



Vsebnosti arzena in nekaterih drugih prvin v potočnih sedimentih in vodah porečja Medije, osrednja Slovenija

Contents of arsenic and some other elements in stream sediments and waters of the Medija drainage basin, central Slovenia

Tamara TERŠIČ, Miloš MILER, Martin GABERŠEK & Mateja GOSAR

Geološki zavod Slovenije, Dimičeva ulica 14, SI-1000 Ljubljana, Slovenija
e-mail: tamara.tersic@geo-zs.si; milos.miler@geo-zs.si; martin.gabersek@geo-zs.si; mateja.gosar@geo-zs.si

Prejeto / Received 10. 1. 2018; Sprejeto / Accepted 12. 4. 2018; Objavljeno na spletu / Published online 20. 7. 2018

Ključne besede: sedimenti, vode, arzen, antimon, vplivi rudarjenja, Kotredeščica, Medija

Key words: sediments, waters, arsenic, antimony, mining impacts, Kotredeščica, Medija

Izvleček

V Znojilah, severno od vasi Kotredež, je v prvi polovici 20. stoletja deloval manjši rudnik antimonita. Po poplavah v letih 1994 in 2010, ko je vsakič odplavilo del materiala iz odlagališča rudarskih odpadkov, se je zvrstilo več raziskav obremenjenosti tal in rastlin na območju občine Zagorje ob Savi. Ugotovili so, da je območje doline Kotredeščice med naselji Rove in Znojile obremenjeno z arzenom. V letu 2017 smo v dolini Kotredeščice in Medije na 13 lokacijah vzorčili rečne sedimente in vode, da bi ugotovili vire povišanih vsebnosti arzena in antimona ter morebitne povišane vsebnosti drugih 10 obravnavanih prvin. Sedem vzorcev je bilo odvzetih iz Kotredeščice, 2 vzorca iz Orehovice, 4 vzorci pa iz Medije. Analiza je pokazala, da vsebnosti obravnavanih prvin, z izjemo As in Sb, niso povišane. Ugotovljena mediana za As v vzorcih sedimenta znaša 29,5 mg/kg. Vsebnost As v sedimentih je najvišja v zgornjem toku Kotredeščice in upada po toku navzdol. Ugotovljena mediana za Sb v sedimentih znaša 6,4 mg/kg. Najvišje vsebnosti Sb so v sedimentih zgornjega toka Kotredeščice ter Orehovice. V vodi znaša mediana za As 0,85 µg/l, za Sb pa 2,39 µg/l. Najvišje koncentracije v vodi so bile izmerjene v Kotredeščici. S SEM/EDS analizo sedimentov smo ugotovili, da se As večinoma pojavlja v obliki železovih oksihidroksi sulfatov z manjšimi vsebnostmi As in v manjši meri kot mineral arzenopirit. Sb je vezan v nekoliko porozna mineralna zrna antimonita. Sklepamo, da so ugotovljene povišane vsebnosti As in Sb v sedimentih in vodah posledica spiranja in raztapljanja materiala iz odlagališč rudarskih odpadkov in tudi povišanega naravnega ozadja za As in Sb na tem območju, ki je posledica naravnih rudnih pojavov antimonita.

Abstract

In Znojile, north of the Kotredež village, a small antimonite mine was operating in the first half of the 20th century. After flooding in 1994 and 2010, when part of the material from the mine waste deposit was washed away, a number of investigations on soil and plants contamination in the area of Zagorje ob Savi municipality were carried on. It was established that the area of Kotredeščica valley, between Rove and Znojile settlements, is enriched with arsenic. In 2017 river sediments and water at 13 locations in Kotredeščica and Medija valleys were sampled in order to establish the sources of increased arsenic and antimony contents. 7 samples were taken from Kotredeščica, 2 samples from Orehovica and 4 samples from Medija. The determined median for As in sediment samples is 29.5 mg/kg. As contents are the highest in the upper course of Kotredeščica and decrease downstream. The established median for Sb in sediment samples is 6.4 mg/kg. The highest contents were determined in the sediments in the upper course of Kotredeščica and in Orehovica. In water samples the determined medians for As and Sb are 0.85 µg/l and 2.39 µg/l respectively, the highest concentrations were measured in Kotredeščica. With SEM/EDS analysis of sediments it was established that As is mostly present in the form of iron oxyhydroxy sulphates with smaller amounts of As and to a lesser extent in the form of mineral arsenopyrite. Sb is bound to somewhat porous mineral grains of antimonite. We assume that increased As and Sb contents in sediments and waters are the consequence of washing out and dissolution of the material from mine waste deposits as well as the increased natural background for As and Sb in this area, which is the consequence of the natural ore occurrences.

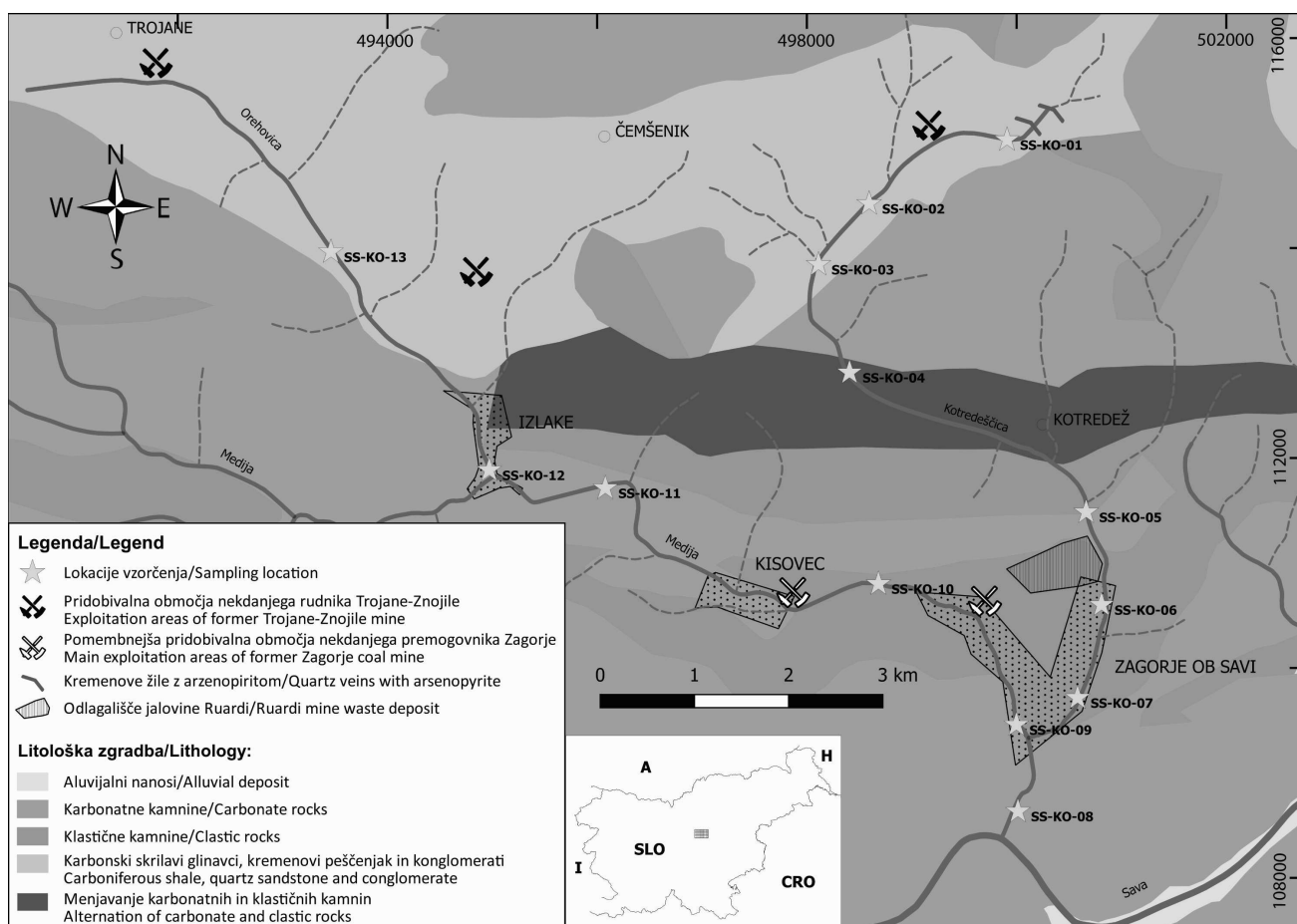
Uvod

Na območju doline potoka Kotredešica, severno od Zagorja ob Savi, se v zadnjih letih pojavljajo domneve o onesnaženju okolja z arzenom. Kotredešica je levi pritok potoka Medija, ki teče skozi Zagorje ob Savi in se kot levi pritok izliva v reko Savo. Kotredešica teče skozi vas Kotredež, kjer se ji pridruži potok Potočnica, kasneje pa še potok Konjščica. V Medijo se izliva v Zagorju ob Savi.

Povišane vsebnosti arzena v okolju so lahko posledica naravnih in/ali antropogenih virov. Med pomembnejše antropogene vire spadajo izpusti topilnic, izogrevanje fosilnih goriv in uporaba pesticidov. Strupenost arzena je odvisna od kemijske zvrsti. Anorgansko vezan arzen je bolj strupen. Povezujejo ga s povečanim tveganjem za raka kože in pljuč (Cegnar et al., 2016). Pomemben vir težkih kovin v Zasavju je v preteklih letih predstavljalo zgorevanje premoga v termoelektrarni Trbovlje (TET). Pri zgorevanju premoga se sproščajo predvsem arzen, molibden, živo srebro, selen in antimon (Nriagu, 1989). Raziskave onesnaženosti okolja v Zasavju (Ribarič-Lasnik, 2001) so pokazale,

da so posledice mokrega in suhega depozita iz zraka prekomerno onesnažena tla v Zasavju, med drugimi so povišane tudi vrednosti arzena, kadmija in svinca. Zavod za zdravstveno varstvo Ljubljana je leta 2008 izdelal elaborat »Zdravje za Zasavje«, v katerem navajajo, da je populacija v Zasavju nenehno izpostavljena prekomernim emisijam prašnih delcev iz več virov (kot največja vira sta navedena termoelektrarna Trbovlje in cementarna v Trbovljah (Lafarge Cement d.o.o.), sledita jima Steklarna Hrastnik d.d. in TKI Hrastnik d.d. (Vudrag, 2008)). V preteklosti je na severnem robu doline Kotredešice deloval manjši rudnik antimonita, ki je del rudonosnega območja Trojane-Znojile. V prvi polovici 20. stoletja so na tem območju rudarili antimonit (Herlec & Žorž, 2006). Poleg antimonita so v rudišču prisotni tudi arzenovi minerali (Grafenauer, 1964; Herlec & Žorž, 2006) zato so tudi v jalovini, ki je ostala po rudarjenju, povišane vsebnosti antimona in arzena.

Namen raziskave je bil opredeliti morebitne negativne vplive opuščenega rudnika antimonita in drugih možnih virov na povišane vsebnosti arzena in antimona v okolju,



Sl. 1. Poenostavljena litološka karta preiskanega območja (po Buserju, 2009) z označenimi lokacijami vzorčenja.

Fig. 1. Simplified lithological map of researched area (after Buser, 2009) with marked sampling locations.

predvsem v sedimentih in vodah, na območju doline Kotredeščice in Zagorja ob Savi. Na podlagi dostopnih poročil, arhivskih podatkov in drugih virov smo določili lokacije nekdanjih pridobivalnih prostorov in odlagališč odpadkov rudnika antimonita v Znojilah, pregledali dosedanje raziskave stanja okolja v zvezi s povišanimi vsebnostmi arzena v tleh na poplavnih ravnicah in sedimentih na tem območju ter v skladu z ugotovitvami predhodnih raziskav naredili načrt vzorčenja.

Geološka zgradba obravnavanega ozemlja

Obravnavano območje med Trojanami in Zagorjem ob Savi pripada Posavskim gubam, natančneje Trojanski in Litijski antiklinali ter vmesni Laški sinklinali (Kuščer, 1967; Placer, 1999). Najstarejše kamnine na tem območju so karbonski temno sivi do črni skrilavi glinavci in meljevci ter kremenovo-sljudnati peščenjaki in konglomerati (Premru, 1983; Mlakar, 1983). Te kamnine gradijo južna pobočja Čemšeniške planine, na območju med Trojanami in Znojilami. Za glinavce je značilno orudjenje z antimonitom (Sb_2S_3), ki so ga v preteklosti pridobivali na več lokacijah. Pojave antimonita spremljajo še drugi minerali: kremen, pirit, arzenopirit, siderit, halkopirit, stibikonit, galenit, itd. Grafenauer (1964) je na območjih nahajališč določil skupno 24 mineralov, katerih mineralizacija je potekala v treh fazah. K raznolikosti mineralne združbe je pripomogla tudi oksidacija rudnih mineralov, ki je bila na območju rudišča Trojane-Znojile zelo močna (Grafenauer, 1964). Nad karbonskimi klastičnimi kamninami ležijo permske grödenske plasti, katerih izdanki pa so redki. Višje vzpetine severno in južno od karbonskih kamnin gradijo predvsem triasni in jurski apnenci ter dolomiti (Premru, 1983). Za nižje ležeča območja oz. jedro Laške sinklinale so značilne klastične oligocenske in miocenske kamnine, ki se razprostirajo v smeri vzhod-zahod (Kuščer, 1967; Premru, 1983). Prisotne so tudi karbonatne kamnine enake starosti (npr. miocenski litotamnijski apnenec). Bogata nahajališča rjavega premoga, ki so ga v preteklosti izkoriščali na območju Zagorja ob Savi, se nahajajo znotraj oligocenske Trboveljske formacije (Placer, 1999), ki so jo prvotno imenovali soteške plasti (Kuščer, 1967). Pod slojem premoga, katerega največja debelina znaša do 30 m (Placer, 1999), ležijo sladkovodne klastične kamnine hudourniškega nastanka, nad premogom pa so se odložili laporovec, laporni apnenec in skrilavi laporovec (Kuščer, 1967; Pavšič & Horvat, 2009). Litološka zgradba ozemlja je shematsko prikazana na sliki 1.

Rudni pojavi antimonita severno od Zagorja

Rudonosno območje leži severno od Zagorja v karbonskih klastičnih kamninah. Antimonit se pojavlja pri Znojilah, zahodno od Znojil sta nahajališči Brezje in Prhovec, najzahodnejše pa je bila ruda najdena pri Podzidu pod Trojanami (Duhovnik, 1946; Grafenauer, 1964; Herlec & Žorž, 2006). Pomembnejša rudarska dela so bila pod Trojanami (Kraljev rov, Zinka rov), v rovu pri Prhovcu in pri Znojilah (Mlakar, 1983; Herlec & Žorž, 2006). Skupaj so pridobili okrog 4000 t antimonita (Herlec & Žorž, 2006).

Rudarska dela na tem ozemlju so potekala že v 17. stoletju. Leta 1764 so zaradi pomanjkanja denarnih sredstev dela prenehala. Z rudarskimi deli so nadaljevali šele v 20. stoletju, ko je bila leta 1908 ustanovljena „rudarska družba Trojane“. Družba je delovala le v okolici Podzida na obeh straneh Orehovice, kjer je bilo skupno 8 rogov (Duhovnik, 1946; Mlakar, 1983).

Germovšek in sodelavci (1949) ter Mlakar (1983) v poročilih o podrobnem geološkem kartiranju produktivnega ozemlja med Trojanami in Znojilami navajajo, da se znaki orudjenja z antimonitom pojavljajo na ozemlju dolgem 9 km in širokem 2 km. V glavnem so rudni pojavi koncentrirani v okolici Podzida, pri Brezjah in v okolici Znojil. Način pojavljanja rude je relativno enostaven. Antimonit nastopa pretežno v rudnih žilah, skupaj s piritom in kremenom. Orudjenje nastopa v skrilavih glinavcih in meljevcih (sl. 1). Debelina orudenih žil je od 2–10 cm (Duhovnik, 1946; Mlakar, 1983; Herlec & Žorž, 2006). Običajno se debelina čistega antimonita, ki doseže v lečastih odebelitvah debelino nekaj deset cm, zelo spreminja. Antimonit je na površju oksidiran v stibikonit. Rudonosne kremenove žile leže tako konkordantno kot diskordantno s plastmi karbonskega skrilavega glinavca (Germovšek et al., 1949).

Pri Podzidu in pri Brezjah, kjer so potekala stara rudarska dela, so našli malo izdankov antimonita. Večja rudarska dela so se vršila še v bližini Brezij, med Brezjami in Prhovcem ter pri kmetiji Križnik. Na tem mestu je bilo v času raziskav leta 1949 še opaziti sledove rova in jaška (Germovšek et al., 1949). Večja rudarska dela so se vršila še v kraju Znojile v dolini Kotredeščice. Tu so se dela vršila v letih 1928–30 in kasneje okoli leta 1935. Na odvalu rudniške jalovine pred zasutim rovom so Germovšek in sodelavci (1949) opazili precej velike kose rude pomešane s kremenom. Po ustnem poročilu rudarjev naj bi se nahajala nekaj metrov od vhoda žila antimonita debela 20 cm. Spodnji rov iz leta 1935 je bil

delno zasut, zato je bilo možno raziskati le približno 30 m rova. Po podatkih rudarjev je bil rov, s katerim so presekali le eno žilo, dolg približno 60 m. Višje ležečih izdankov proti vasi Znojile niso opazili. Vse karte in zapiski iz obdobja med prvo in drugo svetovno vojno so bili v času druge svetovne vojne uničeni (Germovšek et al., 1949).

Spomladi 1999 so v Bukovju pri Znojilah ob potoku Kotredeščica, nad območjem rudarjenja, v plasteh črnih karbonskih skrilavih glinavcev odkrili kremenovo žilo, v kateri so se nahajali



Sl. 2. Fotografija žarkovitega antimonita iz rudišča Trojane-Znojile. Velikost fotografirane površine je približno $0,5 \times 0,5$ cm (foto: Ž. Šparemblek).

Fig. 2. Photograph of radiating antimonite from Trojane-Znojile mine. The image size is approximately 0.5×0.5 cm (photo: Ž. Šparemblek).



Sl. 3. Fotografija delno oksidiranega arzenopirita (sivo) in verjetno skorodita (puščica) v kremenovi žili, rudišče Znojile. Dolžina vzorca znaša 7 cm (foto: Ž. Šparemblek).

Fig. 3. Photograph of partly oxidised arsenopyrite (grey) and possibly scorodite (arrow) in quartz vein. The length of sample is 7 cm (photo: Ž. Šparemblek).

kristali kremenca in rudni minerali z arzenopiritom in skoroditom (Rečnik & Daneu, 2007). Glede na vse zapisano lahko sklepamo, da se v orudenih žilah kremenca poleg antimonita (sl. 2), pirita in nekaterih drugih mineralov, pojavljata, vsaj v sledovih, tudi arzenopirit in skorodit (sl. 3), ki sta nosilca arzena (As).

Premogovništvo v Zasavju in geokemične značilnosti zasavskih premogov

Značilno za obravnavano območje je tudi premogovništvo. Začetki izkoriščanja rjavega premoga v Zasavju segajo v leto 1755, ko je v Zagorju baron Franc Raigersfeld dobil prvo uradno dovoljenje za pridobivanje oz. lomljenje premoga. Leta 1880 so se zagorski rudniki pridružili Trboveljski premogokopni družbi. Njegov največji porabnik je postala v drugi polovici 19. stoletja železnica. Zagorje je postalo sredi 19. stoletja središče premogovništva in topilniške industrije na Slovenskem. Zgraditev Južne železnice je prinesla razcvet premogovništva (Rozina, 2005). Za razvoj Zasavja in širšega območja je pomembna tudi Termoelektrarna Trbovlje (TET), ki je premog uporabljala za proizvodnjo električne energije. Leta 1968 so se vsi trije zasavski premogovniki (Trbovlje, Zagorje, Hrastnik) združili v eno organizacijo - Zasavski premogovniki Trbovlje. Leta 1985 so se Zasavski premogovniki Trbovlje preimenovali v Rudnike rjavega premoga Slovenije (RRPS). Leta 1995 RRPS preneha z delovanjem in nastanejo štiri nova podjetja: Rudnik Trbovlje-Hrastnik in tri družbe v zapiranju - Rudnik Kanižarica, Senovo in Zagorje. Z odločitvijo države leta 1995, da se Rudnik Zagorje zapre, so v nekdanjem vhodnem rudniškem jašku uredili in opremili rudarski muzej. Leta 2000 je bil objavljen Zakon o postopnem zapiranju Rudnika Trbovlje-Hrastnik in razvojnem prestrukturiranju regije. Zakon je predvideval pridobivanje energetskega premoga do leta 2007 in postopno zapiranje rudnika do leta 2012, oziroma po spremembah in dopolnitvah imenovanega zakona, pridobivanje energetskega premoga do leta 2009 in zapiralna dela do leta 2015 (Rozina, 2005).

Zasavski premogi spadajo v skupino trdih rjavih premogov, ki ležijo v oligocenskih molasnih sedimentih Panonskega bazena na območju terciarnih sinklinal Posavskih gub osrednje Slovenije. Premogonosno najpomembnejša je Laška sinklinala, v kateri so bili razviti vsi večji zasavski premogovniki in v kateri je razvit le en sloj premoga povprečne debeline okoli 25 m (Kuščer, 1967; Premru, 1983; Placer, 1999).

Prvo obsežnejšo anorgansko geokemično karakterizacijo premogov v Sloveniji sta naredila Pirc in Žuža (1989), ki sta objavila tudi rezultate o vsebnostih slednih prvin iz tedaj aktivnih premogovnikov Velenje, Kanižarica, Senovo, Laško, Trbovlje in Zagorje ter območij raziskav Lendava in Globoko. Povprečna vsebnost arzena (As) v pepelu premoga iz Trbovelj (5 vzorcev) je bila 40 µg/g (Pirc & Žuža, 1989). Podobna vsebnost, v razponu 20–33 µg/g, je bila določena v pepelih trboveljskega premoga iz termoelektrarne Trbovlje (Kočever, 2000). Pomembne raziskave o geokemičnih značilnostih zasavskega premoga je v 90-ih letih izvedel Uhan (1991, 1993, 1996). S preučevanjem geneze premoga v posameznih delih širšega zasavskega prostora, dopolnjevanjem modela strukturnega razvoja posameznih premogišč ter reševanjem tehnoloških problemov pri pridobivanju in uporabi premoga so pričeli leta 1989 (Markič et al., 1993). Kasneje sta se s preučevanjem arzenovih spojin v nizkokakovostnih premogih iz Velenjskega in Trboveljskega premogovnika ukvarjali Šlejkovec in Kanduč (2005). Vsebnost arzena, določena v vzorcih premoga (5 vzorcev iz Velenja in 1 vzorec iz Trbovelj), je v vzorcu iz trboveljskega premogovnika znašala 8,03 µg/g. Ugotovljeno je bilo, da As v Trboveljskem premogu nastopa v anorganski obliki, medtem ko je As v Velenjskem premogu vezan tako na anorganske kot na organske spojine (Šlejkovec & Kanduč, 2005). V premoški snovi so bile visoke vsebnosti As (nad 100 µg/g) v novjšem času ugotovljene v vzorcih drobcev premoga iz neogenskih plasti na območju Panonskega bazena (Markič & Brenčič, 2014; Markič, 2017). Tekom izkoriščanja premoga so jalovinski material odlagali na odlagališču Ruardi severno od Zagorja, ki je prikazan na sliki 1. Pod odlagališčem se razteza v smeri vzhod–zahod slojišče rjavega premoga. Februarja 1987 se je po dolgotrajnem deževju in taljenju snega na odlagališču sprožil plaz širine okrog 250 m in dolžine okrog 150 m. Plaz je zajel le južni del odlagališča jalovine. Odložena jalovina je zdrsnila v smeri proti jugovzhodu po pobočju hriba Ruardi. Širše območje odlagališča v področju jame je bilo od pričetka odkopavanja premoga izpostavljeno vplivom odkopavanja. Posledica so bili dolgotrajni procesi rušenja in morfološke spremembe površja, poslabšanje geomehanskih karakteristik krovinskih hribin in spreminjanje hidroloških pogojev. Plazenje jalovine se je v glavnem umirilo po približno 6 dnevih. V tem času se je čelo plazine premaknilo za okrog 235 m po zoženi grapi nad cesto proti ravninskemu delu pod njo, skoraj do

prestavljene struge Kotedreščice (Kuščer et al., 1988). Odlagališče je danes sanirano, na tem območju so zdaj urejena športna igrišča, park ter vzletišče za letala.

Dosedanje raziskave vsebnosti arzena v tleh in sedimentih na območju doline Kotredeščice

Izjemno močne padavine junija 1994, ko je v dveh urah padlo več kot 100 mm padavin, so povzročile veliko manjših in večjih usadov ter plazov, potoki so prestopili bregove, nastopilo je močno erozijsko delovanje, infrastruktura je bila močno poškodovana (Klabus, 1995). Odnoslo je tudi del jalovišča, ki je bil ob potoku Kotredeščica. Visoke vode so septembra 2010 ponovno erodirale bregove Kotredeščice. Odplavilo je material iz odlagališča rudarskih odpadkov in ob samodejni zaježitvi struge naplavilo pol metra sipkega drobnega materiala (Grabner et al., 2012).

ERICo Velenje je leta 1998 v svoji raziskavi *Posnetek stanja onesnaženosti tal in rastlinskega materiala na območju Zagorje ob Savi* (Kugonič, 1998) vzorčil tla iz vrtov na naseljenem območju občine Zagorje ob Savi (Zagorje ob Savi, Selo pri Zagorju, Ravenska vas, Loke pri Kisovcu in Izlake), dele vrtnin ter zatravljene površine v Ravenski vasi, Zagorju ob Savi in Kisovcu. V vrtnih tleh so na globini do 20 cm določali vsebnosti Cd, Co, Ni, Pb, Zn, Cr, Tl, As in Sb. V vrtninah, krmi in ozkolistnem trpotcu so določali vsebnosti Cd, Co, Ni, Pb in Zn. Na travniških tleh so ugotavljali onesnaženost tal s Cd, Co, Ni, Pb in Zn na treh globinah. Rezultati so pokazali, da zgornje plasti travniških tal vsebujejo višje koncentracije težkih kovin v primerjavi z vrtnimi tlemi. Vsebnost arzena (As) v vrtnih tleh na eni lokaciji (Zelena trava) je bila višja od mejne imisijske vrednosti (20 mg/kg; Uradni list RS, 2004), sicer pa mejne imisijske vrednosti niso bile prekoračene. V travniških tleh v Zagorju ob Savi so vrednosti za Pb, Zn in Ni presegle opozorilno imisijsko vrednost; v Kisovcu je bila presežena opozorilna imisijska vrednost za Ni ter mejna imisijska vrednost za Co, v Ravenski vasi pa so bile presežene mejne imisijske vrednosti za Cd in Co ter opozorilne vrednosti za Ni (Uradni list RS, 2004). Mejne vrednosti za Cd v vrtninah so bile prekoračene na vseh izbranih vrtovih (Kugonič, 1998).

V projektu *Raziskave onesnaženosti tal Slovenije* (Zupan et al., 2008) so na dveh lokacijah na območju Zasavja določili povišane vsebnosti As v tleh in sicer na lokaciji Ravenska vas (vsebnost As 23,3 mg/kg v globini 0–5 cm in 23,1 mg/kg

v globini 5–20 cm) ter na lokaciji Trbovlje (vsebnost As 37,7 mg/kg v globini 0–5 cm in 38,2 mg/kg v globini 5–20 cm). Na obeh lokacijah so kot možen vir onesnaženja navedene emisije iz dimnika TET (Rots, 1999).

V začetku leta 2011 je celjski zavod za zdravstveno varstvo po naročilu občine Zagorje ob Savi izvedel analizo vzorcev tal in pitne vode. Analiza je pokazala, da so vsebnosti arzena v tleh na treh lokacijah vzdolž struge potoka Kotredeščice med Znojilami in Kotredežem, kjer je bil odložen naplavljeni material iz odlagališča rudarskih odpadkov v Znojilah, presegle mejne vrednosti za tla (20 mg/kg), od tega so bile na dveh lokacijah višje od opozorilne imisijske vrednosti (30 mg/kg) (Uršič et al., 2011). Nadaljnje analize, ki jih je opravil Inštitut za ekološke raziskave ERICo (ERICo, 2010), so pokazale, da naplavljeni material ne sodi med nevarne odpadke (Grabner et al., 2012).

V raziskavi, ki jo je izvedel Inštitut za okolje in prostor, je bilo avgusta 2012 iz globine 15–20 cm odvzetih 60 vzorcev tal (Grabner et al., 2012). Določena je bila vsebnost 36 elementov z ICP-MS metodo po postopku 4-kislinskega razklopa (Grabner et al., 2012). Rezultati raziskave so pokazali, da so tla onesnažena predvsem z arsenom. Ugotovili so preseženo mejno imisijsko vrednost na 6 lokacijah, preseženo opozorilno imisijsko vrednost na 20 lokacijah in preseženo kritično imisijsko vrednost, ki znaša 55 mg/kg (Uradni list RS, 2004), na 17 lokacijah. Na najbolj onesnaženi lokaciji je bila kritična imisijska vrednost za arzen prekoračena za faktor 3. Povišane vsebnosti arzena so bile ugotovljene predvsem v zgornjem toku potoka Kotredeščica, med Znojilami in Kotredežem. Vzdolž struge Kotredeščice v Zagorju ob Savi ni bila presežena kritična imisijska vrednost na nobeni lokaciji. Predlagana je bila začasna prepoved uporabe krme in pridelkov na območjih s preseženo kritično vrednostjo. Določene so bile tudi nekoliko povišane vsebnosti Cu, Ni, Co, Zn in Cd (Grabner et al., 2012). Pri tem je potrebno upoštevati dejstvo, da so povprečne koncentracije prvin v vzorcih izluženih z metodo 4-kislinskega razklopa višje kot pri izluževanju z zlatotopko (Šajn & Gosar, 2003). V naši zakonodaji (Uradni list RS, 2004) je za ugotavljanje onesnaženosti tal predvideno določanje težkih kovin po izluževanju z zlatotopko.

V oktobru 2012 je Zavod za zdravstveno varstvo Ljubljana po naročilu Občine Zagorje ob Savi vzorčil solato in korenje znotraj obravnavanega območja. Prekomernih vsebnosti arzena v analiziranih vrtninah ni bilo (Juričič et al., 2013).

Decembra 2012 je Zavod za zdravstveno varstvo Maribor, Inštitut za varstvo okolja, v poročilu *Preiskave tal na poplavnih območjih doline Kotredeščice* (Ivanoš et al., 2012), podal oceno stanja obremenitev tal/zemljine, krme in kmetijskih pridelkov (krompirja). Ugotovili so, da je območje doline Kotredeščice med naselji Rove in Znojile obremenjeno z arsenom in antimonom. Najvišje vsebnosti v tleh so določili na območju Jesenovega kot posledica poplav v letu 1994. Območje Jesenovega v poplavah 2010 ni bilo prizadeto, saj so bila po letu 1994 na potoku izvedena hidrotehnična – regulacijska dela. Na lokacijah Znojile, Rove in Kotredež so bile ugotovljene nižje vsebnosti arzena in antimona, saj se je po poplavah leta 1994 že erodirani material premeščal in razredčeval z materialom erodiranim iz drugih površin (Ivanoš et al., 2012). Izmerjene vsebnosti arzena v tleh na lokaciji Kotredež so bile pod mejno imisijsko vrednostjo, na lokacijah Rove in Znojile nad opozorilno, a pod kritično imisijsko vrednostjo ter na lokaciji Jesenovo nad kritično imisijsko vrednostjo. Ocenjeno je bilo, da je vsebnost arzena okrog 15 mg/kg značilna za širše geografsko območje (Ivanoš et al., 2012). Na podlagi vrednosti pH tal (pH=6–8) in pričakovane oksidacije pri stiku z atmosferskim kisikom so avtorji sklepali, da so pričakovane mineraloške oblike v vodi slabo topni železovi arzenati (V) in da se obremenitve z arsenom na vegetaciji lahko pričakujejo zaradi površinske vključitve mineralnih delcev v celične strukture rastlin. Vsebnosti arzena v suhi krmi na lokacijah Jesenovo (0,38 mg/kg) in Kotredež (0,097 mg/kg) ter ječmenu namenjenemu za krmo (<0,10 mg/kg) na lokaciji Kotredež niso presegale mejne vrednosti za arzen v krmi (2 mg/kg). Mejna vrednost je bila blago presežena v silažni krmi na lokaciji Znojile (2,6 mg/kg). Vsebnost arzena v krompirju na lokaciji Rove je bila <0,020 mg/kg (Ivanoš et al., 2012).

Na podlagi vseh pridobljenih rezultatov je tedanji Inštitut za varovanje zdravja RS februarja 2013 izdelal oceno tveganja za zdravje ljudi na prizadetem območju (Perharič, 2013). Na podlagi meritev vsebnosti arzena v 178 vzorcih vrtnin (solate in korenja) na področju občin Zagorje, Trbovlje in Hrastnik, ki jih je za potrebe svojega projekta naročil Zavod za zdravstveno varstvo Ljubljana (ZZV Ljubljana, 2012) so ocenili nekoliko povečano tveganje za zdravje malčkov pri dolgotrajni izpostavljenosti arzenu iz prehranskih virov. Vzorci so bili odvzeti na širokem področju od Kandrš in Save na zahodu ter Trojan na severu, do Podkuma na jugu (desni breg Save) in Dola pri Hrastniku oz. Radeč na vzhodu. Na področju

vzdolž Kotredešnice je bilo odvzetih 18 vzorcev, in sicer v Znojilah 2, v Kotredežu 4, v Jesenovem 2, v Selu pri Zagorju 2 in v Ravenski vasi 8. Predlagali so ukrepe za zmanjšanje izpostavljenosti, za bolj natančno opredelitev izpostavljenosti pa izvedbo humanega biomonitoringa. Rezultate vzorcev iz doline Kotredešnice so obdelali ločeno od ostalih rezultatov iz občine Zagorje. Rezultati analize vzorcev korenja so pokazali, da je bila vsebnost arzena v korenju tako v dolini Kotredešnice kot v preostalih delih občine Zagorje od tri do štirikrat višja kot v občinah Trbovlje in Hrastnik. Vsebnost arzena je bila tudi v solati v občini Zagorje dvakrat višja kot v občinah Trbovlje in Hrastnik, vendar je bila vsebnost v solati v vzorcih iz doline Kotredešnice nižja kot v ostalih vzorcih iz občine Zagorje. Koncentracije arzena v odvzetih vzorcih pitne vode so bile po navedbah Zdravstvenega inšpektorata v skladu z veljavnim pravilnikom, to je do 10 µg/l (Perharič, 2013).

Koncentracije arzena izmerjene v vrtninah (korenje in solata) pridelanih v dolini Kotredešnice ter tudi v drugih predelih občine Zagorje so bile statistično značilno višje kot v sosednjih občinah, zato so na Inštitutu za varovanje zdravja podali mnenje, da je potrebno natančneje opredeliti vir arzena v vrtninah. Zaključili so, da povišane koncentracije arzena v tleh in v vrtninah v dolini Kotredešnice niso samo posledica preteklega rudarjenja v Znojilah in poplav, ampak tudi posledica geološke sestave (Perharič, 2013), kar so sklepali po podatkih preteklih raziskav tal (Gosar & Šajn, 2005; Zupan et al., 2008).

Da bi preverili prvotno oceno tveganja, ugotovili še druge morebitne vire izpostavljenosti arzenu ter ocenili potrebo po nadaljnjih ukrepih za zmanjšanje izpostavljenosti in spremljanju tveganja za zdravje, je Nacionalni inštitut za javno zdravje (NIJZ) aprila 2016 izvedel epidemiološko presečno raziskavo, v kateri so izpostavljenost arzenu ocenili z določanjem arzena v urinu (Perharič et al., 2017). V pomladnem in jesenskem vzorčenju so zbrali 154 vzorcev urina. Z raziskavo niso potrdili povečanega tveganja za zdravje 3 – 5 letnih otrok, zato so ocenili, da dodatni ukrepi za zmanjševanje tveganja niso potrebni. Na podlagi ponovne ocene vnosa anorganskega arzena z vodovodno vodo, krompirjem in zelenjavo so na NIJZ podali mnenje, da priporočila iz leta 2013, da naj malčki v občini Zagorje ob Savi uživajo čim manj doma pridelanih vrtnin, ni potrebno upoštevati. Delež vnosa anorganskega arzena iz teh virov je na podlagi bolj realnih podatkov precej manjši, kot je bilo ocenjeno v predhodni raziskavi (Perharič et al., 2017).

Materiali in metode

Vzorčenje in priprava vzorcev

Poleti 2017 smo v dolini Kotredešnice in v dolini Medije vzorčili sedimente na 13 lokacijah. Sedem vzorcev je bilo odvzetih vzdolž struge Kotredešnice, med Znojilami in Zagorjem ob Savi. Dva vzorca sta bila odvzeta vzdolž Orehovice (1 nad vasjo Orehovica in 1 v Izlakah, pred izlivom Orehovice v Medijo), ki drenira orudeno območje pod Trojanami. Štirje vzorci so bili odvzeti iz Medije, med Izlakami in Zagorjem ob Savi. Odvzeli smo približno 1,5 kg najdrobnejšega sedimenta. Izvedli smo kompozitno vzorčenje in tako sediment odvzeli na vsaj 5 vzorčnih podlokacijah. Litološka karta ozemlja in lokacije vzorčnih točk so prikazane na sliki 1. Koordinate vzorčnih mest so podane v tabeli 1.

Vzorke smo najprej posušili v sušilniku pri temperaturi do 35°C in nato presejali na frakciji <0,125 in <0,063 mm. Obe frakciji sta bili poslani na kemijsko analizo. Narejena je bila tudi granulometrična analiza vzorcev. S suhim sejanjem smo določili deleže proda (>2 mm), debelo (2–0,63 mm), srednje (0,63–0,2 mm) in drobnozrnatega (0,2–0,063 mm) peska ter mulja (<0,063 mm). Vsakič smo sejali od 100 do 200 g vzorca.

Iz dveh vzorcev frakcije <0,063 mm (SS-KO-01 iz zgornjega toka Kotredešnice in SS-KO-13 iz zgornjega toka Orehovice) sta bili s težkotekočinsko separacijo z bromoformom gostote 2,89 g/cm³ pripravljeni frakciji težkih mineralov, ki so bili analizirani z vrstično elektronsko mikroskopijo v kombinaciji z energijsko disperzijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov (SEM/EDS).

Na lokacijah, kjer smo vzorčili sediment, smo odvzeli tudi vzorce vode iz Kotredešnice, Medije in Orehovice. Vzorci vode so bili prefiltrirani preko filtra <0,45 µm in shranjeni v 60 ml HDPE plastenke, ki so bile predhodno dvakrat izprane z vzorčeno vodo. Ob odvzemu filtriranih vzorcev vode smo sočasno merili pH in temperaturo vode, električno prevodnost, količino raztopljenega kisika in Eh. Odvzeti vzorci vode so bili takoj shranjeni na hladno (8–10 °C) in prepeljeni v laboratorij.

Kemijske analize vzorcev sedimentov in vod

Kemijska analiza vzorcev potočnih sedimentov je bila opravljena v laboratoriju Bureau Veritas Mineral Laboratories, v Vancouvru v Kanadi. Za določitev vsebnosti 12 elementov (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Zn) je bilo 15 g vzorca prelitega z zlatotopko (mešanica HCl, HNO₃ in H₂O v razmerju 1:1:1), eno uro segrevano

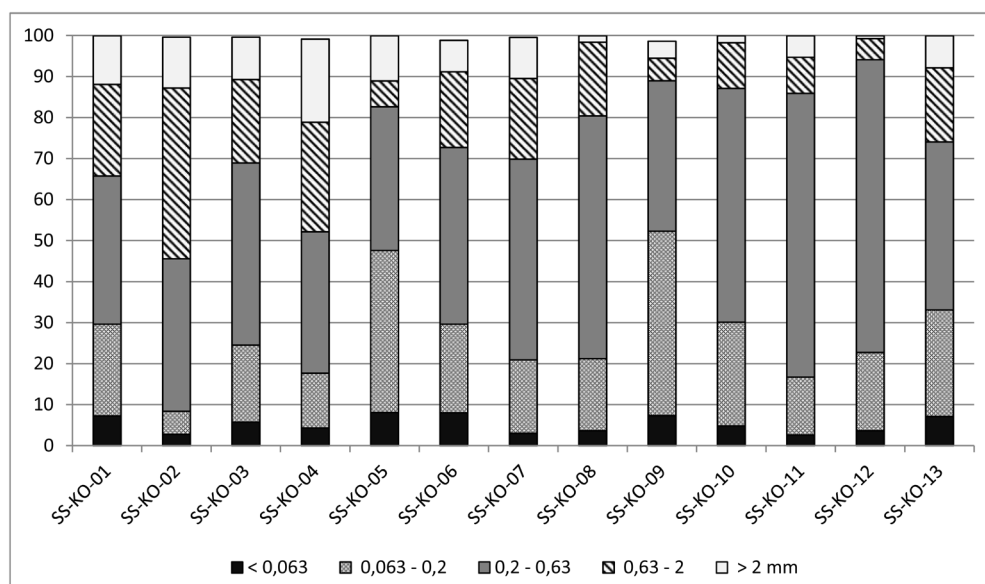
Tabela 1. Osnovni podatki o vzorčnih lokacijah.

Table 1. Basic information about sampling locations.

Oznaka točke/ Sample label	Y	X	Nad. višina (m)/ Altitude (m)	Vodotok/ Stream
SS-KO-01	499909	115031	488	Kotredeščica
SS-KO-02	498594	114423	385	Kotredeščica
SS-KO-03	498111	113843	361	Kotredeščica
SS-KO-04	498407	112814	345	Kotredeščica
SS-KO-05	500664	111484	287	Kotredeščica
SS-KO-06	500810	110601	270	Kotredeščica
SS-KO-07	500582	109715	258	Kotredeščica
SS-KO-08	500013	108634	236	Medija
SS-KO-09	499998	109458	239	Medija
SS-KO-10	498683	110801	261	Medija
SS-KO-11	496078	111713	292	Medija
SS-KO-12	494971	111884	306	Orehovica
SS-KO-13	493461	113963	351	Orehovica

na 95 °C in potem primerno razredčeno z destilirano vodo. Vsebnost prvin v raztopini so nato določili z induktivno sklopljeno plazemsko spektroskopijo (ICP-MS ali ICP-ES). Kakovost analitike je bila zagotovljena s ponovitvama dveh vzorcev in uporabo standardov OREAS-45e, OREAS-45d in OREAS-151b. Srednja vrednost analiziranih prvin v standardih v povprečju odstopa za manj kot 15 % od priporočenih vrednosti. Večje odstopanje (18 %) je bilo ugotovljeno samo za Cd. Natančnost analitike, izračunana kot relativna razlika med pari analiziranih vrednosti istega vzorca, je bila dobra. Edino za Hg je bilo izračunano odstopanje večje od 15 % in je znašalo 27 % za frakcijo <0,063 mm oz. 35 % za frakcijo <0,125 mm.

Vzorci vode so bili takoj po vzorčenju poslani na kemijsko analizo v laboratorij Activation Laboratories Ltd. (Actlabs) v Kanadi. V laboratoriju so bili vzorci najprej zakisani z ultra čisto dušikovo kislino na pH <2 za nekaj dni, da so se morebiti oborjeni elementi ponovno raztopili. Nato so bili analizirani z induktivno sklopljeno plazemsko (ICP) masno spektrometrijo (MS) in optično emisijsko spektrometrijo (OES). Kakovost analitike je bila zagotovljena s ponovitvama dveh vzorcev in uporabo standarda IV-STOCK-1643 (ICP/MS). Izračunano odstopanje srednje vrednosti analiziranih prvin v standardih od priporočenih vrednosti znaša med 1,85 % in 11,4 %.



Sl. 4. Razmerje deležev proda, debelo, srednje in drobnnozrnatega peska ter mulja v vzorcih sedimentov.

Fig. 4. Granulometric composition of the samples (ratio between coarse sand, medium sand, fine sand and silt).

SEM/EDS analiza trdnih faz v sedimentih

Težki minerali pridobljeni s težkoteškoinsko separacijo vzorcev SS-KO-01 iz zgornjega toka Kotredešnice in SS-KO-13 iz zgornjega toka Orehovice so bili analizirani s SEM/EDS z namenom kemično-mineraloške opredelitve trdnih pojavnih oblik potencialno škodljivih elementov (PHE), predvsem As in Sb, ter določitve splošne mineralne sestave. Vzorca sta bila potresena na ogljikov trak, naprašena z ogljikom in analizirana s SEM/EDS pri pospeševalni napetosti 20 kV, delovni razdalji 10 mm in času zajema spektra 30 s. Mineralna sestava delcev je bila ocenjena iz atomskih razmerij sestavnih elementov in s primerjavo s podatkovno bazo mineralov (Anthony et al., 2009; Barthelmy, 2010). SEM/EDS analiza je bila opravljena na Geološkem zavodu Slovenije.

Rezultati in diskusija

Granulometrična analiza

V večini vzorčenih sedimentov prevladuje ta drobno in srednjezrnati pesek (0,063–0,2 mm in 0,2–0,63 mm), sledi grobozrnati pesek, najmanj pa je proda in mulja, saj vzorci vsebujejo od 2,6 do 8,1 % mulja (<0,063 mm) in 0,7 do 20 % proda (>2 mm). Sortiranost je večinoma dobra. Zrnastostna sestava vzorcev je prikazani na sliki 4.

Tabela 2. Mejne in kritične vrednosti v tleh in sedimentih (Uradni list RS, 2004) (*ker za Ba in Sb ni podane mejne in kritične vrednosti za tla v Sloveniji, smo ju privzeli po »The New Duch list« (Vrom, 2000)).

Table 2. Limit and critical values for soil and sediments (Official Gazette RS, 2004) (*limit and critical values for Ba and Sb were taken from »The New Duch list« (Vrom, 2000), because they are not given in Slovenian legislation).

Element	mejna vrednost/ limit value (mg/kg)	kritična vrednost/ critical value (mg/kg)
As	20	55
Ba*	160	625
Cd	1	12
Cr	100	380
Co	20	240
Cu	60	300
Pb	85	530
Mo	10	200
Ni	50	210
Hg	0,8	10
Zn	200	720
Sb*	3	15

Vsebnosti potencialno škodljivih elementov (PHE) v sedimentih

Vsebnosti 12 potencialno škodljivih elementov (PHE) (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Zn) v obravnavanih vzorcih sedimentov za obe analizirani frakciji so podane v tabelah 3 in 4.

Za Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Cr, Hg, Co, Mo in As so v Uredbi o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (Uradni list RS, 2004) podane normativne vrednosti (tabela 2). V raziskavi uporabljamo te vrednosti za ovrednotenje naših rezultatov, saj v Sloveniji zakonodaja za sedimente ne obstaja. **Mejna imisijska vrednost** je gostota posamezne nevarne snovi v tleh, ki pomeni takšno obremenitev tal, da se zagotavljajo življenjske razmere za rastline in živali, in pri kateri se ne poslabšuje kakovost podtalnice ter rodovitnost tal. Pri tej vrednosti so učinki ali vplivi na zdravje človeka ali okolje še sprejemljivi. **Opozorilna imisijska vrednost** je gostota posamezne nevarne snovi v tleh, ki pomeni pri določenih vrstah rabe tal verjetnost škodljivih učinkov ali vplivov na zdravje človeka ali okolje. **Kritična imisijska vrednost** je gostota posamezne nevarne snovi v tleh, pri kateri zaradi škodljivih učinkov ali vplivov na človeka in okolje onesnažena tla niso primerna za pridelavo rastlin, namenjenih prehrani ljudi ali živali ter za zadrževanje ali filtriranje vode (Uradni list RS, 2004). Opozorilne kritične vrednosti za tla po slovenski uredbi so zelo blizu tudi vrednostim po t.i. nizozemski listi »The New Duch list« (Vrom, 2000), ki je veljala tako za **tla** kot tudi za **sedimente**. V t.i. nizozemski listi so podane tudi mejne vrednosti za barij (Ba) in antimon (Sb), ki v slovenski zakonodaji niso definirane. V tabeli 2 navajamo mejne in kritične vrednosti v skladu z zgoraj omenjeno zakonodajo.

Vsebnosti večine PHE v vzorcih sedimentov ne presegajo mejnih imisijskih vrednosti. Presegajo jih le vsebnosti arzena (As) in antimona (Sb), v enem vzorcu pa je močno povišana tudi vsebnost svinca (Pb). Glede na to, da vsebnosti Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb in Zn ne presegajo normativnih vrednosti za tla oz. sedimente in zaradi ugotovljenega preteklega onesnaženja z As kot posledica rudarjenja ter naravno povišanih vsebnosti Sb in As zaradi orudenja, v nadaljevanju podrobneje obravnavamo le vsebnosti As in Sb.

Ugotovljene vsebnosti As v vzorcih sedimenta se gibljejo med 10,9 in 99,7 mg/kg v frakciji <0,125 mm in med 12,8 in 101,9 mg/kg v frakciji <0,063 mm (tabeli 3 in 4, sl. 5). V obeh frakcijah znaša

Tabela 3. Vsebnosti As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb in Zn (v mg/kg) v vzorcih sedimentov (frakcija <0,125 mm) Kotredeščice, Medije in Orehovice in primerjava z mediano obravnavanih elementov v potočnem sedimentu Slovenije in Evrope (Min = minimum, Max = maksimum, Md = mediana).

Table 3. Contents of As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb and Zn (in mg/kg) in sediment samples (<0.125 mm) from Kotredeščica, Medija and Orehovica and comparison to elemental median in stream sediments of Slovenia and Europe (Min = minimum, Max = maximum, Md = median).

Oznaka točke/ Sample label	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Sb	Zn
SS-KO-01	99,7	59,1	0,2	14,7	9,1	27,4	0,1	0,6	32,4	22,2	15,9	88,5
SS-KO-02	77,2	57,6	0,2	12,2	9,2	27,7	0,1	0,5	30,4	20,7	11,0	70,6
SS-KO-03	74,9	74,2	0,2	13,3	9,3	28,9	0,2	0,5	31,7	22,0	11,7	94,5
SS-KO-04	52,1	73,7	0,2	11,2	9,4	28,1	0,2	0,5	27,1	21,1	8,5	81,1
SS-KO-05	35,0	58,3	0,2	8,1	8,1	19,7	0,1	0,5	19,1	19,5	6,4	68,8
SS-KO-06	29,5	56,0	0,3	8,8	8,4	21,5	0,1	0,7	21,9	19,3	5,8	74,0
SS-KO-07	36,0	67,0	0,2	8,5	9,1	20,5	0,1	0,8	21,4	21,4	5,3	75,0
SS-KO-08	20,8	31,8	0,2	6,4	8,0	17,4	0,1	0,6	15,9	93,6	6,1	67,1
SS-KO-09	10,9	38,5	0,3	5,5	10,5	22,8	0,1	0,5	15,1	592,5	5,5	131,8
SS-KO-10	11,4	39,2	0,2	6,3	9,6	20,0	0,1	0,4	15,5	19,4	5,5	58,0
SS-KO-11	14,0	78,5	0,3	8,2	11,6	35,8	0,1	0,5	17,9	16,6	5,7	59,0
SS-KO-12	25,6	30,9	0,4	11,0	11,5	34,5	0,4	0,6	23,7	21,1	11,6	88,7
SS-KO-13	27,2	22,6	0,2	12,5	10,3	32,3	0,4	0,5	29,5	20,8	20,0	96,1
Min	10,9	22,6	0,2	5,5	8,0	17,4	0,1	0,4	15,1	16,6	5,3	58,0
Max	99,7	78,5	0,4	14,7	11,6	35,8	0,4	0,8	32,4	592,5	20,0	131,8
Md	29,5	57,6	0,2	8,8	9,3	27,4	0,1	0,5	21,9	21,1	6,4	75,0
Slovenija*	7,0						0,09				0,4	
Evropa**	6,0	86,0	/	8,0	21,0	14,0	/	/	16,0	14,0	/	60,0

* Mediana za potočni sediment Slovenije (po Sotlarju, 1995) / Median for stream sediments in Slovenia (after Sotlar, 1995)

** Mediana za potočni sediment Evrope (Salminen et al., 2005) / European median for stream sediment (Salminen et al., 2005)

mediana 29,5 mg/kg. Vsebnost As v sedimentih je najvišja v zgornjem toku Kotredeščice in upada po toku navzdol. Vsebnosti so nekoliko povišane tudi v dveh vzorcih odvzetih ob Orehovici, v Mediji pa se vsebnosti As znižajo na <20 mg/kg in se ponovno nekoliko povišajo v zadnjem vzorcu pred izlivom Medije v Savo, po pritoku Kotredeščice v Medijo. V 10 (frakcija <0,125 mm) oz. 9 (frakcija <0,063 mm) vzorcih od skupno 13, je bila ugotovljena presežena mejna vrednost za As, ki znaša za tla 20 mg/kg, v 3 (frakcija <0,125 mm) oz. 4 (frakcija <0,063 mm) vzorcih pa je presežena kritična vrednost za tla, ki znaša 55 mg/kg (Uradni list RS, 2004). Vsi vzorci sedimenta, v katerih je kritična vrednost za As presežena, so iz zgornjega toka Kotredeščice, med Znojilami in krajem Rove. Na območju Rov vsebnost v frakciji <0,125 mm že pade nekoliko pod kritično vrednost (52,1 mg/kg).

Ugotovljene vsebnosti Sb nihajo med 5,3 in 20 mg/kg, z mediano 6,4 mg/kg v frakciji <0,125 mm, in med 5,2 in 19,7 mg/kg, z mediano

6,2 mg/kg v frakciji <0,063 mm (tabeli 3 in 4, sl. 6). Najvišje vsebnosti Sb so bile ugotovljene v sedimentih zgornjega toka Kotredeščice ter v sedimentih Orehovice. Mejna vrednost za Sb, ki znaša 3 mg/kg (Vrom, 2000) (tabela 2), je presežena v vseh obravnavanih vzorcih sedimenta, v obeh analiziranih frakcijah. Kritična vrednost za Sb, ki znaša 15 mg/kg (Vrom, 2000), je presežena v 2 vzorcih, v sedimentu iz zgornjega toka Kotredeščice pri Znojilah in v vzorcu sedimenta iz Orehovice, ki je bil odvzet nekoliko nad krajem Orehovica. Najnižje določene vsebnosti (med 5 in 7 mg/kg), ki pa še zmeraj presegajo mejne imisijske vrednosti za tla oz. sediment, so bile določene v sedimentih spodnjega toka Kotredeščice in v sedimentih Medije.

Analiza sedimenta potoka Kotredeščica je pokazala, da je večina sedimenta v strugi Kotredeščice med Znojilami in Zagorjem ob Savi še vedno obremenjena z As in Sb, kar prikazujeta sliki 5 in 6 ter grafi na slikah 7 in 8. Stolpci na grafih prikazujejo vsebnosti As in Sb

Tabela 4. Vsebnosti As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb in Zn (v mg/kg) v vzorcih sedimentov (frakcija <0,063 mm) Kotredešnice, Medije in Orehovice in primerjava z mediano obravnavanih elementov v potočnem sedimentu Slovenije in Evrope (Min = minimum, Max = maksimum, Md = mediana).

Table 4. Contents of As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb and Zn (in mg/kg) in sediment samples (<0.063 mm) from Kotredešnica, Medija and Orehovica and comparison to elemental median in stream sediments of Slovenia and Europe (Min = minimum, Max = maximum, Md = median).

Oznaka točke/ Sample label	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Sb	Zn
SS-KO-01	101,9	77,8	0,1	16,5	8,7	26,1	0,1	0,6	32,7	3,0	15,5	83,1
SS-KO-02	74,8	71,6	0,3	13,4	9,7	32,9	0,2	0,5	30,1	22,5	9,9	77,2
SS-KO-03	67,4	69,4	0,2	13,0	9,0	27,1	0,2	0,5	27,9	22,0	11,2	75,0
SS-KO-04	55,6	80,9	0,3	13,1	10,5	32,9	0,2	0,5	29,2	25,2	10,4	88,2
SS-KO-05	39,9	76,4	0,3	8,9	8,8	22,4	0,2	0,6	20,7	23,1	6,0	73,1
SS-KO-06	29,5	66,2	0,3	9,6	8,4	23,9	0,2	0,7	22,4	21,4	5,2	76,6
SS-KO-07	34,7	85,3	0,2	8,5	10,9	22,8	0,1	0,9	21,9	26,7	5,4	69,4
SS-KO-08	24,9	46,3	0,2	7,1	9,2	22,1	0,1	0,6	17,6	73,2	6,3	84,7
SS-KO-09	12,8	56,6	0,4	6,8	12,1	32,3	0,3	0,6	17,9	600,5	5,8	154,8
SS-KO-10	13,6	55,5	0,3	8,1	13,5	29,6	0,1	0,5	20,1	23,4	5,8	76,2
SS-KO-11	15,2	103,6	0,3	9,5	15,4	48,9	0,1	0,6	22,4	17,6	6,2	69,1
SS-KO-12	25,5	50,7	0,3	12,8	14,9	48,3	0,2	0,6	28,7	23,4	10,4	108,7
SS-KO-13	22,6	26,4	0,3	12,2	9,7	29,7	0,3	0,4	26,4	22,6	19,7	77,2
Min	12,8	26,4	0,1	6,8	8,4	21,0	0,1	0,4	17,6	3,0	5,2	69,1
Max	101,9	103,6	0,4	16,5	15,4	48,9	0,3	0,9	32,7	600,5	19,7	154,8
Md	29,5	69,4	0,3	9,5	9,7	29,6	0,2	0,6	22,4	22,6	6,2	77,2
Slovenija*	7,0						0,09				0,4	
Evropa**	6,0	86,0	/	8,0	21,0	14,0	/	/	16,0	14,0	/	60,0

* Mediana za potočni sediment Slovenije (po Sotlarju, 1995) / Median for stream sediments in Slovenia (after Sotlar, 1995)

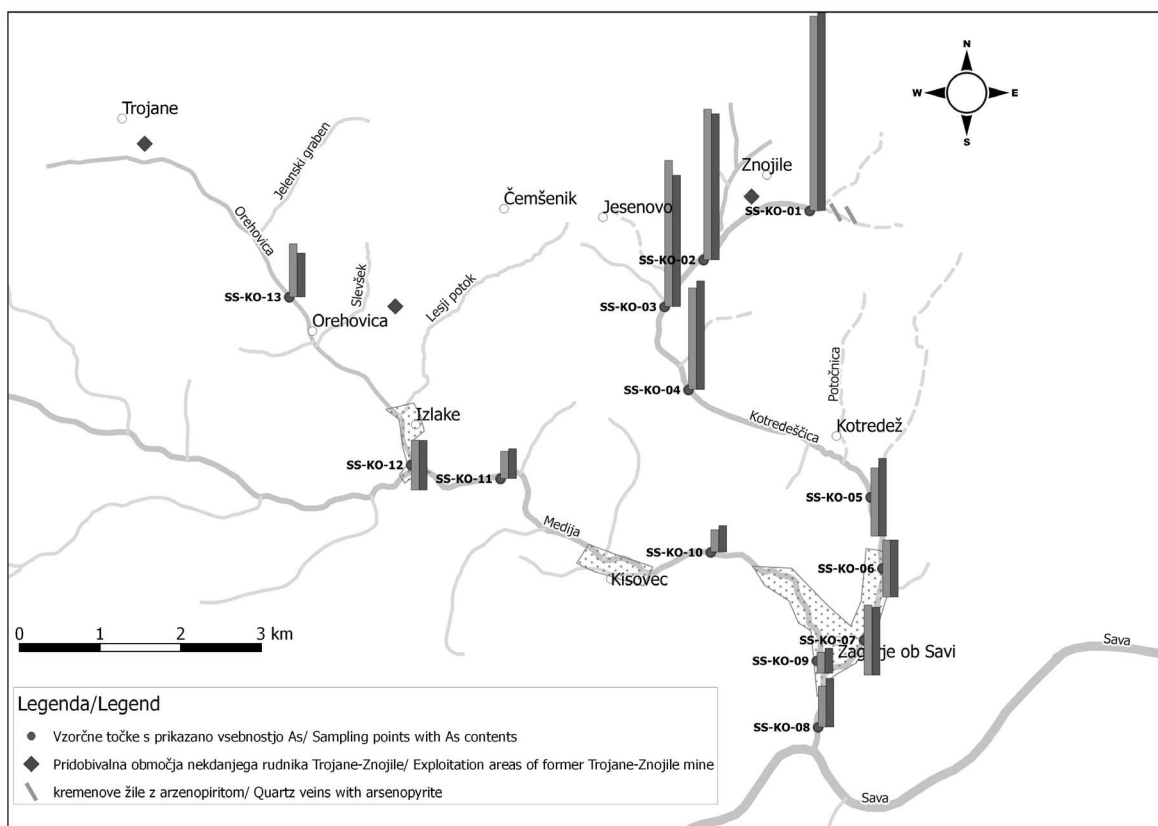
** Mediana za potočni sediment Evrope (Salminen et al., 2005) / European median for stream sediment (Salminen et al., 2005)

v sedimentih Kotredešnice (sl. 7) ter Orehovice in Medije (sl. 8). Vzorci si v grafih sledijo tako kot vzorčne točke v naravi po toku navzdol. Jasno se vidi, da so vsebnosti v sedimentih Kotredešnice in tudi Orehovice visoke. Vzrok temu so tako spiranje iz odlagališča rudarskih odpadkov kot tudi naravno oz. geogeno povišane vsebnosti obravnavanih prvin na tem območju. Na območju Znojil, nad nekdanjim rudniškim vhodom in nad lokacijo prve vzorčne točke (SS-KO-01), so pogoste večje kremenove žile z vključenim mineralom arzenopiritom, ki je tudi makroskopsko viden. O izdanku kremenovih žil z arzenopiritom na tem območju sta pisala tudi Rečnik in Daneu (2007). Spiranje tega materiala med večjimi nalivi, lahko vpliva na povišanje vsebnosti As v sedimentih Kotredešnice. Med vzorčnima točkama SS-KO-05 in SS-KO-06 leži na desnem pobočju odlagališče Ruardi, kamor so odlagali jamsko jalovino iz pridobivalnih obratov premoga in kjer se je leta 1987 sprožil plaz, kot je opisano v poglavju Premogovništvo v Zasavju.

Kljub splazitvi jalovinskega materiala ob kateri je material odnašalo tudi v strugo Kotredešnice, na lokaciji SS-KO-06, ki se nahaja pod odlagališčem, nismo zaznali povišanih vsebnosti As in Sb v sedimentih glede na višje ležečo lokacijo SS-KO-05, kar kaže na to, da odlagališče Ruardi ni imelo vpliva na povišane vsebnosti As in Sb v sedimentih.

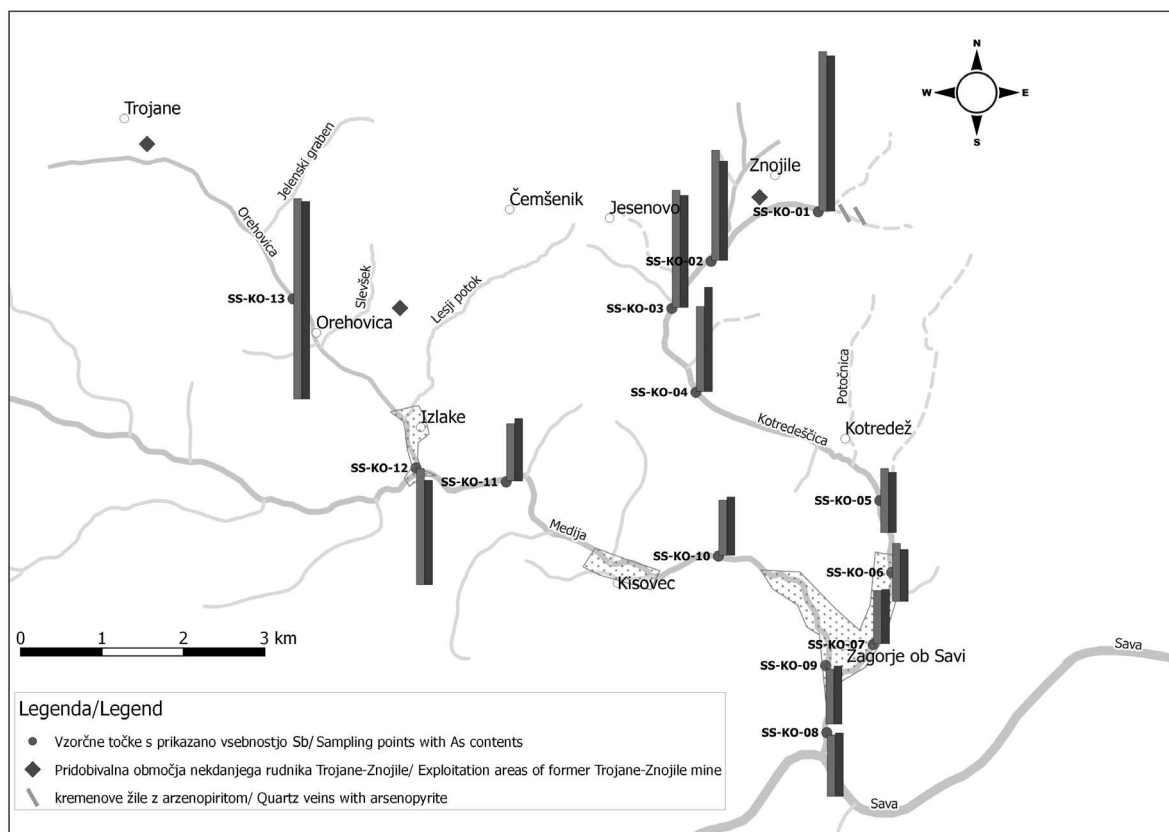
Koncentracije potencialno škodljivih elementov (PHE) v vodah

Fizikalno-kemični parametri vode, kot so pH, temperatura (T), oksidacijsko-redukcijski potencial (Eh), elektroprevodnost (EC) in količina raztopljenega kisika (DO), so osnovni indikatorji kakovosti vode. Pomembno vplivajo na obnašanje trdnih snovi v vodi, tudi tistih, ki vsebujejo PHE, ter na vsebnosti PHE v vodah. Meje vrednosti osnovnih fizikalno-kemičnih parametrov (pH, T, Eh, EC in DO) v površinskih vodah v uredbah niso posebej predpisane.



Sl. 5. Prikaz vzorčnih mest in vsebnosti arsena (As) v mg/kg v vzorcih sedimentov na vplivnem območju Kotredešice (levi stolpci prikazujejo vsebnost As v frakciji <0,125 mm, desni v frakciji <0,063 mm).

Fig. 5. A display of sampling sites and arsenic (As) contents in mg/kg in sediment samples in the influential area of Kotredešica (left bars show As content in fraction <0.125 mm, right bars in fraction <0.063 mm).



Sl. 6. Prikaz vzorčnih mest in vsebnosti antimona (Sb) v mg/kg v vzorcih sedimentov na vplivnem območju Kotredešice (levi stolpci prikazujejo vsebnost Sb v frakciji <0,125 mm, desni v frakciji <0,063 mm).

Fig. 6. A display of sampling sites and antimony (Sb) contents in mg/kg in sediment samples in the influential area of Kotredešica (left bars show As content in fraction <0.125 mm, right bars in fraction <0.063 mm).

Tabela 5 prikazuje terenske meritve osnovnih fizikalno-kemičnih parametrov vode. Temperatura vode je v času odvzema vzorcev nihala med 13,4 in 20,1 °C, pH vrednost se je gibala med 7,87 in 8,76.

Vrednosti Eh so se gibale med -43,3 in 4,6 mV. Najnižje vrednosti so bile izmerjene v Kotredeščici in Mediji, na vzorčnih mestih SS-KO-07 in SS-KO-08, najvišje pa v Orehovici (SS-KO-13). Elektroprevodnost (EC) se je gibala med 378 in

Tabela 5. Terenske meritve osnovnih fizikalno-kemičnih parametrov vode (pH, Eh, EC, DO in T) na posameznih vzorčnih mestih Kotredeščice, Medije in Orehovice.

Table 5. Field measurements of basic physico-chemical parameters of surface water (pH, Eh, EC, DO, T) at sampling locations from the Kotredeščica, Medija and Orehovica streams.

vzorec/ sample	pH	Eh (mV)	EC (μ S/cm)	DO (%)	DO (mg/l)	T (°C)
SS-KO-01	8,44	-25,4	378,4	99,6	9,7	13,4
SS-KO-02	8,57	-32,5	418,7	101,5	9,9	14,3
SS-KO-03	8,6	-34,2	432,6	100,1	9,5	15,6
SS-KO-04	8,56	-31,9	439	103,2	9,9	15,2
SS-KO-05	8,53	-31,1	463,4	100,7	9,5	16,2
SS-KO-06	8,58	-34,2	474,2	103,8	9,6	17,6
SS-KO-07	8,76	-43,3	469,7	112,1	10,1	18,8
SS-KO-08	8,74	-43,3	499,5	114,1	10,2	19,3
SS-KO-09	8,7	-41,1	541,4	110,9	9,9	19,3
SS-KO-10	8,67	-38,8	487,5	110	10,2	17,6
SS-KO-11	8,59	-34,9	468	103,2	9,4	17,9
SS-KO-12	8,17	-12,6	458,9	88,7	7,7	20,1
SS-KO-13	7,87	4,6	428	88,1	8,0	17,7

Tabela 6. Vsebnosti As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb in Zn (v μ g/l) v vodah Kotredeščice, Medije in Orehovice ter primerjava z zakonodajnimi vrednostmi.

Table 6. Contents of As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb and Zn (in μ g/l) in waters from the Kotredeščica, Medija and Orehovica and comparison with the legislation.

Vzorec/ Sample	Vodotok/ Stream	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Sb	Zn
SS-KO-01	Kotredeščica	5,65	34,0	<0,01	0,012	<0,5	<0,2	<0,2	0,1	<0,3	<0,01	12,30	<0,5
SS-KO-02	Kotredeščica	1,94	25,4	<0,01	0,017	<0,5	0,2	<0,2	0,2	<0,3	0,02	5,42	<0,5
SS-KO-03	Kotredeščica	1,76	23,3	<0,01	0,020	<0,5	<0,2	<0,2	0,2	<0,3	0,01	6,02	0,9
SS-KO-04	Kotredeščica	1,49	23,5	<0,01	0,020	<0,5	<0,2	<0,2	0,2	<0,3	<0,01	4,84	<0,5
SS-KO-05	Kotredeščica	0,85	27,8	<0,01	0,020	<0,5	0,2	<0,2	0,3	<0,3	<0,01	2,39	<0,5
SS-KO-06	Kotredeščica	1,03	26,6	<0,01	0,026	<0,5	0,3	<0,2	0,5	<0,3	<0,01	2,05	<0,5
SS-KO-07	Kotredeščica	0,99	27,9	<0,01	0,026	<0,5	0,3	<0,2	0,5	<0,3	<0,01	2,31	<0,5
SS-KO-08	Medija	0,57	44,3	<0,01	0,032	<0,5	2,2	<0,2	0,7	<0,3	0,09	1,40	0,6
SS-KO-09	Medija	0,45	44,4	<0,01	0,022	<0,5	0,7	<0,2	0,6	<0,3	0,03	1,28	1,0
SS-KO-10	Medija	0,38	37,2	<0,01	0,029	<0,5	0,5	<0,2	0,4	<0,3	<0,01	1,29	0,7
SS-KO-11	Medija	0,37	28,7	<0,01	0,023	<0,5	0,3	<0,2	0,3	<0,3	<0,01	1,38	0,6
SS-KO-12	Orehovica	0,51	15,7	<0,01	0,022	<0,5	0,2	<0,2	0,2	<0,3	<0,01	3,06	1,1
SS-KO-13	Orehovica	0,32	6,8	<0,01	0,017	<0,5	<0,2	<0,2	<0,1	<0,3	<0,01	6,88	<0,5
Naravno ozadje/ Background value (NO/BV; μ g/l) ¹		/	/	0,04	0,1	/	1,0	0,0025	/	/	/	0,6	4,2
Površinske vode/ Surface waters (NDK; μ g/l) ²		21	/	$\leq 0,45$ +NO ^a	2,8 +NO	160	73+ NO	0,07+ NO	200	34	14	30+ NO	78+ NO ^b
Odpadne vode/ Waste waters (μ g/l) ³		100	5000	25	30	500	500	5	1000	500	500	300	2000
Pravilnik o pitni vodi/ Drinking water (μ g/l) ⁴		10	/	5	/	50	200	1	/	20	10	5	/

^{1,2}Uradni list RS, 2016 (NO = naravno ozadje; NDK = največja dovoljena koncentracija);

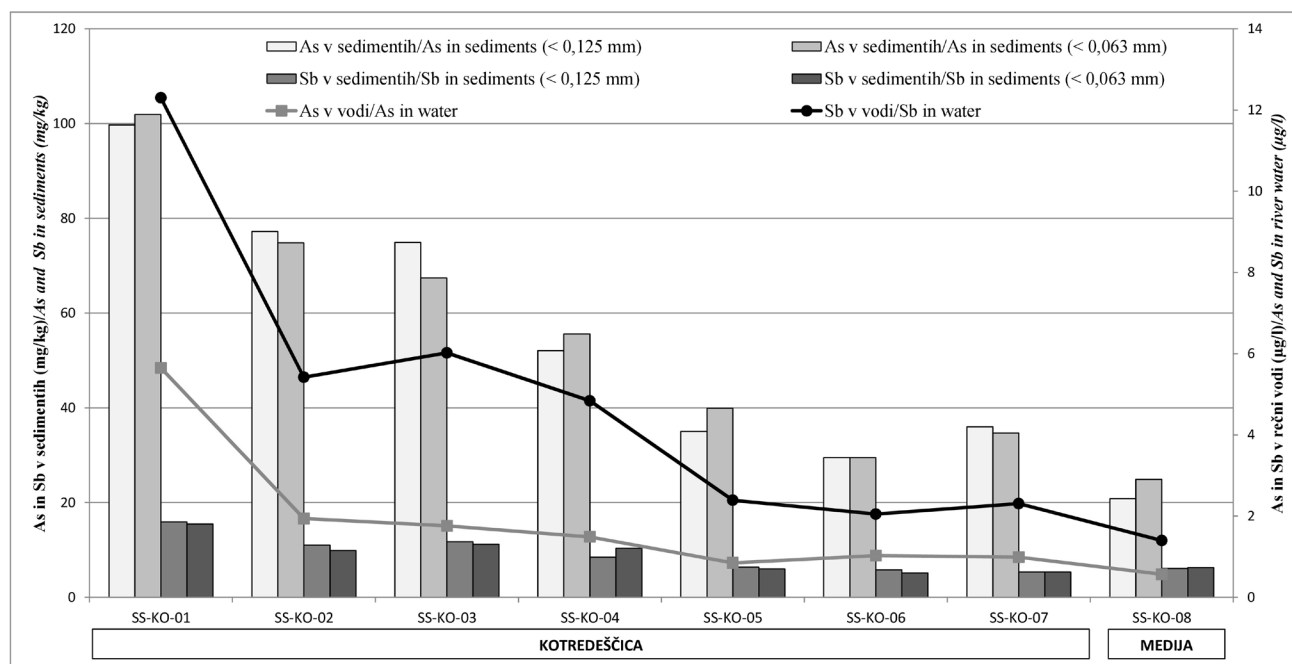
³Uradni list RS, 2015;

⁴Uradni list RS, 2017^a (velja za vode s trdoto < 40 mg/l CaCO₃; ^bvelja za vode s trdoto < 50 mg/l CaCO₃);

^{1,2}Official Gazette RS, 2016 (BV = background value; MPL = maximum permissible level);

³Official Gazette RS, 2015;

⁴Official Gazette RS, 2017 (^a applies to water hardness < 40 mg/l CaCO₃; ^b applies to water hardness < 50 mg/l CaCO₃).



Sl. 7. As in Sb v sedimentih ter vodi na vzorčnih mestih Kotredeščice in Medije.

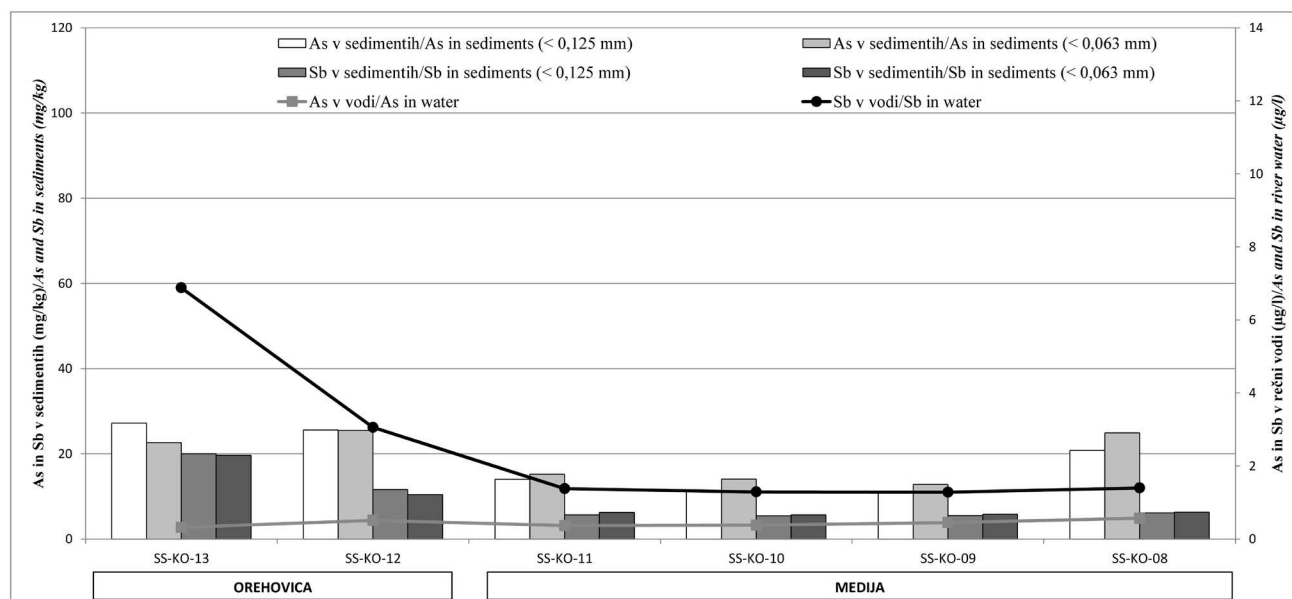
Fig. 7. As and Sb in sediments and water from Kotredeščica and Medija.

541 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Najnižja vrednost je bila izmerjena v Kotredeščici (SS-KO-01), najvišja pa v Mediji (SS-KO-09). Koncentracije v vodi raztopljenega kisika (DO) so se gibale med 7,7 in 10,2 mg/l. Najnižje so bile v Orehovici (SS-KO-12), najvišje pa v Mediji (SS-KO-08 in SS-KO-10).

Glede na izmerjene vrednosti parametrov pH, Eh in DO je okolje v vodah Kotredeščice, Medije in Orehovice nevtravno do rahlo bazično in relativno dobro prezračeno. V takih pogojih so ne-sulfidne PHE vsebujoče oblike vezave (karbonati, oksidi in hidroksidi), večinoma stabilne,

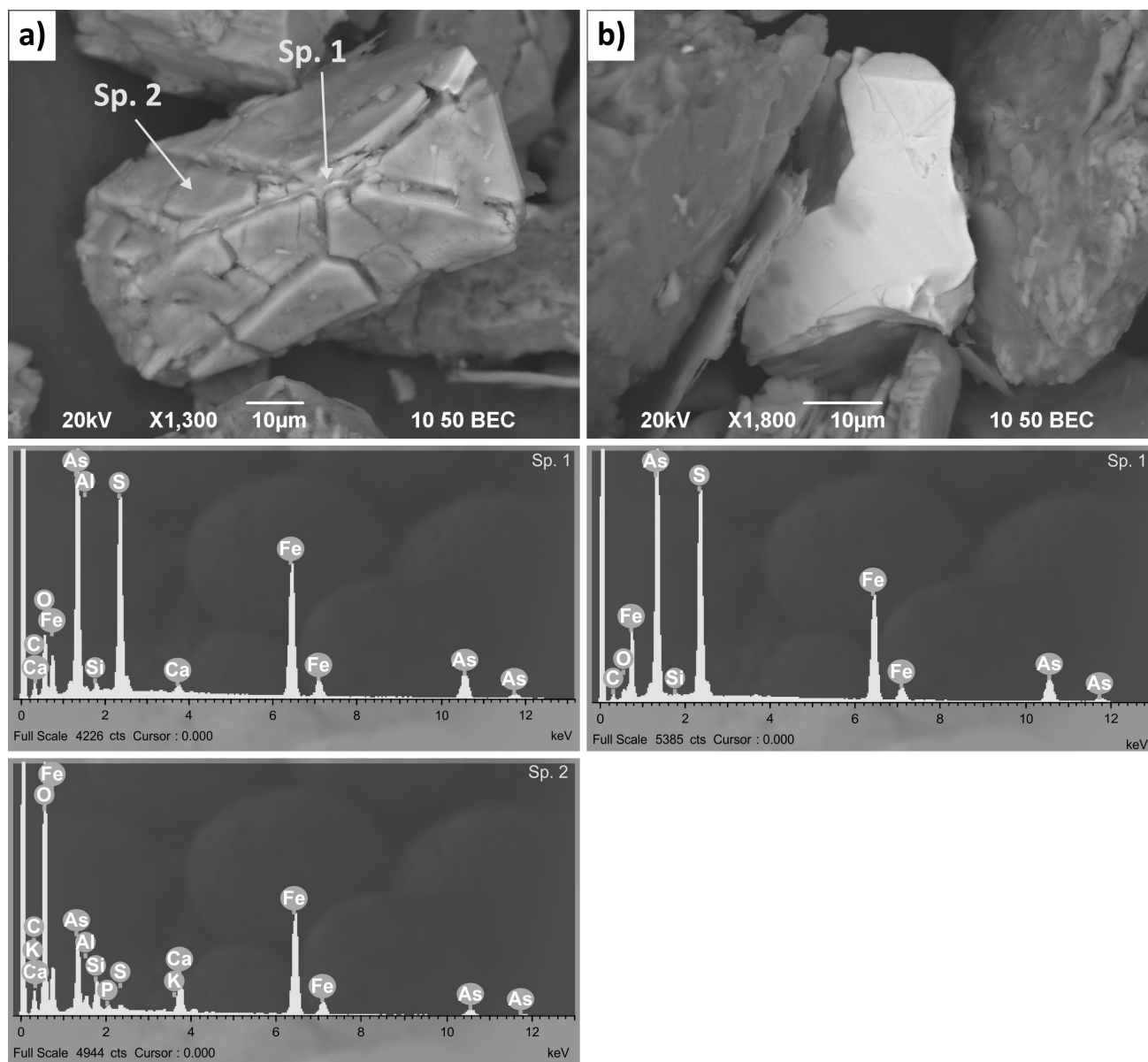
medtem ko so sulfidi manj stabilni, zaradi česar se lahko del PHE iz sulfidov izloči v vodo.

Vsebnosti 12 potencialno škodljivih elementov (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb in Zn) v obravnavanih vzorcih voda so podani v tabeli 6. Za vrednotenje vod na obravnavanih vzorčnih lokacijah smo uporabili mejne vrednosti, določene z Uredbo o stanju površinskih voda (Uradni list RS, 2016), Uredbo o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda v vode in javno kanalizacijo (Uradni list RS, 2015 – iztok voda v naravni sprejemnik) ter kot najstrožji



Sl. 8. As in Sb v sedimentih ter vodi na vzorčnih mestih Orehovice in Medije.

Fig. 8. As and Sb in sediments and water from Orehovica and Medija.



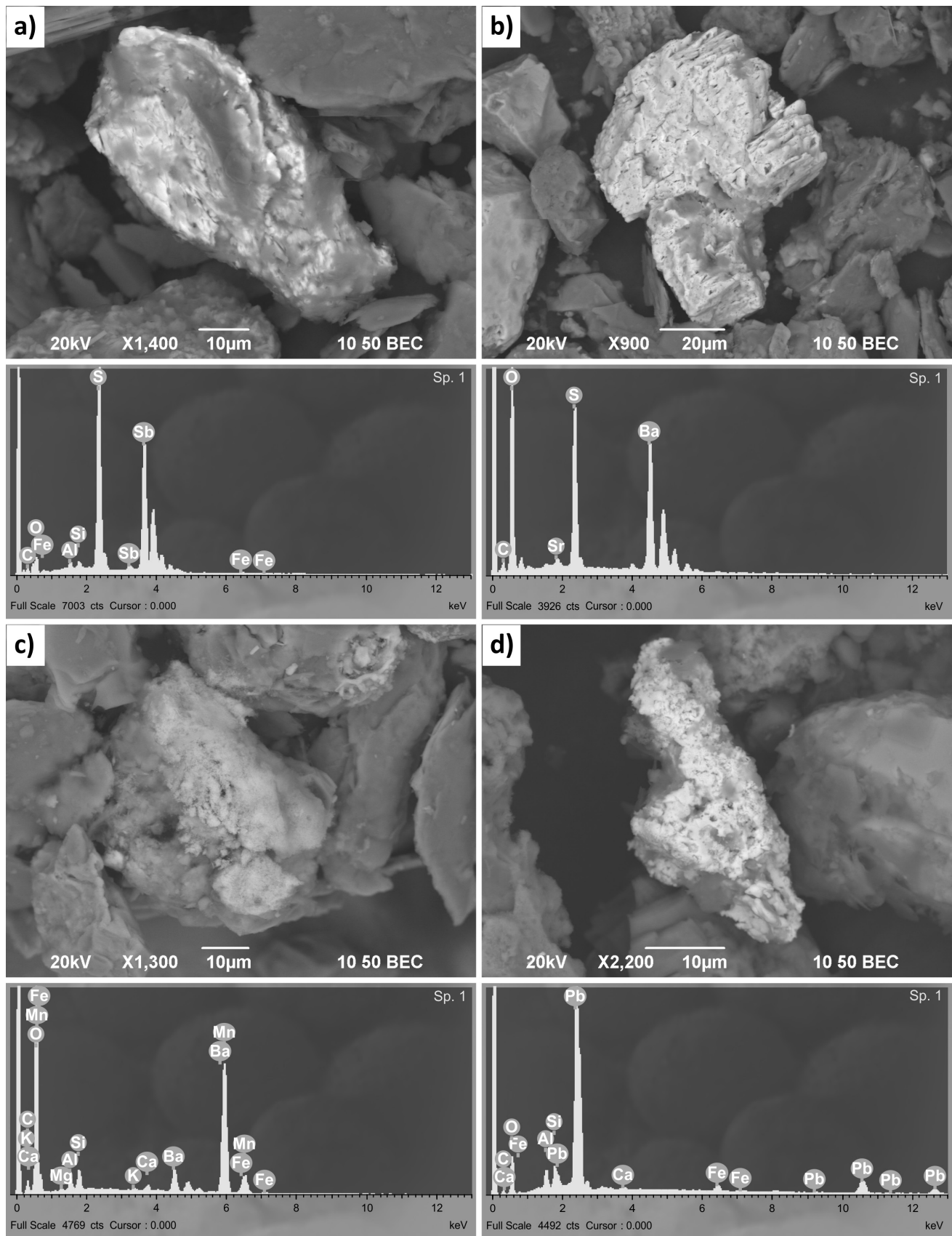
Sl. 9. SEM posnetki in EDS spektri trdnih oblik PHE v težki frakciji sedimentov: a) železov oksihidroksi sulfat z As; b) arsenopirit.

Fig. 9. SEM images and EDS spectra of solid PHE-bearing phases in heavy fraction of sediments: a) iron oxyhydroxy sulphate with As; b) arsenopyrite.

kriterij vrednotenja vod, Pravilnik o pitni vodi (Uradni list RS, 2017). V tabeli 6 so spodaj navedene vrednosti naravnega ozadja (NO), najvišje dovoljene koncentracije za površinske in odpadne vode ter najvišje dovoljene koncentracije za pitno vodo. Vsebnost kadmija (Cd) je v normativu za površinske vode odvisna od trdote vode, ki je razdeljena v pet razredov (r.1 = razred 1: $<40 \text{ mg CaCO}_3/\text{l}$, r.2 = razred 2: $40 \text{ do } <50 \text{ mg CaCO}_3/\text{l}$, r.3 = razred 3: $50 \text{ do } <100 \text{ mg CaCO}_3/\text{l}$, r.4 = razred 4: $100 \text{ do } <200 \text{ mg CaCO}_3/\text{l}$ in r.5 = razred 5: $\geq 200 \text{ mg CaCO}_3/\text{l}$). Ravno tako je od trdote vode odvisna vrednost cinka (Zn) in je razdeljena v tri razrede: razred e ($<50 \text{ mg CaCO}_3/\text{l}$), razred f ($50 \text{ do } <100 \text{ mg CaCO}_3/\text{l}$) in razred g ($\geq 100 \text{ mg CaCO}_3/\text{l}$). Glede na meritve terenskih parametrov in geo-

loško sestavo smo privzeli, da je trdota vode v obravnavanih vzorcih za $\text{Cd } <40 \text{ mg CaCO}_3/\text{l}$, s čimer je normativ za $\text{Cd } \leq 0,45 + \text{NO } \mu\text{g/l}$ ter za $\text{Zn } <50 \text{ mg CaCO}_3/\text{l}$, s čimer je normativ za $\text{Zn } 78 + \text{NO } \mu\text{g/l}$.

Vsebnosti PHE v obravnavanih vzorcih ne presegajo normativov za površinske vode. Analizirane vsebnosti As v vodi znašajo med $0,32$ in $5,65 \mu\text{g/l}$, z mediano $0,85 \mu\text{g/l}$ in ne presegajo normativa za pitne vode ($10 \mu\text{g/l}$) na nobeni vzorčni lokaciji. Koncentracije As so najvišje v zgornjem toku Kotredeščice in upadajo dolvodno do izliva v Medijo, kjer koncentracije ne presegajo $1 \mu\text{g/l}$. Tudi v vzorcih iz Orehovice so vsebnosti As $<1 \mu\text{g/l}$. Vsebnosti As v vodi so najvišje na tistih lokacijah, kjer so povišane tudi vsebnosti



Sl. 10. SEM posnetki in EDS spektri trdnih oblik PHE v težki frakciji sedimentov: a) antimonit; b) barit; c) psilomelan; d) svinčev karbonat/oksid.

Fig. 10. SEM images and EDS spectra of solid PHE-bearing phases in heavy fraction of sediments: a) antimonite; b) barite; c) psilomelane; d) lead carbonate/oxide.

As v sedimentih, to je na lokacijah od SS-KO-01 do SS-KO-07, oziroma na vzorčnih lokacijah v potoku Kotredeščica. Zaznati je tudi rahlo povišanje koncentracije As v točki SS-KO-06, ki se nahaja pod odlagališčem jamske jalovine Ruardi, kar kaže na morebiten vpliv spiranja in raztapljanja jalovinskega materiala oz. splazitve le-tega, na povišane koncentracije As v vodah, vendar je ta vpliv zelo majhen. Vsebnosti Sb nihajo med 1,28 in 12,3 µg/l, mediana je 2,39 µg/l. Koncentracije Sb so prav tako najvišje v zgornjem toku Kotredeščice in upadajo do izliva v Medijo. Vsebnosti Sb so povišane tudi v vzorcih iz Orehovice, najnižje ugotovljene vsebnosti pa so v vzorcih iz Medije, vendar so na vseh vzorčnih lokacijah povišane glede na naravno ozadje (0,6 µg/l). Vsebnosti Sb presegajo normativ za pitne vode (5 µg/l) na 4 vzorčnih mestih, in sicer v 3 vzorcih iz Kotredeščice (SS-KO-01, SS-KO-02 in SS-KO-03) in v 1 vzorcu iz Orehovice (SS-KO-13). Na vseh teh lokacijah so povišane tudi vsebnosti Sb v sedimentih (kritična vsebnost 15 mg/kg presežena na lokacijah SS-KO-01 in SS-KO-13). Zanimivo je, da je v primerjavi z vsebnostjo As v vodah in sedimentih, vsebnost Sb v vodah relativno povišana glede na vsebnost Sb v sedimentih, predvsem v zgornjem toku Kotredeščice in v Orehovici (sl. 7 in 8), kar kaže na relativno dobro raztapljanje trdnih pojavnih oblik Sb v vodi ali na morebiten drug vir Sb v vodi.

Trdne pojavne oblike potencialno škodljivih elementov (PHE) v sedimentih

S SEM/EDS analizo smo v dveh vzorcih težke frakcije sedimentov ugotovili različne trdne oblike potencialno škodljivih elementov (PHE), predvsem As, Sb, Ba, Pb in Cu. As se večinoma pojavlja v obliki železovih oksihidroksi sulfatov z manjšimi vsebnostmi As (sl. 9a) in v manjši meri kot mineral arzenopirit (sl. 9b). Zrna železovih oksihidroksi sulfatov z As so velikosti med 60 µm in 70 µm in imajo na površini izrazite izsušitvene razpoke, ki so posledica oksidacije prvotnih železovih sulfidov, iz katerih so nastali. V nekaterih zrnih je ohranjeno jedro prvotnega arzenopirita (sl. 9a, sp. 1), ki postopoma prehaja preko železovih oksihidroksi sulfatov z As v železove oksihidrokside z As (sl. 9a, sp. 2). Železovi oksihidroksidi in železovi oksihidroksi sulfati so lovilci PHE, ki pa predstavljajo izmenljivo frakcijo in se zato ob spremembi naravnih pogojev lahko sprostijo nazaj v vodno okolje. Arzenopirit se pojavlja kot ostrorobi odlomki velikosti okrog 40 µm. Sb je vezan v nekoliko porozna mineralna zrna antimonita (sl. 10a) velikosti okoli 70 µm,

sestavljena iz drobnih kristalov v združbi s svinčevim karbonatom/oksidom. Trdne pojavne oblike Ba zajemajo minerala barit (sl. 10b) in psilomelan (sl. 10c). Zrna barita, velikosti okrog 73 µm, so zelo porozna in tudi korodirana ter vsebujejo manjše vsebnosti Sr. Psilomelan pa tvori okrog 50 µm velike porozne agregate in prevleke iz zelo drobnih kristalov na površini drugih mineralov. Pb se pojavlja kot okoli 20 µm velika porozna polikristalna zrna svinčevih karbonatov/oksidov (sl. 10d). Cu je vezan v železove oksihidroksi sulfate z manjšimi vsebnostmi Cu, ki tvorijo okrog 50 µm velika zrna z izsušitvenimi razpokami.

Arzenopirit in Fe-oksihidroksi sulfati z As in Cu v danih pogojih v vodah niso obstojni zato postopoma prehajajo v stabilne Fe-oksihidrokside, pri čemer se As in Cu sproščata v vodno okolje. Prav tako ni stabilen antimonit. Svinčevi karbonati/oksidi, barit in psilomelan so v danih pogojih relativno stabilni. Poroznost in razpokanost povečuje specifično površino mineralov in faz zato so pri spremembi naravnih pogojev (pH, Eh) lahko podvrženi raztapljanju.

Delce z As, Sb, Ba in Cu smo določili le v vzorcu iz zgornjega toka Kotredeščice (SS-KO-01), delci s Pb pa se pojavljajo tudi v vzorcu iz osrednjega toka Orehovice (SS-KO-13). Količine trdnih delcev s PHE v obeh vzorcih so majhne in skupaj zavzemajo do največ 2,5 % vzorca.

Zaključki

Analiza sedimentov potokov Kotredeščica, Orehovica in Medija, na območju med Znojilami, Zagorjem ob Savi in Trojanami, je pokazala, da je sediment v strugi Kotredeščice med Znojilami in Zagorjem ob Savi ter v strugi Orehovice obremenjen z As in Sb, medtem ko so vsebnosti teh elementov v sedimentih struge Medije nižje. Kritična vrednost za As je presežena v 4 vzorcih sedimenta iz potoka Kotredeščica med Znojilami in krajem Rove. Kritična vrednost za Sb je presežena v 2 vzorcih, v vzorcu sedimenta iz Kotredeščice pri kraju Znojile ter v vzorcu sedimenta iz Orehovice v bližini kraja Orehovica. Vzrok povišanim vsebnostim As in Sb v sedimentih Kotredeščice so tako spiranje iz odlagališča rudarskih odpadkov, kot tudi naravno oz. geogeno povišane vsebnosti na tem območju, predvsem As. V sedimentu so namreč prisotni predvsem nestabilni rudni sulfidni minerali in sekundarni minerali, ki so nastali s preperevanjem rudnih mineralov. Domnevamo, da je vzrok za povišane vsebnosti As in Sb v strugi Orehovice prav tako spiranje materiala iz odlagališča rudarskih odpadkov iz nahajališča pod Trojanami.

Za potrditev te domneve bi bilo potrebno odvzeti še dodatne vzorce iz struge potoka Orehovica, bližje samemu nahajališču. V vzorcih vode vsebnosti As ne presegajo normativov za površinske vode. Vsebnosti Sb v vzorcih vode so povišane v zgornjem toku Kotredeščice in upadajo do izliva v Medijo. Vsebnosti Sb so povišane tudi v vzorcih iz Orehovice. Vsebnosti Sb presegajo normativ za pitne vode na 4 vzorčnih mestih, in sicer v 3 vzorcih iz Kotredeščice in v 1 vzorcu iz Orehovice. Glede na predhodne podatke iz literature in glede na naše ugotovitve domnevamo, da premogovništvo ni znatno vplivalo na povišane vsebnosti As in Sb v sedimentih in vodah na raziskovanem območju.

Zahvala

Raziskavo je financiralo Ministrstvo za infrastrukturo, DE-Sektor za energetiko in rudarstvo in Javna agencija za raziskovalno dejavnost v okviru Raziskovalnih programov P1-0020 in P1-0025, ki se izvajata na Geološkem zavodu Slovenije.

Viri in literatura

- Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W. & Nichols, M. C. 2009: The handbook of mineralogy. Mineralogical Society of America, Chantilly, VA. Internet: <http://www.handbookofmineralogy.org/> (6.12.2017)
- Barthelmy, D. 2010: The mineralogy database. Internet: <http://webmineral.com/> (6.12.2017)
- Buser, S. 2009: Geološka karta Slovenije 1:250.000. Geološki zavod Slovenije, Ljubljana.
- Cegnar, T., Dolinar, M., Gjerek, M., Koleša, T., Logar, M., Murovec, M., Paradiž, B., Faganeli Pucer, J., Rode, B., Rus, M., Turšič, J., Žabkar, R., Kušec, A., Otorepec, P., Uršič, A. & Uršič, S. 2016: Kakovost zraka v Sloveniji v letu 2015. Ministrstvo za okolje in prostor, Agencija Republike Slovenije za okolje, Ljubljana: 123p.
- Duhovnik, J. 1946: Poročilo o geološkem ogledu nahajališč antimonita pri Zagorju in Trojanah. Poročilo. Ljubljana, Geološki zavod Slovenije.
- ERICo, 2010: Poročilo o stanju okolja v Občini Zagorje ob Savi. Poročilo. ERICo Velenje, Inštitut za ekološke raziskave d.o.o.: 119 p.
- Germovšek, C., Vozelj D., Tovšak R. & Grad K. 1949: Poročilo o podrobnem geološkem kartiranju produktivnega ozemlja, med Trojanami in Znojilami. Poročilo. Ljubljana, Geološki zavod Slovenije: 35 p.
- Gosar, M. & Šajn, R. 2005: Arsenic in the environment: enrichments in the Slovenian soils (Arzen v okolju: vsebnosti v tleh na nekaterih območjih Slovenije). *Geologija*, 48/2: 253-262, doi: <https://doi.org/10.5475/geologija.2005.021>.
- Grabner, B., Ribarič-Lasnik, C., Žerodnik, N. & Kos, M. 2012: Posnetek stanja in izdelava predloga sanacije onesnaženosti kmetijskih tal v dolini Kotredeščice – Končno poročilo. Celje: Inštitut za okolje in prostor: 35 p.
- Grafenauer, S. 1964: Najdišča antimonita v Sloveniji. *Rudarsko-metalurški zbornik*, 3: 257-269.
- Herlec, U. & Žorž, M. 2006: Antimonit med Trojanami in Znojilami. *Scopolia*, Supl. 3: 68-72. Internet: http://www.zobodat.at/pdf/Scopolia_Suppl_3_0068-0072.pdf (9.1.2018).
- Ivanoš, J., Baskar, M., Babič, M., Rep, P. & Lapajne, S. 2012: Preiskave tal na poplavnih območjih doline Kotredeščice-Poročilo. Zavod za zdravstveno varstvo Maribor, Maribor: 20 p.
- Juričič, M., Perharič, L., Čakš, T., Zupan, M., Kralj, L., Gorenc, S., Lajovic, J., Erčulj, V. & Tič, I. 2013: Izpostavljenost prebivalcev občine Zagorje ob Savi okoljskim onesnažilom – težkim kovinam v tleh in živilih rastlinskega izvora: poročilo. Ljubljana: Zavod za zdravstveno varstvo.
- Klabus, A. 1995: Neurje 28. in 29. junija 1994 v Zasavju. *Ujma* 9: 24-27. Internet: http://www.sos112.si/slo/tdocs/ujma/1995/24_27.pdf
- Kočevar, H. 2000: Vpliv pepela z odlagališča TE Trbovlje na tla in rastline. Influence of ash from ash repository pile of Trbovlje coal fired plant on soil and plants. *RMZ – Materials and geoenvironment*, 47/3-4: 255-266.
- Kugonič, N. 1998: Posnetek stanja onesnaženosti tal in rastlinskega materiala na območju Zagorje ob Savi. Poročilo. ERICo, Velenje: 55 p.
- Kuščer, D. 1967: Zagorski terciar. *Geologija*, 10: 5-85.
- Kuščer, D., Sovine, I., Vidic, F. & Vidmar, S. 1988: Plaz v Zagorju vzroki in posledice. *Ujma*, 2: 20-29.
- Markič, M. 2017: High arsenic (As) content in coals from Neogene deposits of the Pannonian Basin in Slovenia. = Visoka vsebnost arzena (As) v premogih iz neogenskih plasti Panonskega bazena na območju Slovenije. *Geologija*, 60/2: 173-180, doi: <https://doi.org/10.5474/geologija.2017.012>.
- Markič, M. & Brenčič, M. 2014: High arsenic (As) content in the Upper Miocene coal matter from TER-1/03 borehole (Terbegovci

- Sveti Jurij ob Ščavnici, NE Slovenia) = Visoka vsebnost arzena (As) v drobcih zgor-njemiocenskega premoga iz vrtine TER-1/03 (Terbegovci – Sveti Jurij ob Ščavnici, SV Slovenija). *Geologija*, 57/1: 15-26, doi: <https://doi.org/10.5474/geologija.2014.002>.
- Markič, M., Uhan, J. & Jelen, B. 1993: Litološke, geokemične in paleobotanične značilnosti zasavske premogovne plasti v profilih Neža in Lopata. *Rudar.-metal.* 33. skok čez kožo - povzetki predavanj, Ljubljana: 2-4.
- Mlakar, I. 1983: Metalogenetske študije za ob-močje Slovenije (3. faza). *Geološki zavod Ljubljana*: 174 p.
- Nriagu, O. J. 1989: Natural versus anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. In: Pacyna, J.M. & Ottar, B. (ur.): *Control and Fate of Atmospheric Trace Metals*. NATO ASI Series, 268, Dordrecht, Boston, London, Kluwer Academic Publishers: 3-13.
- Perharič, L. 2013: Arzen v dolini Kotredeščice. Ocena tveganja za zdravje ljudi. Ljubljana, Inštitut za varovanje zdravja Republike Slovenije: 16 p.
- Perharič, L., Martinčič, M., Uršič, S., Kukec, A., Zadnik, V., Mazej, D., Šlejkovec, Z., Šter M., France-Štiglic, A. & Eržen, I. 2017: Poglobljena ocena tveganja za zdravje otrok zaradi izpostavljenosti arzenu v občini Zagorje ob Savi. Ljubljana, Nacionalni inštitut za javno zdravje: 98 str. Internet: <http://www.nijz.si/> (4.1.2018)
- Pirc, S. & Žuža, T. 1989: Sledne prvine v pre-mogih v SR Sloveniji. *Rudarsko-metalurški zbornik*, 36/2: 161-172.
- Pavšič, J. & Horvat, A. 2009: Eocen, oligocen in miocen v osrednji in vzhodni Sloveniji. In: Pleničar, M., Ogorelec, B. & Novak, M. (eds.): *Geologija Slovenije = The Geology of Slovenia*. Geološki zavod Slovenije, Ljubljana: 385-387.
- Placer, L. 1999: Structural meaning of the Sava folds (Strukturni pomen Posavskih gub). *Geologija*, 41: 191-221, doi: <https://doi.org/10.5474/geologija.1998.012>.
- Premru, U. 1983: Tolmač za list Ljubljana. Osnovna geološka karta SFRJ 1 : 100 000. Zvezni geološki zavod Beograd: 75 p.
- Rečnik, A. & Daneu, N. 2007: Kristali kremenca in arzenopirita z Znojil pri Trojanah. In: Rečnik A. (ed.): *Nahajališča mineralov v Sloveniji*. Ljubljana: 140-151.
- Ribarič-Lasnik, C., Pačnik, L., Savinek, K., Poličnik, H., Bienelli-Kalpič, A., Plut, D., Bole, M., Kugonič, N., Beričnik-Vrbovšek, J., Al Sayegh-Petkovšek, S., Pokorny, B., Glasenčnik, E., Pavšek, Z. & Kopušar, N. 2001: Onesnaženost okolja in naravni viri kot dejav-niki razvoja v Zasavski regiji modelni pristop: končno poročilo. ERICo, Velenje: 140 p.
- ROTS, 1999: Projekt Raziskave onesnaženosti tal Slovenije v letu 1999. Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agrono-mijo, Center za pedologijo in varstvo okolja. Internet: <http://soil.bf.uni-lj.si/rots/index.php?page=rots/proj> (4.1.2018).
- Rozina, R. 2005: Zadnji šiht: 250 let rudnika Zagorja. Zagorje: Regionalni center za razvoj: 119 p.
- Salminen, R., Batista, M.J., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., De Vos, W., Duris, M., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Halamić, J., Heitzmann, P., Lima, A., Jordan, G., Klaver, G., Klein, P., Lis, J., Locutura, J., Marsina, K., Mazreku, A., O'Connor, P.J., Olsson, S.A., Ottesen, R., Petersell, V., Plant, J.A., Reeder, S., Salpeteur, I., Sandström, H., Siewers, U., Steenfelt, A., Tarvainen, T. 2005: *Geochemical Atlas of Europe, Part 1, Background Information, Methodology and Maps*. Geological Survey of Finland, Espoo: 1-525.
- Sotlar, K. 1995: Potočni sediment kot vzorčno sredstvo za izdelavo geokemične karte Slovenije, diplomsko delo. Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo: 1-114.
- Šajn, R. & Gosar, M. 2003: Primerjava določitve vsebnosti kemičnih prvin v tleh in podstreš-nem prahu po pripravi z različnima kislinski-ma postopkoma. *Geologija*, 46/2: 273-280, doi: <https://doi.org/10.5474/geologija.2003.024>.
- Šlejkovec, Z. & Kanduč, T. 2005: Unexpected arsenic compounds in low-rank coals. *Environmental Science & Technology*, 39: 3450-3454.
- Uhan, J. 1991: Geokemične značilnosti premogove plasti v trboveljsko-ojstrški strukturni enoti. Magistrsko delo, Univerza v Ljubljani: 90 p.
- Uhan, J. 1993: Geokemična tipomorfnost zasa-vskega premoga. *Rudarsko-metalurški zbor-nik*, 40: 45-58.
- Uhan, J. 1996: Metodološki prispevek h geo-kemični razčlenitvi premogovih plasti = Methodological contribution to geochemical subdivision of coal seams. *Geologija*, 37/38 (1994/95): 305-319.
- Uradni list RS 2004: Uredba o mejnih, opozoril-nih in kritičnih imisijskih vrednostih nevar-nih snovi v tleh. Uradni list RS, št. 68/96 in 41/04 – ZVO-1.

- Uradni list RS 2015: Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda v vode in javno kanalizacijo. Uradni list RS, št. 64/12, 64/14 in 98/15.
- Uradni list RS 2016: Uredba o stanju površinskih voda. Uradni list RS, št. 14/09, 98/10, 96/13 in 24/16.
- Uradni list RS 2017: Pravilnik o pitni vodi. Uradni list RS, št. 19/04, 35/04, 26/06, 92/06, 25/09, 74/15 in 51/17.
- Uršič, A., Bošnjak, K., Zagajšek, A., Gobec, M. & Goličnik, B. 2011: Analiza vzorcev tal in pitne vode na prisotnost arzena: Poročilo.
- Vrom, 2000: Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milie = The Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment. Dutch Target and Intervention Values, (the New Dutch List). Internet: https://www.esdat.net/Environmental%20Standards/Dutch/annexS_I2000Dutch%20Environmental%20Standards.pdf (19.9.2017)
- Vudrag, M. 2008: Od podrobnejše analize okolja in zdravja v zasavski regiji do odpravljanja razlik v zdravju. Elaborat »Zdravje za Zasavje«. Zavod za zdravstveno varstvo Ljubljana: 52 p.
- Zupan, M., Grčman, H. & Lobnik, F. 2008: Raziskave onesnaženosti tal Slovenije - ROTS. Agencija RS za okolje, Ljubljana: 68 p.
- ZZV (Zavod za zdravstveno varstvo) 2012: Rezultati vzorčenja vrtnin v Zasavju.