

# Analiza mineralne faze tla rendgenskom difrakcijom

---

**Kopilović, Davor**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2023**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Rijeka, Faculty of Medicine / Sveučilište u Rijeci, Medicinski fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:184:174889>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-30**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Medicine - FMRI Repository](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI  
MEDICINSKI FAKULTET  
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ  
SANITARNOG INŽENJERSTVA

Davor Kopilović  
ANALIZA MINERALNE FAZE TLA RENDGENSKOM  
DIFRAKCIJOM

Završni rad

Rijeka, 2023.

SVEUČILIŠTE U RIJECI  
MEDICINSKI FAKULTET  
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ  
SANITARNOG INŽENJERSTVA

Davor Kopilović  
ANALIZA MINERALNE FAZE TLA RENDGENSKOM  
DIFRAKCIJOM  
Završni rad

Rijeka, 2023.

Mentor rada: izv. prof. dr.sc. Mirna Petković Didović, dipl. ing. kemije

Završni rad obranjen je dana 15.09.2023. na Sveučilištu u Rijeci, Medicinski fakultet, pred povjerenstvom u sastavu:

1. izv. prof. dr.sc. Dalibor Broznić, dipl. sanit. ing. (*predsjednik Povjerenstva*)
2. izv. prof. dr.sc. Marin Tota, mr.ph.
3. izv. prof. dr.sc. Mirna Petković Didović, dipl. ing. kemije

Rad sadrži 50 stranica, 31 sliku, 5 tablica, 39 literaturnih navoda.

## *Zahvala*

*Za početak, jedno veliko hvala dugujem svojoj mentorici izv. prof. dr.sc. Mirni Petković Didović koja mi je puno pomogla u svakom mogućem aspektu pri izradi ovog rada i koja mi je bila na raspolaganju kad god mi je to bilo potrebno. Bez njene pomoći i njenih savjeta, ovaj rad ne bi bio ni blizu onome što jeste. Zahvalnost dugujem i univ. mag. sanit. ing. Sari Marohnić, iz čijeg završnog rada sam preuzeo materijale potrebne za moj rad, kao i njenom mentoru tog rada, izv. prof. dr.sc. Daliboru Brozniću, koji me je ujedno i povezao s mentoricom Mirnom.*

*Ovoga rada ne bi bilo bez ljubaznosti i stručnosti prof. dr. sc. Dražana Jožića sa Sveučilišta u Splitu, koji je omogućio XRD analizu naših uzoraka, i na tome mu najiskrenije zahvaljujemo.*

*Također, veliko hvala dugujem i svojoj obitelji, koja mi oduvijek pruža neizmjernu podršku u svemu što radim!*

# Sadržaj završnog rada

1. Uvod i pregled područja.....	1
1.1. Uvod.....	1
1.2. Pregled područja .....	2
1.2.1. Kristali.....	2
1.2.2. Minerali u tlu .....	6
1.2.3. Glina i minerali gline.....	12
1.2.4. Rendgenska difrakcija (XRD).....	19
3. Materijali i metode .....	30
3.1. Materijali .....	30
3.1.1. Uzorci .....	30
3.2. Metode .....	31
4. Rezultati i rasprava .....	33
4.1. XRD analiza uzoraka prije i poslije termičke obrade .....	33
4.1.1. Slavonska crnica .....	33
4.1.2. Bukva Zlobin .....	36
4.1.3. Bor Plase.....	39
4.2. Sličnosti i razlike mineralošskog sastava uzoraka.....	43
5. Zaključak .....	44
6. Životopis .....	47
7. Literatura.....	48

## Sažetak

Premda je rendgenska difrakcija X-zraka (XRD) često korištena tehnika za analizu mineraloške faze tla, još uvijek ne postoji konsenzus oko optimalnog načina pripreme uzorka tla prije XRD analize: je li bolje žarenjem ukloniti organsku fazu tla i tako „ekstrahirati“ čistu mineralošku fazu, ili je bolje XRD analizu primijeniti na što manje obrađenim, gotovo izvornim uzorcima tla, unatoč iznimnoj složenosti tla kao matrice? U ovom su radu zato analizirana dva primorska i jedno kontinentalno tlo: Slavonska crnica, Bor Plase i Bukva Zlobin. Za jednu seriju mjerenja uzorci su samo pročišćeni od krupnih sastavnica tla te prosijani kroz sito veličine rupica 1 mm. Za drugu su seriju mjerenja uzorci žareni 8 h pri 480 °C, nakon čega je analiziran nastali pepeo. Ispitivanje optimalne metode pripreme uzorka, a zatim i analiza difraktograma napravljena je sa svrhom kvalitativnog određivanja mineraloškog sastava tla, kao jednog od najznačajnijih utjecaja na fizikalno-kemijska svojstva tla. Kod primorskih je tala utvrđeno da je kvarc dominantna mineraloška faza, u skladu s velikim udjelom pijeska, dok kod crnice dominira drugi polimorf silicijevog dioksida. U svim su tlima detektirane gline, ali različitih vrsta: kod crnice muskovit, a kod primorskih tala montmorilonit i nakrit. Osim toga, rezultati su pokazali drastične razlike između difraktograma pročišćenih tala i istih nakon žarenja. Termička obrada uzrokovala je razgradnju nekih komponenti, fazne prijelaze u druge polimorfe te povećanje količine amorfne faze. Difraktogrami pepela sadržavali su faze nedetektirane kod izvornih tala. Iz toga proizlazi da za analizu tla rendgenskom difrakcijom priprema uzoraka predstavlja ključan faktor koji određuje relevantnost analize, pri čemu je optimalna minimalna priprema uzoraka i izbjegavanje termičke obrade.

**Ključne riječi:** tlo, mineraloška analiza, rendgenska difrakcija, XRD, kristalna struktura

## Summary

Even though the X-ray diffraction (XRD) is a usual method for soil mineralogical analysis, there is still no consensus regarding the optimal sample preparation method: is it better to use combustion in order to remove the organic phase and extract the mineralogical phase, or is it preferred to perform the XRD analysis on a minimally prepared, almost pristine sample, despite the enormous complexity of soil as a matrix? In this work we thus analysed two coastal and one continental soil. For the first series of measurements, the samples were just sieved through the 1-mm mesh after removing the coarse soil constituents. For the second series, the samples were combusted for 8 h at 480 °C, and the resulting ash was analysed. The optimisation of sample preparation, and the subsequent XRD data analysis was performed in order to determine the qualitative soil mineralogical composition, as it represents one of the most influential feature determining soil physico-chemical properties. For coastal soils, quartz was established as a dominant phase, in accordance with a large sand percentage common in those soils, while different silicon dioxide polymorph dominates the continental soil composition. Clays were found in all the soils, but of different kinds: muscovite for a continental soil, montmorillonite and nacrite for coastal soils. The results also showed pronounced differences between pristine soils and ash samples after combustion. The combustion caused thermal degradation of some components, phase transitions to different polymorphs, and elevated amounts of amorphous phase. Ash diffractograms contained phases undetected in pristine samples' results. The results thus indicate that sample preparation is a crucial factor determining the relevancy of the XRD analysis, the best option being the minimal sample preparation and avoidance of combustion.

**Key words:** soil, mineralogical analysis, X-ray diffraction, XRD, crystal structure



# 1. Uvod i pregled područja

## 1.1. Uvod

Tvari oko nas izgrađene su od atoma koji zauzimaju određeni prostorni raspored. Temeljem pravilnosti u rasporedu atoma, sve tvari čvrstog agregacijskog stanja mogu se razvrstati u dvije kategorije: amorfne i kristalne. Kao posljedica nepravilnog rasporeda atoma, svojstva amornih materijala su vrlo slična u svim smjerovima. Takav fenomen nazivamo izotropijom. S druge strane, kristalne materijale karakterizira anizotropija, jer njihovi atomi pokazuju pravilan i ponavljajući raspored koji je različit u različitim smjerovima, pa su i svojstva različita u različitim smjerovima. Međutim, polikristalni materijali nastaju spajanjem kristala različitih veličina i oblika. Orijehtacija, raspodjela i veličina pojedinih kristala u polikristalnom uzorku određuje njegova svojstva. Sumarno, čak oko 95 % od ukupnog broja krutih tvari pokazuje kristalnu prirodu (1).

Difrakcija X-zraka (XRD) jedna je od glavnih metoda za proučavanje i dobivanje detaljnih informacija o atomskoj strukturi kristalnih tvari (2). To je moguće zbog činjenice da su valne duljine X-zraka istog reda veličine kao atomi. Tehnika difrakcije X-zraka tj. difraktogrami koje njome dobijemo služe za prikupljanje podataka o rasporedu i položaju atoma u svakoj jediničnoj ćeliji, kao i o razmaku između atomskih ravnina (interplanarnom razmaku). Ova se tehnika upotrebljava u ispitivanju širokog spektra materijala, uključujući minerale, polimere, plastike, metale, poluvodiče, keramiku i solarne ćelije. Industrije u kojima ova tehnika pronalazi široku primjenu su zrakoplovstvo, proizvodnja električne energije, mikroelektronika i druge. Međutim, unatoč širokoj primjeni u industriji, rendgenska kristalografija ostaje složeno područje znanosti (1).

Zbog snažnog utjecaja na fizikalno-kemijska svojstva tla te zbog uloge u klasifikaciji tala i proučavanju procesa formiranja istih, analiza mineraloške faze tla standardna je praksa u znanosti o tlu. Primarna tehnika koja se pri tome koristi upravo je difrakcija X-zraka (XRD), gdje služi kao nezamjenjiv alat pri identifikaciji minerala u stijenama i tlu. Pogodna je i za dokazivanje glina u tlu, koje su zbog malih veličina čestica neprikladne za optičke tehnike. Primjenjivost ove tehnike proteže se i izvan finih frakcija tala, stoga se koristi i u analizi krupnijih frakcija tla. Analiza tla

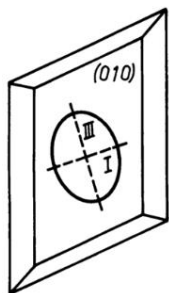
rendgenskom difrakcijom može se provoditi na pojedinačnim kristalima ili kristalnom prahu. Najprikladnija tehnika za mineralošku analizu tla je difrakcija rendgenskih zraka na prahu (2).

## 1.2. Pregled područja

### 1.2.1. Kristali

Bez obzira na agregacijsko stanje – plinovito, tekuće ili kruto, tvari se sastoje od čestica kao što su to atomi, ioni ili molekule, i same po sebi nisu kontinuirane. Na prvi nam se pogled čine kontinuiranima, što je posljedica vrlo male veličine tih čestica (otprilike 0,1 nm) (3). Svojstva tvari definirana su težnjom za zadržavanjem određenog oblika i volumena. Na primjer, tekućine se prilagođavaju obliku posude u kojoj se nalaze, a da pritom zadržavaju konstantan volumen. Plinovi se prilagođavaju i obliku i volumenu posude u kojoj se nalaze. Kristali, međutim, zadržavaju i svoj volumen i svoj oblik, bez obzira na izgled njihova spremnika (3).

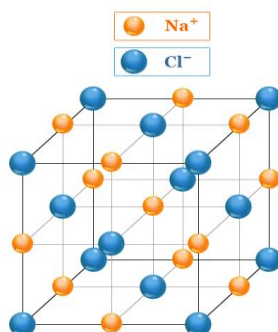
Kristal je definiran kao anizotropno, homogeno tijelo koje se sastoji od trodimenzionalnog periodičkog rasporeda atoma, iona ili molekula (3). Anizotropija je važno svojstvo kristala, a označava pojavu gdje se fizikalna svojstva razlikuju u različitim smjerovima. Ovo je svojstvo dobro pojašnjeno putem eksperimenta s kristalom gipsa prekrivenim tankim slojem voska s jedne strane. Taljenjem tog voska putem zagrijanog metalnog vrha, fronta taljenja poprima elipsoidni umjesto kružnoga oblika, jer toplinska vodljivost kristala poprima veću vrijednost u smjeru III nego u smjeru I (Slika 1). Da je fronta taljenja bila kružna, radilo bi se o suprotnom fenomenu poznatom kao izotropija, jer bi takva fronta indicirala toplinsku vodljivost jednaku u svim smjerovima.



**Slika 1.** Kristal gipsa koji je obložen voskom prikazuje frontu taljenja. Prisutna je elipsa izoterme koja otkriva nejednakost toplinske vodljivosti kristala. Preuzeto i preuređeno iz ref. (3)

Takva trodimenzionalna struktura kao što je to kristal, gdje su molekule raspoređene na uredan način, rezultat je temperaturnog pada ispod točke smrzavanja, gdje se zbog smanjene kinetičke energije molekule počinju međusobno “lijepiti” jedna za drugu. Takav raspored molekula stvara periodičnu strukturu koju možemo poistovjetiti s modelom šahovske ploče. Priroda takvog stanja opisana je s nekoliko karakteristika jedinstvenih samo kristalima, kao što je to formiranje glatkih površina i pravilnih geometrijskih oblika, kada su uvjeti rasta idealni (3).

Uzmimo kao primjer kristal natrijeva klorida. Taj se kristal sastoji od kationa i aniona koje zajedno drže elektrostatske sile. Specifični raspored iona će ovisiti o ravnoteži između privlačnih i odbojnih sila (4). Prilikom formiranja čvrste čestice, svaka molekula ima optimalnu orijentaciju i položaj za vezivanje na krutinu. Ako je brzina taloženja čestica dovoljno polagana da omogući molekulama postizanje ovog optimalnog rasporeda, rezultirajuća će struktura odgovarati definiciji kristala (4). Ako se kristal poput natrijeva klorida usitni, nastali će fragmenti biti sličnih oblika (oblika kocke) i s glatkim stranama. Takav fenomen, specifičan za kristale, naziva se cijepanje (3).

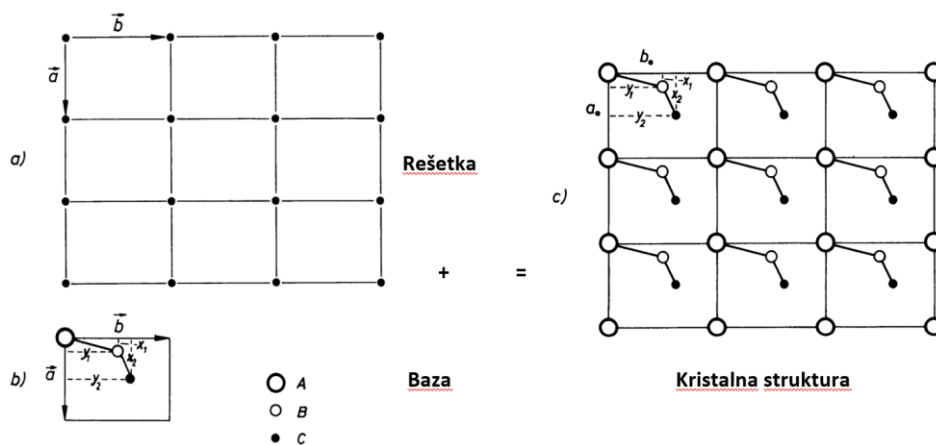


**Slika 2.** Model koji prikazuje geometrijski raspored strukture natrijeva klorida. Preuzeto iz ref. (5).

Na dovoljno niskim temperaturama sve tvari teže kristalizaciji, jer je uređena kristalna faza zapravo stanje najniže energije. Međutim, neki materijali, kao što su to staklo (amorfni silicijev dioksid), previše su viskozni da bi mogli doseći stanje trodimenzionalnog periodičkog poretka. Stoga, oni ga nikada i ne dosegnu, te se smatraju viskoznim, smrznutim tekućinama bez temeljnog poretka (3). Postoje dva moguća načina razlikovanja takvih amorfnih materijala od kristalnih. Prvi se način temelji na ispitivanju razlike u ponašanju taljenja, gdje kristale karakterizira oštra točka taljenja, dok je kod amorfnih materijala prisutno šire temperaturno područje omekšavanja (3). Drugi način ključan za istraživanje prikazano u ovom radu – odnosi se na različito ponašanje

amornih i kristalnih materijala pri interakciji s rendgenskim (tj. X-) -zrakama. Kod kristala, čiji poredak atoma zauzima trodimenzionalni pravilni raspored, doći će do snažne interferencije X-zraka i time do oštrog pika u difraktogramu. S druge strane, zbog nedostatka temeljnog strukturnog reda, amorfni materijali nemaju takav učinak i u difraktogramu se očituju kao široko glatko “brdo”.

U cilju lakšeg shvaćanja kristalne strukture na način potreban za shvatiti difrakciju, potrebno je uvesti pojam jedinične ćelije, koja predstavlja osnovni ponavljajući element koji se prožima kroz trodimenzionalni prostor putem paralelnih pomaka. Svaki pojedinačni atom u jediničnoj ćeliji, ili bilo koja fiksna točka oko atoma, može služiti kao reprezentativna točka u definiranju položaja jedinične ćelije unutar kristala, jer atomi održavaju relativne ali konstantne položaje od jedne do druge ćelije. Skup takvih, reprezentativnih točaka naziva se prostornom rešetkom (6). Budući da postoje različiti načini na koje se mogu nacrtati linije koje povezuju točke u rešetci, odabir jedinične ćelije nije jedinstven. Tek se u rijetkim slučajevima dogodi da jedna cjelovita molekula (u slučaju molekulskih kristala) odgovara jednoj cjelovitoj jediničnoj ćeliji. Jedna ćelija uobičajeno “zahvaća” atome više zasebnih molekula, ili tek dijelove atoma tih molekula (6). Kako bi se iz prostorne rešetke (Slika 3a) došlo do cjelovite kristalne strukture (Slika 3c), atomi/ioni/molekule moraju zauzeti točke rešetke na isti način jer su sve one identične. Ukoliko ravnim crtama povežemo te točke rešetke, dijelimo dvodimenzionalni prostor na paralelograme, a trodimenzionalni prostor na paralelopipede.

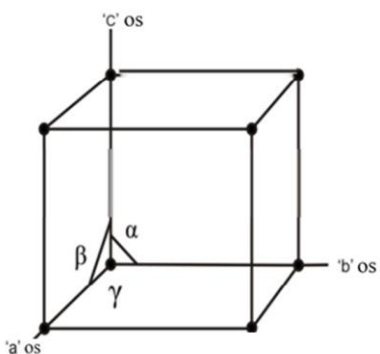


**Slika 3.** Projekcija na a, b-ravninu prikazuje kako su rešetka (a), baza, tj. raspored atoma u jediničnoj ćeliji (b) i kristalna struktura (c) međusobno povezani. Preuzeto i preuređeno iz ref.

(3).

U ovom slučaju, paralelopipedi predstavljaju jedinične ćelije, a raspored atoma unutar jedinične ćelije naziva se baza (Slika 3b). Translacijom baze iz jedne točke rešetke u drugu, reproduciramo atome kroz cijelu rešetku i tako dobivamo kristalnu strukturu. Stoga, kristalna se struktura definira kao zbroj rešetke i baze (3,4).

Postoji sedam vrsta jediničnih ćelija: kubična, tetragonska, ortorompska, monoklinska, heksagonska, trigonska i triklinska. Svaka vrsta ima zasebne karakteristike, tj. različite duljine kristalografskih osi, aksijalne omjere i kuteve, kao što je i prikazano na Slici 4.



**Slika 4.** Općeniti model jedinične ćelije s označenim kristalografskim osima.  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  predstavljaju kuteve između osi. Preuzeto i preuređeno iz ref. (7).

Temeljem tih sedam vrsta jediničnih ćelija, u kristalografiji je definiran jednak broj kristalnih sustava te 32 klase. Međutim, za ovo su istraživanje značajne samo one klase koje su uobičajene za minerale tla, a takvih je 15. Sedam kristalografskih sustava i njihovi elementi simetrije najbolje se prikazuju pomoću njihove normalne, tj. holosimetrične klase, koju karakterizira najveći stupanj simetrije unutar svakog kristalnog sustava (7).

Klasifikacija kristala u sedam kristalografskih sustava temeljena je na četiri parametra: broj kristalografskih osi, aksijalni omjeri kristalografskih osi, linearnim i kutnim odnosima kristalografskih osi, te elementima simetrije (ravnina, os i središte). Pomoću navedenih parametara, opisujemo sljedećih 7 kristalnih sustava: kubični, tetragonski, ortorompski, monoklinski, triklinski, heksagonski i trigonalni.

## 1.2.2. Minerali u tlu

Klein i Hurlbut 1993. godine dali su definiciju minerala: “Minerali su prirodne, čvrste tvari, koje su ujednačene po prirodi i imaju specifičan kemijski sastav koji nije uvijek fiksna, te pravilan raspored atoma.” (8). Važne komponente ove definicije kristalna su struktura i kemijski sastav. Minerali mogu biti sličnog kemijskog sastava, a različitih kristalnih struktura, a i obratno. Međutim, ni kemijski sastav ni kristalna struktura nisu dovoljni da bi se u potpunosti pojasnile karakteristike pojedinih minerala (8).

Proučavanjem i razumijevanjem mineraloške faze tla bavi se područje mineralogije tla. To je znanstvena disciplina koja proučava pojavu i raspodjelu minerala u tlu, njihov kemijski sastav i kristalografska svojstva, stabilnost, transformacije i interakcije u prirodnom okolišu, kao i njihov utjecaj na fizikalna i kemijska svojstva tla (9). Minerali tla koristili su se kao alat za određivanje starosti tla i sedimentata, stope trošenja i za rekonstrukciju uvjeta okoliša kakvi su bili tijekom formiranja tla. Oni predstavljaju izvor hranjivih tvari biljkama podržavajući njihov rast i važni su za skladištenje vode. Također indirektno reguliraju kemiju prirodnih voda tako što imobiliziraju pesticide i ostala opasna zagađivala okoliša, te ujedno neutraliziraju organske tvari i učinke atmosferskog taloženja koji su potencijalno štetni. Na njihove interakcije s vodom u tlu utječu različita fizička svojstva i ponašanja tla putem kojih su minerali tla međusobno povezani, kao što su to tlačna čvrstoća, propusnost i stabilnost. (9)

Identifikacija i kvantifikacija minerala u tlu obično se provode tehnikama poput rendgenske difrakcije, toplinske analize, elementarne analize ili optičke analize. Ove metode omogućuju identifikaciju jedinstvenih karakteristika minerala, koje su ključne za predviđanje njihovog utjecaja na ponašanje tla (10).

Svojstva minerala tla uglavnom su predodređena sekundarnim mineraloškim fazama nastalim trošenjem primarnih silikatnih minerala. Takve minerale nazivamo sekundarnim mineralima i oni posebno dominiraju u glinenoj frakciji tla, odnosno u tlima koja su formirana u umjerenim vlažnim ili toplijim područjima. Mala veličina čestica, njihova velika površina i negativni neto naboj daju ovim mineralima mogućnost sudjelovanja u raznim međupovršinskim reakcijama u koje su uključene molekule vode, hranjive tvari, zagađivala i teški metali (9).

Minerali su klasificirani u tri grupe – temeljem podrijetla, sastava i kristalnosti. Po podrijetlu se dijele na primarne i sekundarne; po sastavu se dijele na silikatne i nesilikatne, a po kristalnosti na kristalne ili nekristalne. Primarni minerali nastaju kristalizacijom iz rastaljene lave i pronalazimo ih u frakcijama pijeska i mulja tla, dok sekundarni minerali nastaju postupnim trošenjem primarnih i može ih se naći u finom mulju i slojevima gline. Po kemijskom sastavu – odnosno na temelju dominantnog aniona ili anionske skupine – glavni minerali koji prevladavaju u tlu klasificirani su u osam skupina (10).

Na čelu te podjele su silikatni minerali, nakon čega slijede sulfidi, oksidi, hidroksidi, halogenidi, sulfati, karbonati i fosfati. Većina minerala tla sastoji se od silikata, dok se ostali uglavnom sastoje od oksida, karbonata i sulfata. Svi su oni međusobno povezani ionskim i kovalentnim vezama, pomoću kojih tvore koordinirane poliedre različitih sastava i međuatomskih udaljenosti, što određuje njihova fizička i kemijska svojstva (10). Neto površinski naboj minerala određen je ionskim skupinama lociranim unutar kristalne rešetke minerala, kao i prekinutim vezama na rubovima ploha. Neto površinski naboj ima ključnu ulogu u procesima sorpcije i desorpcije, koji su pak ključni u drugim procesima poput sanacije onečišćenja okoliša, dostupnosti hranjivih tvari biljkama, i dr. Raspodjela minerala u tlu uvjetovana je globalnim klimatskim promjenama i razlikuje se u pojedinim frakcijama tla (10).

Radi lakšeg opisa, minerali u tlu svrstavaju se u podskupine. U prvu podskupinu minerala tla svrstavamo halogene, sulfatne i karbonatne minerale. Ona uključuje halit (NaCl), gips ( $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ ), kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ) i dolomit ( $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ ). Navedene minerale obično pronalazimo u polusušnim i sušnim područjima, kao i u onim tlima koja su se nedavno formirala u vlažnim područjima te su manje podložna trošenju. Spadaju među najlakše topive minerale od svih minerala u tlu i lako se razgrađuju kemijskim i fizičkim trošenjem (10). Svi imaju relativno jednostavnu strukturu, dok halit posjeduje najjednostavniju strukturu od svih minerala i pronalazimo ga isključivo u najsušnijim područjima. Građen je od naizmjenice raspoređenih natrijevih i kloridnih iona u kubičnoj slagalini. Ostali minerali građeni su od kationa poput  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ili  $\text{Fe}^{2+}$ , i molekulskim anionima  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{CO}_3^{2-}$ . Najpoznatiji predstavnik tih minerala je gips ( $\text{CaSO}_4$ ), koji je znatno manje topljiv od halita (10).

U karbonatnoj podskupini minerala prevladavaju kalcit i dolomit. Općenito su stabilni minerali, pronalazimo ih u širokom spektru tala, a osobito u sušnim i semiaridnim klimatskim zonama. Kada



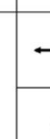

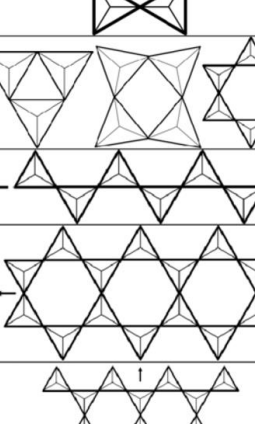





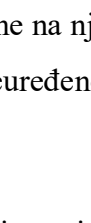
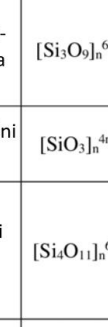
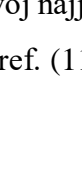
se dovoljno akumuliraju u tlu, formiraju kalcijске i petrokalcijске horizonte. Pored sekundarnog postanka otapanjem vapnenačkih matičnih materijala, ovi minerali se mogu unijeti u tlo i raznim postupcima gospodarenja tlom (npr. kalciranje) ili korištenjem vapnenačkih agregata prilikom izgradnje cesta u tla koja su izvorno lišena ovakvih minerala (8,10).

Podskupina sulfida obilježena je mineralom poznatijim pod imenom pirit ( $\text{FeS}_2$ ). Njega uobičajeno nema u tlu, a inače se taloži u određenim obalnim područjima plimnih ravnina i riječnih delti, kao i u nekim geološkim formacijama. Pronalazimo ga i u neposrednoj blizini naslaga ugljena. Pirit se pod utjecajem oksidacijskih uvjeta brzo raspada na druge minerale, kao što su jarozit i gips uključujući i sumpornu kiselinu. To može predstavljati problem kod tala koja sadrže pirit zbog visokih razina kiselosti koje nastaju takvim procesom i time otežavaju korištenje zemljišta (8).

Tijekom procesa trošenja, primarni minerali se razgrađuju i time dolazi do oslobađanja kationa i aniona. Ti oslobođeni ioni potom se kombiniraju u alternativne minerale koji su stabilniji u tlu. Elementi poput aluminijskih, željeza i mangana imaju tendenciju stvaranja minerala kao što su oksidi, hidroksidi ili oksihidroksidi, koji su vrlo stabilni u tlu. U tlu obično nalazimo pripadnike skupine minerala poznatije kao seskvioksidi, a koja uključuje željezove i aluminijske minerale. Oni se sastoje od getita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) i gibsit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), koji su učestali u jako istrošenim tropskim tlima. Navedeni minerali služe kao kemijska veziva, igrajući tako ključnu ulogu u agregaciji i strukturnom formiranju tla. Svojom prisutnošću, željezovi minerali imaju značajan utjecaj na boju tla zbog svojih izraženih pigmentacijskih svojstava. Kod željeza u oksidacijskim uvjetima minerali će poprimiti nijanse boje u rasponu od smeđe-žute do svijetlocrvene, dok će u redukcijskim uvjetima te nijanse postati sive zbog prijelaza željeza iz oksidacijskog stanja +3 u +2. Ove promjene boje tumače se kao indikatori vlažnosti i razvoja samog tla, u smislu stupnja korištenja i stupnja trošenja zemljišta (10). U tlima također često nalazimo i manganove okside i hidrokside, gdje oni uobičajeno tvore crne kvržice ili prevlake na strukturnim jedinicama tla, a koje su rezultat trenutačnih ili prošlih periodičnih uvjeta zasićenja vodom. Birnesit i litioforit su najčešći minerali mangana i njih često povezujemo sa željezovim oksidnim mineralima (10). Manju skupinu minerala prisutnih u tlu čine i titanovi oksidi, pod koje ubrajamo rutil, anataz i ilmenit. Njih uobičajeno pronalazimo u frakcijama pijeska i mulja i smatramo ih pomoćnim mineralima magmatskih i metamorfnih stijena. Često su korišteni kao pokazatelji zrelosti i ujednačenosti tla zbog njihove povećane otpornosti na atmosferilije (10).



Pripadnike fosfatne podskupine minerala pronalazimo u ograničenom broju tala. Temeljnu jedinicu ove podskupine čini ortofosfatni ion koji tvori tetraedarsku strukturu. Najčešće promatrani fosfatni mineral je apatit, a on je uglavnom nastao iz sedimentnih ili magmatskih izvora. Apatiti su poznati kao prirodni “dobavljači” fosfora za biljke. U tom procesu sudjeluju i aluminijevi i željezni fosfati, koji su ujedno i nusproizvodi trošenja apatita (10).

Tip	Struktura	SiO <sub>4</sub> -povezanost	glavna građevna jedinica	primjer silikatnog dielektričnog materijala
Nezo		izolirani	[SiO <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup>	 Forsterit
Soro		dvostruki tetraedri	[Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>6-</sup>	 Akermanit
Ciklo		3-, 4- ili 6-prstenova	[Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ] <sup>6n-</sup>	 Indialit
Ino		pojedinačni lanci	[SiO <sub>3</sub> ] <sup>2n-</sup>	 Enstatit
		dvostruki lanci	[Si <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ] <sup>6n-</sup>	nepoznati
Filo		plohe	[Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] <sup>2n-</sup>	 apofilit
Tekto		3D mreža	[SiO <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	 celzijan

**Slika 5.** Različite silikatne strukture temeljene na njihovoj najjednostavnijoj građevnoj jedinici.

Preuzeto i preuređeno iz ref. (11).

Posljednja, ali vrlo značajna i opsežna skupina minerala jest klasa silikatnih minerala. Silikati zauzimaju oko 40 % uobičajenih minerala i čine veliki dio većine tla. Dominiraju u više od 90 % Zemljine kore i čine većinski udio minerala u magmatskim stijinama. Postojani su kao primarni minerali (minerali nastali iz metamorfnih ili magmatskih stijena) i kao sekundarni minerali (rezultat trošenja primarnih). Sve silikatne strukture građene su od SiO<sub>4</sub> tetraedara kao temeljnog građevnog elementa. Svaki se tetraedar sastoji od jednog središnjeg Si<sup>4+</sup> iona okruženog s četiri

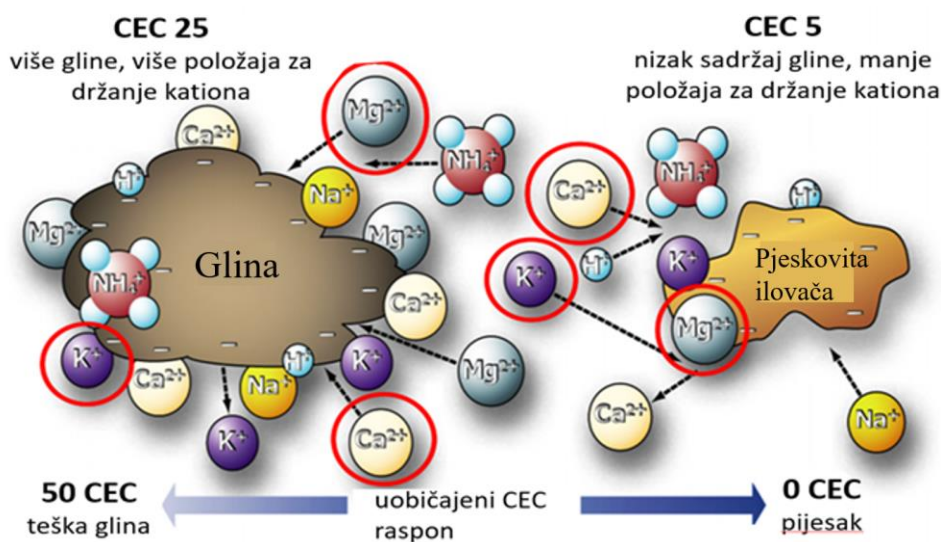
kisikova atoma smještena u kutevima pravilnog tetraedra (8). Veliku raznolikost silikatnih minerala pripisujemo različitim rasporedima  $\text{SiO}_4$  tetraedara, što ujedno služi i kao osnova za njihovu klasifikaciju. U većini ovih rasporeda  $\text{SiO}_4$  tetraedri povezani su preko kuta, tj. imaju zajednički kisikov atom. Ti rasporedi uključuju jednostruke tetraedre (nezosilikati), dvostruke tetraedre (sorosilikati), prstenove (ciklosilikati), jednostruke ili dvostruke lance (inosilikati), ploče (filosilikati) ili trodimenzionalne okvire (tektosilikati). U tlima najčešće pronalazimo minerale iz svake od navedenih klasa silikata (Slika 5) (8).

### 1.2.2.1. Kapacitet kationske izmjene (CEC)

Većinski dio koloida u tlu posjeduje neto negativan površinski naboj. Prirodnim trošenjem tla dolazi do oslobađanja kationa i oni bivaju privučeni tim nabijenim površinama. Kapacitet kationske izmjene (engl. *cation exchange capacity*, CEC) tla predstavlja sposobnost zadržavanja i otpuštanja kationa, tj. pozitivno nabijenih anorganskih ili organskih tvari. Katione možemo kategorizirati u dvije vrste: katione koji stvaraju kiseline i one koji stvaraju baze (alkalni kationi). Obje vrste kationa imaju sposobnost sorpcije na organske tvari tla (engl. *organic matter*, OM, ili *soil organic matter*, SOM) ili na čestice gline (12,13). Preduvjet korištenja hranjivih tvari u tlu jest njihovo zadržavanje u tlu, kako se ne bi isprale zalijevanjem ili padalinama. Čestice gline privlače i zadržavaju pozitivno nabijene nehranjive i hranjive tvari, jer one općenito nose negativan naboj. S druge strane, SOM ima mogućnost zadržavanja i kationa i aniona jer posjeduje i negativne i pozitivne naboje. Zato se CEC može definirati i kao “količina negativno nabijenih mjesta dostupnih u tlu” (13). CEC se može vizualizirati kao vjedro: neka tla imaju veliki CEC (veliko vjedro), dok druga imaju mali CEC (malo vjedro). Pješčana tla primjer su tla s “malim vjedrom”, jer imaju minimalnu količinu organske tvari i obično su karakterizirana vrlo niskim CEC-om. “Veliko vjedro” predstavljaju glinasta tla koja posjeduju dovoljnu količinu organske tvari (humusa) te posljedično imaju visoki CEC. CEC glinenih tala ovisi o vrsti prisutne gline (razna vrste glina imaju različit CEC), dok SOM dosljedno pokazuje visoki CEC (13).

Razlikujemo dvije skupine prirodnih kationa koje mogu zauzeti mjesta izmjene kod gline i SOM-a. Jedna skupina podrazumijeva  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  i  $\text{Na}^+$ , dok drugu skupinu čine  $\text{H}^+$  i  $\text{Al}^{3+}$ . Kationi prve skupine, poznatiji kao izmjenjive baze, dominiraju neutralnim i alkalnim tlima, neutralizirajući kiselost tla. Kationi druge skupine prevladavaju u vrlo kiselim tlima. Parametar koji pokazuje količinu biljkama dostupnih hranjivih tvari jest postotak zasićenja bazom, odnosno

udio CEC-a koji zauzimaju te baze. Postotak zasićenja bazom u snažnoj je korelaciji s pH vrijednošću tla (12). Hidratizirani radijus kationa i oksidacijsko stanje parametri su koji značajno utječu na stvarne količine i vrste sorbiranih kationa. Kationi višeg oksidacijskog stanja sorbirat će se učinkovitije od onih nižeg oksidacijskog stanja (npr.  $\text{Ca}^{2+}$  u usporedbi s  $\text{K}^+$ ). Jaču sorpciju pokazivat će i kationi koji imaju najmanji hidratizirani radijus jer će se kao takvi lakše približiti negativno nabijenim česticama tla, a energija sorpcije smanjuje se s kvadratom udaljenosti od izmjenjivog mjesta. Serija izmjene uobičajenih kationa u tlima slijedi niz:  $\text{Al} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Na}$ . U ovaj se niz ne uključuje izmjenjivi vodik, jer su njegova hidratacijska svojstva neizvjesna. Položaj u nizu određen je dakle oksidacijskim stanjem i radiusom hidratacije: ion kalcija ima veće oksidacijsko stanje i manji radijus hidratacije od natrija, te se stoga i jače sorbira. Posljedično, kalcij će se preferirano sorbirati (kalcij je često najzastupljeniji izmjenjivi kation), dok će se natrij u vlažnim regijama s lakoćom ispirati iz tla (12). Mjerna jedinica za CEC je mol pozitivnog naboja po jedinici mase, npr.  $\text{cmol/kg}$  ( $\text{cmol} = 10^{-2} \text{ mol}$ ) ili – u starijoj literaturi – miliekvivalent na 100 g tla ( $\text{meq}/100 \text{ g tla}$ ). Proces sorpcije i izmjene kationa odvija se prema kemijski ekvivalentnoj osnovi, što znači da jedan mol  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$  ili nekih drugih jednovalentnih kationa osiguravaju naboj veličine jednog mola. Zatim,  $\frac{1}{2}$  mola  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ili nekog drugog dvovalentnog kationa i  $\frac{1}{3}$  mola  $\text{Al}^{3+}$  ili nekog drugog trovalentnog kationa također daje naboj ekvivalentan veličini jednog mola (12).



**Slika 6.** Prikaz kapaciteta kationske izmjene (CEC) tla. Preuzeto i preuređeno iz ref. (14).

CEC određenog tla može varirati od 0 do 50 meq/100 g tla. Tla s niskim CEC obično imaju visok udio pijeska i nizak sadržaj organske tvari, dok tla s visokim CEC imaju relativno visok udio gline i/ili sadržaj organske tvari (Slika 6) (14).

Već je spomenuto kako su glavni čimbenici koji utječu na CEC tla sadržaj SOM-a, pH, te količina i vrsta prisutne gline. Vrsta gline važna je jer se gline međusobno razlikuju po površinskim karakteristikama. U odnosu na glinu, SOM ima veći kapacitet zadržavanja hranjivih tvari. Međutim, ukupan doprinos gline fizikalnim i kemijskim svojstvima tla često je jednak ili veći od doprinosa SOM-a zbog toga što je glina tipično prisutna u većim količinama u tlu (12).

CEC u tlu je promjenjiv i usko povezan s pH vrijednostima tla na slijedeći način: kada pH vrijednost padne ispod 6, kiseli kationi poput  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$  zauzmu mnoga negativno nabijena mjesta izmjene. S druge strane, povećanjem pH tla (dodatkom Ca, Mg, K i Na) željezo i aluminij stvaraju netopljive aluminijske i željezne (hidr)oksidi spajanjem s negativno nabijenim  $\text{OH}^-$  ionima, što dovodi do oslobađanja negativno nabijenih mjesta na SOM-u. Što se tiče tala koje imaju visok sadržaj organske tvari, niske razine pH praćene su niskim “efektivnim” kapacitetom izmjene, budući da se Al i Fe ioni čvrsto vezuju na negativna mjesta izmjene. Dodatkom bazičnih kationa poput Ca, pH vrijednost raste što dovodi do istiskivanja Fe i Al iona “izmjenjivim” Ca ionima (13).

### 1.2.3. Glina i minerali gline

Prema definiciji zajedničkih nomenklturnih odbora (JNC), glina se opisuje kao “prirodni materijal koji se prvenstveno sastoji od sitnozrnatih minerala koji obično pokazuju plastičnost kada se pomiješaju s vodom i stvrdnjavaju nakon sušenja ili pečenja” (15). Prema navedenoj definiciji, glinom se ne smatraju sintetičke gline i materijali koji su po svom sastavu slični glini, čak iako pokazuju plastičnost i stvrdnjavanje sušenjem ili pečenjem i posjeduju fino zrnate karakteristike. Ključnu ulogu u definiranju gline igra veličina njezinih čestica. Međutim, ne postoji gornja granica koja je univerzalno prihvaćena kod takve definicije. U definiciji JNC-a, otvorilo se i pitanje o plastičnosti. Plastičnost gline operativno se definira kao “sposobnost glinenog materijala da se oblikuje u određeni oblik bez lomljenja kada je izložen naprezanju, te da se taj oblik zadrži nakon uklanjanja naprezanja” (15).

Izazov je također predstavljalo i definiranje pojma “mineral gline”. JNC su predložili definiciju koja sugerira da pod minerale gline spadaju “filosilikatni minerali i minerali koji daju plastičnost glini i otvrdnjavaju nakon sušenja ili pečenja” (15). U ovoj definiciji nije uključen dio koji je vezan za podrijetlo materijala, što govori da minerali gline mogu biti sintetskog podrijetla. Također, iz definicije za odredbu minerala gline izostavljena je veličina zrna kao kriterij. Shodno tome, mineralima gline mogu se smatrati filosilikati bilo koje veličine. Štoviše, JNC je također sugeriralo da se nefilosilikatni minerali ujedno mogu kvalificirati kao minerali gline, ukoliko su podložni stvrdnjavanju nakon pečenja ili sušenja i ako daju plastičnost glini. Od krucijalnog je značaja razlikovati glinu i minerale gline, budući da se razlikuju prema ranije spomenutim kriterijima sumiranim u Tablici 1 (15).

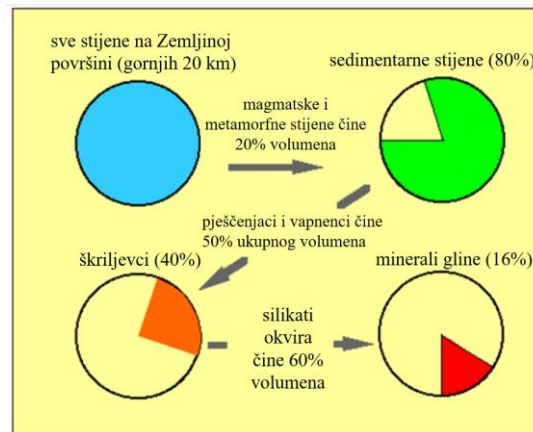
**Tablica 1.** Sličnosti i razlike svojstava gline i minerala gline. Preuzeto i preuređeno iz ref. (15)

<b>SVOJSTVA</b>	
<b>Glina</b>	<b>Mineral gline</b>
Prirodni	Prirodni i sintetički
Fino zrnati (< 2 ili < 4 mm)	Nema kriterija veličine
Filosilikati kao glavni sastojci	Može uključivati nefilosilikate
Plastičnost	Plastičnost
Stvrdnjava sušenjem ili pečenjem	Stvrdnjava sušenjem ili pečenjem

Sumirano, minerali gline su slojevi silikata koji obično nastaju kemijskim trošenjem drugih silikatnih minerala na površini Zemlje. Škriljevci, najraširenija vrsta sedimentnih stijena, su uobičajena mjesta pronalaska minerala gline. Gline igraju ključnu ulogu u sastavu tla i relativno su stabilne u suhim, hladnim ili umjerenim klimatskim uvjetima. Minerali glina nazivaju se “kemijskim spužvama”, jer posjeduju sposobnost zadržavanja vode i otopljenih biljnih hranjivih tvari koje su nastale iz drugih minerala procesom izgaranja. Do toga dolazi zbog prisustva neuravnoteženih električnih naboja na površini čestica gline. Taj fenomen uzrokuje da neke površine privlače pozitivno nabijene ione, dok druge privlače negativno nabijene ione. Osim toga, ioni i voda se ne uvlače duboko u čestice gline već prijanjaju na površinu, tj. adsorbiraju se. Što se

tiče kemijske strukture, minerali gline nalikuju tinjcu jer posjeduju strukturu poput pahuljica s jednom glatkom stranom i nepravilnim rubovima (16).

Gline čine više od 40 % sastava sedimentarnih stijena, koje pokrivaju otprilike 80 % Zemljine površine i čiji se nastanak vezuje uz procese trošenja. Uzevši u obzir ukupni volumen svih materijala na Zemljinoj površini, minerali gline čine oko 16 % ukupnog iznosa (Slika 7) (16).

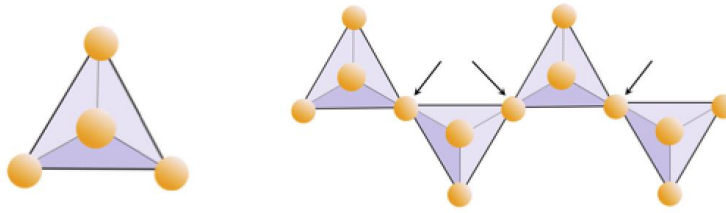


**Slika 7.** Volumen materijala na Zemljinoj površini. Preuzeto i preuređeno iz ref. (16).

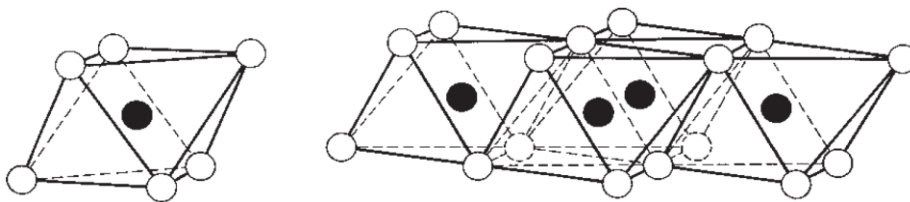
Većinu od uobičajenih glinenih sedimenata pronalazimo u morskim naslagama, koje su zapravo mješavina grubljih materijala i gline. Glineni mineral iliti obično je najzastupljeniji u ovim morskim naslagama. Pored glinenih sedimenata koji se skupljaju djelovanjem vode, tu su i sedimenti nastali pod utjecajem vjetrova (eolske gline) ili leda (glacijalna ili kamena glina). Postoje još i dva druga primarna načina za formiranje naslaga bogatih glinom. Prvi je način trošenje matičnih minerala in situ, čime posljedično dolazi do razvoja zaostalog tla bogatog glinom. Kaolinit je glineni mineral koji često prevladava u takvim tlima, a naročito u regijama koje odlikuju tropske vremenske prilike. Drugi je način hidrotermalna promjena, odnosno promjena matičnih stijena pomoću uzlaznih tekućina (16).

Što se tiče strukture i sastava minerala gline, svaki mineral sastavljen je od jedinstvenih kombinacija slojeva sastavljenih od tetraedarskih ili oktaedarskih strukturnih jedinica koje tvore plohe. Komponente tetraedarskih ploha jesu Si-O tetraedri i oni dijele kutove na organiziran način,

kao što je i prikazano na Slici 8. Strukturna formula  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$  za pojedinačnu tetraedarsku plohu rezultat je dijeljenja tri kuta svakog tetraedra sa susjednim tetraedrima (17).

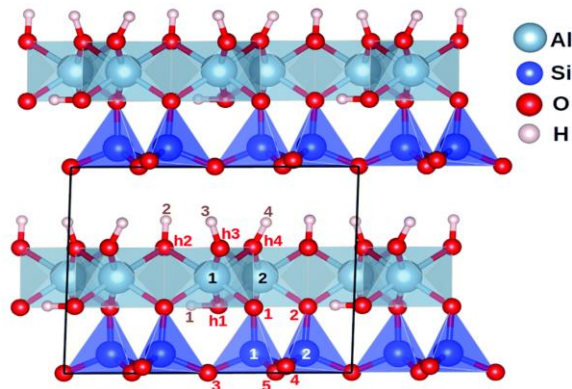


**Slika 8.** Jedan Si-O tetraedar (lijevo) i struktura tetraedarske plohe (desno). Preuzeto iz ref. (18).



**Slika 9.** Jedan Al-O oktaedar (lijevo) i struktura oktaedarske plohe (desno). Preuzeto iz ref. (17).

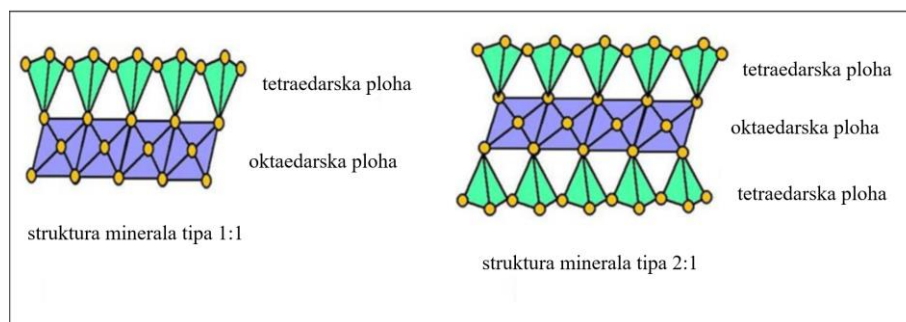
Struktura oktaedarskih plohi karakterizirana je aluminijem vezanim na kisik ili hidroksidne anione, dajući spoj kemijske formule  $\text{AlO}(\text{OH})_2$ . Struktura ove plohe ilustrirana je na Slici 9. Kada svaki Si-O tetraedar iz tetraedarske plohe podjeli atom kisika s Al-O/OH oktaedrom iz oktaedarske plohe, nastat će kaolinit, najjednostavniji mineral gline. Nastala se struktura sastoji od izmjeničnih tetraedarskih i oktaedarskih plohi, koji kao takvi tvore jedan deblji sloj odnosno ponavljajuću jedinicu. Ovakav raspored prikazan je u obliku perspektivnog crteža na Slici 10.



**Slika 10.** Perspektivni crtež strukture kaolinita. Preuzeto i preuređeno iz ref. (19).

Čvrstoća slojeva proizlazi iz kovalentnih veza kojima su povezani atomi unutar plohi i sloja tj. ponavljajuće jedinice. Međutim, kada su slojevi izloženi višku vode ili mehaničkom naprezanju, doći će do njihovog odvajanja jer su veze između slojeva relativno slabe. Promjenom redosljeda slaganja oktaedarskih i tetraedarskih plohi, formiraju se ponavljajuće jedinice za ostale minerale gline (17).

Kompozitni sloj poznatiji kao 1:1 sloj (Slika 11) tvorevina je tetraedarske plohe povezane s oktaedarskom plohom. Najgornja ravnina aniona u oktaedarskoj plohi se, u takvim slučajevima, sastoji isključivo od OH-skupina. Nadalje, 2:1 slojem (Slika 11) naziva se kompozitni sloj u kojem su tetraedri usmjereni prema oktaedarskoj plohi, odnosno jedna oktaedarska ploha nalazi se u “sendviču” između dvije tetraedarske plohe. Ukoliko 1:1 ili 2:1 slojevi nisu elektrostatički neutralni – a do tog fenomena dolazi zamjenom silicija iz  $\text{SiO}_4$  tetraedra trovalentnim kationima ili zamjenom dvovalentnih kationa trovalentnim – naboj sloja tada je uravnotežen međuslojnim tvarima. Te međuslojne tvari mogu biti kationi ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ), hidratizirani kationi ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ) ili pak pojedinačne plohe hidroksilnih oktaedarskih skupina [ $\text{Al}(\text{OH})_3$  ili  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ] (20).



**Slika 11.** Struktura 1:1 i 2:1 minerala gline. Preuzeto i preuređeno iz ref. (21).

Različite vrste međuslojnih kationa imaju izravan utjecaj na debljinu strukturne jedinice gline. Navedeno svojstvo se, zajedno sa sposobnošću hidratacije međuslojnih kationa ili njihove komunikacije s organskim spojevima, intenzivno koristi za identifikaciju glinenih minerala metodom difrakcije X-zraka (20).

CEC i interakcije kationa s vodom primarna su fizikalna svojstva gline. Gline posjeduju naboje na rubnim mjestima i na površinama svojih slojeva. Posljedično tome, ioni i molekule, među kojima



je voda najčešća, privlače se i stvaraju slabe veze s česticama minerala. Anioni su tipično privučeni na rubna mjesta, dok su kationi tipično privlačeni na površinu slojeva. Kationi koji su smješteni između 1:1 slojeva imaju mogućnost izmjene s drugim kationima, i to kada je međuslojni naboj nizak. Nadalje, ti kationi ujedno mogu biti i hidratizirani s do dva sloja vode (15). Veličina i naboj kationa jedni su od različitih čimbenika koji utječu na prisutnost vode u međusloju. Voda se, osim toga, može slabo vezati za vanjsku površinu glinenih čestica. Jedan kation može zamijeniti drugi relativnom lakoćom koja slijedi opći red:  $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{NH}_4^+$ . Drugim riječima, to znači da npr.  $\text{NH}_4^+$  u usporedbi sa  $\text{Na}^+$  ima tendenciju „sigurnijeg“ držanja u međuslojnim mjestima. Svaki mineral gline ima svoj poseban raspon CEC vrijednosti, koji se koristi za procjenu reaktivnosti gline (20).

Filosilikatni minerali koje uobičajeno pronalazimo u glinama tla mogu se podijeliti u dvije prethodno opisane skupine: minerali tipa 1:1 i minerali tipa 2:1 (22).

### 1.2.3.1. Minerali tipa 1:1

#### 1.2.3.1.1. Kaolinit

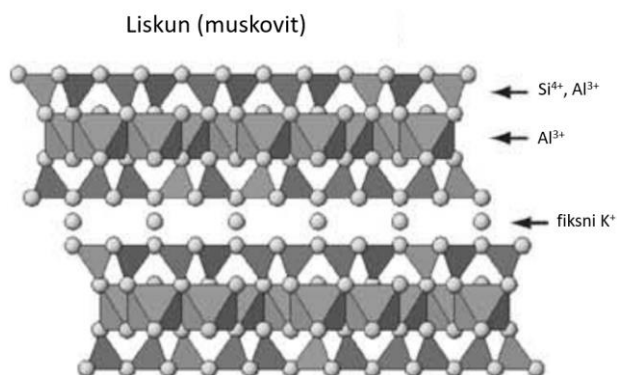
Kaolinit (Slika 10) sadrži  $\text{Si}^{4+}$  u tetraedarskim mjestima i  $\text{Al}^{3+}$  u oktaedarskim mjestima. Sloj 1:1 električki je neutralan, a susjedni slojevi povezani su vodikovim vezama između bazalnih iona kisika tetraedarske plohe i hidroksilnih iona koji zauzimaju vanjsku ravninu susjednog oktaedarske plohe. Kaolinit je najčešći mineral ove podskupine te ujedno i čest mineral u tlu. Posebno je čest u tlima izloženim vremenskim prilikama, poput tala crvene gline (ultisoli) i jako istrošenih tala tropskih i subtropskih područja (oksisoli) (17). Većinu kaolinita karakterizira formula nalik onoj idealnoj  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , a izomorfne supstitucije u tetraedarskim ili oktaedarskim plohama javljaju se vrlo rijetko. Upravo zbog male količine zamjene, 1:1 sloj ima malo ili nimalo trajnog naboja. Posljedično, kapaciteti kationske izmjene kaolinita obično su niski. Tla u kojima dominiraju minerali gline tipa 2:1 općenito su plodnija od tala s visokim sadržajem kaolinita. Kaolinit se može formirati u tlu oslobađanjem Al i Si prilikom trošenja primarnih i sekundarnih minerala, a može se i naslijediti iz glinastih, sedimentnih matičnih materijala tla (22).

### 1.2.3.2. Minerali tipa 2:1

Razlikujemo četiri ravnine aniona unutar ove strukture. Bazalni kisikovi atomi zauzimaju dvije vanjske ravnine dvaju tetraedarskih ploha, dok dvije unutarnje ravnine zauzimaju atomi kisika zajednički za obje tetraedarske plohe i za oktaedarsku plohu, zajedno sa hidroksilnim skupinama koje pripadaju oktaedarskom popisu.

#### 1.2.3.2.1. Liskun

Umjesto da sadrži isključivo  $\text{Si}^{4+}$ , jednu četvrtinu ukupnog broja tetraedarskih mjesta liskuna zauzima  $\text{Al}^{3+}$ . Rezultat toga jeste višak negativnog naboja po jedinici formule unutar sloja 2:1, a taj višak negativnog naboja obično uravnotežuju jednovalentni  $\text{K}^+$  kationi koji zauzimaju međuslojne položaje smještene između dva 2:1 sloja (Slika 12).



**Slika 12.** Strukturna shema muskovitnog liskuna na bazi tetraedarskih i oktaedarskih ploha.

Preuzeto i preuređeno iz ref. (22).

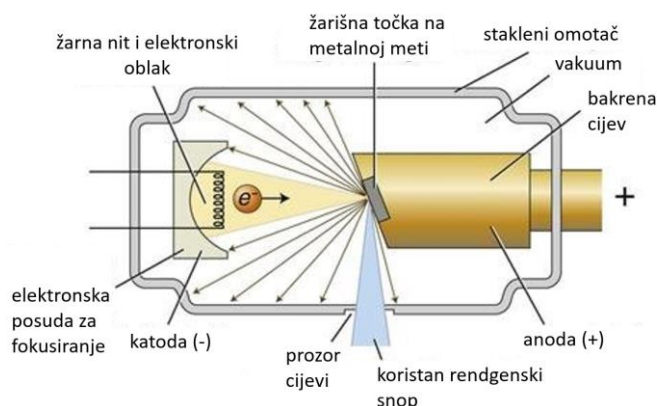
Dioktaedarski slučaj se javlja kada oktaedarska ploha unutar liskuna sadržava  $\text{Al}^{3+}$ , a trioktaedarski slučaj kada oktaedarska ploha sadržava  $\text{Mg}^{2+}$ . Zbog potencijalnih supstitucija  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$  za  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  u oktaedarskoj plohi, kao i  $\text{Na}^+$  i  $\text{Ca}^{2+}$  za  $\text{K}^+$  u međusloju, javljaju se različite vrste liskuna. Liskun će se vjerojatno javiti u tlima podrijetlom od niza metamornih, magmatskih stijena i ujedno i sedimenata koji potječu od njih, jer se u tlu obično nasljeđuje od matičnih stijena. Tri najzastupljenija minerala iz skupine liskuna koji se nalaze u stijenama i posljedično u tlu, jesu muskovit, biotit i flogopit. Oni se razlikuju po sastavu same oktaedarske plohe i po tome jesu li

plohe dioktaedarske ili trioktaedarske morfologije, dok sve tri vrste sadrže  $K^+$  u međusloju. Liskun koji se nalazi u rasponu veličine gline naziva se ilit (20).

## 1.2.4. Rendgenska difrakcija (XRD)

### 1.2.4.1. Temeljna obilježja rendgenskih zraka

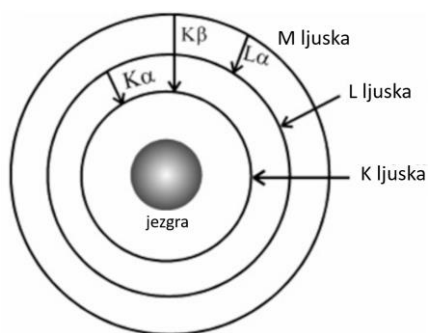
X-zračenje ili X-zrake dio su elektromagnetskog spektra s valnim duljinama u rasponu od približno  $10^{-2}$  nm do 10 nm. Do stvaranja X-zraka dolazi podvrgavanjem brzih elektrona naglom usporavanju nakon sudara s materijom (2). U analizi tehnikom rendgenske difrakcije, X-zrake nastaju u rendgenskoj cijevi koja se sastoji od izvora elektrona sa žarnom niti i metalne mete (Slika 13). U cilju smanjenja apsorpcije elektrona na njihovoj putanji od žarne niti (katode) do mete (anode), ove cijevi su evakuirane, a kako bi se uspostavili visoki napon (30 – 50 kV) i struja (10 – 30 mA), aktivacija cijevi nužno uključuje i propuštanje struje kroz žarnu nit. Nakon što dođu do svog cilja, filamentni elektroni naglo usporavaju i tako nastaju X-zrake, koje potom izlaze iz cijevi kroz otvore izgrađene od materijala s minimalno apsorbivnošću rendgenskih zraka (2).



**Slika 13.** Shematski prikaz konvencionalne rendgenske cijevi: elektroni ( $e^-$ ) emitiraju se s katode i skupljaju na anodi oslobađajući rendgensko zračenje. Preuzeto i preuređeno iz ref. (23).

Zračenje koje se koristi u rendgenskoj difrakciji je monokromatsko. Kada se iz atoma metalne mete izbace elektroni unutarnje ljuske, elektroni iz izvora mogu proizvesti intenzivno X-zračenje određene valne duljine. To se odvija trenutačnom zamjenom izbačenog elektrona drugim

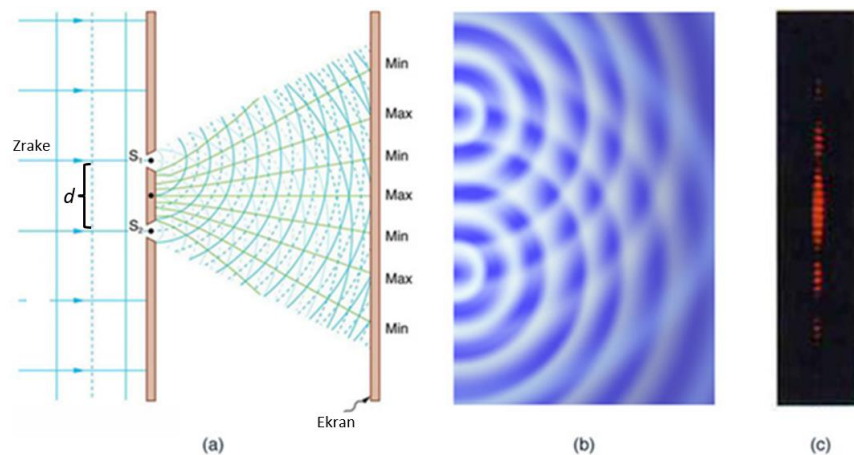
elektronom iz više energetske ljuske, čime dolazi do oslobađanja zračenja specifične valne duljine. Ovaj fenomen poznat je kao karakteristično zračenje (2). Naziv karakterističnog zračenja u rendgenskoj difrakciji je  $K\alpha$  i ono proizlazi iz zamjene elektrona K ljuske elektronima L ljuske (Slika 14). Svaki element ima svoju specifičnu valnu duljinu ( $\lambda$ )  $K\alpha$  zračenja koja odgovara atomskom broju odabranog ciljnog elementa u rendgenskoj cijevi. Shodno tome, cijevi se odabiru temeljem valne duljine najpovoljnije za analizu materijala pomoću rendgenske difrakcije. Uz  $K\alpha$  zračenje svoje metalne mete, X-zrake se također stvaraju i na drugim valnim duljinama X-zračnom cijevi. To uključuje kontinuirani spektar širokog raspona valnih duljina, zajedno s još jednim značajnim monokromatskim maksimumom ( $K\beta$ ) koji se javlja zamjenom elektrona K ljuske elektronima M ljuske (Slika 14) (2).



**Slika 14.** Shematski prikaz atoma, koji prikazuje ljuske i energetske prijelaze za  $K\alpha$ ,  $K\beta$ , i  $L\alpha$  karakteristično zračenje. Najznačajnije  $K\alpha$  karakteristično zračenje nastaje zamjenom elektrona K-ljuske elektronima L-ljuske. Preuzeto i preuređeno iz ref. (2).

#### 1.2.4.2. Princip difrakcije X-zraka

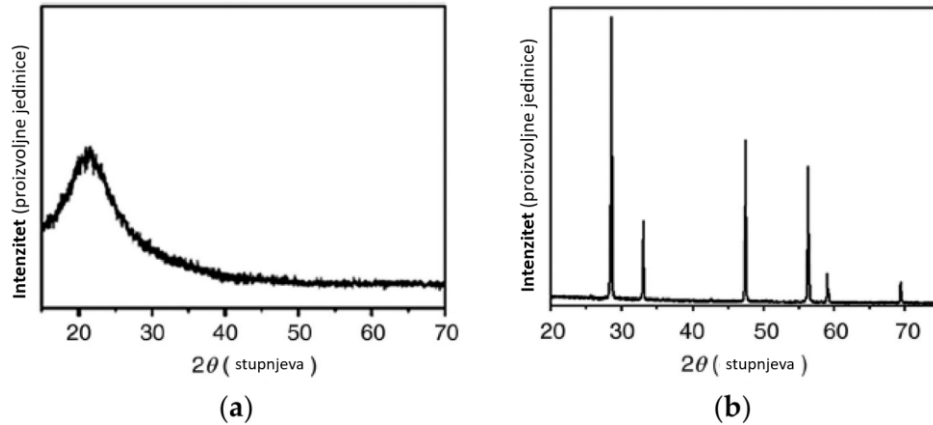
Prilikom interakcije X-zraka s čvrstim materijalima dolazi do njihovog raspršivanja od strane elektrona koji kruže oko jezgre atoma. U cilju lakšeg objašnjenja interakcija X-zraka i kristala, koristi se pojednostavljeni jednodimenzionalni slučaj analogan optičkoj rešetci. Kada X-zrake valne duljine  $\lambda$  dođu u kontakt s rešetkom interplanarnog razmaka  $d$ , javlja se fenomen interferencije ili difrakcije (Slika 15). Fenomen se može vizualizirati kao interakcija niza sfernih valova fiksne valne duljine nastalih elastičnim raspršenjem upadnog zračenja na svakoj točki rešetke. Između susjednih difraktiranih valova postojat će razlika putanje ( $\Delta$ ) čija vrijednost ovisi o kutu ( $\theta$ ) pri kojem je došlo do raspršenja i o interplanarnom razmaku ( $d$ ) (24).



**Slika 15.** Fenomen interferencije ili difrakcije. Preuzeto i preuređeno iz ref. (25).

Konstruktivna interferencija događa se ako je kut raspršenja ( $\theta$ ) takav da je razlika putanje ( $\Delta$ ) jednaka cjelobrojnem višekratniku valnih duljina ( $n\lambda$ ). U toj se situaciji javlja mjerljiva difrakcijska zraka, jer difraktirani valovi iz svake točke rešetke imaju jednaku fazu. U ovom slučaju,  $n$  se naziva redom difrakcije. U suprotnome slučaju, kada odabrani kut raspršenja uvjetuje da razlika u putanji poprimi vrijednost jednaku  $= n\lambda + \lambda/2$ , dolazi do destruktivne interferencije, što znači da je svaki val izvan faze titranja sa svojim susjedom (24).

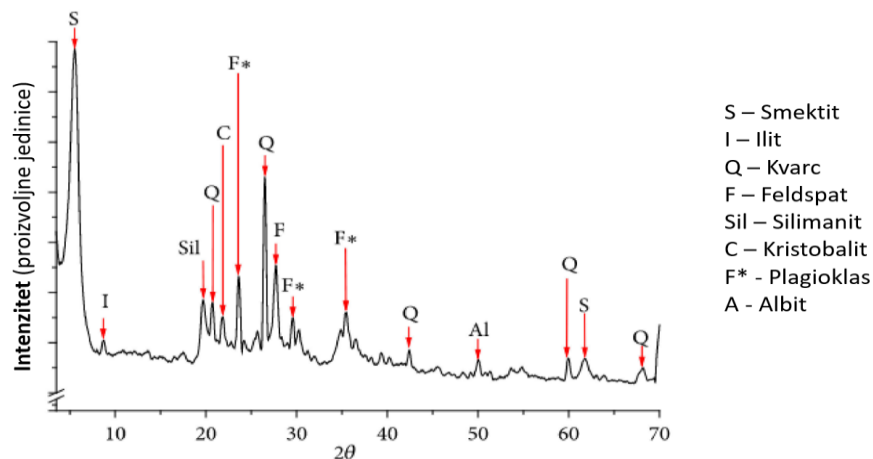
Važno je naglasiti da je za konstruktivnu interferenciju odgovoran uredan raspored ili periodičnost atomskih struktura u čvrstim tijelima. Shodno tome, difraktogrami kristalnih tvari jednostavniji su za interpretaciju jer je jasan odnos između difrakcije i periodičnosti, pri čemu veći kutovi difrakcije odgovaraju kraćoj periodičnosti i obratno (1). Lamas i sur. (26) objavili su rad u kojem su prikazani difraktogrami kristalnih i amorfni krutina (Slika 16). Na difraktogramu amorfni materijala, kojima nedostaje periodički raspored, vidi se isključivo široki maksimum pri određenom difrakcijskom kutu. Nasuprot tome, difraktogrami kristalnih materijala karakterizirani su brojnim oštrim maksimumima zbog periodičnog rasporeda atoma (1). Rendgenska difrakcija zato je i vrlo učinkovita metoda za procjenu utjecaja pojedinih tretmana na kristalnost materijala. U nedavnom istraživanju ispitivan je učinak različitih tretmana na kristalnost materijala. Analizom difraktograma zaključeno je da je tretman izgaranjem značajno povećao kristalnost materijala (1).



**Slika 16.** Reprezentativni difraktogrami (a) amornog materijala i (b) kristalnog materijala.

Preuzeto i preuređeno iz ref. (1).

Intenziteti difrakcijskih maksimuma daju informacije o atomskom broju i o položaju atoma unutar jedinične ćelije, dok položaj difrakcijskih maksimuma daje uvid u oblik i veličinu jedinične ćelije. Na Slici 17 prikazan je difraktogram uzorka gline, koji predstavlja primjer kako XRD analiza putem takvih podataka omogućuje identifikaciju više minerala prisutnih u uzorku. Pet „Q“ maksimuma različitih položaja i intenziteta proizlazi iz različitih setova atomskih ravnina kvarca, od kojih svaki set ravnina ima karakteristični interplanarni razmak  $d$  (1). Upravo interplanarni razmak  $d$  određuje položaj maksimuma na x-osi, što je detaljnije objašnjeno u idućem odjeljku.



**Slika 17.** Reprezentativni difraktogram uzorka gline. Preuzeto i preuređeno iz ref. (1).

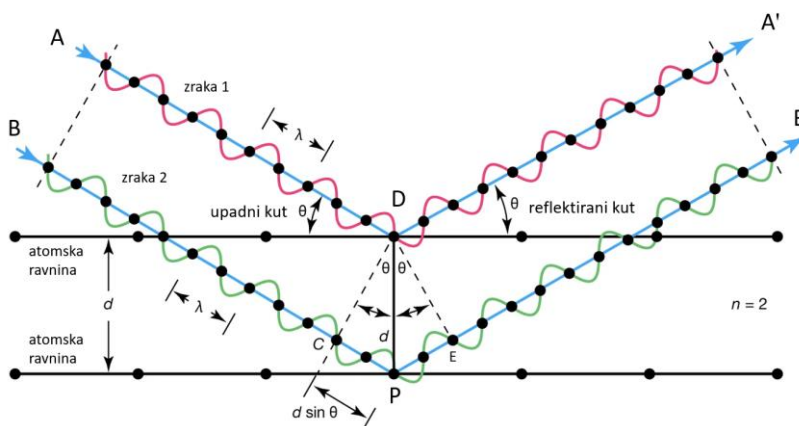
Dakle, svaki difrakcijski maksimum proizlazi iz određene mineraloške faze i karakteriziran je intenzitetom i položajem. Intenzitet je iskazan u proizvoljnim jedinicama i izravno je povezan s prirodom, količinom i rasporedom čestica uključenih u proces difrakcije. Položaj se izražava u stupnjevima koji definiraju kut pri kojem je došlo do difrakcije. Iz njih možemo računski dobiti  $d$ -razmak kojim su karakterizirane dimenzije i konfiguracija jedinične ćelije kristala određenog minerala.

### 1.2.4.3. Braggov zakon

Fenomen difrakcije zasniva se na raspršenju X-zraka na atomima kristala i pojačanju raspršenih zraka u određenim smjerovima. Odnos interplanarnog razmaka  $d$ , kuta  $\theta$  i valne duljine zračenja  $\lambda$  dan je poznatim Braggovim zakonom:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1.1)$$

Kada dođe do interakcije između monokromatskih X-zraka valne duljine  $\lambda$  i kristala, zrake prodiru i djelomično se raspršuju iz mnogih uzastopnih ravnina unutar kristala (Slika 18). Za svaki interplanarni razmak atomskih ravnina  $d$  postoji i kritični kut  $\theta$  koji raspršene zrake iz uzastopnih ravnina zauzimaju dok napuštaju kristal. Na primjer, zraka koja putuje stazom BPB' propuše će cijeli broj valnih duljina ( $n\lambda$ ) dalje od zrake koja slijedi stazu ADA' (27). Kut između upadne i difraktirane zrake ostaje konstantan na ravninama rešetke (1). Posljedično se javlja difrakcijski maksimum kao rezultat difrakcije niza jednako razmaknutih ravnina rešetke, i takav je maksimum onda moguće zabilježiti na detektoru, tj. detektirati kao jedan od difrakcijskih maksimuma (27).

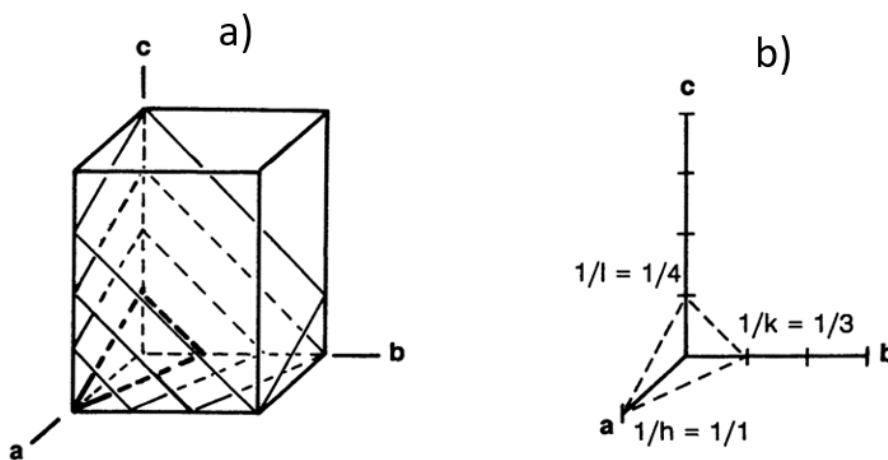


**Slika 18.** Difrakcija od kristalnih ravnina prema Braggovu zakonu,  $n\lambda = 2d \sin\theta$ . Preuzeto i preuređeno iz ref. (28).

Do nastanka difrakcijskog maksimuma dolazi samo onda kada je zadovoljen Braggov zakon. Svaki određeni mineral ima brojne atomske ravnine i jedinstveni set međuatomskih udaljenosti (vidi odjeljak 1.2.4.4.), pa time i više kutova pod kojima dolazi do zadovoljenja Braggova zakona, odnosno stvaranja difrakcijskih maksimuma. Pojedini uređaj za difrakciju (difraktometar) koristi konstantnu valnu duljinu zračenja  $\lambda$ ; međutim, upadni kut  $\theta$  može se prilagoditi (27).

#### 1.2.4.4. Rešetkaste ravnine i Millerovi indeksi

Rešetkaste ravnine predstavljaju specifične ravnine koje se nalaze unutar rešetke i iz kojih proizlazi refleksija X-zraka. Ravnine imaju definiranu orijentaciju u odnosu na rešetku, a ta se orijentacija obilježava Millerovim indeksima, tj. vrijednostima  $hkl$ . Česti način predočavanja  $hkl$  vrijednosti jest slijedeći: zamislimo da svaka ravnina koja prolazi kroz točke rešetke stvara mnogo drugih paralelnih ravnina (Slika 19a); svaka točka unutar rešetke leži na jednoj od tih ravnina. U cilju pronalaska  $hkl$  indeksa za taj skup ravnina, promatramo ravninu koja je najbliža ishodištu bez da prolazi kroz ishodište (podebljani iscrtkani trokut na Slici 19a). Razlomci  $1/h$ ,  $1/k$  i  $1/l$  predstavljaju presjecište ove ravnine s  $a$ -,  $b$ - i  $c$ -osima jedinične ćelije (Slika 19b). Kada je Millerov indeks jednak 0, to znači da je ravnina paralelna s određenom kristalografskom osi, tj. da ju ne siječe (formalno rečeno: siječe u beskonačnosti).



**Slika 19.** Objašnjenje  $hkl$ -vrijednosti na temelju presjeka duž  $a$ ,  $b$  i  $c$  osi. Preuzeto iz ref. (24).

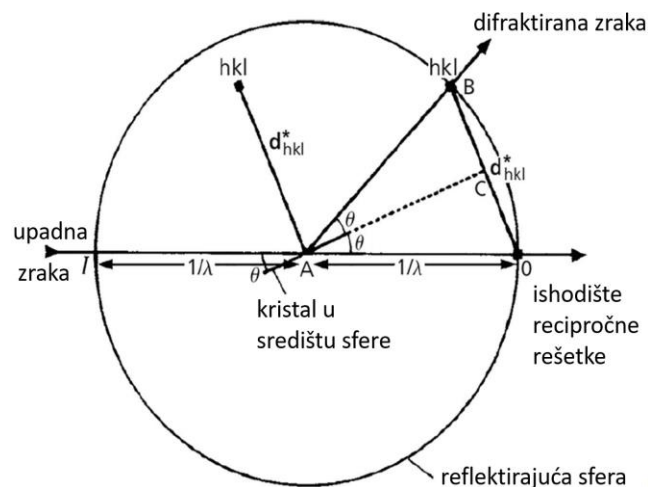


Na primjer, Millerov indeks ravnina koje su paralelne s plohami kubične jedinične ćelije iznosit će (100) za prednje i stražnje plohe jer su te plohe paralelne s b- i c-osi, a sijeku a-os; (010) bio bi Millerov indeks za lijeve i desne plohe jer su te plohe paralelne s a- i c-osi, a sijeku b-os; (001) Millerov je indeks za gornje i donje plohe jer su te plohe paralelne s a i b-os, a sijeku c-os.

Iz navedenog slijedi da što su indeksi veći, to su ravnine bliže jedna drugoj, tj. interplanarni razmak  $d$  između njih je manji (24).

#### 1.2.4.5. Ewaldova teorija

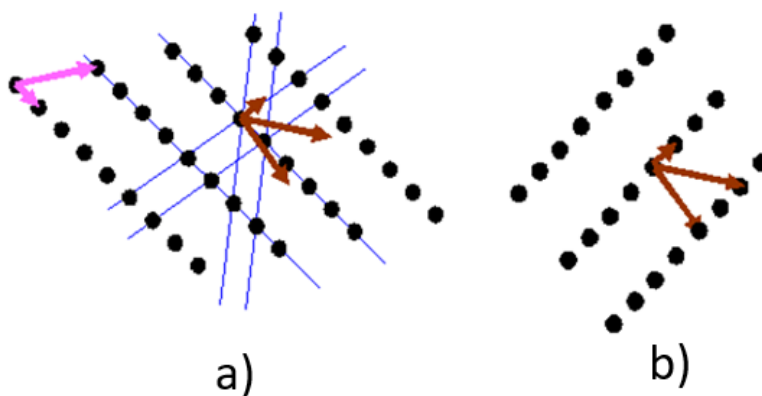
Ewaldovom teorijom objašnjen je odnos između udaljenosti oscilatora i valne duljine svjetlosti. Sastavljena od sfere refleksije i recipročne kristalne rešetke, Ewaldova konstrukcija koristi se za određivanje je li uvjet difrakcije za točku recipročne rešetke zadovoljen. Na Slici 20 u središte Ewaldove sfere promjera  $1/\lambda$  postavljen je difrakcijski kristal, a upadna zraka  $I$  prolazi kroz promjer IO, dok se ishodište recipročne rešetke utvrđuje u izlaznoj točki upadne zrake, O. Kada je Braggov zakon zadovoljen određenom orijentacijom kristala, u tom slučaju vektor OB predstavlja put od točke u kojoj upadna zraka izlazi, O, do izlazne točke difrakcijske zrake, B. Iz toga proizlazi da je duljina vektora OB jednaka je  $1/d_{hkl}$ . Recipročni vektor rešetke  $d^*_{hkl}$  ( $= 1/d$ ) predstavlja točku recipročne rešetke ili recipročnu prostornu udaljenost. Kada ta točka recipročne rešetke, koja odgovara ravninama  $hkl$  siječe Ewaldovu sferu, u tom slučaju je Braggov zakon zadovoljen (1).



**Slika 20.** Konstrukcija Ewaldove sfere označava skup ravnina na difrakcijskom položaju.

Preuzeto i preuređeno iz ref. (1).

Premda se ovaj model čini iznimno složenim, njime se zapravo jako pojednostavljuje razumijevanje difrakcijskih slika, tj. pomaže u povezivanju „apstraktne“ difrakcijske slike s realnom građom kristala (Slika 21). Ključ pojednostavljenja leži u činjenici da je svaki set ravnina u kristalu – a ima ih mnogo i međusobno se sijeku (Slika 21a) – prikazan samo jednom točkom u recipročnom prostoru. Svaka točka dakle predstavlja jedan set  $hkl$  ravnina, a iz udaljenosti točke od središta (tj. položaja maksimuma na x-osi difraktograma) saznajemo interplanarni razmak tog seta ravnina [ $d_{hkl}^* (= 1/d)$ ].



**Slika 21. a)** Dvodimenzionalni prikaz kristalne rešetke realnog kristala. Plavim linijama istaknuta su tri seta ravnina različitih interplanarnih razmaka  $d$ . Okomica na svaki set ravnina istaknuta je smeđom strelicom, duljine  $d^* = 1/d$  tj. smeđe strelice predstavljaju vektore recipročne rešetke. Točke na kraju vektora predstavljaju točke recipročne rešetke. **b)** Skup recipročnih točaka od svih ravnina prisutnih u realnom kristalu predstavlja recipročnu rešetku. Preuzeto i preuređeno iz ref. (29).

#### 1.2.4.6. XRD u analizi tla

Široko korištena difrakcijska metoda koja se koristi u proučavanju složenih mineraloških smjesa, a osobito u kontekstu mineralogije tla, jest rendgenska difrakcija praha (engl. *X-ray powder diffraction*, XRPD) (30). XRPD metoda koristi se u karakterizaciji kristalnih materijala i identificiranju fino zrnatih minerala poput glina i optički teško odredivih glina s mješovitim slojevima, kao i u procjeni čistoće uzorka i određivanju dimenzija jedinične ćelije. Određivanje

kristalnih struktura omogućeno je naprednim metodama u rendgenskoj difrakciji, od kojih je najpoznatija Rietveldova metoda utočnjavanja (31).

Instrument za rendgensku difrakciju praha naziva se rendgenski difraktometar praha. Difraktometar skenira uzorak preko kutnog raspona i pritom elektronički bilježi intenzitet difraktirane zrake pod preciznim kutovima. U području mineralogije tla rendgenski difraktometar praha najčešće je korišteni instrument.

#### 1.2.4.6.1. Identifikacija i kvantifikacija

Početnu fazu identifikacije kod konvencionalnog pristupa u mineralogiji tla karakterizira iterativni proces u kojem se koriste referentne baze podataka o difrakcijskim uzorcima raznih minerala. Zajedno s njihovim relativnim intenzitetima u rasponu od 0 % do 100 %, ovi referentni izvori uglavnom daju uvid u položaje maksimuma, i to u smislu njihovih ‘*d*-razmaka’ u nanometrima ili angstromima (Å). Iako su u današnje vrijeme u fazi identifikacije dostupni mnogi automatizirani postupci pretraživanja zajedno sa softverskim alatima, mnogobrojni dokazi upućuju na važnost iskustva analitičara pri ispravnom identificiranju minerala u uzorcima poput tla (30). Sljedeći konvencionalni korak je *kvantifikacija* mineraloškog sastava, što je znatno složeniji proces u odnosu na identifikaciju minerala. Glavni princip kod kvantifikacije jest iskazivanje masenih udjela putem intenziteta pojedinačnih maksimuma minerala ili svih maksimuma svakog minerala i njegove koncentracije u uzorku. Primjenom ovakve vrste analize među različitim uzorcima tla moguća je usporedba sastava minerala. Još jednom je važno napomenuti da stručnost analitičara uveliko utječe na provedene postupke kvantifikacije minerala u analizi tla, kako bi se osigurala pouzdanost i primjerenost dobivenih rezultata (30).

Svaki difrakcijski maksimum proizlazi iz karakterističnog seta ravnina, pa se za indeksiranje maksimuma koriste *hkl* vrijednosti. Nakon indeksiranja uzorka praha, parametri rešetke mogu se odrediti metodom najmanjih kvadrata, nakon čega se u mineraloškoj strukturi može ispitati prisutnost elemenata translacijske simetrije kako bi se identificirala prostorna grupa. Za indeksiranje su dostupni različiti računalni softverski programi.

#### 1.2.4.6.2. Veličina i orijentacija kristala

Rendgenska difrakcija se može upotrijebiti i za određivanje veličine čestica. Međutim, analiza XRD uzoraka mineraloških smjesa u tlu radi identifikacije predstavlja složeni proces. Shodno

tome, analiza minerala prisutnih u tlu mora se obavljati u odvojenim frakcijama prema veličini čestica. Kada mali kristali imaju nedovoljan broj ravnina koje mogu proizvesti potpunu konstruktivnu interferenciju, događa se fenomen poznatiji kao koncept proširenja maksimuma, koji se temelji na načelu da se smanjenjem veličine kristala ili zrna javlja povećana širina maksimuma. Za izračun veličine čestice koristi se Scherrerova jednadžba:

$$D = K\lambda / (B \cos\theta) \quad (1.2)$$

Veličina čestice je predstavljena oznakom  $D$ ,  $K$  je Scherrerova konstanta (čija je vrijednost 0,9),  $\lambda$  je valna duljina zračenja,  $B$  je puna širina na pola maksimuma (engl. *full width half maximum*, FWHM) mjerena u radijanima, dok  $\theta$  oznaka predstavlja difrakcijski kut (1).

## 2. Cilj i hipoteze istraživanja

Primarni cilj ovog istraživanja bio je kvalitativno odrediti mineraloški sastav tri vrste tla uzorkovanih s tri lokaliteta (dva primorska i jednog kontinentalnog) u Republici Hrvatskoj pomoću rendgenske difrakcije, budući da je mineraloški sastav jedan od najvažnijih čimbenika koji određuju fizikalno-kemijska svojstva tla.

Zbog nedostatka konsenzusa vezanog uz optimalnu pripremu uzoraka za XRD analizu, sekundarni cilj bio je usporediti difraktograme uzoraka minimalno obrađenih tala s difraktogramima uzoraka istih tala nakon žarenja tijekom 8 h pri 480 °C, kako bi se procijenio utjecaj termičke obrade na rezultate XRD analize.

## 3. Materijali i metode

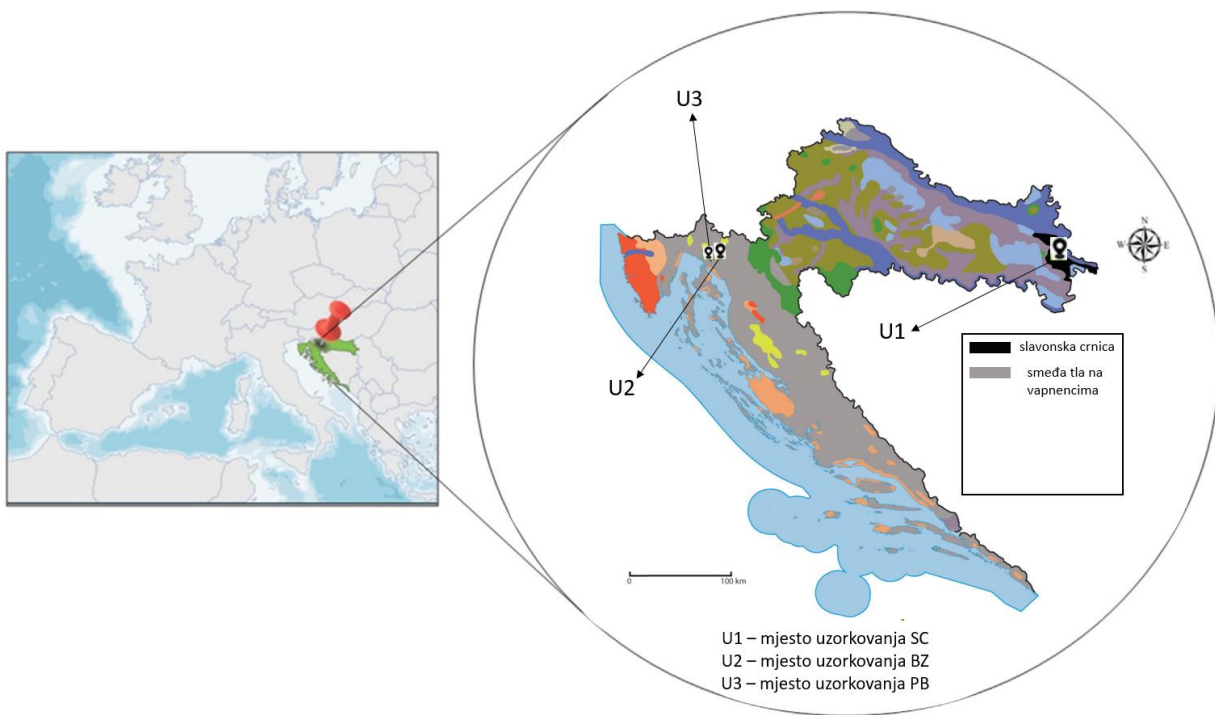
### 3.1. Materijali

#### 3.1.1. Uzorci

U svrhu ovog istraživanja analizirana su tri uzorka tla čije se uzorkovanje provelo u sklopu prethodne studije (32). Uzorci su nazvani:

- Slavonska crnica (SC)
- Bor Plase (PB)
- Bukva Zlobin (BZ)

Geografske lokacije njihova uzorkovanja dane su na Slici 22.



**Slika 22.** Geografski položaj lokacija uzorkovanja tla na karti hrvatskih nizinskih tala. U1 – Slavonska crnica; U2 – Bor Plase; U3 – Bukva Zlobin. Preuzeto i preuređeno iz ref. (33,34).

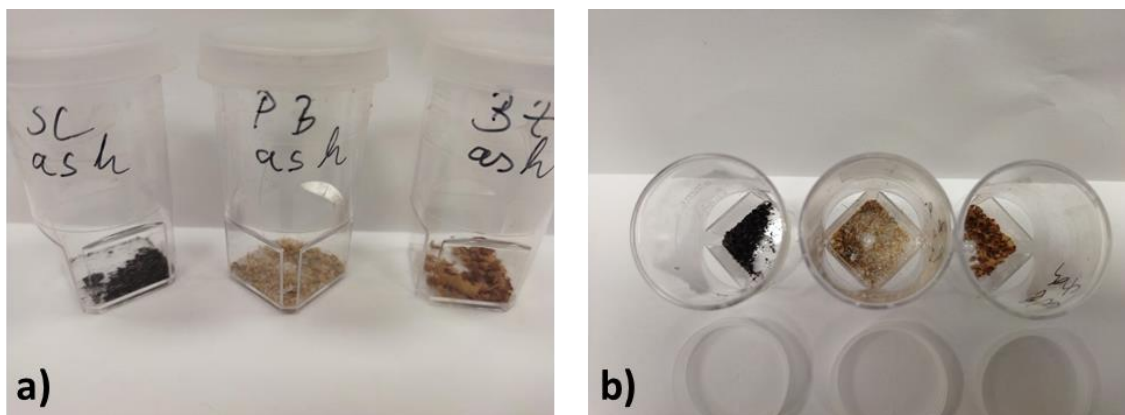
Detaljni opis uzorkovanja dan je u prethodnom istraživanju (32). Ukratko, svakom je tlu prvo odstranjen površinski sloj te je zatim na sredinama i krajevima parcela iskopano pet rupa dubine 30 cm, kako bi se dobio jedan uzorak koji će biti reprezentativan za cjelinu. Tla su zatim sušena u prostoriji izoliranoj od svih atmosferskih utjecaja. Nakon sušenja, daljnja obrada tala uključivala je uklanjanje krupnijih sastavnica tla, poput kamenčića, ostataka korijenja i ostalih biljnih ostataka. Tla su zatim usitnjena u tarioniku i prosijana kroz sito promjera rupica 1 mm, te uskladištena na suhom. Uzorci tako obrađenih – tj. samo pročišćenih i prosijanih – tala poslani su na XRD analizu. U sklopu prethodne studije (32) određen je teksturni sastav uzoraka, koji je prikazan u Tablici 2 zbog relevantnosti ovih podataka kod interpretacije rezultata difrakcijske analize.

**Tablica 2.** Teksturni sastav uzoraka tla. Preuzeto i preuređeno iz ref. (35).

<b>uzorak</b>	<b>krupni pijesak</b> / %	<b>prah / %</b>	<b>glina / %</b>	<b>sitni pijesak</b> / %
<b>SC</b>	1,53	31,37	47,85	19,24
<b>BZ</b>	14,86	10,68	22,16	52,30
<b>PB</b>	14,85	10,69	26,77	47,69

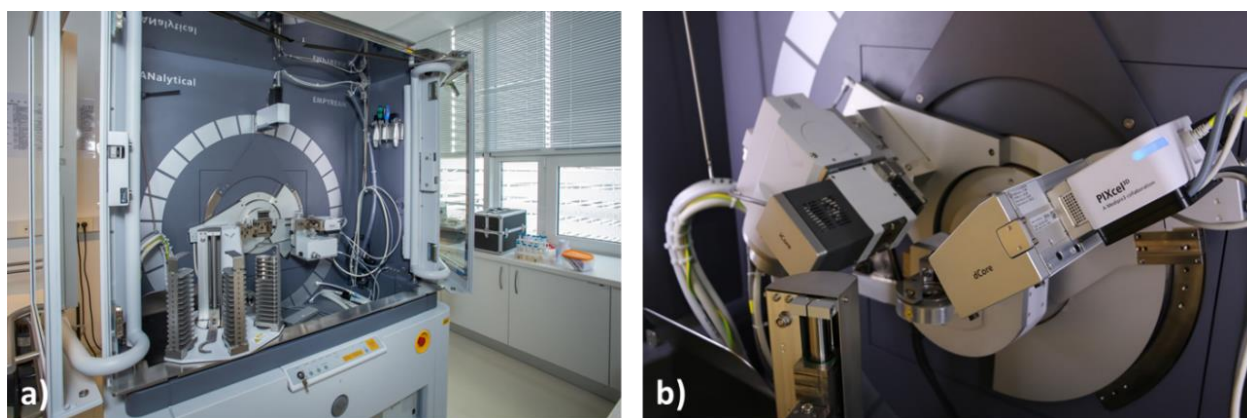
## 3.2. Metode

Drugi alikvoti svake vrste tla (oko 15 mg) preneseni su u gravimetrijske lončiče i žareni 8 h pri 430 °C na Nastavnom zavodu za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije. Ostaci nakon žarenja uzoraka tla nazivaju se pepeo (engl. *ash*) i podrazumijevaju isključivo anorgansku (mineralnu) fazu tla, odnosno, podrazumijeva se da je organska faza u potpunosti uklonjena žarenjem (35). Na Slici 23 prikazani su uzorci pepela sve tri vrste tla; vidljive razlike u njihovoj boji i teksturi indiciraju značajne razlike u mineraloškom sastavu tala.



**Slika 23.** Pepeo dobiven spaljivanjem uzoraka na 430 °C tijekom 8 sati. Preuzeto i preuređeno iz ref. (35).

Uzorci pepela, tj. tla nakon žarenja, poslani su zajedno s pročišćenim uzorcima samih tala (odjeljak 3.1.1.) na XRD analizu na Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu (kod prof. dr. sc. Dražana Jožića). Difraktogrami su snimljeni korištenjem Emyrean Series 3 difrakcijskog sustava (Malvern PANalytical, Ujedinjeno Kraljevstvo), opremljenog visokotemperaturnom komorom HTK 1200 N (Anton Paar, Austrija) postavljenom na držač uzorka (36). Cjeloviti sustav prikazan je na Slici 24a, a središnji dio s držačem uzorka поблиže je prikazan na Slici 24b.



**Slika 24.** a) Emyrean Series 3 difraktometar; b) uvećani dio središnjeg dijela sustava, s izvorom X-zraka, držačem uzorka i detektorom. Preuzeto iz ref. (37).



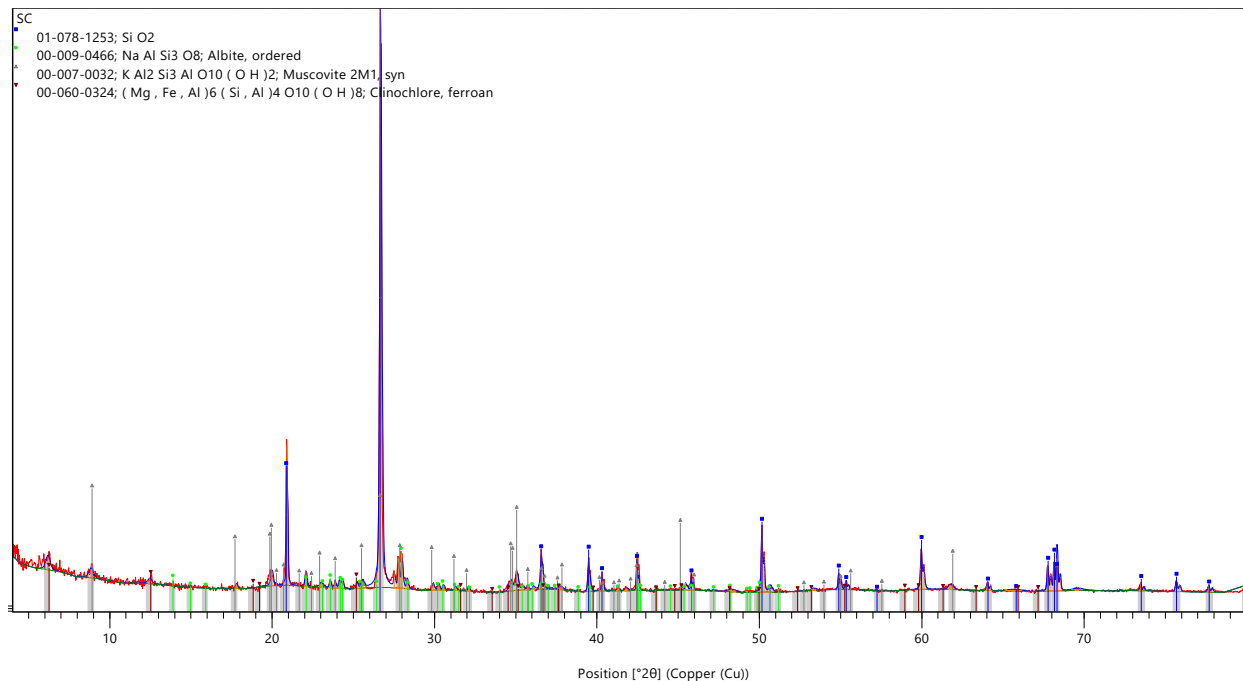
## 4. Rezultati i rasprava

### 4.1. XRD analiza uzoraka prije i poslije termičke obrade

Ovo je istraživanje provedeno na tri različita tla, pa su sukladno tomu rezultati podijeljeni u tri podpoglavlja. U svakom su podpoglavlju dani rezultati analize jednog od uzoraka, što podrazumijeva dva difraktograma: jedan od uzorka izvornog pročišćenog tla i drugi, od pepela nastalog žarenjem tog istog uzorka. Svi difraktogrami sadržavaju popis utvrđenih mineraloških faza s pripadajućom šifrom. Te šifre predstavljaju PDF kartice formirane od strane Međunarodnog centra za difrakcijske podatke (engl. *International Centre for Diffraction Data*, ICDD). One obuhvaćaju standardne difraktograme nastale rendgenskom difrakcijom praha na pročišćenim i referentnim materijalima, što drastično olakšava određivanje mineraloškog sastava.

#### 4.1.1. Slavonska crnica

Na Slici 25 prikazan je XRD difraktogram uzorka pročišćenog tla Slavonska crnica (SC).



**Slika 25.** Difraktogram pročišćenog uzorka tla Slavonska crnica (SC).

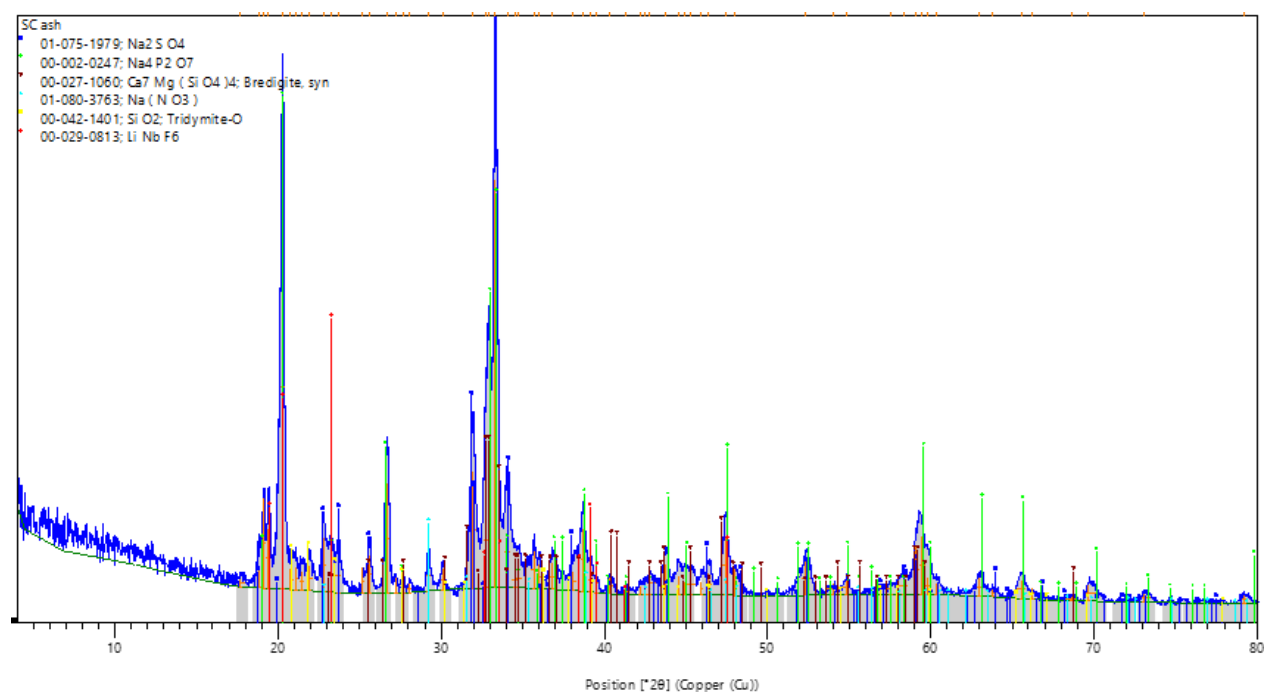
Difraktogram uzorka Slavonske crnice sadržava mnogobrojne vrlo oštre difrakcijske maksimume, od kojih je većina relativno niskog intenziteta u odnosu na najstaknutiji. Maksimum najvećeg intenziteta nalazi se pri  $2\theta = 26,7^\circ$ , iz čega se Braggovim zakonom (odjeljak 1.2.4.3.) može izračunati interplanarna udaljenost  $d$ , koja u ovom slučaju iznosi  $\approx 3,3 \text{ \AA}$ . Takve vrijednosti odgovaraju strukturi silicijevog dioksida (ICDD 01-078-1253). Najintenzivniji maksimum, zajedno sa svim ostalim maksimumima silicijevog dioksida (od drugih setova ravnina) istaknuti su plavom bojom i označeni plavim kvadratićem. Iz toga je vidljivo da i maksimum sljedećeg najvećeg intenziteta, lociran pri  $2\theta = 20,9^\circ$ , također potječe od silicijevog dioksida. Vrijednost interplanarnog razmaka za taj set ravnina iznosi  $d \approx 4,2 \text{ \AA}$ .

Za drugi set maksimuma, istaknutih sivom bojom, utvrđeno je da pripadaju filosilikatnom mineralu muskovitu (ICDD 00-007-0032), iz skupine tinjaca (podvrsta gline). Iz najizraženijeg maksimuma ovog minerala, putem Scherrerove formule (odjeljak 1.2.4.6.2) utvrđena je srednja veličina čestica  $D \approx 7,12 \text{ \AA}$ . Prisutnost muskovita u Slavonskoj crnici može biti pripisana prirodnom procesu trošenja i raspada matičnih stijena, prilikom čega se muskovit oslobađa u tlo. Iako difraktogram sadrži mnogobrojne maksimume od muskovita, njegovi intenziteti vrlo su slabi. Taj fenomen može se pripisati raznim čimbenicima, poput niske koncentracije minerala u uzorku ili maloj veličini njegovih čestica. Uz silicijev dioksid i muskovit, u ovom je uzorku utvrđena prisutnost druga dva minerala, albita (vrsta feldspata) i klinoklora, jednog od najučestalijih minerala iz skupine klorita.

Na Slici 26 prikazan je difraktogram pepela SC tla. Već površnom usporedbom Slike 26 sa Slikom 25, lako je uočljivo da je kod difraktograma pepela došlo do pojave novih difrakcijskih maksimuma i gubitka starih. Konkretno, izgubio se difrakcijski maksimum na poziciji  $2\theta = 8,9^\circ$  koji odgovara muskovitu. Najizraženiji novi maksimumi javljaju se pri  $2\theta = 20,3^\circ$  i  $2\theta = 33,4^\circ$ . Utvrđeno je da oba proizlaze iz istog minerala,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (ICDD 00-002-0247), koja dakle predstavlja dominantnu mineralošku fazu u ovom uzorku pepela. Iz kutnih vrijednosti položaja maksimuma izračunati su interplanarni razmaci dva glavna seta ravnina, i iznose  $d \approx 4,4 \text{ \AA}$  (za  $2\theta = 20,3^\circ$ ) i  $d \approx 2,7 \text{ \AA}$  (za  $2\theta = 33,4^\circ$ ). Druga najzastupljenija mineraloška faza je  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (ICDD 01-075-1979); najizraženije difrakcijske maksimume ove mineraloške faze karakteriziraju kutevi difrakcije  $2\theta = 32,0^\circ$  i  $2\theta = 34,1^\circ$ . Vrijednosti interplanarnih razmaka izračunatih iz ovih difrakcijskih maksimuma su  $d \approx 2,8 \text{ \AA}$  i  $d \approx 3,7 \text{ \AA}$ . Primjenom Scherrerove jednadžbe na dva

najizraženija difrakcijska maksimuma dominantne mineraloške faze  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , dobivene su prosječne veličine čestica  $D \approx 3,5 \text{ \AA}$  (za maksimum pri  $2\theta = 20,3^\circ$ ) i  $D \approx 4,0 \text{ \AA}$  (za maksimum pri  $2\theta = 33,4^\circ$ ). Prosječne veličine čestica  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mineraloške faze su  $D \approx 3,6 \text{ \AA}$  (za maksimum pri  $2\theta = 34,1^\circ$ ) i  $D \approx 2,9 \text{ \AA}$  (za maksimum pri  $2\theta = 32^\circ$ ). Ostali minerali utvrđeni u ovom uzorku su bredigit (ICDD 00-027-1060), tridimit (ICDD 00-042-1401) i natrijev nitrat (ICDD 01-080-3763).

Radi lakše usporedbe, u Tablici 3 sumirani su podaci najizraženijih difrakcijskih maksimuma najdominantnijih mineraloških faza detektiranih u izvornom SC uzorku tla i u njegovom pepelu.



**Slika 26.** Difraktogram pepela uzorka tla Slavonska crnica (SC).

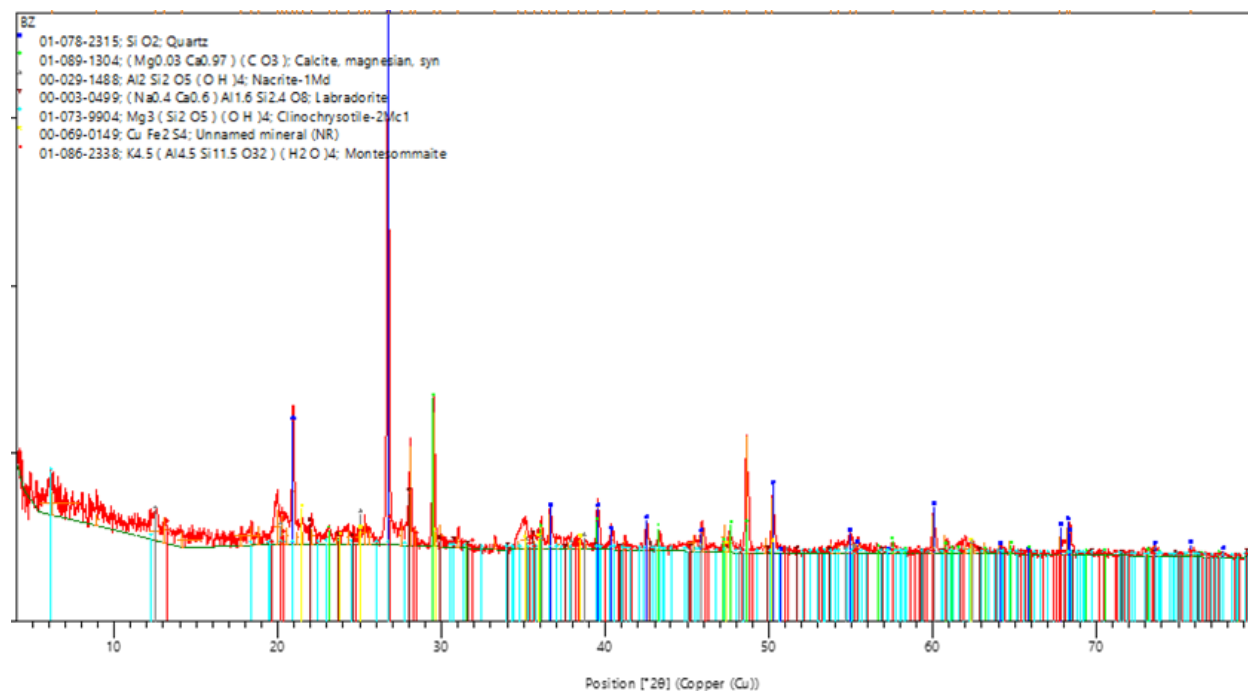
Glavni uzrok gubitka starih odnosno pojave novih difrakcijskih maksimuma vjerojatno proizlazi iz razgradnje ili transformacije mineraloških faza koje su povezane s tim difrakcijskim maksimumima, a do kojih je došlo pod utjecajem visoke temperature (38). Kod određenih mineraloških faza vjerojatno je došlo i do promjena u stupnju kristalnosti, što se ogleda u promjeni intenziteta i oštine difrakcijskih maksimuma između ova dva difraktograma. Dodatno, posljedica nastanka novih difrakcijskih maksimuma može biti i kristalizacija amorfni materijala u izvornom uzorku tla, također potaknuta žarenjem na  $430^\circ$ .

**Tablica 3.** Interplanarni razmaci i prosječne veličine čestica najdominantnijih mineraloških faza izvornog uzorka Slavonske crnice (SC) i pepela dobivenog žarenjem uzorka 8 h pri 480 °C.

vrsta uzorka	mineraloška faza	$2\theta / ^\circ$	interplanarni razmak $d / \text{Å}$	prosječna veličina čestica $D / \text{Å}$
izvorni SC uzorak tla	SiO <sub>2</sub>	26,7	3,3	7,1
		20,9	4,2	7,0
pepeo SC uzorka tla	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	20,3	4,4	3,5
		33,4	2,7	4,0
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	34,1	3,7	3,6
		32,0	2,8	2,9

#### 4.1.2. Bukva Zlobin

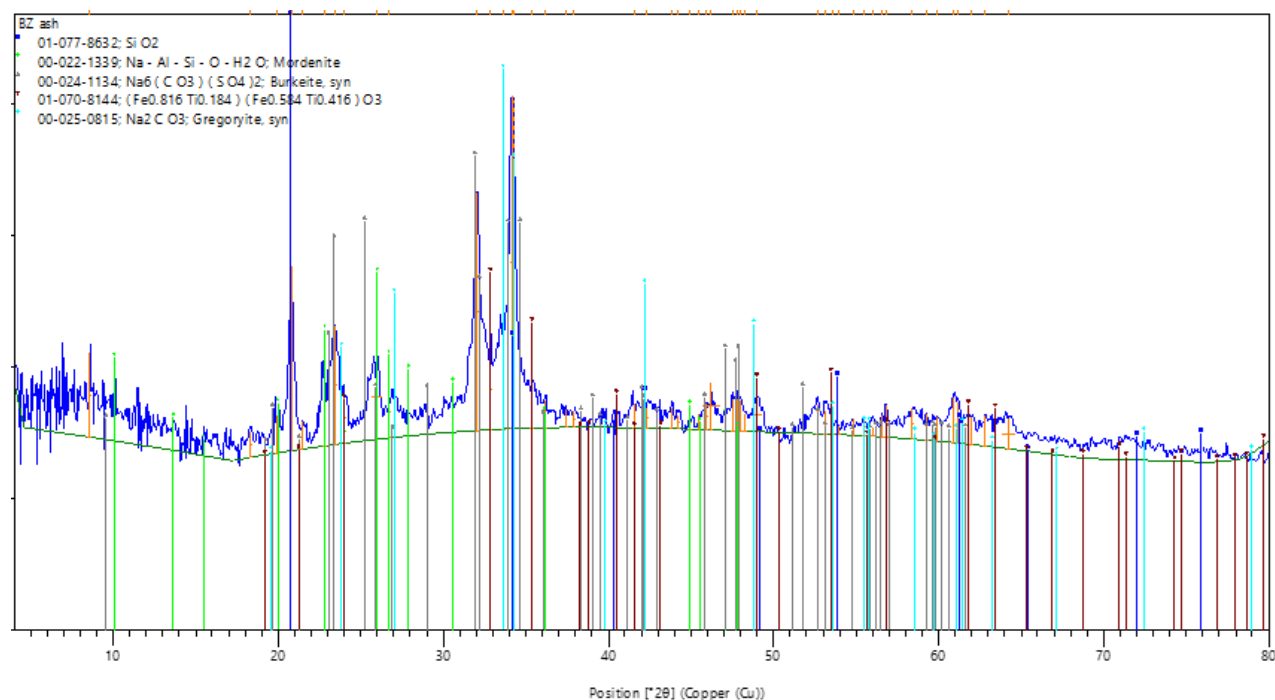
Na Slici 27 prikazan je XRD difraktogram dobiven analizom pročišćenog uzorka tla Bukva Zlobin (BZ). Difraktogram sadrži difrakcijski maksimum najvećeg intenziteta pri  $2\theta = 26,8^\circ$ , što pokazuje da je prevladavajuća mineraloška faza ovog uzorka mineral kvarca, SiO<sub>2</sub>, (ICDD 01-078-2315), koji je jedan od najrasprostranjenijih minerala u prirodi.



**Slika 27.** Difraktogram pročišćenog uzorka tla Bukva Zlobin (BZ).

Scherrerovom jednadžbom izračunata je prosječna veličina kristala kvarca,  $D \approx 4,1 \text{ \AA}$ . Drugi po redu najintenzivniji maksimum nalazi se pri  $2\theta = 20,7^\circ$ , i također potječe od kvarca. Vrijednosti interplanarnih razmaka i prosječnih veličina čestica ostalih dominantnih mineraloških faza prikazane su u Tablici 4. Nakon kvarca, drugi najzastupljeniji mineral je kalcit (ICDD 01-089-1304), tj. široko rašireni vapnenac, po kemijskom sastavu kalcijev karbonat. Difrakcijski maksimum najvećeg intenziteta ove faze nalazi se pri  $2\theta = 29,5^\circ$ . Dodatno, identificirane su i manje zastupljene faze: nakrit (ICDD 00-029-1488), labradorit (ICDD 00-003-0499), klinokrizotil (ICDD 01-073-9904) i montesomait (ICDD 01-086-2338). Nakrit je vrsta gline, polimorf kaolinita. Labradorit je mineral iz skupine feldspata, od kojih s vremenom nastaju gline. Klinokrizotil je jedan od polimorfa krizotila, najčešćeg oblika azbesta. Identificirana je i jedna neimenovana mineraloška faza koja se javlja s osrednjom učestalošću difrakcijskih maksimuma neznatnih intenziteta, kemijske formule  $\text{CuFe}_2\text{S}_4$  (ICDD 00-069-0149).

Slika 28 prikazuje difraktogram pepela BZ tla. Najintenzivniji difrakcijski maksimum nalazi se na gotovo identičnoj poziciji ( $2\theta \approx 20,7^\circ$ ) kao drugi najintenzivniji kod BZ uzorka prije izlaganja toplinskom tretmanu (Slika 26). Ipak, u ovom slučaju maksimum nije pripisan kvarcu, već općenito silicijevom dioksidu,  $\text{SiO}_2$ .



**Slika 28.** Difraktogram pepela uzorka tla Bukva Zlobin (BZ).

Istovremeno, najintenzivniji maksimum kod uzorka prije žarenja, pripisan kvarcu, u difraktometru pepela više nije uočljiv. Takav rezultat upućuje da je žarenjem došlo do određene faze transformacije, tj. do pretvorbe kvarca u slični polimorf, u kojemu je interplanarni razmak seta ravnina koje daju maksimum pri  $2\theta \approx 20,7^\circ$  ostao gotovo nepromijenjen, dok je žarenje značajno promijenilo interplanarni razmak seta ravnina s maksimumom pri  $2\theta \approx 26,8^\circ$  (Tablica 4). Dodatno, u difraktogramu pepela vrlo je uočljiv nastanak skupa maksimuma pri  $2\theta \approx 32^\circ$  i  $2\theta \approx 34^\circ$ , kojih u difraktogramu pročišćenog tla nije bilo. Najdominantniji maksimum u potonjem skupu je maksimum pri  $34,2^\circ$ , pripisan  $\text{SiO}_2$ . Interplanarni razmak izračunat za taj maksimum iznosi  $d \approx 2,6 \text{ \AA}$ . Ovaj rezultat dodatno indicira da je žarenje uzrokovalo pretvorbu kvarca u drugi polimorf.

Dodatna karakteristika ovog difraktograma, koja nije uočena u prethodnim slučajevima, jest povišena bazna linija i prisustvo vrlo širokih maksimuma niskog intenziteta, koji se protežu „ispod“ oštih maksimuma. Ovaj rezultat upućuje na postojanje značajnog udjela amorfne faze u ovom uzorku, što nije bio slučaj kod uzorka pepela Slavonske crnice. Široki maksimumi niskog intenziteta nastaju kao posljedica nedostatka periodičnosti u strukturi, tj. nepostojanja jasno definiranih atomskih ravnina koje bi producirale oštar difrakcijski maksimum (odjeljak 1.2.4.2, Slika 16). Prema studiji (38), navedenu pojavu širokih difrakcijskih maksimuma „ispod“ karakterističnih šiljatih oštih maksimuma vjerojatno uzrokuje prisutnost amorfno-kristaliničnih faza. Preciznije, kristalne mineraloške faze spaljivanjem su djelomično prešle u amorfne ili amorfno-kristalinične, što rezultira nastajanjem specifičnih širokih difrakcijskim maksimumima.

Rezultati dalje pokazuju da su žarenjem nastale nove mineraloške faze: mordenit (alumosilikatni mineral, ICDD 00-022-1339), burkeit (ICDD 00-024-1134) i gregorit (karbonatni mineral, ICDD 00-025-0815). Mordenit, druga najdominantnija mineraloška faza, pripada skupini alumosilikata i karakterizirana je maksimumima pri  $2\theta = 22,8^\circ$  i  $2\theta = 26,0^\circ$ . Dva najistaknutija difrakcijska maksimuma burkeita nalaze se pri  $2\theta = 31,9^\circ$  i  $2\theta = 23,4^\circ$ .

Valja primijetiti da u difraktogramu pepela nije detektiran kalcit, drugi najzastupljeniji mineral u uzorku prije žarenja (Tablica 4). Iako je temperatura dekompozicije čistog kalcita oko  $700 - 800^\circ\text{C}$  (38), rezultati ove studije upućuju da i temperatura od  $480^\circ\text{C}$  (temperatura žarenja) uzrokuje dekompoziciju kalcita u tlu.

**Tablica 4.** Interplanarni razmaci i prosječne veličine čestica najdominantnijih mineraloških faza izvornog uzorka Bukva Zlobin (BZ) i pepela dobivenog žarenjem uzorka 8 h pri 480 °C.

vrsta uzorka	mineraloška faza	$2\theta / ^\circ$	interplanarni razmak $d / \text{Å}$	prosječna veličina čestica $D / \text{Å}$
<b>izvorni BZ uzorak tla</b>	Kvarc	20,7	4,3	5,6
		26,8	3,3	4,1
	Kalcit	29,5	3,0	5,7
<b>pepeo BZ uzorka tla</b>	Silicijev - dioksid	20,7	4,3	5,6
		34,2	2,6	2,9
	Mordenit	22,8	3,9	3,5
		26,0	3,4	2,4
		Burkeit	23,4	3,8
		31,9	2,8	4,8

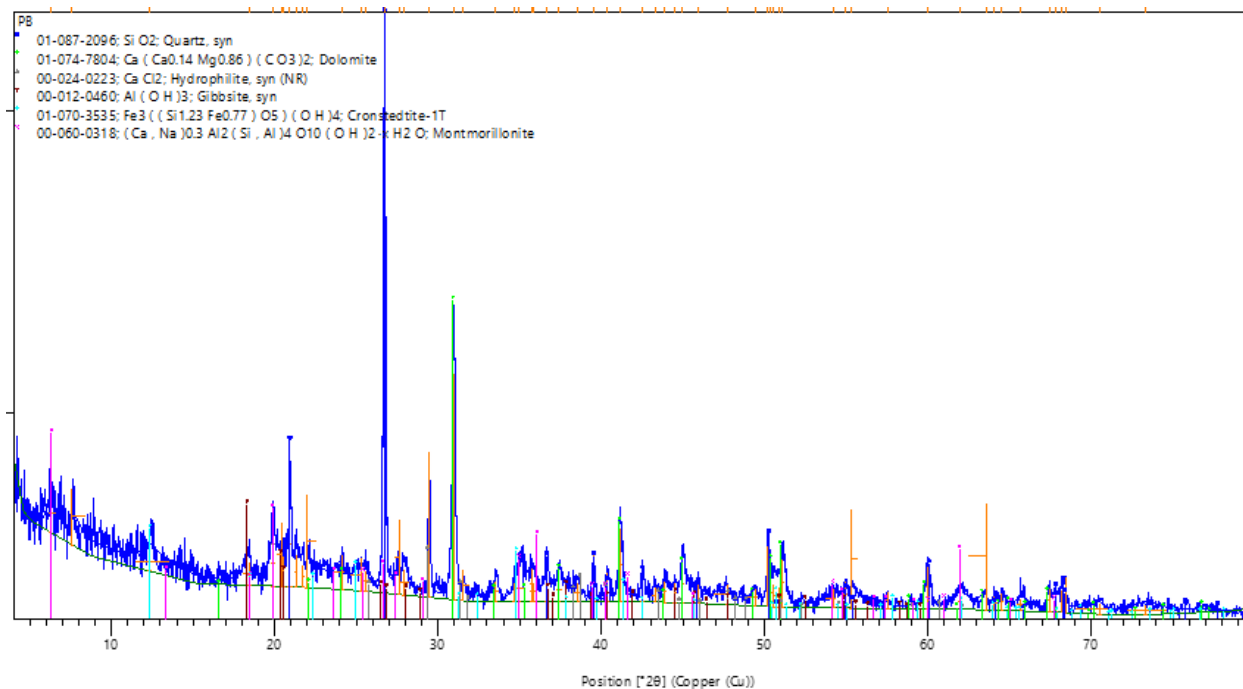
Sumarno, rezultati upućuju da je žarenje uzrokovalo razgradnju nekih minerala, fazne transformacije drugih i nastajanje trećih, uz povećanje udjela amorfne faze.

Rezultati dobiveni rendgenskom difrakcijom u skladu su s teksturnim sastavom tla prikazanim u Tablici 2. Kod uzorka BZ najzastupljenija frakcija je sitni pijesak, u čijem kemijskom sastavu dominira kvarc, a na difraktogramu sa Slike 27 vidljivo je da je upravo to prevladavajuća mineraloška faza.

#### 4.1.3. Bor Plase

Na Slici 29 prikazan je difraktogram dobiven analizom pročišćenog uzorka tla Bor Plase (PB). XRD analiza pokazuje da je i u ovom tlu kvarc (ICDD 01-087-2096) najzastupljenija mineraloška faza. Difrakcijski maksimum najvećeg intenziteta ove mineraloške faze nalazi se pri  $2\theta = 26,7^\circ$ , u skladu s ekvivalentnim maksimumom prisutnim kod difraktograma SC tla. Uvidom u preostale detektirane mineraloške faze, uočljivo je da je u ovom tlu drugi po zastupljenosti dolomit (ICDD 01-074-7804). Po kemijskom je sastavu dolomit sličan vapnencu (tj. kalcitu,  $\text{CaCO}_3$ ), zbog čega je poznat i kao dolomitski vapnenac, ali u svom sastavu uz kalcijev sadrži i magnezijev karbonat. Dolomit je vrlo poznati mineral iznimno široke uporabe u raznim područjima ljudskog djelovanja: jedan je od osnovnih materijala u građevini, kao punilo u drugim materijalima, u medicini kao antacid i dodatak prehrani, a u poljoprivredi kao dodatak gnojivima, izvor kalcija i magnezija za

biljke te kao sredstvo za neutralizaciju prevelike kiselosti tla. Razumno je stoga pretpostaviti da je prisutnost i velika zastupljenost dolomita u PB tlu posljedica ljudskog utjecaja na tlo.

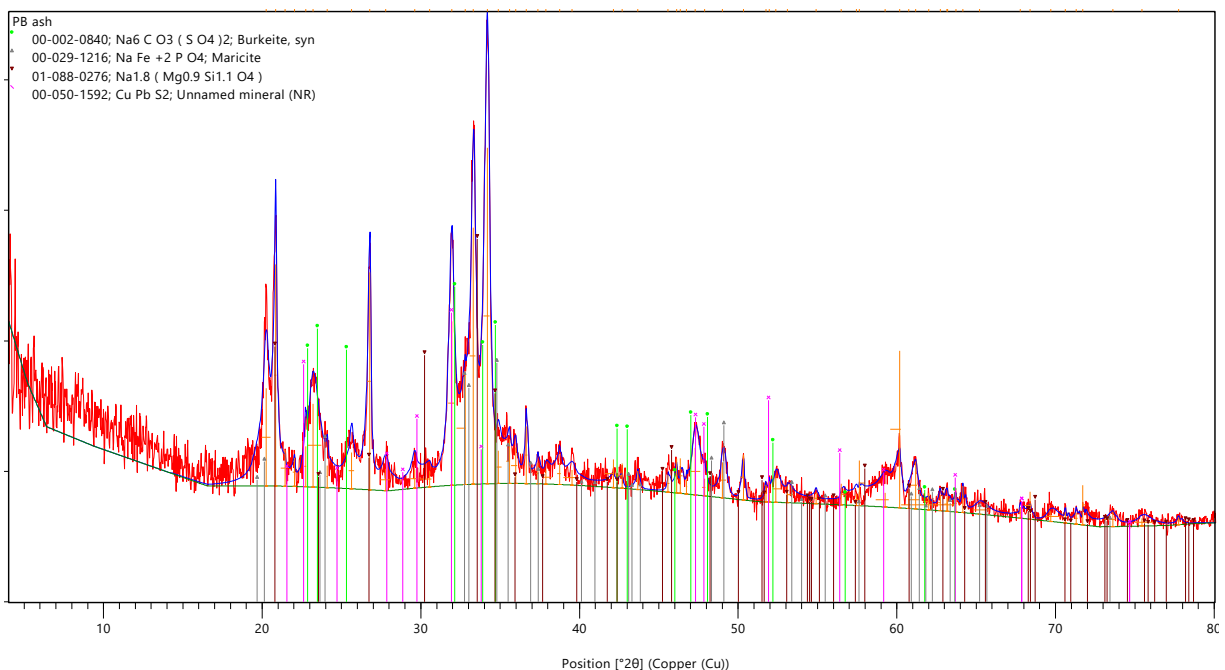


**Slika 29.** Difraktogram pročišćenog uzorka tla Bor Plase (PB).

U ovom su tlu detektirane i manje količine minerala gibsit (ICDD 00-012-0460), po kemijskom sastavu čisti aluminijev hidroksid, te montmorilonita (ICDD 00-060-0318). Dok je montmorilonit poznata vrsta gline sama po sebi, gibsit predstavlja poseban slučaj. Spada u skupinu hidroksidnih minerala, ali slojevi gibsit (niz oktaedara s  $Al^{3+}$  u središtu, međusobno povezanih preko  $OH^-$  skupina, Slika 8 u odjeljku 1.2.3) često su dio strukture drugih minerala, poput glina ilita, kaolinita i samog montmorilonita. U njima su slojevi aluminijevog hidroksida „u sendviču“ između dva silikatna sloja (Slika 10 b), i ti se slojevi zato nazivaju slojevima gibsit. Interplanarni razmaci i prosječne veličine čestica najzastupljenijih mineraloških vrsta u ovom tlu prikazane su u Tablici 5.

Difraktogram pepela PB tla prikazan je na Slici 30.





**Slika 30.** Difraktogram pepela uzorka tla Bor Plase (PB).

I kod ovoga tla, razlike difraktograma tla prije i poslije žarenja vrlo su izražene. Najuočljivija razlika je gubitak difrakcijskih maksimuma obje najzastupljenije faze osnovnog tla – kvarca i dolomita, a nisu pronađeni ni ostali manje zastupljeni minerali. Gubitak maksimuma montmorilonita može se objasniti rezultatima istraživanja Sjöströma i suradnika (38), gdje je pokazano da je nestanak montmorilonita povezan s dehidroksilacijom. Uočljiv je i nastanak širokih difrakcijskih maksimuma, slično kao kod BZ tla, ali ipak manje izraženo. Povrh toga, u pepelu je prisutnost novih mineraloških faza: burkeita (ICDD 00-002-0840, po kemijskom sastavu kombinacija natrijevog karbonata i sulfata), marićita (ICDD 00-029-1216) i dvaju bezimenih minerala kemijskih formula  $\text{Na}_{1.8}(\text{Mg}_{0.9}\text{Si}_{1.1}\text{O}_4)$  (ICDD 01-088-0276) i  $\text{CuPbS}_2$  (ICDD 00-050-1592). Najdominantniju od spomenutih mineraloških faza predstavlja  $\text{Na}_{1.8}(\text{Mg}_{0.9}\text{Si}_{1.1}\text{O}_4)$ .

Interplanarni razmaci i prosječne veličine čestica najzastupljenijih mineraloških vrsta u pepelu ovog tla prikazane su u Tablici 5.

**Tablica 5.** Interplanarni razmaci i prosječne veličine čestica najdominantnijih mineraloških faza izvornog uzorka Bor Plase (PB) i pepela dobivenog žarenjem uzorka 8 h pri 480 °C.

vrsta uzorka	mineraloška faza	$2\theta / ^\circ$	interplanarni razmak $d / \text{Å}$	prosječna veličina čestica $D / \text{Å}$
<b>izvorni PB uзорak tla</b>	Kvarc	26,7	3,3	7,1
	Dolomit	30,9	2,9	4,8
		41,1	2,2	4,9
	Gibsit	18,3	4,8	2,0
	Montmorilonit	19,9	4,5	4,3
<b>pepeo PB uзорak tla</b>	Burkeit	23,0	3,9	1,5
		34,5	2,6	2,7
	$\text{Na}_{1,8}(\text{Mg}_{0,9}\text{Si}_{1,1}\text{O}_4)$	20,8	4,3	4,3
		26,7	3,3	4,6
		33,5	2,7	1,8
	Marićit	33,0	2,7	2,1
	$\text{CuPbS}_2$	31,9	2,8	2,1

Rezultati XRD analize pročišćenih tala i kod ovog tla pokazuju dobru korelaciju s teksturnim sastavom iz Tablice 2: kao i kod BZ tla, gotovo 50 % ovoga tla sačinjava pijesak, čiji je glavni sastojak kvarc, što su pokazali i difraktogrami pročišćenih tala. Nadalje, u teksturnom sastavu PB tla druga najzastupljenija frakcija je glina. Gline su široka skupina minerala (vidi odjeljak 1.2.3.), a XRD analizom utvrđena je prisutnost montmorilonita kao jedinog minerala iz skupine glina. Na ovom se primjeru demonstrira prava vrijednost XRD tehnike kod istraživanja tala.

Prema studiji (38), žarenje pri temperaturama od ~500 °C ne bi trebalo promijeniti strukture minerala u tlu poput kvarca i dolomita, te glinenih minerala magmatskog podrijetla. To se, međutim, nije dogodilo jer su njihovi difrakcijski maksimumi nestali sa difraktograma izvornog PB tla. U istom se istraživanju ipak navodi da žarenje pri temperaturama u rasponu od 375-750 °C može biti uzrok razgradnje, dehidroksilacije te kemijskih i strukturnih transformacija minerala, a neki od tih fenomena sigurno su odigrali ulogu u promjeni pojedinih izvornih mineraloških faza u ovom i ostalim uzorcima tla iz ovog istraživanja. Dodatno, u usporedbi s difraktogramom izvornog uzorka tla, na difraktogramu pepela više ne uočavamo ni difrakcijske maksimume montmorilonita, a uočavamo nastanak novih širokih maksimuma, od zaostale amorfne faze, te oštrih od novonastalih mineraloških faza. Kod maksimuma od burkeita prisutan tzv. fenomen širenja refleksija. Najčešći uzrok ovog fenomena, opisanog u studiji (39), jesu kristali dimenzija manjih

od 0,2  $\mu\text{m}$ , jer tako mala veličina znači ograničen broj atomskih ravnina. Svaki kristalić ponaosob daje nezavisnu refleksiju, međutim, na difraktogramu se to uočava kao formacija jednog šireg maksimuma zbog malih razlika u položajima maksimuma pojedinih kristalića. Ovaj fenomen prisutan je i na nekolicini drugih difrakcijskih maksimuma na difraktograma pepela.

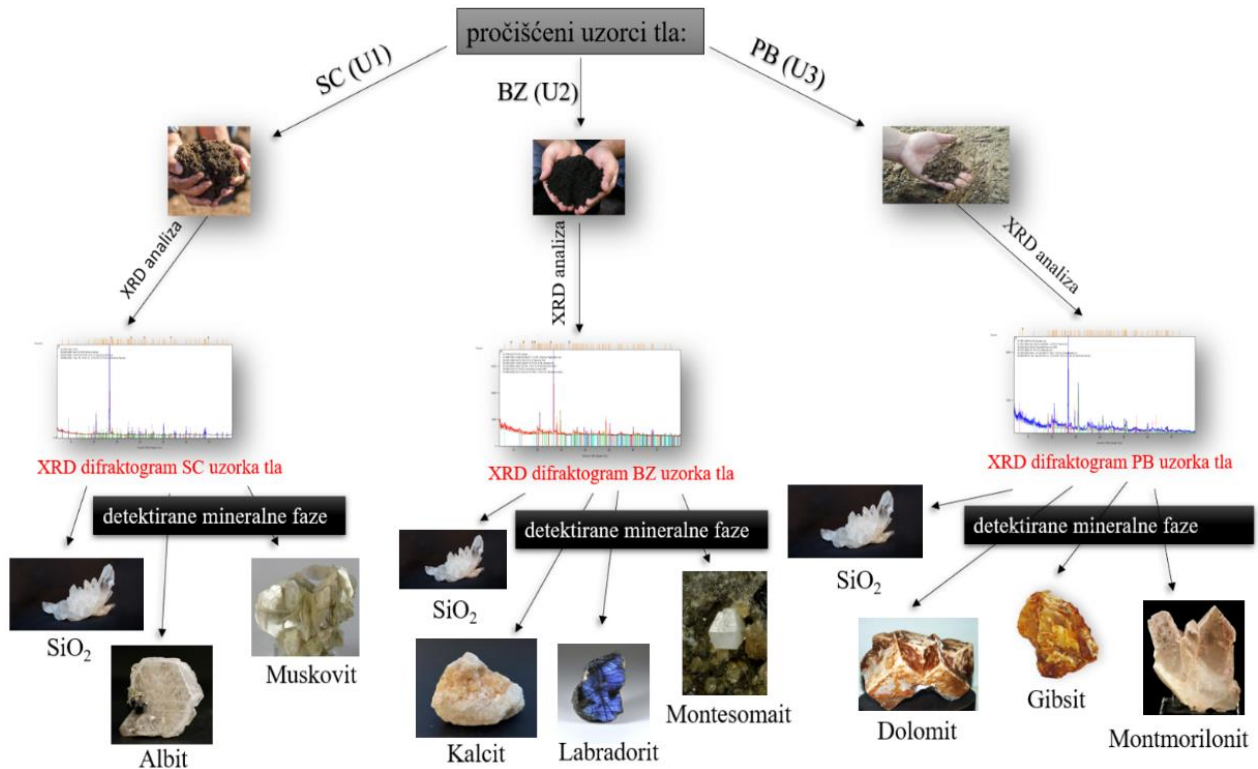
## 4.2. Sličnosti i razlike mineraloškog sastava uzoraka

Prema teksturnom sastavu uzoraka tla iz Tablice 2, vidimo da frakcija sitnog pijeska i kod BZ i kod PB uzorka zauzima gotovo polovicu njihovog sastava. XRD analizom u oba uzorka tla detektiran je kvarc koji odražava prisutnost navedene frakcije pijeska, a njega i općenito pronalazimo u mnogim tlima. S druge strane, kod SC uzorka najzastupljenija frakcija su gline, također u količini od oko 50 %, u skladu s činjenicom da su crnice i općenito bogate glinama. Rezultati XRD analize potvrdili su gline kao najdominantniju vrstu minerala, i otkrili o kojim se vrstama glina radi: muskovit i albit. Albit svrstavamo u podskupinu feldspata, koji su zapravo aluminosilikati. Oni nisu tipični glineni minerali, no ipak pridonose frakciji detektirane gline. U BZ i PB uzorku frakcija gline slabije je zastupljena, međutim, i dalje ju pronalazimo. Rezultati XRD analize pokazali su da se vrste glina razlikuju od tla do tla: dok su kod crnice najzastupljenije gline bile muskovit i albit, kod PB tla detektirani su montmorilonit i gibsit, a kod BZ tla nakrit. Nadalje, neke od detektiranih mineraloških faza ne pronalazimo u svim uzorcima jer ih vezujemo za specifičan mineraloški sastav područja na kom je izvršeno uzorkovanje.

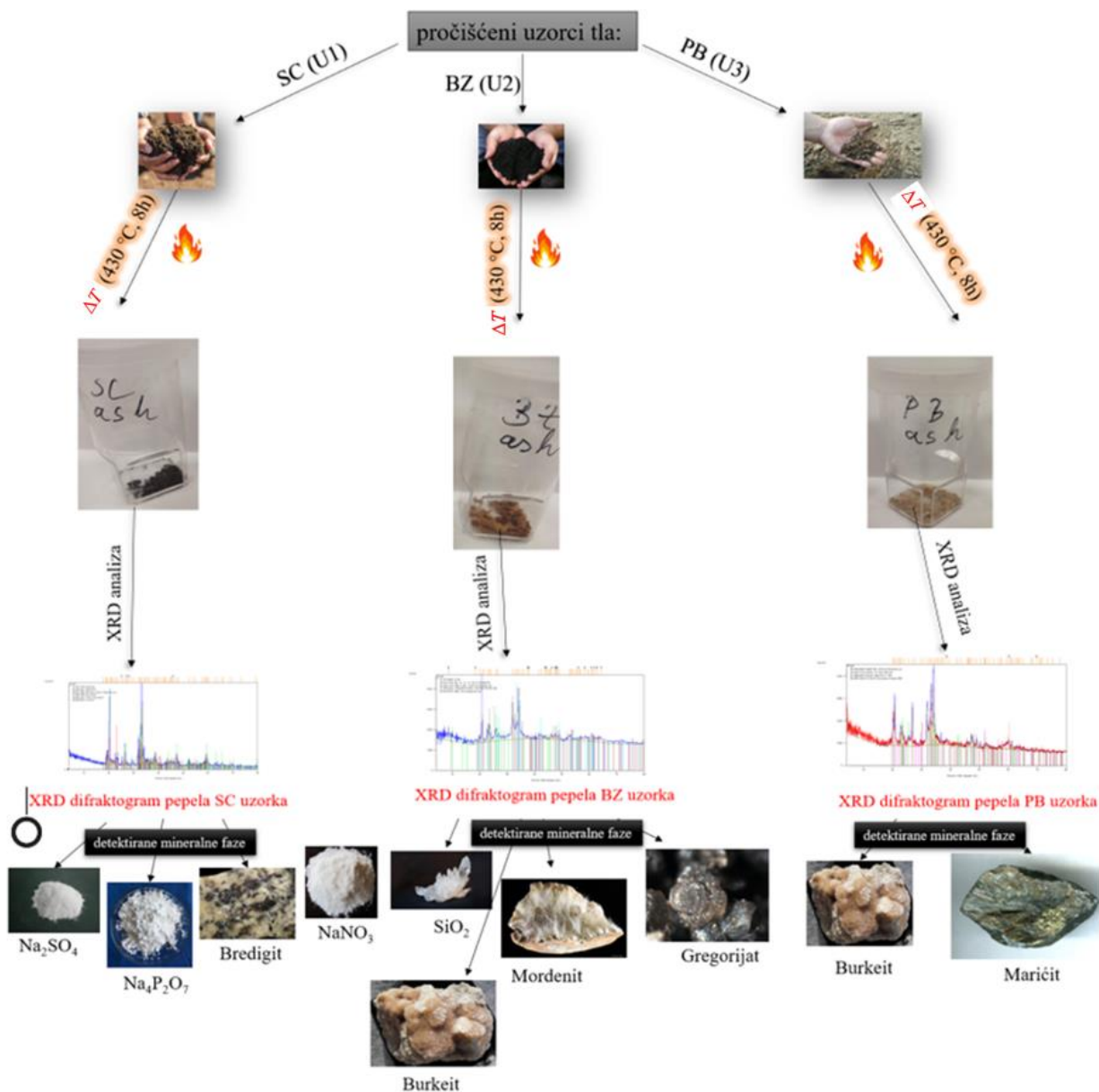
Što se tiče mineraloškog sastava pepela nastalog spaljivanjem izvornih uzoraka tla, kod svih je tala uočena drastična razlika u odnosu na mineraloški sastav izvornih tala. Većina detektiranih faza nastala je ili faznim transformacijama ili nekim specifičnim reakcijama do kojih je došlo tijekom procesa spaljivanja. Recimo, kod pepela SC uzorka uočavaju se natrijev sulfat i natrijev pirofosfat, te bi njihovo prisustvo moglo ukazivati na reakcije prethodno detektiranih minerala s organskom materijom koja je u crnicama tipično prisutna u velikim količinama. Sumarno, za nastanak većine mineraloških faza detektiranih u pepelu odgovorne su kompleksne promjene i reakcije do kojih dolazi primjenom visoke temperature tijekom žarenja.

## 5. Zaključak

Slike 31 i 32 sažeto grafički pokazuju glavne okosnice i rezultate ovog istraživanja, na pročišćenim tlima (a) i tlima nakon žarenja (b).



**Slika 31.** Cjelokupan postupak analize mineraloške faze tla rendgenskom difrakcijom pročišćenih uzoraka 1, 2 i 3.



**Slika 32.** Cjelokupan postupak analize mineraloške faze tla rendgenskom difrakcijom pepela nastalih spaljivanjem uzoraka 1, 2 i 3 na 430 °C tijekom 8 h.

Osim utvrđivanja sastava mineraloške faze ispitivanih tala, rezultati ovog istraživanja doveli su i do slijedećih zaključaka:

- Slavonska crnica se po sastavu mineraloške faze značajno razlikuje u odnosu na druga dva uzorka (primorska tla Bor Plase i Bukva Zlobin), što se može pripisati geografskoj

udaljenosti lokacije uzorkovanja tog tla u odnosu na druga dva (Slika 22); ovaj je rezultat u skladu s teksturnom analizom uzoraka.

- XRD analizom uzoraka pročišćenih tala Bor Plase i Bukva Zlobin utvrđeno je da je dominantna mineraloška faza kvarc, što se može pripisati velikom udjelu pijeska u tim tlima.
- Dominantna faza utvrđena XRD analizom Slavonske crnice je silicijev dioksid, što nije u skladu s teksturnom analizom ovog tla koja je pokazala da 50 % ovoga tla sačinjavaju glina; prisustvo glina jest utvrđeno, ali temeljem slabih intenziteta pripadajućih maksimuma može se (kvalitativno) utvrditi da su količine manje od očekivanih temeljem teksturne analize.
- XRD analiza omogućila je identifikaciju vrsta gline: kod Slavonske crnice dominantna vrsta gline je muskovit, kod tla Bukva Zlobin je nakrit, a kod Bor Plase tla je montmorilonit; vrsta gline važan je podatak kod analize tla jer je to dominantni čimbenik mnogih fizikalno-kemijskih svojstava tla, poput kapaciteta kationske izmjene (odjeljak 1.2.2.1), mogućnosti sorpcije ili propuštanja tvari kroz tlo, i dr.
- Najvažniji zaključak ovog istraživanja proizlazi iz rezultata koji je pokazao da žarenje uzoraka tla (pri 480 °C) drastično utječe na sastav mineraloške faze; takvi rezultati u diskrepanciji su sa studijama koje tvrde da je žarenje uzorka (pri oko 500 °C) prije XRD analize najbolji način obrade uzoraka (38).
- Osim promjena u mineraloškom sastavu tla, žarenje dovodi do povećanja udjela amorfne faze, što otežava interpretaciju difraktograma.
- Iz svega navedenog proizlazi krajnji zaključak: premda je rendgenska difrakcija iznimno korisna tehnika u analizi mineraloške faze tla, pouzdanost i reprezentativnost rezultata u potpunosti ovisi o načinu pripreme uzorka tla; stoga je preporučljivo koristiti difrakcijske metode koje zahtijevaju minimalnu obradu uzorka.

## 6. Životopis

Davor Kopilović rođen je 21.10.2001. u Subotici. Dolazi iz malog sela koje se nalazi u okolici Subotice pod imenom Ljutovo. Prva četiri razreda Osnovne škole „Matija Gubec“ pohađao je u samom Ljutovu, dok je od petog do osmog razreda išao u istoimenu školu u Donji Tavankut, selo locirano nedaleko od Ljutova. Po završetku osnovne škole upisuje Srednju školu Gimnaziju „Svetozar Marković“ u Subotici, gdje je pohađao opći smjer na hrvatskom jeziku. Po završetku srednje škole, prva želja mu je bio studij medicine na Medicinskom fakultetu u Rijeci, međutim, akademske 2020./2021. upisuje Sveučilišni prijediplomski studij Sanitarno inženjerstvo na istoimenom fakultetu. Što se tiče radnog iskustva, otkad je upisao fakultet svaku sezonu radi u Centru za uzgoj i inženjering laboratorijskih miševa (LAMRI) koji se nalazi u sklopu Medicinskog fakulteta u Rijeci.

## 7. Literatura

1. Ali A, Chiang YW, Santos RM. X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions. *Minerals*. 06. veljača 2022.;12(2):205.
2. Harris W, Norman White G. X-ray Diffraction Techniques for Soil Mineral Identification. U: Ulery AL, Richard Drees L, urednici. *SSSA Book Series* [Internet]. Madison, WI, USA: American Society of Agronomy and Soil Science Society of America; 2015 [citirano 03. srpanj 2023.]. str. 81–115. Dostupno na: <http://doi.wiley.com/10.2136/sssabookser5.5.c4>
3. Borchardt-Ott W. Crystallography [Internet]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1995 [citirano 03. travanj 2023.]. Dostupno na: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-57754-3>
4. Sands D. Introduction to crystallography. New York: Dover; 1993. 165 str. (Dover classics of science and mathematics).
5. Chemistry L. Sodium Chloride (NaCl) - Uses, Crystal [Internet]. Learnin Chemistry. 2022 [citirano 23. lipanj 2023.]. Dostupno na: <https://www.priyamstudycentre.com/2022/06/sodium-chloride.html>
6. Crystal Structure. U: X-Ray Diffraction by Macromolecules. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2005. str. 45–60. (Castleman AW, Toennies JP, Zinth W. Springer Series in Chemical Physics; sv. 80).
7. Mishra M. Unit 3- Crystal Systems. U 2021.
8. Schulze DG. An Introduction to Soil Mineralogy. U: Dixon JB, Schulze DG, urednici. *SSSA Book Series* [Internet]. Madison, WI, USA: Soil Science Society of America; 2018 [citirano 02. travanj 2023.]. str. 1–35. Dostupno na: <http://doi.wiley.com/10.2136/sssabookser7.c1>
9. Gupta RK, Abrol IP, Finkl CW, Kirkham MB, Arbestain MC, Macías F, i ostali. Soil mineralogy. U: Chesworth W, urednik. *Encyclopedia of Soil Science* [Internet]. Dordrecht: Springer Netherlands; 2008 [citirano 02. travanj 2023.]. str. 678–86. (Encyclopedia of Earth Sciences Series). Dostupno na: [http://link.springer.com/10.1007/978-1-4020-3995-9\\_545](http://link.springer.com/10.1007/978-1-4020-3995-9_545)
10. Karathanasis AD. Soil Mineralogy. In: Land Use and Land Cover. U: *Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)*. Oxford, UK: EOLSS Publishers; 2006.
11. Kamutzki F, Schneider S, Barowski J, Gurlo A, Hanaor DAH. Silicate dielectric ceramics for millimetre wave applications. *J Eur Ceram Soc*. srpanj 2021.;41(7):3879–94.
12. Verheye WH. Land Use, Land Cover and Soil Sciences - Volume VI: Soils and Soil Sciences - 1 [Internet]. EOLSS Publishers Company Limited; 2009. Dostupno na: <https://books.google.hr/books?id=s4nTCwAAQBAJ>



13. Astera M. Soil CEC explained: understanding, measuring and using cation exchange capacity for nutritious crops. *Acres USA*. siječanj 2010.;40:25–8.
14. Fadhil M. cation exchange capacity. 2018. [citirano 15. lipanj 2023.]; Dostupno na: <http://rgdoi.net/10.13140/RG.2.2.24199.24483>
15. Bergaya F, Lagaly G. General Introduction. U: *Developments in Clay Science* [Internet]. Elsevier; 2013 [citirano 17. lipanj 2023.]. str. 1–19. Dostupno na: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080982588000018>
16. Al Ani T, Sarapää O. Clay and clay mineralogy. *Geol Surv Finl Rep M193232200841 Espoo*. siječanj 2008.;
17. Fahrenholtz WG. Clays. U: Shackelford JF, Doremus RH, urednici. *Ceramic and Glass Materials* [Internet]. Boston, MA: Springer US; 2008 [citirano 20. lipanj 2023.]. str. 111–33. Dostupno na: [http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-73362-3\\_7](http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-73362-3_7)
18. Earle S. 2.4 Silicate Minerals [Internet]. *Opentextbc.ca*. 2015 [citirano 21. lipanj 2023.]. Dostupno na: <https://opentextbc.ca/geology/chapter/2-4-silicate-minerals/>
19. Weck PF, Kim E, Jové-Colón CF. Relationship between crystal structure and thermo-mechanical properties of kaolinite clay: beyond standard density functional theory. *Dalton Trans*. 2015.;44(28):12550–60.
20. Huggett JM. Clay Minerals☆. U: *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences* [Internet]. Elsevier; 2015 [citirano 22. lipanj 2023.]. str. B9780124095489095191. Dostupno na: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780124095489095191>
21. Marchuk S. *The Dynamics of Potassium in some Australian soils* [PhD Thesis]. 2016.
22. Schulze DG. CLAY MINERALS. U: *Encyclopedia of Soils in the Environment* [Internet]. Elsevier; 2005 [citirano 26. lipanj 2023.]. str. 246–54. Dostupno na: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B0123485304001892>
23. Roque R. X-ray imaging using 100 µm thick Gas Electron Multipliers operating in Kr-CO<sub>2</sub> mixtures. 2018. [citirano 05. srpanj 2023.]; Dostupno na: <http://rgdoi.net/10.13140/RG.2.2.16794.49600>
24. Massa W. *Crystal Structure Determination* [Internet]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2004 [citirano 19. srpanj 2023.]. Dostupno na: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-06431-3>
25. 6.2.6: Diffraction [Internet]. *Chemistry LibreTexts*. 2020 [citirano 07. rujanj 2023.]. Dostupno na: [https://chem.libretexts.org/Courses/Providence\\_College/CHM\\_331\\_Advanced\\_Analytical\\_Chemistry\\_1/06%3A\\_General\\_Properties\\_of\\_Electromagnetic\\_Radiation/6.02%3A\\_The\\_Nature\\_of\\_Light/6.2.06%3A\\_Diffraction](https://chem.libretexts.org/Courses/Providence_College/CHM_331_Advanced_Analytical_Chemistry_1/06%3A_General_Properties_of_Electromagnetic_Radiation/6.02%3A_The_Nature_of_Light/6.2.06%3A_Diffraction)

26. Lamas DG, De Oliveira Neto M, Kellermann G, Craievich AF. X-Ray Diffraction and Scattering by Nanomaterials. U: *Nanocharacterization Techniques* [Internet]. Elsevier; 2017 [citirano 22. kolovoz 2023.]. str. 111–82. Dostupno na: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780323497787000059>
27. Whittig LD, Allardice WR. X-Ray Diffraction Techniques. U: Klute A, urednik. *SSSA Book Series* [Internet]. Madison, WI, USA: Soil Science Society of America, American Society of Agronomy; 2018 [citirano 07. srpanj 2023.]. str. 331–62. Dostupno na: <http://doi.wiley.com/10.2136/sssabookser5.1.2ed.c12>
28. Hosch WL. X-ray diffraction | physics | Britannica [Internet]. Encyclopædia Britannica. 2019 [citirano 09. srpanj 2023.]. Dostupno na: <https://www.britannica.com/science/X-ray-diffraction>
29. Rodenburg J. Reciprocal space [Internet]. [www.rodenburg.org](http://www.rodenburg.org). 2004 [citirano 07. rujan 2023.]. Dostupno na: <https://www.rodenburg.org/theory/ReciprocalSpace20.html>
30. Butler BM, Sila AM, Shepherd KD, Nyambura M, Gilmore CJ, Kourkoumelis N, i ostali. Pre-treatment of soil X-ray powder diffraction data for cluster analysis. *Geoderma*. ožujak 2019.;337:413–24.
31. Bunaciu AA, Udriștioiu EG, Aboul-Enein HY. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Crit Rev Anal Chem*. 02. listopad 2015.;45(4):289–99.
32. Marohnić S. Utjecaj fizikalno-kemijskih karakteristika na sorpcijsko ponašanje dimetoata. [Rijeka]: Medicinski fakultet, Sveučilište u Rijeci; 2019.
33. Broznić D, Didović MP, Rimac V, Marinić J. Sorption and leaching potential of organophosphorus insecticide dimethoate in Croatian agricultural soils. *Chemosphere*. lipanj 2021.;273:128563.
34. Nemčić D. Tla Hrvatske Tla nizinske Hrvatske [Internet]. 2014 [citirano 22. srpanj 2023.]. Dostupno na: [https://hr.izzi.digital/DOS/604/datastore/10/publication/604/files/2019/07/05/1562337823\\_edjunaroda\\_godina\\_tla\\_geografija.pdf?v=1614862445](https://hr.izzi.digital/DOS/604/datastore/10/publication/604/files/2019/07/05/1562337823_edjunaroda_godina_tla_geografija.pdf?v=1614862445)
35. Milovan G. Ekstrakcija organske faze tla. [Rijeka]: Medicinski fakultet, Sveučilište u Rijeci; 2022.
36. Sharifi T, Jozić D, Kovačić M, Kušić H, Lončarić Božić A. In-situ high temperature XRD study on thermally induced phase changes of BiVO<sub>4</sub>: The formation of an iso-type heterojunction. *Mater Lett*. prosinac 2021.;305:130816.
37. ZAŠTO STUDIRATI NA KEMIJSKO-TEHNOLOŠKOM FAKULTETU U SPLITU? [Internet]. Sveučilište u Splitu. 2021 [citirano 08. rujan 2023.]. Dostupno na: <https://www.unist.hr/novosti/zasto-studirati-na-kemijsko-tehnoloskom-fakultetu-u-splitu>

38. Sjöström JK, Bindler R, Granberg T, Kylander ME. Procedure for Organic Matter Removal from Peat Samples for XRD Mineral Analysis. *Wetlands*. lipanj 2019.;39(3):473–81.
39. D.Pavkov V, Bakić G, Maksimović V, Matović B, Đukić M. Rendgenska difraktometrija praha - XRPD. U: *Proceedings of the International Scientific Conference - Sinteza 2019* [Internet]. Novi Sad, Serbia: Singidunum University; 2019 [citirano 13. kolovoz 2023.]. str. 341–8. Dostupno na: <http://portal.sinteza.singidunum.ac.rs/paper/686>