

# RASPODJELA ZEMNOALKALIJSKIH I ALKALIJSKIH KOVINA (Ca, Mg, K, Na) U ŠUMSKOM TLU PARKA PRIRODE MEDVEDNICA<sup>1</sup>

## DISTRIBUTION OF ALKALI EARTH METALS AND ALKALI METALS (Ca, Mg, K, Na) IN THE FOREST SOIL OF MEDVEDNICA NATURE PARK<sup>2</sup>

Darko BAKŠIĆ\*, Nikola PERNAR\*, Ivan PERKOVIĆ\*, Boris VRBEK\*\*, Vibor ROJE\*

### Sažetak

Odabrane zemnoalkalijske i alkalijske kovine Ca, Mg, K i Na sastavni su dio stijena litosfere i spadaju u 8 najzastupljenijih elemenata Zemljine kore. Trošenjem stijena na površini Zemljine kore u procesima pedogeneze postaju sastavnim djelom tla. S gledišta biljne ishrane, ovi se elementi ubrajaju u biljna hraniva i to K, Ca i Mg u makroelemente, odnosno potrebne (esencijalne) elemente, a Na u korisne (beneficijalne) elemente.

Cilj ovog istraživanja je utvrditi kako litološka podloga, odnosno matični supstrat na području PP Medvednica utječe na udjel Ca, Mg, K i Na u tlu, te je li njihova prostorna raspodjela osim litološkom podlogom uvjetovana i reljefom.

U šumi na području PP Medvednica uzet je 181 kompozitni uzorak po pravilnoj mreži 1 × 1 km u površinskom sloju tla do 5 cm dubine. Otvoreno je 28 pedoloških profila ravnomjerno raspoređenih, tako da obuhvate sve litološke cjeline. Na uzorcima površinskog sloja tla izmjereni su pH vrijednost tla (HRN ISO 10390:2005) i udjel elemenata Ca, Mg, K, Na nakon ekstrakcije zlatotopkom (HRN ISO 11466:2004). Na uzorcima uzetim iz genetskih horizonata u pedološkim profilima određeni su granulometrijski sastav tla (HRN ISO 11277:2004), pH vrijednost tla (HRN ISO 10390:2005), udjel organskog ugljika i ukupnog dušika suhim spaljivanjem (HRN ISO 10694:2004; HRN ISO 13878:2004), mineralni sastav tla (XRD) metodom rendgenske difrakcije i udjel elemenata Ca, Mg, K, Na nakon ekstrakcije zlatotopkom (HRN ISO 11466:2004).

Za potrebe statističke analize matični supstrat podijeljen je u sedam karakterističnih litoloških cjelina, koje u svom radu prilikom geokemijskih istraživanja potočnih sedimenata Medvednice koriste geolozi Halamić et al. (2001). Litološku cjelinu LIT1 čine parametamorfitne stijene, litološku cjelinu LIT2 ortometamorfitne stijene, litološku cjelinu LIT3 magmatske stijene, litološku cjelinu LIT 4 mezozojske klastične stijene, litološku cjelinu LIT5 tercijarne klastične stijene, litološku cjelinu LIT6 mezozojske karbonatne stijene i litološku cjelinu LIT7 tercijarne karbonatne stijene.

<sup>1</sup> Istraživanja su obavljena u okviru projekta Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa: „Elementi u tragovima u tlu šumskih ekosustava Medvednice“, te projekta „Istraživanje tipova tala područja JU „Park prirode Medvednica“ s izradbom karte tala mjerila 1:25000“.

<sup>2</sup> Research was conducted within the project of the Ministry of Science, Education and Sport: „Trace elements in the soil of forest ecosystems on Medvednica“, and the project „Investigating soil types in Medvednica Nature Park“. A map of soils at a scale of 1:25000 was constructed.

\* Izv. prof. dr. sc. Bakšić Darko, e-mail: [dbaksic@sumfak.hr](mailto:dbaksic@sumfak.hr), Prof. dr. sc. Pernar Nikola, e-mail: [npernar@sumfak.hr](mailto:npernar@sumfak.hr), Dr. sc. Perković Ivan, e-mail: [iperkovic@sumfak.hr](mailto:iperkovic@sumfak.hr), Doc. dr. sc. Roje Vibor, e-mail: [vroje@sumfak.hr](mailto:vroje@sumfak.hr), Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Svetošimunska cesta 25

\*\* Dr.sc. Vrbeč Boris, Hrvatski šumarski institut Jastrebarsko, Cvjetno naselje 41, e-mail: [borisv@suminst.hr](mailto:borisv@suminst.hr)

Autor za korespondenciju j: Darko Bakšić, e-mail [dbaksic@sumfak.hr](mailto:dbaksic@sumfak.hr)

Statistička analiza napravljena je u programskom paketu Statistica 7. Za sve analizirane varijable napravljena je deskriptivna statistika: broj uzoraka, minimum, donji kvartil, medijan, gornji kvartil, maksimum, aritmetička sredina, standardna devijacija, koeficijent varijance, standardna pogreška aritmetičke sredine i asimetričnost.

Kako bi se isključio utjecaj outlier-a i ekstremnih vrijednosti kao srednja vrijednost uzet je medijan, a međusobne razlike između analiziranih varijabli po litološkim podlogama testirane su Kruskal-Wallisov-im neparametrijskim testom. Greška tipa I (a) od 5% smatrana je statistički značajnom.

Najviša pH vrijednost zabilježena je za površinski sloj tla na litološkim podlogama LIT6 i LIT7. LIT6 ima statistički značajno višu pH vrijednost od LIT1, LIT2, LIT3, LIT4 i LIT5, a LIT7 od LIT2, LIT4 i LIT5. Za sve litološke podloge utvrđena je statistički značajna pozitivna korelacija između pH vrijednosti i koncentracije Ca. Utvrđena je i statistički značajna pozitivna korelacija između pH vrijednosti i Mg za LIT1 i LIT5, te pH vrijednosti i K za LIT2 i LIT4. S obzirom na koncentraciju Mg jasno su se izdvojile dvije grupe koje čine LIT4, LIT5 i LIT7 s nižom koncentracijom i LIT2, LIT3 i LIT6 s višom koncentracijom dok je LIT1 između navedenih grupa. S obzirom na koncentraciju K jasno su se izdvojile dvije grupe koje se statistički značajno razlikuju i to LIT2, LIT3 i LIT5 s nižom koncentracijom te LIT4, LIT6 i LIT7 s višom koncentracijom, dok je LIT1 između navedenih grupa.

Na otvorenim pedološkim profilima utvrđeni su sljedeći tipovi tala: distrični kambisol, eutrični kambisol, kalkokambisol, pseudoglej obronačni, koluvij i luvisol (udjel po zastupljenosti iznosi 50% – 18% – 14% – 11% – 4% – 4%). Općenito se može reći da je humusnoakumulativni horizont na Medvednici plitak – medijan iznosi 3,3 cm, a aritmetička sredina 3,9 cm. Sljedeći, najčešće kambični, horizont je debljine 31 cm, odnosno 33 cm. Raspon udjela org. C u humusnoakumulativnom horizontu kreće se od osrednje humoznog do vrlo jako humoznog tla. Po udjelu ukupnog dušika tlo je dobro do vrlo bogato opskrbljeno, a C/N odnos je povoljan. Prema granulometrijskom sastavu tlo je najčešće praškasto-illovaste teksture, a na karbonatnoj podlozi nešto teže praškasto-glinovito-illovaste teksture. Udjel pojedinih minerala, te Ca, Mg, K i Na u humusnoakumulativnom i mineralnom horizontu je podjednak, a korelacije između horizonata su statistički značajne ( $p < 0,01$ ). Za kvarc  $r = 0,81$ , muskovit/ilit  $r = 0,68$ , klorit  $r = 0,76$ , feldspate  $r = 0,69$ , Ca  $r = 0,85$ , Mg  $r = 0,88$ , K  $r = 0,82$  i Na  $r = 0,52$ . U bukovo-jelovim sastojinama najviša pH vrijednost i koncentracija Ca, Mg, K i Na zabilježeni su u površinskom sloju tla do 5 cm dubine na LIT3. Utvrđena je statistički značajna razlika u koncentraciji Ca između LIT3 te LIT1 i LIT2 i u koncentraciji Na između LIT3 i LIT1.

Dobivene koncentracije Ca i Mg u površinskom sloju tla PP Medvednica u skladu su s vrijednostima koje su za središnju Hrvatsku prilikom izrade Geokemijskog atlasa RH dobili Halamić i Miko (2009). Podaci za sve dobivene elemente u skladu su s rezultatima dobivenim istraživanjem stanja šumskih tala Europe (Vanmechelen et al., 1997). Reljef (nadmorska visina, inklinacija, ekspozicija, zakrivljenost) ne utječe na prostornu raspodjelu Ca, Mg i Na u površinskom sloju tla do 5 cm dubine. Iako postoji statistički značajna veza između nadmorske visine i koncentracije Mg, odnosno nagiba i koncentracije Mg, ova veza zapravo je uvjetovana litološkom podlogom. Bukovo-jelove sastojine razvijene na tlima povrh bazičnih magmatskih stijena izdvajaju se po većem udjelu Ca, Mg, K i Na, a time i višom pH vrijednošću, pa se u njima može očekivati veći broj neutrofilnih vrsta.

**KLJUČNE RIJEČI:** odabrane zemnoalkalijske i alkalijske kovine, Medvednica, šumsko tlo

## UVOD INTRODUCTION

Odabrane zemnoalkalijske i alkalijske kovine<sup>3</sup> Ca, Mg, K i Na sastavni su dio stijena litosfere i spadaju u 8 najzastupljenijih elemenata Zemljine kore. Po redosljednosti u tlu uopće najviše ima Ca, pa K, Na i Mg (Helmke, 2000). Trošenjem stijena na površini Zemljine kore u procesima pedogeneze postaju sastavnim djelom tla. S gledišta biljne ishrane ovi se elementi ubrajaju u biljna hraniva i to

K, Ca i Mg u makroelemente, odnosno potrebne (esencijalne) elemente, a Na u korisne (beneficijalne) elemente.

Kalcij tla porijeklom je iz primarnih silikatnih minerala feldspata, piroksena i amfibola te sekundarnih minerala kalcija kao što su kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ), magnezijev kalcit [ $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}(\text{CO}_3)$ ], dolomit [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ], gips ( $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ), različiti kalcijevi fosfati i dr. (Doner & Lynn, 1989). Njihovom razgradnjom oslobađa se kalcij koji je u tlu pretežno izmjenjivo sorbiran ili iznova gradi sekundarne minerale.

<sup>3</sup> U ovome radu navedene su prvo zemnoalkalijske pa alkalijske kovine po redosljednosti na Medvednici.

Anorganske rezerve kalcija u tlu prosječno su od 2 do 20 g kg<sup>-1</sup>, a u karbonatnom tlu često prelaze i 100 g kg<sup>-1</sup>. Organska rezerva kalcija u tlu uglavnom je bez značaja za ishranu bilja. Najveći dio pristupačnog kalcija je u izmjenjivom obliku, pa Ca<sup>2+</sup> zauzima nerijetko i preko 80% adsorpcijskog kompleksa. Kalcij značajno utječe na puferni potencijal tla protiv acidifikacije. Neizravno, kroz ulogu održavanja pH reakcije tla Ca utječe i na raspoloživost svih drugih elemenata, najviše B, Fe, Mn, Zn i Cu. Ca je vrlo važan za održavanje strukture tla, jer omogućuje povezivanje njegovih čestica u strukturne agregate zajedno s humusnim tvarima, pa tako snažno utječe na vodozračni režim tla i oksido-redukcijske procese, odnosno izrazito povećava njegovu biogenost (povoljan utjecaj na proces amonifikacije, nitrifikacije, biološku fiksaciju dušika, oksidaciju sumpora itd.) (Vukadinović & Lončarić, 1998).

Magnezij u tlu najvećim je dijelom porijeklom iz primarnih silikata kao što su olivini, pirokseni, amfiboli i tinjci (Huang, 1989, Tišljar, 1999) te iz sekundarnih minerala magnezita i dolomita.

Organske rezerve Mg beznačajne su za ishranu bilja (Vukadinović & Lončarić, 1998). Magnezij je sastavni dio klorofila u biljkama, stoga je ključan za odvijanje procesa fotosinteze.

Kalij u tlu potječe uglavnom iz primarnih minerala kao što su feldspati, tinjci i dr. Mala količina K prisutna je u obliku zamjenjivih kationa u adsorpcijskom kompleksu tla, te u obliku topivih soli (Pratt, 1965). Kalij je značajan za brojne fiziološke procese u biljkama vezane uz aktivaciju enzima i propusnost živih membrana. Najznačajniji je elektrolit živih tkiva koji neposredno utječe na održavanje turgora i regulaciju mehanizma rada stoma.

Natrij se pojavljuje u vrlo različitim koncentracijama i oblicima u tlu. Veće količine natrija u tlu pogoršavaju strukturu tla jer djeluju peptizatorski, odnosno utječu na disperziju mikroagregata uz pojavnost pokorice (Vukadinović & Lončarić, 1998). Prema Murray & Grant (2007) već i relativno niski udjel Na u adsorpcijskom kompleksu tla od 10% može negativno utjecati na strukturu tla. Kod nekih biljnih vrsta kalij u funkciji elektrolita može biti zamijenjen natrijem (Vukadinović & Lončarić, 1998).

S obzirom da su Ca, Mg, K i Na značajnije zastupljeni u litosferi, za očekivati je da će matični supstrat utjecati na njihov udjel i raspodjelu u tlu. Stoga je cilj ovog istraživanja utvrditi kako litološka podloga, odnosno matični supstrat na području PP Medvednica utječe na udjel zemnoalkalijskih i alkalijskih elemenata Ca, Mg, K i Na u tlu, te je li njihova prostorna raspodjela osim litološkom podlogom uvjetovana i reljefom. Osim toga, cilj je da rezultati ovog istraživanja budu uporabivi glede boljeg razumijevanja utjecaja edafskih čimbenika na raspodjelu šumskih biljnih zajednica.

## PODRUČJE ISTRAŽIVANJA RESEARCH AREA

Istraživanja predstavljena u ovome radu obuhvatila su područje Zagrebačke gore, odnosno Parka prirode Medvednica.

Središnji dio Medvednice (Zagrebačke gore) izgrađen je od paleozojskih i mezozojskih stijena različitog postanka koje su uklopljene u paleogenske, a poglavito u neogenske sedimentne stijene (Šikić, 1995, Halamić et al., 2001). Paleozojske stijene predstavljene ortometamorfita i parametamorfita obuhvaćaju najveći dio Parka prirode Medvednica i pružaju se od njegovog središnjeg dijela u smjeru juga, jugoistoka i istoka sve do granica Parka. Pretežiti dio ortometamorfita predstavljaju tipični zeleni škrljavci, dok su podređenije zastupljeni amfibolitski škrljavci, metagabri i metadijabazi (Pamić, 1986).

Parametamorfiti su porijeklom sedimentne stijene nejednako zahvaćene regionalnom metamorfozom, tako da unutar njih nalazimo izmijenjene stijene od uskriljenih sedimentata, preko slejtova i filita do škrljavaca zone gornjih mikašista. Kompleks niskometamorfoziranih stijena pretpostavljene donjopermske starosti nalazi se na sjeveroistočnom dijelu Medvednice. Najčešći litološki član su različiti varijeteti rekristaliziranih vapnenaca i mramora s prijelazima u mramorne škrljavce. S mramornim škrljavcima izmjenjuju se kvarc-sericitni i kvarc-kloritni škrljavci.

Stijene mezozoika na Zagrebačkoj gori obuhvaćaju donjotrijaske klastite, srednje- i gornjotrijaske karbonate u kojima prevladavaju dolomiti i vapnoviti dolomiti, zatim kredne vulkanogeno-sedimentne stijene predstavljene dijabazima i spilitima, pješčenjacima, šejlovima, vapnencima, rožnjacima, brečama, konglomeratima, laporima i karbonatnim klastitima. Trijaske stijene zastupljene su u jugozapadnom dijelu PP Medvednice, a kredne u sjevernom, sjeverozapadnom i zapadnom. Neogenske, najvećim dijelom miocenske stijene protežu se rubnim dijelovima PP Medvednica, a predstavljene su konglomeratima, šljuncima, pijescima, organogenim i bioklastičnim vapnencima (litavcima), vapnovitim i glinovitim laporima i dr. (Šikić, 1995).

Prema podacima ranijih istraživanja (Vranković, 1973, Bakšić, 2002, Pernar et al., 2009, Vrbe, 2009) najzastupljenija tla na Medvednici su kiselo smeđe tlo ili distrični kambisol, zatim eutrično smeđe tlo ili eutrični kambisol, kalkokambisol, lesivirano tlo i rendzina. Pedosfera ovog područja je usko povezana s litološkom podlogom, tako da se površ kiselihi stijena (škrljci, filiti, brusilovci i pješčenjaci) uglavnom pojavljuje distrični kambisol i luvisol, dok se na bazičnim stijenama najčešće pojavljuje eutrični kambisol. Na vapnencima i dolomitima pridolaze kalkokambisol, kalkomelanosol i rendzine, dok su na laporima i mekim vapnenacima rasprostranjene rendzine i eutrični kambisoli. Na nižim dijelovima sje-



verne strane Medvednice, uz pojavu pleistoceničkih ilovina i glina, zastupljena su pseudoglejna tla i luvisoli. Na cijelom području Medvednice gdje su nagibi iznad 30 stupnjeva pojavljuju se i rankeri. Antropogena tla nalazimo uz naselja i ona su uglavnom vezana za vinograde, voćnjake, vrtove i obradive površine. Prema Vrbeku (2009) ukupno je na području parka prirode utvrđeno 10 tipova tala, koji se pojavljuju u 25 podtipova, 19 varijeteta i 19 formi.

## MATERIJAL I METODE

### MATERIAL AND METHODS

U šumi na području PP Medvednica uzet je 181 kompozitni uzorak po pravilnoj mreži  $1 \times 1$  km u površinskom sloju tla do 5 cm dubine. Otvoreno je 28 pedoloških profila ravnomjerno raspoređenih tako da obuhvate sve litološke cjeline. Profili su služili za detaljniji opis pedofiziografskih značajki i kao kontrola (slika 1).

Kompozitni uzorci uzeti su plastičnom sondom unutarnjeg promjera 80 mm. Sastojali su se od po 9 poduzoraka uzetih u razmaku od 1 m u križnom rasporedu (Pernar et al., 2013).

Uzorci su pripremljeni i analizirani u laboratorijima Šumarskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu i Hrvatskog geološkog instituta u Zagrebu.

Na uzorcima površinskog sloja tla određeni su sljedeći parametri:

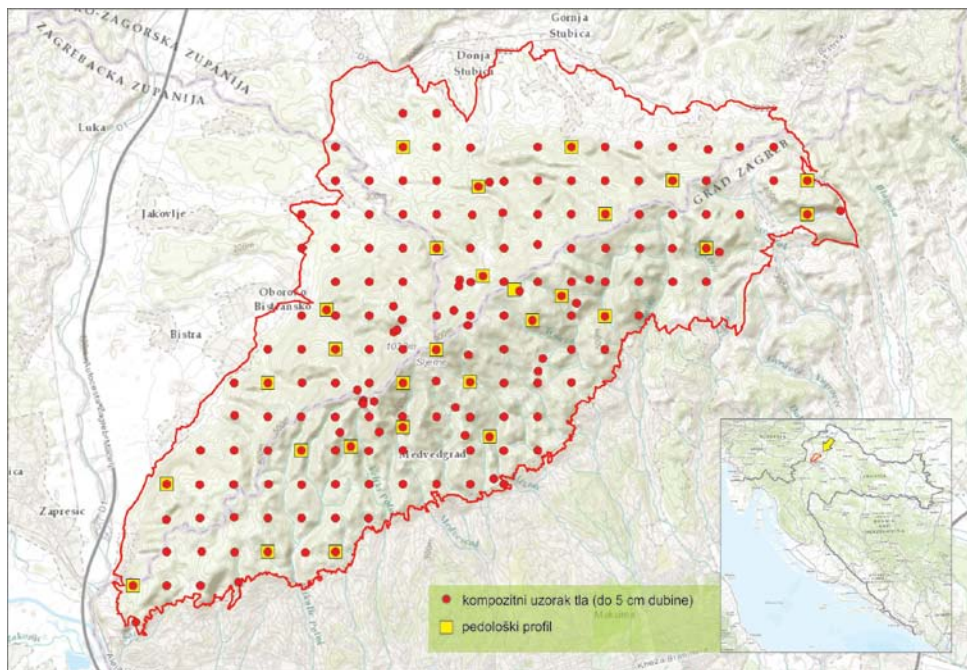
- pH vrijednost tla (HRN ISO 10390:2005),
- udjel elemenata Ca, Mg, K, Na nakon ekstrakcije zlatotopkom određen je atomskom emisijskom spektrometrijom uz induktivno spregnutu plazmu ICP-AES (HRN ISO 11466:2004).

Na uzorcima uzetim iz genetskih horizonata u pedološkim profilima određeni su:

- granulometrijski sastav tla (HRN ISO 11277:2004),
- pH vrijednost tla (HRN ISO 10390:2005),
- udjel organskog ugljika i ukupnog dušika suhim spaljivanjem (HRN ISO 10694:2004; HRN ISO 13878:2004),
- mineralni sastav tla (XRD) metodom rendgenske difrakcije na praškastim uzorcima na rendgenskom difraktometru X'Pert PRO MPD (nizozemske tvrtke PANalytical),
- udjel elemenata Ca, Mg, K, Na – nakon ekstrakcije zlatotopkom određen je atomskom emisijskom spektrometrijom uz induktivno spregnutu plazmu ICP-AES (HRN ISO 11466:2004).

Za potrebe statističke analize matični supstrat podijeljen je u sedam karakterističnih litoloških cjelina, koje u svom radu prilikom geokemijskih istraživanja potočnih sedimenata Medvednice koriste geolozi Halamić et al. (2001).

Litološka cjelina LIT1 su parametamorfiti predstavljeni škriljavim grauvakama, silitima, vapnencima, dolomitima, filitima, muskovit-kloritskim i kvarc-muskovitskim škriljcima. Litološka cjelina LIT2 su ortometamorfiti koje predstavljaju zeleni škriljci, metamorfozirani gabri, dijabazi i doleriti. Litološka cjelina LIT3 su magmatske stijene dijabazi i spiliti. Litološka cjelina LIT 4 su mezozojske klastične stijene donjetrijaske, te donjokredne i gornjokredne starosti, a obuhvaćaju pješčenjake, siltite, šejlove, vapnenačke lapore, vapnence, dolomitizirane vapnence, grauvake, rožnjake i kalkarenite. Litološka cjelina LIT5 su tercijarne klastične stijene, a sastoje se od sivih i tamnosivih šejlova, siltnih šejlova, siltno-glinovitih lapora, pješčenjaka, konglomerata, kalkarenita, kalcirudita, glinovitih biomikrita, šljunaka,



**Figure 1** Područje istraživanja s ucrtanim točkama kompozitnih uzoraka na mreži  $1 \times 1$  km (crvene točkice,  $N = 181$ ), te označenim otvorenim pedološkim profilima (žuti kvadratići,  $N = 28$ ). **Figure 1** Research area with points of composite samples in a  $1 \times 1$  km grid (red points,  $N = 181$ ), and marked opened pedological profiles (yellow squares,  $N = 28$ ).

krupnozrnih pijesaka, lapora i glina. Litološku cjelinu LIT6 čine mezozojske karbonatne stijene koje obuhvaćaju dolomite i dolomitizirane vapnence trijasje starosti zajedno s vapnencima i karbonatnim brečama. Litološku cjelinu LIT7 čine tercijarne karbonatne stijene predstavljene litotamnjskim vapnencima zajedno s glinovitim vapnencima. U radu će se nadalje navoditi samo skraćenice LIT1 – LIT7.

Mjera povezanosti varijabli pH, udjela Ca, Mg, K i Na za površinski sloj tla do 5 cm dubine, te između humusnoakumulativnog i mineralnog horizonta izražena je Pearsonovom korelacijom. Regresijskom analizom testirana je ovisnost Ca prema pH vrijednosti.

Kako bi se isključio utjecaj outlier-a i ekstremnih vrijednosti kao srednja vrijednost uzet je medijan, a međusobne razlike između analiziranih varijabli po litološkim podlogama testirane su Kruskal-Wallisov-im neparametrijskim testom. Greška tipa I (a) od 5% smatrana je statistički značajnom (Sokkal & Rohlf, 1995).

S obzirom da su se outlier-i i ekstremne vrijednosti uglavnom grupirali u određenom području, npr. visoke koncentracije Ca i Mg na karbonatnim litološkim podlogama na jugozapadnom dijelu PP Medvednica, smatrali smo da nije opravdano isključiti „ekstremne vrijednosti“. Zbog kontrole je napravljena statistička analiza podataka sa i bez outliera i ekstremnih vrijednosti (Reimann et. al., 2005), a relativni međusobni odnos analiziranih varijabli s obzirom na zadane litološke podloge nije se promijenio.

Prostorna raspodjela pH vrijednosti izrađena je metodom „Ordinarnog Kriginga“ na setu od 127 podataka (70% točaka), a testirana je na setu od 52 podatka (30% točaka).

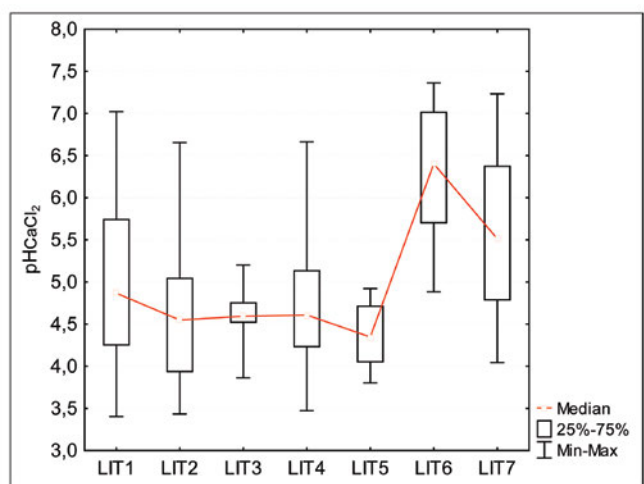
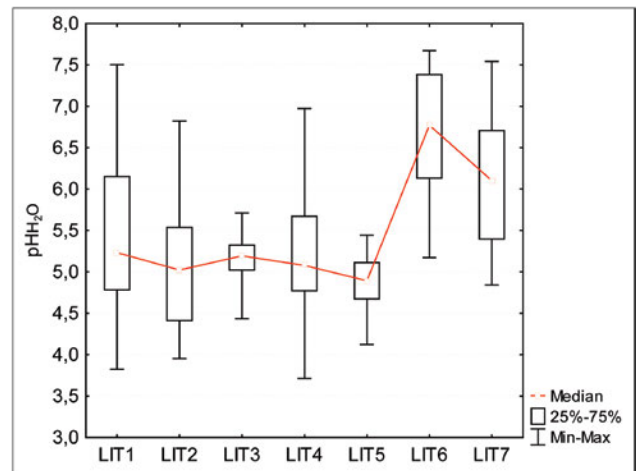
## REZULTATI ISTRAŽIVANJA RESEARCH RESULTS

### Analiza uzoraka površinskog sloja tla u šumskim sastojinama

Srednje vrijednosti analiziranih varijabli za površinski sloj tla do 5 cm dubine za područje PP Medvednica prikazane su u tablici 1.

Reakcija površinskog sloja tla do 5 cm dubine na području PP Medvednica kreće se u vrlo širokom rasponu -  $pH_{H_2O}$  je od 3,71 do 7,67, odnosno  $pH_{CaCl_2}$  je od 3,40 do 7,36. Prema Schefferu i Schachtschabelu (Blume et al., 2010) reakcija površinskog sloja tla ima raspon od vrlo jako kiselog pa do slabo alkalnog. Najviša pH vrijednost zabilježena je za površinski sloj tla na litološkim podlogama LIT6 i LIT7 (slika 2). LIT6 ima statistički značajno višu pH vrijednost od LIT1, LIT2, LIT3, LIT4 i LIT5, a LIT7 od LIT2, LIT4 i LIT5 ( $H(6, N = 181) = 40,664, p < 0,0001$ ).

Najviša pH vrijednost izmjerena je za LIT6 i to  $pH_{H_2O}$  je 6,77, odnosno  $pH_{CaCl_2}$  je 6,40, dok je najniža pH vrijed-



Slika 2. Srednje vrijednosti (medijan) i raspon reakcije tla obzirom na različite litološke cjeline Medvednice

Figure 2 Median and range of soil pH values with regard to different lithological units of Mt. Medvednica

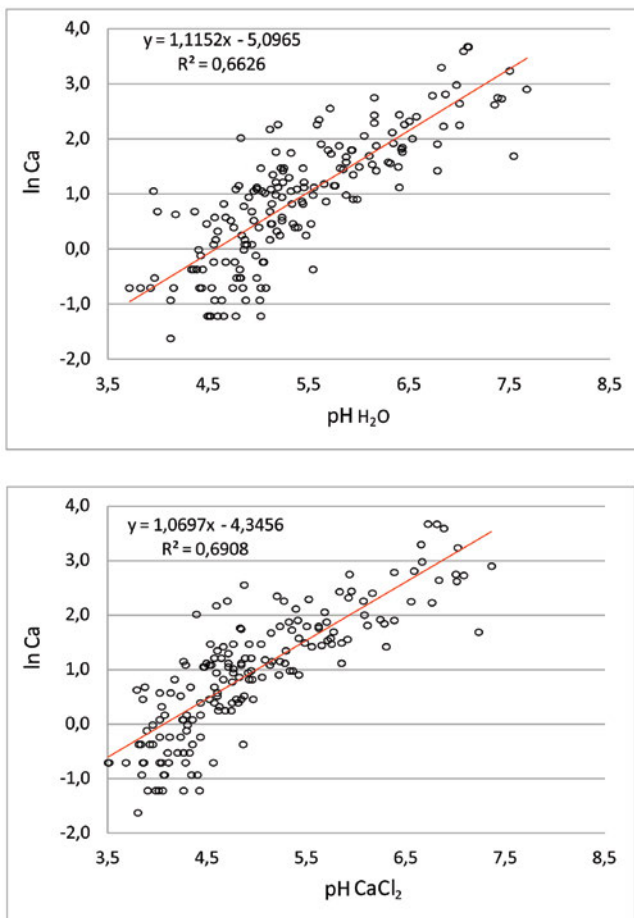
nost izmjerena na LIT5 gdje je  $pH_{H_2O}$  4,89, odnosno  $pH_{CaCl_2}$  4,35.

Za sve litološke podloge utvrđena je statistički značajna pozitivna korelacija između pH vrijednosti i koncentracije Ca (slika 3). Utvrđena je i statistički značajna pozitivna korelacija između pH vrijednosti i Mg za LIT1 i LIT5, te pH vrijednosti i K za LIT2 i LIT4.

Izmjerena koncentracija Ca ( $N=181$ ) u površinskom sloju tla kreće se u rasponu od 0,2 do 39,8  $g\ kg^{-1}$  s tim da je 90 % izmjerenih vrijednosti u rasponu od 0,2 do 11,2  $g\ kg^{-1}$ . Medijan za Ca iznosi 2,70  $g\ kg^{-1}$ , a aritmetička sredina 4,84  $g\ kg^{-1}$ . S obzirom da koncentracija Ca pozitivno korelira s pH vrijednošću, zabilježen je sličan trend s najvišim udjelom Ca na litološkim podlogama LIT6 i LIT7. LIT6 statistički se značajno razlikuje od LIT1, LIT4 i LIT5, dok se LIT7 statistički značajno razlikuje samo od LIT5 ( $H(6, N = 181) = 38,565, p < 0,0001$ ). Najveći medijan koncentracije Ca iz-

**Tablica 1.** Deskriptivna statistika za analizirane varijable pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub>, pHCaCl<sub>2</sub>, Ca, Mg, K i Na unutar površinskog sloja tla po litološkim cjelinama.**Table 1** Descriptive statistics (pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub>, pHCaCl<sub>2</sub>, Ca, Mg, K and Na) for a topsoil samples per lithological unit.

Varijabla Variable	Jedinica Unit	N	Minimum Minimum	Donji kvartil Lower quartile	Medijan Median	Gornji kvartil Upper quartile	Maksimum Maximum	Aritm. sred. Mean	Std. devijacija Std. dev.	Koeficijent varijance Coef. Var.	Std. pogreška aritm. sred. Std. error of mean	Asimetričnost Skewness
<b>LIT 1</b>												
pH H <sub>2</sub> O		54	3,82	4,78	5,23	6,15	7,50	5,41	0,850	15,711	0,116	0,370
pH CaCl <sub>2</sub>		54	3,40	4,25	4,87	5,74	7,02	4,97	0,895	17,996	0,122	0,352
Ca	g kg <sup>-1</sup>	54	0,30	0,70	2,50	4,90	39,80	4,56	6,887	150,990	0,937	3,352
Mg	g kg <sup>-1</sup>	54	0,70	2,90	4,50	6,10	21,40	5,11	3,745	73,360	0,510	2,382
K	g kg <sup>-1</sup>	54	0,40	0,70	0,80	0,90	1,80	0,81	0,262	32,407	0,036	1,342
Na	g kg <sup>-1</sup>	54	0,01	0,02	0,03	0,04	0,09	0,03	0,015	47,542	0,002	1,246
<b>LIT 2</b>												
pH H <sub>2</sub> O		28	3,95	4,41	5,02	5,54	6,82	5,06	0,762	15,049	0,144	0,686
pH CaCl <sub>2</sub>		28	3,43	3,94	4,55	5,04	6,65	4,59	0,822	17,914	0,155	1,020
Ca	g kg <sup>-1</sup>	28	0,60	1,50	2,55	4,20	27,30	4,49	6,670	148,586	1,261	3,132
Mg	g kg <sup>-1</sup>	28	0,60	5,65	7,50	9,65	15,80	7,98	3,685	46,182	0,696	0,251
K	g kg <sup>-1</sup>	28	0,30	0,45	0,60	0,70	1,60	0,66	0,338	50,879	0,064	1,882
Na	g kg <sup>-1</sup>	28	0,02	0,02	0,04	0,04	0,33	0,05	0,061	123,925	0,011	4,117
<b>LIT 3</b>												
pH H <sub>2</sub> O		13	4,43	5,02	5,19	5,32	5,71	5,15	0,339	6,572	0,094	-0,452
pH CaCl <sub>2</sub>		13	3,86	4,52	4,59	4,75	5,20	4,60	0,322	7,012	0,089	-0,540
Ca	g kg <sup>-1</sup>	13	0,50	3,20	4,40	8,90	13,00	5,72	3,917	68,444	1,086	0,460
Mg	g kg <sup>-1</sup>	13	2,00	4,30	6,70	11,80	14,90	7,88	4,525	57,396	1,255	0,029
K	g kg <sup>-1</sup>	13	0,20	0,40	0,70	0,70	0,90	0,60	0,216	36,004	0,060	-0,234
Na	g kg <sup>-1</sup>	13	0,03	0,05	0,05	0,06	0,11	0,06	0,020	35,416	0,006	1,579
<b>LIT 4</b>												
pH H <sub>2</sub> O		38	3,71	4,77	5,08	5,67	6,97	5,24	0,733	14,001	0,119	0,599
pH CaCl <sub>2</sub>		38	3,47	4,23	4,61	5,13	6,66	4,78	0,780	16,327	0,127	0,695
Ca	g kg <sup>-1</sup>	38	0,40	1,20	2,35	4,20	19,90	3,13	3,410	108,995	0,553	3,533
Mg	g kg <sup>-1</sup>	38	0,60	2,50	3,05	4,30	8,50	3,65	1,886	51,672	0,306	0,995
K	g kg <sup>-1</sup>	38	0,50	0,70	1,00	1,40	2,80	1,13	0,532	47,093	0,086	1,237
Na	g kg <sup>-1</sup>	38	0,02	0,03	0,04	0,06	0,12	0,05	0,030	59,276	0,005	1,328
<b>LIT 5</b>												
pH H <sub>2</sub> O		18	4,12	4,67	4,89	5,11	5,44	4,87	0,384	7,877	0,090	-0,542
pH CaCl <sub>2</sub>		18	3,80	4,05	4,35	4,71	4,92	4,35	0,351	8,078	0,083	0,020
Ca	g kg <sup>-1</sup>	18	0,20	0,40	0,80	1,50	4,40	1,25	1,221	97,643	0,288	1,609
Mg	g kg <sup>-1</sup>	18	0,90	2,40	3,40	4,80	7,30	3,46	1,570	45,435	0,370	0,747
K	g kg <sup>-1</sup>	18	0,40	0,50	0,60	0,60	1,50	0,61	0,244	40,240	0,057	3,138
Na	g kg <sup>-1</sup>	18	0,02	0,03	0,03	0,05	0,07	0,04	0,014	38,569	0,003	0,951
<b>LIT 6</b>												
pH H <sub>2</sub> O		10	5,17	6,13	6,77	7,38	7,67	6,68	0,814	12,182	0,257	-0,526
pH CaCl <sub>2</sub>		10	4,88	5,70	6,40	7,01	7,36	6,30	0,863	13,710	0,273	-0,298
Ca	g kg <sup>-1</sup>	10	2,50	4,70	12,10	15,80	36,70	12,78	10,137	79,319	3,206	1,496
Mg	g kg <sup>-1</sup>	10	4,20	5,00	5,75	9,00	20,30	7,81	4,842	61,992	1,531	2,256
K	g kg <sup>-1</sup>	10	0,80	0,90	1,25	1,40	2,50	1,39	0,593	42,690	0,188	1,291
Na	g kg <sup>-1</sup>	10	0,04	0,04	0,05	0,09	0,12	0,06	0,030	47,967	0,009	1,184
<b>LIT 7</b>												
pH H <sub>2</sub> O		20	4,84	5,40	6,10	6,71	7,54	6,08	0,777	12,773	0,174	0,023
pH CaCl <sub>2</sub>		20	4,04	4,79	5,51	6,37	7,23	5,56	0,938	16,872	0,210	0,152
Ca	g kg <sup>-1</sup>	20	0,30	2,70	6,00	9,70	39,70	7,98	8,720	109,289	1,950	2,727
Mg	g kg <sup>-1</sup>	20	0,40	2,40	2,90	3,90	9,90	3,34	1,897	56,794	0,424	2,241
K	g kg <sup>-1</sup>	20	0,40	0,95	1,15	1,65	2,40	1,30	0,553	42,500	0,124	0,483
Na	g kg <sup>-1</sup>	20	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06	0,03	0,012	39,337	0,003	0,141



**Slika 3.** Regresijski model Ca s obzirom na pH. Jednadžbe regresijskog pravca su:

$Ca = e^{1,1152 \cdot pH_{H_2O} - 5,0965}$  ( $R^2 = 0,66$ ) i  $Ca = e^{1,0697 \cdot pH_{CaCl_2} - 4,3456}$  ( $R^2 = 0,69$ ).

Rezultati regresijske analize pokazuju da je model dobar  $F(1,179) = 351,55$   $p < 0,001$ , odnosno  $F(1,179) = 399,95$   $p < 0,001$ . Koeficijenti regresijskog pravca su statistički značajni.

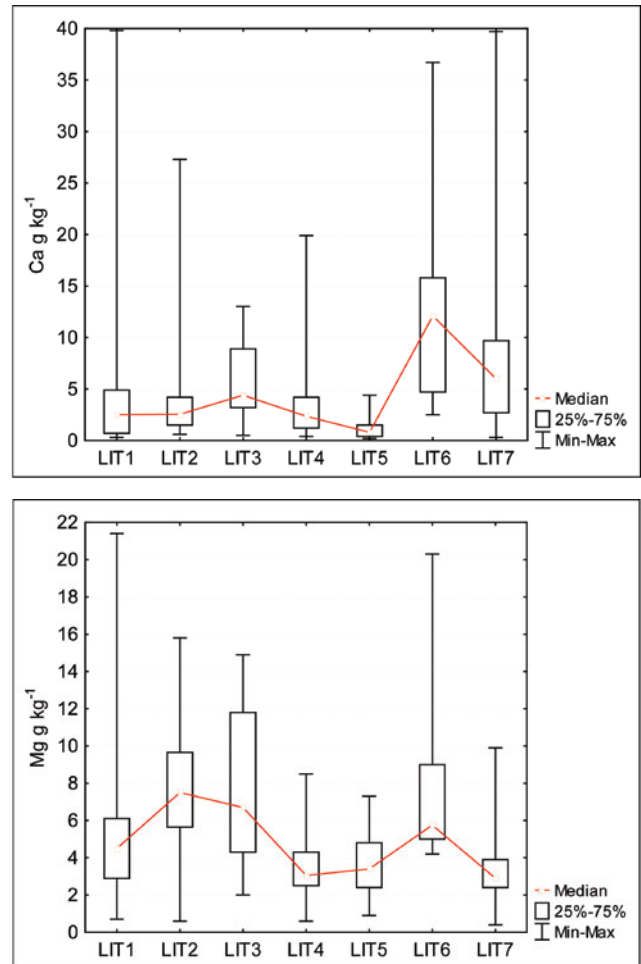
**Figure 3** Regression model for Ca content with regard to pH value. Equations of a regression models are:

$Ca = e^{1,1152 \cdot pH_{H_2O} - 5,0965}$  ( $R^2 = 0,66$ ) and  $Ca = e^{1,0697 \cdot pH_{CaCl_2} - 4,3456}$  ( $R^2 = 0,69$ ).

The results of regression analysis show that the model is good  $F(1,179) = 351,55$   $p < 0,001$ , or  $F(1,179) = 399,95$   $p < 0,001$ . The regression direction coefficients are statistically significant.

mjeren je na LIT6, a iznosi  $12,1 \text{ g kg}^{-1}$ . Najmanji medijan od  $0,8 \text{ g kg}^{-1}$  ima LIT5 (slika 4 lijevo).

Izmjerena koncentracija Mg ( $N=181$ ) za površinski sloj tla u rasponu je od  $0,4$  do  $21,4 \text{ g kg}^{-1}$ , s tim da je 90 % izmjerenih vrijednosti u rasponu od  $0,4$  do  $9,9 \text{ g kg}^{-1}$ . Medijan za Mg iznosi  $4,3 \text{ g kg}^{-1}$ , a aritmetička sredina  $5,23 \text{ g kg}^{-1}$ . S obzirom na koncentraciju Mg jasno su se izdvojile dvije grupe koje čine LIT4, LIT5 i LIT7 s nižom koncentracijom i LIT2, LIT3 i LIT6 s višom koncentracijom, dok je LIT1 između navedenih grupa. Statistički značajna razlika utvrđena je između LIT4 i LIT7 te LIT2, LIT3 i LIT6, dok se LIT5 statistički značajno razlikuje od LIT2 i LIT6 ( $H(6, N = 181) = 48,320$ ,  $p < 0,0001$ ). Najveći medijan koncentracije Mg od  $7,5 \text{ g kg}^{-1}$  izmjeren je na LIT2, a najniži od  $3,05 \text{ g kg}^{-1}$  na LIT4 (slika 4 desno).



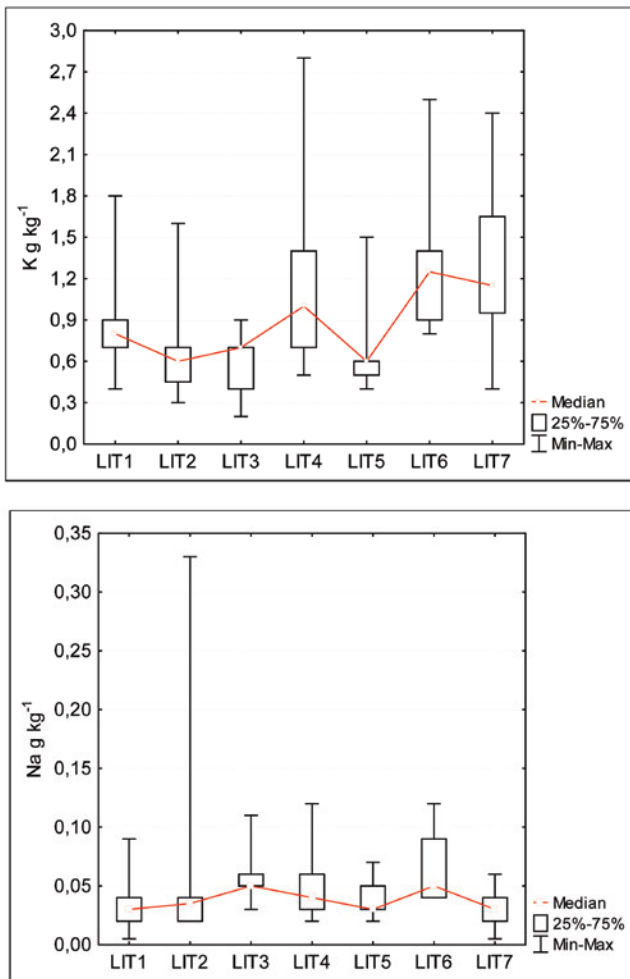
**Slika 4.** Srednje vrijednosti (medijan) i raspon koncentracija Ca i Mg obzirom na različite litološke cjeline Medvednice

**Figure 4** Median and range of Ca and Mg concentrations with regard to different lithological units of Mt. Medvednica

Izmjerena koncentracija K ( $N=181$ ) za površinski sloj tla u rasponu je od  $0,2$  do  $2,8 \text{ g kg}^{-1}$ , s tim da je 90 % izmjerenih vrijednosti u rasponu od  $0,2$  do  $1,5 \text{ g kg}^{-1}$ . Medijan za K iznosi  $0,8 \text{ g kg}^{-1}$ , a aritmetička sredina  $0,91 \text{ g kg}^{-1}$ . S obzirom na koncentraciju K jasno su se izdvojile dvije grupe koje se statistički značajno razlikuju i to LIT2, LIT3 i LIT5 s nižom koncentracijom te LIT4, LIT6 i LIT7 s višom koncentracijom, dok je LIT1 između navedenih grupa ( $H(6, N = 181) = 63,165$ ,  $p < 0,0001$ ). Najveći medijan koncentracije K od  $1,25 \text{ g kg}^{-1}$  izmjeren je na LIT6, a najmanji od  $0,60 \text{ g kg}^{-1}$  na LIT 5 (slika 5 lijevo).

Izmjerena koncentracija Na ( $N=181$ ) za površinski sloj tla je u rasponu od  $0,005$  do  $0,33 \text{ g kg}^{-1}$ , s tim da je 90 % izmjerenih vrijednosti u rasponu od  $0,005$  do  $0,06 \text{ g kg}^{-1}$ . Medijan i aritmetička sredina za Na iznose  $0,04 \text{ g kg}^{-1}$ . LIT1 i LIT7 s nižom koncentracijom Na statistički se značajno razlikuju od LIT3 i LIT6 s višom koncentracijom Na ( $H(6, N = 181) = 38,990$ ,  $p < 0,0001$ ). Najveći medijan koncentracija Na od  $0,05 \text{ g kg}^{-1}$  izmjeren je na LIT3 i LIT6, a najmanji od  $0,03 \text{ g kg}^{-1}$  na LIT1, LIT5 i LIT7 (slika 5 desno).





**Slika 5.** Srednje vrijednosti (medijan) i raspon koncentracija K i Na obzirom na različite litološke cjeline Medvednice

**Figure 5** Median and range of K and Na concentrations with regard to different lithological units of Mt. Medvednica

### Analiza uzoraka s pedoloških profila

Na otvorenim pedološkim profilima utvrđeni su sljedeći tipovi tala: distrični kambisol, eutrični kambisol, kalkokambisol, pseudoglej obronačni, koluvij i luvisol (udjel po zastupljenosti iznosi 50% – 18% – 14% – 11% – 4% – 4%).

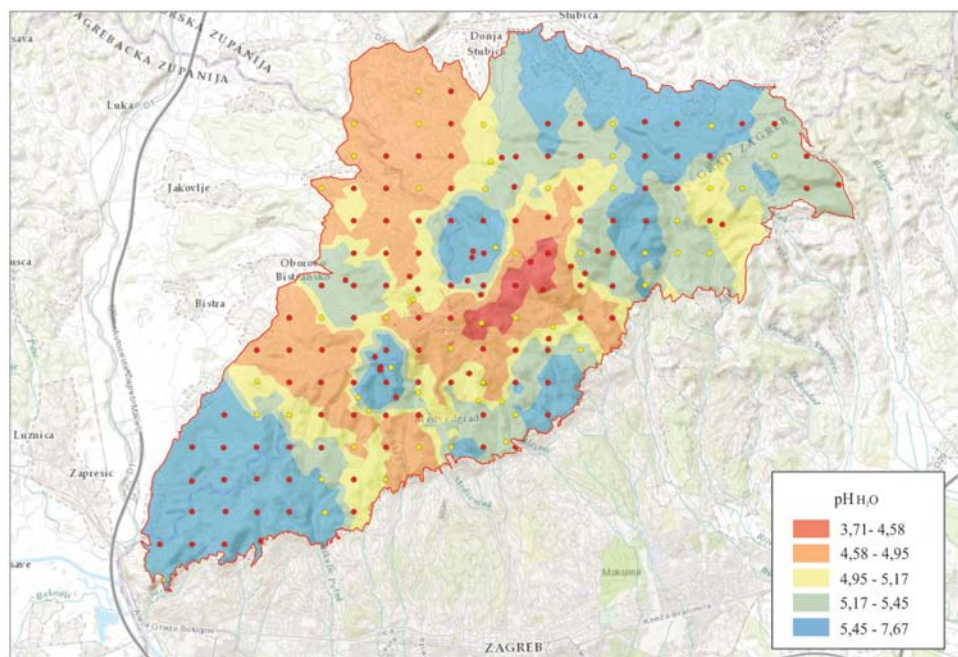
Općenito se može reći da je humusnoakumulativni horizont na Medvednici plitak – medijan iznosi 3,3 cm, a aritmetička sredina 3,9 cm. Sljedeći, najčešće kambični, horizont je debljine 31 cm, odnosno 33 cm. Raspon udjela org. C u humusnoakumulativnom horizontu kreće se od 18,9 g kg<sup>-1</sup> do 218,5 g kg<sup>-1</sup> s medijanom 86,6 g kg<sup>-1</sup> i aritmetičkom sredinom 98,6 g kg<sup>-1</sup>, dakle u rasponu od osrednje humoznog do vrlo jako humoznog tla (Pernar et al., 2013). Po udjelu ukupnog dušika prema Woltmannu tlo je dobro do vrlo bogato opskrbljeno (Pernar et al., 2013), a C/N odnos je povoljan. Prema granulometrijskom sastavu tlo je najčešće praškasto-ilovaste teksture, a na karbonatnoj podlozi nešto teže praškasto-glinovito-ilovaste teksture. Udjel pojedinih minerala, te Ca, Mg, K i Na u humusnoakumulativnom i mineralnom horizontu je podjednak, a korelacije između horizonata su statistički značajne ( $p < 0,01$ ). Za kvarc  $r = 0,81$ , muskovit/ilit  $r = 0,68$ , klorit  $r = 0,76$ , feldspate  $r = 0,69$ , Ca  $r = 0,85$ , Mg  $r = 0,88$ , K  $r = 0,82$  i Na  $r = 0,52$ .

### Prostorna raspodjela pH vrijednosti

Izrađena karta prostorne raspodjele  $pH_{H_2O}$  služi za jasniji generalni prikaz reakcije tla u površinskom sloju do 5 cm dubine na području PP Medvednica. RMSE za validacijski set podataka iznosi 0,797, a koeficijent determinacije  $R^2 = 0,22$ . Više pH vrijednosti izmjerene su u jugozapadnom dijelu Medvednice – Z i JZ od linije streljište Vrapčce – Ponikve – Kameni svatovi, zatim u predjelu od planinarskog

**Slika 6.** Prostorna raspodjela  $pH_{H_2O}$  na području PP Medvednica. Sličan trend pokazuju i koncentracije Ca i Mg.

**Figure 6** Spatial distribution of  $pH_{H_2O}$  in the area of Medvednica Nature Park. A similar trend is also exhibited by Ca and Mg concentrations.





doma Risnjak, preko Grafičara do kapelice sv. Jakova, oko Markovčaka, preko Horvatovih stuba do Fakultetskog dobra, te u predjelu od Gorščice, Lipa-rog do Tepčine špice. Najniže pH vrijednosti izmjerene su oko planinarskog

doma Runolist, ispod planinarskog doma Puntijarka, preko Kaptolske šume do Ornjaka. Niže vrijednosti izmjerene su i u području SZ od Vrapčeve gore i Osrenke prema Poljanici Bistranskoj, te u predjelu Donje Pile.

**Tablica 2.** Deskriptivna statistika analiziranih varijabli unutar humusnoakumulativnog i mineralnog horizontala po pedološkim profilima.

**Table 2** Descriptive statistics of analyzed variables within the humus-accumulative and mineral horizon on soil profiles

Varijabla Variable	Jedinica Unit	N	Minimum Minimum	Donji kvartil Lower quartile	Medijan Median	Gornji kvartil Upper quartile	Maksimum Maximum	Aritm. sred. Mean	Std. devijacija Std. dev.	Koeficijent varijance Coef. Var.	Std. pogreška aritm. sred. Std. error of mean	Asimetričnost Skewness
<b>A horizont</b>												
Horizont do	cm	28	1	2	3	4	14	4	2,941	75,202	0,556	1,705
Debljina horizonta	cm	28	1	2	3	4	14	4	2,941	75,202	0,556	1,705
pHH <sub>2</sub> O		28	3,49	4,67	5,14	5,53	7,32	5,16	0,940	18,232	0,178	0,389
pHCaCl <sub>2</sub>		28	3,11	4,17	4,60	5,03	6,97	4,67	0,983	21,027	0,186	0,530
Org C	g kg <sup>-1</sup>	28	18,9	72,4	86,6	110,0	218,5	98,6	45,942	46,591	8,682	1,310
N tot	g kg <sup>-1</sup>	28	1,1	5,1	6,1	7,1	11,6	6,2	2,327	37,390	0,440	0,122
C/N		28	10	12	16	18	79	18	12,501	71,434	2,363	4,669
2,0–0,20 mm	%	27	0,4	6,3	12,5	23,7	40,5	14,4	11,161	77,317	2,148	0,814
0,20–0,063 mm	%	27	1,3	4,3	6,7	8,4	18,3	6,5	3,567	54,630	0,686	1,119
0,063–0,020 mm	%	27	7,8	15,5	20,2	23,4	29,1	18,8	5,675	30,127	1,092	-0,368
0,020–0,002 mm	%	27	20,4	27,0	31,9	41,1	60,6	34,4	8,645	25,099	1,664	0,980
<0,002 mm	%	27	10,0	22,2	25,4	27,4	45,2	25,8	7,184	27,893	1,383	0,976
kvarc	%	25	2,0	10,0	14,0	20,0	27,0	14,4	7,303	50,578	1,461	0,042
muskovit/illit	%	24	19,0	26,0	29,0	31,5	40,0	29,3	4,815	16,416	0,983	0,296
klorit	%	25	15,0	19,0	21,0	23,0	27,0	21,3	3,078	14,439	0,616	0,175
feldspat	%	25	16,0	28,0	30,0	31,0	43,0	29,8	4,509	15,132	0,902	-0,222
Ca	g kg <sup>-1</sup>	28	0,40	1,60	2,75	5,75	33,40	5,51	7,099	128,742	1,342	2,682
Mg	g kg <sup>-1</sup>	28	1,30	3,00	3,95	5,90	18,70	4,95	3,589	72,504	0,678	2,509
K	g kg <sup>-1</sup>	28	0,60	0,75	0,90	1,25	2,50	1,08	0,505	47,000	0,095	1,453
Na	g kg <sup>-1</sup>	28	0,01	0,03	0,04	0,06	0,09	0,04	0,022	50,982	0,004	0,610
<b>M horizont</b>												
Horizont od	cm	28	1	2	4	6	28	6	6,830	122,198	1,291	2,612
Horizont do	cm	28	16	25	35	51	85	39	17,698	45,651	3,345	1,126
Debljina horizonta	cm	28	14	23	31	37	72	33,18	14,754	44,469	2,788	1,269
pHH <sub>2</sub> O		28	4,23	4,67	5,02	6,20	7,68	5,44	1,038	19,094	0,196	0,835
pHCaCl <sub>2</sub>		28	3,81	4,05	4,21	5,12	7,23	4,70	0,957	20,369	0,181	1,443
Org C	g kg <sup>-1</sup>	28	0,0	2,4	8,0	20,2	65,3	13,71	14,838	108,244	2,804	1,806
N tot	g kg <sup>-1</sup>	28	0,1	0,6	1,2	2,3	6,4	1,65	1,504	91,077	0,284	1,505
C/N		28	0	4	8	13	36	9,34	8,230	88,076	1,555	1,467
2,0–0,20 mm	%	27	0,2	8,4	12,9	16,9	42,5	14,96	11,088	74,121	2,134	1,025
0,20–0,063 mm	%	27	1,5	4,9	7,2	9,5	21,1	7,38	4,063	55,080	0,782	1,438
0,063–0,020 mm	%	27	7,9	14,2	18,4	25,5	30,7	19,31	6,451	33,406	1,241	-0,021
0,020–0,002 mm	%	27	11,8	27,6	34,3	41,8	47,3	33,66	8,907	26,466	1,714	-0,464
<0,002 mm	%	27	9,5	19,9	24,3	28,8	47,1	24,70	9,354	37,874	1,800	1,005
kvarc	%	25	3,0	9,0	15,0	18,0	32,0	14,60	7,500	51,370	1,500	0,557
muskovit/illit	%	24	16,0	27,0	29,5	34,5	43,0	30,42	5,733	18,847	1,170	-0,171
klorit	%	25	16,0	19,0	21,0	22,0	26,0	20,84	2,996	14,374	0,599	0,168
feldspat	%	25	20,0	27,0	28,0	31,0	38,0	28,80	3,742	12,992	0,748	0,165
Ca	g kg <sup>-1</sup>	28	0,20	0,40	1,10	2,55	78,40	4,87	14,678	301,528	2,774	5,001
Mg	g kg <sup>-1</sup>	28	1,00	3,80	5,35	7,40	37,10	6,86	6,858	99,954	1,296	3,584
K	g kg <sup>-1</sup>	28	0,30	0,55	0,70	0,95	2,10	0,84	0,469	55,824	0,089	1,564
Na	g kg <sup>-1</sup>	28	0,01	0,03	0,04	0,05	0,14	0,05	0,036	76,149	0,007	1,619

## Značajke površinskog sloja tla u bukovo-jelovim sastojinama

Najviša pH vrijednost i koncentracija Ca, Mg, K i Na zabilježeni su u površinskom sloju tla do 5 cm dubine na LIT3 (tablica 3). Utvrđena je statistički značajna razlika u koncentraciji Ca između LIT3 te LIT1 i LIT2 i u koncentraciji Na između LIT3 i LIT1 (Tablica 3).

## RASPRAVA DISCUSSION

Kompleksna i heterogena geološko-litološka građa Medvednice koja se uz ostale pedogenetske čimbenike reflektira u još većoj heterogenosti tla, predstavlja svojevrsan problem prilikom planiranja te kasnije obrade i interpretacije rezultata istraživanja.

**Tablica 3.** Deskriptivna statistika za analizirane varijable pH<sub>H2O</sub>, pHCaCl<sub>2</sub>, Corg., Ca, Mg, K i Na na različitim litološkim podlogama u bukovo-jelovim sastojinama.

**Table 3** Descriptive statistics for the analyzed variables pH<sub>H2O</sub>, pHCaCl<sub>2</sub>, Corg., Ca, Mg, K and Na in different lithological bedrocks in beech-fir stands.

Varijabla Variable	Jedinica Unit	N	Minimum Minimum	Donji kvartil Lower quartile	Medijan Median	Gornji kvartil Upper quartile	Maksimum Maximum	Aritm. sred. Mean	Std. devijacija Std. dev.	Koeficijent varijance Coef. Var.	Std. pogreška aritm. sred. Std. error of mean	Asimetričnost Skewness
<b>LIT1</b>												
Nadmorska visina	m	8	575	648	723	820	863	728	104,483	14,358	36,940	-0,218
pH <sub>H2O</sub>		8	3,92	4,58	4,86	5,20	6,40	4,949	0,716	14,475	0,253	0,978
pHCaCl <sub>2</sub>		8	3,50	4,08	4,33	4,78	5,95	4,475	0,730	16,306	0,258	1,085
Org C	g kg <sup>-1</sup>	8	58,7	73,3	90,1	139,9	145,7	101,4	35,805	35,323	12,659	0,273
Ca	g kg <sup>-1</sup>	8	0,30	0,75	1,70	3,00	11,60	2,850	3,698	129,764	1,308	2,367
Mg	g kg <sup>-1</sup>	8	0,70	1,35	4,25	5,70	10,00	4,163	3,132	75,250	1,107	0,724
K	g kg <sup>-1</sup>	8	0,40	0,50	0,65	0,85	1,40	0,725	0,333	45,895	0,118	1,322
Na	g kg <sup>-1</sup>	8	0,01	0,02	0,03	0,03	0,05	0,026	0,013	50,493	0,005	0,477
<b>LIT2</b>												
Nadmorska visina	m	8	732	803	847	939	981	861	85,668	9,946	30,288	0,080
pH <sub>H2O</sub>		8	3,96	4,27	4,44	4,76	4,95	4,480	0,343	7,653	0,121	0,112
pHCaCl <sub>2</sub>		8	3,46	3,82	3,91	4,19	4,46	3,969	0,314	7,922	0,111	0,160
Org C	g kg <sup>-1</sup>	8	75,1	93,1	101,0	169,0	279,3	135,1	70,560	52,245	24,947	1,557
Ca	g kg <sup>-1</sup>	8	0,60	1,20	1,75	2,00	2,90	1,675	0,703	41,943	0,248	0,191
Mg	g kg <sup>-1</sup>	8	0,60	4,80	6,60	8,40	13,30	6,688	3,791	56,690	1,340	0,224
K	g kg <sup>-1</sup>	8	0,40	0,40	0,50	0,60	0,80	0,525	0,139	26,452	0,049	1,120
Na	g kg <sup>-1</sup>	8	0,02	0,03	0,03	0,04	0,07	0,036	0,015	41,543	0,005	1,856
<b>LIT3</b>												
Nadmorska visina	m	10	364	387	459	564	702	491	121,843	24,809	38,530	0,968
pH <sub>H2O</sub>		10	4,82	5,11	5,24	5,36	5,71	5,261	0,261	4,953	0,082	0,212
pHCaCl <sub>2</sub>		10	4,39	4,57	4,68	4,84	5,20	4,710	0,225	4,777	0,071	0,985
Org C	g kg <sup>-1</sup>	10	48,3	64,0	95,4	106,4	368,0	112,3	92,843	82,707	29,360	2,791
Ca	g kg <sup>-1</sup>	10	1,50	4,20	6,70	9,70	13,00	6,910	3,642	52,709	1,152	0,194
Mg	g kg <sup>-1</sup>	10	2,00	6,00	10,45	12,60	14,90	8,990	4,526	50,349	1,431	-0,529
K	g kg <sup>-1</sup>	10	0,20	0,40	0,70	0,80	0,90	0,620	0,235	37,864	0,074	-0,492
Na	g kg <sup>-1</sup>	10	0,04	0,05	0,06	0,06	0,11	0,060	0,021	35,136	0,007	1,690
<b>LIT4</b>												
Nadmorska visina	m	11	304	414	605	680	798	562	160,349	28,516	48,347	-0,342
pH <sub>H2O</sub>		11	4,55	4,57	5,03	5,44	6,78	5,154	0,676	13,122	0,204	1,569
pHCaCl <sub>2</sub>		11	4,02	4,07	4,47	5,04	6,38	4,642	0,725	15,613	0,219	1,599
Org C	g kg <sup>-1</sup>	11	40,9	66,5	70,4	91,4	150,9	79,4	27,803	35,033	8,383	1,730
Ca	g kg <sup>-1</sup>	11	0,60	1,20	2,90	4,40	6,80	2,827	1,905	67,390	0,574	0,901
Mg	g kg <sup>-1</sup>	11	0,90	2,80	5,10	7,20	8,50	4,845	2,447	50,505	0,738	-0,089
K	g kg <sup>-1</sup>	11	0,50	0,60	0,70	0,90	1,90	0,809	0,404	49,886	0,122	2,295
Na	g kg <sup>-1</sup>	11	0,03	0,03	0,03	0,05	0,06	0,038	0,013	32,750	0,004	1,162

U ovom smo radu zbog jednostavnije interpretacije i statističke analize (dovoljan broj uzoraka) prihvatili podjelu na stratigrafsko-litološki logične cjeline prema Halamić et al. (2001). Treba, međutim istaknuti da unutar samih litoloških cjelina postoji određena heterogenost, čime se povećava varijabilnost. Na primjer, LIT1 – parametamorfiti su zastupljeni škriljavim grauvakama, siltitima, vapnencima, dolomitima, filitima, muskovit-kloritskim i kvarc-muskovitskim škriljcima. Ilustrativan je nalaz Vrankovića (1973) koji navodi da se unutar zone metamorfnog facijesa zelenog škriljca sporadično pojavljuju silikatno-karbonatni metamorfiti. Na takvoj podlozi tla imaju višu pH vrijednost „od očekivane“ u odnosu na izvorni facijes zelenog škriljca.

Smatramo da je dobivene rezultate najkorektnije usporediti s rezultatima dobivenim prilikom izrade geokemijskog atlasa RH (Halamić i Miko, 2009), te stanjem šumskih tala Europe (u okviru programa ICP Forests<sup>4</sup> – Vanmechelen et al., 1997). Pri tomu treba voditi računa da su za potrebe izrade geokemijskog atlasa RH kompozitni uzorci tla uzimani s dubine od 0–25 cm, na šumskim i ne šumskim površinama, a elementi su ekstrahirani smjesom četiri kiseline (HCl-HF-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>). Uzorci šumskih tala u okviru programa ICP Forests uzeti su s dubine 0–10 i 10–20 cm, a elementi su ekstrahirani zlatotopkom (kao i u ovom radu).

Srednja vrijednost (medijan) koncentracije Ca svih uzoraka iz površinskog sloja tla PP Medvednica iznosi 2,7 g kg<sup>-1</sup>, dok medijan za središnju Hrvatsku iznosi 5,2 g kg<sup>-1</sup>. Medijan koncentracije Mg za PP Medvednicu iznosi 4,3 g kg<sup>-1</sup>, a za središnju Hrvatsku 6,7 g kg<sup>-1</sup> (Halamić i Miko, 2009). Ako se u obzir uzme da je učinkovitost ekstrakcije zlatotopkom niža u odnosu na smjesu četiri kiseline (HCl-HF-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>), te da prema istraživanju Halamić i Miko (2009) za Ca iznosi 70–80 % (raspon ekstrakcije 20–100 %), a Mg 50–60 % (raspon ekstrakcije 40–90 %), može se reći da je medijan za PP Medvednicu u skladu s medijanom za središnju Hrvatsku.

S obzirom na litološke cjeline, najveći medijan koncentracije Ca imaju karbonatne podloge LIT6 (12,1 g kg<sup>-1</sup>) i LIT7 (6,0 g kg<sup>-1</sup>), te magmatske stijene LIT3 (4,4 g kg<sup>-1</sup>), dok je najveći medijan koncentracije Mg zabilježen na ortometamorfittima LIT2 (7,5 g kg<sup>-1</sup>), magmatskim stijenama LIT3 (6,7 g kg<sup>-1</sup>) i karbonatima, odnosno dolomitima LIT6 (5,8 g kg<sup>-1</sup>).

Vanmechelen et al. (1997) navode da je medijan koncentracije Ca u površinskom mineralnom sloju (0–10 cm) šumskih tala Europe za kambisole 7 g kg<sup>-1</sup>, što odgovara vrijednostima površinskog sloja kalkokambisola i eutričnog kambisola na karbonatnim podlogama PP Medvednica. Isti autori navode da se ¾ vrijednosti koncentracije Mg za površinski sloj tla nalaze u rasponu od 0,5 do 4 g kg<sup>-1</sup>, što je također u skladu s dobivenim rezultatima ovog istraživanja.

Medijan koncentracije K u površinskom dijelu tla PP Medvednica iznosi 0,8 g kg<sup>-1</sup>, a medijan za središnju Hrvatsku iznosi 16 g kg<sup>-1</sup>. Ovakvo se odstupanje može objasniti niskom učinkovitošću ekstrakcije zlatotopkom u odnosu na smjesu četiri kiseline (HCl-HF-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>) od oko 20 %, ali i činjenicom da su prilikom izrade geokemijskog atlasa uzorkovane i poljoprivredne površine koje se gnojidbom obogaćuju kalijem. Halamić i Miko (2009) navode da su povećane koncentracije K, između ostalih, utvrđene i na južnom dijelu Medvednice. Naša istraživanja pokazuju da su najveće vrijednosti K na jugozapadnom dijelu Medvednice, ali ne prelaze 2,8 g kg<sup>-1</sup>. Vanmechelen et al. (1997) navode da polovica uzoraka iz površinskog mineralnog sloja tla (0–10 cm) sadrži od 1 do 3 g kg<sup>-1</sup> K, dok su vrijednosti za mineralni sloj tla između 10 i 20 cm varijabilnije i kreću se u rasponu od 0,4 g kg do preko 6,5 g kg<sup>-1</sup>.

Najveće odstupanje zabilježeno je za koncentraciju Na, gdje medijan za Medvednicu iznosi 0,04 g kg<sup>-1</sup>, a za središnju Hrvatsku 7,9 g kg<sup>-1</sup>. Razlog leži u tome što je učinkovitost ekstrakcije zlatotopkom u odnosu na smjesu četiri kiseline (HCl-HF-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>) izrazito niska i iznosi svega 3 %. Raspon za Na u površinskom mineralnom sloju (0–10 cm) šumskih tala Europe kreće se od 0,05 do 0,3 g kg<sup>-1</sup>, a u dubljem mineralnom (10–20 cm) ide do 5 g kg<sup>-1</sup>, što je u skladu s našim istraživanjima.

Litološka podloga očekivano je pokazala najveći utjecaj na prostornu raspodjelu Ca, Mg, K i Na, dok kod reljefa (nadmorska visina, inklinacija, ekspozicija, zakrivljenost) postoji statistički značajna veza između nadmorske visine i koncentracije Mg ( $r=0,31$ ,  $p=0,01$ ), odnosno nagiba i koncentracije Mg ( $r=0,19$ ,  $p=0,01$ ). Ova veza zapravo je uvjetovana litološkom podlogom, jer najveću koncentraciju Mg ima tlo upravo na ortometamorfittima koji su u vršnoj zoni Medvednice.

Analizirani uzorci s otvorenih pedoloških profila za humusnoakumulativni horizont u odnosu na površinski sloj tla do 5 cm dubine pokazali su vrlo slične vrijednosti za Ca, Mg, K i Na, a sukladno litološkoj podlozi. To upućuje na to da ekstremne vrijednosti nisu posljedica pogreške u uzorkovanju i laboratorijskim analizama.

Analizom mineralnog sastava i koncentracije pojedinih elemenata, očekivano se pokazala visoka pozitivna korelacija između humusnoakumulativnog i mineralnog horizonta. Medijan koncentracije Ca (2,8 g kg<sup>-1</sup>) i K (0,9 g kg<sup>-1</sup>) u humusnoakumulativnom horizontu veći je od medijana Ca (1,1 g kg<sup>-1</sup>) i K (0,7 g kg<sup>-1</sup>) u mineralnom horizontu, dok je medijan koncentracije Mg (3,95 g kg<sup>-1</sup>) manji od medijana Mg (5,4 g kg<sup>-1</sup>) u mineralnom horizontu. Čest je slučaj da

<sup>4</sup> International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests.

koncentracije Ca, ali i K u površinskom sloju (humusnoakumulativnom) šumskih tala budu povećane u odnosu na mineralni dio (u zoni rizosfere) zbog akumulacije nastale uslijed razgradnje šumske prostirke, dok je za Mg to rjeđi slučaj (Vanmechelen et al., 1997). Visoke pozitivne korelacije između koncentracija Ca ( $r = 0,65$ ), Mg ( $r = 0,65$ ) i K ( $r = 0,59$ ) površinskog i mineralnog sloja tla (Vanmechelen et al., 1997) slične su kao dobivene u ovom radu, a iznose za Ca ( $r = 0,85$ ), Mg ( $r = 0,88$ ) i K ( $r = 0,82$ ). U dubljim mineralnim horizontima (B2 i C) koncentracije na pojedinim profilima na karbonatnoj podlozi bile su i do  $156 \text{ g kg}^{-1}$ .

Izrađena karta prostorne raspodjele pH vrijednosti Medvednice za površinski sloj tla do 5 cm dubine, kao i statistički značajna korelacija s Ca za sve litološke podloge, te s Mg za LIT1 i LIT5, odnosno s K za LIT2 i LIT4 upućuje na vrlo visok utjecaj matičnog supstrata, dok je utjecaj organske tvari gotovo zanemariv.

Rezultati ovih istraživanja moći će se iskoristiti i za bolje razumijevanje sinekoloških, poglavito edafskih čimbenika koji utječu na raspodjelu šumskih biljnih zajednica na Medvednici. Pritom treba uzimati u obzir i ostale abiotske i biotske čimbenike i njihovu interakciju. Postojeća fitocenološka karta Medvednice iz 1979. godine i karta staništa PP Medvednica izrađena u M 1:25000 (2007) nisu prikladne za ovu raspravu, jer u njima nedostaju neke biljne zajednice, a najveći je problem što šumske zajednice bukve, kitnjaka i kestena nisu u potpunosti sistematski definirane, te nije određeno njihovo rasprostriranje. S obzirom da je područje rasprostranjenosti bukovo-jelovih sastojina (*Festuco drymeiae-Abietetum*) na Medvednici jasno definirano (Dobrović et al., 2006, Vukelić & Baričević, 2007, Pernar et al., 2009) za nju su opisani dobiveni rezultati.

Ova se zajednica pojavljuje na različitim tipovima tala, što upućuje da nije edafski uvjetovana. Najzastupljeniji tipovi tala su distrični i eutrični kambisol, na strmim nagibima ranker, a u pridancima padina i jarcima luvisol, odnosno koluvij. Litološku podlogu čine para- i ortometamorfiti (LIT1 i LIT2), bazične magmatske stijene (dijabazi i spiliti – LIT3), te mezozojski klastični sedimenti (LIT4). Tlo (najčešće eutrični kambisol) povrhnjice bazičnih magmatskih stijena izdvaja se po većem udjelu Ca, Mg, K i Na, a time i višom pH vrijednošću. Bilo bi zanimljivo provjeriti kako se to manifestira na vrste u sloju prizemnog rašća.

Osim toga ova bi se istraživanja mogla povezati s istraživanjima vaskularne flore Medvednice (Nikolić et al., 2003) kako bi se definirali fitoindikator pH vrijednosti, povećanog udjela Ca, Mg i sl. U svom radu Dobrović et al. (2006) ističu na Medvednici vrste *Luzulu luzuloides*, koja se unutar bukovo-jelovih sastojina pojavljivala samo na plohama s pH vrijednošću nižom od 5,1, te *Calamagrostis arundinacea* na tlima s pH vrijednošću nižom od 4,66.

## ZAKLJUČCI CONCLUSIONS

Dobivene koncentracije Ca i Mg u površinskom sloju tla PP Medvednica u skladu su s vrijednostima koje su za središnju Hrvatsku prilikom izrade Geokemijskog atlasa RH dobili Halamić i Miko (2009). Odstupanja u vrijednostima za K mogu se pojasniti niskom učinkovitošću ekstrakcije zlatotopkom u odnosu na smjesu četiri kiseline (HCl-HF-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>), ali i činjenicom da su prilikom izrade geokemijskog atlasa uzorkovane i poljoprivredne površine koje se gnojivom obogaćuju kalijem. Odstupanja u vrijednostima za Na mogu se pojasniti izrazito niskom učinkovitošću ekstrakcije zlatotopkom u odnosu na smjesu četiri kiseline (HCl-HF-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>). Podaci za sve dobivene elemente u skladu su s rezultatima dobivenim istraživanjem stanja šumskih tala Europe (Vanmechelen et al., 1997).

Reljef (nadmorska visina, inklinacija, ekspozicija, zakrivljenost) ne utječe na prostornu raspodjelu Ca, Mg i Na u površinskom sloju tla do 5 cm dubine. Iako postoji statistički značajna veza između nadmorske visine i koncentracije Mg ( $r=0,31$ ,  $p=0,01$ ), odnosno nagiba i koncentracije Mg ( $r=0,19$ ,  $p = 0,01$ ), ova veza zapravo je uvjetovana litološkom podlogom, jer najveću koncentraciju Mg imaju upravo ortometamorfiti koji su u vršnoj zoni Medvednice.

Bukovo-jelove sastojine razvijene na tlima povrhnjice bazičnih magmatskih stijena izdvajaju se po većem udjelu Ca, Mg, K i Na, a time i višom pH vrijednošću, pa se u njima može očekivati veći broj neutrofilnih vrsta.

Prostorna raspodjela pH vrijednosti površinskog sloja tla do 5 cm dubine na Medvednici uvjetovana je matičnim supstratom. Na svim litološkim podlogama utvrđena je statistički značajna pozitivna korelacija između pH vrijednosti i Ca.

Jednadžbe regresijskog pravca su:  $\text{Ca} = e^{1,1152 \cdot \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} - 0,0965}$  ( $R^2 = 0,66$ ) i  $\text{Ca} = e^{1,0697 \cdot \text{pH}_{\text{CaCl}_2} - 4,3456}$  ( $R^2 = 0,69$ ). S obzirom da je pH vrijednost lako mjerljiva, navedim jednadžbama može se procijeniti koncentracija Ca (ekstrakt zlatotopkom).

## LITERATURA REFERENCES

- Bakšić, D., 2002: Adsorpcijski kompleks tla na nekarbonatnim supstratima u jelovim i bukovo-jelovim sastojinama Hrvatske, magistarski rad, Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, pp. 133
- Blume H.-P., G. W. Brümmer, R. Horn, E. Kandeler, I. Kögel-Knabner, R. Kretzschmar, K. Stahr, B.-M. Wilke, 2010: Scheffer / Schachtschabel, Lehrbuch der Bodenkunde, 16. Aufl. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg
- Dobrović, I., T. Safner, S. D. Jelaska, T. Nikolić, 2006: Ecological and phytosociological characteristics of the association Abieti-Fagetum „pannonicum“ Rauš 1969 prov. on Mt. Medvednica (NW Croatia), Acta Bot. Croat. 65 (1), pp. 41–55



- Doner, H. E., W. C. Lynn, 1989: Carbonate, Halide, Sulfate and Sulfide Minerals, Chapter 6, In: Minerals in soil environments, Second Edition (Co-Ed: J. B. Dixon & S. B. Weed), Soil Science Society of America Madison, Wisconsin, USA, pp. 279–330
- Halamić, J., S. Miko, 2009: Geokemijski atlas Hrvatske, Hrvatski geološki institut Zagreb, pp. 87
- Halamić, J., Z. Peh, D. Bukovec, S. Miko, L. Galović, 2001: A Factor Model of the Relationship between Stream Sediment Geochemistry and Adjacent Drainage Basin Lithology, Medvednica Mt., Croatia, Geologia Croatica, 54/1, Croatian Geological Survey Zagreb, pp. 37–51
- Helmke, P. A., 2000: The Chemical Composition of Soils, In: Handbook of Soil Science (Ed. M. E. Sumner), CRC Press, pp. B1-B24
- HRN ISO 10390, 2005: Kakvoća tla – Određivanje pH-vrijednost (u skladu s ISO 10390:2005). HRN ISO 13878:2004. Hrvatski zavod za normizaciju, Zagreb.
- HRN ISO 10694, 2004: Kakvoća tla – Određivanje organskoga i ukupnog ugljika suhim spaljivanjem (elementarna analiza) (u skladu s ISO 10694:1995). Hrvatski zavod za normizaciju, Zagreb.
- HRN ISO 11277, 2011: Kvaliteta tla – Određivanje raspodjele veličine čestica (mehaničkog sastava) u mineralnom dijelu tla – Metoda prosijavanja i sedimentacije (u skladu s ISO 11277:2009). Hrvatski zavod za normizaciju, Zagreb.
- HRN ISO 13878, 2004: Kakvoća tla – Određivanje sadržaja ukupnog dušika suhim spaljivanjem („elementarna analiza“) (u skladu s ISO 13878:1998). Hrvatski zavod za normizaciju, Zagreb.
- HRN ISO 11466, 2004: Kakvoća tla – Ekstrakcija elemenata topljivih u zlatotopci (u skladu s ISO 11466:1995). Hrvatski zavod za normizaciju, Zagreb.
- Huang, P. M., 1989: Feldspars, Olivines, Pyroxenes and Amphiboles, Chapter 20, In: Minerals in soil environments, Second Edition (Co-Ed: J. B. Dixon & S. B. Weed), Soil Science Society of America Madison, Wisconsin, USA, pp. 975–1050
- Murray, R. S., C. D. Grant, 2007: The impact of Irrigation on Soil Structure, The National Program for Sustainable Irrigation (Land & Water Australia), pp.14
- Mückenhausen, E., 1975: Die Bodenkunde, DLG – Verlag, Frankfurt am Main
- Nikolić, T., M. Plazibat, V. Hršak, S. V. Jelaska, 2003: Vaskularna flora Parka prirode Medvednica, CROFlora Database 2.2 ([http://hirc.botanic.hr/croflora/tax\\_default.asp](http://hirc.botanic.hr/croflora/tax_default.asp)), Zagreb
- Pamić, J., J. Injuk, 1986: Petrološko-geokemijske karakteristike ortogrinšista Zagrebačke gore u Hrvatskoj, Geologija 28, 29, Ljubljana, pp. 239–254
- Pernar, N., J. Vukelić, D. Bakšić, D. Baričević, I. Perković, S. Miko, B. Vrbek, 2009: Soil properties in beech–fir forests on Mt. Medvednica (NW Croatia), Periodicum Biologorum, vol. 111., No 4, pp. 427–434
- Pernar, N., D. Bakšić, I. Perković, 2013: Terenska i laboratorijska istraživanja tla, priručnik za uzorkovanje i analizu, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, pp 150–159
- Pratt, P. F., 1965: Potassium, Sodium. In: Methods of Soil Analysis, Part 2 (Ed. C. A. Black), Amer. Soc. Agron., Madison, Agronomy 9, pp. 1022–1034
- Reimann, C., P. Filzmoser, R. G. Garrett, 2005: Background and threshold: critical comparison of methods of determination, Science of the Total Environment 346, Elsevier, pp. 1–15
- Sokal RR, Rohlf FJ. (1995) Biometry. Freeman and Company. New York.
- Šikić, K., 1995: Geološki vodič Medvednice, Institut za geološka istraživanja, Zagreb, INA-Industrija nafte d.d. Naftaplina Zagreb, pp. 199
- Tišljar, J., 1999: Petrologija s osnovama minerologije, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, Rudarsko-geološko naftni fakultet, pp. 212
- Vranković, A., 1973: Tla na kalcitnim i nekim silikatnim metamorfima metamorfnog faciesa zelenog škrljca u Zagrebačkoj gori i Papuku, magistarski rad, Šumarski Fakultet Sveučilišta u Zagrebu, pp. 64
- Vrbek, B., 2009: Istraživanje tipova tala područja J. U. „Park prirode Medvednica“ s izradbom karte tala mjerila 1:25000, elaborate, Hrvatski šumarski institut, pp. 58
- Vukadinović, V., Z. Lončarić, 1998: Ishrana bilja, Poljoprivredni fakultet Osijek, pp. 292
- Vukelić, J., D. Baričević, 2007: Nomenklaturno-sintaksonomsko određenje Panonskih bukovo-jelovih šuma (*Abieti-Fagetum „Pannonicum“*) u Hrvatskoj, Nomenclatural-Syntaxonomic determination of Pannonian beech–fir forests (*Abieti-Fagetum „Pannonicum“*) in Croatia, Šumarski list br. 9–10, CXXXI, pp. 407–429.

## Summary

Alkali earth metals and alkali metals Ca, Mg, K and Na are a constituent part of the lithosphere rocks and belong among the 8 most abundant elements in the Earth's crust. They are the results of the weathering of rocks on the surface of the Earth's crust in the process of pedogenesis. From the aspect of plant nutrition, these elements belong to plant nutrients: K, Ca and Mg belong to macro-elements or essential elements, while Na belongs to beneficial elements.

The goal of this research is to establish how the lithological bedrock, or parent material in the area of Medvednica Nature Park affects the Ca, Mg, K and Na content in the soil, and whether their spatial distribution is conditioned by the relief as well as by the lithological bedrock.

A total of 181 composite samples were taken in the Medvednica NP forests. Topsoil samples to a 5 cm depth were taken in a regular 1 x 1 km grid. Twenty-eight pedological profiles were opened and evenly distributed to encompass all lithological units. Soil pH values (HRN ISO 10390:2005) were measured in topsoil samples and so was the content of the elements Ca, Mg, K, and Na after extraction with *aqua regia* (HRN ISO 11466:2004). Determination of particle size distribution in mineral soil material (HRN ISO 11277:2004), de-

termination of soil pH (HRN ISO 10390:2005), determination of organic carbon and total nitrogen after dry combustion (HRN ISO 10694:2004; HRN ISO 13878:2004), mineral content of the soil (XRD) by X-ray diffraction method and content of the elements Ca, Mg, K and Na after extraction with *aqua regia* (HRN ISO 11466:2004) were determined in the samples taken from genetic horizons in the pedological profiles.

For statistical purposes, the lithological bedrock was divided into seven characteristic lithological units, which were used by geologists Halamić et al. (2001) in their study of stream sediments on Medvednica. Lithological unit LIT1 is made up of parametamorphic rocks, Lithological unit LIT2 is composed of orthometamorphic rocks, Lithological unit LIT3 consists of igneous rocks, Lithological unit LIT4 is formed of Mesozoic clastic rocks, Lithological unit LIT5 is comprised of Tertiary clastic rocks, Lithological unit LIT6 consists of Mesozoic carbonate rocks and Lithological unit LIT7 is made up of Tertiary carbonate rocks.

Statistical analysis was performed in Statistica 7 software package. Descriptive statistics was made for all the analyzed variables: number of samples, minimum, lower quartile, median, upper quartile, maximum, mean, standard deviation, coefficient of variation, standard error of mean and skewness. In order to eliminate the effect of outliers and extreme values, the median was taken as the mean value. Mutual differences between the analyzed values per lithological bedrock were tested using the Kruskal-Wallis non-parametric test. Type 1 (α) error of 5% was considered statistically significant.

The highest pH value was recorded for the topsoil layer in LIT6 and LIT7. LIT6 has statistically significantly higher pH value than LIT1, LIT2, LIT3, LIT4 and LIT5, while LIT7 has statistically significantly higher pH value than LIT2, LIT4 and LIT5. Statistically significant positive correlation between pH values and Ca concentrations were found in all lithological units. Statistically significant positive correlation between pH values and Mg was also established for LIT1 and LIT5, and between pH values and K for LIT2 and LIT4. In terms of Mg concentration, two groups were clearly identified: one consisting of LIT4, LIT5 and LIT7 with lower concentration, and the other comprising LIT2, LIT3 and LIT6 with higher concentration, while LIT1 is between the two groups.

The following soil types were determined in the opened pedological profiles: dystric cambisol, eutric cambisol, calcocambisol, pseudogley on slope, colluvium and luvisol (50% – 18% – 14% – 11% – 4% – 4%). In general, the humus-accumulative horizon on Mt Medvednica is shallow – the median is 3.3 cm, and the mean is 3.9 cm. The next horizon, which is usually cambic, is 31 cm and 33 dm thick. The range of organic C content in the humus accumulative horizon ranges from medium humic to very humic soil. The soil is rich to very rich in total nitrogen, and the C/N ratio is favourable. The soil texture is most frequently silty loam, while on the carbonate bedrock it is of somewhat heavier – silty clay loam. The content of individual minerals, and of Ca, Mg, K and Na in the humus-accumulative and mineral horizon is more or less equal, while the correlation between the horizons is statistically significant ( $p < 0,01$ ). For quartz it is  $r = 0,81$ , muscovite/illite  $r = 0,68$ , chlorite  $r = 0,76$ , feldspate  $r = 0,69$ , Ca  $r = 0,85$ , Mg  $r = 0,88$ , K  $r = 0,82$  and Na  $r = 0,52$ . The highest pH values and Ca, Mg, K and Na concentrations in beech-fir forests were recorded in the surface soil layer at a depth of 5 cm in LIT3. A statistically significant difference in Ca concentration was found between LIT3 and LIT2 and in Na concentration between LIT3 and LIT1.

The obtained Ca and Mg concentrations in the topsoil of Medvednica Nature Park are in accordance with the values recorded in Central Croatia by Halamić and Milko during their work on the Geochemical Atlas of the Republic of Croatia (2009). The data for all the obtained elements concord with the results obtained from a study of the condition of forest soils in Europe (Vanmechelen et al., 1997). The relief (elevation, inclination, exposition, curvature) do not affect the spatial distribution of Ca, Mg and Na in the topsoil to a depth of 5 cm. Although there is a statistically significant correlation between elevation and Mg concentration, and slope and Mg concentration, this correlation is actually conditioned by the lithological bedrock. Beech-fir stands developed on the soils above basic igneous rocks are characterized by a higher Ca, Mg, K and Na content, and consequently higher pH values. As a result, a higher number of neutrophilic species can be expected in these forests.

---

**KEY WORDS:** alkali earth and alkali metals, Medvednica Mount, forest soil