Usporedba metoda određivanja kationskog izmjenjivačkog kapaciteta tala istočne Hrvatske

Japundžić-Palenkić, Božica

Doctoral thesis / Disertacija

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:
Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Agrobiotechical Sciences Osijek / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:151:249553

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek - Repository of the Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

Image not found or type unknown

REPUBLIKA HRVATSKA
SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA
U OSIJEKU
POLJOPRIVREDNI FAKULTET U OSIJEKU

Božica Japundžić-Palenkić, dipl. ing.

USPOREDBA METODA ODREĐIVANJA KATIONSKOG IZMJENJIVAČKOG KAPACITETA TALA ISTOČNE HRVATSKE

DOKTORSKA DISERTACIJA

Osijek, 2016.

REPUBLIKA HRVATSKA
SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA
U OSIJEKU
POLJOPRIVREDNI FAKULTET U OSIJEKU

Božica Japundžić-Palenkić, dipl. ing.

USPOREDBA METODA ODREĐIVANJA KATIONSKOG IZMJENJIVAČKOG KAPACITETA TALA ISTOČNE HRVATSKE

- Doktorska disertacija -

Osijek, 2016.

REPUBLIKA HRVATSKA
SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA
U OSIJEKU
POLJOPRIVREDNI FAKULTET U OSIJEKU

Božica Japundžić-Palenkić, dipl. ing.

USPOREDBA METODA ODREĐIVANJA KATIONSKOG IZMJENJIVAČKOG KAPACITETA TALA ISTOČNE HRVATSKE

- Doktorska disertacija -

Mentor: prof. dr. sc. Domagoj Rastija

Povjerenstvo za ocjenu:

1. **dr. sc. Zdenko Lončarić, redoviti profesor Poljoprivrednog fakulteta u Osijeku, predsjednik**
2. **dr. sc. Domagoj Rastija, redoviti profesor Poljoprivrednog fakulteta u Osijeku, mentor i član**
3. **izv. prof. dr. sc. Aleksandra Bensa, Agronomski fakultet u Zagrebu, član**

Osijek, 2016.

REPUBLIKA HRVATSKA
SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA
U OSIJEKU
POLJOPRIVREDNI FAKULTET U OSIJEKU

Božica Japundžić-Palenkić, dipl. ing.

USPOREDBA METODA ODREĐIVANJA KATIONSKOG IZMJENJIVAČKOG KAPACITETA TALA ISTOČNE HRVATSKE

- Doktorska disertacija -

Mentor: prof. dr. sc. Domagoj Rastija

Javna obrana doktorskog rada održana je 25. travnja 2016. godine pred Povjerenstvom za obranu:

1. **dr. sc. Zdenko Lončarić, redoviti profesor Poljoprivrednog fakulteta u Osijeku, predsjednik**
2. **dr. sc. Domagoj Rastija, redoviti profesor Poljoprivrednog fakulteta u Osijeku, mentor i član**
3. **izv. prof. dr. sc. Aleksandra Bensa, Agronomski fakultet u Zagrebu, član**

Osijek, 2016.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Aleksandri Bensi što je svojim iskustvom i znanjem učinila ovu diserteciju kvalitetnijom.

Veliku zahvalnost dugujem prof. dr. sc. Zdenku Lončariću na nesebičnoj i velikoj pomoći kod nastanka moje disertacije.

Velika hvala mom mentoru prof. dr. sc. Domagoju Rastiji koji mi je bio stalna podrška tijekom studija i pisanja disertacije.

Hvala mojoj obitelji koja je vjerovala u mene.

Posebno se zahvaljujem suprugu Hrvoju koji mi je pružao nesebičnu podršku tijekom usavršavanja.

Hvala kolegama sa Zavoda za agroekologiju, posebno mr. sc. Meri Engler i doc. dr. sc. Brigiti Popović, što su pomogli u tehničkom dijelu izvođenja ove disertacije.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Doktorska disertacija

Poljoprivredni fakultet u Osijeku
Poslijediplomski doktorski studij: Poljoprivredne znanosti
Smjer: Agrokemija

UDK:
Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Poljoprivreda
Grana: Agrokemija

Usporedba metoda određivanja kationskog izmjenjivačkog kapaciteta tala istočne Hrvatske

Božica Japundžić-Palenkić, dipl. ing.

Rad je izrađen na Poljoprivrednom fakultetu Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Mentor: prof. dr. sc. Domagoj Rastija

Sažetak:
Veličina kationsko izmjenjivačkog kapaciteta tla, odnosno zasićenost tla kationima predstavlja važno svojstvo za ishranu bilja. Veličina sorpcije nekog tla može se odrediti brojnim metodama koje se međusobno razlikuju kao i rezultati dobiveni tim metodama. Zbog toga je cilj rada bio provesti pet različitih ekstrakcijskih metoda kao što je Mehlich 3 (pH 2,5), zatim metode sa: amonijevim laktatom (pH 3,75), amonijevim acetat-etilendiamin-tetraacetatom (pH 4,65), amonijevim acetatom (pH 7) i barijevim kloridom (pH 8,2). Za usporedbu je prikupljeno i analizirano 200 uzoraka tala istočne Hrvatske (do 30 cm dubine) koji su podijeljeni u dvije grupe prema sadržaju karbonata. Analize su obuhvaćale osnovna kemijska i fizikalna svojstva tla kao što su: humus, pH, karbonati, tekstura. Veličina KIK-a određena AA metodom kretala se od 4,46 cmol(+)kg^{-1} do 25,14 cmol(+)kg^{-1}, a $BaCl_2$ metodom između 4,12 $cmol^{(+)}kg^{-1}$ i 31,88 $cmol^{(+)}kg^{-1}$. Metodama AA i $BaCl_2$ dobivena je najmanja prosječna vrijednost KIK-a u odnosu na metode: Mehlich 3, AA EDTA i AL. Na temelju rezultata AA metode može se zaključiti da kalcij zauzima 66,53 % KIK-a, magnezij 13,43 %, kalij 1,75 %, natrij 0,61 %, a kiseli kationi 40,66 %. Statistički značajne korelacije utvrđene su između AA i Mehlich 3 metode (r=0,86), AA i AA EDTA (r=0,80), AA i AL (0,75) u uzorcima sa sadržajem karbonata ispod 3,5 %. Također u istim uzorcima utvrđena je statištički značajna korelacija između $BaCl_2$ i AA metode (0,59), Mehlich 3 (r=0,78), $BaCl_2$ i AA EDTA metode (r=0,74) i $BaCl_2$ i AL metode (0,64). Modeli predviđanja KIK-a kreirani su za AA i $BaCl_2$ metode, a na temelju osnovnih svojstava tala (pH, humusa, praha i gline). Dobivena pouzdanost kreiranih modela upućuje na to da mogu dati nove podatke na temelju sadržaja samo humusa ili gline.

Broj stranica: 126
Broj slika: 40
Broj tablica: 36
Broj literaturnih navoda: 147
Jezik izvornika: **hrvatski**

Ključne riječi: KIK, metode, modeli

Datum obrane: 25. travnja 2016.

Povjerenstvo za obranu:

1. **prof. dr. sc. Zdenko Lončarić** – predsjednik
2. **prof. dr. sc. Domagoj Rastija** – mentor i član
3. **prof. dr.sc. Aleksandra Bensa** – član

Rad je pohranjen u:
Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Knjižnici Poljorivrednog fakulteta u Osijeku, Gradskoj knjižnici u Osijeku, Sveučilišnoj knjižnici u Osijeku

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Josip Juraj Strossmayer in Osijek

PhD thesis

Faculty of Agriculture in Osijek
Postgraduate study: Agricultural sciences
Course: Agrochemistry

UDK:
Scientific Area: Biotechnical Sciences
Scientific Field: Agriculture
Branch: Agrochemistry

Comparison of methods for Cation exchange capacity determination in soils of east Croatia

Božica Japundžić-Palenkić, BSc

Thesis performed at Faculty of Agriculture in Osijek, University of Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Supervisor: PhD Domagoj Rastija

Abstract:
Cation exchange capacity of the soil or soil cation saturation is a valuable characteristic for plant nutrition. Value of soil absorption could be determine by a large number of methods which differs as well as their results. The aim of this research was to compare five different extraction methods: Mehlich 3 (pH 2,5), ammonium lactate-acetic acid (3,75), ammonium acetat-etilendiamin-tetraacetat (pH 4,65), ammonium acetate (pH 7), barium chloride (pH 8,2). For this purpose two hundered samples (depth 30 cm) were collected in the east part of Croatia and divided in two groups by the carbonate content. On selected soil samples basic soil analises methods have been done such as: organic matter, pH reaction of soil, soil carbonate concentration and texture. CEC levels determined by AA method were between 4,46 cmol(+)kg^{-1} and 25,14 cmol(+)kg^{-1} , by $BaCl_2$ method between 4,12 $cmol^{(+)}kg^{-1}$ and 31,88 $cmol^{(+)}kg^{-1}$. The average level of the CEC determined by these two methods were the lowest in comparison with Mehlich 3, AA EDTA and AL methods. Based on the results of AA method it can be concluded that Calcium participate with 66,53%, Magnesium with 13,43%, Potasium with 1,75%, Sodium with 0,61% and acid cations with 40,66% in overall CEC. Statisticaly signifficant correlations have been determined between AA and Melich 3 methods (r=0,86), AA and AA EDTA (r=0,80), AA and AL (r=0,75) in samples with carbonate content less than 3,5%. In these samples statisticaly signifficant correlation was also determined between $BaCl_2$ and AA method (0,59), $BaCl_2$ and Mehlich 3 (r=0,78), $BaCl_2$ and AA EDTA (r=0,74) and $BaCl_2$ and AL method (0,64). Predicting models for CEC were created for AA and $BaCl_2$ methods on grounds of basic soil properties (pH, organic matter, silt, clay). Their advantage is creating new data on basis of clay or organic matter content.

Number of pages: 126
Number of figures: 40
Number of tables: 36
Number of references: 147
Original in: croatian

Key words: CEC, methods, models

Date of the thesis defense: April 25, 2016.

Reviewers:

1. **PhD Zdenko Lončarić** – chairman
2. **PhD Domagoj Rastija** – menthor and member
3. **PhD Aleksandra Bensa** – member

Thesis deposited in: National and University Library, Library of Agricultural faculty Osijek, City and University Library in Osijek

KAZALO

1. UVOD 1
1.1. Pregled literature 1
1.2. Cilj istraživanja 18
2. MATERIJAL I METODE RADA 19
2.1. Prikupljanje i odabir uzoraka tala za laboratorijska istraživanja 19
2.2. Laboratorijska istraživanja 20
2.2.1.Osnove kemijske analize uzoraka tla 20
2.2.1.3. Određivanje lakopristupačnog fosfora i kalija (AL- P_2O_5 i AL-K_2O) 21
2.2.1.5. Određivanje karbonata 22
2.2.2.Određivanje fizikalnih svojstava tla 22
2.2.2.1. Određivanje mehaničkog sastava tla (teksture) 22
2.2.3.Odabir usporednih metoda za utvrđivanje kationsko izmjenjivačkog kapaciteta tla 23
2.2.4.Određivanje KIK-a različitim metodama 24
2.2.4.1. Određivanje kationsko izmjenjivačkog kapaciteta AA metodom 24
2.2.4.2. Određivanje KIK-a metodom po Mehlich 3 24
2.2.4.3. Određivanje KIK-a metodom s amonij - acetat - EDTA 25
2.2.4.4. Određivanje KIK-a metodom s barijevim kloridom 26
2.2.4.5. Određivanje KIK-a metodom s amonijevim laktatom 27
2.3. Statistička obrada podataka 28
2.4. Kompjutorski modeli 28
3. REZULTATI ISTRAŽIVANJA 29
3.1. Osnovna kemijska svojstva tla 29
3.1.1.pH reakcija tla 29
3.1.2.Sadržaj humusa u tlu 30
3.1.3.Sadržaj karbonata 31
3.1.4.Sadržaj fosfora ekstrahiranog AL metodom 32
3.1.5.Sadržaj kalija ekstrahiranog AL metodom 34
3.2. Osnovna fizikalna svojstva tla 35
3.2.1.Mehanički sastav tla (tekstura) 35
3.3. Usporedne metode analize kationa izmjenjivačkog kompleksa tla 37
3.3.1.Rezultati ekstrakcije kalcija 37
3.3.2.Korelacije kalcija analiziranih uzoraka pojedinih ekstrakcijskih metoda 41

3.3.3. Rezultati ekstrakcije magnezija 42
3.3.4. Korelacije magnezija analiziranih uzoraka pojedinih ekstrakcijskih metoda .. 46
3.3.5. Rezultati ekstrakcije kalija 47
3.3.6. Korelacije kalija analiziranih uzoraka pojedinih ekstrakcijskih metoda 50
3.3.7. Rezultati ekstrakcije natrija 51
3.3.8. Korelacije natrija analiziranih uzoraka pojedinih ekstrakcijskih metoda 53
3.4. Usporedba KIK-a utvrđenog metodama ekstrakcije kationa 54
3.4.1. Korelacije između KIK-a dobivenih pojedinim ekstrakcijskim metodama 58
3.5. Usporedba $BaCl_2$ metode sa ostalim metodama za analizu kationa izmjenjivačkog kompleksa tla 61
3.5.1. Rezultati ekstrakcije kalcija 61
3.5.2. Korelacije kalcija uzoraka analiziranih $BaCl_2$ i ostalim ekstrakcijskim metodama 63
3.5.3. Rezultati ekstrakcije magnezija 64
3.5.4. Korelacije magnezija uzoraka analiziranih $BaCl_2$ i ostalim ekstrakcijskim metodama 67
3.5.5. Rezultati ekstrakcije kalija 68
3.5.6. Korelacije kalija uzoraka analiziranih $BaCl_2$ i ostalim ekstrakcijskim metodama 70
3.5.7. Rezultati ekstrakcije natrija 71
3.5.8. Korelacije natrija uzoraka analiziranih $BaCl_2$ i ostalim ekstrakcijskim metodama 73
3.6. Usporedba $BaCl_2$ metode i ostalih metoda za određivane KIK-a 74
3.6.1. Korelacije između KIK-a dobivenih $BaCl_2$ metodom i ostalim metodama 76
3.7. Korelacije između osnovnih svojstava tala i KIK-a 78
3.8. Modeli predviđanja KIK-a na temelju osnovnih svojstava tala 79
4. RASPRAVA 86
4.1. Osnovna svojstva tala 86
4.2. Usporedba metoda 88
4.2.1. Usporedba AA i Mehlich 3 metode 90
4.2.2. Usporedba AA i AA EDTA metode 92
4.2.3. Usporedba AA i AL metode 94
4.2.4. Usporedba Mehlich 3 i AA EDTA metode 95
4.2.5. Usporedba Mehlich 3 i AL metode 97
4.2.6. Usporedba AA EDTA i AL metode 98
4.2.7. Usporedba $BaCl_2$ i AA metode 100

4.2.8. Usporedba $BaCl_2$ i Mehlich 3 metode 100
4.2.9. Usporedba $BaCl_2$ i AA EDTA metode 101
4.2.10. Usporedba $BaCl_2$ i AL metode 101
4.3. Modeli predviđanja KIK-a 101
5. ZAKLJUČCI 105
6. LITERATURA 109
7. SAŽETAK 120
8. SUMMARY 123

1. UVOD

Tijelo sorpcije odnosno adsorpcijski kompleks tla čine svi mineralni i organski spojevi visoke disperznosti: sitni fragmenti primarnih minerala, minerali gline, amorfne mineralne tvari, humusne tvari i organomineralni koloidi. Kapacitet adsorpcije tla ovisi o sadržaju tih koloida, njihovom kemijskom sastavu i reakciji tla.

Ukupna količina izmjenjivih kationa koju tlo može adsorbirati naziva se kationski izmjenjivački kapacitet (KIK) ili Cation Exchange Capacity (CEC), a izražava se u mekv/100g tla ili prema SI sustavu u cmol(+)kg^{-1} tla. Mnogi laboratoriji nastavljaju i dalje koristiti jedinicu mekv/100g tla, ali se u znanstvenim istraživanja vrijednosti izražavaju u cmol(+)kg^{-1} tla pa će ta jedinica biti korištena u ovom radu. Osim navedenih jedinica, u praksi se još koristi $cmol_c kg^{-1}$ pri čemu „c“ predstavlja naboj (engl. charge) i $mmol_c kg^{-1}$. Zapravo, između jedinica nema razlike jer je vrijednost 10 mekv/100g tla jednaka vrijednosti 10 cmol(+)kg^{-1} tla ili 10 $cmol_c kg^{-1}$.

Mehanički sastav tla ili tekstura utječe na veličinu kationskog izmjenjivačkog kapaciteta tla preko sitnih fragmenata primarnih minerala i sekundarnih minerala koji čine aktivnu koloidnu frakciju tla. Zbog slojevite strukture i djelovanja elektrostatskih sila sekundarni minerali vežu katione na vanjskim i unutarnjim površinama te preko veličine specifične površine značajno utječu na veličinu sorpcije. Tla s mineralima gline iz skupine kaolinita imaju malu moć sorpcije, svega 3 – 15 cmol(+)kg^{-1}, dok sekundarni minerali iz grupe vermikulita imaju veliku specifičnu površinu i posljedično veliku sposobnost sorpcije, 100 – 150 cmol(+)kg^{-1}.

Osim mineralnom, tijelo sorpcije predstavljeno je i organskom koloidnom frakcijom odnosno humusom. Izrazita moć sorpcije iona posljedica je velike specifične površine i različitih reakcija humusa s mineralnom frakcijom tla odnosno formiranja organomineralnih kompleksa. Općenito, humusni koloidi imaju znatno veći kapacitet izmjene kationa nego mineralni koloidi, međutim te vrijednosti ovise o kvaliteti odnosno sastavu humusa. Zbog toga se vrijednosti kapaciteta izmjene humusa kreću u širokom rasponu od 34 cmol(+)kg^{-1} do 283 cmol(+)kg^{-1} tla *(Kamprath i sur., 1962.)*.

Reakcija nekog tla ima veliki značaj u ispitivanju njegovog kationskog izmjenjivačkog kapaciteta jer su nositelji kiselosti tla minerali gline i organska tvar koji ujedno čine adsorpcijski kompleks tla. Količina vodikovih iona vezana na adsorpcijski kompleks tla naziva se hidrolitička kiselost, a izražava se u cmol(+)kg^{-1} tla. Ona zapravo predstavlja nezasićeni dio adsorpcijskog kompleksa bazama, pa se kod izračunavanja kapaciteta sorpcije nekog tla pribraja sorbiranim bazama. Reakcija tla određuje i električni naboj koloida (promjenjivi ili varijabilni naboj) koji se označava kao naboj ovisan o pH. Smanjenjem koncentracije vodikovih iona u otopini tla pojačava se negativna naelektriziranost koloida zbog pojačane disocijacije adsorbiranih vodikovih iona. Naime, pri alkalnoj reakciji kationi iz otopine tla zamjenjuju vodikove ione adsorpcijskog kompleksa tla. Amfoterni koloidi pri povećanju pH otopine iznad njihove izoelektrične točke dobivaju negativan naboj koji se povećava porastom pH vrijednosti otopine. Zbog toga se pri višoj reakciji tla skoro svi zemljišni koloidi ponašaju kao acidoidi i adsorbiraju katione.

Glavninu adsorbiranih kationa u neutralnom tlu čine Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+} i Na^{+}, a u kiselim tlima H^{+}, Al^{3+}, Fe^{3+} i Mn^{2+}. Tako se sadržaj izmjenjivog kalcija u tlu kreće prosječno od 400 ppm do 4000 ppm što nerijetko predstavlja i preko 80 % adsorpcijskog kompleksa tla, a magnezija između 20 ppm i 400 ppm zbog čega magnezij zauzima oko 20 % izmjenjivačkog kapaciteta tla. Količina izmjenjivog kalija u tlima je prosječno 40 ppm – 400 ppm što čini oko 2 % kapaciteta adsorpcije *(Vukadinović, Lončarić, 1998.)*. Sadržaj natrija na adsorpcijskom kompleksu tla može biti manji od 1 %, međutim u zaslanjenim tlima taj udio raste preko 70 % *(Živković, 1991.)*. Prema vrsti adsorbiranih kationa tla se dijele na tla zasićena bazama i nezasićena tla na čijem adsorpcijskom kompleksu su većinom vezani ioni vodika. Kao primjer bazama zasićenih tala mogu se navesti černozemi s uglavnom vezanim kalcijem, manje magnezijem, zatim solonjeci i solončaci koji imaju vezan i natrij, dok su primjer nezasićenih tala podzoli *(Gračanin, 1941.).*

Kapacitet sorpcije svih poljoprivrednih tala kreće se u širokim granicama (5 cmol(+)kg^{-1} – 200 cmol(+)kg^{-1} tla), dok su najčešće vrijednosti između 15 cmol(+)kg^{-1} tla i 45 cmol(+)kg^{-1} tla *(Vukadinović, Lončarić, 1998.)*. Tla istočne Hrvatske obuhvaćena ovim istraživanjem razlikuju se u pogledu fizikalnih i kemijskih svojstava koja utječu na veličinu njihovog kationsko izmjenjivačkog kapaciteta. Prema Škoriću *(1986.)* černozemi imaju kapacitet adsorpcije između 30 cmol(+)kg^{-1} i 35 cmol(+)kg^{-1} tla, eutrična smeđa tla od 20

cmol(+)kg^{-1} tla do 31 cmol(+)kg^{-1} tla, lesivirana tla između 10 cmol(+)kg^{-1} tla i 20 cmol(+)kg^{-1} tla, močvarno-glejna tla od 20 cmol(+)kg^{-1} tla do 40 cmol(+)kg^{-1} tla, pseudoglejna tla oko 20 cmol(+)kg^{-1} tla, a ritske crnice od 30 cmol(+)kg^{-1} tla do 40 cmol(+)kg^{-1} tla.

Veličina kationsko izmjenjivačkog kapaciteta tla, odnosno zasićenost tla bazama predstavlja važno svojstvo za ishranu bilja. Naime, koloidi tla adsorbiraju katione i zamjenjuju ih s kationima iz otopine tla te ih na taj način čine lako pristupačnim za biljke. Osim toga, sorptivna sposobnost tla vrlo je značajna za dinamiku hraniva kao i ostala svojstva koja određuju plodnost i produktivnost. Zbog toga je u suvremenoj poljoprivredi određivanje kationsko izmjenjivačkog kapaciteta tla jedna od osnovnih agrokemijskih analiza. Veličina sorpcije nekog tla može se odrediti brojnim metodama koje se međusobno razlikuju prema ekstraktivnom sredstvu, duljini trajanja metode i materijalnim troškovima. Također se i rezultati različitih analitičkih metoda određivanja KIK-a značajno razlikuju. Metode s niskim pH ekstrakcijske otopine mogu generirati pogreške zbog otapanja soli iz karbonatnih tala *(Wang 2007.).* Metoda direktnog određivanja kationskog izmjenjivačkog kapaciteta tla je precizna i višekratna, ali vremenski i materijalno vrlo zahtjevna. Kako bi se ubrzao analitički postupak, a smanjili troškovi i količina otpada, potrebno je odabrati ekstraktante koji će ekstrahirati više kationa, te biti prihvatljivi za veliki broj tala različitih fizikalno-kemijskih karakteristika *(Jones, 2001.).*

Usporedba ekstrakcijskih metoda, evaluacija njihove pogodnosti, za određivanje KIK-a temeljem odabranih svojstava tla doprinjeti će preciznijoj, bržoj i jeftinijoj ocjeni KIK-a u tlu.

1.1. Pregled literature

Prva istraživanja kationskog izmjenjivačkog kapaciteta provodili su Thomsom (1850.), Way (1852.), Johnson (1859.) i van Bemmelen (1888.). Od tada se jako napredovalo u istraživanju utjecaja glinenih minerala, organske tvari i pH reakcije tla veličini KIK- a *(Bergaya, 2006.)*.

Veličina KIK-a svih tala određena je pH rekacijom, tipom, veličinom i sadržajem glinenih minerala, kao i sadržajem i sastavom organske tvari *(Kamprath i Welch, 1962., Parfitt i sur. 1995., Syers i sur., 1970., Miller, 1970.)*.
U istraživanju *Altafa i sur. (2000.)* na dva tla srednjeg teksturnog sastava (pjeskovita ilovača i ilovasta glina) s vrijednostima pH 7,07 odnosno pH 7,50 i sadržajem organske tvari 0,52 % i 1,55 % dokazano je da u tlu većeg sadržaja organske tvari i više pH vrijednosti dolazi do povećanja KIK-a.

Asadu i sur. (1990.) istražuju relativni utjecaj sadržaja organske tvari i glinene frakcije na veličinu KIK-a. Regresijskom analizom uspoređuju odnos KIK-a, organske tvari i gline u A i B horizontima Alfisola, Inceptisola, Oxisola i Ultisola jugoistočne Nigerije. Multiplom regresijom je utvrđeno da u A horizontima sadržaj organske tvari i gline čine do 42 % odnosno 80 % varijacija u veličini KIK-a kod Alfisola i Ultisola, te 23 % odnosno 67 % u B horizontima Oxisola i Inceptisola. Zaključuju kako na KIK veći utjecaj ima sadržaj organske tvari u A horizontima, dok je u B horizontima značajniji sadržaj gline (osim kod Inceptisola).

Asadu i sur. (1997.) istražuju utjecaj gline, praha i organske tvari na veličinu KIK-a u tlima subsaharske Afrike na 2131 uzorku. Općenito, sva ispitivana tla imala su nisku vrijednost KIK-a i organske tvari te nizak do srednji sadržaj gline i praha, uz izrazitu međusobnu različitost prema zonama u koja su svrstana (visinska vlažna tla, nizinska vlažna tla, poluvlažna tla, suha tla). U većini uzoraka KIK korelira sa sve tri varijable. U suhim tlima glina nije pokazala značajnu korelaciju s KIK-om dok je prah pokazao sličnu karakteristiku u poluvlažnim tlima. KIK gline bio je najviši u visinskim vlažnim tlima. Najviši relativni utjecaj praha (37 %) zamijećen je u suhim tlima gdje je i KIK praha također bio najveći. Općenito, relativni utjecaj sadržaja organske tvari bio je jednak ili viši od zajedničkog utjecaja gline i praha KIK-u, osim u poluvlažnim i nizinskim tlima.

Curtin i Smillie (1970.) ukazuju na netočnost korištenja sadržaja gline za procjenu mineralne komponente KIK-a u tlima zbog varijacija u mineralnom sastavu gline, te moguće pojave fosfosilikata u grubljim frakcijama tla.

Procjenjujući utjecaj teksture, organske tvari i pH tla na veličinu KIK-a u 1622 uzorka tla *Curtin i Rostad (1997.)* utvrdili su da je utjecaj sadržaja gline na KIK oko 60 %, organske tvari 25 %, a frakcije finog praha 15 %.

Drake i sur. (1982.) regresijskom analizom istražuju povezanost između KIK-a, gline i organske tvari sa svrhom procjene KIK-a organske tvari i gline te doprinosa organske tvari i gline KIK-u tla. Multiplom regresijom su utvrdili da 59 % varijacija u podacima o KIK-u mogu biti objašnjeni varijacijama u sadržaju gline i organske tvari. Za istraživana tla (Alfisol) utvrđena je slaba korelacija između KIK-a, gline i organske tvari ukazujući na mogući drugi izvor KIK-a ili varijacijama u sastavu mineralne i organske tvari.

Minerali gline imaju sposobnost adsorpcije određenih iona i njihovog zadržavanja u izmjenjivom obliku. Osim kod smektita i vermikulita izmjenjivi ioni vezani su uz vanjske površine minerala te njihova izmjena ne remeti strukturu minerala. Minerali gline nisu jedina komponenta KIK-a nego svi minerali ekstremno malih veličina čestica imaju mali KIK kao rezultat prekinutih veza, *Grim (1968.)*

Jones (2001.) navodi povezanost KIK-a i teksture tla:

Tekstura	**KIK (cmol(+)kg^{-1})**
Pjeskovita	1-8
Ilovasta pjeskulja	9-12
Pjeskovita ili praškasto-ilovasta	13-20
Ilovasta	21-28
Glinasto-ilovasta	29-40
Glinasta	>40

Kiryushin i sur. (2004.) određujući KIK u humusom bogatim horizontima (podzoli i tresetno-podzolasta glinena tla) nalaze da od 76 % do 90 % veličine KIK-a osiguravaju mineralne komponente unatoč visokom sadržaju humusa.

Leinweber i sur. (1993.) otkrivaju u devet uzoraka tala da KIK opada s porastom promjera teksturnih frakcija:

Tekstura	KIK (cmol(+)kg^{-1})
Fina + srednja glina	48,9-81,3
Krupna glina	36,7-74,9
Fini prah	20,2-58,7
Srednji prah	6,3-34,5
Krupni prah	1,2-12,8
Pijesak	1-15,6

Manrique i sur. (1991.) razvijaju postupak predviđanja KIK-a iz dodatnih svojstava tla, kada mjerenje KIK-a nije moguće ili kada je mjeren različitim analitičkim metodama. Korištena je regresijska analiza za istraživanje odnosa KIK-a i gline, organskog ugljika i drugih svojstava tla. Multipla regresija upućuje da su glina, organski ugljik i pH tla odgovorni za do 50 % varijacija u KIK-u za sva tla.

Morrás (1995.) istražuje veličinu KIK-a praha (2-20μm) dvaju tala Chaco regije (Argentina). U tom istraživanju prah jednog tla sadržavao je više kvarca, a manje feldspara i stakla dok je drugi uzorak praha sadržavao lesivirani materijal. Utvrđen je KIK u rasponu 8 cmol(+)kg^{-1} – 23 cmol(+)kg^{-1} što čini 1/6 do 1/3 udjela u cjelokupnom KIK-u tla. Ovako visoki KIK praha objašnjen je hidrotermalnim trošenjem minerala (feldspara) i transformacijama u smjeru povećanja sadržaja glinenih minerala tipa ilita.

U 90 uzoraka tala jugoistočne Nigerije *Nwadialo (1990.)* utvrđuje da je utjecaj sadržaja gline i organske tvari na veličinu KIK-a nizak (ispod 30 %) tako da se vrijednosti KIK-a ne mogu procjenjivati iz vrijednosti gline i organske tvari zbog velike heterogenosti uzoraka.

Kako navode *Peinemann i sur. (2000.),* neki dokazi u literaturi upućuju da frakcije praha i pijeska mogu značajno utjecati na visinu KIK-a tla (Joffe i Kunin 1943., Karim i Islam 1956., Mcaleese i Mcconaghy 1957., Sanchez 1969., Martini 1970., Curtin 1987., Thompson 1989., Asadu 1997.).

Interakcija između čestica minerala i organske tvari umanjuje doprinos glinene frakcije (manje od 2 μm) na KIK i povećava utjecaj praha na KIK *(Peinemann i sur., 2000.)*.

Visoku korelaciju veličine KIK-a s frakcijom gline i negativnu korelaciju s organskom tvari tla utvrdili su *Petersen i sur. (1996.)* istražujući odnos između specifične površine minerala gline, teksture i KIK-a.

Rashid (1969.) utvrđuje da je KIK mineralne tvari u rasponu od 12,9 cmol(+)kg^{-1} do 26,4 cmol(+)kg^{-1} što predstavlja 19,5 % - 77,3 % ukupnog KIK-a. KIK organske tvari iznosi 22,8 cmol(+)kg^{-1} ili oko 46 % ukupnog KIK-a.

Rostad (1997.) na 1622 uzoraka tala regresijskom jednadžbom s organskim ugljikom i glinom kao nezavisnim varijablama objašnjava 86 % varijabilnosti KIK-a izmjerenog $BaCl_2$ metodom.

Utjecaj organske i mineralne tvari na KIK u pet kiselih tala (pH_{H2O} 3,4-4,7) razvijenih na gnajsu ili granitu istraživali su *Turpault i sur. (1996.)*. Za istraživanje KIK-a korišteno je 18 uzoraka podijeljenih u sedam frakcija (< 2 μm, 2 – 20 μm, 20 – 50 μm, 0,05 – 0,2 mm, 0,2 – 0,5 mm, 0,5 – 1 mm i 1 – 2 mm). Utvrdili su da KIK organske tvari varira od 35 cmol(+)kg^{-1} do 165 cmol(+)kg^{-1} te predstavlja od 10 % do 85 % ukupnog KIK-a gornjih horizonata tala. U pjeskovitim tlima razvijenima na granitu ili gnajsu koji su izloženi čestim hidrotermalnim promjenama, KIK praha i pjeskovite frakcije je bio velik, te je predstavljao 35 % do 80 % ukupnog KIK-a mineralne tvari tla. Doprinos pjeskovite frakcije (0,2 – 2 mm) može doseći 50 % ukupnog KIK-a mineralne tvari tla uz veličinu KIK-a između 0,5 cmol(+)kg^{-1} i 5,2 cmol(+)kg^{-1}. Mineraloškom analizom je utvrđena prisutnost novoformiranih glinenih minerala tipa smektita u svim analiziranim frakcijama. Istraživanje pokazuje kako u jako kiselim tlima niskog sadržaja organske tvari i gline, nositelj KIK-a su uglavnom krupnije frakcije tla.

Slaba korelacija između sadržaja gline i veličine KIK-a može se objasniti blokiranjem negativnog naboja čestica gline organskom tvari što dovodi do smanjenja KIK-a gline *(Wilding i Rutledge 1966; Syers 1970)*.

Na 83 uzorka tala (Inceptisol, Spodosol, Entisol, Mollisol) metodom jednostavne korelacije i multiplom regresijskom analizom *Yuan i sur. (1967.)* određuju utjecaj gline i organske tvari na KIK. Veličina KIK-a organske tvari razlikovala se ovisno o skupini tala (138 cmol(+)kg^{-1}, 150 cmol(+)kg^{-1}, 187 cmol(+)kg^{-1}, 197 cmol(+)kg^{-1}). Utjecaj gline na veličinu KIK-a bio je niži (90 cmol(+)kg^{-1}, 21 cmol(+)kg^{-1}, 58 cmol(+)kg^{-1}, 128 cmol(+)kg^{-1}). Ukupan utjecaj sadržaja organske frakcije KIK-u površinskih horizonata pjeskovitih tala iznosio je 66,4 % u Mollisolu do 96,5 % u Spodosolu.

Značajnu korelaciju između KIK-a i organske tvari (r = 0,8440) i KIK-a i organskog ugljika (r = 0,8449) utvrdili su *Aprile i sur. (2012.)*.

Beldin i sur. (2007.) utvrđuju da je veličina KIK-a ovisna o tipu i količini te površini, kako minerala, tako i organske tvari. Uspoređuju utjecaj dvije frakcije organske tvari koje se međusobno razlikuju prema porijeklu i sastavu (razložena biljna, životinjska i mikrobiološka tvar i na minerale vezana organska tvar). Na svim tlima doprinos frakcije organske tvari vezane na mineralnu komponentu tla je iznosio oko 97 % KIK-a.

Gao i sur. (1996.) provode istraživanja tijekom 18 godina na glinasto-ilovastom černozemu. Cilj istraživanja bilo je praćenje promjena u sastavu tla (količine organskog ugljika i gline) te promjene veličine KIK-a uzrokovanog gnojenjem stajskim gnojem. Mjerenja su pokazala da je u navodnjavanim tlima došlo do značajnog pada sadržaja pijeska i time do porasta KIK-a u sloju tla do 30 cm.

Istražujući utjecaj veličine čestica organske tvari tla (alfisola) na KIK, *Guibert (2002.)*, zaključuje da je organo-mineralna frakcija veličine gline zaslužna za oko 80 % KIK-a. Gnojenje stajnjakom ili kompostom pomaže održavanju visoke razine organske tvari što pozitivno utječe na veličinu KIK-a.

Harada i sur.(1980.) utvrđuju da stupanj razgradnje biljnih ostataka i veličina KIK-a koreliraju kao što Muller (1933.) navodi da porast KIK-a slame i stajskog gnojiva postupno raste sa stupnjem razgradnje.

Helling i sur. (1964.) istražuju doprinos gline i organske tvari veličini KIK-a upotrebom multiple regresijske analize pri čemu kao nezavisnu varijablu koriste glinu i organsku tvar,

a kao zavisnu varijablu KIK određivan kod pH 2,5, pH 3,5, pH 5, pH 6, pH 7 i pH 8. Prosječna veličina KIK-a organske tvari bila je: 36 cmol(+)kg^{-1} (pH 2,5), 73 cmol(+)kg^{-1} (pH 3,5), 127 cmol(+)kg^{-1} (pH 5), 131 cmol(+)kg^{-1} (pH 6), 163 cmol(+)kg^{-1} (pH 7) i 213 cmol(+)kg^{-1} (pH 8). Veličine KIK-a gline su bile: 38 cmol(+)kg^{-1} (pH 2,5), 46 cmol(+)kg^{-1} (pH 3,5), 54 cmol(+)kg^{-1} (pH 5), 56 cmol(+)kg^{-1} (pH 6), 60 cmol(+)kg^{-1} (pH 7) i 64 cmol(+)kg^{-1} (pH 8). Regresijske jednadžbe ukazuju na varijabilan prosječan doprinos organske tvari KIK-u od 19 % kod pH 2,5 do 45 % kod pH 8. Prosječan sadržaj organske tvari i gline u analiziranim tlima varirao je od 3,28 % do 13,3 %. Koeficijent multiple korelacije varirao je od 0,927 kod pH 3,5 do 0,959 kod pH 8.

Kadeba i sur. (1976.) određuju KIK u površinskim i podpovršinskim horizontima šumskih tala u savanama Nigerije. Dolaze do rezultata da je u površinskim horizontima dominantan doprinos organske tvari veličini KIK-a tla. Između 50 % i 83 % odstupanja u KIK-u može se pripisati sadržaju organske tvari. Veličina KIK-a organske tvari kretala se od 282 cmol(+)kg^{-1} do 322 cmol(+)kg^{-1}, dok je veličina KIK-a gline iznosila od 7 cmol(+)kg^{-1} do 18 cmol(+)kg^{-1}. U podpovršinskim horizontima bio je značajan doprinos i organske tvari i gline veličini KIK-a. Koeficijent multiple korelacije (r) organske tvari i gline sa KIK-om u podpovršinskim horizontima istraživanih tala bio je: 0,86, 0,66, 0,05 i 0,76. Usporedbom koeficijenata gline i KIK-a odnosno organske tvari i KIK-a autori dolaze do zaključka da je u podpovršinskim horizontima važniji utjecaj gline na KIK.

Kaiser i sur. (2008). istražuju utjecaj KIK-a organske tvari na sveukupni KIK i zaključuju da KIK organske tvari sudjeluje u sveukupnom KIK-u s 0,8 % - 11,6 % i nalaze korelaciju KIK-a organske tvari i karboksilnih skupina u organskoj tvari.

Na uzorku od 1643 tla *Krogh i sur. (2000.)* dolaze do zaključka da je relativni utjecaj sadržaja organske tvari tla na veličinu KIK-a pjeskovitih tala (<10 % gline) 66 % za površinske horizonte i 42 % za podpovršinske horizonte. Kod glinastih tala utjecaj organske tvari je u površinskim horizontima 49 %, a u podpovršinskim horizontima 11 %. Veličina KIK-a organske tvari analiziranih tala bila je, prosječno, između 284 cmol(+)kg^{-1} i 291 cmol(+)kg^{-1}. Prosječna veličina KIK-a gline bila je između 48 cmol(+)kg^{-1} i 53 cmol(+)kg^{-1} ukazujući da je ilit glavni mineral gline u analiziranim tlima.
Martel i sur. (1978.) analiziraju KIK, izmjenjive katione i kiselost, sadržaj gline, organske tvari, specifičnu površinu, mineraloški sastav u Ap, Bg i Cg horizontima 11 glejnih tala.

Sadržaj organske tvari u Ap horizontima kretao se između 3,35 % i 8,54 %, u Bg horizontima između 0,38 % i 4,38 %, a u Cg horizontima od 0,24% do 3,22 %. Utvrđeni sadržaj gline u Ap horizontima bio je između 11 % i 30 %, u Bg horizontima od 7 % do 33 %, a u Cg horizontima između 11 % i 35 %. Tla su sadržavala ilit, klorit, smektit i vermikulit uz dodatak kvarca i feldspara. U Ap horizontu glina (r = 0,841**) je više doprinosile KIK-u od organske tvari (r = 0,566**) i specifične površine (r = 0,570**). U Bg i Cg horizontima specifična površina (r = 0,918** i r = 0,814**) najbolje je korelirala s KIK-om. Kako je izračunato multiplim regresijskim jednadžbama vrijednosti KIK-a organske tvari rasle su s dubinom od 56,5 cmol(+)kg^{-1} do 223 cmol(+)kg^{-1} organske tvari, dok su vrijednosti KIK-a gline padale s 57,5 cmol(+)kg^{-1} na 50,7 cmol(+)kg^{-1} gline. Razlike u mineraloškom sastavu, iako male, dovoljne su da objasne skoro 50 % varijacija KIK-a.

Mendonça i sur. (1996.) u mineralnim i organskim frakcijama glinastog crveno-žutog latosola (Typic Acrustox) i pješčano-ilovastog tamnocrvenog latosola (Typic Haplustox) određuju utjecaj mineralne i organske tvari na veličinu KIK-a. Rezultati istraživanja pokazuju da u glinenoj frakciji analiziranih tala dominiraju minerali gline tipa kaolinita. U organskoj tvari glinastog crveno-žutog latosola dominiraju fulvo kiseline, dok u pjeskovito-ilovastom tamnocrvenom latosolu prevladavaju huminske kiseline. Analizirana tla imaju niski KIK koji opada dubinom i primarno ovisi o sadržaju organske tvari.

Oorts i sur. (2003.) procjenjuju utjecaj devet organskih i mineralnih frakcija (<0,002 mm do 4 mm) na KIK u sedam uzoraka tala iz tri arboretuma, te proučavaju učinak unošenja organske tvari različitog biokemijskog sastava na KIK organske tvari. Multipla regresijska analiza je korištena za opisivanje utjecaja sadržaja organskog ugljika na KIK tla odnosno analiziranih frakcija. Također, utjecaj biokemijskog sastava lista i listinca na KIK organske tvari opisan je korištenjem multiple regresije. Analizirana su pjeskovita tla s prosječno 79 % pijeska, 13 % praha i 8 % gline, sa sadržajem organskog ugljika između 0,41 g kg^{-1} i 13,62 g kg^{-1} i pH reakcijom od 5,5 do 6,3. Veličina KIK-a je iznosila od 2,8 cmol(+)kg^{-1} do 6,5 cmol(+)kg^{-1} tla. Prosječno za sva analizirana tla, frakcije gline i finog praha odgovorne su za 76 % - 90 % KIK-a tla kod pH 5,8. Frakcija finog praha utjecala je na veličinu KIK-a kod pH 5,8 u rasponu 35 % - 50%, što naglašava važnost frakcije praha za fizikalno-kemijska svojstva tla. KIK organske tvari tla kod pH 5,8 varirao je između 283 cmol(+) kg^{-1} ugljika u izdvojenoj organskoj tvari tla i 563 cmol(+) kg^{-1} ugljika u

frakciji sitnog praha. Biokemijski sastav unesene organske tvari nije utjecao na veličinu KIK-a organske tvari tla.

Parfitt i sur. (1995.) izračunavaju KIK A i B horizonata tala Novog Zelanda. Za KIK organske tvari dobivaju vrijednost u A horizontu 221 cmol(+)kg^{-1} po jedinici ugljika, a za B horizont 330 cmol(+)kg^{-1} po jedinici ugljika. Vrijednost KIK-a smektita je 70 cmol(+)kg^{-1} dok je vrijednost KIK-a kaolinita nešto niža, također nalaze značajnu interakciju između organske tvari i nekih minerala gline.

Provedenim istraživanjem pH tla, sadržaja organske tvari i svojstava kationske izmjene u tlu *Rich i Obenshain (1943.)* došli su do zaključka da postoji pozitivna signifikantna korelacija između sadržaja organske tvari i KIK- a tla te kako se čini da organska frakcija više doprinosi KIK-u tla nego mineralna.

Sahrawat (1983.) u filipinskim tlima jednostavnom multiplom regresijskom analizom utvrđuje značajnu korelaciju između veličine KIK-a i organske tvari (r = 0,512**) te veličine KIK-a i gline (r = 0,580**), također utvrđuje da sadržaj organske tvari utječe na veličinu KIK-u s 37,6 %, a glina s 62,4 %.

U pjeskovitim tlima *Syers i sur. (1970.)* utvrđuju visoku korelaciju između KIK-a i organskog ugljika (r = 0,96) dok je niži koeficijent dobiven za korelaciju između KIK-a i gline (r = 0,57). Prosječno, za sva analizirana tla, KIK organske tvari iznosio je 140 cmol(+) kg^{-1}, a KIK gline 57 cmol(+) kg^{-1}.

Kako su utvrdili *Wilding i sur. (1996.)*, organska tvar ima najveći utjecaj na veličinu KIK-a u A horizontima dok sadržaj gline ima najveći utjecaj u B horizontima.

Wright i sur. (1972.) utvrđuju da je u Ap horizontima prosječan kapacitet izmjene organske tvari 295 cmol(+)kg^{-1} tla, a gline 41 cmol(+)kg^{-1} tla. Koeficijent standardne parcijalne regresije upućuje da u odnosu na glinu organska tvar više utječe na predviđanje KIK-a površinskih horizonata. Utvrđena je značajna korelacija između gline i KIK-a B i C horizonata. Koeficijent korelacije KIK-a gline i organske tvari u Ap horizontima bio je 0,90 i 0,76 s 88 % utjecaja na veličinu KIK-a.

Dai i sur. (1998.) prateći promjene pH tla (pH_{H2O} i pH_{KCl}) i veličine KIK-a u južnoj Kini tijekom zadnjih 35 godina dolaze do zaključka da je zakiseljavanje tla dovelo do smanjenja KIK-a i zasićenosti bazama, te povećanje koncentracije iona Al i H. Smanjenje KIK-a iznosilo je od 53 % do 76 %, dok je zasićenost bazama smanjena od 30 % do 59 %.

Prema istraživanjima *Ma i sur. (1999.)* više pH vrijednosti podižu razinu negativnog naboja što vodi povišenju vrijednosti KIK-a kaolinita.

Pratt (1960.) u 15 uzoraka tala (površinski horizonti) mjeri ovisnost KIK-a o pH tla i utvrđuje da je pH ovisni KIK jednak izmjenjivom aciditetu utvrđenom otopinom puferiranog $BaCl_2$ - trietanolamina. Prosječni doprinos organskog ugljika i gline pH - ovisnom KIK-u je bio 370 $cmol(+)kg^{-1}$ i 15,6 $cmol(+)kg^{-1}$.

Određivanjem KIK-a na 51 uzorku tala Hrvatske metodom s $BaCl_2$ *Tomašić i sur. (2013.)* dobivaju vrijednosti od 2,39 $cmol(+)kg^{-1}$ do 33,8 $cmol(+)kg^{-1}$ tla. Koeficijent korelacije između stupnja zasićenosti bazama (V %) i pH za sva ispitivana tla bio je 0,79**(n =51) , kod kiselih tala r = 0,82** (n =17), kod neutralnih r = 0,75** (n =8), a kod alkalnih r = 0,15* (n = 26). Udio izmjenjivih kationa u sumi kationa bio je za Ca^{2+} (16 % - 94 %), Mg^{2+} (2 % - 41 %), K^+ (1 % - 68 %) i Na^+ (< 0,01 %).

Alva (1993.), između ostalog, uspoređuje koncentraciju kalcija, magnezija i kalija u 21 uzorku tala koristeći Mehlich 3 i AA metodu. Tim metodama koncentracije kalcija i magnezija su jako korelirale s pH tla (r = 0,381 – 0,482), dok vrijednosti kalija nisu pokazale značajnu korelacijsku povezanost kada su određivane ovim metodama. Koncentracije kalcija, magnezija i kalija ekstrahirane s Mehlich 3 značajno su korelirale s koncentracijama dobivenim AA metodom. U zaključku navodi kako metoda Mehlich 3 može biti prihvaćena kao prikladan ekstarktant za rutinske analize tla.

Amacher (1990.) je uspoređivao metodu s barijevim kloridom ($BaCl_2$) i mješavinu amonijevog klorida i barijevog klorida (NH_4Cl - $BaCl_2$) s AA metodom za određivanje izmjenjivih baza, a s kalijevim kloridom za određivanje izmjenjivog aluminija. Općenito, barijev klorid je ekstrahirao manje izmjenjivog kalija od AA metode i manje od kombinacije NH_4Cl i $BaCl_2$. Amonijev acetat i NH_4Cl - $BaCl_2$ ekstrahirali su jednako izmjenjivih baza.

U tlima različite pH reakcije (4,5-7,8) *Aramrak i sur. (2007.)* uspoređujui raspoloživost kalija po Mehlich 3 i AA metodi. Količina ekstrahiranog kalija metodom Mehlich 3 visoko je korelirala s vrijednostima kalija određenih AA metodom (r = 0,969**).

Bortolon i sur. (2010.) istražujući raspoloživost kalija koriste metode Mehlich 1, Mehlich 3, AA metodu i metodu s ionskim izmjenjivačima. Iako u rezultatima nije bilo značajnije razlike, autor ne preporučuje metodu s ionskim izmjenjivačem jer metoda ponekad kod niskog ekstrakcijskog kapaciteta pokazuje niže vrijednosti kalija što može dovesti do grešaka u analizi rezultata.

Usporedbu metoda Mehlich 1, Mehlich 3, 1 M KCl i 0,1 M hidroklorid za određivanje kationa: fosfora, kalija, kalcija, magnezija, bakra i cinka provodili su *Bortolon i sur. (2012.)*. Prosječno, Mehlich 3 otopina ekstrahirala je veće količine fosfora (50 %) i kalija (20 %) u odnosu na metodu Mehlich 1. Vrijednosti kalcija ekstrahirane s objema metodama bile su slične. Količina magnezija ekstrahirana metodom Mehlich 3 je u prosjeku 20 % manja od vrijednosti magnezija ekstrahiranog metodom s 1 M KCl-om. Metode Mehlich 1 i Mehlich 3 su prikladne za analizu tala u južnom Brazilu.

Cheng i sur. (2012.) navode kako, općenito, postoje dva načela na kojima se temelji određivanje KIK-a. U prvom slučaju uzorci tala se zasićuju odabranom otopinom kationa, a zatim se druga odabrana otopina kationa koristi za zamjenu i uklanjanje prvog izmjenjivog kationa iz tla. U konačnici, količina prvog kationa koji je uklonjen drugom otopinom predstavlja KIK uzorka tla. U drugoj metodi specifični kation se koristi za zamjenu kationa u tlu. Količine zamijenjnih kationa uključujući kalcij, magnezij i kalij mjere se individualno. Metode s otopinom amonijevog acetata i natrijevog acetata su preporučene metode za određivanje KIK-a u Tajvanu (Environmental Protection Administration of Taiwan).
Chesworth (2008.) navodi kako postoje brojne metode za određivanje KIK-a koje se mogu kategorizirati kao: sumiranje kationa, direktna zamjena, zamjena nakon ispiranja i metoda radioaktivnim markerima (Rhoades, 1982., Sumner and Miller, 1996.).

Chilimba i sur. (1999.) uspoređuju metode Mehlich 3 i modificirani Olsen s amonijevim acetatom (AA), Bray1 i DTPA obzirom na količinu ekstrahiranih kalija, kalcija i magnezija i odnose između metoda. Kalij ekstrahiran Mehlich 3 i AA metodom visoko

korelira (r = 0,90**) kao i modificiranim Olsenom i AA metodom (0,94**). U slučaju kalcija kod istovjetne usporedbe metoda, također se dolazi do vrlo visoke korelacije (0,92**, 0,90** i 0,94**). Korelacija između Mehlich 3, modificiranog Olsena i AA metode za ekstrahirani magnezij visoko je značajna (r = 0,99**).

Ciesielski i sur. (1997.) u svom istraživanju uspoređuju tri standardne metode za istraživanje KIK-a i izmjenjivih kationa u tlu. Metode su temeljene na različitim ekstraktantima, i to: kobalt-heksamin-triklorid, $BaCl_2$ i AA. Vrijednosti dobivene $BaCl_2$ i kobalt-heksamin-trikloridom su vrlo usporedive i razmatrajući te dvije metode dolazi se do zaključka da su jednake (r^2 = 0,989) što nije slučaj kod AA metode (r^2 = 0,396) zbog utjecaja puferirane otopine ekstraktanta.

Odnose između AA EDTA metode (pH 4,65) i AA metode (pH 7) pri određivanju kalcija, magnezija i kalija istraživali su *Csathó i sur. (2000.)*. Utvrđena je korelacija (r = 0,95) između količina kalcija ekstrahiranih AA EDTA i AA metodama u nekarbonatnim tlima. Isti koeficijent korelacije (r = 0,95) dobiven je između količina magnezija ekstrahiranih AA EDTA i AA metodama u nekarbonatnim tlima. U karbonatnim tlima kiseli ekstraktant (AA EDTA) otopio je značajne količine kalcija i magnezija iz kalcijevih i magnezijevih karbonata. Količina kalcija ekstrahirana AA metodom povećavala se u tlima s porastom sadržaja kalcijeva karbonata. Vrijednosti magnezija dobivene AA metodom su bile niže u karbonatnim tlima. Vrijednosti izmjenjivog kalija su bile manje u karbonatnim tlima iako su sva tla bila ilovasta sa srednjim sadržajem gline.

Dohrmann (2005.) ukazuje na probleme u ispravnom određivanju KIK-a vezano za metodologiju određivanja, npr. AA i $BaCl_2$ su široko korištene metode i vremenski zahtjevne. Nedostatak ovih postupaka je što se dobivaju različiti rezultati KIK-a i izmjenjivih kationa (Kick 1956., Deller 1981.) zbog povećanog sadržaja karbonata u tlu.
Dohrmann (2006.) analizira sedam vrsta glinastih sedimenata s različitom koncentracijom kalcijeva karbonata i niskom razinom organskog ugljika te upućuje na to da tijekom analize s amonijevim acetatom dolazi do reakcije između kalcijevog karbonata i amonijevog acetata što dovodi do oslobađanja iona kalcija koji se ispiru vodom ili etanolom tijekom ekstrakcije. To utječe na rezultate KIK-a dobivene ovom metodom, pa autor preporučuje za određivanje KIK-a karbonatnih tala metodu sa srebro-tioureom.

Dohrmann i sur.(2010.) napominju kako navedeno za metode s amonijevim acetatom u smislu pogrešaka u rezultatima zbog povećane koncentracije kalcija vrijedi i kod određivanja KIK-a metodom s barijevim kloridom.

Effron i sur. (2000.) uspoređuju kod kiselih tala (ultisol i molisol) AA metodu kod pH 7 s AA i NH_4Cl metodama kod pH tla.Vrijednosti KIK-a kod pH tla su bile značajno niže s većom razlikom kod ultisola.

Usporedbom rezultata ekstrakcije fosfora, kalija, kalcija i magnezija ekstrahiranih Mehlich 3 i AA metodama dobiveni su rezultati koji upućuju na dobru korelaciju između uspoređivanih metoda (*Evans i sur., 1990.)*

Hanna i sur. (1948.) uočavaju da određivanje KIK-a AA metodom ima svoja ograničenja kod karbonatnih tala te navode kako Mehlich predlaže metodu puferiranim $BaCl_2$ koji ima svoju prednost na karbonatnim tlima.

Helmke i sur. (1996.) u svom radu opisuju metode za određivanje kalija i natrija te preporučuju za određivanje izmjenjivog kalija Mehlich 3 metodu, a za određivanje natrija AA metodu.

Istražujući 17 kiselih šumskih i skoro neutralnih poljoprivrednih tala *Hendershot i sur. (1986.)* dokazuju da se rezultati metode s $BaCl_2$, ako su u zbrajanje uključeni i kationi aluminija, mangana i željeza, uz kalij, kalcij, magnezij i natrij, mogu usporediti s drugim metodama za određivanje KIK-a. Ovu metodu preporučuju kao jednostavnu jednostupanjsku metodu rutinske analize kiselih tala, pogotovo nepoljoprivrednih.

Analizirajući 11 uzoraka tala (površinskog sloja i kalciziranih) *Hochman i sur. (1992.)* zaključuju da porast u ukupno izmjenjivim kationima odgovara porastu izmjenjivog kalcija, nema konzistentnog porasta izmjenjivog Mg, K i Na u kalciziranim tlima.

Lee i sur. (1985.) u gornjim mineralnim horizontima podzola određujuju KIK koristeći $BaCl_2$ metodu i dobivaju veće vrijednosti KIK-a u odnosu na KIK mjeren kod pH tla, a puno veće vrijednosti nego kod KIK-a određenog AA metodom kod pH 7.

Vrlo značajnu korelaciju između tri metode za određivanja kalija (AL, AA i AA EDTA) utvrdili su *Lončarić i sur. (2009.)* za vrlo kiseli distrični luvisol i blago alkalni karbonatni regosol.

Ludwig i sur. (2002.) su u luvisolu ispitivali KIK u nenarušenom uzorku ispiranjem s $BaCl_2$ i dobili da se rezultati podudaraju s rezultatima KIK-a dobivenih uobičajenim pripremnim procedurama (narušeni i osušeni uzorak tla).

Mamo i sur. (2008.) uspoređuju Mehlich 3 metodu sa AA metodom za ekstrakciju K, Ca, Mg i Na na 22 tla iz Etiopije i 10 tala iz Njemačke. Na etiopskim tlima pronađene su visoko značajne korelacije dok rezultati na tlima iz Njemačke upućuju na to da Mehlich 3 metoda nije dobra za određivanje natrija u usporedbi s AA metodom.

Michaelson i sur. (1987.) u tlima Aljaske određuju KIK metodama Mehlich 3 i AA. Za kalij i magnezij dobivaju potpuno iste rezultate. Značajna varijacija je dobivena kod vrijednosti kalcija dobivenog metodom Mehlich 3 u odnosu na kalcij određen AA metodom. Regresijska krivulja Mehlich 3 - kalcij i AA- kalcij je u rasponu 0,95 – 1,33. Mehlich 3 metodom je u prosjeku ekstrahirano 17 % više kalcija od AA metodom.

Mylavarapu i sur. (2002.) uspoređuju metode Mehlich 1 i Mehlich 3 na istočnim tlima SAD-a s ciljem dokazivanja učinkovitosti pojedine metode. Visoko signifikantna korelacija dobivena je za sve katione (P, K, Ca, Mg, Zn, Cu, Mn, B) bez obzira jesu li tla bila kisela ili blizu neutralnog pH.

Ngewoh i sur. (1989.) na ispranim tipičnim tlima (Alabama, SAD) uspoređuju osam metoda za određivanje KIK-a i zamjenjivih kationa. Metode su: 1 mol dm^{-3} AA kod pH 7 zamjenom (samo za KIK), 1 mol dm^{-3} AA na pH 7 (sumiranje i aluminij ekstrahiran 1 mol dm^{-3} KCl-om), 1 mol dm^{-3} AA na pH 7 (sumiranje i izmjenjivi vodik), 0,1 mol dm^{-3} $BaCl_2$ (sumiranje i izmjenjivi Mn, Fe i Al), Mehlich 1 (sumiranje i 1 mol dm^{-3} KCl ekstrahirani aluminij), Mehlich 1 (sumiranje i izmjenjivi vodik), Mehlich 3 (sumiranje i 1 mol dm^{-3} KCl ekstrahirani aluminij), Mehlich 3 (sumiranje i izmjenjivi vodik). Metoda s $BaCl_2$ uzeta je kao standardna metoda za isprana tla s kojom su ostale uspoređivane. AA metoda zamjenom dala je značajno više vrijednosti KIK-a u usporedbi s metodama sumiranja

kationa. Postoji velika podudarnost između metode s $BaCl_2$ i sumirajućih metoda koje uključuju aluminij.

Nwachokor i sur. (2007.) u dvije vrste tala, s pH_{KCl} ispod 5 u cijelom profilu, dokazuju da KIK određen AA metodom pokazuje manje vrijednosti u odnosu na $BaCl_2$ metodu iz čega zaključuje da veličina KIK-a ovisi o metodi kojom se određuje.

Oorts i sur. (2004.) navode da AA i $BaCl_2$ metoda za određivanje KIK-a tropskih tala nisu adekvatne zbog varijabilnog naboja tla.

Pandurić i sur. (2009.) na uzorku od 113 tala s gnojidbenih i kalcizacijskih pokusa zaključuju da se AA-EDTA metoda sa svojim rezultatima može usporediti i koristiti umjesto AL metode za određivanje pristupačnog kalija na svim tlima posebno karbonatnim i humoznijim.

Pierce i sur. (2004.) uspoređuju devet odvojenih ekstrakcijskih tehnika za usporedbu izmjenjivih kationa u 25 karbonatnih uzoraka tala pri čemu dobivaju malu razliku u rezultatima sa visokom korelacijom svih ekstrakcijskih metoda.

Pratt i sur. (1954.) uspoređuju AA metodu i $BaCl_2$ metodu za određivanje KIK-a i dobivaju niže vrijednosti kod AA metode. Metodom s $BaCl_2$ dobivaju vrijednosti koje su blizu sumi izmjenjivih kationa za sve uzorke.

Rasmussen i sur. (1991.) istražuju u kiselim tlima potencijalne pogreške pri mjerenju KIK-a koje su rezultat otapanja amorfnih silikata, aluminij hidroksida i organske tvari, a koje pridonose KIK-u. Predlažu dvosatnu $BaCl_2$ metodu bolje nego četirisatnu natrij-klorid metodu za smanjenje utjecaja ispiranja.

Rodriguez i sur. (2002.) na kiselim (Tropohumult) i alkalnim tlima (Camborthid) uspoređuju 0,2 N amonij-klorid metodu s AA metodom i Na-acetat metodom. Rezultati pokazuju da su vrijednosti KIK-a određene AA i Na-acetat metodama vrlo varijabilne zbog otapanja karbonata. Predložena metoda s amonij-kloridom pokazuje manju varijabilnosti i autori to pripisuju manjem utjecaju metode na pH tla.

Rodriguez-Suarez i sur. (2007.) na 80 uzoraka kiselih tala uspoređivali su metode Mehlich 3, AA i AA EDTA i dobili su za izmjenjivi kalcij r^2 = 0,86 između metoda AA i AA EDTA, a za magnezij r^2 = 0,99. Ukupni rezultati pokazuju da su metode Mehlich 3, AA i AA EDTA pogodne za procjenu raspoloživog K, Ca i Mg u kiselim tlima.

Shahandeh i sur. (1994.) koriste metode amonij-oksalat, AA EDTA, AB DTPA i DTPA, za određivanje željeza i fosfora u naplavnim tlima rižišta u aerobnim i anaerobnim uvjetima. Količina ekstraktibilnog željeza i fosfora je rasla u anaerobnim uvjetima. Rezultati ukazuju na visoku korelaciju metoda DTPA i AB DTPA, te AA EDTA i amonij-oksalata za određivanje željeza.

Sims (1989.) uspoređuje metode Mehlich 1 i Mehlich 3 za ekstrakciju K, Ca, Mg, P, Mn, Cu i Zn u obalnim tlima Atlantika. Na 400 uzoraka tala nalazi visoko značajnu korelaciju između metoda za sva hraniva (od r = 0,92***do r = 0,97***).

Skinner i sur. (2001.) usporedbom metoda za određivanje KIK-a šumskih kiselih tala zaključuju da $BaCl_2$ metoda rezultirala niskim KIK-om. Suprotno tome, AA metoda (pH 7), razvijena za poljoprivredna tla, rezultirala je umjetno visokim KIK-om u tlima bogatima organskom tvari i niskim pH. AA metodom dobiveni su dobri rezultati kada je organska tvar bila niska ili kada je pH reakcija tla slabo kisela.

Staugaitisi sur. (2010.) određujući magnezij sa šest metoda (AL – Egner, Riehm i Domingo; kalcij-klorid – Schachtschabel, 0,0125 M $CaCl_2$ 1:20; kalij-klorid 1 M KCl 1:10; amonij-acetat – 1 M NH_4Oac 1:10; Mehlich 3 i vodotopivi magnezij 1:5) dobili su najveći sadržaj magnezija određen nizom: AL > $CaCl_2$ > KCl > AA > Mehlich 3 > vodena otopina. Korelacija magnezija određenog $CaCl_2$, KCl, AA i Mehlich 3 bila je vrlo visoka (0,96 – 0,99). Najveći utjecaj na koncentraciju magnezija određenog AL metodom pokazao je pH tla.

Wang i sur. (2004.) na 317 uzoraka tala uspoređuju Mehlich 3 metodu i AA metodu (pH 7) za određivanje K, Ca, Mg i Na. Rezultati dobiveni Mehlich 3 metodom visoko koreliraju s rezultatima AA metode ($R^2 \geq 0{,}923$, P>0,01). Ekstrahirani magnezij bio je blizu odnosa 1:1, dok su vrijednosti kalija i kalcija bile lagano povišene, a natrija lagano snižene kod Mehlich 3 metode. Nije utvrđen značajan utjecaj pH tla i teksture.

Wendt (1995.) uspoređuje Mehlich 3 s AA metodom na 112 uzoraka tala (Alfisol, Ultisol, Oxisol). Kalcij, magnezij i kalij ekstrahiran ovim metodama visoko je korelirao (r^2 = 0,98, r^2 = 0,98, r^2 = 0,99).

Yaalon i sur. (1968.) dobivaju različite vrijednosti kalija ekstrakcijom s amonij-acetatom (pH 7) i natrij-acetatom (pH 8,2) u karbonatnim, semiaridnim tlima (Izrael) sa sadržajem gline 20 % - 70 % i pH 6 – 6,5.

Ying (2009.) na 138 karbonatnih uzoraka tala planinskih područja u Kini određuje sadržaj kalija različitim metodama i zaključuje kako je Mehlich 3 metoda prikladna za određivanje kalija u karbonatnim tlima.

Ciesilski i sur. (1997.) navode kako su predložene brojne metode za određivanje KIK-a i izmjenjivih kationa u tlu. Načelno, sve metode se zasnivaju na izmjeni kationa s adsorpcijskog kompleksa tla u ekstrakcijsku otopinu koje se razlikuju prema kemijskom sastavu i pH reakciji. Zbog toga, neki elementi oslobođeni u otopinu ne moraju biti s adsorpcijskog kompleksa tla, već neizmjenjivi kationi poput kalcija iz kalcijevog karbonata ili aluminijev ion iz aluminijevog oksida (Espiau i Peyronel, 1976.). Osim toga, željezni i aluminijevi oksidi, glineni minerali kaolinitnog tipa i organska tvar imaju izmjenjiv naboj ovisan o pH, a korištena ekstrakcijska otopina različitu snagu vezivanja iona, što upućuje na to da je veličina dobivenog KIK-a visoko ovisna o metodi određivanja.

Veličinu KIK-a određuju fizikalna i kemijska svojstva tla koja se koriste u multiploj regresijskoj analizi za predviđanje KIK-a. Utjecaj sadržaja gline na veličinu KIK-a tla može jako varirati budući da različiti glineni minerali imaju različitu veličinu KIK-a te permanentan i pH ovisan naboj (Miller, 1970.). U drugim tlima, specifična površina glinenih minerala može bolje poslužiti za predviđanje KIK-a nego sadržaj gline (Martel i sur., 1978.). Neka od istraživanja ukazuju na veliki utjecaj sadržaja organske tvari na veličinu KIK-a tla (Yuan i sur., 1967., Drake i Motto, 1982., Sahrawat, 1983.), dok je utvrđen mali utjecaj pH tla na predviđanje KIK-a (Bell i Keulen, 1995.). Općenito, regresijski modeli predviđanja KIK-a tla specifični su za pojedino područje i ograničeni su za nekoliko tipova tala (Seybold, 2005., Rashidi, 2008.)

Helling i sur. (1964.) i Stevenson (1994.) navode kako točnost regresijske jednadžbe raste s ujednačenošću uzoraka u smislu sadržaja i sastava organske i mineralne komponente tla što podrazumijeva isto podrijetlo uzoraka odnosno pripadnost uskom klimatskom i geografskom području.

1.2. Cilj istraživanja

Cilj ovog istraživanja je:

- usporediti veličine kationskog izmjenjivačkog kapaciteta određenog različitim analitičkim metodama
- utvrditi pogodnost postojećih modela izračuna KIK-a usporedbom s dobivenim analitičkim rezultatima
- procijeniti pogodnost analitičkih metoda i modela proračuna KIK-a za različita tla

Osnovne hipoteze ovog istraživanja su:

1. rezultati različitih analitičkih metoda određivanja KIK-a značajno se razlikuju.
2. usporedivost analitičkih rezultata i modelom izračunatih vrijednosti ovisi o metodi ekstrakcije i modelu izračuna
3. kemijska i fizikalna svojstva tla utječu na pogodnost analitičke metode i točnost modela izračuna KIK-a

2. MATERIJAL I METODE RADA

2.1. Prikupljanje i odabir uzoraka tala za laboratorijska istraživanja

Pripremna faza istraživanja obuhvaćala je odabir lokaliteta za uzimanje uzoraka na najzastupljenijim tipovima tala istočne Hrvatske. S tim ciljem proučena je Namjenska pedološka karta Republike Hrvatske 1:300000 *(Bogunović i sur., 1996.)* i Pedološka karta Slavonije i Baranje M 1:20000 *(Škorić i sur., 1977.)*. Također su korišteni i sljedeći listovi Osnovne pedološke karte Republike Hrvatske mjerila 1:50000 *(Grupa autora, 1964.-1986.)*: Bačka Palanka 1, Bačka Palanka 3, Bijeljina 1, Bijeljina 2, Donji Miholjac 3, Donji Miholjac 4, Osijek 2, Osijek 3, Osijek 4, Slatina 1, Slatina 2, Slatina 3, Slatina 4, Slavonski Brod 1, Slavonski Brod 2, Slavonski Brod 3, Slavonski Brod 4, Sombor 1, Sombor 3, Požega 1, Požega 2, Požega 3, Požega 4, Tuzla 2, Vinkovci 1, Vinkovci 2, Vinkovci 3, Vinkovci 4, Vukovar 1, Vukovar 2, Vukovar 3, Vukovar 4.

Pedološke karte korištene su kao podloga kako bi se obuhvatio što veći broj tala različitih pedosistematskih jedinica. Uzorci (200 uzoraka) su prikupljeni iz površinskih horizonata tala (do dubine 30 cm) korištenih u intenzivnoj poljoprivrednoj proizvodnji kao i tala pod prirodnom vegetacijom na području istočne Hrvatske.

Prilikom prikupljanja uzoraka determinirane su pedosistematske jedinice pomoću sondažnog izvatka tla za svaki lokalitet odnosno uzorak. Sondiranje tla obavljeno je Edelmanovim svrdlom do dubine matičnoga supstrata ili do razine podzemne vode. Svaki prosječni uzorak tla bio je mase od 2 do 2,5 kg, a sačinjen je od dobro izmiješanih pojeinačnih uzoraka koji su uzeti ravnomjerno uz korištenje kontrolnog kružnog uzorkovanja.

Budući se vodilo računa o zastupljenosti pojedinih tipova tala na području istočne Slavonije to su proporcionalno tome tipovi zastupljeni i brojem uzoraka na kojima se provodilo ovo istraživanje. Pa je tako najveći broj uzoraka pripadao Lesiviranom tipu tla, zatim Amfiglejnu, Hipogleju, Pseudogleju, Pseudoglej-gleju, Eutričnom smeđem tlu, Ritskoj crnici, Koluvijalnom, Aluvijalnom tlu, Rendzini, Černozemu, Sirozemu, Distrično smeđem tlu i Rankeru.

Lokacija je određena pomoću GPS prijemnika uz programsku podršku ArcPad 7.2., a kao podloga su korištene topografske karte mjerila 1:25 000. Svi podaci uneseni su u bazu podataka koja je vizualizirana pomoću GIS alata ArcView 3.2.

Prikupljeni uzorci poslužili su kao osnovni set za analize na temelju kojih su uspoređivane ekstrakcijske metode.

Osnovni kriteriji za odabir uzoraka tala bili su različitost uzorkovanih tala prema pH reakciji, sadržaju humusa i gline, te dostatan broj uzoraka za utvrđivanje utjecaja navedenih svojstava na kationski izmjenjivački kapacitet tla.

2.2. Laboratorijska istraživanja

Priprema uzoraka (sušenje/mljevenje/prosijavanje/homogenizacija) obavljena je prema protokolu *HRN ISO 11464:2004* za kemijske analize tala. Na svim uzorcima provedene su laboratorijske analize osnovnih kemijskih svojstava: pH reakcija tla *(HRN ISO 10390, 2005.)*, sadržaj humusa u tlu bikromatnom metodom *(HRN ISO 14235, 1998.)*, koncentracija lakopristupačnog fosfora i kalija AL-metodom *(Egner i sur., 1960.)*. Analize dopunskih kemijskih svojstava kao što su određivanje sadržaja karbonata u tlu volumetrijskom metodom *(HRN ISO 1069, 1995.)* i hidrolitička kiselost tla ekstrakcijom s Na-acetatom određene su u 87 uzoraka tala sa pH_{KCl} manjim od 5,5. Od fizikalnih analiza određena je tekstura tla u svim uzorcima metodom sedimentacije/pipet-metoda *(Škorić, 1982.)*. Za određivanje kationsko izmjenjivačkog kapaciteta prikupljenih tala provedeno je pet različitih usporednih ekstrakcijskih metoda: amonijevim acetatom *(Jones, 2001.)*, Mehlich 3 *(Jones, 2001.)*, amonijevim acetat-etilendiamin-tetraacetatom *(Lakänen i Ervio,1971.)* i amonijevim laktatom *(Egner i sur., 1960.)*. Određivanje KIK-a barijevim kloridom *(ISO 11260:1994+Cor 1: 1996)* provedeno je na 56 rezrezentativnih uzoraka koji su odabrani prema sadržaju humusa (< 2 %, >2 %), gline (< 10 %, 10 % - 20 %, > 20 %), i pH_{KCl} (< 6, > 6). U svim ekstraktima bez obzira na ekstrakcijsko sredstvo, izmjerena je koncentracija Ca, Mg, K i Na emisijskom tehnikom na atomskom apsorpcijskom spektrofotometru Analyst 200 Perkin Elmer.

2.2.1. Osnove kemijske analize uzoraka tla

2.2.1.1. pH reakcija tla

Reakcija tla, izražena kao pH vrijednost, ima veliko značenje u proučavanju adsorpcijskog kompleksa tla i njegove sorptivne sposobnosti. Naime, nositelji zemljišne kiselosti su glineni minerali i organska tvar tla koji ujedno predstavljaju adsorpcijski kompleks tla.

pH vrijednost uzoraka tla određena je elektrometrijski pH-metrom *(ISO 10390, 2005.)* u suspenziji tla u omjeru 1:10 (w/v) s destiliranom vodom (aktualna kiselost) i u 1 mol dm^{-3} KCl (supstitucijska kiselost) na pH metru Schott, elektroda Schott 14 *(Škorić, 1991.).*

2.2.1.2. Određivanje sadržaja organske tvari (humusa)

Humus znatno povećava kapacitet tla za adsorpciju iona pa tako tla s većim sadržajem humusa imaju veći adsorpcijski kapacitet prema malo humoznim tlima kao što su pjeskovita tla.

Sadržaj humusa u tlu određen je bikromatnom metodom *(ISO 14235, 1998.)* koja predstavlja mokro spaljivanje organske tvari tla kalijevim bikromatom. Koncentracija organskog ugljika u uzorcima je određena spektrofotometrijski na spektrofotometru Varian Cary 50, a zatim je preračunata na sadržaj humusa koeficijentom 1,724.

2.2.1.3. Određivanje lakopristupačnog fosfora i kalija (AL- P_2O_5 i AL-K_2O)

Pod lakopristupačnm kalijem podrazumijeva se mobilni kalij koji se nalazi u vodenoj fazi tla i adsorbiran na površini tijela sorpcije, dok je lakopristupačni fosfor frakcija topiva u vodi i slabim kiselinama.

Koncentracija lakopristupačnog fosfora i kalija u tlu određena je ekstrakcijom s amonijevim laktatom (AL metoda) prema Egner-Riehm-Domingu *(Egner i sur., 1960.)*. Kalij je nakon ekstrakcije izmjeren direktno u ekstraktu tla emisijom na AAS-u i izražen u mg K_2O/100g. Nakon ekstrakcije fosfora iz uzoraka tla AL otopinom, koncentracija fosfora je određena plavom metodom s amonij-molibdatom. Uzorci i serija standarda mjereni su pri 680 nm na spektrofotometru Varian Cary 50 koji je kalibriran standardima i uz pomoć softwera WinLAB prikazuje koncentraciju fosfora u mg P_2O_5/100g.

2.2.1.4. Određivanje hidrolitičke kiselosti

Hidrolitička kiselost predstavlja dio potencijalne kiselosti nekog tla (uključujući vodikove ione supstitucijske kiselosti), a koristi se za izračunavanje kapaciteta adsorpcije kationa i stupnja zasićenosti tla bazama, te se izražava u cmol(+)kg^{-1} tla.

Hidrolitička kiselost uzoraka tla aktivirana je alkalnom hidrolitičkom soli (CH_3COONa, pH 8,2) pri čemu je došlo do zamjene vodikovih i aluminijevih iona s adsorpcijskog kompleksa tla alkalnim ionima iz acetata, a količina nastale octene kiseline je utvrđena titracijom s 0,1 M NaOH uz dodavanje indikatora (fenolftalein).

2.2.1.5. Određivanje karbonata

Karbonati su važan mineralni sastojak tla koji se najčešće pojavljuju u obliku kalcita i dolomita. Sadržaj karbonata u tlu utječe na niz pedofizikalnih i pedokemijskih značajki (reakcija, adsorpcija, puferizacija, formiranje strukture, humifikacija), a određen je volumetrijskom metodom *(HRN ISO 1069,1995.)* mjerenjem oslobođenog ugljičnog dioksida nakon tretiranja tla s 10 % klorovodičnom kiselinom.

Količina $CaCO_3$ izračunata je formulom: % $CaCO_3$= (ml CO_2 x F x 2,274 x 100)/mg tla, pri čemu je: 2,274 faktor za preračunavanje CO_2 u $CaCO_3$, a faktor F je masa 1 ml CO_2 pri temperaturi i tlaku tijekom provođenja analize.

2.2.2. Određivanje fizikalnih svojstava tla

2.2.2.1.Određivanje mehaničkog sastava tla (teksture)

Mehanički sastav tla pokazatelj je usitnjenosti (disperznosti) krute faze tla odnosno stupnja razdrobljenosti mineralnih čestica u procesima trošenja i transformacije. Grupe čestica određenih dimenzija predstavljaju mehaničke frakcije, a kvantitativni odnos mehaničkih frakcija naziva se tekstura *(Škorić, 1991.)*.

Prije određivanja udjela pojedinih mehaničkih frakcija (pijeska, praha i gline) obavljena je priprema tla (dezagregacija) s 0,4 N natrijevim pirofosfatom ($Na_2H_2P_2O_7$), a zatim određivanje mehaničkih frakcija tla mokrim prosijavanjem i sedimentacijom u mirnoj vodi pipet-metodom *(Škorić, 1982.)*. Klasifikacija mehaničkih elemenata (frakcija) usklađena je načelu podjele prema Atterbergu (1912.): glina <0,002 mm, prah 0,002-0,02 mm, sitni pijesak 0,02-0,2 mm, krupni pijesak 0,2-2 mm, skelet >2 mm. Podjela tala na teksturno lakša, srednja i teška tla obavljena je na temelju udjela gline (<20 %, 20 – 27 %, >27 %) prema Soil survey manual *(1993.)*.

2.2.3. Odabir usporednih metoda za utvrđivanje kationsko izmjenjivačkog kapaciteta tla

Mnoge metode koje se provode u svrhu određivanja KIK-a koriste različite kombinacije predtretiranja, saturacije, ispiranja i ekstrakcijske postupke, zatim različit način saturacije i zamjene kationa, otapala za ispiranje i pH kontrolu. Međutim, većina korištenih metoda može se kategorizirati kao jedna od sljedeće četiri:

- zamjenjivi kationi mogu se istisnuti sa zasićenim otopinama soli, a KIK se izjednačava s količinom zamijenjenih kationa u rezultirajućem ekstraktu (metoda sumiranja);
- nakon što je adsorpcijski kompleks zasićen „marker“ kationom, i adsorbirani kation s malom količinom otopine vezan na tlo, nakon centrifugiranja, može se direktno istisnuti s drugom otopinom soli bez dodatnog tretiranja tla. Saturirajući kation i anion se zatim određuju u rezultirajućem ekstraktu, a njihova razlika se uzima kao KIK tla (metoda direktnog istiskivanja);
- kada su izmjenjiva mjesta saturirana „marker“ kationom, tlo se može ispiranjem osloboditi od ostataka saturirajuće soli, a količina „marker“ kationa adsorbiranog na tlo se tada može istisnuti i odrediti (metoda istiskivanja nakon ispiranja);nakon zasićenja adsorpcijskog kompleksa tla s „marker“ kationom, saturacijska otopina se može razrijediti i obilježiti s radioaktivnim izotopom saturirajućeg kationa (radioaktivna metoda), *(Page i sur., 1990.).*

Zbog visoke cijene direktnog mjerenja kationskog izmjenjivačkog kapaciteta tla uobičajeno je u mnogim laboratorijima za analizu tla, u svrhu određivanja KIK-a, obavljati procjenu istoga na temelju sumiranja ekstrahiranih kationa. Ovaj način određivanja KIK-a može se primijeniti na kiselim, neutralnim i karbonatnim tlima (Warncke i sur. 1980.).

Metode korištene u ovom istraživanju razlikuju se prije svega po sastavu ekstrakcijske otopine, ali i po njihovim pH vrijednostima:

- $BaCl_2$ metoda *(ISO 11260:1994+Cor 1: 1996)*; ekstraktant barijev-klorid, pH vrijednost 8,2;
- AA metoda (amonij-acetat metoda, *Jones, 2001.*) ekstraktant amonijev-acetat, pH vrijednost 7,0;
- AA EDTA (amonij-acetat-etilen-diaminotetra-acetat metoda, *Lakänen and Ervio,1971.*); ekstraktanti: amonijev-acetat i octena kiselina, pH vrijednost 4,65;

- AL metoda (amonij-laktat metoda, *Egner i sur., 1960.*); ekstraktant amonijev-laktat, pH vrijednost 3,75.
- metoda Mehlich 3 (*Jones, 2001.*); ekstraktanti: amonijev-nitrat, amonijev-fluorid i nitratna kiselina, pH vrijednost 2,5;

2.2.4. Određivanje KIK-a različitim metodama

2.2.4.1.Određivanje kationsko izmjenjivačkog kapaciteta AA metodom

AA metoda je jedna od najstarijih metoda za određivanje KIK-a *(Schollenberger, 1945.)*, koristi se u Hrvatskoj i najčešće je korištena metoda u svijetu. Prikladna je za kisela do slabo alkalna tla. Ekstrahirani kationi nekarbonatnih tala se nazivaju „izmjenjivi", a karbonatnih „izmjenjivi i topljivi" *(Jones, 2001.)*.

Postupak je proveden u tri koraka:

a) Priprema 1 $moldm^{-3}$ amonij-acetata: 77,08 g CH_3COONH_4/1000 ml uz podešavanje reakcije na pH 7.
b) Ekstrakcija kationa (K^+, Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+}): 10 g zrakosuhog tla preliveno je s 50 ml otopine za ekstrakciju i ostavljeno stajati 24 sata (radi supstitucije kationa), centrifugirano na 5000 o/min kroz 5 min, a suprenatant je proflitriran u odmjernu tikvicu od 100 ml. Na ostatak tla je dvokratno dodano 20 ml ekstrakcijske otopine i ponovno centrifugirano pod istim uvjetima. Nakon tri odlijevanja tikvice su nadopunjene ekstrakcijskom otopinom do 100 ml. U filtratu su direktno određene koncentracije kationa atomskim apsorpcijskim spektrofotometrom (AAS) uz kalibraciju standardnim otopinama. Koncentracija kationa izražena je u mg/100g.
c) Izračunavanje KIK-a: količina kationa preračunata je u ekvivalentnu vrijednost (mg su podijeljeni s ekvivalentnom atomskom masom) i zbrojeni. Zbroju pojedinog uzorka tla je dodana vrijednost hidrolitičke kiselosti (cmol(+) kg^{-1} tla):

$$KIK\,(cmol\,(+)kg^{-1} = \frac{Ca(mg100\ g^{-1})}{40{,}08/2} + \frac{Mg(mg100g^{-1})}{24{,}305/2} + \frac{K(mg100g^{-1})}{39{,}098} + \frac{Na(mg100g^{-1})}{22{,}99} + \frac{Hk(mg100g^{-1})}{1}$$

2.2.4.2. Određivanje KIK-a metodom po Mehlich 3

Metoda Mehlich 3 je najčešće korištena metoda u SAD-u, a prikladna je za široki raspon pH tala (Jones, 2001.).

Postupak je proveden u tri koraka:

a) Priprema osnovne otopine Mehlich 3 (3,75 mol dm^{-3} NH_4F+0,25 mol dm^{-3} EDTA): 27,78 g amonij-fluorida i 14,61 g EDTA otopljeno je u destiliranoj vodi do konačnog volumena od 200 ml.
b) Priprema ekstrakcijske otopine Mehlich 3 (0,2 mol dm^{-3} CH_3COOH+0,25 mol dm^{-3} NH_4NO_3+0,015 mol dm^{-3} NH_4F+0,013 mol dm^{-3} HNO_3+0,001 mol dm^{-3} EDTA): 1600 ml vode + 40 g 0,25 mol dm^{-3} amonijevog nitrata (20,01 g NH_4NO_3/1000 ml) + 8 ml Mehlich 3 osnovne otopine + 23 ml 0,2 mol dm^{-3} octene kiseline (12,13 g CH_3COOH/1000 ml) + 1,64 ml koncentrirane nitratne kiseline otopljeno je do konačnog volumena 10000 ml uz kontrolu reakcije (pH 2,5).
c) Ekstrakcija kationa: 2,5 g zrakosuhog tla preliveno je s 25 ml Mehlich 3 ekstrakcijskom otopinom i mućkano na 200 osc/min kroz 5 minuta. Suspenzija je filtrirana kroz filter papir „plava vrpca“, a koncentrracije kationa (Ca^{2+}, K^+, Mg^{2+}) određene su spektrofotometrijski (AAS).
d) Izračunavanje KIK-a: količine kationa preračunate su u ekvivalentnu vrijednost (mg su podijeljeni s ekvivalentnom atomskom masom) i zbrojene. Za isti uzorak tla zbroju je dodana vrijednost hidrolitičke kiselosti (cmol(+) kg^{-1} tla).

2.2.4.3.Određivanje KIK-a metodom s amonij - acetat - EDTA

AA EDTA metoda se u analitičke svrhe gotovo uopće ne koristi u Hrvatskoj, ali se koristi u drugim europskim zemljama. Prikladna je za mjerenje koncentracije makro i mikroelemenata, kao i za koncentracije potencijalno toksičnih elemenata.

Postupak je proveden u tri koraka:

a) Priprema ekstrakcijske otopine. AA EDTA otopinu čini smjesa 0,5 mol dm^{-3} amonijevog acetata, 0,5 mol dm^{-3} octene kiseline i 0,02 mol dm^{-3} EDTA (38,54 g AA+7,44 g EDTA+29 ml koncentrirane CH_3COOH/1000 ml). Reakcija otopine podešena je na pH 4,65.
b) Ekstrakcija kationa: 4 g zrakosuhog tla preliveno je s 20 ml ekstrakcijske otopine, mućkano jedan sat, a zatim centrifugirano na 4900 o/min tijekom 10 minuta. Koncentracije kationa (K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) određene su u supernatantu spektrofotometrijski (AAS) i izražene u mg/kg.

c) Izračunavanje KIK-a: koncentracije kationa preračunate su u ekvivalentne vrijednost (mg su podijeljeni s ekvivalentnom atomskom masom) i zbrojene. Za isti uzorak tla zbroju je dodana vrijednost hidrolitičke kiselosti (cmol(+) kg^{-1} tla).

2.2.4.4.Određivanje KIK-a metodom s barijevim kloridom

Metoda s barijevim kloridom provedena je prema postupku propisanim standardom *(ISO 11260:1994+Cor 1: 1996)* koji predstavlja modifikaciju metode po Gillmanu (1979.) koja je preporučena za određivanje KIK-a kiselih tala *(Hendershot i sur., 1986.).*
Postupak se izvodi u tri koraka:

a) Ispiranje kationa: odvagano je 2,5 g zrakosuhog tla u plastične kivete za centrifugiranje koje su prethodno izvagane. Tlo je trokratno preliveno s 30 ml 0,1 mol dm^{-3} barijevim kloridom (24,43 g $BaCl_2$/1000 ml), mućkano jedan sat, a zatim centrifugirano 10 minuta na 3000 o/min. Nakon svakog centrifugiranja supernatant je prenesen u odmjernu tikvicu od 100 ml uz filtriranje i nadopunu s 0,1 mol dm^{-3} otopinom barijeva klorida do konačnog volumena. U ovom ekstraktu su određene koncentracije natrija, kalija, kalcija i magnezija. Ostatak tla je ispran od eventualno zaostalih kationa na adsorpcijskom kompleksu s 0,0025 mol dm^{-3} barijevim kloridom (25 ml 0,1 mol dm^{-3} $BaCl_2$/1000 ml) mućkanjem kroz 24 sata. U ponovno izvagane kivete dodano je 30 ml 0,02 mol dm^{-3} magnezij-sulfata (4,93 g $MgSO_4$/1000 ml) i mućkano 24 sata. Nakon centrifugiranja na 3000 o/min supernatant je odliven kroz filter papir u tikvice i spremljen za određivanje ostatka magnezija (drugi ekstrakt). Prema gore navedenom postupku pripremljena je i slijepa proba.
b) Određivanje KIK-a: pripremljeni su standardi u seriji odmjernih tikvica od 100 ml s 0 ml, 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml i 5 ml osnovnog standarda za magnezij (0,001 mol dm^{-3} magnezija). Osnovni standard za magnezij je pripremljen pipetiranjem 50 ml 0,02 mol dm^{-3} otopine magnezij-sulfata (4,93 g $MgSO_4$/1000 ml) u odmjernu tikvicu od 1000 ml uz nadopunu vode do odmjerne oznake. U seriju tikvica za standarde dodano je još 10 ml zakiseljene otopine lantana (15,6 mg lantan-nitrat-heksahidrata otopljeno je u vodi, a zatim dodano 42 ml klorovodične kiseline i nadopunjeno vodom do konačnog volumena odmjerne tikvice od 500 ml), a zatim su tikvice dopunjene do 100 ml destiliranom vodom i promućkane. Navedene otopine

standarda sadrže sljedeće koncentracije magnezija: 0 mmol dm^{-3}, 0,01 mmol dm^{-3}, 0,02 mmol dm^{-3}, 0,03 mmol dm^{-3}, 0,4 mmol dm^{-3} i 0,05 mmol dm^{-3}.

Za postupak spektrometrije otpipetirano je 0,2 ml drugog ekstrakta svakog uzorka tla u odmjernu tikvicu od 100 ml. Isti postupak je ponovljen sa slijepom probom. Zatim je u svaku tikvicu dodano 0,3 ml 0,1 mol dm^{-3} otopine barijevog klorida i 10 ml zakiseljene otopine lantana, nadopunjeno vodom i promućkano. Određena je koncentracija magnezija u razrijeđenim uzorcima (c1), razrijeđenoj slijepoj probi (cb1) i u standardima spektrofotometrijski (AAS) na valnoj duljini 285,2 nm.

c) Izračunavanje KIK-a:

$$c2 = \frac{c1(30 + m2 - m1)}{30}$$

c2 - korigirana koncentracija magnezija u uzorcima (mmol dm^{-3})

c1 – koncentracija magnezija u uzorcima (mmol dm^{-3})

m1 – masa kivete, čepa i zrakosuhog uzorka (g)

m2 – masa kivete, čepa i vlažnog uzorka (g)

$$KIK\left(cmol(+)kg^{-1}\right) = \frac{(cb1 - c2)\cdot 3000}{m}$$

c2 - korigirana koncentracija magnezija u uzorcima (mmol dm^{-3})

cb1 - koncentracija magnezija u slijepoj probi (mmol dm^{-3})

m – masa zrakosuhog uzorka (g)

3000 – faktor korekcije

2.2.4.5.Određivanje KIK-a metodom s amonijevim laktatom

AL metoda je najzastupljenija metoda za analizu fosfora i kalija u Hrvatskoj.

Postupak je proveden u tri koraka:

a) Priprema ekstrakcijske otopine amonij-laktata: puferna otopina amonij-laktata (pH 3,75) je pripremljena od mlječne kiseline (88 %, ρ= 1,2), octene kiseline (96 %, ρ= 1,84) i amonij acetata u sastavu: (1 kg $CH_3CH(OH)COOH$/ 2000 ml + 1785 ml CH3COOH + 770 g $NH_4C_2H_3O_2$)/ 10000 ml.

b) Ekstrakcija kationa: 5 g zrakosuhog tla preliveno je s 100 ml ekstrakcijske otopine i mućkano dva sata na rotacijskoj mućkalici uz 34-40 okretaja u minuti pri 20 °C. Ekstrakt tla je profiltriran, a koncentracije kationa (K^+, Ca^{2+}, Na^+ i Mg^{2+}) određene su spektrofotometrijski (AAS) i izražene u mg/kg.

c) Izračunavanje KIK-a: koncentracije kationa preračunate su u ekvivalentne vrijednosti (mg su podijeljeni s ekvivalentnom atomskom masom) i zbrojene. Za isti uzorak tla zbroju je dodana vrijednost hidrolitičke kiselosti (cmol(+) kg^{-1} tla).

Tablica 2.2.4.1. Usporedba ekstraktanata, pH reakcije, količine tla i vremena mućkanja i/ili centrifugiranja korištenih metoda

Metoda	**AA**	**Mehlich 3**	**AA-EDTA**	**$BaCl_2$**	**AL**
ekstraktant (otopina)	1 M $NH_4C_2H_3O_2$	0,2M CH_3COOH+0,25 M NH_4NO_3+0,015 M NH_4F+0,013 M HNO_3 +0,001 M EDTA	0,5M $NH_4C_2H_3O_2$+0,02 M EDTA+0,5 M CH_3COOH	0,1M $BaCl_2$ + 0,02 M $MgSO_4$	0,1M $CH_3CH(OH)COOH$ +0,4M CH_3COOH+0,1M NH_4OH
pH ekstraktanta	7,0	2,5	4,65	8,2	3,75
tlo/otopina odnos (m/v)	1:5	1:10	1:5	1:40	1:20
vrijeme mućkanja i/ili centrifugiranja	5 min	5 min	60+10 min	48 h+50 min	120 min
izvor	Benton, 2001.	Benton, 2001.	Lakänen and Ervio,1971.	ISO11260:1994+Cor 1: 1996	Egner et al., 1960.

2.3. Statistička obrada podataka

Rezultati analiza dobiveni različitim metodama statistički su obrađeni PC aplikacijama SAS for Windows (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA) i Microsoft Excell za utvrđivanje korelacija i multiregresijske ovisnosti.

2.4. Kompjutorski modeli

Pored određivanja KIK-a na temelju izmjerenih koncentracija ekstrahiranih kationa, korišteni su i različiti regresijski modeli posrednog izračuna KIK-a pomoću analitičkih rezultata koji opisuju druga kemijska i fizikalna svojstva tala (pH, sadržaj humusa, sadržaj gline, sadržaj praha), a pri tome ne koriste koncentracije ekstrahiranih kationa.

3. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

3.1. Osnovna kemijska svojstva tla

Osnovna kemijska svojstva analiziranih uzoraka tla u okviru provedenih istraživanja obuhvaćaju aktualnu (pH_{H2O}) i izmjenjivu (pH_{KCl}) kiselost tla, sadržaj humusa i udio karbonata, te sadržaj lakopristupačne frakcije fosfora i kalija ekstrahirane AL metodom. Budući su izabrani uzorci različitih tipova tala, s karakterističnom pH reakcijom, te sadržajem humusa, fosfora i kalija, to je i očekivana distribucija kemijskih svojstava uzoraka tla unutar vrijednosti svojstvenih za tla istočne Hrvatske (tablica 3.1.1.). Raspon kiselosti tala od izrazito kiselih do alkalnih, humoznosti od jako siromašnih humusom do vrlo humoznih tala, karbonatnosti od bezkarbonatnih do jako karbonatnih, te opskrbljenost tala AL – pristupačnim fosforom i kalijem od jako siromašnog do ekstremno bogatog tla, omogućili su istraživanja na uzorcima tala svih kombinacija intenziteta istraživanih svojstava.

Tablica 3.1.1. Deskriptivna statistika osnovnih kemijskih svojstava tala

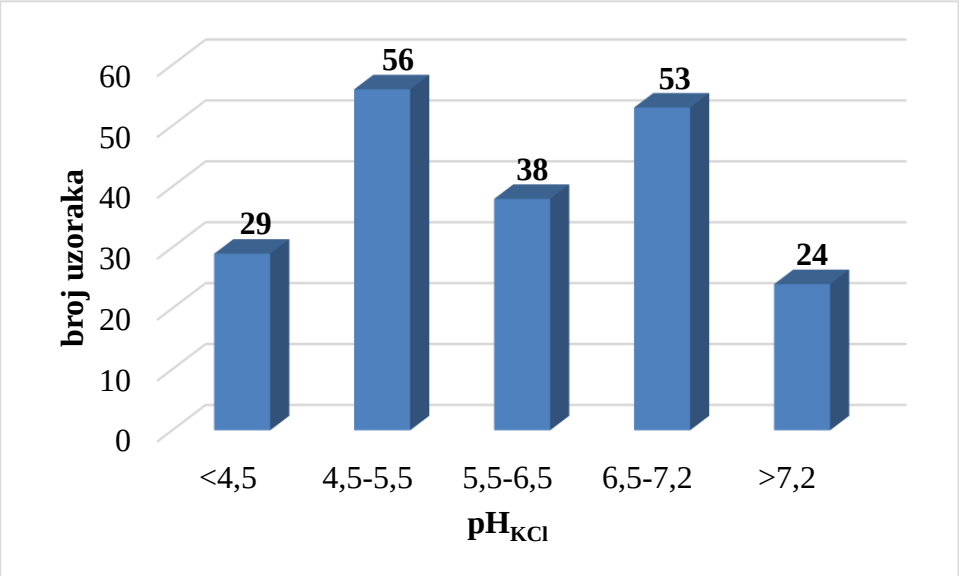
	pH_{H2O}	**pH_{KCl}**	**Hk (cmol(+)kg^{-1})**	**humus (%)**	**$CaCO_3$ (%)**	**P_2O_5 (mg/100g)**	**K_2O (mg/100g)**
min	4,4	3,12	0,53	0,16	0	0,5	4,5
max	8,92	8,65	16,19	8,35	34,8	277,9	63,4
prosjek	7,01	5,84	4,20	2,75	3,1	20	19,2
st. dev.	0,97	1,16	2,5	1,16	5,6	27,1	9,9

3.1.1. pH reakcija tla

Prosječna izmjenjiva kiselost (pH_{KCl}) analiziranih uzoraka iznosila je 5,84 s rasponom od 3,12 do 8,65 što prema podjeli Gračanina (*Škorić, 1991.*) znači da su analizrirana tla bila od jako kisele do alkalične reakcije. Uvažavajući istu podjelu, grupi jako kiselih tala (pH <4,5) pripalo je 29 uzoraka, kiselim tlima (pH 4,5 - 5,5) 56 uzoraka, slabo kiselim tlima (pH 5,5-6,5) 38 uzoraka, dok je u grupi praktično neutralnih tala bilo 53 uzorka, a 24 tla svrstana su u grupu alkalnih tala (pH >7,2) od ukupno 200 analiziranih uzoraka (grafikon 3.1.1.1.). Najmanje uzoraka, od sveukupnog broja, pripalo je u grupu alkalnih (12 %) i jako kiselih (14,5 %) tala. Kisela tla i praktično neutralna tla bila su zastupljena u podjednakom postotku (28 % odnosno 26,5 %), dok je slabo kiselih tala bilo 19 %.

Slična je distribucija uzoraka bila i prema aktualnoj kiselosti tla (pH_{H2O}) uz prosječnu vrijednost 7,01. Međutim, utvrđeni raspon aktualne kiselosti tla je vrlo širok jer se kretao od 4,4 do 8,92.

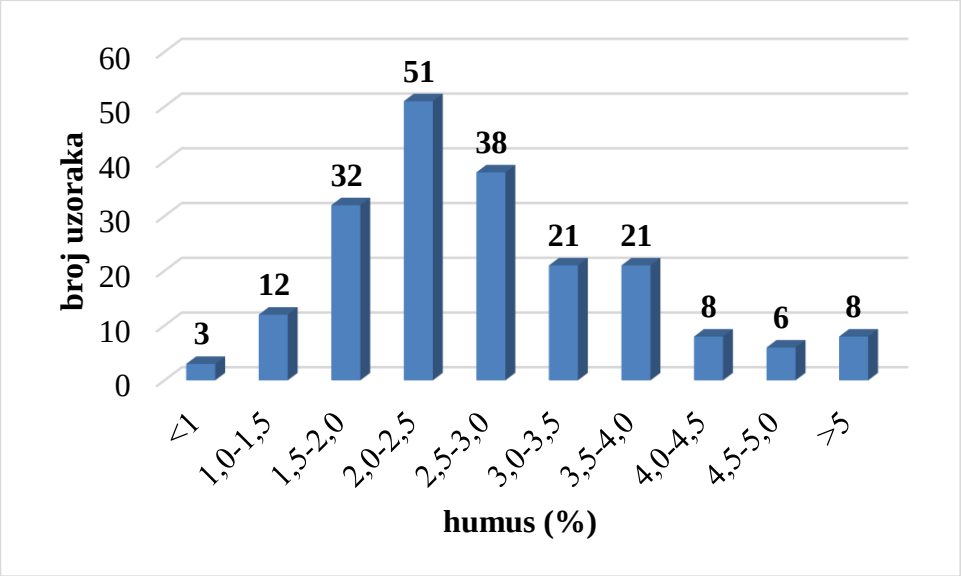
Grafikon 3.1.1.1. Distribucija analiziranih uzoraka prema kategorijama kiselosti tla



3.1.2. Sadržaj humusa u tlu

Nakon utvrđene minimalne i maksimalne vrijednostima sadržaja humusa, uzorci tla svrstani su u kategorije prema Gračaninu *(Škorić, 1991.)*: vrlo slabo humozna tla (< 1 %, 3 uzorka), slabo humozna tla (1 % – 3 %, 133 uzoraka), dosta humozna tla (3 % – 5 %, 56 uzoraka) i jako humozna tla (5 % – 10 %, 8 uzoraka). Obzirom da je veliki broj uzoraka unutar kategorije slabo i dosta humoznih tala (1 % - 5 %), prikazana je i detaljnija podjela uzoraka prema sadržaju humusa (grafikon 3.1.2.1.).

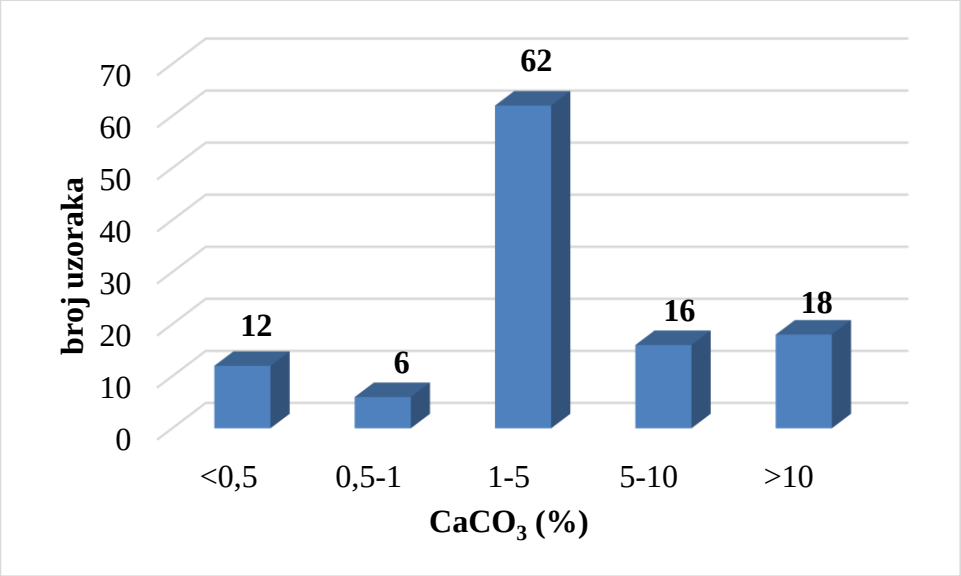
Grafikon 3.1.2.1. Broj uzoraka prema sadržaju humusa



3.1.3. Sadržaj karbonata

Prisutnost karbonata utvrđena je u 114 uzoraka viših pH vrijednosti (pH > 5,5), a u preostalim uzorcima niske pH vrijednosti sadržaj karbonata nije analiziran. Raspon karbonatnosti analiziranih uzoraka kretao se od beskarbonatnih tala (86 uzoraka) do jako karbonatnih tala (18 uzoraka) s maksimalnih 34,8 % $CaCO_3$ (tablica 3.1.1.). Koristeći podjelu tala na osnovu karbonatnosti prema Soil Survey of England and Wales, 1976. više od polovice karbonatnih uzoraka (62 %) bilo je u kategoriji srednje karbonatnih tala s 1 % - 5 % $CaCO_3$ (grafikon 3.1.3.1.).

Grafikon 3.1.3.1. Distribucija uzoraka prema udjelu karbonata (n = 114)



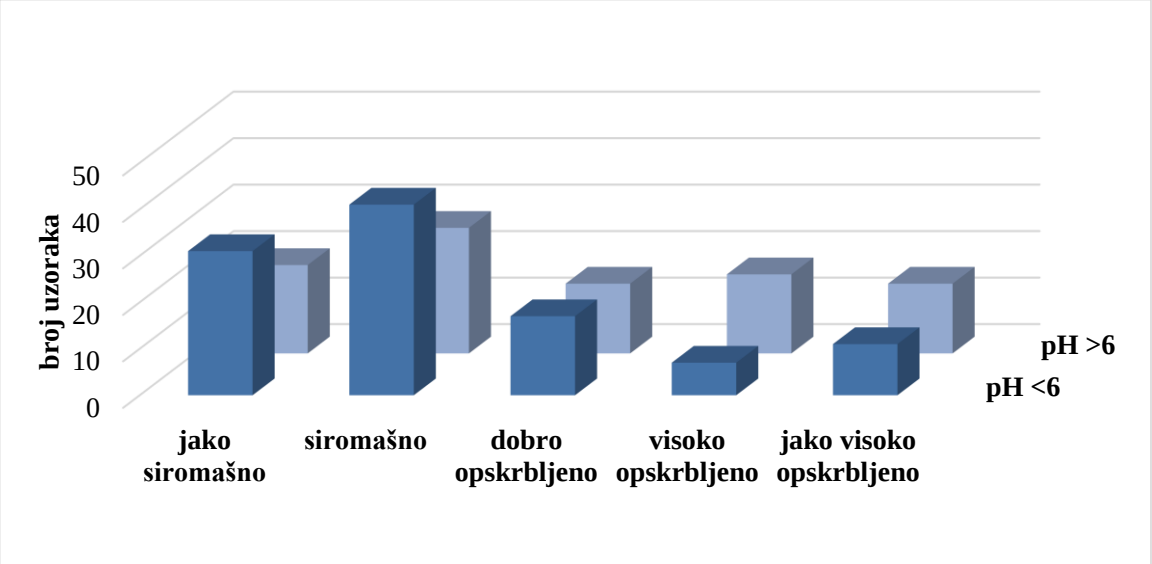
3.1.4. Sadržaj fosfora ekstrahiranog AL metodom

Ekstrakcija lakopristupačne frakcije fosfora AL metodom rezultirala je količinama fosfora od vrlo niskih vrijednosti (minimum 0,5 mg P_2O_5/100g) jako siromašnih tala do maksimalnih 277,9 mg P_2O_5/100g jako dobro opskrbljenih tala (tablica 3.1.1.) uz prosječnih 20 mg P_2O_5/100g u rangu dobro opskrbljenih tala.

Kategorije opskrbljenosti tala fosforom tumače se i s aspekta kiselosti tla budući je raspoloživost fosfora u tlu u velikoj mjeri određena pH reakcijom sredine. Tako se granice siromašne, dobre, bogate i ekstremne opskrbljenosti tla fosforom povećavaju ukoliko je izmjenjiva kiselost tla veća od 6, a smanjuju uz izmjenjivu kiselost manju od 6.

Uvažavajući takvu interpretaciju rezultata ekstrakcije lakopristupačnog fosfora AL metodom (*Vukadinović, Lončarić, 1998.*), utvrđeno je da distribucija uzoraka unutar različitih kategorija kiselosti ima tendneciju veće učestalosti unutar kategorija fosforom siromašnih i jako siromašnih tala (grafikon 3.1.4.1.).

Grafikon 3.1.4.1. Distribucija uzoraka prema sadržaju AL-fosfora



To posebno dolazi do izražaja u kategoriji tala izmjenive reakcije niže od 6, dok je kod tala s višom pH reakcijom distribucija umjerenija (tablica 3.1.4.1.).

Tablica 3.1.4.1. Distribucija uzoraka prema koncentraciji P_2O_5 na osnovu izmjenjive kiselosti tla

	broj uzoraka					
pH_{KCl}	jako siromašno	siromašno	dobro opskrbljeno	visoko opskrbljeno	jako visoko opskrbljeno	**ukupno**
pH <6	31	41	17	7	11	**107**
pH >6	19	27	15	17	15	**93**
ukupno	**50**	**68**	**32**	**24**	**26**	**200**

Minimalna koncentracija fosfora (0,5 mg/100g P_2O_5) zabilježena je u uzorku slabo kisele izmjenjive pH reakcije (6,02), dok je maksimalna koncentracija fosfora od 277,9 mg/100g P_2O_5 utvrđena u uzorku praktično neutralne pH reakcije (7,01), tablica 3.1.4.2.

Tablica 3.1.4.2. Prosječne i ekstremne vrijednosti koncentracije P_2O_5 prema kategorijama pH tla

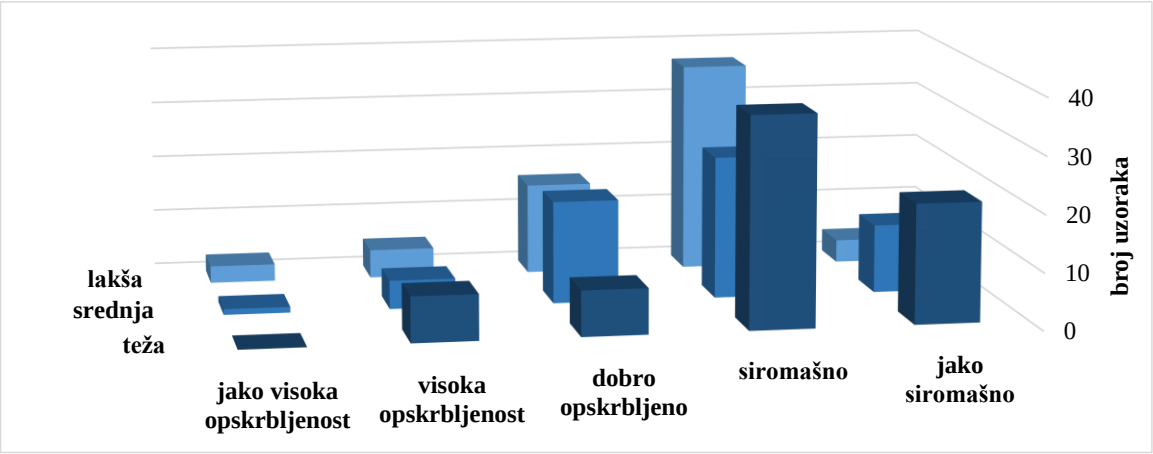
	P_2O_5 (mg/100g)		
pH KCl	**minimum**	**maksimum**	**prosjek**
<6	1	106,6	12,75
>6	0,5	277,9	28,34

3.1.5. Sadržaj kalija ekstrahiranog AL metodom

Rezultati ekstrakcije lakopristupačne frakcije kalija AL metodom govore da se količina kalija kretala od vrlo niskih vrijednosti (minimum 4,51 mg K_2O/100g) jako siromašnih tala do maksimalnih 63,39 mg K_2O/100g ekstremno bogatih tala (tablica 3.1.5.1.) uz prosječnih 19,24 mg K_2O/100g u rangu siromašnih odnosno dobro opskrbljenih tala ovisno o teksturnom sastavu.

Raspoloživost kalija u tlu u velikoj mjeri određena je mehaničkim sastavom (teksturom) tla stoga se kategorije opskrbljenosti tala kalijem tumače u tom smislu. Tako se granice siromašne, dobre, visoke i jako visoke opskrbljenosti tla kalijem povećavaju ukoliko je sadržaj gline u tlu veći obzirom da teža tla intenzivnije fiksiraju kalij pa granične vrijednosti rastu povećanjem sadržaja gline. Uvažavajući takvu interpretaciju rezultata ekstrakcije lakopristupačnog kalija AL metodom (*Vukadinović, Lončarić, 1998.*), utvrđeno je da distribucija uzoraka unutar različitih teksturnih klasa ima najveće učestalosti unutar kategorije kalijem siromašno opskrbljenih tala (grafikon 3.1.5.1.).

Grafikon 3.1.5.1. Distribucija uzoraka prema sadržaju AL-kalija



Vidljiv je porast učestalosti tala u kategoriji jako siromašnih u pravcu teksturno težih tala, te obrnuta tendencija u kategoriji jako visoke opskrbljenosti (tablica 3.1.5.1.).

Tablica 3.1.5.1. Distribucija uzoraka prema koncentraciji K_2O na osnovu teksture (lakša <20 % gline, srednja 20 % – 27 % gline, teža >27 % gline)

broj uzoraka						
tekstura tla	jako siromašno	siromašno	dobro opskrbljeno	visoka opskrbljenost	jako visoka opskrbljenost	**ukupno**
lakša	4	37	16	5	3	**65**
srednja	12	30	20	6	1	**69**
teža	19	34	6	7	0	**66**
ukupno	**35**	**101**	**42**	**18**	**4**	**200**

Minimalna koncentracija kalija (4,51 mg/100g) utvrđena je uzorku s 19,08 % gline, a maksimalna koncentracija kalija od 63,39 mg/100g zabilježena je u uzorku teže teksture (tablica 3.1.5.2.).

Tablica 3.1.5.2. Prosječne i ekstremne vrijednosti koncentracije K_2O prema teksturi

K_2O (mg/100g)			
tekstura tla	**minimum**	**maksimum**	**prosjek**
lakša	4,51	61,05	16,38
srednja	7,20	63,39	20,09
teža	7,50	56,00	20,99

3.2. Osnovna fizikalna svojstva tla

3.2.1. Mehanički sastav tla (tekstura)

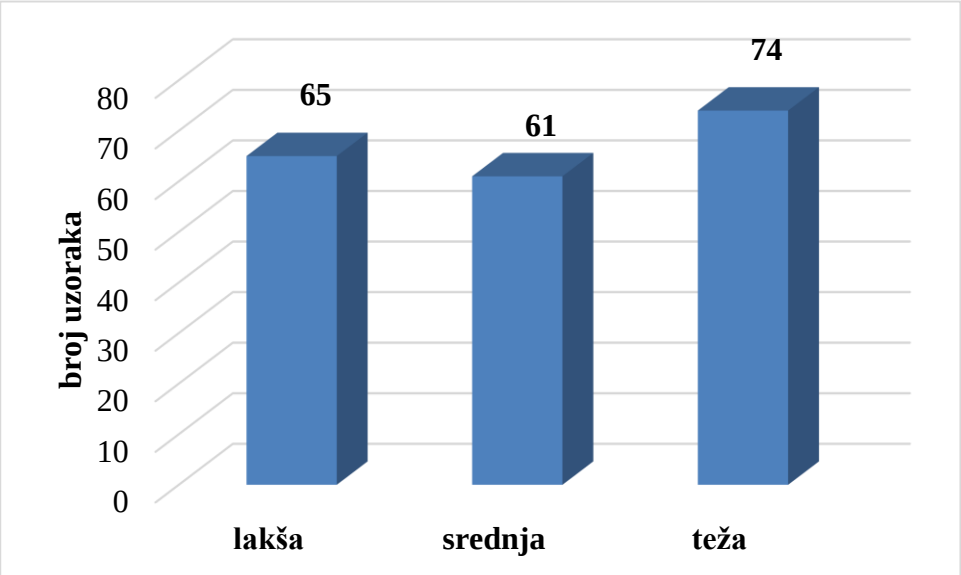
Osnovna fizikalna svojstva analiziranih tala u okviru provedenih istraživanja prikazana su kroz određivanje kvantitativnog udjela mehaničkih elemenata (krupnog pijeska, sitnog pijeska, krupnog praha, praha i gline) čija zastupljenost je prikazana u tablici tablica 3.2.1.1.

Tablica 3.2.1.1. Prosječne i ekstremne vrijednosti udjela pojedinih frakcija u teksturnom sastavu analiziranih tala

	krupni pijesak (%)	sitni pijesak (%)	krupni prah (%)	prah (%)	glina (%)
minimum	0,20	0,94	2,00	2,71	5,42
maksimum	40,60	71,40	46,46	59,45	63,26
prosjek	4,47	10,03	28,17	32,66	24,47
st. dev.	5,57	8,38	9,36	6,23	9,62

Analizirani uzorci prikupljeni na temelju različitih tipova tala daju očekivanu distribuciju uzoraka karakterističnu za tla istočne Hrvatske (grafikon 3.2.1.1.).

Grafikon 3.2.1.1. Distribucija uzoraka prema teksturi



Najveća učestalost uzoraka (37 %) je u kategoriji teških tala (>27 % gline), a nešto manja (32,5 %) je u kategoriji teksturno lakših tala (<20 % gline) dok je najmanja (30,5 %) u teksturno srednje teškim tlima (20 % - 27 % gline). Udio gline u analiziranim uzorcima bio je između 5,42 % i 63,26 % uz prosječne vrijednosti između 12,69 % i 45,73 % (tablica 3.2.1.2.) po kategorijama tala.

Tablica 3.2.1.2. Prosječne i ekstremne vrijednosti udjela gline prema kategoriji u teksturnom sastavu ispitivanih uzoraka

udio gline (%)			
teksturna kategorija tla	**minimum**	**maksimum**	**prosjek**
lakša	5,42	19,96	12,69
srednja	20,09	26,74	23,41
teža	27,10	63,26	45,18

3.3. Usporedne metode analize kationa izmjenjivačkog kompleksa tla

Kapacitet adsorpcije tla je maksimalna količina iona koje takva polisorptivna masa može vezati, a svi adsorbirani ioni mogu se kvantitativno odrediti fizikalno-kemijskim i kemijskim metodama. Biljke iz adsorpcijskog kompleksa koriste katione kao hraniva pa je očekivana povezanost reakcije biljke i utvrđenog sadržaja kationa kemijskim ekstrakcijskim metodama. Načelo metoda je da se istisnu svi adsorbirani kationi višekratnom obradom tla s otopinom soli onih kationa kojih nema u tlu (npr. Ba) ili sa NH_4^+ koji tijekom analize volatizira i ne utječe na konačan rezultat mjerenja, a zatim izračunaju ekvivalentne količine u odnosu na vodikov ion.

Kako bi veza reakcije biljke i utvrđenog sadržaja kationa bila što kvalitetnije određena korištene su usporedne metode (AA, AA EDTA i AL) za određivanje kationa u svim analiziranim uzorcima, dok je usporedba navedenih metoda i $BaCl_2$ metode provedena na odabranih 56 uzoraka. Svaka od metoda na poseban način ekstrahira katione iz tla, a pH pojedinih otopina bitno se razlikuje i kreće u rasponu od 2,5 (Mehlich 3) do 8,2 ($BaCl_2$). Budući da su tla bila od onih bez karbonata do vrlo karbonatnih tala, a ekstraktivne otopine kisele reakcije metoda korištenih u ovom istraživanju otapaju slobodne karbonate ($CaCO_3$) analiziranih tala, to su uzorci za usporedne metode podijeljeni prema sadržaju karbonata (< 3,5 % $CaCO_3$ i > 3,5 % $CaCO_3$).

3.3.1. Rezultati ekstrakcije kalcija

Količina kalcija ekstrahirana AA metodom kretala se između 45,83 mg Ca^{2+} kg^{-1} i 4247 mg Ca^{2+} kg^{-1} u svim analiziranim uzorcima. U odnosu na ostale metode, utvrđena je najmanja razlika između minimalne i maksimalne vrijednosti (tablica 3.3.1.1.). Prosječno

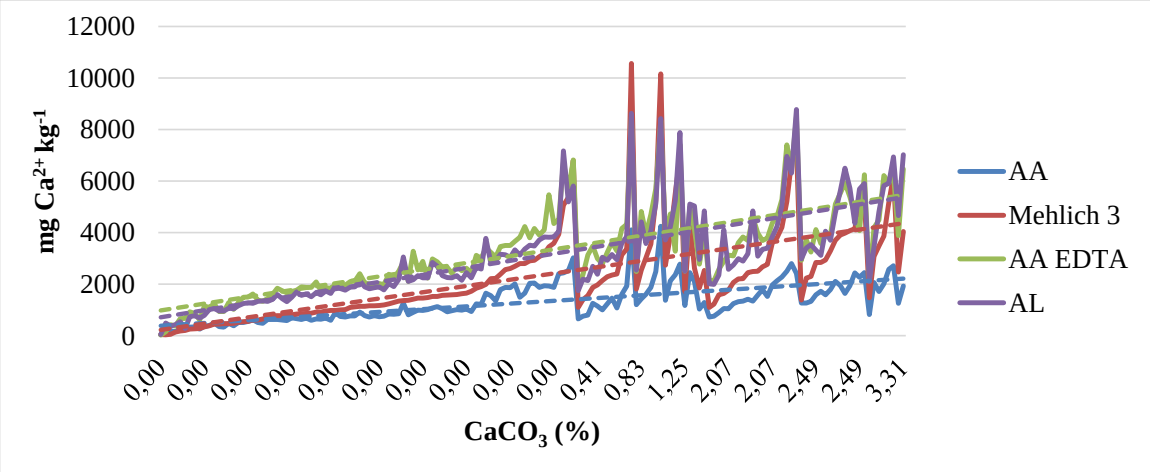
je ekstrahirana znatno manja količina kalcija AA metodom u odnosu na Mehlich 3, AA EDTA i AL metode (tablica 3.3.1.1.).

Tablica 3.3.1.1. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti kalcija (mg Ca^{2+} kg^{-1}) utvrđene različitim ekstrakcijskim metodama

	AA	Mehlich 3	AA EDTA	AL
minimum	45,83	39,70	25,10	45,40
maksimum	4247	16700	53200	92040
prosjek	1569	3803	8200	9348

Podjelom uzoraka prema sadržaju karbonata (manje i više od 3,5 %), prosječna količina kalcija ekstrahirana iz uzoraka AA metodom sa sadržajem karbonata do 3,5 %, iznosila je 1300 mg Ca^{2+} kg^{-1}, a iz uzoraka s većim sadržajem karbonata ta je količina iznosila 2469 mg Ca^{2+} kg^{-1}. Trend porasta količine kalcija ekstrahiranog AA metodom vidljiv je grafikonom 3.3.1.1. u uzorcima sa sadržajem karbonata do 3,5 %.

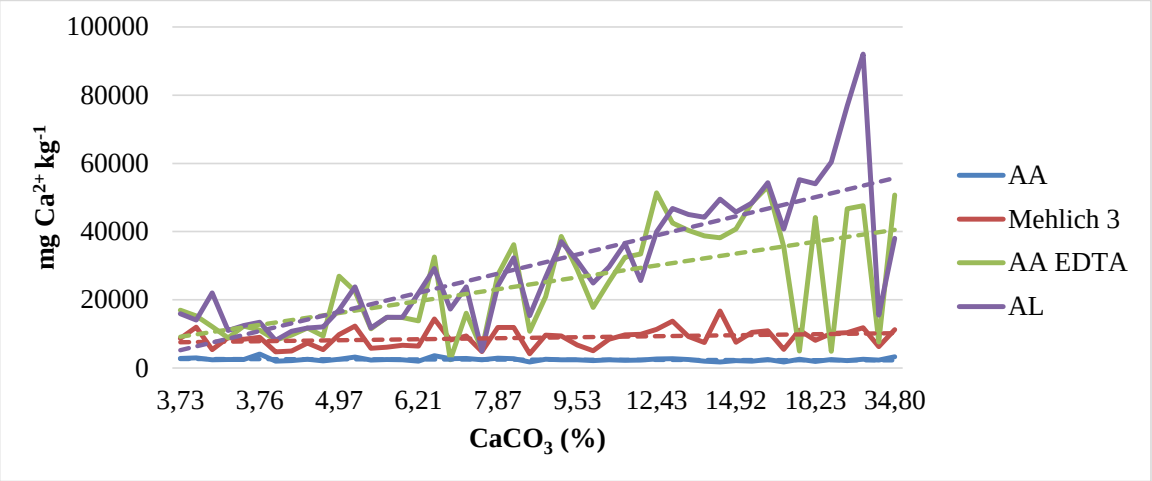
Grafikon 3.3.1.1. Sadržaji kalcija i linije trenda utvrđene za različite ekstrakcijske metode u uzorcima sa sadržajem karbonata manjim od 3,5 %.



Prosječno, za sve analizirane uzorke tala, AA metodom je ekstrahirano 2235 mg Ca^{2+} kg^{-1} manje od Mehlich 3 metode (tablica 3.3.1.1.). Također, AA metodom je ekstrahirano 995 mg Ca^{2+} kg^{-1} manje nego Mehlich 3 metodom u kategoriji tala s manjim sadržajem karbonata i 6385 mg Ca^{2+} kg^{-1} manje u kategoriji tala s većim sadržajem karbonata, dakle AA metodom ekstrahirano je 56 % odnosno 28 % kalcija ekstrahiranog Mehlich 3 metodom.

Uspoređujući prosječno ekstrahiranu količinu kalcija AA metodom i AA EDTA metodom evidentne su velike razlike u dobivenim vrijednostima (tablica 3.3.1.1.).

Grafikon 3.3.1.2. Sadržaji kalcija i linije trenda utvrđene za različite ekstrakcijske metode u uzorcima sa sadržajem karbonata većim od 3,5 %.



Naime, količina kalcija ekstrahirana AA metodom manja je za 6632 mg Ca^{2+} kg^{-1} od količine kalcija ekstrahiranog AA EDTA metodom. Također je manja količina kalcija ekstrahiranog AA metodom, za 1924 mg Ca^{2+} kg^{-1}, u odnosu na AA EDTA metodu utvrđena kod tala sa sadržajem karbonata manjim od 3,5 %. Puno manja količina ekstrahiranog kalcija AA metodom prema AA EDTA metodi, za 22394 mg Ca^{2+} kg^{-1}, utvrđena je u uzorcima s većim sadržajem karbonata.

Najveća razlika između prosječnih vrijednosti u količini ekstrahiranog kalcija utvrđena je između AA i AL metode (7779 mg Ca^{2+} kg^{-1}), tablica 3.3.1.1. Veća količina ekstrahiranog kalcija AL metodom u odnosu na AA metodu utvrđena je kako u svim uzorcima tako i podjelom uzoraka prema sadržaju karbonata. Količina ekstrahiranog kalcija AA metodom bila je manja za 1743 mg Ca^{2+} kg^{-1} u odnosu na AL metodu u kategoriji tala sa manjim sadržajem karbonata. U uzorcima tala sa većim sadržajem karbonata ta se razlika povećava pa količina kalcija ekstrahirana AA metodom iznosi svega 8 % od količine kalcija ekstrahirane AL metodom.

Količine kalcija izmjerene nakon ekstrakcije tla Mehlich 3 metodom kretale su se u rasponu od 39,7 mg Ca^{2+} kg^{-1} do 16700 mg Ca^{2+} kg^{-1} u svim analiziranim uzorcima tala. Dobivene vrijednosti su u prosjeku više od vrijednosti dobivenih AA metodom, a niže od AA EDTA i AL ekstrakcijskih metoda neovisno o sadržaju karbonata (tablica 3.3.1.1.). Prosječna vrijednost kalcija utvrđena u uzorcima tala sa sadržajem karbonata manjim od

3,5 % iznosila je 2295 mg Ca^{2+} kg^{-1}, a u uzorcima s većim sadržajem karbonata 8855 mg Ca^{2+} kg^{-1}. Trend povećanja količine ekstrahiranog kalcija s porastom sadržaja karbonata utvrđen je kod Mehlich 3 u uzorcima sa sadržajem karbonata do 3,5 % (grafikon 3.3.1.1.).

Prosječno, Mehlich 3 metodom ekstrahirano je 4397 mg Ca^{2+} kg^{-1} manje od AA EDTA metode (tablica 3.3.1.1.). Količina kalcija ekstrahirana Mehlich 3 metodom manja je za 929 mg Ca^{2+} kg^{-1} od količine ekstrahirane AA EDTA metodom u uzorcima tala s manjim sadržajem karbonata. U uzorcima s većim sadržajem karbonata razlika u količini ekstrahiranog kalcija Mehlich 3 i AA EDTA metodom povećava se na 16009 mg Ca^{2+} kg^{-1}, te je količina kalcija ekstrahirana Mehlich 3 metodom 36 % kalcija ekstrahiranog AA EDTA metodom.

Najveća razlika u količini ekstrahiranog kalcija između Mehlich 3 i ostalih metoda utvrđena je između Mehlich 3 i AL metode (5545 mg Ca^{2+} kg^{-1}) u svim analiziranim uzorcima, tablica 3.3.1.1. Količina kalcija ekstrahirana Mehlich 3 metodom prosječno je manja za 748 mg Ca^{2+} kg^{-1} od količine kalcija ekstrahiranog AL metodom iz uzoraka tala s manjim sadržajem karbonata. U uzorcima tala s većim sadržajem karbonata ova razlika se povećava na 21604 mg Ca^{2+} kg^{-1}.

Količina kalcija u tlu ekstrahirana AA EDTA metodom kretala se u rasponu od 25,1 do 53200 mg Ca^{2+} kg^{-1}. Uspoređujući s drugim metodama, AA EDTA metoda ekstrahirala je prosječno manje kalcija samo u odnosu na AL metodu, i ta je razlika iznosila 1148 mg Ca^{2+} kg^{-1} (tablica 3.3.1.1.). Utvrđen je vrlo široki raspon između ekstrahirane minimalne i maksimalne količine kalcija AA EDTA metodom (53175 mg Ca^{2+} kg^{-1}). Prosječno je AA EDTA metodom ekstrahirano 3223 mg Ca^{2+} kg^{-1} iz tala s manjim sadržajem karbonata. U tlima s većim sadržajem karbonata prosječna količina ekstrahiranog kalcija AA EDTA metodom iznosila je 24863 mg Ca^{2+} kg^{-1}. Trend porasta količine kalcija ekstrahiranog AA EDTA metodom s porastom sadržaja karbonata vidljiv je grafikonima 3.3.1.1. i 3.3.1.2. za sve analizirane uzorke.

AA EDTA metodom ekstrahirano je u prosjeku 181 mg Ca^{2+} kg^{-1} više od AL metode iz uzoraka tala s manjim sadržajem karbonata, dok je u uzorcima s većim sadržajem karbonata AL metodom ekstrahirano 5595 mg Ca^{2+} kg^{-1} više nego AA EDTA metodom.

Količina kalcija dobivena ekstrakcijom tala AL metodom kretala se od 45,4 mg Ca^{2+} kg^{-1} do 92040 mg Ca^{2+} kg^{-1} (tablica 3.3.1.1.). Utvrđen je najveći raspon između minimalnih i maksimalnih vrijednosti u odnosu na ostale metode za sve analizirane uzorke. Također je utvrđena najveća razlika, u odnosu na ostale metode, između

prosječnih količina kalcija ekstrahiranih iz uzoraka s manjim sadržajem karbonata (3042 mg Ca^{2+} kg^{-1}) i većim sadržajem karbonata (30459 mg Ca^{2+} kg^{-1}).

Utvrđen je trend povećanja količine ekstrahiranog kalcija AL metodom s porastom sadržaja karbonata za sve analizirane uzorke (grafikoni 3.3.1.1. i 3.3.1.2.).

3.3.2. Korelacije kalcija analiziranih uzoraka pojedinih ekstrakcijskih metoda

Statistički vrlo značajne korelacije utvrđene su između gotovo svih ekstrakcijskih metoda neovisno o kemizmu ekstrakcije kalcija (tablica 3.3.2.1.). Vrlo visoki koeficijenti korelacije, analizirajući sve uzorke tala, neovisno o sadržaju karbonata, utvrđeni su između AL i AA EDTA metoda (r = 0,86) kao i između Mehlich 3 i AA metoda (r = 0,85), tablica 3.3.2.1. Također, između Mehlich 3 metode i metoda AA EDTA i AL utvrđena je visoka korelacija.

Tablica 3.3.2.1. Korelacije ekstrahiranog kalcija pojedinim ekstrakcijskim metodama

	AA	Mehlich 3	AA EDTA
svi analizirani uzorci (n=200)			
Mehlich 3	r = 0,85**		
AA EDTA	r = 0,52**	r = 0,78**	
AL	r = 0,51**	r = 0,79**	r = 0,86**
uzorci sa sadržajem karbonata manjim od 3,5 % (n=154)			
Mehlich 3	r = 0,96**		
AA EDTA	r = 0,92**	r = 0,93**	
AL	r = 0,92**	r = 0,94**	r = 0,96**
uzorci sa sadržajem karbonata većim od 3,5 % (n=46)			
Mehlich 3	r = 0,44*		
AA EDTA	r = 0,02 n.s.	r = 0,504**	
AL	r = 0,14 n.s.	r = 0,49**	r = 0,65**

**P<0,01

*P<0,05

n.s. nije značajno

Na istoj razini statističke značajnosti najniži koeficijenti korelacije utvrđeni su između AA EDTA i AA metoda te AA i AL metoda.Podjelom uzoraka na dvije grupe ovisno o sadržaju karbonata, povećani su koeficijenti korelacije između svih metoda u uzorcima s manjim sadržajem karbonata u odnosu na koeficijente korelacije svih analiziranih uzoraka. Najsnažnija korelacijska povezanost utvrđena je između AL i AA EDTA metoda kao i između Mehlich 3 i AA metoda (tablica 3.3.2.1.). Znatno povećanje koeficijenata korelacije između uzoraka sa sadržajem karbonata manjim od 3,5 % u odnosu na sve analizirane uzorke, utvrđeno je između AA EDTA i AA metoda i AL i AA metoda.

Porastom sadržaja karbonata iznad 3,5 % smanjuju se koeficijenti korelacija između svih metoda. Korelacija nije utvrđena između AA i AA EDTA metoda kao i između AA i AL metoda. Statistički vrlo značajan koeficijent korelacije utvrđen je između AA EDTA i AL metoda, te AA EDTA i Mehlich 3 metoda. Također, statistički vrlo značajan ali niži koeficijent korelacije utvrđen je između Mehlich 3 i AL metode. Na nižoj razini statističke značajnosti utvrđena je korelacijska povezanost između AA i Mehlich 3 metode.

3.3.3. Rezultati ekstrakcije magnezija

AA metodom ekstrahirano je od 19,65 mg Mg^{2+} kg^{-1} do 706 mg Mg^{2+} kg^{-1} u svim analiziranim uzorcima tala (tablica 3.3.3.1.). Prosječna vrijednost magnezija dobivena AA metodom višestruko je manja od ostalih metoda. Također je utvrđena i najmanja razlika između minimalne i maksimalne vrijednosti u odnosu na Mehlich 3, AA EDTA i AL metode (tablica 3.3.3.1.).

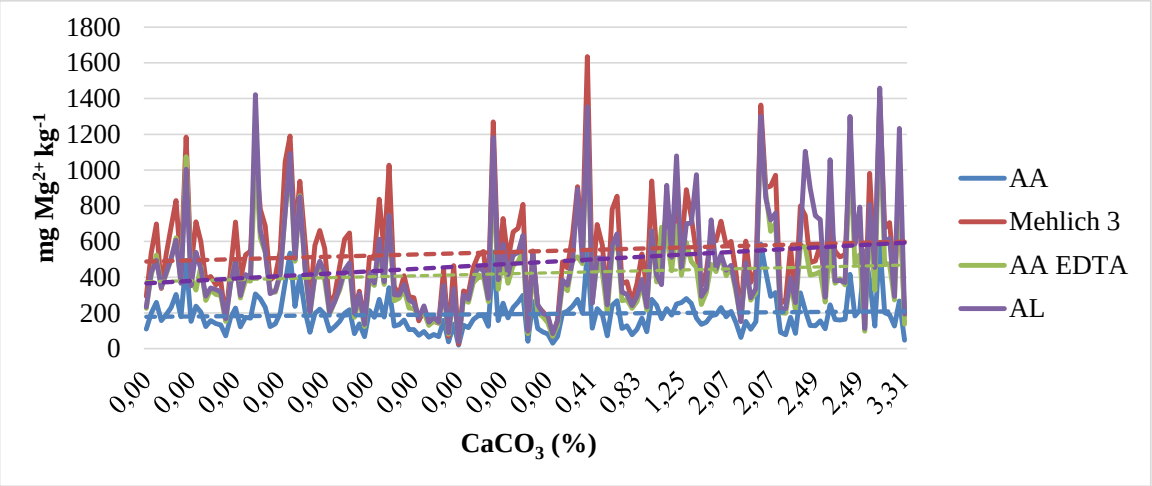
Tablica 3.3.3.1. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti magnezija (mg Mg^{2+} kg^{-1}) utvrđene različitim ekstrakcijskim metodama

	AA	**Mehlich 3**	**AA EDTA**	**AL**
minimum	19,65	26,40	44,60	38,34
maksimum	706	2085	3149	10262
prosjek	179	533	465	743

Prosječna količina magnezija u kategoriji tala s manjim sadržajem karbonata iznosila je 194 mg Mg^{2+} kg^{-1}, a u kategoriji tala s većim sadržajem $CaCO_3$ 130 mg Mg^{2+} kg^{-1}.

Trend porasta u količini ekstrahiranog magnezija AA metodom s povećanjem sadržaja karbonata u tlu utvrđen je u uzorcima sa sadržajem karbonata do 3,5 % (grafikon 3.3.3.1.).

Grafikon 3.3.3.1. Sadržaji magnezija i linije trenda utvrđene za različite ekstrakcijske metode u uzorcima sa sadržajem karbonata manjim od 3,5 %

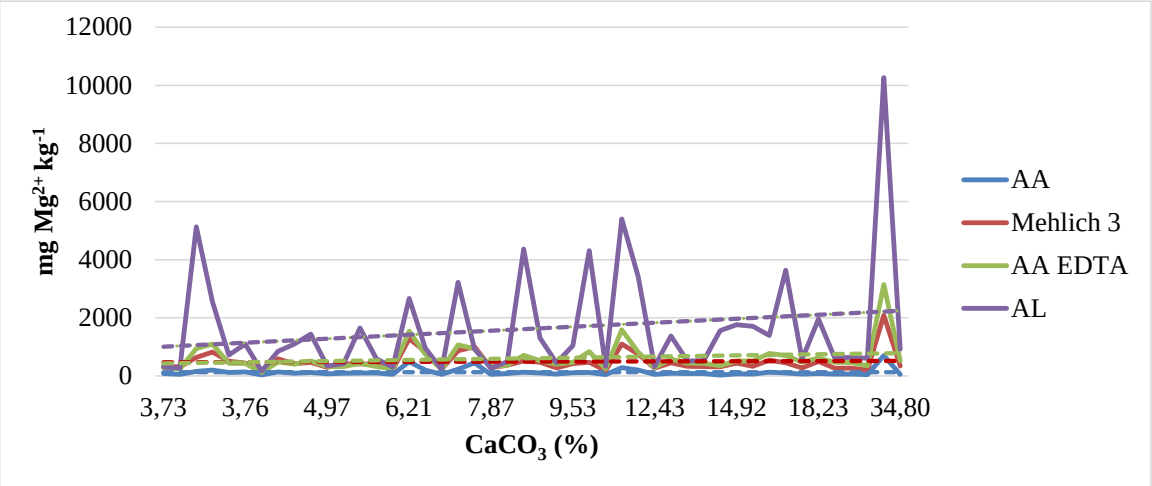


Uspoređujući količinu magnezija ekstrahiranog AA metodom i Mehlich 3 metodom, evidentne su razlike u dobivenim vrijednostima neovisno o sadržaju karbonata (tablica 3.3.3.1.). AA metodom ekstrahirano je u prosjeku za sve uzorke 354 mg Mg^{2+} kg^{-1} manje u odnosu na Mehlich 3 metodu (tablica 3.3.3.1.). U uzorcima tala s manjim sadržajem karbonata od 3,5 % ekstrahirano je AA metodom 349 mg Mg^{2+} kg^{-1} manje u odnosu na Mehlich 3 metodu. Slična razlika (367 mg Mg^{2+} kg^{-1}) utvrđena je za uzorke s većim sadržajem karbonata od 3,5%.

Prosječna vrijednost magnezija dobivena ekstrakcijom tala AA EDTA metodom bila je viša od AA metode za 286 mg Mg^{2+} kg^{-1} (tablica 3.3.3.1.). Veća količina magnezija ekstrahirana je AA EDTA metodom (422 mg Mg^{2+} kg^{-1}) u odnosu na AA metodu (194 mg Mg^{2+} kg^{-1}) iz uzoraka tala s manjim sadržajem karbonata od 3,5% (grafikon 3.3.3.1.). Ova razlika se povećava u uzorcima s većim sadržajem karbonata (AA EDTA Mg^{2+} 611 mg kg^{-1} prema AA Mg^{2+} 130 mg kg^{-1}), grafikon 3.3.3.2. Tako je količina magnezija dobivena ekstrakcijom tala AA metodom bila manja za 228 mg Mg^{2+} kg^{-1} od magnezija dobivenog AA EDTA metodom u tlima s manjim sadržajem karbonata, a količina magnezija ekstrahiranog AA metodom manja je za 481 mg Mg^{2+} kg^{-1} prema

količini magnezija ekstrahiranog AA EDTA metodom u uzorcima s većim sadržajem karbonata.

Grafikon 3.3.3.1. Sadržaji magnezija i linije trenda utvrđene za različite ekstrakcijske metode u uzorcima sa sadržajem karbonata većim od 3,5 %



Uspoređujući AA i AL metodu utvrđena je najveća razlika (564 mg Mg^{2+} kg^{-1}) u prosječnoj količini ekstrahiranog magnezija u odnosu na ostale metode (tablica 3.3.3.1.). Količina magnezija dobivena ekstrakcijom tala prema AA metodi iznosi svega 8 % od dobivene ekstrakcijom prema AL metodi u tlima s većim sadržajem karbonata (AA Mg^{2+} 130 mg kg^{-1} prema AL Mg^{2+} 1626 mg kg^{-1}), a 40 % u tlima s manjim sadržajem karbonata (AA Mg^{2+} 194 mg kg^{-1} prema AL Mg^{2+} 479 mg kg^{-1}).

Količina magnezija izmjerena nakon ekstrakcije tla Mehlich 3 metodom kretala se od 26,4 mg Mg^{2+} kg^{-1} do 2085 mg Mg^{2+} kg^{-1} (tablica 3.3.3.1.). Dobivene vrijednosti Mehlich 3 metodom su prosječno u svim analiziranim uzorcima veće od vrijednosti dobivenih AA i AA EDTA metodama, a manje od AL metode (tablica 3.3.3.1.). Kod Mehlich 3 metode utvrđeni raspon između minimalne i maksimalne vrijednosti veći je od AA metode i manji od AA EDTA i AL metoda. Prosječno je Mehlich 3 metodom ekstrahirano 543 mg Mg^{2+} kg^{-1} iz uzoraka tala s manjim sadržajem karbonata i 497 mg Mg^{2+} kg^{-1} iz uzoraka tala s većim sadržajem karbonata. Trend porasta količine magnezija ekstrahiranog Mehlich 3 metodom s povećanjem sadržaja karbonata u tlu utvrđen je za uzorke tala sa sadržajem karbonata manjim od 3,5 % (grafikon 3.3.3.1.).

Prosječno, Mehlich 3 metoda ekstrahirala je veću količinu magnezija za 68 mg Mg^{2+} kg^{-1} u odnosu na AA EDTA metodu (tablica 3.3.3.1.). Također veću količinu magnezija, za 122 mg Mg^{2+} kg^{-1}, ekstrahirala je Mehlich 3 metoda u odnosu na AA EDTA metodu u uzorcima tala s manjim sadržajem karbonata, a u uzorcima s većim sadržajem karbonata količina magnezija ekstrahirana Mehlich 3 metodom bila je manja za 113 mg Mg^{2+} kg^{-1} u odnosu na AA EDTA metodu.

Razlika između količine magnezija ekstrahiranog Mehlich 3 i AL metodama utvrđena za sve uzorke iznosila je 210 mg Mg^{2+} kg^{-1} (tablica 3.3.3.1.). U odnosu na AL metodu, veća količina magnezija ekstrahirana je Mehlich 3 metodom za 64 mg Mg^{2+} kg^{-1} iz uzoraka tala s manjim sadržajem karbonata. Dok je količina magnezija ekstrahirana iz uzoraka tala s većim sadržajem karbonata Mehlich 3 metodom manja za 1128 mg Mg^{2+} kg^{-1} u odnosu na AL metodu.

Izmjerene količine magnezija ekstrahirane AA EDTA metodom iz svih uzoraka tala kretale su se od 44,6 mg Mg^{2+} kg^{-1} do 3149 mg Mg^{2+} kg^{-1} (tablica 3.3.3.1.). Prosječna količina magnezija utvrđena u uzorcima s manjim sadržajem karbonata iznosila je 422 mg Mg^{2+} kg^{-1}, a u uzorcima s većim sadržajem karbonata 611 mg Mg^{2+} kg^{-1}. Trend povećanja količine ekstrahiranog magnezija s porastom sadržaja karbonata utvrđen je u obje kategorije tala (grafikoni 3.3.3.1. i 3.3.3.2.).

Prosječna vrijednost magnezija dobivena ekstrakcijom tala AA EDTA metodom bila je niža od AL metode za 278 mg Mg^{2+} kg^{-1} (tablica 3.3.3.1.). Količina magnezija ekstrahiranog AL metodom veća je za 58 mg Mg^{2+} kg^{-1} od količine ekstrahirane AA EDTA metodom u analiziranim uzorcima tala s nižim sadržajem karbonata. U uzorcima s većim sadržajem karbonata povećava se količina ekstrahiranog magnezija AL metodom, pa je količina magnezija veća za 1015 mg Mg^{2+} kg^{-1} u odnosu na magnezij ekstrahiran AA EDTA metodom.

Količina magnezija ekstrahirana AL metodom kretala se u rasponu od 38,34 mg Mg^{2+} kg^{-1} do 10262 mg Mg^{2+} kg^{-1} (tablica 3.3.3.1.). AL metodom ekstrahirana je prosječno najveća količina magnezija u odnosu na sve ostale metode. Utvrđen je najširi raspon između minimalnih i maksimalnih prosječnih vrijednosti (10224 mg Mg^{2+} kg^{-1}) u odnosu na ostale metode (tablica 3.3.3.1.). Količina magnezija ekstrahirana AL metodom iznosila je u prosjeku 479 mg Mg^{2+} kg^{-1} za tla s manjim sadržajem karbonata. Veća količina, 1626 mg Mg^{2+} kg^{-1}, ekstrahirana je iz uzoraka tala s većim sadržajem karbonata. Utvrđen je trend porasta vrijednosti ekstrahiranog magnezija s povećanjem sadržaja karbonata u uzorcima tala ekstrahiranim AL metodom (grafikoni 3.3.3.1. i 3.3.3.2.).

3.3.4. Korelacije magnezija analiziranih uzoraka pojedinih ekstrakcijskih metoda

Statistički vrlo značajne korelacije utvrđene su između svih uzoraka, analiziranih različitim metodama za određivanje magnezija, neovisno o sadržaju karbonata (tablica 3.3.4.1.). Najviši koeficijent korelacije utvrđen je između Mehlich 3 i AA metoda (r = 0,90), a najniži između AL i AA metoda (r = 0,36). Također, vrlo visoki koeficijenti korelacije utvrđeni su između AA EDTA i Mehlich 3 metoda, zatim AL i AA EDTA metoda i nešto niži, između AA EDTA i AA metoda.

Podjelom uzoraka prema sadržaju karbonata (manje i više od 3,5 %), gotovo u svim uzorcima sa sadržajem karbonata manjim od 3,5 %, koeficijenti korelacije se povećavaju u odnosu na koeficijente korelacije između metoda svih analiziranih uzoraka. Izuzetak je nešto niži koeficijent korelacije između Mehlich 3 i AA metoda (r = 0,88). Najizraženije povećanje koeficijenta korelacije utvrđeno je između AL i AA metoda i AL i Mehlich 3 metoda.

Tablica 3.3.4.1. Korelacije između magnezija analiziranih uzoraka pojedinim ekstrakcijskim metodama

	AA	Mehlich 3	AA EDTA
svi analizirani uzorci (n=200)			
Mehlich 3	r = 0,90**		
AA EDTA	r = 0,75**	r = 0,88**	
AL	r = 0,36**	r = 0,52**	r = 0,81**
uzorci sa sadržajem karbonata manjim od 3,5 % (n=154)			
Mehlich 3	r = 0,88**		
AA EDTA	r = 0,88**	r = 0,96**	
AL	r = 0,79**	r = 0,90**	r = 0,93**
uzorci sa sadržajem karbonata većim od 3,5 % (n=46)			
Mehlich 3	r = 0,97**		
AA EDTA	r = 0,91**	r = 0,96**	
AL	r = 0,71**	r = 0,79**	r = 0,89**

**P<0,01

Općenito, u uzorcima s većim sadržajem karbonata, najviši koeficijent korelacije (r = 0,97) utvrđen je između Mehlich 3 i AA metoda. Niži koeficijenti korelacije utvrđeni su između AL i ostalih metoda u odnosu na uzorke s manjim sadržajem karbonata.

3.3.5. Rezultati ekstrakcije kalija

Količine kalija ekstrahirane AA metodom kretale su se između 16,19 mg K^+ kg^{-1} i 208 mg K^+ kg^{-1} u svim analiziranim uzorcima tala (tablica 3.3.5.1.). Razlika između minimalne i maksimalne vrijednosti u količini ekstrahiranog kalija AA metodom najmanja je u odnosu na ostale metode. Prosječna količina kalija ekstrahirana AA metodom gotovo je dvostruko manja od ostalih metoda (Mehlich 3, AA EDTA i AL), tablica 3.3.5.1.

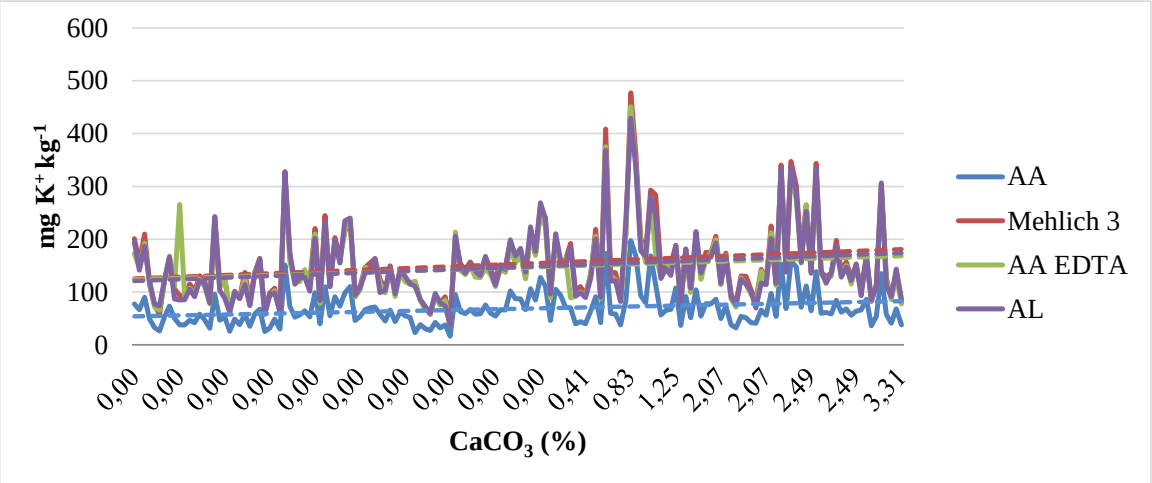
Tablica 3.3.5.1. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti kalija (mg K^+ kg^{-1}) utvrđene različitim ekstrakcijskim metodama

	AA	**Mehlich 3**	**AA EDTA**	**AL**
minimum	16,19	43,24	38,04	37,42
maksimum	208	477	579	526
prosjek	70,88	161	161	157

Prosječna vrijednost kalija utvrđena nakon ekstrakcije AA metodom u uzorcima tala sa manjim sadržajem karbonata iznosila je 68,30 mg K^+ kg^{-1}, a s većim sadržajem karbonata 79,50 mg K^+ kg^{-1}. Utvrđeno je povećanje količine kalija ekstrahiranog AA metodom sa porastom sadržaja karbonata u uzorcima tala sa sadržajem karbonata do 3,5 % (grafikon 3.3.5.1.). Trend smanjenja količine ekstrahiranog kalija AA metodom s povećanjem sadržaja karbonata u tlu vidljiv je grafikonom 3.3.5.2. u uzorcima tala sa sadržajem karbonata većim od 3,5 %.

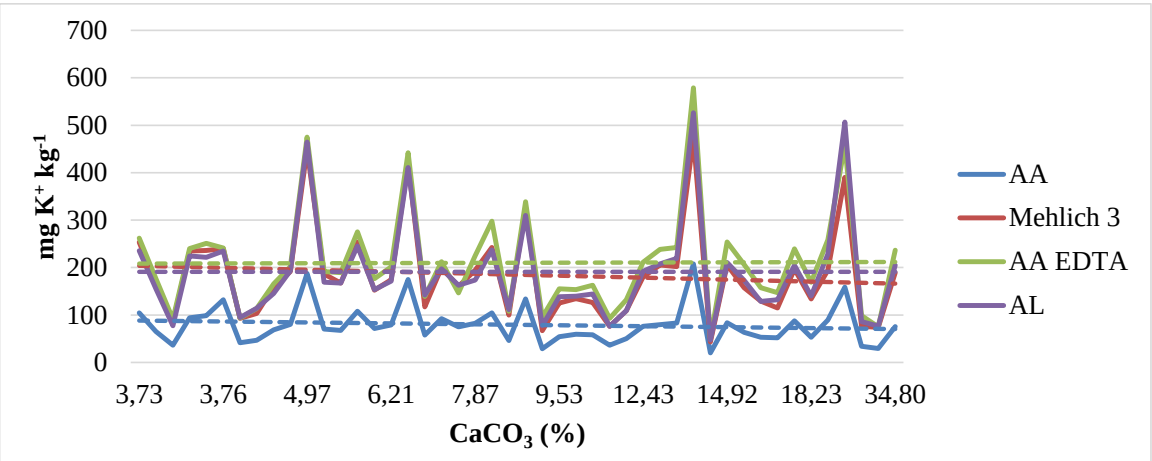
Uspoređujući AA metodu i Mehlich 3 metodu prema količini ekstrahiranog kalija evidentno je da AA metoda ekstrahira manje kalija od Mehlich 3 metode, ta je razlika iznosila 90,12 mg K^+ kg^{-1} (tablica 3.3.5.1.). Manje kalija, za 85,24 mg K^+ kg^{-1}, ekstrahirano je AA metodom u odnosu na Mehlich 3 metodu iz uzoraka tala s manjim sadržajem karbonata, a kod uzoraka s većim sadržajem karbonata ta razlika je veća i iznosi 105,5 mg K^+ kg^{-1}.

Grafikon 3.3.5.1. Sadržaji kalija i linije trenda utvrđene za različite ekstrakcijske metode u uzorcima sa sadržajem karbonata manjim od 3,5 %.



AA metodom ekstrahirano je prosječno 90,12 mg K^+ kg^{-1} manje u odnosu na AA EDTA metodu (tablica 3.3.5.1.). U tlima s manjim sadržajem karbonata količina kalija dobivena AA metodom manja je za 77,71 mg K^+ kg^{-1} od prosječne količine kalija ekstrahirane AA EDTA metodom. U kategoriji tala s većim sadržajem karbonata prosječna količina ekstrahiranog kalija dobivena AA metodom bila je manja za 131 mg K^+ kg^{-1} od količine ekstrahirane AA EDTA metodom.

Grafikon 3.3.5.2. Sadržaji kalija i linije trenda utvrđene za različite ekstrakcijske metode u uzorcima sa sadržajem karbonata većim od 3,5 %.



Također, prosječno manju količinu kalija ekstrahirala je AA metoda u odnosu na AL metodu, utvrđena razlika je iznosila 86,12 mg K^+ kg^{-1} (tablica 3.3.5.1.).

Manje kalija ekstrahirano je AA metodom (za 79,15 mg K^+ kg^{-1}) u usporedbi s AL metodom u uzorcima s manjim sadržajem karbonata. Manja prosječna količina kalija (za 111 mg K^+ kg^{-1}) utvrđena je u ekstraktantu AA metode u odnosu na AL metodu u uzorcima tala s većim sadržajem karbonata.

Količine kalija dobivene estrakcijom Mehlich 3 metodom kretale su se od 43,24 mg K^+ kg^{-1} do 477 mg K^{1+} kg^{-1} (tablica 3.3.5.1.). Utvrđeni raspon između minimalne i maksimalne vrijednosti kalija dobiven Mehlich 3 metodom iznosi 434 mg K^+ kg^{-1} (tablica 3.3.5.1.). Prosječna količina kalija ekstrahirana Mehlich 3 metodom iznosila je 154 mg K^{1+} kg^{-1} za uzorke s manjim sadržajem karbonata, a 185 mg K^{1+} kg^{-1} za uzorke sa sadržajem karbonata iznad 3,5 %. Trend povećanja količina kalija ekstrahiranih Mehlich 3 metodom s povećanjem sadržaja karbonata utvrđen je u uzorcima sa sadržajem karbonata do 3,5 % (grafikon 3.3.5.1.), dok je trend smanjivanja vrijednosti kalija s povećanjem sadržaja karbonata utvrđen u uzorcima tala sa većim sadržajem karbonata (grafikon 3.3.5.2.).

Utvrđene su prosječno iste količine kalija (161 mg K^+ kg^{-1}) u ekstraktantima Mehlich 3 metode i AA EDTA metode (tablica 3.3.5.1.). Vrlo mala razlika u količini ekstrahiranog kalija između Mehlich 3 metode i AA EDTA metode utvrđena je u uzorcima tala s manjim sadržajem karbonata, Mehlich 3 metoda je ekstrahirala 7,53 mg K^+ kg^{-1} više od AA EDTA metode. U uzorcima s većim sadržajem karbonata Mehlich 3 metoda ekstrahirala je manje kalija za 25,28 mg K^+ kg^{-1}.

Sličani rezultati su utvrđeni i kod odnosa količine kalija ekstrahiranih Mehlich 3 i AL metodom. Prosječno je ekstrahirano 4 mg K^+ kg^{-1} više Mehlich 3 metodom nego AL metodom (tablica 3.3.5.1.). Razlika u količini kalija ekstrahiranog Mehlich 3 metodom prema AL metodi povećava se u uzorcima s manjim sadržajem karbonata na 6,09 mg K^+ kg^{-1}. Manje kalija, za 5,97 mg K^+ kg^{-1}, ekstrahirano je Mehlich 3 metodom iz uzoraka s većim sadržajem karbonata.

Vrijednosti kalija određene u tlima nakon ekstrakcije AA EDTA metodom kretale su se od 38,04 mg K^+ kg^{-1} do 579 mg K^+ kg^{-1} u svim analiziranim uzorcima (tablica 3.3.5.1.). Prosječno je ovom metodom ekstrahirano više kalija nego AA i AL metodama. Utvrđena je najveća razlika između minimalnih i maksimalnih vrijednosti (541 mg K^+ kg^{-1}) u odnosu na ostale metode (tablica 3.3.5.1.).

Prosječna vrijednost kalija dobivena za uzorke tala do 3,5 % karbonata iznosila je 146 mg K^+ kg^{-1}, u kategoriji tala s većim sadržajem karbonata prosječna vrijednost ekstrahiranog kalija AA EDTA metodom iznosila je 210 mg K^+ kg^{-1}.

Trend povećanja količine kalija s povećanjem karbonata utvrđen je u kategoriji tala s manjim sadržajem karbonata (grafikon 3.3.5.1.) dok je u kategoriji tala s većim sadržajem karbonata utvrđen trend smanjivanja vrijednosti ekstrahiranog kalija s povećanjem sadržaja karbonata u analiziranim uzorcima (grafikon 3.3.5.2.).

AA EDTA metoda ekstrahirala je prosječno u odnosu na AL metodu neznatno manju količinu kalija (4 mg K^+ kg^{-1}), tablica 3.3.5.1. Vrlo mala razlika je utvrđena i u grupi uzoraka s manjim sadržajem karbonata (1,44 mg K^+ kg^{-1}). Veću količinu kalija (210 mg K^+ kg^{-1}) ekstrahirala je AA EDTA metoda u odnosu na AL metodu (191 mg K^+ kg^{-1}) kod uzoraka s većim sadržajem karbonata.

Količine kalija izmjerene u ekstraktu AL otopine kretale su se od 37,42 mg K^+ kg^{-1} do 526 mg K^+ kg^{-1} (tablica 3.3.5.1.). Evidentna je razlika između minimalnih i maksimalnih prosječnih vrijednosti (489 mg K^+ kg^{-1}). Količine kalija ekstrahirane ovom metodom slične su količinama ekstrahiranim Mehlich 3 i AA EDTA metodama. U kategoriji tala s manjim sadržajem karbonata prosječno je ekstrahirano 147 mg K^+ kg^{-1}, a u kategoriji tala s većim sadržajem karbonata ekstrahirano je prosječno 191 mg K^+ kg^{-1}. Slično kao kod ostalih metoda, utvrđen je trend povećanja vrijednosti kalija ekstrahiranog AL metodom s povećanjem sadržaja karbonata u kategoriji tala s manjim sadržajem karbonata (grafikon 3.3.5.1.) i trend smanjivanja vrijednosti kalija s porastom sadržaja karbonata u kategoriji tala s većim sadržajem karbonata (grafikon 3.3.5.2.).

3.3.6. Korelacije kalija analiziranih uzoraka pojedinih ekstrakcijskih metoda

Statistički vrlo značajne korelacije utvrđene su između svih metoda korištenih za ekstrakciju kalija neovisno o sadržaju karbonata (tablica 3.3.6.1.). Najviša korelacijska povezanost utvrđena je između Mehlich 3 metode i AA i AL metoda (r = 0,98). Najniži, iako vrlo visok koeficijent korelacije utvrđen je između AA EDTA i AA metoda (r = 0,93).

Podjelom uzoraka prema sadržaju karbonata, utvrđeni su, također, vrlo visoki koeficijenti korelacije između pojedinih metoda u uzorcima sa sadržajem karbonata manjim od 3,5 %. Najviši koeficijent korelacije utvrđen je između AL i Mehlich 3, a najniži između AA EDTA i AA metoda.

Općenito, najviši koeficijenti korelacije utvrđeni su između metoda u uzorcima s većim sadržajem karbonata. Između metoda Mehlich 3 i AA, i metoda AL i AA EDTA utvrđeni koeficijent korelacije iznosio je 0,99 (tablica 3.3.6.1.).

Tablica 3.3.6.1. Korelacije između kalija analiziranih uzoraka pojedinim ekstrakcijskim metodama

	AA	Mehlich 3	AA EDTA
svi analizirani uzorci (n=200)			
Mehlich 3	r = 0,98**		
AA EDTA	r = 0,93**	r = 0,96**	
AL	r = 0,96**	r = 0,98**	r = 0,97**
uzorci sa sadržajem karbonata manjim od 3,5 % (n=154)			
Mehlich 3	r = 0,97**		
AA EDTA	r = 0,94**	r = 0,97**	
AL	r = 0,97**	r = 0,99**	r = 0,96**
uzorci sa sadržajem karbonata većim od 3,5 % (n=46)			
Mehlich 3	r = 0,99**		
AA EDTA	r = 0,97**	r = 0,98**	
AL	r = 0,97**	r = 0,98**	r = 0,99**

**P<0,01

3.3.7. Rezultati ekstrakcije natrija

Za ekstrahiranje natrija korištene su samo AA i AL metode jer je na temelju prethodnih istraživanja utvrđeno da natrij u tlima Hrvatske zauzima zanemarivu količinu na adsorpcijskom kompleksu tla.

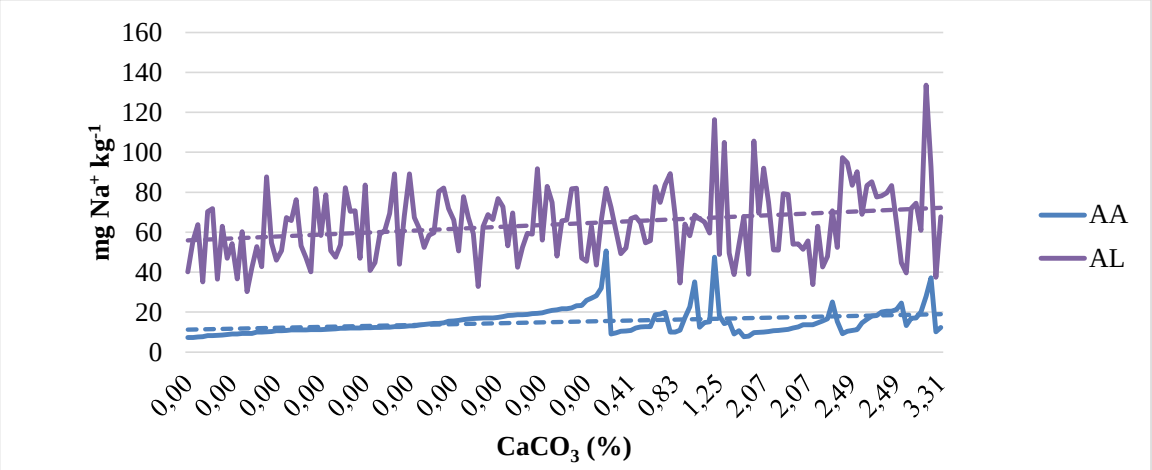
Utvrđene količine natrija ekstrahirane AA metodom kretale su se od 7,27 mg Na^+ kg^{-1} do 59,85 mg Na^+ kg^{-1} (tablica 3.3.7.1.). Razlika između minimalne i maksimalne količine natrija ekstrahiranog AA metodom iznosila je 52,58 mg Na^+ kg^{-1}. Prosječno, nekoliko puta manju količinu natrija ekstrahirala je AA metoda u odnosu na AL metodu (tablica 3.3.7.1.).

Tablica 3.3.7.1. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti natrija (mg Na^+ kg^{-1}) utvrđene različitim ekstrakcijskim metodama

	AA	AL
minimum	7,27	30,2
maksimum	59,85	324
prosjek	15,07	79,49

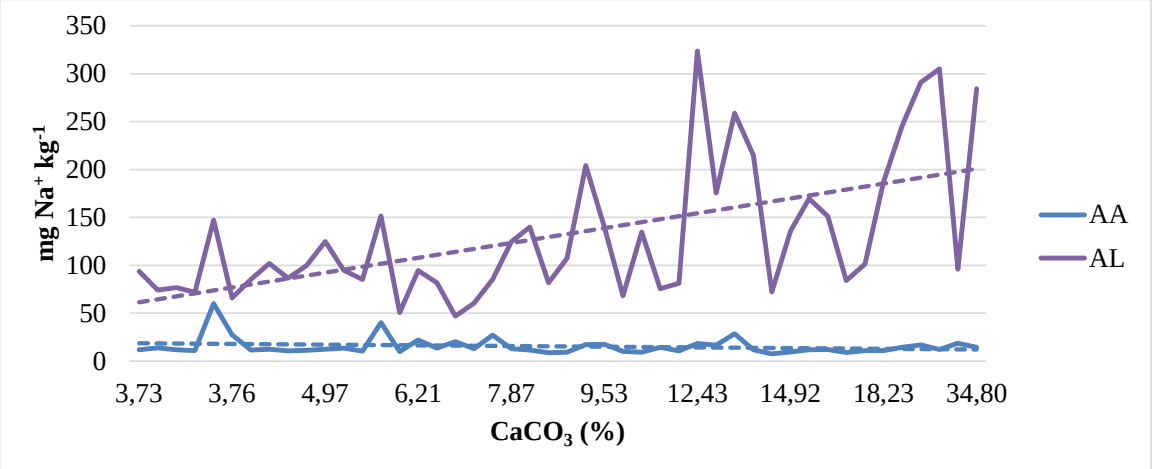
Količina natrija ekstrahirana AA metodom iz uzoraka tala svrstanih u kategoriju tala s manjim sadržajem karbonata iznosila je u prosjeku 15,07 mg Na^+ kg^{-1}. Nešto veća prosječna vrijednost u količini ekstrahiranog natrija (15,38 mg Na^+ kg^{-1}) utvrđena je za uzorke tala iz kategorije s većim sadržajem karbonata. Trend povećanja vrijednosti u količini ekstrahiranog natrija AA metodom s porastom sadržaja karbonata u analiziranim uzorcima tala utvrđen je u grupi uzoraka s manjim sadržajem karbonata (grafikon 3.3.7.1.). Trend smanjivanja vrijednosti ekstrahiranog natrija s povećanjem sadržaja karbonata utvrđen je u uzorcima svrstanim u grupu s većim sadržajem karbonata (grafikon 3.3.7.2.).

Grafikon 3.3.7.1. Sadržaji natrija i linije trenda utvrđene za različite ekstrakcijske metode u uzorcima sa sadržajem karbonata manjim od 3,5 %



Vrijednosti natrija dobivene ekstrakcijom uzoraka s AL metodom su se kretale od 30,2 mg Na^+ kg^{-1}do 324 mg Na^+ kg^{-1}. Kod AL metode utvrđena je puno veća razlika između minmalne i maksimalne vrijednosti (294 mg Na^+ kg^{-1}) u odnosu na AA metodu (tablica 3.3.7.1.). Prosječno, AA metodom ekstrahirano je 64,42 mg Na^+ kg^{-1} manje od količine ekstrahirane AL metodom (tablica 3.3.7.1.). Količina natrija ekstrahirana AL metodom iz uzoraka tala sa sadržajem karbonata do 3,5 % iznosila je u prosjeku 64,06 mg Na^+ kg^{-1}. Uzorci svrstani u kategoriju tala s većim sadržajem karbonata sadržavali su prosječno u ekstraktantu AL metode 131 mg Na^+ kg^{-1}. Trend porasta vrijednosti u količini ekstrahiranog natrija AL metodom s povećanjem sadržaja karbonata utvrđen je u svim uzorcima (grafikoni 3.3.7.1. i 3.3.7.2.). AA metodom ekstrahirano je manje natrija iz uzoraka obje kategorije tala. Utvrđena razlika u količini natrija ekstrahiranog AA metodom u odnosu na AL metodu bila je, ovisno o kategoriji u koju su svrstani uzorci tala, 49,03 mg Na^+ kg^{-1} odnosno 116 mg Na^+ kg^{-1}.

Grafikon 3.3.7.2. Sadržaji natrija i linije trenda utvrđene za različite ekstrakcijske metode u uzorcima sa sadržajem karbonata većim od 3,5 %



3.3.8. Korelacije natrija analiziranih uzoraka pojedinih ekstrakcijskih metoda

Vrlo niski koeficijenti korelacije bez statističke značajnosti utvrđeni su između AA i AL metode korištenih za ekstrakciju natrija (Tablica 3.3.8.1.).

Tablica 3.3.8.1. Korelacije između natrija analiziranih uzoraka pojedinim ekstrakcijskim metodama

	AA
svi analizirani uzorci (n=200)	
AL	r = 0,14 n.s.
uzorci sa sadržajem karbonata manjim od 3,5 % (n=154)	
AL	r = 0,16 n.s.
uzorci sa sadržajem karbonata većim od 3,5 % (n=46)	
AL	r = 0,15 n.s.

n.s. nije značajno

3.4. Usporedba KIK-a utvrđenog metodama ekstrakcije kationa

Kationsko izmjenjivački kapacitet analiziranih uzoraka tala izračunat je sumiranjem vrijednosti kationa koji su dobiveni nakon ekstrakcije tala pojedinim metodama uz dodavanje vrijednosti hidrolitičkog aciditeta. Nakon ekstrakcije uzoraka tala prema proceduri AA metode izračunat je udio odnosno zastupljenost pojedinih kationa u izmjenjivačkom kompleksu tala. Svi uzorci tala neovisno o sadržaju karbonata prosječno su imali 66,53 % kalcija, 13,43 %, magnezija, 1,75 % kalija, 0,61 % natrija i 40,66 % kiselih kationa. Podjelom uzoraka prema sadržaju karbonata utvrđeno je da uzorci s manjim sadržajem karbonata sadrže na adsorpcijskom kompleksu 59,4 % kalcija, 15,17 % magnezija, 1,83 % kalija, 0,65 % natrija i 40,66 % kiselih kationa. Uzorci s većim sadržajem karbonata od 3,5 % nisu sadržavali kisele katione, a udio kalcija je iznosio prosječno 90,41 %, magnezija 7,6 %, kalija 1,49 %, a natrija 0,48 %.

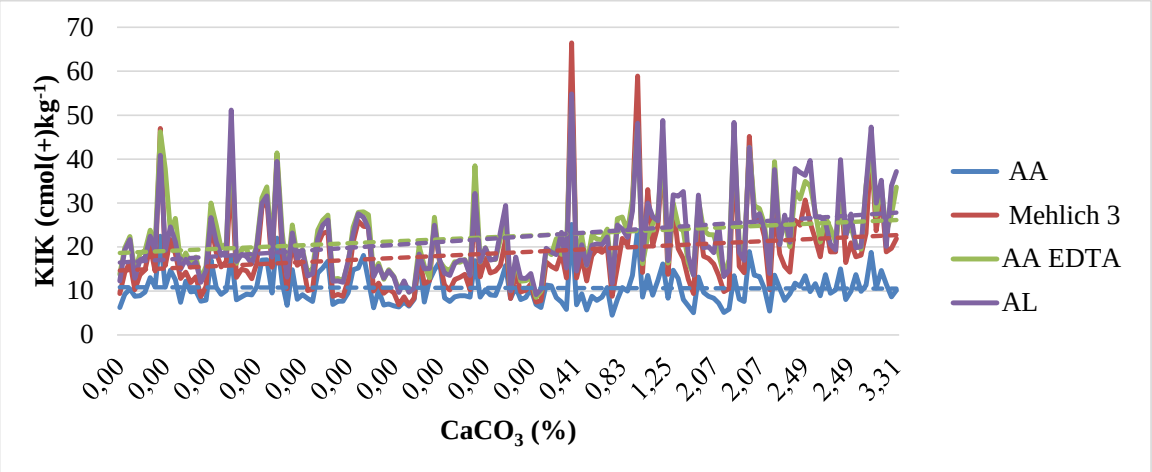
Veličina KIK-a određena AA metodom kretala se od 4,46 cmol(+)kg^{-1} do 25,14 cmol(+)kg^{-1} (tablica 3.4.1.). AA metodom dobivena je najmanja prosječna vrijednost KIK-a u odnosu na metode: Mehlich 3, AA EDTA i AL. Također, najmanja razlika između minimalne i maksimalne vrijednosti KIK-a (20,68 cmol(+)kg^{-1}) utvrđena je kod AA metode u odnosu na ostale metode (tablica 3.4.1.).

Tablica 3.4.1. Minimalni, maksimalni i prosječni KIK (cmol(+)kg^{-1}) utvrđen različitim ekstrakcijskim metodama

	AA	Mehlich 3	AA EDTA	AL
minimum	4,46	6,77	8,54	9,18
maksimum	25,14	86,04	272	466
prosjek	11,38	25,60	47,02	55,34

Prosječna vrijednost KIK-a određenog AA metodom u uzorcima tala svrstanim u kategoriju s manjim sadržajem karbonata (< 3,5 % $CaCO_3$) iznosio je 10,69 cmol(+)kg^{-1}. Veća prosječna vrijednost KIK-a (13,66 cmol(+)kg^{-1}) utvrđena je u drugoj kategoriji tala (> 3,5% $CaCO_3$). Trend opadanja vrijednosti KIK-a s porastom sadržaja karbonata u analiziranim uzorcima utvrđen je kod AA metode u uzorcima sa sadržajem karbonata većim od 3,5 % (grafikon 3.4.1.).

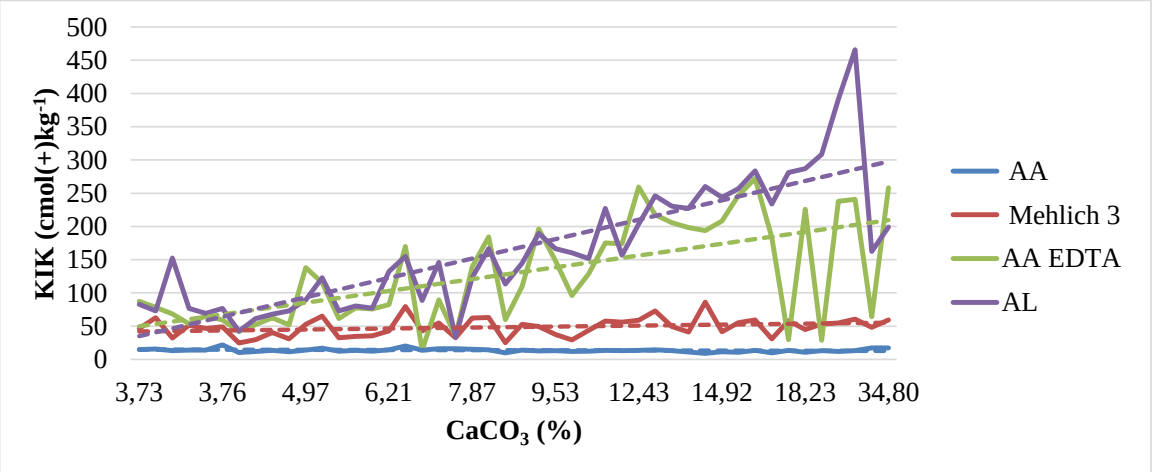
Grafikon 3.4.1. Veličine KIK-a i linije trenda utvrđene za različite ekstrakcijske metode u uzorcima sa sadržajem karbonata manjim od 3,5%



Uspoređujući AA i Mehlich 3 metodu prema veličini KIK-a utvrđena razlika je iznosila, u prosjeku za sve uzorke, 14,22 cmol(+)kg^{-1} (tablica 3.4.1.). Širi i nekoliko puta veći raspon između minimalne i maksimalne vrijednosti u odnosu na AA metodu utvrđen je Mehlich 3 metodom te je iznosio 79,27 cmol(+)kg^{-1}. Veći KIK dobiven je Mehlich 3 metodom u odnosu na AA metodu u obje kategorije tala prema sadržaju karbonata.

Kod uzoraka s manjim sadržajem karbonata KIK određen Mehlich 3 metodom bio je veći za 8 cmol(+)kg^{-1}, dok je nekoliko puta veća razlika, 35 cmol(+)kg^{-1}, utvrđena u uzorcima s većim sadržajem karbonata.

Grafikon 3.4.2. Veličine KIK-a i linije trenda utvrđene za različite ekstrakcijske metode u uzorcima sa sadržajem karbonata većim od 3,5%



AA EDTA metodom dobivena prosječna vrijednost KIK-a bila je za 35,64 cmol(+)kg^{-1} veća od KIK-a dobivenog AA metodom (tablica 3.4.1.). Raspon između minimalne i maksimalne veličine KIK-a dobivenog AA metodom (20,68 cmol(+)kg^{-1}) evidentno je manji od raspona između minimalne i maksimalne veličine KIK-a dobivenog AA EDTA metodom (264 cmol(+)kg^{-1}). AA metodom dobiveni KIK dvostruko je manji od KIK-a dobivenog AA EDTA metodom u kategoriji tala s manjim sadržajem karbonata (AA KIK 10,69 cmol(+)kg^{-1} prema AA EDTA KIK 22,40 cmol(+)kg^{-1}). Također, prosječno manji KIK je utvrđen AA metodom (13,66 cmol(+)kg^{-1}) u odnosu na AA EDTA metodu (130 cmol(+)kg^{-1}) za uzorke iz kategorije tala s većim sadržajem karbonata.

AL metodom dobivena prosječna vrijednost KIK-a je za 43,96 cmol(+)kg^{-1} veća KIK-a dobivenog AA metodom (tablica 3.4.1.) Evidentna je razlika u rasponima između minimalnih i maksimalnih veličina KIK-a kod AA metode (20,68 cmol(+)kg^{-1}) i AL metode (457 cmol(+)kg^{-1}). Veličina KIK-a dobivena AA metodom manja je za 11,46 cmol(+)kg^{-1} od KIK-a dobivenog AL metodom u tlima s manjim sadržajem karbonata i za 152,76 cmol(+)kg^{-1} u tlima s većim sadržajem karbonata.

Veličina KIK-a dobivena Mehlich 3 metodom kretala se od 6,77 cmol(+)kg^{-1} do 86,04 cmol(+)kg^{-1} uz prosječnu vrijednost od 25,60 cmol(+)kg^{-1}, tablica 3.4.1. Raspon između minimalne i maksimalne vrijednosti kod Mehlich 3 metode (79,27 cmol(+)kg^{-1}) veći je od raspona utvrđenog kod AA metode i manji od raspona kod AA EDTA i AL metode. Mehlich 3 metodom dobiveni KIK iz uzoraka tala s manjim sadržajem karbonata iznosio je prosječno 18,68 cmol(+)kg^{-1}, a u uzorcima tala s većim sadržajem karbonata veličina KIK-a je iznosila 48,75 cmol(+)kg^{-1}. Trend porasta vrijednosti KIK-a dobivenog Mehlich 3 metodom s povećanjem sadržaja karbonata u uzorcima tala, utvrđen je za kategoriju tala s manjim sadržajem karbonata (grafikon 3.4.1.). Povećanje sadržaja karbonata iznad 3,5 % u analiziranim uzorcima tala utjecao je na porast vrijednosti KIK-a dobivenih Mehlich 3 metodom (grafikon 3.4.2.).

U odnosu na Mehlich 3 metodu, AA EDTA metodom dobiven je prosječno veći KIK-a za 21,42 cmol(+)kg^{-1} (tablica 3.4.1.). Razlika između raspona minimalnih i maksimalnih vrijednosti Mehlich 3 metode i AA EDTA metode iznosi 184 cmol(+)kg^{-1}. Utvrđena je mala razlika (3,71 cmol(+)kg^{-1}) između Mehlich 3 metode i AA EDTA metode u veličini KIK-a za uzorke tala s manjim sadržajem karbonata. Razlika između prosječnih veličina KIK-a je veća u kategoriji tala s većim sadržajem karbonata, pa je tako KIK dobiven Mehlich 3 metodom manji za 81 cmol(+)kg^{-1} od KIK-a dobivenog AA EDTA metodom.

Prosječno, AL metodom dobiveni KIK je 29,74 cmol(+)kg^{-1} veći od Mehlich 3 KIK-a (tablica 3.4.1.). Velika razlika (378 cmol(+)kg^{-1}) utvrđena je između raspona minimalnih i maksimalnih vrijednosti dobivenih kod Mehlich 3 metode u odnosu na AL metodu. Mala razlika utvrđena je između prosječne vrijednosti KIK-a određenog Mehlich 3 metodom (18,68 cmol(+)kg^{-1}) i AL metodom (22,16 cmol(+)kg^{-1}) u uzorcima s manjim sadržajem karbonata. U uzorcima s većim sadržajem karbonata utvrđen je prosječno veći KIK za 118 cmol(+)kg^{-1} koji je dobiven AL metodom u odnosu na Mehlich 3 metodu.

Veličina KIK-a određena AA EDTA metodom kretala se od 8,54 cmol(+)kg^{-1} do 272 cmol(+)kg^{-1} (tablica 3.4.1.). Prosječni KIK dobiven ovom metodom (47,02 cmol(+)kg^{-1}) manji je samo od AL metode. Raspon između minimalne i maksimalne vrijednosti je izuzetno širok i iznosi 264 cmol(+)kg^{-1}. Uspoređujući s ostalim metodama širi raspon dobiven je samo kod AL metode. Prosječna veličina AA EDTA KIK-a za uzorke iz kategorije tala s manjim sadržajem karbonata iznosila je 22,40 cmol(+)kg^{-1}. U uzorcima s većim sadržajem karbonata od 3,5 % utvrđena je prosječna veličina AA EDTA KIK-a od 130 cmol(+)kg^{-1}.

Trend porasta vrijednosti KIK-a u uzorcima tala s povećanjem sadržaja krbonata utvrđen je u svim uzorcima analiziranim AA EDTA metodom (grafikoni 3.4.1. i 3.4.2.).

U odnosu na AA EDTA metodu veličina KIK-a dobivena AL metodom prosječno je bila veća za 8,32 cmol(+)kg^{-1}. Mala razlika između KIK-a dobivena je u uzorcima tala s manjim sadržajem karbonata (0,24 cmol(+)kg^{-1}), pri čemu je AA EDTA metodom dobiven veći KIK od AL metode (grafikon 3.4.1.). Veća razlika u prosječnim vrijednostima (36,97 cmol(+)kg^{-1}) utvrđena je u uzorcima tala sa sadržajem karbonata većim od 3,5 %, s tim da je AA EDTA metodom dobiven manji KIK od AL metode.

Veličina KIK-a dobivena AL metodom kretala se od 9,18 cmol(+)kg^{-1} do 466 cmol(+)kg^{-1} zbog čega je ovom metodom dobiven najširi raspon između minimalne i maksimalne vrijednosti (457 cmol(+)kg^{-1}) u odnosu na ostale metode (tablica 3.4.1.). Prosječna vrijednost KIK-a dobivena AL metodom (55,34 cmol(+)kg^{-1}) najveća je u odnosu na AA, Mehlich 3 i AA EDTA metode. Utvrđena prosječna veličina KIK-a za uzorke s manjim sadržajem karbonata iznosila je 22,16 cmol(+)kg^{-1}. Općenito, najveća prosječna vrijednost KIK-a dobivena je AL metodom (166 cmol(+)kg^{-1}) iz uzoraka tala sa sadržajem karbonata većim od 3,5 %. Trend porasta vrijednosti KIK-a s povećanjem sadržaja karbonata u analiziranim uzorcima utvrđen je kod AL metode za sve uzorke tala (grafikoni 3.4.1. i 3.4.2.).

3.4.1. Korelacije između KIK-a dobivenih pojedinim ekstrakcijskim metodama

Statistički značajne korelacije utvrđene su između gotovo svih metoda neovisno o kemizmu ekstrakcije kationa (tablica 3.4.1.1.). Općenito, najviši koeficijent korelacije utvrđen je između AL i AA EDTA metode (r = 0,95), a najniži koeficijent korelacije bez statističke značajnosti utvrđen je između AA EDTA i AA metode (r = 0,31), grafikon 3.4.1.2. Najviši koeficijent korelacije između metoda za određivanje KIK-a na osnovu svih uzoraka utvrđen je između AL i AA EDTA metode. Nešto niža korelacija, na istoj razini statističke značajnosti, utvrđena je između Mehlich 3 i AL, AA EDTA i AA metoda (grafikon 3.4.1.1.). Upola niži, ali statistički vrlo značajni koeficijenti korelacije utvrđeni su između AA i AL i AA EDTA metoda (grafikoni 3.4.1.3. i 3.4.1.2.).

Podjelom uzoraka prema sadržaju karbonata na dvije grupe i izračunom KIK-a iz odabranih uzoraka, utvrđeni su značajno viši koeficijenti korelacije između svih metoda na istoj razini statističke značajnosti za uzorke s manjim sadržajem karbonata od 3,5 %.

Grafikonima 3.4.1.7. i 3.4.1.8. prikazane su korelacijske međuovisnosti vrijednosti KIK-a dobivenih AA metodom i Mehlich 3 i AA EDTA metodama.

Najviši koeficijent korelacije utvrđen je između AL i AA EDTA metode. Nešto niži koeficijenti korelacije utvrđeni su između Mehlich 3 i AA EDTA odnosno AL metode. Najniži koeficijent korelacije utvrđen je između AL i AA metode (r = 0,75) korištenih za određivanje KIK-a iz uzoraka sa sadržajem karbonata ispod 3,5 % (grafikon 3.4.1.9.).

Tablica 3.4.1.1. Korelacije između KIK-a analiziranih uzoraka pojedinim ekstrakcijskim metodama

	AA	Mehlich 3	AA EDTA
KIK svih analiziranih uzoraka (n=200)			
Mehlich 3	r = 0,69**		
AA EDTA	r = 0,31**	r = 0,75**	
AL	r = 0,29**	r = 0,76**	r = 0,86**
KIK uzoraka sa sadržajem karbonata manjim od 3,5 % (n=154)			
Mehlich 3	r = 0,86**		
AA EDTA	r = 0,80**	r = 0,94**	
AL	r = 0,75**	r = 0,93**	r = 0,95**
KIK uzoraka sa sadržajem karbonata većim od 3,5 % (n=46)			
Mehlich 3	r = 0,37*		
AA EDTA	r = 0,13 n.s.	r = 0,47**	
AL	r = 0,26 n.s.	r = 0,42*	r = 0,64**

**P<0,01

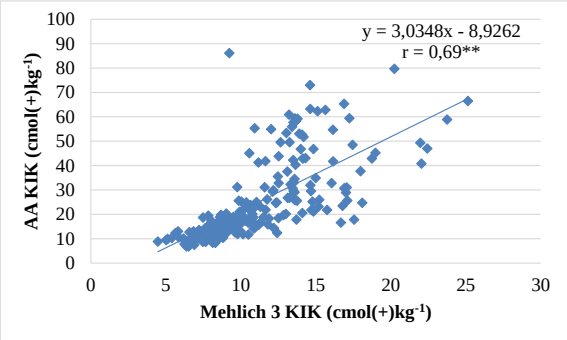
*P<0,05

n.s. nije značajno

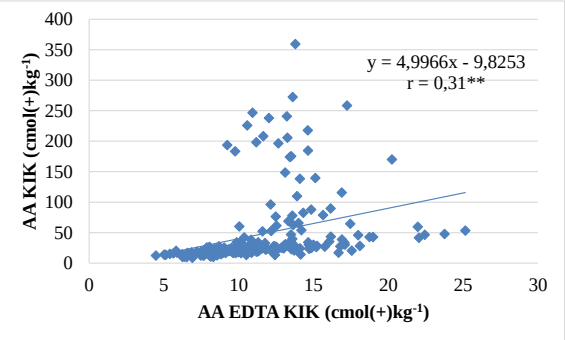
Visina koeficijenata korelacije kao i statistička značajnost opada s porastom sadržaja karbonata iznad 3,5 %. Statistički vrlo značajna korelacija utvrđena je između AA EDTA i Mehlich 3 metode (r = 0,47) i između AL i AA EDTA metode (r = 0,64).

Na nižoj razini statističke značajnosti (P≤0,05) utvrđena je korelacijska povezanost između Mehlich 3 i AA metode i AL i Mehlich 3 metode. Između ostalih metoda utvrđeni su niski koeficijenti korelacije i nije bilo statističke značajnosti.

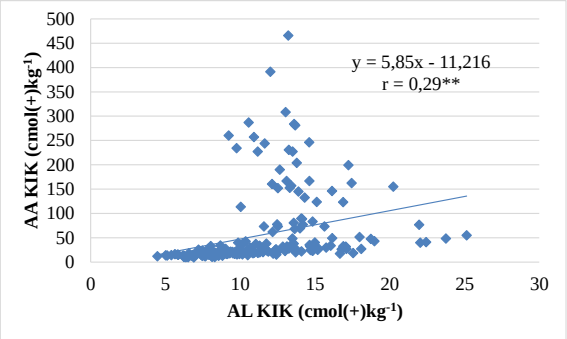
Grafikon 3.4.1.1. Korelacija između AA KIK-a i Mehlich 3 KIK-a (n = 200)



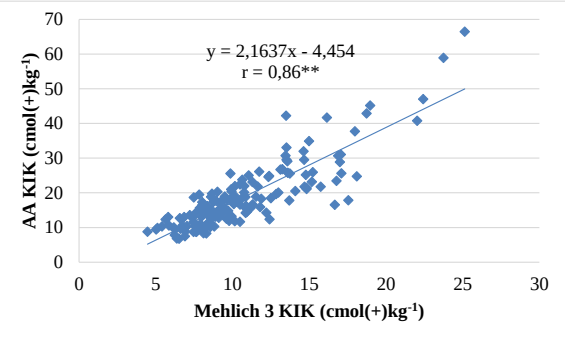
Grafikon 3.4.1.2. Korelacija između AA KIK-a i AA EDTA KIK-a (n = 200)



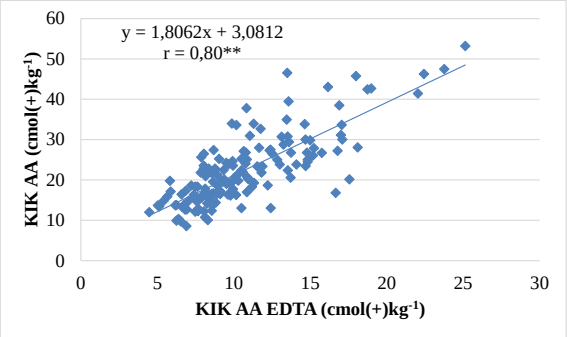
Grafikon 3.4.1.3. Korelacija između AA KIK-a i AL KIK-a (n = 200)



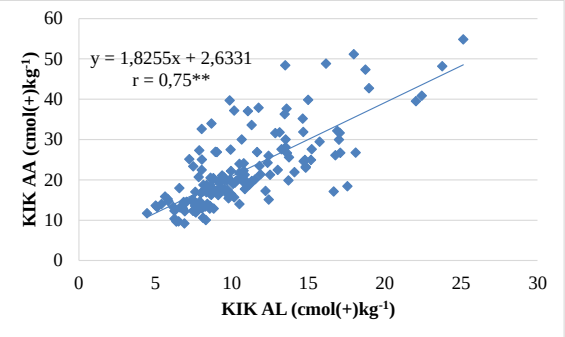
Grafikon 3.4.1.7. Korelacija između AA KIK- a i Mehlich 3 KIK-a (n = 154)



Grafikon 3.4.1.8. Korelacije između AA KIK-a i AA EDTA KIK-a (n = 154



Grafikon 3.4.1.9. Korelacije između AA KIK-a i AL KIK-a (n = 154)



3.5. Usporedba $BaCl_2$ metode sa ostalim metodama za analizu kationa izmjenjivačkog kompleksa tla

Metoda s $BaCl_2$ služi za određivanje stvarnog kapaciteta zamjene kationa i stupnja zasićenosti bazama. Ovom metodom se uglavnom direktno određuje KIK, međutim moguće je odrediti i pojedine katione izmjenjivačkog kompleksa tla što je učinjeno u ovom istraživanju.

3.5.1. Rezultati ekstrakcije kalcija

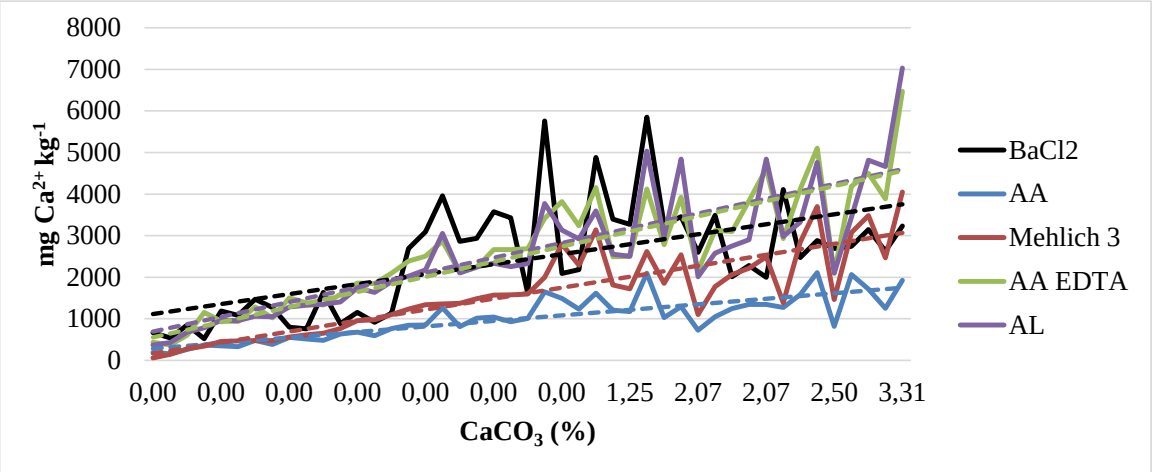
Količine kalcija ekstrahirane $BaCl_2$ metodom kretale su se između 522 mg Ca^{2+} kg^{-1} i 9544 mg Ca^{2+} kg^{-1} (tablica 3.5.1.1.). Raspon vrijednosti između minimalne i maksimalne količine kalcija ekstrahiranog $BaCl_2$ metodom iznosio je 9022 mg Ca^{2+} kg^{-1}. Manji raspon od ovog utvrđen je samo kod AA metode, također manju prosječnu količinu kalcija od $BaCl_2$ metode ekstrahirala je samo AA metoda u svim analiziranim uzorcima tala (tablica 3.5.1.1.).

Tablica 3.5.1.1. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti kalcija (mg Ca^{2+} kg^{-1}) utvrđene različitim ekstrakcijskim metodama

	$BaCl_2$	**AA**	**Mehlich 3**	**AA EDTA**	**AL**
minimum	522	156	57,8	372	370
maksimum	9544	4090	16700	47610	92040
prosjek	2715	1289	3072	7764	9190

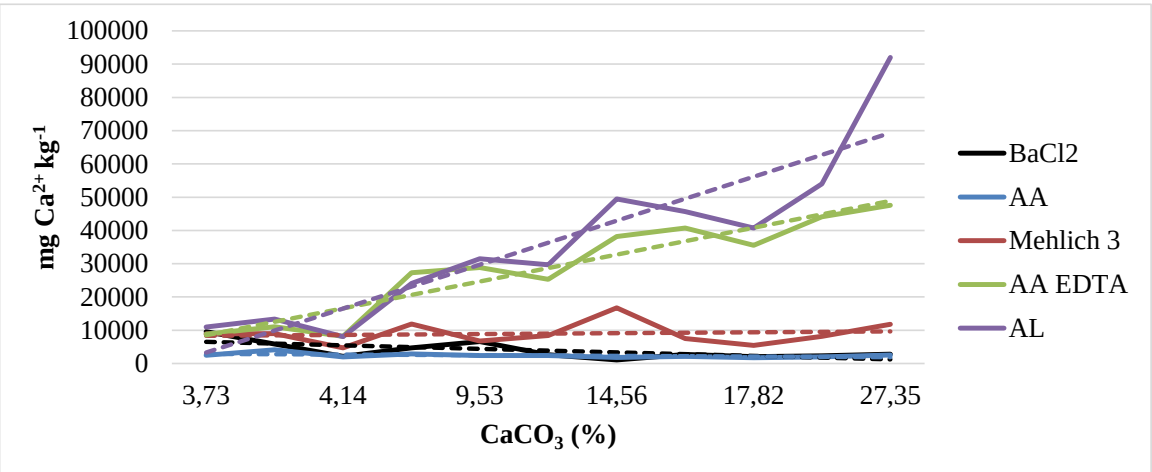
Utvrđena prosječna vrijednost kalcija iznosila je 2433 mg Ca^{2+} kg^{-1} za uzorke tala svrstane u kategoriju tala s manjim sadržajem karbonata. Veća količina kalcija (3866 mg Ca^{2+} kg^{-1}) ekstrahirana je iz uzoraka tala s većim sadržajem karbonata. Utvrđen je trend porasta vrijednosti kalcija ekstrahiranog $BaCl_2$ metodom s povećanjem količine ekstrahiranog kalcija iz uzoraka tala s manjim sadržajem karbonata od 3,5 % (grafikon 3.5.1.1.). S druge strane, iz uzoraka tala s većim sadržajem karbonata (više od 3,5 %) utvrđen je trend smanjivanja vrijednosti u količini ekstrahiranog kalcija povećavanjem sadržaja karbonata (grafikon 3.5.1.2.).

Grafikon 3.5.1.1. Sadržaji kalcija i linije trenda utvrđene za različite ekstrakcijske metode u uzorcima sa sadržajem karbonata manjim od 3,5 %



Količina ekstrahiranog kalcija $BaCl_2$ metodom prosječno je bila veća od količine ekstrahirane AA metodom za 1426 mg Ca^{2+} kg^{-1} (tablica 3.5.1.1.). Uspoređujući količinu kalcija ekstrahiranu $BaCl_2$ i AA metodama u tlima s manjim sadržajem karbonata utvrđeno je da je $BaCl_2$ metodom dobivena količina kalcija veća za 1416 mg Ca^{2+} kg^{-1}. Nešto veća razlika između prosječnih vrijednosti kalcija dobivena je za uzorke tala s većim sadržajem karbonata ($BaCl_2$ metodom ekstrahirano je 1467 mg Ca^{2+} kg^{-1} više u odnosu na AA metodu).

Grafikon 3.5.1.2. Sadržaji kalcija i linije trenda utvrđene za različite ekstrakcijske metode u uzorcima sa sadržajem karbonata većim od 3,5 %



Prosječna vrijednost kalcija utvrđena nakon ekstrakcije uzoraka tala $BaCl_2$ metodom bila je za 357 mg Ca^{2+} kg^{-1} manja od vrijednosti utvrđene kod Mehlich 3 metode (tablica 3.5.1.1.).

Velika razlika između minimalnih i maksimalnih prosječnih vrijednosti kod Mehlich 3 metode (16642 mg Ca^{2+} kg^{-1}) gotovo je dvostruko veća od razlike kod $BaCl_2$ metode. Veća količina kalcija (za 817 mg Ca^{2+} kg^{-1}) ekstrahirana je $BaCl_2$ metodom u odnosu na Mehlich 3 metodu iz uzoraka svrstanih u kategoriju tala s manjim sadržajem karbonata. U drugoj grupi uzoraka (> 3,5 % karbonata), $BaCl_2$ metoda ekstrahirala je 5159 mg Ca^{2+} kg^{-1} manje od Mehlich 3 metode.

Prosječna količina kalcija ekstrahirana AA EDTA metodom u odnosu na $BaCl_2$ metodu veća je za 5050 mg Ca^{2+} kg^{-1}, tablica 3.5.1.1. Uspoređujući vrijednosti kalcija dobivene ekstrakcijom $BaCl_2$ metodom i AA EDTA metodom utvrđena je manja količina ekstrahiranog kalcija $BaCl_2$ metodom (2433 mg Ca^{2+} kg^{-1}) prema AA EDTA metodi (2646 mg Ca^{2+} kg^{-1}) u tlima s manjim sadržajem karbonata. Također, manja količina kalcija utvrđena je u ekstraktu dobivenom po $BaCl_2$ metodi (3866 mg Ca^{2+} kg^{-1}) nego u ekstraktu AA EDTA metode (28701 mg Ca^{2+} kg^{-1}) u tlima sa većim sadržajem karbonata. Raspon između minimalne i maksimalne vrijednosti utvrđen kod AA EDTA metode (47238 mg Ca^{2+} kg^{-1}) više od pet puta je veći nego kod $BaCl_2$ metode (tablica 3.5.1.1.).

Razlika u prosječnim vrijednostima kalcija od 6475 mg Ca^{2+} kg^{-1} dobivena je između $BaCl_2$ metode i AL metode (tablica 3.5.1.1.). Evidentan je široki raspon između minimalne i maksimalne vrijednosti kod AL metode koji je deset puta veći od razlike utvrđene kod $BaCl_2$ metode (tablica 3.5.1.1.). Uspoređujući količine kalcija ekstrahirane $BaCl_2$ metodom i AL metodom utvrđeno je kako $BaCl_2$ metoda ekstrahira u prosjeku manju količinu kalcija iz uzoraka s manjim sadržajem karbonata (za 122 mg Ca^{2+} kg^{-1}), a za 32465 mg Ca^{2+} kg^{-1} manje iz uzoraka s većim sadržajem karbonata od AL metode. Tako je iz ovih uzoraka $BaCl_2$ metodom ekstrahirano samo 11 % kalcija od količine ekstrahirane AL metodom.

3.5.2. Korelacije kalcija uzoraka analiziranih $BaCl_2$ i ostalim ekstrakcijskim metodama

Koeficijenti korelacije između metoda korištenih za ekstrakciju kalcija odabranih uzoraka jako su se razlikovali. Utvrđena razina značajnosti kretala se od statistički vrlo značajnih korelacija do nepostojanja statističke značajnosti. Općenito, najviši koeficijent korelacije utvrđen je između $BaCl_2$ i AA metoda ($r = 0,73$), a najniži bez statističke značajnosti između $BaCl_2$ i Mehlich 3 metoda ($r = 0,13$), tablica 3.5.2.1.

Statistički vrlo značajna korelacija utvrđena je samo između $BaCl_2$ i AA metoda u svim analiziranim uzorcima neovisno o sadržaju karbonata, dok u istim uzorcima nije utvrđena statistička značajnost (uz izrazito niske koeficijente korelacije) između $BaCl_2$ metode i ostalih metoda.

Podjelom uzoraka prema sadržaju karbonata, u uzorcima s manjim sadržajem karbonata, utvrđene su statističi vrlo značajne korelacije između $BaCl_2$ metode i ostalih metoda ekstrakcije kalcija. Najniži koeficijent korelacije utvrđen je između $BaCl_2$ i AA EDTA metode (r = 0,60), ostali koeficijenti korelacije bili su viši ali na istoj razini statističke značajnosti.

Povećanjem sadržaja karbonata iznad 3,5 %, između $BaCl_2$ metode i ostalih metoda korištenih za analizu kalcija nije utvrđena statistička značajnost.

Tablica 3.5.2.1. Korelacije između kalcija analiziranih uzoraka $BaCl_2$ i ostalim ekstrakcijskim metodama

	AA	Mehlich 3	AA EDTA	AL
svi analizirani uzorci (n=56)				
$BaCl_2$	r = 0,65**	r = 0,36 n.s.	r = 0,15 n.s.	r = 0,104 n.s.
uzorci sa sadržajem karbonata manjim od 3,5 % (n=45)				
$BaCl_2$	r = 0,73**	r = 0,61**	r = 0,60**	r = 0,66**
uzorci sa sadržajem karbonata većim od 3,5 % (n=11)				
$BaCl_2$	r = 0,504 n.s.	r = 0,13 n.s.	r = 0,44 n.s.	r = 0,49 n.s.

**P<0,01

n.s. nije značajno

3.5.3. Rezultati ekstrakcije magnezija

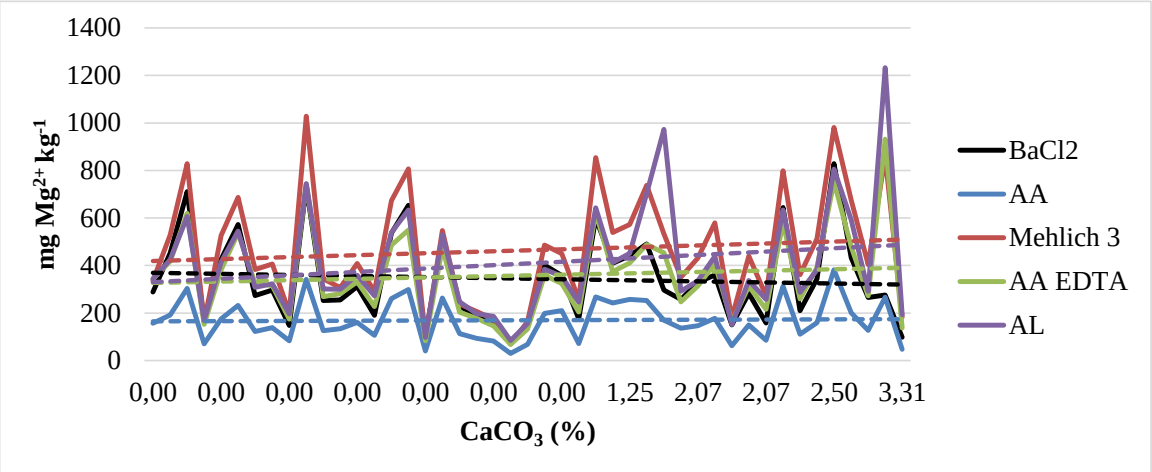
Određivanjem količine magnezija $BaCl_2$ metodom dobiven je raspon vrijednosti za sve analizirane uzorke od 46,76 mg Mg^{2+} kg^{-1} do 829 mg Mg^{2+} kg^{-1} (tablica 3.5.3.1.). Utvrđena razlika između minimalne i maksimalne vrijednosti od 782 mg Mg^{2+} kg^{-1} veća je samo od razlike dobivene kod AA metode (358 mg Mg^{2+} kg^{-1}) u odnosu na ostale metode. Uspoređujući $BaCl_2$ i ostale metode prema količini ekstrahiranog magnezija, najveća razlika dobivena je između $BaCl_2$ i AA metode (tablica 3.5.3.1.).

Tablica 3.5.3.1. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti magnezija (mg Mg^{2+} kg^{-1}) utvrđene različitim ekstrakcijskim metodama

	$BaCl_2$	AA	Mehlich 3	AA EDTA	AL
minimum	46,76	24,48	69	67,85	84
maksimum	829	382	1028	1100	3640
prosjek	309	153	448	382	596

Prosječna količina magnezija utvrđena u uzorcima tala svrstanih u kategoriju s manjim sadržajem karbonata iznosila je 344 mg Mg^{2+} kg^{-1}. U uzorcima tala iz kategorije s većim sadržajem karbonata prosječna količina magnezija iznosila je 164 mg Mg^{2+} kg^{-1}. Trend smanjivanja vrijednosti magnezija povećanjem sadržaja karbonata utvrđen je kod $BaCl_2$ metode u obje kategorije tala (grafikoni 3.5.3.1. i 3.5.3.2.).

Grafikon 3.5.3.1. Sadržaji magnezija i linije trenda utvrđene za različite ekstrakcijske metode u uzorcima sa sadržajem karbonata manjim od 3,5 %

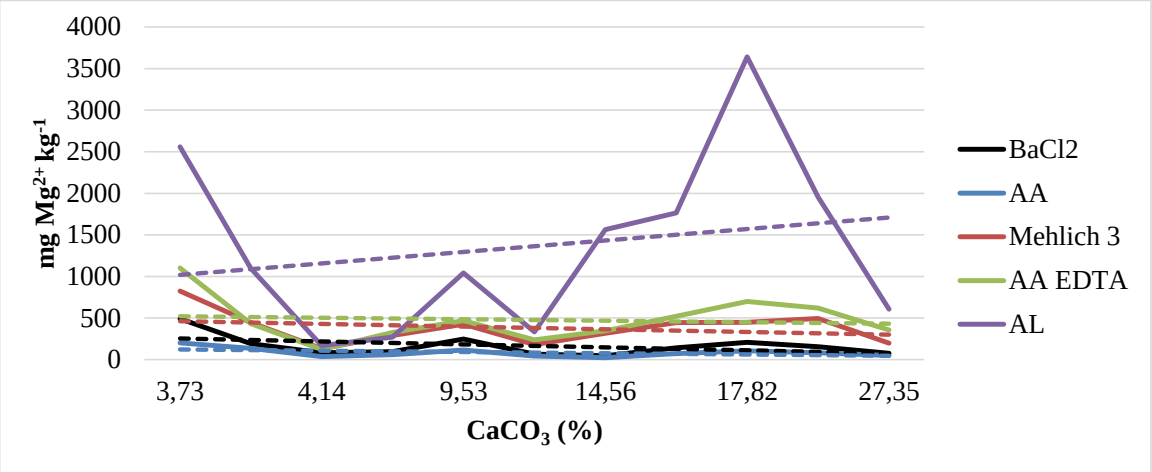


Prosječno, $BaCl_2$ metodom ekstrahirano je 156 mg Mg^{2+} kg^{-1} više nego AA metodom iz svih uzoraka tala (tablica 3.5.3.1.). Također, veća količina magnezija $BaCl_2$ metodom ekstrahirana je u odnosu na AA metodu iz obje kategorije uzoraka kada su podijeljeni prema sadržaju karbonata. U grupi tala s manjim sadržajem karbonata ta je razlika iznosila 175 mg Mg^{2+} kg^{-1}, a u drugoj grupi s većim sadržajem karbonata razlika je bila manja (80,21 mg Mg^{2+} kg^{-1}).

$BaCl_2$ metodom ekstrahirano je, u prosjeku, 139 mg Mg^{2+} kg^{-1} manje u odnosu na Mehlich 3 metodu (tablica 3.5.3.1.). Raspon između minimalne i maksimalne vrijednosti magnezija dobiven ekstrakcijom Mehlich 3 metodom bio je za 177 mg Mg^{2+} kg^{-1} veći od razlike dobivene kod $BaCl_2$ metode.

Manja količina magnezija, za 119 mg Mg^{2+} kg^{-1}, utvrđena je $BaCl_2$ metodom u uzorcima s manjim sadržajem karbonata. Isto tako, $BaCl_2$ metodom ekstrahirano je manje magnezija za 218 mg Mg^{2+} kg^{-1} iz uzoraka s većim sadržajem karbonata.

Grafikon 3.5.3.2. Sadržaji magnezija i linije trenda utvrđene za različite ekstrakcijske metode u uzorcima sa sadržajem karbonata većim od 3,5 %



Ekstrakcijom tala s otopinom AA EDTA dobivene su količine magnezija koje se nisu u prosjeku jako razlikovale od prosjeka magnezija ekstrahiranog $BaCl_2$ metodom (tablica 3.5.3.1.). $BaCl_2$ metodom ekstrahirano je 73 mg Mg^{2+} kg^{-1} manje nego AA EDTA metodom. Raspon između minimalne i maksimalne vrijednosti za 1032 mg Mg^{2+} kg^{-1} veći je od raspona kod $BaCl_2$ metode. U odnosu na $BaCl_2$ metodu, AA EDTA metoda ekstrahirala je 14,37 mg Mg^{2+} kg^{-1} više magnezija u uzorcima tala sa sadržajem karbonata manjim od 3,5 %. U tlima s većim sadržajem karbonata ta razlika se povećava na 311 mg Mg^{2+} kg^{-1}.

$BaCl_2$ metodom ekstrahirano je prosječno 52 % od magnezija ekstrahiranog AL metodom. Utvrđena razlika je iznosila 287 mg Mg^{2+} kg^{-1} (tablica 3.5.3.1.). Kod AL metode utvrđen je široki raspon između minimalne i maksimalne vrijednosti u količini ekstrahiranog magnezija koji je bio pet puta veći nego kod $BaCl_2$ metode. AL metoda ekstrahirala je više magnezija, pa je tako razlika u količini ekstrahiranog magnezija između ovih metoda iznosila 63,86 mg Mg^{2+} kg^{-1} u uzorcima s manjim sadržajem karbonata. U tlima s većim sadržajem karbonata $BaCl_2$ metodom ekstrahirano je 164 mg Mg^{2+} kg^{-1}, a s AL metodom 1364 mg Mg^{2+} kg^{-1}.

3.5.4. Korelacije magnezija uzoraka analiziranih $BaCl_2$ i ostalim ekstrakcijskim metodama

Statistički vrlo značajni koeficijenti korelacije utvrđeni su između $BaCl_2$ i gotovo svih ostalih metoda neovisno o kemizmu ekstrakcije magnezija. Općenito, najviši koeficijent korelacije utvrđen je između $BaCl_2$ i AA metode (r = 0,96), a najniži bez statističke značajnosti između $BaCl_2$ i AL metode (r = 0,08), što su ujedno korelacije između svih analiziranih uzoraka. Statistički vrlo značajna korelacija utvrđena je između $BaCl_2$ i Mehlich 3 metode uz visoki koeficijent korelacije. Na istoj razini statističke značajnosti utvrđen je niži koeficijent korelacije između $BaCl_2$ i AA EDTA metode za sve analizirane uzorke (tablica 3.5.4.1.).

Tablica 3.5.4.1. Korelacije između magnezija analiziranih uzoraka $BaCl_2$ i ostalim ekstrakcijskim metodama

	AA	Mehlich 3	AA EDTA	AL
svi analizirani uzorci (n=56)				
$BaCl_2$	r = 0,96**	r = 0,90**	r = 0,64**	r = 0,08 n.s.
uzorci sa sadržajem karbonata manjim od 3,5 % (n=45)				
$BaCl_2$	r = 0,95**	r = 0,92**	r = 0,84**	r = 0,68**
uzorci sa sadržajem karbonata većim od 3,5 % (n=11)				
$BaCl_2$	r = 0,96**	r = 0,91**	r = 0,89**	r = 0,56 n.s.

**P<0,01

n.s. nije značajno

U uzorcima s manjim sadržajem karbonata utvrđeni su statistički vrlo značajni i visoki koeficijenti korelacije između svih metoda i $BaCl_2$ metode uz najniži koeficijent korelacije između $BaCl_2$ i AL metode (r = 0,68).

Izdvajanjem uzoraka u grupu s manjim sadržajem karbonata, dobiveni su statistički vrlo značajni koeficijenti korelacije između $BaCl_2$ i ostalih metoda osim $BaCl_2$ i AL metode između kojih nije bilo statističke značajnosti. Njaviši koeficijent korelacije utvrđen je između $BaCl_2$ i AA metode (r = 0,96).

3.5.5. Rezultati ekstrakcije kalija

Količine kalija utvrđene u uzorcima tala nakon ekstrakcije po $BaCl_2$ metodi kretale su se između 51,88 mg K^+ kg^{-1} i 922 mg K^+ kg^{-1} (tablica 3.5.5.1.). Kod $BaCl_2$ metode utvrđena je najveća razlika (870 mg K^+ kg^{-1}) između minimalne i maksimalne količine ekstrahiranog kalija u odnosu na ostale metode. Prosječno najveću količinu kalija ekstrahirala je otopina $BaCl_2$, dok su Mehlich 3, AA EDTA i AL metode ekstrahirale prosječno manju ali podjednaku količinu kalija. AA metodom je ekstrahirana nekoliko puta manja prosječna količina kalija u odnosu na $BaCl_2$ metodu (tablica 3.5.5.1.).

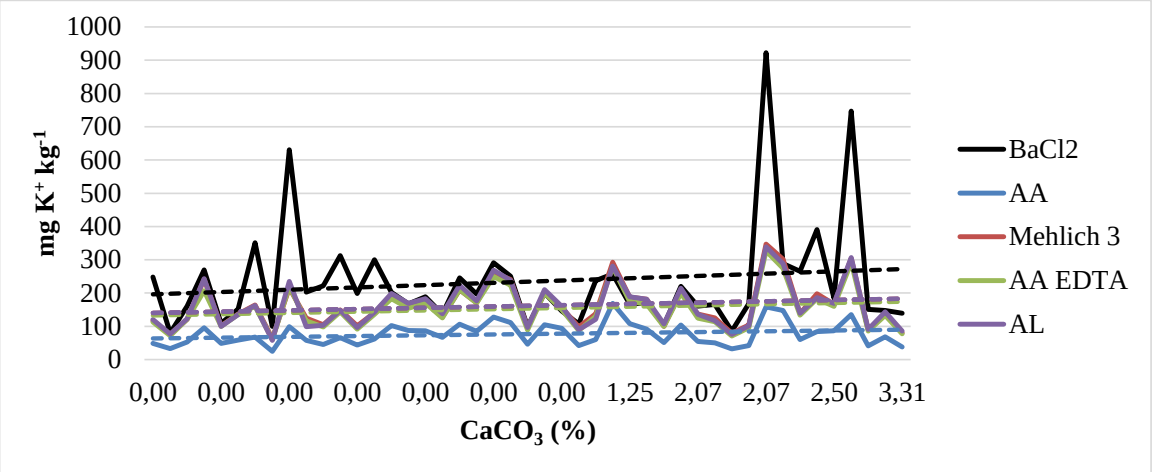
Tablica 3.5.5.1. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti iona kalija (mg K^+ kg^{-1}) utvrđene različitim ekstrakcijskim metodama

	$BaCl_2$	**AA**	**Mehlich 3**	**AA EDTA**	**AL**
minimum	51,88	20,10	43,24	50,40	47,31
maksimum	922	169	347	326	339
prosjek	231	74,18	158	156	159

Nije utvrđena velika razlika u količini ekstrahiranog kalija $BaCl_2$ metodom između uzoraka svrstanih u kategorije tala ovisno o sadržaju karbonata. Prosječno je ekstrahirano 234 mg K^+ kg^{-1} iz uzoraka s manjim sadržajem karbonata, a iz uzoraka s većim sadržajem karbonata ekstrahirano je u prosjeku 219 mg K^+ kg^{-1}. Trend povećanja vrijednosti ekstrahiranog kalija s povećanjem sadržaja karbonata utvrđen je u uzorcima sa sadržajem karbonata do 3,5 % (grafikon 3.5.5.1.), dok je u uzorcima s većim sadržajem karbonata od 3,5% utvrđen trend smanjivanja vrijednosti u količini ekstrahiranog kalija s povećavanjem sadržaja karbonata (grafikon 3.5.5.2.).

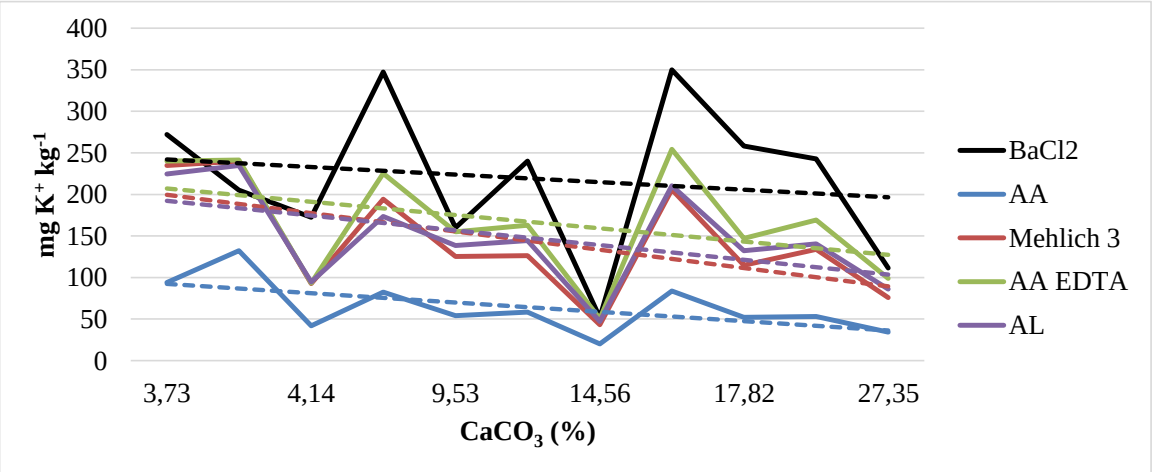
Količina kalija ekstrahirana $BaCl_2$ metodom u svim uzorcima tala je u prosjeku za 157 mg K^+ kg^{-1} veća u odnosu na AA metodu (tablica 3.5.5.1.). U odnosu na $BaCl_2$ metodu, raspon između minimalne i maksimalne vrijednosti kod AA metode je puno manji. Razlika kod AA metode iznosi 149 mg K^+ kg^{-1}, a kod $BaCl_2$ metode 871 mg K^+ kg^{-1}, tablica 3.5.5.1. Uspoređujući $BaCl_2$ i AA metodu količina kalija ekstrahirana $BaCl_2$ metodom je za 158 mg K^+ kg^{-1} veća od AA metodom ekstrahirane količine kalija u uzorcima svrstanih u kategoriju tala s nižim sadržajem karbonata, a za 155 mg K^+ kg^{-1} od AA metodom ekstrahirane količine kalija iz tala s većim sadržajem karbonata.

Grafikon 3.5.5.1. Sadržaji kalija i linije trenda utvrđene za različite ekstrakcijske metode u uzorcima sa sadržajem karbonata manjim od 3,5 %



Prosječna količina kalija dobivena ekstrakcijom s Mehlich 3 otopinom bila je niža od količine kalija ekstrahiranog $BaCl_2$ metodom (tablica 3.5.5.1.). Utvrđena prosječna vrijednost kalija dobivena Mehlich 3 metodom bila je za 73 mg K^+ kg^{-1} niža od vrijednosti kalija dobivene ekstrakcijom prema $BaCl_2$ metodi. U odnosu na $BaCl_2$ metodu, kod Mehlich 3 metode, utvrđena je gotovo tri puta manja razlika između minimalnih i maksimalnih vrijednosti u svim uzorcima tala (tablica 3.5.5.1.).

Grafikon 3.5.5.2. Sadržaji kalija i linije trenda utvrđene za različite ekstrakcijske metode u uzorcima sa sadržajem karbonata većim od 3,5 %



Razlika u količini ekstrahiranog kalija između $BaCl_2$ metode i Mehlich 3 metode obzirom na kategoriju tala, određenu sadržajem karbonata, nije se bitno razlikovala.

U tlima s manjim sadržajem karbonata $BaCl_2$ metoda ekstrahirala je 73 mg K^+ kg^{-1} više od Mehlich 3 metode, a iz uzoraka s većim sadržajem karbonata ekstrahiraja je 75 mg K^+ kg^{-1} više od Mehlich 3 metode.

AA EDTA metodom ekstrahirano je prosječno 75 mg K^+ kg^{-1} manje od količine ekstrahirane $BaCl_2$ metodom (tablica 3.5.5.1.). Utvrđen je sličan raspon minimalnih i maksimalnih prosječnih vrijednosti kao i kod Mehlich 3 metode. Tako je razlika između minimalne i maksimalne vrijednosti kod AA EDTA metode tri puta manja od utvrđene razlike kod $BaCl_2$ metode (tablica 3.5.5.1.). Uspoređujući $BaCl_2$ i AA EDTA metodu prema količini ekstrahiranog kalija iz uzoraka tala s manjim sadržajem karbonata (grafikon 3.5.5.1.) utvrđeno je da je $BaCl_2$ metodom ekstrahirano 81 mg K^+ kg^{-1} više kalija u odnosu na AA EDTA metodu dok je u uzorcima tala s većim sadržajem karbonata ta razlika 52 mg K^+ kg^{-1}.

Prosječna količina ekstrahiranog kalija $BaCl_2$ metodom veća je za 72 mg K^+ kg^{-1} od količine ekstrahirane AL metodom (tablica 3.5.5.1.). Razlika između minimalnih i maksimalnih vrijednosti kod AL metode iznosi 292 mg K^+ kg^{-1}, te je tri puta manja od raspona utvrđenog kod $BaCl_2$ metode. Vrlo slična razlika između $BaCl_2$ metode i AL metode u količini ekstrahiranog kalija utvrđena je u uzorcima s manjim i većim sadržajem karbonata. Razlika u količini kalija ekstrahiranog otopinom $BaCl_2$ i amonijevog laktata iznosila je 72,72 mg K^+ kg^{-1} u tlima s manje karbonata, a u tlima s većim sadržajem karbonata 71,33 mg K^+ kg^{-1}.

3.5.6. Korelacije kalija uzoraka analiziranih $BaCl_2$ i ostalim ekstrakcijskim metodama

Statistički vrlo značajne korelacije utvrđene su između $BaCl_2$ metode i ostalih metoda u većini analiziranih uzoraka (tablica 3.5.6.1.). Općenito, najviši koeficijent korelacije utvrđen je između $BaCl_2$ i AA EDTA metoda ($r = 0,97$). Najniži koeficijent korelacije utvrđen je između $BaCl_2$ i AA metoda ($r = 0,58$) bez statističke značajnosti.

Podjelom uzoraka prema sadržaju karbonata, samo je između $BaCl_2$ i AA EDTA metoda, u uzorcima s višim sadržajem karbonata, utvrđen viši koeficijent korelacije u odnosu na sve analizirane uzorke.

Smanjenjem sadržaja karbonata ispod 3,5 % nije utvrđena statistički značajna korelacija između većine metoda i $BaCl_2$ metode. Iznimka je korelacija između $BaCl_2$ metode i AA EDTA metoda ali uz nižu razinu statističke značajnosti ($P \leq 0,05$).

Tablica 3.5.6.1. Korelacije između kalija analiziranih uzoraka $BaCl_2$ i ostalim ekstrakcijskim metodama

	AA	Mehlich 3	AA EDTA	AL
svi analizirani uzorci (n=56)				
$BaCl_2$	r = 0,59**	r = 0,71**	r = 0,72**	r = 0,71**
uzorci sa sadržajem karbonata manjim od 3,5 % (n=45)				
$BaCl_2$	r = 0,59**	r = 0,71**	r = 0,97**	r = 0,71**
uzorci sa sadržajem karbonata većim od 3,5 % (n=11)				
$BaCl_2$	r = 0,58 n.s.	r = 0,73 n.s.	r = 0,83 *	r = 0,73 n.s.

**P<0,01

*P<0,05

n.s. nije značajno

3.5.7. Rezultati ekstrakcije natrija

Količina natrija ekstrahirana $BaCl_2$ metodom kretala se između 20,76 mg Na^+ kg^{-1} i 133 mg Na^+ kg^{-1} (tablica 3.5.7.1.), uz prosječnu vrijednost od 65,97 mg Na^+ kg^{-1}. Razlika između minimalne i maksimalne količine natrija ekstrahiranih $BaCl_2$ metodom iznosila je 112 mg Na^+ kg^{-1} (tablica 3.5.7.1.).

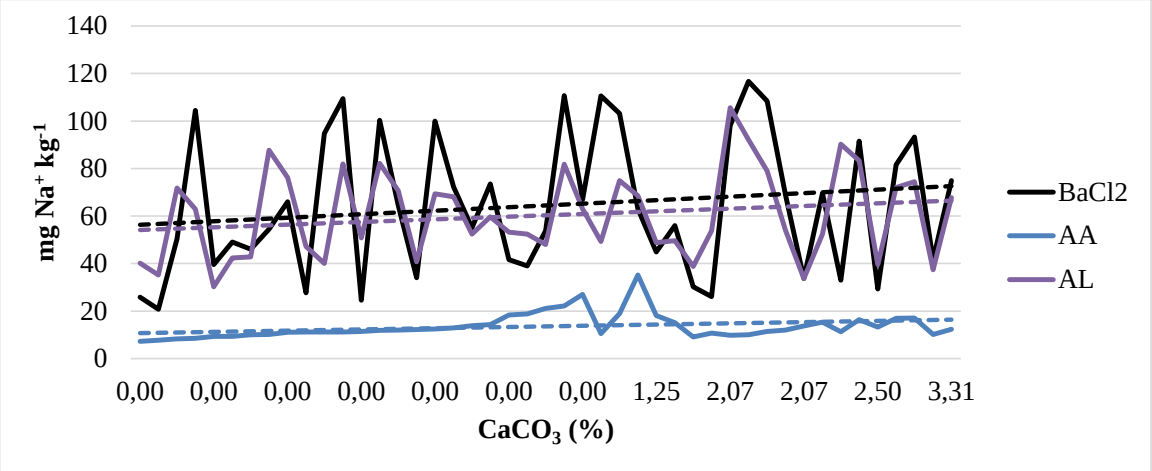
Tablica 3.5.7.1. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti natrija (mg Na^+ kg^{-1}) utvrđene različitim ekstrakcijskim metodama

	$BaCl_2$	**AA**	**AL**
minimum	20,76	7,27	30,20
maksimum	133	35,19	305
prosjek	65,97	13,39	73,61

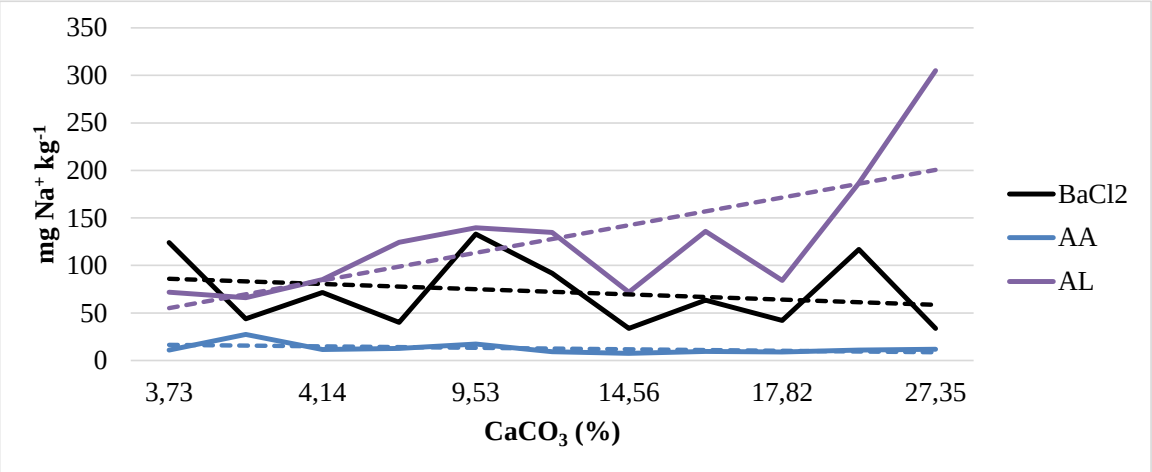
Prosječna vrijednost natrija ekstrahiranog $BaCl_2$ metodom iz uzoraka tala s manjim sadržajem karbonata iznosila je 64,43 mg Na^+ kg^{-1}. Veća prosječna količina natrija utvrđena je u uzorcima s većim sadržajem karbonata, 72,24 mg Na^+ kg^{-1}.

Trend porasta vrijednosti količine ekstrahiranog natrija $BaCl_2$ metodom s povećanjem sadržaja karbonata utvrđen je u uzorcima tala s manjim sadržajem karbonata (grafikon 3.5.7.1.). U uzorcima tala svrstanih u kategoriju s manjim sadržajem karbonata utvrđen je trend opadanja vrijednosti ekstrahiranog natrija s porastom sadržaja karbonata (grafikon 3.5.7.2.).

Grafikon 3.5.7.1. Sadržaji natrija i linije trenda utvrđene za različite ekstrakcijske metode u uzorcima sa sadržajem karbonata manjim od 3,5 %



Grafikon 3.5.7.2. Sadržaji natrija i linije trenda utvrđene za različite ekstrakcijske metode u uzorcima sa sadržajem karbonata većim od 3,5 %



$BaCl_2$ metodom ekstrahirano je prosječno 52,58 mg Na^+ kg^{-1} više nego AA metodom. Nekoliko puta manji raspon između minimalne i maksimalne vrijednosti utvrđen je kod AA metode (27,92 mg Na^+ kg^{-1}) u odnosu na $BaCl_2$ metodu (112,24 mg

Na^+ kg^{-1}). Dobivena količina natrija koju je ekstrahirala $BaCl_2$ metoda veća je u prosjeku od količine ekstrahirane AA metodom iz uzoraka svrstahih u obje kategorije tala. Količina natrija ekstrahirana iz uzoraka tala s manjim sadržajem karbonata bila je veća za 50,84 mg Na^+ kg^{-1}, a iz uzoraka s većim sadržajem karbonata bila je veća za 59,66 mg Na^+ kg^{-1} od natrija ekstrahiranog AA metodom.

Prosječno, AL metodom ekstrahirano je 7,64 mg Na^+ kg^{-1} više od $BaCl_2$ metode (tablica 3.5.7.1.). Razlika između minimalne i maksimalne vrijednosti utvrđena kod $BaCl_2$ metode više nego dvostruko je veća kod AL metode (275 mg Na^+ kg^{-1}). Nešto nižu količinu natrija ekstrahirala je $BaCl_2$ metoda, za 4,07 mg Na^+ kg^{-1}, u odnosu na AL metodu iz uzoraka tala u kategoriji s manjim sadržajem karbonata. U drugoj kategoriji tala prosječna količina ekstrahiranog natrija $BaCl_2$ metodom iznosila je za 55,55 mg Na^+ kg^{-1} više od AL metode.

3.5.8. Korelacije natrija uzoraka analiziranih $BaCl_2$ i ostalim ekstrakcijskim metodama

Nisu utvrđene korelacije između metoda za analizu natrija (tablica 3.5.8.1.).

Tablica 3.5.8.1. Korelacije uzmeđu natrija analiziranih uzoraka $BaCl_2$ i ostalim ekstrakcijskim metodama

	AA	AL
svi analizirani uzorci (n=56)		
$BaCl_2$	r = 0,07 n.s.	r = 0,27 n.s.
uzorci sa sadržajem karbonata manjim od 3,5 % (n=45)		
$BaCl_2$	r = 0,11 n.s.	r = 0,41 n.s.
uzorci sa sadržajem karbonata većim od 3,5 % (n=11)		
$BaCl_2$	r = 0,0024 n.s.	r = 0,04 n.s.

n.s. nije značajno

3.6. Usporedba $BaCl_2$ metode i ostalih metoda za određivane KIK-a

Iz odabranih uzoraka tala, direktnim određivanjem KIK-a s $BaCl_2$ metodom i ostalim metodama sumiranjem (AA, AA EDTA, Mehlich 3 i AL) dobivene su vrijednosti KIK-a prikazane u tablici 3.6.1. Veličina KIK-a dobivena $BaCl_2$ metodom kretala se između 4,12 cmol(+)kg^{-1} i 31,88 cmol(+)kg^{-1}. Razlika između minimalne i maksimalne vrijednosti KIK-a dobivenog AA metodom iznosila je 27,76 cmol(+)kg^{-1}. Prosječno, KIK dobiven $BaCl_2$ metodom (16,57 cmol(+)kg^{-1}) bio je veći od AA metode i manji od ostalih metoda korištenih za usporedbu (tablica 3.6.1.).

Tablica 3.6.1. Minimalni, maksimalni i prosječni KIK (cmol(+)kg^{-1}) utvrđen različitim ekstrakcijskim metodama

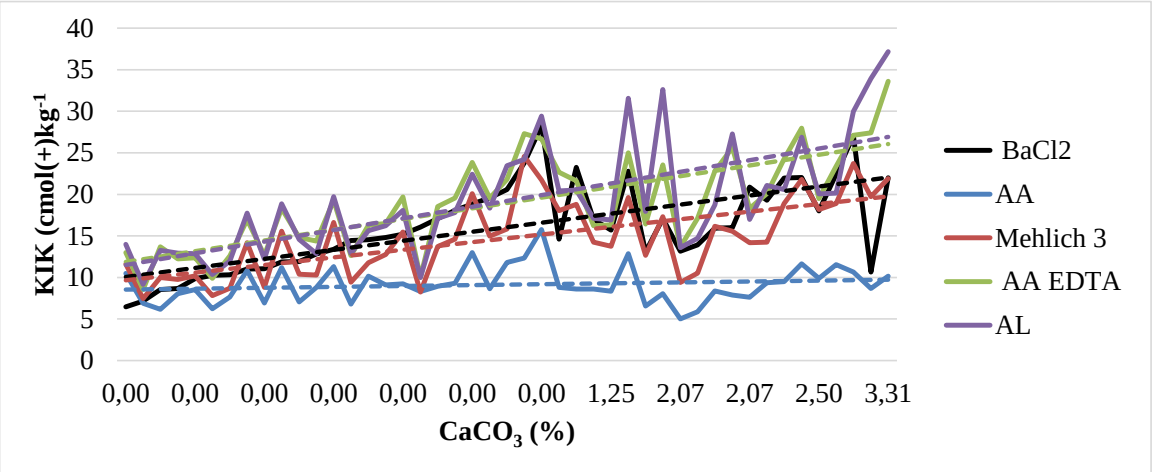
	$BaCl_2$	**AA**	**Mehlich 3**	**AA EDTA**	**AL**
minimum	4,12	5,03	7,45	8,54	9,18
maksimum	31,88	21,97	86,04	241	466
prosjek	16,57	9,88	21,36	44,23	53,45

Veličina KIK-a dobivena $BaCl_2$ metodom u uzorcima s manjim sadržajem karbonata iznosila je prosječno 16,03 cmol(+)kg^{-1}. U uzorcima tala svrstanim u kategoriju tala s većim sadržajem karbonata veličina KIK-a bila je nešto veća (18,77 cmol(+)kg^{-1}). Trend porasta vrijednosti KIK-a sa povećanjem sadržaja karbonata utvrđen je u uzorcima tala s manjim sadržajem karbonata (grafikon 3.6.1.).

$BaCl_2$ metodom dobiveni KIK za 6,69 cmol(+)kg^{-1} veći je od AA metodom dobivenog KIK-a (tablica 3.6.1.). Razlika u veličini KIK-a dobivena AA i $BaCl_2$ metodom nije se bitno razlikovala u uzorcima s većim ili manjim sadržajem karbonata. Pa je tako u uzorcima sa sadržajem karbonata manjim od 3,5 % veličina KIK-a određena $BaCl_2$ metodom bila za 6,88 cmol(+)kg^{-1} veća od AA metode. U uzorcima s većim sadržajem karbonata KIK dobiven $BaCl_2$ metodom veći je za 5,89 cmol(+)kg^{-1} od AA metodom dobivenog KIK-a.

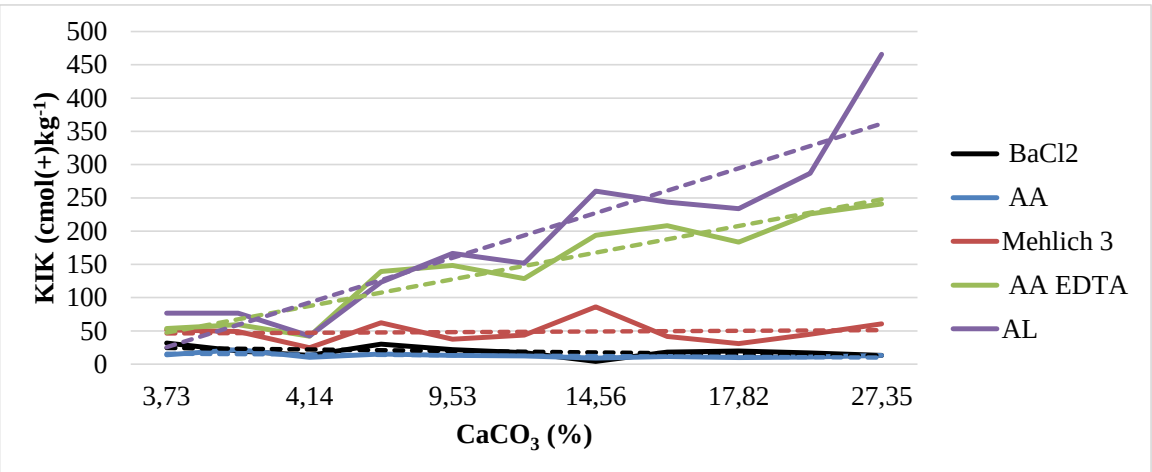
Mehlich 3 metodom dobiveni KIK analiziranih uzoraka tala prosječno je veći u odnosu na $BaCl_2$ metodu za 4,79 cmol(+)kg^{-1} (tablica 3.6.1.). Veća razlika između minimalne i maksimalne vrijednosti u veličini KIK-a dobivena je Mehlich 3 metodom (78,59 cmol(+)kg^{-1}) u odnosu na razliku utvrđenu kod $BaCl_2$ metode (27,76 cmol(+)kg^{-1}).

Grafikon 3.6.1. Veličine KIK-a i linije trenda utvrđene za različite ekstrakcijske metode u uzorcima sa sadržajem karbonata manjim od 3,5%



U tlima s manjim sadržajem karbonata KIK dobiven $BaCl_2$ metodom bio je veći za 1,32 cmol(+)kg^{-1} u odnosu na Mehlich 3 metodu. U kategoriji uzoraka tala s većim sadržajem karbonata veličina KIK-a određena Mehlich 3 metodom povećava se za 29,78 cmol(+)kg^{-1} u odnosu na $BaCl_2$ metodu.

Grafikon 3.6.2. Veličine KIK-a i linije trenda utvrđene za različite ekstrakcijske metode u uzorcima sa sadržajem karbonata većim od 3,5%



Razlika u veličini KIK-a dobivenog AA EDTA metodom i $BaCl_2$ metodom u svim analiziranim uzorcima iznosi 27,66 cmol(+)kg^{-1} s tim da je AA EDTA metodom dobiven veći KIK (tablica 3.6.1.).

Razlika u veličini KIK-a između ovih metoda ne mijenja se podjelom uzoraka prema sadržaju karbonata. Pa je tako u analiziranim uzorcima s manjim sadržajem karbonata razlika u KIK-u manja (2,94 cmol(+)kg^{-1}) uz veći KIK određen AA EDTA metodom, a u uzorcima s većim sadržajem karbonata razlika iznosi 129 cmol(+)kg^{-1} odnosno vrijednost KIK-a dobivenog $BaCl_2$ metodom iznosi 13 % od vrijednosti KIK-a dobivenog AA EDTA metodom. Evidentna je razlika između minimalnih i maksimalnih vrijednosti utvrđenih $BaCl_2$ metodom (27,76 cmol(+)kg^{-1}) i AA EDTA metodom (232 cmol(+)kg^{-1}).

Najveća razlika u prosječnim vrijednostima KIK-a utvrđena je između $BaCl_2$ i AL metode te iznosi 36,88 cmol(+)kg^{-1} (tablica 3.6.1.). Također je utvrđena velika razlika između minimalnih i maksimalnih vrijednosti kod AL metode (457 cmol(+)kg^{-1}) u odnosu na $BaCl_2$ metodu. Slično kao kod odnosa AA EDTA i $BaCl_2$ metode, u uzorcima s manjim sadržajem karbonata razlika u KIK-u između AL i $BaCl_2$ metode je 3,2 cmol(+)kg^{-1}, a povećava se u uzorcima s većim sadržajem karbonata (175 cmol(+)kg^{-1}).

3.6.1. Korelacije između KIK-a dobivenih $BaCl_2$ metodom i ostalim metodama

Statistički vrlo značajna korelacija utvrđena je između $BaCl_2$ i AA metode u svim analiziranim uzorcima (grafikon 3.6.1.).

Tablica 3.6.1. Korelacije između KIK-a analiziranih uzoraka $BaCl_2$ i ostalim ekstrakcijskim metodama

	AA	Mehlich 3	AA EDTA	AL
svi analizirani uzorci (n=56)				
$BaCl_2$	r = 0,55**	r = 0,26 n.s.	r = 0,10 n.s.	r = 0,04 n.s.
uzorci sa sadržajem karbonata manjim od 3,5 % (n=45)				
$BaCl_2$	r = 0,59**	r = 0,78**	r = 0,74**	r = 0,64**
uzorci sa sadržajem karbonata većim od 3,5 % (n=11)				
$BaCl_2$	r = 0,44 n.s.	r = 0,25 n.s.	r = 0,31 n.s.	r = 0,45 n.s.

**P<0, 01

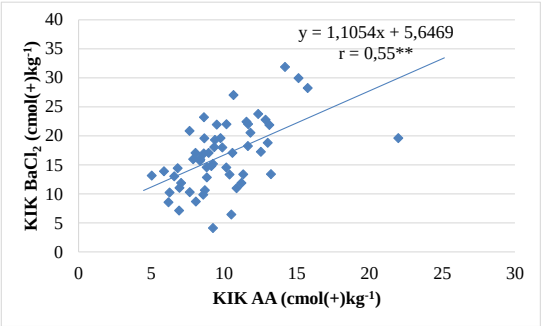
n.s. nije značajno

Između $BaCl_2$ i ostalih metoda nije utvrđena statistički značajna korelacija (tablica 3.6.1.) kod istog opsega istraživanja (grafikoni 3.6.1., 3.6.2., 3.6.3., 3.6.4.) Općenito, najviši koeficijent korelacije utvrđen je između $BaCl_2$ i Mehlich 3 metode (r = 0,78), a najniži koeficijent korelacije bez statističke značajnosti utvrđen je između $BaCl_2$ i AL metode (r = 0,04).

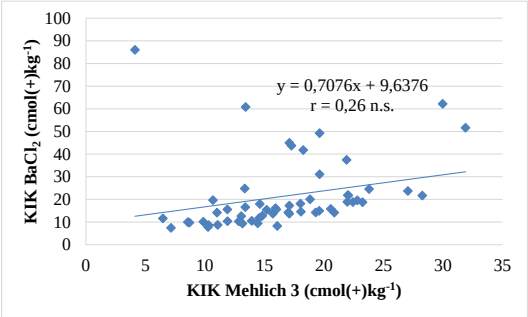
Podjelom uzoraka na dvije grupe prema sadržaju karbonata dobiveni su statistički potpuno suprotni rezultati. Naime, u uzorcima tala s manjim sadržajem karbonata utvrđene su statistički vrlo značajne korelacije između $BaCl_2$ i svih ostalih metoda (grafikoni 3.6.5., 3.6.6., 3.6.7., 3.6.8.).

U uzorcima s većim sadržajem karbonata nije utvrđena statistički značajna korelacija.

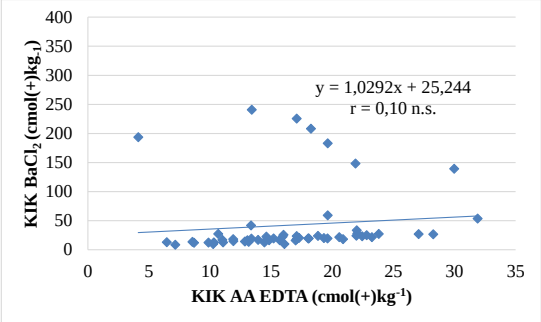
Grafikon 3.6.1.Korelacija između $BaCl_2$ KIK-a i AA KIK-a (n = 56)



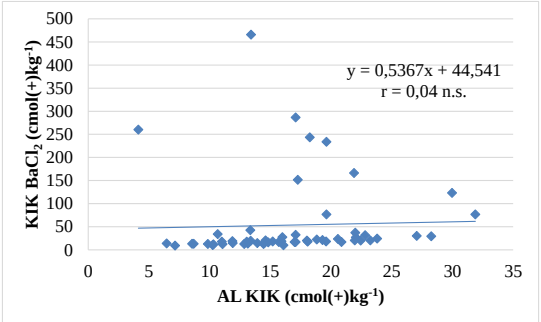
Grafikon 3.6.2.Korelacija između $BaCl_2$ KIK-a i Mehlich 3 KIK-a (n = 56)



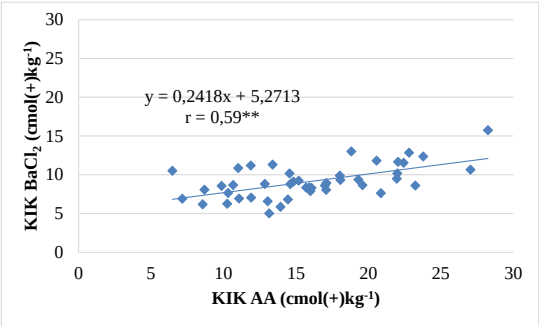
Grafikon 3.6.3. Korelacija između $BaCl_2$ KIK-a i AA EDTA KIK-a (n = 56)



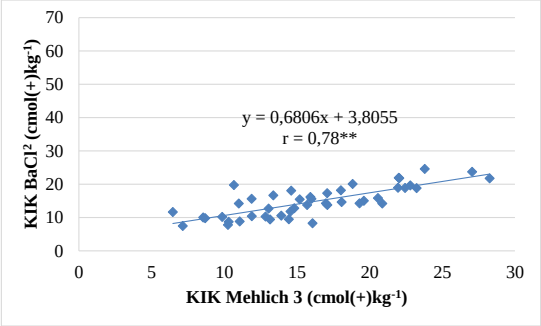
Grafikon 3.6.4. Korelacija između $BaCl_2$ KIK-a i AL KIK-a (n = 56)



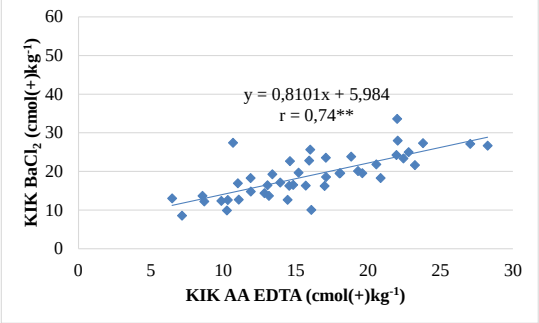
Grafikon 3.6.5.Korelacija između $BaCl_2$ KIK-a i AA KIK-a (n = 45)



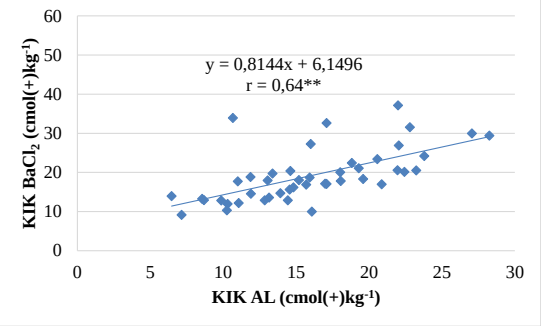
Grafikon 3.6.6.Korelacija između $BaCl_2$ KIK-a i Mehlich 3 KIK-a (n = 45)



Grafikon 3.6.7. Korelacija između $BaCl_2$ KIK-a i AA EDTA KIK-a (n = 45)



Grafikon 3.6.8. Korelacija između $BaCl_2$ KIK-a i AL KIK-a (n = 45)



3.7. Korelacije između osnovnih svojstava tala i KIK-a

Međusobna povezanost veličina KIK-a i osnovnih svojstava tala koja utječu na veličinu KIK-a prikazana su u tablici 3.7.1. Općenito, najveća korelacijska povezanost utvrđena je između sadržaja gline i veličine KIK-a određenog AA metodom (r = 0,66**). Također, čvrsta pozitivna korelacija je utvrđena između sadržaja humusa i KIK-a dobivenog AA metodom (r = 0,58**). pH vrijednosti (pH H_2O i pH KCl) analiziranih uzoraka, kao i razlika pH vrijednosti, nisu bile u značajnoj korelacijskoj vezi s veličinama KIK-a određenih AA metodom.

Kationsko izmjenjivački kapacitet dobiven $BaCl_2$ metodom i sadržaj gline pokazali su statistički vrlo značajnu korelaciju (r = 0,41**). Veći koefcijent korelacije utvrđen je između KIK-a dobivenog $BaCl_2$ metodom i sadržaja humusa (r = 0,60**). Niski koeficijenti korelacije, bez statističke značajnosti, dobiveni su između veličina KIK-a i pH reakcije tla (tablica 3.7.1.).

Tablica 3.7.1. Korelacije između osnovnih svojstava tala i KIK-a

KIK (cmol(+)kg^{-1})	pH(H_2O)	pH(KCl)	pH(H_2O)-pH(KCl)	humus (%)	glina (%)
AA	r = 0,15 n.s.	r = 0,14 n.s.	r = 0,12 n.s.	r = 0,58**	r = 0,66**
$BaCl_2$	r = 0,17 n.s.	r = 0,13 n.s.	r = 0,05 n.s.	r = 0,60**	r = 0,41**

P<0,01**
n.s. nije značajno

3.8.Modeli predviđanja KIK-a na temelju osnovnih svojstava tala

Regresijski modeli predviđanja KIK-a kreirani su kako bi omogućili procjenu vrijednosti KIK-a određenom metodom bez provedene analize tla istom tom metodom, a na temelju jednog ili više različitih svojstava tala dobivenih provedenom analizom uzorka.

Dobiveni rezultati analize kemijskih (pH, humus) i fizikalnih (prah, glina) svojstava uzoraka tala korišteni su kao ulazne vrijednosti odnosno nezavisne varijable za kreiranje modela (tablica 3.8.1.).

Tablica 3.8.1. Prikaz vrijednosti osnovnih kemijskih i fizikalnih svojstava tala korištenih za kreiranje modela AA metodom

	razlika pH	humus (%)	prah (%)	glina (%)	KIK AA (cmol(+)kg^{-1})
minimum	0,25	0,59	2,71	5,42	4,46
maksimum	2,04	8,35	59,45	63,26	25,14
prosjek	1,18	2,76	32,66	24,47	11,38
st. dev.	0,31	1,16	6,23	9,62	3,77
broj uzoraka	200	200	200	200	200

Modeli su opisani tipičnom linearnom regresijskom jednadžbom:

Y=a+bX1+cX2+dX3+eX4

pri čemu je „Y“ zavisna varijabla, odnosno vrijednost KIK-a koja se predviđa, „a“ odsječak na osi y, „b“, „c“, „d“ i „e“ koeficijenti utjecaja neke od vrijednosti na KIK, npr. razlika aktualnog i supstitucijskog pH, sadržaj humusa (%), sadržaj praha (%) ili sadržaj

gline (%), dok je „x“ nezavisna varijabla odnosno analitički utvrđena vrijednost pH razlike (X1), humusa (X2), praha (X3) ili gline (X3), tablica 3.7.2.

Na osnovu broja nezavisnih varijabli kreirano je 15 modela svrstanih u četiri razine (tablica 3.7.3.). Modeli I razine obuhvaćaju četiri modela od kojih svaki za predviđanje KIK-a koristi jednu ulaznu varijablu odnosno analitički rezultat pH razlike, humusa (%), praha (%) ili gline (%). Kao što je vidljivo iz tablice 3.7.4., između modela I razine (od 1. do 4. modela) najniži koeficijent korelacije utvrđen je kod modela gdje je pH razlika uvedena kao analitička vrijednost odnosno nezavisna varijabla (1. model), također je utvrđena i najmanja preciznost modela (29,39 %). Slične vrijednosti dobivene su kod modela br. 3. kada je uveden prah kao nezavisna varijabla. Najveća preciznost u I razini modela utvrđena je kod 4. modela (77,37 %) uz izrazito nisku „p“ vrijednost ($P \leq 0{,}001$).

Tablica 3.7.2. Oznake kemijskih i fizikalnih svojstava tala korištenih za kreiranje modela

Razina	Varijabla	Oznaka varijable	Koeficijent regresije
I	pH razlika	X1	b
	humus	X2	c
	prah	X3	d
	glina	X4	e
II	pH razlika, humus	X1,X2	b,c
	pH razlika,prah	X1,X3	b,d
	pH razlika, glina	X1,X4	b,e
	humus, prah	X2,X3	c,d
	humus, glina	X2,X4	c,e
	prah, glina	X3,X4	d,e
III	pH razlika, humus, prah	X1,X2,X3	b,c,d
	pH razlika, humus, glina	X1,X2,X4	b,c,e
	pH razlika, prah, glina	X1,X3,X4	b,d,e
	humus, prah, glina	X2,X3,X4	c,d,e
IV	pH razlika, humus, prah, glina	X1,X2,X3,X4	b,c,d,e

Tablica 3.7.3. Parametri regresijskih jednadžbi za predviđanje KIK-a AA metodom

Razina modela	Broj modela	MODEL
I	1.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 11,96 - 0,49(X1)
	2.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 6,20 + 1,88(X2)
	3.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 10,2 + 0,04(X3)
	4.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 5,05 + 0,26(X4)
II	5.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 5,34 + 0,67(X1) + 1,90(X2)
	6.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 10,79 - 0,54(X1) + 0,04(X3)
	7.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 7,72 - 2,74(X1) + 0,28(X4)
	8.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 7,99 + 1,97(X2) - 0,06(X3)
	9.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 3,15 + 1,2(X2) + 0,20(X4)
	10.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 3,15 + 0,06(X3) + 0,26(X4)
III	11.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 7,07 + 0,80(X1) + 2,00(X2) - 0,07(X3)
	12.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 4,93 - 1,6(X1) + 1,07(X2) + 022(X4)
	13.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 5,60 - 2,84(X1) + 0,07(X3) + 0,28(X4)
	14.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 3,43 + 1,22(X2) - 0,01(X3) + 0,20(X4)
IV	15.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 4,80 - 1,62(X1) + 1,06(X2) + 0,005(X3) + 0,22(X4)

Korišteni analitički rezultati sadržaja humusa kao ulazne vrijednosti približili su preciznost 4. i 2. modela koja je za 2. model iznosila 76,62 %.

Modeli II razine (od 5. do 10. modela) za predviđanje KIK-a AA metodom (tablica 3.7.3.) koriste po dva analitička podatka kao ulazne vrijednosti iz osnovnog seta podataka (tablica 3.7.2.). Uvođenjem rezultata analiza dva svojstva u linearne multiregresijske jednadžbe utvrđena su povećanja preciznosti u gotovo svim modelima uz povećanje koeficijenata korelacije. Prah kao ulazna vrijednost u modelima II razine, isto kao i u modelima I razine, nije značajno utjecao na predviđanje KIK-a. Uz izostanak statistički značajne korelacije u kreiranom 6. regresijskom modelu utvrđena je i najmanja preciznost (29,53 %, n = 200). Najveća preciznost u ovoj razini modela utvrđena je kod 9. modela gdje su uvedeni podaci o sadržaju humusa i gline pri čemu je utvrđena i najveća korelacijska povezanost (r = 0,74), tablica 3.7.4.

Tablica 3.7.4. Prikaz p-vrijednosti, koeficijenta korelacije i preciznosti linearnih regresijskih modela za predviđanje KIK-a AA metodom

Br. modela	p-vrijednost				r	preciznost (%)
	razlika pH	humus	prah	glina		
1.	0,56731	-	-	-	0,04	29,39
2.	-	$5{,}33\cdot10^{-19}$	-	-	0,58	76,62
3.	-	-	0,40412	-	0,06	29,43
4.	-	-	-	$2{,}11\cdot10^{-26}$	0,66	77,37
5.	0,35524	$4{,}99\cdot10^{-19}$	-	-	0,58	76,45
6.	0,537	-	0,38708	-	0,07	29,53
7.	$3{,}38\cdot10^{-5}$	-	-	$5{,}71\cdot10^{-30}$	0,70	79,01
8.	-	$2{,}13\cdot10^{-19}$	0,08844		0,58	76,79
9.	-	$2{,}58\cdot10^{-11}$	-	$1{,}01\cdot10^{-18}$	0,74	80,66
10.	-	-	0,08042	$8{,}54\cdot10^{-27}$	0,67	77,75
11.	0,26656	$1{,}70\cdot10^{-19}$	0,07048	-	0,59	76,57
12.	0,01084	$6{,}66\cdot10^{-9}$	-	$7{,}11\cdot10^{-20}$	0,75	81,23
13.	$1{,}63\cdot10^{-5}$	-	0,03355	$1{,}19\cdot10^{-30}$	0,70	79,36
14.	-	$1{,}31\cdot10^{-10}$	0,76173	$5{,}09\cdot10^{-18}$	0,74	79,61
15	0,01146	$7{,}27\cdot10^{-8}$	0,87107	$4{,}52\cdot10^{-19}$	0,75	81,23

Za kreiranje modela III razine (11. – 14. model) uvedena su usporedno po tri analitička rezultata osnovnih kemijskih i fizikalnih svojstava tala kao nezavisne varijable (tablica 3.7.2.). Općenito, s većim brojem ulaznih vrijednosti povećana je preciznost modela III razine. Kao i kod prethodnih razina, vrijednosti praha i pH razlike, kao nezavisne varijable ne utječu na statističku značajnost. Između modela ove razine najveća preciznost odnosno najmanje odstupanje dobiveno je kod 12. modela gdje su uvedeni rezultati analiza: humusa (%), gline (%) i razlike aktualnog i supstitucijskog pH (tablica 3.7.4.).

Analitički rezultati osnovnih kemijskih (pH, humus) i fizikalnih (prah, glina) svojstava tala uključeni su kao ulazne vrijednosti u kreiranje modela IV razine (15. model), tablica 3.7.3. Utvrđeno je, kao i kod prethodnih razina, da razlika pH i sadržaj praha kao ulazne vrijednosti nemaju statističku značajnost. Uključivanjem svih analitičkih podataka u model utvrđena je preciznost modela od 81,23 %, uz statistički vrlo značajnu korelacijsku povezanost (tablica 3.7.4.).

Kreiranje modela za predviđanje KIK-a $BaCl_2$ metodom provedeno je na temelju 56 odabranih uzoraka tala čiji su analitički rezultati kemijskih i fizikalnih svojstava korišteni kao ulazne vrijednosti (tablica 3.7.5.).

Tablica 3.7.5. Prikaz vrijednosti osnovnih kemijskih i fizikalnih svojstava tala korištenih za kreiranje modela $BaCl_2$ metodom

	razlika pH	humus (%)	prah (%)	glina (%)	KIK $BaCl_2$ (cmol(+)kg^{-1})
minimum	0,25	0,59	2,71	5,42	3,12
maksimum	2,04	4,06	59,45	39,47	31,88
prosjek	1,15	2,11	32,07	19,68	16,55
st. dev.	0,37	0,72	7,86	7,99	5,86
broj uzoraka	56	56	56	56	56

Modeli su opisani multiplom regresijskom jednadžbom tipa:

$Y=a+bX1+cX2+dX3+eX4$

pri čemu je:

Y – zavisna varijabla, odnosno vrijednost KIK-a koja se predviđa

a – odsječak na osi y

b, c, d, e – koeficijenti utjecaja analitičke vrijednosti na KIK,

X1, X2, X3 – nezavisne varijable odnosno analitički utvrđene vrijednosti (tablica 3.7.2.).

Na osnovu broja nezavisnih varijabli kreirano je 15 modela svrstanih u četiri razine (tablica 3.7.6.).

Modeli I razine (od 1. do 4. modela) kao ulaznu vrijednost koriste rezultate analize jednog kemijskog ili fizikalnog svojstva iz osnovnog seta podataka (tablica 3.7.2.). Od kreiranih modela I razine (tablica 3.7.6.) najmanja preciznost utvrđena je kod 1. modela (37,74 %) gdje je razlika aktualne i supstitucijske pH vrijednosti uvedena kao nezavisna varijabla. Također kod ovog modela nije utvrđena statistički značajna korelacija (r = 0,04), tablica 3.7.7. Statistički značajna međuovisnost utvrđena je u 2. modelu kada je uveden podatak o sadržaju humusa (%) kao ulazna vrijednost uz povećanje pouzdanosti modela (73,01 %).

Modeli II razine (od 5. do 10. modela) kreirani su pomoću dva analitička rezultata kao ulaznih vrijednosti. Gotovo u svim kombinacijama uvedenih vrijednosti u II razini modela (tablica 3.7.6.) utvrđen je porast preciznosti i porast koeficijenata korelacije u odnosu na modele I razine. Razlika pH, kao i u prethodnoj razini modela nije pokazala statistički značajnu međuovisnost.

Između modela ove razine, najveća preciznost utvrđena je kod 9. modela (77,01 %) kada su humus i glina uvedene kao ulazne vrijednosti uz visoki koeficijent korelacije (r = 0,71). Najmanja preciznost modela II razine utvrđena je kod 7. modela (64,71 %) uz r = 0,34 (tablica 3.7.7.).

Tablica 3.7.6. Parametri regresijskih jednadžbi za predviđanje KIK-a $BaCl_2$ metodom

Razina modela	Broj modela	MODEL
I	1.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 16,48 + 0,06(X1)
	2.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 6,14 + 4,94(X2)
	3.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 5,18 + 0,355(X3)
	4.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 11,91 + 0,24(X4)
II	5.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 5,20 + 0,76(X1) + 4,97(X2)
	6.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 5,92 - 0,75(X1) + 0,36(X3)
	7.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 13,30 - 1,57(X1) + 0,26(X4)
	8.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 1,65 + 4,01(X2) + 0,20(X3)
	9.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 0,11 + 5,22(X2) + 0,28(X4)
	10.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = -1,09 + 0,38(X3) + 0,27(X4)
III	11.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 1,46 + 0,17(X1) + 4,03(X2) + 0,20(X3)
	12.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 1,10 - 1,06(X1) + 5,19(X2) + 0,29(X4)
	13.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 0,78 - 2,84(X1) + 0,40(X3) + 0,31(X4)
	14.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = -5,19 + 4,20(X2) + 0,22(X3) + 0,29(X4)
IV	15.	KIK (cmol(+)kg^{-1}) = -3,80 - 1,93(X1) + 4,07(X2) + 0,24(X3) + 0,32(X4)

U modele III razine (11. – 14. model) uvedena su tri podatka, dobivena analizom kemijskih i fizikalnih svojstava tala, kao nezavisne varijable (tablica 3.7.6.). Cjelokupno, kod modela III razine utvrđena je veća preciznost u odnosu na modele prethodne dvije razine modela. U svim modelima pH razlika nije imala statističke značajnosti. Najmanja preciznost utvrđena je kod 11. modela (74,85 %) uz relatvno visoki koeficijent korelacije (r = 0,65, n = 56), a najveća preciznost utvrđena je kod 12. modela uz visoku korelacijsku međuovisnost (tablica 3.7.7.).

Uvođenjem analitičkih rezultata svih odabranih kemijskih i fizikalnih svojstava u kreiranje modela (tablica 3.7.6.) povećana je preciznost modela IV razine na 77,75 % uz najvišu korelacijsku povezanost u odnosu na sve ostale modele (tablica 3.7.7.).

Tablica 3.7.7. Prikaz p-vrijednosti, koeficijenta korelacije i preciznosti linearnih regresijskih modela za predviđanje KIK-a $BaCl_2$ metodom

Br. modela	p-vrijednost				r	preciznost (%)
	razlika pH	humus	prah	glina		
1	0,9774806	-	-	-	0,04	37,74
2	-	$8{,}5\cdot10^{-7}$	-	-	0,60	73,01
3	-	-	0,00021	-	0,48	69,47
4	-	-	-	0,01569	0,32	61,10
5	0,6594271	$9{,}74\cdot10^{-7}$		-	0,61	73,08
6	0,6937019	-	0,00022	-	0,48	59,42
7	0,461112	-	-	0,01227	0,34	54,71
8	-	$8{,}20\cdot10^{-5}$	0,02255	-	0,65	74,82
9	-	$2{,}18\cdot10^{-8}$	-	0,00027	0,71	77,01
10	-	-	$2{,}19\cdot10^{-5}$	0,00135	0,60	72,81
11	0,917146	0,0001	0,02649	-	0,65	74,85
12	0,5082317	$3{,}11\cdot10^{-8}$	-	$3{,}11\cdot10^{-8}$	0,71	76,92
13	0,1178018	-	$9{,}59\cdot10^{-9}$	0,00044	0,63	75,08
14	-	$3{,}77\cdot10^{-6}$	0,00391	$5{,}59\cdot10^{-5}$	0,76	76,31
15	0,1997432	$6{,}95\cdot10^{-6}$	0,00219	$2{,}79\cdot10^{-5}$	0,77	77,75

4. RASPRAVA

4.1. Osnovna svojstva tala

Tla se razlikuju u pogledu fizikalnih i kemijskih svojstava koja utječu na kationsko izmjenjivački kapacitet koji predstavlja važan dio plodnosti tla jer određuje količinu i vrstu izmjenjivih kationa te na taj način kontrolira većinu ostalih svojstava tla (Bortoluzzi i sur., 2006.). Prema Gorbunovu (Škorić,1991.), nema univerzalne formule kojom bi se izrazila količina adsorbiranih iona za sva tla, jer svaka komponenta adsorpcijskog kompleksa ima specifična svojstva. Kapacitet adsorpcije tla ovisi o sadržaju koloida, njihovom kemijskom sastavu i reakciji tla.

Organska tvar tla ima prvorazredan značaj u veličini kationskog izmjenjivačkog kapaciteta tla zbog izrazite moći sorpcije iona, koja je posljedica velike specifične površine i sposobnosti različitih reakcija humusa s mineralnom frakcijom tla. Vrijednosti kationskog izmjenjivačkog kapaciteta organske tvari tla, prema dostupnoj literaturi, pokazuju veliku raznolikost (Mitchell, 1932., Olson i sur., 1938., Broadbent i sur., 1952.). Doprinos organske tvari tla svojstvima kationsko izmjenjivačkog kapaciteta čini je jako važnim čimbenikom zbog razlike u broju aktivnih grupa za reakcije izmjene kationa kao posljedice stupnja razlaganja organske tvari ili porijekla organske tvari. U istraživanim tlima utvrđene su minimalne i maksimalne vrijednosti sadržaja humusa, a istraživani uzorci svrstani su u četiri kategorije prema Gračaninu: vrlo slabo humozna tla (<1 % humusa), slabo humozna tla (1 % -3 % humusa), dosta humozna tla (3 % - 5 % humusa) i jako humozna tla (5 % - 10 % humusa). Najveći broj uzoraka pripao je u grupu slabo humoznih tala (133 uzorka). Takvi rezultati u skladu su s istraživanjima brojnih autora koji iznose podatke o smanjenju sadržaja humusa u oraničnom sloju tala kontinentalne Hrvatske kao posljedici intenzivne poljoprivredne proizvodnje i nedovoljnog unošenja organske tvari u tlo. Rezultati istraživanja različitih autora (Biško i sur. 2009., Husnjak i sur., 2011., Bensa i sur., 2011.) pokazuju kako je u Republici Hrvatskoj velika zastupljenost tala s prosječnom količinom humusa oko 2 % što je u skladu s ovim istraživanjem.

Mehanički sastav tla ili tekstura, koja je određena postotnim udjelom pojedinih frakcija u mehaničkom sastavu, utječe na veličinu kationskog izmjenjivačkog kapaciteta tla jer sekundarni minerali gline preko veličine specifične površine značajno utječu na veličinu sorpcije. Moć sorpcije glinenih minerala, ovisno otipu građe, kreće se od 3 $cmol(+)kg^{-1}$ do 150 $cmol(+)kg^{-1}$, (Vukadinović, Lončarić 1998.).

Kako navode Peinmann i sur. veličina kationskog izmjenjivačkog kapaciteta u različitim frakcijama praha ovisi o mineralima gline i specifična je za svaki tip tla. Zbog utjecaja sadržaja gline i praha na veličinu KIK-a u istraživanim uzorcima utvrđen je postotni udio krupnog pijeska, sitnog pijeska, praha i gline. Prema odnosu mehaničkih elemenata utvrđeno je da najveći broj uzoraka pripada kategoriji teških tala (74 uzorka, >27 % gline) uz podjednaku distribuciju uzoraka u kategoriji lakših (65 uzoraka, < 20 % gline) i srednje teških tala (61 uzorak, 20 % -27 % gline). Ovakva distribucija uzoraka očekivana je uzimajući u obzir pedološku raznolikost površine s koje su uzimani uzorci za analizu. Naime, područje istočne Hrvatske, kao navode Škorić i sur. 1977., obuhvaća različite tipove tala (aluvij, pseudoglej, euglej, ritska crnica, rendzina, ranker, černozem, eutrično smeđe tlo, distrično smeđe tlo, lesivirano tlo), koji se između ostalog, razlikuju po teksturnom sastavu.

Reakcija nekog tla ima veliki značaj u ispitivanju njegovog kationskog izmjenjivačkog kapaciteta. Aktualna kiselost je osnovna pH reakcija tla koja utječe na adsorpcijski kompleks, a izmjenjiva kiselost pruža uvid u stanje adsorpcijskog kompleksa tla. Zbog navedenih razloga, u ovom istraživanju su u okviru osnovnih kemijskih svojstava tala određene pH reakcije u vodi i KCl-u. Rezultati analiziranih uzoraka (200 uzoraka tala istočne Hrvatske) raspoređeni su prema Gračaninu u četiri grupe: jako kisela tla (pH_{KCl} <4,5) gdje je pripalo je 29 uzorka, kisela tla (pH_{KCl} 4,5 - 5,5) 56 uzoraka, slabo kisela tla (pH_{KCl} 5,5-6,5) 38 uzoraka, praktično neutralna tla (pH_{KCl} 6,5 – 7,2) 53 uzorka, alkalna tla (pH_{KCl} >7,2) 24 uzorka. Veći broj uzoraka u grupi kiselih tala (123 uzorka, od izrazito kiselih do slabo kiselih) očekivan je i u skladu s istraživanjem Mesić i sur. (2001.) koji navode da 660617 ha zauzimaju kisela tla u Panonskoj regiji odnosno 79,5 % u odnosu na ukupnu površinu kiselih tala u Hrvatskoj.

Prema vrsti adsorbiranih kationa tla se dijele na tla zasićena bazama i nezasićena tla na čijem adsorpcijskom kompleksu su većinom vezani ioni vodika. Ukupna količina iona vodika (hidrolitička kiselost) predstavlja stupanj acidifikacije adsorpcijskog kompleksa tla. Hidrolitička kiselost korištena je za izračunavanje kapaciteta adsorpcije kationa u smislu dodavanja vrijednosti hidrolitičke kiselosti ostalim vezanim kationima. Vrijednosti hidrolitičke kiselosti u analiziranim tlima kretale su se od minimalne vrijednosti (0,53 $cmol(+)kg^{-1}$) u slabo kiselim tlima do maksimalne vrijednosti (16,19 $cmol(+)kg^{-1}$) u jako kiselim tlima, a određivane su u uzorcima tala s pH_{KCl} < 5,5.

Karbonati su spojevi visoke topljivosti, lako stupaju u kemijske reakcije, a najčešće se pojavljuju u obliku kalcita i dolomita. U karbonatnim tlima dominantni kationi su kalcij i magnezij koji utječu na zasićenost adsorpcijskog kompleksa tla bazama. Isto tako utječu na neutralizaciju ekstrakcijske otopine pa je čest slučaj da ukoliko je ekstraktivno sredstvo niže pH vrijednosti, dobiju se nerealno visoke vrijednosti kalcija i/ili magnezija, odnosno nerealno visoki KIK tla (Hanna i sur., 1948., Hochman i sur., 1992., Csathó i sur. 2000., Dohrmann 2005., Dohrmann 2006, Dohrmann 2010.). U ovom istraživanju karbonati su mjereni u 114 uzoraka viših pH vrijednosti (pH_{KCl} > 5,5), u ostalim uzorcima nižih pH vrijednosti, karbonata nije bilo u 18 uzoraka. Uvođenjem podataka o karbonatnosti u korelacije između pojedinih metoda korištenih za ekstrakciju kationa utvrđeni sadržaj karbonata koji definira korelacijskiu međuovisnost iznosi 3,5 % $CaCO_3$ na temelju kojeg su prikazani rezultati usporedbe i korelacije između metoda. Tako je broj uzoraka svrstan u karegoriju tala s manjim sadržajem karbonata iznosio 145, dok je u kategoriju tala s većim sadržajem karbonata svrstano 56 uzoraka.

Kapacitet sorpcije svih poljoprivrednih tala kreće se u širokim granicama (5 cmol(+)kg^{-1} – 200 cmol(+)kg^{-1} tla), dok su najčešće vrijednosti između 15 cmol(+)kg^{-1} tla i 45 cmol(+)kg^{-1} tla (Vukadinović, Lončarić, 1998.). Prema istraživanju Tomašić i sur. (2013.) kationsko izmjenjivački kapacitet dominantnih tipova tala Hrvatske kretao se između 2,39 cmol(+)kg^{-1} i 33,8 cmol(+)kg^{-1}. Kako navode Ravina i Gurovich (1976.) veličina kationsko izmjenjivačkog kapaciteta varira ovisno o metodi koja se koristi i obično se definira pri određenoj pH vrijednosti ovisno o analitičkoj metodi koja se koristi pri određivanju.

4.2. Usporedba metoda

Uvažavajući prethodno navedeno, ciljevi ovog istraživanja bili su usporediti veličine kationskog izmjenjivačkog kapaciteta istraživanih tala koji su određeni različitim analitičkim metodama, te procjeniti pogodnost analitičkih metoda i modela proračuna KIK-a za različita tla. Zbog svojih prednosti (brzina metode, pristupačnost kemikalija, niska cijena, mogućnost istovremene analize velikog broja uzoraka) odabrana je AA metoda koja je, od svih metoda za određivanje KIK-a najčešće korištena u svijetu (Aprile, 2012.). Uobičajeno se i u Hrvatskoj veličina kationsko izmjenjivačkog kapaciteta određuje AA metodom (Škorić, 1991., Vukadinović, Lončarić, 1998., Lončarić, 2006.). Metoda s $BaCl_2$ (pH 8,2) preporučuje se kao direktna, višekratna i precizna koja je ujedno tehnički,

financijski i vremenski vrlo zahtjevna (Ross, 2011.), a prihvaćena je kao internacionalni standard (HRN ISO 11260.).

Za indirektno određivanje KIK-a (sumiranjem kationa) može se koristiti rutinska Mehlich 3 metoda (pH 2,5) koja omogućuje određivanje KIK-a u velikom broju tala bez dodatnih troškova (Ross, 2011.). Osim navedenih metoda u istraživanje su uključene još dvije metode koje se prije svega razlikuju po kemizmu ekstrakcije: AA EDTA metoda (pH 4,65) i AL metoda (3,75). AA EDTA metoda u Hrvatskoj se uobičajeno koristi za određivanje lakopristupačnih mikroelemenata (Lončarić, 2006.). Međutim, Csathó i sur. (2000.) i Rodriguez-Suarez i sur. (2007.) dobili su značajne korelacije između AA EDTA metode i AA odnosno Mehlich 3 metode kod određivanja Ca^{2+}, Mg^{2+} i K^{+}. U Hrvatskoj se za određivanje pristupačnog fosfora i kalija koristi AL metoda, a rezultati služe za izradu gnojidbenih preporuka za ratarske usjeve i trajne nasade (Lončarić i sur., 2003.). Zbog uobičajenog korištenja AL metode u hrvatskim laboratorijima, ova metoda je uključena u analizu tala za određivanje KIK-a.

Prosječne vrijednosti KIK-a razlikovale su se ovisno o korištenoj metodi pa je tako njamanji KIK dobiven AA metodom (11,37 cmol(+)kg^{-1}), nešto veći $BaCl_2$ metodom (16,57 cmol(+)kg^{-1}), zatim Mehlich 3 metodom (25,60 cmol(+)kg^{-1}), i očekivano zbog pH ekstraktanta najveći KIK dobiven je AA EDTA (47 cmol(+)kg^{-1}) i AL (55,34 cmol(+)kg^{-1}) metodom.

Određivanje kationsko izmjenjivačkog kapaciteta tala može se provesti direktnim mjerenjem sveukupne količine kationa ili pojedinačnim određivanjem i sumiranjem pojedinih kationa koji sačinjavaju KIK (kalcij, magnezij, kalij i natrij). Uobičajeno se u laboratorijima KIK procjenjuje sumiranjem kationa što može imati ograničenja jer u tlima koja imaju viši pH, odnosno prisutne slobodne karbonate ili druge soli, postoji opasnost od otapanja i oslobađanja kationa u ekstrakcijsku otopinu te posljedično dobivanje lažno visokih vrijednosti pojedinih kationa odnosno vrijednosti KIK-a izračunatog sumiranjem kationa (Wang i sur., 2005., Wolf i sur., 2009.Ross i sur., 2011., Warncke i sur., 2012.,). Zbog eventualnog utjecaja karbonata na vrijednosti KIK-a rezultati u ovom istraživanju prikazani su i prema sadržaju karbonata u tlu (< 3,5 % $CaCO_3$ i > 3,5 % $CaCO_3$). Ukoliko su analizirana tla kiselija odnosno imaju pH manji od 6 potrebno je u sumu kationa dodati vrijednost izmjenjive kiselosti (Ross i sur., 2011.). U ovom istraživanju vrijednosti hidrolitičke kiselosti dodane su u izračun KIK-a kod uzoraka tala s pH manjim od 5,5.

Kationi istraživanih uzoraka ekstrahirani su otopinama u skladu s procedurama AA, Mehlich 3, AA EDTA i AL metode, a zatim sumirani s ciljem određivanja kationsko izmjenjivačkog kapaciteta.

Za točno mjerenje KIK-a tla u poljskim uvjetima (nepuferiranim pH) preporučuje se koristiti $BaCl_2$ metodu (Gillman, 1979., Gillman i Sumpter, 1986., Rhoades, 1982.), Ross i sur. (2011.). Rezultati $BaCl_2$ metode mogu se usporediti s drugim metodama za određivanje KIK-a i preporučuju je za analizu kiselih tala (Hendershot i sur., 1986.). Kompulzivna metoda izmjene kationa s $BaCl_2$ (Gillman, 1979.) prilagođena je i prihvaćena kao međunarodni standard (ISO 11260:1994) i kao takva korištena je u ovom istraživanju. Metoda s $BaCl_2$ je višekratna, precizna i direktno mjeri KIK, međutim, vremenski, prostorno i financijski je vrlo zahtjevna (Ross i sur., 2011.). Zbog navedenih razloga za određivanje KIK-a $BaCl_2$ metodom odabrano je 56 reprezentativnih uzoraka tala.

4.2.1. Usporedba AA i Mehlich 3 metode

Nasuprot AA metodi koja ima neutralan pH ekstrakcijske otopine (pH 7), Mehlich 3 metoda općenito pripada po svom kemijskom sastavu u metode s vrlo niskim pH ekstrakcijske otopine i korištena je kao metoda s najnižom pH vrijednošću ekstrakcijske otopine u ovom istraživanju. Prema očekivanjima, a na temelju rezultata ostalih istraživanja (Michaelson i sur. 1987., Wendt, 1995., Chilimba i sur., 1999., Mamo i sur., 2008.), između količina kalcija ekstrahiranih AA i Mehlich 3 metodom utvrđena je statistički vrlo značajna korelacija ($r = 0,85$, $n = 200$) za sve uzorke neovisno o sadržaju karbonata. Nasuprot AA metodi koja ima neutralan pH ekstrakcijske otopine (pH 7), Mehlich 3 metoda po svojim karakteristikama pripada metodama s vrlo kiselom ekstrakcijskom otopinom (pH 2,5) i kao takva preporučena je za ekstrakciju kalcija u kiselim tlima zbog opasnosti od otapanja kalcijevog karbonata i davanja lažno visokih vrijednosti KIK-a sumiranjem kationa (Ross i sur, 2011.). U ovom istraživanju Mehlich 3 metoda ekstrahirala je veću količinu kalcija od količine ekstrahirane AA metodom i potvrdila navode Michaelson i sur. (1987.) kako je Mehlich 3 metoda u prosjeku izdvajala 17 % više kalcija od AA metode. Podjelom uzoraka u dvije kategorije promijenio se koeficijent korelacije i statistička značajnost između AA i Mehlich 3 metode ovisno o sadržaju karbonata u analiziranim uzorcima.

U uzorcima s manjim sadržajem karbonata od 3,5 % povećao se koeficijent korelacije (r = 0,96, n = 154) uz istu razinu statističke značajnosti (P≤0,01) dok je u uzorcima s većim sadržajem karbonata smanjen koeficijent korelacije uz nižu razinu statističke značajnosti (r = 0,44, n = 46), što potvrđuje činjenicu da je Mehlich 3 metoda pogodna za kiselija tla (Warncke, 2012.).

Mehlich 3, kao metoda preporučena za ekstrakciju kationa u kiselim tlima (Warncke i sur., 2012.), očekivano je ekstrahirala tri puta veće količine magnezija iz analiziranih uzoraka tala neovisno o udjelu karbonata. Međutim, kao i kod ekstrakcije kalcija, utvrđena je vrlo visoka korelacijska povezanost (r = 0,90, n = 200) između količine magnezija ekstrahiranog AA i Mehlich 3 metodom u svim analiziranim uzorcima. Vrlo sličnu vrijednost koeficijenta korelacije, obzirom na količinu ekstrahiranog magnezija, dobili su Michaelson i sur. (1987.), Wendt, 1995., Chilimba i sur. (1999.), a Mamo i sur., (2008.) i Alva (1993.) navode da su Mehlich 3 i AA metode značajno korelirale obzirom na količinu ekstrahiranog magnezija. Podjela uzoraka na dvije grupe ovisno o sadržaju karbonata nije utjecala na značajnost korelacijske međuovisnosti istraživanih metoda. U uzorcima s većim sadržajem karbonata utvrđen je nešto viši koeficijent korelacije (r = 0,97, n = 46) u odnosu na uzorke s nižim sadržajem karbonata (r = 0,88, n = 154). Vrijednosti koeficijenata korelacije između količina ekstrahiranog magnezija u analiziranim uzorcima AA i Mehlich 3 metodom u skladu su s navodima Staugaitisi i sur. (2010.).

Općenito, AA metoda ekstrahirala je nekoliko puta manju količinu kalija u odnosu na Mehlich 3 metodu u svim analiziranim uzorcima što je očekivano, obzirom na kiseli ekstraktant Mehlich 3 metode jer se ovom metodom može ekstrahirati i neizmjenjivi kalij (Wolf i sur., 2009.) . Međutim, između ovih metoda utvrđena je vrlo čvrsta korelacijska povezanost (r = 0,98, n = 200) u količini kalija ekstrahiranog AA i Mehlich 3 metodom što je u skladu s istraživanjem Wendta (1995.). Aramrak i sur. (2007.) također dobivaju vrlo značajnu korelaciju između ovih metoda analizirajući tla vrlo širokog pH raspona (4,5-,8). Podjelom uzoraka na dvije grupe prema sadržaju karbonata u istraživanim uzorcima, utvrđena je neznatna razlika u koeficijentima korelacije između ekstrahiranih količina kalija AA i Mehlich 3 metodom. Naime, u uzorcima s manjim sadržajem karbonata koeficijent korelacije bio je nešto niži (r = 0,97, n = 154), a u uzorcima s većim sadržajem karbonata nešto viši (r = 0,99, n = 46). Ovakvi rezultati, visoko značajne korelacijske povezanosti između istraživanih metoda, potvrđuju navode ostalih istraživača (Alva, 1993., Chilimba i sur., 1999., Mamo, i sur., 2008.).

Helmke i sur. (1996.) preporučuju AA i Mehlich 3 metodu za ekstrakciju kalija, a Michaelson i sur. (1987.) dobivaju istu količinu ekstrahiranog kalija ovim metodama u tlima Aljaske.

Prosječna veličina KIK-a utvrđena Mehlich 3 metodom u svim analiziranim uzorcima bila je gotovo dvostruko veća od KIK-a određenog AA metodom. Međutim, između ovih metoda utvrđena je vrlo značajna korelacija ($r = 0,69$, $n = 200$) u vrijednostima KIK-a svih analiziranih uzoraka neovisno o sadržaju karbonata. Podjelom uzoraka na dvije grupe povećao se koeficijent korelacije između veličina KIK-a određenih AA i Mehlich 3 metodom u uzorcima s manjim sadržajem karbonata ($r = 0,86$, $n = 154$), a smanjio u uzorcima s većim sadržajem karbonata ($r = 0,37$, $n = 46$). Smanjena korelacija između veličina KIK-a određenih AA i Mehlich 3 metodom, u uzorcima s većim sadržajem karbonata, posljedica je, u najvećoj mjeri, veće količine kalcija ekstrahiranog Mehlich 3 metodom, a u manjoj mjeri, razlike u količini ekstrahiranog magnezija i kalija (Hochman, 1992.).

4.2.2. Usporedba AA i AA EDTA metode

Između količina kalcija ekstrahiranih AA i AA EDTA metodom utvrđena je vrlo značajna korelacijska povezanost ($r = 0,52$, $n = 200$) iako AA EDTA metoda ekstrahirala pet puta veću količinu kalcija u odnosu na AA metodu u svim analiziranim uzorcima. Ova razlika u dobivenim vrijednostima posljedica je kiselije AA EDTA ekstrakcijske otopine (pH 4,65) u odnosu na AA metodu (pH 7) kao i razlike u vremenu ekstrakcije pri čemu je uz duže izmućkavanje i otapanje slobodnih karbonata došlo do utvrđene razlike između AA i AA EDTA metoda. Podjelom uzoraka prema sadržaju karbonata, u uzorcima s manjim sadržajem karbonata, znatno je porasla korelacija između ovih metoda ($r = 0,92$, $n = 154$). Vrlo slične rezultate dobili su Rodriguez-Suarez i sur. (2007.) ekstrahirajući kalcij kiselih tala, također približno iste vrijednosti kao u ovom istraživanju dobili su u kiselim tlima Csathó i sur. (2000.). U ovom istraživanju vrijednost koeficijenta korelacije značajno se smanjila ($r = 0,02$, $n = 46$) uz izostanak statističke značajnosti u uzorcima tala s većim sadržajem karbonata kao što je i očekivano obzirom na razliku u pH vrijednosti ekstrakcijskih otopina.

AA EDTA metodom ekstrahirana je znatno veća količine magnezija od AA metode analiziranih uzoraka neovisno o sadržaju karbonata, međutim između količina magnezija ekstrahiranih ovim metodama utvrđena je značajna korelacijska povezanost ($r = 0,75$, $n =$

200). Podjelom uzoraka u dvije grupe prema sadržaju karbonata, povećan je koeficijent korelacije (r = 0,88, n = 154) u grupi uzoraka s manjim sadržajem karbonata.

Slične koeficijente korelacije između AA i AA EDTA metode u količini ekstrahiranog magnezija dobili su Csathó i sur. (2000.) i Rodriguez-Suarez i sur. (2007.) istražujući kisela tla. U ovom istraživanju koeficijent korelacije se dodatno povećavao u grupi tala s većim sadržajem karbonata (r = 0,91, n = 46) što potvrđuje navode da su kemizmi ekstrakcije AA EDTA i AA metode slični i podudaraju se u karbonatnim tlima, odnosno da obje metode ekstrahiraju veće količine magnezija iz karbonatnih tala (Begheyn, 1987., Ross, 2011.). Također, podjela uzoraka u grupe odnosno homogeniziranje uzoraka unutar grupa, dovelo je do povećanja korelacijskog koeficijenta u obje grupe uzoraka.

AA EDTA metoda prosječno je ekstrahirala nekoliko puta veću količinu kalija od AA metode, međutim između količina ekstrahiranog kalija ovim metodama utvrđena je vrlo značajna korelacija (r = 0,93, n = 200). Nižu količinu kalija ekstrahiranog AA metodom u odnosu na AA EDTA metodu dobili su Lončarić i sur. (2009.) što objašnjavaju kraćim vremenom ekstrakcije kod AA metode. Podjelom uzoraka na dvije grupe ovisno o sadržaju karbonata povećan je koeficijent korelacije (r = 0,94, n = 154) u uzorcima s manjim sadržajem karbonata. Gotovo isti koeficijent korelacijske povezanosti dobili su Csathó i sur. (2000.) analizirajući kisela tla. Korelacijska međuovisnost ovih metoda povećala se (r = 0,97, n = 46) u uzorcima s većim sadržajem karbonata. Lončarić i sur. (2009.) dobivaju značajnu korelaciju između AA i AA EDTA metode obzirom na količinu ekstrahiranog kalija.

Prosječno, veličina KIK-a određena AA EDTA metodom bila je četiri puta veća od veličine KIK-a određenog AA metodom. Ipak, između ovih metoda utvrđena je statistički vrlo značajna korelacija (r = 0,31, n = 200) u svim analiziranim uzorcima. Međutim, podjelom uzoraka u grupu tala s manjim odnosno većim sadržajem karbonata značajno su se izmijenili korelacijski međuodnosi istraživanih metoda. U grupi tala s manjim sadržajem karbonata utvrđen je skoro dvostruko veći koeficijent korelacije (r = 80, n = 154) između veličine KIK-a određenog AA i AA EDTA metodom. Značajno smanjenje koeficijenta korelacije uz izostanak statističke značajnosti (r = 0,13, n = 46) utvrđeno je između veličine KIK-a u uzorcima tala s većim sadržajem karbonata. Sličan trend utvrđen je u ekstrakciji kalcija AA i AA EDTA metodom u istim uzorcima, pa je tako kalcij utjecao na korelacijsku povezanost veličina KIK-a određenih ovim metodama što potvrđuje navode

Hochmana i sur. (1992.) da povećanje sume kationa odgovara porastu izmjenjivog kalcija u kalciziranim tlima.

4.2.3. Usporedba AA i AL metode

Općenito, AL metoda ekstrahirala je prosječno najveću količinu kalcija iz svih analiziranih uzoraka. Ujedno najveća razlika u količini ekstrahiranog kalcija utvrđena je između AL i AA metode. Korelacijska povezanost između ovih metoda prema količini ekstrahiranog kalcija statistički je vrlo značajna u svim istraživanim uzorcima ($r = 0,51$, $n = 200$). Podjelom uzoraka na osnovu sadržaja karbonata značajno se povećava koeficijent korelacije u uzorcima s manjim sadržajem karbonata ($r = 0,92$, $n = 154$). Kao što je očekivano, povećanjem sadržaja karbonata u uzorcima tala, smanjuje se koeficijent korelacije i izostaje statistička značajnost ($r = 0,14$, $n = 46$). Iako neki autori navode da AA metoda ekstrahira veću količinu kalcija iz tala s većim sadržajem karbonata (Normandin, 1998., Dohrmann, 2005.) prema ovom istraživanju te količine nisu usporedive s metodama čiji ekstraktanti imaju nisku pH vrijednost i posljedično ekstrahiraju velike količine kalcija.

Između AA i AL metode utvrđena je najniža, ali statistički značajna korelacijska povezanost ($r = 0,36$, $n = 200$) u količini ekstrahiranog magnezija u svim uzorcima. Podjelom uzoraka na dvije grupe povećana je korelacijska međuovisnost ($r = 0,79$, $n = 154$) između AA i AL metode, a nešto niži koeficijent korelacije ($r = 0,71$, $n = 46$) utvrđen je u grupi uzoraka s većim sadržajem karbonata. Povećanje korelacijskih koeficijenata podjelom uzoraka u grupe posljedica je homogenizacije uzoraka unutar grupa.

AL metoda ekstrahirala je dvostruko veću količinu kalija od AA metode. Niže vrijednosti kalija ekstrahiranog AA metodom mogu se povezati s kraćim vremenom ekstrakcije AA u odnosu na AL metodu (Lončarić i sur., 2009). Ipak, dobivena razlika nije utjecala na korelacijsku povezanost koja je utvrđena u svim analiziranim uzorcima neovisno o sadržaju karbonata ($r = 0,96$, $n = 200$). Podjela uzoraka prema sadržaju karbonata nije utjecala na korelacijsku povezanost. Isti koeficijent korelacije ($r = 0,97$) utvrđen je između količina ekstrahiranog kalija u obje grupe tala ($n = 154$ i $n = 46$). Korelacijsku povezanost između AA i AL metode utvrdili su Lončarić i sur. (2009.).

Rezultati ekstrakcije natrija dobiveni su AA i AL metodom. AL metoda ekstrahirala je nekoliko puta veće količine natrija od AA metode i nije utvrđena korelacija između količine natrija ekstrahiranog ovim metodama. Helmke i sur. (1996.) te Mamo i sur. (2008.) preporučuju AA metodu za ekstrakciju natrija, a Mamo i sur. (2008.) naglašavaju

da Mehlich 3 metoda nije dobra za ekstrakciju natrija u usporedbi s AA metodom. Ross i sur. (2011.) navode kako natrij, ukoliko je mjerljiv, treba dodati u izračun KIK-a.

Između AA i AL metode utvrđena je najveća razlika u veličini KIK-a u odnosu na sve ostale metode. AL metodom utvrđen je pet puta veći KIK u odnosu na AA metodu. U svim uzorcima, neovisno o sadržaju karbonata, utvrđena je korelacijska povezanost (r = 0,29, n = 200) između veličine KIK-a određenog AA i AL metodom. Podjelom uzoraka u dvije grupe prema sadržaju karbonata povećala se korelacijska povezanost između AA i AL metode (r = 0,75, n = 154) u odnosu na veličinu KIK-a. Povećanjem sadržaja karbonata u istraživanim uzorcima smanjuje se vrijednost koeficijenta korelacije (r = 0,26, n = 46) uz izostanak statističke značajnosti između veličina KIK-a određenih AA i AL metodom. Najveći utjecaj na ovakve korelacijske koeficijente između istraživanih metoda na veličinu KIK-a imala je količina kalcija ekstrahirana AA i AL metodom. Porast sume ukupno izmjenjivih kationa odgovara porastu izmjenjivog kalcija, dok konzistentni porast izmjenjivog magnezija i kalija nije utvrđen u karbonatnim tlima kao što navode Hochman i sur. (1992.).

4.2.4. Usporedba Mehlich 3 i AA EDTA metode

Između Mehlich 3 i AA EDTA metode utvrđena je snažna korelacija (r = 0,78, n = 200) u svim analiziranim uzorcima neovisno o sadržaju karbonata, s tim da je AA EDTA metoda ekstrahirala u prosjeku veću količinu kalcija koja se povećavala u uzorcima tala s većim sadržajem karbonata. Ekstrakcija veće količine kalcija AA EDTA metodom vjerojatno je povezana sa snažnim kelatizirajućim djelovanjem EDTA zbog kojeg je otapanje kalcita bilo neizbježno (Begheyn, 1987.). Podjelom uzoraka na dvije grupe potvrđen je veliki utjecaj karbonata. Naime, korelacijska povezanost povećavala se kod uzoraka s manjim sadržajem karbonata (r = 0,93, n = 154), a smanjivala u uzorcima s većim sadržajem karbonata (r = 0,50, n = 46). Prema dobivenim rezultatima ove metode pogodnije su za ekstrakciju kalcija kiselih tala kao što navode Rodriguez-Suarez i sur., 2007. u svojim istraživanjima.

Između Mehlich 3 i AA DETA metode utvrđena je značajna korelacijska povezanost u svima analiziranim uzorcima (r = 0,88, n = 200) iako je Mehlich 3 metoda ekstrahirala prosječno veću količinu magnezija neovisno o sadržaju karbonata u analiziranim uzorcima. Podjelom uzoraka u dvije grupe prema sadržaju karbonata, utvrđena je vrlo značajna korelacijska povezanost (r = 0,96, n = 154) između količine magnezija ekstrahiranog AA

EDTA i Mehlich 3 metodom koja potvrđuje navode Rodriguez-Suarez i sur., 2007. koji navode da su ove metode pogodne za procjenu magnezija u kiselim tlima.

Također, Sipola i sur. (1994.) navode AA EDTA metodu kao prikladnu za kisela tla. Begheyn (1987.) obrazlaže da EDTA kao jako kelatizirajuće sredstvo „skida“ viševalentne katione s adsorpcijskog kompleksa, ali i neizbježno otapa karbonate prisutne u tlu. Zbog toga su količine magnezija ekstrahirane AA EDTA metodom približne Mehlich 3 metodi pa je u ovom istraživanju dobivena značajna korelacija ($r = 0,96$, $n = 46$) između količine magnezija ekstrahirane AA EDTA i Mehlich 3 metodom u uzorcima s većim sadržajem karbonata.

Mehlich 3 i AA EDTA metoda ekstrahirale su prosječno potpuno istu količinu kalija i visoko značajno korelirale ($r = 0,96$, $n = 200$) u svim analiziranim uzorcima neovisno o sadržaju karbonata. Iz uzoraka tala s manjim sadržajem karbonata ekstrahirana je manja količina kalija AA EDTA metodom u odnosu na Mehlich 3 metodu kao u istraživanju Grzebisz i sur. (1993). Količina ekstrahiranog kalija nije značajno utjecala na korelacijsku međuovisnost ovih metoda, pa se tako u grupi tala s manjim sadržajem karbonata povećala korelacijska međuovisnost ($r = 0,97$, $n = 154$) i potvrdila navode Rodriguez-Suarez i sur. (2007.) o pogodnosti ovih metoda za ekstrakciju kalija u kiselim tlima. Između količine ekstrahiranog kalija, u grupi tala s većim sadržajem karbonata, utvrđena je vrlo značajna korelacija između AA EDTA i Mehlich 3 metode ($r = 0,98$, $n = 46$) što potvrđuje navode Wolf i sur. (2009.) da ekstraktanti kisele pH reakcije ekstrahiraju i neizmjenjivi kalij.

AA EDTA i Mehlich 3 metoda, zbog kemijskog sastava ekstraktanta, nisu mogle ekstrahirati stvarnu količinu natrija iz tla. Zbog toga ovim metodama nije utvrđivan sadržaj natrija u analiziranim uzorcima. Količina natrija na adsorpcijskom kompleksu tala istočne Hrvatske koja su obuhvaćena ovim istraživanjem je mala. Sveukupno u Hrvatskoj alkalna tla zauzimaju 315,5 ha odnosno 0,01 % poljoprivrednih tala (Husnjak i sur., 2011.). Analiziranjem 11 dominantnih tala Hrvatske Tomašić i sur. (2013.) dobivaju vrijednosti natrija ispod granice detekcije instrumenta. Zbog svega navedenog, količine natrija nije važan čimbenik kod određivanja KIK-a u tlima kontinentalne Hrvatske.

Veličina KIK-a određenog AA EDTA metodom bila je dvostruko veća od KIK-a određenog Mehlich 3 metodom u svim analiziranim uzorcima neovisno o sadržaju karbonata. Također, neovisno o sadržaju karbonata u ispitivanim uzorcima između ovih metoda utvrđena je značajna korelacija ($r = 0,75$, $n = 200$). Usporedbom veličina KIK-a dobivenih AA EDTA i Mehlich 3 metodama u uzorcima s manjim sadržajem karbonata dobivena je jača korelacijska povezanost ($r = 0,94$, $n = 154$), a u uzorcima s većim

sadržajem karbonata smanjio se koeficijent korelacije uz istu statističku značajnost (r = 0,47, n = 46).

Smanjenje koeficijenta korelacije između veličina KIK-a u uzorcima s većim sadržajem karbonata posljedica je veće ekstrakcije kalcija s otopinom AA EDTA u odnosu na Mehlich 3 metodu, dok konzistentni porast izmjenjivog magnezija i kalija nije utvrđen (Hochman i sur., 1992.).

4.2.5. Usporedba Mehlich 3 i AL metode

Mehlich 3 metoda ekstrahirala je prosječno nekoliko puta manju količinu kalcija od AL metode. Međutim, u svim uzorcima tala neovisno o sadržaju karbonata utvrđena je jaka korelacijska povezanost između ove dvije metode (r = 0,79, n = 200). Daljnjom podjelom uzoraka prema sadržaju karbonata povećao se koeficijent korelacije u uzorcima s manjim sadržajem karbonata (r = 0,94, n = 154) razlog ovakvim rezultatima vjerojatno je to što su kemizmi ekstrakcije ove dvije metode vrlo slični, prije svega pH vrijednosti ekstrakcijske otopine (AL – pH 3,75, Mehlich 3 – pH 2,5) što ove metode čini pogodnim za ekstrakciju kalcija u kiselim tlima. Obzirom da je AL metodom ekstrahirano više kalcija povećanjem sadržaja karbonata u analiziranim uzorcima tala utvrđena je niža, ali statistički vrlo značajna korelacija (r = 0,49, n = 46).

Između AL i Mehlich 3 metode utvrđena je korelacijska povezanost (r = 0,52, n = 200) u svim uzorcima tala neovisno o sadržaju karbonata iako je AL metoda ekstrahirala veću količinu magnezija u odnosu na Mehlich 3 metodu. Podjelom uzoraka na dvije grupe prema sadržaju karbonata utvrđena je također vrlo značajna korelacija između korištenih metoda. U obje kategorije povećao se koeficijent korelacije, pa je tako u kategoriji tala s manjim sadržajem karbonata utvrđeni koeficijent korelacije iznosio 0,90 (n = 154), a u kategoriji tala s većim sadržajem karbonata utvrđen je niži koeficijent korelacije (r = 0,79, n = 46). Utvrđeno povećanje korelacije između metoda podjelom uzoraka na grupe može se tumačiti povećanjem homogenizacije uzoraka unutar grupa, tj. značajnom razlikom svojstava između grupa tala.

Vrlo slična količina kalija ekstrahirana je Mehlich 3 i AL metodom u svim analiziranim uzorcima, pa je tako utvrđena čvrsta korelacija s visokim koeficijentom korelacije (r = 0,98, n = 200). Podjela uzoraka u dvije grupe prema sadržaju karbonata, nije utjecala na korelaciju između metoda kod tala s većim sadržajem karbonata (r = 0,98, n =

46), a u uzorcima s manjim sadržajem karbonata utvrđena je nešto veća korelacijska međuovisnost (r = 0,99, n = 154).

Obzirom na to da se AL metoda koristi za određivanje lako pristupačnog kalija u tlu u Hrvatskoj (Lončarić, 2006.), a Mehlich 3 metodu preporučuju kao metodu izbora za ekstrakciju izmjenjivog kalija (Ross, 2011., Warncke, 2012.) moguća je značajna korelacijska povezanost između ove dvije metode. Također Wolf i sur.(2009.) navode da kiseli ekstraktanti poput Mehlich 3 otopine ekstrahiraju i neizmjenjivi kalij, što može utjecati na približavanje vrijednosti ekstrahiranog kalija iz svih uzoraka neovisno o sadržaju karbonata.

AL metodom utvrđena prosječna vrijednost KIK-a bila je dvostruko veća od Mehlich 3 metodom utvrđene vrijednosti što nije značajno utjecalo na korelacijsku povezanost ove dvije metode između kojih je utvrđen visoki koeficijent korelacije (r = 0,76, n = 200) između veličina KIK-a. Podjela uzoraka prema sadržaju karbonata značajno je utjecala na korelacijsku povezanost istraživanih metoda. U grupi uzoraka s manjim sadržajem karbonata povećana je korelacijska međuovisnost (r = 0,93, n = 154) istraživanih metoda prema veličini KIK-a, dok se vrijednost korelacijskog koeficijenta (r = 0,42, n = 46) značajno smanjila u grupi tala s većim sadržajem karbonata. Sličan trend utvrđen je pri ekstrakciji kalcija isti metodama, pa je tako količina ekstrahiranog kalcija utjecala na veličinu KIK-a (Hochman i sur., 1992) određenog AL metodom odnosno smanjenje korelacije između KIK-a određenog AL i Mehlich 3 metodom iz uzoraka tala s većim sadržajem karbonata (> 3,5 %).

4.2.6. Usporedba AA EDTA i AL metode

AL metoda ekstrahirala prosječno veću količinu kalcija od AA EDTA metode iz analiziranih uzoraka neovisno o sadržaju karbonata. U svim analiziranim uzorcima utvrđena je značajna korelacijska povezanost između AA EDTA i AL metode (r = 0,86, n = 200). Povećanje koeficijenta korelacije uz veliku statističku značajnost dobiveno je u uzorcima s manjim sadržajem karbonata (r = 0,96, n = 154). Smanjena korelacijska međuovisnost uz istu statističku značajnost ($P \leq 0,01$) utvrđena je u uzorcima s većim sadržajem karbonata (r = 0,65, n = 46). Povećanjem sadržaja karbonata u uzorcima tala ekstrahirano je više kalcija AL metodom što je utjecalo na smanjenje koeficijenta korelacije.

Između AA EDTA i AL metode utvrđena je značajna korelacijska povezanost (r = 0,81, n = 200) u svim analiziranim uzorcima neovisno o sadržaju karbonata iako je AL metodom ekstrahirana značajno veća količina magnezija.

Podjelom uzoraka na dvije grupe ovisno o sadržaju karbonata, povećali su se korelacijski koeficijenti uz istu razinu statističke značajnosti (P≤0,01). Pa je tako u grupi uzoraka s manjim sadržajem karbonata utvrđena korelacija između AA EDTA i AL metode u količini ekstrahiranog magnezija iznosila r = 0,93 (n = 154), a u grupi tala s većim sadržajem karbonata r = 0,89 (n = 46). Za pretpostaviti je da zbog kemizma ekstrakcijskog sredstva, prije svega pH vrijednosti, ove metode koreliraju po količini ekstrahiranog magnezija, a porast vrijednosti korelacijskih koeficijenata u uzorcima unutar grupa posljedica je veće homogenosti uzoraka.

Između AA EDTA i AL metode utvrđena je visoka korelacija (r = 0,97, n = 200) u količini ekstrahiranog kalija između svih analiziranih uzoraka neovisno o sadržaju karbonata. Ipak, AA EDTA metodom dobivene su više vrijednosti kalija što može biti povezano s dodatnim centrifugiranjem kod AAEDTA metode u sporedbi s dužim vremenom ekstrakcije AL metode (Lončarić i sur., 2009). Podjela uzoraka na grupe ovisno o sadržaju karbonatna nije utjecala na značajnost ispitivanih korelacija. Nešto niži koeficijent korelacije (r = 0,96, n = 154) u količini ekstrahiranog kalija AL i AA EDTA metodom utvrđen je između uzoraka s manjim sadržajem karbonata. Na istoj razini statističke značajnosti (P≤0,01) utvrđena je visoka korelacijska povezanost (r = 99, n = 46) između količina kalija ekstrahiranih AL i AA EDTA metodom. Također, Lončarić i sur. (2009.) utvrdili su visoku korelacijsku povezanost (r = 0,94, n = 144) između AA EDTA i AL metode u odnosu na količinu ekstrahiranog kalija iz različitih tala.

AL metodom utvrđena je prosječno veća vrijednost KIK-a u odnosu na AA EDTA metodu. Prema veličini KIK-a između ovih metoda utvrđena je značajna korelacijska povezanost (r = 0,86, n = 200) u svim analiziranim uzorcima neovisno o sadržaju karbonata. Povećanje korelacije (r = 0,95, n = 154) između veličina KIK-a utvrđeno je u grupi uzoraka s manjim sadržajem karbonata. Povećanjem sadržaja karbonata u uzorcima tala, padao je koeficijent korelacije (r = 0,65, n = 46) između veličina KIK-a određenih AL i AA EDTA metodom. Veličina KIK-a odnosno porast u ukupno izmjenjivim kationima odgovara porastu izmjenjivog kalcija, dok konzistentni porast izmjenjivog magnezija i kalija nije utvrđen u karbonatnim tlima (Hochman i sur.,1992.).

4.2.7. Usporedba $BaCl_2$ i AA metode

Prosječno, AA metodom dobiveni KIK je manji od KIK-a određenog $BaCl_2$ metodom (9,9 cmol(+)kg^{-1} prema 16,6 cmol(+)kg^{-1} tla) u svim analiziranim uzorcima neovisno o sadržaju karbonata. Dobiveni odnos prosječnih vrijednosti KIK-a utvrđenog AA i $BaCl_2$ metodom u tlima istočne Hrvatske potvrdila su istraživanja Zebec i sur. (2014.). Veću vrijednost KIK-a određenog $BaCl_2$ dobili su Nwachokor i sur., 2007., Prat i sur., 1954., dok Lee i sur., 1985. dobivaju puno više vrijednosti KIK-a AA metodom u odnosu na KIK određen izmjenom s barijevim ionima kao saturirajućim kationom. Ipak između AA i $BaCl_2$ metode utvrđena je značajna korelacijska povezanost ($r = 0,55$, $n = 56$) u svim analiziranim uzorcima neovisno o sadržaju karbonata. Podjelom uzoraka na dvije grupe prema sadržaju karbonata, značajno su se izmijenile korelacijske povezanosti. Naime, u uzorcima s manjim sadržajem karbonata povećao se koeficijent koelacije ($r = 0,59$, $n = 45$) između veličina KIK-a određenih AA i $BaCl_2$ metodom uz istu razinu statističke značajnosti ($P \leq 0,01$). Hendershot i sur. (1986.) preporučuju $BaCl_2$metodu za rutinsku analizu kiselih tala, dok Dohrmann i sur. (2010.) izvještavaju o pogreškama u rezultatima zbog povećane količine kalcija u uzorcima. Niži koeficijent korelacije bez statističke značajnosti ($r = 0,44$, $n = 11$) utvrđen je između veličina KIK-a određenih u uzorcima tala s većim sadržajem karbonata. Wang i sur. (2005.) navode da je interferencija $CaCO_3$ na KIK nezaobilazna iako ekstrakcijska otopina ima pH 8 ili 8,2.

4.2.8. Usporedba $BaCl_2$ i Mehlich 3 metode

Mehlich 3 metodom određena veličina KIK-a bila je veća od KIK-a određenog $BaCl_2$ metodom u analiziranim uzorcima neovisno o sadržaju karbonata. Utvrđeni koeficijent korelacije bio je vrlo nizak i bez statističke značajnosti ($r = 0,26$, $n = 26$). Uspoređujući korelacije između veličina KIK-a određenih $BaCl_2$ i Mehlich 3 metodom ovisno o sadržaju karbonata uočavaju se velika odstupanja. U grupi tala s manjim sadržajem karbonata utvrđena je značajna korelacijska međuovisnost ($r = 0,78$, $n = 45$) između veličina KIK-a određenih $BaCl_2$ i Mehlich 3 metodom. Značajno smanjen koeficijent korelacije, između $BaCl_2$ i Mehlich 3 metode, bez statističke značajnosti ($r = 0,25$, $n = 11$) utvrđen je u grupi uzoraka s većim sadržajem karbonata. Ovakvi rezultati u potpunosti se slažu s navodima Ngewoh i sur. (1989.) da se $BaCl_2$ rezultati KIK-a podudaraju s rezultatima Mehlich 3 metode pri analizi ispranih tala.

4.2.9. Usporedba $BaCl_2$ i AA EDTA metode

Između $BaCl_2$ i AA EDTA metode nije utvrđena korelacijska povezanost (r = 0,010, n = 56) u veličini KIK-a svih analiziranih uzoraka. Podjela u grupe prema sadržaju karbonata značajno je utjecala na korelacijsku međuovisnost istraživanih metoda za određivanje KIK-a. Pa je tako u uzorcima s manjim sadržajem karbonata značajno povećan koeficijent korelacije (r = 0,74, n = 45) uz visoku statističku značajnost ($P \leq 0,001$). Porastom sadržaja karbonata u ispitivanim uzorcima pada vrijednost koeficijenta korelacije (r = 0,31, n = 11) uz izostanak statističke značajnosti između $BaCl_2$ i AA EDTA metode.

4.2.10. Usporedba $BaCl_2$ i AL metode

Prosječno, najveća razlika u veličini KIK-a utvrđena je između $BaCl_2$ i AL metode, te stoga između ovih metoda nije utvrđena korelacijska povezanost (r = 0,04, n = 56) u svim analiziranim uzorcima. Međutim, značajno povećanje korelacijske međuovisnosti (r = 0,64, n = 45) utvrđeno je u grupi uzoraka s manjim sadržajem karbonata. Vjerojatno je AL metoda s niskim pH ekstrakcijske otopine nasuprot $BaCl_2$ metodi otopila prisutne karbonate i soli u uzorcima tala s većim sadržajem karbonata i dovela do smanjenja korelacije (r = 0,45, n = 11) uz izostanak statističke značajnosti.

4.3. Modeli predviđanja KIK-a

Modeli predviđanja KIK-a kao nezavisne varijable mogu koristiti pH vrijednost, sadržaj humusa, gline (Manrique i sur., 1991.), pijeska, praha, organskog ugljika (Seilsepour i sur., 2008., Rashidi i sur., 2008., Rashidi, 2008.). U ovom istraživanju kao ulazne nezavisne varijable korištena je razllka pH, sadržaj humusa, praha i gline.

4.3.1. Modeli predviđanja AA metodom

Modeli predviđanja KIK-a AA metodom dobiveni su na temelju 200 uzoraka tala, a podijeljeni su u četiri razine prema broju ulaznih nezavisnih varijabli. Od svih modela I razine najmanje odstupanje modela (22,63 %) dobiveno je modelom: KIK ($cmol(+)kg^{-1}$) = 5,05+0,26 · glina (%). Pozitivnu korelaciju između KIK-a i gline utvrdili su Petersen i sur. (1996.), a doprinos gline u procjeni KIK-a može biti veći od humusa i pH reakcije, što dodatno ovisi o ispitivanom horizontu tla (Kadeba i sur., 1976., Martel i sur., 1978., Asadu,

1990., Wilding, 1996.). Statistički vrlo značajnu korelaciju između gline i KIK-a uz doprinos od 62,4 % utvrdio je Sahrawat (1983.).

U teksturnom sastavu tla frakcija gline značajno povećava veličinu KIK-a u odnosu na ostale frakcije (Leinweber i sur., 1993., Jones, 2001.). Krupnije teksturne frakcije, ukoliko su obložene glinom, dovode do povećanja KIK-a tla (Morrás, 1995., Turpault, 1996.).

Očekivano, uključivanjem dodatnih vrijednosti u multiplu regresijsku jednadžbu povećala se preciznost modela II razine, a najveća preciznost (80,66 %) utvrđena je kod modela: KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 3,15+ 1,2 · humus (%) + 0,20 · glina (%). Uz već prije spomenuti doprinos gline veličini KIK-a, organska tvar tla također doprinosi veličini KIK-a, prema Yuan i sur. (1965.) između 66,4 % i 96,5 %. Visoku korelacijsku međuovisnost KIK-a i humusa (r = 0,8440) utvrdili su Aprile i sur. (2012.). Dominantan doprinos organske tvari KIK-u utvrđen je u površinskim horizontima šumskih, pješčanih i ostalih tala (Kadeba i sur., 1976., Krogh i sur., 2000., Asadu, 1990., Wilding, 1996., Asadu, 1997.). Doprinos frakcije organske tvari vezane na mineralnu komponentu iznosi 97 % KIK-a (Beldin i sur., 2007.), a organomineralna frakcija veličine gline odgovorna je za 80 % KIK-a (Guibert, 2002.) što je utjecalo na povećanje preciznosti modela.

Uključivanjem tri nezavisne varijable, odnosno vrijednosti pH razlike, sadržaja humusa (%) i sadržaja gline (%), dodatno je smanjeno odstupanje modela. Unutar III razine modela, najveća preciznost utvrđena je kod modela: KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 4,93 - 1,6 · pH razlika + 1,07 · humus (%) + 0,22 · glina (%). Kod ovog modela odstupanje je 18,77 % na analiziranih 200 uzoraka. Uključivanje pH razlike u model podiglo je razinu preciznosti modela predviđanja KIK-a AA metodom u manjoj mjeri od uključivanja humusa i gline. Međutim, Helling i sur. (1964.) zaključuju da doprinos humusa KIK-u raste s povećanjem pH vrijednosti s 19 % na 45 % promjenom pH tla sa 2,5 na pH 8. Ma i sur. (1999.) navode da povećanje pH vrijednosti podiže razinu negativnog naboja i povećava vrijednosti KIK-a kaolinita.

Ista razina preciznosti modela (81,23 %) utvrđena je u IV razini modela kada su uključene sve varijable, KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 4,80 - 1,62 · pH razlika + 1,06 · humus + 0,005 · prah + 0,22 · glina. Prah kao nezavisna varijabla nije značajno utjecao na preciznost modela u ovom istraživanju. Manji doprinos praha KIK-u tla, svega 15 %, navode Curtin i Rostad (1997.). Drugi autori navode gotovo dvostruko veći doprinos praha KIK-u (Asadu, 1997., Oorts i sur., 2003.). Međutim, mnogi modeli predviđanja KIK-a specifični su za regiju istraživanja i pouzdani za određeni tip tala (Rashidi i sur., 2008.).

4.3.2. Modeli predviđanja $BaCl_2$ metodom

U ovom istraživanju kreirani su modeli predviđanja KIK-a na temelju $BaCl_2$ metode u 56 uzoraka tala uključujući iste analitičke vrijednosti osnovnih svojstava tala kao ulazne varijable. U prvoj razini modela gdje je u predviđanje modela uključena jedna ulazna vrijednost, najveća preciznost (73,11 %) utvrđena je kod modela: KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 6,14 + 4,94 · humus (%). Veliki utjecaj koji ima organska tvar na veličinu KIK-a povećala je preciznost modela i potvrdila rezultate brojnih istraživanja na različitim tlima (Yuan i sur., 1967., Kadeba i sur., 1976., Parfitt i sur., 1995., Krogh i sur., 2000., Rashidi i sur., 2008., Aprile i sur., 2012.). Prema Wrightu i sur. (1972.) veličina KIK-a organske tvari je 295 cmol(+)kg^{-1}, a Parfitt i sur. (1995.) procjenjuju veličinu KIK-a na 330 cmol(+)kg^{-1}. Uvođenjem dodatne varijable u modele II razine najveća preciznost (77,01 %) utvrđena je kod modela u čiju jednažbu su uvedene uz vrijednosti humusa i vrijednosti gline: KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 0,11 + 5,22 · humus (%) + 0,28 · glina (%). Smanjenje odstupanja modela posljedica je utjecaja gline na veličinu KIK-a. Kapacitet vezanja kationa značajno se povećava smanjivanjem promjera čestica tla (Leinweber i sur., 1993., Jones, 2001.) odnosno povećanjem količine glinene frakcije u tlu. Doprinos finog praha i gline KIK-u kreće se između 76 % i 90 % (Oorts i sur., 2003.). Zbog važnosti humusa i gline za kationsko izmjenjivački kapacitet tla varijacije u sastavu i sadržaju humusa i gline odgovorne su za 59 % varijacija u KIK-u tla (Drake i sur., 1982.). Očekivano povećanje preciznosti modela utvrđeno je u modelima III razine. Najmanje odstupanje modela (23,08 %) utvrđeno je kod modela s pH razlikom, humusom i glinom kao ulaznim varijablama: KIK (cmol(+)kg^{-1}) = 1,10 - 1,06 · pH razlika + 5,19 · humus (%) + 0,29 · glina (%). Nešto veće odstupanje modela (23,69 %) ali uz veću korelaciju (r = 0,76) utvrđeno je kod modela u koji je osim humusa i gline uključen prah kao nezavisna varijabla: KIK (cmol(+)kg^{-1}) = -5,19 + 4,20 · humus (%) + 0,22 · prah (%) + 0,29 · glina (%). Dodatnim uključivanjem svih varijabli u model IV razine povećana je preciznost modela (77,75 %) i korelacijska međuovisnost (r = 0,77): KIK (cmol(+)kg^{-1}) = -3,80 - 1,93 · pH razlika + 4,07 · humus (%) + 0,24 · prah (%) + 0,32 · glina (%). U predviđanju modela KIK-a $BaCl_2$ metodom utvrđen je veći utjecaj praha na preciznost modela u odnosu na AA model što potvrđuje navode Rashidi i sur. (2008.) kako predviđeni modeli ovise o ulaznim varijablama. Naime, zbog smanjenog broja uzoraka u odnosu na AA metodu, a na temelju kojih su kreirani modeli $BaCl_2$ metodom, postoji mogućnost jačeg utjecaja fizikalnih svojstava odabranih uzoraka (sadržaj praha). Dokazi u literaturi upućuju da frakcije praha i pijeska mogu značajno

doprinijeti visini KIK-a tla (Joffe i Kunin 1943., Karim i Islam 1956., Mcaleese i Mcconaghy 1957., Sanchez 1969., Martini 1970., Curtin 1987., Asadu 1997.) prema navodima Peinemann i sur. (2000.).

5. ZAKLJUČCI

Usporednim metodama ekstrakcije dobivene su različite vrijednosti kationa. Najveća razlika između pojedinih metoda dobivena je u količini ekstrahiranog kalcija, zatim magnezija, kalija i natrija.

Količina kationa ekstrahirana iz svih analiziranih uzoraka tala:

- AA metodom kretala se od 45,83 do 4247 mg Ca^{2+} kg^{-1}, od 19,65 do 706 mg Mg^{2+} kg^{-1}, od 16,19 do 208 mg K^{+} kg^{-1}, te od 7,27 do 59,85 mg Na^{+} kg^{-1}.
- Mehlich 3 metodom kretala se u rasponu od 39,7 do 16700 mg Ca^{2+} kg^{-1}, od 26,4 do 2085 mg Mg^{2+} kg^{-1}, od 43,24 do 477 mg K^{+} kg^{-1}.
- AA EDTA metodom kretala se u rasponu od 25,1 do 53200 mg Ca^{2+} kg^{-1}, od 44,6 do 3149 mg Mg^{2+} kg^{-1}, te od 38,04 do 579 mg K^{+} kg^{-1}.
- AL metodom kretala se od 45,4 do 92040 mg Ca^{2+} kg^{-1}, od 38,34 do 10262 mg Mg^{2+} kg^{-1}, od 37,42 do 526 mg K^{+} kg^{-1} te od 30,2 mg Na^{+} kg^{-1}do 324 mg Na^{+} kg-^{1}.

Prosječne vrijednosti kationa utvrđene u ekstrakcijskim otopinama različitih metoda međusobno su se razlikovale za pojedine katione:

- Kalcij: AA (1569 Ca^{2+} kg^{-1}), Mehlich 3 (3803 Ca^{2+} kg^{-1}), AA EDTA (8200 Ca^{2+} kg^{-1}), AL (9348 Ca^{2+} kg^{-1}).
- Magnezij: AA (179 Mg^{2+} kg^{-1}), AA EDTA (465 Mg^{2+} kg^{-1}), Mehlich 3 (533 Mg^{2+} kg^{-1}), AL (743 Mg^{2+} kg^{-1}).
- Kalij: AA (70,88 K^{+} kg^{-1}), AL (157 K^{+} kg^{-1}), Mehlich 3 (161 K^{+} kg^{-1}), AA EDTA (161 K^{+} kg^{-1}).
- Natrij: AA (15,07 Na^{+} kg^{-1}), AL (79,49 Na^{+} kg^{-1}).

Sadržaj kalcijevog karbonata u tlu odnosno pH reakcija tla i pH ekstrakcijskog sredstva snažno su utjecali na količinu ekstrahiranih kationa (kalcija) i posljedično veličinu KIK-a stoga je i preciznost usporedbe metoda za određivanja kationa ovisila o sadržaju karbonata u tlu.

Kod usporednih analiza kalcija utvrđeni su vrlo visoki koeficijenti korelacije, neovisno o sadržaju karbonata, između AL i AA EDTA metoda ($r = 0,86$) kao i između Mehlich 3 i AA metode ($r = 0,85$).

Najviši koeficijent korelacije kod analize magnezija utvrđen je između Mehlich 3 i AA metoda (r = 0,90), a najniži između AL i AA metoda (r = 0,36).
Najviša korelacijska povezanost kod analize kalija utvrđena je između Mehlich 3 metode i AA i AL metoda (r = 0,98). Najniži, iako vrlo visok koeficijent korelacije utvrđen je između AA EDTA i AA metoda (r = 0,93).
Između AA i AL metode korištenih za ekstrakciju natrija utvrđeni su vrlo niski koeficijenti korelacije, bez statističke značajnosti.

Svi uzorci tala neovisno o sadržaju karbonata prosječno su na adsorpcijskom kompleksu imali 66,53 % kalcija, 13,43 % magnezija, 1,75 % kalija, 0,61 % natrija i 40,66 % kiselih kationa.
Podjelom uzoraka prema sadržaju karbonata utvrđeno je da uzorci s manjim sadržajem karbonata sadrže na adsorpcijskom kompleksu 59,4 % kalcija, 15,17 % magnezija, 1,83 % kalija, 0,65 % natrija i 40,66 % kiselih kationa.
Uzorci s većim sadržajem karbonata od 3,5 % nisu sadržavali kisele katione, a udio kalcija je iznosio prosječno 90,41 %, magnezija 7,6 %, kalija 1,49 %, a natrija 0,48 %.

Količine kationa ekstrahirane $BaCl_2$ metodom kretale su se od 522 do 9544 mg Ca^{2+} kg^{-1} (prosječno 2715 mg Ca^{2+} kg^{-1}), od 46,76 do 829 mg Mg^{2+} kg^{-1} (prosječno 309 mg Mg^{2+} kg^{-1}) , dok je količina kalija bila od 51,88 mg K^+ kg^{-1} do 922 mg K^+ kg^{-1} (prosječno 231 mg K^+ kg^{-1}), a natrija između 20,76 mg Na^+ kg^{-1} i 133 mg Na^+ kg^{-1} (prosječno 65,97 mg Na^+ kg^{-1}).
Koeficijenti korelacije između $BaCl_2$ metode i ostalih metoda korištenih u istraživanju utvrđeni su za odabrane uzorke tala pri čemu je najviši koeficijent korelacije između $BaCl_2$ i AA metode za kalcij iznosio r = 0,73, a najniži bez statističke značajnosti između $BaCl_2$ i Mehlich 3 metode (r = 0,13).
Najviši koeficijent korelacije za magnezij utvrđen je između $BaCl_2$ i AA metode (r = 0,96), a najmanji bez statističke značajnosti (r = 0,08) između $BaCl_2$ i AL metode.
Najviši koeficijent korelacije za kalij utvrđen je između $BaCl_2$ i AA EDTA metode (r = 0,97) dok je najniži koeficijent korelacije utvrđen između $BaCl_2$ i AA metode (r = 0,58).
Između $BaCl_2$, AA i AL metode korištenih za ekstrakciju natrija utvrđeni su vrlo niski koeficijenti korelacije, bez statističke značajnosti.

Prosječne vrijednosti KIK-a razlikovale su se ovisno o korištenoj metodi pa je tako njamanji KIK dobiven AA metodom (11,37 cmol(+)kg^{-1}), nešto veći $BaCl_2$ metodom (16,57 cmol(+)kg^{-1}), zatim Mehlich 3 metodom (25,60 cmol(+)kg^{-1}), najveći KIK dobiven je AA EDTA (47 cmol(+)kg^{-1}) i AL (55,34 cmol(+)kg^{-1}) metodama.

Visoka preciznost usporedbe između metoda $BaCl_2$, AA, Mehlich 3, AA EDTA i AL utvrđena je u uzorcima tala s manjim sadržajem karbonata te se pomoću metoda koje se ne koriste za određivanje KIK-a može s visokom preciznošću predvidjeti njegova veličina čime se doprinosi preciznijoj, bržoj i jeftinijoj ocjeni KIK-a u tlu.

Dobiveni rezultati analize kemijskih (pH, humus) i fizikalnih (prah, glina) svojstava uzoraka tala korišteni su kao ulazne vrijednosti odnosno nezavisne varijable za kreiranje IV razine modela predviđanja KIK-a AA metodom:

1. Najniži koeficijent korelacije utvrđen je kod modela I gdje je pH razlika uvedena kao analitička vrijednost odnosno nezavisna varijabla pri čemu je također utvrđena i najmanja preciznost modela (29,39 %).
2. Najveća preciznost u I razini modela iznosila je 77,37 % uz izrazito nisku „p“ vrijednost ($P \leq 0,001$) kada je kao nezavisna varijabla korištena glina.
3. Najveća preciznost (80,66 %) i korelacijska povezanost ($r = 0,74$) u II razini modela dobivena je uvođenjem humusa i gline kao nezavisnih varijabli.
4. Povećana preciznost modela III razine utvrđena je u modelu sa razlikom pH, humusom i glinom (81,23 %).
5. Uključivanjem svih analitičkih podataka u model IV razine (razlika pH, humus, prah, glina) utvrđena je visoka preciznost modela uz statistički vrlo značajnu korelacijsku povezanost ($r = 0,75$).

Kreiranje modela u IV razine za predviđanje KIK-a $BaCl_2$ metodom provedeno je na temelju 56 odabranih uzoraka tala čiji su analitički rezultati kemijskih i fizikalnih svojstava korišteni kao ulazne vrijednosti:

1. Općenito od svih modela najmanja preciznost iznosila je 37,74 % u modelima I razine gdje je razlika aktualne i supstitucijske pH vrijednosti uvedena kao nezavisna varijabla.

2. Najveća preciznost u I razini modela iznosila je 73,01 % uz visoki koeficijent korelacije (r = 0,60) kada je kao nezavisna varijabla korištena glina.
3. Kod modela II razine najveća preciznost bila je 77,01 % kada su humus i glina uvedene kao ulazne vrijednosti.
4. Najveća preciznost III razine modela (76,92 %) utvrđena je kod modela sa pH razlikom, humusom i glinom uz relatvno visoki koeficijent korelacije (r = 0,71).
5. Uvođenjem analitičkih rezultata svih odabranih kemijskih i fizikalnih svojstava u kreiranje modela povećana je preciznost modela IV razine na 77,75 % uz najvišu korelacijsku povezanost u odnosu na sve ostale modele (r = 77,75).

Utvrđena visoka preciznost ovih modela omogućuje pouzdano uključivanje uvijek dostupnih laboratorijskih podataka za različita tla. Njihova primjenjvost je u tome što mogu dati nove podatke već na temelju sadržaja samo humusa ili gline. Iako je dovoljan jedan ulazni podatak, preciznost modela značajno povećavaju ostali dostupni podaci kao što je razlika između aktualne i supstitucijske kiselosti ili sadržaj praha.

6. LITERATURA

1. Allison, F.E. (1973.): Soil organic matter and its role in crop production. Development in soil science 3. Elsevier scientific publishing company, The Netherlands. ISBN 0-444-41017-1.
2. Altaf, U., Bhatti, H.N., Murtaza, G., Ali, M.A. (2000.): Effect of pH and Organic Matter on Monovalent-Divalent Cation Exchange Equilibria in Medium Textured Soils. International Journal of Agriculture and Biology, 2 (1-2): 92-94.
3. Alva, A.K. (1993.): Comparison of Mehlich 3, Mehlich 1, ammonium bicarbonate-DTPA, 1.0 M ammonium acetate, and 0.2 M ammonium chloride for extraction of calcium, magnesium, phosphorus, and potassium for a wide range of soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 24 (7-8): 603-612.
4. Amacher, M.C., Henderson, R.E., Breithaupt, M.D., Seale, C.L., LaBauve, J.M. (1990.): Unbuffered and buffered salt methods for exchangeable cations and effective cation-exchange capacity. Soil Science Society of America Journal, 54 (4): 1036-1042.
5. Aprile, F., Lorandi, R. (2012.): Evaluation of Cation Exchange Capacity in Tropical Soils Using Four Different Anlytical Methods. Journal of Agricultural Science, 4 (6): 278-289.
6. Aramrak, S., Chanchareonsook, J., Sarobol, E. (2007.): Assessment of available phosphorus and potassium in soils by the Melich-3 extraction method. Proceedings of the 45th Kasetsart University Annual Conference, Bangkok, Thailand, ISBN 978-974-537-996-1, p.p.50-57.
7. Aramrak, S., Chanchareonsook, J., Suwannarat, C., Sarobol, E. (2007.): Assessment of Multielement Extractants for Prediction of Avilable Potassium in Thai Soils. Kasetsart Journal (Natural Science) 41 (3): 461-466.
8. Asadu, C.L.A, Diels, J., Vanlauwe, B. (1997.): A comparison of the contributions of clay, silt, and organic matter to the effective CEC of soils of subSaharan Africa. Soil Science, 162 (11): 785-794.
9. Asadu C.L.A., Akamigbo, F.O.R. (1990.): Relative contribution of organic matter and clay fractions to cation exchange capacity of soils in southeastern Nigeria. Samaru J. Agric. Res., 7:17-23.
10. Begheyn, L. Th. (1987.): A rapid method to determine cation exchange capacity and exchangeable bases in calcareous, gypsiferous, saline and sodic soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 18 (9): 911-932.
11. Bell, M. A., Keulen, J. V. (1995.): Soil pedotransfer functions for four Mexican soils. Soil Science Society of America Journal, 59: 865-871.
12. Beldin, S. I., Caldwell, B.A., Sollins, P., Sulzman, E.W., Lajtha, K., Crow, S.E. (2007.): Cation exchange capacity of density fractions from paired conifer/grassland soils. Biology and fertility of soils, 43 (6): 837-841.

13. Bensa, A., Sever, Z., Bogunović, M., Krklec, K. (2011.): Utjecaj načina korištenja zemljišta na količinu i sastav humusa kod pseudogleja. 46. hrvatski i 6. međunarodni simpozij agronoma, 22.
14. Biško, A., Milinović, B., Savić, Z., Čoga, L., Jurkić, V., slunjski, S. (2009.): Sadržaj humusa u tlima RH namijenjenim za podizanje trajnih nasada. Zbornik radova znanstveno stručnog skupa „tehnologije zbrinjavnja otpada i zaštite tla“, Zadar, 61-66.
15. Bogunović, M., Vidaček, Ž., Racz, Z., Husnjak, S., Sraka, M. (1996.): Namjenska pedološka karta Republike Hrvatske u mjerilu 1:300000, Zavod za pedologiju Agronomskog fakulteta u Zagrebu, Zagreb.
16. Bortolon, L., Gianello, C., Schlindwein, J. A. (2010.): Available potassium in soils of southern Brazil estimated by multielement methods. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 34 (5).
17. Bortolon, L., Gianellob, C. (2012.): Multielement Extraction from Southern Brazilian Soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 43 (12): 1615-1624.
18. Ciesielski, H., Sterckeman, T. (1997.): A comparison between three methods for the determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils. Agronomie, 17: 9-16.
19. Cheng, S.F., Huang, C.Y., Lin, Min-Siou (2012.): Sodium acetate method for determining CEC of cadmium-contaminated soil. Sustain. Environ. Res., 22 (2): 85-89.
20. Chilimba, A.D.C., Mughogho, S.K., Wendt, J. (1999.): Mehlich 3 or modified olsen for soil testing in Malawi. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 30 (7-8): 1231-1250.
21. Chesworth, W. (2008): Encyclopedia of Soil Science. Springer, The Netherlands, ISBN 978-1-4020-3995.
22. Csathó, P., Debreczeni, K., Sárdi, K. (2000.): K-Ca-Mg interactions in winter wheat in a network of Hungarian long-term field trials. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 31 (11-14): 2067-2079.
23. Curtin, D., Rostad, H.P.W. (1997.): Cation exchange and buffer potential of Saskatchewan soils estimated from texture, organic matter and pH. Canadian Journal of Soil Science, 77(4):621-626.
24. Dai, Z., Liu Y., Wang X., Zhao D. (1998.): Changes in pH, CEC and exchangeable acidity of some forest soils in southern China during the last 32–35 years. Water, Air & Soil Pollution, 108 (3-4): 377-390.
25. Dohrmann, R. (2006.): Problems in CEC determination of calcareous clayey sediments using the ammonium acetate method. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 169: 330-334.
26. Dohrmann, R. (2006.): Cation exchange capacity methodology I: An efficient model for the detection of incorrect cation exchange capacity and exchangeable cation results. Applied Clay Science, 34 (1-4 Special Issue): 31-37.

27. Dohrmann, R., Kaufhold, S. (2010.): Selection strategy for the most siutable CEC method for clay barrier characterisation. Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement 4th international meeting-march 2010.- Nantes, France.
28. Drake, E. H., Motto, H. L. (1982.): An Analysis of the Effect of Clay and Organic Matter Content on the Cation Exchange Capacity of New Jersey Soils. Soil Science, 133(5):261-324.
29. Effron, D., Jimenez, M.P., De La Hora, A.M. (2000.): Soil-pH cation exchange capacity for acid soils: Method of measurement. Agrochimica, 44 (1-2): 61-68.
30. Egner, H., Riehm, H., Domingo, W.R. (1960.): Untersuchungen über die chemische Bodenanalyse als Grundlage für die Beurteilung des Nahrstoffzustandes der Boden II. Chemische Extractionsmetoden zu Phosphor- und Kaliumbestimmung. Lantbr. Hogsk. Annlr. W.R. 26: 199-215.
31. Evans, C.E., McGuire, J.A. (1990.): Comparison of soil test extractants on Alabama soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 21 (13-16): 1037-1050.
32. Gao, G., Chang, C. (1996.): Changes in CEC and particle size distribution of soils associated with long-term annual applications of cattle feedlot manure. Soil Science, 161 (2): 115-120.
33. Golden, L.B., Gammon, N., Thomas, R.P. (1943.): A Comparison of Methods of Determining the Exchangeable Cations and the exchange capacity of Maryland Soils. Soil Sceience Society Journal of America, 7: 154-161.
34. Gračanin, M., Verlić, J. (1941.): Prilog poznavanju adsorpcijskoga kompleksa hrvatskih podzolastih tala. Rad hrvatske akademije znanosti i umjetnosti, knjiga 271, 157-193, Zagreb.
35. Grim, R.E. (1968.): Cation Exchange Capacity of clay minerals in Clay Mineralogy. Mc Grow-Hill, New York.
36. Grzebisz, W., Oertli, J.J. (1993.): Eveluation of universal extractants for determining plant available potassium in intensively cultivated soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 24 (11-12): 1295-1308.
37. Grupa autora (1964.-1986.): Osnovna pedološka karta Republike Hrvatske
38. Guibert, H. (2002.): Kinetics of soil organic matter particle size and consequences for the cation exchange capacity of Alfisols. World Congress of Soil Science, 17, 2002-08-14/2002-08-20, Bangkok, Thailande.
39. Hanna, W. J., Reed, J. F. (1948.): A Comparison of Ammonium Acetate and Buffered Barium Chloride Methods for Determining Cation-Exchange Properties of Limed Soils. Soil Science, 66 (6): 447-458.
40. Harada, Y., Inoko, A. (1980.): The measurement of the cation-exchenge capacity of composts for the estimation of the degree of the maturity. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 21 (1): 127-134.

41. Helling, C.S., Chesters, G., Corey, R. B. (1964.): Contribution of Organic Matter and Clay to Soil Cation-Exchange Capacity as Affected by the pH of the Saturating Solution. Soil Science Society of America Journal, 28 (4): 517-520.
42. Helmke, P.A., Sparks, D.L. (1996.): Lithium, sodium, potassium, rubidium, and cesium. Methods of soil analysis. Part 3 - chemical methods, ISBN 0-89118-825-8, 551-574.
43. Hendershot, H.W., Duquette, M. (1986.): A Simple Barium Chloride Method for Determining Cation Exchange Capacity and Exchangeable Cations. Soil Science Society of America Journal, 50 (3): 605-608.
44. Hochman, Z., Edmeades, D.C., White, E. (1992.): Changes in effective cation exchange capacity and exchangeable aluminum with soil pH in lime-amended field soils. Australian Journal of Soil Research, 30 (2): 177 – 187.
45. Horn, A., Düring, R.A., Gäth, S. (2005.): Comparison of the prediction efficiency of two pedotransfer functions for soil cation-exchange capacity. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 168 (3): 372-374.
46. HRN ISO 11464 (2004.). Soil qality. Pretreatment of samples for physico-chemical analyses. Croatian Standards Institute (Zagreb).
47. Husnjak, S., Romić, M., Poljak, M., Pernar, N. (2011.): Recommendations for soil mamagement in Croatia. Agriculturae Conspectus Scientificus, 76 (1-8): 1-8.
48. ISO (2005.): Soil quality. Determination of pH. International standard. ISO 10390.
49. ISO (2006.): Soil quality. Pretreatment of samples for physico-chemical analyses. ISO 11464.
50. ISO (2009.): Soil quality. Determination of particle size distribution in mineral soil material – Method by sieving and sedimentation. ISO 11277.
51. ISO (1998.): Soil quality. Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation. HRN ISO14235.
52. ISO (1994.), Cor 1 (1996.): Soil quality. Determination of effective cation exchange capacity and base saturation level using barium chloride solution. HRN ISO 11260.
53. ISO (1995.): Soil quality. Determination of carbonate content. Volumetric method. HRN ISO 10693.
54. Ivezić, M., Vukadinović, V. (1985.): Primjena mikroračunara u analizi varijance jednodimenzionalne i dvodimenzionalne klasifikacije. Znanost i praksa u poljoprivredi i prehrambenoj tehnologiji, 15: 36-51.
55. Jones, J.B. (2001.): Laboratory Guide for Conducting Soil Tests and Plant Analysis. Boca Raton, London, New York, Washington D.C., CRC Press, 79-93.
56. Jones, J.B. (2003.): Agronomic handbook. Management of Crops, Soils, and Their Fertility. Boca Raton, London, New York, Washington D.C., CRC Press, 345-347.

57. Kadeba, O., Benjaminson, J.N. (1976.): Contribution of organic matter and clay to the cation exchange capacity of soils in the savanna zone of Nigeria. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 7 (2): 129-144.
58. Kaiser, M., Ellerbrock, R.H., Gerke H.H. (2008.): Cation Exchange Capacity and Composition of Soluble Soil Organic Matter Fractions. Soil Science Society of America Journal, 72 :1278-1285.
59. Kamparat, E.J., Welch, G.D. (1962.): Retention and Cation –Exchange Properties of Organic Matter in Coastal Plain Soils. Soil Science Society of America Journal, 26 (3): 263-265.
60. Karalić, K., Lončarić, Z., Popović, B., Vukadinović, V., Engler, M. (2008.): Specifičnosti modela za utvrđivanje preporuka kalcizacije. 43rd Croatian and 3rd International Symposium on Agriculture, Proceedings, 74- 78.
61. Katou, H. (2002.): A pH-dependence implicit formulation of cation- and anion-exchange capacities of variable-charge soils. Soil Science Society of America Journal, 66 (4): 1218-1224.
62. Kiryushin, A.V., Sokolova, T.A., Dronova, T.Ya. (2004.): Cation Exchange capacity of fine Particle-size Fractions from Podzolic and Bog-Podzolic Soils of the Central Forest Reserve. Soil Science Society of America Journal, 38(1): 55-60.
63. Krogh, L., Breuning-madsen, H., Greve, M.H. (2000.): Cation-Exchange Capacity Pedotransfer for Danish Soils. Acta Agriculturae Scandinavica, Section B - Soil & Plant Science, 50 (1): 1-12.
64. Lakänen, E., Ervio, R. (1971.): A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. Acta Agr. Fenn. 123: 223-232.
65. Lee, R., Bache, B.W., Wilson, M.J., Sharp, G.S. (1985.): Aluminium release in relation to the determination of cation exchange capacity of some podzolized New Zealand soils. Journal of Soil Science, 36 (2): 239-253.
66. Leinweber, P., Reuter, G., Brozio, K. (1993.): Cation exchange capacities of organo-mineral particle-size fractions in soils from long-term experiments. Journal of Soil Science, 44(1): 111-119.
67. Lončarić, Z., Vukadinović, V., Bertić, B., Teklić, T. (2003.): Calculator for the Brassicas fertilization recommendation. Acta Horticulturae. 627: 153-160.
68. Lončarić, Z., Karalić, K., Rastija, D., Popović, B., Šimek, R., Teodorović, B. (2007.): Testing and comparison of models for calculation of the soil cation exchange capacity. Program and Abstract Book of 10th International Symposium on Soil and Plant Analysis: Role of soil, plant and water analysis in multifunctional agriculture and sustainability. ISBN:987-963-06-2678-1.

69. Lončarić, Z., Popović, Engler, M., Karalić, K., Rastija, D., Teodorović, B. (2009.): Four-year dynamic of potassium on two sites interpreted by different soil tests. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 40: 854-870.
70. Ludwig, B., Kolbl, A. (2002.): Modelling cation exchange in columns of disturbed and undisturbed subsoil. European Journal of Soil Science, 53 (4): 645-653.
71. Ma, C., Eggleton, R. A. (1999.): Cation Exchange Capacity of Kaolinite. Clays and Clay Minerals, 47 (2): 174-180.
72. Mamo, T., Richter, C., Heiligtag, B. (2008.): Comparison of extractants for the determination of available phosphorus, potassium, calcium, magnesium and sodium in some Ethiopian and German soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 27 (9/10): 2197-2212.
73. Manrique, L.A., Jones, C.A., Dyke, P.T. (1991.): Predicting cation-exchange capacity from soil physical and chemical properties. Soil Science Society of America Journal, 55(3): 787-794.
74. Martel, Y.A., De Kimpe, C.R., Laverdière, M.R. (1978.): Cation-exchange capacity of clay rich soils in relation to organic, mineral composition and surface area. Soil Science Society of America Journal, 42 (5): 764-767.
75. Martinović, J. (1997.): Tloznanstvo u zaštiti okoliša. Državna uprava za zaštitu okoliša, Zagreb.
76. Mehlich, A. (1973.): Uniformity of soil test results as influenced by volume weight. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 4(6): 475-486.
77. Mehlich, A. (1978.): New extractant for soil test evaluation of phosphorus, potassium, magnesium, calcium, sodium, manganese and zinc. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 9 (6): 477-492.
78. Mehlich, A., (1978.): Influence of fluoride, sulfate and acidity on extractable phosphorus, calcium, magnesium and potassium. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 9 (6): 455-476.
79. Mehlich, A. (1984.): Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 15 (12): 1409-1416.
80. Meyer, W.L., Marsh, M., Arp, P.A. (1994.): Cation exchange capacities of upland soils in eastern Canada. Canadian Journal of Soil Science, 74 (4): 393-408.
81. Mendonça, E.S., Rowell, D.L. (1996.): Mineral and Organic Fractions of Two Oxisols and Their Influence on Effective Cation-Exchange Capacity. Soil Science Society of America Journal, 60 (6): 1888-1892.
82. Mesić, M., Husnjak, S., Bašić, F., Kisić, I., Gašpar, I. (2009.): Suvišna kiselost tla kao negativni čimbenik razvitka poljoprivrede u Hrvatskoj. 44. hrvatski i 4. međunarodni simpozij agronoma, 9-18.

83. Michaelson, G.J., Ping, C.L., Mitchell, G.A. (1987.): Correlation of Mehlich 3, bray 1, and ammonium acetate extractable P, K, Ca, and Mg for Alaska agricultural soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 18 (9): 1003-1015.
84. Miller W.F. (1970.): Inter-regional predictability of cation-exchange capacity by multiple regression. Plant and Soil, 33 (1-3): 721-725.
85. Morrás, H.J.M. (1995.): Mineralogy and ation exchange capacity of fine silt fraction in two soils from southern Chaco Region (Argentina). Geoderma, 64(3-4): 281-295.
86. Mylavarapu, R. S., Sanchez, J. F., Nguyen, J. H., Bartos, J. M. (2002.): Evaluation of Mehlich-1 and Mehlich-3 extraction procedures for plant nutrients in acid mineral soils of Florida, Communications in Soil Science and Plant Analysis, 33 (5-6): 807-820.
87. Ngewoh, Z. S., Taylor, R.W., Shuford, J.W. (1989.): Exchangeable cations and CEC determinations of some highly weathered soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 20 (17-18): 1833-1855.
88. Normandin, V., Kotuby-Amacher, J., Miller, O. R. (1998.): Modification of the ammonium acetate extractant for the determination of exchangeable cations in calcerous soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 29 (11-14): 1785-1791.
89. Nwadialo, B.E. (1990.): Contribution of the clay and organic matter contents to the cation exchange capacity of southeastern Nigerian soils. Beiträge zur Tropischen Landwirtschaft und Veterinärmedizin, 28 (2): 129-134.
90. Nwachokor, M.A., Molindo, W.A. (2007.): An Evaluation of Cation Exchange Characteristics of Two Soils in South Western Nigeria. Journal of Agronomy, 6(3): 464-467.
91. Obalum S. E., Watanabe, Y., Igwe, C. A., Obi, M. E., Wakatsuki, T. (2013.): Improving on the Prediction of Cation Exchange Capacity for Highly Weathered and Structurally Contrasting Tropical Soils from Their Fine –Earth Fractions. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 44 (12): 1831-1848.
92. Oorts, K., Vanlauwe, B., Merckx, R. (2003.): Cation exchange capacities of soil organic matter fractions in a Ferric Lixisol with different organic matter inputs. Agriculture Ecosystems & Environment, 100 (2-3): 161-171.
93. Oorts, K., Vanlauwe, B., Pleysier, J., Merckx, R. (2004.): A New Method for Simultaneous Measurement of pH- Dependt Cation Exchange Capacity and Bufferinf Capacity. Soil Science Socitey of America, 68: 1578-1585.
94. Pandurić, N., Lončarić, Z., Popović, B., Karalić, K., Ragalyi, P., Csatho, P., Engler, M., Rastija, D. (2009.): Usporedba AL i AA-EDTA metode ekstrakcije fosfora iz uzoraka tla. Zbornik sažetaka 44. hrvatskog i 4. međunarodnog simpozija agronoma, 22-23.
95. Parfitt, R.L., Giltrap, D.J., Whitton, J.S. (1995.): Contribution of organic matter and clay minerals to the cation exchange capacity of soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 26 (9-10): 1343-1355.

96. Patel, S. V., Golakiy A, B. A., Savalia, S.G., Gajera, H.P. (2008.): A Glossary of Soil Sciences. International Book Distributing Co. India. ISBN: 978-81-8189-214-0.
97. Peinemann, N., Mabel Amiotti, N., Zalba, P., Villamil, M.B. (2000.): Effect of Clay Minerals and Organic Matter on the Cation Exchange Capacity of Silt Fraction. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 163: 47-52.
98. Pierce, C.G., Morris, S. (2004.): Comparison of extraction techniques for measuring exchangeable cations in calcareous soils. Australian Journal of Soil Research. 42 (3): 301-311.
99. Petersen, L. W., Moldrup, P., Jacobsen, O. H., Rolston, D. E. (1996.): Relations Between Specific Surface Area and Soil Physical and Chemical Properties. Soil Science, 161 (1): 9-21.
100. Polemio, M., Rhoades, J. D. (1976.): Determining Cation Exchange Capacity: A New Procedure for Calcareous and Gypsiferous Soils. Soil Science Society of America Journal, 41 (3): 524-528.
101. Pratt, P.F., Holowaychuk, N. (1954.): A Comparison of Ammonium Acetate, Barium Acetate, and Buffered Barium Chloride Methods of Determining Cation Exchange Capacity. Soil Science Society of America Journal, 18 (4): 365-368.
102. Pratt, P.F. (1960.): Effect of pH on the Cation-Exchange Capacity of Surface Soils. Soil Science Society of America Journal, 25 (2): 96-98.
103. Rashid, M.A. (1969.): Contribution of Humic Substance to the Cation Exchange Capacity of Different Marine Sediments. Chemical Geology, 5(2): 44-50.
104. Rashidi, M., Seilsepour, M. (2008.): Modeling of Soil Cation Exchange Capacity Based on Soil Organic Carbon. ARPN Journal of Agricultural and Biological Science, 3 (4): 41-45.
105. Rashidi, M., Seilsepour, M. (2008.): Modeling of Soil Cation Exchange Capacity Based on Some Soil Physical and Chemical Properties. ARPN Journal of Agricultural and Biological Science, 3 (2): 6-13.
106. Rasumussen, P.E., Schiff, S.L., Nesbitt, H.W. (1991.): The determination of exchangeable cations in acid soils: errors caused by weathering reactions during neutral salt extraction. Canadian Journal of Soil Science, 71 (2): 155-163.
107. Ravina, I., Gurovich, E. (1976.): Exchange Capacity of Calcium and Sodium Soils as Determined by Different Replacing Cations. Soil Science Society of America Journal, 41: 319-322.
108. Rich, C.I., Obenshain, S.S. (1943.): Effect of Certain Soil Treatments on the Cation Exchange Properties and Organic Matter Content of Dunmore Silt Loam. Soil Science Society of America Journal, 304-312.
109. Rodríguez, O., Rodríguez, A. (2002.): Comparison of the CEC in two soils using Ammonium Acetate, and Sodium Acetate and Ammonium Chloride. Rev. Fac. Agron., 19: 253-263.

110. Rodriguez-Suarez, J.A., Arias, M., Lopez, E., Soto, B. (2007.):Comparison of Multi-element to Single-Element Extractants for Macro- and Micronutrients in Acid Soils from Spain. Comunications in Soil Science and Plant Anlysis, 39 (1-2): 231-240.
111. Ross, S.D., Ketterings, Q. (2011.): Recommended methods for determining soil cation exchange capacity. Chapter 9, Recommended soil testing procedures for Northeastern United States. Cooperative Bulletin No.493. Last revised 5/2011.
112. Rostad, C.D. (1997.): Cation exchange and buffer potential of Saskatchewan soils estimated from trexture, organic matter and pH. Canadian Journal of Soil Science, 77 (4): 621-626.
113. Sahrawat, K.L. (1983.): An analysis of the contribution of organic matter and clay to cation exchange capacity of some Philippine soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 14 (9): 803-809.
114. Scheffer F., Schachtschabel P. (1979): Lehrbuch der Bodenkunde (10. Auflage). Ferdinand Enke, Stuttgart.
115. Schollenberger, C.J., Simon, R.H. (1945.): Determination of exchange capacity and exchangeable bases in soil-ammonium acetate method. Soil Science, 59 (1): 13-24.
116. Seilsepour, M., Rashidi, M. (2008.): Modeling of Soil Cation Exchange Capacity Based on Soil Colloidal Matrix. American-Eurasian. J. Agric. and Environ. Sciences, 3 (3): 365-369.
117. Seilsepour, M., Rashidi, M. (2008.): Prediction of Soil Cation Exchange Capacity Based on Some Soil Physical and Chemical Properties. World Applied Sciences Journal, 3 (2): 200-205.
118. Seybold, C.A., Grossman, R.B. (2006.): Prediction of effective cation exchange capacity in low pH soils. Soil Science, 171 (1): 3-12.
119. Seybold, C.A., Grossman, R.B., and Reinsch, T.G. (2005.): Predicting Cation Exchange Capacity for Soil Survey Using Linear Models. Soil Science Society of America Journal, 69: 856-863.
120. Shahandeh, H., Hossner, L.R., Turner, F.T. (1994.): A comparison of extraction methods for evaluating Fe and P in flooded rice soils. Plant and Soil, 165(2): 219-225.
121. Sims, J.T. (1989.): Comparison of Mehlich 1 and Mehlich 3 extractants for P, K, Ca, Mg, Mn, Cu and Zn in atlantic coastal plain soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 20 (17-189): 1707-1726.
122. Skinner, M. F., Zabowski, D., Harrison, R., Lowe, A., Xue, D. (2001.): Measuring the cation exchange capacity of forest soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 32 (11-12): 1751–1764.
123. Soil Survey Division Staff (1993): Soil survey manual. Soil Conservation Service. U.S. Department of Agriculture Handbook 18.

124. Staugaitis, G., Rutkauskiene˙, R. (2010.): Comparison of magnesium determination methods as influenced by soil properties. Žemdirbyste˙ (Agriculture), 97 (3): 105-116.
125. Sumner, M. E., Miller, W. P. (1996.): Cation exchange capacity and exchange coefficients. Methods of soil analysis. Part 3 - chemical methods, ISBN 0-89118-825-8, 1201-1229.
126. Syers, J.K., Campbell, T.W., Walker, T.W. (1970.): Contribution of organic carbon and clay to cation exchange capacity in a chronosequence of sandy soils. Plant and Soil, 33 (1-3): 104-112.
127. Škorić, A. i sur. (1977.): Tla Slavonije i Baranje. Projektni savjet za izradu Pedološke karte S. R. Hrvatske, Zagreb.
128. Škorić, A. (1986.): Postanak, razvoj i sistematika tla. Fakultet poljoprivrednih znanosti Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
129. Škorić, A. (1991.): Sastav i svojstva tla. Fakultet poljoprivrednih znanosti Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
130. Škorić, A. (1982.): Priručnik za pedološka istraživanja. Fakultet poljoprivrednih znanosti Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
131. Tomašić, M., Zgorelec, Ž., Jurišić, A., Kisić, I. (2013.): Cation Exchange Capacity of Dominant Soil Types in the Republic of Croatia. Journal of Central European Agriculture, 14 (3): 84-98.
132. Turpault, M.P., Bonnaud, P., Fichter, J., Ranger, J., Dambrine, E. (1996.): Distribution of cation exchange capacity between organic matter and mineral fractions in acid forest soils (Vosges mountains, France). European Journal of Soil Science, 47 (4): 545-556.
133. van Erp, P.J., Houba, V.J.G., van Beusichem, M.L. (2001.): Actual cation exchange capacity of agricultural soils and its relationship with pH and content of organic carbon and clay. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 32 (1-2): 19-31.
134. Velde, B., Barre, P. (2012.): Soil, Plants and Clay Minerals. Mineral and Biologic Interactions. Springer Heidelberg, Dordrecht, London, New York, 183-187.
135. Vukadinović, V., Bertić, B., Teklić, T., Lončarić, Z., Galović, V., Rastija, D. (2001.): Analiza tla kao temelj procjene zdravlja tla i managementa hranivima. 37. Znanstveni skup Hrvatskih agronoma s međunarodnim sudjelovanjem. Zbornik sažetaka, 33-37.
136. Zebec, V., Rastija, D., Kerovec, D., Semialjac, Z., Lončarić, Zdenko. (2014.): Comparison between methods for determining cation exchange capacity of soils with different pH reaction. 12. kongres Hrvatskog tloznanstvenog društva „Održivo gospodarenje tlom za sigurnost hrane i okoliša“, Knjiga sažetaka str. 49.
137. Živković M. D. (1991.): Pedologija. Prva knjiga, Geneza, sastav i osobine zemljišta. Naučna knjiga, Poljoprivredni fakultet. Beograd.

138. Warncke, D.D., Robertson, L.S., Mokma, D.l. (1980.): Cation exchange capacity determination for acid and calcareous Michigan soils. Am.Soc. Agr., P 147. Agronomy Abstracts. ASA, Madison, Wis.
139. Wang, J.J., Harrell, D.L., Henderson, R.E., Bell, P.F. (2004.): Comparison of soil-test extractants for phosphorus, potassium, calcium, magnesium, sodium, zinc, copper, manganese, and iron in Louisiana soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 35 (1-2): 145-160.
140. Wang, Q.R., Li, Y.C., Klassen, W. (2005.): Determination of cation exchange capacity on low to highly calcareous soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 36 (11-12) : 1479-1498.
141. Wendt, J.W. (1995.): Evaluation of the Mehlich 3 soil extractant for upland Malawi soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 26 (5-6): 687-702.
142. Wilding, L. P., Rutledge, E. M. (1966.): Cation-Exchange Capacity as a Function of Organic Matter, Total Clay, and Various Clay Fractions in a Soil Toposequence, Soil Science Society of America Journal, 30 (6): 782-785.
143. Wolf, A., Beegle D. (2009.): Recommended soil tests for macro and micronutrients. Chapter 5, Recommended soil testing procedures for Northeastern United States. Cooperative Bulletin No.493. Last revised 10/2009.
144. Wright, W.R., Foss, J.E. (1972.): Contributions of Clay and Organic Matter to the Cation Exchange Capacity of Maryland Soils. Soil Science Society of America Journal, 36 (1): 115-118.
145. Yaalon, D.H., Koyumdjisky, H. (1968): A Comparison of Ammonium and Sodium Acetate Extraction for Displacing Exchangeable Potassium in Soils. Soil Science, 105 (6): 403-408.
146. Ying, H. X. (2009.): Correlation study on testing available nutrient in calcareous soil by using Mehlich 3 method. Journal of China Agricultural University, 14 (1): 104-110.
147. Yuan, T. L., Gammon, N., Leighty, R. G. (1967.): Relative contribution of organic and clay fractions to cation-exchange capacity of soils from several soil groups. Soil Science, 104 (2): 123-128.

7. SAŽETAK

Veličina kationsko izmjenjivačkog kapaciteta tla, odnosno zasićenost tla kationima predstavlja važno svojstvo za ishranu bilja. Zbog toga je u suvremenoj poljoprivredi određivanje kationsko izmjenjivačkog kapaciteta tla jedna od osnovnih agrokemijskih analiza. Veličina sorpcije nekog tla može se odrediti brojnim metodama koje se međusobno razlikuju kao i rezultati dobiveni tim metodama, pa je cilj ovoga rada usporediti veličine kationskog izmjenjivačkog kapaciteta određenog različitim analitičkim metodama, utvrditi pogodnost postojećih modela izračuna KIK-a usporedbom s dobivenim analitičkim rezultatima i procijeniti pogodnost analitičkih metoda i modela proračuna KIK-a za različita tla. Prikupljeno je 200 uzoraka iz površinskih horizonata tala (do 30 cm) dubine korištenih u intenzivnoj poljoprivrednoj proizvodnji kao i tala pod prirodnom vegetacijom na području istočne Hrvatske. Priprema uzoraka obavljena je prema protokolu *HRN ISO 11464:2004* za kemijske analize tala. Na odabranim uzorcima provedene su laboratorijske analize osnovnih kemijskih svojstava: pH reakcija tla *(HRN ISO 10390, 2005.)*, sadržaj humusa u tlu bikromatnom metodom *(HRN ISO 14235, 1998.)*, koncentracija lakopristupačnog fosfora i kalija AL-metodom *(Egner i sur., 1960.)*, te analize dopunskih svojstava: hidrolitička kiselost tla ekstrakcijom s natrijevim acetatom, određivanje sadržaja karbonata u tlu volumetrijskom metodom *(HRN ISO 1069, 1995.)*. Od fizikalnih analiza određena je tekstura tla metodom sedimentacije/pipet-metoda *(Škorić, 1982.)*. Za određivanje kationsko izmjenjivačkog kapaciteta provedeno je pet različitih usporednih ekstrakcijskih metoda: amonijevim acetatom *(Jones, 2001.)*, Mehlich 3 *(Jones, 2001.)*, amonijevim acetat-etilendiamin-tetraacetatom *(Lakänen i Ervio,1971.)*, barijevim kloridom *(ISO 11260:1994+Cor 1: 1996)*, amonijevim laktatom *(Egner i sur., 1960.)*. U svim ekstraktima bez obzira na ekstrakcijsko sredstvo, izmjerena je koncentracija Ca, Mg, K i Na emisijskom tehnikom na atomskom apsorpcijskom spektrofotometru Analyst 200 Perkin Elmer.

Prosječna supstitucijska kiselost (pH_{KCl}) analiziranih uzoraka iznosila je 5,84 s rasponom od 3,12 (jako kiselo tlo) do 8,65 (alkalno tlo). Uzorci su bili podjeljeni u pet grupa prema Gračaninu: jako kisela tla (pH <4,5), kisela tla (pH 4,5-5,5), slabo kisela tla (pH 5,5-6,5), praktično neutralna tla (pH 6,5-7,2) i alkalna (pH >7) tla. Prema istom autoru uzorci su svrstani ovisno o sadržaju humusa u vrlo slabo humozna tla (<1 % humusa), slabo humozna tla (1-3 % humusa) i dosta humozna tla (< 3 % humusa). Najveći broj uzoraka (n = 133) pripadao je u grupu slabo humoznih tala. Raspon karbonatnosti

analiziranih uzoraka kretao se od beskarbonatnih tala do jako karbonatnih tla s maksimalnih 34,8 % $CaCO_3$. Količina lakopristupačnog kalija dobivena AL metodom kretala se od vrlo niskih vrijednosti (4,51 mg K_2O/100g) do maksimalnih 63,39 mg K_2O/100g. Udio gline u analiziranim uzorcima bio je između 5,42 % i 63,26 %. Najveća učestalost uzoraka (37 %) je u kategoriji teških tala (>27 % gline), a nešto manja (32,5 %) je u kategoriji teksturno lakših tala (<20 % gline) dok je najmanja (30,5 %) u teksturno srednje teškim tlima (20 % - 27 % gline).

Ovisno o metodi, određivanje KIK-a nekog tla može se provesti direktnim mjerenjem ili sumiranjem vrijednosti kationa koji su dobiveni nakon ekstrakcije uz dodavanje vrijednosti hidrolitičkog aciditeta. Provedenim usporednim analizama kationa utvrđeno je kako AA metoda ekstrahira znatno manje količine kalcija u odnosu na Mehlich 3, AA EDTA i AL metodu neovisno o sadržaju karbonata. Utvrđena je vrlo značajna korelacija između AA metode i Mehlich 3, AA EDTA i AL metoda u uzorcima sa sadržajem karbonata većim od 3,5 % ($r = 0,96$, $r = 0,92$, $r = 0,92$). Prosječne količine magnezija i kalija ekstrahirane AA metodom bile su nekoliko puta manje od količina utvrđenih Mehlich 3, AA EDTA i AL metodama. Između AA metode i Mehlich 3, AA EDTA i AL metoda utvrđeni su vrlo značajni koeficijenti korelacije neovisno o sadržaju karbonata kako kod magnezija tako i kod kalija. Količine ekstrahiranog natrija AA i AL metodama nisu pokazale statističku značajnost. Vrijednosti KIK-a dobivene AA metodom najmanje su u odnosu na Mehlich 3, AA EDTA i AL metode. Razlika se povećava sa porastom sadržaja karbonata u analiziranim uzorcima. Vrlo značajna korelacijska povezanost utvrđena je između KIK-a dobivenog AA metodom i Mehlich 3, AA EDTA i AL metoda ($r = 0,86$, $r = 0,80$, $r = 0,75$) u uzorcima sa sadržajem karbonata do 3,5 %.

Uspoređujući količine kalcija, magnezija i kalija ekstrahirane $BaCl_2$ metodom i ostalim metodama, manje količine dobivene su samo AA metodom. Utvrđen je trend povećanja količine ekstrahiranog kalcija i kalija $BaCl_2$ metodom u tlima sa porastom sadržaja karbonata do 3,5 %, s druge strane povećanjem sadržaja karbonata preko 3,5% utvrđen je trend smanjivanja vrijednosti ekstrahiranog kalcija i kalija.Također je utvrđen trend smanjivanja vrijednosti magnezija povećanjem sadržaja karbonata u uzorcima tala. Vrlo značajne korelacije utvrđene su između vrijednosti kalcija, magnezija i kalija dobivenih $BaCl_2$ metodom i ostalim metodama u uzorcima sa manjim sadržajem karbonata od 3,5 %. Vrijednosti KIK-a dobivene $BaCl_2$ metodom u odnosu Mehlich 3, AA EDTA i AL metode bile su veće samo od KIK-a dobivenog AA metodom. Korelacijska povezanost

između KIK-a dobivenog $BaCl_2$, AA, Mehlich 3, AA EDTA i AL metodama utvrđena je za uzorke je sa manjim sadržajem karbonata.

Modeli predviđanja KIK-a kreirani su za AA i $BaCl_2$ metode, a na temelju osnovnih svojstava tla. Oni na jednostavan način omogućuju procjenu KIK-a bez provedene analize tla tom istom metodom. Njihova primjenjvost je u tome što mogu dati nove podatke već na temelju sadržaja samo humusa ili gline. Iako je dovoljan jedan ulazni podatak, preciznost modela značajno povećavaju ostali dostupni podaci kao što je razlika između aktualne i supstitucijske kiselosti ili sadržaj praha.

8. SUMMARY

Comparison of methods for Cation exchange capacity determination in soils of east Croatia

Cation exchange capacity of the soil or soil cation saturation is a valuable characteristis for plant nutrition. Therefore in modern agriculture determination of Cation exchange capacity is one of the basic agrochemycal analisis. Value of soil absorption could be determine by a large number of methods which differs as well as their results and the aim of this paper is to compare values of Cation exchange capacity gethered, determine convenience of existing models for CEC calculation comparing with results of analises and make an assesment of suitability of soil analises methods and models for CEC calculation in different soil types. Two hundered samples were collected from surface soil horizons (depth 30 cm) used for intensive food production as well as from the soils under natural vegetation in east part of Croatia. Sample preparation has been done by the HRN ISO 11464:2004 protocol for soil chemycal analises. On selected soil samples basic soil analises methods have been done : pH reaction of soil (HRN ISO 10390, 2005.), bikromat method for organic matter (HRN ISO 14235, 1998.), plant-available P and K by AL method (Egner i sur., 1960.), and analises of additional soil characterstics: soil hydrolitic acidity exctracted with Sodium acetate, soil carbonate concentration by volumetric method (HRN ISO 1069, 1995.). Physiscal soil analises included soil texture by sedimentation/ pipet method (Škorić, 1982.). For CEC determination five different extraction methods have been carried out: ammonium acetate (Jones, 2001.), Mehlich 3 (Jones, 2001.), ammonium acetat-etilendiamin-tetraacetat (Lakänen i Ervio,1971.), barium chloride (ISO 11260:1994+Cor 1: 1996), ammonium lactate-acetic acid (Egner i sur., 1960.). In all extractants no meter of extractant concentration of Calcium, Magnesium, Potasium an Soidum has been determined on absorption spectral photometer Analyst 200 Perkin Elmer.

Average substitutional acidity (pH_{KCl}) of analized soils samples was 5,84 with range between 3,12 (acid soils) and 8,65 (calcerous soils). Samples have been divided in five groups according to Gračanin:), very acid soils(pH<4,5), acid soils (pH4,5-5,5), slightly acid soils (pH 5,5-6,5), neutral soils (6,5-7,2) and calcerous soils (pH>7). According to organic meter by the same author samples were splited in three groups: soils with very poor organic matter (< 1 %), soils with poor organic matter (1-3 %) and soils rich with organic matter (> 3 %). The most of the smples (n=133) were in the group of

very poor organic matter content. Range of soil $CaCO_3$ was from none to very high levels with maximum 34,8%. Plant-available potasium determined by AL method differs from very low (4,51mg K_2O/100g) to maximum 63,39 mg K_2O/100g. Clay conent in analized soils samples was between 5,42% and 63,26%. The most of tested soils (37%) were in group of heavy soils (>27% clay) and slightly less (32,5%) in group of light soils(<20% clay) while the smollest was a group of moderately heavy soils (30,5%) with 20%-27% clay.

Dependig of method, soil CEC determination could be carried out by direct measuring or summing the values of cations measured after extraction with adding the values of hydrolytic acidity. Parallel analisis of cations has determined that AA method extracts significantly less Calcium in comparison with Mehlich3, AA EDTA and AL methods regardles of carbonate content. Very significant correlation was determined between AA and Mehlich 3, AA EDTA and AL method in samples with more than 3,5% carbonates (r = 0,96, r = 0,92, r = 0,92). Average quantities of Magnesium and Potasium extracted by AA method were few times smaller that quantities determined by Mehlich 3, AA EDTA i AL methods. There were determined very signifficant correlation between AA, Mehlich 3, AA EDTA i AL methods for Magnesium and Potasium content no metter of carbonate content. Quantities of extracted Sodium by AA and AL methods showed no statisticaly signifficant difference. CEC values by AA method were smallest in comparison with Mehlich 3, AA EDTA i AL methods. Difference growes with higher levels of carbonates in analized soil samples. Very signifficant correlation has been determined with CEC values by AA and Mehlich 3, AA EDTA i AL methods (r = 0,86, r = 0,80, r = 0,75) in group with carbonate content less or equal 3,5%.

Comparing quantities of Calcium, Magnesium and Potasium extracted by $BaCl_2$ method and other methods lesser quantities were determined only by AA method. Trend of increase of extracted Calcium and Potasium by $BaCl_2$ method was detrmined in soil samples with increased carbonate content till 3,5% and on the other hand with carbonate content higher then 3,5% values of extracted Calcium and Potasium were decreasing. Deacreasing trend of extracted Magnesium in soil samples with higher carbonate content was also detrmined. Very signifficant corelations have been determined between values of extracted Calcium, Magnesium and Potasium extracted by $BaCl_2$ method and other methods in samples with carbonate content less or equal 3,5%. CEC values gathered by $BaCl_2$ method in comparison with Mehlich 3, AA EDTA i AL methods were higher only

then values detrmined by AA method. Correlation between CEC values determined by $BaCl_2$, AA, Mehlich 3, AA EDTA i AL methods has been detrmined only for soils samples with lesser carbonate content.

Predicting models for CEC were created for AA and $BaCl_2$ methods on grounds of basic soil properties. Those models allows simple CEC predicting without soil analises by the same methods. Their advantage is creating new data on basis of clay or organic metter content. However, one input dana is enough but precision of model is increasing with availability of other data such as difference between actual and substitutional acidity or clay content.

ŽIVOTOPIS

BOŽICA JAPUNDŽIĆ-PALENKIĆ rođena je u Grgurevićima 27.12.1969. godine. Završila je Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu i stekla akademski stupanj diplomiranog inženjera agronomije, smjer ratarstvo, a od 1999. do 2007. godine radi u Općoj bolnici „Dr. J. Benčević“ kao laboratorijski tehničar (Zavod za patologiju i sudsku medicinu). Od 1. 11. 2007. zapošljava se na Poljoprivrednom odjelu Veleučilišta u Slavonskom Brodu na radno mjesto asistenta. U nastavno zvanje predavača za znanstveno područje Biotehničkih znanosti, polje Poljoprivreda, grana Bilinogojstvo na Veleučilištu u Slavonskom Brodu izabrana je 2. 3. 2010. godine, a u zvanje višeg predavača 17. 5. 2013. godine. Uključena je u nastavu na kolegijima: Ishrana bilja, Ishrana bilja u hortikulturi, Pedologija i Terenska i laboratorijska istraživanja u pedologiji. Bavi se problematikom iz biotehničkih znanosti, polje agronomija, grana agrokemija. Dosadašnje područje istraživačkog rada vezano je uz izradu disertacije pod nazivom „Usporedba metoda određivanja kationskog izmjenjivačkog kapaciteta tala istočne Hrvatske“. Objavila je kao autor ili koautor 46 znanstevnih i stručnih radova. Sudjelovala je u realizaciji 2 IPA projekta i vodila UNESCO projekt „Očuvanje biološke i krajobrazne raznolikosti zaštićenih prirodnih područja u Brodsko-posavskoj županiji“ . Član je TEAM Socitety, Hrvatskog tloznanstvenog društva, Društva agronoma Slavonski Brod. Udana je za supruga Hrvoja Palenkića.