Potencijalno toksični elementi u profilima tla urbanog područja Zagreba

Švec, Mirna

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:108737

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Mirna Švec

POTENCIJALNO TOKSIČNI ELEMENTI U PROFILIMA TLA URBANOG PODRUČJA GRADA ZAGREBA

Diplomski rad

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Mirna Švec

POTENCIJALNO TOKSIČNI ELEMENTI U PROFILIMA TLA URBANOG PODRUČJA GRADA ZAGREBA

Diplomski rad
predložen Geološkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
magistra geologije

Mentori:
prof. dr. sc. Marija Romić
doc. dr. sc. Hana Fajković

Zagreb, 2019.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zagrebu pod vodstvom prof. dr. sc. Marije Romić, u sklopu Diplomskog studija Geologija zaštite okoliša na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

Korišteni su podaci iz projekta Ekološka karta Grada Zagreba kao osnova unaprjeđenja zdravlja ljudi.

Zahvale

Iskreno zahvaljujem profesorici dr. sc. Mariji Romić na prijedlogu teme, ukazanom povjerenju i neizmjernom strpljenju prilikom izrade diplomskog rada. Zahvaljujem joj na svim smjernicama, materijalima i vremenu koje mi je pružila.

Zahvaljujem dr. sc. Heleni Bakić na pruženoj pomoći, dostupnosti za sva pitanja i savjetima, te na bezuvjetnoj vjeri u mene.

Također zahvaljujem komentorici dr. sc. Hani Fajković na ustupljenom vremenu i spremnosti za pomoć.

Na kraju, beskrajno sam zahvalna onima bez kojih ništa ne bi bilo moguće: zahvaljujem svojoj majci na bezuvjetnoj ljubavi, podršci i razumijevanju tijekom svih godina studija. Zahvaljujem prijateljima koji su uvijek bili uz mene na svoj pruženoj podršci i strpljenju.

Zahvaljujući vama, uspjela sam savladati svaku prepreku. Hvala.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

POTENCIJALNO TOKSIČNI ELEMENTI U PROFILIMA TLA URBANOG PODRUČJA GRADA ZAGREBA

Mirna Švec

Rad je izrađen: Prirodoslovno-Matematički Fakultet, Zagreb, Horvatovac 102a

Sažetak:

Tla u urbanim područjima izložena su unosu onečišćujućih tvari iz brojnih izvora. Osim antropogenih izvora onečišćenja, na koncentraciju elemenata u tlima utječe i različitost litološkog sastava područja, budući da tla nastaju pedogenetskim procesima iz matičnog supstrata, odnosno geološke podloge. U obzir se uzimaju i faktori koji utječu na retenciju i otpuštanje elemenata u tlima, kao što su granulometrija, pH, udjel karbonata i organske tvari. Na području koje administrativno pripada Gradu Zagrebu otvoreni su i morfološki ispitani pedološki profili na lokacijama koje se razlikuju kako litološki tako i po načinu korištenja i održavanja krajolika. Uzorci tala uzeti su iz genetskih horizonata za ispitivanje osnovnih kemijskih i geokemijskih značajki tla, uključujući potencijalno toksične elemente propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja: kadmij, krom, bakar, živa, nikal, olovo i cink. Statistički se analiziraju rasponi koncentracija potencijalno toksičnih elemenata po dubini profila te traže uzroci varijacija i odstupanja koncentracija. Utvrđeno je da tla u Gradu Zagrebu općenito nisu onečišćena elementima, a primjećena obogaćenja elementima u pojedinim profilima povezuju se ili s geogenim porijeklima, u slučaju šire rasprostranjenih i blažih obogaćenja, ili s točkastim antropogenim izvorima u slučaju lokaliziranih izrazito povišenih koncentracija.

Ključne riječi: potencijalno toksični elementi, matični supstrat, tlo, Zagreb,

Rad sadrži:	55+VII stranica, 12 slika, 7 tablica, 44 literaturna navoda
Jezik izvornika:	hrvatski
Rad je pohranjen u:	Središnja geološka knjižnica, Geološki odsjek, PMF
Komentori:	prof. dr. sc. Marija Romić, doc. dr. sc. Hana Fajković
Ocjenjivači:	prof. dr. sc. Marija Romić, doc. dr. sc. Hana Fajković, doc. dr. sc. Katarina Gobo, izv. prof. dr. sc. Marijan Kovačić
Datum završnog ispita:	20. veljače 2019.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Thesis

POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS IN SOIL PROFILES IN THE URBAN AREA OF ZAGREB

Mirna Švec

Thesis completed in: Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a

Abstract:

Soils in urban areas are exposed to input of pollutants from many sources. Aside from the anthropogenic sources of pollution, lithology additionally greatly impacts the concentration of specific elements in soils due to soil formation from the parent substrate. Other factors need to be taken into consideration as well, such as granulometry, pH, total content of carbonates and organic matter. On the administrative area of the city of Zagreb, soil profiles were opened and morphologically tested at locations differing in lithology as well as the means of use and landscape maintenance. Soil samples were collected from genetic soil horizons to determine basic chemical and geochemical properties, including concentrations of potentially toxic elements as defined in the directive Ordinance on the Protection of Agricultural Land from Pollution: cadmium, chromium, copper, mercury, nickel, lead and zinc. The variations of concentrations in potentially toxic elements are statistically analysed with profile depth, to differentiate geological from anthropogenic effects on the contents of elements in the soils. It has been determined that soils in Zagreb are generally not contaminated, and enrichments can be interpreted as either geogenic in origin, in the case of widely distributed enrichments of lower concentration levels, or anthropogenic in origin in the case of localized high enrichments of element concentrations.

Keywords: potentially toxic elements, parent substrate, soil, Zagreb

Thesis contains:	55+VII pages, 12 figures, 7 tables, 44 references
Original in:	Croatian
Thesis deposited in:	Central Geological Library Faculty of Science, University of Zagreb
Supervisors:	prof. dr. sc. Marija Romić, doc. dr. sc. Hana Fajković
Reviewers:	prof. dr. sc. Marija Romić, doc. dr. sc. Hana Fajković, doc. dr. sc. Katarina Gobo, izv. prof. dr. sc. Marijan Kovačić

Date of the final exam: February 20th, 2019

Sadržaj

1. Uvod 1
2. Pregled dosadašnjih istraživanja 4
2.1. Teorijska osnova 4
2.2. Dosadašnja geološka istraživanja 5
3. Geomorfologija i geologija područja 7
3.1. Geografski položaj Grada Zagreba 7
3.2. Geologija Medvednice i Grada Zagreba 8
3.3. Pedološke karakteristike šireg područja Zagreba 12
4. Materijali i metode istraživanja 14
4.1. Uzorkovanje 14
4.2. Laboratorijska ispitivanja 20
5. Rezultati 22
5.1. Granulometrija tla i osnovna kemijska svojstva 22
5.2. Koncentracije elemenata u tlu 32
6. Rasprava 36
7. Zaključak 48
8. Literatura 49
9. Popis slika u tekstu 54
10. Popis tablica u tekstu 551

1. Uvod

Genetsko-evolucijski koncept tla kao prirodne tvorevine tumači se kroz faktore i procese tvorbe i razvoja tla: pedogenetske čimbenike i pedogenetske procese (**Bogunović et al., 1997**). Pedogenetski čimbenici su aktivni ili pasivni čimbenici (matični substrat, klima, organizmi, reljef i vrijeme) koji u međusobnoj interakciji tlu daju komponente (mineralnu u slučaju matičnog substrata, organsku u slučaju organizama) za nastanak i tijekom razvoja, ili na formiranje i razvoj tla djeluju pasivnim utjecajima (u slučaju reljefa, klime i vremena). Pedogenetski procesi su procesi tvorbe i razvoja tla, drugim riječima to su procesi od početka trošenja minerala i geneze sekundarnih minerala koji tvore tla, do procesa koji se odvijaju i nakon nastanka tla, kao što su razgradnja organske tvari, geneza humusa, geneza organomineralnih spojeva, migracija i specifični pedogenetski procesi u tlu.

Za tvorbu tla potrebna je geološka podloga odnosno matični materijal koji je erodiran pod utjecajem klime, reljefa, organizama i vremena (**Perković et al., 2017**). Procesi nastanka tla počinju trošenjem matičnih stijena koje prekrivaju neko šire područje, prilikom čega se elementi otpuštaju iz kristalnih struktura minerala, prilikom čega nastaju minerali glina. Otpušteni elementi mogu se adsorbirati na čestice u površinskom sloju već postojećeg tla, ili mogu biti transportirani do površinskih ili podzemnih voda te na udaljenijem lokalitetu utjecati na sastav tla ili sedimenta. Na ovaj način tlo koje će nastati na nekom području uvelike ovisi o mineralnom sastavu same matične stijene šireg područja (**Halamić et al., 2003**). Kao rezultat trošenja primarnih minerala u matičnim stijenama dolazi do geneze sekundarnih minerala, uglavnom minerala glina, koji svojim koloidnim karakterom dalje utječu na raspodjelu elemenata u tlima. Tlo ima brojne funkcije u okolišu, primjerice tlo je izvor sirovina, supstrat za proizvodnju organske tvari, prirodni pročistač za vodu, štiti okoliš od onečišćenja puferskim karakterom, teljem je biološke raznovrsnosti itd., a za razvoj tla i potpunost njegovih uloga u okolišu od ključne su važnosti i reakcija (pH) tla, teksturni tip tla, minerali gline, procesi nakupljanja i razgradnje organske tvari u površinskim slojevima te geneza humusa i organomineralnih spojeva (**Halamić et al., 2001**). Organomineralni kompleksi u tlu su važan čimbenik retencije elemenata u površinskim slojevima tla. Svi ovi prirodni procesi zajedno djeluju prilikom procesa nastanka i razvoja tla, te imaju znatnu važnost za elementarni sastav tla.

S druge strane, u urbanom okolišu prisutni su i antropogeni utjecaji koji mogu modificirati razvoj ili funkcionalnost tla. Urbana tla podložna su imisiji onečišćenja na razne načine, primjerice atmosferskom depozicijom potencijalno štetnih tvari, otpuštanjem otpadnih voda i muljeva u okoliš, neorganiziranim ili organiziranim odlaganjem otpada, industrijskim onečišćenjem, prometom i dr (**Halamić et al., 2003**). Kao posljedica ovih procesa, dolazi do degradacije kakvoće tala, kao što je onečišćenje potencijalno toksičnim elementima.

Povišene koncentracije određenih elemenata u tlima mogu biti posljedica i prirodnih i antropogenih faktora. Često je teško razlikovati uzroke povećane koncentracije elemenata. Tako neki teški metali, poput nikla, kroma i mangana, mogu biti elementi u tragovima u nekim tipovima vulkanskih i metamorfnih stijena (**Sollitto et al., 2010; Zovko i Romić, 2011**) , a trošenjem ovih stijena nastaje tlo bogatije navedenim elementima. Antropogeni izvori kontaminacije teškim metalima su uglavnom procesi izgaranja u industriji i prometu. Rizik od onečišćenja tla za zdravlje ljudi i kakvoću okoliša u značajnoj mjeri ovisi upravo o porijeklu potencijalno štetnih tvari u tlu. Stoga je za procjenu takvih rizika prvenstveno važno provesti ispravnu karakterizaciju tla, uzimajući u obzir faktore postanka tla u danom okolišu te stupanj promjena ovisno o načinu korištenja ili izloženosti onečišćenju. Važno je uzeti u obzir genetske horizonte tla, odnosno slojeve različitih fizikalnih i kemijskih karakteristika, te povezati različitosti u slojevima s varijacijama koncentracija elemenata.

Početna hipoteza istraživanja je da je porijeklo elemenata u tlima na području grada Zagreba prirodno (geogeno) ili antropogeno, ali da je mjestimično moguće utvrditi odstupanja s obzirom na uvjete urbanog okoliša. Pretpostavka je da kao posljedica brzog razvoja industrije i prometa u gradu Zagrebu dolazi do povećanog unosa elemenata u tla (**Galović i Peh, 2014**), te da se analiziranjem koncentracija elemenata u tlima po horizontima u profilu tla te statističkom obradom rezultata može povezati elementarni sastav tla s elementarnim sastavom geologije šireg područja.

Ciljevi rada su:

- detaljno analizirati i opisati profile tala na određenim lokacijama u Gradu Zagrebu
- opisati fizikalna i kemijska svojstva tala
- odrediti koncentracije potencijalno toksičnih elemenata u tlima
- utvrditi trenutno stanje kvalitete tala i izvor elemenata u tlima

Visoke koncentracije pojedinih elemenata mogu proizlaziti iz mineraloškog sastava geološke podloge područja ili kontaminacije tala iz raznih antropogenih izvora. Određeno je 10 lokacija na kojima su uzeti uzorci tla, detaljno analizirani uzorci iz svakog genetskog horizonta, te će interpretacija rezultata biti predstavljena u ovom radu.

2. Pregled dosadašnjih istraživanja

2.1. Teorijska osnova

Tema onečišćenja okoliša je detaljno istraživana, a mnoge studije su fokusirane upravo na koncentracije potencijalno toksičnih elemenata u tlima. Već dugo vrijeme poznato je da antropogene aktivnosti, u prvom redu industrija i promet, mogu imati značajnih štetnih utjecaja na atmosferu, vodu i tla. Budući da stanje okoliša utječe i na ljude, važno je odrediti izvore onečišćenja i trenutno stanje kvalitete okoliša, u ovom slučaju tla, te smanjiti razinu degradacije tala i očuvati prirodno stanje okoliša. U svijetu se onečišćenje tala elementima dugo istražuje, a zbog obilnosti radova predstavljeni su samo relevantni radovi sa područjem istraživanja u Zagrebu. U gradu Zagrebu provedena su brojna istraživanja na temu potencijalno toksičnih elemenata u tlima.

Od ranijih radova ističe se rad autora **Palinkaš et al. (1996)**, na temu raspodjele žive, olova i kadmija u tlima grada Zagreba.

Autori **Pavlović et al. (2003)** istražuju elementarni sastav tala razvijenih na karbonatnim stijenama za razliku od tala razvijenih na stijenama bogatim silikatnim mineralima na aluviju rijeke Save.

Rad od strane autora **Romić i Romić (2003)** dotiče temu distribucije teških metala u površinskim tlima na području Zagreba. Istraživanje proširuju autori **Romić et al. (2005)**, te u svom radu detaljno analiziraju velik broj uzoraka tala na području Zagreba i opisuju moguće izvore teških metala i elemenata u tragovima.

O temi teških metala pišu i autori **Sollitto et al. (2010)**, koji u svom radu predstavljaju pretpostavku da porijeklo elemenata u tlima može biti antropogeno ili geogeno, a za razlikovanje je moguće koristiti multivarijatnu geostatistiku. Predlažu da je za razlikovanje između geogenih od antropogenih izvora bitna skala; točnije, antropogeni izvori kontaminacije imati će manji doseg od geogenih.

Zovko i Romić (2011) daju opširno objašnjenje važnosti istraživanja stanja kvalitete tala. Daju pregled važnih faktora koji utječu na elementarni sastav tala te procese promjene svojstava tala poput reakcije (pH) tla, udjela organske tvari i karbonata. Objašnjena su i ponašanja nekih elemenata poput željeza, bakra, cinka i mangana u odnosu na fizikalno-kemijska svojstva tla. Na temelju navedenog, provode detaljnu analizu stanja kvalitete tala s fokusom na sadržaj elemenata na području Medvednice i grada Zagreba te su dobiveni

rezultati statistički analizirani i uspoređivani s podatcima za svijet i za površinski dio kontinentalne kore. Rezultati istraživanja odgovaraju rezultatima istraživanja autora **Sollitto et al. (2010)**: ukazuju na varijabilnosti koncentracija u tlima, odnosno na pojedinim lokacijama točkasti izvori onečišćenja uzrokuju znatno povišene koncentracije nikla, bakra i kroma. Međutim, usprkos tome, broj uzoraka s koncentracijama koje prelaze dopuštene koncentracije su relativno niske, te je istraživanje pokazalo da je samo 7,2% područja Zagreba onečišćeno jednim ili više elementom.

Perković et al. (2017) istražuju utjecaje litološkog sastava na formiranje, granulometrijski sastav, mineralni sastav i strukturu razvijenih tala.

Roje et al. (2018) u svom radu analiziraju tla iz parkova u blizini središta grada Zagreba te ih uspoređuju s referentnim uzorcima iz parka Maksimira. Dobivene koncentracije u središtu Zagreba su povišene u odnosu na referentne uzorke, a što autori tumače kao posljedicu intenzivnog prometa i antropogenih aktivnosti u središtu grada.

2.2. Dosadašnja geološka istraživanja

Zbog svoje pristupačne lokacije i zanimljivog litološkog sastava, Medvednica predstavlja zanimljivo i popularno područje za provođenje geoloških istraživanja. Kao posljedica kompleksnih tektonskih aktivnosti, na površini izdanjuju razne naslage, time čineći Medvednicu jednom od idealnih lokacija za paleontološka, mineraloška i strukturnogeološka istraživanja.

Jedna od prvih detaljnih geoloških karata na kojoj se pojavljuje i Hrvatska je Pregledna geološka karta Austro-Ugarske Monarhije 1:576000, izrađena 1869. godine, koju su izradili geolozi tadašnjeg Bečkog Geološkog zavoda.

Područje Zagreba i Medvednice proteže se Listom Zagreb OGK SFRJ 1:100000 koji obuhvaća zapadni dio Medvednice, te Listom Ivanić-Grad OGK SFRJ 1:100000 na kojem je prikazan istočni dio Medvednice i Zagreba. Tumač za List Zagreb rad je autora **Šikić et al. (1979)**, dok List Ivanić-Grad opisuje **Basch (1980)**.

Kochansky-Devidé i Bajraktarević (1981) istražuju miocenske naslage Medvednice te detaljno opisuju slijed s fokusom na fosilnu zajednicu.

Šikić (1995) daje sveobuhvatni pregled geologije Medvednice uz detaljnija opisivanja stijena na karakterističnim lokacijama i planinarskim stazama, te prilaže topografsku kartu s ucrtanim rutama i detaljnu geološku kartu Medvednice izrađenu po OGK SFRJ 1:100000.

Halamić et al. (2001) istražuju utjecaj pojedinih litoloških jedinica Medvednice na elementarni sastav sedimenata riječnih nanosa Save i izrađuju geokemijske karte prostorne raspodjele žive, kadmija i olova. Ovo istraživanje proširuju autori **Halamić et al. (2003)**, koji u svojem radu izrađuju geokemijske karte dodatnih šest teških metala za područja aluvija rijeka Save i Drave i istražuju utjecaj litološkog sastava na raspodjelu teških metala.

Rađene su i specijalizirane studije karakterističnih stijena Medvednice kao dio Alpskih Dinarida. Autori **Gelder et al. (2015)** pišu o detaljnoj tektonskoj evoluciji Medvednice. O mineralogiji i geokemiji stijena kompleksa ofiolitnog melanža pišu autori **Slovenec i Lugović (2012)** i **Slovenec i Šegvić (2018). Maričić et al. (2018)** opisuju fizička svojstva i dijagenezu trijaskih dolomita iz kamenoloma na različitim lokacijama na Medvednici.

Vezano uz područje istraživana u ovom radu, autori **Grizelj et al. (2017a)** proučavaju geokemijska i mineraloška svojstva naslaga Savske depresije neogenske starosti. Pojave vivijanita u Sesvetama na kvartarnim naslagama istražuju autori **Grizelj et al. (2017b).**

3. Geomorfologija i geologija područja

Geološka podloga šire regije ima značajan utjecaj na kemijski sastav tla koja su iz nje nastala i koncentracije elemenata u njima (**Zovko i Romić, 2011; Galović i Peh, 2014; Perković et al., 2017**). Geološka podloga raznolikog je sastava elemenata i minerala, koji mogu alterirati ili ostati nepromijenjeni prilikom formiranja tala. Prilikom nastanka tla, značajnu ulogu igra i reljef područja (**Bakšić et al., 2015**). Pod utjecajem reljefa dolazi do erozije geološke podloge, primjerice erozijom ili infiltracijom vode ili erozijom vjetrom, što često pospješuje i ubrzava proces nastanka tla ili pedogeneze i utječe na vertikalnu raspodjelu elemenata u nastalim tlima.

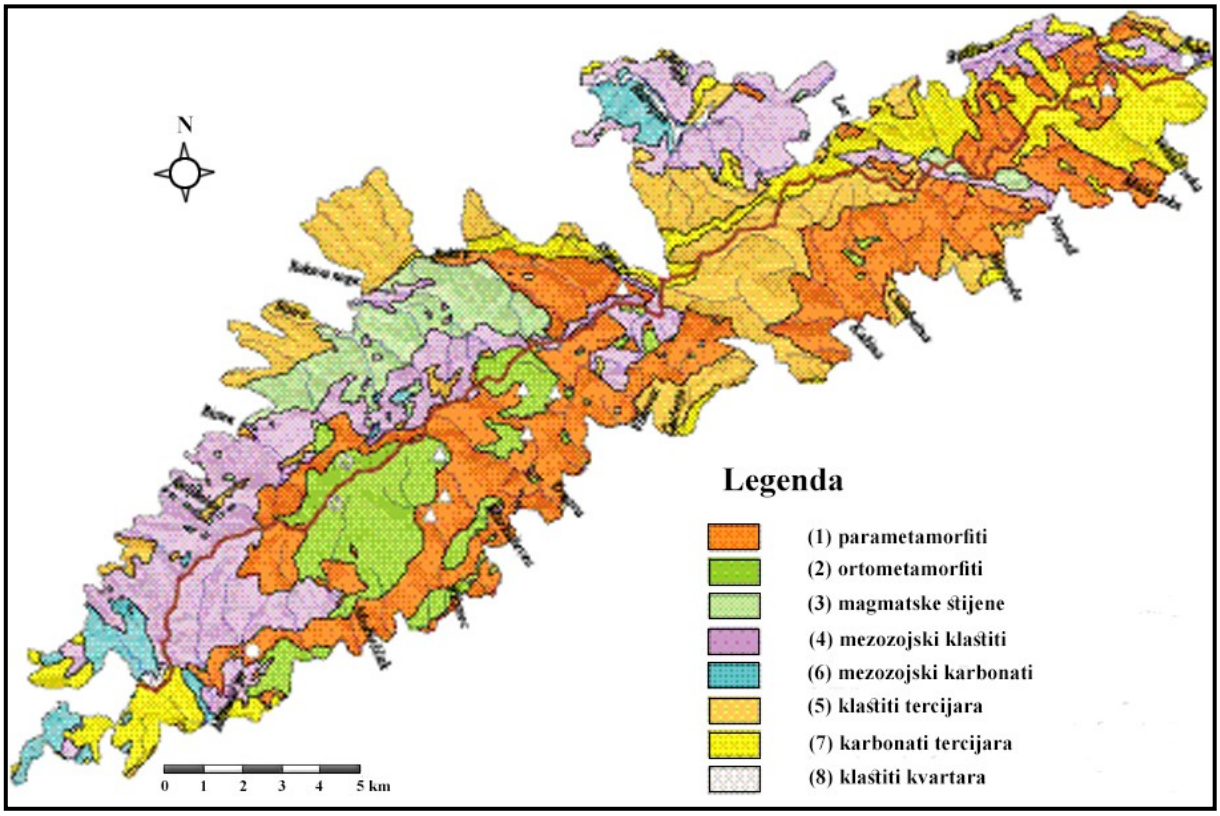
3.1. Geografski položaj Grada Zagreba

Grad Zagreb zauzima površinu od oko 640 km^2 na kojem živi oko 790 tisuća stanovnika, gustoće naseljenosti od 1232,5 stanovnika po km^2 prema podacima o stanovništvu iz 2011. godine. Šume pokrivaju oko 24 km^2 (**Romić et al., 2005**).

Najniži dijelovi područja su uz tok i dolinu rijeke Save, gdje dominira dolinski reljef, no prisutan je i brežuljkasti (do 200 m nadmorske visine) i niskobrdovit (200 do 600 m nadmorske visine). Sjeverni i sjeverozapadni dijelovi područja su na višim nadmorskim visinama, do 1000 m nadmorske visine na području Medvednice. Prosječna visina samog grada je 122 m nadmorske visine. Grad Zagreb smješten je između jugoistočnog podnožja Medvednice i aluvijalne ravnice rijeke Save (**Halamić et al., 2001**), te je time pod utjecajem nanosa sedimenata nošenih riječnim i potočnim tokovima i vjetrom (**Galović i Peh, 2014**). Različitost geološke podloge, klime i geomorfologije područja utječe na formiranje različitih tipova tala.

3.2. Geologija Medvednice i Grada Zagreba

Halamić et al. (2001) daju pojednostavljenu podjelu litoloških jedinica na Medvednici: 1) parametamorfiti; 2) ortometamorfiti; 3) magmatske stijene; 4) mezozojski klastiti; 5) klastiti tercijara; 6) karbonatne stijene mezozoika; 7) karbonatne stijene tercijara; 8) klastiti kvartara (**Slika 1**).



Slika 1. Litološke jedinice na Medvednici, preuzeto i modificirano iz **Halamić et al. (2001)**

Najstarije stijene na području lista su paleozojski para i ortometamorfiti Medvednice (**Slovenec i Lugović, 2012**). Na središnjim dijelovima Medvednice stoga pronalazimo stijene niskog stupnja metamorfizma (**Gelder et al., 2015**), poput zelenih škriljavaca, filita i slejtova te rekristalizirane karbonatne stijene (**Halamić et al., 2001; Bakšić et al., 2015**).

No, paleozojsko razdoblje ne predstavljaju samo metamorfiti, već i sedimentne naslage šejlova, siltita, pješčenjaka, brečokonglomerata iz srednjeg do gornjeg perma (**Galović i Peh, 2014**).

Od ortometamorfita glavnu masu čine zeleni škriljavci, metadijabazi i metagabri (**Perković et al., 2017**), u kojima su neki od najčešćih minerala plagioklasi, aktinoliti, epidoti, kloriti, magnetiti, kalciti. Parametamorfiti okružuju ortometamorfite, a na Medvednici predstavljeni su metamorfnim stijenama nastalim raznim stupnjevima metamorfoze sedimentnih stijena. Parametamorfite čine uglavnom škriljavci različiti po sastavu i izvornim stijenama, tako ovdje nalazimo škriljavce, slejtove i filite sa mineralima kao što su muskovit, klorit, kvarc, magnetit, epidot, plagioklas. (**Šikić et al., 1979; Perković et al., 2017**) Ovdje također spadaju i rekristalizirane karbonatne stijene, odnosno mramori i mramorni šrkiljavci, kao i slabije metamorfozirane karbonatne stijene s pojavama ruda olova i cinka (**Halamić et al., 2001**).

Glavna razlika između metamorfita starosti devon-karbon i permskih metamorfita je ta što je u permskim metamorfitima stupanj metamorfizma niži, te je ovdje veće prisutstvo karbonatnih stijena.

U srednjem i gornjem permu nastaju pretežito sedimentne stijene, većinom pješčenjaci koji prelaze u konglomerate i brečokonglomerate. U kontekstu rada, može se naglasiti da je ovdje česta impregnacija željezom te se u dolini Rudarske Gradne nalaze ležišta bakrene i željezne rude (**Šikić et al., 1979**).

Od mezozojskih stijena najčešće se nalaze karbonatne stijene (**Grizelj et al., 2017b**), a najrasprostranjenije su sedimentne stijene trijasa. Zastupljeni su donji, srednji i gornji trijas. U donjotrijaske sedimente spadaju klastične stijene kao što su pješčenjaci i siltiti u starijem dijelu (**Halamić et al., 2001**), te karbonatne stijene u mlađem dijelu naslaga. Srednji trijas izgrađen je gotovo u potpunosti od dolomita i vapnenaca. Srednjetrijaski vapnenci su pretežito mikriti, biomikriti i biokalkareniti, a mogu biti i crvene boje koja potječe od željezovite komponente. Najmlađe trijaske naslage sastoje se od izmjene dolomita, dolomitiziranih vapnenaca i sivih vapnenaca (**Perković et al., 2017**).

Od jurskih naslaga nađene su naslage izlomljenih i ispresjecanih vapnenaca koji u lijasu poprimaju svijetlosive i ružičaste boje, s brojnim fosilima retske i lijaske starosti, što upućuje na plitkovodnu sedimentaciju. Od početka lijasa kreće plitkovodna sedimentacija

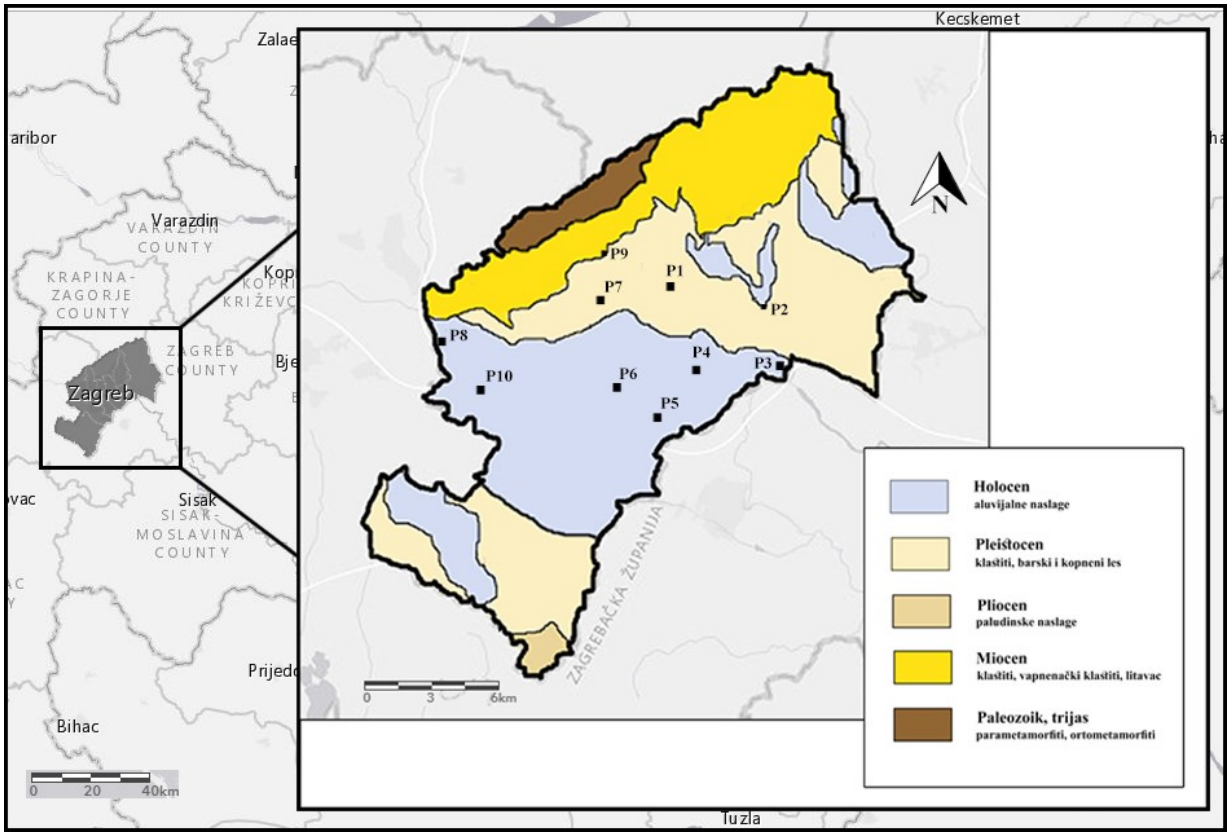
vapnenaca i dolomita, sve do gornjeg lijasa kad dolazi do produbljavanja bazenskih prostora i dubokovodne sedimentacije rožnjaka i vapnenaca s pelagičkim školjkašima.

Na prijelazu u kredu sedimentacija je nastavljena, a početak krede karakteriziraju faze magmatizma, gdje su najčešće stijene ultrabazični peridotiti, gabri, dijabazi i spiliti. Od sedimentnih stijena i dalje se nalaze rožnjaci i vapnenci, no česte su i klastične stijene. Razvoj je tektonski poremećen te je zbog toga otežano razlikovanje gornjokrednih od paleogenskih sedimenata (**Basch, 1980**). Gornja kreda uglavnom počinje serijom flišolikih sedimenata u izmjeni s tanko uslojenim karbonatnim stijenama i rjeđe rožnjacima (**Slovenec i Lugović, 2012**). Senon je karakteriziran konglomeratima ili brečama u bazi, na što se nastavljaju uslojeni vapnenci i podređeno lapori (**Šikić et al., 1979**). Gornji senon sastoji se od flišolike serije s laporima i šejlovima.

Stijene paleogena Medvednice široko su rasprostranjene i dobro istražene. Na prijelazu iz krede u paleogen očiti su izraziti tektonski poremećaji (**Gelder et al., 2015**), a sedimenti paleogena su pretežito glinoviti i pjeskoviti lapori u izmjeni s pješčenjacima (**Šikić et al., 1979**). Pješčenjaci prelaze i u konglomerate, a izvor materijala za klastične stijene potječe iz paleozojskih, trijaskih i krednih stijena (često metamorfita i rožnjaka) iz okolnog kopnenog područja (**Basch, 1980**). Prema prijelazu u neogen dolazi do daljnje erozije izdignutog područja te nastanka konglomerata i brečokonglomerata. Miocenske naslage predstavljaju nekonformitet naliježući na starije stijene mezozoika, a sastoje se od litotamnijskih vapnenaca, pješčenjaka i lapora uz pojave piroklasta, a starosti gornjeg miocena su glinoviti vapnenci i lapori (**Gelder et al., 2015; Grizelj et al., 2017a**). U miocenu mogu se pronaći i proslojci ugljena, a u badenu talože se karbonatne stijene koje transgresivno naliježu na podlogu. Tako se nastavlja i u sarmatu, kad se talože lapori, glinoviti lapori, vapnenci i pješčenjaci. Bazni dio panonskih naslaga izgrađen je također od klastičnih sedimenata, odnosno konglomerata i brečokonglomerata, te pješčenjaka s proslojcima vapnenaca. Na to naliježu tzv. „prepontski bijeli vapneni lapori“ (**Šikić et al., 1979**) sa 70 do 90% komponente $CaCO_3$. Lapori se nastavljaju taložiti i u gornji panon, te donji pont. Pontski lapori su različiti od panonskih po udjelu karbonatne komponente, koja je u pontu znatno niža i kreće se od 35 do 50%. Gornji pont karakteriziran je romboidea naslagama, odnosno pijescima ili pjeskovitim i glinovitim laporima. Pliocen je prijelazom u gline i sitnozrnate pijeske (**Pavlović et al., 2003**).

Kvartarne naslage su od izrazitog značaja. Prekrivaju većinski dio područja istraživanog u ovom radu (**Slika 2**). U pleistocenu najčešće se pojavljuju lesovi i aluvijalni nanosi treće

savske terase koja je nastala zajedničkim djelovanjem Save i Krke, dok u holocenu prevladavaju aluvijalni nanosi prve i druge savske terase (šljunci i pijesci) (**Basch, 1980; Pavlović et al., 2003**), proluvij i aluvij recentnih tokova Save, Krke, Sutle i Krapine (**Halamić et al., 2001; Halamić et al., 2003; Šikić et al., 1979**). Pleistocenski barski les je plavičastosive i zelenkastosive boje, a prevladavaju epidoti, granati i amfiboliti. Prisutni su i cirkoni, turmalini, apatiti, rutili, titaniti i coisiti. Holocenski aluvijalni nanosi Save sadrže granate, epidote, amfibole i piroksene, sa sporednim mineralima poput staurolita, distena, rutila i titanita (**Halamić et al., 2003**). Također su prisutni kvarc i feldspati u značajnim količinama (66-71% kvarca i 10-24% feldspata).



Slika 2. Pojednostavljena geološka karta istraživanog područja s označenim lokacijama otvorenih profila, prema OGK 1:100000

3.3. Pedološke karakteristike šireg područja Zagreba

Različitost geološke podloge područja Medvednice i grada Zagreba uzrokovala je visoku varijabilnost u tipovima nastalih tala na navedenom području (**Romić i Romić, 2003; Sollitto et al, 2010**). Velik utjecaj na donos materijala za formiranje tla imaju površinske vode, posebice rijeka Sava. Rijeka Sava predstavlja glavni način donosa materijala u područje aluvija (**Halamić et al., 2001**). U blizini Save prevladavaju tla iz odjela hidromorfnih tala, koje karakterizira ispunjenost pora tla vodom. Uz fluvijalne sedimente u blizini toka rijeke Save nastaju fluvisoli, recentna tla riječnih nanosa sitnijih veličina čestica. U ovim tlima pedogeneza je slabo izražena zbog mladosti tala, te nema mogućnosti generalizacije fizikalnih i kemijskih svojstava. Na sjevernim i južnim terasama Save razvijeni su eutrični kambisoli. Kambisoli su tla nastala na raznolikim podlogama: bazičnim i neutralnim magmatskim stijenama, lesu, laporima, aluvijalnim i koluvijalnim nanosima, itd., i karakterizirana pH vrijednosti višom od 5.5 i niskim udjelom humusa (2-6%). Pojam eutrični i distrični odnosi se na pH vrijednost tla, te se kisela tla s nižim pH vrijednostima (u ovisnosti o udjelu organske tvari) nazivaju distričnima, a ostala eutričnima. Dalje prema jugoistoku na sitnozrnatim fluvijalnim sedimentima razvijaju se eutrični i distrični glejsoli (**Halamić et al., 2003**). Glejnim tlima svojstveno je kraće ili duže zadržavanje dodatne vode (podzemne ili površinske) u profilu, te posljedično nastanak reduktivnih uvjeta. Velika količina vode u tlima uzrokuje anoksične uvjete u tlima, čime dolazi do akumulacije željeza u profilima i promjene boje tla u sive do plave (**Duchaufour, 1982**).

Na holocenu su razvijena raznolika tla: fluvisoli, kambisoli, glejna tla. Na području pleistocenskih terasa razvijeni su stagnični podzoluvisoli na ravnim površinama, a na padinama su uz stagnične podzoluvisole prisutni i glejni podzoluvisoli (u novijim navodima retisoli) (**Sollitto et al, 2010; Zovko i Romić, 2011**).

Prema **Perković et al. (2017)** na Medvednici su razvijeni eutrični i distrični kambisoli, kalkokambisoli, luvisoli i rendzina. Koji tip tla će se razviti ovisi prvenstveno o geološkoj podlozi, tako se na škriljavcima, filitima i pješčenjacima razvijaju distrični kambisoli i luvisoli (**Špoljar et al., 2000**), dok se na bazičnim stijenama razvijaju eutrični kambisoli. Povrh karbonatnih stijena razvijaju se tla visokog udjela karbonata, kao što su kalkokambisol, kalkomelanosol i rendzine, a reakcija ovih tala je neutralna do blago kisela

(**Bakšić et al., 2015**). Distrični i eutrični kambisoli imaju niže pH vrijednosti, odnosno reakcija tla je kisela, a tlo je jako humozno (**Špoljar et al., 2000; Pernar et al., 2009**). Rendzine su tla formirana na silikatno-karbonatnoj podlozi, a tipična rendzina je karbonatna cijelom dubinom profila. Reakcija tla u rendzinama je neutralna. Pseudogleji i luvisoli pojavljuju se na nižim dijelovima Medvednice i okolnom području, a uz naselja dolazi do razvijanja antropogenih tala kao posljedica antropogenih aktivnosti.

4. Materijali i metode istraživanja

4.1. Uzorkovanje

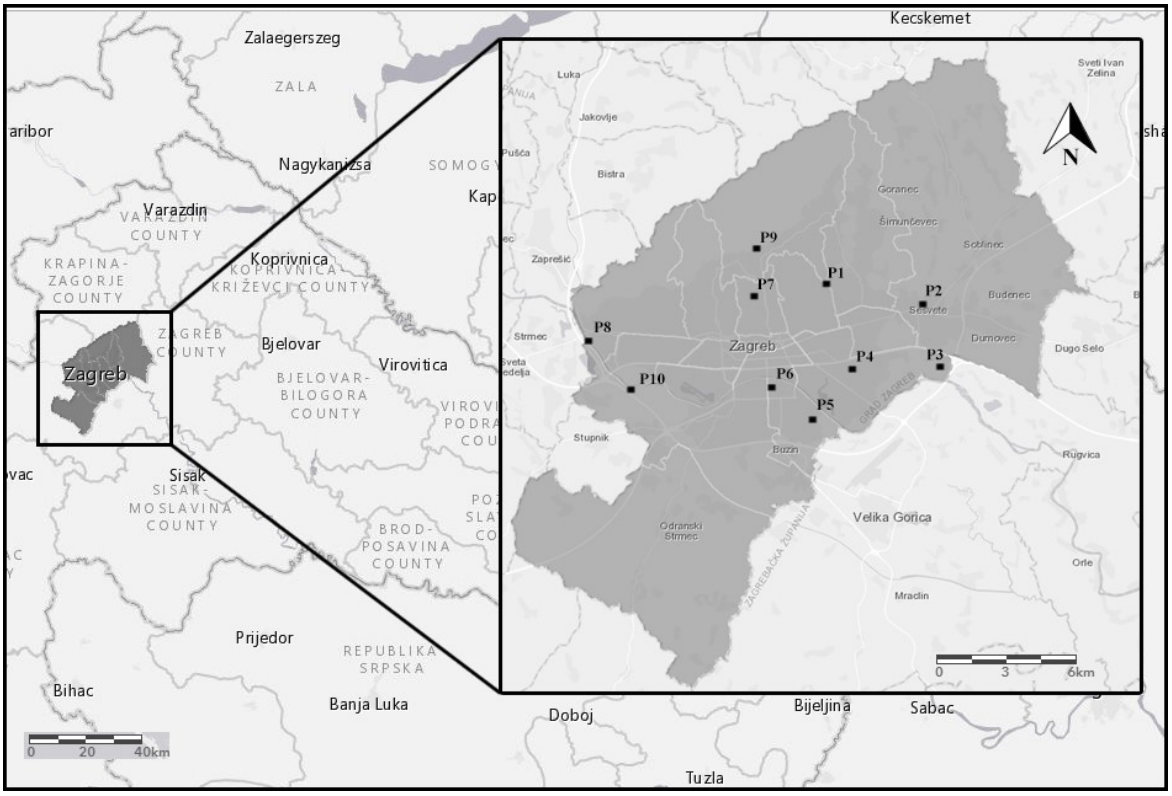
Za otvaranje i uzorkovanje reprezentativnih pedoloških profila bilo je potrebno odabrati pogodne lokacije u gradu Zagrebu i okolici koje bi obuhvatile različite vrste tala pod različitim razinama antropogenog utjecaja. Određeno je 10 lokacija za otvaranje profila koje obuhvaćaju različite načine korištenja tala (**Tablica 4-1.**). Na onečišćenje tla potencijalno štetnim tvarima najranjivija je dječja populacija, stoga su najvažnije kategorije korištenja tla s najstrožim razmatranjem onečišćenosti područja školskih igrališta, dječjih vrtića i igrališta te javne zelene površine. Ostale kategorije korištenja tla obuhvaćaju područja za sport i rekreaciju, površine uz prometnice, tla uz industrijska postrojenja ili odlagalište otpada i ostale kategorije, uključujući poljoprivredne površine.

Otvaranje profila tla, morfološku karakterizaciju i uzorkovanje tla, kao i laboratorijska ispitivanja, proveli su stručni djelatnici Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu u suradnji sa stručnim djelatnicima Laboratorija za tlo i otpad Odjela za životni i radni okoliš Nastavnog zavoda za javno zdravstvo dr. Andrija Štampar. Uzorkovanje je provedeno po akreditiranim normama za uzorkovanje tla **HRN ISO 10381-(1-5)**. Na svakoj lokaciji je ispoliranom sondom izrađenom od inox čelika (Eijkelkamp, Nizozemska) uzet uzorak tla iz genetskih horizonata. Uzorci tla su označeni, pospremljeni u plastične vrećice i dopremljeni u laboratorij za daljnju pripremu i ispitivanja.

Lokacije profila prikazane su na **Slici 3.** Profili su morfološki opisani te su iz genetskih horizonata profila uzeti uzorci za fizikalne i kemijske analize. Prikazane su i maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) elemenata u tlima propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (**NN 9/2014**) u **Tablici 4-2**. Oznake horizonata tla, opis boje određen prema **Munsell soil color chart (2000)** i teksturni tip tla prikazan je u **Tablici 4-3.**

Tablica 4-1. Lokacije otvorenih profila, načini korištenja tla i geološka podloga na kojoj je razvijeno tlo

Oznaka profila	X	Y	Lokalitet i način korištenja	Geološka podloga
P1 Dotrščina	5580239	5078110	Gradski park u blizini šume kod ulice Štefanovec, Zagreb	Pleistocenski klastiti i les
P2 Sesvete	5586274	5076937	U blizini javnog dječjeg igrališta u ulici Otona Ivekovića, Luka, Sesvete	Pleistocenski klastiti i les
P3 Ivanja Reka	5587383	5073041	Nogometno igralište NK Ivanja Reka, na adresi Ivanjorečka cesta bb, Ivanja Reka	Aluvijalne naslage holocena
P4 Kozari Bok	55819765	50727872	Javno dječje igralište u Kozarem Boku, odvojku IX	Aluvijalne naslage holocena
P5 Jakuševec	5579553	5069639	Javna zelena površina uz odlagalište Prudinec u Tišinskoj ulici, Novi Zagreb	Aluvijalne naslage holocena
P6 Bundek	5576970	5071539	Gradski park u ulici Damira Tomljanovića, Novi Zagreb	Aluvijalne naslage holocena
P7 Cmrok	5575851	5077269	Livada na gradskom parku u Tuškancu, Zagreb	Pleistocenski klastiti i les
P8 Podsused	5565708	5074364	Poljoprivredna površina (planiran gradski vrt) u ulici Susedsko Polje, Podsused	Aluvijalne naslage holocena
P9 Gračani	5575970	5080213	Šumska staza, rubni dio šume na usjeku uz stazu u Gračanima, Zagreb	Klastiti i vapnenački klastiti miocena
P10 Savski nasip	5568290	5071321	Uz desnu obalu rijeke Save, u blizini motela Plitvice na obilaznici	Aluvijalne naslage holocena



Slika 3. Pozicija istraživanog područja i lokacije profila

Sistematska pripadnost tla određena je prema **Husnjaku (2014)**. Većina istraživanih tala pripada redu terestričkih tala i klasificirana su kao tehnogena tla, odnosno tla nastala nanašanjem zemljišnog i drugog materijala ili kao rendzina. Osim terestričkih tala, određena su hidromorfna i semiterestrička tla. Od hidromorfnih tala određeno je semiglejno tlo u profilu P3 Ivanja Reka i fluvijalno tlo u profilu P10 Savski nasip, a od semiterestričkih određen je pseudoglej u profilu P7 Cmrok. Potpuni prikaz sistematske klasifikacije tala prikazan je u **Tablici 4-4.**

Tablica 4-2. Maksimalno dopuštene koncentracije elemenata u poljoprivrednim tlima propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (**NN 9/2014**).

mg/kg	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Pjeskovito tlo	0.0 - 0.5	0 - 40	0 - 60	0.0 - 0.5	0 - 30	0 - 50	0 - 60
Praškasto - ilovasto tlo	0.5 - 1.0	40 - 80	60 – 90	0.5 -1.0	30 - 50	50 - 100	60 - 150
Glinasto tlo	1.0 - 2.0	80 - 120	90 - 120	1.0 - 1.5	50 - 75	100 - 150	150 - 200

Tablica 4-3. Osnovni podaci o profilima, geografske koordinate, dubine i oznake genetskih horizonata, opis boje i teksture u horizontima, n=37.

Oznaka profila	X	Y	Dubina (cm)	Oznaka horizonta	Boja tla		Teksturna oznaka prosjeva
					Oznaka	Opis boje u suhom stanju	
P1 Dotrščina	5580239	5078110	0 – 12	Ac	2,5Y 5/2	sivkasto smeđa	PrI
			12 – 35	IC	2,5Y 5/4	svijetlo maslinasto smeđa	PrI
			35 – 50	IIC	10YR 5/4	žućkasto smeđa	PrI
			50 – 67	IIIC	2,5Y 6/3	svijetlo žućkasto smeđa	PrI
			67 – 100	IVC	2,5Y 7/3	blijedo žuta	PrI
P2 Sesvete	5586274	5076937	0 – 10	Ac	10YR 5/3	smeđa	PrI
			10 – 60	IC	2,5Y 5/3	svijetlo maslinasto smeđa	PrI
			60 – 100	IIC	2,5Y 6/3	svijetlo žuto smeđa	PrGI
P3 Ivanja Reka	5587383	5073041	0 – 17	Ap	2,5Y 6/3	svijetlo žuto smeđa	PrI
			17 – 66	IC	2,5Y 6/2	svijetlo smeđe siva	I
			66 – 100	IIC	2,5Y 6/3	svijetlo žuto smeđa	PrI
P4 Kozari Bok	55819765	50727872	0 – 18	Ac	2,5Y 6/2	svijetlo smeđe siva	PrI
			18 – 47	IC	2,5Y 7/4	blijedo žuta	I
			47 – 80	IIC	2,5Y 7/3	blijedo žuta	I
			80 – 110	IIIC	10YR 6/4	svijetlo žuto smeđa	PI
P5 Jakuševec	5579553	5069639	0 – 35	Ac	2,5Y 5/3	svijetlo maslinasto smeđa	PrI
			35 – 67	IC	2,5Y 6/4	svijetlo žuto smeđa	PrI
			67 – 100	IIC	2,5Y 6/3	svijetlo žuto smeđa	PrI

Oznaka profila	X	Y	Dubina (cm)	Oznaka horizonta	Boja tla		Teksturna oznaka prosjeva
					Oznaka	Opis boje u suhom stanju	
P6 Bundek	5576970	5071539	0 – 23	Ac	2,5Y 5/3	svijetlo maslinasto smeđa	PrI
			23 – 54	IC	10YR 5/4	žuto smeđa	PrI
			54 – 70	IIC	2,5Y 6/4	svijetlo žuto smeđa	PI
			70 – 112	IIIC	2,5Y 7/3	blijedo žuta	Pr
			112 – 130	IVC	šljunak	/	P
P7 Cmrok	5575851	5077269	0 – 22	A	10YR 6/4	svijetlo žuto smeđa	PrI
			23 – 28	Et/S	2,5Y 6/6	maslinasto žuta	PrI
			28 – 53	Ssd	2,5Y 7/6	žuta	PrI
			53 – 85	Ssd	2,5Y 7/6	žuta	PrG
			85 – 110	Sd	2,5Y 6/8 do 2,5Y 6/1	maslinasto žuta do siva	PrG
P8 Podsused	5565708	5074364	0 – 41	Ap	10YR 4/2	tamno sivkasto smeđa	PrI
			41 – 72	IC	10YR 6/6	smeđe žuta	PrI
			72 – 110	IC	10YR 7/6	žuta	PrI
P9 Gračani	5575970	5080213	0 – 9	A	7,5YR 2,5/3	jako tamno smeđa	PrGI
			9 – 29	A/C	7,5YR 3/4	tamno smeđa	PrG
			29 – 56	C/A	2,5Y 6/6	maslinasto žuta	I
			>56	R	stijena	/	/
P10 Savski nasip	5568290	5071321	0 – 22	Ac	2,5Y 5/2	sivkasto smeđa	PrI
			22 – 84	IC	2,5Y 5/2	sivkasto smeđa	I
			84 – 110	IIC	šljunak	/	IP

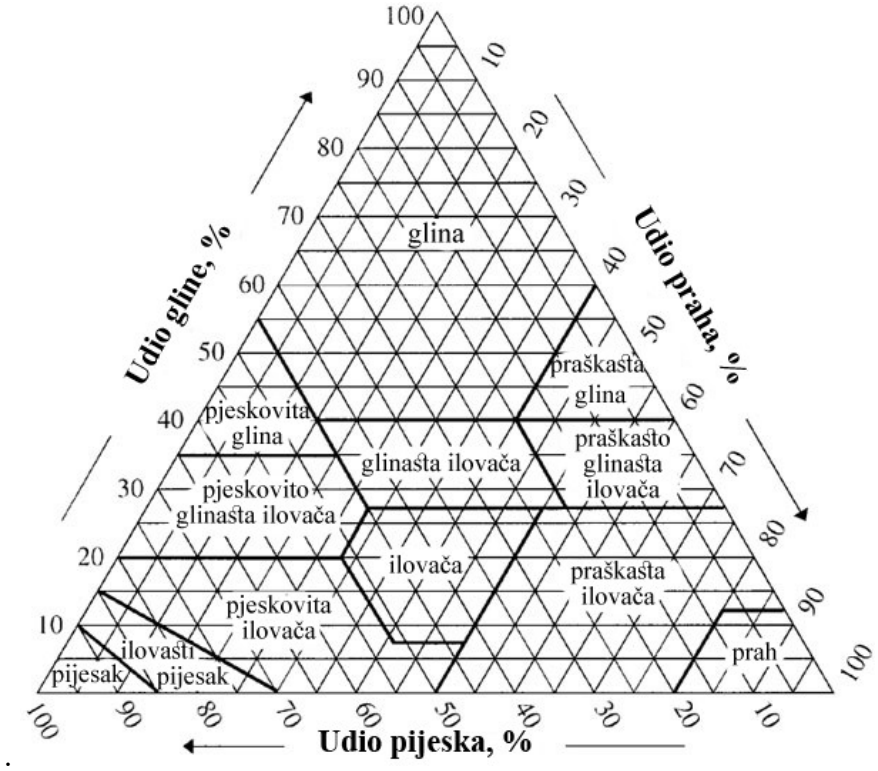
Tumač kratica: PrI – praškasta ilovača, PrGI – praškasto glinasta ilovača, I – ilovača, PI – pjeskovita ilovača, Pr – prah, P – pijesak, PrG – praškasta glina, IP – ilovasti pijesak

Tablica 4-4. Sistematska pripadnost tala u profilima P1-10 (Prema **Husnjak, 2014**).

Oznaka profila	Red	Razred	Tip	Podtip	Varijetet	Forma
P1 Dotrščina	Terestrička tla	Tehnogena tla	Tehnogeno tlo nastalo nanašanjem zemljišnog i drugog materijala	Zemljišni materijal nastao pri zemljanim radovima	Humusno akumulativno	Duboko, ilovasto
P2 Sesvete	Terestrička tla	Tehnogena tla	Tehnogeno tlo nastalo nanašanjem zemljišnog i drugog materijala	Zemljišni materijal nastao pri zemljanim radovima	Humusno akumulativno	Duboko, ilovasto
P3 Ivanja Reka	Hidromorfna tla	Semiglejna tla	Livadsko fluvijalno tlo	Karbonatno	Nezaslanjeno	Ilovasto
P4 Kozari Bok	Terestrička tla	Tehnogena tla	Tehnogeno tlo nastalo nanašanjem zemljišnog i drugog materijala	Zemljišni materijal nastao pri zemljanim radovima	Humusno akumulativno	Duboko, ilovasto
P5 Jakuševec	Terestrička tla	Tehnogena tla	Tehnogeno tlo nastalo nanašanjem zemljišnog i drugog materijala	Zemljišni materijal nastao pri zemljanim radovima	Humusno akumulativno	Duboko, ilovasto
P6 Bundek	Terestrička tla	Tehnogena tla	Tehnogeno tlo nastalo nanašanjem zemljišnog i drugog materijala	Zemljišni materijal nastao pri zemljanim radovima	Humusno akumulativno	Duboko, ilovasto
P7 Cmrok	Semiterestrička tla	Pseudoglejna i stagnoglejna tla	Pseudoglej obronaćni	Obronaćni	Srednje duboki	Eutrični
P8 Podsused	Terestrička tla	Humusno-akumulativna tla	Rendzina	Na fluvijalnom nanosu	Karbonatna	Duboka
P9 Gračani	Terestrička tla	Humusno-akumulativna tla	Rendzina	Na mekom vapnencu	Karbonatna/posmeđena	Srednje duboka
P10 Savski nasip	Hidromorfna tla	Fluvijalna tla	Fluvisol (razvijeni)	Karbonatni	Plitki, učestalo plavljeni	Ilovasti i skeletni

4.2. Laboratorijska ispitivanja

U laboratoriju su uzorci homogenizirani i osušeni na sobnoj temperaturi. Krupniji agregati tla su usitnjeni, te je zatim tlo prosijano kroz sito otvora φ 2 mm. Trećina tako dobivenog uzorka je korištena za laboratorijska ispitivanja, druga trećina je pospremljena kao arhivski uzorak, a ostatak je prosijan kroz sito otvora φ 500 μm za ispitivanje elementarnog sastava tla. Korištena su laboratorijska sita DIN/ISO 3310 (Fritsch, Njemačka). Priprema uzoraka, uključujući i odvajanje skeleta (čestica većih od 2 mm) ranije spomenutim prosijavanjem, odrađena je prema standardnom postupku pripreme uzoraka tla za fizikalne i kemijske analize **HRN ISO 11464:2009**. Na prosjevu (sitnici, čestice manje od 2 mm) koja je dobivena odvajanjem skeleta prosijavanjem dalje je provedeno određivanje granulometrije tla prema standardnom postupku **HRN ISO 11277:2011**, čime su određene frakcije <0.002, 0.002-0.02, 0.02-0.5 i 0.5-2 mm pipet metodom nakon dezagregacije u Na-pirofosfatu. Na temelju granulometrije određena je teksturna oznaka tla po trokomponentnom dijagramu **(Slika 4).**



Slika 4. Trokomponentni dijagram za određivanje teksturnog tipa tla, prema USDA Texture Triangle

pH tla određen je potenciometrijski u 1:5 suspenziji tla i H_2O i tla i 0.1M $CaCl_2$ i 1 M KCl na uređaju SCHOTT pH-metar Lab 870 (**HRN ISO 10390:2005**). Određen je i ukupni sadržaj $CaCO_3$ volumetrijski nakon tretiranja sa 6 M HCl (**HRN ISO 10693:2004**). Sadržaj humusa u tlu određen je metodom po Tjurinu (**JDZP, 1966**). Prema standardu **HRN ISO 11466:2004** rađena je ekstrakcija elemenata topljivih u zlatotopci. Ukupne koncentracije elemenata u tragovima određene su u estraktima tla pomoću atomske emisijske spektrometrije induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES) po standardu **HRN ISO 22036:2011** na uređaju VISTA MPX (Varian). Koncentracija žive određena je iz filtrata tla dobivenog ekstrakcijom zlatotopkom atomskom apsorpcijskom tehnikom hladne pare (**HRN ISO 16772:2009**) na uređaju AAS PerkinElmer 3110.

Ispitivanja su provedena u Analitičkom laboratoriju Zavoda za melioracije MELILAB-u na Agronomskom Fakultetu Sveučilištu u Zagrebu, akreditiran ISO 17025.

5. Rezultati

Sadržaj elemenata u tlu najviše ovisi o sastavu stijenske podloge regije, no potrebno je uzeti u obzir fizikalna i kemijska svojstva koja određuju stupanj retencije ili otpuštanja kemijskih elemenata. Stoga, elementarni sastav tla potrebno je razmatrati u ovisnosti s fizikalno-kemijskim svojstvima tla (**Romić et al., 2004**) kako bi se dobila cjelovita slika i mogle objasniti raspodjele koncentracija elemenata po dubini.

U istraživanim profilima izdvojeni su genetski horizonti tla, opisana granulometrija, kemijska svojstva i elementarni sastav tala. Deskriptivne analize navedenih glavnih značajki prikazane su u **Tablicama 5-1** do **5-3.**

5.1. Granulometrija tla i osnovna kemijska svojstva

Na retenciju metala u tlu najveći utjecaj imaju granulometrija i kemijska svojstva tla. Vezano za granulometriju, odnos skeleta i prosjeva često upućuje na antropogene utjecaje. Veći udjeli skeleta uglavnom označavaju djelovanje čovjeka, a važni su i za elementarni sastav tla, budući da što u tlu ima više skeleta, to je manja retencija metala. Od kemijskih svojstava, najvažniji faktori za retenciju ili otpuštanje elemenata iz tla su pH, udjel humusa i udjel karbonata u tlu.

Tablica 5-1. Granulometrija tala i statistički podaci u genetskim horizontima profila P1-10, n=37

Oznaka profila	Dubina (cm)	Skelet (%)	Prosjev (%)	Udjel čestica u Na-pirofosfatu (%)				
				Krupni pijesak	Sitni pijesak	Krupni prah	Sitni prah	Glina
P1 Dotrščina	0 – 12	5.2	94.8	4.6	2.2	33.1	43.2	16.9
	12 – 35	8.3	91.7	4.1	2.4	31.6	40.1	21.8
	35 – 50	25.6	74.4	13.5	12.7	30.2	28.8	14.8
	50 – 67	2.3	97.7	5.4	6.7	29.7	43.6	14.6
	67 – 100	1.7	98.3	6.2	7.1	28.4	39.1	19.2
P2 Sesvete	0 – 10	13.1	86.9	16.8	7	23.7	33.8	18.7
	10 – 60	8	92	9.7	6.8	25	31.9	26.6
	60 – 100	1.4	98.6	1.7	8	26.9	34.2	29.2
P3 Ivanja Reka	0 – 17	1.1	98.9	9.1	16	22.4	35.1	17.4
	17 – 66	0.6	99.4	4.5	37.5	21.6	26.9	9.5
	66 – 100	0	100	0.2	3.2	24.5	44.9	27.2
P4 Kozari Bok	0 – 18	5.8	94.2	8.2	25.2	27	29.7	9.9
	18 – 47	5	95	6.9	34.5	25.7	23.7	9.2
	47 – 80	0	100	5	37.7	19.6	26.3	11.4
	80 – 110	0	100	6.4	64.3	13.8	10	5.5
P5 Jakuševec	0 – 35	4.4	95.6	8.8	21.7	30.1	29.8	9.6
	35 – 67	0	100	0.4	26.3	35.3	28.9	9.1
	67 – 100	0	100	0.7	31.1	36.9	23.8	7.5
P6 Bundek	0 – 23	1.7	98.3	5.3	15.1	31.7	37.5	10.4
	23 – 54	0	100	0.7	12.7	39.7	38.3	8.6
	54 – 70	0	100	17.3	54	15	11.3	2.4
	70 – 112	0	100	0.2	6.6	36.1	45.6	11.5
	112 – 130	75.1	24.9	75.1	16.1	5	3.2	0.6

P7 Cmrok	0 – 22	0	100	3.3	1.6	33.8	47.9	13.4
	23 – 28	0	100	2.1	1.4	32.1	45	19.4
	28 – 53	0	100	7.7	1.3	28.6	39.7	22.7
	53 – 85	0	100	1	0.6	22.8	31.8	43.8
	85 – 110	0	100	0.4	0.8	23.3	34.7	40.8
P8 Podsused	0 – 41	1.4	98.6	6.9	31.7	28.7	24.8	7.9
	41 – 72	0	100	3.3	27.9	29.5	28.9	10.4
	72 – 110	0	100	0.9	14.1	30.3	41.8	12.9
P9 Gračani	0 – 9	12.5	87.5	11.8	3	21.3	28.6	35.3
	9 – 29	9.6	90.4	7.8	3.9	20.7	24.5	43.1
	29 – 56	45.7	54.3	33	5.5	14.2	25.2	22.1
	>56	-	-	-	-	-	-	-
P10 Savski nasip	0 – 22	0.8	99.2	4.3	20.4	38.6	28.5	8.2
	22 – 84	50.6	49.4	24.5	16.2	21.3	25.7	12.3
	84 – 110	96	4	78.3	7.1	5.3	6.9	2.4
Aritmetička sredina		9.9	89.8	10.7	16.0	26.0	30.9	16.4
Medijan		1.3	98.6	5.4	12.7	27.0	29.8	12.9
Min		0.0	4.0	0.2	0.6	5.0	3.2	0.6
Max		96.0	100.0	78.3	64.3	39.7	47.9	43.8
Standardna Devijacija		21.2	21.4	17.2	15.2	8.1	10.6	10.9

Za svaki profil zasebno se uzimaju statistički podaci aritmetičke sredine, medijana, minimuma i maksimuma i standardne devijacije, zatim se uspoređuju s prosječnim vrijednostima za cijelu populaciju.

U **Tablici 5-1** prikazan je cjelokupni granulometrijski sastav tala u genetskim horizontima na profilima P1-10. Prosječni udio skeleta u svim tlima iznosi 9.9%, no ova vrijednost se bitno razlikuje od vrijednosti medijana, koja iznosi 1.3%. Budući da nekolicina uzoraka ima vrlo visoke vrijednosti, te vrijednosti nisu reprezentativne za sve uzorke, te će utjecati na povišen iznos standardne devijacije. Kao posljedica toga, vrijednost medijana točnije prikazuje prosječni udio skeleta u tlima. Najveći udio skeleta je 96% u horizontu IIC profila P10 Savski nasip. U većini tala iz genetskih horizonata skeleta nema, te su u tablici označene crvenom bojom i prikazane kao 0%. Više vrijednosti standardne devijacije često upućuju na antropogene utjecaje, budući da su u prirodnim uvjetima vrijednosti ujednačenije. Vrijednost standardne devijacije za sva tla je 21.2%. Vrijednosti većine uzoraka su slične i manjeg raspona te ima samo nekoliko vrijednosti koje znatno odstupaju (eng. outlier).

Prosječni udio prosjeva u tlima je 89.8%, no medijan je viši sa vrijednosti 98.6%. Isto kao i kod skeleta, vrijednost medijana je točniji prikaz prosjeka. Vrijednosti minimuma i maksimuma prosjeva zapravo su obrnute vrijednosti za skelete – najmanje prosjeva ima u horizontu IIC profila P10 Savski nasip, gdje ima najviše skeleta, a najviša vrijednost prosjeva je 100% u velikom broju uzoraka. Standardna devijacija iznosi 21.4%.

Najvažnija frakcija s obzirom na koncentracije elemenata u tlu je glina, budući da na čestice minerala glina adsorbiraju elementi, stoga o tlima najviše govore statistički podaci o udjelu gline. Prosječni udio gline u tlima je 16.4%, a medijan je nešto niži sa 12.9%. Najmanji udio gline je u genetskom horizontu IVC profila P6 Bundek, a najveći u horizontu Ssd profila P7 Cmrok. Standardna devijacija u uzorcima je 10.9%.

U profilu P1 Dotrščina vrijednost aritmetičke sredine za skelete iznosi 8.6%, a medijana 5.2%. Vrijednost aritmetičke sredine je nešto niža od sveukupne prosječne vrijednosti, a medijana je viša. mjamnji udio skeleta je u najdubljem horizontu, a najveći u horizontu IIC, u kojem su pronađeni artefakti (predmeti nastali ljudskom djelatnošću): plastika i cigle, što se može primjetiti i na umetku P1 na **Slici 5**. Vrijednost standardne devijacije je i dalje povišena, 8.8%. Za udio gline vrijednosti su ujednačenije, sa prosjekom udjela 17.5% i medijanom 16.9%. Standardna devijacija je također niža, sa 2.7%. Najviši udio gline

nalazi se u horizontu IC, a najniži u IIIC. Udjeli gline u profilu P1 Dotrščina nešto su viši od prosječnih, a standardna devijacija znatno je niža, što upućuje na normalniju raspodjelu podataka. Tlo je kroz sve horizonte određeno kao praškasta ilovača (**FAO, 2006**).

Profil P2 Sesvete ima vrijednost aritmetičke sredine za skelete nešto nižu od cjelokupne, sa 7.5%, dok je medijan sličan sa 8%. Vrijednost standardne devijacije je 4.8%, što je s obzirom na malobrojnost podataka očekivano. Najniži udio skeleta je u horizontu IIC, a najviši u površinskom sloju tla, u horizontu Ac (**Slika 5**, umetak P2). Artefakti su pronađeni u horizontima Ac i IC, u horizontu Ac to su stiropor, cigla, staklo, aluminijska folija, a u IC staklo, cigla i dijelovi žbuke. Vrijednosti za glinu su također relativno ujednačene, sličnih vrijednosti aritmetičke sredine i medijana: 24.8% i 26.6%. Udio gline s povećanjem dubine raste, tako da je najmanji udio gline pronađen u horizontu Ac, 24.8%, što je očekivano budući da je upravo ovaj horizont najbogatiji skeletima. Suprotno tome, najviši udio gline je u najdubljem horizontu, IIC, vrijednosti 29.2%. Vrijednost standardne devijacije iznosi 4.5%. Tlo je određeno kao praškasta ilovača, osim u horizontu IIC koji je praškasto glinasta ilovača.

U profilu P3 Ivanja Reka udjeli skeleta se bitno razlikuju od do sad opisanih: najveća vrijednost udjela skeleta je u površinskom sloju tla, međutim i ova vrijednost je izrazito niska: 1.1%. Ta vrijednost se s porastom dubine smanjuje, te u horizontu IIC skeleta nema, a odsutnost skeleta primjećuje se na **Slici 5**, umetku P3. Vrijednosti aritmetičke sredine i medijana su jednake: 0.6%. Standardna devijacija je 0.4%, što je posljedica malobrojnosti podataka za ovaj profil. U slučaju gline ipak dolazi do značajnih varijabilnosti, sa najmanjom vrijednosti udjela gline od 9.5% u horizontu IC, a najvećim u horizontu IIC, 27.2%. Vrijednosti aritmetičke sredine i medijana su slične: 18.0% AS i 17.4% medijan. Tlo je praškasta ilovača do ilovača.

Vrijednosti skeleta također su relativno niske u profilu P4 Kozari Bok. Vrijednost aritmetičke sredine je 2.7%, što je slično i medijanu, koji iznosi 2.5%. Udio skeleta snižava se s porastom dubine, tako u površinskom sloju ima najviše skeleta (5.8%), a u horizontima IIC i IIIC skeleta nema. Pronađeni su artefakti u prva dva horizonta, od kojih je nađeno staklo, najlon, plastika i alumnijska folija u prvom, te plastika, keramika, cigla, stiropor i žbuka u drugom horizontu, a mogu se primjetiti na umetku P4 na **Slici 5**. Gline ima prosječno 9%, a vrijednost medijana se ne razlikuje bitno i iznosi 9.6%. Najmanje gline ima u horizontu IIIC, gdje iznosi 5.5%, a najviše u IIC, gdje iznosi 1.,4%. Standardna devijacija je također niska, iznosa 2.2%. Tlo je određeno kao praškasta ilovača do ilovača.

Slična je situacija i u profilu P5 Jakuševec. Skeleti su prisutni samo u površinskom sloju, vrijednosti 4.4%, nakon čega nestaju. Od artefakata nađeni su najlon, staklo i plastika u površinskim slojevima, vidljivi na **Slici 5**, umetku P5. Gline ima nešto manje no u drugim profilima, te ona ne prelazi najveću vrijednost od 9.6% u površinskom horizontu. Udio gline smanjuje se s porastom dubine, a prosječna vrijednost udjela je 8.7% s nešto višim medijanom od 9.1%. Standardna devijacija je vrlo niska, iznosa samo 0.9%. Teksturna oznaka tla je praškasta ilovača.

U profilu P6 Bundek velik udio skeleta pojavljuje se samo u najdubljem horizontu, IVC (75.1%), što je jasno vidljivo na **Slici 5**, umetku P6, dok u ostalim horizontima skeleta nema, izuzev površinskog horizonta gdje je udio 1.7%. Najmanji udio gline je stoga očekivan, iznosi 0.6% u horizontu IVC. Najveći udio gline je u horizontu IIIC, iznosa 11.5%. Prosječna vrijednost udjela gline je 6.7%, a medijan je 8.6%. Standardna devijacije iznosi 4.4%, što je značajno i ukazuje da su varijacije u udjelima gline značajne. Tlo u površinskim slojevima je praškasta ilovača, no s dubinom prelazi u prah i konačno u pijesak.

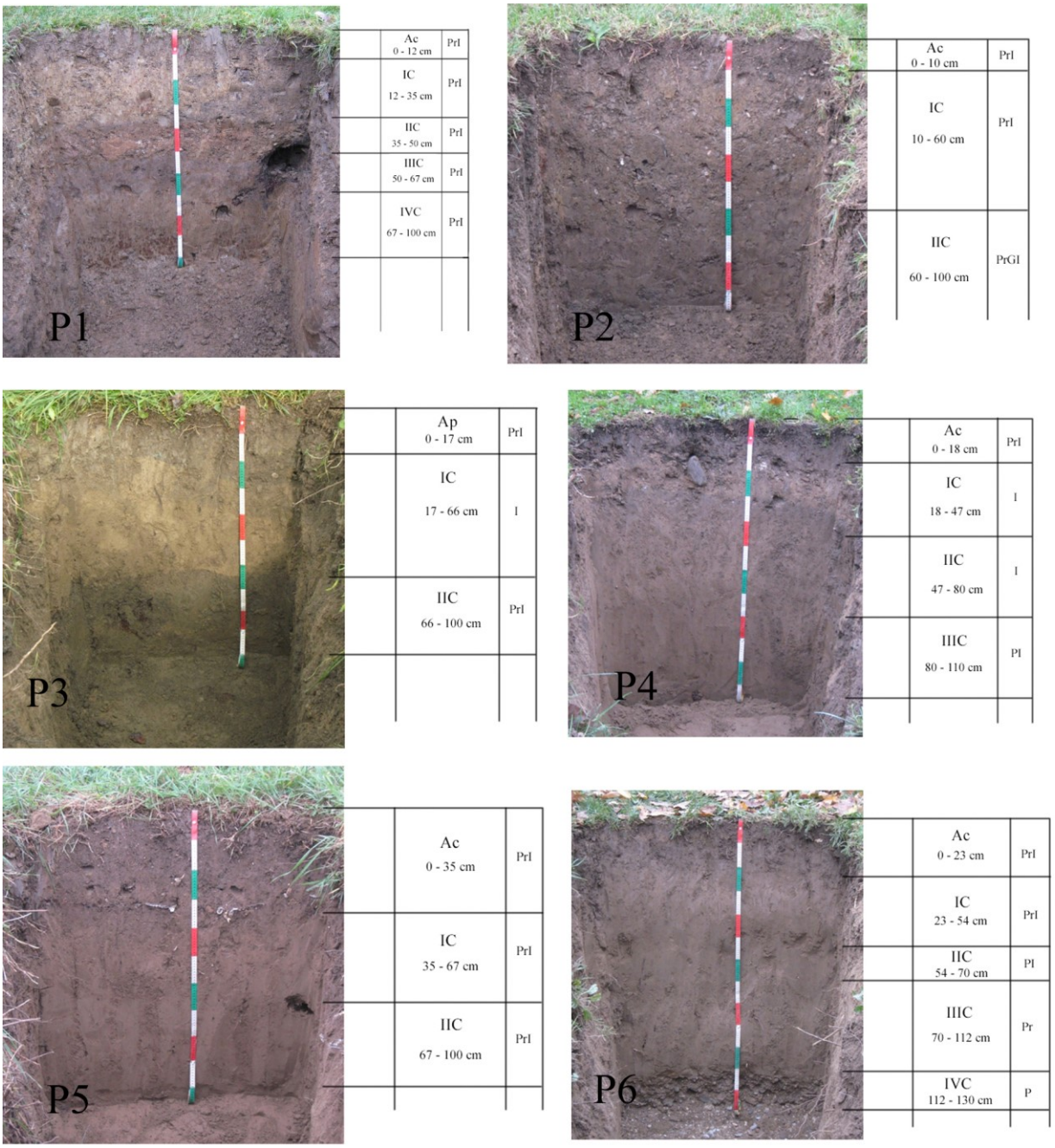
U profilu P7 Cmrok skeleta nema. Udio gline općenito se povećava s porastom dubine, do maksimalnih 43.8% u predzadnjem horizontu Ssd, nakon čega se malo snižava na 40.8% u horizontu Sd. Visoki udjeli gline mogu se čak slikovito primjetiti u dubljim slojevima na **Slici 5**, umetku P7. Najmanji udio je u površinskom sloju gdje ima 13.4% gline. S obzirom na udio gline, teksturna oznaka prosjeva prelazi iz praškaste ilovače do praškaste gline s povećanjem dubine.

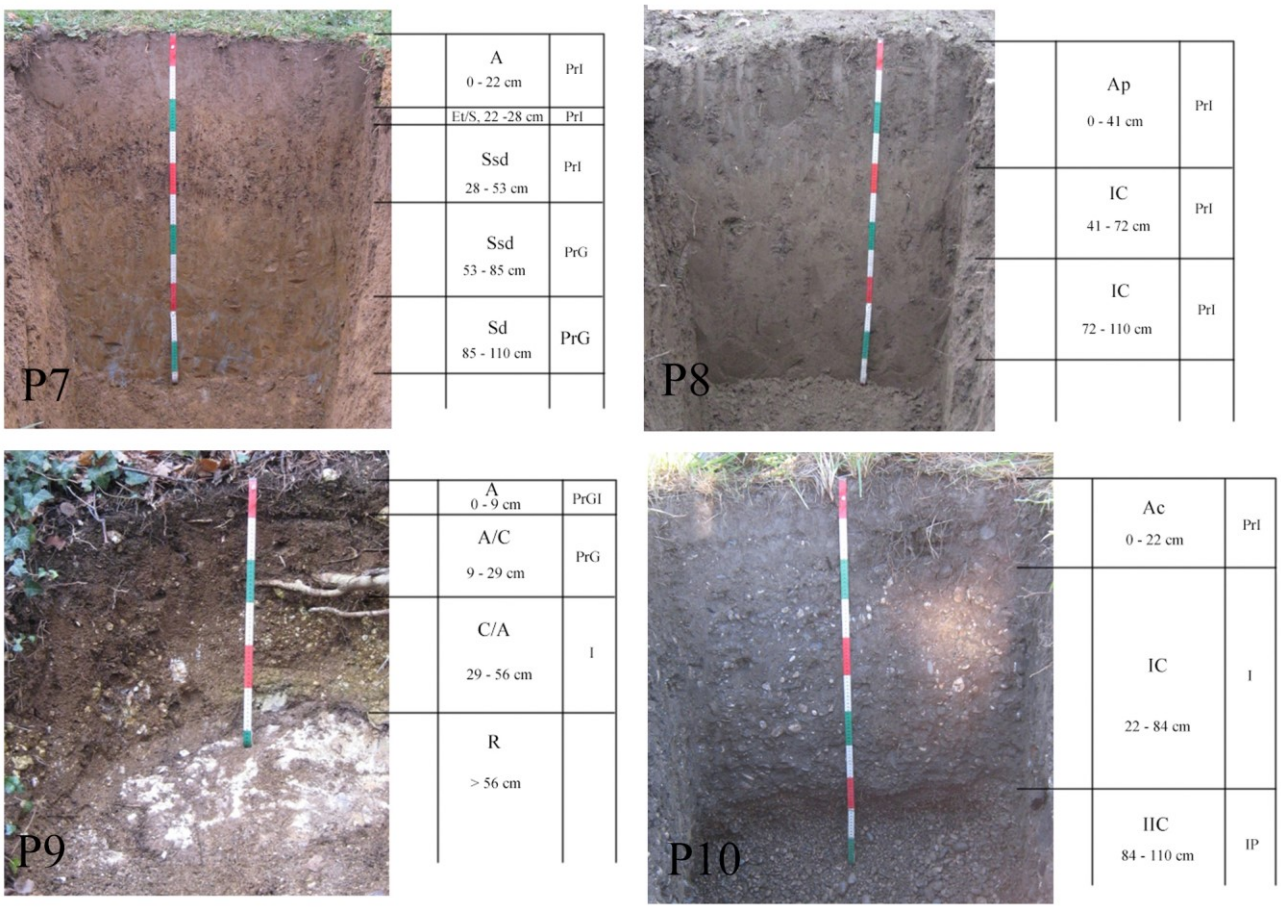
Skeleta ima 1.4%, samo u površinskom sloju tla profila P8 Podsused, a ostatak tla čini prosjev. Udio gline povećava se s dubinom, stoga vrijednost raste sa 7.9% u površinskom sloju na 12.9% u najdubljem horizontu tla. Vrijednosti aritmetičke sredine i medijana za uzorke tla u profilu su jednake i iznose 10.4%. Standardna devijacija je niska, iznosa 2%. Tlo je kroz cijelu dubinu profila praškasta ilovača. Udjeli gline u navedenom profilu su nisku naspram ostalih profila, te je najzastupljenija frakcija prah (sitni i krupni). Teksturna ujednačenost profila vidljiva je i na **Slici 5**, umetku P8.

Udio skeleta je relativno povišen u profilu P9 Gračani, te je najveća vrijednost u najdubljem horizontu, 45.7%. Prosječna vrijednost udjela skeleta je 22.6%, a medijan je značajno niži, 12.5%. Skeleti se jasno vide i na **Slici 5**, umetku P9. Gline prosječno ima 33.5%, a vrijednost medijana je 35.3%. Najveći udio gline nalazi se u horizontu A/C,

43.1%. Tlo s povećanjem dubine prelazi iz praškaste glinaste ilovače u praškastu glinu te u najdubljem horizontu je ilovača.

U profilu P10 Savski nasip s porastom dubine udio skeleta se značajno povećuje, sa manje od 1% u površinskom sloju do 96% u zadnjem horizontu, što je vidljivo na umetku P10, **Slici 5**. Udio gline prosječno iznosi 7.63%, a medijan je 8.2%. Najmanje gline, kao što je očekivano, ima u najdubljem horizontu sa samo 2.4%. Tlo je u površinskom sloju određeno kao praškasta ilovača, te s dubinom prelazi u ilovaču te ilovasti pijesak.





Slika 5. Fotografije profila P1-10 i shematski prikazi stratigrafskih građa profila s debljinom i oznakom genetskih horizonata te teksturnom oznakom tla u svakom horizontu

Tablica 5-2. Kemijska svojstva tala iz genetskih horizonata profila P1-10 i statistički podaci, n=37

Oznaka profila	Dubina (cm)	Reakcija tla (pH) u		CaCO3	Udjel humusa
		H2O	KCl		
P1 Dotrščina	0-12	6.72	6.17	0	4.45
	12-35	7.22	6.37	1.03	1.22
	35-50	7.41	6.78	2.07	1.06
	50-67	6.9	6.11	0	3.18
	67-100	6.76	5.41	0	1.34
P2 Sesvete	0-10	7.39	6.99	8.07	5.53
	10-60	7.69	7.14	11.58	1.97
	60-100	7.67	7.05	15.3	1.91
P3 Ivanja Reka	0-17	7.77	7.17	10.55	3.7
	17-66	8.06	7.42	31.23	0.93
	66-100	7.51	7.11	15.51	3.78
P4 Kozari Bok	0-18	7.46	7.23	22.33	5.72
	18-47	7.8	7.43	25.64	2.22
	47-80	7.79	7.27	26.06	1.45
	80-110	7.94	7.5	14.89	0.62
P5 Jakuševec	0-35	7.58	7.22	18.61	4.99
	35-67	8.09	7.42	24.61	1.29
	67-100	8.1	7.53	25.85	0.85
P6 Bundek	0-23	7.58	7.2	21.92	4.58
	23-54	7.88	7.41	22.95	2.07
	54-70	8.07	7.61	27.3	0.49
	70-112	7.96	7.36	25.44	1.19
	112-130	8.33	7.89	18.2	0.23
P7 Cmrok	0-22	6.25	5.19	0	4.37
	22-28	6.18	4.64	0	1.47
	28-53	5.96	4.14	0	0.8
	53-85	6.25	4.47	0	0.75
	85-110	6.87	4.88	0	0.67
P8 Podsused	0-41	7.83	7.35	24.61	2.4
	41-72	8.04	7.42	25.85	1.34
	72-110	8.03	7.27	18.61	1.86
P9 Gračani	0-9	7.85	7.06	8.07	9.05
	9-29	7.84	6.95	3.72	4.5
	29-56	8.15	7.34	36.81	2.48
P10 Savski nasip	0-22	7.74	7.33	21.71	4.14
	22-84	7.93	7.35	13.86	4.11
	84-110	7.87	7.54	12.82	3.28

Statistički podaci		Reakcija tla (pH) u		Udjel CaCO3	Udjel humusa
		H_2O	KCl		
Aritmetička sredina		7.53	6.80	14.46	2.59
Medijan		7.77	7.22	15.30	1.97
Min		5.96	4.14	0.00	0.23
Max		8.33	7.89	36.81	9.05
Standardna Devijacija		0.61	0.97	10.80	1.90

Prosječna vrijednost pH u vodi iznosi 7.53, dok je vrijednost medijana 7.77. Najniža vrijednost pH je u horizontu IIC profila P7 Cmrok, a najviša u najdubljem horizontu, IVC, profila P6 Bundek. U KCl-u vrijednosti reakcija tla su niže, te je tako aritmetička sredina 6.8, a medijan 7.22, a vrijednosti minimuma i maksimuma su 4.14 i 7.89, te se pojavljuju u istim horizontima kao i vrijednosti reakcija s H_2O. Standardna devijacija za reakciju tla u H_2O je 0.61, a za KCl 0.97. Dakle, tla u većini uzoraka su neutralna ili alkalična, a odstupanja se primjećuju u profilima P1 Dotrščina, koji sadrži tla neutralne do slabo kisele ili kisele reakcije, i P7 Cmrok, u kojem je reakcija kisela do jako kisela.

Prosječna vrijednost udjela karbonata iznosi 18.46%. Vrijednost medijana je vrlo slična, 18.61%. U profilu P1 Dotrščina karbonata nema u horizontima Ac, IIIC i IVC, a u profilu P7 Cmrok karbonata nema kroz cijelu dubinu profila. Najveći udio karbonata je u horizontu C/A profila P9 Gračani. Općenito, većina tala određena su kao srednje karbonatna. Standardna devijacija udjela karbonata iznosi 10.80%, što upućuje na visoku varijabilnost u uzorcima.

Prosječni udio humusa u tlima je 2.59%. Vrijednost medijana je niža, 1.97%. Najmanje humusa ima u genetskom horizontu IVC profila P6 Bundek, a najviše u površinskom sloju tla, horizontu A, profila P9 Gračani. Vrijednost standardne devijacije je 1.85, što je s obzirom na vrijednosti aritmetičke sredine i medijana značajno. Varijabilnost udjela humusa je velika čak i između horizonata istog profila.

5.2. Koncentracije elemenata u tlu

Tlo iz vodene otopine adsorbira ione metala na čvrstu fazu, točnije glinu i čestice organske tvari. Čestice gline imaju najveću specifičnu površinu, te su time najvažnija faza za sadržaj elemenata, jer veća specifična površina znači da elementi mogu adsorbirati na koloidne čestice. Geologija područja uvjetuje genezu sekundarnih minerala glina, a o elementarnom sadržaju stijena stoga ovisi i sadržaj elemenata u nastalim prirodnim tlima. Tlo nastaje iz stijenske podloge koja sama sadrži određene koncentracije elemenata, ovisno o tipu stijene, no prilikom procesa tvorbe tla dolazi do otpuštanja ili retencije određenih elemenata, što ovisi o fizikalnim i kemijskim svojstvima tla. Neki elementi poput bakra i cinka su u tlu esencijalni mikronutrijenti za rast biljaka, no drugi elementi poput olova, kadmija i žive postaju toksični pri povišenim koncentracijama (**Zovko i Romić, 2011**). Bitno je napomenuti da u prevelikim koncentracijama svi elementi mogu postati toksični, čak i navedeni esencijalni mikronutrijenti. Hoće li se element u tlu smatrati toksičnim ovisi o koncentraciji tog elementa u tlu (**Romić et al, 2005**).

U **Tablici 5-3** predstavljeni su rezultati analize sedam elemenata propisanih Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednih zemljišta od onečišćenja (**NN 9/14**): kadmij, krom, bakar, živa, nikal, olovo i cink. Prikazana je osnovna deskriptivna statistika i vrijednosti maksimalno dozvoljenih koncentracija propisanih Pravilnikom.

Tablica 5-3. Sadržaj metala i statistički podaci u genetskim horizontima tala u profilima P1-10, n=37

Oznaka profila	Dubina (cm)	mg kg $^{-1}$						
		Cd	**Cr**	**Cu**	**Hg**	**Ni**	**Pb**	**Zn**
P1 Dotrščina	0 – 12	<0.2	47.1	23.3	0.062	27.3	53.9	76
	12 – 35	<0.2	44.6	20.6	0.112	27.2	40.8	64.1
	35 – 50	<0.2	52.9	27.8	0.076	28.5	22	78.6
	50 – 67	<0.2	39.7	21.1	0.014	24.5	28.3	68.1
	67 – 100	<0.2	42.9	23.2	0.049	25.9	21	64.1
P2 Sesvete	0 – 10	0.34	46.5	36.4	0.064	37.5	21.6	78.3
	10 – 60	0.28	43.5	30.4	0.065	38.4	20.7	72.9
	60 – 100	0.52	45.9	30.5	0.034	44.2	17.4	67.1
P3 Ivanja Reka	0 – 17	0.28	41.2	30.2	0.071	29	26.8	71.3
	17 – 66	0.21	19	14.2	0.095	17.7	14.5	42.3
	66 – 100	1.03	118	95	0.483	42.6	167	270
P4 Kozari Bok	0 – 18	0.2	25.8	19.1	0.01	20.1	20.3	62
	18 – 47	0.26	23.2	13.6	0.066	18.5	15.7	48.2
	47 – 80	0.23	25.1	12.8	0.01	18.6	13.2	44.4
	80 – 110	<0.2	14.3	7.25	0.044	11.9	9.94	31.1
P5 Jakuševec	0 – 35	0.49	28.5	22.2	0.087	22.9	19.9	71.4
	35 – 67	0.31	24.1	13.9	0.039	19.5	15.5	47
	67 – 100	0.21	22.8	11.4	0.034	17.3	13.5	38.7
P6 Bundek	0 – 23	<0.2	25	17.6	0.416	19.6	30.1	66.6
	23 – 54	0.23	25.7	15.6	0.402	18.7	33.4	62.8
	54 – 70	<0.2	9.88	5.42	0.056	9.65	10.1	25.7
	70 – 112	0.29	21.6	15.8	0.068	21.9	17.6	47.5
	112 – 130	<0.2	5.95	3.99	0.053	7.23	9.16	16.5
P7 Cmrok	0 – 22	<0.2	37.9	19.7	0.021	21.1	22.1	49.3
	23 – 28	<0.2	39.2	19	0.055	23.9	19.2	49.1
	28 – 53	<0.2	35.4	17.2	0.0025	23.4	18.3	44.2
	53 – 85	<0.2	50.7	21.8	0.056	26.1	14.9	46.3
	85 – 110	<0.2	63.2	27.1	0.009	29	19.4	50.3

P8 Podsused	0 – 41	0.2	17.3	15.4	0.16	15.1	15.4	47.4
	41 – 72	0.22	15.5	13.8	0.053	17.4	11.9	41.3
	72 – 110	0.27	27.2	18.4	0.019	23.8	14.2	53.3
P9 Gračani	0 – 9	0.58	58	30.7	0.007	41.6	20.7	65.8
	9 – 29	0.66	64.1	32.4	0.054	49.7	21.8	69.6
	29 – 56	0.49	34.4	23.8	0.037	25.5	5.78	41.4
P10 Savski nasip	0 – 22	<0.2	23.6	21.2	0.065	18.2	17.4	69.7
	22 – 84	0.27	30.3	32	0.076	19.8	24.3	80.1
	84 – 110	<0.2	18.8	15	0.054	12.1	14.4	44.8
Aritmetička sredina		0.25	35.37	22.13	0.0832	24.2	23.84	61.28
Medijan		0.21	30.30	19.70	0.0550	22.9	19.2	53.3
Min		<0.2	5.95	3.99	0.0025	7.23	5.78	16.5
Max		1.03	118.00	95.00	0.4830	49.7	167.0	270.0
Standardna Devijacija		0.20	19.90	14.36	0.1091	9.59	25.44	38.03
MDK								
Pjeskovito tlo	**mg kg $^{-1}$**	0,0 - 0,5	0 - 40	0 - 60	0,0 - 0,5	0 - 30	0 - 50	0 - 60
Praškasto - ilovasto tlo		0,5 - 1,0	40 - 80	60 - 90	0,5 - 1,0	30 - 50	50 - 100	60 - 150
Glinasto tlo		1,0 - 2,0	80 - 120	90 - 120	1,0 - 1,5	50 - 75	100 - 150	150 - 200

U svim profilima prosječne vrijednosti koncentracija elemenata su nešto više od iznosa medijana. Značajno odstupanje ovih vrijednosti primjećuje se za cink, gdje aritmetička sredina iznosi 61.28, a medijan 53.3. Za bakar, živu i olovo prosječna vrijednost je znatno niža od najniže gornje granice propisane Pravilnikom. Cink je jedini element čija prosječna koncentracija prelazi najnižu gornju granicu.

Od sedam analiziranih elemenata, šest elemenata svoje maksimume imaju u genetskom horizontu IIC profila P3 Ivanja Reka. Najviša vrijednost nikla pronađena je u horizontu A/C profila P9 Gračani, iznosa 49.7, no ni u profilu P3 Ivanja Reka nema znatno manje nikla, gdje je iznos 42.6.

S druge strane, genetski horizont IVC profila P6 Bundek je najosiromašeniji elementima kadmij, krom, bakar, nikal i cink u usporedbi s ostalim profilima. Najniža koncentracija žive nađena je u horizontu Ssd profila P7 Cmrok, dok je najniža koncentracija olova u horizontu C/A profila P9 Gračani.

Vrijednosti standardne devijacije su u svim profilima značajno visoke, što upućuje na velik broj vrijednosti koje odstupaju od prosjeka.

6. Rasprava

Tlo je jedna od najvažnijih ekoloških niša koja okružuje čovjeka. Postoje brojne definicije tla, no najčešće se spominje tlo u kontekstu prirodne tvorevine odnosno površinskog, rastresitog sloja Zemljine kore koji je morfološki, kemijski, fizički i biološki različit od izvornog mineralnog materijala od kojeg je nastao (**Pernar, 2017**).

U svijetu broj urbanog stanovništva raste. Prema podacima WHO (Svjetska zdravstvena organizacija), postotak urbane populacije je 1960. godine bio 34% od ukupne populacije, a 2014. godine 54%. S povećanjem broja urbane populacije, povećava se površina gradova, a time i površina tala pod utjecajem urbanog stanovništva. **CEMAT (2006)** definira urbano područje kao: „*područje koje fizički tvori dio grada ili velikog grada te ga karakterizira važan udio izgrađenih površina, visoka gustoća naseljenosti i zaposlenosti kao i značajna količina prometa i drugih infrastruktura (za razliku od ruralnih područja). Urbana područja također mogu sadržavati neizgrađene, zelene površine koje se uglavnom koriste za rekreativne svrhe urbanog stanovništva.“* U urbanom okruženju, tlo je povezano s mnogo aspekata ljudske aktivnosti, a takva tla su podložna direktnim antropogenim utjecajima, no često su prisutni i indirektni utjecaji svakodnevnog života, zbog čega je promatranje urbanih tala kompliciranо. Primjerice, osim direktnih utjecaja na sastav tala unošenjem stranih čestica u tlo, urbana područja imaju različitu mikroklimu koja također utječe na svojstva tla (**Vasenev et al, 2017**). Potrebno je uzeti u obzir i uloge tla u urbanom okruženju, koje su brojne i različite, primjerice povezano je s izgradnjom stambenih ili industrijskih objekata, s poljoprivrednim površinama, a ovdje spadaju i neizgrađene, zelene površine korištene za rekreativne svrhe urbanog stanovništva, parkovi, dvorišta, komercijalni krajobraz i dr. Tlo igra i važnu ulogu u zaštiti od onečišćenja svojim svojstvima da imobilizira teške metale, tako štiteći ostali okoliš i pitku vodu (**Romić et al., 2005**). Osim toga, tlo je, kao dio urbanog ekosustava, stanište za brojne biljne i životinjske vrste. Zaključno, termin urbano tlo odnosi se na tlo koje se nalazi u urbaniziranim i industrijaliziranim područjima, uključujući i prometna i rudarska područjima, a kriterij za njegovu klasifikaciju je njegov različit način korištenja u urbanom prostoru.

Budući da je tlo usko povezano s ljudskim aktivnostima, urbana tla važna su za funkcioniranje gradova. Povezana su s izvorima i resursima pitke vode, omogućuju život i uzgoj biljaka za prehranu, značajna su u izgradnji gradskih objekata, imaju sposobnost

puferiranja i pročišćavanja onečišćenja i brojne druge uloge. Međutim, zbog ljudskih aktivnosti u urbanim tlima često dolazi do degradacije kvalitete i kontaminacije tala štetnim tvarima. Kao posljedica unosa štetnih tvari u tlo može doći do izloženosti stanovnika potencijalno toksičnim tvarima. Do ovih posljedica dolazi upravo iz razloga što je tlo idealan medij za pohranu potencijalno toksičnih elemenata. Potencijalno toksični elementi često se još nazivaju i „teški metali“, a najčešće se definiraju kao elementi koji se prirodno pojavljuju u tlima, no u povećanim koncentracijama i u ovisnosti o njihovoj mobilnosti, biodostupnosti i bioakumulaciji mogu biti opasni za ljude, floru i faunu. Urbana tla često imaju povišen sadržaj takvih substanci, kao posljedica kontinuiranih antropogenih utjecaja na tla kao što su rudarstvo, talionice, industrija, elektrane, proizvodnja pesticida, tretiranje otpada i različiti načini korištenja zemljišta urbanih tala (**Šorša, 2014**). Točnije, s povećanjem broja stanovnika dolazi i do povećanog intenziteta korištenja i depozicije potencijalno toksičnih elemata u tla, posebice u industrijskim područjima. Ovdje su najznačajniji izvori onečišćenja svakodnevno ispuštanje velikih količina ispušnih plinova iz osobnih automobila ili tvorničkih dimnjaka, ispuštanje otpadnih voda i muljeva u rijeke i tla, odlagališta otpada, sezonska zaslanjivanja prometnica i dr. Ispuštanje potencijalno toksičnih elemenata u tla dovodi do akumulacije istih, a oni mogu biti prisutni u tlu na razne načine: kao rasute čestice u tlu, adosrbirani na površine čestica tla, otopljeni u pornim vodama ili kao tekući film koji obavija čestice tla (**Šorša, 2014**). Najaktivnija frakcija krute faze je glina, budući da te vrlo male koloidne čestice (< 2 μm) imaju vrlo velike specifične površine, time i veliku mogućnost adsorpcije metala. Teški metali se najčešće adsorbiraju na minerale glina, klorite i Mn-Fe oksihidrokside (**Halamić et al., 2003**). Takvi elementi dugo se zadržavaju u tlu, zbog čega se urbana tla istovremeno ponašaju i kao primatelji i kao izvor tih onečišćujućih tvari. Obogaćenje tla elementima može biti i posljedica poljoprivrednih aktivnosti, čime se tlo obogaćuje prvenstveno cinkom, bakrom i kadmijem iz organskih i anorganskih gnojiva. Potencijalno toksični elementi mogu na razne načine doći u kontakt s čovjekom, primjerice u vodi za piće, ingestijom, respiratorno (inhalacijom čestica) ili putem kože (**Zovko i Romić, 2011**). Na ovaj način može doći do raznih negativnih utjecaja na zdravlje ljudi.

Na širem području dolazi do prostorne varijabilnosti svojstava tala. Prostorna varijabilnost može biti posljedica različitih načina korištenja tala ili kompliciranog litološkog sastava područja (**Halamić et al, 2001**). U prirodnim ekosustavima najznačajniji utjecaj na tla imaju pedogenetski faktori: matični supstrat, klima, organizmi, reljef i

vrijeme. Osim antropogeno, elementi u tlu mogu biti obogaćeni i prirodnom atmosferskom emisijom, odnosno atmosferskom depozicijom elemenata u tlo, čije porijeklo može biti iz vulkanskih erupcija, šumskih požara, oceana ili čak djelovanjem površinskih vjetrova na erodirani materijal.

Navedeni utjecaji na tvorbu i razvoj tla predstavljaju znatne poteškoće u definiranju izvora obogaćenja tala elementima, no definiranje obogaćenja je važno radi određivanja trenutnog stanja kvalitete tla i racionalnog gospodarenja tlom. Potrebno je identificirati izvore metala u tlu budući da se toksični elementi akumuliraju po hranidbenom lancu.

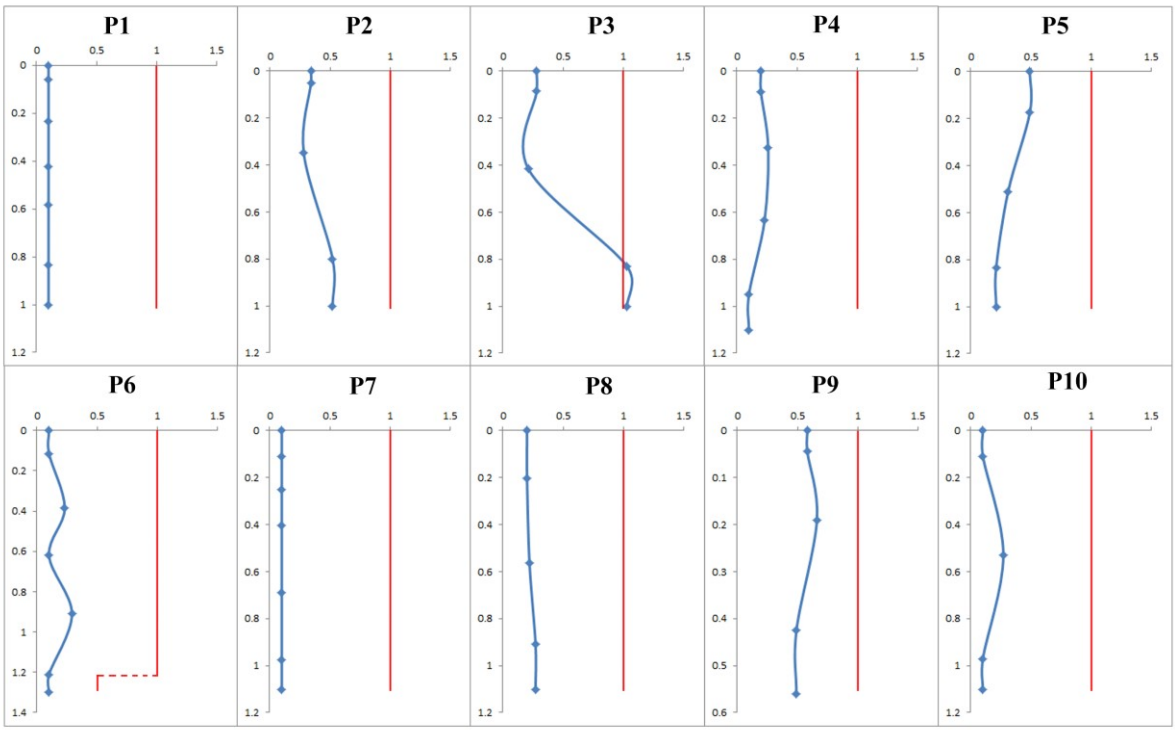
Kod promatranja kemijskih svojstava tla, bitno je uzeti u obzir pH, udjel karbonata i udjel organske tvari u tlu. Navedena svojstva mogu znatno utjecati na sadržaj elemenata u tlu budući da su vezana uz retenciju odnosno otpuštanje elemenata iz tla. Budući da sklonost remobilizacije elemenata u tlu ovisi o kemijskim značajkama tla, promjene poput snižavanja pH, povećavanja koncentracija organskih kiselina ili smanjenja redoks potencijala mogu drastično smanjiti vezanost elemenata na čestice u tlu te time povećati mobilnost i biopristupačnost elemenata (**Bakić, 2014; Zovko i Romić, 2011**). Adsorpcija metala proporcionalna je s povećanjem pH tla, povećani udio organske tvari također znači jaču adsoprciju elemenata na organske čestice u tlima.

Varijacije koncentracija u profilima po dubini prikazane su na **Slikama 6 - 12**, te je na slikama prikazana i maksimalno dopuštena koncentracija elemenata u ovisnosti s teksturnim tipom tla. Potrebno je napomenuti da se u Pravilniku (**NN 9/14**) dopuštene koncentracije prikazuju u relativno širokom rasponu, te za potrebe ovog rada kao maksimalno dopuštena vrijednost uzimati će se viša vrijednost spomenutog raspona.

S obzirom na maksimalno dopuštene koncentracije elemenata u tlima, za kadmij su pronađene povišene koncentracije u profilima P2 Sesvete, gdje u genetskom horizontu IIC (dubina 60 – 100 cm) koncentracija iznosi 0.52 $mgkg^{-1}$, a raspon se kreće od 0.5 $mgkg^{-1}$ do maksimalno dozvoljenih 1.0 $mgkg^{-1}$ u praškasto ilovastim tlima; u horizontu IIC (dubina 66 – 100 cm) profila P3 Ivanja Reka prelazi dopuštenu granicu od 1.0 $mgkg^{-1}$ i iznosi 1.03 $mgkg^{-1}$; te u sva tri horizonta profila P9 Gračani koncentracija prelazi 0.5 $mgkg^{-1}$. Također, u površinskom sloju tla u profilu P5 Jakuševec dolazi do blagog obogaćenja tla kadmijem (0.49 $mgkg^{-1}$). U svim navedenim tlima, izuzev P5 Jakuševec, značajan je udio frakcije gline, a specifično u profilu P9 Gračani horizont najobogaćeniji kadmijem je upravo onaj sa najvećim udjelom gline. Reakcija navedenih tala je neutralna, osim horizonta C/A

profila P9 Gračani, gdje je tlo alkalično. Ovo je očekivano, budući da niži pH tla uglavnom uzrokuje otpuštanje kadmija iz tala i mobilizaciju, time i smanjenje koncentracije kadmija u navedenom horizontu. Obogaćenje kadmijem generalno se nalazi u površinskim slojevima tala (**Romić et al., 2005**).

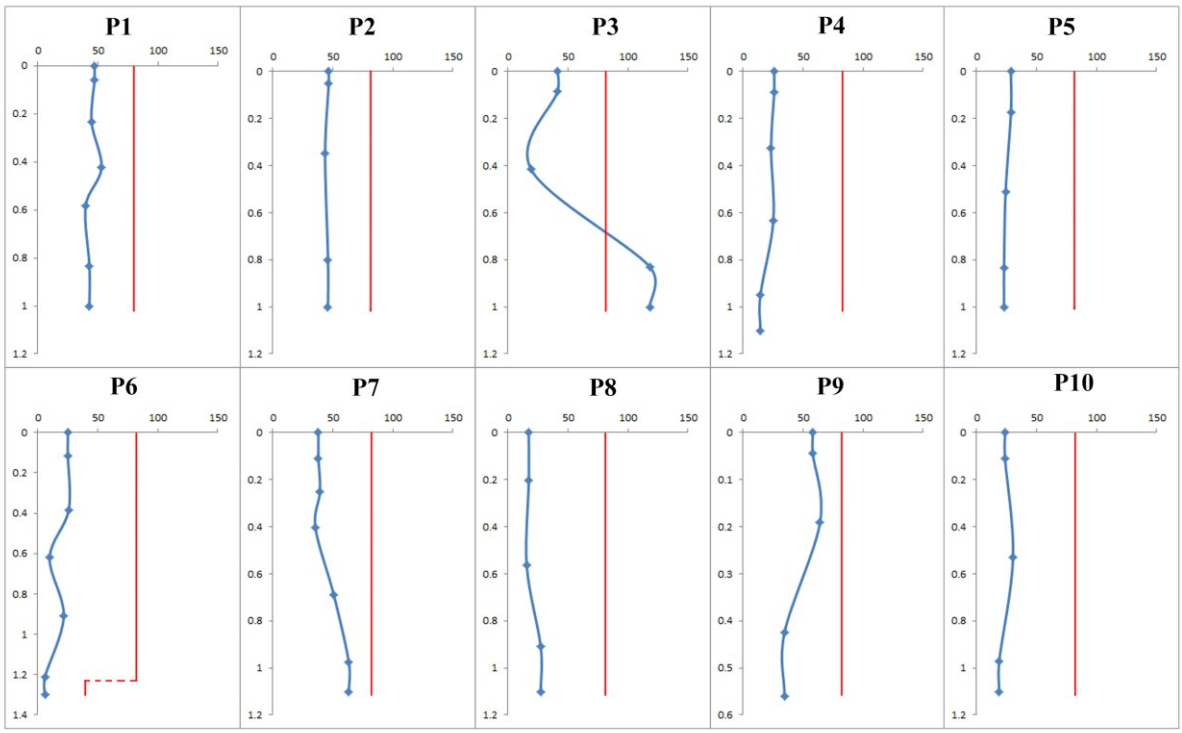
Zanimljivo je napomenuti da je profil P9 Gračani udaljen od grada Zagreba te je pozicijski bliži središtu Medvednice gdje se nalaze para- i ortometamorfne stijene paleozoika koje mogu biti obogaćene teškim metalima, što dovodi do zaključka da je obogaćenje kadmijem u ovom profilu geogenog porijekla. Profili P2 Sesvete i P3 Ivanja Reka su pozicijski relativno blizu, s tim da je P3 Ivanja Reka u blizini obale rijeke Save, što može upućivati na lokalni antropogeni utjecaj onečišćenja. Profil P5 Jakuševec smješten je u blizini odlagališta otpada, što može biti izvor kadmija u površinskim tlima na ovom lokalitetu. Cjelokupne prostorne varijacije koncentracija kadmija u svim profilima prikazane su na **Slici 6**.



Slika 6. Raspodjele koncentracija kadmija ($mgkg^{-1}$) po dubinama (m) profila P1-10. Crvenom linijom označena je granica maksimalno dopuštene vrijednosti kadmija u poljoprivrednim tlima (0.5 $mgkg^{-1}$ za pjeskovita tla, 1.0 $mgkg^{-1}$ za praškasto-ilovasta tla, prema **NN 9/14**).

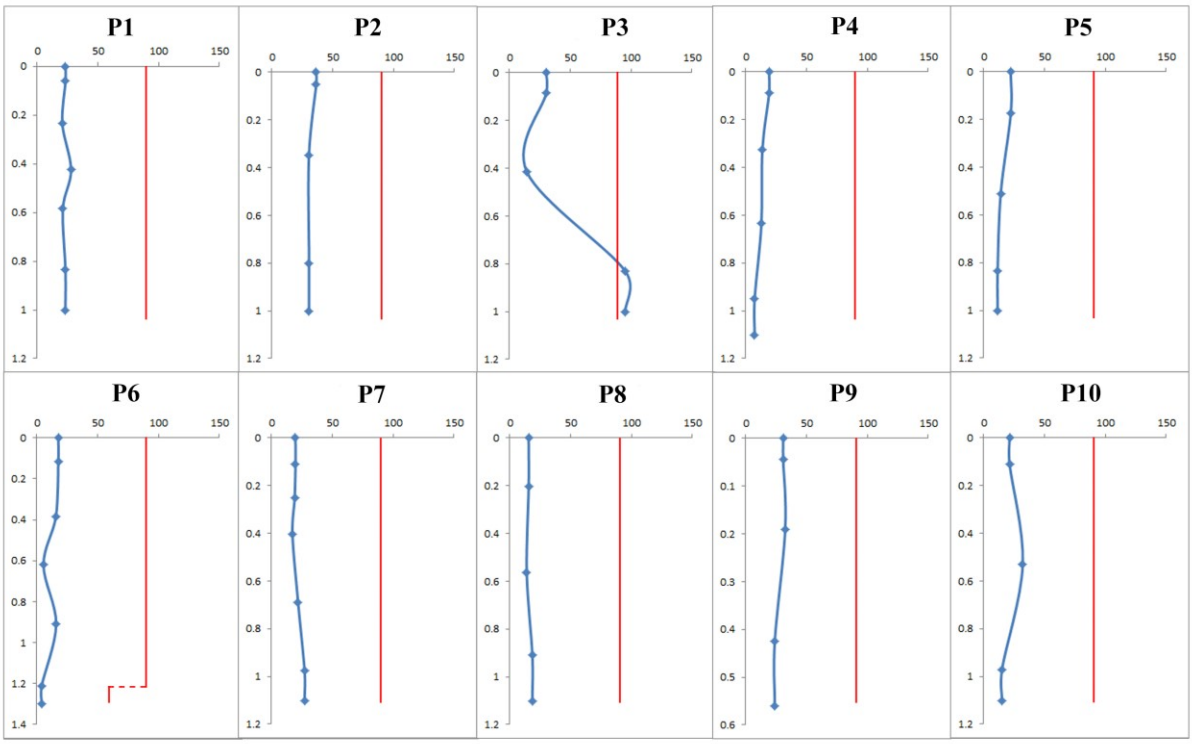
Koncentracija kroma u većini uzoraka tala prelazi dopuštene koncentracije. Specifično, koncentracije su povišene kroz cijele profile P1 Dotrščina i P2 Sesvete u odnosu na prosjek. U najdubljem genetskom horizontu IIC profila P3 Ivanja Reka zabilježena je najviša koncentracija kroma, vrijednosti 118 $mgkg^{-1}$, i prelazi dopuštenu granicu od 80 $mgkg^{-1}$.

U profilu P7 Cmrok dolazi do zanimljive vertikalne raspodjele kroma: koncentracije u tri površinska horizonta do dubine 53 cm niže od koncentracija kroma u dva dublja horizonta, gdje je povišena (**Slika 7**). Iako prelazi 50.7 $mgkg^{-1}$ u horizontu Ssd i 63.2 $mgkg^{-1}$ u horizontu Sd, bitno je uzeti u obzir i povećane udjele gline koje u ova dva horizonta prelaze 40%, za razliku od prosječnih 18.5% u prva tri horizonta. Ova pojava upućuje na povezanost između udjela gline i koncentracije kroma u tlima. Stoga, za glinasta tla dopuštene koncentracije kroma su također više, te se zaključuje da profil nije onečišćen kromom, već da je krom adsorbiran na čestice gline ili je u samoj strukturi minerala glina. U horizontu A/C profila P9 Gračani situacija je slična: također je zabilježena povišena koncentracija kroma, a i udio minerala glina prelazi 40%, što dodatno potvrđuje korelaciju. Krom se u kationskom obliku Cr^{2+} snažno veže na okside i silikate u tlu (**Romić et al., 2005**), što je moguće objašnjenje povišenja kroma s dubinom profila P7 Cmrok. Pretpostavlja se da je izvor kroma geogen te da je krom element u strukturi minerala glina, odnosno da krom dolazi iz magmatskih stijena Medvednice, a dobiveni rezultati obogaćenja upravo najbližih profila središnjim dijelovima Medvednice idu u prilog pretpostavci. Iznimka je profil P3 Ivanja Reka s anomalno visokom koncentracijom kroma u najdubljem sloju, te se pretpostavlja da se u ovom profilu radi o antropogenom utjecaju na povišenje koncentracije.



Slika 7. Raspodjele koncentracija kroma (mgkg^{-1}) po dubinama (m) profila P1-10. Crvenom linijom označena je granica maksimalno dopuštene vrijednosti kroma u poljoprivrednim tlima (40 mgkg^{-1} za pjeskovita tla, 80 mgkg^{-1} za praškasto-ilovasta tla, prema **NN 9/14**).

Koncentracije bakra u gotovo svim tlima ne prelaze granicu dopuštenih vrijednosti. Koncentracija je povišena samo u jednom uzorku tla, iz genetskog horizonta IIC profila P3 Ivanja Reka, gdje iznosi 95 mgkg^{-1} i prelazi granicu maksimalno dopuštene vrijednosti za praškasto-ilovasta tla, koja je određena na 90 mgkg^{-1}. Bakar ima jedinstveno svojstvo da formira komplekse s organskom tvari čak i pri niskim pH vrijednostima (**Romić et al., 2005**). Općenito, do povišene koncentracije bakra u tlima dolazi kao posljedica poljoprivrednih aktivnosti, odnosno korištenja bakrova sulfata kao fungicida pri uzgoju vinograda (**Halamić et al., 2003; Bakić, 2014**), međutim u analiziranim uzorcima ne primjećuje se znatno obogaćenje bakrom, kao što je pokazano na **Slici 8**, izuzev povišene vrijednosti u profilu P3 Ivanja Reka. Uz to, u profilu P3 Ivanja Reka isključuju se poljoprivredni utjecaji kao uzrok obogaćenja, budući da je povišenje izolirano i samo u dubinskom horizontu. Stoga, zaključuje se da je izvor bakra u profilu P3 Ivanja Reka točkast i lokaliziran, te vrlo vjerojatno antropogen.

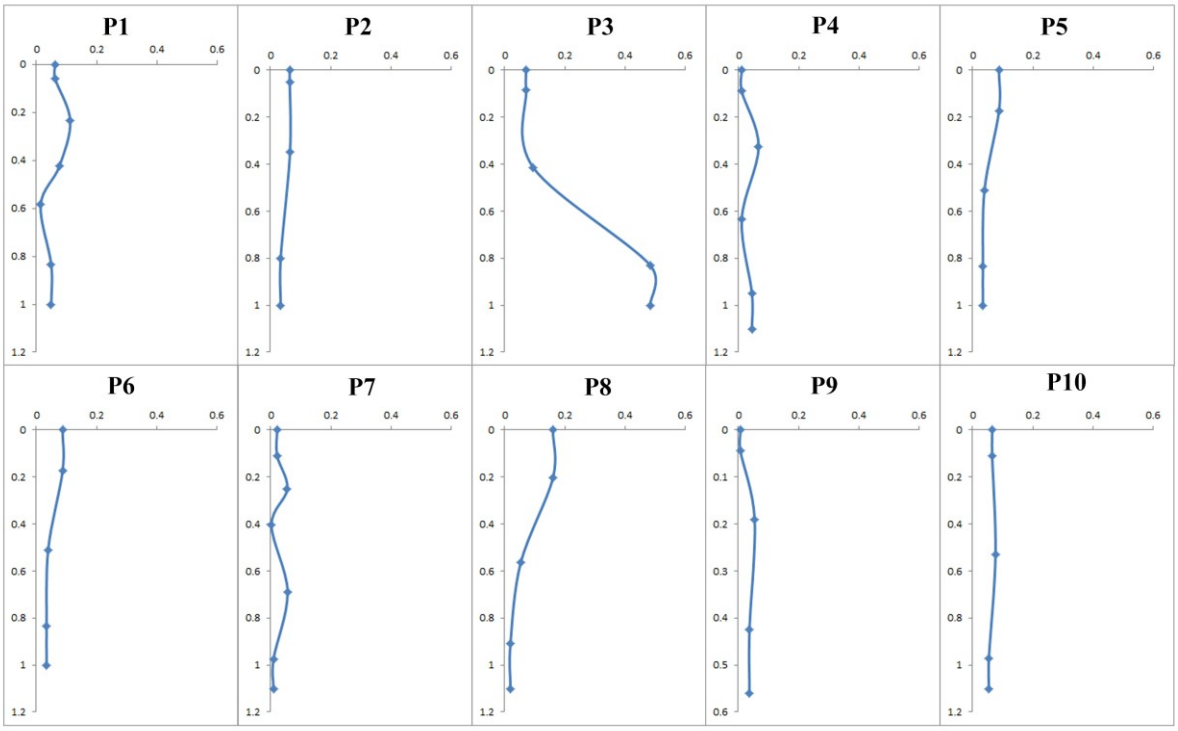


Slika 8. Raspodjele koncentracija bakra (mgkg^{-1}) po dubinama (m) profila P1-10. Crvenom linijom označena je granica maksimalno dopuštene vrijednosti bakra u poljoprivrednim tlima (60 mgkg^{-1} za pjeskovita tla, 90 mgkg^{-1} za praškasto-ilovasta tla, prema **NN 9/14**).

Koncentracije žive u tlima u pravilu su vrlo niske, s dvije iznimke: tlo genetskog horizonta IIC profila P3 Ivanja Reka i tla u površinskim horizontima A_c i IC profila P6 Bundek. Udjeli gline nisu od bitnog značaja za raspodjelu žive u navedenim profilima, budući da vrijednosti udjela gline ne odstupaju značajno od prosjeka. S druge strane, u profilu P6 Bundek primjećuje se izrazita obogaćenost humusom u horizontima koji su također obogaćeni živom (**Slika 9**), gdje je udio humusa u navedenim horizontima 4.58% i 2.07%, nakon čega se značajno snižava. Objašnjenje je da živa tvori organomineralne komplekse te se zadržava u površinskom sloju tla. Prema **Palinkaš et al. (1996)** i **Halamić et al. (2003)**, živa u tlu adsorbira na organske tvari i tvori komplekse s humusnim kiselinama. Profil P6 Bundek također se nalazi u blizini rijeke Save, što može objašnjavati potencijalni izvor žive kao posljedicu rijekom nošenog materijala poteklog od rudarskih aktivnosti u rudniku žive i cinabarita Idrija u Sloveniji u prošlosti (**Palinkaš et al., 1996**). Ovaj zaključak je dodatno potvrđen činjenicom da su udjeli humusa u površinskim

slojevima tala iz svih profila slični vrijednostima u P6 Bundek, no ni u jednom drugom uzorku, izuzev horizonta IIC profila P3 Ivanja Reka, nije pronađeno obogaćenje živom.

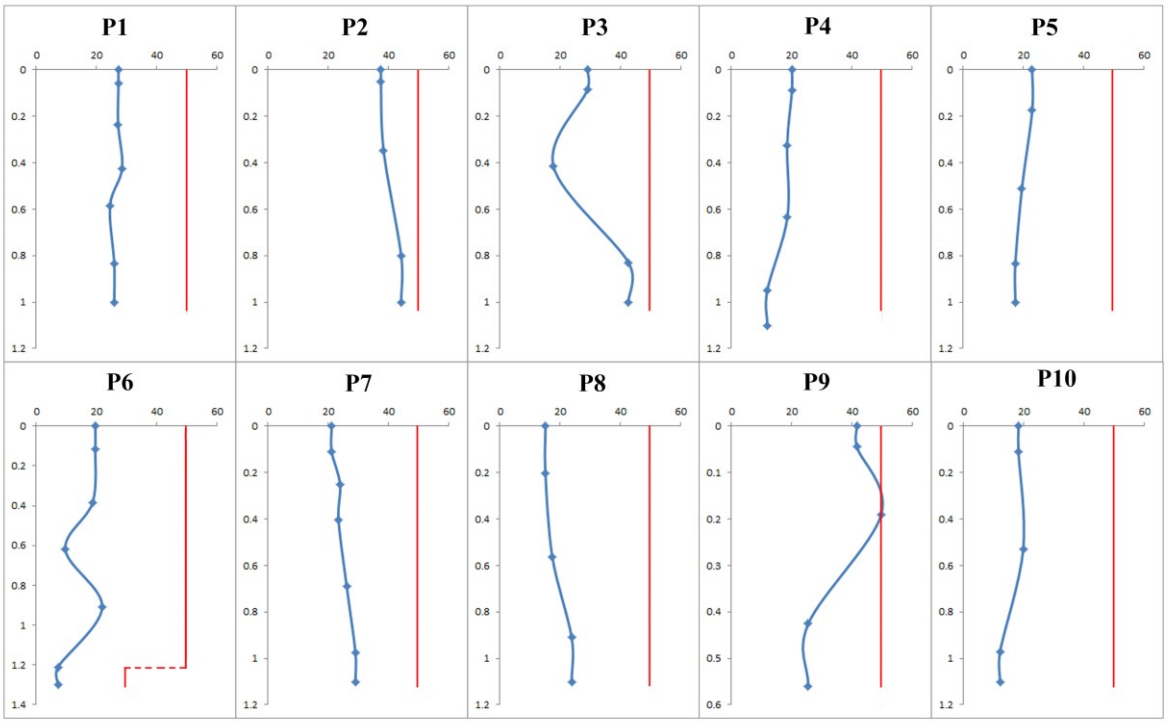
Što se tiče anomalne vrijednosti u profilu P3 Ivanja Reka, također se zaključuje da je povećana koncentracija žive posljedica visokog udjela humusa u tlu. Međutim, uočava se zanimljiva raspodjela udjela humusa po dubini u profilu P3. Za razliku od svih ostalih profila, u kojima je obogaćenost humusom ograničena na samo površinske horizonte profila, u profilu P3 Ivanja Reka udjeli humusa po dubini su: 3.7%, 0.93% i 3.78%. Drugim riječima, u najdubljem sloju tla udio humusa je povećan, što je nekarakteristično, budući da se humus nakuplja u površinskim slojevima tla razgradnjom organske tvari.



Slika 9. Raspodjele koncentracija žive ($mgkg^{-1}$) po dubinama (m) profila P1-10. Koncentracije žive u profilima znatno su niže od maksimalno dopuštenih vrijednosti, koje stoga nisu označene na grafovima.

Zabilježene su povišene koncentracije nikla u šest uzoraka tala iz genetskih horizonata profila: kroz cijelu dubinu profila P2 Sesvete koncentracija je povišena i vrlo je blizu maksimalno dopuštene koncentracije, u horizontu IIC profila P3 Ivanja Reka doseže 42.6 $mgkg^{-1}$, te u površinskim horizontima A i A/C profila P9 Gračani vrijednosti su također

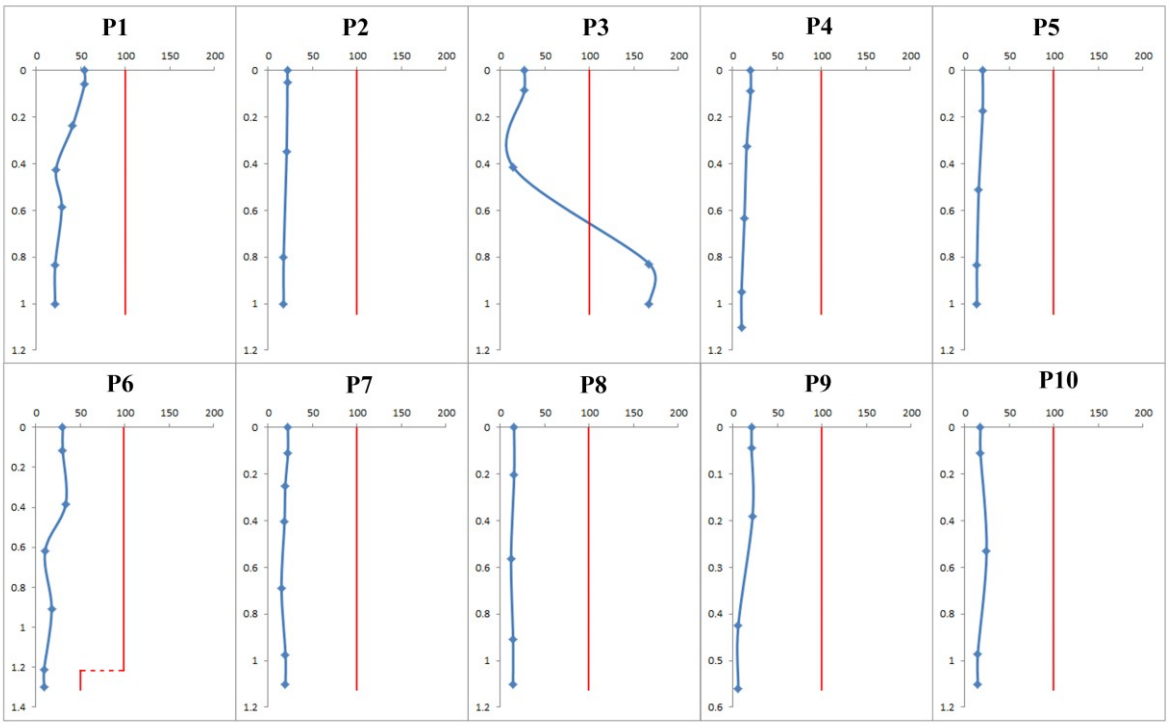
povišene i prelaze granicu MDK (**Slika 10**). U svim navedenim horizontima visoki su i udjeli gline, što upućuje na korelaciju. Reakcije tala u horizontima su neutralne, a sama tla su slabo do srednje karbonatna. Nikal u tla može dospjeti iz prirodnih izvora, budući da neke vulkanske i metamorfne stijene sadrže teške metale kao elemente u tragovima (**Sollitto et al., 2010**). S druge strane, nikal može u okoliš dospjeti i iz otpadnih voda iz industrijskih postrojenja.



Slika 10. Raspodjele koncentracija nikla (mgkg^{-1}) po dubinama (m) profila P1-10. Crvenom linijom označena je granica maksimalno dopuštene vrijednosti nikla u poljoprivrednim tlima (30 mgkg^{-1} za pjeskovita tla, 50 mgkg^{-1} za praškasto-ilovasta tla, prema **NN 9/14**).

Olovo je element koji se najčešće povezuje s antropogenim onečišćenjem zbog širokog korištenja u gorivima i baterijama (**Palinkaš et al., 1996; Halamić et al., 2003**). Toksičan je za ljude i ne postoje dokazi o potrebi za olovom u ljudskom organizmu (**Romić et al., 2005**). Usprkos širokoj upotrebi olova, u analiziranim uzorcima tala nisu zabilježena značajna povišenja koncentracija olova, izuzev površinskih slojeva tla u profilu P1 Dotrščina, gdje olovo neznatno prelazi donju dopuštenu granicu od 50 mgkg^{-1} i horizonta

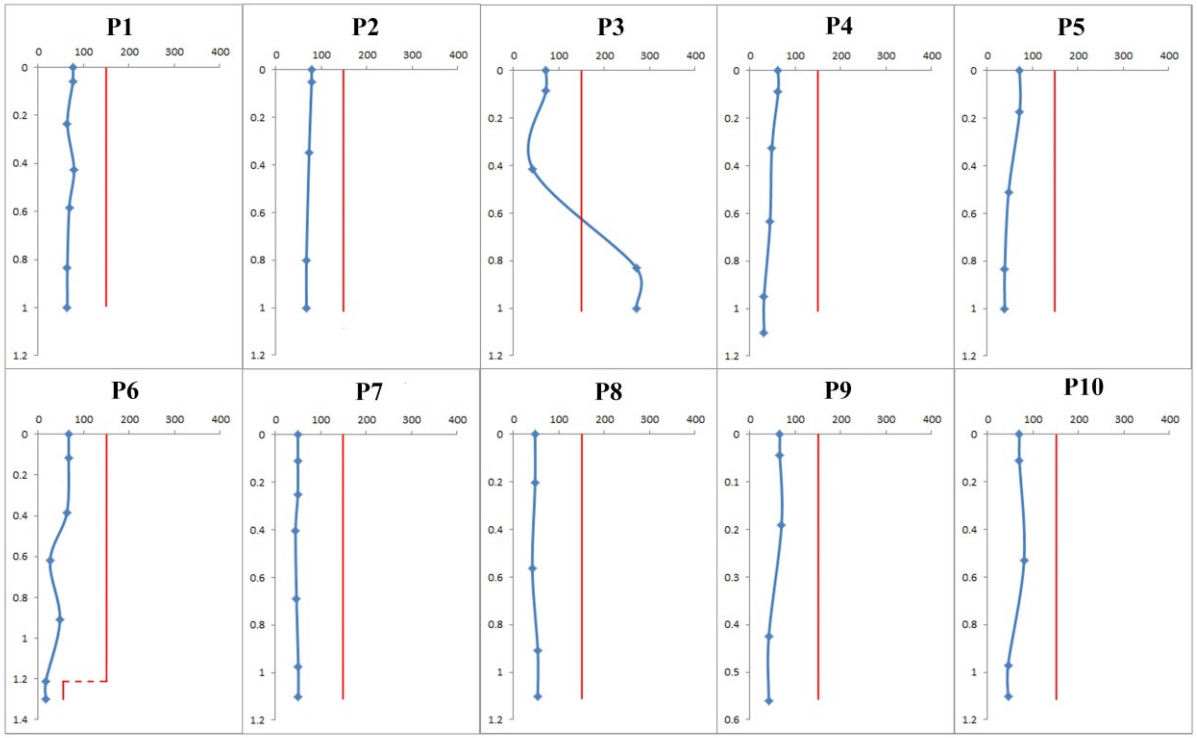
IIC profila P3 Ivanja Reka, gdje koncentracija olova znatno prelazi čak i gornju granicu maksimalno dopuštene vrijednosti. Obogaćenje tala olovom rijetko je geogenog porijekla i češće se povezuje s procesima izgaranja u industriji i prometu, te u takvim procesima olovo je često asocirano s cinkom i kadmijem (**Sollitto et al., 2010; Zovko i Romić, 2011**), što je slučaj u profilu P3 Ivanja Reka, koji je obogaćen na sva tri navedena elementa (**Slika 1, 9, 10**). U konačnici, izuzev spomenutog uzorka tla u profilu P3 Ivanja Reka, koncentracije olova u tlima su niske (**Slika 11**), stoga tla grada Zagreba nisu onečišćena olovom.



Slika 11. Raspodjela koncentracije olova ($mgkg^{-1}$) po dubinama (m) profila P1-10. Crvenom linijom označena je granica maksimalno dopuštene vrijednosti olova u poljoprivrednim tlima (50 $mgkg^{-1}$ za pjeskovita tla, 100 $mgkg^{-1}$ za praškasto-ilovasta tla, prema **NN 9/14**).

Cink je esencijalni nutrijent za rast biljaka, stoga su dopuštene koncentracije cinka u tlima više no za druge elemente. Ipak, granica mora postojati jer čak i cink u previsokim koncentracijama postaje toksičan. Uz to, cink je specifičan i jer ima različita ponašanja u tlima: može adsorbirati na čestice gline i organske tvari, može se vezati na organske

ligande ili izmjenjivati sa elementima u strukturi minerala u tlima (**Romić et al., 2005**). U velikom broju uzoraka koncentracije cinka, no najviša koncentracija nalazi se u horizontu IIC profila P3 Ivanja Reka, gdje koncentracija čak više od četiri puta premašuje slijedeću najvišu koncentraciju i iznosi 270 $mgkg^{-1}$ (**Slika 12**). Granica maksimalno dopuštene koncentracije cinka u praškasto-ilovastim tlima je 150 $mgkg^{-1}$. Povišena koncentracije cinka u uzorku tla u profilu P3 Ivanja Reka povezuje se s antropogenim izvorima. Mogući antropogeni izvor cinka u tlima su otpadne vode ili emisija iz industrijskih procesa, koje osim cinka mogu sadržavati i velike količine bakra, kroma i nikla (**Zovko i Romić, 2011**). Uz to, poljoprivredne aktivnosti mogu uzrokovati obogaćenje tala cinkom, bakrom, niklom i kadmijem u površinskom sloju tla kao posljedica korištenja pesticida. Međutim, s obzirom da u slučaju profila P3 Ivanja Reka obogaćenje elementima nije površinsko, isključuju se poljoprivredne aktivnosti kao moguć izvor obogaćenja.



Slika 12. Raspodjela koncentracije cinka ($mgkg^{-1}$) po dubinama (m) profila P1-10. Crvenom linijom označena je granica maksimalno dopuštene vrijednosti cinka u poljoprivrednim tlima (60 $mgkg^{-1}$ za pjeskovita tla, 150 $mgkg^{-1}$ za praškasto-ilovasta tla, prema **NN 9/14**).

S obzirom na sve navedeno, primjećuju se anomalno visoke koncentracije elemenata kadmija, kroma, bakra, žive, olova i cinka u genetskom horizontu IIC profila P3 Ivanja Reka. Budući da su koncentracije značajno više od prosječnih, te se u slučaju cinka, olova, bakra i kroma ne nalaze ni u približnim količinama u ostalim uzorcima, rezultati sugeriraju da je obogaćenje posljedica antropogenih aktivnosti u blizini lokacije profila. Prirodno obogaćenje kao posljedica geologije u ovom horizontu je isključeno, budući da je onečišćenje strogo lokalizirano te se slični rezultati ne nalaze u obližnjim uzorcima. Sama geološka podloga na kojoj se tlo iz ovog profila razvilo elementarno ne podudara s obogaćenjem, budući da je tlo razvijeno na aluvijalnim naslagama rijeke Save, a obogaćenje potencijalno toksičnim elementima pretežito je uzrokovano trošenjem površinski nestabilnih minerala magmatskih i metamorfnih stijena nastalih pri višim temperaturama ili tlaku. Uz to, budući da je onečišćen horizont samo jedan i to dubinski, a ne površinski, a s obzirom na fizikalno-kemijska svojstva tla ovog uzorka koja su slična svim ostalim tlima, može se isključiti atmosferska depozicija potencijalno toksičnih tvari. Stoga se može pretpostaviti da je vjerojatniji izvor velikih količina elemenata primjerice ispuštanje otpadnih voda ili neodgovorno odlaganje otpada u blizini same lokacije uzorkovanja.

7. Zaključak

Detaljnom analizom uzoraka tala iz 10 profila na lokacijama na administrativnom području grada Zagreba i interpretacijom dobivenih rezultata izvedeni su slijedeći zaključci:

- geološka podloga šireg područja utječe ne samo na tip razvijenog tla nad supstratom, već i na sadržaj elemenata u tlima
- na sadržaj elemenata u tlima osim sastava matičnog supstrata utječu i fizikalno-kemijska svojstva tala prilikom i nakon procesa pedogeneze, od kojih su najvažniji udjel glinovite frakcije, pH tla, udjel karbonata, udjel organske tvari
- tla bogatija glinovitom frakcijom i višeg pH zadržavaju i imobiliziraju elemente
- u urbanim područjima na sastav tala utječu i antropogene aktivnosti, u prvom redu industrija, promet i poljoprivreda
- antropogena obogaćenja tala elementima imaju manji doseg i više su lokalizirana
- tla u gradu Zagrebu općenito nisu onečišćena potencijalno toksičnim elementima, no moguće su pojave točkastih izvora antropogene kontaminacije kao što je pokazano u profilima gdje vrijednosti koncentracija znatno odstupaju od prosječnih

8. Literatura

1. **Bakić, H. (2014):** Stabiliziranje organskog ugljika i retencija metala organo-mineralnim kompleksiranjem u tlima krških polja. Doktorska disertacija, Agronomski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb. 249 str.
2. **Bakšić, D., Pernar, N., Perković, I., Vrbek, B., Roje, V. (2015):** Raspodjela zemnoalkalijskih i alkalijskih kovina (Ca, Mg, K, Na) u šumskom tlu Parka Prirode Medvednica. Šumarski list, 1-2, Zagreb. str 7 – 20.
3. **Basch, O. (1980):** Osnovna geološka karta SFRJ 1:100000, Tumač za list Ivanić-Grad, L 33-81. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.
4. **Bogunović, M., Vidaček, Ž., Racz, Z., Husnjak, S., Sraka, M. (1997):** Namjenska pedološka karta Republike Hrvatske i njena uporaba. Agronomski glasnik 5-6. str. 363 – 399.
5. **Duchaufour P. (1982):** Hydromorphic soils. U: Duchaufour, P.: Pedology. Springer, Dordrecht. p 335 – 372.
6. **European Conference of Ministers responsible for Spatial/Regional Planning (CEMAT) (2006):** Glosar ključnih izraza korištenih u politikama prostornog razvoja u Europi. 14. sjednica europske konferencije ministara nadležnih za prostorno/regionalno planiranje, Lisabon, Portugal. 24 str.
7. **FAO (2006):** Guidelines for soil profile description (4th ed.) Rome: Food and Agriculture Organisation of the United Nations, 97 p.
8. **Galović, L., Peh, Z. (2014):** Eolian contribution to geochemical and mineralogical characteristics of some soil types in Medvednica Mountain, Croatia. Catena, Vol 117. p 145 – 156.
9. **Grizelj, A., Bakrač, K., Horvat, M., Avanić, R., Hećimović, I. (2017b):** Occurrence of vivianite in alluvial Quaternary sediments in the area of Sesvete (Zagreb, Croatia). Geologia Croatica, Vol. 70, No. 1, Zagreb. p 41 – 52.
10. **Grizelj, A., Peh, Z., Tibljaš, D., Kovačić, M., Kurečić, T. (2017a):** Mineralogical and geochemical characteristics of Miocene pelitic sedimentary rocks from the

south-western part of the Pannonian Basin System (Croatia): Implications for provenance studies. Geoscience Frontiers, Vol. 8, Issue 1. p 65 – 80.

11. **Halamić, J., Galović, L., Šparica, M. (2003):** Heavy metals (As, Cd, Cu, Hg, Pb and Zn) Distribution in Topsoil Developed on Alluvial Sediments of the Drava and Sava Rivers in NW Croatia. Geologia Croatica, Vol. 56, No. 2, Zagreb. p 215 –232.
12. **Halamić, J., Peh, Z., Bukoec, D., Miko, S., Galović, L. (2001):** A Factor Model of the Relationship between Stream Sediment Geochemistry and Adjacent Drainage Basin Lithology, Medvednica Mt., Croatia. Geologia Croatica, Vol. 54 No. 1, Zagreb. p 37 – 51.
13. **HRN ISO 10381 – (1-5):** Kakvoća tla – Uzorkovanje.
14. **HRN ISO 10390:2005:** Kakvoća tla – Određivanje pH-vrijednosti.
15. **HRN ISO 10693:2004:** Određivanje sadržaja karbonata – Volumetrijska metoda.
16. **HRN ISO 11277:2011:** Kvaliteta tla – Određivanje raspodjele veličine čestica (mehaničkog sastava) u mineralnom dijelu tla – Metoda prosijavanja i sedimentacije.
17. **HRN ISO 11464:2009:** Kakvoća tla – Priprema uzoraka za fizikalno kemijske analize.
18. **HRN ISO 11466:2004:** Kakvoća tla – Ekstrakcija elemenata topljivih u zlatotopci.
19. **HRN ISO 16772:2009:** Određivanje žive iz filtrata dobivenog ekstrakcijom tla zlatotopkom atomskom apsorpcijskom tehnikom hladne pare ili atomskom florescencijskom tehnikom hladne pare.
20. **HRN ISO 22036:2011:** Kvaliteta tla – Određivanje elemenata u tragovima u ekstraktima tla pomoću atomske emisijske spektrometrije induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES).
21. **Husnjak, S. (2014):** Sistematika tala Hrvatske. Sveučilišni udžbenik, u izdanju Hrvatske sveučilišne naklade, Zagreb, 368 str.
22. **JDPZ (1966):** Kemijske metode ispitivanja zemljišta. Priručnik, knjiga I, Beograd.
23. **Kochansky-Devidé, V., Bajraktarević, Z. (1981):** Miocen (baden i sarmat) najzapadnijeg ruba Medvednice. Geološki vjesnik, 33, Zagreb. str 43 – 48.

24. Maričić, A., Starčević, K., Barudžija, U. (2018): Physical and mechanical properties of dolomites related to sedimentary and diagenetic features – case study of the Upper Triasic dolomites from the Medvednica and Samobor Mts., NW Croatia. Rudarsko-geološko-naftni zbornik, 33 (3), Zagreb. p 33 – 34.

25. Munsell soil color chart (2000): Washable edition, Grand Rapids, MI 49512.

26. Narodne novine (2014): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja. 9. Zagreb.

27. Palinkaš, L. A., Dejanović Namjesnik, K., Miko, S., Pirc, S., Durn, G. (1996): Distribution of Mercury, Lead and Cadmium in Zagreb City Soils. In: Environmental Xenobiotics, Taylor & Francis, Ed.: Richardson, M. p 355 – 374.

28. Pavlović, G., Prohić, E., Tibljaš, D. (2003): Statistical assessment of geochemical pattern in overbank sediments of the river Sava, Croatia. Environmental Geology, 46. p 132 – 143.

29. Perković, I., Pernar, N., Bakšić, D., Glamočlija, N., Roje, V. (2017): Utjecaj matičnog supstrata na fizičke i mineralne značajke tla u Parku Prirode Medvednica. Šumarski list, 5-6, Zagreb. str 237 – 245.

30. Pernar, N. (2017): Tlo: nastanak, značajke, gospodarenje. Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagreb. Udžbenik. Zagreb, 799 p.

31. Pernar, N., Vukelić, J., Bakšić, D., Baričević, D., Perković, I., Miko, S., Vrbek, B. (2009): Soil properties in beech-fir forests on Mt. Medvednica. Periodicum Biologorum, 111 (4). p 427 – 434.

32. Roje, V., Orešković, M., Rončević, J., Bakšić, D., Pernar, N., Perković, I. (2018): Assessment of the trace element distribution in soils in the parks of the city of Zagreb (Croatia). Environmental Monitoring and Assessment. p 121 – 135.

33. Romić, M., Romić, D. (2003): Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area. Environmental Geology. p 795 – 805.

34. Romić, M., Romić, D., Dolanjski D., Stricević, I. (2004): Heavy metal accumulation in topsoil from the winegrowing regions. Part 1. Factors which Control retention. Agriculturae Conspectus Scientificus 69. p 1 – 10.

35. Romić, D., Romić, M., Dolanjski, D., Stričević, I., Ondrašek, G., Maurović, N., Kondres, N. (2005): Održivost agro-ekosustava s obzirom na onečišćenost teškim metalima. Gradski ured za poljoprivredu i šumarstvo, Zagreb. 102 str.

36. Slovenec, D., Lugović, B. (2012): Evidence of the spreading culmination in the Eastern Tethyan Repno oceanic domain, assessed by the petrology and geochemistry of N-MORB extrusive rocks from the Mt. Medvednica ophiolite mélange (NW Croatia). Geologia Croatica, Vol. 65 No. 3, Zagreb. p 435 – 446.

37. Slovenec, D., Šegvić, B. (2018): The first record of ultramafic cumulates from the Mt. Kalnik ophiolite mélange in the SW part of the Zagorje-Mid-Transdanubian-Zone (NW Croatia): mineralogy, petrology, geochemistry and tectoco-magmatic affinity. Geologia Croatica, Vol. 71 No. 3, Zagreb. p 185 – 197.

38. Sollitto, D., Romić, M., Castrignano, A., Romić, D., Bakić, H. (2010): Assessing heavy metal contamination in soils of the Zagreb region (Northwest Croatia) using multivariate geostatistics. Catena, Vol. 80, Issue 3. p 182 – 194.

39. Šikić, K., Basch, O., Šimunić, A. (1979): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100000, Tumač za list Zagreb, L 33-80. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.

40. Šorša, A. (2014): Urbana geokemija potencijalno toksičnih elemenata u tlima grada Siska i njegove okolice. Doktorska disertacija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb. 295 str.

41. Špoljar, A., Vukobratović, Ž., Kamenjak, D., Andreata-Koren, M., Žibrin, D. (2000): Kemijske značajke nekih tipoloških jedinica tla Medvednice i odnos prema FAO/UNESCO legendi. Agronomski glasnik 3-4. str 133 – 141.

42. Van Gelder, I. E., Matenco, L., Willingshofer, E., Tomljenović, B., Andriessen, P. A. M., Ducea, M. N., Beniest, A., Gruić, A. (2015): The tectonic evolution of a critical segment of the Dinarides-Alps connection: Kinematic and geochronological inferences from the Medvednica Mountains, NE Croatia. Tectonics, 34. p 1952 – 1978.

43. Vasenev, V. I., Smagin, A. V., Ananyeva, N. D., Ivashchenko, K. V., Gavrilenko, E. G., Prokofeva, T. V., Patlseva, A., Stoorvogel, J. J., Gosse, D. D., Valentini, R. (2017): Urban Soil's Function: Monitoring, Assessment, and

Management. U: Rakshit, A., Abhilash, P. C., Singh, H. B., Ghosh, S., ur.: Adaptive Soil Management: From Theory to Practices. Springer: Singapore, 2017, p 359 – 409.

44. **Zovko, M., Romić, M. (2011):** Soil Contamination by Trace Metals: Geochemical Behaviour as an Element of Risk Assessment. In: Ahmad, D., Imran (ur.): Earth and Environmental Sciences. InTech, Rijeka, 2011. p 437 – 456.

Mrežni izvori:

https://ekokartazagreb.stampar.hr/

http://www.stampar.hr/hr/projekt-ekoloska-karta-grada-zagreba-kao-osnova-unaprjedenja-zdravlja-ljudi

9. Popis slika u tekstu

Slika 1. Litološke jedinice na Medvednici, preuzeto i modificirano iz Halamić et al. (2001) 8
Slika 2. Pojednostavljena geološka karta istraživanog područja s označenim lokacijama otvorenih profila, prema OGK 1:100000 11
Slika 3. Pozicija istraživanog područja i lokacije profila 16
Slika 4. Trokomponentni dijagram za određivanje teksturnog tipa tla, prema USDA Texture Triangle 20
Slika 5. Fotografije profila P1-10 i shematski prikazi stratigrafskih građa profila s debljinom i oznakom genetskih horizonata te teksturnom oznakom tla u svakom horizontu 29
Slika 6. Raspodjele koncentracija kadmija ($mgkg^{-1}$) po dubinama (m) profila P1-10. 39
Slika 7. Raspodjele koncentracija kroma ($mgkg^{-1}$) po dubinama (m) profila P1-10. 41
Slika 8. Raspodjele koncentracija bakra ($mgkg^{-1}$) po dubinama (m) profila P1-10. 42
Slika 9. Raspodjele koncentracija žive ($mgkg^{-1}$) po dubinama (m) profila P1-10. 43
Slika 10. Raspodjele koncentracija nikla ($mgkg^{-1}$) po dubinama (m) profila P1-10. 44
Slika 11. Raspodjela koncentracije olova ($mgkg^{-1}$) po dubinama (m) profila P1-10. 45
Slika 12. Raspodjela koncentracije cinka ($mgkg^{-1}$) po dubinama (m) profila P1-10. 46

10. Popis tablica u tekstu

Tablica 4-1. Lokacije otvorenih profila, načini korištenja tla i geološka podloga na kojoj je razvijeno tlo _ 15
Tablica 4-2. Maksimalno dopuštene koncentracije elemenata u poljoprivrednim tlima propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014).____ 16
Tablica 4-3. Osnovni podaci o profilima, geografske koordinate, dubine i oznake genetskih horizonata, opis boje i teksture u horizontima, n=37. ____ 17
Tablica 4-4. Sistematska pripadnost tala u profilima P1-10 (Prema Husnjak, 2014). ____ 19
Tablica 5-1. Granulometrija tala i statistički podaci u genetskim horizontima profila P1-10, n=37 _____ 23
Tablica 5-2. Kemijska svojstva tala iz genetskih horizonata profila P1-10 i statistički podaci, n=37_____ 30
Tablica 5-3. Sadržaj metala i statistički podaci u genetskim horizontima tala u profilima P1-10, n=37 ___ 33