



KALCIZACIJA TALA U POGRANIČNOME PODRUČJU



poljoprivredni
fakultet
osijek
1960



HRVATSKA AGENCIJA ZA HRANU



srem



KALCIZACIJA TALA U POGRANIČNOME PODRUČJU



Osijek, 2015.

Urednik
prof. dr. sc. Zdenko Lončarić

Autori
prof. dr. sc. Zdenko Lončarić, Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku
izv. prof. dr. sc. Domagoj Rastija, Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku
doc. dr. sc. Krunoslav Karalić, Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku
doc. dr. sc. Brigita Popović, Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku
doc. dr. sc. Vladimir Ivezic, Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku
izv. prof. dr. sc. Ružica Lončarić, Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku

Recenzenti
prof. dr. sc. Vlado Kovačević, Zavod za bilinogojstvo, Poljoprivredni fakultet
Sveučilišta u Osijeku
prof. dr. sc. Milan Mesić, Zavod za opću proizvodnju bilja, Agronomski fakultet
Sveučilišta u Zagrebu

Lektorica
dr. sc. Vedrana Živković Zebec

Izdavač:
Poljoprivredni fakultet u Osijeku
Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Kralja Petra Svačića 1d, HR – 31000 Osijek, Hrvatska

Dizajn i tisak: Grafika d. o. o. Osijek, 2015.

Naklada: 250 komada

ISBN: 978-953-7871-37-6

CIP zapis dostupan u računalnom katalogu Gradske i sveučilišne knjižnice Osijek pod brojem 140201038

Izdavanje ovoga priručnika odobrio je Senat Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku odlukom broj 19/2015 od 28. travnja 2015. godine.

Kazalo

Predgovor	5
1. KISELA TLA U POGRANIČNOME PODRUČJU	7
1.1. Tipovi kiselih tala u Osječko-baranjskoj županiji	9
1.2. Tipovi kiselih tala u Vukovarsko-srijemskoj županiji	11
1.3. Kisela tla iz odjela automorfnih tala	13
1.4. Kisela tla iz odjela hidromorfnih tala	15
2. KISELOST TLA I POTREBA KALCIZACIJE.....	18
2.1. Uzroci zakiseljavanja tala	23
2.2. Utjecaj kiselosti tla na biljku i neutralizacija suvišne kiselosti.....	25
3. SREDSTVA ZA KALCIZACIJU	28
3.1. Svojstva sredstava za kalcizaciju	28
3.2. Prirodna vapna	33
3.3. Oksidna i hidroksidna vapna prirodnog podrijetla.....	35
3.4. Vapna iz industrijskih postupaka	37
3.5. Miješana vapna	37
3.6. Mješavine vapnenih materijala s ostalim gnojivima	38
3.7. Lapor.....	38
3.8. Drveni pepeo	38
3.9. Silikati	39
3.10. Fosfogips	39
3.11. Gips	39
3.12. Granulirani kalcizijski materijali.....	39
4. UTVRĐIVANJE POTREBE KALCIZACIJE	40
4.1. Očitavanje tablične vrijednosti	42
4.2. Izračun potrebe do ciljnog pH_{H_2O} na temelju izmjerenih pH_{H_2O} i Hy	43
4.3. Izračun potrebe do ciljne Hy ili ciljne zasićenosti tla bazama na temelju Hy i KIK vrijednosti.....	44
4.4. Izračun potrebe na temelju pH vrijednosti tla u pufernima suspenzijama	46
4.5. Inkubacijske metode	46
4.6. Ostale metode	47
5. VRIJEME I NAČIN PROVEDBE KALCIZACIJE	48
6. UČINCI KALCIZACIJE.....	51
6.1. Promjene pH reakcije tla	51

6.2.	Promjene hidrolitičke kiselosti i stupnja zasićenosti tla bazama	52
6.3.	Promjene raspoloživosti $\text{AL-P}_2\text{O}_5$ i $\text{AL-K}_2\text{O}$	53
6.4.	Promjene sadržaja humusa u tlu	54
6.5.	Promjene koncentracije izmjenjivih Ca, Mg, K i Na u tlu	55
6.6.	Promjene raspoloživosti Fe, Mn, Zn, Cu u tlu	56
7.	EKONOMSKA UČINKOVITOST KALCIZACIJE.....	57
7.1.	Učinak kalcizacije na ekonomске rezultate poljoprivredne proizvodnje	57
7.2.	Učinak kalcizacije i gnojidbe na ekonomse rezultate poljoprivredne proizvodnje	60
7.3.	Učinak različitih kalcizijskih sredstava na menadžment poljoprivredne proizvodnje	63
	Literatura	69



Predgovor

Priručnik *Kalcizacija tala u pograničnome području* doprinos je plodnosti tala u okviru IPA projekta *Doprinos poljoprivrede čistom okolišu i zdravoj hrani* (*Agriculture Contribution towards Clean Environment and Healthy Food*). Osnovni je cilj projekta povećati doprinos poljoprivrede očuvanju okoliša i izgradnji sustava proizvodnje kvalitetnije hrane i poljoprivrednih proizvoda. Projekt je usmjeren poljoprivrednicima i proizvođačima hrane, savjetodavnim i stručnim službama, jedinicama lokalne i regionalne samouprave, obrazovnim i istraživačkim institucijama, učenicima i studentima, ali i svim potrošačima hrane i zaljubljenicima u poljoprivredu i očuvanje okoliša.

Cilj je projektnog tima optimizacija pH vrijednosti kiselih tala Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije s posebnim naglaskom na razloge, načine provedbe i posljedice kalcizacije. Optimizacija gnojidbe nemoguća je bez optimalne pH reakcije tla te je cilj ovoga priručnika prikazati potrebu neutralizacije toksičnosti aluminija i mangana u kiselim tlima.

Ekonomski optimizacija kalcizacije cilj je svakog proizvođača, te su prikazani učinci kalcizacije različitih usjeva na prihode i dobit u razdoblju petogodišnjeg plodoreda.



Autori priručnika posebno zahvaljuju suradnicima čija je višegodišnja suradnja obogatila naša znanja i iskustva ugrađena u ovaj priručnik. Zahvaljujemo na suradnji i podršci svim vlasnicima obiteljskih poljoprivrednih gospodarstava koji su se uključili u realizaciju projekta.

Urednik

prof. dr. sc. Zdenko Lončarić



Domagoj Rastija

1. KISELA TLA U POGRANIČNOME PODRUČJU

Prema prikazu zastupljenost tipova tala u Osječko-baranjskoj županiji (*Plan navodnjava Osječko-baranjske županije*) i u Vukovarsko-srijemskoj županiji (*Plan navodnjava Vukovarsko-srijemske županije*) ukupno je sistematizirano 618.420 ha, od čega 388.014 ha (62,74 %) u Osječko-baranjskoj i 230.406 ha (37,26 %) u Vukovarsko-srijemskoj županiji. Pod šumom je u ove dvije županije sistematizirano ukupno 177.102 ha (28,64 %), a u poljoprivredi 441.318 ha (71,36 %).

U ove dvije županije ukupno je oko **% kiselih tala**, točnije 27,53 % ili 170.228 ha od ukupno sistematiziranih 618.420 ha. Prema načinu korištenja, 72 % kiselih tala su poljoprivredna tla, a 28 % su pod šumom.

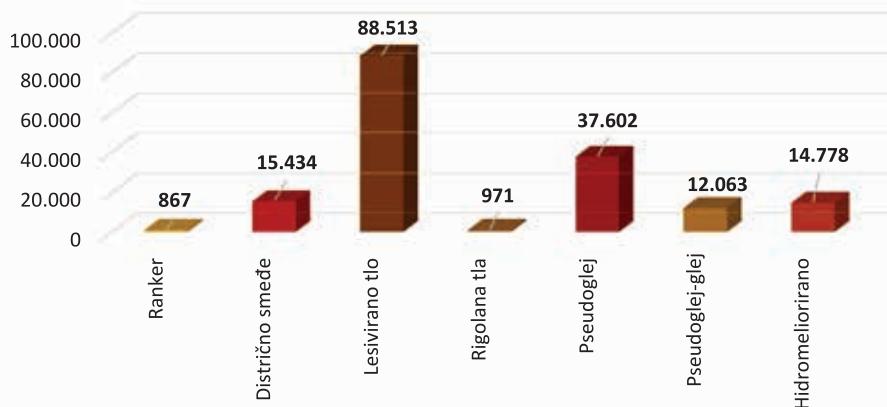
Međutim, zanimljiva je geografska distribucija kiselih tala jer je značajno više kiselih tala u Osječko-baranjskoj nego u Vukovarsko-srijemskoj županiji. U Osječko-baranjskoj županiji je ukupno 137.407 ha sistematiziranih kiselih tala što čini čak **35,4 % tala Osječko-baranjske županije**. S druge strane, u Vukovarsko-srijemskoj je županiji tek 32.821 ha kiselih tala (4,2 puta manje) što je tek **14,2 % tala Vukovarsko-srijemske županije**.

Usporedimo li županije, u Osječko-baranjskoj županiji je čak **% kiselih tala** (80,7 %) ove dvije županije, a u Vukovarsko-srijemskoj preostala **% kiselih tala** (19,3 %). Prema tipovima tala najzastupljenija kisela tla su lesivirano tlo i pseudoglej koji zajedno zauzimaju **% površina svih kiselih tala** (grafikon 1) pograničnog područja u RH (74,1 %). Pri



tome je dvostruko veći udio lesiviranog tla (52,0 % svih kiselih tala) nego pseudogleja (22,1 % svih kiselih tala). Navedeni najzastupljeniji tipovi kiselih tala zauzimaju 126.115 ha, tj. 20,4 % svih tala Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije.

Ukupne površine tipova kiselih tala u Osječko-baranjskoj i Vukovarsko-srijemskoj županiji



Grafikon 1. Ukupne površine po tipovima kiselih tala hrvatskih županija u pogranično-me području Republike Hrvatske i Republike Srbije



1.1. Tipovi kiselih tala u Osječko-baranjskoj županiji

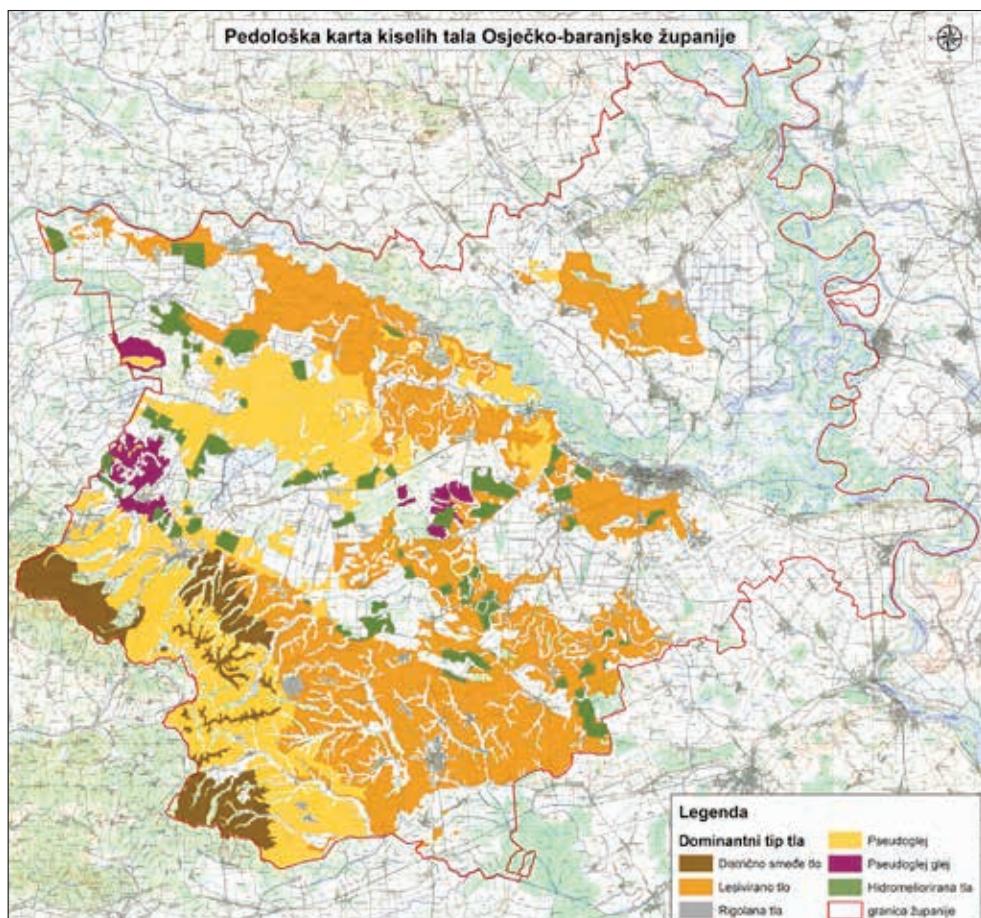
Na području Osječko-baranjske županije sedam je tipova kiselih tala (tablica 1) svrstanih u dva odjela:

1. automorfna tla (četiri tipa tla)
2. hidromorfna tla (tri tipa tla)

Tablica 1. Zastupljenost kiselih tala u Osječko-baranjskoj županiji (izvor: *Plan navodnjavanja Osječko-baranjske županije*)

Tip tla	Površina (ha)		
	Pod šumom	U poljoprivredi	Ukupno
Ranker	825	42	867
Distrično smeđe	10.773	4.661	15.434
Lesivirano tlo	10.641	58.057	68.698
Rigolana tla		971	971
Pseudoglej	13.382	14.852	28.234
Pseudoglej-glej	3.814	7.461	11.275
Hidromeliorirano drenažom		11.928	11.928
Ukupno	39.435	97.972	137.407

U poljoprivrednoj su proizvodnji dva najdominantnija tipa kiselih tala lesivirano tlo i pseudoglej jer zauzimaju gotovo 75 % poljoprivrednih površina kiselih tala Osječko-baranjske županije. Također, ova dva tipa tla sa svojih 96.932 ha čine 25 % svih površina Osječko-baranjske županije. Kisela tla uglavnom se prostiru u centralnom i zapadnom dijelu županije što je uvjetovano i povećanjem godišnje količine oborina od istoka prema zapadu. U baranjskome dijelu županije, sjeverno od holocenske terase rijeke Drave, najzastupljenije kiselo tlo je lesivirano tlo. Za jugoistočni dio karakterističan je razvoj lesiviranih tala na području Đakovačko-vinkovačkog ravnjaka, koja s povećanjem nadmorske visine prema zapadu postupno prelaze u pseudoglejna tla (slika 1.). U slavonskome dijelu Osječko-baranjske županije, južno od rijeke Drave, u smjeru istok-zapad pružaju se područja s uglavnom lesiviranim tlima.



Slika 1. Pedološka karta kiselih tala Osječko-baranjske županije



1.2. Tipovi kiselih tala u Vukovarsko-srijemskoj županiji

Na području Vukovarsko-srijemske županije zastupljena su četiri tipa tla (tablica 2) svrstanih u dva odjela:

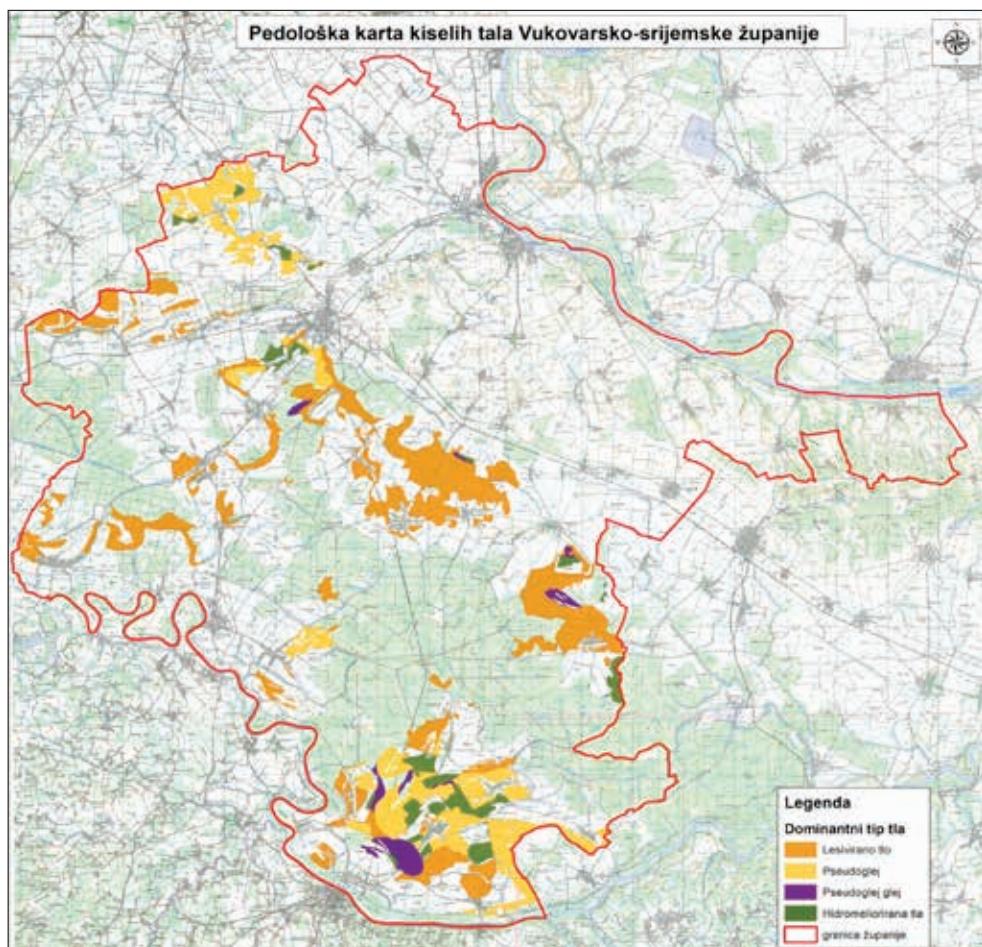
1. automorfna tla (jedan tip tla)
2. hidromorfna tla (tri tipa tla).

Tablica 2. Zastupljenost kiselih tala u Vukovarsko-srijemskoj županiji (izvor: *Plan navodnjavanja Vukovarsko-srijemske županije*)

Tip tla	Površina (ha)		
	Pod šumom	U poljoprivredi	Ukupno
Lesivirano tlo	4.956	14.859	19.815
Pseudoglej	2.709	6.659	9.368
Pseudoglej-glej	561	227	788
Hidromeliorirana tla	-	2.850	2.850
Ukupno	8.226	24.595	32.821

Dva najdominantnija tipa kiselih tala u poljoprivrednoj proizvodnji Vukovarsko-srijemske županije također su lesivirano tlo i pseudoglej i predstavljaju gotovo 85 % kiselih tala na poljoprivrednim površinama Vukovarsko-srijemske županije. Slična je dominacija i u Osječko-baranjskoj županiji, ali vrlo značajna razlika leži u činjenici da je zastupljenost kiselih tala u Vukovarsko-srijemskoj županiji četiri puta manja u odnosu na Osječko-baranjsku županiju (tablica 2). Naime u takvima klimatskim uvjetima (najmanja količina oborina u Republici Hrvatskoj) razvila su se mlađa tla koja su više pod utjecajem karbonatnog matičnog supstrata.

Tako je udio lesiviranog tla, najzastupljenijeg kiselog tla u Vukovarsko-srijemskoj županiji, svega 8,6 % površina županije, slijedi pseudoglej s 4,1 % površina, hidromeliorirana tla s 1,24 % i pseudoglej-glej sa samo 0,34 % površina županije.



Slika 2. Pedološka karta kiselih tala Vukovarsko-srijemske županije

1.3. Kisela tla iz odjela automorfnih tala

Odjelu automorfnih tala pripadaju tla za čiji su postanak i razvoj karakteristični terestrički uvjeti, odnosno vlaženje je isključivo oborinskom vodom do dubine od jednog metra prilikom čega se suvišna voda slobodno i bez dužeg zadržavanja procjeđuje u dublje slojeve. Na području Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije automorfna tla kisele reakcije pretežito su slabo humozna, a kiselost im uglavnom ovisi o stupnju debazifikacije i acidifikacije površinskih horizonata uzrokovanih procesima eluvijacije.

Distrično smeđe tlo

Distrično smeđe tlo (distrični kambisol) javlja se samo na zapadnome dijelu Osječko-baranjske županije i to na višim nadmorskim visinama. Građa profila je A-(B)v-C. Plodnost je prilično heterogena, ovisno o dubini, nadmorskoj visini, nagibu terena i drugim svojstvima. Tla koja su razvijena na metamorfnim stijenama pretežno su pod šumama. Tla razvijena na ilovačama rabe se u poljoprivredi, uglavnom se nalaze na povoljnijim reljefnim položajima, nižim nadmorskim visinama, dublja su i teksturno pogodnija za poljoprivrednu proizvodnju. **Reakcija ovih tala je uglavnom cijelom dubinom kisela.** Ta su tla uglavnom povoljnih pedofizikalnih svojstva i nešto lošijih kemijskih svojstva. Poroznost im je osrednja do velika, kao i kapacitet tla za vodu i zrak. Reakcija tla je vrlo kisela do kisela, a stupanj zasićenosti bazama manji od 50 %.

Lesivirano tlo

Lesivirano tlo pripada klasi eluvijalno-iluvijalnih tala s karakterističnom građom profila s horizontima A-E-B-C (E = eluvijalni horizont, B = iluvijalni horizont). To je vrlo izdiferencirano tlo po pedofizikalnim svojstvima u kojima se izdvaja gornji dio, rahli, propusni, nestabilni, sitno mrvičaste do praškaste strukture i praškasto ilovaste teksture. Donji argiluvični dio čini teže propusni, glinasto ilovasti do ilovasto glinasti horizont koji je nastao ispiranjem gline iz gornjih horizonata. Za ispiranje trebaju postojati i preduvjeti u kemijskome svojstvu reakcije tla koja u granicama pH 5-6 uvjetuje raspršivanje strukturnih mikroagregata i peptizaciju koloida te njihovo premještanje niže. Na istraživanome području javlja se kao tipično i pseudoglejno koje može biti neoglejeno i ogljeno. Nalazimo ga uglavnom na lesnoj podlozi, izuzev u području pleistocenske terase uz rijeku Dravu, gdje se na mikrouzvisinama nalazi na pjeskovitoj podlozi. U početnome stadiju pseudooglejavanja to tlo ograničeno je nepropusnošću tla za vodu što uzrokuje slabiji intenzitet hidromorfizma, što je ograničavajuće svojstvo za uzgoj poljoprivrednih kultura. Ova tla su uglavnom jako do slabo kisele reakcije u površinskim horizontima. Sva tla koja su razvijena na lesu **u površinskim hirizontima imaju kiselu reakciju tla**, dok se s dubinom **povećava pH i dostiže alkalnu reakciju** u zoni matičnog supstrata. S obzirom na ograničenja za poljoprivrednu proizvodnju (kisela reakcija, nizak sadržaj organske tvari i slabija propusnost iluvijalnoga

horizonta), ta se tla znatno uspješnije koriste u intenzivnoj poljoprivrednoj proizvodnji uz redovite agromelioracijske mjere:

1. kalcizacije
2. humizacije
3. redovitoga dubinskog rahljenja.



Foto: Rastija, D.

Slika 3. Lesivirano tipično tlo na lesu



Foto: Rastija, D.

Slika 4. Lesivirano tipično tlo na lesu, oglejeno



Foto: Rastija, D.

Slika 5. Lesivirano tipično tlo na pijesku



Foto: Rastija, D.

Slika 6. Lesivirano pseudoglejno tlo na lesu

Rigolana tla

Nastanak rigolanih tala u uskoj je vezi s agrotehničkim zahvatom rigolanja, koji se izvodi s plugovima rigolerima. Dubina obrade je najčešće od 50 do 100 cm. Ovaj zahvat uglavnom se provodi prilikom zasnivanja trajnih nasada nekih voćnih vrsta i vinograda. Ovisno o području u kojem se provodi, tlo ima i određena pedofizikalna i pedokemijska svojstva. Najčešće je ovaj agrotehnički zahvat povezan s tlima nepovoljnih pedofizikalnih i pedokemijskih značajki u rizosfernem dijelu profila koja mogu značajno ugroziti rast i razvoj korijenovog sustava. Ova tla imaju antropogeni horizont koji je nastao miješanjem dvaju ili više horizonata. Rigolana kisela tla nalazimo uglavnom u Đakovačkom vinogradu na obroncima Krndije i Dilj gore te na području Našičko-feričanačkog vinograda. Reakcija ovih tala je **kisela cijelom dubinom**, ali je kiselost nešto izraženija u površinskim horizontima. Rigolana tla na području Osječko-baranjske županije uglavnom su nastala iz lesiviranih i pseudoglejnih tala.



Slika 7. Rigolano lesivirano pseudoglejno tlo

Foto: Rastija, D.

1.4. Kisela tla iz odjela hidromorfnih tala

Hidromorfna tla karakterizira povremeno ili stalno suficitno vlaženje dijela profila ili cijelog soluma stagnirajućom oborinskom vodom ili dodatnom površinskom i/ili podzemnom vodom koje nisu ni zaslanjene ni alkalizirane.

Pseudoglej

Tip tla pseudoglej, kao jedini predstavnik klase pseudoglejnih tala, važan je za razvoj poljoprivrede iako ima velika ograničenja zbog pedofizikalnih i pedokemijskih svojstava. Karakterizira ga izmjena suhog i vlažnoga razdoblja u kojima se događaju procesi redukcije odnosno oksidacije, što mu daje karakterističan „mramorirani“ izgled sivo-hrdaste boje. Sklop profila toga tla jest A-Eg-Btg-C (Eg = eluvijalni pseudoglejni horizont, Btg = iluvijalni argilovični pseudoglejni horizont). Na dubini 35-45 cm ima nepropusni ili teže propusni pseudoglejni (g) horizont na kojemu stagnira voda. Iako je taj horizont praškasto glinasto ilovaste teksture, ponekad i lakši, on je vrlo zbijen, gusto pakiranih čestica i praktično nepropustan za vodu. Ta su tla siromašna organskom tvari i vrlo kisela do kisela što uzrokuje i inaktivaciju stvorenih ili dodanih hrani-

va u tlo, prije svega fosfornih. S obzirom na formu reljefa na kojoj se javlja, nalazimo ga u dva podtipa:

1. obronačni
2. na zaravni.

Reakcija tla kod sekundarnog pseudogleja u **oraničnim horizontima je kisela do jako kisela**, dok je u **podoraničnim horizontima kiselost nešto manja**.



Foto: Rastija, D.



Foto: Rastija, D.

Slika 8. Pseudoglej na zaravni

Slika 9. Pseudoglej obronačni

Zbog navedenih ograničenja pseudoglej zahtijeva određene intenzivne mjere popravka:

1. podrivanje ili rigolanje radi korekcije vrlo nepovoljnoga vodno zračnog režima i povećanja propusnosti tla za vodu
2. kalcizaciju radi smanjenja kiselosti tla i popravke mikrostrukture tla
3. humizaciju radi podizanja biogenosti tla i biljno hranidbenoga potencijala
4. izravne (mineralna i organska gnojidba) i posredne (optimizacija pH i vlažnosti) mjere obogaćivanja tla fosforom i kalijem.

Pseudoglej-glej

Pseudoglej-glej je tip tla koji nastaje uglavnom u zonama pleistocenskih terasa gdje se podzemna voda diže na dubinu manju od jednog metra. S obzirom da se ova tla uglavnom razvijaju u zonama pretaloženog lesa reakcija im je nešto manje kisela u odnosu na pseudogleje. Naime posljedica toga je plitka razina podzemne vode koja sadrži dosta karbonata. Sklop profila ovog tla jest A-Eg-Btg-Gso-Gr. Zbog svojih ograničenja kao što su zbijenost i veći sadržaj gline u podoraničnom horizontu, kisela

reakcija tla i visoka razina podzemne vode, ovo tlo zahtjeva intenzivne mjere popravka:

1. podrivanje ili rigolanje radi korekcije vrlo nepovoljnoga vodno zračnog režima i povećanja propusnosti tla za vodu
2. kalcizaciju radi smanjenja kiselosti tla i popravke mikrostrukture tla
3. humizaciju radi podizanja biogenosti tla i biljno hranidbenoga potencijala
4. hidromelioracije cijevnom drenažom radi spuštanja razine podzemne vode.



Slika 10. Pseudoglej-glej

Foto: Rastija, D.

Hidromeliorirana tla

Hidromeliorirana tla nastaju snižavanjem razine podzemne vode i eliminacijom prekomjernoga vlaženja otvorenim kanalima ili cijevnom drenažom. Pogodnost za poljoprivredu ovisi o intenzitetu izvedenih melioracija, o funkciranju i održavanju sustava te o značajkama izvornoga tla (pseudoglej i pseudoglej-glej).



Foto: Rastija, D.

Slika 11. Hidromeliorirani pseudoglej



Foto: Rastija, D.

Slika 12. Hidromeliorirani pseudoglej-glej



Zdenko Lončarić

2. KISELOST TLA I POTREBA KALCIZACIJE

Kalcizacija je agrotehnička mjera kojom se u kiselo tlo aplicira sredstvo koje sadrži Ca i/ili Mg s ciljem neutralizacije suvišne kiselosti tla i postizanja ciljne pH vrijednosti, tj. optimalne kiselosti za uzgoj određene biljne vrste. Količina vapnenca ili drugog alkalnog materijala za neutralizaciju nedisocirane i disocirane kiselosti tla u rasponu od trenutne vrijednosti pH do ciljne neutralne pH vrijednosti ili manje kiselog stanja tla (McLean, 1973.) je potreba za kalcizacijom.

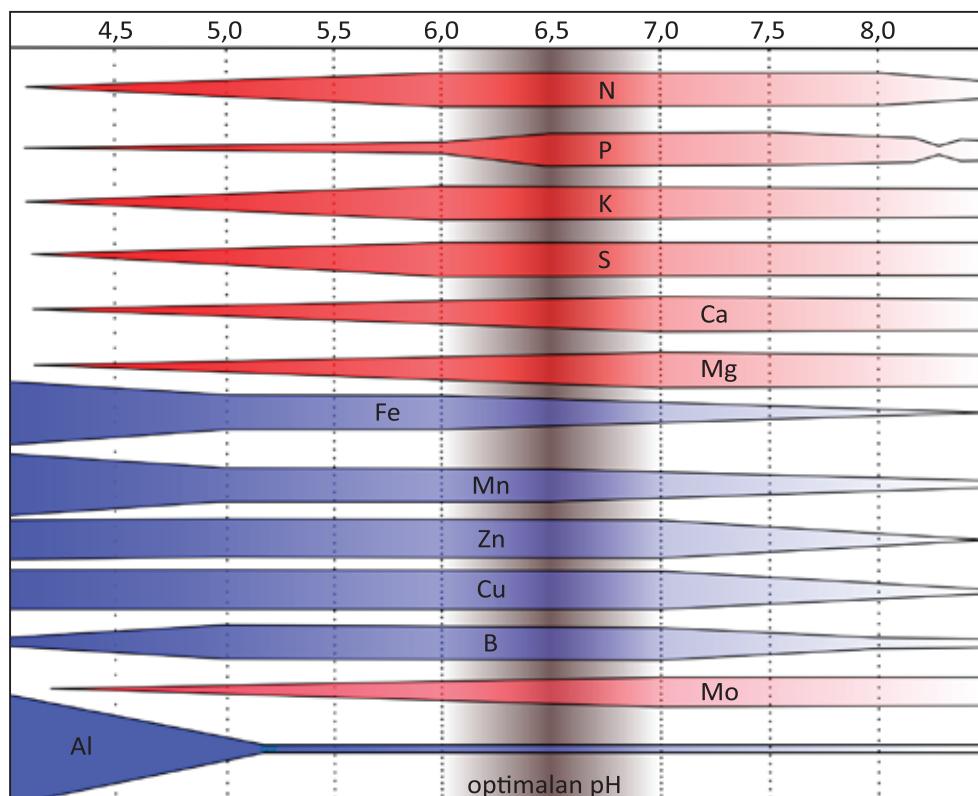
U Hrvatskoj se ravnopravno koriste izrazi kalcizacija i kalcifikacija, a gotovo je zaboravljen izraz "vapnjenje" (Kovačević, 1947.), koji oslikava agrotehnički karakter kalcizacije. Stariji izvori koriste izraz "otkiseljavanje", korektno i točno s aspekta uzroka i posljedice kalcizacije.

Potrebu kalcizacije utvrđujemo na temelju kemijskih svojstava tla, što je svakako bolje nego da to (pre)kasno zaključimo na temelju limitiranog rasta usjeva. Međutim, za utvrđivanje stvarno suvišne kiselosti tla, pH vrijednost nije dovoljna, već koristimo znatno više informacija o tlu:

1. pH reakcija tla ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$, pH_{KCl})
2. hidrolitička kiselost
3. adsoprtijski kompleks i kationski izmjenjivački kapacitet tla
4. humoznost i mehanički sastav tla (udio gline, praha i pjeska)
5. volumna gustoća tla.

pH reakcija tla

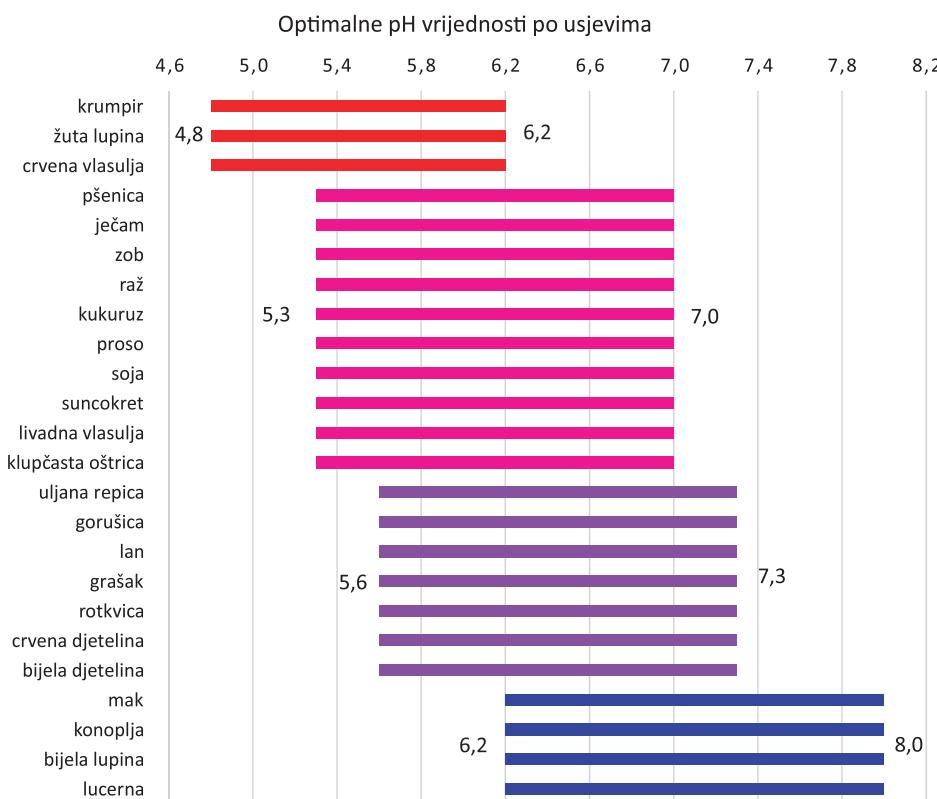
Moguću potrebu neutralizacije suvišne kiselosti implicira nam (pre)niska pH reakcija tla. Prema nekim autorima o kalcizaciji treba razmišljati čim se pH spusti za 0,2-0,3 pH jedinice ispod optimalne vrijednosti za uzgajane biljne vrste (Vitosh i sur., 1995.). pH je negativan logaritam aktiviteta H^+ iona, pa se u iskazivanju pH vrijednosti koristi logaritamska skala. Stoga niža pH vrijednost (na primjer pH 4 u odnosu na pH 6) znači veću kiselost, tj. veću koncentraciju H^+ iona (koncentracija 10^{-4} u odnosu na 10^{-6}). Tako pH vrijednosti 4,0, 5,0 i 6,0 znače da je tlo s pH 5 čak 10 puta kiselije od tla čiji je pH 6 (10^{-5} u odnosu na 10^{-6}), a tlo s pH 4 kiselije je čak 100 puta (10^{-4} u odnosu na 10^{-6}). pH vrijednost tla mjeri se u suspenzijama tla u deioniziranoj vodi (pH_{H_2O}), otopini 0,01 M $CaCl_2$ (pH_{CaCl_2}) ili otopini 1 M KCl (pH_{KCl}). U Hrvatskoj se uglavnom koriste vrijednosti pH_{H_2O} i pH_{KCl} . Pri tome pH_{H_2O} nazivamo aktualna ili trenutna kiselost tla jer mjeri pH vrijednost vodene faze tla, a pH_{KCl} je izmjenjiva ili supstitucijska kiselost jer mjeri pH vrijednost nakon zamjene kationa s adsorpcijskog kompleksa tla (kolidi sekundarnih minerala gline i humusnih tvari).



Slika 13. Utjecaj pH tla na raspoloživost hraniva

Budući da je uvijek više kationa u suspenziji nakon supstitucije kationa s kompleksa tla, izmjenjiva je kiselost uvijek niže pH vrijednosti nego trenutna kiselost. Razlike između ove dvije vrijednosti u prosjeku su oko 1 pH jedinice, ali mogu biti 0,4-1,5 pH jedinica. Što su kiselost i KIK tla veći, to očekujemo veću razliku. Vrijednost pH_{CaCl₂} također je supstitucijska kiselost, ali je u pravilu uvijek između pH_{H₂O} i pH_{KCl}, otprilike 0,5-0,9 pH jedinica niže vrijednosti od pH_{H₂O}. U svijetu se za prikaz raspoloživosti hraniva u tlu, optimalnih pH vrijednosti za poljoprivredne kulture i ciljnih pH vrijednosti kalcizacije najčešće koristi upravo pH_{CaCl₂} jer je to najbliže kiselosti kojoj će biti izložen korijen biljke.

U ishrani bilja i kemiji tla pH reakcija tla jedan je od osnovnih pokazatelja plodnosti tla jer značajno utječe na raspoloživost hraniva. Optimalna je pH reakcija za većinu hraniva i većinu usjeva 6-7 (slika 11). Međutim, optimalan raspon pH vrijednosti kod pojedinih je usjeva pomaknut ka kiselijoj ili alkalnijoj reakciji (grafikon 2).



Grafikon 2. Raspon optimalnih pH_{CaCl₂} reakcija po usjevima (Baumgarten, 2006.)

Hidrolitička kiselost (Hy)

Najmanje je kiselosti u otopini tla ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$), slijede supstitucijske kiselosti ($\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ i pH_{KCl}) koje analitički supstituiraju manji ili veći dio kiselih kationa s adsorpcijskog kompleksa tla. Još veći dio kiselih kationa (H^+ i Al^{3+}) supstituiru se hidrolitičkim solima (na primjer natrijev acetat). Nakon ekstrakcije tla dobiveni rezultat se množi s faktorom 1,75-2,25 jer nisu ekstrahirani svi kiseli kationi. Tako hidrolitička kiselost predstavlja značajnu frakciju ukupne ili potencijalne kiselosti tla i koristi se za izračunavanje potrebe u kalcizaciji. Rezultat se ne izražava kao pH vrijednost već u cmol/kg (točan je izraz $\text{cmol}(+)\text{ kg}^{-1}$). Hidrolitička kiselost je dio ukupne kiselosti koju iz određene mase tla supstituiira hidrolitička sol. Često je tumačenje da tla s $\text{Hy} > 4 \text{ cmol/kg}$ treba kalcizirati, a manje kisela tla ne treba. To ipak nije tako jer ovisi o kationskom izmjenjivačkom kapacitetu tla (KIK), što je s aspekta potrebe kalcizacije preciznije objašnjeno u sljedećem poglavlju.

Hidrolitičku kiselost nema potrebe analizirati ukoliko je pH vrijednost nekog tla unutar optimalnog raspona za određenu kulturu jer nema potrebe za provedbom kalcizacije. Međutim, ukoliko je tlo kiselije od optimuma, hidrolitička kiselost nam daje točnu mjeru kiselosti koju treba neutralizirati. Pri tome bi neutralizacija ukupno utvrđene hidrolitičke kiselosti trebala rezultirati neutralnom reakcijom tla. Zbog postupnog djelovanja kalcizijskog sredstva, analitičkih i agrotehničkih odstupanja, vjerojatno aplikacija izračunate količine vapnenca za neutralizaciju hidrolitičke kiselosti neće rezultirati neutralnom već slabo kiselom reakcijom. Naravno, to nam u većini slučajeva odgovara jer je to raspon optimalne kiselosti tla (grafikon 2). Ipak, neki usjevi preferiraju kiselije tlo pa ćemo kao ciljnu pH vrijednost postaviti nešto niže vrijednosti od neutralnih. U tom slučaju možemo računati potrebnu kalcizaciju do ciljne pH vrijednosti, do ciljne hidrolitičke kiselosti (na primjer, utvrđeno je 10 cmol/kg, a cilj kalcizacije je da u tlu preostane samo 2 cmol/kg) ili do ciljne zasićenosti adsorpcijskog kompleksa tla bazama (V %).

Ponekad nemamo analitički rezultat hidrolitičke kiselosti, a raspolažemo s vrijednostima $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ i pH_{KCl} . Hidrolitička kiselost je to veća što su pH vrijednosti niže i što je veća razlika $\text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$. Dakle, hidrolitičku kiselost možemo okvirno izračunati jednostavnom jednadžbom (Lončarić i sur., 2013.):

$$\text{Hy (cmol/kg)} = 16,7 - 0,47 \times \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} - 2,83 \times \text{pH}_{\text{KCl}} + 1,786 \times \text{humus.}$$

Iz jednadžbe je jasno da Hy ovisi o pH reakciji (veća je što je manja pH vrijednost), o razlici između dvije pH vrijednosti (veća je što je razlika veća) i o sadržaju humusa (također raste porastom sadržaja humusa).

Na primjer, ako je $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} 5,5$ i $\text{pH}_{\text{KCl}} 4,5$ i 2 % humusa, $\text{Hy} = 4,95$. Poraste li sadržaj humusa na 3,5 %, Hy će porasti na 7,6, a ako i pH_{KCl} bude manji (4,0), Hy će biti 9,0 cmol/

kg. Naravno, model nije apsolutno točan jer treba koristiti različite faktore ovisno o rangu humoznosti i kiselosti tla, ali odstupanja od izmjerenih vrijednosti su mala. Prikazana ovisnost posljedica je utjecaja kationskog izmjenjivačkog kapaciteta i humoznosti tla na hidrolitičku kiselost i pH vrijednosti.

Adsorpcijski kompleks tla (AK) i kationski izmjenjivački kapacitet (KIK)

Tlo je koloidni sustav u kojemu tijelo sorpcije čine organo-mineralni koloidi, tj. koloidne čestice humusa i sekundarnih minerala gline. Tijelo sorpcije u tlu čini adsorpcijski kompleks (AK) tla čiji ukupni kapacitet sorpcije nazivamo kationski izmjenjivački kapacitet (KIK). KIK se izražava kao i hidrolitička kiselost u cmol/kg i u našim je tlama najčešće u rasponu 10-25, ali je u laganim pjeskovitim tlima < 10, ponekad svega 5 cmol/kg, a u teškim glinovitim tlama bude > 45 cmol/kg. KIK proporcionalno raste porastom humoznosti tla i porastom udjela gline. Zbog toga je jasan značaj organske gnojidbe za očuvanje plodnosti tla, ali i opasnost od ispiranja sekundarnih minerala gline zbog degradacije plodnosti tala.

Na AK tla izmjenjivo su vezani kationi, što znači da ih biljka može usvajati nakon supstitucije. U plodnim je tlama ukupna zastupljenost zemno-alkalnih (Ca i Mg) i alkalnih kationa (K i Na) > 70 %, pri čemu je optimalno 65-85 % Ca, 5-15 % Mg i 2-3,5 % K (Vukadinović i Lončarić, 1998.). Pri optimalnoj kiselosti tla (pH = 6-7) hidrolitičke soli ne mogu supstituirati kisele katione s AK-a ili je ta količina zanemariva. U svakom slučaju, ne može biti toksična za biljke i kalcizacija nije potrebna. Porastom kiselosti tla na AK-u raste udio kiselih kationa. Zapravo je manja pH vrijednost posljedica supstitucije alkalnih i zemno-alkalnih kationa s kompleksa tla kiselim kationima (H^+ , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}). Što je tlo kiselije, to je proces ispiranja alkalnih kationa brži i intenzivniji, sve je više slobodnih iona Fe^{3+} i Al^{3+} koji su toksični za korijen biljke. Istovremeno, sve je manji udio preostalih alkalnih kationa. Pokazatelj količine kiselosti na AK-u tla je hidrolitička kiselost. Što je Hy veća, to znači da je veća količina kiselih kationa na AK-u i pada stupanj zasićenosti tla bazama. Stupanj zasićenosti tla bazama (V %) je postotni udio svih nekiselih kationa na AK-u tla, a izračunavamo ga pomoću ukupne vrijednosti KIK-a i Hy:

$$V \% = (KIK-Hy) \times 100 / KIK$$

Na primjer, ukoliko je KIK = 20, a Hy = 2, V = 90 % jer je $(20-2) \times 100 / 20 = 1800 / 20$.

S druge strane, Hy = 2 na laganom tlu čiji je KIK 6 znači da je V samo 66 %.

Humoznost i mehanički sastav tla

Već AK i KIK svojim definicijama naglašavaju značaj humusa i frakcija tla. Ukupni KIK tla čine u najvećoj mjeri humusni koloidi i sekundarni minerali gline. Značaj čestica

praha je uglavnom zanemariv. I u ovome slučaju možemo se koristiti vrlo jednostavnom jednadžbom za grubu procjenu KIK-a:

$$\text{KIK (cmol/kg)} = \% \text{ gline} \times 0,5 + \% \text{ humusa} \times 2$$

Dakle, 20 % gline i 2 % humusa znače da je KIK = 14 cmol/kg. U stvarnosti ovi koeficijenti značajno ovise o pH reakciji tla, o vrsti glinenih minerala (kaolinit, vermkulit, montmorilonit, ilit), o udjelu humata, huminskih i fulvo kiselina u humusu.

Ovo je samo jedan aspekt značaja humusa i gline za plodnost tla. Humus je značajan i zbog „humat“ efekta jer na sebe izmjenjivo veže vodotopiva hraniva (prvenstveno fosfor) i tako smanjuje štetnu fiksaciju vodotopivih hraniva nakon unosa u tlo gnojidrom. Pojednostavljeni, veći udio humusa kiselijim tlima povećava učinkovitost hraniva dodanih mineralnom gnojdbom.

Svakako moramo imati na umu da veći sadržaj humusa u kiselim tlu znači manji relativni udio toksičnih Al^{3+} iona pa stoga niti ciljni pH ne mora biti 6,5–7,0.

Volumna gustoća tla

Volumna gustoća tla je masa određenog volumena tla u nenarušenom stanju i izražava se u kg/dm^3 . U poljoprivrednim tlima najčešće se kreće u rasponu 1,25–1,65 kg/dm^3 . Za izračun potrebe kalcizacije vrlo je značajna zato što izračunavamo potrebnu količinu sredstva za kalcizaciju za neutralizaciju ukupne suvišne kiselosti u tlu, a to ovisi o masi tla. Sredstvo za kalcizaciju unosimo do određene dubine i nije ista masa tla kalciziramo li sloj 0–20 cm ili 0–30 cm.

Na primjer, ako je volumna gustoća tla (ρ_v) 1,5 kg/dm^3 , ukupna masa tla je do dubine 20 cm 3.000.000 kg/ha, a do dubine 30 cm 4.500.000 kg/ha. Također, na laganim tlima ρ_v može biti 1,25 (masa tla do dubine 30 cm je 3.750.000 kg/ha), a na teškim tlima 1,65 kg/dm^3 (masa tla 4.950.000 kg/ha). Stoga i potrebe u kalcizaciji uz istu hidrolitičku kiselost mogu biti dvostruko veće na težim tlima.

2.1. Uzroci zakiseljavanja tala

Zakiseljavanje tla je kompleksni elementarni pedogenetski proces do kojeg dolazi u većem ili manjem intenzitetu na području cijele pedosfere, prije svega u humidnim i perhumidnim područjima (Mesić, 2009.).

Dvije su velike grupe procesa zakiseljavanja tla:

1. pedogenetsko-klimatsko ili prirodno zakiseljavanje
2. antropogeno zakiseljavanje.

Pedogenetsko-klimatsko ili prirodno zakiseljavanje je kiselost geogenog ili pedogenog podrijetla. Kiselost geogenog podrijetla posljedica je razvoja tala na kiselim matičnim supstratima. Kiselost pedogenog podrijetla rezultat je razvoja na neutralnim i bazičnim matičnim supstratima i permanentnih prirodnih procesa zakiseljavanja tla (Mesić, 2009.).

Veliki utjecaj na zakiseljavanje tla imaju oborine ispiranjem baza i unjedravanjem nositelja kiselosti u tlo. Prirodni procesi koji čine zakiseljavanje tla su:

1. dekarbonatizacija
2. debazifikacija
3. zakiseljavanje ili acidifikacija.

Dekarbonatizacija je ispiranje i premještanje kalcijevog karbonata u dublje slojeve reakcijom s ugljičnom kiselinom pri čemu nastaje topivi bikarbonat $(Ca(HCO_3)_2)$ koji se premješta descedentnom perkolacijom vode (Mesić, 2009.). To je početak zakiseljavanja tala s bazičnom reakcijom.

Debazifikacija je proces ispiranja baza, tj. izmjenjivih alkalnih kationa (Ca, Mg, K, Na) s adsorpcijskog kompleksa tla. Kod bazičnih tala nastupa nakon ispiranja karbonata, a kod neutralnih tala započinje s postankom tla. Protjecanje vode pojačano potiskuje baze s adsorpcijskog kompleksa zamjenjujući ih vodikom (H^+).

Ispiranje je usko povezano s količinom i dinamikom oborina, tj. s perkolacijom vode i strukturom tla. U kontinentalnim područjima Republike Hrvatske smatramo da je tlo podložno ispiranju ukoliko je izloženo godišnjoj količini oborina više od 600-650 mm. Posljedica ispiranja navedenih alkalnih kationa je veći udio kiselih kationa na AK tla, manja zasićenost tla bazama, niža pH vrijednost i ubrzavanje procesa zakiseljavanja i daljnje sustitucije alkalnih kationa.

Zakiseljavanje ili acidifikacija je unjedravanje vodikovih iona na adsorpcijski kompleks tla umjesto istisnutih baza. Odvija se kod tala s neutralnom ili kiselom reakcijom istovremeno s debazifikacijom (Mesić, 2009.). Postupno unjedravanje vodikovih iona dovodi do permanentnog zakiseljavanja tla.

Antropogeni uzroci su prije svega industrijska emisija kiselih kiša, tj. SO_2 koji kiselim kišama dospijeva u tlo i zakiseljava ga. Sličan je kemizam i učinak nitroznih plinova (na primjer NO_2).

Drugi je antropogeni učinak posljedica intenziviranja ciklusa hraniva organskom i mineralnom gnojidbom. Posebice je značajno intenziviranje ciklusa dušika mineralnom gnojidbom. Pri tome u tlo mogu biti unesene značajne količine rezidualno (fiziološki) kiselih mineralnih gnojiva. Posljedica je zaostajanje kiselosti u tlu za čiju neutralizaciju su potrebne količine 80-128 kg vapnenca za svakih 100 kg mineralnih gnojiva. I dok je

ovakav učinak zakiseljavanja vrlo koristan na karbonatnim tlima jer povećava raspoloživost fosfora i mikroelemenata u tlu, istovremeno predstavlja potpuno nepoželjan i nepotreban proces na kiselim tlima. Naime, na kiselim tlima treba koristiti KAN, norvešku salitru i čilsku salitru kao izvore mineralnog dušika koji će svojim rezidualnim alkalnim djelovanjem (salitre) ili dolomitnim punilom (KAN) neutralizirati dio kiselosti u tlu. Na kiselim tlima nisu pogodna dušična gnojiva za koja treba ekvivalenta neutralizacija rezidualne kiselosti: amonijev klorid (128 kg vapnenca/100 kg gnojiva), amonijev sulfat (110 kg), amonijev sulfonitrat (93 kg), urea (84 kg), amonijev nitrat (80 kg) i amonijev fosfat 16-20-0 (86 kg).

Organska gnojidba intenziviranjem ciklusa organske tvari, tj. ubrzanim unošenjem i razgradnjom organske tvari rezultira zakiseljavanjem tla. Organski ugljik, organski dušik i organski sumpor procesom mineralizacije stvaraju karbonatne, nitratne i sulfatne anione kao konačni proizvod aerobne razgradnje organske tvari. Treba napomenuti da kiselost stvorena ciklusom organske tvari nema direktni toksičan učinak na korijen biljke, ali usmjerava procese k acidifikaciji rizosfere i ubrzava spomenute procese debazifikacije i acidifikacije.

Zakiseljavanje poljoprivrednih površina je i posljedica intenzivnog uzgoja leguminoza, ali i svakog iznošenja Ca prinosom poljoprivrednih kultura bez vraćanja iznesenih količina u tlo.

2.2. Utjecaj kiselosti tla na biljku i neutralizacija suvišne kiselosti

Utjecaj kiselosti tla na biljku je složeni skup fizioloških procesa koji može biti različitog intenziteta u tlima iste pH vrijednosti, ali različite humoznosti, zaslanjenosti te različitih tipova i količina glinenih minerala.

Kisela tla limitiraju rast biljaka izravno toksičnim djelovanjem ili neizravno smanjenjem raspoloživosti hraniva:

1. toksičnost Al^{3+}
2. toksičnost Mn^{2+}
3. toksičnost vodikovih iona (H^+)
4. toksičnost ostalih metalnih kationa
5. nedostatak ili neraspolaživost hraniva (Ca, Mg, P i Mo).

Toksičnost aluminija je najvažniji limitirajući činitelj rasta biljaka u kiselim tlima, a posebice je izražen u tlima s pH reakcijom $< 5,0$. Može se pojaviti već pri pH = 5,5 na tlima bogatim kaolinskim glinenim mineralima (Foy, 1984.). Usljed toksičnosti aluminija vrlo je slab razvoj korijena, kako rast u dubinu, tako i grananje. Al^{3+} toksičnost

značajno reducira mikrobiološku razgradnju organske tvari i nitrifikaciju. Granična pH vrijednost kod koje aluminij postaje topiv ili izmjenjiv u toksičnim koncentracijama ovisi o vrsti minerala gline, humoznosti, ukupnim solima, koncentracijama drugih kationa, ali je najvažniji činitelj osjetljivost ili otpornost biljne vrste i genotipa.

Aluminij otežava diobu stanica korijenskih dlačica, smanjuje elastičnost membrane povozivanjem pektina, smanjuje reprodukciju DNA, smanjuje disanje korijena, fiksira fosfor u teže topive oblike, blokira rad enzima i usvajanje i translokaciju Ca, Mg, K, P i Fe.

Toksičnost mangana je po značaju u kiselim tlima odmah iza toksičnosti aluminija. Topivost i toksičnost Mn u tlu ovisi o ukupnoj koncentraciji Mn u tlu, pH, humoznosti, aeriranosti i mikrobiološkoj aktivnosti. Toksičnost mangana javlja se u tlu već pri pH reakciji 5,5 u tlima s dovoljno ukupnog Mn. Može se javiti i pri višim pH vrijednostima u saturiranim zbijenim tlima uslijed anaerobnih uvjeta koji pogoduju redukciju do Mn²⁺ kojega biljka usvaja.

Toksičnost mangana intenzivira gnojidba dušikom zbog zakiseljavanja. Gnojidba organskim gnojivima može smanjiti toksičnost uslijed kelatiranja dvovalentnog Mn, kao i mikrobiološka aktivnost oksidacijom toksičnog Mn²⁺ do netoksičnog Mn⁴⁺.

Toksični učinak Mn²⁺ uključuje razgradnju indol-octene kiseline, narušavanje ravnoteže aminokiselina, pojačanu aktivnost peroksidaze i polifenol oksidaze, smanjenu aktivnost katalaze, glutation oksidaze, citokrom C oksidaze, smanjenju koncentraciju ATP-a, smanjeno disanje korijena. Mn antagonistički smanjuje usvajanje Ca, P, Fe i Si pa dodavanje tih elemenata može smanjiti toksičnost Mn.

Toksičnost vodikovih iona (H⁺) manjeg je značaja u usporedbi s Al³⁺ i Mn²⁺ kationima. Izravnu je toksičnost teže utvrditi u poljskim uvjetima jer je u većini kiselih tala s pH > 4 značajnija toksičnost izmjenjivih Al³⁺ i Mn²⁺. U uvjetima kiselosti pH < 4 korijen je kraći, tanji, slabo razgranat i izbjedjele sive boje. Najznačajniji učinak prekomjerne koncentracije protona je povećana propustljivost membrana korijenovih dlačica. Protoni konkuriraju usvajaju i transportu drugih kationa, membrana gubi svojstvo semipermeabilnosti kroz koju se u rizosferu vraćaju prethodno usvojeni kationi kao i organske molekule. Korijen biljke izložen niskom pH uslijed povećane koncentracije protona postupno gubi K, zatim Ca, P, topive oblike N, da bi na koncu izgubio sposobnost usvajanja K.

Zbog učinka na usvajanje hraniva i zadržavanja u korijenu, prekomerni protoni povećavaju potrebu biljke za Ca i ostalim hranivima.

Neutralizacija suvišne kiselosti tla učinkovit je način neutralizacije kiselosti Al³⁺ i Mn²⁺. Mehanizam neutralizacije kiselosti u tlu nije jednostavan, a uključuje otapanje karbonata i hidrolizu:





OH^- reagira s protonima nastalim hidrolizom aluminija i s izmjenjivim Al^{3+} kationima te nastaju izmjenjivi Ca^{2+} , Mg^{2+} te $\text{Al}(\text{OH})_3$ i $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Pri potpunoj neutralizaciji kiselosti tla pH bi bio 8,3 (Thomas i Hargrove, 1984.), ali se kalcizacija ciljano provodi do pH oko 6,5. Pri tome Ca i Mg dodani sredstvom za kalcizaciju postaju izmjenjivi, kiselost tla je neutralizirana, ali u tlu preostaje određeni dio kiselosti tla. Preostalu kiselost u tlu čine hidroksilne komponente Al i Fe tipa $[\text{Al}(\text{OH})_{1-2}]_n$ i $[\text{Fe}(\text{OH})_{1-2}]_n$.

U različitim slučajevima pri pH 6,5 stupanj zasićenosti tla bazama može biti 85-90 %, ali ponekad tek 65 ili 40 %. Također, u nekim je kiselim tlama utvrđeno da se stupanj zasićenosti tla bazama povećava za 20-30 % za svaku neutraliziranu pH jedinicu kiselosti tla.



Zdenko Lončarić

3. SREDSTVA ZA KALCIZACIJU

Sredstvo za kalcizaciju je svaki materijal koji sadrži Ca i/ili Mg u oblicima koji mogu neutralizirati suvišnu kiselost podizanjem pH reakcije tla do određene razine, ovisno o neutralizacijskoj vrijednosti i količini sredstva. Kalcizacijski materijali su kalcijevi i/ili magnezijevi karbonati, oksidi, hidroksidi i silikati.

Najčešća sredstva za kalcizaciju širom svijeta su različiti vapneni materijali, a u pojedinim regijama koriste se i industrijski nusproizvodi i otpadne tvari koje moraju ispunjavati zakonom propisane kriterije. Mogućnost uporabe kondicionera i otpada u poljoprivrednoj proizvodnji, a tako i za potrebe kalcizacije, u Republici Hrvatskoj djelomično je propisana različitim zakonima i pravilnicima: Zakon o gnojivima i kondicionerima (NN 163/03), Izmjene Zakona o gnojivima i kondicionerima (NN 40/07), Zakon o provedbi Uredbe EZ 2003/3003 o gnojivima, Zakon o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/13), Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (32/10), Uredba EZ (834/2007), Uredba EZ (889/2008), Provedbena uredba EU (354/2014), Pravilnik o ekološkoj proizvodnji u uzgoju bilja i u proizvodnji biljnih proizvoda (NN 01/13).

3.1. Svojstva sredstava za kalcizaciju

Sredstva za kalcizaciju vrednujemo prvenstveno na temelju učinkovitosti neutralizacije suvišne kiselosti tla, iako pored toga neposredno opskrbuju biljku raspoloživim oblicima Ca i/ili Mg i posredno utječu na niz kemijskih, fizikalnih i bioloških svojstava tla.

Međutim, kako i sama neutralizacijska sposobnost, tako je i kvaliteta sredstva određena čitavim nizom kemijskih i fizikalnih svojstava materijala:

1. koncentracija i kemijski oblik Ca (karbonati, oksidi, hidroksidi...)
2. koncentracija i kemijski oblik Mg
3. veličina čestica (finoća)
4. tvrdoča matične stijene
5. brzina reakcije u tlu
6. sadržaj ostalih hraniva i štetnih elemenata
7. vlažnost.

Izbor vrste i izračun potrebne količine kalcizijskog sredstva donosimo na temelju njegove neutralizacijske učinkovitosti (poštujući pri tome lokalnu raspoloživost, cijenu, posebnost aplikacije, čistoću), stoga je razvijeno nekoliko sustava uniformnog prikaza neutralizacijske učinkovitosti. Bez obzira na razlike tih sustava, osnovna svojstva za ocjenu i usporedbu sredstava za kalcizaciju su:

1. neutralizacijska vrijednost
2. finoća čestica
3. reaktivnost.

Neutralizacijska vrijednost (NV) i kalcij karbonat ekvivalent (CCE)

Neutralizacijska vrijednost kalcizijskog materijala je postotni udio određenog oblika Ca. Pri tome je u Europi neutralizacijska vrijednost postotni udio **ekvivalenta kalcijevog oksida (CaO)**, dok se u Sjevernoj Americi neutralizacijska vrijednost odnosi na **ekvivalentan udio kalcijevog karbonata (CaCO₃)**. Oba su načina postotna ocjena kemijske čistoće materijala, a značajan je utjecaj postotnog udjela Ca i Mg. Konačno, u Europi neutralizacijska vrijednost svih materijala prikazuje ekvivalentan sadržaj CaO, a u Americi ekvivalentan sadržaj CaCO₃.

Čisti kalcijev oksid (paljeno vapno ili živo vapno) sadrži 100 % CaO pa će i **neutralizacijska vrijednost** prema europskim standardima biti 100 (**NV = 100**). U Americi je kalcijev karbonat (čisti vapnenac) standard s kojim se uspoređuje kemijska čistoća i sastav sredstva za kalcizaciju koja se izražava kao **kalcij karbonat ekvivalent (CCE)**. CCE za čisti kalcijev karbonat je, naravno, 100.

CCE može biti i veći od 100. Na primjer, živo vapno (CaO) ima relativnu molekulsku masu 56,08 (40,08+16), a čisti vapnenac 100,08 (40,08+12+3×16) pa je CCE živog vapna 179 (100,08/56,08).

Sličan je primjer i za čisto gašeno vapno (136) i čisti dolomitski vapnenac (109) čiji su CCE-i također veći od 100 (tablica 3).

Međutim, kemijska čistoća materijala preračunata na ekvivalent, bilo CaO bilo CaCO_3 , nije dovoljan pokazatelj stvarne neutralizacijske učinkovitosti pa se propisuju i određuju finoće (dimenzije čestica) i efektivne neutralizacijske vrijednosti kalcizacijskih materijala (Sjeverna Amerika) ili finoće i reaktivnost (Europa).

Tablica 3. Neutralizacijske vrijednosti (NV_{CaO}) i CCE za kalcizacijske materijale

Kalcizacijski materijal	Ca %	Mg %	NV_{CaO}	CCE
vapnenac čisti (CaCO_3)	40	-	56	100
vapnenac	32-40	-	45-56	80-100
dolomitski vapnenac čisti	22	13	60	108
dolomitski vapnenac	22	13	53	95-108
kreda (CaCO_3)	40	-	56-60	100
paljeno vapno čisto (CaO)	71	-	100	179
paljeno vapno	60-71	-	84-100	150-179
gašeno vapno čisto (Ca(OH)_2)	54	-	75	135
gašeno vapno	51-54	-	67-75	120-135
šećeransko vapno (karbokalk)	34-42		20-51	35-95
lapor ($\text{CaCO}_3 + \text{glina}$)	10-80	-	39-50	70-90
drveni pepeo	18-30	2-3	22-28	40-50
gips ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$)	22	-	0	0
kalcijev silikat (CaSiO_3)	30	-	34-50	60-90
magnezit (MgCO_3)	0	28	66	119
mljevene školjke	36-40	-	50-56	90-100

Efektivna neutralizacijska vrijednost (ENV)

Efektivna neutralizacijska vrijednost (ENV) se u Sjevernoj Americi računa na temelju kemijskih (kalcij karbonat ekvivalent - CCE) i fizikalnih svojstava (finoća materijala, tj. krupnoća čestica). ENV je broj koji ocjenjuje učinkovitost kalcizacijskog materijala. Ocjena je funkcija relativnog udjela čestica određenog promjera (finoća) i kalcij karbonat ekvivalenta.

Klase finoće su fina kvaliteta, srednja kvaliteta i gruba kvaliteta. Kada su dva materijala iste finoće, veću ENV imat će materijal s većim CCE-om. ENV omogućuje laku i brzu

usporedbu sredstava različite finoće i različitih CCE-a jer je dovoljno usporediti koji je ENV veći. Sredstvo fine kvalitete (sve čestice $< 0,15 \text{ mm}$) imat će ENV jednaku CCE-u.

Također, vrlo je praktično usporediti cijene sredstava jer se lako može izračunati cijena po jediničnom ENV-u. Na primjer (Heckman, 1998.):

sredstvo A:	ENV = 0,75	cijena = 24 \$/t	cijena ENV = 32,0 \$/t ENV
sredstvo B:	ENV = 0,41	cijena = 18 \$/t	cijena ENV = 43,9 \$/t ENV.

Dakle, sredstvo B je jeftinije, ali je manja efektivna neutralizacijska vrijednost pa je cijena po jedinici efektivne neutralizacije niža za sredstvo A.

Faktor finoće potreban za ENV izračunava se množenjem udjela čestica određenog promjera s odgovarajućim faktorom, što opisuje efektivnost s aspekta veličine čestica. Primjer ovakvog izračuna ENV-a u kojem se čestice prosijane kroz otvore promjera 0,25- 0,84 mm množe s faktorom 0,4, čestice 0,15-0,25 faktorom 0,8, a čestice $< 0,15$ s faktorom 1:

$$A = \% \text{ čestica } 0,25\text{-}0,84 \text{ mm} \times 0,4$$

$$B = \% \text{ čestica } 0,15\text{-}0,25 \text{ mm} \times 0,8$$

$$C = \% \text{ čestica } < 0,15 \text{ mm} \times 1,0$$

Efektivnost s aspekta finoće množi se s CCE formulom za ENV:

$$\text{ENV} = [(A+B+C) \times \text{CCE}] / 100$$

Primjer za karbokalk:

$$\text{ENV za karbokalk} = [(6,6+17,5+52,3) \times 90,5] / 100 = 69,1\% \text{ ili } 0,691.$$

Finoća čestica

U Europi se također propisuje neutralizacijska vrijednost kao ekvivalenti udio različitih oblika Ca i Mg u kalcizacijskom materijalu, izražava se kao ekvivalent CaO (NV_{CaO}), a propisana minimalna vrijednost ovisi o finoći čestica. Na primjer, Uredbom komisije (EU 463/2013) propisano je da vapnenac standardne kvalitete mora imati minimalnu neutralizacijsku vrijednost 42, a vapnenac fine kvalitete minimalnu neutralizacijsku vrijednost 50. Također su propisane i finoće čestica za vapnenac standardne i fine kvalitete, a odnosi se na rezultate mokrog prosijavanja. Kod drugih vapnenih materijala propisane su druge finoće čestica, a za prosijavanja se koristi mokra i/ili suha metoda.

Utvrđivanje neutralizacijske vrijednosti titrimetrijom

U Europi je propisano utvrđivanje neutralizacijske vrijednosti kalcizacijskih materijala titrimetrijskom metodom (EN 12945:2008). Kemizam metode je vrlo jednostavan, uzorak kalcizacijskog materijala otapa se u otopini klorovodične kiseline, a ostatak kiselosti utvrđuje se povratnom titracijom s otopinom NaOH. Neutralizacijska vrijed-

nost izračunava se na temelju volumena i molarnosti preostale HCl, tako da se pomnoži faktorom koji ga pretvara u ekvivalent CaO.

Neutralizacijska vrijednost je ekvivalenti %-tni udio CaO u analiziranom kalcizijskom materijalu. Može se izražavati na masu uzorka u prirodnom stanju (eng. „as-received“) ili na masu suhog uzorka, što je manje praktično jer se aplicira uzorak u prirodnom stanju.

Vlažnost, distribucija čestica, sadržaj kalcija, sadržaj magnezija

Neutralizacijska vrijednost nije dovoljan podatak da bismo znali koju će učinkovitost imati kalcizijsko sredstvo. Pored neutralizacijske vrijednosti, korisno je, a često i neophodno, odrediti vlažnost (EN 12048), distribuciju čestica po veličini vlažnim i suhim prosijavanjem (EN 12948), sadržaj kalcija (EN 13475) i sadržaj magnezija (EN 12947).

Sadržaj vlage može biti značajan, ne smije biti previšoka zbog nepotrebnog troška prijevoza i aplikacije, ali i zbog utjecaja na neutralizacijsku učinkovitost. Korisno je da su rezultati neutralizacijske vrijednosti iskazani na materijal u prirodnom stanju, tj. na trenutnu vlažnost jer je tada pojednostavljen izračun potrebnih količina. Vlažnost praškastog sredstva 4-5 % popravlja rasподjeljivanje sredstva po proizvodnoj površini jer smanjuje odnoshenje (vjetrom) sitnih čestica (< 0,15 mm) u usporedbi sa suhim sredstvom (< 1 % vlage).

Sadržaj magnezija definira vrijednost određenog sredstva za kalcizaciju s aspekta specifičnih kemijskih potreba određenog tla ili usjeva. Na tlima s niskim sadržajem izmjenjivog Mg poželjan je veći udio Mg u sredstvu za kalcizaciju, ali previšok udio nije pogodan, posebice ne za tla s niskim KIK-om i s nepogodnim vodno-zračnim režimom.

Reaktivnost

Ipak, niti svi ovi podatci neće biti dostatni za utvrđivanje stvarne učinkovitosti, a posebice ne za utvrđivanje brzine reakcije. **Reaktivnost** je zajednički pokazatelj neutralizacijske učinkovitosti i brzine reakcije. Stoga je propisan test reaktivnosti potenciometrijskom titracijskom metodom (EN 13971). Rezultati mogu poslužiti kao pokazatelj ponašanja kalcizijskog materijala u tlu, neće dati preciznu numeričku vrijednost, ali služe za svrstavanje sredstava u različite grupe prema reaktivnosti. Reaktivnost ima veliku korelaciju s inkubacijskom metodom utvrđivanja učinkovitosti na pH reakciju tla.

Test reaktivnosti koristi razgradnju kalcizijskog materijala u klorovodičnoj kiselini uz stabilan pH. Vrijeme reakcije testiranog materijala utvrđuje se na temelju dinamike

utroška kiseline. Rezultat se prikazuje u % kao usporedba brzine i učinkovitosti testiranog materijala s čistim kalcijevim karbonatom.

Kemijske metode određivanja neutralizacijske vrijednosti i reaktivnosti kalcizacijskih materijala nisu uvijek prikladni indikatori kalcizacijskog učinka nekog materijala, posebice materijala s visokim udjelom organske tvari (EN 14984). Biološka mineralizacija organske tvari sadržane u nekim kalcizacijskim sredstvima može utjecati na pH reakciju, što nije moguće utvrditi (kvantificirati) kemijskim metodama. **Inkubacijska metoda** služi za usporedbu potencijalnog neutralizacijskog učinka sredstava u optimalnim uvjetima. Koriste se metode za utvrđivanje promjene pH nakon jednog mjeseca i metode koje mjere promjenu pH u razdobljima do 2,5 godine.

Kvaliteta i označavanje vapnenih materijala za kalcizaciju u Republici Hrvatskoj propisana je Uredbom komisije (EU 463/2013). Prema navedenoj su uredbi vapneni materijali svrstani u 5 kategorija:

1. Prirodna vapna
2. Oksidna i hidroksidna vapna prirodnog podrijetla
3. Vapna iz industrijskih postupaka
4. Miješano vapno
5. Mješavine vapnenih materijala s gnojivima.

Uredba propisuje tip oznake, metodu proizvodnje, osnovne sastojke, minimalni masevi udio, minimalnu vrijednost neutralizacije i finoću određenu mokrim ili suhim prosijavanjem za svaki tip vapnenih materijala.

3.2. Prirodna vapna

U prirodna vapna spadaju vapnenac, vapnenac s magnezijevim oksidom, dolomitski vapnenac, morski vapnenac, kreda i suspenzija karbonata.

Vapnenac

Vapnenac je proizvod koji kao svoj osnovni sastojak sadrži kalcijev karbonat (CaCO_3), dobiven mljevenjem prirodnih sedimenata vapnenca. Vapnenac je sedimentna stijena minerala kalcita (čisti kalcit sadrži 40 % Ca).

Vapnenac **standardne kvalitete** treba imati minimalnu neutralizacijsku vrijednost (NV) 42. Mokrim je prosijavanjem određeno da:

- najmanje 97 % čestica prolazi kroz sito s otvorima 3,15 mm
- najmanje 80 % kroz sito s otvorima 1,0 mm
- najmanje 50 % kroz sito s otvorima 0,5 mm.

Vapnenac **fine kvalitete** treba imati minimalnu NV 50. Mokrim prosijavanjem je određeno da:

- najmanje 97 % čestica prolazi kroz sito s otvorima 2,0 mm
- najmanje 80 % kroz sito s otvorima 1,0 mm
- najmanje 50 % kroz sito s otvorima 0,315 mm
- najmanje 30 % kroz sito s otvorima 0,1 mm.

Vapnenac s magnezijevim oksidom

Vapnenac s magnezijevim oksidom je proizvod koji kao svoj osnovni sastojak sadrži kalcijev karbonat (CaCO_3) i magnezijev karbonat (MgCO_3) dobiven mljevenjem prirodnih sedimenata vapnenca s magnezijevim oksidom.

Vapnenac s magnezijevim oksidom standardne kvalitete ima minimalnu NV 45 i ukupnog magnezija minimalno 3 % MgO i finoču kao i vapnenac standardne kvalitete.

Vapnenac s magnezijevim oksidom fine kvalitete ima minimalnu NV 52, ukupnog magnezija minimalno 3 % MgO i finoču kao i vapnenac fine kvalitete.

Dolomitski vapnenac

Dolomitski vapnenac je proizvod koji kao svoj osnovni sastojak sadrži kalcijev karbonat (CaCO_3) i magnezijev karbonat (MgCO_3) dobiven mljevenjem prirodnih sedimenata dolomita. Dolomit je sedimentna stijena koja sadrži ekvivalentne odnose CaCO_3 i MgCO_3 u sastavu minerala dolomita ($\text{CaCO}_3 \times \text{MgCO}_3$). Čisti dolomit sadrži 13,1 % Mg i 21,6 % Ca.

Dolomitski vapnenac standardne kvalitete ima minimalnu NV 48, ukupnog magnezija minimalno 12 % MgO i finoču kao i vapnenac standardne kvalitete.

Dolomitski vapnenac fine kvalitete ima minimalnu NV 52, ukupnog magnezija minimalno 12 % MgO i finoču kao i vapnenac fine kvalitete.

Dolomitski vapnenac ima veću NV nego vapnenac zbog toga što Mg ima manju atomsku masu nego Ca pa određena masa magnezijevog karbonata neutralizira više kiselosti tla nego ista masa kalcijevog karbonata. Dolomitski vapnenac iste kvalitete sporije neutralizira kiselost, tj. sporije reagira u tlu nego vapnenac iste kvalitete.

Morski vapnenac

Morski vapnenac je proizvod koji kao svoj osnovni sastojak sadrži kalcijev karbonat (CaCO_3) dobiven mljevenjem prirodnih sedimenata vapnenca iz mora.

Morski vapnenac **standardne kvalitete** ima minimalnu NV 30, a mokrim je prosijavanjem određeno da:

- najmanje 97 % čestica prolazi kroz sito s otvorima 3,15 mm
- najmanje 80 % kroz sito s otvorima 1,0 mm.

Morski vapnenac **fine kvalitete** ima minimalnu NV 40. Mokrim prosijavanjem je određeno da:

- najmanje 97 % čestica prolazi kroz sito s otvorima 2,0 mm
- najmanje 80 % kroz sito s otvorima 1,0 mm.

Kreda

Kreda (mekani vapnenac) je proizvod koji kao svoj osnovni sastojak sadrži kalcijev karbonat (CaCO_3) dobiven mljevenjem prirodnih sedimenata krede.

Kreda **standardne kvalitete** ima minimalnu NV 42, a mokrim je prosijavanjem nakon dezintegriranja u vodi određeno da:

- najmanje 90 % čestica prolazi kroz sito s otvorima 3,15 mm
- najmanje 70 % kroz sito s otvorima 2,0 mm
- najmanje 40 % kroz sito s otvorima 0,315 mm.

Kreda **fine kvalitete** ima minimalnu NV 48. Mokrim prosijavanjem je nakon dezintegriranja u vodi određeno da:

- najmanje 97 % čestica prolazi kroz sito s otvorima 3,15 mm
- najmanje 70 % kroz sito s otvorima 2,0 mm
- najmanje 50 % kroz sito s otvorima 0,315 mm.

Suspenzija karbonata

Proizvod koji kao svoj osnovni sastojak sadrži kalcijev karbonat i/ili magnezijev karbonat dobiven od prirodnih sedimenata vapnaca, vapnenca s magnezijevim oksidom, dolomita ili krede mljevenjem i suspendiranjem u vodi. Minimalna NV je 35. Mokrim prosijavanjem je određena finoća kao i za vapnenac fine kvalitete.

3.3. Oksidna i hidroksidna vapna prirodnog podrijetla

U oksidna i hidroksidna vapna spadaju paljeno (živo) vapno, paljeno vapno s magnezijevim oksidom, dolomitsko paljeno vapno, gašeno paljeno vapno (hidratizirano ili vapno u prahu), gašeno paljeno vapno s magnezijevim oksidom, gašeno dolomitsko paljeno vapno i gašena vapnena suspenzija. Oksidna i hidroksidna vapna kiselost u tlu neutraliziraju brže od kalcicacijskih materijala iz grupe prirodnih vapna.

Paljeno vapno (živo vapno)

Proizvod koji kao svoj osnovni sastojak sadrži kalcijev oksid dobiven spaljivanjem prirodnih sedimenata vapnenca (spaljivanjem se izdvaja CO_2). Minimalna NV je 75 za paljeno vapno **osnovne kvalitete**, a 85 za **vrhunsku kvalitetu**. Finoča se za obje kvalitete određuje suhim prosijavanjem:

- najmanje 97 % paljenog vapna treba proći kroz sito s otvorima 4 mm
- najviše 5 % kroz sito s otvorima 0,4 mm.

Paljeno vapno je bijeli prah koji ne treba držati u ruci jer je jetko (kaustično).

Paljeno vapno s magnezijevim oksidom

Proizvod koji kao svoj osnovni sastojak sadrži kalcijev oksid i magnezijev oksid dobiven spaljivanjem prirodnih sedimenata vapnenca s magnezijevim oksidom. Minimalna NV je 80 za paljeno vapno s magnezijevim oksidom osnovne kvalitete, a 85 za vrhunsku kvalitetu. Ukupno je magnezija kod obje kvalitete minimalno 7 % MgO . Finoča se određuje suhim prosijavanjem kao kod paljenog vapna.

Dolomitsko paljeno vapno

Proizvod koji kao svoj osnovni sastojak sadrži kalcijev oksid i magnezijev oksid dobiven spaljivanjem prirodnih sedimenata dolomita. Minimalna NV je 85 za dolomitsko paljeno vapno osnovne kvalitete, a 95 za vrhunsku kvalitetu. Ukupno je magnezija kod obje kvalitete minimalno 17 % MgO . Finoča se određuje suhim prosijavanjem kao kod paljenog vapna.

Gašeno paljeno vapno (vapno u prahu)

Proizvod koji kao svoj osnovni sastojak sadrži kalcijev hidroksid dobiven spaljivanjem i gašenjem prirodnih sedimenata vapnenca. Minimalna NV je 65. Finoča se određuje mokrim prosijavanjem:

- najmanje 95 % čestica treba proći kroz sito s otvorima 0,16 mm.

Gašeno vapno u prahu najčešće se pakira u papirnate vreće.

Gašeno paljeno vapno s magnezijevim oksidom

Proizvod koji kao svoj osnovni sastojak sadrži kalcijev hidroksid i magnezijev hidroksid dobiven spaljivanjem i gašenjem prirodnih sedimenata vapnenca s magnezijevim oksidom. Minimalna NV je 70. Ukupno je magnezija minimalno 5 % MgO . Finoča se određuje mokrim prosijavanjem:

- najmanje 95 % čestica treba proći kroz sito s otvorima 0,16 mm.

Gašeno dolomitsko paljeno vapno

Proizvod koji kao svoj osnovni sastojak sadrži kalcijev hidroksid i magnezijev hidroksid dobiven spaljivanjem i gašenjem prirodnih sedimenata dolomita. Minimalna NV je 70. Ukupno je magnezija minimalno 12 % MgO. Finoča se određuje mokrim prosijavanjem i najmanje 95 % čestica treba proći kroz sito s otvorima 0,16 mm.

Gašena vapanena suspenzija

Proizvod koji kao svoj osnovni sastojak sadrži kalcijev hidroksid i/ili magnezijev hidroksid dobiven iz prirodnih sedimenata vapanca, vapanca s magnezijevim oksidom ili dolomita spaljivanjem, gašenjem i suspendiranjem u vodi. Minimalna NV je 20. Finoča se određuje mokrim prosijavanjem i najmanje 95 % čestica treba proći kroz sito s otvorima 0,16 mm.

U vodenim suspenzijama tipično je 50-75 % sredstva za kalcizaciju, 0,5-5 % gline kao sredstva za suspenziju i 25-50 % vode. Reakcija u tlu je brža nego kod običnih vapanenih materijala, pogodno je za višestruke aplikacije manjih količina, tj. za postupno podizanje pH reakcije do ciljnih vrijednosti.

3.4. Vapna iz industrijskih postupaka

Iz ove grupe Uredbom su propisane kvalitete šećeranskog vapna ili šećeranske vapanene suspenzije. Oba su proizvoda nusproizvodi u proizvodnji šećera dobiveni karbonacijom isključivo paljenog vapna iz prirodnih izvora i kao osnovni sastojak sadrže fino razdijeljen kalcijev karbonat.

Šećeransko vapno (npr. karbokalk) treba imati minimalnu NV 20, a **šećeranska vapanena suspenzija** (tzv. saturacijski mulj) minimalnu NV 15.

Šećeransko vapno ili vapanena suspenzija su kvalitetni kalcizacijski materijali sa širokim rasponom udjela kalcija (na primjer 34-42 % Ca), ovisno o procesu prerade šećerne repe i prikupljanju otpadnog vapna. Također sadrži organsku tvar i ostala hraniva. U analiziranom je uzorku utvrđena značajna količina organskog ugljika (3,7 %), dušika (0,38 %), fosfora (0,47 %), sumpora (0,26 %) i mikroelemenata (B 6,3 mg/kg, Cu 19,4 mg/kg, Fe 2,77 g/kg, Mn 151 mg/kg, Mo 0,2 mg/kg i Zn 38,5 mg/kg). Šećeransko vapno djeluje vrlo brzo, neutralizacijska vrijednost je 51 (CCE 90,5).

3.5. Miješana vapna

Miješana vapna su proizvodi dobiveni miješanjem tipova sredstava za kalcizaciju iz grupe prirodnih vapna i grupe oksidnih i hidroksidnih vapna prirodnog podrijetla. Propisano je da minimalni udio karbonata treba biti 15 %, a maksimalni udio karbonata 90 %.

3.6. Mješavine vapnenih materijala s ostalim gnojivima

Mješavine su proizvodi dobiveni miješanjem, komprimiranjem ili granuliranjem vapnenih materijala s mineralnim gnojivima. Zabranjene su sljedeće mješavine:

1. amonijev sulfat ili urea s oksidnim ili hidroksidnim vapnima (živa i gašena vana)
2. superfosfat, obogaćeni superfosfat ili trostruki superfosfat s bilo kojim navedenim sredstvom za kalcizaciju.

Pored navedenih sredstava svrstanih u pet grupa, kao kalcizacijska sredstva mogu se koristiti lapor, drveni pepeo, silikati i ostaci iz proizvodnje mineralnih gnojiva.

3.7. Lapor

Lapor je rastresita sedimentna stijena, tj. taložno mekano kamenje koje je mješavina gline, praha, pijeska i kalcita (depozit kalcijevog karbonata od ostataka školjaka). Udio gline, praha i pijeska u laporu kreće se 20-80 %, a kalcita i/ili dolomita 10-80 % (Kovačević, 1947.). Lapori su prhke građe tako da ih često ne treba dodatno usitnjavati. Neutralizacijska učinkovitost laporanja istovjetna je vapnenim materijalima ekvivalentnog udjela kalcijevog karbonata.

S obzirom da sadrži značajan udio gline, praha i/ili pijeska, lapori djeluju i kao poboljšivači strukture i teksture tla. Stoga su posebno pogodni za kisela pjeskovita tla i kisela teška, glinovita tla. Naime, glineni lapori su najbolji za pjeskovita tla jer im povećavaju skupnost (smanjuju rastresitost), a time i sposobnost zadržavanja vode i hraniva (Kovačević, 1947.). Pješčane lapore ćemo naprotiv upotrijebiti za teška tla koja ćemo time učiniti lakšima (Kovačević, 1947.).

3.8. Drveni pepeo

Nije uobičajeno neutralizaciju kiselosti provoditi aplikacijom pepela u tlo, već se pretežno koriste vapneni materijali. Međutim, drveni pepeo je alkalne reakcije, djeluje brže od vapnenih materijala i neutralizira po prilici upola manje kiselosti tla nego vapnenac. U skandinavskim zemljama, SAD-u i Kanadi u praksi se ne aplicira više od 1-1,5 t/ha svake 2-3 godine uz obaveznu kontrolu pH reakcije tla. Naravno, pogodna količina ovisi o suvišnoj kiselosti tla pa na izuzetno kiselim tlima potrebne količine pepela mogu biti višestruko veće.

U drvenom je pepelu i nešto hraniva, ali ne sadrži N, već malo P (prosječno 1-2, maksimalno 4-7 % P_2O_5), a značajne su količine K (prosjek 7-12 % K_2O) i sekundarnih hranjiva

vih elemenata Ca (26-40 % CaO) i Mg (3-5 % MgO). Pepeo može sadržavati značajne količine Zn i Cu i ostalih esencijalnih teških metala. Pri aplikaciji pepela treba biti vrlo oprezan zbog mogućih ostataka PAH-ova (policiklički aromatski ugljikovodici) ili PCB-ova (poliklorirani bifenilni spojevi). Potencijalno štetne tvari u drvenom pepelu su i toksični teški metali (Cd, Cr, Hg, Pb).

3.9. Silikati

Za kalcizaciju se mogu učinkovito koristiti silikati koji spadaju u grupu industrijskih otpada. Primjer su kalcijevi silikati kao otpad, tj. bazična zgura (troska ili šljaka) iz industrije čelika. Neutralizacijske vrijednosti kalcijevog silikata (CaSiO_3), magnezijevog silikata (MgSiO_3) i dikalcijevog silikata (Ca_2SiO_4) su u rasponima 34-50 (CCE 60-90).

3.10. Fosfogips

Fosfogips je nusproizvod u proizvodnji mineralnih gnojiva dobiven kao ostatak fosfatne sirovine (fosfati), a čini ga najvećim dijelom kacijev sulfat, tj. gips ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$). Fosfogips je dobar izvor kalcija s 31,6 % CaO (Mesić, 2001.). Međutim, slabo utječe na promjenu pH reakcije tla, ali smanjuje koncentraciju mobilnog aluminijevog iona (Al^{3+}) stvaranjem manje toksičnog alumosulfatnog (AlSO_4^+) iona (Mesić, 2001.).

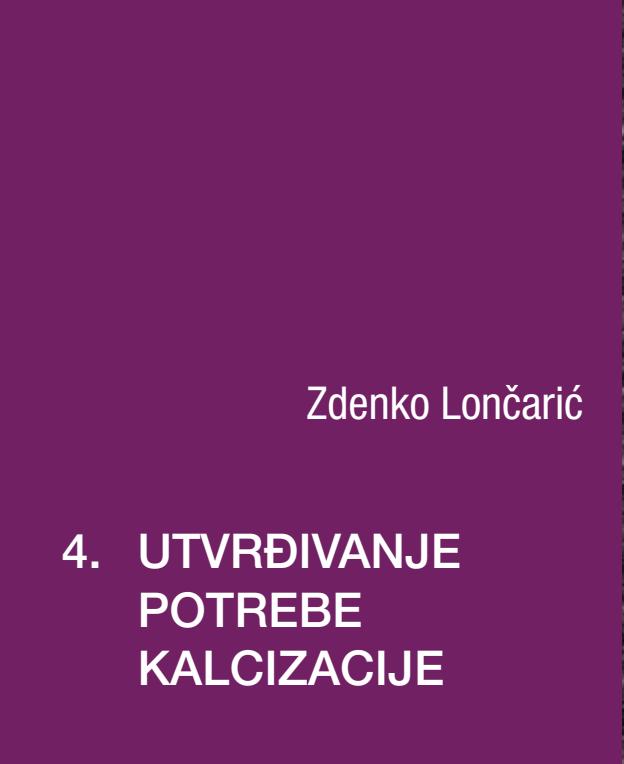
3.11. Gips

Gips **nije sredstvo za kalcizaciju**, ali je sulfatno sredstvo za gnojidbu kalcijem bez podizanja pH vrijednosti. Gips neutralizira alkalnost tla izazvanu suviškom Na. Dobar je izvor Ca i S, a koristi se i kao umjereni zakiseljivač prekomjerno alkalnih tala s pozitivnim učinkom na strukturu tla.

3.12. Granulirani kalcizacijski materijali

Granulirani kalcizacijski materijali su komprimirani, peletirani ili granulirani praškasti kalcizacijski materijali. Granuliranje se provodi dodavanjem veziva koje veže praškasti materijal tijekom skladištenja, transporta i aplikacije, ali se otapa nakon aplikacije u tlo uslijed vlažnosti.

Granulirani materijali zadržavaju brzinu reakcije početnog praškastog materijala, vrlo su pogodni za preciznu i jednostavnu aplikaciju klasičnim raspodjeljivačima mineralnih gnojiva.



Zdenko Lončarić

4. UTVRĐIVANJE POTREBE KALCIZACIJE

Kiselost tla, tj. niska pH vrijednost prvi je indikator moguće potrebe provedbe kalcizacije. Naime, preniska pH reakcija tla za uzgoj određene biljne vrste nedvojbeno nam govori da bismo kalcizacijom trebali pH reakciju dovesti do optimalne vrijednosti. Međutim, nikako ne treba donositi odluku samo na temelju pH vrijednosti tla i potrebe biljne vrste koju želimo uzgajati jer ciljna pH vrijednost ovisi i o drugim svojstvima tla. Još važniji je razlog to što pH nije dovoljan pokazatelj ukupne kiselosti u tlu, tj. suvišne kiselosti koju treba neutralizirati.

To možemo objasniti vrlo jednostavnim primjerom gladnog čovjeka. Dva čovjeka bitno različite tjelesne građe i mase mogu osjećati glad jednakim intenzitetom i jednakom vapidu za hranom. Ipak, dovoljan nam je jedan pogled na njih da znamo da nam ne treba ista količina hrane da bismo ih nahranili jer je jedan mršav, tanak k'o suharak, a drugi rumen, mastan kao čvarak. U ovoj je metafori pH vrijednost tla isto što i intenzitet gladi, a dva različita tla mogu imati isti pH kao i dva različita čovjeka istu glad. Mršavac će, dakle, trebati znatno manje hrane da bi se zasitio nego teškaš, a lagano će tlo trebati znatno manje sredstva za kalcizaciju da bi pH bio neutralan nego teško tlo. Može li nam tekstura tla biti dovoljan podatak? Otprilike kao i težina gladnih ljudi u kg. Svakako je to vrijedan podatak, ali bitni su i metabolizam i fiziološka potreba čovjeka, odnosno udio humusa, slobodnog aluminija i volumna masa tla. Praktički je najtočnije mjerilo utvrditi koliko tlo treba "pojesti" vapna da bi bilo "sito", tj. neutralno. Utvrditi takav kapacitet tla možemo određivanjem hidrolitičke kiselosti tla,

inkubacijskom metodom ili poljskim pokusima. Inkubacijska metoda je složenija, dugotrajnija i točnija jer utvrđuje stvarnu neutralizaciju u realnom vremenu. S druge strane, hidrolitička kiselost je samo mjerilo kemijske potrebe za neutralizacijom kiselosti tla i ne sadrži "informaciju" o biološkim svojstvima tla i učinkovitosti sredstva za kalcizaciju. Ipak, hidrolitička kiselost, volumna gustoća tla i optimalna pH vrijednost su dostačni podatci za izračun točne potrebe u kalcizaciji.

Hidrolitičku kiselost (Hy) izražavamo u cmol/kg ili mmol/100 g. To je količina kiselosti određene mase tla. Uvriježeno je granicom potrebne kalcizacije smatrati hidrolitičku kiselost 4 cmol/kg, pa tlo kiseliye od toga treba kalcizirati, a manje kiselo tlo ne treba. Međutim, niti to ne mora biti točno jer je hidrolitička kiselost dio ukupnog kationskog izmjenjivačkog kapaciteta tla (KIK). Zbog toga je u tlima iste vrijednosti Hy i različitog KIK-a i stupanj zasićenosti tla bazama (V) vrlo različit. Dakle, KIK može biti npr. 8 kod laganih tala, a 20 ili čak 40 kod težih tala, pa je hidrolitička kiselost 4 cmol/kg čak 50 % KIK-a laganog tla, a svega 10 % KIK-a najtežeg tla iz ovih primjera:

1. lagano tlo: $Hy = 4$ i $KIK = 8 \rightarrow V = 50\% \quad [(8-4) \times 100/8]$
2. srednje tlo: $Hy = 4$ i $KIK = 20 \rightarrow V = 80\% \quad [(20-4) \times 100/20]$
3. teško tlo: $Hy = 4$ i $KIK = 40 \rightarrow V = 90\% \quad [(40-4) \times 100/40]$

Primjeri pokazuju da $Hy = 4$ može značiti da je stupanj zasićenosti tla bazama samo 50 % (lagano tlo, KIK = 8), 80 % (srednje tlo, KIK = 20) ili 90 % (teško tlo, KIK = 40).

Tumačimo li ove primjere kroz pH vrijednost tla, $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ laganog tla je vjerojatno < 4 što znači da je tlo ekstremno kiselo, $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ srednjeg tla je vjerojatno oko 6,0, a $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ teškoga tla oko 6,5. U stvarnosti ćemo prvo analizirati pH vrijednosti tla pa ćemo odmah znati da nije potrebno kalcizirati tlo čiji je pH 6,5. S druge strane, bit ćemo sigurni da je neophodna kalcizacija tla čiji je pH < 4 pa ćemo analizirati i hidrolitičku kiselost. Ovi realni primjeri ilustriraju da vrijednost hidrolitičke kiselosti $\text{Hy} = 4$ samo uvjetno možemo smatrati granicom potrebne kalcizacije.

Potrebnu kalcizaciju možemo izračunati na sljedeće načine:

1. očitavanje tablične vrijednosti
2. izračun potrebe do ciljnog $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ na temelju izmjerenih $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ i Hy
3. izračun potrebe do ciljne zasićenosti tla bazama ili ciljne Hy na temelju Hy i KIK vrijednosti
4. izračun potrebe na temelju pH vrijednosti tla u pufernima suspenzijama
5. inkubacijske metode
6. ostali načini.

4.1. Očitavanje tablične vrijednosti

Tablične vrijednosti ne mogu ponuditi potpunu, već samo okvirnu informaciju. Pri tome nikako ne treba vjerovati tablici koja prikazuje preporuku kalcizacije na temelju samo jedne ulazne vrijednosti, tj. na temelju pH vrijednosti. Razlog je prethodno objašnjen u razlikama laganih i teških tala. Dakle, minimum je čak i za okvirno prihvatljive preporuke dvodimenzionalna tablica iz koje ćemo očitavati preporuke na temelju kombinacije dva ulazna podatka. Uvijek će jedan podatak biti izmjerena pH vrijednost tla, a drugi će opisivati fizikalno svojstvo tla ili tip tla. Drugo svojstvo često je teksturna klasa tla s različitim brojem klasa. Najčešći su različiti primjeri s tri klase tala:

1. lako, srednje, teško tlo
2. pjeskovito, ilovasto i glinovito tlo
3. pijesci i ilovasti pijesci, pjeskovite i praškaste ilovače, glinaste ilovače i gline.

Postoje i primjeri s više klasa, na primjer pet klasa (vrlo lako, lako, srednje, teško, vrlo teško tlo). Međutim, takve su tablice već teže čitljive i pomalo "zavaravaju" da mogu dati preciznu preporuku, ali je preporuka na temelju samo dva ulazna podatka uvijek okvirna.

Zbog čega je to samo okvirna preporuka? Na primjer, izaberemo kao ulazne vrijednosti $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 5,0$ i lako tlo. Lako tlo (ovisno o autoru tablice) može biti u rasponu do 20 % gline. Dakle, ne znamo je li 4 % gline ili 19 % gline. Također, uopće ne znamo koliko je humusa u tlu, možda je $< 1\%$, a možda je $> 3\%$. To je vrlo bitno jer ekstremi koji još uvijek spadaju u lako tlo mogu imati KIK 5-7 pa čak do 16-17 cmol/kg, što znači da je ovo drugo tlo 2-3 puta "gladnije" vapna, a mi ćemo iz tablice dobiti istu preporuku, na primjer 8 t/ha finog vapna za kalcizaciju do dubine 30 cm. Zapravo je raspon potrebe 4-12 t/ha, ovisno o KIK-u tla.

Jedina kombinacija dva ulazna podatka koja nam prikazuje približno točnu potrebu kalcizacije je pH vrijednost i hidrolitička kiselost (Hy). Pri tome nam je pH vrijednost indikator trebamo li uopće razmišljati o kalcizaciji ili ne, a Hy je količina kiselosti tla, tj. točna vrijednost kemijske potrebe tla za neutralizacijom kiselosti (vrijednost "gladi" tla za vapnom). I u ovom slučaju točnost tablično očitane potrebe će ovisiti o izboru teksturne klase tla. Međutim, raspolažemo li podatcima o pH vrijednost i hidrolitičkoj kiselosti (Hy), nije nam potrebna tablica jer ćemo vrlo lako izračunati potrebu kalcizacije na niže prikazani način.

4.2. Izračun potrebe do ciljnog $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ na temelju izmjerih $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ i Hy

Izračun na temelju izmjerene pH vrijednosti i hidrolitičke kiselosti (Hy) je vrlo jednostavan, a potreban nam je još i podatak o volumnoj gustoći tla (masa tla volumena 1 dm^3 u nenarušenom stanju) te odluka do koje dubine ćemo provoditi kalcizaciju. Pri tome moramo voditi računa da planirana dubina kalcizacije odgovara dubini uzimanja uzorka tla za koji smo dobili rezultat. Na primjer, raspolažemo s rezultatima pH i Hy za uzorak tla dubine 0-30 cm i ne možemo te podatke iskoristiti za točan proračun kalcizacije do dubine 40 cm jer ne znamo kakve je kiselosti tlo u sloju 30-40 cm.

Postupak izračuna provodimo u dva-tri koraka, u prvom računamo potrebnu količinu čistog CaCO_3 ($\text{NV}_{\text{CaO}} = 56$, CEC = 100) za neutralizaciju utvrđene hidrolitičke kiselosti tla (to je za ciljni $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 7,0$), a u drugom koraku računamo potrebu do ciljnog pH. Treći korak je izračun potrebne količine raspoloživog sredstva za kalcizaciju (količina ekvivalentna izračunatoj količini čistog CaCO_3).

I. korak:

$$\text{t/ha CaCO}_3 \text{ za pH 7} = 50,04 \times \text{cm kalcizacije} \times \text{pv (kg/dm}^3\text{)} \times \text{Hy (cmol/kg)} / 1000$$

II. korak:

$$\text{t/ha čistog CaCO}_3 \text{ za ciljni pH} = (\text{ciljni pH} - \text{izmjereni pH}) / (7 - \text{izmjereni pH}) \times \text{t/ha CaCO}_3 \text{ za pH 7}$$

III. korak:

$$\text{t/ha sredstva zadane NV}_{\text{CaO}} = \text{t/ha čistog CaCO}_3 \times 56 / \text{NV}_{\text{CaO}}$$

Primjer 1.

U tlu je utvrđena hidrolitička kiselost $\text{Hy}=10 \text{ cmol/kg}$ tla i $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 5,0$. Koliko t/ha čistog vapnenca moramo potrošiti za kalcizaciju do dubine 30 cm za ciljni $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 6,5$ uz volumnu gustoću tla (pv) = 1,5 kg/dm³?

$$\text{t/ha CaCO}_3 \text{ za pH 7} = 50,04 \times 30 \times 1,5 \times 10 / 1000 = 22,5 \text{ t/ha CaCO}_3$$

$$\text{t/ha CaCO}_3 \text{ za pH 6,5} = (6,5 - 5,0) / (7,0 - 5,0) \times 22,5 = 0,75 \times 22,5 = 16,9 \text{ t/ha}$$

Primjer 2.

U tlu je utvrđena hidrolitička kiselost $Hy = 6 \text{ cmol/kg}$ tla i $pH_{H_2O} = 4,5$. Koliko t/ha čistog vapnenca, a koliko dolomitskog vapnenca ($NV_{CaO} = 60$) moramo potrošiti za kalcizaciju do dubine 25 cm za ciljni $pH_{H_2O} = 6,5$ uz volumnu gustoću tla ($\rho_v = 1,35 \text{ kg/dm}^3$)?

$$\begin{aligned} \text{t/ha CaCO}_3 \text{ za pH 7} &= 50,04 \times 25 \times 1,35 \times 6 / 1000 = 10,1 \text{ t/ha CaCO}_3 \\ \text{t/ha čistog CaCO}_3 \text{ za pH 6,5} &= (6,5 - 4,5) / (7,0 - 4,5) \times 10,1 = 0,8 \times 10,1 = 8,1 \text{ t/ha} \\ \text{t/ha dolomitskog vapnenca} &(\text{NV}_{CaO} = 60) \text{ za pH 6,5} = 8,1 \times 56/60 = 7,6 \text{ t/ha} \end{aligned}$$

4.3. Izračun potrebe do ciljne Hy ili ciljne zasićenosti tla bazama na temelju Hy i KIK vrijednosti

Prethodno je već prikazano da trenutna zasićenost tla bazama (V) može biti različita ovisno o kationskom izmjenjivačkom kapacitetu tla (KIK), tj. ukupnom adsorpcijskom kompleksu (AK) tla. Da bismo izračunali potrebnu kalcizaciju do određene pH vrijednosti, u ovom slučaju moramo znati kojoj zasićenosti tla bazama odgovara određena pH vrijednost. Pri tome smo jedino sigurni da pH neutralnog tla ($pH = 7$) odgovara potpunoj zasićenosti tla bazama, tj. $V = 100\%$. U većini tala srednje teksturne klase i srednje humoznosti $pH = 6,5$ znači da je $V = 90\%$, a pri $pH = 6,0$ je $V = 80\%$. Ova je veza pomaknuta ovisno o udjelu humusa i gline, tj. ovisno o KIK-u.

Najjednostavnije je izračunati potrebu kalcizacije prema ciljnoj zasićenosti bazama ili za ciljni pH kada je ciljni $V = 100$, a $pH = 7,0$.

Postupak izračuna provodimo u 3 koraka:

- I. korak: izračun mase tla do određene dubine
- II. korak: izračun suvišne kiselosti tla
- III. korak: izračun potrebe Ca za neutralizaciju suvišne kiselosti
- IV. korak: izračun potrebne količine raspoloživog sredstva za kalcizaciju.

Primjer 1.

U tlu je utvrđena hidrolitička kiselost $Hy = 15 \text{ cmol/kg}$ tla i KIK = 25 cmol/kg . Hidrolitičku kiselost želimo spustiti na 5 cmol/kg tla (ciljna hidrolitička kiselost). Koliko kg finog ($NV_{CaO} = 50$), a koliko čistog vapnenca ($NV_{CaO} = 56$) moramo potrošiti za kalcizaciju do dubine 30 cm uz volumnu gustoću tla ($\rho_v = 1,5 \text{ kg/dm}^3$)?

$$d = 30 \text{ cm}$$

$$\text{utvrđeno } Hy = 15 \text{ cmol/kg}$$

$$\text{ciljno } Hy = 5 \text{ cmol/kg}$$

$$\rho_v = 1,5 \text{ kg/dm}^3$$

sredstvo za kalcizaciju: CaCO_3 , fini vapnenac ($NV = 50$)

I. korak: izračun mase tla

$$300 \text{ dm}^3/\text{m}^2 \times 1,5 \text{ kg/dm}^3 \times 10\ 000 \text{ m}^2/\text{ha} = 4.500.000 \text{ kg/ha} = 4,5 \times 10^6 \text{ kg/ha}$$

II. korak: izračun suvišne kiselosti tla

$$\text{potrebno je neutralizirati } 15-5 = 10 \text{ cmol/kg}$$

III. korak: izračun potrebe Ca za neutralizaciju suvišne kiselosti

$$(a) 10 \text{ cmol/kg} = 100 \text{ mmol/kg}$$

$$(b) \text{za neutralizaciju } 1 \text{ mmol Hy potrebno je } \frac{1}{2} \text{ mmol Ca, tj. } 20 \text{ mg Ca}$$

$$(a) + (b) \rightarrow 100 \text{ mmol/kg} \times 20 \text{ mg Ca/mmol} = 2.000 \text{ mg Ca/kg tla} = 2 \text{ g Ca/kg tla}$$

$$(c) \text{potreba Ca u kg/ha: } 2 \text{ g Ca/kg} \times 4,5 \times 10^6 \text{ kg/ha} = 9 \times 10^6 \text{ g/ha Ca} = 9 \text{ t/ha Ca}$$

IV. korak: izračun potrebne količine finog vapnenca ($NV_{\text{CaO}} = 50$)

$$9 \text{ t/ha Ca} \times 56/40 \times 100/NV_{\text{CaO}} = 12,6 \text{ t/ha CaO} \times 100/50 = 25,2 \text{ t/ha CaCO}_3$$

IV. korak: izračun potrebne količine čistog CaCO_3 ($NV_{\text{CaO}} = 56$)

$$9 \text{ t/ha Ca} \times 56/40 \times 100/NV_{\text{CaO}} = 12,6 \text{ t/ha CaO} \times 100/56 = 22,5 \text{ t/ha CaCO}_3$$

Primjer 1. (drugi način izračuna)

Drugi način izračuna na temelju istih ulaznih podataka je nešto skraćenija inačica prethodnog načina jer u drugom koraku koristi sublimiranu formulu.

I. korak: izračun suvišne kiselosti tla

$$\text{Hy za neutralizaciju} = \text{Hy utvrđeno} - \text{Hy ciljno}$$

II. korak: izračun potrebne količine čistog CaCO_3 ($NV_{\text{CaO}} = 56$)

$$\text{t/ha čistog CaCO}_3 = \text{dubina kalcizacije (cm)} \times \text{spec. gustoća tla (kg/dm)} \times \text{Hy za neutralizaciju (cmol/kg)} / 20$$

III. korak: izračun potrebne količine raspoloživog sredstva zadane NV_{CaO}

$$\text{t/ha sredstva zadane NV}_{\text{CaO}} = \text{t/ha čistog CaCO}_3 \times 56/NV_{\text{CaO}}$$

U tlu je utvrđena hidrolitička kiselost $\text{Hy} = 15 \text{ cmol/kg tla}$ i $\text{KIK} = 25 \text{ cmol/kg}$. Hidrolitičku kiselost želimo spustiti na 5 cmol/kg tla . Koliko kg finog vapnenca ($NV_{\text{CaO}} = 50$) moramo potrošiti za kalcizaciju do dubine 30 cm uz volumnu gustoću tla ($\rho_v = 1,5 \text{ kg/dm}^3$)?

$$\text{Hy za neutralizaciju} = 15 - 5 = 10 \text{ cmol/kg}$$

$$\text{t/ha čistog CaCO}_3 = 30 \times 1,5 \times 10 / 20 = 22,5 \text{ t/ha}$$

$$\text{t/ha raspoloživog CaCO}_3 (\text{NV}_{\text{CaO}} = 50) = 22,5 \times 56/50 = 22,5 \times 1,12 = 25,2 \text{ t/ha}$$

Primjer 2.

Ciljnu kiselost tla nakon kalcizacije možemo iskazati i u obliku ciljne zasićenosti tla bazama (V) umjesto ciljne hidrolitičke kiselosti. U tom će se slučaju prvi korak razlikovati od prethodnog primjera, a drugi korak je nepromijenjen.

I. korak: izračun suvišne kiselosti tla

$$\text{Hy za neutralizaciju} = \text{Hy utvrđeno} - \text{KIK} \times (1\text{-ciljni V}/100)$$

II. korak: izračun potrebne količine čistog CaCO_3 ($\text{NV}_{\text{CaO}}=56$)

$$\text{t/ha čistog CaCO}_3 = \text{dubina kalcizacije (cm)} \times \text{spec. gustoća tla (kg/dm)} \times \text{Hy za neutralizaciju (cmol/kg)} / 20$$

Također, neutralizacijska vrijednost raspoloživog sredstva ne mora biti prikazana kao NV_{CaO} , već može biti kao CCE ili ENV_{CCE} (efektivna neutralizacijska vrijednost na temelju CCE i finoće materijala). U tom ćemo slučaju za treći korak koristiti drugu formulu.

III. korak: izračun potrebne količine raspoloživog sredstva zadanog CCE ili ENV_{CCE}

$$\text{t/ha sredstva zadane ENV} = \text{t/ha čistog CaCO}_3 \times 100/\text{ENV}$$

U tlu je utvrđena hidrolitička kiselost Hy = 15 cmol/kg tla i KIK = 25 cmol/kg. Ciljna zasićenost tla bazama V = 80 %. Koliko tona šećeranskog vapna (CCE = 90, ENV = 69) moramo potrošiti za kalcizaciju do dubine 30 cm uz volumnu gustoću tla (pv) = 1,5 kg/dm³?

$$\begin{aligned}\text{Hy za neutralizaciju} &= 15-25 \times (1-80/100) = 15-25 \times (1-0,8) = 15-25 \times 0,2 = 15-5 \\ &= 10 \text{ cmol/kg}\end{aligned}$$

$$\text{t/ha čistog CaCO}_3 = 30 \times 1,5 \times 10/20 = 45 \times 10/20 = 22,5 \text{ t/ha}$$

$$\text{t/ha šećeranskog vapna} = \text{t/ha CaCO}_3 \times 100/\text{ENV} = 22,5 \times 100/69 = 32,6 \text{ t/ha}$$

4.4. Izračun potrebe na temelju pH vrijednosti tla u pufernim suspenzijama

Pojedini su laboratoriji u svijetu razvili metode kojom izračunavaju potrebu kalcizacije na temelju izmjerene pH vrijednosti suspenzije tla u pufernoj otopini. Primjer je metoda koju je razvio Cornell Nutrient Analysis Laboratories (Shoemaker i sur., 1961.) na temelju početne pH vrijednosti suspenzije tla u 0,1 M CaCl_2 i pH vrijednosti suspenzije tla u SMP puferu trietanolamina. Metoda je razvijena za tla s povećanim koncentracijama slobodnog aluminija. Za izračun potrebe kalcizacije koristi se funkcija ovisnosti početne pH vrijednosti, pH vrijednosti tla u SMP suspenziji, mase uzorka tla poznatog volumena i planirane dubine kalcizacije. U ovoj metodi koristi se podatak o promjeni početne pH vrijednosti tla nakon djelovanja puferne otopine na uzorak tla poznatog volumena i mase.

Metode s pufernim otopinama su višegodišnjim laboratorijskim i poljskim istraživanjima vrlo pažljivo kalibrirane za određena svojstva tala, tj. tipove kiselih tala u području u kojem se koriste.

4.5. Inkubacijske metode

Inkubacijske metode utvrđuju stvarne promjene pH u uzorcima tla u laboratorijskim uvjetima nakon dodavanja različitih sredstava za kalcizaciju.



Točnost metode ovisi o stupnju moguće usporedbe stvarnih uvjeta u proizvodnji i simuliranih laboratorijskih uvjeta. Prednost ovakvih metoda je egzaktno mjerjenje promjena pH reakcije tla kao učinka dodanih sredstva za kalcizaciju pored ostalim metodama uobičajenog mjerjenja određene frakcije kiselosti. Nedostatak ovakvih metoda je dugotrajnost i razlike laboratorijskih uvjeta i stvarnih uvjeta agroekosustava.

4.6. Ostale metode

Kada su pored pH reakcije tla na raspolaganju i podatci o drugim svojstvima tla, na primjer sadržaju Ca i selektivno vezujućoj glini koje dobijemo elektro-ultra-filtracijskom (EUF) analizom tla, može se izračunati potreba kalcizacije. Naravno, ovakve metode prvo zahtijevaju razvijanje modela za izračun kalcizacije za što je potrebna usporedba s provjerenim standardiziranim analitičkim metodama ili provjera modela poljskim pokusima.

Izračun potrebne kalcizacije, tj. potrebne količine Ca na temelju rezultata EUF metode koristi podatke o pH tla, ciljnoj pH vrijednosti, pristupačnosti Ca u tlu i iznošenja Ca planiranim prinosom usjeva. Pristupačnost Ca u tlu utvrđuje se EUF metodom, tj. analizom dvije frakcije Ca i njihovim kvocijentom (Ca-I frakcija, Ca-II frakcija i Ca-Q). Ovakav način proračuna pored kalcizacije omogućava precizan proračun potrebne redovite gnojidbe kalcijem.

Vladimir Ivezic,
Krunoslav Karalić

5. VRIJEME I NAČIN PROVEDBE KALCIZACIJE



Niska pH vrijednost koja karakterizira kisela tla ima višestruki negativni utjecaj na tlo i biljke. Riječ je o toksičnom utjecaju iona Al^{3+} i Mn^{2+} kod pH tla < 5, direktnom toksičnom utjecaju H^+ iona kod pH tla < 3, zatim aktivaciji toksičnih teških metala (Cd, Cr, Hg, Pb), poremećaju rada mikroorganizama (nitrofiksirajuće bakterije), smanjenoj pristupačnosti P (fiksacija) i mikroelemenata u anionskom obliku (Mo) te ispiranju Ca i Mg. Najveći problem su tla s pH reakcijom ispod 5 ili 4, no da bismo znali kad je potrebno primijeniti kalcizaciju nije dovoljno utvrditi samo pH tla jer dva tla s istom pH vrijednosti mogu imati bitno različitu količinu kiselosti. Za precizno određivanje suvišne kiselosti tla neophodno je znati i vrijednost hidrolitičke kiselosti (Hy izražena u $\text{cmol}(+)\text{kg}^{-1}$ tla), kao i vrijednost specifične gustoće tla (za izračunavanje mase tla), a korisni su i podatci o veličini apsorpcijskog kapaciteta (AK) tla, tj. kationskog izmjenjivačkog kapaciteta (KIK). Zbog toga je pH samo pokazatelj postoji li problem kiselosti i treba li provesti dopunske analize kojima će se utvrditi količina kiselosti tla i stupanj zasićenosti apsorpcijskog kompleksa tla alkalnim kationima. Naime, kalcizacija se smatra obaveznom mjerom na svim površinama gdje je hidrolitička kiselost iznad 4 $\text{cmol}(+)\text{kg}^{-1}$. Dakle, vrlo je važno provesti detaljnu analizu tla kako bi se primijenila odgovarajuća količina materijala za kalcizaciju i kako ne bi došlo do prekomjernog zasićenja kapaciteta tla.

Kao što je ranije navedeno, kalcizacija predstavlja neutralizaciju suvišne kiselosti tla unošenjem sredstva alkalne reakcije koja sadrži ione Ca, a često i ione Mg. Sirovine

za dobivanje kalcizijskih materijala su mekani i tvrdi vapnenac, dolomit i lapor koji se usitnjavaju mljevanjem. Termičkom obradom vapnenih materijala postupkom kalcinacije odnosno pečenja na temperaturi do 1300 °C dobiva se hidratizirano i živo vapno. Isto tako, kao materijali za kalcizaciju mogu se koristiti i različiti otpadni mlijevi poput saturacijskog mulja, koji se dobiva kao nusprodukt prerade šećerne repe. Materijal za kalcizaciju djeluje na povećanje i poboljšanje kvalitete prinosa optimiziranjem pH reakcije i direktnim utjecajem na povećanu pristupačnost Ca u tlu, ali i P, Mg, Mo, a taj se učinak može postići već u prvoj godini nakon kalcizacije. Količine sredstva koje će se primijeniti trebaju biti usklađene sa zahtjevima tla i kultura koje će se uzgajati. Određivanje količine također ovisi i o sredstvu koje se koristi. Izbor sredstva za kalcizaciju ovisi o kemijskom sastavu materijala koji definira mogućnost sredstva da neutralizira kiselost, tj. definira neutralizacijsku vrijednost (NV). Čisti kalcij karbonat je standard za sva sredstva za kalcizaciju i ima neutralizacijsku vrijednost 100 % pa se pri procjeni kvalitete sredstva za kalcizaciju kemijski sastav sredstva uspoređuje s čistim kalcijevim karbonatom i njegovom relativnom neutralizacijskom vrijednosti. Ta usporedba s kalcijevim karbonatom naziva se kalcij-karbonat ekvivalent (CCE), pri čemu je CCE je standardno mjerilo čistoće sredstva za kalcizaciju.

Meki i tvrdi vapnenac, hidratizirano vapno i saturacijski mulj djeluju brzo u pravcu korekcije suvišne kiselosti tla. Dolomit u usporedbi s ostalim materijalima na kiselost tla djeluje nešto sporije. Prema učinkovitosti promjene kemijskih svojstava tla meki i tvrdi vapnenac, dolomit, hidratizirano vapno i saturacijski mulj rezultiraju malim razlikama u djelovanju.

Najpovoljnije vrijeme za provođenje kalcizacije za ratarske kulture je obično poslije žetve kada je tlo relativno suho, no u pravilu može se provoditi u svako doba godine kada vlažnost tla dozvoljava obradu tla, a nikako se ne smije provoditi zajedno s gnojivima koja sadrže NH_4^+ jer će se dušik transformirati u NH_3 i izgubiti volatizacijom. Potrebna količina sredstva za kalcizaciju ne mora se nužno unijeti odjednom, dapače unošenje u više navrata rezultira boljom raspodjelom po površini. Iz tih se razloga predlaže zaoravanje jednog dijela tijekom osnovne obrade, a drugi se dio preporučuje unijeti pliće u tlo prije pripreme tla za sjetvu. S obzirom da kalcizacija mijenja biološko-fizikalno-kemijska svojstva tla, kalcizacija se također može provoditi i postupno tijekom više godina.

Prilikom pripreme za podizanje trajnih nasada voćnjaka i vinograda najbolje je kalcizaciju obaviti dvije godine prije same sadnje zajedno s organskom gnojidbom uz obavezno zaoravanje na površinama gdje je niska razina organske tvari, a godinu dana nakon kalcizacije treba obaviti meliorativnu gnojidbu mineralnim gnojivima. U već podignutim trajnim nasadima nemoguće je provesti kalcizaciju. Moguća je jedino gnojidba kalcijem, tj. unošenje kalcija u tlo svake godine ili zajedno s mineralnim gno-



jivima, pri čemu se ukupna potrebna količina dijeli s brojem godina aplikacije i svodi na volumen tla na koji se u ovim uvjetima može aplicirati (aplikacija po čitavom profilu rizofere je nemoguća).

Sama aplikacija sredstva za kalcizaciju treba težiti tome da se sredstvo ravnomjerno rasподijeli po površini, za što se najčešće koriste različiti rasipači.

Za raspodjeljivanja granuliranog sredstva (u pravilu je skuplje od praškastog) mogu se koristiti centrifugalni rasipač za mineralna gnojiva, a za praškasta sredstva potrebni su posebni rasipači, na primjer raspodjeljivači pužnog tipa.

Prilikom aplikacije sredstvo je potrebno u potpunosti izmiješati u obradivom sloju tla, tj. do dubine za koju je analizama utvrđena kiselost tla. Praškasta sredstva rezultiraju bržim učinkom od krupnije mljevenih ili granuliranih sredstava koja imaju produžni učinak.

S obzirom da kalcizacija radikalno mijenja biloško-fizikalno-kemijska svojstva tla, treba se provoditi oprezno uz dobar proračun same kalcizacije. Nakon primjenjene kalcizacije potrebna je humizacija, ponekad i vrlo intenzivna gnojidba organskim gnojivima.

Krunoslav Karalić,
Brigita Popović,
Vladimir Ivezić

6. UČINCI KALCIZACIJE



Primjena agrotehničke mjere kalcizacije pri čemu u tlo apliciramo različite materijale koji sadrže kalcijeve ili kalcijeve i magnezijeve ione s ciljem neutralizacije suviše kiselosti tla rezultira utjecajem i na druga kemijska te fizikalna i biološka svojstva tla. Pri tome je zabilježen značajan utjecaj kalcizacije na promjenu pristupačnosti hraniva u tlu, na intenzitet mikrobiolške aktivnosti u tlu te na strukturu tla. Intenzitet promjena agrokemijskih svojstava tla ovisi o početnoj kiselosti tla, o visini doze materijala za kalcizaciju, o obliku kalcija i magnezija u materijalu za kalcizaciju te o klimatskim prilikama.

6.1. Promjene pH reakcije tla

Kiselost tla utvrđujemo mjeranjem pH vrijednosti u suspenziji tla i vode, zatim suspenziji tla i kalijevog ili kalcijevog klorida. Pri tome vrijednost koju određujemo mjeranjem pH vrijednosti u suspenziji tla i vode predstavlja frakciju aktualne kiselosti tla koja je pokazatelj kiselosti vodene faze tla. pH vrijednost u suspenziji tla i otopine kalijevog ili kalcijevog klorida je supstitucijska kiselost tla i predstavlja kiselost adsorpcijskog kompleksa tla. Prema redoslijedu, najviše su vrijednosti aktualne kiselosti tla, npr. za jako kiselo tlo $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 5,64, dok je vrijednost izmjenjive kiselosti tla niža za 1 do 1,5 pH jedinicu, npr. za jako kiselo tlo pH_{KCl} 4,36. pH vrijednost tla u suspenziji tla i kalcijevog klorida kreće se između vrijednosti u vodi i vrijednosti u kalijevom kloridu te za jako kiselo tlo može iznositi npr. $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ 4,89.

Aplikacija materijala za kalcizaciju izravno utječe na neutralizaciju suvišne kiselosti tla i povećanje pH vrijednosti. Dakle, kalcizacija rezultira povećanjem pH vrijednosti u suspenziji tla i vode ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$) što ukazuje na snižavanje aktualne kiselosti tla. Jednako tako kalcizacija povećava pH vrijednost tla u suspenziji tla i kalijevog klorida (pH_{KCl}) ili tla i kalcijevog korida ($\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$), što znači da dolazi do snižavanja supstitucijske kiselosti tla.

Najbolji pokazatelj promjene stanja kiselosti tla je supstitucijska kiselost zbog toga što se učinak kalcizacije može mjeriti i u području kisele i u području alkalne reakcije tla, dok pomoću drugih pokazatelja, kao što su svojstva hidrolitičke kiselosti tla ili stupanj zasićenosti tla bazama, ne možemo izmjeriti učinak eventualno prekomjerne kalcizacije u području alkalne reakcije tla.

Učinak kalcizacije ovisi o početnoj kiselosti tla, o dozi kalcizacije, o neutralizacijskoj vrijednosti materijala za kalcizaciju i o količini vode u tlu. Na kiseljem tlu djelovanje kalcizacijskog materijala je brže, a na manje kiselom tlu sporije uz produžno djelovanje viših doza kalcizacijskog materijala. Na kiseljem tlu povećanje pH vrijednosti u prvoj vegetaciji gotovo može dostići ciljanu pH vrijednost, a na manje kiselom tlu rijetko može dostići više od 80-85 % ciljane pH vrijednosti zbog sporije neutralizacije, tj. produžnog djelovanja sredstva za kalcizaciju. Naravno, presudan utjecaj na brzinu neutralizacije kiselosti tla ima vrsta sredstva za kalcizaciju.

Na temelju brojnih istraživanja u agroekološkim uvjetima istočnog dijela RH, moguće je za dozu kalcizacije s 5-10 t/ha čistog CaCO_3 očekivati prosječno povećanje reakcije tla za 1-1,5 pH jedinicu. Za dozu kalcizacije s 10-20 t/ha čistog CaCO_3 moguće je povećati pH vrijednost tla za prosječnih 1,5-2 pH jedinice.

Međutim, mineralna i organska gnojidba najčešće imaju suprotan učinak i djeluju na snižavanje pH reakcija tla, odnosno na povećanje aktualne i supstitucijske kiselosti tla. Primjena mineralne i organske gnojidbe može pri tome djelomično neutralizirati učinak kalcizacije. Prosječan učinak mineralne i organske gnojidbe na zakiseljavanje tla i snižavanje pH vrijednosti u agroekološkim uvjetima istočne Hrvatske može iznositi od 0,1 do 0,4 pH jedinice u jednoj vegetacijskoj godini. Ovo se odnosi na utjecaj većine kompleksnih NPK gnojiva i ureje, dok su učinci pojedinačnih dušičnih gnojiva vrlo različiti. Tako tlo zakiseljavaju amonijev sulfat i klorid (rezidualno najkiselija gnojiva), a alkaliziraju kalcijev i natrijev nirat (rezidualno najalkalnija gnojiva). Također, KAN je pogodniji za kisela tla, dok je AN pogodniji za alkalna karbonatna tla.

6.2. Promjene hidrolitičke kiselosti i stupnja zasićenosti tla bazama

Vrijednost hidrolitičke kiselosti tla predstavlja dio ukupne potencijalne kiselosti tla. U skladu s promjenama reakcije tla odnosno pH vrijednosti tla pod utjecajem kalcizacije

odvijaju se i promjene u vrijednostima hidrolitičke kiselosti tla. Dakle, otapanje i dje-lovanje kalcizijskog materijala u tlu rezultira snižavanjem hidrolitičke kiselosti tla. Pri tome je moguće utvrditi pravilnost snižavanja vrijednosti hidrolitičke kiselosti tla s povećanjem doze kalcizijskog materijala.

Hidrolitička kiselost je u usporedbi s pH vrijednosti bolji pokazatelj za proračun potrebne kalcizacije, ali je pH vrijednost precizniji pokazatelj posljedica kalcizacije, posebice u rangu potpune neutralizacije kiselosti tla. Pri tome učinak kalcizacije na neutralizaciju hidrolitičke kiselosti tla ovisi o početnoj vrijednosti hidrolitičke kiselosti, o visini doze kalcizacije i o volumnoj gustoći tla. Primjerice doza materijala za kalcizaciju od 9 t/ha CaCO_3 aplicirana u tlo početne hidrolitičke kiselosti 5,7 mmol/100 g neutralizira oko 90 % hidrolitičke kiselosti, dok ista doza u tlu niže hidrolitičke kiselosti (4,3 mmol/100 g tla) u potpunosti neutralizira hidrolitičku kiselost. To znači da visinu doze kalcizacije treba prilagoditi početnoj hidrolitičkoj kiselosti tla.

Stupanj zasićenosti tla bazama je pokazatelj udjela kiselih kationa na adsorpcijskom kompleksu tla i kao takav je obrnuto proporcionalan hidrolitičkoj kiselosti tla. Utjecaj kalcizacije na povećanje zasićenosti tla bazama proporcionalan je neutralizaciji hidrolitičke kiselosti.

Uz određena mineralna gnojiva i primjena organske gnojidbe djeluje na acidifikaciju tla jer mineralizacijom organskog C, N i S iz organskih gnojiva u konačnici dolazi do stvaranja ugljične, nitratne i sulfatne kiseline.

6.3. Promjene raspoloživosti $\text{AL-P}_2\text{O}_5$ i $\text{AL-K}_2\text{O}$

Kalcizacija kiselih tala uvijek utječe na povećanje pristupačnosti fosfora u tlu. Pri tome je moguće utvrditi pravilnost povećanja biljci pristupačnog fosfora s povećanjem reakcije tla odnosno s neutralizacijom suvišne kiselosti kalcizacijom. Prema tome, promjena pristupačnost fosfora u tlu, prema rezultatima kemijskih analiza, pod utjecajem je reakcije tla jer u kiselim uvjetima dolazi do štetne fiksacije fosfora stvaranjem fosfata željeza i aluminija. U kiselim tlima koja sadrže slobodni aluminij i željezo nakon gnojidbe vodotopivim fosfornim gnojivima dolazi do kemijske fiksacije vodotopivih fosfata uz malu učinkovitost primjenjenog gnojiva.

Učinak kalcizacije na povećanje pristupačnosti fosfora temelji se na neutralizaciji kiselih iona Al, Fe i Mn. Naime, unošenjem sredstva za kalcizaciju dolazi do kidanja kemijskih veza u teško topivim fosfatima željeza i aluminija, te se fosfatni ion mobilizira, dok oslobođeni aluminij prelazi u hidroksidni oblik. Nadalje, dio fosfornih iona veže se u lakotopive kalcijeve monofosfate koji su biljkama raspoloživ oblik fosfora. Dakle, možemo reći da visoka koncentracija kiselih iona u tlu siromašnom fosforom može rezultirati simptomima nedostataka fosfora koji se mogu neutralizirati kalcizacijom

bez direktnе gnojidbe fosforom. Tako primjerice, u agroekološkim uvjetima istočne Hrvatske, kalcizacija fosforom siromašnih tala s 10 i 20 t/ha karbokalka povećava pri-nos zrna soje. Naravno, to nije posljedica samo povećane raspoloživosti fosfora, već i optimizacije uvjeta za razvoj simbiotskih nitrofiksirajućih bakterija.

Kalcizacija je prema rezultatima provedenog istraživanja (Karalić, 2009.) na kiselom tlu istočne Hrvatske rezultira povećanjem AL-pristupačnog fosfora u jako do ekstre-mno kiselim tlima prosječno za 3,5 mg/kg P₂O₅ za svaku tonu apliciranog CaCO₃. Pri tome je povećanje pristupačnosti fosfora po jedinici kalcizacijskog sredstva veće kod primjene manjih doza kalcizacije te kod tla s većom početnom razinom pristupačnog fosfora. Povećanje reakcije tla do slabo kisele ili neutralne vrijednosti rezultira pove-ćanjem pristupačnosti fosfora u tlu, dok previsoke doze kalcizacijskih materijala mogu rezultirati manjim promjenama pristupačnosti fosfora zbog alkalne reakcije. Razlog pada pristupačnosti fosfora u uvjetima alkalne reakcije tla je kemijska fiksacija fosfora u obliku teško topivih soli kalcijevih fosfata (kalcijev oktafosfat).

Nadalje, kalcizacija može utjecati na smanjenje koncentracije izmjenjivog kalija u tlu. Razlog tome je antagonistički odnos kalcija prema kaliju, odnosno antagonizam kalci-ja i magnezija prema kaliju.

6.4. Promjene sadržaja humusa u tlu

Kalcizacija utječe i na promjenu bioloških svojstava u tlu. S tim u vezi, povećava se intenzitet mikrobioloških procesa, što rezultira intenzivnjom razgradnjom organske tvari tla i smanjenjem sadržaja humusa u tlu. Pri tome je moguće da se rata ukupne potencijalne mineralizacije organske tvari tla pod utjecajem kalcizacije povećava za 1,5 do čak 2 puta. Na primjer, kalcizacija je dvije godine nakon primjene rezultirala padom sadržaja humusa u tlu prosječno 0,01 % humusa za svaku t/ha CaCO₃ (Karalić, 2009.).

Kalcizacija bez organske gnojidbe redovito rezultira negativnim efektom smanjenja sadržaja humusa u tlu. Tako je utvrđen prosječan 8 %-tni pad sadržaja humusa u tlu (na primjer s 1,60 na 1,47 % humusa) dvije godine nakon kalcizacije s 9 t/ha CaCO₃, a nakon kalcizacije sa 17 t/ha CaCO₃ 12 %-tni pad sadržaja humusa u tlu (na primjer s 1,60 na 1,41 % humusa).

Organska gnojidba pak povećava udio organske tvari (u konačnici humusa) u tlu, odnosno smanjuje negativan učinak kalcizacije. Utvrđeno je prosječno povećanje sadržaja organske tvari u tlu primjenom organske gnojidbe do 0,04 % za svakih 10 t/ha stajskog gnojiva. Stoga je uz kalcizaciju neophodno primijeniti i organsku gnojidbu kako bi se omogućilo postizanje pozitivnih efekata kalcizacije i humizacije osigura-njem dovoljne količine organske tvari za povećan intenzitet mineralizacije.

Na temelju prethodno prikazanih primjera provedenih istraživanja, potrebna količina stajskog gnojiva za neutralizaciju negativnog učinka kalcizacije na sadržaj humusa u tlu iznosi prosječno 2,5 t/ha stajskog gnoja po t/ha CaCO_3 . Dakle, za svaku kalcizaciju s 10 t/ha CaCO_3 neophodno je aplicirati i 25 t/ha stajskog gnojiva.

6.5. Promjene koncentracije izmjenjivih Ca, Mg, K i Na u tlu

Kalcizacija utječe na promjene koncentracija izmjenjivih alkalnih i zemnoalkalnih kationa (Ca, Mg, K i Na) na adsorpcijskom kompleksu tla.

Kalcizacija povećava koncentraciju izmjenjivog kalcija u tlu uslijed izravnog unosa kalcijevih iona u materijalima za kalcizaciju. U skladu s povećanjem doze, kalcizacija može utjecati na gotovo linearno povećanje koncentracije kalcija u tlu. Koncentracija izmjenjivog kalcija, ovisno o volumnoj gustoći tla, kalcizacijom se povećava do 40 mg/kg Ca po toni apliciranog CaCO_3 u jako do ekstremno kiselom tlu. Ukoliko materijal za kalcizaciju sadrži kalcijeve i magnezijeve ione, očekivano će uslijediti povećanje koncentracije izmjenjivog kalcija i magnezija.

Očita je povezanost doza materijala za kalcizaciju i promjena koncentracija izmjenjivog kalcija i magnezija na adsorpcijskom kompleksu tla. U pogledu raspoloživosti ova dva esencijalna zemnoalkalna metala i kalija vrlo je važan omjer sadržaja Ca i K (Ehrenbergov zakon) i odnos Ca i Mg (Loewov zakon), odnosno omjer K, Ca i Mg.

Mineralna i organska gnojidba posredno utječe na snižavanje koncentracije izmjenjivog kalcija i magnezija u tlu u slučaju zakiseljavanja tla gnojidbom primjenom rezidualno (fiziološki) kiselih mineralnih gnojiva. Alkalne katione na adsorpcijskom kompleksu tla supstituiraju kiseli kationi i tako kiselost tla raste. Pri tome descendantni tokovi vode u tlu ispiru alkalne katione u dublje slojeve tla. Prosječna količina izgubljenog kalcija i magnezija ispiranjem u istočnoj Hrvatskoj može se kretati od 50 do 150 kg/ha kalcija te od 30 do 80 kg/ha magnezija, ovisno o intenzitetu gnojidbe mineralnim dušikom, fosforom i kalijem te organskim gnojivima.

Izmjenjivi natrij je u tlima prisutan u značajno nižim koncentracijama u usporedbi s kalcijem, magnezijem i kalijem. To znači kako je udio natrija na adsorpcijskom kompleksu vrlo nizak i od najmanjeg je značaja jer se radi o korisnom, a ne esencijalnom elementu, te mu se posvećuje manje pozornosti. Navedene niske koncentracije natrija kalcizacijom mogu biti dodatno smanjene. Mogući učinak organske gnojidbe je porast koncentracije izmjenjivog natrija u tlu s porastom doze organskog gnojiva, što je posljedica prisutnosti natrijevog kationa u pojedinim stajskim gnojivima.

6.6. Promjene raspoloživosti Fe, Mn, Zn, Cu u tlu

Prosječno je prema ukupnim koncentracijama redoslijed esencijalnih mikroelemenata u tlu: željezo, mangan, a zatim cink i bakar. Općenito raspoloživost teških metala u tlu, kako navedenih esencijalnih mikroelemenata, tako i potencijalno toksičnih elemenata, ovisi o pH vrijednosti tla i veća je u kiselim tlima. Pri tome analize pristupačnosti teških metala iz skupine esencijalnih mikroelemenata Fe, Mn, Zn i Cu u kiselim tlima ukazuju na snižavanje koncentracije raspoložive frakcije uslijed povećanja pH reakcije kalcizacijom. Pad koncentracije raspoloživog željeza u tlu može biti posljedica većih doza kalcizijskog materijala. Kalcizacija može rezultirati smanjenjem pristupačnosti željeza u tlu do čak 50 % u odnosu na početno stanje. Prema rezultatima provedenog gnojidbeno-kalcizijskog pokusa na jako kiselim i ekstremno kiselim tlu u agroekološkim uvjetima istočne Hrvatske, u prosjeku po t/ha primijenjenog CaCO_3 možemo očekivati smanjenje pristupačnosti željeza za oko 4,0 % (Karalić, 2009.).

Koncentracije ukupnog i raspoloživog mangana u tlu su uobičajeno nešto niže u odnosu na koncentracije željeza, a učinak kalcizacije je gotovo identičan učinku na željezo. Primjerice doza kalcizacije od 9 t/ha CaCO_3 na jako ili ekstremno kiselim tlu može smanjiti pristupačnost mangana za prosječno 30 %, a razina kalcizacije od 17 t/ha CaCO_3 prosječno za 39 %. Dakle, kao i kod željeza, kalcizacijom u prosjeku po t/ha primijenjenog CaCO_3 možemo očekivati smanjenje pristupačnosti mangana za oko 4,0 %.

Kalcizacija smanjuje i pristupačnost cinka u tlu. Učinak kalcizacije na pristupačnost cinka je manjeg intenziteta u odnosu na promjenu pristupačnosti željeza i mangana. Npr. za dozu kalcizacije od 9 t/ha CaCO_3 utvrđeno je na jako ili ekstremno kiselim tlu prosječno smanjenje pristupačnosti cinka za 20 %, dok je primjena 17 t/ha CaCO_3 rezultirala prosječnim smanjenjem pristupačnosti za 28 %. Proizlazi kako je prosječno smanjenje pristupačnosti cinka za oko 2,0 % po t/ha primijenjenog CaCO_3 .

S obzirom na rezultate promjene pristupačnosti bakra pod utjecajem kalcizacije u brojnim istraživanjima, jasan je učinak kalcizacije na smanjenje pristupačnosti bakra u tlu. Tako npr. na jako kiselim i ekstremno kiselim tlu doza od 9 t/ha CaCO_3 smanjuje pristupačnost bakra prosječno za 23 %, a doza od 17 t/ha CaCO_3 prosječno za 40 %, što po t/ha primijenjenog CaCO_3 iznosi prosječnih 2,5 %. Pogrešno utvrđena potreba u kalcizaciji odnosno prekomjerna doza materijala za kalcizaciju može dovesti do smanjene pristupačnosti mikroelemenata Fe, Mn, Zn, Cu, Ni u tlu do nedostatnih koncentracija raspoloživih mikrohraniva.

Utjecaj kalcizacije na smanjenu pristupačnost nije karakterističan samo za esencijalne mikroelemente već i za toksične i potencijalno toksične teške metale poput Cd, Cr, Pb i Hg. No za razliku od mikroelemenata, u ovom je slučaju učinak kalcizacije pozitivan.



Ružica Lončarić

7. EKONOMSKA UČINKOVITOST KALCIZACIJE

7.1. Učinak kalcizacije na ekonomске rezultate poljoprivredne proizvodnje

Kiselost tla u istočnoj Hrvatskoj jedan je od najznačajnijih limitirajućih faktora za prinos poljoprivrednih kultura, što potvrđuju radovi brojnih autora (Rahman i sur., 2002., Zhang i sur., 2004., Burnett i sur., 1994.). Najčešći materijali kojima se provodi kalcizacija u istočnoj Hrvatskoj su šećeransko vapno (karbokalk) i šećeranska vapnena suspenzija (saturacijski mulj).

Karbokalk i saturacijski mulj su nusproizvodi pri proizvodnji šećera u šećeranama u Osijeku, Županji i Virovitici. Prodaje se u rinfuzi i vrlo je pristupačne cijene. Primjena karbokalka za kalcizaciju kiselih tala trebala bi biti na temelju kemijske analize tla jer se na taj način podiže plodnost tla, povećava efikasnost gnojidbe i otklanjaju negativni efekti kiselosti tla, a i rješava se problem zbrinjavanja šećeranskog vapna kao otpadnog nusproizvoda. Raspodjela se najčešće obavlja centrifugalnim razbacivačima gnojiva širokog zahvata ili razbacivačima stajskog gnojiva i komposta, a ponekad, pogotovo na manjim površinama, i ručno.

Učinak kalcizacije na prinos poljoprivrednih kultura je neosporan, kao što se vidi iz rezultata pokusa provedenih u studenome 2000. godine na površinama u Kutjevu (istočna Hrvatska). Tlo je kalcizirano s količinama od 0, 15, 30, 45, 60 i 90 t karbokalka ha^{-1} . Zasijane kulture bile su: kukuruz (2001.) – kukuruz (2002.) – suncokret

(2003.) – ozimi ječam (2004.). Utjecaj rastućih količina krabokalka na prinos prikazan je u tablici 4.

Tablica 4. Utjecaj kalcizacije na prinos kukuruza, suncokreta i ozimog ječma

	Kalcizacija karbokalkom (t/ha) – 2000.					
	0	15	30	45	60	90
Kukuruz 2001.	5.04	6.19	6.39	6.72	7.56	4.46
Kukuruz 2002.	5.51	6.66	6.77	6.82	7.50	5.08
Suncokret 2003.	2.72	3.77	4.04	3.46	3.31	2.83
Ozimi ječam 2004.	5.79	7.50	7.29	6.82	7.05	6.51

Izvor: Kovačević i sur.(2006.)

Ekonomski parametri poljskog pokusa prikazani su u tablici 5. Troškovi i profiti izračunati su u dvije varijante. Prva varijanta uključuje troškove provedene kalcizacije koja tereti samo prvi usjev (varijanta A), što objašnjava i najlošiji finansijski rezultat prvog usjeva u rotaciji, a druga varijanta troškove kalcizacije ravnomjerno raspoređuje na sve kulture u četverogodišnjoj rotaciji (varijanta B). Posljedično, to utječe i na finansijski rezultat odnosno profit jer na njega direktno utječu troškovi proizvodnje.

Ukupni troškovi iznose od 764 do 1.085 € u B varijanti do gotovo 2.000 €/ha u A varijanti. Pored troškova gnojidbe i kalcizacije, troškove proizvodnje čine troškovi re-promaterijala (sjeme, zaštitna sredstva), troškovi mehanizacije, koji ovise o količini primjenjenih gnojiva i materijala za kalcizaciju, troškovi žetve, obrade i sušenja, troškovi osiguranja i troškovi analize tla (Lončarić i sur., 2006.). Iako smo sve usjeve isto tretirali, troškovi su varirali između usjeva kao rezultat troškova koji ovise o prinosu (transport, obrada i sušenje, itd.). Troškovi same kalcizacije u strukturi troškova participiraju od 10 do 44 % u A varijanti, a u B varijanti od 3 do 16 %. Troškovi kalcizacije skupa s troškovima gnojidbe čine od 19 % (kontrola) do 58 % (90 t/ha karbokalk) u varijanti A, dok u B varijanti najskuplji tretman sudjeluje s 35 % u strukturi troškova.

Varijanta A. Kumulativni četverogodišnji finansijski rezultat je pozitivan samo za tretmane od 15 i 30 t karbokalka po ha, više doze rezultiraju finansijskim gubitkom zbog povećanih investicija (45 i 60 t/ha) te smanjenog prinosa uslijed pretjerane kalcizacije (90 t/ha). Čak i tretmani bez kalcizacije rezultiraju finansijskim gubitkom zbog niskih prinosova te visokih ostalih troškova proizvodnje.

Varijanta B. Jednolikom raspodjelom troškova na sve četiri kulture u rotaciji, učinci se prinosova ne preslikavaju samo na prihode, nego i na profite. Niti jedan tretman kalcizacije nije rezultirao profitom kod kukuruza u prvoj i drugoj godini, čak niti kod B varijante. B varijanta distribucije troškova pojačala je učinak kalcizacije na profit suncokreta, koji

je bio највиши за третмане од 15 и 30 t/ha. Значајно лошији финансијски резултати постигнути су код контроле и екстремних доза карбокалка (губитак 243 €). Слична ситуација је и код озимог јечма где је с економског стажалишта оптимална калцизација 15 t/ha (303 €).

B варijанта дистрибуције трошкова дaje точниji uvid u kretanje финансијског резултата nego A варijанта jer метода калцизације киселих тала има dugoročni efekt na приносе полjoprivrednih kultura па трошкови исте требају ravnomjerno teretiti sve kulture. Upotreбом regresijskog modela za usporedbu profit-a i трошкова tijekom sve četiri godine оптимална количина карбокалка prema učinku na profit bila je 19 t/ha.

Tablica 5. Учинак калцизације на трошкове и финансијски резултат кукуруза, сунокрета и јечма

		Калцизација карбокалком (t/ha)					
		0	15	30	45	60	90
Кукуруз 01	Prihod	683	799	824	853	941	624
	Tрошкови А	810	1014	1205	1398	1598	1934
	Tрошкови Б	810	872	923	974	1032	1085
	Profit А	-127	-214	-382	-545	-657	-1310
	Profit Б	-127	-73	-99	-121	-91	-461
Кукуруз 02	Prihod	740	890	883	883	958	678
	Tрошкови А	847	862	864	862	874	842
	Tрошкови Б	847	911	960	1008	1068	1133
	Profit А	-115	-16	-7	-16	62	-151
	Profit Б	-115	-64	-103	-161	-132	-441
Сунокрет 03	Prihod	823	1022	1074	963	936	844
	Tрошкови А	795	809	812	805	803	796
	Tрошкови Б	795	857	909	950	996	1087
	Profit А	28	214	262	159	133	48
	Profit Б	28	165	165	13	-61	-243
Јечам 04	Prihod	893	1090	1065	1011	1039	976
	Tрошкови А	764	787	784	778	781	774
	Tрошкови Б	764	835	881	923	975	1065
	Profit А	128	303	281	234	258	202
	Profit Б	128	255	184	88	64	-88

Izvor: Petrač i sur. (2007.)

7.2. Učinak kalcizacije i gnojidbe na ekonomске rezulate poljoprivredne proizvodnje

U znanstvenoj literaturi proučen je sinergijski učinak kalcizacije fosfornim gnojivima te je dobivena pozitivna korelacija između ove dvije mjere (Lopes i sur., 1994., Rahaman i sur., 2002.). Kalcizacija, kao mjera popravka tla, odnosno neutralizacije suvišne kiselosti, utječe i na povećanje profitabilnosti poljoprivredne proizvodnje kao posljedična pojava povećanja prinosa. Pozitivnu korelaciju između kalcizacije i profitabilnosti usjeva potvrdile su i različite pokusne proizvodnje (Li i sur., 2003. i Quaggio i sur., 1995.).

Utjecaj primjene kalcizacije i gnojidbe prikazan je na temelju rezultata tri poljska pokusa u istočnoj Hrvatskoj:

1. Donji Miholjac: distrični luvisol, vrlo nizak pH_{KCl} 3,91, kalcizacija jesen 2002.
2. Zelčin: distrični luvisol, vrlo nizak pH_{KCl} 4,09, kalcizacija jesen 2002.
3. Rakitovica: glinasto-ilovasti distrični luvisol, vrlo nizak pH_{KCl} 4,02, kalcizacija proljeće 2003.

Na sva tri pokusa provedena su dva tretmana kalcizacije:

1. kontrola bez kalcizacije
2. kalcizacija s 10 t/ha karbokalka;

i dva tretmana gnojidbe:

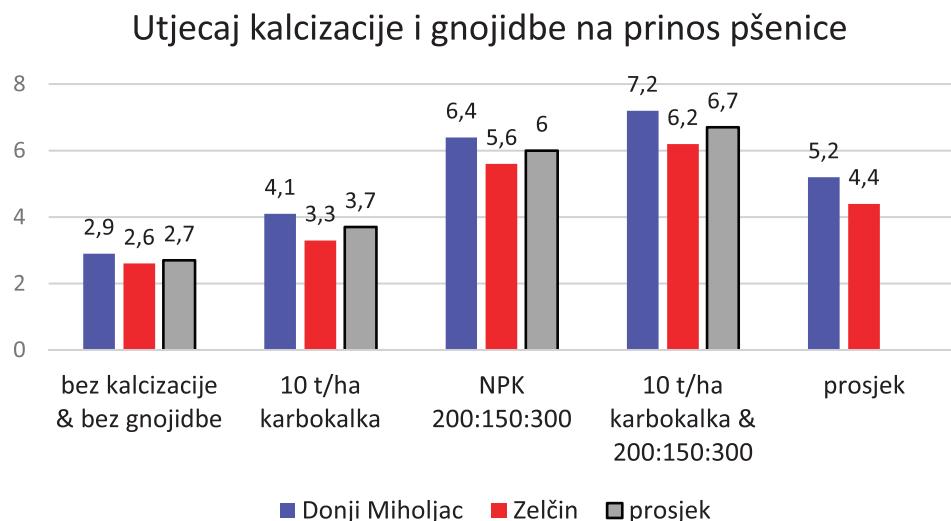
1. kontrola bez gnojidbe
2. gnojdba prilagođena plodnosti tala - 200:150:300 kg N:P₂O₅:K₂O.

Pored toga, na pokusu u Rakitovici proveden je dodatni kalcizacijski tretman s 20 t/ha karbokalka te dodatni gnojidbeni tretman s dvostrukom dozom fosfora – 200:300:300 kg N:P₂O₅:K₂O.

U Rakitovici je prvo bio posađen kupus (2003.), zatim kukuruz (2004.), a u jesen 2004. pšenica, dok je u Donjem Miholjcu i Zelčinu prvo bio posijan kukuruz, a u jesen 2003. pšenica.

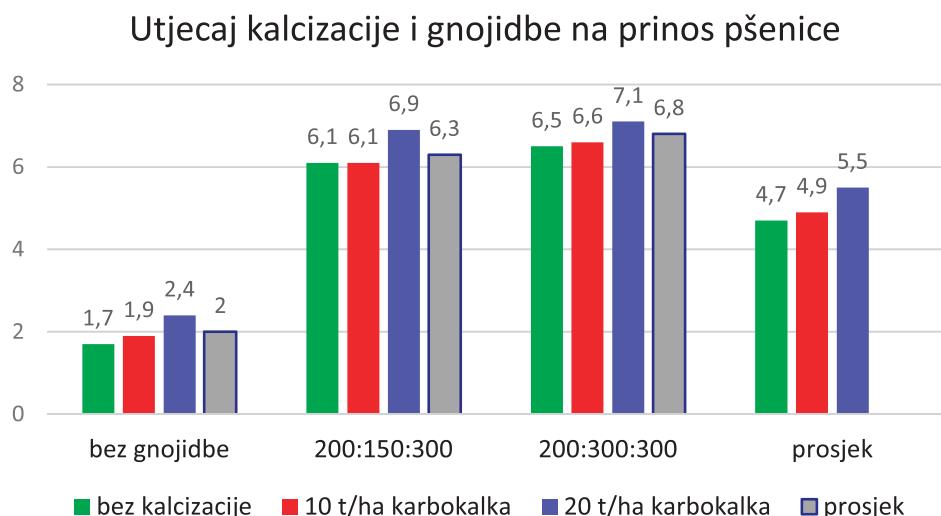
Svi rezultati postignutog prinosa te rezultati ukupnog prihoda (prinos zrna i slame × otkupna cijena + poticaji) i troškova upotrijebljeni su za izračun financijskog rezultata i determinacije optimalne doze karbokalka i gnojidbe.

Iz rezultata prinosa u Donjem Miholjcu i Zelčinu (grafikon 3) vidljive su značajne razlike u lokalitetima (Zelčin 4,4 i Donji Miholjac 5,2 t/ha). Najmanji prinos pšenice na oba lokaliteta očekivano je zabilježen na kontroli (bez kalcizacije i bez gnojidbe), dok je najveći prinos bio nakon kalcizacije s 10 t/ha karbokalka i gnojidbe 200:150:300 na oba lokaliteta.



Grafikon 3. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na prinos pšenice u Donjem Miholjcu i Zelčinu
Izvor: Lončarić i sur. (2007.)

S druge strane, u Rakitovici (grafikon 4) najveća kalcizacija (20 t/ha) i dvostruka gnojida bosforom (200:300:300) polučile su najveći prinos od 7,1 t/ha (Lončarić i sur., 2006.).



Grafikon 4. Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na prinos pšenice u Rakitovici
Izvor: Lončarić i sur. (2006.)

Sukladno kretanju prinosa, i ukupni prihodi kretali su se od 631€ (bez kalcizacije i bez gnojidbe) do 1.220 €/ha (200:300:300 gnojidba N:P:K) na pokusima u Donjem Miholjcu i Zelčinu, dok je na pokusu u Rakitovici vidljivo značajno povećanje ukupnog prihoda između kontrole (530 €/ha) i dvostrukog gnojidbe fosforom 200:300:300 (1.223 €/ha) te između kontrole (931 €) i kalcizacije s 20 t/ha karbokalka (1.031 €). Troškovi gnojidbe vrlo su značajni u strukturi troškova hrvatskih poljoprivrednih proizvođača. Udio troškova gnojidbe i kalcizacije u ukupnim troškovima iznosio je 7 % (samo kalcizacija), 41 % (gnojidba bez kalcizacije) i 53 % (gnojidba i kalcizacija) u Donjem Miholjcu i Zelčinu. U Rakitovici su isti troškovi iznosili od 7 % (samo kalcizacija) do 55 % kod dvostrukog kalcizacije i dvostrukog gnojidbe fosforom.

Tablica 6. Uchinak kalcizacije i gnojidbe na profit pšenice na pokusima u Donjem Miholjcu, Zelčinu i Rakitovici (€/ha)

	kontrola	10 t/ha karbokalka	NPK	10 t/ha karbok. + NPK	prosjek
D. Miholjac	126	190	136	138	147
Zelčin	82	79	30	17	52
prosjek	104	134	83	77	
	gnojidba	bez kalcizacije	10 t/ha karbokalka	20 t/ha karbokalka	prosjek
Rakitovica	bez gnojidbe	-37	-24	0	-20
	200:150:300	90	60	134	95
	200:300:300	-30	-59	-14	-34
	prosjek	8	-8	40	

Izvor: Lončarić i sur. (2007.)

Ostvareni profit pri proizvodnji pšenice (tablica 6) u Zelčinu je bio značajno niži nego u Donjem Miholjcu zbog nižeg prinosa. Gledajući oba pokusa, najniži profit je ostvaren na pokusu s kalcizacijom i gnojidbom. Najprofitabilnija varijanta je ona gdje je primijenjena samo kalcizacija te kontrola, jer iako je prinos na kontroli najniži, troškovi su također najniži. U Rakitovici je najviši profit ostvaren tretmanom gnojidbe 200:150:300 te tretmanom s 20 t/ha karbokalka i gnojidbom 200:150:300 kg/ha. Najlošiji financijski rezultat ostvaren je na površinama s dvostrukom gnojidbom fosforom zbog povećanog troška gnojidbe.



Međutim, uz optimalnu gnojidbu (prema preporukama gnojidbe) na pokusu u Donjem Miholjcu i Zelčinu profit bi se udvostručio (158 € nakon kalcizacije i gnojidbe, 163 € nakon gnojidbe bez kalcizacije). Spomenuta optimizacija gnojidbe utjecala bi značajno i na povećanje profita na kalciziranim površinama i na kontrolnoj površini bez kalcizacije (20-55 %). U Rakitovici reducirana i optimizirana gnojidba također bi rezultirala udvostručenjem profita.

Zaključno, analiza učinka kalcizacije i gnojidbe ukazuje da je profit značajno niži na kontrolnim varijantama, a mineralna gnojidba i kalcizacija poboljšavaju finansijski rezultat. Optimalna gnojidba, reducirana u odnosu na pokusom provedenu, na sva tri lokaliteta bi udvostručila profit.

7.3. Učinak različitih kalcizacijskih sredstava na menadžment poljoprivredne proizvodnje

Kompjutorskim modelom kalcizacije i gnojidbe analiziran je ekonomski učinak na poljoprivrednu proizvodnju. Elementi modela su različiti usjevi (pšenica, kukuruz, ječam, suncokret, soja), različito sredstvo za kalcizaciju, raspon kiselosti tla i visina ostvarenog prinosa (Lončarić i sur., 2009.). Prinos značajno utječe na gnojidbu, dijelom zbog

mogućeg limitiranja prinosa malom raspoloživosti fosfora i kalija, a dijelom zbog plana postupnog obogaćivanja tla fosforom i kalijem, tj. zbog potrebe poboljšane bilance fosfora i kalija i povećane doze gnojidbe.

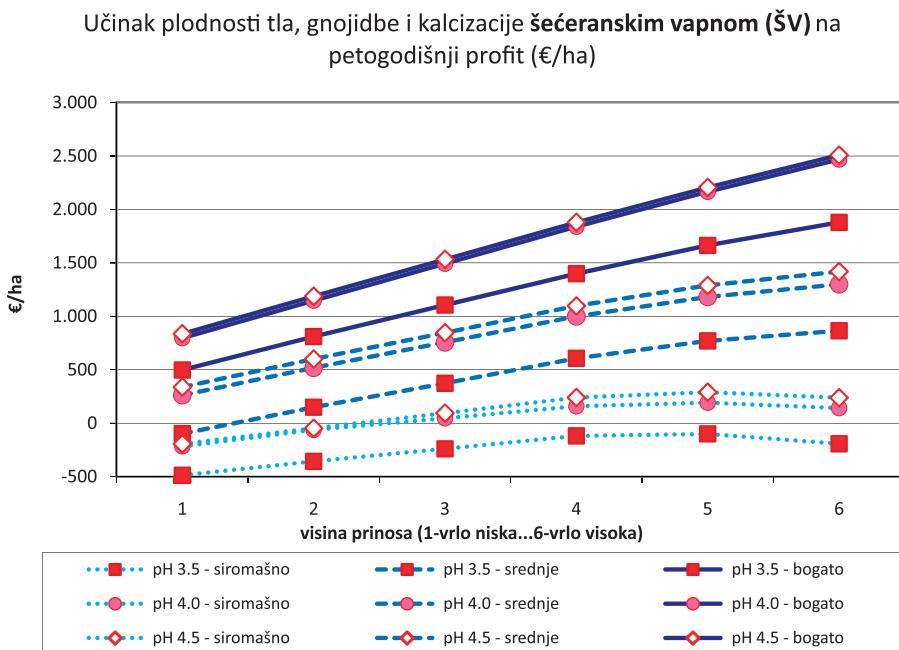
Modelom razvijenim na Zavodu za agroekologiju Poljoprivrednog fakulteta u Osijeku izračunata je kalcizacija težih i lakših tala različite kiselosti sredstvima dostupnim na tržištu: paljeno (živo) vapno (PV), gašeno vapno (GV), dolomitni vapnenac (DV), šećeransko vapno (ŠV) i granulirana mješavina vapna s NPK gnojivom (GMVG). Gnojidbe-ne preporuke temelje se na sljedećim podatcima:

- 1) tri razine kiselosti tla (pH_{KCl} 3,5; 4,0; 4,5)
- 2) tri razine plodnosti tla prema humoznosti i opskrbljjenosti fosforom i kalijem (siromašno, srednje plodno i plodno tlo)
- 3) šest razina visine prinosa.

„Cost-benefit“ analiza izračunata je zasebno za sve kriterije i razine modela. Ukupni prihod bazira se na otkupnim cijenama i državnim poticajima za poljoprivrednu proizvodnju iz 2007. godine. Kumulativni troškovi kalcizacije i gnojidbe u petogodišnjem periodu izračunati su za aplikaciju PV, GV, DV, ŠV kao trošak prvog usjeva u plodoredu, dok je aplikacija GMVG trošak svih usjeva u pet vegetacija. Analiza profitabilnosti temeljila se uglavnom na unajmljenoj mehanizaciji, iako točka pokrića troškova uzima u obzir i troškove vlastite mehanizacije.

Prema rezultatima modela, najisplativije sredstvo za kalcizaciju je šećeransko vapno, uglavnom zbog niske cijene. Troškovi preporučene količine sredstva su, ovisno o kiselosti tla, 38-67 €/ha na pjeskovitim tlima te 56-124 €/ha na teškim tlima. Sljedeći materijali po isplativosti su različite vrste praškastog i mljevenog vapna po tri puta višim cijenama. Skuplje sredstvo za kalcijazaciju je GMVG (granulirana mješavina vapna s NPK hranivima formulacije 3-2,5-3) jer se dio osnovne gnojidbe provodi primjenom ovog materijala. GV, kalcizijsko sredstvo s najvišom cijenom, rijetko se koristi u kalcizaciji. Troškovi kalcizacije u ukupnim troškovima proizvodnje sudjeluju 5-65 % ako terete samo usjev u prvoj godini proizvodnje. Jednoliko raspoređeni troškovi kalcizacije u petogodišnjoj rotaciji usjeva iznose od 1 % (ŠV na tlu s pH 4,5) do 15 % (GV na ekstremno kiselim tlima, pH 3,5). Troškovi gnojidbe očekivano su najviši na siromašnim tlima, na primjer troškovi gnojidbe preporučene za prosječni prinos pšenice iznose 306-352 €/ha, ovisno o kiselosti tla. Najveći troškove gnojidbe su za kukuruz, bez obzira na plodnost tla i kiselost (do 35 % ukupnih troškova), a najmanji za ječam (5 % za najniži prinos na plodnom tlu). Prema rezultatima istraživanja (Lončarić i sur., 2009.), kalcizacija sa ŠV bila je profitabilna u petogodišnjem razdoblju (maksimalna dobit do 2.507 €/ha) na plodnim tlima bez obzira na kiselost tla za sve promatrane razine prinosa (grafikon 5).

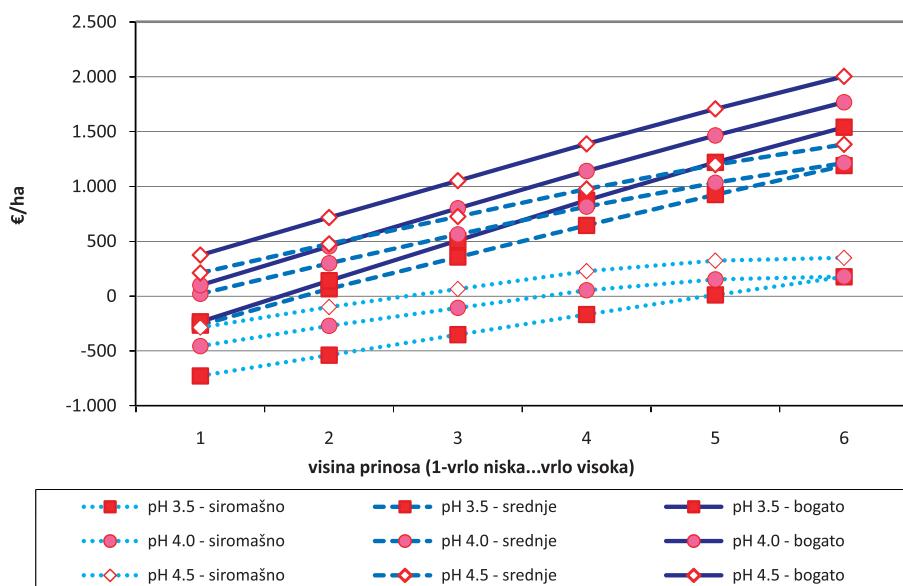
Na srednje plodnim tlima poljoprivredna proizvodnja nije bila isplativa samo na ekstremno kiselim tlima i pri niskim razinama prinosa. Najniža je profitabilnost na siromašnim tlima (petogodišnji finansijski gubitak do 487 €/ha) gdje čak ni najveći prinos ne rezultira pozitivnim finansijskim rezultatom na ekstremno kiselim tlima ($\text{pH} < 4$). Razlog je potreba intenzivne kalcizacije i gnojidbe s ciljem povećanja raspoloživosti fosfora i kalija u tlu. Razina gnojidbe je veća od iznošenja prinosom. Na tlima s $\text{pH} > 4$ troškovi su pokriveni između niske i niže srednje razine prinosom. Kalcizacija s GMVG-om je manje finansijski učinkovita, iako su troškovi pokriveni i na niskim razinama prinosom. Profitabilnost primjene GMVG-a na plodnim tlima je manja jer je uz kalcizaciju provedena i gnojidba u količini koja nije neophodna za plodno tlo, što je nepotrebno povećanje troškova proizvodnje. Aplikacija GMVG-a posebno je prikladna na srednje plodnim i siromašnim tlima zbog visokih gnojidbenih zahtjeva, tako da je finansijska učinkovitost na razini primjene ŠV-a, posebno na ekstremno kiselim i siromašnim tlima (grafikon 6).



Grafikon 5. Učinak plodnosti tla, gnojidbe i kalcizacije karbokalkom na petogodišnji profit (€/ha) Izvor: Lončarić i sur. (2009.)

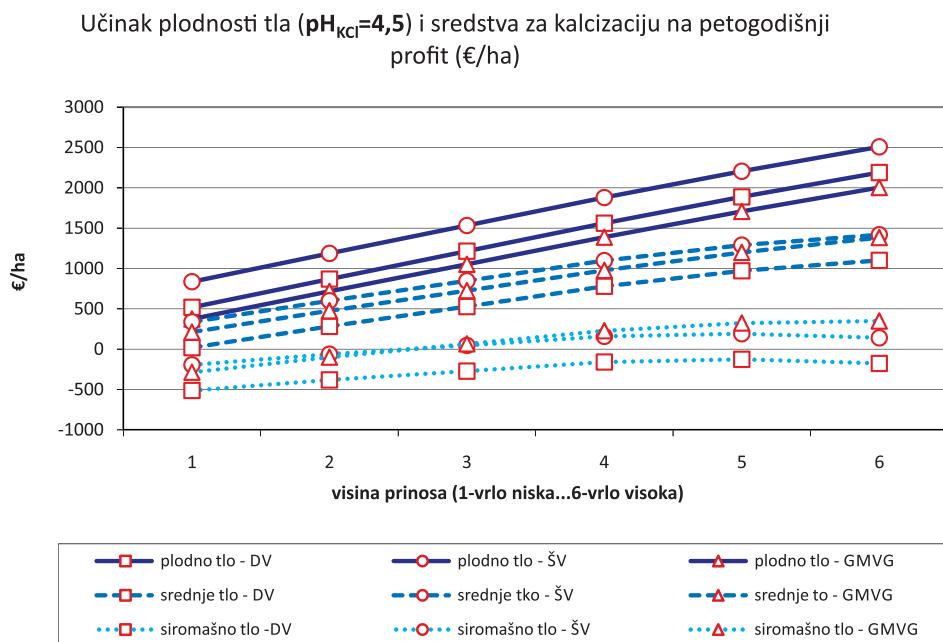


Učinak plodnosti tla, gnojidbe i kalcizacije **granuliranim mješavinom vapna i gnojiva (GMVG)** na petogodišnji profit (€/ha)



Grafikon 6. Učinak plodnosti tla, gnojidbe i kalcizacije fertdolomitom na petogodišnji profit (€/ha) Izvor: Lončarić i sur. (2009.)

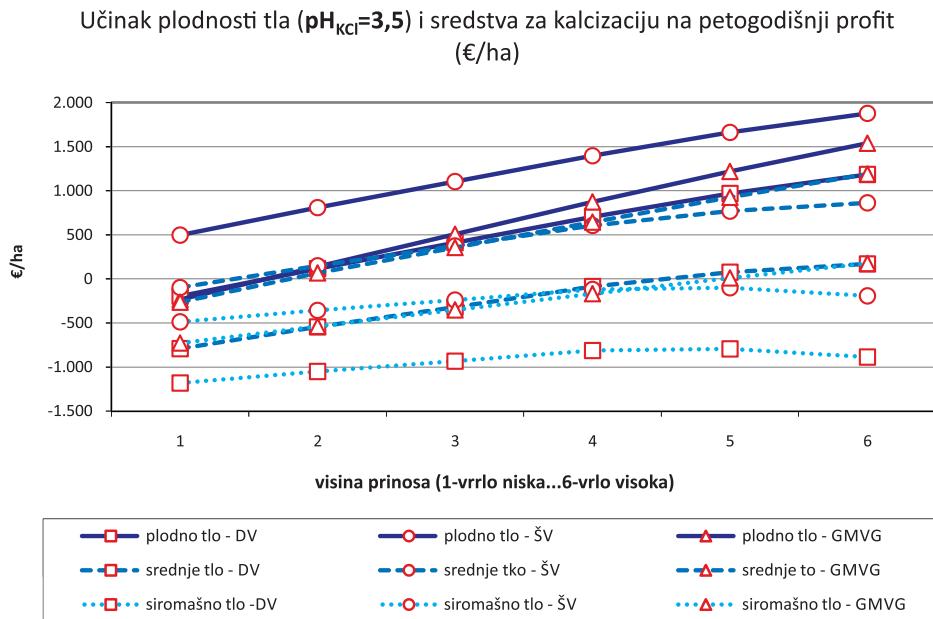
Najprofitabilnije sredstvo за калциzaciju на плодним и средње плодним тlima ($pH = 4,5$) je ŠV, slijedi DV na плодним tlima i GMVG na средње плодним tlima. Na siromašnim tlima najbolji je финансијски учинак примјene GMVG (графикон 7).



Графикон 7. Учинак плодности тла ($pH_{KCl}=4,5$) и сredstva за kalcizaciju на petogodišnji profit (€/ha) Izvor: Lončarić i sur. (2009.)

Ekonomска учинковитост калциzacije на ekstremno kiselim tlima ovisi о plodnosti tla i razini gnojidbe (графикон 8). На плодним tlima najprofitabilnije sredstvo je ŠV zbog male potrebe u gnojidbi fosforom i kalijem, на средње плодним tlima s gnojidbom za niži priros također ŠV, а за gnojidbu višeg priroda najisplativije sredstvo за kalcizaciju je GMVG zbog povećane potrebe gnojidbe fosforom i kalijem. На siromašnim tlima profit se ostvaruje samo pri kalcizaciji s GMVG za visoke razine priroda. Povećanje pH od 3,5 do 4,5 smanjuje razliku između учинковитости kalcizacije sa ŠV-om i GMVG-om na плодним и средње плодним tlima. Profitabilnost kalcizacije garnuliranom mješavim vapna i gnojiva (GMVG) povećava se degradacijom plodnosti tla.

Komparativna analiza troškova proizvodnje s naglaskom на управљање poljoprivrednom mehanizacijom (vlastita ili unajmljena) upućuje да je prijelomna točka veličine gospodarstva између 4 и 5 ha. Kod gospodarstava manjih od 4 ha prednost има unajmljena mehanizacija, a iznad 5 ha korist ide u prilog vlastite mehanizacije.



Grafikon 8. Učinak plodnosti tla (pH_{KCl}=3,5) i sredstva za kalcizaciju na petogodišnji profit (€/ha) Izvor: Lončarić i sur. (2009.)

Na temelju iznesenih rezultata zaključujemo sljedeće:

- finansijski najučinkovitiji materijal za kalcizaciju bez gnojidbe je šećeransko vapno (ŠV), zatim dolomitno vapno (DV) i granulirana mješavina (GMVG)
- povećanje troškova gnojidbe potrebne za više prinose veće je od povećanja dobiti kod viših prinosa nego kod srednje visokih prinosa
- povećanje kiselosti tla rezultira skupljom gnojidbom za postizanje istog prinosa
- kalcizacija najmanje kiselih tala najprofitabilnija je pomoću šećeranskog vapna (ŠV) na plodnim i srednje plodnim tlima
- na siromašnim tlima najbolji finansijski rezultat dobiven je aplikacijom granulirane mješavine vapna i gnojiva (GMVG)
- povećanje pH od 3,5 do 4,5 smanjuje razliku između profitabilnosti kalcizacije sa šećeranskim vapnom (ŠV) i dolomitnim vapnom (DV) na plodnim i srednje plodnim tlima
- profitabilnost kalcizacije s granuliranom mješavinom vapna i gnojiva (GMVG) povećava se degradacijom plodnosti tla.

Literatura

- Adams, F. (1984.): Soil acidity and liming. Number 12 in the series Agronomy. ASA, CSSA i SSSA. Madison, Wisconsin. SAD.
- Baumgarten, A. (2006.): Richtlinien für die Sachgerechte Düngung. Anleitung zur Interpretation von Bodenuntersuchungsergebnissen in der Landwirtschaft. 6. Auflage. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft. Wien. Austria.
- Boyum, H. (2002): Calculating lime requirements for avocado soils, www.avocado.com
- Brmež, M., Benković-Lačić T., Varga I., Lončarić Z., Ivezić M., Raspudić E., Majić I., Srajljić, A. (2014.): Utjecaj kalcizacije kiselog tla na zastupljenost rodova nematoda. 7th international scientific/professional conference "Agriculture in nature and environment protection" Proceedings. Baban, M., Đurđević, B. (ur.). Glas Slavonije d.d. Osijek. 2014.: 262-266.
- Burnett, V.F., Coventry, D.R., Hirth, J.R., Greenhalgh, F.C. (1994.): Subterranean clover decline in permanent pastures in North- eastern Victoria. *Plant & Soil*. 164: 231-241.
- EN 12048 (1997.): Solid fertilizers and liming materials — Determination of moisture content — Gravimetric method by drying at $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ (ISO 8190:1992 modified). European Committee for standardization. Brussels. EU.
- EN 12945 (2008.): Liming materials – Determination of neutralizing value – Titrimetric methods. European Committee for standardization. Brussels. EU.
- EN 12947 (2009.): Liming materials — Determination of magnesium content — Atomic absorption spectrometric method. European Committee for standardization. Brussels. EU.
- EN 12948 (2008.): Liming materials — Determination of size distribution by dry and wet sieving. European Committee for standardization. Brussels. EU.
- EN 13475 (2001.): Liming materials — Determination of calcium content — Oxalate method. European Committee for standardization. Brussels. EU.
- EN 13971 (2012.): Carbonate and silicate liming materials – Determination of reactivity – Potentiometric titration method with hydrochloric acid. European Committee for standardization. Brussels. EU.
- EN 14984 (2005.): Liming materials — Determination of product effect on soil pH — Soil incubation method. European Committee for standardization. Brussels. EU.

-
- Finck, A. (1982): Fertilizers and Fertilization. Introduction and Practical Guide to Crop Fertilization. Verlag Chemie. Weinheim. Deerfield Beach, Florida. Basel.
- Foy, C.D. (1984.): Physiological Effects of Hydrogen, Aluminum, and Manganese Toxicities in Acid Soil. In: Soil Acidity and Liming. Adams, F. (ed). Number 12 in the series Agronomy. ASA, CSSA, SSSA. Madison. Wisconsin. SAD. 57-97.
- Gowariker, V., Krishnamurthy, V.N., Gowariker, S., Dhanorkar, M., Paranjape, K. (2009.): The Fertilizer Encyclopedia. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. USA.
- Heckman, J.R. (1998.): Agricultural Liming Materials. Rutgers cooperative extension. New Jersey agricultural experiment station. Rutgers, The State University of New Jersey. New Brunswick. N.J. SAD.
- Hrvatska norma (2001.): Gnojiva i tvari za kalcifikaciju i poboljšivači tla – Rječnik – 1. - dio: Opći nazivi (EN 12944-1:1999)
- Hrvatska norma (2001.): Gnojiva i tvari za kalcifikaciju i poboljšivači tla – Rječnik – 2. - dio: Nazivi koji se odnose na gnojiva (EN 12944-2:1999)
- Hughes, B., Payne, R., Hannam., B. (2004). Soil acidity and the benefits of liming. The department of Primary Industries and Resources South Australia.
- ISO (1994): International Standard. ISO 10390. Soil quality – Determination of pH.
- ISO (1998): International Standard. ISO 14235. Soil quality – Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation.
- ISO (2004): International Standard: ISO 11277. Soil quality – Determination of particle size distribution in mineral soil material.
- Jones, J.B.Jr. (2001): Laboratory guide for conducting soil test and Plant analysis. CRC Press. Boca Raton, London, New York, Washington. USA.
- Karalić, K., Lončarić, Z., Popović, B., Zebec, V., Kerovec, D. (2013): Liming effect on soil heavy metals availability. Poljoprivreda. 19 (1): 59-64.
- Karalić, K., Lončarić, Z., Popović, B., Kovačević, V., Kerovec, D. (2011): Evaluation of liming and extraction method impact on exchangeable cations determination. Proceedings of International Conference Soil, Plant and Food Interactions. Škarpa, P. (ur.). ISBN 978-80-7375-534-8. Faculty of Agronomy, Mendel University in Brno. Brno, 2011: 158-165
- Karalić, K. (2009.): Utvrđivanje potrebe u kalcizaciji i utjecaj kalcizacije na status hraniva u tlu. Doktorski rad. Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku. Osijek.

-
- Karalić, K., Lončarić, Z., Popović, B., Rastija, D., Vukadinović, V., Engler, M. (2009.): Prediction of soil pH changes as influenced by different liming rates. Proceedings of the 7th International Symposium on Plant-Soil Interactions at Low pH. Hong, L., Xiaolong, Y., Kochian, L. (ur.). Guangzhou, Kina: South China University of Technology Press, 2009. 31-32.
- Karalić, K., Lončarić, Z., Popović, B., Vukadinović, V., Engler, M. (2008.): Specifičnosti modela za utvrđivanje preporuka kalcizacije. Zbornik radova 43. hrvatski & 3. međunarodni simpozij agronoma. Pospišil, M. (ed.). Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu. B.EN.A. - Balkan Environmental Association. Opatija, Hrvatska. 2008: 74-78.
- Karalić, K., Lončarić, Z., Vukadinović, V., Popović, B., Engler, M. (2006.): Određivanje potrebe u kalcizaciji do ciljne kiselosti tla. Zbornik radova 41. znanstvenog skupa hrvatskih agronoma s međunarodnim sudjelovanjem. Opatija. Poljoprivredni fakultet u Osijeku.
- Kovačević, P. (1947.): Vapno kao gnojivo. Poljoprivredni nakladni zavod. Zagreb.
- Kovačević, V., Lončarić, Z. (2014): Use of carbocalc for improvement of soil fertility. Technologica acta. 7 (1): 1-7.
- Kovačević, Vlado, Šimić, Domagoj, Zdunić, Zvonimir, Lončarić, Zdenko (2013): Genotype and liming impacts on boron and molybdenum status in maize. Genetika. 45 (2): 419-426.
- Kovačević, V., Rastija, M., Josipović, M., Lončarić, Z. (2011): Impacts of liming and fertilization with phosphorus and potassium on soil status. Proceedings of International Conference Soil, Plant and Food Interactions. Škarpa, P. (ur.). ISBN 978-80-7375-534-8. Faculty of Agronomy, Mendel University in Brno. Brno, 2011: 190-197.
- Kovačević, V., Lončarić, Z., Rastija, M., Antunović, M. (2009): Impacts of liming on mobile zinc, manganese and iron status in soil. Zemljište i biljka. 58 (2): 73-79.
- Kovačević, V., Banaj, Đ., Kovačević, J., Lalić, A., Jurković, Z., Krizmanić, M. (2006.): Influences of liming on maize, sunflower and barley. Cereal Research Communications. 34: 553-556.
- Kovačević, V., Lončarić, Z., Šimić, D., Šimić, B. (2005.): Influences of liming on soil fertility in the Eastern Croatia. Plant nutrition for food security, human and environmental protection. Fifteenth International Plant Nutrition Colloquium. C. J. Li i sur. (ed.). Tsinghua University Press. Beijing. China. 2005: 958-959.
- Lake, B. (2000.): Understandinh Soil pH. Leaflet No. 2. Acid Soil Action. Yanco Agricultural Institute. New South Wales. Australia

-
- Lončarić, R., Lončarić, Z., Zmaić, K. (2006.a): Economic effects of winter wheat fertilization. Cereal Research Communication. 34: 825-828.
- Lončarić, R., Zmaić, K., Sudarić, T. (2007.): Profitability of winter wheat production influenced by liming and fertilization. Cereal Research Communication. 35: 1009-1012.
- Lončarić, R., Lončarić, Z., Vukobratović, Ž. (2009.): Liming impact on cost and profit management in crop production. Proceedings of the 7th International Symposium on Plant-Soil Interactions at Low pH. Hong, L., Xiaolong, Y., Kochian, L. (ur.). Guangzhou, Kina: South China University of Technology Press, 2009. 221-223.
- Lončarić, Z., urednik (2013.): Uzorkovanje tla i biljke za agrokemijske i pedološke analize. Poljoprivredni fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek.
- Lončarić, Z., Kovačević, V., Rastija, D., Karalić, K., Popović, B., Ivezić, V., Semialjac, Z. (2013.): Simple regression model for predicting soil hydrolitic acidity. European Scientific Journal. Special Edition (3): 173-179.
- Lončarić, Z., Popović, B., Karalić, K., Rastija, D., Engler, M. (2007): Phosphorus fertilization and liming impact on soil properties. Cereal Research Communications. 35 (2): 733-736.
- Lončarić, Z., Popović, B., Karalić, K., Engler, M., Jug. I. (2007): Mineralna gnojidba fosforom i kalcizacija: I. Utjecaj na prinos kupusa i iznošenje fosfora. Zbornik radova 42. hrvatski & 2. međunarodni simpozij agronoma. Pospišil, M. (ed.). Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu. B.EN.A. - Balkan Environmental Association. Opatija, Hrvatska. 2007: 377-381.
- Lončarić, Z., Rastija, D., Karalić, K., Popović, B., Đurđević, B., Engler, M. (2007.): Mineralna gnojidba fosforom i kalcizacija: II. Promjene kemijskih osobina tla. Zbornik radova 42. hrvatski & 2. međunarodni simpozij agronoma. Pospišil, M. (ed.). Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu. B.EN.A. Opatija, Hrvatska. 2007: 76-80.
- Lončarić, Z., Rastija, D., Karalić, K., Popović, B. (2006.): Mineral fertilization and liming impact on maize and wheat yield. Cereal Research Communications. 34 (1): 717-720.
- Lončarić, Z., Karalić, K., Vukadinović, V., Bertić, B., Kovačević, V. (2005.): Variation of liming recommendation caused by calculation approach. Plant nutrition for food security, human and environmental protection. Fifteenth International Plant Nutrition Colloquium. C. J. Li i sur. (ed.). Tsinghua University Press. Beijing. China. 2005: 1042-1043.

McLean, E.O. (1973.): Soil Testing and Plant Analysis, Chapter 7: Testing Soils for pH and Lime Requirement. Soil Science Society of America. Inc. Madison. Wisconsin. USA.

Mesić, M. (2001.): Korekcija suvišne kiselosti tla različitim vapnenim materijalima. *Agriculturae Conspectus Scientificus*. 66: 75-93.

Mesić, M., Husnjak, S., Bašić, F., Kisić, I., Gašpar, I. (2009.): Suvišna kiselost tla kao negativni čimbenik razvijanja poljoprivrede u Hrvatskoj. *Zbornik radova 44. hrvatskog i 4. međunarodnog simpozija agronoma*. Lončarić, Z., Marić, S. (ur.). Osijek: Poljoprivredni fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, B.EN.A. - Balkan Environmental Association. 9-18.

Peters, J.B., Kelling, K.A., Schulte, E.E. (1996.): Choosing between liming materials. University of Wisconsin-Extension, Cooperative Extension. Wisconsin. SAD.

Petrač, B., Lončarić, R., Zmaić, K. (2007.): Economic effect of liming in maize, sunflower and winter barley production. *Cereal Research Communication*. 35: 925-928.

Plimmer, J. R., Gammon, D. W., Ragsdale, N. N. (2003.): Encyclopedia of agrochemicals. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA.

Power, J.F., Prasad, R. (1997.): Soil Fertility Management for Sustainable Agriculture. CRC Press. Boca Raton, Florida, USA.

Quaggio, J.A., Teofilo Sobrigno, J., Dechen, A.R. (1995.): Response to liming of Valencia orange tree on Rangpur lime: effects of soil acidity on plant growth and yield. *Proceedings of the International Society of Citriculture*. Vol 2: 628-632.

Rahman, M.A., Meisner, C.A., Duxbury, J.M., Lauren, J., Hossain, A.B.S. (2002.): Yield response and change in soil nutrient availability by application of lime, fertilizer and micronutrients in an acidic soil in a rice-wheat cropping system. *Proceedings 17th WCSS Symposium Thailand*. No. 5 773: 1-7.

Rastija, D., Rekasi, M., Lončarić, Z., Kadar, I., Karalić, K., Nemeth, T., Popović, B. (2009.): Comparison of lime requirement determination in Croatia and Hungary. *Proceedings of the 7th International Symposium on Plant-Soil Interactions at Low pH*. Hong, L., Xiaolong, Y., Kochian, L. (ur.). Guangzhou, Kina: South China University of Technology Press, 2009. 25-26.

Rastija, D., Lončarić, Z., Škripek, Ž., Japundžić-Palenkić, B., Varošić, A. (2009.): Utjecaj kalcizacije i gnojidbe na promjene kemijskih svojstava tla i prinos kukuruza. *Zbornik radova 44. hrvatskog i 4. međunarodnog simpozija agronoma*. Lončarić, Z., Marić, S. (ur.). Osijek: Poljoprivredni fakultet Sveučilišta J.J. Strossmayera u Osijeku, B.EN.A. - Balkan Environmental Association. 2009. 83-88.

-
- Rastija, D., Lončarić, Z., Karalić, K., Bensa, A. (2008.): Liming and fertilization impact on nutrient status in acid soil. Cereal Research Communications. 36: 339-342.
- Rastija, D., Lončarić, Z., Vidaček, Ž., Bensa, A. (2007.): Liming and fertilization impact on nutrient removal by maize and winter wheat. Cereal Research Communications. 35 (2): 985-988.
- Shoemaker, H.E., McLean, E.O., Pratt, P.F. (1961.): Buffer methods for determining lime requirement of soils with appreciable amounts of extractable aluminium. Soil Science Society of America Proceedings 25: 274-277.
- Službeni list Europske unije (2013.): Uredba o izmjeni Uredbe (EZ) br. 2003/2003 Europskog parlamenta i Vijeća o gnojivima u svrhu prilagodbe njenih priloga I., II. i IV. Uredba (EZ) br. 463/2013.
- Thomas, G.W., Hargrove, W.L. (1984.): The Chemistry of Soil Acidity. In: Soil Acidity and Liming. Adams, F. (ed). Number 12 in the series Agronomy. ASA, CSSA, SSSA. Madison. Wisconsin. SAD. 3-56.
- Thompson, L., Ledbetter, V.H. (1964.): Dicalcium silicate (Brown mud) as an agricultural liming material. Arkansas Academy of Science Proceedings. 18: 55-58.
- UNIDO i IFDC (1998.): Fertilizer Manual. United Nations Industrial Development Organization i International Fertilizer Development Center (ed.). Kluwer Academic Publishers. SAD. Nizozemska.
- Viscarra, R.A., McBratney, A.B. (2001.): A Two-Factor Empirical Deterministic Response Surface Calibration Model for Site-Specific Predictions of Lime Requirement. Precision Agriculture, 2, 163-178.
- Vitosh, M.L., Johnson, J.W., Mengel, D.B. (1995.): Tri-State Fertilizer Recommendations for Corn, Soybeans, Wheat and Alfalfa. Extension Bulletin E-2567. Michigan State University, The Ohio State University, Purdue University. Michigan State University Extension. SAD.
- Vukadinović, V., Lončarić, Z. (1998.): Ishrana bilja. Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku. Osijek.
- Zhang, H., Edvards, J., Carver, B., Raun, B. (2004.): Managing Acid Soils for Wheat production. Oklahoma Cooperative Extension Service. F-2240: 1-4.
- ****(2005.): Plan navodnjavanja područja Osječko-baranjske županije. Hidroing d.o.o. Osijek, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Rudarsko-geološko-nafni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Hidropunkt-ing d.o.o. Zagreb.

*****(2006.): Plan navodnjavanja za područje Vukovarsko-srijemske županije. Hidro-tehnika i geodezija d.o.o., Vinkovci.

www.vusz.hr

www.smart-fertilizer.com/articles/liming-materials

<http://www.aglime.org.uk/>



Europsku uniju čini 28 zemalja članica koje su odlučile postupno povezivati svoja znanja, resurse i sADBine. Zajednički su, tijekom razdoblja proširenja u trajanju više od 50 godina, izgradile zonu stabilnosti, demokracije i održivog razvoja, zadržavajući pritom kulturnu raznolikost, toleranciju i osobne slobode. Europska unija posvećena je dijeljenju svojih postignuća i svojih vrijednosti sa zemljama i narodima izvan svojih granica.

Ova publikacija izrađena je uz pomoć Europske unije. Sadržaj ove publikacije isključiva je odgovornost nositelja projekta i ni na koji se način ne može smatrati da odražava gledište Europske unije.



Projekt financira Europska unija
This project is funded by the European Union