Usporedba metoda određivanja granulometrijskog sastava tla

Škrinjarić, Jelena

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Agriculture / Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:204:869612

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**



Repository / Repozitorij:

Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

AGRONOMSKI FAKULTET

Jelena Škrinjarić

USPOREDBA METODA ODREĐIVANJA GRANULOMETRIJSKOG SASTAVA TLA

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2016

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

Agroekologija – Agroekologija

JELENA ŠKRINJARIĆ

USPOREDBA METODA ODREĐIVANJA GRANULOMETRIJSKOG SASTAVA TLA

DIPLOMSKI RAD

Mentor: Doc. dr. sc. Mario Sraka

Zagreb, 2016

Ovaj diplomski rad je ocijenjen i obranjen dana _____

s ocjenom _____ pred Povjerenstvom u sastavu:

1. Doc. dr. sc. Mario Sraka _____
2. Prof. dr. sc. Stjepan Husnjak _____
3. Prof. dr. sc. Ivan Šimunić _____

SAŽETAK

Granulometrijski sastav tla (GST) jedan je od najvažnijih parametara fizikalnih značajki tla koji ima utjecaj na gotovo sva fizikalna i brojna kemijska svojstva tla. Pokazatelj je masenog udjela pojedinih čestica u tlu (pijeska, praha i gline) koje su klasificirane prema veličini u frakciju sitnice (čestice manje od 2 mm u promjeru). Cilj ovog rada bio je utvrditi da li postoje razlike u rezultatima koji se dobivaju prilikom određivanja GST pomoću tri različite metode. Korištena je klasična pipet-metoda s Na-pirofosfatom prema Pedološkom priručniku (KP), normirana pipet-metoda (ISO 11277) (NP) te metoda s laserskim difraktometrom SALD 2300 (LD). Analizirano je 15 uzoraka površinskih i potpovršinskih slojeva tla teksturnih oznaka: pjeskovita ilovača (PI) (pet uzoraka), praškasta ilovača (PrI) (pet uzoraka) i praškasto glinasta ilovača (PrGI) (pet uzoraka). Dobiveni rezultati istraživanja su testirani neparametrijskom metodom, Friedmanovom analizom varijance (X^2) i Wilcoxonovim testom. Statistička analiza je pokazala da su razlike između tri metode statistički značajne za sve analizirane frakcije (krupni pijesak, krupni i sitni prah, glina) osim za frakciju sitnog pijeska. Na temelju dobivenih udjela pijeska, praha i gline, određena je i teskturna oznaka analiziranih uzoraka tla pomoću teksturnog trokuta (FAO 2006). Usporedbom rezultata na teksturnom trokutu u uzorcima koji sadrže 15% gline i više uočeno je značajno odstupanje lasera u odnosu na pipet metode. Obzirom da tri istraživane metode za analizu GST daju rezultate koji se statistički značajno razlikuju, potrebna su daljnja istraživanja tj. usporedbe metoda i to koristeći veliki broj uzoraka, te na tlima različite teksture i različitih sadržaja organske tvari. Posebno se to odnosi na lasersku difrakciju, kao noviju metodu koja će se u budućnosti sve više koristiti jer zahtijeva malu količinu uzoraka i kratko vrijeme za analizu.

Ključne riječi: granulometrijski sastav tla, pipet-metoda, metoda prosijavanja i sedimentacije, laserska difrakcija

SUMMARY

Particle-size distribution is one of the most fundamental physical properties of soil. It is a list of values that defines the relative amount, typically by mass, of particles present according to size. The objective of this study is to determine the differences in the results obtained by the determination of soil praticle-size distribution (PSD) with three different methods. The old classic method with Na-pyrophosphate, pipette method according to the ISO 11277 and laser diffractometer (SALD 2300) were used. A comparison between methods was carried out for 15 surface and subsurface soil samples from continental Croatia whose textural classes are sandy loam (SL) (five samples), silt loam (SiL) (five samples) and silty clay loam (SiCL) (five samples). The results of this research are tested with non-parametric method – Friedman's analysis of variance (X^2) and with Wilcoxson's test. The differences between three tested methods are statistically significant for all soil fractions except for the fine sand. In textural interpretation, using textural triangle, differences between methods are also visible. In samples that contain 15 % or more clay, deviation between the laser method and the two pipette methods is observed. Considering that this three used methods do not give the same results, further researches are needed using a large number of samples and in the soils of different textures and different content of organic matter. This is especially true for the laser diffraction method, which is expected to be even more used in the future because it requires a small amount of samples and a short time for analysis.

Key words: particle-size distribution, pipette-method, sieving and sedimentation method, laser diffraction

SADRŽAJ

1. UVOD....1
2. CILJEVI I HIPOTEZE ISTRAŽIVANJA....2
3. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA....3
3.1. Klasična pipet-metoda s Na-pirofosfatom (KP)....5
3.1.1. Pribor za mehaničku analizu....5
3.1.2. Postupak....5
3.1.3. Izračun rezultata....7
3.1.4. Interpretacija rezultata....7
3.2. Metoda određivanja GST prema normiranoj pipet-metodi (ISO 11277) (NP)....8
3.2.1. Opis pipet aparata....8
3.2.2. Postupak....9
3.2.2.1. Razgradnja organske tvari....9
3.2.2.2. Disperzija....11
3.2.2.3. Mokro sijanje....12
3.2.2.4. Sedimentacija....13
3.2.2.5. Izračun....14
3.3. Metoda laserske difrakcije na aparatu SALD-2300 (LD)....16
3.3.1. Opis aparata SALD 2300....16
3.3.2. Principi mjerenja....17
3.3.3. Priprema uzoraka za mjerenje....18
3.3.4. Interpretacija rezultata....19
3.4. Statistička analiza....21
4. REZULTATI ISTRAŽIVANJA I RASPRAVA....22
4.1. Friedmanova analiza varijance (X^2) i Wilcoxonov test (z)....23
4.1.1. Frakcija krupnog pijeska....23
4.1.2. Frakcija sitnog pijeska....25
4.1.3. Frakcija krupnog praha....26
4.1.4. Frakcija sitnog praha....27
4.1.5. Frakcija gline....29
4.2. Teksturna oznaka tla....32
5. ZAKLJUČAK....34
6. POPIS LITERATURE....35

7. ŽIVOTOPIS.....37

1. UVOD

Granulometrijski sastav tla (lat. *granulum*: zrnce) je raspodjela čestica tla po veličini, izražena u postotku mase (Kvasnička P., 2007). GST predstavlja jednu od najvažnijih značajki tla, koja u velikoj mjeri utječe na fizikalne (npr., struktura, poroznost, konzistencija), ali i neke kemijske značajke tla (posebno na adsorpcijski kompleks tla). Posljedično, GST je ključan parametar koji određuje sveukupnu pogodnost tla za poljoprivredu. Naime, kapacitet i propusnost tla za vodu, kapacitet tla za zrak, sadržaj hranjiva u tlu, kao i brojna druga svojstva, izravno ovise o teksturnom sastavu tla. Zbog toga je GST temelj ispitivanja gotovo svakog tla. Pritom se temeljem GST tlima daje odgovarajuća teksturna oznaka (ilovasti pijesak, praškasta ilovača, glina, i sl.) (Sraka M., 2013). GST se uobičajeno koristi pri klasifikaciji tala i procjeni hidrauličkih osobina tla (Di Stefano i sur., 2010). O raspodjeli veličine čestica u tlu ovisi i težina tla, mogućnost njegove obrade, bubrenje, sakupljanje, vlaga, propusnost tla, kapacitet adsorpcije itd. Povoljan odnos frakcija pijeska, praha i gline od velike je važnosti za reguliranje vodo-zračnog režima tla, usvajanja hranjivih tvari, dobre dreniranosti a samim time i za pravilan rast i razvoj biljaka. Veći udio gline u tlu dovodi do smanjenja zapremina zemljišnih pora što znači da je u tlu otežano kretanje vode, povećano je bubrenje tla, njegova ljepljivost i plastičnost. Veći udio pijeska u tlu poboljšava protok vode i zraka kroz pore tla, ali i povećava dreniranost (Jug D., 2013).

Određivanje granulometrijskog sastava tla (GST) zahtjevno je zbog heterogenosti oblika i gustoće čestica. Najmanjim česticama se obično pridaje najveća važnost jer one imaju najveći utjecaj na fizičke i kemijske promjene u tlu (Loveland i Whalley, 2001). Iako postoji otprilike 400 metoda za određivanje GST najčešće se sve metode svode na prosijavanje (suho i mokro), elutraciju (u struji tekuće vode) i sedimentaciju. Postupci sedimentacije mogu uključivati dekantaciju, aerometriju (hidrometriju), te pipetiranje. Svaki od postupaka ima svoje prednosti i nedostatke. Standardne metode za određivanje GST se baziraju na prosijavanju za grube frakcije i sedimentaciji za fine frakcije tla (Gee i Bauder, 1986). Takve metode imaju dosta nedostataka: oduzimaju puno vremena, uvelike ovise o laboratorijskoj opremi i pogreškama izvođača, te zahtijevaju veliku količinu uzorka (najmanje 10g). Navedeni nedostaci upućuju na to da standardne metode nisu prikladne za brzu analizu velikog broja uzoraka (Loveland i Whalley., 2001).

U posljednjem desetljeću, razvijene su nove metode za određivanje GST. One uključuju elektrokemijsko brojanje čestica (npr. Coulterov brojač), fotometrijske metode i lasersku difraktometriju. Njihove prednosti su to što pokrivaju široki raspon veličine čestica, te zahtijevaju male količine uzoraka i kratko vrijeme za analizu. Još jedna prednost ovih metoda je u tome da mogu analizirati čestice koje nisu dispergirane. Distribucija čestica po veličini u nekom uzorku može znatno varirati ovisno o tome da li su čestice dispergirane ili nisu. Laserska difrakcija je u današnje vrijeme široko prihvaćena metoda za određivanje GST zbog svoje brzine, mogućnosti mjerenja širokog raspona veličine čestica (0,02 – 3500 μm) i malih količina uzoraka (nekoliko mg do nekoliko g). Prosječno vrijeme analize traje 2 do 3 minute, ovisno o stupnju automatizacije instrumenta. Instrumenti omogućavaju mjerenje praškastih uzoraka u struji zraka ("dry" metoda) i mjerenje uzoraka koji su raspršeni u otapalima ("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 (World Agroforestry Centre, 2011).

2. CILJEVI I HIPOTEZE ISTRAŽIVANJA

Cilj istraživanja je utvrditi da li postoje razlike u rezultatima koji su dobiveni određivanjem GST u 15 uzoraka tla pomoću tri različite metode (klasična pipet-metoda (KP), normirana pipet-metoda (NP) i laserska difrakcija (LD)), te koja od tri metode najviše odstupa u dobivenim rezultatima od ostale dvije korištne metode. Isto tako, cilj je testirati razlike u teksturnoj interpretaciji rezultata GST dobivenih prema ove tri metode.

Budući da se pri analizama uzoraka koriste uspoređene analitičke metode koje podrazumijevaju različite mjerne instrumente, ali i različite načine pripreme uzorka tla, za pretpostaviti je da će dobiveni rezultati biti signifikantno različiti.

3. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

Za potrebe ovog diplomskog rada korišteno je 15 uzoraka površinskih i potpovršinskih slojeva tla sa područja kontinentalne Hrvatske. Prema teksturnom sastavu pet uzoraka je bilo pjeskovita ilovača, pet praškasta ilovača, a pet praškasto glinasta ilovača. Svi odabrani uzorci sadrže manje od 1% organske tvari (humusa) kako bi se smanjio utjecaj humusa na rezultate jer jedna metoda (KP) ne podrazumijeva spaljivanje organske tvari. Također, korišteni uzorci se mogu podijeliti u tri grupe što se tiče postotka gline koji se nalazi u njima. Prva skupina sadrži do 15 % gline, druga od 15 do 30 % i zadnja više od 30 % gline.

GST se dijeli na skelet i na čestice sitnice, a za potrebe ovog diplomskog rada određivane su frakcije sitnice: krupni i sitni pijesak, krupni i sitni prah i glina. Frakcije su prikazane u tablici 1.

Tablica 1: Klasifikacija mehaničkih čestica

	Frakcija	**Promjer, mm**
Skelet	Kamen	>20
	Šljunak	20 – 2,0
Sitnica	Krupni pijesak	2,0 – 0,2
	Sitni pijesak	0,2 – 0,063
	Krupni prah	0,063 – 0,02
	Sitni prah	0,02 – 0,002
	Glina	< 0,002

(izvor: https://zir.nsk.hr/islandora/object/rgn%3A78/datastream/PDF/view)

Sadržaji pijeska, praha i gline u uzorcima su određivani i uspoređivani trima metodama: KP, NP i LD. Analize pomoću prve dvije metode napravljene su u laboratoriju Zavoda za pedologiju na Agronomskom fakultetu u Zagrebu. Posljednja metoda je izvođena na Hrvatskom geološkom institutu (HGI), na aparatu SALD 2300, laserskom difraktometru koji služi za analizu veličine čestica.

Prije mjerenja je potrebno obaviti disperziju tla na primarne čestice. Kombiniraju se kemijski i mehanički tretmani. Sredstva za destrukciju tla koja su korištena za potrebe ovog diplomskog rada su 30%-tni vodikov peroksid (H_2O_2), natrijev pirofosfat ($Na_4P_2O_7$ x $12H_2O$) i natrijev heksametafosfat $(NaPO_3)_6$.

Uloga vodikovog peroksida je oksidacija organske tvari koja povezuje čestice tla u agregate, a uloga natrij pirofosfata i heksametafosfata je zamjena Ca^{2+} iona s Na^+ ionom u adsorpcijskom kompleksu tla, što rezultira dezagregacijom i disperzijom (suspendiranjem) primarnih čestica tla. Na taj način su pojedini mehanički elementi međusobno razdvojeni u suspenziji te ih je moguće i fizički odvojiti po veličini i odrediti njihove udjele. (Perković i dr. 2013; KettlerT.A., DoranJ.W., GilbertT.L., 2001).

KP i NP metoda za određivanje GST koriste kombinaciju mokrog prosijavanja i sedimentacije čestica u vodi. Prosijavanje se koristi za čestice veće od 63 μm, a sedimentacija za čestice manje od 63 μm. Za prosijavanje se koriste sita otvora 200 μm i 63 μm. Nakon sedimentacije pojedine frakcije se odvajaju pipetiranjem iz suspenzije u cilindrima nakon određenog vremenskog razmaka i na različitim dubinama. Vremenski razmaci i dubina pipetiranja su određeni Stokes-ovim zakonom[1] kojim se definira brzina padanja čestica u mirnoj tekućini. Brzina sedimentacije ovisi o gravitaciji, uzgonu i viskozitetu suspenzije, a veća je što su čestice krupnije. Frakcije tla odvojene prosijavanjm i pipetiranjem se stavljaju na sušenje i maseni postotak uzorkovane frakcije se odredi vaganjem (ISO 11277, 1998).

[1]Stokes-ov zakon zahtijeva slijedeća ograničenja: a) čestice se talože laminarnim tokom b) suspenzija mora biti dovoljno razrijeđena kako bi se osiguralo da niti jedna čestica ne ometa taloženje druge čestice c) nema interakcije između čestica i tekućine d) čestica ima/dosegne svoju terminalnu brzinu e) čestice imaju istu relativnu gustoću.

3.1. Klasična pipet-metoda s Na-pirofosfatom (KP)

3.1.1. Pribor za mehaničku analizu

Kako bi odredili GST prema ovoj metodi potrebno je izvagati 10 g tla koje se prebaci u Erlenmeyer-ovu tikvicu od 300 ml. Tlo se zatim prelije sa 25 ml Na-pirofosfata (0,4 N $Na_4P_2O_7$ x 10 H_2O) dobro promućka i pusti da odstoji 12 h. Suspenzija se nakon toga prosije kroz sita otvora 200 µm i 63 µm (slika 1) u cilindar od 1000 ml.

3.1.2. Postupak

Ostatak uzorka koji je ostao na sitima 200 µm i 63 µm (slika 1) se ispire destiliranom vodom sve dok voda ne bude čista, zatim se dekantira, te prebaci u porculanske lončiće poznate mase, suši i važe kako bi se odredili maseni udjeli pojedinih frakcija. Na situ otvora 200 µm zadržao se krupni pijesak, a na situ otvora 63 µm zadržao se sitni pijesak.



Slika 1: Sita za određivanje granulometrijskog sastava tla
(Izvor: https://en.wikipedia.org/wiki/Sieve_analysis)

Cilindar za sedimentaciju (slika 2) sa suspenzijom se nadopuni s destiliranom vodom do crte (označava 1000 ml) i zatvori se čepom. Cilindar se nakon toga promućka 1 min radi homogenizacije suspenzije, te odloži kako bi se čestice tla u suspenziji počele taložiti. Brzina taloženja ovisi o veličini čestica. Čestice većih dimenzija talože se brže nego one manjih dimenzija.



Slika 2: Cilindar za sedimentaciju od 1000 ml

Prema Stokes-ovom zakonu, čestice ekvivalentnog promjera 20 µm (frakcije praha i gline) pri temperaturi od 20^{o}C put od 10 cm taloženjem prijeđu za 4 minute i 48 sekundi. Zato se nakon 4 min i 48 sek na dubini od 10 cm pipetira 10 ml suspenzije u kojoj se nalaze čestice praha i gline. Pipetirana suspenzija se zatim prebaci u predviđeni porculanski lončić poznate mase.

Nakon 4 h mirovanja iz cilindra se pipetom uzorkuje 10 ml suspenzije na dubini od 5 cm u kojoj se nalaze čestice kojima je ekvivalentni promjer manji od 2 µm (frakcija gline). Pipetirana suspenzija se također prebaci u porculanski lončić poznate mase.

Porculanski lončići sa uzorcima se suše na 105^{o}C do konstantne mase. Trajanje sušenja ovisi o teksturi tla, izvornoj vlažnosti, ventilaciji itd. Nakon sušenja, ohlađeni lončići na sobnu temperaturu se važu kako bi izračunali postotni sadržaj pojedinih frakcija tla.

3.1.3. Izračun rezultata

Masu odvojenih frakcija dobijemo kada od mase punog lončića oduzmemo masu praznog lončića u kojoj se pojedina frakcija nalazi.

Zatim se izračun postotnog udjela čestica obavlja prema slijedećim jednadžbama:

% krupni pijesak = (masa frakcije krupnog pijeska/10 g) x 100

% sitni pijesak = (masa frakcije sitnog pijeska/10 g) x 100

% ukupnog pijeska = % krupni pijesak + % sitni pijesak

% (sitni prah + glina) = (masa frakcije sitnog praha i gline/0.1 g) x 100

% glina = (masa frakcije gline/0.1 g) x 100

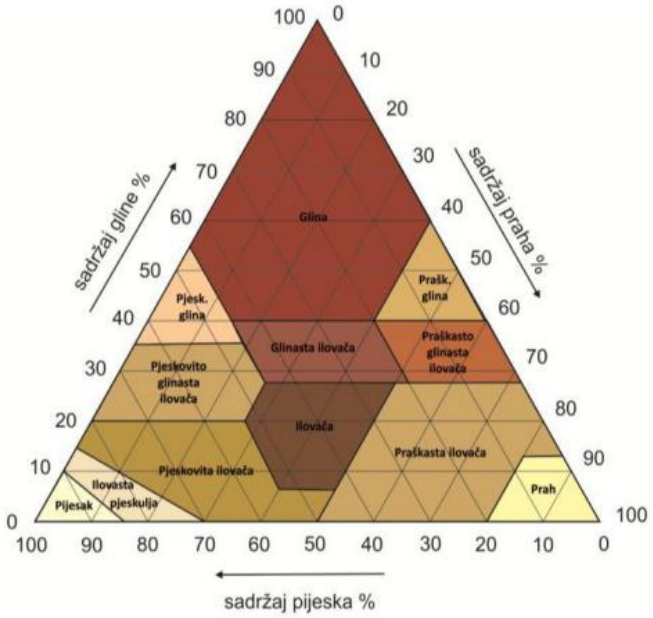
% sitni prah = (% sitni prah + glina) - % glina

% krupni prah = 100% - % (krupni pijesak + sitni pijesak + glina + sitni prah)

% ukupno prah = % krupni prah + % sitni prah

3.1.4. Interpretacija rezultata

Za daljnju podjelu prema teksturi pa prema tome i za klasifikaciju tla koristi se trokomponentni dijagram (slika 3).



Slika 3: Teksturni trokut, FAO 2006

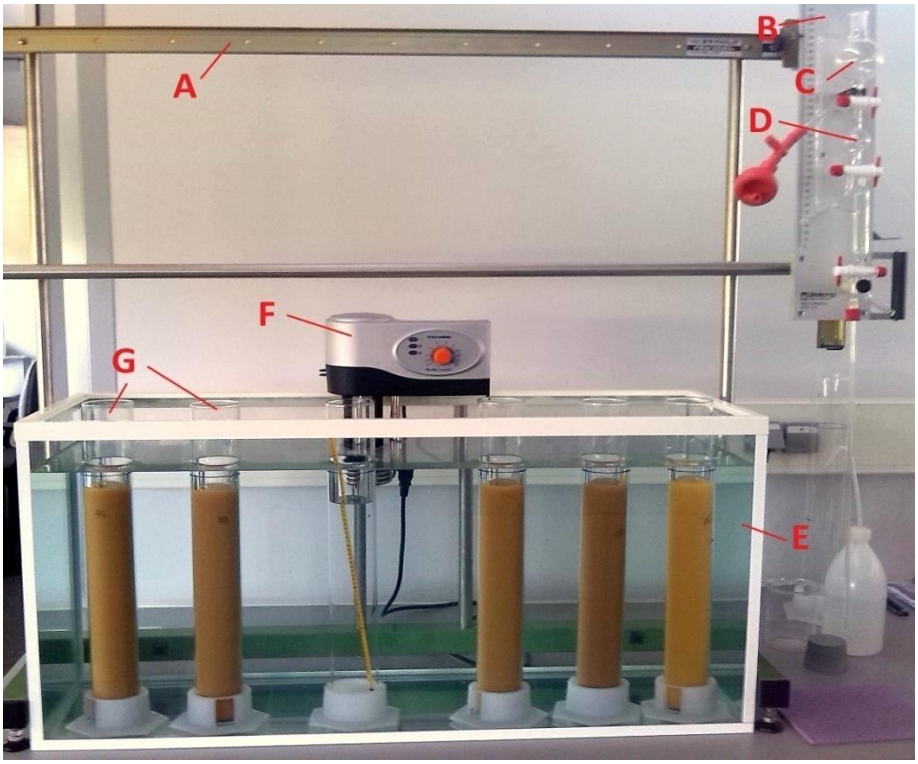
(Izvor: http://www.sumfak.unizg.hr)

Na temelju dobivenih udjela pijeska (krupni + sitni), praha (krupni + sitni) i gline, na teksturnom trokutu (prema FAO 2006) određuje se teksturna oznaka analiziranog uzorka tla.

3.2. Metoda određivanja GST prema normiranoj pipet-metodi (ISO 11277) (NP)

3.2.1. Opis pipet aparata

Pipet aparat (Eijkelkamp) za određivanje mehaničkog sastava tla se sastoji od kliznog okvira (A) za koji je pričvršćen držač za pipetu (B), gornje pipete (C), donje pipete (D), staklenog bazena (E), grijača s termostatom i uređajem za miješanje vode (propelerom) (F), staklenih cilindara (1000 ml) s gumenim čepovima (G) (slika 4). Stakleni bazen sa vodom treba održavati konstantnu temperaturu od $30^oC \pm 0,5^oC$. U bazenu se nalaze stakleni cilindri za sedimentaciju od 1000 ml. Uređaj za miješanje omogućava precizno i sigurno zagrijavanje, cirkuliranje i kontroliranje temperature vode koja se nalazi u bazenu. Pomoću pipet aparata je moguće odrediti granulometrijski sastav šest uzoraka tla u jednoj seriji. Mogu se mjeriti frakcije tla koje su manje ili jednake 35 μm (ISO 11277, 1998; Eijkelkamp, 2012).



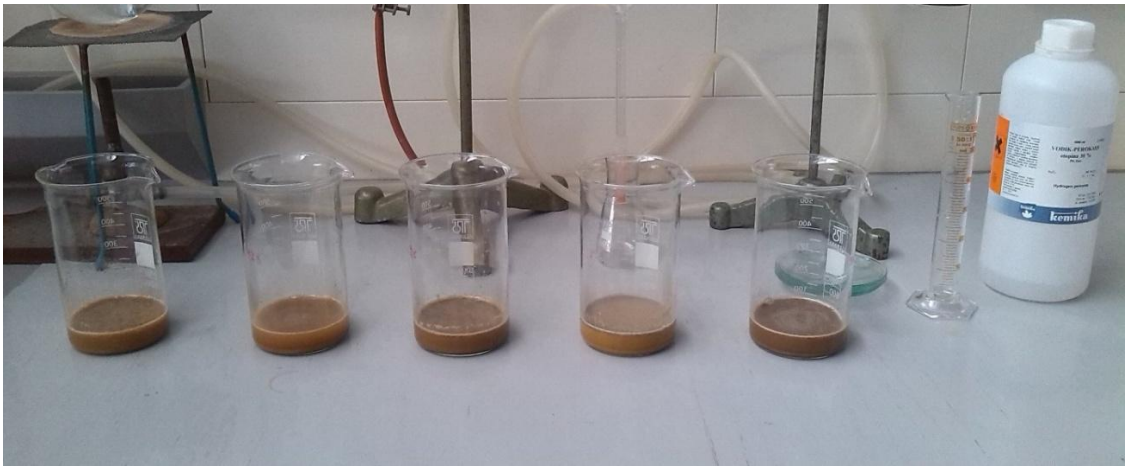
Slika 4: Pipet aparat za normiranu pipet metodu

3.2.2. Postupak

Kako bi odredili GST po normi ISO 11277 odvagne se 20 g tla u Erlenmeyer-ovu tikvicu od 300 ml. Masa uzorka koju važemo ovisi o teksturi tla. Tako se uzima od 10 g za glinasta do 30 g za pjeskovita tla.

3.2.2.1. Razgradnja organske tvari

Uzorci u Erlenmeyer-ovoj tikvici se preliju sa 30 ml destilirane vode. Nakon toga se dodaje 30 ml 30%-tnog vodikovog peroksida (H_2O_2) radi oksidacije organske tvari tla (slika 5). Sadržaj tikvice se promiješa i pusti preko noći da odstoji. Sutradan se uzorci zagrijavaju uz povremeno miješanje da nebi došlo do prevelikog pjenjenja. Suspenziju treba zakuhati i grijati sve dok se uzorci ne prestanu pjeniti čime je završena razgradnja organske tvari (slika 6).



Slika 5: Uzorci u Erlenmeyer-ovoj tikvici preliveni sa 30 ml destilirane vode i 30 ml 30%-tnog H_2O_2



Slika 6: Zagrijavanje uzoraka radi razgradnje organske tvari

Kada se suspenzija ohladi, prelije se iz tikvice u kivete koje idu na centrifugiranje (slika 7). Potrebno je paziti da se svi ostaci uzorka kvantitativno prenesu u kivete. Konačni volumen suspenzije bi trebao iznositi između 150 ml i 200 ml.



Slika 7: Uzorci u kivetama za centrifugiranje

Kivete se centrifugiraju 15 min pri minimalnoj centrifuglanoj brzini od 1500 o/min kako bi dobili bezbojan (ili približno bezbojan) supernatant. Supernatant je potrebno dekantirati.

3.2.2.2. Disperzija

U kivete s uzorkom je ponovno potrebno dodati vode tako da ukupni volumen bude između 150 ml i 200 ml. Kivete se zatim promućkaju i u njih se pipetira 25 ml disperzivnog sredstva Na-heksametafosfata. Nakon što smo dodali Na-heksametafosfat, kivete stavljamo 18 sati na mućkalicu, kako bi pospješili disperziju (slika 8).



Slika 8: Mućkalica za uzorke GFL 3040

3.2.2.3. Mokro sijanje

Uzorak iz kiveta je potrebno prosijati kroz sita otvora 200µm i 63 µm (slika 1) u cilindre za sedimentaciju od 1000 ml (slika 2). Ostatak uzorka koji je ostao na svakom situ se ispire destiliranom vodom sve dok voda ne bude čista, zatim se dekantira te kvantitativno prebacuje u porculanske lončiće poznate mase, nakon čega slijedi sušenje pri temperaturi od 105^{o}C (slika 9) do konstantne mase, te hlađenje i vaganje lončića kako bi odredili maseni udio pojedinih frakcija, odnosno kako bi mogli izračunati postotni sadržaj odvojenih frakcija krupnog i sitnog pijeska.



Slika 9: Sušionik za uzorke

3.2.2.4. Sedimentacija

Cilindre s uzorcima, nadopunjene do 1000 ml sa destiliranom vodom, stavimo u bazen s vodom (slika 4). Jedan cilindar od 1000 ml nam služi za slijepu probu te u njega dodamo samo 25 ml Na-heksametafosfata i 975 ml destilirane vode bez uzorka tla. Vodu u bazenu pomoću grijača temperiramo na 30^{o}C. Cilindre treba pojedinačno snažno promućkati. Mućka se ručno i na dnu cilindra ne smije zaostati uzorka. Uzorak je potrebno mućkati najmanje 30 puta/min i to minimalno 2 min, nakon čega cilindar vratimo u bazen s konstantnom temperaturom. Uzorke je potrebno pipetirati na određenoj dubini u određenim vremenskim intervalima, ovisno o temperaturi bazena (tablica 2). Prilikom prvog pipetiranja kod svakog od uzoraka, dubina pipetiranja je 200 mm, kod svakog slijedećeg je 100 mm. Prilikom uranjanja pipete u cilindar treba paziti da se uzorak što manje uznemirava/miješa. Pipetu treba nakon svakog pipetiranja dobro isprati kako nebi zaostali uzorci od prethodnog pipetiranja. Pipetirani uzorak zatim stavljamo u porculanske lončiće poznate mase. Porculanski lončići idu na sušenje pri temperaturi od 105^{o}C do konstantne mase. Lončići se nakon hlađenja stavljaju u desikator te se važu na vagi s preciznošću od 0.0001 g.

Tablica 2: Vremenski intervali pipetiranja i promjer čestica (dp, za čestice gustoće 2,65 Mg/m³) pri dubini pipetiranja od 100 mm ± 1 mm kod različitih temperatura (Izvor: ISO 11277, 1998)

Temperatura °C	Vremenski intervali pipetiranja nakon mućkanja cilindra						
	1. pipetiranje[1)]		2. pipetiranje		3. pipetiranje		
	Min	s	Min	s	h	min	s
20	0	56	4	38	7	44	16
21	0	54	4	32	7	34	4
22	0	53	4	26	7	23	53
23	0	52	4	19	7	13	13
24	0	51	4	13	7	3	2
25	0	49	4	7	6	52	50
26	0	48	4	2	6	44	2
27	0	47	3	57	6	35	42
28	0	46	3	52	6	26	53
29	0	45	3	47	6	18	33
30	**0**	**44**	**3**	**41**	**6**	**9**	**45**
Dp (mm)	0,063		0,020		0,002		
1) Dubina pipetiranja= 200 mm ± 1 mm kako bi se omogućilo dovoljno vremena za stabilizaciju suspenzije nakon mućkanja							

3.2.2.5. Izračun

Izračun mase krupnog i sitnog praha te gline iz suspenzije od 1000 ml za svako vrijeme pipetiranja:

$$mf_x = (ms_x / V) \times 1000$$

gdje je : mf_x – masa frakcije u suspenziji od 1000 ml [g]

ms_x – masa pipetiranog uzorka (masa punog lončića - masa praznog lončića) [g]

V – kalibrirani volumen pipete [ml]

Slično se računa i masa pipetirane suspenzije iz cilindra (1000 ml) za slijepu probu:

$$m_d = (m_r / V) \times 1000$$

gdje je: m_d – slijepa proba [g]

m_r – masa taloga (masa punog ločića – masa praznog lončića) [g]

V – kalibrirani volumen pipete

Uzorci pipetirani u kraćim vremenskim intervalima će sadržavati i čestice manjih frakcija kao i masu disperzivnog sredstva (m_r). Prema tome se masa frakcija u gramima izračunava na slijedeći način:

$$m\ (0{,}063\ mm \text{ do } 0{,}020\ mm) = mf_1 - mf_2$$

$$m\ (0{,}020\ mm \text{ do } 0{,}002\ mm) = mf_2 - mf_3$$

$$m\ (< 0{,}002\ mm) = mf_3 - m_d$$

gdje je : mf_1 – frakcija <0,063 mm

mf_2 – frakcija <0,020 mm

mf_3 – frakcija <0,002 mm

Masa frakcija krupnog i sitnog pijeska [g] :

$$m\ (2{,}0 - 0{,}2\ mm) = m \text{ puni lončić} - m \text{ prazni lončić}$$

$$m\ (0{,}2 - 0{,}063\ mm) = m \text{ puni lončić} - m \text{ prazni lončić}$$

Izračun postotka (%) pojedine frakcije:

$$\% = 100 \times (m_x / m_t)$$

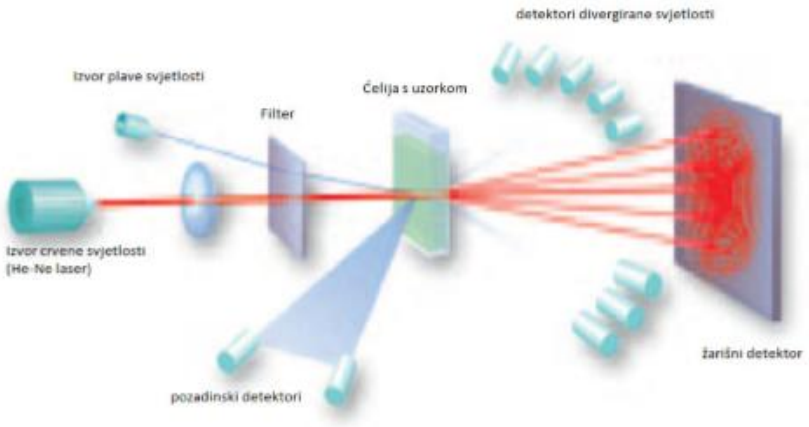
gdje je: m_x – masa pojedine frakcije [g]

m_t- ukupna masa frakcija [g]

3.3. Metoda laserske difrakcije na aparatu SALD-2300 (LD)

3.3.1. Opis aparata SALD 2300

Analiza uzoraka LD metodom je obavljena na Hrvatskom geološkom institutu (HGI), na aparatu SALD-2300 u srpnju 2015 godine. Ova tehnika koristi metode za izračunavanje veličine čestica pomoću svjetla raspršenog oko čestica (difrakcija/ogib) i onog koje prolazi kroz čestice. Raspon mjerenja laserskog difraktometra SALD-2300 je 0.017 ~ 2500 μm (Shimadzu Corporation, 2012).



Slika 10: Princip rada laserskog analizatora veličine čestica
(Izvor: www.pbf.unizg.hr Tehnologija prahova)

Dijelovi laserskog difraktometra:

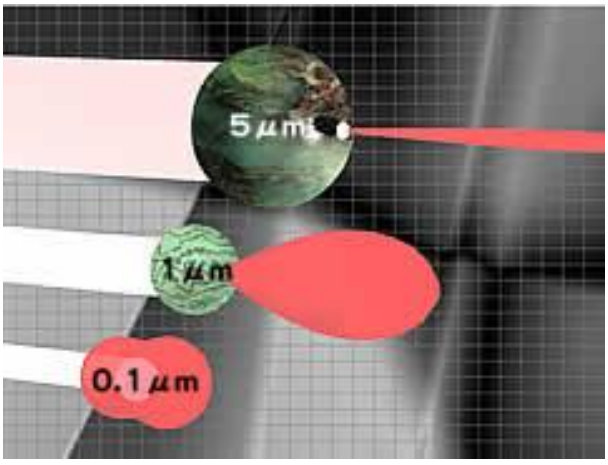
- laser kao izvor monokromatske svjetlosti (crvena He-Ne svjetlost, λ= 638 nm za čestice > 1 μm i plava svjetlost, λ= 466 nm za čestice < 1 μm);
- ćelija s uzorkom, gdje kroz uzorak prolazi laserski snop;
- sistem optike i detektora – ploča osjetljiva na svjetlost silicija na kojoj je mali broj detektora (optimalno 16 do 32) koji pretvaraju svjetlost u električni signal, a povećanjem broja detektora, povećava se točnost mjerenja;

- žarišni (centralni) detektor koji na temelju razlike između izmjerenog maksimalnog intenziteta laserske zrake i intenziteta svjetlosti koja je raspršena od čestica računa koncentraciju čestica.

Od iznimne je važnosti koristiti dva izvora svjetlosti (crvena i plava) različitih valnih duljina jer točnost mjerenja čestica malih dimenzija ovisi o valnoj duljini. Ćelija s uzorkom kontrolira interkaciju čestica i upadne laserske svjetlosti, a niz kvalitetnih detektora (fotodioda) detektiraju raspršenu svjetlost između širokog raspona kutova. Tako je primarna funkcija LD-a da zabilježi kut i intenzitet raspršene svjetlosti (Horiba Instruments, 2012).

3.3.2. Principi mjerenja

Osnovni princip mjerenja veličine čestica LD-om se temelji na pretpostavci da su čestice sferične (okruglog oblika). Analiza veličine čestica laserskom difrakcijom se zasniva na tome da se laserske zrake pri prolasku kroz dispergiranu česticu raspršuju pod određenim kutovima, što je otkriveno još u prošlom stoljeću.. Kutovi raspršenja izravno ovise o veličini čestica. Čestice određene veličine prelamaju svjetlost pod određenim kutom. Kut difrakcije je obrnuto proporcionalan veličini čestice, tako da velike čestice raspršuju svjetlost pod malim kutovima dok male čestice raspršuju svjetlost pod velikim kutovima, ali manjeg svjetlosnog intenziteta.
.



Slika 11: Intenzitet raspršenja laserske svjetlosti u ovisnosti od veličine čestica (Izvor: http://www.shimadzu.com/an/powder/support/middle/m01.html)

LD se temelji na Mie-ovoj i Frauenhofer-ovoj teoriji. Starija teorija je Frauenhofer-ova aproksimacija, koristila se u ranijim modelima laserskih aparata. Temelji se na teoriji da postoji samo difrakcija, ali ne i refrakcija i apsorpcija, što nije potpuno točno za organsku tvar jer ona može i apsorbirati svjetlost. Ako su čestice velike u usporedbi s valnom duljinom svjetlosti, interakcija se može tumačiti u smislu difrakcije. Teorija pretpostavlja da su čestice sferičnog oblika, neprozirne, da raspršuju svjetlost jednako pri većim kutovima kao i pri manjim te da imaju drugačiju interakciju sa svjetlošću od okolnog medija u kojem se nalaze (HORIBA Instruments, 2012). Ta ograničenja čine Frauenhofer-ovu teoriju vrlo lošim izborom. Metoda bazirana na ovoj teoriji pogodnija je za određivanje čestica koje su većih promjera (>50 μm), dok za čestice manjih promjera, naročito gline, daje netočne rezultate.

Mie-ova teorija nadilazi ograničenja koje ima Frauenhofer-ova teorija te se može primjenjivati i za čestice malih dimenzija (širi kut raspršenja), uzimajući u obzir optička svojstva uzorka te refrakciju i apsorpciju. Pretpostavke na kojima se temelji Mie-ova teorija su da su čestice sferičnog oblika i da su homogeno raspodijeljene u mediju (HORIBA Instruments, 2012).

3.3.3. Priprema uzoraka za mjerenje

Iz uzoraka je potrebno ukloniti organsku tvar te su za pripremu potrebna dva dana. Prvi dan se u čašu/kivetu odvaže 0,2 g uzorka i dodaje 4 ml 30% H_2O_2 i uzorak se ostavlja preko noći. Drugi dan se po potrebi usitni uzorak (ako nije u potpunosti vidljivo dezintegriran i u tom slučaju nakon nježnog usitnjavanja treba ponoviti dodavanje peroksida). Ako u uzorcima ima puno organske tvari, što se može lako vidjeti reakcijom uzorka i peroksida (jako šumi, bijeli dim), uzorak treba ponovno tretirati s peroksidom (4 ml) dok se ne ukloni organska tvar. Zatim se dodaje 4ml 4% $Na_6P_6O_{18}$ (natrij-hexametafosfata) te se uzorci stavljaju na tresilicu pola sata.

Nakon pripreme, uzorci se mogu mjeriti. Prije mjerenja uzorke je potrebno dobro promućkati te razrijediti destiliranom vodom. Uzorci se zatim sipaju u jedinicu za disperziju te se dodatno razrjeđuju destiliranom vodom sve dok koeficijent apsorpcije ne bude manji od 0.2 i svjetlosni intenzitet između 30 i 70%.



Slika 12: Laserski difraktometar SALD-2300

Prilikom mjerenja se uključi sonifikator, a primjenjuje se za raspršivanje aglomeriranih čestica u suspenziji. Međutim, treba biti oprezan jer primjenom prekomjerne ultrazvučne energije, u nekim slučajevima, može doći do loma primarnih čestica (Sabin A., 2011). Uzorci se mjere prije, tijekom i nakon kratkog razdoblja sonificiranja.

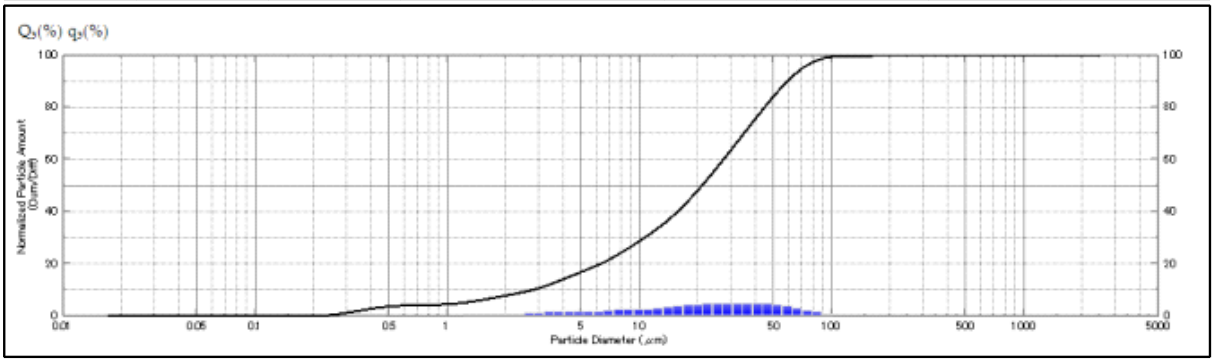
3.3.4. Interpretacija rezultata

Nakon sonifikacije, ponavlja se mjerenje uzorka tri ili više puta te se za izračun uzima srednja vrijednost (mean value) od dva najsličnija rezultata za pojedini uzorak. Rezultati se zatim prebace u Excel program radi lakšeg statističkog izračuna. Primjer izračuna rezultata jednog od uzoraka je prikazan na slici 13.

Shimadzu SALD-2300(WingSALD II:Version 3.0.0)			Flow Cell with Sampler
File Name	2357_mean_s2	Meas Date	15/07/08 10:21:22
Sample ID	Mean Values Distribution	Sample No.	
Comment	2357_p5_m1_s2 2357_p5_m2_s2		

Median D	20.900	Mean V	15.329
Modal D	38.843	Std Dev	0.561

25 %D(μm)	50 %D(μm)	75 %D(μm)	0 %D(μm)	0 %D(μm)	0 %D(μm)	0 %D(μm)	0 %D(μm)	0 %D(μm)
8.219	20.900	39.139	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000



	Diam x(μm)	Cum% Q3(%)	Diff% q3(%)		Diam x(μm)	Cum% Q3(%)	Diff% q3(%)		Diam x(μm)	Cum% Q3(%)	Diff% q3(%)		Diam x(μm)	Cum% Q3(%)	Diff% q3(%)
1	2500.000	100.000	0.000	27	113.342	99.921	0.251	53	5.139	17.536	1.560	79	0.233	0.323	0.207
2	2219.551	100.000	0.000	28	100.628	99.670	0.691	54	4.562	15.976	1.523	80	0.207	0.116	0.090
3	1970.562	100.000	0.000	29	89.339	98.979	1.429	55	4.050	14.454	1.548	81	0.184	0.026	0.026
4	1749.505	100.000	0.000	30	79.317	97.550	2.170	56	3.596	12.906	1.421	82	0.163	0.000	0.000
5	1553.246	100.000	0.000	31	70.419	95.380	3.102	57	3.193	11.485	1.129	83	0.145	0.000	0.000
6	1379.004	100.000	0.000	32	62.520	92.278	3.772	58	2.834	10.356	0.943	84	0.129	0.000	0.000
7	1224.308	100.000	0.000	33	55.506	88.506	4.303	59	2.516	9.413	0.781	85	0.114	0.000	0.000
8	1086.965	100.000	0.000	34	49.280	84.202	4.658	60	2.234	8.632	0.702	86	0.101	0.000	0.000
9	965.030	100.000	0.000	35	43.752	79.545	4.809	61	1.984	7.931	0.733	87	0.090	0.000	0.000
10	856.773	100.000	0.000	36	38.843	74.736	4.900	62	1.761	7.198	0.701	88	0.080	0.000	0.000
11	760.661	100.000	0.000	37	34.486	69.836	4.872	63	1.563	6.497	0.660	89	0.071	0.000	0.000
12	675.330	100.000	0.000	38	30.617	64.964	4.817	64	1.388	5.837	0.567	90	0.063	0.000	0.000
13	599.572	100.000	0.000	39	27.183	60.148	4.714	65	1.232	5.270	0.409	91	0.056	0.000	0.000
14	532.312	100.000	0.000	40	24.133	55.433	4.555	66	1.094	4.861	0.284	92	0.050	0.000	0.000
15	472.597	100.000	0.000	41	21.426	50.879	4.350	67	0.971	4.577	0.148	93	0.044	0.000	0.000
16	419.582	100.000	0.000	42	19.023	46.528	4.061	68	0.862	4.429	0.082	94	0.039	0.000	0.000
17	372.513	100.000	0.000	43	16.889	42.468	3.658	69	0.766	4.347	0.062	95	0.035	0.000	0.000
18	330.725	100.000	0.000	44	14.994	38.810	3.295	70	0.680	4.285	0.097	96	0.031	0.000	0.000
19	293.624	100.000	0.000	45	13.312	35.515	2.884	71	0.604	4.189	0.199	97	0.027	0.000	0.000
20	260.685	100.000	0.000	46	11.819	32.631	2.626	72	0.536	3.989	0.312	98	0.024	0.000	0.000
21	231.442	100.000	0.000	47	10.493	30.005	2.521	73	0.476	3.678	0.479	99	0.022	0.000	0.000
22	205.479	100.000	0.000	48	9.316	27.484	2.371	74	0.422	3.199	0.582	100	0.019	0.000	0.000
23	182.428	100.000	0.000	49	8.271	25.113	2.257	75	0.375	2.617	0.674	101	0.017	0.000	0.000
24	161.963	100.000	0.001	50	7.343	22.856	2.054	76	0.333	1.943	0.661				
25	143.794	99.999	0.000	51	6.519	20.802	1.710	77	0.296	1.282	0.544				
26	127.664	99.999	0.078	52	5.788	19.092	1.556	78	0.262	0.737	0.414				

Condition File Name					
Ref Index	3.00-0.20i				
Decentralized Solvent			Dispersing Agent		
Denst of Disper Agent			Dispersion Method		
Pump Speed	5.0		Time for Sonicator	10	
Sample Preparation					
Distribution Function	None		Smoothing Level	0	
Select Emulation Table			Data Shift	0	
Sequence File Name					

Slika 13: Rezultati mjerenja uzorka tla oznake 2357 na laserskom difraktometru SALD-2300

25% D (µm) - označava da je 25% čestica u uzorku jednako ili manje od dobivene vrijednosti.

50% D (µm) - označava da je 50% čestica u uzorku jednako ili manje od dobivene vrijednosti.

75% D (µm)- označava da je 75% čestica u uzorku jednako ili manje od dobivene vrijednosti.

Ref index (indeks loma) – je bezdimenzionalna fizikalna veličina koja opisuje međudjelovanje svjetlosti i optički prozirne tvari, odnosno one kroz koju se svjetlost može širiti. Definirana je kao omjer brzine svjetlosti u vakuumu i brzine svjetlosti u tvari. Posljedica promjene brzine svjetlosti je promjena pravca njezina širenja pri prelasku iz jednog optičkog sredstva u drugo. Što je indeks loma veći, veća je promjena pravca, odnosno veći je lom svjetlosti.

3.4. Statistička analiza

Rezultati analize tla dobivene primjenom tri različite metode prikazani su parametrima deskriptivne statistike i to medijanom, 25 i 75 percentilom (interkvartilni raspon) te najnižom i najvišom opaženom vrijednosti.

Raspodjela podataka izmjerenih vrijednosti pomoću sve tri primjenjene metode ne slijedi Gaussovu raspodjelu. Iz tog razloga su razlike u izmjerenim podacima između tri metode testirane neparametrijskom metodom - Friedmanovom analizom varijance (X^2). Razina značajnosti između tri metode u testovima od 1% ili manja smatra se statistički značajnom te je za utvrđivanje razlike između dvije pojedine metode korišten Wilcoxonov test (z).

Friedmanov test je inačica parametrijske metode analize varijance za zavisne uzorke (ANOVA). Za Friedmanov test nije bitan oblik distribucije kao ni jednakost varijance promatranih zavisnih mjerenja. Koncept testa se svodi na pretvaranje rezultata u rangove. Oni rezultati koji imaju iste rangove dobivaju tzv. vezani ili zajednički rang. Statistički parametar je hi-kvadrat vrijednost s pripadajućim stupnjevima slobode (k-1; k je broj ponovljenih mjerenja) i odgovarajuća p - vrijednost.

Wilcoxonov test (z) je također neparametrijski test, koristi se da bi se utvrdilo postoji li statistički značajna razlika između dva zavisna uzorka. Koristi se kao alternativa t-testu. Rangiraju se razlike između dva rezultata (z-vrijednost), najmanjoj razlici se dodjeljuje najniži rang, a ako razlike ne postoje (razlika je nula) te se vrijednosti ispuštaju. Glavne vrijednosti koje treba gledati su z-vrijednost i p-vrijednost. Kada je p-vrijednost manja ili jednaka 0.01, zaključuje se da je razlika između rezultata značajna.

4. REZULTATI ISTRAŽIVANJA I RASPRAVA

Rezultati postotnog udjela pojedinih mehaničkih frakcija dobivenih različitim metodama određivanja prikazani su u tablici 3.

Rezultati statističkih analiza su prikazani i grafički tzv. box plotom ili kutijastim dijagramom.

Tablica 3: Rezultati postotnog udjela pojedinih mehaničkih frakcija dobivenih različitim metodama određivanja

Uzorak	LD	KP	NP	LD	KP	NP	LD	KP	NP	LD	KP	NP	LD	KP	NP
	% > 200 µm			% 200-63 µm			% 63-20 µm			% 20-2 µm			% <2µm		
1	19,1	19,7	36,8	35,8	39,8	29,0	17,4	16,6	7,3	22,1	11,4	11,1	5,5	12,5	15,8
2	12,3	22,9	29,9	28,8	30,5	28,8	26,7	22,0	11,3	27,0	12,8	14,0	5,1	11,8	15,9
3	14,9	19,4	24,6	35,6	31,0	33,7	25,1	26,2	13,9	20,7	13,3	13,9	4,0	10,1	13,9
4	7,7	18,8	25,4	41,2	37,5	36,3	21,3	21,0	12,9	24,9	15,3	14,2	4,9	7,4	11,2
5	1,1	16,2	28,9	40,6	59,5	48,1	33,7	10,6	6,3	22,7	10,0	11,0	2,0	3,7	5,7
6	0,1	1,3	0,5	20,4	5,9	6,5	43,0	46,5	31,9	31,8	26,5	36,4	4,6	19,8	24,6
7	0,0	1,8	1,0	8,0	3,6	5,7	46,7	45,2	29,6	38,3	27,8	38,9	7,0	21,6	24,8
8	0,0	0,6	1,2	7,7	4,1	5,5	45,6	45,1	33,0	38,6	28,6	45,1	7,9	21,6	15,2
9	0,0	1,4	4,8	6,7	3,2	4,2	45,3	43,4	31,6	41,5	30,5	33,2	6,5	21,5	26,3
10	0,0	1,1	1,8	8,0	3,5	4,5	45,8	43,2	26,9	40,1	30,2	40,5	6,1	22,0	26,3
11	0,0	0,4	1,2	2,3	2,2	2,4	43,5	35,6	24,1	45,3	31,9	37,7	8,9	29,9	34,7
12	0,0	0,4	0,7	2,4	1,8	1,9	43,0	35,2	24,4	45,8	32,6	38,1	8,8	30,0	34,9
13	0,02	0,5	1,1	11,4	2,0	2,1	42,1	36,8	25,3	39,1	31,0	38,4	7,3	29,7	33,2
14	0,0	0,5	1,2	2,4	2,5	2,3	42,9	36,3	26,5	45,7	31,6	36,2	9,0	29,1	33,8
15	0,0	2,4	3,5	0,1	2,0	1,9	36,4	27,9	19,3	51,4	39,2	42,7	11,2	28,5	32,6
Mean	**3,7**	**7,2**	**10,8**	**16,8**	**15,3**	**14,2**	**37,2**	**32,8**	**21,6**	**35,7**	**24,8**	**30,1**	**6,6**	**19,9**	**23,3**
Medijan	0	1,4	1,8	8,0	3,6	5,45	42,9	35,6	24,4	38,6	28,6	36,4	6,5	21,6	24,8
St. Dev	6,3	8,8	13,2	14,9	18,3	15,5	9,6	11,1	8,8	9,7	9,2	12,5	2,3	8,6	9,3
Min	0	0,4	0,5	0,1	1,8	1,9	17,4	10,6	6,3	20,7	10,0	11,0	2,0	3,7	5,7
Max	19,1	22,9	36,8	41,2	59,5	48,1	46,7	46,5	33,0	51,4	39,2	45,1	11,2	29,9	34,9

Tumač oznake metoda i veličine čestica: metode LD – laserska difrakcija, KP – klasična pipet-metoda, NP – normirana pipet-metoda

frakcije >200 µm (krupni pijesak), 200-63 µm (sitni pijesak), 63-20 µm (krupni prah), 20-2 µm (sitni prah), < 2 µm (glina).

4.1. Friedmanova analiza varijance (X^2) i Wilcoxonov test (z)

4.1.1. Frakcija krupnog pijeska

Razlike u udjelu frakcije krupnog pijeska u tlu dobivene primjenom tri metode su statistički značajne ($P < 0,001$), tablica 4.

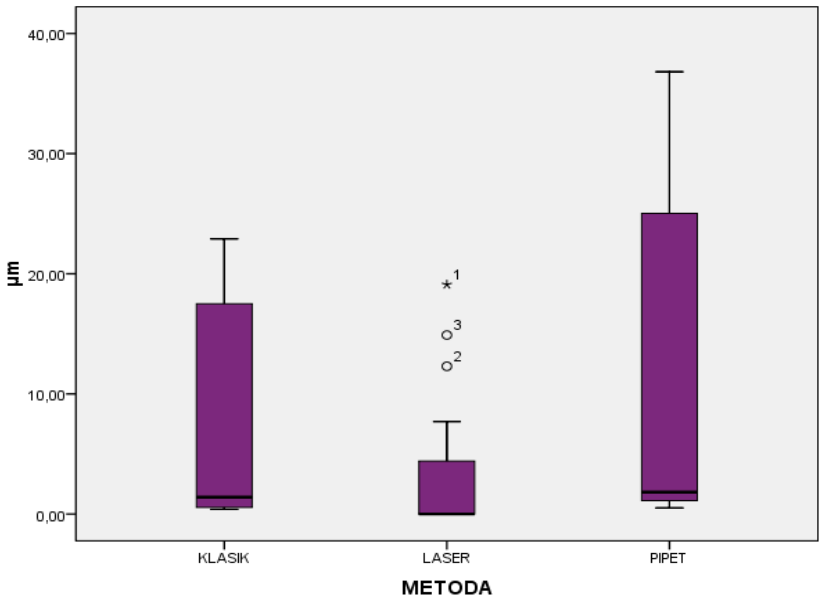
Tablica 4: Friedmanov test: usporedba udjela krupnog pijeska u tlu po tri primijenjene metode

	percentile				
	25	50 (medijan)	75	min	max
LD	0,00	0,00	7,70	0,00	19,10
KP	0,50	1,40	18,80	0,40	22,90
NP	1,07	1,83	25,41	0,51	36,82

Friedman $X^2=26,53$ $P<0,001$

LD metodom su izmjerene najniže vrijednosti, veće su izmjerene KP metodom, a najveće NP metodom, slika 14.

Razlike u rezultatima udjela frakcija krupnog pijeska između LD metode i ostalih metoda naročito su izražene kod povećanog sadržaja ove frakcije (>15%)



Tumač: Crta po pravokutniku označava medijan, pravokutnik omeđuje donja i gornja kvartila, donje i gornje vodoravne linije označavaju najmanju i najveću opaženu vrijednost, a kružićima i zvijezdicama su označene netipične vrijednosti za tu skupinu podataka.

Slika 14: Usporedba udjela krupnog pijeska u tlu po tri primijenjene metode

Wilcoxonov test (z) nam pokazuje da sve metode i međusobno statistički značajno različito mjere udio krupnog pijeska u tlu, tablica 5.

Tablica 5: Wilcoxonov test za frakciju krupnoga pijesaka

	KP- LD	NP- LD	NP- KP
Z	-3,41	-3,41	-2,56
p-vrijednost	0,001	0,001	0,011

4.1.2. Frakcija sitnog pijeska

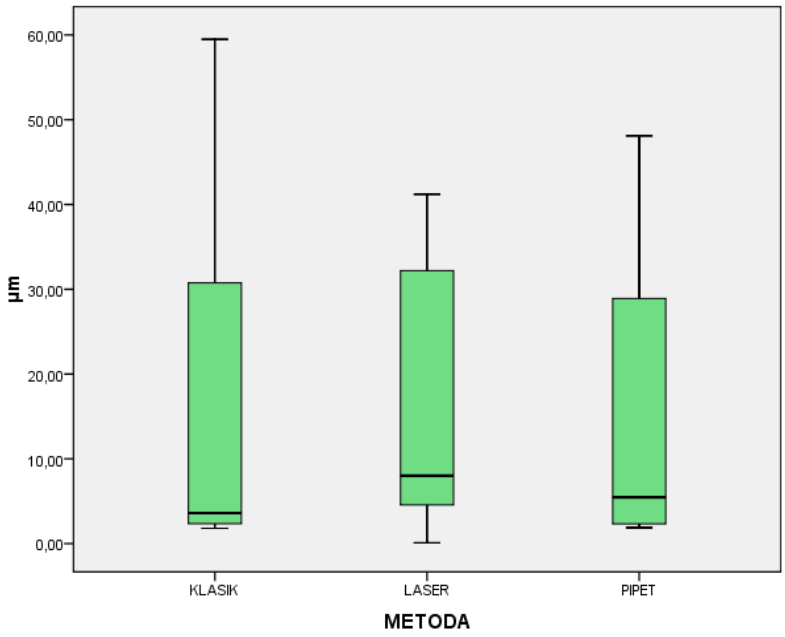
Razlike u izmjerenim vrijednostima sitnog pijeska u tlu pomoću tri metode su slučajne (P=0,155), odnosno razlike nisu signifikantne.

Tablica 6: Friedmanov test: usporedba udjela sitnog pijeska u tlu po tri primijenjene metode

	percentile				
	25	50 (medijan)	75	min	max
LD	2,40	8,00	35,60	0,10	41,20
KP	2,20	3,60	31,00	1,80	59,50
NP	2,32	5,45	29,00	1,88	48,11

Friedman X^2=3,73 P=0,155

Najniži udio sitnog pijeska izmjeren je KP metodom, nešto viši NP metodom, a najviši LD metodom, slika 15.



Tumač: Crta po pravokutniku označava medijan, pravokutnik omeđuje donja i gornja kvartila, donje i gornje vodoravne linije označavaju najmanju i najveću opaženu vrijednost, a kružićima i zvijezdicama su označene netipične vrijednosti za tu skupinu podataka.

Slika 15: Usporedba udjela sitnog pijeska u tlu po tri primijenjene metode

4.1.3. Frakcija krupnog praha

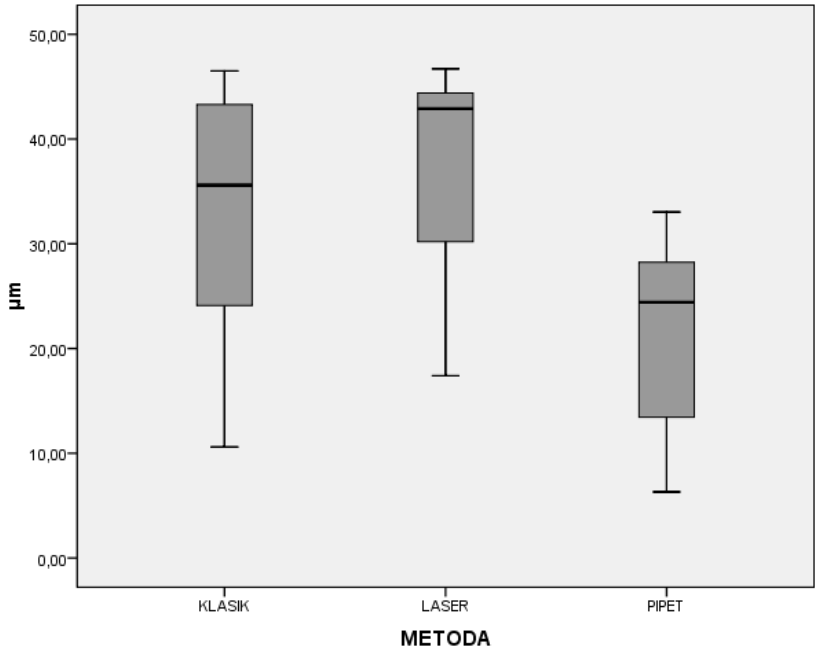
Razlike vrijednosti krupnog praha u tlu izmjerene s tri metode su statistički značajno različite ($P < 0,001$).

Tablica 7: Friedmanov test: usporedba udjela krupnog praha u tlu po tri primijenjene metode

	percentile				
	25	50 (medijan)	75	min	max
LD	26,70	42,90	45,30	17,40	46,70
KP	22,00	35,60	43,40	10,60	46,50
NP	12,93	24,41	29,58	6,32	33,03

Friedman $X^2 = 26,53$ $P < 0,001$

Najniže vrijednosti izmjerene su NP metodom, nešto više KP metodom, a najviše LD metodom, slika 16.



Tumač: Crta po pravokutniku označava medijan, pravokutnik omeđuje donja i gornja kvartila, donje i gornje vodoravne linije označavaju najmanju i najveću opaženu vrijednost, a kružićima i zvijezdicama su označene netipične vrijednosti za tu skupinu podataka.

Slika 16: Usporedba udjela krupnog praha u tlu po tri primijenjene metode

Wilcoxonov test (z) nam pokazuje da svake dvije metode i međusobno statistički značajno različito mjere udio krupnog praha u tlu, tablica 8.

Tablica 8: Wilcoxonov test za krupni prah

	KP-LD	NP-LD	NP-KP
Z	-2,73	-3,41	-3,41
p-vrijednost	0,006	0,001	0,001

4.1.4. Frakcija sitnog praha

Razlike vrijednosti sitnog praha u tlu izmjerene s tri metode su statistički značajno različite ($P < 0,001$).

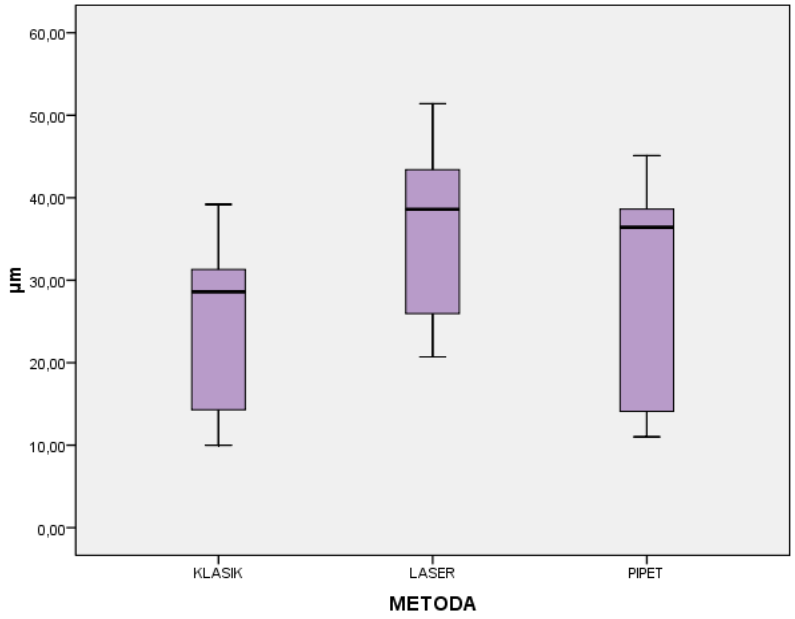
Tablica 9: Friedmanov test: usporedba udjela sitnog praha u tlu po tri primijenjene metode

	percentile				
	25	50 (medijan)	75	min	max
LD	24,90	38,60	45,30	20,70	51,40
KP	13,30	28,60	31,60	10,00	39,20
NP	14,02	36,41	38,91	11,02	45,12

Friedman $X^2 = 19,60$ $P < 0,001$

Najniže vrijednosti su izmjerene KP metodom, nešto više NP metodom, a najviše LD metodom, slika 17.

Razlike u rezultatima udjela frakcija sitnog praha između LD metode i ostalih metoda naročito su izražene kod povećanog sadržaja ove frakcije (>10%).



Tumač: Crta po pravokutniku označava medijan, pravokutnik omeđuje donja i gornja kvartila, donje i gornje vodoravne linije označavaju najmanju i najveću opaženu vrijednost, a kružićima i zvijezdicama su označene netipične vrijednosti za tu skupinu podataka.

Slika 17: Usporedba udjela sitnog praha u tlu po tri primijenjene metode

Wilcoxonov test (z) nam pokazuje da svake dvije metode i međusobno statistički značajno različito mjere udio sitnog praha u tlu, tablica 10.

Tablica 10: Wilcoxonov test za sitni prah

	KP-LD	NP-LD	NP-KP
Z	-3,41	-2,73	-3,12
p-vrijednost	0,001	0,006	0,002

4.1.5. Frakcija gline

Razlike vrijednosti gline u tlu izmjerene s tri metode su statistički značajno različite ($P < 0,001$).

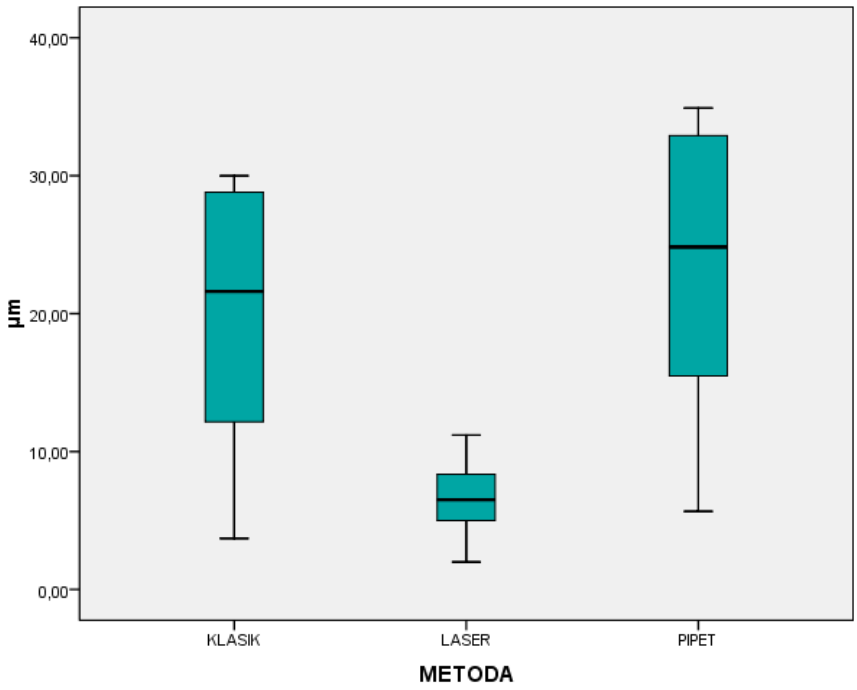
Tablica 11: Friedmanov test: usporedba udjela gline u tlu po tri primijenjene metode

	percentile				
	25	50 (medijan)	75	min	max
LD	4,90	6,50	8,80	2,00	11,20
KP	11,80	21,60	29,10	3,70	30,00
NP	15,15	24,83	33,22	5,66	34,91

Friedman $X^2 = 28,13$ $P < 0,001$

Najniže vrijednosti su izmjerene LD metodom, nešto više KP metodom a najviše NP metodom, slika 18.

Razlike u rezultatima udjela frakcija gline između LD metode i ostalih metoda naročito su izražene kod povećanog sadržaja ove frakcije (>20%).



Tumač: Crta po pravokutniku označava medijan, pravokutnik omeđuje donja i gornja kvartila, donje i gornje vodoravne linije označavaju najmanju i najveću opaženu vrijednost, a kružićima i zvijezdicama su označene netipične vrijednosti za tu skupinu podataka.

Slika 18: Usporedba udjela gline u tlu po tri primijenjene metode

Wilcoxonov test (z) nam pokazuje da svake dvije metode i međusobno statistički značajno različito mjere udio gline u tlu, tablica 12.

Tablica 12: Wilcoxonov test za glinu

	KP-LD	NP-LD	NP-KP
Z	-3,41	-3,41	-2,56
p-vrijednost	0,001	0,001	0,011

Statističkom analizom pomoću Friedmanovog testa utvrđeno je da postoji statistički značajna razlika između metoda u 4 od 5 frakcija. Tako je u frakciji krupnog pijeska, krupnog i sitnog praha te gline utvrđena statistički značajna razlika, dok u frakciji sitnog pijeska razlika u rezultatima nije statistički značajna. Nadalje, Wilcoxonovim testom je utvrđeno da su razlike u rezultatima između svake dvije pojedine metode unutar frakcija krupnog pijeska, krupnog i sitnog praha te gline također statistički značajne.

NP metoda je u frakcijama krupnog pijeska i gline polučila rezultate s najvećim vrijednostima. Što se tiče frakcija krupnog i sitnog praha, LD metoda je dala više rezultate u odnosu na ostale dvije metode. Razlike u rezultatima su posebno izražene kod frakcije gline, gdje je na laserskom aparatu utvrđen daleko manji sadržaj gline u odnosu na ostale dvije metode. Dobiveni rezultati su slični onima dobivenima pri istraživanjima Eshel G. i dr. (2004), kao i Beuselinck i dr. (1998) te Kun. i dr. (2013).

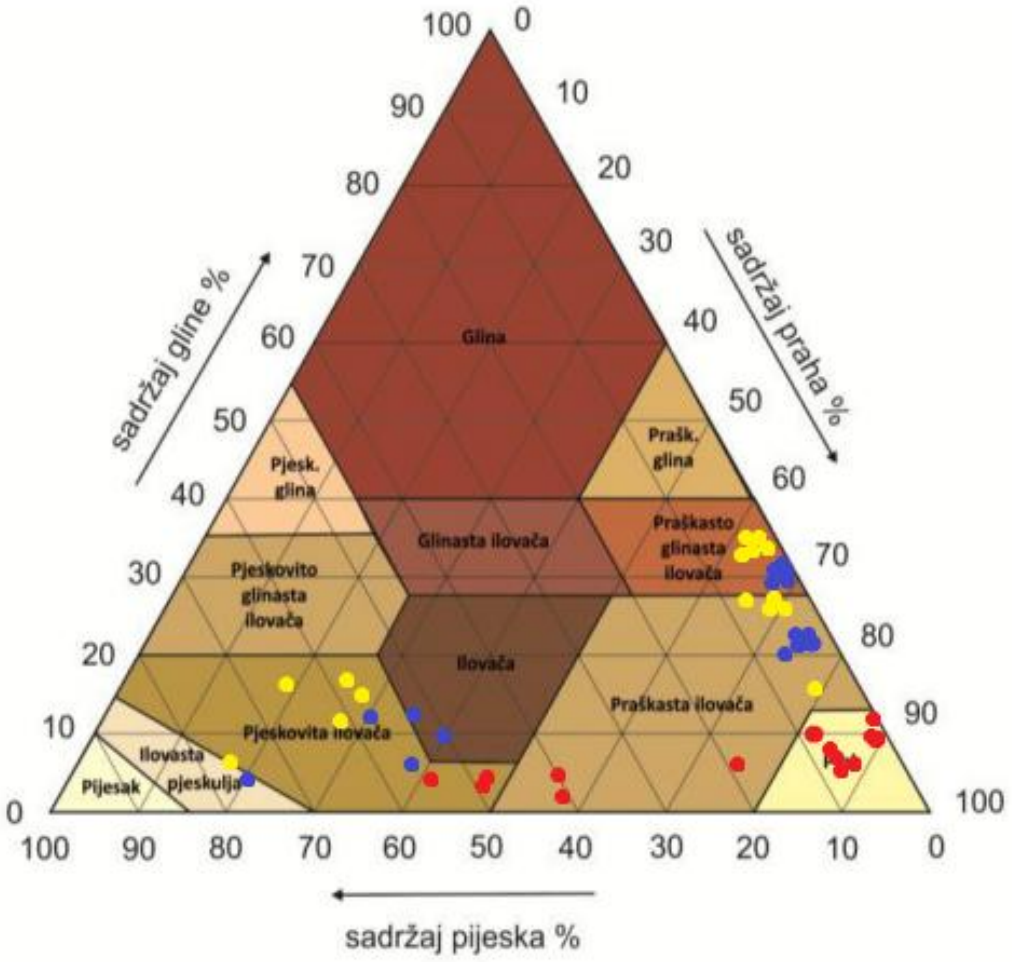
Nekoliko je razloga odstupanja u rezultatima među metodama. Kao što već znamo, metode se međusobno razlikuju, pogotovo mjerenje na laserskom difraktometru. Budući da su čestice gline široke, ravne i plosnate, njihov prosječni optički promjer je puno veći od sfernog promjera (Beuselinck L., Govers G. i dr, 1998). Zbog toga se veliki dio onoga što se NP metodom izmjeri kao glina, LD metodom se izmjeri kao frakcija praha. Još jedan čimbenik koji može utjecati na veliku razliku između laserskog aparata i ostale dvije metode je mjerno područje laserskog aparata. Laserskom difrakcijom dolazi do pojave da se čestice manje od 0.017 μm zanemare jer prelamaju svjetlost pod svim kutovima. To također dovodi do podcjenjivanja frakcija gline.

Kod frakcije krupnog pijeska pojavljuju se slični rezultati kao i kod frakcije gline. Naime, uočene su velike razlike u rezultatima dobivenim na laserskom aparatu u odnosu na ostale dvije metode, posebno kod povećanog sadržaja frakcije krupnog pijeska (preko 15%). Rezultati dobiveni u ovom istraživanju za krupni pijesak se razlikuju od onih dobivenih u drugim nama dostupnim literaturnim izvorima, gdje nema tako velikih razlika u rezultatima. Štoviše, u drugim istraživanjima je sadržaj pijeska koji je izmjeren sa metodama koje uključuju sedimentaciju približno isti sadržaju pijeska koji je dobiven na laserskom difraktometru. Ipak, razlog takvog nesrazmjera u rezultatima mjerenja između ovih metoda objasnili su Miller B.A. i Schaetzl R.J. (2011). Uzorci koji sadrže čestice većih dimenzija mogu se jako razlikovati. Teško je homogenizirati uzorke te zbog toga neke čestice pijeska mogu u jednom dijelu uzorka biti uključene, a u drugom ne. Iako se nastoji maksimalno

homogenizirati uzorak, veće čestice će teško biti jednako zastupljene u svakom dijelu svakog uzorka.

4.2. Teksturna oznaka tla

Utvrđeno je da postoji razlika u interpretaciji analitičkih podataka, odnosno u određivanju teksturne oznake tla, ovisno o primijenjenoj metodi određivanja GST (slika 19). Razlog tome su statistički signifikantne razlike između rezultata analize GST dobivenih različitim metodama (vidi Poglavlje 4.1). Utvrđen je značajno manji postotak gline dobiven LD metodom u usporedbi sa postotkom koji je dobiven sa ostale dvije metode (tablica 3).



Slika 19: Teksturni trokut za analizirane uzorke (FAO 2006)
(crveno –LD metoda, plavo – KP metoda, žuto –NP metoda)

Na temelju 15 analiziranih uzoraka na slici 19 prikazan je teksturni trokut tla u kojem su uočljive razlike u interpretaciji podataka između tri korištene metode.

Na teksturnom trokutu se može vidjeti velika razlika između rezultata dobivenih LD metodom i rezultata dobivenih sa KP i NP metodama. S povećanjem postotka gline u uzorcima, u LD metodi vidljiv je pomak od pjeskovite ilovače prema prahu naprema ostale dvije metode, KP i NP, gdje je vidljiv pomak od pjeskovite ilovače prema praškasto glinastoj ilovači. Zato se može ustvrditi da su teksturne oznake, koje su određene temeljem rezultata analize GST različitim metodama, ponekad ograničeno indikativne i međusobno neusporedive za ovakove uzorke.

Za uzorke koji sadrže do 15-tak% glinene frakcije ovisno o primijenjenoj metodi određivanja teksturna oznaka varira od pjeskovite ilovače, ilovače do praškaste ilovače, slika 19.

Za uzorke koji sadrže od 15% do 25% glinene frakcije ovisno o primijenjenoj metodi određivanja teksturna oznaka varira od praškaste ilovače do praha, slika 19. Treba ponovo ukazati na prilično podudaranje pipet metoda u odnosu na laser, odnosno odstupanje lasera.

Za uzorke koji sadrže preko 25% glinene frakcije ovisno o primijenjenoj metodi određivanja teksturna oznaka varira od praškaste glinaste ilovače do praha, slika 19. Opet treba ponovo ukazati na podudaranje pipet metoda čija teksturna oznaka pada u isto polje u odnosu na laser, odnosno odstupanje lasera.

5. ZAKLJUČAK

Uspoređene su razlike u rezultatima koje su dobivene prilikom određivanja granulomertijskog sastava tla (GST) sa tri različite metode: klasična pipet metoda (KP), normirana pipet metoda (NP) i laserska difrakcija (LD). Korišteno je 15 uzoraka površinskih i potpovršinskih slojeva tla različitih teksturnih sastava sa područja kontinetalne Hrvatske.

U skladu s našim očekivanjima rezultati između metoda su različiti. Friedmanovim i Wilcoxonovim testom utvrđeno je da postoji statistički značajna razlika između metoda u frakciji krupnog pijeska, krupnog i sitnog praha te gline. U frakciji sitnog pijeska razlika u rezultatima nije statistički značajna.

Treba uzeti u obzir da nema metode za određivanje GST koja može poslužiti kao univerzalno mjerilo. Sve raspoložive metode, bile one klasične kao što su NK metoda i KP metoda ili nove kao LD, imaju neke mane. Izbor najprikladnije metode ovisi o njenim manama i prednostima. Koja će metoda dati bolje rezultate ovisi i o značajkama tla/sedimenta koji se treba analizirati kao i o svrsi istraživanja, raspoloživoj opremi i vremenu raspoloživom za analizu.

Prilikom prezentacije rezultata, važno je uvijek istaknuti i detaljno opisati metodu koja je korištena za analizu GST.

Dobiveni rezultati ukazuju da postoji potreba za daljnjim istraživanjima odnosno uspoređivanjem metoda i to na većem broju uzoraka te na tlima različite teksture i različitog sadržaja organske tvari.

6. POPIS LITERATURE

Bensa A., Miloš B. (2011). Fizikalna svojstva tla. Pedologija. Autorizirana prezentacija.

Bensa A., Miloš B. (2011). Kemijska svojstva tla. Pedologija. Autorizirana prezentacija.

Beuselinck L., Govers G., Poesen J., Degraer G., Froyen L. (1998). Grain-size analysis by laser diffractomerty: comparison with the sieve-pipette method. Catena 32: 193-208.

Di Stefano C., Ferro V., Mirabile S. (2010). Comparison between grain-size analysies using laser diffraction and sedimentation methods. Biosystem engineering 106 (2010). pp. 205-215.

Eijkelkamp, Soil & Water. (2012). Pipette Apparatus. Operating Instructions.

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, 68: 736-743.

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

ISO 11277, (1998). Soil quality – Determination of particle size distribution in mineral soil material – Method by sieving and sedimentation.

Jug D. (2013). Osnovne značajke tla. <http://suncokret.pfos.hr/~jdanijel/ literatura/OBsK/OBsK-_07%20Osnovne%20znacajke%20tla.pdf> Pristupljeno 21. Prosinca 2015.

HORIBA Instruments, Inc (2012). A guidebook to particle size analysis.

Horiba scientific (2015). Laser Diffraction Principles <http://www.horiba.com/scientific/products/particle-characterization/technology/laser-diffraction/fundamentals-of-diffraction/> Pristupljeno 22. Prosinca 2015.

Kettler T.A., Doran J.W., Gilbert T.L. (2001). Simplified method for soil particle-size determination to accompany soil-quality analyses. USDA-ARS / UNL Faculty < http://digitalcommons.unl.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1310&context=usdaarsfacpub>, pristupljeno 04. studenog 2015.

Kun A., Katona O., Sipos G., Barta K. (2013). Comparison of pipette and laser diffraction methods in determining the granulometric content of fluvial sediment samples. Journal of Environmental Geography 6 (3-4), 49-54.

Kvasnička P., (2007). Mehanika tla. Interna skripta. Rudarsko-geološko-naftni fakultet.

Loveland P.G., Whalley W.R. (2001). Particle size analysis. Iz: Smith K.A., Mullins C.E.: Soil and Environmental Analysis. Physical Methods. Marcel Dekker, Inc., New York, str. 281-315.

Ma Z., Merkus H.G., de Smet J.G.A.E, Heffels C., Scarlett B. (2000). New developments in particle characterization by laser diffraction: size and shape. Powder Technology 111: 66-78.

Miller B.A., Schaetzl R.J. (2011) Precision of soil Particle size analysis using laser diffractometry. Soil Science Society of America Journal 76: 1719-1727.

Sabin A., (2011). Problems in Particle Size: Laser Diffraction Observations. Particle Technology Labs. [online] http://www.particletechlabs.com Pristupljeno: 21. studenog 2015.

Shimadzu Corporation (2012). Laser Diffraction Particle Size Analyzer SALD-2300.

Shimadzu Corporation (2015). Particle Size Distribution Measurement by the Laser Diffraction/Scattering Method Part1. <http://www.shimadzu.com/an/powder/support/middle/m01.html> Pristupljeno 22.prosinca 2015.

Sraka M. (2013). Fizika tla. Autorizirana predavanja iz modula Fizika tla.

Škorić, A. (1965). Pedološki praktikum, Zagreb 1965, pp. 18-23.

Tehnologija prahova – Vježba 2 (2012).

Vidović N., Obhođaš J., Pikelj K. (2010). Revisiting the particle-size distribution of soils: comparison of different methods and sample pre-treatments. European Journal of Soil Science, 61: 854-864.

World Agroforestry Centre. (2011). Particle Size Distribution Analysis by Laser Diffraction method with HORIBA LA 950 in wet mode. METH 006.

7. ŽIVOTOPIS

Jelena Škrinjarić rođena je 17. listopada 1991. godine u Puli. Nakon završene osnovne škole i Opće Gimnazije u Puli upisuje preddiplomski studij Agroekologija na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, koji završava u srpnju 2013. godine obranom završnog rada pod naslovom: "Utjecaj uzgoja tune (*Thunnus thynnus*) na ekološke pokazatelje vodene sredine", izrađenog pod mentorstvom doc.dr.sc. Tee Tomljanović. Preddiplomski studij završava sa prosjekom ocjena 4.00. Iste godine upisuje diplomski studij Agroekologija, usmjerenje Agroekologija. Tijekom diplomskog studija koristi stipendiju ERASMUS te odlazi jedan semestar u Stuttgart na sveučilište Hohenheim. Upisuje smjer "Environmental Protection and Agricultural Food Production" te sluša i polaže predmete na engleskom jeziku. Izvrsno se služi engleskim jezikom (položen FCE) te se također služi i njemačkim jezikom (položen B1 stupanj).