

## ADSORPCIJA KALIJA I AMONIJA U TLIMA U UVJETIMA RAZLIČITE VLAŽNOSTI

### POTASSIUM AND AMMONIUM ADSORPTION IN SOILS IN CONDITIONS OF VARYING MOISTURE CONTENTS

Marija Romić

#### SAŽETAK

Utjecaj različitog sadržaja vlage na promjene koncentracija kalija i amonija i kapacitet matriksa da ih adsorbira, opisani su klasičnom Langmuirovom izotermom koja pretpostavlja konstantnu energiju sorpcije. Povećanje omjera otopina/tlo u procesu zamjene izaziva najveće smanjenje adsorpcijskog parametra  $V_m$  kod vertičnog amfigleja i za  $K^+$  i za  $NH_4^+$ , dok vrijednosti maksimuma adsorpcije ostaju konstantne. Kapacitet adsorpcije za amonijski oblik dušika u većoj je mjeri ovisan o koncentraciji i aktivnosti tog kationa u otopini nego u samoj količini vodene frakcije. Djelovanje vlažnosti na vrijednost maksimuma kapaciteta adsorpcije kalija povećava se smanjenjem udjela koloidne frakcije, što je posljedica difuzijskog efekta unutar dvostrukog difuznog sloja. Navedene spoznaje od teoretskog su i praktičnog značenja za kemiju tla i povećanje djelotvornosti mineralne gnojidbe poljoprivrednih kultura.

*Ključne riječi:* adsorpcija iona, Langmuirova izoterma, sadržaj vlage.

#### ABSTRACT

The Langmuir model was employed to describe the influence of different moisture content on potassium and ammonium adsorption in soils. An alteration in soil/solution ratio during exchange brought about the greatest change of adsorption parameter  $V_m$  in vertic amphigley for both potassium and ammonium, whereas maximum adsorption values remained constant. The Langmuir model predicted that ammonium concentration in the soil solution is not dependent upon the soil water content, but the level of ammonium in soil.

The effect of moisture content on maximum adsorption capacity values increases with decreasing of clay content, as result of diffusion effect within double diffusion layer.

## UVOD

Količina vlage u tlu samo je jedan od čimbenika koji djeluju na sorpciju kako kationa tako i aniona u tlu. Testiranje takvog djelovanja moguće je usporedbom vrijednosti sorpcijskih kapaciteta u kontroliranim uvjetima vlažnosti. Puforni kapacitet sorpcije kationa uvedenih u istraživanje predočava odnos između promjena u količini sorbiranih kationa i njihove koncentracije ili aktivnosti u otopini (Bohn i sur., 1985), a ovisan je o sadržaju vlage u tlu.

Maksimum pufernog kapaciteta za dane ione inherentno je svojstvo tla, koje, za razliku od potencijala pufernog kapaciteta, ne varira s promjenama njihove koncentracije u otopini (Holford i Mattingly, prema Kuo i sur., 1988). To je svojstvo produkt sorpcijskog kapaciteta iona i konstante afiniteta koja se odnosi na jakost vezivanja na zamjenjivački kompleks, i regulatorski mehanizam distribucije iona između otopine i čvrste faze tla.

Stavljanje u odnos količine vlage prema svakome od ovih parametara i prema količini sorbiranog danog iona, može pomoći u identifikaciji onog, ili onih parametara koji kontroliraju proces zamjene iona između otopine i čvrste faze tla.

Kristalografska svojstva i kalijeva i amonijeva iona omogućavaju im uključivanje u specifične reakcije ionske zamjene. Dinamičke reakcije između vodotopive zamjenjive fiksirane i mineralne faze kalija u tlu značajno djeluju na to da li će dodani kalij biti primljen putem biljke, ispran u niže slojeve ili preveden u neki od nepristupačnih oblika (Sparks, 1986).

Kemisorpcija je dominantan mehanizam retencije amonijeva iona u tlima. Teorije kemisorpcije baziraju se na ionizaciji molekule  $\text{NH}_3$  u  $\text{NH}_4^+$ , te njegovu adsorpciju na mjesta zamjene kationa (Mortland i sur., 1963).

Sadržaj vlage u tlu ima važan utjecaj na omjere transformacije amonijskog oblika dušika u tlu, posebno na volatizaciju  $\text{NH}_3$ . Amonijakalne koncentracije dušika u otopini niže su pri visokim sadržajima vlage, a što vodi smanjenju gubitaka  $\text{NH}_3$  iz vlažnijih tala (Fenn i Ecsarzag, 1976).

Unatoč tome što su neka istraživanja pokazala da vrijednost sorpcijskog kapaciteta, a naročito kad se radi o sorpciji fosfata, može biti znatno potcijenjena upotrebom klasične Langmuirove izoterme (Kuo i sur., 1988), drži se općenito da je jednadžba Langmuirovog tipa s parametrom konstante afiniteta dostatna za interpretaciju homovalentnih procesa ionske zamjene, ali i pojave sekundarne precipitacije u tlu (Elprice i Sposito, 1981).

Budući da većina mineralnih hraniva dopijeva do korijena masenim tijekom ili difuzijom, očigledna je važnost vlažnosti za primanje hraniva putem biljke, a povezano sa svojstvima matriksa tla, i na njihovu pristupačnost i djelotvornost mineralne gnojidbe (Bergmann, 1992).

Taj navod posebno vrijedi za sustave s niskim količinama adsorbiranog iona uzetih u razmatranje, kao što je u ovom radu slučaj s  $K^+$  i  $NH_4^+$ . Prema navedenim pretpostavkama provedeno je istraživanje imalo za cilj odrediti u kolikoj su mjeri promjene koncentracija danih kationa u otopini tla i kapacitet matriksa da ih adsorbira, ovisne o promjenama sadržaja vlage isključujući njihove interakcije.

## METODE

Za istraživanje su odabrani uzorci iz površinskih horizonata (0 - 30 cm) triju tipova tala različitog teksturnog i mineraloškog sastava: 1. hidromeliorirano močvarno glejno tlo, podtipa amfiglej mineralni vertični, prosječnog sadržaja gline od 52,3%, sa smektitima i tinjcima kao dominantno zastupljenim mineralima, 2. hidromeliorirano pseudoglej - glejno tlo, s 35,3% gline i dominantno zastupljenim kvarcom i tinjcima (muskovit i ilit), te 3. fluvisol, karbonatni oglejeni, s 3% gline i dominantnim mineralima kvarcom i plagioklasom.

Metodika i rezultati detaljnih kemijskih svojstava, granulometrijskog i mineraloškog sastava navedeni su u radu Marije Romić (1993), a odabrana svojstva prikazana su na tablici 1.

Intenzitet zadržavanja  $K^+$  i  $NH_4^+$  u otopini, odnosno sposobnost istraživanih tala da ih adsorbiraju pri različitim sadržajima vode određena je izmućkavanjem 10, 25 i 50 g tla s 50 ml otopine KCl koncentracija u rasponu od 2.56 do 35.84 mmol  $K^+$   $dm^{-3}$  za kalij, odnosno otopine  $NH_4OH$  koncentracija u rasponu od 7.18 do 39.20 mmol  $NH_4^+$   $dm^{-3}$  za amonijski oblik dušika.

Tablica 1

Odabrana svojstva istraživanih tala

Table 1

Selected properties of experimental soils

Tlo	Zamjenjivi kationi				KAK	Teksturna klasa
	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$K^+$	$NH_4^+$		
cmol (+) $kg^{-1}$						
Amfiglej	23.31	2.61	0.16	0.34	26.5	glina
Pseudoglej	8.57	4.31	0.115	0.346	13.7	praškasto-glinasta ilovača
Fluvisol	7.43	0.52	0.055	0.131	8.1	ilovasti pijesak

Suspenzije su izmućkavane 30 minuta, te centrifugirane do postizanja bistrog supernatanta u kojem su determinirane količine istraživanih kationa, kalij plamenfotometrijski, a amonij spektrofotometrijski.

Količina sorbiranog kationa određena je razlikom između količine dodanog i njegove količine u supernatantu.

Relevantni parametri ionske zamjene procijenjeni su upotrebom klasične Langmuirove izoterme koja pretpostavlja konstantnu energiju sorpcije. Prema Elprice i Sposito (1981), te White i Zelazny (1986) temelj modela ionske zamjene Langmuirovog tipa moguće je predočiti sljedećim izrazom:

$$\theta = \frac{bC}{1+bC} \quad /1/$$

gdje je  $\theta = (x/m) / V_m$  ili frakcija adsorbiranih mjesta pri koncentraciji  $C$ ,  $b$  je konstanta afiniteta ovisna o jakosti vezivanja, a  $x/m$  je količina adsorbirane faze. Linearizirani oblik jednadžbe /1/ jest:

$$C/(x/m) = 1/bV_m + C/V_m \quad /2/.$$

Grafičkim iscrtavanjem vrijednosti  $C/(x/m)$  prema  $C$  postiže se pravac iz kojega se izračunavaju navedeni podaci.

Interakcije parametara dobivenih proračunima iz podataka analitičkih metoda statistički su obrađene regresijskom analizom linearnog modela regresijskih jednadžbi, od kojih je odabrana ona s najvećim koeficijentom korelacije.

## REZULTATI ISTRAŽIVANJA I RASPRAVA

Ključni parametar za modeliranje ionske zamjene jest maksimalan broj mjesta koje nosi čvrsta faza. Prema postavci Langmuirove jednadžbe /2/ vrijednosti kapaciteta za zamjenu i kationa i aniona postižu maksimum povećanjem koncentracije zamjenjivačkog iona.

Adsorpcijski kapaciteti za  $K^+$  procijenjeni primjenom Langmuirovog modela zamjene kretali su se za amfiglej unutar 12.2% izmjerene kapaciteta zamjene kationa, za pseudoglej unutar 13.8%, a za fluvisol unutar 12.3%.

U modelu zamjene  $NH_4^+$  te su vrijednosti nešto više, i kreću se za amfiglej unutar 14.3%, pseudoglej 15.9%, a fluvisol 17.5%.

Promjene koncentracija kalija i amonija u uravnoteženim otopinama s obzirom na promjene omjera otopina/tlo i početne koncentracije predočene su na tablicama 2 i 3.

Usporedbom vrijednosti izmjerene kapaciteta adsorpcije kationa i vrijednosti  $V_m$  dobivenog iz analize Langmuirove izoterme zamjene i za kalij i za amonij,

može se zaključiti da bi se putem kapaciteta adsorpcije kationa mogao vrlo dobro procijeniti i adsorpcijski parametar  $V_m$  iz navedenog modela.

Kao potvrda toga jest da kad bi vrijednosti kapaciteta adsorpcije kationa bile uvrštene umjesto  $V_m$  kod omjera vlažnosti 1.0, parametar  $V_m$  ostao bi praktično nepromijenjen.

Tablica 2 Koncentracije kalija u uravnoteženim otopinama triju istraživanih tala

Table 2 Potassium concentrations of solutions equilibrated with three experimental soils

Otopina/tlo	Početna koncentracija $K^+$	amfiglej	pseudoglej	fluvisol
		$K^+$ u ravnotežnoj otopini		
$dm^3/kg$	$mmol\ dm^{-3}$			
1.0	5.12	0.603	0.872	1.077
	15.4	1.040	1.244	2.011
	25.6	3.826	6.461	11.42
2.0	2.56	0.581	0.946	1.526
	7.68	1.160	1.562	2.143
	12.8	2.414	3.074	4.433
	25.6	5.060	7.685	11.10
	35.8	12.28	18.72	24.20
5.0	5.12	1.122	1.966	2.752
	12.8	4.142	6.36	8.81
	35.8	16.51	21.80	28.32

Iz rezultata prikazanih na tablicama 4 i 5, te primjerom grafa 1, vidljivo je da primijenjeni model uspješno odražava djelovanje različitog sadržaja vlage na adsorpciju i  $K^+$  i  $NH_4^+$ . Vertični amfiglej, s najvišim udjelom glinene frakcije i najvišim kapacitetom adsorpcije kationa, pokazuje i najveće smanjenje  $V_m$  s povećanjem omjera otopina/tlo. U slučaju zamjene kalija to je smanjenje u vertičnom tlu čak 69%, ali još uvijek podržava najvišu vrijednost  $V_m$  pri vrijednosti 5.0 omjera otopina/tlo.

Najmanje smanjenje, kao što je i očekivano, pokazuje fluvisol, zbog najmanjeg udjela i najniže reaktivnosti zamjenjivačkog kompleksa.

Razlog tome može se tražiti u karakteru dvostrukog sloja koji je odgovoran za ponašanje zamjenjivačkog kompleksa u uvjetima različitog sadržaja vlage. Pros-

torna distribucija naboja unutar DDL ovisna je o dva suprotna mehanizma pokretanja iona, a to znači da oni, ovisno o volumenu vodene faze, imaju ili tendenciju adsorpcije ili tendenciju difuzije (Bolt, 1978). To znači da distribucija ili teži minimumu energije u uvjetima najužeg omjera otopina/tlo, ili prema maksimumu entropije u uvjetima njegovog najšireg omjera.

Tablica 3 Koncentracije amonija u uravnoteženim otopinama triju istraživanih tala

Table 3 Ammonium concentrations of solutions equilibrated with three experimental soils

Otopina/tlo	Početna koncentracija $\text{NH}_4^+$	amfiglej	pseudoglej	fluvisol
		$\text{NH}_4^+$ u ravnotežnoj otopini		
$\text{dm}^3/\text{kg}$	$\text{mmol}/\text{dm}^3$			
1.0	7.18	0.639	0.872	1.126
	15.81	1.541	2.036	3.222
	35.72	4.51	7.532	8.342
2.0	4.71	1.13	1.082	1.542
	9.76	1.322	1.542	2.095
	14.54	2.111	3.166	4.111
	18.83	3.521	5.586	6.462
	26.21	6.288	9.022	10.82
	29.03	8.45	13.03	14.83
	39.23	15.29	20.41	23.03
5.0	7.18	2.682	3.721	4.81
	15.81	7.882	9.721	12.02
	35.72	20.73	24.55	30.33

Kako je dvostruki sloj prostorno ograničen, u uvjetima visokog sadržaja tekućine u sustavu dio dodanih monovalentnih kationa ne podliježe djelovanju elektrostatskih sila, što znači da se ne uključuje u procese zamjene. Tla sa slabo reaktivnim koloidnim sustavom bit će tim manje podložna navedenim posljedicama, što potvrđuje i primjer navedenog pjeskovitog tla. Rezultati pokazuju da se kapacitet koloidne frakcije fluvisola za dane katione neznakovito mijenja s promjenom omjera otopina/tlo.

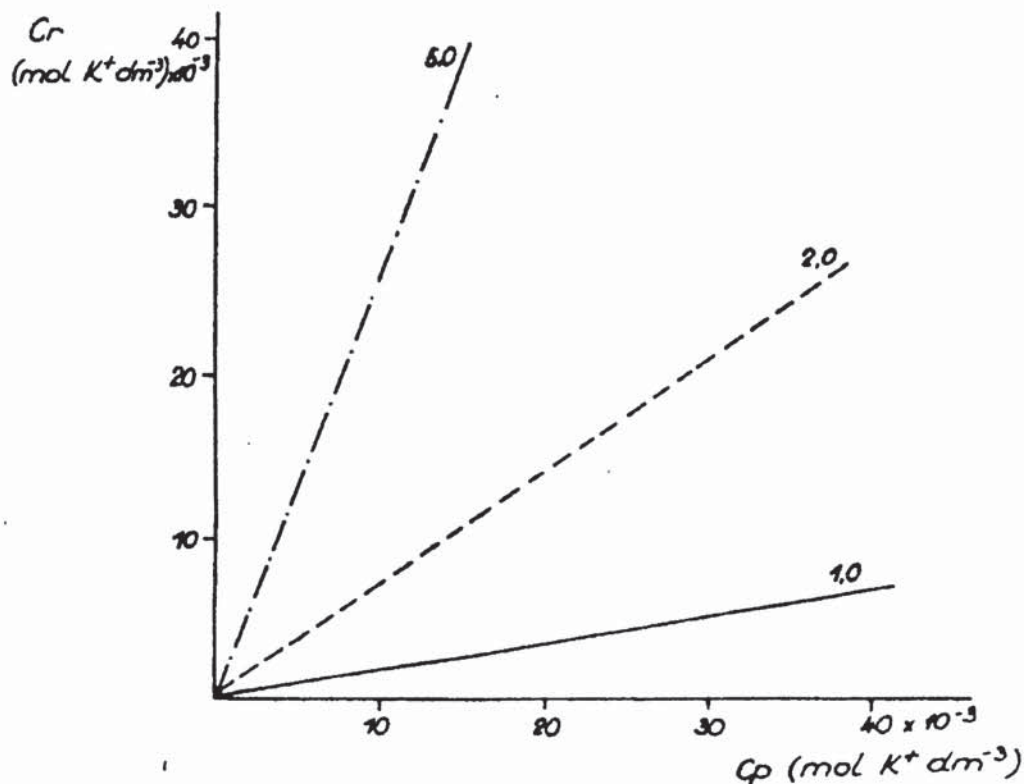
Ako se radi o niskom sadržaju vlage tada je glavni regulator kapaciteta zamjene proces bubrenja, koji ovisi o potencijalnoj širini dvostrukog sloja i o aktualnoj

debljini tekućeg sloja (Singh i Uehara, 1986). Objašnjenje rezultata da su sustavi pokazali najveći kapacitet za dane katione pri najužem omjeru otopina /tlo leži upravo u tome da reducirani dvostruki sloj teži resorbiranju veće količine vode dok ne postigne punu veličinu, a shodno sastavu njegove ravnotežne otopine.

Razmatrajući vrijednosti maksimuma kapaciteta adsorpcije amfigleja za kalij, uočljivo je da one, unatoč različitim uvjetima vlage tijekom mjerenja, ostaju praktično nepromijenjene (tablica 4). Isto vrijedi i za promjenu maksimuma adsorpcije  $\text{NH}_4^+$  (tablica 5), a što ukazuje na to da je u tlima s visokim udjelom glinene frakcije i višim kapacitetom za zamjenu kationa, koncentracija, a još više aktivnost danog kationa u otopini ključni čimbenik i njegove adsorpcije i intenziteta zadržavanja u otopini. Ti su rezultati u skladu s onima koje su objavili Hunt i Adamsen (1985) ispitujući adsorpciju amonijskog oblika dušika dvaju tipova tala različitog teksturnog sastava.

Graf 1 Izoterme zamjene kalija prema Langmuirovom modelu pri različitim omjerima otopina/tlo za istraživano vertično amfiglejno tlo

Graph. 1 Langmuir type isotherms for potassium exchange at a different water/soil ratio in experimental vertic amfiglev soil



Tablica 4 Relevantni parametri Langmuirovog modela sorpcije kalija u uvjetima različite vlažnosti istraživanih tala

Table 4 Potassium sorption parameters predicted by Langmuir model at a different water/soil ratio in experimental soils

Tlo	Vlaga	Vm	b	Vmb
	L kg <sup>-1</sup>	cmol kg <sup>-1</sup>	L mol <sup>-1</sup> x 10 <sup>3</sup>	L kg <sup>-1</sup> x 10 <sup>3</sup>
Amfiglej	1.0	6.383	0.899	5.673
	2.0	1.504	3.497	5.260
	5.0	0.396	9.198	3.639
Pseudoglej	1.0	3.625	1.947	7.058
	2.0	0.974	5.845	5.690
	5.0	0.306	8.175	2.506
Fluvisol	1.0	1.976	3.830	7.570
	2.0	0.745	6.650	4.950
	5.0	0.239	8.733	2.085

Tablica 5 Relevantni parametri Langmuirovog modela sorpcije amonijskog oblika dušika u uvjetima različite vlažnosti istraživanih tala

Table 5 Ammonium parameters predicted by Langmuir model at a different water/soil ratio in experimental soils

Tlo	Vlaga	Vm	b	Vmb
	L kg <sup>-1</sup>	cmol kg <sup>-1</sup>	L mol <sup>-1</sup> x 10 <sup>3</sup>	L kg <sup>-1</sup> x 10 <sup>3</sup>
Amfiglej	1.0	7.509	0.469	3.52
	2.0	1.204	6.940	4.17
	5.0	0.300	12.04	3.61
Pseudoglej	1.0	4.179	1.269	5.30
	2.0	0.854	9.130	7.80
	5.0	0.252	13.79	3.48
Fluvisol	1.0	3.965	0.664	2.63
	2.0	0.876	9.666	2.12
	5.0	0.225	8.710	1.96



Djelovanje vlažnosti na vrijednost maksimuma kapaciteta adsorpcije kalija povećava se sa smanjenjem udjela koloidne frakcije, a što je u skladu s navedenim tumačenjem djelovanja DDL ovisno o karakteru zamjenjivača.

## ZAKLJUČCI

Na temelju rezultata istraživanja moguće je zaključiti sljedeće:

(1) Langmuirov model zamjene kationa uspješno odražava djelovanje različitog sadržaja vlage na adsorpciju  $K^+$  i  $NH_4^+$ . Vertični amfiglej, s najvišim udjelom glinene frakcije i najvišim kapacitetom adsorpcije, pokazuje i najveće smanjenje adsorpcijskog parametra  $V_m$  s povećanjem omjera otopina/tlo. Najmanje smanjenje pokazuje fluvisol, zbog najmanjeg udjela i najniže reaktivnosti zamjenjivačkog kompleksa.

(2) Vrijednosti maksimuma kapaciteta adsorpcije za kalij amfigleja ostaju nepromijenjene unatoč različitim uvjetima vlage tijekom mjerenja, što vrijedi i za promjenu maksimuma adsorpcije  $NH_4^+$ . Iz navedenog se može zaključiti da je u tlima s visokim udjelom glinene frakcije i višim kapacitetom za zamjenu kationa, koncentracija, a još više aktivnost danog kationa u otopini, ključan čimbenik i njegove adsorpcije i intenziteta zadržavanja u otopini.

(3) Kapacitet tla za adsorpciju kalija visoko je ovisan o njegovom ukupnom sadržaju, i u otopini i u zamjenjivom obliku, a razlike koje se pojavljuju s povećanjem sadržaja vode izravna su posljedica difuzijskog efekta unutar dvostrukog difuznog sloja.

## LITERATURA

- Bergmann, W.** 1992. Nutritional Disorders of Plants. Gustav Fischer Verlag Jena. Stuttgart, str. 19-20.
- Bohn, H.L., B.L. McNeal, G.A.O'Connor.** 1985. Soil Chemistry, 2ed Edition, A Wiley-Interscience publication.
- Bolt, G.H.** 1978. Surface interaction between the soil solid phase and the soil solution. U "Soil Chemistry" A. Basic Elements, ed. Bolt and Bruggenwert. Elsevier Sci. Publ. Comp.
- Elprice, A.M., G. Sposito.** 1981. Thermodynamics Derivation of Equations of the Langmuir Type for Ion Equilibria in soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 45:277-282.
- Fenn, L.B., R. Escarzaga.** 1976. Ammonia volatilization from surface applications of ammonium compounds on calcareous soils. V. Soil water content and method of nitrogen application. Soil Sci. Soc. Am. J. 40:537-541.
- Hunt, H.W., F.J. Adamsen.** 1985. Empirical representation of ammonium adsorption in two soils. Soil Sci. 139:205-210.

- Kuo, S., E.J. Jellum, W.L. Pan.** 1988. Influence of Phosphate Sorption Parameters of Soils on the Desorption of Phosphate by Various Extractants. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52:974-979.
- Mortland, M.M., J.J. Fripiat, J. Chaussidon, J. Uytlerhoeven.** 1963. Interaction between ammonia and the expanding lattices of montmorillonite and vermiculite. *J. Phys. Chem.* 67:248-258.
- Romić, Marija.** 1993. Utjecaj vlage i mehaničkog sastava na promjenu koncentracije i kapaciteta kationa u tekućoj fazi tla. Magistarski rad. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
- Singh, U., G. Uehara.** 1986. Electrochemistry of the Double - Layer: Principles and Applications to Soils. U "Soil Physical Chemistry", ed. Sparks, D.L., CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, str. 1-38.
- Sparks, D.L.** 1986. Soil Physical Chemistry. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.
- White, N.G. L. W. Zelazny.** 1986. Charge properties of soil colloids. U "Soil Physical Chemistry", ed. Sparks, D.L., CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, str. 39-81.

**Adresa autora - Author's address:**

Primljeno: 1. 9. 1994.

Mr Marija Romić  
Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu  
Zavod za melioracije  
Svetošimunska 25, 41000 Zagreb