

UNIVERZA V LJUBLJANI  
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA  
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Petra BOŽIČ

**PRIMERJAVA TREH METOD ZA DOLOČEVANJE  
KATIONSKE IZMENJALNE KAPACITETE TAL**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2006

UNIVERZA V LJUBLJANI  
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA  
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Petra BOŽIČ

**PRIMERJAVA TREH METOD ZA DOLOČEVANJE KATIONSKE  
IZMENJALNE KAPACITETE TAL**

DIPLOMSKO DELO  
Univerzitetni študij

**COMPARISON OF THREE METHODS FOR DETERMINING THE  
CATION EXCHANGE CAPACITY OF THE SOIL**

GRADUATION THESIS  
University studies

Ljubljana, 2006

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija agronomije. Opravljeno je bilo na Centru za pedologijo in varstvo okolja (CPVO) in Katedri za statistiko Oddelka za agronomijo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani, kjer so bile opravljene vse kemijske analize. Vzorci tal so bili vzeti iz laboratorija CPVO.

Študijska komisija Oddelka za agronomijo je za mentorico diplomskega dela imenovala doc. dr. Heleno Grčman in za somentorico asist. dr. Damijano Kastelec.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik: prof. dr. Ivan KREFT  
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Član: doc. dr. Helena GRČMAN  
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta; Oddelek za agronomijo

Član: asist. dr. Damijana KASTELEC  
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta; Oddelek za agronomijo

Član: prof. dr. Franc LOBNIK  
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Datum zagovora: 9.11.2006

Delo je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Petra Božič

## KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD Dn  
DK UDK 631.413/.414:631.423.7(043.2)  
KG kemijske lastnosti tal/metode/kationska izmenjava/kationska izmenjalna kapaciteta/CEC  
KK AGRIS P33  
AV BOŽIČ, Petra  
SA GRČMAN, Helena (mentor)/KASTELEC, Damijana (somentor)  
KZ SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101  
ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo  
LI 2006  
IN PRIMERJAVA TREH METOD ZA DOLOČEVANJE KATIONSKE IZMENJALNE KAPACITETE TAL  
TD Diplomsko delo (Univerzitetni študij)  
OP XII, 45, [9] str., 9 pregl., 20 sl., 4 pril., 33 vir.  
IJ sl  
JI sl/en  
AI Primerjali smo tri metode za določevanje kationske izmenjalne kapacitete: dve standardizirani (ISO 11260 (1994)-(metoda EFE) in ISO 13536 (1995)-(metoda POT)) ter eno nestandardizirano (metoda AA). Slednja je trenutno v uporabi v laboratoriju CPVO (Center za pedologijo in varstvo okolja). Na referenčnih vzorcih smo ugotavljali podobnost in variabilnost metod v določevanju izmenljivih bazičnih kationov ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ). Pri stopnji značilnosti  $\alpha = 0,05$  se na referenčnih vzorcih pokaže največ razlik med metodama AA in POT ter med metodama EFE in AA. Za nadaljnje delo smo izbrali 50 vzorcev iz laboratorija CPVO. Ti vzorci so imeli delež gline v območju od 15-25 %, organske snovi od 0,8 do 62 % in pH od 3,14 do 7,47. Na teh vzorcih smo primerjali nestandardizirano metodo (AA) in metodo ISO 11260 (1994) (EFE). Ne glede na metodo, je višji pH vplival na višjo določitev CEC. Rezultati Wilcoxonovega preizkusa predznačenih rangov so pokazali statistično značilne razlike med metodama EFE in AA pri vseh bazičnih kationih, vsoti baz in CEC. Nestandardizirana metoda (AA) daje višje rezultate za CEC kot metoda ISO 11260 (1994) (EFE), kar je verjetno posledica različnega določanja CEC (pri metodi AA CEC določena kot vsota bazično in kislo delujočih kationov). Zanimala nas je računsko povezava med obema metodama. Določili smo modela multiple linearne regresije z vključitvijo pH tal in sicer za vsoto baz ter za CEC.

## KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn  
DC UDC 631.413/.414:631.423.7(043.2)  
CX chemical soil properties/methods/cation exchange/cation exchange capacity capacity/CEC  
CC AGRIS P33  
AU BOŽIČ, Petra  
AA GRČMAN, Helena (supervisor)/KASTELEC, Damijana (co-supervisor)  
PP SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101  
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Agronomy  
PY 2006  
TI COMPARISON OF THREE METHODS FOR DETERMINING THE CATION EXCHANGE CAPACITY OF THE SOIL  
DT Graduation Thesis (University studies)  
NO XII, 45, [9] p., 9 tab., 20 fig., 4 ann., 33 ref.  
LA sl  
AL sl/en  
AB We compared three methods for determining cation exchange capacity: two standardized methods: (ISO 11260 (1994) - method EFE); ISO 13530 (1995) - method POT) and one not standardized (method AA). Latter is currently in use at CPVO (Centre for soil and environmental science) laboratory. We wanted to establish the similarity and variability of the methods in determination of base cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ). According to the results of reference samples there are statistically significant differences ( $\alpha = 0.05$ ) among methods; methods AA and POT, and EFE and AA differ the most from each other. In addition 50 soil samples (from CPVO archive) with known soil characteristics were selected. Clay content was in the range from 15 % to 25 %, organic matter content from 0.8 to 62 % and pH ranged from 3.14 to 7.47. Methods AA and EFE were compared on these samples. In samples with higher pH, higher CEC (cation exchange capacity) was determined regardless of the method used. Results of Wilcoxon signed ranks test showed statistically significant differences between methods AA and EFE for all base cations, sum of base and CEC. AA method resulted in higher CEC determination than the method EFE most probably due to different procedure for CEC (determined as the sum of acid and base cations). Two models of multiple linear regression with consideration of soil pH were used to predict the results of EFE method for CEC and the sum of the base cations on the base of AA method.

## KAZALO VSEBINE

Ključna dokumentacijska informacija (KDI)	III
Key words documentation (KWD)	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VII
Kazalo slik	VIII
Kazalo prilog	IX
Okrajšave in simboli	X
<b>1 UVOD</b>	<b>1</b>
1.1 POVOD ZA IZDELAVO DIPLOMSKEGA DELA	1
1.2 NAMEN DIPLOMSKEGA DELA	2
1.3 DELOVNA HIPOTEZA	2
<b>2 PREGLED OBJAV</b>	<b>3</b>
2.1 SPLOŠNE ZNAČILNOSTI IN VRSTE TALNIH KOLOIDOV	3
<b>2.1.1 Vrste talnih koloidov</b>	<b>3</b>
2.2 OSNOVE STRUKTURE PLASTI SILIKATNIH KOLOIDOV	4
<b>2.2.1 Silicijevi tetraedrski in aluminijevi – magnezijevi oktaedrski sloji</b>	<b>5</b>
<b>2.2.2 Izomorfne zamenjave (substitucije)</b>	<b>5</b>
<b>2.2.3 Vir naboja</b>	<b>5</b>
2.3 STRUKTURNE ZNAČILNOSTI NESILIKATNIH KOLOIDOV	6
<b>2.3.1 Železovi in aluminijevi oksidi</b>	<b>6</b>
<b>2.3.2 Humus</b>	<b>6</b>
2.4 VIRI NABOJA TALNIH KOLOIDOV	7
<b>2.4.1 Stalni naboji na silikatnih glinah</b>	<b>7</b>
<b>2.4.2 pH odvisni naboji</b>	<b>7</b>
2.5 ADSORBCIJA KATIONOV IN ANIONOV	8
2.6 REAKCIJE KATIONSKE IZMENJAVE	9
<b>2.6.1 Osnove glavnih kationskih izmenjalnih reakcij</b>	<b>9</b>
2.7 MERITVE SORPTIVNE SPOSOBNOSTI TAL	10
<b>2.7.1 Kationska izmenjalna kapaciteta</b>	<b>10</b>
<b>2.7.2 Načini izražanja CEC</b>	<b>10</b>
<b>2.7.3 Metode določevanja CEC</b>	<b>11</b>
2.7.3.1 Metode določevanja CEC z uporabo pufrne raztopine	11
2.7.3.2 Efektivna metoda določanja CEC (brez uporabe pufra)	11
2.7.3.3 Metoda uporabljena na CPVO	11
<b>3 MATERIALI IN METODE</b>	<b>12</b>
3.1 IZBOR VZORCEV	12
3.2 METODE	14
<b>3.2.1 Standardizirani metodi</b>	<b>14</b>
3.2.1.1 ISO 13536. Kvaliteta tal – Določanje potencialne kationske izmenjalne kapacitete in izmenljivih kationov z uporabo raztopine barijevega klorida pri pH = 8,1	14
3.2.1.2 ISO 11260. Kvaliteta tal – Določanje efektivne kationske izmenjalne kapacitete tal in nivoja saturacije baz z uporabo raztopine barijevega klorida	15

3.2.1.3	Računsko določanje CEC in $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$	16
<b>3.2.2</b>	<b>Nestandardizirana metoda</b>	19
3.2.2.1	Kationska izmenjalna kapaciteta tal kot vsota kislih kationov določenih po Melichovi metodi modificirani po Peechu in bazično delujočih kationov določenih po ekstrakciji z 1 M amonacetatom.	19
3.3	STATISTIČNA OBDELAVA PODATKOV	21
<b>4</b>	<b>REZULTATI</b>	22
4.1	REZULTATI DOLOČEVANJA BAZIČNIH KATIONOV IN CEC V REFERENČNEM MATERIALU	22
<b>4.1.1</b>	<b>Primerjava rezultatov referenčnih vzorcev z rezultati v WEPAL-ISE</b>	25
4.2	REZULTATI DOLOČEVANJA BAZIČNIH KATIONOV IN CEC V IZBRANIH VZORCIH CPVO	27
<b>4.2.1</b>	<b>Primerjava izmerjene kationske izmenjalne kapacitete (CEC) in vsote baz po metodah EFE in AA</b>	31
<b>4.2.2</b>	<b>Analiza razlik med CEC in vsoto baz med metodama EFE in AA glede na pH vrednost tal</b>	33
<b>4.2.3</b>	<b>Računska zveza med rezultati metode EFE in AA</b>	36
<b>5</b>	<b>RAZPRAVA IN SKLEPI</b>	37
5.1	RAZPRAVA	37
5.2	SKLEPI	40
<b>6</b>	<b>POVZETEK</b>	41
<b>7</b>	<b>VIRI</b>	43
7.1	CITIRANI VIRI	43
7.2	DRUGI VIRI	44
	<b>ZAHVALA</b>	
	<b>PRILOGE</b>	

## KAZALO PREGLEDNIC

- Preglednica 1: Oznake vzorcev referenčnega materiala in vrednosti vsebnosti gline, 13 organske snovi in pH.
- Preglednica 2: Koeficienti variacije (KV%) metod AA, EFE in POT za referenčne 24 vzorce po posameznih elementih
- Preglednica 3: Mediane vsebnosti posameznega elementa, vsote baz in CEC za 25 posamezno metodo. Enaka črka označuje mediane med katerimi ni statistično značilnih razlik pri stopnji značilnosti  $\alpha = 0,05$ . (/) označuje, da ni bilo izvedene primerjave oz. ni podatkov.
- Preglednica 4: Mediane vsebnosti  $\text{Ca}^{2+}$  naših meritev (921, 950) in meritev 26 laboratorijev programa WEPAL-ISE (921\_W, 950\_W) določenih po metodah AA, EFE in POT. Z zvezdico so označene tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval mediana  $\pm$  MAD, z dvema zvezdicama tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval mediana  $\pm$  2 MAD in s tremi zvezdicami tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval  $\pm$  3 MAD za vrednosti po WEPAL-ISE.
- Preglednica 5: Mediane vsebnosti  $\text{Mg}^{2+}$  naših meritev (921, 950) in meritev 26 laboratorijev programa WEPAL-ISE (921\_W, 950\_W) določenih po metodah AA, EFE in POT. Z zvezdico so označene tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval mediana  $\pm$  MAD, z dvema zvezdicama tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval mediana  $\pm$  2 MAD in s tremi zvezdicami tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval  $\pm$  3 MAD za vrednosti po WEPAL-ISE.
- Preglednica 6: Mediane vsebnosti  $\text{Na}^+$  naših meritev (921, 950) in meritev 26 laboratorijev programa WEPAL-ISE (921\_W, 950\_W) določenih po metodah AA, EFE in POT. Z zvezdico so označene tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval mediana  $\pm$  MAD, z dvema zvezdicama tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval mediana  $\pm$  2 MAD in s tremi zvezdicami tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval  $\pm$  3 MAD za vrednosti po WEPAL-ISE.
- Preglednica 7: Mediane vsebnosti  $\text{K}^+$  naših meritev (921, 950) in meritev 26 laboratorijev programa WEPAL-ISE (921\_W, 950\_W) določenih po metodah AA, EFE in POT. Z zvezdico so označene tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval mediana  $\pm$  MAD, z dvema zvezdicama tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval mediana  $\pm$  2 MAD in s tremi zvezdicami tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval  $\pm$  3 MAD za vrednosti po WEPAL-ISE.



- Preglednica 8: Mediane CEC naših meritev (921, 950) in meritev laboratorijev 27 programa WEPAL-ISE (921\_W, 950\_W) določenih po metodah AA, EFE in POT. Z zvezdico so označene tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval mediana  $\pm$  MAD, z dvema zvezdicama tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval mediana  $\pm$  2 MAD in s tremi zvezdicami tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval  $\pm$  3 MAD za vrednosti po WEPAL-ISE.
- Preglednica 9: Rezultati neparametričnega preizkusa predznačenih rangov 33

## KAZALO SLIK

Slika 1:	Vsebnost glinice (%) in organske snovi (%) za 50 izbranih vzorcev	12
Slika 2:	pH vrednosti izbranih analiziranih vzorcev urejene po naraščajočem pH	13
Slika 3:	Prikaz intervala: $\pm$ standardni odklon od povprečja, za vsebnost $\text{Ca}^{2+}$ za 22 referenčne vzorce pri vseh metodah.	22
Slika 4:	Prikaz intervala: $\pm$ standardni odklon od povprečja, za vsebnost $\text{Mg}^{2+}$ za 23 referenčne vzorce pri vseh metodah.	23
Slika 5:	Prikaz intervala $\pm$ standardni odklon od povprečja, za vsebnost $\text{K}^+$ za 23 referenčne vzorce pri vseh metodah.	23
Slika 6:	Prikaz intervala $\pm$ standardni odklon od povprečja, za vsebnost $\text{Na}^+$ za 24 referenčne vzorce pri vseh metodah.	24
Slika 7:	Primerjava vsebnosti $\text{Ca}^{2+}$ po nestandardizirani metodi (AA) in metodi ISO 11260 (EFE) na vseh vzorcih. Močnejše poudarjene točke predstavljajo vzorce z vsebnostjo organske snovi večjo od 20 %.	28
Slika 8:	Primerjava vsebnosti $\text{Mg}^{2+}$ po nestandardizirani metodi (AA) in metodi ISO 11260 (EFE) na vseh vzorcih. Močnejše poudarjene točke predstavljajo vzorce z vsebnostjo organske snovi večjo od 20 %.	28
Slika 9:	Primerjava vsebnosti $\text{K}^+$ po nestandardizirani metodi (AA) in metodi ISO 11260 (EFE) na vseh vzorcih. Močnejše poudarjene točke predstavljajo vzorce z vsebnostjo organske snovi večjo od 20 %.	29
Slika 10:	Primerjava vsebnosti $\text{Na}^+$ po nestandardizirani metodi (AA) in metodi ISO 11260 (EFE) na vseh vzorcih. Močnejše poudarjene točke predstavljajo vzorce z vsebnostjo organske snovi večjo od 20 %.	29
Slika 11:	Primerjava vsote baz po nestandardizirani metodi (AA) in metodi ISO 11260 (EFE) na vseh vzorcih. Močnejše poudarjene točke predstavljajo vzorce z vsebnostjo organske snovi večjo od 20 %.	30
Slika 12:	Primerjava CEC po nestandardizirani metodi (AA) in metodi ISO 11260 (EFE) na vseh vzorcih. Močnejše poudarjene točke predstavljajo vzorce z vsebnostjo organske snovi večjo od 20 %.	30
Slika 13:	Prikaz porazdelitve razlik v CEC izmerjeni po metodah EFE in AA (okvir z ročaji)	31
Slika 14:	Relativne razlike (%) za CEC med metodo EFE in AA	32

- Slika 15: Prikaz porazdelitve razlik v vsoti baz izmerjeni po metodah EFE in AA (okvir z ročaji) 32
- Slika 16: Relativne razlike (%) za CEC med metodo EFE in AA 33
- Slika 17: Vsota baz (mmol<sub>c</sub>/100 g tal) določena po metodi EFE v odvisnosti od pH. Močnejše poudarjene točke predstavljajo vzorce z več kot 20 % organske snovi 34
- Slika 18: Vsota baz (mmol<sub>c</sub>/100 g tal) določena po metodi AA v odvisnosti od pH. Močnejše poudarjene točke predstavljajo vzorce z več kot 20 % organske snovi 34
- Slika 19: Razlika CEC in vsote baz (mmol<sub>c</sub>/100 g tal) določene po metodi EFE v odvisnosti od pH. Močnejše poudarjene točke predstavljajo vzorce z več kot 20 % organske snovi 35
- Slika 20: Razlika CEC in vsote baz (mmol<sub>c</sub>/100 g tal) določene po metodi AA v odvisnosti od pH. Močnejše poudarjene točke predstavljajo vzorce z več kot 20 % organske snovi 35

## KAZALO PRILOG

- Priloga A      A1: Številke izbranih vzorcev CPVO z vrednostmi vsebnosti gline (%), organske snovi (%) in pH tal.
- A2: Vrednosti vsebnosti gline (%), organske snovi (%) in pH združenih referenčnih vzorcev uporabljene pri analizi podatkov
- Priloga B      B1: Reagenti za ekstrakcijo vzorcev za standardizirani metodi
- B2: Reagenti za ekstrakcijo vzorcev za nestandardizirano metodo
- Priloga C      Prikaz porazdelitve razlik bazičnih kationov po metodah EFE in AA (okvir z ročaji)
- Priloga D      D1: rezultati analiz za referenčne vzorce. Podana je oznaka vzorca, ponovitev, vsebnost gline (%), organske snovi (%) ter vsebnost  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , vsote baz in CEC ( $\text{mmol}_\text{c}/100 \text{ g tal}$ )
- D2: Podatki o izbranih vzorcih CPVO. Podana je oznaka vzorca, vsebnost gline (%), organske snovi (%), pH ter vsebnosti posameznih elementov, vsote baz in CEC po metodi EFE in AA ( $\text{mmol}_\text{c}/100 \text{ g tal}$ )

## OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

CPVO	Center za pedologijo in varstvo okolja
WEPAL-ISE	Wageningen evaluating programs for analytical laboratories - International Soil-analytical Exchange
URBSOIL	mednarodni projekt 5. okvirnega evropskega programa, ki ga financira Evropska komisija z naslovom: »Urban Soils As a Source and Sink for Pollution: Towards a Common European Methodology for the Evaluation of their Environmental Quality as a Tool for Sustainable Resource Management«
CEC	cation exchange capacity – kationska izmenjalna kapaciteta
KIK	redkeje uporabljena poslovenjena oznaka za kationsko izmenjalno kapaciteto
EFE	kratica za metodo ISO 11260 (1994), uporabljena pri analizi podatkov
POT	kratica za metodo ISO 13536 (1995), uporabljena pri analizi podatkov
AA	kratica za metodo določevanja kationske izmenjalne kapacitete, ki jo izvajajo v laboratoriju centra za pedologijo in varstvo okolja

## 1 UVOD

Sorpcijo v tleh omogočajo izjemno majhni delci imenovani koloidi. Ti so lahko anorganskega – glinenega ali organskega – humusnega izvora. Zapletene strukture, velika specifična površina in še večje število nabojev na površini talnih koloidov, postavljajo te majhne delce v samo središče kemijskih in fizikalnih aktivnosti v tleh. Fizikalne aktivnosti so adsorpcija vode, nabrekanje, krčenje in kohezija. Kemijske aktivnosti pa so večinoma posledica nabojev, na ali v bližini koloidne površine. Negativno nabita mesta koloida iz talne raztopine privlačijo pozitivno nabite ione, kot so  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ . Pozitivno nabita mesta koloida, pa negativne ione, kot so  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Na koloidu se pojavijo tako pozitivni kot negativni naboji, vendar v večini tal prevladujejo slednji. Ko koloid privlači ione, se ti lahko s površino koloida povežejo na dva načina. Če se ion veže neposredno na atome koloidne strukture brez vmesnih vodnih molekul temu rečeno specifična sorpcija. Ta tip reakcij je zelo specifičen in težko reverzibilen. Drugemu tipu adsorpcije pravimo nespecifična sorpcija, pri kateri so adsorbirani ioni in njihov vodni ovoj v nenehnem gibanju v bližini površine koloida. Tako vezanim ionom pravimo izmenljivi ioni, ker se lahko ločijo od koloidne površine če se iz talne raztopine približa drug ion, ki je po naboju in velikosti podoben izmenjanemu ionu. Zamenjavi enega iona z drugim na zunaj – sfernem kompleksu pravimo izmenjava ionov. Razen v nekaterih močno preperelih vrhnjih horizontih, je kationska izmenjava veliko večja kot anionska. Reakcije kationske izmenjave so reverzibilne in uravnotežene po principu naboj za naboj. Na obseg reakcije vplivajo relativni naboj in velikost hidratiranih ionov, vrsta koloida in vrste drugih (komplementarnih) ionov, ki so že adsorbirani na koloidu.

Skupno število negativnih nabojev koloida na enoto mase imenujemo kationska izmenjalna kapaciteta (KIK) (ali en.: CEC, cation exchange capacity). Izražamo jo v molih naboja na kilogram suhih tal. CEC tal in zmožnost močne vezave določenih ionov (kot sta  $\text{H}^+$  in  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) je odvisna od količine humusa v tleh ter od količine in vrste prisotne gline (Oorts in sod., 2003). Večina naboja na humusu in železovih in aluminijevih oksidih je odvisnih od pH (ko se pH tal poveča, se poveča število negativnih nabojev in obratno). Na glinah z veliko specifično površino, kot sta vermikulit in sljuda, pa je naboj stalen. Kationsko izmenjalno kapaciteto določamo z meritvijo kationov, ki se v tleh pojavljajo v največjih koncentracijah ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) po ekstrakciji z izbrano ekstrakcijsko raztopino. Metode se med seboj razlikujejo predvsem po vrsti ekstrakcijske raztopine ter možnemu dodatku pufra. Nekaterne metode so standardizirane.

### 1.1 POVOD ZA IZDELAVO DIPLOMSKEGA DELA

Na Centru za pedologijo in varstvo okolja (CPVO) že vrsto let določajo kationsko izmenjalno kapaciteto kot vsoto kislodujočih kationov, določenih po Melichovi metodi, modificirani po Peechu in sod. (1962, cit. po Zupan in sod., 1998), ter bazično delujočih kationov, določenih po ekstrakciji z 1 M amonacetatom (Soil survey laboratory methods manual, 1992). Metoda ni standardizirana, zaradi česar rezultati pogosto niso primerljivi z rezultati drugih laboratorijev (mednarodna primerjava), prav tako pa je omejena kontrola kakovosti rezultatov z mednarodnimi krožnimi analizami in referenčnimi materiali. Zaradi omejitev pri primerljivosti rezultatov z drugimi laboratoriji (mednarodni projekti), je

laboratorij CPVO začel razmišljati o zamenjavi obstoječe metode z eno od standardiziranih metod. Pri tem je pomembno, da predhodno ugotovimo primerljivost obeh metod, saj bi radi ohranili povezavo s predhodnimi rezultati. Celotna baza podatkov pedološke karte Slovenije in raziskav onesnaženosti tal Slovenije (ROTS) ima podatke o kationski izmenjalni kapaciteti določene po stari metodi.

## 1.2 NAMEN DIPLOMSKEGA DELA

Namen naloge je na izbranih talnih vzorcih določiti kationsko izmenjalno kapaciteto po metodi, ki jo uporabljajo na CPVO ter po dveh standardiziranih metodah (ISO 11260 ter ISO 13536) ter ugotoviti primerljivost rezultatov dobljenih po obeh metodah in oceniti prednosti/slabosti obeh metod. Poleg izbranih talnih vzorcev iz arhiva CPVO, z znanimi talnimi lastnostmi, smo vključili še talni referenčni material iz mednarodnih krožnih analiz WEPAL-ISE (Wageningen evaluating programs for analytical laboratories - International Soil-analytical Exchange) ter talne referenčne vzorce, ki so bili analizirani kot medlaboratorijska primerjava v okviru projekta URBSOIL. Na osnovi rezultatov referenčnih vzorcev WEPAL-ISE bomo lahko ovrednotili tudi točnost obeh standardiziranih metod. Upamo, da bodo rezultati lahko osnova za odločitev CPVO o zamenjavi obstoječe nestandardizirane metode z eno od standardiziranih metod, ter v primeru zamenjave metode tudi osnova za vrednotenje (preračunavanje) starih podatkov.

## 1.3 DELOVNA HIPOTEZA

- Predvidevamo, da bodo rezultati dobljeni po obstoječi metodi in obeh standardiziranih metodah različni.
- Predvidevamo, da talne lastnosti (delež organske snovi, tekstura) vplivajo na ujemanje metod.
- Predvidevamo, da je mogoče najti računsko povezavo med rezultati.

## 2 PREGLED OBJAV

### 2.1 SPLOŠNE ZNAČILNOSTI IN VRSTE TALNIH KOLOIDOV

Koloid je zelo majhen delec kamnine ali organske snovi v tleh, ki ima veliko zunanjo površino na kateri se izmenjujejo kationi in anioni iz talne raztopine. Koloidno frakcijo tal sestavljajo glineni in humusni delci. To so delci manjši od približno  $1\ \mu\text{m}$  v premeru. Nekateri pedologi smatrajo za zgornjo mejo koloidne frakcije, delce s premerom  $2\ \mu\text{m}$ , kar se sklada z definicijo gline. Zaradi izredno majhne velikosti, imajo vsi koloidi zelo veliko zunanjo površino na enoto mase. Nekateri silikatni minerali glin imajo tudi veliko medplastno notranjo površino. Površina talnega koloida variira od  $10\ \text{m}^2/\text{g}$  pri glinah s samo zunanjo površino, do več kot  $800\ \text{m}^2/\text{g}$  pri glinah z obsežno notranjo površino.

Notranje in zunanje površine talnih koloidov so pozitivno in/ali negativno nabite. Na večini talnih koloidov prevladuje elektronegativni naboj, čeprav imajo nekateri koloidi v zelo kislih tleh elektropozitivni naboj. Izvor in količina površinskega naboja se zelo razlikuje med različnimi skupinami talnih koloidov in v nekaterih primerih nanj vpliva tudi pH tal. Naboji na površini koloidov privlačijo ali odbijajo snovi iz talne raztopine, kar vpliva na kemično in fizikalno obnašanje tal. Poseben pomen ima privlak kationov na površino negativno nabitih koloidov. Koloid v talni raztopini tvori koloidno micelo. Ta je sestavljena iz jedra, notranjega sloja ionov (naboj koloida) in zunanjega sloja nasprotno nabitih ionov (adsorbirani ioni) (Stritar, 1991; Čirić 1986). Koloidna micela je ponavadi negativno nabita in privlači katione ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ).

Vsak koloidni delec nosi skupino ionov, ki jo privlači s svojim površinskim nabojem. Pogosto se posamezen kation oddalji od skupine in se premakne v talno raztopino. Ko se to zgodi, se hkrati iz talne raztopine v skupino na koloidu, prenese drug kation z ekvivalentnim oziroma enakim nabojem. Temu procesu rečemo kationska izmenjava. Skupini kationov, ki jo nosi koloid na svoji površini, pravimo, da je adsorbirana (rahlo vezana) na površino koloida. Zato ker lahko ti kationi izmenjajo mesta s tistimi v talni raztopini, se izraz izmenljivi kationi uporablja tudi za ione v adsorbiranem stanju. Koloid z adsorbiranimi kationi včasih opišemo kot ionski dvosloj, v katerem se negativno nabita koloidna micela obnaša kot velik anion, ki določa notranji sloj ionov, skupina adsorbiranih kationov pa sestavlja zunanji sloj. Ker se kationi iz talne raztopine neprestano izmenjujejo z adsorbiranimi kationi, ionska sestava talne raztopine odseva sestavo adsorbiranih kationov.

#### 2.1.1 Vrste talnih koloidov

Tla vsebujejo mnogo vrst talnih koloidov z značilno sestavo, strukturo in lastnostmi. Brady in Weil (2002: 320) za tla najbolj pomembne koloide, razdelita v štiri glavne skupine:



### 1. Glineni minerali

So dominantna skupina v večini tal. Njihova kristalna struktura je zgrajena v plasteh, kot strani v knjigi. Vsaka plast je sestavljena iz dveh do štirih slojev, ki so tesno zbiti in močno povezani s kisikovimi, silicijevimi in aluminijevimi atomi. Čeprav so vsi večinoma negativno nabiti, se silikatni glineni minerali močno razlikujejo med seboj glede na obliko njihovih delcev (kaolinit, drobno zrnata sljuda, montmorilonit), jakost naboja, lepljivost in nabrekanje.

### 2. Amorfn silicijevi geli

V večini vsebujejo močno vezane silicijeve, aluminijeve in kisikove atome, ki pa ne kažejo urejenih, kristalnih slojev. Vsebujejo visoke količine tako pozitivnega kot negativnega naboja in veliko kapaciteto zadrževanja vode. Čeprav so v mokrem stanju plastični, kažejo le majhno stopnjo lepljivosti. Dve osnovni glini tega tipa, alofan in imogolit, ponavadi izvirata iz vulkanskega pepela in sta značilna za andisole. Alofan in imogolit sta znana tudi po zelo visoki kapaciteti močne adsorpcije fosfatov in drugih anionov, še posebej v kislih pogojih.

### 3. Železovi in aluminijevi oksidi (Fe in Al oksidi)

Najdemo jih v veliki večini tal. Večinoma jih sestavljajo ali železovi ali aluminijevi atomi, ki so koordinativno vezani s kisikovimi atomi. Nekateri, npr. gibsit (Al-oksidi) in geotit (Fe-oksidi), so sestavljeni iz kristalnih slojev. Drugi oksidni minerali so nekristalni in se pogosto pojavljajo kot amorfn prevleka na delcih tal. Oksidni koloidi kažejo relativno majhno plastičnost in lepljivost. Njihov neto naboj variira od rahlo negativnega do zmerno pozitivnega.

### 4. Organski ali humusni koloidi

Ti koloidi so pomembni v skoraj vseh tleh, še posebej pa v zgornjih delih talnega profila. Humusni koloidi niso minerali in niso kristalni. Namesto tega so sestavljeni iz zavrtih verig in obročev organskih molekul (ogljikovi atomi vezani z vodikovimi, kisikovimi in dušikovimi atomi). Humusni delci so pogosto med najmanjšimi talnimi koloidi in kažejo zelo visoko kapaciteto adsorpcije vode ampak skoraj nobene plastičnosti ali lepljivosti. Ker je humus nekoheziven, imajo tla sestavljena pretežno iz humusa, majhno nosilno moč in so neprimerna za temelje gradnje stavb ali cest. Humus ima visoko količino tako negativnega kot pozitivnega naboja na enoto mase, vendar je neto naboj vedno negativen in variira glede na pH tal. Negativni naboj humusnih koloidov, je zelo visok na nevtralnih do alkalnih tleh.

## 2.2 OSNOVE STRUKTURE PLASTI SILIKATNIH KOLOIDOV

Poznamo glinene minerale s kristalno rešetko in glinene minerale brez kristalne rešetke (amorfn silicijevi geli). V nadaljevanju bo opisana struktura glinenih mineralov s kristalno rešetko.

Plasti glinenih mineralov imajo obliko tetraedrskih slojev, kadar se povežeta silicij in kisik (Si - O) ali pa oktaedrsko obliko slojev kadar se povežeta aluminij in kisik (Al - O) ali magnezij in kisik (Mg - O).

### 2.2.1 Silicijevi tetraedrski in aluminijevo – magnezijevi oktaedrski sloji

Najpomembnejše silikatne glinice so znane kot filosilikati (gr.: phyllon - list) zaradi njihove listom podobne zgradbe. Osnovne molekularne in strukturne komponente silikatnih glin so samostojni tetraedri in oktaedri, sloji ter plasti.

Samostojni tetraeder je štiri-stranski osnovni gradnik sestavljen iz silicijevega iona obdanega s štirimi kisikovimi ioni. Osem-stranski osnovni gradnik imenujemo samostojni oktaeder v katerem je aluminijev (ali magnezijev) ion obkrožen s šestimi hidroksilnimi skupinami ali kisikovimi atomi. V glinenih kristalih je povezanih na tisoče tetraedrskih in oktaedrskih osnovnih gradnikov. Ta povezava ustvari silicijeve in aluminijeve (ali magnezijeve) ravni, ki se izmenjujejo z ravnmi kisikovih atomov in hidroksilnih skupin. Vrhnji kisikovi atomi so skupni sosednjemu tetraedrskemu ali oktaedrskemu sloju. Povezani silikatna in kisikovo-hidroksilna raven tvorita tetraedrski sloj. Podobno tvorita aluminij-magnezijeva raven in kisikovo-hidroksilna raven oktaedrski sloj. Različnim kombinacijam tetraedrskih in oktaedrskih slojev pravimo plasti. Pri nekaterih silikatnih glinah so te plasti ločene z medplastmi (vmesnimi »praznimi« prostori) v katerih najdemo vodo in adsorbirane katione. Specifične lastnosti in kombinacije slojev v plasteh se razlikujejo med vrstami glinice in v veliki meri določajo fizikalne in kemične lastnosti tal.

### 2.2.2 Izomorfne zamenjave (substitucije)

Zgoraj opisane povezave med elementi kažejo na preprosto atomsko zgradbo glinenih mineralov (Si, Al, Mg, O), vendar se v naravi izkaže, da so njihove formule veliko kompleksnejše. Med preperevanjem kamnin in mineralov je v talni raztopini veliko različnih elementov. Ko glineni minerali kristalizirajo, lahko kationi primerljive velikosti, zamenjajo silicijeve, aluminijeve in magnezijeve ione v posameznih tetraedrskih ali oktaedrskih slojih. Aluminij je le nekoliko večji od silicija in posledično lahko aluminij zapolni center tetraedra namesto silicija, brez velikih sprememb v osnovni strukturi kristala. Procesu, v katerem en element zapolni mesto, ponavadi zapolnjeno z drugim elementom podobne velikosti, pravimo izomorfna substitucija oziroma zamenjava. Ta pojav je odgovoren za večino variabilnosti lastnosti silikatnih glin. Izomorfna substitucija se lahko pojavi tudi v oktaedrskih slojih. Železov in cinkov ion se ne razlikujeta veliko po velikosti od aluminijevega in magnezijevega iona. Katerikoli od teh ionov lahko zasede mesto centralnega iona oktaedra v oktaedrskem sloju. Tako se lahko izomorfna substitucija pojavi v tetraedrskih in oktaedrskih slojih. V nekaterih plasteh silikatov se pojavi pri obeh slojih.

### 2.2.3 Vir naboja

Izomorfna izmenjava je vitalnega pomena, ker predstavlja primarni vir tako negativnega kot pozitivnega naboja silikatnih glin. Na primer  $Mg^{2+}$  ion je le nekoliko večji kot  $Al^{3+}$  ion, ampak ima en pozitivni naboj manj. Če  $Mg^{2+}$  ion zamenja  $Al^{3+}$  ion v dioktaedrskem sloju (šest kisikovih atomov ali hidroksilnih skupin, usklajenih z dvema  $Al^{3+}$  ionoma), ne bo dovolj pozitivnega naboja za ravnotežje negativnemu naboju kisikov, zato je neto naboj na

rešetki -1. Podobno vsak  $\text{Al}^{3+}$  ion, ki zamenja  $\text{Si}^{4+}$  v tetraedrskem sloju, ustvari neto negativni naboj. Če v trioktaedrskem sloju (trije  $\text{Mg}^{2+}$  ioni usklajeni s šestimi kisikovimi atomi/hidroksilnimi skupinami)  $\text{Al}^{3+}$  ion zamenja običajni  $\text{Mg}^{2+}$  ali  $\text{Fe}^{2+}$  ion, potem se ustvari neto pozitivni naboj. Neto naboj koloidne micle je ravnotežje med pozitivnimi in negativnimi naboji. V večini silikatnih glin prevladuje negativni naboj.

## 2.3 STRUKTURNE ZNAČILNOSTI NESILIKATNIH KOLOIDOV

### 2.3.1 Železovi in aluminijevi oksidi

To so delci, velikosti glin, ki so sestavljeni iz modificiranih oktaedrskih slojev z  $\text{Fe}^{3+}$  ali  $\text{Al}^{3+}$  ionom v kationskih pozicijah. Nimajo niti tetraedrskih slojev, niti silicija v svojih strukturah. Pojavi se le malo ali nič izomorfni substitucij, tako da te glin nimajo tako velikega negativnega naboja. Neto naboj (pozitivni ali negativni) izvira iz bodisi odstranjenega ali dodanega vodikovega iona na oksido – hidroksilne skupine (deprotonacija oz. protonacija). Prisotnost teh kovalentno vezanih kisikovih ali hidroksilnih skupin omogoča površini teh glin močno adsorpcijo in vezavo anionov kot sta fosfat ali arzenat. Oksidne glin ne nabrekajo in ponavadi kažejo relativno majhno lepljivost, plastičnost in kationsko adsorpcijo. Tvorijo dokaj stabilne materiale za gradbene namene.

V veliko tleh, so glin železovih in aluminijevih oksidov mešane s silikatnimi glinami. Oksidne glin lahko tvorijo prevleko na zunanji površini silikatnih glin ali pa se pojavijo kot otoki v medplastnih prostorih. Prisotnost železovih in aluminijevih oksidov lahko bistveno spremeni koloidno obnašanje povezanih silikatnih glin z zakrivanjem mest naboja, vmešavanjem v krčenje in nabrekavanje ter kot izvor anionov.

### 2.3.2 Humus

Humus je nekristalna organska substanca. Sestavljen je iz zelo velikih organskih molekul katerih kemična zgradba zelo variira, vendar na splošno vsebuje 40-60% C, 30-50% O, 7% H in 1-5% N. Molekulska masa huminskih kislin, ki so prevladujoča skupina koloidnega humusa, sega od 10,000 do 100,000 g/mol. Določitev dejanske strukture koloidnega humusa je zelo težavna. Huminske kisline vsebujejo zelo kompleksne nize ogljikovih verig in obročev, z nešteto kemično vseskozi aktivnimi funkcionalnimi skupinami. Za visoko količino naboja naj bi bile odgovorne tri glavne -OH skupine: alkoholna, fenolna in karboksilna. Pozitivni ali negativni naboj na humusnem koloidu se tvori, ko te skupine pridobijo ali izgubijo  $\text{H}^+$  ion. Humusni koloid tako privlači in adsorbira katione in anione. Negativna mesta vedno prekašajo pozitivna in s humusom je povezan zelo velik neto negativni naboj. Zaradi svoje velike specifične površine in veliko hidrofilnih skupin, lahko humus adsorbira zelo velike količine vode na enoto mase. Humus vsebuje tudi veliko hidrofobnih mest in lahko zato močno adsorbira širok spekter hidrofobnih, nepolarnih organskih komponent.

## 2.4 VIRI NABOJA TALNIH KOLOIDOV

Ostajata dva glavna vira naboja na talnih koloidih:

1. hidroksilne in druge funkcionalne skupine na površini koloidnih delcev, ki lahko s sprejemanjem ali oddajanjem  $H^+$  ionov zagotovijo ali negativni ali pozitivni naboj (predvsem pri silicijevih gelih, železovih in aluminijevih oksidih ter humusu). Vrsta naboja je odvisna od pH tal;
2. neravnovesje naboja povzročeno z izomorfno zamenjavo v nekaterih kristalnih strukturah gline. Tak naboj ni odvisen od pH in ga imenujemo permanentni ali stalni naboj.

### 2.4.1 Stalni naboji na silikatnih glinah

Neto negativni naboj najdemo na mineralih, kjer je potekla izomorfna substitucija. In sicer ko je nižje nabit ion (npr.  $Mg^{2+}$ ) izmenjal višje nabit ion (npr.  $Al^{3+}$ ). Taka substitucija se navadno pojavi v nekaterih z aluminijem prevladujočih dioktaedrskih slojih. To pusti prebitek negativnega naboja. Drug primer je zamenjava  $Si^{4+}$  z  $Al^{3+}$  v tetraedrskih slojih, ki tudi pusti prebitek negativnega naboja. Taka substitucija je pogosta v kar nekaj pomembnih talnih glinenih mineralih, kot tudi v drobno zrnatih sljudah, vermikulitih in celo v nekaterih montmoriloitnih skupinah.

Izomorfna zamenjava je lahko tudi vir pozitivnega naboja, če ima izmenjani kation večji naboj kot ion, ki je zamenjan. V trioktaedrskih slojih so trije magnezijevi ioni obkroženi s kisikom ter hidroksilnimi skupinami in sloj nima naboja. Vendar, če  $Al^{3+}$  ion zamenja enega od  $Mg^{2+}$  ionov, sledi prebitek pozitivnega naboja. Taki pozitivni naboji so značilni na trioktaedrskih hidroksilnih slojih v medplasteh glinenih mineralov.

Vsekakor se v kar nekaj glinenih mineralih lahko pojavijo zamenjave v tetraedrskih in oktaedrskih slojih. Neto naboj teh glin je ravnotežje negativnega in pozitivnega naboja. Zaradi številnih substitucij ne moremo uporabiti preproste kemijske formule za izražanje posameznih vrst gline v tleh.

### 2.4.2 pH odvisni naboji

Drugi vir naboja zabeležen na nekaterih plasteh silikatnih glin, humusu, Fe in Al oksidih, je odvisen od talnega pH in je zato posledično imenovan variabilni ali pH-odvisni naboj. Iz tega vira prihajata tako pozitivni kot negativni naboj.

pH – odvisni naboji so primarno povezani s hidroksilnimi (OH) skupinami na površini anorganskih in organskih koloidov. Razklani robovi mineralnih koloidov tudi povzročajo pH – odvisne naboje. Kisikovi atomi ali OH skupine so vezane na železo in/ali aluminij pri anorganskih koloidih ter na ogljik pri humusu. Pri pretežno kislih pogojih je zelo malo ali nič naboja na teh delcih, če pa povišamo pH, se vodik odcepi od koloidne OH skupine, kar

ima za posledico negativni naboj. Te reakcije so reverzibilne. Če pH zvišamo je dostopnih več  $\text{OH}^-$  ionov, ki usmerjajo reakcijo v desno, tako negativni naboj na površini delcev naraste. Če pH znižamo, je koncentracija  $\text{OH}^-$  ionov reducirana, reakcija se pomakne nazaj na levo in zmanjša se negativni naboj.

Še en vir povečanega negativnega naboja ob zvišanju pH predstavlja odstranitev pozitivno nabitega kompleksa aluminijevo hidroksidnih ionov (npr  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ). V kislem okolju se ti ioni preferenčno vežejo na negativna mesta na glinenih silikatih (npr. vermikulit), in jih napravijo nedostopne za kationsko izmenjavo. Ob zvišanju pH  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  ioni reagirajo z  $\text{OH}^-$  ioni v talni raztopini in tvorijo netopen  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in s tem sprostito negativno nabita mesta. Ta mehanizem povečanja negativnega naboja je pomemben v tleh bogatih z železovimi in aluminijevimi oksidi.

Pod zmerno do ekstremno kislimi talnimi pogoji lahko nekateri glineni silikati in Fe, Al oksidi pokažejo neto pozitivni naboj. Vključene so izpostavljene OH skupine. Vendar v tem primeru, ko se tla bolj zakisajo poteče protonacija, vezava  $\text{H}^+$  iona na površino OH skupin (Rhoades, 1982: 149). Na ta način, je v nekaterih primerih, isto mesto na anorganskem talnem koloidu lahko odgovorno za negativni naboj (visok pH), nič naboja (srednji pH) ali za pozitivni naboj (zelo nizek pH).

V tleh ponavadi najdemo mešanico humusnih in posameznih anorganskih koloidov, zato ni presenetljivo, da se lahko istočasno pokažeta tako pozitivni kot negativni naboj. V večini tal zmernih podnebij prevladuje negativni naboj. Vendar je lahko v nekaterih kisljih tleh bogatih z Fe, Al oksidi celoten neto naboj pozitiven.

## 2.5 ADSORPCIJA KATIONOV IN ANIONOV

V tleh pozitivni in negativni naboji na površini koloida privlačijo in zadržujejo zapleteno množico kationov in anionov. Pozitivni kationi se zadržujejo na negativno nabitih površinah talnih koloidov in obratno. Pravzaprav isti koloid lahko privlači tako anione kot katione, če vsebuje pozitivno in negativno nabita mesta. V tleh zmernih podnebij so anioni adsorbirani v veliko manjših količinah kot kationi. V tropih, kjer so tla bolj preperela in kislja, pa je ravno obratno: na koloidu najdemo obilico pozitivnega naboja, kar pomeni da poteka bolj izrazita adsorpcija anionov. Adsorpcija ionov iz talne raztopine na koloidne, v veliki meri vpliva na njihovo dostopnost in mobilnost in s tem vpliva tako na rodovitnost tal kot na okoljske lastnosti (Soares in sod., 2004). V talni raztopini in na površini koloidov, v večini tal, večinoma prevladuje samo nekaj kationov in anionov. Ostale najdemo le v majhnih količinah ali v posebnih primerih ko gre za kontaminacijo tal. To potrjujejo tudi DeSimone in sod. (1997).

Adsorpcija ionov na koloidno micelo lahko poteka preko mostu vodnih molekul, ki povezuje nabito koloidno površino z ioni (rahlo vezano; zunaj – sferni kompleks), ali pa direktno z eno ali več vezmi med adsorbiranim ionom in atomom v koloidni površini (močno vezano; znotraj – sferni kompleks).

## 2.6 REAKCIJE KATIONSКИH IZMENJAV

Elektrostatični privlak rahlo veže katione v talni raztopini na negativno nabito površino koloida. Tako adsorbirani ioni vedno ostajajo v gibanju v bližini koloidne površine. V trenutku ko se nekoliko bolj oddaljijo od le-te, jih lahko zamenja drug, po velikosti primerljiv, kation iz raztopine. Temu procesu pravimo kationska izmenjava. Podobno proces anionske izmenjave poteče, ko se na pozitivno nabiti površini koloida izmenja anion. Vsem tistim ionom, ki so rahlo vezani na površino koloida preko mostu vodnih molekul in ki se lahko izmenjajo z ioni iz talne raztopine pravimo izmenljivi kationi ali anioni. Vsem talnim koloidom, anorganskim ali organskim, sposobnim zadrževanja izmenljivih kationov ali anionov, pravimo kationski ali anionski izmenjevalni kompleks.

### 2.6.1 Osnove glavnih kationskih izmenjalnih reakcij

#### 1. Revezibilnost

Je osnovni princip kationske izmenjave. Reakcije potečejo hitro.

#### 2. Ekvivalenca naboja

Izmenjava poteče po principu naboj za naboj. Za zamenjavo enega  $\text{Na}^+$  iona je potreben en  $\text{H}^+$  ion, za zamenjavo enega  $\text{Ca}^{2+}$  iona pa sta potrebna dva  $\text{H}^+$  iona.

#### 3. Zakon razmerij

Zakon razmerij nam pove, da je pri doseženem ravnotežju, razmerje posameznih ionov na koloidu enako razmerju teh ionov v talni raztopini. Kot primer lahko navedemo izmenjavo dveh podobnih si kationov (npr.  $\text{Ca}^{2+}$  in  $\text{Mg}^{2+}$ ). Če v tleh prevladujejo  $\text{Ca}^{2+}$  ioni, je tudi na koloidu adsorbiranih večje število  $\text{Ca}^{2+}$  ionov kot  $\text{Mg}^{2+}$  ionov. Če v tako talno raztopino dodamo  $\text{Mg}^{2+}$  ione, bodo le-ti začeli izmenjevati  $\text{Ca}^{2+}$  ione na koloidu. To bo imelo za posledico povečano število  $\text{Ca}^{2+}$  ionov v raztopini in ti bodo obratno izmenjevali  $\text{Mg}^{2+}$  ione iz koloida. Ta proces bo teoretično potekal dokler se ne bo doseglo ravnotežje.

#### 4. Vpliv anionov na ravnotežje

V raztopini so poleg kationov tudi anioni. Ravnotežni zakoni nam povejo, da se bo izmenjalna reakcija bolj verjetno nagnila v desno, če je sproščenim ionom preprečeno reagirati v nasprotno smer. To lahko dosežemo če se sproščeni kationi oborijo, izparijo ali močno vežejo z anioni, torej se na nek način odstranijo iz raztopine.

#### 5. Kationska selektivnost

Nekateri kationi so močnejše vezani na koloid kot drugi in zato je zanje manj verjetno, da bodo izmenjeni. Na splošno velja, da večji ko je naboj in manjši hidratirani radij kationa, bolj močno se bo adsorbiral na koloid. Red moči adsorpcije najpogostejših kationov je:  $\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ = \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+$

Šibkeje vezani kationi krožijo dlje od koloidne površine in so zato prej izmenjeni v talno raztopino in odstranjeni s spiranjem. To zaporedje pojasnjuje zakaj na talnih koloidih prevladujejo  $\text{Al}^{3+}$  in  $\text{Ca}^{2+}$  ioni v suhih področjih ter  $\text{Ca}^{2+}$  ioni na mokrih področjih, čeprav preperevanje mineralov na mnogih matičnih materialih preskrbi relativno večjo količino  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  in  $\text{Na}^+$  ionov. Red moči adsorpcije lahko spremeni določen koloid, ki daje

prednost določenemu kationu. Tak primer je visoka nagnjenost vermikulita in drobnozrnate sljude  $K^+$  ionom. Vpliv različnih koloidov na adsorpcijo specifičnih kationov zadeva dostopnost kationov za spiranje ali rastlinski odvzem (Ludwig in sod., 2000).

#### 6. Komplementarni kationi

V tleh so koloidi vedno obdani z veliko različnimi vrstami adsorbiranih kationov. Na verjetnost, da bo dani adsorbirani kation izmenjan iz koloida, močno vpliva moč vezave sosednjega kationa vezanega na površino koloida (komplementarni kation).

## 2.7 MERITVE SORPTIVNE SPOSOBNOSTI TAL

Sorptivno sposobnost tal največkrat izražamo kot kationsko in anionsko izmenjalno kapaciteto tal, pri čemer z izbranimi reagenti izmenjamo vezane ione iz talnih delcev v talno raztopino, kjer jih izmerimo z metodo atomske absorpcije oz. plamenske emisijske spektrofotometrije. V splošnem večkrat določamo kationsko kot anionsko izmenjalno kapaciteto.

### 2.7.1 Kationska izmenjalna kapaciteta

Kationska izmenjalna kapaciteta je pomembna kemijska lastnost tal, ki jo uporabljamo tako pri klasifikaciji tal, kot za ocenjevanje njihove rodovitnosti in pomena za procese v okolju (zadrževanje oziroma spiranje hranil in fitofarmaceutskih sredstev skozi talni profil...). Zanja se pogosto uporablja kratica CEC (ang.: cation exchange capacity) oziroma v slovenščini KIK. Kationsko izmenjalno kapaciteto preprosto opišemo kot skupno vsoto izmenljivih kationov, ki jih tla lahko adsorbirajo.

Kationsko izmenjalno kapaciteto določenega talnega horizonta lahko določamo kot skupno CEC ali pa navedemo delež posameznih koloidov v teh tleh in CEC vsakega od teh koloidov. Peščena tla, ki imajo ponavadi manj koloidnega materiala, imajo v primerjavi z meljasto ilovico in glinasto ilovico, manjšo CEC. Zelo visoke vrednosti CEC so povezane s humusom v primerjavi s tistimi vrednostmi CEC na anorganskih glinah, še posebej kaolinitu in Fe, Al oksidih. CEC, ki izvira iz humusa ponavadi igra zelo pomembno vlogo, včasih tudi prevladujočo, pri reakcijah kationskih izmenjav v tleh. CEC večine tal raste s pH. Pri zelo nizkih pH vrednostih ponavadi določimo nizko kationsko izmenjalno kapaciteto. Ko pH zvišamo, se poviša tudi CEC (Ludwig in sod., 2000).

### 2.7.2 Načini izražanja CEC

CEC izražamo kot število molov pozitivnega naboja adsorbiranega na enoto mase. Zato, da lahko operiramo s celimi števili uporabljamo enoto centimoli naboja na kilogram ( $\text{cmol}_c/\text{kg}$ ) oz.  $\text{mmol}_c/100 \text{ g tal}$  (Plaster, 1992; Zupan in sod., 1998). Nekatere starejše publikacije uporabljajo enoto miliekivalenti na sto gramov tal ( $\text{me}/100 \text{ g tal}$ ), ki pa podaja enako vrednost kot  $\text{cmol}_c/\text{kg}$  ( $1 \text{ me}/100 \text{ g tal} = 1 \text{ cmol}_c/\text{kg}$ ). Določena tla imajo npr CEC vrednosti  $10 \text{ cmol}_c/\text{kg}$ , kar pomeni, da lahko  $1 \text{ kg tal}$  vsebuje  $10 \text{ cmol}_c \text{ H}^+$  ionov in lahko

izmenja to število nabojev  $H^+$  ionov za enako število nabojev katerega koli drugega kationa. Ta način izražanja poudarja, da se reakcije izmenjave odvijajo po principu naboj za naboj in ne ion za ion. V tem diplomskem delu bomo CEC izražali v enotah  $mmol_c/100\text{ g tal}$ .

### 2.7.3 Metode določevanja CEC

Za določevanje CEC lahko uporabimo nekaj standardiziranih metod. Na splošno uporabljamo koncentrirano raztopino določenega izmenjevalnega kationa (npr.  $Ba^{2+}$ ,  $NH_4^+$  ali  $Sr^{2+}$ ) s katerim ekstrahiramo oz. izperemo talni vzorec. Tako zagotovimo ogromno število izmenljivih kationov, ki lahko popolnoma izmenjajo prvotne sorptivno vezane katione. CEC nato določimo bodisi z izmero števila adsorbiranih izmenjalnih kationov bodisi z izmero vsakega elementa prvotno vsebovanega kationa na izmenjevalnem kompleksu (ponavadi  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  in  $Na^+$ ). Različne metode določevanja CEC lahko pokažejo različne vrednosti CEC, zato je pomembno da vemo katera metoda je bila uporabljena, ko primerjamo rezultate. Veliko različnih avtorjev potrjuje to trditev, med drugim tudi Madeira in sod. (2003) ter Huber in Englisch (1997). To je še posebej pomembno če je pH tal bistveno nižji od pH uporabljenega pufra.

#### 2.7.3.1 Metode določevanja CEC z uporabo pufrne raztopine

Postopek določevanja CEC pogosto zahteva uporabo raztopine z dodanim pufrom, da se ohrani določen pH. Če je pH tal nižji od pH raztopine z dodanim pufrom, potem te metode izmerijo ne le kationska izmenjalna mesta aktivna pri pH določenih tal, ampak tudi katerakoli pH - odvisna mesta izmenjave, ki bi lahko postala negativno nabita pri določenem pH talne raztopine. Kot izmenjevalni kation se največkrat uporabljata  $Ba^{2+}$  (pH = 8,2) in  $NH_4^+$  (pH = 7,0) (Brady in Weil, 2002; Soil survey laboratory methods manual, 1992). Tej metodi pravimo tudi metoda določevanja potencialne CEC. Sem spada standardna metoda ISO 13536 (1995).

#### 2.7.3.2 Efektivna metoda določanja CEC (brez uporabe pufra)

Pri postopku določevanja CEC lahko uporabimo raztopino brez pufra, tako izmenjava poteče pri dejanskem pH tal. Metode z uporabo pufrne raztopine določijo potencialno ali maksimalno kationsko izmenjalno kapaciteto tal. Metode brez uporabe pufra, pa določijo le efektivno kationsko izmenjalno kapaciteto tal. Efektivno CEC na primer določamo s standardno metodo ISO 11260 (1994).

#### 2.7.3.3 Metoda uporabljena na CPVO

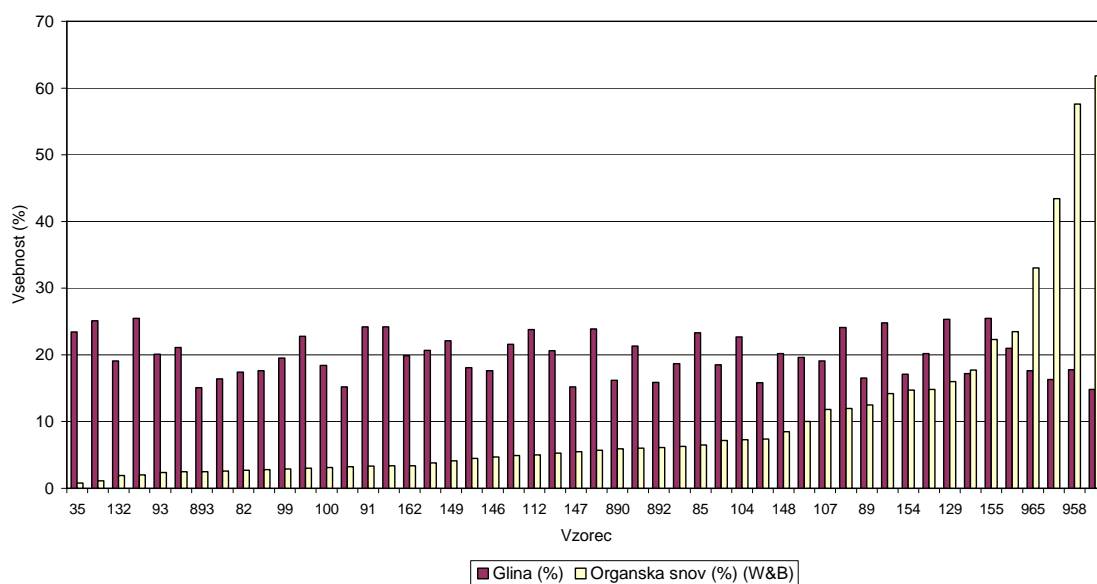
Laboratorij Centra za pedologijo in varstvo okolja določa kationsko izmenjalno kapaciteto z metodo sestavljeno iz dveh delov. V prvem delu se po Melichovi metodi, modificirani po Peechu in sod. (1962, cit. po Zupan in sod., 1998), določa kisle katione. Ekstrakcijska raztopina, je zapufrena raztopina  $BaCl_2$  (pH = 8,1). V drugem delu pa bazično delujoče katione, določene po ekstrakciji z nezapufreno raztopino amonacetata (začetni pH = 7). Kationsko izmenjalno kapaciteto podajo kot vsoto kisle in bazično delujočih kationov.



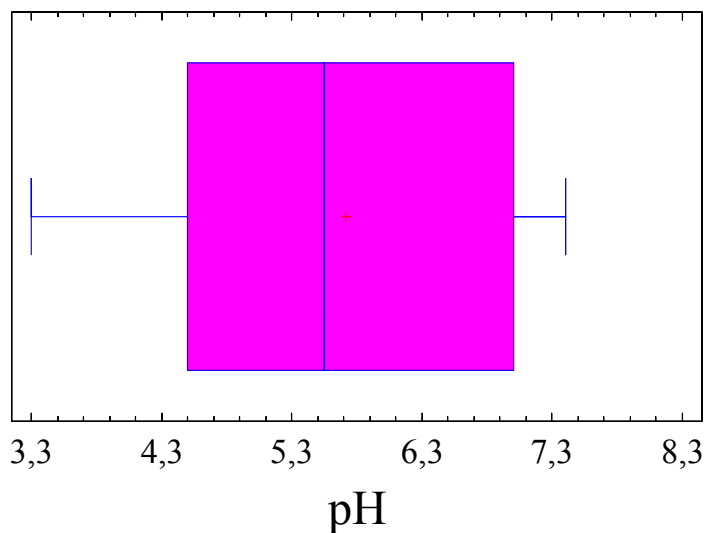
### 3 MATERIALI IN METODE

#### 3.1 IZBOR VZORCEV

Izbrali smo 50 vzorcev iz različnih lokacij v Sloveniji ter tri referenčne vzorce. Dva iz mednarodnega analitskega programa izmenjave talnih vzorcev WEPAL - ISE (Wageningen evaluating programs for analytical laboratories – International Soil-analytical Exchange) (vzorca označena 921 in 950) in interni referenčni material za mednarodni projekt URBSOIL (vzorec iz Ljubljane - oznaka LJ). Vzorce smo izbrali na podlagi vsebnosti gline in organske snovi v tleh. Zbirali smo vzorce podobne po vsebnosti gline: vsebnost gline je bila v območju od 14,8 do 25,5 % (Slika 1). Medtem ko smo želeli zajeti vzorce s širokim razponom organske snovi: vsebnost organske snovi je bila v območju od 0,8 do 61,8 % (Slika 1), pri čemer so prevladovali vzorci z do 20 % organske snovi, le šest vzorcev je imelo to vrednost višjo. Izbrana tla so imela pH v območju od 3,3 do 7,4 (Slika 2), pri čemer je imelo 28 vzorcev pH pod 5,5 in 22 vzorcev nad 5,5. Pri izboru referenčnega materiala je bil najpomembnejši kriterij zadostna količina materiala, zaradi potrebnih ponovitev. Vsebnost gline, organske snovi in pH kaže preglednica 1. Deleža gline in organske snovi v referenčnih vzorcih sta v enakem območju kot pri vzorcih.



Slika 1: Vsebnost gline (%) in organske snovi (%) za 50 izbranih vzorcev



Slika 2: Okvir z ročaji za pH vrednosti 50 vzorcev izbranih na CPVO

Preglednica 1: Oznake vzorcev referenčnega materiala in vrednosti vsebnosti gline, organske snovi in pH.

Vzorec	Oznaka vzorca	Laboratorijska številka	Glina (%)	Organska snov (W&B) (%)	pH (CaCl <sub>2</sub> )
WEPAL - 921	2000/4/1	1003/00/1	25,8	2,98	7,11
WEPAL - 921	2001/1/2	1447/00/1	25,3	3,00	7,18
WEPAL - 921	2001/3/3	341/01	25,3	3,00	7,18
WEPAL - 921	2003/1/4	937/02/1	25,5	2,90	7,20
WEPAL - 921	2004/3/2	476/04	26,8	2,95	7,16
WEPAL - 950	2000/2/1	386/00	15,3	1,66	5,30
WEPAL - 950	2001/4/4	608/01	15,6	1,71	5,26
URBSOIL	Ljubljana	913/03	10,5	9,40	6,7

WEPAL vzorec 921 je bil v mednarodne krožne analize v obdobju 2000-2004 zajet petkrat (2000/4/1-921, 2001/1/2-921, 2001/3/3-921, 2003/1/4-921, 2004/3/2-921). Izmerjene vrednosti za vsebnost gline, organske snovi in pH so v Preglednici 1. Zaradi večje količine potrebnega materiala za diplomsko nalogo smo posamezne podvzorke združili in homogenizirali v en vzorec z oznako 921. Vzorec 950 je bil v mednarodne krožne analize v obdobju 2000-2004 zajet dvakrat (200/2/1-950, 2001/4/4-950). Tudi ta dva podvzorca smo za potrebe diplomske naloge združili in homogenizirali v enotni vzorec z oznako 950.

V poročilih WEPAL - ISE (Wageningen evaluating programs for analytical laboratories – International Soil-analytical Exchange) so navedene meritve posameznih laboratorijev, ki so vključeni v krožne analize, ter mediane teh meritev in standardni odkloni od median (MAD). Podatki v preglednici 1 so mediane meritev. Prav tako smo mediane uporabili za primerjavo naših meritev s »pravimi vrednostmi«.

Analize referenčnega materiala so bile opravljene v devetih ponovitvah (z izjemo vzorca 950, kjer je bila zaradi premajhne količine materiala CEC določena le v šestih ponovitvah). Vzorci so bili analizirani brez ponovitev. Vsakič smo v eni seriji analize zajeli 19 vzorcev in en slepi vzorec.

## 3.2 METODE

### 3.2.1 Standardizirani metodi

#### 3.2.1.1 ISO 13536. Kvaliteta tal – Določanje potencialne kationske izmenjalne kapacitete in izmenljivih kationov z uporabo raztopine barijevega klorida pri pH = 8,1

##### Princip metode:

Kationsko izmenjalno kapaciteto v tem standardu določimo po Melichovi metodi modificirani po Bascombu (citirano po ISO 13536, 1995). CEC talnih vzorcev je določena v raztopini barijevega klorida z dodanim pufrom (trietanolamin) pri pH = 8,1.

Tla trikrat saturiramo z raztopino barijevega klorida in pufrja. Nato dodamo znan presežek 0,02 mol/l raztopine magnezijevega sulfata. Ves prisoten barij, tisti v raztopini in adsorbirani, se obori v obliki močno netopnega barijevega sulfata in mesta z izmenljivimi ioni takoj zasede magnezij. Presežek magnezija nato določimo ali s plamensko atomsko absorpcijsko spektrometrijo (FAAS) ali z induktivno združeno plazma atomsko emisijsko spektrometrijo (ICP-AES).

Možna je tudi določitev natrija, kalija, kalcija in magnezija (in drugih elementov) v talnem ekstraktu barijevega klorida. Če se ekstrakt barijevega klorida obarva rumenkasto rjavo, to nakazuje, da se je raztopilo nekaj organske snovi. Ker organska snov prispeva k CEC, bo izmerjena vrednost nižja od potencialne CEC.

Vsota izmenljivih kationov je lahko večja kot CEC, zaradi raztapljanja v tleh prisotnih soli. Predhodnega izpiranja tal z vodo za odstranitev teh soli ne uporabljamo, ker lahko spremeni relativna razmerja kationov v CEC.

##### Postopek:

Najprej smo zatehtali 2,5 g vzorcev in jih stresli v posamezne centrifugirke. Le-te smo nato stehali ( $m_1$ ). Vzorce smo nato prelili s 30 ml ekstrakcijske raztopine in jih dali na

stresalnik, kjer so se stresali eno uro. Po stresanju je sledilo 10 minutno centrifugiranje pri  $g = 3000$  (3690 obr/min). Tekoči supernatant smo odlili v 100 ml bučko. Prelivanje, stresanje, centrifugiranje in odlivanje supernatanta smo ponovili še dvakrat. Ekstrakte smo z ekstrakcijsko raztopino razredčili do oznake na bučki, jih premešali in filtrirali skozi porozni filter papir v polietilenske plastenke. Tako smo dobili filtrat A iz katerega smo določili  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  in  $Mg^{2+}$ .

Po pripravi filtrata A, smo vzorce v centrifugirkah prelili s 40 ml deionizirane vode in jih približno 1-2 minuti ročno stresali. Zopet je sledilo 10 min centrifugiranje pri  $g = 3000$ . Tekočino smo zavrgli. Mokre vzorce v centrifugirkah smo ponovno stekali ( $m_2$ ). Nato smo vzorce prelili z raztopino magnezijevega sulfata (0,0200 mol/l) ter jih dali na stresalnik, kjer so se stresali preko noči. Naslednji dan smo vzorce centrifugirali 10 min pri  $g = 3000$ . Supernatant smo filtrirali skozi porozni filter papir v polietilenske plastenke. V dobljenem filtratu B smo izmerili Mg katerega vrednost je služila izračunu CEC.

Vsi reagenti so navedeni v prilogi B (B1).

### 3.2.1.2 ISO 11260. Kvaliteta tal – Določanje učinkovite kationske izmenjalne kapacitete tal in nivoja saturacije baz z uporabo raztopine barijevega klorida

#### Princip metode:

Določevanje CEC specificirane v tem standardu je predlagal Gillman (citirano po ISO 11260, 1994). CEC talnih vzorcev se določi pri pH tal in pri nizki ionski jakosti (okoli 0,01 mol/l).

Tla trikrat saturiramo z 0,1 mol/l raztopino barijevega klorida. Nato tla uravnotežimo z 0,01 mol/l raztopino barijevega klorida. Sledi dodajanje znanega presežka 0,02 mol/l magnezijevega sulfata. Ves prisoten barij, v raztopini in adsorbiran, se obori v obliko močno netopnega barijevega sulfata in posledično se mesta z izmenljivimi ioni takoj zapolnejo z magnezijem. Presežek magnezija določimo s plamensko atomsko absorpcijsko spektrometrijo (FAAS). V 0,1 mol/l talnem ekstraktu barijevega klorida, lahko določimo tudi koncentracije natrija, kalija, kalcija in magnezija (ter drugih elementov kot so železo, mangan in aluminij). Za meritve Na, K, Ca in Mg lahko uporabimo ICP-AES.

Če se ekstrakt barijevega klorida obarva rumenkasto rjavo to pomeni, da se je raztopilo nekaj organske snovi. Ker organska snov prispeva k CEC, se njena prisotnost povzroči izmerjene vrednosti CEC, ki so manjše od dejanske CEC. Vsota izmenljivih kationov lahko da višji rezultat kot dejanska CEC, kar je posledica raztapljanja soli v tleh. Predhodno izpiranje tal z vodo za odstranitev teh soli se ne uporablja, ker to spremeni razmerje kationov v CEC.

#### Postopek:

Najprej smo zatehtali 2,5 g vzorcev in jih stresli v posamezne centrifugirke. Le-te smo nato stekali ( $m_1$ ). Vzorce smo nato prelili s 30 ml raztopine barijevega klorida (0,1 mol/l) in jih

dali na stresalnik, kjer so se stresali eno uro. Po stresanju je sledilo 10 minutno centrifugiranje pri  $g = 3000$  (3690 obr/min). Tekoči supernatant smo odlili v 100 ml bučko. Prelivanje, stresanje, centrifugiranje in odlivanje supernatanta smo ponovili še dvakrat. Ekstrakte smo z raztopino 0,1 mol/l barijevega klorida razredčili do oznake na bučki, jih premešali in filtrirali skozi porozni filter papir v polietilenske plastenke. Iz filtrata A smo določili  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  in  $Mg^{2+}$ .

Vzorce v centrifugirkah smo prelili s 30 ml raztopine 0,0025 mol/l barijevega klorida in jih na stresalniku stresali preko noči. Zopet je sledilo 10 min centrifugiranje pri  $g = 3000$ . Tekočino smo zavrgli. Mokre vzorce v centrifugirkah smo ponovno stekali ( $m_2$ ). Nato smo vzorce prelili s 30 ml raztopine magnezijevega sulfata (0,0200 mol/l) ter jih dali na stresalnik, kjer so se stresali preko noči. Naslednji dan smo vzorce centrifugirali 10 min pri  $g = 3000$ . Supernatant smo filtrirali skozi porozni filter papir v polietilenske plastenke. V filtratu B smo izmerili  $Mg^{2+}$ .

Vsi reagenti so navedeni v prilogi B (B1).

### 3.2.1.3 Računsko določanje CEC in $Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $K^+$ , $Na^+$

Formule izračunov kot jih navajata standarda ISO 11260 (1994) in ISO 13536 (1995)

$$c_2 = \frac{c_1(30 + m_2 - m_1)}{30} \quad \dots(1)$$

$$CEC = \frac{(c_{b1} - c_2) \cdot 3000}{m} \quad \dots(2)$$

- $c_2$  popravljena koncentracija magnezija v vzorcu, v milimolih na liter  
 $c_1$  koncentracija magnezija v vzorcu, v milimolih na liter  
 $m_1$  masa centrifugirke in suhega vzorca tal, v gramih  
 $m_2$  masa centrifugirke in mokrega vzorca tal, v gramih  
CEC kationska izmenjalna kapaciteta tal, v centimolih pozitivnega naboja na kilogram (cmol+/kg)  
 $c_{b1}$  koncentracija magnezija v slepem vzorcu, v milimolih na liter  
 $m$  masa zračno suhega vzorca tal, v gramih

$$b(Mg, exch) = \frac{8,2288 \cdot (\rho_4 - \rho_{b3})}{m} \quad \dots(3)$$

$$b(Ca, exch) = \frac{4,9903 \cdot (\rho_4 - \rho_{b3})}{m} \quad \dots(4)$$

- $b(Mg, exch)$  količina izmenljivega magnezija v tleh, v centimolih pozitivnega naboja na kilogram

b(Ca,exch)	količina izmenljivega kalcija v tleh, v centimolih pozitivnega naboja na kilogram
$\rho_4$	koncentracija kalcija ali magnezija v razredčenem filtratu A, v miligramih na liter
$\rho_{b3}$	koncentracija kalcija ali magnezija v razredčenem praznem vzorcu, v miligramih na liter
m	masa zračno suhih tal, v gramih

$$b(Na,exch) = \frac{2,1749 \cdot (\rho_3 - \rho_{b2})}{m} \quad \dots(5)$$

$$b(K,exch) = \frac{1,2788 \cdot (\rho_3 - \rho_{b2})}{m} \quad \dots(6)$$

b(Na,exch)	količina izmenljivega natrija v tleh, v centimolih pozitivnega naboja na kilogram
b(K,exch)	količina izmenljivega kalija v tleh, v centimolih pozitivnega naboja na kilogram
$\rho_3$	koncentracija kalija ali natrija v razredčenem filtratu A, v miligramih na liter
$\rho_{b2}$	koncentracija kalija ali natrija v razredčenem praznem vzorcu, v miligramih na liter
m	masa zračno suhih tal, v gramih

#### Predlagani popravki formul

Obe metodi uporabljata enak princip izračunavanja CEC,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ . Ker faktorji za preračunavanje, kot jih navajata standarda, vključujejo že predvidene razredčitve ekstrakcijske raztopine pred meritvijo, ki pa jih ni potrebno vedno opraviti in ker se pogosto razlikujejo enote podajanja meritev za posamezen element (bodisi mg/L bodisi mmol/L), predlagamo naslednje izračune za preračunavanje meritev instrumenta v končno vrednost  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  in CEC. Predlagani izračuni so tudi bolj pregledni ker je pojasnjena posamezna faza postopka.

#### *Določevanje kationske izmenjalne kapacitete*

$$c_2 = \frac{c_1 \cdot (30 + ((m_2 - m_1) / \rho_{voda}))}{30} \quad \dots(7)$$

$$m_{1Mg} = \frac{30}{1000} \cdot (c_{b1} - c_2) \quad \dots(8)$$

$$m_{2Mg} = (m_{1Mg} / m) \cdot 100 \quad \dots(9)$$

$$CEC = \frac{m_{2Mg}}{M} \cdot 2 \quad \dots(10)$$

$c_1$	izmerjena koncentracija magnezija v filtratu B, (mg/L)
$c_2$	koncentracija magnezija v filtratu B, korigirana glede vlažnosti vzorca, (mg/L)
$c_{b1}$	koncentracija magnezija v slepem vzorcu, (mg/L)
$m_1$	masa centrifugirke in zračno suhih tal, (g)
$m_2$	masa centrifugirke in mokrih tal, (g)
$m$	masa zračno suhega vzorca - zatehta, (g)
$m_{1Mg}$	količina magnezija, ki jo veže uporabljena zatehta tal, (g)
$m_{2Mg}$	količina magnezija, ki ga veže 100 g tal (g)
CEC	kationska izmenjalna kapaciteta, (mmol <sub>c</sub> /100 g tal)
M	molska masa magnezija, (mg/mmol)
$\rho_{voda}$	gostota vode (1g/ml)

#### *Določevanje izmenljivega Ca in Mg*

$$m_{1X} = \frac{(c_X - c_{bX}) \cdot 100}{1000} \quad \dots(11)$$

$$m_{2X} = \frac{m_{1X}}{m} \cdot 100 \quad \dots(12)$$

$$X_c = \frac{m_{2X}}{M} \cdot 2 \quad \dots(13)$$

$c_{bX}$	izmerjena koncentracija elementa v slepem vzorcu, (mg/L)
$c_X$	izmerjena koncentracija elementa v filtratu A (mg/L)
$m$	masa zračno suhega vzorca - zatehta, (g)
$m_{1X}$	masa elementa v filtratu A (g)
$m_{2X}$	vsebnost izmenljivega elementa v tleh (mg/100 g tal)
$m_{1X}$	masa elementa v filtratu A (g)
$X_c$	količina naboja, ki ga prispeva element (mmol <sub>c</sub> /100 g tal)
M	molska masa elementa

#### *Določevanje izmenljivega K in Na*

$$m_{1X} = \frac{(c_X - c_{bX}) \cdot 100}{1000} \quad \dots(14)$$

$$m_{2X} = \frac{m_{1X}}{m} \cdot 100 \quad \dots(15)$$

$$X_c = \frac{m_{2X}}{M} \quad \dots(16)$$

$c_{bX}$	izmerjena koncentracija elementa v slepem vzorcu, (mg/L)
$c_X$	izmerjena koncentracija elementa v filtratu A (mg/L)
$m$	masa zračno suhega vzorca, (g)
$m_{1X}$	masa elementa v filtratu A (g)
$m_{2X}$	vsebnost izmenljivega elementa v tleh (mg/100 g tal)
$m_{1X}$	količina naboja, ki ga prispeva element v izbrani zatehti tal (mmol <sub>c</sub> /100 g tal)
$X_c$	vsebnost izmenljivega elementa v tleh (mmol <sub>c</sub> /100 g tal)
$M$	molska masa elementa

### 3.2.2 Nestandardizirana metoda

3.2.2.1 Kationska izmenjalna kapaciteta tal kot vsota kislih kationov določenih po Melichovi metodi modificirani po Peechu<sup>1</sup> in bazično delujočih kationov določenih po ekstrakciji z 1 M amonacetatom.

#### Določanje bazično delujočih kationov

Postopek določanja izmenljivih bazičnih kationov v tleh sestavljata dva analitska dela. Najprej ekstrahiramo izmenljive katione iz tal, kationi ekstrakcijske raztopine nadomestijo ekstrahirane katione, ki so adsorbirani na sorptivnem delu tal. Rezultat te reakcije je novo ravnotežno stanje. V drugem delu pa količinsko določamo posamezne katione v raztopini po ekstrakciji. Za ekstrakcijsko raztopino uporabljamo amonacetat (NH<sub>4</sub>OAc). Natančen potek postopka z navedbo reagentov navaja Zupan in sod. (1998).

Zatehtamo 10 g zračno suhih tal in jih prelijemo s 100 ml 1M amonacetata. Suspenzijo pustimo stati preko noči in naslednji dan stresamo 1 uro na stresalniku. Filtriramo in v filtratu določimo katione. Na in K merimo na plamenskem emisijskem spektrofotometru (plamen: butan – propan, zrak: 1,5 atm). Iz založnih raztopin pripravimo standardne raztopine, umerimo instrument in nato pomerimo Na in K iz filtrata. Ca<sup>2+</sup> in Mg<sup>2+</sup> merimo na atomskem absorpcijskem spektrofotometru. V 25 ml bučko odpipetiramo 1 ml filtrata, dodamo 1 ml SrCl<sub>2</sub> in razredčimo do oznake. Iz založnih raztopin si pripravimo standardne raztopine v območju meritve vzorca, umerimo instrument in pomerimo vzorce.

#### Določanje izmenljive kislosti v tleh

Izmenljivo kislost v tleh določamo po Melichovi metodi, modificirani po Pechu s sod. (1962) (cit. po Zupan in sod., 1998). Metoda temelji na izmenjavi adsorbiranih H<sup>+</sup> ionov z ekstrakcijsko raztopino barijevega klorida (BaCl<sub>2</sub>) in trietanolamina (TEA, N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>3</sub> pri pH = 8,1). Ekstrakcijska raztopina vsebuje veliko količino Ba<sup>2+</sup> ionov, ki izmenjajo adsorbirane H<sup>+</sup> in Al<sup>3+</sup> ione.

---

<sup>1</sup> Citirano po Zupan in sod. (1998)



Postopek:

Zatehtamo 10 g zračno suhih tal in jih prelijemo s 100 ml ekstrakcijske raztopine. Premešamo in pustimo stati preko noči. Naslednji dan stresamo 1 uro, filtriramo in odpipetiramo 20 ml v erlenmajerico. Dodamo dve kapljici indikatorja in titriramo z 0,1 mol/l HCl do rahlo vijolične barve (preskok pri pH = 5,0). Titriramo tudi samo ekstrakcijsko raztopino pri istih pogojih (slepi vzorec).

Vsi reagenti za določevanje izmenljivih bazičnih kationov in za določevanje kislo delujočih kationov, so navedeni v prilogi B (B2).

### Določitev kationske izmenjalne kapacitete tal

*Kislost*

$$H = (b - s) \cdot c_{\text{HCl}} \cdot 5 \cdot 10 \quad \dots(17)$$

- H izmenljiva kislost (mmol<sub>e</sub>/100 g tal)  
b poraba kisline za prazen vzorec  
s poraba kisline za talni izvleček  
c<sub>HCl</sub> koncentracija kisline  
5 faktor titracije (titriramo 20 ml od 100 ml)  
10 faktor zatehte (zatehtamo 10 g, preračunamo na 100 g)

*Vsota bazičnih kationov*

$$S(\text{mmol}_e/100 \text{ g tal}) = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{K}^+] + [\text{Na}^+] \quad \dots(18)$$

*Kationska izmenjalna kapaciteta*

$$T(\text{mmol}_e/100 \text{ g tal}) = [\text{H}^+] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{K}^+] + [\text{Na}^+] \quad \dots(19)$$

*Delež bazičnih kationov*

$$V (\%) = (S/T) \cdot 100 \quad \dots(20)$$

Tla, ki imajo V vrednost manjšo od 50% definiramo kot distrična (kisla) tla in tla, ki imajo V vrednost nad 50% kot evtrična (nevtralna).

Oznake za vsoto bazičnih kationov (S), kationsko izmenjalno kapaciteto (T) in delež bazičnih kationov (V) še niso usklajene z oznakami v standardu.

#### *Deleži posameznih kationov*

$$\%H^+ = ([H^+]/T) \cdot 100 \quad \dots(21)$$

$$\%Ca^{2+} = ([Ca^{2+}]/T) \cdot 100 \quad \dots(22)$$

$$\%Mg^{2+} = ([Mg^{2+}]/T) \cdot 100 \quad \dots(23)$$

$$\%K^+ = ([K^+]/T) \cdot 100 \quad \dots(24)$$

$$\%Na^+ = ([Na^+]/T) \cdot 100 \quad \dots(25)$$

### 3.3 STATISTIČNA OBDELAVA PODATKOV

Pri statistični obdelavi podatkov smo si pomagali z računalniškima programoma Microsoft Excel in Statgraphics Plus 4.0. S pomočjo teh dveh programov smo naredili tudi vse slike. Pri delu smo uporabljali osnovne statistične karakteristike kot so povprečna vrednost, mediana, standardni odklon in koeficient variabilnosti. Pri analizi variance smo uporabili Kruskal-Wallisovo enosmerno analizo variance na rangih, le-to smo izračunali v programu Statgraphics Plus 4.0.

#### **Kruskal-Wallisova enosmerna analiza variance na rangih**

Ta analiza variance namesto povprečij primerja mediane. Podatke je najprej potrebno razvrstiti v ranžirno vrsto in jim prirediti range. Nato sledi izračun vsote rangov in povprečnega ranga. Ničelna domneva pravi, da so vsi povprečni rangi obravnavanih vzorcev enaki. Za preverjanje ničelne domneve uporabimo Kruskal-Wallisovo testno statistiko.

#### **Wilcoxonov preizkus predznačenih rangov**

Drugače imenovan tudi neparametrični preizkus predznačenih rangov, ki na vzorcu velikosti  $n$  pri stopnji značilnosti  $\alpha$  preveri domnevo, da je mediana  $Me$  enaka vrednosti  $Me_0$ . Na izračunanih razlikah med pari podatkov smo preverili ali v povprečju metoda EFE daje enake rezultate kot metoda AA za vrednosti CEC, vsoto baz in bazične katione.

#### **Multipla linearna regresija**

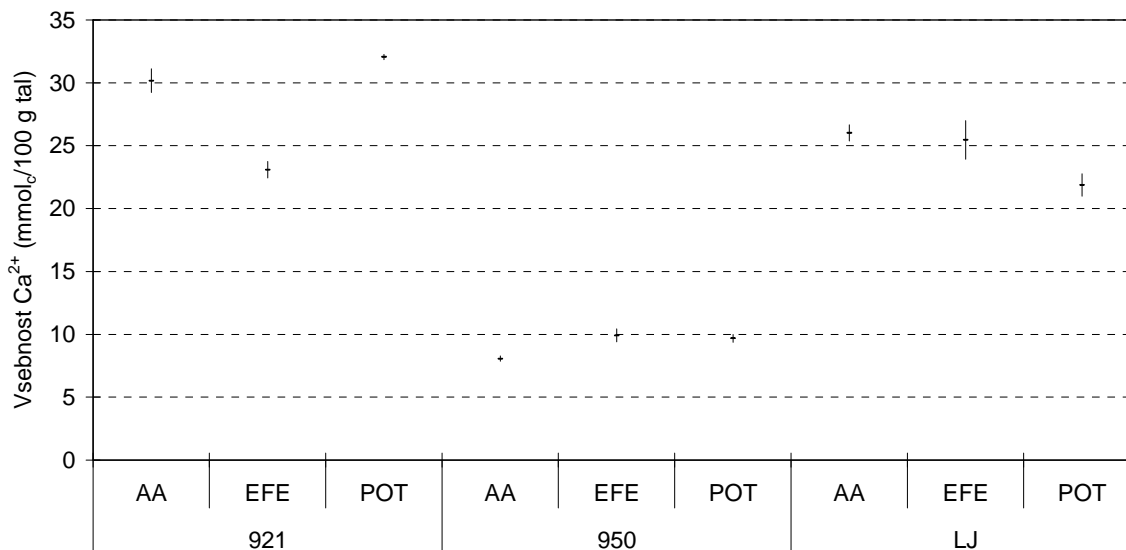
Multipla linearna regresija smo uporabili pri izgradnji modela, na osnovi katerega smo na osnovi podatkov o vsoti baz oz. kationski izmenjalni kapaciteti izmerjeni po metodi AA in podatka pH tal ocenili vsoto baz oz. kationsko izmenjalno kapaciteto, ki bi jo dobili po metodi EFE.

## 4 REZULTATI

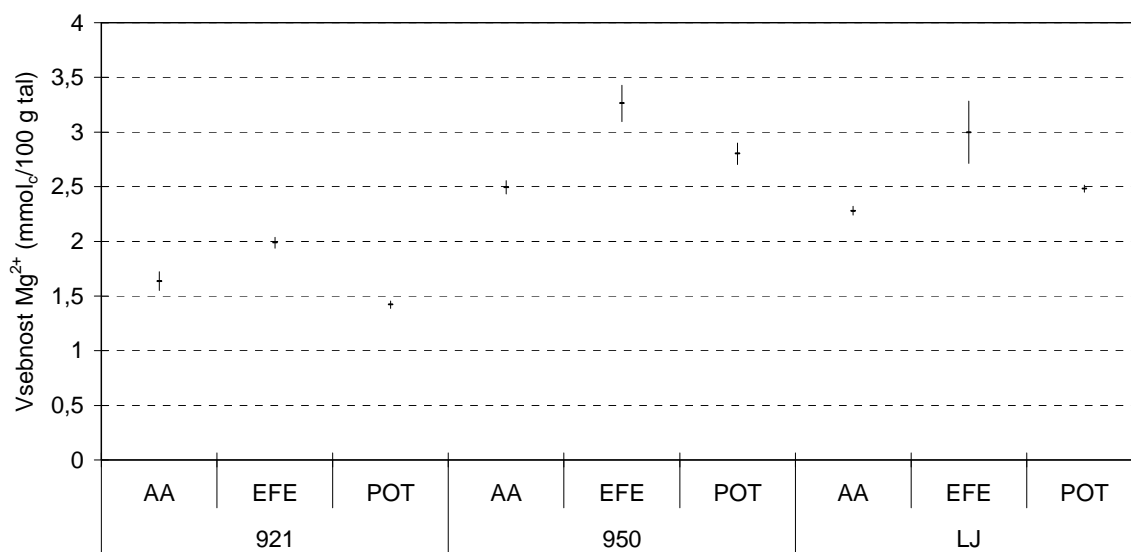
Pri statistični analizi in podajanju rezultatov bomo uporabljali naslednje oznake analitskih metod: za nestandardizirano metodo oznako AA, za metodo ISO 13536 (1995) POT in za metodo ISO 11260 (1994) EFE. Vse podatke za nestandardizirano metodo (AA) za vzorce smo dobili iz obstoječe baze podatkov laboratorija CPVO.

### 4.1 REZULTATI DOLOČEVANJA BAZIČNIH KATIONOV IN CEC V REFERENČNEM MATERIALU

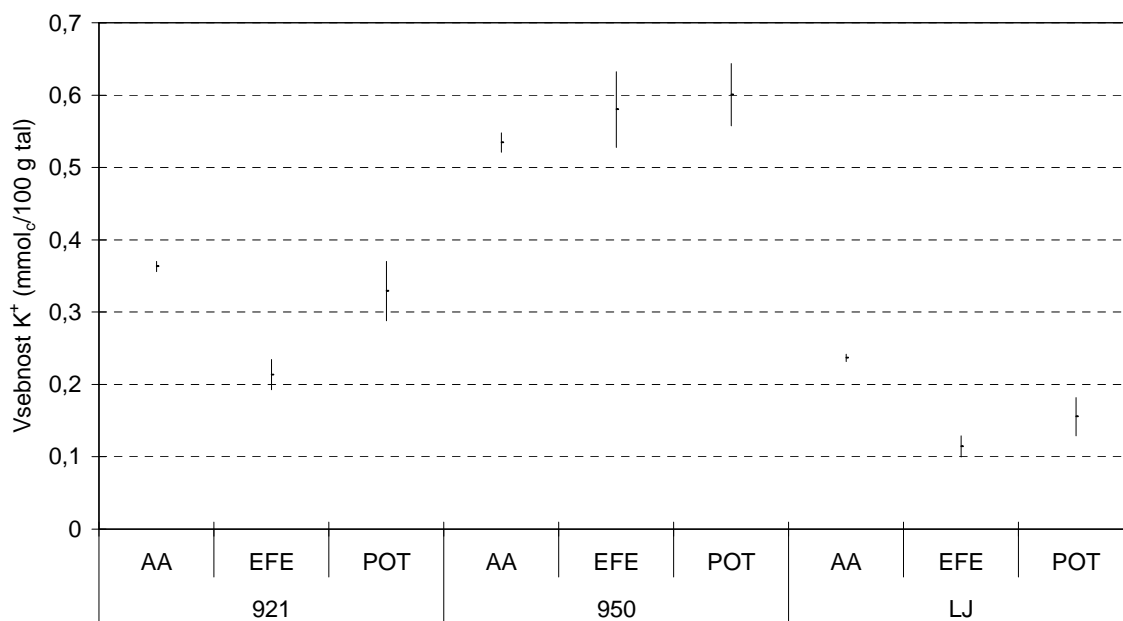
Na slikah 3, 4, 5, 6 so podane povprečne vrednosti in standardni odkloni za meritve  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  in  $\text{Na}^+$  v referenčnih vzorcih (921, 950 in LJ) po metodah AA, EFE in POT. Kot je razvidno iz slik, uporabljena metoda ne vpliva vedno na enak način na rezultate analiz (predvsem opazno pri  $\text{Ca}^{2+}$  in  $\text{Na}^+$ ) pri uporabljenih referenčnih vzorcih. Pri na primer  $\text{Ca}^{2+}$  metoda EFE pokaže na vzorcu 921 najnižjo vrednost, obenem pa pokaže približno enako vrednost kot metoda POT pri vzorcu 950 oz. podobno vrednost kot metoda AA pri vzorcu LJ. Vidimo tudi, da se metode razlikujejo po variabilnosti, kar je razvidno iz preglednice 2. Pri izbranih vzorcih smo v večini primerov najmanjšo variabilnost zabeležili pri uporabi metode AA (Preglednica 2).



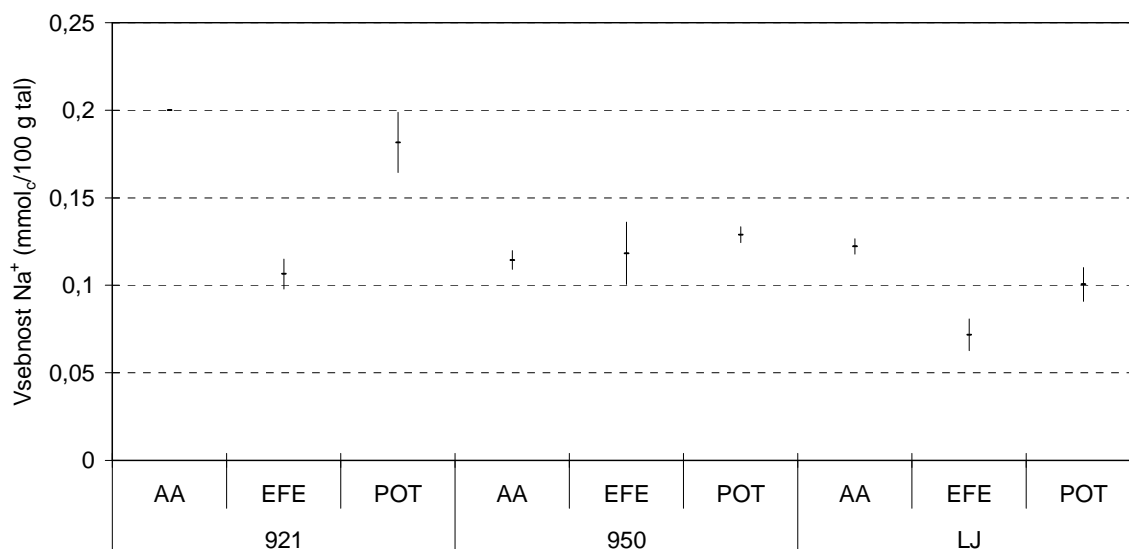
Slika 3: Prikaz intervala:  $\pm$  standardni odklon od povprečja, za vsebnost  $\text{Ca}^{2+}$  za referenčne vzorce pri vseh metodah.



Slika 4: Prikaz intervala  $\pm$  standardni odklon od povprečja, za vsebnost  $Mg^{2+}$  za referenčne vzorce pri vseh metodah.



Slika 5: Prikaz intervala  $\pm$  standardni odklon od povprečja, za vsebnost  $K^+$  za referenčne vzorce pri vseh metodah.



Slika 6: Prikaz intervala  $\pm$  standardni odklon od povprečja, za vsebnost Na<sup>+</sup> za referenčne vzorce pri vseh metodah.

V preglednici 2 navajamo koeficiente variacije (KV%) različnih metod za referenčne vzorce po posameznih elementih. Iz podatkov v preglednici 2 lahko vidimo, da so koeficienti variacije od 0 oz. 1 do 15 %. Najbolj izenačene rezultate za natrij po različnih metodah je pokazal vzorec 950. Pri vzorcu 921 smo po metodi AA določili vsebnost natrija 0,2 mmol/100 g tal. Rezultati vseh devetih ponovitev, pri tem vzorcu in metodi AA, so bili enaki, zato sta standardna odklona od povprečja enaka nič, kar lahko pojasnimo s preračunavanjem iz enote mg/L v enoto mmol/100 g tal. Meritve elementov (mg/L) niso bile identične, pri preračunavanju v mmol/100 g tal smo, zaradi zaokroževanja decimalnih mest, dobili identične rezultate. Majhno variabilnost lahko pojasnimo z dobro utečenostjo izvajanja metode AA v laboratoriju CPVO.

Preglednica 2: Koeficienti variacije (KV%) metod AA, EFE in POT za referenčne vzorce po posameznih elementih

	921				950				LJ			
	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
AA	3,1	5,0	2,0	0,0	2,6	2,0	2,0	5,0	2,5	2,0	2,0	4,0
EFE	2,8	3,0	10,0	8,0	5,2	5,0	9,0	15,0	6,0	9,0	13,0	13,0
POT	0,7	2,0	12,0	9,0	3,2	3,0	7,0	3,0	4,1	1,0	17,0	10,0

S Kruskal-Walisovo enosmerno analizo variance na rangih smo želeli preveriti, če se rezultati, ki jih dajejo posamezne metode, med seboj statistično razlikujejo. Pri ugotavljanju statistično značilnih razlik med posameznimi pari obravnavanj smo izbrali stopnjo značilnosti  $\alpha = 0,05$ . Rezultati so navedeni v preglednici 3.

Preglednica 3: Mediane vsebnosti posameznega elementa, vsote baz in CEC za posamezno metodo. Enaka črka označuje mediane med katerimi ni statistično značilnih razlik pri stopnji značilnosti  $\alpha = 0,05$ . (/) označuje, da ni bilo izvedene primerjave oz. ni podatkov.

	AA	POT	EFE
Ca_921	30,15 <sup>a</sup>	32,02 <sup>b</sup>	23,15 <sup>c</sup>
Ca_950	8,09 <sup>a</sup>	9,80 <sup>b</sup>	10,11 <sup>b</sup>
Ca_LJ	25,93 <sup>a</sup>	21,56 <sup>b</sup>	25,75 <sup>a</sup>
Mg_921	1,61 <sup>a</sup>	1,42 <sup>b</sup>	1,97 <sup>c</sup>
Mg_950	2,47 <sup>a</sup>	2,82 <sup>ab</sup>	3,31 <sup>b</sup>
Mg_LJ	2,29 <sup>a</sup>	2,49 <sup>b</sup>	3,03 <sup>b</sup>
K_921	0,36 <sup>a</sup>	0,33 <sup>a</sup>	0,21 <sup>b</sup>
K_950	0,53 <sup>a</sup>	0,60 <sup>b</sup>	0,58 <sup>ab</sup>
K_LJ	0,24 <sup>a</sup>	0,15 <sup>b</sup>	0,12 <sup>b</sup>
Na_921	0,20 <sup>a</sup>	0,18 <sup>a</sup>	0,11 <sup>b</sup>
Na_950	0,11 <sup>a</sup>	0,13 <sup>b</sup>	0,12 <sup>ab</sup>
Na_LJ	0,12 <sup>a</sup>	0,10 <sup>b</sup>	0,07 <sup>b</sup>
Vsota baz_921	32,52 <sup>a</sup>	34,03 <sup>b</sup>	25,48 <sup>c</sup>
Vsota baz_950	11,23 <sup>a</sup>	13,39 <sup>b</sup>	14,14 <sup>b</sup>
Vsota baz_LJ	28,60 <sup>a</sup>	24,28 <sup>b</sup>	28,94 <sup>a</sup>
CEC_921	/	22,46 <sup>b</sup>	20,13 <sup>b</sup>
CEC_950	/	19,42 <sup>b</sup>	15,95 <sup>c</sup>
CEC_LJ	31,10 <sup>a</sup>	19,71 <sup>b</sup>	21,38 <sup>ab</sup>

Kot kaže preglednica 3, smo statistično značilne razlike med metodami ugotovili le pri nekaterih elementih. Metodi AA in EFE se razlikujeta v določitvi kalcija pri vzorcu 921 in LJ, pri določitvi magnezija pri vseh treh vzorcih. Metodi se razlikujeta pri vzorcu 921 in LJ v določitvi kalija, natrija in vsote baz.

Metodi AA in POT se razlikujeta v določitvi kalcija in vsote baz pri vseh treh vzorcih, v določitvi magnezija, kalija in natrija pa se razlikujeta pri vzorcih 950 in LJ.

Metodi EFE in POT se razlikujeta v določitvi kalcija in vsote baz pri vzorcih 921 in LJ. Na vzorcu 921 se metodi razlikujeta v določitvi magnezija, kalija in natrija.

Podatke o CEC imamo v celoti le za metodi EFE in POT. Razlog temu je drugačen način določanja CEC pri metodi AA, ki zahteva večjo količino vzorca (ki ga ni bilo več na voljo), za ločeno analizo izmenljive kislosti. Za vzorec LJ smo štiri podatke o CEC po metodi AA, dobili iz baze CPVO. Tako lahko primerjamo metodi EFE in POT, ki na vzorcu 950 pokažeta statistično značilne razlike. Razlike so tudi med metodama AA in POT na vzorcu LJ. Drugje razlik ni bilo.

#### 4.1.1 Primerjava rezultatov referenčnih vzorcev z rezultati v WEPAL-ISE

Za ugotavljanje točnosti naših rezultatov smo mediane meritev primerjali z medianami meritev drugih laboratorijev vključenih v WEPAL-ISE. Rezultati so predstavljeni v spodnjih preglednicah. Vzorca LJ tu ne primerjamo, ker ni vključen v izmenjavo vzorcev WEPAL-ISE.

Preglednica 4: Mediane vsebnosti  $\text{Ca}^{2+}$  naših meritev (921, 950) in meritev laboratorijev programa WEPAL-ISE (921\_W, 950\_W) določenih po metodah AA, EFE in POT. Z zvezdico so označene tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval mediana  $\pm$  MAD, z dvema zvezdicama tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval mediana  $\pm$  2 MAD in s tremi zvezdicami tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval  $\pm$  3 MAD za vrednosti po WEPAL-ISE.

	Ca_AA	MAD	Ca_POT	MAD	Ca_EFE	MAD
921_W	31,74	6,89	24,38	1,04	26,28	1,18
921	30,15	0,72	32,02***	0,20	23,15**	0,40
950_W	8,67	1,42	10,8	/	10,60	0,64
950	8,09	0,12	9,80	0,18	10,11	0,01

Preglednica 5: Mediane vsebnosti  $\text{Mg}^{2+}$  naših meritev (921, 950) in meritev laboratorijev programa WEPAL-ISE (921\_W, 950\_W) določenih po metodah AA, EFE in POT. Z zvezdico so označene tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval mediana  $\pm$  MAD, z dvema zvezdicama tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval mediana  $\pm$  2 MAD in s tremi zvezdicami tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval  $\pm$  3 MAD za vrednosti po WEPAL-ISE.

	Mg_AA	MAD	Mg_POT	MAD	Mg_EFE	MAD
921_W	1,63	0,21	1,63	0,08	1,47	0,09
921	1,61	0,04	1,42***	0,01	1,97***	0,04
950_W	2,68	0,24	3,05	/	2,45	0,21
950	2,47*	0,05	2,82	0,03	3,31***	0,03

Preglednica 6: Mediane vsebnosti  $\text{Na}^+$  naših meritev (921, 950) in meritev laboratorijev programa WEPAL-ISE (921\_W, 950\_W) določenih po metodah AA, EFE in POT. Z zvezdico so označene tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval mediana  $\pm$  MAD, z dvema zvezdicama tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval mediana  $\pm$  2 MAD in s tremi zvezdicami tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval  $\pm$  3 MAD za vrednosti po WEPAL-ISE.

	Na_AA	MAD	Na_POT	MAD	Na_EFE	MAD
921_W	0,19	0,04	0,15	0,04	0,24	0,04
921	0,20	0,00	0,18	0,02	0,11***	0,02
950_W	0,14	0,05	1,62	/	0,14	0,07
950	0,11	0,00	0,13	0,00	0,12	0,00

Preglednica 7: Mediane vsebnosti  $\text{K}^+$  naših meritev (921, 950) in meritev laboratorijev programa WEPAL-ISE (921\_W, 950\_W) določenih po metodah AA, EFE in POT. Z zvezdico so označene tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval mediana  $\pm$  MAD, z dvema zvezdicama tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval mediana  $\pm$  2 MAD in s tremi zvezdicami tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval  $\pm$  3 MAD za vrednosti po WEPAL-ISE.

	K_AA	MAD	K_POT	MAD	K_EFE	MAD
921_W	0,38	0,03	0,52	0,03	0,39	0,10
921	0,36	0,01	0,33***	0,02	0,21*	0,01
950_W	0,55	0,04	0,62	/	0,54	0,29
950	0,53	0,01	0,60	0,03	0,58	0,05

Preglednica 8: Mediane CEC naših meritev (921, 950) in meritev laboratorijev programa WEPAL-ISE (921\_W, 950\_W) določenih po metodah AA, EFE in POT. Z zvezdico so označene tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval mediana  $\pm$  MAD, z dvema zvezdicama tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval mediana  $\pm$  2 MAD in s tremi zvezdicami tiste določitve (921, 950), ki ne padejo v interval  $\pm$  3 MAD za vrednosti po WEPAL-ISE.

	CEC_AA	MAD	CEC_POT	MAD	CEC_EFE	MAD
921_W	18,38	2,25	23,86	1,85	19,58	2,79
921	/	/	22,46	1,46	20,13	0,30
950_W	15,30	1,86	18,75	3,10	15,80	1,59
950	/	/	19,42	1,08	15,95	0,68

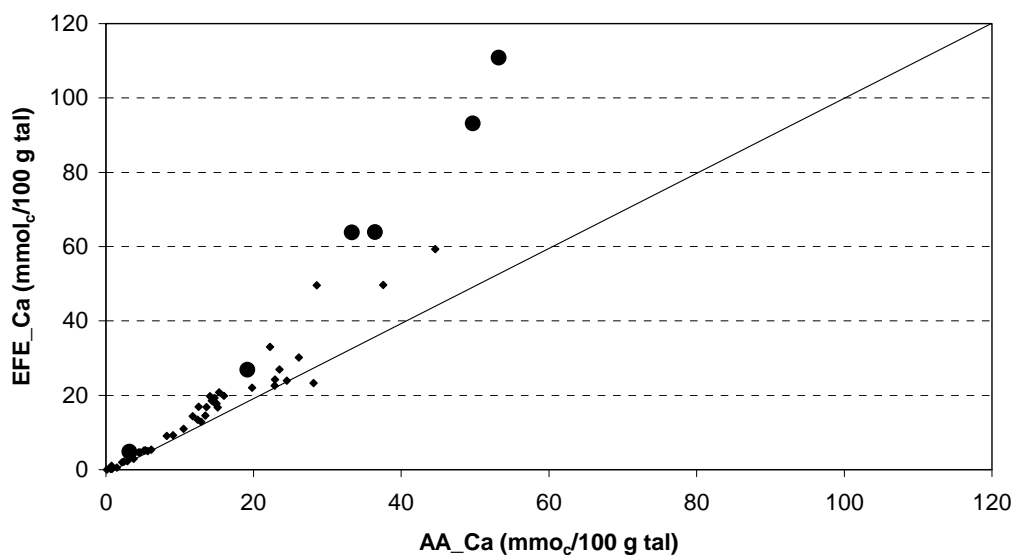
Kot je razvidno iz zgornjih tabel, je večina naših meritev v intervalu  $\pm$  MAD za vrednosti meritev laboratorijev vključenih v WEPAL-ISE. Največ odstopanj od mediane meritev laboratorijev vključenih v WEPAL-ISE se je pokazalo pri določitvi  $Mg^{2+}$ : po metodi EFE na obeh vzorcih, po metodi POT na vzorcu 921 in pri metodi AA na vzorcu 950. Odstopanja so se pokazala tudi pri določitvi  $Ca^{2+}$  na vzorcu 921 po metodah POT in EFE. Odstopanje v meritvi  $K^+$  smo zabeležili v primeru vzorca 921 po metodah EFE in POT. Pri tem je bilo odstopanje v določitvi  $Na^+$  samo na primeru vzorca 921 po metodi EFE. Pri določitvi CEC po nobeni metodi ni odstopanj.

#### 4.2 REZULTATI DOLOČEVANJA BAZIČNIH KATIONOV IN CEC V IZBRANIH VZORCIH CPVO

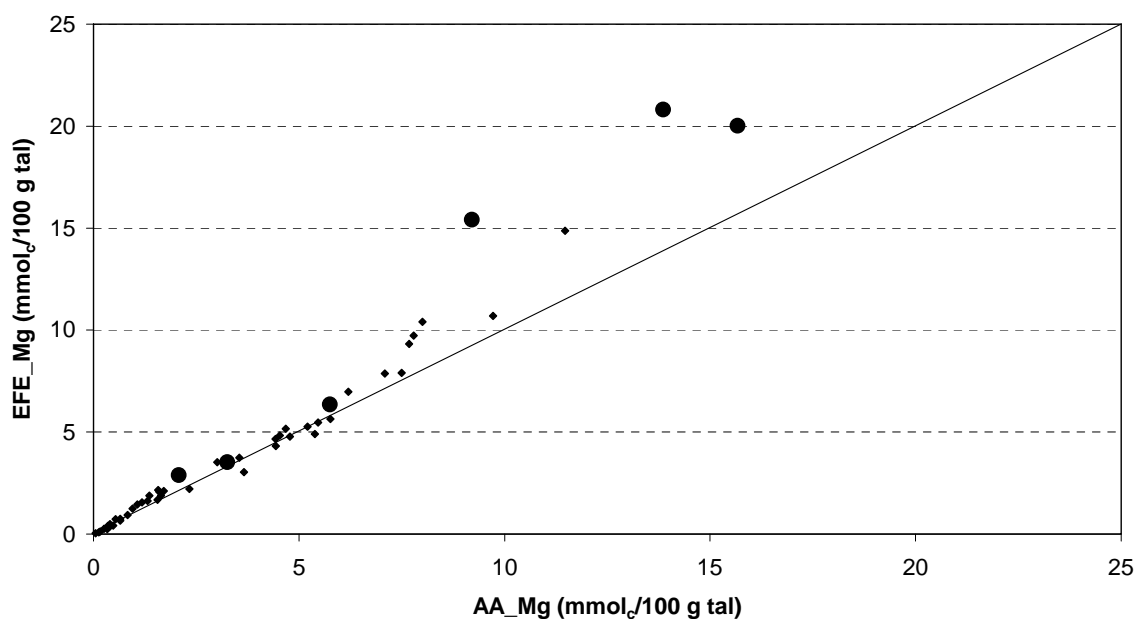
Na 50 izbranih vzorcih CPVO, iz različnih lokacij po Sloveniji, smo primerjali rezultate vsebnosti baz. Primerjali smo nestandardizirano metodo (AA) in metodo ISO 11260 (1994) (EFE). Za to primerjavo smo se odločili, ker sta obe metodi nezapufrani pri določanju baz (AA zapufrana pri določevanju kislosti). Po podatkih (Hodnik, osebna diskusija, 2006), tuji laboratoriji metodo EFE bolj pogosto uporabljajo kot metodo POT. Pogledali smo tudi vpliv organske snovi (slike 7-12) na meritev vsebnosti bazičnih kationov, vsote baz in CEC. Kot je razvidno iz slik, se vzorci, ki imajo vsebnost organske snovi nad 20 %, različno obnašajo, zato smo pri nadaljnji statistični analizi upoštevali samo vzorce z manj kot 20 % organske snovi. Upoštevali smo tudi pH tal (Priloga A, A1; Slika 2) in sicer smo ga vključili v model multiple linearne regresije.

Kot kaže slika 7, daje metoda EFE nekoliko večje rezultate v določitvi  $Ca^{2+}$  kot metoda AA. Razlike naraščajo z naraščajočo vsebnostjo  $Ca^{2+}$  v vzorcih. Največje odstopanje smo zabeležili pri vzorcih z več kot 20 % organske snovi.



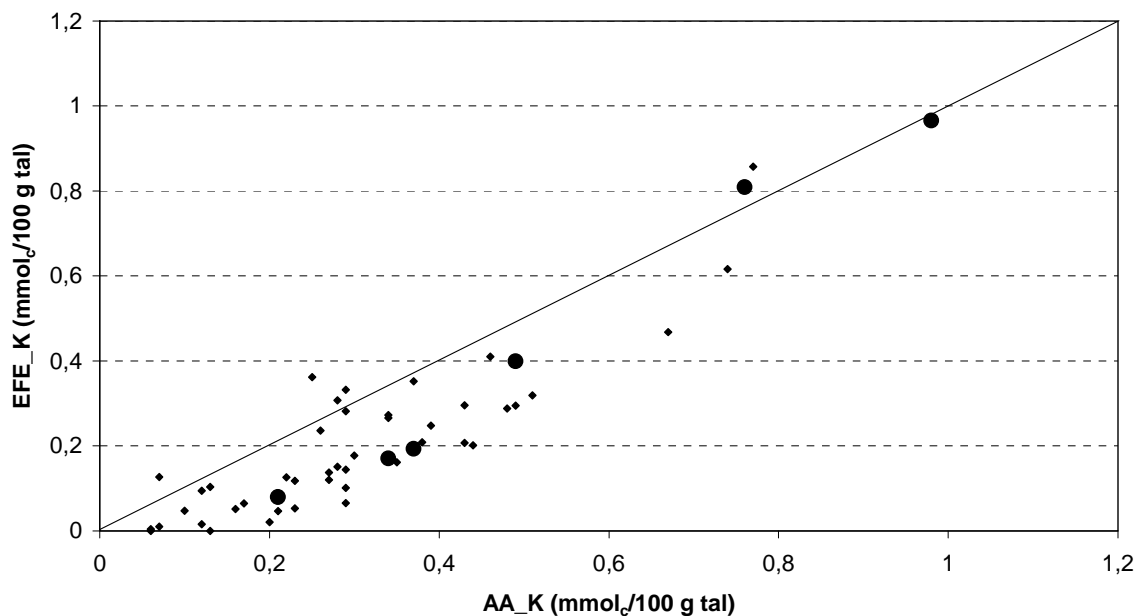


Slika 7: Primerjava vsebnosti Ca<sup>2+</sup> po nestandardizirani metodi (AA) in metodi ISO 11260 (EFE) na vseh vzorcih. Močnejše poudarjene točke predstavljajo vzorce z vsebnostjo organske snovi večjo od 20 %.



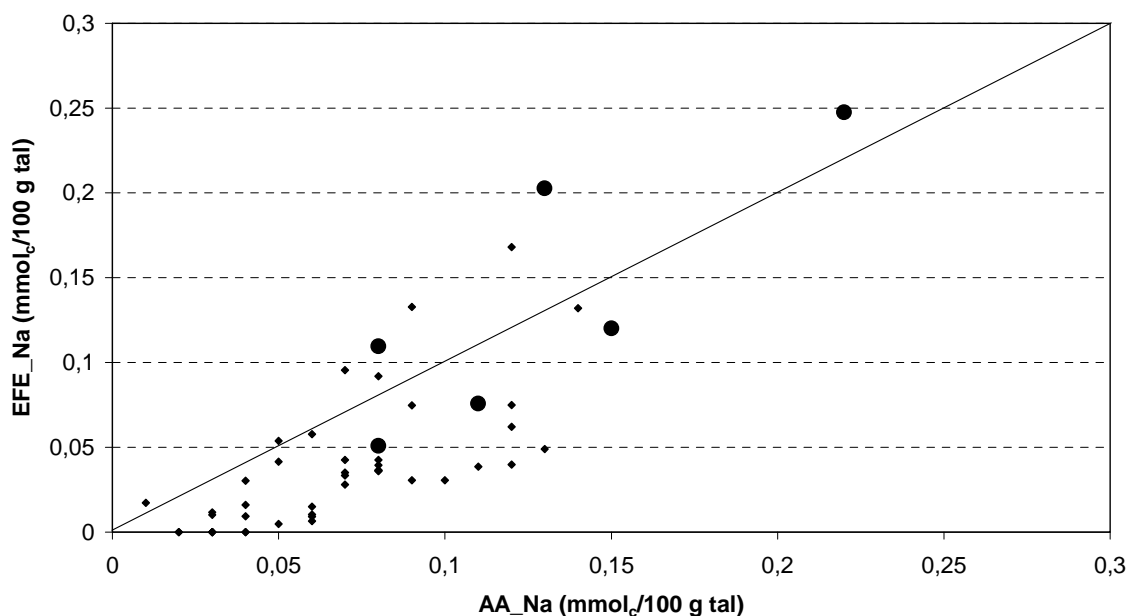
Slika 8: Primerjava vsebnosti Mg<sup>2+</sup> po nestandardizirani metodi (AA) in metodi ISO 11260 (EFE) na vseh vzorcih. Močnejše poudarjene točke predstavljajo vzorce z vsebnostjo organske snovi večjo od 20 %.

Kot kaže slika 8, dajeta metodi EFE in AA podobne vrednosti za Mg<sup>2+</sup>. Večja odstopanja smo opazili pri nekaterih vzorcih z več kot 20 % organske snovi.

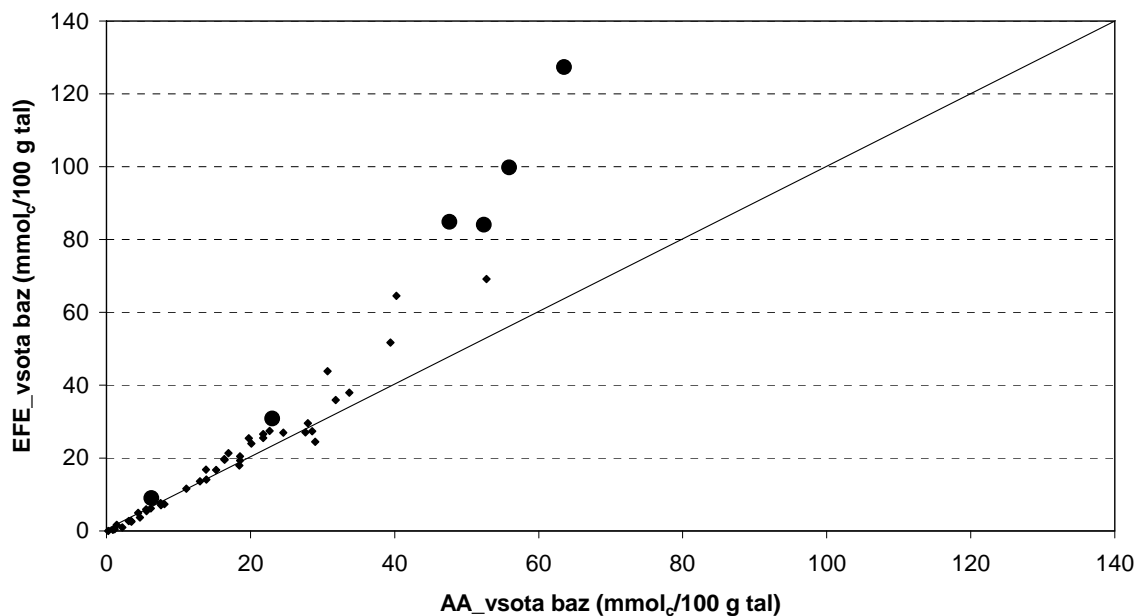


Slika 9: Primerjava vsebnosti  $K^+$  po nestandardizirani metodi (AA) in metodi ISO 11260 (EFE) na vseh vzorcih. Močnejše poudarjene točke predstavljajo vzorce z vsebnostjo organske snovi večjo od 20 %.

Kot kažeta sliki 9 in 10, daje metoda AA pri določitvi  $K^+$  in  $Na^+$  za večino vzorcev večje rezultate kot metoda EFE.

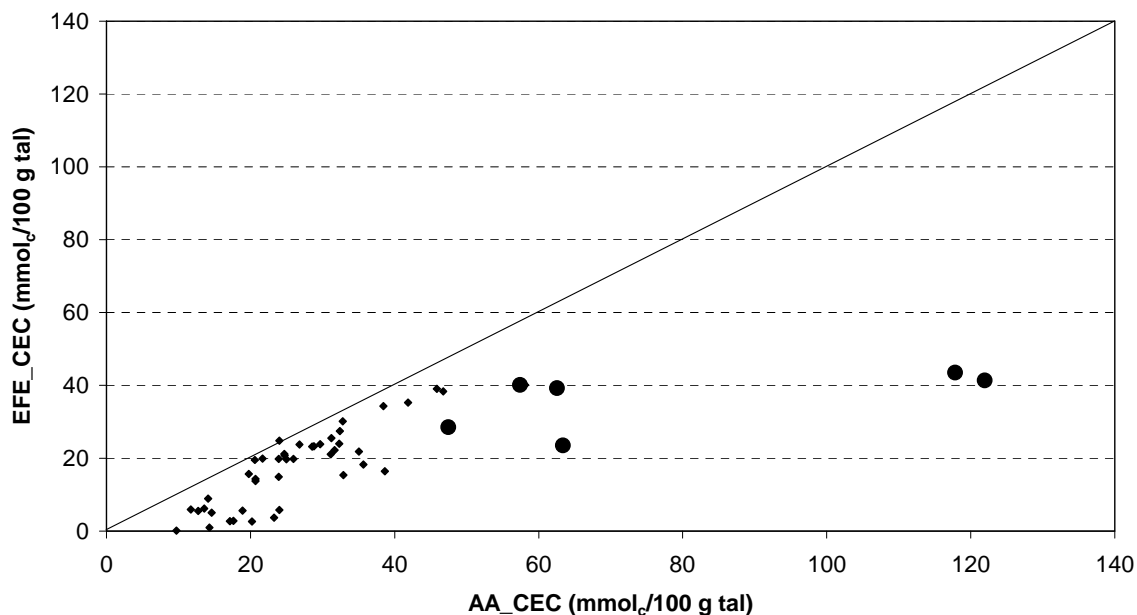


Slika 10: Primerjava vsebnosti  $Na^+$  po nestandardizirani metodi (AA) in metodi ISO 11260 (EFE) na vseh vzorcih. Močnejše poudarjene točke predstavljajo vzorce z vsebnostjo organske snovi večjo od 20 %.



Slika 11: Primerjava vsote baz po nestandardizirani metodi (AA) in metodi ISO 11260 (EFE) na vseh vzorcih. Močnejše poudarjene točke predstavljajo vzorce z vsebnostjo organske snovi večjo od 20 %.

Primerjava metod za vsoto baz kaže podobno sliko kot za  $\text{Ca}^{2+}$ , ker je  $\text{Ca}^{2+}$  najbolj zastopan bazični kation v tleh. Razlike med metodama naraščajo z naraščajočo vsebnostjo bazičnih kationov v tleh v korist metodi EFE. Pri vzorcih z manjšo vsebnostjo bazičnih kationov, je večje ujemanje metod.

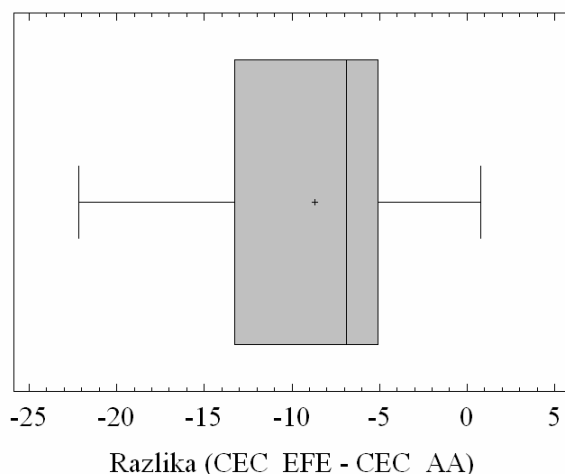


Slika 12: Primerjava CEC po nestandardizirani metodi (AA) in metodi ISO 11260 (EFE) na vseh vzorcih. Močnejše poudarjene točke predstavljajo vzorce z vsebnostjo organske snovi večjo od 20 %.

Kot kaže slika 12, daje metoda AA večje rezultate za CEC kot metoda EFE za skoraj vse vzorce. Največja odstopanja smo ugotovili pri vzorcih z več kot 20 % organske snovi.

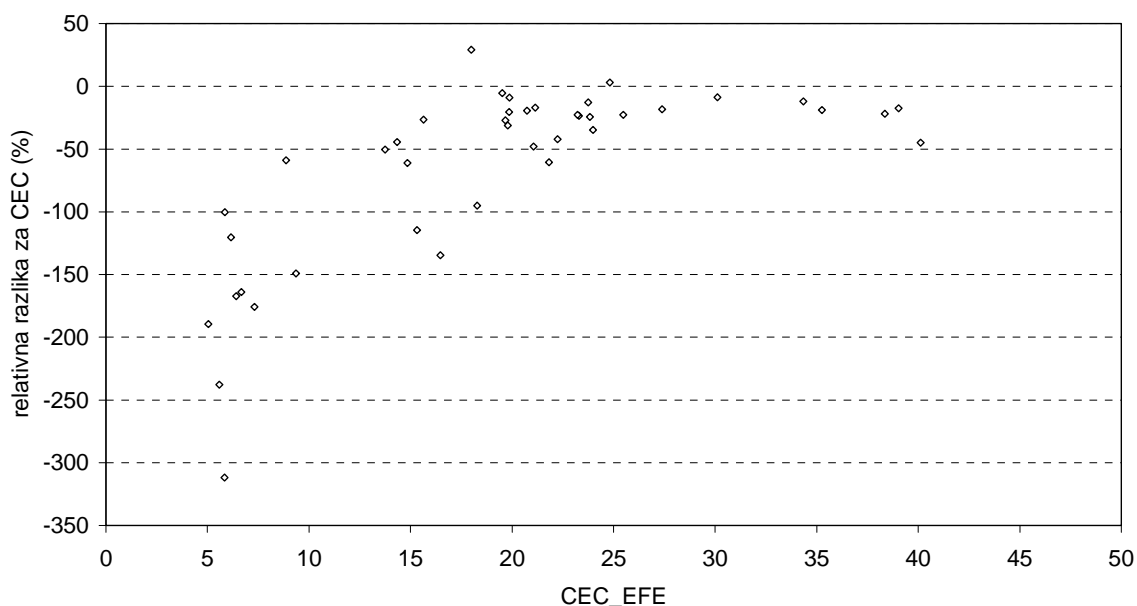
#### 4.2.1 Primerjava izmerjene kationske izmenjalne kapacitete (CEC) in vsote baz po metodah EFE in AA

Statistično primerjavo med metodama smo naredili samo na vzorcih z vsebnostjo organske snovi manjšo od 20 %. S tem smo iz analize izključili 6 vzorcev z ekstremno visoko vsebnostjo organske snovi. Trije od teh vzorcev so imeli največjo v naši študiji izmerjeno kationsko izmenjalno kapaciteto, razlike med metodama pa so bile zelo velike. Ker je število vzorcev z visoko vsebnostjo organske snovi premajhno za ločeno statistično analizo, je nismo izvedli, predvidevamo pa, da bo potrebno v to smer narediti še dodatne meritve.

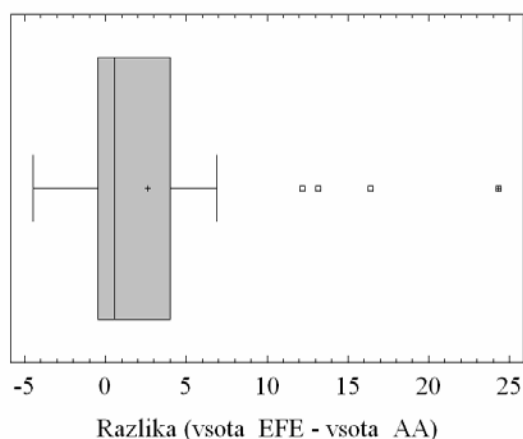


Slika 13: Prikaz porazdelitve razlik v CEC izmerjeni po metodah EFE in AA (okvir z ročajji).

Slika 13 prikazuje porazdelitev razlik med CEC izmerjeno po metodi EFE in po metodi AA. Večina vrednosti je negativnih, kar pomeni, da smo v splošnem izmerili višje vrednosti CEC po metodi AA. Porazdelitev ni simetrična, zato smo predpostavili, da je mediana primernejša mera sredine od povprečja. Neparametrični preizkus predznačenih rangov je pokazal, da so razlike med metodama močno statistično značilne ( $p = 0,0000$ ). Mediana razlik je  $-6,74 \text{ mmol}_c/100 \text{ g tal}$ . Za vse vzorce smo izračunali tudi relativne razlike (razlika/CEC po EFE) in jih prikazali na sliki 14. Slika 14 ne prikazuje relativne razlike za en vzorec, za katerega je CEC po metodi EFE zelo blizu nič, metoda AA pa da vrednosti okoli  $10 \text{ mmol}_c/100 \text{ g tal}$ .

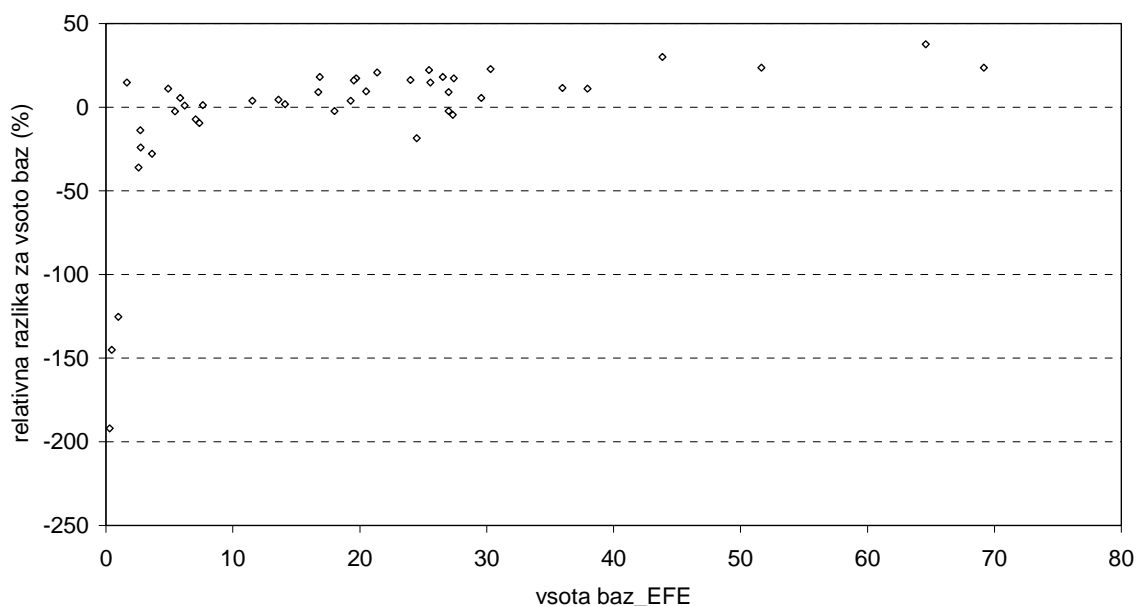


Slika 14: Relativne razlike (%) za CEC med metodo EFE in AA.



Slika 15: Prikaz porazdelitve razlik v vsoti baz izmerjeni po metodah EFE in AA (okvir z ročaji).

Neparametrični preizkus predznačenih rangov je pokazal, da metoda EFE v povprečju daje višje vrednosti vsote baz kot metoda AA ( $p = 0,0026$ ). Mediana razlik je 0,58. Slika 15 kaže, da smo ekstremno velike razlike dobili pri štirih vzorcih, pH teh vzorcev je bil med 6,3 in 7, vsebnost organske snovi pa med 14 in 16 %. Relativno gledano te razlike niso tako ekstremne (od 23 do 37 %). Slika 16 prikazuje relativne razlike (razlika/vsota baz po EFE) za vsoto baz določeno po metodi EFE in AA. Slika ne prikazuje relativne razlike za en vzorec, za katerega je vsota baz po metodi EFE zelo blizu nič (0,02 mmol<sub>c</sub>/100 g tal) metoda AA pa da vrednost 0,26 mmol<sub>c</sub>/100 g tal (isti vzorec kot pri CEC).



Slika 16: Relativne razlike (%) za CEC med metodo EFE in AA.

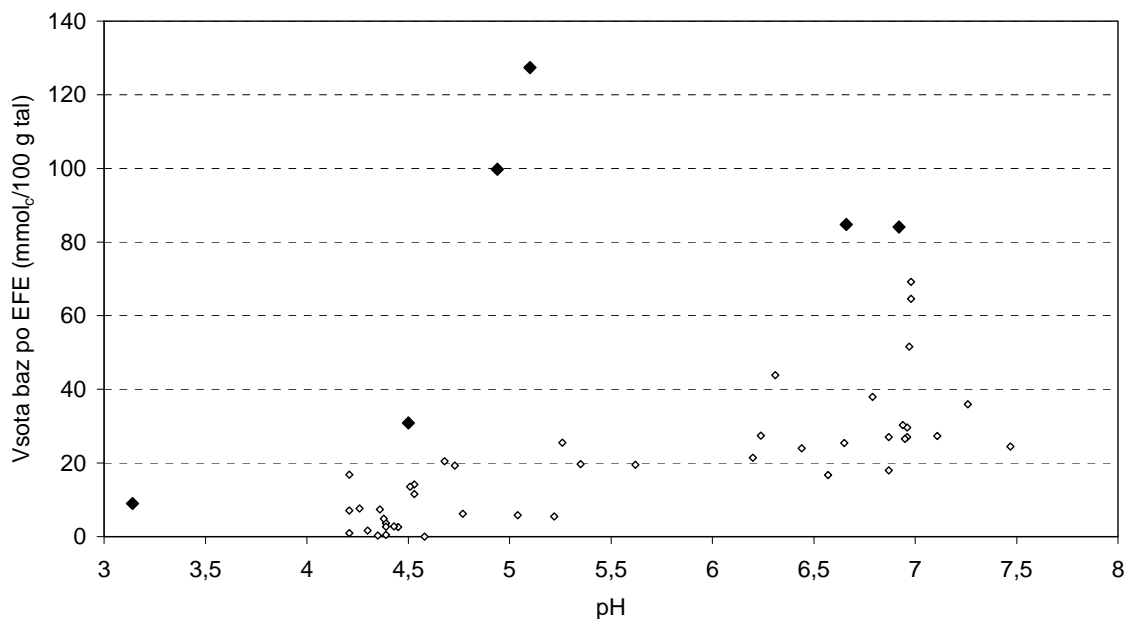
Razlike v rezultatih pri vsoti baz so predvsem posledica razlik v določitvi  $\text{Ca}^{2+}$  (Priloga C). Neparometrični preizkus predznačenih rangov pokaže, da se mediane vsebnosti posameznih baz določenih po EFE oz. po AA razlikujejo za vse baze (Preglednica 9).

Preglednica 9: Rezultati neparometričnega preizkusa predznačenih rangov.

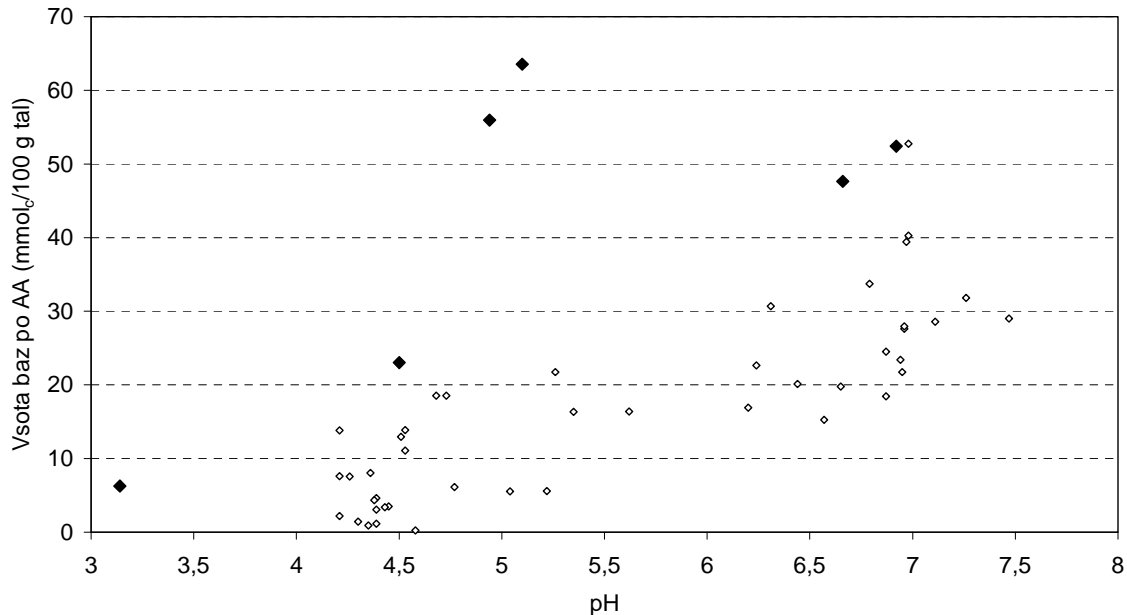
	Mediana		p - vrednost
	po EFE	po AA	
CEC	19,73	24,73	0,0000
Vsota baz	18,65	16,37	0,0026
$\text{Ca}^{2+}$	14,50	12,73	0,0012
$\text{Mg}^{2+}$	2,13	1,68	0,0002
$\text{K}^+$	0,16	0,29	0,0000
$\text{Na}^+$	0,03	0,07	0,0000

#### 4.2.2 Analiza razlik med CEC in vsoto baz med metodama EFE in AA glede na pH vrednost tal

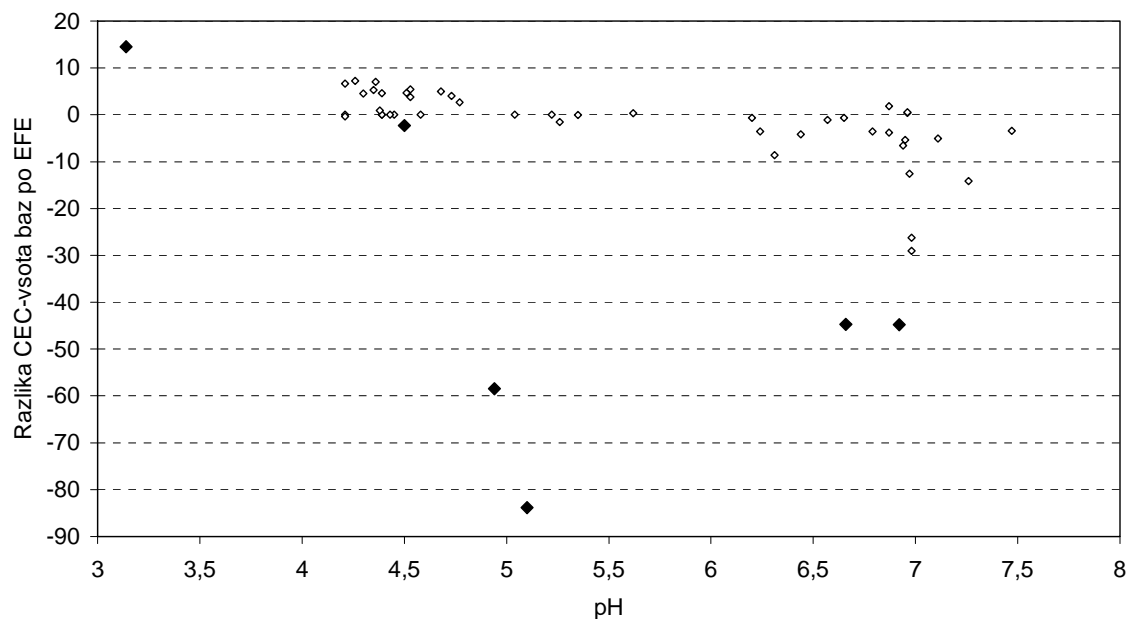
Metodi AA in EFE se bistveno razlikujeta v primeru določitve CEC. Medtem ko metoda AA določa CEC kot vsoto bazično in kislo delujočih kationov, metoda EFE določa CEC z izmenjalno ekstrakcijo z magnezijevim sulfatom po predhodni izmenjavi tal z barijevim kloridom (koliko  $\text{Mg}^{2+}$  lahko veže talni vzorec, ki je bil predhodno izmenjan z barijevimi kationi). Želeli smo primerjati razlike med CEC in vsoto bazičnih kationov za obe metodi. Ugotovili smo, da pH tal bistveno vpliva na določitev vsote baz in na razliko med CEC in vsoto baz pri obeh metodah. Kot kažeta sliki 17 in 18, vsota baz narašča z naraščajočim pH pri obeh metodah.



Slika 17: Vsota baz (mmol<sub>c</sub>/100 g tal) določena po metodi EFE v odvisnosti od pH. Močnejše poudarjene točke predstavljajo vzorce z več kot 20 % organske snovi.



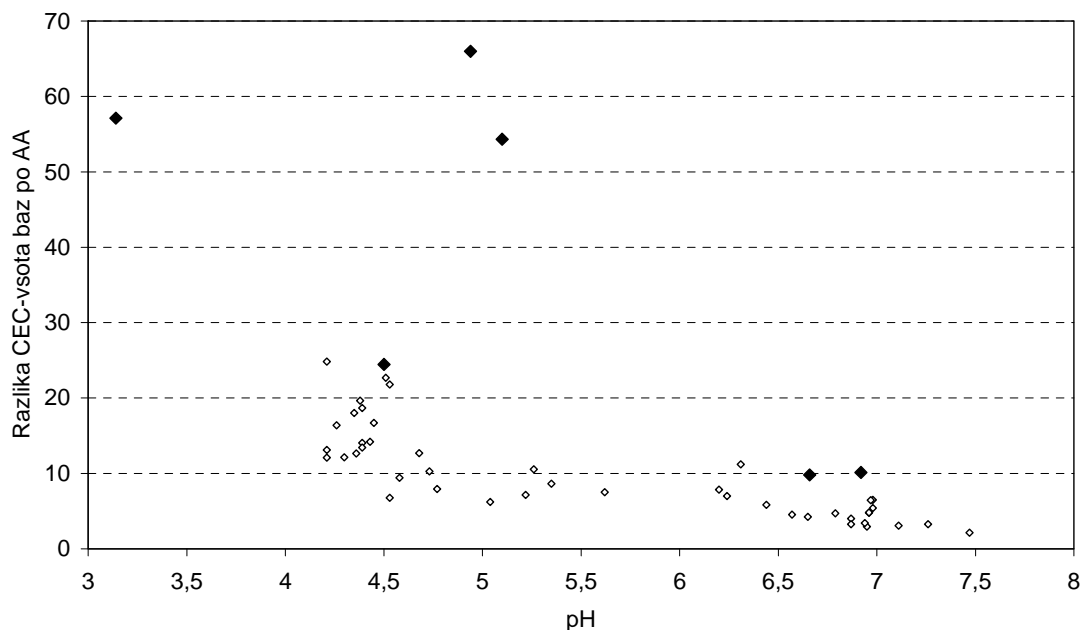
Slika 18: Vsota baz (mmol<sub>c</sub>/100 g tal) določena po metodi AA v odvisnosti od pH. Močnejše poudarjene točke predstavljajo vzorce z več kot 20 % organske snovi.



Slika 19: Razlika CEC in vsote baz (mmol<sub>c</sub>/100 g tal) določene po metodi EFE v odvisnosti od pH. Močnejše poudarjene točke predstavljajo vzorce z več kot 20 % organske snovi.

Iz slike 19 je razvidno, da so razlike med CEC in vsoto baz pri metodi EFE lahko negativne, zlasti za vzorce z večjim deležem organske snovi (krepki znaki na sliki) in višjim pH.

Iz slike 20 pa je razvidno, da so razlike med CEC in vsoto baz pri metodi AA vedno pozitivne, kar je logična posledica načina določitve CEC, ter da je razlika večja za vzorce z nižjim pH, ki imajo večji delež izmenljivih kislih kationov.



Slika 20: Razlika CEC in vsote baz (mmol<sub>c</sub>/100 g tal) določene po metodi AA v odvisnosti od pH. Močnejše poudarjene točke predstavljajo vzorce z več kot 20 % organske snovi.



### 4.2.3 Računska zveza med rezultati metode EFE in AA

Z namenom preračunavanja starih rezultatov za vsoto baz in CEC (ki so bili določeni po metodi AA) iz baze talnih podatkov na CPVO glede na novo metodo (EFE), smo iskali možno računsko povezavo med obema metodama. Ker se je pokazalo, da na rezultate vpliva tudi pH talnega vzorca, smo uporabili multiplo linearno regresijo.

Pri izdelavi modela multiple linerane regresije se je pokazalo, da obstaja med vsoto baz po EFE in AA metodi multiplikativen odnos, kar pomeni, da smo podatke najprej transformirali z logaritmsko transformacijo. Za vsoto baz smo tako dobili model:

$$\log(EFE\_vsota) = -0,0784 + 1,467 \cdot \log(AA\_vsota) - 0,077 pH$$

$R^2 = 97,1\%$ , standardna napaka regresije je 0,118. Torej, ob konstantni vrednosti pH tal so relativne spremembe vsote baz po metodi EFE večje, kot pri metodi AA in sicer se *vsota\_EFE* poveča za 1,467 %, če se *vsota\_AA* poveča za 1 %. Pri konstantnih vrednostih vsote baz po metodi AA pa povečanje pH vpliva na zmanjšanje vsote baz po EFE, če se pH spremeni za 1, se vsota baz po EFE zmanjša za 0,077 % (malo, je pa statistično značilen vpliv, ki zmanjša napako modela).

Pri kationski izmenjalni kapaciteti transformacija podatkov ni bila potrebna, se je pa izkazalo, da je tu vpliv pH bolj pomemben:

$$EFE\_CEC = -20,238 + 0,670 \cdot AA\_CEC + 3,503 \cdot pH$$

$R^2 = 83,6\%$ , standardna napaka regresije je 4,39 (če pH ne vključimo v model je  $R^2 = 73,6\%$ , standardna napaka regresije je 5,57). Torej, pri konstantnem pH velja, da če se CEC\_AA spremeni za 1, se CEC\_EFE spremeni za 0,67, pri konstantni CEC\_AA, pa povečanje pH vpliva na povečanje CEC\_EFE.

Poudarimo naj, da omenjena dva modela veljata le za tla z vsebnostjo organske snovi pod 20 % in za vsebnost glin na intervalu (14-25 %), za pH tal na intervalu [3,14, 7,47] in vsoto baz po AA na intervalu [9,71, 121,93].

## 5 RAZPRAVA IN SKLEPI

### 5.1 RAZPRAVA

V diplomskem delu smo primerjali tri metode za določevanje izmenljivih bazičnih kationov in kationske izmenjalne kapacitete (CEC). Glavno razliko med metodami predstavlja uporaba puфра za stabilizacijo ekstrakcijske raztopine. Pufru (trietanolamin) se uporablja pri metodi ISO 13536 (1995) – metoda POT in v segmentu določanja izmenljive kislosti pri metodi, ki jo trenutno uporabljajo na CPVO (metoda AA). Pri metodi ISO 11260 (1994) – metoda EFE se puфра ne uporablja. Ravno tako se puфра ne uporablja pri metodi AA v segmentu določevanja izmenljivih kationov ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ). Poudarimo naj, da je bistvena razlika med metodo AA in EFE ter POT, drugačen princip določevanja skupne CEC. Pri metodi AA določimo CEC kot vsoto bazičnih in kislih kationov, ki jih določamo z ločenim postopkom, medtem ko metodi EFE in POT uporabljata za določitev CEC princip vezave izbranih kationov ( $\text{Mg}^{2+}$ ) na izmenjalne komplekse v tleh po predhodni izmenjavi z  $\text{Ba}^{2+}$  ioni.

Točnost naših rezultatov smo preverili s primerjavo rezultatov drugih laboratorijev vključenih v mednarodne krožne analize WEPAL-ISE (Preglednice 4-8). Odstopanja smo zabeležili pri kalciju na vzorcu 921 pri metodi POT, pri magneziju za vzorec 921 za metodi POT in EFE, ter za vzorec 950 pri metodi EFE. Pri natriju in kaliju smo zabeležili le po eno odstopanje in sicer na vzorcu 921: pri natriju za metodo EFE in pri kaliju za metodo POT. Pri ostalih meritvah so bili naši rezultati primerljivi rezultatom drugih laboratorijev, kar je potrdilo točnost našega eksperimentalnega dela in omogočilo nadaljnje analize in statistično primerjavo testiranih metod.

Tako kot smo predvidevali, smo z različnimi metodami dobili različne rezultate. Na referenčnih vzorcih (Preglednica 1, Priloga A-A2) smo pri stopnji značilnosti  $\alpha = 0,05$  ugotovili, da se metoda AA v določitvi večine baz statistično značilno razlikuje tako od metode ISO 13536 (1995) - POT, kot od metode ISO 11260 (1994) - EFE. Kljub temu razlik nismo dokazali za posamezne baze v posameznih vzorcih (Preglednica 3). Glede na dobljene rezultate lahko sklepamo, da lastnost vzorca vpliva na potek izmenjalnih reakcij med ekstrakcijsko raztopino in sorptivnim delom tal ter s tem na rezultat posamezne metode. Podobno navajajo tudi drugi avtorji (Oorts in sod., 2003, Soares in sod., 2003, Bodenkundliche Kartierung, 4. Auflage, 1994).

Pri nadaljnjem delu smo uporabili 50 izbranih vzorcev CPVO (Priloga A-A1). Ti vzorci so imeli delež gline med 15 in 25 %, širok razpon organske snovi (od 0,8 do 61,8 % -Slika 1) in pH v razponu od 3,4 do 7,5 (Slika 2). Mnogi tuji avtorji, med njimi Ross in Bartlett, 1995, Oorts in sod., 2003, pišejo o vplivih organske snovi ter navajajo, da višji odstotek organske snovi zvišuje CEC. Pri našem delu smo pogledali vpliv organske snovi na rezultate določanja bazičnih kationov, njihove vsote in CEC z uporabljenima metodama (Slike 7-12) in ugotovili, da ekstremno visoka vsebnost organske snovi (nad 20 %) vpliva na razlike med metodama v določitvi  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ter posledično na vsoto baz in CEC.

Odločili smo se, da v nadaljnjih statističnih analizah teh vzorcev (takih vzorcev je bilo 6) ne upoštevamo. Za vzorce z ekstremno visokim deležem organske snovi bodo potrebne nadaljnje primerjalne analize z vključitvijo večjega števila takih vzorcev,

Pri vzorcih z večjim pH smo ugotovili večjo količino bazičnih kationov (predvsem  $\text{Ca}^{2+}$  in  $\text{Mg}^{2+}$ ), ne glede na metodo, in obratno (Sliki 17 in 18). To lahko pojasnimo z naravnimi procesi izpiranja bazičnih kationov skozi talni profil v procesu pedogeneze in posledičnimi izmenjavami kationov na sorptivnem delu tal, kar vodi do zniževanja pH tal (zakisevanje tal).

Kot smo že omenili v poglavju 4.2.2 se metodi AA in EFE bistveno razlikujeta v principu dočanja CEC, zaradi česar smo predvidevali razlike med metodama v določitvi CEC in tudi razlike med deležem bazičnih kationov glede na CEC pri vsaki metodi. Predvidevali smo, da način določitve CEC lahko vpliva tudi na delež bazičnih kationov v skupni CEC, kar smo ugotavljali z analizo razlik CEC in vsote bazičnih kationov. Ugotovili smo, da so pri metodi EFE razlike med CEC in vsoto bazičnih kationov lahko negativne, zlasti za vzorce z večjim pH, pri katerih večinski del CEC predstavljajo ravno bazični kationi. To lahko pojasnimo z močjo uporabljene ekstrakcijske raztopine.  $\text{Ba}^{2+}$  ioni, ki so v prvi fazi ekstrakcije izmenjali katione v talno raztopino, od koder smo jih pomerili za določitev  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , niso bili uspešno (oziroma v celoti) izmenjani z  $\text{Mg}^{2+}$  ioni v nadaljnji fazi določitve CEC. Kot navajamo v poglavju 2.6.1 imenujemo moč vezave posameznega kationa glede na druge katione kationska selektivnost. Očitno  $\text{Mg}^{2+}$  ioni niso v vseh razmerah kationsko bolj selektivni kot  $\text{Ba}^{2+}$  ioni. V standardu ISO 11260 (1994) razlagajo to razliko oziroma slabšo uspešnost izmenjalne raztopine z raztopitvijo soli, ki so prisotne v tleh. Negativne razlike med CEC in vsoto baz se pokažejo predvsem pri vzorcih z višjim pH, ker se v teh vzorcih vsota baz najbolj približa CEC. Nadalje smo ugotovili, da pri metodi AA razlike med CEC in vsoto bazičnih kationov ne morejo biti negativne, zaradi drugačnega načina določanja ( $\text{CEC} = \text{vsota baz} + \text{izmenljiva kislost}$ ) (Slika 20). Se pa jasno kaže vpliv pH na razliko med CEC in vsoto baz, kar je logična posledica manjše količine kislih kationov v tleh z večjim pH. Vzorci z ekstremnim deležem organske snovi (nad 20 %) imajo v večini primerov kisel pH in kažejo velike razlike med CEC in vsoto baz (Slika

V primeru zamenjave metode AA z metodo EFE, bi CPVO za primerljivost starih podatkov z novimi podatki potreboval računске povezave med obema metodama. Za ugotavljanje zveze med rezultati AA in EFE smo uporabili model multiple linearne regresije in sicer smo poleg metode vključili še pH tal. Podobno so postopali tudi van Bladel in sod., 1974, vendar so primerjali drugačne metode. Poiskali smo dve računski povezavi med metodama AA in EFE in sicer za vsoto baz in za CEC. Za vsoto baz smo podatke transformirali z logaritemsko transformacijo in dobili model:  $\log(\text{EFE\_vsota}) = -0,0784 + 1,467 \log(\text{AA\_vsota}) - 0,077 \text{pH}$  ( $R^2 = 97,1\%$ ). Za preračunavanje CEC ni bila potrebna transformacija podatkov. Pri tem modelu se je pokazal večji vpliv pH, kot pri modelu za vsoto baz.  $\text{EFE\_CEC} = -20,238 + 0,670 \cdot \text{AA\_CEC} + 3,503 \cdot \text{pH}$  ( $R^2 = 83,6\%$ ).

Metoda AA je časovno manj zahtevna in dobro vpeljana metoda znotraj laboratorija CPVO. Kljub temu, da smo neparametričnim preizkusom predznačenih rangov dokazali statistično značilne razlike v določitvi vseh bazičnih kationov, vsote baz in CEC, je iz praktičnega pedološkega pogleda (Grčman, osebna diskusija, 2006) ujemanje metode AA z metodo EFE za bazične katione sprejemljivo in ne bi predstavljalo večjih težav pri medlaboratorijskih primerjavah rezultatov (razni mednarodni projekti) in pri primerjavi starih podatkov z novimi. Večje težave so v primerjavi CEC, ker je princip določitve CEC pri AA metodi popolnoma drug kot pri metodi EFE. To so potrdile tudi analize razlik med CEC in vsoto baz za obe metodi. Ta vidik daje prednost zamenjavi obstoječe AA metode z metodo EFE, pri čemer so potrebne še predhodne primerjave različnih metod za določevanje izmenljive kislosti v tleh. (Obstajajo metode za računsko vrednotenje izmenljivih kisljih kationov na osnovi meritve pH). Glede na to, da je delež bazičnih kationov v tleh eden bistvenih kriterijev pri klasifikaciji tal (evtričnost, distričnost) predlagamo poglobljene raziskave v smeri klasificiranja tal s tega vidika. Predvsem je potrebno proučiti kriterije, ki jih predvideva mednarodna WRB klasifikacija (World Reference Base) in jih primerjati s kriteriji slovenske klasifikacije.

## 5.2 SKLEPI

Pri primerjanju metod ISO 11260 (EFE), ISO 13536 (POT) in nestandardizirane metode uporabljene na CPVO (AA) smo ugotovili:

1. Tako kot smo predvidevali, smo z različnimi metodami dobili različne rezultate. Pri stopnji značilnosti  $\alpha = 0,05$  se na referenčnih vzorcih pokaže največ razlik med metodama AA in POT ter med metodama EFE in AA. Najmanj sta si različni metodi EFE in POT. Pri vseh izbranih referenčnih vzorcih nismo uspeli ugotoviti vpliva metode na določitev posameznega elementa, kar kaže, da lastnost vzorca vpliva na rezultat posamezne metode.
2. Primerjava naših rezultatov za referenčna vzorca (921, 950) in rezultatov laboratorijev vključenih v WEPAL-ISE je pokazala zadovoljivo ujemanje rezultatov, kar kaže na pravilnost izvedbe analiz po vseh treh primerjanih metodah.
3. pH in organska snov vplivata na določevanje CEC in posameznih elementov. Višji pH vpliva na višjo določitev CEC in bazičnih kationov (prevsem  $\text{Ca}^{2+}$  in  $\text{Mg}^{2+}$ ) ne glede na metodo. Vzorci z ekstremno visokim deležem organske snovi (več kot 20 %) kažejo večja odstopanja med metodama EFE in AA, zaradi česar jih nismo vključili v statistično analizo. Za take vzorce bodo potrebne nadaljnje primerjave na zadostnem številu vzorcev s takimi lastnostmi.
4. Neparometrični preizkus predznačenih rangov je pokazal, da sta metodi EFE in AA močno statistično različni pri določevanju CEC ( $p = 0,0000$ ), vsote baz ( $p = 0,0026$ ) in posameznih bazičnih kationih.
5. Razlike med CEC in vsoto baz pri metodi EFE so lahko negativne, zlasti za vzorce z večjim deležem organske snovi in višjim pH. Razlike med CEC in vsoto baz pri metodi AA pa so vedno pozitivne, kar je logična posledica načina določitve CEC. Pri AA metodi se večja razlika pokaže za vzorce z nižjim pH, ki imajo večji delež izmenljivih kislih kationov.
6. Na osnovi analize izbranih vzorcev smo ugotovili, da je računski povezava med metodama EFE in AA mogoča preko modela multiple linearne regresije z vključitvijo pH tal in sicer na transformiranih podatkih za vsoto baz ter brez transformacije podatkov pa za izračun CEC. Vpliv pH je večji pri modelu za CEC.

## 6 POVZETEK

Talni koloidi in z njimi povezana kationska izmenjalna kapaciteta tal so pomemben faktor pri zadrževanju hranil, vode, vezavi elementov ter spojin, s čimer vplivajo na pomembne fizikalno kemijske lastnosti tal. Podatki o kationski izmenjalni kapaciteti služijo pri klasifikaciji tal na primer za določitev evtričnosti oz. distričnosti tal, ter so vključeni v pomembne baze talnih podatkov, kot sta pedološka karta Slovenije in raziskave onesnaženosti tal. Ker različne analitske metode dajejo različne vrednosti izmenljivih baz je primerjava različnih rezultatov velikokrat otežena in je zelo pomembno, da vemo po kakšni metodi je bila CEC določena. Le na ta način je možna realna primerjava podatkov in ocena stanja tal. Laboratorij CPVO za določitev CEC uporablja nestandardizirano metodo, pri kateri se seštejejo bazično in kislo delujoči kationi določeni z dvema ločenima ekstrakcijama (metodo smo označevali z AA). Pogosteje so v uporabi različne standardizirane metode. V tem diplomskem delu smo primerjali dve standardizirani metodi ISO 11260 (1994) (EFE) in ISO 13536 (1995) (POT) in metodo uporabljeno na CPVO (AA).

Metode smo med seboj primerjali z analizo treh referenčnih vzorcev v devetih ponovitvah. Dva vzorca sta bila iz mednarodnega analitskega programa izmenjave talnih vzorcev (WEPAL-ISE) in eden iz mednarodnega projekta URBSOIL. Referenčni vzorci so imeli pH nad 5,5. Delež organske snovi je bil manjši od 20 %, delež gline je bil med 15 - 25 %. Izbrali smo tudi 50 vzorcev iz različnih lokacij po Sloveniji. Na njih smo primerjali metodo uporabljeno na CPVO (AA) in standardizirano metodo ISO 11260 (1994) (EFE). Pri teh vzorcih nismo imeli ponovitev.

V skladu z delovno hipotezo smo dobili različne rezultate pri različnih metodah za izmenljive katione ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) in CEC. Pri analizi referenčnih vzorcev se žal ni pokazalo enotno pravilo o vplivu metode na določitev izmenljivih kationov in CEC, kar kaže na vpliv talnih lastnosti na potek metode. Metode so se razlikovale po variabilnosti. Referenčne vzorce smo analizirali s Kruskal-Wallisovo enosmerno analizo variance na rangih. Pri stopnji značilnosti  $\alpha = 0,05$  se na referenčnih vzorcih pokaže največ razlik med metodama AA in POT ter med metodama EFE in AA. Najbolj izenačeni sta metodi EFE in POT. Primerjava naših rezultatov za referenčna vzorca (921, 950) in rezultatov laboratorijev vključenih v WEPAL-ISE je pokazala zadovoljivo ujemanje rezultatov, kar kaže na pravilnost izvedbe analiz po vseh treh primerjanih metodah.

Izvedli smo neparametrični preizkus predznačenih rangov, ki je pokazal, da so statistično značilne razlike med metodama za vse bazične katione, vsoto baz in CEC (Preglednica 9). Največja razlika se je pokazala pri CEC, metoda AA je dajala v povprečju višje vrednosti od metode EFE. Kar kaže na dejstvo, da največjo razliko pri CEC prinese ločena določitev izmenljive kislosti.

Primerjali smo tudi razlike med CEC in vsoto bazičnih kationov za obe metodi. Ugotovili smo, da pH tal bistveno vpliva na določitev vsote baz in na razliko med CEC in vsoto baz pri obeh metodah. Pri metodi EFE je razlika med CEC in vsoto baz lahko negativna (zlasti za vzorce z večjim deležem organske snovi in višjim pH), kar pri metodi AA ni mogoče

zaradi načina določanja CEC. Pri AA metodi se večja razlika pokaže za vzorce z nižjim pH, ki imajo večji delež izmenljivih kislih kationov.

Določili smo tudi modela multiple linearne regresije za vsoto baz in CEC. Pri določitvi teh modelov smo upoštevali le vzorce z deležem organske snovi pod 20 %. Model za vsoto baz je narejen na transformiranih podatkih (logaritemska transformacija) ( $R^2 = 97,1\%$ ). Pri modelu za CEC ( $R^2 = 83,6\%$ ) transformacija podatkov ni bila potrebna.

## 7 VIRI

### 7.1 CITIRANI VIRI

- Bodenkundliche Kartieranleitung. 4. Auflage., 1994. Finnen H., Grottenthaler W., Kühn D. (Red.). Hannover, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Geologischen Landesämtern in der Bundesrepublik Deutschland: 392 str.
- Brady N.C., Weil R.R. 2002. The Nature and Properties of Soils. 13th edition. New Jersey, Upper Saddle River: 46 str.
- Ćirić M. 1986. Pedologija. II izdanje. Sarajevo, SOUR »Svjetlost«, OOUR Zavod za udžbenike i nastavna sredstva: 9 str.
- DeSimone L.A., Howes B.L., Barlow P.M. 1997. Mass-balance analysis of reactive transport and cation exchange in a plume of wastewater – contaminated groundwater. *Journal of Hydrology*, 203, 1-4: 288-249
- Huber S., Englisch M. 1997. Auswertung von Waldbodeninventuren im Bereich von Arge Alp und Arge Alpen-Adria. V: Erstellung des Berichtes an der Forstlichen Bundesversuchsanstalt Wien, Dezember 1997. München, Bayerische Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen: 10-14
- ISO 11260. Soil quality – Determination of effective cation exchange capacity and base saturation level using barium chloride solution. 1994: 10 str.
- ISO 13536. Soil quality – Determination of the potential cation exchange capacity and exchangeable cations using barium chloride solution buffered at pH = 8.1. 1995: 7 str.
- Ludwig B., Khanna P.K., Anurugsa B., Fölster H. 2001. Assessment of cation and anion exchange and pH buffering in an Amazonian Ultisol. *Geoderma*, 102, 1-2: 27-40
- Madeira M., Auxtero E., Sousa E. 2003. Cation and anion exchange properties of Andisols from the Azores, Portugal, as determined by the compulsive exchange and the ammonium acetate methods. *Geoderma*, 117, 3-4: 225-241
- 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
- Plaster E.J. 1992. Soil Science and management. 2nd edition. Delmar Publisher Inc.: 344 str.



- Rhoades J.D. 1982. Cation exchange capacity. V: Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties. Agronomy Monograph no. 9 (2nd edition). Page A.L., Miller R.H., Keeney D.R. (eds.). Madison, Wisconsin USA, American Society of Agronomy, Inc., Soil Science Society of America, Inc.: 149 - 158
- Ross D.S., Bartlett R.J. 1995. Apparent pH independence of charge in forest organic surface soil horizons. *Water, Air & Soil Pollution*, 85, 3: 1113-1118
- Soares M.R., Alleoni L.R.F., Vidal-Torrado P., Cooper M. 2005. Mineralogy and ion exchange properties of the particle size fractions of some Brazilian soils in tropical humid areas. *Geoderma*, 125, 3-4: 355-367
- Soil survey laboratory methods manual. 1993. Soil survey division staff, United States Department of Agriculture, Handbook No. 18: 400 str.
- Stritar A. 1991. *Pedologija: kompendij*. Ljubljana, samozaložba I. Stritar: 126 str.
- Van Bladel R., in sod., 1975. A comparison of three methods of determining the cation exchange capacity of calcareous soils. *Geoderma*, 13, 4: 289-298
- Zupan M., Grčman H., Kočevar H. 1998. Navodila za vaje iz pedologije: za študente agronomije. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, oddelek za agronomijo: 47 str.

## 7.2 DRUGI VIRI

- Auxtero E., Madeira M., Sousa E. 2004. Variable charge characteristics of selected Andisols from the Azores, Portugal. *CATENA*, 56, 1-3: 111-125
- Becquer T., Petard J., Duwig C., Bourdon E., Moreau R., Herbillon A.J. 2001. Mineralogical, chemical and charge properties of Geric Ferrasols from New Caledonia. *Geoderma*, 103, 3-4: 291-306
- Košmelj K., Kastelec D. 2004. Analiza variance in regresija. V: *Uporabna biostatistika. Regresijska analiza. Delovno gradivo 2003/2004 za podiplomski študij*. [http://www.bf.uni-lj.si/statistika/regresija\\_prvi\\_del.pdf](http://www.bf.uni-lj.si/statistika/regresija_prvi_del.pdf), (16.10.2006)
- Košmelj K. 2001. *Uporabna statistika.*, Ljubljana, Biotehniška fakulteta: 249 str.
- Košmelj K., Kastelec D. 2002. Osnove statistične analize za urejenostne spremenljivke. *Zbornik Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani. Kmetijstvo*, 79: 71-87

- König N., Bartens H. 1995. Untersuchung zur Vergleichbarkeit der AKe-Bestimmungen mittels  $\text{BaCl}_2$ -Extraktion (EG-Methode) und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Perkolations (deutsche Methode), Göttingen, Forschungszentrum Waldökosysteme der Universität Göttingen: 55 str.
- Lax A., Roig A., Costa E. 1986. A method for determining the cation – exchange capacity of organic materials. *Plant and Soil*, 94, 3: 349-355
- Lobnik F. 2001. Sorpcija v tleh, (gradivo v pripravi). Ljubljana, Biotehniška fakulteta, oddelek za agronomijo: (gradivo razdeljeno na predavanjih)
- Rowell D.L. 1994. *Soil Science: Methods and Applications*. Essex, England, Longman Scientific & Technical: 350 str.
- Thomas G.W. 1982. Exchangeable Cations. V: *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties – Agronomy Monograph no. 9* (2nd edition). Page A.L., Miller R.H., Keeney D.R. (eds.). Madison, Wisconsin USA, American Society of Agronomy, Inc., Soil Science Society of America, Inc.: 159-165
- WEPAL-ISE. Report. V. van Dijk, J. Uittenbogaard, P. Pellen, A. Brader (eds). 2000. Wageningen University, Department environmental sciences, sub-department Soil Quality, The Netherlands
- WEPAL-ISE. Report. V. van Dijk, J. Uittenbogaard, P. Pellen, A. Brader (eds). 2001. Wageningen University, Department environmental sciences, sub-department Soil Quality, The Netherlands
- WEPAL-ISE. Report. V. van Dijk, J. Uittenbogaard, P. Pellen, A. Brader (eds). 2002. Wageningen University, Department environmental sciences, sub-department Soil Quality, The Netherlands
- WEPAL-ISE. Report. V. van Dijk, J. Uittenbogaard, P. Pellen, A. Brader (eds). 2003. Wageningen University, Department environmental sciences, sub-department Soil Quality, The Netherlands
- WEPAL-ISE. Report. V. van Dijk, J. Uittenbogaard, P. Pellen, A. Brader (eds). 2004. Wageningen University, Department environmental sciences, sub-department Soil Quality, The Netherlands

## ZAHVALA

Iskrena hvala mentorici doc. dr. Heleni Grčman, izjemni ženski in pedagoginji, za vso pokazano dobro voljo, delovno vnemo, koristne nasvete in usmeritve. Najlepša hvala tudi somentorici asist. dr. Damijani Kastelec za vso pomoč, pri statističnem delu diplomske naloge, ter za vse konstruktivne kritike. Zahvaljujem se vsem zaposlenim v laboratoriju CPVO, brez vas tehnični del diplomske naloge ne bi bil mogoč. Hvala prof. dr. Francu Lobniku in prof. dr. Ivanu Kreftu za hitro branje in pregled naloge.

Za vse razumevanje in podporo, tako čustveno kot finančno se zahvaljujem mami Jelki, očetu Bojanu in sestri Maji. Hvala tudi mojim prijateljem za vse vzpodbudne besede in pomoč tako pri opravljanju zadnjih izpitov, kot pri pisanju naloge.

## PRILOGA A

A1: Številke izbranih vzorcev CPVO z vrednostmi vsebnosti gline (%), organske snovi (%) in pH tal.

Zaporedna številka	Vzorec	Laboratorijska številka vzorca	Glina (%)	Organska snov (%) (W&B)	pH (CaCl <sub>2</sub> )
1	35	35/05/1/1	23,4	0,8	4,58
2	76	76/05/1/2	18,5	7,2	4,73
3	78	78/05/1/2	25,1	1,1	4,53
4	82	82/05/1/2	17,4	2,7	4,21
5	83	83/05/1/2	17,6	2,8	4,3
6	85	85/05/1/2	23,3	6,5	5,26
7	87	87/05/1/2	22,8	3,0	4,36
8	88	88/05/1/2	24,2	3,4	4,21
9	89	89/05/1/2	16,5	12,5	4,53
10	90	90/05/1/2	20,6	5,3	4,39
11	91	91/05/1/2	24,2	3,3	4,45
12	93	93/05/1/2	20,1	2,4	5,22
13	99	99/05/1/2	19,5	2,9	4,43
14	100	100/05/1/2	18,4	3,1	4,39
15	101	101/05/1/2	15,8	7,4	4,26
16	104	104/05/1/2	22,7	7,3	4,68
17	107	107/05/1/2	19,1	11,8	4,51
18	112	112/05/1/2	23,8	5,0	6,96
19	113	113/05/1/2	18,7	6,3	6,96
20	118	118/05/1/2	20,7	3,8	4,35
21	119	119/05/1/2	21,1	2,5	4,39
22	125	125/05/1/2	24,1	12,0	6,79
23	129	129/05/1/2	25,3	16,0	6,98
24	131	131/05/1/2	15,2	3,2	4,77
25	132	132/05/1/2	19,1	1,9	5,04
26	133	133/05/1/2	25,5	2,0	6,57
27	137	137/05/1/2	16,4	2,6	7,47
28	138	138/05/1/2	17,2	17,7	4,21
29	139	139/05/1/2	23,9	5,7	4,38

Se nadaljuje...

... nadaljevanje

Zaporedna številka	Vzorec	Laboratorijska številka vzorca	Glina (%)	Organska snov (W&B) (%)	pH (CaCl <sub>2</sub> )
30	146	146/05/1/2	17,6	4,7	6,95
31	147	147/05/1/2	15,2	5,5	6,94
32	148	148/05/1/2	20,2	8,5	6,24
33	149	149/05/1/2	22,1	4,1	6,44
34	153	153/05/1/2	21,0	23,5	6,66
35	154	154/05/1/2	17,1	14,7	6,98
36	155	155/05/1/2	25,5	22,3	6,92
37	156	156/05/1/2	24,8	14,2	6,97
38	161	161/05/1/2	18,1	4,5	5,35
39	162	162/05/1/2	19,9	3,4	5,62
40	890	890/05/1/1	16,2	5,9	7,11
41	892	892/05/1/1	15,9	6,1	6,87
42	893	893/05/1/1	15,1	2,5	6,87
43	900	900/05/1/1	21,3	6,0	6,2
44	958	958/05/1/1	17,8	57,6	4,94
45	959	959/05/1/1	14,8	61,8	5,1
46	961	961/05/1/1	21,6	4,9	6,65
47	963	963/05/1/1	19,6	10,0	7,26
48	964	964/05/1/1	20,2	14,8	6,31
49	965	965/05/1/1	17,6	33,0	4,5
50	966	966/05/1/1	16,3	43,4	3,14

A2: Vrednosti vsebnosti gline (%) organske snovi (%) in pH združenih referenčnih vzorcev uporabljene pri analizi podatkov

Vzorec	Glina (%)	Organska snov (W&B) (%)	pH (CaCl <sub>2</sub> )
921	25,74	3,00	7,20
950	15,60	1,71	6,23
LJ	10,5	9,40	6,70

## PRILOGA B

### B1: Reagenti za ekstrakcijo vzorcev za standardizirani metodi

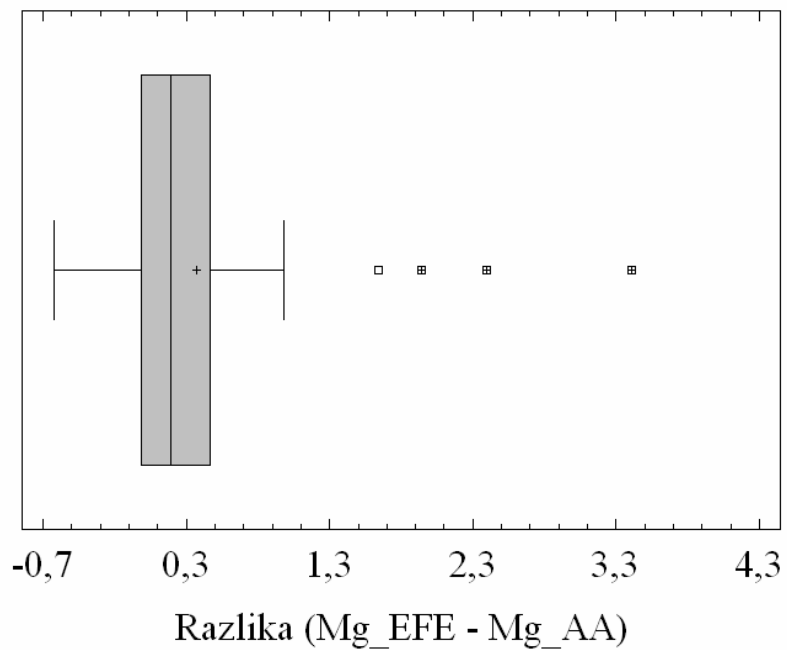
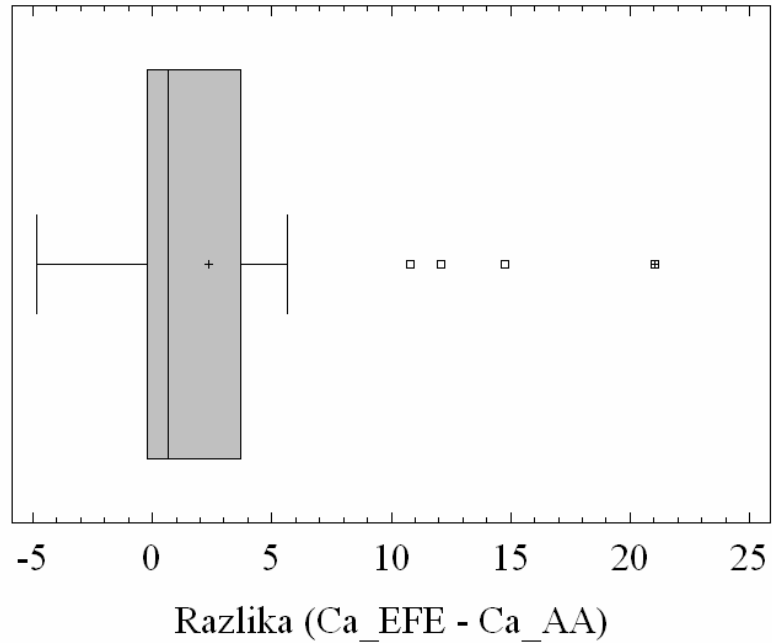
ISO 13536 (1995) (metoda POT)	ISO 11260 (1994) (metoda EFE)
Raztopina barijevega klorida; $c(\text{BaCl}_2) = 1 \text{ mol/L}$	Raztopina barijevega klorida; $c(\text{BaCl}_2) = 0,1 \text{ mol/L}$
Klorovodikova kislina; $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/L}$	Raztopina barijevega klorida; $c(\text{BaCl}_2) = 0,0025 \text{ mol/L}$
Raztopina trietanolamina (TEA), $\text{pH} = 8,1$	Raztopina magnezijevega sulfata; $c(\text{MgSO}_4) = 0,020 \text{ mol/L}$
Ekstrakcijska raztopina (enaka volumna raztopine barijevega klorida in raztopine TEA)	
Raztopina magnezijevega sulfata; $c(\text{MgSO}_4) = 0,02 \text{ mol/L}$	

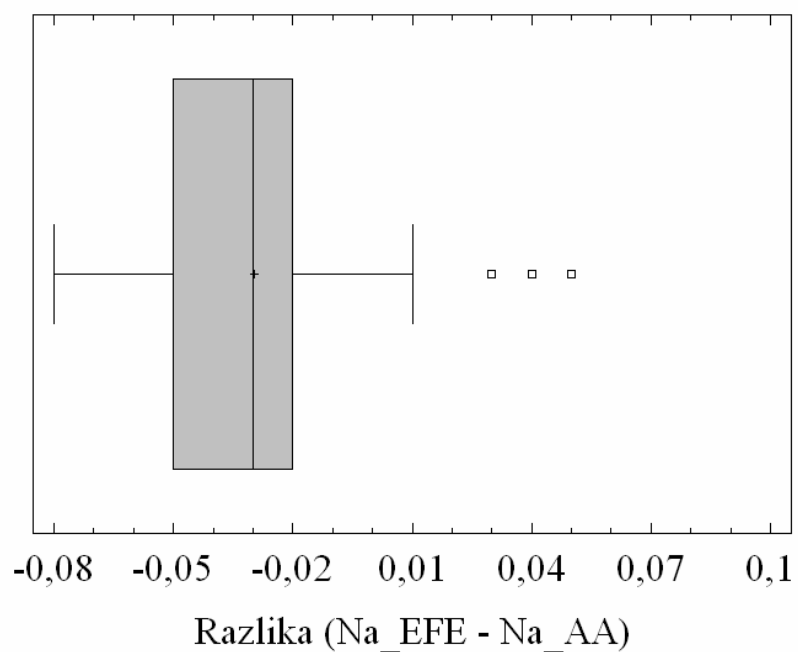
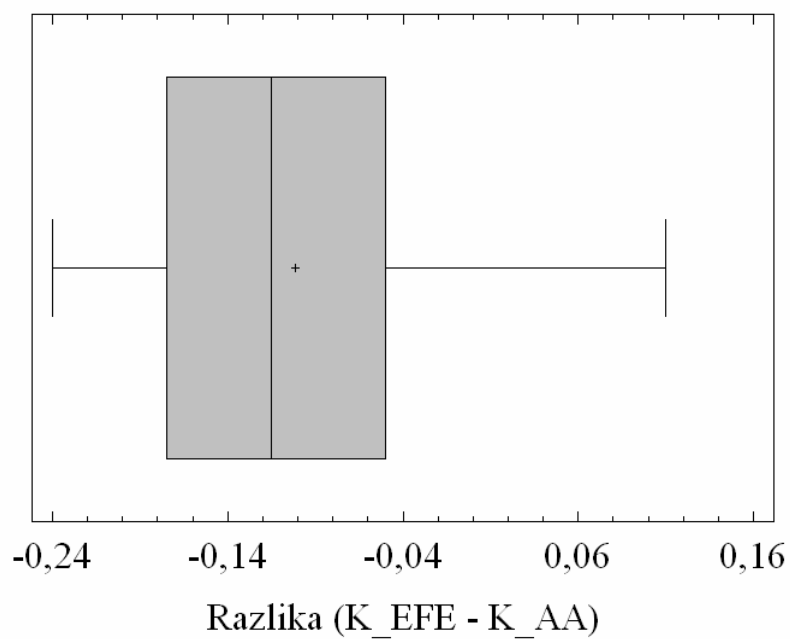
### B2: Reagenti za ekstrakcijo vzorcev za nestandardizirano metodo

Določevanje izmenljive kislih kationov	Določevanje izmenljivih bazičnih kationov
Ekstrakcijska raztopina: $0,5 \text{ N } (\text{BaCl}_2) + 0,055 \text{ N}$ trietanolamin; $\text{pH} = 8,0 \pm 0,02$	1M raztopina trietanolamina; $\text{pH} = 7,0$
Mešani indikator: bromkrezol in metilrdeče	Raztopina stroncijevega klorida ( $\text{SrCl}_2$ )
$0,1 \text{ mol/L HCl}$ za titracijo	Standardna založna raztopina $\text{Ca}^{2+}$ ( $1000 \mu\text{g/ml}$ )
	Standardna raztopina $\text{Mg}^{2+}$ ( $1000 \mu\text{g/ml}$ )
	Standardna raztopina $\text{Na}^+$ ( $1000 \mu\text{g/ml}$ )
	Standardna raztopina $\text{K}^+$ ( $1000 \mu\text{g/ml}$ )

### PRILOGA C

Prikaz porazdelitve razlik bazičnih kationov izmerjenih po metodah EFE in AA (okvir z ročaji).







## Priloga D

D1: Rezultati analiz za referenčne vzorce. Podana je oznaka vzorca, ponovitev, uporabljena metoda, vsebnost gline (%), organske snovi (%) ter vsebnost  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , vsote baz in CEC ( $\text{mmol}_c/100 \text{ g tal}$ )

zaporedna številka	oznaka vzorca	ponovitev	metoda	glina	organska snov	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	vsota baz	CEC
1	921	1	AA	25,85	2,96	30,15	1,81	0,36	0,20	32,52	
2	921	2	AA	25,85	2,96	29,97	1,71	0,35	0,20	32,23	
3	921	3	AA	25,85	2,96	29,32	1,69	0,36	0,20	31,57	
4	921	4	AA	25,85	2,96	29,48	1,61	0,36	0,20	31,65	
5	921	5	AA	25,85	2,96	28,57	1,57	0,36	0,20	30,70	
6	921	6	AA	25,85	2,96	30,47	1,63	0,37	0,20	32,67	
7	921	7	AA	25,85	2,96	30,87	1,57	0,37	0,20	33,01	
8	921	8	AA	25,85	2,96	31,44	1,56	0,37	0,20	33,57	
9	921	9	AA	25,85	2,96	31,18	1,57	0,37	0,20	33,32	
10	921	1	POT	25,85	2,96	32,02	1,42	0,36	0,20	33,99	18,80
11	921	2	POT	25,85	2,96	32,18	1,42	0,31	0,18	34,08	24,98
12	921	3	POT	25,85	2,96	31,94	1,48	0,40	0,21	34,03	22,46
13	921	4	POT	25,85	2,96	32,02	1,42	0,33	0,18	33,94	23,92
14	921	5	POT	25,85	2,96	31,78	1,42	0,26	0,17	33,63	22,45
15	921	6	POT	25,85	2,96	32,26	1,35	0,28	0,18	34,07	23,20
16	921	7	POT	25,85	2,96	32,22	1,41	0,34	0,20	34,17	21,88
17	921	8	POT	25,85	2,96	31,70	1,44	0,35	0,16	33,65	26,09
18	921	9	POT	25,85	2,96	32,34	1,43	0,33	0,16	34,26	20,07
19	921	1	EFE	25,85	2,96	22,96	1,95	0,23	0,11	25,24	20,13
20	921	2	EFE	25,85	2,96	23,95	1,97	0,20	0,10	26,22	19,40
21	921	3	EFE	25,85	2,96	23,35	1,93	0,24	0,11	25,63	20,23
22	921	4	EFE	25,85	2,96	23,75	1,96	0,19	0,10	26,00	19,70
23	921	5	EFE	25,85	2,96	23,55	2,02	0,19	0,10	25,87	19,83
24	921	6	EFE	25,85	2,96	22,36	2,03	0,20	0,11	24,69	20,26
25	921	7	EFE	25,85	2,96	21,96	2,07	0,25	0,12	24,40	26,64
26	921	8	EFE	25,85	2,96	23,15	2,02	0,21	0,10	25,48	23,49
27	921	9	EFE	25,85	2,96	22,76	1,95	0,22	0,11	25,04	19,95
28	LJ	1	AA	10,5	9,40	25,93	2,26	0,24	0,12	28,55	30,40
29	LJ	2	AA	10,5	9,40	25,45	2,20	0,23	0,12	28,00	31,30
30	LJ	3	AA	10,5	9,40	26,52	2,30	0,23	0,12	29,17	31,30
31	LJ	4	AA	10,5	9,40	24,90	2,27	0,24	0,12	27,53	30,90
32	LJ	5	AA	10,5	9,40	26,72	2,29	0,24	0,12	29,37	
33	LJ	6	AA	10,5	9,40	25,92	2,31	0,24	0,13	28,60	
34	LJ	7	AA	10,5	9,40	26,18	2,29	0,24	0,12	28,83	
35	LJ	8	AA	10,5	9,40	25,58	2,25	0,23	0,12	28,18	
36	LJ	9	AA	10,5	9,40	26,96	2,34	0,24	0,13	29,67	
37	LJ	1	POT	10,5	9,40	21,96	2,49	0,19	0,11	24,74	19,97
38	LJ	2	POT	10,5	9,40	21,48	2,47	0,18	0,11	24,24	17,09
39	LJ	3	POT	10,5	9,40	21,56	2,48	0,14	0,10	24,28	21,64
40	LJ	4	POT	10,5	9,40	21,00	2,46	0,12	0,09	23,67	19,46
41	LJ	5	POT	10,5	9,40	23,55	2,53	0,12	0,09	26,30	18,46
42	LJ	6	POT	10,5	9,40	22,56	2,50	0,18	0,11	25,35	22,35

Se nadaljuje...

... nadaljevanje

zaporedna številka	oznaka vzorca	ponovitev	metoda	glina	organska snov	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	vsota baz	CEC
43	LJ	7	POT	10,5	9,40	20,96	2,49	0,14	0,10	23,68	21,25
44	LJ	8	POT	10,5	9,40	21,16	2,42	0,18	0,09	23,84	19,71
45	LJ	9	POT	10,5	9,40	22,76	2,51	0,15	0,09	25,51	17,49
46	LJ	1	EFE	10,5	9,40	25,75	3,42	0,09	0,06	29,31	21,47
47	LJ	2	EFE	10,5	9,40	25,95	3,09	0,11	0,09	29,24	21,38
48	LJ	3	EFE	10,5	9,40	25,95	2,82	0,10	0,07	28,94	21,73
49	LJ	4	EFE	10,5	9,40	26,15	3,03	0,12	0,07	29,37	21,04
50	LJ	5	EFE	10,5	9,40	24,75	3,14	0,14	0,08	28,11	21,06
51	LJ	6	EFE	10,5	9,40	21,76	2,42	0,11	0,07	24,36	20,89
52	LJ	7	EFE	10,5	9,40	27,35	3,23	0,12	0,07	30,78	22,21
53	LJ	8	EFE	10,5	9,40	25,75	2,98	0,12	0,07	28,91	21,16
54	LJ	9	EFE	10,5	9,40	25,75	2,84	0,12	0,07	28,78	21,92
55	950	1	AA	15,45	1,69	8,25	2,45	0,55	0,12	11,37	
56	950	2	AA	15,45	1,69	8,21	2,54	0,52	0,11	11,38	
57	950	3	AA	15,45	1,69	8,4	2,61	0,55	0,12	11,68	
58	950	4	AA	15,45	1,69	8,1	2,53	0,53	0,11	11,27	
59	950	5	AA	15,45	1,69	8,04	2,52	0,55	0,12	11,23	
60	950	6	AA	15,45	1,69	7,97	2,47	0,54	0,12	11,1	
61	950	7	AA	15,45	1,69	7,86	2,46	0,52	0,11	10,95	
62	950	8	AA	15,45	1,69	8,09	2,44	0,53	0,11	11,17	
63	950	9	AA	15,45	1,69	7,72	2,42	0,52	0,11	10,77	
64	950	1	POT	15,45	1,69	10,06	2,88	0,66	0,13	13,72	18,27
65	950	2	POT	15,45	1,69	9,82	2,82	0,61	0,13	13,39	17,50
66	950	3	POT	15,45	1,69	9,98	2,85	0,68	0,12	13,63	20,11
67	950	4	POT	15,45	1,69	9,69	2,81	0,60	0,12	13,23	19,67
68	950	5	POT	15,45	1,69	9,80	2,89	0,60	0,13	13,42	20,51
69	950	6	POT	15,45	1,69	9,89	2,82	0,56	0,13	13,41	19,66
70	950	7	POT	15,45	1,69	9,42	2,78	0,59	0,13	12,92	19,42
71	950	8	POT	15,45	1,69	9,42	2,80	0,56	0,13	12,92	17,75
72	950	9	POT	15,45	1,69	9,12	2,56	0,55	0,13	12,35	17,95
73	950	1	EFE	15,45	1,69	10,10	3,33	0,54	0,11	14,08	15,32
74	950	2	EFE	15,45	1,69	10,11	3,41	0,53	0,09	14,14	15,55
75	950	3	EFE	15,45	1,69	10,12	3,28	0,64	0,13	14,18	14,41
76	950	4	EFE	15,45	1,69	10,11	3,29	0,62	0,12	14,15	16,35
77	950	5	EFE	15,45	1,69	10,18	3,32	0,53	0,11	14,14	18,20
78	950	6	EFE	15,45	1,69	8,86	2,94	0,61	0,14	12,55	16,67

D2: Podatki o izbranih vzorcih CPVO. Podana je oznaka vzorca, vsebnost glinice (%), organske snovi (%), pH tal ter vsebnosti posameznih elementov, vsote baz in CEC po metodi EFE in AA (mmol<sub>c</sub>/100 g tal)

Zap.št.	oznaka vzorca	glina	organska snov	pH (CaCl <sub>2</sub> )	Ca_EFE	Mg_EFE	K_EFE	Na_EFE	vsota baz_EFE	CEC_EFE	Ca_AA	Mg_AA	K_AA	Na_AA	vsota baz_AA	CEC_AA
1	35	23,4	0,8	4,58	0,03	0,03	0	0	0,02	0,06	0,13	0,05	0,06	0,02	0,26	9,71
2	76	18,5	7,2	4,73	13,46	5,64	0,15	0,04	19,28	23,3	12,4	5,76	0,28	0,08	18,52	28,77
3	78	25,1	1,1	4,53	9,28	4,66	0,14	0,04	14,11	19,52	9,07	4,43	0,27	0,07	13,84	20,59
4	82	17,4	2,7	4,21	0,52	0,25	0,21	0	0,97	0,98	1,46	0,33	0,38	0,02	2,19	14,29
5	83	17,6	2,8	4,3	1,03	0,25	0,35	0,02	1,66	6,15	0,77	0,26	0,37	0,01	1,41	13,56
6	85	23,3	6,5	5,26	19,88	5,48	0,06	0,13	25,55	23,98	15,98	5,46	0,17	0,14	21,75	32,3
7	87	22,8	3,0	4,36	5,35	1,87	0,12	0,01	7,36	14,33	6,12	1,64	0,23	0,06	8,05	20,7
8	88	24,2	3,4	4,21	5,03	1,67	0,33	0,04	7,07	13,75	5,68	1,56	0,29	0,05	7,58	20,68
9	89	16,5	12,5	4,53	9,04	2,21	0,29	0,01	11,55	15,33	8,23	2,33	0,48	0,06	11,1	32,9
10	90	20,6	5,3	4,39	2,97	0,65	0,02	0	3,64	3,64	3,76	0,65	0,2	0,04	4,65	23,3
11	91	24,2	3,3	4,45	2,23	0,38	0	0	2,56	2,61	2,92	0,4	0,13	0,03	3,48	20,18
12	93	20,1	2,4	5,22	4,67	0,73	0,07	0	5,45	5,47	4,61	0,65	0,29	0,03	5,58	12,73
13	99	19,5	2,9	4,43	2,13	0,42	0,2	0	2,74	2,75	2,45	0,48	0,44	0,03	3,4	17,6
14	100	18,4	3,1	4,39	1,99	0,4	0,32	0	2,7	2,71	2,18	0,35	0,51	0,03	3,07	17,12
15	101	15,8	7,4	4,26	5,24	2,06	0,29	0,03	7,62	14,85	5,34	1,6	0,49	0,1	7,53	23,93
16	104	22,7	7,3	4,68	16,77	3,52	0,18	0,03	20,49	25,47	15,15	3,01	0,3	0,09	18,55	31,25
17	107	19,1	11,8	4,51	11,01	2,1	0,47	0,01	13,58	18,27	10,53	1,71	0,67	0,06	12,97	35,67
18	112	23,8	5,0	6,96	22,6	4,32	0,05	0,04	27,01	27,39	22,87	4,44	0,21	0,11	27,63	32,38
19	113	18,7	6,3	6,96	24,24	5,16	0,12	0,06	29,58	30,12	22,9	4,68	0,27	0,12	27,97	32,77
20	118	20,7	3,8	4,35	0,2	0,09	0	0,01	0,31	5,59	0,68	0,13	0,06	0,03	0,9	18,9
21	119	21,1	2,5	4,39	0,32	0,12	0,01	0,01	0,46	5,04	0,87	0,16	0,07	0,03	1,13	14,58
22	125	24,1	12	6,79	26,99	10,7	0,21	0,04	37,93	34,34	23,5	9,72	0,43	0,08	33,73	38,43
23	129	25,3	16	6,98	59,34	9,73	0,05	0,04	69,16	40,12	44,6	7,79	0,23	0,12	52,74	58,14
24	131	15,2	3,2	4,77	5,11	0,94	0,09	0,05	6,19	8,86	5,13	0,83	0,12	0,05	6,13	14,08
25	132	19,1	1,9	5,04	4,61	1,23	0,02	0	5,86	5,86	4,42	0,95	0,12	0,04	5,53	11,73
26	133	25,5	2,0	6,57	14,58	1,87	0,27	0,01	16,73	15,64	13,46	1,36	0,34	0,06	15,22	19,77
27	137	16,4	2,6	7,47	23,3	0,72	0,36	0,09	24,48	21,06	28,12	0,54	0,25	0,08	28,99	31,14
28	138	17,2	17,7	4,21	14,41	2,16	0,25	0,03	16,85	16,47	11,78	1,57	0,39	0,07	13,81	38,66

Se nadaljuje...

Božič P. Primerjava treh metod za določevanje kationske izmenjalne kapacitete tal.  
 Dipl. delo. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za agronomijo 2006

...nadaljevanje

Zap.št.	oznaka vzorca	glina	organska snov	pH (CaCl <sub>2</sub> )	Ca_EFE	Mg_EFE	K_EFE	Na_EFE	vsota baz_EFE	CEC_EFE	Ca_AA	Mg_AA	K_AA	Na_AA	vsota baz_AA	CEC_AA
29	139	23,9	5,7	4,38	4,37	0,48	0,05	0,02	4,91	5,83	3,83	0,4	0,1	0,04	4,37	24,02
30	146	17,6	4,7	6,95	18,52	7,87	0,14	0,01	26,54	21,14	14,33	7,09	0,29	0,04	21,75	24,7
31	147	15,2	5,5	6,94	20,83	9,32	0,16	0	30,31	23,75	15,32	7,68	0,35	0,05	23,4	26,8
32	148	20,2	8,5	6,24	19,35	7,9	0,1	0,05	27,4	23,83	14,73	7,5	0,29	0,13	22,65	29,65
33	149	22,1	4,1	6,44	16,84	6,98	0,13	0,04	23,99	19,79	13,61	6,2	0,22	0,08	20,11	25,96
34	153	21	23,5	6,66	63,75	20,8	0,19	0,05	84,79	40,07	33,31	13,86	0,37	0,08	47,62	57,42
35	154	17,1	14,7	6,98	49,62	14,88	0,05	0,04	64,59	38,35	28,56	11,47	0,16	0,07	40,26	46,76
36	155	25,5	22,3	6,92	63,88	20,01	0,08	0,08	84,05	39,23	36,44	15,67	0,21	0,11	52,43	62,58
37	156	24,8	14,2	6,97	49,66	1,62	0,3	0,07	51,65	39,03	37,57	1,32	0,43	0,12	39,44	45,89
38	161	18,1	4,5	5,35	17,83	1,55	0,31	0,03	19,73	19,67	14,8	1,18	0,28	0,07	16,33	24,98
39	162	19,9	3,4	5,62	17,82	1,44	0,24	0,04	19,54	19,85	15	1,07	0,26	0,08	16,41	23,91
40	890	16,2	5,9	7,11	23,94	3,04	0,28	0,07	27,33	22,24	24,51	3,66	0,29	0,09	28,55	31,65
41	892	15,9	6,1	6,87	22,02	4,84	0,1	0,04	27	23,23	19,79	4,53	0,13	0,08	24,53	28,53
42	893	15,1	2,5	6,87	12,89	4,9	0,13	0,1	18,01	19,87	12,9	5,39	0,07	0,07	18,43	21,68
43	900	21,3	6	6,2	16,94	3,75	0,62	0,06	21,37	20,73	12,56	3,55	0,74	0,06	16,91	24,76
44	958	17,8	57,6	4,94	93,12	6,35	0,17	0,12	99,76	41,31	49,69	5,75	0,34	0,15	55,93	121,93
45	959	14,8	61,8	5,1	110,78	15,4	0,97	0,2	127,36	43,52	53,21	9,21	0,98	0,13	63,53	117,83
46	961	21,6	4,9	6,65	19,74	5,27	0,41	0,03	25,44	24,82	14,07	5,21	0,46	0,04	19,78	24,03
47	963	19,6	10	7,26	30,16	4,78	0,86	0,17	35,96	21,82	26,14	4,78	0,77	0,12	31,81	35,06
48	964	20,2	14,8	6,31	33,04	10,4	0,27	0,13	43,85	35,25	22,24	8	0,34	0,09	30,67	41,87
49	965	17,6	33	4,5	26,84	3,52	0,4	0,11	30,86	28,54	19,18	3,26	0,49	0,08	23,01	47,46
50	966	16,3	43,4	3,14	5,06	2,88	0,81	0,25	8,99	23,49	3,21	2,08	0,76	0,22	6,27	63,37