

Zvrsti živega srebra v tleh in podstrešnem prahu na Idrijskem

Mercury speciation in soils and attic dust in the Idrija area

Mateja GOSAR¹, Robert ŠAJN¹ & Harald BIESTER²

¹ Geološki zavod Slovenije, Dimičeva 14, 1000 Ljubljana, mateja.gosar@geo-zs.si, robert.sajn@geo-zs.si

² Institute of Environmental Geochemistry, INF 236, D-69020 Heidelberg, Germany, hbiester@ugc.uni-heidelberg.de

Ključne besede: zvrsti živega srebra, Hg piroliza, Idrija, tla, podstrešni prah, onesnaženje, geokemija

Key words: mercury speciation, Hg pyrolysis, Idrija, soil, attic dust, pollution, geochemistry

Kratka vsebina

V vzorcih tal in podstrešnega prahu z območja Idrije in okolice (51 km²) smo določili vrste vezave živega srebra s temperaturno nadzorovano Hg pirolizo. Metoda temelji na dejstvu, da se različno vezano živo srebro ob segrevanju sprosti pri različnih, za vrsto vezave značilnih temperaturah. V obravnavanih vzorcih se je živo srebro sprostilo na temperaturi od 140 do 420 °C v dveh temperaturnih območjih. Pri nižji temperaturi (200–240 °C) se sprosti živo srebro, vezano na komponente osnove, pri višji temperaturi (250 do 350 °C) pa živo srebro, vezano v cinabaritu. Prostorska porazdelitev teh dveh oblik kaže, da v bližini topilnice in na območjih starih rudniških odvalov prevladuje živo srebro, vezano v cinabaritu. Povsod drugje pa je večina živega srebra vezana na komponente osnove.

Abstract

Speciation of mercury in soils and attic dust in Idrija and its surroundings was studied by means of pyrolysis technique. The results show that soil and attic dust have similar course of Hg release. The samples show double peak curves with first maximum between 200 °C and 250 °C and a second one between 250 and 350 °C. The first peak (200–250 °C) indicates non-cinnabar Hg compounds. Compared to the standard Hg compounds curves and that of humic acid bound Hg of the forest soil sample, it is most reasonable that this peak represents Hg bound or sorbed to matrix components. The second peak, which occurs in the higher temperature range, indicates the presence of cinnabar. In areas close to the mine or tailings Hg occurs predominantly as cinnabar. In more distant areas, Hg is mainly bound to matrix components.

Uvod

Na območju Idrije in bližnje okolice smo raziskovali vpliv 500-letnega rudarjenja in naravnih danosti na stanje obremenjenosti okolja z živim srebrom. Z vzorčenjem smo

zajeli 51 km² (69 vzorcev tal in 65 vzorcev podstrešnega prahu). Prostorska porazdelitev celotnega živega srebra v podstrešnem prahu in tleh je zelo odvisna od morfologije ozemlja (Gosar & Šajn, 2001). Ker sta strupenost in mobilnost živega srebra v prvi vrsti odvisni

od vrste vezave, je za oceno nevarnosti za okolje poleg celotne vsebnosti pomembno tudi poznavanje zvrsti, v katerih je živo srebro navzoče (Biester, 1994). V sodelovanju z Inštitutom za geokemijo okolja Univerze v Heidelbergu v Nemčiji smo v raziskavo vključili določitev vrste vezave živega srebra v tleh in podstrešnem prahu s pomočjo temperaturno nadzorovane pirolize.

Metoda

Določitev vrste vezave živega srebra v trdnih fazah s temperaturno nadzorovano pirolizo temelji na termičnem razpadu ali desorpciji živosrebrovih spojin pri različnih temperaturah in kontinuiranem merjenju sproščenega hlapnega Hg^0 (Biester, 1994). Metoda temelji na dejstvu, da se različno vezano živo srebro ob segrevanju sprosti pri različnih, za vrsto vezave značilnih temperaturah (Biester & Scholz, 1995). Pri temperaturno nadzorovani pirolizi vzorec zvezno segrevamo. To povzroči razpad vezi živega srebra z različnimi komponentami oziroma tako imenovano termično desorpcijo živega srebra. Pri tem merimo živo srebro, ki se sprosti v elementarni obliki. Da lahko opišemo temperaturno odvisnost nastajanja prostega živega srebra, zvezno spremljamo koncentracijo nastalega živega srebra in temperaturo v napravi (Biester, 1994).

Meritve pirolize so bile izvedene s pravico, ki vsebuje posodico za vzorec, ki je vstavljena v električni grelec in je direktno vezana na greto kremenovo kiveto za določanje Hg . Enota za pirolizo je vključena v merilno enoto atomske absorpcijske spektrometrije. Vzorci so bili zvezno segrevani s hitrostjo $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{sek}$, ob pretoku nosilnega plina (N_2) $300\text{ ml}/\text{min}$. Vse nastale Hg komponente so bile spremenjene v Hg^0 s termično redukcijo ob prehodu skozi greto stekleno kiveto ($800\text{ }^{\circ}\text{C}$) in zvezno merjene z AAS. Sproščeno živo srebro in temperatura sta simultano spremljana z osebnim računalnikom. Rezultati meritev temperaturno nadzorovane pirolize so diagrami, ki prikazujejo nastali Hg^0 v odvisnosti od temperature in jih imenujemo krivulje Hg desorpcije. Za meritve smo vzeli od $1\text{--}70\text{ mg}$ svežega vzorca, odvisno od vsebnosti celotnega živega srebra v vzorcu (Biester & Nehrke, 1997.)

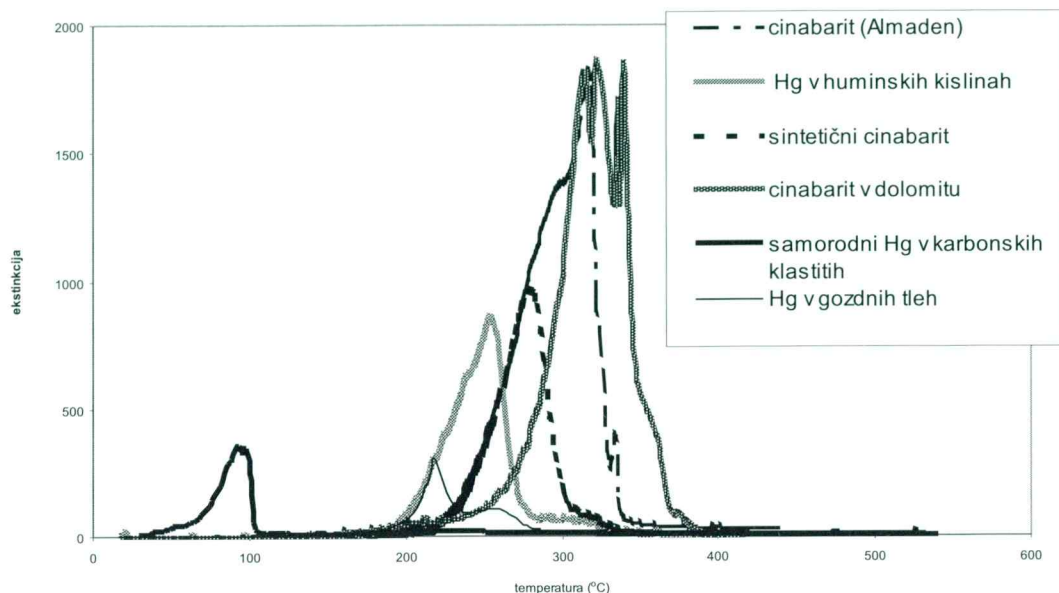
Glavni namen krivulj temperaturno nadzorovane pirolize je ločitev različnih območij ekstinkcije (absorpcije sevalne svetlobe), ki je odvisna od hitrosti segrevanja, pretoka nosilnega plina in mase merilne kivete. Teoretično naj bi bila hitrost segrevanja in pretok nosilnega plina čim manjša, občutljivost merilne kivete, ki je odvisna od dolžine in volumna, pa čim večja, da bi lahko bolje opazovali tudi blizu nastopajoče termične efekte. Vzorce smo segrevali s hitrostjo $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ob pretoku nosilnega plina $1\text{ l}/\text{min}$. Pod temi pogoji so bile posnete tudi krivulje obravnavanih vzorcev tal in podstrešnega prahu. Uporabljen je bila 20 cm dolga kiveta z notranjim premerom $0,8\text{ cm}$.

Pomemben faktor, ki tudi vpliva na razločnost krivulje, je vsebnost živega srebra v vzorcih. Čim več je živega srebra v vzorcu, tem manjša mora biti masa vzorca.

Za interpretacijo in primerjavo krivulj temperaturno nadzorovane pirolize so pomembni temperatura začetka ekstinkcije, tangenčna temperatura, temperatura pri največji ekstinkciji ter tudi oblika krivulje, še posebno simetrija odklona (Biester, 1994).

Da lahko pravilno interpretiramo krivulje temperaturno nadzorovane pirolize, potrebujemo krivulje standardov, s katerimi potem primerjamo krivulje obravnavanih vzorcev. Krivulje standardov živosrebrovih spojin so bile posnete pod zgoraj opisanimi pogoji in so prikazane na sliki 1. Standarde za pirolizo smo pridobili z mešanjem naravnih in sintetičnih živosrebrovih spojin s kremenovim prahom. Naravni cinabarit je bil odkrušen z naravnega kristala cinabarita (Almaden, Španija) direktno v kremenov prah. Sintetični rdeči cinabarit je bil dodan k 30 g kremenovega prahu. Karbonski klastiti z na oko vidnimi kapljicami samorodnega živega srebra so bili uporabljeni za standard za elementarno živo srebro. Živo srebro vsebujoče huminske kisline smo pridobili z ekstrahiranjem huminskih kislin iz gozdnih tal po standardnem postopku (Calderoni & Schnitzer, 1984).

Kvantitativna določitev deleža obeh živosrebrovih zvrsti je bila izvedena z integracijo krivulje. Ker se pika (odboja) živega srebra vezanega na osnovo in živega srebra, vezanega v cinabaritu, delno prekrivata, je bil delež necinabaritno vezanega živega srebra izračunan s podvojitvijo prve polovice odboja, saj je funkcija sproščanja živega srebra



Slika 1. Krivulje termične desorpcije standardov živosrebovih spojin

te zvrsti normalno porazdeljena. Delež živega srebra, vezanega v cinabaritu, je bil potem izračunan kot razlika med celotnim živim srebrom in tistim, ki je vezan na komponente osnove.

Rezultati in razprava

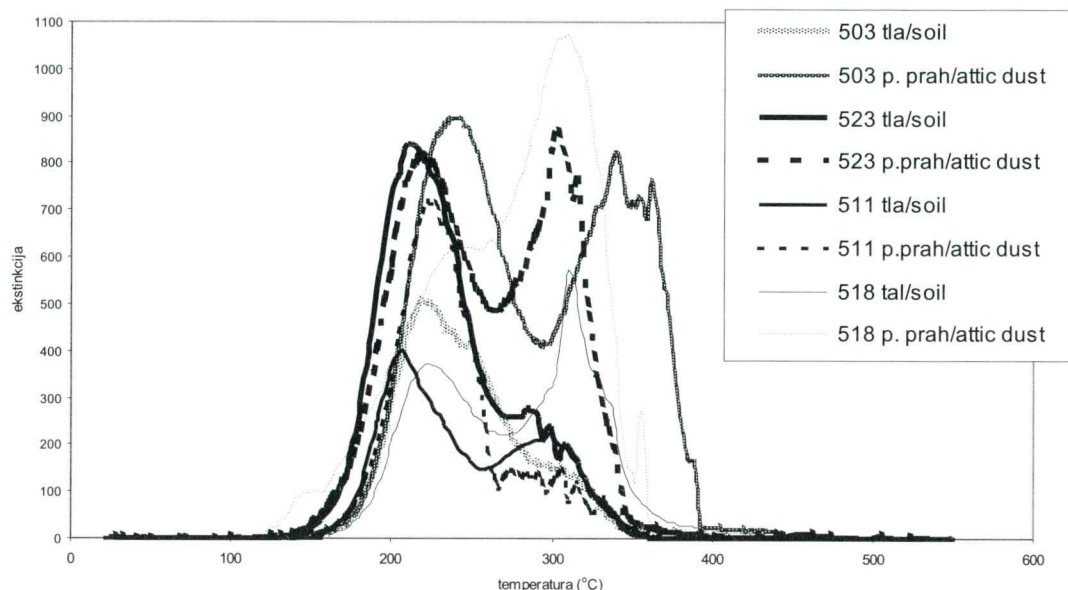
V obravnavanih vzorcih se je živo srebro sprostil pri temperaturi od 140 do 420°C, v dveh temperaturnih območjih, ki se malo prekrivata. Začetek prve ekstinkcije je pri 140 do 160°C, tangentna temperatura je v območju od 170 do 180°C in prvi vrh je dosežen pri 200 do 220°C. Tangentna temperatura drugega vrha je 240 do 250°C, največ živega srebra se sprosti pri 310 do 350°C (slika 2). Kljub različni višini prvega in drugega odboja ter delnem prekrivanju obeh odbojev lahko obe območji ekstinkcije med seboj jasno ločimo. Prvi odboj je povsem simetričen, drugi pa nesimetričen z več vrhovi.

S primerjavo krivulj temperaturno nadzorovane pirolize obravnavanih vzorcev s krivuljami standardov ugotavljamo, da prvi odboj predstavlja živo srebro, ki je vezano na komponente osnove, kot so minerali glin, oksidi železa, fulvo in huminske kisline itd.

Nadaljnja diferenciacija živega srebra, vezanega na mineralne ali organske komponente osnove, temelječa na metodi Hg pirolize, je zelo omejena, saj so komponente osnove v tleh poznane v glavnem kot organo-mineralni kompleksi. Drugi odboj predstavlja termični razpad HgS (cinabarita). Lahko sklepamo, da v obravnavanih vzorcih živo srebro nastopa predvsem v dveh oblikah: vezano na komponente osnove in vezano v cinabaritu (HgS).

V Idriji in dolini reke Idrijce med Idrijo in Spodnjo Idrijo vsebujejo tla od 11 do 84 %, povprečno 47 % živega srebra v cinabaritu (slika 3a), podstrešni prah pa od 10 do 80 %, povprečno 36 % živega srebra, vezanega v cinabaritu (slika 3b). Od Idrije bolj oddaljeni vzorci tal vsebujejo od 2 do 49 %, povprečno 24 % živega srebra v cinabaritu (slika 3c) in podstrešni prah od 0 do 50 %, povprečno 18 % živega srebra v cinabaritu (slika 3d).

Viri cinabarita v tleh so lahko talna podlaga in atmosferske emisije, ki so bile v času delovanja topilnice najpomembnejši dejavnik širjenja živega srebra v okolje. Onesnaženi plini in prašni delci, ki so verjetno vsebovali tudi drobne delce cinabarita, so se širili daleč okoli Idrije, zato je cinabarit navzoč v tleh in podstrešnem prahu tudi daleč od Idrije.



Slika 2. Krivulje termične desorpcije nekaterih vzorcev podstrešnega prahu in tal

je, na lokacijah, ki so daleč od izdankov orudenih kamnin. Cinabarit se nahaja v talni podlagi na področju Pronta v Idriji, kjer izdajajo rudonosne kamnine, ki vsebujejo samorodno živo srebro in cinabarit (Čar, 1998) poleg tega je cinabarit navzoč v odvalih nepredelanih rud in žgalniških ostankih na levem in desnem bregu Idrijce. Prostorsko razporeditev žgalniških ostankov je prikazal Čar (1998). Vrste vezave živega srebra v žgani rudi so odvisne predvsem od učinkovitosti žgalne tehnike in prevladujočih zvrsti živega srebra v žgani rudi (Biester & Gosar, 1999; Biester et al., 1999). Na lokacijah, kjer se nahaja cinabarit v talni podlagi prevladuje v tleh in podstrešnem prahu v cinabaritu vezano živo srebro. Na ostalih lokacijah je večina živega srebra vezana na komponente osnove. Delež necinabaritno vezanega živega srebra se z oddaljenostjo od vira onesnaženja povečuje (slika 4).

Za okolje so bolj pomembne vsebnosti necinabaritno vezanega živega srebra, saj so lahko bolj nevarne za okolje kot cinabarit, v katerem je živo srebro trdno vezano.

Literatura

Biester, H. 1994: Möglichkeiten der Anwendung eines temperaturgesteuerten Pyrolyseverfahrens zur Bestimmung der Bindungsform des Quecksilbers in Böden und Sedimenten.- 156 S., Heidelberger Geowissenschaftliche Abhandlungen, Band 75, Heidelberg

Biester, H. & Gosar, M. 1999: Določitev zvrsti živega srebra na deponijah prežgane rude v Idriji.- Geološki zbornik, 14, Povzetki referatov, 3-5, Ljubljana.

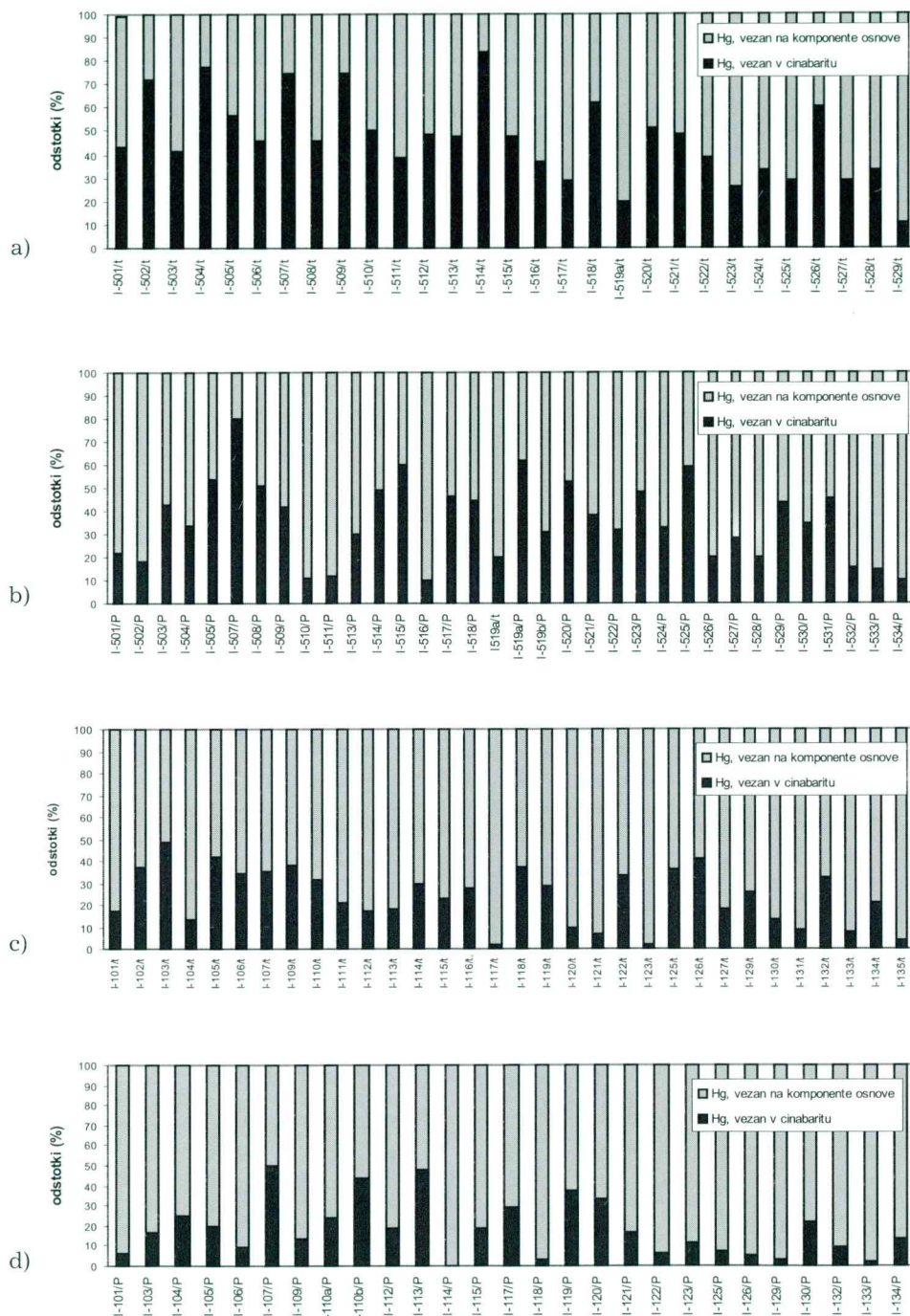
Biester, H., Gosar, M. & Covelli, S. 2000: Mercury speciation in sediments affected by dumped mining residues in the drainage area of the Idrija mercury mine, Slovenia.- Environ. Sci. Technol., 34/16, 3330-3336, Washington.

Biester, H., Gosar, M. & Müller, G. 1999: Mercury Speciation in Tailings of the Idrija Mercury Mine. - Journal of Geochemical Exploration, 65/3, 195-204, Amsterdam.

Biester, H. & Nehrke, G. 1997: Quantification of mercury in soils and sediments - acid digestion versus pyrolysis. - Fresenius J. Anal. Chem. 358, 446-452, Heidelberg..

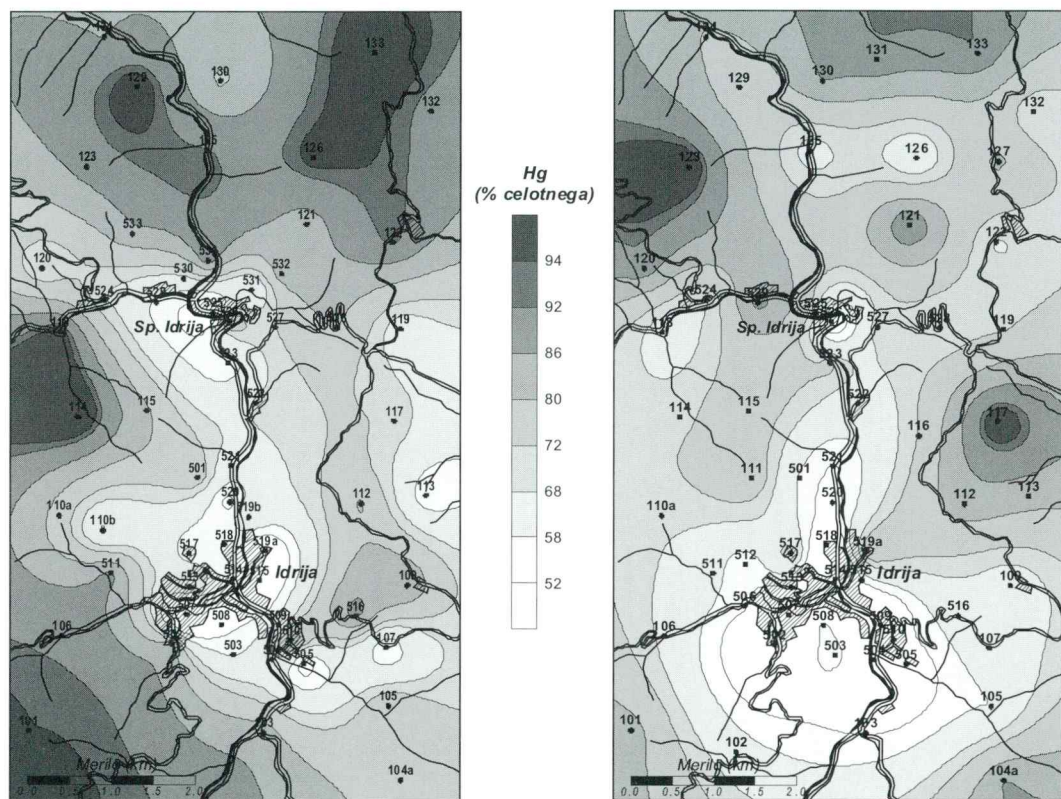
Biester, H. & Scholz, C. 1995: Determination of mercury phases in contaminated soils - Hg pyrolysis versus sequential extraction.- Environ. Sci. Technol., 31, 233-239, Washington.

Calderoni, G. & Schnitzer, M. 1984: Effects of age on the chemical structure of paleosol humic acid. - Geochim. Cosmochim. Acta, 48, 2045-2051, Amsterdam.



Slika 3. Razmerje med živim srebrom, vezanim v cinabaritu in vezanim na komponente osnove v

- a) tal z območja Idrije in Spodnje Idrije
 b) podstrešnega prahu z območja Idrije in Spodnje Idrije
 c) tal iz okolice Idrije
 d) podstrešnega prahu iz okolice Idrije



Slika 4. Porazdelitev živega srebra, vezanega na komponente osnove, prikazana kot odstotni delež celotnega živega srebra v podstrešnem prahu (levo) in v tleh (desno)

Čar, J. 1998: Mineralized rocks and ore residues in the Idrija region.- In: Idrija as a natural and anthropogenic laboratory, Mercury as a global pollutant, Proceedings, 10-15, Idrija.

Gosar, M & Šajn, R. 2001: Mercury in soil

and attic dust as a reflection of Idrija mining and mineralization (Slovenia) = Živo srebro v tleh in podstrešnem prahu v Idriji in okolici kot posledica orudenja in rudarjenja. - Geologija, 44/1, 137-159, Ljubljana.