

Utjecaj mineralošskog sastava na transport metala u profilu pseudoglejnog tla na lokaciji Jazbina

Katić, Nikola

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:169:762206>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-07**



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 TRANSPORT METALA U PROFILU
PSEUDOGLEJNOG TLA NA LOKACIJI JAZBINA**

Diplomski rad

Nikola Katić
GI 410

Zagreb, 2022.



KLASA: 602-01/22-01/50
URBROJ: 251-70-15-22-2
U Zagrebu, 31. 8. 2022.

Nikola Katić, student

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-01/22-01/50, URBROJ: 251-70-15-22-1 od 12. 4. 2022. priopćujemo vam temu diplomskog rada koja glasi:

UTJECAJ MINERALOŠKOG SASTAVA NA TRANSPORT METALA U PROFILU PSEUDOGLEJNOG TLA 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)

Zahvaljujem se svom mentoru, izv. prof. dr. sc. Stanku Ružičiću, na predloženoj temi i savjetima te pomoći tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Na pomoći u laboratorijskim analizama zahvaljujem se gospođi Branki Prši i gospodinu Vinku Baranašiću.

Na pomoći u mineraloškim analizama zahvaljujem se gospodinu Nevenu Tadeju, mag. ing., višem stručnom suradniku.

Zahvaljujem se svojoj obitelji na bezuvjetnoj potpori tijekom studiranja.

Diplomski rad posvećujem preminulom ocu Damiru. Zauvijek ćeš biti u mom sjećanju.

UTJECAJ MINERALOŠKOG SASTAVA NA TRANSPORT METALA U PROFILU PSEUDOGLEJNOG TLA NA LOKACIJI JAZBINA

NIKOLA KATIĆ

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

Sažetak

Cilj istraživanja ovog diplomskog rada bio je odrediti utjecaj mineraloškog sastava na ponašanje određenih metalnih kationa u profilu pseudoglejnog tla na području vinogradarsko-vinarskog pokušališta Jazbina. Na prikupljenim uzorcima s različitih dubina vrha, sredine i dna padine, izvršena su brojna laboratorijska istraživanja koja su uključivala određivanje vrijednosti pH, električne vodljivosti, organskog ugljika, granulometrijskog sastava metodom prosijavanja i sedimentacije, granulometrijskog sastava laserskom difrakcijom, selektivno otapanje karbonata primjenom 5 % octene kiseline (HAc), selektivno otapanje organske materije pomoću vodikovog peroksida (H_2O_2), selektivno otapanje željezovih i manganskih oksida i hidroksida pomoću ditionit-citrat-bikarbonata (DCB), izvlačenje frakcije $< 2 \mu m$, rendgenska difrakcijska analiza (XRD) te određivanje ukupne koncentracije elemenata pomoću atomske apsorpcijske spektroskopije (AAS) i optičke emisijske spektroskopije induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES). Na temelju provedenih laboratorijskih istraživanja može se zaključiti da se koncentracije svih utvrđenih elemenata nalaze unutar određenih granica odnosno ispod maksimalne dopuštene vrijednosti te da su željezo i mangan dominantni teški metali u analiziranim uzorcima što je karakteristično za pseudoglejna tla. Koncentracije biogenih elemenata (Ca, K, Na, P, Mg) značajnije su u horizontu 30-60 cm vrha padine. Nakon te dubine dolazi do pada njihove koncentracije što je posljedica granulometrijskog sastava u kojem dominira glina koja uzrokuje slabiju propusnost tla. Distribucija elemenata relativno prati distribuciju mineralnih faza pri čemu ulogu u tome imaju minerali glina, Fe i Mn oksidi i hidroksidi, sadržaj karbonata te organska materija.

Ključne riječi: tlo, pseudoglej, pokušalište Jazbina, mineraloški sastav, metalni kationi, ICP-OES, AAS.

Diplomski rad sadrži: 78 stranica, 23 tablice, 36 slika, 5 priloga, i 57 referenci.

Jezik izvornika: Hrvatski

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

Mentor: Dr. sc. Stanko Ružičić, profesor RGNF

Ocjenjivači: Dr. sc. Stanko Ružičić, profesor RGNF
Dr. sc. Ivan Sondi, profesor RGNF
Dr. sc. Zoran Kovač, docent RGNF

Datum obrane: 9. rujna 2022. godine, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu

INFLUENCE OF MINERALOGICAL COMPOSITION ON THE TRANSPORT OF METALS IN THE PROFILE OF THE PSEUDOGLEY SOIL AT THE JAZBINA SITE

NIKOLA KATIĆ

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 aim of this research was to determine the influence of the mineralogical composition on the behavior of certain metal cations in the profile of the pseudogley soil in the area of the Jazbina viticulture and winemaking experimental site. Numerous laboratory studies were carried out on the collected samples from different depths of the top, middle and bottom of the slope. The studies, included the determination of pH values, electrical conductivity, organic carbon, granulometric composition by the method of sieving and sedimentation, granulometric composition by laser diffraction, selective dissolution of carbonates using 5 % acetic acid (HAc), selective dissolution of organic matter using hydrogen peroxide (H₂O₂), selective dissolution of iron and manganese oxides and hydroxides using dithionite-citrate-bicarbonate (DCB), extraction of the fraction < 2 μm, X-ray diffraction analysis (XRD) and determination of the total concentration of elements by atomic absorption spectroscopy (AAS) and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). Based on the conducted laboratory research, it can be concluded that the concentrations of all determined elements are within certain limits, i.e., below the maximum allowed value, and that iron and manganese are the dominant heavy metals in the analyzed samples, which is characteristic of pseudogley soils. Concentrations of biogenic elements (Ca, K, Na, P, Mg) are more significant in the 30-60 cm horizon of the top of the slope. After that depth, their concentration drops, because of the granulometric composition dominated by clay, which causes lower permeability of the soil. The distribution of elements relatively follows the distribution of mineral phases, where clay minerals, Fe and Mn oxides and hydroxides, carbonate content and organic matter play a significant role.

Keywords: soil, pseudogley, experimental site Jazbina, mineralogical composition, metal cations, ICP-OES, AAS.

Thesis contains: 78 pages, 23 tables, 36 figures, 5 appendixes, i 57 references.

Original in: Croatian

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

Supervisors: Associate Professor Stanko Ružičić, PhD

Reviewers: Associate Professor Stanko Ružičić, PhD

Full Professor Ivan Sondi, PhD

Assistant Professor Zoran Kovač, PhD

Defence date: September 9, 2022, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, University of Zagreb

SADRŽAJ:

1. UVOD.....	1
2. OPIS ISTRAŽIVANOG PODRUČJA	3
2.1. Geografski položaj	3
2.2. Klima	4
2.3. Geološke karakteristike	4
2.4. Pedološke karakteristike	6
3. METODE ISTRAŽIVANJA.....	8
3.1. Terenska istraživanja	8
3.2. Laboratorijska istraživanja.....	9
3.2.1. Laboratorijska istraživanja napravljena na Agronomskom fakultetu	11
3.2.1.1. Određivanje pH vrijednosti tla.....	11
3.2.1.2. Određivanje električne vodljivosti tla.....	13
3.2.1.3. Određivanje udjela humusa u tlu.....	14
3.2.1.4. Određivanje granulometrijskog sastava	15
3.2.1.5. Određivanje ukupne koncentracije elemenata	17
3.2.2. Laboratorijska istraživanja napravljena na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu	19
3.2.2.1. Priprema uzoraka	19
3.2.2.2. Selektivno otapanje karbonata primjenom 5 % octene kiseline (HAc).....	20
3.2.2.3. Selektivno otapanje organske materije primjenom 15 % vodikovog peroksida (H ₂ O ₂)	20
3.2.2.4. Selektivno otapanje željezovih i manganskih oksida i hidroksida	21
3.2.2.5. Izdvajanje frakcije čestica < 2 μm primjenom metode izvlačenja.....	23
3.2.2.6. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD).....	25
3.2.2.7. Laserska granulometrija	28
4. REZULTATI.....	29
4.1. Rezultati određivanja pH vrijednosti tla	29
4.2. Rezultati određivanja električne vodljivosti (EC) tla	30
4.3. Rezultati određivanja udjela humusa u tlu.....	32
4.4. Rezultati određivanja granulometrijskog sastava	33
4.5. Rezultati određivanja masenog udjela karbonata.....	36

4.6. Rezultati određivanje masenog udjela organske tvari	37
4.7. Rezultati određivanja masenog udjela željezovih i manganskih oksida	39
4.8. Rezultati granulometrijske analize primjenom laserske difrakcije	40
4.9. Rezultati određivanja ukupne koncentracije elemenata	44
4.9.1. Mikroelementi	44
4.9.2. Makroelementi	55
4.10. Rezultati rendgenske difrakcijske analize	58
5. DISKUSIJA	62
6. ZAKLJUČAK	71
7. LITERATURA	72

Popis slika:

Slika 2-1. Geografski položaj pokušališta Jazbina (Pajač i sur., 2012).....	3
Slika 2-2. Geološka karta područja pokušališta Jazbina i okolice. OGK List Zagreb, M 1:100 000 (Šikić i sur., 1972), OGK List Ivanić Grad M 1:100 000 (Basch, 1981).	5
Slika 3-1. Pedološki profil na vrhu padine (AI) na pokušalištu Jazbina (foto: Katić, 2022).....	9
Slika 3-2. A) Priprema uzoraka za mjerenje pH i električne vodljivosti, B) mjerenje pH tla i električne vodljivosti pH-metrom i konduktometrom (EC-metar) Mettler Toledo MPC227 u suspenziji u vodi.	14
Slika 3-3. Određivanje udjela organskog ugljika (C_{org}) u tlu – Priprema uzoraka (A), uzorci prije titracije (B), uzorci poslije titracije (C).	15
Slika 3-4. Cilindri sa suspenzijama tla prilikom određivanja granulometrijskog sastava tla. ..	17
Slika 3-5. A) MARSXpress mikrovalni sustav (CEM) za razlaganje uzoraka tla u zlatotopci, B) Priprema ekstrakta tla za mjerenje ukupnih koncentracija metala.....	18
Slika 3-6. Proces usitnjavanja uzoraka mlinom – Priprema uzorka za usitnjavanje (A), mlin za usitnjavanje (B), usitnjeni uzorak na dimenziju praha (C).....	20
Slika 3-7. Uklanjanje organske materije primjenom 15 % vodikovog peroksida.....	21
Slika 3-8. Proces uklanjanja Fe-Mn oksida i hidroksida pomoću DCB-a – Grijanje na vodenoj kupelji na 80 °C (A), centrifugiranje (B), filtriranje (C), dobivanje netopivog ostatka (D).	23
Slika 3-9. Izvlačenje i sušenje frakcije < 2 μ m – Suspenzija uzoraka i destilirane vode (A), izvučena i osušena suspenzija (B).	25
Slika 3-10. Prikaz snimanja difrakcijske slike pomoću difraktometra za prah: I – izvor zračenja, R – radijus goniometra, O – os goniometra, U – uzorak, M – grafitni monokromator, B – brojač, B1 – brojač u položaju $2\theta = 0^\circ$ (Slovenec, 2011).....	27
Slika 4-1. Grafički prikaz distribucije pH vrijednosti na pedološkim profilima.	30
Slika 4-2. Grafički prikaz distribucije EC na pedološkim profilima.....	31
Slika 4-3. Grafički prikaz distribucije humusa na pedološkim profilima.....	33
Slika 4-4. Rezultati određivanja granulometrijskog sastava tla.	35
Slika 4-5. Grafički prikaz distribucije masenog udjela karbonata na pedološkim profilima....	37
Slika 4-6. Grafički prikaz distribucije masenog udjela organske tvari na pedološkim profilima.	38

Slika 4-7. Grafički prikaz distribucije masenog udjela željezovih i manganskih oksida i hidroksida na pedološkim profilima.	40
Slika 4-8. Grafički prikaz raspodjele veličine čestica u uzorcima na dubini 0-30 cm.	42
Slika 4-9. Grafički prikaz raspodjele veličine čestica u uzorcima na dubini 30-60 cm.	43
Slika 4-10. Grafički prikaz raspodjele veličine čestica u uzorcima na dubini 60-90 cm.	43
Slika 4-11. Grafički prikaz koncentracije kadmija po dubinama u uzorcima.	45
Slika 4-12. Grafički prikaz koncentracije kobalta po dubinama u uzorcima.	46
Slika 4-13. Grafički prikaz koncentracije kroma po dubinama u uzorcima.	47
Slika 4-14. Grafički prikaz koncentracije bakra po dubinama u uzorcima.	48
Slika 4-15. Grafički prikaz koncentracije mangana po dubinama u uzorcima.	49
Slika 4-16. Grafički prikaz koncentracije nikla po dubinama u uzorcima.	50
Slika 4-17. Grafički prikaz koncentracije olova po dubinama u uzorcima.	51
Slika 4-18. Grafički prikaz koncentracije cinka po dubinama u uzorcima.	52
Slika 4-19. Grafički prikaz koncentracije žive po dubinama u uzorcima.	53
Slika 4-20. Grafički prikaz koncentracije makroelemenata na dubini 0-30 cm.	55
Slika 4-21. Grafički prikaz koncentracije makroelemenata na dubini 30-60 cm.	56
Slika 4-22. Grafički prikaz koncentracije makroelemenata na dubini 60-90 cm.	56
Slika 4-23. Grafički prikaz koncentracije željeza po dubinama u uzorcima.	57
Slika 5-1. Korelacija elemenata s veličinom čestica (He i Bartholdy, 2012).	64

Popis tablica:

Tablica 3-1. Laboratorijski brojevi i terenske oznake uzoraka.....	11
Tablica 3-2. Ocjena reakcije tla (Soil Survey Manual, 1993.).	13
Tablica 4-1. Rezultati određivanja pH vrijednosti tla pojedinog uzorka.	29
Tablica 4-2. Rezultati određivanja EC pojedinog uzorka.	31
Tablica 4-3. Rezultati određivanja udjela humusa u pojedinom uzorku.....	32
Tablica 4-4. Rezultati određivanja granulometrijskog sastava tla.	34
Tablica 4-5. Rezultati određivanja masenog udjela karbonata.....	36
Tablica 4-6. Rezultati određivanja masenog udjela organske tvari.	38
Tablica 4-7. Rezultati određivanja masenog udjela željezovih i manganskih oksida i hidroksida.	39
Tablica 4-8. Rezultati određivanja granulometrijskog sastava laserskom difrakcijom.	41
Tablica 4-9. Rezultati određivanja koncentracije kadmija.	44
Tablica 4-10. Rezultati određivanja koncentracije kobalta.	45
Tablica 4-11. Rezultati određivanja koncentracije kroma.....	46
Tablica 4-12. Rezultati određivanja koncentracije bakra.	47
Tablica 4-13. Rezultati određivanja koncentracije mangana.....	48
Tablica 4-14. Rezultati određivanja koncentracije nikla.....	49
Tablica 4-15. Rezultati određivanja koncentracije olova.	50
Tablica 4-16. Rezultati određivanja koncentracije cinka.	52
Tablica 4-17. Rezultati određivanja koncentracije žive.	53
Tablica 4-18. Rezultati određivanja ukupne koncentracije mikroelemenata u tlu.	54
Tablica 4-19. Rezultati određivanja ukupne koncentracije makroelemenata u tlu.....	57
Tablica 4-20. Rezultati analize mineralnog sastava originalnih uzoraka < 2 mm.	60
Tablica 4-21. Rezultati analize mineralnog sastava frakcije < 2 μ m.	61

Popis priloga:

Prilog 1. Difrakcijske slike originalnih uzoraka frakcije $< 2 \text{ mm}$ (9024 – 9032).

Prilog 2. Difrakcijske slike uzoraka frakcije $< 2 \text{ }\mu\text{m}$ (9024-9032).

Prilog 3. Difrakcijske slike uzorka 9024.

Prilog 4. Difrakcijske slike uzorka 9025.

Prilog 5. Difrakcijske slike uzorka 9026.

1. UVOD

Pseudoglej je najrasprostranjeniji tip tla u Panonskoj regiji te se nalazi gotovo isključivo na ne karbonatnim lesnim sedimentima. Karakterizira ga okomiti teksturni kontrast i periodička stagnacija oborinske vode zbog značajnijeg sadržaja gline u potpovršinskom horizontu u odnosu na horizont iznad (Rubinić i sur., 2015). U vlažnoj fazi, pri zadržavanju oborinske vode u površinskom dijelu tla, dolazi do redukcije željezovih i manganskih spojeva na dvovalentne spojeve koji su topivi u vodi te se oni difuzno kreću što uzrokuje izbljeđivanje površine agregata i stijenki pora, dok se u suhoj fazi oksidacijskim procesima vraćaju u više valentni oblik (Husnjak, 2014). Na taj način je tlo na pokušalištu Jazbina poprimilo, za pseudoglejna tla, karakterističan mramorirani izgled (Bažon, 2011).

Tlo na pokušalištu Jazbina je antropogenizirano, što znači da nema općenite karakteristike pseudoglejnog tla. Agrotehničkim mjerama utječe se na poboljšanje svojstava tla i na promjenu prirodnog sklopa profila, što uključuje gnojidbu i uporabu herbicida za zaštitu (Roškar, 2016).

Minerali glina zbog svojeg negativnog naboja mogu sadržavati određene metalne katione. Zajedno s Fe, Mn i Al oksidima, sadržavaju većinu elemenata u tragovima (Baldracchi i sur., 2013).

Rad je napravljen u sklopu znanstvenog projekta „*Subsurface preferential transport processes in agricultural hillslope soils-SUPREHILL*“ financiranog od strane Hrvatske zaklade za znanost (HRZZ). Cilj ovog diplomskog rada bio je odrediti utjecaj mineraloškog sastava na ponašanje određenih metalnih kationa u profilu pseudoglejnog tla na području vinogradarsko–vinarskog pokušališta Jazbina. Uzorci su uzeti s vrha, sredine i dna padine kako bi se usporedile karakteristike na različitim pozicijama pokušališta Jazbina. U tu svrhu, na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu, provedena su laboratorijska istraživanja koja uključuju određivanje masenog udjela karbonata, organske tvari i željezovih i manganskih oksida i hidroksida, XRD analizu globalnog uzorka i frakcije čestice glina te određivanje volumnog udjela čestica primjenom laserske difrakcije.

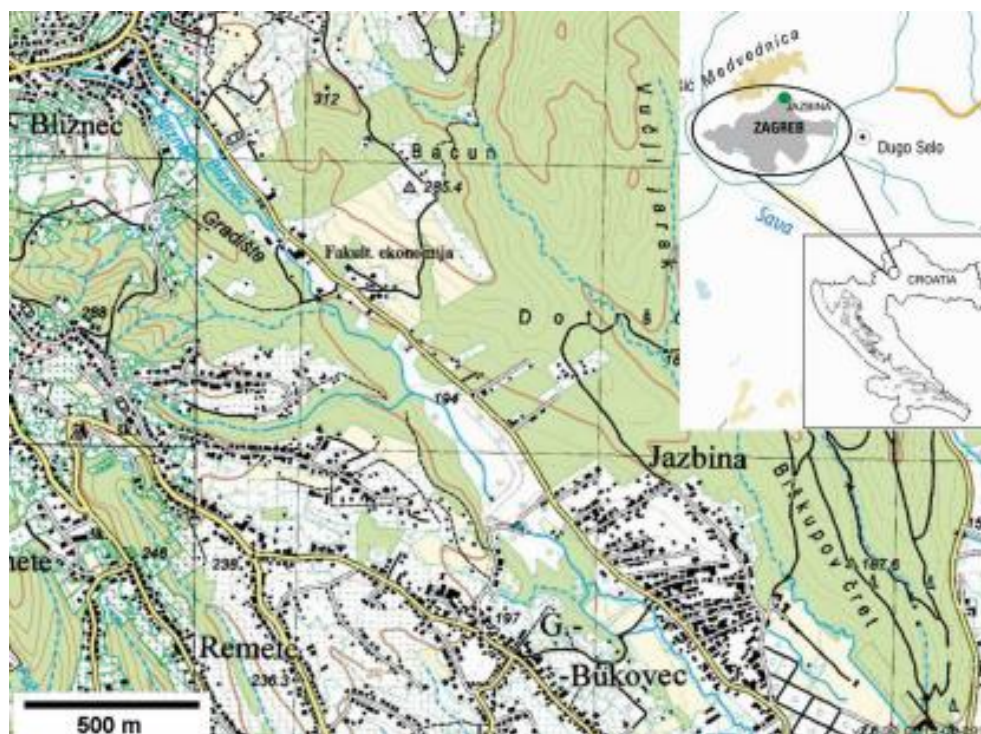
Kako bi se dostigao postavljeni cilj, u radu su korišteni podaci dobiveni od Agronomskog fakulteta u Zagrebu, koji uključuju ukupnu koncentraciju elemenata u tlu određenu optičkom emisijskom spektroskopijom, induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES) i atomskom apsorpcijskom spektroskopijom tehnikom hladne pare, granulometrijski sastav određen metodom prosijavanja i sedimentacije, reakciju tla (pH), električnu vodljivost tla (EC) i sadržaj organskog ugljika u tlu (C_{org}).

2. OPIS ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

2.1. Geografski položaj

Vinogradarsko–vinarsko pokušalište Jazbina nalazi se u neposrednoj blizini Agronomskog fakulteta na 25 hektara površine gdje većinu zauzimaju nasadi vinograda. Pokušalište je smješteno na južnim obroncima parka prirode Medvednica, sjeverno od Maksimira, na lijevoj strani padine brijega Biškopov čret koja se spušta u dolinu potoka Bliznec (Bažon i sur., 2013). Prosječni nagib padine iznosi 16 %, dok je nadmorska visina na lokaciji 202-289 m (Pajač i sur., 2012).

Koordinate pokušališta su 45°51'27" N, 16°00'16" E te se nalazi u sklopu Zagrebačkog vinogorja, vinogradarske podregije Prigorje-Bilogora (Slika 2-1.).



Slika 2-1. Geografski položaj pokušališta Jazbina (Pajač i sur., 2012).

2.2. Klima

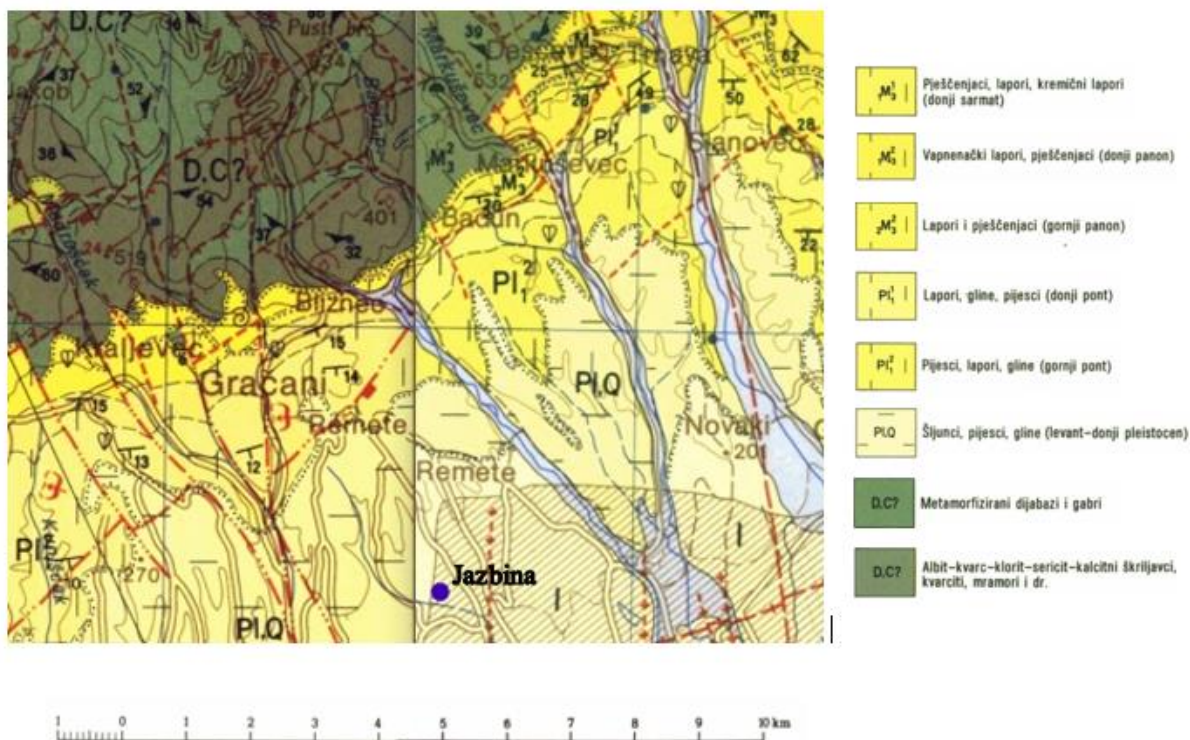
Pokušalište Jazbina pripada području umjereno kontinentalne klime koja se odlikuje blagim, tek ponekad hladnijim zimama i ugodno toplim, ponekad vrućim ljetima semiaridnih područja (Pajač i sur., 2012).

Prema Bažon (2013), za karakterizaciju klime korišteni su podaci Državnog hidrometeorološkog zavoda meteorološke stanice Maksimir za period od 20 godina (1990.-2009.). Prosječna godišnja količina oborina za promatrano razdoblje iznosi 836 mm, a najveća prosječna mjesečna količina oborina zabilježena je u rujnu i iznosi 94 mm. Prosječna vrijednost temperature iznosi 11,5 °C, a kreće se u rasponu od 1 °C u siječnju do 22 °C u srpnju. Prosječna relativna vlažnost zraka iznosi 73 % zbog čega područje pripada umjereno vlažnoj regiji. Relativna vlažnost zraka je najveća u prosincu (85 %), a najniža u svibnju (66 %). Prosječan broj sunčanih sati iznosi 2038 sati u godini dana, s najvećim vrijednostima u srpnju (295 sati) te najnižim u prosincu (46 sati).

2.3. Geološke karakteristike

Šire područje grada Zagreba sastoji se od velike aluvijalne doline rijeke Save južno od urbane sredine grada, dok sa sjevera i sjeveroistoka grad omeđuje Medvednica. Ovakve geomorfološke osobitosti područja rezultirale su velikom litološkom i pedološkom varijabilnošću. Glavne geološko-litološke jedinice su pliocenski i kvartarni aluvijalni sedimenti savskog bazena, sastavljeni od šljunaka i pijesaka, sekundarno od pjeskovitih i siltnih glina. Sedimente poplavne ravnice, kao i recentne potočne sedimente čine siltovi i gline sa proslojcima drvenog ugljena, dok su mlađe pleistocenske naslage sastavljene od barskih sedimenata i nekarbonatnog lesa pomiješanog s pijeskom i šljunkom (Bažon, 2011).

Pokušalište Jazbina nalazi se u okruženju pliocenskih i plio-pleistocenskih aluvijalnih naslaga, ispresijecanih holocenskim lesnim i poplavnim sedimentima (Slika 2-2.), (Bažon, 2011).



Slika 2-2. Geološka karta područja pokušališta Jazbina i okolice. OGK List Zagreb, M 1:100 000 (Šikić i sur., 1972), OGK List Ivanić Grad M 1:100 000 (Basch, 1981).

Najčešći litološki član u donjem pliocenu su glinoviti lapori s prosječnim sadržajem glinovite komponente od 70 %. S daljnjim povećavanjem glinovite komponente, u vršnim dijelovima donjopliocenskih sedimenata, glinoviti lapori prelaze u laporovite gline, koje su mjestimično pjeskovite ili siltozne i tinjčaste. U starijim dijelovima naslaga česti su i lapori s podjednakim omjerom glinovite i karbonatne komponente, dok su pojave vapnenačkih lapora iznimno rijetke (Šikić i sur., 1979).

U srednjem i gornjem pliocenu, u znatno smanjenim, slatkovodnim jezerima taložile su se paludinske naslage izgrađene od glina, pijesaka i šljunkovitih pijesaka. Krajem pliocena, uz reversno rasjedanje i boranje neogenskih sedimenata Medvednice i Hrvatskog zagorja, došlo je do značajnog izdizanja već postojećih morfoloških uzvišenja. Taj proces doveo je do taloženja proluvijalnih i jezerskih, nesortiranih šljunaka, pijesaka i podređeno glina, koji predstavljaju bočne ekvivalente mlađeg dijela paludinskih naslaga s eventualnim prijelazom u kvartar (Basch, 1983).

Prema Šikić i sur. (1979), u pleistocenu na kopnenim površinama taložio se prapor, koji je, pod utjecajem atmosferilija, podzemnih voda i niskih temperatura u tadašnjem periglacialnom području, izmijenjen u „praporne beskarbonatne ilovine“ koje se nalaze u podlozi istraživanog tla na pokušalištu Jazbina. U zaostalim akvatičnim sredinama odlagao se močvarni prapor za kojeg je karakteristična izmjena eolskih i fluvijalnih sedimenata.

Formiranje potočnih dolina na jugoistočnim padinama Medvednice, gdje je smješteno i pokušalište Jazbina, vezano je za starije holocenske pokrete na rasjedima smjera sjever-jug. Konačno oblikovanje reljefa na tom području odvijalo se pod utjecajem procesa fluvijalne erozije i istovremene akumulacije holocenskih, deluvijalno-proluvijalnih, aluvijalnih i barskih sedimenata u zaravnjenim terenima i depresijama.

2.4. Pedološke karakteristike

Prema aktualnoj klasifikaciji tala u Hrvatskoj na području pokušališta Jazbina dominantan tip tla je rigolano tlo iz pseudogleja obronačnog koji pripada redu semiterestričkih tala. U podlozi se nalaze pleistocenske ilovine i pliocenske gline (Bažon i sur., 2013).

Pseudoglej je drugi najzastupljeniji tip tla u Hrvatskoj, uglavnom raširen u Panonskoj regiji. Hidromorfno je tlo u kojem se pojavljuje višak površinske vode, uglavnom kiše, koja periodički stagnira od jeseni do zime u potpovršinskom horizontu tla s većim sadržajem gline od horizonta iznad. Periodička stagnacija vode rezultira povremenim vlažnim fazama tla, čije trajanje ovisi o klimi na tom području. Najveći dio pseudoglejnih tala u Panonskoj regiji formiran je na pleistocenskim ilovinama, dok je manji dio formiran na smeđem lesu (Rubinić i sur., 2014).

Pseudoglejna tla karakterizira prisutnost slabo propusnog potpovršinskog horizonta koji nastaje ispiranjem gline i stagnacijom oborinske vode u ili na njemu. Stalno vlaženje uzrokuje bubrenje gline te se smanjuje broj pora u tlu pa ne može doći do potrebnog procjeđivanja vode kroz profil tla. Na profilu dolazi do stalne izmjene uvjeta s i bez prisutnosti stagnirajuće vode pri čemu dolazi i do izmjene redukcijsko-oksidacijskih procesa (Husnjak, 2014). U vlažnoj fazi zadržava se oborinska voda u površinskom dijelu te dolazi do redukcije željezovih i manganskih spojeva na dvovalentne spojeve koji su topivi u vodi i difuzno se kreću te izbljeđuju površine agregata i stijenke pora. Prelaskom u suhu fazu prevladavaju procesi oksidacije i reducirani spojevi željeza

i mangana prelaze u viševalentni oblik. Na pedološkom profilu ova pojava se uočava kao mrlje, mazotine ili konjecije te profil dobiva tzv. mramorirani izgled (Škorić i sur., 1985).

Ravničarski i obronačni pseudogleji nisu najpogodniji za poljoprivredu jer se odlikuju smanjenom plodnošću, nepovoljnim vodnim, zračnim i toplinskim svojstvima, a na brdovitom reljefu su skloni eroziji tla vodom (Husnjak, 2014).

3. METODE ISTRAŽIVANJA

U ovom poglavlju opisane su metode korištene za izradu ovog diplomskog rada. Metode istraživanja podijeljene su u dvije skupine. Prva skupina odnosi se na terenska istraživanja gdje će se pobliže objasniti tijek i način na koji su istraživanja izvršena, dok se druga skupina odnosi na laboratorijska istraživanja.

3.1. Terenska istraživanja

Terensko istraživanje provedeno je na pokušalištu Jazbina u Zagrebu. Za potrebu izrade ovog diplomskog rada analizirano je devet uzoraka tla, od kojih su po tri uzorka uzeta na pedološkim profilima s vrha (AI), sredine (BI) i dna padine (CI) na različitim dubinama (Slika 3-1.). Fizikalno – kemijske značajke tla određene su na Zavodu za melioracije na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, dok su ostala laboratorijska istraživanja provedena na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu, Sveučilišta u Zagrebu.



Slika 3-1. Pedološki profil na vrhu padine (AI) na pokušalištu Jazbina (foto: Katić, 2022).

3.2. Laboratorijska istraživanja

Porušenim uzorcima tla, dodijeljeni su laboratorijski brojevi te su se na istima, nakon njihove pripreme, radila sva daljnja laboratorijska istraživanja (Tablica 3-1.). Ovisno o metodama kojima su uzorci tretirani, oni su, u prvotnoj pripremi, svedeni na različite dimenzije, a to uključuje četvrtanje i sijanje na frakciju < 2 mm i mljevenje uzorka na dimenziju praha.

Nakon pripreme uzoraka, laboratorijske analize su nastavljene na dobivenim frakcijama. Na četvrtanoj i prosijanoj frakciji < 2 mm izvršeno je selektivno otapanje karbonata primjenom 5 % octene kiseline (HAc) te selektivno otapanje organske tvari primjenom 15 % vodikovog peroksida (H₂O₂), dok je na četvrtanoj i prosijanoj frakciji < 2 mm, koja je samljevena na dimenziju praha, izvršeno uklanjanje željezovih i manganskih oksida i hidroksida pomoću ditionit-citrat-bikarbonata (DCB).

Rendgenska difrakcijska analiza, koja se vrši na uzorcima ranije samljevenim na dimenziju praha, napravljena je na originalnim uzorcima i nakon uklanjanja karbonata pomoću 5 % octene kiseline (HAc) te uklanjanja organske tvari 15 % vodikovim peroksidom (H₂O₂). Snimanje je napravljeno i na uzorcima nakon što su tretirani DCB-om u svrhu otklanjanja željezovih i manganskih oksida i hidroksida.

Frakcija < 2 µm dobivena je metodom izvlačenja koja se temelji na Stokes-ovom zakonu. Na frakciji < 2 µm snimanje je napravljeno na originalnom uzorku frakcije < 2 µm, nakon uklanjanja organske tvari 15 % vodikovim peroksidom (H₂O₂), nakon uklanjanja željezovih i manganskih oksida i hidroksida DCB-om te nakon tretmana glicerinom, etilenglikolom, žarenjem na 650 °C te HCl-om gdje je omjer kiseline i vode 1:1.

Na Agronomskom fakultetu napravljeno je mjerenje pH tla, prema normi HRN ISO 10390:2005, određivanje električne vodljivosti tla (EC), prema normi HRN ISO 11265:2004, određivanje organskog ugljika (C_{org}), prema normi HRN ISO 14235:1998, i određivanje granulometrijskog sastava metodom prosijavanja i sedimentacije, prema normi HRN ISO 11277:2004. Ukupne koncentracije elemenata određene su optičkom emisijskom spektroskopijom induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES), prema normi HRN ISO 22036:2011, te atomskom apsorpcijskom spektroskopijom tehnikom hladne pare, prema normi HRN ISO 16772:2009.

Tablica 3-1. Laboratorijski brojevi i terenske oznake uzoraka.

Oznaka uzorka	Laboratorijski broj	Dubina uzorkovanja (cm)
AI (AIII)	9024	0-30
AI (AIII)	9025	30-60
AI (AIII)	9026	60-90
BI (BIII)	9027	0-30
BI (BIII)	9028	30-60
BI (BIII)	9029	60-75
CI (CIII)	9030	0-30
CI (CIII)	9031	30-60
CI (CIII)	9032	60-80

3.2.1. Laboratorijska istraživanja napravljena na Agronomskom fakultetu

3.2.1.1. Određivanje pH vrijednosti tla

Reakcija tla (pH) je negativni logaritam koncentracije H^+ ili H_3O^+ iona, odnosno mjera je koncentracije H^+ iona u otopini tla te je metoda kojom se mogu određivati karakteristike tla. Osim kiselosti ili lužnatosti tla, zbog povezanosti s pH vrijednostima, može se procijeniti dostupnost esencijalnih nutrijenata i toksičnost elemenata (Sparks i sur., 2020).

Reakcija tla ima veliki utjecaj na kemijska, fizikalna i biološka svojstva tla, što podrazumijeva kemijsko trošenje minerala, tvorbu sekundarnih minerala, proces humifikacije, pokretljivost hranjivih tvari kao i aktivaciju ekološki aktivnih elemenata (Fe, Mn, Al i dr.) odnosno elemenata koji su u normalnim količinama više ili manje prisutni u tlu. Reakcija tla utječe na adsorpcijski kompleks tla, a preko njega i na strukturu tla i njegova biološka svojstva. Posredan utjecaj pH reakcije tla ogleda se u promjeni raspoloživosti biogenih elemenata tla (Pavlović, 2014).

Mjerenje pH tla napravljeno je u suspenziji u vodi u omjeru tlo/voda 1:5, u otopini 1 mol/l KCl-a (omjer tlo/KCl 1:5) te u otopini 0,01 mol/l $CaCl_2$ (omjer tlo/ $CaCl_2$ 1:5) prema normi HRN ISO 10390:2005 na Mettler Toledo pH-metru. Mjerenjem pH u suspenziji tla s destiliranom vodom

izračunavala se aktivna kiselost, dok je potencijalna kiselost bila mjerena u suspenziji tla s KCl-om.

Pod aktivnom kiselosti podrazumijeva se suma kiselosti u vodi topljivih kiselina i kiselih soli tla, a pod potencijalnom kiselosti smatra se suma vodikovih iona sorbiranih na površini adsorpcijskog kompleksa kao i njegova sposobnost da slabe baze tog kompleksa zamjenjuje za katione neutralnih soli i soli jakih baza i slabih kiselina (Pavlović, 2014).

Plastičnom laboratorijskom žlicom uzeto je 5 g reprezentativnog uzorka tla te je on stavljen u plastičnu kivetu. Uzorak je zatim preliven s 25 ml destilirane vode. Postupak je ponovljen u drugoj, odnosno trećoj plastičnoj kiveti u kojima su uzorci tla preliveni s 25 ml 1M KCl-a, odnosno 0,01M CaCl₂. Tako pripremljeni uzorci su snažno miješani u rotacijskoj mućkalici u razdoblju od 5 minuta nakon čega su 2 sata proveli u mirovanju (Slika 3-2.A). Nakon mirovanja provedeno je mjerenje reakcije tla pH metrom (Slika 3-2.B) koji je prethodno kalibriran dvjema pufer otopinama različitih reakcija (pH=7,00 i pH=4,01 pri 25 °C). U svrhu kontrole kvalitete provođenja postupka, u ispitivanju je korišten i referentni uzorak tla dobiven međunarodnom usporedbom laboratorija za analize tla i sedimenata WEPAL-ISE (Houba i sur., 1996). Temeljem izmjerenih vrijednosti vrši se ocjena reakcije tla (Tablica 3-2.).

Tablica 3-2. Ocjena reakcije tla (Soil Survey Manual, 1993.).

Reakcija tla	Vrijednost pH
Ultra kisela	< 3,5
Ekstremno kisela	3,5 – 4,4
Vrlo jako kisela	4,5 – 5,0
Jako kisela	5,1 – 5,5
Umjereno kisela	5,6 – 6,0
Slabo kisela	6,1 – 6,5
Neutralna	6,6 – 7,3
Slabo neutralna	7,4 – 7,8
Umjereno alkalna	7,9 – 8,4
Jako alkalna	8,5 – 9,0
Vrlo jako alkalna	> 9,1

3.2.1.2. Određivanje električne vodljivosti tla

Električna vodljivost (*Electrical conductivity*, EC) predstavlja količinu topivih iona soli u tlu te se izražava u dS/m. Korelira sa svojstvima tla koji utječu na produktivnost poljoprivrednih kultura, uključujući teksturu tla, kapacitet kationske zamjene (*Cation exchange capacity*, CEC), uvjete dreniranja, sadržaj organske tvari, salinitet i potpovršinske uvjete (Grisso i sur., 2009).

Električna vodljivost (EC) tla izmjerena je u suspenziji u vodi u omjeru tlo/voda 1:5 prema normi HRN ISO 11265:2004 na EC-metru MPC 227. U plastične kivete odvagano je 5 g uzorka tla te je dodano 25 ml destilirane vode. Tako pripremljen uzorak stavljen je u rotacijsku mućkalicu u trajanju od 30 minuta. Uzorak je potom ostavljen na mirovanju 2 sata nakon čega je mjerena EC na konduktometru (Slika 3-2.B) koji je prethodno kalibriran pomoću 2 standarda (Standard 1 = 0,100 M KCl od 12,88 mS cm⁻¹; i Standard 2 = 0,010 M KCl od 1413 μS cm⁻¹ pri 25 °C). U svrhu kontrole kvalitete provođenja postupka, u ispitivanju je korišten i referentni

uzorak tla dobiven međunarodnom usporedbom laboratorija za analize tla i sedimenata WEPAL-ISE (Houba i sur., 1996).



Slika 3-2. A) Priprema uzoraka za mjerenje pH i električne vodljivosti, B) mjerenje pH tla i električne vodljivosti pH-metrom i konduktometrom (EC-metar) Mettler Toledo MPC227 u suspenziji u vodi.

3.2.1.3. *Određivanje udjela humusa u tlu*

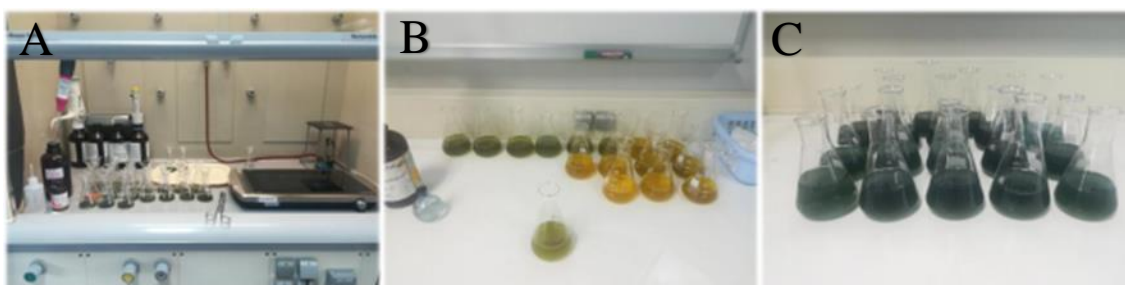
Humus je kompleks organskih tvari tla nastao procesom nepotpunog razlaganja izumrlih biljnih i životinjskih ostataka. Odlikuje se smeđom do tamnom bojom, većim postotkom ugljika nego u neotopljenim biljnim i životinjskim ostacima, a znatno je bogatiji i dušikom. Predstavlja dinamičku komponentu tla koja se neprekidno stvara i u obliku visokomolekularnih spojeva ulazi u različite reakcije s mineralnim dijelom. Netopljiv je u vodi, ali se dijelom može koloidno dispergirati (Pavlović, 2014).

Velik broj važnih kemijskih svojstava tla vezan je uz prisutnost humusa. Humus znatno povećava kapacitet tla za sorpciju iona i tako poboljšava njegova puferska svojstva regulirajući ravnotežu između iona u vodenoj fazi tla i onih koji su izmjenjivo vezani na koloidnim česticama tla.

Određivanje udjela humusa u tlu po Tjurinu zasniva se na potpunoj oksidaciji humusa s kalijevim dikromatom u sumporno kiselom mediju. Retitracijom suviška dikromata sa standardnom otopinom Mohrove soli ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \times 6\text{H}_2\text{O}$) odredi se preostala količina dikromata koja nije utrošena za oksidaciju humusa u tlu (Pavlović, 2014.).

Organski ugljik (C_{org}) određen je sulfokromnom oksidacijom (HRN ISO 14235:1998). U Erlenmeyerovu tikvicu od 100 ml odvađeno je 0,3 g tla, odnosno 0,1 g tla u slučaju visokog udjela humusa. U istu tikvicu pipetirano je 10 ml 0,067 M otopine kalijevog bikromata ($K_2Cr_2O_7$), nakon čega je dodana mala količina srebrovog sulfata Ag_2SO_4 (oko 0,1 g). Na tikvicu je stavljen mali stakleni lijevak (Slika 3-3.A) te se tikvica zajedno s lijevkom prenijela na ploču za kuhanje na zagrijavanje. Uzorak je kuhan 5 minuta od početka vrenja te je nakon toga uklonjen s kuhala i ostavljen na hlađenje.

Nakon hlađenja, sadržaj tikvice se kvantitativno prenio u graduiranu Erlenmeyerovu tikvicu od 300 ml pri čemu su lijevak i mala Erlenmeyerova tikvica dobro isprani destiliranom vodom. Sadržaj u velikoj Erlenmeyerovoj tikvici nadopunjen je destiliranom vodom do oznake od 150 ml. U tako pripremljen uzorak (Slika 3-3.B) dodano je 2 ml smjese koncentrirane H_3PO_4 i koncentrirane H_2SO_4 te 8 kapi DFS indikatora (difenilamin sulfonska kiselina). Nakon toga je uzorak titriran 0,1 M otopinom Mohrove soli ($Fe(NH_4)_2(SO_4) \times 6H_2O$) do prve promjene boje u zelenu (Slika 3-3.C). Za slijepu probu je umjesto tla korišteno 0,3 g kvarcnog pijeska uz jednaku pripremu kao i za uzorke tla. U svrhu kontrole kvalitete provođenja postupka, u ispitivanju je korišten i referentni uzorak tla dobiven međunarodnom usporedbom laboratorija za analize tla i sedimenata WEPAL-ISE (Houba i sur., 1996).



Slika 3-3. Određivanje udjela organskog ugljika (C_{org}) u tlu – Priprema uzoraka (A), uzorci prije titracije (B), uzorci poslije titracije (C).

3.2.1.4. *Određivanje granulometrijskog sastava*

Granulometrijski sastav tla jedan je od najvažnijih parametara fizičkih značajki tla. To je postotni maseni udio primarnih čestica u tlu, klasificiranih prema veličini, odnosno ekvivalentnom promjeru. Granice između pojedinih frakcija ovise o stupnju razvoja

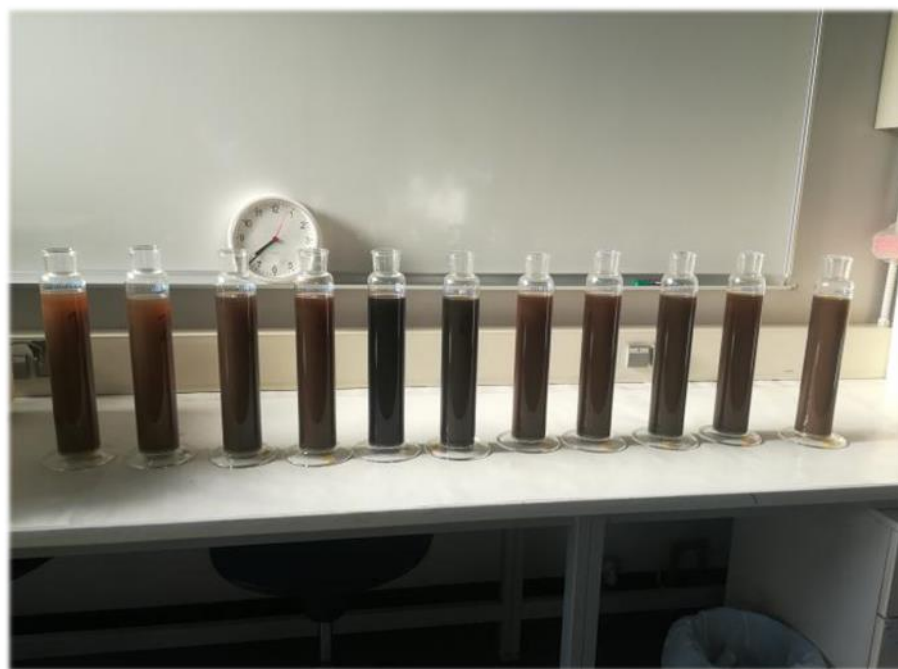
klasifikacije i njenoj namjeni (Perković i sur., 2013). Postoji mnogo metoda za određivanje granulometrijskog sastava tla, ali najčešće se primjenjuju metode koje kombiniraju postupke prosijavanja (suhog i mokrog) i sedimentacije. Postupci sedimentacije mogu uključivati dekantiranje, areometriranje te pipetiranje. Najčešće se kao standardizirana metoda koristi kombinacija prosijavanja i pipetiranja (Gee i Bauder, 1986).

Prije prosijavanja i pipetiranja tlo se mora dispergirati na primarne čestice. Disperzija tla postiže se kombinacijom kemijskih i mehaničkih tretmana. Kemijska sredstva za disperziju tla koja se uobičajeno koriste su vodikov peroksid (H_2O_2), natrijev pirofosfat ($Na_4P_2O_7 \times 12H_2O$) i natrijev heksametafosfat ($NaPO_3$)₆. Uloga vodikovog peroksida je oksidacija organske tvari koja povezuje čestice tla u agregate, a natrijevog pirofosfata i heksametafosfata zamjena Ca^{2+} iona s Na^+ ionom u adsorpcijskom kompleksu tla, što rezultira dezagregacijom i disperzijom primarnih čestica tla. (Kettler i sur., 2001). Metoda mokrog prosijavanja kroz sita koristi se za izdvajanje čestica pijeska, dok se metoda pipetiranja koristi se za određivanje frakcija gline i praha, a bazirana je na Stokesovom zakonu (Gee i Or, 2002).

Granulometrijski sastav određen je metodom prosijavanja i sedimentacije prema standardnoj proceduri (HRN ISO 11277:2004). Na analitičkoj vagi odvagano je 10 g uzorka tla koje je prebačeno u Erlenmeyerovu tikvicu i preliveno s 25 ml 0,4 N otopine natrijevog pirofosfata ($Na_4P_2O_7 \times 10 H_2O$). Uzorak je lagano promiješan i ostavljen preko noći. Sljedeći dan uzorak je promućkan te je izvršeno direktno mokro prosijavanje kroz dva sita, preko lijevka, u stakleni cilindar (Slika 3-4.) za sedimentaciju pri čemu su dobivene frakcije krupnog pijeska (2 - 0,2 mm) i sitnog pijeska (0,2 - 0,05 mm). Obje frakcije prebačene su u zasebne porculanske zdjele kako bi se istaložile. Nakon taloženja višak vode je izliven, a nataloženi pijesak se pomoću mlaza destilirane vode isprao u prethodno odvagane staklene posudice. Tako odvojene frakcije pijeska nadalje su sušene na ploči za kuhanje te potom u sušioniku na 105 °C oko 30 minuta nakon čega su izvagane na analitičkoj vagi s tri decimale te je određen udio krupnog i sitnog pijeska.

Sadržaj cilindra za sedimentaciju nadopunjen je destiliranom vodom do oznake od 1000 ml te je začepljen gumenim čepom. Tako zatvoren cilindar mućkan je oko 1 minute u horizontalnom položaju te je ostavljen da miruje 4 minute i 48 sekundi, nakon čega je izvršeno prvo pipetiranje

suspenzije tla i vode (10 ml) s dubine od 10 cm od površine suspenzije. Sadržaj pipete prebačen je u prethodno odvagano staklenu posudicu. Taj je uzorak predstavljao udio čestica praha i gline koji se potom sušio i vagao na analitičkoj vagi s četiri decimale točnosti (0,0001). Nakon 4 sata s dubine od 5 cm od površine suspenzije, pipetirano je 10 ml suspenzije tla i vode. Sadržaj pipete prebačen je u staklenu posudicu, a ovim pipetiranjem dobio se udio gline. Staklene posudice sa suspenzijama tla i vode stavljene su na sušenje na temperaturu od 105 °C. Nakon sušenja u sušioniku, uzorci su prenošeni u eksikatoru, kako bi se spriječilo vlaženje uzoraka vlagom iz zraka, u laboratorij na vaganje. U svrhu kontrole kvalitete provođenja postupka, u ispitivanju je korišten i referentni uzorak tla dobiven međunarodnom usporedbom laboratorija za analize tla i sedimenata WEPAL-ISE (Houba i sur., 1996).



Slika 3-4. Cilindri sa suspenzijama tla prilikom određivanja granulometrijskog sastava tla.

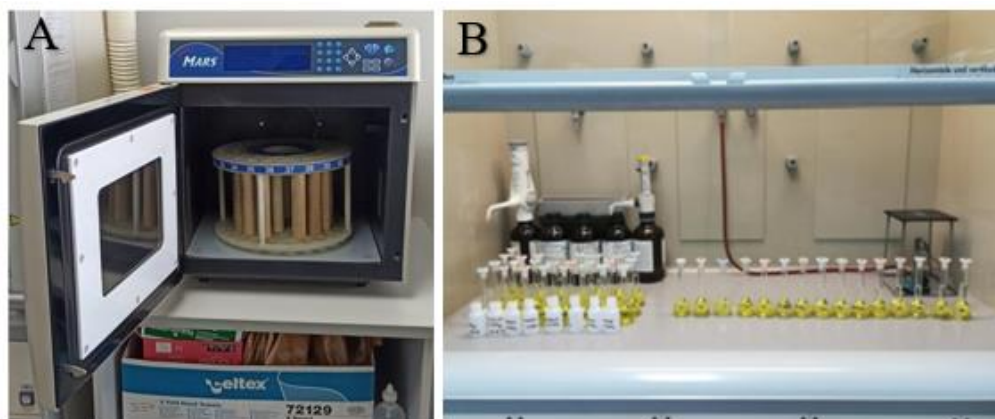
3.2.1.5. Određivanje ukupne koncentracije elemenata

Optička emisijska spektroskopija induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES) metoda je koja se koristi za određivanje ukupne koncentracije elemenata, a temelji se na otkrivanju emitiranih valnih duljina koje su karakteristične za različite elemente. Plazma je vodljiva, neutralna plinska smjesa jer sadrži jednak i velik broj kationa i aniona. Visoka temperatura plazme (5726,85 do 9726,85 °C) postiže se plinom argonom (Ar) čiji ioni mogu apsorbirati

dovoljno snage iz vanjskog izvora za održavanje temperature na razini na kojoj ionizacija beskonačno održava plazmu (Lewen, 2011). Uzorak u tekućem stanju pretvara se u aerosol te takav ulazi u plazmenu ICP baklju u kojoj otapalo isparava i pobuđuje elektrone. U komori se male kapljice odvoje do plazme (1 %), dok se velike kapljice odvajaju u otpad (99 %). U plazmi se pobuđuju ioni, a pri njihovom vraćanju u osnovno stanje, emitira se zračenje valnih duljina koje odgovaraju pojedinom elementu te se na taj način određuje ukupna koncentracija elemenata u uzorku (Rouessac F. i Rouessac A., 2007).

Za određivanje ukupne koncentracije elemenata, uzorci tla raščinjani su u zlatotopci primjenom mikrovalne tehnike u MARSXpress sustavu, CEM (Slika 3-5.A; HRN ISO 11466:2004).

Ukupne koncentracije kalcija (Ca), kadmija (Cd), kobalta (Co), kroma (Cr), bakra (Cu), željeza (Fe), magnezija (Mg), mangana (Mn), nikla (Ni), fosfora (P), olova (Pb) i cinka (Zn) (Slika 3-5.B) određene su iz dobivenog ekstrakta tla optičkom emisijskom spektroskopijom induktivno spregnutom plazmom (engl. *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry* - ICP-OES, Vista MPX AX, Varian) prema normi HRN ISO 22036:2011.



Slika 3-5. A) MARSXpress mikrovalni sustav (CEM) za razlaganje uzoraka tla u zlatotopci, B) Priprema ekstrakta tla za mjerenje ukupnih koncentracija metala.

Živa je određena iz ekstrakta tla dobivenog ekstrakcijom zlatotopkom korištenjem atomske apsorpcijske tehnike hladne pare na živinom analizatoru (engl. *Flow Injection Mercury System*, FIMS 400, Perkin Elmer). prema standardnoj proceduri (HRN ISO 16772:2009). U slučaju kad se atomska apsorpcijska tehnika hladne pare koristi za određivanje žive, redukcijom dolazi do generiranja atoma te se hladna para inertnim plinom prenese u plamen ili u plazmu. Ova tehnika

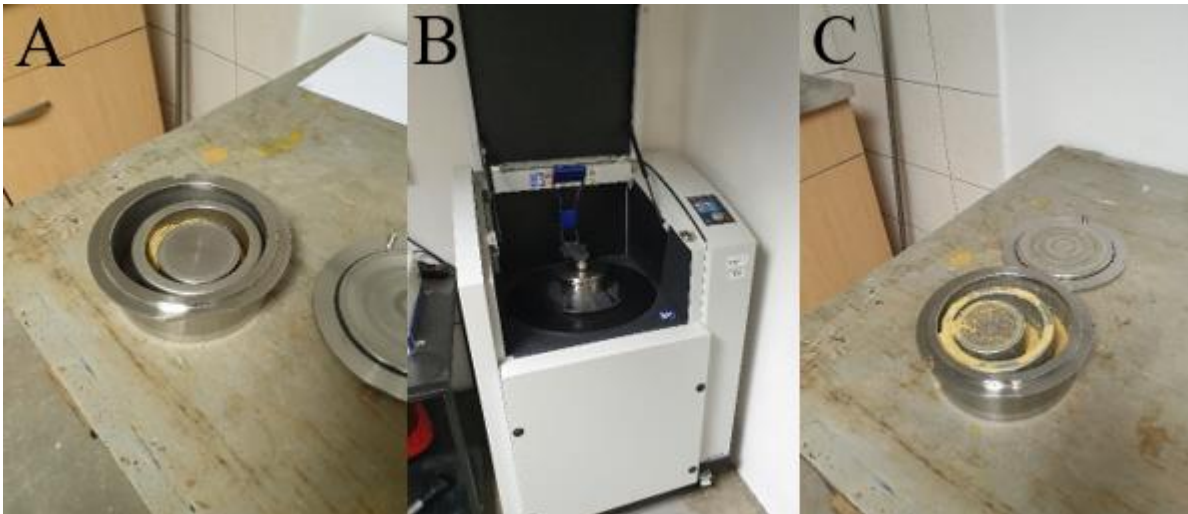
je vrlo osjetljiva, s granicama detekcije od ppb do ppt ovisno o uzorku i laboratorijskim uvjetima (Lewen, 2011).

3.2.2. Laboratorijska istraživanja napravljena na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu

3.2.2.1. Priprema uzoraka

Uzorke s pokušališta Jazbina bilo je potrebno obraditi i pripremiti za daljnja laboratorijska istraživanja. Prvo se pristupilo četvrtanju uzoraka. Četvrtanje je metoda kojom se izdvojena količina uzorka raspoređi u obliku kruga na ravnoj i čistoj površini, dijagonalno razdijeli na četiri jednaka dijela te se dva nasuprotna dijela spoje, a preostala dva odbace. Četvrtanje se ponavlja sve dok se ne dobije potrebna količina uzorka za obavljanje analiza (Campos M. i Campos R., 2017).

Dvije nasuprotno četvrtine su se vratile u vrećicu i pohranile, dok su se preostale dvije usitnjavale čekićem, nakon čega su prosijane na frakciju < 2 mm. Cilj je bio dobiti 350 – 400 g frakcije < 2 mm na kojoj će se raditi daljnja laboratorijska istraživanja. Nakon što su se uzorcima dodijelili laboratorijski brojevi, bilo je potrebno uzorke usitniti na dimenziju praha jer su za određene metode potrebne čestice dimenzija praha. Slika 3-6.A prikazuje čeličnu posudu za mlin napunjenu uzorkom koja je spremna za proces usitnjavanja. Usitnjavanje je izvršeno pomoću mlina na 900 okretaja u minuti te je proces trajao 20 sekundi (Slika 3-6.B). Slika 3-6.C prikazuje usitnjeni uzorak na dimenziju praha nakon završetka procesa usitnjavanja.



Slika 3-6. Proces usitnjavanja uzoraka mlinom – Priprema uzorka za usitnjavanje (A), mlin za usitnjavanje (B), usitnjeni uzorak na dimenziju praha (C).

3.2.2.2. *Selektivno otapanje karbonata primjenom 5 % octene kiseline (HAc)*

Svi uzorci frakcije < 2 mm kvantitativno su preneseni u velike laboratorijske čaše volumena 1000 ml. Cilj je bio započeti sekvencu otapanja, a prva faza uključuje otapanje karbonata. Uzorci su zaliveni reagensom te stavljeni na kupelj gdje su se zagrijavali na 80 °C uz povremeno miješanje. Pri dodavanju octene kiseline, prouzročena je reakcija s karbonatima zbog koje je došlo do stvaranja mjehurića plina. Uzorci kod kojih je reakcija bila jača, sadržavali su više karbonata. Uzorci su ostavljeni preko noći, centrifugirani i dekantirani sljedeći dan te se proces ponovio. Pošto na rendgenskoj snimci originalnog uzorka nije utvrđeno značajno postojanje karbonata, u ponovljenom procesu nije dolazilo do stvaranja mjehurića plina pa je pretpostavljeno da su karbonati uklonjeni. Centrifugiranje i dekantiranje nakon ponovljenog procesa su se ponavljali dok pH bistre otopine nakon centrifugiranja nije iznosio sedam. Sljedeći korak je bio kvantitativno prenošenje uzorka na foliju, sušenje te je na netopivom ostatku izvršeno snimanje na rendgenu kojim se potvrdilo potpuno uklanjanje karbonata, a da to nije bio slučaj, proces bi se morao ponoviti.

3.2.2.3. *Selektivno otapanje organske materije primjenom 15 % vodikovog peroksida (H₂O₂)*

Nakon provedenog selektivnog otapanja karbonata primjenom 5 % octene kiseline, na netopivom ostatku, pristupilo se selektivnom otapanju organske materije primjenom 15 % H₂O₂.

Uzorci su se stavili u staklene čaše volumena 1000 ml i prelili s par kapi 15 % H_2O_2 . U uzorcima u kojima je reakcija bila burna, reagens se dodavao u manjim količinama. Vodikov peroksid dodavan je uzorcima dok reakcija nije prestala. Nakon što je došlo do potpunog prekida reakcije, uzorci su stavljeni na vodenu kupelj na 100 °C 2 sata da bi se otklonio H_2O_2 u suvišku (Slika 3-7.).



Slika 3-7. Uklanjanje organske materije primjenom 15 % vodikovog peroksida.

Čaše su maknute s vodene kupelji i ostavljene neko vrijeme da se istaloži uzorak iz kojeg je odstranjena organska komponenta. Nakon izlijevanja bistre otopine, ostatak se kvantitativno prenio na filter papir plava vrpca i ispirao.

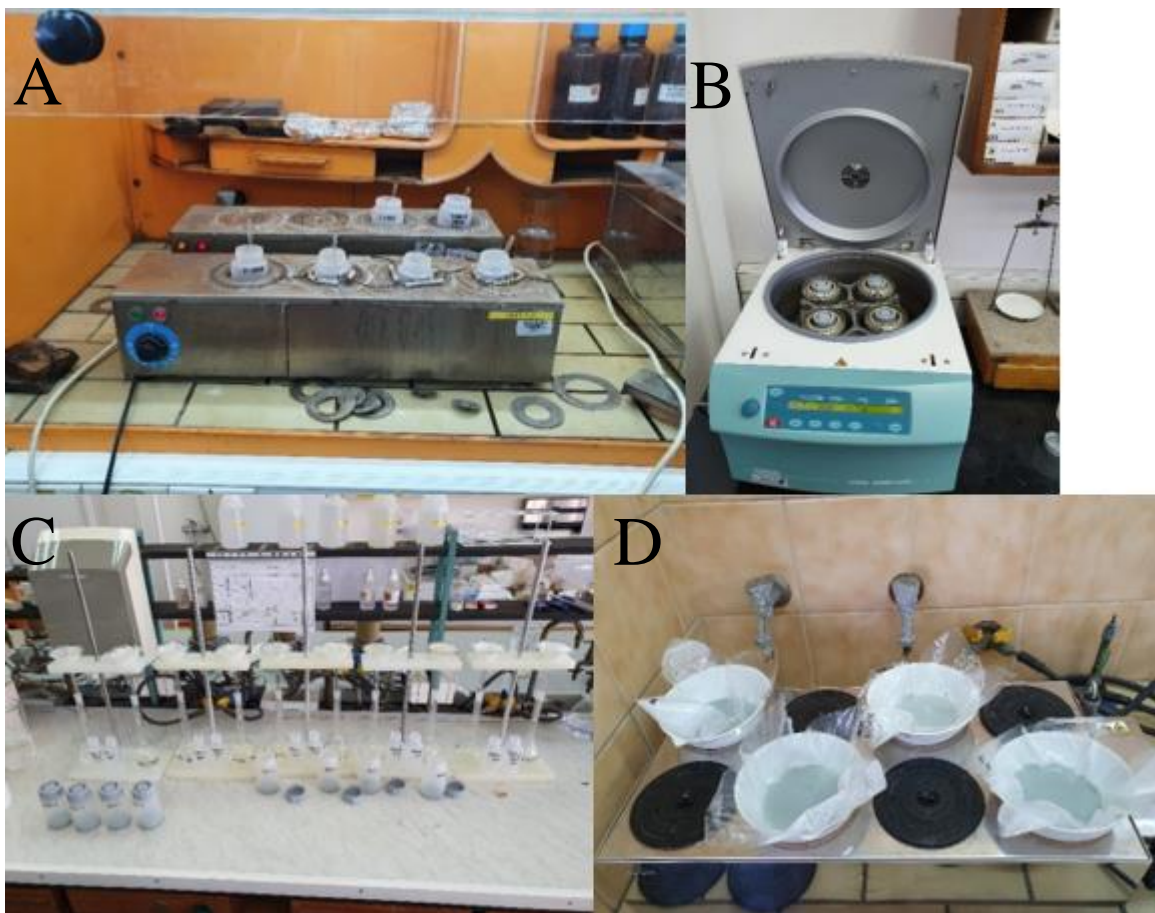
3.2.2.4. *Selektivno otapanje željezovih i manganskih oksida i hidroksida*

Na uzorcima iz kojih su odstranjeni karbonati i organska materija izvršeno je selektivno otapanje željezovih i manganskih oksida i hidroksida te su uzorci pripremljeni prema metodi prema metodi Mehre i Jackson-a (1960).

Za potrebe otapanja odvagano je po 2 g uzorka u kivete volumena 100 ml. U svaku kivetu, nakon odvage, dodano je 80 ml 0,3 M otopine natrijevog citrata i 20 ml 1M otopine natrijevog

bikarbonata. Kivete su stavljene na grijanje na vodenoj kupelji na 80 °C (Slika 3-8.A). Nakon 15 minuta dodan je, uz miješanje, 1 g ditionit-citrat-bikarbonata (DCB) koji se važe nedugo prije stavljanja u uzorak jer ne smije dugo biti na zraku zbog brzog upijanja vlage. Uzorci su se ostavili reagirati 15 minuta, a nakon toga se DCB ponovno dodao te su se uzorci ostavili na vodenoj kupelji još 15 minuta. Na uzorcima se vidjelo da su izbljedjeli te su poprimili sivkastu boju, međutim nedovoljno, pa se tretman ponovio još jednom, ovaj put dodavanjem 0,5 grama DCB-a. Nakon ukupnog tretmana na kupelji 45 minuta, uzorci su stavljani u posude da bi se rashladili, nakon čega su se centrifugirali na 4000 okretaja u minuti na 5 minuta (Slika 3-8.B).

Nakon toga je napravljena filtracija u tikvice volumena 200 ml (Slika 3-8.C). U netopivi ostatak u kivetama dodano je 20 ml magnezijevog klorida, nakon čega je ponovno napravljeno centrifugiranje i filtriranje. Tikvice su nadopunjene destiliranom vodom do volumena 200 ml te je otopina prenesena u bočice volumena 100 ml, a ostatak je prolihen. U posljednjem koraku uzorci su preneseni u posude na foliju gdje su se grijali na vodenoj kupelji u svrhu dobivanja suhog, netopivog ostatka nakon uklanjanja željezovih i manganskih oksida i hidroksida (Slika 3-8.D).



Slika 3-8. Proces uklanjanja Fe-Mn oksida i hidroksida pomoću DCB-a – Grijanje na vodenoj kupelji na 80 °C (A), centrifugiranje (B), filtriranje (C), dobivanje netopivog ostatka (D).

3.2.2.5. Izdvajanje frakcije čestica < 2 μm primjenom metode izvlačenja

Metodom izvlačenja provedeno je izdvajanje glinovite frakcije koja je iskorištena za rendgensku difrakciju na prahu. Čestice su se dispergirale u vodenoj suspenziji pomoću ultrazvuka te se iz takve suspenzije izdvajala frakcija < 2 μm. Separacija po veličini čestica iz suspenzije zasniva se na Stokesovom zakonu (Müller, 1967):

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

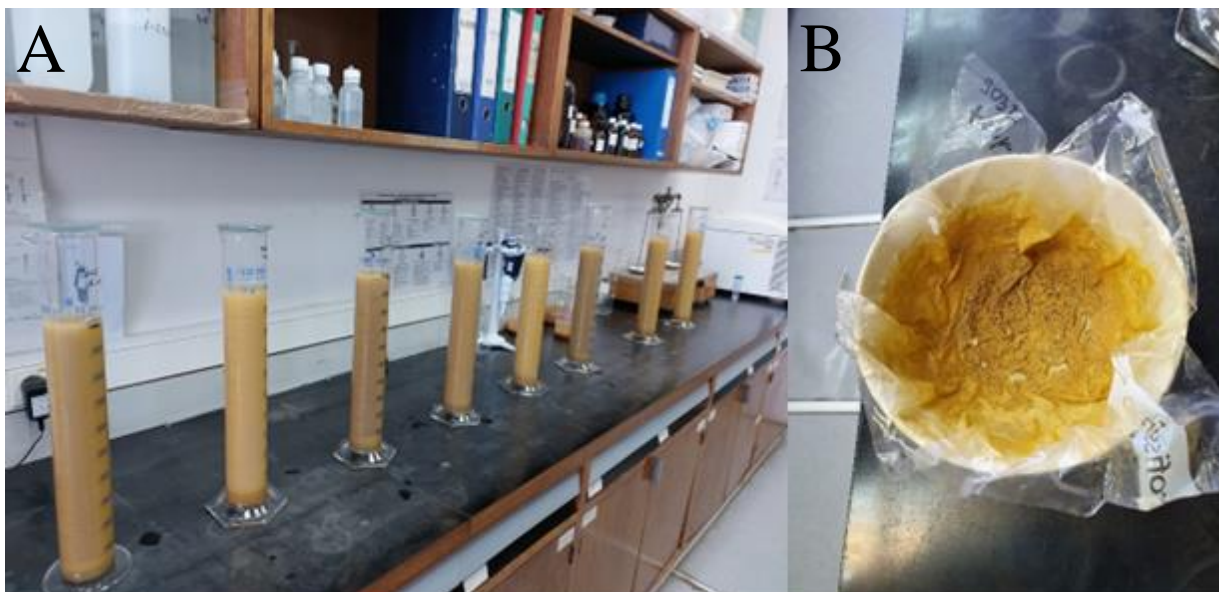
gdje su v_m = maksimalna brzina taloženja (padanja) mineralne čestice, G = gustoća mineralne čestice, G_1 = gustoća tekućine (vode), r = polumjer čestice, g = akceleracija sile teže i μ = viskoznost tekućine.

Iz Stokesovog zakona može se izvesti izraz za vrijeme potrebno da čestica određenog promjera i gustoće u tekućini određene gustoće i viskoznosti prilikom taloženja prijeđe određeni put odnosno spusti se za određenu visinsku razliku (Slovenec, 2011).

Uzorci su stavljeni u sedimentacijske cilindre volumena 1000 ml te su se prelili s 500 ml destilirane vode. Suspenzije su se promiješale nekoliko puta staklenim štapićem. Zatim su se suspenzije nadopunile destiliranom vodom do oznake 1000 ml te se u njih dodao dekoagulans amonijak (NH_4OH), čija je zadaća da ubrzava deaglomeraciju čestica (Slika 3-9.A).

Pri temperaturi od 20 °C sve čestice $> 2 \mu\text{m}$ i gustoće $\approx 2,7 \text{ g/cm}^3$ će pri taloženju u vodenoj suspenziji za oko 8 sati prijeći put $> 10 \text{ cm}$. Prema tome, u najgornjem dijelu suspenzije, nakon 8 sati, lebdjet će samo čestice $< 2 \mu\text{m}$.

Taj stupac suspenzije izvukao se pomoću pipete na način da se kraj cijevi pipete postavio na dubinu 10 cm od površine. Izvučena suspenzija stavila se u keramičku zdjelu i sušila na vodenoj kupelji (Slika 3-9.B). Cilindar se nakon izvlačenja suspenzije nadopunio destiliranom vodom do oznake, a postupak izvlačenja se ponavljao dok se nije dobila dovoljna količina uzorka za analizu.



Slika 3-9. Izvlačenje i sušenje frakcije $< 2 \mu\text{m}$ – Suspenzija uzoraka i destilirane vode (A), izvučena i osušena suspenzija (B).

3.2.2.6. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Rendgenska difrakcija se može definirati kao eksperimentalna metoda, koja se temelji na korištenju rendgenskih zraka i njihovoj difrakciji. Ova metoda se koristi za identifikaciju minerala kao i mineraloškog sastava te je izrazito precizna i nedestruktivna odnosno uzorak se nakon ispitivanja može sačuvati i koristiti za daljnju analizu materijala (Pavkov, 2019).

Rendgenske zrake su elektromagnetski valovi reda veličine 10^{-10} m te se za njihovo dobivanje koriste rendgenske cijevi. Elektroni koji izlaze iz užarene katode ubrzani su velikom razlikom potencijala i velikom brzinom udaraju u anodu. Ako je kočenje elektrona u anodi uslijed sudara s atomima anode dovoljno brzo nastaje foton rendgenskih zraka. U slučaju da elektron izgubi svu svoju energiju pri jednom sudaru, foton ima maksimalnu energiju, što je vrlo rijetko te se on najčešće uzastopno sudara s nekoliko atoma pri čemu gubi energiju postepeno svakim sljedećim sudarom. Na taj način nastaje tzv. „bijelo zračenje“ tj. kontinuirani spektar koji u kratkovalnom području ima oštru granicu, a u smjeru većih valnih duljina postepeno raste.

Osim kontinuiranog spektra može se dobiti i linijski spektar, tzv. karakteristično zračenje koje nastaje kad upadni elektron ima dovoljno veliku energiju da izbije jedan od unutarnjih elektrona

u atomu anode u viši energijski nivo ili ga potpuno izbaci iz atoma. Na slobodno mjesto prelazi elektron s višeg energijskog nivoa, pri čemu se oslobođena energija emitira u obliku zračenja. Valna duljina emitiranog fotona određena je razlikom energija dvaju nivoa. Povećanjem napona ne mijenjaju se valne duljine karakterističnog zračenja anode.

Rendgenske zrake prolaze kroz gotovo sve tvari. Pri prolazu kroz tvar njihov intenzitet slabi, a to slabljenje uzrokovano je apsorpcijom i raspršenjem zračenja na atomima tvari. U većini metoda rendgenske difrakcijske analize koristi se monokromatsko $K\alpha$ koje se, ovisno o metalu anode, može dobiti pomoću odgovarajućeg filtra. Za zračenje Cu-anode najpogodniji je Ni-filtar, koji, osim što znatno apsorbira bijelo zračenje, gotovo potpuno apsorbira $K\beta$ zračenje. Na taj način dobije se znatno monokromatizirano $CuK\alpha$ zračenje koje se koristi u rendgenskoj difrakcijskoj analizi.

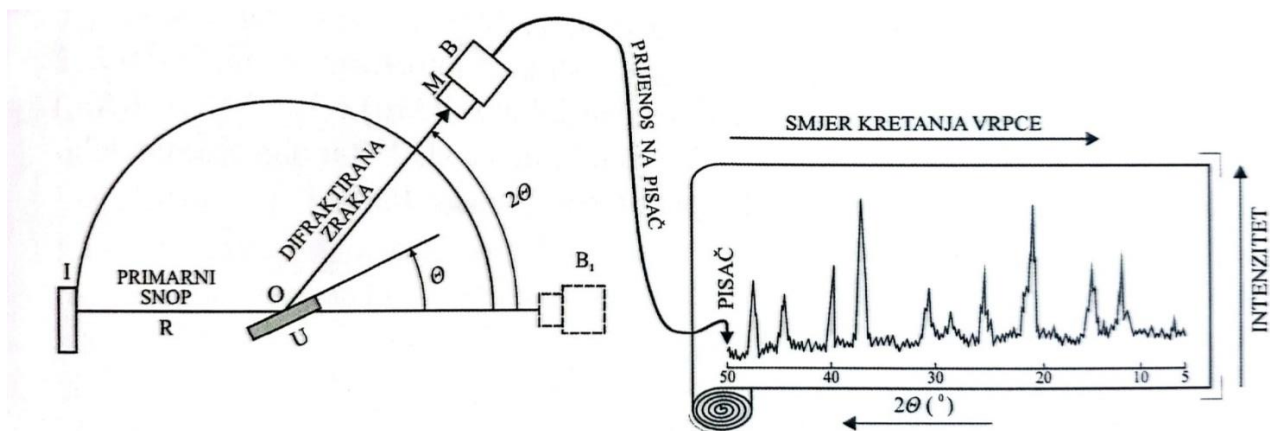
Osnovna periodičnost kristalne rešetke je reda veličine valne duljine rendgenskih zraka. To omogućuje pojavu difrakcije u nizu prostornih smjerova određenih periodičnošću i simetrijom kristala pojavljuju se difrakcijski maksimumi dovoljnog intenziteta pa se mogu detektirati. Raspored difrakcijskih maksimuma po smjerovima u prostoru, registriran na filmu ili pomoću brojača, zove se difrakcijska slika (Slovenec, 2011).

W.L. Bragg je došao do zaključka da se pojava difrakcije rendgenskih zraka u trodimenzionalnog rešetki kristala može jednostavno protumačiti refleksijom zraka na skupovima mrežnih ravnina. 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 vodu između zraka reflektiranih s dviju susjednih ravnina jednaka cijelom broju valnih duljina, uz uvjet poznat kao Braggov zakon:

$$2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad (n = 1,2,3,\dots) \quad (3-2)$$

Drugim skupovima mrežnih ravnina, s drugim vrijednostima međumrežnih razmaka, pripadajuće refleksi ili difrakcijski maksimumi za druge Braggove kutove θ . Mijenjanjem orijentacije kristala prema upadnom snopu kristal će doći u niz položaja za koje je zadovoljen Braggov zakon.

Kod difraktometra za prah, intenziteti difrakcijskih maksimuma registriraju se pomoću proporcionalnog ili scintilacijskog brojača. Uzorak praha oblikovan je u nosaču uzorka u tanku pločicu površine $\approx 2 \text{ cm}^2$ te tangira os goniometra i postavljen je simetrično prema upadnom i difraktiranom snopu (Slika 3-10.).



Slika 3-10. Prikaz snimanja difrakcijske slike pomoću difraktometra za prah: I – izvor zračenja, R – radijus goniometra, O – os goniometra, U – uzorak, M – grafitni monokromator, B – brojač, B1 – brojač u položaju $2\theta = 0^\circ$ (Slovenec, 2011).

Goniometar osigurava da se u ravnini okomitoj na os goniometra pokreće brojač i okreće uzorak, pri čemu je kutna brzina brojača dva puta veća od kutne brzine pločastog uzorka. Ispred pukotine brojača nalazi se grafitni monokromator koji osigurava da u brojač ulazi samo monokromatsko difraktirano $K\alpha$ zračenje čime se smanjuje šum na difrakcijskoj slici. Brojač redom nailazi na pojedine reflekse koji se registriraju digitalnim računalom ili elektroničkim pisačem na vrpce papira (Slovenec, 2011).

Snimljeni su originalni uzorci ($< 2 \text{ mm}$), netopivi ostatci nakon otapanja karbonata, organske tvari te tretmana DCB-om. Također je snimljena frakcija $< 2 \text{ }\mu\text{m}$ dobivena izvlačenjem te je snimanje napravljeno i nakon tretmana glicerinom, etilenglikolom, žarenjem na $650 \text{ }^\circ\text{C}$ te HCl-om gdje je omjer kiseline i vode 1:1.

3.2.2.7. Laserska granulometrija

Laserski granulometar je instrument koji omogućava raspodjelu veličine čestica na principu da čestice različite veličine difraktiraju svjetlost pod različitim kutem. Kut difrakcije je obrnuto proporcionalan veličini čestica, što znači da veće čestice raspršuju svjetlost pod manjim kutovima kada ih se izloži laserskim zrakama, dok će manje čestice raspršivati svjetlost pod većim kutovima (McCave i sur., 1986).

Laserska difrakcija je u današnje vrijeme široko prihvaćena metoda zbog svoje brzine, mogućnosti mjerenja širokog raspona veličine čestica (0,02 – 2000 μm) i malih količina uzoraka. Instrumenti omogućavaju mjerenje praškastih uzoraka u struji zraka, tzv. "dry" metoda, i mjerenje uzoraka koji su raspršeni u otapalima, tzv. "wet" metoda. Iako metode koje uključuju lasersku difrakciju ne daju iste rezultate kao i klasične metode one daju brze i ponovljive rezultate za cijeli raspon veličine čestica (Brummer, 2008). Prosječno vrijeme analize traje 5 do 10 minuta, ovisno o stupnju automatizacije instrumenta (Di Stefano i sur., 2010).

Za lasersku difrakciju koristio se instrument Mastersizer 3000 na Rudarsko-geološko naftnom fakultetu. Napredni software, Mastersizer 3000, omogućava relativno lako i brzo mjerenje te pruža vrlo precizne rezultate. Kontrolira sistem tijekom procesa mjerenja, analizirajući difrakcijske podatke u svrhu određivanja distribucije veličine čestica.

Polu grama svakog uzorka stavljeno je na otapanje u 80 ml destilirane vode. Takva otopina je stajala 24 h prije procesa određivanja volumnog udjela čestica laserskom granulometrijom. Prilikom postupka potrebno je uzorak priključiti na magnetsku miješalicu da bi mjerenje bilo uspješno. Nakon namještanja postavki u programu i tretiranja ultrazvukom da bi se uzorak dispergirao u otopini, pokrenuto je mjerenje te se kao rezultat dobila raspodjela veličine čestica na temelju volumena, a ne mase (Eshel i sur., 2004).

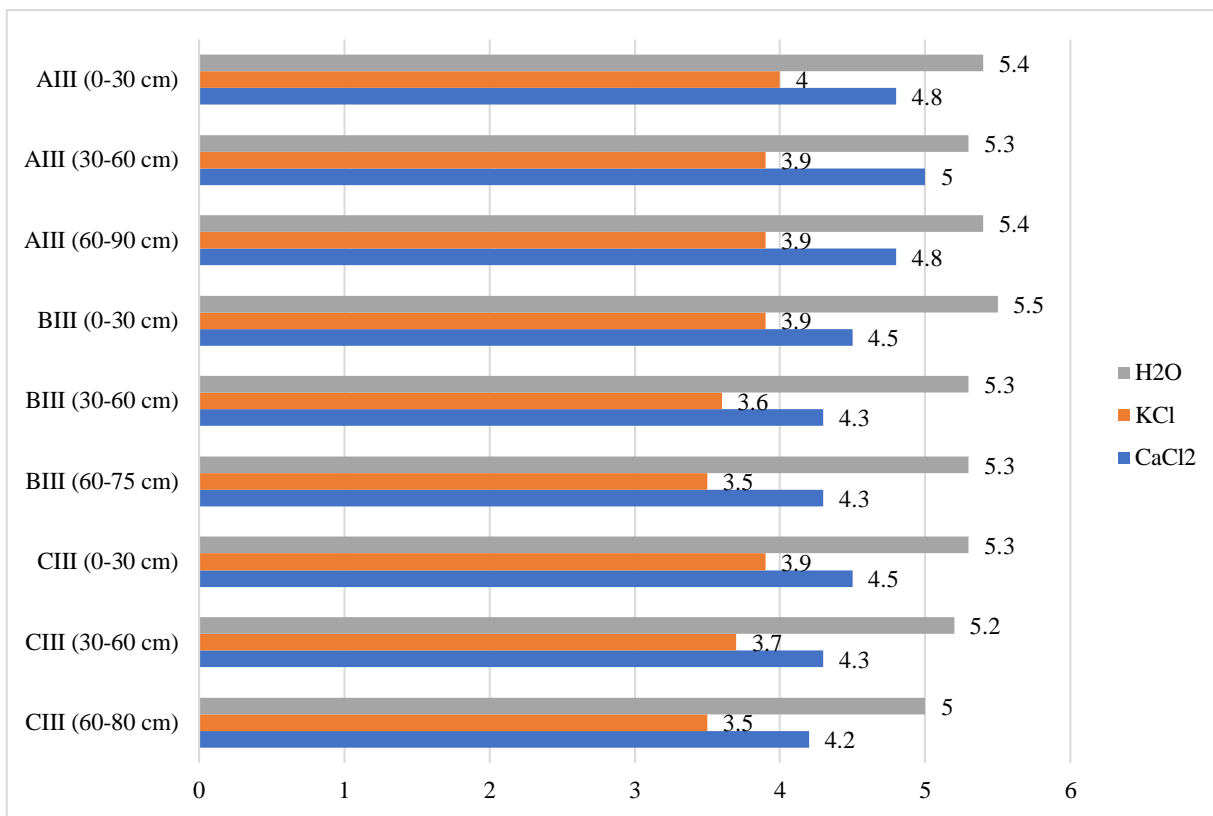
4. REZULTATI

4.1. Rezultati određivanja pH vrijednosti tla

Rezultati određivanja pH vrijednosti tla pokazali su da se aktivna kiselost tla mjerena u suspenziji s H₂O kreće u rasponu od 5,0-5,4 te se smanjuje porastom dubine osim kod uzorka 9026 gdje je zabilježen blagi rast pH s porastom dubine. Kod određivanja pH vrijednosti tla u otopini 1 M KCl-a mjerila se potencijalna kiselost te se vrijednosti kreću u rasponu 3,5-4,9. Potencijalna kiselost mjerena je i u otopini 0,01 M CaCl₂ te se vrijednosti kreću u rasponu 4,2-5,0 s trendom opadanja porastom dubine osim kod uzorka 9025 i 9030 gdje je zabilježen blagi rast pH s porastom dubine (Tablica 4-1., Slika 4-1.).

Tablica 4-1. Rezultati određivanja pH vrijednosti tla pojedinog uzorka.

Oznaka uzorka	Laboratorijski broj uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	pH u suspenziji H ₂ O	pH u otopini 1M KCl	pH u otopini 0,01 M CaCl ₂
AI (AIII)	9024	0-30	5,4	4,0	4,8
AI (AIII)	9025	30-60	5,3	3,9	5,0
AI (AIII)	9026	60-90	5,4	3,9	4,8
BI (BIII)	9027	0-30	5,5	3,9	4,5
BI (BIII)	9028	30-60	5,3	3,6	4,3
BI (BIII)	9029	60-75	5,3	3,5	4,3
CI (CIII)	9030	0-30	5,3	3,9	4,5
CI (CIII)	9031	30-60	5,2	3,7	4,3
CI (CIII)	9032	60-80	5,0	3,5	4,2



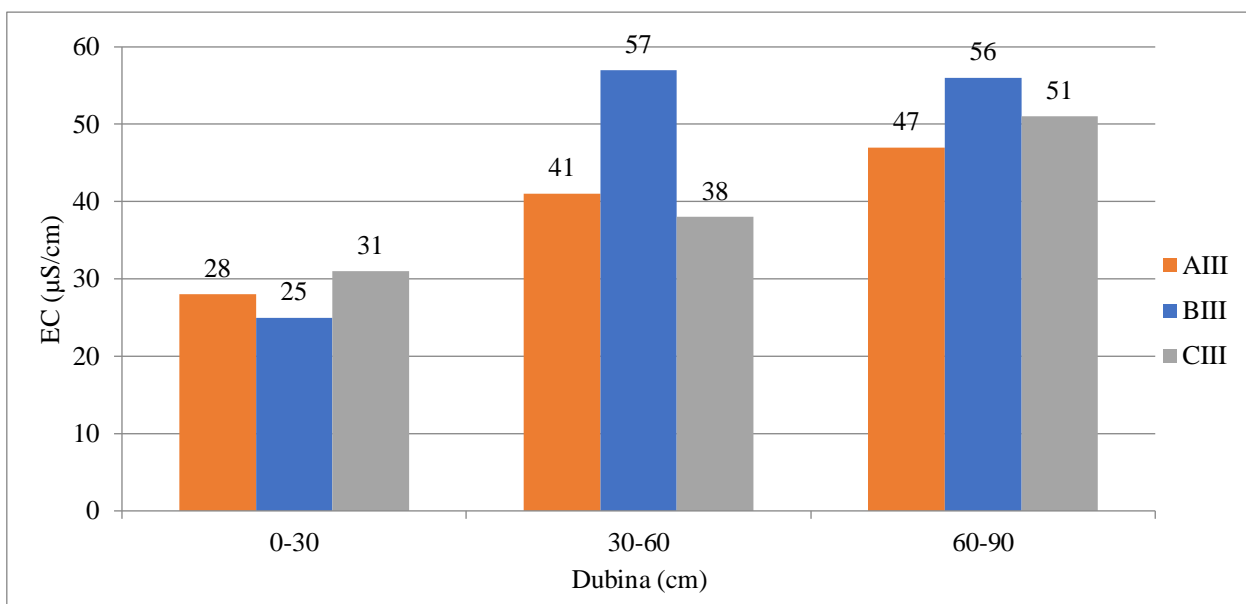
Slika 4-1. Grafički prikaz distribucije pH vrijednosti na pedološkim profilima.

4.2. Rezultati određivanja električne vodljivosti (EC) tla

Mjerenjem električne vodljivosti u uzorcima tla, ustanovljen je blagi porast EC porastom dubine osim kod uzorka 9029 gdje je u uzorku na najvećoj dubini u tom profilu izmjerena neznatno veća električna vodljivost nego u uzorku 9028. Raspon električnih vodljivosti kreće se između 25 i 57 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Tablica 4-2.). Najmanja vrijednost električne vodljivosti izmjerena je u površinskom sloju (0-30 cm) sredine padine (BI), dok je najveća izmjerena u sloju 30-60 cm sredine padine (BI) (Slika 4-2.).

Tablica 4-2. Rezultati određivanja EC pojedinog uzorka.

Oznaka uzorka	Laboratorijski broj uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Električna vodljivost ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
AI (AIII)	9024	0-30	28
AI (AIII)	9025	30-60	41
AI (AIII)	9026	60-90	47
BI (BIII)	9027	0-30	25
BI (BIII)	9028	30-60	57
BI (BIII)	9029	60-75	56
CI (CIII)	9030	0-30	31
CI (CIII)	9031	30-60	38
CI (CIII)	9032	60-80	51



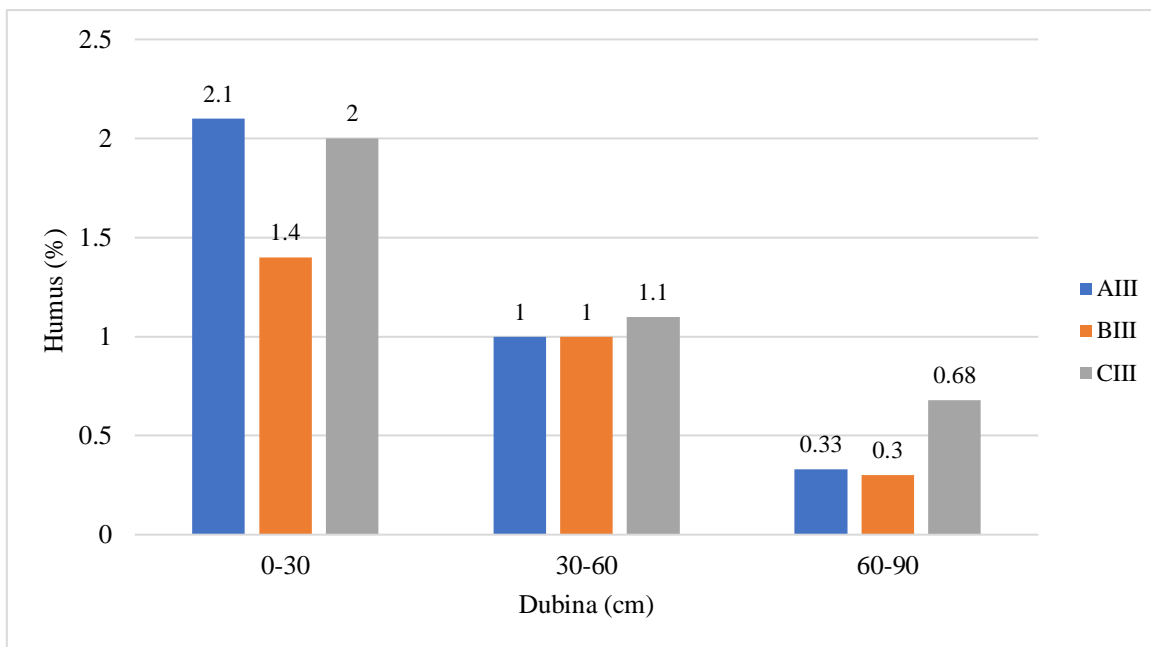
Slika 4-2. Grafički prikaz distribucije EC na pedološkim profilima.

4.3. Rezultati određivanja udjela humusa u tlu

Tablica 4-3. prikazuje raspodjelu humusa po dubinama u pojedinim uzorcima. Udio humusa se kreće između 0,3 do 2,1 % te opada s porastom dubine. Najveći udio humusa zabilježen je u površinskom dijelu (0-30 cm) vrha padine (AI), dok je najniži udio zabilježen u najdubljem dijelu (60-75 cm) središnjeg dijela padine (BI) (Slika 4-3.).

Tablica 4-3. Rezultati određivanja udjela humusa u pojedinom uzorku.

Oznaka uzorka	Laboratorijski broj uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Humus (%)
AI (AIII)	9024	0-30	2,1
AI (AIII)	9025	30-60	1,0
AI (AIII)	9026	60-90	0,33
BI (BIII)	9027	0-30	1,4
BI (BIII)	9028	30-60	1,0
BI (BIII)	9029	60-75	0,30
CI (CIII)	9030	0-30	2,0
CI (CIII)	9031	30-60	1,1
CI (CIII)	9032	60-80	0,68



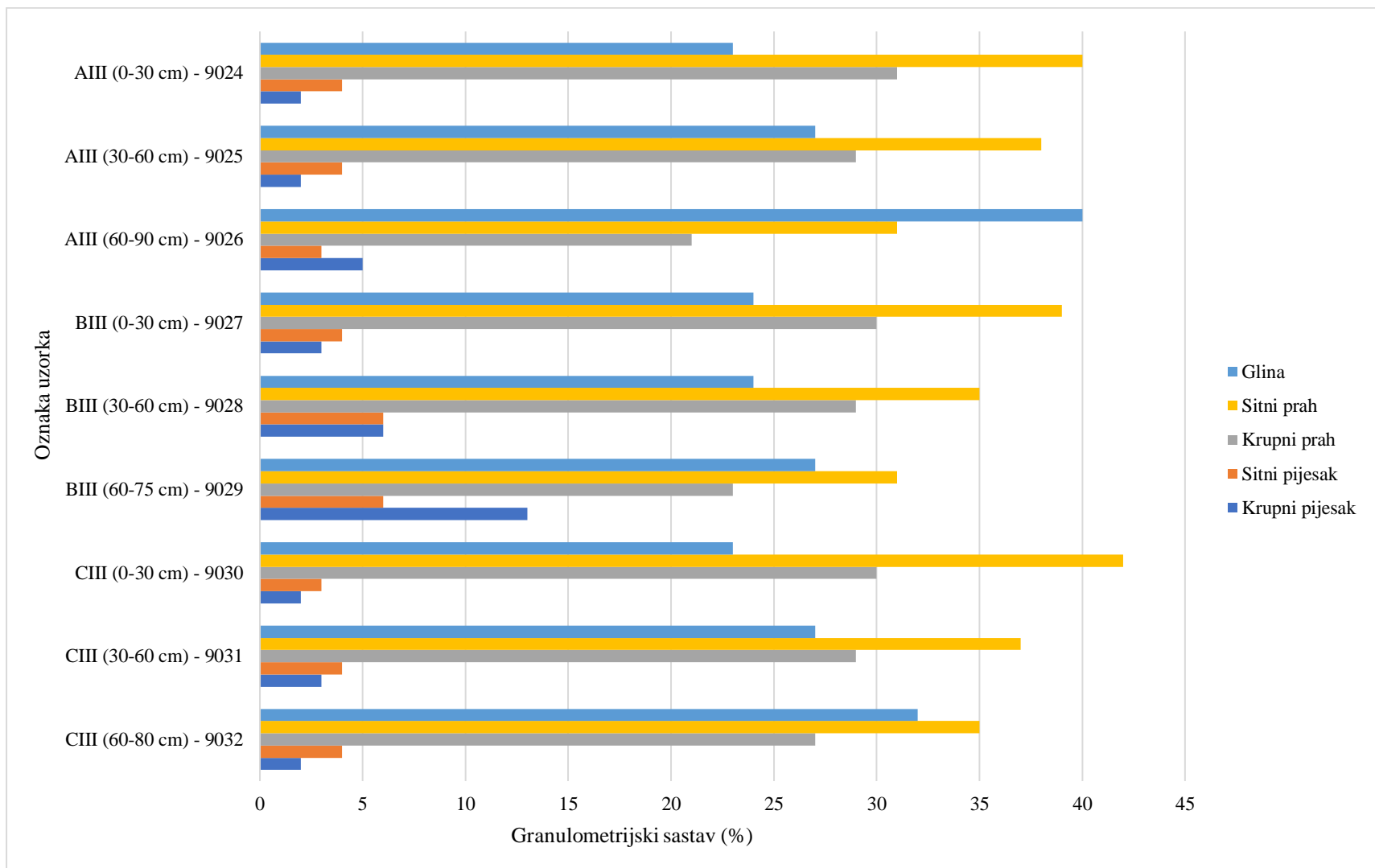
Slika 4-3. Grafički prikaz distribucije humusa na pedološkim profilima.

4.4. Rezultati određivanja granulometrijskog sastava

Određivanje granulometrijskog sastava mokrim sijanem i pipetiranjem pokazalo je da se u uzorcima nalaze frakcije 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). U svim uzorcima su dominantne čestice dimenzije sitnog praha (31-42 %), osim u uzorku 9026 gdje su dominantne čestice dimenzije gline (40 %). Dosta je velika zastupljenost čestica dimenzije krupnog praha (21-31 %) te čestica dimenzije gline (23-40 %). Čestice dimenzija krupnog i sitnog pijeska su manje zastupljene (Tablica 4-4, Slika 4-4.).

Tablica 4-4. Rezultati određivanja granulometrijskog sastava tla.

Granulometrijski sastav tla	Vrh (AI)			Sredina (BI)			Dno (CI)		
	AIII 9024	AIII 9025	AIII 9026	BIII 9027	BIII 9028	BIII 9029	CIII 9030	CIII 9031	CIII 9032
Krupni pijesak (%)	2	2	5	3	6	13	2	3	2
Sitni pijesak (%)	4	4	3	4	6	6	3	4	4
Krupni prah (%)	31	29	21	30	29	23	30	29	27
Sitni prah (%)	40	38	31	39	35	31	42	37	35
Glina (%)	23	27	40	24	24	27	23	27	32



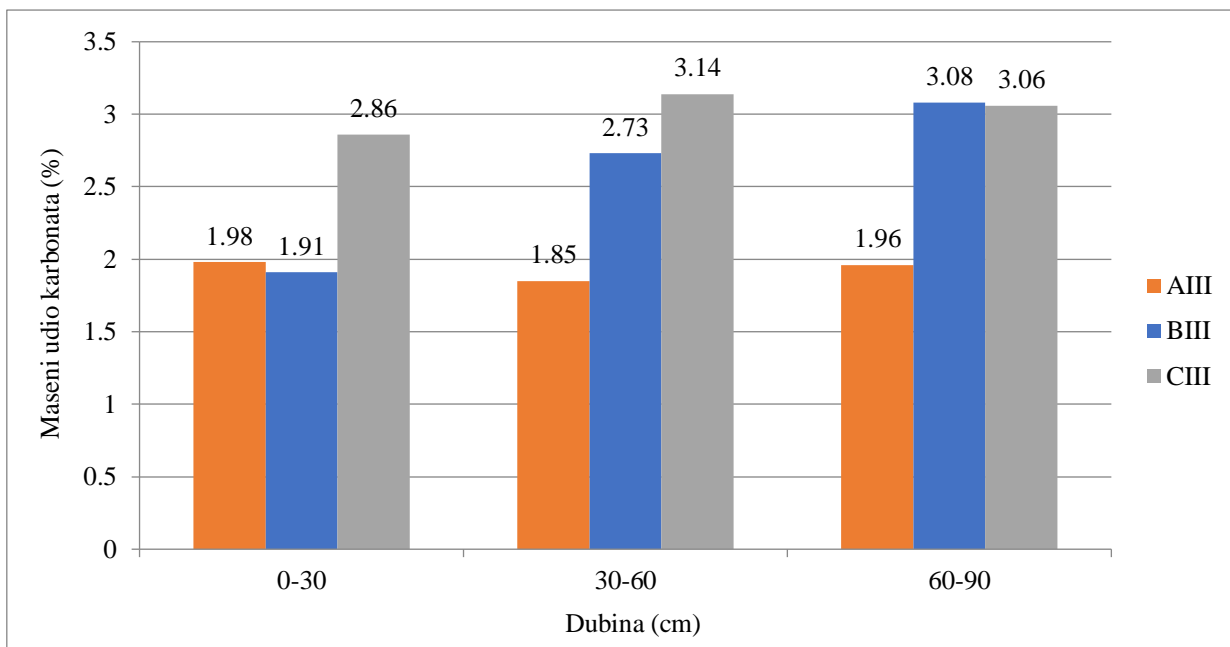
Slika 4-4. Rezultati određivanja granulometrijskog sastava tla.

4.5. Rezultati određivanja masenog udjela karbonata

Maseni udio karbonata izračunat je nakon selektivnog otapanja karbonata te se kreće u rasponu između 1,85 i 3,14 %. (Tablica 4-5.). Udio karbonata u tlu na vrhu padine je ujednačen, dok se u sredini i na dnu padine primjećuje blagi porast masenog udjela karbonata u tlu s porastom dubine, osim u uzorku 9032 gdje je maseni udio karbonata nešto manji nego u uzorku 9031 koji je na manjoj dubini (Slika 4-5.).

Tablica 4-5. Rezultati određivanja masenog udjela karbonata.

Oznaka uzorka	Laboratorijski broj uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Maseni udio karbonata (%)
AI (AIII)	9024	0-30	1,98
AI (AIII)	9025	30-60	1,85
AI (AIII)	9026	60-90	1,96
BI (BIII)	9027	0-30	1,91
BI (BIII)	9028	30-60	2,73
BI (BIII)	9029	60-75	3,08
CI (CIII)	9030	0-30	2,86
CI (CIII)	9031	30-60	3,14
CI (CIII)	9032	60-80	3,06



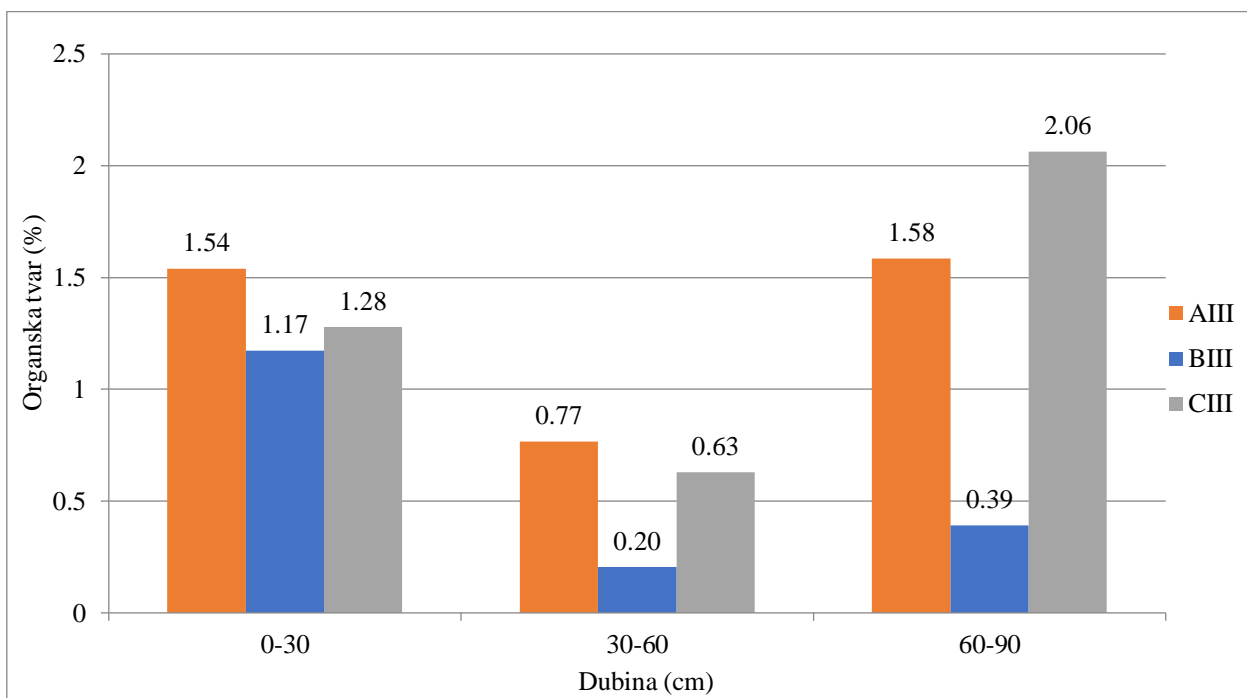
Slika 4-5. Grafički prikaz distribucije masenog udjela karbonata na pedološkim profilima.

4.6. Rezultati određivanja masenog udjela organske tvari

U Tablici 4-6 i na Slici 4-6 nalaze se rezultati masenog udjela organske tvari u uzorcima nakon selektivnog otapanja organske tvari 15 % vodikovim peroksidom (H_2O_2). Udio organske tvari kreće se u rasponu od 0,20 – 2,06 %.

Tablica 4-6. Rezultati određivanja masenog udjela organske tvari.

Oznaka uzorka	Laboratorijski broj uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Maseni udio organske tvari (%)
AI (AIII)	9024	0-30	1,54
AI (AIII)	9025	30-60	0,77
AI (AIII)	9026	60-90	1,58
BI (BIII)	9027	0-30	1,17
BI (BIII)	9028	30-60	0,20
BI (BIII)	9029	60-75	0,39
CI (CIII)	9030	0-30	1,28
CI (CIII)	9031	30-60	0,63
CI (CIII)	9032	60-80	2,06



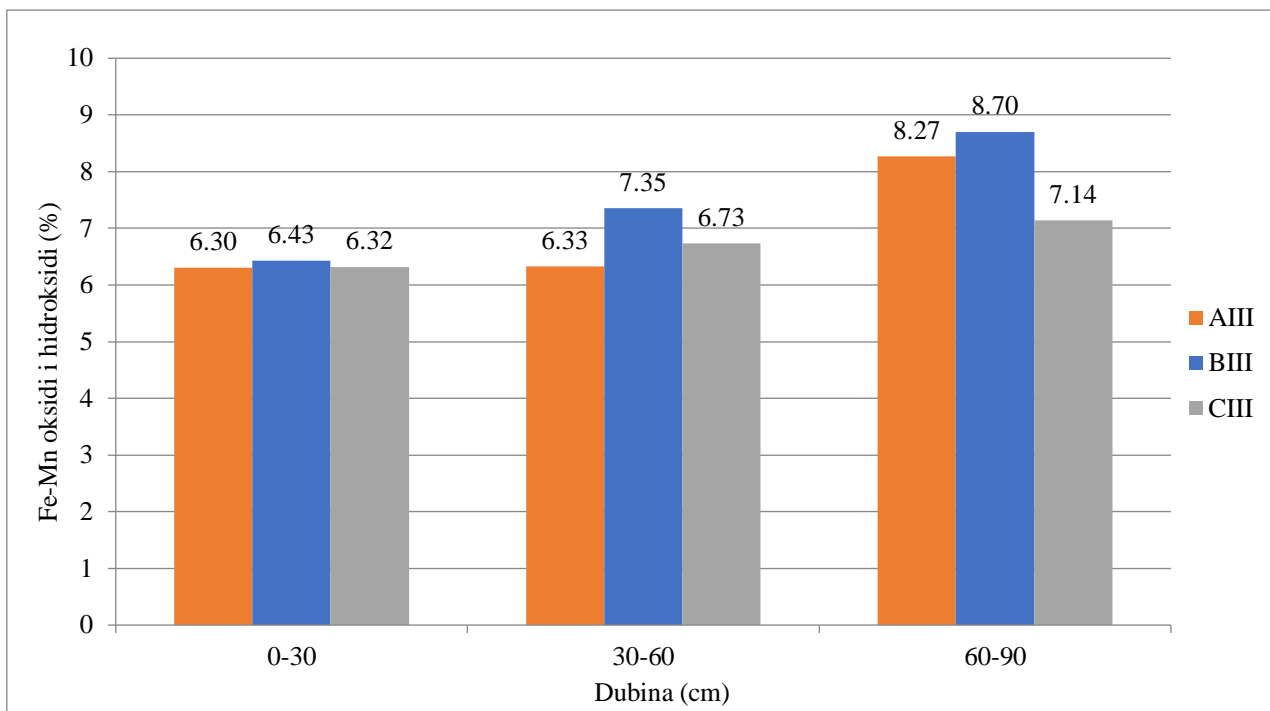
Slika 4-6. Grafički prikaz distribucije masenog udjela organske tvari na pedološkim profilima.

4.7. Rezultati određivanja masenog udjela željezovih i manganskih oksida

U Tablici 4-7. nalaze se rezultati određivanja masenog udjela željezovih i manganskih oksida i hidroksida nakon tretmana ditionit-citrat-bikarbonatom (DCB). Udio željezovih i manganskih oksida i hidroksida raste s porastom dubine. (Slika 4-7.).

Tablica 4-7. Rezultati određivanja masenog udjela željezovih i manganskih oksida i hidroksida.

Oznaka uzorka	Laboratorijski broj uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Maseni udio Fe-Mn oksida i hidroksida (%)
AI (AIII)	9024	0-30	6,30
AI (AIII)	9025	30-60	6,33
AI (AIII)	9026	60-90	8,27
BI (BIII)	9027	0-30	6,43
BI (BIII)	9028	30-60	7,35
BI (BIII)	9029	60-75	8,70
CI (CIII)	9030	0-30	6,32
CI (CIII)	9031	30-60	6,73
CI (CIII)	9032	60-80	7,14



Slika 4-7. Grafički prikaz distribucije masenog udjela željezovih i manganskih oksida i hidroksida na pedološkim profilima.

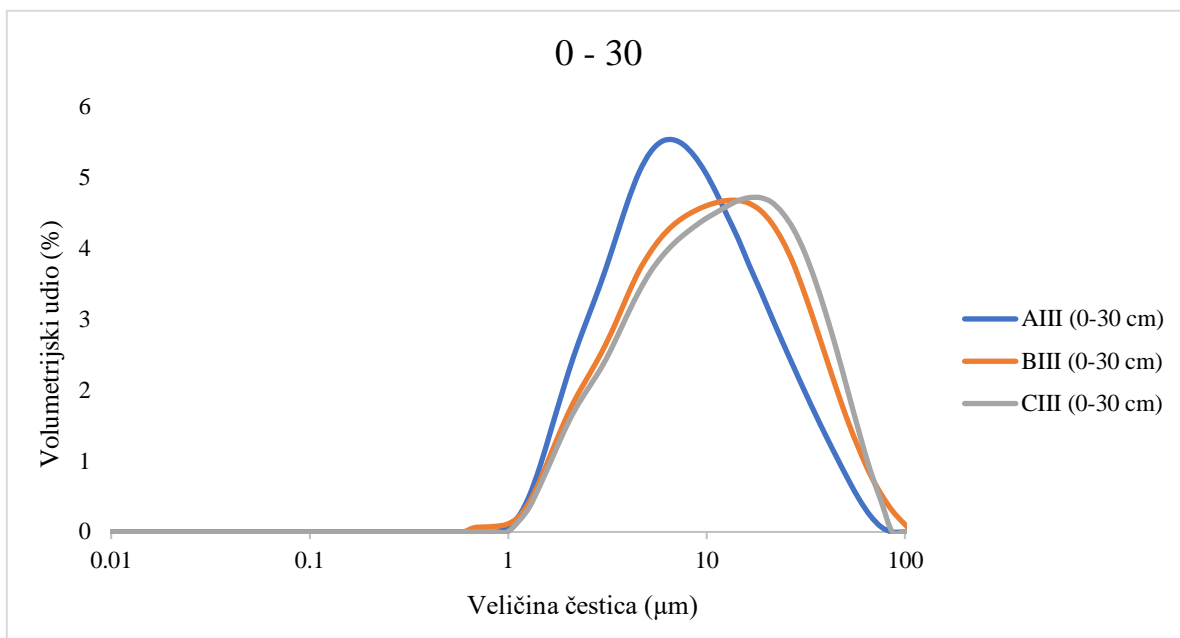
4.8. Rezultati granulometrijske analize primjenom laserske difrakcije

Rezultati granulometrijske analize primjenom laserske difrakcije svih 9 uzoraka prikazani su na Slikama 4-8, 4-9 i 4-10. Prikazani su volumni udjeli gline, praha i pijeska u pojedinim uzorcima te je u svima dominantan prah u rasponu 93,81-95,53 %. Pijesak je najmanje zastupljen s rasponom 0,20-2,04 %, dok se glina nalazi u rasponu 3,51-5,99 % (Tablica 4-8.).

Tablica 4-8. Rezultati određivanja granulometrijskog sastava laserskom difrakcijom.

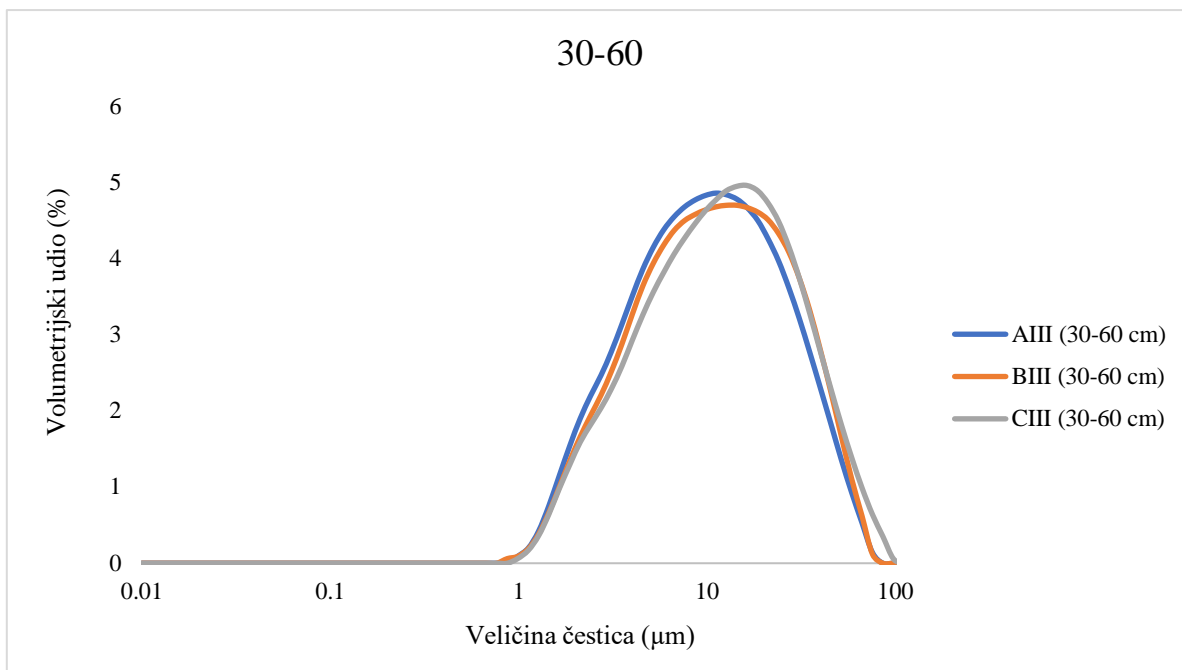
Oznaka uzorka	Laboratorijski broj uzorka	Glina	Prah	Pijesak
AI (AIII)	9024	5,17	94,53	0,30
AI (AIII)	9025	4,16	95,14	0,70
AI (AIII)	9026	5,99	93,81	0,20
BI (BIII)	9027	4,28	93,94	1,78
BI (BIII)	9028	3,73	95,53	0,74
BI (BIII)	9029	3,64	94,64	1,72
CI (CIII)	9030	3,54	95,16	1,30
CI (CIII)	9031	3,51	94,45	2,04
CI (CIII)	9032	4,12	94,86	1,02

Slika 4-8. prikazuje raspodjelu veličine čestica na dubini 0-30 cm u pedološkim profilima. Uzorci BIII (0-30 cm) i CIII (0-30 cm) imaju relativno sličnu raspodjelu veličine čestica te u njima dominiraju čestice praha veličine $\approx 15 \mu\text{m}$. Uzorak AIII (0-30 cm) se razlikuje od gore navedenih uzoraka po raspodjeli veličine čestica te u njemu dominiraju čestice veličine praha manjih dimenzija, $\approx 5 \mu\text{m}$.



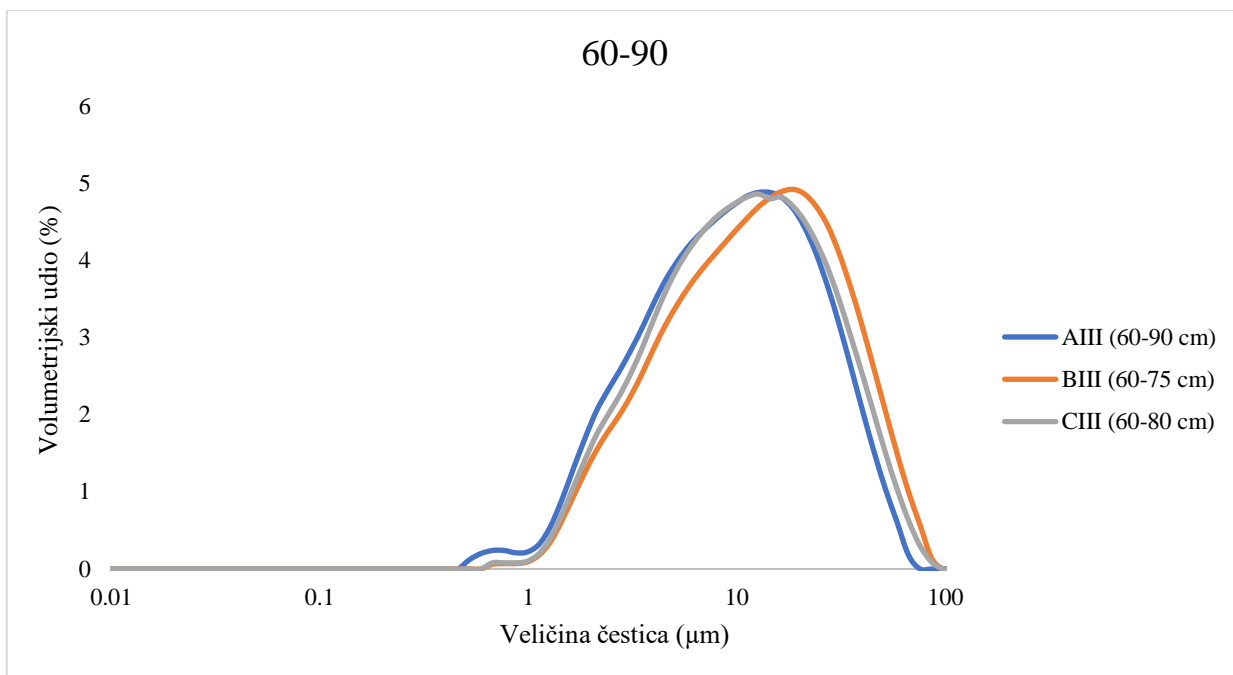
Slika 4-8. Grafički prikaz raspodjele veličine čestica u uzorcima na dubini 0-30 cm.

Slika 4-9. prikazuje raspodjelu veličine čestica na dubini 30-60 cm u pedološkim profilima. Svi uzorci imaju relativno sličnu raspodjelu veličine čestica. Uzorak CIII (30-60 cm) pokazuje neznatno veću dominaciju čestica $\approx 15 \mu\text{m}$.



Slika 4-9. Grafički prikaz raspodjele veličine čestica u uzorcima na dubini 30-60 cm.

Slika 4-10. prikazuje raspodjelu veličine čestice na dubini 60-90 cm u pedološkim profilima. Uzorci AIII (60-90 cm) i BIII (60-75 cm) imaju gotovo identičnu raspodjelu veličine čestica, dok uzorak CIII (60-80 cm) pokazuje neznatno veću dominaciju čestica $\approx 18 \mu\text{m}$.



Slika 4-10. Grafički prikaz raspodjele veličine čestica u uzorcima na dubini 60-90 cm.

4.9. Rezultati određivanja ukupne koncentracije elemenata

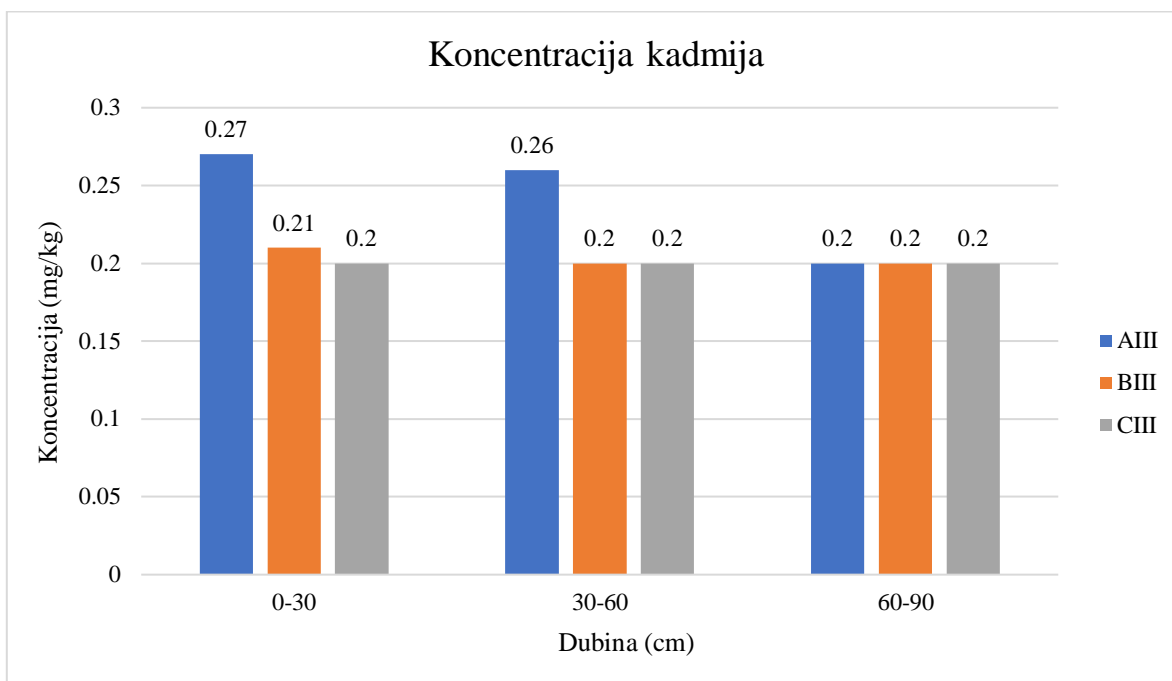
4.9.1. Mikroelementi

Na temelju dobivenih rezultata utvrđene su razlike u koncentracijama mikroelemenata ovisno o položaju na padini i dubini na kojoj su uzorci uzeti. Prikazane su koncentracije mikroelemenata u tlu za kadmij (Cd), kobalt (Co), krom (Cr), bakar (Cu), mangan (Mn), nikal (Ni), olovo (Pb), cink (Zn) i živu (Hg) izražene u mg/kg.

Koncentracije kadmija kreću se između 0,2 i 0,27 mg/kg. Vrijednosti koncentracija duž profila su ujednačene te se može primijetiti blagi pad vrijednosti koncentracija porastom dubine na profilima. (Tablica 4-9., Slika 4-11.)

Tablica 4-9. Rezultati određivanja koncentracije kadmija.

Dubina (cm)	Pozicija na padini	Oznaka uzorka	Koncentracija (mg/kg)
0-30	Vrh AI (AIII)	9024	0,27
30-60	Vrh AI (AIII)	9025	0,26
60-90	Vrh AI (AIII)	9026	0,20
0-30	Sredina BI (BIII)	9027	0,21
30-60	Sredina BI (BIII)	9028	0,20
60-90	Sredina BI (BIII)	9029	0,20
0-30	Dno CI (CIII)	9030	0,20
30-60	Dno CI (CIII)	9031	0,20
60-90	Dno CI (CIII)	9032	0,20

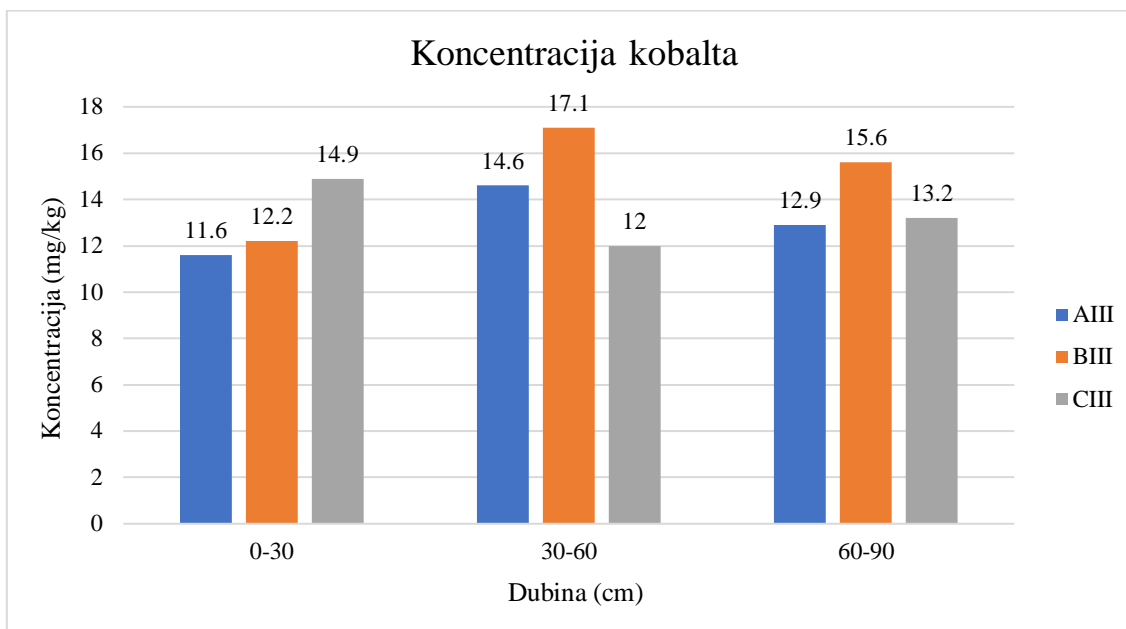


Slika 4-11. Grafički prikaz koncentracije kadmija po dubinama u uzorcima.

Koncentracije kobalta kreću se između 11,6 i 17,1 mg/kg. Vrijednosti su ujednačene po profilima, dok uzorak 9029 na dubini 60-90 cm na sredini padine odskaka s vrijednosti 17,1 mg/kg (Tablica 4-10, Slika 4-12.).

Tablica 4-10. Rezultati određivanja koncentracije kobalta.

Dubina (cm)	Pozicija na padini	Oznaka uzorka	Koncentracija (mg/kg)
0-30	Vrh AI (AIII)	9024	11,6
30-60	Vrh AI (AIII)	9025	14,6
60-90	Vrh AI (AIII)	9026	12,9
0-30	Sredina BI (BIII)	9027	12,2
30-60	Sredina BI (BIII)	9028	17,1
60-90	Sredina BI (BIII)	9029	15,6
0-30	Dno CI (CIII)	9030	14,9
30-60	Dno CI (CIII)	9031	12
60-90	Dno CI (CIII)	9032	13,2

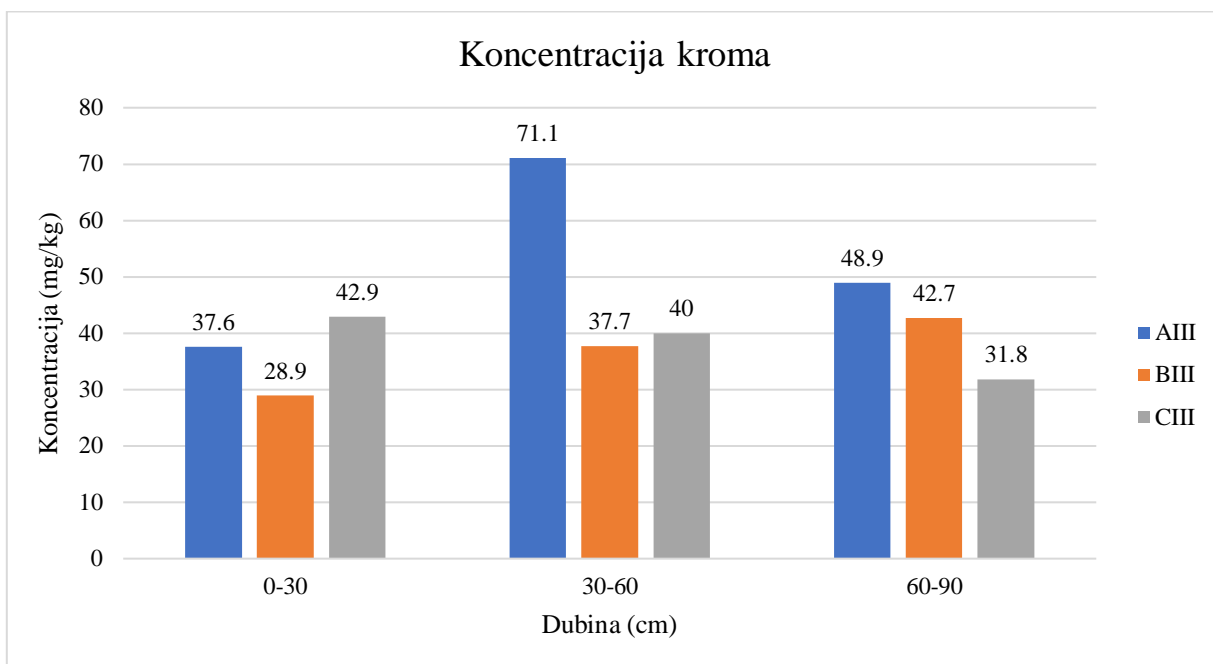


Slika 4-12. Grafički prikaz koncentracije kobalta po dubinama u uzorcima.

Koncentracije kroma kreću se između 28,9 i 71,1 mg/kg te su duž pedoloških profila relativno stalne osim u uzorku 9027 na dubini 0-30 cm na sredini padine gdje je određena najveća koncentracija od 71,1 mg/kg (Tablica 4-11., Slika 4-13.).

Tablica 4-11. Rezultati određivanja koncentracije kroma.

Dubina (cm)	Pozicija na padini	Oznaka uzorka	Koncentracija (mg/kg)
0-30	Vrh AI (AIII)	9024	37,6
30-60	Vrh AI (AIII)	9025	71,1
60-90	Vrh AI (AIII)	9026	48,9
0-30	Sredina BI (BIII)	9027	28,9
30-60	Sredina BI (BIII)	9028	37,7
60-90	Sredina BI (BIII)	9029	42,7
0-30	Dno CI (CIII)	9030	42,9
30-60	Dno CI (CIII)	9031	40,0
60-90	Dno CI (CIII)	9032	31,8

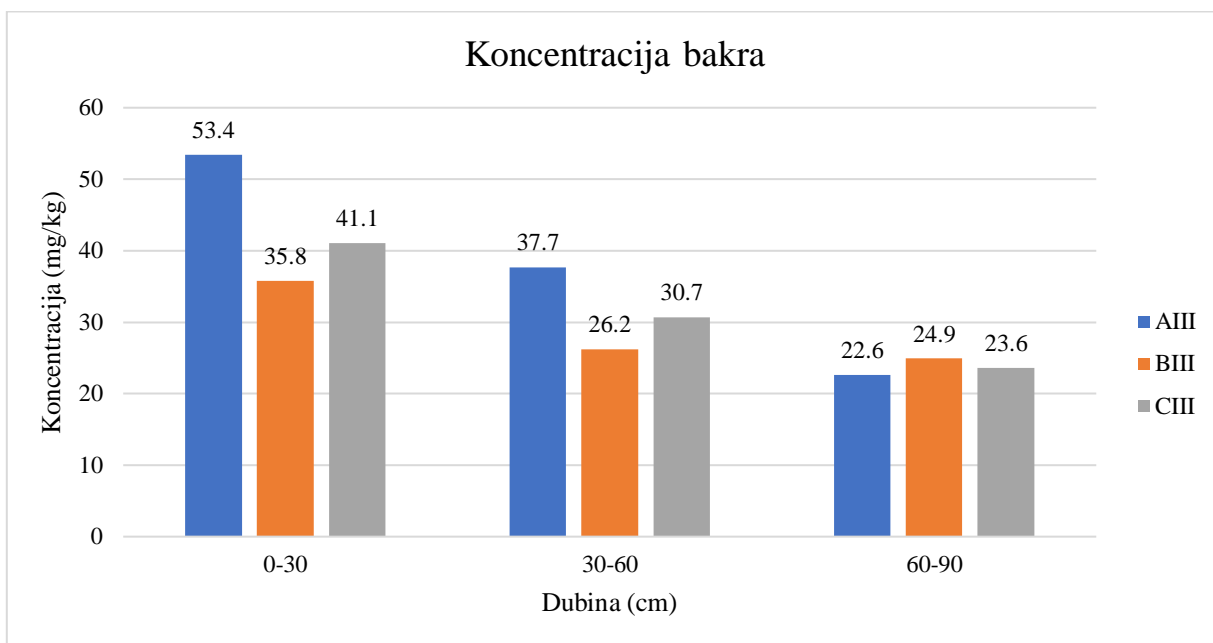


Slika 4-13. Grafički prikaz koncentracije kroma po dubinama u uzorcima.

Koncentracije bakra u uzorcima kreću se između 22,6 i 53,4 mg/kg te se primjećuje trend opadanja koncentracije povećanjem dubine, osim na dnu padine gdje se koncentracija bakra povećava s porastom dubine (Tablica 4-12., Slika 4-14.).

Tablica 4-12. Rezultati određivanja koncentracije bakra.

Dubina (cm)	Pozicija na padini	Oznaka uzorka	Koncentracija (mg/kg)
0-30	Vrh AI (AIII)	9024	53,4
30-60	Vrh AI (AIII)	9025	37,7
60-90	Vrh AI (AIII)	9026	22,6
0-30	Sredina BI (BIII)	9027	35,8
30-60	Sredina BI (BIII)	9028	26,2
60-90	Sredina BI (BIII)	9029	24,9
0-30	Dno CI (CIII)	9030	41,1
30-60	Dno CI (CIII)	9031	30,7
60-90	Dno CI (CIII)	9032	23,6

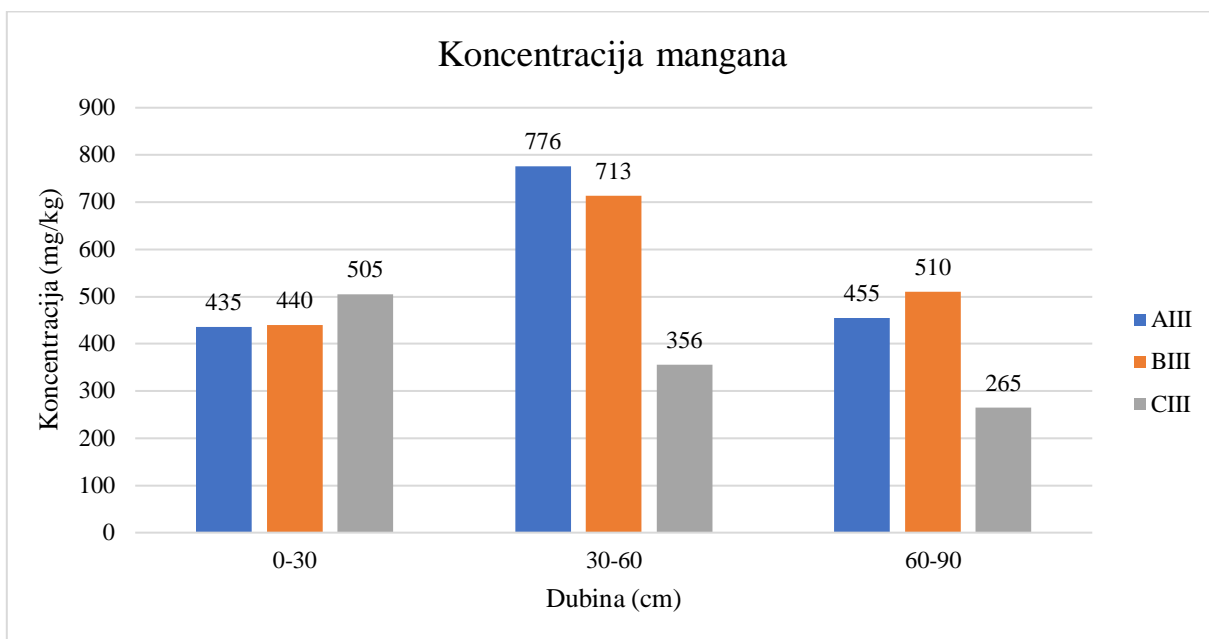


Slika 4-14. Grafički prikaz koncentracije bakra po dubinama u uzorcima.

Koncentracije mangana u uzorcima kreću se između 265 i 776 mg/kg. Koncentracije mangana su znatno više od koncentracija ostalih mikroelemenata te se primjećuje da u horizontu 30-60 cm sredine i dna padine dolazi do naglog pada koncentracije mangana te nakon toga koncentracija mangana raste s porastom dubine (Tablica 4-13., Slika 4-15.).

Tablica 4-13. Rezultati određivanja koncentracije mangana

Dubina (cm)	Pozicija na padini	Oznaka uzorka	Koncentracija (mg/kg)
0-30	Vrh AI (AIII)	9024	435
30-60	Vrh AI (AIII)	9025	776
60-90	Vrh AI (AIII)	9026	455
0-30	Sredina BI (BIII)	9027	440
30-60	Sredina BI (BIII)	9028	713
60-90	Sredina BI (BIII)	9029	510
0-30	Dno CI (CIII)	9030	505
30-60	Dno CI (CIII)	9031	356
60-90	Dno CI (CIII)	9032	265

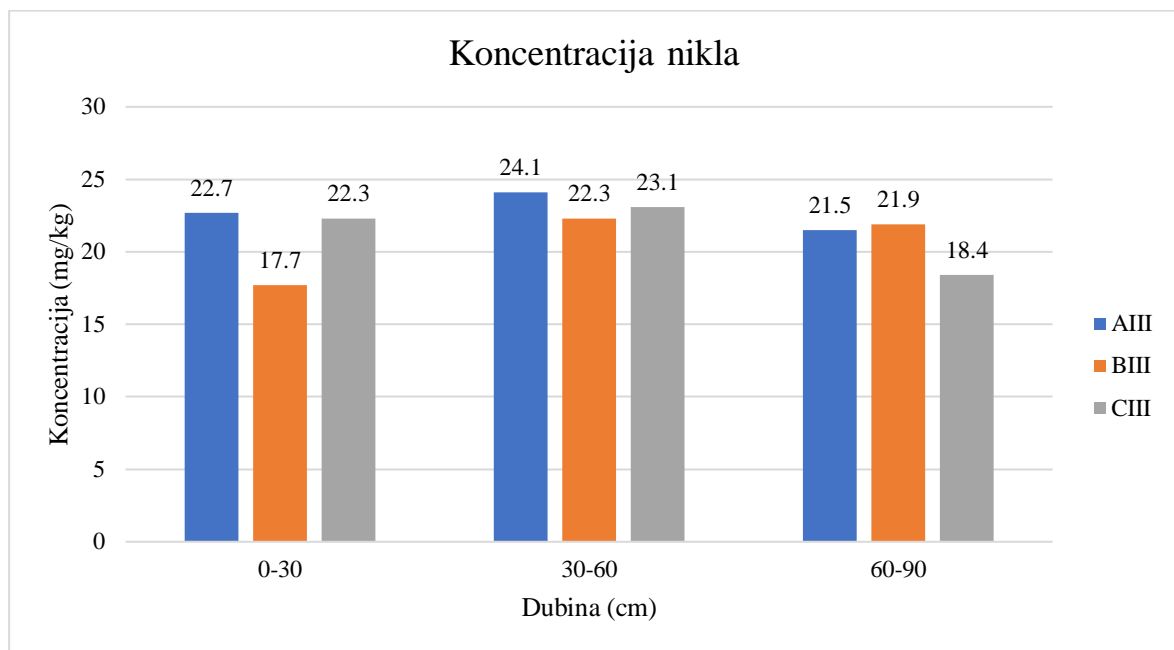


Slika 4-15. Grafički prikaz koncentracije mangana po dubinama u uzorcima.

Koncentracije nikla kreću se između 17,7 i 24,1 mg/kg te su vrijednosti ujednačene duž pedoloških profila s trendom opadanja vrijednosti povećanjem dubine osim u horizontu 60-90 cm dna padine gdje dolazi do povećanja koncentracije nikla povećanjem dubine (Tablica 4-14., Slika 4-16.).

Tablica 4-14. Rezultati određivanja koncentracije nikla.

Dubina (cm)	Pozicija na padini	Oznaka uzorka	Koncentracija (mg/kg)
0-30	Vrh AI (AIII)	9024	22,7
30-60	Vrh AI (AIII)	9025	24,1
60-90	Vrh AI (AIII)	9026	21,5
0-30	Sredina BI (BIII)	9027	17,7
30-60	Sredina BI (BIII)	9028	22,3
60-90	Sredina BI (BIII)	9029	21,9
0-30	Dno CI (CIII)	9030	22,3
30-60	Dno CI (CIII)	9031	23,1
60-90	Dno CI (CIII)	9032	18,4

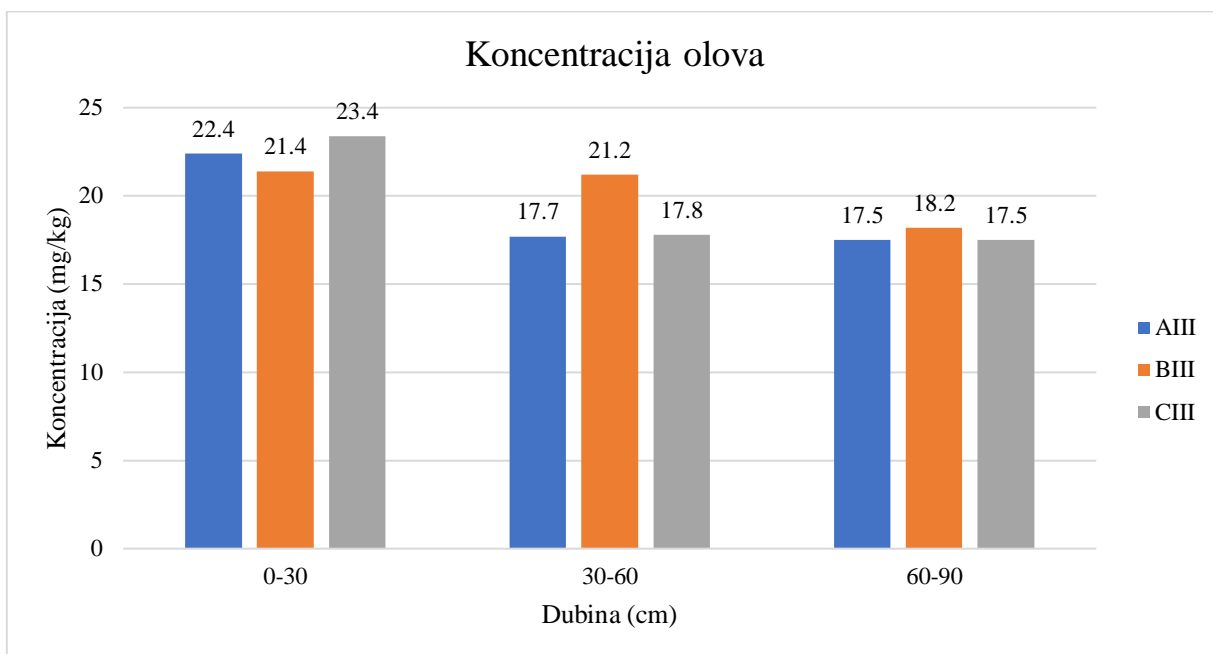


Slika 4-16. Grafički prikaz koncentracije nikla po dubinama u uzorcima.

Koncentracije olova kreću se između 17,5 i 23,4 mg/kg te su vrijednosti relativno ujednačene duž profila (Tablica 4-15., Slika 4-17.).

Tablica 4-15. Rezultati određivanja koncentracije olova.

Dubina (cm)	Pozicija na padini	Oznaka uzorka	Koncentracija (mg/kg)
0-30	Vrh AI (AIII)	9024	22,4
30-60	Vrh AI (AIII)	9025	17,7
60-90	Vrh AI (AIII)	9026	17,5
0-30	Sredina BI (BIII)	9027	21,4
30-60	Sredina BI (BIII)	9028	21,2
60-90	Sredina BI (BIII)	9029	18,2
0-30	Dno CI (CIII)	9030	23,4
30-60	Dno CI (CIII)	9031	17,8
60-90	Dno CI (CIII)	9032	17,5

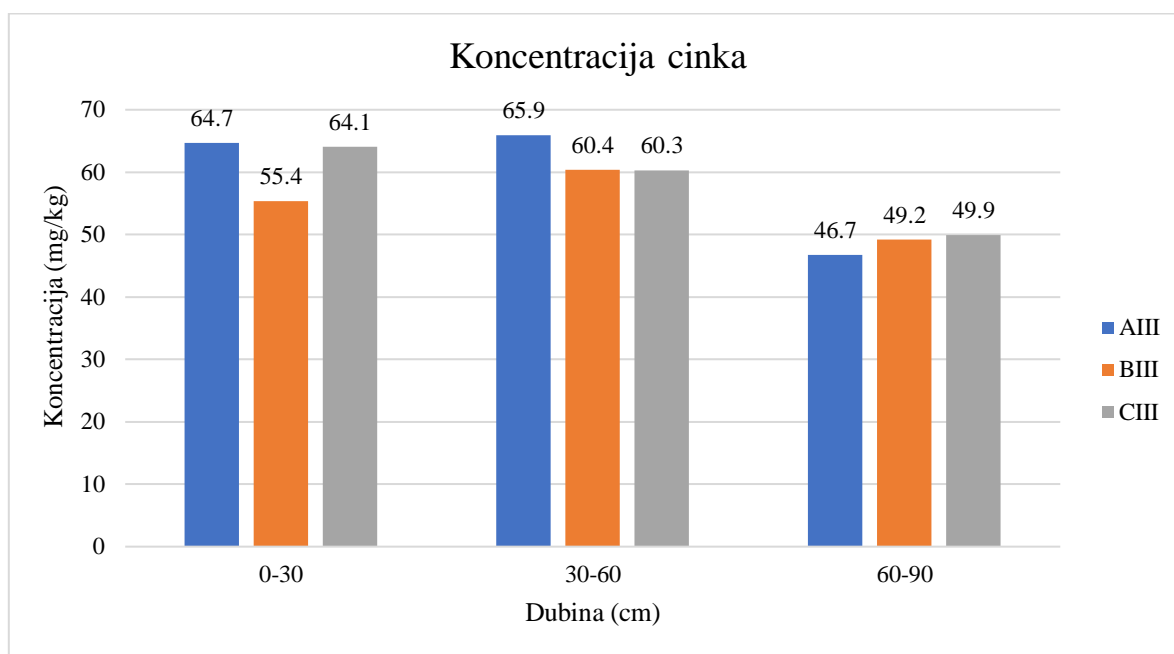


Slika 4-17. Grafički prikaz koncentracije olova po dubinama u uzorcima.

Koncentracije cinka kreću se između 46,7 i 65,9 mg/kg te se na vrhu i sredini padine primjećuje trend pada koncentracije cinka porastom dubine, dok se u dnu padine primjećuje porast povećanjem dubine odnosno prijelazom iz horizonta 0-30 cm u horizont 30-60 cm. Na većoj dubini 60-90 cm ponovno dolazi do blagog pada koncentracije cinka (Tablica 4-16., Slika 4-18.)

Tablica 4-16. Rezultati određivanja koncentracije cinka.

Dubina (cm)	Pozicija na padini	Oznaka uzorka	Koncentracija (mg/kg)
0-30	Vrh AI (AIII)	9024	64,7
30-60	Vrh AI (AIII)	9025	65,9
60-90	Vrh AI (AIII)	9026	46,7
0-30	Sredina BI (BIII)	9027	55,4
30-60	Sredina BI (BIII)	9028	60,4
60-90	Sredina BI (BIII)	9029	49,2
0-30	Dno CI (CIII)	9030	64,1
30-60	Dno CI (CIII)	9031	60,3
60-90	Dno CI (CIII)	9032	49,9

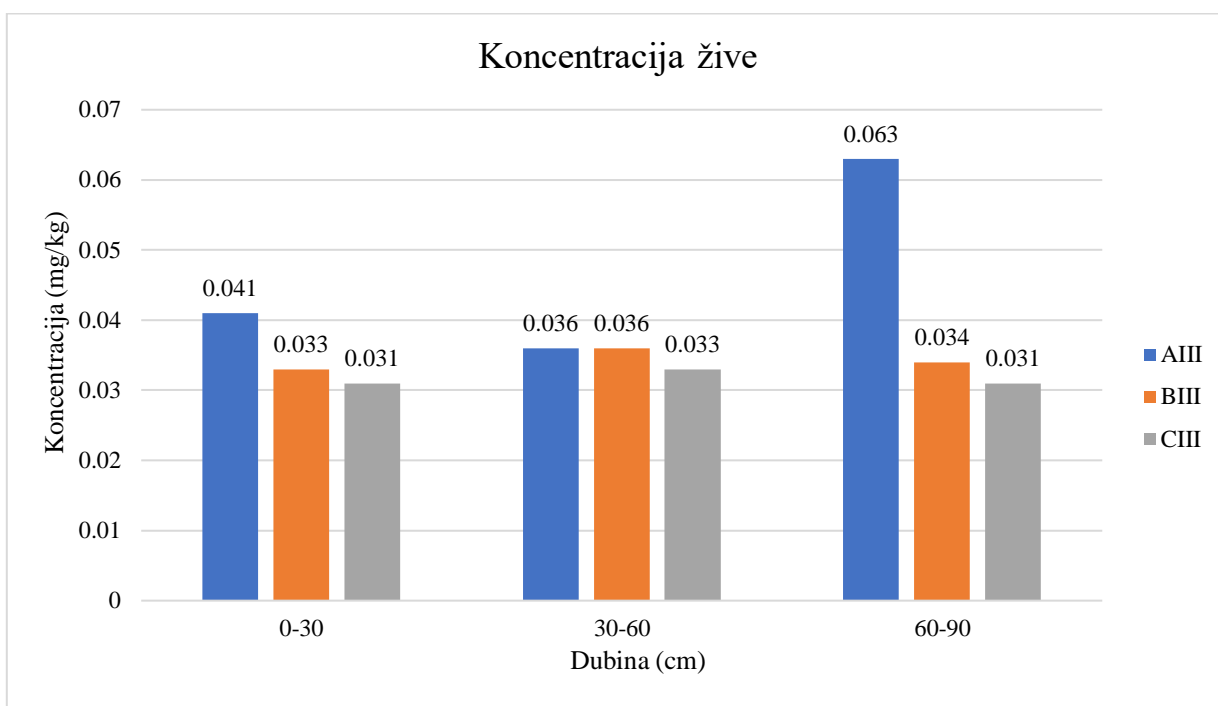


Slika 4-18. Grafički prikaz koncentracije cinka po dubinama u uzorcima.

Koncentracije žive kreću se između 0,031 i 0,063 mg/kg te su relativno ujednačene duž profila (Tablica 4-17.). Najveća vrijednost izmjerena je u uzorku 9030 u dnu padine na dubini 0-30 cm te iznosi 0,063 mg/kg (Slika 4-19.).

Tablica 4-17. Rezultati određivanja koncentracije žive.

Dubina (cm)	Pozicija na padini	Oznaka uzorka	Koncentracija (mg/kg)
0-30	Vrh AI(AIII)	9024	0,041
30-60	Vrh AI(AIII)	9025	0,036
60-90	Vrh AI(AIII)	9026	0,063
0-30	Sredina BI(BIII)	9027	0,033
30-60	Sredina BI(BIII)	9028	0,036
60-90	Sredina BI(BIII)	9029	0,034
0-30	Dno CI(CIII)	9030	0,031
30-60	Dno CI(CIII)	9031	0,033
60-90	Dno CI(CIII)	9032	0,031



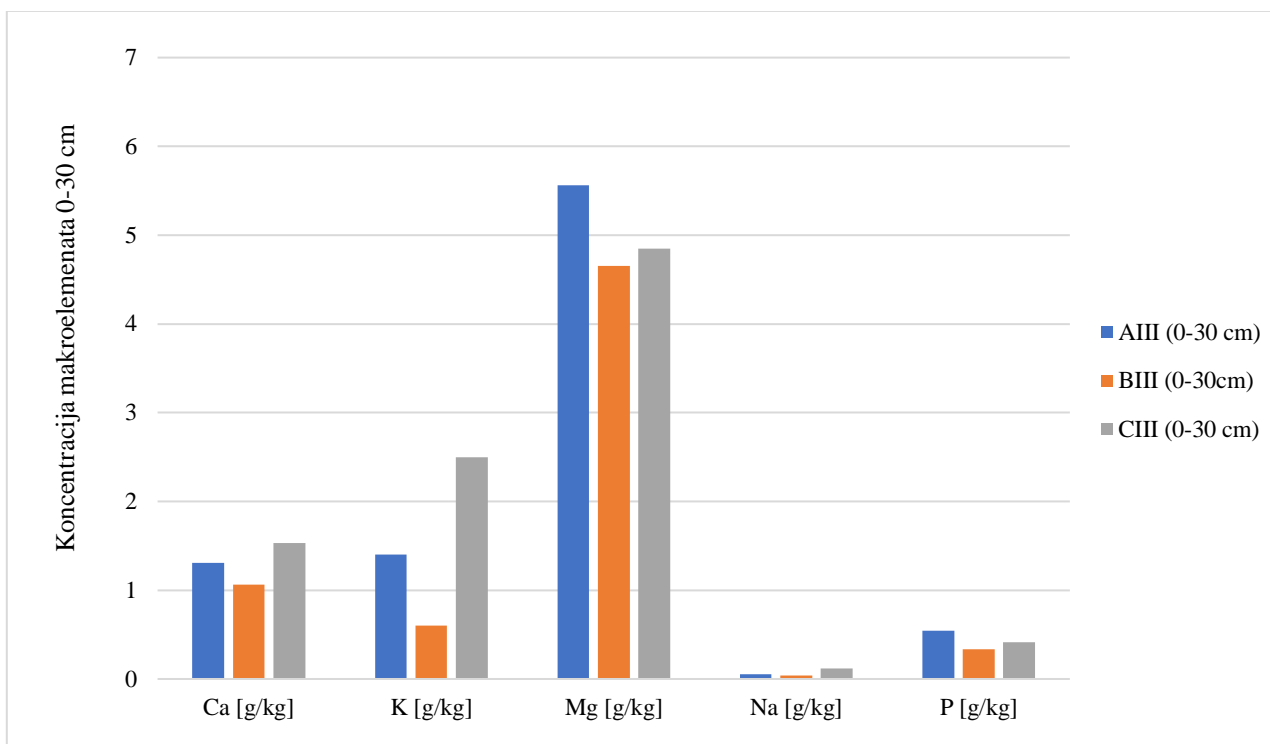
Slika 4-19. Grafički prikaz koncentracije žive po dubinama u uzorcima.

Tablica 4-18. Rezultati određivanja ukupne koncentracije mikroelemenata u tlu.

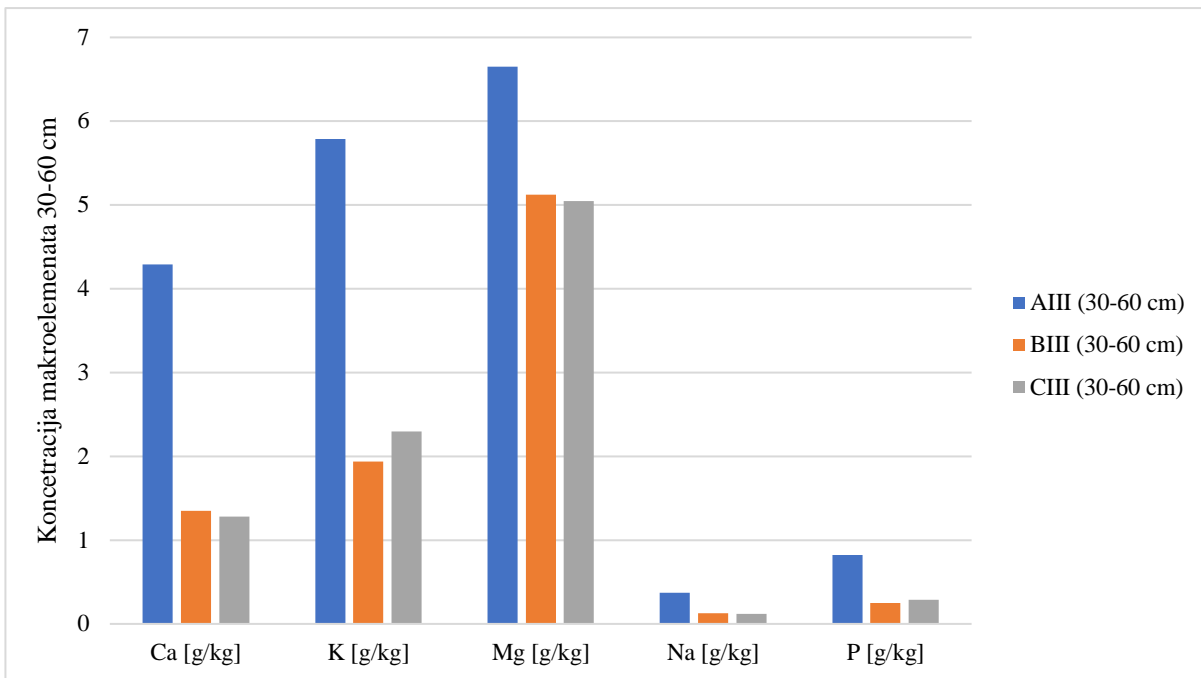
Dubina (cm)	Pozicija na padini	Cd [mg/kg]	Co [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Zn [mg/kg]	Hg [mg/kg]
0-30	Vrh AI (III)	0,27	11,6	37,6	53,4	435	22,7	22,4	64,7	0,041
	Sredina BI(III)	0,21	12,2	28,9	35,8	440	17,7	21,4	55,4	0,033
	Dno CI (III)	0,20	14,9	42,9	41,1	505	22,3	23,4	64,1	0,031
30-60	Vrh AI (III)	0,26	14,6	71,1	37,7	776	24,1	17,7	65,9	0,036
	Sredina BI(III)	0,2	17,1	37,7	26,2	713	22,3	21,2	60,4	0,036
	Dno CI (III)	0,2	12	40	30,7	356	23,1	17,8	60,3	0,033
60-90	Vrh AI (III)	0,2	12,9	48,9	22,6	455	21,5	17,5	46,7	0,063
	Sredina BI(III)	0,2	15,6	42,7	24,9	510	21,9	18,2	49,2	0,034
	Dno CI (III)	0,2	13,2	31,8	23,6	265	18,4	17,5	49,9	0,031

4.9.2. Makroelementi

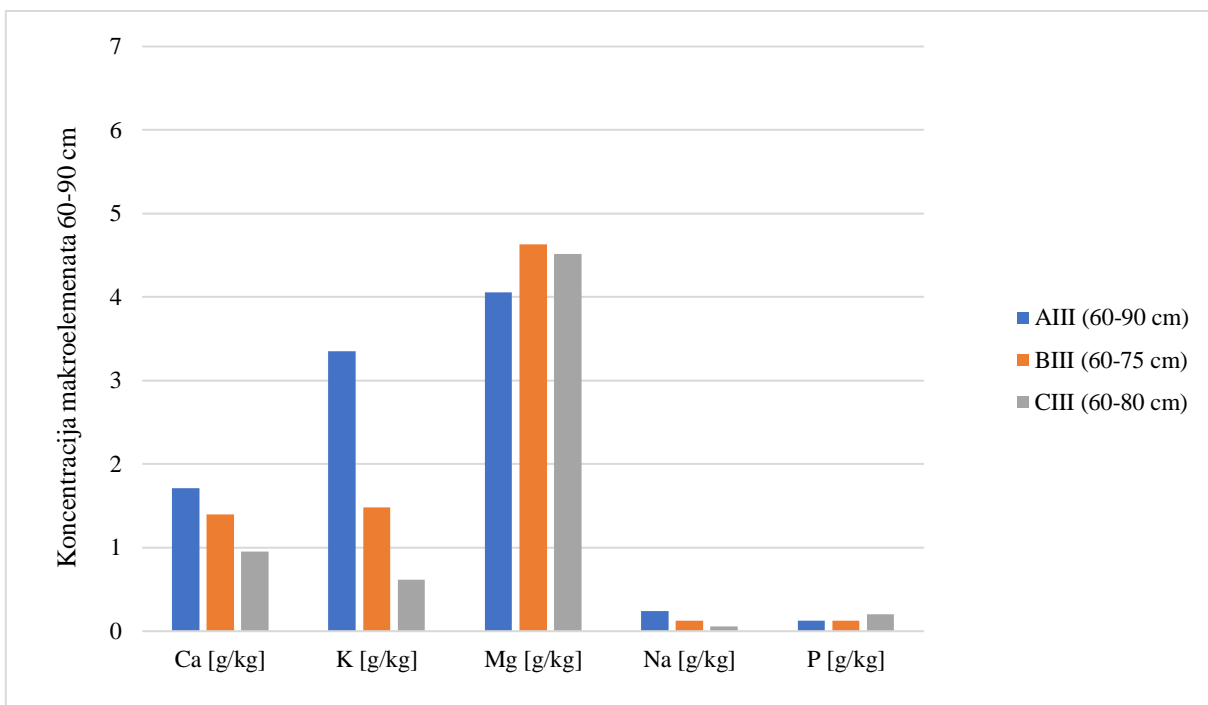
U Tablici 4-19. prikazane su ukupne koncentracije makroelemenata u tlu istraživanog područja Jazbina. Na temelju dobivenih rezultata utvrđene su razlike u koncentracijama makroelemenata ovisno o položaju na padini i dubini na kojoj su uzorci uzeti. Prikazane su koncentracije makroelemenata u tlu – kalcij (Ca), kalij (K), magnezij (Mg), natrij (Na), fosfor (P), željezo (Fe) izražene u g/kg (Slika 4-20., 4-21., 4-22., 4.23.).



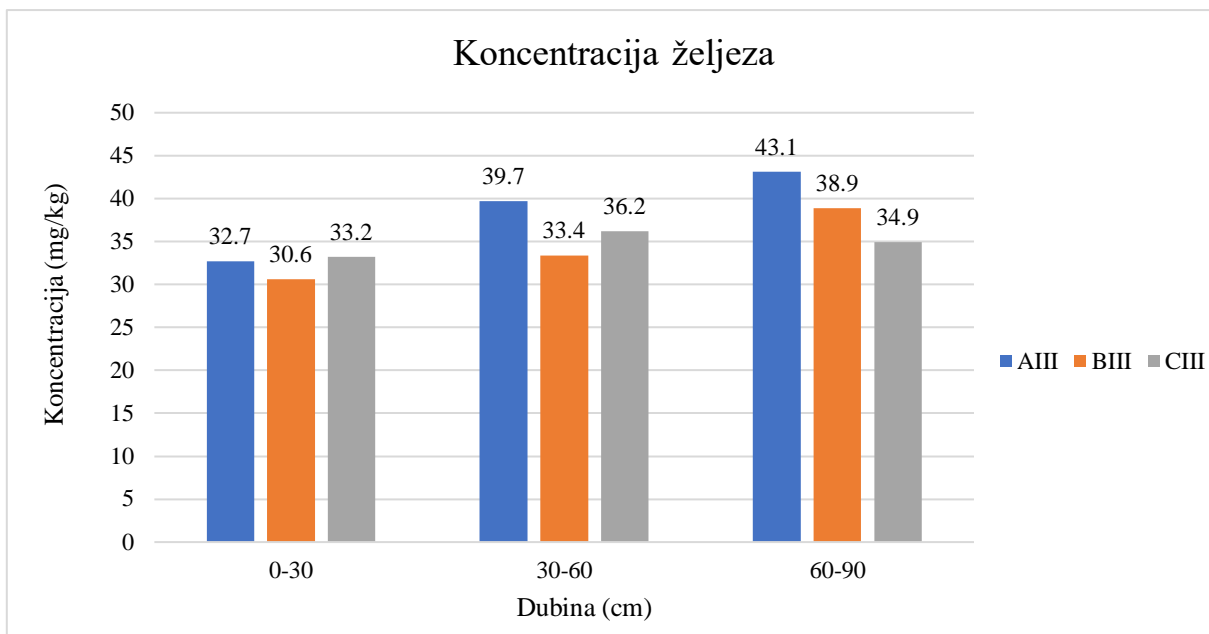
Slika 4-20. Grafički prikaz koncentracije makroelemenata na dubini 0-30 cm.



Slika 4-21. Grafički prikaz koncentracije makroelemenata na dubini 30-60 cm.



Slika 4-22. Grafički prikaz koncentracije makroelemenata na dubini 60-90 cm.



Slika 4-23. Grafički prikaz koncentracije željeza po dubinama u uzorcima.

Tablica 4-19. Rezultati određivanja ukupne koncentracije makroelemenata u tlu.

Dubina	Pozicija na padini	Ca [g/kg]	K [g/kg]	Mg [g/kg]	Na [g/kg]	P [g/kg]	Fe [g/kg]
0-30 cm	Vrh AI (AIII)	1,31	1,4	5,56	0,0504	0,543	32,7
	Sredina BI (BIII)	1,06	0,6	4,65	0,0406	0,336	30,6
	Dno CI (CIII)	1,53	2,5	4,85	0,115	0,417	33,2
30-60 cm	Vrh AI (AIII)	4,29	5,79	6,65	0,371	0,822	39,7
	Sredina BI (BIII)	1,35	1,94	5,12	0,129	0,252	33,4
	Dno CI (CIII)	1,28	2,3	5,05	0,116	0,287	36,2
60-90 cm	Vrh AI (AIII)	1,71	3,35	4,06	0,238	0,123	43,1
	Sredina BI (BIII)	1,4	1,48	4,63	0,126	0,128	38,9
	Dno CI (CIII)	0,95	0,62	4,52	0,0536	0,199	34,9

4.10. Rezultati rendgenske difrakcijske analize

Analiza mineralnog sastava tla provedena je na originalnim uzorcima < 2 mm (Prilog 1) te na frakciji čestica < 2 μm (Prilog 2). Nakon rendgenske difrakcije na prahu provedeni su dodatni tretmani na frakciji čestica tla < 2 μm u svrhu dobivanja preciznijih podataka o mineralnom sastavu te otklanjanja potencijalnih nesigurnosti oko određivanja mineralnog sastava (Prilog 3, 4 i 5).

Rezultati analiza pokazuju da su uzorci tla relativno slični te im se mineralni sastav neznatno razlikuje. Tablica 4-20. prikazuje rezultate analize mineralnog sastava na originalnim uzorcima. Uzorci sadrže kvarc, goethit, plagioklase, k-feldspate te od filosilikata tinjčaste minerale, kaolinit, klorit, 14 Å minerale smektit i vermikulit, klorit-vermikulit i miješano-slojne minerale. Tablica 4-21. prikazuje mineralni sastav frakcije < 2 μm u kojoj se nalaze kvarc, goethit, plagioklasi, k-feldspati, filosilikati: 14 Å smektit i vermikulit, klorit, kaolinit, klorit-vermikulit, miješano-slojne minerale te ilitični materijal.

U Tablici 4-20. može se vidjeti da su dominantni kvarc i plagioklasi koji čine trećinu udjela minerala u svim uzorcima frakcije < 2 mm. Uspoređivanjem mineralnog sastava uzoraka iz istih bušotina, može se zaključiti da uzorci uzeti iz istih bušotina u horizontu (0-30 cm) i horizontu (30-60 cm) imaju vrlo slične udjele minerala, dok se udio minerala iz uzoraka uzetih iz najdubljeg horizonta (60-90 cm) razlikuje. U frakciji < 2 μm udio kvarca i plagioklasa je dosta manji, a dominiraju kloriti, smektiti i miješano-slojni minerali.

Na uzorcima frakcije < 2 μm provodile su se metode tretiranja glicerinom, etilenglikolom, žarenjem te HCl-om omjera 1:1 kiseline i destilirane vode. Otapanje u klorovodičnoj kiselini (1:1 HCl) se radi iz razloga kako bi se mogla uočiti prisutnost klorita i/ili kaolinita u uzorcima te kako bi se uklonili Fe-oksidi. Tretiranjem uzoraka glicerinom 14 Å minerali grupe smektita ekspaniraju pri čemu dolazi do pomicanja njihovog difrakcijskog maksimuma na manje kuteve theta ($2\theta^\circ$, $\text{CuK}\alpha$). 14 Å vermikuliti ne reagiraju s glicerinom te njihova prva difrakcijska linija ostaje na 14 Å. Kloriti i kaoliniti također ne reagiraju te prva difrakcijska linija klorita ostaje na 14 Å, a druga na 7 Å, dok prva difrakcijska linija kaolinita ostaje na 7 Å.

Tretiranjem etilenglikolom svi smektiti i vermikuliti ekspandiraju, dok to kod klorita i kaolinita nije slučaj. Na temelju usporedbe difrakcijskih slika nakon tretiranja glicerinom i etilenglikolom moguće je razlikovati vermikulite od smektita.

Žarenjem dolazi do dehidracije, dehidroksilacije, a na visokim temperaturama destrukcije i kristalizacije novih faza. Žarenjem na 550°C nestaje kaolinit, pa tako nestaje i maksimum na 7 Å te se na taj način može dokazati njegovo prisustvo u uzorku, dok se žarenjem na 550°C primarni klorit blago pomiče na više difrakcijske kuteve te mu se intenzitet pojačava pa se na taj način može dokazati prisustvo klorita u uzorku (Mileusnić, 2007).

Tablica 4-20. Rezultati analize mineralnog sastava originalnih uzoraka < 2 mm.

Oznaka uzorka	Terenska oznaka uzorka	Kvarc (Qtz) (mas.%)	Goethit (Gt)	Plagioklasi (Pl) (mas.%)	K-feldspati (Kfs)	Tinjčasti minerali (T)	Kaolinit (Kln)	Klorit (Chl)	14 Å		Klorit-vermikulit (Chl-Vrm)	Miješano-slojni minerali (MM)	Amorfna Tvar (AC)
									Smektit (S)	Vermikulit (Vrm)			
9024	AIII 0-30 cm	20	+	17	?	++	+	++	+	?	+	+	+
9025	AIII 30-60 cm	18	+	14	?	++	+	++	+	?	+	+	+
9026	AIII 60-90 cm	20	+	8	?	+ / ++	+	+	+ / ++	?	+	+ / ++	+
9027	BIII 0-30 cm	21	+	17	?	++	+	++	+	?	+	+	+
9028	BIII 30-60 cm	21	+	14	?	++	+	++	+	?	+	+	+
9029	BIII 60-75 cm	21	+	14	?	+ / ++	+	+	+ / ++	?	+	+ / ++	+
9030	CIII 0-30 cm	23	+	15	?	++	+	++	+	?	+	+	+
9031	CIII 30-60 cm	20	+	14	?	++	+	++	+	?	+	+	+
9032	CIII 60-80 cm	19	+	12	?	++	+	++	+	?	+	+	+

Tablica 4-21. Rezultati analize mineralnog sastava frakcije < 2 µm.

Oznaka uzorka	Terenska oznaka uzorka	Udio glinovite frakcije (%)	Kvarc (Qtz) (mas.%)	Goethit (Gt)	Plagioklasi (Pl)	K-feldspati (Kfs)	Ilitični materijal (Ill)	Kaolinit (Kln)	Klorit (Chl)	14 Å		Klorit-vermikulit (Chl-Vrm)	Miješano-slojni minerali (MM)	Amorfna Tvar (AC)
										Smektit (S)	Vermikulit (Vrm)			
9024 < 2 µm	AIII 0-30 cm	23	4	+	?	?	++	+	++/+++	+	?	++	+ / ++	+ / ++
9025 < 2 µm	AIII 30-60 cm	27	3-4	+	?	?	++	+	++	++	?	+ / ++	++	+ / ++
9026 < 2 µm	AIII 60-90 cm	40	4-5	+ / ++	-	?	++ / +++	+	-	+++	?	+	++ / +++	+
9027 < 2 µm	BIII 0-30 cm	24	4	+	?	?	++	+	++ / +++	+	?	+	+ / ++	+ / ++
9028 < 2 µm	BIII 30-60 cm	24	4	+	+	?	++	+	++	++	?	+ / ++	++	++
9029 < 2 µm	BIII 60-75 cm	27	4	+ / ++	?	?	++ / +++	+	?	++ / +++	?	+ / ++	++ / +++	+
9030 < 2 µm	CIII 0-30 cm	23	3-4	+	?	?	++	+	++ / +++	+	?	+	+	+ / ++
9031 < 2 µm	CIII 30-60 cm	27	4	+	+	?	++	+	++	++	?	+ / ++	++	+ / ++
9032 < 2 µm	CIII 60-80 cm	32	3-4	+	?	?	++ / +++	+	++	++	?	+ / ++	++	+ / ++

5. DISKUSIJA

U sklopu ovog diplomskog rada provedena su istraživanja s ciljem određivanja utjecaja mineraloškog sastava na transport metala u profilu pseudoglejnog tla na lokaciji Jazbina. Uzorci su prikupljeni na različitim dubinama duž pedoloških profila: 0-30 cm, 30-60 cm i 60-90 cm.

Vrijednost pH tla duž pedoloških profila je ujednačena. Prema *Soil Survey Manual* (1993) određivanje aktivne kiselosti u suspenziji s H₂O pokazalo je da su svi uzorci tla jako kiseli, dok je određivanje potencijalne kiselosti u otopini 0,01 M CaCl₂ pokazalo vrlo jaku do ekstremnu kiselost tla. Potencijalna kiselost je određivana i u otopini 1 M KCl-a gdje su vrijednosti najniže te dolaze do granice ultra kiselog tla. Zakiseljavanje tla generira Al³⁺ i H⁺ ione u tlu, a zalučivanje 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).

Električna vodljivost tla je parametar koji se koristi za izražavanje slanosti tla. Vrijednosti električne vodljivosti tla su relativno niske i ustaljene duž pedoloških profila. Porastom dubine dolazi do blagog porasta električne vodljivosti tla. Veće vrijednosti električne vodljivosti ukazuju na povećanu koncentraciju soli, odnosno kationa i/ili aniona u otopini tla. U kiselim tlima povećan je sadržaj H⁺ i Al³⁺ na adsorpcijskom kompleksu i u otopini tla, dok se u zaslanjenim tlima javlja visoka koncentracija soli u otopini tla i/ili natrija na adsorpcijskom kompleksu. Koncentracija soli u otopini tla ovisi o intenzitetu primanja iona, a njezino povećanje nerijetko je uzrokovano gnojidbom (Čoga i Slunjski, 2018).

Minerali glina 1:1 imaju malu specifičnu površinu te niski kapacitet kationske izmjene pa će stoga i vrijednosti električne vodljivosti biti niže jer se minerali glina 1:1 sastoje od samo jednog sloja oktaedara i tetraedara. S druge strane kod minerala glina 2:1 sloj oktaedara je smješten između slojeva tetraedara te ulazak vode i iona omogućuje činjenica da su slojevi više odvojeni nego kod 1:1 minerala glina zbog djelomičnog električnog odbijanja slojeva (Zhou i Keeling, 2013). Zbog toga, tijekom procesa ulaska vode između slojeva dolazi do bubrenja minerala kao što je smektit koji se nalazi u gotovo svim ispitivanim uzorcima tla te upravo zbog svojstva bubrenja, veće specifične površine i kapaciteta kationske izmjene, veće vrijednosti električne

vodljivosti mogu se povezati s povećanim udjelom smektita u pojedinim uzorcima (Kriiaa i sur., 2014).

Prema rezultatima granulometrijske analize, u analiziranim uzorcima tla dominiraju čestice dimenzije praha, gline su manje zastupljene, dok je pijesak vrlo malo zastupljen. Granulometrijski sastav tla duž pedoloških profila je relativno ujednačen te dolazi do promjene sastava pojedinih vrsta čestica za nekoliko postotaka.

Različiti elementi imaju različitu preferiranu frakciju čestica za koju se vežu. Slika 5-1. pokazuje koeficijente kompatibilnosti pojedinih elemenata s veličinama čestica. Vidljivo je da Zn, Fe, Co, Cu i Mn imaju blisku povezanost korelacijskim koeficijentom s dimenzijama čestica < 30 μm što se može povezati s njihovom prisutnošću u analiziranim uzorcima u kojima dominiraju čestice dimenzije praha. Povezanost između K, Cr i Ni s dimenzijama čestica < 30 μm je manja, dok Ca ne pokazuje povezanost ni s jednom frakcijom čestica. Korelacijski koeficijent naglo opada pri veličini čestica 40-50 μm te postaje negativan pri veličini čestica 50-63 μm . Slaba korelacija elemenata i čestica > 30 μm ukazuju da je većina tvari te veličine inertna prema elementima u tragovima (He i Bartholdy, 2012).

	Komponente		
	Korelacijski koeficijenti		
	1	2	3
Zn	0.956		
Fe	0.941		
30-20 μm	0.933		
20-10 μm	0.933		
ORG	0.926		
<10 μm	0.910	-0.330	
Ti	0.909		
Co	0.900		
Br	0.893		-0.358
Sr	0.887		
Cu	0.853		-0.318
Rb	0.831		
Ga	0.820		
Mn	0.813		
V	0.734		
K	0.733		0.502
Ni	0.716		
Smektit	0.712		
Y	0.711		
Cr	0.677		
Ca	0.649	0.547	
40-30 μm	0.646	0.521	0.483
Nb	0.312		
50-40 μm	0.818	0.492	
Kaolinite	0.333	0.789	-0.315
Chlorite	0.784	-0.551	
Za	0.551	0.747	
63-50 μm	-0.367	0.629	0.547
Illit	0.596		
Mo	0.383	-0.541	
As	0.496		-0.534

Slika 5-1. Korelacija elemenata s veličinom čestica (He i Bartholdy, 2012).

Povećani sadržaj organske tvari je karakterističan za tlo bliže površini jer se nalazi u obliku korijenja biljaka kao produkt raspadanja, dok veće količine organske tvari na većoj dubini mogu biti produkt poljoprivredne aktivnosti kao što je oranje. Sadržaj organske tvari u tlu generalno se smanjuje s dubinom. Sadržaj i kvaliteta organske tvari utječu na mobilnost i distribuciju metala. Teški metali stvaraju komplekse s organskom tvari u tlu koji su različiti za svaki metal (Barančiková i Makovníková, 2003). Rezultati pokazuju da se u uzorcima maseni udio organske tvari kreće između 0,78 i 2,13 %.

Koncentracije kroma u uzorcima kreću se između 28,9 i 71,1 mg/kg te ne prelaze vrijednosti propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 32/10). Raspon koncentracija kroma u tlima Središnje Hrvatske je od 28 do 254 mg/kg, a vrijednost medijana iznosi 74 mg/kg što znači da se izmjerene koncentracije kroma u analiziranim uzorcima nalaze unutar navedenog raspona. Sadržaj kroma se razlikuje u različitim tlima te je povezan s mineralogijom tla. Manji dio kroma se oslobađa trošenjem i fiksira se u mineralima glina ili se koprecipitira sa željezovim i/ili manganovim oksihidroksidima (Halamić i Miko, 2009).

Koncentracije kroma ispod 35 mg/kg se uglavnom nalaze na područjima s karbonatnom podlogom, dok se koncentracije iznad 50 mg/kg povezuju s tlima koja su nastala na magmatskoj podlozi (Bažon, 2013.). Željezovito-manganski oksihidroksidi mogu imati utjecaj na koncentracije metala i njihovu distribuciju u profile. Anioni kromata i dikromata (Cr^{6+}) mogu se adsorbirati na Fe-okside, dok pri niskom pH ($< 5,3$), Fe^{2+} ioni mogu uzrokovati redukciju Cr^{6+} u Cr^{3+} . S druge strane, prisutnost Mn-oksida uzrokuje oksidaciju Cr^{3+} u Cr^{6+} . Takve složene interakcije u niskim pH uvjetima kakvi su u analiziranim uzorcima, mogu dovesti do vezivanja kroma s Fe-Mn oksihidroksidima (Glenna i Bjarne, 2022). U analiziranim uzorcima u kojima je $\text{pH} < 4$, Cr^{3+} se adsorbira na kaolinit koji se nalazi u svim uzorcima te će zbog toga imati nisku mobilnost kroz tlo. Uzorci u kojima je izmjereni pH između 4 i 5, kombinacija precipitacije sa željezovim i/ili manganovim oksihidroksidima i adsorpcije na već spomenuti kaolinit, uzrokovat će poprilično nisku mobilnost kroma, dok će u uzorcima koji imaju pH veći od 5, precipitacija sa željezovim i/ili manganovim oksihidroksidima uzrokovati nemobilnost kroma (Griffin i sur., 1977).

Koncentracije bakra u uzorcima kreću se između 22,6 i 53,4 mg/kg te ne prelaze vrijednosti propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 32/10). Raspon

koncentracija bakra u tlima Središnje Hrvatske je od 3 do 248 mg/kg, a vrijednost medijana iznosi 19 mg/kg što znači da se izmjerene koncentracije bakra u analiziranim uzorcima nalaze unutar navedenog raspona. Mobilnost bakra uvjetovana je prisutnošću humusne kiseline, organskih liganada, minerala glina i topivih karbonata. Također, njegova mobilnost u tlima jako ovisi o koncentraciji organskog ugljika i pH. Mobilnost bakra visoka je kod pH 5,5, a slaba je u alkalnoj i neutralnoj sredini (Halamić i Miko, 2009). Prema Refaey i sur. (2017), bakar je pokazao afinitet prema adsorpciji na minerale glina, odnosno smektit i kaolinit koji nalaze i u svim analiziranim uzorcima na lokaciji Jazbina. Rezultati analiziranih uzoraka pokazuju više koncentracije bakra u najplićem horizontu 0-30 cm, u odnosu na ostale horizonte na većoj dubini. To je posljedica tretiranja vinove loze smjesama koje sadrže bakar u svrhu zaštite, ali i visoke reaktivnosti bakra (Romić i Romić, 2003.).

Koncentracije olova kreću se između 17,5 i 23,4 mg/kg te ne prelaze vrijednosti propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 32/10). Raspon koncentracija olova u tlima Središnje Hrvatske je od 14 do 217 mg/kg, a vrijednost medijana iznosi 27 mg/kg što znači da se izmjerene koncentracije olova u analiziranim uzorcima nalaze unutar navedenog raspona. Mobilnost olova je mala i ograničena je s tendencijom adsorpcije na Fe-Mn oksihidrokside, minerale glina i netopivu organsku tvar, a olakšana stvaranjem topivih organskih kompleksa i anionskih kompleksa. Površine minerala glina pogodne su za stvaranje ovojnice odnosno za precipitaciju Fe i Mn oksihidroksida koji imaju tendenciju vezivanja olova na sebe. Olovo je element u tragovima u K-feldspatima i tinjcima, a u manjoj mjeri i u plagioklasima te u apatitu (Halamić i Miko, 2009).

Koncentracije cinka kreću se između 46,7 i 65,9 mg/kg te ne prelaze vrijednosti propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 32/10). Raspon koncentracija cinka u tlima Središnje Hrvatske je od 28 do 477 mg/kg, a vrijednost medijana iznosi 73 mg/kg što znači da se izmjerene koncentracije cinka u analiziranim uzorcima nalaze unutar navedenog raspona. U najvećoj mjeri koncentracija cinka ovisi o kemizmu matičnih stijena, količini organske tvari i pH vrijednosti. Cink je relativno mobilan pri manjim pH vrijednostima (pH < 4,5). On se adsorbira na Fe-Mn oksihidrokside, minerale glina i organsku tvar (Halamić i Miko, 2009). Prema Refaey i sur. (2014), cink se veže elektrostatskim interakcijama za čvrstu fazu u odnosu na bakar koji se veže kroz unutarnje komplekse

na smektit i Fe-oksihidrokside. Zbog toga je afinitet cinka za vezivanje u čvrstu fazu manji u odnosu na bakar.

Koncentracije nikla kreću se između 17,7 i 24,1 mg/kg te ne prelaze vrijednosti propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 32/10). Raspon koncentracija nikla u tlima Središnje Hrvatske je od 12 do 427 mg/kg, a vrijednost medijana iznosi 33 mg/kg što znači da se izmjerene koncentracije nikla u analiziranim uzorcima nalaze unutar navedenog raspona. U urbanom području količina nikla je čak do pet puta veća u usporedbi s istraživanim područjem (Romić i Romić, 2003). Nikal je relativno slabo pokretljiv radi jake tendencije adsorpcije na minerale glina i na Fe-Mn oksihidrokside. Osim toga, značajna je sorpcija na limonit i humusne tvari. Može predstavljati problem na poljoprivrednom zemljištu koje prima otpad kao što je kanalizacijski mulj na način da se taloži u sedimentu procesima precipitacije, kompleksacije i adsorpcije na glinovite čestice (Halamić i Miko, 2009). Bruemmer i sur. (1988) navode da je nikal visokog potencijala da bude obogaćen u mineralima glina. Zbog sličnog ionskog potencijala magneziju, postoji mogućnost njihove zamjene u feromagnezijskim mineralima.

Koncentracije kobalta kreću se između 11,6 i 17,1 mg/kg. Raspon koncentracija kobalta u tlima Središnje Hrvatske je od 3 do 36 mg/kg, a vrijednost medijana iznosi 11 mg/kg što znači da se izmjerene koncentracije kobalta u analiziranim uzorcima nalaze unutar navedenog raspona. Mobilnost kobalta kontrolirana je manganom i željezom. Sorpcijska veza na okside mangana jača je nego na okside željeza. Mobilni Co-ioni vežu se za minerale glina i lako se koprecipitiraju sa Fe i Mn oksihidroksidima. Tako kobalt ostaje mobilan samo u kiselim uvjetima (Halamić i Miko, 2009). Prema dobivenim rezultatima može se primijetiti da su najveće koncentracije kobalta u analiziranim uzorcima povezane s najvećim postotkom masenog udjela Fe-Mn oksihidroksida.

Koncentracije žive kreću se između 0,031 i 0,063 mg/kg te ne prelaze vrijednosti propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 32/10). Raspon koncentracija žive u tlima Središnje Hrvatske je od 0,005 do 4,54 mg/kg, a vrijednost medijana iznosi 0,05 mg/kg što znači da se izmjerene koncentracije žive u analiziranim uzorcima nalaze unutar navedenog raspona. Zadržavanje žive u tlu i sedimentima uzrokuje vezivanje na okside mangana i željeza, čestice glina i organsku materiju te uvjetuje precipitaciju sulfida, a ovisi o

količini žive, količini gline i humusne tvari, pH, mikrobiološkoj i biokemijskoj aktivnosti, kao i o prozračivanju tla. U dubljim slojevima tla živa se najčešće veže za minerale glina, posebno za montmorilonit i kaolinit. U gornjim slojevima živa i njezini kompleksi vežu se na organsku tvar (Halamić i Miko, 2009).

Koncentracije kadmija kreću se između 0,2 i 0,27 mg/kg te ne prelaze vrijednosti propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 32/10). Raspon koncentracija kadmija u tlima Središnje Hrvatske je od 0,2 do 9,4 mg/kg, a vrijednost medijana iznosi 0,2 mg/kg što znači da se izmjerene koncentracije kadmija u analiziranim uzorcima nalaze unutar navedenog raspona. Mobilnost ovog elementa je vrlo mala i jako ovisi o pH-vrijednosti okoliša. Dostupan kadmij formira helate s organskom tvari ili se apsorbira u minerale glina (Halamić i Miko, 2009).

Koncentracije mangana u uzorcima kreću se između 265 i 776 mg/kg. Raspon koncentracija mangana u tlima Središnje Hrvatske je od 131 do 5619 mg/kg, a vrijednost medijana iznosi 551 mg/kg što znači da se izmjerene koncentracije mangana u analiziranim uzorcima nalaze unutar navedenog raspona. Mangan je mobilan samo u kiselom reducirajućem okolišu te je njegova dostupnost strogo kontrolirana pH/Eh uvjetima (Halamić i Miko, 2009). Vrijednosti koncentracije mangana u horizontu 30-60 cm vrha i sredine padine prelaze medijan za istraživano područje. Biogeokemija mangana u tlima je vrlo složena i oksidacijsko-redukcijski procesi koji uključuju mangan su određeni fizičkim, kemijskim i mikrobiološkim procesima (Bažon, 2013.)

Koncentracije željeza u uzorcima kreću se između 30,6 i 43,1 g/kg. Uobičajena koncentracija željeza u tlu iznosi od 20 do 550 g/kg što znači da se izmjerene koncentracije željeza u analiziranim uzorcima nalaze unutar navedenog raspona (Vukšić i Šperanda, 2016). Željezo je umjereno mobilno kao Fe^{2+} , a nije mobilno kao Fe^{3+} . Njegova dostupnost u sekundarnom okolišu uvelike ovisi o pH/Eh odnosu. S porastom pH i Eh vrijednosti koncentracije Fe rastu i precipitacija je relativno brza. Tako nastaju vrlo raširene Fe-hidroksidne prevlake koje kontroliraju mobilnost i mnogih drugih adsorbiranih ili koprecipitiranih elemenata od kojih se u ispitivanim uzorcima nalaze Cr, Mn, Co, Ni, Cu i Zn (Halamić i Miko, 2009).

Koncentracije kalcija u uzorcima kreću se između 0,95 i 4,29 g/kg. Raspon koncentracija kalcija u tlima Središnje Hrvatske je od 0,7 do 267,9 g/kg, a vrijednost medijana iznosi 5,2 g/kg što

znači da se izmjerene koncentracije kalcija u analiziranim uzorcima nalaze unutar navedenog raspona (Tumara, 2015.). Nekarbonatna tla opskrbljuju se kalcijem iz silikatnih minerala, uključujući feldspate, piroksene i amfibole. Prisutnost kalcija pomaže flokulaciju čestica glina u tlu. Kalcij se koncentrira u karbonatima, anortozitima i sedimentnim karbonatnim stijinama. Mobilizira se trošenjem stijena, a pH vrijednost uvjetuje koji mineral će se prvo trošiti i kako brzo će se kalcij oslobađati iz minerala domaćina. Dostupni ioni kalcija mogu biti ugrađeni u aktivnu organsku tvar ili biti adsorbirani na minerale glina. Ovaj mineral je vrlo mobilan. Udio kalcija u sedimentima određen je udjelom karbonata (Halamić i Miko, 2009). Usporedbom određenih vrijednosti koncentracije kalcija u analiziranim uzorcima i prosječne vrijednosti kalcija u tlu središnje Hrvatske, može se primijetiti da su dobivene koncentracije relativno niske u odnosu na ostatak središnje Hrvatske.

Koncentracije kalija u uzorcima kreću se između 0,6 i 5,79 g/kg. Raspon koncentracija kalija u tlima Središnje Hrvatske je od 3,3 do 32,8 g/kg, a vrijednost medijana iznosi 16 g/kg, što znači da se izmjerene koncentracije kalija u analiziranim uzorcima nalaze unutar navedenog raspona (Tumara, 2015.). U tlima se kalij najčešće akumulira u mineralima glina (npr. u tlima bogatim illitom). Glavni minerali nositelji kalija su kalijski feldspati, feldspatoidi, tinjci (muskovit i biotit) te evaporitni minerali. Nakon oslobađanja iz minerala, kalij je relativno mobilan, ali se obično vrlo brzo apsorbira u minerale glina. Tinjci poput muskovita, illita i hidromuskovita su relativno postojani (Halamić i Miko, 2009).

Koncentracije magnezija u uzorcima kreću se između 4,06 i 6,65 g/kg. Raspon koncentracija magnezija u tlima Središnje Hrvatske je od 2,3 do 75,2 g/kg, a vrijednost medijana iznosi 6,7 g/kg, što znači da se izmjerene koncentracije magnezija u analiziranim uzorcima nalaze unutar navedenog raspona (Tumara, 2015.). U tlu se magnezij ponaša slično kalciju te se može primijetiti da prati vrijednosti koncentracija kalcija s najvećom vrijednošću oba elementa u analiziranom uzorku tla iz horizonta 30-60 cm s vrha padine. U sedimentnim stijinama magnezij se nalazi u različitim mineralima (klorit, glaukonit i dolomit). Magnezij je mobilniji od kalija. Smanjenjem ionskog odnosa $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ talože se Ca-Mg karbonati (dolomit i magnezit). Otopljeni magnezijevi ioni mogu se vezati na minerale glina ili na aktivnu organsku materiju (Halamić i Miko, 2009).

Koncentracije natrija u uzorcima kreću se između 0,0406 i 0,371 g/kg. Raspon koncentracija natrija u tlima Središnje Hrvatske je od 1,1 do 32,1 g/kg, a vrijednost medijana iznosi 7,9 g/kg, što znači da se izmjerene koncentracije natrija u analiziranim uzorcima nalaze unutar navedenog raspona (Tumara, 2015.). Najveća količina natrija u tlu nalazi se u mineralima plagioklasa, a može ga se još pronaći i u tinjcima. Natrij je jedan od najmobilnijih metala te je učestala njegova zamjena s Ca^{2+} npr. u montmorilonitima (Halamić i Miko, 2009). Koncentracije natrija analiziranim uzorcima su vrlo niske te se može primijetiti da promjene koncentracija natrija prate kalcij i kalij.

Koncentracije fosfora u uzorcima kreću se između 0,123 i 0,822 g/kg. Mobilnost fosfora je mala do umjerena i određena je topivošću fosfata. Otopljeni fosfor vezan je uz aktivnu organsku tvar ili se precipitira pomoću Ca i Fe tvoreći sekundarne fosfate. Najveća topivost fosfora je oko pH 7. Općenito, veće koncentracije fosfora registrirane su na područjima s intenzivnijom poljoprivrednom proizvodnjom zbog upotrebe umjetnih gnojiva na bazi fosfora (Halamić i Miko, 2009). Prema dobivenim rezultatima koncentracija fosfora u analiziranim uzorcima, može se primijetiti da koncentracije prate ostale biogene elemente s najvećom vrijednosti u horizontu 30-60 cm na vrhu padine.

6. ZAKLJUČAK

Cilj istraživanja ovog diplomskog rada bio je odrediti utjecaj mineraloškog sastava na ponašanje određenih metalnih kationa u profilu pseudoglejnog tla na području vinogradarsko–vinarskog pokušališta Jazbina.

Glavni zaključci dobiveni istraživanjem uzoraka tla na području Jazbine su:

- Terenskim istraživanjima tlo je determinirano kao rigolano tlo iz pseudogleja obronačnog koji pripada redu semiterestričkih tala. U podlozi se nalaze pleistocenske ilovine i pliocenske gline. Određena su po tri horizonta na vrhu (AIII), sredini (BIII) i dnu (CIII) padine na dubinama 0-30 cm, 30-60 cm i 60-90 cm.
- U uzorcima su dominantne čestice praha, a subdominantne čestice gline. Električna vodljivost duž pedoloških profila je relativno niska i stalna, a pH vrijednost u otopini 0,01 M CaCl₂ se kreće između 4,2 i 5,0. Sadržaj organske tvari i karbonata je nizak te se smanjuje s dubinom, dok udio Fe-Mn oksihidroksida ne prelazi 10 % ni u jednom od analiziranih uzoraka.
- Utvrđene su koncentracije kadmija (Cd), kobalta (Co), kroma (Cr), bakra (Cu), mangana (Mn), nikla (Ni), olova (Pb), cinka (Zn), žive (Hg), željeza (Fe), kalcija (Ca), kalija (K), magnezija (Mg), natrija (Na) i fosfora (P).
- Analizom mineralnog sastava tla u uzorcima određeni su: kvarc, plagioklasi, goethit, k-feldspati, filosilikati: 14 Å minerali smektit i vermikulit, tinjčasti minerali, klorit, klorit-vermikulit, kaolinit te miješanoslojni minerali.
- Prema rezultatima istraživanja vidljivo je da su željezo i mangan dominantni teški metali u analiziranim uzorcima što je karakterističko za pseudoglejna tla gdje navedeni metali sudjeluju u oksidacijsko-redukcijskim procesima te tako tlo poprima svoj karakteristični izgled. Koncentracije biogenih elemenata (Ca, K, Na, P, Mg) značajnije su u horizontu 30-60 cm vrha padine. Nakon te dubine dolazi do pada njihove koncentracije što je posljedica granulometrijskog sastava u kojem dominira glina koja uzrokuje slabiju propusnost tla.

7. LITERATURA

Baldracchi M., Benoit P., Cambier P., Eklo O. M., Gargini A., Gemitzi A., Gurel M., Kløve B., Nakic Z., Preda E., Ruzicic S., Wachniew P., Trevisani M. (2013): Groundwater Pollution and Quality Monitoring Approaches at the European Level. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol 43, str. 323–408.

Barancíková, G., Makovníková, J. (2003): The Influence of Soil Humic Acid Quality on Sorption and Mobility of Heavy Metals. *Plant, Soil and Environment*, vol. 49, str. 565-571.

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, 66 str.

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*, Vol. 78, No. 2, str. 95-106.

Bruemmer, G.W., Gerth, J., Tiller, K.G. (1988): Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. *J. Soil Sci.*, 39, 37 - 51.

Brümmer, H. (2008): Particle characterisation in excipients, drug products and drug substances. *Life Science Technical Bulletin*, Vol. 1, No. 11, str. 1-6.

Campos M. M., Campos C. R. (2017): Applications of quartering method in soils and foods. *Journal of Engineering Research and Application* ISSN : 2248-9622, Vol. 7, Issue 1, (Part-2), str. 35-39.

Čoga L., Slunski S. (2018): Dijagnostika tla u ishrani bilja. Priručnik za uzorkovanja i analitiku tla, str. 89-93.

Di Stefano, C., Ferro, V., Mirabile, S. (2010): Comparison between grain-size analyses using laser diffraction and sedimentation methods. *Biosystems Engineering*, Vol. 106, Issue 2, str. 205-215.

D. L. Sparks, A. L. Page , P. A. Helmke, Richard H. Loeppert (2020): *Methods of Soil Analysis, Part 3: Chemical Methods*, str. 475-480.

Eshel, G., Levy, G.J., Mingelgrin, U., Singer, M.J. (2004): Critical Evaluation of the Use of Laser Diffraction for Particle-Size Distribution Analysis. *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 68, str. 736-743.

Gee, G. W., D. Or (2002): Particle-size analysis. In: J. H. Dane & G. C. Topp (Eds.), *Soil Science Society of America Book Series: Vol. 5, Methods of soil analysis. Part 4. Physical methods*, str. 255–293.

Gee, G. W., J. W Bauder (1986): Particle – size analysis, In: Klute A. (ed.): *Methods of Soil Analysis. No. 9, Part 1 in the series Agronomy*, str. 383–411.

Griffin, R.A., Au, Anna K., Frost, R. R. (1977): Effect of pH on adsorption of chromium from landfill-leachate by clay minerals. *Journal of Environmental Science and Health . Part A: Environmental Science and Engineering*, vol. 12, ISSN 8, str. 431-449.

Grisso, R., Alex, M., Holshouser, D., Thomason, W. (2009): *Precision Farming Tools: Soil Electrical Conductivity*. Virginia Tech, str. 442 – 508.

Halamić, J., Miko, S. (ur.). (2009). *Geokemijski atlas Republike Hrvatske*. Hrvatski geološki institut, Zagreb.

He, C., Bartholdy, J., Christiansen, C., (2012): Clay mineralogy, grain size distribution and their correlations with trace metals in the salt marsh sediments of the Skallingen barrier spit, Danish Wadden Sea. *Environmental Earth Sciences*, vol. 67, str. 759-769.

Houba V. J. G., Uittenbogaard J., Pellen P. (1996): Wageningen evaluating programmes for analytical laboratories (WEPAL) organization and purpose. *Commun Soil Sci Plan* 27(3-4): str. 421-431.

HRN ISO 10390:2005 (2005.) Kakvoća tla - Određivanje pH-vrijednosti. 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 11464:2004 (2004.) Kakvoća tla - Priprema uzorka za fizikalno-kemijske analize. 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 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 fluorescencijskom 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.

Hrvatski sabor (2013): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja. Narodne novine 32/10.

Husnjak, S. (2014): Sistematika tala Hrvatske. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu. Hrvatska sveučilišna naklada. Zagreb.

Jašaragić-Rako, T. (2015): Sorpcija potencijalno toksičnih elemenata u tlu. Diplomski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, str. 25.

Kettler T. A., Doran J. W., Gilbert T. L. (2001): Simplified method for soil particle-size determination to accompany soil-quality analyses. *Soil Sci Soc Am J*, Vol. 65, str. 849-852.

Kriaa, A., Hajji, M., Jamoussi, F. i sur. (2014): Electrical conductivity of 1 : 1 and 2 : 1 clay minerals. *Surf. Engin. Appl. Electrochem.* 50, str. 84–94.

Lewen N., (2011): The use of atomic spectroscopy in the pharmaceutical industry for the determination of trace elements in pharmaceuticals. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 55, str. 653–661.

McCave, I.N., Bryant, R.J., Cook, H.F. Coughanowr, C.A. (1986): Evaluation of a laser-diffraction-size analyzer for use with natural sediments. *Journal of Sedimentary Petrology* 56(4), str. 561-564.

Mehra, O. P. i Jackson, M. L. (1960): Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays CLAY Minerals*, Vol. 7, str. 317- 327.

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

Muller, G. (1967): *Methods in Sedimentary Petrology*. Sedimentary Petrology, Part I. – Schweitzerbart, Stuttgart, str. 283.

Pavkov D. V., Bakić M. G., Maksimović V., Matović B., Đukić M. (2019): Rendgenska difraktometrija praha – XRPD. Sinteza 2019 - International Scientific Conference on Information Technology and Data Related Research, Belgrade, Singidunum University, Serbia, 2019, str. 341-348.

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*, Vol. 74, No. 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.*

Perković I., Pernar N., Bakšić D. (2013): Usporedba dvije metode prosijavanja i sedimentacije za određivanje granulometrijskog sastava tla – Mogućnosti i ograničenja interpretacije. *Izvorni znanstveni članci, Šumarski list*, Vol. 11-12, str. 567-574.

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*, vol. 187, ISSN 0301-4797, str 273-285.

Refaey, Y., Jansen, B., El-Shater, A., El-Haddad, A., Kalbitz, K. (2014): The role of dissolved organic matter in adsorbing heavy metals in clay-rich soils. *Vadose Zone Journal*.

Romić, M., Romić, D. (2003): Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area. *Environmental Geology*, vol. 43, str. 795-805.

Roškar L. (2016). *Prostorna varijabilnost otpora tla i trenutačne vlage u vinogradima različite starosti. Diplomski rad. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.*

Rouessac, F., Rouessac, A., (2007): *Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods and Techniques*, Second edition, Wiley, 2007.

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.

Rubinić V., Lazarević B., Husnjak S., Durn G. (2015). Climate and relief influence on particle size distribution and chemical properties of Pseudogley soils in Croatia. *Catena*. 127C, str. 340-348.

Slovenec, D. (2011): *Opća mineralogija*. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu. Rudarsko-geološko-naftni fakultet. Sveučilište u Zagrebu. str. 224-250.

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

Šikić, K., Basch, O. & Šimunić, A. (1979): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, Tumač za list Zgreb L33–80. – Institut za geološka istraživanja, Zagreb (1972); Savezni geološki institut, Beograd, 81 str.

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*. Posebno izdanje knjiga Akademije nauka i umjetnosti Bosne i Hercegovine - odjela prirodnih i matematičkih nauka, Sarajevo.

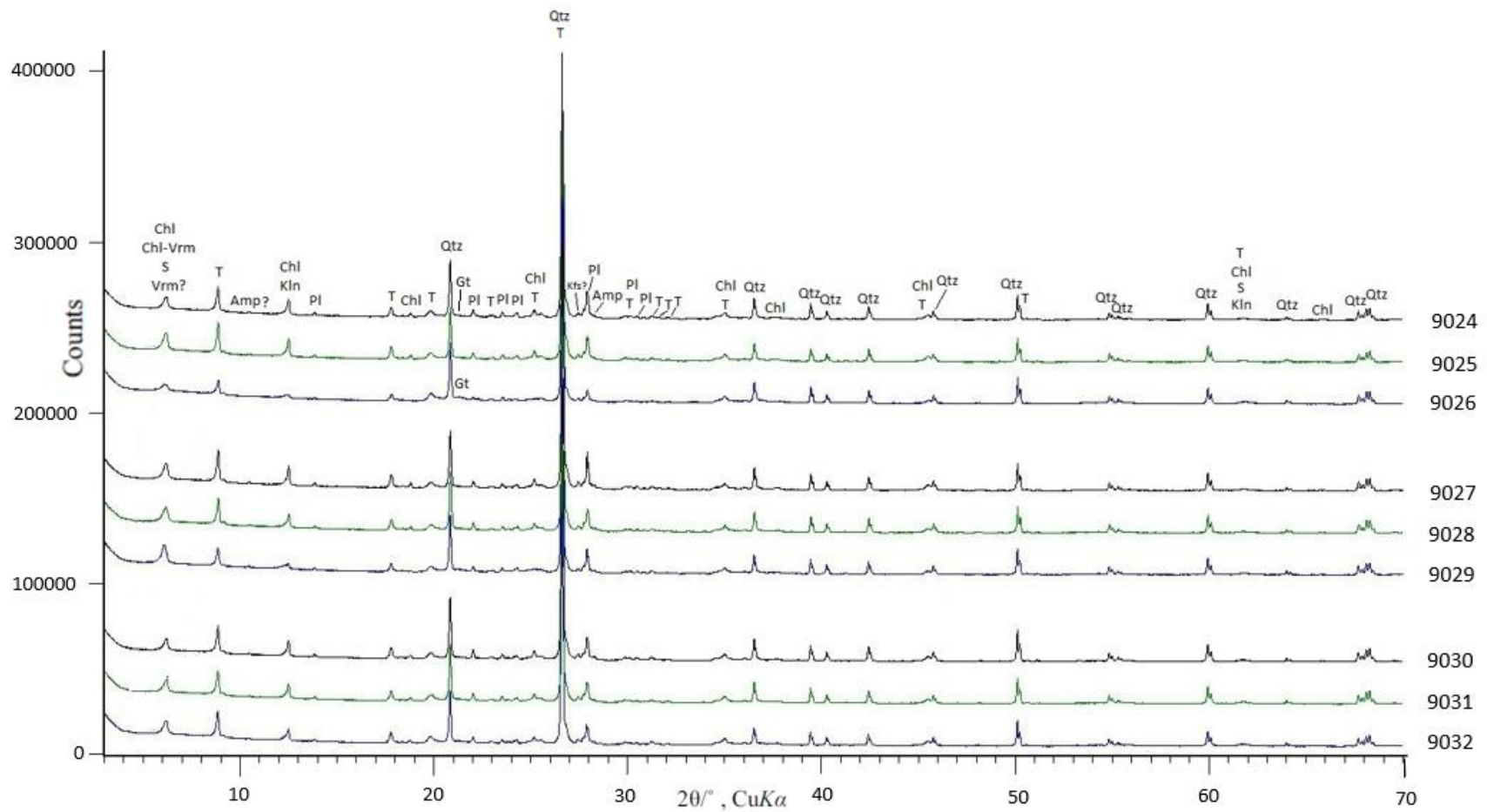
Thomas, G. E., Strobel, B. W. (2022): Mobility of iron-oxide associated elements in pseudogley soils: influence of parent material age and land use. *Geoderma*, vol. 416, ISSN: 115801.

Tumara D. (2015.): *Geokemijske i mineraloške značajke tla u priljevnom području crpilišta Velika Gorica*. Diplomski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu.

Vukšić, N. i Šperanda, M. (2016): Raspodjela teških metala (Cd, Pb, Hg, As) i esencijalnih elemenata (Fe, Se) u šumskom tlu i biljnim zajednicama državnog otvorenog lovišta "Krndija II" XIV/23. Šumarski list, vol. 140 (3-4), str. 147-153.

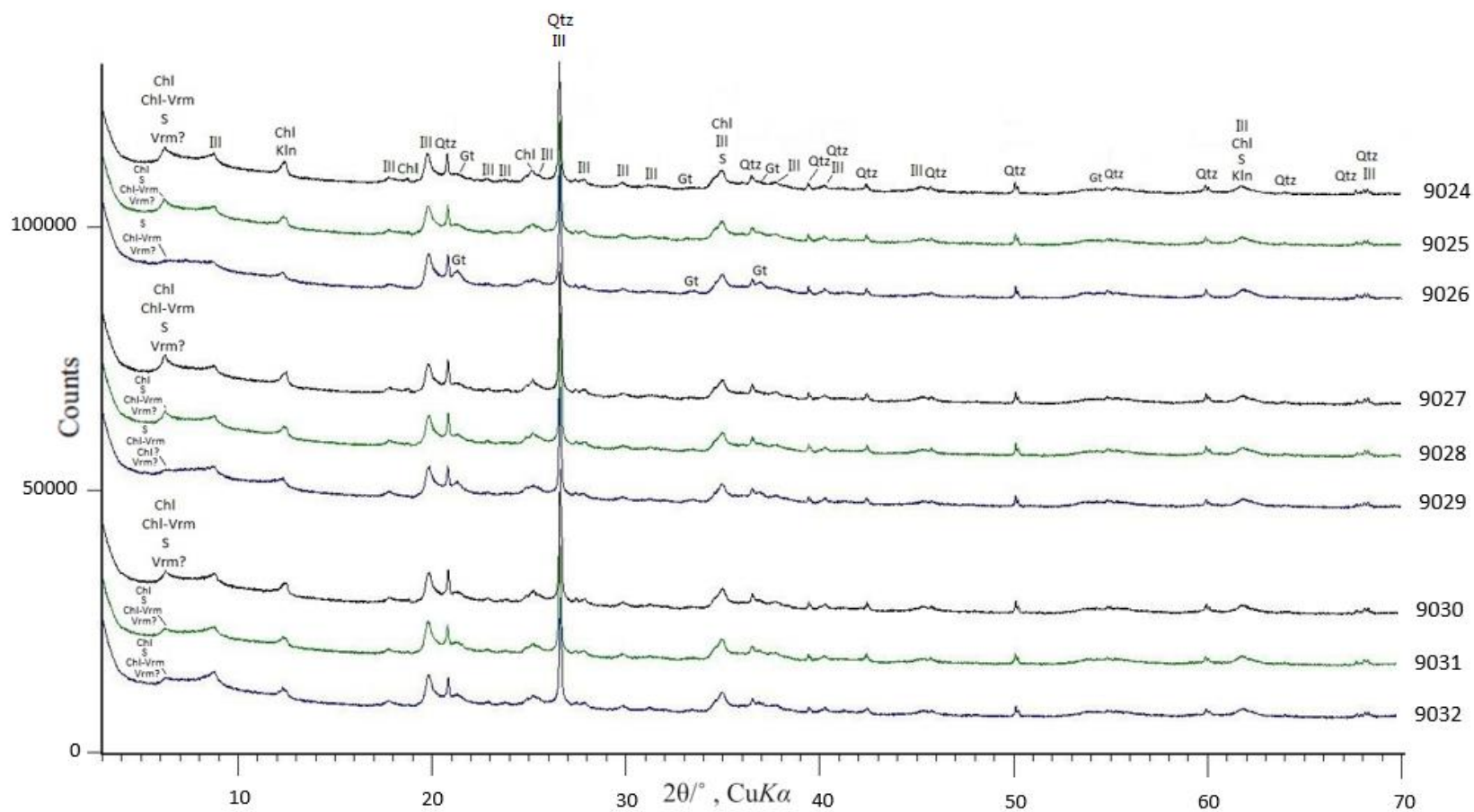
Zhou C. H., Keeling J., (2013): Fundamental and applied research on clay minerals: From climate and environment to nanotechnology, Applied Clay Science, Vol. 74, ISSN 0169-1317, str. 3-9.

Prilog 1. Difrakcijske slike originalnih uzoraka frakcije < 2 mm (9024 – 9032).



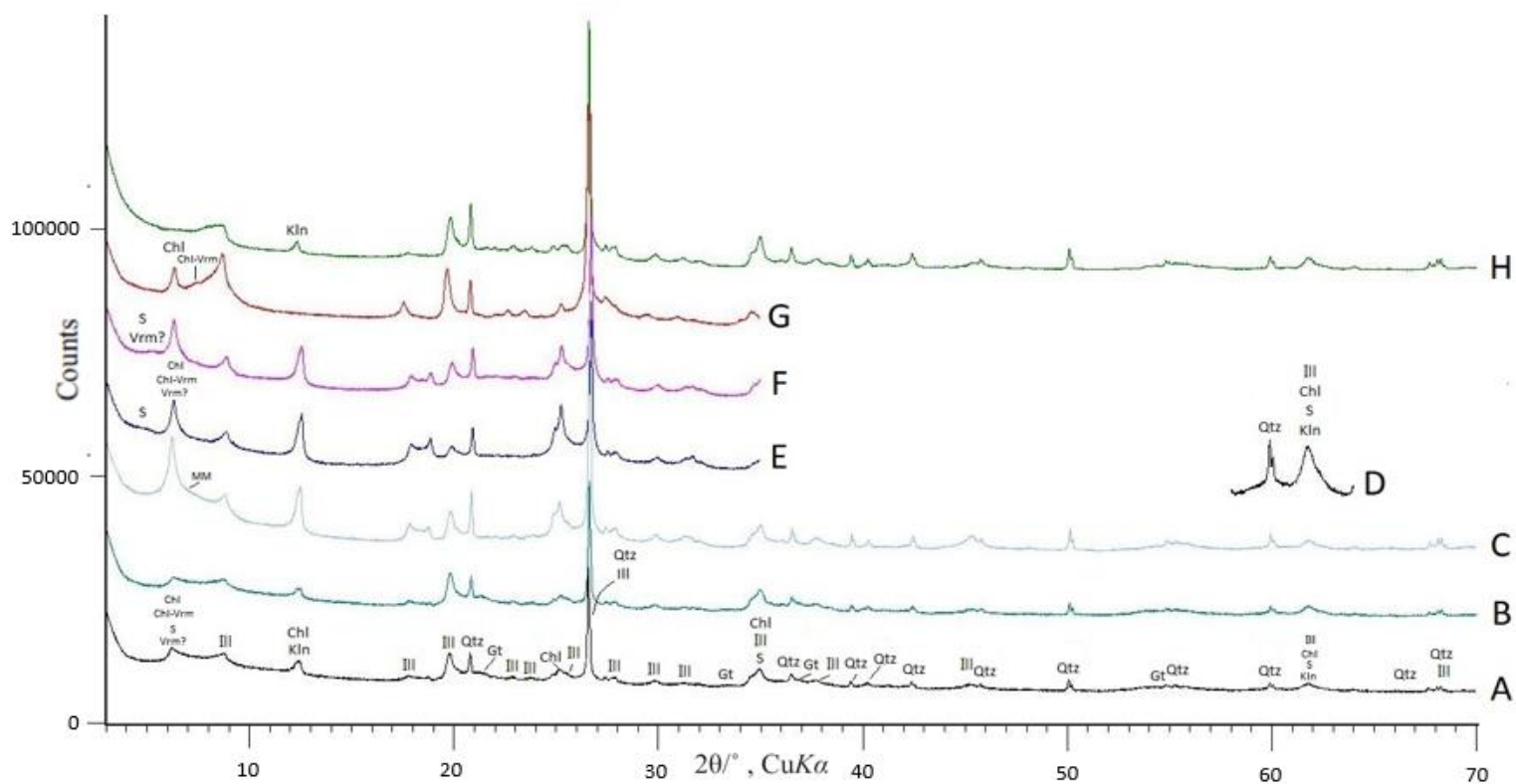
Tumač kratica: T – tinjčasti minerali, Kln – kaolinit, Qtz - kvarc, Kfs – kalijski feldspati, Pl – plagioklasi, Gt – goethit, Amp – amfiboli, Chl – klorit, Chl-Vrm – klorit-vermikulit, S – smektit, Vrm – vermikulit

Prilog 2. Difrakcijske slike uzoraka frakcije < 2 μm (9024-9032).



Tumač kratica: Ill – illitični materijal, Kln – kaolinit, Qtz - kvarc, Gt – goethit, Chl – klorit, Chl-Vrm – klorit-vermikulit, S – smektit, Vrm – vermikulit

Prilog 3. Difrakcijske slike uzorka 9024.



Legenda:

A – difrakcijska slika netretiranog uzorka frakcije < 2 μm

B – difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u H₂O₂

C – difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem DCB-om

D - difrakcijska slika linije 060

E - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u u H₂O₂ i DCB-u tretiranog glicerinom

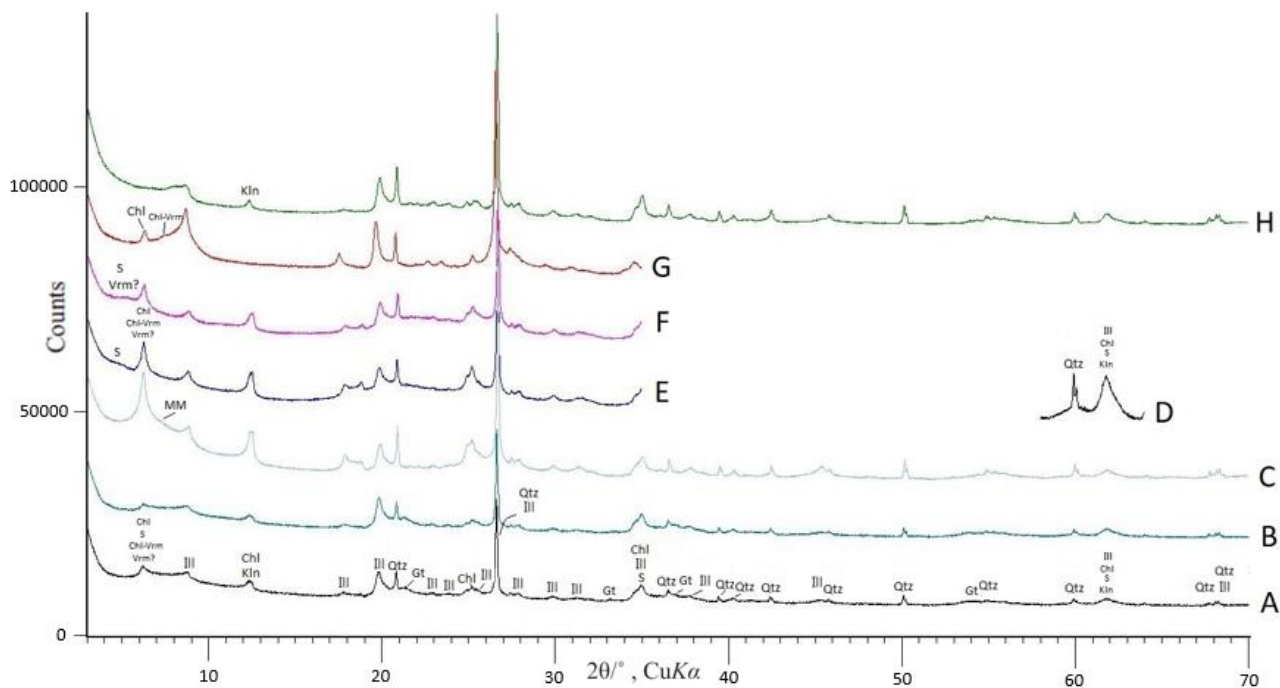
F - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u H₂O₂ i DCB-u tretiranog etilenglikolom

G – difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u H₂O₂ i DCB-u žarenog 2 sata na 650 °C

H - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog 24-satnim otapanjem uzorka u toploj 18%-tnoj HCl

Tumač kratica: Ill – ilitični materijal, Kln – kaolinit, Qtz - kvarc, Gt – goethit, Chl – klorit, Chl-Vrm – klorit-vermikulit, S – smektit, Vrm – vermikulit, MM – miješanoslojni minerali

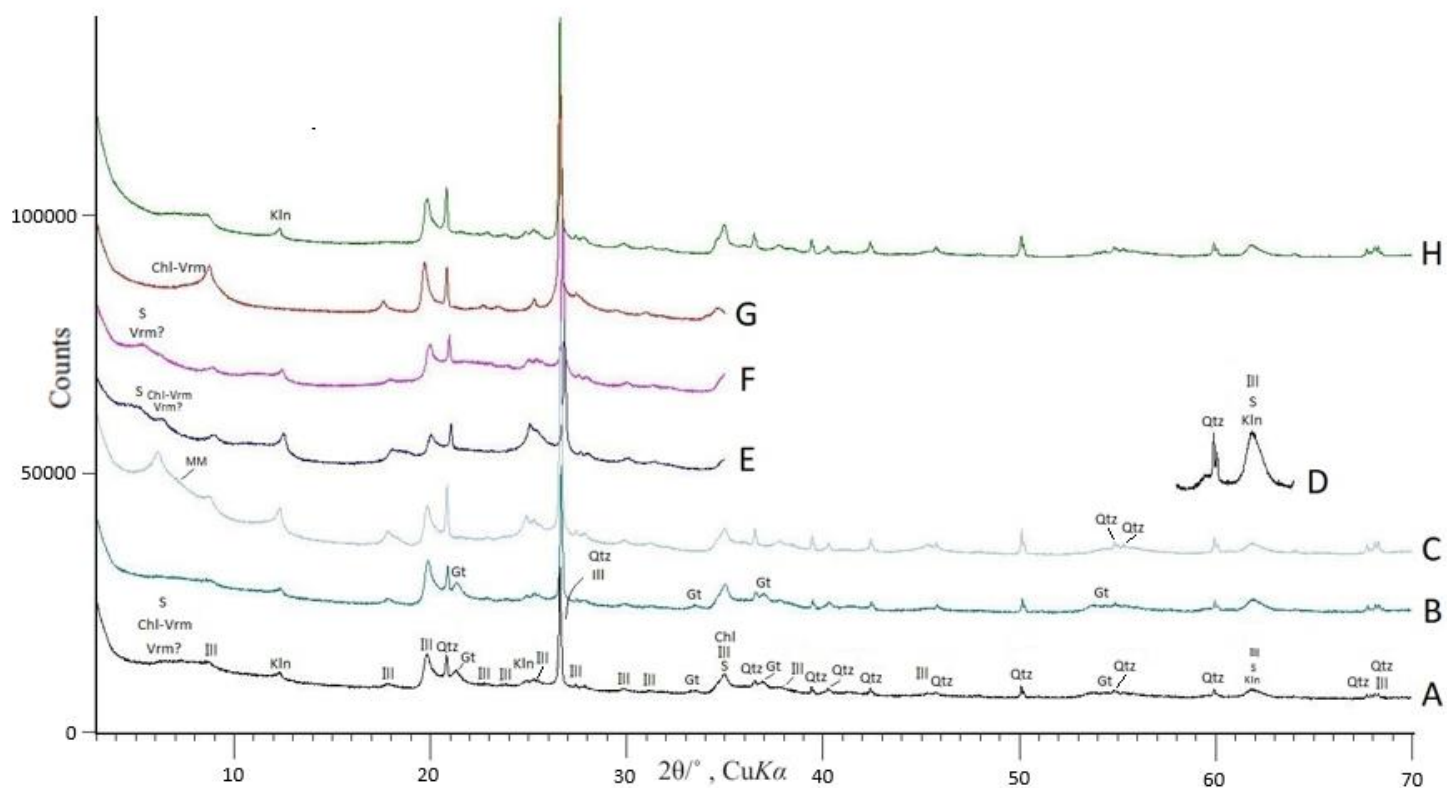
Prilog 4. Difrakcijske slike uzorka 9025.



Legenda:

- A – difrakcijska slika netretiranog uzorka frakcije < 2 μm
 - B – difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u H₂O₂
 - C – difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem DCB-om
 - D - difrakcijska slika linije 060
 - E - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u u H₂O₂ i DCB-u tretiranog glicerinom
 - F - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u H₂O₂ i DCB-u tretiranog etilenglikolom
 - G – difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u H₂O₂ i DCB-u žarenog 2 sata na 650 °C
 - H - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog 24-satnim otapanjem uzorka u toploj 18%-tnoj HCl
- Tumač kratica: Ill – illitični materijal, Kln – kaolinit, Qtz - kvarc, Gt – goethit, Chl – klorit, Chl-Vrm – klorit-vermikulit, S – smektit, Vrm – vermikulit, MM – mješanoslojni minerali

Prilog 5. Difrakcijske slike uzorka 9026.



Legenda:

- A – difrakcijska slika netretiranog uzorka frakcije < 2 μm
 - B – difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u H₂O₂
 - C – difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem DCB-om
 - D - difrakcijska slika linije 060
 - E - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u u H₂O₂ i DCB-u tretiranog glicerinom
 - F - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u H₂O₂ i DCB-u tretiranog etilenglikolom
 - G – difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u H₂O₂ i DCB-u žarenog 2 sata na 650 °C
 - H - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog 24-satnim otapanjem uzorka u toploj 18%-tnoj HCl
- Tumač kratica: Ill – illitični materijal, Kln – kaolinit, Qtz - kvarc, Gt – goethit, Chl-Vrm – klorit-vermikulit, S – smektit, Vrm – vermikulit, MM – miješanoslojni minerali