

Usporedba audiovizualne procjene i analize karbonatnosti tla temeljem reakcije na klorovodičnu kiselinu

Rubinić, Vedran; Jakopec, Marija; Magdić, Ivan

Source / Izvornik: **58. hrvatski i 18. međunarodni simpozij agronoma : zbornik radova, 2023, 56 - 62**

Conference paper / Rad u zborniku

Publication status / Verzija rada: **Published version / Objavljena verzija rada (izdavačev PDF)**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:204:539756>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-21**



Repository / Repozitorij:

[Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb](#)



Usporedba audiovizualne procjene i analize karbonatnosti tla temeljem reakcije na klorovodičnu kiselinu

Vedran Rubinić¹, Marija Jakopec², Ivan Magdić¹

¹Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, Svetošimunska cesta 25, Zagreb, Hrvatska (vrubinic@agr.hr)

²Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, Svetošimunska cesta 25, Zagreb, Hrvatska – student

Sažetak

Karbonati su, većinom kao kalcit (CaCO_3), prisutni u mnogim tlima, gdje utječu na razne procese i značajke: pH, pristupačnost hranjiva, strukturu itd. Njihov sadržaj se često ispituje Scheiblerovim kalcimetrom, koji mjeri volumen ugljikovog dioksida oslobođenog u reakciji tla s 10%-tnom klorovodičnom kiselinom. Međutim, već i samim opažanjem intenziteta te reakcije (šum i pjena), može se pokušati procijeniti stupanj karbonatnosti tla. U ovom radu, procijenjena je karbonatnost 22 uzorka tla s udjelima karbonata od 3,5% do 57,1%. U 90,1% slučajeva (20 uzoraka), procjena je odgovarala interpretaciji rezultata dobivenih kalcimetrom. U jednom uzorku je došlo do podcjenjivanja, a u drugom do precjenjivanja karbonatnosti tla. Prema tome, audiovizualna procjena je načelno bila pouzdan i brz indikator okvirnog sadržaja karbonata u tlu.

Ključne riječi: karbonatna tla, kalcijev karbonat, kalcit, CaCO_3 , Scheiblerov kalcimetar

Uvod

Karbonati, kao spojevi koji sadrže karbonatni anion, su prisutni u brojnim tlima. Pritom je najčešći kalcijev karbonat (CaCO_3), i to uglavnom kao kalcit (znatno rjeđe aragonit). Može se, međutim, pojaviti i kalcijev-magnezijev karbonat (dolomit, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Ponekad se u tlu nalaze i natrijev karbonat (Na_2CO_3) ili, u anaerobnim uvjetima, siderit (FeCO_3) (Pernar, 2017.).

Karbonati tla se najčešće dijele na primarne i sekundarne (FAO, 2006., Doner i Lynn, 1989.). Primarnima smatramo sve one koji su formirani geogenezom, odnosno koji potječu iz matičnog supstrata tla. U sekundarne ubrajamo karbonate koji se formiraju pedogenezom (u obliku bijelih nakupina, prevlaka, (rizo)konkrekcija i sl.), i to otapanjem, premještanjem i naknadnom reprecipitacijom primarnih karbonata, ranije formiranih sekundarnih karbonata, ali i biogenetskih karbonata (Zamanian i sur., 2016.). Biogenetski karbonati su oni koji potječu od kostura i ljuštura različitih organizama.

Karbonati imaju važnu ulogu u pedogenetskim, ali i brojnim drugim kemijskim procesima u rizosferi tla (Loeppert i Suarez, 1996.). Oni utječu na fizikalne, kemijske i biološke značajke tla, a time i na njegovu sveukupnu plodnost. Kao prvo, karbonati u otopini tla djeluju kao pufer, odnosno ublažavaju promjene pH vrijednosti tla (Salomons i Mook, 1986.). Karbonatna tla uvijek imaju bazičan pH i adsorpcijski kompleks na kojem dominira ion Ca^{2+} (zastupljenost i do 80%), kao jedan od elemenata ključnih za ishranu bilja (Pernar, 2017.). U skladu s navedenim je i zasićenost adsorpcijskog kompleksa karbonatnog tla bazičnim kationima uvijek jednaka 100% (Škorić, 1991.). Dok je prosječni udio kalcija u tlu 2-20 g/kg, on u karbonatnom tlu raste iznad 100 g/kg (Pernar, 2017.). Posljedično se u karbonatnim tlima nerijetko javljaju problemi s dostupnošću nekih drugih makrohranjiva, poput fosfora, ali i raznih mikrohranjiva, poput cinka, željeza i bakra (Virto i sur., 2011., Zamanian i sur. 2016.).

Obzirom da se Ca^{2+} ioni čvrsto vežu na adsorpcijski kompleks tla, oni pospješuju flokulaciju (koagulaciju) tla, zbog čega imaju izrazito povoljnu ulogu u povezivanju primarnih čestica tla u mikroagregate i stabiliziranju strukture tla, a time i u poboljšanju vodozračnog režima te smanjenju erodibilnosti tla (Doner i Lynn, 1989., Virto i sur., 2011.). Kalcijevi karbonati, dakle, imaju izraženo povoljan učinak na ukupna fizikalna svojstva tla. S druge strane, tla bogata natrijevim karbonatom u pravilu imaju nepovoljna fizikalna, ali i kemijska, svojstva. Razlog tome je u činjenici

da ioni natrija, koji se znatno slabije vežu na adsorpcijski kompleks tla, umjesto flokulacije uzrokuju disperziju (dezintegraciju) agregata tla, čime se narušava struktura tla (Husnjak, 2014.). Nadalje, u natrijem bogatim tlima, reakcija tla nije samo slabo alkalna, kao što je slučaj u tlima bogatim kalcijem, već raste iznad pH vrijednosti 8 (Pernar, 2017.). Posljedično se, u sklopu agromelioracija kiselih tala, u pravilu koriste karbonatni materijali koji sadrže kalcij (zbog čega se i sam postupak naziva kalcizacija ili kalcifikacija tla) – npr. vapno (CaO) ili mljeveni vapnenac (CaCO₃).

Vapnenci, koji (uz sporadične dolomite) prekrivaju oko 40% površine Hrvatske i predstavljaju daleko najzastupljenije stijene u zemlji, građeni su gotovo isključivo od kalcita (Husnjak, 2014.). Međutim, obzirom da se tijekom dugotrajne pedogeneze kalcit iz ovih stijena otopio, tla razvijena na njima su u pravilu nekarbonatna. Iza vapnenaca, u slijedu zastupljenosti matičnih supstrata Hrvatske, slijede les (19%) i fluvijalni sedimenti (17%), na kojima se nalaze uglavnom karbonatna tla (Husnjak, 2014.). Osim navedenih, značajan karbonatni matični supstrat predstavlja i lapor. Unatoč dominaciji karbonatnih supstrata, u Hrvatskoj su tla (barem u njihovom površinskom sloju) dominantno kisela, zatim neutralna, a tek na kraju alkalna (Husnjak, 2022.). Naime, karbonati se, u uvjetima vlažne klime, otapaju i postupno ispiru iz tla oborinama, zbog čega onda dolazi i do acidifikacije tla (Pernar, 2017.). Stoga su u Hrvatskoj tla, koja su još uvijek karbonatna, genetski mlada, vlažena visokom podzemnom vodom i/ili razvijena u semihumidnom području istočne kontinentalne Hrvatske. Svejedno, velik broj tipova tala (ili njihovih podjedinica) su karbonatni: rendzina, černoziem, regosol na lesu ili laporu, karbonatni koluviji, karbonatni fluvisoli i humofluvisoli, te karbonatne ritske crnice i egleji (Škorić i sur., 1985.).

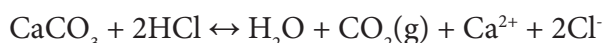
Sadržaj karbonata u tlu može se precizno odrediti različitim laboratorijskim metodama, od kojih je jedna od često korištenih ona volumetrijska, koja mjeri volumen ugljikovog dioksida (CO₂) oslobođenog prilikom reakcije karbonata i 10% otopine klorovodične kiseline (HCl). Za jednostavniji i brži uvid u okvirni sadržaj karbonata u tlu, odnosno za testiranje da li je tlo uopće karbonatno ili nije, moguće je procijeniti karbonatnost temeljem bilježenja samog intenziteta reakcije tla (šum i/ili pjena) na dodavanje 10% HCl. Ovo je postupak koji se obično obavlja prilikom zaprimanja uzorka tla u laboratoriju, ako ne već i prilikom standardnog opisa profila tla na terenu (FAO, 2006.). Međutim, audiovizualna reakcija nije uvijek i u potpunosti precizan indikator količine ukupnih karbonata u tlu (Soil Survey Division Staff, 1993., FAO, 2006., Zamanian i sur., 2016.).

Cilj ovog rada je usporediti interpretacije rezultata analize karbonatnosti 22 uzorka tla, dobivene putem dviju gore navedenih metoda, kako bi se utvrdilo u kojoj mjeri audiovizualna procjena sadržaja karbonata u tlu odgovara interpretaciji temeljenoj na laboratorijskom mjerenju, odnosno stvarnom sadržaju ukupnih karbonata u tlu. U slučaju dokazano dobre podudarnosti, brza procjena karbonatnosti može, za određene potrebe i u određenim uvjetima, zamijeniti laboratorijsku analizu sadržaja karbonata u tlu.

Metode i materijali

U laboratoriju je analizirano 22 uzorka karbonatnih tala različitih tekstura, uzetih iz arhive Zavoda za pedologiju Agronomskog fakulteta u Zagrebu. Uzorci su bili u obliku zrakosuhe sitnice, prethodno pripremljeni u skladu s HRN ISO 11464:2009. Svaki uzorak je analiziran na sadržaj ukupnih karbonata, i to najprije kvalitativno (prelijevanjem uzorka s 10%-tnom otopinom HCl), a zatim i kvantitativno (prelijevanjem uzorka s 10% HCl i mjerenjem oslobođenog CO₂ pomoću kalcimetra). Analiza svakog uzorka je provedena u dva ponavljanja (u radu su prikazane prosječne vrijednosti).

Kvalitativna analiza temelji se na audiovizualnom opažanju, odnosno na bilježenju intenziteta reakcije (šum, pjena) do koje dolazi nakon kapanja 10% HCl na uzorak tla. Pritom tu reakciju uzrokuje CO₂, koji u obliku plina, kao nusprodukt reakcije, izlazi iz uzorka u atmosferu, u skladu s donjom formulom:



Interpretacija karbonatnosti uzorka, temeljem intenziteta gore opisane reakcije, rađena je prema kriterijima prikazanim u Tablici 1. Kako bi se mogla provesti usporedba dviju metoda, rezultati kvantitativne analize su interpretirani prema istoj tablici, odnosno u skladu s FAO (2006).

Tablica 1. Procjena karbonatnosti temeljem reakcije tla na 10%-tnu otopinu HCl (modificirano prema FAO, 2006).

CaCO ₃ (%)	Interpretacija	Opis reakcije
0	Nekarbonatno	Nema vidljive niti čujne reakcije
<2	Blago karbonatno	Šum bez vidljive reakcije
2-10	Srednje karbonatno	Šum i pjena
10-25	Jako karbonatno	Jaka reakcija, mjehurići stvaraju tanku pjenu
>25	Vrlo jako karbonatno	Vrlo jaka reakcija, mjehurići stvaraju debelu pjenu

Volumetrijska metoda, kojom je provedena kvantitativna analiza, temeljena je na modificiranoj normi HRN ISO 10693:2014. U sklopu te analize se, pomoću Scheiblerovog kalcimetra, mjeri volumen CO₂ oslobođenog u reakciji tla i 10% HCl. Na taj način se neizravno (računski) određuje sadržaj ukupnih karbonata u tlu temeljem volumena plina koji se u reakciji oslobodio, kako slijedi:

$$w(\text{CaCO}_3) = (V(\text{CO}_2) \cdot f) / m$$

gdje je:

$$w(\text{CaCO}_3) = \text{udio karbonata (u pravilu kalcijevih) u tlu (\%)}$$

$$V(\text{CO}_2) = \text{na kalcimetru očitani volumen CO}_2 \text{ (cm}^3\text{)}$$

$$m = \text{masa uzorka tla (0.50-5.00 g)}$$

f = tablični faktor za preračunavanje mase oslobođenog CO₂ u postotni udio ukupnih karbonata u tlu, i to pri određenom tlaku (mmHg) i temperaturi zraka (°C)

Rezultati i rasprava

Procjena sadržaja karbonata na temelju intenziteta reakcije uzoraka tla s 10% HCl, kao i prosječni sadržaji karbonata određeni kalcimetrom, prikazani su u Tablici 2. Primjeri različitih intenziteta reakcije uzoraka na dodavanje kiseline prikazani su na Slici 1.

Tablica 2. Usporedba interpretacije sadržaja ukupnih karbonata procijenjenog audiovizualno temeljem intenziteta reakcije tla s 10% HCl i određenog laboratorijskom analizom pomoću Scheiblerovog kalcimetra.

Oznaka uzorka	%	Interpretacija sadržaja karbonata	
		Audiovizualna procjena	Laboratorijska analiza
1	53,8	vrlo jako karbonatno	vrlo jako karbonatno
2	57,1	vrlo jako karbonatno	vrlo jako karbonatno
3	49,6	vrlo jako karbonatno	vrlo jako karbonatno
4	7,0	srednje karbonatno	srednje karbonatno
5	14,5	jako karbonatno	jako karbonatno
6 *	3,5	jako karbonatno	srednje karbonatno
7	27,9	vrlo jako karbonatno	vrlo jako karbonatno
8	22,0	jako karbonatno	jako karbonatno
9	16,7	jako karbonatno	jako karbonatno
10	53,2	vrlo jako karbonatno	vrlo jako karbonatno
11	15,8	jako karbonatno	jako karbonatno
12	22,1	jako karbonatno	jako karbonatno
13	21,1	jako karbonatno	jako karbonatno

14	7,5	srednje karbonatno	srednje karbonatno
15	5,5	srednje karbonatno	srednje karbonatno
16	9,9	srednje karbonatno	srednje karbonatno
17	14,1	jako karbonatno	jako karbonatno
18	14,0	jako karbonatno	jako karbonatno
19	19,5	jako karbonatno	jako karbonatno
20 *	8,4	blago karbonatno	srednje karbonatno
21	20,0	srednje karbonatno	jako karbonatno
22	10,6	jako karbonatno	jako karbonatno

* Interpretacije sadržaja temeljene na procjeni i analizi se ne podudaraju

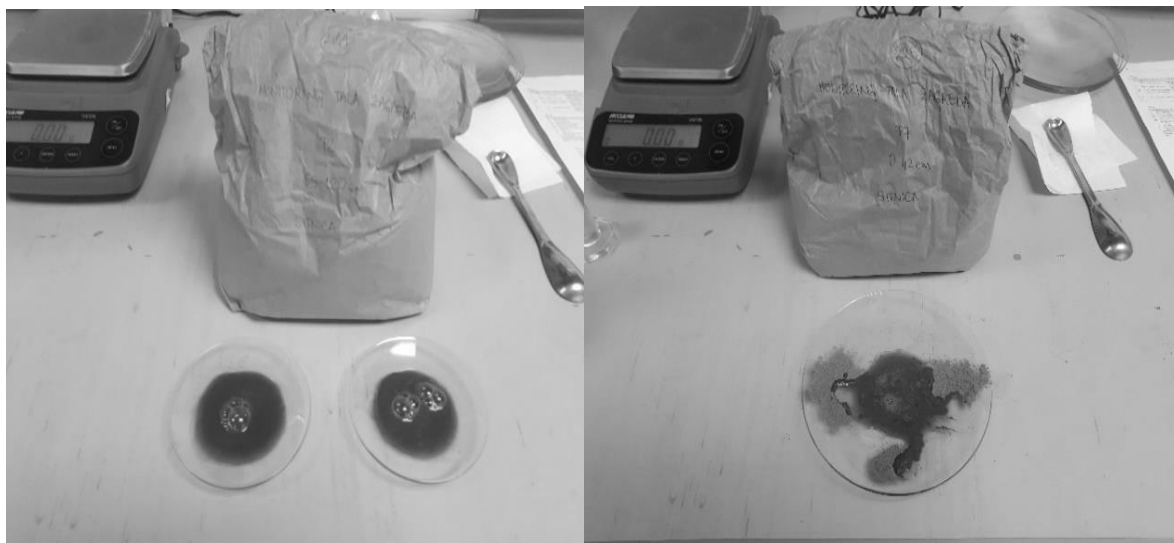
Kao što se može uočiti u Tablici 2, kalcimetrom izmjereni udio karbonata kretao se od 3,5% do 57,1%, pri čemu je pet uzoraka interpretirano kao vrlo jako karbonatno, 11 kao jako karbonatno, a 6 kao srednje karbonatno. Vidljivo je da je, u gotovo svim uzorcima, procjena karbonatnosti odgovarala interpretaciji temeljenoj na analitičkim rezultatima (Tablica 2). Manja odstupanja zabilježena su samo za 2 uzorka, pri čemu je u jednom (Uzorak 20) došlo do podcjenjivanja, a u drugom (Uzorak 6) do precjenjivanja stvarne karbonatnosti tla (Tablica 2).

Neki istraživači (npr. Rowell, 1994.) navode da bi se svi uzorci s intenzivnom reakcijom na 10% HCl trebali smatrati vrlo jako karbonatnima (odnosno da nebi trebalo pokušavati razlikovati „jako karbonatne“ od „vrlo jako karbonatnih“ uzoraka) jer se fine razlike u reakciji takvih tala na kiselinu teško zamjećuju golim okom. U našem slučaju, takvi problemi ipak nisu zabilježeni, obzirom da su nepodudaranja između procjene i analize karbonatnosti zabilježena kod uzoraka sa sadržajem karbonata od 3,5% i 8,4% (dakle isključivo u srednje karbonatnim uzorcima). Štoviše, svi vrlo jako karbonatni uzorci kvalitativnom analizom su ispravno procijenjeni kao takvi (Tablica 2).



a) Uzorak 2 (vrlo jako karbonatno tlo)

b) Uzorak 5 (jako karbonatno tlo)



c) Uzorak 15 (srednje karbonatno tlo)

d) Uzorak 20 (blago karbonatno tlo)

Slika 1. Fotoaparatom zabilježena reakcija pojedinih uzoraka na 10% otopinu HCl.

Razlozi zbog kojih audiovizualna reakcija ne mora uvijek biti precizan indikator količine ukupnih karbonata u tlu mogu biti različiti. Tako dolomit na kiselinu reagira znatno slabije nego kalcit, karbonatna reakcija je u pravilu intenzivnija u teksturno lakšim tlima, a sekundarni karbonati reagiraju znatno burnije od primarnih (Soil Survey Division Staff, 1993., FAO, 2006.). Ovdje u primarne karbonate, osim onih geogenetskih, treba ubrojiti i biogenetske, koji nemaju tako velik utjecaj na otopinu tla, kao što ga imaju pedogenetski karbonati (Zamanian i sur., 2016.).

Treba imati na umu i da na burnost reakcije mogu utjecati i vlažnost tla te temperatura (Soil Survey Division Staff, 1993.), što može biti posebno izraženo kada se test provodi u terenskim uvjetima, odnosno na tlu u prirodnom stanju. Kao što je ranije istaknuto, u ovom istraživanju, uzorci su testirani u laboratoriju, i to u obliku zrakosuhe sitnice.

Obzirom na sve gore navedeno, jasno je da bi laboratorijsku analizu sadržaja karbonata u tlu bilo uputno provoditi paralelno s određivanjem mehaničkog (po mogućnosti i mineralnog) sastava tla, i to nakon morfološkog opisa tla, koji uključuje i opažanja vezana za sadržaj i svojstva sekundarnih karbonata u tlu.

Zaključak

Usporedbom audiovizualne procjene sadržaja ukupnih karbonata, temeljene na reakciji tla na 10% HCl, s interpretacijom rezultata laboratorijske analize Scheiblerovim kalcimetrom, utvrđeno je da je procjena bila dobar indikator okvirnog sadržaja karbonata u tlu. Od ispitanih 22 uzorka, za njih 20 je procjena odgovarala interpretaciji laboratorijskih rezultata. Stoga se može zaključiti da audiovizualno opažanje intenziteta reakcije tla na 10% HCl može osigurati brzu i jednostavnu ocjenu karbonatnosti tla, odnosno uštedu vremena i resursa.

Manja odstupanja u audiovizualnoj procjeni karbonatnosti zabilježena su za 2 uzorka, pri čemu je u jednom došlo do podcjenjivanja, a u drugom do precjenjivanja stvarne (kalcimetrom analizirane) karbonatnosti tla. Pritom su nepodudaranja između procjene i analize zabilježena u srednje karbonatnim uzorcima, dok su jako i vrlo jako karbonatni uzorci kvalitativnom analizom ispravno procijenjeni kao takvi.

Literatura

Doner H.E., Lynn W.C. (1989). Carbonate, halide, sulfate, and sulfide minerals. Objavljeno u: Soil Science Society of America Book Series No. 1 - Minerals in the soil environment, 2nd edition, Dixon, J. B., Weed S. B. (eds.). Madison, Wisconsin: Soil Science Society of America.

FAO (2006). Guidelines for soil description. Rome, Italy: Food and Agriculture Organisation of the United Nations.

- HRN ISO (2014). Određivanje sadržaja karbonata - Volumetrijska metoda. HRN ISO 10693: 2014. Zagreb, Hrvatska: Hrvatski zavod za norme.
- HRN ISO (2009). Kakvoća tla - Priprema uzorka za fizikalno kemijske analize HRN ISO 11464:2006. Zagreb, Hrvatska: Hrvatski zavod za norme.
- Husnjak S. (2014). Sistematika tala Hrvatske. Zagreb, Hrvatska: Sveučilište u Zagrebu.
- Husnjak S. (2022). Osnove pedologije. Zagreb, Hrvatska: Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet.
- Loeppert R.H., Suarez D.L. (1996). Methods of soil analysis Part 3 - Chemical Methods: Carbonate and Gypsum. Madison, Wisconsin: Soil Science of America.
- Pernar N. (2017). Tlo – nastanak, značajke, gospodarenje. Zagreb, Hrvatska: SuZ Šumarski fakultet.
- Rowell D.L. (1994.). Soil Science: Methods & Application. New York, USA: Routledge.
- Salomons W., Mook W. G. (1986). Handbook of Environmental Isotope Geochemistry: Isotope geochemistry of carbonates in weathering zone. London, England: Elsevier.
- Soil Survey Division Staff, 1993. Soil survey manual. Handbook 18. Madison, Wisconsin: United States Department of Agriculture.
- Škorić A., Filipovski G., Ćirić M. (1985). Klasifikacija zemljišta Jugoslavije. Sarajevo, Bosna i Hercegovina: JAZU.
- Škorić A. (1991). Sastav i svojstva tla. Zagreb, Hrvatska: Fakultet poljoprivrednih znanosti.
- Virto I., Antón R., Apesteguía M., Plante A. (2018). Role of Carbonates in the Physical Stabilization of Soil Organic Matter in Agricultural Mediterranean Soils, Objavljeno u: Soil Management and Climate Change, Munoz M. A., Zornoza R. (eds.). London, England: Elsevier.
- Zamanian K., Pustovoytov K., Kuzyakov Y. (2016). Pedogenic carbonates: Forms and formation processes. Earth-Science Reviews. 157: 1-17.

Comparison of audiovisual assessment and analysis of soil carbonate content based on reaction to hydrochloric acid

Abstract

Carbonates, mostly calcite (CaCO_3), are present in many soils, where they influence various processes and features: pH, nutrient availability, structure, etc. Their content is often analyzed with the Scheibler calcimeter, which measures the volume of CO_2 released in the reaction of soil and 10% HCl. However, just by observing the intensity of this reaction (effervescence, foam), one can try to estimate the approximate amount of CaCO_3 . Herein, CaCO_3 content in 22 soil samples with 3,5% to 57,1% carbonates was assessed. In 90,1% of cases (20 samples), the assessment corresponded to the interpretation of the results obtained with the calcimeter. In one sample the carbonate content was underestimated and in the other it was overestimated. Hence, the audiovisual assessment generally proved as a reliable and quick indicator of the CaCO_3 content.

Keywords: calcareous soils, calcium carbonate, calcite, CaCO_3 , Scheibler calcimeter