



# Mineralna sestava, pedološke lastnosti in frakcionacija izbranih kemičnih elementov v tleh v Mariboru

## Mineral composition, pedological characteristics and fractionation of selected chemical elements in soil of Maribor

Martin GABERŠEK<sup>1</sup>, Helena GRČMAN<sup>2</sup> & Mateja GOSAR<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Geološki zavod Slovenije, Dimičeva ulica 14, SI-1000 Ljubljana;  
e-mail: martin.gabersek@geo-zs.si; mateja.gosar@geo-zs.si

<sup>2</sup>Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo, Katedra za pedologijo in varstvo okolja, Jamnikarjeva 101,  
SI-1000 Ljubljana; e-mail: helena.grcman@bf.uni-lj.si

Prejeto / Received 23. 3. 2020; Sprejeto / Accepted 22. 5. 2020; Objavljeno na spletu / Published online 8. 7. 2020

*Ključne besede:* tla urbanih območij, rentgenska praškovna difrakcija, metoda zaporednih ekstrakcij, baker, svinec, cink

*Key words:* soil of urban areas, X-ray Powder Diffraction, sequential extraction procedure, copper, lead, zinc

### Izvleček

Preučevali smo mineralno sestavo, pedološke lastnosti in frakcionacijo izbranih kemičnih elementov v tleh v Mariboru. Mineralna sestava odraža geogene dejavnike oz. prisotnost magmatskih in metamorfnih kamnin v okolici Maribora ter v porečju reke Drave. Največ je kremenca, sledijo plagioklazi, muskovit/illit, klorit in dolomit. Ponekod so prisotni tudi K-glinenci, amfiboli in kalcit. Relativno visoke pH vrednosti (6,9–7,4), visoke vsebnosti rastlinam dostopnega fosforja (13,5–185 mg/100 g tal) in kalija v nekaterih vzorcih kažejo na antropogen vpliv. Mediana vsebnosti organske snovi je 8 % in mediana deležev karbonatov 6,1 %. Največ vzorcev spada v teksturni razred peščene ilovice, sledi razred ilovice. Predhodne kemične analize so pokazale na visoke vsebnosti nekaterih potencialno strupenih elementov (PSE), predvsem Cu, Pb in Zn. Z metodo zaporednih ekstrakcij smo ugotavljali frakcionacijo As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb in Zn. Vsi PSE, z izjemo Mn, so v največji meri vezani na organsko snov in preostanek topen v zlatotopki, kar kaže na njihovo relativno močno vezavo na talne komponente. Še posebej močno vezani so As, Co, Cr in Ni. V 1. in 2. stopnji, ki predstavljata najlažje izmenljive oblike PSE, so ugotovljene vsebnosti praktično zanemarljive. Ti rezultati kažejo, da obravnavani PSE v mariborskih tleh ne predstavljajo tveganja za okolje.

### Abstract

The mineral composition, pedological characteristics and fractionation of selected chemical elements in the soil of Maribor were studied. The mineral composition reflects geological factors, especially the presence of igneous and metamorphic rocks in the surroundings of Maribor and in the Drava River catchment. Quartz prevails, followed by plagioclases, muscovite/illite, chlorite and dolomite. Potassium feldspar, amphiboles and calcite are also present in some samples. Relatively high pH values (6.9–7.4), high contents of plant-available phosphorous (13.5–185 mg/100 g of soil) and potassium in some samples reflect the anthropogenic influence on the pedological characteristics. The medians of the organic matter and carbonate contents are 8 % and 6.1 %, respectively. The majority of the samples belong to the sandy loam texture class, followed by loam class. Previous chemical analyses showed high contents of some potentially toxic elements (PTEs), especially Cu, Pb and Zn. We determined the fractionation of As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb and Zn using a sequential extraction procedure. All PTEs, except Mn, are mostly bound to organic matter and residual fraction soluble in aqua regia, meaning that they are relatively strongly bound to soil components. Arsenic, Co, Cr and Ni are particularly strongly bound. The contents in the first and second stage, which represent the most easily exchangeable fractions of PTEs, are negligible. The results indicate that the contents of studied PTEs in the soil of Maribor do not pose an environmental threat.

## Uvod

Poleg naravnih tlotvornih dejavnikov, na razvoj tal in njihove lastnosti močno vplivajo tudi antropogene dejavnosti. Te lahko mehansko uničijo tla, npr. z urbanizacijo, gradnjo prometnic, industrijskih objektov in druge infrastrukture, ali porušijo kemično ravnovesje tal z vnašanjem različnih organskih ter anorganskih snovi (Vidic et al., 2015; Vrščaj et al., 2017). Tla ogrožajo tudi naravni dejavniki, ki jih pogosto posredno povzroča človek (Lal, 1993). Na primer, vetrna in vodna erozija sta pogosto posledici nepremišljenih antropogenih posegov v prostor, kot je pretirano izsekavanje gozdov. Poslabšanje fizikalnih, kemičnih in bioloških lastnosti tal označujemo s pojmom degradacija.

Negativnim vplivom antropogenih aktivnosti so še posebej izpostavljena tla na urbanih območjih. Običajno ne izvirajo samo iz prepevanja matične podlage, ampak gre za mešanico preperine, eksogenega materiala oz. materiala pripekljanega iz neke druge lokacije (Wong et al., 2006), odpadnega gradbenega materiala, pepela, kosov asfalta, lesa, žlindre, stekla, plastike, kovinskih delcev, industrijskih in gospodinjskih odpadkov ter drugih antropogenih proizvodov (Craul, 1985; Howard & Orlicki, 2016). Kemične, mehanske in biološke lastnosti tal v urbanih okoljih so lahko povsem drugačne od naravnih: talni horizonti večinoma niso razviti ali so uničeni oz. premešani, vertikalna in prostorska spremenljivost tal je zelo velika, tla so zbita, na nepokritih delih se lahko razvije neprepustna skorja, kroženje vode in zraka je lahko omejeno, moteno je tudi kroženje hranil, omejen je prostor za razvoj koreninskih sistemov rastlin (Craul, 1985; Lehmann & Stahr, 2007; Yang & Zhang, 2015), značilen je tudi višji pH od tal okoliških neurbanih območij (Werkenthin et al., 2014; Yang & Zhang, 2015).

Tla v urbanih okoljih so običajno obremenjena z različnimi organskimi in anorganskimi snovmi, med drugim tudi s potencialno strupenimi elementi (PSE) (Wong et al., 2006; Hazelton & Murphy, 2011; Yang & Zhang, 2015). PSE niso (bio)razgradljivi, zato se, ob ustreznih fizikalno-kemičnih pogojih, v tleh akumulirajo. Tla so najpomembnejši kopenski ponor PSE (Wong et al., 2006), kjer se vežejo na različne talne komponente, kot so organska snov, aluminijevi, železovi in manganovi oksidi ter hidroksidi, glineni minerali in karbonati (Tack, 2010; Kabata Pendias, 2011). V talni raztopini lahko obstajajo kot prosti ioni in organski ter anorganski kompleksi (Impellitteri et al., 2001). Pomembnejše lastnosti tal, ki vplivajo na zadrževanje oz. sproščanje

PSE so: kislost/bazičnost (pH), redoks potencial (Eh), kationska izmenjalna kapaciteta, deleži in oblike organske snovi, Fe, Mn in Al oksidov ter hidroksidov in glinenih mineralov (Rieuwerts et al., 1998). Pod vplivom teh in še nekaterih drugih dejavnikov (npr. temperatura, vlažnost, delovanje bakterij), potekajo v tleh različne reakcije: adsorpcija/desorpcija, raztapljanje/obarjanje, tvorba anorganskih in organskih kompleksov, oksidacija/redukcija, izhlapevanje (Impellitteri et al., 2001; Tack, 2010; Kabata Pendias, 2011). Naštete lastnosti in procesi se prepletajo ter vplivajo eden na drugega, kar ustvarja kompleksen, dinamičen in heterogen sistem. Ob teh reakcijah se lahko spreminjajo kemične oblike PSE, kar vpliva na njihovo mobilnost in posredno na morebitno nevarnost za okolje ter strupenost za ljudi in druge organizme. Morebitno zadrževanje PSE v tleh po eni strani predstavlja varovalo pred trenutnim onesnaženjem podzemne vode, po drugi strani pa dolgoročno tveganje za okolje in ljudi, saj lahko ob spremembah fizikalno-kemičnih pogojev v tleh PSE preidejo iz stabilnih v mobilne oblike. Nevarnost predstavlja tudi prehod talnih delcev s PSE v človeški organizem. Visoke vsebnosti PSE v tleh omogočajo tudi posreden vpogled v pretekle antropogene dejavnosti in onesnaževanje okolja.

Za raziskavo smo izbrali tla v Mariboru, ki je drugo največje slovensko mesto. V preteklosti je bilo eno izmed najpomembnejših industrijskih središč tako Slovenije kot celotne Jugoslavije. Zaznamovali sta ga predvsem tekstilna in kovinska industrija, zgoščeni večinoma na treh industrijskih območjih: Melje, Tezno in Studenci. Nekatero pomembnejše tovarne, ki so delovale v Mariboru so: Tovarna avtomobilov Maribor (TAM), tovarna akumulatorjev Vesna, Mariborska livarna Maribor (MLM) in Metalna (zadnji dve še delujeta). Industrija ima danes v tem mestu manjši pomen kot v preteklosti, a je kljub temu ohranila pomemben status, predvsem na industrijskih območjih Melje in Tezno. Na območju nekdanjega TAM-a na Teznu se je razvila poslovno-proizvodna cona, v kateri deluje prek 200 podjetij, med drugim tudi tovarna avtobusov in druge tovarne s področja avtomobilske ter kovinsko-predelovalne industrije.

Geokemične lastnosti tal v Mariboru so bile že podrobno raziskane (Gaberšek & Gosar, 2018), zato se v tem članku posvečamo predvsem njihovim pedološkim lastnostim in frakcionaciji 10 PSE v izbranih vzorcih. Predstavljene raziskave so del doktorske disertacije z naslovom »Celostna obravnava geokemije trdnih anorganskih delcev v urbanem okolju« (Gaberšek, 2020).

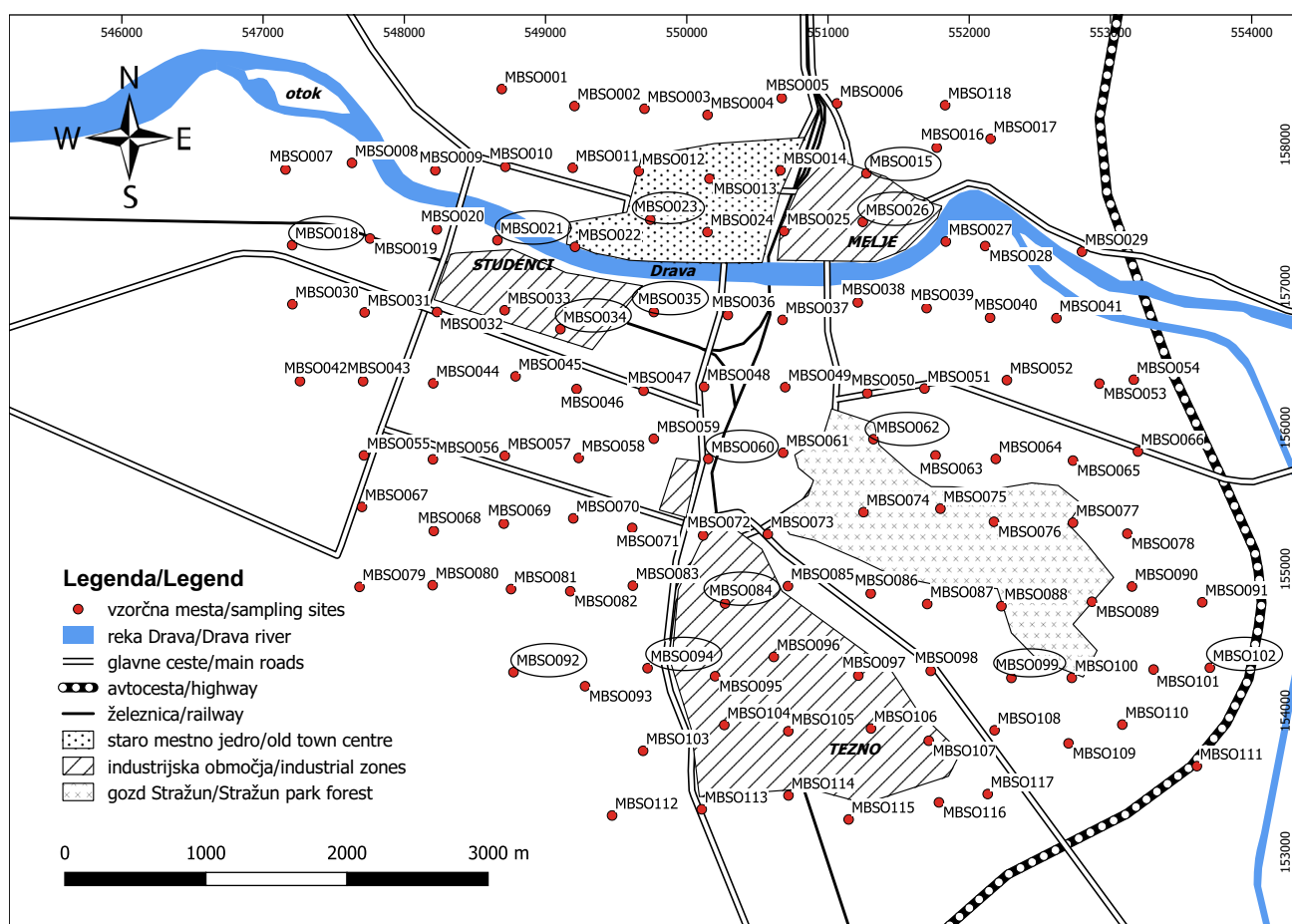
## Metode

### Vzorčenje in priprava vzorcev

Pri vzorčenju smo sledili priporočilom evropske geokemične ekspertne skupine (Demetriades & Birke, 2015). Vzorčili smo zgornjih 10 cm tal na zatravljenih površinah, kot so zelenice v parkih in ob cestah ter travniki na obrobju mesta. Posamezen vzorec je bil sestavljen iz 4 podvzorcev, ki smo jih odvzeli v ogliščih kvadrata velikosti  $2 \times 2$  m. Skupno smo pridobili 118 vzorcev (Gaberšek & Gosar, 2018). V tem članku obravnavamo le 14 vzorcev, v katerih smo ugotovili visoke celotne vsebnosti nekaterih PSE, predvsem Cu, Pb in Zn: MBSO015, MBSO018, MBSO021, MBSO023, MBSO026, MBSO034, MBSO035, MBSO060, MBSO062, MBSO084, MBSO092, MBSO094, MBSO099 in MBSO102 (sl. 1). Vzorce smo posušili pri  $35^\circ\text{C}$  in jih z najlonskimi siti presejali pod 2 mm. Za rentgensko praškovo difrakcijo, ugotavljanje deležev karbonatov in celotnih vsebnosti kemičnih elementov, smo presejane vzorce zmleli s krogličnim ahatnim mlinom. Postopki vzorčenja in priprave vzorcev so podrobneje opisani v Gaberšek & Gosar (2018).

## Rentgenska praškova difrakcija

Z rentgensko praškovo difrakcijo smo ugotavljali mineralno sestavo treh vzorcev tal: enega z industrijskega območja Melje (MBSO026), enega z obrobja industrijskega območja Tezno (MBSO084) in enega z obrobja mesta (MBSO092). Analizo rentgenske praškovne difrakcije so izvedli na Naravoslovnotehniški fakulteti, na Oddelku za geologijo. Uporabili so rentgenski difraktometer PHILIPS PW 3710, opremljen s Cu rentgensko cevjo (CuK $\alpha$  sevanje), proporcionalnim števcem in grafitnim monokromatorjem. Sevanje rentgenskih žarkov je bilo generirano pri napetosti 40 kV in toku 20 mA. Snemanje je potekalo v območju  $3^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ , s korakom  $0,02^\circ 2\theta$  in hitrostjo 0,4 sekunde na korak. Pridobljene difraktograme smo analizirali s programom X'Pert HighScore Plus 4.6 ter določili minerale s pomočjo podatkovne baze ICSD. Semi-kvantitativno analizo (ugotavljanje deležev posameznih mineralov) smo izvedli s prilagajanjem izmerjenih intenzitet uklonov z referenčnimi intenzitetami posameznega minerala.



Sl. 1. Vzorčna mesta tal na shematski karti Maribora (obkroženi vzorci so bili izbrani za pedološke analize in metodo zaporednih ekstraktij).

Fig. 1. Soil sampling sites on schematic map of Maribor (circled samples were chosen for pedological analyses and sequential extraction procedure).

## Pedološke analize

V vseh vzorcih tal smo v laboratorijih Geološkega zavoda Slovenije določili pH vrednosti in na podlagi vsebnosti organskega ogljika ocenili deleže organske snovi. V obravnavanih 14 vzorcih (sl. 1) smo v laboratorijih Centra za pedologijo in varstvo okolja na Biotehniški fakulteti določili deleže karbonatov ( $\text{CaCO}_3$ ), izmenljivega fosforja ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) in kalija ( $\text{K}_2\text{O}$ ) ter njihovo teksturo.

Za določitev vrednosti pH smo pripravili suspenzijo 10 ml presejanega (< 2 mm) vzorca ter 50 ml 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  (volumsko razmerje 1:5). Suspenzijo smo najprej ročno mešali 5 min in jo nato pustili mirovati čez noč (ne več kot 24 ur). Pred meritvijo smo suspenzijo ponovno premešali, počakali, da se je stabilizirala in nato izmerili vrednosti s pH metrom (Thermo Scientific Orion Star A329). Merilnik smo predhodno kalibrirali s standardoma z vrednostma pH 4 in 7 (Gaberšek & Gosar, 2018).

Deleže organske snovi v tleh smo ocenili s pomnožitvijo deležev organskega ogljika s faktorjem 1,9. Uporabljeni faktor je predlagal Pribyl (2010), ki je ugotovil, da je za izračun deleža organske snovi na podlagi deleža organskega ogljika bolj primeren faktor 1,9, kot vsesplošno uporabljan faktor 1,724.

Deleže karbonatov v tleh smo določili z volumetrično metodo, ki temelji na reakciji karbonatov s HCl (SIST ISO 10693, 1996). En gram presejanega (< 2 mm) in zmletega vzorca smo prelili z 9 ml 10 % HCl in pri tem s Scheiblerjevim aparatom merili količino nastalega  $\text{CO}_2$  (v ml). Ob upoštevanju temperature ( $T = 27\text{ }^\circ\text{C}$ ) in zračnega pritiska ( $P = 0,977 \times 10^5\text{ N/m}^2$ ) v laboratoriju, smo z uporabo splošne plinske enačbe izračunali masni delež  $\text{CaCO}_3$  v vzorcih tal (Grčman & Zupan, 2008).

Količino izmenljivega oz. rastlinam dostopnega fosforja in kalija smo določili na presejanih (< 2 mm) vzorcih. Zatehtali smo 5 g vzorca in ga prelili s 100 ml AL-ekstrakcijske raztopine (0,1 mol/L amonlaktat in 0,4 mol/L očetna kislina) (Grčman & Zupan, 2008). Suspenzijo smo stresali 2 uri in nato prefiltrirali skozi filtrski papir. Količino fosforja v tleh smo določili spektrofotometrično, kalija pa z atomsko absorpcijsko spektrometrijo (AAS). Rezultate podajamo v mg/100 g tal.

Teksturo tal smo določili z mehansko analizo oz. sedimentacijsko-pipetno metodo z ameriško teksturno klasifikacijo (SIST ISO 11277, 2011).

## Ugotavljanje vsebnosti kemičnih elementov

Kemično sestavo tal so analizirali v kanadskem laboratoriju Bureau Veritas Mineral Laboratories. Presejane, zmlete in homogenizirane vzorce (po 15 g) so najprej razklopili z modificirano zlatotopko ( $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:1:1$ ; pri  $95\text{ }^\circ\text{C}$ ), nato so izmerili vsebnosti kemičnih elementov z ICP-MS oz. z ICP-ES. Z uporabo analizatorja LECO so določili tudi vsebnosti celotnega ( $C_{\text{cel}}$ ) in organskega ogljika ( $C_{\text{org}}$ ). Izmed 65 analiziranih elementov (Gaberšek & Gosar, 2018; Gaberšek, 2020), se v tem članku posvečamo le 10 PSE v izbranih 14 vzorcih. Kakovost analiz je bila zadovoljiva za vse PSE (Gaberšek & Gosar, 2018).

### Metoda zaporednih ekstrakcij

Metoda zaporednih ekstrakcij se uporablja za ugotavljanje porazdelitve izbranih elementov med različnimi talnimi frakcijami (frakcionacija; Tessier et al., 1979). Gre za postopek, pri katerem vzorce tal postopoma izpostavljammo različnim reagentom oz. ekstrakcijskim tekočinam in s tem spreminjamo fizikalno-kemične pogoje v vzorcih, kot so npr. pH in oksidacijsko-redukcijske razmere. Na ta način naj bi v vsakem koraku izločili elemente, ki so vezani na točno določeno talno frakcijo (npr. na karbonate, organsko snov). Reagenti so v vsakem nadaljnjem koraku praviloma močnejši in manj selektivni, kar pomeni, da so PSE, ki se izločijo v začetnih korakih, šibkeje vezani na talne frakcije in so posledično bolj mobilni ter lahko imajo večji vpliv na okolje, kot PSE, ki se izločijo v zadnjih fazah postopka (Bacon & Davidson, 2008). PSE, ki v raztopino pridejo šele z raztapljanjem vzorcev z zlatotopko v VI. stopnji, nastopajo v tleh v kristalnih rešetkah obstojnih primarnih in sekundarnih mineralov, zato ne pričakujemo, da bi prešli v talno raztopino v kratkem časovnem obdobju (Tessier et al., 1979). Metoda zaporednih ekstrakcij ima tudi nekaj pomanjkljivosti, ki jih je treba upoštevati pri interpretaciji rezultatov. Med ekstrakcijami lahko pride do obarjanja sekundarnih mineralov, posamezna ekstrakcija je lahko nepopolna, določeni reagenti lahko raztopijo več različnih talnih frakcij (neselektivnost reagentov), itd. (Bacon & Davidson, 2008). Posledično ne moremo točno določiti koliko nekega elementa je vezanega v določeni talni frakciji oz. mineralu, lahko pa to ocenimo (Bacon & Davidson, 2008).

Uporabili smo nekoliko spremenjeno 6-stopenjsko metodo (Leštan et al., 2003). Izvedli smo jo na vseh 14 vzorcih. Uporabili smo 1 g homogeniziranega, suhega in presejanega (< 2 mm) vzorca. Poleg Cu, Pb in Zn smo analizirali še nasled-

njih 7 elementov: As, Cd, Co, Cr, Mn, Mo in Ni. V nadaljevanju so predstavljene posamezne stopnje uporabljene metode (deloma povzeto po Leštan et al., 2003):

- I. stopnja – frakcija topna v talni raztopini:** v prvi stopnji smo vzorce prelili z 10 ml destilirane vode, stresali 1 h in centrifugirali 30 min na 2300 g. Hitrost stresanja in pogoji centrifugiranja so bili enaki tudi v vseh nadaljnjih korakih. Po končanem centrifugiranju smo bistro tekočino oz. »supernatant« odlili v epruvete in shranili v hladilnik za analize vsebnosti PSE. Na ta način smo pridobili frakcijo, ki je topna v talni raztopini.
- II. stopnja – izmenljivo vezani PSE:** ostanke vzorcev smo dodali 10 ml 1 M raztopine  $Mg(NO_3)_2$ , stresali 2 h, centrifugirali in prelili tekočino v epruvete ter shranili. Trdni preostanek smo nato »oprli« oz. prelili z 8 ml destilirane vode, stresali 5 min in centrifugirali 30 min na 2300 g. Tekočino smo odlili in zavrgli. V tem koraku smo z reagentom  $Mg(NO_3)_2$  nadomestili ione, ki so bili elektrostatično vezani na talne delce. Posledično so ti ioni prešli v raztopino.
- III. stopnja – PSE vezani na karbonate:** frakcijo, ki je vezana na karbonate, smo pridobili tako, da smo trdni preostanek prelili z 10 ml 1 M  $NH_4OAc$  (pH 5), stresali 5 h, centrifugirali in shranili tekoči del. S tem smo karbonate v tleh (kalcit, dolomit) raztopili in posledično so PSE, vezani na karbonate, prešli v ekstrakcijsko raztopino. Na koncu smo ponovili enak postopek z destilirano vodo kot v II. stopnji.
- IV. stopnja – PSE vezani na železove in manganove okside:** vzorcem tal smo dodali 20 ml 0,1 M raztopine  $NH_2OH \times HCl$  (pH 2), stresali 12 h, centrifugirali in odlili ter shranili bistro tekočino. S tem postopkom smo v vzorcih ustvarili redukcijske pogoje, v katerih so železovi in manganovi oksidi neobstojni, kar je povzročilo prehod obravnavanih PSE vezanih na te okside v raztopino. Po končani ekstrakciji smo trdni preostanek oprali z destilirano vodo po enakem postopku kot v prejšnjih korakih.
- V. stopnja – PSE vezani na organsko snov:** organsko snov smo izpostavili oksidacijskim pogojem tako, da smo trdni preostanek prelili s 3 ml 0,02 M  $HNO_3$ , suspenzijo segrevali v vodni kopeli (85 °C) in pri tem postopoma dodajali 5 ml 30 %  $H_2O_2$ . Vzorce smo pustili v kopeli približno 3 h oz. dokler ni  $H_2O_2$  po-

polnoma izhlapel, občasno smo jih premešali s stekleno palčko. Nato smo dodali 15 ml 1 M raztopine  $NH_4OAc$ , stresali 30 min, centrifugirali in shranili tekoči del. To stopnjo smo zaključili z ekstrakcijo z destilirano vodo po enakem postopku kot v prejšnjih korakih.

- VI. stopnja – PSE vezani v preostanku:** v zadnjem koraku smo z zlatotopko raztopili minerale, ki so obstojni v predhodno uporabljenih reagentih (z izjemo nekaterih obstojnejših silikatnih in oksidnih mineralov, ki jih zlatotopka ne raztaplja). Preostanek vzorcev smo prelili z 21 ml 37 %  $HCl$  in 7 ml 65 %  $HNO_3$ , pustili stati 16 h pri sobni temperaturi in nato 2 h segrevali na kuhalniku s povratnimi hladilniki. Ohlajene vzorce smo filtrirali v bučke, jih dopolnili do 100 ml z destilirano vodo in shranili (20 ml) v hladilniku do nadaljnjih analiz.

Metodo zaporednih ekstraktov smo izvedli v laboratorijih Centra za pedologijo in varstvo okolja na Biotehniški fakulteti, vsebnosti 10 elementov v posameznih raztopinah pa so z ICP-MS določili v podjetju Eurofins Erico iz Velenja.

#### Kakovost metode zaporednih ekstraktov

Kakovost metode zaporednih ekstraktov smo spremljali na več načinov: v analizo smo vključili ponovitve 5 vzorcev, 1 slepi vzorec in 1 vzorec standarda BCR no. 701. Ta standard določa standardne vsebnosti za Cd, Cr, Cu, Ni, Pb in Zn. Razvit je bil za 4-stopenjsko BCR metodo zaporednih ekstraktov (Sutherland, 2010), ki se nekoliko razlikuje od uporabljene metode, tako da smo lahko primerjali le seštevke vseh korakov in ne vsebnosti po posameznih korakih. Z izračunom relativne napake (RE) smo ugotovili, da je bila točnost zadovoljiva za vse elemente (RE med 3,4 in 12,2 %), z izjemo Cd.

Ponovljivost oz. natančnost je bila ustrezna (relativna odstotna razlika oz. RPD < 30 %) v vseh primerih, z izjemo Pb v vzorcu MBSO094 in v nekaterih primerih, ko so bile ugotovljene zelo nizke vsebnosti, ki niso bistveno vplivale na celotne rezultate. Vsebnosti v slepem vzorcu so bile zanemarljive oz. pod mejo določljivosti. Primerjali smo tudi predhodno določene celotne vsebnosti v vzorcih z vsebnostmi ugotovljenimi z metodo zaporednih ekstraktov. Rezultate smo opredelili kot zadovoljive, če je bil izkoristek med 70 in 130 %, torej če odstopanja med meritvami niso bila višja od 30 %. Ugotovljeni povprečni izkoristki so bili med 84,4 % (Cu) in 106 % (Cr). V primerih Cd in Mo smo z metodo zaporednih ekstraktov dobili

občutno previsoke vsebnosti (razlika med 300 in 2815 % za Mo in med 123 ter 566 % za Cd), zato smo ta dva elementa izločili iz nadaljnje obravnave. Razlike večje od 30 % smo ugotovili tudi za Cu v vzorcih MBSO084 in MBSO102 ter za Pb in Zn v vzorcu MBSO102, kar je podrobneje opisano v poglavju z rezultati in interpretacijo.

## Rezultati in diskusija

### Mineralna sestava

V vseh treh analiziranih vzorcih je največ kremenca (37–40 %), sledijo plagioklazi (26–33 %), muskovit/illit (6–18 %), klorit (5–11 %) in dolomit (3–6 %). V vzorcih MBSO026 in MBSO084 so prisotni tudi K-glinenci in nekaj kalcita, v vzorcu MBSO092, ki je bil odvzet na JZ obrobju vzorčnega območja, so prisotni še amfiboli. Mineralna sestava je posledica geogenih dejavnikov oz. prisotnosti magmatskih in metamorfnih kamnin v okolici Maribora ter v porečju reke Drave. Omenjeni minerali so bistveni (kremen, plagioklazi, amfiboli, K-glinenci) in akcesorni (amfiboli, muskovit) minerali v pohorskih magmatskih ter metamorfnih kamninah, ali pa so nastali s preperevanjem omenjenih kamnin (nastanek klorita, illita) (Mioč & Žnidarčič, 1989; Zupančič, 1995). Manjše vsebnosti dolomita in kalcita, katerih vsebnosti so nekoliko višje v obeh vzorcih iz mestnega jedra (po 7 %) kot v vzorcu iz travniške površine na obrobju območja (3 %), lahko izvirajo iz geogenih ali antropogenih virov (npr. zimsko posipanje cest s karbonatnim peskom).

### Pedološke lastnosti

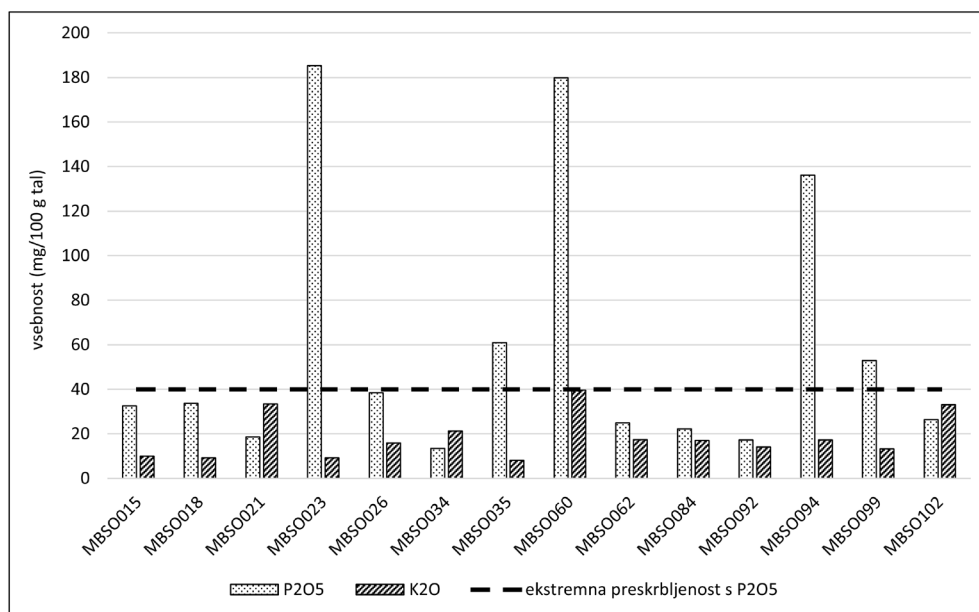
Rezultati pedoloških analiz tal so podani v tabeli 1. Vrednosti pH in deleži celotnega ogljika ter organske snovi v vseh 118 vzorcih mariborskih tal so že bili podrobno opisani (Gaberšek & Gosar, 2018), zato se tu osredotočamo le na izbranih 14 vzorcev. Vrednosti pH v teh vzorcih so precej podobne, saj se gibljejo med 6,9 in 7,4, mediana znaša 7,2. Glede na to, da v Mariboru in okolici prevladujejo nekarbonatne kamnine in sedimenti, so ugotovljene vrednosti nekoliko višje od pričakovanih. Karta pH zgornjega horizonta tal v Sloveniji, ki so jo izdelali na Centru za pedologijo in varstvo okolja na ljubljanski Biotehniški fakulteti (Internet 1) kaže, da so tla v okolici Maribora močno kislila (pH < 4,5; predvsem v Dravski dolini), kislila (4,6–5,5) in zmerno kislila (5,6–6,5). Nevtralna tla (6,6–7,2) so v močno podrejenem položaju, pojavljajo se le na območju Slovenskih Goric. Za tla na urbanih območjih so sicer značilne nevtralne do rahlo ali celo moč-

no bazične vrednosti pH, ne glede na geološko zgradbo ozemlja, kar je posledica antropogenih dejavnosti (Yang & Zhang, 2015). Višje vrednosti pH na območju Maribora glede na okolico lahko deloma pripišemo posipanju cest s karbonatnimi peski in soljenju v zimskem času, saj za te namene v Sloveniji uporabljajo suho sol (NaCl) in mokro sol, kjer je NaCl omočen z raztopino  $MgCl_2$  ali  $CaCl_2$  (Šeme Lesjak, 2014). Vnašanje (neposredno ali s prašenjem preko ozračja) elektrofiltrskega pepela in gradbenega materiala z nevtralno ali bazično vrednostjo pH (npr. apno, beton) lahko prav tako zviša pH tal v urbanih okoljih (Birke et al., 2011; Yang & Zhang, 2015). V okoljih z višjim pH je običajno večina PSE (npr. Cu, Hg, Pb) nemobilnih oz. manj mobilnih, kot v tleh z nižjim pH (Kabata Pendias, 2011) in posledično predstavljajo manjše tveganje za okolje in ljudi. To je še posebej pomembno za urbana okolja, za katera so značilne visoke vsebnosti nekaterih PSE v tleh in veliko število prebivalcev (Gaberšek & Gosar, 2018).

Vsebnosti celotnega ogljika ( $C_{cel}$ ) v izbranih vzorcih so med 2,9 % in 8,9 %, vsebnosti organskega ogljika ( $C_{org}$ ) med 2,1 % in 7,5 %. Mediana  $C_{cel}$  je 4,7 % in  $C_{org}$  4,2 %. Od celotne vsebnosti ogljika v tleh, ga povprečno 83 % pripada organskemu ogljiku. Mediana vsebnosti organske snovi je 8,0 %, kar je nekoliko višje v primerjavi s celotnim Mariborom ( $Md = 5,9$  %; Gaberšek & Gosar, 2018) in le rahlo nižje od mediane slovenskih tal (8,2 %; Zupan et al., 2008) ter povprečja tal v Ljubljani (9,5 %; Gliha, 2008).

Deleži karbonatov so med 1,2 % in 9,0 %, mediana je 6,1 %. Ti deleži so nižji od vrednosti v ljubljanskih tleh, ki vsebujejo med 10,9 % in 34,5 % karbonatov, povprečje znaša 25 % (Gliha, 2008). To razliko lahko pripišemo geološki zgradbi okolice obeh mest, saj so v zaledju Ljubljane karbonatne kamnine bolj pogoste kot v okolici Maribora.

Vsebnosti rastlinam dostopnega fosforja ( $P_2O_5$ ; sl. 2) so med 13,5 in 185 mg/100 g tal, mediana je 33,1 mg/100 g. Rezultati kažejo, da so tla v Mariboru močno obogatena s  $P_2O_5$ , saj, glede na Mihelič et al. (2010), 36 % vzorcev pripada razredu čezmerne preskrbljenosti (26–40 mg/100 g), 36 % pa razredu ekstremne preskrbljenosti (> 40 mg/100 g). Le 4 vzorce smo lahko opredelili kot dobro preskrbljene s  $P_2O_5$  (13–25 mg/100 g). Če primerjamo vsebnosti rastlinam dostopnega fosforja in celotne vsebnosti fosforja, določene po razklopu z zlatotopko, ugotovimo, da rastlinam dostopni fosfor predstavlja med 19,1 in 77,9 % celotnega fosforja v tleh oz. povprečno 38,5 %.



Sl. 2. Vsebnosti rastlinam dostopnega fosforja ( $P_2O_5$ ) in kalija ( $K_2O$ ) (v mg/100 g tal).

Fig. 2. Contents of plant-available phosphorus ( $P_2O_5$ ) and potassium ( $K_2O$ ) (in mg/100 g of soil).

Nasplah so za tla urbanih okolij značilne močno povišane vsebnosti fosforja, do kopičenja prihaja predvsem zaradi uporabe organskih gnojil in blata iz čistilnih naprav (Zhang et al., 2001; Yang & Zhang, 2015). Visoke vsebnosti rastlinam dostopnega fosforja v tleh lahko predstavljajo tudi tveganje za onesnaženje podzemne vode (Zhang et al., 2001), predvsem v tleh z majhnimi deleži glin. V mariborskih vzorcih MBSO023 in MBSO060 je ugotovljena vsebnost za 4,5-krat presegala mejno vrednost za ekstremno preskrbljenost tal z rastlinam dostopnim fosforjem. Vzorec MBSO023 je bil odvzet na zelenici v parku v starem mestnem središču, vzorec MBSO060 pa na zelenici pred starejšo večstanovanjsko stavbo na severnem obrobju Tezna. Vzrok visokih vsebnosti  $P_2O_5$  bi lahko predstavljala pretekla raba teh območij, ki sta bili morda namenjeni okrasni parkovni cvetlični gredici (MBSO023) ali vrtu (MBSO060) in zato močno gnojeni. Za slovenske vrtove pogosto velja, da so prekomerno založeni s fosforjem in tudi kalijem, medtem ko so kmetijska tla z manj intenzivno rabo (Šilc, 2008) ter gozdna tla (Urbančič et al., 2005) običajno osiromašena s tema elementoma. Prispevek k visokim vsebnostim na teh dveh in tudi drugih lokacijah bi lahko predstavljalo tudi vnašanje organskih gnojil za vzdrževanje zelenic in prisotnost pasjih iztrebkov. Lokacije z izrazito visokimi vsebnostmi  $P_2O_5$  se pojavljajo tudi na obrobju mesta. Tak primer je lokacija MBSO094 (po vsej verjetnosti gre za zatravljeno njivsko površino), kjer je vsebnost  $P_2O_5$  136 mg/100 g.

Nekoliko drugačna slika se kaže pri vsebnostih rastlinam dostopnega kalija ( $K_2O$ ; sl. 2). Vrednosti se gibljejo med 8,1 in 39,6 mg/100 g

tal. Mihelič et al. (2010) so porazdelitev v razrede postavili glede na teksturo tal. V Mariboru tako 3 vrednosti spadajo v razred siromašne preskrbljenosti tal s  $K_2O$  (< 10 mg/100 g), 7 v razred srednje preskrbljenosti (10–19 mg/100 g), 1 vzorec kaže dobro preskrbljenost (20–30 mg/100 g) in 3 čezmerno (31–40 mg/100 g). Nekatero najvišje vsebnosti bi lahko pripisali gnojenju mestnih zelenic ali pretekli rabi.

S sedimentacijsko-pipetno metodo smo ugotovili, da največ vzorcev (9) spada v teksturni razred peščene ilovice (PI), 4 vzorci v razred ilovice (I) in 1 v razred meljaste ilovice (MI). Mediana vsebnosti peska znaša 52,8 % in je precej višja od mediane za slovenska tla, ki je v zgornjih 5 cm tal 20,9 % (Zupan et al., 2008). Vsebnosti melja in glin (tabela 1) so nekoliko nižje od slovenskih median, ki sta v zgornjih 5 cm tal 56,8 % za melj in 18,7 % za glino (Zupan et al., 2008). Tudi v okviru raziskovanja tal devetih mariborskih vrtev so bili ugotovljeni podobni teksturni razredi (Grčman et al., 2008). Tovrstna tekstura je lahko odraz antropogenega vnosa materiala v velikosti peska ali geološke sestave okolice Maribora, v kateri prevladujejo siliciklastične kamnine oz. sedimenti, ki so odporni na mehansko in kemično preperavanje.

### Vsebnosti kemičnih elementov

V tabeli 2 so podani osnovni statistični podatki o vsebnostih As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb in Zn v izbranih 14 vzorcih. Primerjava z medianami v vseh 118 vzorcih kaže, da imajo izbrani vzorci izrazito višje vsebnosti Cu, Pb in Zn, medtem ko se vsebnosti ostalih elementov bistveno ne razlikujejo. Najvišje vsebnosti omenje-

Tabela 1. Osnovni statistični podatki o pedoloških lastnostih.  
Table 1. Descriptive statistics of pedological characteristics.

	N	Min	$\bar{x}$	Md	Max
<b>C cel. (%)*</b>	118	1,3	3,8	3,6	12,7
<b>C cel (%)</b>	14	2,9	5,0	4,7	8,9
<b>C org. (%)*</b>	118	1,2	3,3	3,1	11,6
<b>C org. (%)</b>	14	2,1	4,2	4,2	7,5
<b>org. snov (%)*</b>	118	2,3	6,2	5,9	22,0
<b>org. snov (%)</b>	14	4,0	8,0	8,0	14,3
<b>pH*</b>	118	4,7	6,9	7,1	7,5
<b>pH</b>	14	6,9	7,2	7,2	7,4
<b>pesek (%)</b>	14	25,3	52,8	53,8	64,2
<b>grobi melj (%)</b>	14	10,5	14,2	13,7	21,5
<b>fini melj (%)</b>	14	14,4	22,4	22,6	35,6
<b>melj skupno (%)</b>	14	24,9	36,6	36,3	57,1
<b>glina (%)</b>	14	7,5	10,5	8,9	18,1
<b>K<sub>2</sub>O (mg/100 g)</b>	14	8,1	18,5	16,5	39,6
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (mg/100g)</b>	14	13,5	60,2	33,1	185
<b>CaCO<sub>3</sub> (%)</b>	14	1,2	5,8	6,1	9,0

\*Gaberšek & Gosar (2018); C cel. – delež celotnega ogljika/total carbon content; C org. – delež organskega ogljika/organic carbon content; org. snov – delež organske snovi/organic matter content (C org. (%) × 1,9); N – število analiziranih vzorcev/number of analysed samples; Min – najnižja vrednost/lowest value;  $\bar{x}$  – povprečje/mean; Md – mediana/median; Max – najvišja vrednost/highest value

nih treh PSE se pojavljajo razpršeno po celotnem območju. Njihovi najverjetnejši antropogeni viri so industrija, promet in kmetijstvo (Gaberšek & Gosar, 2018). Najvišje vsebnosti Cu smo ugotovili na JV obrobju Maribora, neposredno ob manjšem makadamskem parkirišču ob cesti (MBSO102: 1347 mg/kg) in na industrijskih območjih Melje, v bližini livarne (MBSO026: 525 mg/kg), ter Tezno (MBSO084: 857 mg/kg). Izrazito najvišji vsebnosti Pb smo ugotovili na kmetijski površini na JZ obrobju Maribora (MBSO092: 626 mg/kg) in na industrijskem območju Tezno (MBSO084: 535 mg/kg). Najvišjo vsebnost Zn ima vzorec

MBSO084 s Tezno (1202 mg/kg). Sledijo vzorci z JV obrobja Maribora (MBSO102: 828 mg/kg), vzorčnega mesta severno od Tezno, v bližini Titove ceste (MBSO060: 680 mg/kg) in iz Melja (MBSO026: 628 mg/kg) (Gaberšek & Gosar, 2018). Glede na slovensko Uredbo o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (Uradni list RS, št. 68/96 in 41/04 – ZVO-1), vsebnosti Cu, Pb in Zn v večini izmed 14 vzorcev presegajo zakonsko določene vrednosti. Kritične vsebnosti Cu so presežene v treh vzorcih, Pb in Zn pa v po dveh vzorcih. Da bi ugotovili v kakšnih oblikah so ti PSE vezani v tleh in opredelili njihovo mobilnost, smo izvedli metodo zaporednih ekstrakcij.

### Porazdelitev PSE med talne frakcije

Kakovost metode zaporednih ekstrakcij je bila zadovoljiva za naslednjih 8 PSE: As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb in Zn (sl. 3-5). V vzorcih MBSO084 in MBSO102, v katerih smo s predhodno analizo po razklopu z zlatotopko ugotovili najvišje celotne vsebnosti Cu (857 in 1347 mg/kg), smo z metodo zaporednih ekstrakcij zaznali občutno nižje vsebnosti. V vzorcu MBSO084 je seštevek vseh 6. stopenj predstavljal 47 % predhodno ugotovljene celotne vsebnosti, v vzorcu MBSO102 pa le slabe 3 %. Oba vzorca sta bila analizirana v dvojnikih in v obeh primerih smo dobili enak rezultat. Tudi seštevek vsebnosti Pb in Zn v vzorcu MBSO102 se je močno razlikoval od predhodno ugotovljenih celotnih vsebnosti. Posledično rezultatov metode zaporednih ekstrakcij za Cu v vzorcih MBSO084 in MBSO102 ter za Pb in Zn v vzorcu MBSO102 nismo upoštevali v nadaljnji analizi (so pa vseeno prikazani na slikah 4 in 5). Vzrok za ugotovljene razlike v vsebnostih je lahko morebitna nehomogenost vzorcev.

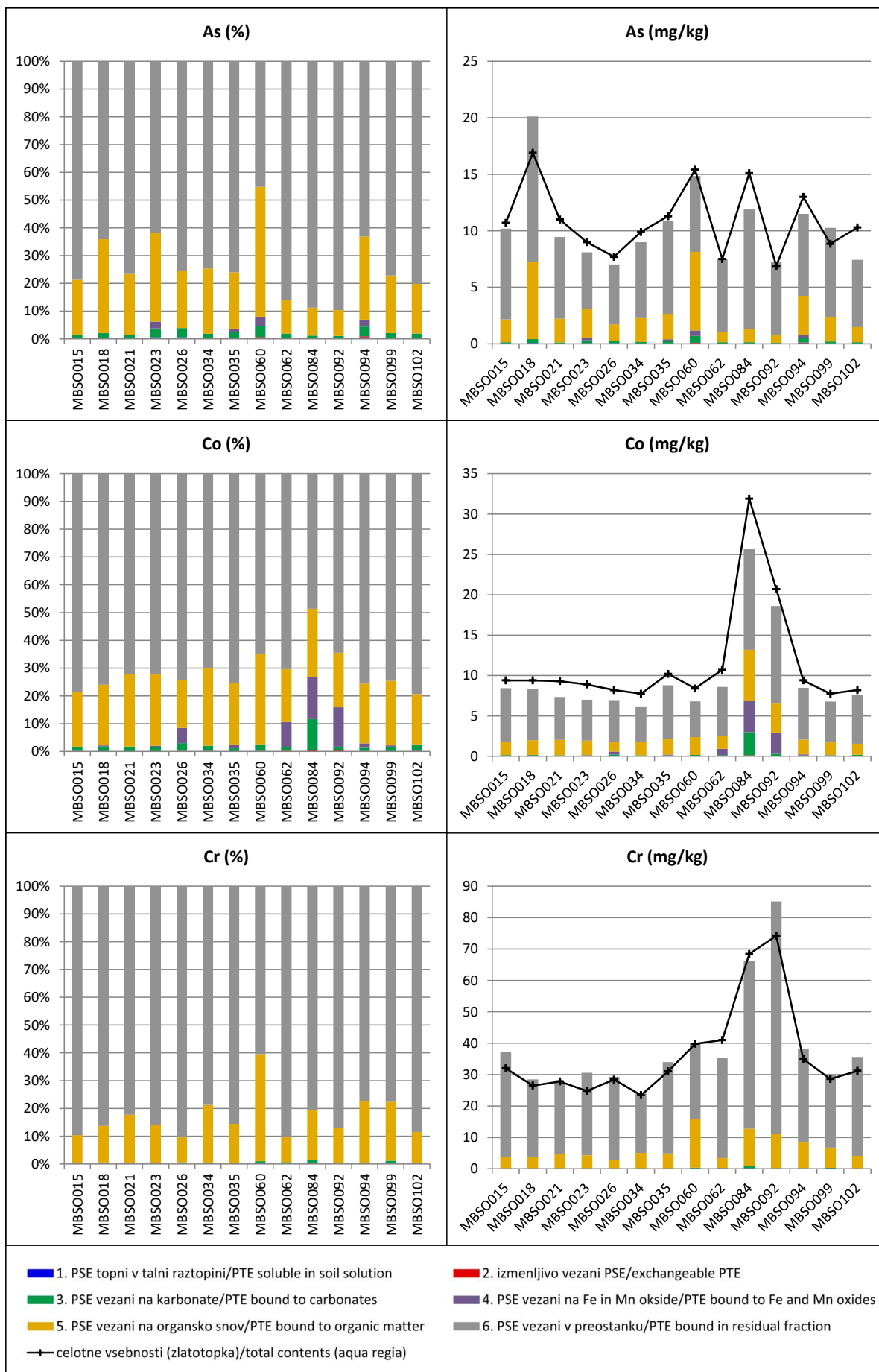
Prva (frakcija topna v talni raztopini) in 2. stopnja (izmenljivo vezani PSE) metode zaporednih ekstrakcij predstavljata najlažje izmenljive oz. dostopne PSE v tleh. Ugotovljene vsebnosti

Tabela 2. Osnovni statistični podatki o vsebnostih 10 PSE v 14 vzorcih tal in primerjava z medianami v vseh 118 vzorcih.  
Table 2. Descriptive statistics of 10 PTE contents in 14 soil samples and comparison with medians of all 118 samples.

	N	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn
Min	14	6,9	0,27	7,8	24	42	405	0,44	23	56	96
<b>Md</b>	<b>14</b>	<b>10,9</b>	<b>0,53</b>	<b>9,4</b>	<b>31</b>	<b>151</b>	<b>578</b>	<b>1,12</b>	<b>27</b>	<b>112</b>	<b>260</b>
$\bar{x}$	14	11,0	0,76	11,4	37	290	571	1,3	31	175	413
Max	14	19,9	2,28	32	74	1347	710	2,78	63	626	1202
Md*	118	10,1	0,32	10,2	31	40	613	0,85	28	44	131

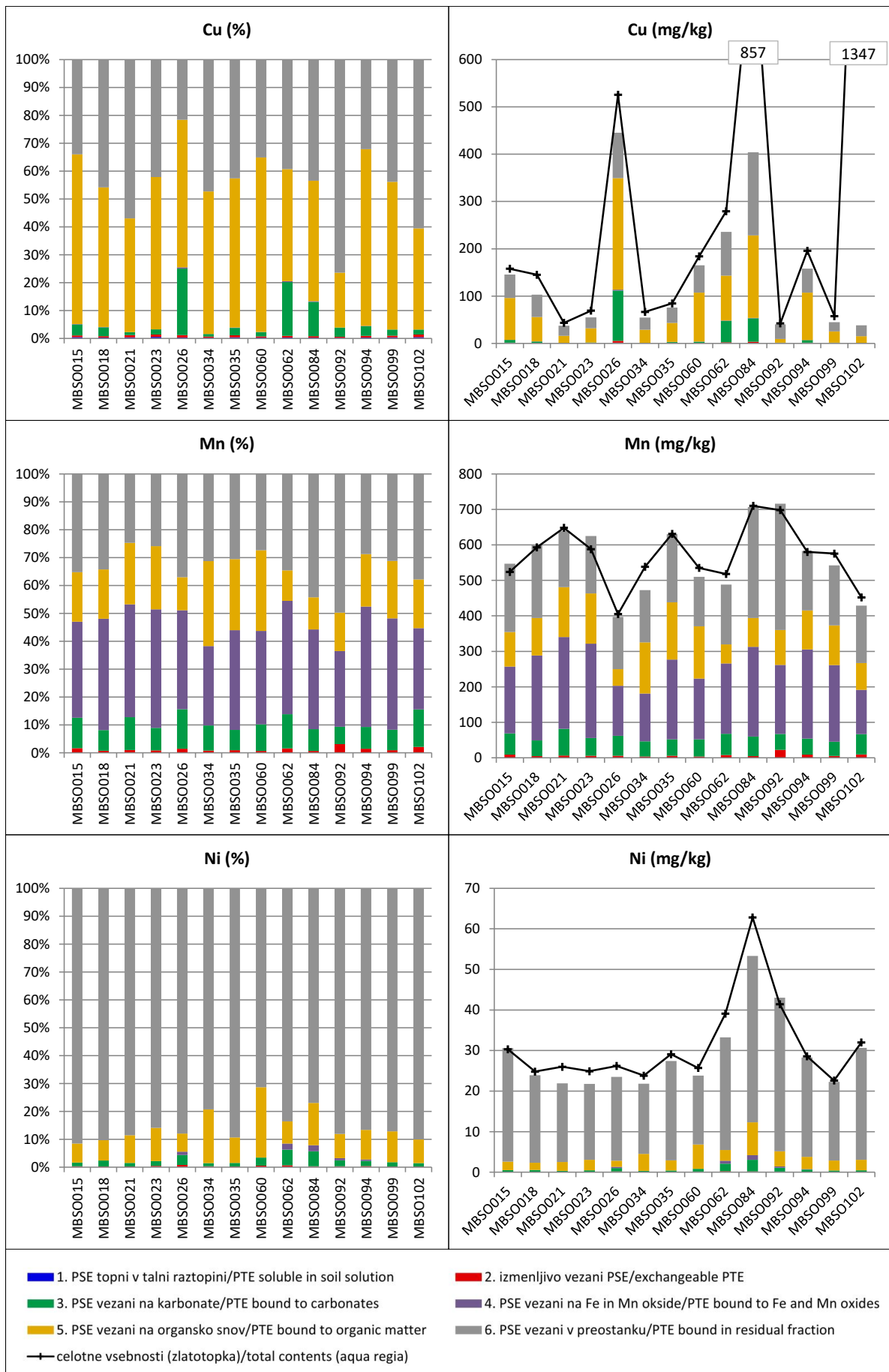
\*Gaberšek & Gosar (2018); Min – najnižja vsebnost/lowest content; Md – mediana/median;  $\bar{x}$  – povprečna vsebnost/mean; Max – najvišja vsebnost/highest content; N – število analiziranih vzorcev/number of analysed samples





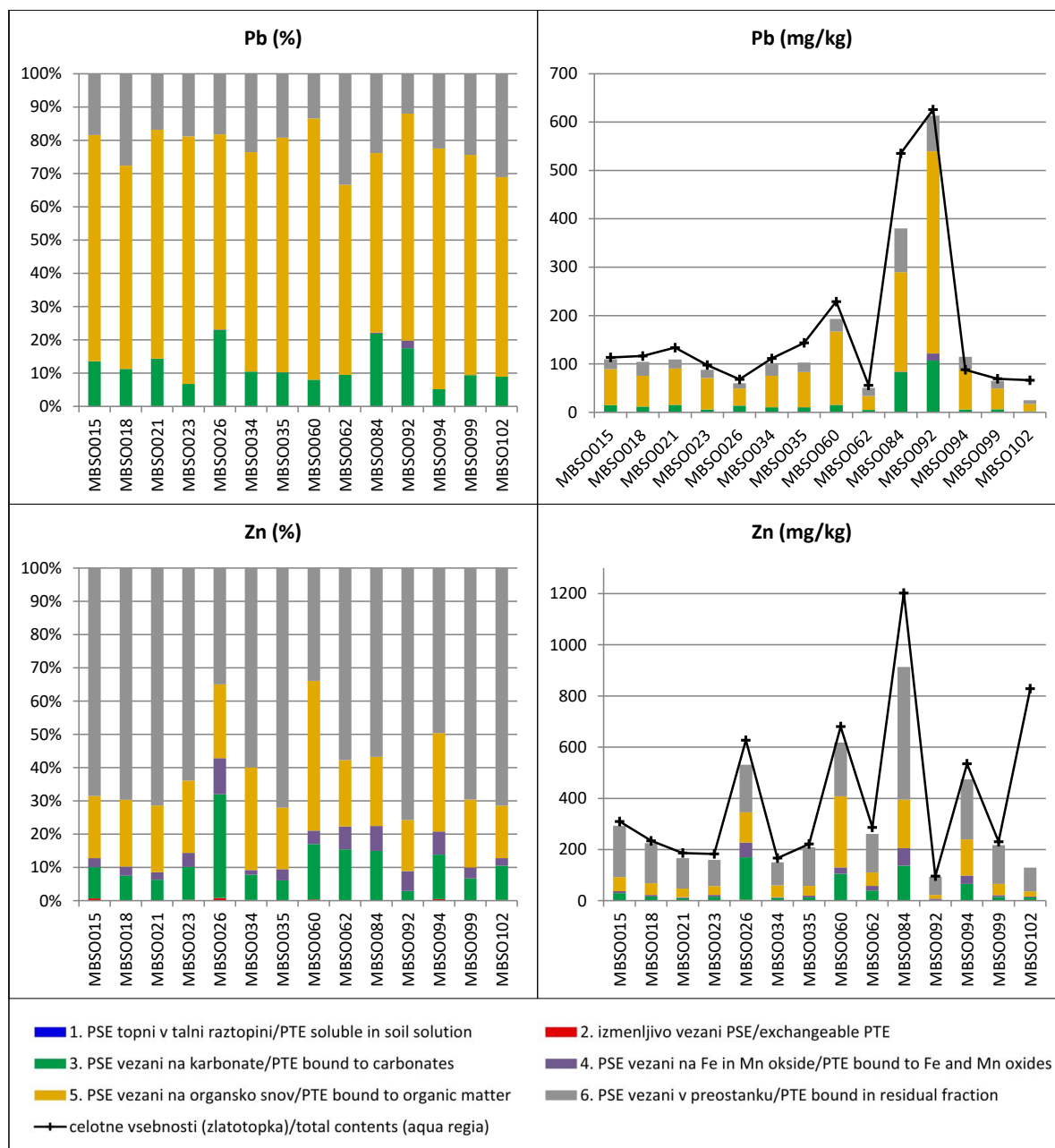
Sl. 3. Frakcionacija As, Co in Cr (v % in mg/kg).

Fig. 3. Fractionation of As, Co and Cr (in % and mg/kg).



Sl. 4. Frakcionacija Cu, Mn in Ni (v % in mg/kg).

Fig. 4. Fractionation of Cu, Mn and Ni (in % and mg/kg).



Sl. 5. Frakcionacija Pb in Zn (v % in mg/kg).

Fig. 5. Fractionation of Pb and Zn (in % and mg/kg).

As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb in Zn v obeh stopnjah so zelo nizke. Vsebnosti Cr so v vseh vzorcih pod mejo določljivosti ( $< 0,005$  mg/kg), povprečni raztopljeni deleži preostalih PSE ne presegajo 0,36 % celotnih vsebnosti v 1. stopnji (As in Cu) oz. 1,3 % v 2. stopnji (Mn). To pomeni, da je večina vsebnosti  $< 1$  mg/kg. Izjema je le Cu v vzorcih MBSO026 (1. stopnja: 1,68 mg/kg in 2. stopnja: 3,85 mg/kg) in MBSO062 (2. stopnja: 1,42 mg/kg) ter izmenljivo vezan Mn (vsebnosti med 3,9 in 22,3 mg/kg, povprečje je 7,3 mg/kg).

Povprečno najmanjši karbonatno vezan (3. stopnja) delež imajo Cr (0,61 % oz. 0,24 mg/kg), As (2,1 % oz. 0,22 mg/kg), Ni (2,4 % oz. 0,76 mg/kg) in Co (2,4 % oz. 0,34 mg/kg) ter največji Zn (11,3 % oz. 48 mg/kg) in Pb (13 % oz. 25 mg/kg).

Povprečni deleži PSE vezanih na Fe in Mn okside/hidrokside oz. PSE vezane na frakcije, ki so neobstoje v redukcijских pogojih (4. stopnja) so večinoma nizki. Za As, Cu, Ni in Pb so nižji od 1 %, za Cr so vsi rezultati pod mejo določljivosti. Nekoliko večji povprečni delež imata Co (3,4 %) in Zn (4,8 %). Izrazito največje deleže vezane v 4. stopnji ima, pričakovano, Mn. Ugotovljeni deleži se gibljejo med 27 in 43 % oz. med 125 in 266 mg/kg.

Za vse PSE, z izjemo Mn, velja, da so v največji meri vezani na organsko snov (5. stopnja) ali na preostanek (6. stopnja). Največja povprečna deleža Cu (50 %) in Pb (66 %) sta vezana na organsko snov, As (74 %), Co (71 %), Cr (83 %), Ni (86 %) in Zn (60 %) pa so v največji meri vezani v preostanku.

V nadaljevanju podajamo podrobnejši opis rezultatov za Cu, Pb in Zn, saj so njihove celotne vsebnosti v obravnavanih vzorcih tal večinoma višje od zakonsko določenih in bi lahko predstavljali tveganje za okolje. Največ **Cu** je vezanega na organsko snov oz. talne frakcije neobstoje v oksidacijskih pogojih (5. stopnja) in v preostanku (6. stopnja). Vsebnosti v 5. stopnji se gibljejo med 7,9 in 235 mg/kg oz. med 20 in 63 % (povprečno 50 %) celotnih vsebnosti, v 6. stopnji pa med 19,7 in 96,2 mg/kg oz. 22 in 76 % (povprečno 43 %) celotnih vsebnosti. Sledi 3. stopnja (PSE vezani na karbonate) z vsebnostmi med 0,4 in 106 mg/kg oz. 0,9 in 24 % (povprečno 5,6 %). Deleži v ostalih treh stopnjah so v vseh vzorcih pod 1 % (sl. 4).

Tudi vsebnosti **Pb** so najvišje v 5. stopnji, nekoliko nižje v 6. in 3. ter zelo nizke v preostalih stopnjah (sl. 5). Vsebnosti v 5. stopnji so med 28,7 in 418 mg/kg oz. predstavljajo med 54 in 79 % (povprečno 66 %) celotnih vsebnosti v tleh. Sledita 6. stopnja, ki predstavlja med 12 in 33 % celotnih vsebnosti Pb v tleh oz. povprečno 21 %, in 3. stopnja s 5,2–23 % (povprečno 12,4 %). Deleži topni v talni raztopini, izmenljivo vezani in vezani na Fe ter Mn okside so pod 0,1 % (vrednosti so pogosto pod mejo določljivosti). Izstopa le vzorec MBSO092, v katerem je na Fe in Mn okside vezanega 2,3 % oz. 14,3 mg/kg celotnega Pb.

Vsebnosti **Zn** so najvišje v preostanku topnem v zlatotopki (sl. 5). Znašajo med 72 in 518 mg/kg oz. med 35 in 76 % (povprečno 60 %) celotnih vsebnosti Zn v tleh. Sledita 5. stopnja s povprečno 23 % (15–45 %) in 3. stopnja s povprečno 11 % (2,8–31 %) celotnih vsebnosti (sliki 3 in 4). Na Fe in Mn okside je povprečno vezanega 4,8 % celotnega Zn oz. med 1,4 in 10,8 %. Deleži Zn topnega v talni raztopini in izmenljivo vezanega so v vseh vzorcih pod 1 %.

Podobno porazdelitev **Pb** in **Zn** med talne frakcije kot v Mariboru, so raziskovalci ugotovili tudi v žerjavskih (Struna, 2008) in celjskih (Leštan et al., 2003) onesnaženih tleh. V Celju je enako kot v Mariboru največ Pb vezanega na organsko snov (35,8–71,1 %), v preostanku (10,4–53,4 %) in na karbonatih (2,04–43,5 %), enako velja tudi za Zn (Leštan et al., 2003). Podobno je tudi v tleh iz Žerjava največ Pb in Zn vezanega na organsko snov (4,4–76,4 % in 19,8–62,4 %), karbonate (18,1–73 % in 10,7–48,2 %) ter v preostanku (3,8–65,5 % in 5,2 %–45,4 %) (Struna, 2008). Za tla vseh treh slovenskih mest so značilne nizke vsebnosti oz. deleži Pb in Zn v 1. ter 2. stopnji, ki opredeljuje ta najlažje izmenljive oz. dostopne PSE in veliki razponi v deležih v posameznih stopnjah med različnimi vzorci. V primerjavi z Mariborom, so

v celjskih in žerjavskih tleh večji deleži Pb in Zn vezani na karbonate. To je posledica razlik v geoloških zgradbah, saj v okolici Maribora, za razliko od Celja in Žerjava, prevladujejo magmatske, metamorfne in siliciklastične kamnine.

Morebitne povezave med frakcionacijo PSE in pedološkimi lastnostmi smo ugotavljali z izračunom neparometričnih Spearmanovih korelacijskih koeficientov. Statistično značilnih korelacij, s katerimi bi lahko pojasnili rezultate metode zaporednih ekstrakcij, v večini primerov nismo odkrili. Izjema so le statistično značilne korelacije (0,5–0,9) med deleži melja in vsebnostmi naslednjih PSE: Co v 5. in 6. stopnji; Pb v 5. stopnji; Cr, Mn ter Ni v 6. stopnji; celotne vsebnosti Co, Cr, Mn in Ni. Primerjali smo tudi izstopajoče rezultate metode zaporednih ekstrakcij v posameznih vzorcih s pedološkimi lastnostmi istega vzorca. Tudi v teh primerih nam frakcionacije ni uspelo zadovoljivo pojasniti z analiziranimi pedološkimi lastnostmi.

Kot smo omenili že v poglavju o uporabljenih metodah, ima metoda zaporednih ekstrakcij določene pomanjkljivosti oz. ne daje povsem zanesljivih rezultatov, saj med ekstrakcijami lahko pride do obarjanja sekundarnih mineralov, posamezna ekstrakcija je lahko nepopolna, določeni reagenti lahko raztopijo več različnih talnih frakcij (neselektivnost reagentov), itd. (Bacon & Davidson, 2008). Gliha (2008) je na primer s primerjavo modificirane Tessierjeve metode in standardizirane BCR metode (4-stopenjska metoda, ki temelji na Tessierjevi) ugotovila določene razlike v porazdelitvi Pb, predvsem v deležih vezanih na karbonate, organsko snov in Fe ter Mn okside. Razlike je pripisala dejstvu, da se pri Tessierjevi metodi karbonati v 3. stopnji niso popolnoma raztopili in so se raztapljali še v nadaljnjih stopnjah ter posledično zviševali pH, kar je vplivalo na manjše izločanje PSE iz Fe ter Mn oksidov. To so potrdili z meritvijo pH vrednosti raztopin pred začetkom in po koncu vsake stopnje (Gliha, 2008).

Kljub morebitnim pomanjkljivostim metode zaporednih ekstrakcij, pridobljeni rezultati omogočajo vsaj delno oceno o tem kako močno so obravnavani PSE vezani v oz. na različne talne frakcije. Vsi PSE, z izjemo Mn, so v največji meri vezani na organsko snov (5. stopnja) in preostanek (6. stopnja), kar kaže na njihovo relativno močno vezavo. Še posebej močno vezani so As, Co, Cr in Ni. V 1. in 2. stopnji, ki predstavljata najlažje izmenljive PSE, so ugotovljene vsebnosti praktično zanemarljive. Ti rezultati kažejo, da vsebnosti obravnavanih PSE v mariborskih tleh ne predstavljajo tveganja za okolje.

## Zaključek

Tla v urbanih okoljih se zaradi antropogenih vplivov običajno izrazito razlikujejo od ostalih tal. Rezultati naše raziskave kažejo, da to velja tudi za tla v Mariboru. Izmed preučevanih pedoloških lastnosti, antropogen vpliv najbolj jasno odraža ugotovljena pH vrednost okrog 7, kar je višje od tal okoliških neurbanih območij, in visoke vsebnosti rastlinam dostopnega fosforja. Tekstura in mineralna sestava sta v največji meri posledica geogenih dejavnikov. Vsebnosti in prostorska porazdelitev nekaterih PSE v tleh kaže na njihov delno antropogen izvor. Najbolj izrazito to velja za Cu, Pb in Zn, katerih najvišje vsebnosti presegajo zakonodajno določene meje za vsebnosti v tleh. Z metodo zaporednih ekstrakcij smo ugotovili, da so vsi preučevani PSE (As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb in Zn) relativno močno vezani na talne komponente in zato predvidevamo, da pri trenutnih fizikalno-kemičnih razmerah v tleh ne predstavljajo tveganja za okolje.

## Zahvala

Raziskave smo izvedli v okviru programa usposabljanja mladih raziskovalcev, raziskovalnega programa »Podzemne vode in geokemija« (P1-0020) ter raziskovalnega projekta »Dinamika in snovni tok potencialno strupenih elementov (PSE) v urbanem okolju« (J1-1713), ki jih financira Javna agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije (ARRS). Finančno pomoč je nudila tudi Slovenska nacionalna komisija za UNESCO, Nacionalni odbor Mednarodnega programa za geoznanost in geoparke.



## Literatura

- Bacon, J.R. & Davidson, C.M. 2008: Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst*, 133: 25–46. <https://doi.org/10.1039/B711896A>
- Birke, M., Rauch, U. & Stummeyer, J. 2011: Urban geochemistry of Berlin, Germany. In: Johnson, C.C., Demetriades, A., Locutura, J., Ottesen, R.T. (eds.): *Mapping the Chemical Environment of Urban Areas*. Wiley-Blackwell, John Wiley & Sons, Chichester, U.K.: 245–268.
- Craul, J. P. 1985: A description of urban soils and their desired characteristics. *Journal of Arboriculture*, 11: 330–339.
- Demetriades, A. & Birke, M. 2015: *Urban Geochemical Mapping Manual: Sampling, Sample Preparation, Laboratory Analysis, Quality Control Check, Statistical Processing and Map Plotting*. EuroGeoSurveys, Belgium: 166 str. [http://www.eurogeosurveys.org/wp-content/uploads/2015/10/Urban\\_Geochemical\\_Mapping\\_Manual.pdf](http://www.eurogeosurveys.org/wp-content/uploads/2015/10/Urban_Geochemical_Mapping_Manual.pdf)
- Gaberšek, M. 2020: Celostna obravnava geokemije trdnih anorganskih delcev v urbanem okolju. Doktorska disertacija. Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo, Ljubljana: 215 str.
- Gaberšek, M. & Gosar, M. 2018: Geochemistry of urban soil in the industrial town of Maribor, Slovenia. *Journal of Geochemical Exploration*, 187: 141–154. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.06.001>
- Gliha, S. 2008: Vpliv vsebnosti karbonatov v tleh na uspešnost standardizirane BCR sekvenčne ekstrakcije. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo: 36 str.
- Grčman, H. & Zupan, M. 2008: Navodila za vaje iz pedologije 2008/2009. Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo, Ljubljana: 46 str.
- Grčman, H., Zupan, M. & Tič, I. 2008: Ugotavljanje kakovosti tal v Mestni občini Maribor: končno poročilo. Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo, Center za pedologijo in varstvo okolja, Ljubljana: 45 str.
- Hazelton, P. & Murphy, B. 2011: *Understanding soils in urban environments*. CSIRO, Collingwood, Earthscan, London: 148 str.
- Howard, J.L. & Orlicki, K.M. 2016: Composition, micromorphology and distribution of microartifacts in anthropogenic soils, Detroit, Michigan, USA. *CATENA* 138: 103–116. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.11.016>
- Impellitteri, C.A., Allen, H.E., Yin, Y., You, S.J. & Saxe, J.K. 2001: Soil properties controlling metal partitioning. In: Selim, M. & Sparks, D. L. (eds.): *Heavy metal release in soils*. Lewis publishers, ZDA: 149–165.
- Kabata Pendias, A. 2011: *Trace elements in soils and plants*, fourth edition. Taylor and Francis Group, ZDA: 534 str.
- Lal, R. 1993: Tillage effects on soil degradation, soil resilience, soil quality and sustainability. *Soil & Tillage Research*, 27: 1–8. [https://doi.org/10.1016/0167-1987\(93\)90059-X](https://doi.org/10.1016/0167-1987(93)90059-X)

- Lehmann, A. & Stahr, K. 2007: Nature and significance of anthropogenic urban soils. *Journal of Soils and Sediments*, 7/4: 247–260. <https://doi.org/10.1065/jss2007.06.235>
- Leštan, D., Grčman, H., Zupan, M. & Bačac, N. 2003: Relationship of Soil Properties to Fractionation of Pb and Zn in Soil and Their Uptake into *Plantago lanceolata*. *Soil and Sediment Contamination*, 12/4: 507–522. <https://doi.org/10.1080/713610986>
- Mihelič, R., Čop, J., Jakše, M., Štampar, F., Majer, D., Tojnko, S. & Vrščič, S. 2010: Smernice za strokovno utemeljeno gnojenje. Republika Slovenija, Ministrstvo za kmetijstvo, gozdarstvo in prehrano, Ljubljana: 28–29. <https://www.program-podezelja.si/sl/knjiznica/26-smernice-za-strokovno-utemeljeno-gnojenje/file> (dostop 3. 2. 2020)
- Mioč, P. & Žnidarčič, M. 1989: Osnovna geološka karta 1:100.000. Tolmač za lista Maribor in Leibnitz. Zvezni geološki zavod, Beograd: 60 str.
- Pribyl, D.W. 2010: A critical review of the conventional SOC to SOM conversion factor. *Geoderma*, 156: 75–83. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.02.003>
- Rieuwerts, J.S., Thornton, I., Farago, M.E. & Ashmore, M.R. 1998: Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 10/2: 61–75. <https://doi.org/10.3184/095422998782775835>
- SIST ISO 10693. 1996: Kakovost tal - Določevanje karbonatov - Volumetrijska metoda: 7 str.
- SIST ISO 11277. 2011: Kakovost tal - Določevanje porazdelitve velikosti delcev v mineralnem delu tal - Metoda s sejanjem in usedanjem: 34 str.
- Struna, T. 2008: Frakcionacija svinca in cinka ter vsebnost glomalina v tleh iz Žerjava. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo: 34 str.
- Sutherland, R.A. 2010: BCR-701: A review of 10-years of sequential extraction analyses. *Analytica Chimica Acta*, 680: 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.09.016>
- Šeme Lesjak, Š. 2014: Zimsko vzdrževanje državnih cest. Diplomsko delo višješolskega strokovnega študija. B&B Višja strokovna šola, Ljubljana: 46 str. [https://www.bb.si/doc/diplome/Seme\\_Lesjak\\_Spela.pdf](https://www.bb.si/doc/diplome/Seme_Lesjak_Spela.pdf) (dostop 20. 5. 2020)
- Šilc, I. 2008: Založenost tal s fosforjem in kalijem na območju občine Ribnice. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo: 29 str.
- Tack, F.M.G. 2010: Trace elements: General Soil Chemistry, Principles and Processes. V: Hooda, P. S. (ur.): Trace elements in soils. Wiley, VB: 9–37.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. & Bisson, M. 1979: Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51/5: 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- Uradni list RS, št. 68/96 in 41/04 – ZVO-1: Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh.
- Urbančič, M., Simončič, P., Prus, T. & Kutnar, L. 2005: Atlas gozdnih tal Slovenije. Zveza gozdarskih društev Slovenije, Gozdarski vestnik in Gozdarski inštitut Slovenije: 100 str. [http://www.gozdis.si/data/publikacije/1\\_Atlas\\_gozdih\\_tal.pdf](http://www.gozdis.si/data/publikacije/1_Atlas_gozdih_tal.pdf) (dostop 3. 5. 2020)
- Vidic, N.J., Prus, T., Grčman, H., Zupan, M., Lisec, A., Kralj, T., Vrščaj, B., Ruprecht, J., Šporar, M., Suhadolc, R., Mihelič, R. & Lobnik, F. 2015: Tla Slovenije s pedološko karto v merilu 1:250.000 = Soils of Slovenia with soil map 1:250.000. Evropska komisija, Skupni raziskovalni center (JRC): 17–20. ([http://soil.bf.uni-lj.si/projekti/pdf/atlas\\_final\\_2015.pdf](http://soil.bf.uni-lj.si/projekti/pdf/atlas_final_2015.pdf), 17. 2. 2020)
- Vrščaj, B., Repe, B. & Simončič, P. 2017: The soils of Slovenia. *World Soils Book Series*. Springer: 171–198.
- Werkenthin, M., Kluge, B. & Wessolek, G. 2014: Metals in European roadside soils and soil solution - A review. *Environmental Pollution* 189: 98–110. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.02.025>
- Wong, C.S.C., Li, X. & Thornton, I. 2006: Urban environmental geochemistry of trace metals. *Environmental Pollution*, 142/1: 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.09.004>
- Yang, J.L. & Zhang, G.L. 2015: Formation, characteristics and eco-environmental implications of urban soils – A review. *Soil Science and Plant Nutrition*, 61: 30–46. <https://doi.org/10.1080/00380768.2015.1035622>
- Zhang, G.L., Burghardt, W., Lu, Y. & Gong, Z.T. 2001: Phosphorus-enriched soils of urban and suburban Nanjing and their effect on groundwater phosphorus. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 164/3: 295–301. [https://doi.org/10.1002/1522-2624\(200106\)164:3<295::AID-JPL-N295>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/1522-2624(200106)164:3<295::AID-JPL-N295>3.0.CO;2-T)

- Zupan, M., Grčman, H. & Lobnik, F. 2008: Raziskave onesnaženosti tal Slovenije. Agencija Republike Slovenije za okolje, Ljubljana. [http://www.arso.gov.si/varstvo%20okolja/tla/poro%C4%8Dila%20in%20publikacije/Publikacija%20Raziskave%20onesna%C5%BEenosti%20tal%20Slovenije%20\(1989-2007\).pdf](http://www.arso.gov.si/varstvo%20okolja/tla/poro%C4%8Dila%20in%20publikacije/Publikacija%20Raziskave%20onesna%C5%BEenosti%20tal%20Slovenije%20(1989-2007).pdf)
- Zupančič, N. 1995: Minerali pohorskega magmatskega masiva = Minerals from the Pohorje igneous massif. *Geologija*, 37/38: 271–303. <https://doi.org/10.5474/geologija.1995.011>
- Internet sources:  
Internet 1: [http://www.bf.uni-lj.si/fileadmin/groups/2701/tematskakarta\\_pH1.pdf](http://www.bf.uni-lj.si/fileadmin/groups/2701/tematskakarta_pH1.pdf) (dostop 3. 2. 2020)