

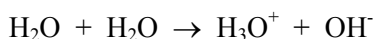
### 3 REAKCIJA (pH) TAL IN DOLOČANJE POTREB PO APNENJU

Reakcija tal je ena bistvenih lastnost tal, ki vpliva na fizikalno kemične procese v tleh in na fiziološke procese v rastlinah. Reakcijo talne raztopine določa koncentracija disociiranih vodikovih ionov, izražamo pa jo s pH- vrednostjo.

definicija:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

Voda disociira na vodikove in hidroksilne ione. V vodi in vodnih raztopinah obstaja ravnotežje:



Konstanta ravnotežja je podana z izrazom, ki se imenuje ionski produkt vode. V vsaki raztopini je torej zmnožek koncentracije vodikovih in hidroksilnih ionov konstanten. Pri 25°C je  $K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$ .

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$$

Tabela 3.1: Koncentracija vodikovih ionov in pH v raztopinah

<i>lastnost raztopine</i>	<i>koncentracija vodikovih ionov</i>		<i>pH</i>
nevtralna raztopina	$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$	$[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol/l}$	pH = 7
kisla raztopina	$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$	$[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ mol/l}$	pH < 7
bazična raztopina	$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$	$[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ mol/l}$	pH > 7

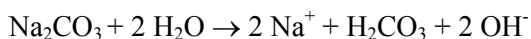
Reakcija tal je posledica številnih dejavnikov in procesov, ki se odvijajo v tleh. Talni pH je rezultat ravnotežja med talnimi minerali, ioni v talni raztopini in kationske izmenjave med talno raztopino in adsorpcijskim kompleksom. Najpomembnejši dejavnik, ki določa razvoj pH v tleh je vsebnost bazičnih kationov v matični podlagi in proces pedogeneze.

#### Vsebnost bazičnih kationov v matični podlagi in spremembe tal tekom pedogeneze

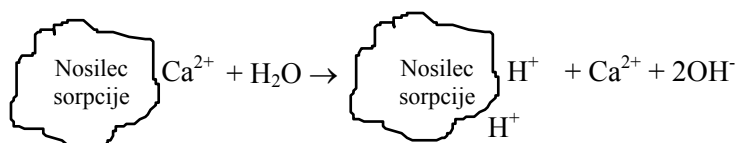
Na kisljih kameninah, na primer granitih, gnajskih, glinastih skrilavcih, kremenovih peskih in drugih, ki vsebujejo malo bazičnih kationov, nastanejo kislja tla. Na bazičnih in karbonatnih kameninah pa nastanejo tla z nevtralno do bazično reakcijo (tla na peridotitih, laporjih, flišu,..). Tla spreminjajo reakcijo tal tudi tekom pedogeneze. Starejša, degradirana in sprana tla so navadno bolj kislja. V nadaljevanju je opisan proces zakisljevanja tal na karbonatni matični podlagi v procesu pedogeneze.

Močno alkalna tla (pH > 8.0) so 100 % nasičena z bazami. Vsa izmenljiva mesta so zasedena z bazami in tudi v tleh so delci mineralnih karbonatov ( $\text{CaCO}_3$ ), ki so nastali s preperevanjem matične podlage (apnenec). pH v tako alkalnih tleh je med 8.0 in 8.5 in je posledica reakcij karbonatov z vodo (**hidroliza**), pri katerih nastanejo hidroksilni ioni. Taka tla imenujemo **karbonatna tla**. V tleh, ki so 100 % zasedena z bazami in od tega več kot 15 % predstavlja Na, je posledica hidrolize tvorba NaOH, kar lahko povzroči dvig pH tal tudi do 10.0. Taka tla imenujemo **slana tla**.

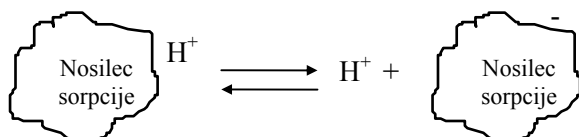




V vlažnih klimatskih razmerah se ob nadaljnjem preperevanju bazični minerali izpirajo v nižje plasti. V primeru, ko so se prosti bazični ioni sprali, izmenljiva mesta pa so še vedno 100 % zasedena z bazami je pH tal posledica hidrolize izmenljivih baz. Kislost takih tal je v območju med 7.0 in 8.0.



Posledica takih procesov je prehajanje vezanih bazičnih ionov v talno raztopino, njihova mesta pa zasedejo vodikovi ioni. Zaradi nadaljnjega spiranja bazičnih ionov v nižje plasti, tla niso več 100 % zasedena z bazami. Adsorbirani vodikovi ioni ne povzročajo kislosti, pač pa znižujejo pH, ko preidejo v talno raztopino.



Dejanski pH tal, ki niso več 100 % zasedene z bazami, je posledica tako hidrolize baz kot izmenjave vodikovih ionov iz adsorpcijskega kompleksa v talno raztopino. Taka tla so zmerno kislila do zmerno alkalna.

V zelo kislih tleh (pH pod 5.5) začno razpadati glineni minerali in posledica je sproščanje  $\text{Al}^{3+}$  ionov iz kristalne rešetke, ki se lahko adsorpcijsko vežejo na aktivno površino ali pa prehajajo v talno raztopino. V nizu reakcij aluminijevih ionov z vodo nastajajo vodikovi ioni, ki še znižujejo talni pH (pH blizu 4.0).

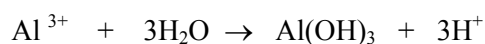
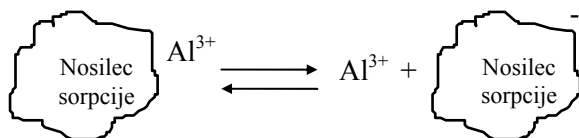


Tabela 3.2: Procesii, v tleh pri različnih območjih pH vrednosti (Plaster, 1992)

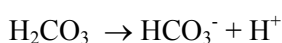
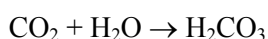
<i>pH območje</i>	<i>procesii</i>	<i>zasedenost izmenljivih mest z bazami</i>
8.5-10.0	hidroliza $\text{Na}_2\text{CO}_3$	100 % zasedenost z bazami, več kot 15% Na
8.0-8.5	hidroliza $\text{CaCO}_3$	100 % zasedenost z bazami, prosti karbonati
7.0-8.0	hidroliza izmenljivih baz	100 % zasedenost z bazami
6.0-7.0	izmenjava vodika	manj kot 100 % zasedenost z bazami
4.0-6.0	hidroliza aluminija	majhna zasedenost z bazami

Poleg matične podlage pa na razvoj pH talne raztopine vplivajo tudi drug dejavniki: vsebnost organske snovi v tleh, vpliv rastlinskih korenin in talne favne ter seveda človekovi posegi v tla (gnojenje).

Pri **razkrajanju organske snovi** se sproščajo različne organske in anorganske kisline (oksalna, mlečna, fulvokislina, ogljikove kisline...) V industrijskih območjih prihajajo v tla velike količine žveplove kisline. Žveplova kislina nastaja tudi z oksidacijo sulfidov, ki se sprostijo pri preperevanju iz matične kamenine.

**Rastline** pri sprejemu bazičnih kationov kot hranil izločajo v tla vodikove ione (izmenjava kationov med rastlino in talno raztopino). S pridelkom tudi odnašamo Ca in Mg iz tal (primer: lucerna). Ta izguba magnezija in kalcija še pospešuje zakisljevanje tal, kar se pokaže pri intenzivni rastlinski pridelavi in če je ne nadomestimo z gnojenjem.

Reakcijo tal znižuje **CO<sub>2</sub>**, ki nastaja z dihanjem **talne favne**. CO<sub>2</sub> se topi v vodi in nastane ogljikova kislina. Vodikovi ioni nastanejo tudi pri **oksidaciji spojin dvovalentnega Fe in Mn**.



Vir vodikovih ionov so tudi različna **fiziološko kislila** (amonijev fosfat). Koncentracija vodikovih ionov v talni raztopini se povečuje zaradi **nitrifikacije**.



**Kisel dež**, ki nastane zaradi reakcije NO<sub>x</sub> in SO<sub>2</sub>, (fosilna goriva, avtomobilski izpušni plini, industrija,..) z vodo. Rezultat teh reakcij sta HNO<sub>3</sub> oz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### Razdelitev tal glede na pH vrednost

Glede na reakcijo tal, razdelimo tla v več razredov. V tabeli 3.3 sta navedeni dve razvrstitvi.

Tabela 3.3: Razvrstitev tal glede na pH vrednost

<i>tla</i>	<i>pH območje</i>	
	po Sušinu	po Stepančiču
zmerno alkalna tla	8.0 - 7.1	7.3 - 8.0
nevtralna tla	7.0	6.6 - 7.2
zmerno. kislila tla	6.9 - 6.0	5.6 - 6.5
kislila tla	5.9 - 5.0	4.6 - 5.5
močno kislila tla	4.9 - 4.0	< 4.5
zelo močno kislila tla	< 4.0	

V praksi štejemo k nevtralnim tlem vsa tla v območju pH vrednosti od 6.5 do 7.5. Optimalen pH ni enak za vse tipe tal. Lahka tla in tla, ki so bogata s humusom, imajo nižji optimalen pH (Leskošek, 1993). V naravi lahko sklepamo na reakcijo tal že po prirodni vegetaciji. Vsaka rastlinska vrsta najbolje uspeva v določenem pH območju. Za večino rastlinskih vrst je najugodnejši pH od 6.0-7.0 oz v organskih tleh od 5.5-6.0 (Plaster, 1992, Miller, 1990). Vendar pa lahko nekatere rastline najdemo le na kisljih tleh (acidofilne), druge le na bazičnih (bazofilne). Pokazatelj zelo kisljih ali bazičnih tal je tudi to, da rastline slabo uspevajo.

Tabela 3.4: Nekatere rastline značilne za kislja oz. alkalna zemljišča

Acidofilne rastline	Bazifilne rastline
Nardus stricta (volk)	Plantago maritima (trpotec)
Rumex acetosella (kislica)	Salsola soda (sodna solinka)
Vaccinium myrtillus (borovnica)	Camphorosma annuum (kafranka)
Vaccinium vitis-idaea (brusnica)	
Castanea sativa (domači kostanj)	

Podatke o reakciji tal nam dajejo tudi **rastlinske združbe**: Blechno Fagetum naprimer uspeva na kisljih tleh, Hacquetio Fagetum pa na bazičnih.

Kislost ima tudi velik vpliv na dostopnost hranil. Mnogi elementi nastopajo v tleh v različnih oblikah, kar je odvisno od pH tal. Rastline pa niso sposobne sprejemati vseh oblik hranil oz. sprejemajo določene oblike lažje od drugih. Primer: fosfor je rastlinam najbolj dostopen v območju 6.0 - 7.0. V kisljih tleh (pH < 5.8) fosfor reagira z železom in nastane netopen železov fosfat, v bazičnih tleh pa fosfor reagira s kalcijem in prav tako nastane slabo topen kalcijev fosfat. V splošnem velja, da so vsa glavna hranila in Mo rastlinam najbolj dostopni v nevtralnem pH območju. Elementi v sledovih pa so bolj dostopni v kislem območju. V kisljih tleh lahko  $H^+$  in  $Al^{3+}$  ioni izpodrinejo adsorpcijsko vezane  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  in druge ione v raztopino, od koder se le ti lahko izperejo.

## MERJENJE KISLOSTI TAL

### Adsorpcijski kompleks

V tleh se nahajajo koloidi z negativnim površinskim nabojem (glineni minerali). Njihov naboj se kompenzira z vezavo kationov iz talne raztopine ( $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ). Koncentracija tako vezanih kationov je v ravnotežju s koncentracijo talne raztopine. Če se v talni raztopini poveča koncentracija določenega kationa, le ta izrine druge katione iz adsorpcijskega kompleksa, ki se vrnejo v talno raztopino.

### Vrste kislosti

**Aktivna kislost** zajema koncentracijo vodikovih ionov samo v talni raztopini in ne upošteva adsorpcijsko vezanih vodikovih ionov.

**Potencialna kislost** zajame poleg vodikovih ionov v talni raztopini tudi adsorptivno vezane, ki jih določamo v talni raztopini po izmenjavi. Za izmenjavo se največkrat uporablja KCl.  $K^+$  ioni izmenjajo  $H^+$  ione, ki preidejo v talno raztopino. Izmenjavo lahko dosežemo tudi z  $CaCl_2$  in NaCl. V zelo kisljih tleh (pH < 5) prispevajo k potencialni kislosti tudi  $Al^{3+}$  ioni. Pri takih pogojih so namreč glineni minerali neobstojni in razpadajo. Iz kristalne rešetke se sproščajo  $Al^{3+}$ , ki se lahko adsorpcijsko vežejo in ponovno sproščajo v talno raztopino, kjer povzročajo disociacijo  $H^+$  ionov.

**Hidrolitska kislost** je potencialna kislost, ki jo določamo s pomočjo hidrolitsko alkalnih soli ( $Ca(CH_3COO)_2$ ) in jo izražamo v me/100 g tal (miliekivalenti na 100 g tal). S pomočjo hidrolitske kislosti se določa potreba po apnenju.

## MERJENJE pH

pH lahko določamo **kolorimetrično** (uporaba pH indikatorjev) in **elektrometrično**. **Indikatorji** so šibke kisline oz. baze, ki imajo v disociirani obliki drugačen absorpcijski spekter kot v nedisociirani. Barvni preskok se vrši pri določeni vrednosti pH. Spremembo barve lahko določimo kolorimetrično ali vizuelno. Poleg osnovnih obstajajo tudi **univerzalni indikatorji**, ki so mešanice osnovnih indikatorjev. Barva se zvezno spreminja v določenem razponu. Eden takih indikatorjev je indikator po **Yamadi**, japonskem kemiku, ki je pripravil to mešanico. K vsakemu indikatorju sodi ustrezna barvna skala, s katero določimo pH vzorca. Ločimo tekočinske in papirne indikatorje. Z indikatorji lahko določimo kislost tal od 0.5 do 0.2 enoti natančno.

Tabela 3.5: pH vrednosti preskoka in spremembe barve za nekatere indikatorje

indikator	pH preskoka	sprememba barve
timol modro	1.7	iz rdeče v rumeno
metil oranž	3.6	iz rdeče v rumeno
fenolftalein	9.7	iz brezbarvne v rdečo

**Elektrometrični pH- meter** je člen, sestavljen iz dveh polčlenov (elektrod): indikatorske, ki je prepustna za vodikove ione in referenčne, ki ima stalni potencial. Obe elektrodi sta povezani z elektrolitskim ključem. Indikatorska elektroda je lahko vodikova, antimonova ali steklena, referenčna pa nasičena kalomelova, 0.1 N kalomelova ali srebrova. Ponavadi je indikatorska elektroda steklena, referenčna pa nasičena kalomelova. Elektrodi sta lahko vgrajeni tudi ena v drugo. Elektrometrično lahko določimo pH na 0.1 enoto natančno.

## APNJENJE

Pedogenetski procesi, ki povzročajo izpiranje kalcijevega karbonata oz.  $\text{Ca}^{2+}$  iona iz talnega profila in njegovo izmenjavo z vodikovimi ioni na sorptivnem delu tal, ter ostali že omenjeni dejavniki pogojujejo kislo reakcijo tal. Ta ima negativne učinke tako na tla, kot tudi na rastline, ki rastejo na njih. V takih pogojih se poslabša struktura tal, strukturni agregati postanejo nestabilni, posledica tega je neugoden vodni režim in poslabšanje drugih fizikalnih lastnosti tal, kar povzroči slabšo rast rastlin. V kislem okolju začno razpadati glineni minerali, sprošča se  $\text{Al}^{3+}$  ion, kar še povečuje kislost tal. Tla lahko izboljšamo z apnenjem - to je z dodajanjem  $\text{Ca}^{2+}$  ionom tlem. Za določevanje potreb po apnenju moramo poleg pH vrednosti tal poznati tudi teksturo in kationsko izmenjalno kapaciteto tal (CEC) ter upoštevati kaj bomo uporabili za apnenje.

Količino  $\text{Ca}^{2+}$ , ki ga moramo dodati tlem izračunamo iz izhodne pH vrednosti tal in zelene vrednosti. En miliekvivalent  $\text{Ca}^{2+}$  nevtralizira en miliekvivalent  $\text{H}^+$ . Upoštevati pa moramo, da poleg  $\text{H}^+$  v talni raztopini povzročajo kislost tal tudi  $\text{H}^+$  ioni, ki so vezani na adsorpcijskem kompleksu, kar pomeni, da moramo upoštevati **potencialno** oz **hidrolitsko kislost** tal. Če bi namreč izmenjali samo  $\text{H}^+$  ione iz talne raztopine, bi porušili ravnotežje med talno raztopino in adsorpcijskim kompleksom, kar bi povzročilo prehajanje  $\text{H}^+$  ionov v talno raztopino in pH talne raztopine bi se povrnil v prvotno stanje (puferna sposobnost tal).

**Tekstura** vpliva na **optimalen pH** (lažja, bolj peščena tla imajo optimalen pH nekoliko ,,,,,,,nižji kot težja tla) in na **kationsko izmenjalno kapaciteto** (CEC) tal. Večja kot je CEC tal, več  $\text{H}^+$  ionov je lahko vezanih na adsorpcijskem kompleksu (večja je lahko potencialna kislost tal). Lažja tla prenesejo manjše enkratne odmerke apnenih gnojil, težja pa večje (Leskošek, 1994). Na CEC vpliva tudi vsebnost **organske snovi** v tleh.

Apnimo lahko z **apnencem** ( $\text{CaCO}_3$ ) in **dolomitom** ( $\text{CaCO}_3$  in  $\text{MgCO}_3$ ), ki poleg  $\text{Ca}^{2+}$  vrača v tla tudi  $\text{Mg}^{2+}$ , kar je še posebej pomembno v nekaterih peščenih tleh, lahko pa uporabimo tudi **žgano apno** ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ) in **hidratizirano apno** ( $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ ), ki sta lažja

(manjša molekulska masa) od apnenca in imata tudi hitrejšo delovanje v tleh. Žgano apno je zahtevnejše za delo. Za apnenje lahko po predhodnih natančnih analizah uporabimo tudi razne **industrijske ostanke** (saturacijski mulj), **kamene moke**, **kostne moke** in **lesni pepel**.

Količino potrebnega apnenca oz. apna lahko izračunamo z upoštevanjem dejanskega in želenega pH in molske mase (molska masa  $\text{CaCO}_3$  je 100g, kar pomeni, da potrebujemo za vsak ekvivalent  $\text{H}^+$  ionov 50g  $\text{CaCO}_3$ ). Pri uporabi različnih kalcijevih surovin in industrijskih ostankov moramo upoštevati čistost uporabljene kalcijeve surovine oziroma delež Ca. Obstajajo različne **tabele**, kjer so glede na izmerjeno in želeno kislost tal preračunani odmerki  $\text{CaCO}_3$  oz. CaO.

### **VAJA: MERJENJE AKTIVNE IN POTENCIALNE KISLOSTI TER DOLOČANJE POTREB PO APNENJU)**

#### **PRIBOR:**

- tehtnica
- čaše
- steklene paličice
- deionizirana voda
- 0.1 N KCl
- 0.5 m  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
- barvni indikator
- pH - meter

#### **POSTOPEK:**

##### a) terenski postopek

Talni vzorec v epruveti prelijemo z 2.5 kratno količino deionizirane vode ali raztopino KCl . Zamašimo s palcem in močno stresamo. Epruveto postavimo na tla in počakamo, da se suspenzija zbistri. Dolijemo nekaj kapljic indikatorja. Barvo primerjamo z barvno skalo in odčitamo vrednost pH.

##### b) laboratorijski postopek

Zatehtamo 10 g tal in jih prelijemo s 25 ml reagenta ( $\text{H}_2\text{O}$ , KCl oz.  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) in pustimo stati preko noči. Naslednji dan ponovno premešamo in merimo na pH metru. Iz tabel odčitamo potrebno količino CaO/ha, ki ga moramo dodati, da dobimo želeni pH.