

## SADRŽAJ I MOBILNOST GVOŽĐA U KISELIM ZEMLJIŠTIMA CENTRALNE SRBIJE

Miodrag Jelić<sup>1</sup>, Gordana Šekularac<sup>3</sup>, Vera Đekić<sup>2</sup>, Goran Dugalić<sup>3</sup>, Aleksandar Paunović<sup>3</sup>, Milomirka Madić<sup>3</sup>, Ivica Đalović<sup>4</sup>

**Izvod:** U radu je dat pregled višegodišnjeg proučavanja sadržaja, mobilnosti i pristupačnosti gvožđa u kiselim zemljištima Centralne Srbije. Brojna istraživanja su pokazala nisku mobilnost i malu pristupačnost Fe u ovim zemljištima. Koncentracija ovog mikroelementa u razmenljivoj frakciji je iznosila 0.01%. Takođe, distribucija i mobilnost Fe u zemljišnim horizontima u različitim oksido-redukcionim uslovima je bila veoma heterogena. Najveće prisustvo Fe u kiselim zemljištima je bilo u rezidualnoj frakciji (preko 80%).

**Cljučne reči:** Centralna Srbija, kiselost, gvožđe, mobilnost, sadržaj, zemljište

### Uvod

Zemljišta kisele reakcije u Republici Srbiji su znatno rasprostranjena. Nalaze se u raznim delovima Srbije, na kiselim supstratima ili područjima gde postoje drugi agroekološki uslovi koji dovode do ispiranja baza i degradacije zemljišta.

Dugogodišnja ispitivanja pokazuju da u Srbiji ima preko 60% kiselih zemljišta i da svojom niskom produktivnošću sve više postaju ograničavajući faktor biljne proizvodnje (Stevanović et al., 1995). Stalno povećanje površina kiselih zemljišta rezultat je intezivne tehnologije proizvodnje, nekontrolisane upotrebe mineralnih đubriva, uticaja kiselih kiša, kao i izostanak upotrebe organskih đubriva. To sve izaziva poremećaje u hemijskim, biološkim i fizičkim osobinama zemljišta (Jelić, 1996).

Gvožđe se ubraja u najvažnije konstitutivne elemente u litosferi. Prosečan sadržaj ovoga elementa u zemljinoj kori je oko 5%. Gvožđe igra veoma važnu i specifičnu ulogu u odnosu prema pojedinim biogenim elementima, preko uloge posredovanja između makro i mikro elemenata u čitavom živom svetu (biljaka, životinja i čoveka).

Zemljišta sadrže visok sadržaj gvožđa, prosečno 3.5% i njegov sadržaj je znatno povećan u teškim ilovastim, kao i nekim organskim zemljištima. Obojena zemljišta su u znatnoj meri vezana za sadržaj i forme prisutnih jedinjenja Fe. Geohemija, sadržaj i distribucija gvožđa u zemljištima je veoma kompleksna i određena je lakim i brzim promenama valentnosti pri reakciji na različite fizičko-hemijske osobine zemljišta. Otuda, sadržaj i distribucija Fe u profilima zemljišta koristi se za opis zemljišnih procesa i njihovu klasifikaciju. Dakle, specifičnost i distribucija jedinjenja Fe koriste se za tipologiju i determinaciju zemljišnih osobina (Zonn, 1982).

<sup>1</sup>Univerzitet u Prištini- Kosovska Mitrovica, Poqoprivredni fakultat u Lešku, Kopaonička bb, 38219 Lešak (miodragjelic@pr.ac.rs);

<sup>2</sup>Centar za strana žita, Save Kovačevića 31, 34000 Kragujevac, Srbija;

<sup>3</sup>Univerzitet u Kragujevcu, Agronomski fakultet u Čačku, Cara Dušana 34, Čačak, Srbija;

<sup>4</sup>Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Maksim Gorki 30, 21 000 Novi Sad, Srbija

Proizvodnja zdravstveno bezbedne hrane, nezamisliva je bez zaštite i očuvanja zemljišta od degradacije. Imajući u vidu aktuelnost problematike zaštite zemljišta od degradacije i očuvanja njegove plodnosti cilj ovoga rada je bio da razmotri sadržaj, mobilnost i pristupačnost gvožđa u kiselim zemljištima Centralne Srbije, odnosno da ukaže na specifičnost dinamike gvožđa u ovim zemljištima.

### Sadržaj gvožđa u kiselim zemljištima

Zemljišta sadrže visok sadržaj gvožđa, prosečno 3.5% i njegov sadržaj je znatno povećan u teškim ilovastim, kao i nekim organskim zemljištima. Sadržaj ukupnih formi Fe ( $\text{HNO}_3$ -HF-HClO<sub>4</sub> ekstrakcija) u vertisolima centralnog dela Srbije iznosi 3.6% za livadska i 3.7% za njivska zemljišta (Jelić et al., 2011), a najčešće se za "normalna zemljišta" njegov sadržaj kreće u intervalu od 0.5 do 5% (Lyon et al., 1982). Prema istim autorima, sadržaj pristupačnih oblika Fe u 0.1M HCl (25-144 mg kg<sup>-1</sup>) u vertisolima Srbije je visok. Međutim, prema sadržaju pristupačnog Fe u 0.005M DTPA mogu se izdvojiti dve grupe zemljišta: sa niskim sadržajem Fe čije se vrednosti kreću od 7 do 10 mg kg<sup>-1</sup> i zemljišta koja su dobro obezbeđena ovim elementom (22-86 mg kg<sup>-1</sup>), što ukazuje na veću selektivnost ove metode određivanja (Jelić et al., 2011). Drugi autori (Lindsay and Norvell, 1978) navode da je obezbeđena adekvatna ishrana biljaka Fe ukoliko njegova vrednost u DTPA ekstraktu prelazi 4.5 mg kg<sup>-1</sup>.

Sadržaj gvožđa u testiranim vertisolima Srbije određenog upotrebom različitih metoda ekstrakcije ( $X \pm \text{sd}$  i interval, mg kg<sup>-1</sup>) (Jelić i sar., 2011)

Lokalitet	HF	HNO <sub>3</sub>	0.1 M HCl	0.005 M DTPA
Njiva (n=10)	37000±4516	31200±4036	53.5±14.3	24.6±19.1
	31000-44000	24500-36900	28.0-69.0	7.0-56.0
Livada (n=10)	36000±5869	30300±6015	60.6±43.1	30.3±25.3
	28000-44000	22200-36900	25.0-144.0	8.0-86.0
t-Test	0.2117 <sup>a</sup>	0.3709 <sup>a</sup>	0.7726 <sup>a</sup>	1.5102 <sup>a</sup>

Mineralne i organske komponente Fe se veoma lako transformišu u zemljištu. Organske materije imaju značajan uticaj na formiranje Fe oksida. Zavisno od spoljašnjih uslova oksidi Fe mogu biti: kristalni, semikristalni i amorfni. Mikroorganizmi pokazuju značajan uticaj na formiranje oksida gvožđa i njihovih formi. U akumulaciju i ciklus kruženja Fe uključene su pojedine bakterije, kao što su: *Tiobacillum*, *Metallogenium sp.* (Magonigal et al., 2003). Suma vezanih metala za okside Fe odnosno njegove forme (amorfni, kristalni) zavisi od osobina zemljišta. Tako, Jelić et al. (2011) navode da je u većini proučavanih kiselih zemljišta Srbije sadržaj formi Fe oksida u značajnoj zavisnosti od pH vrednosti zemljišta i kapaciteta razmene katjona (CEC).

### Mobilnost i pristupačnost gvožđa u kiselim zemljištima

Dinamika Fe u zemljištu je tesno vezana za kruženje O, S i C, kao i za Eh-pH sistem spoljašnje sredine i faze oksidacije prisutnih jedinjenja Fe. Rastvorljivost neorganskog Fe je jako zavisna od pH vrednosti zemljišta, tako da nivo rastvorljivog Fe

dostiže minimum u intervalu pH vrednosti od 6.5 do 8.0 (Lindsay and Norwell, 1978). Isti autori, navode da se koncentracija Fe u zemljišnom rastvoru, pri normalnim pH vrednostima kreće od 30 do 550  $\mu\text{g l}^{-1}$ , dok u jako kiselim zemljištima ona može dostići i do 2000  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Kisela zemljišta su više obogaćena neorganskim rastvorljivim gvožđem nego neutralna i bazna. Generalno, oksidacija i alkalni uslovi smanjuju, dok kiseli i redukcioni uslovi povećavaju rastvorljivost jedinjenja Fe. Rastvorljivost Fe u zemljištu je ograničena pojedinim procesima, prvenstveno procesima hidrolize i pojavom kompleksiranih vrsta. Lindsay and Norwell, (1978) navode da je mobilnost Fe u zemljištu u značajnoj meri kontrolisana odnosom rastvorljivosti  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$  amorfnih oksida i hidroksida. Odnos aktivnosti  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  je važan parametar za rast biljaka u kiselim zemljištima, naročito izloženim anaerobnim uslovima. Dakle, kada su uslovi u zemljištu anaerobni povećanje aktivnosti  $\text{Fe}^{2+}$ , pri utrošku  $\text{Fe}^{3+}$ , je praćeno padom redoks potencijala, dok je u aerobnim uslovima slučaj obrnut.

Proučavani vertisoli Srbije imaju nizak sadržaj rastvorljivog gvožđa, koji ne odgovara njegovom ukupnom sadržaju, što ukazuje na nisku mobilnost i učestalost nedostatka ovoga elementa. Takođe, jaka pozitivna zavisnost između sadržaja Fe u  $\text{HNO}_3$  i HF i njegovog sadržaja u primarnim i sekundarnim mineralima pokazuju nizak nivo gvožđa pristupačnog biljkama u ovom tipu zemljišta (Jelić et al., 2011).

Milivojević et al. (2003) su proučavali stanje Fe u vertisolima Srbije preko međusobnih korelacija između nađenih količina za ukupne, pseudo-ukupne i pristupačne sadržaje Fe, kao i preko korelacija oblika Fe u zemljištu prema osnovnim hemijskim i fizičkim karakteristikama ispitivanih zemljišta. Tako su, autori utvrdili značajnu zavisnost, između ukupnog sadržaja Fe i kapaciteta za adsorpciju katjona (CEC-a), što je u skladu sa opštim stavom da zemljišta koja imaju veće vrednosti CEC-a mogu da imaju i veći ukupni sadržaj teških metala (Adriano, 1986). Prema Milivojević (2003) na DTPA pristupačno Fe u vertisolima Srbije najveći uticaj pokazuje aktivna i supstituciona kiselost zemljišta, dok je uticaj pristupačnog sadržaja kalijuma i gline bio znatno smanjen. Isti autor, konstatuje da sa povećanjem kiselosti zemljišta raste rastvorljivost Fe, dok povećanje sadržaja gline (CEC-a) pojačava vezu između gline i Fe, pri čemu se smanjuje njegova rastvorljivost. Mobilnost mikroelemenata u nekim istraživanjima objašnjava se utvrđivanjem zavisnosti između sadržaja mikroelemenata i svojstava zemljišta kao što su pH vrednost, sadržaj organske materije, CEC-a i prisustva Fe i Al oksida.

Gvožđe povezano sa rezidualnom frakcijom (V) je u negativnoj korelaciji sa peskom, a pozitivnoj sa pH vrednosti zemljišta, pristupačnim kalijumom, glinom, CEC-om i frakcijom prah + glina. Tako, Jelić et al. (2011) su konstatovali da se najveći deo Fe u rezidualnoj frakciji vertisola nalazi vezan u česticama gline i praha, što pokazuje visoka pozitivna zavisnost između rezidualnog Fe i ovih mehaničkih frakcija, kao i negativna zavisnost sa frakcijom peska. Frakcija gline obično sadrži visoke količine Fe usled velike adsorpcije na česticama gline i sadržaja u kristalnoj rešetki, zbog čega je njegova pristupačnost za biljke smanjena. Dakle, značajna zavisnost između Fe u rezidualnoj frakciji i pH vrednosti zemljišta ukazuje na to da oksidacija i bazni uslovi sredine uslovljavaju taloženje Fe, a redukcioni uslovi njegovu hidrolizu (rastvaranje) (Kabata-Pendias i Pendias, 1989). Relativni sadržaj metala u frakciji oksida Fe i Mn (frakcija III) je visok i kreće se od 12.8 do 14.4 % (Tessier et al., 1979). Kod vertisola

Srbije u III frakciji Fe učestvuje sa 10.9 % od ukupnog sadržaja kod njive, odnosno 11.5 % kod livade (Milivojević, 2003). Isti autor, je utvrdio da na sadržaj Fe ekstrahovanog iz frakcije oksida Fe i Mn veliki uticaj imaju pH vrednost zemljišta, pristupačni fosfor i kalijum, kao i vrednosti CEC-a. Dakle, povećanjem pH vrednosti zemljišta smanjuje se sadržaj Fe u III frakciji, usled visokog stepena oksidacije jedinjenja divalentnog Fe i njihovog taloženja na fosfatima. Takođe je, konstatovano da su uzorci zemljišta sa pH vrednostima (u 1N KCl- u) iznad 6, imali pet puta manje količine Fe u ovoj frakciji u odnosu na uzorke čije su pH vrednosti bile oko 4.7. Sadržaj Fe u III frakciji se uglavnom smanjuje sa povećanjem pH vrednosti zemljišta i koncentracije fosfora i kalijuma. Visoka pH vrednost favorizuje oksidaciju Fe<sup>2+</sup> do Fe<sup>3+</sup> i prema tome taloženje Fe (III) soli (Milivojević, 2003).

U ispitivanim vertisolima Srbije frakcija (IV), odnosno Fe vezano sa organskom materijom, predstavlja malu frakciju, i kreće se od 0.23 do 1.03% (njiva) i od 0.27 do 1.12% (livada) (Milivojević, 2003). Prema istom autoru, količina Fe ekstrahovana iz organske frakcije pokazuje zavisnost sa vrednostima CEC-a i sadržajem gline. Organska materija kao pratilac gline je jako adsorpciono sredstvo i bitno utiče na vrednost CEC-a. Tako, se povećanjem vrednosti za glinu i CEC povećava i sadržaj Fe u organskoj (IV) frakciji.

Sadržaj Fe u frakciji (II) specifično adsorbovano Fe, kao i ono vezano za karbonate u vertisolima Srbije je nizak i iznosi 2.62 mg kg<sup>-1</sup> (njiva) i 1.0 mg kg<sup>-1</sup> (livada) (Milivojević et al., 2005). Takođe, pojedinačni uzorci pokazuju veliku heterogenost u sadržaju Fe u ovoj frakciji (0.7-6.3 mg kg<sup>-1</sup> za vertisole sa njiva i 0.6-17.4 mg kg<sup>-1</sup> za vertisole sa livada). Na sadržaj specifično adsorbovanog Fe kao i Fe vezanog za karbonate dominantan uticaj imaju: pH vrednost, sadržaj gline i CEC-a, kao i udeo čestica praha. Milivojević et al. (2005) ukazuju da se pri povećanju pH vrednosti zemljišta smanjuje rastvorljivost Fe u ovoj frakciji. Dakle, visoke pH vrednosti favorizuju oksidaciju Fe<sup>2+</sup> do Fe<sup>3+</sup> i izazivaju taloženje Fe (III) soli i oksida. Takođe, isti autori navode da se veći sadržaj Fe (veća zastupljenost) u ovoj frakciji javljaju pri pH vrednostima oko 4.7 u odnosu na zemljišta sa višim pH vrednostima. Dakle, koncentracija Fe u zemljišnom rastvoru, pri normalnim vrednostima pH zemljišta, se menja od 30 do 550 µg l<sup>-1</sup>, a u jako kiselim zemljištima ona može dostići vrednosti i od 2000 µg l<sup>-1</sup> (Kabata-Pendias and Pendias, 1989). Minimalan sadržaj rastvorljivog Fe pojavljuje se pri baznim vrednostima pH. Takođe, pri povećanju sadržaja gline raste i vrednost CEC-a, odnosno jačina veze Fe i čvrste faze zemljišta, što ima za posledicu smanjenu mobilnost i pristupačnost Fe u frakciji II (Jelić et al., 2011). Milivojević et al. (2005) su utvrdili zavisnost između sadržaja Fe u frakciji II i praha, što ukazuje na labilnu vezu Fe sa česticama praha, jer sa povećanjem veličine čestica povećava se rastvorljivost Fe u ovoj frakciji.

Vodo-rastvorljivi, izmenljivo adsorbovano gvožđe i gvožđe kompleksirano u helatnim jedinjenjima predstavljaju labilne frakcije ovoga metala u zemljištu, koje su obično pristupačne biljkama (Takač, 2009). Sadržaj Fe u razmenljivoj frakciji je neznan u poređenju sa relativno visokim količinama u frakciji oksida Fe i Mn i rezidualnoj frakciji. Njegov relativni sadržaj u ovoj frakciji je reda veličine 10-4 % (Milivojević et al., 2005). Prema Milivojević-u (2003) količine ekstrahovanog Fe u razmenljivoj frakciji zemljišta tipa vertisol su prilično homogene bez obzira na prisutne

velike razlike u ukupnim sadržajima. Takođe, Jelić et al. (2011) konstatuju veoma nizak sadržaj razmenljivog i ukupno adsorbovanog gvožđa u kiselim vertisolima Srbije (ispod 0.5%) u odnosu na njegov ukupan sadržaj, kao i u zemljištu tipa pseudoglej (0.14 mg kg<sup>-1</sup>) na istom području (Jelić et al., 2011.). Nalazi i drugih autora u svetu (Tessier et al., 1979) ukazuju da je sadržaj Fe u razmenljivoj frakciji veoma nizak (<0.1 %) u odnosu na njegov ukupan sadržaj u zemljištu. Dakle, utvrđeno je da najveći deo kiselih zemljišta u svetu ima nizak udeo lako rastvorljivog i razmenljivog gvožđa. Prema Kabata and Sadurski (2004) lako rastvorljive frakcije gvožđa, determinisane standardnim metodom sekvencionalne ekstrakcione analize čine od 0.01% do 0.1% ukupnog Fe, i razmenljive vrste računaju se od 0.05% do 0.21%. Koncentracija Fe u zemljišnom rastvoru pri običnoj pH vrednosti zemljišta nalazi se u nizu od 30 do 550 µg l<sup>-1</sup>, ali u veoma kiselim zemljištima može preći 2000 µg l<sup>-1</sup>. Prema tome, u krečnim i ilovastim zemljištima (pH 7.0-7.8), sadržaj Fe varira od 100 do 200 µg l<sup>-1</sup>, dok u svetlo kiselim peskovitim zemljištima (pH u nizu 2.5-4.5), sadržaj Fe je od 1000 do 2223 µg l<sup>-1</sup> (Kabata-Pendias and Pendias, 1989).

### **Zaključak**

Kisela zemljišta Centralne Srbije karakteriše visok sadržaj ukupnih i rezidualnih formi gvožđa, dok je sadržaj njegovih pristupačnih oblika veoma nizak (0.01%). Distribucija i mobilnost Fe u zemljišnim horizontima u različitim uslovima oksidoredukcije, vlage i temperature je veoma heterogena. Najveće prisustvo Fe u kiselim zemljištima je bilo u rezidualnoj frakciji (preko 80%).

### **Napomena**

Istraživanja u ovom radu deo su projekta TR 31054 koji finansira Ministarstvo za prosvetu, nauku i tehnologiju Republike Srbije.

### **Literatura**

- Adriano, D. C. (1986): Trace elements in the terrestrial environment, Springer- Verlag, New York Inc.
- Jelić, M. (1996): Proučavanje mineralne ishrane pšenice gajene na lesiviranoj smonici. Doktorska disertacija. Poljoprivredni fakultet, Zemun, 1-121.
- Jelic, M., Milivojevic J., Trifunovic, S., Djalovic, I., Milosev, D., Seremesic, S. (2011): Distribution and forms of iron in the vertisols of Serbia. J. Serb. Chem. Soc., 76 (5), 781-794.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (1989): Mikroelementi v počvah i rastenijah. Mir, Moskva.
- Kabata-Pendias, A., Sadurski, W. (2004): Trace elements and compounds in soil. In: Elements and their compounds in the environment, 2 eds. E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppler, 79-99, Wiley-VCH, Weinheim.
- Lindsay, W. L. Norwell, W. A. (1978): Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. Soil Sci. Soc. Am. J., 42, 421-428.

- Lyon, T.L., Buckman, H.O. and Brady, N.C. (1982): The nature and properties of soils. Macmillan, New York.
- Megonigal, J. P., Hines, M. E., Vischer, P. T. (2003). Anaerobic metabolism: Linkage to trace gases and aerobic processes. In: Treatise on Geochemistry, vol. 8, Biochemistry, eds. H. D. Holland, K. K. Turekian, 317-442. Elsevier/Pergamon, Amsterdam.
- Milivojević, J. (2003): Sadržaj i mobilnost mikroelemenata (Fe, Mn i Zn) u smonitama Srbije. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Zemun, 1-123.
- Milivojević, J., Jakovljević, M., Jelić, M. (2005): Content of different forms of microelements in smonitza soils of Serbia. *Zemljište i biljka*, 2, 73-83.
- Stevanović, D., Jakovljević, M. (1995). Rešavanje problema kiselih zemljišta Srbije - preduslov povećanja proizvodnje hrane i zaštite zemljišta. Savetovanje o popravci kiselih zemljišta Srbije primenom krečnog đubriva "Njival Ca", Paraćin, 7-21.
- Takáč P., Szabová T., Kozáková L., Benková M. (2009): Heavy metals and their bioavailability from soils in the long-term polluted central Spiš region of SR, *Plant Soil Environ.*, 55 (4), Czech Academy of Agricultural Sciences Czech Republic, 167-172.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M. (1979): Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51, 844-851.
- Zonn, S. V. (1982). Iron in soils. Publ. House, "Nauka", Moscow, 207 (in Russian).

## **CONTENT AND MOBILITY OF IRON IN ACID SOILS OF CENTRAL SERBIA**

*Miodrag Jelić<sup>1</sup>, Gordana Šekularac<sup>3</sup>, Vera Đekić<sup>2</sup>, Goran Dugalić<sup>3</sup>, Aleksandar Paunović<sup>3</sup>, Milomirka Madić<sup>3</sup>, Ivica Đalović<sup>4</sup>*

### **Abstract**

The paper gives an overview of many years investigation of Fe status in acid soils of Central Serbia in the term of its content, mobility and availability to cultivated plants. Numerous investigation showed low mobility and low availability Fe in acid soils. The concentration of this microelement in commutable fraction was 0.01%. Also, distribution and mobility of Fe in soils' horizons in different oxido-redox conditions was very heterogenous. The highest presence of Fe in acid soils was in form of residual fraction (over 80%).

**Key words:** acidity, Central Serbia, content, iron, mobility

---

<sup>1</sup>University of Pristina, Faculty of Agriculture, Kopaonicka bb, 38219 Lesak, Kosovo and Metohija, Serbia (miodragjelic@pr.ac.rs)

<sup>2</sup>Small Grains Research Center, Save Kovacevica 31, 34000 Kragujevac, Serbia

<sup>3</sup>University of Kragujevac, Faculty of Agronomy, Cara Dušana 34, 32000 Cacak, Serbia

<sup>4</sup>Institute of Field and Vegetable Crops, Maxim Gorki 30, 21 000 Novi Sad, Serbia