

TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA I ODREĐIVANJE PH TLA S OTOKA RABA

T. BALIĆ

A. BLAGUS

E. KOVAČ-ANDRIĆ

B. MARKOVIĆ

N. SAKAČ

Sažetak:

Kemijski sastav tla osnovni je pokazatelj mineraloške i nutritivne vrijednosti specifičnog podneblja. Upravo zbog svojega različitog postanka i geografske izoliranosti hrvatski otoci pokazuju svojstvene karakteristike u kemijskoj analizi tla. Otok Rab, kao jedan od najvećih hrvatskih otoka, izložen je raznim klimatološkim utjecajima što pogoduje uzgoju raznolikih agrarnih kultura. Zasigurno važan utjecaj u uzgoju agrarnih kultura na otoku Rabu ima kemijski sastav tla. Upravo iz tog razloga s otoka Raba uzorkovano je tlo s pet različitih lokacija te su mu određene termičke i kemijske karakteristike. Termičkom analizom ispitivanih uzoraka u temperaturnom području od 25° C do 1000° C dobiveni su podaci o mineralnom i organskom sastavu tla koji pokazuju odstupanja ovisno o lokaciji. Istim uzorcima tla određen je i pH te je utvrđeno kako na otoku Rabu uglavnom prevladava blago lužnato zemljište.

Abstract:

The soil chemical composition is fundamental indicator of mineralogical and nutritive values of specific climate. Specific case study in the chemical analysis of soil are Croatian Islands because of their different genesis and geographical isolation. The Island of Rab is one of the largest Croatian Islands and therefore exposed to different climate conditions and because of that there are several different agricultures that manage to grow well on Rab. Reason of large number of agricultures on Rab is probably due to soil chemical composition. For purpose of determining thermal and chemical analysis we sampled 5 different samples from several geographical locations on Rab. The results of thermal analysis of soil in temperature interval from 25° C to 1000° C pointed out several different distinctions in mineralogical and chemical composition of samples. Also the determination of pH of samples showed that in most locations of island soil is moderately alkaline.

UVOD

Termički raspad komponenti iz tla poput karbonata, organskih tvari, pijeska, gline i vode odvija se u temperaturnom području od 50 °C do 1000 °C. Termogravimetrija je ograničena na reakcije koje se odvijaju u tlu s pripadajućim gubitkom u težini. Sastojci u tlu povezani su s toplinskom aktivnošću unutar eksperimentalne temperature. Zemljišni sastav može se kvalitativno i kvantitativno odrediti termogravimetrijskom analizom (TGA) kroz fizičke i kemijske promjene sastojaka tla u navedenom temperaturnom intervalu.^{1,2}

Kada se uzorak tla podvrgne termičkoj analizi, jedan od glavnih termičkih prijelaza je gubitak vode. Voda je u zemlji različito energijski vezana pa razlikujemo više vrsta ili oblika vode prisutne u tlu. Ona je ujedno jedan od najznačajnijih čimbenika za formiranje tla i rast biljaka. Voda je u tlu prisutna u porama i prostorima između čestica tla. Razlikujemo slobodnu i vezanu vodu.

Slobodna voda naziva se i kapilarna, jer ispunjava pore u tlu. Vezana voda dijeli se na higroskopnu i kemijski vezanu vodu. Kod zagrijavanja tla najprije ispari slobodna voda, a nakon slobodne vode higroskopna. Kemijski vezana voda ugrađena je u različite hidratizirane kemijske spojeve tla, takozvane hidrate te isparava tek

Ključne riječi: Rab, kemijski sastav, poljoprivreda, mineralni i kemijski sastav, blago lužnato tlo

Key words: Rab, soil chemical composition, agricultures, mineralogical and chemical composition, moderately alkaline soil

nakon termičke obrade tla na temperaturama višim od 200° C. Takvu vodu biljke ne mogu iskoristiti za svoj rast. U literaturi³⁻⁵ pronalazimo različite pojmove za spomenute vrste voda:

1. Adsorpcijska voda prisutna je kao tanki adsorbirani film molekula vode koje se molekularnim silama drže na vanjskoj i/ili unutrašnjoj površini čvrstih čestica tla.
2. Konstitucijska voda, sastavni je dio kristalne rešetke mineralnih spojeva u tlu. Nalazi se u obliku hidroksidnih iona.
3. Kristalna voda prisutna je kod mineralnih hidrata. Procesom dehidracije ona se gubi bez razaranja kristalne rešetke.
4. Gravitacijska voda zadržava se u krupnim porama tla i otječe pod djelovanjem gravitacije. Taj oblik vode naziva se slobodna voda.
5. Kapilarna voda se zadržava u porama tla. Ona je prisutna zbog kapilarnih sila na stjenkama krutih čestica koje formiraju poru kao i zbog razine podzemnih voda.
6. Higroskopna voda ili vlaga dio je kapilarne vode. To je površinska voda prisutna na vanjskim šupljinama čestica tla, ona se najčešće određuje sušenjem na 105°C. Njezina količina obrnuto je proporcionalna s veličinom čestica tla.
7. Mehanički uklopljena voda je voda koja je za vrijeme rasta minerala u tlu ostala zarobljena u šupljinama mineralnih čestica.

Sadržaj konstitucijske, kristalne i adsorpcijske vode može se izraziti kemijskom formulom.

TGA je primijenjena na različite uzorke tla otoka Raba u svrhu procjene mase organskih i anorganskih sastojaka te prisutne vode.

Osim termogravimetrijske analize tla izmjeren je i pH svih uzoraka tla u cilju određivanja kiselosti, odnosno lužnatosti tla. Koncentracija vodikovih (H^+) iona u uzorku tla mjerilo je stanja kiselosti tla, a izražava se kao pH (*negativni logaritam brojčane vrijednosti koncentracije H^+ iona*). U uzorku tla mogu se određivati dvije vrste kiselosti: a) aktualna ili trenutna i b) supstitucijska ili izmjenjiva. Aktualnu kiselost čine H^+ ioni u vodenoj fazi tla, a supstitucijsku kiselost čine osim H^+ iona i ioni slabih lužina koji se s površina koloidnih čestica zamjenjuju kalijevim (K^+) ionima iz otopine kalijeva klorida. Supstitucijska kiselost je stabilnija i manje podložna sezonskim promjenama te obuhvaća tekuću i krutu fazu tla, stoga je izmjerena za potrebe ovoga rada.

Otok Rab dio je arhipelaga Kvarnerskog zaljeva koji od kopna dijeli Velebitski kanal. Reljef otoka Raba obilježava grebensko-udolinska reljefna struktura: na sjeveroistoku izražen je vapnenački greben Kamenjaka, zatim dvije flišne udoline (supetarsko-mundanijska i kamporska) gdje se najčešće smjenjuju lapori, pješčenjaci, glineni škriljci i vapnenci, te krška kalifrontska zaravan obrasla šumom hrasta crnike na jugozapadu. Sjeverozapadno od Kamenjaka je erozijsko-derazijsko područje poluotoka Lopara. Bogati

vegetacijski pokrivač štiti otok od vjetrova i naglih promjena temperatura.

Eksperimentalni dio

Za analizu tla prikupljeno je pet uzoraka na različitim lokacijama otoka Raba (Slika 1.).

Uzorak [1] uzet je na pjeskovitom vinorodnom zemljištu koje je okrenuto svojim padinama prema Suncu tijekom cijelog dana, tzv. Pudarica.

Uzorak [2] prikupljen je na visoravni tzv. Fruga.

Uzorak [3] uzet je na lokaciji Supetarske Drage u Supetarskom polju.

Uzorak [4] je također iz Supetarskog polja, ali je lokacija bliža moru.

Uzorak [5] je uzet u Kamporskom polju koje je u prostornom planu označeno kao zemljište izuzetno visoke kvalitete.



Slika 1. Zemljovid otoka Raba s brojčano označenim lokacijama uzorkovanja tla

Termička istraživanja

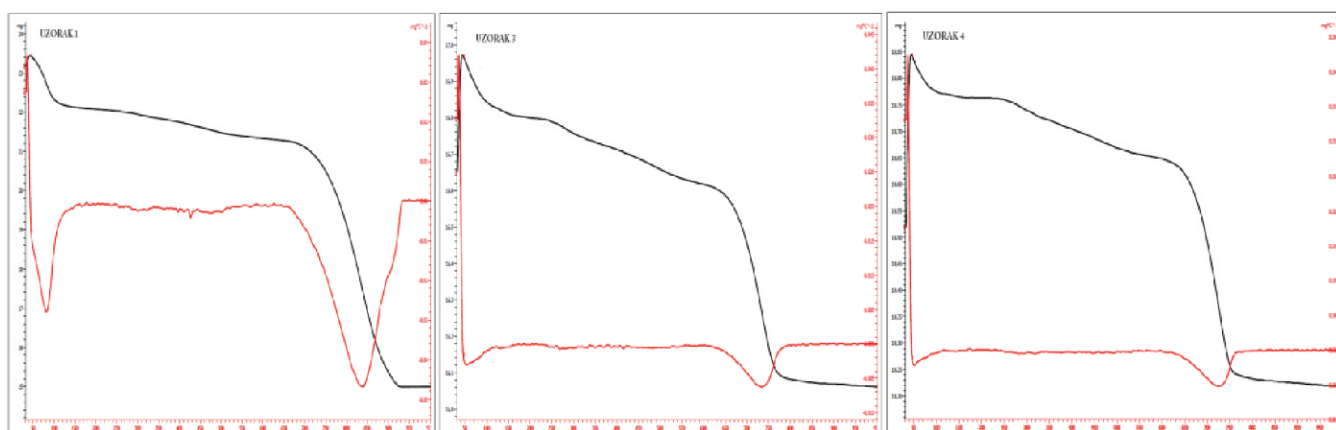
Termička istraživanja izvedena su termovagom Mettler Toledo TGA/DSC 1 u dinamičkoj struji zraka. Termogrami su snimani u temperaturnom području od 25 do 1000° C. Brzina zagrijavanja uzoraka iznosila je 30 °C/min. Termička ispitivanja uzorka izvođena su u aluminijskim lončićima volumena 70 μ L s probušenim poklopcem. Prije snimanja uzorci su smrvljeni u prah u ahatnom tarioniku. Mase uzoraka bile su od 11 do 28 mg. Rezultati su obrađeni programom STAR[®] Software 9.30⁶ pod operativnim sustavom Windows XP. Termogrami istraživanih spojeva prikazani su na slikama 2. i 3.

Određivanje pH reakcije tla

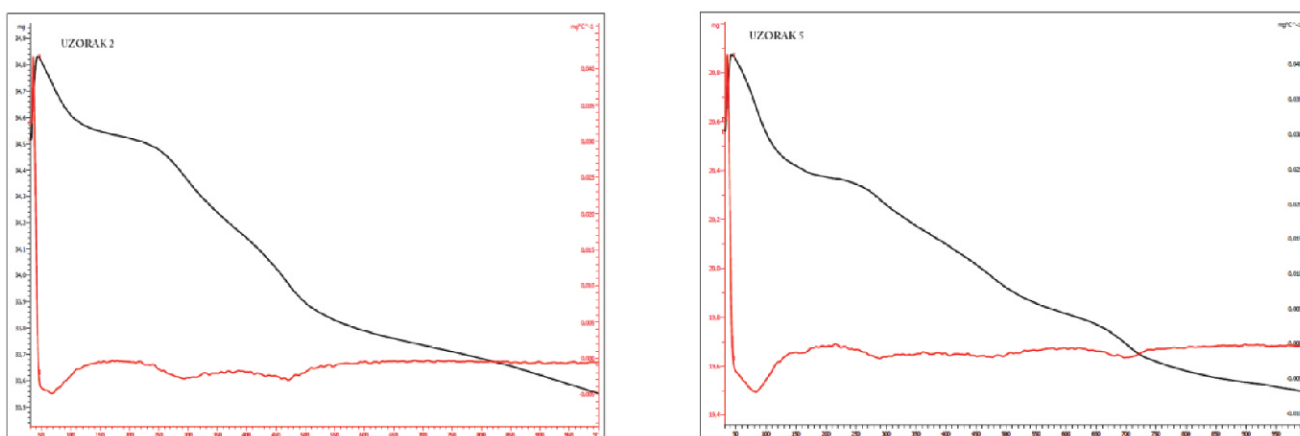
Određivanje pH tla izvedeno je pH metrom Metrohm 826. Po 10 g zrakosuih uzoraka tla usitnjeno je i prosijano kroz sito 2 mm kako bi se uklonili neželjeni materijali, uključujući i biljne ostatke. Svakom uzorku za određivanje supstitucijske kiselosti dodano je 25 mL otopine KCl koncentracije 1 mol/dm³. Kalibracija instrumenta napravljena je odgovarajućim puferkim otopinama u pH područjima 4, 7 i 9. Nakon 30 minuta uranjanjem pH elektrode u čašu s uzorkom izmjerena je pH vrijednost svakog uzorka.

Rezultati termičke analize

Za određivanje termodinamičkih svojstava kao i za kvalitativnu i kvantitativnu prosudbu termičke postojanosti ispitivanih uzoraka korištena je termogravimetrijska (TG) i diferencijalna pretražnokolorimetrijska (DSC) analiza. Odgovarajući brojčani rezultati prikazani su na Tablici 1. Termički raspad uzoraka [1], [3] i [4] odvija se u dva dok kod uzoraka [2] i [5] u više koraka, slike 2. i 3.



Uzorak [1] Uzorak [3] Uzorak [4]
Slika 2. TGA i DTA krivulje uzorka [1], [3] i [4]

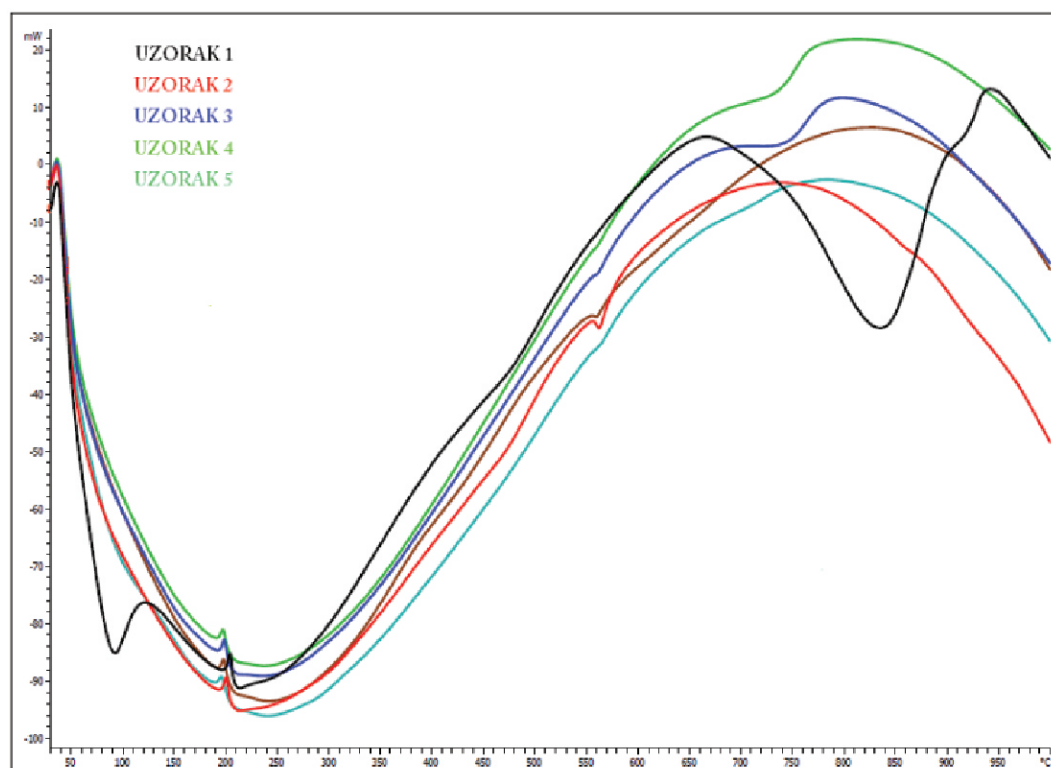


Uzorak [2]

Uzorak [5]

Slika 3. TGA i DTA krivulje uzorka [2] i [5]

Kod svih uzoraka na DSC krivuljama vidljiv je signal egzotermne promjene, u temperaturnom području od 180 do 230 °C, koji opisuje oksidaciju i izgaranje organske tvari (Slika 4.).



Slika 4. Preklapanje DSC krivulja svih ispitivanih uzoraka

Tablica 1. Rezultati termičke analize tla

Uzorak	Korak	Temperaturni interval, °C	Početna masa, m_0 / mg	Masa nakon zagrijavanja, m_t / mg	Gubitak mase	
					Δ_m / mg	Δ_m / %
[1]	1	38-187	23,4210	22,0660	1,3550	5,29
	2	202-680	22,0660	21,2149	0,8381	3,27
	3	680-965	21,2149	14,9750	6,2399	24,3
[2]	1	43-211	34,8309	34,5138	0,3171	1,12
	2	212-713	34,5138	33,7304	0,7829	2,76
[3]	1	49-236	16,9611	16,7941	0,1670	0,89
	2	236-623	16,7941	16,6113	0,1828	0,99
	3	623-936	16,6113	16,0651	0,5467	2,9
[4]	1	46-230	10,8410	10,7610	0,08	0,69
	2	230-608	10,7610	10,6478	0,1133	0,96
	3	608-923	10,6478	10,2220	0,4257	3,64
[5]	1	42-220	20,8702	20,3638	0,5064	2,07
	2	220-648	20,3638	19,7776	0,5863	2,4
	3	648-985	19,7776	19,4980	0,2822	1,16

Kod uzoraka [1], [3], [4] i [5] na termogravimetrijskim krivuljama u temperaturnom području od 650 do 900° C vidljiv je gubitak u masi koji nastaje zbog razgradnje karbonatne strukture i oslobađanja ugljikova (IV) dioksida. Taj korak izostaje kod uzorka [2] što pokazuje da je taj uzorak osiromašen karbonatima. Tome u prilog ide i niska pH vrijednost (pH = 5) uzorka koja je karakteristična za tla bez karbonata (Tablica 2.). Uzorci [2] i [5] u odnosu na ostale bogatiji su organskim tvarima. Temperaturni signal za transformaciju α u β oblik silikata je oko 575° C i uočen je kod uzoraka [2], [3] i [4].

Rezultati određivanja pH

Rezultati mjerenja pH tla prikazani su na Tablici 2. Između svih ispitivanih uzoraka tla jedino je uzorak [2] slabo kiselog karaktera, a svi ostali uzorci pokazuju slabo lužnati karakter. Uzorak [2] uzet je s lokaliteta koji je nekada bio područje obraslo šumom što može biti razlog nižeg pH tla.

Tablica 2. Rezultati pH analize tla

Uzorak	Izmjereni supstitucijski pH
[1]	7,494
[2]	5,232
[3]	7,512
[4]	7,537
[5]	7,125

Autori Scheffer i Schachtschabel napravili su klasifikaciju tla prema rezultatima pH analize tla:

- izrazito kiselo tlo: pH <4.0
- jako kiselo tlo: pH 4.0 – 4.9
- umjereno kiselo tlo: pH 5.0 – 5.9
- slabo kiselo tlo: pH 6.0 – 6.9
- neutralno tlo: pH 7.0
- slabo alkalno tlo: pH 7.1 – 8.0

Uspoređujući dobivene pH vrijednosti ispitivanih uzoraka tla s otoka Raba s gore navedenom podjelom, uzorak [2] pripada umjereno kiselom, a ostali uzorci slabo lužnatim tlima.

Zaključak

Rezultati termičke analize i određivanja pH uzoraka tla pokazuju kako se na jednostavan i učinkovit način može prepoznati vrsta zemljišta. Između ispitivanih uzoraka postoje sličnosti u kemijskom sastavu i pH vrijednosti tla, osim kod uzorka s lokaliteta Fruga.

Zahvala

Autori zahvaljuju Hrvatskoj zakladi za znanost na podršci i financijskoj potpori.

Literatura

- Appelo, C. A. J. & Postma, D. (1994): *Geochemistry, groundwater and pollution*. Balkema, Rotterdam.
- Boulding, R. J. (1995): *Practical Handbook of Soil, Vadose Zone and Groundwater Contamination - Assessment, Prevention, and Remediation*. Lewis Publishers.
- Gibbs, H. A. A., O'Garro, L. W., Newton, A. M. (2000): Differential thermal analysis: a means of identifying soil samples from Barbados, Trinidad, Tobago, St. Vincent, Jamaica and Guyana, *Termochimica Acta*, 363, 71-79.
- Gibbs, H. A. A., O'Garro, L. W., Newton, A. M. (2001): Thermogravimetry: A means of estimating the relative fertility of the mineral soils of Barbados, *Termochimica Acta*, 374, 137-143.
- STAR[®], Software 6.10. for Thermal Analysis, Mettler-Toledo GmbH, Analytical, 1999.
- Škorić, A. (1991): *Sastav i svojstva tla*, Institut za agroekologiju, Fakultet poljoprivrednih znanosti Sveučilišta u Zagrebu.
- Vrkljan, M., Babić, V., Takšić, J. (1998): Mineralogija, Školska knjiga, Zagreb.

