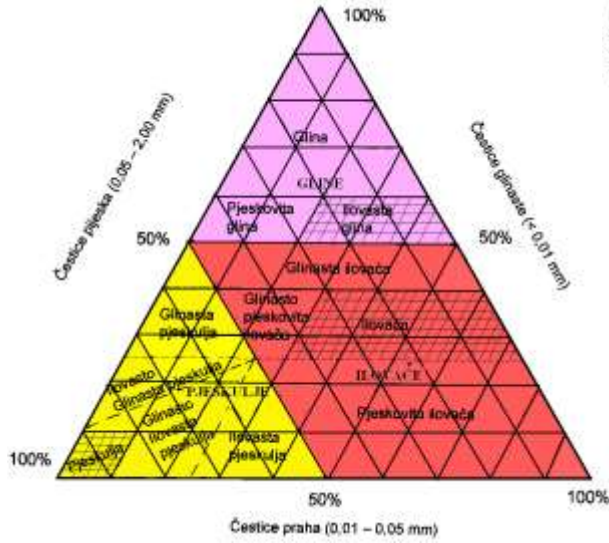
Tekstura tla (elementarni mehanički sastav) – određena kvantitativnim odnosom mehaničkih elemenata



Sitnicu (sitno tlo) – dijelimo po stupnju disperziteta i kvantitativnom odnosu njihovih čestica na gline, ilovače i pjeskulje.

Ova podjela se nadopunjuje oznaka stupnja koloidalnosti prema udjelu čestica manjih od 0,002 mm.





Shematski prikaz razlike između pjeskulja, ilovače i glinenih tala



PJESKULJE
dosta zraka i povoljne toplinske uvjete, ali malo vode i hranjivih tvari



GLINENA TLA
veliko zadržavanje vode i hranjivih tvari (adsorpcija iona), ali malo zraka; hladna



ILOVAČE
imaju dobar omjer zraka, vode i hranjivih tvari



Mehanički sastav (tekstura) utječe na:

- porozitet tj. veličinu slobodnih prostora (podzemni organi, mikroflora, fauna)
- kapacitet tla za zrak i aeraciju tla - kapacitet tla za vodu i njegovu sposobnost da vodu propušta
- snabdijevanje biljaka hranjivima (veći disperzitet – veća dodirna površina)

STRUKTURA TLA – način nakupljanja mehaničkih elemenata tla u strukturne agregate (kockasti; stubasti; plosnati)

39



Povezivanjem pojedinih čestica primarnih i sekundarnih minerala, te organske tvari tla, nastaju sekundarne čestice koje se nazivaju strukturni makro i mikroagregati.

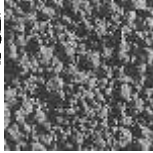
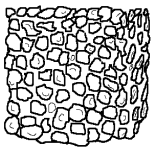
Mikroagregati se sljepljuju u veće makroagregate, koji zapravo čine strukturu tla.

Granična veličina za razlikovanje mikro i makroagregata je promjer čestica od 0.25 mm.

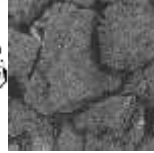
40



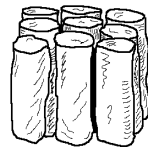
Izgled strukturnih agregata



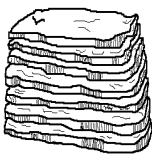
Granularna



Uglasti blokovi



Prizmatična



Pločasta



**Mrvičasta i
zrnasta**



Stubasta

41



Glavni elementi u tlu

Različite su vrste i količine pojedinih kemijskih elemenata koji izgrađuju trofazni sustav tla.

Čvrstu tekuću i plinovitu fazu tla izgrađuje ukupno 50 elemenata, od toga 98% čine O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, H, a samo 2% su ostali, među kojima C, N, P i S vrlo značajni za hranidbu bilja.

Njihova podjela može biti na biogene, akcesorne, stimulativne i toksične:

- a) biogeni makroelementi - O, H, C, N, P, K, Ca, Mg, S**
- b) biogeni mikroelementi - Fe, B, Mn, Cu, Zn, Mo**
- c) akcesorni elementi - npr. Si, Cl, Na**
- d) stimulativni elementi - Al, Ba, Br, F, Co, Si**
- e) toksični elementi - As, Cr, Hg**

42



Porijeklo površinskog naboja

Jedna od najvažnijih značajki koloida tla jest njihov površinski naboj.

Taj naboj može potjecati

- 1) od karakteristike minerala od samog njegovog formiranja ili naknadno modificirane trošenjem ili
- 2) od naboja O ili OH skupina koji se mijenja s promjenama pH otopine. Od minerala tla samo slojeviti silikati (s izuzetkom kaolinita) imaju takav naboj, a nastaje kada kation s manjim nabojem zamjenjuje Si^{4+} ili Al^{3+} na oktaedarskim ili tetraedarskim pozicijama.

43



Vrste i važnost sorpcija

Sorpcija je važna za dinamiku i plodnost tla. Gedroic razlikuje:

- a) **mehaničku sorpciju**, zadržavanje zbog veličine ili promjera čestica i pora tla
- b) **fizikalnu sorpciju**, adsorpcija atoma, molekula i iona iz plinovite i tekuće faze na aktivnu površinu čestica tla. Waalove sile i elektrostatičko polje, npr. higroskopska voda, čestice tla su omotane slojem debljine 10 molekula vode ($2,5 \times 10^{-5}$ mm).
- c) **fizikalno-kemijsku sorpciju**, sposobnost prvenstveno koloida tla da na svojoj površini vežu ione (katione) koji se mogu izmjenjivati s kationima otopine soli ili H-ionima. Sve visokodisperzne organske i mineralne čestice tih sposobnosti čine - **adsorpcijski kompleks tla**.

44



Razlika između fizikalne i fizikalno-kemijske sorpcije:

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

d) kemijsku sorpciju, stvaraju se novi spojevi

e) biološku sorpciju, organizmi ugrađuju razne tvari - hranjiva

45



Fizikalno kemijska sorpcija – adsorpcijski kompleks (AK)

a. Adsorpcijski kompleks

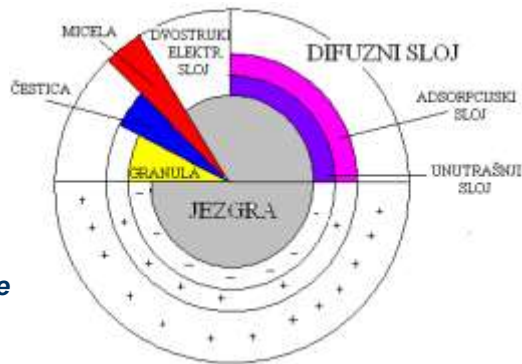
Električni naboj čvrstih čestica omogućuje fizikalno-kemijsku sorpciju ili adsorpciju suprotno nabijenih iona.

Količina adsorbiranih iona na čvrstim česticama ovisi o njihovoj aktivnoj površini i jakosti električnog naboja ili elektrokinetičkom potencijalu.

Glavni nositelji aktivne površine i oni koji čine tzv. **adsorpcijski kompleks tla (AK)** su svi mineralni i organski spojevi visoke disperznosti - koloidi.

46

U tlu dominiraju koloidne čestice s negativnim nabojem 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** (amfoterni ili dvojaki koloidi).



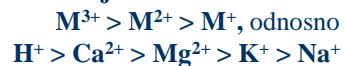
Shema koloidne micela

47

Adsorpcija kationa

Adsorpcija ovisi o značajkama kationa, adsorpcijskom kompleksu i koncentraciji otopine tla.

Kationi s većim nabojem i H-ion kao iznimka, jače (lakše) se adsorbiraju:



Prvo mjesto za jaču adsorpciju vodikovog iona (???) tumači se time da kada H primi jednu molekulu vode, onda nastaje ion H_3O^{+} , veličine 0,135 nm (npr. $Ca^{2+} = 0,106$; $NH_4^{+} = 0,143$ nm).

48



Desorpcija i zamjena kationa

Desorpcija i zamjena ili supstitucija kationa na AK se događa onda kada je narušena ravnoteža između sadržaja adsorbiranih kationa i sadržaja kationa u otopini tla.

Desorpcija i zamjena kationa na AK s kationima otopine tumači se njihovom kinetičkom energijom, **odvija se ekvivalentnom zamjenom** i izražava u mmol. ekv.H/100 g suhog tla.

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

49



Adsorpcija aniona

Anioni iz otopine tla mogu se vezati s bazoidima.

Adsorpcija aniona je analogna kationskoj adsorpciji. Ovisi o značajkama adsorbiranih aniona. Veću sposobnost adsorpcije imaju anioni većeg naboja i OH⁻ ion kao iznimka:



Kemijska sorpcija aniona

Kemijska sorpcija aniona ili kemosorpcija je proces stvaranja novih spojeva - soli: fosfata, silikata, karbonata i nitrata.

50



Ionska zamjena

Sposobnost tla da zadržava ione i sprječava njihovo ispiranje

- Je li to najvažnija kemijska značajka tla?
- Zato jer zadržava hranjive tvari u ekosustavu
- Zadržava zagađivala i sprječava njihovo ispiranje u podzemne i površinske vode

Ionska zamjena

– općenito:

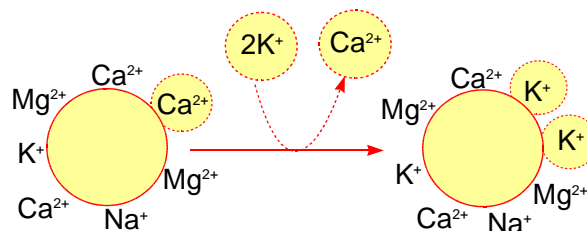
- Zamjena iona s čvrste faze za ione iz otopine ili
- Zamjena adsorbiranog lako zamjenjivog iona drugim

51



Kapacitet zamjene kationa (CEC, engl. *Cation Exchange Capacity*)

- **Strukturalni ili permanentni negativni naboj** slojevitih minerala gline kreće se u rasponu od gotovo nule u mineralima s malom izomorfnom supstitucijom ili u onima koji je uopće nemaju, pa do više od 150 cmol/kg u vermikulitima.
- gustoća površinskog naboja znatno manje varira jer se **specifična površina** (= površina po jedinici težine gline) povećava razmjerno strukturalnom naboju ili CEC-u



52



Kapacitet zamjene kationa

Specifična površina i kapacitet zamjene kationa nekih od najzastupljenijih minerala gline

	CEC (cmol/kg)	specifična površina (m ² /g)
Kaolinit	3- 15	5- 20
Ilit	10- 40	80-150
Smektit	90-120	700-800
Vermikulit	100-150	300-500

- iznimke: gline kod kojih je unatoč vrlo velikom strukturnom naboju CEC ipak nizak;
- K⁺ ioni fiksiraju u međuslojnom prostoru i na taj način onemogućavaju pristup ionima iz otopine i zamjenu kationa
- strukturni naboj nije uvijek ekvivalentan CEC-u, jer je dio mjesta zamjene jednostavno nepristupačan

Redosljed zamjene kationa na CEC-u, ovisno od stupnja hidratiziranosti (Hofmeisterov niz):



Reakcija tla-pH

- pH predstavlja negativan dekadski logaritam koncentracije H⁺ iona (njegov aktivitet)

Važnost H⁺ i OH⁻ iona u otopini tla. **Vodikovi ioni su nositelji kisele, a hidroksilni ioni alkalične (bazične) reakcije.** Kod jednake zastupljenosti, reakcija otopine je neutralna

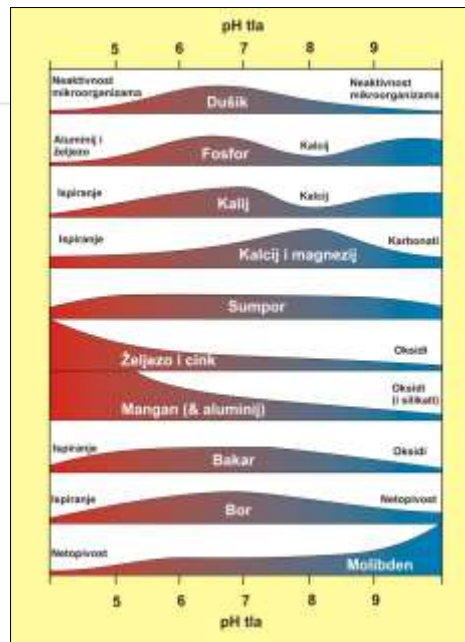
- posljedica je procesa nastanka tla
– matični supstrat, podneblje...
- **pH je tipska odlika tla**
- reakcija tla najčešće varira od jako kiselog (4,0) do jako alkalnog (10,0)
- **aciditet ili alkalitet nekog tla definiran je njegovim pH-om**
- biljke ne rastu uspješno ni u jako kiselom niti u jako alkalnom tlu, osim posebno tolerantnih

Prema podrijetlu H^+ iona ukupna pH reakcija (titracijom tla određena kiselost ili alkalnost) razvrstava se u tri kategorije, i to: aktivna kiselost, potencijalna kiselost tla te hidrolitička kiselost tla

- prisutnost H^+ iona u otopini tla je **aktivna kiselost** (lako se neutralizira)
- **potencijalna kiselost** predstavlja H^+ ione **vezane na čestice tla i organsku tvar** (za neutralizaciju potreban dulji vremenski period)
- **hidrolitička kiselost** tla utvrđuje se neutralizacijom tla baznim solima (NaAc), pri čemu se H^+ ioni ne zamjenjuju OH^- ionima kod iste pH vrijednosti sredine (predstavlja nezasićenost adsorpcijskog kompleksa lužnatim ionima)
- **mineralni i organski dijelovi tla utječu na pH tla**
- sam **pH** izravno i neizravno utječe na sve odlike tla i **plodnost (dostupnost hraniva)**

55

Utjecaj reakcije tla na primanje biogenih elemenata



56



Kategorizacija tla prema reakciji u 1M KCl

pH u KCl (CaCl₂):

< 4,5	jako kiselo tlo
4,5 – 5,5	kiselo tlo
5,5 – 6,5	slabo kiselo tlo
6,5 – 7,2	neutralno tlo
> 7,2	alkalično tlo

Naša tla imaju pH 4-9; od toga je više kiselih tala.

57



Koncentracija otopine tla (soli)

Tekuća faza tla ili otopina tla ima važnu ulogu za postanak i razvoj tla, njegovu dinamiku i specifične značajke tla.

U porama tla se nalazi voda + otopljene anorganske i organske tvari = produkti trošenja minerala i transformacije ili mineralizacije organskih tvari.

Ioni - kationi i anioni disocirani u vodi tla daju joj značajke **ionske otopine**.

U vodi tla nalazimo i plinove te dispergirane liofilne koloide ili koloide u stanju sol-a.

- promjenjiva je u okolini korijena
- ovisna je o intenzitetu primanja iona
- poželjno je da nije ni visoka ni niska, jer **većina biljaka preferira umjerenu koncentraciju soli**
- **obilna gnojidba dušikom i kalijem** uzrokuje nerijetko **povećanje soli u mediju**, što se štetno odražava na rast i razvoj biljaka
- koncentracija soli od **0,5 %** u tlu smatra se **normalnom**
- koncentracija **preko 2 % nije poželjna** čak ni za otpornije kulture
- **slana tla** sadrže visoke koncentracije vodotopivih soli, te na njima mogu **uspijevati samo halofitne biljke**



- uzrok **zaslanjenja je jedan ili više kationa**, primjerice K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} ili Na^+ ion
- **alkalna tla** razlikuju se od **slanih tala**, jer je u njima veliki postotak (preko 15 %) od ukupno zamjenjivih kationa zasićeno **Na^+ ionima**

- enormno **visoke vrijednosti** jednovalentnih kationa, posebice **Na** čine problem u tlu, jer **razbijaju strukturu tla**
- količina soli ili **stupanj zaslanjenosti** mjeri se kao **elektroprovodljivost vodnog ekstrakta tla (EC)**

Ekvivalentna provodljivost je brzina prenošenja jednog mola kationa ili aniona, ali u polifaznom sustavu s velikom količinom elektrolita, kao što je tlo, često dolazi do različitih anomalija pa se koristi približan izraz za **ukupne topljive soli** ili TDS (Total Dissolved Solids):

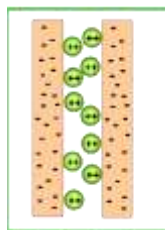
$$TDS \text{ (mg/dm}^3\text{)} = EC \text{ (mS/cm)} \times 640$$

59 • tla se mogu klasirati prema tipu i količini soli (tablica)

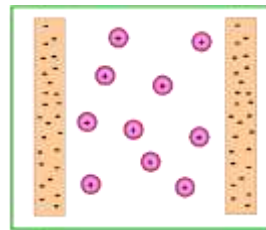


Karakteristike zaslanjenih i alkalnih tala

Tlo	Provodnost, dS/m	Zamjenjivi Na, %	pH	Struktura
zaslanjeno	> 4	< 15	< 8,5	flokulacija
Zaslanjeno-alkalno	> 4	> 15	< 8,5	flokulacija
Nezaslanjeno-alkalno	< 4	> 15	> 8,5	disperzija



flokulacija (Ca^{2+} , Mg^{2+})



disperzija (Na^+)

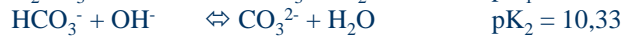
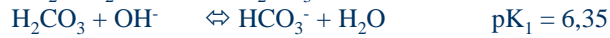
60



Slana tla imaju slijedeće probleme:

- visok pH
- toksičnost bikarbonata (uz redukciju dijela Ca^{2+} i Mg^{2+})

Uloga karbonata i bikarbonata:



njihovim porastom raste pH tla jer se asociiraju bazni kationi

- nepovoljan utjecaj natrija
- niska raspoloživost mikroelementima (moguća toksičnost Se i Mo)
- deficit O_2 (*anaerobioza*) zbog loše strukture