

Elementarni sastav litosfere

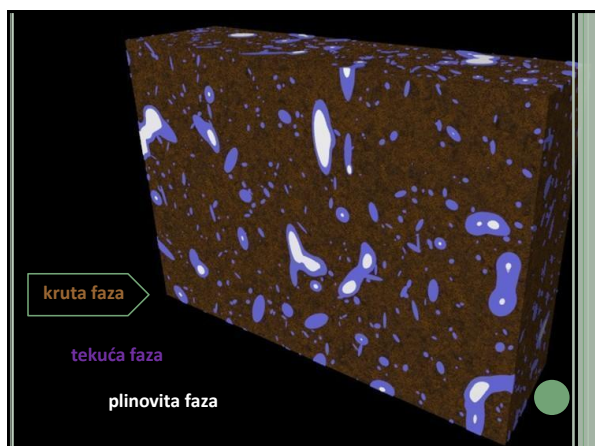
Element	%
O	46.60
Si	27.72
Al	8.13
Fe	5.00
Ca	3.63
Na	2.83
K	2.59
Mg	2.09
Ukupno	98.59

(Epstein, 1972.)

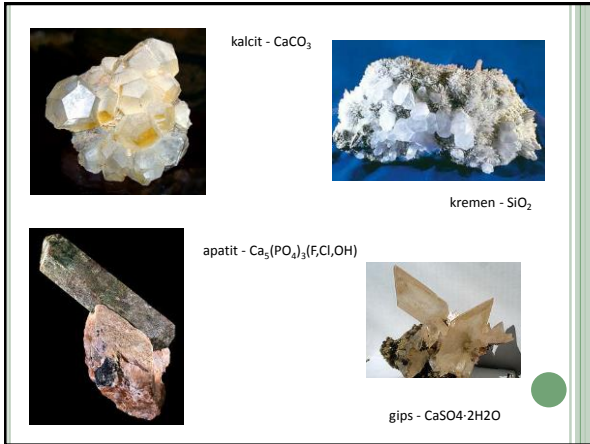
- Sastav oraničnog sloja u kojem se nalazi najveći dio korijenovog sustava biljaka u povoljnom stanju vlažnosti:
 - kruta faza – 50 % volumena
 - anorganski dio – 95 % mase:
 - 80 % primarni minerali
 - 20 % sekundarni minerali
 - organski dio – 5 % mase: pretežito koloidi
 - tekuća faza – 25 % volumena: vodena otopina soli i plinova
 - plinovita faza – 25 % volumena
 - živa faza – 5 t/ha

O ₂	0-20 %
N ₂	78 %
Ar	0,9 %
CO ₂	0,1-20 % (>10% toksično)

 - bakterije i aktinomicete (40 %),
 - gljive (40 %), makrofauna (5 %),
 - mikro i mezofauna (3 %), crvi (12 %).

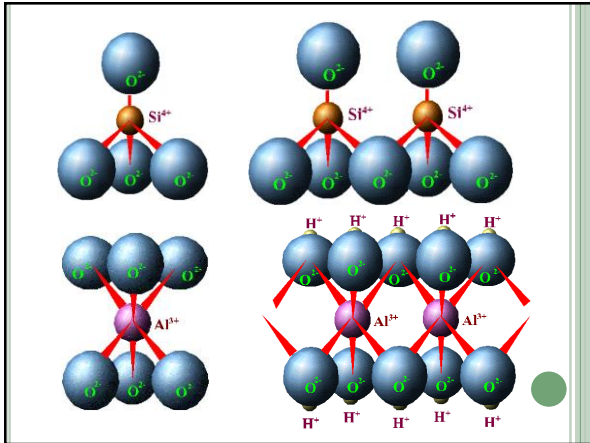


- PRIMARNI MINERALI**
- Primarni minerali se u granulometrijskoj analizi tla definiraju kao pijesak i prah. Površina im je relativno mala i sorpcijska sposobnost elemenata ishrane bilja gotovo zanemariva.
 - Raspadanjem primarnih minerala oslobodaju se biljna hraniva koja tako postaju raspoloživa za biljnu ishranu.
 - Proces raspadanja primarnih minerala je vrlo spor i u kraćem vremenskom razdoblju ne predstavlja značajan izvor elemenata ishrane
 - najrasprostranjeniji primarni minerali: minerali silikata i alumosilikati: kvarc, liskuni, itd.



SEKUNDARNI MINERALI

- Sekundarni minerali zajedno s organskom tvari predstavljaju aktivnu, koloidnu frakciju tla.
- Sekundarni minerali čine manji dio krute faze tla u odnosu na količinu primarnih minerala
- Imaju svojstva koloida, pretežito su negativno nabijeni, kao i organska tvar tla, te su sposobni sorbirati katione.
- Sorpcijska sposobnost označava se kao KIK (kationski izmjenjivački kapacitet) ili CEC (Cation Exchange Capacity) i izražava u $\text{cmol}^{(+)} \cdot \text{kg}^{-1}$
- Izgrađeni su od tetraedra silicija i oktaedra aluminija, magnezija ili željeza (alumosilikati)



Sekundarni minerali gline svrstani su u tri grupe:

1. 1:1 tip minerala gline **KAOLINITI**
2. 2:1 tip minerala gline **MONTMORILONITI (smektiti)**
3. 2:1 tip minerala gline **ILITI (hidratizirani liskuni)**

1:1 tip minerala gline (kaolinit)

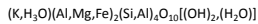
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

- građeni su iz:
 - jednog sloja tetraedra silicija
 - jednog sloja oktaedra aluminija
 - povezani kisikom
- ne mogu se razmicati
- sposobnost sorpcije – mala
- međulamelarni prostor – 0.7 nm

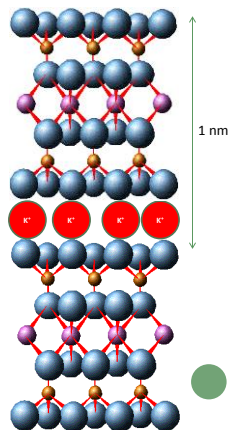
2:1 tip minerala gline (montmoriloniti)

$(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

- građeni su iz:
 - dva sloja tetraedra silicija
 - jednog sloja oktaedra aluminija
- mogu se razmicati
- sposobnost sorpcije – velika
- međulamelarni prostor – 1-1,4 nm
- bubrenje, skupljanje – ovisno o vlažnosti

2:1 tip minerala gline (iliti)

- Građom slični montmorilonitima, ali im je dio silicija zamjenjen aluminijem
- višak naboja se neutralizira vezivanjem kalija između kristalne slojeve rešetke, pa se oni ne mogu znatnije razmicati kao kod montmorilonita
- Izražena sposobnost fiksacije kalija
- međulamelarni prostor – 1 nm

**Osnovna svojstva koloida tla**

Koloid	veličina (nm)	površina (m ² /g)		razmak između slojeva	sorpcija kationa
		vanjska	unutarnja	(nm)	cmol kg ⁻¹
kaolinit	0.1-5.0	10-50	-	0.7	5-15
Montmoriloniti	<1.0	70-150	500-700	1.0-2.0	85-110
iliti	0.1-2.0	50-100	5-100	1.0	15-40
Humus	-	-	-	-	100-300

Izvor: <http://soils.cals.uidaho.edu/soil205-90/Lecture%208/index.htm>

- na stabilnost i otpornost sekundarnih minerala gline, u odnosu na raspadanje, utječu:

- 1) temperatura
- 2) specifična površina
- 3) ispiranje i taloženje
- 4) unutarnja struktura stabilnosti
- 5) prisutnost organskih kiselina i anorganskih aniona

- Nastanak sekundarnih minerala je izrazito spor proces (ako u 100 g tla ima 20 g gline, a starost tla iznosi 10000 g., onda u prosjeku tijekom godine nastane 0.0002 g gline na svakih 100 g tla)
- Erozija, ispiranje i razlaganje može značajno smanjiti količinu gline u oraničnom sloju tla, te je potrebno provoditi odgovarajuće mjere zaštite i konzervacije tla
- Postojanost sekundarnih minerala je znatno manja u odnosu na primarne
- U starijim tlima prevladavaju sekundarni minerali, ali sa manjom sposobnošću sorpcije kationa i porastom kapaciteta za zamjenu aniona (velik značaj kod primjene mineralnih gnojiva, posebice u tropskim područjima)

- Električni naboj omogućuje međusobno vezivanje čestica gline i nastajanje prostornih struktura.
- Električno polje koloidnih čestica tla dozvoljava sorpciju drugih nabijenih čestica, kao što su unipolarni ioni i bipolarne molekule, na primjer voda. Otuda se koloidne čestice tla ponašaju kao *amfoterne jedinice* jer pod određenim uvjetima mogu sorbirati i anione.

KOLOIDNA SVOJSTVA TLA

- Prisutnost koloida usko je povezana s veličinom čestica disperzne faze i njihovim istovrsnim električnim nabojem.
- Čestice negativnog naboja nazivaju se acidoidi, a pozitivnog naboja, bazoidi. Čestice promjenjivog naboja - amfolitoidi
- U koloidnom sustavu gravitacijska sila teži taloženju raspršenih koloidnih čestica, a suprotno djeluje odbojna sila istovrsnog naboja čestica i snaga difuzije.

Koloidni sustav može se nalaziti u tri stanja:

- sol (tekući)
 - gel (krut i elastičan)
 - koagel (kada se disperzna faza nalazi u stanju zgrušavanja).
- Koloidi tla su hidrofilni, odnosno koloidna otopina je voda, a disperznu fazu čine sekundarni minerali i organska tvar
 - Zbog specifičnih uvjeta koji vladaju u tlu granični promjer koloidnih čestica tla je manji od 0.001-0.002 mm

- Ako su u koloidnom sustavu prisutni ioni suprotnog naboja potencijal micela pada i lako dolazi do *prelaska difuznog sloja u adsorpcijski* u trenutku pada potencijala na nulu, što se označava kao *izoelektrična točka koloidnog sustava*.
- U tom stanju koloidni sustav *koagulira*, zapravo dolazi do taloženja krute faze i *koloidi prelaze iz sola u gel stanje*
- Visoka koncentracija kationa, posebice Na^+ , u tlu izaziva *disperziju* aglomeriranih čestica gline što uzrokuje strukturnu degradaciju tla.

➤ Čestice koloidnog sustava posjeduju površinski napon određen količinom slobodne energije.

➤ Koloidni sustav teži uspostavljanju ravnotežnog stanja smanjivanjem slobodne energije što se može odvijati na dva načina:

- smanjivanjem površine koloidne čestice, što je omogućeno u procesu koagulacije i
- smanjivanjem slobodne energije na granici krute i tekuće faze, što dovodi do približavanja koloidnih čestica te nastajanja opne otapala oko koloidnih čestica i manifestira se kao pojava adsorpcije

➤ ADSORPCIJA je sposobnost koloidnih čestica negativnog naboja da na svoju površinu vežu katione iz otopine tla

adsorpcija u širem smislu obuhvaća:

- desorpciju – izlazak adsorbiranih iona iz difuznog sloja (koloidne micela) adsorpcijskog kompleksa u otopinu tla
- supstituciju – razmjenu iona između otopine tla i difuznog sloja u ekvivalentnim odnosima
- retenciju – zadržavanje adsorbiranih iona u difuznom sloju koloidne micela

SORPCIJSKA SPOSOBNOST TLA

➤ podrazumijevamo sposobnost tla da u sebi sadrži različite tvari: ione i molekule u otopini tla, koloida tla, čestice većih dimenzija i mikroorganizme.

➤ Ovisno o silama koje djeluju, razlikujemo:

1. mehaničku sorpciju
2. fizikalnu sorpciju
3. kemijsku sorpciju
4. biološku sorpciju
5. fizikalno-kemijsku sorpciju

Mehanička sorpcija

- tlo sa sustavom pora djeluje kao prirodni filter (zadržavajući čestice koje su veće od čestica pora)
- česta je na tlima s puno gline jer takva tla sadržavaju više pora malih dimenzija – nastaje nepropusni sloj koji onemogućava infiltraciju vode

Fizikalna sorpcija

- nastaje nagomilavanjem iona na površini čestica tla (posljedica površinskog napona čestica tla)
- vezanje higroskopne vode i plinova na površini čestica (London van der Waalove sile i dipolna svojstva vode)
- CO_2 , NH_3 , vodena para

Kemijska sorpcija

- prelazak lakotopivih spojeva u teže topive spojeve kemijskim putem
- prema intenzitetu, djelimo ih u 3 skupine:
 1. spojeve koji se kemijski ne sorbiraju (kloridi, nitrati, nitriti)
 2. spojeve koji se kemijski jako sorbiraju (fosfati, silikati, karbonati)
 3. spojevi koji se nalaze između prve dvije skupine (sulfati)

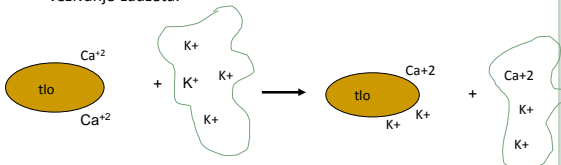
Biološka sorpcija

- pod utjecajem viših biljaka i mikroorganizama
- ne dolazi do ispiranja hraniva

Fizikalno-kemijska sorpcija

- sposobnost najsitnijih čestica tla –koloida tla –da na svojoj površini vežu ione u takvom stanju da se mogu zamjenjivati u ekvivalentnim količinama s ionima iz otopine tla
- razlika između fizikalne i fizikalno-kemijske sorpcije je u tomu što kod prve dolazi samo do promjene koncentracije u sloju otopine koja je priljubljena uz površinu čestice tla, a pri fizikalno-kemijskoj ioni otopine stupaju dijelom u kem. reakcije s molekulama na površini čestice

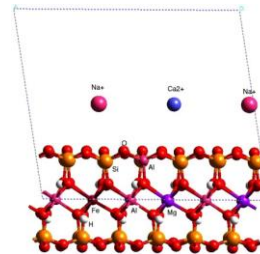
- Do pojave *supstitucije* (zamjene) iona na koloidnoj čestici vrlo lako dolazi kada je zasićena, odnosno kada su sva mjesta za polarno vezivanje zauzeta.



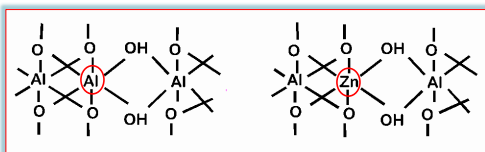
- Tada je sorpcija novog iona moguća samo zamjenom i to u elektroekvivalentnim omjerima, npr. Ca^{2+} zamjenjuje 2K^+ , 2Na^+ zamjenjuju Mg^{2+} itd.
- fizikalno – kemijska sorpcija je moguća zbog električnog naboja čestica koloida

Električna nabijenost koloida tla

- U kristalnim rešetkama sekundarnog minerala vremenom može doći do zamjene jednog elementa drugim.
- Dio Si često je zamijenjen s P ili Al, a dio Al s Mg, Fe, Ni ili Li.
- Ta pojava naziva se **izomorfna zamjena**.

trajna nabijenost koloida tla – izomorfno zamjenom

1. izomorfna zamjena atoma u sekundarnim mineralima (npr. Zn^{2+} za Al^{3+} u oktaedralnom sloju)

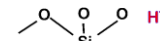


bez supstitucije supstitucija Al s Zn u oktaedralnom sloju

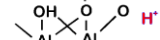
2. izomorfna zamjena u oba sloja (npr. Mg^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+2} za Al^{+3} u oktaedrima, odnosno Al^{+3} za Si^{+4} u tetraedrima)
3. mogućnost nastanka pozitivnog naboja (npr. zamjena Al^{+3} za Mg^{+2}).

promjenjiva nabijenost koloida tla – uvjetovana pH reakcijom

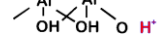
- a) disocijacija vanjski OH grupa
 $\text{]-OH} \rightleftharpoons \text{]-O}^- + \text{H}^+$
 bez naboja negativan naboj



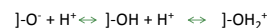
- b) na krajevima kristalne rešetke



- c) povećana pH vrijednost - više (-) naboj
 kisela pH reakcija - manje (-) naboj



- d) Protonacija O i OH grupa



negativan naboj bez naboja pozitivni naboj
 visok pH neutralni pH nizak pH

e) ovisno o prisustvu koloida tla

Koloid	negativan naboj	pozitivan naboj	% stabilnosti	% varijabilnosti
Humus	200	0	10	90
Vermikuliti	120	0	95	5
Smektititi	100	0	95	5
Illiti	40	0	80	20
Kaolinititi	12	4	5	95
Fe & Al oksidi	5	5	0	100

f) + naboj << - naboja u većini tala



izvor: <http://soils.cals.uidaho.edu/soil205-90/Lecture%209/Index.htm>

Adsorpcijski kompleks - skup organskih i mineralnih koloida sa sposobnošću sorpcije kationa

Čine ga:

- sekundarni minerali gline
- hidratizirani oksidi (seskvioksidi)
- humus
- organo-mineralni kompleksi

Kapacitet adsorpcije svih poljoprivrednih tala - od **5-200 cmol⁽⁺⁾·kg⁻¹**.

Tla s većim sadržajem humusa i gline imaju veći kapacitet (černozem > 50), dok laka, pjeskovita tla imaju manji kapacitet (<15).

Najčešće vrijednosti u tlu su: 15-45 cmol⁽⁺⁾·kg⁻¹

ZNAČENJE ADSORPCIJE U TLU:

- regulira koncentraciju hranjivih iona
- utječe na efektivnu plodnost tla
- sprječava ispiranje hraniva iz gnojiva
- utječe na fizikalna i kemijska svojstva tla.

☐ Kationi vezani na sekundarne minerale, ne ispiru se iz zone korijenskog sustava, ali se lako zamjenjuju drugim kationima.

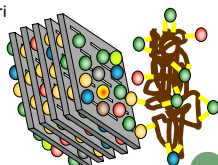
☐ Zadržavanje hraniva, u zoni ukorjenjivanja, u pristupačnom obliku za usvajanje od strane biljaka, te zadržavanje vode neophodne za više biljke i mikroorganizme u tlu

- ☐ fizikalna svojstva tla izravno ovise o vrsti kationa na adsorpcijskom kompleksu (tla zasićena Na⁺ imaju nepovoljne osobine jer jako peptiziraju – u vlažnim uvjetima tlo prelazi u ljepljivu masu, dok u sušnim uvjetima tlo je tvrdo i kompaktno. Tla u kojima je AK zasićen Ca²⁺ - povoljna struktura)
- ☐ AK značajno utječe i na kemijska svojstva posebice na pufernu sposobnost i pH reakciju

Kapacitet adsorpcije kationa = KIK (kationski izmjenjivački kapacitet)

je suma svih izmjenjivih kationa koje tlo može adsorbirati

- što je veći KIK – veća je sposobnost skladištenja elemenata biljne ishrane
- KIK se povećava ako:
 - se povećava količina organske tvari
 - se povećava sadržaj gline
 - se povećava pH



ORGANSKA TVAR TLA

- Organska tvar u tlu podrijetlom je od ostataka živih organizama koji su više ili manje razloženi i zatim najvećim dijelom grade organske spojeve tla, ali *bitno različite u odnosu na živu tvar*.
- Količina organske tvari u tlu i njena kakvoća utječe na mogućnost rasta biljaka i na *čitav proces nastanka tla* koji je usko povezan uz njenu prisutnost.

- Količina humusa u tlu je mala prema ostalim dijelovima tla, ali je od suštinskog značenja (*u našim tlima 1-5 %*).
- Humus utječe na niz vrlo značajnih fizičkih i kemijskih svojstava tla, kao: *struktura, kapacitet za vodu, sorpcija iona, sadržaj neophodnih elemenata (N, P, S i ostali)*.
- Humus je glavni *izvor energije* za životnu aktivnost mikroorganizama tla, pa bi njezinim eventualnim nestankom došlo do katastrofalnih posljedica po čitav život na Zemlji.
- Podjela organske tvari tla prema veličini čestica izvršena je slično kao kod mineralne frakcije.

- Krupnije čestice organske tvari koje su sačuvale svoju organiziranu strukturu žive tvari predstavljaju inertnu organsku rezervu tla.
- Frakcija čije čestice imaju svojstva koloidnih micela označavaju se kao humus i humusne kiseline.
- Zahvaljujući svojim koloidnim svojstvima ovaj dio organske tvari u tlu je vrlo aktivan.
- Elementi koji su u sastavu humusa, prelaze u mineralne oblike i postaju raspoloživi biljkama nakon procesa mikrobiološke razgradnje.
- Ugljik i dušik organske tvari u tlu podrijetlom su iz atmosfere, odakle su uneseni u tlo asimilacijskim procesima viših biljaka i mikroorganizama.

- Sumpor djelomično potječe iz atmosfere jer se može nalaziti i u plinovitom stanju kao SO_2 i H_2S , dok fosfor vodi isključivo podrijetlo iz materijala od kojeg je nastalo neko tlo.
- Osnovne grupe humusnih tvari su huminske i fulvo kiseline te humini.
- Huminske kiseline se ekstrahiraju iz tla lužinama kao tamno obojene otopine, a talože kiselinama u obliku gela.
- Molekularna masa iznosi 10000-100000, a elementarni sastav:

C=51-62%	O=31-36%
H=2.8-6.6%	N=3.6-5.5%

Fulvokiseline su žučkaste ili crvenkaste boje, molekularna masa im je 1000-5000, a kiselije su i topivije od huminskih kiselina. Prisutne su u tlima lošijih fizikalnih i kemijskih svojstava.

Elementarni sastav je:

C=42-47 %	H=3.5-5 %
O=45-50 %	N=2-4.1 %

Humini su reducirani anhidridi humusnih kiselina.

Sadržaj organske tvari u tlu može se povećavati, smanjivati ili zadržavati na istoj razini. Promjene su spore jer su komponente humusa, huminske i fulvo kiseline, vrlo otporne na razlaganje.

Omjer ugljika i dušika u humusu (C:N)

Organska tvar u tlu sadrži prosječno 50-54% ugljika i 4-6% dušika pa je omjer C/N približno 10:1.

- Sve dok C/N omjer ne padne na određenu vrijednost, sav oslobođeni N iz razgradnje organske tvari koriste mikroorganizmi u tlu za svoje potrebe.
- Oslobođanje dušika i mogućnost usvajanja višim biljkama započinje tek kad je C/N<25:1 (kritični omjer), a potpuna asimilacija N od strane mikroorganizama je kod C/N>33:1.

- U fizikalnom pogledu humus poboljšava vodozračni režim i termička svojstva tla.
- Tlo s više humusa je tamnije boje te apsorbira veću količinu Sunčeve radijacije uz brže zagrijavanje.
- Nezamjenjiva je uloga humusa u nastanku strukturalnih agregata tla i nastajanju mrvičaste strukture koja poboljšava aeraciju i drenažu.
- Strukturna tla vežu više vode, manje su podložna eroziji i ispiranju koloidnih čestica i znatno se lakše obrađuju.

Kao izvor biljnih hraniva i osnovni činitelj strukture tla, organska tvar utječe na:

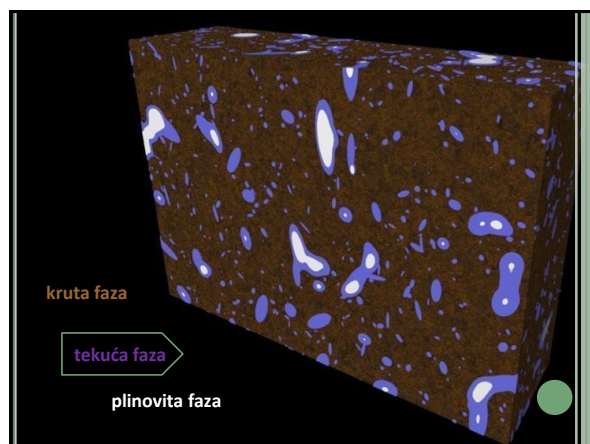
- stabilnost agregata tla
- faktor kultivacije tla
- potpomaže kretanje vode i zraka u tlu
- retencija vode
- sprečava eroziju
- puferni efekt (hraniva, pesticidi itd.)
- sprečavanje ispiranja hraniva
- daje boju tlu (zagrijavanje)

OKSIDO REDUKCIJSKI POTENCIJAL U TLU

- Odnos između procesa oksidacije i redukcije
- Uvjeti oksidoredukcije u tlu utječu na pristupačnost elemenata i razgradnju svježe unesene organske tvari u tlo.
- Metabolizam i aktivnost mikroorganizama uvjetovani su Eh potencijalom.
- Oksidoredukcijski potencijal (Eh) u tlu izražava se u mV i rijetko prelazi +700 mV (oksidacijski uvjeti), odnosno -300 mV (redukcijski uvjeti).

- U oksidacijskim uvjetima (Eh > +300 mV) tlo sadrži dovoljno kisika i tada djeluju aerobni mikroorganizmi.
- Kod Eh = -100 do 300 mV organsku tvar razlažu fakultativno anaerobni mikroorganizmi.
- U redukcijским uvjetima (Eh < -100 mV) anaerobni mikroorganizmi.
- Eh je značajan za usvajanje aniona (SO_4^{2-} , BO_3^{3-} , MoO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-) koji se bolje usvajaju u aerobnim uvjetima.
- Eh < 300 mV ukazuje na mogućnost toksičnosti reduciranih oblika teških metala (npr. Mn, Fe)
- Organska tvar u tlu se lako oksidira. Pri tome se reducira anorganska tvar (elementi), čime se većini njih povećava pristupačnost (značaj zaoravanja žetvenih ostataka).

Redukcijski uvjeti	Element	Oksidacijski uvjeti
CH_4	C	CO_2
N_2 , NH_3	N	NO_2^- , NO_3^-
H_2S	S	SO_4^{2-}
PH_4 (fosfin)	P	PO_4^{3-}
Fe^{2+} (sivo-zelena boja tla)	Fe	Fe^{3+} (crvena boja tla)
Mn^{2+}	Mn	Mn^{3+}



- tekuća faza – vodena otopina soli i plinova ($100-1000 \text{ mg kg}^{-1}$)
- otopina tla je najaktivnija sastavnica tla (u njoj nastaju svi pedogenetski procesi, služi kao otapalo biljnih hraniva, itd)
- Koncentracija otopine tla – sadržaj otopljenih tvari (mg l^{-1} ili u %)
- Količina vode koja se zadržava u tlu, njezini oblici i promjene tijekom određenog vremenskog razdoblja – **VODNI REŽIM TLA**
- Vodni režim ima veliki utjecaj na efektivnu i potencijalnu plodnost tla (zbog nezamjenjivog značaja u razvoju i održavanju vegetacije)
- S ekofiziološkog aspekta – voda je izvor kisika i vodika potrebnih za sintezu organskih spojeva; ima nezamjenjivu ulogu u procesima mineralne ishrane biljaka

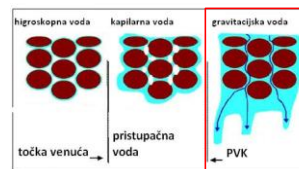
- osim potrošnje vode u transpiraciji i mineralnoj ishrani, određeni dio vode se gubi evaporacijom ili se gravitacijskom silom premješta u dublje slojeve tla
- Koja će se količina vode zadržati u tlu ovisi o granulometrijskom sastavu (teksturi tla) i količini organske tvari u tlu (humus)
- Voda se u tlu nalazi vezana različitim silama, te s obzirom na njenu pristupačnost biljkama, dijelimo ju na :
 - Pristupačnu
 - Nepristupačnu

Prema stupnju i obliku vezanosti za čvrstu fazu, ukupna voda (pristupačna i nepristupačna) se dijeli u četiri klase:

1. GRAVITACIJSKA VODA
2. KAPILARNA VODA
3. HIGROSKOPNA VODA
4. KEMIJSKI VEZANA VODA

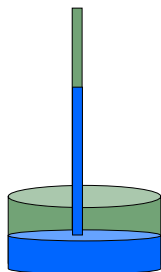
Gravitacijska voda

- zadržava se u krupnim porama tla i otječe pod djelovanjem gravitacije (slobodna voda).
- U slučaju jačih padalina ili poplave (kod dužeg zadržavanja gravitacijske vode) dolazi do anaerobioze, otkazivanja funkcija korijena i gušenja biljaka.



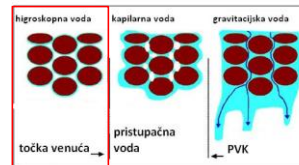
Kapilarna voda

- zadržava se u sitnim porama tla
- raspoloživa za usvajanje i predstavlja najvažniji dio vode
- Količina kapilarne vode u nekom tlu označava se kao poljski kapacitet vlažnosti ili kapilarni kapacitet tla.



Higroskopska voda

- dio kapilarne vode čije opne ne prelaze debljinu 15-20 molekula vode
- drži se za čestice tla snagom koja dostiže 1000 bara.
- Ovaj oblik vode određuje se sušenjem na 105°C i biljkama je potpuno nedostupan

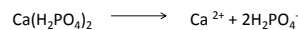
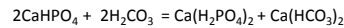
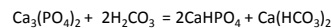
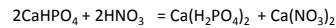
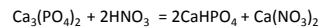
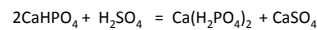
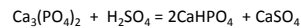


Kemijski vezana voda

- nalazi se ugrađena u različite hidratizirane kemijske spojeve tla i nije raspoloživa za usvajanje.

- mineralne tvari se u otopini tla nalaze u obliku iona, aniona i kationa, koje se usvajaju putem korijena.
- izvori soli: minerali, AK, gnojiva, ioni oslobođeni u procesu mineralizacije
- Koncentracija i sastav otopine tla su promjenjivi ovisno o temperaturi tla, vlažnosti tla, aeriranosti, pH vrijednosti, mikrobiološkoj aktivnosti, itd.)
- Otopina tla nastaje reakcijom atmosferske (oborinske) vode s krutom i plinovitom fazom
- plinovi iz atmosferske vode stvaraju H_2SO_4 , HNO_3 i H_2CO_3
- reakcije kiselina s krutom fazom – prevođenje teško topivih oblika u lakotopive oblike

primjer



- atmosferska voda sa svojim komponentama mobilizira hraniva prevodeći ih u otopinu tla
- otopina tla kontinuirano reagira s krutom i plinovitom fazom mijenjajući pri tome kemijski sastav otopine, krute i plinovite faze

SASTAV OTOPINE TLA

- podložan promjenama uslijed dinamičke ravnoteže između AK i otopine tla
- anioni - NO_2^- , SO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, Cl^- , HCO_3^- , NO_3^- , itd.
 - najzastupljeniji su HCO_3^- i NO_3^-
 - kationi: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , H^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , itd
 - organska tvar: org. kiseline, alkoholi, vitamini, antibiotici, šećeri, itd.
 - plinovi: CO_2 , O_2 , N_2 , NH_3 , H_2S , CH_4

pH reakcija tla

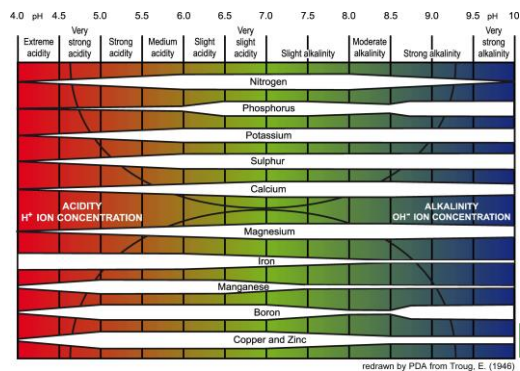
- Definicija: pH je negativni logaritam koncentracije H^+ iona.

$$pH = -\log(H^+)$$

- reakcija otopine tla značajno utječe na kemijska, fizikalna i biološka svojstva tla:

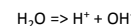
- ✓ raspoloživost hraniva
- ✓ mobilnost hraniva
- ✓ onečišćenje tla
- ✓ stabilnost agregata tla
- ✓ pokretljivost vode u tlu
- ✓ aeraciju tla

Utjecaj pH tla na raspoloživost elemenata ishrane



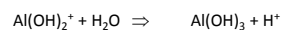
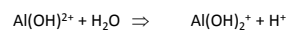
Izvori H^+ i OH^-

- Čista voda ima $pH=7$ i vrlo slabo hidrolizira (*autoprotoliza*):



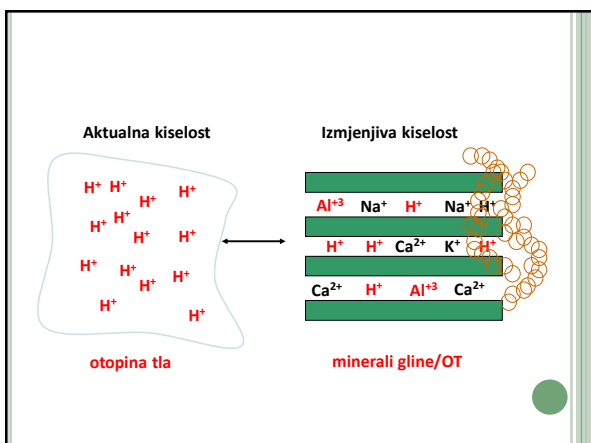
- Kationi odgovorni za kiselost tla su H^+ , Al^{3+} i Fe^{3+}

Al^{3+} (kao i Fe^{3+}) hidrolizira zavisno od pH:



$\text{pH} = -\log(\text{H}^+)$	$\text{pH} = -\log(\text{H}^+)$
$(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$	$(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
$(\text{H}^+) = 0.001 \text{ mol/L}$	$(\text{H}^+) = 0.00001 \text{ mol/L}$
$\text{pH} = -\log(1 \times 10^{-3})$	$\text{pH} = -\log(1 \times 10^{-5})$
$\text{pH} = \log \frac{1}{10^3}$	$\text{pH} = \log \frac{1}{10^5}$
$\text{pH} = \log 1000$	$\text{pH} = \log 100000$
pH = 3	pH = 5

- u prirodnim uvjetima reakcija otopine tla kreće se od pH 3 do 9
- kod poljoprivrednih tala \rightarrow pH 3,5 – 8
- Na tlima koja su nastala u klimatima s više od 630 mm oborina godišnje, adsorpcijski kompleks tla zamjenjuje lužnate ione s vodikovim ionima i kiselost tla raste.
- u klimatima s manjom količinom oborina (< 630 mm), nastaju tla kod kojih je smanjeno ispiranje baza i na AK dominiraju Ca i Mg.
- Zakiseljavanje tla može izazvati i industrijska polucija, posebice kisele kiše u širem području velikih energetskih postrojenja, ali uzrok mogu biti i prirodni procesi.



- Aktualna pH reakcija**
- ✓ Aktualna pH reakcija je uvjetovana povećanom koncentracijom slobodnih H^+ iona u vodenoj fazi tla. Oslobođanje tih iona prouzrokovano je njihovom zamjenom na adsorpcijskom kompleksu topljivim organskim i mineralnim kiselinama ili kiselim solima te njihovom disocijacijom.
 - ✓ Aktualna kiselost određuje se elektrometrijski u vodenoj suspenziji tla.
 - ✓ Značaj aktualne pH reakcije tla za život biljaka je velik, te agrokemijske analize obvezatno obuhvaćaju utvrđivanje ove veličine, jer je to osnovna pH reakcija tla koja utječe na adsorpcijski kompleks, a preko njega na strukturu tla i njegova biološka svojstva.

Izmjenjiva (supstitucijska) pH reakcija

Izmjenjiva pH reakcija tla određena je prisutnošću H^+ iona i dijelom iona aluminija i željeza koji se djelovanjem neutralnih soli zamjenjuju s adsorpcijskog kompleksa tla:

$$\text{AK} \begin{array}{|c|} \hline \text{H} \\ \hline \text{H} \\ \hline \end{array} + 2\text{KCl} = \text{AK} \begin{array}{|c|} \hline \text{K} \\ \hline \text{K} \\ \hline \end{array} + 2\text{HCl}$$

$$\text{AK} \begin{array}{|c|} \hline \text{Al} \\ \hline \text{Al} \\ \hline \text{Al} \\ \hline \end{array} + 3\text{KCl} = \text{AK} \begin{array}{|c|} \hline \text{K} \\ \hline \text{K} \\ \hline \text{K} \\ \hline \end{array} + \text{AlCl}_3$$

$$\text{AK} \begin{array}{|c|} \hline \text{Fe} \\ \hline \text{Fe} \\ \hline \text{Fe} \\ \hline \end{array} + 3\text{KCl} = \text{AK} \begin{array}{|c|} \hline \text{K} \\ \hline \text{K} \\ \hline \text{K} \\ \hline \end{array} + \text{FeCl}_3$$

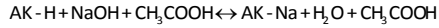
$$\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$$

$$\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$$

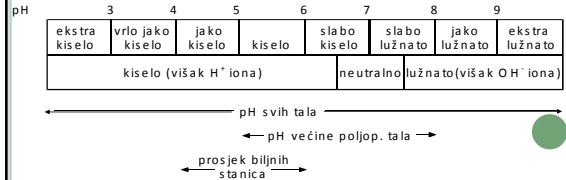
- ✓ Izmjenjiva kiselost nastaje zamjenom iona na KIK-u i može nastati unošenjem većih doza gnojiva u obliku neutralnih soli
- ✓ kationi iz mineralnih gnojiva istiskuju vodik s AK povećavajući pokretljivost Al koji djeluje toksično na biljke
- ✓ Izmjenjiva pH reakcija pruža neposredan uvid u stanje adsorpcijskog kompleksa tla
- ✓ na vrjednost izmjenjive kiselosti utječu vodik s AK i vodik iz otopine tla, te je stoga pH vrijednost izmjerena u KCl-u uvijek niža u odnosu na pH u H_2O ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 6$, $\text{pH}_{\text{KCl}} = 5$)

Hidrolitička kiselost tla nastaje pri neutralizaciji tla višebaznim mineralnim kiselinama pri čemu se svi vodikovi atomi ne zamjenjuju lužinama kod iste pH vrijednosti sredine.

Jedan dio ove kiselosti aktiviraju neutralne soli kao što je KCl, a drugi dio soli tipa Na-acetata (pH=8.2) koje mogu zamijeniti na adsorpcijskom kompleksu tla gotovo sve ione vodika i aluminija:



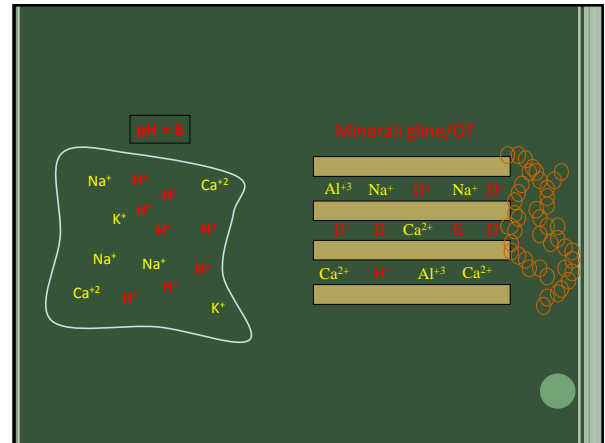
- Ova kategorija kiselosti zastupljenija je od izmjenjive, koja je zapravo tek dio hidrolitičke kiselosti
- Najčešća primjena hidrolitičke kiselosti je kod utvrđivanja potreba za kalcijacijom ili kada je potrebno poznavati ukupnu potencijalnu kiselost nekog tla.
- Hidrolitička kiselost izražava se u $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ nezasićenosti adsorpcijskog kompleksa lužnatim ionima.



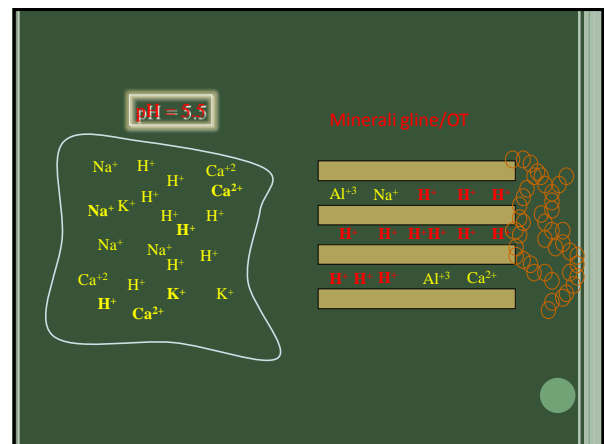
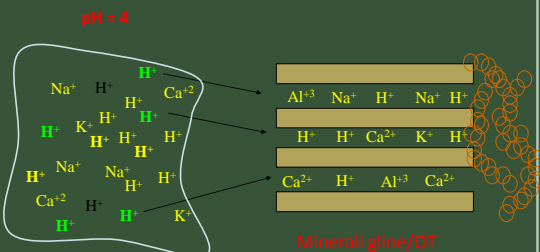
Puferna sposobnost tla

- ✓ sposobnost tla otpuranju promjenama pH vrijednosti
- ✓ uvjetovano sadržajem slabe kiseline H_2CO_3 i njezinih bazičnih soli $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ i $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, prisustvom Ca^{2+} na AK kao i prisustvom soli huminskih kiselina.
- ✓ puferi su tvari koje vežu H^+ i OH^- ione i smanjuju njihovu koncentraciju u otopini tla

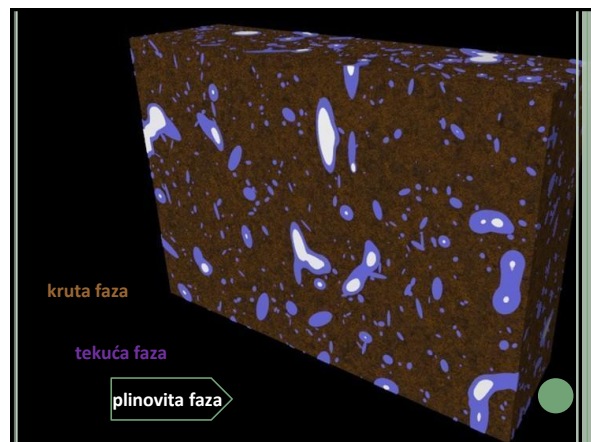
pH tla	Mehanizam puferiranja
2.0 - 4.0	Oksidacija pirita i redukcija S-minerala; otapanje minerala
4.0 - 5.5	Aluminijevi spojevi
5.5 - 6.8	Izmjena kationa
6.8 - 7.2	Organska tvar I minerali
7.2 - 8.5	Ca i Mg karbonati
8.5 - 10.5	Izmjenjivi Na^+ ; otapanje krutog Na_2CO_3



zakiseljavanjem $\text{HCl} \Rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$



- puferna sposobnost tla je vrlo važna u primjeni gnojiva (fiziološki kiseli - sprječavanje zakiseljavanja)
- Adsorpcijski kompleks – UNIVERZALNI PUFER
- Tla bogata humusom, karbonatna tla - dobra puferna sposobnost



ZRAK U TLU

Količina zraka u tlu varira ovisno o tipu tla, teksturi, vlažnosti, poroznosti, zbijenosti, itd.

Kapacitet tla za zrak je sposobnost tla da prima i zadržava zrak, koji u tlu može biti *slobodan* (makropore), *otopljen u vodi* (manja količina) ili *fizikalno adsorbiran* na čvrstu fazu tla.

Sastav zraka u tlu ovisi o intenzitetu razmjene plinova između zraka tla i atmosfere, te o intenzitetu biokemijskih procesa u tlu

Sastav zraka u atmosferi i tlu

	Atmosfera, %	Tlo, %
Dušik	78	78
Kisik	21	20 (0-20 %)
Ugljik(IV)-oksid	0,03	0,35 (0-20%)

Sadržaj dušika min. varira uslijed azotofiksacije i denitrifikacije.

U tlu ga ima 5-20 puta više nego u atmosferi, jer se konstantno proizvodi (oksidacija, mineralizacija, disanje biljaka) i akumulira u tlu.

Suma $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ je uvijek $\sim 21\%$

- smanjivanjem aeracije tla smanjuje se količina kisika, a povećava sadržaj CO_2
- aeracija se smanjuje povećanjem dubine tla, te time se i koncentracija CO_2 povećava (na dubini od 1 m iznosi oko 10 %), dok se koncentracija O_2 smanjuje
- Kod zasićenja pora tla vodom nedostaje kisik potreban za disanje korijena i oksidaciju organske tvari tla (mikrobiološka aktivnost).
- Smatra se da anoksija (nedostatak kisika) nastupa kada je samo 4% volumena tla ispunjeno zrakom. Problemi nastaju i ranije, već kada je zrakom ispunjeno ispod 10% zapremine tla.

- Naime, "lagani" deficit kisika često se zapaža u korijenu, a kod stvarnog nedostatka prekida se disanje i zaustavlja usvajanje hraniva pa uskoro nastupa odumiranje korijena.
- U nedostatku kisika nakuplja se u tlu CO_2 koji usporava disanje korijena i mikrobiološku aktivnost, a u prisustvu vode gradi ugljičnu kiselinu. Mala količina (1-2% CO_2) može djelovati stimulatивно na rast korijena, ali više od 5% ima inhibitorni utjecaj zbog smanjenog intenziteta disanja korijena.

- *Aeracija tla*, odnosno razmjena cjelokupnog zraka tla sa zrakom atmosfere odvija se putem *difuzije* ili *kretanja zračnih masa*.
- *Difuzija* kao razmjena pojedinih plinova (O_2 i CO_2) između tla i atmosfere nastaje zbog promjene koncentracije pojedinih komponenti (plinova) u zraku tla i atmosferi.
- *Kretanje cjelokupne zračne mase* čini do 10 % od ukupne aeracije, a temelji se na razlici ukupnog tlaka vezano za pojavu kiše i vjetra, zatim barometarskog tlaka i temperature.
- *Intenzitet aeracije* – brzina difuzije kisika (g) za 1 cm^2 tla tijekom 1 min, a ovisi o razlici u parcijalnom tlaku i propusnosti tla za zrak (min. = $30 \times 10^{-8}\text{ g/cm}^2/\text{min}$).

Kisik je potreban za sve procese oksidacije – trošenje minerala za autotrofne bakterije, aerobne fiksatore dušika, humifikaciju i mineralizaciju kojom se stvaraju oksidirani oblici biogenih elemenata NO_3 , SO_4 , HPO_4 , te nenadoknadiva važnost za disanje biljnog korijenja i faune u tlu.

Ugljični dioksid s vodom je agens trošenja minerala i mobilizacije hraniva, pufer, utječe na reakciju tla, debazifikaciju, acidifikaciju i topivost fosfata.

Dušik je značajan za nitrogene bakterije – simbiotske i nesimbiotske. Uloga vodene pare – štiti sušenje korijenja i mikroorganizama.

TOPLINSKA SVOJSTVA TLA

- Glavni izvor topline za tlo je Sunce – solarna radijacija.
- Na površinu tla dopire oko 45%, ostalo se apsorbira u atmosferi ili se trajno gubi refleksijom i difuznim raspršivanjem.
- Apsorbirani dio je čista radijacija – zagrijava tlo.
- Zagrijavanje tla ovisi o geografskoj širini i oblasti, reljefu (ekspozicija, inklinacija), svojstvima tla, te specifičnim toplinskim kapacitetima pojedinih faza –tla, kapacitetu tla i provodljivosti tla za toplinu.

- *Ekspozicija i inklinacija* – sjeverni, južni, istočni i zapadni pristranci. Najtopliji pristranci su oni čija površina zatvara sa sunčevim zrakama kut od 90° .
- *Boja* – tamnija tla upijaju više sunčeve energije.
- *Pokrov tla* – gole površine više zrače i *albedo* (odbijanje energije radijacije) je veći. Vegetacija troši velike količine energije za transpiraciju i izgradnju organske tvari. Tla pod vegetacijom se sporije zagrijavaju. Snijeg je toplinski izolator.
- Sezonska kolebanja temperature tla imaju slijedeća opća obilježja:
 - ⇒ površinski horizonti tla se zagrijavaju jače od zraka
 - ⇒ ljeti se tlo zagrijava u descendentnom smjeru, a u jesen i zimi se hladi u ascendentnom smjeru.

Temperatura tla

- Temperatura tla ovisi o količini toplinske energije koja padne na tlo i sposobnosti tla da tu toplinu zadrži ili izgubi zračenjem u okolinu
- Porastom temperature raste enzimatska aktivnost organizama u tlu, a važna je za:
 - *dekompoziciju organske tvari* (oslobađanje hraniva, utjecaj na vodni režim)
 - *razgradnja minerala tla* (led, temperaturni koeficijent i dr.)

- Temperatura je osnovni čimbenik koji kontrolira nicanje i rast biljaka
- Različite biljne vrste imaju – različite temperature nicanja
- Broj mikroorganizama u velikoj mjeri ovisi o temperaturi tla (pri nižim temperaturama ($<5^\circ\text{C}$) gotovo svi mikrobiološki procesi prestaju). Najoptimalnija temperatura za razvoj korisnih mikroorganizama kreće se u granicama $20\text{--}35^\circ\text{C}$
- Pri nižim temperaturama usporen je razvoj korjena, usporeni su procesi mobilizacije hraniva
- Smatra se da su Al i neki teški metali pri nižim temperaturama mobilniji, što može imati za posljedicu fitotoksičnost

Literatura:

- Vladimir i Vesna Vukadinović (2011). Ishrana bilja. Poljoprivredni fakultet Osijek
- Džamić i Stevanović (2007). Agrohemija. Beograd
- K. Mengel i E. A. Kirkby (1978). Principles of plant nutrition

