

Utjecaj mineraloškog sastava na parametre tla i procjednu vodu na lokaciji Jazbina

Stojić, Vedran

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:896517>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-14**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Diplomski studij geološkog inženjerstva

**UTJECAJ MINERALOŠKOG SASTAVA NA PARAMETRE TLA I PROCJEDNU
VODU NA LOKACIJI JAZBINA**

Diplomski rad

Vedran Stojić

GI457

Zagreb, 2023.



KLASA: 602-01/23-01/106
URBROJ: 251-70-15-23-2
U Zagrebu, 11. 9. 2023.

Vedran Stojić, student

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-01/23-01/106, URBROJ: 251-70-15-23-1 od 28. 6. 2023. priopćujemo vam temu diplomskog rada koja glasi:

UTJECAJ MINERALOŠKOG SASTAVA NA PARAMETRE TLA I PROCJEDNU VODU NA LOKACIJI JAZBINA

Za mentora ovog diplomskog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i obrani diplomskog rada Izv. prof. dr. sc. Stanko Ružičić nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Mentor:

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Stanko Ružičić

(titula, ime i prezime)

Predsjednik povjerenstva za
završne i diplomske ispite:

(potpis)

Doc. dr. sc. Zoran Kovač

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Borivoje
Pašić

(titula, ime i prezime)

Prvenstveno se želim zahvaliti svom mentoru, izv. prof. dr. sc. Stanku Ružičiću, na predloženoj temi, pomoći i savjetima tijekom izrade diplomskog rada te na opuštеноj atmosferi tokom konzultacija.

Zahvaljujem se dr. sc. Michaeli Hruškovej, gospođi Branki Prši i gospodinu Vinku Baranašiću na pomoći prilikom laboratorijskih analiza.

Na pomoći oko mineraloških analiza se želim zahvaliti mag. ing., višem stručnom suradniku Nevenu Tadeju.

Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na bezuvjetnoj potpori.

Posebna zahvala mojim geolozima, Dominiku, Ines, Karli, Doroteji i Nini, na prijateljstvu i najljepšim trenucima.

Zahvaljujem se Amri i Mati, na pomoći pri samom kraju.

Najviše se želim zahvaliti Lidiji, bez čije ljubavi, potpore i pomoći ovaj studij ne bi bio moguć.

UTJECAJ MINERALOŠKOG SASTAVA NA PARAMETRE TLA I PROCJEDNU VODU NA LOKACIJI
JAZBINA

Vedran Stojić

Rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

Cilj ovog diplomskog rada bio je određivanje utjecaja mineraloškog sastava na parametre i procjednu vodu u profilima pseudoglejnog tla na vinogradarskom području pokušališta Jazbina. Analizirali su se prikupljeni uzorci profila s vrha, sredine, i dna padine, te se u tri navrata s razmakom od mjesec dana uzorkovala procjedna voda iz lizimetara za potrebe kemijskih analiza. Na uzorcima tla izvedena su laboratorijska istraživanja rendgenske difrakcijske analize (XRD) originalne i glinovite frakcije uz dodatne tretmane, određivanje kapaciteta kationske zamjene (CEC) metodom Cu-trien, volumnog udjela čestica laserskom difrakcijom, snimanje obiju frakcija metodom prijenosne rendgenske fluorescencije (pXRF), ukupna koncentracija elemenata u tlu određenih induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES) i atomskom apsorpcijskom spektroskopijom (AAS), određivanje granulometrijskog sastava tla dobivenog metodom prosijavanja i sedimentacije, pH reakcije tla, električne vodljivosti (EC) te sadržaj udjela organskog humusa u tlu. Na uzorcima vode prikupljenim iz lizimetara analizirana je kemijska kakvoća procjedne vode (pH, EC, NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} , Cl^- , SO_4^{2-} , K^+ , DOC, Cu, HCO_3^- , Na^+ , NO_2^-). Prema rezultatima analiza utvrdila se povezanost mineralnog sastava s CEC-om. Osim toga utvrđena je i povezanost mineralnog sastava s pojedinim elementima u tlu i procjednoj vodi. U uzorcima s višim CEC-om odnosno s većim udjelom minerala glina i Fe-oksida (goethita) koji su se nalazili u dubljim dijelovima izmjerene su više koncentracije kationa. Većina analiziranih elemenata i spojeva se akumulirala na dnu padine.

Ključne riječi: mineraloški sastav, procjedna voda, tlo, XRD, pXRF

Završni rad sadrži: 71 stranica, 14 tablica, 35 slika, 6 priloga, i 51 referenca.

Jezik izvornika: Hrvatski

Pohrana rada: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, Pierottijeva 6, Zagreb

Mentor: Dr. sc. Stanko Ružičić, izvanredni profesor RGNF

Ocjenjivači: Dr. sc. Stanko Ružičić, izvanredni profesor RGNF

Dr. sc. Ivan Sondi, redoviti profesor RGNF

Dr. sc. Zoran Kovač, docent RGNF

INFLUENCE OF MINERALOGICAL COMPOSITION ON SOIL PARAMETERS AND PERCOLATING
WATER AT THE JAZBINA SITE

Vedran Stojić

Thesis completed at: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of Mineralogy, Petrology and Mineral Deposits
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

The goal of this master's thesis was to determine the influence of the mineralogical composition on soil parameters and percolating water in profiles of pseudogley soil in Jazbina viticulture and winemaking experimental site. Samples from the top, middle, and bottom of the slope were analysed, and percolating water was sampled for chemical analysis from lysimeters three times with a one-month interval. Laboratory analysis of soil samples included X-ray diffraction analysis (XRD) of the original and clay fractions with additional treatments, determination of cation exchange capacity (CEC) using the Cu-trien method, determination of particle volume content by laser diffraction, imaging of both fractions using portable X-ray fluorescence (pXRF), determination of the total element concentrations in soil determined by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) and atomic absorption spectroscopy (AAS), determination of soil particle size distribution obtained by sieving and sedimentation, determination of soil pH, electrical conductivity (EC) and organic humus content in the soil. Laboratory analyses of the chemical quality of percolating water samples collected from lysimeters included pH, EC, NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} , Cl^- , SO_4^{2-} , K^+ , DOC, Cu, HCO_3^- , Na^+ and NO_2^- . Based on the analysis results, a connection was established between mineralogical composition and CEC. Additionally, a correlation was identified between the mineral composition and specific elements in the soil and percolating water. Higher concentrations of cations were measured in samples with higher CEC and with a higher content of clay minerals and iron oxides (goethite) found in deeper layers. Most of the analysed elements and compounds accumulated at the bottom of the slope.

Keywords: mineralogical composition, percolating water, soil, XRD, pXRF

Thesis contains: 71 pages, 14 tables, 35 figures, 6 appendixes, i 51 references.

Original in: Croatian

Archived in: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisor: Associate Professor Stanko Ružičić, PhD

Reviewers: Associate Professor Stanko Ružičić, PhD
Full Professor Ivan Sondi, PhD
Assistant Professor Zoran Kovač, PhD

Defence date: September 18, 2023, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, University of Zagreb

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	OPIS ISTRAŽIVANOG PODRUČJA	2
2.1.	Geografski položaj	2
2.2.	Klima	3
2.3.	Geološke karakteristike.....	3
2.4.	Pedološke karakteristike	5
3.	METODE ISTRAŽIVANJA	7
3.1.	Terenska istraživanja	7
3.1.1.	Uzorkovanje tla.....	7
3.1.2.	Uzorkovanje vode	7
3.2.	Laboratorijska istraživanja na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu.....	8
3.2.1.	Priprema uzoraka	8
3.2.2.	Odvajanje frakcije 2 μm	10
3.2.3.	Laserska granulometrija.....	11
3.2.4.	Određivanje kapaciteta kationske zamjene (CEC)	12
3.2.5.	Prijenosna rendgenska fluorescencija (pXRF)	15
3.2.6.	Rendgenske difrakcijske analize (XRD).....	16
3.3.	Laboratorijska istraživanja na agronomskom fakultetu.....	19
3.3.1.	Granulometrijska analiza	19
3.3.2.	Određivanje pH tla.....	20
3.3.3.	Električna vodljivost (EC)	21
3.3.4.	Udio organskog humusa	21
3.3.5.	Analiza kakvoće vode iz lizimetara	22
3.3.6.	Ukupna koncentracija elemenata	23
4.	REZULTATI	25
4.1.	Rezultati granulometrijske analize primjenom laserske difrakcije.....	25

4.2. Rezultati određivanja kapaciteta kationske zamjene (CEC).....	25
4.3. Rezultati rendgenske fluorescentne analize (pXRF)	27
4.4. Rezultati rendgenske difrakcijske analize (XRD)	31
4.5. Rezultati granulometrijske analize.....	35
4.6. Rezultati određivanja pH tla	38
4.7. Rezultati određivanja električne vodljivosti (EC) tla	40
4.8. Rezultati određivanja udjela organskog humusa	42
4.9. Rezultati određivanja kakvoće vode prikupljene iz lizimetara	44
4.10. Rezultati određivanja ukupne koncentracije elemenata.....	47
5. RASPRAVA	60
6. ZAKLJUČAK.....	65
7. LITERATURA	66

POPIS SLIKA

Slika 2-1. Geografski prikaz istraživanog područja (Bažon, 2011)	2
Slika 2-2. Geološka karta područja pokušališta Jazbina i okolice. OGK List Zagreb, M 1:100 000 (Šikić i sur., 1978), OGK List Ivanić Grad M 1:100 000 (Basch, 1983)	4
Slika 3-1. SFL 2 lizimetar i pogled od dna prema vrhu padine reda gdje su uzeti uzorci	7
Slika 3-2. A) Priprema pumpe za uzorkovanje vode iz lizimetra, B) Uzorkovanje vode, C) Mjerenje volumena vode	8
Slika 3-3. Uzorak u situ za prosijavanje na frakciju < 2 mm	9
Slika 3-4. A) Mlin, B) Pripremljeni uzorak za usitnjavanje.....	9
Slika 3-5. Suspenzija uzorka za izvlačenje i sušenje frakcije < 2 µm	11
Slika 3-6. A) Laserski granulometar, B) Dodavanje suspenzije kapaljkom u uređaj, C) Miješanje uzorka na magnetnoj miješalici	12
Slika 3-7. Određivanje udjela vlage u uzorcima, A) Vaganje uzoraka, B) Sušenje uzoraka, C) Uzorci u desikatoru spremni za ponovno vaganje	14
Slika 3-8. Priprema uzoraka za određivanje kapaciteta kationske zamjene (CEC), A) Vaganje uzorka, B) Dodavanje Cu-trien kompleksa u uzorke, C) Miješanje uzoraka na tresilici	14
Slika 3-9. Određivanje kapaciteta kationske zamjene (CEC), A) Filtriranje uzoraka, B) snimanje uzoraka na spektrofotometru.....	15
Slika 3-10. Određivanje udjela oksida rendgenskom fluorescentnom analizom (pXRF), A) Uređaj i pripremljeni uzorak, B) Snimanje, C) Prikaz ekrana tokom snimanja.....	16
Slika 3-11. Braggov zakon – prikaz (Slovenec, 2014).....	17
Slika 3-12. Priprema uzoraka za snimanje na rendgenskoj difrakciji, A) Priprema uzorka, B) Uzorak u nosaču spreman za snimanje	18
Slika 3-13. XRD uređaj i snimanje, A) Uređaj, B) Pripremljeni uzorci za snimanje, C) Snimanje uzorka	18
Slika 4-1. Rezultati kapaciteta kationske zamjene	27
Slika 4-2. Granulometrijski sastav tla	37
Slika 4-3. Rezultati granulometrijske analize uzoraka tla	39
Slika 4-4. Rezultati električne vodljivosti uzoraka tla	41
Slika 4-5. Rezultati analize udjela organskog humusa.....	43
Slika 4-6. Koncentracije kalcija u uzorcima	48
Slika 4-7. Koncentracije željeza u uzorcima	48
Slika 4-8. Koncentracije kalija u uzorcima	49

Slika 4-9. Koncentracije magnezija u uzorcima.....	50
Slika 4-10. Koncentracije kadmija u uzorcima	52
Slika 4-11. Koncentracije kobalta u uzorcima	53
Slika 4-12. Koncentracije kroma u uzorcima	53
Slika 4-13. Koncentracije bakra u uzorcima	54
Slika 4-14. Koncentracije mangana u uzorcima.....	55
Slika 4-15. Koncentracije natrija u uzorcima	55
Slika 4-16. Koncentracije nikla u uzorcima	56
Slika 4-17. Koncentracije fosfora u uzorcima.....	57
Slika 4-18. Koncentracije olova u uzorcima	57
Slika 4-19. Koncentracije cinka u uzorcima	58
Slika 4-20. Koncentracije žive u uzorcima	59

POPIS TABLICA

Tablica 4-1. Rezultati granulometrijske analize laserskom difrakcijom	25
Tablica 4-2. Rezultati kapaciteta kationske zamjene	26
Tablica 4-3. Rezultat fluorescentne analize na frakciji < 2 mm iskazano kao maseni udio	29
Tablica 4-4. Rezultat fluorescentne analize na frakciji < 2 μ m iskazano kao maseni udio	30
Tablica 4-5. Mineralni sastav uzoraka (frakcija < 2 mm) određen na temelju difrakcijskih slika (orijentacijski udjeli u tež. %)	33
Tablica 4-6. Mineralni sastav frakcije < 2 μ m određen na temelju difrakcijskih slika (orijentacijski udjeli u tež. %).....	34
Tablica 4-7. Granulometrijski sastav tla dobiven metodom prosijavanja i sedimentacije	36
Tablica 4-8. Rezultati određivanja pH tla	38
Tablica 4-9. Rezultati određivanja električne vodljivosti (EC) tla	40
Tablica 4-10. Rezultati određivanja organskog humusa.....	42
Tablica 4-11. Rezultati određivanja kakvoće vode.....	45
Tablica 4-12. Rezultati određivanja kakvoće vode – nastavak.....	46
Tablica 4-13. Rezultati određivanja ukupne koncentracije elemenata	47
Tablica 4-14. Rezultati određivanja ukupne koncentracije elemenata	51

POPIS PRILOGA

Prilog 1. Difrakcijske slike svih uzoraka frakcije $< 2 \text{ mm}$

Prilog 2. Difrakcijske slike svih uzoraka frakcije $< 2 \text{ }\mu\text{m}$

Prilog 3. Difrakcijske slike uzorka 8448 (SFL-1; 0-30 cm) frakcije $< 2 \text{ }\mu\text{m}$

Prilog 4. Difrakcijske slike uzorka 8449 (SFL-1; 30-60 cm) frakcije $< 2 \text{ }\mu\text{m}$

Prilog 5. Difrakcijske slike uzorka 8450 (SFL-1; 60-90 cm) frakcije $< 2 \text{ }\mu\text{m}$

Prilog 6. Difrakcijske slike uzorka 8451 (SFL-1; 90-110 cm) frakcije $< 2 \text{ }\mu\text{m}$

1. UVOD

Minerali glina zbog svojeg negativnog naboja utječu na sastav tla te na sebe mogu vezati katione. Nadalje, imaju znatan utjecaj na kapacitet kationske zamjene (engl. *Cation exchange capacity* – CEC) te mogu uzrokovati dodatnu retenciju vode.

Predmet ovog diplomskog rada su pseudoglejna tla na vinogradarskom području pokušališta Jazbina. Tlo na pokušalištu Jazbina je antropogenizirano što znači da je vidljiv utjecaj agrotehničkih mjera na poboljšanje svojstava tla u vidu gnojidbe i herbicida, te nema općenite, prirodne karakteristike pseudoglejnih tala.

Cilj ovog diplomskog rada bio je određivanje utjecaja mineraloškog sastava na parametre i procjednu vodu u profilima pseudoglejnog tla na vinogradarskom području pokušališta Jazbina. Analizirani su uzorci profila s vrha, sredine, i dna padine. Osim toga, u tri se navrata s razmakom od mjesec dana uzorkovala procjedna voda iz lizimetara za potrebe kemijskih analiza.

Na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu provela su se laboratorijska istraživanja na uzorcima tla: rendgenska difrakcijska analiza (engl. *X-ray diffraction* – XRD) originalne i glinovite frakcije uz dodatne tretmane, određivanje CEC-a metodom Cu-trien, određivanje volumnog udjela čestica laserskom difrakcijom te snimanje obiju frakcija metodom prijenosne rendgenske fluorescencije (engl. *portable X-ray fluorescence* – pXRF).

Za pomoć pri izradi ovog rada koristili su se dobiveni podaci Agronomskog fakulteta u Zagrebu: ukupna koncentracija elemenata u tlu određenih optičkom emisijskom spektroskopijom induktivno spregnutom plazmom (engl. *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry* – ICP-OES) i atomskom apsorpcijskom spektroskopijom (engl. *Atomic absorption spectroscopy* – AAS), granulometrijski sastav tla dobiven metodom prosijavanja i sedimentacije, pH reakcije tla, električna vodljivost (*Electrical conductivity* – EC) tla i sadržaj udjela organskog humusa u tlu. Na uzorcima vode prikupljenim iz lizimetara izvršene su laboratorijske analize kemijske kakvoće procjedne vode (pH, EC, NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} , Cl^- , SO_4^{2-} , K^+ , DOC, Cu, HCO_3^- , Na^+ , NO_2^-) na zavodu za melioraciju Agronomskog fakulteta u Zagrebu.

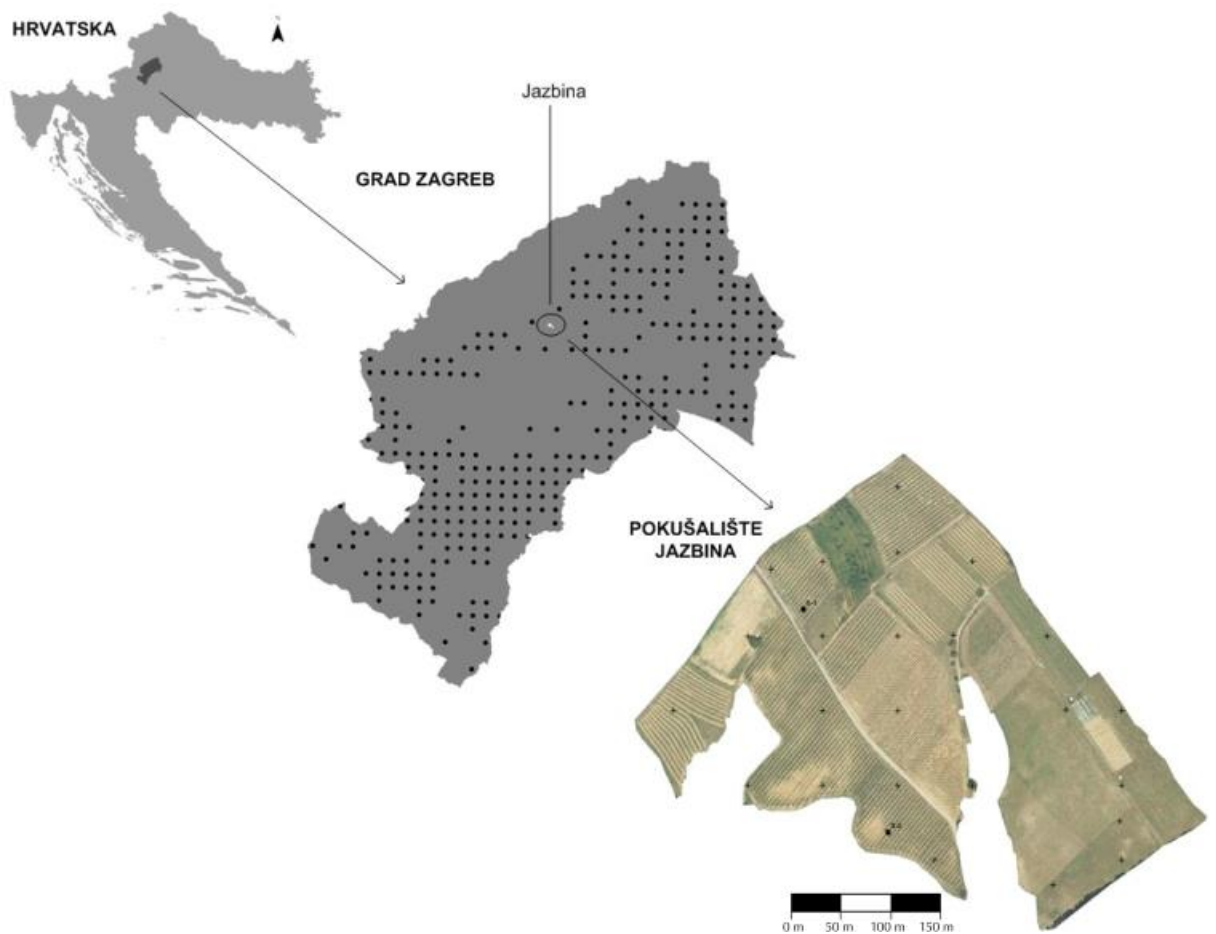
Diplomski rad je napravljen u sklopu znanstvenog projekta Hrvatske zaklade za znanost (HRZZ) pod naslovom: „Subsurface preferential transport processes in agricultural hillslope soils-SUPREHILL“ (UIP-2019-04-5409).

2. OPIS ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

2.1. Geografski položaj

Vinogradarsko pokušalište Jazbina nalazi se na južnim obroncima parka prirode Medvednica. Smješteno je na lijevoj strani padine brijega Biškopov čret koji se spušta u dolinu potoka Bliznec (Bažon 2011, Bažon i sur., 2013).

Prosječan nagib padine terena je 16 %, s kotama visine od 202 do 289 m (Pajač i sur., 2012). Koordinate pokušališta Jazbina su 45°51'27" N; 16°00'16" E i nalazi se u sklopu vinogradarske podregije Prigorje-Bilogora (Slika 2-1.).



Slika 2-1. Geografski prikaz istraživanog područja (Bažon, 2011)

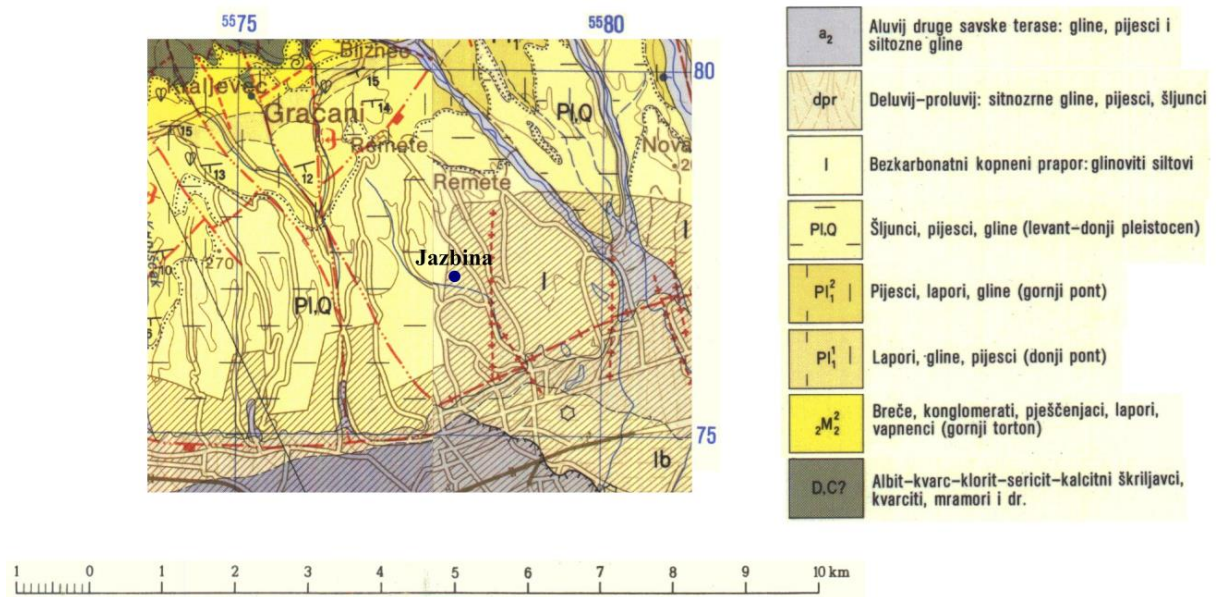
2.2. Klima

Područje pokušališta Jazbina je pod utjecajem umjerene kontinentalne klime koju obilježavaju ugodno topla, ponekad vruća ljeta te blage, ponekad hladnije zime (Pajač i sur., 2012).

Za određivanje karakteristika klime Bažon i sur. (2013) koristili su podatke o oborinama, insolaciji, temperaturi i vlažnosti zraka dobivene od Državnog hidrometeorološkog zavoda sa meteorološke stanice Maksimir. Podaci se odnose na period od 20 godina (1990. – 2009.). Prosječna godišnja količina padalina iznosi 836 mm, a najveća prosječna mjesečna količina je zabilježena u mjesecu rujnu (94 mm). Prosječni broj sunčanih sati godišnje iznosi 2038 sati, a srednja mjesečna vrijednost varira između 295 sati (srpanj) i 46 sati (prosinao). Prosječna godišnja temperatura na lokaciji iznosi 11,5 °C gdje je raspon između mjesečnih prosjeka 1 °C (siječanj) i 22 °C (srpanj). Prosječna relativna vlažnost zraka iznosi 73 % čime se područje ubraja u umjereno vlažne regije. Mjesečna prosječna vlažnost zraka najniža je bila u svibnju (66 %), a najviša u prosincu (85 %).

2.3. Geološke karakteristike

Šire područje grada Zagreba sastoji se od velike aluvijalne doline rijeke Save južno od urbane sredine grada, a sa sjevera i sjeveroistoka grad je omeđen planinom Medvednicom. Ovim geomorfološkim osobitostima postignuta je velika litološka i pedološka varijabilnost. Glavne litološke jedinice područja su pliocenski i kvartarni aluvijalni sedimenti savskog bazena. Izgrađeni su od šljunaka i pijeska, te sekundarno mogu sadržavati pjeskovite i siltne gline. Sedimentne poplavne ravnice (također i recentne potodne sedimente) tvore siltovi i gline s proslojcima drvenog ugljena, a mlađe pleistocenske naslage sastavljene su od barskih sedimenata i nekarbonatnog lesa izmiješanog sa šljunkom i pijeskom (Bažon, 2011).



Slika 2-2. Geološka karta područja pokušališta Jazbina i okolice. OGK List Zagreb, M 1:100 000 (Šikić i sur., 1978), OGK List Ivanić Grad M 1:100 000 (Basch, 1983)

Pokušalište Jazbina nalazi se na pliocenskim i plio-pleistocenskim aluvijalnim naslagama ispresijecanim holocenskim lesnim i poplavnim sedimentima (Slika 2-2.) (Bažon, 2011).

Donjopliocenski sedimenti predstavljeni su mekanim, glinovitim laporima s prosječnim sadržajem glinene komponente od 70 %. Slojevitost im je rijetko izražena. S daljnjim povećanjem glinene komponente, glinoviti lapori u vršnim dijelovima donjopliocenskih sedimenata prelaze u laporovite gline koje su mjestimično pjeskovite ili siltozne i tinčaste. U starijim dijelovima naslaga česta je pojava lapora s podjednakim omjerom glinovite i karbonatne komponente, dok su pojave vapnenačkih lapora izuzetno rijetke (Basch, 1983).

Naslage srednjeg i gornjeg pliocena litološki odgovaraju facijesu paludinskih naslaga – slatkovodni sedimenti izgrađeni pretežno od siltova, glina i pijesaka (Basch, 1983).

Najmlađi sedimenti gornjeg pliocena su slatkovodni, proluvijalni i fluvijalno-jezerski sedimenti molasnog tipa, koji predstavljaju bočne ekvivalente mlađeg dijela paludinskih naslaga i eventualno prelaze u stariji kvartar. Izgrađuju ih nesortirani sedimenti sastavljeni od šljunaka, pijesaka, siltova i glina (Basch, 1983).

Pleistocen izgrađuju sedimenti eolskog i eolsko-akvatičnog tipa, odnosno kopneni beskarbonatni prapori i močvarni prapori. Naslage kopnenog prapora taložene su diskordantno na erodiranu podlogu izgrađenu od pliocenskih naslaga. Istaloženi glinoviti siltovi kasnije, uslijed atmosferilija, podzemnih voda i promjena temperature tadašnjeg

periglacialnog područja prelaze u beskarbonatne „lesne ili praporne ilovine“ i čine podlogu istraživanog područja pokušališta Jazbina. Ovi sedimenti makroskopski predstavljaju „šarene“ odnosno „mramoraste“ ilovače žućkastosmeđe boje, nepravilno prošarane sivim zaglinjenim dijelovima. Močvarni prapori taložili su se u tadašnjim močvarnim ili plićim, jezerskim područjima (Basch, 1983).

Holocenski sedimenti na istraživanom području sastoje se od deluvijalno-proluvijalnih naslaga koje su sastavom vezane za stijene u njihovom neposrednom zaleđu. Zbog kratkog transporta i višestrukog obnavljanja procesa erozije i sedimentacije naslage su najčešće kaotične. Izgrađene su pretežito od sitnozrnatih nevezanih stijena nastalih pretaložavanjem kopnenog prapora i pliocenskih sedimenata u zaravnjene terene i depresije (Basch, 1983).

2.4. Pedološke karakteristike

Bažon (2011) je koristeći klasifikaciju tala u Hrvatskoj prema Škorić i sur. (1985) okarakterizirala tlo na području pokušališta Jazbina kao Rigolano tlo vinograda iz obronačnog pseudogleja koje se ubraja u red semiterestričkih tala. Podlogu čine pleistocenske ilovine i pliocenske gline.

Pseudoglej je drugi najrasprostranjeniji tip tla u hrvatskim agroekosustavima, najrašireniji u Panonskoj regiji (Rubinić i sur., 2014). Opisuje se kao tlo izloženo povremenom suficitnom vlaženju gornjih dijelova profila stagnirajućom površinskom vodom uglavnom iz oborina. Takva voda se zadržava na i u slabo propusnom pseudoglejnom horizontu (Husnjak, 2012; Rutić, 2015).

Unutar pseudoglejnog tla karakterističan je i slabo propusni potpovršinski horizont nastao ispiranjem gline i stagnacijom vode. Periodička stagnacija površinskih voda uzrokuje faze vlažnih tala čije trajanje ovisi o klimi i odvija se u jesenskim i zimskim mjesecima. Za vrijeme vlažnih faza dolazi do bubrenja glina u slabo propusnom potpovršinskom horizontu što rezultira smanjenjem broja pora u tlu. Na ovakav način ne može doći do potrebnog procjeđivanja vode kroz profil tla gdje se onda stalno izmjenjuju uvjeti s prisutnosti stagnirajuće vode i bez nje, odnosno dolazi do izmjene redukcijsko-oksidacijskih procesa (Husnjak, 2014).

U vlažnoj fazi uzrokovanoj stagnirajućom vodom dolazi do redukcije željezovih i manganskih spojeva na dvovalentne spojeve topive u vodi koji se difuzno kreću i izbljeđuju stijenke pora. Za vrijeme suhe faze spojevi željeza i mangana oksidacijom prelaze u

viševalentni oblik. Na profilu se to očituje kao mrlje, mazotine ili konkrecije čime se dobije „mramorirani“ izgled (Škorić i sur., 1985).

3. METODE ISTRAŽIVANJA

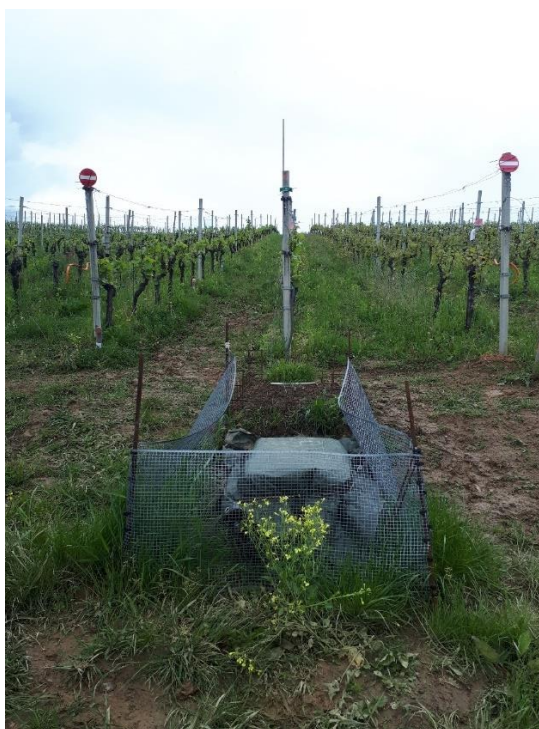
3.1. Terenska istraživanja

3.1.1. Uzorkovanje tla

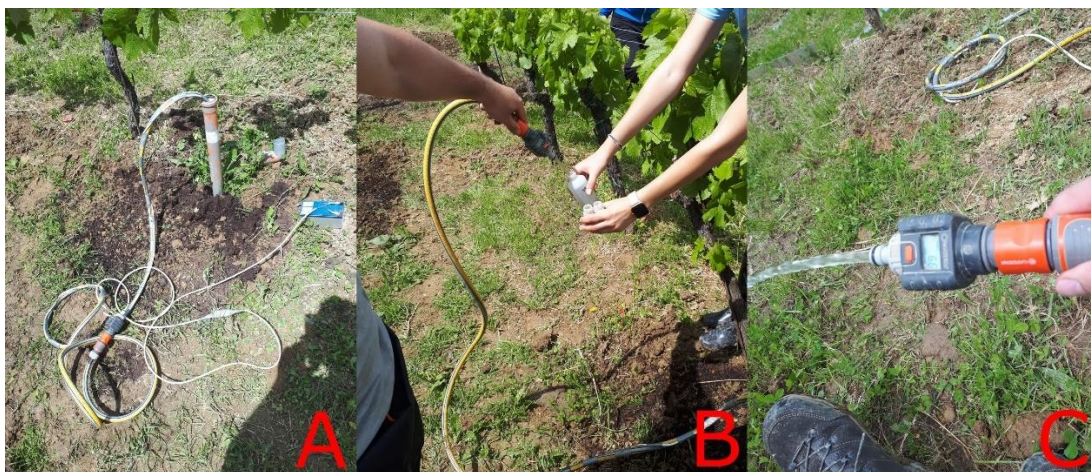
Lokacija terenskog istraživanja nalazi se na pokušalištu Jazbina Agronomskog fakulteta u Zagrebu (Slika 3-1.). Sveukupno se analiziralo 16 uzoraka tla. Profili su podijeljeni na vrh (AII), sredinu (BII) i dno (CII) padine. Također su se uzeli i uzorci profila neposredno prije vrha padine (SFL 1) i neposredno poslije padine (SFL 2). Kod profila na vrhu padine (SFL 1) se uzelo četiri uzorka, dok se kod preostalih profila uzelo po tri uzorka.

3.1.2. Uzorkovanje vode

S lokacija AII, BII i CII se u tri navrata uzorkovala voda iz podzemnih, tlačnih lizimetara. Uzorkovalo se pumpom kojom se mjerio volumen vode, od koje se potom dio pohranio u bočice za laboratorijsku analizu (Slike 3-2.A, 3-2.B. i 3-2.C). Uzorkovalo se dva puta krajem 2021. godine (30.11.2021. i 27.12.2021.) i jednom početkom 2022. godine (27.1.2022.).



Slika 3-1. SFL 2 lizimetar i pogled od dna prema vrhu padine reda gdje su uzeti uzorci



Slika 3-2. A) Priprema pumpe za uzorkovanje vode iz lizimetra, B) Uzorkovanje vode, C) Mjerenje volumena vode

3.2. Laboratorijska istraživanja na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu

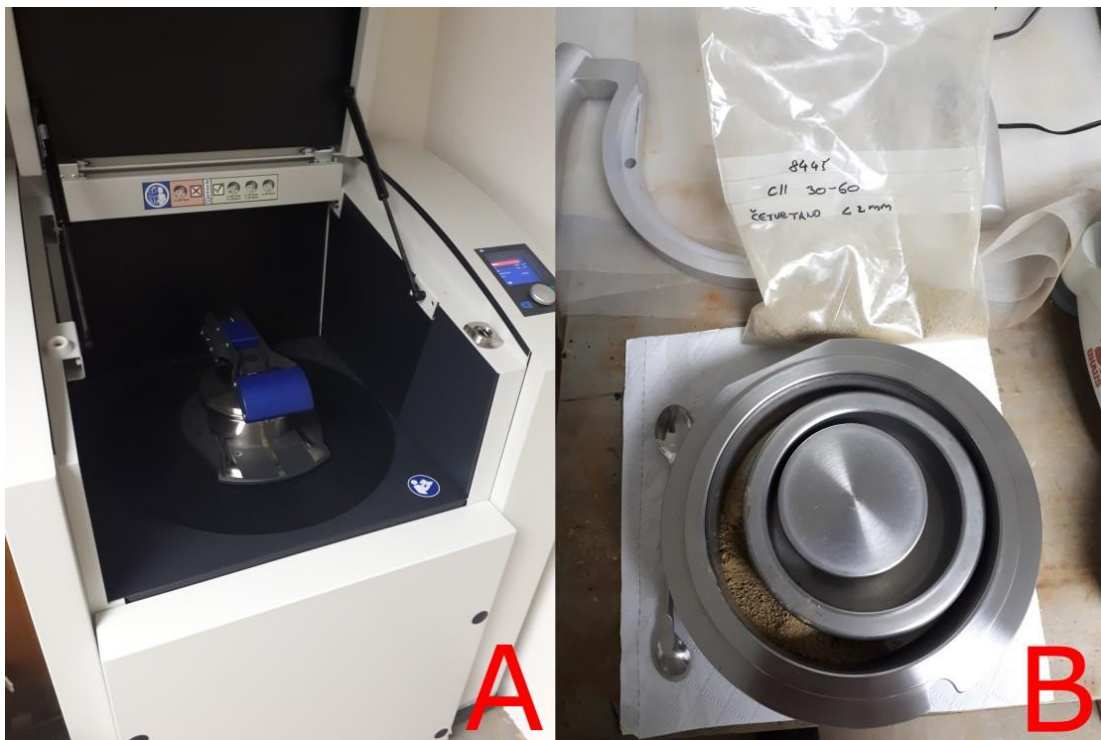
3.2.1. Priprema uzoraka

Uzorke tla s pokušališta Jazbina bilo je potrebno prvo označiti i obraditi za laboratorijsku analizu. Za dobivanje reprezentativnog homogenog uzorka, potrebno ga je dobro izmiješati i reducirati četvrtanjem. Četvrtanje se provodi tako da se uzorak rasprostere na čistu, ravnu površinu, oblikuje u krug i podijeli na četiri jednake cjeline. Dvije međusobno nasuprotno cjeline se sjedine, a ostatak se vrati u vrećicu s uzorkom. Postupak se ponavlja sve dok se ne dobije potrebna količina uzorka. Potom je slijedilo prosijavanje na frakciju < 2 mm (Slika 3-3.) te označavanje laboratorijskim brojevima i upisivanjem istih u laboratorijski dnevnik. Od svakog uzorka pripremlilo se oko 150-300 g.

Za potrebe pojedinih metoda pripremljeni uzorci su se usitnili na dimenzije praha korištenjem mlina Retsch RS 200. Postavke usitnjavanja su bile postavljene na 800 okretaja u minuti kroz trajanje od 20 sekundi (Slike 3-4.A i 3-4.B). Od svakog uzorka se pripremlilo oko 30 g.



Slika 3-3. Uzorak u situ za prosijavanje na frakciju < 2 mm



Slika 3-4. A) Mlin, B) Pripremljeni uzorak za usitnjavanje

3.2.2. Odvajanje frakcije 2 μm

Frakcija < 2 μm može se odvojiti iz originalnog uzorka metodom separacije iz vodene suspenzije. Separacija se temelji na Stokesovom zakonu (Müller, 1967; Slovenec, 2014):

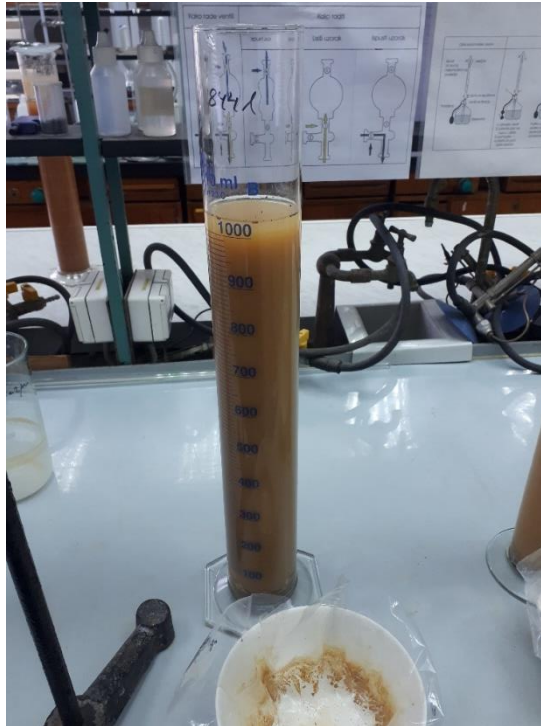
$$v_m = \frac{2}{9} \cdot \frac{(G-G_1)r^2 g}{\mu} \quad (3-1)$$

gdje su v_m = maksimalna brzina taloženja (padanja) mineralne čestice, G = gustoća mineralne čestice, G_1 = gustoća tekućine (voda), r = polumjer čestice, g = akceleracija sile teže te μ = viskoznost tekućine.

Iz Stokesovog zakona (jednadžba 3-1) izveden je izraz za vrijeme potrebno da čestica određenog promjera i gustoće u tekućini određene gustoće i viskoznosti prilikom taloženja prijeđe određeni put (spusti se za određenu visinsku razliku) (Slovenec, 2014).

Prvo se uzorak stavio u cilindre od 1000 mL i prelio s 500 mL destilirane vode. Nakon miješanja suspenzije staklenim štapićem, nadopunila se do oznake destiliranom vodom i promiješala. Stupac suspenzije u menzuri izvlači se pipetom na način da se krajem cijevi pipete izvuče suspenzija s dubine od 10 cm (Slika 3-5.). Izvučena suspenzija se prenijela u keramičku zdjelu i stavila sušiti na vodenoj kupelji. Odmah nakon izvlačenja preostala suspenzija u cilindru se nadopunila destiliranom vodom do oznake, izmiješala i postupak se ponavljao sve dok izvučena količina nije bila dostatna.

Izvlačilo se s dubine od 10 cm nakon 8 sati čekanja jer su na temperaturi od 20 °C sve čestice > 2 μm i gustoće $\approx 2,7$ g/cm pri taloženju u vodenoj suspenziji za oko 8 sati prešle put > 10 cm (Slovenec, 2014).



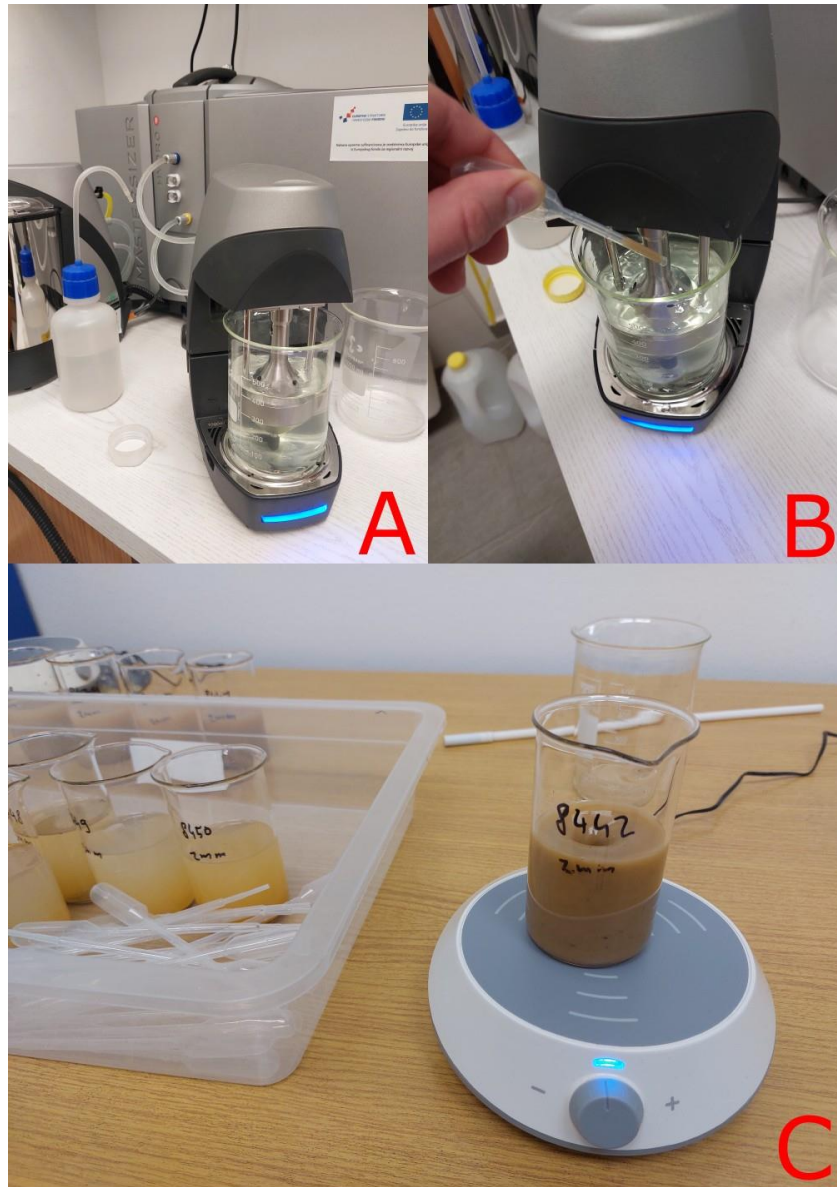
Slika 3-5. Suspenzija uzorka za izvlačenje i sušenje frakcije $< 2 \mu\text{m}$

3.2.3. Laserska granulometrija

Laserski granulometar zasniva se na principu laserske difrakcije, gdje čestice različitih veličina difraktiraju svjetlo pod različitim kutom. Kut difrakcije je obrnuto proporcionalan veličini čestica te intenzitet difraktirane zrake pod određenim kutom predstavlja količinu čestica specifične veličine izloženih na njezinom putu. Rezultat je volumni udio pojedinih veličina čestica u uzorku (Celia Magno i sur., 2018).

Za potrebe istraživanja koristio se instrument Mastersizer 3000 Particle Size Analyzer (Malvern Panalytical) (Slika 3-6.A). Uz pridruženi računalni program (Mastersizer 3000) moguće je kontrolirati parametre mjerenja i analizu podataka te željeni oblik rezultata.

Od svakog uzorka uzelo se oko pola grama i stavilo u čaše sa 125 mL destilirane vode. Suspenzija se ostavila otapati 24 sata prije same analize. Neposredno prije mjerenja, svaki uzorak se priključio na magnetsku miješalicu (Slika 3-6.C) te se kapalicom izvadio iz sredine čaše i prenio u disperznu jedinicu samog uređaja (Slika 3-6.B). Radi bolje dispergiranoosti uzorak se tretirao ultrazvukom na 15 sekundi te se pokrenulo mjerenje. Nakon par minuta se dobije rezultat u obliku distribucije veličine čestica.



Slika 3-6. A) Laserski granulometar, B) Dodavanje suspenzije kapaljkom u uređaj, C) Miješanje uzorka na magnetnoj miješalici

3.2.4. Određivanje kapaciteta kationske zamjene (CEC)

Kationska zamjena u tlima je reverzibilna kemijska reakcija. Kationi se na površini i unutar strukture tla poput minerala glina i organskih tvari mogu zamijeniti s onima iz otopine u kontaktu s tлом. Kapacitet kationske zamjene (CEC) definiran je kao suma zamijenjenih kationa tla, najčešće kao miliekvivalenti na 100 g (meq/100 g). Količina zamijenjenih kationa ovisi o tipu tla (tvari) i o pH otopine koja je korištena za određivanje (Chapman, 1965).

Kapacitet kationske zamjene odredio se metodom uporabe Cu-trien kompleksa. Bakrov trietilentetramin (Cu-trien) radi jakog afiniteta prema negativno nabijenim

površinama minerala glina vrlo brzo izvrši zamjenu površinskih i međuslojnih kationa u uzorku. Prilikom kationske izmjene dolazi do sorpcije kompleksa na uzorak i time do pada njegove koncentracije u otopini. Rezultat mjerenja dobiva se iz razlike u apsorbansi otopine prije i nakon sorpcije.

Za dobivanje točnog kapaciteta kationske zamjene bilo je potrebno izmjeriti udio vlage u uzorcima. Odvagnulo se oko 2 g svakog uzorka u lončić poznate mase (Slika 3-7.A). Lončići s uzorcima su se potom stavili u sušionik na 24 sata (Slika 3-7.B) te se prebacili u isušivač kako ne bi navukli nazad vlagu (Slika 3-7.C) i potom izvagali. Na temelju razlika u masama neosušenih i osušenih uzoraka se odredio udio vlage u njima.

U kivetu se odvagnulo oko 2 g uzorka (Slika 3-8.A) te automatskom pipetom pretilo sa 10 mL destilirane vode. Uzorak u kiveti se dispergirao pomoću ultrazvučne kupelji na 5 minuta. Potom se dodalo 10 mL 0,01 M otopine Cu-trien kompleksa (Slika 3-8.B) te se ponovno dispergiralo na 5 minuta u ultrazvučnoj kupelji. Na kraju se dodalo još 20 mL destilirane vode i 5 mL 0,01 M otopine Cu-trien kompleksa i stavilo na end-over-end tresilicu na sat vremena (Slika 3-8.C). Nakon miješanja otopina se profiltrirala u laboratorijske čaše (Slika 3-9.A). Za slijepu probu koristila se destilirana voda.

Mjerenje apsorbanci uzoraka i standardnih otopina izvodilo se na spektrofotometru Thermo Scientific Genesys 20 (Slika 3-9.B). Poznavanje koncentracija standardnih otopina i mjerenje njihovih apsorbanci omogućuje stvaranje kalibracijske krivulje. Za potrebe izrade kalibracijske krivulje izradile su se otopine s 2, 4, 6, 8 i 10 mL iz 0,01 M otopine Cu-triena nadopunjene destiliranom vodom do oznake od 50 mL. Mjerenjem apsorbance uzorka te pomoću kalibracijske krivulje odredila se koncentracija Cu-trien kompleksa preostalog u uzorku. Poznavanjem početne koncentracije kompleksa te izmjerene koncentracije preostalog kompleksa može se izračunati kapacitet kationske zamjene koristeći jednadžbe 3-2 i 3-3:

$$c(\text{Cu} - \text{trien})_{\text{adsorbirana}} = c(\text{Cu} - \text{trien})_{\text{početna}} - c(\text{Cu} - \text{trien})_{\text{izmjerena}} \quad (3-2)$$

$$CEC = \frac{n \cdot x}{m_{\text{uzorak}}} \cdot 100 \quad (3-3)$$

Gdje su:

c – množinska koncentracija (mmol/L);

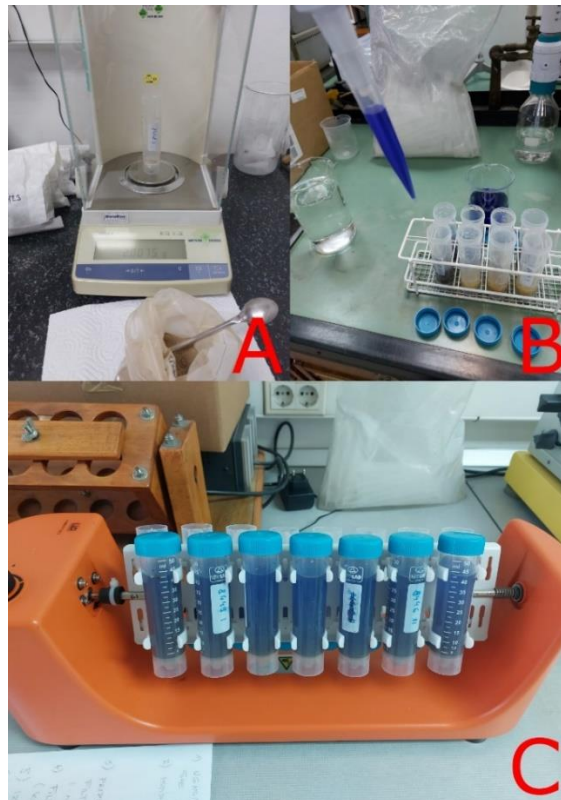
CEC – kapacitet kationske zamjene (meq/100 g);

n – množina tvari (mmol);

x – valencija kationa;
m – masa suhog uzorka



Slika 3-7. Određivanje udjela vlage u uzorcima, A) Vaganje uzoraka, B) Sušenje uzoraka, C) Uzorci u desikatoru spremni za ponovno vaganje



Slika 3-8. Priprema uzoraka za određivanje kapaciteta kationske zamjene (CEC), A) Vaganje uzorka, B) Dodavanje Cu-trien kompleksa u uzorke, C) Miješanje uzoraka na tresilici

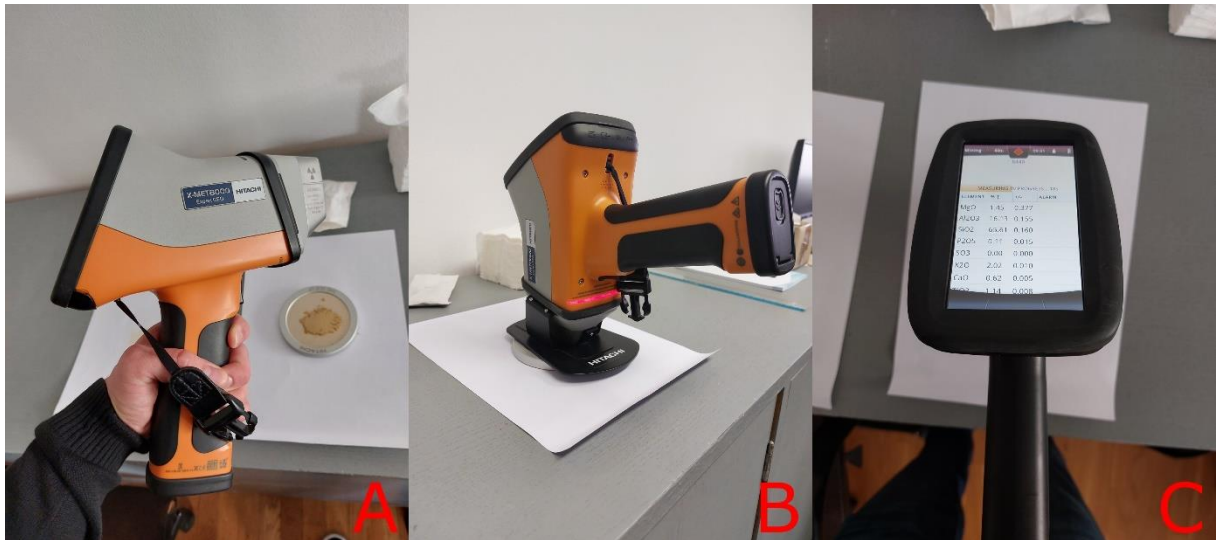


Slika 3-9. Određivanje kapaciteta kationske zamjene (CEC), A) Filtriranje uzoraka, B) snimanje uzoraka na spektrofotometru

3.2.5. Prijenosna rendgenska fluorescencija (pXRF)

Rendgenska fluorescencija (XRF) je metoda koja se temelji na pobuđivanju atoma u ispitivanom uzorku rendgenskim zračenjem. Time se dobije emisija fluorescentnog zračenja iz materijala koje je karakteristično za svaki pojedini element. Pomoću njih se dobiju kvalitativne i kvantitativne informacije o sastavu ispitivanog uzorka. Prijenosna rendgenska fluorescencija (pXRF) je nedestruktivna, brza i jednostavna analitička metoda koja koristi prijenosni uređaj za in situ XRF analize (Desnica, 2009).

Mjerenje se obavljalo pXRF uređajem X-MET8000 (Hitachi) (Slika 3-10.A). Oko 5 g uzorka se postavilo na postolje i poravnalo. Uređaj se pomoću ugrađene kamere postavio na uzorak te se pokrenulo snimanje (Slika 3-10.B). Pojedinačno snimanje uzorka je trajalo oko 30 sekundi te se na ekranu prikazuje udio pojedinih oksida u uzorku tokom i nakon snimanja (Slika 3-10.C).



Slika 3-10. Određivanje udjela oksida rendgenskom fluorescentnom analizom (pXRF), A) Uređaj i pripremljeni uzorak, B) Snimanje, C) Prikaz ekrana tokom snimanja

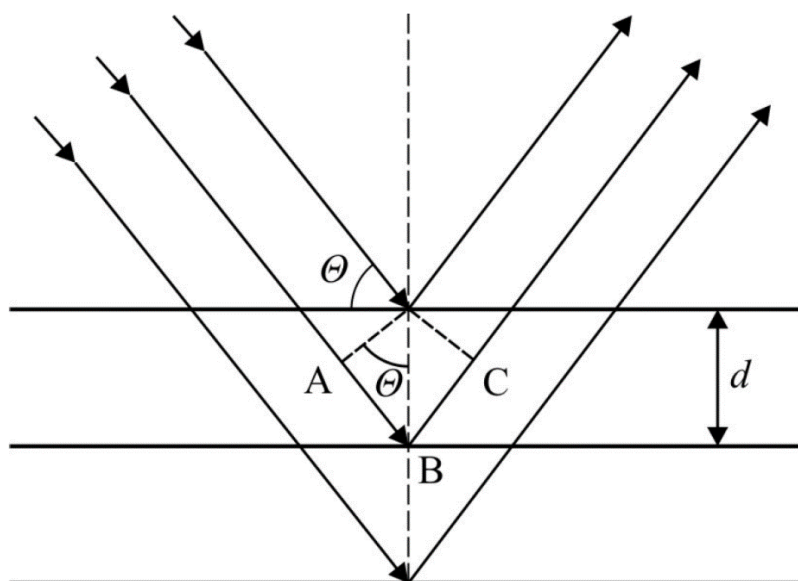
3.2.6. Rendgenske difrakcijske analize (XRD)

Metoda rendgenske difrakcijske analize temelji se na difrakciji rendgenskih zraka koja se događa uslijed prolaska zraka kroz periodičnu kristalnu strukturu nekog kristala. Raspršenje rendgenskog zračenja odvija se na elektronima atoma u kristalu te ovisi o unutarnjem rasporedu atoma u kristalnoj strukturi definiranoj geometrijskim parametrima i snazi raspršenja na svakom atomu (Kojić-Prodić i Molčanov, 2013; Chauhan i Chauhan, 2014).

Rendgenske zrake su elektromagnetski valovi reda veličine 10^{-10} m i za njihovo dobivanje koriste se rendgenske cijevi. Pojava difrakcije se događa jer je tog istog reda veličine i osnovna periodičnost kristalne rešetke. U nizu prostornih smjerova određenih periodičnošću i simetrijom kristala pojavljuju se difrakcijski maksimumi dovoljnog intenziteta koji se mogu detektirati. Raspored difrakcijskih maksimuma po smjerovima u prostoru, registriran na filmu ili pomoću brojača naziva se difrakcijska slika te ovisi o unutarnjoj simetriji kristala. Broj maksimuma raste sa sniženjem simetrije kristala i povećanjem dimenzija jedinične ćelije, a intenziteti maksimuma ovise u prvom redu o sadržaju jedinične ćelije (Slovenec, 2014).

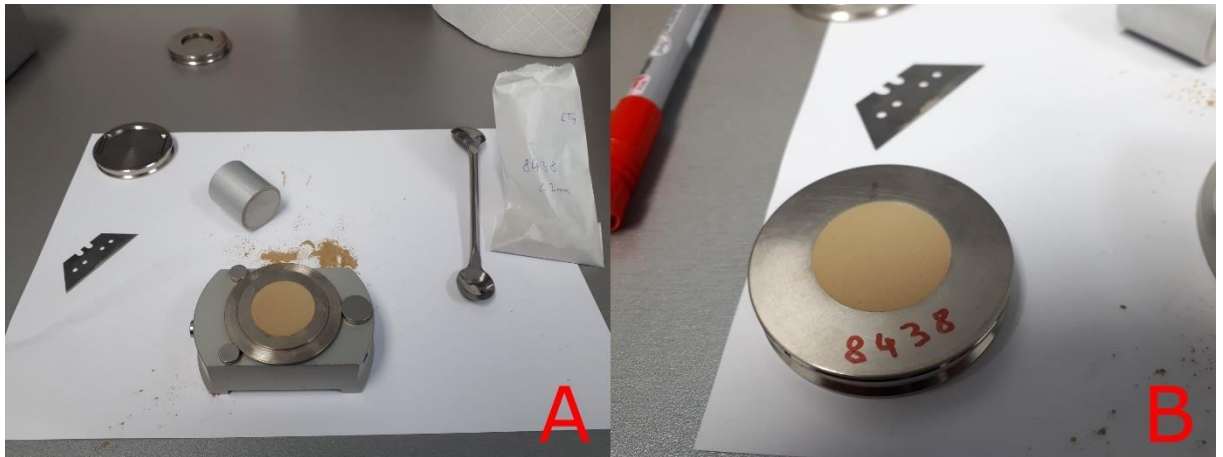
Kada na skup mrežnih ravnina s međumrežnim razmakom d pada snop paralelnih monokromatskih rendgenskih zraka pod kutom θ , zrake će zbog svoje prodornosti prolaziti kroz kristal, ali će jedan dio zraka „reflektirati“ na mrežnim ravninama i to pod kutom θ . Do refleksa na nekom skupu mrežnih ravnina (hkl) s međumrežnim razmakom d_{hkl} dolazi samo uz onaj kut θ_{hkl} za koji je razlika u hodu između zraka reflektiranih s dviju susjednih ravnina

jednaka cijelom broju valnih duljina. Navedeni uvjet naziva se Braggov zakon (Slika 3-11.) (Slovenec, 2014).

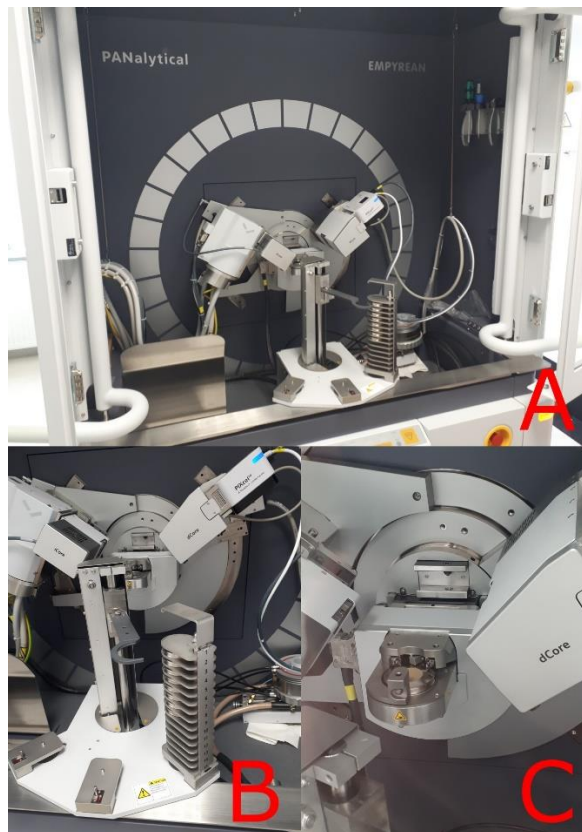


Slika 3-11. Braggov zakon – prikaz (Slovenec, 2014)

Analiza uzoraka provela se na uređaju za rendgensku difrakcijsku analizu Empyrean (Malvern Panalytical) (Slika 3-13.A.). Prethodno pripremljeni i usitnjeni uzorci su se postavili u nosače za snimanje (Slika 3-12.A i 3-12.B) koji su se potom postavili u uređaj i ostavili na snimanju (Slike 3-13.A, 3-13.B i 3-13.C). Prvotno se izvršila rendgenska difrakcijska analiza na originalnim uzorcima (frakcija < 2 mm) te su se nakon toga također snimila i frakcija < 2 μm . Uzorci obiju frakcija podvrgnuli su se tretmanima za određivanje minerala glina (tretmani etilenglikolom, glicerinom, HCl-om omjera s vodom 1:1 i žarenjem na 650 °C) i potom snimili. Naposljetku, na uzorcima frakcije < 2 μm izvršio se tretman s dimetil sulfoksidom (DMSO). Dodatno se još na neotopljenim ostacima otapanja HCl-om 1:1 izvršio tretman s DMSO na frakciji < 2 μm .



Slika 3-12. Priprema uzorka za snimanje na rendgenskoj difrakciji, A) Priprema uzorka, B) Uzorak u nosaču spreman za snimanje



Slika 3-13. XRD uređaj i snimanje, A) Uređaj, B) Pripremljeni uzorci za snimanje, C) Snimanje uzorka

3.3. Laboratorijska istraživanja na agronomskom fakultetu

3.3.1. Granulometrijska analiza

Granulometrijski sastav (sadržaj pijeska, gline i praha) je utvrđen primjenom metode prosijavanja i sedimentacije prema standardnoj proceduri definiranoj u normi HRN ISO 11277:2004. Na analitičkoj vagi je precizno izvagano 10 g uzorka tla, koje je potom preneseno u Erlenmeyerovu tikvicu i preliveno sa 25 mL 0,4 M otopine natrijevog pirofosfata ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$). Uzorak je lagano izmiješan i ostavljen preko noći. Nakon toga, uzorak je promućkan te je izvršeno direktno mokro prosijavanje kroz dva sita, koristeći lijevak, u stakleni cilindar za sedimentaciju. Na taj način su dobivene dvije frakcije: krupni pijesak (2-0,2 mm) i sitni pijesak (0,2-0,05 mm). Obje frakcije su prebačene u odvojene porculanske zdjele kako bi se omogućilo taloženje. Nakon taloženja, višak vode je uklonjen, a nataloženi pijesak je ispran mlazom destilirane vode te prebačen u prethodno izvagane staklene posudice. Te frakcije pijeska su dalje sušene na ploči za kuhanje te u sušioniku na 105 °C oko 30 minuta, nakon čega su izvagane na analitičkoj vagi s tri decimalna mjesta te je time utvrđen udio krupnog i sitnog pijeska.

Cilindar za sedimentaciju je dopunjen destiliranom vodom do oznake od 1000 mL te je zatvoren gumenim čepom. Zatvoreni cilindar je mućkan horizontalno oko 1 minutu, nakon čega je ostavljen mirovati 4 minute i 48 sekundi. Tada je izvršeno prvo pipetiranje suspenzije tla i vode (10 mL) s dubine od 10 cm od površine suspenzije. Sadržaj pipete je prenesen u prethodno izvagane staklene posudice. Taj uzorak je predstavljao udio čestica praha i gline, a kasnije je sušen i izvagano na analitičkoj vagi s četiri decimalne točnosti (0,0001). Nakon 4 sata, s dubine od 5 cm od površine suspenzije, pipetirano je 10 mL suspenzije tla i vode. Sadržaj pipete je prenesen u staklenu posudicu i na ovaj način je dobiven udio gline. Staklene posudice s suspenzijama tla i vode su zatim sušene na temperaturi od 105 °C. Nakon sušenja u sušioniku, uzorci su preneseni u eksikator kako bi se spriječilo apsorpiranje vlage iz zraka te su u laboratoriju izvagani.

U svrhu osiguranja kvalitete postupka, analiza je uključivala i referentni uzorak tla koji se dobio putem međunarodne usporedbe laboratorija za analizu tla i sedimenata WEPAL-ISE (Houba i sur., 1996).

3.3.2. Određivanje pH tla

Vrijednost pH tla govori ne samo o kiselosti tla, nego i o ostalim karakteristikama poput dostupnosti nutrijenata ili količini toksičnih elemenata zbog njihovih ovisnosti o pH (Thomas, 1996). Reakcija tla određena je odnosom koncentracija H^+ i OH^- iona, a izražava se kao pH-vrijednost (negativni logaritam koncentracije H^+ iona). Razvrstava se u dvije kategorije: aktivnu kiselost (suma kiselosti u vodi topljivih kiselina i kiselih soli tla) te u potencijalnu kiselost (suma vodikovih iona sorbiranih na površini adsorpcijskog kompleksa kao i njegova sposobnost da slabe baze toga kompleksa zamjenjuje za katione neutralnih soli i soli jakih baza i slabih kiselina).

Reakcija tla (stupanj kiselosti odnosno bazičnosti) ima veliki utjecaj na kemijska, fizikalna i biološka svojstva tla, tj. na kemijsko trošenje minerala, tvorbu sekundarnih minerala, proces humifikacije, pokretljivosti hranjivih tvari kao i na aktiviranje ekološki aktivnih elemenata (Al, Mn, Fe i dr.) odnosno elemenata koji su u normalnim količinama više ili manje prisutni u tlu. Tako npr. procesom zakiseljavanja nastaje niz problema u ishrani bilja gdje najčešće suvišak H^+ iona na adsorpcijskom kompleksu (skup organskih i mineralnih koloida koji mogu na svojoj površini adsorbirati katione) aktivira ione aluminija i željeza koji u većim količinama djeluju otrovno na biljke tako što blokiraju snabdjevanje fosforom i drugim elementima. Poznavanje samo aktivne kiselosti daje informaciju o osnovnoj pH reakciji tla koja utječe na adsorpcijski kompleks, a preko njega i na strukturu tla i njegova biološka svojstva. Budući da biljci ne smetaju samo slobodni H^+ ioni već i H^+ ioni vezani u adsorpcijski kompleks, tlo se klasificira prema pH vrijednosti određenoj u otopini KCl (Pavlović, 2014).

Izmjerena je pH vrijednost tla prema normi HRN ISO 10390:2005 koristeći Mettler Toledo pH-metar. Postupak mjerenja obuhvaćao je tri različite suspenzije. U prvoj suspenziji, tlo je bilo pomiješano s destiliranom vodom u omjeru 1:5, kako bi se odredila aktivna kiselost. U drugoj i trećoj suspenziji, tlo je miješano s 1M KCl (omjer tlo/KCl 1:5) kako bi se mjerila potencijalna kiselost.

Za početak, uzet je reprezentativni uzorak tla u količini od 5 g i stavljen u plastičnu kivetu, koja je potom prelivena s 25 mL destilirane vode. Postupak je ponovljen s uzorkom tla i 1M KCl.

Nakon toga, pripremljeni uzorci tla su intenzivno miješani pomoću rotacijske mućkalice tijekom 5 minuta, nakon čega je uslijedilo mirovanje od 2 sata. Nakon mirovanja, izmjerene su pH vrijednosti tih uzoraka pomoću pH metra. Prije mjerenja, pH metar je

kalibriran koristeći dvije pufer otopine s poznatim pH vrijednostima (pH=7,00 i pH=4,01, pri 25 °C).

Za osiguranje kvalitete postupka, analiza je uključivala i referentni uzorak tla dobiven putem međunarodne usporedbe laboratorija za analize tla i sedimenata, WEPAL-ISE (Houba i sur., 1996).

3.3.3. Električna vodljivost (EC)

Prema Pavlović (2014) mjerenjem električne vodljivosti procjenjuje se ukupna mineralizacija tla, kao posljedica prisutnih slobodnih iona, odnosno topljivih soli u tlu i izražava se u dS/m. Povišene vrijednosti mogu biti uzrokovane gnojidbom.

Električna vodljivost (EC) tla je određena prema normi HRN ISO 11265:2004 koristeći EC-metar modela MPC 227. U svrhu mjerenja, uzorak tla je pripremljen kao suspenzija u omjeru tlo/voda 1:5. Za pripremu uzorka, u plastične kivete izvagano je 5 g uzorka tla i pomiješano sa 25 mL destilirane vode.

Nakon pripreme uzorka, suspenzija tla je smještena u rotacijsku mućkalicu i mućkana tijekom 30 minuta, nakon čega je uslijedilo mirovanje u trajanju od 2 sata. Po mirovanju, izmjerena je električna vodljivost (EC) uzorka pomoću konduktometra. Konduktometar je prethodno kalibriran pomoću dvaju standarda: Standard 1 (0,100 M KCl) s vodljivošću od 12,88 mS cm⁻¹ i Standard 2 (0,010 M KCl) s vodljivošću od 1413 μS cm⁻¹, pri temperaturi od 25 °C.

Za osiguranje kvalitete postupka analiza je uključivala i referentni uzorak tla dobivenog putem međunarodne usporedbe laboratorija za analize tla i sedimenata, WEPAL-ISE (Houba i sur., 1996).

3.3.4. Udio organskog humusa

Humus je kompleks organskih tvari tla nastao nepotpunim razlaganjem biljnih i životinjskih ostataka. Smeđe do tamne boje je te ima veći postotak ugljika nego u neotopljenim biljnim i životinjskim ostacima i bogatiji je dušikom. Sastoji se od tzv. huminskih tvari odnosno kompleksa različitih proizvoda humifikacije primarnih organskih tvari – ugljikohidrata, aminokiselina i dr. Većina važnih kemijskih svojstava tla vezana je uz prisutnost humusa jer on znatno povećava kapacitet tla za sorpciju iona te tako poboljšava njegova puferska svojstva regulirajući ravnotežu između iona u vodenoj fazi tla i onih koji su izmjenjivo vezani na koloidnim česticama tla (Pavlović, 2014).

Organski ugljik (C_{org}) je određen putem sulfokromne oksidacije, sukladno HRN ISO normi 14235:1998. U Erlenmeyerovoj tikvici volumena 100 mL, precizno je izmjereno 0,3 g tla, odnosno 0,1 g u slučaju visokog udjela humusa. U istu tikvicu je pipetirano 10 mL 0,067 M otopine kalijevog bikromata ($K_2Cr_2O_7$), nakon čega je dodana mala količina srebrovog sulfata Ag_2SO_4 (približno 0,1 g).

Nakon toga, na tikvicu je postavljen mali stakleni lijevak te se cijela tikvica s lijevkom prenijela na ploču za kuhanje kako bi se sadržaj zagrijao. Uzorak je kuhao 5 minuta nakon što je počelo vrenje, a potom je ostavljen da se ohladi. Nakon hlađenja, sadržaj tikvice je prenesen u graduiranu Erlenmeyerovu tikvicu volumena 300 mL, pri čemu su lijevak i mala Erlenmeyerova tikvica dobro isprani destiliranom vodom. Volumen sadržaja u velikoj Erlenmeyerovoj tikvici je dopunjen destiliranom vodom do oznake od 150 mL.

U pripremljeni uzorak dodana su 2 mL smjese koncentrirane H_3PO_4 i koncentrirane H_2SO_4 , zajedno s osam kapljica DFS indikatora (difenilamin sulfonska kiselina). Nakon toga, uzorak je titriran s 0,1 M otopinom Mohrove soli ($Fe(NH_4)_2(SO_4) \times 6H_2O$) do prve promjene boje otopine u zelenu.

U svrhu usporedbe, za slijepu probu je umjesto tla korišten uzorak kremenog pijeska u količini od 0,3 g, s istim postupkom pripreme kao i kod uzoraka tla.

Za osiguranje kvalitete postupka, analiza je uključila i referentni uzorak tla dobiven putem međunarodne usporedbe laboratorija za analize tla i sedimenata, WEPAL-ISE (Houba i sur., 1996).

3.3.5. Analiza kakvoće vode iz lizimetara

Procjedna voda predstavlja infiltracijsku vodu koja se procjeđuje kroz nesaturiranu zonu tla, a nastaje padalinama ili kao suvišak odnosno manjak kapilarne vode uslijed promjene atmosferskog tlaka ili kolebanja vodne plohe. Matrični potencijal zadržava vodu iznad vodne plohe u različitim oblicima pomoću sila površinske napetosti koje ovise o veličini šupljina. Pojas vode u tlu, koji doseže do dubine korijenskog usisavanja je uključen u evaporaciju i transpiraciju (Urumović, 2003).

Mjerenje kemijskih parametara u uzorcima vode prikupljenim iz lizimetara odradilo se u akreditiranom laboratoriju Zavoda za melioracije (*MELILAB*), prema akreditaciji provedenoj od strane Hrvatske Akreditacijske Agencije (17025 · HAA).

Mjerenje pH vode obavljeno je na pH-metru (MettlerToledo), prema normi HRN EN ISO 10523:2012. Električna vodljivost (EC) uzoraka vode je izmjerena prema normi HRN EN 27888:2008 na EC-metru MPC 227 (MettlerToledo).

Otopljeni organski ugljik (engl. *Dissolved organic carbon* – DOC) izmjereno je analizatorom ukupnog organskog ugljika vario TOC Cube (Elementar) prema normi HRN EN 1484:2002 i filtriran je bijelom vrpcom.

Koncentracija bakra izmjerena je optičkom emisijskom spektroskopijom induktivno spregnutom plazmom (Vista MPX AX, Varian).

Pomoću automatskog analizatora kontinuiranog protoka San ++ ContinuousFlow Auto-analyzer (Skalar) određene su koncentracije NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , Cl^- i SO_4^{2-} prema normama: HRN EN ISO 11732:2008 (amonijevi ioni, HRN EN ISO 13395:1998 (nitrati), HRN EN ISO 13395:1998 (nitriti), SKALAR METHODS No. 514 (ISO 15682:1992) (kloridi).

Pomoću atomskog apsorpcijskog spektrometra Absorption Spectrometer 3110 (Perkin-Elmer) određene su koncentracije K^+ i Na^+ , dok je koncentracija HCO_3^- određena titracijski.

Za kontrolu kvalitete svih ispitivanja koristili su se referentni uzorci vode dobiveni iz međunarodne usporedbe laboratorija za analizu vode IFA-Tulln, Austrija (Interlaboratory Proficiency Testing Scheme).

3.3.6. Ukupna koncentracija elemenata

Optička emisijska spektroskopija induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES) služi za određivanje ukupne koncentracije elemenata. Tehnike analize zasnivaju se emisiji valnih duljina karakterističnih za pojedini element. Plazma je visoko energizirani i električki neutralni plin sastavljen od iona, elektrona i neutralnih čestica. Obično se proizvodi plinom argonom (Ar), koji apsorbira snagu iz nekog vanjskog izvora (npr. visokofrekventno elektromagnetsko polje ili istosmjerna struja). Tako proizvedena plazma u spektrometru obično ima visoku temperaturu (do 8.000 K) i manje reaktivno kemijsko okruženje te omogućuje visok kapacitet detekcije. Tekući uzorak se raspršuje u aerosol gdje kapljice ulaze u plazmu gdje se pobuđuju ioni preuzimanjem energije iz plazme. Emisijom zračenja kada se ti ioni vraćaju u prvobitno stanje se može odrediti ukupna koncentracija elemenata u uzorku jer svaki pojedini element ima svoju odgovarajuću valnu duljinu zračenja (Novaes, 2016; Hou i sur., 2000).

Plamena atomska apsorpcijska spektroskopija (AAS) slična je optičkoj emisijskoj spektroskopiji. Raspršena aerosol se uvodi u plamen gdje nastaje atomska para koja obasjana svjetlom točno određene valne duljine uzrokuje prijelaz atoma metala u pobuđeno stanje. Izvor zračenja je šuplja katodna žarulja čija je katoda presvučena analiziranim metalom.

Lampa emitira elektromagnetsko (EM) zračenje koje prolazi kroz plamen gdje atomi apsorbiraju zračenje određene valne duljine, a pad intenziteta zračenja uslijed apsorpcije EM zračenja atoma je analitički signal koji se očitava pomoću detektora (Ljubičić, 2022).

Za atomsku apsorpcijsku tehniku hladne pare pri određivanju žive (Hg), redukcijom se dođe do atoma žive te se oni u obliku hladne pare inertnim plinom prenesu u plazmu ili plamen (Vicentino i sur., 2014).

Za analizu ukupne koncentracije elemenata, uzorci tla su raščlanjeni u zlatotopki koristeći mikrovalnu tehniku u MARSXpress sustavu, CEM (HRN ISO 11466:2004 norma). Ukupne koncentracije elemenata kalcij (Ca), kadmij (Cd), kobalt (Co), krom (Cr), bakar (Cu), željezo (Fe), magnezij (Mg), mangan (Mn), nikal (Ni), fosfor (P), olovo (Pb) i cink (Zn) su određene iz dobivenog ekstrakta tla pomoću optičke emisijske spektroskopije induktivno spregnute plazme (engl. *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry* - ICP-OES) korištenjem uređaja Vista MPX AX, Varian. Ova analiza je provedena sukladno HRN ISO 22036:2011 normi.

Nadalje, uzorci tla su ekstrahirani zlatotopkom kako bi se dobio ekstrakt, iz kojeg je živa analizirana putem atomske apsorpcijske tehnike hladne pare, koristeći živin analizator (*Flow Injection Mercury System*, FIMS 400, *Perkin Elmer*). Ovaj postupak je proveden prema standardnoj proceduri definiranoj u HRN ISO 16772:2009 normi.

Sadržaji ukupnih koncentracija natrija (Na) i kalija (K) su mjereni koristeći atomsku emisijsku spektroskopiju na istom ekstraktu (*Atomic Absorption Spectrometer 3110*, *Perkin Elmer*). Sve koncentracije su izračunate na osnovu suhe odvage uzorka koji je prethodno sušen na 105 °C tijekom 24 sata. Kako bi se osigurala kvaliteta, nasumični uzorci su analizirani u duplikatu, uz korištenje referentnih uzoraka tla (sličnog matriksa) dobivenih iz međulaboratorijskih usporednih postupaka (Houba i sur., 1996). Maksimalna dopuštena relativna standardna devijacija (RSD) između dupliciranih uzoraka je bila 10 %.

4. REZULTATI

4.1. Rezultati granulometrijske analize primjenom laserske difrakcije

Rezultati granulometrijske analize laserskom difrakcijom prikazani su u tablici 4-1. Najviše je zastupljen prah (raspon 81,25-85,59 %), najmanje je zastupljen pijesak (raspon 0,00-9,05 %), dok je glina u rasponu između 8,54 % i 18,75 %.

Tablica 4-1. Rezultati granulometrijske analize laserskom difrakcijom

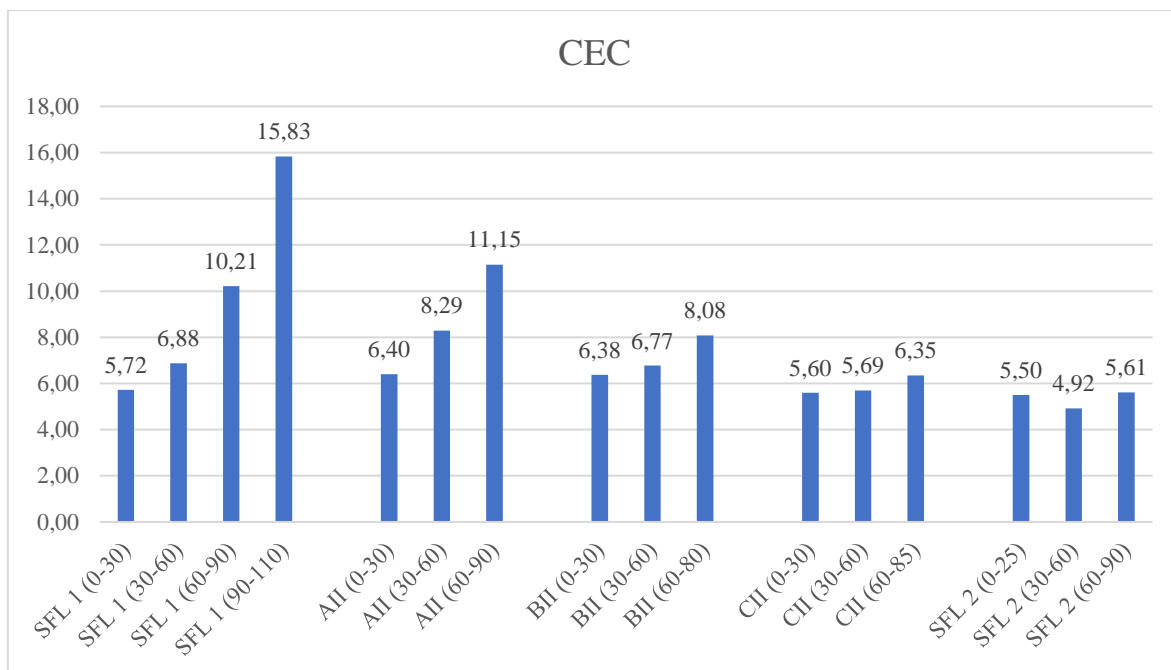
Šifra	Lokacija	Dubina (cm)	Pijesak	Prah	Glina
8448	SFL-1	0-30	8,70	82,76	8,54
8449	SFL-1	30-60	5,98	82,67	11,35
8450	SFL-1	60-90	3,02	83,29	13,69
8451	SFL-1	90-110	0,21	82,08	17,71
8438	AII	0-30	6,57	82,08	11,35
8439	AII	30-60	4,00	84,16	11,84
8440	AII	60-90	5,86	81,83	12,31
8441	BII	0-30	0,00	85,59	14,41
8442	BII	30-60	0,00	82,27	17,73
8443	BII	60-80	0,00	81,25	18,75
8444	CII	0-30	9,05	82,45	8,50
8445	CII	30-60	3,85	83,94	12,21
8446	CII	60-85	1,91	81,35	16,74
8452	SFL-2	0-25	7,59	81,47	10,94
8453	SFL-2	30-60	1,67	84,06	14,27
8454	SFL-2	60-90	0,00	81,55	18,45

4.2. Rezultati određivanja kapaciteta kationske zamjene (CEC)

Rezultati određivanja kapaciteta kationske zamjene prikazani su u tablici 4-2. i grafikonu 4-1. Na svim lokacijama kapacitet kationske zamjene raste s povećanjem dubine, osim na profilu SFL-2 gdje je blagi pad kapaciteta u srednjem sloju u odnosu na gornji sloj, no u najdubljem sloju je opet vidljiv pad kapaciteta. Nadalje, očituje se i općeniti pad kapaciteta s vrha prema dnu padine. Najmanji iznos je 5,01 meq/100 g (SFL-2, dubina 30-60 cm), a najveći iznos je 16,43 meq/100 g (SFL-1, dubina 90-110 cm).

Tablica 4-2. Rezultati kapaciteta kationske zamjene

Šifra	Lokacija	Dubina (cm)	CEC [meq/100 g]
8448	SFL-1	0-30	5,85
8449	SFL-1	30-60	7,04
8450	SFL-1	60-90	10,48
8451	SFL-1	90-110	16,43
8438	AII	0-30	6,53
8439	AII	30-60	8,5
8440	AII	60-90	11,46
8441	BII	0-30	6,51
8442	BII	30-60	6,94
8443	BII	60-80	8,25
8444	CII	0-30	5,7
8445	CII	30-60	5,79
8446	CII	60-85	6,48
8452	SFL-2	0-25	5,61
8453	SFL-2	30-60	5,01
8454	SFL-2	60-90	5,73



Slika 4-1. Rezultati kapaciteta kationske zamjene

4.3. Rezultati rendgenske fluorescentne analize (pXRF)

Rezultati određivanja udjela oksida u uzorcima prikazani su u tablicama 4-3. i 4-4. Udjeli SiO_2 u frakciji < 2 mm kreću se između 63,00 % i 67,72 %, a u frakciji < 2 μm su nešto manji (50,37 % – 53,12 %). Vrijednosti su ujednačene po lokacijama, no po profilima se vide blagi porasti (BII < 2 μm) ili padovi udjela (SFL-1 < 2 mm). Kod nekih lokacija vidljiv je pad udjela s dubinom u frakciji < 2 mm, a porast u frakciji < 2 μm (SFL-1).

Udjeli TiO_2 u obje frakcije su podjednaki vrijednosti na svim lokacijama i dubinama i kreću se između 1,06 % i 1,35 %. Udjeli u frakciji < 2 μm su skupno malo viši nego u frakciji < 2 mm.

Udjeli Al_2O_3 podjednaki su na svim lokacijama te se neznatno mijenjaju s dubinom. Vrijednosti u frakciji < 2 mm (15,03 % – 17,59 %) su nešto niže nego u frakciji < 2 μm (22,34 % – 24,20 %).

Udjeli Fe_2O_3 podjednaki su na svim lokacijama i njihovim dubinama, no vrijednosti frakcije < 2 mm (6,37 % – 8,52 %) su približno duplo manje nego u frakciji < 2 μm (14,19 % – 15,03 %).

Udjeli MgO podjednaki su na svim lokacijama i dubinama, no vrijednosti frakcije < 2 mm (1,27 % – 1,93 %) su nešto manje nego vrijednosti frakcije < 2 μm (1,99 % – 2,76 %).

Udjeli CaO niski su i podjednaki na svim lokacijama i dubinama, te nema vidljive razlike između frakcija. Vrijednosti se kreću između 0,60 % i 0,99 %.

Udjeli MnO niski su i podjednaki na svim lokacijama i dubinama. Vrijednosti su između 0,06 % i 0,25% te se ne vidi znatna razlika između frakcija.

Udjeli K₂O podjednaki su na svim lokacijama i dubinama, no vrijednosti frakcije < 2 mm (1,96 % – 2,37 %) su skupno malo manje nego vrijednosti frakcije < 2 μm (2,20 % – 2,91 %).

Udjeli SrO isti su na svim lokacijama i dubinama u obje frakcije i iznimno su niski (0,01%).

Udjeli P₂O₅ podjednaki su na svim lokacijama i dubinama, no vrijednosti frakcije < 2 mm (0,11 % – 0,32 %) su skupno malo manje nego vrijednosti frakcije < 2 μm (0,11 % – 0,49 %).

Tablica 4-3. Rezultat fluorescentne analize na frakciji < 2 mm iskazano kao maseni udio

Šifra	Lokacija	Dubina (cm)	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO	K ₂ O	SrO	P ₂ O ₅
8448	SFL-1	0-30	67,12	1,11	15,45	6,39	1,68	0,72	0,15	1,98	0,01	0,16
8449	SFL-1	30-60	64,19	1,09	16,75	7,79	1,93	0,64	0,09	2,30	0,01	0,15
8450	SFL-1	60-90	64,77	1,06	16,05	8,13	1,83	0,67	0,16	2,19	0,01	0,13
8451	SFL-1	90-110	63,50	1,06	17,59	8,52	1,43	0,69	0,06	2,09	0,01	0,11
8438	AII	0-30	65,28	0,97	15,98	7,64	1,33	0,79	0,12	2,36	0,01	0,32
8439	AII	30-60	63,00	1,10	17,23	8,45	1,82	0,72	0,09	2,37	0,01	0,19
8440	AII	60-90	65,47	1,11	16,19	7,71	1,58	0,61	0,14	2,00	0,01	0,11
8441	BII	0-30	65,73	1,17	15,89	7,09	1,73	0,70	0,12	2,19	0,01	0,20
8442	BII	30-60	66,34	1,14	15,76	7,02	1,63	0,62	0,11	2,08	0,01	0,15
8443	BII	60-80	65,93	1,10	15,62	7,78	1,67	0,59	0,15	1,96	0,01	0,14
8444	CII	0-30	67,60	1,14	15,03	6,57	1,27	0,70	0,15	2,08	0,01	0,21
8445	CII	30-60	67,06	1,12	15,56	6,47	1,50	0,64	0,15	2,06	0,01	0,20
8446	CII	60-85	65,62	1,17	16,01	7,17	1,73	0,65	0,13	2,21	0,01	0,16
8452	SFL-2	0-25	67,48	1,07	15,22	6,53	1,36	0,68	0,15	2,05	0,01	0,21
8453	SFL-2	30-60	67,72	1,14	15,20	6,37	1,31	0,65	0,16	2,02	0,01	0,19
8454	SFL-2	60-90	65,66	1,14	16,19	6,99	1,79	0,60	0,17	2,15	0,01	0,15

Tablica 4-4. Rezultat fluorescentne analize na frakciji < 2 μm iskazano kao maseni udio

Šifra	Lokacija	Dubina (cm)	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO	K ₂ O	SrO	P ₂ O ₅
8448	SFL-1	0-30	51,14	1,26	23,44	12,96	2,76	0,77	0,22	2,59	0,01	0,23
8449	SFL-1	30-60	50,37	1,07	23,29	15,03	2,33	0,60	0,11	2,59	0,01	0,20
8450	SFL-1	60-90	52,67	1,21	22,54	13,29	2,31	0,69	0,12	2,49	0,01	0,14
8451	SFL-1	90-110	53,01	1,14	22,34	14,00	1,99	0,77	0,05	2,20	0,01	0,11
8438	AII	0-30	51,04	1,22	22,73	13,26	2,56	0,99	0,16	2,91	0,01	0,49
8439	AII	30-60	51,08	1,21	22,76	14,19	2,56	0,73	0,10	2,69	0,01	0,25
8440	AII	60-90	53,12	1,22	22,51	12,95	2,19	0,76	0,11	2,43	0,01	0,14
8441	BII	0-30	51,78	1,28	22,89	13,21	2,37	0,75	0,19	2,71	0,01	0,29
8442	BII	30-60	51,92	1,25	22,95	13,10	2,62	0,65	0,15	2,60	0,01	0,21
8443	BII	60-80	52,53	1,34	22,81	13,10	2,18	0,65	0,14	2,54	0,01	0,17
8444	CII	0-30	51,76	1,29	23,46	12,34	2,33	0,76	0,24	2,82	0,01	0,32
8445	CII	30-60	50,81	1,32	23,58	13,13	2,50	0,77	0,23	2,73	0,01	0,29
8446	CII	60-85	50,27	1,32	24,11	13,83	2,21	0,56	0,21	2,74	0,01	0,23
8452	SFL-2	0-25	50,92	1,35	23,15	13,35	2,36	0,78	0,25	2,89	0,01	0,31
8453	SFL-2	30-60	50,90	1,31	23,79	13,01	2,49	0,66	0,23	2,69	0,01	0,30
8454	SFL-2	60-90	50,55	1,29	24,20	13,37	2,45	0,52	0,20	2,71	0,01	0,18

4.4. Rezultati rendgenske difrakcijske analize (XRD)

Rezultati rendgenske difrakcijske analize prikazuju mineralni sastav i prikazani su u tablicama 4-5. i 4-6. i priložima 1 do 3.

Radi lakšeg i preciznijeg određivanja minerala na obje frakcije uzoraka proveli su se tretmani. Tretiranjem glicerinom smektit i bubre čime se njihovi difrakcijski maksimumi pomiču na manje kutove theta ($2\theta^\circ$, $\text{CuK}\alpha$), dok vermikulit neće bubriti te pomaka nema. Tretiranjem etilen glikolom smektit i vermikulit će bubriti, a kaolinit i klorit neće. S obzirom na to da su klorit, smektit i vermikulit 14 \AA minerali, linije im se u netretiranim uzorcima poklapaju te im se druga difrakcijska linija na 7 \AA poklapa s prvom difrakcijskom linijom kaolinita. Usporedbom difrakcijskih slika prije i poslije tretmana glicerinom i etilen glikolom moguće ih je sve razlikovati. Žarenjem na $650 \text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do destrukcije kaolinita te ga se može razlikovati od klorita koji ostane. Kod otapanja HCl-om (u omjeru s vodom 1:1) otopiti će se klorit, dok će kaolinit ostati. Dakle, tretmanima žarenjem na $650 \text{ }^\circ\text{C}$ i otapanjem HCl-om u omjeru s vodom 1:1 će se moći odrediti i razlikovati klorit i kaolinit. Naposljetku, na uzorcima frakcije $< 2 \text{ }\mu\text{m}$ izvršio se tretman s DMSO kao i na njihovim otopljenim ostatcima otapanja HCl-om 1:1 radi mogućnosti razlikovanja dvaju tipova kaolinita: slabokristalizirani ili neuređeni kaolinit koji ne reagira s DMSO te dobrokristalizirani kaolinit koji stvara kompleks s DMSO (Mileusnić, 2007; Martinčević Lazar, 2021).

U tablici 4-5. prikazani su rezultati analize uzoraka originalne frakcije ($< 2 \text{ mm}$). U uzorcima su određeni kvarc, plagioklasi, K-feldspati, amfiboli i goethit. Od filosilikata određeni su tinjci (tinjčasti minerali – vjerojatno se radi o smjesi muskovita i ilitičnog materijala), kaolinit, klorit, klorit-vermikulit, 14 \AA vermikulit i smektit te NIM (nepravilno interstratificirani minerali – 7 i 14 \AA faze te se vjerojatno radi o illit-smektitu s velikim udjelom illita). Dominantan dio udjela ima kvarc, iza kojeg slijede plagioklasi. Znatan dio udjela imaju tinjci i klorit, dok preostali minerali poput amfibola, goethita, kaolinita i NIM-a imaju nizak udio.

Udjeli kvarca, amfibola i goethita, kaolinita i NIM-a na svim lokacijama i dubinama su slični. Na temelju intenziteta (visine) difrakcijskih linija vidljiv je trend pada udjela plagioklasa s porastom dubine na svim lokacijama osim na lokaciji SFL-2 (dno padine) te se vidi i blagi pad udjela od vrha prema dnu padine. Za tinjce se također vidi općeniti blagi pad udjela od prema dnu padine, a s porastom dubine udio pada na lokacijama AII i BII, dok je na ostalim lokacijama udio s dubinom rastao. U višem i srednjem dijelu padine primjećuje se povećanje udjela miješanoslojnog klorit-vermikulita s porastom dubine, odnosno tek ga

se sa sigurnošću može utvrditi u srednjim i dubljim dijelovima profila. U profilima nižeg dijela padine (CII i SFL-2) ga se nije moglo sa sigurnošću utvrditi.

U tablici 4-6. prikazani su rezultati analize uzoraka glinovite frakcije ($< 2 \mu\text{m}$) te su u uzorcima određeni kvarc, plagioklasi, K-feldspati, amfiboli i goethit. Od filosilikata određen je ilitični materijal (smjesa illita i visokoilitičnog illita-smektita), kaolinit, klorit, klorit-vermikulit, 14 \AA vermikulit, smektit i NIM. Prikazana je također i prisutnost i međusobni omjer dvaju tipova kaolinita (slabokristalizirani i dobrokristalizirani) te je utvrđena dominantnost dobrokristaliziranog kaolinita nad slabokristaliziranim u uzorcima (uglavnom se u uzorcima radi samo o dobrokristaliziranom kaolinitu). U usporedbi s originalnom frakcijom, udio kvarca i plagioklasa je značajno pao, a amfibola nema ili nisu mogli biti utvrđeni. Dominantni su ilitični materijal i klorit, a klorit-vermikulit i vermikulit su dominantni u pojedinim uzorcima (uglavnom na većim dubinama profila). Znatan udio imaju NIM (porastao je u odnosu na originalnu frakciju), a udio goethita ostao je isti. Slično kao i u originalnoj frakciji vidljiv je trend porasta udjela klorit-vermikulita s porastom dubine profila (na dnu padine se i dalje ne mogu sa sigurnošću odrediti). Također, na temelju intenziteta difrakcijskih linija vidljiv je trend pada ilitičnog materijala s porastom dubine na profilima, te općeniti porast udjela u nižim dijelovima u odnosu na više dijelove padine.

Tablica 4-5. Mineralni sastav uzoraka (frakcija < 2 mm) određen na temelju difrakcijskih slika (orijentacijski udjeli u tež. %)

Šifra	Lokacija i dubina	Qtz	Pl	Kfs	Amf	Gt	T	Kln	Chl	Chl-Vrm	Vrm	S	NIM	AC
8448	SFL 1 (0-30)	29	+++	?	+	+	++	+	++	?	-	-	+	+
8449	SFL 1 (30-60)	24	+++	?	+	+	++	+	++	?	-	-	+	+
8450	SFL 1 (60-90)	28	+++	?	+	+	++	+	++			-	+	+
									Chl ≥ Chl-Vrm > Vrm					
8451	SFL 1 (90-110)	25	+++	?	?	+	++	+	++			-	+	+
									Chl-Vrm ≥ Vrm > Chl					
8438	AII (0-30)	26	+++	?	+	+	++	+	++	?	-	?	+	+
8439	AII (30-60)	24	+++	?	+	+	++	+	++			?	+	+
									Chl >> Chl-Vrm ≥ Vrm					
8440	AII (60-90)	27	+++	?	+	+	++	+	++			?	+	+
									Chl ≥ Chl-Vrm >> Vrm					
8441	BII (0-30)	29	+++	?	+	+	++	+	++	?	?	-	+	+
8442	BII (30-60)	28	+++	?	+	+	++	+	++	?	?	-	+	+
										+				
8443	BII (60-80)	28	+++	?	+	+	++	+	++			?	+	+
									Chl >> Chl-Vrm ≥ Vrm					
8444	CII (0-30)	32	+++	?	+	+	++	+	++	?	-	-	+	+
8445	CII (30-60)	30	+++	?	+	+	++	+	++	?	-	-	+	+
8446	CII (60-85)	29	+++	?	+	+	++	+	++	?	-	?	+	+
8452	SFL 2 (0-25)	30	+++	?	+	+	++	+	++	?	-	-	+	+
8453	SFL 2 (30-60)	30	+++	+	+	+	++	+	++	?	-	-	+	+
8454	SFL 2 (60-90)	29	+++	?	+	+	++	+	++	?	-	-	+	+

Tablica 4-6. Mineralni sastav frakcije < 2 µm određen na temelju difrakcijskih slika (orijentacijski udjeli u tež. %)

Šifra	Lokacija i dubina	Qtz	Pl	Kfs	Amf	Gt	Ill	KlnD	KlnL	Chl	Chl-Vrm	Vrm	S	NIM	AC
8448	SFL 1 (0-30)	6	+	?	-	+	+++	+	+	+++	?	-	-	+	+
								KlnD>>KlnL							
8449	SFL 1 (30-60)	5	?	?	-	+	+++	+	-	+++	?	-	-	+ /+++	+
8450	SFL 1 (60-90)	6	?	?	?	+	+++	+	?	+++		-	+	+	+
										Chl-Vrm > Chl > Vrm					
8451	SFL 1 (90-110)	6	-	?	-	+ /++	+++	+	+	?	+++		-	+	+
								KlnD>>KlnL			Chl-Vrm ≥ Vrm				
8438	AII (0-30)	5	+	?	-	+	+++	+	?	+++	?	-	?	+ /+++	+
8439	AII (30-60)	5	+	?	-	+	+++	+	+	+++		?	+	+	+
								KlnD>>KlnL		Chl >> Chl-Vrm ≥ Vrm					
8440	AII (60-90)	6	?	?	-	+	+++	+	+	+++		?	++	+	+
								KlnD>KlnL		Chl-Vrm ≥ Vrm >> Chl					
8441	BII (0-30)	6	?	?	?	+	+++	+	-	+++	?	?	-	+	+
											+				
8442	BII (30-60)	5	?	?	-	+	+++	+	?	+++	?	?	-	+	+
											+				
8443	BII (60-80)	6	+	?	-	+	+++	+	+	+++		?	+	+	+
								KlnD>>KlnL		Chl > Chl-Vrm > Vrm					
8444	CII (0-30)	6	+	?	-	+	+++	+	-	+++	?	-	-	+ /+++	+
8445	CII (30-60)	6	+	?	?	+	+++	+	?	+++	?	-	-	+	+
8446	CII (60-85)	5	?	?	-	+	+++	+	?	+++	?	-	?	+ /+++	+
8452	SFL 2 (0-25)	6	?	?	-	+	+++	+	?	+++	?	-	-	+	+
8453	SFL 2 (30-60)	5	+	+	-	+	+++	+	+	+++	?	-	-	+	+
								KlnD>>KlnL							
8454	SFL 2 (60-90)	5	?	?	?	+	+++	+	?	+++	?	-	-	+ /+++	+

Tumač oznaka za tablice 4-5. i 4-6.:

- + nizak udio minerala u uzorku (< 10 tež. %)
- ++ znatan udio minerala u uzorku (10 – 20 tež. %)
- +++ mineral je u uzorku dominantan (\geq 20 tež. %)
- ? mineral nije sa sigurnošću utvrđen u uzorku (zbog njegovog malog udjela i/ili zbog preklapanja njegove difrakcijske slike s difrakcijskim slikama drugih minerala)
- mineral nije utvrđen u uzorku

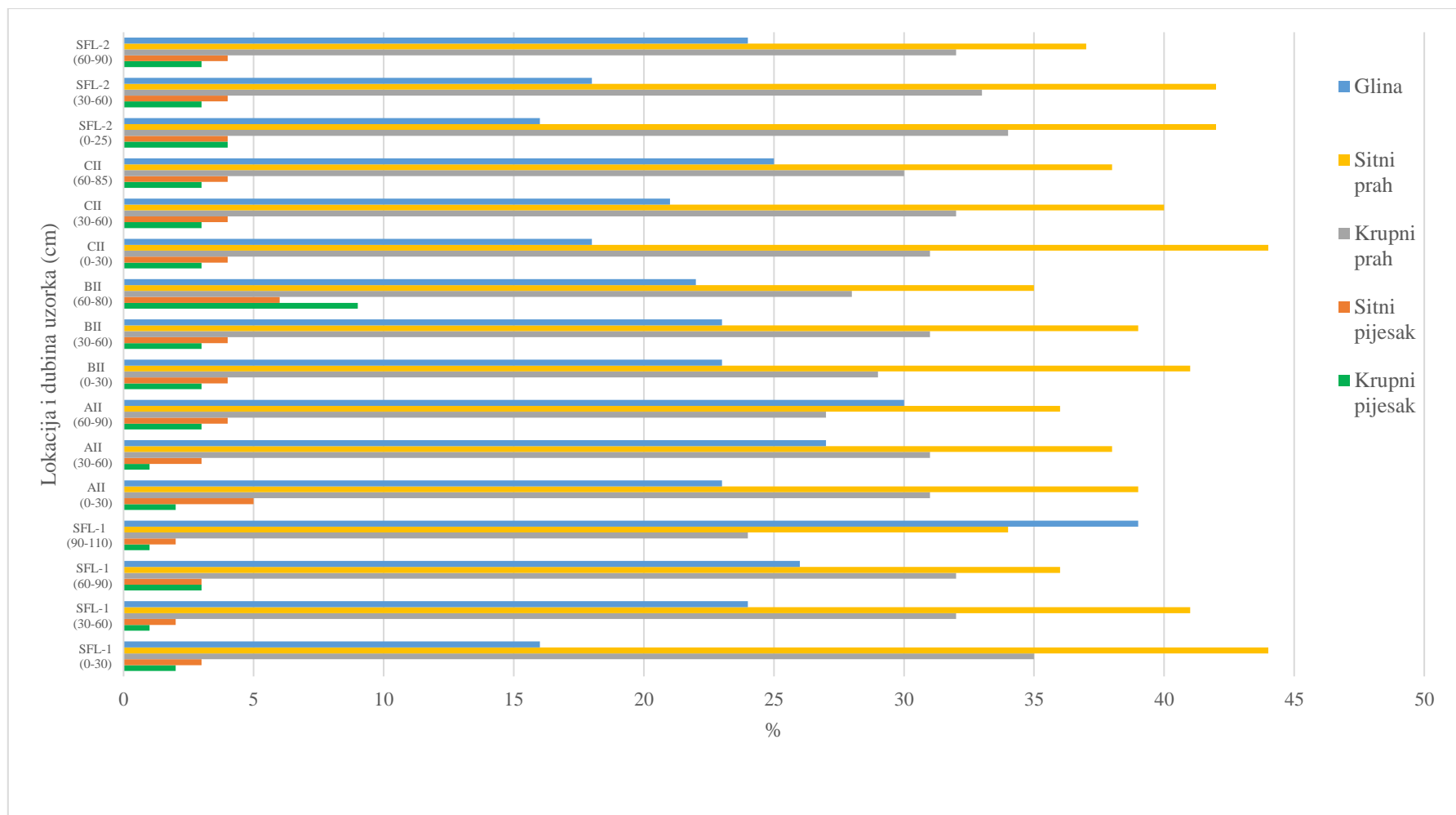
Kratice Qtz – kvarc, Pl – plagioklas, Kfs – K-feldspat, Amf – amfibol, Gt – goethit, T – tinjčasti minerali, Ill – illitični materijal, Kln – kaolinit, KlnD – dobrokristalizirani kaolinit, KlnL – slabokristalizirani kaolinit, Chl – klorit, Vrm – vermikulit, S – smektit, NIM – nepravilno interstratificirani minerali, AC – amorfna tvar

4.5. Rezultati granulometrijske analize

Rezultati granulometrijske analize metodom prosijavanja i sedimentacije ukazuju na prisutnost frakcija krupnog pijeska (2 mm – 0,2 mm), sitnog pijeska (0,2 mm – 0,063 mm), krupnog praha (0,063 mm – 0,02 mm), sitnog praha (0,02 – 0,002 mm) i gline (< 0,002 mm). Na svim uzorcima, odnosno na svim lokacijama i profilima najzastupljenija frakcija je sitni prah (35 % – 44 %), osim u najdubljem uzorku (lokacija SFL-1, dubina 90-110 cm) gdje je najzastupljenija frakcija gline (39 %). Iduća po zastupljenosti je frakcija krupnog praha (24 % – 35 %), a nakon nje je frakcija gline (16 % – 30 %; u najdubljem uzorku SFL-1, dubina 90-110 cm je 39 %). Frakcije krupnog i sitnog pijeska najmanje su zastupljene i kreću se između 1 % i 9 %. Vidljiv je trend povećanja udjela čestica gline s povećanjem dubine na profilu (Tablica 4-7., Slika 4-2.).

Tablica 4-7. Granulometrijski sastav tla dobiven metodom prosijavanja i sedimentacije

Oznaka uzorka	Dubina (cm)	2 - 0,2 mm	0,2 - 0,063 mm	0,063 - 0,02 mm	0,02-0,002 mm	< 0,002 mm
SFL-1	0-30	2	3	35	44	16
SFL-1	30-60	1	2	32	41	24
SFL-1	60-90	3	3	32	36	26
SFL-1	90-110	1	2	24	34	39
AII	0-30	2	5	31	39	23
AII	30-60	1	3	31	38	27
AII	60-90	3	4	27	36	30
BII	0-30	3	4	29	41	23
BII	30-60	3	4	31	39	23
BII	60-80	9	6	28	35	22
CII	0-30	3	4	31	44	18
CII	30-60	3	4	32	40	21
CII	60-85	3	4	30	38	25
SFL-2	0-25	4	4	34	42	16
SFL-2	30-60	3	4	33	42	18
SFL-2	60-90	3	4	32	37	24



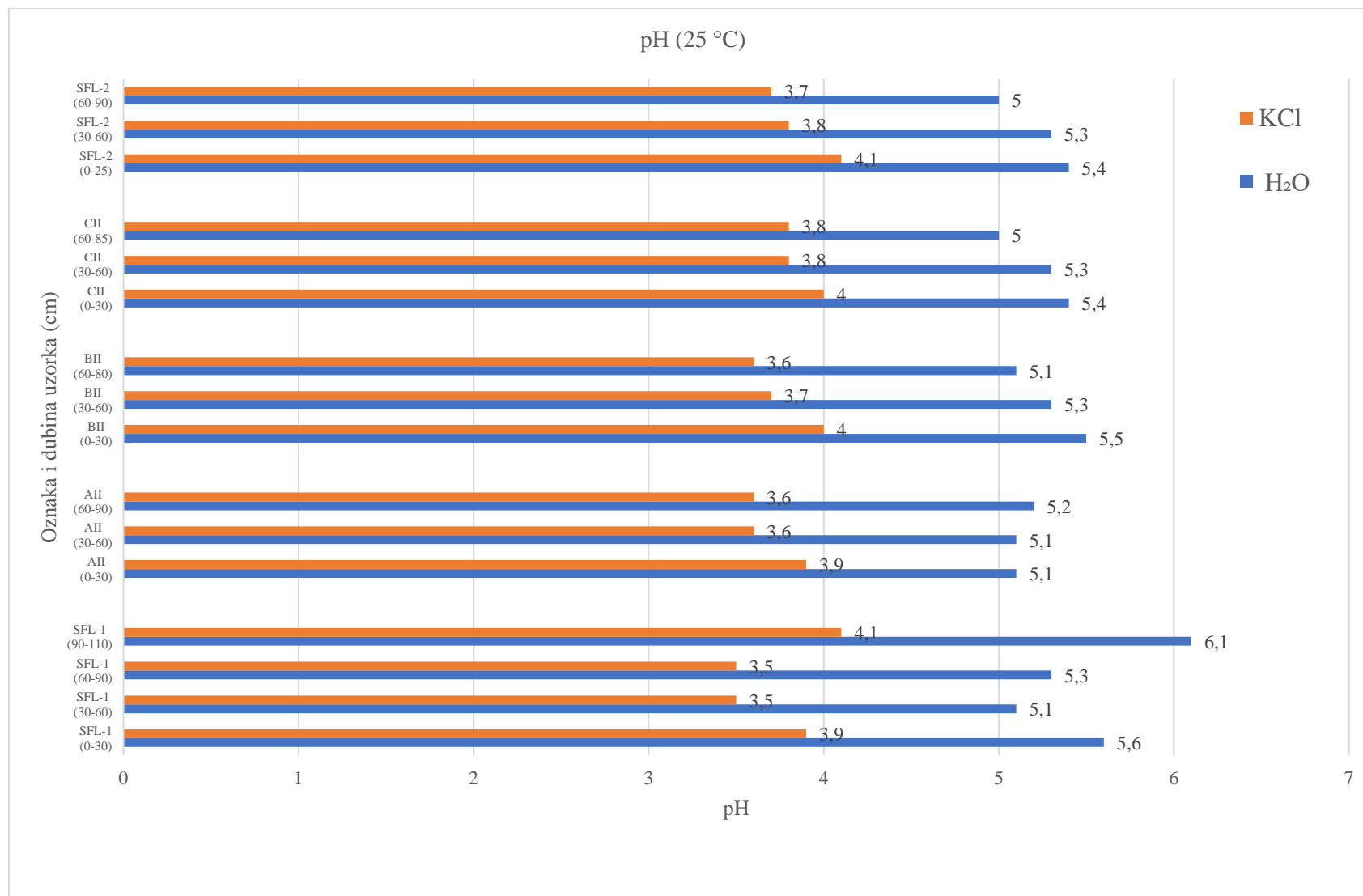
Slika 4-2. Granulometrijski sastav tla

4.6. Rezultati određivanja pH tla

Rezultati određivanja pH tla prikazani su u tablici 4-8. Izmjerena aktivna kiselost tla u suspenziji s vodom je vrijednosti između 5,0 i 6,1. Smanjuje se s porastom dubine na svim lokacijama osim na lokaciji AII gdje je blagi porast pH u najdubljem dijelu. Na lokaciji SFL-1 vidljiv je pad vrijednosti pH s porastom dubine, osim u najdubljem dijelu (90-110 cm) gdje je vrijednost naglo porasla. Kod mjerenja potencijalne kiselosti tla u otopini 1 M KCl vrijednosti pH kreću se između 3,5 i 4,1. Na svim lokacijama vidljiv je pad vrijednosti pH s porastom dubine, osim u najdubljem dijelu SFL-1 gdje se ponovno očituje nagli porast. Razlog oscilacije vrijednosti između aktivne i potencijalne vrijednosti pH je jer potencijalna vrijednost uračunava H⁺ ione vezane na adsorpcijski kompleks, dok a aktivna samo slobodne H⁺ ione (Slika 4-3.).

Tablica 4-8. Rezultati određivanja pH tla

Oznaka uzorka	Dubina (cm)	pH (25°C)	
		H ₂ O	KCl
SFL-1	0-30	5,6	3,9
SFL-1	30-60	5,1	3,5
SFL-1	60-90	5,3	3,5
SFL-1	90-110	6,1	4,1
AII	0-30	5,1	3,9
AII	30-60	5,1	3,6
AII	60-90	5,2	3,6
BII	0-30	5,5	4
BII	30-60	5,3	3,7
BII	60-80	5,1	3,6
CII	0-30	5,4	4
CII	30-60	5,3	3,8
CII	60-85	5	3,8
SFL-2	0-25	5,4	4,1
SFL-2	30-60	5,3	3,8
SFL-2	60-90	5	3,7



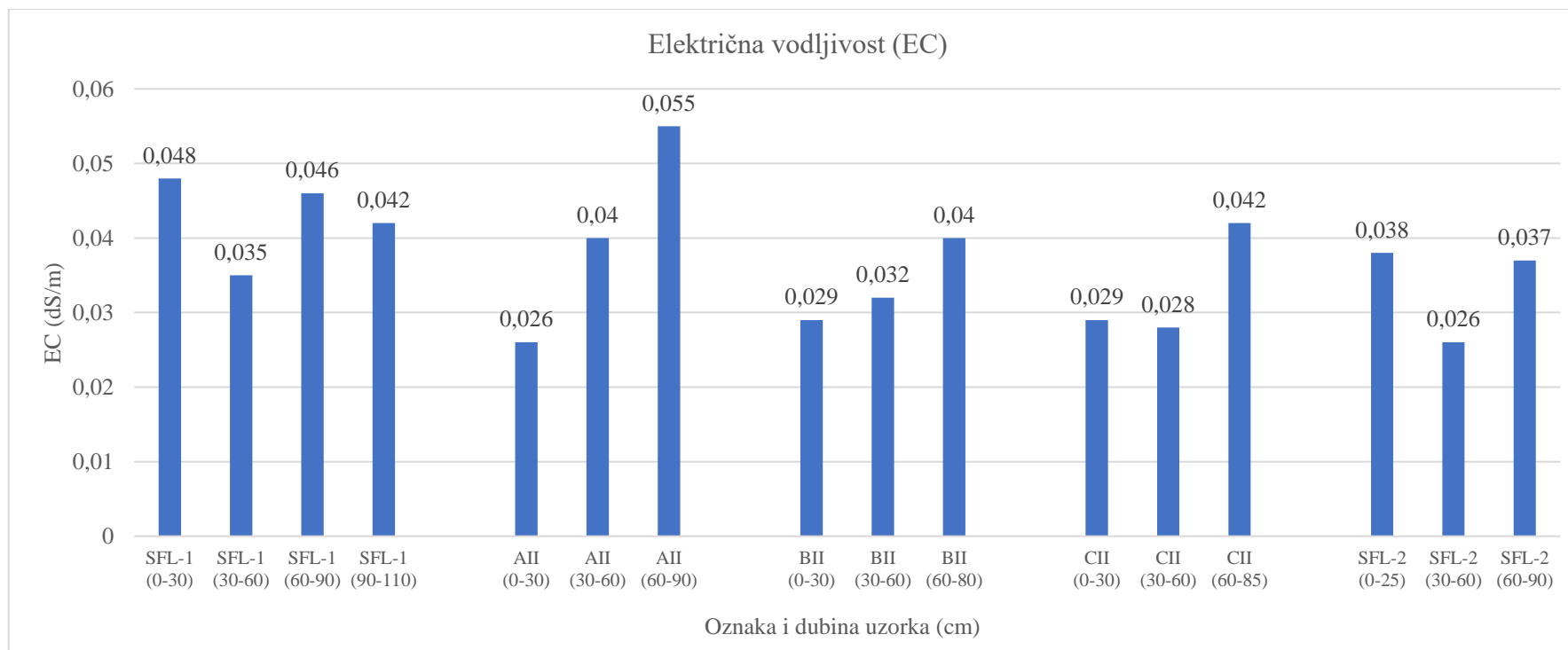
Slika 4-3. Rezultati granulometrijske analize uzoraka tla

4.7. Rezultati određivanja električne vodljivosti (EC) tla

Rezultati određivanja električne vodljivosti prikazani su u tablici 4-9. Vrijednosti se kreću između 0,026 dS/m i 0,048 dS/m. Na lokacijama SFL-1 i SFL-2 i CII vidljiv je pad pa zatim rast vrijednosti električne vodljivosti s porastom dubine, dok je na preostalim lokacijama očitovan porast vrijednosti s padom dubine (Slika 4-4.).

Tablica 4-9. Rezultati određivanja električne vodljivosti (EC) tla

Oznaka uzorka	Dubina (cm)	EC (dS/m)
SFL-1	0-30	0,048
SFL-1	30-60	0,035
SFL-1	60-90	0,046
SFL-1	90-110	0,042
AII	0-30	0,026
AII	30-60	0,040
AII	60-90	0,055
BII	0-30	0,029
BII	30-60	0,032
BII	60-80	0,040
CII	0-30	0,029
CII	30-60	0,028
CII	60-85	0,042
SFL-2	0-25	0,038
SFL-2	30-60	0,026
SFL-2	60-90	0,037



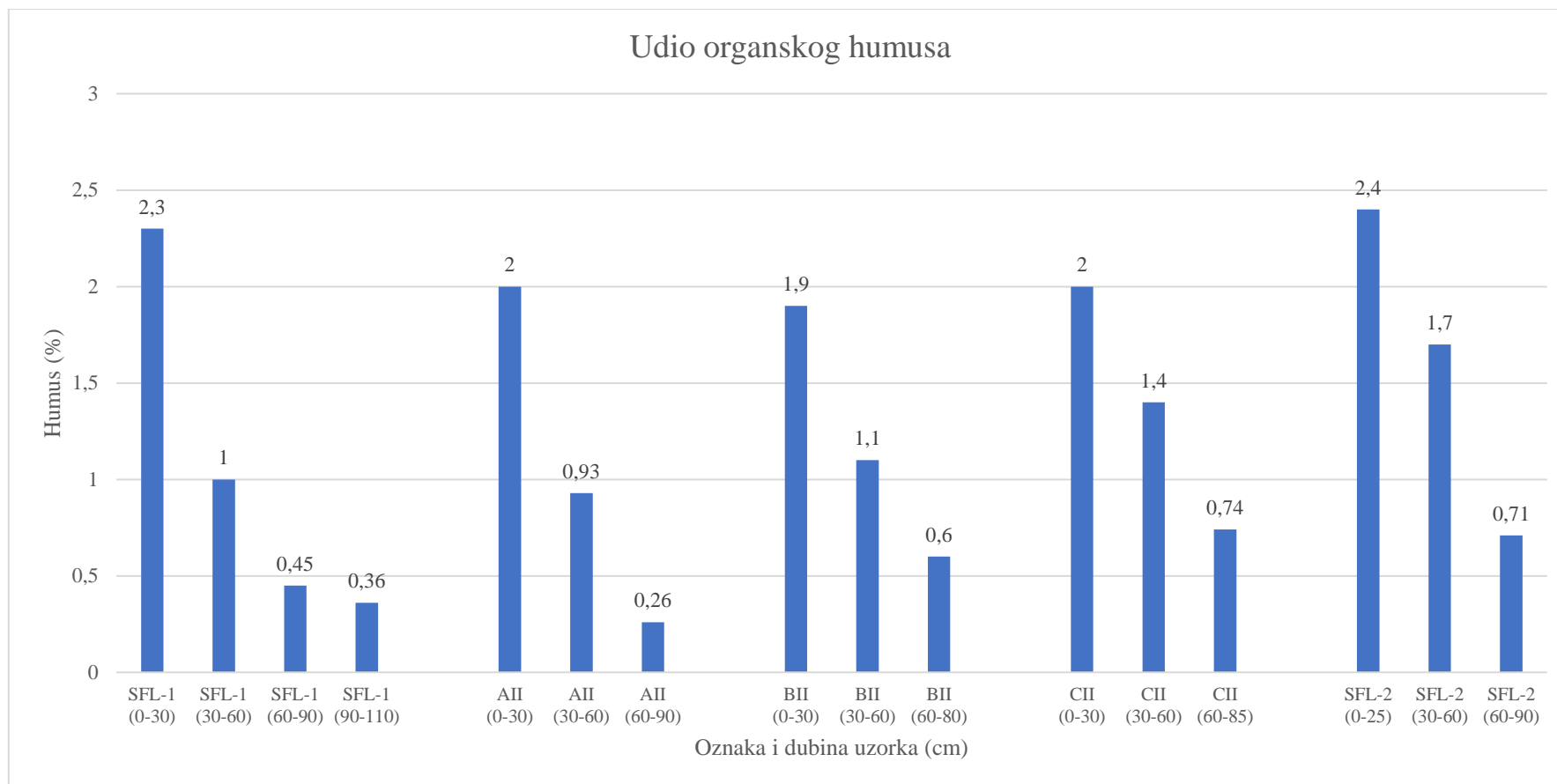
Slika 4-4. Rezultati električne vodljivosti uzoraka tla

4.8. Rezultati određivanja udjela organskog humusa

Rezultati određivanja udjela organskog humusa u tlu prikazani su u tablici 4-10. Vrijednosti se kreću od 0,26 % do 2,4 %. Vidljiv je pad udjela s porastom dubine na svim lokacijama. Također, očituje se veći udio na lokacijama SFL-1 i SFL-2 nego na ostalim lokacijama padine (Slika 4-5.).

Tablica 4-10. Rezultati određivanja organskog humusa

Oznaka uzorka	Dubina (cm)	Humus (%)
SFL-1	0-30	2,3
SFL-1	30-60	1
SFL-1	60-90	0,45
SFL-1	90-110	0,36
AII	0-30	2
AII	30-60	0,93
AII	60-90	0,26
BII	0-30	1,9
BII	30-60	1,1
BII	60-80	0,6
CII	0-30	2
CII	30-60	1,4
CII	60-85	0,74
SFL-2	0-25	2,4
SFL-2	30-60	1,7
SFL-2	60-90	0,71



Slika 4-5. Rezultati analize udjela organskog humusa

4.9. Rezultati određivanja kakvoće vode prikupljene iz lizimetara

Rezultati određivanja kakvoće vode prikazani su u tablicama 4-11. i 4-12. Izmjereni volumeni vode u lizimetru sukladni su oborinama (Filipović i sur., 2023b). Najviše vode je izmjereno u prosincu, a najmanje u studenom. Vrijednosti se kreću između 2,8 L i 5,05 L.

Mjerenja pH na svim lokacijama i svim datumima su približno ista i raspona su od 6,19 do 6,95.

Električna vodljivost je približno ista na lokacijama AII i BII, no na lokaciji CII (dno padine) je vidljiv znatan porast vrijednosti. U studenom su izmjerene najviše vrijednosti, a u prosincu najniže. Vrijednosti se kreću od 12,70 mS/m do 38,60 mS/m.

Koncentracije otopljenog organskog ugljika rastu od vrha prema dnu padine, osim u prosincu kada je vidljiv pad vrijednosti od vrha prema sredini padine te vrijednost opet raste prema dnu padine. Također je vidljiv pad vrijednosti u odnosu na vrijeme uzorkovanja. Vrijednosti su raspona od 3,73 mg/L do 9,97 mg/L.

Uzastopna mjesečna mjerenja prikazuju kontinuirani pad koncentracija bakra. Na lokaciji BII su najniže vrijednosti, dok je u studenom najviša vrijednost na lokaciji CII, a u prosincu je najviša na lokaciji AII. U siječnju je na lokaciji AII izmjereno 2,5 µg/L, a na preostale dvije lokacije su koncentracije bile ispod granica detekcije.

Koncentracije NH_4^+ su sličnih vrijednosti te je vidljiv blagi porast s uzastopnim mjesečnim mjerenjima. Vrijednosti se kreću između 0,79 mg/L i 2,47 mg/L. Koncentracije NO_3^- opadaju s vremenima mjerenja te su na lokaciji CII višestruko veće nego na preostale dvije. Vrijednosti su ispod granica detekcije (IGD) i 54,76 mg/L.

Koncentracije PO_4^{3-} kreću se između < 0,031 mg/L (minimum detekcije) i 0,33 mg/L. Iznosi su podjednaki na lokacijama. U siječnju su bili najviši, a u prosincu najniži.

Koncentracije Cl^- podjednake su na svim lokacijama, no nešto su niže u prosincu nego u preostalim mjesecima. Iznosi se kreću između 5,64 mg/L i 11,80 mg/L.

Koncentracije SO_4^{2-} padaju s uzastopnim mjesečnim mjerenjima, kao i s lokacijama od vrha prema dnu padine. Vrijednosti iznose od 15,50 mg/L do 38,93 mg/L.

Koncentracije K^+ relativno su podjednake na svim lokacijama i mjesecima, no vidljiv je malo veći iznos koncentracija na lokaciji CII nego na preostale dvije, a u siječnju su koncentracije malo niže nego u prethodna dva mjeseca. Vrijednosti se kreću između < 1,00 mg/L (minimum detekcije) i 2,45 mg/L.

Koncentracije HCO_3^- podjednake su u studenom i siječnju, no nešto su manje u prosincu. Također su podjednake na lokacijama AII i BII, a znatno su veće na lokaciji CII. Vrijednosti se kreću između 35,08 mg/L i 150,98 mg/L.

Koncentracije Na⁺ su podjednake u studenom i prosincu, dok je u siječnju vidljiv veliki porast. Također vidljiv je trend pada u nižim dijelovima u odnosu na više dijelove padine u prva dva mjeseca mjerenja, dok u siječnju koncentracije obratne. Vrijednosti koncentracija su od 1,55 mg/L do 158,60 mg/L.

Koncentracije NO₂⁻ u prva dva mjeseca mjerenja su vrlo niskih iznosa na svim lokacijama padine (0,05 mg/L – 0,07 mg/L), a u siječnju su iznosi koncentracija veći (1,55 mg/L – 6,25 mg/L) te se vidi pad koncentracije u nižim dijelovima u odnosu na više dijelove padine.

Tablica 4-11. Rezultati određivanja kakvoće vode.

Datum	Lokacija	Volumen u lizimetru [L]	pH (25°C)	EC mS/m	DOC mg/L	Cu µg/L
30.11.21.	AII	4,15	6,45	19,20	7,09	9,47
	BII	3,70	6,55	19,80	7,71	8,22
	CII	3,30	6,75	38,60	9,97	10,02
27.12.21.	AII	5,05	6,40	14,40	5,30	8,93
	BII	4,55	6,65	12,70	4,20	5,96
	CII	4,15	6,95	28,15	5,49	7,49
27.01.22.	AII	4,45	6,19	15,00	3,73	2,50
	BII	3,15	6,82	13,50	3,99	IGD
	CII	2,80	6,73	27,50	5,28	IGD

Tablica 4-12. Rezultati određivanja kakvoće vode – nastavak.

Datum	Lokacija	NH₄⁺ mg/L	NO₃⁻ mg/L	PO₄³⁻ mg/L	Cl⁻ mg/L	SO₄²⁻ mg/L	K⁺ mg/L	HCO₃⁻ mg/L	Na⁺ mg/L	NO₂⁻ mg/L
30.11.21.	AII	1,02	7,28	0,09	10,34	38,93	1,60	52,62	5,30	0,07
	BII	0,88	3,40	0,03	11,35	24,88	1,35	67,10	3,70	0,06
	CII	0,79	54,76	0,10	6,47	19,25	2,45	150,98	1,95	0,05
27.12.21.	AII	1,74	4,35	0,04	7,52	28,99	1,40	37,37	5,25	0,07
	BII	1,33	0,82	< 0,031	8,82	21,68	< 1,0	35,08	3,10	0,05
	CII	1,76	48,28	< 0,031	5,64	17,88	1,75	99,13	1,55	0,05
27.01.22.	AII	2,10	0,00	0,25	9,90	21,00	1,10	59,00	71,98	6,25
	BII	2,47	IGD	0,29	11,80	18,00	1,00	57,00	69,54	3,45
	CII	2,38	36,25	0,33	6,10	15,50	1,55	130,00	158,60	1,55

Tumač oznaka za tablice 4-11. i 4-12.: IGD – ispod granica detekcije

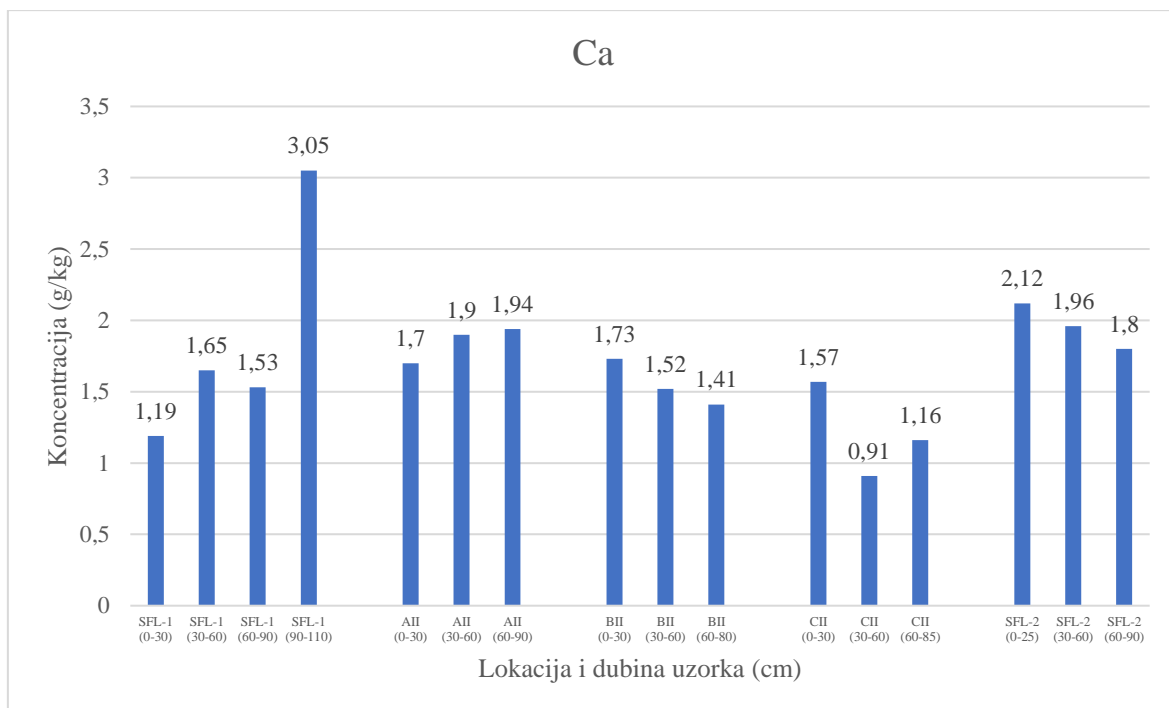
4.10. Rezultati određivanja ukupne koncentracije elemenata

U tablici 4-13. prikazane su ukupne koncentracije elemenata Ca, Fe, K i Mg, a u tablici 4-14. prikazane su ukupne koncentracije elemenata Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Na, Ni, P, Br, Zn i Hg.

Tablica 4-13. Rezultati određivanja ukupne koncentracije elemenata

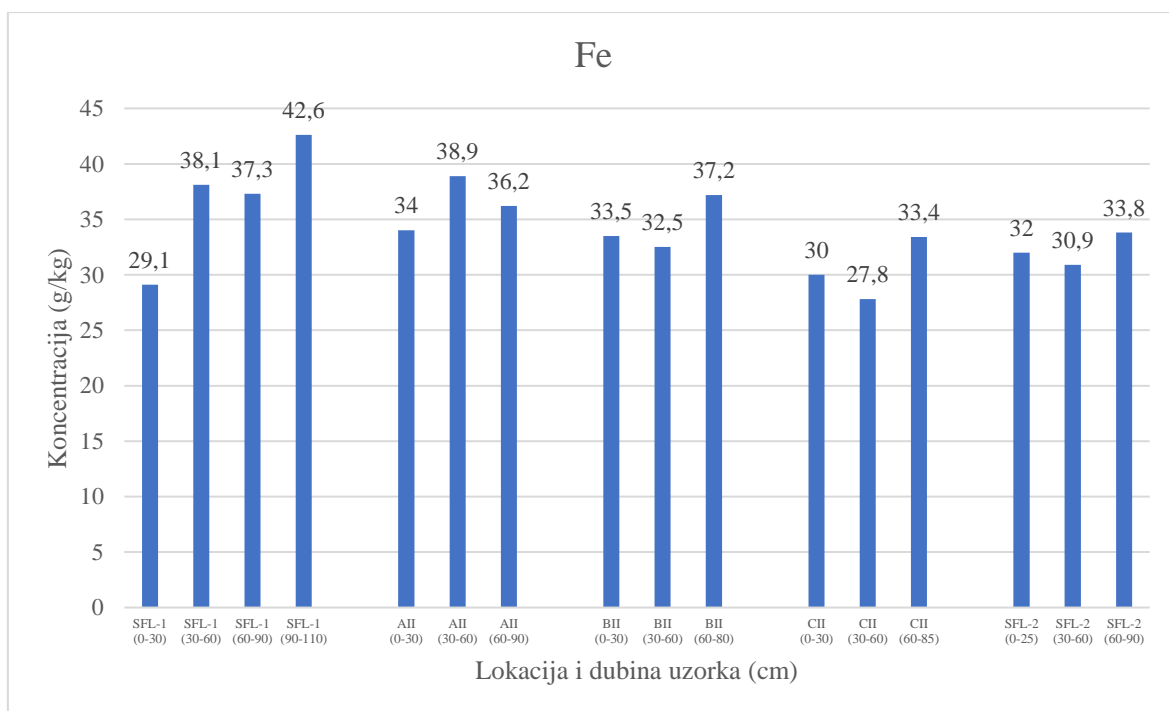
Oznaka i dubina uzorka (cm)	Ca g/kg	Fe g/kg	K g/kg	Mg g/kg
SFL-1 (0-30)	1,19	29,1	0,8	5,26
SFL-1 (30-60)	1,65	38,1	3,95	7,18
SFL-1 (60-90)	1,53	37,3	2,51	6,36
SFL-1 (90-110)	3,05	42,6	5,81	5,73
AII (0-30)	1,7	34	4,01	6,02
AII (30-60)	1,9	38,9	4,09	6,98
AII (60-90)	1,94	36,2	3,98	5,49
BII (0-30)	1,73	33,5	2,88	5,64
BII (30-60)	1,52	32,5	2,57	5,45
BII (60-80)	1,41	37,2	2,26	4,98
CII (0-30)	1,57	30	2,49	4,91
CII (30-60)	0,91	27,8	0,56	4,28
CII (60-85)	1,16	33,4	2,11	5,34
SFL-2 (0-25)	2,12	32	4,49	5,29
SFL-2 (30-60)	1,96	30,9	4,16	5,28
SFL-2 (60-90)	1,8	33,8	4,83	5,84

Koncentracije kalcija kreću se od 3,05 do 0,91 g/kg. Na lokacijama na vrhu padine vidljiv je trend rasta koncentracije s porastom dubine dok je na sredini i dnu padine pad koncentracije s porastom dubine. Na najvećoj dubini uzoraka (lokacija SFL-1 (90-110 cm)) vidljiv je znatan skok koncentracije kalcija (Slika 4-6.).



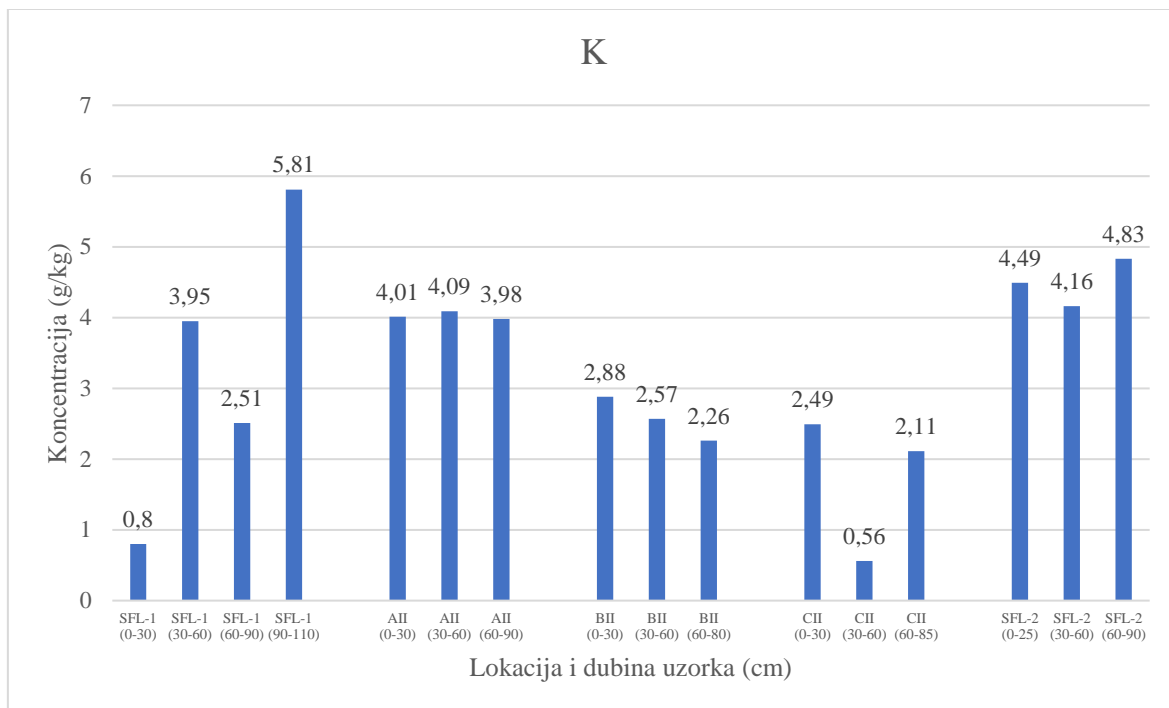
Slika 4-6. Koncentracije kalcija u uzorcima

Koncentracije željeza u uzorcima kreću se od 27,8 do 42,6 g/kg. Vidljiv je trend porasta koncentracije s porastom dubine, a gledajući po lokacijama su relativno ujednačene (Slika 4-7.).



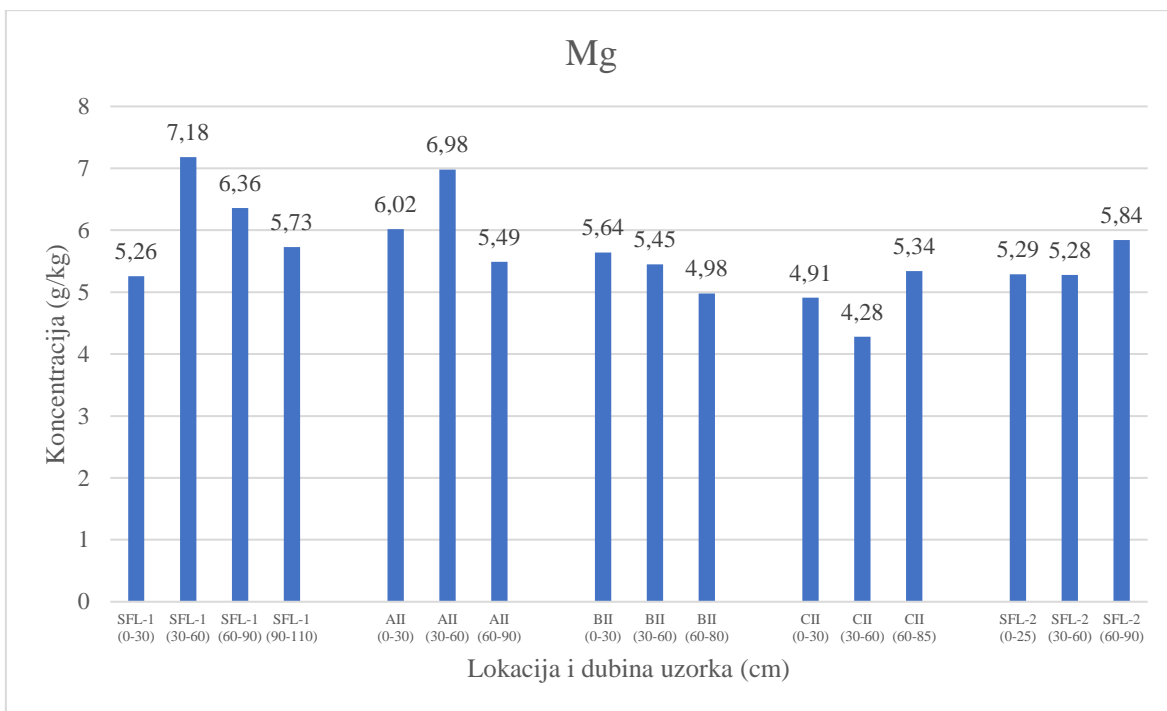
Slika 4-7. Koncentracije željeza u uzorcima

Koncentracije kalija u uzorcima kreću od 0,56 g/kg do 5,81 g/kg. Na najvećoj dubini uzoraka je vidljiv znatan skok koncentracije. Od viših prema nižim dijelovima padine (lokacije AII, BII i CII) koncentracije su u relativnom padu. Trenda s promjenom dubina nema (osim pada koncentracije na lokaciji BII) (Slika 4-8.).



Slika 4-8. Koncentracije kalija u uzorcima

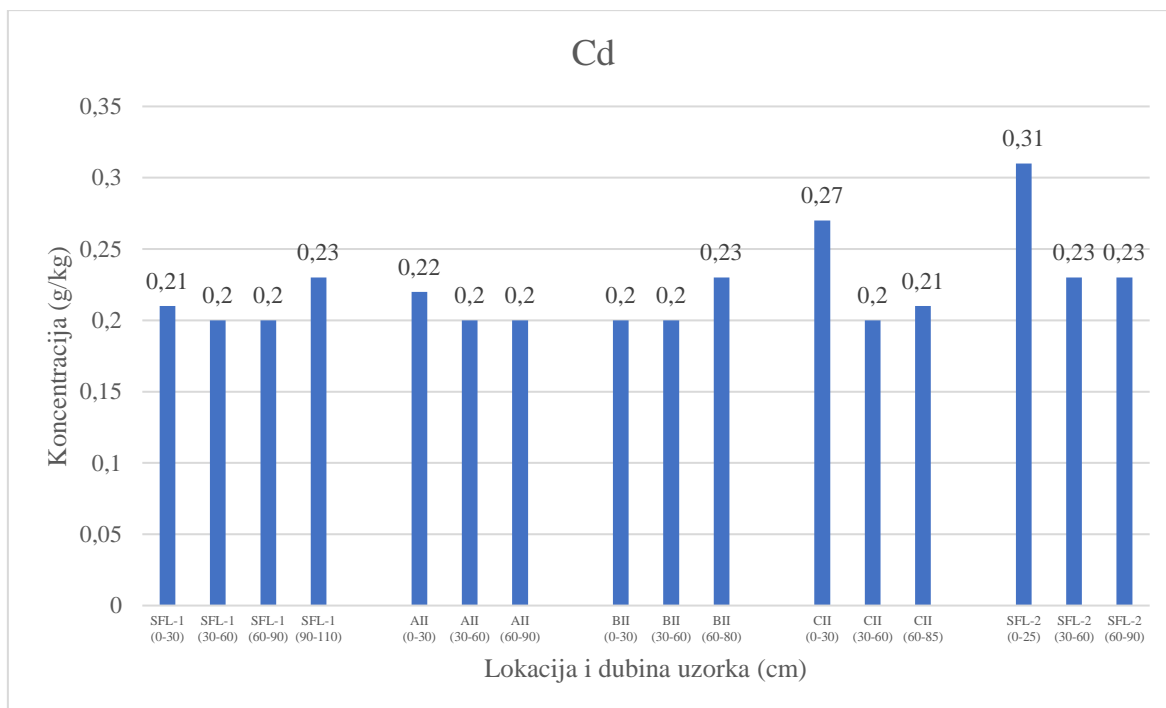
Koncentracije magnezija u uzorcima kreću se od 4,28 g/kg do 7,18 g/kg. Relativno su ujednačene na svim lokacijama i dubinama. Vidljiv je blagi skok u koncentraciji na vrhu padine (SFL-1 i AII) na dubini 30-60 cm (Slika 4-9.).



Slika 4-9. Koncentracije magnezija u uzorcima

Tablica 4-14. Rezultati određivanja ukupne koncentracije elemenata

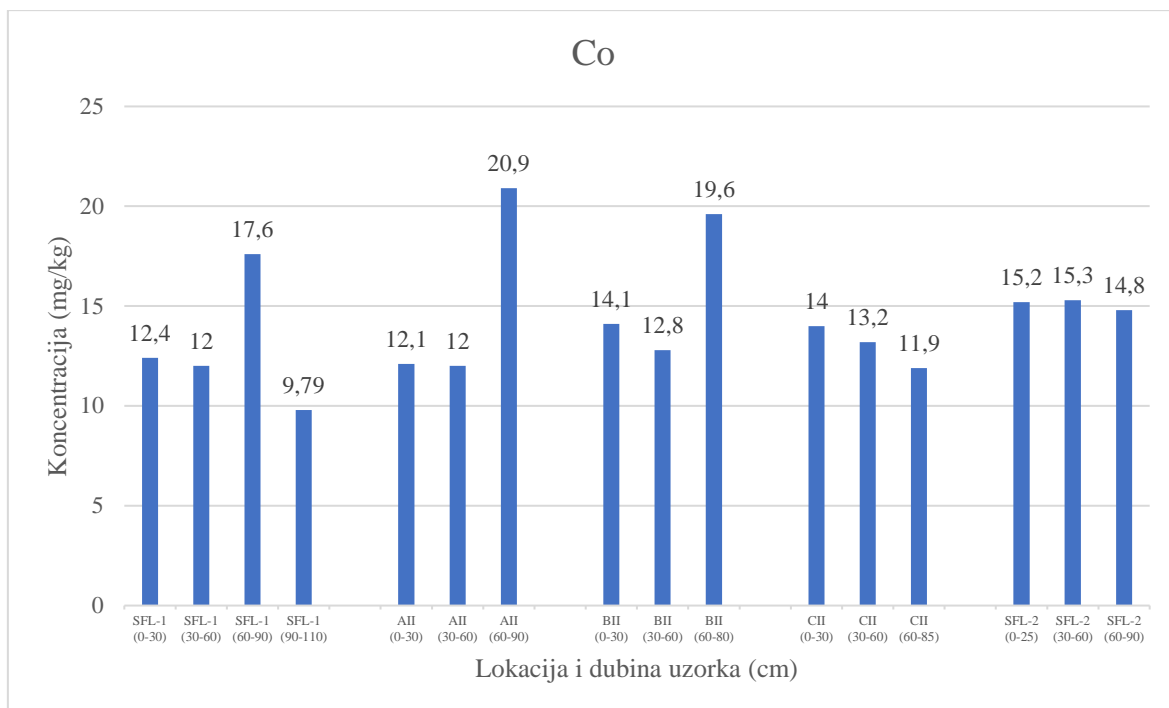
Oznaka i dubina uzorka (cm)	Cd mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Mn mg/kg	Na mg/kg	Ni mg/kg	P mg/kg	Pb mg/kg	Zn mg/kg	Hg mg/kg
SFL-1 (0-30)	0,21	12,4	32	22,3	518	47,5	20,1	280	18,5	55	0,042
SFL-1 (30-60)	0,20	12	49,1	20,6	333	280	26,8	265	13,9	66,2	0,034
SFL-1 (60-90)	0,20	17,6	42,5	20,6	551	201	26,2	171	14,2	57,1	0,027
SFL-1 (90-110)	0,23	9,79	55,9	24,4	236	515	26,9	139	16,7	53,5	0,056
AII (0-30)	0,22	12,1	41,7	48	445	218	23,5	788	21,7	68,3	0,046
AII (30-60)	0,20	12	50,3	30,8	360	250	27,4	383	17	69,1	0,047
AII (60-90)	0,20	20,9	47,3	21	681	311	24,5	152	14,3	53,4	0,025
BII (0-30)	0,20	14,1	40,8	44,8	569	163	23,5	414	22,5	66,9	0,045
BII (30-60)	0,20	12,8	40,2	26,7	439	164	21,8	266	19,8	58,9	0,032
BII (60-80)	0,23	19,6	41,5	24,1	724	143	22,5	181	19,8	53,9	0,04
CII (0-30)	0,27	14	37,5	48,7	648	138	21,2	420	19,4	63,1	0,041
CII (30-60)	0,20	13,2	27,4	53,7	635	36,5	17,8	327	23,1	54,9	0,035
CII (60-85)	0,21	11,9	36,9	24,8	436	193	23,4	245	15,1	62,1	0,012
SFL-2 (0-25)	0,31	15,2	45,6	48,2	719	287	21,7	448	21,8	65,7	0,039
SFL-2 (30-60)	0,23	15,3	44,8	45,3	740	271	21,9	399	18,8	63,7	0,046
SFL-2 (60-90)	0,23	14,8	45,1	18,1	684	326	24,5	242	15,3	61,7	0,029



Slika 4-10. Koncentracije kadmija u uzorcima

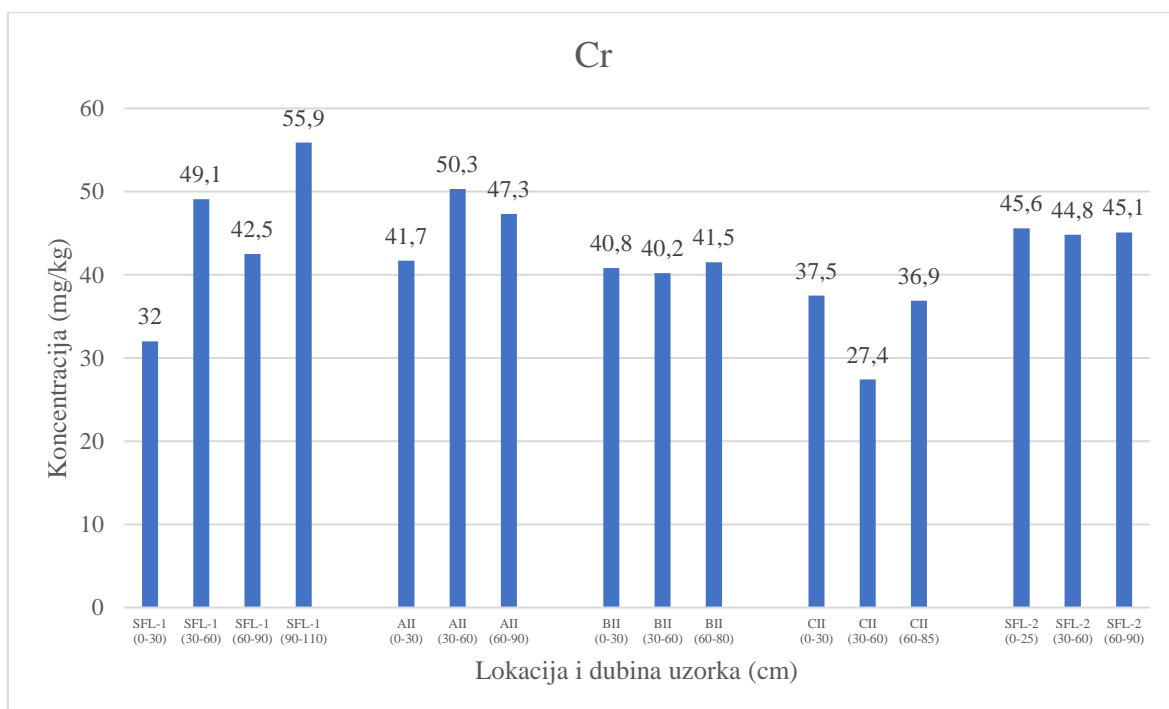
Koncentracije kadmija u uzorcima kreću se između 0,2 i 0,31 mg/kg. Iznosi su relativno ujednačeni (Slika 4-10.).

Koncentracije kobalta u uzorcima kreću se između 9,79 i 20,9 mg/kg. Na vrhu i sredini padine vidljiv je skok koncentracije u 60-90 cm dijelu profila. Na lokaciji CII vidljiv je blagi pad koncentracija s porastom dubine, te su na lokaciji SFL-2 koncentracije ujednačene (Slika 4-11.).



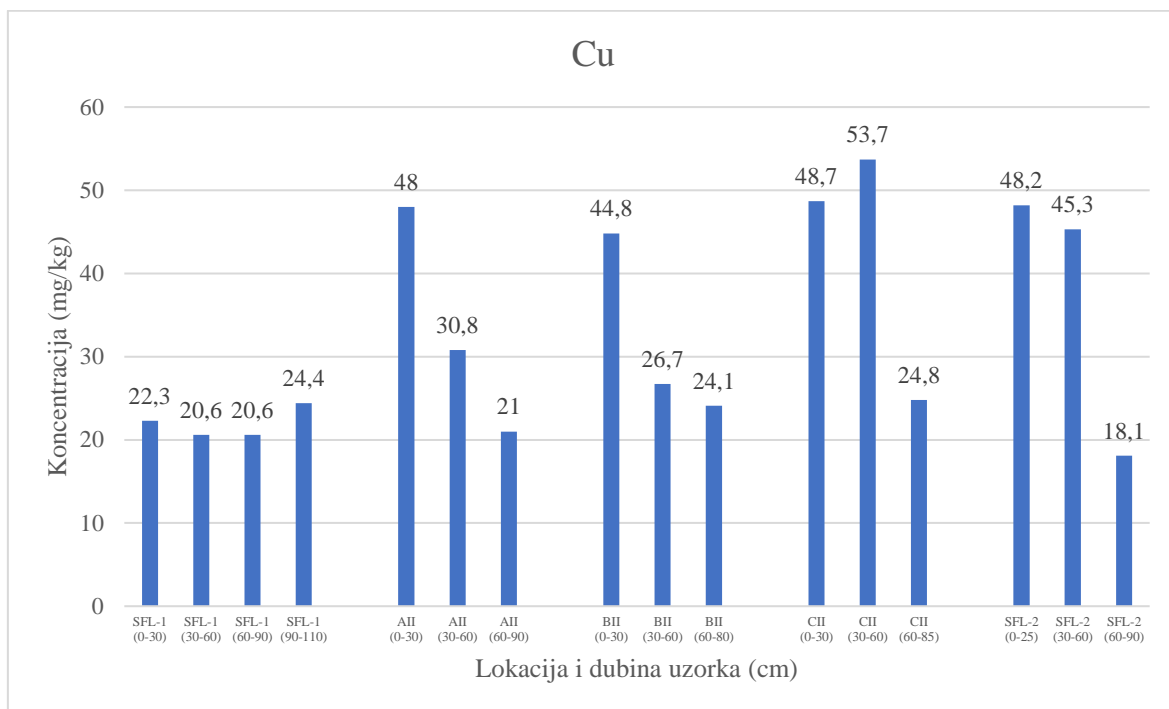
Slika 4-11. Koncentracije kobalta u uzorcima

Koncentracije kroma u uzorcima kreću se između 27,4 i 55,9 mg/kg. Relativno su ujednačene po lokacijama, dok na pojedinim dubinama imaju niže iznose od prosjeka (Slika 4-12.).



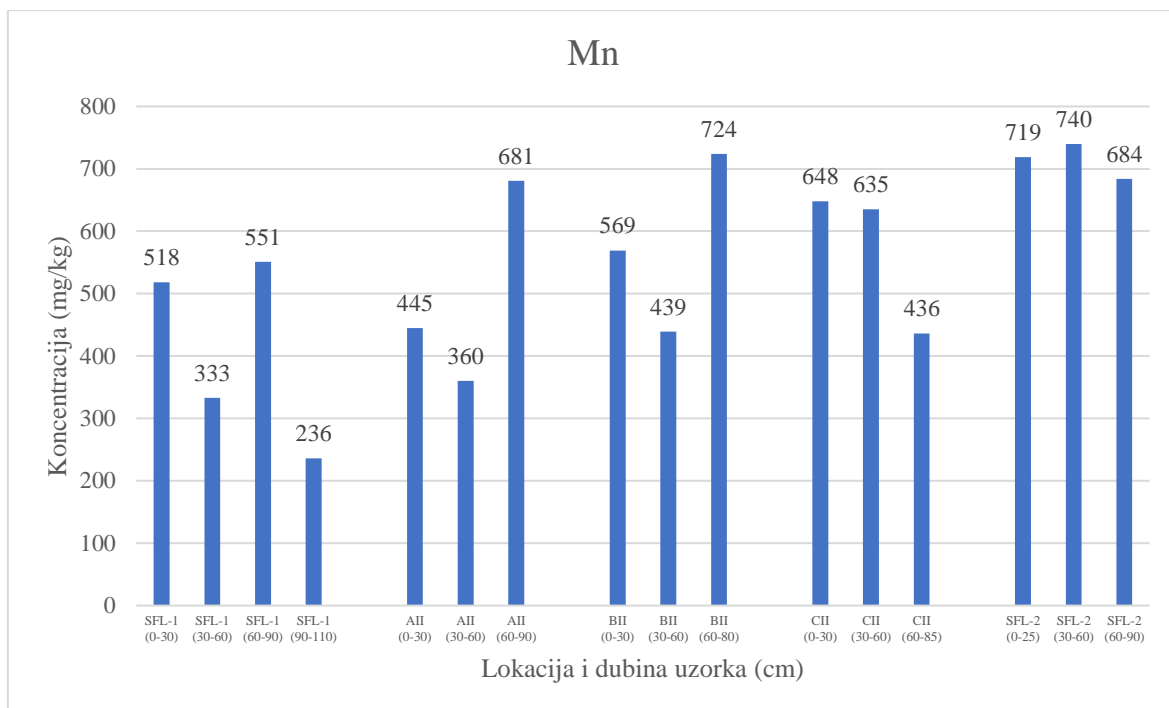
Slika 4-12. Koncentracije kroma u uzorcima

Koncentracije bakra u uzorcima kreću se od 18,1 do 53,7 mg/kg, osim lokacije SFL-1 (gdje su ujednačene koncentracije), vidljiv je pad koncentracija s povećanjem dubine duž svih profila (Slika 4-13.).



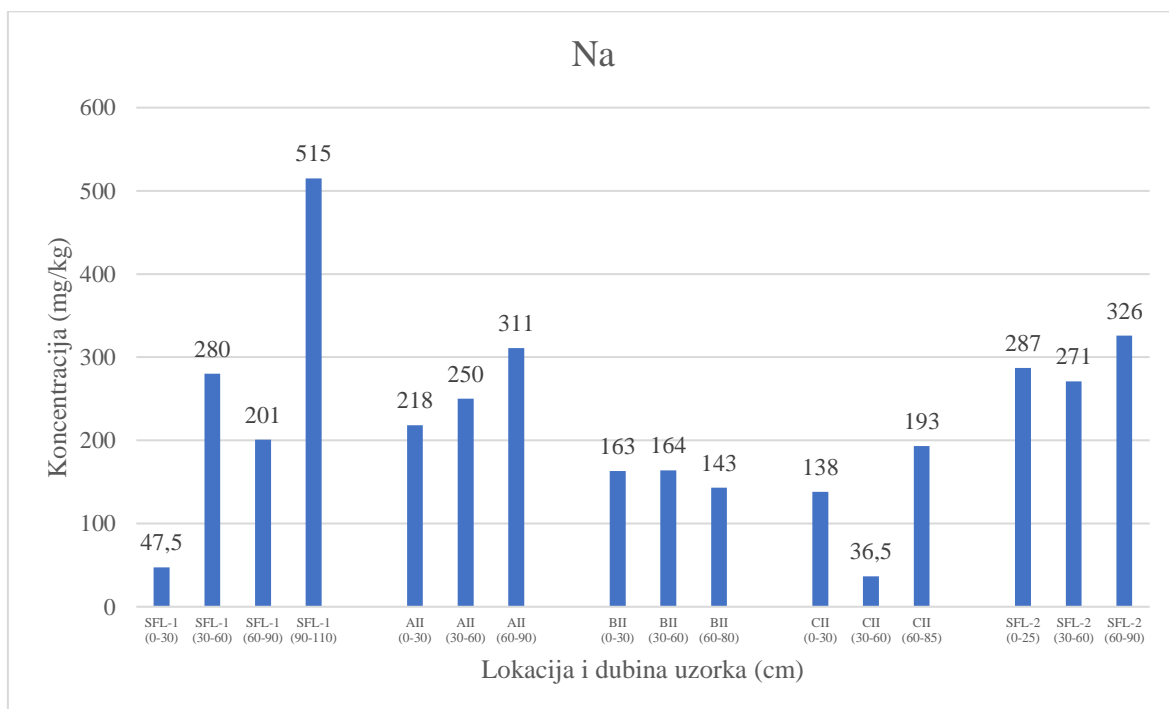
Slika 4-13. Koncentracije bakra u uzorcima

Koncentracije mangana u uzorcima kreću se od 236 do 740 mg/kg. Vidljiv je trend porasta koncentracije na nižim dijelovima u odnosu na više dijelove padine, te je vidljiv pad koncentracije na dubini 30-60 cm u odnosu na površinski dio profila, dok je na dubini 60-90 cm vidljiv nagli porast (Slika 4-14.).



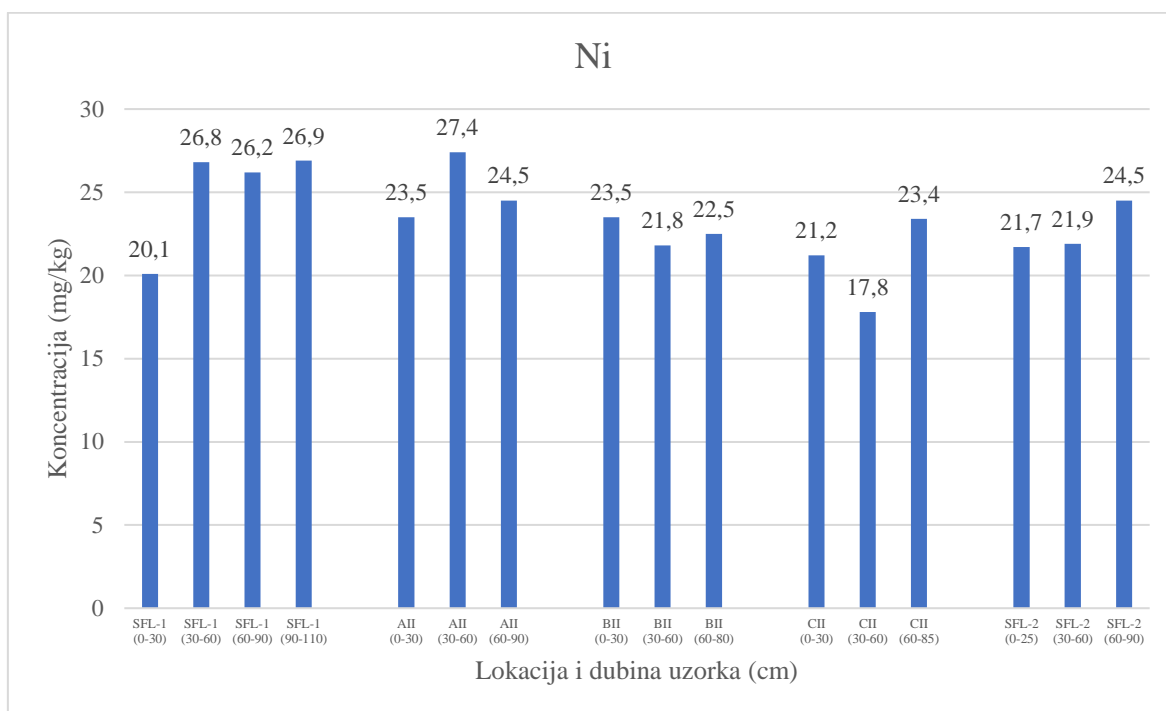
Slika 4-14. Koncentracije mangana u uzorcima

Koncentracije natrija u uzorcima kreću se od 36,5 do 515 mg/kg. Vidljiv je trend pada koncentracije u nižem dijelu u odnosu na viši dio padine (lokacije AII, BII i CII). Na Lokacijama SFL-1 i SFL-2 koncentracije su nešto veće, te je vidljiv iznimni skok na najdubljoj lokaciji (Slika 4-15.).



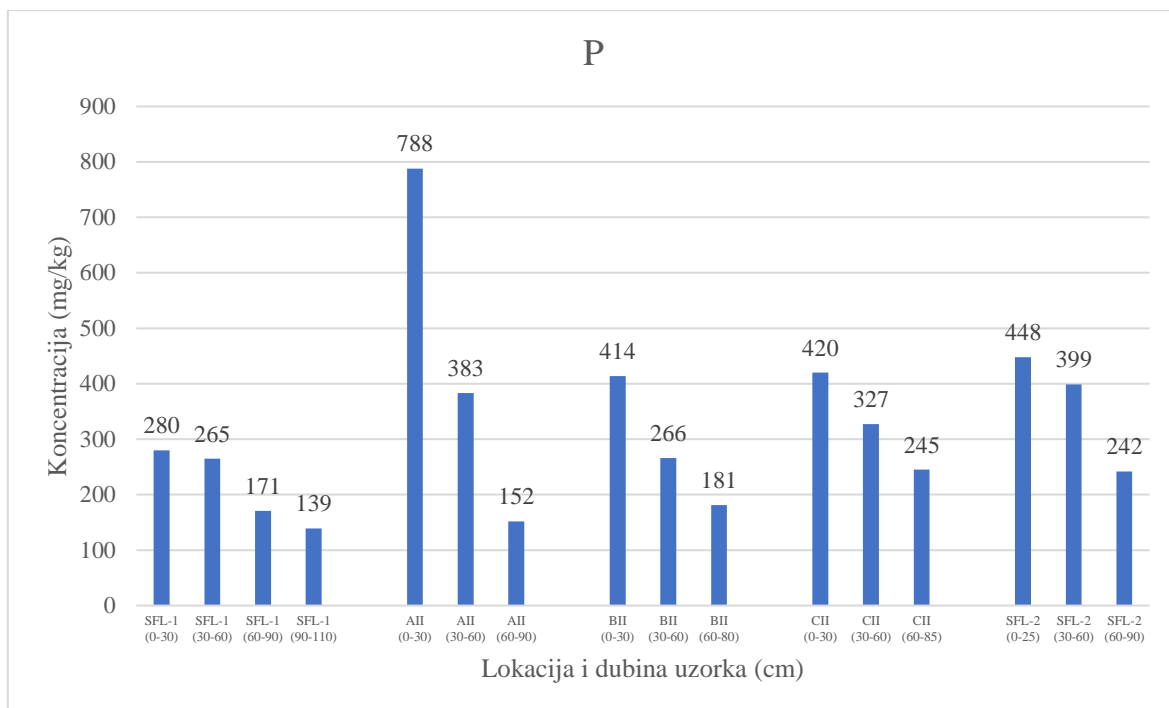
Slika 4-15. Koncentracije natrija u uzorcima

Koncentracije nikla u uzorcima kreću se između 17,8 i 27,4 mg/kg. Koncentracije su relativno ujednačene na svim lokacijama i dubinama (Slika 4-16.).



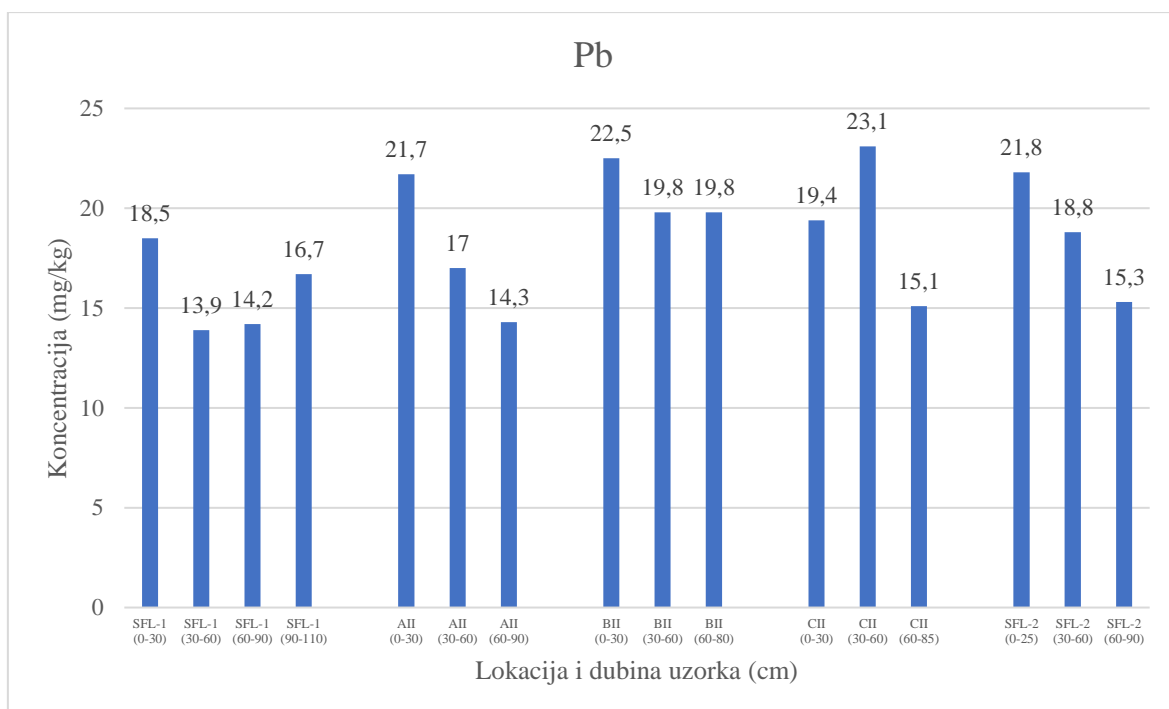
Slika 4-16. Koncentracije nikla u uzorcima

Koncentracije fosfora u uzorcima kreću se od 139 do 788 mg/kg. Relativno su ujednačene po lokacijama te se vidi jasan pad koncentracija s porastom dubine. Lokacija AII (0-30) iznimno odskaje po koncentraciji (Slika 4-17.).



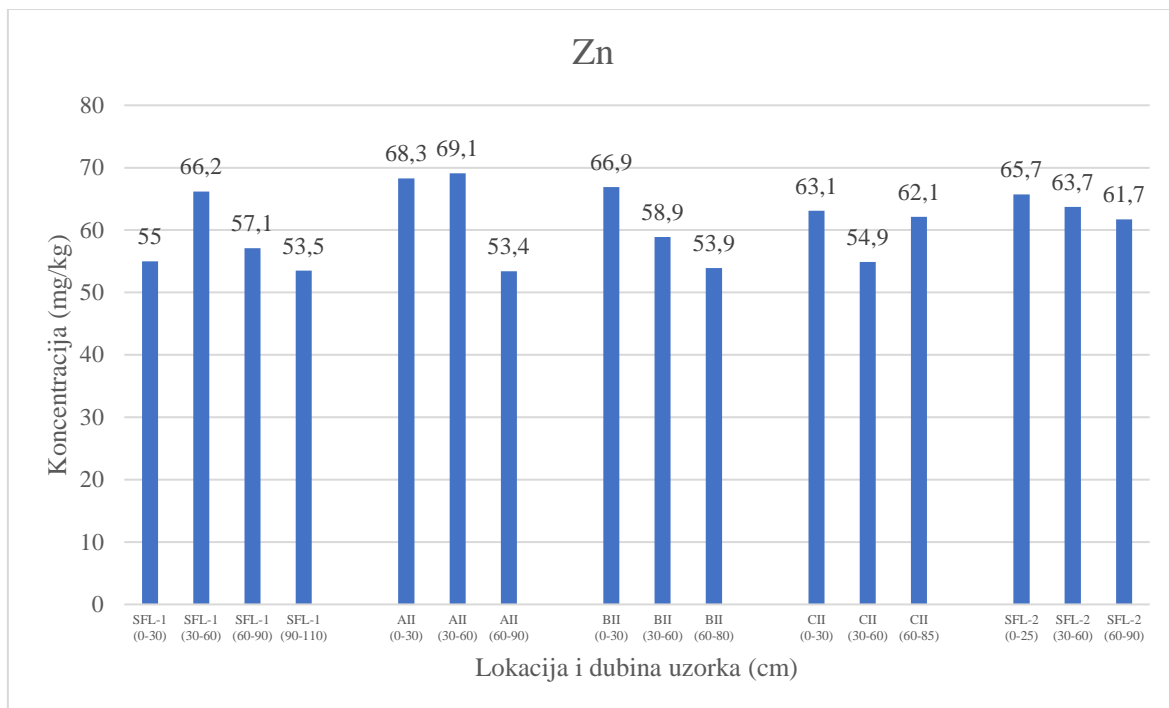
Slika 4-17. Koncentracije fosfora u uzorcima

Koncentracije olova u uzorcima kreću se od 13,9 do 23,1 mg/kg. Relativno su ujednačene te je vidljiv blagi pod koncentracija s porastom dubine (Slika 4-18.).



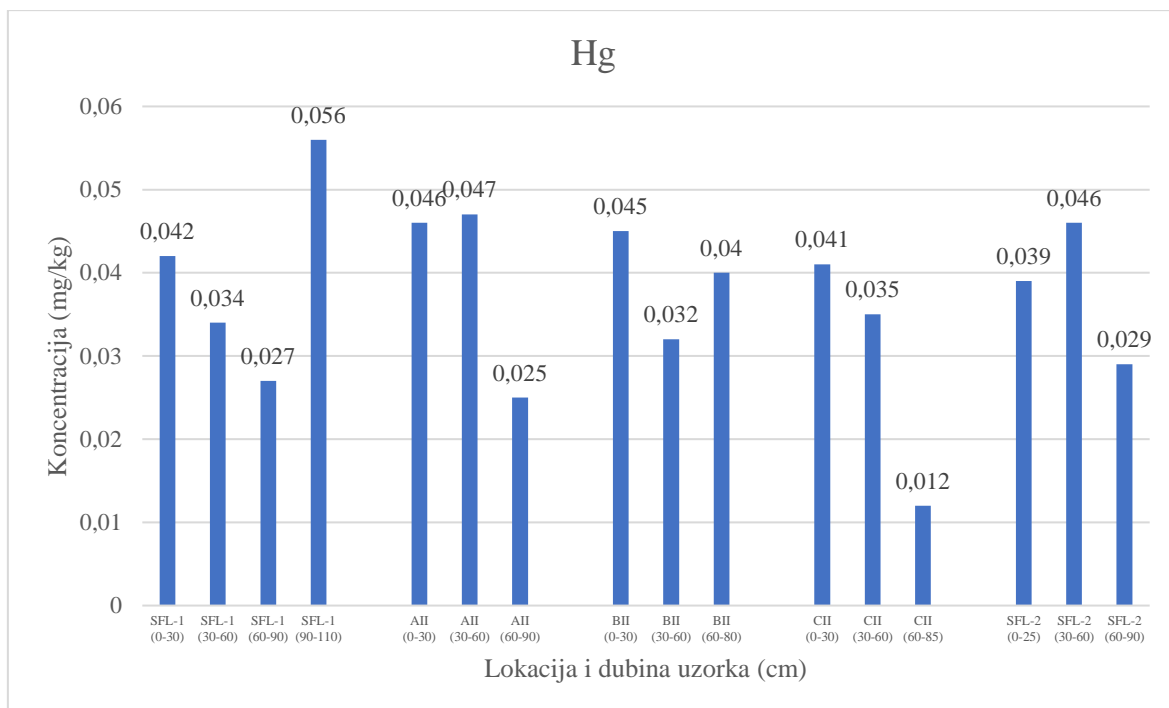
Slika 4-18. Koncentracije olova u uzorcima

Koncentracije cinka u uzorcima kreću se od 53,4 do 69,9 mg/kg. Relativno su ujednačene po svim lokacijama te se uglavnom vidi pad koncentracije s porastom dubine (izuzev vrha padine) (Slika 4-19.).



Slika 4-19. Koncentracije cinka u uzorcima

Koncentracije žive u uzorcima kreću se od 0,012 do 0,056 mg/kg. Ujednačene su po lokacijama te se na većini lokacija vidi trend pada s porastom dubine. Izuzetak je najdublji uzorak gdje je vidljiv znatan skok u koncentraciji (Slika 4-20.).



Slika 4-20. Koncentracije žive u uzorcima

5. RASPRAVA

U sklopu ovog diplomskog rada provela su se istraživanja na uzorcima pseudoglejnog tla i procjedne vode na lokaciji Jazbina. Cilj ovog diplomskog rada bio je određivanje utjecaja mineraloškog sastava na parametre i procjednu vodu u profilima pseudoglejnog tla na vinogradarskom području pokušališta Jazbina. Uzorci tla su prikupljeni s pet lokacija duž padine vinograda na dubinama: 0-30 cm, 30-60 cm, 60-90 cm, 90-110 cm. Osim toga, u tri navrata s razmakom od mjesec dana uzorkovana je procjedna voda iz lizimetara za potrebe kemijskih analiza.

Prema rezultatima granulometrijske analize u analiziranim uzorcima tla dominantne su čestice dimenzija praha (osim jednog uzorka s najveće dubine gdje dominiraju gline), a značajno su zastupljene i čestice dimenzija gline. Pijesak ima vrlo nisku zastupljenost u uzorcima. Granulometrijski sastav duž pedoloških profila se neznatno mijenja na svim lokacijama padine, a vidljivo je povećanje udjela gline s povećanjem dubine. U glinovitoj frakciji određena je prisutnost i međusobni omjer dvaju tipova kaolinita (slabokristalizirani i dobrokristalizirani). Uglavnom je u uzorcima prisutan dobrokristalizirani kaolinit, dok je prisutnost slabokristaliziranog znatno manja ili neutvrđena. Slabokristalizirani kaolinit je manjih dimenzija od dobrokristaliziranog kaolinita (Martinčević Lazar, 2021) čime se može objasniti pojava slabokristaliziranog kaolinita samo u dubljim uzorcima profila jer se s porastom dubine povećava i udio čestica glinovite frakcije.

Kiselost tla (vrijednost pH) relativno je ujednačena na svim uzorcima, međutim vidljiva je oscilacije vrijednosti između aktivne i potencijalne vrijednosti pH. Potencijalna vrijednost (mjerena otopinom KCl) računa H⁺ ione vezane na adsorpcijski kompleks te će ih biti više nego u mjerenju aktivne (u otopini vode) što će rezultirati nižim pH. Važniji podatak u za istraživano područje je potencijalna pH jer se radi o agronomskoj površini (Pavlović, 2014). Na svim lokacijama se očituje blagi pad pH s porastom dubine duž profila (osim u najdubljim dijelovima na pojedinim lokacijama). Reakcije tla u suspenziji s vodom većinom su ocijenjene kao jako kisele odnosno na dubljim dijelovima kao vrlo jako kisele (Soil Survey Manual, 1993). Reakcija tla u otopini 1 M KCl-a sve uzorke ocjenjuje kao jako kiselo tlo (Pavlović, 2014). Vrijednosti pH uzoraka vode iz lizimetara pokazuju manje vrijednosti u nižim u odnosu na više dijelove padine, što se također vidi i kod uzoraka tla. Trendovi promjena pH u uzorcima sukladni su promjenama koncentracija Ca izmjerenim u uzorcima. Zakiseljavanjem tla generiraju se Al³⁺ i H⁺ ioni u tlu, a izluživanje tla povećava sadržaj Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ i Na⁺ iona. Porastom karbonatnih i hidrogenkarbonatnih aniona raste pH reakcija tla jer s njima raste i količina baznih kationa (Pavlović, 2014).

Vrijednosti električne vodljivosti (EC) u tlu pokazuju blagi porast s povećanjem dubine duž profila na lokacijama AII, BII i CII. Na uzorcima vode iz lizimetara EC je najviša u studenom, očituje se pad u prosincu te blagi porast u siječnju. Iznosi na lokaciji CII na dnu padine su znatno viši nego na ostalim lokacijama što prati i povećanje izmjenjenih koncentracija iona u lizimetrima na toj lokaciji.

Kapacitet kationske zamjene (CEC) raste s povećanjem dubine na gotovo svim lokacijama. Vrijednosti električne vodljivosti gdje je također trend porasta s dubinom može se povezati s kapacitetom kationske zamjene u analiziranim uzorcima. Prema Tumari (2016) povećanjem vrijednosti električne vodljivosti dolazi do povećanja kapaciteta kationske izmjene u tlu. Vrijednosti CEC-a mogu se objasniti mineraloškim sastavom tla. Minerali glina u glinovitoj frakciji imaju utjecaj na CEC, a u uzorcima su dominantni ilitični materijal i klorit, nešto manje NIM (većinski udio illita s nešto malo smektita) te kaolinit. Svim navedenim mineralima je CEC u rasponu od 3 do 40 meq/100 g, što odgovara i laboratorijskim analizama tla. Nadalje, s povećanjem dubine u profilima lokacija na vrhu i sredini padine iznos CEC-a raste, što se također može objasniti pojavom i povećanjem udjela minerala klorit-vermikulita i vermikulita (kojem je CEC znatno viši: 100-150 meq/100g) na tim uzorcima (Grim, 1968).

Udio organske tvari (organskog humusa) u uzorcima tla znatno pada s porastom dubine kroz profile na svim lokacijama. Koncentracije DOC (otopljenog organskog ugljika) u uzorcima vode iz lizimetara blago raste s vrha prema dnu padine, te se isto uočava i kod uzoraka tla. Također se uočava pad koncentracija DOC u uzorcima vode s vremenom uzorkovanja. Veći sadržaj organske tvari karakterističan je u površinskim dijelovima profila tla jer se nalazi u obliku korijenja biljaka kao produkt raspadanja, dok veće količine organske tvari na većoj dubini često mogu biti produkt poljoprivrednih aktivnosti poput oranja (Tumara, 2016). Odnos organske tvari i CEC-a u uzorcima ne slijede jedan drugi s porastom dubine što znači da bi mineraloški sastav potencijalno mogao imati veći utjecaj na CEC nego humus. Ukoliko je kvaliteta humusa niska, odnosno ne sadržava slobodne humusne kiseline nego je u obliku svojih soli (humata), njegova reaktivnost će biti manja (Pavlović, 2014). Time bi se mogla objasniti nesukladnost CEC-a i udjela organske tvari, no podatci o kvaliteti humusa nisu dostupni.

XRD analizom utvrđeno je kako dominantan dio udjela ima kvarc, a potom plagioklasi. Znatno dio udjela imaju tinjci i klorit, dok preostali minerali (amfiboli, goethit, kaolinit i NIM) imaju nizak udio. Analizom oksida metodom pXRF dobio se uvid u njihove udjele u uzorcima te se pomoću tih podataka moglo lakše i preciznije odrediti udio minerala.

Na temelju intenziteta (visine) difrakcijskih linija vidljiv je trend pada udjela plagioklasa s porastom dubine te se vidi i blagi trend pada udjela na dnu padine u odnosu na vrh. Analizirani kalcij također pokazuje blagi trend pada koncentracije u nižim dijelovima u odnosu na više dijelove padine. Karbonati nisu pronađeni u uzorcima, stoga se može zaključiti da kalcij dolazi iz plagioklasa. Nadalje, s porastom dubine na profilima koncentracija kalcija raste (osobito u najdubljem uzorku na vrhu padine gdje je značajan porast) te se može zaključiti kako se trošenjem plagioklasa oslobađaju Ca^{2+} ioni i ispiru kroz profil. Na istom najdubljem uzorku je zabilježen najviši pH, što ide u prilog prethodno navedenoj tvrdnji. Također, povećana je koncentracija Ca^{2+} iona na samom dnu padine (SFL-2) te se može zaključiti kako su se plagioklasi ispirali prema nižim dijelovima padine.

Kod tinjaca se vidi općeniti blagi pad udjela s vrha prema dnu padine. No s porastom dubine udio pada na lokacijama AII i BII (vrh i sredina padine), dok je na ostalim lokacijama (SFL-1 vrh padine i obje lokacije dna padine) udio s dubinom rastao.

U višem i srednjem dijelu padine primjećuje se povećanje udjela miješanoslojnog klorit-vermikulita s porastom dubine, odnosno tek ga se sa sigurnošću može utvrditi u srednjim i dubljim dijelovima profila.

U usporedbi s originalnom frakcijom, udio kvarca i plagioklasa je značajno pao, goethit je ostao isti, a amfiboli su nestali (ili nisu mogli biti utvrđeni). Dominantni su ilitični materijal i klorit, a klorit-vermikulit i vermikulit su dominantni u pojedinim uzorcima (uglavnom na većim dubinama profila). Znatno udio imaju i NIM (veći nego u originalnoj frakciji).

Slično kao i u originalnoj frakciji vidljiv je trend porasta udjela klorit-vermikulita s porastom dubine profila. Također, na temelju intenziteta difrakcijskih linija vidljiv je trend pada ilitičnog materijala s porastom dubine na profilima, te je vidljiv općeniti trend porasta udjela ilitičnog materijala na nižim dijelovima padine u odnosu na više dijelove.

Bakar je jedan od zajedničkih faktora analiziranih u uzorcima tla i procjedne vode iz lizimetara. Trendovi pada i rasta u uzorcima tla slijede iste trendove u uzorcima iz lizimetara na istim lokacijama, što znači mogućnost međusobne povezanosti. Filipović i sur. (2023) svojim istraživanjima na istom području su utvrdili korelaciju između bakra i DOC u uzorcima vode, odnosno utvrdili su da je mobilnost bakra uvjetovana prisutnošću humusne kiseline. Također, analizama su utvrdili da je 99 % bakra prisutnog u uzorcima vode u obliku Cu-DOC kompleksa. Bakar pokazuje afinitet prema adsorpciji na kaolinit koji je prisutan u svim uzorcima tla te postoji mogućnost da se u tlu adsorbirao na minerale glina. Refaey i sur. (2017) i Katić (2022) su došli do istog zaključka između povezanosti bakra i kaolinita u

svojim istraživanjima. Nadalje, rezultati pokazuju trend povećanja koncentracije u nižim dijelovima padine (u tlu i u vodi iz lizimetara), te je najviša koncentracija u uzorcima tla na samom dnu padine (SFL-2) što potvrđuje pretpostavku od Filipović i sur. (2023) da se bakar procjeđuje iz viših prema nižim dijelovima padine. Također, ustanovili su da povećane koncentracije bakra dolaze od fungicida na bazi Cu-oksiklorida. Iz analiza uzoraka vidljiv je ukupni pad koncentracija bakra s vremenom, što ukazuje na ispiranje.

U analiziranim uzorcima vode iz lizimetara vidljiva je povišena koncentracija nitrata na dnu padine. Kober (2022) u svojem radu zaključuje kako nagib terena, odnosno položaj lizimetra na padini ima statistički značajan utjecaj na koncentraciju nitrata. Fizikalno-kemijske značajke tla uz pad terena te hidraulički parametri tla, kao i primijenjena gnojidba vjerojatno su bili najznačajniji faktori na nejednaku distribuciju s obzirom na položaj na padini. Dinamika ispiranja nitrata kroz profil prati količine oborina na istraživanoj lokaciji prema Filipović i sur, (2023b), te je u razdoblju velikih oborina najveća koncentracija nitrata prisutna u dubljim slojevima. Općenito, najveće koncentracije nitrata u podzemnim vodama prisutne su tijekom hladnijih mjeseci i razdoblja velikih oborina (Kulaš i sur., 2021).

Prema rezultatima mineraloške analize u donjim dijelovima padine nisu pronađeni minerali glina vermikuliti te je tamo i izmjeren najmanji CEC. S obzirom na to da vermikulit pomaže pri retenciji vode (Indrasumunar, 2013) vjerojatno je njegova prisutnost pri vrhu i izostanak na dnu padine pogodovao bržem procjeđivanju vode, a s time i nitrata u nižim dijelovima padine.

Lazaratou i sur. (2019) navode kako se mineralima glina i materijalima na bazi glina može smanjiti procjeđivanje nitrata u podzemne vode odnosno može ih adsorbirati te postepeno otpuštati nazad u tlo kao nutrijente bez nusprodukata i s manjim troškovima nego ostale dostupne metode.

U uzorku 8451 (SFL 1; dubina 90-110 cm) određene su povišene koncentracije Ca, Fe, K, Cr, Na i Hg nego na uzorcima viših dijelova profila te lokacije. Uz znatno povišeni CEC, udio glinovite frakcije, te viši pH može se zaključiti da je došlo do procjeđivanja tih elemenata i taloženje u dubljim dijelovima profila. Goethit ima svojstvo za adsorpciju kationa i humusnih kiselina, te zbog toga može na sebe vezati i imobilizirati metale i organski ugljik (Liu i sur., 2013). Mineraloškom analizom je utvrđen malo veći udio goethita u uzorku 8451 nego u gornjim dijelovima profila te se može zaključiti da su se navedeni metali vezali na njega.

Nadalje u analiziranim uzorcima vode iz lizimetara određena je koncentracija Na^+ i K^+ , koji su analizirani i u uzorcima tla. Očituju se niže koncentracije na dnu nego u višim

dijelovima padine u uzorcima tla, dok je u uzorcima vode obratno i koncentracije su najviše na dnu padine te bi se potencijalno moglo zaključiti da dolazi do ispiranja navedenih kationa iz tla u lizimetre.

6. ZAKLJUČAK

Cilj ovog istraživanja je bio određivanje utjecaja mineraloškog sastava na parametre tla i procjednu vodu u profilima pseudoglejnog tla na vinogradarskom području pokušališta Jazbina.

Glavni zaključci su:

- U uzorcima pseudoglejnog tla dominiraju čestice praha i nešto manje gline. Uočava se pad pH s porastom dubine duž profila, a električna vodljivost raste s dubinom u profilima. Udio humusa pada s povećanjem dubine, dok CEC raste s povećanjem dubine, uz relativan trend pada na nižim dijelovima padine u odnosu na više.
- Minerali glina zbog svoje negativno nabijene površine i CEC-a često na sebe vežu katione metala što je vidljivo iz rezultata fizikalno-kemijskih analize tla.
- Trendovi promjena koncentracija Cu u uzorcima vode su uglavnom pratili trendove u uzorcima tla, dok su Na^+ i K^+ u uzorcima tla imali niže koncentracije na dnu padine nego na ostalim dijelovima, a u uzorcima vode su imali više koncentracije na dnu padine nego na ostalim dijelovima.
- XRD analizom mineralnog sastava na frakcijama $< 2 \text{ mm}$ i $< 2 \text{ }\mu\text{m}$ utvrdili su se minerali: kvarc, plagioklasi, K-feldspati, amfiboli i goethit. Od filosilikata određeni su tinjci, kaolinit (dobrokristalizirani i slabokristalizirani), klorit, klorit-vermikulit, 14 \AA vermikulit i smektit te NIM (nepravilno interstratificirani minerali – illit-smektit s velikim udjelom illita).
- Prema rezultatima analiza utvrdila se povezanost mineralnog sastava s CEC-om. Osim toga utvrđena je i povezanost mineralnog sastava s pojedinim elementima u tlu i procjednoj vodi. U uzorcima s višim CEC-om odnosno s većim udjelom minerala glina i Fe-oksida (goethita) koji su se nalazili u dubljim dijelovima izmjerene su više koncentracije kationa. Većina analiziranih elemenata i spojeva se akumulirala na dnu padine.

Uz već postojeća istraživanja na lokaciji, potrebno je nastaviti obavljati istraživanja u sklopu projekta kako bi se sa sigurnošću mogla utvrditi povezanost mineraloškog sastava, kemijskih parametara tla i procjedne vode.

7. LITERATURA

Basch, O. (1983) Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, Tumač za list Ivanić-Grad L33–81. – Geološki zavod, Zagreb (1980); Savezni geološki institut, Beograd, str.33-39.

Basch, O. (1983) Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, List Ivanić-Grad L33–81. – Geološki zavod, Zagreb; OOUR za geologiju i paleontologiju (1969–1976); Savezni geološki institut, Beograd (1981).

Bažon I. (2011) Geokemijska karakterizacija i plodnost tala kao elementi terroir-a vinogradarskog položaja „Jazbina“, Zagreb. Projekt „Prostorna varijabilnost toksičnih metala u poljoprivrednim tlima Hrvatske“. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu. Rektorova nagrada 2010./2011.

Bažon I., Bakić H., Romić M. (2013) *Soil Geochemistry as a Component of Terroir of the Wine-growing Station Jazbina, Zagreb*. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 78(2), str. 95-106.

Chapman, H.D. (1965) *Cation Exchange Capacity*. U: *Methods of Soil Analysis, Part 2: Chemical and Microbiological Properties*, 9. izd. (Black, C.A., ured.), Madison: American Society of Agronomy, str. 891-901.

Chauhan, A. i Chauhan, P. (2014) *Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology*, *J. Anal. Bioanal. Tech.*, 5(5), str. 1-5.

Desnica V. (2009) *Prijenosni uređaj za rentgensku fluorescentnu analizu (XRF) kao jedinstveni instrument za in situ elementnu karakterizaciju objekata kulturne baštine*. *Godišnjak zaštite spomenika kulture Hrvatske*. 33(34), str. 187–196.

Filipović L., Defterdarović J., Chen R., Krevh V., Gerke H.H., Baumgartl T., Kovač Z., Ondrašek G., Ružičić S., He H., Dusek J., Filipović V. (2023) *Leached Copper Correlation with Dissolved Organic Carbon in Sloped Vineyard Soil*. *Water*, 15, 800.

Filipović L., Krevh V.; Chen R., Defterdarović J., Kovač Z., Mustać I.; Bogunović I.; He H., Baumgartl T., Gerke H.H., Toor G.S., Filipović V. (2023) *Quantification of Intra- vs. Inter-Row Leaching of Major Plant Nutrients in Sloping Vineyard Soils*. *Water*, 15, 759.

Grim, R.E. (1968) *Clay mineralogy*, 2. izd., New York: McGraw Hill Book Company.

Hou, X., Amais, R.S., Jones, B. T., Donati, G. L. (2000) *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. U: *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (Meyers, R.A., ured.) Chichester: John Wiley & Sons Ltd, str. 9468-9485.

Houba V. J., G., Uittenbogaard J., Pellen P. (1996) *Wageningen evaluating programmes for analytical laboratories (WEPAL) organization and purpose*. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 27(3-4), str. 421-431.

HRN EN 1484:2002 (2002) Ispitivanje vode – Smjernice za određivanje ukupnog organskog ugljika (UOU) i otopljenog organskog ugljika (OOU) (EN 1484:1997). Internacionalni standard, Hrvatski zavod za norme, Zagreb, Hrvatska.

HRN ISO 10390:2005 (2005) Kakvoća tla - Određivanje pH-vrijednosti. Internacionalni standard, Hrvatski zavod za norme, Zagreb, Hrvatska.

HRN EN ISO 10523:2012 (2012) Kvaliteta vode – Određivanje pH vrijednosti (ISO 10523:2008; EN ISO 10523:2012). Internacionalni standard, Hrvatski zavod za norme, Zagreb, Hrvatska.

HRN ISO 11265:2004 (2004) Kakvoća tla - Određivanje specifične električne vodljivosti. Internacionalni standard, Hrvatski zavod za norme, Zagreb, Hrvatska.

HRN ISO 11277:2004 (2004) Kvaliteta tla - Određivanje raspodjele veličine čestica (mehaničkog sastava) u mineralnom dijelu tla - Metoda prosijavanja i sedimentacije. Internacionalni standard, Hrvatski zavod za norme, Zagreb, Hrvatska.

HRN ISO 11466:2004 (2004) Kakvoća tla - Ekstrakcija elemenata topljivih u zlatotopci. Internacionalni standard, Hrvatski zavod za norme, Zagreb, Hrvatska.

HRN EN ISO 11732:2008 (2008) Kakvoća vode – Određivanje amonijevog dušika – Metoda protočne analize uz spektrometrijsku detekciju (ISO 11732:2005; EN ISO 11732:2005). Internacionalni standard, Hrvatski zavod za norme, Zagreb, Hrvatska.

HRN EN ISO 13395:1998 (1998) Kakvoća vode – Određivanje nitritnog i nitratnog dušika i njihove sume s protočnom analizom i spektrometrijskom metodom (ISO 13395:1996; EN ISO 13395:1996).

HRN ISO 14235:1998 (1998) Kakvoća tla - Određivanje organskog ugljika sulfokromnom oksidacijom. Internacionalni standard, Hrvatski zavod za norme, Zagreb, Hrvatska

HRN ISO 16772:2009 (2009) Kvaliteta tla -- Određivanje žive iz filtrata dobivenog ekstrakcijom tla zlatotopkom atomskom apsorpcijskom tehnikom hladne pare ili atomskom florescencijskom tehnikom hladne pare (ISO 16772:2004). Internacionalni standard, Hrvatski zavod za norme, Zagreb, Hrvatska.

HRN ISO 22036:2011 (2011) Kvaliteta tla - Određivanje elemenata u tragovima u ekstraktima tla pomoću atomske emisijske spektrometrije induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES) (ISO 22036:2008) Internacionalni standard, Hrvatski zavod za norme, Zagreb, Hrvatska.

HRN EN 27888:2008(2008) Kakvoća vode – Određivanje električne vodljivosti (ISO 7888:1985; EN 27888:1993). Internacionalni standard, Hrvatski zavod za norme, Zagreb, Hrvatska.

Husnjak, S. (2014) Sistematika tala Hrvatske. Zagreb: Hrvatska sveučilišna naklada.

Indrasumunar, A. i Gresshoff, P.M. (2013) *Vermiculite's strong buffer capacity renders it unsuitable for studies of acidity on soybean (*Glycine max L.*) nodulation and growth*. BMC Research Notes. 6:465

Katić N. (2022) *Utjecaj mineraloškog sastava na transport metala u profilu pseudoglejnog tla na lokaciji Jazbina*. Diplomski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu.

Kober E. (2022) *Određivanje pronosa nitrata na padinskom tlu pomoću lizimetara i u kontroliranim uvjetima*. Diplomski rad. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.

Kojić-Prodić, B. i Molčanov, K. (2013) *Stogodišnjica rendgenske kristalografije*, Kemija u industriji, 62(7-8), str. 247-260.

Kulaš A., Marković T., Žutinić P., Kajan K., Karlović I., Orlić S., Keskin E., Filipović V., Gligora Udovc M. (2021) *Succession of Microbial Community in a Small Water Body within the Alluvial Aquifer of a Large River*. Water, 13, 115.

Lazaratou, C.V., Vayenas, D.V., Papoulis, D. (2020) *The role of clays, clay minerals and clay-based materials for nitrate removal from water systems: A review*. Applied Clay Science, 185.

Liu, H., Chen, T., Frost, R.Y. (2013) *An overview of the role of goethite surfaces in the environment*. Chemosphere, 103, str. 1-11.

Ljubičić G. (2022) *Optimizacija metode za određivanje teških metala u uzorcima začina plamenom atomskom apsorpcijskom spektroskopijom - kemometrijski pristup*. Diplomski rad. Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.

Magno, M.C., Venti, F., Bergamin, L., Gaglianone, G., Pierfranceschi, G., Romano, E. (2018) *A comparison between Laser Granulometer and Sedigraph in grain size analysis of marine sediments*. Measurement, 128, str. 231-236.

Martinčević Lazar, J. (2021) *Utjecaj minerala glina na fizička svojstva sitnozrnastih tala podsljemenske zone grada Zagreba*. Doktorska disertacija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

Mileusnić, M. (2007) *Podrijetlo, uvjeti nastanka i sastav glinovitih naslaga taloženih tijekom aptsko-albske emerzije u Istri*. Doktorska disertacija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

Müller, G. (1967) *Methods in Sedimentary Petrology*. Sedimentary Petrology, Part I. – Stuttgart: Schweitzerbart.

Pajač Ž. I., Britvec M., Pajač M., Vitasović K. I., Kontić K. J., Ostojić Z., Ljubičić I. (2012) *Samonikla flora pokušališta "Jazbina" u Zagrebu*. Agronomski glasnik: Glasilo Hrvatskog agronomskog društva, 74(4), str.173-188.

Pavlović, D. M. (2014) *Kemijski i biokemijski procesi u tlu i sedimentu. Fizikalna i kemijska svojstva i njihovo određivanje*. Interna skripta.

Refaey Y., Jansen B., Parsons John R., de Voogt P., Bagnis S., Markus A., El-Shater A., El-Haddad A., Kalbitz K. (2017) *Effects of clay minerals, hydroxides, and timing of dissolved organic matter addition on the competitive sorption of copper, nickel, and zinc: A column experiment*. Journal of Environmental Management, 187, str 273-285.

Rubinić, V., Durn, G., Husnjak, S., Tadej, N. (2014) *Composition, properties and formation of Pseudogley on loess along a precipitation gradient in the Pannonian region of Croatia*. Catena, 113, str. 138-149.

Rutić F. (2015) *Režim vlažnosti i značajke tla na različitim reljefnim pozicijama rigolanog tla iz pseudogleja na obronku*. Diplomski rad. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.

SKALAR METHODS No. 514. *Određivanje klorida – Metoda protočne analize uz spektrometrijsku detekciju* (ref. ISO 15682:1992).

Slovenec, D. (2014) *Opća mineralogija*. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu. Rudarsko-geološko-naftni fakultet. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu.

Soil Survey Manual (1993) *Survey Division Staff. Soil Conservation Service*. U.S. Department of Agriculture, Handbook 18.

Šikić, K., Basch, O., Šimunić, A. (1978) Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, List Zagreb L33–80. – Institut za geološka istraživanja, Zagreb (1972); Savezni geološki institut, Beograd (1977).

Škorić A., Filipovski G., Čirić M. (1985) *Klasifikacija zemljišta Jugoslavije*. Sarajevo: Akademije nauka i umjetnosti Bosne i Hercegovine - odjela prirodnih i matematičkih nauka.

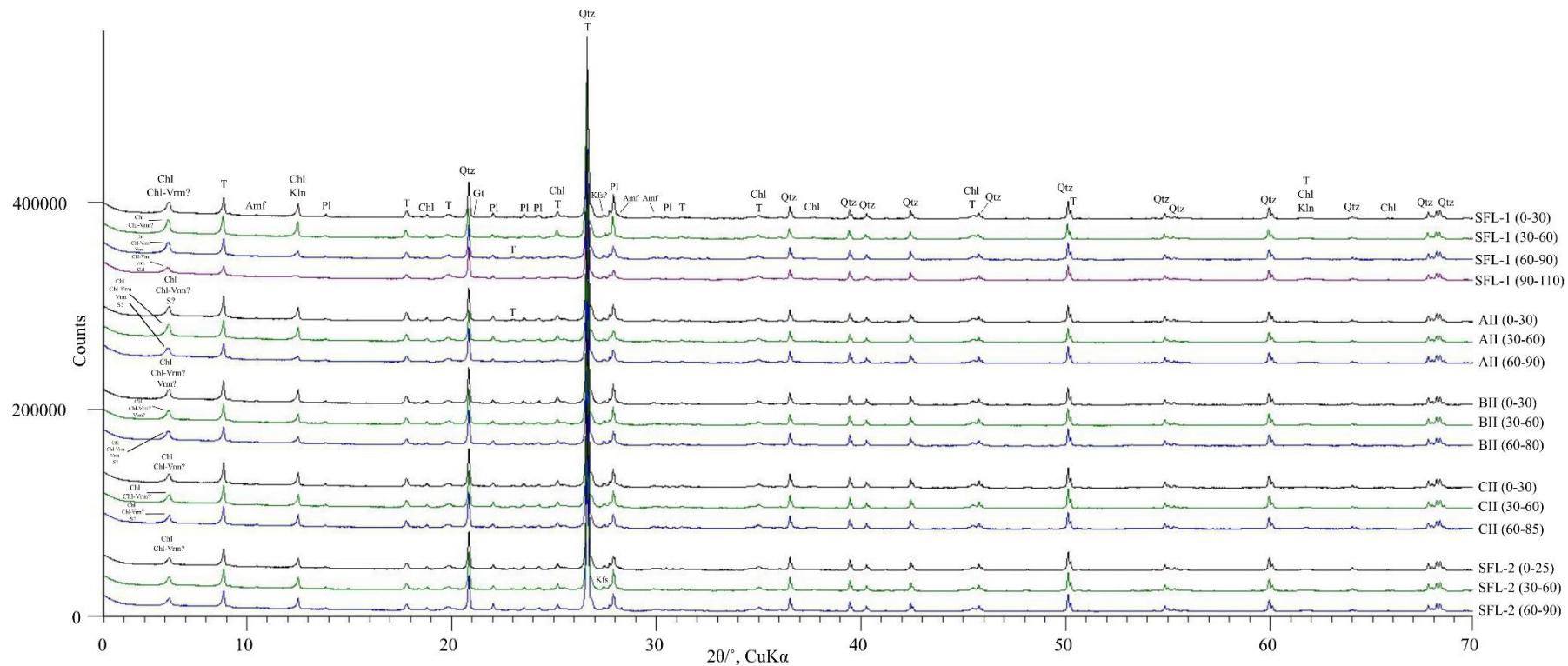
Thomas, G.W. (1996) *Soil pH and Soil Acidity*, U: *Methods of Soil Analysis, Part 3: Chemical Methods*, 5. izd., (Sparks, D.L., Page, A.L., Helmke, P.A., Loeppert, R.H, ured.), Madison: Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, str. 475-490.

Tumara D. (2016.) *Geokemijske i mineraloške značajke tla u priljevnom području crpilišta Velika Gorica*. Diplomski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu.

Urumović, K. (2003) *Fizikalne osnove dinamike podzemnih voda*. Sveučilišni udžbenik, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, str. 318.

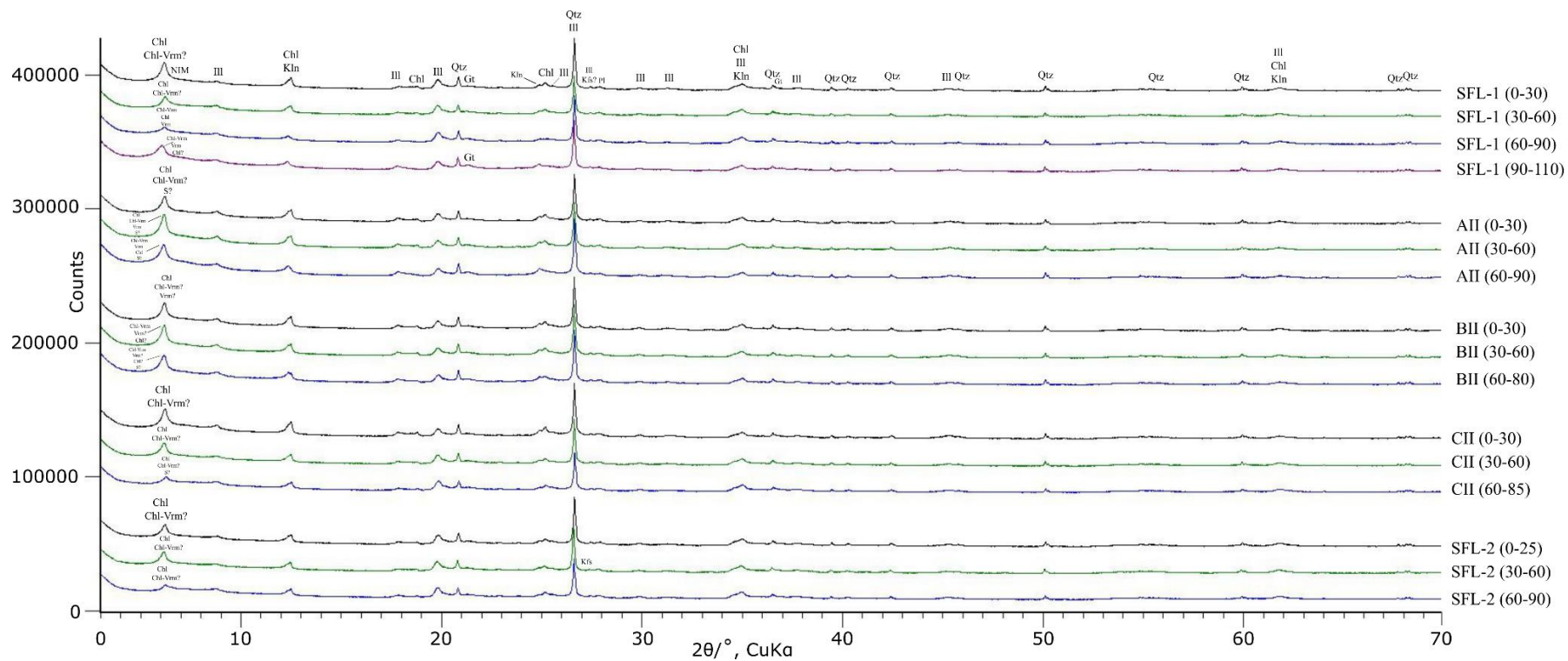
Vicentino, P.O., Brum, D.M., Cassella, R.J. (2015) *Development of a method for total Hg determination in oil samples by cold vapor atomic absorption spectrometry after its extraction induced by emulsion breaking*, *Talanta*, 132, str. 733-738.

Prilog 1. Difrakcijske slike svih uzoraka frakcije < 2 mm



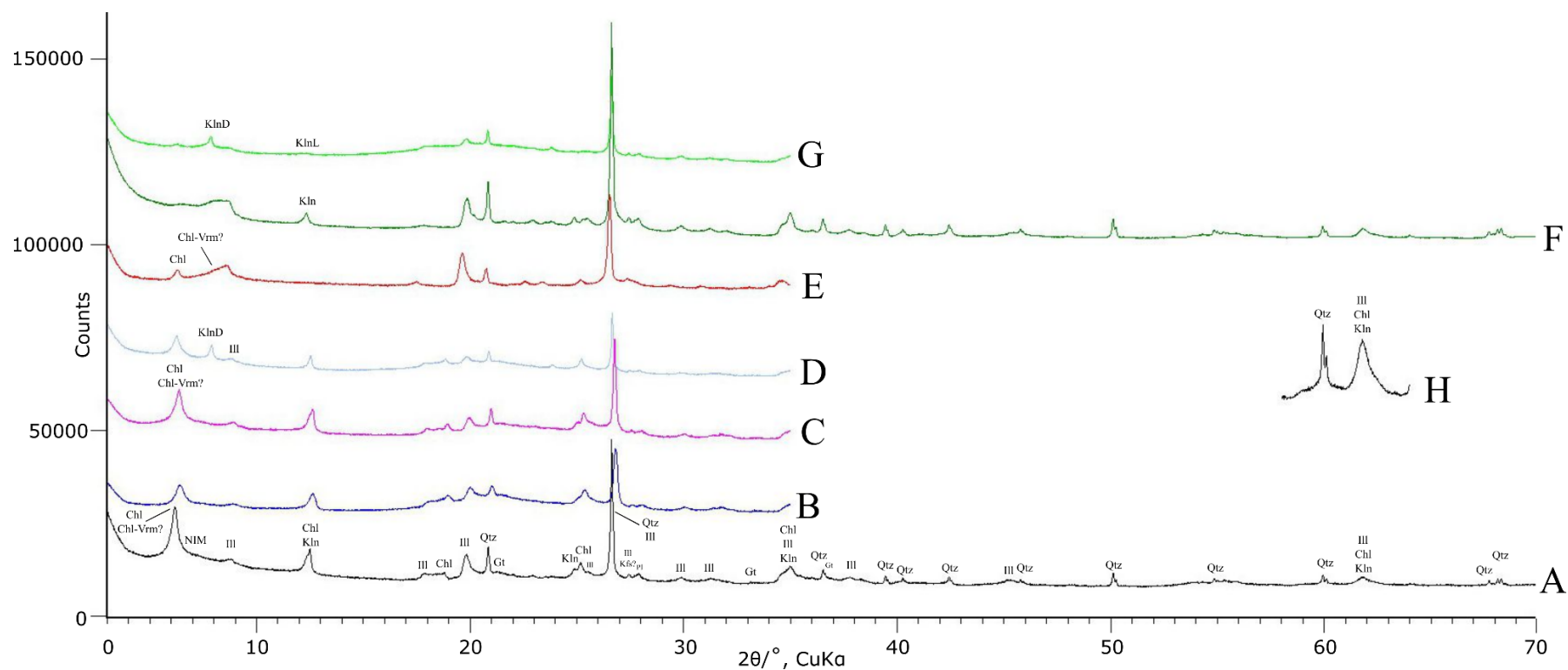
Tumač oznaka: Qtz – kvarc, Pl – plagioklas, Kfs – K-feldspat, Amf – amfibol, Gt – goethit, T – tinjčasti minerali, Kln – kaolinit, Chl – klorit, Vrm – vermikulit, S – smektit

Prilog 2. Difrakcijske slike svih uzoraka frakcije < 2 μm



Tumač oznaka: Qtz – kvarc, Pl – plagioklas, Gt – goethit, Amf – amfibol, Kln – kaolinit, Chl – klorit, Vrm – vermikulit, Ill – ilitični materijal

Prilog 3. Difrakcijske slike uzorka 8448 (SFL-1; 0-30 cm) frakcije < 2 μm



Tumač oznaka:

A – difrakcijska slika netretiranog uzorka frakcije < 2 μm

B – difrakcijska slika uzorka tretiranog glicerinom

C – difrakcijska slika uzorka tretiranog etilen glikolom

D – difrakcijska slika uzorka tretiranog s DMSO

E – difrakcijska slika uzorka tretiranog žarenjem dva sata na 650 °C

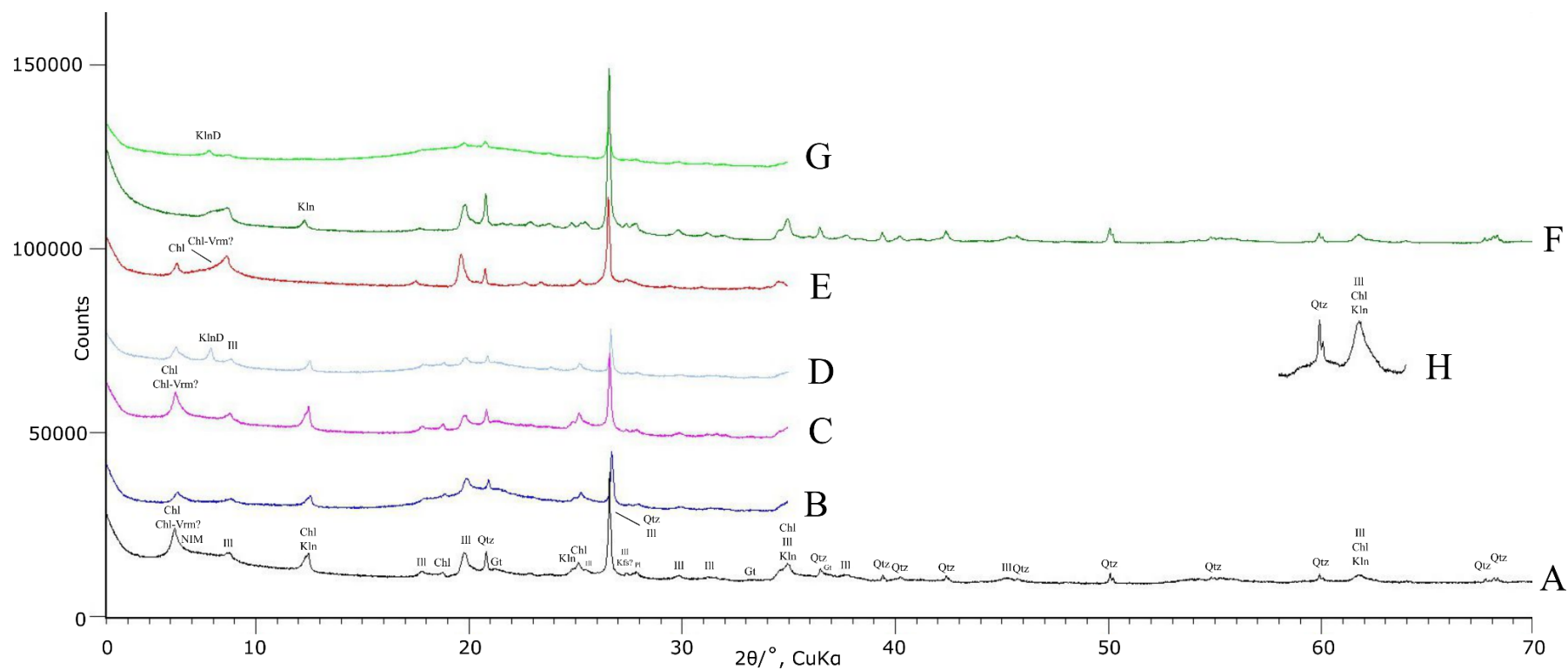
F – difrakcijska slika uzorka tretiranog otopinom HCl u omjeru s vodom 1:1

G – difrakcijska slika tretiranja neotopljenog ostatka (od HCL 1:1) s DMSO

H – difrakcijska slika linije 060

Qtz – kvarc, Pl – plagioklas, Gt – goethit, Kln – kaolinit, KlnD – dobrokristalizirani kaolinit, KlnL – slabokristalizirani kaolinit, Kfs – K-feldspat, Chl – klorit, Vrm – vermikulit, Ill – ilitični materijal

Prilog 4. Difrakcijske slike uzorka 8449 (SFL-1; 30-60 cm) frakcije < 2 μm



Tumač oznaka:

A – difrakcijska slika netretiranog uzorka frakcije < 2 μm

B – difrakcijska slika uzorka tretiranog glicerinom

C – difrakcijska slika uzorka tretiranog etilen glikolom

D – difrakcijska slika uzorka tretiranog s DMSO

E – difrakcijska slika uzorka tretiranog žarenjem dva sata na 650 °C

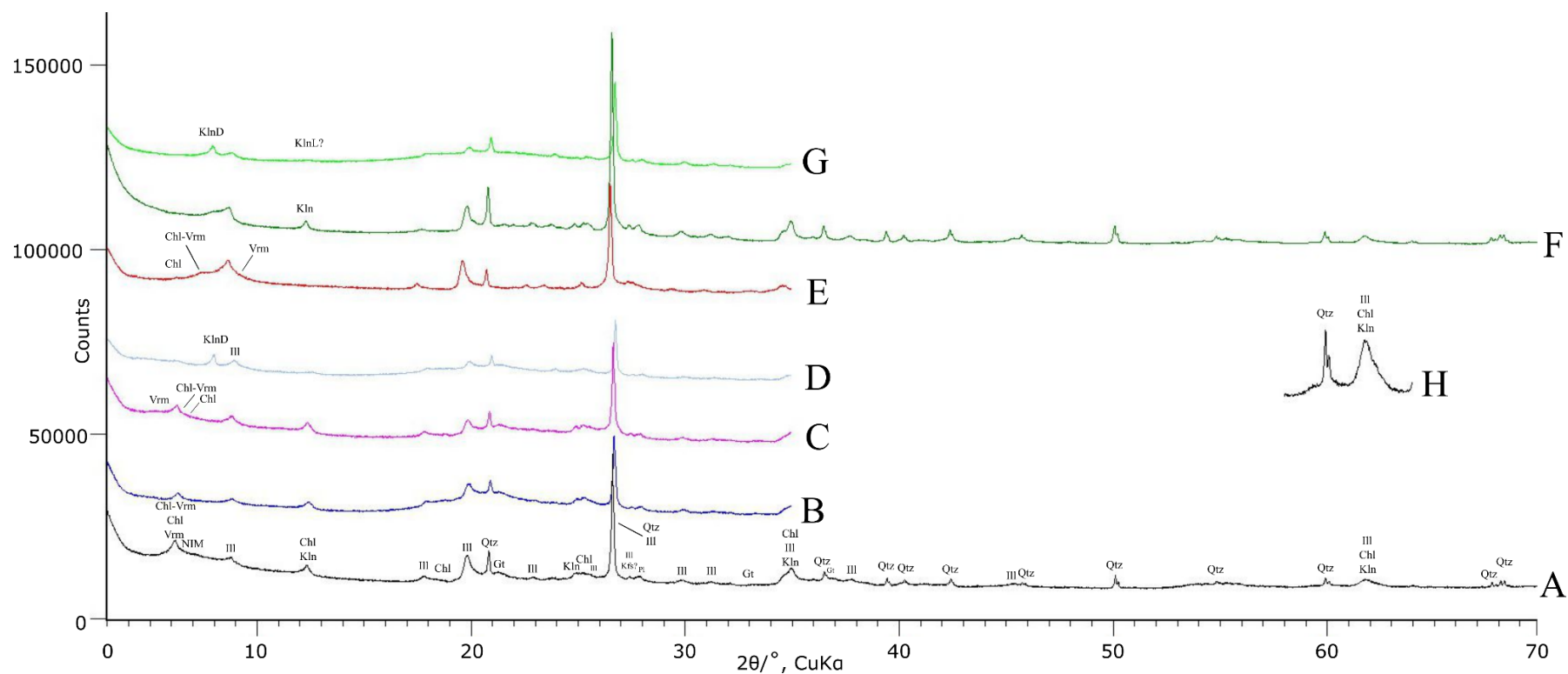
F – difrakcijska slika uzorka tretiranog otopinom HCl u omjeru s vodom 1:1

G – difrakcijska slika tretiranja neotopljenog ostatka (od HCL 1:1) s DMSO

H – difrakcijska slika linije 060

Qtz – kvarc, Pl – plagioklas, Gt – goethit, Kln – kaolinit, KlnD – dobrokristalizirani kaolinit, KlnL – slabokristalizirani kaolinit, Kfs – K-feldspat, Chl – klorit, Vrm – vermikulit, Ill – ilitični materijal

Prilog 5. Difrakcijske slike uzorka 8450 (SFL-1; 60-90 cm) frakcije < 2 μm



Tumač oznaka:

A – difrakcijska slika netretiranog uzorka frakcije < 2 μm

B – difrakcijska slika uzorka tretiranog glicerinom

C – difrakcijska slika uzorka tretiranog etilen glikolom

D – difrakcijska slika uzorka tretiranog s DMSO

E – difrakcijska slika uzorka tretiranog žarenjem dva sata na 650 °C

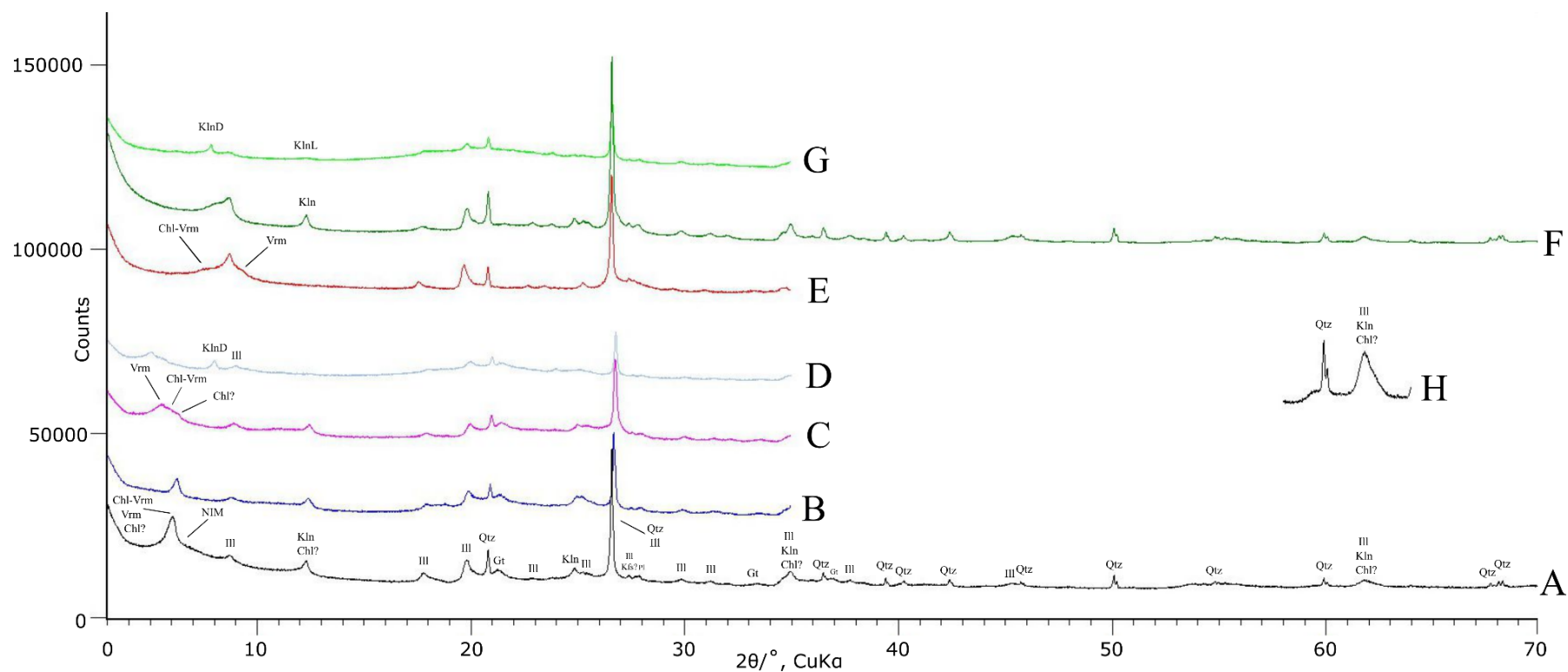
F – difrakcijska slika uzorka tretiranog otopinom HCl u omjeru s vodom 1:1

G – difrakcijska slika tretiranja neotopljenog ostatka (od HCL 1:1) s DMSO

H – difrakcijska slika linije 060

Qtz – kvarc, Pl – plagioklas, Gt – goethit, Kln – kaolinit, KlnD – dobrokristalizirani kaolinit, KlnL – slabokristalizirani kaolinit, Kfs – K-feldspat, Chl – klorit, Vrm – vermikulit, Ill – ilitični materijal

Prilog 6. Difrakcijske slike uzorka 8451 (SFL-1; 90-110 cm) frakcije < 2 μm



Tumač oznaka:

- A – difrakcijska slika netretiranog uzorka frakcije < 2 μm
- B – difrakcijska slika uzorka tretiranog glicerinom
- C – difrakcijska slika uzorka tretiranog etilen glikolom
- D – difrakcijska slika uzorka tretiranog s DMSO
- E – difrakcijska slika uzorka tretiranog žarenjem dva sata na 650 °C
- F – difrakcijska slika uzorka tretiranog otopinom HCl u omjeru s vodom 1:1
- G – difrakcijska slika tretiranja neotopljenog ostatka (od HCL 1:1) s DMSO

H – difrakcijska slika linije 060

Qtz – kvarc, Pl – plagioklas, Gt – goethit, Kln – kaolinit, KlnD – dobrokristalizirani kaolinit, KlnL – slabokristalizirani kaolinit, Kfs – K-feldspat, Chl – klorit, Vrm – vermikulit, III – ilitični materijal