Urbana geokemija potencijalno toksičnih elemenata u tlima grada Siska i njegove okolice

Šorša, Ajka

Doctoral thesis / Disertacija

2014

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:007505

Rights / Prava: Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno-Bez prerada 4.0 međunarodna

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**

Repository / Repozitorij:

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Ajka Šorša

URBANA GEOKEMIJA POTENCIJALNO TOKSIČNIH ELEMENATA U TLIMA GRADA SISKA I NJEGOVE OKOLICE

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2014.

Sveučilište u Zagrebu

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Ajka Šorša

URBANA GEOKEMIJA POTENCIJALNO TOKSIČNIH ELEMENATA U TLIMA GRADA SISKA I NJEGOVE OKOLICE

DOKTORSKI RAD

Mentor:
Prof. dr. sc. Goran Durn

Zagreb, 2014.

University of Zagreb

FACULTY OF MINING, GEOLOGY AND PETROLEUM ENGINEERING

Ajka Šorša

URBAN GEOCHEMISTRY OF THE POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS IN THE SOILS OF THE SISAK CITY AND ITS SURROUNDINGS

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
Ph.D. Goran Durn, full professor

Zagreb, 2014

Mentor: Dr. sc. Goran Durn, redoviti profesor u trajnom zvanju
Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Rad sadrži:

- 300 stranica teksta,
- 27 fotografija,
- 93 garfička prikaza,
- 86 tablica,
- 164 literaturna navoda,
- sažetak s ključnim riječima na hrvatskom jeziku,
- sažetak s ključnim riječima na engleskom jeziku,
- životopis s popisom objavljenih radova.

Zahvale

Prije svega veliku zahvalnost dugujem Hrvatskom geološkom institutu i ravnatelju, dr. sc. Josipu Halamiću, Zavodu za geologiju, bivšem predstojniku dr. sc. Ivanu Hećimoviću i sadašnjem predstojniku dr. sc. Damiru Slovencu na financijskoj i drugoj potpori koja mi je omogućila izradu ove disertacije.

Iskreno zahvaljujem mentoru profesoru dr. sc. Goranu Durnu na svim sugestijama i diskusijama tijekom pisanja disertacije, te na njegovoj otvorenosti za prihvaćanje drugih mišljenja i ideja.

Zahvaljujem svom voditelju dr. sc. Josipu Halamiću, znanstvenom savjetniku na nesebičnoj pomoći prilikom odabira teme, izvođenja terenskih radova i oblikovanja ovog rada.

Velika hvala članu i članicama komisije za ocjenu rada profesoru dr. sc. Stjepanu Husnjaku koji mi je pomogao da shvatim barem malo pedologije, docentici dr. sc. Vesnici Garašić koja je osim u stručnom dijelu pridonijela i u popravljanju mog izričaja, te izv. profesorici dr. sc. Marti Mileusnić koja je svojim konstruktivnim komentarima pridonijela jasnoći ovog rada.

Zahvaljujem Ivi Suši za pomoć pri terenskim radovima i Jasni Severac na pomoći pripreme terena i tehničkoj podršci. Hvala Vlasti Jurišić-Mitrović za mjerenje pH vrijednosti uzoraka tla i Antonu Škrtiću za pripremu uzoraka u laboratoriju Zavoda za geologiju. Zahvaljujem dr. sc. Aniti Grizelj i Tomislavu Kurečiću na rendgenskoj analizi uzoraka tla iz pedoloških jama. Veliko hvala dr. sc. Ivanu Hećimoviću na korisnim diskusijama u svezi geologije istraživanog područja.

Hvala profesoru dr. sc. Stjepanu Husnjaku i dr. sc. Vedranu Rubiniću na napravljenim pedofizikalnim i pedokemijskim analizama tla iz pedoloških jama na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Također zahvaljujem prof. dr. sc. Goranu Durnu na sekvencijskoj ekstrakcijskoj analizi uzoraka tla iz pedoloških jama koja je napravljena u Analitičkom laboratoriju za analizu geoloških materijala RGN fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Zahvaljujem svim kolegicama i kolegama iz HGI-a, posebno Jasni i Koraljki za prijateljsku potporu.

Hvala mojim prijateljicama koje su morale slušati o mom doktoratu na kavama.

Veliko hvala mojoj obitelji na pruženoj ljubavi i potpori.

SAŽETAK

Urbano geokemijsko istraživanje u gradu Sisku i njegovoj okolici provedeno je da se utvrdi sadržaj potencijalno toksičnih elemenata (PTE-a) As, Ba, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Tl, V i Zn u tlu te procijeni rizik za okoliš i zdravlje ljudi.

Grad Sisak je staro rimsko naselje, s razvijenom prometnom mrežom i teškom industrijom. Smješten je na kvartarnim aluvijalnim siliciklastičnim naslagama rijeka Kupe i Odre, karbonatnim naslagama rijeke Save i praporu. Područje Siska je ravničarsko s visokom razinom podzemnih voda i čestim poplavama. U takvim uvjetima razvila su se hidromorfna tla, a u urbanom dijelu prevladavaju tehnogena tla.

Uzorkovanje tla je napravljeno na dubini od 0 do 10 cm, gustoća uzorkovanja je bila 4 uzorka/km^2 u urbanom dijelu i 1 uzorak/km^2 u ruralnoj okolici. U urbanom području iskopane su tri pedološke jame, a u poljoprivrednoj okolici dvije. Tlo iz njih je uzorkovano po horizontima. Na uzorcima tla iz pedoloških jama napravljene su pedofizikalne, pedokemijske i mineraloške analize (primjenom rentgenske difrakcije na prahu), određeni su glavni elementi (XRF) i elementi u tragovima (ICP MS). Na njima je napravljena i skevencijalna ekstrakcijaska analiza po BCR metodi za Cr, Cu, Ni, Pb i Zn. U površinskim uzorcima tla određeni su elementi u tragovima (ICP MS). Na svim uzorcima određena je pH vrijednost suspenzije tla s H_2O, KCl i $CaCl_2$.

Sadržaj PTE-a u tlu u pedološkim jamama je generalno nizak, a povišene vrijednosti pretežito su utvrđene u površinskim horizontima. Izdvojene geokemijske frakcije Cr, Cu, Ni, Pb i Zn u uzorcima tla iz pedoloških jama imaju slijedeću generalnu distribuciju sadržaja metala po frakcijama: rezidualna (RES) > reduktivna (ORG) ili oksidativna (FEMN) > karbonatna (CARB). Variranje sadržaja metala po frakcijama i po horizontima je uglavnom veliko. Razlike između profila u pedofizikalnim svojstvima, pedokemijskim analizama, sadržaju minerala, oksida i PTE-a te u distribuciji izabranih metala u geokemijskim frakcijama ovise o intenzitetu antropogenih utjecaja na tlo, geogenom porijeklu matičnog materijala i pedogenetskim procesima.

U pedološkim jamama procijenjeni su: (1) rizik otpuštanja metala u okoliš ovisno o pH vrijednosti tla, (2) rizik od zakiseljavanja tla, (3) potencijalni rizik za zdravlje ljudi prema

upotrebi i namjeni zemljišta, (4) rizik za okoliš temeljem zbrojene prve tri geokemijske frakcije SEA i (5) rizik za okoliš temeljem samo CARB frakcije. Tlo u pedološkim jamama je pretežito alkalično do neutralno, ima dobar puferni kapacitet i sadržaj PTE-a u njemu nije jako visok te je zbog toga procijenjeni rizik za okoliš i zdravlje ljudi zanemariv ili jako nizak.

Prostorna raspodjela PTE-a u površinskih 10 cm tla prvenstveno je uvjetovana geološkom podlogom i antropogenim utjecajima. U siliciklastičnim naslagama aluvija rijeka Kupe i Odre povećani su sadržaji svih istraživanih PTE-a osim Cd, Hg i Pb. U starom Sisku PTE-i se akumuliraju od antičkog vremena te su povećani sadržaji As, Ba, Cd, Cu, Hg, Mo i Pb, dok je koncentracija ostalih PTE-a oko ili niža od medijana. Sadržaj PTE-a povećan je u industrijskoj zoni iz koje su oni dispergirani vjetrom na okolna naselja i poljoprivredna zemljišta. Uz prometnice mogu biti povišene vrijednosti As, Ba, Cd, Cu, Mo, Pb i Zn. Prema rezultatima faktorske analize izdvojeno je 8 faktora. Geokemijsku sliku Siska i okolice je oblikovalo više geogenih i antropogenih čimbenika: matični materijal rijeka Kupe, Odre i Save i prapor na jugu (FA: 2, 3, 4 i 5), razvijena naselja u antici, posebno talionice i kovnice novca u Rimsko doba (FA: 6 i 8) i razvijena industrija u 20. stoljeću (FA: 1, 4, 6 i 7). Slabiji utjecaj imaju obrtničke radionice i tvornice s kraja 19. st. i prometna mreža regionalnog karaktera (FA: 1 i 7). Značajano je i raspršenje onečišćivala zrakom u naseljima i posebno oko termoelektrane (FA: 1, 2, 4, 6,). U starom Sisku vidljiv je i utjecaj otpadnih voda (FA 8).

Rizik otpuštanja PTE-a u mobilnu fazu tla ovisno o pH vrijednosti i rizik od zakiseljavanja tla su jako nizak jer su tla na istraživanom području dominantno alkalična do neutralna i imaju dobar puferni kapacitet. Potencijalni rizik za zdravlje ljudi za pojedinačne PTE-e i potencijalni kumulativni rizik za sve PTE-e procijenjen je usporedbom sadržaja metala u tlu i njegovih propisanih graničnih vrijednosti u Prijedlogu graničnih vrijednosti sadržaja metala u tlu prema upotrebi i namjeni zemljišta. Rizika za okoliš nema za As, Cd, Co, Cr, Hg, Mo i Tl. Rizik od onečišćenja postoji za Ba, Cu, Ni, Pb, V i Zn na dijelu poljoprivrednih površina, a za Pb uz frekventnije prometnice. Povećani sadržaji PTE-a su u starom Sisku i oko industrijskih postrojenja na jugu koja ugrožavaju okolna naselja Kanak, Caprag, Capraške Poljane i Crnac. Onečišćeno je samo naselje Kanak koje je smješteno između željezare, rafinerije i termoelektrane. Ono je onečišćeno s Ba, Pb i Zn te je kumulativni rizik u njemu najveći u istraživanom području i iznosi 18,61.

Ključne riječi: urbana geokemija, PTE, procjena okolišnog rizika, Sisak

SUMMARY

A geochemical investigation of the urban area of the Sisak city and its surroundings was carried out to determine the concentration and spatial distribution of the potentially toxic elements (PTEs) As, Ba, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Tl, V and Zn in the soil and to assess the risk for the environment and human health.

The city of Sisak is old Roman settlement, with developed transport network and heavy industry. The city is located at the quaternary alluvium with siliciclastic deposits of the rivers Kupa and Odra, carbonate deposits of river Sava and loess. Area of Sisak is lowland zone with high level of underground waters, often flooded. The hydromorphic soils are developed in such an area, while technosols prevaile in the urban part of the area.

Composite samples were taken in the topsoil layer from a depth of 0–10 cm with a sampling density of 4 sample/km^2 in the urban area and 1 sample/km^2 in rural area. Three pedological profiles in the urban area and two profiles in the agricultural surroundings were dug out. The soil horizons along pedological profiles were sampled. The soil samples from the profiles were studied in details using pedophysical, pedochemical and mineralogical analyses (X-ray powder diffraction, XRD), X-Ray Fluorescence for major elements (XRF), Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy for trace elements (ICP MS) and sequential extraction analyses (SEA) after BCR for Cr, Cu, Ni and Zn determination. The trace elements (ICP MS) were determined in the topsoil samples. Soil pH in the soil suspension with H2O, KCl and CaCl2 was measured in all soil taken samples.

The concentrations of the PTEs in soil horizons from pedological profiles were generally low with some enrichment mainly in the top horizons. Extracted geochemical fractions of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn produced the following general distribution of metals in analyzed fractions: residual (RES) > reducible (ORG) or oxidisable (FEMN) > extractable (CARB). Considerable variation in the concentration of metals in the extracted fractions and along the horizons was observed. The differences among pedological profiles in the pedophysical characteristics, pedochemical analyses, content of minerals, oxides and PTEs as well as the distribution of selected metals in geochemical fractions depend on the intensity of anthropogenic influences on soil, geogenic origin of parent material and pedogenetic procesess.

The following risks were assessed in the pedological profils: (1) the risk of metal mobilization in the environment in relation to the pH value of the soil, (2) the risk of soil acidification, (3) pottentially risk and pottentialy cumulative risk for human health according to land use, (4) the risk for the environment based on the sum of the CARB, ORG and FEMN geochemical fraction of SEA and (5) the risk for the environment based only on the CARB fraction. Soils in the pedological profiles were mainly alkaline to neutral in reaction, with a good buffer capacity and the concentration of PTEs was not very high. Therefore, the risk for the environment and human health is considered minor or very low.

Spatial distribution of PTEs at the surface primarily depends on the lithological composition and anthropogenic input. The siliciclastic alluvium of the rivers Kupa and Odra was enriched in all PTEs except Cd, Hg and Pb. In the old part of Sisak PTEs were accumulated from antique time and the concentrations of As, Ba, Cd, Cu, Hg, Mo and Pb were elevated, while the others PTEs were around or below median. Elevated concentrations of PTEs were observed in the industrial zones, from which they were dispersed by wind to the neighboring residential areas and agricultural land. A low increase of As, Ba, Cd, Cu, Mo, Pb and Zn content was registered along the frequent roads. Factor analysis yielded 8 factors. The geochemical pattern of the soils of Sisak city and its surroundings is the result of different geogenic and anthropogenic influences: lithological composition of the rivers Kupa, Odra and Sava and loess at the south of the investigation area (FA: 2, 3, 4 and 5), antique settlements, especially melting plants and mints of coins in Roman time (FA: 6 and 8) and highly developed industry in the 20th century (FA: 1, 4, 6 and 7). The contribution of craft production and factories from the end of the 19th century and regional traffic network (FA: 1 and 7) is less pronounced. Dispersion of contaminants by air in the residential areas and particularly around thermoelectric plant was significant (FA: 1, 2, 4, 6,). In the old part of Sisak influence of waste waters was evident (FA 8).

The risk of mobilization of PTEs in the environment in relation to pH and the risk of soil acidification were very low due to the predominantly alkaline to neutral soil reaction and good buffer capacity. The potential risk for human health of the individual PTE and potentially cumulative risk of all PTEs were assessed based on the comparison of metal concentrations in soil and its prescribed limit values in the Proposal for the limit values of metal concentration in the soil according to land use. There is no risk for human health for As, Cd, Co, Cr, Hg, Mo and Tl in the whole investigation area. A low risk for Ba, Cu, Ni, Pb, V

and Zn was observed in some agricultural areas and for Pb along more frequent roads. The increased contents of PTEs in the old Sisak and around industrial facilities at south represent a threate for adjacent settlements Kanak, Caprag, Capraške Poljane and Crnac. A considerable contamination with Ba, Pb and Zn was observed in the Kanak area which is located between the steel works, refinery and thermal power plant. The settlement Kanak is contaminated with Ba, Pb and Zn and has the highest cumulative risk (18.61) in the entire investigation area.

Keywords: urban geochemistry, PTE, environmental risk assessment, Sisak

Sadržaj

SAŽETAK i

SUMMARY iii

Popis fotografija i grafičkih prikaza u tekstu xii

Popis tablica u tekstu xvi

Popis priloga xx

1. UVOD 1

1.1. Hipoteze, ciljevi i znanstveni doprinos istraživanja 5

2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA 7

2.1. Svjetska iskustva 9

2.2. Hrvatska i Sisak 10

2.3. Zakonska propisi za granične vrijednosti sadržaja potencijalno toksičnih elemenata 14

2.3.1. Zakonski propisi u EU – primjer Nizozemske i Njemačke 14

2.3.2. Zakonski propisi u Republici Hrvatskoj 17

3. ZNAČAJKE PODRUČJA ISTRAŽIVANJA 21

3.1. Geografski položaj i povijesni razvoj grada 21

3.2. Razvoj industrije u gradu Sisku 25

3.3. Geološke, geomorfološke, hidrogeološke i klimatološke značajke istraživanog područja 27

3.4. Pedološke značajke istraživanog područja 30

3.4.1. Pedološke značajke tla izvan urbanog područja grada Siska 30

3.4.2. Pedološke značajke tla u urbanom području grada Siska 34

3.4.2.1. Definicija i upotreba termina urbana tla 35

3.4.2.2. Opće značajke urbanih tala prema literaturnim podatcima 36

4. METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA 40

4.1. Terenska istraživanja 40

4.1.1. Uzorkovanje po dubini u pedološkim jamama 40

4.1.2. Uzimanje površinskih uzoraka tla (dubina 0-10 cm) 43

4.2. Laboratorijska ispitivanja 44

4.2.1. Mehanička i kemijska priprema uzoraka 44

4.2.2. Pedofizikalne i pedokemijske analize tla 44

4.2.3. Mineraloške analize 48

4.2.4. Geokemijske analize tla (ICP MS, XRF, AAS) 48

4.2.5. Sekvencijska ekstrakcijska analiza (SEA) 50

4.3. Kontrola kvalitete 54

4.3.1. Kontrola kvalitete uzorkovanja 54

4.3.2. Kontrola kvalitete geokemijskih analiza 55

4.3.3. Kontrola kvalitete za sekvencijsku ekstrakcijsku analizu 55

4.3.4. Kontrola kvalitete za elemente analizirane s dvije analitičke metode 55

4.4. GIS obrada podataka 56

4.4.1. Formiranja baze podataka u GIS-u 56

4.4.2. Generiranje geokemijskih karata 57

4.4.2.1. Metoda pojedinačnih točaka 58

4.4.2.2. Metoda inverzne udaljenosti 59

4.4.2.3. Kriging 59

4.5. Statistička obrada podataka 60

4.5.1. Osnovni statistički pojmovi 61

4.5.2. Univarijantna statistika 63

4.5.3. Multivarijantna statistika 64

4.6. Geokemijske karte prostorne raspodjele pojedinačnih PTE-a 68

4.7. Procjena rizika otpuštanja PTE-a iz tla u okoliš i utjecaja na zdravlje ljudi 70

4.7.1. Rizik otpuštanja PTE-a u tlo ovisno o pH vrijednosti tla 70

4.7.2. Rizik od zakiseljavanja tla 71

4.7.3. Procjena rizika za okoliš zbrajanjem CARB, FEMN i ORG frakcije 71
4.7.4. Procjena rizika otpuštanja metala u okoliš (RAC metoda) 71
4.7.5. Potencijalni rizik za zdravlje ljudi prema upotrebi i namjeni zemljišta 72
4.7.6. Geokemijske karte procjene rizika 73

5. REZULTATI 75

5.1. Rezultati analiza uzoraka tla iz pedoloških jama 75
5.1.1. Opis pedoloških jama 75
5.1.1.1. Opis pedološke jame PR1 76
5.1.1.2. Opis pedološke jame PR2 77
5.1.1.3. Opis pedološke jame PR3 79
5.1.1.4. Opis pedološke jame PR4 81
5.1.1.5. Opis sondirane pedološke jame PR5 83
5.1.2. Pedofizikalne analize 85
5.1.2.1. Pedofizikalne analize pedološke jame PR1 85
5.1.2.2. Pedofizikalne analize pedološke jame PR2 86
5.1.2.3. Pedofizikalne analize pedološke jame PR3 86
5.1.2.4. Pedofizikalne analize pedološke jame PR4 87
5.1.2.5. Pedofizikalne analize sondirane pedološke jame PR5 88
5.1.3. Pedokemijske analize 89
5.1.3.1. Pedokemijske analize tla u pedološkoj jami PR1 89
5.1.3.2. Pedokemijske analize tla u pedološkoj jami PR2 90
5.1.3.3. Pedokemijske analize tla u pedološkoj jami PR3 92
5.1.3.4. Pedokemijske analize tla u pedološkoj jami PR4 93
5.1.3.5. Pedokemijske analize tla u sondiranoj pedološkoj jami PR5 95
5.1.4. Mineralni sastav 96
5.1.5. Geokemijske analize uzoraka tla iz pedoloških jama 99
5.1.5.1. Geokemijski sadržaj glavnih elemenata 99
5.1.5.2. Geokemijski sadržaj potencijalno toksičnih elemenata 107
5.1.6. Sekvencijska ekstrakcijska analiza 109

5.2. Rezultati analiza površinskih uzoraka tla (0-10 cm) 114
5.2.1. Pedokemijska analiza za površinske uzorke (pH) 114
5.2.2. Geokemijska analiza tla u površinskim uzorcima 115

5.3. Kontrola kvalitete 115
5.3.1. Kontrola kvalitete uzorkovanja 115
5.3.2. Kontrola kvalitete geokemijskih analiza 116
5.3.3. Kontrola kvalitete za sekvencijsku ekstrakcijsku analizu 118
5.3.4. Kontrola kvalitete za elemente analizirane s dvije analitičke tehnike 119

6. RASPRAVA 121

6.1. Pedološke jame 121
6.1.1. Pedofizikalne analize 121
6.1.2. Pedokemijske analize 122
6.1.3. Klasifikacija pedoloških jama 128
6.1.3.1. Klasifikacija pedološke jame PR1 130
6.1.3.2. Klasifikacija pedološke jame PR2 130
6.1.3.3. Klasifikacija pedološke jame PR3 131
6.1.3.4. Klasifikacija pedološke jame PR4 132
6.1.3.5. Klasifikacija pedološke jame PR5 133
6.1.4. Mineralni sastav 134
6.1.5. Geokemijski sastav 136
6.1.5.1. Geokemijski sadržaj glavnih elemenata 136
6.1.5.2. Geokemijski sadržaj potencijalno toksičnih elemenata 138
6.1.6. Sekvencijska ekstrakcijska analiza 142
6.1.7. Procjena rizika otpuštanja PTE-a iz tla u pedološkim jamama u okoliš ... 153
6.1.7.1. Rizik otpuštanja PTE-a u tlo ovisno o pH vrijednosti tla 153
6.1.7.2. Rizik od zakiseljavanja tla 155
6.1.7.3. Potencijalni rizik za zdravlje ljudi prema upotrebi i namjeni zemljišta 155
6.1.7.4. Procjena rizika za okoliš zbrajanjem CARB, FEMN i ORG frakcije 157
6.1.7.5. Procjena rizika otpuštanja metala u okoliš (*RAC*) 159

6.2. Prostorna raspodjela pH vrijednosti i PTE-a na površini 163
6.2.1. Upotreba zemljišta u gradu Sisku i njegovoj okolici 164
6.2.2. Prostorna raspodjela pH vrijednosti tla mjerenih u suspenziji s H_2O, KCl i $CaCl_2$ 168

6.2.3. Geokemijske karte prostorne raspodjele pojedinačnih PTE-a 175
6.2.3.1. Arsen 177
6.2.3.2. Barij 180
6.2.3.3. Kadmij 183
6.2.3.4. Kobalt 186
6.2.3.5. Krom 188
6.2.3.6. Bakar 191
6.2.3.7. Živa 194
6.2.3.8. Molibden 197
6.2.3.9. Nikal 200
6.2.3.10. Olovo 203
6.2.3.11. Talij 207
6.2.3.12. Vanadij 210
6.2.3.13. Cink 212
6.2.4. Raspodjela potencijalno toksičnih elemenata po područjima 215

6.3. Rezultati faktorske analize 218
6.3.1. Faktor 1 – antropogeni faktor: Teška industrija 225
6.3.2. Faktor 2 – geogeno – antropogeni faktor: Aluvijalno – industrijski 231
6.3.3. Faktor 3 – geogeni faktor: Kupa i Odra – Sava 235
6.3.4. Faktor 4 – antropogeno - geogeni faktor: Industrija - poplavna ravnica 238
6.3.5. Faktor 5 – geogeni faktor: Prapor 241
6.3.6. Faktor 6 – antropogeni faktor: Rimske kovnice 244
6.3.7. Faktor 7 – antropogeni faktor: Obrtnički 246
6.3.8. Faktor 8 – antropogeni faktor: Rezidencijalni 249
6.3.9. Geogeni i antropogeni izvori PTE-a i ostalih elemenata 251

6.4. Geokemijske karte procjene rizika 252
6.4.1. Rizik otpuštanja PTE-a u tlo ovisno o pH vrijednosti tla 252
6.4.2. Rizik od zakiseljavanja tla 256
6.4.3. Potencijalni rizik za zdravlje ljudi prema upotrebi i namjeni zemljišta 259
6.4.3.1. Karta rizika za: Cd, Co, Cr, Hg, Mo i Tl 259
6.4.3.2. Karte rizika za: As, Ba, Cu, Ni, Pb, V i Zn 262
6.4.3.3. Karta potencijalnog kumulativnog rizika za sve istraživane PTE-e 273

7. POSTIGNUTI REZULTATI ISTRAŽIVANJA 278

8. PRIJEDLOZI ZA DALJNJA ISTRAŽIVANJA 280

9. ZAKLJUČAK 282

10. LITERATURA 286

11. PRILOZI 301

ŽIVOTOPIS

Popis fotografija i grafičkih prikaza u tekstu

Slika 1.1. Postotak populacije u urbanim područjima u 2010. godini 2
Slika 1.2. Odabir lokacije pedološke jame PR4 6
Slika 3.1. Geografski položaj istraživanog područja u gradu Sisku i njegovoj okolici 21
Slika 3.2. Stari Sisak s označenim ostatcima antičkog zida i stari sisački potok „Alter Stadt Graben“ na karti iz 1783. godine 22
Slika 3.3. Pomicanje ušća rijeke Kupe u rijeku Savu 24
Slika 3.4. Dimnjaci sisačke rafinerije 26
Slika 3.5. Isječak iz Osnovne geološke karte 1:100 000, list Sisak 28
Slika 3.6. Ruža vjetrova na području Siska 29
Slika 3.7. Pedološka karta istraživanog područja 32
Slika 3.8. Urbano tlo u uzorku iz naselja Caprag 39
Slika 4.1. Karta minski sumnjivog područja grada Siska i njegove okolice 41
Slika 4.2. Lokacije pedoloških jama i kompozitnih uzoraka u istraživanom području 42
Slika 4.3. Shema uzimanja kompozitnog uzorka tla i njegovog terenskog duplikata 43
Slika 4.4. Shema sekvencijske ekstrakcijske analize 54
Slika 4.5. Model (semi)variograma za kartu faktora 1 60
Slika 4.6. Dijagram s pravokutnikom (Boxplot i whiskers dijagram) 63
Slika 5.1.a. Krajobraz pedološke jame PR1 76
Slika 5.1.b. Dio artefakata pronađenih u pedološkoj jami PR1 76
Slika 5.1.c. Pedološka jama PR1 76
Slika 5.1.d. Slika mikromonolita pedološke jame PR1 76
Slika 5.2.a. Park kod starog mosta – lokacija pedološke jame PR2 78
Slika 5.2.b. Pedološka jama PR2 78
Slika 5.2.c. Slika mikromonolita pedološke jame PR2 78
Slika 5.3.a. Krajobraz pedološke jame PR3 80
Slika 5.3.b. Pedološka jama PR3 80
Slika 5.3.c. Slika mikromonolita pedološke jame PR3 80
Slika 5.4.a. Krajobraz pedološke jame PR4 82
Slika 5.4.b. Pedološka jama PR4 82
Slika 5.4.c. Slika mikromonolita pedološke jame PR4 82

Slika 5.5.a. Krajobraz sondirane pedološke jame PR5 83
Slika 5.5.b. Sondiranje pedološke jame PR5 83
Slika 5.5.c. Slika mikromonolita sondirane pedološke jame PR5 84
Slika 5.6. Semikvantitivni mineralni sastav uzoraka iz pedoloških jama (%) 98
Slika 5.7.a. Sadržaj SiO_2, Al_2O_3 i TiO_2 u uzorcima tla iz pedoloških jama 103
Slika 5.7.b. Sadržaj CaO, MgO, K_2O i Na_2O u uzorcima tla iz pedoloških jama 104
Slika 5.7.c. Sadržaj P_2O_5, Ba i Cr_2O_3 u uzorcima tla iz pedoloških jama 105
Slika 5.7.d. Sadržaj Fe_2O_3 i MnO u uzorcima tla iz pedoloških jama 106
Slika 5.8.a. Raspodjela po pedološkim jamama Ba, Cu, Pb i Zn 111
Slika 5.8.b. Raspodjela po pedološkim jamama Cd, Hg, Mo i Tl 112
Slika 5.8.c. Raspodjela po pedološkim jamama As, Co, Cr, Ni i V 113
Slika 5.9. Usporedba mjerenja koncentracije Cr, Cu, Ni, Pb i Zn AAS i ICP MS metodom 120
Slika 6.1. Izmjerene pH_{H2O}, pH_{KCl} i pH_{CaCl2} vrijednosti u pedološkim jamama 124
Slika 6.2. Odnos omjera pufernog kapaciteta tla i pH_{KCl} vrijednosti 125
Slika 6.3. Sadržaj humusa i LOI u pedološkim jamama 127
Slika 6.4. Arheološke iskopine iz antičkog doba 139
Slika 6.5. Frakcije kroma u pedološkim jamama 143
Slika 6.6. Frakcije bakra u pedološkim jamama 143
Slika 6.7. Frakcije nikla u pedološkim jamama 145
Slika 6.8. Frakcije olova u pedološkim jamama 145
Slika 6.9. Frakcije cinka u pedološkim jamama 146
Slika 6.10. Boxplotovi frakcija za Cr, Cu, Ni, Pb i Zn po pedološkim profilima 148
Slika 6.11. Frakcije teških metala u pedološkoj jami PR1 150
Slika 6.12. Frakcije teških metala u pedološkoj jami PR2 150
Slika 6.13. Frakcije teških metala u pedološkoj jami PR3 152
Slika 6.14. Frakcije teških metala u pedološkoj jami PR4 152
Slika 6.15. Frakcije teških metala u pedološkoj jami PR5 153
Slika 6.16. Karta GUP-a grada Siska s granicom istraživanog područja 166
Slika 6.17. Upotreba i namjena zemljišta (*land use*) na istraživanom području s unesenim lokacijama uzorkovanja 167
Slika 6.18. Histogrami i boxplotovi za pH_{H2O}, pH_{KCl} i pH_{CaCl2} vrijednosti 169
Slika 6.19.a. Prostorna raspodjela pH_{H2O} 172
Slika 6.19.b. Prostorna raspodjela pH_{KCl} 173

Slika 6.19.c. Prostorna raspodjela pH_{CaCl2} 174
Slika 6.20.a. Histogram i boxplot koncentracije arsena u uzorcima tla 178
Slika 6.20.b. Prostorna raspodjela arsena 179
Slika 6.21.a. Histogram i boxplot koncentracije barija u uzorcima tla 181
Slika 6.21.b. Prostorna raspodjela barija 182
Slika 6.22.a. Histogram i boxplot koncentracije kadmija u uzorcima tla 184
Slika 6.22.b. Prostorna raspodjela kadmija 185
Slika 6.23.a. Histogram i boxplot koncentracije kobalta u uzorcima tla 186
Slika 6.23.b. Prostorna raspodjela kobalta 187
Slika 6.24.a. Histogram i boxplot koncentracije kroma u uzorcima tla 189
Slika 6.24.b. Prostorna raspodjela kroma 190
Slika 6.25.a. Histogram i boxplot koncentracije bakra u uzorcima tla 192
Slika 6.25.b. Prostorna raspodjela bakra 193
Slika 6.26.a. Histogram i boxplot koncentracije žive u uzorcima tla 195
Slika 6.26.b. Prostorna raspodjela žive 196
Slika 6.27.a. Histogram i boxplot koncentracije molibdena u uzorcima tla 198
Slika 6.27.b. Prostorna raspodjela molibdena 199
Slika 6.28.a. Histogram i boxplot koncentracije nikla u uzorcima tla 201
Slika 6.28.b. Prostorna raspodjela nikla 202
Slika 6.29. Olovna cijev iz rimske Siscie 204
Slika 6.30.a. Histogram i boxplot koncentarcije olova u uzorcima tla 205
Slika 6.30.b. Prostorna raspodjela olova 206
Slika 6.31.a. Histogram i boxplot koncentarcije talija u uzorcima tla 208
Slika 6.31.b. Prostorna raspodjela talija 209
Slika 6.32.a. Histogram i boxplot koncentracije vanadija u uzorcima tla 210
Slika 6.32.b. Prostorna raspodjela vanadija 211
Slika 6.33.a. Histogram i boxplot koncentracije cinka u uzorcima tla 213
Slika 6.33.b. Prostorna raspodjela cinka 214
Slika 6.34.a. Lokacija uzorkovanja – Zgmajne 217
Slika 6.34.b. Lokacija uzorkovanja – Kupa 1 217
Slika 6.34.c. Lokacija uzorkovanja - Kupa 2 217
Slika 6.34.d. Lokacija uzorkovanja – Polojci 217
Slika 6.35. Scree dijagram 221
Slika 6.36. Prostorna raspodjela vrijednosti faktorskih bodova za faktor 1 230

Slika 6.37. Prostorna raspodjela hafnija 232
Slika 6.38. Prostorna raspodjela vrijednosti faktorskih bodova za faktor 2 234
Slika 6.39. Prostorna raspodjela vrijednosti faktorskih bodova za faktor 3 237
Slika 6.40. Prostorna raspodjela vrijednosti faktorskih bodova za faktor 4 240
Slika 6.41. Uzorak tla razvijenog na praporu 242
Slika 6.42. Prostorna raspodjela vrijednosti faktorskih bodova za faktor 5 243
Slika 6.43. Prostorna raspodjela vrijednosti faktorskih bodova za faktor 6 245
Slika 6.44. Prostorna raspodjela renija 247
Slika 6.45. Prostorna raspodjela vrijednosti faktorskih bodova za faktor 7 248
Slika 6.46. Prostorna raspodjela vrijednosti faktorskih bodova za faktor 8 250
Slika 6.47.a. Područja rizika otpuštanja teških metala Cd, Co, Cu i Hg u tlo ovisno o vrijednosti pH_{CaCl2} 253
Slika 6.47.b. Područja rizika otpuštanja teških metala Ni, Pb i Zn u tlo ovisno o vrijednosti pH_{CaCl2} 254
Slika 6.48. Lokacija točke uzorkovanja u šumi na području Mošćenice s najnižom izmjerenom vrijednošću pH_{CaCl2} 255
Slika 6.49.a. Karta rizika otpuštanja teških metala u okoliš ovisno o indikatoru pufernog kapaciteta 257
Slika 6.49.b. Usporedba prostorne raspodjele pH_{KCl} i indikatora pufernog kapaciteta 258
Slika 6.50. Karta rizika za Cd, Co, Cr, Hg, Mo i Tl 261
Slika 6.51. Karta rizika za As 263
Slika 6.52. Karta rizika za Ba 264
Slika 6.53. Karta rizika za Cu 266
Slika 6.54. Karta rizika za Ni 267
Slika 6.55. Karta rizika za Pb 268
Slika 6.56. Naselje Kanak 270
Slika 6.57. Karta rizika za V 271
Slika 6.58. Karta rizika za Zn 272
Slika 6.59. Karta potencijalnog kumulativnog rizika za As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Tl, V i Zn 274

Popis tablica u tekstu

Tablica 2.1. Kratak prikaz rezultata urbanih geokemijskih istraživanja tla u izabranim gradovima 12
Tablica 2.2. Dopuštene i intervencijske vrijednosti koncentracije teških metala u tlu u Nizozemskoj 15
Tablica 2.3. Granične vrijednosti za teške metale: direktan kontakt tlo - čovjek u Njemačkoj 16
Tablica 2.4. Granične i provedbene vrijednosti za teške metale: kontakt tlo – biljke u Njemačkoj 16
Tablica 2.5. Provedbene vrijednosti za teške metale: kontakt tlo – biljke u Njemačkoj 16
Tablica 2.6. Granične vrijednosti za nepoljoprivredne ekosustave 17
Tablica 2.7. Granične vrijednosti onečišćenja poljoprivrednih tala s PTE-ima u RH 17
Tablica 2.8. Prijedlog graničnih vrijednosti PTE-a u RH prema načinu korištenja zemljišta 18
Tablica 2.9. Granične vrijednosti za onečišćenje tla s teškim metalima u Hrvatskoj, Nizozemskoj i Njemačkoj 19
Tablica 3.1. Popis tipova tala koji se javljaju na istraživanom području 31
Tablica 3.2. Osnovne značajke kartiranih jedinica tla na istraživanom području 33
Tablica 3.3. Skraćena tablica karakteristika urbanih tala 38
Tablica 4.1. Detekcijski limiti za kemijske analize za ICP MS i AAS metode 50
Tablica 4.2. Granična pH vrijednost za otpuštanje teških metala u okoliš 71
Tablica 4.3. Kriteriji za procjenu rizika (*RAC*) 72
Tablica 4.4. Procjena potencijalnog kumulativnog rizika za okoliš 73
Tablica 5.1.a. Opis pedološke jame PR1 77
Tablica 5.1.b. Morfološka svojstva tla u pedološkoj jami PR1 77
Tablica 5.2.a. Opis pedološke jame PR2 79
Tablica 5.2.b. Morfološka svojstva tla u pedološkoj jami PR2 79
Tablica 5.3.a. Opis pedološke jame PR3 80
Tablica 5.3.b. Morfološka svojstva tla u pedološkoj jami PR3 81
Tablica 5.4.a. Opis pedološke jame PR4 82
Tablica 5.4.b. Morfološka svojstva tla u pedološkoj jami PR4 83

Tablica 5.5.a. Opis pedološke jame PR5 84
Tablica 5.5.b. Morfološka svojstva tla u pedološkoj jami PR5 84
Tablica 5.6.a. Mehanički sastav i teksturna oznaka tla u PR1 85
Tablica 5.6.b. Sadržaj skeleta u PR1 85
Tablica 5.7.a. Mehanički sastav i teksturna oznaka tla u PR2 86
Tablica 5.7.b. Osnovna fizikalna svojstva tla u PR2 86
Tablica 5.8.a. Mehanički sastav i teksturna oznaka tla u PR3 87
Tablica 5.8.b. Osnovna fizikalna svojstva tla u PR3 87
Tablica 5.9.a. Mehanički sastav i teksturna oznaka tla u PR4 88
Tablica 5.9.b. Osnovna fizikalna svojstva tla u PR4 88
Tablica 5.10. Mehanički sastav i teksturna oznaka tla u PR5 89
Tablica 5.11.a. Osnovna kemijska svojstva tla u PR1 89
Tablica 5.11.b. Hidrolitski aciditet i adsorpcijski kompleks tla u PR1 90
Tablica 5.11.c. Kapacitet adsorpcije kationa (CEC) i stupanj saturacije bazama (B) u PR1 90
Tablica 5.12.a. Osnovna kemijska svojstva tla u PR2 91
Tablica 5.12.b. Hidrolitski aciditet i adsorpcijski kompleks tla u PR2 91
Tablica 5.12.c. Kapacitet adsorpcije kationa (CEC) i stupanj saturacije bazama (B) u PR2 91
Tablica 5.13.a. Osnovna kemijska svojstva tla u PR3 92
Tablica 5.13.b. Hidrolitski aciditet i adsorpcijski kompleks tla u PR3 92
Tablica 5.13.c. Kapacitet adsorpcije kationa (CEC) i stupanj saturacije bazama (B) u PR3 93
Tablica 5.14.a. Osnovna kemijska svojstva tla u PR4 93
Tablica 5.14.b. Hidrolitski aciditet i adsorpcijski kompleks tla u PR4 94
Tablica 5.14.c. Kapacitet adsorpcije kationa (CEC) i stupanj saturacije bazama (B) u PR4 94
Tablica 5.15.a. Osnovna kemijska svojstva tla u PR5 95
Tablica 5.15.b. Hidrolitski aciditet i adsorpcijski kompleks tla u PR5 95
Tablica 5.15.c. Kapacitet adsorpcije kationa (CEC) i stupanj saturacije bazama (B) u sondiranoj pedološkoj jami PR5 96
Tablica 5.16. Mineralni sastav tla utvrđen snimanjem praha uzorka rendgenskom difrakcijom 97
Tablica 5.17. Sadržaj glavnih elemenata u uzorcima tla iz pedoloških jama 102

Tablica 5.18. Sadržaj potencijalno toksičnih elemenata u uzorcima tla iz pedoloških jama 110
Tablica 5.19. Izmjerena pH vrijednost suspenzije tla s H_2O, $CaCl_2$ i KCl 114
Tablica 5.20. Preciznost kemijskih analiza terenskih duplikata 116
Tablica 5.21. Preciznost kemijskih analiza 116
Tablica 5.22. Točnost kemijskih analiza na temelju geokemijskih standarda 117
Tablica 5.23.a. Certificirane i mjerene koncentracije standardnog uzorka u pedološkim jamama PR1 i PR2 118
Tablica 5.23.b. Certificirane i mjerene koncentracije standardnog uzorka u pedološkm jamama PR3, PR4 i PR5 118
Tablica 6.1. Izmjerene pH vrijednosti i sadržaj $CaCO_3$ u pedološkim jamama 123
Tablica 6.2. Prosječna, minimalna i maksimalna izmjerena vrijednost pH u pedološkim jamama 123
Tablica 6.3. Klasifikacija uzoraka tla s obzirom na izmjerenu pH vrijednost s KCl-om 124
Tablica 6.4. Sadržaj elemenata i izračunati indikator pufernog kapaciteta tla (omjer K) u pedološkim jamama 126
Tablica 6.5.a. Klasifikacija tla u pedološkoj jami PR1 130
Tablica 6.5.b. Klasifikacija tla u pedološkoj jami PR2 131
Tablica 6.5.c. Klasifikacija tla u pedološkoj jami PR3 132
Tablica 6.5.d. Klasifikacija tla u pedološkoj jami PR4 133
Tablica 6.5.e. Klasifikacija tla u pedološkoj jami PR5 134
Tablica 6.6. Rizik otpuštanja metala u okoliš ovisno o pH vrijednosti tla 154
Tablica 6.7.a. Omjer rizika onečišćenja za sve pedološke jame 156
Tablica 6.7.b. Omjer rizika onečišćenja za profil PR1 ako je upotreba i namjena zemljišta dječje igralište 157
Tablica 6.8.a. Omjer rizika onečišćenja za zbroj prve tri frakcije SEA Cr, Cu, Ni, Pb i Zn za sve pedološke jame 158
Tablica 6.8.b. Omjer rizika onečišćenja za zbroj prve tri frakcije SEA Cr, Cu, Ni, Pb i Zn za za pedološku jamu PR1 ako je upotreba i namjena zemljišta dječje igralište 159
Tablica 6.9. Sadržaj metala Cr, Cu, Ni, Pb i Zn u CARB frakciji u pedološkim jamama 160
Tablica 6.10. Upotreba zemljišta u istraživanom području 165

Tablica 6.11.a. Statistički parametri za pH vrijednosti površinskih uzoraka 170
Tablica 6.11.b. Izračunati percentili za pH vrijednosti površinskih uzoraka 170
Tablica 6.12. Klasifikacija tla u istraživanom području prema pH_{KCl} 171
Tablica 6.13. Statistički parametri za PTE-e u površinskim uzorcima 176
Tablica 6.14. Opis točaka uzorkovanja: Zgmajne, Kupa 1, Kupa 2 i Polojci 216
Tablica 6.15. Rezultati testova značajnosti korelacijske matrice 218
Tablica 6.16. Početni i izračunati komunalitet u FA 219
Tablica 6.17. Ukupni postotak objašnjene varijance za zadržan broj faktora 220
Tablica 6.18. Rotirana faktorska matrica 222
Tablica 6.19. Matrica koeficijenata faktorskih bodova 224
Tablica 6.20. Klasifikacija faktora 251

Popis priloga

Prilog 1. Sadržaj Cr, Cu, Ni, Pb i Zn u geokemijskim frakcijama u uzorcima tla iz pedoloških jama..... 304

Prilog 2. Sadržaj potencijalno toksičnih elemenata u površinskim uzorcima tla 307

1. UVOD

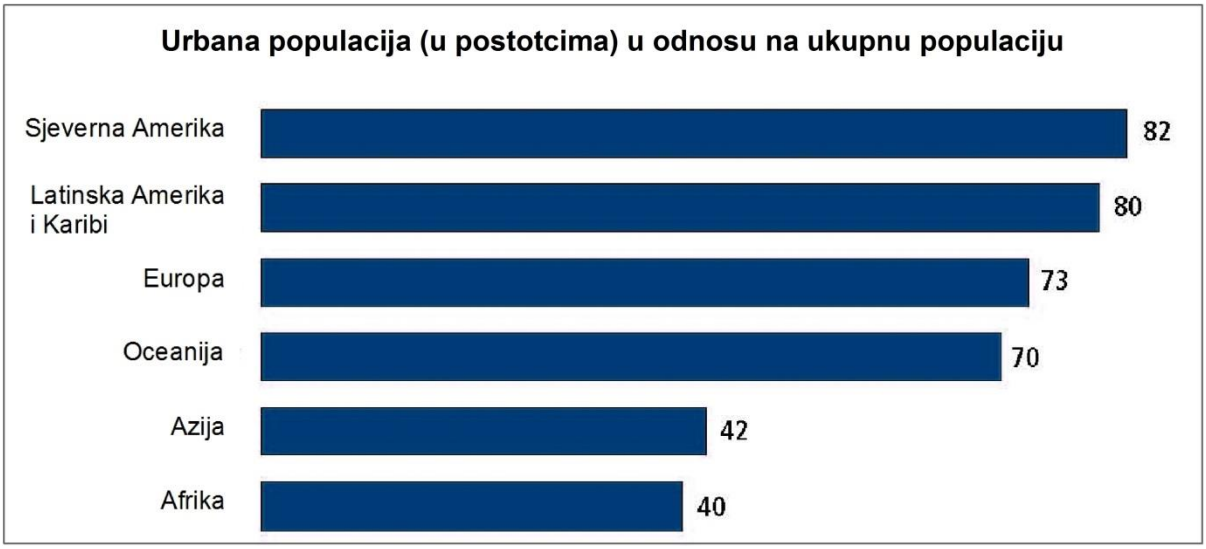
Kontinuiran porast broja stanovnika u svijetu prvenstveno je vezan za urbana područja. Urbana populacija se povećala s 29 % u 1950. godini na 50 % u 2010. godini. Prema statističkim procjenama do 2050. godine će 69 % stanovništva živjeti u gradovima (UNITED NATIONS, 2011). Prema UN-u, udio poplacije koja živi u gradovima razlikuje se po kontinentima (Sl. 1.1.).

U Hrvatskoj postoji duga tradicija urbanog razvoja još od antike, kada je i osnovan grad Sisak. Međutim, značajnije povećanje broja stanovnika u gradovima uslijedilo je tek od 1950. godine pojačanim razvojem industrijske proizvodnje. Treba napomenuti da postoje različite metodologije izračuna udjela gradskog i seoskog stanovništva u ukupnoj populaciji (CRKVENČIĆ i dr., 2011). Permanentno povećanje broja stanovnika u gradovima zabilježeno je po svim kriterijima. Godine 1857. udio gradske populacije u Hrvatskoj bio je samo 10,6 % i porastao je na 24,2 % 1953. godine (BERTIĆ, 1973). Trend povećanja gradova se nastavio. Prema popisu stanovništva iz 2001. godine u gradovima u Hrvatskoj je živjelo 57,3 % populacije (DEFILIPPIS, 2005), a prema onom iz 2011. godine 70,39 %. Ovaj udio izračunat je na temelju broja stanovnika u svih 127 gradova Hrvatske (MARKEŠIĆ i dr., 2012).

Grad Sisak je počeo svoj urbani razvoj u doba Rimskog Carstva. Tijekom srednjeg vijeka područje Siska ima više obilježja sela nego grada. U 19. stoljeću razvojem obrta i prvih industrijskih postrojenja ponovo počinje njegova urbanizacija koja je posebno naglašena u 50-tim godinama prošlog stoljeća. Širenje grada se nastavlja sve do 80-tih godina kada počinje njegova stagnacija. Danas Sisak s okolicom ima 48 632 stanovnika, a uže gradsko područje 33 681 stanovnika (DZS, 2011).

Veliki broj ljudi na maloj površini jako utječe na prirodni okoliš i ugrožava osjetljivu ravnotežu između čovjeka i prirode. Moderan način života proizvodi značajnu količinu onečišćujućih tvari. On uključuje: intenzivno korištenje grijanja, hlađenja, upotrebu električnih aparata, ispuštanje otpadnih voda u okoliš, svakodnevno ispuštanje velikih količina ispušnih plinova iz vozila s unutrašnjim sagorijevanjem i tvorničkih dimnjaka u zrak,

gnojidbu i uređivanje gradskih parkova i vrtova i slično. Takav intenzivan antropogen utjecaj narušava prirodnu ravnotežu u okolišu te se akumuliraju značajne količine potencijalno onečišćujućih tvari. U gradovima je posebno povećano onečišćenje tla koje se nakupljalo kroz stoljeća.



Slika 1.1. *Postotak populacije u urbanim područjima u 2010. godini (UNITED NATIONS, 2011)*

U osamdesetim godinama prošlog stoljeća povećala se svijest o povezanosti onečišćenja okoliša i ljudskog zdravlja. Unutar okolišne geokemije razvila se nova znanstvena disciplina pod nazivom urbana geokemija, koja proučava urbani ekosustav u urbanim područjima. Definicije za urbano područje i urbani ekosustav usvojene su na europskom nivou na Europskoj konferenciji ministara nadležnih za prostorno/regionalno planiranje (Council of Europe Conference of Ministers Responsible for Spatial/Regional Planning - CEMAT). Definicija CEMAT-a za urbano područje glasi: *„Urbano područje je 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“.* Prema CEMAT-u *„urbani ekosustav je zajednica biljaka, životinja i ljudi koji nastanjuju urbani okoliš. Iako je to područje kojim fizički dominiraju izgrađene strukture kao što su zgrade, ceste, kanalizacija i električna mreža, ono također sadrži i zelene površine (parkove, dvorišta, ulično raslinje, zelene pojaseve, urbane potoke, komercijalne krajobraze i neizgrađene čestice) koje čine živuće srce urbanog ekosustava“* (CEMAT, 2006).

Urbana geokemija utvrđuje sadržaj potencijalno onečišćujućih tvari u tlu različitim metodologijama. Metodama geokemijskog kartiranja određuje se prostorna raspodjela anorganskih i organskih tvari u tlu i detektiraju potencijalno onečišćena područja. Takva istraživanja doprinose otkrivanju žarišnih točaka (engl. *hot spots*) onečišćenja u urbanim sredinama, njihov monitoring te po potrebi zahtijevaju i remedijaciju tla. Da bi se dobile relevantne informacije o eventualnom onečišćenju u urbanim područjima, geokemijska istraživanja se provode, osim u gradovima i u njihovoj neposrednoj ruralnoj ili prirodnoj okolici. Usporedbom dobivenih geokemijskih podataka u gradu i njegovoj okolici može se procijeniti antropogeni utjecaj na urbano tlo. Zato je urbano geokemijsko istraživanje na području Siska provedeno i u gradu i u njegovoj ruralnoj okolici.

Urbana geokemijska istraživanja su značajna i za donošenje zakonske regulative za propisivanje graničnih vrijednosti pojedinih onečišćujućih tvari u tlu. Granične vrijednosti dobro je propisati na temelju upotrebe i namjene zemljišta, jer onečišćivala u urbanom tlu mogu doći u kontakt s ljudima na više načina. Ljudi ih mogu udisati, mogu ih uzeti oralno putem hrane i pića ili mogu dospjeti u ljudski organizam preko kože. S obzirom na to, različita je opasnost za ljude u različitim urbanim okolišima. U Hrvatskoj je pokrenut projekt za Izradu Programa trajnog motrenja tala Hrvatske (MESIĆ i dr., 2006; 2008). U okviru tog projekta predložene su i granične vrijednosti za 13 potencijalno toksičnih elemenata (PTE) i njihovih spojeva koje su različite za različitu upotrebu zemljišta.

Budući razvoj urbane geokemije, osim istraživanja onečišćujućih tvari, treba usmjeriti i na istraživanja okolišno važnih minerala, izotopa kemijskih elemenata, razvoj baza podataka i vizualizaciju uz pomoć GIS-a (WONG i dr., 2006.). Također, metodologiju geokemijskog kartiranja treba standardizirati.

Potencijalno toksični elementi mogu se definirati kao kemijski elementi koji mogu biti opasni za ljude, floru i faunu ovisno o njihovoj koncentraciji, biodostupnosti i bioakumulaciji. Pod potencijalno toksičnim kemijskim elementima različiti autori podrazumijevaju različite elemente. Isto tako u zakonskoj regulativi postoje različite definicije PTE-a. Prema Programu trajnog motrenja tala Hrvatske predložene su granične vrijednosti za sljedeće PTE: Cd i njegove spojeve, Cu i njegove spojeve, Ni i njegove spojeve, Pb i njegove spojeve, Zn i njegove spojeve, Cr, ukupni Cr, Hg i njezine spojeve, Co i njegove spojeve, Mo i njegove spojeve, As i njegove spojeve, Ba i njegove spojeve, V i njegove spojeve i Tl i njegove

spojeve (MESIĆ i dr., 2008). Sadržaj navedenih PTE-a tlu, njihova prostorna raspodjela i procjena rizika za okoliš i zdravlje ljudi glavni su predmet geokemijskih istraživanja u ovom doktoratu.

Dosadašnja istraživanja provedena urbanim geokemijskim kartiranjem imala su za cilj odrediti koncentraciju i raspodjelu PTE-a u tlu ili prašini, a u nešto manjoj mjeri i koncentraciju organskih onečišćivala. Metode istraživanja u pojedinim gradovima, kao i dubine uzorkovanja bile su različite. Uzorak tla je uziman kao pojedinačni na jednom mjestu ili kao kompozit na nekoliko mjesta. Dodatno i kemijske metode obrade uzoraka nisu bile iste. Sve navedeno onemogućava korelaciju dobivenih rezultata istraživanja u različitim gradovima. Stoga je pokrenut pan-Europski projekt za procjenu kvalitete okoliša urbanog tla s geokemijskim kartiranjem: „Urban Geochemistry in Europe (URGE) – Soil, children, health“. Projekt je inicirala 2008. godine Geokemijska ekspertna grupa koja djeluje u okviru udruge europskih geoloških službi (EuroGeoSurveys; www.eurogeosurveys.org). Cilj ovog znanstveno-istraživačkog projekta je da se jedinstvenom metodologijom u istom vremenskom razdoblju geokemijski kartira nekoliko europskih gradova.

Pripreme projekta „Urbano geokemijsko kartiranje europskih gradova (URGE)“ počele su 2008. godine, a na sastancima u Oslu u kolovozu iste godine i u Beogradu 2009. godine dogovorena je zajednička metodologija rada. Hrvatski geološki institut (HGI) je 2009. godine za sudjelovanje u projektu predložio grad Sisak, budući su potencijalni izvori onečišćenja tla u njemu mnogobrojni. Dugotrajna naseljenost područja, donos različitog materijala i PTE-a rijekama Kupom, Savom i Odrom i njihovo taloženje, veliko prometno čvorište i industrijska proizvodnja su zajedno doprinijeli povećanom sadržaju PTE-a u tlima grada Siska.

Nakon stručnog usuglašavanja i pripreme kandidature s Upravnim odjelom za zaštitu okoliša, ruralni razvoj i poljoprivredu Grada Siska, dana 22. 07. 2009. godine gradonačelnik Grada Siska gospodin Dinko Pintarić poslao je Pismo namjere Grada Siska za sudjelovanje u projektu. Geokemijska ekspertna grupa je grad Sisak uvrstila među ukupno 14 izabranih gradova: Hämeenlinna (Finska), Karlstad (Švedska), Kristiansand (Norveška), Dublin (Irska), Brussels (Belgija), Aschersleben/Sachsen-Anhalt (Njemačka), Sisak (Hrvatska), Idrija (Slovenija), Beograd (Srbija), Miskolc (Mađarska), Prag (Češka), Lisabon (Portugal), Atena (Grčka) i Napulj (Italija).

Terenski radovi obavljeni su tijekom ljeta i jeseni 2010. godine prema zajedničkim uputama (OTTESEN, 2008). Istraživanje je prošireno i s dodatnim analizama tla u pedološkim jamama. Ta istraživanja provedena su u suradnji s Agronomskim fakultetom u Zagrebu, prof. dr. Stjepanom Husnjakom i Rudarsko-geološko-naftnim fakultetom u Zagrebu, prof. dr. Goranom Durnom (Slika 1.2.).

1.1. Hipoteze, ciljevi i znanstveni doprinos istraživanja

Hipoteze istraživanja:

- duga urbana, prometna i industrijska povijest Siska utjecala je na raspodjelu i sadržaj potencijalno toksičnih elemenata u njegovim tlima;
- sadržaj PTE-a u tlima rezultat je litološke podloge i antropogenog onečišćenja;
- granice antičkih naselja prepoznatljive su na temelju prostorne raspodjele: Ag, Au, Cu, Pb i Zn;
- industrija onečišćuje tlo s PTE-ima i
- ruža vjetrova utječe na distribuciju PTE-a u tlima.

Ciljevi istraživanja u ovom radu su:

- izraditi geokemijske karte prostorne raspodjele sadržaja potencijalno toksičnih elemenata u tlu grada Siska i njegove okolice;
- identificirati onečišćena područja;
- utvrditi izvore onečišćenja i način disperzije onečišćivala;
- utvrditi raspodjelu PTE-a po dubini;
- procijeniti rizik otpuštanja metala u okoliš temeljem sekvencijske ekstrakcijske analize i
- predložiti lokacije za monitoring onečišćenih područja.

Očekivani **znanstveni doprinos** ovog rada je:

1. određivanje sadržaja i prostorne raspodjele PTE-a u tlima grada Siska i njegove okolice;
2. prijedlog standardizacije geokemijskih karata za urbana područja u GIS-u;

3. identifikacija izvora onečišćenja i procjena njihovog doprinosa ukupnom onečišćenju u tlu grada Siska;
4. procjena utjecaja antičkih naseobina na sadržaj kemijskih elemenata u recentnim tlima;
5. izdvajanje asocijacija kemijskih elemenata karakterističnih za određeni tip onečišćenja i
6. procjena izluživanja potencijalno toksičnih elemenata iz tla u različitim okolišnim uvjetima.

Slika 1.2. *Odabir lokacije pedološke jame PR4 (Foto: A. Šorša)*

2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

S razvojem svijesti o onečišćenju okoliša u gradovima počinje i razvoj **urbane geokemije**. Glavna značajka urbanog prostora je da je djelovanje čovjeka konstantno i intenzivno te se uspostavljena ravnoteža tvari u tlu lako može poremetiti građenjem objekata, prekopavanjem, dovoženjem i navažanjem materijala, gnojidbom i zaštitom bilja i slično. Teški metali su teže biorazgradivi u urbanom tlu i zato se akumuliraju u njemu. Njihova mobilnost u tlu može biti smanjena vezivanjem na organsku tvar, Fe - Mn okside i hidrokside, minerale glina, promjenom pH vrijednosti suspenzije tla ili na druge načine. Ako se promijene uvjeti u tlu PTE može postati mobilan i dolazi do njegovog otpuštanja u okoliš. Urbana geokemija pruža informacije o mobilnosti, raspršenosti i distribuciji PTE-a i drugih onečišćivala u urbanom ekosustavu (WONG i dr., 2006). Takvi podatci potrebni su za procjenu onečišćenja okoliša i potencijalnih okolišnih i zdravstvenih problema. Razvoj urbane geokemije počinje u 50-tim godinama prošlog stoljeća (JOHNSON & ANDER, 2008), a prve značajnije studije urbanog okoliša rađene su u 60-tim kad je konstatirano onečišćenje s olovom. Zatim su se istraživanja proširila i na druge elemente tzv. teške metale. Značajan napredak urbana geokemija doživljava u devedesetim godinama 20. stoljeća. Mnoga istraživanja bila su usmjerena na ispitivanje urbanog tla uz prometnice, parkove i dječja igrališta, a kasnije i na sistematsko uzorkovanje gradskih i prigradskih područja. Postoje i nacionalni projekti urbanog geokemijskog kartiranja kao npr. projekt Britanske geološke službe (British Geological Survey – BGS) za urbano kartiranje gradova: Geochemical Surveys of Urban Environment (GSUE).

Uobičajen naziv za potencijalno toksične elemente u okolišu je **teški metali** (engl. *heavy metals*). U teške metale su svrstavani i metaloidi te spojevi metala i spojevi metaloida. Prilikom donošenja raznih propisa za zaštitu okoliša izdvajani su različiti potencijalno štetni elementi i spojevi i klasificirani kao teški metali. I u znanstvenoj literaturi je, također, prisutna takva nekonzistentnost u korištenju termina „teški metali“.

Naziv „teški metali“ pri istraživanju okoliša upotrebljavao se za različite kemijske elemente. Osim toga, oni su i u kemiji definirani različito: prema gustoći, atomskoj težini ili masi, atomskom broju, gustoći kristala i drugim kemijskim svojstvima, na temelju toksičnosti, a u

povijesti (do 1936. godine) termin se rabio i kao naziv za krupniju sačmu. Definicije prema gustoći su, ovisno o autoru, u teške metale svrstavale one teže od: 3,5-5 ili 4 ili 4,5 ili 5 ili 6 i ako su teži od 7 g/cm^3 (DUFFUS, 2002). Prema atomskoj težini teški metali su bili oni koji su teži od Na, metali s visokom atomskom težinom kao Hg, Cr, Cd, As i Pb, uobičajeni prijelazni metali, metali slični Cd, Hg i Pb i slično. Definiranje teških metala prema atomskom broju se također mijenjalo, od atomskog broja koji mora biti veći od Sc ili treba biti između atomskog broja Sc i U, ili ako je atomski broj veći od 20 (DUFFUS, 2002). I upotreba termina teški metali, koji su izdvojeni prema njihovoj definiciji za gustoću kristala, kemijske osobine i toksičnost, je nekonzistentna (DUFFUS, 2002). Teški metali mogu biti, ovisno o svojoj valenciji, spoju u kojem se nalaze i koncentraciji u okolišu, esencijalni za žive organizme, neškodljivi ili toksični. Zbog svega navedenog predlaže se izbjegavanje korištenja termina teški metali u okolišnoj geokemiji. Primjereniji nazivi su: potencijalno toksične tvari ili potencijalno štetne (škodljive, opasne) tvari ili ako se radi samo o elementima, potencijalno toksični ili štetni elementi. Međutim, u određenoj količini i potencijalno toksični elementi su esencijalni za žive organizme i neškodljivi, i zato i ovakav naziv nije do kraja precizan.

S druge strane, tradicija upotrebe pojma „teški metali“ u okolišnoj geokemiji počinje još u 70-tim godinama prošlog stoljeća, naziv se „udomaćio“ u znanstvenoj literaturi te iako nema egzaktnu definiciju jako dobro služi svrsi (BATLEY, 2012). U ovom radu ravnopravno će se koristiti oba termina: **potencijalno toksični elementi** (**PTE**) i **teški metali**.

Ovisno o cilju istraživanja bira se i **područje istraživanja** u gradu. Ako se želi odrediti utjecaj onečišćivala iz tla na zdravlje djece ciljano se uzorkuju dječja igrališta u vrtićima i parkovima kao što je to napravljeno u Zagrebu i Oslu (MIKO i dr., 2011; TIJHUIS, 2003). Također se mogu uzorkovati uski pojasevi uz prometnice da se odredi utjecaj prometa na okoliš. Poznato je da su ispušni plinovi automobila u prošlosti doprinosili povećanom odlaganju Pb u tlima uz prometnice, zatim Zn i Cd iz guma na vozilima, Sb iz kočnica, te platinske grupe elemenata iz katalizatora (CICCHELLA i dr., 2003; 2008).

Dosadašnja sistematska geokemijska kartiranja gradova provođena su različitim **metodologijama**. Razlike su bile a) u načinu uzorkovanja (pojedinačni ili kompozitni uzorak koji se sastoji od više poduzoraka), b) u dubini uzorkovanja (jedan ili više nivoa), c) u gustoći mreže lokacija uzorkovanja te d) u analitičkim tehnikama analize uzoraka. Primjeri takvih istraživanja dani su u daljnjem tekstu.

2.1. Svjetska iskustva

a) Beč

U geokemijskim istraživanjima tla Beča posebna pažnja je posvećena geološkoj podlozi odnosno matičnom materijalu (PFLEIDERER i dr., 2012). Mreža uzorkovanja nije bila pravilna i razmak između lokacija uzoraka iznosio je od 200 m u centru grada do 4 km u predgrađima, i to ovisno o upotrebi zemljišta. Dubina uzorkovanja bila je 10 cm. Uzorci urbanog tla analizirani su ICP MS metodom, a uzorci šumskog tla XRF metodom.

Rezultati kemijskih analiza statistički su obrađeni PCA metodom (engl. *Principal Component Analysis*). Sadržaj teških metala u urbanim tlima interpretiran je prema upotrebi zemljišta i prema matičnom materijalu, a u šumskim tlima prema različitim litološkim jedinicama fliša. U urbanim tlima zabilježene su lokalno povišene vrijednosti Cu, Hg, Pb i Zn u odnosu na zakonsku regulativu. U šumskim tlima unutar gradskog područja granične vrijednosti koncentracija pojedinih teških metala su slične referentnim vrijednostima istih u šumskim tlima izvan Beča, osim za Cr i Ni koji imaju povišene vrijednosti u gradskim šumskim tlima.

b) Berlin

Za potrebe geokemijskog kartiranja urbanog područja Berlina i njegove ruralne okolice uzeto je oko 4 000 uzoraka (BIRKE i dr., 2011b). Dubina uzorkovanja iznosila je od 0 do 20 cm. U urbanom dijelu prosječno je uzimano 4 do 8 uzoraka po kvadratnom kilometru, dok je u najnaseljenijim dijelovima uzimano i do 40 uzoraka/km^2. U ruralnoj okolici iskopano je 60 pedoloških profila minimalne dubine od 1,5 m. Sadržaj elemenata u tlu određen je XRF, AAS i ICP-AES metodama. Također je na 400 uzoraka napravljena i sekvencijalna ekstrakcijska analiza prema metodi TESSIERA i dr. (1979). Univarijantna i multivarijantna statistička obrada analitičkih podataka (PCA, klaster analiza) napravljene su da bi se odredili statistički parametri, generirale karte raspodjele elemenata, odredili faktori i klasteri grupa elemenata. Na temelju rezultata statističke obrade podataka i upotrebe zemljišta, a prema zakonskim propisima izdvojena su potencijalno onečišćena područja.

c) Velika Britanija

U Velikoj Britaniji provodi se sustavno geokemijsko kartiranje gradova po jedinstvenoj metodologiji. Projekt: „Geochemical Surveys of Urban Environments“ (GSUE) provodi

British Geological Survey (BGS) (FORDYCE i dr., 2005). Projekt je pokrenut 1992. godine i do 2010. godine geokemijski je iskartirano 26 urbanih centara (FLIGHT & SCHEIB, 2011). Za potrebe projekta, uzet je po jedan kompozitni uzorak urbanog tla na 0,25 km^2 na dvije dubine: na površini od 0,05 do 0,20 m i u profilu od 0,35 do 0,5 m. Kompozitni uzorak se sastoji od 5 poduzoraka koji su uzeti na kutevima kvadrata 20 x 20 m i u njegovoj sredini. Uzorci se kemijski analizirani rendgenskom fluorescentnom spektrometrijom (XRF). Svi dobiveni podatci, od terenskih zapažanja do prezentiranja podataka pohranjuju se u GIS bazama. Ovakvo sistematsko urbano istraživanje ima niz prednosti. Osim usporedbe rezultata u pojedinim gradovima moguća je i usporedba između urbanih i ruralnih područja u Velikoj Britaniji.

d) Kina

Ubrzani ekonomski razvoj ove zemlje doveo je do povećanja gradova i onečišćenja u njima. Od 90-tih godina prošlog stoljeća provedena su 32 geokemijska istraživanja u urbanim područjima (LI i dr., 2001; LUO i dr., 2012; CHENG i dr., 2013). Ova istraživanja napravljena su različitim metodologijama. Mreže uzorkovanja bile su ili ciljane i to samo u parkovima, uz ceste i slično ili sistematske, na bazi pravilne mreže n x n km, najčešće 1 x 1 km. Dubine uzorkovanja su isto bile različite, od 0 do 5, 10, 15 ili 20 cm. Najčešće analizirani bili su: As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn. Osim različite gustoće i dubine uzorkovanja i analiziranih elemenata, korištene su i različite analitičke metode što otežava međusobnu usporedbu rezultata.

2.2. Hrvatska i Sisak

Prema dostupnim informacijama, osim u Zagrebu i Sisku u urbanim dijelovima hrvatskih gradova nije bilo značajnijih istraživanja sadržaja PTE-a u urbanom tlu.

a) Zagreb

U magistarskom radu NAMJESNIK-DEJANOVIĆ (1994) opisuje distribuciju teških metala u tlima grada **Zagreba**. Mreža uzorkovanja bila je pravilna i u užem gradskom području uziman je 1 uzorak po km^2 uz statistički određene dodatne točke uzorkovanja koje su pogustile mrežu. Šire gradsko područje uzorkovano je s 1 uzorkom na 4 km^2. Uzimani su pojedinačni uzorci tla do dubine od 15 cm. Analizirana je prostorna raspodjela 8 elemenata: Hg, Pb, Cr,

Ni, Mn, Fe, Zn i Cd. Prema izgeneriranim kartama prostorne distribucije za obrađivane elemente utvrđena je razlika u sadržaju nekih elemenata u tlu u gradu i u tlu u ruralnom području. Koncentracija Hg, Pb i Zn bila je veća u gradu dok za koncentracije Cr, Ni i Mn to nije utvrđeno.

Urbano geokemijsko istraživanje dijela grada Zagreba i njegove okolice obavljeno je u 90-tim godinama prošlog stoljeća (ROMIĆ & ROMIĆ, 2003). Uzet je 331 kompozitni uzorak tla na dubini od 0 do 10 cm. Mreža uzorkovanja bila je pravilna 1 x 1 km. Nakon razaranja u zlatotopki, uzorci su analizirani AAS-om na elemente: Cd, Cu, Fe, Mn, Pb i Zn. Dobiveni rezultati kemijske analize su obrađeni statistički. Faktorskom analizom izdvojena su dva faktora: prvi pod jakim antropogenim utjecajem i drugi geogeni i pedogeni faktor. U faktoru 1 grupirani su: Cd, Pb, Cu, Zn i djelomično Ni. U faktoru 2 nalaze se: Fe, Mn i djelomično Ni.

Detaljno istraživanje igrališta 150 dječjih vrtića i 50 drugih dječjih igrališta u gradu Zagrebu (MIKO i dr., 2011) pokazuje povećanje sadržaja PTE-a na igralištima dječjih vrtića i igralištima u središtu i industrijskom dijelu grada Zagreba. Statističkom metodom PCA utvrđeno je porijeklo PTE-a, kao prirodnog ili antropogenog. U 20 % igrališta uvrđen je značajan udio antropogenog unosa teških metala u tlo. Koncentracije olova, žive, arsena, cinka, kadmija i bakra bile su iznad preporučenih na 10 % igrališta.

b) Sisak

Iako je Sisak bio veliko središte teške industrije, tlo se kemijski slabo istraživalo. Prema Izvješću o stanju okoliša Sisačko-moslavačke županije iz 2003. godine (ŽUPANIJA SISAČKO – MOSLAVAČKA, 2003) tlo je uzorkovano na 9 lokacija u Sisku. Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN, 2010) tla različite teksture prema FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations - FAO, 2006) imaju različite granice onečišćenja. Istraživanja su pokazala da su svi uzorci tla, izuzevši uzorak s Viktorovca, onečišćeni s Cd i Zn ako se tlo interpretira kao praškasto – ilovasto. Ostali PTE-i uglavnom su ispod propisane granice onečišćenja. U Sisku je provedeno i ispitivanje tla u Rafineriji nafte Sisak (KISIĆ i dr., 2007). Prema javno dostupnom sažetku elaborata većina uzoraka tla nije onečišćena s PTE-ima.

Kratak prikaz rezultata urbanih geokemijskih istraživanja tla u izabranim gradovima prezentiran je u Tablici 2.1.

Tablica 2.1. *Kratak prikaz rezultata urbanih geokemijskih istraživanja tla u izabranim gradovima*

Grad	Pojedinačni / kompozitni uzorak	Dubina uzorkovanja	Mreža uzorkovanja	Određivani elementi/spojevi	Analitičke metode	Napomena
Beč (PFLEIDERER i dr., 2012)	Kompozit (5 poduzoraka)	0 - 10cm	Nepravilna, 1 uzorak/0,04 km^2 u centru; 1 uzorak/16 km^2 u predgrađima	Elementi u tragovima, glavni elementi	[1]ICP MS; [2]XRF	Posebno obraćena pažnja na utjecaj matičnog materijala na sadržaj elemenata u tlu
Berlin (BIRKE i dr., 2011b)	Pojedinačni	0 - 20 cm, pedološki profili dubine 1 - 150 cm	40 uzoraka/km^2 u centru, 4 - 8 uzoraka/km^2 u ostalom urbaniziranom područjima, pedološke jame u predgrađu	Elementi u tragovima, glavni elementi, organska onečišćivala	XRF, [3]AAS, [4]ICP AES, [5]IR-spektroskopija, [6]SEA	Izrađene karte rizika, karte onečišćenih područja
[7]**GSUE** (FLIGHT & SCHEIB, 2011; FORDYCE i dr., 2005)	Kompozit (5 poduzoraka)	5 – 20 cm i pedološki profil na dubini 35 - 50cm	4 uzorka/km^2	Elementi u tragovima, glavni elementi	[8]XRFS	Geokemijske karte
Ljubljana (ŠAJN i dr., 2011)	Kompozit (4 poduzorka)	0 – 5 cm	Grad 1uzorak/0,5 km^2; okolica grada 1uzorak/1 km^2	Elementi u tragovima	ICP MS, [9]CVAAS	Geokemijske karte, [10]FA
Napulj (CICCHELLA i dr., 2008)	Kompozit (nekoliko poduzoraka na 10 m^2)	0 – 15 cm	Grad 1uzorak/0,5 km^2; okolica grada 1uzorak/1 km^2	Elementi u tragovima	ICP MS, ICP AES	Geokemijske karte, FA, izotopi olova
Tronndheim (OTTESEN & LANGEDAL, 2001)	Pojedinačni	0 – 2 cm	4 do 5 uzoraka/km^2	Elementi u tragovima	AAS, [11]XRD	Geokemijske karte
KINA – 31 grad (LI i dr., 2001; LUO i dr., 2012; CHENG i dr., 2013)	Kompozit	0 - 5; 0 - 10; 0 - 15 i 0 – 20 cm	Sistematsko uzorkovanje, obično mreža 1uzorak/1 km^2; nesistematsko uzorkovanje; u profilu na dubini: 150 – 200 cm	Elementi u tragovima	Razne	Geoakumulacijski indeks, indeks onečišćenja, statistička obrada, geokemijske karte i slično
Zagreb (NAMJESNIK-DEJANOVIĆ, 1994)	Pojedinačni	0 – 15 cm	Grad – centar 1uzorak/1 km^2; šire gradsko područje 1uzorak/4 km^2	Teški metali: Hg, Pb, Cr, Ni, Mn, Fe, Zn i Cd	AAS, CVAAS	Statistička obrada uzoraka
Zagreb (ROMIĆ & ROMIĆ, 2003)	Kompozit (10 poduzoraka)	0 – 10 cm	1 uzorak/km^2	Teški metali: Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn	AAS	Geokemijske karte, FA
Sisak (KISIĆ, 2007)	Kompozit (10-15 poduzoraka na 10 m^2)	Dva nivoa: 0 - 3cm i 3 – 10 cm; iz pedoloških profila	Nepravilna	Teški metali; PAH	AAS, ICP MS	Izvješće (nije javno)

[1] masena spektrometrija iz induktivno spregnute plazme (engl. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy*);

[2] spektrometrija rendgenskih zraka (engl. *X – Ray Fluorescence*);

[3] spektrometrija atomske apsorpcije (engl. *Atomic Absorbtion Spectroscopy*);

[4] atomska emisijska spektroskopija induktivno spregnutom plazmom (engl. *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*);

[5] infracrvena spektroskopija (engl. *Infrared Spectroscopy*);

[6] sekvencijska ekstrakcijska analiza (engl. *Sequential Extraction Analysis*);

[7] Geochemical Surveys of Urban Environments;

[8] rendgenska fluorescentna spektrometrija (engl. *X - Ray Fluorescence Spectrometry*);

[9] atomska apsorpcijska spektrometrija hladnih para (engl. C*old - Vapour Atomic Absorption Spectrometry*);

[10] faktorska analiza;

[11] rendgenska difrakcijska analiza (engl. *X – ray powder diffraction*).

2.3. Zakonski propisi za granične vrijednosti sadržaja potencijalno toksičnih elemenata

U zemljama Europske unije zakonski propisi nisu jedinstveni. Države su samostalno razvile svoje metode zaštite tla i definiranja graničnih vrijednosti sadržaja teških metala i ostalih tvari u tlu. Većina ih je usvojila koncept *propisa prema upotrebi zemljišta* (engl. *land use*) s izuzetkom Nizozemske i Slovačke (CARLON, 2007). U ovom poglavlju objašnjeni su zakonski propisi u Nizozemskoj i Njemačkoj koja je usvojila gore navedeni koncept te zakonska regulativa u Republici Hrvatskoj.

2.3.1. Zakonski propisi u EU – primjer Nizozemske i Njemačke

a) Nizozemska

U Nizozemskoj u Cirkularu optimalnih i intervencijskih vrijednosti za remedijaciju tla (DUTCH GOVERNMENT, 2000; NEW DUTCH LIST, 2009) razlikuju se remedijacijska intervencijska vrijednost (engl. *intervention value*), indikativni nivo (engl. *indicative level*) i dopuštena (optimalna) vrijednost (engl. *target value*).

Remedijacijska **intervencijska** vrijednost za tlo/sediment je vrijednost koja ozbiljno ugrožava ljude, floru i faunu. Ozbiljna kontaminacija nastaje kada je koncentracija onečišćujućih tvari viša od intervencijske vrijednosti. U Tablici 2.2. prikazan je pregled graničnih **dopuštenih** vrijednosti i **intervencijskih** vrijednosti za metale i elemente u tragovima u tlu. Granične vrijednosti su izražene kao koncentracije metala u standardnom tlu (10 % organske tvari i 25 % gline). Dopuštena vrijednost je vrijednost za relativno neonečišćena tla (Tab. 2.2.). Ona označava nivo kvalitete tla. Taj nivo treba postići ako se vrši remedijacija tla tj. potpuni oporavak funkcije tla za ljude, biljke i životinje. Indikativni nivoi za kontaminaciju određuju se za tvari za koje nema standardiziranih mjerenja i analiza ili gdje ne postoji dovoljno podataka za određivanje toksičnosti navedenih tvari, a time i nemogućnosti postavljanja pouzdanih intervencijskih vrijednosti.

Priprema uzoraka i njihova analiza je propisana standardima i razlikuje se za pojedinačne elemente i tvari (DUTCH GOVERNMENT, 2000).

Tablica 2.2. *Dopuštene i intervencijske vrijednosti koncentracije teških metala u tlu u Nizozemskoj (DUTCH GOVERNMENT, 2000; NEW DUTCH LIST, 2009)*

Metali i elementi u tragovima	**Dopuštena vrijednost (mg/kg)**	**Intervencijska vrijednost (mg/kg)**
As (arsen)	29,0	55
Ag (srebro)	-	*1 (15)
Ba (barij)	160,0	625
Be (berilij)	1,1	*1 (30)
Cd (kadmij)	0,8	12
Co (kobalt)	9,0	240
Cr (krom) - ukupni	100,0	380
Cu (bakar)	36,0	190
Hg (živa)	0,3	10
Mo (molibden)	3,0	200
Ni (nikal)	35,0	210
Pb (olovo)	85,0	530
Sb (antimon)	3,0	15
Se (selenij)	0,7	*1 (100)
Sn (kositar)	-	*1 (900)
Te (telurij)	-	*1 (600)
Tl (talij)	1,0	*1 (15)
V (vanadij)	42,0	*1 (250)
Zn (cink)	140,0	720

*1 indikativni nivo za ozbiljnu kontaminaciju

b) Njemačka

U njemačkoj regulatornoj politici koju određuje propis Bundes – Bodenschutz– und Altlastenverordnung (BBodSchV) razlikuju se tri vrste vrijednosti za sadržaj potencijalno toksičnih elemenata u tlu: granične vrijednosti (engl. *trigger*), provedbene (engl. *action*) i preventivne (engl. *precautionary*). Navedene vrijednosti se propisuju ovisno o upotrebi zemljišta i vrsti kontaminirajuće tvari. **Granične vrijednosti** su koncentracije onečišćivala u tlu za koje je potrebno poduzeti naknadna istraživanja tla da bi se ustanovilo jesu li štetne. **Provedbene vrijednosti** nedvojbeno upućuju na prisutnost škodljivih tvari u tlu. Treba poduzeti daljnja istraživanja i eventualnu remedijaciju. **Preventivne vrijednosti** su propisane kao mjera opreza. Ako postoji zabrinutost oko štetnih promjena u tlu, koje mogu dugoročno ugroziti njegovu upotrebu, treba ga dodatno istražiti (BBodSchV, 1999).

Također su definirani **načini** (engl. *pathway*) na koje onečišćivala mogu dospjeti do čovjeka. Razlikuje se direktan kontakt tlo - čovjek (Tab. 2.3.), tj. transfer onečišćivala iz poljoprivrednog zemljišta preko biljaka i posredno do čovjeka (Tab. 2.4.) i transfer s pašnjaka preko biljaka (životinja) do čovjeka (Tab. 2.5.). Za poljoprivredno zemljište, vrtove

(povrtnjake) i travnate površine uzima se u obzir indirektan kontakt čovjek – tlo tj. posredno djelovanje na čovjeka odnosno kontakt tlo – biljka (Tab. 2.4. i 2.5.).

Ako nije drugačije navedeno, kemijske analize tla napravljene su ekstrakcijom metala u zlatotopki.

Tablica 2.3. *Granične vrijednosti za PTE: direktan kontakt tlo - čovjek u Njemačkoj (BBodSchV, 1999)*

Element	Dječja igrališta	Područja za stanovanje	Parkovi i rekreacijska područja	Područja za industrijske i komercijalne svrhe
		mg/kg suhog tla		
As	25	50	125	140
Cd	*10	*20	50	60
Cr	200	400	1 000	1 000
Hg	10	20	50	80
Ni	70	140	350	900
Pb	200	400	1 000	2 000

***** u dvorištima i vrtovima gdje se igraju djeca i uzgaja hrana, granična vrijednost za kadmij iznosi 2,0 mg/kg

Tablica 2.4. *Granične i provedbene vrijednosti za PTE: kontakt tlo – biljke u Njemačkoj (BBodSchV, 1999)*

Element	Poljoprivredno zemljište, vrtovi		
	Ekstrakcijska metoda	Granična vrijednost (mg/kg)	Provedbena vrijednost (mg/kg)
As	Zlatotopka	*200,0	-
Cd	Amonium-nitrat	-	**0,04/0,10
Hg	Zlatotopka	5,0	
Pb	Amonium-nitrat	0,1	-
Tl	Amonium-nitrat	0,1	-

*ako je tlo osiromašeno može se smanjiti na 50 mg/kg;

**na područjima gdje se uzgaja pšenica i druge kulture sklone akumuliranju kadmija provedbena vrijednost iznosi 0,04 mg/kg, inače iznosi 0,1 mg/kg

Tablica 2.5. *Provedbene vrijednosti za PTE: kontakt tlo – biljke u Njemačkoj (BBodSchV, 1999)*

Element	Pašnjak (livada)
	Provedbena vrijednost (mg/kg)
As	50
Cd	20
Cu	*1 300
Hg	2
Ni	1 900
Pb	1 200
Tl	15

*ako pašnjak služi za ispašu ovaca provedbena vrijednost je 200 mg/kg

Za upotrebe zemljišta koje nisu navedene u zakonskim aktima BBodSchV-a (1999) koriste se granične vrijednosti koje su propisane u pojedinim saveznim državama Njemačke ili navedene u literaturi (EIKMANN i dr., 1991; BIRKE i dr., 2009). Takva upotreba zemljišta se klasificira kao nepoljoprivredni ekosustavi (njem. *Nicht agrarische Öko-system*) (Tab. 2.6.).

Tablica 2.6. *Granične vrijednosti za nepoljoprivredne ekosustave (EIKMANN i dr., 1991; BIRKE i dr., 2009)*

***Element (mg/kg)**	**As**	**Ba**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Hg**	**Ni**	**Pb**	**Tl**	**V**	**Zn**
Granična vrijednost	40	1 500	20	1 000	500	200	50	200	1 000	20	400	600

*nema granične vrijednosti za molibden

2.3.2. Zakonski propisi u Republici Hrvatskoj

U Republici Hrvatskoj propisane su granične vrijednosti za samo 7 teških metala u poljoprivrednim tlima (NN 9, 2014), što je prikazano u Tablici 2.7. Obzirom da je primjena Pravilnika za poljoprivredna tla neadekvatna za ostale načine korištenja tla, na temelju zakona iz nekoliko EU zemalja (Njemačka, Švicarska, Slovenija, Italija i Slovačka) MESIĆ i dr., (2008) izradili su „Prijedlog graničnih vrijedosti onečišćujućih tvari u tlu prema različitim načinima korištenja tla“ za 13 potencijalno toksičnih elemenata (Tab. 2.8.).

Tablica 2.7. *Granične vrijednosti onečišćenja poljoprivrednih tala s PTE-ima u RH (NN 9, 2014)*

Element	**Pjeskovito tlo**	**Praškasto – ilovasto tlo**	**Glinasto tlo**
	mg/kg		
Cd	0,0 – 0,5	0,5 – 1,0	1,0 – 2,0
Cr	0,0 – 40,0	40,0 – 80,0	80,0 – 120,0
Cu	0,0 – 60,0	60,0 – 90,0	90,0 – 120,0
Hg	0,0 – 0,5	0,5 – 1,0	1,0 – 1,5
Ni	0,0 – 30,0	30,0 – 50,0	50,0 – 75,0
Pb	0,0 – 50,0	50,0 – 100,0	100,0 – 150,0
Zn	0,0 – 60,0	60,0 – 150,0	150,0 – 200,0

Za razliku od regulative za poljoprivredna zemljišta (NN9, 2014) gdje se granice za koncentraciju teškog metala u tlu propisuju prema tri tipa teksture tla, granične vrijednosti za poljoprivredna tla u Prijedlogu graničnih vrijednosti (MESIĆ i dr., 2008) za pojedine teške metale su jednake bez obzira na tip teksture tla.

Tablica 2.8. *Prijedlog graničnih vrijednosti PTE-a u RH prema načinu korištenja zemljišta (MESIĆ i dr., 2008)*

Metali ekstrahirani u zlatotopci	**Tla za poljoprivrednu proizvodnju**	**Dječja igrališta**	**Područja za stanovanje**	**Parkovi i rekreacijska područja**	**Područja za industrijske i komercijalne svrhe**
	mg/kg suhog tla				
As (Arsen i njegovi spojevi)	20	20	30	50	100
Ba (Barij i njegovi spojevi)	100	100	200	300	500
Cd (Kadmij i njegovi spojevi)	2	5	10	10	50
Co (Kobalt i njegovi spojevi)	50	50	75	250	500
Cr (Krom, ukupni)	100	100	200	500	750
Cu (Bakar i njegovi spojevi)	60	60	100	300	500
Hg (Živa i njezini spojevi)	2	5	10	30	50
Mo (Molibden i njegovi spojevi)	10	10	40	250	500
Ni (Nikal i njegovi spojevi)	50	50	70	200	500
Pb (Olovo i njegovi spojevi)	100	100	100	500	1 000
Tl (Talij i njegovi spojevi)	1	1	2	5	20
V (Vanadij i njegovi spojevi)	50	50	100	200	400
Zn (Cink i njegovi spojevi)	200	200	300	700	1 200

U Tablici 2.9. prikazane su usporedne granične vrijednosti za onečišćenje tla s teškim metalima u Hrvatskoj, Nizozemskoj i Njemačkoj. Korelacijom graničnih vrijednosti propisanih u Hrvatskoj i Njemačkoj za sve elemente je utvrđeno da su one znatno više u Njemačkoj. Olovo, npr. ima četiri puta višu graničnu vrijednost ako je upotreba zemljišta za stanovanje, a za ostale upotrebe dva puta višu graničnu vrijednost u Njemačkoj nego u Hrvatskoj. U Nizozemskoj zakonski propisi za granične vrijednosti nisu rađeni prema upotrebi zemljišta i zato ih nije moguće usporediti s onim u Hrvatskoj.

Tablica 2.9. *Granične vrijednosti za onečišćenje tla s teškim metalima u Hrvatskoj, Nizozemskoj i Njemačkoj*

Metali i elementi u tragovima	**Hrvatska** (MESIĆ i dr., 2008)					***Nizozemska*** *(DUTCH GOVERNMENT, 2000; NEW DUTCH LIST, 2009)*		**Njemačka** (BBodSchV, 1999)						
								Direktan kontakt tlo - čovjek				**Kontakt tlo - biljka**		
	Tlo za poljoprivrednu proizvodnju	**Dječja igrališta**	**Područja za stanovanje**	**Parkovi i rekreacijska područja**	**Područja za industrijske i komercijalne svrhe**	***Dopuštena vrijednost***	***Intervencijska vrijednost***	**Dječja igrališta**	**Područja za stanovanje**	**Parkovi i rekreacijska područja**	**Područja za industrijske i komercijalne svrhe**	**Poljoprivredno zemljište, vrtovi**		**Pašnjak**
								Granična vrijednost				**Granična vrijednost**	**Provedbena vrijednost**	**Provedbena vrijednost**
	mg/kg					***mg/kg***		**mg/kg**						
As	20	20	30	50	100	*29,0*	*55*	25	50	125	140	[3,4]200,0	-	50
Ag	-	-	-	-	-	-	[1]*15*	-	-	-	-	-	-	-
Ba	100	100	200	300	500	*160,0*	*625*	-	-	-	-	-	-	-
Be	-	-	-	-	-	*1,1*	[1]*30*	-	-	-	-	-	-	-
Cd	2	5	10	10	50	*0,8*	*12*	[2]10	[2]20	50	60	-	[6]0,04/0,10	20
Co	50	50	75	250	500	*9,0*	*240*	-	-	-	-	-	-	-
***Cr**	100	100	200	500	750	*100,0*	*380*	200	400	1 000	1.000	-	-	-
Cu	60	60	100	300	500	*36,0*	*190*	-	-	-	-	-	-	[7]1 300
Hg	2	5	10	30	50	*0,3*	*10*	10	20	50	80	[3]5,0	-	2
Mo	10	10	40	250	500	*3,0*	*200*	-	-	-	-	-	-	-
Ni	50	50	70	200	500	*35,0*	*210*	70	140	350	900	-	-	1 900
Pb	100	100	100	500	1 000	*85,0*	*530*	200	400	1 000	2 000	[5]0,1	-	1 200
Sb	-	-	-	-	-	*3,0*	*15*	-	-	-	-	-	-	-
Se	-	-	-	-	-	*0,7*	[1]*100*	-	-	-	-	-	-	-

Tablica 2.9. *Granične vrijednosti za onečišćenje tla s teškim metalima u Hrvatskoj, Nizozemskoj i Njemačkoj - nastavak*

Metali i elementi u tragovima	**Hrvatska** (MESIĆ i dr., 2008)					***Nizozemska*** *(DUTCH GOVERNMENT, 2000; NEW DUTCH LIST, 2009)*		**Njemačka** (BBodSchV, 1999)						
								Direktan kontakt tlo - čovjek				**Kontakt tlo - biljka**		
	Tlo za poljoprivrednu proizvodnju	**Dječja igrališta**	**Područja za stanovanje**	**Parkovi i rekreacijska područja**	**Područja za industrijske i komercijalne svrhe**	***Dopuštena vrijednost***	***Intervencijska vrijednost***	**Dječja igrališta**	**Područja za stanovanje**	**Parkovi i rekreacijska područja**	**Područja za industrijske i komercijalne svrhe**	**Poljoprivredno zemljište, vrtovi**		**Pašnjak**
								Granična vrijednost				**Granična vrijednost**	**Provedbena vrijednost**	**Provedbena vrijednost**
	mg/kg					***mg/kg***		**mg/kg**						
Sn	-	-	-	-	-	-	[1]*900*	-	-	-	-	-	-	-
Te	-	-	-	-	-	-	[1]*600*	-	-	-	-	-	-	-
Tl	1	1	2	5	20	*1,0*	[1]*15*	-	-	-	-	[5]0,1	-	15
V	50	50	100	200	400	*42,0*	[1]*250*	-	-	-	-	-	-	-
Zn	200	200	300	700	1 200	*140,0*	*720*	-	-	-	-	-	-	-

*Cr, ukupni krom

[1] indikativni nivo za ozbiljnu kontaminaciju;

[2] u dvorištima i vrtovima gdje se igraju djeca i uzgaja hrana, granična vrijednost za kadmij je 2,0 mg/kg;

[3]ekstrakcijska metoda je zlatotopka;

[4]ako je tlo osiromašeno granična vrijednost za arsen može se smanjiti na 50 mg/kg;

[5]ekstrakcijska metoda je amonium-nitrat;

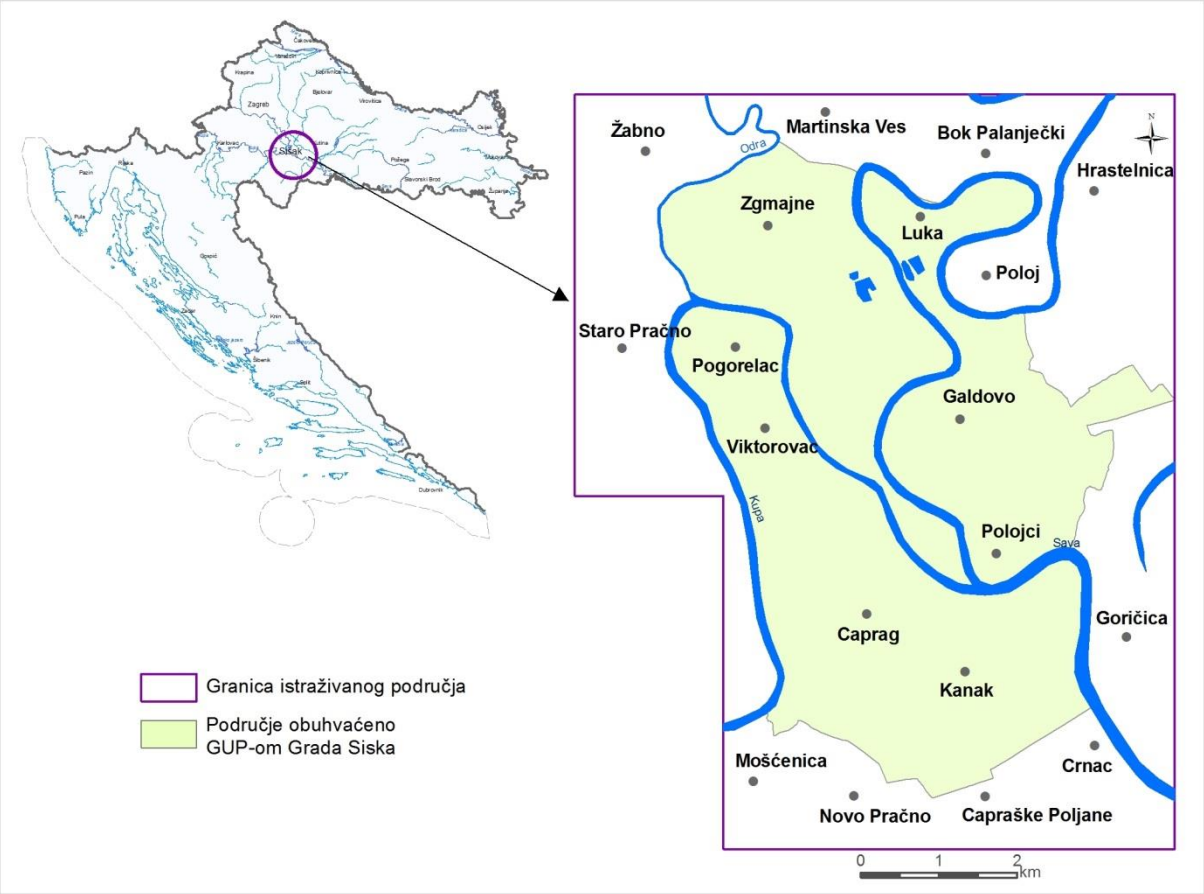
[6]na područjima gdje se uzgaja pšenica i druge kulture sklone akumuliranju kadmija provedbena vrijednost iznosi 0,04 mg/kg, inače iznosi 0,1 mg/kg;

[7]ako pašnjak služi za ispašu oavca provedbena vrijednost za bakar iznosi 200 mg/kg.

3. ZNAČAJKE PODRUČJA ISTRAŽIVANJA

3.1. Geografski položaj i povijesni razvoj grada

Grad Sisak se nalazi na 45°29' sjeverne geografske širine i 16°20' istočne geografske dužine i smješten je u Posavini, 57 km jugoistočno od Zagreba. Istraživano područje obuhvaća urbani dio grada i neposrednu ruralnu okolicu (Sl. 3.1.).

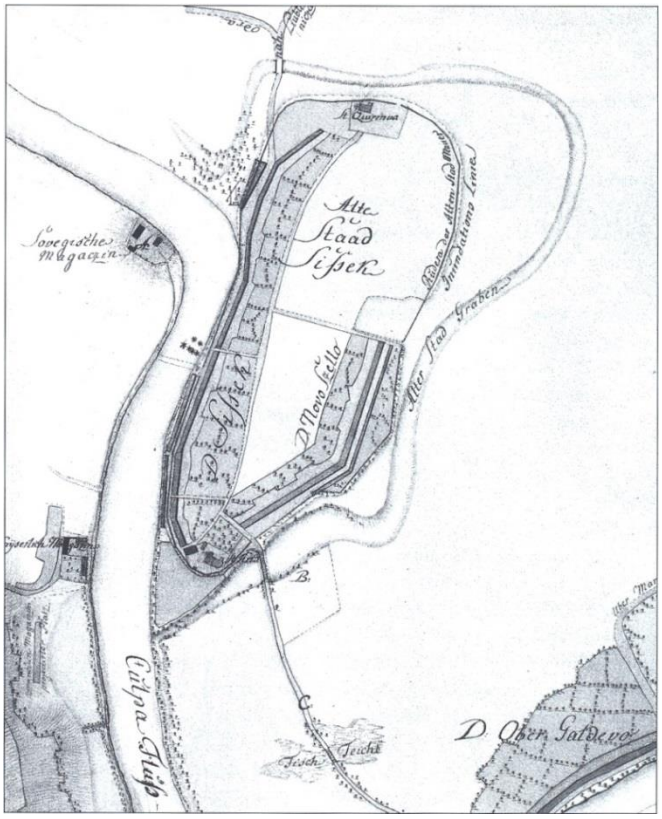


Slika 3.1. *Geografski položaj istraživanog područja u gradu Sisku i njegovoj okolici*

Razvoj naselja na poplavnim ravnicama rijeka Kupe, Save i Odre započeo je zbog povoljnog trgovačkog i prometnog čvorišta. Najstariji arheološki nalazi su iz starijeg željeznog doba. Pronađeni su u koritu rijeke Kupe u blizini novog cestovnog mosta i datiraju od kraja VI. do početka IV. stoljeća prije Krista (LOLIĆ, 2006). Kelti su najvjerovatije u IV. st. pr. Kr. prodrli u ovo područje. Zajedno s domaćim ilirskim stanovništvom utemeljili su naselje

Segesticu (Segestiku). Ostatci iz ovog perioda nađeni su uz desnu obalu Kupe, na području današnjeg naselja Pogorelec.

U I. st. pr. Krista Rimljani su uspjeli zavladati sisačkim područjem i osnovati naselje Sisciu (Sisciju). Siscia je izgrađena na lijevoj obali Kupe, u području današnje stare jezgre grada Siska. Neko vrijeme su postojale istovremeno Segestica na desnoj i Siscia na lijevoj obali Kupe. Segestica je kasnije porobljena. Siscia se prostirala na povišenom terenu između rijeke Kupe i potoka Šulec i Svibovica. Građena je od nepravilnog kamenja povezanog vapnom i pečene cigle (SLUKAN ALTIĆ, 2004). Čitav Stari Sisak (antička Siscia) omeđen je koritom sisačkog potoka na karti označen kao *Alter Stadt Graben* (Sl. 3.2.). Siscia je izgrađena na povišenom terenu tako da je potok plavio samo okolicu i izazivao dizanje podzemnih voda u njoj. Potok je nasut 1876. godine. Na obali rijeke Kupe otkriveno je i veliko gradsko kupalište iz II - IV. stoljeća, zatim silos, svetišta i drugi objekti. Površina Siscie bila je oko 40 hektara. Tijekom vremena ona postaje važno čvorište puteva između Panonije i Dalmacije te Italije i istoka. U tome značajnu ulogu ima i dolina rijeke Save kao prometni pravac dalje na istok. U prvom stoljeću osnovana je riječna flota Classis Flavia Pannonica.



Slika 3.2. *Stari Sisak s označenim ostatcima antičkog zida i stari sisački potok „Alter Stadt Graben" na karti iz 1783. godine (SLUKAN ALTIĆ, 2004)*

U III. stoljeću Siscia postaje i biskupsko sjedište. U njemu je početkom IV. st. stradao mučenik sv. Kvirin, sisački biskup (LOLIĆ, 2006).

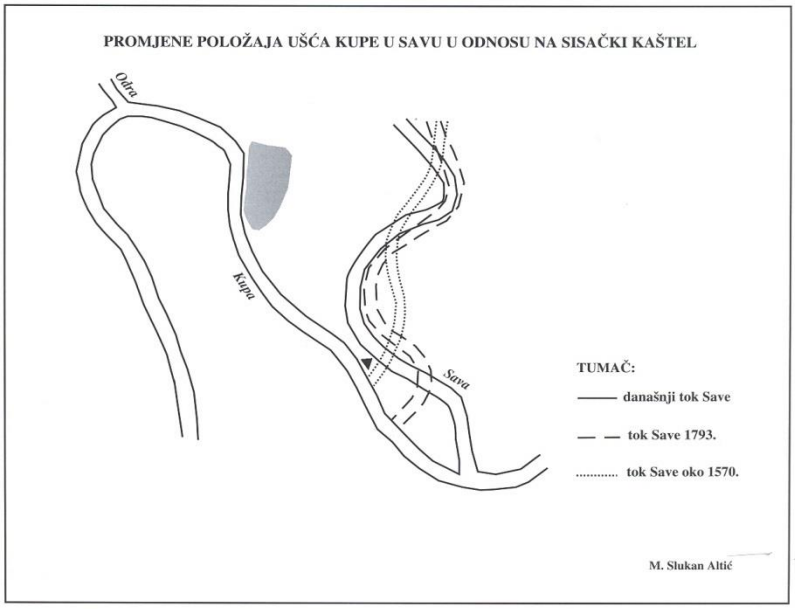
Hrvati se naseljavaju u Panoniju tijekom VII. i VIII. stoljeća. U IX. st. grad Sisak pripada Panonskoj Hrvatskoj na čijem čelu je bio Ljudevit Posavski, a koja je bila u sastavu franačke države. U stoljećima koja slijede Sisak sve više gubi na značaju, prestaje biti gradom i postaje selo. Osnivanjem Zagrebačke biskupije 1094. godine posjedi nekadašnje Sisačke biskupije postaju vlasništvo zagrebačkih biskupa. Biskup Stjepan I ustupio je 1215. godine Sisak (Scitech), Odru, Pribiševo i Drenčinu Zagrebačkom Kaptolu. Grad Sisak ostao je tijekom srednjeg vijeka sve do 19. stoljeća u vlasništvu Kaptola. Tijekom ovog razdoblja Sisak razvija poljoprivredu, dok je njegova prometna važnost u drugom planu (SLUKAN ALTIĆ, 2004).

Zbog opasnosti od Turaka, Sisak se u XVI. stoljeću počinje utvrđivati. Najznačajnija utvrda je sisački kaštel izgrađen 1544. godine na ušću rijeke Kupe u Savu. Tijekom vremena ušće se pomaknulo za više od jednog kilometra nizvodno na Savi (SLUKAN ALTIĆ, 2004). Do pomicanja ušća rijeke Kupe došlo je zbog izdizanja kupske terase u prostoru samog ušća što je rezultiralo i produžavanjem savskog meandra ispred ušća i njegovog pomicanja na jugoistok (Sl. 3.3.). Napad Turaka na Sisak 22. lipnja 1593. godine je odbijen i zabilježena je velika pobjeda nad turskom vojskom. Turci su konačno poraženi 1594. godine i zaustavljena je njihova daljnja ekspanzija na hrvatske teritorije.

U XVIII. stoljeću Sisak opet postaje važno prometno središte, posebno za prijevoz žita iz Slavonije, Vojvodine i Banata rijekama Dunavom i Savom, koje se pretovarivalo u manje brodove u Sisku i transportiralo dalje rijekom Kupom do Karlovca. Iz Karlovca se Karolinskom cestom (kasnije i Lujzinskom cestom) žito prevozilo dalje do luka Rijeke i Bakra. U tu svrhu izgrađen je žitni magazin na desnoj obali rijeke Kupe.

Gradski mjernik Ivan Fistrović izradio je 1822. godine urbanistički plan grada Siska. Njegova provedba počinje 1829. godine i uključuje novu parcelaciju i prenamjenu zemljišta, drukčiji plan ulica i podjelu grada na zone. Predviđene su pravilne 4 uzdužne i 4 poprečne ulice. Fistrovićev plan ulica se prilično poklapa s planom ulica antičke Siscie. Takav sustav je opstao do danas s izuzetkom sjevernog dijela grada koji je izmijenjen gradnjom željezničkog kolodvora i industrijskog kompleksa u njegovom zaleđu.

Izgradnja Vojnog Siska počinje u XVIII. stoljeću. Tako je Sisak godine 1783/4. podijeljen na Vojni i Civilni Sisak a granica je bila rijeka Kupa. Vojni Sisak izgrađen je na izdignutoj terasi rijeke Kupe na desnoj obali. Vojni Sisak je početkom XIX. stoljeća bio iste veličine kao Stari Sisak, ali je sredinom XIX. stoljeća počeo zaostajati. On se razvija bez urbanističkog plana na području unutar velikog meandra rijeke Kupe.



Slika 3.3. *Pomicanje ušća rijeke Kupe u rijeku Savu (SLUKAN ALTIĆ, 2004)*

Sustavna regulacija rijeka Kupe i Save počela je tek sredinom XIX. stoljeća. Godine 1868. izgrađen je nasip duž desne obale rijeke Save od Drenovog Boka do Galdova, a 1859. godine presječeni su meandri kod naselja Topolovca i Prelošćice. Radovi na regulaciji rijeke Kupe počeli su 1868. godine. Katastrofalna poplava 1934. godine potaknula je izgradnju kvalitetnih nasipa na rijekama Savi i Kupi, a 1935. godine i na rijeci Odri. Novi zidani most, na mjestu starog drvenog mosta, preko rijeke Kupe i novi most preko rijeke Odre završeni su 1934. godine.

Krajem XIX. i početkom XX. stoljeća bilo je nekoliko značajnih zahvata i u gradu. Staro groblje kod crkve Sv. Križa je sredinom XIX. stoljeća stavljeno izvan funkcije. Glavna gradska groblja su kod Sv. Kvirina, kod kapele Sv. Marije i kod kapele Sv. Petke. Na mjestu starog groblja kod crkvice Sv. Marije (Viktorovac) 1897. godine formira se novo gradsko groblje (OBRADOVIĆ, 1996), a početkom XX. stoljeća uređuje se i park šuma Viktorovac.

3.2. Razvoj industrije u gradu Sisku

Pod utjecajem keltske tradicije, prva proizvodnja i prodaja metala na sisačkom području zabilježena je u Segestici. U Siscii je 262. godine osnovana kovnica novca koja je bila aktivna do 387. godine (BUZOV, 2009). Postoje dokazi i da je rad kovnice kasnije barem jedanput obnovljen u razdoblju od 408. do 423. godine (SIPUŠ, 1985).

Tijekom feudalnog srednjeg vijeka stanovnici sisačkog područja pretežito se bave poljoprivredom. Sisak se ubrzano razvija od 1838. godine kada postaje trgovište. Njegova važnost kao prometnog čvorišta povećava se izgradnjom pruga Zidani Most - Zagreb - Sisak 1862. godine. Krajem XVIII. stoljeća razvija se i intenzivna plovidba sisačkim rijekama. Tako je rijekom Kupom plovilo i po 1 000 brodova godišnje. Početkom XIX. stoljeća izumom parnog stroja plovidba se pojačala. Prvi parobrod uplovio je u Sisak 1838. godine (SLUKAN ALTIĆ, 2004).

U XIX. stoljeću, osim trgovine i prometa, razvija se i obrtništvo. Izgradnjom željeznice 1862. godine omogućen je i početak razvoja industrije. Zbog izgradnje pruge sjeverni dio Siska postaje industrijski. Tijekom cijelog XIX. stoljeća grad se izgrađuje i širi. Gradi se i most preko rijeke Kupe 1862. godine.

Između dva svjetska rata najveći broj poduzeća smješten je uz željezničku prugu (današnja sjeverna industrijska zona) i duž grabe Kontroba (današnje ulice I. Meštrovića, J. Engela, kralja Tomislava i J. Runjanina). Dio industrijskih pogona izgrađeno je i na desnoj obali Kupe u novom Sisku. U starom Sisku izgrađena je tvornica špirita i likera, preteča današnje tvornice „SEGESTICA“. Na jugu, u Capragu otvorena je velika pilana. Gradi se više ciglana, tvornica stakla, pivovara, tvornica tanina, kože, šešira, svijeća, drvna industrija, građevinske tvrtke i slično (ČAKŠIRAN, 2011). Godine 1921. uz kupsku obalu u Capragu Anglo-Jugoslavensko petrolejsko dioničko društvo izgradilo je 4 skladišta za benzin i petrolej i to je bio začetak Rafinerije Sisak. Do kraja 30-tih godina XX. stoljeća formirane su dvije industrijske zone: na sjeveru u starom gradu i duž kupske obale u Capragu.

Nakon 2. svjetskog rata započinje intenzivna industrijalizacija grada. U pedesetim godinama XX. stoljeća Sisak postaje jedan od najjačih industrijskih gradova Jugoslavije. Od industrija

najvažnije su metalurgija, naftna, kemijska, tekstilna i prehrambena, a nešto manje drvna industrija. U pedesetim godinama razvija se i širi i rafinerija (Sl. 3.4.). Najintenzivniji industrijski razvoj zabilježen je u 70-tim, a počinje stagnirati u 80-tim godinama XX. stoljeća, da bi danas skoro zamro.

Kemijska industrija „HERBOS“ (prijašnje ime Radonja) osnovana je 1946. godine kao tvornica vinske kiseline. U šezdesetim i sedamdesetim godinama prošlog stoljeća proizvodnja se širi. Tvornica proizvodi živu, proizvode za zaštitu drveta, herbicide, insekticide i konstrukcijske materijale. U njoj je izgrađena 1988. godine i spalionica opasnog otpada. Bila je to jedna od najvećih kemijskih tvornica u Jugoslaviji. Njeni proizvodi su se izvozili u cijeli svijet. Tvornica se nalazi u stečajnom postupku od kraja 2011. godine.

Talionica u Capragu, preteča Željezare Sisak počinje s radom 1939. godine. Željezara Sisak se intenzivno razvija u 50-tim godinama prošlog stoljeća kada je izgrađena nova visoka peć, valjaonica, ljevaonica, čeličana i energana. Sredinom 80-tih godina prošlog stoljeća počinje kriza u željezari, a početkom rata 1991. godine proizvodnja u njoj jako opada (BRAIČIĆ, 2005). Smanjivanje proizvodnje je nastavljeno do danas. Željezara je 1988. godine zapošljavala 13 742 radnika, a 2010. godine manje od 1 000.

U Domovinskom ratu Sisak je bio na prvoj crti bojišnice. Grad je dosta stradao, bombardirana su industrijska postrojenja Željezare, Rafinerije, kemijske industrije „HERBOS“, termoelektrane i terminal Jadranskog naftovoda. Tijekom rata rafinerija je doživjela više topničkih napada pri čemu je izazvano nekoliko velikih požara.

Slika 3.4. *Dimnjaci sisačke rafinerije*

3.3. Geološke, geomorfološke, hidrogeološke i klimatološke značajke istraživanog područja

a) Geološke značajke

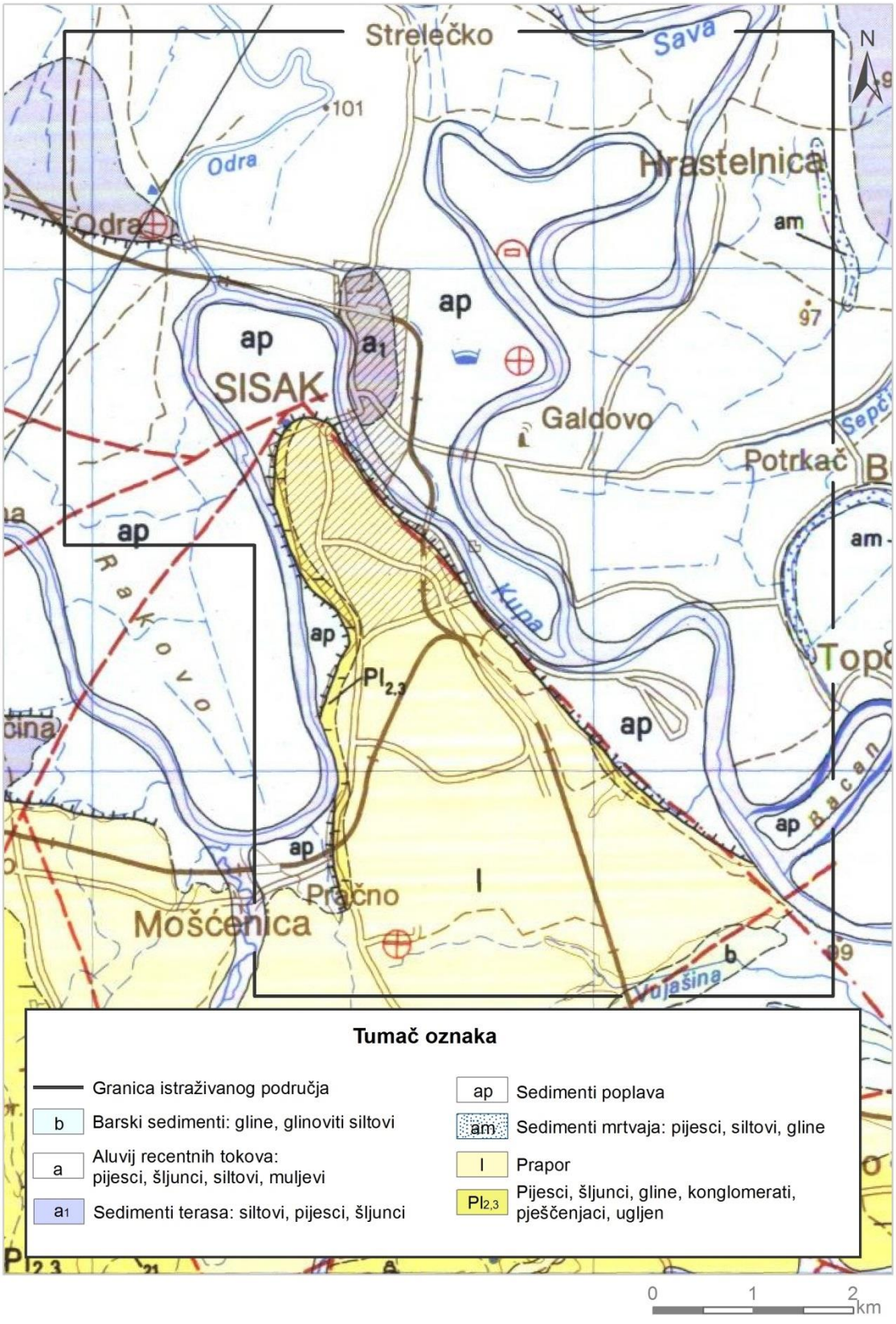
Sisak je smješten u Savskoj potolini, na aluviju rijeka Save, Kupe i Odre. Rijeke su meandrirajuće i odlažu veliku količinu sitnozrnastog materijala na svoje poplavne ravnice. Kvartarne naslage prekrivaju 99 % terena, od čega su trećina sedimenti poplava: siltovi i pijesci (*ap*) koji se nalaze na sjeveru, istoku i zapadu istraživanog područja (Sl. 3.5.). U središnjem dijelu unutar velikog meandra rijeke Kupe su naslage prapora (*l*). Na sjeveru, na području nekadašnje Siscie, istaloženi su sedimenti terasa: siltovi, pijesci i gline (a_1). U jugoistočnom dijelu istraživanog terena je mala površina barskih sedimenata sastavljena od glina i glinovitih siltova (*b*), a koja se nastavlja dalje na jugoistok izvan istraživanog područja. Istočno od Siska, u Topolovcu nalazi se velika mrtvaja s naslagama pijesaka, siltova i glina (*am*). Samo 1 % istraživanog područja pokriva uski pojas naslaga pliocena ($Pl_{2,3}$) uz rijeku Kupu, a koje se sastoje od šljunaka, glina, konglomerata, pješčenjaka i ugljena (PIKIJA, 1987a; PIKIJA, 1987b).

Tektonski pokreti u kvartaru duž rasjeda pružanja SZ-JI uzrokovali su izdizanje terena na užem području grada Siska na desnoj obali rijeke Kupe, što uzrokuje i njeno meandriranje oko tog izdignutog područja. Istovremeno dolazi do spuštanja područja na lijevoj obali rijeke Kupe i stvaranje terasa i poplavnih ravnica rijeka Save i Kupe. To tektonsko izdizanje omogućilo je i izdanjivanje starijih naslaga ($Pl_{2,3}$) na zapadnom strmcu na Viktorovcu prema rijeci Kupi i na strmcu prema rijeci Savi između naselja Crnac i rafinerije Sisak (PIKIJA, 1987a; PIKIJA, 1987b).

b) Geomorfološke i hidrogeološke značajke

Teren je ravničarski, a rijeke Sava i Kupa su na 98 m nadmorske visine. Najveći dio istraživanog područja nalazi se na oko 100 m nadmorske visine, a najviši dijelovi su na 120 do 125 m, između bolnice i kupališta na Kupi. Hidrološka i hidrogeološka građa terena bila je vrlo važna za razvoj urbanog područja. Rijeke Kupa, Sava i Odra povremeno su plavile nizinsko područje Siska, tako da su se naselja razvijala na višim dijelovima reljefa. U velikom meandru rijeke Kupe dubina do nivoa podzemne vode u aluvijalnim naslagama je 2 m, a u

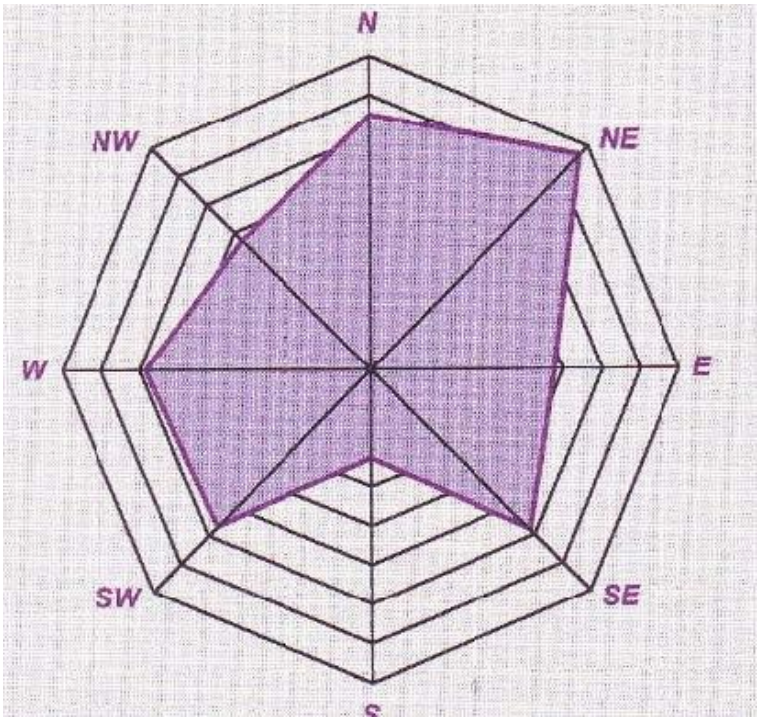
nekadašnjoj Siscii i dijelovima terena oko rijeke Save je 4 m. Međuzrnska vodopropusnost naslaga je na cijelom području dobra (ŠIKIĆ i dr., 1978).



Slika 3.5. *Isječak iz Osnovne geološke karte 1:100 000, list Sisak (PIKIJA, 1987a)*

c) Klimatološke značajke

Osim geomorfoloških, geoloških i pedoloških značajki terena, na raspodjelu PTE-a u području Siska utjecale su i klimatološke značajke područja. Klima u Sisku je „umjereno topla kišna klima, bez izrazito suhih razdoblja“ (LISAC & HERIĆ-NEKIĆ, 1995). Srednja godišnja količina oborina je 872 mm i njihova glavnina pada u toplo doba godine. Na slici 3.6. prikazan je smjer i jačina vjetra (GUP, 2002). Prema podatcima meteorološke stanice Sisak, najučestaliji pravci puhanja vjetra su SI (NE) u 15,4 %, S (N) u 13,0 %, Z (W) u 11,7 %, JI (SE) u 11,6 %, JZ (SW) u 11,3 %, I (E) u 9,5 %, SZ (NW) u 9,4 % i J (S) u 4,5 % vremena. Preostalih 13,6 % vremena je tiho, bez vjetra (Sl. 3.6.). Prosječni broj dana s jakim vjetrom (> 6 bofora) u Sisku je 36,3, a s olujnim vjetrom (> 8 bofora) je 1,9 dana godišnje (GUP, 2002).



Slika 3.6. Ruža vjetrova na području Siska

3.4. Pedološke značajke istraživanog područja

Pedološka građa istraživanog područja prikazana je na Sl. 3.7. Radi se o kompiliranoj pedološkoj karti koju je izradio HUSNJAK (2012) na temelju listova Osnovne pedološke karte RH mjerila 1 : 50 000, i to lista Kostajnica 1 (KALINIĆ, 1981) i lista Čazma 3 (KOVAČEVIĆ i dr., 1969). Tla koja se nalaze unutar urbanog područja grada Siska nisu kartirana u okviru izrade navedenih karata. Zbog toga se u nastavku posebno prikazuju značajke tla izvan urbanog područja, odnosno značajke tla unutar urbanog područja.

3.4.1. Pedološke značajke tla izvan urbanog područja grada Siska

Pedološke značajke na ovome području prikazane su na temelju pedološke karte (Sl. 3.7.), a koja je izrađena kao isječak gore navedenih listova Osnovne pedološke karte RH. Na njoj je izdvojeno 11 kartiranih jedinica tla, te urbana nekartirana područja i vodene površine (rijeke Kupa, Sava i Odra). Ukupna površina kartiranih jedinica tla iznosi 4 991,71 ha.

Prema postojećoj klasifikaciji tla u Hrvatskoj (ŠKORIĆ i dr., 1985; ŠKORIĆ, 1986a) tla su podijeljena u četiri odjela, odjeli se dijele na klase, a klase na tipove tala. Klasifikacija je genetička s osnovama proizvodno - ekološkog vrednovanja tla. Tlo se, ovisno o karakteru vlaženja i sastavu vode koja se nalazi u njemu, dijeli na četiri odjela: automorfna, hidromorfna, halomorfna i subakvalna tla. ***Automorfna*** tla se vlaže samo oborinama, perkolacija oborinske vode je slobodna i ne zadržava se dugo u tlu. Drugi odjel su ***hidromorfna*** tla koja obuhvaćaju tla s prekomjernim vlaženjem vodom i njenim duljim zadržavanjem u tlu. Za njih je karakterističan povremen ili stalan višak vode koja se zadržava u tlu. Voda može biti oborinska, slivna, poplavna i/ili podzemna. ***Halomorfna*** tla su vlažena uglavnom podzemnim zaslanjenim i/ili alkaličnim vodama. ***Subakvalna*** tla se razvijaju pod plitkim vodnim pokrivačem stajaćica.

Prema pedološkoj karti na istraživanom području nema halomorfnih i subakvalnih tala. U njemu se razvilo samo jedno automorfno tlo: koluvij u sklopu kartirane jedinice 1 (Sl. 3.7.; Tab. 3.1. i 3.2.), dok u preostalom dijelu istraživanog područja prevladavaju hidromorfna tla, odnosno razvijene su klase pseudoglejnih, nerazvijenih, semiglejnih i glejnih tala. Za tla **pseudoglejne klase** karakteristično je prekomjerno vlaženje samo površinskih dijelova tla na

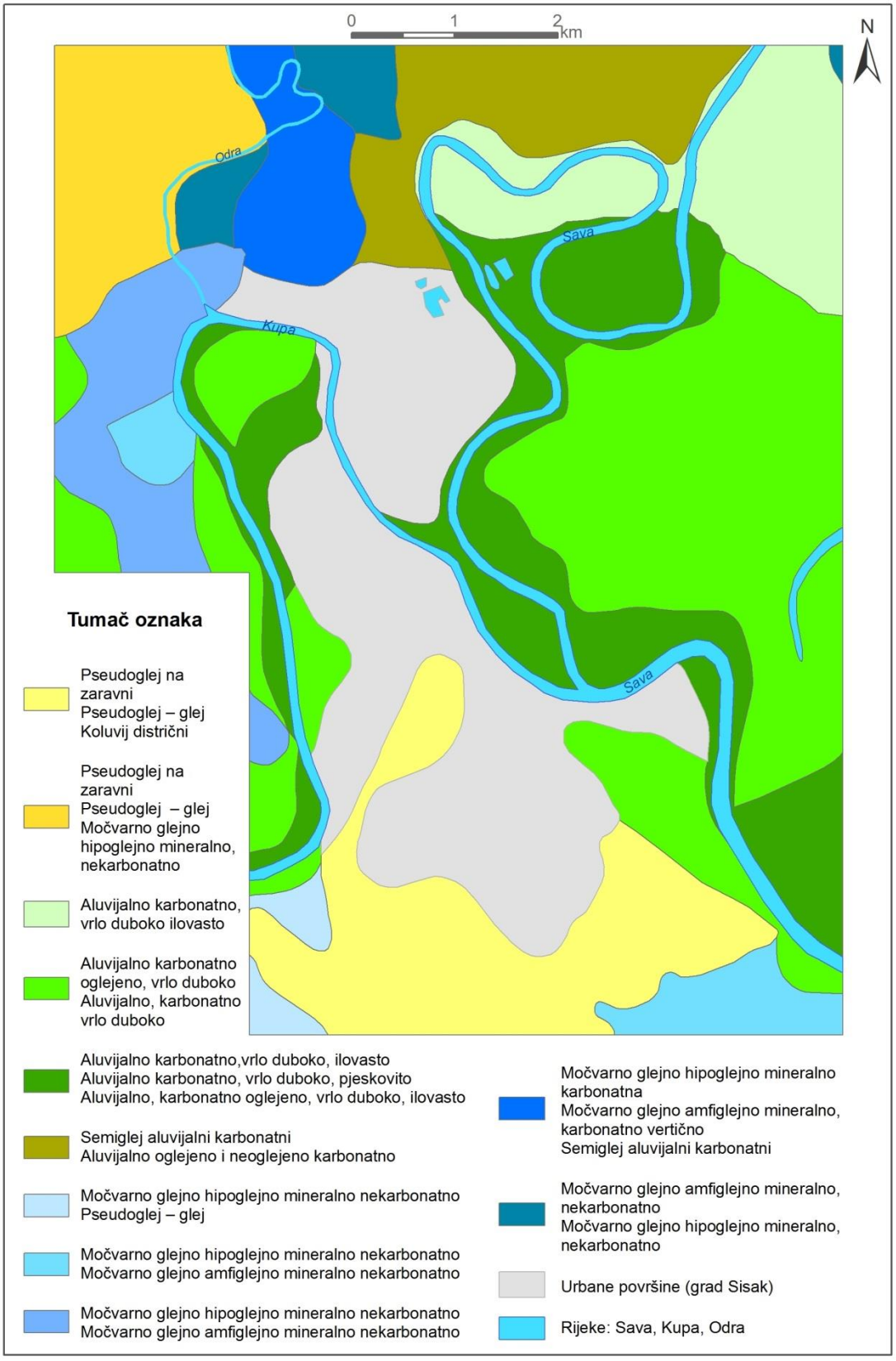
kojima se dulje ili kraće zadržava oborinska voda. Slabije procjeđivanje vode najčešće je zbog teže propusnog sloja u solumu. Pseudoglejna tla se nalaze na jugu i sjeveru istraživanog područja u sklopu kartiranih jedinica 1 i 2 (Sl. 3.7.; Tab. 3.1. i 3.2.). **Nerazvijena hidromorfna tla** su recentni riječni, jezerski i morski nanosi. Jedini tip tla koji pripada ovoj klasi su Aluvijalna tla. **Aluvijalna** tla nastaju donosom i taloženjem zaobljenih i sortiranih čestica na poplavnu ravnicu. U Sisku su se one taložile uz rijeke Kupu i Savu u sklopu kartiranih jedinica: 3, 4, 5 i 6. **Semiglejna tla** su s donje strane zaglejena podzemnom vodom, obično na dubini većoj od 1 m. To su tla riječnih dolina. U površinskom dijelu tla formira se humusno akumulativni horizont. U istraživanom području ovaj tip tla nalazimo sjeverno i istočno od velikog meandra rijeke Save na kartiranoj jedinici 6 (Sl. 3.7.; Tab. 3.1. i 3.2.).

Tablica 3.1. *Popis tipova tala koji se javljaju na istraživanom području*

Odjel	Klasa	Tip
Automorfna tla	Nerazvijena tla	Koluvij
Hidromorfna tla	Pseudoglejna tla	Pseudoglej
	Nerazvijena tla	Aluvijalno tlo
	Semiglejna tla	Semiglej
	Glejna tla	Močvarno glejno
		Pseudoglej -glej

U **glejnim tlima** voda se zadržava unutar profila tla, odnosno unutar dubine od 1 m. Porijeklo vode može biti različito: podzemne, slivne, poplavne ili njihova kombinacija. Nema terestričkog razvoja u profilu, jer procesi hidrogenizacije zahvaćaju cijeli profil. Na pedološkoj karti istraživanog područja u sklopu kartiranih jedinica 7, 8, 9, 10 i 11 (Sl. 3.7.; Tab. 3.1. i 3.2.) nalaze se dva tipa glejnih tala: **močvarno glejno i pseudoglej-glej**. Na pedološkoj karti nalaze se svi podtipovi močvarno glejnog tla: **epiglejna, hipoglejna i amfiglejna** tla. Ona se razlikuju po mjestu oglejavanja. Epiglejna tla oglejavaju djelovanjem površinskih voda do 1 m dubine. Hipoglejna tla oglejavaju samo odozdo djelovanjem podzemne vode. Amfiglejna tla oglejavaju i odozgo površinskom vodom i odozdo podzemnom vodom dok u sredini imaju slabije oglejen sloj. Za tip tla pseudoglej-glej karakteristično je vlaženje soluma pseudoglej-glejno, odnosno u dijelu profila do 0,8 m prisutno je psudoglejno vlaženje, a ispod toga hipoglejno vlaženje podzemnom vodom. U Tablici 3.2. prikazane su osnovne značajke kartiranih jedinica tla koje se odnose na matični supstrat, nagib terena, dreniranost tla i teksturnu oznaku površinskog sloja te njihovu

površinu. Navedene značajke potpunije karakteriziraju pojedine sistematske i kartirane jedinice tla.



Slika 3.7. *Pedološka karta istraživanog područja (HUSNJAK, 2012)*

Tablica 3.2. *Osnovne značajke kartiranih jedinica tla na istraživanom području (HUSNJAK, 2012)*

Kartirana jedinica tla			**Dominantne značajke kartiranih jedinica tla**				**Površina u ha**
Broj	**Naziv**	**% zastupljenosti**	**Matični supstrat**	**Nagib %**	**Dreniranost**	**Tekstura površinskog sloja tla**	
1	Pseudoglej na zaravni Pseudoglej – glej Koluvij distrični	50 40 10	Pleistocenske ilovače	0-3	Umjereno dobra do nepotpuna	Ilovasta	653,6
2	Pseudoglej na zaravni Pseudoglej – glej Močvarno glejno hipoglejno mineralno, nekarbonatno	60 20 20	Pleistocenske i holocenske ilovače	0-3	Umjereno dobra do nepotpuna	Ilovasta	370,6
3	Aluvijalno karbonatno, vrlo duboko ilovasto	100	Holocenske ilovače	0-3	Dobra	Ilovasta	456,1
4	Aluvijalno karbonatno oglejeno, vrlo duboko Aluvijalno, karbonatno vrlo duboko	80 20	Holocenske ilovače i gline	0-3	Umjereno dobra do dobra	Ilovasta do glinasto ilovasta	1 456,0
5	Aluvijalno karbonatno,vrlo duboko, ilovasto Aluvijalno karbonatno,vrlo duboko, pjeskovito Aluvijalno, karbonatno oglejeno, vrlo duboko, ilovasto	60 10 30	Holocenske ilovače i pijesci	0-3	Dobra do ponešto ekscesivna	Praškasto ilovasta	815,3
6	Semiglej aluvijalni karbonatni Aluvijalno oglejeno i neoglejeno karbonatno	60 40	Holocenske ilovače	0-3	Dobra do nepotpuna	Glinasto ilovasta	379,2
7	Močvarno glejno hipoglejno mineralno nekarbonatno Pseudoglej – glej	60 40	Pleistocenske i holocenske ilovače	0-3	Nepotpuna	Glinasto ilovasta	58,7
8	Močvarno glejno hipoglejno mineralno nekarbonatno Močvarno glejno amfiglejno mineralno nekarbonatno	70 30	Holocenske ilovača i gline	0-3	Nepotpuna do umjereno dobra	Glinasto ilovasta	174,6
9	Močvarno glejno hipoglejno mineralno nekarbonatno Močvarno glejno amfiglejno mineralno nekarbonatno	50 50	Holocenske ilovače	0-3	Nepotpuna do umjereno dobra	Ilovasta i glinasto ilovasta	296,9
10	Močvarno glejno hipoglejno mineralno karbonatna Močvarno glejno amfiglejno mineralno, karbonatno vertčno Semiglej aluvijalni karbonatni	50 30 20	Holocenske ilovače i gline	0-3	Nepotpuna do slaba	Ilovasta i glinasta	208,5
11	Močvarno glejno amfiglejno mineralno, nekarbonatno Močvarno glejno hipoglejno mineralno nekarbonatno	60 40	Holocenske gline i ilovače	0-3	Nepotpuna do umjereno dobra	Ilovasta i glinasto ilovasta	122,4
12	Vodene površine						339,1
13	Urbane površine (grad Sisak)						1 187,6

3.4.2. Pedološke značajke tla u urbanom području grada Siska

Prema pedološkim klasifikacijama urbano tlo se može definirati na više načina. U klasifikaciji tla koja se koristi u Hrvatskoj (Klasifikacija tla Hrvatske, KTH), razlikuju se dvije klase tala na koje postoji jak utjecaj čovjeka: **antropogena tla i tehnogena tla** (ŠKORIĆ i dr., 1985; ŠKORIĆ, 1986a). Antropogena tla su tla jako izmijenjena intenzivnom obradom i gnojidbom i nisu vezana za gradove nego su to poljoprivredna tla. Antropogena tla stoga nemaju isto značenje kao antropogena tla koja se u inozemnoj literaturu spominju u kontekstu urbanih tala. Tehnogena tla nastaju odlaganjem tehnogenih materijala. Razlikuju se tri tipa: Tla deponije (Deposol), Flotacijski materijal (Flotisol) i Nanosi iz zraka (Aeroprecipitati). Deposol nastaje prilikom zemljanih radova: iskapanjem i/ili deponiranjem materijala. Flotisol se taloži od materijala iz otpadnih voda, a Aeroprecipitati su taložine iz zraka.

Tla unutar urbanog područja nisu se istraživala i kartirala u okviru izrade Osnovne pedološke karte RH mjerila 1 : 50 000. Stoga su u okviru terenskih istraživanja za potrebe izrade ove disertacije, istraživana i tla unutar urbanog područja grada Siska. Nekartirana urbana površina zauzima skoro petinu terena (Sl. 3.7.; Tab. 3.2.). Temeljem terenskih istraživanja, a uvažavajući pri tome postojeću klasifikaciju tla (ŠKORIĆ i dr., 1985; ŠKORIĆ, 1986a) utvrđeno je da na urbanom nekartiranom području dominiraju **tehnogena** tla.

U KTH su uvedeni termini i definicije za antropogena i tehnogena tla prije njihovog uvođenja u međunarodne pedološke klasifikacije. Nepostojanje definicije za tla u urbanim područjima odnosno za tla formirana pod jakim utjecajem čovjekovih aktivnosti u pedološkim klasifikacijama dovelo je do formiranja radne skupine stručnjaka pod nazivom Soils of Urban, Industrial, Traffic and Mining Areas (SUITIMA) 1998. godine (ROSSITER, 2007). Tada se počelo sustavno raditi na klasificiranju tla u urbanim i industrijskim područjima u okviru klasifikacije koja počiva na Svjetskoj referntnoj osnovici (ROSSITER & BURGHARDT, 2003; ROSSITER, 2004). Svjetska referentna osnovica za tlo (World reference base for soil resources 2006 – WRB 2006) u klasifikaciju tala uvodi termin Tehnogena tla (engl. *Technosols*) (IUSS WORKING GROUP WRB, 2006; FAO, 2006). To su tla čije su osobine i pedogeneza određene njihovim tehnogenim porijeklom. Ona sadrže artefakte i/ili uključuju i otpadni materijal. Prema ovoj definiciji na urbanom dijelu istraživanog područja također se nalaze **tehnogena** tla (HUSNJAK i dr., 2004; HUSNJAK i dr., 2009).

3.4.2.1. Definicija i upotreba termina „urbana tla“

Termin **urbana tla** u različitim znanstvenim disciplinama ima različite definicije i značenje. Tla u urbanim područjima se najčešće povezuju s onečišćenjem u okolišu i ljudskim zdravljem. Istraživanja takvog tla bazirala su se samo na činjenici da je ono jako narušeno (engl. *disturbed*) (CRAUL, 1992). BOCKHEIM (1974) je urbano tlo definirao kao ono koje nema upotrebu u poljoprivrednoj proizvodnji a formirano je pod utjecajem čovjeka (engl. *man-made*). Sloj takvog tla mora biti najmanje 50 cm debeo i nastao je miješanjem, zapunjavanjem ili kontaminacijom gradskih i prigradskih površina. U kontekstu kontinuiranog razvoja urbanih područja, termin urbana tla odnosi se prema WONG i dr., (2006) na „napravljeno zemljište“ (engl. *„made ground“*). U navedenoj definiciji urbanog tla ljudska aktivnost je dominantan faktor njegovog formiranja. Takvo urbano tlo je kreirano procesima urbanizacije: miješanjem, iskapanjem, zapunjavanjem, onečišćenjem i pedogenezom (Sl. 3.8.).

SOBOCKA (2003) razlikuje „urbano tlo“ i „antropogeno tlo“. Termin „urbano tlo“ bi se odnosio na sva tla koja se nalaze u urbaniziranim, industrijskim, prometnim i rudarskim područjima. Glavni kriterij za njihovu klasifikaciju je njihova lokacija. Termin „antropogena tla“ bi se koristio za tla jako transformirana ljudskom djelatnošću. Problem je što se često dio takvih tala može klasificirati i kao normalna prirodna tla.

Međutim, ako se promatra cijeli urbani okoliš, urbana tla mogu biti nenarušena i prirodna. U novije vrijeme nastoji se urbana tla definirati u širem kontekstu tako da ona ne uključuju samo narušena tla nego i nenarušena (engl. *undisturbed*) ali izmijenjena čimbenicima urbanog okoliša (npr. temperatura, režim vlaženja, utjecaj čovjeka). Ovisno gdje su tla nastala i na koji način su izmijenjena čovjekovim djelovanjem može se razlikovati više tipova tala koja čine urbano tlo (HOLLIS, 1991; LEHMANN & STAHR, 2007; POUYAT i dr., 2007a; 2007b; POUYAT i dr., 2010).

LEHMANN i STAHR (2007) predlažu uže definiranje tala u urbanim područjima. Unutar samog grada, u jako urbaniziranim područjima urbana tla su jako narušena i oni za njih predlažu termin: antropogena unutarnja – urbana tla (engl. *anthropogenic inner – urban soils*). Izvan užeg gradskog područja, tla su također narušena izgradnjom infrastrukture i takva tla bi bila: antropogena vanjska – urbana tla (engl. *anthropogenic extra – urban soils*). U gradovima i njihovoj okolici postoje i prirodna i poljoprivredna tla, i to su prirodna urbana

tla (engl. *natural urban soils*). Autori nadalje predlažu nadređeni termin: antropogena urbana tla (engl. *anthropogenic urban soils*) koji bi obuhvaćao antropogena unutarnja – i antropogena vanjska – urbana tla. Termin urbana tla bi obuhvaćao i antropogena urbana tla i prirodna urbana tla.

Antropogena urbana tla prema LEHMANNU i STAHRU (2007) se mogu klasificirati prema stupnju narušenosti na: tla pod utjecajem čovjeka (engl. *man - influenced soils*), tla promijenjena čovjekovom djelatnošću (engl. *man – changed soils*) i tla formirana čovjekovom aktivnošću (engl. *man – made soils*). Tla pod utjecajem čovjeka sadrže malo artefakata i neznatno su izmijenjena. Tla *promijenjena* čovjekovom djelatnošću najčešće su alkalična tla s većim sadržajem artefakata i organske tvari. Čovjekovom aktivnošću *napravljena* tla sadrže jako puno otpadnog materijala, guma, komada cigle, pepela i sličnih materijala.

Urbano tlo se može promatrati i kao „smeđa infrastruktura“ (engl. *"brown infrastructure"*). Na urbani okoliš utječe mnoštvo prostornih i vremenskih faktora koji se prema POUYAT i dr. (2010) mogu opisati kao „mozaik urbanog tla“ (engl. *„urban soil mosaic"*). Prenamjenom zemljišta u urbanu upotrebu i njegovom parcelizacijom stvaraju se preduvjeti za njegov različit budući „razvoj“ u različita urbana tla. Prekopavanje, unos antropogenih materijala, zakapanje ili prekrivanje tla drugim materijalima, čišćenje postojeće vegetacije i sadnja novih vrsta, izgradnja infrastrukture i ostalih objekata, dodavanje gnojiva, navodnjavanje i druge aktivnosti dovode do razvoja urbnih tala s bitno drugačijim značajkama. Npr. kod fizičkih promjena, često se formira novi matični supstrat na kojem se razvija tlo (POUYAT i dr., 2010). Neke parcele ostaju fizički nenarušene, ali na njih se indirektno utječe na razne načine: povišenjem temperature u okolišu (toplovod), sadnjom novih biljaka, taloženjem onečišćivala iz zraka i slično. Različiti uvjeti za formiranje urbanih tala i njihov povjesni razvoj utječe na veliku heterogenost urbanih tala.

3.4.2.2. Opće značajke urbanih tala prema literaturnim podatcima

Zbog kontinuiranih radova u gradovima i različitog korištenja zemljišta (*land use*) urbana tla su manje ili više **narušena**. Kod prirodno razvijenih tala razvijeni su horizonti i/ili slojevi tla u profilu. Takva tla se nalaze kontinuirano na većim površinama. Za razliku od njih, urbana tla često imaju veliku horizontalnu i vertikalnu **varijabilnost** (CRAUL, 1985).

Kompleksnost urbanog tla utječe na hidrogeološko cirkuliranje vode i na smanjenje i povećanje njene količine u tlu. Jako izmijenjena urbana tla pokazuju hidrofobnu površinu tla te formiraju pokorice (engl. *crust*). Pokorica u tlu smanjuje poroznost tla i infiltraciju vode (CRAUL, 1992). Urbana tla često su saturirana vodom zbog njihove narušene **strukture i teksture**, te time dolazi do smanjene propusnosti (CRAUL, 1992; POUYAT i dr., 2007a). Složenosti vodnog režima pridonosi i duboko ukopana infrastruktura i građevinski objekti koji remete prirodan protok vode.

Kompakcija urbanog tla nastaje zbog njegovog intenzivnog korištenja. Do kompakcije dolazi najčešće na stazama za hodanje, zbog vibracija na i uz puteve, zbog građevinskih radova i drugih čovjekovih radnji u gradovima. Ona utječe na povećanje gustoće i mehaničkog otpora tla za rast biljaka. U kompaktnom tlu se smanjuju infiltracija vode, kapacitet zadržavanja vode u tlu, njegovo prozračivanje, aktivnost i količina mikroorganizama i slično (CRAUL, 1994).

U urbanim tlima promijenjena je i **temperatura**. Najčešće je ona blago povišena u odnosu na okolno prigradsko područje. U gradovima temperatura može varirati na različitim lokacijama, npr. u New Yorku je izmjerena viša temperatura od prosječne u odlagalištima otpada. Isto tako temperatura je različita na ogoljenim površinama kao što su igrališta, u usporedbi sa sličnim tlom u pošumljenim područjima (NEW YORK CITY SOIL SURVEY STAFF, 2005).

Urbano tlo ima i izmijenjene pH reakcije. Vrijednost **pH** često je povišena u odnosu na slična prirodna tla zbog dodataka kationa iz soli, betona, gipsa i drugih antropogenih materijala. Tlo može biti i zakiseljeno zbog izgaranja ugljena i taloženja sumpora u tlo.

Tlo je idealan spremnik teških metala. Urbana tla imaju povišen sadržaj „**teških metala“** (WONG i dr., 2006, Table 1). Onečišćivala mogu biti na različite načine prisutni u tlu. Čestice onečišćivala mogu biti rasute kao manje, veće ili jednake česticama tla, kao tekući film koji obavija čestice tla, one se mogu adsorbirati na njihovu površinu, absorbirati u organske sastojke tla i otopiti u pornim vodama. Ovi mehanizmi su regulirani sadržajem organske tvari u tlu, tipom i udjelom minerala glina, njegovom pH vrijednošću, CEC-om i koncentracijom oksi - hidroksida. **Biodostupnost** teških metala iz tla za floru, faunu i čovjeka varira. Urbano tlo smanjuje njihovu biodostupnost (POUYAT i dr., 2010).

Urbana tla koja su jako narušena zadržavaju i spremaju **ugljik i dušik** (POUYAT i dr., 2007a). U njima se može akumulirati veća količina ugljika i dušika nego u poljoprivrednim i prirodnim tlima (POUYAT i dr., 2010). Pregled značajki antropogenih urbanih tala prikazan je u Tablici 3.3. (LEHMANN & STAHR, 2007; Table 1).

Tablica 3.3. *Skraćena tablica značajki urbanih tala (LEHMANN & STAHR, 2007; Table 1)*

Značajke antropogenog urbanog tla	**Uobičajeno u antropogenom urbanom tlu**	**Rijetko u antropogenom urbanom tlu**
Artefakti	Mnogi - cigla, beton, šljaka, smeće, staklo, i slično	-
pH vrijednost	Alkalična - u tlima s primjesama žbuke, betona i slično	Kisela - u tlima koja sadržavaju sumpor iz ugljena
Organski ugljik i nutrijenti	Visok sadržaj - u tlima gdje se akumulira organski otpad, prašina, ostatci izgaranja; u bivšim poljoprivrednim tlima i u izmješanim horizontima (površinski horizont i horizont ispod njega *topsoil - subsoil*)).	Mali sadržaj - organskog ugljika u tlima bez vegetacije. Mali sadržaj - nutrijenata u tlima nastalim od materijala siromašnog nutrijentima.
Onečišćivala	Visok sadržaj - u tlima koja sadrže rezidue od izgaranja i slično i u jako industrijaliziranom području.	Malo - u tlima gdje se oni talože samo iz prašine i kiše.
Gustoća (zbijenost)	Velika – u površinskom horizontu: mehaničko zbijanje na površini Donji horizonti: pod utjecajem kompakcije prilikom konstrukcijskih radova	Mala – u tlima koja su samo pod utjecajem onečišćenja iz zraka (prašina i kiša)
Temperatura tla	Visoka - jer je u gradu povišena temperatura zraka	Niska - u mokrim tlima i onima pod utjecajem hladne vode ili hlađenja
Vlaga u tlu	Niska – u dobro dreniranim tlima zbog raznih građevina	Visoka – u navodnjavanim tlima, slabo dreniranim tlima zbog zaštićenih površina i slično
Starost	Mlada tla - često premještana zbog radova	Stara tla - dugo neporemećena tla u starim gradskim četvrtima
Razvoj	Ex-situ - premještena tla zbog građenja	In-situ - tla koja su na toj lokaciji najmanje zadnjih 50 godina ili dulje

Urbana tla su jako važna za funkcioniranje gradova. Bitna su za niz vitalnih funkcija u urbanim središtima: spremište su za podzemne vode, omogućuju uzgoj biljaka za prehranu, značajna su za izgradnju infrastrukturnih objekata i rekreacijskih centara, infiltriraju vodu sprečavajući poplave, spremaju, razgrađuju i imobiliziraju onečišćivala, hvataju prašinu i time smanjuju njen sadržaj u zraku, ublažavaju temperaturu i vlažnost hlađenjem i evaporacijom i djeluju kao pretpovijesni i povijesni arhiv (LEHMANN & STAHR, 2007).

***

S obzirom na različite ljudske aktivnosti i upotrebu zemljišta u istraživanom području Siska, ono se može podijeliti na četiri cjeline. Prva cjelina je na području antičkih naselja Segestice i Siscie, druga cjelina je mlađe urbano područje koje se posebno razvilo u zadnjih 100 godina, treća cjelina je industrijsko područje na jugu, dok je četvrta cjelina poljoprivredni pojas oko Siska. Prve tri cjeline se većim dijelom nalaze na nekartiranom urbanom području te prema postojećoj klasifikaciji tla u RH najčešće pripadaju tehnogenim tlima. Na prostoru četvrte cjeline dominiraju ostala tla koja u širem kontekstu pripadaju poljoprivrednom zemljištu. U ovom radu će se za tlo iz prve tri cjeline upotrebljavati termin **urbano tlo**, a za tlo u četvrtoj cjelini **poljoprivredno zemljište**.

***

U pedološkim jamama se razlikuju horizonti, slojevi i podhorizonti. U dijelovima rada gdje se opisuju pedološke jame, pedofizikalne analize i pedokemijske analize (poglavlja 5.1.1., 5.1.2. i 5.1.3.) i klasifikacija tala iz pedoloških jama (poglavlje 6.1.3.) razlikovat će se ovi termini i upotrebljavati prema njihovim definicijama u pedologiji. U ostalim poglavljima, gdje pedološka svojstva tla nisu primarna za interpretaciju podataka, radi jednostavnosti koristit će se samo termin horizont koji će obuhvaćati i horizonte i slojeve i podhorizonte.

Slika 3.8. *Urbano tlo u uzorku iz naselja Caprag*

4. METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA

4.1. Terenska istraživanja

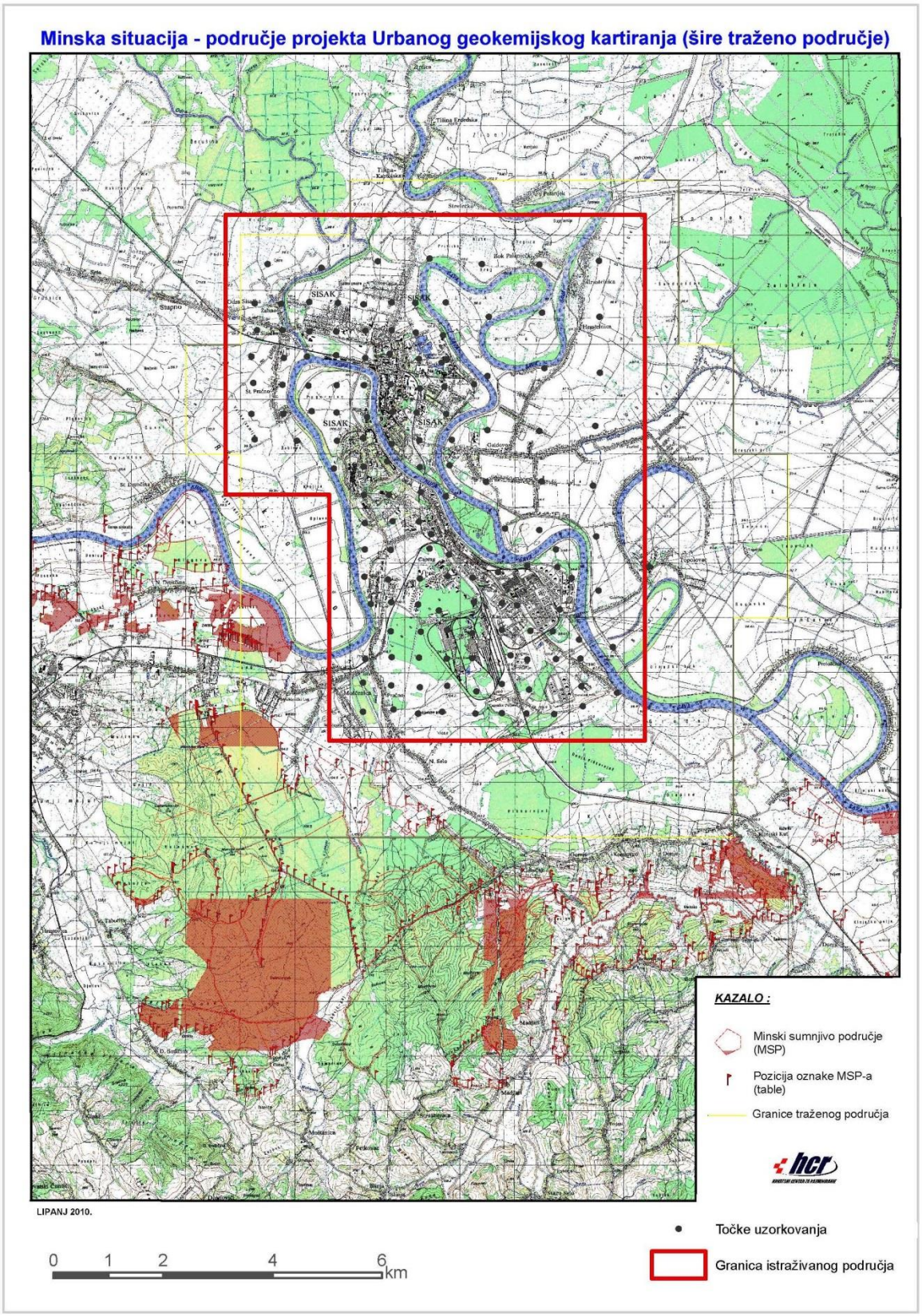
Za planiranje i provođenje terenskih radova bilo je potrebno pribaviti topografsku podlogu i ostale potrebne karte. Korištene su Topografske karte RH, mjerila 1: 25 000 i ortofoto snimke područja u mjerilu 1 : 5 000. Područje južno od Siska je minirano te su od Hrvatskog centra za razminiranje (Sl. 4.1.) nabavljene i karte minski sumnjivog područja (HCR, 2010). Osim topografske podloge, za planiranje terenskih istraživanja korištene su pedološka i geološka karta.

U istraživanjima po dubini, tlo u pedološkim profilima uzorkovano je po horizontima ili slojevima. Na sastanku Geokemijske ekspertne skupine EuroGeoSurvays održanom u Beogradu od 24. do 25.9.2009. godine usuglašene se upute za uzorkovanje tla na površini (dubina od 0 do 10 cm) u projektu URGE. Uzrokovanje tla na površini obavljeno je prema URGE uputama, s izuzetkom uzimanja kompozitnog uzorka umjesto pojedinačnog predloženog u uputama (OTTESEN, 2008). Terenski radovi u Sisku obavljeni su u ljeto i jesen 2010. godine. Uzeto je 26 uzoraka u 5 pedoloških jama i 144 uzorka na površini (dubina od 0 do 10 cm). Ukupna površina istraživanog terena iznosila je 65,18 km^2.

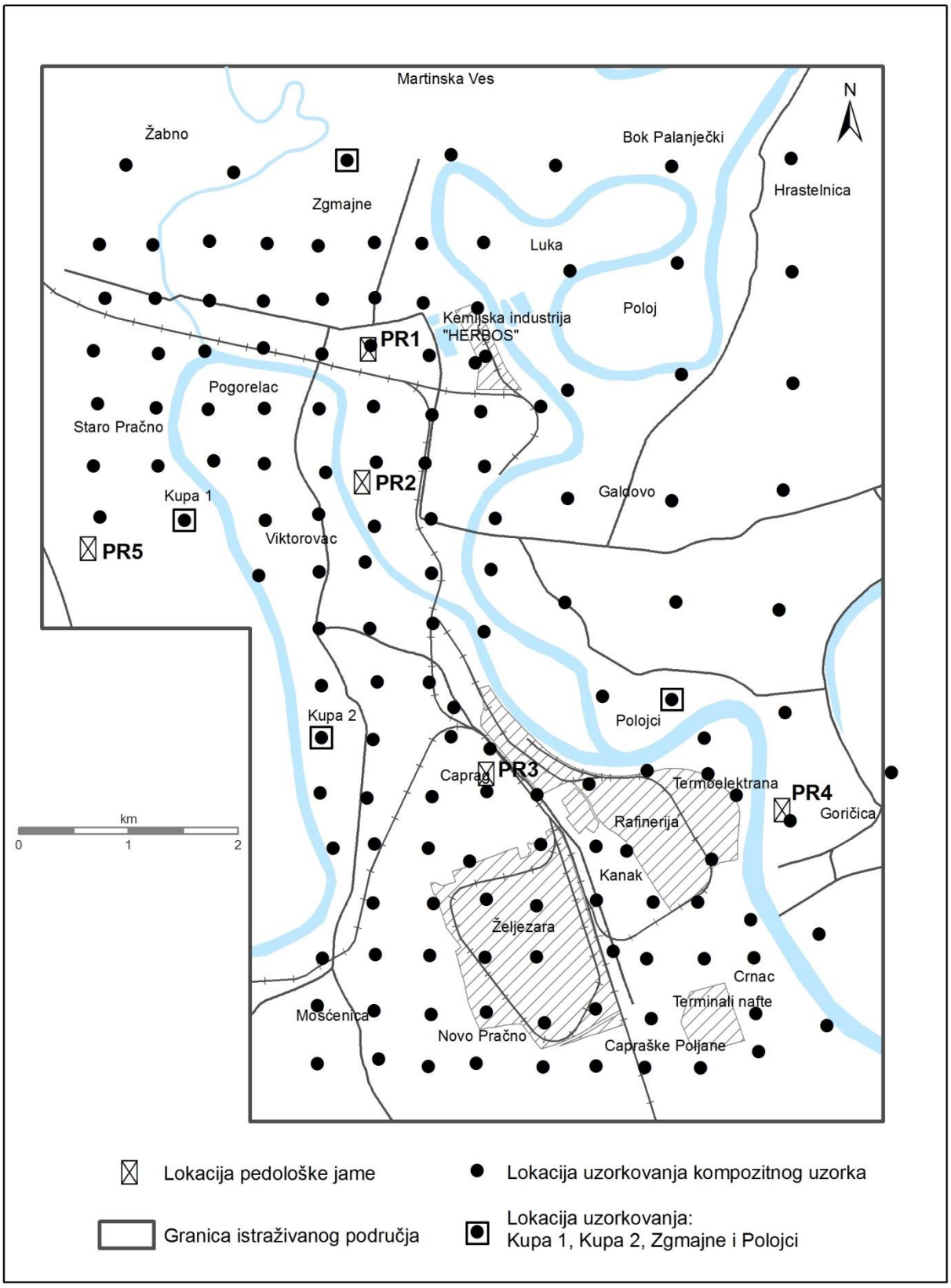
4.1.1. Uzorkovanje po dubini u pedološkim jamama

Pedološke jame su iskopane radi izučavanje vertikalne raspodjele PTE-a. U cilju postizanja ravnomjeranog rasporeda pedoloških profila na istraživanom području, dva su otvorena u starom urbanom području (PR1 i PR2), jedan u novom urbanom području (PR3) i dva na poljoprivrednim površinama – jedan na jugu (PR4) i jedan na sjeveru (PR5) istraživanog područja (Sl. 4.2.). Profili su uzorkovani po horizontima odnosno slojevima ako nisu razvijeni horizonti. S obzirom da je u urbanim područjima količina skeletnog materijala (cigla, kamenje, komadi željeza i drugi antropogeni materijali) često bila jako velika, uzimana je veća količina uzorka težine oko 4 kg. U pedološkim jamama u ruralnoj okolici količina uzetog uzorka bila je oko 2,5 kg. Pedološke jame su na terenu opisane, tlu je po horizontima određena boja i tekstura, procijenjena je količina skeleta i ono je klasificirano prema

postojećoj klasifikaciji tla u Republici Hrvatskoj (KTH) (ŠKORIĆ i dr., 1985) kao i Svjetskoj referentnoj osnovici za tlo (WRB) (IUSS WORKING GROUP WRB, 2006).



Slika 4.1. *Karta minski sumnjivog područja grada Siska i njegove okolice*



Slika 4.2. *Lokacije pedoloških jama i kompozitnih uzoraka u istraživanom području*

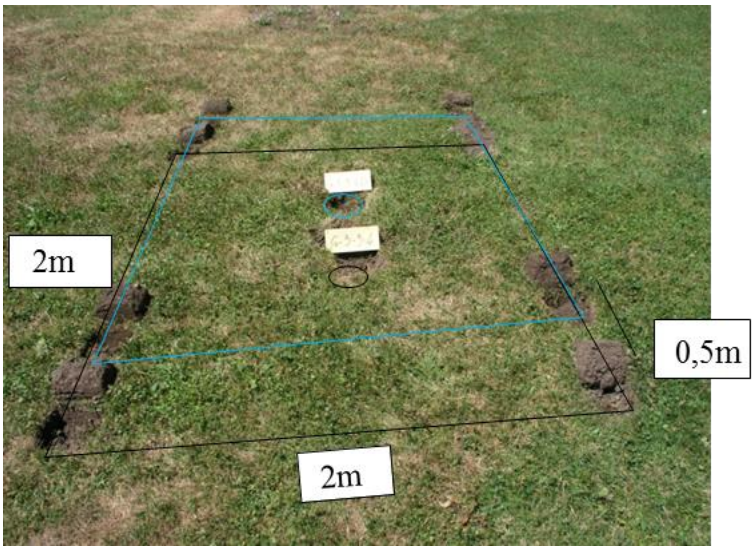
4.1.2. Uzimanje površinskih uzoraka tla (dubina 0 - 10 cm)

Odabrana je pravilna i kvadratna mreža uzorkovanja. Veličina kvadrata iznosila je 0,5 x 0,5 km u urbanom području i 1 x 1 km u ruralnoj okolici. Lokacija uzorkovanja bila je u središtu kvadrata ili ako to nije bilo moguće, uzorak je uzet što je bilo moguće bliže tom središtu. Uzimani su kompozitni uzorci koji su se sastojali od 5 poduzoraka. Četiri poduzorka uzeta su na vrhovima 2 x 2 m kvadrata i jedan u njegovoj sredini (Sl. 4.3.). Sveukupna težina svih 5 poduzoraka koji su činili jedan kompozitni uzorak bila je oko 1,5 kg.

Uzorak je spreman u Rilsan™ vrećicu i na njoj je s obje strane upisan broj uzorka. Broj uzorka je napisan i na manji papir, koji je uložen u manju vrećicu i spremljen u vrećicu zajedno s uzorkom. Dubina uzorkovanja iznosila je od 0 do 10 cm. „0“ je bila na površini nakon micanja biljnog pokrova odnosno izrasle trave, otpalog lišća i slično.

Uzorci, lokacije uzorkovanja i okoliš uzorkovanja su fotografirani. Koordinate lokacije uzorkovanja očitane su GPS-om ili u gradskom području s ortofoto karte u Gauss-Krügerovoj projekciji u 5-toj zoni.

Na svakoj dvadesetoj lokaciji uzorkovanja uzet je i terenski duplikat radi provođenja kontrole kvalitete uzorkovanja. Terenski duplikati uzoraka uzimani su na isti način kao kompozitni uzorci samo su rupe uzorkovanja pomaknute u odnosu na originalni uzorak za 0,5 m (Sl. 4.3.).



Slika 4.3. *Shema uzimanja kompozitnog uzorka tla i njegovog terenskog duplikata*

4.2. Laboratorijska ispitivanja

Na uzorcima su nakon sušenja i pripreme u laboratoriju krajem 2010. i tijekom 2011. godine napravljene pedofizikalne, pedokemijske, mineraloške i geokemijske analize.

4.2.1. Mehanička i kemijska priprema uzoraka

Uzorci tla u **pedološkim jamama** uzimani su kao kompozitni uzorak po cijeloj visini/debljini pedološkog horizonta. Uzorci su osušeni na sobnoj temperaturi i izvagani. Zatim je ručno odstranjen skeletni materijal > 2 mm i uzorak je ponovo izvagan. Na taj način je određen težinski udio skeleta u uzorcima tla. Uzorak tla bez skeletnog materijala je iščetvrtan i podijeljen na: manji dio količine uzorka za analizu primjenom rendgenske difrakcije na prahu (XRD) i veći dio za mljevenje uzorka. Uzorci tla su samljeveni u laboratorijskom mlinu na Agronomskom fakultetu na frakciju < 2 mm. Od svakog samljevenog uzorka formirana su dva poduzorka. Prvi poduzorak poslužio je za izradu pedoloških analiza na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Drugi poduzorak vraćen je u HGI i poslužio je za izradu geokemijskih analiza. U tom cilju poduzorci su u ahatnom mlinu homogenizirani u prah i od svakog je izdvojeno 5 grama uzorka za kemijske analize na 53 elementa na ICP-MS-u i 15 grama za analize na XRF-u koje su napravljene u ACME Analytical Laboratories, Vancouver (Kanada). Također je odvagano 100 grama za sekvencijsku ekstrakcijsku analizu koja je napravljena na Rudarsko-geološko-naftnom (RGN) fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

U laboratoriju HGI-a **površinski uzorci** tla (0 - 10 cm) osušeni su na sobnoj temperaturi, usitnjeni i prosijani na < 2 mm. Za kemijske analize izdvojeno je 5 grama svakog uzorka. On je usitnjen u ahatnom mlinu u prah i poslan na ICP-MS-u analizu u ACME Analytical Laboratories, Vancouver (Kanada).

4.2.2. Pedofizikalne i pedokemijske analize tla

Pedofizikalna i pedokemijska svojstva tla određivana su samo u uzorcima iz **pedoloških jama** na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Određena su pedofizikalna svojstva tla i to mehanički sastav tla, njegove teksturne značajke, retencijski kapacitet tla za vodu i zrak, porozitet i gustoća tla. U okviru pedokemijskih svojstva tla određena je pH vrijednost tla,

sadržaj $CaCO_3$, sadržaj humusa i dušika, hidrolitski aciditet – Y1, parametari adsorpcijskog kompleksa tla, kapacitet adsorpcije kationa (CEC) i stupanj saturacije bazama (B).

a) Pedofizikalne analize uzoraka tla

Mehanički sastav tla u pedološkim jamama određen je prema normi HRN ISO 11277 (2004). Mehanički sastav ili teksturu tla predstavlja količina skeleta i sitnijih čestica u tlu. Skelet čine čestice kamena, šljunka i antropogenih materijala krupnijih od 2 mm. Sitnije čestice ili sitnica su čestice krupnoga i sitnoga pijeska, praha i gline. Nakon odvajanja čestica skeleta na situ promjera 2 mm, izračunava se njegov udio u odnosu na ukupan uzorak. Ako je udio skeleta u ukupnoj težini uzorka do 50 % takvo tlo je skeletoidno, a ako je udio viši od 50 % tlo je skeletno.

Teksturne značajke horizonata određene su prema FAO-u (FAO, 2006). Teksturne oznake tla su: *P* - pijesak; *PI* - pjeskovita ilovača; *IP* - ilovasti pijesak; *PrI* - praškasta ilovača; *I* – ilovača; *PrGI* - praškasto glinasta ilovača; *PrG* - praškasta glina; *G* - glina; *PG* - pjeskovita glina; *GI* - glinasta ilovača; *Pr* – prah. Npr. *PrI* praškasto ilovasta tekstura; *PrGi* praškasto glinasto ilovasta, i slično.

Retencijski kapacitet tla za vodu (Kv) određen je po Gračaninovoj metodi. Pretpostavka je da tlo zadržava vodu u sebi i to energijom čvrste faze unutar svojih pora (tzv. opnena i kapilarna voda). Prema Gračaninu, retencijski kapacitet tla za vodu može se interpretirati prema sljedećim graničnim vrijednostima: vrlo malen < 25 vol %; malen 25 - 35 vol %; osrednji 35 - 45 vol %; velik 45 - 60 vol % i vrlo velik > 60 vol % (GRAČANIN, 1946, 1947 & 1951).

Retencijski kapacitet tla za zrak (Kz) predstavlja količinu zraka u tlu kada je tlo zasićeno do retencijskog kapaciteta tla za vodu (Kv). Kz se izračunava iz razlike ukupnog sadržaja pora (P) i retencijskog kapaciteta tla za vodu (Kv). Retencijski kapacitet tla za zrak (Kz) se može interpretirati prema sljedećim graničnim vrijednostima: vrlo mali < 4 vol %; mali 4 - 8 vol %; osrednji 8 – 12 vol %; velik 12 – 16 vol % i vrlo velik > 16 vol % (GRAČANIN, 1946, 1947 & 1951).

Ukupni porozitet tla ili ukupni sadržaj pora u tlu (P) predstavlja zbroj svih šupljina u tlu bez obzira da li su one ispunjene zrakom ili vodom. On se izračunava iz volumne gustoće (v) i

gustoće čvrstih čestica (č). Ukupna poroznost tla se može interpretirati prema sljedećim graničnim vrijednostima: vrlo porozna tla > 60 vol %; porozna tla 45 - 60 vol %; malo porozna tla 30 - 45 vol % i vrlo malo porozna tla < vol 30 % (GRAČANIN, 1946, 1947 & 1951).

Gustoća tla je broj koji pokazuje koliko je neki volumen tla teži ili lakši od istog takvog volumena vode. Razlikuje se volumna gustoća i gustoća čvrstih čestica. Volumna gustoća (v) predstavlja omjer mase šupljikavog suhoga tla (sušenog na 105°C) (Ts) i poroznog volumena koje to tlo ima u prirodnom, nenarušenom stanju (v). **Gustoća čvrstih čestica** (č) predstavlja omjer mase suhoga tla (Tt) i neporoznog volumena koje to tlo ima, dakle volumena samo čvrstih čestica tla (mineralnih i organskih). Podatak o gustoći čvrstih čestica služi za izračunavanje poroznosti tla, a također daje informaciju o petrografskom sastavu te odnosu mineralnog i organskog dijela tla.

b) Pedokemijska svojstva tla

Na svim uzorcima tla (iz pedoloških jama i površinskim uzorcima (0 – 10 cm) određena je **pH** vrijednost. Mjerenje pH vrijednosti tla je napravljeno po međunarodnom standardu HRN ISO 10390 (2005) u suspenziji tla sa sva tri medija: H_2O, $CaCl_2$ i KCl. U uzorcima tla iz pedoloških profila pH je mjeren na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, a u površinskim uzorcima u laboratoriju HGI-a. Tla se mogu klasificirati prema ŠKORIĆU (1991) s obzirom na izmjerenu pH vrijednost u suspenziji tla s KCl-om na: a) jako kisela tla (pH < 4,5), b) kisela (pH = 4,5 – 5,5), c) slabo kisela (pH = 5,5 – 6,5), d) praktično neutralna (pH = 6,5 – 7,2) i e) alkalična tla (pH > 7,2).

Sadržaj kalcijevog karbonata određen je prema HRN ISO 10693 (2004). **Količina karbonata u tlu** se determinira djelovanjem HCl kiseline na tlo pri čemu se oslobađa CO_2. Ovisno o postotku karbonata u tlu razlikuju se sljedeća tla: a) slabo karbonatna (< 10 % $CaCO_3$), b) srednje karbonatna (10 - 30 % $CaCO_3$) i c) jako karbonatna (≥ 30 % $CaCO_3$).

Sadržaj **humusa** je utvrđen prema Tjurinu (HRN ISO 10694, 2004; ŠKORIĆ, 1986b). Humus je visokomolekularni kompleksni produkt nastao reakcijama polimerizacije i kondenzacije iz mrtve organske tvari, uz sudjelovanje mikroorganizama. Interpretacijske vrijednosti za količinu humusa u tlu (po Gračaninu) jesu: a) vrlo slabo humozno tlo (< 1 %), b) slabo

humozno tlo (1 - 3 %), c) dosta humozno tlo (3 - 5 %), d) jako humozno tlo (5 - 10 %) i e) vrlo jako humozno tlo (10 %).

Ukupni sadržaj **dušika** mjeren je prema HRN ISO 13878 (2004). Za određivanje ukupnog dušika korištena je metoda destilacije (Kjehldalova metoda s modifikacijom od Jodlbauera). Ocjene na osnovu ukupnog dušika se vrše prema Woltmannu (ŠKORIĆ, 1986b): a) tla vrlo bogata dušikom (> 0,3 % N), b) tla bogata dušikom (0,3 – 0,2 % N), c) tla dobro opskrbljena dušikom (0,2 – 0,1 % N), d) tla umjereno opskrbljena dušikom (0,1 – 0,06 % N) i e) tla siromašna dušikom (< 0,06 % N).

Hidrolitski aciditet (Y1) i parametari adsorpcijskog kompleksa tla određeni su po Kappenovoj metodi (HRN ISO 13536, 2005; ŠKORIĆ, 1986b). Hidrolitski aciditet nastaje zamjenom H^+ kationa adsorpcijskog kompleksa tla s bazama iz soli jakih baza i slabih kiselina uz oslobađanje kiseline. U uzorcima karbonatnih tala ne određuje se hidrolitski aciditet.

Adsorpcijski kompleks tla (AK) predstavlja skup organskih i mineralnih koloida koji mogu na svojoj površini adsorbirati katione, ali na takav način da se ti kationi mogu u jednostavnim kemijskim reakcijama zamijenjivati sa drugim kationima iz suspenzije tla ili sa kationima vezanim na korijen biljke. Analizom adsorpcijskog kompleksa tla prema metodi Kappena (ŠKORIĆ, 1982) određuje se ukupna količina kationa vezanih na adsorpcijski kompleks tla u nekarbonatnim uzorcima. Interpretacijske vrijednosti za stupanj zasićenosti adsorpcijskog kompleksa: a) nizak stupanj zasićenosti adsorpcijskog kompleksa (< 35 %), b) osrednji stupanj zasićenosti adsorpcijskog kompleksa (35 - 65 %) i c) visok stupanj zasićenosti adsorpcijskog kompleksa (> 65 %).

Kapacitet adsorpcije kationa (engl. *Cation Exchange Capacity* - ***CEC***) i **stupanj saturacije bazama** (**B**) određeni su prema HRN ISO 11260 (2004). Stupanj saturacije s bazama (B) usko je povezan s vrijednošću CEC-a i sa količinom izmjenjivih kationa Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ i Na^+. U karbonatnim tlima u kojima je vrijednost pH > 7,2 ima „viška“ kationa Ca, Mg i/ili Na na koje ne djeluje CEC. U takvom slučaju zbroj kationa može biti znatno veći i B > 100 %.

4.2.3. Mineraloške analize

Rendgenska difrakcijska analiza (engl. *X-ray powder diffraction – XRD*) je analitička tehnika za identifikaciju minerala. Temelji se na snimanju praha uzorka s rendgenskim zrakama. Rendgenske zrake su elektromagnetski valovi koji se dobivaju iz rendgenskih cijevi. U rendgenskoj cijevi iz užarene katode izlaze elektroni velike brzine i udaraju u anodu. Prilikom odbijanja elektrona od anode proizvodi se primarno zračenje. Primarno rendgensko zračenje zatim se usmjerava na uzorak. Uzorak za analizu je samljeveni i homogenizirani prah. Raspršenjem rendgenskih zraka u prahu kristala dolazi do pobuđivanja atoma kristala i njihovog emitiranja valova. Valovi se emitiraju u nizu prostornih smjerova a njihovi difrakcijski maksimumi su određeni periodičnošću i simetrijom kristala. Ako je uzorak dovoljno sitan, kristaliti imaju približno jednako zastupljene orijentacije u uzorku. U tom slučaju u mnoštvu statistički orijentiranih kristalita, postoje i orijentacije koje će dati karakterističan efekt difrakcije rendgenskih zraka u prahu polikristala za taj polikristal.

Difraktirane rendgenske zrake praha se detektiraju i mjere. Svaki mineral ima set jedinstvenih difrakcijskih maksimuma, koji se registriraju na filmu ili brojaču i tako se dobije difrakcijska slika praha polikristala (SLOVENEC, 2011). Mineral se identificira usporedbom difrakcijske slike uzorka s difrakcijskim slikama pojedinačnih standardnih uzoraka.

Analitička metoda snimanja praha uzorka XRD-om je najraširenija za određivanje mineralnog sastava uzorka, posebno minerala glina. Za uspješnu analizu bitna je kvalitetna priprema uzorka, dobar standardni referentni materijal i kod interpretacije treba paziti na preklapanje difraktograma različitih minerala.

4.2.4. Geokemijske analize tla (ICP MS, XRF, AAS)

Masena spektrometrija iz induktivno spregnute plazme (engl. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy, ICP-MS*) je analitička metoda koja kombinira induktivno spregnutu plazmu i maseni spektrometar. Plazma je struja atoma argona zagrijana na oko 8 000 ºC. Otopina uzorka se kao aerosol dispergira u „plamen“ argonske plazme. Uzorak se u plazmi disocira na ione. Oni se razdvajaju prema omjeru svoje mase i naboja u masenom spektrometru. Ova analitička tehnika može determinirati veliki broj elemenata s jako niskim detekcijskim limitom. Osjetljivost ICP MS je dovoljno dobra i za određivanje izotopa elemenata. Međutim, priprema otopine uzorka je zahtijevna i skupa. Uzorci se mogu

pripremati na više načina. U okolišnoj geokemiji se najčešće razaraju sa zlatotopkom (engl. *aqua regia*). Zlatotopka je smjesa koncentrirane dušične (HNO_3) i kloridne (HCl) kiseline u omjeru 1 : 3. Ona ima jako oksidirajuće djelovanje i otapa metale.

Spektrometrija (fluorescencija) rendgenskih zraka – (engl. *X-ray fluorescence, XRF*) je precizna analitička tehnika koja se temelji na mjerenju intenziteta fluorescentnih rendgenskih zraka uzorka. Rendgensko zračenje iz rendgenske cijevi usmjerava se na uzorak. Ovo primarno rendgensko zračenje pobuđuje u atomima uzorka emitiranje sekundarnih fluorescentnih rendgenskih zraka. Sekundarno rendgensko zračenje emitira karakterističnu energiju za svaki pojedini element. Sekundarne fluorescentne rendgenske zrake se dispergiraju i sortiraju prema valnoj duljini koja se mjeri u analizatoru. Uzorak se za XRF analizu priprema na dva načina. Za analizu elemenata u tragovima uzorak se smrvi u fini prah, homogenizira i preša u tabletu, a za analizu glavnih elemenata prah uzorka se tali i oblikuje u valjkastu staklenu pločicu (SLOVENEC, 2011). Rendgenska spektrometrija je pogodna za određivanje glavnih elemenata i elemenata u tragovima u mineralima i stijenama.

Gubitak žarenjem (engl. *Loss on Ignition*) - LOI je gubitak težine tj. volatilnih komponenti žarenjem uzorka. Uzorak se žari 1 sat na temperaturi od 1010 ºC. Volatilne komponente mogu sadržavati: vodu (površinsku i kristalizacijsku), organski ugljik, karbonate koji prelaze u okside uz gubitak ugljičnog dioksida, sulfate koji također djelomično prelaze u okside uz gubitak sulfidnog trioksida, a moguć je i djelomičan gubitak fluorida. Žarenjem se gubi i arsen.

Spektrometrija atomske apsorpcije (engl. *Atomic Absorbtion Spectroscopy, AAS*) temelji se na svojstvu atoma da apsorbira elektromagnetsko zračenje. Atomi pojedinog elementa apsorbiraju svjetlost valne duljine koja je specifična za taj element. Uređaj za AAS se sastoji od izvora zračenja, plamene ćelije za atomizaciju uzorka, monokromatora, detektora i računala. Uzorci za analizu pripremaju se kao otopina i u plamenu atomiziraju. Atomizirani uzorak se obasjava zrakama karakterističnih valnih duljina za određeni element. Koncentracija se mjeri na temelju količine apsorbiranih elektromagnetskih zraka.

AAS analitička metoda je relativno jeftina u odnosu na druge metode i može mjeriti lake elemente (Be, Li, i slično). Njen najveći nedostatak je što se može mjeriti samo pojedinačni

elementi i uzorak se mora pripremiti za analizu kao otopina što je problem kod silikata (ROLLINSON, 1993).

Laboratorijske kemijske metode imaju različit **detekcijski limit, DL** (engl. *detection limit*). Detekcijski limit je najniža vrijednost koja se može izmjeriti određenom metodom (ROLLINSON, 1993). DL za kemijske analize uzoraka tla ICP MS metodom u ACME lab. i DL za AAS metodu u Analitičkom laboratoriju za analizu geoloških materijala RGN fakulteta Sveučilišta u Zagrebu prikazani su u Tablici 4.1. Oznaka IGP za vrijednost sadržaja nekog elementa označava da je ta vrijednost izvan granica pouzdanosti. Formula za njegov izračun je: IGP = 10 x detekcijski limit (Pr. 1).

Tablica 4.1. *Detekcijski limiti za kemijske analize za ICP MS i AAS metode*

Element	ICP MS		AAS
	Donji detekcijski limit (DDL) *mg/kg	Gornji detekcijski limit (GDL) mg/kg	Donji detekcijski limit (DDL) mg/kg
As	0,10	10 000	-
Ba	0,50	10 000	-
Cd	0,01	2 000	-
Co	0,10	2 000	-
Cr	0,50	10 000	0,072
Cu	0,01	10 000	0,010
*Hg	*5,00	*50	-
Mo	0,01	2 000	-
Ni	0,10	10 000	0,027
Pb	0,01	10 000	0,073
Tl	0,02	1 000	-
V	2,00	10 000	-
Zn	0,10	10 000	0,006

*za Hg DDL je u µg/kg

4.2.5. Sekvencijska ekstrakcijska analiza, SEA (engl. *sequential extraction analysis*)

Poznavanjem ukupne koncentracije nekog metala u tlu ne može se točno procijeniti njegov utjecaj na okoliš i eventualno onečišćenje. Bitno je u kakvoj formi se metal nalazi, a time i kolika i kakva je njegova mobilnost i biodostupnost. Termin „dostupnost“ (engl. „*availability“*) se u zadnje vrijeme opisuje kao geodostupnost, geokemijska dostupnost, biogeokemijska dostupnost i biodostupnost (SMITH & HUYCK, 1999). „Geodostupnost“ (engl. „*geoavailability“*) definira se kao dio totalnog sadržaja kemijskog elementa ili spoja u

zemljinom materijalu koji može biti oslobođen u tlo (okoliš). „Geokemijska dostupnost“ (engl. „*geochemical availability*“) je definirana kao frakcija kemijskog elementa koja sudjeluje u procesima transporta koji utječu na prostornu distribuciju i promjene tokom vremena. „Biogeokemijska dostupnost“ (engl. „*biogeochemical availability*“) se izračunava kao omjer totalnog sadržaja u tlu i koncentracije elementa u otopini tla. „Biodostupnost“ (engl. „*bioavailability*“) je frakcija elementa dostupna organizmima.

Sekvencijska ekstrakcijska analiza je sukcesivna kemijska tehnika koja ekstrahira metale i druge elemente iz čvrstih uzoraka (tlo, sediment, otpad) po redosljedu njihove topivosti u različite geokemijske frakcije. Svaka sljedeća frakcija otapa i odstranjuje iz sustava specifičnu fazu s asociranim metalima vezanim za nju (Sl. 4.4.). Svrha sekvencijske ekstrakcije analize je istražiti kako bi se metali otpuštali u okoliš u različitim okolišnim uvjetima. Na taj način se može procijeniti njihova dostupnost i potencijalna mobilnost u okolišu. Ovom metodom se može sekvencijski ekstrahirati metale u 2, 3, 4, 5, 6 ili 7 frakcija. Postoji više razvijenih metoda za sekvencijsku ekstrakciju analizu a najčešće korištene su: Tessier, Community Bureau of Reference (BCR), Short, Galán i Geological Society of Canada (GCS) (ZIMMERMAN & WEINDORF, 2010).

Tessier je definirao pet sukcesivnih ekstrakcija metala iz uzorka (TESSIER i dr., 1979). Frakcija 1 je izmjenjiva (*engl. exchangeable*) i u njoj su ioni metala adsorbirani u tlu. U frakciji 2 metali su vezani na karbonate (*engl. bound to carbonates*). Ona je osjetljiva na promjene pH vrijednosti. Metali vezani na željezne ili manganske okside (*engl. bound to iron and manganese oxides*) izdvajaju se u frakciji 3 . Fe i Mn oksidi tvore nodule, konkrecije, cement između čestica ili omotač oko čestica i izvrsni su skupljači metala. Nestabilni su u reduktivnim uvjetima. U frakciji 4 metali su vezani na organsku tvar (*engl. bound to organic matter*). Organska tvar rado akumulira metale. Ona se razgrađuje u oksidacijskim uvjetima. Zadnja frakcija 5. je rezidualna (*engl. residual*). Kad se prve četiri frakcije maknu, ostatak bi se trebao sastojati od primarnih i sekundarnih minerala koji sadržavaju metale u kristalnoj rešetki. Ne očekuje se da ovako vezani metali budu otpušteni u okoliš pod uvjetima koji vladaju u prirodi. Da bi se oni razorili u laboratoriju ih se tretira jakim kiselinama.

Community Bureau of Reference (BCR) procedura razlikuje se od Tessierove metode u spajanju prve i druge frakcije (URE i dr., 1993; ZIMMERMAN & WEINDORF, 2010). European Commision predložila je proceduru koja se sastoji od tri koraka, s time da se

materijal preostao nakon trećeg koraka (ostatak) tretira zlatotopkom. Cilj je podatke SEA analize sedimenta i tla moći komparirati na nivou EU. Komparabilnost podataka dobivenih SEA-om je postignuta, iako su i dalje ostali problemi između laboratorija (RAURET i dr., 1998; 2001).

Osim najčešće korištenih SEA-a po Tessier-u i BCR-u u određenim slučajevima koriste se i Maiz – Short procedura, Galánova procedura i metoda koju je razvio Geological Society of Canada (GCS). **Maiz** je usporedio Shortovu i Tessierovu proceduru i otkrio da kod Shortove SEA-e postoji jaka korelacija podataka za mnoge testirane metale (MAIZ i dr., 2000). Razvio je Maiz – Short-ovu metodu koja je korištena za tla jako onečišćena rudarenjem, radom željezare i prometom u Španjolskoj. **Galánova procedura** se uglavnom koristi kod jako zagađenih tala kao što su ona pod utjecajem kiselih rudničkih drenažnih voda (engl. *"acid mine drainage"*). Metoda je korištena prilikom proučavanja tala povezanih s rijekama Río Tinto i Río Odiel. Metoda SEA-e **GCS** ima šest koraka jer dijeli Fe i Mn okside u dvije frakcije: u amorfne oksihidrokside i kristalizirane okside (HALL i dr., 1996).

Najveći problem i ograničenje sekvencijske ekstrakcijske analize je upotrijebiti odgovarajuće kemijsko otapalo koje će djelovati selektivno samo u jednoj geokemijskoj frakciji. U idealnom slučaju sredstva za ekstrakciju pojedine geokemijske frakcije bi trebala mobilizirati samo metale iz te frakcije. Nepotpuno otapanje u nekim fazama procesa i promjene pH otopine mogu dovesti do re-adsorpcije i re-distribucije nekih metala (GLEYZES i dr., 2002). KHEBOIAN & BAUER (1987) su eksperimentalno pokazali redistribuciju Cu, Pb i Zn. Redistribucija olova iz FEMN ili ORG frakcija moguća je čak do rezidualne frakcije. Moguće objašnjenje je da olovo može biti adsorbirano na Fe okside na jako niskoj pH vrijednosti < 3 što je slučaj u svim frakcijama. Slično je i kod Cu i Zn. Osim nepotpunog otapanja, nedostatak selektivnosti otapala također je odgovoran za redistribiciju metala.

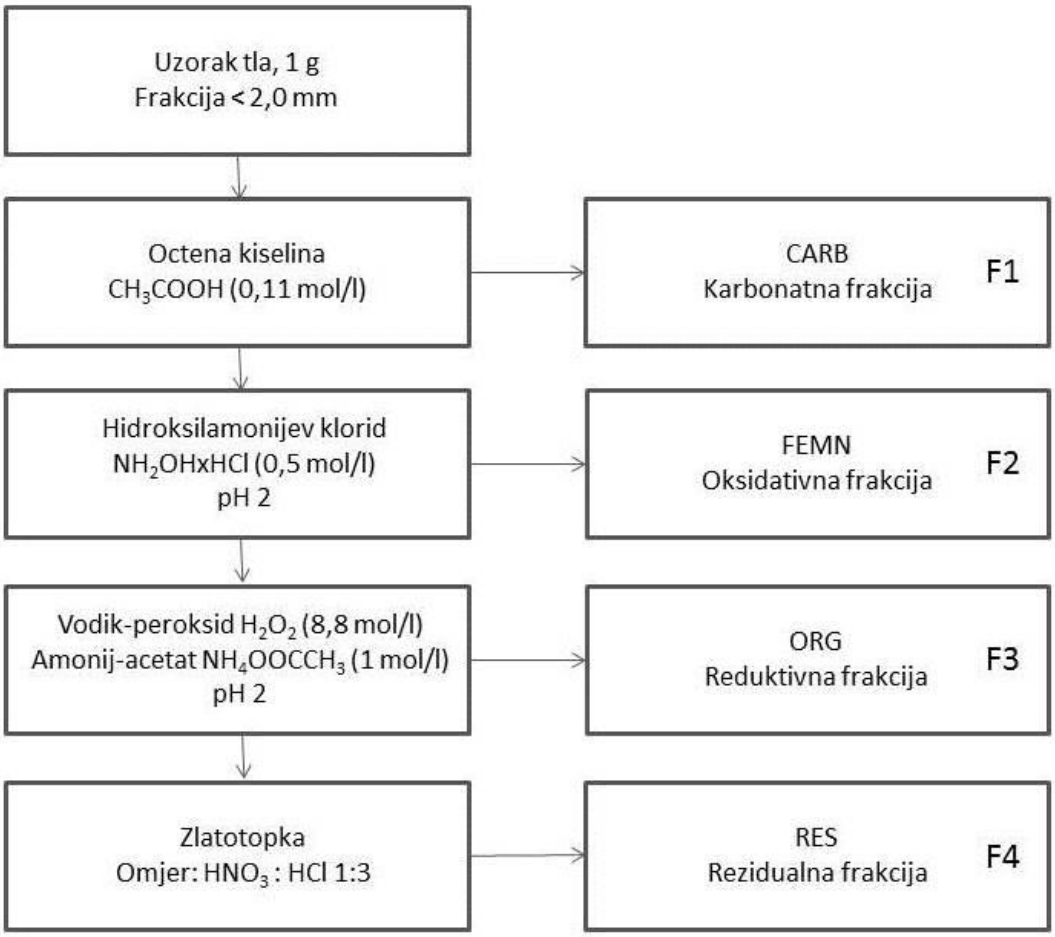
Iako postoje navedeni problemi i ograničenja upotrebe sekvencijske ekstrakcijske analize, ona je jako korisna u istraživanju okoliša i procjeni opasnosti od otpuštanja pojedinih metala u njega. To se posebno odnosi na urbani okoliš gdje su zahvati u okolišu i njegove promjene češće i veće, a to povećava i opasnosti od utjecaja onečišćenja okoliša s teškim metalima na ljudsko zdravlje. Zato je potrebno dalje usavršavanje SEA, posebno poboljšanje selektivnosti i ostalih specifikacija reagenasa.

BCR procedura u svojoj prvoj frakciji (CARB) objedinjuje **izmjenjivu i karbonatnu frakciju** po TESSIERU i dr. (1979). Ova frakcija je osjetljiva na promjenu pH uvjeta. U njoj se nastoje postići dovoljno kiseli uvjeti za otpuštanje slabo adsorbiranih metala i otapanje karbonata. Zato se u CARB frakciji snizuje pH otopine uzorka na 5 s octenom kiselinom. U ovom koraku treba paziti da se vrijednost pH ne spusti previše i počne otapati Mn i Fe oksi-hidrokside, ali i da je dovoljno niska da otapa karbonate. Na ovoj pH vrijednosti otapa se kalcit, dok otapanje dolomita nije potpuno. Zato se Ca i Mg iz njega pojavljuje i u sljedećim frakcijama. Prilikom snižavanja pH vrijednosti, ne otapaju se samo karbonati nego i drugi spojevi osjetljivi na promjene pH. Ako je vrijednost pH 5, u otopini se razlažu i nestabilniji organski kompleksi koji na sebe mogu vezati metale.

Druga frakcija je otapanje **željeznih i manganskih oksi-hidroksida** (FEMN). Ovi oksidi u tlu mogu biti u vidu prevlaka na česticama tla, mogu biti vezivo između njih ili se nakupljati u konkrecijama i nodulama. Fe i Mn oksi-hidroksidi su termodinamički nestabilni u reduktivnim uvjetima. Da bi se postigli takvi uvjeti otopina se tretira s hidroksilamonij kloridom uz zagrijavanje na vodenoj kupelji. Manganski oksidi su nestabilniji i prvi se otapaju, zatim se otapaju amorfni željezni oksi – hidroksidi i na kraju kristalizirani oksi-hidroksidi (GLEYZES i dr., 2002).

U trećoj, **organo – sulfidnoj frakciji** (ORG) izlužuju se elementi vezani za organske i sulfidne spojeve. Metali se rado vežu na različite forme organske materije kao što su živi organizmi, organske prevlake na česticama tla, detritus, humus i slično. U oksidacijskim uvjetima dezintegrira se organska tvar i mobiliziraju se metali vezani na nju. U ovoj frakciji se koristi vodikov peroksid, iako on ne otapa sve organske spojeve. Neotopljena može ostati organska tvar slične građe kao parafin i ona rezistentnih struktura (TESSIER i dr., 1979).

Nakon otapanja prve tri frakcije u uzorku ostaje **čvrsti ostatak** koji se sastoji od primarnih i sekundarnih silikatnih minerala, rezistentnih sulfida i malog udjela rezistentne organske tvari u kojima su elementi u tragovima. Elementi su vezani unutar kristalne rešetke i teško se mogu mobilizirati u prirodi. Ova frakcija se zove rezidualna (RES). Da bi se ona razorila potrebne su jake kiseline ili kombinacija više njih (nitratna, kloridna, perkloratna i fluorovodična) koje se zagrijavaju ili zlatotopka koja se ovdje koristila ($HCl : HNO_3$) = 1 : 3).



Slika 4.4. *Shema sekvencijske ekstrakcijske analize*

4.3. Kontrola kvalitete

4.3.1. Kontrola kvalitete uzorkovanja

Da bi se osigurala pouzdanost geokemijskih podataka rađena je i kontrola kvalitete prilikom uzorkovanja uzimanjem terenskih duplikata uzoraka (JOHNSON i dr., 2008; REIMANN i dr., 2008). Terenski duplikati se koriste za procjenu varijacija analitičkih rezultata uzoraka uzetih na istom mjestu odnosno u neposrednoj blizini. Također je bitno za predviđanje hoće li analitički rezultati biti isti ako se drugi put uzorkuje na istom mjestu. Procjena varijabilnosti rezultata na terenu je posebno važna za monitoring (REIMANN i dr., 2008). Zato se prilikom uzorkovanja uzima 5 - 10 % duplih uzoraka. Dupli uzorci trebaju biti raspršeni na cijelo istraživano područje tj. ne smiju biti uzeti po redu i biti grupirani samo u jednom dijelu terena.

4.3.2. Kontrola kvalitete geokemijskih analiza

Preciznost je ponavljanje - „blizina“ rezultata dobivenih ponavljanjem kemijske analize istog uzorka. Ona pokazuje raširenost ili varijabilnost ponovljenih mjerenja istog uzorka tj. koliko je precizno određena koncentracija nekog elementa u uzorku. Razlikuje se preciznost dobivena ponavljanjem kemijske analize na uzorku – ponovljivost (*engl. repeatability*) i preciznost dobivena kemijskom analizom istog uzorka nakon određenog vremenskog perioda od nekoliko dana ili tjedana – mjerna obnovljivost (*engl. reproducibility*). Preciznost nije povezana s „istinitom“, pravom koncentracijom elementa u uzorku nego s distribucijom nasumične greške. Preciznost je u direktnoj relaciji sa standardnom devijacijom. Niska standardna devijacija upućuje na visoku preciznost. Ona se obično povezuje sa srednjom vrijednošću i izračunava kao koeficijent varijacije (CV) u postotcima. Formula za izračuna je: C.V. (%) = (SD / X) * 100, gdje su SD - standardna devijacija; X - aritmetička sredina.

Točnost (engl. *accuracy*) je odstupanje mjerenih podataka uzorka od mjerenih vrijednosti međunarodnog geokemijskog standarda (Eng. *standard reference material - SRM*). S točnošću se utvrđuje prisutnost sistematske greške. Analitički rezultati mogu biti točni, ali to ne znači da su istiniti. Točnost se izračunava prema formuli: točnost (%) = (izmjerena koncentracija / koncentracija) x 100.

Kvaliteta mjerenih podataka tj. preciznost i točnost korištene analitičke metode određuje se dodavanjem ponovljenih uzoraka i standarda u set uzoraka pripremljenih za kemijske analize (REIMANN i dr., 2008).

4.3.3. Kontrola kvalitete za sekvencijsku ekstrakcijsku analizu

Preciznost za sekvencijsku ekstrakcijsku analizu dobivena je mjerenjem uzorka tla u tri ponavljanja za redom. Točnost rezultata sekvencijske ekstrakcijske analize određena je usporedbom sa standardnim uzorkom BCR – 701.

4.3.4. Kontrola kvalitete za elemente analizirane s dvije analitičke metode

Uzorci tla se mogu analizirati s više analitičkih tehnika. Dobiveni rezultati mogu poslužiti kao dodatna kontrola kvalitete. Usporedbu rezultata moguće je napraviti grafičkim prikazom ili statističkim testovi kao što su t-test ili Wilcoxon test (REIMANN i dr., 2008). Uzorci tla iz pedoloških jama su analizirani ICP MS-om i AAS-om na pet teških metala Cr, Cu, Ni, Pb i Zn.

4.4. GIS obrada podataka

4.4.1. Formiranje baze podataka u GIS-u

Geografski informacijski sustavi (GIS) u širem smislu obuhvaćaju prostorne podatke i sve informacije vezane uz njih i softvere koji ih obrađuju. Takvi softveri u istom modelu implementiraju i tablične i grafičke podatke. Njihova struktura omogućuje i pohranjivanje različitih informacija kao što su topografski podatci, urbanistički planovi gradova, infrastrukturni planovi, geološki, geokemijski i drugi geoznanstveni podatci i slično. GIS baze podataka moraju biti međusobno komparabilne i kompatibilne bez obzira na izvore i tipove prostornih podataka.

Primjena GIS-a u djelatnostima koje uključuju i prostorne i opisne informacije porasla je povećanjem hardverskih i softverskih kapaciteta. Intencija je da u skoroj budućnosti u GIS formatu budu svi prostorni podaci. Kompleksnost i posebni zahtjevi u geoznanosti i općenitost GIS softvera, tj. nepostojanje specijaliziranog GIS programa za obradu geoznanstvenih podataka nametnuli su potrebu osmišljavanja i izrade specijaliziranih geoznanstvenih baza podataka. Počeci kreiranja geoloških baza u GIS tehnologiji vezani su za šezdesete godine prošlog stoljeća, ali tek je povećanje hardverskih mogućnosti omogućilo njihovu široku primjenu u devedesetim godinama (ŠORŠA, 2009). Danas je upotreba georeferenciranih podataka i u geologiji i geokemiji postala standard. Najčešće su u geološkim službama, prema GIS standardima, strukturirane digitalne geološke baze podataka u okviru kojih su razvijeni i moduli za geokemijske podatke. Takva baza je razvijena u BGS u devedesetim godinama prošlog stoljeća (COATS & HARRIS, 1995). U Hrvatskom geološkom institutu je u tijeku implementacija Geološkog informacijskog sustava nazvanog GEOLIS (ŠORŠA, 2009).

Upotreba GIS tehnologije u izradi karata izmijenila je sam pojam i funkciju karte. Karta više nije samo medij za prikazivanje finalnih rezultata. Digitalne karte su interaktivne. Svakodnevno se mogu nadograđivati s novim informacijama. Njima se mogu dodati novi slojevi (engl. *layers*) različitih podataka: geokemijskih, ekoloških za sustavno praćenje izvora onečišćenja, analize i predviđanje geohazarda, infrastrukturnih, urbanističkih planova, lokacija odlaganja otpada, površine industrijskih zona, itd.

Papirnati ispis karte sadržava samo relevantne informacije za pojedinačnu svrhu u određenom trenutku. Već sljedeći ispis karte može biti izmijenjen s drugim podatcima iz baze. Izrada karata postaje sinteza znanstvenih spoznaja i naprednih tehnologija i rezultira geovizualizacijom (engl. *geovisualization*). Geovizualizacija intergrira znanstvenu vizualizaciju koja omogućava da se znanstvene teorije, metode i sredstava upotrijebe za vizualna istraživanja, analize, sinteze i prezentiranje geoprostornih podataka (KRAAK, 2004).

Baza podataka za projekt URGE u Sisku kreirana je u GIS softveru ArcInfo®. Svi prikupljeni podatci pohranjeni su u nju. Oni obuhvaćaju: terenska zapažanja, rezultate kemijskih i ostalih analiza, univarijantne i multivarijantne rezultate statističke obrade, analitičke rezultate, monoelementne karte prostorne raspodjele potencijalno toksičnih elemenata i geokemijske karte rezultata faktorske analize. Osim navedenih podataka u istoj bazi su spremljene i georeferencirana geološka, hidrogeološka i pedološka karta, ortofoto snimke, topografske karte mjerila 1 : 25 000, karta minske situacije na širem području istraživanja, karta stare industrije, GUP grada Siska i druge karte i izvješća.

4.4.2. Generiranje geokemijskih karata

S obzirom da su geokemijski podatci prostorno ovisni, geokemijske karte su pogodne da bi se na pregledan način prikazala prostorna raspodjela elemenata. One mogu biti karte distribucije pojednačnih elemenata u prostoru, geokemijskih anomalija i rezultata statističke obrade geokemijskih podataka. Na njima su lako uočljivi mnogi antropogeni utjecaji. Također se može utvrditi i geogeni pozadinski šum. Geokemijske karte mogu pokazati i povijesni razvoj područja. Ako je grad formiran u antičko vrijeme, tragovi zlata, srebra, bakra i drugih metala će to pokazati s povišenim koncentracijama u tlu na tom području. Zatim, ako je bilo tvornica na nekom mjestu u prošlosti, tragovi njihovog onečišćenja će biti vidljivi na kartama. S obzirom da je onečišćenje okoliša u gradovima povezano s gradskom upravom i odlukama koje ona mora donositi u gradskom planiranju, upotrebi ili prenamjeni zemljišta, geokemijske karte trebaju biti i lako „razumljive“ političarima.

Mjerilo na geokemijskim kartama ovisno je o gustoći mreže uzorkovanja, o načinu generiranja karata, svrsi karata i slično. Za izbor mjerila karte odlučujuće je da karta sadrži dovoljno informacija za njeno lako razumijevanje. Previše informacija kartu čini teško „čitljivom“ a ako je premalo podataka na karti ona ne ispunjava svoju svrhu. Iskustvo je

pokazalo da su karte prikazane na papiru A4 veličine najpogodnije za geokemijske karte urbanih područja na kojima se prikazuje samo jedan grad (REIMANN, 2005).

Urbano geokemijsko kartiranje kao neizostavan način prezentiranja i analize podataka upotrebljava geokemijske karte. Postoji više metoda za prikazivanje geokemijskih podataka na karti. Oni se mogu označiti s poligonima i simbolima na lokacijama uzorkovanja. Ovisno o tipu podataka i namjeni karte izabire se jedan način ili oba na istoj karti.

Geokemijske karte u ovom radu generirane su na tri načina: metodom pojedinačnih točaka, metodom inverzne udaljenosti (IDW) i krigingom. Geokemijske karte generirane s interpolacijskim metodama su dobre za veća ruralna područja jer su koncentracije ujednačenije i najčešće slijede regionalne trendove. Međutim, urbana područja imaju jako veliku varijabilnost i heterogenost podataka na malim udaljenostima i zato nisu pogodna za prezetiranje podataka s kartama generiranim interpolacijskim tehnikama. Stoga se za geokemijske karte urbanih područja preporuča upotreba točaka (krugova) jer one bolje prikazuju dobivene rezultate (FORDYCE i dr., 2005).

Na kartama prostorne distribucije pH vrijednosti i raspodjele potencijalno toksičnih elemenata korištene su dvije tehnike: **pojedinačne točke i IDW**, a za karte prostorne raspodjele faktorskih bodova upotrijebljena je **kriging metoda**. IDW metoda je izabrana zbog velikih varijacija vrijednosti na pojedinačnim točkama uzorkovanja unutar urbanog područja. IDW metoda naglašava vrijednost na pojedinačnoj točki. Time su izbjegnute greške u generiranju karata na većoj udaljenosti od točke. Kriging je izabran za predstavljanje faktorskih vrijednosti da se naglase „regionalni“ trendovi u istraživanom području. Zato na ovim kartama nisu niti generirane pojedinačne točke. Karte su iscrtane nakon (semi)variogram analize.

4.4.2.1. Metoda pojedinačnih točaka (engl. *dot maps*)

Metodom pojedinačnih točaka se na lokacijama uzorkovanja iscrtava neki točkasti simbol. Najčešće su to mali krugovi. Da bi se razlikovala koncentracija na pojedinim točkama, krugovi se mogu obojiti u različite boje, mogu se povećavati s povećanjem koncentracije ili može biti kombinacija boje i veličine kruga. Međutim, ako svaka koncentracija bude predstavljena jedinstvenom veličinom kruga, može se desiti da karta bude nepregledna ili čak nečitljiva. Zato se točke raspoređuju u klase. Sve točke iste klase iscrtavaju se u istoj veličini.

Klase se mogu odrediti proizvoljno, ovisno šta se želi istaknuti. Ako nas zanimaju geokemijske anomalije, tada će najmanje i najviše vrijednosti značajno odudarati u veličini kruga, a ostale klase međusobno neće imati tako značajnu razliku. Ako se generira više karta pojedinačnih elemenata pogodana je podjela i na percentile. Ako su klase u istim percentilima, geokemijske karte različitih elemenata će biti lakše usporedive (ALBANESE i dr., 2008).

4.4.2.2. Metoda inverzne udaljenosti (engl. *Inverse Distance Weighting*; IDW)

IDW je deterministička metoda koja interpolira vrijednosti između točaka jednostavnim logaritmom. On se temelji na promjeni utjecaja točke s povećanjem udaljenosti od nje. Utjecaj točke je najveći u njenoj blizini i slabi s udaljavanjem od nje. Način smanjivanja njenog utjecaja s povećanjem udaljenosti od nje kontrolira se izabranim **eksponentom udaljenosti** (engl. *power, p*). Ako je p = 0, nema smanjivanja utjecaja s povećanjem udaljenosti od mjerene točke. Sve nemjerene točke između dobivaju prosječnu vrijednost okolnih izmjerenih točaka. S povećavanjem eksponenta udaljenosti, smanjuje se utjecaj udaljavanjem od mjerene točke. Optimalna vrijednost za *p* je najčešće 2 (JOHNSTON i dr., 2001).

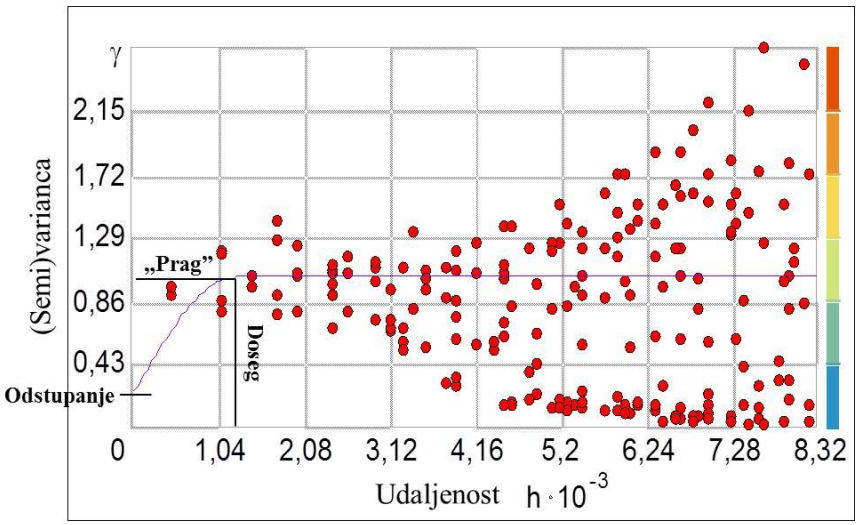
Utjecaj točke se limitira na određenu udaljenost i određen broj susjednih mjerenih točaka. Osim veličine udaljenosti, određuje se i njen oblik. Najčešće su to kružnice ili elipse oko lokacije mjerenja. S obzirom da se na mjerenim točkama, na geokemijskoj karti nalaze prave vrijednosti, ako su one znatno veće ili manje od okolnih mjerenja, mogu se na karti pojaviti istaknuti „otoci“ ili „oči“. To se nastoji izbjeći podešavanjem vrijednosti eksponenta udaljenosti i promjera utjecaja lokacije mjerenja na okolne lokacije.

4.4.2.3. Kriging

Kriging je geostatistička tehnika za generiranje karata. Ovom metodom se procjenjuje vrijednost varijable u točkama odabrane mreže (grida). Na temelju okolnih poznatih vrijednosti, metodom kriginga procijenjuje se svaka točka mreže i dodjeljuje joj se određeni težinski koeficijent. Težinski koeficijent je procjena utjecaja date točke na ukupan izračun. Kvaliteta procjene težinskih koeficijenata ovisi o modelu (semi)variograma. **(Semi)variogram** je mjera varijabilnosti. Iz (semi)variograma se mogu iščitati relacije između parova točaka. U interpoliranju vrijednosti uzima se u obzir da utjecaj neke točke na

okoliš opada s povećanjem udaljenosti od nje. Važno je istaknuti da se u geostatističkoj literaturi koriste termini variogram i semivariogram. Semivariogram se definira kao polovica variograma, a ponekad su oni sinonimi. Neki autori predlažu izbjegavanje upotrebe izraza semivariogram i korištenje termina variogram (BACHMAIER & BACKES, 2011). S obzirom da je u ovom radu korištena literatura s različitim terminologijama, upotrebljavat će se termin (semi)variogram.

Prije generiranja karata, treba napraviti analizu modela (semi)variograma (Sl. 4.5.). Značajke (semi)variograma mogu se mijenjati s promjenom njegovog odstupanja, dosega i/ili „praga“. (Semi)variogram se na određenoj udaljenosti izravnava. Udaljenost na kojoj počinje izravnavanje se zove **doseg** (engl. *range*). **„Prag“** (engl. *sill*) je vrijednost (semi)variance na točki gdje počinje izravnavanje (semi)variograma. **Odstupanje** (engl. *nugget*) je varijabilnost na udaljenostima manjim od tipične udaljenosti lokacija uzorkovanja, uključujući i greške mjerenja. **Greška mjerenja** nastaje kao posljedica mogućnosti nekoliko različitih procjena na istoj lokaciji. Promjenom vrijednosti odstupanja, mijenja se i izgled karte.



Slika 4.5. *Model (semi)variograma za kartu faktora 1*

4.5. Statistička obrada podataka

Statistička obrada podataka u geokemiji razlikuje se od obrade „klasičnih“ statističkih podataka. **Geokemijski podatci** su kompleksni i drugačiji od većine drugih podataka

(REIMANN i dr., 2011). Greške u njima su moguće od uzimanja uzorka na terenu, njegove pripreme u laboratoriju do kemijske analize. Raspon vrijednosti podataka je često veliki, a ekstremne vrijednosti mogu jako utjecati na statističku obradu. Geokemijski podatci najčešće nemaju normalnu raspodjelu. S obzirom da su vezani na točno određene lokacije uzorkovanja u prostoru, prostorno su ovisni. Geokemijski podatci su i složeni odnosno međusobno ovisni podatci u zatvorenom sustavu (engl. *compositional data*) (AITCHISON, 1986). Za složene podatke vrijedi pravilo da se bilo koja funkcija njihovog sastava može izraziti u omjerima komponenti tog sastava.

Detekcijski limit (DL) (engl. *detection limit*) je najniža vrijednost koja se može izmjeriti određenom laboratorijskom metodom (ROLLINSON, 1993). Analitički podatci čija je vrijednost ispod ili iznad detekcijskog limita trebaju se **urediti** prije statističke obrade. Postoji više načina pridruživanja numeričke vrijednosti DL-u. Najčešće se za vrijednosti koje su manje od DL-a upiše 1/2 vrijednosti DL-a, a za koncentracija koje su nemjerljive tj. daleko veće od mogućnosti mjerenja analitičkom tehnikom može se upisati brojka za 1 veća od maksimalne mjerljive vrijednosti (gornjeg detekcijskog limita, GDL). Ako je navedeno da je koncentracija nekog elementa u uzorku > 10 000, tada je upisano da je navedena koncentracija 10 001.

Ako više od 25 % uzoraka ima koncentraciju ispod detekcijskog limita preporuča se njihovo izbacivanje iz statističke analize (REIMANN i dr., 2002). Međutim, obično se „izbacuju“ iz analize elementi kojima je više od 50 % vrijednosti niže od DL-a.

4.5.1. Osnovni statistički pojmovi

Mjere centralne tendencije koje će se koristiti u statističkoj obradi podataka su: srednja vrijednost, medijan (centralna vrijednost), dominantna vrijednost i geometrijska sredina. **Srednja** vrijednost (engl. *mean*) je izračunata prosječna vrijednost. **Medijan** (engl. *median*) je vrijednost koja se u nizu rezultata poredanih po veličini, nalazi točno u sredini promatranog skupa podataka dijeleći ga na dva jednaka dijela. To je 50-ti percentil. **Dominantna** vrijednost (D) (engl. *mode*) je najčešće izmjerena vrijednost u nizu mjerenja.

Mjere varijabilnosti imaju za cilj prikazati u kolikoj mjeri distribucija vrijednosti podataka odstupa od centralne tendencije. To su raspon, srednje odstupanje, varijanca i standardna

devijacija. **Raspon** je razlika između najmanjeg i najvećeg rezultata. **Srednje odstupanje** je prosječna veličina odstupanja pojedinačnih rezultata bez obzira na smjer odstupanja. **Varijanca** je kvadrirano standardno odstupanje. Drugi korijen iz varijance je **standardna devijacija** (SD). Ona se koristi kao standard za mjerenje varijabilnosti rezultata. SD pokazuje odstupanje od aritmetičke sredine i da li je ona dobar ili loš reprezentant rezultata. Ako se aritmetičkoj sredini s jedne i s druge strane doda vrijednost standardne devijacije obuhvatit će se 68 % svih rezultata u normalnoj raspodjeli. Ako se aritmetičkoj sredini „doda“ lijevo i desno dvije SD obuhvatit će se 95,44 % rezultata. A ako joj se na isti način doda 3 SD obuhvatit će se 99,73 % rezultata. Standardana devijacija se računa samo uz aritmetičku sredinu.

Percentili su vrijednosti koje dijele koncentracije određenog elementa u bazi podataka na 100 jednakih dijelova. Tako, npr. 75-ti percentil predstavlja 75 % izmjerenih koncentracija nekog elementa koje se nalaze ispod te koncentracije. **Kvartil** dijeli set podatka na 4 jednaka dijela prema njihovoj koncentraciji.

Normalna raspodjela je simetrična raspodjela rezultata mjerenja koji pokazuju tendenciju grupiranja oko jedne središnje vrijednosti i tendenciju raspršivanja oko te vrijednosti. **Koeficijent asimetrije** (engl. *skewness*) je odstupanje distribucije vrijednosti od simetrije. Ona je mjera simetrije raspodjele podataka oko njihove prosječne vrijednosti.

Za geokemijske podatke karakteristična je njihova „iskošenost“ (engl. *skewed*) udesno. Da bi se postigla normalna distribucija podataka, oni se trebaju **transformirati**. U geokemiji se najčešće koriste log-transformacije. Log-transformacijama reduciraju se visoke i povećaju male vrijednosti podataka. Isto tako se povećava komparabilnost između varijabli.

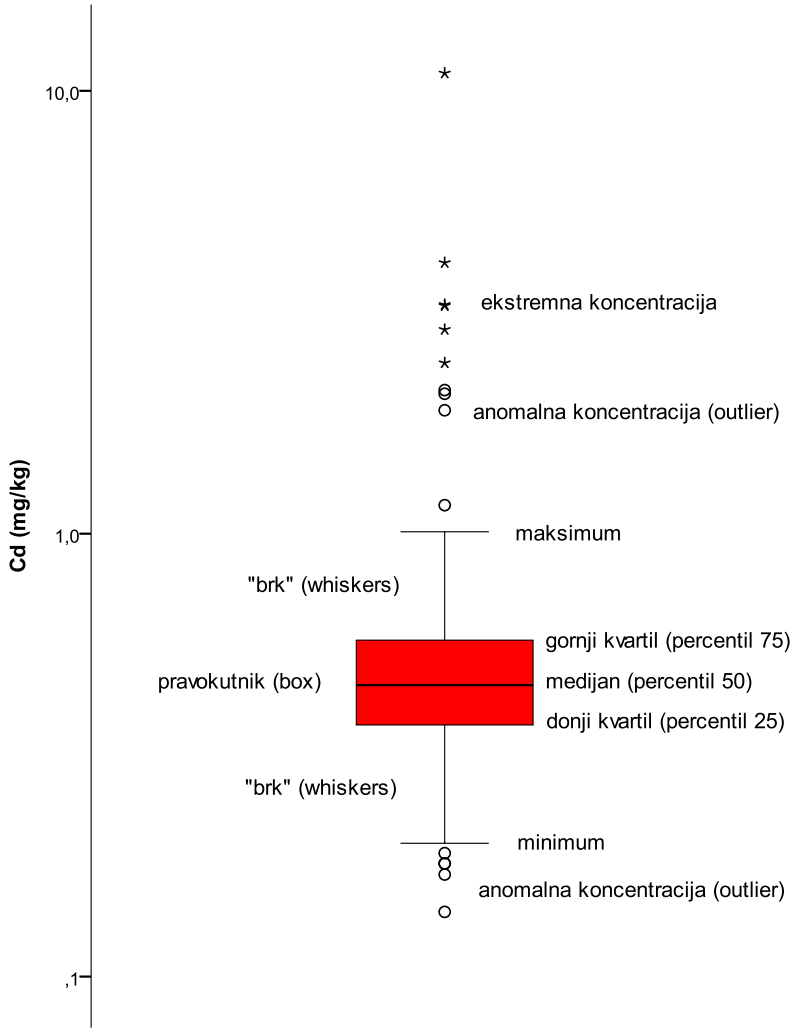
Log-normalna distribucija znači da log-transformirani podatci slijede normalnu distribuciju. Prirodni podatci, pa tako i sadržaj elemenata u tragovima imaju približno log-normalnu raspodjelu ($\log_{10}$). Zato se ona najčešće i koristi za njihovu transformaciju. REIMANN i FILZMOSER (2000) su zaključili da je najviše geokemijskih podataka između normalne i lognormalne distribucije. REIMANN i dr. (2008) preporučuju da se podatci transformiraju prirodnim logaritmom (ln) ili na bazi 10 logaritma (log10).

4.5.2. Univarijantna statistika

Univarijantne statističke metode uključuju promatranje samo jedne varijable. Njima se obrađuju informacije pojedinačnog elementa. Najčešće se te informacije prikazuju i grafički histogramima i boxpolotovima.

Ispitivanje učestalosti (frekvencije) i raspona distribucije vrijednosti nekog elementa može se odrediti **histogramom** tog elementa. Iz histograma je vidljiv i tip distribucije (normalna ili asimetrična) te anomalne i ekstremne vrijednosti. Stupci u histogramu su klase intervala, a njihova visina je proporcionalna frekvenciji klase.

Dijagram s pravokutnikom (Box and whiskers plot) je pravokutnik (engl. *box*) oko centralne točke (median-a) koja predstavlja izabrani raspon (25-ti i 75-ti percentil) i „brk“ (engl. *Whiskers*) izvan pravokutnika koji također predstavlja selektirani raspon (minimum-maksimum) (Sl. 4.6.).



Slika 4.6. *Dijagram s pravokutnikom (Boxplot i whiskers dijagram)*

Boxplot dijeli vrijednosti koncentracije elementa u 4 jednaka dijela. Median je predstavljen ravnom crtom unutar pravokutnika (50-ti percentil). Donja granica pravokutnika je donji kvartil (25-ti percentil), a gornji rub pravokutnika je gornji kvartil (75-ti percentil). To znači da se unutar pravokutnika nalazi 50 % podataka. Ravne linije „brkovi“ koji se crtaju na gornjem i donjem rubu pravokutnika imaju dužinu do minimuma i maksimuma koji su niži od statističkih anomalnih vrijednosti. Svi podatci koji su izvan pravokutika i „brkova“ (box and whiskers-a) su anomalne i ekstremne koncentracije.

4.5.3. Multivarijantna statistika

Multivarijantna statistika opisuje skup procedura koje uključuju promatranje i analizu više od jedne statističke varijable. Geokemijski podatci su multivarijatni tj. oni imaju više varijabli za svaki uzorak. Varijable mogu biti analizirani kemijski elemenati, pedološke značajke, različite analize, terenska zapažanja i slično. Geokemijski podatci su međusobno ovisni i visoko korelativni te kao takvi pogodni za multivarijantnu statističku analizu.

Faktorska analiza (FA) je statistička tehnika s kojom se reduciraju informacije koje su sadržane u velikom broju varijabli u manji broj zajedničkih faktora uz njihov minimalan gubitak. U postupku FA dobiveni broj faktora je manji nego broj varijabli. Faktori su linearna kombinacija izvornih varijabli. Izvorne varijable se zovu i **manifestne** varijable. U postupku FA manifestne varijable se povezuju u manji broj **latentnih** faktora. U FA prvo se određuju faktori, zatim se objašnjava veći broj izvornih varijabli na osnovi manjeg broja dobivenih faktora. Na taj način se identificiraju značajke seta podataka koje se ne mogu odmah uočiti i detektiraju se skrivene strukture u multivarijantnim podatcima. Svaki faktor ima potpuno drugačije ponašanje od ostalih faktora. S faktorskom analizom se također nastoji postići bolje razumijevanje između pojedinačnih varijabli.

Termin „faktor“ u primjenjenoj geokemiji je jednak terminu „kontrola procesa“ (REIMANN i dr., 2008). Faktorska analiza je dobra za prezentiranje esencijalnih informacija u setu geokemijskih podataka. U geokemijskom kartiranju se u tom smislu može umjesto pojedinačnog prikaza elemenata na kartama prikazati samo faktore koji se sastoje od više elemenata i objašnjavaju procese od svih njih zajedno. Takav način prikazivanja geokemijskih informacija može pokazati i neke zajedničke karakteristike pojedinačnog faktora koji ne bi

bili vidljivi na kartama pojednačnih elemenata. Faktorska analiza je jako dobra metoda za otkrivanje skrivenih struktura između elemenata u multielementnom setu podataka.

Nedostatak FA-e je da se statistički rezultati mogu „namjestiti“ u cilju dokazivanja neke pretpostavke. Isto tako je potrebno poznavati osnovne principe FA za njeno uspješno izvođenje (REIMANN i dr., 2008).

Nisu svi podatci pogodni za faktorsku analizu. Na uređenim i transformiranim geokemijskim podatcima treba provjeriti jesu li pogodni za FA izračunom **korelacijske matrice** (engl. *correlation matrix*). Takva matrica je primjerena zato što su varijable (kemijski elementi) mjereni u različitim jedinicama. **Korelacija** je uzajamni odnos manifestnih varijabli. **Koeficijent korelacije** (r) pokazuje stupanj linearne zavisnosti između varijabli. On je viši što je veća međusobna usklađenost pojava tj. obrazac njihovog ponašanja pravilniji i dosljedniji. Potpuna korelacija u matrici je na glavnoj dijagonali i iznosi 1. Ona se zasniva na ukupnoj varijanci. Reducirana korelacijska matrica na glavnoj dijagonali ima vrijednosti procjene komunaliteta jer se zasniva samo na zajedničkoj varijanci. Ako su varijable nezavisne koeficijent korelacije je jednak 0, ali obrnuto ne vrijedi (ako su dvije varijable zavisne njihov koeficijent korelacije može biti jednak 0). To je zato što koeficijent korelacije ustanovljava jedino linearnu zavisnost između varijabli. On može biti pozitivan i negativan. Ako je negativan npr. ako je r = -0,50 ta vrijednost je veća od r = -0,20. Što je koeficijent bliži 1 ili -1 veća je i korelacija između varijabli. Ako u korelacijskoj matrici ima samo nekoliko koeficijenata korelacije > 0,3 podatci nisu pogodni za faktorsku analizu (TABACHNICK & FIDELL, 2001). Nadalje, da bi se odredila mjera podobnosti korelacijske matrice za faktorizaciju provode se testovi značajnosti korelacijske matrice. Najčešći su Kaiser-Meyer-Olkinov test (KMO) (KAISER, 1970) i Bartlettov test sfericiteta (BARTTLET, 1950).

Kaiser-Meyer-Olkinov test dovodi u omjer sumu svih promatranih korelacijskih koeficijenata u matrici u odnosu na parcijalne korelacijske koeficijente. Parcijalna korelacija je mjera jačine relacije između bilo koje dvije varijable. Velika KMO vrijednost je dobra jer pokazuje da se korelacije između parova varijabli mogu objasniti s drugim varijablama.
Formula za izračun:

$$\text{KMO} = \frac{\text{zbroj promatranih korelacijskih koeficijenata}}{\text{zbroj promatranih korelacijskih koeficijenata + zbroj parcijalnih korelacijskih koeficijenata između svih parova varijabli}}$$

Vrijednost KMO-a može biti 0 - 1. KAISER & RICE (1974) propisuju da je vrijednost KMO-a oko 0,9 izvrsna; oko 0,8 vrlo dobra; oko 0,7 dobra; oko 0,6 osrednja; oko 0,5 loša, a ako je < 0,5 je neprihvatljiva i podatci nisu pogodni za FA.

Barttletov test sfericiteta komparira korelacijsku matricu s matricom identiteta. Matrica identiteta je ona matrica koja na dijagonali ima sve jedinice a izvan dijagonale sve nule. To znači da su sve varijable savršeno korelirane same sa sobom i u nekom stupnju su korelirane jedna s drugom. Ako je korelacijska matrica, matrica identiteta onda FA na podatcima nije moguća. Međutim, ako je signifikantnost < 0,05 podatci se mogu korelirati i pogodni su za faktorizaciju.

Za ekstrakciju faktora koristi se više metoda. Ekstrakcijskom metodom **analize glavnih komponenti** (engl. *principal component analysis;* ***PCA***) formiraju se korelativne linearne kombinacije promatranih faktora koje se nazivaju glavne komponente ili faktori. Prvi faktor je kombinacija varijabli (elemenata) koji ima najveću vrijednost objašnjene varijance u setu podataka. Drugi faktor ima drugu po veličini vrijednost objašnjene varijance i on nije koreliran s prvim faktorom. Svaki sljedeći faktor objašnjava sve manju vrijednost varijance i nije koreliran s predhodnim faktorom. Ekstrakcijom novih faktora, njihova varijanca postaje sve manja jer uvijek izdvajamo faktor najveće varijance iz preostalog varijabiliteta.

Varijanca svake izvorne (latentne) varijable može se podijeliti na dva dijela: na specifičnu i zajedničku varijancu. **Specifična varijanca** je doprinos varijanci pojedinačne varijable. **Zajednička varijanca** je dio totalne varijance koji je uvjetovan zajedničkim faktorima tj. to je onaj dio varijance koji varijabla dijeli s drugim varijablama. To je **komunalitet** (engl. *communality*) varijable. On pokazuje koliko se dvije varijable mijenjaju zajedno za razliku od specifične varijance koja pokazuje koliko se jedna varijabla mijenja. Komunalitet je jednak zbroju svih kvadriranih faktorskih optrećenja za svaki faktor koji je asociran s promatranom varijablom. Vrijednost komunaliteta može biti između 0 i 1. Nula znači da zajednički faktor uopće ne objašnjava varijancu, a 1 znači da se varijabla može potpuno objasniti i da zajednički faktor objašnjava cijelu varijancu.

Broj faktora se odabire tako da se izgubi što manje informacija. Znači da su u jednoj grupi varijabli koja predstavlja jedan faktor, varijable jako korelirane. Varijabilnost sadržana u svakom pojedinačnom faktoru izražava se kao **vlastita vrijednost** (*eigenvalue*; German:

eigen – vlastita i engl.*value* - vrijednost). Vlastita vrijednost je ukupna objašnjena varijanca sa svakim pojedinačnim faktorom. Bilo koji faktor koji ima eigenvalue < 1 nema dovoljno objašnjene ukupne varijance da bi bio poseban faktor i zato se on zanemaruje. Proizilazi da odluka koliko faktora se zadržava ovisi o veličini vlastite vrijednosti. Prema Kaiserovom kriteriju (KAISER, 1960), rezultat komponenti (engl. *component score*) ima negativnu pouzdanost ako je vlastita vrijednost manja od jedinične vrijednosti (< 1). Svaki faktor koji ima eigenvalue > 1 objašnjava određeni postotak varijance. Kumulativni zbroj tih postotaka je **ukupni postotak objašnjene varijance** za zadržani broj faktora.

Za određivanje broja faktora, osim vlastite vrijednosti > 1, može se iscrtati i **scree dijagram** (engl. *screeplot*; *scree* je hrpa). To je dijagram varijance asocirane sa svakim faktorom. Na njemu se dužinama povezuju točke u ravnini, čija je apscisa jednaka rednom broju faktora, a ordinata veličini vlastite vrijednosti. S obzirom da su vlastite vrijednosti poredane u padajući niz, dobivena izlomljena linija je opadajuća. Scree dijagram se također koristi da bi se odredilo koliko faktora treba zadržati. U idealnom slučaju na dijagramu se vidi jasan pregib između strmog dijela i ravnog dijela „repa“. Broj faktora koji se nalaze na strmom dijelu do pregiba se zadržava. Smatra se da je za preostale faktore koji se nalaze nakon točke pregiba, vlastita vrijednost premala i da se značajno ne razlikuju.

Metodom PCA ekstrakcije faktora dobiva se **nerotirana komponentna matrica**. Ona pokazuje kako se svaka varijabla (kemijski element) korelira sa svakim od preostalih faktora. Negativne i pozitivne korelacije imaju istu težinu. Ova komponentna matrica je teška za interpretaciju. Da bi se faktori lakše interpretirali treba ih rotirati. Najčešće se koristi **varimax metoda rotacije** koja minimizira broj varijabli koje imaju veliko optrećenje za pojedini faktor. To je ortogonalna rotacija faktora u kojoj oni nemaju međusobne korelacije. Rotacijom faktora dobiva se **rotirana faktorska matrica**. **Faktorsko opterećenje** (engl. *factor loading*) u faktorskoj matrici je korelacija između promatrane varijable (elementa) i pojedinog faktora. Što je veća vrijednost za faktorsko optrećenje promatranog elementa to je veća njihova međusobna relacija.

Faktorski bodovi (engl. *factor scores*) se nazivaju i komponentni bodovi (engl. *component scores*). Oni su izračun za svaki uzorak (red) i za određeni faktor (kolona). Izračunati koeficijenti faktorskih bodova variraju ovisno o faktoru. Tako se u završnom koraku faktorske analize kreira nova varijabla za svaki pojedinačni uzorak i to za svaki faktor. Faktorski bodovi

se pohranjuju kao nove varijable, i ovisno o broju faktora toliki broj kolona se dodaje u bazu. Na temelju njih u GIS-u se mogu izgenerirati **karte** za pojedinačne faktore.

4.6. Geokemijske karte prostorne raspodjele pojedinačnih PTE-a

Netipične vrijednosti, outlieri (engl. *outliers*) su anomalne i ekstremne koncentracije elementa koje značajno i vrlo značajno odstupaju od središnjih tendencija statističke raspodjele. One se izračunavaju na temelju percentila (REIMANN i dr., 2005; TUKEY, 1977). Formula za izračun outliera:

$$\textbf{\textit{anomalna vrijednost}} = Q_3 + h_1(Q_3 - Q_1);$$
$$\textbf{\textit{ekstremna vrijednost}} = Q_3 + h_2(Q_3 - Q_1);$$

Q_1 = donji kvartil (25-ti percentil); Q_3 = gornji kvartil (75-ti percentil); h_1 = 1,5 (faktor za anomalne vrijednosti) i h_2 = 3 (faktor za ekstremnu vrijednost).

Geokemijska raspodjela elemenata u prostoru može jako varirati. U cilju izdvajanja jako niskih ili jako visokih koncentracija nekog elementa, definira se **granična vrijednost** (engl. *threshold*) tog elementa. Sve vrijednosti koncentracije navedenog elementa koje su iznad ili ispod granične vrijednosti su pozitivne ili negativene **geokemijske anomalije**. Pozitivne geokemijske anomalije mogu ukazivati na rudnu mineralizaciju ili antropogeno onečišćenje. Ako su koncentracije preniske došlo je do osiromašenja tla određenim elementom što može upućivati na trošenje i odnošenje tog elementa i posredno njegovo nakupljanje na drugom mjestu. Između pozitivnih i negativnih geokemijskih anomalija nalaze se vrijednosti **geokemijskog pozadinskog šuma** (engl. *geochemical background*).

Geokemijski (prirodni, geogeni) pozadinski šum su vrijednosti elementa/tvari geogenog porijekla koje se nalaze unutar graničnih vrijednosti (*threshold-a*). Pozadinski šum se definira kao relativna mjera za razlikovanje između prirodnog izvora elemenata / tvari i antropogenih utjecaja na koncentraciju tog elementa / tvari na uzorak prema formuli:

pozadinski šum = temeljna vrijednost + antropogeni doprinos.

Termin **temeljna vrijednost** (engl. *baseline*) predstavlja koncentraciju elementa / tvari u okolišu u određenom vremenskom trenutku. Ona je zbroj geogenog pozadinskog šuma i antropogenog unosa nekog elementa. JOHNSON & ANDER (2008) su ga definirali formulom:

temeljna vrijednost X = f {A, B, C, D}.

X je element ili tvar koji je funkcija *f* od *1* do *n* uzoraka na različitim lokacijama u određenom vremenu;
A je definiran medij uzorkovanja;
B je metoda uzorkovanja;
C je način pripreme uzorka i
D je analitička metoda.

U cilju definiranja temeljne vrijednosti metodologija rada treba biti standardizirana. Prirodni, ali i antropogeni izvori mogu biti višestruki i različiti. Pozadinski šum se za razliku od temeljne vrijednosti određuje interpretacijom podataka. Razvijeno je više statističkih metoda za određivanje graničnih vrijednosti i anomalija nekog elementa.

Prilikom interpretacije rezultata kao relevantnu vrijednost za usporedbu povećanog ili smanjenog sadržaja nekog elementa u tlu uzima se vrijednost medijana (BIRKE i dr., 2011b). **Medijan** je bolji izbor za usporedbu od srednje vrijednosti. Naime, srednja vrijednost je jako ovisna o veličini i broju anomalnih vrijednosti, dok je medijan realnija centralna vrijednost. Za komparaciju sadržaja i raspodjele elemenata u tlu u urbanoj geokemiji preporuča se odrediti medijan vrijednosti samo za ruralnu okolicu. Tako se on može upotrijebiti kao pozadinski šum za interpretaciju geokemijskih karata cijelog istraživanog područja. U urbanom dijelu će te koncentracije biti znatno više od medijana zbog antropogenog onečišćenja.

Statistička obrada rezlutata iz područja istraživanja grada Siska i njegove ruralne okolice nije uključivala razdvajanje urbanih i ruralnih područja i poseban izračun medijana za ruralno područje. Za to postoji više razloga. Područje istraživanja ima različit matični materijal. Na području siliciklastičnog aluvija rijeka Kupe i Odre geogeno su značajno povišeni neki teški metali kojih nema u karbonatnom aluviju rijeke Save. Zatim, poljoprivredne površine se često

nalaze i u samom gradu ili u blizini industrijskih pogona gdje je antropogeni utjecaj tako jak da se one ne mogu tretirati kao ruralna neonečišćena okolica. Kada bi se njih i izdvojilo, ostao bi premali broj uzoraka i premala površina istraživanog područja relevantna za usporedbu. Usporedba sa širim područjem, kao što je područje Središnje Hrvatske iz Geokemijskog atlasa RH nije moguće, jer su metodologije pripreme uzoraka i analitičke obrade različite, a različita je i dubina uzorkovanja (HALAMIĆ & MIKO, 2009).

Elementi u tlu mogu biti: litogenog (geogenog), pedogenog i antropogenog porijekla. Geogeni elementi potječu iz matičnog supstrata. Pedogeno porijeklo imaju geogeni elementi izmijenjeni pedogenetskim procesima. Antropogeni elementi su dospjeli u tlo kao posljedica ljudskih aktivnosti (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007). Njihovi izvori mogu biti različiti: industrija, izgaranje goriva, ugljena, spaljivanje otpada, agronomske mjere, transport, urbanizacija i prijenos zrakom. Elementi antropogenog porijekla su često i potencijalno toksični elementi za ljudsko zdravlje i okoliš. PTE elementi dospijevaju u tlo na različite načine: njihovim direktnim unosom u tlo, ispuštanjem otpadnih voda ili padalinama i taloženjem iz zraka. Velika količina PTE-a se ispušta iz vozila i raznih dimnjaka u zrak. Oni su skloni pričvršćivanju na fine čestice (partikule) i prašinu u zraku, koje se zatim talože u tlu ili vodi. Udaljenost njihovog taloženja od izvora onečišćenja prvenstveno ovisi o smjeru puhanja vjetra i njihovoj težini, zatim topografiji terena i smjeru otjecanja vode (WONG, 2006). Za zdravlje ljudi su posebno opasne sitne čestice, jer se one lako udišu zajedno s PTE-ima.

4.7. Procjena rizika otpuštanja PTE-a iz tla u okoliš i utjecaja na zdravlje ljudi

4.7.1. Rizik otpuštanja PTE-a u tlo ovisno o pH vrijednosti tla

Ako se pH vrijednost u tlu snizi ispod određene veličine za pojedini metal, on će se mobilizirati u okoliš bez obzira na ostale pedofizikalne i pedokemijske značajke tla (MANSFELDT, 2011). Većina teških metala fiksirana je u tlu s višim vrijednostima pH. Sa smanjivanjem pH i povećanjem kiselosti tla povećava se i mogućnost njihovog prelaska u mobilnu fazu. Vrijednosti pH_{CaCl_2} za početak mobilizacije Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn u tlu prikazane su u Tablici 4.2.

Tablica 4.2. *Granična pH vrijednost za otpuštanje teških metala u okoliš (MANSFELDT, 2011)*

Element	**Cd**	**Co**	**Cu**	**Hg**	**Ni**	**Pb**	**Zn**
pH	6,5	5,5	4,5	4	5,5	4	5,5 – 6

4.7.2. Rizik od zakiseljavanja tla

Na rizik otpuštanja metala u okoliš utječu pedofizikalne i pedokemijske značajke tla. Puferni kapacitet tla je jedna od njih. Dobar **indikator pufernog kapaciteta** tla je omjer K = Al / (Ca + Mg + K), (TARVAINEN, 1996; BIRKE i dr., 2011a). Prema tom omjeru može se procijeniti koliki je rizik nagle promjene pH tla i njegovog zakiseljavanja. Ako je omjer K manji od 1 nema rizika od zakiseljavanja tla, za omjer K koji je između 1 i 2,5 rizik je mali, a za omjer veći od 2,5 postoji rizik od zakiseljavanja tla.

4.7.3. Procjena rizika za okoliš zbrajanjem CARB, FEMN i ORG frakcije

Sekvencijalnom ekstrakcijskom analizom uzoraka iz pedoloških jama izdvojene su četiri frakcije u kojima su teški metali Cr, Cu, Ni, Pb i Zn vezani. Teški metali koji se nalaze u rezidualnoj frakciji (RES) mogu se otopiti samo jakim kiselinama, a takvi uvjeti su malo vjerojatni u okolišu. Realna procjena rizika za okoliš i zdravlje ljudi dobiva se zbrajanjem prve tri frakcije: CARB + FEMN + ORG (MIKO i dr., 2003).

4.7.4. Procjena rizika otpuštanja metala u okoliš (engl. *risk assessment code, RAC*)

Dodatna evaluacija procjene rizika za okoliš zbog mogućnosti otpuštanja teških metala iz tla može se napraviti na temelju sadržaja metala u izmjenjivoj i karbonatnoj frakciji SEA-a po Tessierovoj metodi odnosno karbonatnoj frakciji po BCR metodi (RATH i dr., 2009; LIU i dr., 2010). U CARB frakciji metali su slabo vezani na površinu čestica tla i lako se mogu otpustiti u okoliš. Procjena rizika otpuštanja metala u okoliš temelji se na postotku ekstrakcije (E) izabranog metala asociranog u CARB frakciji (Tab. 4.3.). Formula za izračun E teškog metala u pojedinoj frakciji (LIU i dr., 2010) glasi:

$$E = \left(\frac{C_M}{\Sigma C_M}\right) \times 100$$

gdje je E postotak ekstrakcije metala u frakciji, C_M sadržaj metala u frakciji i ΣC_M ukupan sadržaj metala u cijelom uzorku (ΣC_M = CARB + FEMN + ORG + RES).

Tablica 4.3. *Kriteriji za procjenu rizika RAC (RATH i dr., 2009)*

Rizik	**Sadržaj metala u izmijenjivoj i karbonatnoj frakciji (%)**
nema rizika	< 1
mali rizik	**1-10**
srednji rizik	**11-30**
visoki rizik	**31-50**
jako visoki rizik	> 50

4.7.5. Potencijalni rizik za zdravlje ljudi prema upotrebi i namjeni zemljišta

Karte rizika generiraju se da bi se izdvojila onečišćena područja na kojima je sadržaj PTE iznad propisanih graničnih vrijednosti prema upotrebi i namjeni zemljišta. Potencijalni rizik od izloženosti nekom PTE-u u tlu može se odrediti omjerom rizika koji se dobije izračunom sadržaja izabranog metala u tlu i njegove zakonski propisane granične vrijednosti za lokaciju gdje je tlo uzorkovano (HOOKER & NATHANAIL, 2006). Formula za izračun omjera je:

$$RR_{elementa} = \frac{\text{koncentracija elementa u tlu}}{\text{zakonska granična vrijednost koncentracije elementa u tlu}}$$

$RR_{elementa}$ je omjer rizika (engl. *risk ratio*) za odabrani element.

Za procjenu **potencijalnog kumulativnog rizika** za okoliš i zdravlje ljudi upotrijebljen je sličan izračun rizika toksičnosti teških metala za okoliš prema graničnim vrijednostima za različitu namjenu zemljišta (RAPANAT & KORDÌK, 2003; RAPANAT i dr., 2008).

Formula za izračun je:

$$Q_{ERi} = \left(\frac{ACi}{RCi}\right) - 1$$

Q_{ERi} – koeficijent rizika za okoliš i-tog elementa koji prelazi graničnu vrijednost;

AC_i – analitička koncentracija i-tog elementa;

RC_i – zakonska granična koncentracija i-tog elementa;

I_{ER} – indeks okolišnog rizika (engl. *environmental risk index*) uzorka tla se računa prema formuli: $I_{ER} = \sum_{i=1}^{n} Q_{ERi}$.

Dio formule kojim se izračunava omjer analitičke koncentracije elementa i njegove granične vrijednosti je isti kod HOOKER & NATHANAIL (2006) i RAPANAT & KORDÌK (2003). Međutim, od tako dobivenog omjera RAPANAT & KORDÌK (2003) oduzimaju broj 1. Na taj način se sve vrijednosti gdje je $Q \leq 0$ zanemaruju jer ne prelaze dozvoljenu granicu za onečišćenje. Prednost ovakvog izračuna koeficijenta rizika za okoliš je da se svi koeficijenti za pojedinačne elemente mogu zbrojiti i dobiti kumulativni rizik za okoliš. Ako se ne bi oduzimao broj 1 od AC_i / RC_i omjera moglo bi se dogoditi da kumulativni zbroj više omjera elemenata, koji pojedinačno ne prelaze granicu za onečišćenje, bude veći od te granice.

RAPANAT i dr. (2008) predlažu na temelju Europskog geokemijskog atlasa FOREGS (Forum of European Geological Surveys) procjenu potencijalnog kumulativnog rizika za okoliš prema izračunatom indeksu okolišnog rizika I_{ER} (Tab. 4.4.).

Tablica 4.4. *Procjena potencijalnog kumulativnog rizika za okoliš (RAPANAT i dr., 2008)*

Izračunati indeks okolišnog rizika (I_{ER})	**Visina rizika**
$I_{ER} = 0$	zanemariv rizik
I_{ER} $0 \leq 1$	mali rizik
I_{ER} $1 \leq 3$	srednji rizik
I_{ER} $3 \leq 5$	visok rizik
I_{ER} $5 \leq 10$	jako visok rizik
$I_{ER} > 10$	ekstremno visok rizik

4.7.6. Geokemijske karte procjene rizika

Kontaminirano ili geokemijski obogaćeno tlo s potencijalno toksičnim elementima predstavlja potencijalni rizik za otrovanje nekih biljaka, mikroorganizama u tlu, životinja i ljudi. Zdravlje ljudi od onečišćenog tla može biti ugroženo na više načina i to udisanjem, preko kože ili uzimanjem hrane i pića. Ljudi udisanjem sitnih čestica prašine u zraku, koje se otpuštaju iz tla u zrak, unose u organizam i toksične metale vezane na njih. Ako tlo dođe u dodir s ljudskom kožom, teški metali se preko kože mogu infiltrirati u organizam. Također, pijenjem kontaminirane vode za piće i konzumiranjem hrane životinjskog i biljnog porijekla može biti ugroženo ljudsko zdravlje.

Općenito, razlikuje se potencijalni i aktualni rizik za okoliš. **Potencijalni rizik** za okoliš se definira kao mogućnost ugrožavanja i nanošenja štete flori, fauni ili ljudskom zdravlju kao rezultatu njihove izloženosti visokim koncentracijama škodljivih elemenata (RAPANAT et al, 2008). **Aktualni rizik** za okoliš ovisi i o mobilnosti, biodostupnosti i ekotoksičnosti takvog elementa. Ako su PTE-i fiksirani u tlu i nisu mobilni, opasnost od otrovanja se smanjuje. Njihovo otpuštanje u mobilnu fazu u tlu najviše ovisi o Eh i pH vrijednosti tla, pufernom kapacitetu tla, sadržaju Mn-Fe oksi-hidroksida, sadržaju glina i organske tvari. Biodostupnost, kao i ekotoksičnost nekog teškog metala također su ovisni o ovim značajkama tla i o njihovim svojstvima.

S obzirom na prikupljene podatke u istraživanju površinskog sloja urbanih i poljoprivrednih tala u sisačkom području može se procijeniti rizik od otpuštanja PTE-a u mobilnu fazu ovisno o pH vrijednosti, riziku od zakiseljavanja tla (indikatoru pufernog kapaciteta tla) te riziku za zdravlje ljudi prema upotrebi zemljišta i kumulativnom riziku za sve istraživane PTE-e.

5. REZULTATI

5.1. Rezultati analiza uzoraka tla iz pedoloških jama

Pedološke jame i tlo u njima su opisane, određena su morfološka svojstva tla, napravljene njihove pedofizikalne, pedokemijske i mineraloške. Boja tla je određena prema Munsell tablici (MUNSELL, 1994). U njima je, također, napravljena sekvencijska ekstrakcijska analiza za elemente: Cr, Cu, Ni, Pb i Zn. Tlo je klasificirano prema Klasifikaciji tla u Hrvatskoj (KTH) (ŠKORIĆ i dr., 1985) i Svjetskoj referentnoj osnovici za tlo (WRB) (IUSS Working Group WRB, 2006).

5.1.1. Opis pedoloških jama

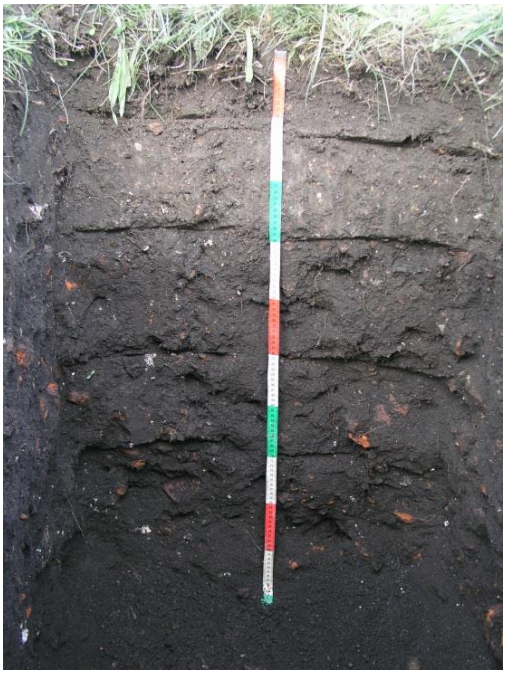
Pedološka jama ili profil tla je vertikalni presjek tla na kojem se vide različiti horizonti tla. Osim osnovnih horizonata, postoje prijelazni i složeni horizonti i slojevi (ŠKORIĆ i dr., 1985; ŠKORIĆ, 1986a; FAO, 2006). U urbanom području Siska iskopane su tri pedološke jame, a u njegovoj ruralnoj okolici dvije (Sl. 4.2.). Profili tla u urbanom području (PR1, PR2 i PR3) imaju slabo razvijene horizonte i zato su uglavnom opisani u slojevima. Razvoj horizonata u pedološkim jamama je relativno brz proces. U pedološkoj jami koja je iskopana na nekadašnjem groblju (PR1), u samo 36 godina razvijen je najgornji A horizont, debljine od 12 cm, dok su se u dubljim dijelovima jame formirali samo slojevi. Pedološka jama PR2 koja je iskopana u parku kod starog mosta ima samo razvijene slojeve. Područje gdje je iskopana pedološka jama PR3 je na jugu istraživanog područja, u novijem urbanom naselju Caprag. Gornji dio jame do dubine od 67 cm je vjerojatno prekopan prilikom izgradnje naselja u šezdesetim godinama prošlog stoljeća. Antropogeni materijal poput željeznih šipki, cigle, stakla i slično nađen je do te dubine. U međuvremenu je razvijen A horizont i dva sloja do 67 cm. Ispod su razvijeni prijelazni horizont CG, i dva podhorizonta Cg (Gr) i Cg. U pedološkim jamama iskopanim u ruralnom području normalno su razvijeni horizonti i slojevi. U pedološkoj jami PR4 je do dubine od 200 cm razvijeno 6 horizonata/slojeva a profil PR5 je sondiran do dubine 130 cm i ima razvijena tri horizonta.

5.1.1.1. Opis pedološke jame PR1

Pedološka jama **PR1** (Sl. 4.2., 5.1.a., 5.1.b., 5.1.c. i 5.1.d.) je iskopana na području gdje se nalazila kapela Sv. Kvirina i groblje. Kapela je srušena i groblje je prekopano 1974. godine. Danas je to zelena površina koja je okružena s tvornicom Segestica, arheološkim iskopinama, dječijim vrtićem i cestom. Cijela jama PR1 je antropogena, karbonatana a tlo je crne boje. Jama je iskopana do 120 cm dubine. U njoj je razvijen je samo A horizont, a dublje slojevi (Tab. 5.1.a. i 5.1.b.). Profil PR1 je jako skeletoidan (Sl. 5.1.b., Tab. 5.6.b.) Najviše ima komada cigle, nađene su još i kosti, željezo, staklo, plastika, komadi vapnenca i slično.

Slika 5.1.a. *Krajobraz pedološke jame PR1;*

b. *Dio artefakata pronađenih u jami PR1*



Slika 5.1.c. *Pedološka jama PR1;*

d. *Slika mikromonolita pedološke jame PR1*

Profil PR1 je izrazito tamne boje i nalazi se na antičkom - rimskom području te ga se može smatrati „tamnom zemljom“ (engl. *dark earth*). „Tamna zemlja“ je karakteristična za slojeve zemlje u gradovima koji se povezuju s Rimskim vremenom (MACPHAIL i dr., 2003). S obzirom da je tlo kroz povijest opetovano prekapano cijeli profil je poprimio boju „tamne zemlje“.

Tablica 5.1.a. *Opis pedološke jame PR1*

Lokalitet	**Sisak (igralište iza Segestice)**
Nagib terena	1 %
Nadmorska visina (m)	100,8
Matični supstrat	Antropogeni nanosi zemljišnog materijala kroz duže vremensko razdoblje.
Prirodna dreniranost	Dobra
Način korištenja	Dječje igralište uz dječji vrtić
Vegetacija	Livadna
Građa profila	(A)-I-II-III-IV-V
Koordinate lokacije u Gauss-Krügerovoj projekciji	X = 5 607 693 Y = 5 039 790

Tablica 5.1.b. *Morfološka svojstva tla u pedološkoj jami PR1*

Oznaka horizonta		**Dubina tla (cm)**	**Opis tla**
KTH*	**FAO**		
A	Au	0 – 12	Karbonatno, crno (10YR 2/1) u vlažnom stanju, vrlo tamno sivo (10YR 3/1) u suhom stanju, mrvičaste strukture, praškasto ilovasto, skeletoidno.
I	Cu1	12 - 29	Karbonatno, crno (10YR 2/1) u vlažnom stanju, vrlo tamno sivo (10YR 3/1) u suhom stanju, mrvičaste strukture, ilovasto, jako skeletoidno.
II	Cu2	29 - 50	Karbonatno, crno (10YR 2/1) u vlažnom stanju, vrlo tamno sivo (10YR 3/1) u suhom stanju, ilovasto, jako skeletoidno.
III	Cu4	50 - 70	Karbonatno, crno (10YR 2/1) u vlažnom stanju, vrlo tamno sivo (10YR 3/1) u suhom stanju, ilovasto, jako skeletno.
IV	Cu3	70 - 100	Karbonatno crno (10YR 2/1) u vlažnom stanju, vrlo tamno sivo (10YR 3/1) u suhom stanju, ilovasto, jako skeletoidno.
V	Cu5	100 – 120	Karbonatno, crno (10YR 2/1) u vlažnom stanju, vrlo tamno sivo (10YR 3/1) u suhom stanju, ilovasto, skeletno.

*Klasifikacija tla Hrvatske

5.1.1.2. Opis pedološke jame PR2

U starom dijelu Siska, u parku u blizini starog mosta, na lijevoj obali rijeke Kupe iskopana je pedološka jama PR2 (Sl. 4.2., 5.2.a., 5.2.b. i 5.2.c.). Profil je iskopan do dubine 105 cm, a do dubine 120 cm je sondiran. Na dubini od 15 cm nalazi se najlon koji je zatrpan nakon Sajma cvijeća 2009. godine. Matični supstrat u jami PR2 je pretežito antropogen. Rijeka Kupa je povremeno plavila ovo područje te su se taložili i aluvijalni sedimenti (Tab. 5.2.a.). Profil je

karbonatan s prevladavajućom žućkasto smeđom bojom. Nema razvijene horizonte nego samo slojeve (Tab. 5.2.b.). Na zatrpanom najlonu antropogeno je formiran humusni horizont ali pedogeneza je počela i zato je prema FAO opisu tla taj horizont svrstan u Au horizont.

Slika 5.2.a. *Park kod starog mosta – lokacija pedološke jame PR2*

Slika 5.2.b. *Pedološka jama PR2;*

c. *Slika mikromonolita pedološke jame PR2*

Tablica 5.2.a. *Opis pedološke jame PR2*

Lokalitet	Sisak (park kod starog mosta)
Nagib terena	Ravan
Nadmorska visina (m)	100,3
Matični supstrat	Dominantno antropogeni nanosi zemljišnog materijala kroz duže vremensko razdoblje, uz povremeno aluvijalne nanose rijeke Kupe.
Prirodna dreniranost	Dobra
Način korištenja	Park
Vegetacija	Parkovna
Građa profila	I-II-III-IV-V
Koordinate lokacije u Gauss-Krügerovoj projekciji	X = 5 607 638 Y = 5 038 581

Tablica 5.2.b. *Morfološka svojstva tla u pedološkoj jami PR2*

Oznaka horizonta		Dubina tla (cm)	Opis tla
KTH	FAO		
*I	Au	0 – 15	Karbonatno, vrlo tamno smeđe u vlažnom stanju (10YR 2/2), vrlo tamno sivkasto smeđe u suhom stanju (10YR 3/2), praškasto ilovasto.
II	2Ab1	15 – 33	Karbonatno, tamno žućkasto smeđe u vlažnom stanju (10YR 3/6), žućkasto smeđe u suhom stanju (10YR 5/6), pjeskovito ilovasto.
III	3C	33 – 60	Karbonatno, tamno žućkasto smeđe u vlažnom stanju (10YR 4/4), žućkasto smeđe u suhom stanju (10YR 5/4), praškasto ilovasto.
IV	4Ab2	60 – 88	Karbonatno, tamno smeđe u vlažnom stanju (10YR 3/3), smeđe u suhom stanju (10YR 4/3), praškasto ilovasto.
V	4Ab3	88 – 120	Karbonatno, tamno smeđe u vlažnom stanju (10YR 3/4), žućkasto smeđe u suhom stanju (10YR 5/4), praškasto glinasto ilovasto.

*I. sloj je nastao obogaćivanjem tla organskim tvarima zbog čega je dobro humozan, iako nije nastao pedogenezom. Stoga nije tretiran kao A horizont iako se tlo razvija u smjeru stvaranja humusno akumulativnog horizonta

5.1.1.3. Opis pedološke jame PR3

Pedološka jama PR3 iskopana je u parku iza policijske stanice i ispred škole u naselju Caprag do 102 cm, a ostatak do 200 cm dubine je sondiran (Sl. 5.3.a., 5.3.b. i 5.3.c.). Naselje Caprag je građeno u 50-tim i 60-tim godinama prošlog stoljeća za radnike sisačke željezare. Zato je za ovaj pedološki profil karakteristično da je do dubine 67 cm antropogen, a dublje je vjerojatno prirodno razvijen. Pedološka jama se nalazi na malo izdignutom terenu. Matični supstrat je prapor (Sl. 3.5.). S obzirom na karakterističnu genezu profila, u njemu su razvijeni i horizonti i slojevi. U „antropogenom“, gornjem dijelu jame razvijen je horizont A i dva sloja. Donji, „prirodni“ dio profila ima razvijene slojeve s podhorizontima (Tab. 5.3.a. i 5.3.b.). Samo u gornjem dijelu ima skeletnog materijala sastavljenog od željeznih šipki, cigle, stakla, najlona i slično. Jedino je površinski horizont A karbonatan, ostali su nekarbonatni. Prevladavaju nijanse smeđe boje tla.

Slika 5.3.a. *Krajobraz pedološke jame PR3*

Slika 5.3.b. *Pedološka jama PR3;*

c. *Slika mikromonolita pedološke jame PR3*

Tablica 5.3.a. *Opis pedološke jame PR3*

Lokalitet	**Sisak (park u naselju Caprag)**
Nagib terena	1 %
Nadmorska visina (m)	105,2
Matični supstrat	Antropogeni nanosi zemljišnog materijala kroz duže vremensko razdoblje, u podlozi pleistocenske ilovine pseudoglejne.
Prirodna dreniranost	U gornjem dijelu profila dobra, a u donjem dijelu slaba.
Način korištenja	Park ispred škole.
Vegetacija	Parkovna.
Građa profila	A-I-II-Cg-Cg(Gr)-Cg
Koordinate lokacije u Gauss-Krügerovoj projekciji	X = 5 608 767 Y = 5 035 922

Tablica 5.3.b. *Morfološka svojstva tla u pedološkoj jami PR3*

Oznaka horiz.		Dubina tla (cm)	Opis tla
KTH	**FAO**		
A	A	0 – 14	Skelet karbonatan, ostatak nekarbonatan, humusno akumulativni horizont smeđe boje u vlažnom stanju (10YR 4/3), smeđe boje u suhom stanju (10YR 5/3), praškasto ilovasto.
I	2C1	14 – 28	Nekarbonatan, nanešeni sloj, miješani materijal*, boja u vlažnom stanju tamno žućkasto smeđa sa žućkasto smeđim dijelovima (10YR 4/4 70 %, 10YR 5/6 30 %), u suhom stanju svjetlo žućkasto smeđa sa smeđkasto žućkastim dijelovima (10YR 6/4 70 %, 10YR 6/6 30 %), praškasto ilovasto.
II	3C2	28 – 67	Nekarbonatan, miješani materijal*, boja u vlažnom stanju smeđa sa žućkasto smeđim dijelovima (10 YR 4/3 70 %, 10 YR 5/6 30 %), u suhom stanju blijedo smeđa sa smeđkasto žućkastim dijelovima (10YR 6/3 70 %, 10YR 6/6 30 %), praškasto ilovasto.
IIICg	4Cg1	67 – 130	Nekarbonatan, pleistocenske ilovine jako pseudoglejne, žućkasto smeđe boje sa jako smeđim dijelovima u vlažnom stanju (10YR 5/6 70 %, 7,5YR 5/8 30 %), smeđkasto žute boje s crvenkasto žutim dijelovima u suhom stanju (10YR 6/6 70 %, 7,5YR 6/8 30 %), praškasto ilovasto.
IIICg (Gr)	4Cg2	130 – 160	Nekarbonatan, sivkasto smeđe boje s jako smeđim dijelovima u vlažnom stanju (10 YR 5/2 80 %, 7,5YR 5/8 20 %), svjetlo smeđkasto sive boje s crvenkasto žutim dijelovima u suhom stanju (10 YR 6/2 80 %, 7,5YR 6/8 20 %), praškasto glinasto ilovasto.
IIICg	4Cg3	160 – 200	Nekarbonatan, sivkasto smeđe boje s jako smeđim dijelovima u vlažnom stanju (10 YR 5/2 60 %, 7,5YR 5/8 40 %), svjetlo smeđkasto sive boje s crvenkasto žutim dijelovima u suhom stanju (10 YR 6/2 60 %, 7,5YR 6/8 40 %), praškasto glinasto ilovasto.

* u slojevima I i II ima antropogenog materijala: željezne šipke, cigle, stakla, najlona plastike, šute i slično.

5.1.1.4. Opis pedološke jame PR4

Pedološka jama PR4 iskopana je u jugoistočnom dijelu istraživanog područja, u naselju Goričica. Profil se nalazi na poljoprivrednom zemljištu i udaljen je oko 200 m od rijeke Save (Sl. 4.2. i 5.4.a.). On je iskopan do dubine od 115 cm a dalje do 220 cm sondiran (5.4.b. i 5.4.c.). Matični supstrat jame PR4 su aluvijalni nanosi rijeke Save. U njemu su dobro razvijeni horizonti. Cijeli profil je karbonatan. Boja tla u pedološkoj jami je pretežito smeđkasta i žuta, a u dubljim glejnim horizontima mjestimično zelenkasto siva (Tab. 5.4.a. i 5.4.b.).

Slika 5.4.a. *Krajobraz pedološke jame PR4*

Slika 5.4.b. *Pedološka jama PR4;*

c. *Slika mikromonolita pedološke jame PR4*

Tablica 5.4.a. *Opis pedološke jame PR4*

Lokalitet	**Sisak (Goričica)**
Nagib terena	Ravno
Nadmorska visina (m)	97,9
Matični supstrat	Aluvijalni nanosi
Prirodna dreniranost	Dobra
Način korištenja	Oranica
Vegetacija	Ratarske kulture
Građa profila	P - I/C - II/C - III/C/G - IV/C/G - V/C/G
Koordinate lokacije u Gauss-Krügerovoj projekciji	X = 5 611 466 Y = 5 035 592

Tablica 5.4.b. *Morfološka svojstva tla u pedološkoj jami PR4*

Oznaka horiz.		Dubina tla(cm)	Opis tla
KTH	**FAO**		
P	Ap	0 – 32	Karbonatno, tamno smeđe u vlažnom stanju (10YR 3/3), žućkasto smeđe u suhom stanju (10YR 5/4).
I/C	2Cg	32 – 58	Karbonatno, smeđe i žućkasto smeđe u vlažnom stanju (10YR 4/3 50 %, 10YR 5/8 50 %), blijedo smeđe i smeđkasto žuto u suhom stanju (10YR 6/3 50 %, 10YR 6/8 50 %), slabo pseudoglejni horizont.
II/C	3Cckg	58 – 90	Karbonatno, žućkasto smeđe u vlažnom stanju (10YR 5/4 80 %, 10 YR 5/8 20 %), svjetlo žućkasto smeđe u suhom stanju (10YR 6/4 80 %, 10 YR 6/8 20 %), pseudoglejni horizont.
III/C/G	3Cl	90 – 115	Karbonatno, žućkasto smeđa boja u vlažnom stanju (10YR 5/8 70 %, 10YR 5/4 30 %), smečkasto žuta boja sa žućkasto smeđim dijelovima u suhom stanju (10YR 6/8 70 %, 10YR 6/4 30 %), reliktno glejni horizont.
IV/C/G	4Cl2	115 – 160	Karbonatno, smeđkasto žuta boja sa tamno zelenkasto sivim dijelovima u vlažnom stanju (10 YR 6/8 80 %, GLEY2 4/1 20 %), žuta boja sa zelenkasto sivim dijelovima u suhom stanju (10 YR 7/8 80 %, GLEY2 6/1 20 %), G slabo izražen.
V/C/G	5Cl3	160 – 200	Karbonatno, smeđkasto žuta boja sa tamno zelenkasto sivim dijelovima u vlažnom stanju (10 YR 6/8 90 %, GLEY2 4/1 10 %), žuta boja sa zelenkasto sivim dijelovima u suhom stanju (10 YR 7/8 90 %, GLEY2 6/1 10 %), G slabo izražen.
*		200 – 220	10YR 5/4 u vlažnom stanju.

*uzorak nije uzet

5.1.1.5. Opis sondirane pedološke jame PR5

Pedološka jama PR5 se nalazi u ruralnoj okolici, južno od Starog Pračna i udaljen približno 1300 m od rijeke Kupe (Sl. 4.2. i 5.5.a.). Tlo je razvijeno na aluvijalnim nanosima rijeke Kupe (Tab. 5.5.a.). Pedološka jama PR5 nije kopana nego je samo sondirana do dubine od 130 cm (Tab. 5.5.b.; Sl. 5.5.b. i 5.5.c.).

Slika 5.5.a. *Krajobraz sondirane pedološke jame PR5;* ***b.*** *Sondiranje pedološke jame PR5*

Slika 5.5.c. *Slika mikromonolita pedološke jame PR5*

Tablica 5.5.a. *Opis pedološke jame PR5*

Lokalitet	**Sisak (Rakovo)**
Nagib terena	Ravno
Nadmorska visina (m)	98,7
Matični supstrat	Aluvijalni nanosi
Prirodna dreniranost	Dobra
Način korištenja	Livada
Vegetacija	Livadna
Građa profila	P - G - G
Koordinate lokacije u Gauss-Krügerovoj projekciji	X = 5 605 141 Y = 5 037 977

Tablica 5.5.b. *Morfološka svojstva tla u sondiranoj pedološkoj jami PR5*

Oznaka horizonta		**Dubina tla (cm)**	**Opis tla**
KTH	**FAO**		
P	Ap	0-30	Vrlo tamno sivkasto smeđa boja (10YR 3/2) u vlažnom stanju, smeđa (10YR 5/3) u suhom stanju.
G	C	30-70	Smeđa boja (10YR 4/3) u vlažnom stanju, svjetlo žućkasto smeđa (10YR 6/4) u suhom stanju.
G	Cl	70-130	Smeđa boja (7,5YR 4/4) u vlažnom stanju, crvenkasto žuta (7,5YR 6/6) u suhom stanju.

Na temelju opisa i morfoloških svojstava tla u pedološkim jamama razlikuju se pedološke jame iskopane u urbanom području (PR1, PR2 i PR3) koje su barem djelomično prekopane u zadnjih 50 godina i sadržavaju antropogeni materijal. One imaju razvijen površinski horizont, a u dubljim dijelovima pretežito razvijene samo slojeve. U jamama iskopanim u ruralnom području (PR4 i PR5) nema antropogenog materijala u tlu i normalno su razvijeni pedološki horizonti ili slojevi.

5.1.2. Pedofizikalne analize

Napravljene pedofizikalne analize za pedološke jame obuhvaćaju mehanički sastav tla, teksturnu oznaku, retencijski kapacitet tla za vodu i zrak, ukupni porozitet i gustoću tla.

5.1.2.1. Pedofizikalne analize pedološke jame PR1

Osnovna fizikalna svojstva tla kao što su kapacitet tla za zrak i vodu, porozitet i gustoća tla nisu određeni za pedološku jamu PR1 zato što je tlo narušeno, tehnogeno i sadržava veliku količinu artefakata.

U profilu **PR1** dominiraju čestice tla veličine praha (Tab. 5.6.a.). Njihov udio se s dubinom postupno smanjuje, a povećava se udio krupnijeg pijeska. S dubinom se smanjuje i količina glinovite komponente. Tekstura tla je samo u najgornjem horizontu praškasto ilovasta (PrI), zbog povećanog sadržaja praha u njemu. Svi ostali slojevi su ilovasti (I). Udio skeleta, pretežito antropogenog porijekla, povećava se s dubinom (Sl. 5.1.b.; Tab. 5.6.b.). Skeleta ima u najdubljem horizontu 61,66 % te je tlo u ovom horizontu skeletno.

Tablica 5.6.a. *Mehanički sastav i teksturna oznaka tla u PR1*

Dubina cm	**Horizont**	**Promjer (mm) i postotni sadržaj čestica**					
		2 - 0,2	**0,2 - 0,063**	**0,063 - 0,02**	**0,02 - 0,002**	**< 0,002**	***Teksturna oznaka**
0-12	A	22,5	12,3	27,3	26,8	11,1	PrI
12 - 29	I	28,1	12,8	23,7	23,5	11,1	I
29 - 50	II	33,4	14,6	22,5	20,9	11,9	I
50 - 70	III	33,7	14,1	20,4	22,2	8,6	I
70 - 100	IV	32,5	10,8	26,1	21,2	9,6	I
100 – 120	V	35,8	11,9	19,7	20,8	9,4	I

* PrI – praškasto ilovasto, I - ilovasto

Tablica 5.6.b. *Sadržaj skeleta u PR1*

Dubina cm	**Horizont**	**> 2,0 mm (skelet % mas)**
0-12	A	14,85
12 - 29	I	36,09
29 - 50	II	33,44
50 - 70	III	71,25
70 - 100	IV	41,00
100 – 120	V	61,66

5.1.2.2. Pedofizikalne analize pedološke jame PR2

Tlo u pedološkoj jami PR2 je u gornja dva horizonta antropogenog porijekla i krupnozrnatije. Površinski horizont je nasut sa zemljom praškasto ilovaste teksture, a drugi s krupnozrnatijim pijeskom. Tekstura mu je pjeskovito ilovasta. U donjim slojevima prevladavaju čestice sitnog praha i gline, čiji udio se povećava s dubinom i najveći je u najdonjem sloju 67,9 % (Tab. 5.7.a.). Tekstura im je praškasto ilovasta, a u najdonjem sloju praškasto glinasto ilovasta.

Tablica 5.7.a. *Mehanički sastav i teksturna oznaka tla u PR2*

Dubina cm	Horizont	Promjer (mm) i postotni sadržaj čestica					
		2 - 0,2	0,2 - 0,063	0,063 - 0,02	0,02 - 0,002	< 0,002	*Teksturna oznaka
0 – 15	I	19,0	17,1	27,5	25,7	10,7	PrI
15 – 33	II	34,3	16,2	24,3	19,1	6,1	PjI
33 – 60	III	2,5	19,1	38,4	25,4	14,6	PrI
60 – 88	IV	1,2	4,0	30,2	37,9	26,7	PrI
88 – 120	V	1,3	4,3	26,5	37,8	30,1	PrGI

* PrI – praškasto ilovasto, PjI - pjeskovito ilovasto, PrGI – praškasto glinasto ilovasto

Kapacitet tla za vodu, kapacitet tla za zrak, porozitet i gustoća tla u profilu PR2 određeni su u gornja četiri horizonta. Kapacitet tla za vodu navedenim horizontima je osrednji, a kapacitet tla za zrak je vrlo mali u najgornjem i najdonjem sloju, a u srednjim slojevima mali i osrednji. Tlo je porozno, osim u najdonjem horizontu u kojem je malo porozno (Tab. 5.7.b.).

Tablica 5.7.b. *Osnovna fizikalna svojstva tla u PR2*

Dubina cm	Kapacitet tla za		Porozitet vol. %	Gustoća tla (g/cm^3)	
	vodu vol. %	zrak vol. %		volumna	čvrstih čestica
0 – 15	44,5	2,7	47,2	1,36	2,57
15 – 33	34,1	12,9	47,1	1,42	2,69
33 – 60	37,5	7,9	45,4	1,47	2,70
60 – 88	40,7	0,3	41,0	1,57	2,66

5.1.2.3. Pedofizikalne analize pedološke jame PR3

U pedološkoj jami **PR3** do dubine od 130 cm prevladavaju čestice praha te je tekstura tla praškasto ilovasta. Dublji horizonti od 130 – 200 cm su sitnozrnastiji, s povećanim sadržajem gline. Tekstura im je praškasto glinasto ilovasta (Tab. 5.8.a.). Udio pijeska je mali u svim slojevima i smanjuje se s dubinom, od skoro 10 % u najgornjem horizontu do < 1 % u najdonjem.

Tablica 5.8.a. *Mehanički sastav i teksturna oznaka tla u PR3*

Dubina cm	Horizont	Promjer (mm) i postotni sadržaj čestica					
		2 - 0,2	0,2 - 0,063	0,063 - 0,02	0,02 - 0,002	< 0,002	*Teksturna oznaka
0 – 14	A	5,6	3,8	40,6	38,1	11,9	PrI
14 – 28	I	3,0	5,5	41,3	36,5	13,7	PrI
28 – 67	II	1,6	3,7	44,7	33,7	16,3	PrI
67 – 130	Cg	0,2	1,1	41,3	34,2	23,2	PrI
130 – 160	Cg (Gr)	0,1	0,3	34,2	30,4	35,0	PrGI
160 – 200	Cg	0,1	0,6	31,5	30,8	37,0	PrGI

* PrI – praškasto ilovasto, PGrI – praškasto glinasto ilovasto

Kapacitet tla za vodu i zrak, porozitet i gustoća određeni su u tri gornja horizonta. Kapacitet tla za vodu je osrednji, dok je za zrak osrednji u srednjem sloju te vrlo velik u najgornjem i najdonjem horizontu. Tlo je **porozno** u svim horizontima (Tab. 5.8.b.).

Tablica 5.8.b. *Osnovna fizikalna svojstva tla u PR3*

Dubina cm	Kapacitet tla za		Porozitet vol. %	Gustoća tla (g/cm^3)	
	vodu vol. %	zrak vol. %		volumna	čvrstih čestica
0 – 14	37,0	16,3	53,2	1,24	2,65
14 – 28	37,8	11,9	49,7	1,36	2,71
28 – 67	36,6	17,8	54,4	1,25	2,73

5.1.2.4. Pedofizikalne analize pedološke jame PR4

Profil **PR4** je sitnozrnast u kojem prevladava komponenta praha koja se s dubinom povećava. U sredini profila, na dubini 58 – 115 cm udio krupnog praha se smanjuje, a povećava se udio glinovite komponente i sitnog praha. Količina krupnog pijeska je jako mala, 4,7 % i smanjuje se s dubinom na 0,4 %. Raspodjela sitnozrnatog pijeska po dubini varira, najveća količina mu je u površinskom horizontu 16,5 %, u sredini profila je mala i opet se povećava na 19,2 % u najdubljem horizontu. Varijacije u granulometrijskom sastavu su posljedica genetskog razvoja profila na poplavnoj ravnici rijeke Save. Česta su bila plavljenja terena i donos različitog materijala koji se taložio na njega. U jami su najplići i najdublji horizonti krupnozrnatiji i tekstura im je praškasto ilovasta. Horizonti u sredini pedološkog profila imaju povećan sadržaj glina i zato su praškasto glinasto ilovasti (Tab. 5.9.a.).

Tablica 5.9.a. *Mehanički sastav i teksturna oznaka tla u PR4*

Dubina cm	Horizont	Promjer (mm) i postotni sadržaj čestica					
		2 - 0,2	0,2 - 0,063	0,063 - 0,02	0,02 - 0,002	< 0,002	*Teksturna oznaka
0 – 32	P	4,7	16,5	35,0	31,2	12,6	PrI
32 – 58	I/C	0,2	8,2	40,2	35,7	15,7	PrI
58 – 90	II/C	0,1	1,0	19,3	51,8	27,8	PrGI
90 – 115	III/C/G	0,2	1,2	18,3	42,7	37,6	PrGI
115 – 160	IV/C/G	0,1	4,0	33,1	41,8	21,0	PrI
160 – 200	V/C/G	0,4	19,2	38,2	27,4	14,8	PrI

* PrI – praškasto ilovasto, PGrI – praškasto glinasto ilovasto

U pedološkoj jami PR4 određeni su kapacitet tla za vodu i zrak, porozitet i gustoća tla u gornja tri horizonta. Kapacitet tla za vodu u navedenim horizontima je osrednji dok je kapacitet tla za zrak mali u najgornjem horizontu i osrednji u horizontima ispod njega. Tlo je u svim horizontima porozno (Tab. 5.9.b.).

Tablica 5.9.b. *Osnovna fizikalna svojstva tla u PR4*

Dubina cm	Kapacitet tla za		Porozitet vol. %	Gustoća tla (g/cm^3)	
	vodu vol. %	zrak vol. %		volumna	čvrstih čestica
0 – 32	38,3	5,3	43,6	1,46	2,59
32 – 58	38,2	12,0	50,2	1,32	2,65
58 – 90	42,8	9,7	52,4	1,27	2,67

5.1.2.5. Pedofizikalne analize sondirane pedološke jame PR5

Pedofizikalne analize u sondiranoj pedološkoj jami PR5 opisane su u Tablici 5.10. Sondirana pedološka jama **PR5** ima tri razvijena horizonta. U gornja dva horizonta prevladavaju čestice praha i gline, čiji udio je u najgornjem horizontu malo iznad 50 %, a u donjem malo ispod 50 %. Njihov udio se naglo smanjuje na samo 7,8 % u trećem horizontu dok se udio pijeska jako povećava na 78,6 %. Zbog toga je tekstura u profilu u gornja dva horizonta ilovasta, a u najdonjem ilovasto pjeskovita.

Kapacitet tla za vodu i zrak, porozitet i gustoća tla nisu određivani jer je jama sondirana a ne kopana.

Tablica 5.10. *Mehanički sastav i teksturna oznaka tla u PR5*

Dubina cm	Horizont	Promjer (mm) i postotni sadržaj čestica					
		2 - 0,2	0,2 - 0,05	0,05 - 0,02	0,02 - 0,002	< 0,002	*Teksturna oznaka
0-30	P	12,5	16,8	18,1	31,6	21,0	I
30-70	G	11,1	20,3	20,0	28,0	20,6	I
70-130	G	36,1	42,5	13,6	6,4	1,4	IP

* I –ilovasto, IP – ilovasti pijesak

5.1.3. Pedokemijske analize

Pedokemijskim analizama tla određena je pH vrijednost, sadržaj karbonata, humusa, dušika, hidrolitski aciditet, adsorpcijski kompleks tla, kapacitet adsorpcije kationa (CEC) i stupanj saturacije bazama (B) .

5.1.3.1. Pedokemijske analize tla u pedološkoj jami PR1

U urbanom profilu PR1 tlo je u svim horizontima alkalično. Razlog tome je povećan sadržaj karbonata, koji je najmanji u trećem sloju i iznosi 2,1 %. U ostalim slojevima iznosi od 6,3 do 8,1 %. Vrijednost pH_{KCl} skoro ne oscilira između slojeva. Sadržaj humusa u urbanom profilu PR1 varira od 2,7 do 8,1 %. Tlo je jako humuzno na površini, slabo humuzno u PR1/III i dosta humuzno u ostatku jame. Tlo u profilu PR1 je bogato dušikom čija vrijednost je u PR1/III najmanja i iznosi 0,15 % dok u ostalim slojevima iznosi od 0,18 do 0,50 %. U ovom profilu tlo je prema Woltmannu (ŠKORIĆ, 1986b), vrlo bogato dušikom na površini do bogato dušikom u dubljim slojevima (Tab 5.11.a.).

Tablica 5.11.a. *Osnovna kemijska svojstva tla u PR1*

Dubina cm	Reakcija tla (pH)			$CaCO_3$ %	Humus %	Dušik %
	H_2O	1M KCl	$CaCl_2$			
0 - 12	7,85	7,12	6,18	6,3	8,1	0,50
12 - 29	7,98	7,34	6,97	8,0	4,5	0,24
29 - 50	7,97	7,34	7,46	2,1	5,2	0,31
50 - 70	7,94	7,33	7,44	7,6	2,7	0,15
70 - 100	7,93	7,30	7,46	6,7	3,6	0,20
100 – 120	7,94	7,29	7,44	7,1	3,5	0,18

Hidrolitski aciditet nije određen. Adsorpcijski kompleks tla po Kappenu (ŠKORIĆ, 1982) procijenjen je na temelju reakcije tla na vrijednost od 100 % u svim horizontima/slojevima (Tab. 5.11.b.).

Tablica 5.11.b. *Hidrolitski aciditet i adsorpcijski kompleks tla u PR1*

Dubina cm	Hidrolitski aciditet Y1	Adsorpcijski kompleks tla po Kappenu			
		*S	*T	*T - S	**V
		mmol /100 g tla			%
***0 - 120	-				100

*S-suma baza sposobnih za zamjenu;

T-maksimalni adsorpcijski kapacitet tla za baze;

T-S-nezasićenost adsorpcijskog kompleksa tla bazama;

V-stupanj zasićenosti tla bazama;

** Procjena na temelju reakcije tla;

*** u svim horizontima V je procijenjen na 100 %.

Pedološka jama PR1 ima višu vrijednost CEC-a od ostalih jama. Kreće se od najvišeg 33,63 $cmol^+$/kg u najgornjem horizontu do 22,55 $cmol^+$/kg u najdonjem horizontu (Tab. 5.11.c.). Ove vrijednosti osciliraju po horizontima te se ne može uočiti njihov trend povećanja ili smanjenja s dubinom. U jami PR1 količina Ca kationa je visoka i iznosi do skoro 40 %. Stupanj saturacije bazama je visok i to od 116,41 do čak 161,51 %.

Tablica 5.11.c. *Kapacitet adsorpcije kationa (CEC) i stupanj saturacije bazama (B) u PR1*

Dubina cm	Ca	K	Mg	Na	CEC	B = (zbroj kationa / CEC) *100
	cmol+ / kg					%
0 -12	32,69	0,26	2,14	0,31	30,41	116,41
12 - 29	33,10	0,17	1,61	0,09	28,87	121,13
29 - 50	36,08	0,13	1,63	0,14	31,81	119,40
50 - 70	34,98	0,14	1,48	0,09	30,34	120,93
70 - 100	38,46	0,14	1,50	0,14	33,63	119,66
100 – 120	34,79	0,14	1,36	0,13	22,55	161,51

5.1.3.2. Pedokemijske analize tla u pedološkoj jami PR2

Tlo u urbanim profilu PR2 je u svim horizontima alkalično. Razlog tome je povećan sadržaj karbonata od 2,1 do 16,4 %. Vrijednost pH_{KCl} skoro ne oscilira između horizonata/slojeva. U profilu PR2 samo je površinski horizont jako humuzan, sadrži 5,4 % humusa, dok su ostali slabo humuzni 2,1 -1,1 %. Najmanji postotak humusa imaju horizonti u sredini profila (Tab. 5.12.a.). Najveća količina dušika u tlu u profilu PR2 određena je u horizontu PR2-II (15 - 33 cm) i iznosi 0,08 %. Ovaj horizont se nalazi neposredno ispod najlona koji je zaostao nakon izložbe cvijeća 2009. godine. Dušik u njemu je vjerojatno antropogeno unešen tijekom te izložbe cvijeća. S obzirom na pedofizikalne i pedokemijske razlike ovog sloja u odnosu na sloj ispod njega, možda je on dijelom nasut s materijalom koji ima povišen sadržaj dušika.

Površinski horizont jame PR2 je također bogat dušikom, vjerojatno istog porijekla. Ova dva gornja sloja prema Woltmannu imaju tla jako bogata dušikom (ŠKORIĆ, 1986b). U dubljim horizontima profila PR2 su tla umjereno opskrbljena dušikom.

Tablica 5.12.a. *Osnovna kemijska svojstva tla u PR2*

Dubina cm	Reakcija tla (pH)			$CaCO_3$ %	Humus %	Dušik %
	H_2O	1M KCl	$CaCl_2$			
0 – 15	7,84	7,25	6,24	12,2	5,4	0,31
15 – 33	7,96	7,51	6,35	15,5	1,7	0,08
33 – 60	8,13	7,43	6,38	16,4	1,1	0,07
60 – 88	8,04	7,25	6,32	2,1	1,1	0,07
88 – 120	8,00	7,15	6,27	2,5	2,1	0,14

Hidrolitski aciditet Y1 nije određen. Adsorpcijski kompleks tla po Kappenu (ŠKORIĆ, 1982) procijenjen je na temelju reakcije tla na 100 % u cijelom profilu PR2 (Tab. 5.12.b.).

Tablica 5.12.b. *Hidrolitski aciditet i adsorpcijski kompleks tla u PR2*

Dubina cm	Hidrolitski aciditet Y1	Adsorpcijski kompleks tla po Kappenu			
		*S	*T	*T - S	**V
		mmol /100 g tla			%
***0 – 120	-				100

*S-suma baza sposobnih za zamjenu;

T-maksimalni adsorpcijski kapacitet tla za baze;

T-S-nezasićenost adsorpcijskog kompleksa tla bazama;

V-stupanj zasićenosti tla bazama;

** Procjena na temelju reakcije tla;

*** u svim horizontima V je procijenjen na 100 %.

CEC u pedološkoj jami PR2 je niži nego u jami PR1 i iznosi od najviših 28,53 $cmol^+$/kg u najdubljem horizontu do najnižih 8,04 $cmol^+$/kg u drugom sloju (Tab. 5.12.c.). U drugom sloju je najviši stupanj saturacije bazama i to 178,86 %. U ostalim horizontima B je niži, ali je pretežito > 100 % (Tab. 5.12.c.).

Tablica 5.12.c. *Kapacitet adsorpcije kationa i stupanj saturacije bazama u PR2*

Dubina cm	Ca	K	Mg	Na	CEC	B = (zbroj kationa / CEC) *100
	cmol+ / kg					%
0 – 15	24,03	0,21	1,64	0,08	21,08	123,15
15 – 33	13,13	0,12	0,97	0,16	8,04	178,86
33 – 60	15,18	0,14	1,65	0,10	17,70	96,44
60 – 88	27,38	0,26	2,89	0,11	27,26	112,40
88 – 120	27,49	0,27	3,68	0,17	28,53	110,80

5.1.3.3. Pedokemijske analize tla u pedološkoj jami PR3

Profil PR3 ima najveći raspon vrijednosti pH (Tab. 5.13.a.). Površinska dva horizonta su neutralna, treći je slabo kiseli, četvrti sloj, koji je na dubini 67 – 130 cm je jako kiseli i pH_{KCl} iznosi samo 4,08. To je sloj PR3-IIICg koji je pseudoglejni (Tab. 5.3.b.). U njemu je zabilježena najniža pH_{KCl} vrijednost u svim mjerenim uzorcima u pedološkim jamama. U najdubljim slojevima profila PR3 smanjuje se kiselost. Karbonata ima u gornja tri sloja u maloj količini oko 1 %, a u donja tri sloja ih nema. Profil PR3 u površinskom horizontu ima 3,8 % humusa čija količina se smanjuje po dubini do 0,3 % u najdonjem sloju. Prema Gračaninu tlo u površinskom horizontu je jako humuzno, a u ostatku jame slabo.

Tablica 5.13.a. *Osnovna kemijska svojstva tla u PR3*

Dubina cm	Reakcija tla (pH)			$CaCO_3$ %	Humus %	Dušik %
	H_2O	1M KCl	$CaCl_2$			
0 – 14	7,56	6,66	5,89	1,3	3,8	0,23
14 – 28	7,65	6,55	5,94	0,8	1,4	0,08
28 – 67	7,65	6,10	5,80	0,8	1,0	0,07
67 – 130	5,49	4,08	4,92	0,0	0,5	0,03
130 – 160	6,48	4,82	5,56	0,0	0,4	0,02
160 – 200	6,86	5,40	6,38	0,0	0,3	0,02

Hidrolitski aciditet, Y1 određen je samo u donja tri horizonta u jami PR3 (Tab. 5.13.b.). Vrijednost mu se smanjuje s dubinom od 21,5 na 10,3 u najdonjem horizontu. Adsorpcijski kompleks tla po Kappenu (ŠKORIĆ, 1982) procijenjen je na temelju reakcije tla na 100 % u gornja tri horizonta / sloja PR3. U donja tri horizonta u jami PR3, on je određen na temelju sume baza sposobnih za zamjenu, maksimalnog adsorpcijskog kapaciteta tla za baze, nezasićenosti adsorpcijskog kompleksa tla bazama i stupnju zasićenosti tla bazama. U horizontu PR3-CG (67 – 130 cm) iznosi 74,7 % i povećava se na 87,3 % u najdubljem horizontu.

Tablica 5.13.b. *Hidrolitski aciditet i adsorpcijski kompleks tla u PR3*

Dubina cm	Hidrolitski aciditet Y1	Adsorpcijski kompleks tla po Kappenu			
		*T	*S	*T - S	*V
		mmol /100 g tla			%
0 – 14	-	-	-	-	100
14 – 28	-	-	-	-	100
28 – 67	-	-	-	-	100
67 – 130	21,5	55,4	41,4	14,0	74,7
130 – 160	14,0	53,5	44,4	9,1	83,0
160 – 200	10,3	52,6	45,9	6,7	87,3

*S-suma baza sposobnih za zamjenu; T-maksimalni adsorpcijski kapacitet tla za baze;

T-S-nezasićenost adsorpcijskog kompleksa tla bazama; V-stupanj zasićenosti tla bazama;

** Procjena na temelju reakcije tla.

U pedološkoj jami PR3, CEC je niži nego u profilima PR1 i PR2. Njegova vrijednost nepravilno varira s dubinom. Ona je najviša u najdonjem horizontu 21,48 $cmol^+$/kg. (Tab. 5.13.c.). Najniža vrijednost CEC-a, koja odgovara vrijednosti 9,48 $cmol^+$/kg, u profilu je u srednjem horizontu PR3-II (28 – 67 cm). U horizontima razvijenim iznad njega CEC je veći zbog povećanog sadržaja humusa i dušika i veće pH vrijednosti. U horizontima ispod njega CEC se povećava vjerojatno zbog ispiranje glina iz gornjih horizonata i akumulacije u donjim. Stupanj saturacije bazama je isto kao i CEC niži nego u jamama PR1 i PR2. On je uglavnom oko 100 %, osim u reliktno glejnom horizontu PR3-CG (67 – 130 cm) u kojem iznosi 80,80 %.

Tablica 5.13.c. *Kapacitet adsorpcije kationa i stupanj saturacije bazama u PR3*

Dubina cm	**Ca**	**K**	**Mg**	**Na**	**CEC**	**B = (zbroj kationa / CEC) *100**
	cmol+ / kg					**%**
0 – 14	13,21	0,10	2,66	0,14	16,57	97,22
14 – 28	10,78	0,09	3,95	0,07	14,70	101,29
28 – 67	8,09	0,08	1,32	0,06	9,48	100,74
67 – 130	5,93	0,12	3,95	0,10	12,50	80,80
130 – 160	8,05	0,14	7,38	0,45	17,00	94,24
160 – 200	10,93	0,17	9,39	0,59	21,48	98,14

5.1.3.4. Pedokemijske analize tla u pedološkoj jami PR4

U ruralnoj pedološkoj jami PR4 tlo je neutralno u gornjim horizontima do alkaličano u donjim (Tab. 5.14.a.). Sadržaj karbonata je visok i iznosi od 9,2 do 19,7 %, osim u reliktno glejnom horizontu koji je na dubini 90 - 115 cm gdje ga ima samo 1,7 %. U pedološkoj jami PR4 sadržaj humusa je najmanji od svih istraživanih profila. Površinski horizont je malo bogatiji humusom, ima ga 2,3 % i slabo je humuzan. U dubljim slojevima sadržaj humusa varira, od 1,2 do 0,6 % i horizonti imaju slabo i vrlo slabo humuzno tlo.

Tablica 5.14.a. *Osnovna kemijska svojstva tla u PR4*

Dubina cm	**Reakcija tla (pH)**			**$CaCO_3$ %**	**Humus %**	**Dušik %**
	H_2O	**1M KCl**	**$CaCl_2$**			
0 – 32	7,98	7,07	7,36	9,2	2,3	0,15
32 – 58	8,24	7,25	7,49	13,9	1,2	0,07
58 – 90	8,17	7,19	7,47	12,6	1,6	0,09
90 – 115	8,07	7,00	7,39	1,7	1,8	0,09
115 – 160	8,26	7,31	6,21	17,2	0,8	0,05
160 – 200	8,31	7,48	6,33	19,7	0,6	0,03

Površinski horizont u ovom profilu je najbogatiji dušikom i prema Woltmannu klasificira se u tla dobro opskrbljena dušikom (ŠKORIĆ, 1986b). Njegova količina se dubinom smanjuje i tlo je u sljedeća tri horizonta umjereno opskrbljeno dušikom. U donja dva horizonta su tla siromašna dušikom.

Hidrolitski aciditet nije određen (Tab. 5.14.b.). Adsorpcijski kompleks tla po Kappenu (ŠKORIĆ, 1982) procijenjen je na temelju reakcije tla na 100 % u svim horizontima i slojevima u profilu PR4.

Tablica 5.14.b. *Hidrolitski aciditet i adsorpcijski kompleks tla u PR4*

Dubina cm	**Hidrolitski aciditet Y1**	**Adsorpcijski kompleks tla po Kappenu**			
		T*	**S***	**T – S***	**V****
		mmol /100 g tla			**%**
***0 – 200	-	-			100

*S-suma baza sposobnih za zamjenu;

T-maksimalni adsorpcijski kapacitet tla za baze;

T-S-nezasićenost adsorpcijskog kompleksa tla bazama;

V-stupanj zasićenosti tla bazama;

** Procjena na temelju reakcije tla;

*** u svim horizontima V je procijenjen na 100 %.

Ruralna pedološka jama PR4 ima niži kapacitet adsorpcije kationa od jama u urbanom području (Tab. 5.14.c.). Najveći je u reliktno glejnom horizontu PR4-III/C/G (90 – 115 cm) i ima vrijednost 33,51, a najniži u površinskom horizontu i iznosi samo 14,2 $cmol^+$/kg.

Tablica 5.14.c. *Kapacitet adsorpcije kationa i stupanj saturacije bazama u PR4*

Dubina cm	**Ca**	**K**	**Mg**	**Na**	**CEC**	**B = (zbroj kationa / CEC) *100**
	cmol+ / kg					**%**
0 – 32	14,88	0,60	1,72	0,05	14,20	121,48
32 – 58	16,46	0,19	1,44	0,10	15,30	118,89
58 – 90	24,48	0,24	2,43	0,15	23,18	117,77
90 – 115	31,13	0,23	4,39	0,12	33,51	107,04
115 – 160	20,21	0,19	2,23	0,05	18,64	121,67
160 – 200	14,79	0,16	1,77	0,05	14,52	115,50

U pedološkoj jami PR4 relacija između pH vrijednosti i CEC-a najviše oscilira (Tab. 5.14.a. i 5.14.c.). Najveća razlika je u horizontu PR4-III/C/G (90 – 115 cm), a nešto manja u horizontima ispod i iznad njega. Razlog ovih oscilacija je vjerojatno pedogenetski razvoj ovog profila. Horizont na dubini 90 – 115 cm je reliktno glejni, a onaj iznad pseudoglejni (Tab. 5.4.b.).

Povremeno plavljenje podzemnim i nadzemnim vodama koje su donosile ione elemenata uzrokovalo je zaglejavanje ovih horizonata. Zaglejavanje je dovelo i do povećanja sadržaja glina i vrijednosti CEC-a. Ovi horizonti su sitnozrnasti, praškasto glinasto ilovasti ili praškasto ilovasti (Tab. 5.9.a.). U njima je povećan sadržaj Fe i Mn oksi-hidroksida (poglavlje 6.1.5.1. Sadržaj glavnih elemenata) i sadržaj kationa Ca, K i Mg. Stupanj saturacije bazama je visok i ne oscilira puno od 107,04 do 121,67 %.

5.1.3.5. Pedokemijske analize tla u sondiranoj pedološkoj jami PR5

U svim horizontima u ruralnom profilu PR5 su kisela tla (Tab. 5.15.a.). U profilu, očekivano, zbog siliciklastičnog matičnog materijala poplavne ravnice rijeke Kupe, nema karbonata. Pedološka jama PR5 se razlikuje od ostalih jer u svim horizontima ima približno jednaku količinu humusa od 2,15 do 2,56 %. Cijeli profil ima slabo humuzno tlo. Tlo u pedološkoj jami PR5 se može klasificirati kao tla dobro opskrbljena dušikom. Količina dušika po horizontima se kreće od 0,07 do 0,18 %.

Tablica 5.15.a. *Osnovna kemijska svojstva tla u PR5*

Dubina cm	Reakcija tla (pH)			$CaCO_3$ %	Humus %	Dušik %
	H_2O	1M KCl	$CaCl_2$			
0-30	5,96	4,62	5,05	0,0	2,51	0,18
30-70	6,49	4,95	5,44	0,0	2,15	0,11
70-130	6,95	5,40	5,96	0,0	2,56	0,07

Hidrolitski aciditet u jami PR5 iznosi od 10,8 do 5,0 (Tab. 5.15.b.). Vrijednost mu se smanjuje dubinom. Adsorpcijski kompleks tla po Kappenu (ŠKORIĆ, 1982) u profilu je najmanji na površini i iznosi 65,4 % te se povećava na 83,4 % u najdonjem horizontu.

Tablica 5.15.b. *Hidrolitski aciditet i adsorpcijski kompleks tla u PR5*

Dubina cm	Hidrolitski aciditet Y1	Adsorpcijski kompleks tla po Kappenu			
		T*	S*	T - S*	V*
		mmol /100 g tla			%
0-30	10,8	20,19	13,2	6,99	65,4
30-70	7,3	19,21	14,5	4,71	75,5
70-130	5,0	19,55	16,3	3,25	83,4

*S-suma baza sposobnih za zamjenu; T-maksimalni adsorpcijski kapacitet tla za baze;
T-S-nezasićenost adsorpcijskog kompleksa tla bazama;
V-stupanj zasićenosti tla bazama;

** Procjena na temelju reakcije tla.

Pedološki profil PR5 ima najmanju vrijednost CEC-a (Tab. 5.15.c.). Njegova vrijednost skoro ne varira po horizontima, najveća je u najdonjem horizontu 14,99 $cmol^+/kg$ i smanjuje se prema površini gdje iznosi 12,94 $cmol^+/kg$. S povećanjem dubine smanjuje se stupanj saturacije bazama od 80,76 % u najgornjem horizontu na 79,85 % u najdonjem horizontu.

Tablica 5.15.c. *Kapacitet adsorpcije kationa i stupanj saturacije bazama u jami PR5*

Dubina cm	**Ca**	**K**	**Mg**	**Na**	**CEC**	**B = (zbroj kationa / CEC) *100**
	cmol+ / kg					**%**
0-30	8,33	0,50	1,55	0,07	12,94	80,76
30-70	9,38	0,29	1,67	0,04	13,55	83,99
70-130	10,09	0,25	1,59	0,04	14,99	79,85

Uzimajuću u obzir adsorpcijski kompleks tla po Kappenu (ŠKORIĆ, 1982) vrijedi da ako je stupanj zasićenosti adsorpcijskog kompleksa tla bazama (V) > 65 %, onda tlo ima visoki stupanj zasićenosti adsorpcijskim kompleksom (poglavlje 4.2.2.). Prema tom kriteriju sve pedološke jame imaju visok stupanj zasićenosti adsorpcijskim kompleksom, koji čak ima vrijednost 100 % u jamama PR1, PR2, PR4 i gornjem dijelu jame PR3.

Razlike u pedokemijskim svojstvima između profila su pretežito radi njihovog različitog matičnog materijala i pedogenetskog razvoja. Urbani profili PR1 i PR2 imaju veliki kapacitet adsorpcije i stupanj saturacije bazama dok urbani profil PR3 ima nešto niže obje vrijednosti. Između ruralnih pedoloških profila PR4 i PR5 je velika razlika. Profil PR4 ima veći CEC i daleko veću saturaciju bazama od profila PR5.

5.1.4. Mineralni sastav

U laboratoriju Hrvatskog geološkog instituta uzorci tla su osušeni, prosijani na < 2 mm i homogenizirani. Na njima je napravljena semikvantitivna XRD analiza na Philipsovom vertikalnom rendgenskom goniometru (type X'Pert). Pri snimanju je korišteno bakreno zračenje. Snimanje je obavljeno u uvjetima: 45 kV, 40 mA, PW 3018/00 PIXcel detector, divergencija primarnog snopa 1/4º2θ. Za analizu kvantitativnog sastava uzorka korištena je metoda po Schultzu (SCHULTZ, 1964). Rezultati snimanja prikazani su u Tablici 5.16.

Tablica 5.16. *Mineralni sastav tla utvrđen snimanjem praha uzoraka rendgenskom difrakcijom*

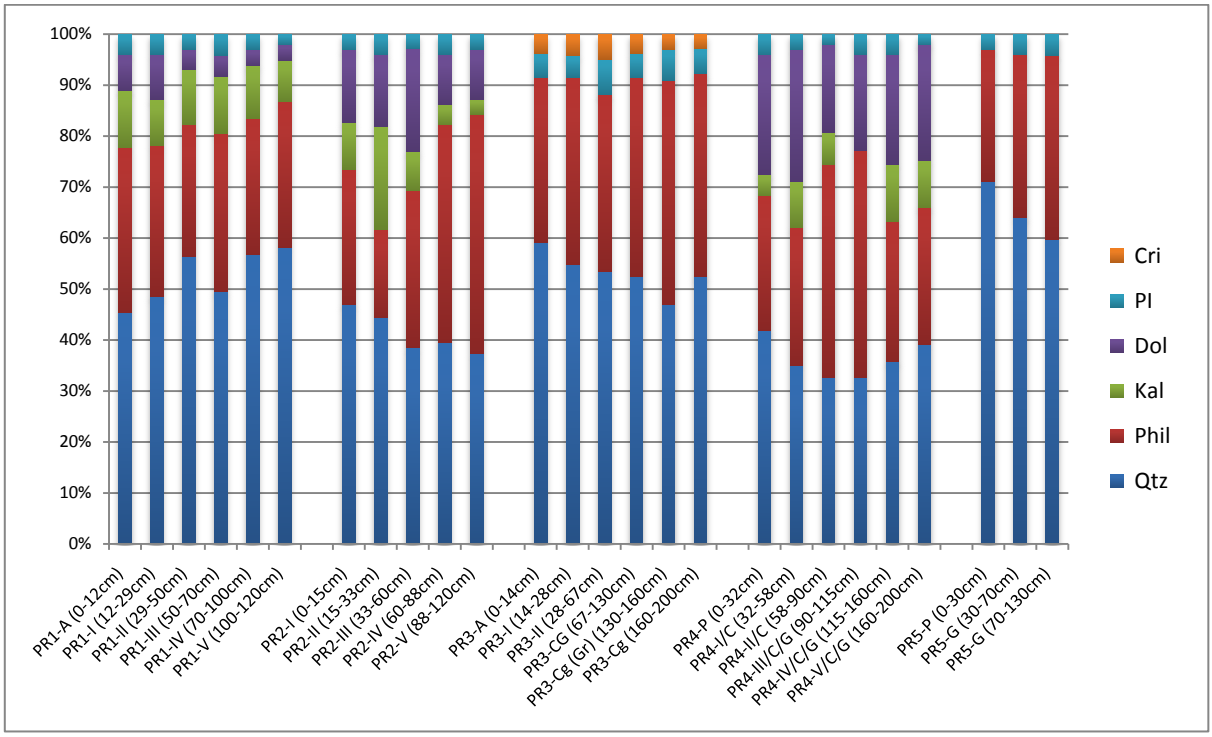
UZORAK	Qtz	Phil	Kal	Dol	PI	Cri
	tež. %					
PR1-A (0-12 cm)	45	32	11	7	4	-
PR1-I (12-29 cm)	49	30	9	9	4	-
PR1-ll (29-50 cm)	57	26	11	4	3	-
PR1-III (50-70 cm)	48	30	11	4	4	-
PR1-IV (70-100 cm)	55	26	10	3	3	-
PR1-V (100-120 cm)	57	28	8	3	2	-
PR2-I (0-15 cm)	46	26	9	14	3	-
PR2-II (15-33 cm)	44	17	20	14	4	-
PR2-III (33-60 cm)	40	32	8	21	3	-
PR2-IV (60-88 cm)	40	43	4	10	4	-
PR2-V (88-120 cm)	38	48	3	10	3	-
PR3-A (0-14 cm)	62	34	-	-	5	4
PR3-I (14-28 cm)	52	35	-	-	4	4
PR3-II (28-67 cm)	54	35	-	-	7	5
PR3-CG (67-130 cm)	55	41	-	-	5	4
PR3-Cg (Gr) (130-160 cm)	47	44	-	-	6	3
PR3-Cg (160-200 cm)	54	41	-	-	5	3
PR4-P (0-32 cm)	41	26	4	23	4	-
PR4-I/C (32-58 cm)	35	27	9	26	3	-
PR4-II/C (58-90 cm)	32	41	6	17	2	-
PR4-III/C/G (90-115 cm)	33	45	-	19	4	-
PR4-IV/C/G (115-160 cm)	35	27	11	21	4	-
PR4-V/C/G (160-200 cm)	38	26	9	22	2	-
PR5-P (0-30 cm)	69	25	-	-	3	-
PR5-G (30-70 cm)	64	32	-	-	4	-
PR5-G (70-130 cm)	58	35	-	-	4	-

Qtz – kvarc; **Phil** – filosilikati; **Kal** – kalcit; **Dol** – dolomit; **Pl** – plagioklasi; **Cri** - kristobalit

U semikvantitativnoj analizi zbroj postotaka svih određivanih minerala ne mora biti 100 % nego približno toliko (SCHULTZ, 1964). Minerali glina nisu preciznije određivani jer nije otopljen kalcit u uzorcima i nisu obavljene analize na orijentiranim uzorcima. Rezultati semikvantitivne analize uzoraka preračunati su na 100 % i prikazani na slici 5.6.

U uzorcima iz pedoloških profila utvrđeni su minerali: kvarc, filosilikati, kalcit, dolomit, plagioklasi i kristobalit (Tab. 5.16.; Sl. 5.6.). Prema PIKIJI (1987a; 1987b) geološka podloga za jame PR1 i PR2 je sedimentna terasa rijeke Kupe, za jamu PR3 prapor i sedimenti poplava rijeke Save za jamu PR4 i rijeke Kupe za jamu PR5 (Sl. 3.5. i 4.2.). Sedimenti poplava rijeka

Save i Kupe su pretežito izgrađeni od sitnozrnatih siltova, pijesaka i šljunaka s primjesama glinovitog materijala.



Qtz – kvarc; Phil – filosilikati; Kal – kalcit; Dol – dolomit; Pl – plagioklasi; Cri – kristobalit.

Slika 5.6. *Semikvantitivni mineralni sastav uzoraka iz pedoloških jama (%)*

U mineralnom sastavu prevladava **kvarc** koji je dominantan sastojak u svim profilima. Najviše ga ima u profilu PR5, a najmanje u PR4. Profil PR5 je iskopan na poplavnoj ravnici rijeke Kupe koja je nastala taloženjem siliciklastičnog materijala, dok je jama PR4 iskopana na poplavnoj ravnici rijeke Save koja je izgrađena od karbonatnog materijala i sadržava manje kvarca.

Uz kvarc, **filosilikati** su najzastupljenije mineralne faze u pedološkim jamama. Tinjčasti minerali (illit/ muskovit) i kloriti zabilježeni su skoro u svim horizontima. S obzirom na slične difrakcijske maksimume klorita i kaolinita na ~7Å, moguće je uz klorit prisutan i kaolinit. U uzorcima su još detektirani vermikulit i smektit.

Kalcit i dolomit utječu na mnoge procese u tlu od kojih su najvažniji: pH tla, adsorpcija i puferizacija tla. Karbonati su predloženi i za remedijaciju olovom onečišćenog tla. Kation Pb^{2+} reagira s HCO_3^- i formira Pb-karbonat. Druga onečišćivala kao što su Ba^{2+} i Cd^{2+} mogu

se također imobilizirati precipitacijom s karbonatima (DONER & GROSSL, 2002). Kalcita i dolomita ima u mineralnom sastavu u jamama PR1, PR2 i PR4. U njima sadržaj kalcita varira od 4 do 20 %, a sadržaj dolomita od 3 do 26 %. Kalcit i dolomit nisu nađeni u pedološkim jamama PR3 i PR5.

Plagioklasi su zastupljeni od 2 do 7 % u svim profilima. Albita ima u svim jamama, a anortita samo u pedološkoj jami PR3, što je posljedica različitih matičnih materijala. Samo je profil PR3 smješten na praporu. Dodatni razlog je i to što je anortit podložniji trošenju, a ostala četiri pedološka profila su iskopana na sedimentima terasa i poplava gdje je intenzivnije trošenje.

Kristobalit je pronađen samo u pedološkoj jami PR3. Njegova količina u tlu jame je mala i iznosi od 3 do 5 %.

5.1.5. Geokemijske analize uzoraka tla iz pedoloških jama

Primjenom rendgensko - fluorescentne spektrometrije (XRF) određen je sadržaj **glavnih** elemenata i gubitak žarenjem. U tu svrhu korištene su tablete dobivene taljenjem 12 g uzorka tla s litijevim boratom (Tab. 5.17.). Metodom masene spektrometrije iz induktivno spregnute plazme (ICP MS) određen je sadržaj **potencijalno toksičnih elemenata**. Pripremljeni uzorci tla iz pedoloških jama i uzorci tla s površine (0 – 10 cm) su odvagani na 0,5 g uzorka (< 2 mm). Zatim su uzorci razoreni u 90 ml zlatotopke i izluživani jedan sat u vrućoj (95ºC) vodenoj kupelji. Nakon hlađenja, otopina je nadopunjena do 300 ml s 5 % HCl-a i analizirana na Perkin Elmer Elan 6000/9000 Inductively Coupeld Plasma Emission Mass Spectrometer-u (Tab. 5.18.).

5.1.5.1. Geokemijski sadržaj glavnih elemenata

Sadržaj **SiO_2** je u svim pedološkim jamama značajno veći od sadržaja ostalih oksida (Tab. 5.17.; Sl. 5.7.a), te je u skladu s mineralnim sastavom tla u jamama u kojem dominira kvarc. Količina silicijevog oksida je najveća u profilu PR5, gdje varira od 67,6 tež. % na površini do 64,5 tež. % u najdonjem horizontu. U istom smjeru smanjuje se i sadržaj minerala kvarca. Količina filosilikata i plagioklasa se u istoj jami povećava s dubinom (Sl. 5.6.). Proizlazi da je SiO_2 prvenstveno vezan za kvarc. Kvarc je geogen i donešen je nanosima rijeke Kupe. Tla profila PR1 i PR3 također sadrže veliku količinu SiO_2, u prosjeku oko 60 tež. %. Profili PR2 i

PR4 imaju nešto manje SiO_2, između 45 i 50 tež. %. Porijeklo mu je iz kvarca, filosilikata i plagioklasa. U jamama PR1 i PR3 sadržaj SiO_2 je po dubini ujednačen, dok u PR2 i PR4 po dubini varira, ali bez nekog pravila. Samo u jami PR5 njegov sadržaj se s dubinom smanjuje.

Sadržaj **Al_2O_3** je najveći u profilu PR3 (Sl. 5.7.a.) gdje varira od 13,71 do 17,58 tež. %. Tu je utvrđeno i najviše filosilikata i plagioklasa (Sl. 5.6.). Nešto manje ga ima u jami PR5, zatim slijede jame PR4, PR2, a najmanje ga ima u PR1 (od 7,75 do 8,89 tež. %). Koncentracija Al_2O_3 ima ujednačen sastav po dubini u PR1, PR3 i PR5, a u PR2 i PR4 nepravilno varira.

Sadržaj **TiO_2** najviši je u pedološkoj jami PR3 (> tež. 1 %) gdje je vjerojatno koncentriran u rutilu (PIKIJA, 1987a; PIKIJA, 1987b). U ostalim jamama ga ima < 1 tež. % (Sl. 5.7.a.). Titanijev oksid je djelom antropogen oslobođen u okoliš spaljivanjem ugljena, mazuta i nafte, iz bijele boje gdje se koristi kao pigment, kozmetičkih proizvoda, zubne paste i iz metalne prašine.

Na slici 5.7.b. je prikazana sadržaj i raspodjela CaO, MgO, K_2O i Na_2O. **CaO** je slično kao MgO prvenstveno povezan sa sadržajem kalcita i dolomita. Najveća CaO vrijednost, 13,46 tež. %, utvrđena je u PR2-II (15 – 33 cm), gdje je prisutna i najveća količina kalcita (Sl. 5.6.). On potječe iz nasutog karbonatnog materijala. CaO ima puno i u horizontu iznad i ispod ovog, dok se u donja dva horizonta ovog profila količina CaO smanjuje na samo oko 4 tež. %. Sljedeći profil s velikom količinom CaO je PR4 (od 1,78 do 12,98 tež. %). Njegova raspodjela po dubini u potpunosti prati raspodjelu dolomita a djelomično i kalcita. U urbanom profilu PR1 udio CaO je od 6 do 7 tež. %, i on je ujednačeno raspoređen po dubini. U profilima PR3 i PR5 ima relativno malo CaO, manje nego Mg, K i Na oksida. U ovim profilima nema kalcita i dolomita, te je Ca vezan samo za plagioklase.

Sadržaj **MgO** doseže najviše vrijednosti u pedološkim profilima u kojima je tlo bogato karbonatima, i to prije svega onima gdje je u većoj mjeri utvrđen dolomit (jame PR2 i PR4) što je vidljivo na Sl. 5.6. i 5.7.b. U horizontu PR4-III/C/G (90 – 115 cm) ima više MgO nego CaO jer u tom horizontu nema kalcita. Dokaz porijekla velikog dijela MgO iz dolomita je i horizont PR2-III (33 – 60 cm) gdje je naglo povećanje sadržaja magnezijevog oksida u odnosu na horizonte ispod i iznad njega. U tom horizontu je i značajno povećanje sadržaja dolomita (Tab. 5.16.; Sl. 5.6.). U profilima PR1, PR3 i PR5 sadržaj MgO je mali i iznosi samo od 1 do 2 tež. % te je ujednačeno distribuiran po dubini.

Količina **K_2O** je viša u profilima PR3 i PR5, a manja u PR1, PR2 i PR4 (Sl. 5.7.b.). Porijeklo mu je pretežito iz tinjčastih i glinovitih minerala. Ujednačeno je raspoređen po dubini, osim u profilu PR4 gdje je njegov sadržaj najveći u sredini profila u pseudoglejnom i reliktno glejnom horizontu na dubini od 58 do 115 cm. U ova dva horizonta povećan je i sadržaj filosilikata, tj. glinovite komponente. Horizonti su praškasto glinoviti, dok je tekstura horizonata ispod i iznad praškasto ilovasta. Sadržaj **Na_2O** iznosi manje od 1 tež. % u jamama PR1, PR2 i PR4, a u jami PR5 oko 1 tež. % (Sl. 5.7.b.). On uglavnom potječe iz albita i filosilikata. Najviše ga ima u profilu PR3 (od 0,94 do 1,38 tež. %) jer taj profil sadržava najviše plagioklasa i filosilikata, a najmanje u jami PR1 (od 0,70 do 0,79 tež. %).

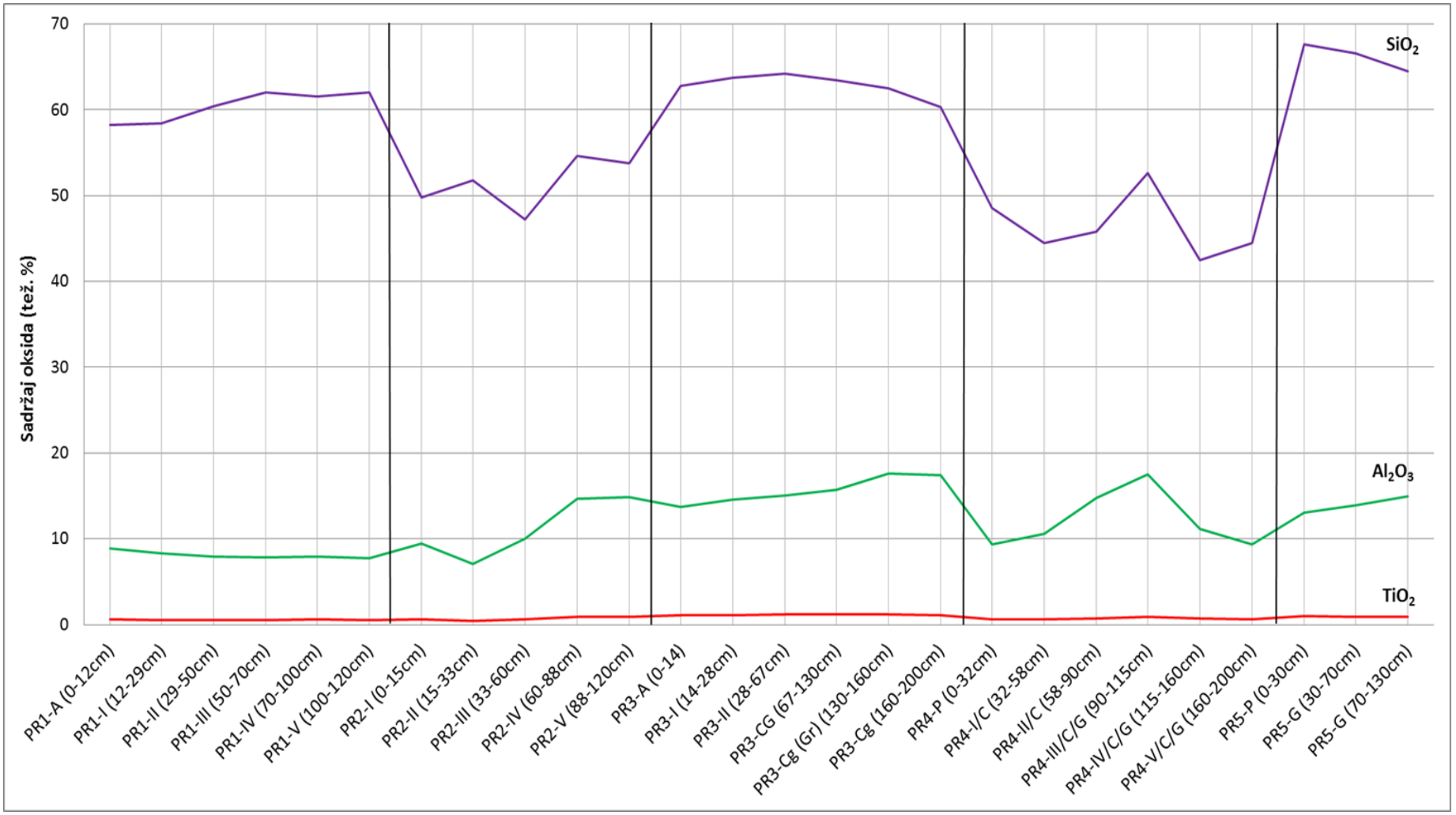
Koncentracija P_2O_5, Ba i Cr_2O_3 prikazana je na slici 5.7.c. **P_2O_5** je pretežito antropogenog porijekla, jer je njegova koncentracija povišena u svim horizontima urbanog profila PR1 i u površinskim horizontima ostalih profila. Dublji horizonti profila PR2, PR3, PR4 i PR5 imaju zanemariv sadržaj ovog oksida. Koncentracija i raspodjela **barija** u pedološkim jamama koji je analiziran XRF metodom je niska (Sl. 5.7.c.). Najviša je u profilu PR3, sljedeći profil po sadržaju Ba je PR5. U tlu ostalih profila Ba ima nešto manje. On po dubini skoro ne varira. Sadržaj **Cr_2O_3** je jako mali u svim profilima. Malo veći sadržaj je samo u pedološkoj jami PR3 koja se nalazi na praporu i krom bi mogao potjecati iz spinela, jer je povišen u horizontima u kojima su istovremeno povišeni Al_2O_3 i Fe_2O_3.

Sadržaj **Fe_2O_3** u profilima se kreće u rasponu od 2,8 do 7,12 tež. % i po dubini profila pokazuje slične trendove kao SiO_2 i Al_2O_3. Razlog slične raspodjele je vjerojatno zbog njihovog zajedničkog porijekla iz filosilikata (Sl. 5.7.a. i 5.7.d.). Najveći sadržaj Fe oksida je u jami PR3, a najmanji u jami PR1. U ovim jamama njegova količina značajno ne oscilira u horizontima po dubini. U jamama PR2 i PR5 njegova se koncentracija povećava s dubinom. Pedološka jama PR4 ima velike oscilacije u koncentraciji Fe_2O_3 i njegova količina varira po horizontima. Ovo variranje sadržaja povezano je s pedogenetskim razvojem tj. zaglejavanjem dijela horizonata u kojima su se koncentrirali Fe - Mn oksi-hidroksidi. Količina **MnO** relativno je visoka u svim pedološkim jamama (od 0,03 do 0,15 tež. %). Na području istraživanja prevladavaju hidromorfna tla u kojima se Mn obogaćuje zajedno s Fe (Tab. 5.17.; Sl. 5.7.d.). Zbog toga je njegova najveća koncentracija zabilježena u relikto glejnom horizontu u jami PR4.

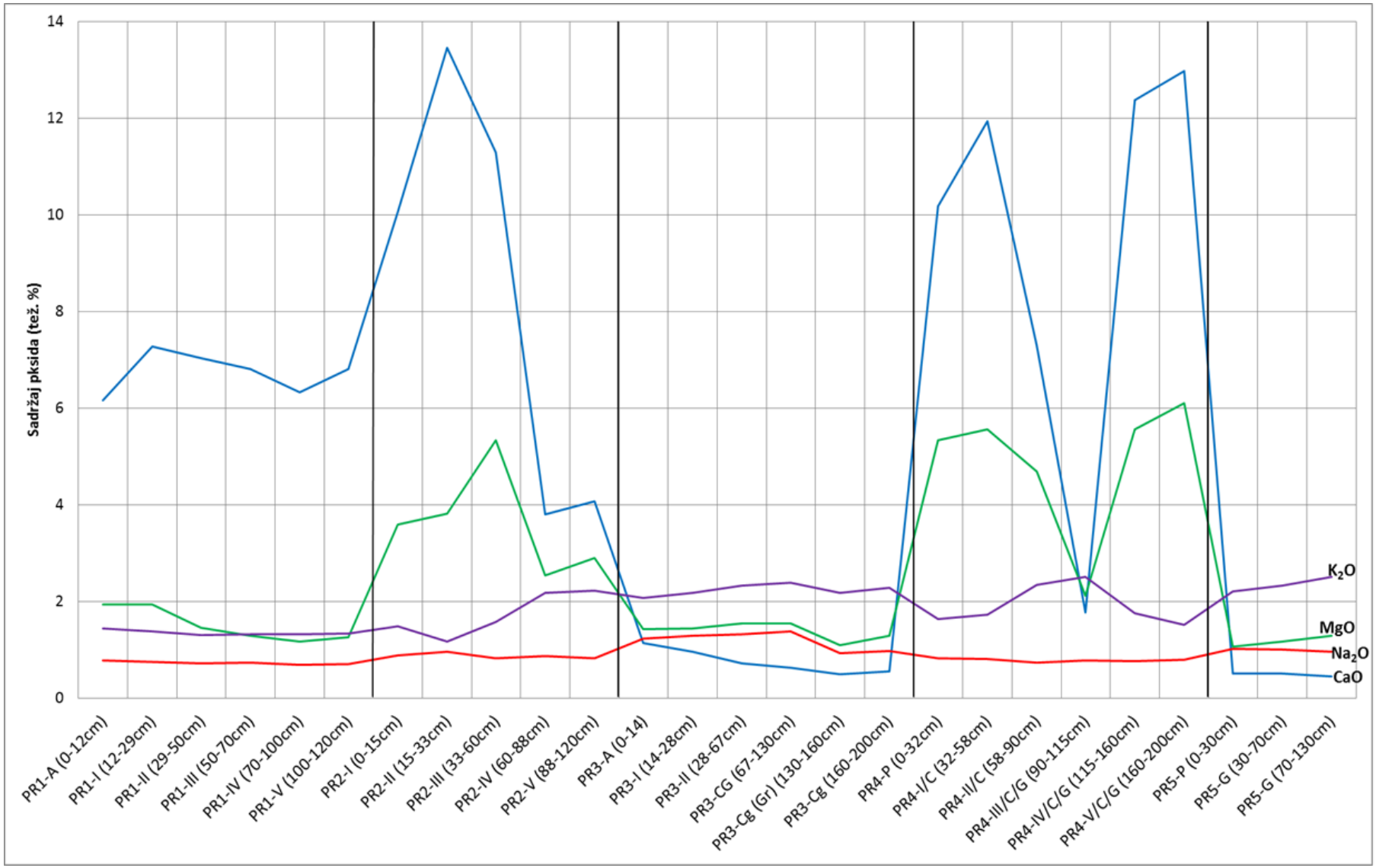
Tablica 5.17. *Sadržaj* ***glavnih*** *elemenata u uzorcima tla iz pedoloških jama*

Oksid / LOI / Uk.	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**MgO**	**Na_2O**	**K_2O**	**MnO**	**TiO_2**	**P_2O_5**	**Cr_2O_3**	**Ba**	**LOI**	**Ukupno**
Jednica	**Tež. %**													
Pedološka jama / DL*	**0,1**	**0,01**	**0,01**	**0,01**	**0,01**	**0,01**	**0,01**	**0,01**	**0,01**	**0,01**	**0,001**	**0,01**	**-5,11**	**0,01**
PR1-A (0-12 cm)	58,2	8,89	3,64	6,17	1,95	0,79	1,45	0,09	0,62	0,70	0,012	0,03	16,50	98,98
PR1-I (12-29 cm)	58,4	8,35	3,52	7,28	1,95	0,75	1,39	0,10	0,57	0,81	0,017	0,03	15,83	98,95
PR1-II (29-50 cm)	60,4	7,92	3,36	7,04	1,46	0,72	1,31	0,10	0,48	1,04	0,012	0,03	15,64	99,48
PR1-III (50-70 cm)	62,0	7,87	3,28	6,81	1,30	0,74	1,32	0,10	0,52	1,07	0,011	0,03	14,45	99,46
PR1-IV (70-100 cm)	61,5	7,92	3,21	6,34	1,17	0,70	1,33	0,09	0,59	1,07	0,010	0,02	14,29	98,25
PR1-V (100-120 cm)	62,0	7,75	3,25	6,81	1,27	0,71	1,34	0,10	0,48	1,07	0,013	0,03	14,08	98,87
PR2-I (0-15 cm)	49,8	9,47	3,84	10,06	3,60	0,89	1,49	0,10	0,60	0,24	0,013	0,03	19,37	99,50
PR2-II (15-33 cm)	51,8	7,05	2,80	13,46	3,82	0,96	1,17	0,07	0,45	0,12	0,007	0,02	17,63	99,34
PR2-III (33-60 cm)	47,2	9,99	3,72	11,30	5,34	0,83	1,59	0,08	0,66	0,11	0,015	0,03	18,51	99,35
PR2-IV (60-88 cm)	54,6	14,65	5,45	3,80	2,54	0,87	2,19	0,11	0,95	0,19	0,018	0,04	13,00	98,43
PR2-V (88-120 cm)	53,8	14,81	5,66	4,08	2,90	0,83	2,23	0,12	0,86	0,19	0,019	0,04	13,69	99,27
PR3-A (0-14 cm)	62,8	13,71	5,39	1,14	1,43	1,23	2,08	0,13	1,08	0,16	0,014	0,05	9,92	99,10
PR3-I (14-28 cm)	63,7	14,58	5,76	0,97	1,44	1,29	2,19	0,11	1,13	0,15	0,012	0,06	7,88	99,27
PR3-II (28-67 cm)	64,2	15,06	5,73	0,72	1,56	1,33	2,34	0,10	1,18	0,15	0,015	0,05	6,90	99,31
PR3-CG (67-130 cm)	63,4	15,75	5,70	0,63	1,56	1,38	2,39	0,08	1,16	0,11	0,024	0,05	6,92	99,16
PR3-Cg (Gr) (130-160 cm)	62,5	17,58	4,44	0,50	1,10	0,94	2,18	0,03	1,20	0,03	0,018	0,05	8,55	99,06
PR3-Cg (160-200 cm)	60,3	17,39	5,78	0,56	1,29	0,98	2,29	0,03	1,07	0,05	0,025	0,05	9,16	98,93
PR4-P (0-32 cm)	48,5	9,37	3,49	10,18	5,34	0,83	1,65	0,08	0,62	0,20	0,010	0,03	18,85	99,17
PR4-I/C (32-58 cm)	44,5	10,63	3,93	11,94	5,57	0,82	1,74	0,09	0,65	0,11	0,014	0,03	19,44	99,43
PR4-II/C (58-90 cm)	45,8	14,78	5,44	7,29	4,70	0,74	2,35	0,05	0,75	0,14	0,017	0,04	17,42	99,45
PR4-III/C/G (90-115 cm)	52,6	17,54	7,12	1,78	2,12	0,78	2,51	0,15	0,89	0,16	0,021	0,05	13,54	99,21
PR4-IV/C/G (115-160 cm)	42,5	11,20	4,32	12,37	5,56	0,77	1,77	0,12	0,69	0,11	0,013	0,03	20,14	99,54
PR4-V/C/G (160-200 cm)	44,5	9,32	3,48	12,98	6,10	0,80	1,52	0,08	0,63	0,10	0,013	0,03	19,94	99,46
PR5-P (0-30 cm)	67,6	13,06	4,69	0,52	1,07	1,03	2,21	0,12	0,97	0,16	0,016	0,04	7,72	99,18
PR5-G (30-70 cm)	66,6	13,93	5,15	0,52	1,17	1,01	2,34	0,11	0,95	0,12	0,015	0,04	7,20	99,11
PR5-G (70-130 cm)	64,5	14,99	5,97	0,46	1,29	0,97	2,52	0,09	0,90	0,11	0,015	0,04	7,08	98,90

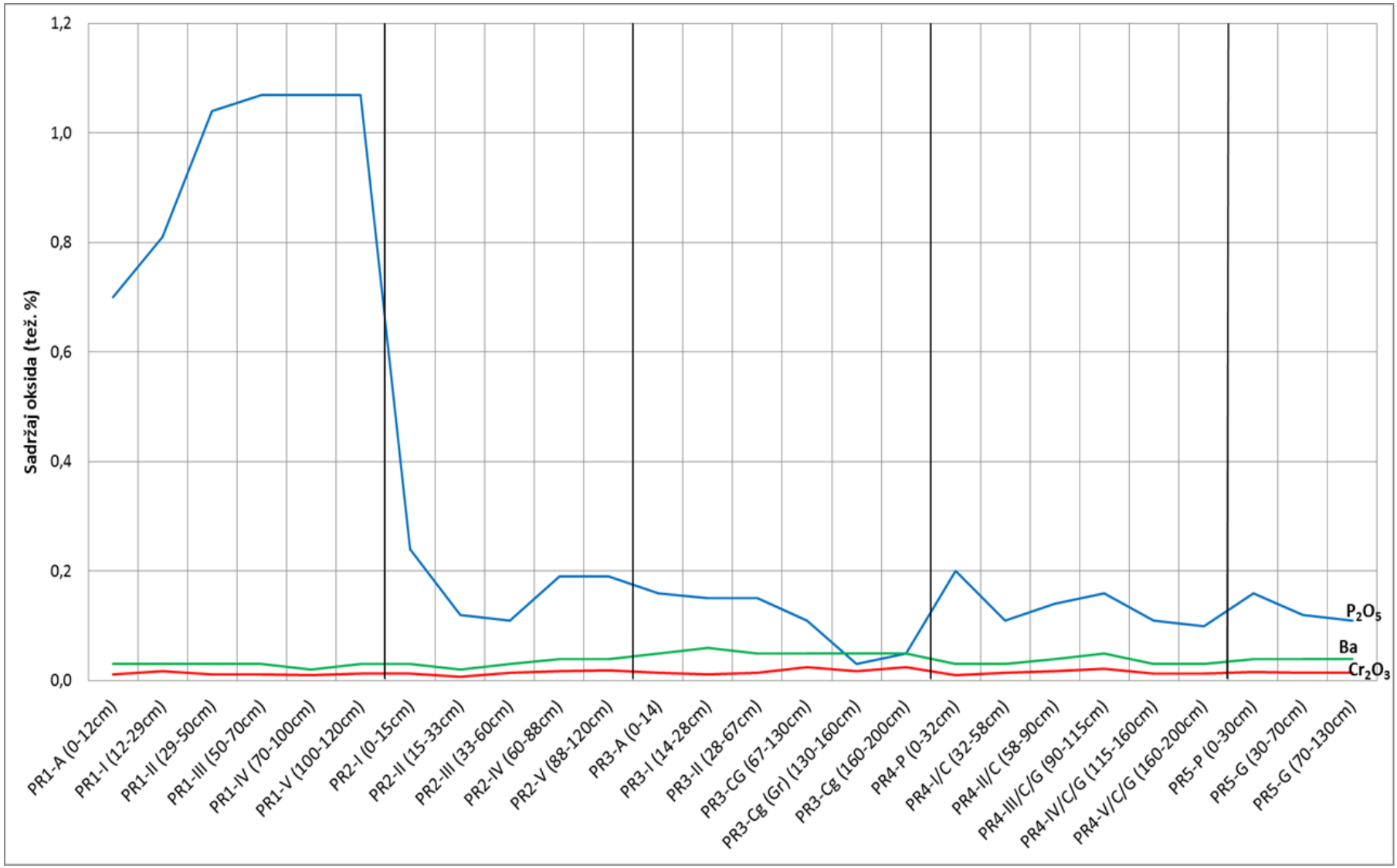
*detekcijski limit



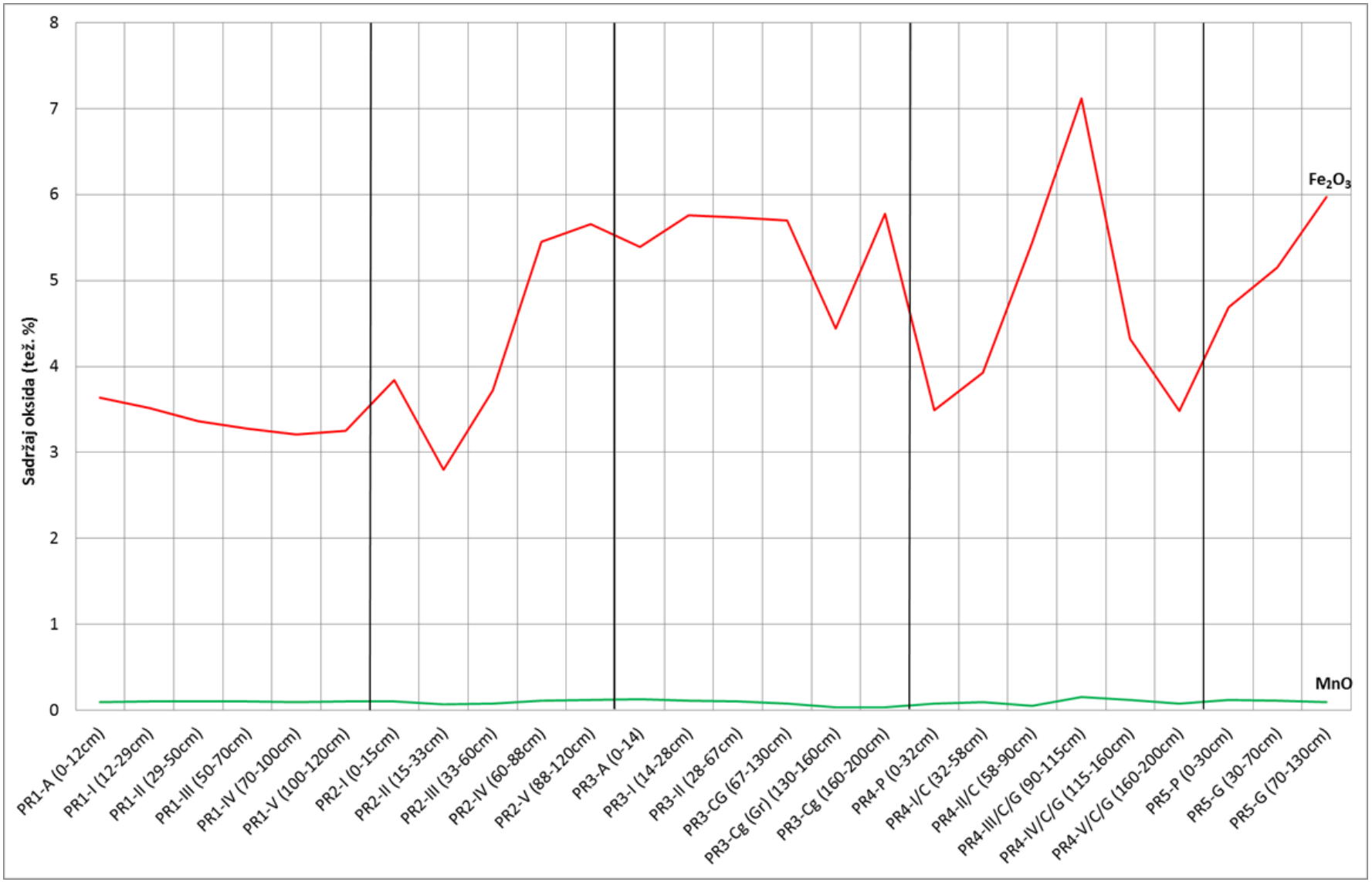
Slika 5.7.a. *Sadržaj SiO_2, Al_2O_3 i TiO_2 u uzorcima tla iz pedoloških jama*



Slika 5.7.b. *Sadržaj CaO, MgO, K_2O i Na_2O u uzorcima tla iz pedoloških jama*



Slika 5.7.c. *Sadržaj P_2O_5, Ba i Cr_2O_3 u uzorcima tla iz pedoloških jama*



Slika 5.7.d. *Sadržaj Fe_2O_3 i MnO u uzorcima tla iz pedoloških jama*

5.1.5.2. Geokemijski sadržaj potencijalno toksičnih elemenata

Sadržaj potencijalno toksičnih elemenata u pedološkim jamama prikazan je u Tablici 5.18. Za interpretaciju koncentracije i raspodjele teških metala u jamama koristi se medijan iz statistički obrađenih površinskih uzoraka tla koji su prikazani u Tablici 6.13. Navedeni medijan se smatra njihovim geokemijskim pozadinskim šumom (poglavlje 4.6.).

Medijan za **barij** u površinskim uzorcima tla iznosi 103,65 mg/kg. Viši sadržaji od medijana utvrđeni su u jamama PR1 i PR3, u površinskom i u donja tri horizonta u jami PR2 i u reliktno glejnom horizontu PR4-III/C/G (90 – 115 cm) (Sl. 5.8.a.). U njemu je i najveća koncentracija barija u pojedinačnom horizontu svih jama (152 mg/kg). Najmanja koncentracija Ba prisutna je u antropogenom horizontu PR2-III (33 - 60 cm) i iznosi 66 mg/kg. Sadržaj barija varira po dubini u svim jamama. Očekivano zbog opetovanog prekapanja jame PR1 on najmanje varira u njoj, a najviše u jamama PR2 i PR4.

Sadržaj **bakra** je najveći u profilu PR1 i kreće se od 93,68 do 148,47 mg/kg što je u odnosu na medijan (26,18 mg/kg) znatno više (Sl. 5.8.a.). S obzirom da se ovaj profil nalazi na području antičke Siscie i bivšeg groblja povišena koncentracija bakra u tlu je očekivana. U ovoj jami sadržaj bakra se blago povećava po dubini, da bi se u najdonjem horizontu smanjio. Međutim, to je posljedica isključivo prekopavanja profila, a ne njegove pedogeneze. U ostalim jamama sadržaj bakra je uglavnom na razini vrijednosti medijana i ujednačenog je sastava po horizontima.

Olovo je u istraživanom području antropogenog porijekla i ima medijan od 37,15 mg/kg. Najviša koncentracija Pb utvrđena je u jami PR1 (od 180,38 do 272,92 mg/kg). To je nekoliko puta više od medijana za olovo (Sl. 5.8.a.). Osim talionica i kovnica novca i vodovodne olovne cijevi iz antičkog doba pridonijele su ovako visokoj koncentraciji ovog elementa u profilu. Stanovanje, promet i industrija u kasnijem razdoblju su također utjecali na njegov povišen sadržaj u profilu. U ostalim profilima, sadržaj olova je redovito povećan u površinskom horizontu. Osim u površinskim horizontima urbanih profila PR2 i PR3, gdje je njegova koncentracija veća od medijana, u svim ostalim horizontima tih profila te u ruralnim profilima PR4 i PR5 koncentracija je niža od medijana. U tlu profila PR1 najveća koncentracija olova je u petom horizontu, a u profilima PR2, PR3, PR4 i PR5 najviše olova ima u površinskom horizontu.

Medijan za **cink** na istraživanom području iznosi 109,1 mg/kg. Koncentracija Zn u tlu povećana je u cijelom profilu PR1 u odnosu na ostale profile i varira od 123,9 do 148,2 mg/kg. Uzrok tomu su talionice i kovnice novca iz antičkog doba i kasnija industrijska proizvodnja u neposrednoj okolici. U ostalim profilima sadržaj cinka je povišen samo u površinskom horizontu, osim u jami PR5 (Sl. 5.8.a.). U urbanim profilima PR2 i PR3 koncentracija Zn u horizontima je iznad medijana, a u ruralnim jamama PR4 i PR5 ispod. U ostalim horizontima ova četiri profila i cijelom profilu PR5 sadržaj cinka je niži od medijana.

Medijan za **kadmij** iznosi 0,46 mg/kg, a za **molibden** 0,65 mg/kg. Oba elementa su obogaćena u površinskim horizontima svih jama, u donja tri horizonta jame PR2 i reliktno glejnom horizontu profila PR4 (Sl. 5.8.b.). U jamama PR2, PR3 i PR4 sadržaj molibdena u horizontima tla je pretežito proporcionalno veći od sadržaja kadmija. Ovaj trend nije zabilježen u jamama PR1 i PR5. Koncentracija Cd je blago iznad medijana u urbanom profilu PR1 i ne oscilira po dubini. U jami PR5 sadržaj Cd je niži od medijana i smanjuje se po dubini. Koncentracija Mo u jami PR1 je niža od medijana i smanjuje se po dubini. Sadržaj Mo u jami PR5 je geogenog porijekla. U površinskom dijelu profila koncentracija je oko medijana i povećava se s dubinom. Oba metala imaju antropogeno porijeklo u površinskim horizontima svih jama, osim dijela molibdena jame PR5. Na temelju geokemijske karte raspodjele molibdena, njegov sadržaj je povišen u poplavnoj ravnici rijeke Kupe, gdje je iskopan profil PR5 i ima pretežito geogeno porijeklo (poglavlje 6.2.3.8.).

U istraživanim pedološkim jamama utvrđen je nizak sadržaj **talija** (Sl. 5.8.b.). U površinskim horizontima on je blago povišen u odnosu na medijan koji iznosi 0,15 mg/kg. Koncentracija talija je viša medijana u donjim horizontima jame PR2, glejnim horizontima jame PR4 i u cijeloj jami PR5. U ostalim uzorcima tla iz pedoloških jama sadržaj Tl je niži od medijana. Na slici 5.8.b. sadržaj **žive** je preračunat iz μg/kg u mg/kg da bi se mogao jasnije prikazati na dijagramu. Medijan za živu iznosi 0,119 mg/kg (119 μg/kg). U profilima su utvrđene niske koncentracije žive. Sadržaji žive su više medijana u cijelom profilu PR1, dva površinska horizonta PR2 i glejnim horizontima PR4. U urbanim profilima PR1 i PR2 povišenje sadržaja Hg je zbog kemijske industrije „HERBOS“ i dijelom iz antičkog doba. U jami PR4 živa se kao i ostali teški metali akumulirala u reliktno glejnom horizontu.

Na slici 5.8.c. prikazana je raspodjela **arsena, kobalta, kroma, nikla i vanadija** po horizontima u pedološkim jamama. Ovi elementi imaju jako sličan trend raspodjele po horizontima u jamama (Tab. 5.18.). Njihov sadržaj u pedološkoj jami PR1 je niži od medijana i ne oscilira značajno po dubini. On je malo viši od medijana u površinskom horizontu i dva najdublja horizonta pedološke jame PR2 te u cijeloj jami PR5. U jami PR3 sadržaji arsena i kobalta su povišeni u gornja četiri horizonta, a kroma, nikla i vanadija u svim horizontima. I u pedološkoj jami PR4 povišen je sadržaj svih pet elemenata u srednjim, glejnim horizontima, a samo nikla i u ostatku profila. Ovi elementi su pretežito geogenog porijekla, a u površinskim horizontima dijelom antropogenog.

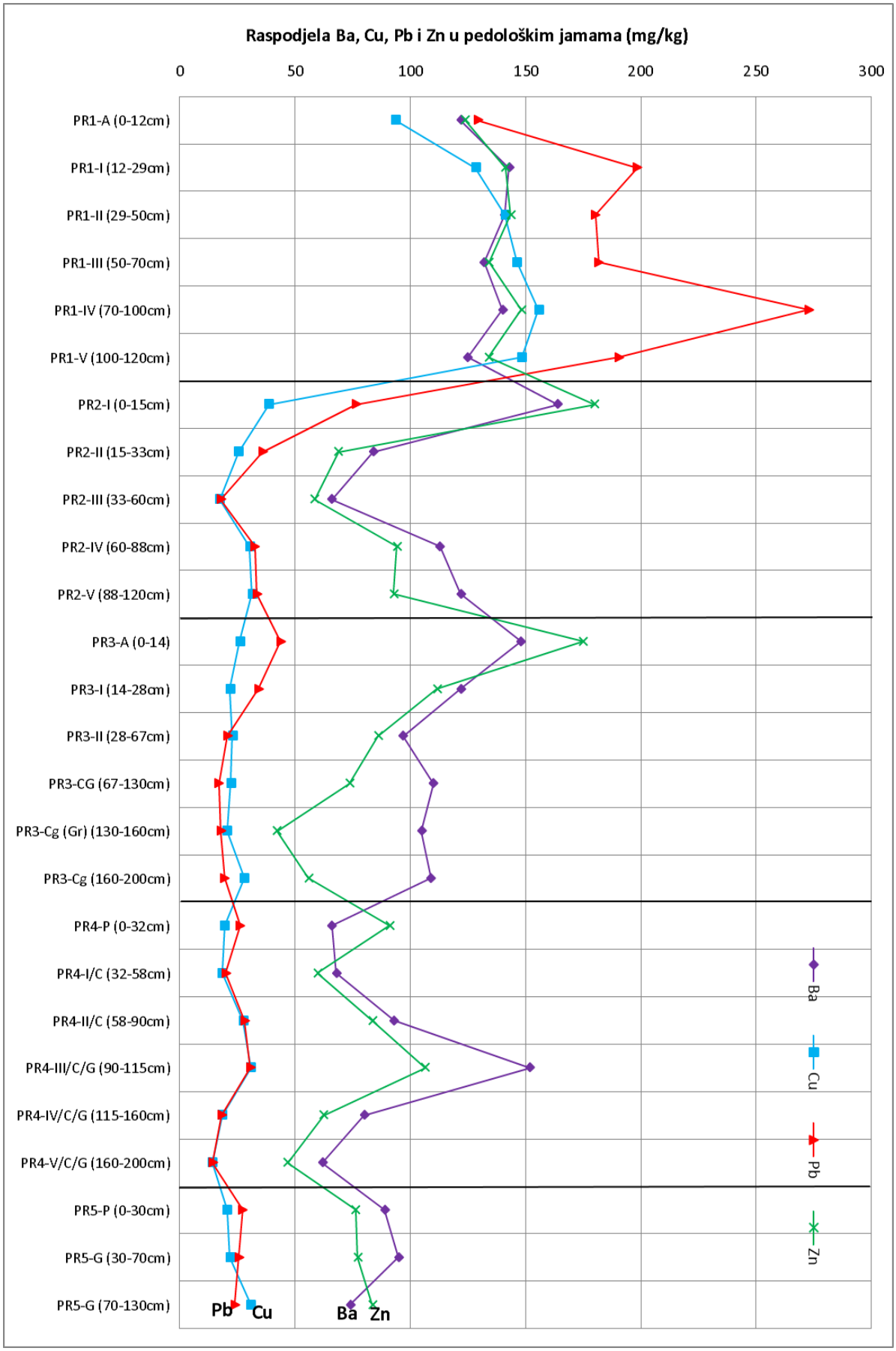
5.1.6. Sekvencijska ekstrakcijska analiza

Sekvencijska ekstrakcijska analiza kemijskih elemenata Cr, Cu, Ni, Pb i Zn u uzorcima tla iz pedoloških profila napravljena je po BCR metodi. Koncentracija kemijskog elementa u pojedinoj frakciji određena je AAS metodom (Pr. 1).

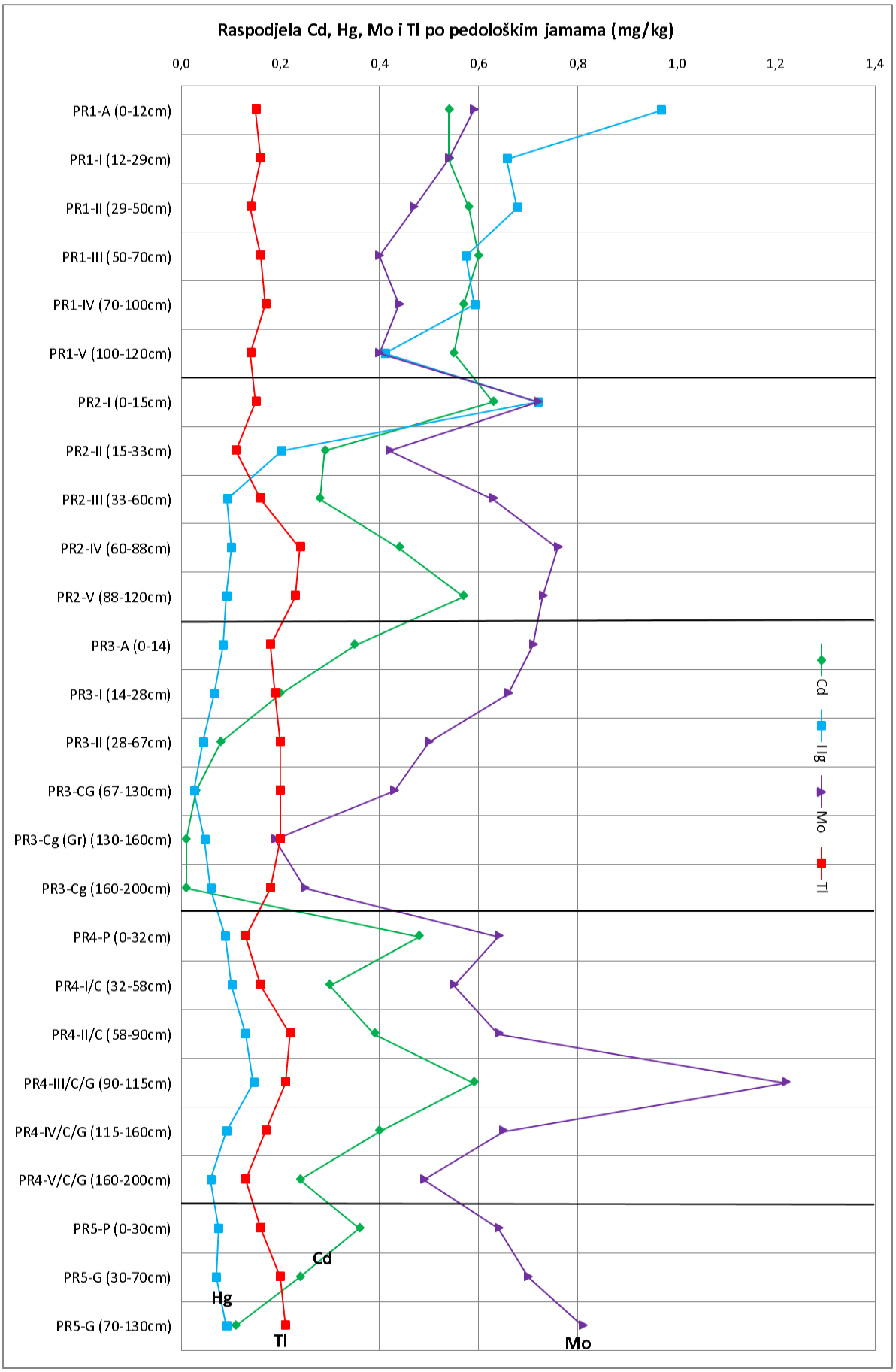
Tablica 5.18. *Sadržaj* ***potencijalno toksičnih elemenata*** *u pedološkim jamama*

Element	**As**	**Ba**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Hg**	**Mo**	**Ni**	**Pb**	**Tl**	**V**	**Zn**
Jednica	**mg/kg**	**mg/kg**	**mg/kg**	**mg/kg**	**mg/kg**	**mg/kg**	**µ/kg**	**mg/kg**	**mg/kg**	**mg/kg**	**mg/kg**	**mg/kg**	**mg/kg**
Pedološka jama / DL*	**0,2**	**1**	**0,02**	**0,2**	**1**	**0,02**	**5**	**0,02**	**0,2**	**0,01**	**0,04**	**4**	**0,2**
PR1-A (0-12 cm)	8,7	122	0,54	9,1	23	93,68	968	0,59	26,1	129,36	0,15	28	123,9
PR1-I (12-29 cm)	9,5	143	0,54	9,6	22	128,40	657	0,54	26,7	198,56	0,16	27	141,3
PR1-II (29-50 cm)	8,3	141	0,58	9,0	21	141,07	678	0,47	23,4	180,38	0,14	24	143,6
PR1-III (50-70 cm)	6,8	132	0,60	8,7	21	146,22	574	0,40	24,6	181,78	0,16	24	134,3
PR1-IV (70-100 cm)	7,3	140	0,57	9,1	23	155,73	592	0,44	24,1	272,92	0,17	24	148,2
PR1-V (100-120 cm)	6,5	125	0,55	9,0	21	148,47	411	0,40	22,8	190,53	0,14	22	134,0
PR2-I (0-15 cm)	9,5	164	0,63	10,0	41	38,76	719	0,72	28,2	76,53	0,15	28	180,0
PR2-II (15-33 cm)	6,8	84	0,29	7,1	17	25,61	203	0,42	18,7	36,09	0,11	23	68,9
PR2-III (33-60 cm)	7,7	66	0,28	9,5	22	17,46	93	0,63	29,1	17,94	0,16	26	58,6
PR2-IV (60-88 cm)	10,6	113	0,44	15,2	37	30,32	101	0,76	43,2	32,62	0,24	39	94,2
PR2-V (88-120 cm)	10,9	122	0,57	15,4	38	31,53	91	0,73	45,6	33,53	0,23	39	92,8
PR3-A (0-14 cm)	12,2	148	0,35	12,6	34	26,18	84	0,71	30,9	43,83	0,18	40	175,0
PR3-I (14-28 cm)	12,6	122	0,20	13,8	35	21,89	67	0,66	27,6	34,24	0,19	42	111,6
PR3-II (28-67 cm)	12,7	97	0,08	14,5	36	22,91	44	0,50	29,8	20,74	0,20	42	86,1
PR3-CG (67-130 cm)	12,4	110	0,03	14,3	42	22,17	26	0,43	32,2	17,15	0,20	47	73,7
PR3-Cg (Gr) (130-160 cm)	3,4	105	<0,02	7,9	38	20,65	47	0,19	20,3	17,93	0,20	53	42,2
PR3-Cg (160-200 cm)	4,0	109	<0,02	9,0	45	27,99	59	0,25	30,8	19,53	0,18	52	56,0
PR4-P (0-32 cm)	7,9	66	0,48	9,9	22	19,60	89	0,64	32,0	26,24	0,13	29	91,1
PR4-I/C (32-58 cm)	8,7	68	0,30	10,6	23	18,44	102	0,55	31,5	20,01	0,16	26	59,9
PR4-II/C (58-90 cm)	11,0	93	0,39	13,2	33	27,58	130	0,64	43,1	28,28	0,22	36	83,7
PR4-III/C/G (90-115 cm)	13,9	152	0,59	18,4	44	30,85	146	1,22	53,7	30,68	0,21	48	106,6
PR4-IV/C/G (115-160 cm)	9,4	80	0,40	12,1	25	18,54	91	0,65	35,1	18,37	0,17	27	62,5
PR4-V/C/G (160-200 cm)	7,1	62	0,24	9,2	20	14,27	59	0,49	27,5	14,48	0,13	23	46,9
PR5-P (0-30 cm)	10,5	89	0,36	13,1	29	20,68	75	0,64	30,8	27,37	0,16	34	76,4
PR5-G (30-70 cm)	12,0	95	0,24	14,8	31	21,80	71	0,70	32,9	25,77	0,20	38	77,2
PR5-G (70-130 cm)	16,9	74	0,11	16,3	30	30,90	91	0,81	38,1	24,03	0,21	39	83,6

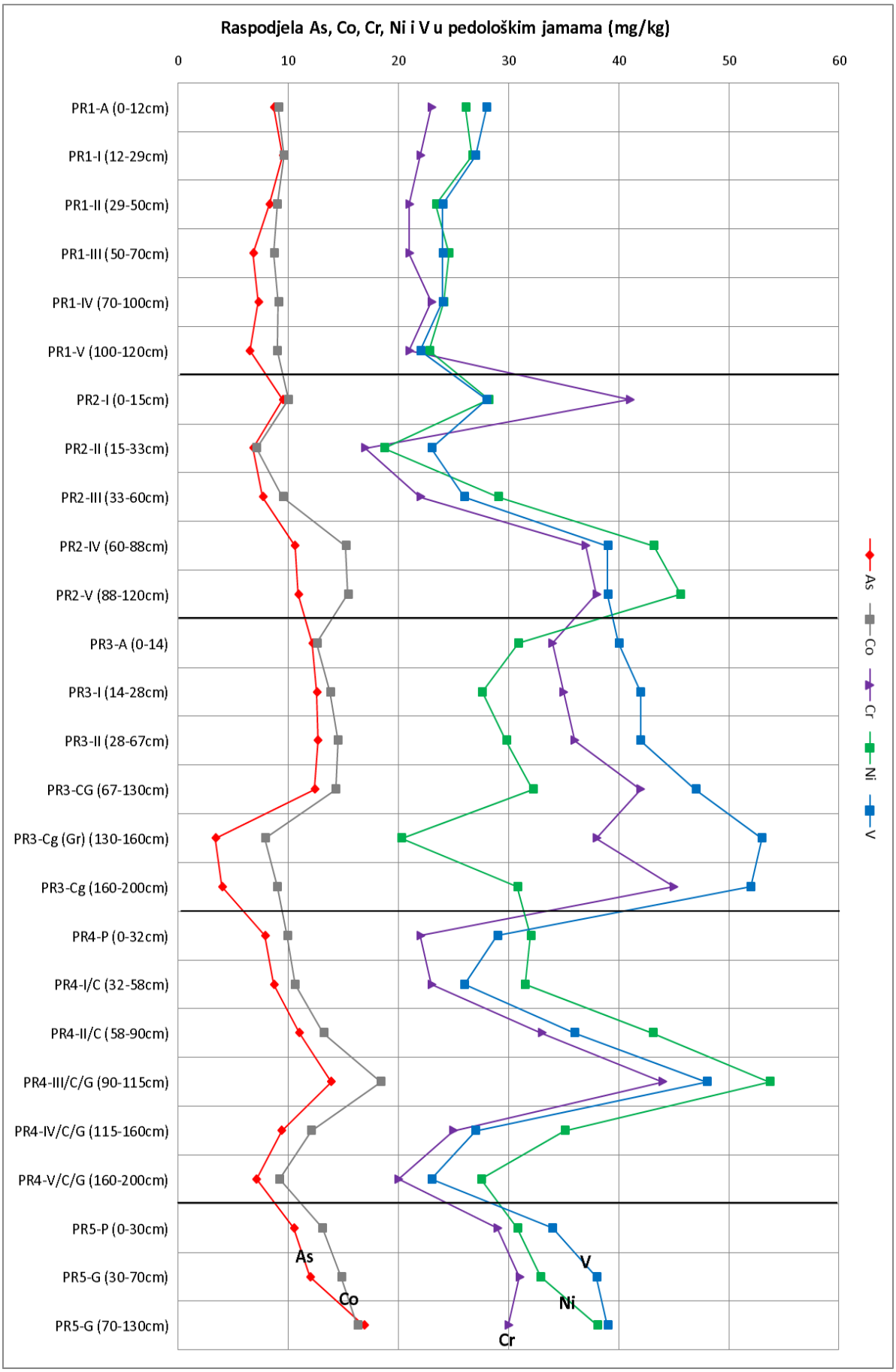
*detekcijski limit



Slika 5.8.a. *Raspodjela Ba, Cu, Pb i Zn po pedološkim jamama*



Slika 5.8.b. *Raspodjela Cd, Hg, Mo i Tl po pedološkim jamama*



Slika 5.8.c. *Raspodjela As, Co, Cr, Ni i V po pedološkim jamama*

5.2. Rezultati analiza površinskih uzoraka tla (0 – 10 cm)

U površinskim uzorcima tla određena je pH vrijednost u suspenziji tla s H_2O, $CaCl_2$ i KCl i određen je sadržaj PTE-a. Na temelju ovih analiza na istraživanom području izgenerirane su geokemijske karte prostorne distribucije pH vrijednosti i PTE-a, napravljena je FA i procjena rizika za okoliš i ljudsko zdravlje.

5.2.1. Pedokemijska analiza za površinske uzorke (pH)

Rezultati izmjerenih pH vrijednosti prikazani su u Tablici 5.19.

Tablica 5.19. *Izmjerena pH vrijednost suspenzije tla površinskih uzoraka s H_2O, $CaCl_2$ i KCl*

Broj uzorka	pH_{H2O}	pH_{KCl}	pH_{CaCl2}	Broj uzorka	pH_{H2O}	pH_{KCl}	pH_{CaCl2}	Broj uzorka	pH_{H2O}	pH_{KCl}	pH_{CaCl2}
1	5,63	5,19	5,27	**33**	8,55	8,03	7,79	**65**	8,08	7,73	7,22
2	8,18	7,62	7,40	**34**	8,52	8,07	7,63	**66**	8,01	7,20	7,77
3	8,02	7,24	7,19	**35**	8,64	8,10	7,49	**67**	8,12	7,23	7,31
4	8,04	7,34	7,24	**36**	7,62	6,78	6,65	**68**	8,13	7,37	7,40
5	6,58	5,57	5,84	**37**	8,47	8,30	7,61	**69**	8,09	7,67	7,34
6	8,15	7,31	7,79	**38**	6,65	5,48	5,70	**70**	8,15	7,61	7,34
7	6,04	4,63	4,71	**39**	8,21	7,43	7,30	**71**	8,21	7,47	7,52
8	6,43	5,50	5,48	**40**	8,51	7,83	7,60	**72**	8,51	7,62	7,40
9	7,35	6,67	6,60	**41**	8,57	7,86	7,66	**73**	8,28	7,20	7,41
10	8,28	8,06	7,52	**42**	8,33	7,68	7,44	**74**	8,25	7,55	7,45
11	6,54	4,89	5,34	**43**	8,50	8,01	7,48	**75**	8,23	7,63	7,40
12	6,36	5,12	5,33	**44**	8,87	8,47	7,89	**76**	8,07	7,36	7,40
13	6,28	5,25	5,32	**45**	8,74	8,04	7,68	**77**	8,30	7,39	7,37
14	7,23	6,42	6,44	**46**	6,19	4,93	5,05	**78**	8,30	7,49	7,47
15	6,98	5,79	6,18	**47**	8,49	8,01	7,62	**79**	8,29	7,67	7,20
16	7,89	6,80	7,09	**48**	8,03	6,52	6,71	**80**	7,99	7,22	7,16
17	8,43	7,88	7,38	**49**	7,90	7,02	6,98	**81**	8,25	7,30	7,26
18	6,49	5,35	5,64	**50**	5,80	4,34	4,69	**82**	8,23	7,70	7,25
19	8,12	7,01	7,09	**51**	7,88	7,35	7,13	**83**	8,14	7,48	7,31
20	6,87	5,93	6,11	**52**	8,24	7,47	7,21	**84**	8,15	7,52	7,37
21	5,92	5,18	5,22	**53**	7,77	7,21	7,10	**85**	7,80	7,23	7,13
22	7,82	7,43	7,20	**54**	7,78	7,53	7,41	**86**	8,00	7,33	7,19
23	8,32	7,92	7,39	**55**	7,80	7,15	7,17	**87**	8,11	7,60	7,37
24	8,74	7,86	7,70	**56**	8,05	7,37	7,36	**88**	7,81	6,72	7,01
25	8,49	7,74	7,42	**57**	8,01	7,28	7,26	**89**	8,38	7,84	7,56
26	8,46	7,67	5,55	**58**	8,04	7,40	7,36	**90**	8,16	7,65	7,42
27	8,30	7,64	7,27	**59**	6,95	4,51	4,80	**91**	7,90	7,32	7,14
28	6,65	5,42	5,77	**60**	5,55	4,25	4,75	**92**	6,94	5,82	6,15
29	8,42	7,92	7,62	**61**	7,91	7,18	7,06	**93**	7,97	7,41	7,25
30	8,53	7,85	7,48	**62**	6,46	5,15	5,43	**94**	7,36	6,61	6,67
31	8,43	7,68	7,44	**63**	7,67	7,53	7,34	**95**	7,90	7,18	7,20
32	8,67	8,07	7,64	**64**	8,10	7,27	7,10	**96**	7,52	6,41	6,62

Tablica 5.19. *Izmjerena pH vrijednost suspenzije tla s vodom, $CaCl_2$ i KCl – nastavak*

Broj uzorka	pH_{H2O}	pH_{KCl}	pH_{CaCl2}	Broj uzorka	pH_{H2O}	pH_{KCl}	pH_{CaCl2}	Broj uzorka	pH_{H2O}	pH_{KCl}	pH_{CaCl2}
97	7,78	6,96	7,14	**113**	8,33	7,84	7,49	**129**	5,43	4,47	4,94
98	5,93	3,97	4,72	**114**	8,34	7,75	7,42	**130**	5,35	4,24	4,61
99	8,18	7,52	7,41	**115**	8,29	7,60	7,36	**131**	6,46	5,42	5,92
100	8,08	7,03	7,05	**116**	8,04	7,44	7,26	**132**	4,70	3,46	3,66
101	8,29	8,06	7,56	**117**	7,98	7,38	7,24	**133**	4,81	3,63	4,09
102	8,00	7,20	7,11	**118**	7,61	6,74	6,87	**134**	5,54	4,35	4,60
103	7,90	7,72	7,73	**119**	5,94	4,66	4,94	**135**	5,13	4,05	4,37
104	5,83	4,41	4,82	**120**	5,73	4,35	4,78	**136**	4,62	3,67	3,94
105	8,03	7,74	7,60	**121**	7,67	7,51	7,09	**137**	5,30	4,14	4,54
106	8,32	7,78	7,42	**122**	*	*	*	**138**	4,72	3,61	3,83
107	7,60	6,44	6,73	**123**	5,33	3,90	4,28	**139**	5,00	3,86	4,22
108	8,23	7,63	7,45	**124**	5,79	4,72	5,1	**140**	8,32	7,80	7,42
109	8,18	7,59	7,20	**125**	5,25	3,82	4,27	**141**	7,47	6,96	6,72
110	6,72	5,41	5,75	**126**	8,59	8,31	7,81	**142**	8,06	7,45	7,21
111	8,07	7,33	7,34	**127**	6,22	4,90	5,26	**143**	8,09	7,42	7,30
112	8,45	7,94	7,36	**128**	4,75	3,44	3,68	**144**	8,13	7,58	7,27

5.2.2. Geokemijska analiza tla u površinskim uzorcima

Koncentracija potencijalno toksičnih i ostalih elemenata u tlu određena je kao i za uzorke iz pedoloških jama ICP MS metodom. Rezultati analiza prikazani su u Prilogu 2.

5.3. Kontrola kvalitete

Tijekom istraživanja provedene su kontrole kvalitete uzorkovanja i geokemijskih analiza za površinske uzorke tla te kontrola kvalitete rezultata SEA-e i analiza s dvije analitičke metode za uzorke tla iz pedoloških jama.

5.3.1. Kontrola kvalitete uzorkovanja

Kontrola kvalitete uzorkovanja provedena je na uzetih 7 terenskih duplikata. To je 4,86 % od ukupne populacije, što zadovoljava i preporuku da terenskih duplikata treba uzorkovati od 5 do 10 % od ukupne populacije (JOHNSON i dr., 2008; REIMANN et a., 2008). Preciznost terenskih duplikata može se izračunati isto kao i preciznost analitičke tehnike, izračunom koeficijenta varijabilnosti (C.V.). Rezultati izračunatog koeficijenta varijabilnosti su prikazani u Tablici 5.20. Varijabilnost je relativno visoka jer je varijabilnost uzoraka u urbanom okolišu jako visoka. Na primjer ako se uzorak uzima na zelenoj nasutoj površini uz cestu koja može

biti širine oko 0,3 m, onda se njegov duplikat koji je uzet na 0,5 m udaljenosti može znatno razlikovati. Najviša varijabilnost je za Cu, Hg i Pb, dok je za ostale elemente znatno niža.

Tablica 5.20. *Preciznost kemijskih analizana na 7 terenskih duplikata (4,86 % ukupne populacije)*

Element	C.V. (%)	Element	C.V. (%)	Element	C.V. (%)	Element	C.V. (%)
As	24	**Cr**	24	**Ni**	21	**Zn**	42
Ba	22	**Cu**	88	**Pb**	63		
Cd	37	**Hg**	83	**Tl**	18		
Co	20	**Mo**	37	**V**	23		

C.V. (%) = (SD / X) * 100. C.V. koeficijent varijacije; SD – standardna devijacija; X - aritmetička sredina

5.3.2. Kontrola kvalitete geokemijskih analiza

a) Preciznost

Da bi se u setu površinskih uzoraka iz Siska mogla odrediti preciznost ponavljanjem kemijske analize na istom uzorku u njega je umetnuto 18 ponovljenih uzoraka, što iznosi 12,5 % od ukupne populacije. Drugi tip preciznosti – mjerena obnovljivost nije utvrđivan. Koeficijent varijacije je nizak za sve elemente, osim za Hg (Tab. 5.21.). Preciznost za Hg je znatno niža od one za ostale elemente, a razlog tomu je njen nizak detekcijski limit koji iznosi 5 μg/kg (Tab. 4.1.). Preciznost za ponovljene uzorke je dobra s izuzetkom Hg gdje je ona niža.

Tablica 5.21. *Preciznost kemijskih analiza na 18 ponovljenih uzoraka (12,5 % populacije)*

Element	C.V. (%)	Element	C.V. (%)	Element	C.V. (%)	Element	C.V. (%)
As	5	**Cr**	5	**Ni**	3	**Zn**	4
Ba	9	**Cu**	2	**Pb**	5		
Cd	7	**Hg**	15	**Tl**	7		
Co	5	**Mo**	6	**V**	4		

C.V. (%) = (SD / X) * 100. C.V. koeficijent varijacije; SD – standardna devijacija; X - aritmetička sredina

b) Točnost

Određivanje točnosti provedeno je dodavanjem 27 uzoraka geokemijskih standarda: STD DS7 (7 uzoraka), STD OREAS45PA (8 uzoraka), STD DS8 (8 uzoraka) i SO-2 (4 uzorka) u set uzoraka. Točnost za prva tri standarda je dobra jer njeno variranje iznosi od 0 do 10,5 % (Tab. 5.22.). Standard SO-2 nije analiziran za As, Ba, Cd, Co, Mo, Ni i Tl, dok mu je točnost za analizirane Cr, Cu, Hg, Pb, V i Zn niska. Sadržaj teških metala u ovom standardu je nizak i zbog toga je točnost kemijskih analiza niska.

Tablica 5.22. *Točnost kemijskih analiza u setu površinskih uzoraka na temelju geokemijskih standarda*

	STD DS7			STD OREAS45PA			STD DS8			SO-2		
Element	**Koncen-tracija**	**Izmjere-na koncen-tracija**	***Toč-Nost (%)**	**Koncen-tracija**	**Izmjere-na koncen-tracija**	**Toč-nost (%)**	**Koncen-tracija**	**Izmjere-na koncen-tracija**	**Toč-nost (%)**	**Koncen-tracija**	**Izmjere-na koncen-tracija**	**Toč-nost (%)**
As	48,20	50,20	**104,2**	4,20	4,00	**95,2**	26,00	25,00	**96,2**	**n.a.	n.a.	**n.a.**
Ba	410,00	424,00	**103,4**	187,00	178,00	**95,2**	279,00	296,10	**106,1**	n.a.	n.a.	**n.a.**
Cd	6,38	6,47	**101,4**	0,09	0,09	**100,0**	2,38	2,46	**103,4**	n.a.	n.a.	**n.a.**
Co	9,70	9,50	**97,9**	104,00	106,30	**102,2**	7,50	7,70	**102,7**	n.a.	n.a.	**n.a.**
Cr	179,00	189,00	**105,6**	873,00	830,30	**95,1**	115,00	118,30	**102,8**	16,00	6,30	**39,4**
Cu	109,00	108,00	**99,3**	600,00	613,06	**102,2**	110,00	111,00	**100,9**	7,00	3,96	**56,6**
Hg	200,00	221,00	**110,5**	30,00	27,00	**90,0**	192,00	202,00	**105,2**	82,00	77,00	**93,9**
Mo	20,50	21,20	**103,0**	0,90	0,96	**106,7**	13,44	14,10	**104,9**	n.a.	n.a.	**n.a.**
Ni	56,00	55,00	**98,4**	281,00	305,20	**108,6**	38,10	38,70	**101,6**	n.a.	n.a.	**n.a.**
Pb	70,60	69,20	**98,1**	19,00	18,86	**99,3**	123,00	128,12	**104,2**	21,00	5,40	**25,7**
Tl	4,19	4,12	**98,3**	0,07	0,09	**128,6**	5,40	5,53	**102,4**	n.a.	n.a.	**n.a.**
V	84,00	82,00	**97,6**	221,00	222,00	**100,5**	41,00	41,00	**100,0**	64,00	40,00	**62,5**
Zn	411,00	394,00	**95,9**	119,00	115,40	**96,9**	312,00	311,30	**99,8**	124,00	58,50	**47,2**

*Točnost (%) = (izmjerena koncentracija / koncentracija) x 100

** nije analiziran

5.3.3. Kontrola kvalitete za sekvencijsku ekstrakcijsku analizu

Rezultati kontrole kvalitete za SEA-u prikazani su u Tablicama 5.23.a. i 5.23.b.

Tablica 5.23.a. *Certificirane i mjerene koncentracije standardnog uzorka u pedološkim jamama PR1 i PR2*

Element	Koncentracija standarda BCR - 701	Frakcije				
		CARB	FEMN	OR	RES	SUMA
Cr	Izmjerena koncentracija	0,30	10,37	138,79	58,05	207,51
	Certificirana koncentracija	2,26	45,70	143,00	62,50	253,46
Cu	Izmjerena koncentracija	34,76	56,70	93,86	58,35	243,67
	Certificirana koncentracija	49,30	124,00	55,20	38,50	267,00
Ni	Izmjerena koncentracija	12,77	18,05	20,05	48,47	99,34
	Certificirana koncentracija	15,40	26,60	15,30	41,40	98,70
Pb	Izmjerena koncentracija	5,36	71,99	21,74	55,57	154,66
	Certificirana koncentracija	3,18	126,00	9,30	11,00	149,48
Zn	Izmjerena koncentracija	167,07	104,83	56,60	108,77	459,70
	Certificirana koncentracija	205,00	114,00	45,70	95,00	437,26

Tablica 5.23.b. *Certificirane i mjerene koncentracije standardnog uzorka u pedološkm jamama PR3, PR4 i PR5*

Element	Koncentracija standarda BCR - 701	Frakcije				
		CARB	FEMN	OR	RES	SUMA
Cr	Izmjerena koncentracija	1,20	20,18	132,27	46,70	200,35
	Certificirana koncentracija	2,26	45,70	143,00	62,50	253,46
Cu	Izmjerena koncentracija	31,82	105,14	69,93	38,36	245,25
	Certificirana koncentracija	49,30	124,00	124,00	38,50	267,00
Ni	Izmjerena koncentracija	10,79	19,53	17,58	33,52	81,42
	Certificirana koncentracija	15,40	26,60	15,30	41,40	98,70
Pb	Izmjerena koncentracija	4,76	97,05	17,90	23,78	143,49
	Certificirana koncentracija	3,18	126,00	9,30	11,00	149,48
Zn	Izmjerena koncentracija	140,71	123,93	48,45	91,61	404,70
	Certificirana koncentracija	205,00	114,00	45,70	95,00	459,70

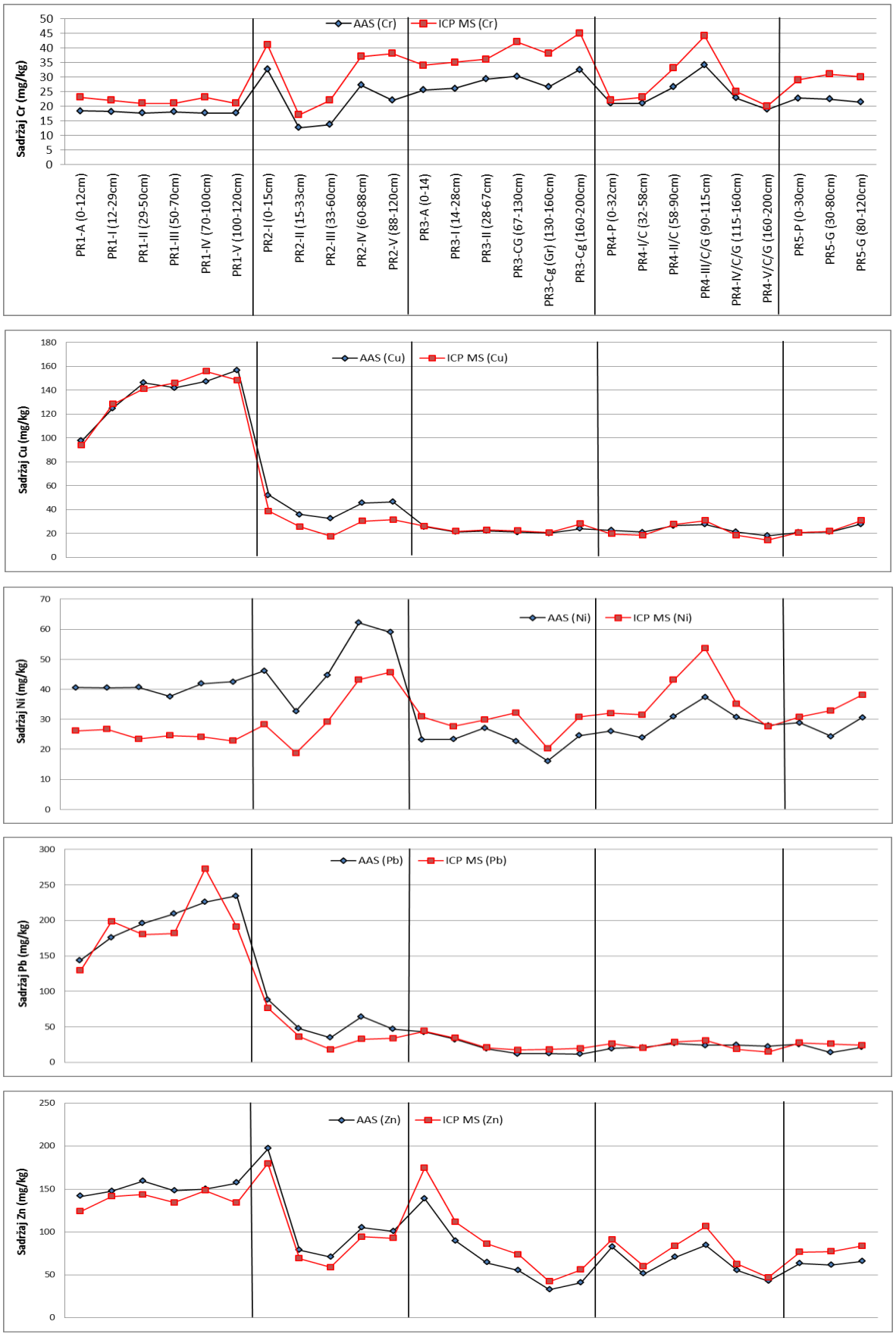
Certificirane i mjerene koncentracije standardnog uzorka BCR – 701 Cr, Cu, Ni, Pb i Zn po frakcijama u uzorcima iz pedoloških jama PR1, PR2, PR3, PR4 i PR5 imaju veliko preklapanje (RAURET i dr., 2001). Najslabija točnost je postignuta kod Cr vjerovatno radi težeg otapanja u kiselinama rezistentnih minerala u kojima se on nalazi. Ostali metali imaju dobru točnost.

5.3.4. Kontrola kvalitete za elemente analizirane s dvije analitičke metode

Uzorci iz pedoloških profila su nakon svakog koraka sekvencijske ekstrakcijske analize po BCR-u mjereni na AAnalyst 700 Perkin Elmer plamenom apsorpcijskom spektrometru koristeći se smjesom plinova zrak-acetilen. Izmjerene su koncentracije elemenata Cr, Cu, Ni, Pb i Zn. Zbrojem svih frakcija dobiven je ukupni sadržaj metala u uzorku (Pr. 1). Rezultati mjerenja ICP MS metodom prikazani su u Tablici 5.18.

S obzirom na mali broj uzoraka napravljen je samo grafički prikaz usporedbe rezultata mjerenja, a nisu rađeni statistički testovi. Usporedbom rezultata analize uzoraka s AAS metodom s dobivenim rezultatima analize istih uzoraka mjerenih ICP MS metodom dobivena je mala razlika u mjerenjima (Sl. 5.9.). Za Cr su koncentracije dobivene ICP MS-om u prosjeku veće za 6,78 mg/kg za sve uzorke. Rezultati za Cu i Pb se skoro poklapaju, osim u profilu PR2 i djelomično u PR1, gdje su sadržaji elemenata dobiveni AAS-om najčešće malo veći. Bakra u prosjeku ima više za 2,64 mg/kg, a olova za 3 mg/kg ako su analizirani AAS metodom. Nikal i cink imaju isto ponašanje u dobivenim rezultatima mjerenja. U profilima PR1 i PR2, oba imaju više koncentracije, kada su analizirani AAS metodom, a u profilima PR2, PR3 i PR4 njihove koncentracije mjerene AAS-om su niže od onih određenih ICP MS-om.

Najveću razliku u mjerenjima s AAS-om i ICP MS-om ima krom (oko 26 %). Razlog tomu je njegovo koncentriranje u rezistentnim mineralima koji se teško otapaju u kiselinama (kromit, magnetit, ilmenit). Za otapanje uzorka tla prije mjerenja s ICP MS-om i otapanje rezidualne frakcije za mjerenje s AAS-om upotrijebljena je zlatotopka. Neznatna promjena omjera HCl : HNO_3, temperature ili duljine otapanja vjerojatno je dovela do ovako velike razlike u mjerenjima. Razlika u mjerenjima za Ni je 9 %, a za Cu, Pb i Zn samo od 4 do 5 %. Razlike u njihovim mjerenjima su male i izmjereni sadržaji teških metala s obje metode imaju isti trend povećanja ili smanjenja.



Slika 5.9. *Grafički prikaz usporedbe mjerenja koncentracije Cr, Cu, Ni, Pb i Zn AAS i ICP MS metodom*

6. RASPRAVA

6.1. Pedološke jame

Pedološka jama u prirodno razvijenom tlu ima karakteristične horizonte ovisno o pedogenezi na određenom matičnom supstratu, dok pedološka jama u urbanom području, najčešće nema formirane horizonte nego samo slojeve. U gradovima cijela pedološka jama ili samo jedan njen dio ne mora biti u relaciji s matičnim supstratom. Ona može biti nasuta mješavina zemlje i antropogenih materijala. U urbanoj pedološkoj jami PR1 antropogeni utjecaji su tako veliki da se tlo potpuno razlikuje od matičnog supstrata. U pedološkoj jami PR2 nasuti su površinski horizonti. Pedološka jama PR3 je u svojoj gornjoj polovici pod jakim antropogenim utjecajem, a u donjoj ima prirodnu pedogenezu. Profili u urbanom području (PR1, PR2 i PR3) imaju plitak površinski horizont koji se razvio u relativno kratko vrijeme. On je formiran u PR1 nakon zadnjeg prekapanja 1974. godine, u PR2 sloj je nasut 2009. godine, a u PR3 tijekom izgradnje naselja Caprag u 50-tim i 60-tim godinama prošlog stoljeća. Površinski horizont pedoloških jama u urbanom području često ima i povećan sadržaj onečišćivala. Pedološki profili PR4 i PR5, koji su otvoreni u ruralnom području, imaju prirodan pedogenetski razvoj. Površinski horizont im je deblji. On je također razvijen pod antropogenim utjecajem (oranje), ali genetski je povezan s ostatkom profila.

6.1.1. Pedofizikalne analize

Mehanički sastav i teksturne oznake po dubini razlikuju se po pedološkim jamama. Ne može se odrediti međusobna sličnost ili pravilnost u teksturi po slojevima s povećanjem dubine u profilima. U profilima prevladava prah, čiji sadržaj se u nekim profilima smanjuje zbog povećanja udjela gline ili pijeska. Tekstura je praškasto ilovasta u 12 horizonata i ilovasta u 7 horizonata. U samo pet horizonata je povećan udio glinovite komponente, a u dva horizonta pjeskovite (Tab. 5.6.a., 5.7.a., 5.8.a., 5.9.a. i 5.10.a.)

U pedološkim jamama PR1 i PR5 nisu određivani kapacitet za vodu i zrak, poroznost i gustoća tla. U pedološkim jamama PR2, PR3 i PR4 tlo ima osrednji kapacitet za vodu, kapacitet za zrak varira od malog do vrlo velikog. Tlo je u svim profilima porozno.

6.1.2. Pedokemijske analize

a) pH

Može se zaključiti da na povećanje pH vrijednosti tla u urbanim pedološkim jamama utječe antropogeni unos karbonata. U urbanoj jami PR1 sadržaj karbonata je visok u svim horizontima s izuzetkom PR1-II. Za profil PR2 karakterističano je smanjenje sadržaja karbonata s dubinom i slabljenjem antropogenih utjecaja. U urbanom profilu PR3 u matičnom supstratu nema karbonata, ali su oni unešeni u gornji, „antropogeni" dio profila. U ruralnim profilima PR4 i PR5 sadržaj karbonata je kontroliran s matičnim materijalom. Profil PR4 je na karbonatnoj poplavnoj ravnici rijeke Save i ima visok sadržaj karbonata. U profilu PR5 ih nema zbog siliciklastičnog matičnog materijala aluvija rijeke Kupe (Tab. 5.11.a., 5.12.a., 5.13.a., 5.14.a. i 5.15.a.).

Statistička obrada podataka izmjerenih vrijednosti pH tla iz pedoloških jama nije napravljena zbog premalog broja uzoraka i različitosti između pedoloških jama (Tab. 6.1.). Ali je zbog lakšeg razumijevanja određena prosječna, minimalna i maksimalna izmjerena pH vrijednost (Tab. 6.2.). Dobiveni rezultati mjerenja pH vrijednosti u različitim suspenzijama su različiti, ali su trendovi povećanja ili smanjenja pH vrijednosti slični (Sl. 6.1.). Mjerene vrijednosti pH_{H2O} i pH_{KCl} usporedive su i imaju isti trend povećanja odnosno smanjenja. Prosječna razlika između ove dvije pH vrijednosti je 0,91. Najmanja razlika je 0,45 u PR2-II (15-33 cm), a najviša 1,66 u PR3-Cg(Gr) (130 - 160 cm). Ovi horizonti imaju također i najmanji odnosno najveći indikator pufernog kapaciteta tla (Sl. 6.2.; Tab. 6.4.). U horizontu PR2-II (15 - 33 cm) nizak je sadržaj aluminija, a visok sadržaj kalcija i magnezija koji povisuju pH_{KCl} vrijednost. U PR3-Cg(Gr) (130 - 160 cm) visok je sadržaj aluminija, a kalcija i magnezija ima zanemarivo. Na vrijednosti mjerenja pH suspenzije tla u vodi ne utječe sadržaj kationa Ca, Mg ili K, nego samo H^+ kationa.

Vrijednosti pH_{H2O} i pH_{CaCl2} nemaju uvijek isti trend povećanja ili smanjenja. Prosječna razlika njihovih vrijednosti iznosi 1,15. Ona je najmanja u PR1-IV (70 – 100 cm) i iznosi 0,47, a najveća 2,05 u profilu PR4-IV/C/G (115 – 160 cm). Veliko smanjenje pH_{CaCl2} u odnosu na pH vrijednost izmjerenu s vodom i KCl zabilježeno je u dva gornja horizonta u PR1, dva donja horizonta u PR4 i djelimično u tri gornja horizonta u PR3. Sva tri slučaja smanjenja vrijednosti pH_{CaCl2} u odnosu na druge dvije povezana su sa znatno većom količinom $CaCO_3$ u tim horizontima u odnosu na druge u jami. Prva tri horizonta profila PR3 zbog istog razloga

imaju znatno niže izmjerene vrijednosti za pH_{CaCl2} od onih za pH_{H2O} i pH_{KCl}. Pedološka jama PR5 nema karbonata i zato su vrijednosti pH_{CaCl2} niže od pH_{KCl} (Sl. 6.1.; Tab. 6.1.).

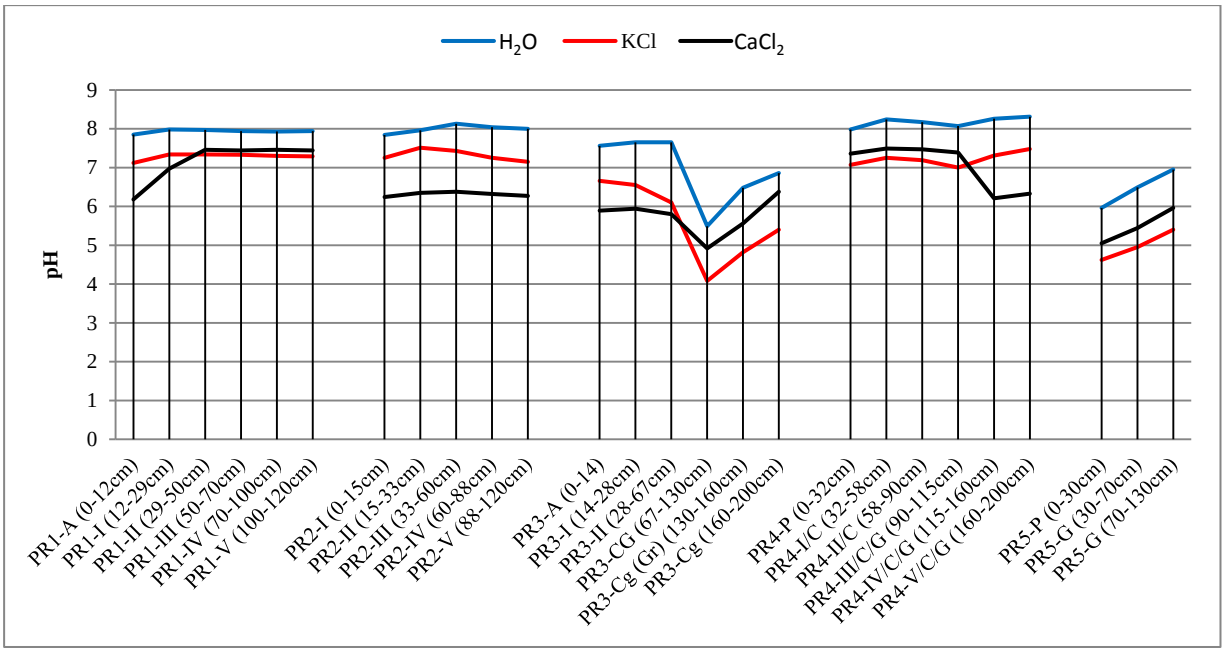
Tablica 6.1. *Izmjerene pH vrijednosti i sadržaj $CaCO_3$ u pedološkim jamama*

Pedološka jama	***pH_{H2O}**	***pH_{KCl}**	***pH_{CaCl2}**	***Sadržaj $CaCO_3$**
PR1-A (0-12 cm)	7,85	7,12	6,18	6,3
PR1-I (12-29 cm)	7,98	7,34	6,97	8,0
PR1-II (29-50 cm)	7,97	7,34	7,46	2,1
PR1-III (50-70 cm)	7,94	7,33	7,44	7,6
PR1-IV (70-100 cm)	7,93	7,30	7,46	6,7
PR1-V (100-120 cm)	7,94	7,29	7,44	7,1
PR2-I (0-15 cm)	7,84	7,25	6,24	12,2
PR2-II (15-33 cm)	7,96	7,51	6,35	15,5
PR2-III (33-60 cm)	8,13	7,43	6,38	16,4
PR2-IV (60-88 cm)	8,04	7,25	6,32	2,1
PR2-V (88-120 cm)	8,00	7,15	6,27	2,5
PR3-A (0-14 cm)	7,56	6,66	5,89	1,3
PR3-I (14-28 cm)	7,65	6,55	5,94	0,8
PR3-II (28-67 cm)	7,65	6,10	5,80	0,8
PR3-CG (67-130 cm)	5,49	4,08	4,92	0,0
PR3-Cg (Gr) (130-160 cm)	6,48	4,82	5,56	0,0
PR3-Cg (160-200 cm)	6,86	5,40	6,38	0,0
PR4-P (0-32 cm)	7,98	7,07	7,36	9,2
PR4-I/C (32-58 cm)	8,24	7,25	7,49	13,9
PR4-II/C (58-90 cm)	8,17	7,19	7,47	12,6
PR4-III/C/G (90-115 cm)	8,07	7,00	7,39	1,7
PR4-IV/C/G (115-160 cm)	8,26	7,31	6,21	17,2
PR4-V/C/G (160-200 cm)	8,31	7,48	6,33	19,7
PR5-P (0-30 cm)	5,96	4,62	5,05	0,0
PR5-G (30-70 cm)	6,49	4,95	5,44	0,0
PR5-G (70-130 cm)	6,95	5,40	5,96	0,0

*pH vrijednosti i sadržaj $CaCO_3$ su iz Tablica 5.11.a., 5.12.a., 5.13.a., 5.14.a. i 5.15.a.

Tablica 6.2. *Prosječna, minimalna i maksimalna izmjerena vrijednost pH u pedološkim jamama*

pH	**pH_{H2O}**	**pH_{KCl}**	**pH_{CaCl2}**	**Razlika vrijednosti: pH_{H2O} - pH_{KCl}**	**Razlika vrijednosti: pH_{H2O} - pH_{CaCl2}**
Prosječna izmjerena vrijednost	7,60	6,62	6,45	0,91	1,15
Minimalna izmjerena vrijijednost	5,49	4,08	4,92	1,41	0,57
Maksimalna izmjerena vrijednost	8,31	7,51	7,49	0,8	0,82



Slika 6.1. *Izmjerene pH_{H2O}, pH_{KCl} i pH_{CaCl2} vrijednosti u pedološkim jamama*

U okolišnoj geokemiji smatra se da je mjerenje pH u suspenziji tla s KCl ili $CaCl_2$ relevantnije od onog s vodom jer osim aktivnog aciditeta mjeri i potencijalni supstitucijski aciditet. Variranje pH vrijednosti može biti jako veliko kao što je slučaj ovdje u razlikama minimalnih i maksimalnih izmjerenih vrijednosti. Prema klasifikaciji tla u ovisnosti o pH vrijednosti, tla u profilima su pretežito alkalična do neutralna (Tab. 6.3.).

Tablica 6.3. *Klasifikacija uzoraka tla s obzirom na izmjerenu pH vrijednost s KCl-om (ŠKORIĆ, 1991)*

pH	Klasa tla	Broj uzoraka iz pedoloških jama
< 4,5	jako kisela	1
4,5 – 5,5	kisela	2
5,5 – 6,5	slabo kisela	3
6,5 – 7,2	praktično neutralna	7
> 7,2	alkalična	13

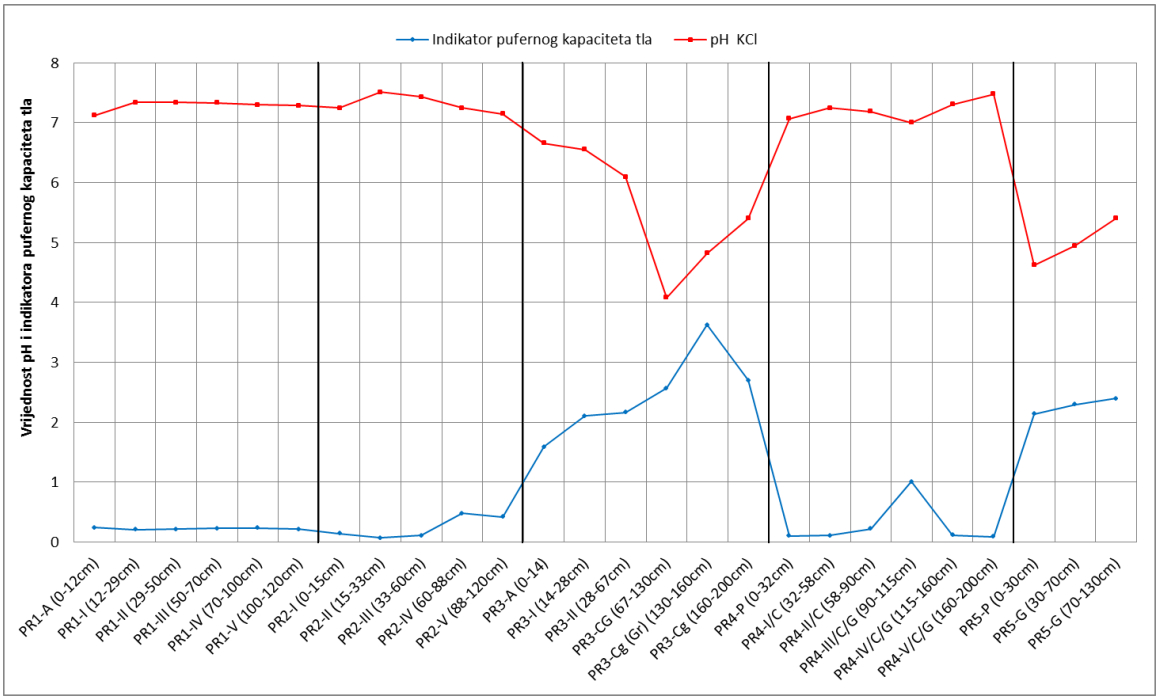
Mobilnost PTE-a i njihovo otpuštanje u okoliš su ovisni o vrijednosti pH. Od 13 PTE-a u ovom radu, svi, osim molibdena, su manje ili više mobilni u kiselom okolišu (detaljnije u poglavlju 6.4.). Sadržaj karbonata također utječe na mobilnost PTE-a. Oni posebno smanjuju mobilnost Ba i Mo koji se rado vežu na njih (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

b) Indikator pufernog kapaciteta

Puferni kapacitet tla je sposobnost tla da se odupre naglim promjenama pH. Puferna sposobnost tla ovisi o adsorpcijskom kompleksu, pH vrijednosti, sadržaju karbonata i sadržaju kationa. Koncentracija elemenata Al, Ca, Mg i K mjerena ICP MS metodom može se koristiti za izračun indikatora pufernog kapaciteta tla (K), a koji je definiran kao omjer Al prema sumi Ca, Mg i K (TARVAINEN, 1996; BIRKE i dr., 2011a). Vrijednosti omjera K i mjereni sadržaji elemenata prikazani su u Tablici 6.4. Ako je izračunati omjer K < 1 puferni kapacitet je jako dobar, a ako je K u rasponu od 1 do 2,5 tlo ima dobar puferni kapacitet, dok omjer K koji je > 2,5 imaju tla slabog pufernog kapaciteta.

Puferni kapacitet u pedološkim jamama PR1, PR2 i PR4 (s izuzetkom reliktno glejnog horizonta PR4-III/C/G (90 - 115 cm) je jako dobar i prosječno ima vrijednost 0,19. Gornji horizonti profila PR3 i profil PR5 imaju dobar puferni kapacitet, ali daleko lošiji od profila PR1, PR2 i PR4. Profil PR3 ima u donja tri horizonta K > 2,5 što znači da je puferni kapacitet tih horizonata jako mali. (Sl. 6.2., Tab. 6.4.).

Na slici 6.2. prikazana je ovisnost pufernog kapaciteta tla i njegove pH vrijednosti.



Slika 6.2. *Odnos omjera pufernog kapaciteta tla i pH_{KCl} vrijednosti*

Što je tlo kiselije, njegov puferni kapacitet je manji. Razlika u veličini pufernog kapaciteta u pedološkim jamama nije ovisna samo o tome da li je profil urbani ili ruralni. U urbanim profilima puferni kapacitet tla poboljšava se antropogenim unosom karbonatnog materijala, a u ruralnim je kontroliran samo matičnim materijalom. Ako je matični materijal karbonatan, kao što je u jami PR4 onda je puferni kapacitet veliki. S druge strane, siliciklastični materijal ga snižava, kao u profilu PR5. S obzirom da dobro puferirano tlo sprijačava mobilnost metala, njegov puferni kapacitet bi se mogao poboljšati i kalcifikacijom tla.

Tablica 6.4. *Sadržaj elemenata i izračunati indikator pufernog kapaciteta tla (omjer K) u pedološkim jamama*

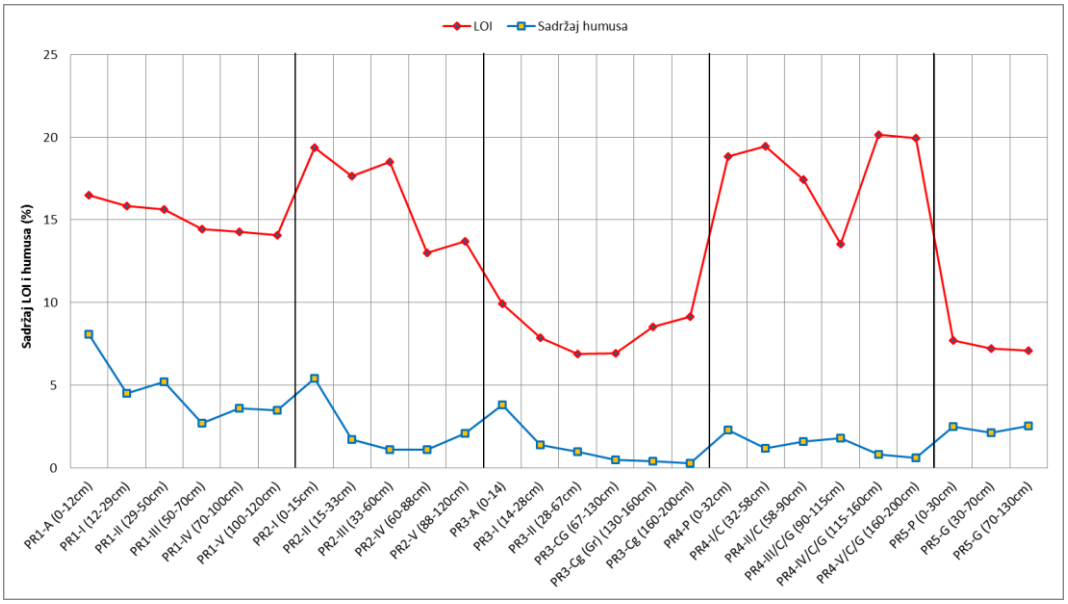
Pedološka jama	Sadržaj elemenata u %				Omjer K = Al / (Ca+Mg+K)
	Al	Ca	Mg	K	
PR1-A (0-12 cm)	1,23	4,06	0,95	0,11	0,24
PR1-I (12-29 cm)	1,25	4,91	0,96	0,13	0,21
PR1-II (29-50 cm)	1,18	4,64	0,68	0,12	0,22
PR1-III (50-70 cm)	1,18	4,48	0,58	0,13	0,23
PR1-IV (70-100 cm)	1,18	4,30	0,53	0,13	0,24
PR1-V (100-120 cm)	1,09	4,31	0,58	0,13	0,22
PR2-I (0-15 cm)	1,19	6,51	1,78	0,12	0,14
PR2-II (15-33 cm)	0,81	9,13	2,02	0,08	0,07
PR2-III (33-60 cm)	1,17	7,65	2,85	0,09	0,11
PR2-IV (60-88 cm)	1,81	2,50	1,14	0,15	0,48
PR2-V (88-120 cm)	1,83	2,85	1,39	0,15	0,42
PR3-A (0-14 cm)	1,97	0,57	0,58	0,09	1,59
PR3-I (14-28 cm)	2,21	0,38	0,57	0,10	2,10
PR3-II (28-67 cm)	2,21	0,25	0,66	0,11	2,17
PR3-CG (67-130 cm)	2,31	0,16	0,64	0,10	2,57
PR3-Cg (Gr) (130-160 cm)	2,21	0,21	0,32	0,08	3,62
PR3-Cg (160-200 cm)	2,08	0,26	0,43	0,08	2,70
PR4-P (0-32 cm)	1,09	7,30	3,01	0,15	0,10
PR4-I/C (32-58 cm)	1,23	8,47	3,03	0,11	0,11
PR4-II/C (58-90 cm)	1,72	5,16	2,46	0,13	0,22
PR4-III/C/G (90-115 cm)	2,19	1,19	0,86	0,12	1,01
PR4-IV/C/G (115-160 cm)	1,30	8,53	2,95	0,09	0,11
PR4-V/C/G (160-200 cm)	1,08	8,95	3,32	0,09	0,09
PR5-P (0-30 cm)	1,58	0,23	0,36	0,15	2,14
PR5-G (30-70 cm)	1,84	0,23	0,41	0,16	2,30
PR5-G (70-130 cm)	1,99	0,23	0,44	0,16	2,40

c) Humus i gubitak žarenjem

U pedološkim jamama sadržaj humusa dosta varira (Tab. 5.11.a, 5.12.a., 5.13.a., 5.14.a. i 5.15.a.; Sl. 6.3.). Humuznost tla u pedološkim jamama određena je prema GRAČANINU (1946, 1947 & 1951). Humusa ima najviše u površinskom horizontu u svim profilima, osim u jami PR5 gdje ga ima skoro jednako u svim horizontima. Kvantitativni sadržaj humusa je

najveći u urbanom profilu PR1. Urbane pedološke jame PR1 i PR2 sadržavaju više humusne tvari od ruralnih PR4 i PR5. Profil PR3 u svom gornjem „urbanom“ dijelu sadrži više humusa, a u nenarušenom donjem „prirodnom“ dijelu jako je siromašan na humus (< 0,5 %). U jamama PR1, PR2, PR4 i PR5, količina humusa po dubini pretežito nepravilno varira. Ne postoji trend njegovog povećanja ili smanjenja s dubinom. Samo u profilu PR3 sadržaj humusa se smanjuje s dubinom.

Gubitak žarenjem (engl. *loss-on-ignition; LOI*) je postotak gubitka težine uzorka nastao njegovim žarenjem radi gubitka organske tvari u njemu (Tab. 5.17.; Sl. 6.3.). Prema količini organske tvari ugrubo se može procijeniti ukupni sadržaj ugljika. Žarenjem uzorka tla može se izgubiti dio vode iz minerala glina i druga voda te CO_2 iz karbonata. Zato je za pretpostaviti da je količina LOI nešto veća od stvarne ukupne količine ugljika u uzorku. Na slici 6.3. prikazana je relacija količine humusa i LOI u uzorku. Njihova raspodjela po horizontima ima sličan trend, osim u dva izuzetka. U profilu PR2, posebno u gornja tri horizonta LOI ima pozitivan skok, vjerojatno zbog sadržaja karbonata u njima. Drugi izuzetak je cijela pedološka jama PR4 koja ima nesrazmjerno više LOI u odnosu na količinu humusa u svim horizontima. Uzrok je vjerojatno oslobođeni ugljik iz dijela karbonata (Tab. 5.16. i 5.17.). Reliktno glejni horizont PR4-III/C/G (90 - 115 cm) ima malo karbonata i u tom horizontu i LOI ima značajno manju vrijednost u odnosu na horizonte iznad i ispod njega. Međutim, u njemu ima glina i sadržaj LOI se ipak ne smanjuje toliko da bi bio proporcionalan sadržaju humusa.



Slika 6.3. *Sadržaj humusa i LOI u pedološkim jamama*

6.1.3. Klasifikacija pedoloških jama

Prema Svjetskoj referentnoj osnovici za tlo (WRB) ono se na temelju dijagnostičkih horizonata, svojstava i materijala klasificira u referentnu grupu tala (RGT) koja ima svoje predznačajke i doznačajke (IUSS Working Group WRB, 2006).

Dijagnostički horizonti (engl. *Diagnostic horizons*) su specifični horizonti nastali pedogenezom. U pedološkim profilima u Sisku su ustanovljeni:

- ***Anthric*** (grčki *anthropos* – ljudski) - tamni površinski horizont koji nastaje kao posljedica dugotrajne kultivacije (oranje, gnojidba, i slično).
- ***Calcic*** (lat. *calx* – vapno) - horizont u kojem je akumuliran sekundarni $CaCO_3$ u difuznom obliku (čestice < 1 mm).

Dijagnostička svojstva (engl. *Diagnostic properties*) su značajke tla nastale njegovom pedogenezom. U pedološkim jamama u Sisku utvrđena su dva dijagnostička svojstva za tla:

- ***Iznenadna teksturna promjena*** (engl. *Abrupt textural change*) - naglo povećanje sadržaja gline na određenoj dubini.
- ***Litološki diskontinuitet*** (engl. *Lithological discontinuity*) - značajna promjena u veličini čestica ili mineraloškom sastavu u profilu.

Dijagnostički materijali (engl. *Diagnostic materials*) su oni koji značajno utječu na pedogenetske procese prilikom formiranja tla. U pedološkim profilima PR1, PR2, PR3, PR4 i PR5 izdvojeni su sljedeći materijali:

- ***Artefacts*** (lat. *ars* – umjetnost i *facere* – izrađivati) - materijali koji su dospjeli u tlo antropogenim unosom kao što su cigle, keramika, staklo, industrijski otpad i slično.
- ***Calcaric*** material (lat. *calcarius*) - materijal koji sadrži 2 % i više $CaCO_3$.
- ***Colluvic*** material (lat. *colluere* – isprati) - materijal nastao taloženjem npr. u depresijama ili podnožju brda ali pod utjecajem čovjeka.
- ***Fluvic*** material (lat. *fluvius* – rijeka) - označava riječni, morski i slatkovodni sediment.
- ***Mineral*** (celtic *mine* – mineral) - značajka tla na koju je dominantno utjecao mineralni sastav matičnog materijala.

Predznačajke (engl. *Prefix qualifieres*) su svojstva tipična za određenu referentnu grupu tala i pišu se uvijek ispred nje. Predznačajke koje opisuju tlo u pedološkim jamama su:

- ***Endocalcic*** ima karbonatni horizont ili koncentraciju sekundarnih karbonata na dubini od 50 do 100 cm od površine.
- ***Endostagnic*** (lat. *stagnare* – stajati) promjena boje zbog zadržavanja vode stajaćice u tlu na dubini 50 – 100 cm i na više od 25 % volumena tla u profilu.
- ***Linic*** postojanje kontinuirane geomembrane unutar 100 cm od površine.
- ***Haplic*** predznačajka može se upotrijebiti u svim RGT. Ona znači da tlo pripada određenoj RGT ali da ima horizont sa specifičnim svojstvima koja ga razlikuju od ostalih horizonata.
- ***Novic*** predznačajka upućuje na postojanje sloja naveženog materijala, debljine od 5 cm do 50 cm na tlo koje je već klasificirano na nivou RGT.
- ***Urbic*** postojanje sloja debljine 20 cm ili debljeg u profilu do dubine od 100 cm, s 20 % ili više artefakata koji sadržavaju 35 % ili više krhotina i ostataka ljudskih naseobina.

Doznačajke (engl. *Sufix qualifiers*) su ostala svojstva tla koja nisu karakteristična samo za određenu RGT npr. boja, zasićenost adsorpcijskog kompleksa bazama, kemijska svojstva i slično. Pišu se uvijek u zagradi i iza RGT. Doznačajke utvrđene u pedološkim jamama u Sisku su:

- ***Anthric*** - ima anthric horizont.
- ***Calcaric*** - ima karbonatni materijal između 20 i 50 cm od površine ili između 20 cm i kontinuirane barijere (npr. betonska ploča) ovisno što je pliće.
- ***Endoarenic*** - označava postojanje sloja glinovitog pijeska debljine 30 cm ili veće na dubini između 50 – 100 cm.
- ***Humic*** - sadržava organski ugljik u finoj frakciji tla.
- ***Hypereutric*** – upućuje na to da je 50 % ili više profila na dubini od 20 do 100 cm ili da je neki sloj 80 % u prvih 100 cm saturiran bazama.
- **Ruptic** - postojanje litoloških diskontinuiteta do dubine 100 cm.
- **Siltic** - ima siltnu teksturu u sloju debelom 30 cm ili debljem koji se nalazi do dubine od 100 cm.
- ***Skeletic*** - u profilu ima 40 % i više krupnijih fragmenata do dubine 100 cm ili do neke kontinuirane cementirane ili slične površine ovisno što je pliće.
- ***Transportic*** - ako je sloj 30 cm debeo ili deblji iz profila maknut ljudskom aktivnošću.

6.1.3.1. Klasifikacija pedološke jame PR1

Prema postojećim podatcima (Pedološka karta RH, 1:50 000) tlo iz profila PR1 bi pripadalo odjelu automorfnih tala, klasi tehnogenih tala i tipu tla deponija (Deposol). U pedološkoj jami koja je otvorena na nekadašnjem groblju, razvijen je samo najgornji A horizont jer je proteklo manje od 40 godina od kada je groblje prekopano. Na temelju terenskih opažanja i novih analitičkih podataka, prvenstveno novorazvijenog humusno-akumulativnog horizonta A, pedološki profil PR1 se može klasificirati kao klasa Humusno akumulativnih tala, tip **Rendzina na deposolu** (HUSNJAK, 2011; HUSNJAK i dr., 2012).

Prema WRB klasifikaciji (IUSS Working Group WRB, 2006) tlo je klasificirano kao **Urbic Technosol** (Calcaric, Humic, Sceletic) (Tab. 6.5.a.). Dijagnostičkih horizonata i svojstava nema. Dijagnostički materijali su Artefacts, Calcaric i Mineral. Termin *Technosol* koristi se zato što gornjih 100 cm sadržava > 20 % artefakata. Oni sadržavaju > 35 % građevinskog otpada i zato je određena predznačajka – *Urbic*. Doznačajke su - *Calcaric* jer u tlu ima ≥ 2 % $CaCO_3$, *Humic* jer ono sadržava 1 % i više humusa (Tab. 5.11.a.) i *Skeletic* jer do 100 cm dubine sadržava 40 % i više krupnijih fragmenata (Tab. 5.6.b.).

Tablica 6.5.a. *Klasifikacija tla u pedološkoj jami PR1*

Klasifikacija tla Hrvatske	**Svjetska referentna osnovica za tlo (WRB)**
Odjel – Automorfna tla	*WRB(2006)*: Urbic Technosol (Calcaric, Humic, Skeletic) *Dijagnostički horizonti*: - *Dijagnostička svojstva*: - *Dijagnostički materijal:* Artefacts, Calcaric, Mineral *Referentna grupa tala:* Technosols *Predznačajka:* Urbic *Doznačajka:* Calcaric, Humic, Skeletic
Klasa – Humusno akumulativna	
Tip tla – Rendzina	
Podtip – na antropogenom nanosu (deposolu) od zemljišnog materijala u urbanom prostoru	
Varijetet – karbonatna	
Forma – ilovasta, slabo do srednje skeletna	

6.1.3.2. Klasifikacija pedološke jame PR2

S obzirom da je matični materijal u pedološkoj jami PR2 uglavnom antropogeni depozit tlo je klasificirano prema KTH-u kao klasa Tehnogenog tla i tip tla **Deposol** (Tab. 6.5.b.).

Prema WRB klasifikaciji, ovaj profil tla je **Technosols** sa karbonatnim slojem na dubini 33 – 60 cm. Dijagnostički materijal koji je najviše utjecao na pedogenetske procese riječnog je porijekla, *Fluvic*. U profilu su karakteristične promjene teksture, npr. između sloja II i III (Tab. 5.7.a.). Predznačajka *Linic* dodana je zbog postojanja kontinuirane geomembrane tj. u

ovom slučaju zatrpanog najlona na dubini od 15 cm. Zbog sloja karbonatnog materijala u gornja tri sloja dodjeljuje se doznačajka *Calcaric*, a zbog litoliških diskontinuiteta između I i II te III i IV sloja doznačajka *Ruptic*. Doznačajka *Siltic* dodana je zbog siltne teksture u slojevima III i IV (Tab. 5.7.a.).

Tablica 6.5.b. *Klasifikacija tla u pedološkoj jami PR2*

Klasifikacija tla Hrvatske	***Svjetska referentna osnovica za tlo (WRB)***
Odjel – Automorfna tla	*WRB(2006)*: Fluvic, Linic **Technosol** (Calcaric, Ruptic, Siltic) *Dijagnostički horizonti*: Calcic *Dijagnostička svojstva*: Abrupt textural change, Lithological discontinuity *Dijagnostički material*: Artefacts, Calcaric, Mineral *Referentna grupa tala*: **Technosols** *Predznačajka*: Linic *Doznačajke*: Calcaric, Ruptic, Siltic
Klasa – Tehnogena tla	
Tip tla – Deposol	
Podtip – na nanosu od zemljišnog materijala u urbanom prostoru	
Varijetet – karbonatno	
Forma – ilovasto	

6.1.3.3. Klasifikacija pedološke jame PR3

U pedološkoj jami PR3 je samo u gornja dva horizonta pronađeno malo artefakata (željezne šipke, cigla, staklo, najlon, šuta i slično). U dubljim slojevima takav materijal nije pronađen. Prema KTH razvijen je A horizont i pet slojeva. U donja tri sloja, na dubini od 67 do 200 cm, doznačajka *g* i pothorizont *Gr* upućuju na dulje ili kraće zadržavanje vode stajaćice u tlu što je dovelo do „mramorirane“ boje tla (prema WRB-u *stagnic color pattern*, od latinskog *stagnare* – stagnirati; što znači promjenu boje zbog zadržavanja vode stajaćice u tlu), a što je opisano u Tablici 5.3.b. Tlo nije klasificirano kao tehnogeno jer je pronađeno samo nekoliko artefakata. Donji dio pedološkog profila je pleistocenska ilovina, a gornji, plići do 67 cm vjerojatno je prekopan ili navežen. Naselje Caprag se gradilo u 50-tim i 60-tim godinama prošlog stoljeća i moguće da je uređivanje terena i prekapanje bilo u to vrijeme. S obzirom na razvijen humusno akumulativni A horizont tlo je klasificirano kao **Humusno akumulativno, tip Rendzina** (Tab. 6.5.c.).

Prema WRB klasifikaciji tlo pripada grupi tala **Regosols** RGT. U ovu grupu tala sistematiziraju se tla koja je problematično pridružiti nekoj drugoj grupi. Uglavnom su to jako slabo razvijena tla od nekonsolidiranog sitnozrnastog materijala koji nemaju niti molični niti umbrični horizont. Profil PR3 nije tipičan Regosol jer je u njegovom postanku veliku ulogu imala ljudska aktivost. Također, tlo je svrstano u ovu grupu jer nema razvijene dijagnostičke horizonte. Dijagnostički materijal uključuje artefakte, taloženje materijala potpomognuto

ljudskom aktivnošću kao što je erozija i akumulacija na dnu padina (*Colluvic*) i matični materijal – prapor. Predznačajka *Endostagnic* označava povremene reduktivne uvjete tijekom godine te zbog toga tlo ima „mramoriranu boju (*stagnic color pattern*). Tlu u pedološkoj jami PR3 dodijeljene su tri doznačajke: Hypereutric, Siltic i Transportic. *Hypereutric* zbog toga jer je dio jame saturiran bazama (Tab. 5.13.c.). *Siltic* označava slojeve bogate siltom (Tab. 5.8.a.), a doznačajka *Transportic* je dodana zato što je dio horizonta ili horizonata odstranjen iz profila.

Profil PR3 je, također, prema WRB-u, moguće klasificirati kao Endostagnic *Tehnosol* (Novic, Ruptic, Siltic). Doznačajka *Novic* znači da je tlo klasificirano na RGT nivou, ali i da postoji recentni sediment čija je tekstura ilovasti pijesak (Tab. 5.8.a.). Karakterističan je litološki diskontinuitet između sloja PR3-II (28 - 67 cm) i horizonta PR3-Cg (67 - 130 cm) na 67 cm dubine, gdje materijal postaje značajno sitnozrnatiji tako da mu se može dodati doznačajka *Ruptic*. Međutim, profil ipak nije klasificiran kao Tehnosol zato što je broj nađenih artefakata premali i porijeklo matičnog materijala je prirodno tj. radi se o Pleistocenskoj ilovini.

Tablica 6.5.c. *Klasifikacija tla u pedološkoj jami PR3*

Klasifikacija tla Hrvatske	***Svjetska referentna osnovica za tlo (WRB)***
Odjel – Automorfna tla	*WRB(2006)*: Endostagnic Regosols (Hypereutric, Siltic, Transportic) *Dijagnostički horizonti*: - *Dijagnostička svojstva*: Lithological discontinuity *Dijagnostički materijal*: Artefacts, Colluvic, Mineral *Referentna grupa tala*: **Regosols** *Predznačajka*: Endostagnic *Doznačajke*: Hypereutric, Siltic, Transportic
Klasa – Humusno akumulativna tla	
Tip tla – Rendzina	
Podtip – na antropogenom nanosu od zemljišnog materijala u urbanom prostoru	
Varijetet – karbonatna	
Forma – ilovasta	

6.1.3.4. Klasifikacija pedološke jame PR4

Prema KTH klasifikaciji tlo je hidromorfno, u klasi semiglejnih tala i tip tla je **aluvijalno livadsko** (Tab. 6.5.d.). Na hidrogeološkoj karti ovog područja maksimalni nivo podzemne vode je 0,5 m, a minimalni 7 m (ŠIKIĆ i dr., 1978.). Variranje nivoa podzemne vode se vidi u glejnim horizontima PR4–III/C/G (90-115 cm) i PR4-IV/C/G (115-160 cm).

Pedološka jama PR4 je po WRB klasifikaciji Haplic **Fluvisol** (Anthric, Calcaric, Hypereutric, Siltic). Prepoznat je kao dijagnostički horizont *Haplic* jer horizont PR4-III/C/G (90 - 115 cm) ima specifične i drukčije pedofizikalne i pedokemijske značajke od drugih slojeva.

Dijagnostički horizont *Anthric* je dodan zbog površinskog oraničnog sloja. Prvo dijagnostička svojstvo (*Abrupt textural change*) je zbog nagle promjene PrI teksture horizonta PR4-I/C (32 - 58 cm) u PrGI teksturu u horizontu ispod njega PR4-II/C (58 - 90 cm) i promjene PrGI teksture horizonta PR4-III/C/G (90 - 115 cm) u PrI teksturu horizonta PR-IV/C/G (115 - 160 cm). *Litološki diskontinuitet*, kao drugo dijagnostičko svojstvo, je između horizonata PR4-I/C (32 - 58 cm) i PR4-II/C (58 - 90 cm), jer je tamo došlo do značajne promjene u veličini čestica i mineralnog sastava. Dijagnostički materijali su: *Calcaric* zbog karbonatnog tla u jami; *Fluvic* zato što se radi o riječnom sedimentu i *Mineral* zbog dominatnog utjecaja matičnog materijala na pedogenezu tla u profilu. Dodane doznačajke su: *Anthric* zbog oraničnog površinskog horizonta, *Calcaric* zbog prisutnosti karbonatnog materijala u horizontima tla, *Hypereutric* jer je profil saturiran bazama i *Siltic* zbog količine praha u horizontima (Tab. 5.9.a. i 5.14.c.).

Tablica 6.5.d. *Klasifikacija tla u pedološkoj jami PR4*

Klasifikacija tla Hrvatske	***Svjetska referentna osnovica za tlo (WRB)***
Odjel – Hidromorfna tla	*WRB(2006)*: Haplic **Fluvisol** (Anthric, Calcaric, Hypereutric, Siltic) *Dijagnostički horizonti*: Haplic, Anthric *Dijagnostička svojstva*: Abrupt textural change, Lithological discontinuity *Dijagnostički materijal*: Calcaric, Fluvic, Mineral *Referentna grupa tla*: **Fluvisols** *Predznačajke*: - *Doznačajke*: Anthric, Calcaric, Hypereutric, Siltic
Klasa – Semiglejna tla	
Tip tla – Aluvijalno livadsko	
Podtip – Srednje duboko oglejeno	
Varijetet – karbonatno	
Forma – ilovasto do glinasto ilovasto	

6.1.3.5. Klasifikacija pedološke jame PR5

Pedološka jama PR5 je sondirana. Tlo u njoj se po KTH-u može klasificirati kao **aluvijalno livadsko** tlo, iz klase semiglejnih tala i odjela hidromorfnih tala (Tab. 6.5.e.). Profil je na poljoprivrednom zemljištu i zato ima *Anthric* površinski horizont. *Litološki diskontinuitet* je između drugog i trećeg horizonta. U drugom horizontu tekstura je ilovasta i u trećem horizontu prelazi u teksturu ilovastog pijesaka. Profil se pedogenetski razvijao na poplavnoj ravnici rijeke Kupe i na značajke tla u njemu dominantno je utjecao granulometrijski i mineralni sastav matičnog materijala (dijagnostički materijal *Fluvic* i *Mineral*). Zbog toga je i klasificiran u grupu tala: ***Fluvisol***. Predznačajka *Haplic* upućuje na specifične značajke jame. Doznačajke su: *Anthric* jer je površinski horizont oranični; *Humic* zato što je sadržaj humusa

u cijelom profilu visok; *Hypereutric* jer je profil saturiran bazama i *Endoarenic* zbog sloja glinovitog pijeska.

Tablica 6.5.e. *Klasifikacija tla u pedološkoj jami PR5*

Klasifikacija tla Hrvatske	***Svjetska referentna osnovica za tlo (WRB)***
Odjel – Hidromorfna tla	*WRB(2006)*: Haplic **Fluvisol** (Anthric, Humic, Hypereutric, Endoarenic) *Dijagnostički horizonti*: Anthric *Dijagnostička svojstva*: Lithological discontinuity *Dijagnostički materijal*: Fluvic, Mineral *Referentna grupa tla*: **Fluvisols** *Predznačajke*: Haplic *Doznačajke*: Anthric, Humic, Hypereutric, Endoarenic
Klasa – Semiglejna tla	
Tip tla – Aluvijalno livadsko	
Podtip – Srednje duboko oglejeno	
Varijetet – nekarbonatno	
Forma – ilovasto	

6.1.4. Mineralni sastav

Udio **kvarca** u pedološkim jamama po dubini oscilira. U profilu PR1 se uglavnom povećava s povećanjem dubine, dok se u profilima PR2 i PR5 smanjuje. U jami PR3 nepravilno se povećava ili smanjuje po horizontima. Količina kvarca u profilu PR4 se od površine smanjuje do 90 cm dubine, da bi u slojevima od 90 do 115 cm bila jednaka, a zatim se povećava do završne dubine profila (Sl. 5.6.).

Sadržaj glina u tlu značajno utječe na njegova svojstva. Gline utječu na mehanički sastav tla i njegovu teksturu, upijanje i propusnost za vodu, bubrenje i sorpciju iona. Gline imaju veliku, negativno nabijenu površinu i zato lako na sebe vežu metalne ione. Količina **filosilikata** u svim profilima je velika. Njihov sadržaj varira od 17 do 48 %. Najviše ih ima u profilu PR3 (34 – 44 %). U jami PR1 količina filosilikata uglavnom je ujednačena po dubini. Sadržaj filosilikata po dubini se u pravilu povećava u profilima PR2, PR3 i PR5, osim u PR4, gdje slojevi s najmanje kvarca imaju najveći sadržaj filosilikata (na dubini od 90 do 115 cm).

Profil PR3 je otvoren na kronostratigrafskoj jedinici *l* (Sl. 3.5.), tj. na praporima pleistocenske starosti (PIKIJA, 1987a; PIKIJA, 1987b). **Kristobalit** u profilu PR3 je vjerojatno vulkanskog porijekla. Rastrošeni eruptivi, pretežito spiliti iz gornje krede pronađeni su kod G. Mokrica i G. Taborišta, zapadno od lokacije jame PR3 i udaljeni su od nje oko 15-ak kilometara. Osim spilita, na OGK1, list Sisak česte su pojave drugih vulkanita koji također mogu biti izvor kristobalita. To su tufiti i tufozne stijene iz gornje krede (jedinica $_{3,4}K_2^3$) koje se nalaze u

dolini rijeke Utinje, južno i jugoistočno od G. Mokrica, a na oko 15 km zapadno - jugozapadno od PR3. Nadalje, izvor kristobalita mogu biti i tufitični pijesci otnanga (M_2^1) i tufitični pješčenjaci badena (M_2^2) koji leže južno i jugozapadno od PR3 na udaljenosti od 10 do 15 km. Također, uzak pojas naslaga, koje sadržavaju i tufove pliocenske i kvartarne starosti ($Pl_{2,3}$), a nalaze se uz zapadni rub velikog kupskog meandra, na samo 1,3 km udaljenosti od jame PR3. Veće površine ovih naslaga iz $Pl_{2,3}$ su na 5 – 10 km južno, zapadno i sjeverozapadno od lokacije jame. S obzirom da postoji više potencijalnih izvora kristobalita koji su locirani na relativno maloj udaljenosti od 5 do 15 km od pedološke jame PR3, on je mogao biti taložen zajedno s prapornim materijalom i zajedno s njim dalje pretaložavan. Kristobalit je pronađen i u gornjem antropogenom dijelu profila i u donjem prirodnom. Na temelju svega navedenog, može se s velikom sigurnošću pretpostaviti geogeno porijeklo ove mineralne faze.

Na urbanim profilima **PR1** i **PR2** vidljivi su antropogeni utjecaji u njihovom mineralnom sastavu. Profil PR1 ima ujednačen sadržaj svih minerala po dubini što je posljedica miješanja materijala stalnim prekopavanjem. Urbani profil PR2 također nema značajne oscilacije u sadržaju kvarca, dolomita i plagioklasa. Sadržaj kalcita u njemu je jako povećan, a smanjen sadržaj filosilikata samo u sloju PR2-II (15 - 33 cm). Taj sloj je nasut sloj karbonatnog pijeska, koji se izmiješao s postojećim matičnim materijalom. Nakon toga sloj je pokriven najlonom i naveženom zemljom te je formiran površinski sloj PR2-I (0 - 15 cm). Donji dio profila je prirodan.

Pedološka jama **PR3** je u gornja tri sloja do dubine 67 cm urbana, a u donja tri sloja prirodna. Sadržaj kvarca neznatno varira po slojevima. Filosilikata ima više u donja tri sloja. Kalcita i dolomita nema. Jedino u ovom profilu su pronađeni anortit i kristobalit. Njihov sadržaj je najveći u PR3-II (28 - 67 cm). Osim anortita, prisutan je i albit.

Profil **PR4** je razvijen na poplavnoj ravnici rijeke Save na istaloženom pretežito karbonatnom materijalu kojeg je ona donosila. Zato je u njemu najveći sadržaj dolomita u odnosu na ostale profile (do 26 %). Jama **PR5** je iskopana na poplavnoj ravnici rijeke Kupe koja je građena od siliciklastičnog materijala. U njoj su nađeni najviši udjeli kvarca u usporedbi s ostalim profilima. Njegov udio se s dubinom smanjuje od 69 do 58 %, a povećava se količina filosilikata. U profilu nema kalcita i dolomita.

Osciliranje u mineralnom sastavu po dubini u svim pedološkim jamama ima dva uzroka. Prvi je geogeno porijeklo njihovog matičnog supstrata, a drugi antropogeni utjecaj čovjeka. Urbani pedološki profil PR1 je cijelom dubinom, a profili PR2 i PR3 u gornjem dijelu barem jednom u zadnjih 60 godina prekopani. Njihovi već razvijeni horizonti su izmiješani i tijekom vremena su se akumulirali različiti antropogeni materijali u njima. Jame PR4 i PR5 su na poljoprivrednom zemljištu i antropogeni utjecaj je vidljiv samo u gornjem, oraničnom sloju do dubine od oko 30 cm.

Utjecaji na pedogenetski razvoj profila bili su višestruki. Pedološke jame PR1 i PR2 nalaze se na terasi, a jame PR4 i PR5 na poplavnim ravnicama. Matični materijal je donešen rijekama Kupom i Savom i taložen u njihovim aluvijima. Njegov transport i sedimentacija su bili različitog intenziteta. Osim geogenih i antropogeni utjecaji na području su značajni. Oni obuhvaćaju dugotrajnu urbanu povijest, izgradnju nasipa za obranu od poplava, razna zatrpavanja potoka, jaruga i jama i industrijski razvoj. Pedogenetski razvoj ovih profila bio je i pod jakim utjecajem nadzemnih i visokih podzemnih voda. Zato su se i razvila pretežito hidromorfna tla. U takvim tlima je olakšana migracija iona, koloida i ostalih sitnih čestica po dubini profila. Sve je to utjecalo na osciliranje i nepravilnost mineralnog sastava po horizontima u njima. Matični materijal u pedološkoj jami PR3 je prapor. Donos sitnozrnastog materijala vjetrom također može varirati. U gornjem dijelu jama je prekopana. Tako da je variranje mineralnog sastava i njegova nepravilnost po horizontima i u ovom profilu očekivana.

6.1.5. Geokemijski sastav

6.1.5.1. Geokemijski sadržaj glavnih elemenata

Sadržaj i raspodjela oksida u urbanoj pedološkoj jami **PR1** je pod jakim antropogenim utjecajem (Tab. 5.17.; Sl. 5.7.a., 5.7.b., 5.7.c. i 5.7.d.). Sadržaj oksida po horizontima u profilu značajno ne oscilira, a što je posljedica miješanja materijala po cijeloj dubini. Područje na kojem se nalazi profil je uz kapelu Svetog Kvirina i na njemu se krajem 18. stoljeću počelo formirati groblje (SLUKAN ALTIĆ, 2004). Zatim je ono 1974. godine prekopano tako da su novorazvijeni horizonti i slojevi međusobno jako slični. U njima je visok sadržaj SiO_2 i CaO. Karakterističan je i povišen sadržaj P_2O_5 kao posljedica duge urbane povijesti lokacije

(kanalizacija, otpad, izgaranje fosilnih goriva, kosti). U pedološkoj jami PR1 smanjen je sadržaj svih ostalih oksida u odnosu na druge profile.

Druga urbana pedološka jama **PR2** ima nešto niži sadržaj SiO_2 od jame PR1, a povišen sadržaj CaO i MgO u površinskim horizontima zbog njihovog antropogenog formiranja (nasipavanje karbonatnim pijeskom tijekom Sajma cvijeća 2009. godine). Zbog jakog antropogenog utjecaja na tlo u ovoj pedološkoj jami, naročito u gornjem dijelu i sadržaj ostalih oksida varira po horizontima.

Pedološka jama **PR3** iskopana je na praporu, te zato ima visok sadržaj svih oksida osim CaO. Udio MgO u odnosu na druge profile znatno je manji. Profil PR3 ima također i visoki sadržaj Fe-oksida u svim horizontima, do 6 %. Ova pedološka jama je otvorena blizu željezare tako da je dio Fe antropogenog porijekla, a drugi dio potječe iz filosilikata.

Raspodjela i sadržaj oksida u pedološkoj jami **PR4** razlikuje se od onog u ostalim jamama. Sadržaj SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2 i MnO je jako povećan u reliktno glejnom horizontu PR4-III/C/G (90 - 115 cm) i nešto manje povećan u pseudoglejnom horizontu iznad njega, PR4-II/C (58 - 90 cm) u odnosu na horizonte iznad i ispod njih. U navedenim horizontima količina K_2O, Na_2O, P_2O_5, Ba i Cr_2O_3 se s dubinom isto blago povećava dok se količina CaO i MgO znatno smanjuje. Ovi horizonti su sitnozrnatiji i glinovitiji od ostalih, sadrže više filosilikata i manji je gubitak žarenjem (Tab. 5.9.a., 5.9.b., 5.16., 5.17.; Sl. 5.6.). Pseudoglejni i reliktno glejni horizonti također imaju visok CEC zbog kojeg adsorbiraju katione metala. Stupanj saturacije bazama je niži u reliktno glejnom horizontu nego u drugim horizontima jame PR4. U reliktno glejnom horizontu nema kalcita. Reliktno glejni horizont PR4-III/C/G (90 - 115cm) sadrži najveću količinu Fe oksida (7,12 %) i Mn oksida (0,15 %) od svih horizonata tla u iskopanim pedološkim jamama. U njemu su se nakupljali Mn-Fe oksi-hidroksidi tijekom procesa zaglejavanja. Danas u horizontu nema izmjene reducirajućih i oksidirajućih uvjeta ali su se oksidi vjerojatno zadržali iz tog „glejnog“ perioda. Pseudoglejni horizont iznad njega i dijelom horizont ispod, iz istog razloga, imaju povišen sadržaj Mn-Fe oksida u odnosu na ostatak profila.

U pedološkoj jami **PR5** se sadržaj oksida SiO_2, Na_2O, TiO_2, CaO, P_2O_5 i MnO pravilno smanjuje, a povećava se sadržaj oksida Al_2O_3, Fe_2O_3, K_2O i MgO po dubini. Ovo je jedina

pedološka jama koja ima takvu raspodjelu oksida po dubini jer je imala prirodan pedogenetski razvoj na siliciklastičnom matičnom materijalu.

6.1.5.2. Geokemijski sadržaj potencijalno toksičnih elemenata

S obzirom da su profili prema matičnom supstratu, pedogenetskom razvoju, antropogenom utjecaju te prema upotrebi zemljišta potpuno različiti nema niti velike pravilnosti u sadržaju elemenata po njihovoj dubini. Na koncentraciju i raspodjelu elemenata po horizontima jako je utjecao čovjek prekapanjem i onečišćenjem u urbanim jamama PR1, PR2 i PR3 te česte poplave na području gdje se nalazi ruralna jama PR4. Samo se u profilu PR5 koji ima prirodnu pedogenezu i utjecaj čovjeka na površinski horizont, koncentracije navedenih elemenata pretežito se pravilno povećavaju ili smanjuju s dubinom.

Pedološka jama **PR1** ima značajno veće sadržaje šest teških metala: Ba, Cu, Pb, Zn, Cd i Hg nego ostale jame (Tab. 5.18.; Sl. 58.a., 5.8.b. i 5.8.c.). Prema kartama prostorne raspodjele elemenata na površini, profil PR1 se nalazi na području povišenog sadržaja samo tri teška metala: Cu, Hg i Pb. Na geokemijskim kartama preostalih 10 PTE-a, oni imaju sadržaje u površinskim uzorcima pretežito niže od vrijednosti svog medijana. S obzirom da u ovom profilu nije pravilo kao u ostalim da je površinski horizont obogaćen na teške metale, sadržaji većine teških metala su povećani dublje u jami, što je najizraženije u horizontu PR1-IV (70 - 100 cm). Svi elementi s povišenim sadržajem u jami PR1 pripadaju antropogenom faktoru 1 (Teška industrija), a elementi Hg i Pb još i antropogenom faktoru 6 (Rimske kovnice) (poglavlje 6.3.). Koncentracija svih 13 PTE-a po horizontima značajno ne varira, osim obogaćenja u već navedenom horizontu.

Teški metali su se akumulirali u tlu tijekom duljeg vremenskog perioda u urbanoj pedološkoj jami PR1. Ona se nalazi na parceli gdje su i arheološke iskopine iz rimskog perioda, na oko 70 m udaljenosti od njih (Sl. 4.2. i 6.4.). Zemljište je u kontinuiranoj upotrebi preko 2.000 godina. Na njemu je nekad egzistirala rimska Siscia, a zadnjih 150 godina (do 1974. godine) nalazilo se groblje. Danas je to urbana cjelina u kojoj je razvijena i industrijska proizvodnja. Zbog toga je količina i raspodjela PTE-a u jami PR1 pretežito antropogenog porijekla.

Barija ima u bijeloj boji, cigli, keramičkim pločicama, staklu, keramici i u kućnom otpadu te je zato njegovo nakupljanje u ovom profilu očekivano. Povećan sadržaj Hg i Cd je vjerojatno

zbog blizine kemijske industrije „HERBOS“, iz raznog otpada i zbog grijanja na fosilna goriva. Dio Hg potječe i od rimskih kovnica novca, jer je ona služila za amalgamaciju zlata u kovanicama. Cu, Pb i Zn su povećani zbog talionica i kovnica novca u antičko vrijeme, industrije, prometa, spaljivanja fosilnih goriva i drugog otpada.

Teško je odrediti koliki je utjecaj groblja na koncentracije teških metala u profilu. S obzirom da nema pobliže opisanih načina ukopa i upotrebe lijesova, nadgrobnih spomenika i slično, može se samo nagađati o količini teških metala „grobljanskog“ porijekla. Prema literaturi mogu biti povećani sadržaji elemenata u tlu groblja u odnosu na tlo u okolici, i to: Co i Ni (do 8 puta), Cu i Ba (do 5 puta), As i Cr (do 4 puta) i V, Mo, Cd, Hg i Pb (do 2 puta) (JONKER & OLIVIER, 2012; SPONGBERG & BECKS, 2000; DENT, 2002).

Slika 6.4. *Arheološke iskopine iz antičkog doba (Foto: J. Halamić)*

Pedološka jama **PR2**, je također otvorena u urbanom dijelu starog Siska (Sl. 4.2.). Površinski horizont je blago obogaćen svim elementima u usporedbi s horizontima ispod (Tab. 5.18.; Sl. 58.a., 5.8.b. i 5.8.c.). U njemu su koncentracije teških metala uglavnom oko medijana. U nasutom horizontu ispod, količina PTE-a jako se smanjuje. Nadalje, koncentracija svih teških metala povećava se s dubinom uz blage oscilacije. Dva najdublja horizonta imaju koncentracije samo Zn, Hg i Pb niže od medijana, dok su one za drugih deset elemenata više od medijana. Na ovakvo variranje sadržaja elemenata po dubini najviše je utjecalo antropogeno formiranje gornjih dvaju horizonta i veliki utjecaj na treći nakon izložbe cvijeća

2009. godine. Zato se sadržaji elemenata površinskog horizonta i okolnog područja ne mogu usporediti.

Treća pedološka jama **PR3** je otvorena na urbanom području u naselju Caprag (Sl. 4.2.). Ona je do dubine od 67 cm bila barem dijelomično prekopana tijekom 60-tih godina prošlog stoljeća, dok je dublji dio prirodan. Površinski horizont je blago obogaćen u odnosu na ostatak jame na: Ba, Cu, Pb, Zn, Cd, Hg, Mo i Ni (Tab. 5.18.; Sl. 5.8.a., 5.8.b. i 5.8.c.). Ovakav sadržaj u površinskom horizontu se poklapa i s geokemijskim kartama okolnog područja. Većina PTE pripada antropogenom faktoru 1 (Teška industrija). Osim As i Co koji su u geogeno – antropogenom faktoru 2 (Aluvijalno – industrijski) i talija koji je u geogenom faktorima 3 (Kupa i Odra – Sava) i antropogeno – geogenom faktoru 4 (Industrija - poplavna ravnica) (poglavlje 6.3.). Na dubini od 67 cm u jami PR3 koncentracija Zn, dijelom Cu, Cd, Mo, As, Co, Cr i Ni se naglo smanjuje. Njih ima malo u matičnom supstratu, a antropogenih utjecaja na ovoj dubini nema. Teški metali Pb, Tl i Hg imaju ujednačen sastav u cijeloj jami. Antropogeni unos Pb i Hg je zanemariv te je njihov sadržaj jako mali i značajno niži od medijana. Talij je pretežito geogen i ima koncentraciju veću od medijana. Sadržaj V se povećava u dubljim horizontima, a dijelom i Ba jer su oni geogenog porijekla iz prapora.

U ruralnom području na poplavnoj ravnici rijeke Save otvoren je pedološki profil **PR4**. Površinski horizont je obogaćen u odnosu na donji, ali koncentracije svih PTE, osim Cd, su manje od medijana (Tab. 5.18.; Sl. 58.a., 5.8.b. i 5.8.c.). Sadržaj kadmija je isto nizak i iznosi 0,48 mg/kg, dok je medijan 0,46 mg/kg. Na geokemijskim kartama elemenata, područje oko lokacije profila ima sadržaje PTE ispod medijana, osim za Cd čija koncentracija je i na geokemijskoj karti za kadmij oko medijana. Po dubini sadržaj elemenata se u sljedećem horizontu uglavnom smanjuje i onda povećava u pseudoglejnom horizontu PR4-II/C (58 - 90 cm). U sljedećem, dubljem, reliktno glejnom horizontu PR4-III/C/G (90 - 115 cm) koncentracija svih potencijalno toksičnih elemenata je jako povećana i opet se postupno smanjuje u horizontima ispod. Ostali metali u reliktno glejnom horizontu PR4-III/C/G (90 - 115 cm), osim olovo i cink, koji i dalje ostaju ispod vrijednosti svojih medijana, imaju koncentracije znatno više od medijana. U ovom horizontu zabilježene su najviše koncentracije svih 13 PTE-a u cijelom profilu PR4. Horizont je tijekom pedogeneze, u jednom periodu u prošlosti, bio glejni. On je praškasto glinasto ilovaste teksture, s povećanim sadržajem glina i zato je akumulirao donešene metale.

Porijeklo teških metala u jami, a naročito njihov visok sadržaj u reliktno glejnom horizontu je upitno. Od jame PR4 je na 400 m udaljenosti razvijena teška industrija. Ona nema značajan utjecaj na pedološku jamu zato što lokacija jame nije u smjeru puhanja vjetra (Sl. 3.6.). I karbonatni matični materijal aluvija rijeke Save u svom sastavu ima mali ili zanemariv sadržaj navedenih elemenata. Profil PR4 se nalazi oko 1,8 km udaljen od ušća rijeke Kupe u rijeku Savu. Ušće se tijekom vremena pomicalo uzvodno (SLUKAN ALTIĆ, 2004) i nekad je bilo još za 1 km sjevernije od današnjeg (Sl. 3.3.). To pokazuje da su prirodne promjene na ovom području bile kontinuirane. Tome treba dodati i antropogene utjecaje kao što je nasipavanje terena i izgradnja nasipa u pokušajima obrane od poplava. Teren oko ušća i profila je ravan i na oko 100 m nadmorske visine. Minimalni nivo podzemne vode na području gdje je pedološka jama je 7 m, a maksimalni na svega 0,5 m. U širem području koje obuhvaća prošlu lokaciju ušća rijeke Kupe i današnje ušće minimalni nivo podzemne vode je 4 – 7 m, a maksimalni od 0,5 do 1 m (ŠIKIĆ i dr., 1978). Za pretpostaviti je da su se rijeke tijekom poplava izljevale iz korita, što je dovodilo do miješanja materijala koji se drenirale i donosile. Rijeka Kupa nosi siliciklastični materijal, a rijeka Sava karbonatni. Povećan sadržaj teških metala koji se akumulirao u reliktno glejnom horizontu odgovara siliciklastičnom matičnom materijalu poplavne ravnice rijeke Kupe. U Tablici 6.14. su prikazani povećani sadržaji PTE u točkama Kupa 1 i Kupa 2. Samo sadržaj teških metala Pb i Zn nije značajno povećan na tim točkama. Isti takav sadržaj teških metala ima i reliktno glejni horizont. U njemu, također, samo olovo i cink nemaju povećan sadržaj, a ostalih 11 PTE-a ima.

Na koncentraciju i raspodjelu elemenata u jami PR4 utjecao je karbonatni matični materijal, pedogenetski procesi koji su se odvijali na poplavnoj ravnici s visokim nivom podzemnih voda, česte poplave i donos siliciklastičnog materijala rijeke Kupe te intenzivna poljoprivredna proizvodnja.

Sondirana pedološka jama **PR5** se nalazi na sjeveru istraživanog područja, na poljoprivrednom zemljištu razvijenom na aluviju rijeke Kupe. Profil ima razvijena samo tri horizonta. Koncentracije Mo, Tl, As, Co i V u površinskom horizontu malo su niže od medijana za te elemente. Koncentracije ostalih elemenata su niže od njihovih medijana (Tab. 5.18.; Sl. 58.a., 5.8.b. i 5.8.c.). Na geokemijskim kartama elemenata je slična raspodjela u području oko lokacije profila. Sadržaj Cu, Zn, Hg, Tl, Mo, As, Co, Ni i V se s dubinom povećava, a Ba, Pb, Cd i Cr se smanjuje. S dubinom se povećava udio geogenih elemenata, a smanjuje onih koji su dijelom ili potpuno antropogenog porijekla.

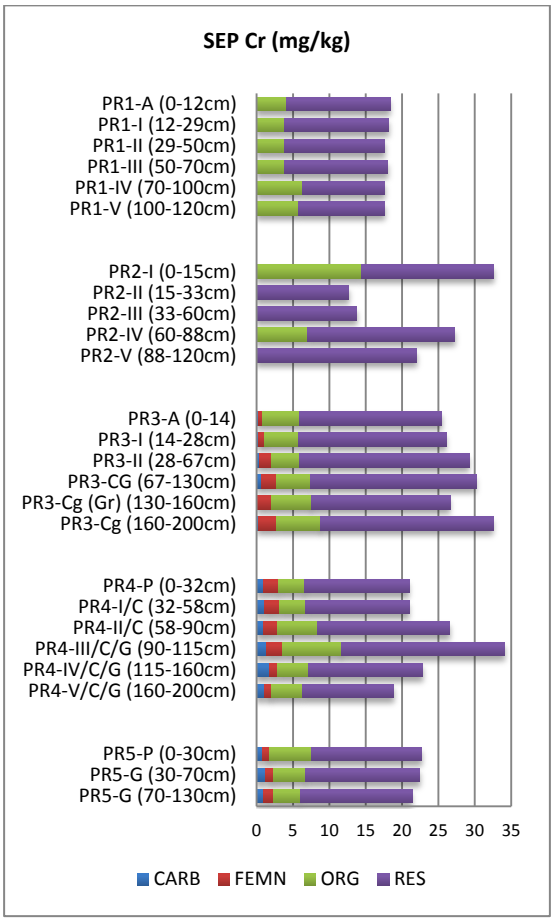
6.1.6. Sekvencijska ekstrakcijska analiza

Uzorci tla iz pedoloških jama su analizirani sekvencijskom ekstrakcijskom analizom po BCR metodi na pet teških metala: Cr, Cu, Ni, Pb i Zn (Pr. 1). Sadržaj elemenata u njima frakcioniran je u četiri frakcije: karbonatnu (CARB), oksidativnu (FEMN), reduktivnu (ORG) i rezidualnu (RES). Koncentracije teških metala u pojedninačnim frakcijama su određene AAS metodom.

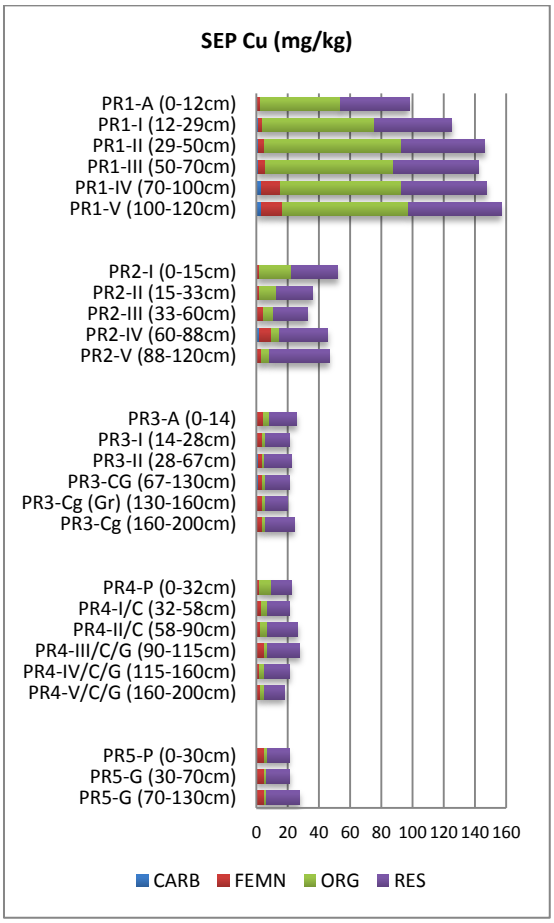
Distribucija **kroma** po frakcijama je RES > ORG > FEMN > CARB osim u donja dva horizonta u profilu PR4 i srednjeg horizonta u jami PR5 gdje je RES > ORG > CARB > FEMN (Sl. 6.5.). Koncentracija kroma je najveća u svim uzorcima u rezidualnoj frakciji. To je očekivano jer je krom pretežito vezan za rezistentne minerale koji nisu podložni trošenju. U ORG frakciji se izlužio krom koji je vezan za humus, a vjerojatno dijelom i na glinovitu komponentu (TESSIER i dr., 1979). Njegova koncentracija u ovoj frakciji je očekivano povišena u površinskim horizontima, gdje je veći sadržaj humusa i dušika. Međutim, također je povišena u horizontima koji imaju malo humusa i dušika, ali povećan sadržaj glinovite komponente. To su donja dva horizonta jame PR3 u kojima je tlo praškasto glinasto ilovaste teksture i s povećanim sadržajem glina. ORG frakcija je povećana i u srednja tri horizonta profila PR4 na dubini od 58 do160 cm, u kojima je tlo, također, praškasto glinasto ilovasto ili praškasto ilovasto. Na povećanje sadržaja Cr u ORG frakciji u pseudoglejnom horizontu, PR4-II/C (58 - 90cm) i reliktno glejnom, PR4-III/C/G (90 - 115cm) utječe i povećan sadržaj humusa, a dijelom i dušika. U profilu PR4 u reliktno glejnom horizontu izmjerena je najviša koncentraciju kroma u ORG frakciji (8,03 mg/kg). Ona je među najvišim izmjerenim koncentracijama Cr u ovoj frakciji. Maksimalna koncentracija kroma u ORG frakciji određena je u antropogeno formiranom površinskom horizontu jame PR2 i iznosi 14,40 mg/kg. Razlog je povećan sadržaj humusa i dušika u nasutom materijalu.

FEMN i CARB frakcije kroma u jamama PR1 i PR2 su < DL. U profilu PR3 se s dubinom povećava količina kroma vezana za okside, a smanjuje za karbonate. U profilima PR4 i PR5 udio kroma vezanog na karbonate se povećava u odnosu na ostale profile. Redosljed distribucije frakcija je FEMN > CARB osim u donja dva horizonta PR4 koji imaju povećan sadržaj karbonata (Tab. 5.14.a.) i srednjeg horizonta jame PR5 gdje je krom vjerojatno antropogeno unešen gnojivima i pesticidima. A dijelom potječe od trošenja matičnog materijala.

U uzorcima tla postoje tri redosljeda izluživanja **bakra** po frakcijama (Sl. 6.6.). U jami PR1 redosljed je ORG > RES > FEMN > CARB. U ostalim jamama bakra ima najviše u rezidualnoj frakciji. Distribucija po frakcijama u jami PR2, osim horizonta PR2-IV (60 - 88 cm) i jami PR4 s izuzetkom reliktno glejnog horizonta PR4-III/C/G (90 – 115 cm) je RES > ORG > FEMN > CARB. I treći redosljed frakcija RES > FEMN > ORG > CARB je u horizontu PR2-IV, u cijeloj jami PR3, reliktno glejnom horizontu jame PR4 i u jami PR5. Ukupna količina bakra je najveća u jami PR1 gdje je više vezan za organsku frakciju nego za rezidualnu. Profil PR1 sadržava, također, najveću količinu humusa i dušika u usporedbi s drugim profilima tako da se je antropogeni bakar lako vezao za njih. U ostalim jamama sadržaj bakra je daleko niži nego u jami PR1, obogaćen je samo u površinskom horizontu i nalazi se najviše u rezidualnoj frakciji. Oscilacije u sadržaju u frakcijama FEMN i ORG su uglavnom vezane za količinu humusa i dušika u horizontu. U horizontima u gdje ima više humusa i dušika veća je i količina bakra vezana za organsku frakciju. Sadržaj bakra u karbonatnoj frakciji je u svim pedološkim jamama najmanji.



Slika 6.5. *Frakcije kroma u pedološkim jamama;*



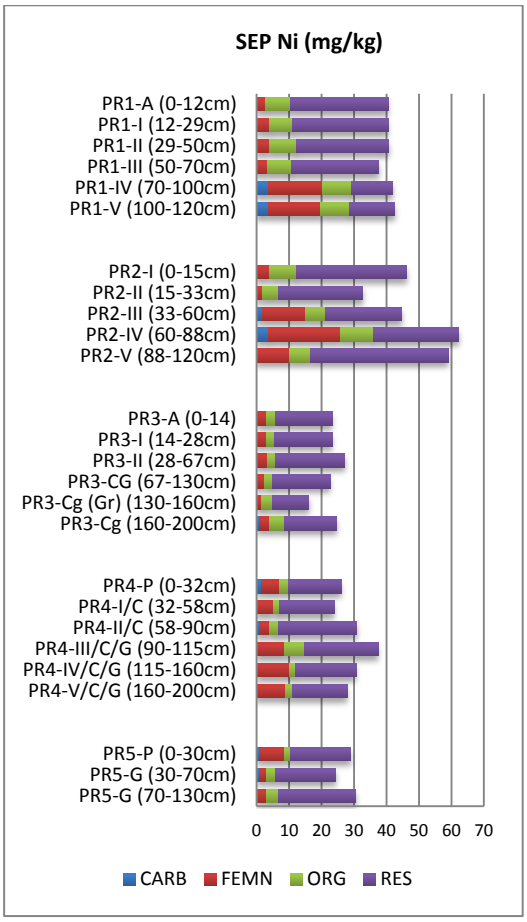
Slika 6.6. *Frakcije bakra u pedološkim jamama*

Nikal kao i bakar ima tri distribucije frakcija (Sl. 6.7.). Redosljed izluživanja po frakcijama je RES > ORG > FEMN > CARB u jami PR1 osim u njena dva donja horizonta, u gornja dva horizonta profila PR2, u horizontima jame PR3, osim u PR3-I (14 – 28 cm) i PR3-II (28 – 67 cm) i u srednjem horizontu pedološke jame PR5. Samo u dva horizonta u jami PR1, nikla ima manje u rezidualnoj frakciji, a više u frakciji Fe - Mn oksi-hidroksida. To su horizonti PR1-IV (70 – 100 cm) i PR1-V (100 – 120 cm), u kojima su frakcije u slijedu FEMN > RES > ORG > CARB. Za ova dva horizonta, osim redosljeda frakcija, karakteristično je povećanje svih frakcija u odnosu na rezidualnu. Slično povećanje u odnosu na rezidualnu frakciju je u horizontima PR2-III i PR2-IV. Distribucija RES > FEMN > ORG > CARB je u horizontu PR1-IV, jami PR2 osim dva gornja horizonta, jami PR3, osim u horizontima PR3-I i PR3-II, u jami PR4 i u površinskom i najdubljem horizontu jame PR5.

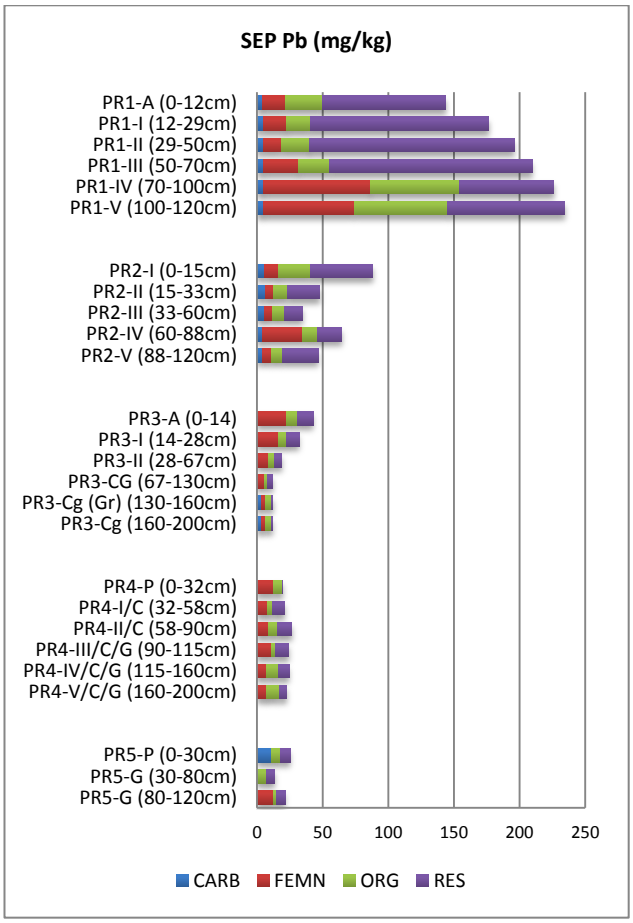
Nikal u rezidualnoj frakciji je pretežito geogen i vezan za silikate. Antropogeni nikal koji nije u rezistentnim silikatnim mineralima ima tendenciju vezivanja na Fe - Mn oksi-hidrokside (McGRATH, 1997) i vjerojatno zato je njegov sadržaj u ovoj frakciji povećan u donja dva horizonta profila PR1, u jami PR2, osim dva površinska horizonta, u jami PR4, naročito u srednjim glejnim horizontima, i u površinskom horizontu jame PR5. Sadržaj nikla u FEMN frakciji je povezan sa sadržajem Fe_2O_3 i MnO u horizontima. S povećanjem sadržaja Fe - Mn oksida povećava se i količina nikla u FEMN frakciji (Tab. 5.17.; Sl. 5.7.d.). U ORG frakciji ima malo nikla. Očekivano, najviše ga ima u jami PR1 koja je i najbogatija s humusom i dušikom. U ostalim jamama sadržaj nikla nije nužno povezan s povećanim sadržajem organske tvari. U CARB frakciji, nikla ima jako malo, u nekim horizontima jama PR1, PR2 i PR3, koncentracija je niža od detekcijskog limita ili je izvan granica pouzdanosti. Trend raspodjele nikla u CARB, FEMN i ORG frakciji je sličan. Povećanje ili smanjenje sadržaja nikla u karbonatnoj frakciji je povezano s povećenjem ili smanjenjem udjela nikla u FEMN i ORG frakciji. U takvim horizontima nikal potječe vjerojatno iz industrijske i druge prašine i otpadnih voda, a manje iz silikata.

Distribucija frakcija **olova** je jako varijabilna i zato se mogu postaviti samo neki okvirni redosljedi (Sl. 6.8.). U profilima PR1 i PR2 je pretežito RES > (ORG > FEMN ili FEMN > ORG) > CARB. U jamama PR3 i PR4 FEMN > RES > ORG > CARB. U pedološkoj jami PR5 u svakom horizontu raspodjela je drugačija. Porijeklo olova u istraživanom području je dominantno antropogeno (poglavlja 6.1.5.2. i 6.2.3.10.). Olova ima najviše u pedološkoj jami PR1. U njoj je u gornjim horizontima pretežito u rezidualnoj frakciji, a u donja dva horizonta

količina rezidualnog olova i onog vezanog na FEMN i ORG frakciju skoro je jednaka. U ostalim jamama sadržaj olova je mali. U profilima PR2, PR3 i PR5 blago je obogaćen u površinskom horizontu. U jami PR4 ima ga u svim horizontima skoro podjednako. Olovo antropogenog porijekla, naročito ono iz metalurških procesa, ima veći afinitet vezivanja na Fe - Mn okside nego na organsku tvar (ETTLER i dr., 2005). Iako profil PR1 ima jako puno humusa i dušika, olova ima više u FEMN nego u ORG frakciji. I u ostalim profilima olovo se radije veže na Fe - Mn oksi-hidrokside nego na organsku tvar. U CARB frakciji u pravilu u svim profilima olova ima najmanje, a u dijelu profila PR3, cijelom PR4 i donja dva horizont u PR5 njegova koncentracija je < DL ili < IGP.



Slika 6.7. *Frakcije nikla u pedološkim jamama;*

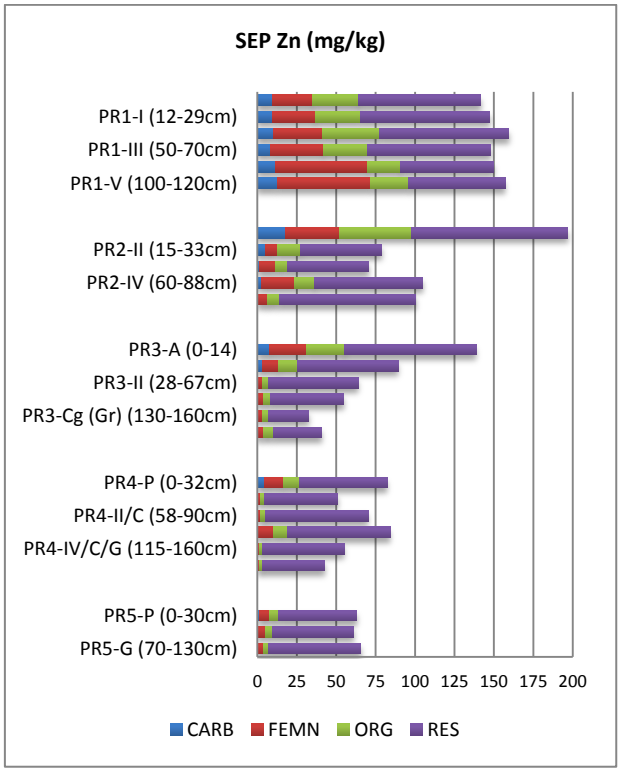


Slika 6.8. *Frakcije olova u pedološkim jamama*

Koncentracija **cinka** u pedološkim jamama nije velika (Sl. 6.9.). Ona je najveća u jami PR1. Samo u jami PR1 nije obogaćen površinski horizont, dok je u svim ostalim jamama najveća koncentracija u njemu. Prva distribucija cinka po frakcijama RES > ORG > FEMN > CARB je u gornja tri horizonta profila PR1, gornja dva horizonta profila PR2 te u drugom, trećem i donja dva horizonta profila PR3. Drugu distribuciju koja je RES > FEMN > ORG > CARB

imaju donja dva horizonta jame PR1, srednji horizonti (PR2-III i PR2-IV) jame PR2, površinski i relikto glejni (PR4-III) horizont jame PR4 i svi horizonti u jami PR5. S obzirom da su mjerenja sadržaja cinka u CARB frakciji u jamama PR3 i PR5, osim u njihova gornja dva horizonta i u jami PR4, osim u njenom površinskom horizontu < DL, distribucije frakcija u njima su RES > ORG > FEMN odnosno RES > FEMN > ORG.

Cinka ima najviše u rezidualnoj frakciji. Njen sadržaj varira po horizontima i pedološkim jamama. Neovisno o sadržaju cinka u RES frakciji, njegov sadržaj u ostalim frakcijama se s dubinom smanjuje, osim za profil PR1 u kojem oscilira. U jamama PR1 i dijelom PR2 njegove koncentracije u FEMN i ORG variraju, a u ostalim profilima su skoro jednake. Cink se jednako rado veže na organsku tvar i Fe - Mn okside ovisno čega ima više u tlu i kakvi su pedofizikalni i pedokemijski uvjeti. Postoji slaba korelacija između sadržaja humusa u horizontu, sadržaja Fe_2O_3 i MnO i ORG odnosno FEMN frakcije cinka (Tab. 5.11.a., 5.12.a., 5.13.a., 5.14.a. i 5.15.a.; Sl. 5.7.d.). Generalno, u površinskim horizontima koji su i bogatiji organskom tvari cink se više veže na nju, a u dubljim horizontima bogatijim na Fe - Mn oksi-hidrokside na njih. Cinka ima najmanje u CARB frakciji, u kojoj je u trećini horizonata < DL.



Slika 6.9. *Frakcije cinka u pedološkim jamama*

***

Boxplotovi za Cr, Cu, Ni, Pb i Zn su kreirani od izračunatog postotka sadržaja izabranog metala **E (%)** po geokemijskim frakcijama u svim uzorcima iz pedoloških jama (Sl. 6.10.; poglavlje 4.7.4.). Za mjerenja < DL i IGP u izračunu se koristila vrijednost ½ DL (poglavlja 4.2.4. i 4.5.) Izluživanje elemenata po frakcijama pokazuje veliku varijabilnost zbog varijabilnog sastava uzoraka. Rasponi između minimalne i maksimalne vrijednosti su najčešće veliki i to je još jedan pokazatelj različitosti sastava tla po horizontima.

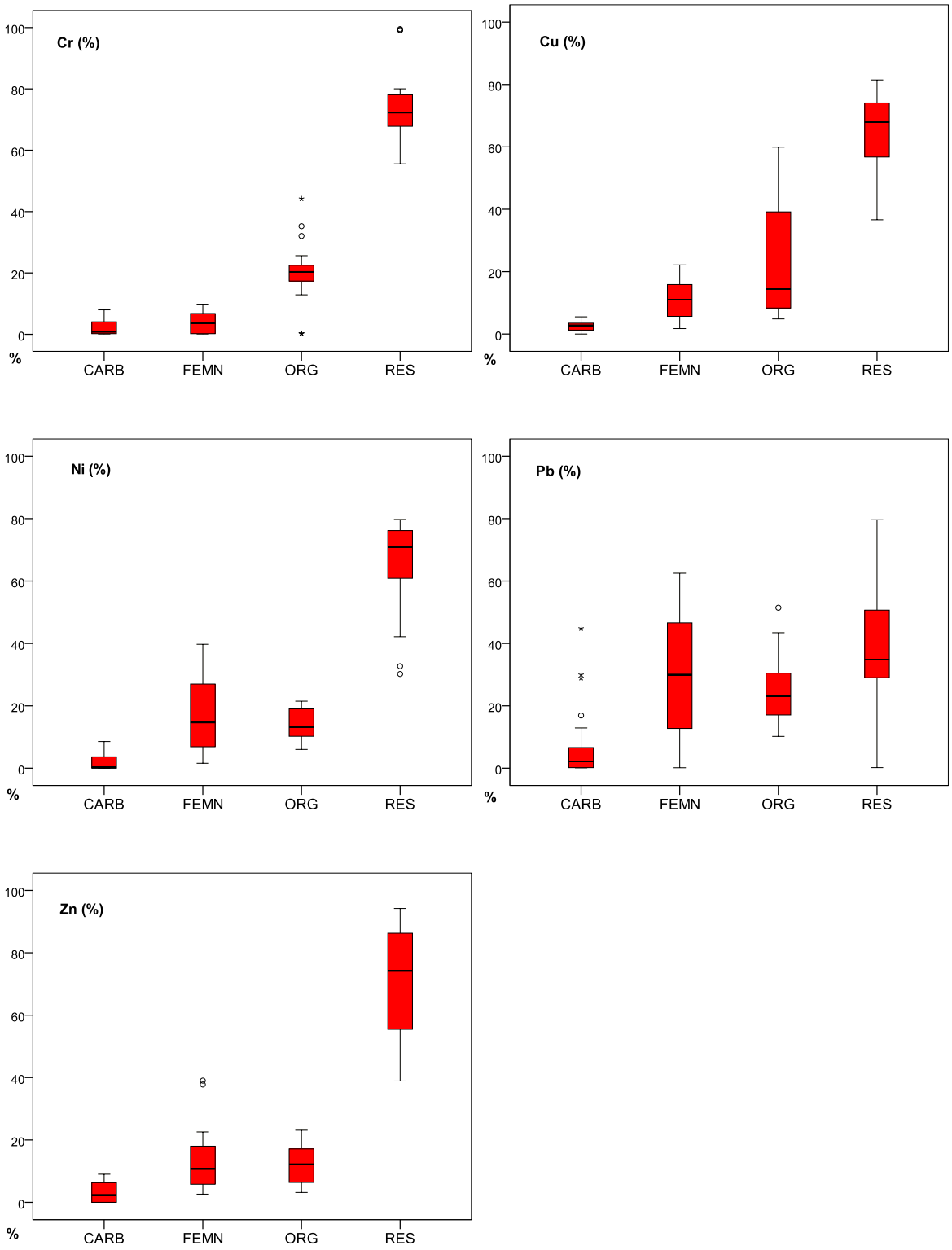
Ako se uzmu u obzir svi uzorci **kroma** on se izluživao RES > ORG > FEMN > CARB. Najviše kroma je ostalo u rezidualnoj frakciji. ORG frakcija je karakteristična po velikom rasponu vrijednosti od 0,16 % do 44,21 %. Ovako veliko odstupanje je zbog nasutog materijala koji ne sadržava humus (pijesak u drugom i trećem horizontu jame PR2) ili onog koje sadržava jako puno humusa (površinski horizont PR2). Manje su oscilacije u sadržaju zbog obogaćivanja u površinskom horizontu. Na sadržaj kroma u ovoj frakciji utječu i izluženi krom iz minerala glina u glejnim horizontima PR4. U frakcijama FEMN i CARB se nalazi najmanje kroma. U njima je u jamama PR1 i PR2 izmjerena vrijednost < DL, a u ostalim jamama < 10 %.

Prema boxplotu za **bakar**, najveći postotak bakra je u rezidualnoj frakciji. Njegova količina u ORG frakciji ima velika raspon od 4,84 do 59,91 %, ali medijan iznosi samo 14,39 %. Medijan nije realna vrijednost za usporedbu koncentracija bakra u ovoj frakciji jer razlika u sadržaju u organskoj frakciji u jami PR1 u odnosu na ostale jame ekstremno velika. U FEMN i posebno CARB frakciji bakra ima jako malo.

Nikla ima najviše u rezidualnoj frakciji. Slijedi FEMN frakcija zbog velikog afiniteta nikla za vezivanje na Fe - Mn okside. U organskoj frakciji ga ima manje, a u karbonatnoj najmanje. Za nikal je karakteristično da njegove koncentracije u svim frakcijama jako variraju po horizontima u svim pedološkim jamama.

Na boxplotu **olova** je vidljiva njegova varijabilnost u frakcijama. U rezidualnoj frakciji koncentracija olova je u površinskom horizontu jame PR4 ispod granice pouzdanosti (IGP). (Za vrijednost IGP se u izračunu koristila ½ DL, a to je 0,0365 mg/kg, preračunato u E (%) iznosi 0,19 %.) Raspon sadržaja olova u profilima u RES frakciji je jako velik i kreće se od 0,19 % do 79,64 %. On je također velik u FEMN i iznosi od 0,14 do 62,48 %. Iako je sadržaj

olova u CARB frakciji najmanji njegov raspon je veći od onog u ORG frakciji i iznosi od 0,11 do 44,81 %, dok u ORG frakciji on iznosi 10,18 do 51,44 %. Olovo je u svim frakcijama velikog raspona jer je antropogenog porijekla. Njegovo antropogeno porijeklo je različito te je vezano u različite frakcije i u različitim formama u tlu.



Slika 6.10. *Boxplotovi frakcija za Cr, Cu, Ni, Pb i Zn po pedološkim profilima*

Na boxplotu za sve pedološke jame koncentracija **cinka** i njegov raspon su najveći u RES frakciji. Zato sadržaj cinka u njoj jako varira po horizontima. Njegova koncentracija u ORG i FEMN frakciji je slična, ali u FEMN frakciji više oscilira i ima i ekstremne vrijednosti. U CARB frakciji ga ima najmanje.

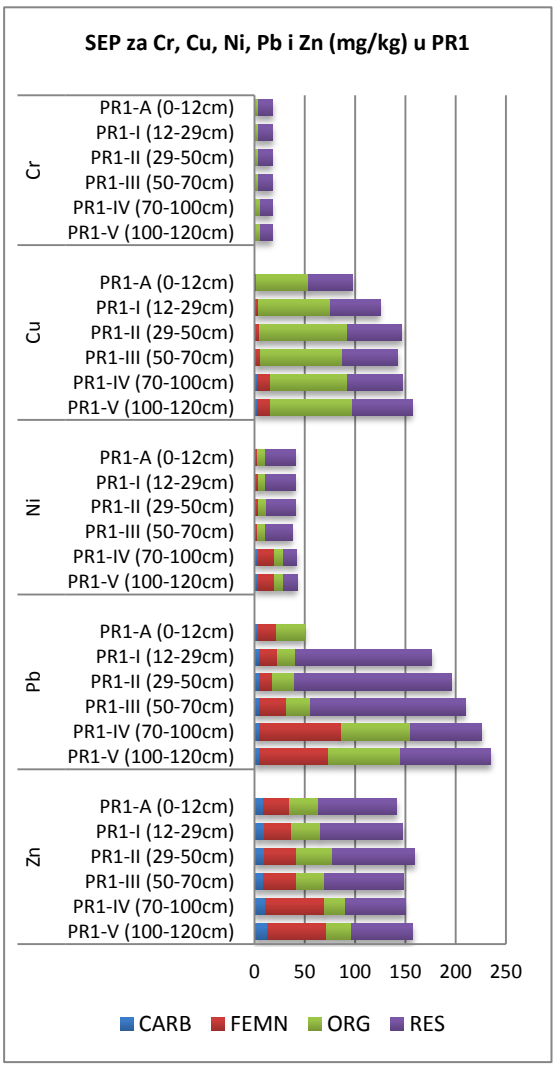
Sadržaj svih istraživanih metala u uzorcima iz pedoloških jama je najveći u RES frakciji. Za razliku od ostalih metala, olovo ima skoro u istoj količini u ORG i FEMN frakcijama. Sadržaji elemenata u ORG i FEMN su slični, a najmanji sadržaj im je u CARB frakciji. Rasponi sadržaja po frakcijama su uglavnom veliki. Olovo ima velike raspone za sve frakcije, bakar za RES i ORG, a nikal i cink za RES i FEMN. Najmanje raspone sadržaja u svim frakcijama ima Cr, vjerojatno zato jer je pretežito geogenog porijekla. Djelomično geogenog porijekla je i Ni, dok su Cu i Zn pretežito antropogenog porijekla. Sadržaj i „ponašanje“ Pb u svim frakcijama je drugačije od onog za ostale metale. Ono ima koncentracije s velikim rasponom, skoro podjednako ima ga u RES, FEMN i ORG frakciji i nepravilno oscilira po profilima.

***

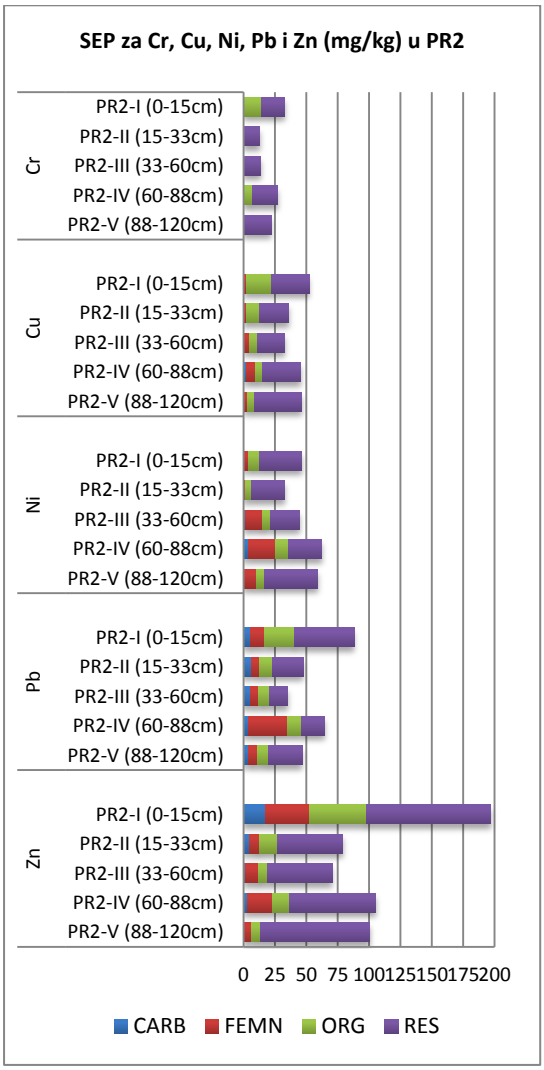
Koncentracija svih pet teških metala u urbanoj pedološkoj jami **PR1** najveća je u RES frakciji (Sl. 6.11.). Slijedi ORG frakcija za koju je posebno vezan Cu, Cr i dijelom Zn i Ni, a najmanje Pb. Jama PR1 je najbogatija humusom i dušikom i zato je količina metala vezana na ORG frakciju u njoj znatno veća u odnosu na ostale profile. Na FEMN frakciju se najradije veže Zn, zatim slijede Pb, Ni, Cu u znatno manjim koncentracijama, a Cr skoro nema. Najmanja koncentracija svih elemenata je u CARB frakciji. Za nju je vezan mali postotak Zn i Pb, u donjim horizontima Ni i Cu, dok Cr nema. Nema velike pravilnosti po frakcijama i po dubini profila. Generalno, smanjen je udio RES frakcije, a povećan udio FEMN frakcije. Količina teškog metala u pojedinoj frakciji nije rezultat pedogenetskih procesa na određenom matičnom materijalu. Osciliranje koncentracija u frakcijama rezultat su opetovanog prekopavanja područja gdje se profil nalazi (zadnji put 1974. godine) i miješanja matičnog materijala s antropogenim. S obzirom da je profil PR1 preko 2 000 godina pod jakim antropogenim utjecajem, vjerojatno je dio teških metala bio slabije vezan i zato se izlužio u dubljim horizontima iz RES frakcije i vezao na FEMN ili ORG frakcije.

U pedološkoj jami **PR2** je najveći dio teških metala u RES frakciji (Sl. 6.12.). Sadržaj humusa i dušika je najveći u površinskom horizontu i ORG frakcija je također najveća u tom

horizontu. Cr nema u FEMN frakciji, dok ostalih metala ima podjednako kao i u ORG frakciji. Na CARB frakciju je vezano samo Pb i znatno manje Zn, Cu i Ni. Kroma u njoj nema. Za pedološku jamu je karakterističnо obogaćenje u površinskom horizontu na sve metale osim za Ni. Međutim, površinska dva horizonta, a dijelom i treći nasuti su 2009. godine i nemaju čvrstu genetsku vezu s ostatkom profila. Vjerojatno je dio materijala iz neposredne blizine jame korišten za poravnavanje terena, a dio je dovežen s druge lokacije. Ipak se može uočiti povećanje količine metala vezanih za FEMN frakciju s povećanjem dubine i naglo smanjenje u najdubljem horizontu što je u skladu s količinama Fe_2O_3 i MnO u jami (Sl. 5.7.d.).



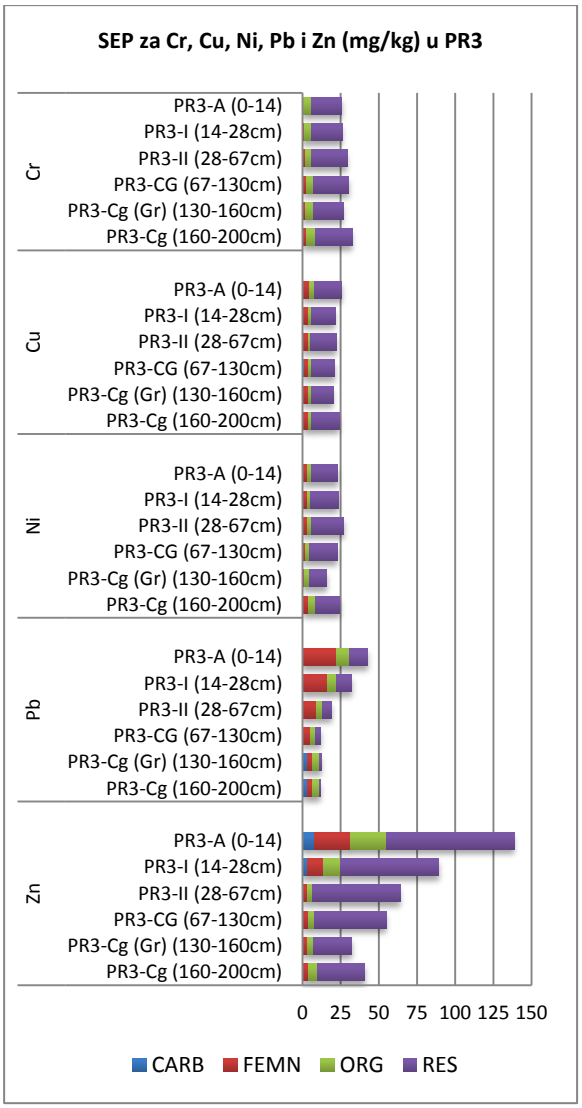
Slika 6.11. *Frakcije teških metala u pedološkoj jami PR1*



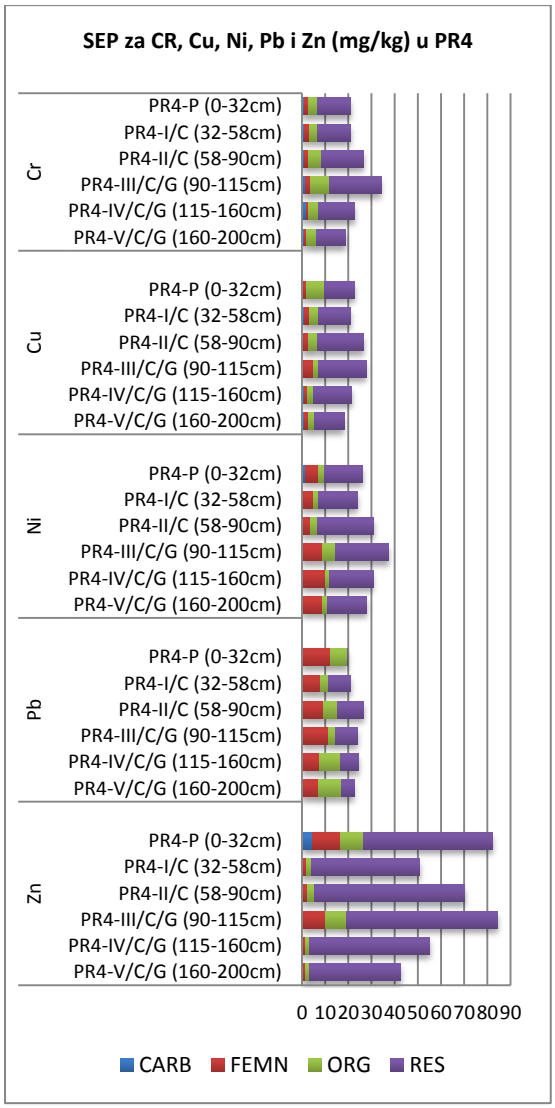
Slika 6.12. *Frakcije teških metala u pedološkoj jami PR2*

Za pedološku jamu **PR3** karakterističan je nizak sadržaj Cr, Cu, Ni i Pb, dok Zn ima nešto više (Sl. 6.13.). Cr, Cu, Ni i Zn su dominatno koncentrirani u RES frakciji, a olovo u FEMN frakciji. Cr, Cu, Ni i Zn su zastupljeni podjednako u FEMN i u ORG frakciji. Sadržaj humusa i dušika je relativno mali, osim u gornja dva horizonta (Tab. 5.13.a.). Sadržaj Fe_2O_3 i MnO je blago povećan u cijelom profilu u odnosu na ostale urbane profile PR1 i PR2 (Sl. 5.7.d.). Za CARB frakciju je vezano najmanje teških metala. Izuzetak je olovo u dva najdublja horizonta, gdje ga skoro nema u RES frakciji, nego je podjednako raspodjeljeno u ostale tri. Cink, olovo i bakar su obogaćeni u površinskom horizontu vjerojatno zbog blizine željezare. U dubljim horizontima, metali su pretežito geogenog porijekla, osim olova koje je u cijelom profilu dominantno antropogeno.

Dominantna frakcija u ruralnoj pedološkoj jami **PR4** je RES, osim za olovo (Sl. 6.14.). Druga frakcija po zastupljenosti je FEMN, koja je najveća za olovo, a najmanja za cink. Koncentracija metala vezanih na ORG frakciju je nešto niža od one na FEMN. Olova i cinka (s izuzetkom površinskog horizonta) nema u CARB frakciji, a ostalih metala ima jako malo. Distribucija frakcija po dubini nije pravilna. Izuzetak je reliktno glejni horizont PR4-III/C/G (90 – 115 cm) u kojem je koncentracija svih mjerenih teških metala povećana u ORG i FEMN frakcijama, a smanjena u RES frakciji. Metali su se vjerojatno zbog izmjena redukcijskih i oksidacijskih uvjeta u tom horizontu pojačano trošili iz rezidualnih minerala i vezivali na organsku tvar, gline i Fe - Mn okside.

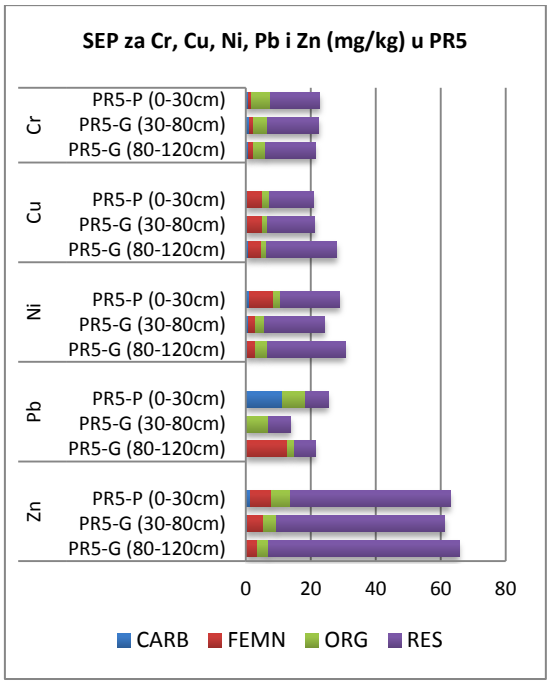


Slika 6.13. *Frakcije teških metala u pedološkoj jami PR3*



Slika 6.14. *Frakcije teških metala u pedološkoj jami PR4*

I u ruralnoj pedološkoj jami **PR5** dominira RES frakcija, osim za olovo (Sl. 6.15.). Koncentracija elemenata u FEMN i u ORG frakciji je slična, ovisno o afinitetu pojedinog metala. Cr se radije vezao u organskoj frakciji, Cu i Ni u Fe - Mn frakciji, Zn podjednako u obje, a olovo varira ovisno o horizontu. Udio RES frakcije se povećava po dubini, a smanjuje FEMN i ORG frakcija. Sadržaj metala u CARB frakciji je jako mali ili je < DL. Izuzetak je velika količina olova i dijelom cinka u ovoj frakciji u površinskom horizontu. S obzirom da u jami PR5 nema karbonata, olovo i cink su u tom horizontu vjerojatno prisutni u izmjenjivoj frakciji po TESSIERU i dr. (1979) te adsorbirani na čestice tla iz prašine.



Slika 6.15. *Frakcije teških metala u pedološkoj jami PR5*

6.1.7. Procjena rizika otpuštanja PTE-a iz tla u pedološkim jamama u okoliš

Rizik za okoliš i ljudsko zdravlje na temelju rezultata geokemijskih analiza iz pedoloških jama određen je s više metoda. Po svim metodologijama procjene rizika uzorci u horizontima u pedološkim jamama su tretirani jednako. Nisu izdvajani posebno površinski horizonti ili neki na određenoj dubini.

6.1.7.1. Rizik otpuštanja PTE-a u tlo ovisno o pH vrijednosti tla

Za elemente Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn procijenjen je rizik mobilizacije u okoliš pri graničnim vrijednostima pH_{CaCl2}. Granične pH_{CaCl2} vrijednosti za mobilizaciju teških metala u okoliš prikazane su u Tablici 4.2., a u Tablici 6.1. vrijednosti pH_{CaCl2} u uzorcima tla iz pedoloških jama. Najniža izmjerena vrijednost za pH_{CaCl2} u profilima je 4,92 u horizontu PR3-CG (67 – 130 cm). Zato nema opasnosti za mobilizaciju Cu, Hg i Pb. U Tablici 6.6. prikazani su rizici otpuštanja ostalih elementa u okoliš. Rizik za otpuštanje Cd je u površinskom horizontu profila PR1, cijelim profilima PR2, PR3 i PR5 i najdublja dva horizonta u jami PR4. Opasnost od mobilizacije cinka je u profilu PR3, osim u najdubljem horizontu i profilu PR5. Potencijalna mobilizacija Co i Ni je moguća u tri horizonta: PR3-CG (67 - 130 cm) i dva gornja horizonta profila PR5.

S obzirom da su granične vrijednosti za mobilizaciju Cu, Hg i Pb niže od izmjerenih pH vrijednosti u uzorcima tla, nema rizika za otpuštanje ovih metala u okoliš. Sadržaj Cd u pedološkim jamama je nizak, a njegova koncentracija je naročito niska u jami PR3, gdje je najveća opasnost od mobilizacije (Tab. 5.18.; Sl. 5.8.b.). Rizik otpuštanja cinka je još manji, a u jami PR3 i PR5 gdje taj rizik postoji, njegova koncentracija u tlu je niska (Sl. 5.8.a.). Co i Ni su rizični za mobilizaciju u tri horizonta. Međutim, njihova koncentracija u tim horizontima je relativno niska što smanjuje eventalnu opasnost od njihove mobilizacije u okoliš.

Tablica 6.6. *Rizik otpuštanja metala u okoliš ovisno o pH vrijednosti tla*

Pedološka jama	**pH_{CaCl2}**		
	Rizik za Cd	**Rizik za Zn**	**Rizik za Co i Ni**
PR1-A (0-12 cm)	*6,18	6,18	6,18
PR1-I (12-29 cm)	6,97	6,97	6,97
PR1-II (29-50 cm)	7,46	7,46	7,46
PR1-III (50-70 cm)	7,44	7,44	7,44
PR1-IV (70-100 cm)	7,46	7,46	7,46
PR1-V (100-120 cm)	7,44	7,44	7,44
PR2-I (0-15 cm)	6,24	6,24	6,24
PR2-II (15-33 cm)	6,35	6,35	6,35
PR2-III (33-60 cm)	6,38	6,38	6,38
PR2-IV (60-88 cm)	6,32	6,32	6,32
PR2-V (88-120 cm)	6,27	6,27	6,27
PR3-A (0-14 cm)	5,89	5,89	5,89
PR3-I (14-28 cm)	5,94	5,94	5,94
PR3-II (28-67 cm)	5,80	5,80	5,80
PR3-CG (67-130 cm)	4,92	4,92	4,92
PR3-Cg (Gr) (130-160 cm)	5,56	5,56	5,56
PR3-Cg (160-200 cm)	6,38	6,38	6,38
PR4-P (0-32 cm)	7,36	7,36	7,36
PR4-I/C (32-58 cm)	7,49	7,49	7,49
PR4-II/C (58-90 cm)	7,47	7,47	7,47
PR4-III/C/G (90-115 cm)	7,39	7,39	7,39
PR4-IV/C/G (115-160 cm)	6,21	6,21	6,21
PR4-V/C/G (160-200 cm)	6,33	6,33	6,33
PR5-P (0-30 cm)	5,05	5,05	5,05
PR5-G (30-70 cm)	5,44	5,44	5,44
PR5-G (70-130 cm)	5,96	5,96	5,96

*crveno obojane su vrijednosti na kojima je mobilizacija moguća

Vrijednost pH_{CaCl2} nije drastično niska niti u jednom horizontu i onda kada je ispod granične vrijednosti za mobilizaciju navedenih metala. I koncentracija metala u njima nije jako visoka te je potencijalno otpuštanje Cu, Cd, Co, Hg, Ni, Pb i Zn u okoliš zanemarivo.

6.1.7.2. Rizik od zakiseljavanja tla

Vrijednosti izračunatog omjera K prikazane su u Tablici 6.4. U donja tri horizonta jame PR3 K > 2,5 i puferni kapacitet tla je u njima najmanji od svih horizonata. I u ostaku pedološke jame PR3 i u jami PR5 puferni kapacitet tla je mali. Rizik od otpuštanja teških metala u okoliš postoji, ali je mali. S obzirom da su i koncentracije teških metala u ovim horizontima relativno male, ako bi došlo do mobilizacije nekog PTE-a to za okoliš ne bi bio veliki rizik. U profilima PR1, PR2 i PR4 indikator pufernog kapaciteta (K) je < 1 što znači da je puferni kapacitet tla jako dobar i nema rizika mobiliziranja metala u okoliš.

6.1.7.3. Potencijalni rizik za zdravlje ljudi prema upotrebi i namjeni zemljišta

U istraživanju tla u Sisku i njegovoj okolici tip teksture tla određen je samo za uzorke tla iz pedoloških jama, a nije određivan za površinske uzorke. Da bi se rezultati istraživanja potencijalnog onečišćenja tla po dubini i na površini mogli usporediti, koristit će se samo granične vrijednosti u poljoprivrednom tlu iz Prijedloga graničnih vrijedosti onečišćujućih tvari u tlu prema različitim načinima korištenja tla (MESIĆ i dr., 2008). (u daljem tekstu skraćeno: Prijedlog graničnih vrijednosti.)

U Tablici 6.7.a. izračunat je omjer rizika RR za 13 PTE-a na temelju predloženih graničnih vrijednosti (Tab. 2.8.) (MESIĆ i dr., 2008). Za pedološke jame PR1, PR2 i PR3 upotreba zemljišta određena je kao park i rekreacijsko područje, a za jame PR4 i PR5 kao poljoprivredno zemljište. Određivanje upotrebe zemljišta za jamu PR1 je diskutabilno. Zemljište je zelena površina u urbaniziranom dijelu grada. S obzirom da je u neposrednoj blizini dječji vrtić, PR1 se može klasificirati i kao dječje igralište. Međutim, područje prvenstveno nema upotrebu kao dječje igralište, nego je to park. Zato je RR za jamu PR1 izračunat za obje upotrebe (Tab. 6.7.a. i 6.7.b.).

U pedološkoj jami PR1 blago je povećan sadržaj Ba, Cu i Pb. Pedološke jame PR2 i PR3 imaju povećan sadržaj Ba u površinskom horizontu, a svi ostali elementi imaju jako nizak rizik. U jami PR4 reliktno glejni horizont PR4-III/C/G (90 - 115cm) onečišćen je s Ba, Ni i V.

Ostali horizonti pedološke jame PR4 te površinski i najdublji horizonti profila PR5 malo su obogaćeni s Ba, Ni i V. Profil PR5 je u srednjem horizontu na granici onečišćenja s Ba. U profilu PR4 pseudoglejni i reliktno glejni horizonti obogaćeni su s Cu, dok su reliktno glejni i površinski horizonti obogaćeni sa Zn. Najdublji horizont u jami PR5 ima obogaćenje na Cu.

Tablica 6.7.a. *Omjer rizika onečišćenja za sve pedološke jame*

*Pedološka jama	Potencijalni rizik za zdravlje ljudi													$^{2}I_{ER}$
	^{1}As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Tl	V	Zn	
PR1-A (0-12 cm)	0,2	0,4	0,1	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,1	0,3	0,0	0,1	0,2	0,0
PR1-I (12-29 cm)	0,2	[3]0,5	0,1	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,1	0,4	0,0	0,1	0,2	0,0
PR1-II (29-50 cm)	0,2	0,5	0,1	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,1	0,4	0,0	0,1	0,2	0,0
PR1-III (50-70 cm)	0,1	0,4	0,1	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,1	0,4	0,0	0,1	0,2	0,0
PR1-IV (70-100 cm)	0,1	0,5	0,1	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,1	0,5	0,0	0,1	0,2	0,0
PR1-V (100-120 cm)	0,1	0,4	0,1	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,1	0,4	0,0	0,1	0,2	0,0
PR2-I (0-15 cm)	0,2	0,5	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,2	0,0	0,1	0,3	0,0
PR2-II (15-33 cm)	0,1	0,3	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0
PR2-III (33-60 cm)	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0
PR2-IV (60-88 cm)	0,2	0,4	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,2	0,1	0,0	0,2	0,1	0,0
PR2-V (88-120 cm)	0,2	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,2	0,1	0,0	0,2	0,1	0,0
PR3-A (0-14 cm)	0,2	0,5	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,2	0,1	0,0	0,2	0,3	0,0
PR3-I (14-28 cm)	0,3	0,4	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,2	0,2	0,0
PR3-II (28-67 cm)	0,3	0,3	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,2	0,1	0,0
PR3-CG (67-130 cm)	0,2	0,4	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,2	0,1	0,0
PR3-Cg (Gr) (130-160 cm)	0,1	0,4	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,3	0,1	0,0
PR3-Cg (160-200 cm)	0,1	0,4	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,3	0,1	0,0
PR4-P (0-32 cm)	0,4	0,7	0,2	0,2	0,2	0,3	0,0	0,1	0,6	0,3	0,1	0,6	0,5	0,0
PR4-I/C (32-58 cm)	0,4	0,7	0,2	0,2	0,2	0,3	0,1	0,1	0,6	0,2	0,2	0,5	0,3	0,0
PR4-II/C (58-90 cm)	0,6	0,9	0,2	0,3	0,3	0,5	0,1	0,1	0,9	0,3	0,2	0,7	0,4	0,0
PR4-III/C/G (90-115 cm)	0,7	[4]1,5	0,3	0,4	0,4	0,5	0,1	0,1	1,1	0,3	0,2	1,0	0,5	0,6
PR4-IV/C/G (115-160 cm)	0,5	0,8	0,2	0,2	0,3	0,3	0,0	0,1	0,7	0,2	0,2	0,5	0,3	0,0
PR4-V/C/G (160-200 cm)	0,4	0,6	0,1	0,2	0,2	0,2	0,0	0,0	0,6	0,1	0,1	0,5	0,2	0,0
PR5-P (0-30 cm)	0,5	0,9	0,2	0,3	0,3	0,3	0,0	0,1	0,6	0,3	0,2	0,7	0,4	0,0
PR5-G (30-70 cm)	0,6	1,0	0,1	0,3	0,3	0,4	0,0	0,1	0,7	0,3	0,2	0,8	0,4	0,0
PR5-G (70-130 cm)	0,8	0,7	0,1	0,3	0,3	0,5	0,0	0,1	0,8	0,2	0,2	0,8	0,4	0,0

*upotreba i namjena zemljišta na području pedoloških jama PR1, PR2 i PR3 je park i rekreacijsko područje, a jama PR4 i PR5 poljoprivredno zemljište (MESIĆ i dr., 2008);

[1] omjer rizika RR za element;

[2] I_{ER} indeks okolišnog rizika;

[3] crveno obojane su vrijedosti na kojima je blago povećan sadržaj PTE-a;

[4] žuto istaknute su vrijednosti koje prelaze granicu onečišćenja.

Samo dva horizonta od ukupno 26 su na granici onečišćenja. Prvi je reliktno glejni horizont u PR4-III/C/G (90-115cm), koji ima povećan sadržaj Ba, Ni i V. Drugi je srednji horizont u jami PR5 s povećanim sadržajem Ba. Zato je potencijalni rizik za ovu upotrebu zemljišta

mali. U zadnjoj koloni u Tablici 6.7.a. prikazan je indeks kumulativnog rizika. On je zanemariv i jednak 0 u svim horizontima, osim u relikto glejnom horizontu jame PR4 u kojem iznosi 0,6. Prema RAPANATU i dr. (2008) ako je indeks okolišnog rizika I_{ER} 0 ≤ 1, rizik za okoliš je mali (Tab. 4.4.).

Tablica 6.7.b. *Omjer rizika onečišćenja za profil PR1 ako je upotreba i namjena zemljišta dječje igralište*

*Pedološka jama	Potencijalni rizik za zdravlje ljudi													$^{2}I_{ER}$
	^{1}As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Tl	V	Zn	
PR1-A (0-12 cm)	0,4	^{4}1,2	0,1	0,2	0,2	1,6	0,2	0,1	^{3}0,5	1,3	0,2	0,6	0,6	1,1
PR1-I (12-29 cm)	0,5	1,4	0,1	0,2	0,2	2,1	0,1	0,1	0,5	2,0	0,2	0,5	0,7	2,5
PR1-II (29-50 cm)	0,4	1,4	0,1	0,2	0,2	2,4	0,1	0	0,5	1,8	0,1	0,5	0,7	2,6
PR1-III (50-70 cm)	0,3	1,3	0,1	0,2	0,2	2,4	0,1	0	0,5	1,8	0,2	0,5	0,7	2,5
PR1-IV (70-100 cm)	0,4	1,4	0,1	0,2	0,2	2,6	0,1	0	0,5	2,7	0,2	0,5	0,7	3,7
PR1-V (100-120 cm)	0,3	1,3	0,1	0,2	0,2	2,5	0,1	0	0,5	1,9	0,1	0,4	0,7	2,7

*****upotreba i namjena zemljišta na području pedološke jame PR1određena je kao dječje igralište (MESIĆ i dr., 2008);

[1] omjer rizika RR za element;

[2] I_{ER} indeks okolišnog rizika;

[3] crveno obojane su vrijedosti na kojima je blago povećan sadržaj PTE-a;

[4] žuto istaknute su vrijednosti koje prelaze granicu onečišćenja.

Ako klasificiramo upotrebu zemljišta gdje je otvorena pedološka jama PR1 kao dječje igralište, onda je profil cijelom dubinom onečišćen s Ba, Cu i Pb. Povećan je i sadržaj Ni, V i Zn (Tab. 6.7.b.). Iako je povećan sadržaj teških metala u svim horizontima jame PR1 opasnost od njihovog otpuštanja u okoliš je zanemariva. Tlo u profilu je alkalično, bogato karbonatima, puferni kapacitet mu je jako dobar i ima visok sadržaj humusa i dušika. Navedene značajke tla onemogućavaju otpuštanje teških metala u okoliš.

Procijenjeni kumulativni rizik u jami je prema klasifikaciji rizika srednji, a samo u horizontu PR1-IV visok (ako je I_{ER} 1 ≤ 3 rizik je srednji, a ako je I_{ER} 3 ≤ 5 rizik je visok (Tab. 4.4.) (RAPANAT i dr., 2008).

6.1.7.4. Procjena rizika za okoliš zbrajanjem CARB, FEMN i ORG frakcije

Zbrajanjem prve tri frakcije: CARB + FEMN + ORG dobivene sekvencijalnom ekstrakcijskom analizom dobije se količina metala koja se promjenom prirodnih uvjeta može

otpustiti u okoliš (MIKO i dr., 2003). Dobivene sume korištene su za izračun omjera rizika RR (HOOKER & NATHANAIL, 2006). Izračunat je i kumulativni rizik za okoliš svih pet teških metala zajedno (RAPANAT & KORDÌK, 2003; RAPANAT i dr., 2008).

Ako je upotreba i namjena zemljišta u području gdje se nalaze pedološke jame PR1, PR2 i PR3 definirana kao park i rekreacijsko područje, a jame PR4 i PR5 kao poljoprivredno zemljište, prema vrijednostima zbroja prve tri frakcije za sve elemente nema rizika za okoliš. Također, kumulativni rizik za svih pet teških metala ne postoji (Tab. 6.8.a.).

Tablica 6.8.a. *Omjer rizika onečišćenja za zbroj prve tri frakcije SEA za Cr, Cu, Ni, Pb i Zn u svim pedološkim jamama*

***Pedološka jama**	**Potencijalni rizik za zdravlje ljudi**					
	CARB + FEMN + ORG					
	[1]Cr	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Zn**	**[2]I_{ER}**
PR1-A (0-12 cm)	0,01	0,18	0,05	0,10	0,09	0,0
PR1-I (12-29 cm)	0,01	0,25	0,06	0,08	0,09	0,0
PR1-II (29-50 cm)	0,01	0,31	0,06	0,08	0,11	0,0
PR1-III (50-70 cm)	0,01	0,29	0,05	0,11	0,10	0,0
PR1-IV (70-100 cm)	0,01	0,31	0,15	0,31	0,13	0,0
PR1-V (100-120 cm)	0,01	0,32	0,14	0,29	0,14	0,0
PR2-I (0-15 cm)	0,03	0,08	0,06	0,08	0,14	0,0
PR2-II (15-33 cm)	0,00	0,04	0,03	0,05	0,04	0,0
PR2-III (33-60 cm)	0,00	0,04	0,11	0,04	0,03	0,0
PR2-IV (60-88 cm)	0,01	0,05	0,18	0,09	0,05	0,0
PR2-V (88-120 cm)	0,00	0,03	0,08	0,04	0,02	0,0
PR3-A (0-14 cm)	0,01	0,03	0,03	0,06	0,08	0,0
PR3-I (14-28 cm)	0,01	0,02	0,03	0,04	0,04	0,0
PR3-II (28-67 cm)	0,01	0,02	0,03	0,03	0,01	0,0
PR3-CG (67-130 cm)	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,0
PR3-Cg (Gr) (130-160 cm)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,0
PR3-Cg (160-200 cm)	0,02	0,02	0,04	0,02	0,01	0,0
PR4-P (0-32 cm)	0,07	0,16	0,19	0,20	0,13	0,0
PR4-I/C (32-58 cm)	0,07	0,12	0,14	0,12	0,02	0,0
PR4-II/C (58-90 cm)	0,08	0,11	0,14	0,15	0,03	0,0
PR4-III/C/G (90-115 cm)	0,12	0,12	0,29	0,14	0,10	0,0
PR4-IV/C/G (115-160 cm)	0,07	0,08	0,24	0,17	0,02	0,0
PR4-V/C/G (160-200 cm)	0,06	0,09	0,22	0,17	0,02	0,0
PR5-P (0-30 cm)	0,07	0,12	0,21	0,18	0,07	0,0
PR5-G (30-80 cm)	0,07	0,11	0,12	0,07	0,05	0,0
PR5-G (80-120 cm)	0,06	0,10	0,14	0,15	0,03	0,0

*****upotreba i namjena zemljišta na području pedoloških jama PR1, PR2 i PR3 je park i rekreacijsko područje, a jama PR4 i PR5 poljoprivredno zemljište (MESIĆ i dr., 2008);

[1] omjer rizika RR za element; [2]I_{ER} indeks okolišnog rizika.

Međutim, ako je upotreba zemljišta na području gdje je iskopan profil PR1 definirana kao dječje igralište, tada je tlo u donja dva horizonta blago obogaćeno niklom, u površinskom i PR1-III horizontu olovom i PR1-II horizontu cinkom. Pedološka jama je onečišćena bakrom u svim horizontima osim površinskom, a olovom i cinkom u dva najdublja horizonta (Tab. 6.8.b.).

U slučaju da je u pedološkoj jami PR1 upotreba zemljišta određena kao dječje igralište, postoji i mali kumulativni rizik (I_{ER} $0 \leq 1$) u horizontima PR1-I, PR1-II i PR1-III. Dva najdublja horizonta imaju srednji rizik za okoliš, jer im je indeks okolišnog rizika I_{ER} $1 \leq 3$ (Tab. 4.4.).

Tablica 6.8.b. *Omjer rizika onečišćenja za zbroj prve tri frakcije SEA za Cr, Cu, Ni, Pb i Zn u pedološkoj jami PR1 ako je upotreba i namjena zemljišta definirana kao dječje igralište*

Pedološka jama	Potencijalni rizik za zdravlje ljudi					
	CARB + FEMN + ORG					
	[1]Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	[2]I_{ER}
PR1-A (0-12 cm)	0,04	0,90	0,21	[3]0,50	0,32	0,00
PR1-I (12-29 cm)	0,04	[4]1,26	0,22	0,41	0,33	0,26
PR1-II (29-50 cm)	0,04	1,55	0,25	0,40	0,39	0,55
PR1-III (50-70 cm)	0,04	1,47	0,21	0,55	0,35	0,47
PR1-IV (70-100 cm)	0,06	1,55	0,59	1,55	0,45	1,10
PR1-V (100-120 cm)	0,06	1,62	0,57	1,45	0,48	1,07

*****upotreba i namjena zemljišta na području pedološke jame PR1 određena je kao dječje igralište (MESIĆ i dr., 2008);

[1] omjer rizika RR za element;

[2] I_{ER} indeks okolišnog rizika;

[3] crveno obojane su vrijedosti na kojima je blago povećan sadržaj PTE-a;

[4] žuto istaknute su vrijednosti koje prelaze granicu onečišćenja.

6.1.7.5. Procjena rizika otpuštanja metala u okoliš (*RAC*)

Prema *RAC* metodi procjene ekološkog rizika za okoliš izabranog metala asociranog u CARB frakciji (RATH i dr., 2009; LIU i dr., 2010), rizik za teške metale je različit u pedološkim jamama (poglavlje 4.7.4.). **Krom** ima mali rizik (od 1 do 10) u drugom, trećem i četvrtom horizontu jame PR3 i u svim horizontima pedoloških jama PR4 i PR5 (Tab. 4.3. i 6.9.). Za **bakar** postoji mali rizik od otpuštanja tog metala u okoliš u svim profilima, osim u dva površinska horizonta u PR1 i relikto glejnom horizontu PR4-III/C/G (90-115cm). Opasnost otpuštanja **nikla** je najmanja od svih pet analiziranih metala. Mali rizik za njegovu

mobilizaciju postoji u dva najdublja horizonta u jami PR1, dva srednja horizonta u PR2, u najdonjem horizontu jame PR3, u svim horizontima, osim reliktno glejnog, profila PR4 i u jami PR5. RAC za **olovo** najviše varira. Opasnosti od njegovog otpuštanja nema u drugom, trećem i četvrtom horizontu pedološke jame PR2, cijeloj jami PR3 i donja dva horizonta u jami PR5. Mali rizik (od 1 do 10) je u cijeloj jami PR1 te u površinskom i dva najdonja horizonta jame PR2. Srednji rizik (od 11 do 30) je u drugom i trećem horizontu jame PR2 i dva najdublja horizonta jame PR3. Visoki rizik mobilizacije olova (od 31 do 50) je samo u površinskom horizontu jame PR5. Za **cink** postoji mala opasnost od njegovg otpuštanja u okoliš u jami PR1, jami PR2, osim njenog najdonjeg horizonta gdje rizika nema, zatim u površinskom i drugom horizontu jame PR3 i u površinskim horizontima profila PR4 i PR5.

Tablica 6.9. *Sadržaj metala Cr, Cu, Ni, Pb i Zn u CARB frakciji u pedološkim jamama*

Pedološka jama	CARB Cr	CARB Cu	CARB Ni	CARB Pb	CARB Zn
	*E_M (%) = $CARB_M$ / ($CARB_M$ + $FEMN_M$ + ORG_M + RES_M) x 100				
PR1-A (0-12 cm)	0,20	0,73	0,00	[1]**2,92**	**6,67**
PR1-I (12-29 cm)	0,20	0,99	0,00	**2,73**	**6,64**
PR1-II (29-50 cm)	0,20	**1,05**	0,00	**2,44**	**6,35**
PR1-III (50-70 cm)	0,20	**1,01**	0,00	**2,39**	**5,77**
PR1-IV (70-100 cm)	0,20	**2,23**	**8,54**	**2,22**	**7,58**
PR1-V (100-120 cm)	0,20	**2,21**	**8,38**	**2,14**	**8,02**
PR2-I (0-15 cm)	0,11	**1,74**	0,00	**6,40**	**9,02**
PR2-II (15-33 cm)	0,28	**2,65**	0,00	[2]**12,89**	**6,30**
PR2-III (33-60 cm)	0,26	**2,94**	**4,14**	**16,90**	**2,10**
PR2-IV (60-88 cm)	0,13	**4,54**	**5,95**	**6,61**	**2,70**
PR2-V (88-120 cm)	0,16	**1,20**	0,00	**8,70**	0,67
PR3-A (0-14 cm)	0,78	**1,24**	0,43	**1,40**	**5,52**
PR3-I (14-28 cm)	**1,15**	**1,64**	0,06	0,11	**3,64**
PR3-II (28-67 cm)	**1,54**	**4,55**	0,05	0,19	0,00
PR3-CG (67-130 cm)	**2,29**	**5,51**	0,06	0,31	0,01
PR3-Cg (Gr) (130-160 cm)	0,56	**3,48**	0,08	**28,91**	0,01
PR3-Cg (160-200 cm)	0,92	**2,40**	**3,66**	**29,97**	0,01
PR4-P (0-32 cm)	**4,53**	**3,09**	**6,25**	0,19	**5,54**
PR4-I/C (32-58 cm)	**4,90**	**4,52**	0,06	0,17	0,01
PR4-II/C (58-90 cm)	**3,65**	**2,83**	**2,75**	0,14	0,00
PR4-III/C/G (90-115 cm)	**4,08**	0,00	**1,55**	0,15	0,00
PR4-IV/C/G (115-160 cm)	**7,96**	**4,34**	**1,47**	0,15	0,01
PR4-V/C/G (160-200 cm)	**6,05**	**4,84**	0,05	0,16	0,01
PR5-P (0-30 cm)	**3,79**	**3,16**	**3,64**	[3]**44,81**	**2,53**
PR5-G (30-80 cm)	**5,58**	**3,20**	**3,33**	0,27	0,93
PR5-G (80-120 cm)	**4,21**	**3,26**	**1,47**	0,17	0,00

* postotak ekstrakcije metala (M) u CARB frakciji; M = Cr, Cu, Ni, Pb ili Zn

[1]podebljani brojevi - mali rizik;

[2]crveni brojevi – srednji rizik;

[3]žuto istaknuti crveni brojevi – visoki rizik

Prema izračunatom RAC-u opasnost mobilizacije metala u okoliš ima redosljed: Pb > Cu > Zn > Ni i Cr ako se uzima u obzir veličina rizika. Međutim, prema kriteriju broja horizonata u kojima postoji rizik, redosljed je malo drugačiji: Cu > Pb > Zn > Ni i Cr. U najvećem broju horizonata rizičan je bakar. On ima mali rizik od otpuštanja u 23 horizonta od ukupno 26 analiziranih. Rizik otpuštanja olova je od malog do visokog u 15 horizonata. Cink ima mali rizik mobilizacije u 14 horizonata, a Ni i Cr u po 12 horizonata.

Procjena rizika prema RAC-u u profilima je različita. RAC je najveći u jami PR2, nešto manji u jami PR1, zatim slijedi PR5, a profili PR3 i PR4 imaju skoro jednak RAC. U svim jamama najveća je opasnost za ljude iz površinskih horizonata pedoloških jama. U urbanim profilima, zbog upotrebe zemljišta u rekreativne svrhe, a u ruralnim zbog uzgoja biljaka za ishranu ljudi i životinja.

Ako je onečišćenje u dubljim horizontima, onda mobilizacija teških metala predstavlja opasnost za podzemne vode. Maksimalni nivo podzemne vode u jamama PR1 i PR2 je na 3 m, u jami PR3 na 5 m, u jami PR4 na 0,5 m i u profilu PR5 na oko 2 m dubine (ŠIKIĆ i dr., 1978). Opasnost otpuštanja metala u podzemne vode postoji samo u pedološkoj jami PR4 i to od donjeg dijela horizonta PR4-I/C (32 - 52 cm) i dublje u svim horizontima. Iako je prema RAC-u rizik mali, ipak postoji opasnost mobilizacije Cr, Cu i Ni u podzemne vode.

Procijenjeni rizici za otpuštanje potencijalno toksičnih elemenata u okoliš i ugrožavanje okoliša i ljudskog zdravlja su zanemarivi ili jako mali. S obzirom na visoku pH vrijednost u pedološkim jamama PR1, PR2 i PR4 i nešto nižu u PR3 i PR5 rizik otpuštanja PTE u tlo zbog niske pH vrijednosti je jako mali. Unatoč povećanom riziku kao npr. za Cd, njegova koncentracija u tlu je mala i eventualna količina kadmija mobilizirana u okoliš niska. Prema indikatoru pufernog kapaciteta, tla u pedološkim jamama PR1, PR2 i PR4 imaju jako dobar i dobar puferni kapacitet, a u jamama PR3 i PR5 slabiji. Koncentracija PTE-a u ove dvije jame je uglavnom niska i njihovo potencijalno otpuštanje u okoliš ne bi bilo veliko i time rizično.

Potencijalni rizik za zdravlje ljudi prema upotrebi i namjeni zemljišta je za sve PTE zanemariv. Pedološka jama PR1 može imati i drukčiju namjenu, kao dječje igralište. Ako je područje na lokaciji PR1 takve namjene onda je tlo u njoj onečišćeno barijem, bakrom i olovom. I kumulativni indeks okolišnog rizika za PR1 je srednji i visok. Tlo u jami je

neutralno do slabo alkalično, ima veliki puferni kapacitet, visok je sadržaj karbonata, humusa i dušika tako da je opasnost od mobilizacije PTE-a i utjecaja na ljudsko zdravlje mala.

Sekvencijalnom ekstrakcijskom analizom pet PTE-a je analiziran njihov sadržaj u karbonatnoj, oksidnoj, organskoj i rezidualnoj frakciji. Svi teški metali imaju najveći sadržaj u rezidualnoj frakciji. U oksidnoj i organskoj je njihova količina približno slična, i to ovisno o metalu. U karbonatnoj frakciji ima jako malo vezanih metala ili ih uopće nema. Rizik od otpuštanja metala iz RES frakcije u prirodnom okolišu ne postoji. Zbrojem CARB + FEMN + ORG frakcija dobije se količina metala koja bi se mobilizirala u okoliš u izmijenjenim uvjetima u tlu. Za koncentraciju metala u prve tri frakcije procijenjen je rizik za okoliš prema upotrebi zemljišta. Rizika nema za nijednu pedološku jamu. Osim, ako se za jamu PR1 promijeni upotreba zemljišta iz parka u dječje igralište. U tom slučaju je moguć rizik od mobilizacije bakra i olova u nekim horizontima, a mali je i indeks okolišnog rizika u dva najdonja horizonta. Najrealnije otpuštanje metala u okoliš je samo iz CARB frakcije jer su metali u njoj najslabije vezani. Najveća opasnost mobilizacije je za Pb i Cu, zatim za Zn te mala za Ni i Cr. Visok rizik je samo za olovo u srednjim horizontima jame PR2, donjim horizontima PR3 i površinskom horizontu profila PR1.

Procjena rizika po pedološkim jamama ovisi o metodi po kojoj se radi procjena. Ako se uzmu u obzir koncentracija PTE-a u horizontima, pedofizikalne i pedokemijske značajke tla, raspodjelu potencijalno toksičnih elemenata u širem području oko lokacije profila, nivo podzemnih voda i upotrebu i namjenu zemljišta opasnost mobilizacije teških metala u svim pedološkim jamam je mala, a rizik za okoliš i ljudsko zdravlje je nizak.

6.2. Prostorna raspodjela pH vrijednosti i PTE-a na površini (0 – 10 cm)

Za potrebe projekta URGE u gradu Sisku i njegovoj okolici formirana je baza podataka u **GIS** okruženju. Baza je kreirana od nekoliko slojeva podataka. Termin ***karte*** koji se spominje u slojevima baze obuhvaća ne samo grafički prikaz karte nego i sva ostala izvješća vezana na nju. Većina karata kreirana je iz baze raznim interpolacijskom tehnikama (kriging, IDW) i metodama pojedinačnih točaka ili njihovom kombinacijom, zatim kompilacijom postojećih karata (pedološka karta) i kompilacijom postojećih karata i podataka dobivenih istraživanjem (karta upotrebe zemljišta).

Prvi sloj su različite georeferencirane karte istraživanog područja i izvješća: topografske karte mjerila 1: 25 000 (TK25), listovi: Sisak – istok, Sisak – zapad, Mahovo i Stupno; digitalne ortofoto karte mjerila 1: 5 000 (DOF5), listovi: 5K19-08-DOF, 5K19-09-DOF, 5K19-18-DOF, 5K19-19-DOF, 5K19-20-DOF, 5K19-29-DOF, 5K19-30-DOF, 5K20-48-DOF i 5K20-49-DOF; pedološka kartu mjerila 1: 50 000; listovi: Kostajnica 1 i Čazma 3; geološka karta mjerila 1: 100 000 (OGK), list Sisak; karta minski sumnjivog područja (Sl. 4.1.); karta generalnog urbanističkog plana grada Siska; karta industrijske baštine grada Siska; kompilirana pedološka karta istraživanog područja; digitalna vektorska topografska podloga; razne ostale karte, hidrogeološka karta, razna geološka, geomorfološka, hidrogeološka, pedološka izvješća, tablice, slike i slično. **Drugi sloj** u GIS bazi su podatci prikupljeni terenskim istražnim radovima: koordinate i opis točaka uzorkovanja; lokacije i opis pedoloških profila; ostala zapažanja na terenu: slike, položaj arheoloških iskopina i slično. **Treći sloj** je formiran od rezultata laboratorijskih istraživanja: pedofizikalne i pedokemijske analize; mineraloške analize; geokemijske i druge analize uzorkovanog tla. **Četvrti sloj** podataka su podatci dobiveni statističkom obradom: osnovni statistički parametri i rezultati statističke analize (univarijantna statistika, faktorska i variogram analiza, i dr.). **Peti sloj** podataka su razne karte i dijagrami prezentiranja geokemijskih podataka dobivenih GIS i statističkim analizama: geokemijske karte prostorne raspodjele pojedinačnih elemenata, pH vrijednosti, pufernog kapaciteta tla i slično; geokemijske karte generirane na temelju faktorskih bodova i razne karte rizika.

6.2.1. Upotreba zemljišta u gradu Sisku i njegovoj okolici

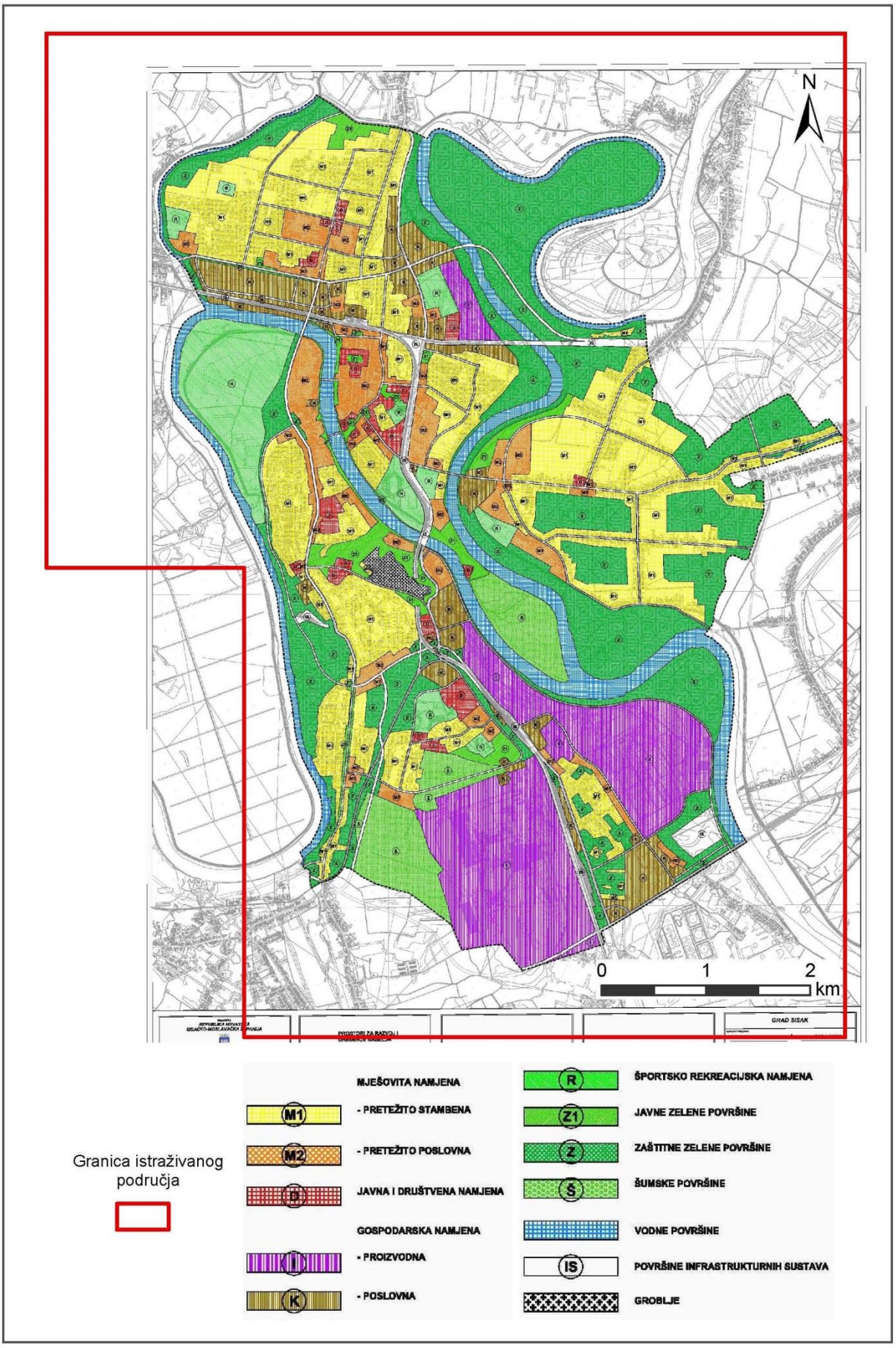
Da bi se odredila upotreba i namjena zemljišta na cijelom istraživanom području korišten je:

1. GUP grada Siska (GUP, 2002),
2. topografske karte TK25,
3. ortofoto karte,
4. podatci terenskih istraživanja,
5. Prijedlog graničnih vrijednosti PTE-a u RH prema načinu korištenja zemljišta (MESIĆ i dr., 2008) i
6. podatci iz literature prikazani u Tablici 2.6. (EIKMANN i dr., 1991; BIRKE i dr., 2009).

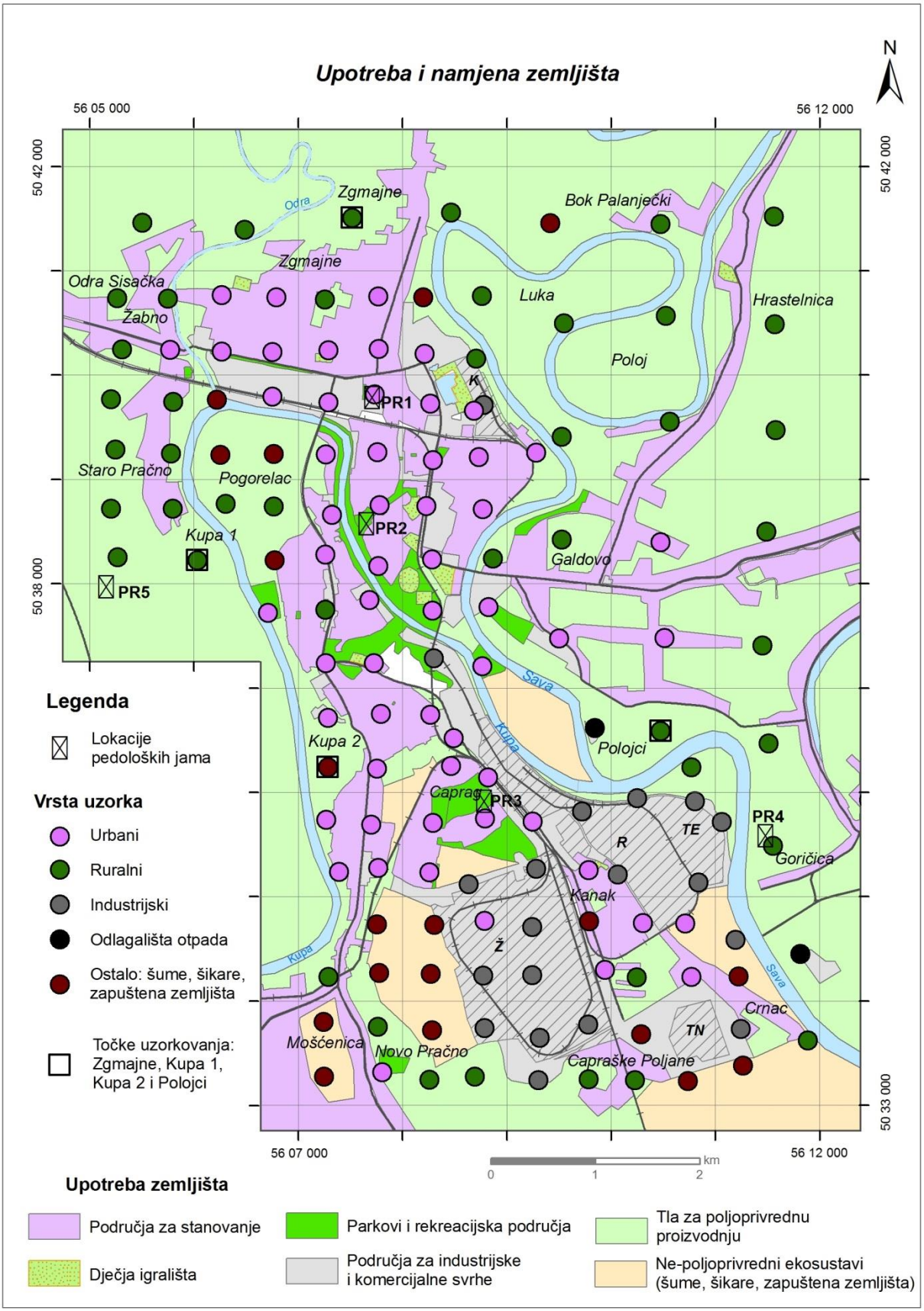
U generalnom urbanističkom planu grada Siska propisano je korištenje i namjena prostora u gradu (GUP, 2002). Prema njemu predviđeno je 16 namjena i upotreba zemljišta. Površina istraživanog područja obuhvaća 65,18 km^2, od čega **GUP** grada Siska pokriva 32,34 km^2. Polovica istraživanog područja je izvan granica GUP-a i nema propise za korištenje i namjenu prostora (Sl. 6.16.). Za navedeno područje oni su određeni prema topografskim kartama TK25, ortofoto snimkama i terenskim zapažanjima. Na temelju **terenskih** istraživanja utvrđen je okoliš lokacije uzorkovanja. Taj okoliš je podijeljen na urbani, ruralni, industrijski i ostali (šume, šikare, zapušteno zemljište i slično). Na dvije lokacije registrirana su divlja odlagališta otpada. Ovisno o okolišu uzorkovanja, određena je vrsta uzorka: urbani, ruralni, industrijski, ostali i odlagalište otpada (Sl. 6.17.). Upotreba i namjena zemljišta koja je određena prema svim navedenim izvorima je klasificirana prema Prijedlogu graničnih vrijednosti PTE-a (Tab. 2.8.) koju su predložili MESIĆ i dr. (2008). Područja koja se nisu mogla klasificirati prema ovom Prijedlogu su šume, šikare, zapuštena zemljišta i slično, jer za njih nisu propisane granične vrijednosti. Ta područja su klasificirana kao **nepoljoprivredni ekosustavi** (Tab. 2.6.). Na temelju svih navedenih izvora određeno je šest upotreba i namjena zemljišta: (1) područja za stanovanje, (2) dječja igrališta, (3) parkovi i rekreacijski prostori, (4) područja za industrijske i komercijalne svrhe, (5) tlo za poljoprivrednu proizvodnju i (6) nepoljoprivredni ekosustavi (Tab. 6.10.).

Tablica 6.10. *Upotreba zemljišta u istraživanom području*

Broj	Upotreba zemljišta prema GUP-u (GUP, 2002)	Terenski opis okoliša uzorkovanja	Upotreba zemljišta prema Prijedlogu graničnih vrijednosti (MESIĆ i dr., 2008)	Upotreba zemljišta – nepoljoprivredni ekosustavi (EIKMANN i dr., 1991; BIRKE i dr., 2009)
1	Mješovita namjena	Urbani ili ostali	Područja za stanovanje	-
2	Pretežito stambena	Pretežito urbani	Područja za stanovanje; Parkovi i rekreacijski prostori; Dječja igrališta	-
3	Pretežito poslovna	Pretežito urbani ili industrijski	Područja za stanovanje; Područja za industrijske i komercijalne svrhe	-
4	Javna i društvena namjena	Urbani ili industrijski	Područja za stanovanje; Parkovi i rekreacijski prostori; Dječja igrališta; Područja za industrijske i komercijalne svrhe	-
5	Gospodarska namjena	Pretežito industrijski	Područja za industrijske i komercijalne svrhe	-
6	Proizvodna	Pretežito industrijski	Područja za industrijske i komercijalne svrhe	-
7	Poslovna	Pretežito industrijski	Područja za industrijske i komercijalne svrhe	-
8	Športsko rekreacijska namjena	Pretežito urbani	Parkovi i rekreacijska područja	-
9	Javne zelene površine	Pretežito urbani	Parkovi i rekreacijska područja; Područja za stanovanje	-
10	Zaštitne zelene površine	Pretežito urbani, Ruralni	Parkovi i rekreacijska područja; Područja za stanovanje; Tlo za poljoprivrednu proizvodnju	-
11	Šumske površine	Ostali	-	Nepoljoprivredni ekosustavi
12	Vodene površine	-	-	-
13	Površine infrastrukturnih sustava	Pretežito industrijski	Područja za industrijske i komercijalne svrhe	-
14	Groblje	-	-	-
15	-	Ostali	-	Nepoljoprivredni ekosustavi
16	-	Odlagalište otpada	Područja za industrijske i komercijalne svrhe	-



Slika 6.16. *Karta GUP-a grada Siska (GUP, 2002) s granicom istraživanog područja*



Slika 6.17. *Upotreba i namjena zemljišta (land use) na istraživanom području s unesenim lokacijama uzorkovanja*

6.2.2. Prostorna raspodjela pH vrijednosti tla mjerenih u suspenziji s H_2O, KCl i $CaCl_2$

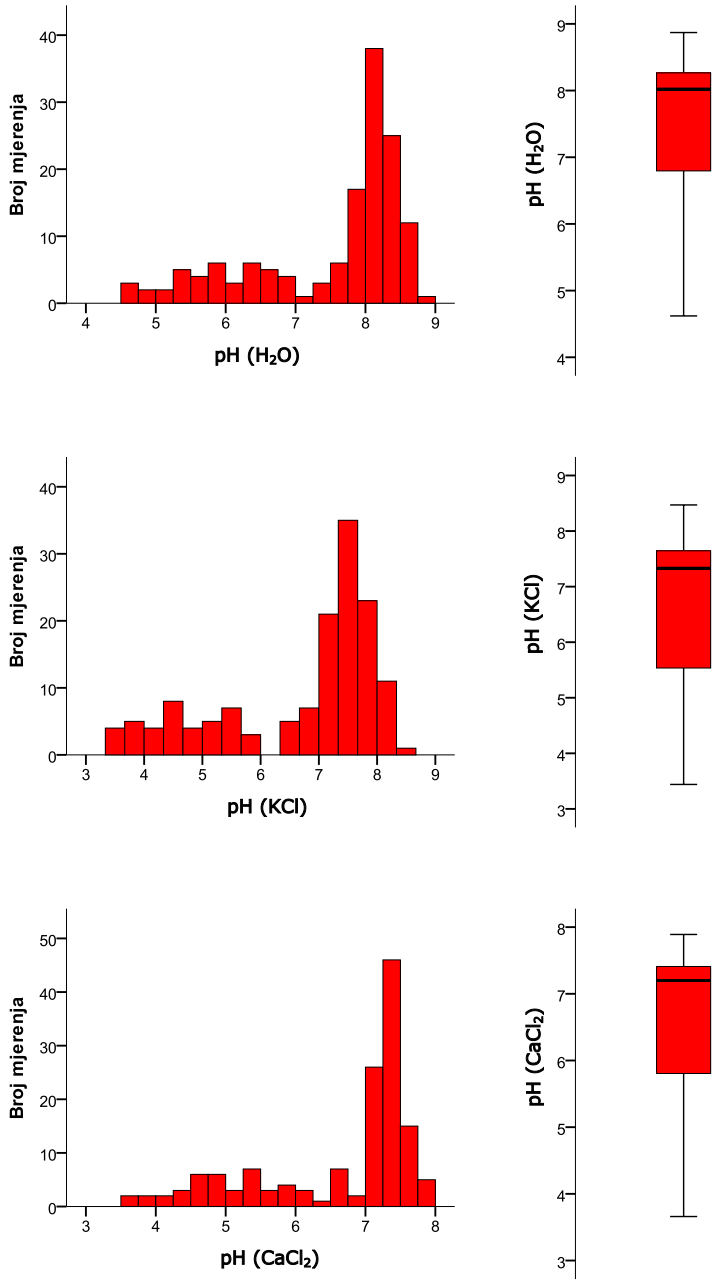
Karte prostorne raspodjele pH vrijednosti generirane su na digitalnoj topografskoj podlozi u mjerilu 1: 50 000. Podloga je u Gauss-Krügerovoj projekciji, u 5-toj zoni. Na kartama su označena naselja, rijeke, ceste, pruga, granice glavnih industrijskih pogona, znak sjevera, Gauss-Krügerova mreža i granice antičkih naselja Segestice i Siscie.

Geokemijske karte prostorne raspodjele **pH** vrijednosti i **PTE** elemenata generirane su kao karte pojedinačnih točaka i poligona (engl. *filled contours*). Karte pojedinačnih točaka su iscrtane na temelju klasa. Granice klasa su granice percentila: 5, 10, 25, 50, 75, 90 i 98. Klase su predstavljene crnim krugovima čija se veličina povećava u svakoj narednoj klasi. Da bi se naglasile točke s najvišim vrijednostima, one koje su iznad 98-og percentila, oko njihovog simbola (najvećeg crnog kruga) je iscrtan još jedan crni krug.

„Podloga karte“ je generirana iz iste baze s pH vrijednostima IDW metodom. Za metodu su upotrijebljeni sljedeći parametri: eksponent udaljenosti, $p = 2$, u kalkulaciju su uključene 4 susjedne točke, a najmanje ih smije biti 3 i radijus djelovanja točke je 600 m. Radijus utjecaja neke točke je ograničen na 600 m jer je varijabilnost vrijednosti koncentracija elemenata na lokacijama uzorkovanja u gradu obično velika i nepravilna, a točke uzorkovanja su na razmaku od 500 m.

Za iscrtavanje poligona izabrano je 50 klasa, tj. svaka 2 percentila je novi poligon. Tako je dobiven blagi prijelaz između poligona. Boja je iz ponuđenog raspon boja u programu ArcGIS: Spectrum-Full-Bright. On ima raspon od tamnoplave – svijetloplave – plavozelenkaste – žute - narančaste do crvene. Poligoni s najnižom vrijednošću su tamnoplavi, a s najvišom vrijednosti su crveni. Na kartama su još dodani osnovni statistički podatci: minimum, maksimum, srednja vrijednost, medijan i standardna devijacija.

Na Slici 6.18. prikazani su histogrami i boxplotovi za pH vrijednosti. pH vrijednosti nemaju normalnu raspodjelu. Prema rezultatima mjerenja mogu se izdvojiti dva podskupa pH vrijednosti. Prvi ima niske pH vrijednosti tla, a drugi visoke. Najveći broj mjerenja za pH_{H2O} ima vrijednost 7,7 - 8,7, dok je za pH_{KCl} i pH_{CaCl2} između 7 i 8. Histogrami pH_{H2O} i pH_{KCl} pokazuju ujednačenija mjerenja, dok pH_{CaCl2} ima veliki broj mjerenja u malom intervalu 7,25 - 7,5.



Slika 6.18. *Histogrami i boxplotovi za pH_{H2O}, pH_{KCl} i pH_{CaCl2} vrijednosti*

Izračunati percentili, srednja vrijednost, medijan, dominantna vrijednost i minimum su slične veličine za pH_{KCl} i pH_{CaCl2}, a više za pH_{H2O} (Sl. 6.18.; Tab. 6.11.a. i 6.11.b.). Prema mjerenjima pH s vodom sva tla su manje kisela u odnosu na druga dva mjerenja (Sl. 6.19.a.). Na temelju ovih statističkih parametara bi se moglo zaključiti da su mjerenja pH_{KCl} i pH_{CaCl2} sličnija od mjerenja pH_{H2O}. Međutim, prostorna distribucija vrijednosti pH_{H2O} i pH_{KCl} skoro je identična dok se raspodjela pH_{CaCl2} razlikuje.

Tablica 6.11.a. *Statistički parametri za pH vrijednosti površinskih uzoraka*

pH	*Broj uzorka	Srednja vrije-dnost	Medij-an	Domi-nantna vrije-dnost	Mini-mum	Maksi-mum	Raspon	Standar-dna devija-cija
H_2O	143	7,51	8,02	7,90	4,62	8,87	4,25	1,105
KCl	143	6,69	7,33	**7,20	3,44	8,47	5,03	1,368
$CaCl_2$	143	6,64	7,20	**7,40	3,66	7,89	4,23	1,137

*ukupan broj uzoraka 144, jedno mjerenje nedostaje;

**postoji više dominantnih vrijednosti, prikazana je najmanja.

Tablica 6.11.b. *Izračunati percentili za pH vrijednosti površinskih uzoraka*

pH	*Broj uzoraka	Percentil						
		5	10	25	50	75	90	98
H_2O	143	5,15	5,58	6,72	8,02	8,28	8,49	8,74
KCl	143	3,87	4,34	5,50	7,33	7,65	7,92	8,30
$CaCl_2$	143	4,27	4,71	5,77	7,20	7,41	7,61	7,79

*ukupan broj uzoraka 144, jedno mjerenje nedostaje.

Prema prostornoj raspodjeli **pH_{KCl}** najniže vrijednosti su zabilježene na području Mošćenice, Novog Pračna i Capraških Poljana. Na ovom prostoru tla su jako kisela (Tab. 6.12.). To je pretežito područje s prirodno razvijenim tlima u šumi, šikari ili na zapuštenim pašnjacima. Slabo kisela i kisela tla su na poljoprivrednom površinama poplavne ravnice rijeke Kupe. S obzirom da je poplavna ravnica rijeke Kupe siliciklastična, tla su očekivano kiselija.

U južnoj industrijskoj zoni i u naseljima Viktorovac, Caprag i Kanak tla su pretežito neutralna, s pH vrijednosti oko medijana. U njima je do smanjenja kiselosti tla došlo antropogenim djelovanjem: nasipavanjem karbonatnog pijeska i šljunka, iz građevinskog materijala, taloženjem prašine koja sadržava kalcij, kalij i magnezij prilikom industrijskih procesa i slično. Posebno visoke pH_{KCl} vrijednosti imaju uzorci tla uzeti uz cestu koja ide od Viktorovca prema Capragu, u staroj austrijskoj vojarni i u nekim dvorištima. Uglavnom se radi o nasutom karbonatnom materijalu. Maksimalna zabilježena pH_{KCl} vrijednost je izmjerena u uzorku tla koji je uzet u zapuštenom dvorištu uz lijevu obalu rijeke Kupe, sjeverno od starog mosta. Uzrok tako visoke pH vrijednosti je nasut otpadni građevinski materijal koji sadržava puno karbonata (Tab. 6.11.a. i 6.11.b.; Sl. 6.19.b.).

U području starog dijela Siska, uz cestu i prugu na ulazu u grad iz smjera Zagreba i dijelu grada, južno od područja Zgmajne, prema velikom meandru rijeke Save zabilježene su najviše pH_{KCl} vrijednosti. Tla su alkalična, a pH_{KCl} je oko 8.

Na prostoru poplavne ravnice rijeke Save skoro sva tla su alkalična (pH_{KCl} > 7,2). Ona su najalkaličnija na području Galdova i na jugu oko termoelektrane. Poplavni sedimenti rijeke Save su karbonatni što povećava prirodnu alkaličnost tla. Antropogenim unosom različitih materijala u poljoprivredi, građevinskim radovima i slično dodatno je smanjena kiselost tla (Tab. 3.3.) (LEHMANN & STAHR, 2007; Table 1).

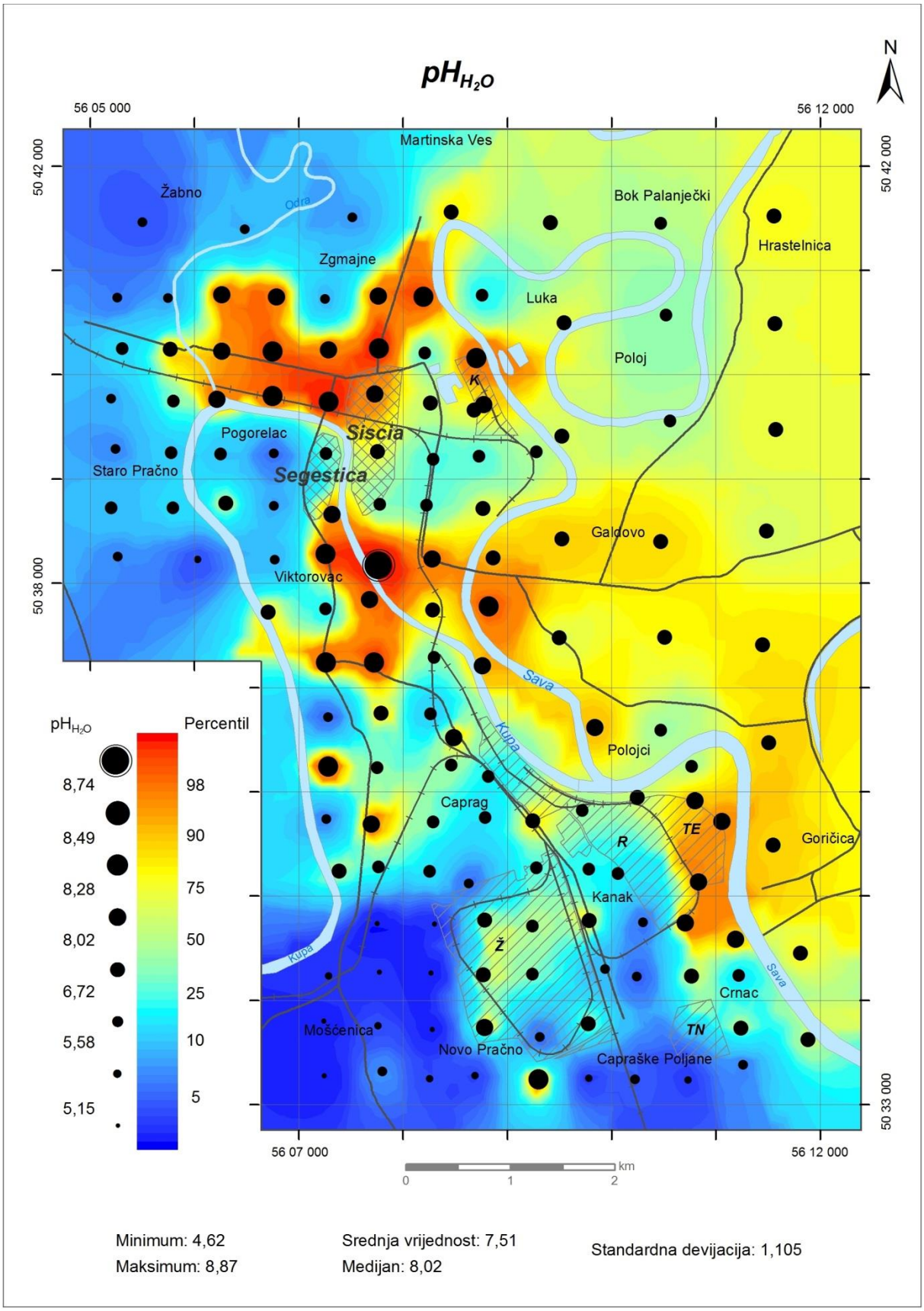
Tablica 6.12. *Klasifikacija tla u istraživanom području prema* pH_{KCl}

pH_{KCl}	**Klasa tla**	***Broj uzoraka tla**	**Broj uzoraka u %**
< 4,5	Jako kiselo	18	13
4 do 5 - 5,5	Kiselo	17	12
5,5 - 6,5	Slabo kiselo	7	5
6,5 - 7,2	Praktično neutralno	18	13
> 7,2	Alkalično	82	57

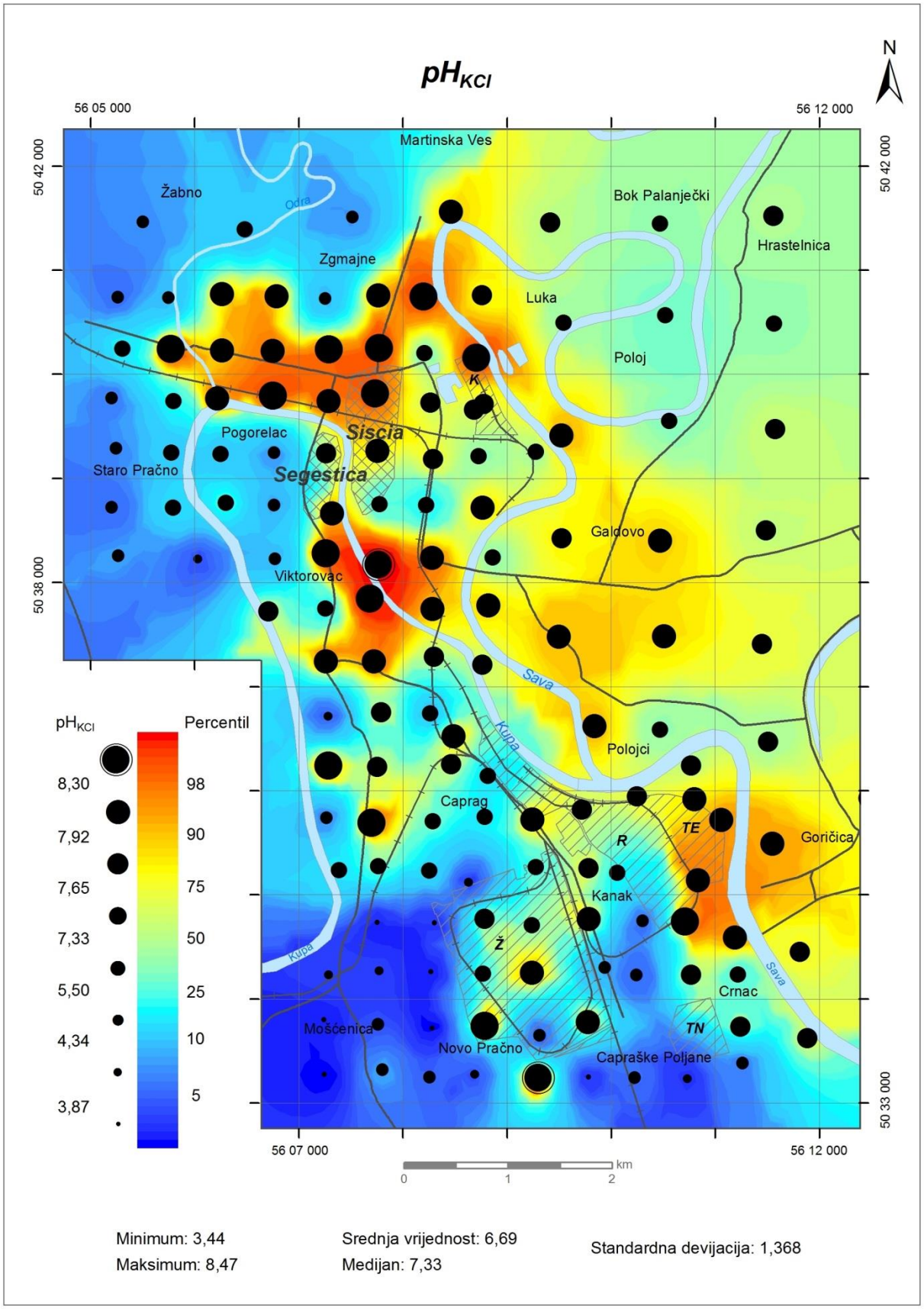
*ukupan broj uzoraka je 143.

Izmjereni **pH_{CaCl2}** je u cijelom istraživanom području niži od onih za pH_{H2O} i pH_{KCl} (Tab. 6.11.a. i 6.11.b.; Sl. 6.19.c.). Kalcijev ion iz suspenzije $CaCl_2$ se prilikom mjerenja dijelom adsorbira na površine mineralnih čestica zamijenjujući H^+ ion koji ulazi u otopinu i time snižava izmjereni pH_{CaCl2} u odnosu na druge metode mjerenja pH vrijednosti. Prostorna raspodjela pH_{CaCl2} značajnije se razlikuje od onih za pH_{H2O} i pH_{KCl} samo u poplavnoj ravnici rijeke Save. Aluvij rijeke Save je karbonatan. Adsorpcija i eventualna supstitucija Ca^{2+} iz suspenzije za mjerenje pH za neki ion u kristalnoj strukturi mineralnih čestica u mjerenoj otopini je intenzivnija s povećanjem količine karbonata u tlu. Zato pH_{CaCl2} u karbonatnom aluviju rijeke Save ima najveće sniženje u odnosu na druga područja. Iako, mjerene vrijednosti pH_{H2O} se iz već prethodno danog objašnjenja puno više razlikuju od pH_{KCl} i pH_{CaCl2}.

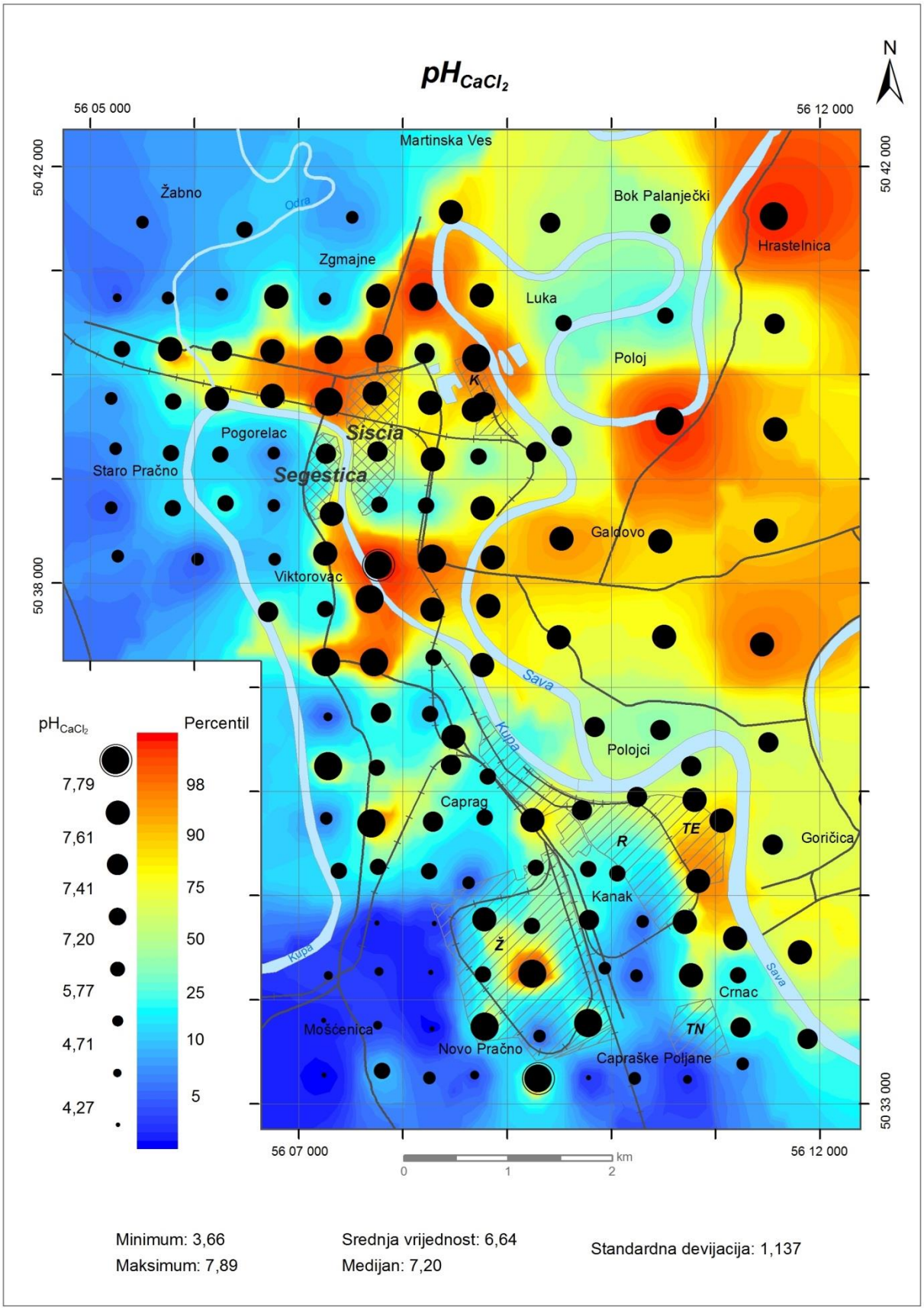
Osim u aluviju Save, u ostalim dijelovima istraživanog područja, trend pH raspodjele vrlo je sličan u sva tri medija.



Slika 6.19.a. *Prostorna raspodjela pH_{H2O}*



Slika 6.19.b. *Prostorna raspodjela* pH_{KCl}



Slika 6.19.c. *Prostorna raspodjela* pH_{CaCl2}

6.2.3. Geokemijske karte prostorne raspodjele pojedinačnih PTE-a

Analitičkim rezultatima iz uzoraka u istraživanom području grada Siska i njegove okolice koji su < DL upisana je numerička vrijednost ½ DL. Onima koji su > GDL, upisana je vrijednost GDL + 1. Elementi s 50 % vrijednosti ispod DL nisu uzimani u obzir za daljnju obradu (B, Te, Ge, Ta, Pd i Pt). Na pročišćenim podatcima napravljena je univarijantna statistika (Tab. 6.13.). Za iscrtavanje histograma, box i whiskers dijagrama i faktorsku analizu elementi su transformirani s algoritmom log10. Karte elemenata su karte temeljne geokemijske vrijednosti (zbroja pozadinskog šuma i antropogenog unosa) nekog elementa u okolišu i generirane su na isti način kao karte raspodjele pH vrijednosti.

Tablica 6.13. *Statistički parametri za PTE-e u površinskim uzorcima*

Element mg/kg	Srednja vrijednost	Medijan	[1]Dominantna vrijednost	Minimum	Maksimum	Raspon	Standardna devijacija	Percentil							Outlier	
								5	10	25	50	75	90	98	[2]Anomalna vrijednost	[3]Ekstremna vrijednost
As	9,93	9,40	9,80	5,10	29,70	24,60	3,554	5,80	6,30	8,00	9,40	11,10	12,60	15,40	16,20	21,15
Ba	142,58	103,65	[1]71,90	44,00	910,50	866,50	131,440	60,00	67,00	83,00	104,00	128,00	163,00	267,00	243,80	340,10
Cd	0,66	0,46	[1]0,40	0,14	10,96	10,82	1,040	0,20	0,25	0,37	0,46	0,54	0,68	1,01	0,88	1,19
Co	10,63	10,35	9,50	4,50	18,50	14,00	2,866	5,90	7,20	8,70	10,40	12,60	14,70	18,10	18,33	24,10
Cr	41,89	30,55	25,20	15,20	462,10	446,90	53,690	18,60	20,90	25,40	30,60	38,60	46,40	84,70	61,40	83,00
Cu	42,15	26,18	21,94	12,27	944,89	932,62	85,222	15,41	16,80	20,69	26,16	30,25	37,40	57,67	48,32	64,89
[4]Hg	230,97	119,00	[1]75,00	44,00	4438,00	4394,00	425,918	58,00	65,00	82,00	119,00	196,00	371,00	593,00	470,75	704,00
Mo	1,30	0,65	[1]0,60	0,36	33,54	33,18	3,507	0,42	0,45	0,54	0,65	0,73	0,92	1,46	1,23	1,64
Ni	34,94	30,65	29,20	15,70	133,30	117,60	19,052	19,30	20,90	25,00	30,70	36,40	44,50	51,60	56,63	75,60
Pb	87,94	37,15	[1]26,00	19,54	2409,43	2389,89	239,766	23,61	25,36	30,35	37,15	47,11	66,59	107,73	95,30	134,27
Tl	0,16	0,15	0,17	0,05	0,62	0,57	0,066	0,08	0,09	0,12	0,15	0,17	0,21	0,28	0,25	0,32
V	34,24	32,50	34,00	12,00	130,00	118,00	14,149	18,00	20,00	26,00	33,00	39,00	45,00	67,00	58,50	78,00
Zn	298,80	109,10	[1]76,30	44,70	10001,00	9956,30	953,153	68,40	74,50	86,90	108,70	145,70	216,30	381,70	309,23	442,65

[1]postoji više dominantnih vrijednosti, prikazana je najmanja;

[2]75-ti percentil + 1,5 * (75-ti – 25-ti precentil);

[3]75-ti percentil + 3 * (75-ti – 25-ti precentil);

[4]Hg je u μg/kg.

6.2.3.1. Arsen (As)

Arsen je halkofilni element koji je asociran s ležištima sulfida. Njegov najčešći mineral je arsenopirit (FeAsS). Sadržaj arsena u tlu varira od 4,4 do 7,3 mg/kg (SALMINEN i dr., 2005). On je relativno mobilan element. As se u tlu lako veže na gline, organsku tvar, Fe i Mn okside, karbonate i sulfide. Reakcija arsena je ovisna o njegovom oksidacijskom stanju. U oksidativnim uvjetima As se adsorbira i koprecipitira s Fe-oksi-hidroksidima, a ako se uvjeti promjene u reduktivne dolazi do njegovog otpuštanja u okoliš. Zato je distribucija arsena u pedološkom profilu ovisna o oksidacijskim ili redukcijskim uvjetima. Npr. u teškim glejnim tlima As se nalazi samo na vrhu profila jer je već izlužen iz donjih horizonata zbog redukcijskih procesa. Kod dobro dreniranih tala arsen se akumulira u donjim horizontima (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

Arsen je toksičan iako je u malim količinama esencijalan za neke organizme. Nakuplja se u kosi i noktima. Otrovanje arsenom može izazvati rak kože, pluća, bubrega, jetre i mokraćnog mjehura.

Elementarni arsen se dodaje olovu pri izradi sačme, spojevi arsena se koriste pri preradi kože i krzna, u farmaceutskoj i staklarskoj industriji, zaštiti drva, proizvodnji fotoelektričnih uređaja, Pb-kiselinskih baterija, pesticida te se dodaje u hranu za brži rast peradi i svinja.

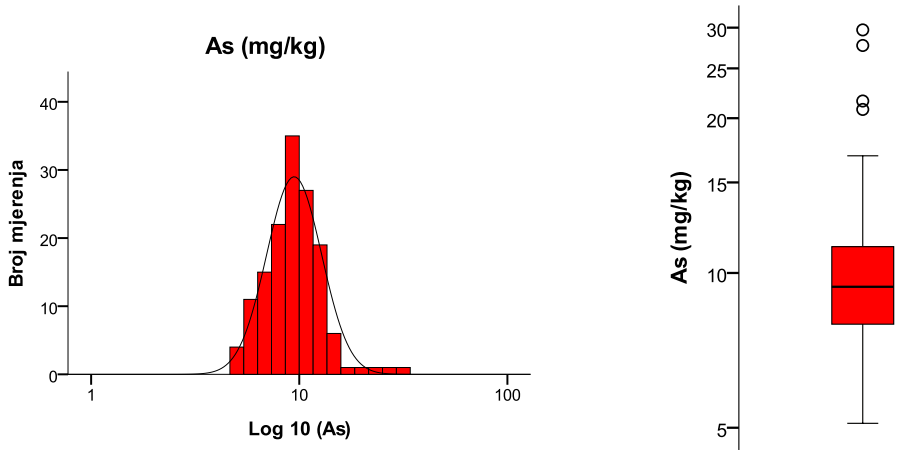
Arsen u okoliš dospjeva iz odlagališta otpada, talionica, sagorijevanjem ugljena, upotrebom pesticida, fosfatnih gnojiva i organskih gnojiva od peradi i svinja u poljoprivredi (O'NEILL, P., 1997).

***

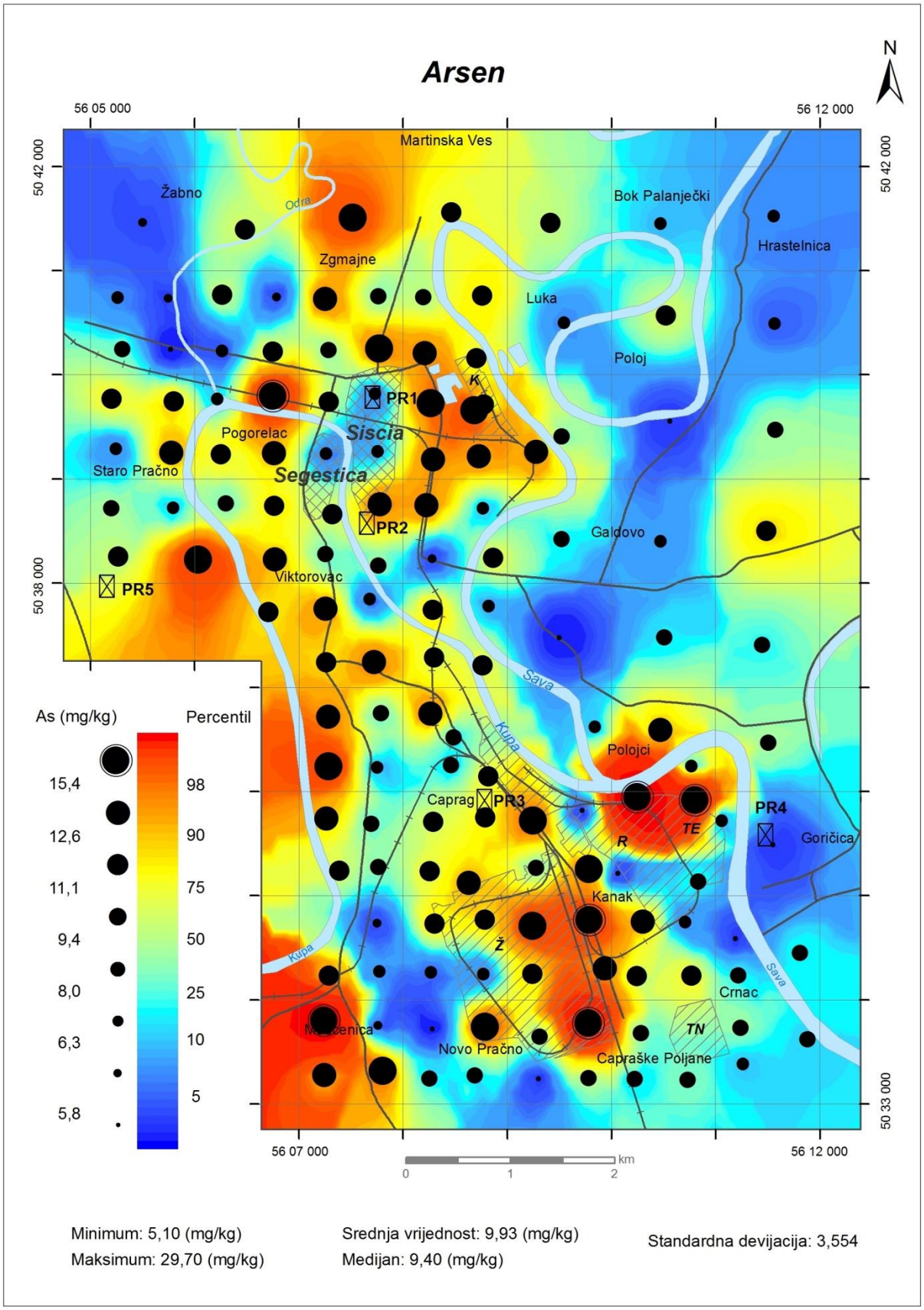
U uzorcima tla na području Siska medijan izmjerenih koncentracija arsena je 9,4 mg/kg. Raspon koncentracija je veliki i iznosi 24,6 mg/kg, minimalna vrijednost je 5,10 a maksimalna 29,70 mg/kg (Tab. 6.13. Sl. 6.20.a.). Anomalne koncentracije ovog elementa registrirane su u tlima oko većih industrijskih postrojenja kao što su rafinerija, termoelektrana, željezara i kemijska industrija (Sl. 6.20.b.). Maksimalna koncentracija As u tlu izmjerena je na sjevernom rubu rafinerije u blizini termoelektrane. Visoke i anomalne koncentracije As u tlu na tim lokacijama posljedica su industrijske aktivnosti u gore navedenim postrojenjima (rafinerija – prerada ugljikovodika; termoelektrana – spaljivanje fosilnih goriva; željezara – topinica ruda i prerada metala; kemijska industrija – proizvodnja pesticida). Osim gore navedenih područja, anomalne koncentracije arsena izmjerene su i u uzorcima u području

Mošćenice u jugoistočnom dijelu istraživanog područja i na ranžirnom kolodvoru između ušća rijeke Odre u Kupu i novog cestovnog mosta. Tlo na lokaciji u Mošćenici je šumsko tlo izuzetno bogato organskom tvari, koja akumulira arsen, tako da je povećan sadržaj ovog elementa dijelom geogenog, a dijelom i antropogenog podrijetla (depozicija iz zraka i akumulacija u tlu). Na djelomično antropogeno porijeklo ukazuju i sadržaji arsena u drugim okolnim uzorcima u području Mošćenice. Anomalna koncentracija arsena u uzorku na ranžirnom kolodvoru je najvjerojatnije isključivo antropogenog podrijetla (utovar, istovar i pretovar raznovrsnih roba i materijala).

Povišeni sadržaji arsena registrirani su i u dolini rijeka Kupe i Odre, lokacije Kupa 1, Kupa 2 i Zgmajne (Sl. 4.2.; Tab. 6.13.) i u starom Sisku na području nekadašnjeg sisačkog potoka „Alter Stadt Graben“ (Sl. 3.2.). Tlo razvijeno na aluviju ovih rijeka bogato je mineralima glina i organskom tvari. Obogaćenje arsenom u tim uzorcima je djelomično geogenog podrijetla. Lokacije uzorkovanja koje se nalaze se na poljoprivrednom zemljištu mogu imati povećane koncentracije As i to zbog gnojidbe umjetnim i organskim gnojivima te upotrebe pesticida. Točke uzorkovanja Kupa 1, Kupa 2 i Zgmajne smještene su u blagim geomorfološkim depresijama. U njima se dulje zadržava voda i odnos materijala je slabiji a to pogoduje nakupljanju onečišćujućih tvari. U urbanim uzorcima na području nekadašnjeg sisačkog potoka, sadržaj arsena je djelom geogeni iz zaostalih aluvijalnih sedimenata rijeke Kupe, a dijelom antropogeni iz kemijske industrije „HERBOS“.



Slika 6.20.a. *Histogram i boxplot koncentracije arsena u uzorcima tla*
(Legenda za boxplot prikazana je na Sl. 4.6.)



Slika 6.20.b. *Prostorna raspodjela arsena*

6.2.3.2. Barij (Ba)

Barij je zemnoalkalijski metal sličnog geokemijskog ponašanja kao kalij. Najčešći minerali barija su barit (barijev sulfat, $BaSO_4$) i viterit (barijev karbonat, $BaCO_3$). Koncentracija Ba u tlu kreće se od 84 do 960 mg/kg (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007). Mobilnost barija u tlu nakon trošenja iz matičnih stijena nije velika. On se lako veže na sulfate i karbonate, jaka je njegova adsorbcija na gline te Mn i Fe okside i hidrokside. Najveći utjecaj na transport barija u tlu ima CEC, sadržaj Ca u tlu i pH tla. U tlima s visokim CEC-om mobilnost barija je ograničena adsorbcijom (SALMINEN i dr., 2005). Visok sadržaj karbonata smanjuje mobilnost barija njegovom precipitacijom u barijev karbonat. Ako u tlu ima sulfatnih iona, barij će precipitirati kao barijev sulfat. Barij može koprecipitirati i s manganom te zbog toga može biti obogaćen u manganovim prevlakama u tlu. Barij u tlu postaje mobilniji u kiselim uvjetima, njegova se mobilnost povećava s povećanjem kiselosti sredine.

Ako je barij vezan u baritnom mineralu gotovo je neotrovan. Međutim, svi njegovi spojevi topivi u vodi su otrovni. Povećani sadržaj barija u organizmu smanjuje sadržaj kalija (sličan ionski radijus). Barij kod ljudi može izazvati probavne smetnje, respiratorne probleme, mineralizaciju kostiju, kardiovaskularne smetnje a neki njegovi spojevi su i kancerogeni. Donos u ljudski organizam je najviše preko povrća (iznad 50 %), životinjskog mesa (30 %) i napitaka (10 %) (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007).

Barij se koristi u procesima proizvodnje cigle, stakla i keramike, sintetičkih guma, kemijskoj industriji posebno u proizvodnji bijele boje i insekticida. Barit se koristi kao isplaka u naftnim i plinskim bušotinama. Neki spojevi barija upotrebljavaju se i u medicinskim pretragama.

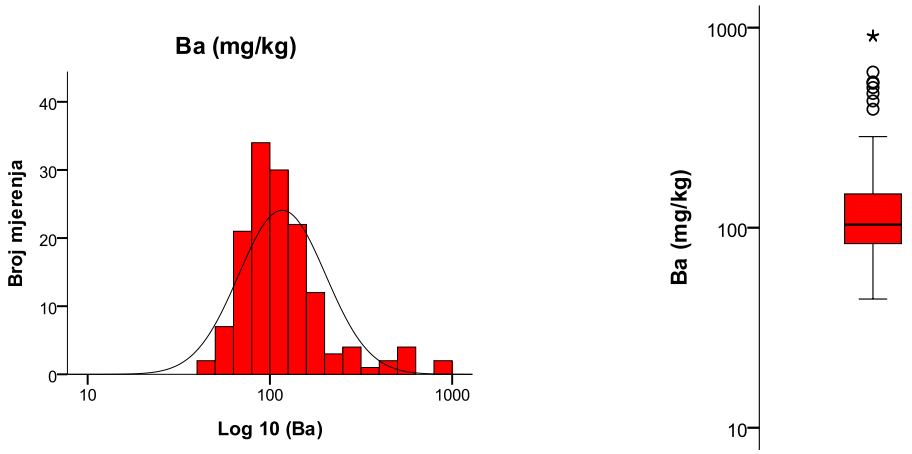
U okoliš barij dospijeva prirodnim putem trošenjem stijena i antropogenim unosom. Eksploatacijom rude barita dio barija se raspršuje u atmosferu, tlo i vodu. Trenjem guma na vozilima barij se oslobađa iz njih i taloži uz prometnice. Antropogeni unos ovog elementa u okoliš još može biti putem industrijskog i kućanskog otpada, upotrebom barita kao isplake te prilikom proizvodnje stakla, boja, guma kao i spaljivanjem ugljena. U poljoprivredno tlo on dospijeva iz insekticida na bazi barija i upotrebom fosfatnih mineralnih gnojiva.

***

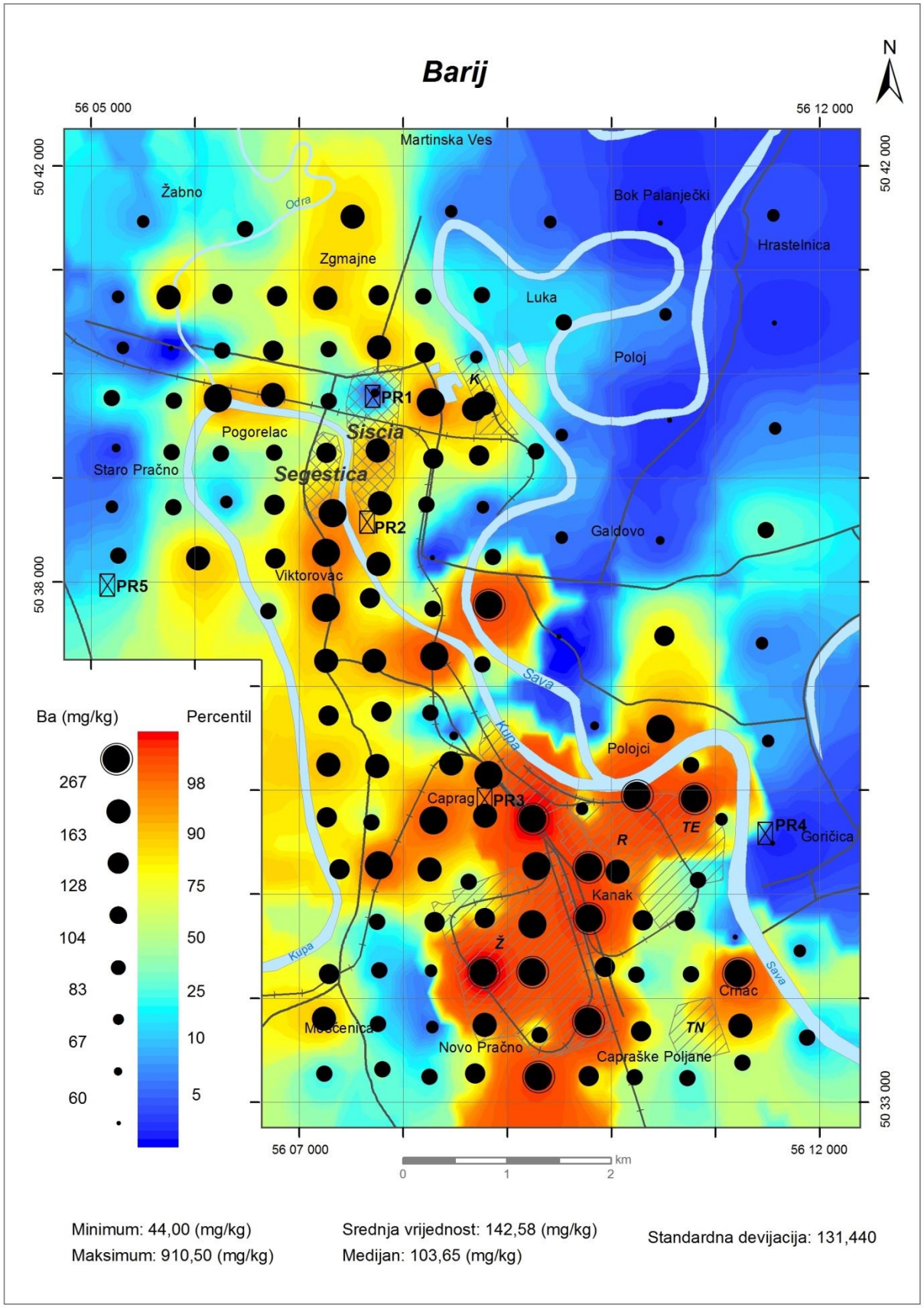
Na karti raspodjele barija u tlu uočavaju se 3 cjeline: industrijsko područje na jugu, urbano na sjeveru i poljoprivredna okolica. Raspon koncentracija barija u tlu je jako velik (866,5 mg/kg), s minimalnih 44 i maksimalnih 910,5 mg/kg. Medijan iznosi 103,65 mg/kg (Tab. 6.13.; Sl. 6.21.a. i 6.21.b.). Najviše koncentracije ovog elementa utvrđene su u uzrocima uzetim na području industrijskih postrojenja (željezara, rafinerija, termoelektrana). Visoke koncentracije su utvrđene i u okolnim naseljima Caprag, Kanak i Crnac te na poljoprivrednom zemljištu u Polojcima gdje je, kao i u naselja, raspršen vjetrom.

Uže urbano područje i stari dijelovi grada imaju povišene sadržaje barija u tlu koji su posljedica antropogenog unosa posredstvom boje, keramike, opeke i stakla. Povećane koncentracije ovog elementa u tlu uz glavne prometne pravce u gradu na nekim dijelovima mogu biti posljedica trošenja automobilskih guma. Samo manji dio tih povišenih vrijednosti je geogenog podrijetla uslijed koncentriranja barija u teškoj mineralnoj frakciji u aluvijalnim sedimentima rijeka Odre i Kupe te u nekadašnjem sisačkom potoku „Alter Stadt Graben“ (Sl. 3.2.).

Prigradska i ruralna područja imaju jako niske koncentracije barija u tlu, puno niže od medijana.



Slika 6.21.a. *Histogram i boxplot koncentracije barija u uzorcima tla*
(Legenda za boxplot prikazana je na Sl. 4.6.)



Slika 6.21.b. *Prostorna raspodjela barija*

6.2.3.3. Kadmij (Cd)

Kadmij je srebrno-bijeli metal male tvrdoće. Ima ga skoro podjednako u magmatskim kao i u sedimentnim stijenama. Najčešći je u mineralima grinokit (CdS), oktavit ($CoCO_3$), kadmoselit (CdSe) i monteponit (CdO) (SALMINEN i dr., 2005). Česta je primjesa u cinkovoj i olovnoj rudači. Kadmij i cink su halkofilni elementi i imaju slična kemijska svojstva. Kadmij se lakše veže za sumpor od cinka i zato je njegova mobilnost u kiselom okruženju veća nego cinkova. Srednji sadržaj ovog elementa u tlima kreće se od 0,06 do 1,1 mg/kg sa srednjom vrijednošću od 0,5 mg/kg (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007).

Mobilnost kadmija je mala i na nju najviše utječe pH vrijednost okoliša. Na pH > 8 adsorpcija Cd je jako velika i smanjuje se s smanjenjem pH, dok se povećava njegova mobilnost. Ovisno o pH, Cd se adsorbira na organsku tvar, minerale glina, Fe i Mn oksi-hidrokside i karbonate u tlu.

U odnosu na druge PTE smatra se da je tlo kontaminirano s kadmijem najopasnije za ljudsko zdravlje (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). Kadmij je kancerogen, te može izazvati groznicu, glavobolju i upalu pluća. On se smatra jednim od najotrovnijih ekotoksičnih metala za ljude, životinje i biljke.

Upotreba kadmija je raznolika: za galvaniziranje, za proizvodnju Ni-Cd, Zn-Cd i Ag-Cd baterija, legura, za zaštitu od korozije, kao barijera za kontrolu nuklearne fisije i kao žuti pigment kod proizvodnje boje.

U okoliš se najčešće dispergira iz otpada, fosfatnih gnojiva, sagorijevanjem fosilnih goriva, iz rudnika olova i cinka, ako su u blizini, i kod proizvodnje metala razgradnjom boja i zaštitnih sredstava, iz peći za proizvodnju cementa te od trošenja automobilskih guma. Kadmij se obogaćuje u otpadnim muljevima koji se često rabe kao gnojivo u poljoprivredi.

***

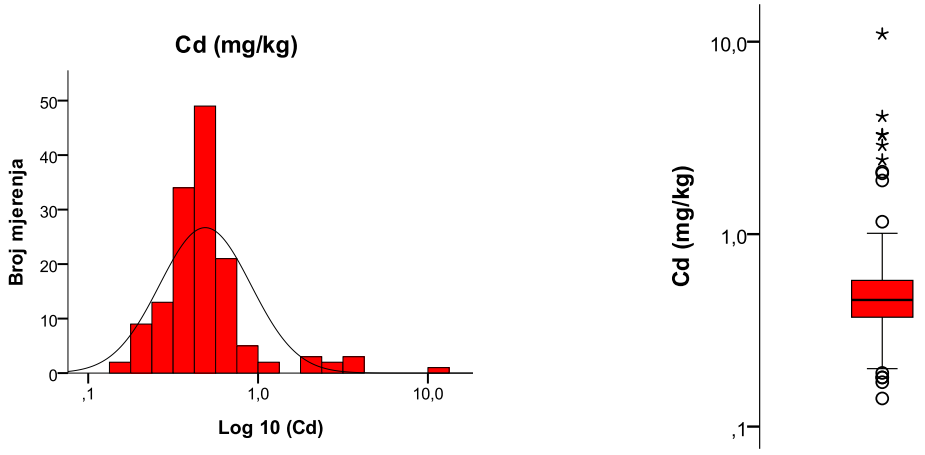
Raspon sadržaja kadmija u istraživanom tlu je velik (10,82 mg/kg), minimalna vrijednost je 0,14, a maksimalna 10,96 mg/kg. Medijan (0,46 mg/kg) i dominantna vrijednost (0,40 mg/kg) su slični, dok je srednja vrijednost viša (0,66 mg/kg) što ukazuje na postojanje anomalnih i ekstremnih koncentracija Cd u uzorcima tla (Tab. 6.13.; Sl. 6.22.a.). Takve vrijednosti očekivano se nalaze u tlima u istraživanom području u i oko industrijskih pogona na jugu (Sl.

6.27b.). Kadmij se lako prenosi zrakom, pa je u smjeru ruže vjetrova iz termoelektrane i rafinerije raspršen i do 2 km prema sjeveru i sjeveroistoku na poljoprivrednim površinama u Polojcima. Izvan industrijskih postrojenja koncentracija kadmija u tlu naglo opada ispod medijana.

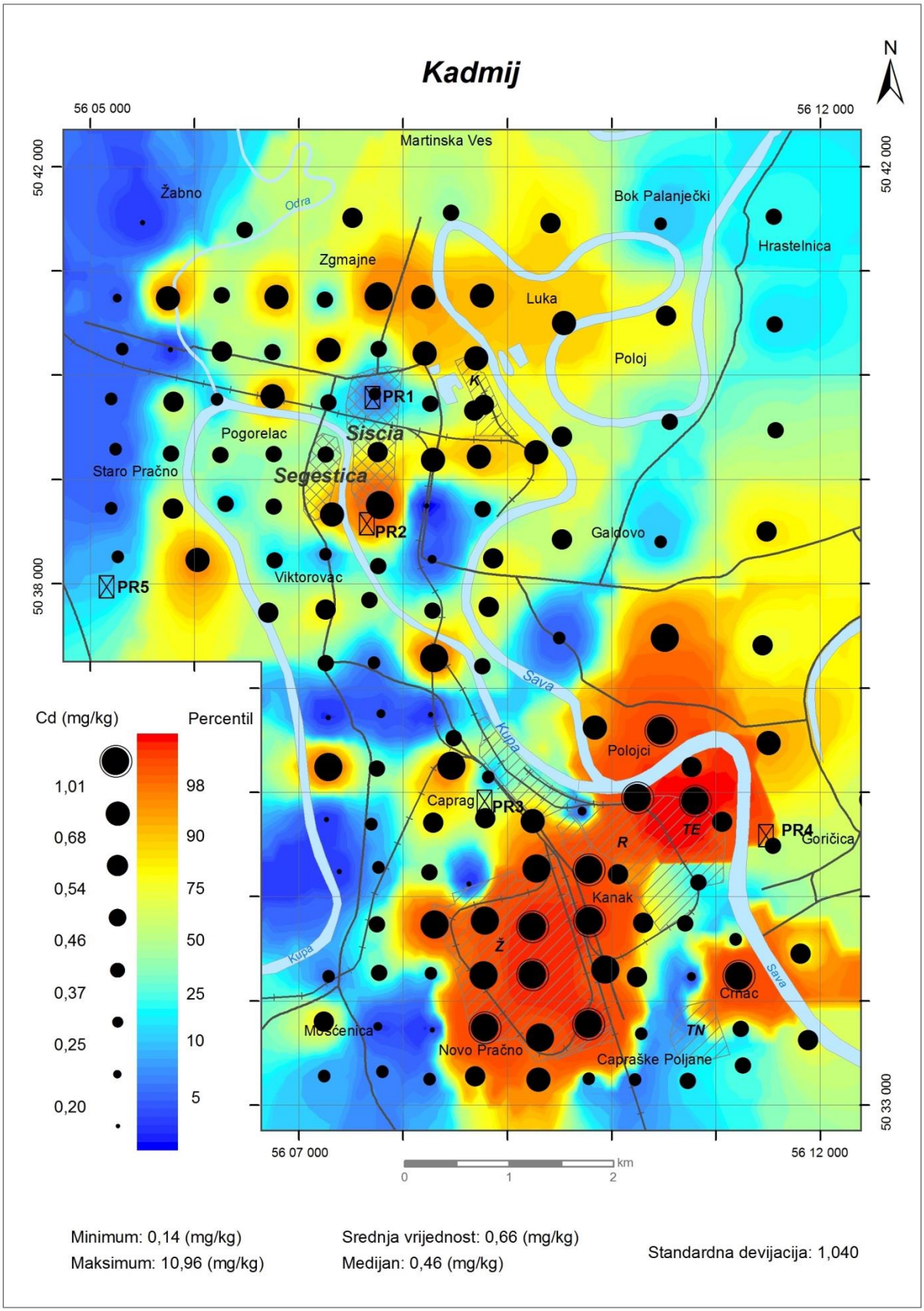
Urbano područje Siska ima povišene sadržaje kadmija samo na pojedinim točkama, pretežito nasutim zelenim površinama uz ceste i pruge. Nasuti materijal je često dovežen s drugog mjesta (npr. otpadni građevinski materijal), i kao takav u njemu je povišen sadržaj PTE-a. Dodatno, uz prometnice kadmij se može akumulirati i iz automobilskih guma. Povišen je sadržaj i oko kemijske industrije „HERBOS“.

Osim u blizini industrijskih postrojenja, i na pojedinim poljoprivrednim površinama, u blagim depresijama posebice uz rijeku Kupu i Savu, Cd se akumulirao vjerojatno iz fosfatnih gnojiva. Povišene vrijednosti ovog elementa iznad medijana su na poljoprivrednom zemljištu sjeverno i sjeveroistočno od kemijske industrije „HERBOS“. Moguće je da je dio kadmija na njih dispergiran vjetrom iz tvornice, a da dio potječe iz umjetnih gnojiva.

U tlu na desnoj obali rijeke Kupe kadmij je djelomično i geogenog porijekla. Tla na aluvijalnim sedimentima toga područja su bogata mineralima glina koji na sebe vežu kadmij.



Slika 6.22.a. *Histogram i boxplot koncentracije kadmija u uzorcima tla*
(Legenda za boxplot prikazana je na Sl. 4.6.)



Slika 6.22.b. *Prostorna raspodjela kadmija*

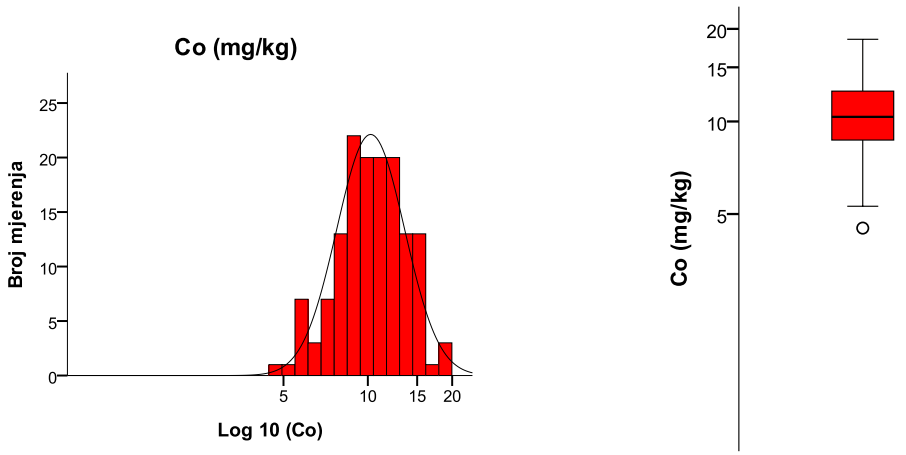
6.2.3.4. Kobalt (Co)

Kobalt je litofilni i siderofilni element u tragovima iz skupine željeza. Kobalt je vezan za ultramafitne stijene. Najčešći minerali Co su kobaltin (CoAsS) i lineit (Co_3S_4), a u tlima se javlja kao mineral eritrit ($Co_3(AsO_4)_2$ x H_2O). Često zamijenjuje Fe i Mn u njihovim oksidima. Kobalt može biti Co^{2+} i Co^{3+} i kao kompleksni anion $Co(OH)^-_3$ (SALMINEN i dr., 2005). Sadržaj kobalta u tlima varira od 1 do 40 mg/kg (SALMINEN i dr., 2005). Na njegovu mobilnost u tlu utječu Fe - Mn oksi-hidroksidi i minerali glina.

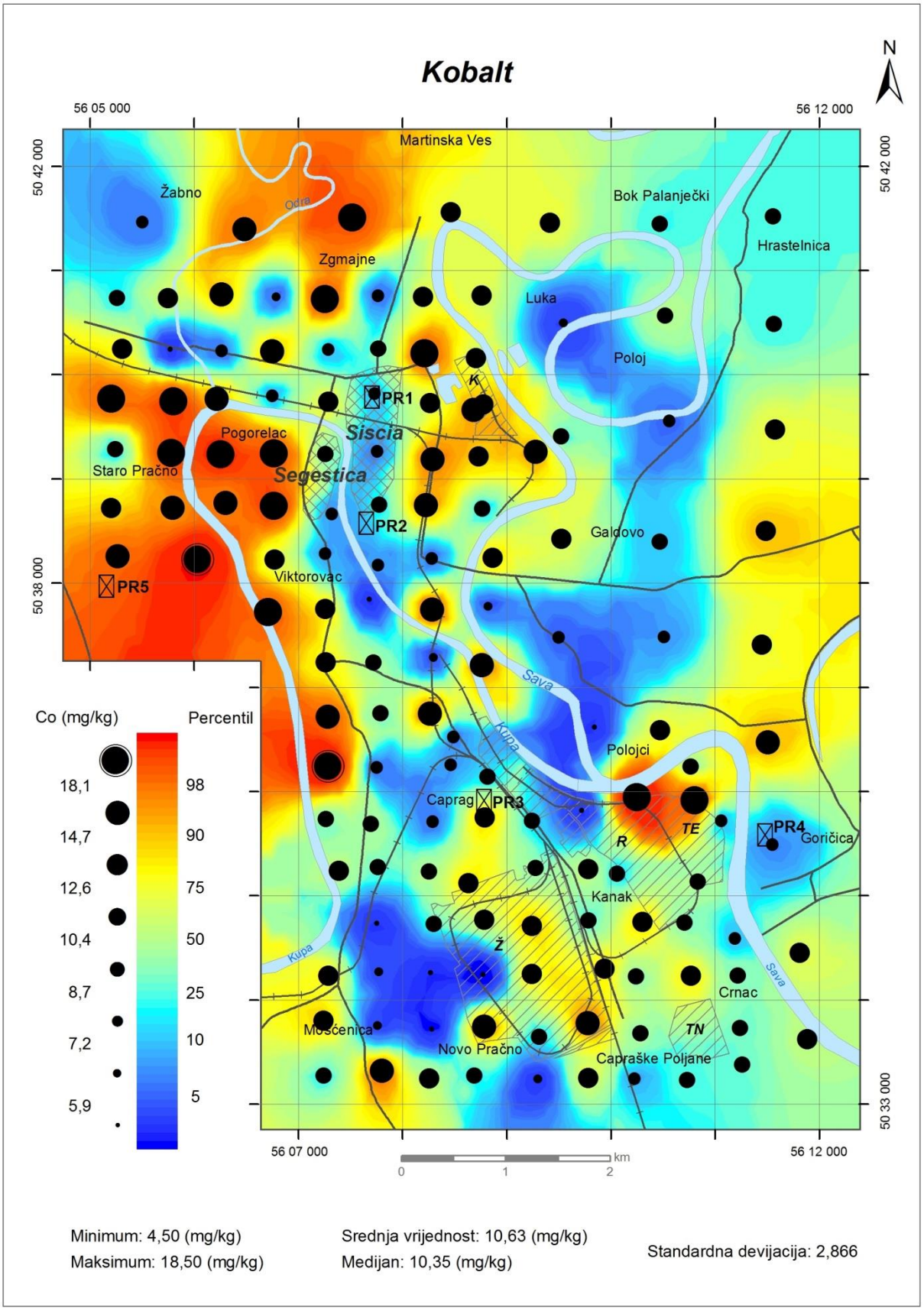
Ako su koncentracije Co veće, vrlo je otrovan za biljke, a umjereno i za sisavce. Upotreba kobalta je česta u specijalnim slitinama, koristi se kao kemijski katalizator u naftnoj indusriji, u bojama, u plastici kao pojačivač tvrdoće, te u farmaceutskoj industriji. Raspršenje Co u okolišu je malo. Topionice ruda mogu povećati unos Co u okoliš. Procijenjije se da oko 2 % kobalta iz metalurške industrije završi u otpadnim muljevima (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007).

***

Sadržaj kobalta u tlu na istraživanom području je mali s medijanom od 10,35 mg/kg (Tab. 6.13.; Sl. 6.23.a. i 6.23.b.). Visoke i povišene koncentracije ovog elementa utvrđene su najvećim dijelom u uzorcima fluvisola na aluvijalnim sedimentima rijeka Kupe i Odre. Geogenog je porijekla, nalazi se i u teškoj mineralnoj frakciji ili je vezan na mineralima glina, a posebice na Mn i Fe oksi-hidroksidima. Povišene koncentracije kobalta koji je antropogeno unešen u tlo utvrđene su u uzorcima na sjevernom rubu rafinerije, u željezari, oko kemijske industrije „HERBOS“ i često uz prometnice. Na drugim dijelovima istraživanog područja koncentracije kobalta su znatno niže od medijana.



Slika 6.23.a. *Histogram i boxplot koncentracije kobalta u uzorcima tla*
(Legenda za boxplot prikazana je na Sl. 4.6.)



Slika 6.23.b. *Prostorna raspodjela kobalta*

6.2.3.5. Krom (Cr)

Krom je prijelazni trovalentan i šestovalentan metal karakterističan za visokotemperaturne okside. U prirodi se krom javlja u mineralu kromitu ($FeCr_2O_4$) a u mnogim mineralima zamjenjuje Fe^{3+} i Al^{3+} (FAUST & ALY, 1981). On se javlja u asocijaciji s Mg, Fe, Co i Ni mineralima. Geokemijski je asociran sa Fe i Mn.

Koncentracija kroma u tlima u velikoj mjeri ovisi o tipu matične stijene. Srednja vrijednost je 54 mg/kg (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007). Mobilnost kroma je mala. Najveći dio kroma nalazi se u mineralima koji nisu toliko podložni trošenju (kromit, magnetit, ilmenit). Manji dio kroma, koji se oslobađa trošenjem, fiksira se u mineralima glina ili se koprecipitira sa Fe - Mn okisi-hidroksidima. U tlima je dokazana pozitivna korelacija između koncentracije kroma i granulometrijskog sastava tako da siltozna i glinovita tla imaju veće sadržaje ovog elementa od krupnozrnatijih. Krom se akumulira na vrhu pedološkog profila (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007).. Na adosrpciju Cr^{3+} ili Cr^{6+} u tlu i odnos Cr^{3+}/Cr^{6+} utječu Mn spojevi, organska tvar, pH i Eh tla (SALMINEN i dr., 2005; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001)

U ljudskom organizmu Cr^{3+} je neophodan za metabolizam šećera i njegov nedostatak može izazvati bolesti. S druge strane Cr^{6+} je jako otrovan i kancerogen. Glavni izvori kroma u prehrani su povrće, cjelovita zrna žitarica i orašasto voće, zatim žumanjci jaja, pivski kvasac, jetra i plodovi mora.

Krom se koristi u metalurgiji kao oplemenjivač čelika, za izradu legura čelika i za kromne prevlake. Nadalje, on se upotrebljava u industriji kao katalizator, zeleni pigment u bojama, u nekim umjetnim gnojivima, te u keramici i proizvodnji opeke.

Onečišćuje okoliš uglavnom preko industrijskih otpadnih voda (galavanizacija, tekstilna i kožna industrija), razgradnjom legura, izgaranjem ugljena u kućanstvima i toplanama i spaljivanjem komunalnog otpada. Veliki dio kroma u okolišu potječe od raznovrsnih boja i sredstava za štavljenje kože.

***

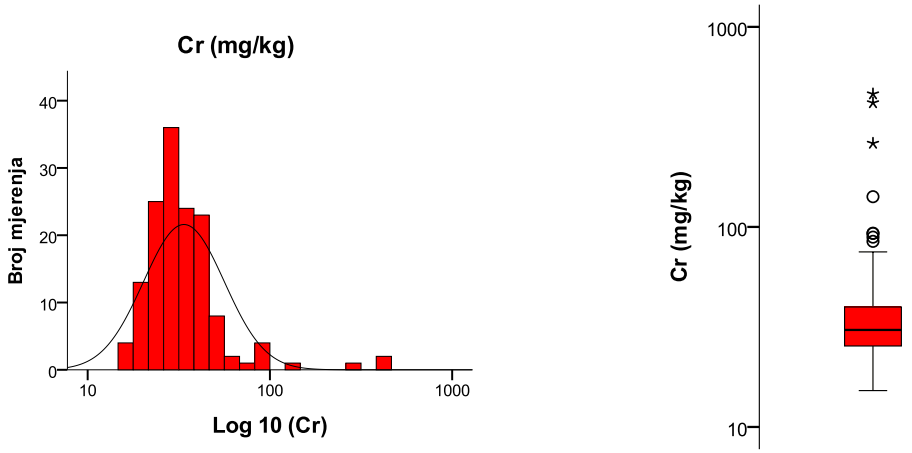
Izmjerene koncentracije kroma na istraživanom području imaju raspon od 15,2 do 462,1 mg/kg s medijanom od 30,55 mg/kg (Tab. 6.13.; Sl. 6.24.a. i 6.24.b.). Najveće, ekstremne

vrijednosti registrirane su na nekoliko lokacija u krugu željezare. Visoki sadržaji kroma u željezari, oko rafinerije i termoelektrane i u okolnim naseljima Caprag, Kanak i Capraške Poljane posljedica su antropogenog onečišćenja nastalog taloženjem prašine iz zraka. Krom je zrakom iz industrijskih pogona dispergiran i na poljoprivredno zemljište u Polojcima.

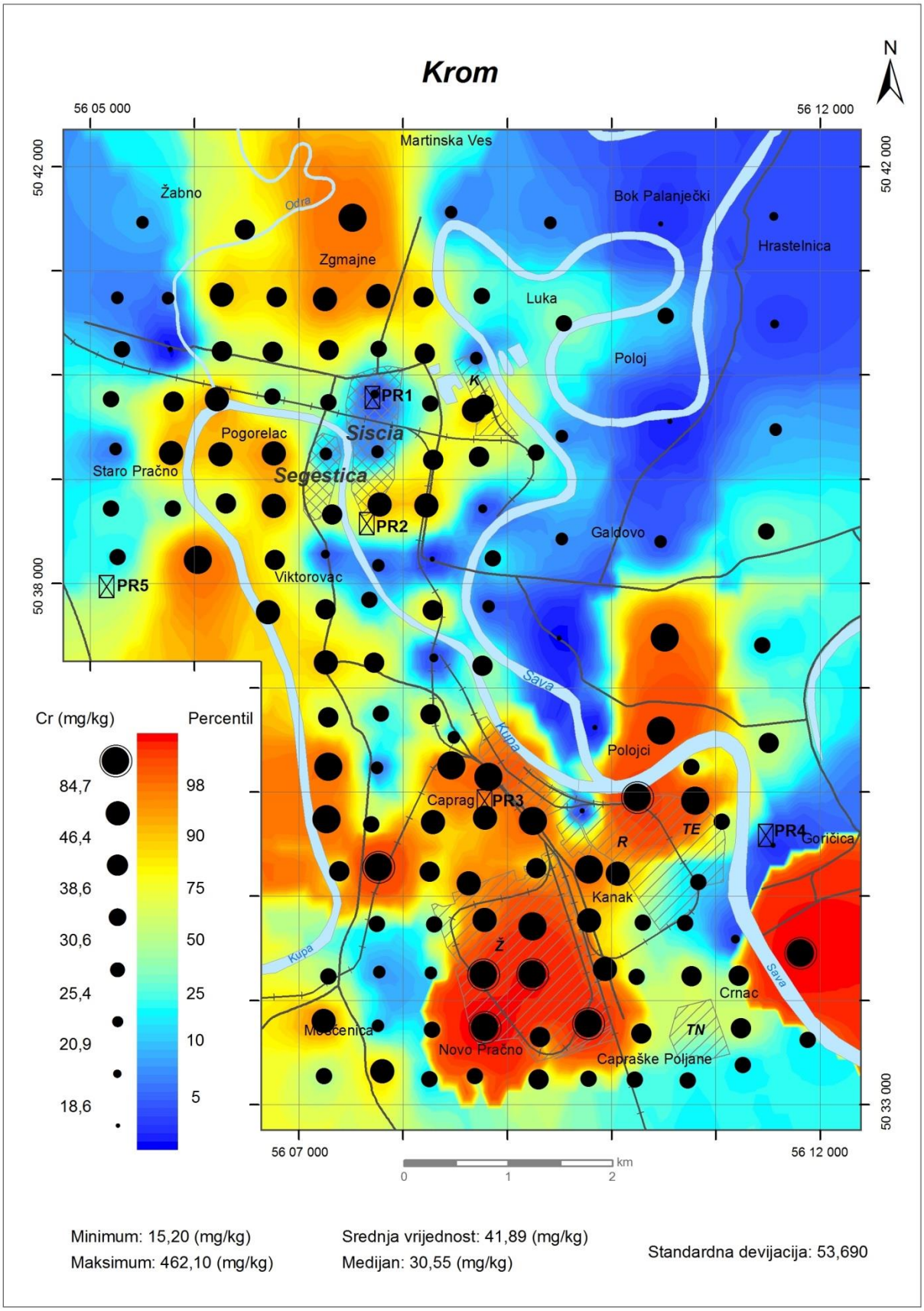
U uzorku poljoprivrednog tla lociranom južno od naselja Goričice zabilježena je također ekstremna koncentracija kroma (417,2 mg/kg). On je u uzorak dospio vjerojatno iz gradskog odlagališta otpada koje se nalazi u blizini.

Povišene vrijednosti ovog elementa izmjerene su i u tlima koja su razvijena na aluvijalnim sedimentima rijeka Kupe i Odre, što je posljedica povećanog sadržaja teške mineralne frakcije bogatije kromom u matičnom supstratu. Desne pritoke rijeke Kupe jednim dijelom dreniraju ultrabazične i bazične stijene ofiolitnog kompleksa Banovine, koje su prirodno bogate ovim teškim metalom. Osim toga, ta tla su bogata mineralima glina i Mn i Fe oksi-hidroksidima koji su potencijalni fiksatori mobilnog kroma.

Tla na poplavnim sedimentima rijeke Save imaju koncentracije kroma ispod ili znatno ispod medijana za istraživano područje, što je uvjetovano petrografskim sastavom matičnih stijena iz kojih su ta tla derivirana (šljunci, pijesci, siltovi pretežito karbonatnog sastava s malim sadržajem kroma). Pojas povišenih vrijednosti kroma u tlu koji okružuje dio rimske Siscie (morfološki povišeno područje oko današnjeg željezničkog kolodvora) vjerojatno je geogenog podrijetla i ocrtava pružanje starog sisačkog potoka. Na karti (Sl. 3.2.) označen je kao Alter Stadt Graben.



Slika 6.24.a. *Histogram i boxplot koncentracije kroma u uzorcima tla*
(Legenda za boxplot prikazana je na Sl. 4.6.)



Slika 6.24.b. *Prostorna raspodjela kroma*

6.2.3.6. Bakar (Cu)

Bakar je prijelazni, halkofilan i najčešće dvovalentan metal. On je asociran s drugim prijelaznim elementima kao Cr, Fe, Ni, Co i As. Dobiva se iz halkozina (Cu_2S) i halkopirita ($CuFeS_2$) te iz drugih Cu-As-Sb-sulfida (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007)..

Količina Cu u tlu kreće se u rasponu od 13 do 24 mg/kg (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). Bakar se najradije veže na organsku tvar formirajući s njom organske komplekse. On se akumulira u gornjem humusnom horizontu tla. Zatim se adsorbira na Mn-Fe oksi-hidrokside i na minerale glina. Mobilnost bakra je ovisna i o kiselosti tla. Ako se pH smanji ispod 5,5 smanjuje se adsorpcija Cu i počinje njegovo otpuštanje u tlo (SALMINEN i dr., 2005).

Bakar je otrovan, a simptomi trovanja su slični kao kod arsena. Izaziva grčeve, paralizu i indiferentnost. Prenosi se krvlju i njegov nedostatak u organizmu može, između ostalog, izazvati anemiju. Glavni izvori Cu su hrana i voda.

Bakar se koristi za izradu vodovodnih i toplovodnih cijevi, bakrene žice, elektromagneta, krovnih limova, statua (Kip slobode u New Yorku) i kovanog novaca. Osim toga, ima široku primjenu u poljoprivredi (mineralna gnojiva i pesticidi), a dodaje se i hrani za perad i stoku.

Izvori onečišćenja su odlagališta smeća, metalna industrija, izgaranje fosilnih goriva, kanalizacija, svinjsko i peradarsko gnojivo i fungicidi.

***

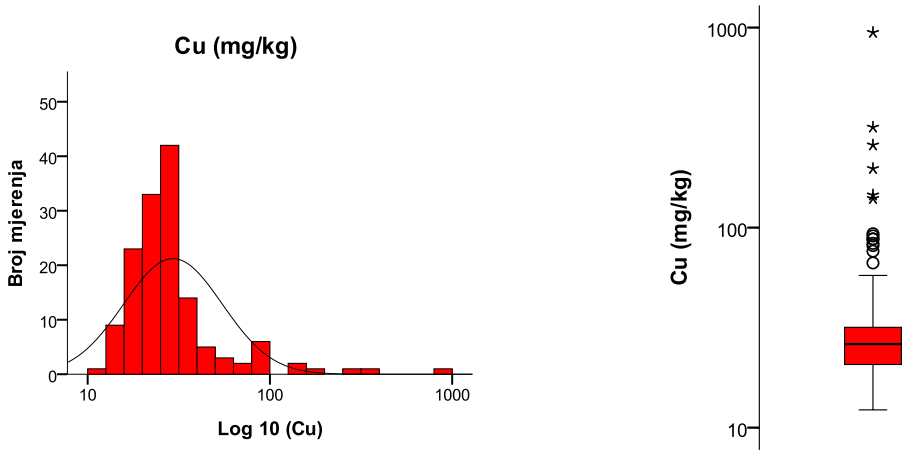
Raspon sadržaja bakra u istraživanim uzorcima tla je velik i iznosi 932,062 mg/kg, s minimalnom vrijednošću od 12,27 mg/kg i maksimalnom od 944,89 mg/kg. Medijan mu je 26,18 mg/kg. Na karti raspodjele bakra u tlima grada Siska jasno se odvajaju dva područja s visokim koncentracijama.

Jedno područje je na jugu u području industrijske zone sa željezarom, rafinerijom i termoelektranom. Osim u industrijskim pogonima, bakar je raspršen vjetrom u okolna naselja Caprag, Kanak i Capraške Poljane i na poljoprivredno zemljište u smjeru vjetra na lijevu obalu Save. Koncentracije bakra u ovom području najčešće su anomalne i ekstremne, posebno u industrijskim pogonima (Tab. 6.13.; Sl. 3.6., 6.25.a. i 6.25.b.).

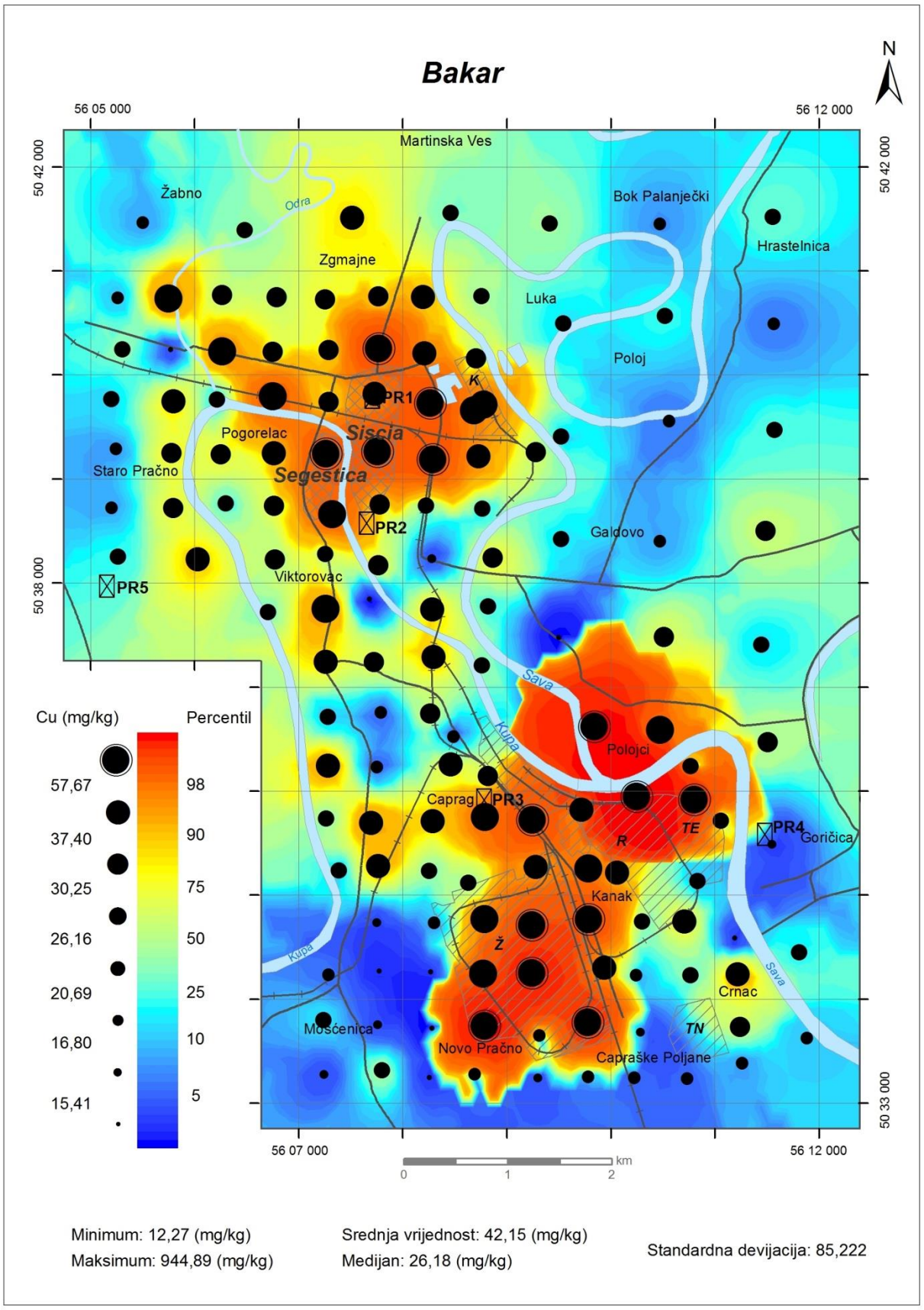
Drugo područje na kojem se nalazi niz lokacija s ekstremnim i anomalnim koncentracijama bakra u tlu je na prostoru antičkih naselja Segestice i Siscie. Ove vrijednosti su također posljedica antropogenog unosa bakra u tlo u to doba (talionice i kovnice novca, nakita i raznih predmeta za kućanstvo i obrt). Povećan sadržaj bakra u krugu i oko kemijskog postrojenja „HERBOS“ može se vezati na proizvodnju fungicida i drugih zaštitnih sredstava u tim postrojenjima.

Oba navedena područja s ekstremnim i anomalnim koncentracijama bakra jasno su odvojena jedno od drugog, a prema njihovoj periferiji sadržaj ovog metala u tlu naglo opada na vrijednosti ispod medijana.

Na poljoprivrednim površinama uz rijeke Kupu i Odru, a djelomično i uz Savu, koncentracije bakra nešto su veće gdje je tlo glinovitije, u odnosu na ostala poljoprivredna područja, no one su uglavnom ispod vrijednosti za medijan 26,18 mg/kg.



Slika 6.25.a. *Histogram i boxplot koncentracije bakra u uzorcima tla*
(Legenda za boxplot prikazana je na Sl. 4.6.)



Slika 6.25.b. *Prostorna raspodjela bakra*

6.2.3.7. Živa (Hg)

U prirodi se živa može pojaviti kao samorodni element u obliku impregnacija, no uglavnom se nalazi kao cinobarit (HgS). To je jedini metal u prirodi koji se pri normalnim uvjetima (T = 25 °C, p = 1 bar) nalazi u tekućem stanju. Najvažnije odlike žive su njezina izrazito halkofilna svojstva i velika mobilnost, što je posljedica niske točke taljenja. Dobiva se iz cinabarita i sulfidnih i kloridnih kompleksa (SALMINEN i dr., 2005).

Koncentracija žive u tlima je 20 do 150 μg/kg (SALMINEN i dr., 2005). Ona se u tlu veže na okside i hidrokside mangana i željeza. U dubljim slojevima tla živa se najčešće veže na minerale glina. U gornjim slojevima živa i njezini kompleksi vežu se na organsku tvar (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

Trovanje živom kod ljudi može izazvati mutagene i kancerogene efekte, oštećenja imunološkog sustava, krvnih žila i centralnog živčanog sustava, deformaciju DNK, smanjenje reprodukcije, a može utjecati na rast i razvoj djece.

Živa se upotrebaljava u mjernoj tehnici (termostati, pumpe i dr.), u medicini, u proizvodnji insekticida i fungicida, pri procesu amalgamiranja zlata u rudnicima zlata te za proizvodnju kaustične sode i klora.

Raspršenje žive u okoliš događa se preko otpada kemijske industrije i sve veće upotrebe za amalgmaciju zlata. Nadalje, ona u okoliš dospijeva postupnim taloženjem iz zraka, zatim kroz otpadne muljeve iz taložnica i pročistača, pesticida baziranih na živi i raznovrsnog industrijskog i kućanskog otpada. Osim toga, relativno veliki unos u okoliš tj. zrak, a posredno i u tlo događa se spaljivanjem fosilnih goriva (ugljena, mazuta i nafte).

***

Na karti prostorne raspodjele žive vidljiva su dva područja s visokim sadržajem ovog elementa u tlu. Jedno područje je industrijska zona u južnom i jugoistočnom dijelu grada, a drugo se nalazi na sjeveru oko kemijske industrije „HERBOS“ i u dijelu grada gdje su nekada egzistirala antička naselja Segestica i Siscia.

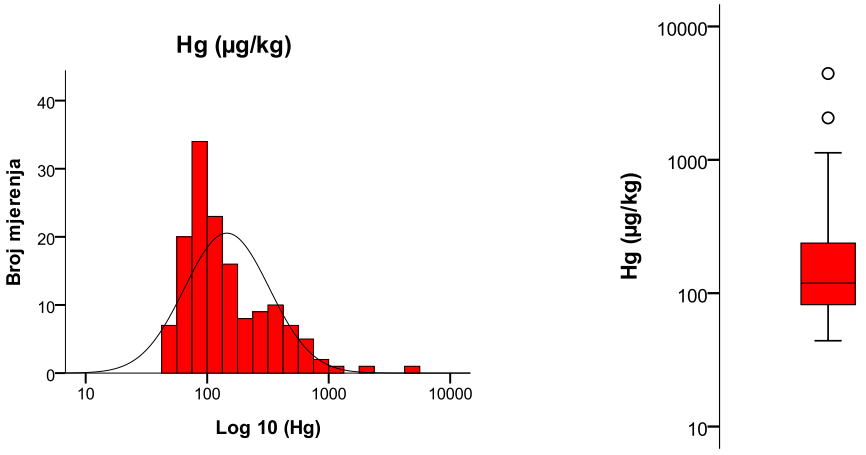
Koncentracije žive u tlu na istraživanom području imaju veliki raspon od 44 do 4 438 μg/kg s medijanom od 119 μg/kg (Tab. 6.13.; Sl. 6.26.a. i 6.26.b.). Maksimalna koncentracija

registrirana je u uzorku neposredno sjeverno od termoelektrane. U cijelom području termoelektrane i rafinerije sadržaji žive u tlu su visoki, često anomalni a ponegdje i ekstremni.

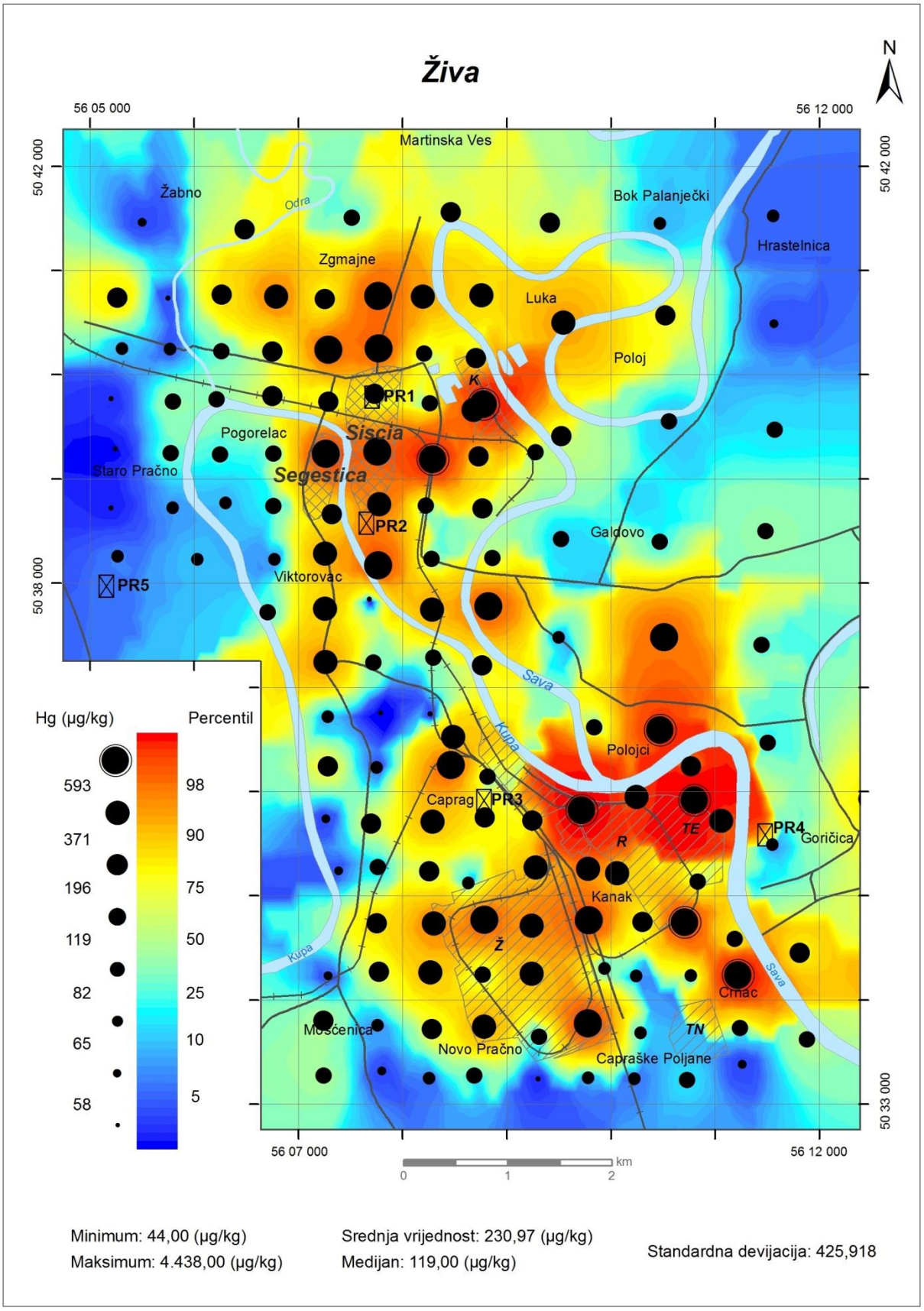
Živa je vjetrom raspršena prema sjeveru na poljoprivredne površine na lijevoj obali rijeke Save. Visoki sadržaji žive u tlu su i na području željezare i okolnih naselja Capraga, Kanaka i Crnca. Živa je antropogenog porijekla, a u zrak je dospjela spaljivanjem fosilnih goriva u termoelektrani i spaljivanjem raznovrsnog otpada, preradom ugljikovodika u rafineriji te spaljivanjem fosilnih goriva u kućanstvima i stambenim naseljima (grijanje na ugljen).

Drugo područje na kojem su utvrđene ekstremne i anomalne koncentracije žive u tlu nalazi se u sjevernom dijelu grada. Najveći dio onečišćenja u istočnom dijelu tog područja vezan je za proizvodna postrojenja kemijske tvornice „HERBOS“. Naime, u toj tvornici je donedavno bio aktivan pogon za proizvodnju žive. Visoke vrijednosti na području starog grada i njegovoj okolici su vezane na antički Sisak (naselja Segestica i Siscia) i potječu od spaljivanja ugljena koji se koristi kao ogrijev u kućanstvima. Vjerojatno su Rimljani također upotrebljavali živu u proizvodnji nakita i drugih predmeta od zlata i drugih kovina.

Za razliku od urbanih i industrijskih područja, u ruralnim područjima koncentracija žive u uzorcima tla je uglavnom manja od medijana.



Slika 6.26.a. *Histogram i boxplot koncentracije žive u uzorcima tla*
(Legenda za boxplot prikazana je na Sl. 4.6.)



Slika 6.26.b. *Prostorna raspodjela žive*

6.2.3.8. Molibden (Mo)

Molibden je litofilan i halkofilan element u tragovima. Dobiva se iz molibdenita (MoS_2) u manjoj mjeri vulfenita ($PbMoO_4$) i kao nusprodukt u rudnicima bakra (LEPP i dr., 1997).

Sadržaj molibdena u tlima varira od 0,013 do 17 mg/kg. U tragovima ga nalazimo i u bitumenu. U nekim ugljenima nalazimo dosta visoke koncentracije ovog elementa (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). Ponašanje molibdena u tlu se jako razlikuje od onog ostalih PTE-a. U slabo kiselim tlima (pH < 4 - 5) slabo je mobilan, dok je u alkaličnim tlima (pH > 6,5) jako mobilan. Topivi Mo-anion lako se koprecipitira s organskom tvari, Fe - Mn oksi-hidroksidima i $CaCO_3$ (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007).

Molibden je umjereno otrovan. Povrće koje raste na alkaličnim tlima može sadržavati visoke koncentracije ovog elementa. Glavni izvor molibdena u ljudskoj prehrani su mahunarke, povrće tamnog lista i meso. Višak molibdena akumulira se u bubrezima i jetri (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007).

U industrijskoj proizvodnji ovaj element služi kao oplemenjivač čelika i očvršćivač legura. On ima i široku primjenu u elektronici i kemijskoj industriji.

U okoliš se raspršuje iz talionica, šljakom, otpadnim vodama, uljima za podmazivanje iz umjetnih gnojiva, i dr.

***

Za molibden je kao i za većinu ostalih PTE u istraživanom području raspon koncentracije u tlu jako velik (33,18 mg/kg) i kreće se od 0,36 mg/kg do 33,54 mg/kg. Medijan iznosi 0,65 mg/kg, dok je srednja vrijednost duplo veća 1,3 mg/kg što upućuje na postojanje ekstremnih i anomalnih koncentracija ovog elementa u tlu.

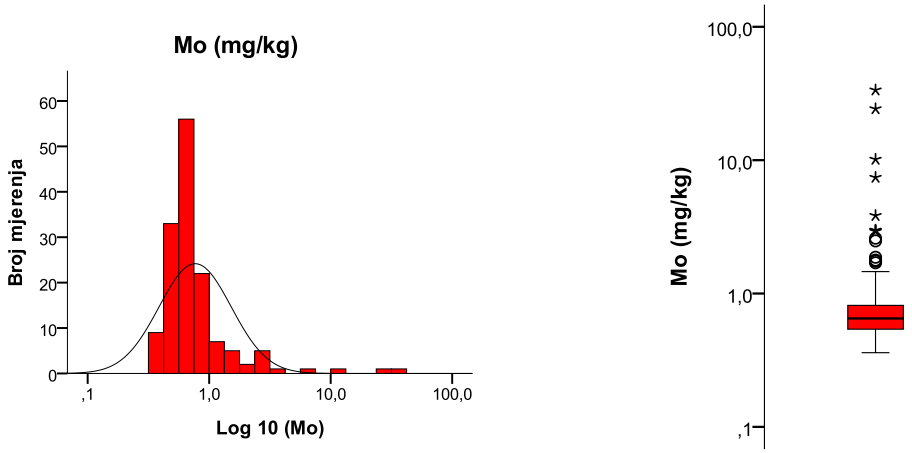
Na temelju raspodjele molibdena u tlima istraživanog područja**,** najviše koncentracije su uočene u i oko industrijskih postrojenja na jugu. Ekstremne koncentracije ovog elementa nisu samo unutar pogona nego i u okolnim naseljima Capragu i Kanaku (Tab. 6.13.; Sl. 6.27.a. i 6.27.b.). Kao i kod drugih PTE-a, vjetar je raspršio Mo na poljoprivredne površine na lijevoj obali rijeke Save (Sl. 3.6.). Ovaj molibden je antropogenog porijekla oslobođen u okoliš prilikom metaloprerađivačkih procesa i izgaranja ugljikovodika u rafineriji i termoelektrani.

Visoki sadržaji Mo utvrđeni su i na području naselja Mošćenica na jugozapadu, koje po distribuciji Mo u tlu nema izravnu vezu s industrijskom zonom na istoku. Pretežito antropogeni molibden se akumulirao u šumskom tlu koje je bogato organskom tvari.

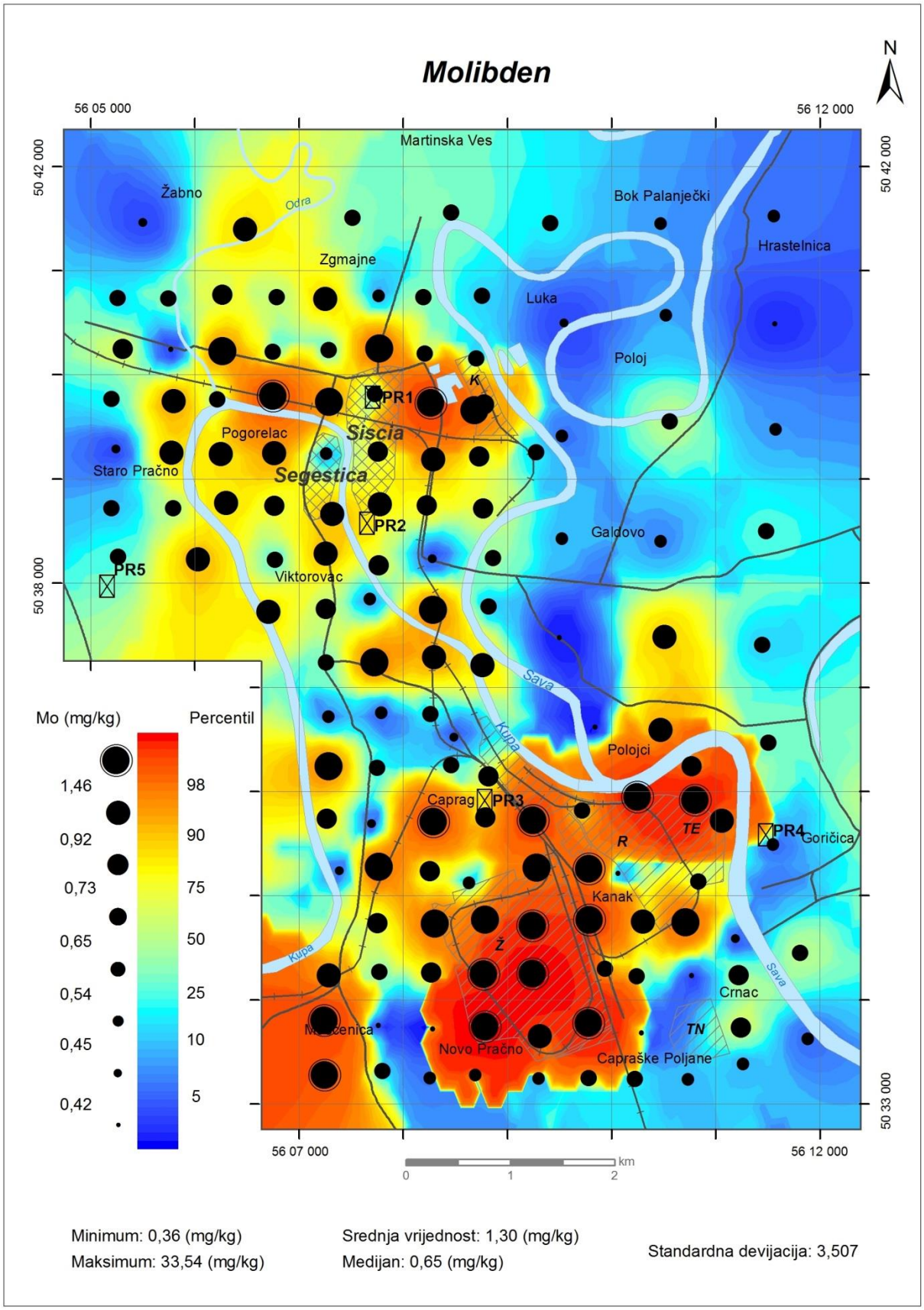
Povišen sadržaj ovog elementa je uz prometnice na Viktorovcu i u starom dijelu grada. Uz prometnice je često nasut matrijal koji sadržava povišene koncentracije PTE-a. U starom gradu Mo je djelomično povezan s antropogenim utjecajem kemijske industrije „HERBOS“.

Sadržaj Mo koji je nešto viši od medijana nalazi se u tlima razvijenim na aluviju rijeka Kupe i Odre. U njima je Mo geogenog podrijekla i vjerojatno vezan za glinovitu mineralnu komponentu, Fe i Mn oksi - hidrokside te organsku tvar.

Tla na aluviju rijeke Save, gdje je taložen pretežito karbonatni materijal, imaju koncentracije molibdena ispod ili znatno ispod medijana. Za istraživano područje karakteristično je da koncentracije molibdena u tlu naglo opadaju od urbanih cjelina prema ruralnim, što je još jedan pokazatelj za antropogeni unos ovog elementa u tlo.



Slika 6.27.a. *Histogram i boxplot koncentracije molibdena u uzorcima tla*
(Legenda za boxplot prikazana je na Sl. 4.6.)



Slika 6.27.b. *Prostorna raspodjela molibdena*

6.2.3.9. Nikal (Ni)

Nikal je srebreno bijeli metal s visokom točkom tališta. On je otporan na koroziju, pogodan za kovanje i dobro provodi toplinu. Nikal se dobiva iz sulfidne (pentlandit, $Ni,Fe)_9S_8$), arsenidne (nikelin, NiAs) i silikatne (garnijerit, $(Ni, Mg)_3Si_2O_5(OH)$) rude (McGRATH, 1997).

Sadržaj Ni u tlu variara od 0,2 do 450 mg/kg (SALMINEN i dr., 2005). Nikal je relativno slabo pokretljiv radi jake tendencije adsorpcije na minerale glina i na Fe - Mn oksi-hidrokside. Osim toga, značajna je sorpcija na limonit i organsku tvar, tako da je ovaj element koncentriran u ugljenu i nafti. Njegova sorpcija na Mn i Fe oksi - hidrokside ovisna je o pH vrijednostima tla. Mnoge Ni-komponente su relativno topive kod pH < 6,5, a netopive kod pH > 6,5 (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007).

On je jako otrovan za biljke, a kod ljudi su poznate alergije na nakit od nikla. Pijenje vode koja sadržava puno nikla može izazvati bolove u stomaku i oštećenje bubrega. Prekomjerne koncentracije nikla uzrokuju razvojne smetnje, poremećaje metabolizma i imaju genotoksične, neurološke, reproduktivne i kancerogene posljedice.

Nikal se koristi za izradu nehrđajućeg čelika, magneta, legura, za proizvodnju Ni-Cd baterija, te za instrumente u medicini i prehrambenoj industriji. Spojevi nikla koriste se kao boje u keramičkoj i staklarskoj industriji. On je k tomu i česti katalizator za hidrogenaciju ulja i masti te za oksidaciju različitih organskih spojeva.

Emisija u okoliš uglavnom je posljedica sagorijevanja fosilnih goriva, spaljivanja otpada, otpadnih voda i proizvodnje metala.

***

Medijan za nikal u sisačkom području je 30,65 mg/kg. Raspon njegovog sadržaja u tlu je visok (117,6 mg/kg), s minimalnom vrijednošću od 15,7 mg/kg i maksimalnom od 133,3 mg/kg (Tab. 6.13.; Sl. 6.28.a. i 6.28.b.). Na karti prostorne raspodjele nikla u tlima istraživanog područja jasno se odvajaju industrijska područja koja imaju znatno veće koncentracije ovog elementa, od ostalih urbanih i dijelom ruralnih područja. Najveće koncentracije nikla su utvrđene u željezari i oko termoelektrane. One su antropogenog porijekla i posljedica su obrade i oplemenjivanja željeza ovim metalom u pogonima željezare,

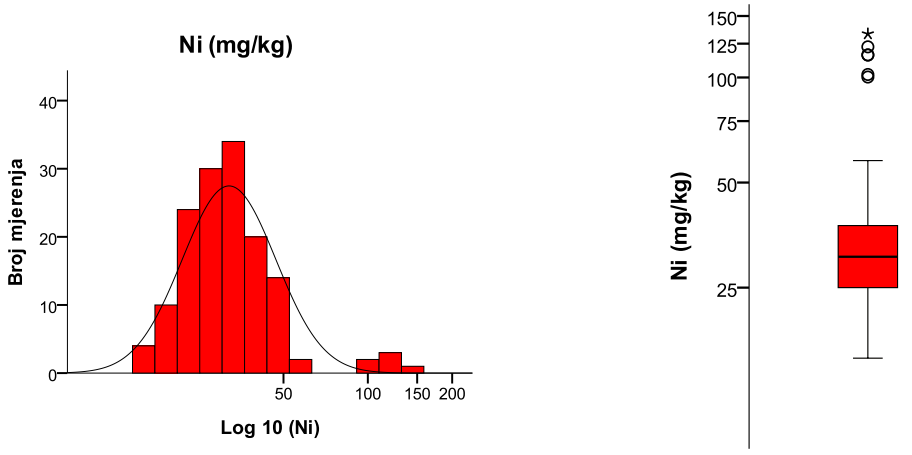
zatim spaljivanja fosilnih goriva i obrade ugljikovodika u rafineriji. Nikal je odnešen vjetrom na poljoprivredne površine na lijevoj obali rijeke Save (i preko 2 km daleko) i taložen na tlo.

Anomalna koncentracija ovog elementa u uzorku tla neposredno kod željezničke stanice Caprag ima dvojako podrijetlo. Jedan dio nikla u tom uzorku potječe iz željezare i bio je transportiran zrakom, a drugi dio potječe od metalne prašine koja se oslobađa s tračnica i s kotača željezničkih vagona prilikom kočenja.

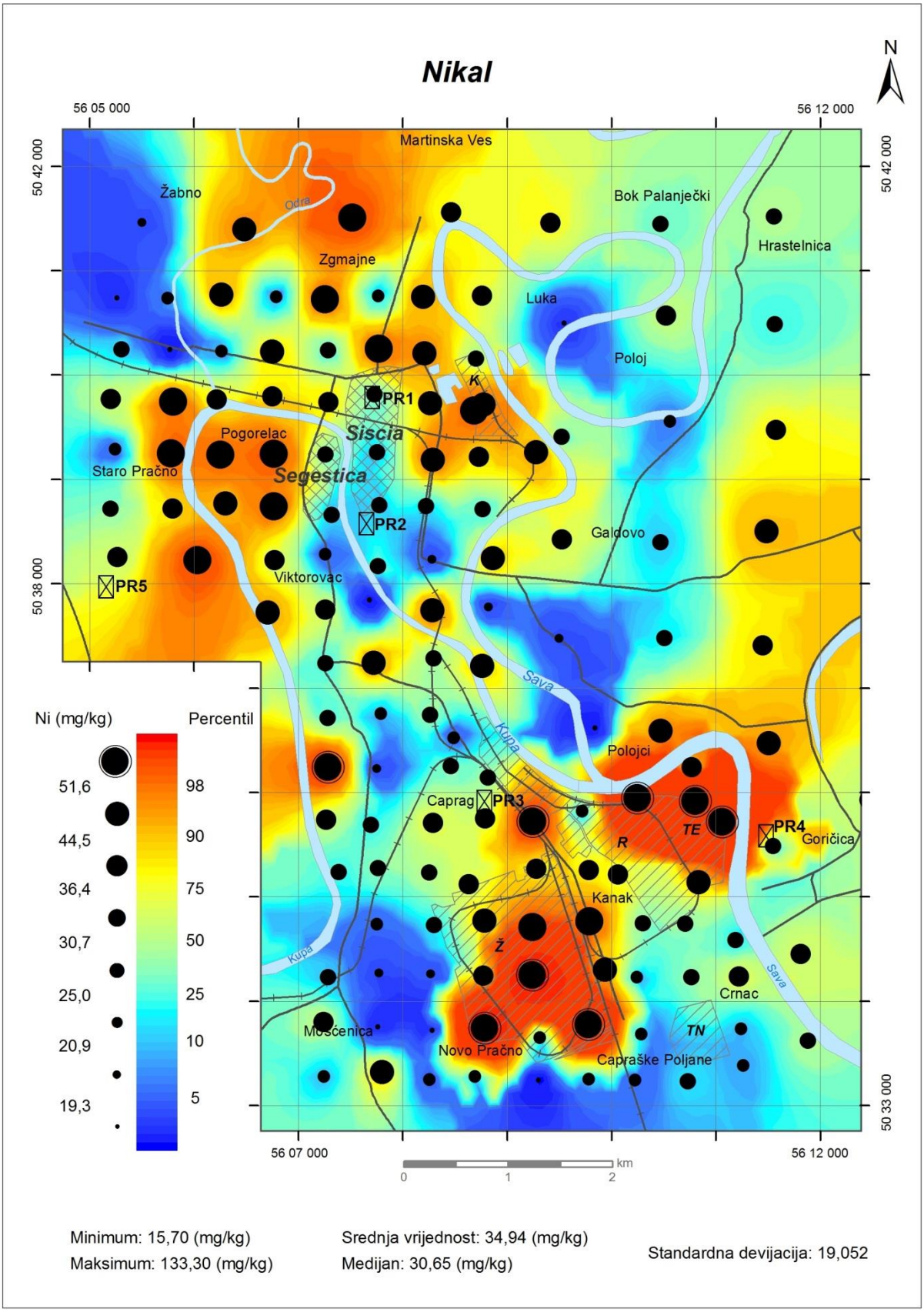
Visoke vrijednosti nikla u tlu utvrđene su i u neposrednoj blizini kemijske industrije „HERBOS“, što je vjerojatno uzrokovano raspršenjem nikla i njegovih spojeva u okoliš tijekom njihove uporabe u proizvodnom procesu tih pogona.

Osim industrijskih zona, tla razvijena na aluvijalnim sedimentima rijeka Kupe i Odre posjeduju također povišene i visoke koncentracije nikla u tlu. Tla njihovih aluvija su bogata mineralima glina i Fe i Mn oksi - hidroksidima na koje su se vezali mobilni ioni nikla. Nikal je u ovom području geogenog porijekla.

Ostala područja, a posebice ona na aluviju rijeke Save, koji je siromašan niklom, imaju koncentracije nikla ispod ili znatno ispod medijana.



Slika 6.28.a. *Histogram i boxplot koncentracije nikla u uzorcima tla*
(Legenda za boxplot prikazana je na Sl. 4.6.)



Slika 6.28.b. *Prostorna raspodjela nikla*

6.2.3.10. Olovo (Pb)

Olovo je plavkasto - bijeli metal, visokog sjaja, mekan, plastičan i slab vodič električne energije. Zbog niske tališne točke od 327°C i otpornosti na koroziju tisućama godina se koristi u proizvodnji metalnih produkata. Najčešće se javlja u oksidacijskim stanjima Pb^0 i Pb^{2+}. Olovo je halkofilan element asociran sa sumporom. Ima ga u galenitu (PbS), anglezitu ($PbSO_4$) i ceruzitu ($PbCO_3$). U stijenskim minerala često zamijenjuje K^+ i Ca^{2+} (DAVIES, 1997).

Prosječna koncentracija u tlima je oko 25 mg/kg (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). Olovo pokazuje sklonost prema organskoj materiji pa se nakuplja u ugljenu i crnim šejlovima. Tla bogata organskom tvari sadržavaju oko tri puta veću koncentraciju olova od prosječne srednje vrijednosti. Mobilnost olova je mala. Olovo se lako veže u komplekse s Cl^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-} i PO_4^{3-}, na minerale glina, Mn okside, Fe i Al hidrokside i organsku tvar, a u nekim tlima i na karbonate i fosfate. Topivost olova se povećava s povećanjem kiselosti tla. Olovo nije ravnomjerno raspoređeno u horizontima tala i u pedološkom profilu ono se nalazi blizu površine tla, u horizontu bogatom organskom tvari. U horizontima koji su bogatiji Fe i Mn oksi - hidroksidima može ga biti i više (SALMINEN i dr., 2005).

Olovo je kancerogeno, otrovno već u malim koncentracijama i akumulira se u organizmu. U organizam ga se može unijeti hranom ili udisanjem prašine. Do trovanja olovom dolazi ako je njegov sadržaj u krvi visok, a može uzrokovati neurološka oštećenja, posebno kod male djece kod kojih može izazvati retardiranost usljed oštećenja mozga, bolesti bubrega i jetre, povišen krvni tlak i reproduktivne probleme.

Olovo se upotrebljava za baterije, kao neeksplozivni agens u nafti i benzinu, dodatak bojama, staklu, keramici, legurama, u industriji guma, u projektilima, kao štit protiv radijacije, za izradu elektroda, nekad se dodavao kao aditiv nafti i benzinu, i drugo.

Izvori onečišćenja olovom su izgaranje goriva, metalna industrija, Cu-Zn-Pb slitine, kemijska industrija, pigmenti za boje, izrada Pb baterija, stabilizatora u plastici, akumulatora, sačme i olovnog stakla, iz otpadnih voda, emisija u zrak izgaranjem ugljena i spaljivanjem smeća. Moguće je raspršenje i preko fosfatnih umjetnih gnojiva. U Sisku je ono dodatno taloženo u tlo iz talionica i kovnica novca u rimskoj Siscii te iz vodovodnih olovnih cijevi iz tog vremena (Sl. 6.29.).

Slika 6.29. *Olovna cijev iz rimske Siscie (Foto: J. Halamić)*

***

Sadržaj olova u tlima istraživanog područja jako varira i ima veliki raspon (2 389,89 mg/kg), s minimalnom vrijednošću od 19,54 mg/kg i maksimalnom 2.409,43 mg/kg. Medijan iznosi 37,15 mg/kg (Tab. 6.13.; Sl. 6.30.a. i 6.30.b.).

Prema karti prostorane raspodjele olova na istraživanom području vidljivo je da je olovo dominantno antropogenog porijekla. Razlikuju se dva područja s visokim koncentracijama olova: industrijsko područje na jugu i prostor u starom Sisku na kojem su nekad bila antička naselja. U ruralnim područjima sadržaj olova je jako nizak.

Olovo u južnoj industrijskoj zoni koja obuhvaća željezaru, rafineriju i termoelektranu je oslobođeno u okoliš iz industrijskih pogona. Ono je raspršeno vjetrom u okolna naselja Caprag, Kanak i Crnac i na poljoprivredne površine na lijevoj obali rijeke Save (Sl. 3.6.). S obzirom na smjer i oblik raspršenja zrakom veliki dio olova potječe iz rafinerije i termoelektrane. Ekstremna koncentracija olova u uzorku u blizini željezničkog mosta preko rijeke Kupe (pješačka staza iz Capraga prema centru grada na sjevernom rubu postrojenja rafinerije) također je posljedica prerade ugljikovodika u rafineriji.

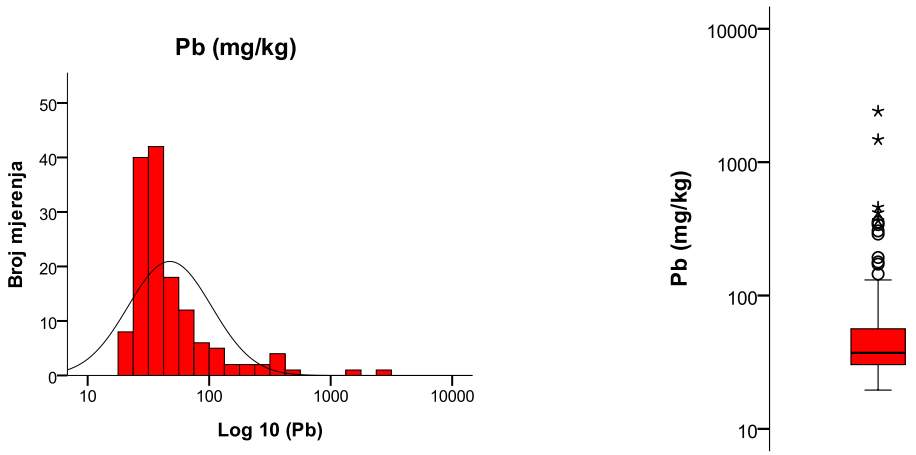
Drugo područje s ekstremnim i anomalnim koncentracijama olova nalazi se u urbanoj cjelini koja pokriva terene antičkih naselja Siscie i Segestice. Siscia je od 262. do 387. godine bila kovnica novca za potrebe antičkog Rimskog Carstva (BUZOV, 2009) te je olovo oslobađano u okoliš procesima taljenja rude i kovanja novca. Olovo je također u antičko doba bio široko

korišten metal (vodovodne cijevi i mnogi drugi predmeti za široku uporabu), tako da su visoke vrijednosti olova u tlu vezane za to doba, a samo mali dio je recentnog podrijekla. I taj recentni dio prikriven je visokim vrijednosti iz antike.

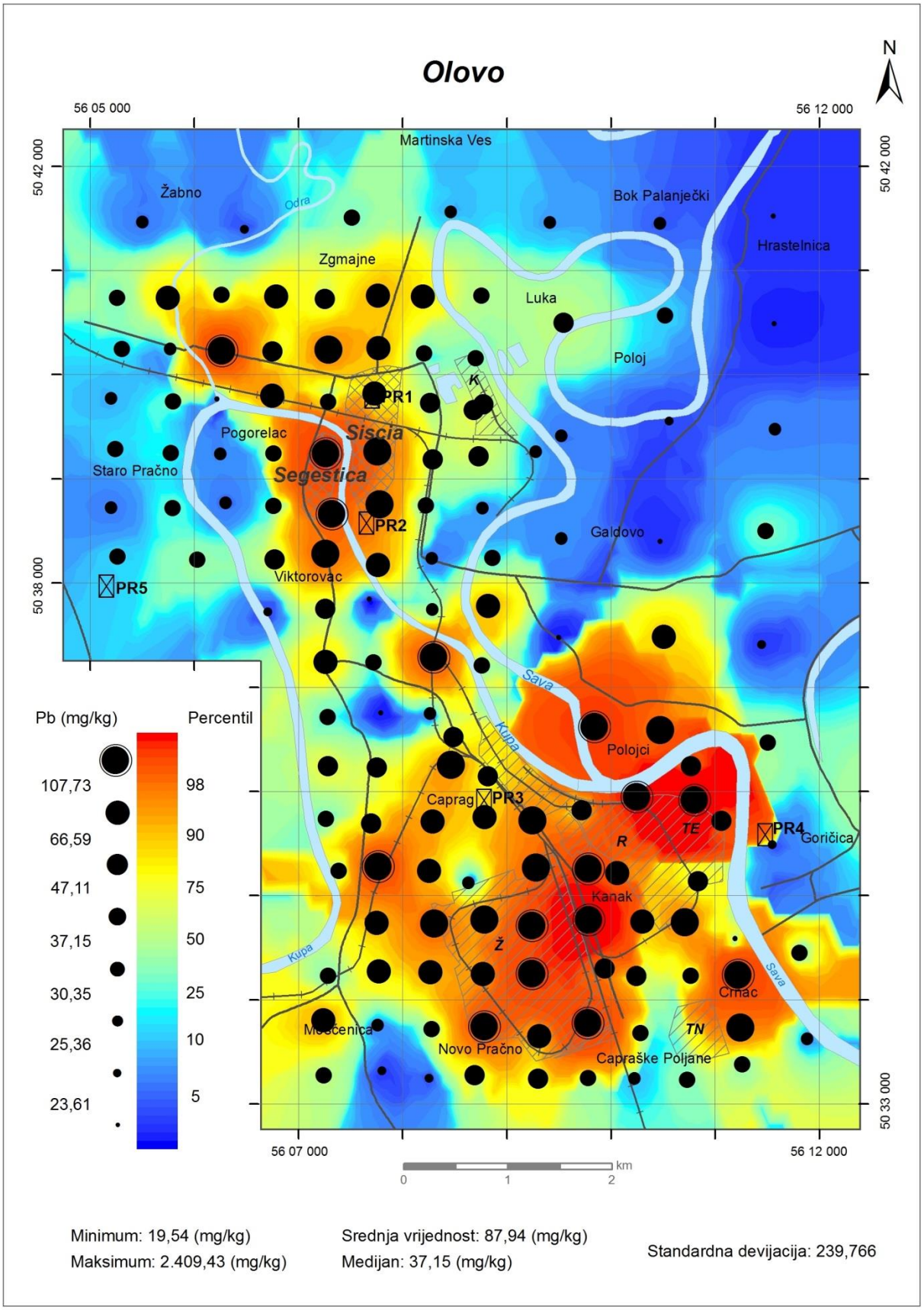
Ekstremni i visoki sadržaji olova u tlu su i uz prometnice. Oni vjerojatno potječu od izgaranja goriva u vozilima.

Povećana koncentracija olova u uzorcima u naselju Mošćenica posljedica je vezanja tog elementa na organsku tvar, jer su uzorkovana tla, šumska tla bogata organskom materijom. To olovo je također antropogenog podrijetla, a u okoliš je dispergirano putem vjetra iz industrijskih postrojenja na istoku.

Ostali, pretežito ruralni dijelovi istraživanog područja imaju koncentracije olova ispod ili znatno ispod medijana. Posebno niske koncentracije ovog metala ima područje karbonatnih aluvijalnih sedimenata rijeke Save.



Slika 6.30.a. *Histogram i boxplot koncentracije olova u uzorcima tla*
(Legenda za boxplot prikazana je na Sl. 4.6.)



Slika 6.30.b. *Prostorna raspodjela olova*

6.2.3.11. Talij (Tl)

Talij je rijedak litogeni i halkofilni element u tragovima. On je često asociran s kalijem i rubidijem, a pretežito se dobiva kod proizvodnje cinka, te u manjoj mjeri i kod proizvodnje Pb, Cu, Fe te Au i U (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007). U tlima sadržaj talija varira od 0,06 do 0,5 mg/kg (LEPP, 1997). Slobodni Tl vjerojatno se veže na minerale glina.

Talij je jako otrovan. On se svrstava po otrovnosti uz Pb, Hg i Cd. Simptomi trovanja su nesanica, glavobolja, polineuralni simptomi, umor i ćelavost. Talij se koristi za raznovrsne legure, u elektroničkoj industriji, medicini, a prije se koristio u proizvodnji pesticida. U okoliš se raspršuje spaljivanjem ugljena, iz talionica teških metala, proizvodnjom cementa, iz rafinerija i spaljivanjem krutog otpada.

***

Raspon koncentracije Tl u sisačkim tlima je 0,57 mg/kg, i kreće se od 0,05 do 0,62 mg/kg. Medijan iznosi 0,15 mg/kg. Prostorna raspodjela talija na istraživanom području je jako slična kao kod vanadija (Tab. 6.13.; Sl. 6.31.a., 6.31.b., 6.32.a. i 6.32.b.).

Najveće koncentracije za oba elementa izmjerene su u blizini termoelektrane. One potječu od spaljivanja fosilnih goriva za pogon termoelektrane. Dio talija i vanadija koji je dispergiran vjetrom iz termolektrane taloži se do 1 km udaljenosti u Polojcima. U krugu željezare utvrđene su na nekim lokacijama također visoke koncentracije talija i vanadija, što je vezano za metaluršku obradu ruda i metala.

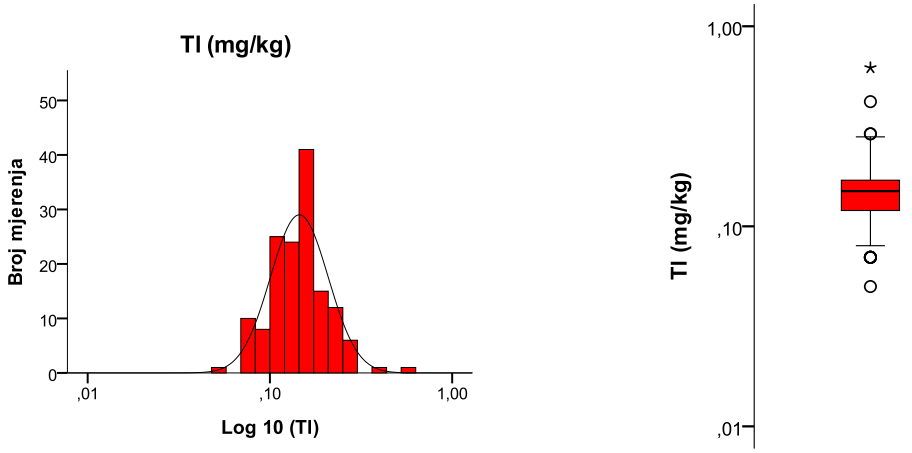
Naselja Caprag, Kanak, Novo Pračno i Capraške Poljane imaju povišene vrijednosti oba navedena elementa u tlu. Vjerojatno je to dijelom posljedica utjecaja industrije koja se nalazi u neposrednoj blizini, a dijelom je ovaj element u tlu i geogenog porijekla.

Područje Mošćenice pokazuje visoke do anomalne sadržaje ovih elemenata u tlu što je posljedica njegove sorpcije na organsku tvar u šumskim tlima.

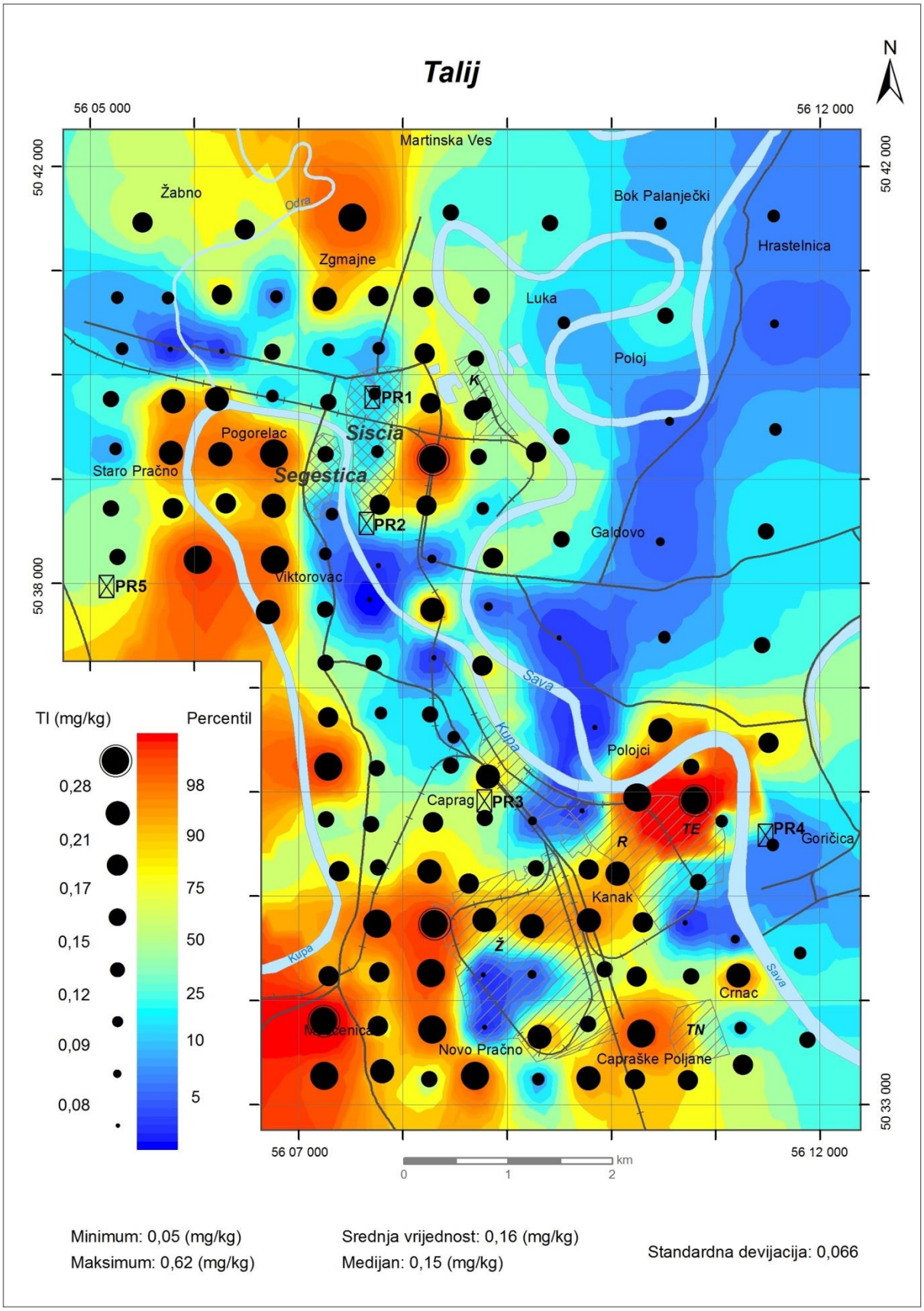
Anomalne i visoke vrijednosti talija i vanadija registrirane su i u tlima na aluvijalnim sedimentima rijeka Kupe i Odre. Tla na tim lokacijama bogata su Mn i Fe oksi-hidroksidima, pa se taliji i vanadij u njima obogaćuje sorpcijom na te oksi-hidrokside.

Jako visoke do ekstremne koncentracije talija i vanadija zabilježene su i uz cestu koja vodi od starog cestovnog mosta kroz grad na sjever (Fištrovićeva ulica) i dijelom oko kemijske tvornice „HERBOS“. Ostali dijelovi užeg urbanog područja grada Siska imaju koncentracije oko ili ispod medijana.

Koncentracije talija i vanadija u tlu su manje od medijana na poplavnoj ravnici rijeke Save, dijelu velikog meandra rijeke Kupe na kojima se nalaze naslage prapora (*l*) i rijeke Odre gdje su naslage sedimenata terasa (*a1*) (Sl. 3.5.).



Slika 6.31.a. *Histogram i boxplot koncentracije talija u uzorcima tla*
(Legenda za boxplot prikazana je na Sl. 4.6.)



Slika 6.31.b. *Prostorna raspodjela talija*

6.2.3.12. Vanadij (V)

Vanadij je litofilni element u tragovima. Dobiva se iz sulfida patronita (VS_4) i iz sulfida Ni i Fe. On se rado veže na organsku tvar. Zato je njegov sadržaj povišen u šejlovima, ugljenu, sirovoj nafti i u bitumenu (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007). U tlu vanadij može zamijeniti željezo i adsorbirati se na Fe oksi - hidrokside. Koncentracija u tlu se kreće od 18 do 115 mg/kg (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). Vanadij je mobilan u oksidativnim uvjetima. Tijekom trošenja lako se oslobađa iz mnogih minerala domaćina te se veže na minerale glina, organsku tvar i Fe oksi – hidrokside (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

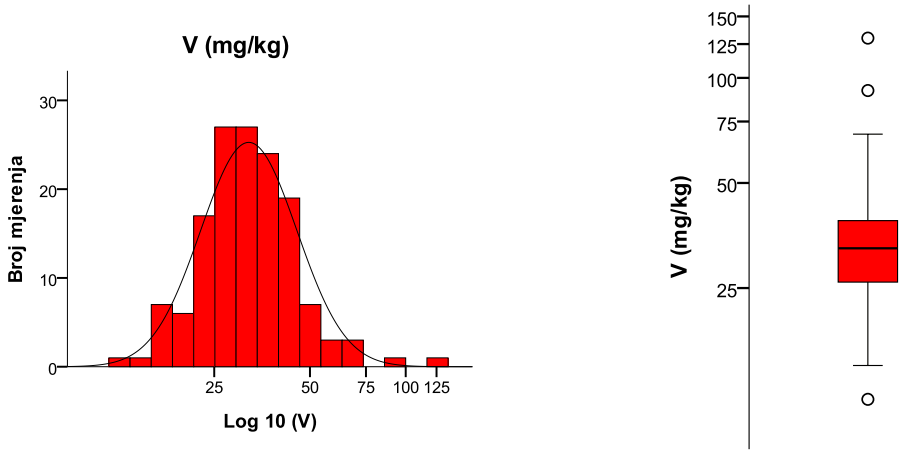
Vanadij je bioelement za neke biljke, bitan za vezanje dušika (leguminoza). Široko je rasprostranjen u većini organizama. U povećanim količinama otrovan je za ljude.

Vanadij ima široku primjenu u metalurgiji gdje služi kao oplemenjivač čelika. On se još upotrebljava za izradu legura za avioindustriji, kao katalizator kod proizvodnje kemikalija, stakla, keramike, boje, a također i u elektroničkoj industriji. On se dodaje i nekim pesticidima.

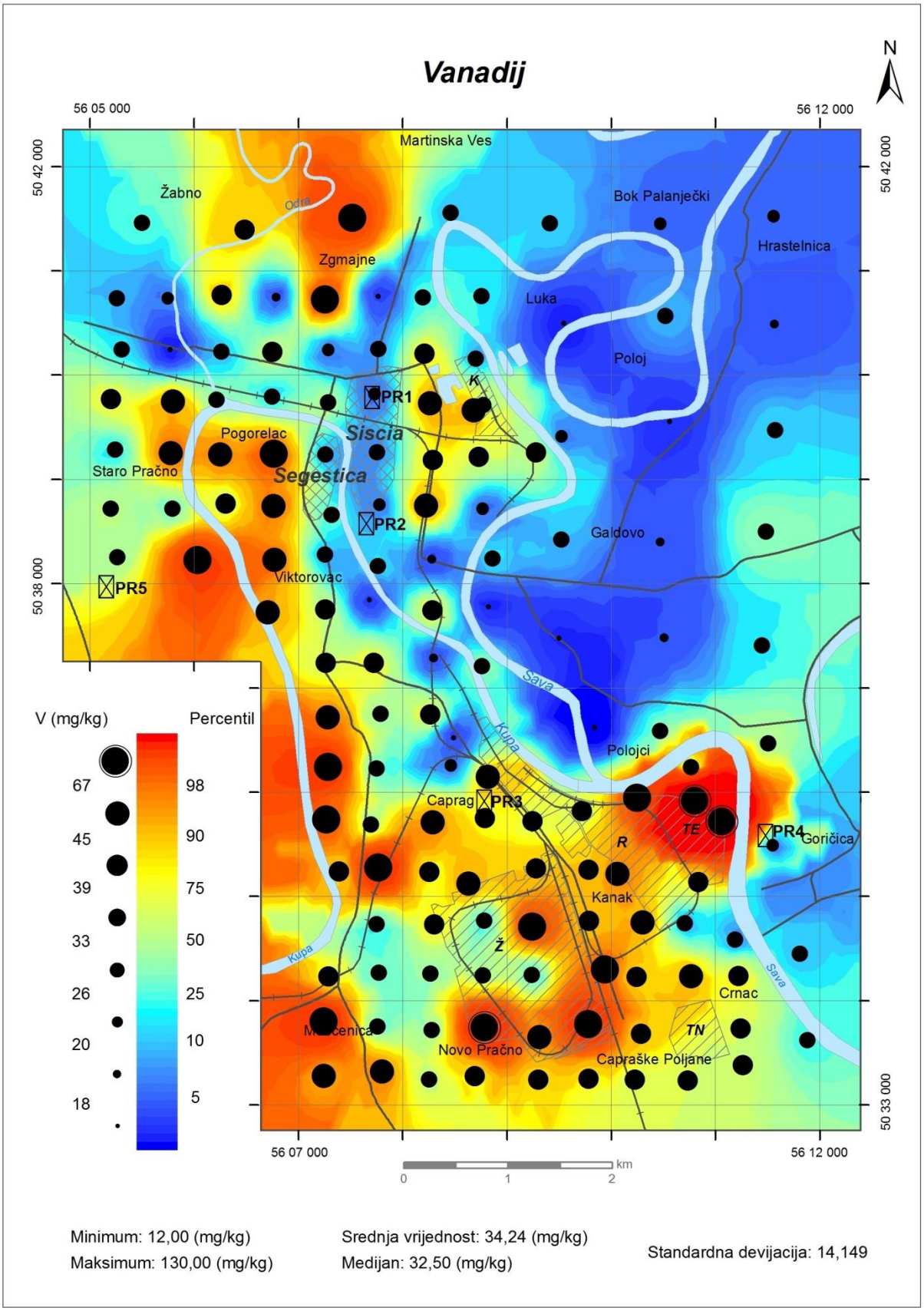
Raspršuje se u okoliš spaljivanjem ugljena i derivata nafte i upotrebom pesticida. Osim toga i promet povećava sadržaj ovog elementa u okolišu.

***

Koncentracije vanadija u uzorcima tla istraživanog područja variraju od 12 do 130 mg/kg s medijanom od 32,5 mg/kg (Tab. 6.13.; Sl. 6.32.a. i 6.32.b.). Njegova prostorna raspodjela je vrlo slična onoj od talija i opisana je zajedno s njom u poglavlju 6.2.3.11.



Slika 6.32.a. *Histogram i boxplot koncentracije vanadija u uzorcima tla*
(Legenda za boxplot prikazana je na Sl. 4.6.)



Slika 6.32.b. *Prostorna raspodjela vanadija*

6.2.3.13. Cink (Zn)

Cink je plavkasto - bijeli mekani metal, dvovalentan i halkofilan. Glavni izvori cinka su minerali sfalerit i vurcit (ZnS) te manje smitsonit ($ZnCO_3$), vilemit ($ZnSiO_4$) i cinkov oksid (ZnO) (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007).

Uljni škriljavci, željezni ooliti i feromanganove nodule često imaju vrlo visoke koncentracije cinka. Njegova prosječna koncentracija u tlu iznosi 64 mg/kg. Mobilnost cinka u tlu je slična kao kod bakra. Adsorbira se i zdržava u tlu u Fe - Mn oksi-hidroksidima, mineralima glina i organskoj tvari. Mobilnost cinka se povećava s povećanjem kiselosti tla (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

Cink je općenito manje toksičan od drugih teških metala. Nužan je za ljudsko zdravlje i njegov nedostatak u organizmu može dovesti do niza bolesti kao što su: gubitak kose, gubitak apetita koji se može razviti u anoreksiju. Suvišak cinka može izazvati mučninu, letargiju i umor.

Cink se koristi za zaštitu od korozije, za izradu legura (npr. s bakrom se izrađuje mesing), u automobilskoj industriji, u proizvodnji guma, za zaštitu drveta, itd. Cinkove se komponente iskorištavaju pri uzgoju svinja i pilića kao dodatci hrani.

Raspršuje se u okoliš spaljivanjem otpada, proizvodnjom guma, pigmenta boja, pocinčanog željeza, baterija, iz otpadnih voda, topionica, iz starih haldišta na obalama rijeka tijekom proizvodnje cementa te spaljivanjem mazuta u termoelektranama.

***

Raspon sadržaja cinka u istraživanim tlima je jako velik (9 956,3 mg/kg), s minimalnom vrijednošću od 44,7 i maksimalnom koja je > 10 000 mg/kg i prelazi GDL analitičke metode. Uzorak u kojem nije bilo moguće izmjeriti sadržaj cinka zato što je on > GDL uzet je u željezari (Pr. 6, nastavak 3; Tab. 6.13.; Sl. 6.33.a. i 6.33.b.). Na temelju prostorne raspodjele cinka na istraživanom području jasno je vidljivo da je najveći dio ekstremnih koncentracija vezan za industrijsko područje na jugu (željezara, rafinerija, termoelektrana). Osim željezare, ekstremne koncentracije ovog elementa u tlu utvrđene su i u neposrednoj blizini rafinerije i termoelektrane.

Raspršenje cinka iz termoelektrane odvija se prema sjeveroistoku putem vjetra tako da i uzorci tla na lijevoj obali rijeke Save u Polojcima, sjeverno i sjeveroistočno od termoelektrane imaju visoke i ekstremne koncentracije ovog elementa u tlu.

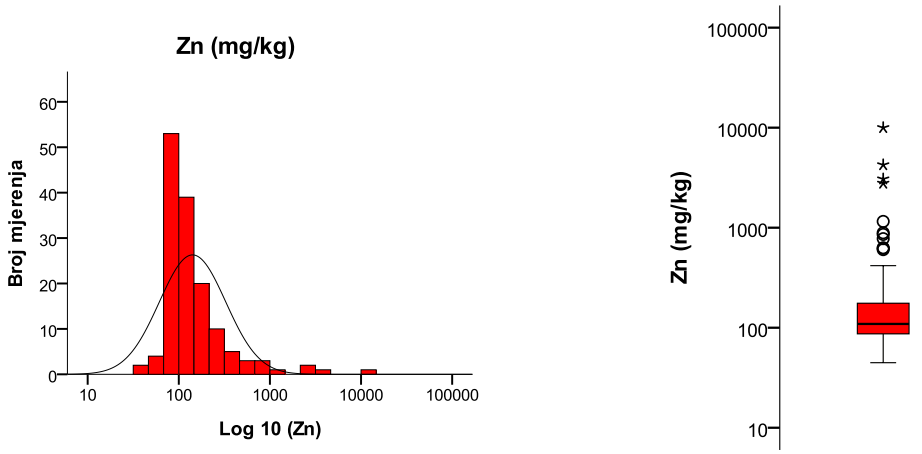
Visoke koncentracije cinka u tlu imaju i okolna naselja Kanak, Caprag, Crnac (riječna luka) i Capraške Poljane gdje je također dispergiran vjetrom.

U tlima u sjevernom dijelu grada (antička naselja Siscia i Segestica) registrirani su također povećani sadržaji ovog elementa. Iako se cink u to vrijeme kao metal nije koristio, njegov povećan sadržaj u tlima tih lokacija je posljedica obrade olova čiji je cink redoviti pratitelj.

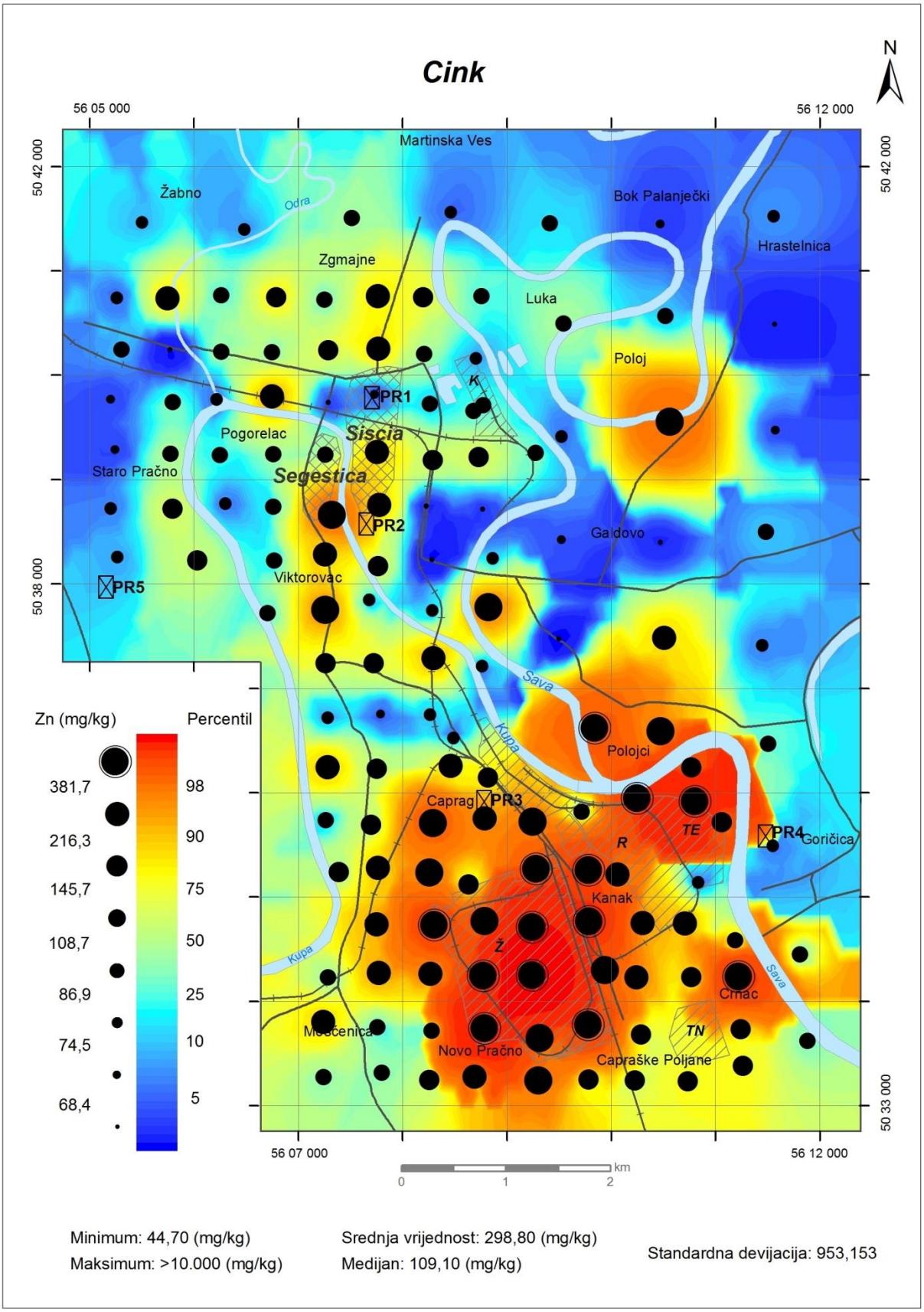
Malo povećane do visoke koncentracije cinka registrirane su i u tlima uzduž frekventnijih cestovnih prometnica, što je vjerojatno posljedica trošenja automobilskih guma u koje se ovaj element ugrađuje.

Anomalna koncentracija ovog elementa u poljoprivrednom zemljištu na sjeveru, u naselju Poloju možda potječe od organskog gnojiva u kojem se može očekivati povećan sadržaj ovog elementa (svinje, perad).

Ostali dijelovi istraživanog terena imaju koncentracije cinka u tlu oko ili znatno ispod medijana. Na području Hrastelnice, Galdova, Žabna i istočno od Fištrovićeve ulice u urbanom dijelu grada tla su osiromašena ovim elementom.



Slika 6.33.a. *Histogram i boxplot koncentracije cinka u uzorcima tla*
(Legenda za boxplot prikazana je na Sl. 4.6.)



Slika 6.33.b. *Prostorna raspodjela cinka*

6.2.4. Raspodjela potencijalno toksičnih elemenata po područjima

Prostorna raspodjela svih 13 PTE-a prvenstveno je uvjetovana pripadnošću nekom određenom području. U pravilu je sadržaj PTE-a povećan u industrijskoj zoni i djelomično uz prometnice i u starom urbanom području na sjeveru. Elementi su dijelom geogenog porijekla, te se onda može razlikovati područje aluvija rijeka Kupe i Odre i rijeke Save.

U **industrijskoj zoni na jugu** prostorna raspodjela sadržaja teških metala u tlu prikazana na njihovim geokemijskim kartama ima oblik elipse. Izdužena strana elipse ima smjer SI – JZ koji se poklapa sa smjerom puhanja vjetrova u sisačkom području (Sl. 3.6.). Industrijsko područje obuhvaća velike komplekse kao što su željezara, rafinerija i termoelektrana, površine oko 5 km^2. Lokalni utjecaj ima i riječna luka na Savi (u naselju Crnac). Iz navedenih pogona teške industrije vjetrom se dispergiraju onečišćjuće tvari u okolna naselja i na poljoprivredne površine preko rijeke Save. Najugroženije je naselje Kanak koje je smješteno između željezare s jedne strane i rafinerije i termoelektrane s druge strane. Uz samu željezaru izgrađeno je za njene radnike naselje Caprag koje je također unutar „potencijalno onečišćene elipse“. Naselje Crnac je djelomično pod utjecajem kako teške industrije tako i riječne luke.

Na području **stare urbane cjeline Siska** na sjeveru, teški metali se akumuliraju još od antičkih vremena. U 20. stoljeću je dio industrije smješten na sjeveru, a posebno opasna za okoliš je kemijska tvornica „HERBOS“. Antropogeni utjecaji na tlo zbog urbanog života ljudi preko 2 000 godina je značajan. Dugotrajno otpuštanje otpadnih voda u tlo, grijanje na fosilna goriva, promet i razne obrtničke radionice uzrokovali su nakupljanje kemijskih elemenata u tlu. U **novijem urbanom području** koje obuhvaća današnji Viktorovac i južnija naselja do Capraga onečišćenje je prvenstveno vezano za staru industriju (ČAKŠIRAN, 2011) i prometnice.

Potencijalno toksični elementi geogenog porijekla vezani su za **aluvije rijeka Kupe i Odre**. Desne pritoke rijeke Kupe jednim dijelom dreniraju ultrabazične i bazične stijene ofiolitnog kompleksa Banovine, koje su prirodno bogate ovim teškim metalom. Njihove aluvijalne naslage izgrađene su pretežito od sitnozrnatih klastičnih sedimenata: pijesaka, siltova i glina. Oni se prema PIKIJI (1987b) sastoje od minerala: kvarca, tinjaca, feldspata i teške mineralne frakcije (granat, amfibol, rutil, turmalin, epidot i slično). Aluvij rijeke Save je karbonatan i sadrži zanemarive koncentracije PTE geogenog porijekla.

***

Na kartama prostorne raspodjele teških metala, od 144 točake uzorkovanja, mogu se izdvojiti **četiri lokacije** koje se razlikuju od ostalih. U njima je povećan sadržaj skoro svih potencijalno toksičnih elemenata. To su točke uzorkovanja Zgmajne, Kupa 1, Kupa 2 i Polojci (Sl. 4.2., 6.34.a., 6.34.b., 6.34.c. i 6.34.d.; Tab. 6.14.). Zajedničko im je da se nalaze na livadama, tri na zapuštenim, a jedna na redovito košenoj (Zgmajne). Sve lokacije su blizu rijeka, udaljene između 200 do 300 metara od njih. Sve četiri lokacije su u blizini nasipa i nekad su bile plavljene. Nalaze se u blagim depresijama, a neke su i danas (Kupa 2) u sušnim ljetnim mjesecima natopljene vodom. Drenirana voda iz okolnog područja nosi katione metala, dispergirane čestice minerala na koje su vezani kationi metala i sitne čestice tla s mineralima glina te ih taloži i akumulira na ove travnjake.

Tablica 6.14. *Opis točaka uzorkovanja: Zgmajne, Kupa 1, Kupa 2 i Polojci*

Redni broj	**Lokacija uzorkovanja**		**Zgmajne**	**Kupa 1**	**Kupa 2**	**Polojci**
	Okoliš		Livada	Zapuštena travnata površina	Zapuštena travnata površina	Zapuštena travnata površina
	Udaljenost (m)		od rijeke Odre 260	od rijeke Kupe 300	od rijeke Kupe 200	od rijeke Save 230
1	**Povećan sadržaj PTE-a i porijeklo na lokaciji**	**As**	[1]Geogeni; pesticidi i umjetna gnojiva	[1]Geogeni; pesticidi i umjetna gnojiva	[1]Geogeni; pesticidi i umjetna gnojiva	[2]Antropogeni; umjetna gnojiva, pesticidi
2		**Ba**	Fosfatna mineralna gnojiva; [1]geogeni	Fosfatna mineralna gnojiva; [1]geogeni	Fosfatna mineralna gnojiva; [1]geogeni	[2]Antropogeni; fosfatna mineralna gnojiva
3		**Cd**	Pretežito [1]geogeni	Pretežito [1]geogeni	Pretežito [1]geogeni	[2]Antropogeni
4		**Co**	[1]Geogeni	[1]Geogeni	[1]Geogeni	[2]Antropogeni
5		**Cr**	[1]Geogeni	[1]Geogeni	[1]Geogeni	[2]Antropogeni
6		**Cu**	Antropogen: mineralna gnojiva, pesticidi	Antropogen: mineralna gnojiva, pesticidi	Antropogen: mineralna gnojiva, pesticidi	[2]Antropogeni; Mineralna gnoj., pesticidi
7		**Cr**	[1]Geogeni	[1]Geogeni	[1]Geogeni	[2]Antropogeni
8		**Mo**	-	[1]Geogeni	[1]Geogeni	[2]Antropogeni
9		**Ni**	[1]Geogeni	[1]Geogeni	[1]Geogeni	[2]Antropogeni
10		**Pb**	-	-	-	[2]Antropogeni
11		**Tl**	[1]Geogen	[1]Geogeni	[1]Geogeni	[2]Antropogeni
12		**V**	[1]Geogeni	[1]Geogeni	[1]Geogeni	-
13		**Zn**	-	-	-	[2]Antropogeni

[1]Siliciklastični sediment rijeke Odre za točku Zgmajne, a rijeke Kupe za Kupu 1 i Kupu 2

[2]Dispergiran vjetrom iz rafinerije i termoelektrane, dijelom iz željezare

Na istim lokacijama, osim u Polojcima, povećan je i sadržaj Mn i Fe. Naime, tla na ovim lokacijama su hidromorfna, gdje su povoljni uvjeti za precipitaciju Mn i Fe oksida i hidroksida te oni dodatno vežu teške metale i pridonose njihovoj akumulaciji.

Osim geogenog porijekla, PTE-i su na ove lokacije dispergirani i antropogeno, uglavnom vjetrom. On raspršuje teške metale iz tvornica koje su u zadnjih 100 godina bile u duljem ili kraćem vremenskom periodu aktivne na cijelom istraživanom području. Iz zraka se aerosoli i sitne čestice prašine talože na šire područje oko navedenih točaka i zatim transportiraju vodom u blaga geomorfološka udubljenja. To je i razlog što se ove lokacije ističu od okolnih po povećanim sadržajima teških metala.

Slika 6.34.a. *Lokacija uzorkovanja – Zgmajne;*

b. *Lokacija uzorkovanja – Kupa 1*

Slika 6.34.c. *Lokacija uzorkovanja - Kupa 2;*

d. *Lokacija uzorkovanja – Polojci*

6.3. Rezultati faktorske analize

Faktorska analiza (FA) je napravljena u softveru IBM SPSS statistika. Za nju je korištena uređena baza podataka s analitičkim rezultatima kompozitnih površinskih uzoraka. Upotrebljeni su svi kemijski elementi i pH_{H2O}. Koncentracije elemenata su transformirane s algoritmom log10. Vrijednost pH_{H2O} nije transformirana. Njene vrijednosti nemaju normalnu raspodjelu ali nemaju ni ekstremno visoke ili niske iznose i zato se log-transformacijom ne postiže promjena u raspodjeli.

Prije izvođenja faktorske analize provjerava se pogodnost podataka za nju (detaljnije u poglavlju 4.4.). U tu svrhu napravljena su dva testa značajnosti korelacijske tablice za FA: Kaiser-Meyer-Olkin test (KMO) i Bartlettov test sfericiteta. Vrijednost **KMO-a** je 0,763 (Tab. 6.15.) i prema KAISER & RICE (1974), ona je dobra (0,7) do vrlo dobra (0,8). **Bartlettov test sfericiteta** ima malu vrijednost < 0,001 (Tab. 6.15.). Mala vrijednost pokazuje jako dobru signifikantnost matrice i podatci su pogodni za faktorizaciju (ako je signifikantnost < 0,05 podatci se mogu korelirati).

Tablica 6.15. *Rezultati testova značajnosti korelacijske matrice*

Kaiser-Meyer-Olkin test (KMO)	0,763
Bartlettov test sfericiteta	< 0,001

U faktorskoj analizi se diferencira zajednička i specifična varijanca, te se izlučeni faktori zasnivaju na zajedničkoj varijanci – **komunalitetu**. Vrijednost komunaliteta može biti između 0 i 1. Što se vrijednost izračunatog komunaliteta više približava vrijednosti 1 on je bolji. U Tablici 6.16. prikazani su početni (inicijalni) i izračunati (ekstrahirani) komunaliteti za pojedine kemijske elemente i pH_{H2O}. Elementi u tablici su sortirani po veličini izračunatog komunaliteta, od najvećeg do najmanjeg. Na vrhu su Ce, Sc, Al, s komunalitetima najbližim 1, a na dnu tablice Re i Se kojima je on najmanji.

Vlastita vrijednost (eigenvalue) je ukupna objašnjena varijanca sa svakim pojedinačnim faktorom. Proizilazi da odluka koliko faktora se zadržava ovisi o veličini vlastite vrijednosti. Početna vlastita vrijednost za prvih **8 faktora** je > 1, a sljedeći faktor 9 ima vlastitu vrijednost 0,99. U skladu s Kaiserovim kriterijem (KAISER, 1960) da samo faktori koji imaju vlastitu vrijednost > 1 objašnjavaju određeni postotak varijance i da će faktor imati negativnu

pouzdanost ako je vlastita vrijednost manja od jedinične vrijednosti (< 1), faktor 9 je zanemaren, kao i svi faktori ispod njega (Tab. 6.17.). Također je prema *scree* dijagramu FA kompozitnih uzoraka optimalno izdvojiti 8 faktora (Sl. 6.35.).

Tablica 6.16. *Početni i izračunati komunalitet u FA*

Broj	Element	Komunalitet	
		Početni	Izračunati
1	**Ce**	1	0,972
2	**Sc**	1	0,960
3	**Al**	1	0,958
4	**Fe**	1	0,941
5	**La**	1	0,941
6	**Ga**	1	0,939
7	**Rb**	1	0,939
8	**Ca**	1	0,930
9	**Sr**	1	0,923
10	**Y**	1	0,910
11	**Co**	1	0,901
12	**Ti**	1	0,898
13	**Na**	1	0,898
14	**Sn**	1	0,894
15	**Zn**	1	0,891
16	**Li**	1	0,888
17	**Cd**	1	0,888
18	**Zr**	1	0,880
19	**Cs**	1	0,877
20	**K**	1	0,876
21	**Bi**	1	0,870
22	**Th**	1	0,869
23	**Hf**	1	0,866
24	**Mo**	1	0,862
25	**Mn**	1	0,862
26	**Tl**	1	0,858
27	**Ni**	1	0,858
28	**Sb**	1	0,849
29	**P**	1	0,845
30	**Ba**	1	0,842
31	**W**	1	0,840
32	**Ag**	1	0,835
33	**Be**	1	0,835
34	**Pb**	1	0,825
35	**Cu**	1	0,823
36	**Mg**	1	0,819
37	**pH_{H2O}**	1	0,818
38	**As**	1	0,787
39	**V**	1	0,764
40	**Nb**	1	0,758
41	**In**	1	0,750
42	**S**	1	0,750
43	**Hg**	1	0,733
44	**Au**	1	0,731
45	**U**	1	0,672
46	**Cr**	1	0,627
47	**Re**	1	0,554
48	**Se**	1	0,544

Postotak objašnjene varijance u izračunatom zbroju kvadriranih opterećenja smanjuje se od faktora 1 (32.83 %) do faktora 8 (2,39 %) (Tab. 6.17.). Kumulativno je s prvih 8 faktora objašnjeno 84,07 % varijance. S ozirom da su faktorska opterećenja rotirana radi lakše interpretacije faktora, postotak objašnjene varijance mijenjao se po pojedinačnim faktorima. On se smanjuje za faktor 1 s 32,83 % na 21,91 % objašnjene varijance, za faktor 2 se isto smanjuje dok se za faktor 3, 4, 5, 6, 7 i 8 povećava postotak objašnjene varijance. Međutim, **ukupni postotak objašnjene varijance** za zadržani broj faktora je i kod nerotiranog i rotiranog zbroja kvadriranih opterećenja isti i iznosi 84,07 %.

Tablica 6.17. *Ukupni postotak objašnjene varijance za zadržan broj faktora*

Faktor	[1]Početna vlastita vrijednost			[2]Izračunati zbroj kvadriranih opterećenja			[3]Rotirani zbroj kvadriranih opterećenja		
	Ukupna	% Varijance	Kumulativni % varijance	Ukupna	% Varijance	Kumulativni % varijance	Ukupna	% Varijance	Kumulativni % varijance
1	15,76	32,83	32,83	15,76	32,83	32,83	**10,52**	**21,91**	**21,91**
2	10,38	21,63	54,45	10,38	21,63	54,45	**8,63**	**17,98**	**39,89**
3	5,14	10,71	65,16	5,14	10,71	65,16	**8,15**	**16,99**	**56,88**
4	2,85	5,93	71,09	2,85	5,93	71,09	**4,17**	**8,69**	**65,57**
5	2,03	4,22	75,32	2,03	4,22	75,32	**3,15**	**6,57**	**72,14**
6	1,83	3,82	79,13	1,83	3,82	79,13	**2,59**	**5,39**	**77,54**
7	1,22	2,55	81,68	1,22	2,55	81,68	**1,63**	**3,40**	**80,93**
8	1,15	2,39	84,07	1,15	2,39	84,07	**1,51**	**3,14**	**84,07**
9	0,99	2,07	86,13						
10	0,80	1,67	87,81						
11	0,66	1,37	89,18						
12	0,57	1,18	90,36						
13	0,48	0,99	91,35						
14	0,46	0,95	92,30						
15	0,37	0,78	93,08						
16	0,33	0,68	93,76						
17	0,31	0,64	94,41						
18	0,29	0,60	95,00						
19	0,27	0,55	95,56						
20	0,22	0,46	96,01						
21	0,20	0,42	96,43						
22	0,16	0,34	96,77						
23	0,15	0,32	97,09						
24	0,15	0,31	97,40						
25	0,13	0,27	97,67						
26	0,13	0,26	97,93						
27	0,11	0,23	98,17						
28	0,10	0,21	98,38						
29	0,10	0,20	98,58						
30	0,08	0,17	98,75						
31	0,08	0,16	98,91						
32	0,07	0,14	99,05						
33	0,06	0,13	99,18						
34	0,06	0,12	99,30						
35	0,05	0,10	99,40						

Tablica 6.17. *Ukupni postotak objašnjene varijance za zadržan broj faktora – nastavak*

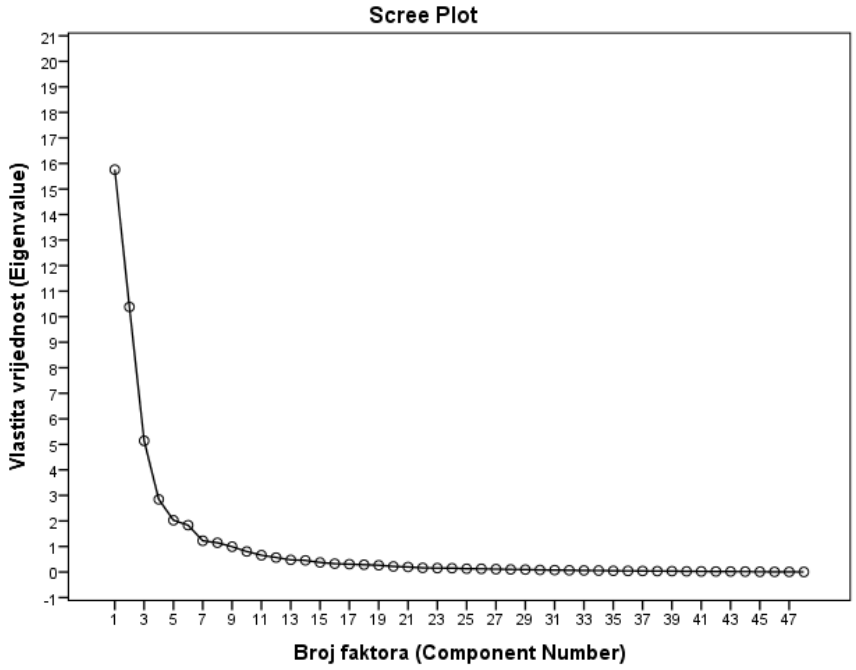
Faktor	[1]Početna vlastita vrijednost			[2]Izračunati zbroj kvadriranih opterećenja			[3]Rotirani zbroj kvadriranih opterećenja		
	Ukupna	% Varijance	Kumulativni % varijance	Ukupna	% Varijance	Kumulativni % varijance	Ukupna	% Varijance	Kumulativni % varijance
36	0,05	0,09	99,49						
37	0,04	0,08	99,57						
38	0,04	0,08	99,65						
39	0,03	0,07	99,72						
40	0,03	0,06	99,77						
41	0,02	0,05	99,82						
42	0,02	0,04	99,87						
43	0,02	0,04	99,91						
44	0,02	0,04	99,94						
45	0,01	0,02	99,96						
46	0,01	0,02	99,98						
47	0,01	0,01	99,99						
48	0,00	0,01	100,00						

Termini iz SPSS softvera:

[1]Initial Eigenvalues;

[2]Extraction Sums of Squared Loadings;

[3]Rotation Sums of Squared Loadings.



Slika 6.35. *Scree dijagram*

Faktori se rotiraju da bi se pojednostavila njihova interpretacija. Rotacija faktora je napravljena po **Varimax** metodi s Kaiser-ovom normalizacijom. Dobivena **faktorska opterećenja** su korelacija između promatranog elementa i pojedinog faktora. Što je veća vrijednost za faktorsko opterećenje promatranog elementa to je veća njihova međusobna relacija. (Tab. 6.18.).

Tablica 6.18. *Rotirana faktorska matrica*

Redni broj	Element	Faktor							
		1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
1	**Mo**	**0,903**	0,164	-0,010	0,042	-0,023	0,010	0,118	-0,052
2	**Zn**	**0,867**	-0,074	0,061	0,235	0,116	0,231	-0,048	-0,074
3	**W**	**0,864**	-0,096	-0,153	0,096	0,224	-0,035	0,004	-0,037
4	**Sn**	**0,832**	0,070	0,014	0,043	0,291	0,259	0,163	0,125
5	**Sb**	**0,808**	-0,198	-0,274	-0,194	0,111	0,128	0,121	-0,013
6	**Cd**	**0,791**	0,059	-0,233	0,334	-0,119	0,273	-0,016	0,063
7	**Mn**	**0,771**	0,288	0,015	0,300	0,220	-0,105	-0,158	0,099
8	**Cu**	**0,767**	0,250	-0,158	-0,181	0,078	0,234	0,151	0,177
9	**Pb**	**0,749**	-0,059	-0,070	0,106	0,193	0,452	-0,012	0,050
10	**Cr**	**0,687**	0,327	0,107	0,057	-0,013	0,001	0,128	-0,128
11	**Fe**	**0,650**	**0,512**	0,377	0,233	-0,188	-0,026	0,157	-0,005
12	**Ba**	**0,638**	0,214	-0,066	0,313	0,515	0,089	0,025	0,111
13	**Ni**	**0,628**	**0,587**	-0,082	0,063	-0,282	0,032	0,167	0,004
14	**Na**	**0,547**	0,130	**-0,515**	0,153	0,522	0,027	0,136	0,028
15	**Bi**	**0,540**	0,416	0,162	0,401	-0,263	0,327	0,197	-0,065
16	**Sc**	0,029	**0,918**	0,138	0,230	0,165	0,001	0,127	-0,028
17	**Y**	0,067	**0,882**	-0,050	0,246	0,251	0,000	0,013	-0,031
18	**Th**	-0,003	**0,849**	0,236	-0,036	0,110	0,001	0,122	-0,255
19	**Zr**	0,155	**0,773**	-0,468	-0,098	-0,110	0,066	-0,117	-0,002
20	**Be**	0,180	**0,734**	0,315	0,346	0,147	-0,079	-0,082	0,102
21	**Co**	0,154	**0,719**	0,256	0,008	-0,430	-0,086	0,263	0,184
22	**Hf**	-0,009	**0,710**	-0,473	0,103	-0,294	-0,049	-0,196	0,020
23	**K**	0,223	**0,680**	-0,319	0,131	0,264	-0,014	-0,152	0,390
24	**Al**	0,035	**0,653**	0,483	0,501	0,212	-0,008	0,027	-0,004
25	**As**	0,476	**0,532**	0,160	0,167	-0,059	0,018	0,457	0,105
26	**V**	0,378	0,486	0,465	0,325	-0,019	-0,045	0,244	-0,039
27	**Ca**	0,109	0,041	**-0,944**	-0,088	0,091	0,042	0,090	0,010
28	**Sr**	0,260	0,005	**-0,863**	0,097	0,294	0,021	0,113	0,047
29	**Mg**	-0,092	0,002	**-0,855**	-0,124	-0,133	0,072	0,105	-0,173
30	**pH_{H2O}**	0,102	0,139	**-0,823**	-0,234	0,074	0,050	0,212	0,060
31	**Ce**	-0,118	**0,502**	**0,728**	0,278	0,309	-0,036	0,041	0,001

Tablica 6.18. *Rotirana faktorska matrica - nastavak*

Redni broj	Element	Faktor							
		1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
32	**Ga**	0,008	**0,524**	**0,681**	0,350	-0,091	-0,011	0,264	0,033
33	**La**	-0,045	0,451	**0,672**	0,309	0,413	-0,026	0,091	-0,097
34	**Nb**	0,129	0,208	**0,642**	0,049	0,249	0,016	0,430	0,192
35	**S**	**0,524**	0,067	**-0,580**	0,229	0,195	0,181	-0,093	-0,052
36	**Rb**	0,068	0,354	**0,555**	**0,553**	0,269	0,007	-0,041	0,349
37	**Cs**	0,268	0,034	0,374	**0,741**	0,260	0,025	0,203	-0,074
38	**Li**	0,083	**0,526**	0,246	**0,702**	0,113	-0,178	-0,023	0,080
39	**Se**	0,280	0,305	-0,065	**0,583**	0,014	0,134	0,077	0,062
40	**Tl**	0,038	0,345	**0,506**	**0,568**	-0,225	0,252	0,209	0,032
41	**In**	0,476	0,155	0,230	**0,543**	-0,134	0,152	-0,075	-0,325
42	**Ti**	**0,554**	0,006	0,116	-0,057	**0,756**	-0,049	0,010	0,015
43	**U**	0,382	0,292	0,004	0,171	**0,579**	0,197	0,105	-0,162
44	**Au**	0,132	-0,042	0,046	-0,055	0,018	**0,821**	0,026	0,180
45	**Ag**	**0,508**	-0,098	-0,083	0,143	0,073	**0,705**	0,001	0,191
46	**Hg**	0,380	0,011	-0,297	0,110	0,012	**0,686**	0,092	-0,094
47	**Re**	0,162	0,027	-0,210	0,105	0,049	0,080	**0,678**	0,058
48	**P**	-0,004	-0,029	0,193	0,010	-0,098	0,307	0,134	**0,828**

Faktorskom analizom dobije se matrica koeficijenata faktorskih bodova. Faktorski bodovi se mogu spremiti kao nove varijable i na temelju njih u GIS-u izgenerirati **geokemijske karte** za pojedine faktore (Tab. 6.19.). Geokemijske karte faktora su kreirane metodom **kriginga**. Nakon analize **(semi)variograma** pojedinog faktora podešeno je izračunato njegovo odstupanje (engl. *nugget*) (Sl. 4.5.). Odstupanje je promijenjeno za faktore: 1, 3 i 8 u vrijednost odstupanja 0,2. Faktori: 2, 4, 5 i 7 imaju vrijednost odstupanja 0,3. Samo faktor 6 ima odstupanje od 0,4. Klase vrijednosti faktorskih bodova za generiranje karata određene su tako da se postigne maksimalna preglednost karata i istaknu najniže i najviše vrijednosti faktorskih bodova jer one upućuju na glavne značajke određenog faktora. Zbog toga su klase u kojima se nalaze najviše i najniže vrijednosti faktorskoh bodova najveće, dok su klase s vrijednostima oko 0, tj. u sredini, najmanje. Od najnižih do najviših vrijednosti korišten je isti raspon boja kao i za karte pojedinačnih elemenata - Spectrum-Full-Bright iz GIS softvera. Za najniže vrijednosti faktorskog boda boja je plava, s njihovim povećanjem boja se mijenja redom u zelenu, zatim žutu i narančastu i na kraju za najviše vrijednosti u crvenu.

Tablica 6.19. *Matrica koeficijenata faktorskih bodova*

Element	Koeficijent faktorskih bodova za faktor							
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
pH_{H2O}	-0,034	0,041	-0,120	-0,031	0,039	-0,007	0,178	0,035
Mo	0,140	-0,007	0,029	-0,063	-0,067	-0,096	0,009	-0,029
Cu	0,092	0,050	0,027	-0,168	0,000	0,032	0,015	0,088
Pb	0,057	-0,013	0,027	-0,032	0,032	0,148	-0,082	-0,012
Zn	0,107	-0,046	0,035	0,023	-0,021	0,022	-0,102	-0,060
Ag	-0,008	-0,008	0,013	0,005	0,009	0,283	-0,074	0,056
Ni	0,088	0,068	-0,003	-0,060	-0,139	-0,050	0,031	-0,002
Co	0,041	0,090	0,024	-0,084	-0,163	-0,071	0,104	0,119
Mn	0,118	-0,004	0,004	0,041	-0,001	-0,145	-0,184	0,103
Fe	0,104	0,030	0,055	-0,031	-0,118	-0,078	0,013	-0,007
As	0,031	0,026	-0,002	-0,020	-0,048	-0,064	0,259	0,047
U	-0,030	0,043	0,006	-0,041	0,202	0,117	0,044	-0,168
Au	-0,067	0,046	0,046	-0,094	0,038	0,413	-0,053	0,010
Th	-0,034	0,168	0,047	-0,177	0,073	0,108	0,028	-0,233
Sr	-0,033	-0,024	-0,157	0,126	0,082	-0,059	0,125	0,048
Cd	0,081	-0,041	-0,038	0,117	-0,112	0,011	-0,075	0,047
Sb	0,116	-0,032	0,013	-0,104	0,002	-0,036	0,046	-0,014
Bi	0,024	0,015	0,003	0,078	-0,130	0,103	0,057	-0,085
V	0,037	0,017	0,041	0,019	-0,039	-0,054	0,108	-0,042
Ca	-0,038	0,013	-0,152	0,061	0,031	-0,019	0,109	0,018
P	-0,015	-0,027	0,011	0,007	-0,048	0,041	0,032	0,545
La	-0,048	0,047	0,074	-0,020	0,153	0,055	0,027	-0,110
Cr	0,100	0,029	0,039	-0,080	-0,043	-0,049	0,020	-0,096
Mg	-0,058	0,020	-0,137	0,057	-0,027	0,038	0,134	-0,117
Ba	0,033	-0,011	-0,020	0,051	0,131	-0,029	-0,029	0,067
Ti	0,058	0,002	0,055	-0,130	0,246	-0,047	-0,025	-0,006
Al	-0,043	0,056	0,021	0,079	0,058	0,028	-0,034	-0,027
Na	0,007	-0,013	-0,089	0,054	0,149	-0,059	0,098	0,018
K	-0,002	0,105	-0,063	-0,010	0,065	-0,041	-0,170	0,274
W	0,128	-0,054	0,002	0,003	0,013	-0,126	-0,036	0,000
Sc	-0,054	0,136	-0,009	-0,039	0,065	0,055	0,031	-0,060
Tl	-0,051	-0,016	0,011	0,169	-0,099	0,104	0,100	-0,017
S	0,017	-0,009	-0,091	0,107	0,027	0,025	-0,077	-0,032
Hg	-0,048	0,022	-0,025	0,009	0,010	0,322	0,022	-0,151
Se	-0,027	-0,028	-0,075	0,228	-0,042	0,001	0,031	0,042
Ga	-0,020	0,028	0,056	0,031	-0,040	0,003	0,131	-0,008
Cs	-0,030	-0,108	-0,026	0,277	0,040	-0,048	0,147	-0,052
Hf	-0,009	0,125	-0,088	0,032	-0,115	-0,008	-0,174	0,034
Nb	-0,007	-0,005	0,082	-0,089	0,093	-0,013	0,260	0,085
Rb	-0,022	-0,014	0,023	0,141	0,054	-0,034	-0,083	0,237
Sn	0,080	-0,010	0,034	-0,079	0,061	0,032	0,038	0,050
Zr	0,000	0,166	-0,052	-0,106	-0,034	0,064	-0,142	-0,017
Y	-0,053	0,136	-0,035	-0,015	0,090	0,051	-0,041	-0,052
Ce	-0,042	0,061	0,084	-0,034	0,118	0,050	-0,020	-0,038
In	0,041	-0,032	0,011	0,161	-0,098	0,049	-0,095	-0,227
Re	-0,056	-0,061	-0,082	0,085	0,018	-0,039	0,510	0,009
Be	0,008	0,086	0,019	0,013	0,024	-0,030	-0,132	0,066
Li	-0,024	-0,010	-0,051	0,244	-0,013	-0,120	-0,038	0,085

U ovom radu su prikazane geokemijske karte prostorne distribucije za 13 potencijalno toksičnih elemenata i vrijednost pH_{H_2O}. Za detaljnu interpretaciju faktora za ostale elemente korišten je Geokemijski atlas Siska (ŠORŠA & HALAMIĆ, 2014).

Zbog malog doprinosa na ukupnu težinu faktora elementi koji imaju faktorsko opterećenje ispod 0,5 najčešće se ne uzimaju u obzir. Međutim, oni mogu dodatno objasniti faktor i zato se dodaju elementima u faktoru, ali se izdvajaju u „zagradu“, koja upućuje na njihov smanjen doprinos faktoru. U „zagradi“ su najčešće dodani elementi s faktorskim opterećenjem od 0,5 do 0,4.

6.3.1. Faktor 1 – antropogeni faktor: Teška industrija

Mo - Zn - W - Sn - Sb - Cd - Mn - Cu - Pb - Cr - Fe - Ba - Ni - Ti - Na - Bi - S - Ag - (In - As - U - Hg - V)

Faktor 1 obuhvaća najveći broj elemenata (Tab. 6.18.; Sl. 6.36.) i intrepretiran je kao antropogeni faktor: teška industrija. Faktorsko opterećenje za **molibden** je najveće i iznosi **0,9034**. Karakteristično za molibden je da on osim u industrijskom dijelu, ima povišenu koncentraciju u tlima i u cijelom urbanom području. Također ga ima i na dijelu poljoprivrednih površina uz Kupu (Sl. 6.27.b.).

Cink, volfram, kositar i antimon imaju slično **faktorsko opterećenje** od **0,8** do **0,9**, razlika je tek u drugoj decimali. **Cink** povećava vrijednost faktorskog boda najviše u južnoj industrijskoj zoni (Sl. 6.33.b.). Geokemijsko ponašanje **volframa** je slično onom od molibdena. Koncentracija volframa samo je u trećini uzoraka iznad detekcijskog limita. On se najviše koristi u metalurgiji za slitine (čelik) i za katalizatore u automobilima. Zato su najveće koncentracije zabilježene u željezari i pored termoelektrane i rafinerije nafte, te uz ceste i pruge u starom dijelu grada. Većina takvih uzoraka uzeta je na naveženom materijalu. Treći element u grupi je **kositar** čija upotreba je uglavnom u industriji za zaštitne prevlake čelika, za izradu legura, u proizvodnji pesticida i slično, te je on prvenstveno vezan za južnu industrijsku zonu.

U skoro cijelom sisačkom području malo je povećan sadržaj **antimona**. To se može povezati s grijanjem na ugljen. Izgaranjem ugljena oslobađa se antimon koji je jako topiv i reaktivan te

se lako veže za aerosole i raspršuje zrakom. Ima široku primjenu kao industrijski metal za izradu legura s olovom, zaštitu cijevi, pumpi i u kemijskoj industriji. Zato je njegov sadržaj u južnom industrijskom području povećan.

Elementi: kadmij, mangan, bakar i olovo imaju **faktorsko opterećenje** od **0,7** do **0,8. Kadmij** je usko povezan s cinkom i dobiva se kao nusproizvod iz zinkove rude. S obzirom da se puno koristi u industriji za Ni-Cd- i Ag-Cd-ijeve baterije, kao žuti pigment, za legure, zaštitne prevlake i slično povećani sadržaji u tlu su u industrijskom području (Sl. 6.22.b.). Skoro isto faktorsko opterećenje ima i **mangan**. Njegova koncentracija u tlima u Sisku je geogenog i antropogenog porijekla. Na Kupskoj terasi ga ima više nego na Savskoj što je posljedica siliciklastičnog geološkog materijala koji se taloži u aluviju rijeke Kupe. Blago povišenje sadržaja zabilježeno je oko kemijske tvornice „HERBOS“ vjerojatno zbog upotrebe mangana u proizvodnji fungicida i ostalih kemijskih proizvoda. Izuzetno visoki sadržaji mangana su zabilježeni na području željezare, rafinerije i termoelektrane. To je očekivano jer je u metalurgiji jako raširena upotreba mangana za proizvodnju čelika i drugih legura, a dodaje se i u goriva.

Povišen sadržaj **bakra** u južnom industrijskom području vezan je za proizvodne procese. U starom Sisku je također povišena njegova koncentracija u tlu i posljedica je prvenstveno kovanja novaca u rimsko doba i industriji u prošlom stoljeću. Na poljoprivrednim površinama, povećane koncentracije bakra mogu biti posljedica raznošenja vjetrom (Polojci) ili upotrebe pesticida (Zgmajne, neke točke na Kupi) (Sl. 6.25.b.). Distribucija **olova** u tlima sisačkog područja vrlo je slična onoj s bakrom, osim uz prometnice gdje je koncentracija olova u tlu povećana, a bakra nije (Sl. 6.30.b.). Bakar i olovo su dominantno antropogenog porijekla.

Faktorsko opterećenje od **0,6** do **0,7** imaju: krom, željezo, barij i nikal. Zbog upotrebe **kroma** u proizvodnji čelika, njegove najveće koncentracije zabilježene su u krugu željezare. Povišeni su sadržaji i oko rafinerije i termoelektrane i na poljoprivrednim površinama u Polojcima. On je pretežito geogenog porijekla u dolinama rijeka Odre i Kupe (Sl. 6.24.b.). Sadržaj **željeza** povišen je u tlima u željezari. Također je povišen uz termoelektranu i rafineriju te oko kemijske industrije „HERBOS“. Nadalje, povećani sadržaji nalaze se na nekim točkama uz Odru i Kupu, gdje je ono geogenog porijekla.

U cijelom urbanom području Siska koncentracije **barija** su malo povišene. U južnom industrijskom području i okolnim naseljima koncentracije barija su značajno povišene (Sl. 6.21.b.). Ekstremne koncentracije **nikla** u tlima u željezari i uz rafineriju i termoelektranu su očekivane, jer nikal ima široku primjenu u industriji. Također su povišene koncentracije oko kemijske industrije „HERBOS“. Malo povišeni sadržaji u aluvijalnim tlima uz rijeke Odru i Kupu su geogenog porijekla (Sl. 6.28.b.).

Grupa elemenata s vrijednošću **faktorskog opterećenja** od **0,5** do **0,6** obuhvaća: titanij, natrij, bizmut, sumpor i srebro. Sadržaj **titanija** u poljoprivrednim tlima je nizak. U naseljenom području je nešto viši dok je najviši u južnoj industrijskoj zoni. S obzirom na upotrebu titanija kao bijelog pigmenta i u proizvodnji legura navedena distribucija u tlima je očekivana. Upotreba **natrija** u industriji je raznolika (rafinerija, metalna, kemijska i druge industrijske grane), te je zbog toga njegov sadržaj u tlima povećan u južnom industrijskom području i oko kemijske industrije „HERBOS“ na sjeveru. Također su povećani i sadržaji uz ceste, vjerojatno zbog zimskog posipavanja cesta sa soli.

Bizmut ima povećanu koncentraciju u industrijskoj zoni na jugu i oko kemijske tvornice „HERBOS“ na sjeveru zbog upotrebe za izradu legura, stakla, keramike i slično. U ruralnom području njegovo nakupljanje je pospješeno upotrebom mineralnih gnojiva. Također, se raspršuje u zrak sagorijevanjem ugljena i drugih fosilnih goriva. **Sumpor** se u okoliš uglavnom raspršuje putem zraka. Njegova upotreba u industriji je velika jer se koristi za dobivanje sumporne kiseline, u proizvodnji nafte i plina, fungicida, i slično. Anomalno visoki sadržaj sumpora zabilježen je na području u željezare, rafinerije i termoelektrane. Takve koncentracije sumpora su i na poljoprivrednim površinama do 1 km sjeverno od rafinerije i termoelektrane zbog prijenosa sumpora vjetrom. U cijelom Sisku su zbog upotreba fosilnih goriva za grijanje malo povišene koncentracije ovog elementa.

Zadnji element ove grupe je **srebro**. Njegovi anomalno visoki sadržaji zabilježeni su na tri područja u Sisku. U starom Sisku, gdje srebro potječe još iz antičkog doba, prvenstveno iz kovnica novca. Drugo područje je južna industrijska zona gdje se srebro koristilo u metalurgiji, ili se oslobađalo izgaranjem fosilnih goriva. Treće područje je poljoprivredno područje sjeverno od termoelektrane i rafinerije gdje je srebro donešeno vjetrom iz dimnjaka navedenih pogona. Cijelo urbanizirano područje ima blago povišene sadržaje srebra u tlima

zbog dugotrajne naseljenosti i odlaganja kućnog otpada, razvijene industrije, grijanja kućanstava na ugljen i slično. Ruralno područje ima niske koncentracije srebra u tlu.

Skupina elemenata u „zagradi“ ima **faktorsko opterećenje** od **0,4** do **0,5** (indij i arsen) i **0,3 - 0,4** (uranij, živa i vanadij). Prvi element je **indij** koji se rado adsorbira na Fe - Mn oksi-hidrokside i zato ga ima u aluvijalnim sedimentima rijeka Odre, Kupe i Save koji su bogati ovim spojevima. S obzirom da je asociran s Fe rudnim mineralima, koji se koriste u metalurgiji ekstremno, visoki sadržaji indija su registrirani u željezari. Također, ekstremni sadržaj ovog elementa je u tlima oko termoelektrane te vjerojatno potječe od izgaranja fosilnih goriva u termoelektrani. Postoji mogućnost da dio indija potječe i od spaljivanja raznovrsnog otpada (medicinski i drugi) u termoelektrani.

Arsen je sličnog geokemijskog ponašanja kao i fosfor. On ima široku primjenu u industriji. Njegovi produkti se rabe za proizvodnju pesticida, sredstava za zaštitu drveta, izradu legura i slično. U okoliš može dospjeti i izgaranjem ugljena. Ima povišene koncentracije u tlima u željezari, oko termoelektrane i rafinerije, kemijske industrije „HERBOS“ i na nekim poljoprivrednim površinama (Sl. 6.20.b.). U području istraživanja ekstremne koncentracije **uranija** su u tlima u južnoj industrijskoj zoni i oko kemijske tvornice „HERBOS“ u starom Sisku. Pošto se ovaj element rado veže na organsku materiju i fosfor, on je raspršen po cijelom urbanom području Siska izgaranjem fosilnih goriva za grijanje kućanstava.

Prostorna raspodjela **žive** pokazuje njenu dugotrajnu upotrebu u ljudskoj civilizaciji, a temeljem toga ima je na području nekadašnje rimske Siscie. U kemijskoj industriji „HERBOS“ se nakon drugog svjetskog rata proizvodila živa što je uzrokovalo njenu povećanu koncentraciju u tlima oko tvornice. Živa ima povišene sadržaje i u tlima oko rafinerije i termoelektrane zbog izgaranja ugljena i nafte iz tih industrijskih postrojenja te na poljoprivrednim površinama u Polojcima gdje je dispergirana vjetrom (Sl. 6.26.b.).

Povećan sadržaj **vanadija** oko termoelektrane i dijelom rafinerije posljedica je izgaranja nafte i mazuta. Za njega je karakteristično da se ne raspršuje vjetrom na veće udaljenosti, nego ostaje u krugu od maksimalno 200 – 300 m oko dimnjaka onečišćivača (Sl. 6.32.b.). Koristi se za izradu legura te je njegova koncentracija u željezari povišena. Povećani sadržaji vanadija mogu biti i na područjima s povećanim sadržajem Fe - Mn oksida i glina jer se on veže na njih. Na poljoprivrednim površinama, u tlo se može unijeti upotrebom pesticida.

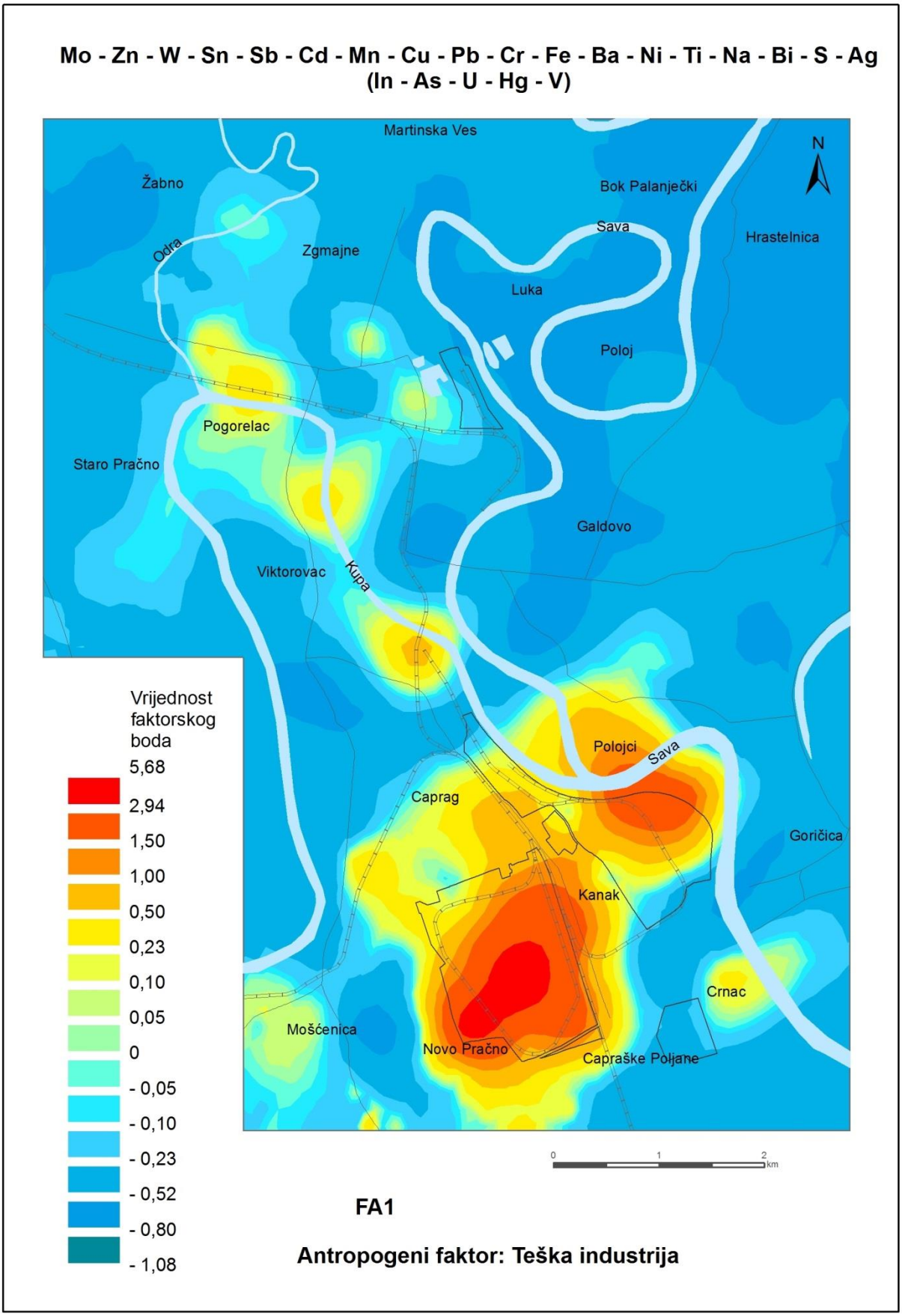
Faktor 1 je antropogeni faktor s najvišim vrijednostima faktorskih bodova do maksimalnih 5,68 u južnoj industrijskoj zoni. Najviše su vrijednosti u krugu željezare, dijela rafinerije uz termoelektranu, termoelektrane i okolnim naseljima Kanaku, Capragu, Novom Pračnom i Crncu. Ovakva distribucija najvećeg faktorskog optrećenja koje je u obliku elipse, s dužim promjerom smjera JZ - SI poklapa se sa najitenzivnijim smjerom puhanja vjetrova u sisačkom području (Sl. 3.6.). Povećana je i faktorska vrijednost elemenata na sjeveru u antičkom dijelu grada i uz staru cestu i prugu uz rijeku Kupu, na jugozapadu u Mošćenici te na jugoistoku u riječnoj luci u naselju Crnac.

Od 13 PTE-a istraživanih u ovom radu, 11 se nalazi u prvom faktoru. Samo kobalt i talij nisu u faktoru teške industrije. Najveći faktorski bod koji iznosi od 1 do maksimalnih 5,68 utvrđen je u željezari, oko termoelektrane i u dijelu rafinerije uz termoelektranu.

Raspon faktorskih bodova od 0,1 do 1 nalazi se u luci Crnac i u naseljima Kanak, Caprag i Capraške Poljane koja su smještena uz industrijska postrojenja te na poljoprivrednim površinama sjeverno-sjeverno istočno od rafinerije i termoelektrane do udaljenosti od 1 do 2 km zbog raspršenja vjetrom. Iste faktorske bodove imaju i područja uz Kupu na sjeveru, kao posljedicu prometa i razvijene industrije krajem 19. stoljeća i početkom 20. stoljeća (ČAKŠIRAN, 2011).

Iste ili malo smanjene faktorske bodove (raspon 0 - 0,5) ima stari Sisak, kemijska industrija „HERBOS“ i podrčje Mošćenice na jugozapadu. U starom Sisku teški metali su akumulirani u tlu zbog dugotrajne naseljenosti. U Mošćenici se teški metal prvenstveno vežu na organsku tvar. Najniži faktorski bodovi, ispod 0 utvrđeni su na svim ruralnim područjima te u urbanim područjima bez teške industrije.

Na temelju navedenog može se zaključiti da je faktor 1 antropogeni. Elementi iz faktora 1 upotrebljavaju se u metalurgiji, kemijskoj industriji, oslobađaju izgaranjem nafte, mazuta, ugljena i spaljivanjem otpada, zatim iz ispušnih plinova vozila, guma i kočnica uz ceste i pruge, iz kućnog otpada, otpadnih voda i slično. Najveće faktorsko opterećenje imaju elementi (varijable) koji su povezani s antropogenim onečišćenjem iz teške industrije te se zato faktor 1 može interpretirati kao **Teška industrija**.



Slika 6.36. *Prostorna raspodjela vrijednosti faktorskih bodova za faktor 1*

6.3.2. Faktor 2 – geogeno-antropogeni: Aluvijalno-industrijski faktor Sc - Y - Th - Zr - Be - Co - Hf - K - Al - Ni - As - Li - Ga - Fe - Ce - (V - La - Bi)

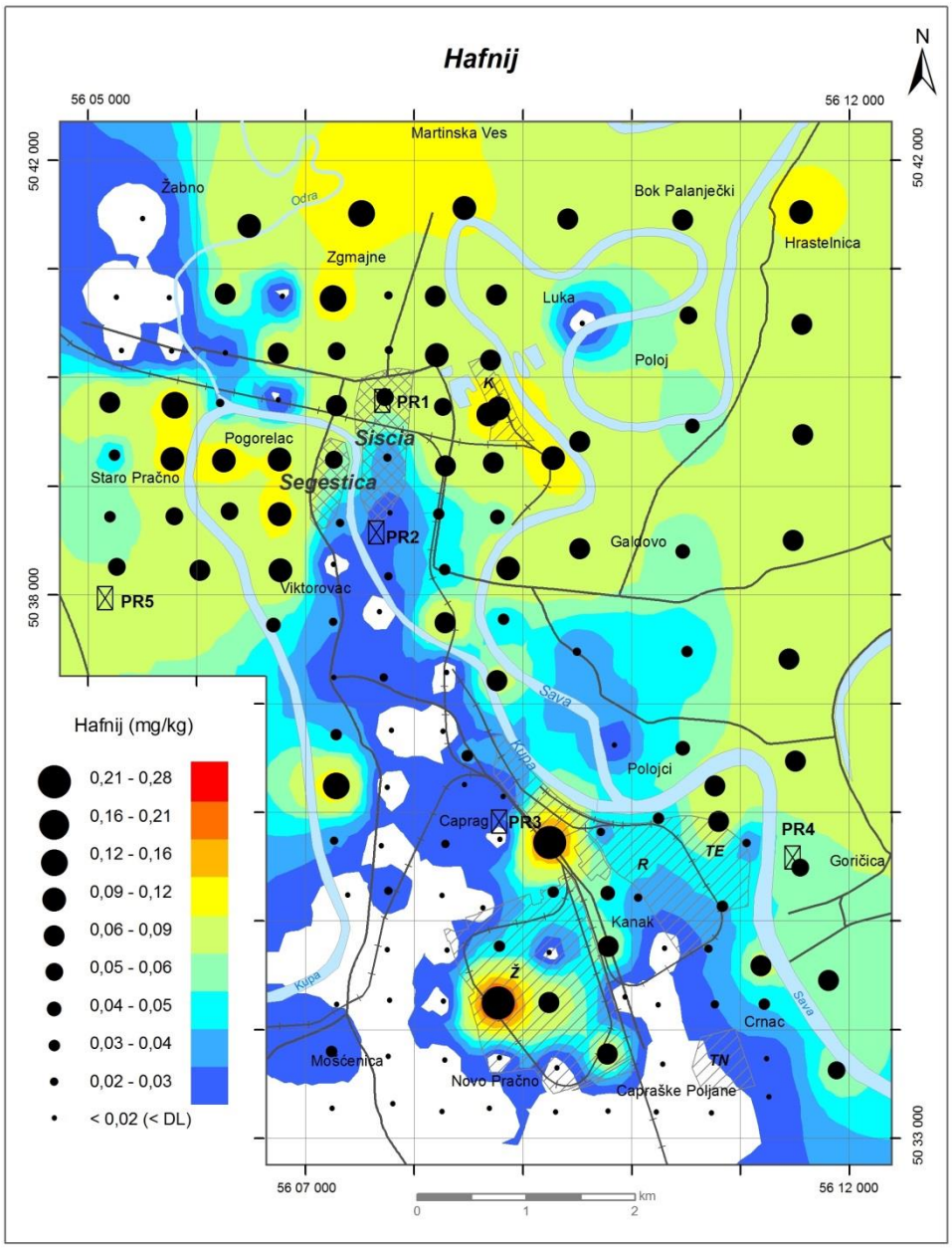
Faktor 2 sadržava elemente koji su geogenog i/ili antropogenog porijekla. Elementi u ovom faktoru imaju povišene koncentracije u aluvijalnim sedimentima rijeka Kupe i Odre, južnom industrijskom području iz njega su raspršeni vjetrom istočno od naselja Galdovo i Hrastelnica, te u starom Sisku, posebno oko kemijske tvornice „HERBOS“ (Tab. 6.18.; Sl. 6.38.).

Najveće faktorsko opterećenje ima **skandij** koje iznosi **0,918**. Skandij je antropogenog porijekla u navedenim industrijskim zonama, a pretežito geogenog porijekla u aluvijalnim sedimentima rijeka Kupe i Odre. **Faktorsko opterećenje 0,8 - 0,9** imaju samo dva elementa: **itrij** i **torij**. Njihova prostorna raspodjela je vrlo slična. Antropogeni su u industrijskim zonama, a pretežito geogeni u aluviju rijeka Kupe i Odre.

U grupi elemenata s **faktorskim opterećenjem** od **0,7** do **0,8** su cirkonij, berilij, kobalt i hafnij. **Cirkonij** i **berilij** imaju skoro identičnu prostornu distribuciju u tlima sisačkog područja. Njihov sadržaj je povišen u južnoj industrijskoj zoni i oko tvornice „HERBOS“. U dolini rijeka Kupe i Odre su geogenog porijekla. **Kobalta** u tlima na istraživanom području nema u značajnijim koncentracijama. Ima ga u blizini rafinerije na jugu i kemijske industrije na sjeveru. U aluvijalnim naslagama rijeka Kupe i Odre također su povećane koncentracije kobalta koje su geogenog porijekla.

Četvrti element ove skupine je **hafnij**. Koncentracija hafnija u tlima je niska i u trećini uzoraka ona je bila ispod detekcijskog limita (< 0,02 mg/kg). Geogeni cirkonij i hafnij nalaze se u cirkonu koji zlatotopka u potpunosti ne otapa. Vjerojatno je to razlog da su koncentracije ovih elemenata u tlu jako niske. Za potrebu interpretacije faktora 2 izgenerirana je geokemijska karta hafnija (Sl. 6.37.). Ona zbog navedenog vjerojatno prikazuje niže sadržaje hafnija u tlu. Površine na karti gdje su sadržaji hafnija niži od DL nisu obojana. Područje s niskim sadržajem hafnija se poklapa s područjem prostiranja kopnenog lesa (Sl. 3.5., kronostratigrafska jedinica *l*) na jugu te na sjeveru u području Žabnog, na sedimentima terasa koji su građeni od siltova, pijesaka i šljunaka (Sl. 3.5.), kronostratigrafska jedinica *a1*. Ovakva raspodjela poremećena je antropogenim unosom hafnija u tla u južnoj industrijskoj zoni gdje je u području željezare zabilježena njegova ekstremna koncentracija 0,28 mg/kg i

kod rafinerije 0,22 mg/kg. Njegovi povišeni sadržaji u području starog Siska i kemijske industrije „HERBOS“ također su antropogenog porijekla. U aluvijalnim sedimentima rijeka Kupe i Odre hafnij je geogenog porijekla. S obzirom da se hafnij često nalazi u mineralima cirkonija, cirkonu ($ZrSiO_4$)i badeleitu (ZrO_2), njegova prostorna raspodjela je slična kao kod cirkonija.



Slika 6.37. *Prostorna raspodjela hafnija*

Grupa elemenata s **faktorskim opterećenjem** od **0,6** do **0,7** obuhvaća samo dva elementa: kalij i aluminij. Sadržaj **kalija** u tlima istraživanog područja pretežito je geogenog porijekla. Antropogeni kalij nalazi se samo u željezari i kemijskoj industriji „HERBOS“. U aluvijalnim

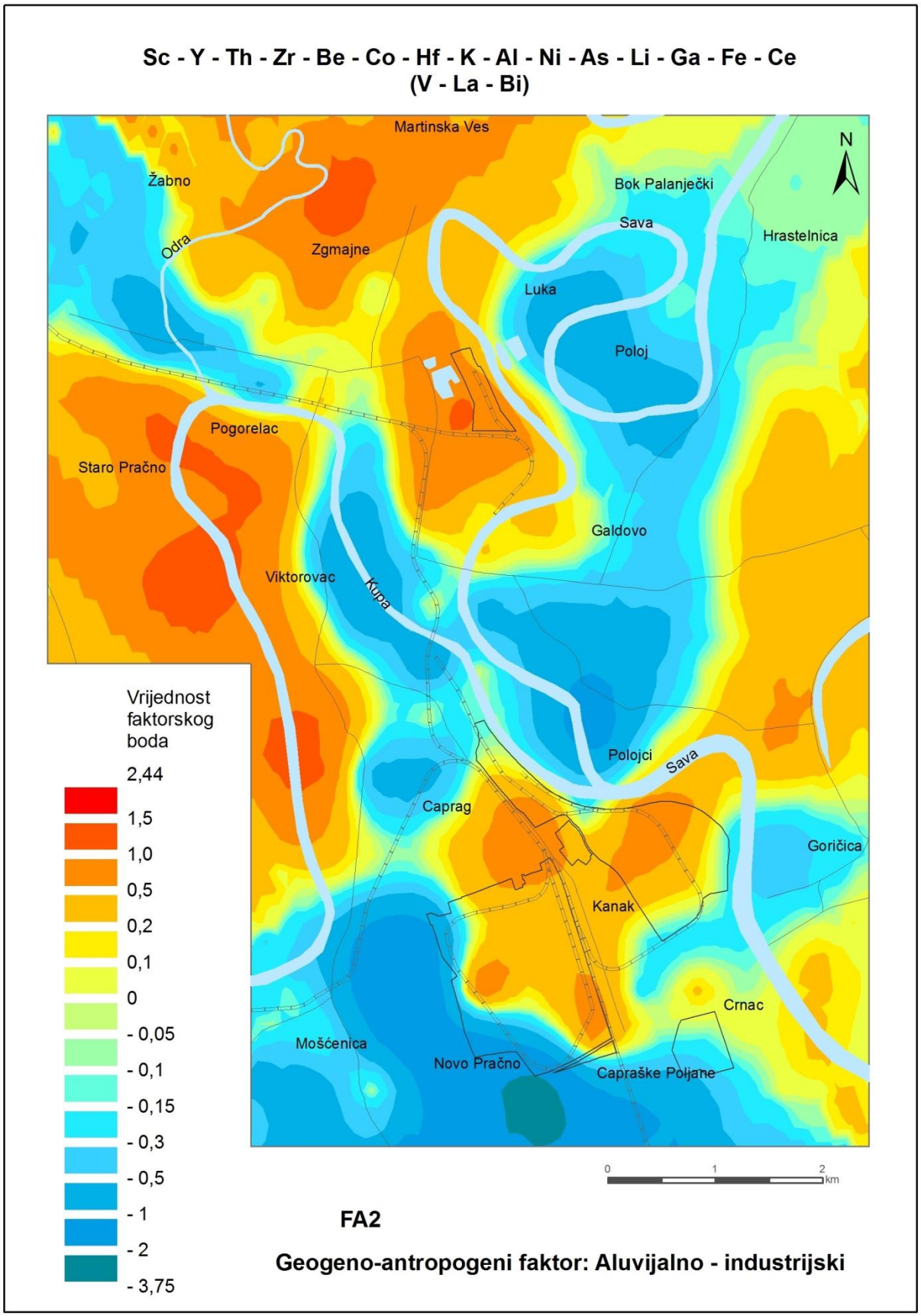
sedimentima rijeka Kupe i Odre, kalij je adsorbiran na minerale glina ili potječe iz tinjaca i drugog siliciklastičnog matičnog materijala donešenog tim rijekama i istaloženog na poplavnoj ravnici. Upotreba **aluminija** u metalurgiji i kemijskoj industriji vidljiva je i iz povećanih sadržaja ovog elementa u tlu u tim industrijskim pogonima. Na području aluvija rijeka Kupe i Odre, koncentracija aluminija u tlu je isto veća nego u području aluvija rijeke Save. Aluvij rijeka Kupe i Odre izgrađen je pretežito od silicikalastičnog materijala, dok je aluvij rijeke Save izgrađen pretežito od karbonatnog materijala.

Velika skupina od šest elemenata ima **faktorsko opterećenje** od **0,5** do **0,6**. To su elementi: nikal, arsen, litij, galij, željezo i cerij. **Nikal** i **arsen** se nalaze i u faktoru 1 (Sl. 6.36.). **Litij** je antropogenog porijekla na području željezare i kemijske tvornice „HERBOS“, a pretežito geogenog porijekla u dolinama rijeka Odre i Kupe. Sljedeći metal u ovoj skupini je **galij.** On je pretežito geogen i nalazi se u aluviju rijeka Kupe i Odre. **Željezo** se također nalazi i u faktoru 1. Zadnji pripadnik ove skupine je **cerij**. Prema karti prostorne raspodjele on je vezan isključivo za dolinu rijeka Kupe i Odre gdje je pretežito geogen. U južnoj industrijskoj zoni povišeni sadržaji cerija povezani su s industrijskom aktivnošću.

Značajkama faktora 2 pridonose i elementi u „zagradi“: vanadij, lantan i bizmut, iako je njihovo **faktorsko opterećenje** od **0,4** do **0,5**. Vanadij i bizmut pripadaju i faktoru 1. Za lantan je karakteristično geogeno porijeklo u aluviju rijeka Kupe i Odre, dok on ima jako niske koncentracije u aluviju rijeke Save. U južnoj industrijskoj zoni su mu koncentracije malo povišene i tu je antropogen.

Na vrijednost faktorskog boda u faktoru dva utječu i geogeni i antropogeni čimbenici. Vrijednosti faktorskih bodova od 0 do 2,44 raspodijeljeni su na tri područja. Prvo je pod antropogenim utjecajem industrije u južnoj industrijskoj zoni i poljoprivrednim površinama na suprotnoj obali rijeke Save. Drugo je antropogeno - geogeno u starom Sisku, oko tvrnice „HERBOS“ i poplavna ravnica rijeke Odre. Treće područje je pretežito geogeno i obuhvaća aluvij rijeke Kupe.

Faktorski bodovi manji od 0 do –3,75 su u poplavnim ravnicama rijeka Save, Kupe i djelomično Odre te na jugu od područja Mošćenice preko naselja Novog Pračnog do Capraških Poljana. S obzirom na dvojak utjecaj na faktor 2, i antropogen i geogen, on se može interpretirati kao **Aluvijalno - industrijski.**



Slika 6.38. *Prostorna raspodjela vrijednosti faktorskih bodova za faktor 2*

6.3.3. Faktor 3 – geogeni faktor: Kupa i Odra - Sava

–Ca - –Sr - –Mg - –pH - Ce - Ga - La - Nb - –S - Rb - –Na - Tl

(Al - –Hf - –Zr - –V)

Faktor 3 je geogeni faktor na kojem je vidljiva razlika između karbonatne poplavne ravnice rijeke Save i siliciklastičnih rijeka Kupe i Odre. Na „prijelazu“ iz jedne u drugu poplavnu ravnicu nalaze se urbana i industrijska područja koja utječu na granicu prijelaza. Iako je ovo pretežito geogeni faktor, ipak postoji mali antropogeni utjecaj na njega (Tab. 6.18.; Sl. 6.39.).

Najveće **faktorsko opterećenje** u ovom faktoru ima **kalcij** u iznosu od **–0,944**. Jasno se razlikuju dva područja prostorne raspodjele kalcija. Sadržaj kalcija povećan je u tlima na aluviju rijeke Save koji je karbonatan te u urbanom i industrijskom području. Sadržaji kalcija su mali u tlima na aluviju rijeka Kupe i Odre zbog siliciklastičnog materijala koji su donosile i taložile te rijeke.

Faktorsko opterećenje od **–0,8** do **–0,9** imaju elementi stroncij i magnezij te pH vrijednost suspenzije tla mjerena u vodi. **Stroncij** je također vezan na karbonate i ima skoro istu prostornu raspodjelu kao i kalcij. Sljedeći element koji ima slično geokemijsko ponašanje i prostornu raspodjelu kao kalcij i stroncij je **magnezij**. Vrijednosti pH_{H2O} pokazuju da se na tri četvrtine površine istraživanog područja nalaze neutralna do blago alkalična tla. Tla na poljoprivrednom zemljištu na aluviju rijeke Kupe su slabo kisela i kisela, a u području Mošćenice jako kisela (Sl. 6.19.a.).

Samo element cerij ima **faktorsko opterećenje** od **0,7** do **0,8**. On je imao i faktorsko opterećenje 0,5 u FA2. Na njegovoj karti prostorne raspodjele razlikuju se dvije geogene cjeline: siliciklastični aluvij rijeka Kupe i Odre te karbonatni sedimenti rijeke Save. Galij, lantan i niobij imaju **faktorsko opterećenje 0,6 - 0,7**. Sadržaji u tlima sva tri elementa su različiti u aluviju rijeka Kupe i Odre te rijeke Save. **Galij** i **lantan** pripadaju i FA2 s faktorskim opterećenjima 0,52 i 0,45. **Niobij** je u istraživanom području pretežito geogen. Vezan je za aluvij rijeka Kupe i Odre zbog njihovog siliciklastčnog sastava. Antropogen je u tlima uz prometnice gdje je dospio iz goriva automobila.

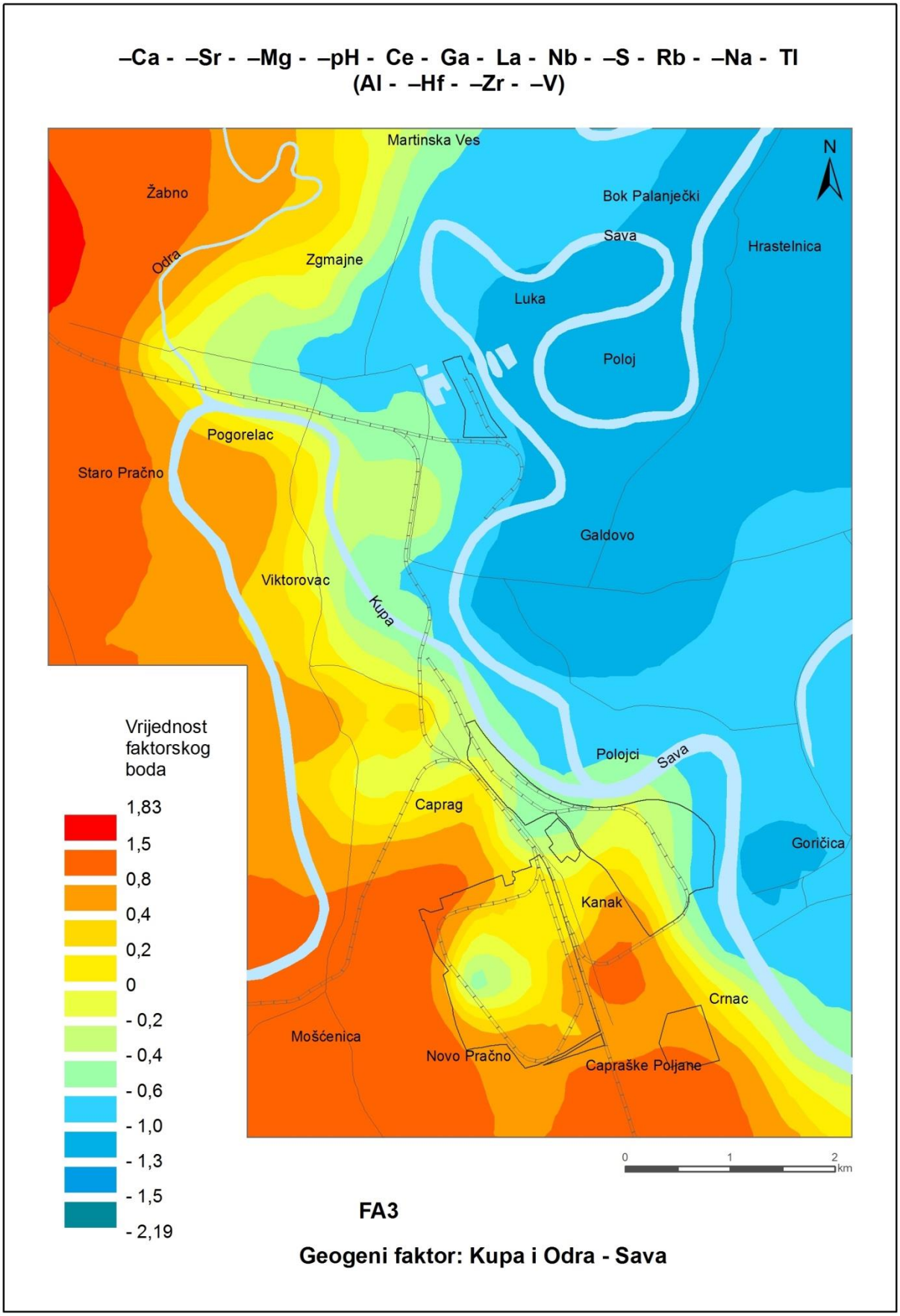
Faktorsko opterećenje od **–0,5** do **–0,6** ili od **0,5** do **0,6** imaju elementi: sumpor, rubidij, natrij i talij. **Sumpor** se nalazi i u FA1 gdje ima slično faktorsko opterećenje 0,5 (Tab. 6.18.).

Rubidij ima povećane koncentracije na području aluvija rijeka Kupe i Odre jer je vezan za siliciklastičnu podlogu, a antropogen je oko industrijskih postrojenja. **Natrij** pripada svim trima faktorima sa sličnim faktorskim opterećenjima: u FA1 ono iznosi 0,55, u FA3 –0,52 i u FA5 0,52. S obzirom da se objašnjena ukupna varijanca smanjuje od FA1, iako ovaj element ima slična opterećenja u sva tri faktora, njegov najjači utjecaj je u FA1. Prostorna raspodjela natrija pretežito je posljedica njegovog antropogenog unosa u tlo. **Talij** je prema Programu trajnog motrenja tala Hrvatske (MESIĆ i dr., 2008) potencijalno toksičan element. Njegovo porijeklo u Sisačkom području je dvojako. Koncentracije talija u tlu koje su povišene u aluviju rijeka Kupe i Odre su geogenog porijekla u industrijskim zonama, uz prometnice i na poljoprivrednim površinama on je antropogen (Sl. 6.31.b.).

Manje **faktorsko opterećenje (**od **–0,4** do **–0,5** ili od **0,4** do **0,5)** imaju izdvojeni elementi u „zagradi“: **aluminij**, **hafnij**, **cirkonij** i **vanadij**. Elementi Al, Hf i Zr pripadaju i FA1 s visokim faktorskim opterećenjima za Al 0,65, za Hf 0,71 i za Zr 0,77. Vanadij pripada još i faktorima 1 i 2 gdje ima faktorsko opterećenje 0,38 i 0,49. Njihov utjecaj u ovom faktoru je minimalan.

Faktor 3 najjasnije pokazuje utjecaj geološke podloge istraživanog područja na kemijsku raspodjelu elemenata u tlu. Vrijednost faktorskog boda > 0 ima područje aluvija rijeka Kupe i Odre. Siliciklastični materijal koji je donešen rijekama Kupom i Odrom i istaložen na njihovim poplavnim ravnicama ima povišen sadržaj Ce, Ga, La i Nb, Rb, Tl, Al i V. Vrijednost pH_{H2O} mu je, osim u nekoliko točaka, ispod medijana (Tab. 6.11.a., Sl. 6.19.a.).

Vrijednost faktorskog boda < 0 ima područje aluvija rijeke Save. Poplavna ravnica rijeke Save je nastala odlaganjem karbonatnog materijala donešenog rijekom. Savski aluvij ima povišene koncentracije Ca, Sr i Mg. pH_{H2O} vrijednost je viša od medijana. Elementi s manjim faktorskim opterećenjem, ali pretežito antropogenog porijekla su S, Na, Tl, Zr i V. Njihov povišen sadržaj u tlima u urbanom području, a posebno u južnoj industrijskoj zoni mijenjaju prirodnu granicu između navedene dvije geogene cjeline. Prijelaz iz jedne cjeline u drugu ima vrijednost faktorskog boda od –0,4 do 0,2. Na faktor 3 najviše utječu rijeke i zato je on geogeni faktor koji se može nazvati: **geogeni faktor Kupa i Odra - Sava**.



Slika 6.39. *Prostorna raspodjela vrijednosti faktorskih bodova za faktor 3*

6.3.4. Faktor 4 – antropogeno - geogeni faktor: Industrija - poplavna ravnica Cs - Li - Se - Tl - Rb - In - Al - (Bi)

Antropogeni i geogeni utjecaji imaju skoro podjednak značaj u faktoru 4. Pretežito antropogeni utjecaji su na području željezare, oko termoelektrane, u starom Sisku, oko kemijske tvornice „HERBOS“ te na dijelu poljoprivrednog zemljišta, a pretežito geogeni u dijelu aluvija rijeka Kupe, Odre i Save. Za razliku od prva 3 faktora, broj elemenata s visokim faktorskim opterećenjem u njemu je znatno manji (Tab. 6.18.; Sl. 6.40.).

Najveće **faktorsko opterećenje** od **0,7** do **0,8** imaju cezij i litij. **Cezij** je geogen u aluvijalnim sedimentima rijeka Kupe i Odre, a antropogen u južnoj industrijskoj zoni i na sjeveru oko kemijske industrije „HERBOS“. Prostorna raspodjela **litija** je slična kao i kod cezija.

Elementi s **faktorskim opterećenjem** od **0,5** do **0,6** su selenij, talij, rubidij, indij i aluminij. **Selenij** je jedan od rijetkih elemenata koji ima niže koncentracije u urbaniziranom području od onih u ruralnom. Njegove više koncentracije na poljoprivrednim površinama povezane su s upotrebom pesticida i umjetnih gnojiva. Također su povišeni sadržaji selenija u tlu u industrijskim dijelovima na jugu i oko kemijske industrije na sjeveru. **Talij** i **rubidij** imaju također faktorsko opterećenje od 0,5 u FA3. Oni su vezani za siliciklastične sedimente i industriju. Četvrti element s faktorskim opterećenjem od 0,5 je **indij**. On se nalazi, također, u antropogenim faktorima FA1 i FA8. Njegove visoke anomalne vrijednosti vezane su za južnu industrijsku zonu. Element **aluminij** nalazi se, osim u FA4, i u geogenim faktorima FA2 i FA3. Njegov najveći utjecaj je FA2 gdje mu je faktorsko opterećenje najveće i iznosi 0,65.

Izdvojen element u „zagradi“ s **faktorskim opterećenjem** od **0,4** je bizmut. **Bizmut** je na području Siska pretežito antropogen i nalazi se još u faktorima FA1 i FA2. Njegova koncentracija u tlu je ekstremno visoka oko termoelektrane. U ovom faktoru je dijelom i geogenog porijekla u siliciklastičnim aluvijalnim sedimentima rijeka Kupe i Odre.

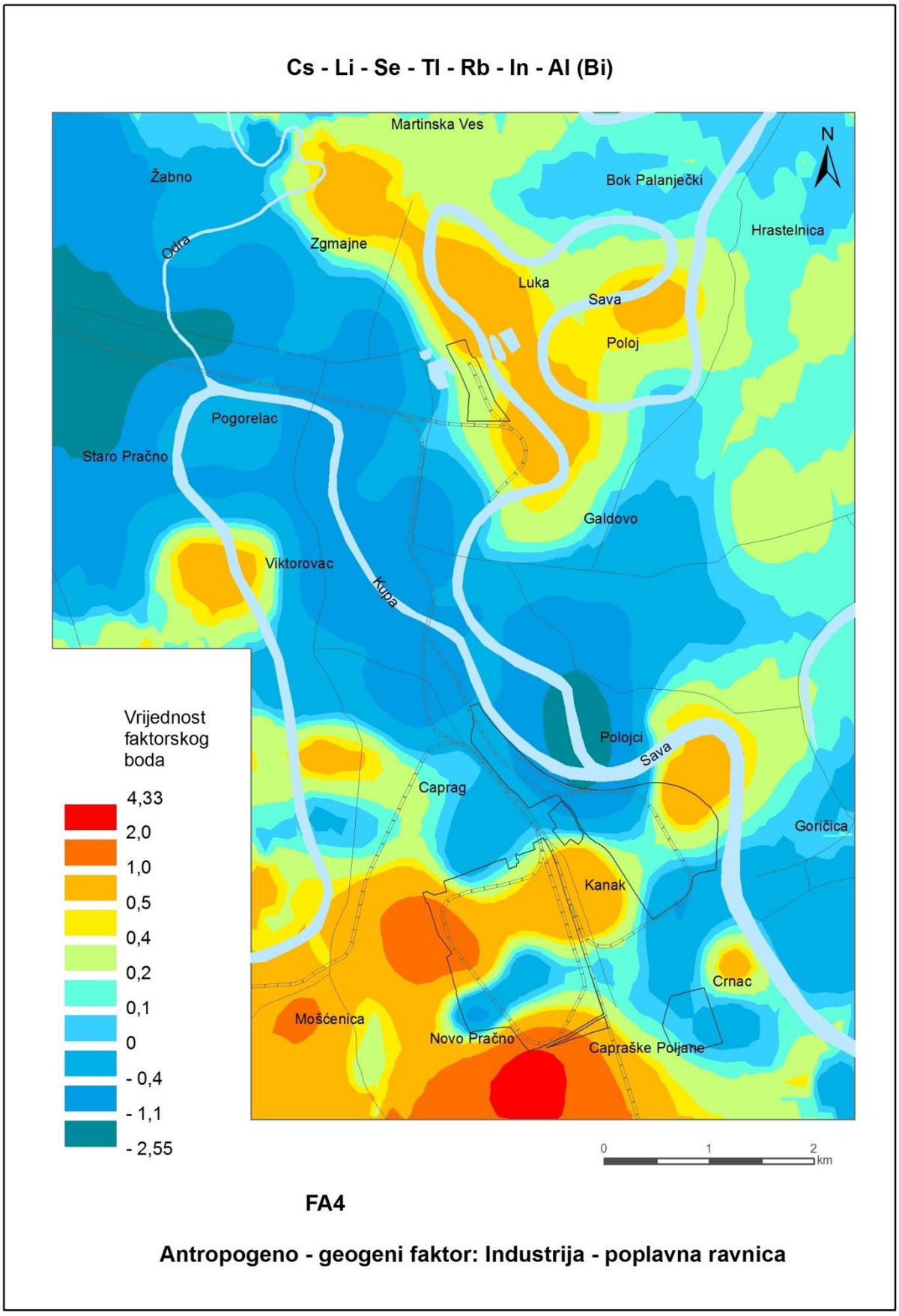
Ekstremno visoka vrijednost faktorskog boda od 2,0 do 4,33 je južnije od željezare, rafinerije i termoelektrane. Značajan doprinos tome daju Cs, Li i Rb koji dijelom imaju geogeno porijeklo iz prapora, a dijelom su antropogeni i potječu iz navedenih industrijskih postrojenja.

Visoka vrijednost faktorskog boda od 0,4 do 2,0 zabilježena je u tri područja. Prvo područje je industrijsko na jugu i to u krugu željezare i oko termoelektrane. U njemu je povišenje faktorskog boda posljedica antropogenog unosa elemenata iz industrijskih pogona. Drugo područje s visokim faktorskim bodom prostire se od Martinske Vesi prema jugoistoku do Poloja i na jug prema Galdovu. Ono je najvećim dijelom smješteno u velikom meandru rijeke Save, na pretežito poljoprivrednom zemljištu gdje je zbog upotrebe pesticida i umjetnih gnojiva blago povećana koncentracija Se. U južnom dijelu tog područja, u kemijskoj industriji „HERBOS“ i južno od nje, u meandru rijeke Save povećane su koncentracije Li, Se, In i Bi. Na tom području su se početkom stoljeća još nalazili: jodno liječilište, staklana, tvornica sumporne kiseline i galice i ciglana (ČAKŠIRAN, 2011) te navedeni elementi vjerojatno dijelom potječu iz njih. Treće područje je na rijeci Kupi, na lokacijama uzorkovanja Kupa 1 i Kupa 2 gdje je vrijednost faktorskog boda isto od 0,4 do 2,0. Ono ima također povišen sadržaj svih elemenata iz faktora 4. Oni su na ovom području pretežito geogenog porijekla, a dijelom i antropogenog porijekla zbog taloženja iz zraka i upotrebe pesticida i umjetnih gnojiva.

Područja s vrijednošću faktorskog boda od 0,1 do 0,4 su prijelazna, sa srednjim koncentracijama elemenata u tlu. Jedino takvo veće područje je na poljoprivrednim površinama južno od naselja Hrastelnice i pruža se skoro do Goričice.

Najniža vrijednost faktorskog boda je u dolinama rijeka Kupe i Odre te dijelom rijeke Save s faktorskim bodom od 0,1 do –2,55. Vrijednost faktorskog boda se povećava s povećanjem udaljenosti od riječnih korita, osim na području sjeverno od Starog Pračna, gdje je faktorski bod jako nizak i kreće se od –1,1 do –2,55.

Povišene koncentracije elementa u FA4 na praporu su povezane s geološkom podlogom, u industrijskom dijelu s antropogenim utjecajem, a na poljoprivrednim površinama s upotrebom pesticida i mineralnih gnojiva. Oni imaju najniže koncentracije uz rijeke i slijedom toga najnižu vrijednost faktorskog boda. Faktor 4 može se zbog navedenog interpretirati kao antropogeno – geogeni, a nazvati: **Industrija - poplavna ravnica**.



Slika 6.40. *Prostorna raspodjela vrijednosti faktorskih bodova za faktor 4*

6.3.5. Faktor 5 – geogeni faktor: Prapor

Ti - U - Na - Ba - (–Co - La - Ce)

Svi elementi s višom vrijednošću faktorskog opterećenja, koji su u ovom faktoru Ti, U, Na i Ba, imaju i visoke vrijednosti u antropogenom FA1. Elementi u „zagradi“ pripadaju i geogeno - antropogenom FA2, a La i Ce i geogenom faktoru 3 (Tab. 6.18.). Pripadnost nekog elementa i geogenim i antropogenim faktorima upućuje na njegovo dvojako porijeklo: geogeno i antropogeno.

Najveću vrijednost **faktorskog opterećenja** od **0,7** do **0,8** ima **titanij**. Njegova koncentracija je povišena u južnoj industrijskoj zoni gdje mu je porijeklo antropogeno. Pretežito geogeno porijeklo ima na površinama gdje je matični materijal prapor i u nastavku prema sjeveru sedimenti terasa koji se sastoje od silta, pijesaka i šljunaka (Sl. 3.5. i 6.41.). U praporu su prema PIKIJI (1987b) nađeni teški minerali rutil, titanit i epidot koji sadržavaju titanij. Titanij se trošenjem vjerojatno vezao za minerale glina. U sedimentima terasa on se koncentrirao u teškim mineralima ili mineralima glina.

Vrijednost **faktorskog opterećenja** od **0,5** do **0,6** imaju uranij, natrij i barij (Sl. 6.42.). **Uranij** je u području istraživanja pretežito antropogen. On je manjim dijelom geogen i vjerojatno je oslobođen trošenjem siliciklastičnog materijala i vezivanjem na Fe - Mn-oksi-hidrokside i organsku tvar. Sljedeći element po vrijednosti faktorskog opterećenja je **natrij**. On ima sličnu prostornu distribuciju kao i uranij. Zadnji element iz ove skupine je **barij**. Barij antropogenog porijekla nalazi se na industrijskom području, a u manjim koncentracijama i na urbanom. Geogeni barij je vezan za siliciklastični materijal rijeka Odre i Kupe.

Skupina elemenata u „zagradi“ ima manju vrijednost faktorskog optere90ćenja. Srazmjerno tom opterećenju, oni manje utječu na vrijednost faktorskog boda FA5. Vrijednost faktorskog opterećenja za kobalt je –0,43, lantan 0,42 i cerij 0,31. Sva tri elementa pripadaju i FA2, a La i Ce i FA3. Prema karti prostorne raspodjele **kobalta** u tlima u istraživanom području, njegove koncentracije su manje u urbanom i industrijskom području (Sl. 6.23.b.). Izuzetak je njegova visoka koncentracija u tlu na dvije lokacije, kod termoelektrane i rafinerije. To tlo je naveženo, tako da je upitno prijeklo kobalta u njemu. Povećane koncentracije kobalta najčešće su na poljoprivrednim površinama. Na geokemijsko ponašanje kobalta jako utječu Mn-oksidi. Apsorpcija kobalta na njih je jako velika. Kobalt je također asociran sa željezom

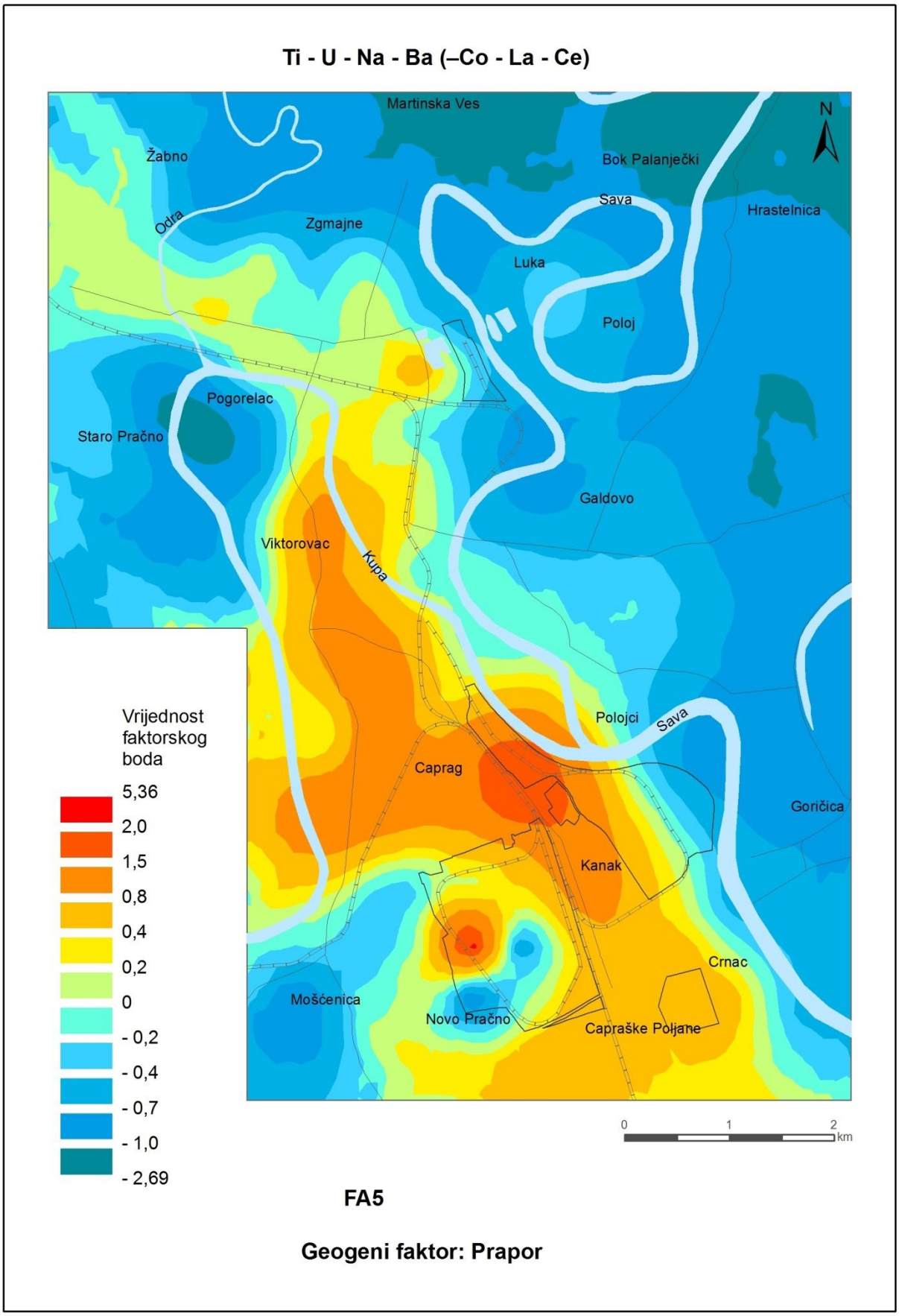
(KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007). Zbog navedenog je na područjima s povećanom koncentracijom Mn-Fe-oksida u tlu povećan i sadržaj kobalta. **Lantan** i **cerij** imaju povećane koncentracije na siliciklastičnoj podlozi.

Faktor 5 je geogeni faktor s malim antropogenim utjecajem. Najveći faktorski bod od 2,0 do 5,36 uočen je ima na malom području između željezare i rafinerije. Tu su najveći i antropogeni utjecaji na faktorske bodove elemenata za cijelo istraživano područje.

Vrijednost faktorskog boda od 0,2 do 2,0 poklapa se s prostiranjem prapora u velikom meandru rijeke Kupe, zatim preko Kupe u područje starog Siska koje se nalazi na sedimentima terase i dalje na sjeverozapad prateći terasu. Na geološkoj karti su to kartirane jedinice prapora (*l*) i sedimenata terasa poput siltova, pijesaka i šljunaka (*a1*) (Sl. 3.5.). Antropogeni doprinos je u južnoj industrijskoj zoni i na sjeveru u starom Sisku na obali rijeke Kupe, gdje su krajem 19. i početkom 20 st. bila smještena skladišta, lučka postrojenja, bravarija, stolarija, parna pilana i paromlin (ČAKŠIRAN, 2011).

Vrijednosti faktorskog boda od 0,2 na rubovima praporno-terasnog područja se smanjuju u poplavnim ravnicama rijeke Save, dijelu aluvija rijeka Kupe i Odre i području kartirane jedinice sedimenata poplava (*ap*) u Mošćenici i dijelu Novog Pračnog, do njegove najniže vrijednost od –2,69 na rubnim dijelovima aluvija.

Slika 6.41. *Uzorak tla razvijenog na praporu (uzorak je uzet u željezari; foto: J. Halamić)*



Slika 6.42. *Prostorna raspodjela vrijednosti faktorskih bodova za faktor 5*

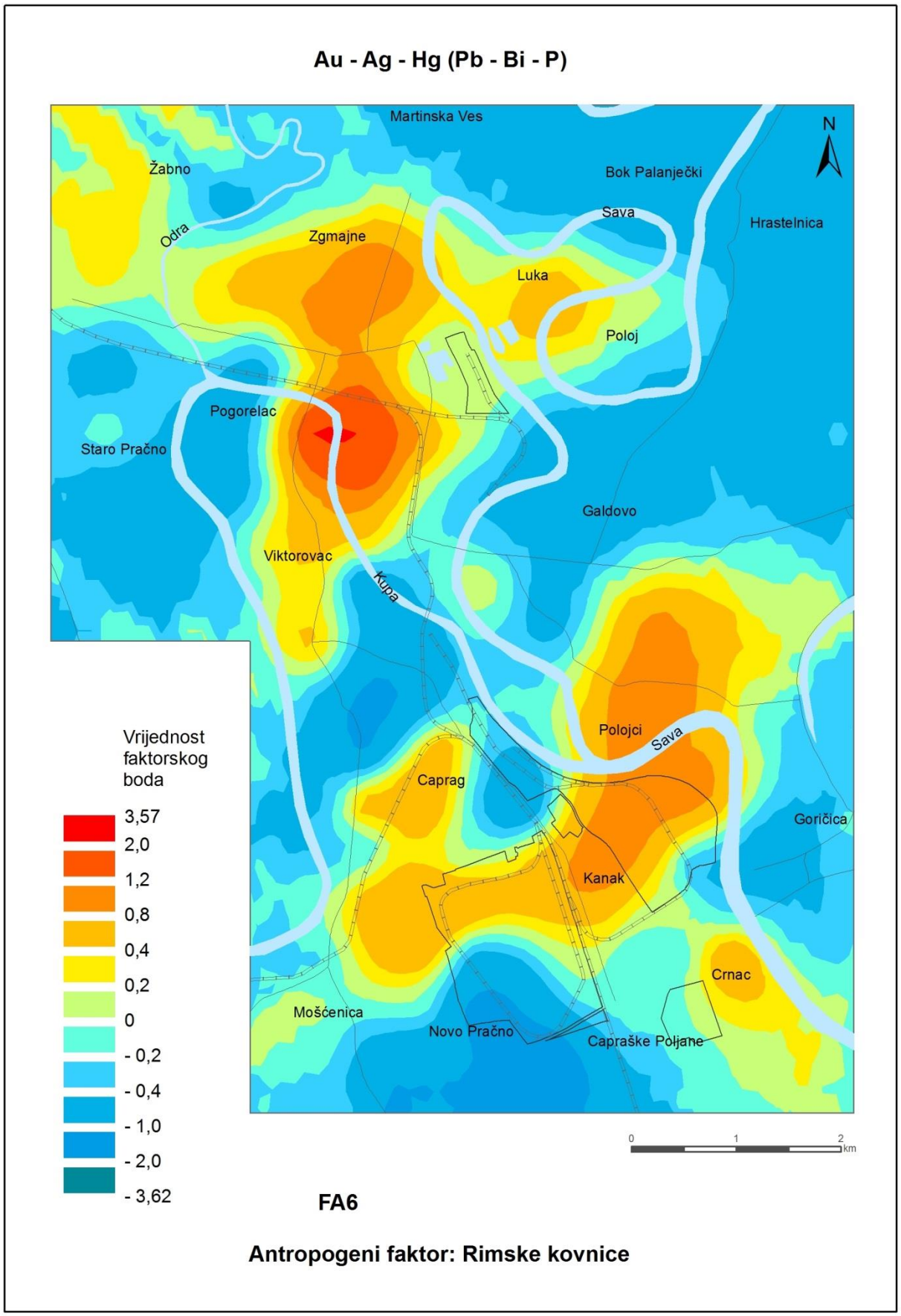
6.3.6. Faktor 6 – antropogeni faktor: Rimske kovnice
Au - Ag - Hg - (Pb - Bi - P)

U FA6 nalaze se elementi s visokim faktorskim opterećenjem povezani s antičkim naseljima Segesticom i Sisciom, a to su: Ag, Hg, Pb i Bi (Tab. 6.18.; Sl. 6.43.). U njoj su bile smještene talionice i kovnice novca za cijelo Rimsko carstvo od 262. do 387. godine, a moguća je i kasnija povremena obnova njihovog rada (BUZOV, 2009; SIPUŠ, 1985). Kovali su se bakreni novčići sa srebrenom ili zlatnom prevlakom. Metodologija stavljanja prevlaka na kovanice uključivala je i upotrebu žive (INGO i dr., 2006). Većina elemenata koja pripada ovom faktoru nalazi se i u antropogenom faktoru 1.

Zlato ima najveće **faktorsko opterećenje od 0,821**. Njegove povišene koncentracije u tlu na jugu povezane su s industrijskom aktivnošću. U području starog Siska, a posebno na području nekadašnje Segestice i Siscie zabilježene su anomalne koncentracije zlata u tlu. **Srebro** ima nižu vrijednost **faktorskog opterećenja od 0,71**. Ono ima povišene koncentracije u urbanom i industrijskom području. Treći element s velikim **faktorskim opterećenjem od 0,69** je **živa**. Dva područja se jasno izdvajaju s anomalnim koncentracijama žive: na jugu oko termoelektrane i uz rafineriju te na sjeveru pojas antičke Segestice i Siscie i tvornice „HERBOS“, koja je proizvodila živu. U „zagradi“ su elementi s manjim faktorskim opterećenjem koje za **olovo** iznosi 0,45, a **bizmut** i **fosfor** od 0,3 do 0,4.

Faktor 6 je antropogeni faktor s najvećom vrijednošću faktorskog boda (od 2,0 do 3,57) na području keltske Segestice i rimske Siscie. Sva tri elementa s najvećim faktorskim opterećenjem (zlato, srebro i živa) prvenstveno su povezani s rimskim talionicama i kovnicama novca.

Veliko područje na jugu u industrijskoj zoni i na sjeveru u starom Sisku ima vrijednost faktorskog boda od 0,2 do 2,0. Osim u navedenim područjima, i poljoprivredne površine SSI od termoelektrane i rafinerije imaju povišenu vrijednost faktorskog boda zbog raspršenja vjetrom. Vrijednost faktorskog boda se smanjuje prema ruralnim područjima od 0,2 do –0,2 i dalje sve do –3,62. Zbog najvećeg faktorskog boda povezanog s kovnicama novca faktor 6 se može interpretirati kao **antropogeni faktor: Rimske kovnice**.



Slika 6.43. *Prostorna raspodjela vrijednosti faktorskih bodova za faktor 6*

6.3.7. Faktor 7 – antropogeni faktor: Obrtnički

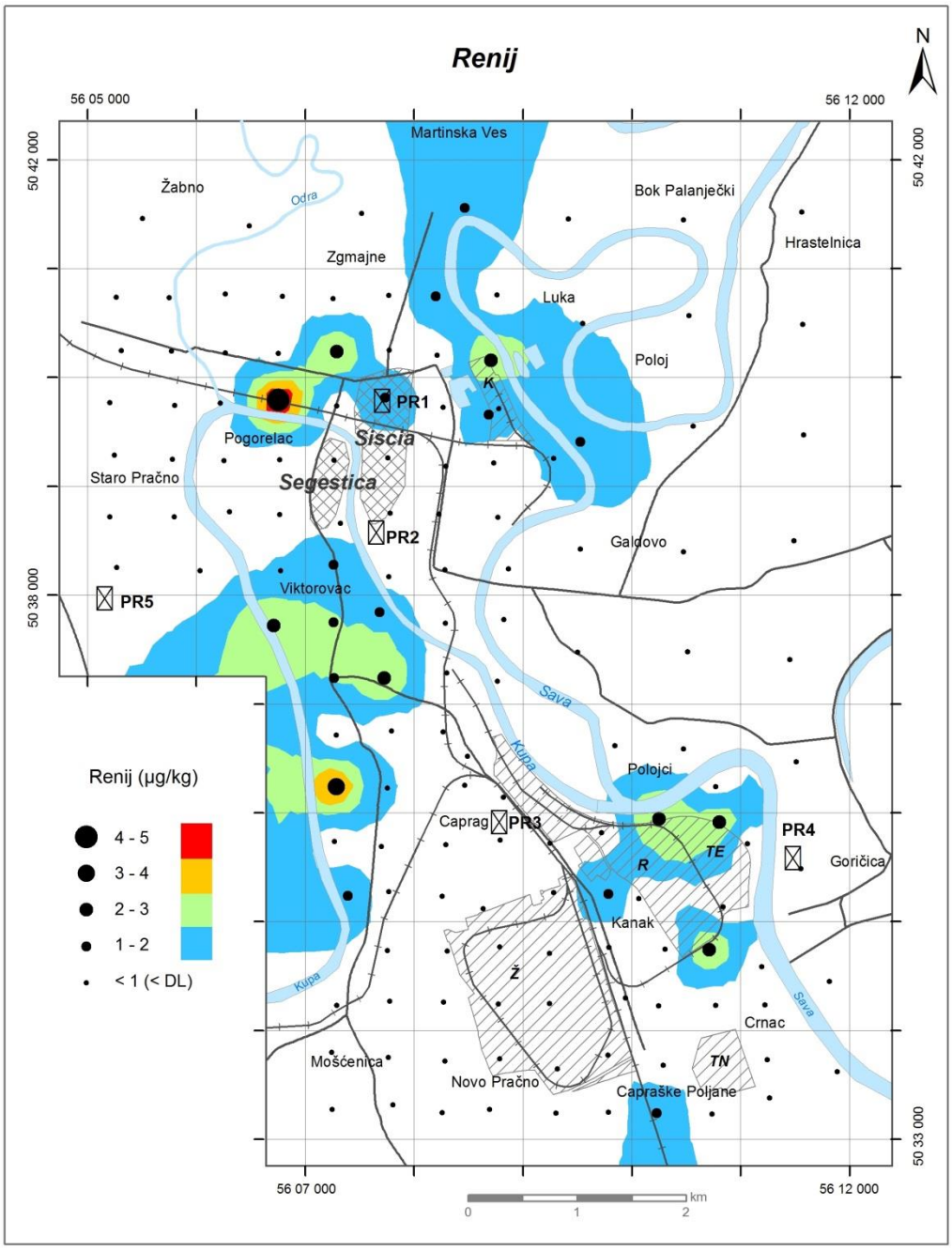
Re - (As - Nb)

Element s najvišim **faktorskim opterećenjem** u ovom faktoru od **0,678** je **renij** (Tab. 6.18.; Sl. 6.44. i 6.45.). Renij rado zamjenjuje molibden u kristalnoj rešetki molibdenita. Može biti zamijenjeno i do 2 % Mo. Molibdenit je i glavni izvor za dobivanje Re. Ima ga u cirkonu i u nekim mineralima rijetkih zemalja (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). Trošenjem njegovih minerala Re postaje mobilan i veže se na organsku tvar. Upotrebljava se za lampe, kao katalizator u raznim kemijskim reakcijama i za Ni-Re superslitine za avione.

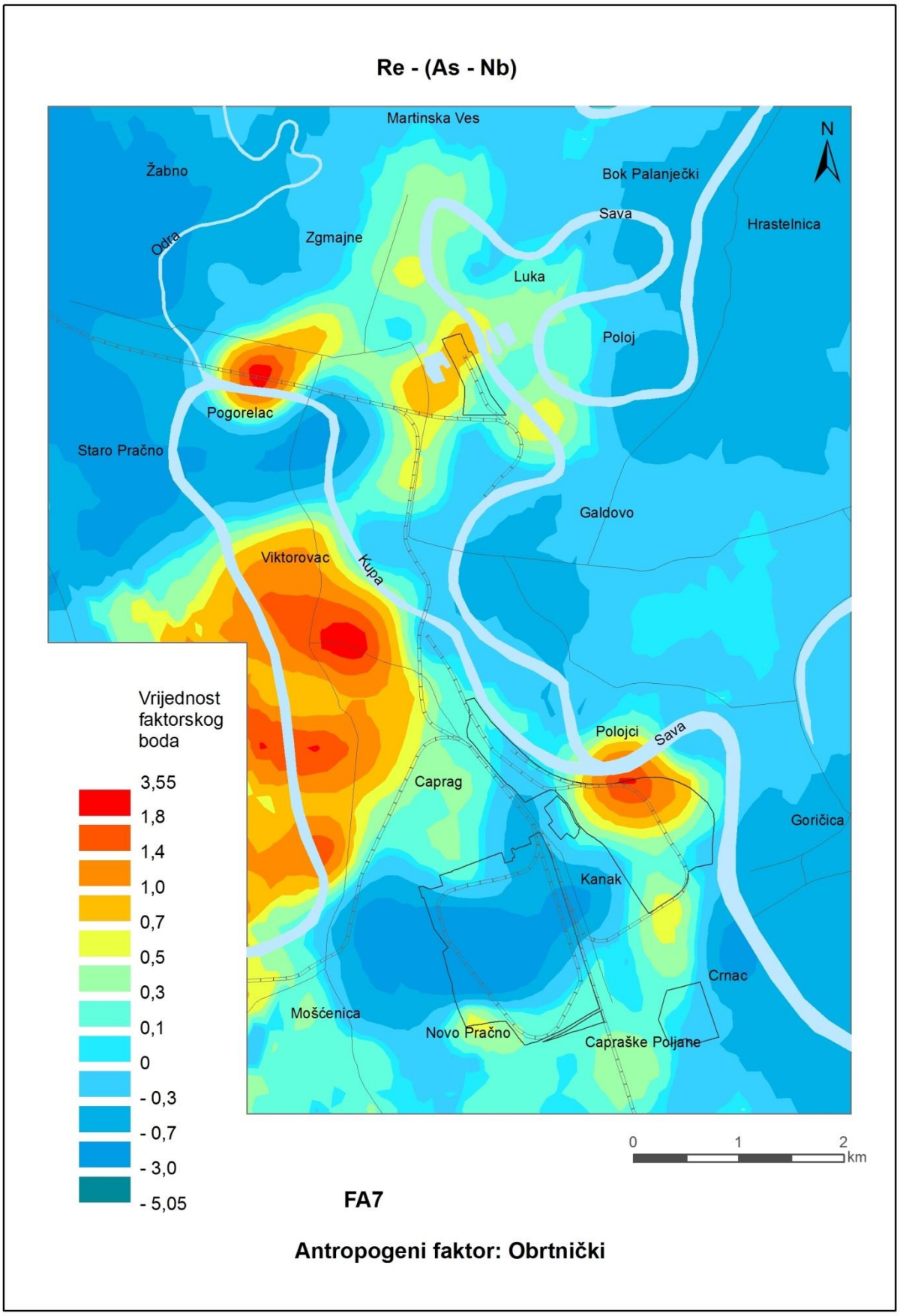
Detekcijski limit za renij je 1μg/kg. Koncentracije iznad DL ima samo 23 % uzoraka, a to je premali broj da bi se generirala geokemijska karta renija. Za potrebe interpretacije ovog faktora napravljen je grafički prikaz prostorne raspodjele renija (Sl. 6.44.). Na njemu se mogu razlikovati uzorci u kojima je sadržaj Re ispod detekcijskog limita (najmanji crni krug i područja koja nisu obojana) i uzorci koji imaju koncentracije više od detekcijskog limita. Oni su podijeljeni u 4 klase. Lokacije uzoraka u kojima je izmjerena koncentracija Re nalaze se oko termoelektrane i rafinerije, oko kemijske industrije „HERBOS“, u starom Sisku, a najveći broj na terasi unutar velikog meandra rijeke Kupe. Većina ovih uzoraka uzeta je na naveženom ili nasutom materijalu ili u jako humusnom tlu.

Renij u Sisku je kako antropogenog tako i geogenog porijekla. Antropogeni izvori su razne industrije. S obzirom da je oko rafinerije i termoelektrane ovaj element detektiran samo u naveženom materijalu i to ne u svim točkama, on vjerojatno nema porijeklo od tih postrojenja. Nasuprot tomu, u starom Sisku, posebno ako je uzorak humusan, on vjerojatno potječe od starih industrijskih pogona s kraja 19. i početka 20. stoljeća i kemijske industrije „HERBOS“. Renij geogenog porijekla može biti i na prapornoj terasi velikog meandra rijeke Kupe vezan u cirkonu. Trošenjem siliciklastičnog materijala, renij se vezao za organsku tvar ili koncentrirao u teškom mineralu cirkonu. Dio ovog terasnog renija je antropogen i može potjecati od stare industrije koja je bila koncentrirana uz rijeku Kupu (ČAKŠIRAN, 2011). Smjer njegovog raspršenja se poklapa sa smjerom vjetra. Istaloženi renij s lijeve obale rijeke Kupe je odnešen a ovaj na desnoj, na terasi, se zadržao zato što ga nisu mogle doseći podzemne vode. Mogao se i pretaložiti prema jugoistoku u smjeru vjetra, zato ga ima i na istočnoj strani meandra. **Arsen** i **niobij** imaju daleko nižu vrijednost faktorskog opterećenja od 0,4 do 0,5. Arsen se nalazi i u FA1 i FA2, a niobij u FA3.

Faktor 7 je povezan s raznim industrijama, a najviše s kemijskom industrijom. Najveću vrijednost faktorskog boda od 0,7 - 3,55 imaju dijelovi starog Siska, kod termoelektrane i na terasi unutar velikog meandra Kupe. Ostalo područje starog Siska i dijelovi južne industrijske zone imaju vrijednost faktorskog boda od 0,1 - 0,7. Preostali dio istraživanog područja ima nisku vrijednost faktorskog boda od 0,1 do –5,05. Faktor 7 se može interpretirati kao antropogeni faktor: staro-industrijski ili **obrtnički** (Sl. 6.45.).



***Slika 6.44**. Prostorna raspodjela renija*



Slika 6.45. *Prostorna raspodjela vrijednosti faktorskih bodova za faktor 7*

6.3.8. Faktor 8 – antropogeni faktor: Rezidencijalni

P - (K - Rb - –In)

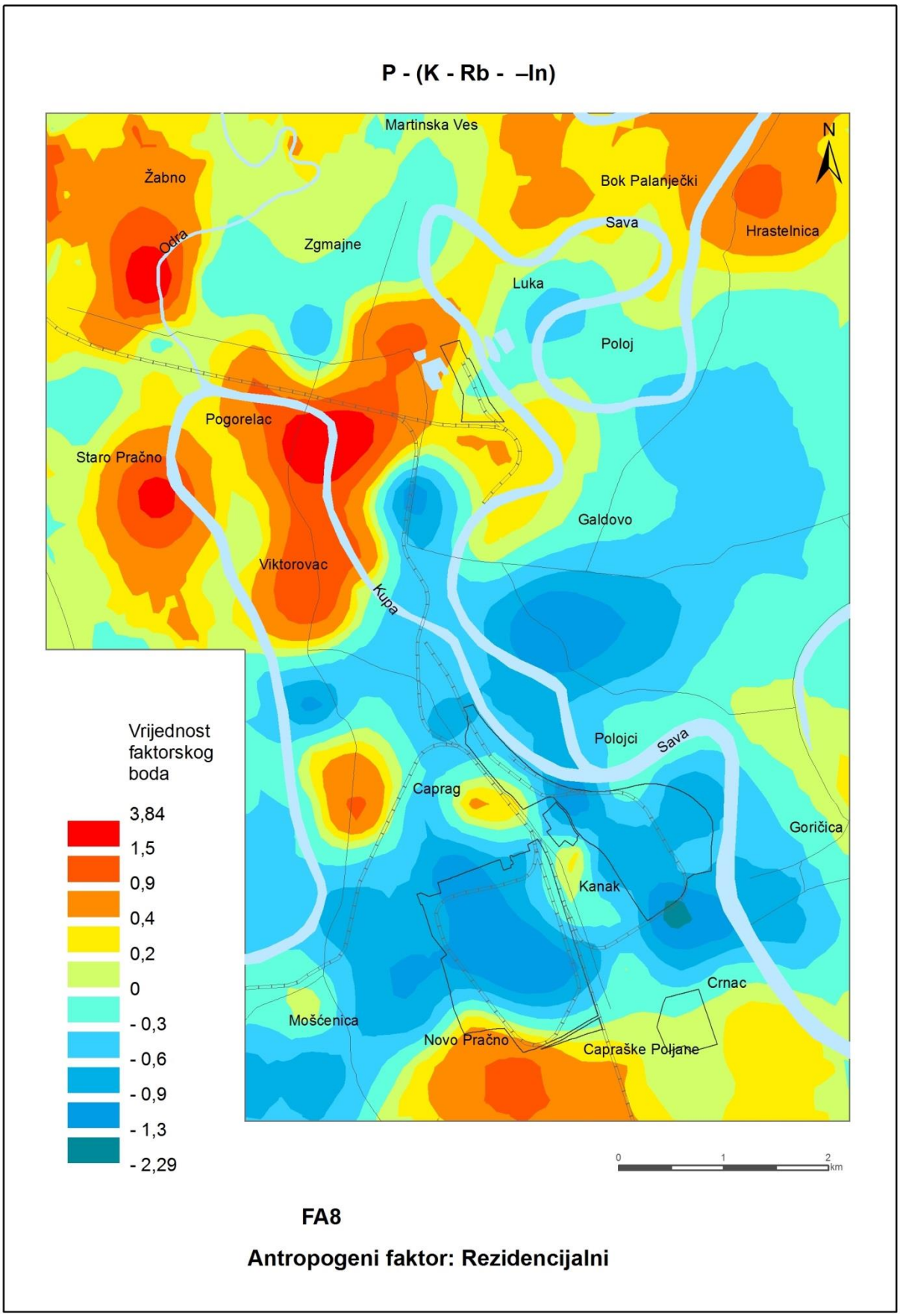
Faktor 8 je slično kao faktor 6 povezan s antičkom Segesticom i Sisciom. Veliko **faktorsko opterećenje od 0,83** ima samo **fosfor** (Tab. 6.18.). On je u Sisku antropogenog porijekla. Anomalne koncentracije pronađene su na nekoliko mjesta u poljoprivrednim tlima i potječu od upotrebe mineralnih gnojiva. Urbano područje s povećanim sadržajem fosfora u tlu je i nekadašnji prostor antičkih Segestice i Siscie te s umjerenim sadržajima šire područje starog Siska. U urbanim tlima fosfor potječe iz otpadnih voda, otpadnog mulja i spaljivanja otpada. U arheološkim iskopinama pronađen je mineral vivijanit. Vivijanit je željezni fosfat s primjesama As, Co, Mg, Mn, Ni ili Zn. Lako se formira u kiselim tlima iz otpadnih muljeva i fekalnih voda (KLOPROGGE i dr., 2003).

Izdvojeni elementi u „zagradi“ s manjim faktorskim opterćenjem su elementi **K** i **Rb** s vrijednošću faktorskog opterećenja od 0,3 do 0,4 te **In** s –0,33.

Vrijednost faktorskog boda od 0,4 do 3,84 je najveća na području starog Siska, a posebno na prostoru nekadašnjih Segestice i Siscie (Sl. 6.46.). Pretežito poljoprivredna područja Hrastelnice, Žabnog, Starog Pračna i Novog Pračna imaju također povećan faktorski bod.

Prijelazno područje ima faktorski bod od 0,2 do 0. Najnižu vrijednost faktorskog boda od 0 do –2,29 imaju industrijska zona na jugu i poljoprivredne površine južno od Galdova.

S obzirom na prostornu raspodjelu vrijednosti faktorskog boda koji je najveći u starom urbanom području Siska i na elemente koji sačinjavaju faktor 8, on se može interpretirati kao antropogeni **rezidencijalni faktor**.



Slika 6.46. *Prostorna raspodjela vrijednosti faktorskih bodova za faktor 8*

6.3.9. Geogeni i antropogeni izvori PTE-a i ostalih elemenata

Geokemijsku sliku Siska je oblikovalo više geogenih i antropogenih izvora kao što su: matični materijal rijeka Kupe, Odre i Save te praporne naslage na jugu (FA 2, 3, 4 i 5), razvijena antička naselja, posebno talionice i kovnice novca u Rimsko doba (FA 6 i 8) i razvijena industrija u 20. stoljeću (FA 1, 7). Dodatni čimbenici su slabi utjecaji raštrkanih tvornica od kraja 19. stoljeća do danas i jako razvijena prometna mreža regionalnog karaktera. Značajano je i raspršenje onečišćivala zrakom. Ono je vidljivo u stambenim naseljima kao posljedica izgaranja fosilnih goriva koja su se i koja se upotrebljavaju za grijanje kućanstava. To je naročito izraženo u području oko termoelektrane koja ima visoki dimnjak, iz kojeg se čestice prenose zrakom i na udaljenost do 2 km (Tab. 6.20.). U starom Sisku, posebno u faktoru 8 vidljiv je i utjecaj otpadnih voda na povećan sadržaj fosfora u tlu.

Tablica 6.20. *Klasifikacija faktora*

Naziv faktora	Izvor elemenata i onečišćenja	Asocijacija elemenata u faktoru
Antropogeni faktori		
FA 1 – Teška industrija	Termoelektrana, željezara, rafinerija, kemijska industrija, kućanstva – grijanje na ugljen, kućanski otpad, promet; Mali doprinos matičnog materijala sliciklastičnog aluvija rijeke Kupe.	Mo - Zn - W - Sn - Sb - Cd - Mn - Cu - Pb - Cr - Fe - Ba - Ni - Ti - Na - Bi - S - Ag - (In - As - U - Hg - V)
FA 6 – Rimske kovnice	Talionice i kovnice novca iz antičkog doba, termoelektrana, rafinerija.	Au - Ag - Hg - (Pb - Bi - P)
FA 7 – Obrtnički	Kemijska i ostala industrija iz prijelaza 19. u 20. stoljeće.	Re - (As - Nb)
FA 8 –Rezidencijalni	Mineralna gnojiva, otpadne vode i mulj.	P - (K - Rb - –In)
Geogeni faktori		
FA 3 – Kupa i Odra - Sava	Geogeni materijal aluvija rijeka Save i Kupe; Slab antropogeni utjecaj uz prometnice, od željezare, rafinerije i termoelektrane.	–Ca - –Sr - –Mg - –pH - Ce - Ga - La - Nb - –S - Rb - –Na - Tl (Al - –Hf - –Zr - –V)
FA 5 - Prapor	Prapor i sedimenti terasa rijeke Kupe; Zanemariv antropogeni doprinos od industrije na jugu.	Ti - U - Na - Ba - (–Co - La - Ce)
Antropogeni – geogeni faktor		
FA 4 – Industrija - poplavna ravnica	Siliciklastični aluvij rijeke Kupe i prapor; Mali antropogeni doprinos iz željezare, termoelektrane i kemijske industrije „HERBOS“ i pesticida.	Cs - Li - Se - Tl - Rb - In - Al - (Bi)
Geogeno – antropogeni faktori		
FA 2 – Aluvijalno - industrijski	Geogeno porijeklo iz aluvija rijeke Kupe i Odre, Antropogeni: željezara, rafinerija, termoelektrana, kemijska industrija, pesticidi, umjetna gnojiva.	Sc - Y - Th - Zr - Be - Co - Hf - K - Al - Ni - As - Li - Ga - Fe - Ce - (V - La - Bi)

6.4. Geokemijske karte procjene rizika

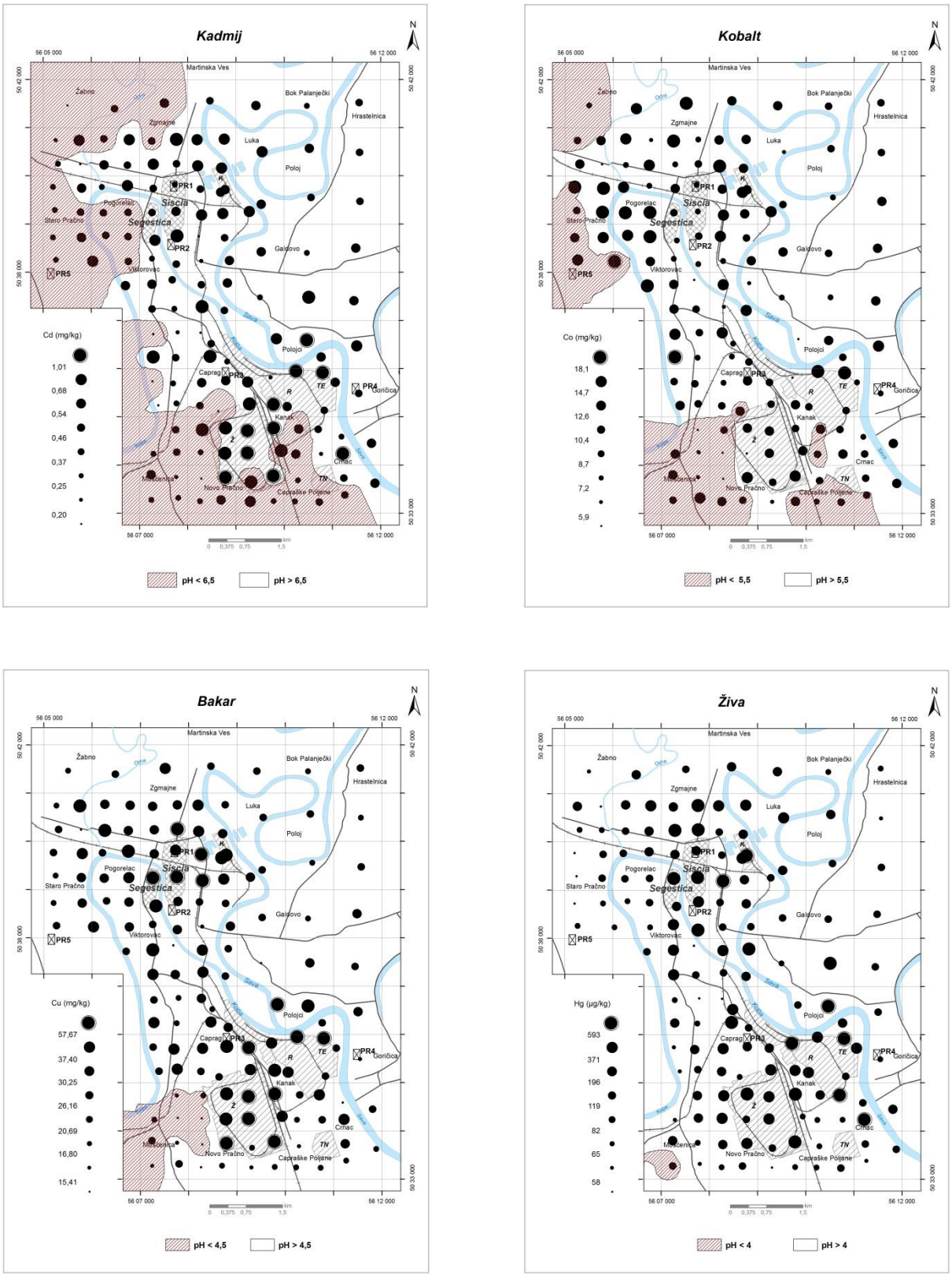
S obzirom na prikupljene podatke u istraživanju površinskog sloja urbanih i poljoprivrednih tala u sisačkom području može se procijeniti rizik od otpuštanja PTE-a u mobilnu fazu ovisno o pH vrijednosti, riziku od zakiseljavanja tla (indikatoru pufernog kapaciteta tla), riziku za zdravlje ljudi prema upotrebi zemljišta i kumulativnom riziku za sve istraživane PTE-e.

6.4.1. Rizik otpuštanja PTE-a u tlo ovisno o pH vrijednosti tla

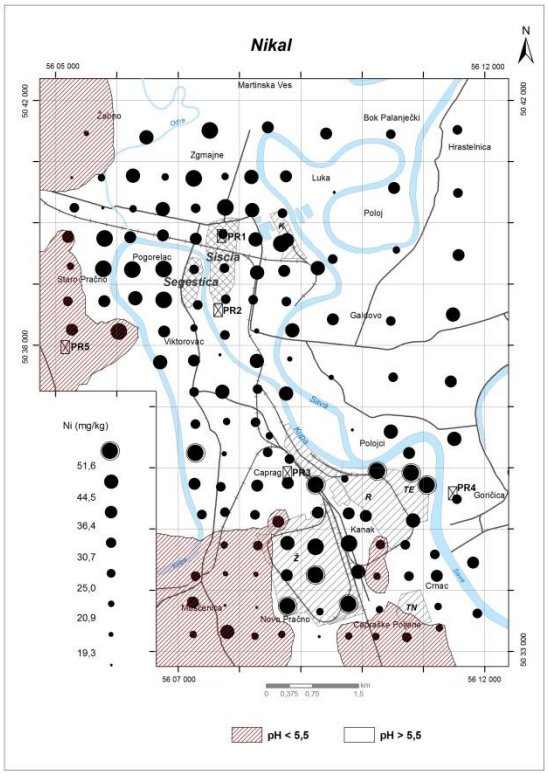
Na temelju srednje vrijednosti, medijana i dominantne vrijednosti za mjerenja pH_{H2O}, pH_{CaCl2} i pH_{KCl}, u istraživanom podučju prevladavaju neutralna do blago alkalična tla. Takva tla zauzimaju preko tri četvrtine površine. U njima su teški metali pretežito nemobilni. Samo 13 % uzoraka tla je jako kiselo (< 4,5). Kisela tla se nalaze na području Mošćenice, Novog Pračna i Capraških Poljana (Tab. 5.19., 6.11.a. i 6.11.b.; Sl. 6.19.a., 6.19.b. i 6.19.c.). Prema navedenim pH vrijednostima kreirane su karte rizika njihovog otpuštanja u okoliš. Za vrijednost pH uzeta je pH_{CaCl2}, a kao podloga korištene su karte raspodjele metala u tlu (Sl. 6.47.a. i 6.47.b.).

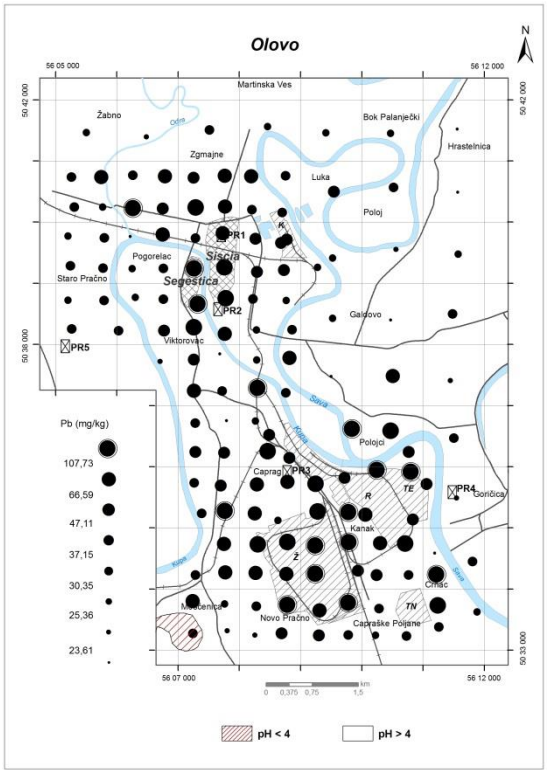
Najveće područje rizika imaju **Cd i Zn**. On obuhvaća veliki dio poplavne ravnice rijeka Kupe i Odre, područje Mošćenice, Novog Pračnog i Capraških Poljana na jugu i uzak pojas istraživanog područja južno od željezare, rafinerije i termoelektrane. Koncentracije Cd i Zn na rizičnom području su uglavnom oko ili ispod medijana za navedene elemente. Ako bi i došlo do otpuštanja metala u mobilnu fazi, oslobođena količina metala ne bi bila velika i rizična.

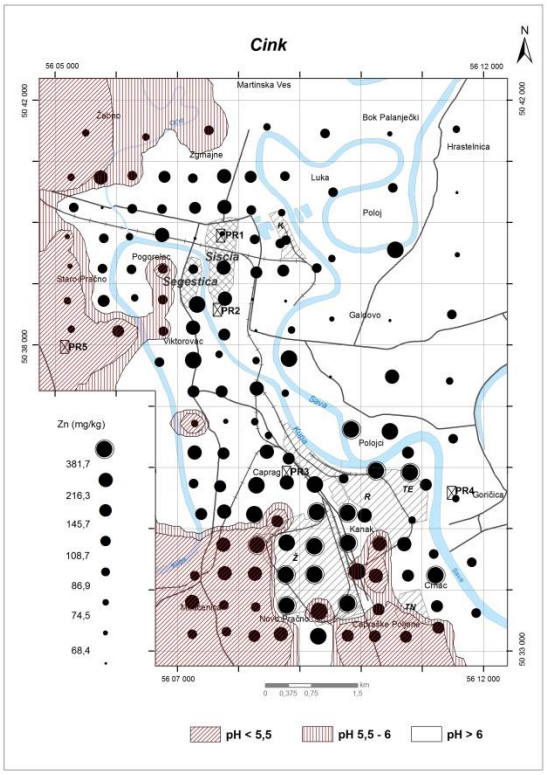
Područje rizika otpuštanja u okoliš metala **Co i Ni** je jednako i zauzima manju površinu od onog za Cd i Zn. Ono se prostire se na najistočnijim dijelovima istraživanog terena koji obuvaćaju dio aluvija rijeke Kupe, područje Zgmajne u dolini rijeke Odre, područje Mošćenice, Novog Pračnog i Capraških Poljana na jugu i mali prostor južno od industrijskih postrojenja. Sadržaj Co u području Zgmajne i aluviju rijeke Kupe je iznad medijana, dok je u ostalom dijelu oko ili manji od medijana. S obzirom da je Co u ovom području pretežito geogen i najvećim dijelom u teškoj mineralnoj frakciji, njegova mobilizacija u okoliš je ograničena i u uvjetima niskih pH vrijednosti. Koncentracije Ni u cijelom rizičnom području su ispod ili oko medijana i njegovo potencijalno otpuštanje u okoliš je malo.



Slika 6.47.a. *Područja rizika otpuštanja teških metala Cd, Co, Cu i Hg u tlo ovisno o vrijednosti* pH_{CaCl2}







Slika 6.47.b. *Područja rizika otpuštanja teških metala Ni, Pb i Zn u tlo ovisno o vrijednosti* pH_{CaCl2}

Rizično područje za mobilizaciju **Cu** je područje Mošćenice i dio zapadno od željezare. Koncentracije bakra na tim područjima su jako niske, i to znatno niže od njegovog medijana, te je zbog toga rizik od otpuštanja bakra u okoliš zanemariv.

Elementi s najmanjom rizičnom površinom su **Hg i Pb**. Njihova mobilizacija u okoliš je moguća samo u jako kiselim tlima. Takvo tlo nalazi se samo na jednoj lokaciji uzorkovanja u Mošćenici (Sl. 6.48.). Koncentracije žive i olova značajno su više od medijana za ove elemente i njihovo otpuštanje u okoliš bi moglo biti rizično. Međutim, područje oko ove točke uzorkovanja pokriveno je šumom i šikarom, a tlo je bogato humusom, koji veže metale, te je radi toga opasnost od njihove mobilizacije jako mala.

Prema kartama rizika otpuštanja Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn u okoliš u ovisnosti o pH vrijednostima tla izdvajaju se rizična područja aluvija rijeka Kupe i Odre, područje Mošćenice, Novog Pračnog i Capraških Poljana i dijelovi zapadno i južno od željezare i rafinerije. Koncentracije svih navedenih metala na tim područjima su uglavnom oko medijana. Njihovo porijeklo u aluviju Kupe i Odre može biti i dijelom geogeno, koncentrirano u teškoj mineralnoj frakciji (Co, Ni, Zn). Dio područja, posebno u Mošćenici, Novom Pračnom i zapadno od željezare je pokriveno šumom i šikarom i bogato humusom. Ako se uzmu u obzir svi navedeni čimbenici, rizik mobilizacije ovih sedam PTE-a je jako mali. Za preostalih 6 PTE-a, karte rizika nisu generirane zato što donja granica pH na kojoj nastupa njihova mobilizacija nije pronađena u literaturi.

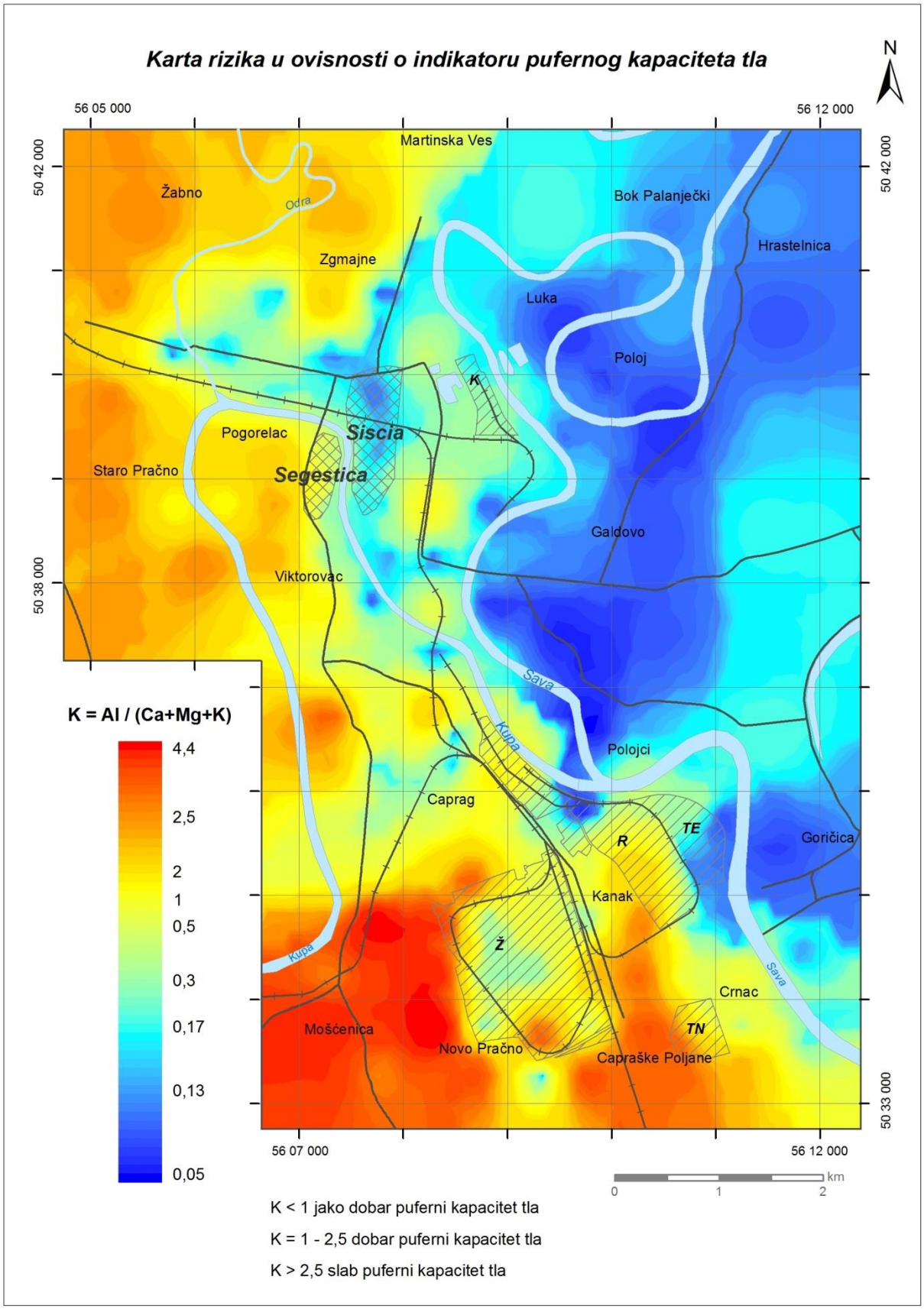
Slika 6.48. *Lokacija točke uzorkovanja u šumi na području Mošćenice s najnižom izmjerenom vrijednošću* pH_{CaCl2} *3,66 (Foto. J. Halamić)*

6.4.2. Rizik od zakiseljavanja tla

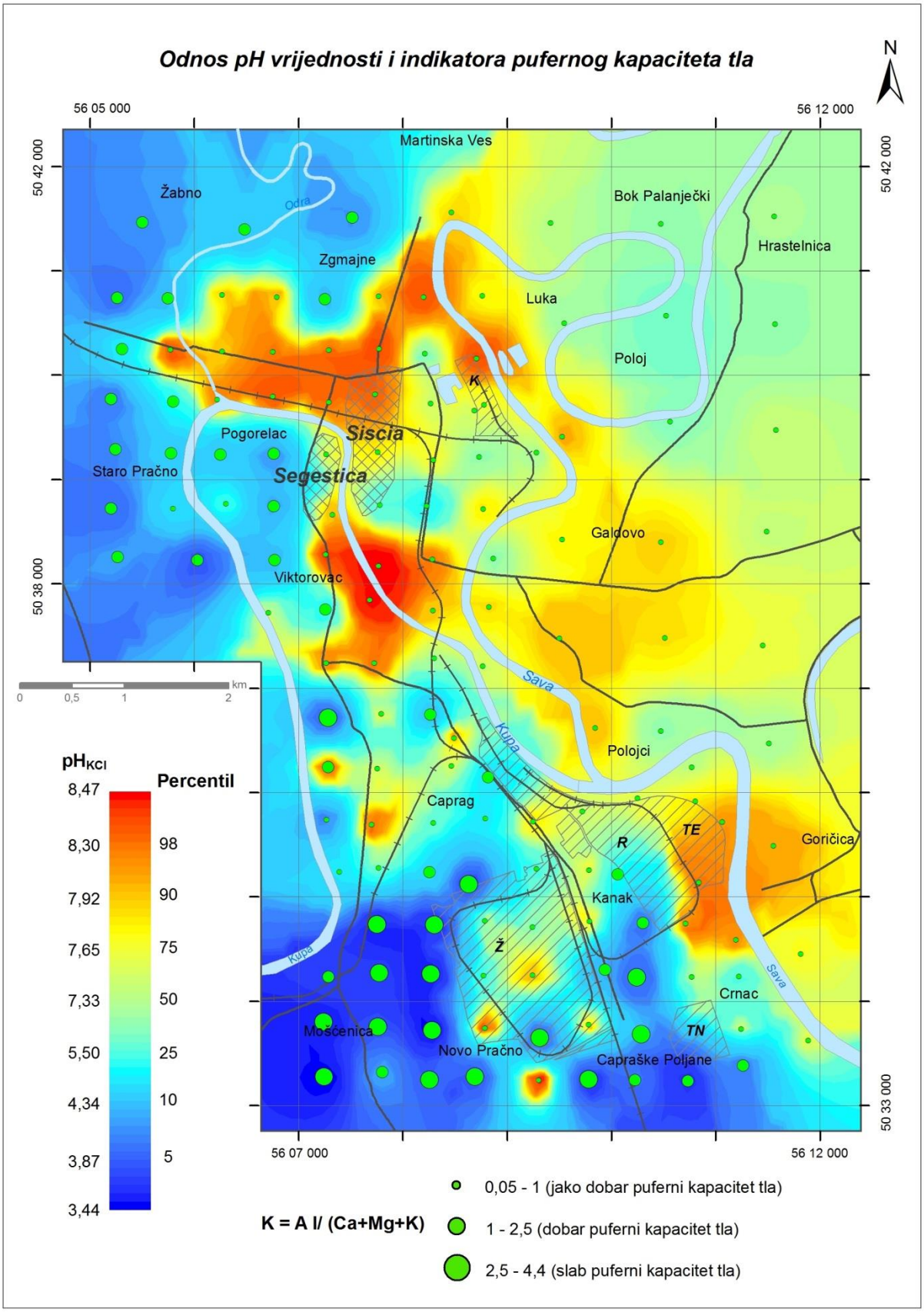
Rizik od zakiseljavanja tla velikim dijelom je ovisan o pufernom kapacitetu tla, čija veličina je proporcionalna pH vrijednosti tla. Što je taj kapacitet veći, veći je i pH, tj. tlo je alkaličnije. Za procjenu pufernog kapaciteta tla u istraživanom području izračunat je indikator pufernog kapaciteta tla, a to je prema TARVAINEN (1996) i BIRKE i dr. (2011a) omjer K = Al / (Ca + Mg + K). Jako dobar puferni kapacitet tla čiji je omjer **K < 1** imaju tla u poplavnoj ravnici rijeke Save, područja uz prometnice te industrijska i urbana područja. On je povezan sa sadržajem karbonata, koji su u aluviju rijeke Save geogeni, a u ostalim navedenim područjima i antropogeni. Karbonatni materijal može potjecati od nasipavanja karbonatnim pijeskom i šljunkom, građevinskog materijala, biti posljedica industrijskih procesa i slično. Dobar puferni kapacitet tla, čiji je omjer **K** u rasponu od **1** do **2,5** imaju poljoprivredna tla na sjeveroistoku istraživanog područja, u poplavnoj ravnici rijeka Kupe i Odre. Na tom području tlo je kiselo i pH_{KCl} se kreće od 4 do 5,5. Mali puferni kapacitet (**K > 2,5**), imaju tla na jugu i jugozapadu istraživanog područja. To su uglavnom prirodna tla pretežito siromašna humusom. Na istom području je i vrijednost pH_{KCl} najniža, < 4,5 i tla su jako kisela (Tab. 6.3.; Sl. 6.49.a. i 6.49.b.).

Prema karti rizika u ovisnosti o indikatoru pufernog kapaciteta tla (Sl. 6.49.a.), tla u Sisku imaju jako dobar (oko 67 % uzoraka) i dobar puferni kapacitet (oko 21 % uzoraka). U njima je opasnost od zakiseljavanja jako mala, a time je i vjerojatnost otpuštanja metala svedena na minimum. Samo oko 10 % uzoraka ima slab puferni kapacitet. Slab puferni kapacitet je u tlima koja se nalaze na području Mošćenice, Novog Pračna i Capraških Poljana. To su pretežito parcele pokrivene šumom i šikarom. Na njima postoji opasnost od zakiseljavanja tla i otpuštanja metala u okoliš. Opasnost je smanjena na točkama uzorkovanja koje sadržavaju više organske tvari. Prema ovim rezultatima opasnost od naglih promjena pH vrijednosti i posljedično opasnosti otpuštanja teških metala na najvećem dijelu istraživanog područja je mala.

Karta rizika u ovisnosti o indikatoru pufernog kapaciteta tla je kreirana na isti način kao i karte pojedinačnih elemenata (Sl. 6.49.a.). Da bi se usporedila ovisnost pH_{KCl} i omjera K generirana je karta na slici 6.49.b. Koeficijent K prikazan je zelenim točkama u tri veličine, ovisno o njegovoj vrijednosti. Najmanji krugovi imaju K < 1, srednji K = 1 – 2,5 i najveći K > 2.5. Na karti je jasno vidljiva relacija između pH vrijednosti i pufernog kapaciteta tla. S povećanjem pH vrijednosti tla povećava se i puferni kapacitet tla i obrnuto.



Slika 6.49.a. *Karta rizika otpuštanja teških metala u okoliš ovisno o indikatoru pufernog kapaciteta*



Slika 6.49.b. *Usporedba prostorne raspodjele pH_{KCl} i indikatora pufernog kapaciteta*

6.4.3. Potencijalni rizik za zdravlje ljudi prema upotrebi i namjeni zemljišta

Ako je omjer rizika $RR_{elementa} \geq 1$, koncentracija elementa u tlu prelazi zakonski dopušten sadržaj tog elementa na navedenom području (HOOKER & NATHANAIL, 2006). U Tablicima 2.6., 2.8. i 2.9. prikazane su propisane granične vrijednosti koncentracije pojedinih elemenata u tlu prema njegovom korištenju. U GIS bazi podataka izračunat je omjer rizika RR za svaki potencijalno toksični element. RR za elemente Cd, Co, Cr, Hg, Mo i Tl je < 1 i za njih nisu generirane posebne karte, nego jedna zajednička. Na njoj su prikazane lokacije koje imaju najviši omjer rizika po pojedinom elementu (Sl. 6.50.). Na temelju vrijednosti RR za preostale elemente izgenerirane su karte rizika. One su kreirane IDW interpolacijskom tehnikom te dodatno korigirane. Korekcije su bile potrebne npr. ako su parcele koje imaju različitu upotrebu smještene jedna uz drugu, a točka uzorkovanja je na rubu jedne parcele. Tada je trebalo dodatno procijeniti da li ta točka ima utjecaj na susjednu parcelu i koliki je on velik.

Na kartama rizika vrijednosti RR su podijeljene u nekoliko klasa: a) 0 – klasa, RR < 0,5, nije prikazana na karti; klase u kojima je omjer RR > 0,5 su: b) I – klasa, RR 0,5 – 1; c) II – klasa, RR 1 - 1,5; d) III – klasa, RR 1,5 – 2 i e) IV – klasa, RR 2 do maksimuma. Na kartama rizika i potencijalnog kumulativnog rizika prikazane su i vrijednosti omjera RR koje pokazuju 50 % rizika (RR ima raspon od 0,5 do 1). S obzirom da je omjer rizika za PTE-e različit i broj klasa po pojedinačnom PTE-u je različit. U podlozi karata je transparentni prikaz upotrebe i namjene zemljišta sa slike 6.17.

Na temelju dobivenog potencijalnog kumulativnog rizika za okoliš izgenerirana je karta potencijalnog rizika za svih 13 PTE-a. Karta je generirana na isti način kao i karte pojedinačnih elemenata. S druge strane prednost HOOKER & NATHANAIL (2006) računanja omjera za rizik je da se na kartama mogu prikazati i omjeri koji ne prelaze zakonske limite, gdje oni ipak pokazuju određene povišene vrijednosti.

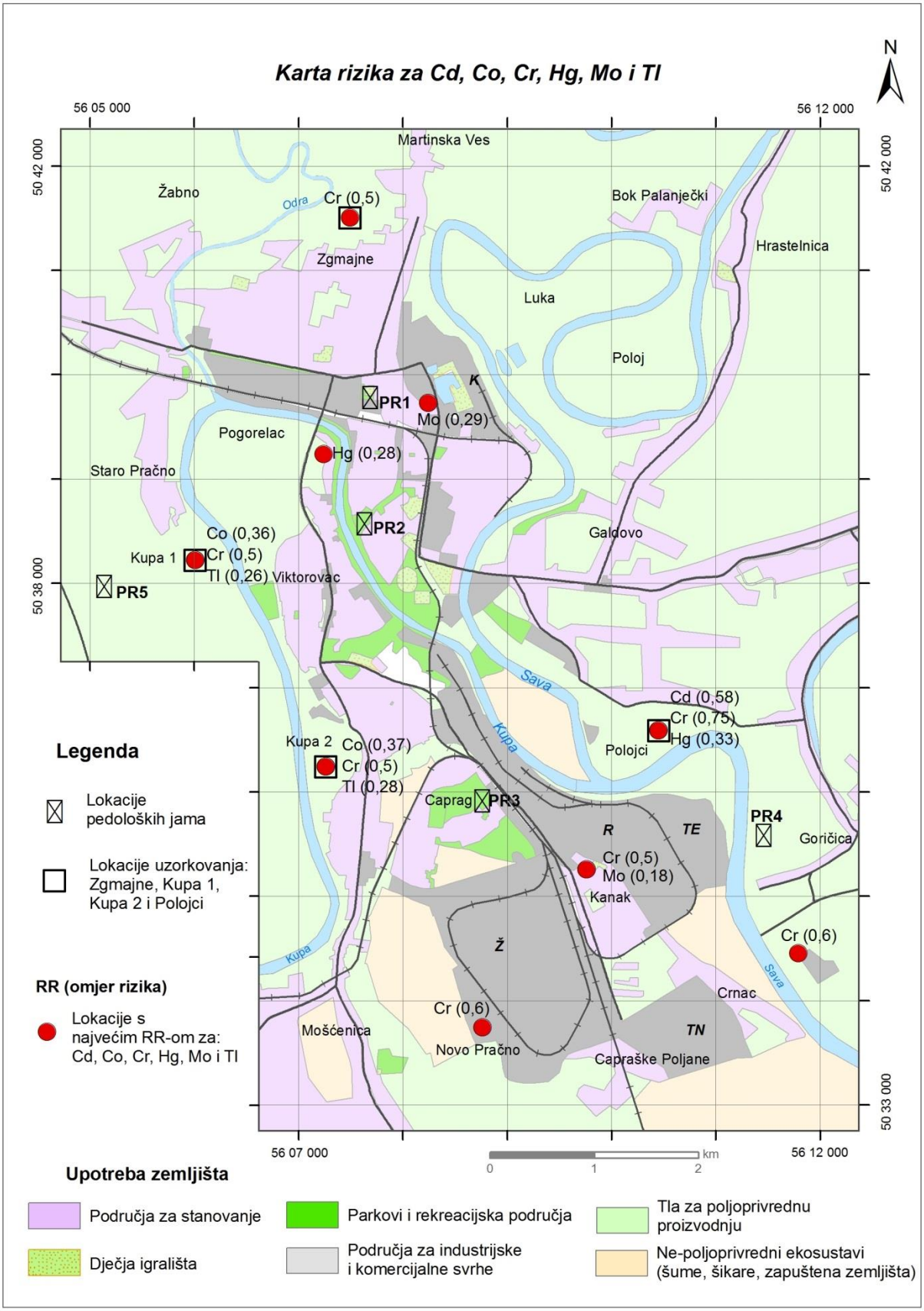
6.4.3.1. Karta rizika za Cd, Co, Cr, Hg, Mo i Tl

Potencijalno toksični elementi Cd, Co, Cr, Hg, Mo i Tl imaju omjer rizika RR < 1 na cijelom istraživanom području. Na slici 6.50. prikazane su točke uzorkovanja koje po pojedinim metalima imaju najviši RR. **Kadmij** ima najveći omjer rizika RR = 0,58 u Polojcima. Točka uzorkovanja je na poljoprivrednom zemljištu, gdje je propisana granična vrijednost za Cd od 2 mg/kg (Tab. 2.8.). Prema karti prostorne raspodjele kadmija, on je dispergiran vjetrom iz

industrijskih postrojenja termoelektrane i rafinerije. Postoji mala i vjerojatnost da je dio Cd u uzorku tla iz fosfatnih umjetnih gnojiva.

Kobalt ima najveći RR = 0,36 i 0,37, na dvije lokacije uz obalu rijeke Kupe: Kupa 1 i Kupa 2. Uzorci su uzeti na poljoprivrednom zemljištu. On je geogenog porijekla i vjerojatno se akumulirao u Mn-Fe oksidima, glinama i teškoj mineralnoj frakciji. **Krom** ima RR od 0,5 do maksimalno 0,75 na pet točaka. Najveći omjer rizika ima u Polojcima na poljoprivrednom zemljištu. Na toj lokaciji i na dvije lokacije u željezari te na jednoj u Polojcima krom potječe iz željezare i termoelektrane. Krom je geogenog porijekla u tri točke uzorkovanja na poljoprivrednom zemljištu, dvije su na aluviju rijeke Kupe (Kupa 1 i Kupa 2), a jedna uz rijeku Odru (Zgmajne). Omjeri rizika za **živu** na cijelom istraživanom području su jako mali. Najveći izračunati RR iznose samo 0,33 u točki na poljoprivrednom zemljištu u Polojcima i 0,28 na lokaciji uzorka uz rijeku Kupu, u blizini novog mosta (područje antičke Segestice). U oba slučaja porijeklo žive je antropogeno. Omjeri rizika za **molibden** su još niži nego za živu. Najviši izračunati su u Kanaku (0,18) i kod kemijske industrije „HERBOS“ (0,29). Porijeklo Mo u ovim uzorcima je antropogeno. RR za **talij** je isto jako nizak. Na poljoprivrednom zemljištu uz rijeku Kupu, na dvije lokacije Kupa 1 i Kupa 2, omjer rizika talija je maksimalan i iznosi 0,26 i 0,28.

Na navedenim dvjema točkama uz rijeku Kupu povećani sadržaji Tl, Co i Cr su geogenog porijekla. Matični materijal su siliciklastični aluvijalni sedimenati rijeke Kupe. Točke uzorkovanja se nalaze na zapuštenim livadama koje su u blagim depresijama. Na njih se slijeva voda iz okolnog povišenog područja. Ta voda vjerojatno donosi i ione i sitne čestice tla na kojima su vezani Co, Cr i Tl. Prema kartama njihove raspodjele na cijelom aluviju rijeke Kupe povišen je sadržaj ovih elemenata (Sl. 6.23.b., 6.24.b. i 6.31.b.). Povišen sadržaj kadmija, kroma i žive na poljoprivrednom zemljištu u Polojcima posljedica je njegovog raspršenja vjetrom iz industrijskih postrojenja s druge strane rijeke Save. Zbog različite upotrebe zemljišta i izračunati omjeri rizika, RR su najviši za poljoprivredno zemljište jer su za njega granične vrijednosti niže nego za ostale namjene. U devet točaka uzorkovanja neznatno je povišen sadržaj nekog od teških metala: Cd, Co, Cr, Hg, Mo i Tl. Na aluviju rijeke Kupe, u točkama Kupa 1 i Kupa 2 blago je povišen sadržaj Co, Cr i Tl, a u Polojcima Cd, Cr i Hg. Navedeni omjeri rizika su puno manji od 1 i njihova koncentracija u tlu prema njegovoj upotrebi je mala. Zbog toga sadržaji teških metala Cd, Co, Cr, Hg, Mo i Tl u istraživanom području prema upotrebi zemljišta ne predstavljaju rizik za okoliš.



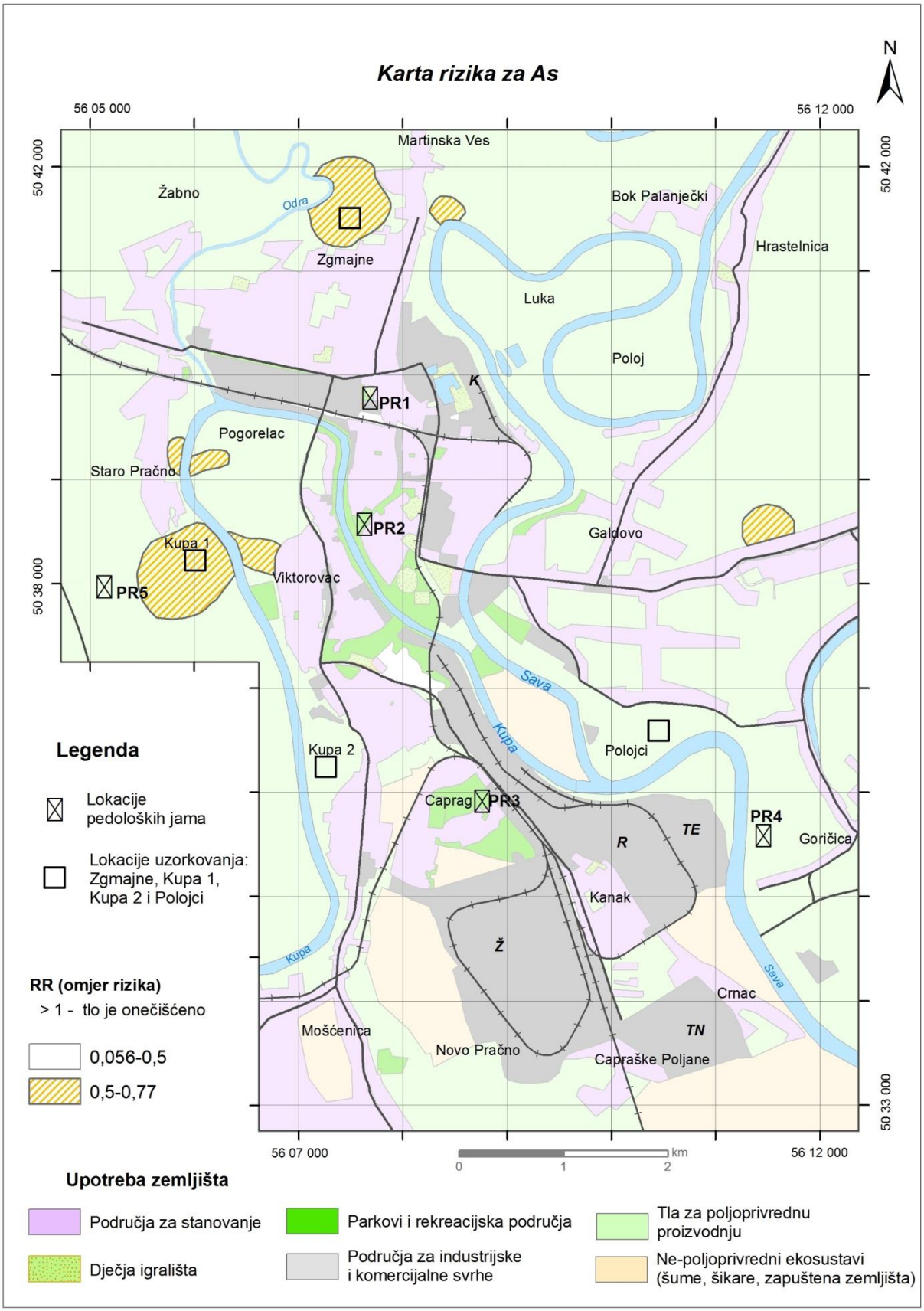
Slika 6.50. *Karta rizika za Cd, Co, Cr, Hg, Mo i Tl*

6.4.3.2. Karte rizika za As, Ba, Cu, Ni, Pb, V i Zn

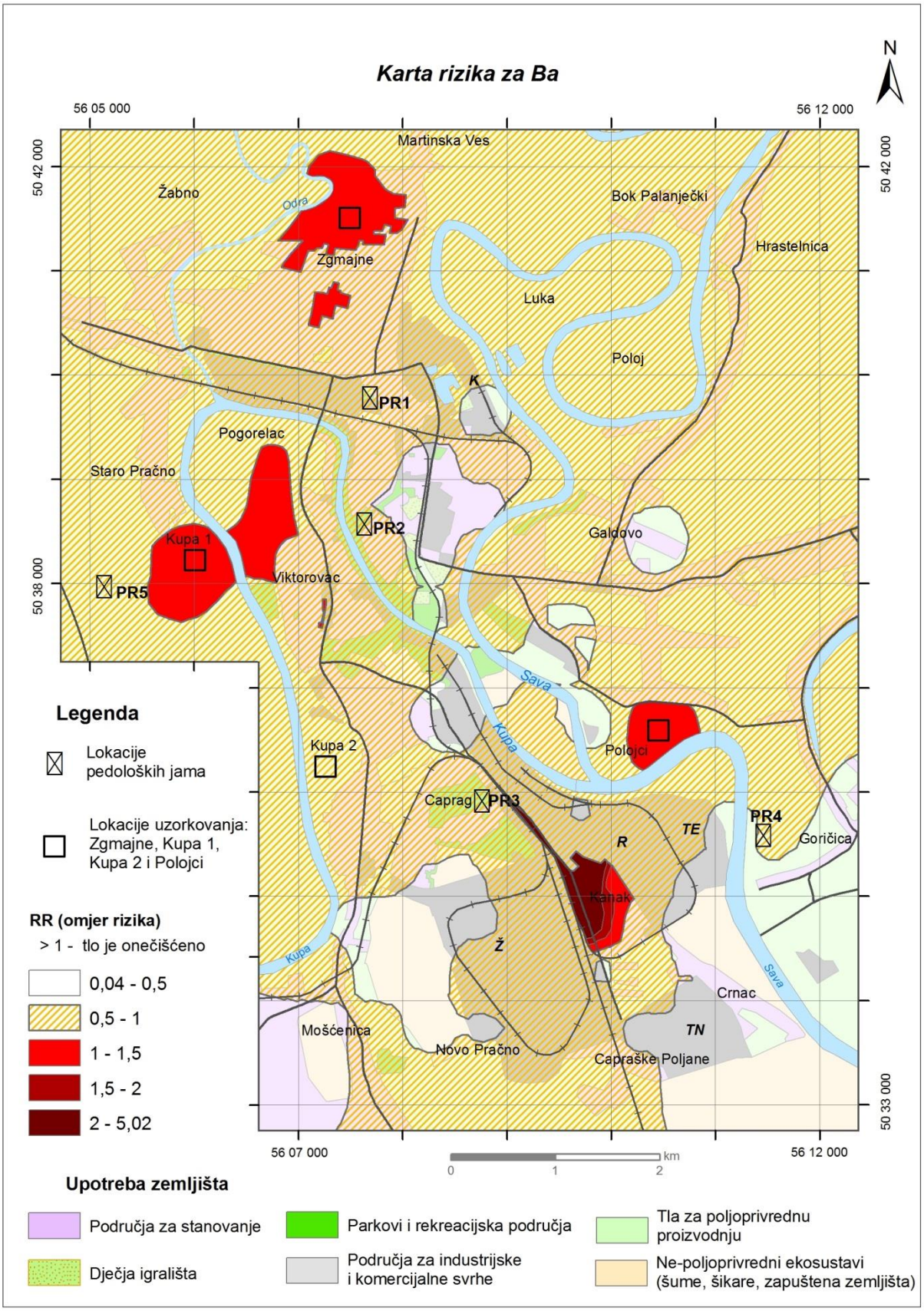
Na karti rizika za **arsen** nijedno područje nije onečišćeno (Sl. 6.51.). Na poljoprivrednom zemljištu uz rijeku Kupu, Zgmajni uz rijeku Odru i u Galdovu omjer rizika RR je blago povišen i kreće se u rasponu od 0,5 do 0,77. Porijeklo arsena je dvojako, geogeno iz aluvija rijeke Kupe i Odre i antropogeno iz umjetnih gnojiva i pesticida.

Koncentracije **barija** su najveće u tlima u južnoj industrijskoj zoni, a nešto su niže uz prometnice, rijeku Kupu i kemijsku industriju „HERBOS“ na sjeveru (Sl. 6.21.b.). Iako je sadržaj ovog elementa najveći u industrijskom području na jugu samo je naselje Kanak onečišćeno (Sl. 6.52.). Ostatak područja je industrijsko koje ima višu zakonsku graničnu vrijednost i u skladu s time nije onečišćeno. U naselju Kanak koeficijent onečišćenja je jako visok, omjer RR ima raspon od 1 do 2 u rubnom dijelu mjesta i od 2 do 5,02 u najvećem dijelu naselja i najviši je u cijelom istraživanom području. Poljoprivredna zemljišta uz rijeku Kupu, južno od Starog Pračna i Pogorelec, zatim Zgmajne uz rijeku Odru i Polojci uz rijeku Savu također su onečišćena s omjerom RR koji ima raspon od 1 do 1,5. Na površinama uz rijeke Kupu i Odru barij je djelomično i geogenog porijekla. Dio barija na svim površinama vjerojatno potječe iz fosfatnih mineralnih gnojiva. U Polojcima, na poljoprivredne površine barij je donešen vjetrom iz industrijskih postrojenja na drugoj obali rijeke Save.

Prema karti rizika za barij skoro cijelo područje ima blago povišen sadržaj ovog elementa s omjerom RR u rasponu od 0,5 do 1. Prema Prijedlogu graničnih vrijednosti PTE-a granica za onečišćenje je 100 mg/kg za poljoprivredna tla i dječja igrališta, 200 mg/kg za područja za stanovanje, 300 mg/kg za parkove i rekrecijska područja i 500 mg/kg za područja za industriju i komercijalne svrhe (Tab. 2.8. i 2.9.) (MESIĆ, i dr., 2008). U Njemačkoj nema propisanih graničnih vrijednosti za barij, osim što se ponekad za nepoljoprivredne ekosustave koristi granična vrijednost od 1 500 mg/kg (Tab. 2.6. i 2.9.). U Nizozemskoj je dopuštena koncentracija 160 mg/kg, a intervencijska 625 mg/kg (Tab. 2.2. i 2.9.), dok je u Kanadi granična koncentracija za poljoprivredna zemljišta 750 mg/kg (JARITZ, 2004). S obzirom na navedene propisane granične vrijednosti u različitim državama svijeta, naročito za poljoprivredne površine, predloženi zakonski limiti za sadržaj barija u njima, prema Prijedlogu graničnih vrijednosti PTE-a, vjerojatno je prenizak.



Slika 6.51. *Karta rizika za As*



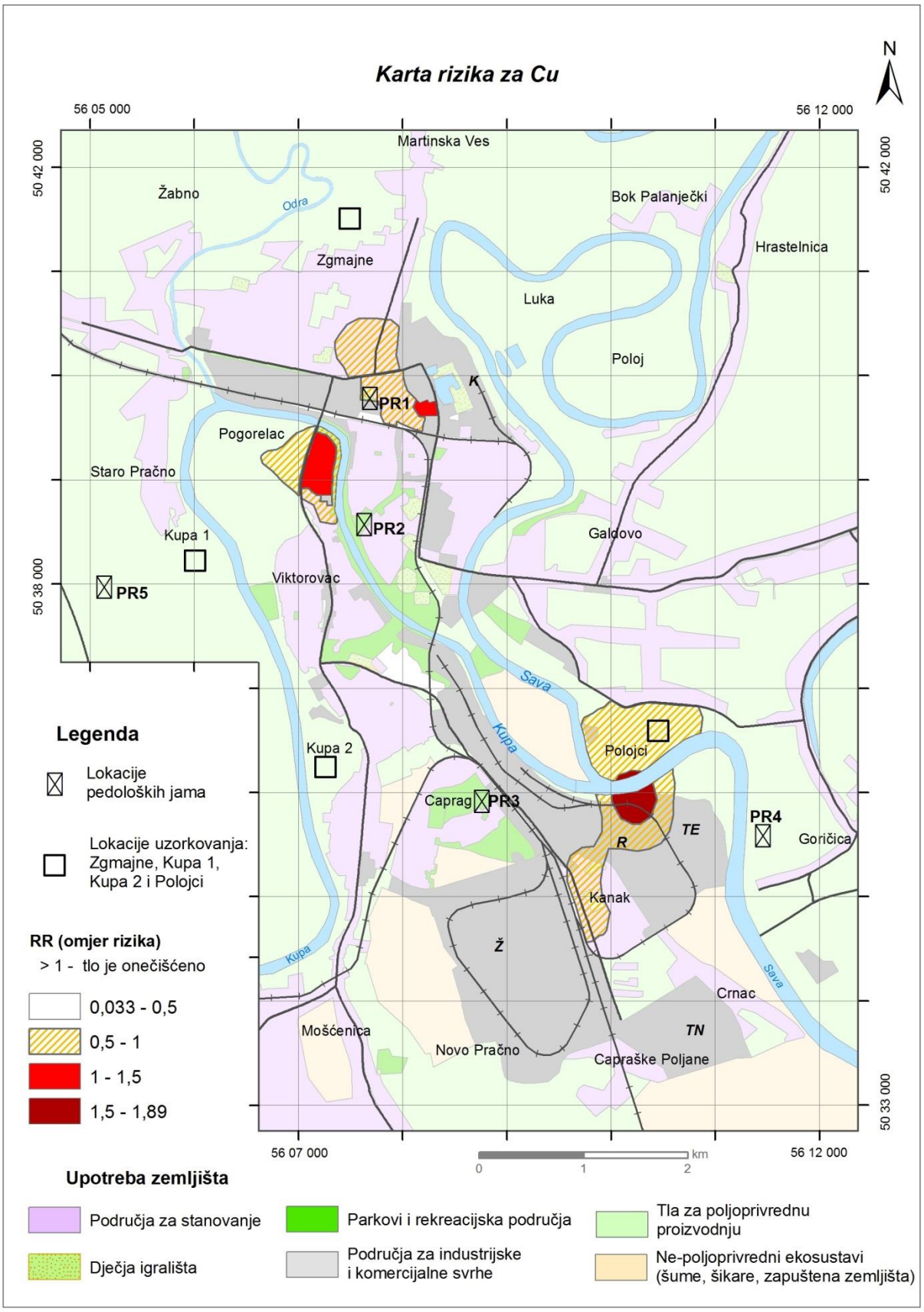
Slika 6.52. *Karta rizika za Ba*

Karta raspodjele **bakra** pokazuje dva područja s jako visokim koncentracijama tog elementa u tlima: južna industrijska zona zajedno s poljoprivrednim površinama u Polojcima i područje starog dijela Siska (Sl. 6.25.b.). To se poklapa i sa zabilježenim onečišćenjima na karti rizika za bakar (Sl. 6.53.). Na jugu su onečišćene male površine uz rafineriju i termoelektranu te uz rijeku Savu s omjerom RR u rasponu od 1,5 do 1,89. Na sjeveru isti RR ima urbana parcela u Pogorelcu na području antičke Segestice i mala parcela uz kemijsku industriju „HERBOS“. Oko svih onečišćenih područja, sadržaj bakra u tlu je blago povišen (RR = 0,5 – 1).

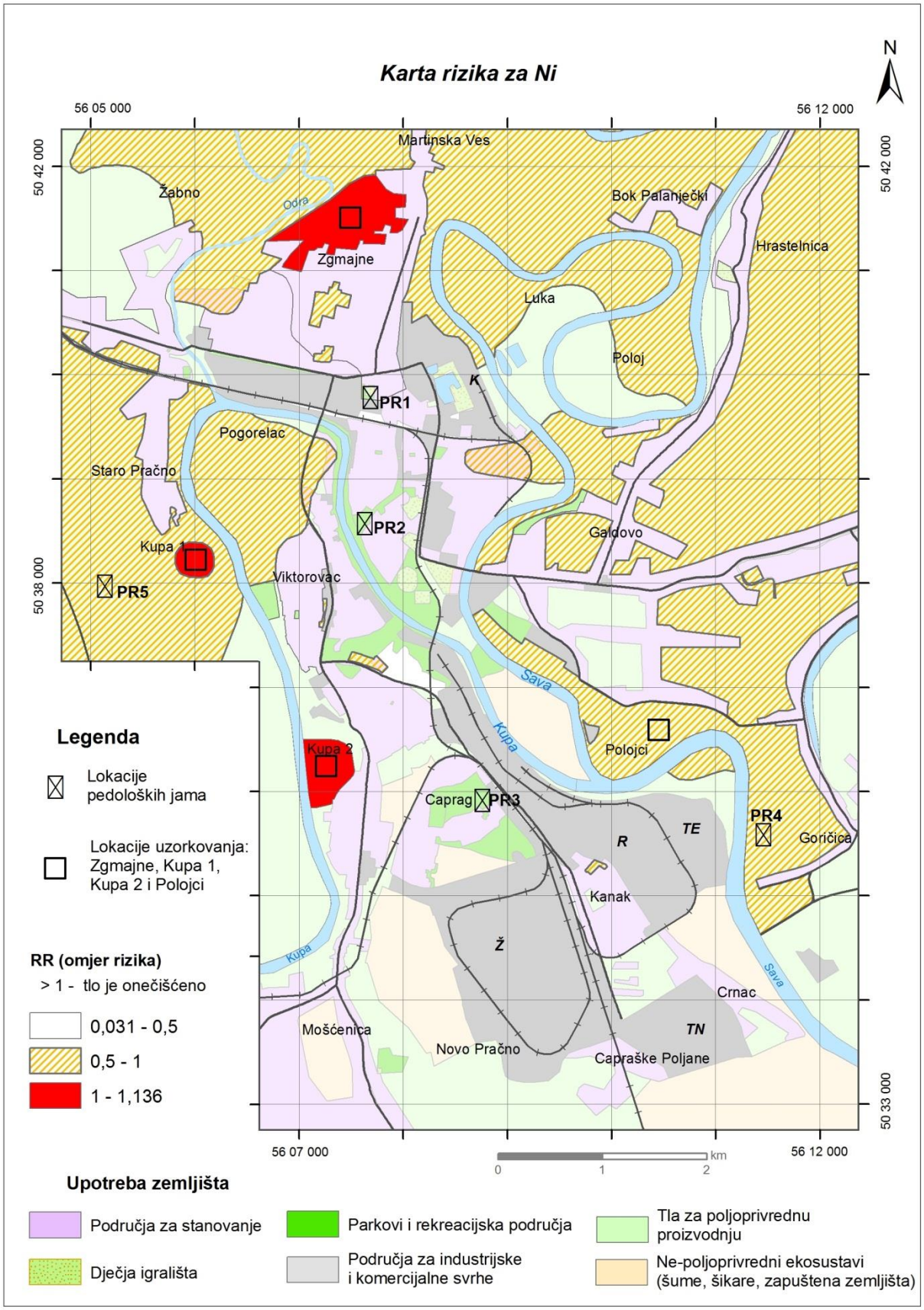
Visok sadržaj **nikla** u tlima istraživanog područja vezan je za industriju na jugu, kemijsku industriju „HERBOS“ i aluvij rijeka Kupe i Odre (Sl. 6.28.b.). Na karti rizika za nikal onečišćene su tri poljoprivredne parcele (RR = 1 - 1,136), dvije uz rijeku Kupu (Kupa 1 i Kupa 2) i Zgmajne uz rijeku Odru (Sl. 6.54.). Nikal je dijelom geogenog porijekla, a dijelom potječe iz fosfatnih mineralnih gnojiva. Vjerojatno zbog upotrebe fosfatnih gnojiva skoro sve poljoprivredne površine imaju blago povišen sadržaj nikla (RR = 0,5 -1).

Sadržaj **olova** u tlima je visok u industrijskom području na jugu i poljoprivrednim površinama u Polojcima, u starom urbanom području na sjeveru i uz prometnice. Poljoprivredne površine općenito imaju jako nizak sadržaj olova u tlu (Sl. 6.30.b.). Takva raspodjela olova vidljiva je i na njegovoj karti rizika za olovo (Sl. 6.55.). Olovo ima najveći raspon omjera rizika od 0,056 do 14,76. Onečišćena su područja na kojima je RR > 1, a to su: naselje Kanak, područje uz termoelektranu, površina između ceste i pruge u Capragu, urbano i poljoprivredno područje u Pogorelcu na prostoru antičke Segestice i mala parcela uz rimsku cestu na ulazu u Sisak iz smjera Zagreba. Raspon RR od 2 do 14,76 koji pokazuje najveće onečišćenje je u naselju Kanak, na jako maloj površini kod termoelektrane i na malom dijelu onečišćenog područja u Pogorelcu (Sl. 6.56.). Oko ovih područja onečišćene su površine s manjim omjerom RR u rasponu od 1 do 2. Olovo ima blago povišen sadržaj i na poljoprivrednim površinama u Polojcima prema Galdovu u smjeru sjevera i sjeveroistoka gdje je dispergirano vjetrom iz industrijske zone. Također veći dio starog grada ima RR u rasponu od 0,5 do 1.

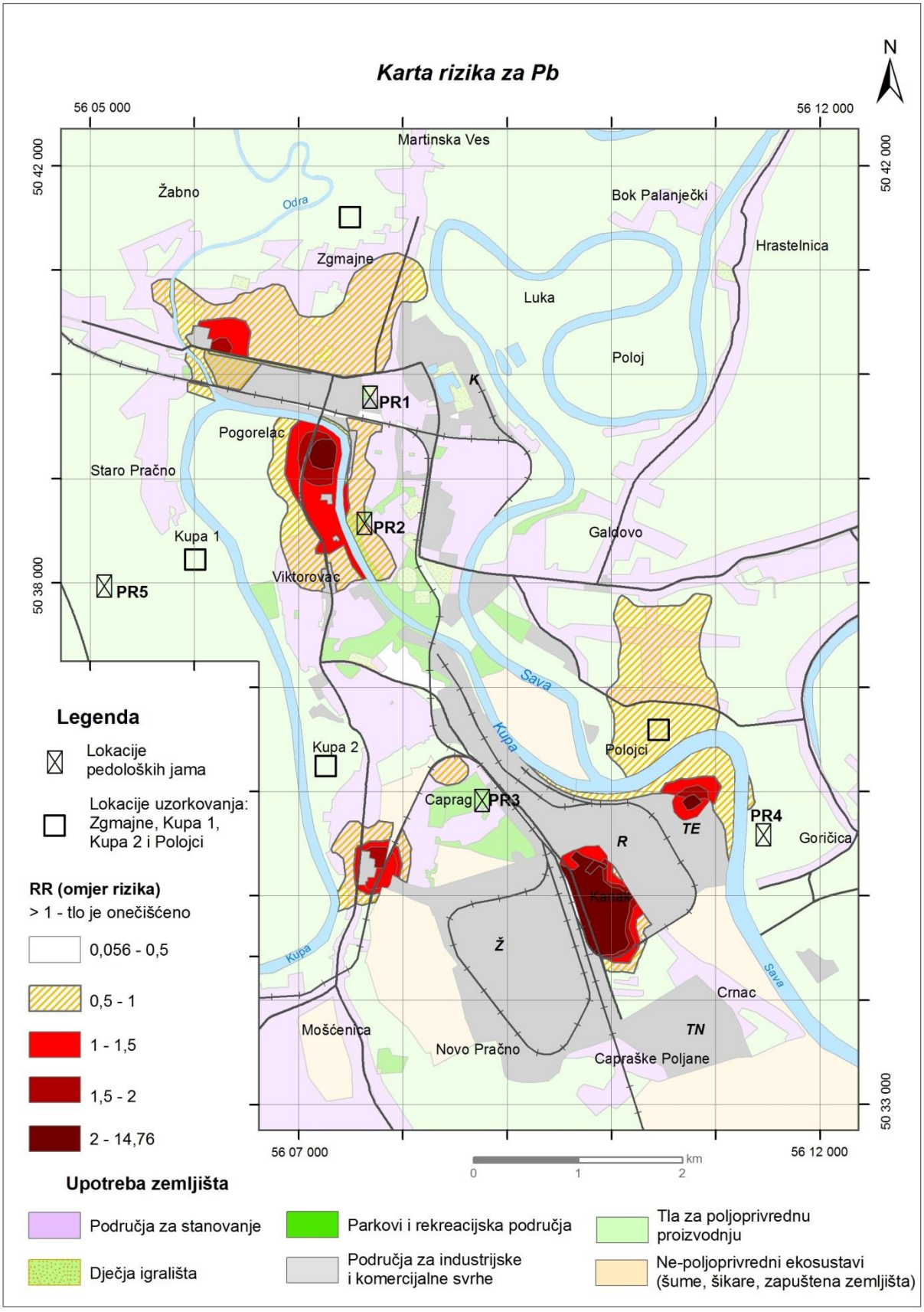
Iako je prema prostornoj raspodjeli koncentracija olova u tlu visoka, rizik od onečišćenja s olovom ima samo oko 2,5 % površine istraživanog područja i oko 7 % područja ima malo povišen sadržaj olova u tlu. Olovo koje je uzrokovalo povišene sadržaje u tlu ili njegovo onečišćenje je isključivo antropogenog porijekla.



Slika 6.53. *Karta rizika za Cu*



Slika 6.54. *Karta rizika za Ni*



Slika 6.55. *Karta rizika za Pb*

Vanadij na četiri parcele prelazi prag za onečišćenje (RR = 1 – 1,136). To su već prije spomenuta područja s točkama uzorkovanja Kupa 1, Kupa 2 i Zgmajne (Tab. 6.14.; Sl. 6.32.b. i 6.57.). On je na ovim područjima pretežito geogenog porijekla iz siliciklastičnog aluvija rijeka Kupe i Odre. Mali dio vanadija u području Zgmajne može biti antropogenog porijekla, donešen vjetrom iz naselja, a potječe od izgaranja fosilnih goriva za grijanje.

Većina poljoprivrednih površina u području aluvija rijeka Kupe i Odre imaju blago povišen sadržaj vanadija (RR = 0,5 – 1) koji je pretežito geogenog porijekla. U području aluvija rijeke Save, on je blago povišen na četiri poljoprivredne površine. One se nalaze na rubovima naselja, a V potječe vjerojatno od izgaranja fosilnih goriva u kućanstvima.

Onečišćene površine s vanadijem samo blago prelaze granicu onečišćenja. Vanadij akumuliran na njima pretežito je geogenog porijekla i vjerojatno dijelom vezan za tešku mineralnu frakciju i nemobilan. S obzirom na navedeno, može se zaključiti da na području istraživanja onečišćenje vanadijem ne ugrožava okoliš.

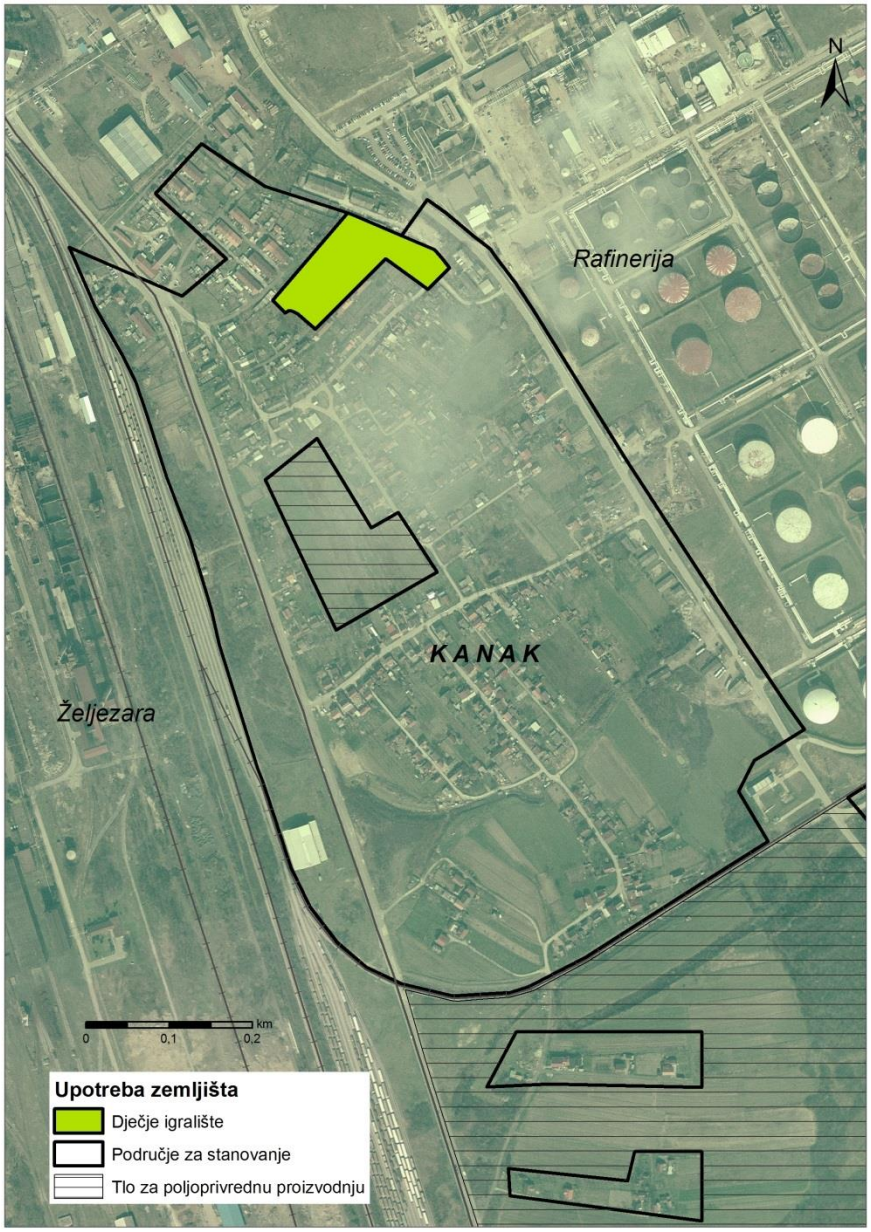
Cink je u području istraživanja vezan za industrijsku zonu na jugu i okolna naselja i poljoprivredne površine, na koje je raspršen vjetrom (Sl. 6.33.b.). S jako visokim omjerom rizika RR u rasponu od 2 do 8,33, onečišćen je dio željezare, rafinerije i naselje Kanak, te područje oko termoelektrane iz koje se cink vjetrom dispergirao i na poljoprivredne površine u Polojcima (Sl. 6.58.). Na širem području industrijske zone izdvajaju se još tri manje onečišćene parcele: jedna u naselju Crnac, druga poljoprivredno zemljište između terminala nafte i rafinerije i termoelektrane te treća mala površina na zapadnom rubu željezare. Na sve tri površine RR se kreće u rasponu od 1 do 1,5.

U preostalom istraživanom području onečišćena je samo jedna poljoprivredna parcela koja se nalazi uz veliki meandar rijeke Save, između rijeke i naselja Hrastelnica. Parcela se intenzivno koristi u poljoprivredi, za uzgoj trave i kukuruza. Omjer rizika na njoj se kreće u rasponu od 1 do 1,5, a cink vjerojatno potječe iz fosfatnih i organskih gnojiva od svinje i peradi.

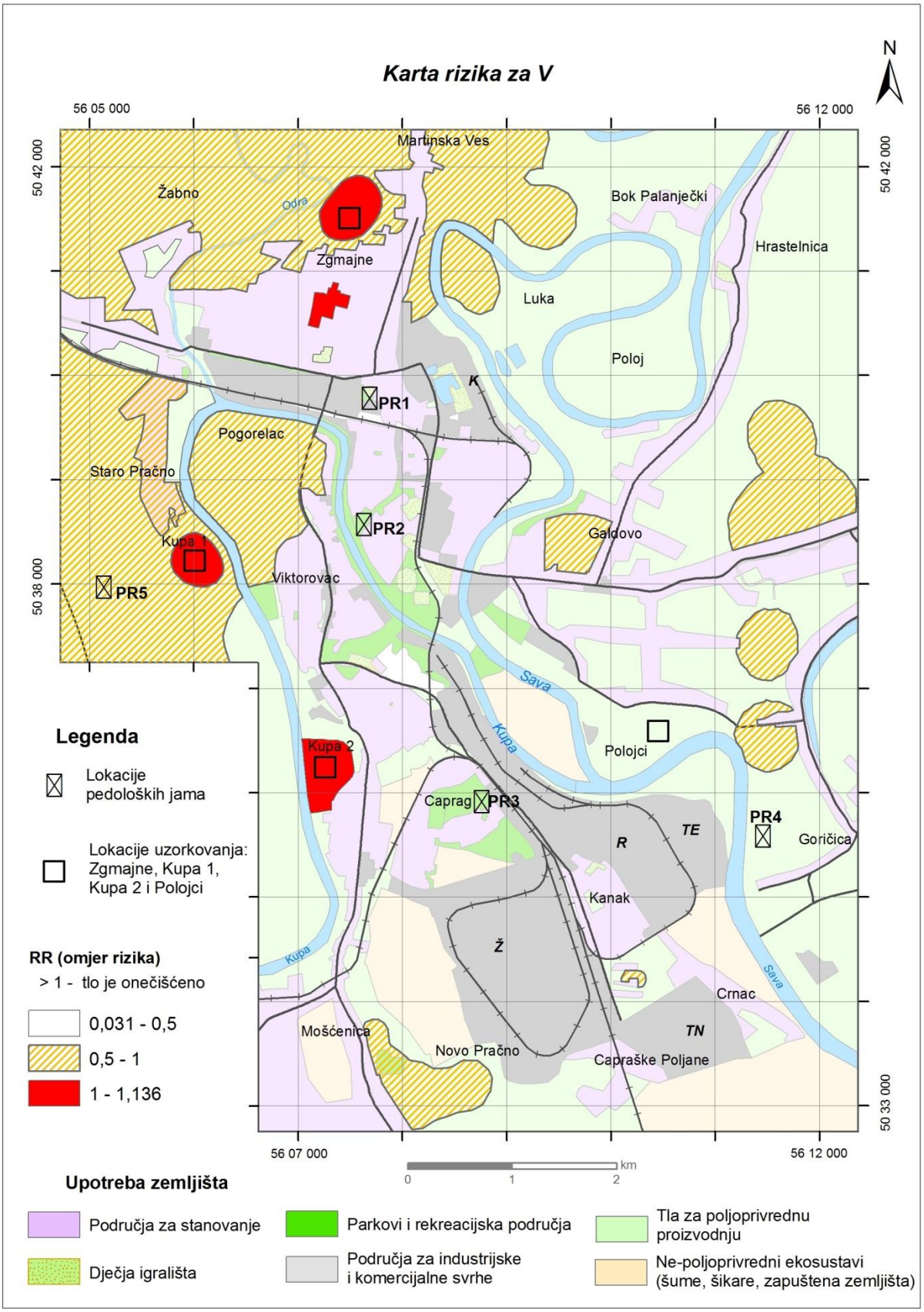
Blago povišenje koncentracije cinka (RR = 0,5 – 1) zabilježeno je od Polojaca u smjeru ruže vjetrova prema Galdovu, na poljoprivrednim površinama između naselja Staro Pračno i rijeke Kupe (lokacija Kupa 1), na poljoprivrednim i urbanim područjima u Pogorelcu (područje

antičke Segestice), na poljoprivrednim površinama u Zgmajnama (lokacija Zgmajne) i na lokaciji Kupa 2. Cink na poljoprivrednim površinama vjerojatno potječe iz organskih i umjetnih fosfatnih gnojiva. U području Pogorelca dijelom potječe i iz talionica i kovnica novca iz rimskog vremena.

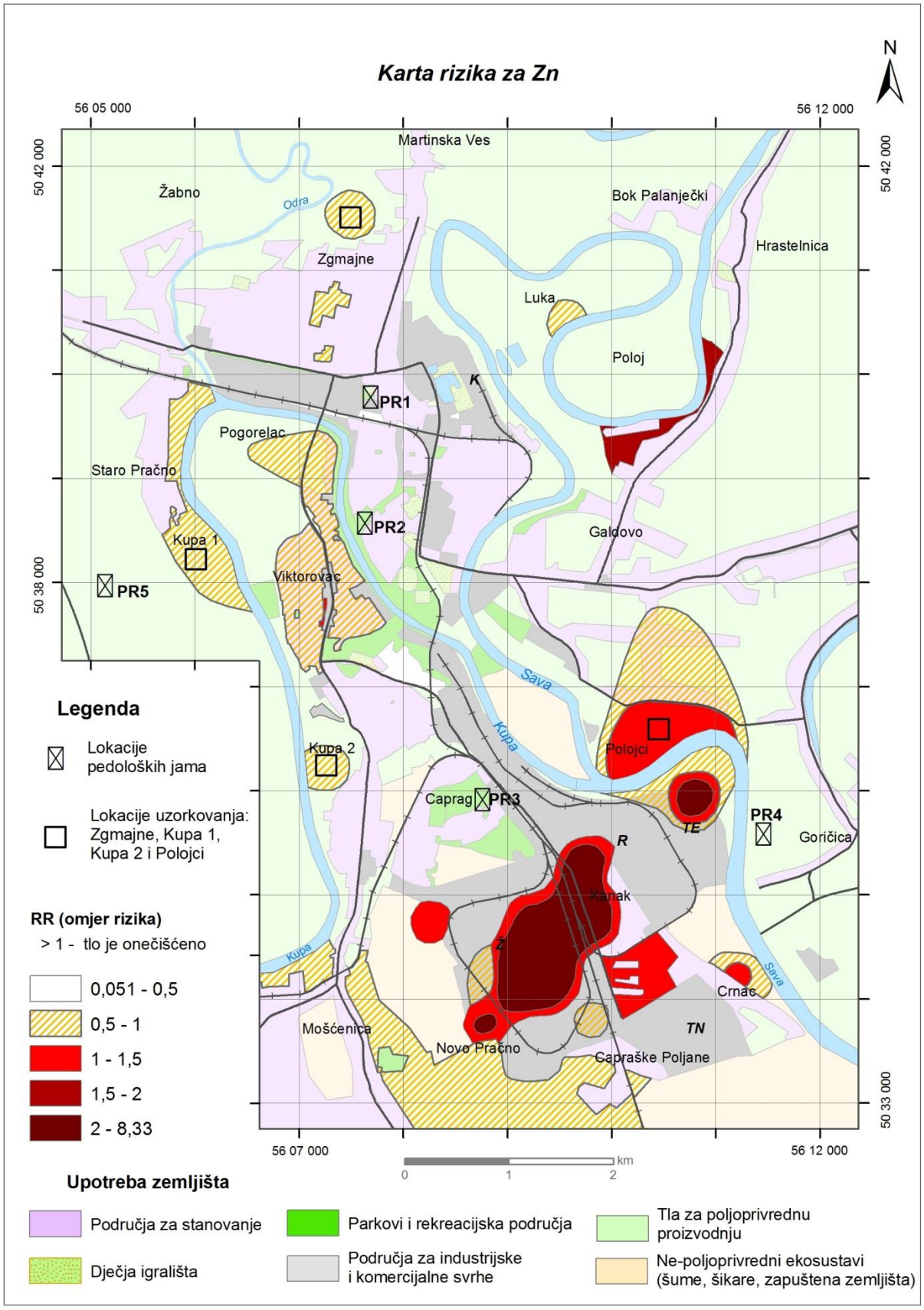
Onečišćenje cinkom prvenstveno je vezano za industrijske pogone, gdje predstavlja manji rizik za okoliš. Međutim, onečišćene površine u naselju Kanak i poljoprvredne površine u Polojcima te kod Hrastelnice su potencijalna opasnost za okoliš i ljudsko zdravlje (Sl. 6.56. i 6.58.).



Slika 6.56. *Naselje Kanak*



Slika 6.57. *Karta rizika za V*



Slika 6.58. *Karta rizika za Zn*

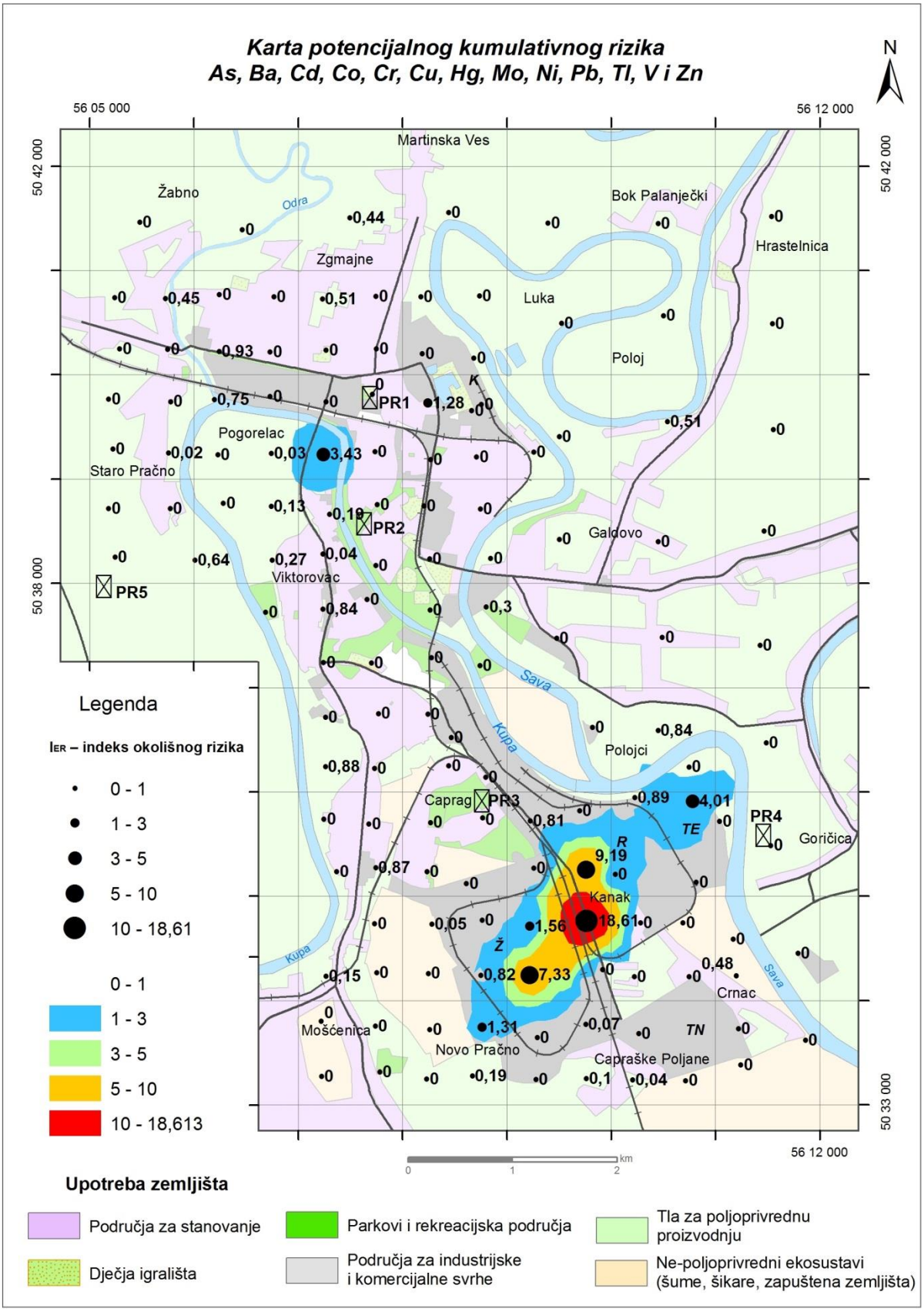
6.4.3.3. Karta potencijalnog kumulativnog rizika za sve istraživane PTE-e

Karta rizika generirana je zbrojem dobivenih koeficijenta rizika za okoliš (Q_{ERi}) za svih 13 potencijalno toksičnih elemenata koji prelaze graničnu vrijednost (RAPANAT & KORDÌK, 2003; RAPANAT i dr., 2008). Izračunati indeks okolišnog rizika (I_{ER}) podijeljen je na 5 klasa (Tab. 4.4.). Za kreiranje ove karte rizika korištena je IDW metoda s istim parametrima kao i za karte prostorne raspodjele elemenata. Na njoj je osim 5 klasa poligona generiranih po IDW-u, različitom veličinom crnih točaka prikazano izračunatih 5 klasa na lokacijama uzorkovanja. Pored svake točke uzorkovanja upisan je i izračunati I_{ER} (Sl. 6.59.).

U prvoj klasi su spojeni i prikazani izračunati okolišni rizici za zanemariv rizik ($I_{ER} = 0$) i mali rizik (I_{ER} $0 \leq 1$). Poligon klase je bezbojan, a točke uzorkovanja su prikazane kao crno obojani krugovi najmanjeg promjera. Klasa zauzima 81,6 km^2 ili 96,4 % istraživanog područja.

Izračunati srednji rizik (I_{ER} je $1 \leq 3$) utvrđen je samo na 1,9 km^2 (2,3 %) istraživanog područja. Ovaj rizik ima šire područje oko naselja Kanak, u željezari i rafineriji, oko termoelektrane i na sjeveru u Pogorelcu na području antičke Segestice. Iako neke lokacije uzorkovanja na tim područjima imaju $I_{ER} > 3$, (kod termoelektrane $I_{ER} = 4,01$ i u Pogorelcu $I_{ER} = 3,43$), s obzirom na znatno niže vrijednosti I_{ER} od 3 za okolne točake uzorkovanja, područje oko njih je ipak u kategoriji srednjeg rizika.

Visoki rizik (I_{ER} je $3 \leq 5$) izračunat je na površini od 0,38 km^2 (0,4 %) uskog pojasa u južnoj industrijskoj zoni i to oko naselja Kanak. Jako visok rizik (I_{ER} iznosi $5 \leq 10$), zauzima površinu od 0,54 km^2 (0,6 %). To je pojas koji okružuje područje s ekstremno visokim rizikom. Samo 0,18 km^2 ili 0,2 % površine od cjelokupnog područja istraživanja ima $I_{ER} > 10$, a nalazi se u naselju Kanak. Na toj lokaciji uzorkovanja izračunat je $I_{ER} = 18,61$. Točka uzorkovanja se nalazi u šikari, oko 10 m udaljena od ceste, a koja vodi iz naselja Kanak prema Capragu.



Slika 6.59. *Karta potencijalnog kumulativnog rizika za As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Tl, V i Zn*

***

Prema kartama rizika teški metali Cd, Co, Cr, Hg, Mo, Tl i As ne predstavljaju opasnost za okoliš i posredno za ljudsko zdravlje u cijelom području istraživanja. Elementi Ba, Ni i V prelaze granične vrijednosti, ali imaju mali omjer rizika (RR = 1 – 1,5). Oni onečišćuju poljoprivredne parcele na tri karakteristične lokacije: Kupa 1, Kupa 2 i Zgmajne (Tab. 6.14.). Njihovo porijeko na navedenim lokacijama pretežito je geogeno. Osim što su vezani za minerale glina i Mn-Fe okside, može se pretpostaviti da ih ima i u teškoj mineralnoj frakciji. Slijedom toga, dio ovih metala nije mobilan i ne predstavlja potencijalni rizik za okoliš. I na većini preostalih poljoprivrednih površina blago je povećan rizik od Ba, Ni i V.

U dijelovima **starog urbanog područja** na sjeveru blago je povećan omjer rizika (RR = 0,5 – 1) za Ba, Cu, Ni, Pb i Zn. Dio površine u Pogorelcu na području nekadašnje Segestice ima RR > 1 i onečišćen je s Ba, Cu i Pb. Olovom je onečišćena i mala parcela uz cestu na ulazu u Sisak iz smjera Zagreba. Zbog niskog omjera rizika RR za teške metale u starom urbanom području i onečišćenja vezanog pretežito za njegove slabije naseljene dijelove, rizik za okoliš i ljudsko zdravlje u ovom području je mali. Potencijalni kumulativni rizik je srednji (I_{ER} 1 ≤ 3).

Na **poljoprivrednom zemljištu u Polojcima** su zabilježeni blago povišeni sadržaji Cd, Cr, Hg, Cu, Ni i Pb koji ne prelaze granične vrijednosti za onečišćenje. Navedena parcela je onečišćena samo s Ba i Zn. Kumulativni rizik od onečišćenja svih navedenih elemenata za ovu oranicu je relativno visok i iznosi 0,84 (Sl. 6.59.). Na parceli se pretežito uzgaja kukuruz. Kukuruz akumulira teške metale iz tla u korijen, stabljiku i zrnje. Akumulacija Cr, Cu, Ni i Zn je prvenstveno u korijen i stabljiku, a manje u plod. Relativno visoke koncentracije ovih metala u tlu neće uzrokovati njihovu preveliku koncentraciju u kukuruzu (de JESUS Jr. i dr., 2007; BERENGUER i dr., 2008). U usporedbi s drugim poljoprivrednim kulturama (repa, kupus, grah) koje olovo i kadmij iz tla spremaju u list, kukuruz ih zadržava u korjenu (SĘKARA i dr., 2005). Barij koji kukuruz uzima iz tla se akumulira u cijeloj biljci, ali najmanje u plodu (NOGUEIRA i dr., 2010). Kukuruz najmanje akumulira teške matale u zrnju. Iz navdenog se može zaključiti da unatoč povišenom sadržaju nekih metala na parceli u Polojcima, rizik za ljudsko zdravlje je mali.

Prema kartama rapodjele pojedinačnih elemenata, **industrijska** aktivnost značajno utječe na povećanje koncentracija teških metala u tlu. Na kartama raspodjele pojedinačnih elemenata,

kemijska industrija „HERBOS“ u starom Sisku bila je veliki onečišćivač okolnog područja. U južnoj industrijskoj zoni željezara uglavno onečišćuje samo svoj prostor. Unutar rafinerije nije uzorkovano, jer poduzeće Rafinerija Sisak nije odobrila ulazak u svoj pogon. U sklopu rafinerije je i termoelektrana na mazut. Oko rafinerije i termoelektrane, znatno je povišen sadržaj teških metala. Oni se prema karti potencijalnog kumulativnog rizika nalaze u području jako visokog rizika (I_{ER} 5 ≤ 10), visokog rizika (I_{ER} 3 ≤ 5) i srednjeg rizika (I_{ER} 1 ≤ 3) na svojim rubnim dijelovima. Rezultati faktorske analize su pokazali da je utjecaj industrije jako veliki na povišene koncentracije teških metala u tlu u i oko svih industrijskih pogona u Sisku. Neke tvornice su zatvorene i prije 50 i više godina, ali je njihov utjecaj na okoliš vidljiv i danas. Propisane granične vrijednosti za sadržaj metala u područjima za industrijske i komercijalne su visoke, ali je ipak dio tog područja onečišćen s Ba, Cu, Pb i Zn.

Na slici 6.56. je ortofoto snimka **naselja Kanak** i njegove okolice. Ono je smješteno između željezare na zapadu i rafinerije u sklopu koje se nalazi i termoelektrana na istoku. Naselje se sastoji od malih privatnih kuća koje najčešće imaju i vrtove. U sklopu naselja je i veća poljoprivredna površina i dječje igralište. Upotreba i namjena zemljišta za izračun karata rizika je područje za stanovanje. Iako su prema ovoj upotrebi propisane granične vrijednosti najčešće više od onih za poljoprivredno zemljište, naselje je onečišćeno s Ba, Pb i Zn. Također je izračunati kumulativni rizik od onečišćenja u naselju Kanak ekstremno visok (I_{ER} > 10). Kanak je uzorkovan u mreži 0,5 x 0,5 km. S obzirom na položaj naselja i povišene koncentracije teških metala u tlu, dodatno istraživanja tla u gušćoj mreži je neophodno. U toj mreži trebalo bi se ciljano uzorkovati vrtove, dječja igrališta i urbane prostore. Prema tim upotrebama važno je odrediti rizik za zdravlje stanovništva. Također, prema dodatnim istraživanjima, gradska uprava bi trebala odrediti monitoring i/ili remedijaciju ugroženih područja te preseljenje stanovništva iz ugroženog područja i prenamjenu zemljišta u područja za industrijske i komercijalne svrhe.

Osim u naselju Kanak, naselja Caprag i Crnac, iako prema kartama rizika nemaju onečišćena područja, imaju visok sadržaj koncentracije teških metala u tlu što je vidljivo iz karata prostorne raspodjele elemenata i rezultata faktorske analize.

***

Na temelju analitičkih rezultata, upotrebe zemljišta i drugih podataka procijenjen je rizik za okoliš u istraživanom području grada Siska i njegove okolice. Teški metali potencijalno su

štetni ako se nalaze u mobilnoj fazi tla. Njihova mobilizacija procijenjena je na temelju vrijednosti pH tla i indikatora pufernog kapaciteta tla. Opasnost po ljudsko zdravlje procjenjena je usporedbom koncentracija metala u tlu i propisanih zakonskih graničnih vrijednosti sadržaja metala u tlu prema upotrebi i namjeni zemljišta. Izračunat je i potencijalni kumulativni rizik za ljudsko zdravlje, ako se svi metali, koji prelaze granične vrijednosti akumuliraju.

Neki dijelovi istraživanog područja potencijalno su rizični po jednom ili više kriterija. Najugroženije područje je naselje Kanak i poljoprivredna zemljišta u njemu i u njegovoj neposrednoj blizini. S obzirom na njegov položaj između željezare na zapadu i rafinerije i termoelektrane na istoku, stupnju onečišćenja tla i broju stanovnika koji žive u njemu, gradske vlasti trebale bi poduzeti korake za njihovo preseljenje i prenamjenu zemljišta u industrijsko.

Također bi bilo preporučljivo detaljnije istražiti sve problematične parcele i odlučiti o njihovoj prenamjeni i daljnjim uvjetima korištenja. Posebno se to odnosi na Zgmajne u dolini rijeke Odre, dio Pogorelca na području nekadašnje Segestice, područje Kupa 1 i Kupa 2 u aluviju rijeke Kupe, dijelove Mošćenice, dijelove naselja Staro Pračno, Capraške Poljane i Crnac te poljoprivredno zemljište u Polojcima.

Na poljoprivrednim zemljištima, s obzirom na povećane koncentracije teških metala trebalo bi predložiti sijanje određenih kultura koje u jestivim dijelovima biljke ne akumuliraju teške metale iz tla.

Područje koje nije onečišćeno ali ima povišen sadržaj teških metala i drugih elemenata u tlu je područje starog Siska koje se nalazi na terenu antičkih Segestice i Siscie. Dodatno istraživanje ovog područja pomoglo bi u utvrđivanju granica antičkih naselja i njihovom načinu života te temeljitiju procjenu rizika za zdravlje današnjeg stanovništva, prvenstveno na dječjim igralištima i gradskim vrtovima.

7. POSTIGNUTI REZULTATI ISTRAŽIVANJA

Ciljevi ovog istraživanja su ispunjeni u cjelosti.

- Izrađene su karte prostorne raspodjele potencijalno toksičnih elemenata u tlu grada grada Siska i njegove okolice.
- Identificirana su onečišćena područja prema faktorskoj analizi analitičkih rezultata i procjeni rizika na temelju pedofizikalnih i pedokemijskih značajki tla, koncentracije PTE-a u njima i upotrebi i namjeni zemljišta.
- Utvrđeni izvori onečišćenja su industrija, talionice i kovnice novca iz antičkog doba, dugotrajna naseljenost na području starog dijela grada, cestovni, željeznički i riječni promet i poljoprivreda. Način disperzije onečišćivala je prvenstveno vjetrom.
- Utvrđena je raspodjela PTE-a po dubini u pet pedoloških jama.
- Procijenjen je rizik otpuštanja metala u okoliš temeljem sekvencijske ekstrakcijske analize.
- Zadnji cilj u kojem se predlažu područja za monitoring proširen je s dodatnim istraživanjima izdvojenih onečišćenih područja prema kartama rizika. Ovisno o rezultatima istraživanja i riziku za ljudsko zdravlje i okoliš, na onečišćenim područjima bi se napravila remedijacija ili prenamjena upotrebe zemljišta ili barem monitoring.

Postavljene **hipoteze** su provjerene i točne. Na temelju prostorne raspodjele potencijalno toksičnih elemenata i rezultata faktorske analize one su i dokazane:

- Duga urbana, prometna i industrijska povijest Siska utjecala je na raspodjelu i sadržaj potencijalno toksičnih elemenata u njegovim tlima.
- Sadržaj PTE-a u tlima rezultat je litološke podloge i antropogenog onečišćenja.
- Granice antičkih naselja prepoznatljive su na temelju prostorne raspodjele: Ag, Au, Cu, Pb i Zn
- Industrija onečišćuje tlo s PTE-ima.
- Ruža vjetrova utječe na distribuciju PTE-a u tlima.

Očekivani **znanstveni doprinos** ovog rada definiran je u šest točaka:

1. Određen je sadržaj i prostorna raspodjela PTE-a u tlima grada Siska i njegove okolice.
2. Napravljena je standardizacija geokemijskih karata za urbana područja u GIS-u. Optimalna riješenja, koja se predlažu i kao standard za buduće izrade geokemijskih karata urbanih područja, opisana su u poglavljima 4.6. i 4.7.
3. Identificiranje izvora onečišćenja i procjena njihovog doprinosa ukupnom onečišćenju u tlu grada Siska napravljena je na temelju generiranih geokemijskih karta, rezultata faktorske analize i karata faktora.
4. Procijenjen utjecaj antičkih naselja na sadržaj kemijskih elemenata u recentnim tlima je iznenađujuće velik. U antropogenom faktoru 6 i dijelom u faktoru 8 „omeđene“ su granice antičkih naselja: Segestice i Siscie.
5. Izdvajanje asocijacija kemijskih elemenata karakterističnih za određeni tip onečišćenja napravljen je multivarijantnom statističkom obradom – faktorskom analizom. Dobiveno je osam faktora: četiri antropogena, dva geogena, jedan antropogeno – geogeni i jedan geogeno - antropogeni.
6. Procjena izluživanja potencijalno toksičnih elemenata iz tla u različitim okolišnim uvjetima napravljena je na temelju pH vrijednosti tla, indikatora pufernog kapaciteta te dodatno u pedološkim jamama na temelju rezultata sekvencijske ekstrakcijske analize.

Osim toga, izrađene su karte rizika za okoliš i ljudsko zdravlje na temelju koncentracija potencijalno toksičnih elemenata u tlu i upotrebe i namjene zemljišta u gradu Sisku i njegovoj ruralnoj okolici. Korištene su granične vrijednosti za onečišćenje tla za pojedinačne PTE-e iz „Prijedloga graničnih vrijedosti onečišćujućih tvari u tlu prema različitim načinima korištenja tla“ za 13 PTE-a (MESIĆ i dr., 2008). Na kartama rizika izdvojena su onečišćena područja i područja s povišenim sadržajima PTE-a. Prilikom njihove izrade uočen je nedostatak dvije kategorije upotrebe zemljišta: površine pokrivene šumom i ostalo. U ostalo se mogu ubrojiti šikare, zapuštena zemljišta i sva ostala neklasificirana područja. Prilikom izrade karata rizika, uočena je povišena vrijednost Ba na skoro cijelom istraživanom području, jer je granična vrijednost za Ba stavljena jako nisko. S obzirom na granične vrijednosti za barij u drugim zemljama, trebalo bi razmotriti povišenje granične vrijednosti za Ba za poljoprivredna područja u navedenom Prijedlogu graničnih vrijednosti.

8. PRIJEDLOZI ZA DALJNJA ISTRAŽIVANJA

S obzirom na rezultate ovog istraživanja ustanovljena je potreba za daljnim istraživanjem područja Siska.

1. Na temelju procjene rizika identificirana su onečišćena područja. Ta područja treba detaljnije i u gušćoj mreži istražiti. Posebno se to odnosi na naselje Kanak, dijelove naselja Staro Pračno, Capraške Poljane i Crnac, u kojima ljudi žive i uzgajaju voće i povrće u malim vrtovima. Nadalje, to se odnosi i na poljoprivredna područja Zgmajne na sjeveru, lokacije Kupa 1 i Kupa 2, dio Pogorelca na području nekadašnje Segestice, dijelove Mošćenice i poljoprivredno zemljište u Polojcima.
2. Na temelju karata rizika potrebno je odrediti točke monitoringa na onečišćenim parcelama.
3. Nakon detaljnijeg geokemijskog istraživanja onečišćenih područja, treba napraviti izmjene GUP-a grada Siska i prenamjenu ili remedijaciju onečišćenih parcela.
4. Utvrđen je velik doprinos onečišćenju tla iz termoelektrane i rafinerije. U cilju smanjenja emisije onečišćivala preporuča se ugradnja potrebnih katalizatora u dimnjake ovih pogona.
5. Na poljoprivrednim zemljištima s obzirom na povećane koncentracije teških metala trebalo bi predložiti sijanje određenih kultura koje ne uzimaju i akumuliraju teške metale iz tla u jestive dijelove biljke.
6. Potrebno je ciljano istražiti školska dvorišta, vrtiće i ostala dječja igrališta.
7. S obzirom da su geokemijske karte prostorne raspodjele Au, Ag, Cu, Pb, Hg, P i Zn i antropogeni faktor 6 – Rimske kovnice, pokazali približne granice antičkih naselja, dodatno istraživanje u gušćoj mreži pomoglo bi ustanoviti točnije granice tih naselja. One bi se dodatno evaluirale u suradnji s arheolozima.
8. Na urbanom području otvorene su tri pedološke jame. U suradnji s pedolozima potrebno je otvoriti još nekoliko pedoloških jama i napraviti prvu pedološku kartu urbanog područja u Hrvatskoj.
9. Na temelju rezultata ovog istraživanja, treba napisati detaljne upute za geokemijsko kartiranje gradova u R. Hrvatskoj.

10. „Prijedlog graničnih vrijedosti onečišćujućih tvari u tlu prema različitim načinima korištenja tla“ pokazao se kao izuzetno koristan u procjeni rizika za zdravlje ljudi i okoliš. Na temelju ovih istraživanja ukazala se potreba za dodavanje još dvije upotrebe zemljišta: šumske površine i ostalo (šikare i slično.).
11. Na pojedinačnim kartama prostorne raspodjele elemenata, a naročito u geogenim faktorima 3 (Kupa – Sava), 4 (poplavna ravnica – prapor) i 5 (Prapor) jasno se razlikuje matični materijal poplavnih ravnica rijeka Kupe i Odre od onog poplavne ravnice rijeke Save i prapora. Detaljnija mineraloška istraživanja pomogla bi da se dobiju nove informacije o njemu i sadržaju rezistentnih minerala i minerala glina za koje su vezani teški metali.
12. Rendgenskom difrakcijskom analizom praha ustanovljen je mineralni sastav u pedološkim jamama, ali nije određen točan sastav glina. S obzirom na svojstva glina da na sebe vežu teške metale bilo bi uputno odrediti njihov točan sastav.
13. Uzorci tla na obalama rijeka, vodotočnih sedimenata i vode nisu uzimani. Njihovom analizom bi se razjasnilo koliko se PTE-a donosi vodotocima.
14. Potrebno je sanirati haldište koje se nalazi u krugu željezare jer ono predstavlja opasnost za podzemne vode.

9. ZAKLJUČAK

Na temelju urbanog geokemijskog istraživanja provedenog u tlima grada Siska i njegove okolice određen je sadržaj potencijalno toksičnih elemenata As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Tl, V i Zn u tlu i procijenjen njihov rizik za okoliš i zdravlje ljudi. Istraživanja su provedena u tlu iz pet pedoloških jama i na površinskim uzorcima tla.

Urbani profil PR1 nalazi se na terasi rijeke Kupe. Na njegov pedogenetski razvoj najviše utjecaja imala je ljudska djelatnost od antičkog doba do danas dok je utjecaj matičnog materijala na značajke tla zanemariv. Urbana pedološka jama PR2 iskopana je također u starom dijelu Siska, na terasi rijeke Kupe. Antropogeni utjecaji na tlo u ovoj jami su veliki u gornja tri sloja, dok u donjim slojevima dominira prirodni pedogenetski razvoj. Urbana pedološka jama PR3 je iskopana u novom industrijskom dijelu Siska. U njoj u površinskom horizontu i dva sloja ispod njega ima antropogenih utjecaja na tlo, a u donjim horizontima tlo ima prirodan razvoj. Matični materijal ovog profila je prapor koji značajno utječe na pedofizikalna i pedokemijska svojstva tla, sadržaj minerala, oksida i PTE-a u njemu. Na karbonatnim aluvijalnim naslagama rijeke Save iskopana je ruralna pedološka jama PR4. Osim matičnog materijala, značajan utjecaj na pedogenetski razvoj tla u jami imale su podzemne i nadzemne vode. Na dubini od 58 do 90 cm razvijen je pseudoglejni horizont, a dublje od 90 do 115 cm reliktno glejni u kojima su se akumulirali PTE-i. Ruralna pedološka jama PR5 sondirana je na siliciklastičnim naslagama aluvija rijeke Kupe. Ona ima prirodan pedogenetski razvoj i razvijene horizonte. Na pedofizikalne i pedokemijske značajke tla u jami te sadržaj minerala, oksida i PTE-a dominantno utječe matični materijal. Tlo u urbanim pedološkim jamama PR1, PR2 i PR3 pretežito nema razvijene horizonte dok u ruralnim jamama PR4 i PR5 djelomično ima. Pedofizikalne i pedokemijske analize tla te sadržaj minerala, oksida i PTE-a nepravilno variraju po dubini. Obogaćenje na PTE-e je uglavnom u površinskom horizontu.

Na uzorcima tla iz pedoloških jama provedena je sekvencijska ekstrakcijska analiza (SEA) po BCR metodi za Cr, Cu, Ni, Pb i Zn. Generalna distribucija sadržaja metala po frakcijama je slijedeća: rezidualna (RES) > reduktivna (ORG) ili oksidativna (FEMN) > karbonatna (CARB). Na temelju SEA-e može se zaključiti da je Cr pretežito, a Ni dijelomično geogenog

porijekla. Pb je dominantno antropogenog porijekla. Cu i Zn su pretežito antropogeni te manjim dijelom geogeni.
Procijenjen rizik otpuštanja PTE-a u okoliš i rizik zakiseljavanja tla u pedološkim jamama je nizak. Razlog tomu je nizak sadržaj metala u tlu, pretežito alkalne do neutralne pH vrijednosti tla te dobar puferni kapacitet tla. Potencijalni rizik za zdravlje ljudi na temelju ukupnog sadržaja PTE-a u tlu prema upotrebi i namjeni zemljišta zanemariv je u svim profilima osim u profilu PR1, gdje bi postojao ako se područje bude koristilo kao dječje igralište. Potencijalni kumulativni rizik sadržaja svih PTE-a u tlu je također nizak. Rizik za okoliš i zdravlje ljudi dobiveni zbrajanjem sadržaja metala u CARB, ORG i FEMN geokemijskoj frakciji niži je od procijenjenog rizika za ukupni sadržaj PTE-a u tlu. Procjenom rizika za okoliš i zdravlje ljudi na temelju sadržaja metala u CARB frakciji utvrđen je rizik od Pb u srednjim horizontima profila PR2, donjim horizontima profila PR3 i površinskom horizontu profila PR1.

Prostorna raspodjela PTE-a u površinskih 10 cm tla prvenstveno je uvjetovana pripadnošću nekom određenom području. Sadržaj PTE-a je povećan u industrijskoj zoni, djelomično uz prometnice, u starom urbanom području na sjeveru i u aluviju rijeka Kupe i Odre. Povećane su koncentracije svih PTE-a u južnoj industrijskoj zoni. Iz nje su vjetrom dispergirani na poljoprivredne površine u smjeru SI-JZ i na okolna naselja Kanak, Caprag, Capraške Poljane i Crnac.

U starom Sisku teški se metali akumuliraju od antičkih vremena. U njemu su povećani sadržaji As, Ba, Cd, Cu, Hg, Mo i Pb, dok je koncentracija ostalih PTE-a oko ili ispod medijana.

Uz prometnice su najčešće povišene vrijednosti As, Ba, Cd, Cu, Mo, Pb i Zn. Povećani sadržaji teških metala pretežito geogenog porijekla su u siliciklastičnim poplavnim naslagama rijeka Kupe i Odre. U njima su povećani sadržaji svih PTE-a, osim Cd, Hg i Pb.

Faktorskom analizom izdvojene su određene asocijacije elemenata koji mogu biti antropogenog i/ili geogenog porijekla. Sa zadržanih 8 faktora interpretirana je geokemijska slika grada Siska i njegove okolice. Nju je oblikovalo više geogenih i antropogenih čimbenika: matični materijal rijeka Kupe, Odre i Save i prapor na jugu (FA: 2, 3, 4 i 5), razvijena naselja u antici, posebno talionice i kovnice novca u Rimsko doba (FA: 6 i 8) i razvijena industrija u 20. stoljeću (FA: 1, 4, 6 i 7). Slabiji utjecaj imaju obrtničke radionice i

tvornice s kraja 19. st. i prometna mreža regionalnog karaktera (FA: 1 i 7). Značajano je i raspršenje onečišćivala zrakom. Ono je vidljivo u stambenim naseljima od izgaranja fosilnih goriva koja se upotrebljavaju za grijanje kućanstava, posebno oko termoelektrane koja ima visoki dimnjak, iz kojeg se čestice prenose zrakom i do 2 km (FA: 1, 2, 4, 6,). U starom Sisku, posebno u faktoru 8 vidljiv je i utjecaj otpadnih voda na povećan sadržaj fosfora u tlu.

Rizik otpuštanja Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn u mobilnu fazu tla ovisno o pH vrijednosti nije utvrđen na područjima karbonatnog aluvija rijeke Save, dijelu južnog industrijskog i urbanog područja te u starom urbanom prostoru na sjeveru u kojima su tla alkalična do neutralna. Potencijalno rizična područja su siliciklastični aluvij rijeka Kupe i Odre u kojem su tla slabo kisela do kisela te područja Mošćenice, Novog Pračnog i Capraških Poljana i dijelovi zapadno i južno od željezare i rafinerije na kojima su tla jako kisela. Koncentracije svih navedenih metala u tlu su uglavnom oko medijana. Njihovo porijeklo u aluviju rijeka Kupe i Odre dijelom je geogeno i vjerovatno vezano na tešku mineralnu frakciju. Ako se uzmu u obzir svi navedeni čimbenici, rizik otpuštanja značajnijih količina PTE-a u mobilnu fazu tla je jako nizak.

Rizik zakiseljavanja tla je procijenjen na temelju izračunatog indikatora pufernog kapaciteta tla. Tla u istraživanom području u Sisku dominantno imaju jako dobar i dobar puferni kapacitet. Na njima je rizik od zakiseljavanja zanemariv, a time i vjerojatnost otpuštanja metala svedena na minimum. Izuzetak je područje Mošćenice i Novog Pračna gdje je utvrđen nizak rizik od zakiseljavanja jer tla imaju slab puferni kapacitet.

Procjena rizika za okoliš i ljudsko zdravlje napravljena je usporedbom sadržaja metala u tlu i njegovih propisanih graničnih vrijednosti prema Prijedlogu graničnih vrijednosti sadržaja metala u tlu prema upotrebi i namjeni zemljišta. Izračunat je i potencijalni kumulativni rizik za ljudsko zdravlje ako se svi metali koji prelaze granične vrijednosti akumuliraju.

Prema kartama rizika As, Cd, Co, Cr, Hg, Mo i Tl ne predstavljaju rizik za okoliš i ljudsko zdravlje u cijelom području istraživanja. U dijelovima starog urbanog područja na sjeveru nekoliko parcela je onečišćeno s Ba, Cu, V i Pb, a dio površine u Pogorelcu na području nekadašnje Segestice onečišćen je s Ba, Cu i Pb. Sa Pb je onečišćena i mala parcela uz cestu na ulazu u Sisak iz smjera Zagreba.

Poljoprivredno zemljište na lokacijama Kupa 1 i Zgmajne onečišćeno je s Ba, Ni, V, lokacija Kupa 2 samo s Ni i V, a poljoprivredno zemljište u Polojcima onečišćeno je s Ba i Zn. U Polojcima je kumulativni rizik od onečišćenja relativno visok i iznosi 0,84. Na toj parceli se pretežito uzgaja kukuruz koji malo akumulira teške metale u svom zrnju. Zbog toga, iako je povišen sadržaj nekih metala u poljoprivrednom zemljištu u Polojcima, rizik za ljudsko zdravlje je mali.

Povećani sadržaji PTE-a u i oko industrijskih pogona na jugu ugrožavaju okolna naselja Kanak, Caprag, Capraške Poljane i Crnac. Onečišćeno je samo naselje Kanak. Ono je smješteno između željezare na zapadu i rafinerije u sklopu koje se nalazi i termoelektrana na istoku. Naselje se sastoji od malih kućica koje najčešće imaju i vrtove. U sklopu naselja je i veća poljoprivredna površina i dječje igralište. Ovo naselje je onečišćeno sa Ba, Pb i Zn te ima povišen sadržaj Cu. Kumulativni rizik od onečišćenja u njemu je najviši u cijelom istraživanom području i ima indeks okolišnog rizika ekstremno visok (18,61).

Dobiveni rezultati jasno ukazuju da je na istraživanom području potrebno provesti daljnja istraživanja. Ona se trebaju temeljiti na saznanjima dobivenim ovim istraživanjem. To se posebno odnosi na područja na kojima je ustanovljeno da mogu ugroziti ljudsko zdravlje. S obzirom na razvijenu tešku industriju bilo bi neophodno napraviti i analizu sadržaja organskih onečišćivala u tlu.

10. LITERATURA

AITCHISON, J. (1986): The Statistical Analysis of Compositional Data.- Chapman and Hall, London, 416 p.

ALBANESE, S., CICCHELLA, D., LIMA, A. & De VIVO, B. (2008): Urban geochemical mapping.- Environmental Geochemistry, 153-174.

BACHMAIER, M. & BACKES, M. (2011): Variogram or Semivariogram? Variance or Semivariance? Allan Variance or Introducing a New Term?- Mathematical Geosciences, 43, 735-140.

BARTLETT, M.S. (1950): Tests of significance in factor analysis.- British Journal of Psychology, 3, 77 p.

BATLEY, G.E. (2012): „Heavy Metal“ – A Useful Term.- Integrated Environmental Assessment and Management, Vol.8/2, p. 215.

BBodSchV (BUNDES – BODENSCHUTZ– UND ALTLASTENVERORDNUNG) (1999): Dated 12 July 1999.- 60p. http://www.bmu.de (Zadnji pristup: 27.2.2014.)

BERENGUER, P., CELA, S., SANTIVERI, F., BOIXADERA, J. & LIOVERAS, J. (2008): Copper and Zinc Soil Accumulation and Plant Concentration in Irrigated Maize Fertilized with Liquid Swine Manure.- Agronomy Journal, 100, No. 4, 1056-1061. doi:10.2134/agronj2007.0321.

BERMANEC, V. (1999): Sistematska mineralogija – mineralogija nesilikata.- Targa, Zagreb, 359 p.

BERTIĆ, I. (1973): Gradsko stanovništvo SR Hrvatske.- Geografski glasnik, 35, No. 1, 183-194.

BIRKE, M., RAUCH, U. & CHMIELESKI, J. (2011a): Environmental Geochemical Survey of the City of Stassfurt: An old Mining and Industrial Urban Area in Sachsen-Anhalt, Germany.- In: JOHNSON, C.C., DEMETRIADES, A., LOCUTURA, J. & OTTESEN, R.T. (eds.): Mapping the Chemical Environment of Urban Areas. John Wiley & Sons, Ltd, 269-306.

BIRKE, M., RAUCH, U., CHMIELESKI, J. & WERNER, D. (2009): Grundlagen für die zukunftsverträgliche Entwicklung vom Bergbau betroffener sowie industriell geprägter

Städte – Bearbeitungs- und Bewertungsmodell für ein nachhaltiges Flächenmanagement am Beispiel dre Stadt Staßfurt, TV1: Umweltgeochemische Auswertung und Ableitung eines Bewertungsmodells für schadstoffbelastete und bergbaugeschädigte urbane Bereiche.- BMBF Abschlussbericht, FKZ: 0330536, DB Berlin, BGR, 491. p.

BIRKE, M., RAUCH, U. & STUMMEYER, J. (2011b): Urban Geochemistry of Berlin, Germany.- In: JOHNSON, C.C., DEMETRIADES, A., LOCUTURA, J. & OTTESEN, R.T. (eds.): Mapping the Chemical Environment of Urban Areas. John Wiley & Sons, Ltd, 245-268.

BOCKHEIM, J.G. (1974): Nature and properties of highly disturbed urban soils, Philadelphia, Pennsylvania.- Paper presented before Div. S-5, Soil Sci. Soc. Am., Chicago, Illinois.

BRAIČIĆ, Z. (2005): Razvoj metalurgije i njezin utjecaj na urbanu preobrazbu i stambenu izgradnju Siska.- Geoadria, 10, No. 2, 211-228.

BUZOV, M. (2009): Siscijska kovnica.- U: CAMBI, N. (ur.): Dioklecijan, Tetrarhija i Dioklecijanova palača o 1700. obljetnici postojanja, Književni krug, Split, 621-645.

CARLON, C. (ed.) (2007): Derivation methods of soil screening values in Europe. A review and evaluation of national procedures towards harmonization.- European Commission, Joint Research Centre, Ispra. EUR 22805-EN, 306 p.

CALLENDER, E., (2005): Heavy Metals in the Environment – Historical Trends.- In: LOLLAR, B.S., (ed): Environmental Geochemistry. In: HOLLAND, H.D. & TUREKIAN, K.K. (eds.): Vol. 9 Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford, 67-105.

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 p.

CHENG, H., LI, M., ZHAO, C., LI, K., PENG, M., QIN, A. & CHENG, X. (2013): Overview of trace metals in the urban soil of 31 metropolises in China.- Journal of Geochemical Exploration, 139, 31-52. http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.08.012 (Zadnji pristup: 4.10.2014.)

CICCHELLA, D., DE VIVO, B. & LIMA, A. (2003): Palladium and platinum concentration in soils from the Napoli metropolitan area, Italy: Possible effects of catalytic exhausts.- Sci. Total Environ. 308/1-3, 121-131.

CICCHELLA, D., DE VIVO, B., LIMA, A., ALBANESE, S. McGILL, R.A.R. & PARRISH, R.R. (2008): Heavy metal pollution and Pb isotopes in urban soils of Napoli, Italy.- Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 8, 103-112.

COATS, J.S. & HARRIS, J.R. (1995): Database design in geochemistry: BGS experience.- Geological Society, London, Special Publication 97, 25-32.

CRAUL, J.P. (1985): A description of urban soils and their desired characteristics.- Annual conference of the Internat. Society of Arboriculture, in August of 1985, Milwaukee, USA.

CRAUL, J.P. (1992): Urban soil in landscape design.- J. Wiley and Sons, New York, 385 p.

CRAUL, J.P. (1994): Soil compaction on heavily used sites.- Journal of Arboriculture 20(2), 69-74.

CRKVENČIĆ, B., LIPOVŠĆAK, M., BURŠIĆ, I., KUSANOVIĆ, J., GELO, J., PEJNOVIĆ, D., SERDAR, K., CIMMERMANN, R., PUTAR, J. FUNDURULIĆ, N., ŠUSTIĆ, A. & POLIĆ, L. (2011): Model diferencijacije urbanih, ruralnih i prijelaznih naselja u Republici Hrvatskoj.- In: OSTROŠKI, Lj. (ur.): Metodološke upute 67. Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske, Zagreb, 39 p.

ČAKŠIRAN, V. (2011): Industrijska baština grada Siska.- Gradski muzej Sisak, Sisak.

DAVIES, B.E. (1997): Lead.- In: ALLOWAY, B.J. (ed.): Heavy Metals in Soils, Blackie Academic & Professional, London. ISBN 0 7514 0198 6, 368 p.

DEFILIPPIS, J. (2005): Hrvatska u ruralnom prostoru Europe.- Sociologija sela, Zagreb, 43, 823-836.

DENT, B.M. (2002): The hidrogeological context of cemetery operations and planning in Australia.- Doctor thesis, The University of Technology, Sydney, 453 p.

DONER, H.E. & GROSSL, P.R. (2002): Carbonates and evaporites.- In: DIXON, J.B. & SCHULZE, D.G. (eds): Soil Mineralogy with Environmental Applications. Soil Science Society America, Madison, WI, 199-228.

DRŽAVNI ZAVOD ZA STATISTIKU (DZS) (2011): Statističke baze podataka, Popis stanovništva 2011.- Prvi rezultati, PC-AXIS datoteka.- http://www.dzs.hr/ (Zadnji pristup 27.2.2014.)

DUFFUS, J.H., (2002): „Heavy metals“ – a meaningless term?- (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem, 74/5, 793-807.

DUTCH GOVERNMENT, (2000): Circular on target values and intervention values for soil remediation.- Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment Directorate – General for Environmental Protection, Department of Soil Protection. Netherlands Government Gazette, 51 p.

EIKMANN, Th., KLOKE A. & LÜHR, H-P. (1991): IWS-Bodenwert-Listen.- In: IWS, Ableitung von Sanierrungswerten für kontaminierte Böden, IWS-Schriftenreihe, Band 13, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 353-360.

ETTLER, V., VANĚK, A., MIHALJEVIČ, M. & BEZDIČKA, P. (2005): Contrasting lead speciation in forest and tilled soils heavily polluted by lead metallurgy.- Chemosphere 58, 1449-1459.

FAO (2006): Guidlines for soil description.- FAO, Rome, 97 p.

FAUST, S.D. & ALY, O.M. (1981): Chemistry of Natural Waters.- Ann Arbor Science, Ann Arbor, 190-207.

FILIPOVIĆ, I. & LIPANOVIĆ, S. (1995a): Opća kemija I dio.- Školska knjiga, Zagreb, 1-613.

FILIPOVIĆ, I. & LIPANOVIĆ, S. (1995b): Opća i anorganska kemija II dio.- Školska knjiga, Zagreb, 617-1146.

FLIGHT, D.M.A. & SCHEIB, A.J. (2011): Soil Geochemical Baselines in UK Urban Centres: The G-BASE Project.- In: JOHNSON, C.C., DEMETRIADES, A., LOCUTURA, J. & OTTESEN, R.T. (eds.): Mapping the Chemical Environment of Urban Areas. John Wiley & Sons, Ltd, 187-206.

FORDYCE, F.M., BROWN, S.E., ANDER, E.L., RAWLINS, B.G., O'DONNELL, K.E., LISTER, T.R., BREWARD, N. & JOHNSON, C.C. (2005): GSUE: Urban geochemical mapping in Great Britain.- Geochem.: Explor. Environ. Anal. 5, 325-336.

GLEYZES, CH., TELLIER, S. & ASTRUC, M. (2002): Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures.- Trends in analytical chemistry, 21, no. 6 + 7, 451-467.

GRAČANIN, M. (1946): Pedologija I dio – Geneza tla.- Poljoprivredni nakladni zavod, Zagreb, 147 p.

GRAČANIN, M. (1947): Pedologija II dio – Fiziografija tla.- Poljoprivredni nakladni zavod, Zagreb, 233 p.

GRAČANIN, M. (1951): Pedologija III dio – Sistematika tla.- Poljoprivredni nakladni zavod, Zagreb, 298 p.

GUP (2002): Generalni urbanistički plan Grada Siska.- Izvršitelj: Centar za prostorno uređenje i arhikteturu d.o.o. Zagreb. Naručitelj: RH, Sisačko-moslavačka županija, Grad Sisak, 207 p.

HALAMIĆ, J. & MIKO, S. (eds.) (2009): Geokemijski atlas Republike Hrvatske.- Hrvatski geološki institut, Zagreb, 88 p.

HALL, G.E.M., GAUTHIER, G., PELCHAT, J. –C, PELCHAT, P. & VAIVE, J.E. (1996): Application of a sequential extraction scheme to ten geological certified reference materials for the determination of 20 elements.- Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 11/9, 787-796.

HCR (2010): Uvid u stanje miniranosti.- RH, Hrvatski centar za razminiranje, Sisak.

HOLLIS, J.M. (1991): The clasification of soils in urban areas.- In: BULLOCK, P. & GREGORY, P.J. (eds.): Chapter 2., Soils in the Urban Environment. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 5-26.

HOOKER, P.J. & NATHANAIL, C.P. (2006): Risk-based characterisation of lead in urban soils.- Chemical Geology, 226, 340-351.

HRN ISO 11277 (2004): Soil quality - determination of particle size distribution in mineral soil material - method by sieving and sedimentation.- Croatian Standard Institute, Zagreb.

HRN ISO 13878 (2004): Soil quality - Determination of total nitrogen content by dry combustion (elementary analysis).- Croatian Standard Institute, Zagreb.

HRN ISO 10693 (2004): Soil quality - Determination of carbonate content - volumetric method.- Croatian Standard Institute, Zagreb

HRN ISO 11260 (2004): Soil quality - Determination of effective cation exchange capacity and base saturation level using barium chloride solution.- Croatian Standard Institute, Zagreb.

HRN ISO 10694 (2004): Kakvoća tla - Određivanje organskog i ukupnog ugljika suhim spaljivanjem (elementarna analiza) (ISO 10694:1995).- Hrvatski zavod za norme.

HRN ISO 13536 (2005): Kakvoća tla – Određivanje potencijalnog kapaciteta zamjene kationa i zamjenjivih kationa s suspenzijom barijeva klorida puferiranom na pH = 8,1 (ISO 13536:1995).- Hrvatski zavod za norme.

HRN ISO 10390 (2005): Soil quality – determination of pH.- Croatian Standard Institute, Zagreb.

HUSNJAK, S. (2011): Pedofizikalne i pedokemijske analize pedoloških jama u Sisku.- Arhiva HGI-a, interno izvješće, Zagreb, 19 p.

HUSNJAK, S. (2012): Kompilirana pedološka karta grada Siska i njegove okolice.- Arhiva HGI-a, interno izvješće, Zagreb.

HUSNJAK, S., ROSSITER, D.G., HENGL, T. & MILOŠ, C. (2004): Soil inventory and soil classification in Croatia: historical review, current activities, and future directions.- ISRIC Country Report, 17 p.

HUSNJAK, S., RUBINIĆ, V., VRBEK, B. & ŠPOLJAR, A. (2009): Svjetska referentna osnovica za tlo (WRB) s primjerima korištenja u Hrvatskoj.- Agronomski glasnik, 5-6, 347-365.

HUSNJAK, S.; RUBINIĆ, V., HALAMIĆ, J.; ŠORŠA, A. & VRBEK, B. (2012): Characteristics and classification of urban soils in city of Sisak, Croatia.- Eurosoil, 2012. 4th International Congress of the ECSSS, 2-6 July 2012, Bary, Italy.

INGO, G.M., BALBI, S., DE CARO, S., FRAGALÀ, RICCUCCI, C. & BULTRINI, G. (2006): Microchemical investigation of Greek and Roman silver and gold plated coins: coating techniques and corrosion mechanisms.- Applied Physics, 83, 623-629.

IUSS WORKING GROUP WRB (2006): World reference base for soil resources 2006.- World Soil Resources Reports. FAO, Rome, No. 103, 145 p.

JARITZ, M. (2004): Elements and their Compounds in the Environment.- In: MERIAN, E., ANKE, M., IHNAT, M. & STOEPPLER, M. (eds.): Barium, Wiley – VCH, Weinheim, 627-634.

de JESUS, Jr., B.R., RITUAL, S.M. & YLLANO, O.B. (2007): Chromium, Copper, Nickel and Zinc Uptake in Corn (Zea mays L.) Irrigated With Electroplating Effluent.- Journal of Environmental Science and Management, 10, No. 2, 49-58.

JOHNSON, C., ANDER, L.E., LISTER, R.T. & FLIGHT, M.A. (2008): Data conditioning of environmental geochemical data: Quality control procedures used in the British Geological Survey's regional geochemical mapping project.- In: DE VIVO, B., BELKIN, H.E. & LIMA, A. (eds.): Environmental Geochemistry – Site Characterization, Data Analysis and Case Histories. Elsevier B.V., Amsterdam, The Netherland, 93-118.

JOHNSON, C. & ANDER, L.E. (2008): Urban geochemical mapping studies: how and why we do them.- Environmental Geochemistry and Health, 30/6, 511-530.

JOHNSTON, K., HOEF, J.M.V., KRIVORUCHKO, K. & LUCAS, N. (2001): Using ArcGIS™ Geostatistical Analyst.- ESRI, Redlands, USA.

JONKER, C. & OLIVIER, J. (2012): Mineral contamination from Cemetery Soils: Case Study of Zandfontein, South Africa.- Int. J. of Environmental Research and Public Health 9, 511-520.

KABATA-PENDIAS, A. & MUKHERJEE, A.B. (2007): Trace elements from soil to human.- Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 561 p.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. (2001): Trace elements in soils and plants.- 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, FL. 403 p.

KAISER, H.F. (1960): The application of electronic computers to factor analysis.- Educational and Psychological Measurement, 20, 141-151.

KAISER, H.F. (1970): A second generation little jiffy.- Psychometrika, 35, 401 p.

KAISER, H.F. & RICE, J. (1974): Little Jiffy, Mark IV.- Educational and Psychological Measurement, 34, 111-117.

KALINIĆ, M. (1981): Pedološka karta SFRJ, Mjerilo : 1: 50 000, list Kostajnica 1, MARTINOVIĆ,J. (ur.), ŠALINOVIĆ,I. (sur).- VGI, Beograd.

KHEBOIAN, C. & BAUER, F. (1987): Analytical Chemistry 59.- In: BARCELÓ, D. (ed.): Sample handling and trace analysis of pollutants techniques, applications and quality assurance, Elsevier, 1417-1423.

KISIĆ, I., BAŠIĆ, F., MESIĆ, M. ZGORELEC, Ž., JURIŠIĆ, A. & SAJKO, K. (2007): Elaborat trenutnog stanja onečišćenosti tala unutar kruga Rafinerije nafte Sisak.- Zavod za opću proizvodnju bilja Agronomskog fakulteta, Zagreb, 90 p.

KLOPROGGE, J.T., VISSER, D., MARTENS, W.N., DUONG, L.V. & FROST, R.L. (2003): Identification by RAMAN Microscopy of magnesian vivianite formed from Fe^{2+}, Mg, Mn^{2+} and PO_4^{3-} in Roman camp near fort Vechten, Utrecht, The Netherlands.- Netherlands Journal of Geosciences/Geologie en Mijnbouw 82 (2), 209-214.

KOVAČEVIĆ, P., PAVLIĆ, V. & BOGUNOVIĆ, M. (1969): Pedološka karta SFRJ, Mjerilo 1: 50 000, list Čazma 3.- VGI, Beograd.

KRAAK, M-J. (2004): The role of the map in a Web-GIS environment.- Journal of Geographical Systems, 6, 83-93.

LEHMANN, A. & STAHR, K. (2007): Nature and significance of anthropogenic urban soils.- J. Soils Sediments, 7, 247-260.

LEPP, N.W., EDWARDS, R. & JONES, K.C. (1997): Other less abundant elements of potential environment significance.- In: ALLOWAY, B.J. (ed.): Heavy Metals in Soils, Blackie Academic & Professional, London. ISBN 0 7514 0198 6, 368 p.

LI, X., POON, C. & LIU, P.S. (2001): Heavy metals contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong.- Applied Geochemistry, 16, 1361-1368.

LISAC, I. & HERIĆ-NEKIĆ, S. (1995): Prilog poznavanju klime Siska.- Hrvatski meteorološki časopis, 30, 79-99.

LIU, J., CHEN, Y., WANG, J., QI, J. WANG, C., LIPPOLD, H. & LIPPMANN-PIPKE, J. (2010): Factor analysis and sequential extraction unveil geochemical processes relevant for trace metal distributions in fluvial sediments of a pyrite mining area, China.- Carbonates and Evaporites, 25, 51-63.

LOLIĆ, T. (2006): Sisak.- U: DURMAN, A. (ur.): Stotinu hrvatskih arheoloških nalazišta. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb, 232-233.

LUO, X., YU, S., ZHU, Y. & LI, X. (2012): Trace metal contamination in urban soils of China.- Science of the Total Environment, doi:10.1016/j.scitotenv.2011.04.020, 421-422, 17-30.

MACPHAIL, R.I., GALINIÉ, H. & VERHAEGHE, F. (2003): A future for Dark Earth?- Antiquity, 77/296, 349 - 358.

MAIZ, I., ARAMBARRI, I., GARCIA, R. & MILLAN, E. (2000): Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis.- Environmental Pollution, 110, 3-9.

MANSFELDT, T. (2011): Metalle.- In: BLUME, P., HORN, R. & THIELE-BRUHN, S. (eds.): Handbuch der Boden Kunde, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, vierte Auflage, 757 p.

MARKEŠIĆ, R., KUSANOVIĆ, J. & CRKVENČIĆ, B. (2012): Upravno-teritorijalni ustroj.- U: OSTROŠKI, Lj. (ur.): Statistički ljetopis Republike Hrvatske 2012, Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske, Zagreb, 576 p.

McGRATH, S.P. (1997): Chromium and Nickel.- In: ALLOWAY, B.J. (ed.): Heavy Metals in Soils, Blackie Academic & Professional, London. ISBN 0 7514 0198 6, 368 p.

MESIĆ, H., ČIDIĆ, A., DOMINIKOVIĆ ALAVANJA, S., KISIĆ, I., BAŠIĆ, F., ZGORELEC, Ž., HUSNJAK, S., ROMIĆ, D., KOMESAROVIĆ, B., KLAIĆ, D., PERNAR, N., BAKŠIĆ, D., VRBEK, B., PILAŠ, I., POTOČIĆ, N., SELETKOVIĆ, I., DURN, G., MILEUSNIĆ, M., NAKIĆ, Z. & MIKO, S. (2008): Izrada Programa trajnog motrenja tala Hrvatske s pilot projektom.- U: Kučar Dragičević, S. (ur.): Program trajnog motrenja tala Hrvatske. Agencija za zaštitu okoliša, Zagreb, 131 p.

MESIĆ, H., ČIDIĆ, A., KISIĆ, I., MESIĆ, M., HUSNJAK, S. BAŠIĆ, F., ROMIĆ, D., ZGORELEC, Ž., NOVAK, T. KOMESAROVIĆ, B. KLAIĆ, D., PERNAR, N., VRBEK, B., BAKŠIĆ, D., PILAŠ, I., DURN, G., MILEUSNIĆ, M., MIKO, S. & NAKIĆ, Z. (2006): Priručnik za trajno motrenje tala.- U: Kučar Dragičević, S. (ur): Projekt "Izrada programa trajnog motrenja tala Hrvatske s pilot projektom" (LIFE05 TCY/CRO/000105), Agencija za zaštitu okoliša, Zagreb, 204 p.

MIKO, S., DURN, G., ADAMCOVÀ, R., ČOVIĆ, M., DUBIKOVÀ, M., SKALSKÝ, R., KAPELJ, S. & OTTNER, F. (2003): Heavy metal distribution in karst soil from Croatia and Slovakia.- Environmental Geology 45, 262 – 272.

MIKO, S., ŠPARICA-MIKO, M., HASAN, O.,MESIĆ, S. & ILIJANIĆ, N. (2011): Geochemistry of kindergarten playground soils in Zagreb, Croatia.- In: PERTTI SARALA, V. JUHANI OJALA & MARJA-LEENA PORSANGER (eds.): Programme and Abstracts 25th International Applied Geochemistry Symposium 2011, 22-26 August 2011, Rovaniemi, Finland.

MUNSELL COLOUR COMPANY (1994): Munsell Soil Colour Charts (revised edition).- Macbeth Division of Kollmorgen, Baltimore, MD, USA, 29 p.

NAMJESNIK-DEJANOVIĆ, K. (1994): Distribucija teških metala u tlima grada Zagreba i njegove okolice.- Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu, Rudarski-geološki-naftni fakultet, Zagreb, 69 p.

NARODNE NOVINE (2010): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja. Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja, Zagreb, NN 32/10.

NARODNE NOVINE (2014): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja.- Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja, Zagreb, NN 09/14.

NEW DUTCH LIST (2009): Soil and groundwater Intervention values and target values.- Soil Remediation Circular 2009, Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment, Holland, 57 p.

NEW YORK CITY SOIL SURVEY STAFF (2005): New York City Reconnaissance Soil Survey.- United States Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service, Staten Island, NY, 57 p.

NOGUEIRA, T.A.R., deMELO, W.J., FONSECA, I.M., MARQUES, M.O. & HE, Z. (2010): Barium uptake by maize plants as affected by sewage sludge in a long-term field study.- Journal of Hazardous Materials, 181, 1148 - 1157.

OBRADOVIĆ, D. (1996): Sisak sa starih razglednica.- Radio Sisak d.d., Sisak, 216 p.

O'NEILL, P. (1997): Arsenic.- In: ALLOWAY, B.J. (ed.): Heavy Metals in Soils, Blackie Academic & Professional, London. ISBN 0 7514 0198 6, 368 p.

OTTESEN, R.T. (2008): Sampling protocol for Urban Geochemistry in Europe (URGE).- GeochemistryExpertGroup, EuroGeoSurveys. Arhiva HGI-a, interno izvješće, Zagreb, 3 p.

OTTESEN, R.T. & LANGEDAL, M. (2001): Urban geochemistry in Trondheim, Norway. Norges geologiske undersøkelse Bulletin 438, 63-69.

PFLEIDERER, S., ENGLISH M. & REITER, R. (2012): Current state of heavy metal contents in Vienna soils.- Environmental Geochemistry and Health, 234/6, 665-675.

PIKIJA, M. (1987a): Osnovna geološka karta SFRJ. 1: 100 000, list Sisak L33-93.- Geol. zavod Zagreb (1975-1986), Savezni geol. zavod, Beograd.

PIKIJA, M. (1987b): Osnovna geološka karta SFRJ. Tumač za list Sisak L33-93.- Geol. zavod Zagreb, Savezni geol. zavod, Beograd, 55 p.

POUYAT, R.V., BELT, K., PATAKI, D., GROFFMAN, P.M., HOM, J. & BAND, L. (2007a): Effects of urban land-use change on biogeochemical cycles.- In: CANADELL et al. (ed.), Terrestrial ecosystems in a changing world. Springer, New York, 45-58.

POUYAT, R.V., SZLAVECZ, K., YESILONIS, I.D., GROFFMAN, P.M. & SCHWARZ, K. (2010): Chemical, Physical and Biological Characteristics of Urban Soils.- In: AITKENHEAD-PETERSON, J. & VOLDER, A. (eds.): Agronomy Monograph 55, Urban Ecosystem Ecology. American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, Madison, USA, 119-155.

POUYAT, R.V., YESILONIS, I.D., RUSSEL-ANELLI, J. & NEERCHAL, N.K. (2007b): Soil chemical and physical properties that differentiate urban land-use and cover types.- Soil Science Society of America, 71/3, 1010-1019.

RAPANAT, S. & KORDÌK, J. (2003): An environmental risk assessment map of the Slovak Republic: application of data from geochemical atlases.- Envir. Geology, 44, 400-407.

RAPANAT, S., SALMINEN, R., TARVAINEN, T., KRČMOVÀ, K. & CVEČKOVÀ (2008): Application of a risk assessment method to Europe-wide geochemical baseline data.- 8, 291-299.

RATH, P., PANDA, U.C., BHATTA, D. & SAHU, K.C. (2009): Use of sequential leaching, mineralogy, morphology, and multivariate statistical technique for quantifying metal pollution in highly polluted aquatic sediments – A case study: Brahmani and Nandira Rivers, India.- Journal of Hazardous Materials, 163, 632-644.

RAURET, G., LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F., LÜCK, D., YLI – HALLA, M., MUNTAU, H., QUEVAUVILLER, PH. (2001): The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following a sequential extraction procedure.- European Commission, Belgium. ISBN 92-894-0755-7, 83 p.

RAURET, G., LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F., SAHUQUILLO, A., RUBIO, R., DAVIDSON, C., URE, A. & QUEVAUVILLER, Ph. (1998): Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials.- J. Environ. Monit., 1, 57-61.

REIMANN, C. (2005): Geochemical mapping: technique or art?- Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 5, 359-370.

REIMANN, C., BIRKE, M. & FILZMOSER, P. (2011): Data Analysis for Urban Geochemical Data.- In: JOHNSON, C.C., DEMETRIADES, A., LOCUTURA, J. & OTTESEN, R.T. (eds.): Mapping the Chemical Environment of Urban Areas. John Wiley & Sons, Ltd, 99-115.

REIMANN, C. & de CARITAT, P. (1998): Chemical Elements in the Environment.- Springer, Berlin, 398 p.

REIMANN, C. & FILZMOSER, P. (2000): Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data.- Environmental Geology, 39, 1001-1014.

REIMANN, C., FILZMOSER, P., & GARRETT, R.G (2002): Factor analysis applied to regional geochemical data problems and possibilities.- Applied Geochemistry, 17, 185-206.

REIMANN, C., FILZMOSER, P., & GARRETT, R.G. (2005): Background and threshold: critical comparison of methods of determination.- Science of the Total Environment, 346, 1-16.

REIMANN, C., FILZMOSER, P., GARRETT, R.G. & DUTTER, R. (2008): Statistical Data Analysis Explained.- John Wiley & Sons, Ltd., 362 p.

REIMANN, C., SIEWERS, U., TARVAINEN, T., BITYUKOVA, L., ERIKSSON, J., GILUCIS, A., GREGORAUSKIENE, V., LUKASHEV, V.K., MATINIAN, M. & PASIECZNA, A. (2003): Agricultural Soils in Northern Europe: A Geochemical Atlas.- Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, 279 p.

ROLLINSON, H. (1993): Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation.- Longman Group UK Limited, England, 352 p.

ROMIĆ, M. & ROMIĆ, D. (2003): Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area.- Environmental Geology 43, 795-805.

ROSSITER, D.G. (2004): Classification of urban and industrial soils in the World Reference Base for Soil Resources.- EUROSOIL 2004: 2nd European Soil Science Conference, Freiburg.

ROSSITER, D.G. (2007): Classification of Urban and Industrial Soils in the World Reference Base for Soil Resources.- J. Soils Sediments 7, 96-100.

ROSSITER, D.G. & BURGHARDT, W. (2003): Classification of urban and industrial soils in the World Reference Base for Soil Resources.- In: MOREL, J.I. (ed.), SUITMA 2003. Nancy (F), Conference CD-ROM: 1028.pdf.

SALMINEN, R., BATISTA, M.J., BIDOVEC, M., DEMETRIADES, A., DE VIVO, B., DE VOS, W., DURIS, M., GILUCIS, A., GREGORAUSKIENE, V., HALAMIĆ, J., HEITZMANN, P., JORDAN, G., KLAVER, G., KLEIN, P., LIS, J., LOCUTURA, J., MARSINA, K., MAZREKU, A., O'CONNOR, P.J., OLSSON, S.Å., OTTESEN, R.-T., PETERSELL, V., PLANT, J.A., REEDER, S., SALPETEUR, I., SANDSTRÖM, H., SIEWERS, U., STEENFELT, A. & TARVAINEN, T. (2005): Geochemical Atlas of Europe, Part 1, Background Information, Methodology and Maps.- Geological Survey of Finland, Espoo, 526 p.

SCHULTZ, L.G. (1964): Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale.- U.S. Geological Survey Proffesional Paper 391-C, 31 p.

SĘKARA, A., PONIEDZIAŁEK, M. CIURA, J. & JĘDRSZCZYK (2005): Cadmium and Lead Accumulation and Distribution in the Organs of Nine Crops: Implications for Phytoremediation.- Polish Journal of Environmental Studies, 14, No. 4, 509-516.

SIPUŠ, N. (1985): Novci cara Honorija.- VAMZ 3, XVIII, 77-86.

SLOVENEC, D. (2011): Opća mineralogija.- Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 350 p.

SLOVENEC, D. & BERMANEC, V. (2003): Sistematska mineralogija – mineralogija silikata.- Denona, Zagreb, 359 p.

SLUKAN ALTIĆ, M. (2004): Povjesni atlas gradova II svezak – Sisak.- Državni arhiv Sisak & Hrvatski državni arhiv, Zagreb, 241 p.

SMITH, A.H. & HUYCK, H.L.O. (1999): An Overview of the Abundance, Relative Mobility, Bioavailability and Human Toxicity of Metals.- In: PLUMLEE, G.S.M., LOGSDON, M.J. & FILIPEK, L.H. (eds.): The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Society of Economic Geologists, USA, 29-70.

SOBOCKA, J. (2003): Urban soils vs anthropogenic soils, their differentiation and classification.- Paper presented at SUITMA 2003, Nancy, France, 3p.

SPARKS, D.L. (1995): Environmental soil chemistry.- Acad Press, San Diego, 357 p.

SPONGBERG, A.L. & BECKS, P.M. (2000): Inorganic soil contamination from cemetery leachate.- Water, Air, and Soil Pollution, 117, 313-227.

ŠAJN, R., GOSAR, M., BIDOVEC, M., PIRS, S. & ALIJAGIĆ, J. (2011): Geochemical Mapping of Ljubljana Urban and Suburban Area, Slovenia.- In: JOHNSON, C.C., DEMETRIADES, A., LOCUTURA, J. & OTTESEN, R.T. (eds.): Mapping the Chemical Environment of Urban Areas. John Wiley & Sons, Ltd, 375-392.

ŠIKIĆ, V., HRELIĆ, Đ. & BASTALIĆ, N. (1978): Hidrogeološka karta šireg područja Siska.- Zavod za geološka istraživanja, Zagreb. Kartografija i tisak: Institut Geoexpert, OOUR RO Geotehnika Zagreb; Geodetski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za kartografiju, Zagreb.

ŠKORIĆ, A. (1991): Sastav i svojstva tla.- Fakultet poljoprivrednih znanosti Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 136 p.

ŠKORIĆ, A. (1986a): Postanak, razvoj i sistematika tla.- Fakultet poljoprivrednih znanosti Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 172 p.

ŠKORIĆ, A. (1986b): Priručnik za pedološka istraživanja.- Sveučiliste u Zagrebu, Zagreb, 57 p.

ŠKORIĆ, A., FILIPOVSKI, G. & ĆIRIĆ, M. (1985): Klasifikacija zemljišta Jugoslavije.- ANU BiH Poseb. Izdanja, knj. LXXVII-13, Sarajevo, 72 p.

ŠKORIĆ, A. (1982): Priručnik za pedološka istraživanja.- Fakultet poljoprivrednih znanosti, Sveučilište u Zagrebu, 57 p.

ŠORŠA, A. (2009): Primjena informacijskih tehnologija u geološkom kartiranju.- Vijesti Hrvatskog geološkog društva 46/1, 4-14.

ŠORŠA, A. & HALAMIĆ, J. (2014): Geokemijski atlas Siska.- Arhiva HGI-a, interno izvješće, Zagreb, 230 p.

TABACHNICK, B.G. & FIDELL, L.S. (2001): Using Multivariate Statistics.- Needham Heights, MA: Allyn & Bacon. 963 p.

TARVAINEN, T. (1996): Environmental applications of geochemical database in Finland.- Synopsis. Geological Survey of Finland, 75 p.

TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C. & BISSON, M. (1979): Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals.- Analytical Chemistry, 51/7, 844-851.

TIJHUIS, L. (2003): The Geochemistry of Topsoil in Oslo, Norway.- Norvegian University of Science and Technology, Oslo, 228 p.

TUKEY, J. W. (1977): Exploratory data analysis.- Addison-Wesley, 688 p.

UNITED NATION, (2011): Urban Population, Development and the Environment 2011.- Department of Economic and Social Affairs, Population Division, New York. http://www.un.org/esa/population/publications/2011UrbanPopDevEnv_Chart/2011Urban_wallchart.pdf (Zadnji pristup 27.02.2014.) .

URE, A.M., QUEVAUVILLER, P.H., MUNTAU, H. & GRIEPNIK, B. (1993): Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European communities.- International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 51, 135-151.

WONG, C.S.C., LI, X. & THORNTON, I. (2006): Urban environmental geochemistry of trace metals-review.- Environmental pollution, 142, 1-16.

ZIMMERMAN, A.J. & WEINDORF, D.C. (2010): Heavy Metal and Trace Metal Analysis in Soil by Sequential Extraction: A Review of Procedures.- Hindawi Publishing Corporation, International Journal of Analytical Chemistry, 2010, 7 p. doi:10.1155/2010/387803

ŽUPANIJA SISAČKO - MOSLAVAČKA (2003): Izviješće o stanju okoliša Sisačko-moslavačke županije.- Nositelj izrade: Županijski zavod za prostorno uređenje Sisačko-moslavačke županije. Usvojeno na 17. sjednici Županijske skupštine Sisačko-moslavačke županije održane 17.6.2003., 87 p.

11. PRILOZI

Prilog 1. *Sadržaj Cr i Cu u geokemijskim frakcijama u uzorcima tla iz pedoloških jama*

Pedološka jama	Cr (mg/kg)					Cu (mg/kg)				
	CARB	**FEMN**	**ORG**	**RES**	**Σ**	**CARB**	**FEMN**	**ORG**	**RES**	**Σ**
PR1-A (0-12 cm)	*<0,072	<0,072	4,08	14,21	18,29	0,71	1,70	51,48	44,01	97,90
PR1-I (12-29 cm)	<0,072	<0,072	3,70	14,42	18,12	1,24	2,93	71,5	49,27	124,95
PR1-II (29-50 cm)	<0,072	<0,072	3,79	13,75	17,54	1,53	3,54	87,67	53,6	146,35
PR1-III (50-70 cm)	<0,072	<0,072	3,74	14,24	17,98	1,44	4,50	81,98	54,19	142,11
PR1-IV (70-100 cm)	<0,072	<0,072	6,20	11,32	17,52	3,28	12,36	77,15	54,58	147,36
PR1-V (100-120 cm)	<0,072	<0,072	5,64	11,88	17,52	3,46	12,93	80,82	59,63	156,84
PR2-I (0-15 cm)	<0,072	<0,072	14,40	18,1	32,5	0,91	1,22	20,45	29,63	52,20
PR2-II (15-33 cm)	<0,072	<0,072	<0,072	12,55	12,55	0,95	1,27	10,31	23,38	35,92
PR2-III (33-60 cm)	<0,072	<0,072	<0,072	13,63	13,63	0,96	3,71	6,44	21,58	32,69
PR2-IV (60-88 cm)	<0,072	<0,072	6,98	20,18	27,16	2,07	7,31	5,29	30,91	45,58
PR2-V (88-120 cm)	<0,072	<0,072	<0,072	21,9	21,9	0,56	2,63	5,43	37,86	46,48
PR3-A (0-14 cm)	0,20	0,57	5,19	19,54	25,5	0,32	4,18	3,71	17,52	25,73
PR3-I (14-28 cm)	0,30	0,80	4,61	20,35	26,06	0,35	3,65	1,71	15,68	21,39
PR3-II (28-67 cm)	0,45	1,63	3,76	23,4	29,24	1,01	3,19	1,19	16,82	22,21
PR3-CG (67-130 cm)	0,69	2,08	4,62	22,79	30,19	1,16	2,96	1,59	15,35	21,06
PR3-Cg (Gr) (130-160 cm)	0,15	1,94	5,46	19,05	26,61	0,70	3,19	1,81	14,42	20,12
PR3-Cg (160-200 cm)	0,30	2,49	6,01	23,72	32,52	0,58	3,45	2,01	18,1	24,14
PR4-P (0-32 cm)	0,95	2,06	3,59	14,39	20,99	0,70	1,34	7,49	13,13	22,66
PR4-I/C (32-58 cm)	1,03	2,06	3,67	14,24	21,00	0,95	2,49	3,48	14,11	21,03
PR4-II/C (58-90 cm)	0,97	1,87	5,49	18,23	26,56	0,75	2,09	4,04	19,66	26,54
PR4-III/C/G (90-115 cm)	1,39	2,24	8,03	22,45	34,11	0,00	4,97	2,16	20,52	27,65
PR4-IV/C/G (115-160 cm)	1,82	1,11	4,16	15,76	22,84	0,93	1,34	2,74	16,41	21,42
PR4-V/C/G (160-200 cm)	1,14	0,90	4,24	12,57	18,84	0,88	1,94	2,61	12,74	18,17
PR5-P (0-30 cm)	0,86	0,93	5,70	15,22	22,71	0,66	4,63	2,06	13,55	20,90
PR5-G (30-70 cm)	1,25	1,06	4,43	15,67	22,42	0,68	4,42	1,50	14,65	21,25
PR5-G (70-130 cm)	0,90	1,45	3,71	15,33	21,38	0,91	4,01	1,35	21,62	27,89

*****< detekcijskog limita (DL) za Cr

Prilog 1. *Sadržaj Ni i Pb u geokemijskim frakcijama u uzorcima tla iz pedoloških jama*

Pedološka jama	Ni (mg/kg)					Pb (mg/kg)				
	CARB	**FEMN**	**ORG**	**RES**	**Σ**	**CARB**	**FEMN**	**ORG**	**RES**	**Σ**
PR1-A (0-12 cm)	*<0,027	2,75	7,80	30,02	40,57	4,20	17,40	28,09	94,17	143,84
PR1-I (12-29 cm)	<0,027	3,95	7,16	29,39	40,50	4,82	17,76	17,95	135,74	176,28
PR1-II (29-50 cm)	<0,027	3,91	8,41	28,37	40,69	4,79	13,57	21,57	156,15	196,09
PR1-III (50-70 cm)	<0,027	3,30	7,43	26,83	37,56	5,00	26,69	23,8	154,11	209,59
PR1-IV (70-100 cm)	3,58	16,67	9,00	12,65	41,89	5,02	81,54	68,09	71,43	226,07
PR1-V (100-120 cm)	3,56	16,20	8,82	13,88	42,47	5,03	68,92	71,48	89,13	234,56
PR2-I (0-15 cm)	<0,027	4,10	8,19	33,85	47,36	5,65	10,66	24,19	47,74	88,23
PR2-II (15-33 cm)	<0,027	1,92	4,72	26,1	33,33	6,12	6,55	10,75	24,06	47,48
PR2-III (33-60 cm)	1,85	13,30	6,12	23,37	44,64	5,90	5,83	9,08	14,11	39,93
PR2-IV (60-88 cm)	3,70	22,01	10,27	26,22	62,2	4,27	30,57	11,02	18,73	64,58
PR2-V (88-120 cm)	0,00	10,28	6,37	42,38	59,03	4,06	6,78	8,99	26,86	46,69
PR3-A (0-14 cm)	0,10	2,94	2,86	17,38	23,29	0,60	21,61	8,50	12,11	42,82
PR3-I (14-28 cm)	<0,027	3,16	2,38	17,75	23,29	[1]IGP	16,45	6,00	9,60	32,04
PR3-II (28-67 cm)	<0,027	3,38	2,57	21,17	27,13	[1]IGP	8,87	4,25	5,88	19,00
PR3-CG (67-130 cm)	<0,027	2,31	2,55	17,83	22,69	**<0,073	5,50	2,79	3,57	11,86
PR3-Cg (Gr) (130-160 cm)	[1]IGP	1,51	3,31	11,25	16,07	3,53	3,27	4,41	1,00	12,20
PR3-Cg (160-200 cm)	0,90	3,07	4,67	15,93	24,56	3,53	3,14	4,51	0,60	11,78
PR4-P (0-32 cm)	1,63	5,30	2,76	16,4	26,08	[1]IGP	12,28	7,30	[1]IGP	19,59
PR4-I/C (32-58 cm)	[1]IGP	5,12	1,94	16,8	23,86	<0,073	8,02	3,45	9,40	20,87
PR4-II/C (58-90 cm)	0,85	2,98	2,93	24,15	30,92	<0,073	9,10	6,25	11,24	26,59
PR4-III/C/G (90-115 cm)	0,58	8,16	5,92	22,75	37,40	<0,073	11,27	3,17	9,62	24,05
PR4-IV/C/G (115-160 cm)	0,45	9,71	1,84	18,65	30,65	<0,073	7,46	9,24	7,71	24,42
PR4-V/C/G (160-200 cm)	[1]IGP	8,89	2,03	17,01	27,93	<0,073	7,16	9,75	5,50	22,41
PR5-P (0-30 cm)	1,05	7,41	2,13	18,27	28,85	11,38	[1]IGP	6,86	7,12	25,37
PR5-G (30-70 cm)	0,81	2,33	2,61	18,54	24,29	[1]IGP	<0,073	7,07	6,60	13,67
PR5-G (70-130 cm)	0,45	2,46	3,91	23,75	30,57	<0,073	12,72	2,34	6,30	21,36

* < DL za Ni

** < DL za Pb

[1]IGP - sadržaj elementa izvan granica pouzdanosti (IGP = 10 x DL)

Prilog 1. *Sadržaj Zn u geokemijskim frakcijama u uzorcima tla iz pedoloških jama*

Pedološka jama	Zn (mg/kg)				
	CARB	**FEMN**	**ORG**	**RES**	**Σ**
PR1-A (0-12 cm)	9,44	25,49	29,17	77,41	141,51
PR1-I (12-29 cm)	9,79	27,13	28,69	81,74	147,34
PR1-II (29-50 cm)	10,12	31,42	35,77	82,04	159,35
PR1-III (50-70 cm)	8,55	33,43	28,14	77,97	148,09
PR1-IV (70-100 cm)	11,36	58,44	21,01	58,97	149,79
PR1-V (100-120 cm)	12,59	59,33	24,05	61,09	157,06
PR2-I (0-15 cm)	17,76	34,63	45,54	98,94	196,86
PR2-II (15-33 cm)	4,96	7,68	14,75	51,39	78,78
PR2-III (33-60 cm)	1,48	10,33	7,10	51,57	70,48
PR2-IV (60-88 cm)	2,84	20,42	13,03	68,74	105,02
PR2-V (88-120 cm)	0,67	5,82	7,31	86,73	100,52
PR3-A (0-14 cm)	7,65	23,77	23,77	83,48	138,67
PR3-I (14-28 cm)	3,25	10,26	11,72	63,99	89,23
PR3-II (28-67 cm)	[1]IGP	3,05	3,85	57,05	63,95
PR3-CG (67-130 cm)	<0,006	3,69	4,42	46,75	54,86
PR3-Cg (Gr) (130-160 cm)	<0,006	3,07	4,12	25,13	32,32
PR3-Cg (160-200 cm)	<0,006	3,75	6,31	30,57	40,64
PR4-P (0-32 cm)	4,56	12,07	9,86	55,86	82,35
PR4-I/C (32-58 cm)	<0,006	2,01	2,22	46,56	50,79
PR4-II/C (58-90 cm)	<0,006	2,16	3,07	64,94	70,16
PR4-III/C/G (90-115 cm)	<0,006	10,01	9,27	65,01	84,28
PR4-IV/C/G (115-160 cm)	<0,006	1,44	1,74	51,92	55,10
PR4-V/C/G (160-200 cm)	<0,006	1,54	1,71	39,24	42,50
PR5-P (0-30 cm)	1,59	6,28	5,81	49,29	62,98
PR5-G (30-70 cm)	0,57	4,92	3,91	51,85	61,24
PR5-G (70-130 cm)	<0,006	3,73	3,26	58,64	65,63

[1]IGP - sadržaj elementa izvan granica pouzdanosti (IGP = 10 x DL)

*< DL za Zn

Prilog 2. *Sadržaj potencijalno toksičnih elemenata u površinskim uzorcima tla*

Br. uz. / ***DDL**	**As (mg/kg)**	**Ba (mg/kg)**	**Cd (mg/kg)**	**Co (mg/kg)**	**Cr (mg/kg)**	**Cu (mg/kg)**	**Hg (µg/kg)**	**Mo (mg/kg)**	**Ni (mg/kg)**	**Pb (mg/kg)**	**Tl (mg/kg)**	**V (mg/kg)**	**Zn (mg/kg)**
	0,1	**0,5**	**0,01**	**0,1**	**0,5**	**0,01**	**5**	**0,01**	**0,1**	**0,01**	**0,02**	**2**	**0,1**
1	6,2	79,6	0,20	7,6	25,2	19,54	61	0,43	20,8	26,00	0,16	29	85,9
2	10,2	74,9	0,44	11,2	23,7	24,00	132	0,62	34,3	29,99	0,13	26	76,3
3	7,9	54,9	0,37	9,3	18,6	19,25	80	0,52	28,5	25,86	0,11	22	68,9
4	9,5	71,2	0,54	11,3	23,9	25,23	124	0,58	34,5	29,81	0,14	27	90,7
5	9,8	90,7	0,43	13,9	34,9	24,79	130	0,78	42,0	25,36	0,16	39	83,4
6	7,1	67,1	0,41	9,4	20,6	23,94	69	0,49	30,5	23,61	0,11	23	83,5
7	7,1	71,9	0,25	9,1	23,3	20,36	180	0,57	18,6	32,68	0,11	26	75,6
8	6,0	144,7	0,68	11,0	22,9	38,57	58	0,62	24,2	52,93	0,12	23	150,8
9	8,9	71,0	0,30	11,9	25,6	25,06	79	0,69	26,0	31,44	0,12	28	89,2
10	5,1	44,7	0,20	5,8	15,2	15,41	67	0,41	16,0	26,61	0,07	15	44,7
11	10,5	95,0	0,26	14,9	30,5	21,67	55	0,59	32,2	29,96	0,14	36	71,2
12	7,0	61,7	0,27	8,8	22,6	19,33	49	0,43	22,4	31,15	0,11	27	70,5
13	9,6	83,2	0,37	14,7	27,1	22,74	73	0,60	32,4	31,09	0,14	32	84,9
14	8,0	98,7	0,51	13,0	29,1	29,29	75	0,64	35,3	32,47	0,16	29	127,4
15	11,7	101,7	0,42	15,4	42,1	29,77	98	0,79	48,0	31,62	0,21	45	108,3
16	11,1	98,1	0,49	15,9	38,0	31,22	111	0,89	45,8	32,75	0,19	41	101,7
17	8,0	174,7	0,37	12,8	43,3	21,09	109	0,63	34,6	21,65	0,19	31	77,1
18	10,7	113,0	0,46	15,8	41,2	28,23	92	0,69	44,7	32,17	0,18	44	93,0
19	8,7	80,8	0,39	13,4	31,9	22,99	80	0,77	38,6	25,86	0,16	34	78,0
20	10,4	93,2	0,45	16,4	39,9	29,58	92	0,77	46,7	27,79	0,21	43	94,8
21	11,3	102,7	0,44	15,1	44,3	30,90	94	0,91	48,9	31,64	0,23	47	103,8
22	6,8	114,7	0,44	9,8	24,7	66,60	568	0,53	28,9	417,05	0,14	25	108,2
23	7,0	63,3	0,30	8,7	19,9	37,40	132	0,59	27,5	48,08	0,12	22	71,0
24	9,6	92,5	0,40	11,5	30,5	28,82	122	0,93	36,1	32,87	0,14	33	68,4
25	6,1	116,0	0,60	7,2	38,4	26,94	365	0,65	23,1	49,16	0,10	20	141,9
26	9,8	109,5	0,44	12,7	40,5	26,23	184	0,68	39,7	36,02	0,17	39	95,3
27	6,4	86,1	0,47	7,6	31,0	39,87	98	0,95	23,9	192,80	0,08	26	107,4

Prilog 2. *Sadržaj potencijalno toksičnih elemenata u površinskim uzorcima tla – nastavak 1*

Br. uzorka	As (mg/kg)	Ba (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Co (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Hg (µg/kg)	Mo (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Tl (mg/kg)	V (mg/kg)	Zn (mg/kg)
28	12,6	146,9	0,39	15,5	46,4	29,70	134	0,79	46,0	38,89	0,19	52	98,5
29	9,1	97,6	0,58	8,6	36,8	29,53	415	0,60	27,1	74,80	0,12	23	128,2
30	9,9	113,2	0,42	13,0	32,8	28,44	126	0,59	36,5	40,20	0,15	34	100,9
31	8,9	121,8	0,69	7,4	43,7	29,16	466	0,51	24,0	57,58	0,16	18	146,0
32	12,8	159,8	0,42	9,6	30,4	93,22	484	1,13	46,5	59,18	0,11	25	156,9
33	9,4	97,5	0,61	11,3	38,2	32,01	286	0,63	40,2	48,77	0,16	29	130,0
34	10,1	80,0	0,56	10,7	22,0	26,35	141	0,56	30,2	32,40	0,14	25	84,4
35	8,6	188,4	0,34	8,3	20,9	26,12	288	0,83	22,5	103,91	0,10	25	158,0
36	12,0	174,1	0,53	12,3	34,2	38,35	213	0,66	33,3	39,67	0,13	34	220,2
37	6,5	112,5	0,46	5,7	25,6	12,68	51	0,51	15,9	19,54	0,05	18	83,7
38	11,3	126,9	0,40	11,0	36,5	26,37	71	0,60	32,9	39,35	0,22	45	93,5
39	10,9	103,6	0,48	15,0	39,5	24,03	91	0,77	41,0	24,06	0,21	41	93,8
40	10,9	137,3	0,43	11,8	40,2	30,65	324	0,60	26,6	51,11	0,15	34	126,3
41	12,6	159,8	0,30	10,1	36,1	28,58	99	1,01	40,5	31,99	0,14	36	131,1
42	9,8	168,2	0,61	8,2	33,8	55,75	174	0,83	25,4	119,04	0,10	29	293,3
43	16,9	163,0	0,62	8,4	29,1	57,67	137	1,76	36,3	63,31	0,12	27	189,5
44	9,1	142,3	0,41	8,5	22,1	29,87	563	0,69	28,0	66,59	0,08	28	124,8
45	15,4	152,0	0,76	18,5	53,2	34,91	149	1,00	56,8	42,11	0,28	61	171,4
46	11,2	127,2	0,20	9,5	50,8	24,55	59	0,73	31,5	32,23	0,14	47	88,3
47	8,7	104,0	0,37	10,3	29,0	36,47	138	0,45	26,4	41,64	0,15	31	116,9
48	9,8	120,4	0,20	10,6	34,1	21,03	65	0,45	26,4	31,71	0,17	37	109,9
49	12,4	138,9	0,95	9,1	41,7	29,72	371	0,74	25,5	83,11	0,17	23	165,0
50	12,4	126,2	0,18	14,6	32,8	20,81	75	0,50	27,3	31,53	0,17	44	82,8
51	7,7	128,8	0,43	7,4	22,7	17,47	67	0,58	19,9	41,83	0,14	28	115,1
52	8,6	117,1	0,25	9,5	27,5	17,94	44	0,47	24,3	21,26	0,12	31	74,4
53	11,9	126,9	0,60	12,4	32,0	35,36	170	0,69	35,4	39,93	0,14	34	130,2
54	12,1	113,4	0,57	13,7	36,7	76,28	818	0,86	44,5	38,69	0,29	36	122,2
55	12,2	120,0	0,61	14,8	35,8	35,96	119	0,63	41,8	30,90	0,17	37	105,0
56	15,1	157,7	0,49	13,2	42,1	38,27	332	1,46	51,6	41,98	0,16	43	96,9
57	12,3	94,0	0,55	13,1	30,6	27,60	118	0,58	41,3	30,12	0,16	34	100,2

Prilog 2. *Sadržaj potencijalno toksičnih elemenata u površinskim uzorcima tla – nastavak 2*

Br. uzorka	As (mg/kg)	Ba (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Co (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Hg (µg/kg)	Mo (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Tl (mg/kg)	V (mg/kg)	Zn (mg/kg)
58	12,8	181,9	0,40	10,8	29,0	87,70	99	2,92	36,7	37,17	0,17	41	89,8
59	9,3	75,6	0,29	12,3	28,4	19,82	52	0,55	29,1	26,65	0,15	33	80,0
60	15,1	148,1	0,64	18,2	51,0	31,48	82	0,83	51,1	34,12	0,26	57	117,1
61	9,8	76,9	0,52	10,4	26,0	22,84	145	0,53	31,2	30,87	0,14	26	87,6
62	13,5	137,1	0,49	15,3	50,2	30,74	90	0,63	50,6	32,76	0,23	53	105,3
63	10,9	89,1	0,59	11,0	28,4	25,26	198	0,56	33,6	36,91	0,15	28	96,5
64	7,0	87,8	0,56	6,5	29,7	21,94	303	0,43	19,3	38,06	0,11	16	107,3
65	8,8	72,1	0,47	9,2	23,5	21,37	124	0,48	28,0	26,30	0,13	23	76,3
66	5,8	56,0	0,41	7,5	17,5	18,56	83	0,65	23,8	24,85	0,09	17	302,1
67	6,7	57,4	0,39	9,3	19,4	18,59	65	0,41	26,6	22,08	0,09	20	57,1
68	9,2	78,0	0,45	11,3	25,2	23,24	88	0,52	34,9	27,54	0,12	27	71,8
69	5,3	44,0	0,26	7,4	16,1	13,04	77	0,38	20,6	21,24	0,08	17	44,8
70	8,3	126,7	0,72	8,2	53,2	27,87	417	0,80	26,0	52,69	0,11	20	158,6
71	8,5	75,9	0,50	11,5	26,3	21,94	93	0,56	36,0	24,05	0,13	28	80,6
72	7,6	391,0	0,50	7,0	21,2	22,82	466	0,55	19,6	59,27	0,09	16	238,7
73	10,2	83,4	0,52	12,4	27,2	30,10	113	0,64	38,2	30,38	0,16	28	86,0
74	8,4	74,4	0,48	11,0	24,3	21,91	86	0,54	33,4	28,10	0,14	26	74,5
75	7,2	64,7	0,37	8,8	21,0	19,72	89	0,51	25,3	22,92	0,09	20	62,3
76	11,0	97,2	0,54	12,6	29,4	26,86	111	0,60	39,1	32,74	0,13	31	87,7
77	10,0	89,0	0,42	13,4	30,8	24,09	143	0,75	37,1	31,22	0,17	31	77,5
78	9,5	131,7	0,49	12,4	34,6	40,50	1129	0,72	40,5	38,39	0,14	31	96,6
79	8,0	65,5	0,58	5,9	16,1	258,69	106	0,37	16,7	364,81	0,07	12	402,2
80	11,3	175,8	1,16	11,5	75,0	45,82	652	0,89	42,2	89,55	0,18	30	216,5
81	9,2	81,8	0,61	12,7	31,2	26,34	91	0,61	40,6	33,82	0,17	32	97,6
82	5,8	54,7	0,46	8,1	18,6	15,78	75	0,48	26,5	25,33	0,10	23	80,0
83	8,6	64,4	0,48	10,4	22,6	25,18	159	0,65	31,7	35,47	0,13	26	93,3
84	8,5	80,5	0,49	11,1	417,2	22,42	155	0,65	32,4	30,92	0,12	26	92,1
85	8,9	216,8	0,36	9,5	93,0	33,84	84	1,20	29,4	178,51	0,15	67	173,2
86	8,0	85,2	0,54	9,9	28,1	22,71	144	0,66	34,1	40,53	0,14	30	112,2
87	7,9	70,7	0,39	8,9	20,7	22,11	122	0,68	27,1	29,27	0,12	22	68,3

Prilog 2. *Sadržaj potencijalno toksičnih elemenata u površinskim uzorcima tla – nastavak 3*

Br. uzorka	As (mg/kg)	Ba (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Co (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Hg (µg/kg)	Mo (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Tl (mg/kg)	V (mg/kg)	Zn (mg/kg)
88	12,3	101,2	0,14	13,3	41,5	23,81	84	0,72	25,7	31,78	0,17	43	60,9
89	6,0	57,3	0,25	7,6	18,1	16,24	95	0,44	20,3	26,34	0,09	19	48,1
90	11,1	102,3	0,45	14,6	37,8	31,40	291	0,97	43,9	30,07	0,20	37	86,2
91	9,9	267,0	0,73	6,6	19,4	31,59	99	0,87	29,2	130,82	0,07	20	178,4
92	12,5	83,4	0,18	14,0	34,1	27,49	52	0,59	30,2	26,27	0,13	37	86,6
93	8,1	161,7	0,73	8,2	54,4	30,39	452	0,60	29,2	73,30	0,13	23	154,4
94	10,6	156,4	0,49	12,6	39,9	45,92	169	0,73	32,3	52,47	0,15	36	216,3
95	9,8	213,3	0,53	7,7	38,7	30,92	255	1,70	33,8	63,01	0,16	43	373,7
96	10,1	148,5	0,45	10,3	35,7	24,89	128	0,67	30,7	54,11	0,18	35	220,7
97	8,8	240,1	0,88	9,8	37,4	31,89	262	1,05	34,4	101,96	0,15	39	417,4
98	11,5	100,7	0,17	12,2	46,2	25,35	69	0,53	33,7	26,22	0,16	42	114,9
99	10,9	114,7	0,90	10,8	44,4	39,36	449	1,26	36,6	69,99	0,18	27	355,2
100	6,9	910,5	0,82	4,5	88,9	51,91	114	1,87	31,1	59,38	0,07	32	621,4
101	13,8	148,1	2,43	13,6	462,1	317,50	295	33,54	122,4	145,02	0,07	69	2777,9
102	14,4	260,4	3,29	12,5	84,7	81,34	330	2,97	49,8	171,90	0,20	52	3066,7
103	11,0	279,4	4,09	12,0	261,7	197,17	265	24,26	133,3	340,09	0,09	28	****>10000**
104	9,4	89,1	0,73	9,1	35,7	19,06	85	0,92	24,2	50,05	0,19	42	259,0
105	21,6	535,3	3,27	13,4	141,6	145,47	593	10,14	102,0	355,42	0,15	63	777,0
106	8,2	65,3	0,41	7,7	24,3	16,98	240	0,45	21,3	42,86	0,11	18	75,8
107	10,4	185,0	0,35	9,0	58,2	27,25	96	0,69	29,7	44,54	0,18	41	145,4
108	13,3	904,8	0,59	9,0	55,9	90,86	136	2,48	57,8	87,08	0,09	35	242,9
109	15,5	599,9	2,89	9,3	39,3	87,81	548	2,60	47,4	1476,25	0,20	39	1155,3
110	12,0	112,7	0,69	12,1	42,4	30,53	78	0,63	38,8	40,74	0,15	47	381,7
111	10,5	102,4	0,22	11,9	33,1	23,75	70	0,42	29,2	30,51	0,15	40	122,4
112	7,0	104,3	0,44	9,6	26,4	30,43	613	1,36	29,0	77,55	0,07	25	188,8
113	8,5	96,2	0,40	10,3	26,0	20,71	108	0,64	36,6	42,73	0,13	37	77,5
114	7,2	79,2	0,54	8,5	30,5	22,12	226	0,80	115,9	42,68	0,10	92	131,6
115	20,8	527,5	10,96	15,6	66,8	139,65	4438	7,42	116,1	2409,43	0,62	130	4249,6
116	29,7	430,1	2,11	18,1	92,8	944,89	341	3,84	100,3	459,05	0,27	49	603,5
117	5,6	77,3	0,24	5,7	17,8	34,95	2063	0,65	24,6	38,08	0,08	34	87,1

Prilog 2. *Sadržaj potencijalno toksičnih elemenata u površinskim uzorcima tla- nastavak 4*

Br. uzorka	As (mg/kg)	Ba (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Co (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Hg (µg/kg)	Mo (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Tl (mg/kg)	V (mg/kg)	Zn (mg/kg)
118	5,4	135,7	0,51	9,0	39,6	30,59	220	0,38	33,8	50,00	0,19	43	207,6
119	11,3	114,1	0,54	12,2	29,8	24,14	128	0,74	28,8	52,91	0,17	41	200,9
120	9,5	90,4	0,48	9,8	29,2	20,03	74	0,65	24,4	42,03	0,16	37	200,9
121	12,9	502,0	1,90	10,8	52,0	47,12	340	1,78	35,8	288,88	0,17	39	856,4
122	8,7	122,4	0,33	10,0	33,8	16,42	82	0,42	23,8	31,24	0,25	39	123,3
123	8,9	92,9	0,40	9,5	27,3	17,88	88	0,54	25,9	33,94	0,17	34	139,0
124	8,3	103,7	0,32	8,4	27,6	18,00	71	0,58	22,6	30,31	0,17	34	125,8
125	9,4	110,3	0,33	11,2	29,1	18,87	74	0,59	24,4	34,04	0,19	36	135,3
126	5,8	469,0	0,67	6,0	31,4	16,80	56	0,52	15,7	46,15	0,11	37	249,5
127	7,9	103,3	0,42	9,5	26,2	19,27	59	0,53	24,5	31,78	0,16	34	136,8
128	5,3	71,8	0,19	5,3	25,9	12,27	137	0,36	18,2	35,06	0,23	31	97,1
129	8,3	89,5	0,31	10,6	26,0	15,26	70	0,49	21,6	25,31	0,15	33	114,4
130	8,3	118,5	0,53	9,2	30,1	19,22	89	0,53	24,9	38,94	0,23	36	181,5
131	12,9	97,4	0,33	14,1	39,7	26,05	61	0,57	36,8	24,28	0,18	44	104,3
132	11,4	89,9	0,35	9,1	29,9	16,54	115	1,75	24,8	37,13	0,23	40	102,3
133	27,7	154,0	0,54	12,6	45,1	22,40	120	2,98	31,8	61,99	0,42	66	163,9
134	6,3	86,7	0,23	6,4	25,2	16,20	73	0,41	17,9	27,90	0,16	29	93,6
135	7,2	84,1	0,44	6,9	24,4	14,97	135	0,63	20,2	48,07	0,17	29	197,1
136	6,1	88,2	0,43	5,8	26,3	15,64	193	0,68	22,3	55,07	0,23	27	187,7
137	11,1	114,6	0,31	11,7	30,3	18,28	63	0,79	25,1	31,69	0,17	35	100,6
138	6,7	71,9	0,36	5,7	25,2	14,68	235	0,70	20,9	59,40	0,26	31	197,3
139	10,8	113,8	1,01	9,4	28,5	19,83	358	1,14	25,8	107,73	0,29	37	629,6
140	5,8	59,7	0,34	8,7	19,3	14,50	101	0,44	25,7	23,13	0,09	24	90,0
141	8,5	285,3	2,07	9,7	31,3	34,52	968	0,66	33,9	305,11	0,21	37	889,9
142	8,2	84,5	0,50	10,6	26,4	20,67	119	0,48	30,6	29,09	0,13	28	99,9
143	9,1	153,4	0,38	9,5	32,5	27,40	91	0,68	24,7	82,27	0,12	34	138,5
144	7,7	161,1	0,51	7,9	23,2	83,45	490	0,70	25,1	98,15	0,12	24	163,2

*DDL - donji detekcijski limit

**GDL – gornji detekcijski limit

ŽIVOTOPIS

Rođena 29.08.1964. godine u Brđanima, općina Prijedor, Bosna i Hercegovina. Gimnaziju završila u Prijedoru 1983. godine. Iste godine upisala studij geologije na Zajedničkom studiju geologije Rudarsko-geološko-naftnog i Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Diplomirala 1989. godine s temom diplomskog rada: „Proračun rezervi ukrasnog kamena u ležištu Glave-zapad na otoku Braču“. Poslijediplomski doktorski studij na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu upisala 2006. godine.

- 1990. - 1992. god. radila na izradi Pregledne karte kategorizacije rezervi ugljikovodika na istražnom prostoru Panona u INA-i na radnom mjestu stručnog voditelja u GIS tehnologiji.
- 1992.- 2000. god. u Reference d.o.o. radila na raznim poslovima vezanim za IT i administraciju do njegovog zatvaranja.
- Od 15. 04. 2004. godine zaposlena u Hrvatskom geološkom institutu, Zavodu za geologiju, gdje radi na različitim poslovima u geokemiji i GIS-u.

Sudjelovala u izradi i strukturiranju digitalnog terenskog dnevnika za unos terenskih podataka za Osnovnu geološku kartu RH 1: 50 000. Kreirala GIS bazu i generirala karte prostorne raspodjele elementa za Geokemijski atlas Republike Hrvatske. Angažirana na poslovima pripreme terenskih radova, terenskom radu, izradi digitalnih predložaka za unos podataka i izradi baze i metabaze podataka na projektu Osnovne geokemijske karte Republike Hrvatske. Radila na više projekata za privredu.

Sudjeluje na europskim projektima: „Geochemical Atlas of Agricultural Soils and Graizing Lands of Europe“ - GEMAS i „Geochemical Atlas of Urban Soils in Europe“ - URGE, u sklopu kojeg je izrađena ova doktorska disertacija.

Profesionalna članstva: Hrvatsko geološko društvo, Hrvatsko tloznanstveno društvo i Geochemistry Expert Group of EuroGeoSurveys.

Publicistička djelatnost: autorske knjige (4), poglavlja u knjizi (4), izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima (13), znanstveni radovi u drugim časopisima (2), ostali radovi u drugim časopisima (2), kongresno priopćenje u ostalim časopisima (1), znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom (6), drugi radovi u zbornicima skupova s recenzijom (4), radovi u zbornicima skupova bez recenzije (4), sažeci u zbornicima skupova (5) i druge vrste radova (1).

Popis objavljenih radova

Autorske knjige:

1. A., S.,; A., M.; A., A.; B., R.; B., M.J.; B., A.; C., D.; De V., B.; De V., W.; D., M.; D-D., M.; E., O.A.; E., M.; E., V.; F., T.E.; F., D.; F., S.; F., M.; F., U.; G., A.; G., M.; G., V.; G., A.; HALAMIĆ, J.; H., E.; H., P.; H., G.; H., R.; H., J.; H., H.; HUSNJAK, S.; J., L.; J., C.C.; J., G.; K., J.; K., J.; K., V.; K., P.; K., P.; K., L.; L., A.; L., J.; L., P.; M., D.; M., B.I.; M., R.; Mc., R.; M., R.G.; M., N.; M., G.; N., P.; O., K.; O., R.T.; P., V.; P., V.; P., S.; P., C.; R., U.; S., I.; S., A.; S., A.; S., I.; S., P.; S., E.; S., F.; S., I.; **ŠORŠA, A.**; S., R.; S., T.; T., V.; V., P.; V., V.; V., D.; Z., A.M.; Z., Z. (2014): Chemistry of Europe's Agricultural Soils – Part A: Methodology and Interpretation of the GEMAS Data Set.- REIMANN, C., BIRKE, M., DEMETRIADES, A., FILZMOSER & P., O'CONNOR, P. (eds.). Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Hannover, 528 p.

2. A., S.,; A., M.; A., A.; B., R.; B., M.J.; B., A.; C., D.; De V., B.; De V., W.; D., M.; D-D., M.; E., O.A.; E., M.; E., V.; F., T.E.; F., D.; F., S.; F., M.; F., U.; G., A.; G., M.; G., V.; G., A.; HALAMIĆ, J.; H., E.; H., P.; H., G.; H., R.; H., J.; H., H.; HUSNJAK, S.; J., L.; J., C.C.; J., G.; K., J.; K., J.; K., V.; K., P.; K., P.; K., L.; L., A.; L., J.; L., P.; M., D.; M., B.I.; M., R.; Mc., R.; M., R.G.; M., N.; M., G.; N., P.; O., K.; O., R.T.; P., V.; P., V.; P., S.; P., C.; R., U.; S., I.; S., A.; S., A.; S., I.; S., P.; S., E.; S., F.; S., I.; **ŠORŠA, A.**; S., R.; S., T.; T., V.; V., P.; V., V.; V., D.; Z., A.M.; Z., Z. (2014): Chemistry of Europe's Agricultural Soils – Part B: General Background Information and Further Analysis.- REIMANN, C., BIRKE, M., DEMETRIADES, A., FILZMOSER, P. & O'CONNOR, P. (eds.). Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Hannover, 352 p.

3. HALAMIĆ, J., BELAK M., **ŠORŠA A.**, MARIN, D., FUČEK, L. (2012): Geološka zbirka Zadarske županije u OŠ Bartula Kašića.- Hrvatski geološki institut, Osnovna škola Bartul Kašić, Zagreb 2012, 99 p.

4. KORBAR, T., AVANIĆ, R., BAKRAČ, K., BELAK, M., BERGANT, S., BRČIĆ, V., BRLEK, M., FUČEK, L., GRGASOVIĆ, T., GRIZELJ, A., HALAMIĆ, J., HEĆIMOVIĆ, I., HORVAT, M., JAMIČIĆ, D., KOCH, G., MATIČEC, D., OŠTRIĆ, N., PALENIK, D., SLOVENEC, D. & **ŠORŠA, A.** (2012): Upute za izradu Osnovne geološke karte Republike Hrvatske : M 1:50 000- Hrvatski geološki institut, Zagreb, 131 p.

Poglavlja u knjizi

1. REIMANN, C.; DEMETRIADES, A.; BIRKE, M.; FILZMOSER, P.; O'CONNOR, P.; HALAMIĆ, J.; LADENBERGER, A.; A., S.; A., M.; A., A.; B., R.; B., M.J.; B., A.; C., D.; De V., B.; De V., W.; D., M.; D-D., M.; E., O.A.; E., M.; E., V.; F., T.E.; F., D.; F., S.; F., M.; F., U.; G., A.; G., M.; G., V.; G., A.; H., E.; HUSNJAK, S.; K., P.; K., L.; L., J.; L., P.; M., D.; M., B.I.; M., R.; Mc., R.; **ŠORŠA, A.**; S., R.; S., T. (2014): Distribution of Elements/Parameters in Agricultural and Grazing Land Soil of Europe.- In: REIMANN, C., BIRKE, M., DEMETRIADES, A., FILZMOSER, P., O'CONNOR, P. (eds.): Chemistry of Europe's Agricultural Soils – Part A: Methodology and Interpretation of the GEMAS Data Set. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Hannover, 103-469.

2. **ŠORŠA, A.** (2012): Geology at the table - Croatia.- EuroGeoSurveys, Brussels, 14-17.

3. SINGER, D., **ŠORŠA, A.**, DMITROVIĆ, A. & HALAMIĆ, J. (2009): Informatizacija Hrvatskoga geološkog instituta. Hrvatski geološki institut 1909-2009. Sto godina u službi domovine.- PIKIJA, M. & HALAMIĆ, J. (ur.). Hrvatski geološki institut, Zagreb, 109-110.

4. **ŠORŠA, A.** (2009): GIS-obrada podataka i grafički prikaz. U: HALAMIĆ, J. & MIKO, S. (ur.): Geokemijski atlas Republike Hrvatske. Hrvatski geološki institut, Zagreb, 29-29.

Neobjavljena knjiga:

1. **ŠORŠA, A.** & HALAMIĆ, J. (2014): Geokemijski atlas Siska.- Hrvatski geološki institut & Grad Sisak, Zagreb, 230 p.

Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima

1. FABIAN, C., REIMANN, C., FABIAN, K., BIRKE, M., BARITZ, R., HASLINGER, E. & GEMAS Project Team (..., HALAMIĆ, J., ..., HUSNJAK, S., ..., **ŠORŠA, A.,** ...) (2014): GEMAS: Spatial distribution of the pH of European agricultural and grazing land soil.- Applied Geochemistry, 48, 207-216.

2. SAALTINK, R., GRIFFIOEN, J., GERBEN, M., BIRKE, M. & GEMAS Project Team (..., HALAMIĆ, J., ..., HUSNJAK, S., ..., **ŠORŠA, A.,** ...) (2014): Geogenic and agricultural controls on the geochemical composition of European agricultural soils.- Journal of soils and sediments, DOI 10.1007/s11368-013-0779-y.

3. SCHEIB, A., BIRKE, M., DINELLI, E. & GEMAS Project Team (..., HALAMIĆ, J., ..., HUSNJAK, S., ..., **ŠORŠA, A.,** ...) (2014): Geochemical evidence of aeolian deposits in European soils.- Boreas, 43, 1, 175-192.

4. BOEV, B., STAFILOV, T., BAČEVA, K., **ŠORŠA, A.** & BOEV, I. (2013): Influence of a nickel smelter plant on the mineralogical composition of attic dust in the Tikveš Valley, Republic of Macedonia.- Environmental science and pollution research international, 20, 6, 3781-3788.

5. OTTESEN, R.T., BIRKE., M., FINNE, T.E., GOSAR, M., LOCUTURA, J., REIMANN, C., TARVAINEN, T. & GEMAS Project Team (..., HALAMIĆ, J., ..., HUSNJAK, S., ..., **ŠORŠA, A.,** ...) (2013): Mercury in European agricultural and grazing land soils.- Applied geochemistry, 33, 1-12.

6. SORIANO-DISLA, J.M., JANIK, L., McLAUGHLIN, M.J., FORRESTER, S., KIRBY, J., REIMANN, C., & GEMAS Project Team (..., HALAMIĆ, J., ..., HUSNJAK, S., ..., **ŠORŠA, A.,** ...) (2013): The use of diffuse reflectance mid-infrared spectroscopy for the prediction of the concentration of chemical elements estimated by X-ray fluorescence in agricultural and grazing European soils.- Applied geochemistry, 29, 135-143.

7. TARVAINEN, T., ALBANESE, S., BIRKE, M., POŇAVIČ, M., REIMANN, C. & GEMAS Project Team (..., HALAMIĆ, J., ..., HUSNJAK, S., ..., **ŠORŠA, A.,** ...) (2013): Arsenic in agricultural and graizing land soils of Europe.- Applied geochemistry, 28, 2-10.

8. De CARITAT, P., REIMANN, C., GEMAS Project Team (..., HALAMIĆ, J., ..., HUSNJAK, S., ..., **ŠORŠA, A.,** ...) & NGSA Project Team (2012): Comparing results from two continental geochemical surveys to world soil composition and deriving Predicted Empirical Global Soil (PEGS2) reference values.- Earth and planetary science letters, 319/320, 269-276.

9. HALAMIĆ, J., PEH, Z., MIKO, S., GALOVIĆ, L. & **ŠORŠA, A.** (2012): Geochemical Atlas of Croatia: Environmental Implications and Geodynamical Thread.- Journal of geochemical exploration, 115, 36-46.

10. REIMANN, C., de CARITAT, P., GEMAS Project Team (..., HALAMIĆ, J., ..., HUSNJAK, S., ..., **ŠORŠA, A.,** ...) & NGSA Project Team (2012): New soil composition data for Europe and Australia: Demonstrating comparability, identifying continental-scale processes and learning lessons for global geochemical mapping.- Science of the total environment, 416, 239-252.

11. REIMANN, C., FILZMOSER, P., FABIAN, K., HRON, K., BIRKE, M., DEMETRIADES, A., DINELLI, E., LADENBERGER, A. & GEMAS Project Team (..., HALAMIĆ, J., ..., HUSNJAK, S., ..., **ŠORŠA, A.,** ...) (2012): The concept of compositional data analysis in practice - Total major element concentrations in agricultural and grazing land soils of Europe.- Science of the total environment, 426, 196-210.

12. REIMANN, C., FLEM, B.; FABIAN, K., BIRKE, M., LADENBERGER, A., NEGREL, P., DEMETRIADES, A., HOOGEWERFF, J., & GEMAS Project Team (..., HALAMIĆ, J., ...,

HUSNJAK, S., ..., **ŠORŠA, A.,** ...) (2012): Lead and lead isotopes in agricultural soils of Europe -The continental perspective.- Applied geochemistry, 27 3, 532-542.

13. PEH, Z., **ŠORŠA, A.** & HALAMIĆ, J. (2010): Composition and Variation of Major and Trace Elements in Croatian Bottled Waters.- Journal of geochemical exploration, 107, 3, 227-237.

Znanstveni radovi u drugim časopisima

1. HUSNJAK, S., HALAMIĆ, J., **ŠORŠA, A.** & RUBINIĆ, V. (2010): Pedološke, geološke i geokemijske značajke lokacija uključenih u projekt geokemijskog kartiranja poljoprivrednog zemljišta i pašnjaka u Republici Hrvatskoj.- Agronomski glasnik, 4-5, 173-190.

2. **ŠORŠA, A.** (2006): Digitalna verzija terenskog dnevnika za izradu Osnovne geološke karte Republike Hrvatske 1:50 000.- Vijesti Hrvatskoga geološkog društva, 43, 2, 54-56.

Ostali radovi u drugim časopisima

1. SOFILIĆ, T., BRNARDIĆ, I., ŠIMUNIĆ-MEŽNARIĆ, V & **ŠORŠA, A.** (2013): Soil Pollution Caused by Landfilling of Nonhazardous Waste from Steel Production Processes.- Kemija u industriji, 62, 11-12, 381-388.

2. **ŠORŠA, A.** (2009): Primjena informacijskih tehnologija u geološkom kartiranju.- Vijesti Hrvatskoga geološkog društva, 46, 1, 4-14 (tema broja).

Kongresno priopćenje (sažeci) u ostalim časopisima

1. HALAMIĆ, J., PEH, Z., MIKO, S., GALOVIĆ, L. & **ŠORŠA, A.** (2008): Geokemijsko kartiranje u Republici Hrvatskoj - Današnje stanje.- U FILIPOVIĆ, A. (ur.): III Savjetovanje geologa BiH sa međunarodnim učešćem - Zbornik radova. Udruga geologa Bosne i Hercegovine, Sarajevo, 52-52.

Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunar.rec.

1. HALAMIĆ, J., **ŠORŠA, A.**, PEH, Z. & JURIŠIĆ MITROVIĆ, V. (2011): Assessment of Suitability of Agricultural Soils in Croatia for Agricultural Production of Plants Based on the Results of European EuroGeoSurveys Project "GEMAS".- U ŠKRBIĆ, B. & MILANOVIĆ., S. (ur.): Workshop on Persistent organic pollutants in food and the environment, Proceedings of 2nd CEFSER. Univeristy of Novi Sad, Faculty of Technology, Novi Sad, 238-244.

2. ŠKRBIĆ, B., ZORIĆ, M., ĐURIŠIĆ-MLADENOVIĆ, N., HALAMIĆ, J.,PEH, Z., **ŠORŠA, A.** & PREDOJEVIĆ, Z. (2011): Chemometric Survey of the Bottled Waters from Serbia and Croatia.- U: ŠKRBIĆ, B. & MILANOVIĆ., S. (ur.): Workshop on Persistent organic pollutants in food and the environment, Proceedings of 2nd CEFSER. Univeristy of Novi Sad, Faculty of Technology, Novi Sad, 210-216.

3. FERIĆ, P. & **ŠORŠA, A.** (2009): Geological information system: data model of basic geological map of Croatia 1: 300 000.- U: BAYERISCHES LANDSAMT FÜR UMWELT (ur.): Proceedings of the 6th Euregeo, Bayerisches Landesamt für Umwelt, München, 276-277.

4. MIKO, S., HALAMIĆ, J., PEH, Z., GALOVIĆ, L., **ŠORŠA, A.** & HASAN, O. (2009): Soil Geochemical Atlas of Croatia: Backgrounds and anthropogenic impact.- U: BAYERISCHES LANDSAMT FÜR UMWELT (ur.): Proceedings of the 6th Euregeo, Bayerisches Landesamt für Umwelt, München, 67-70.

5. HALAMIĆ, J., **ŠORŠA, A.** & PEH, Z. (2008): Geochemische Kartierung in Kroatien -Heutiger Stand.- U: SCHEDL, A. (ur.): 30 Jahre angewandte Geochemie in Oesterreich. Geologische Bundesanstalt, Be, 17-17.

6. ŠAJN, R., HALAMIĆ, J., PEH, Z., GALOVIĆ, L. & **ŠORŠA, A.** (2008): Experimental geochemical map of Croatia and Slovenia.- U: SCHEDL, A. (ur.): 30 Jahre angewandte Geochemie in Oesterreich. Geologische Bundesanstalt, Beč, 16-16.

Drugi radovi u zbornicima skupova s recenzijom

1. HALAMIĆ, J. & **ŠORŠA, A.** (2010): Sadržaj Pb, Zn i Cd u recentnim sedimentnim muljevima rijeka Mure i Drave.- U: HORVAT, M. (ur.): Knjiga sažetaka, Hrvatski geološki institut, Zagreb, 340-341.

2. HUSNJAK, S., HALAMIĆ, J., **ŠORŠA, A.** & RUBINIĆ, V. (2010): Pedološke, geološke i geokemijske značajke uzoraka GEMAS projekta u R. Hrvatskoj.- U: HORVAT, M. (ur.): Knjiga sažetaka, Hrvatski geološki institut, Zagreb, 342-343.

3. HALAMIĆ, J., PEH, Z., MIKO, S., GALOVIĆ, L. & **ŠORŠA, A.** (2009): Geokemijski atlas Republike Hrvatske.- u: VASIĆ-RAČKI, Đ. (ur.): Tehnologije zbrinjavanja otpada i zaštite tla. Akademija tehničkih znanosti Hrvatske, Zadar, 2009.

4. **ŠORŠA, A.** & HALAMIĆ, J. (2005): GIS technology as a Tool for Production of Basic Geological Map of the Republic of Croatia, scale 1: 50 000.- U: VELIĆ, I., VLAHOVIĆ, I. & BIONDIĆ, R. (ur.): 3. Hrvatski geološki kongres, knjiga sažetaka Zagreb. Hrvatski geološki institut, Zagreb, 145-145.

Radovi u zbornicima skupova bez recenzije

1. **ŠORŠA, A.** (2008): National Report of Croatia 2008.- U: RANTALA, O. (ur.): GIC-23: Geoscience Information Consortium, Finska, Espoo, 12-13 (predavanje).

2. **ŠORŠA, A.** (2007): National Report of Croatia 2007.- U: HAYOZ, P. (ur.): 22nd Annual Conference of the Geoscience Information Consortium. Swiss Geological Survey, Bern, 5-6 (predavanje).

3. **ŠORŠA, A.** (2006): National Report of Croatia.- U: TADEUSZ, P. (ur.): Annual meeting of the Geoscience Information Consortium, Polish Geological Institute, Varšava, 15-16 (predavanje).

Sažeci u zbornicima skupova

1. BOEV, B, BERMANEC, V. & **ŠORŠA, A.** (2011): Rb, Sr, K and Pb in the soils of Tikves area.- U: BERMANEC, V. & SERAFIMOVSKI, T.: Anthropogenic effects on the human environment in the Neogene basins in the SE Europe. Zagreb, 29-41.

2. HALAMIĆ, J., PEH, Z., MIKO, S., GALOVIĆ, L., **ŠORŠA, A.** & HASAN, O. (2010): Soil Geochemical Atlas of Croatia.- U: CHAOSHENG, Z. (ur.): SEGH2010. Department of Geography, Galway, 162-162.

3. **ŠORŠA, A.**, HALAMIĆ, J. & HUSNJAK, S. (2010): Geokemijsko kartiranje poljoprivrednog tla i pašnjaka u Hrvatskoj – dio EuroGeoSurvey projekta.- U: HUSNJAK, S. (ur.): Perspektive gospodarenja tlom u budućnosti. Hrvatsko tloznanstveno društvo, Zagreb, 154-154.

4. HALAMIĆ, J., PEH, Z., MIKO, S., GALOVIĆ, L. & **ŠORŠA, A.** (2008): Geochemical atlas of the Republic of Croatia.- U: BLUM, W.H., GERZABEK, M. & VODRAZKA, M. (ur.): Book of Abstracts. University of Natural Resources and Applied Life Sciences (BOKU), Beč, 281-281..

5. HALAMIĆ, J., PEH, Z., MIKO, S., GALOVIĆ, L., HASAN, O., ŠPARICA MIKO, M; MESIĆ, S. & **ŠORŠA, A.** (2006): Geochemical Atlas of the Republic of Croatia - State of the Art.- U: KISIĆ, I. (ur.): Uloge tla u okolišu. Hrvatsko tloznanstveno društvo, Šibenik, 35-35.

Druge vrste radova

1. HALAMIĆ, J. & **ŠORŠA, A.** (2008): Uloga Geološke službe u modernom europskom društvu. Mineral 6, Zagreb, 54-56 (popularan rad).