

Vpliv rudarjenja in metalurške dejavnosti na kemično sestavo tal in podstrešnega prahu v Mežiški dolini

Influence of mining and metallurgy on chemical composition of soil and attic dust in Meža valley, Slovenia

Robert ŠAJN

Geološki zavod Slovenije, Dimičeva 14, 1000 Ljubljana, e-mail: robert.sajn@geo-zs.si

Ključne besede: geokemija, onesnaženje, tla, prah, težke kovine, Mežiška dolina, Slovenija
Key words: geochemistry, pollution, soil, dust, heavy metals, Meža valley, Slovenia

Kratka vsebina

Na osnovi primerjave vsebnosti kemičnih prvin v tleh in v podstrešnem prahu sta na območju Mežiške doline izločeni dve naravni geokemični združbi. Prva izvira iz preperavanja predvsem metamorfnih kamnina (Al-Ba-Ce-Co-K-La-Li-Na-Nb-Rb-Sc-Th-Ti-V), druga (Ca-Mg), pa predstavlja območja izdajanja karbonatnih kamnina. Ugotovljeni sta tudi dve antropogeno povzročeni združbi: porazdelitev, ki je nastala zaradi pridobivanja svinca in cinka (Ag-As-Cd-Cu-Hg-Mo-Pb-S-Sb-Sn-Zn) ter porazdelitev, na katero je vplivala železarska dejavnost (Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Mo-Ni-W). Na osnovi primerjave s tlemi so določeni tudi nivoji kritične onesnaženosti podstrešnega prahu s težkimi kovinami.

Abstract

Based on comparison of distributions of determined elements in soil and attic dust two natural and two man-made (anthropogenic) geochemical associations were discovered in Meža valley. First natural geochemical association (Al-Ba-Ce-Co-K-La-Li-Na-Nb-Rb-Sc-Th-Ti-V) is influenced mainly by weathering of metamorphic rocks, the second (Ca-Mg) was determinate on area of carbonate rock outcrops. The man-made associations are a result of lead production (Ag-As-Cd-Cu-Hg-Mo-Pb-S-Sb-Sn-Zn) and iron production (Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Mo-Ni-W). Based on soil comparison, critical level of heavy metals in attic dust were considered.

Uvod

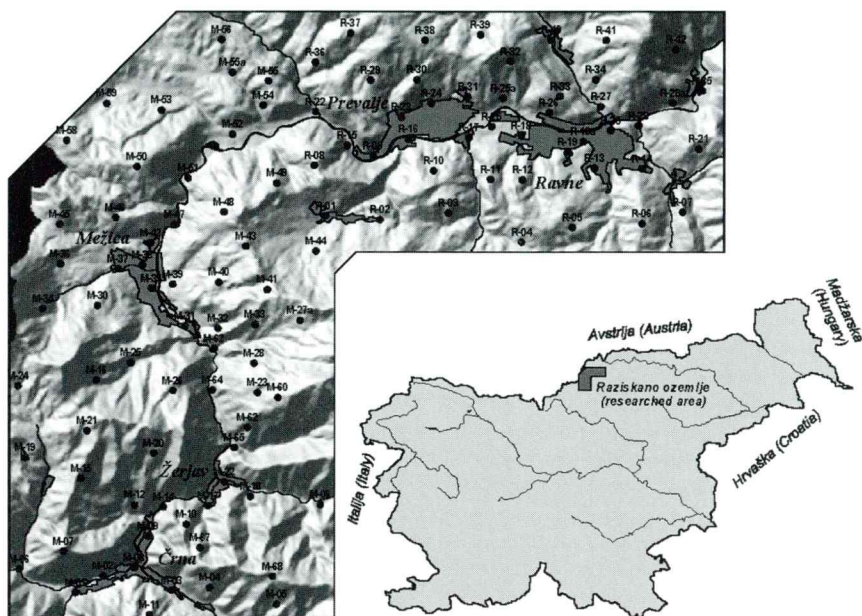
Namen geokemičnih raziskav na območju Mežiške doline je nadaljnje preverjanje in uveljavljanje uporabe podstrešnega prahu kot vzorčnega sredstva za ločevanje naravnih porazdelitev kemičnih prvin od zgodovinsko povzročenih antropogenih anomalij, predvsem v porazdelitvi težkih kovin v prostoru. V predhodnih geokemičnih raziskavah (Šajn, 1999) je bila ugotovljena uporabnost podstrešnega prahu na območju celotne Slovenije. Uspešen je bil tudi poskus sledenja živosrebrne avreole na območju Idrije (Gosar et al., 2001, Gosar & Šajn, 2001) in več desetletnega vpliva metalurške dejavnosti na območju Celja in okolice (Šajn, 2001).

Splošni opis raziskanega ozemlja

Raziskano ozemlje zajema približno 100 km² in se vleče od Črne pa do Raven na Koroškem

in zajema skoraj celotno dolino reke Meže v pasu širokem 6 km (slika 1). Na raziskanem ozemlju je leta 2000 živel po ocenah (<http://www.sigov.si/zrs/leto00/34.htm>) 23.000 prebivalcev, kar predstavlja skoraj 90 % celotnega prebivalstva štirih koroških občin, ki jih je raziskava zajela.

Mežiška dolina je v zgornjem delu vrezana med vzhodne Karavanke, v spodnjem pa v alpsko sredogorje. Ozka dolina se v zgornjem delu na dveh mestih nekoliko razširi, kar je omogočilo nastanek naselij Črna na Koroškem in Mežica. V spodnjem delu je Meža oblikovala do 1 km široko dolino, v kateri sta nastala Prevalje in Ravne na Koroškem, mesti, med katerimi danes ni prekinitev in jih lahko štejemo v skupno urbano celoto (Linasi, 1993). Zgornji del doline pretežno seka triasne apnenice in dolomite severnega pasu Karavank, deloma v kanjonski obliki, spodnji del med Mežico in Ravnami pa je vrezan predvsem v metamorfne kamnine (Mioč et al., 1983).



Sl. 1. Lega raziskanega območja z lokacijami vzorčenja tal in podstrešnega prahu

Fig. 1. Researched area with soil and attic dust sampling locations

Iz leta 1665 so se ohranili prvi napisani dokumenti, ki omenjajo rudarjenje v Mežiški dolini. Manjši rudniki so bili raztreseni po vsej dolini in okolici. V Žerjavu obratuje ena izmed topilnic svinca od leta 1746, kjer se je topilniška dejavnost dokončno osredotočila v naslednjem stoletju (Souvent, 1994). O koroških topilnicah piše že Agricola leta 1556 v svoji knjigi »De re Metallica«, kjer objavlja tudi sliko koroške topilnice. Obenem opisuje tudi koroški način pridobivanja svinca (Mohorič, 1978). Začetki železarstva v Mežiški dolini segajo v leto 1620, ko so v bližini Črne postavili talilni peči. V 18. stoletju so obratovala fužine v Črni, Mežici in Ravnah. Nadaljnji razvoj železarstva se je po letu 1835 osredotočil na Prevaljah, po letu 1899 pa na Ravnah (Oder, 2001; Mohorič, 1954). Na Lešah so leta 1818 začeli kopati rjavi premog. Poleg Leš sta takrat obratovala tudi premogovnika na Holmcu in pri Mežici (Mohorič, 1954).

Večstoletna rudarska in metalurška aktivnost je pustila hude posledice na okolje. Emisije žveplovega dioksida so nastale zaradi predelave svinčevih surovin po piro-metalurškem postopku. Letna emisija SO₂ je znašala leta 1976 5.812 ton ob pridelavi

25.533 ton Pb, leta 1991 pa le 737 ton (15.876 ton Pb). Šele z gradnjo odpraševalnega sistema v letih 1968–1978 so dokončno omejili emisije prahu. Do takrat so na osnovi materialnih bilanc ocenili da je bila dnevna emisija prahu okrog 500 kg/dan (Souvent, 1994). V diplomski nalogi Souvent (1994) zaključuje da so povišane vsebnosti Fe, Mn, Cr, Ni, Mo, Cu in deloma Zn v tleh posledica vpliva Železarne Ravne. V nadaljnjih raziskavah (Šajn et al., 2000; Vreča et al., 2001) je ugotovljeno, da so povišane vsebnosti Pb in Zn v tleh gotovo rezultat vpliva mežiškega rudnika in topilnice. Za obe prvini je značilno, da njune vsebnosti v tleh z globino močno vpadajo ter tudi, da so nekajkratno obogatene v vseh vzorčnih sredstvih na raziskanem območju glede na slovenska povprečja.

Materiali in metode

Na podlagi dosedanjih raziskav, predvsem pa zaključkov (Šajn et al., 2000; Vreča et al., 2001), je izločeno območje veliko okrog 100 km², ki se vleče od Črne pa do Raven na Koroškem (slika 1). Celotno ozemlje je bilo prekrto z raziskovalno mrežo go-

stote 1 vzorca na km². Na območju strnjenih urbanih con je bila vzorčna mreža zgoščena, tako da je med 4 rednimi točkami dodana še eno v središču kvadrata. Naključnost vzorcev iz dane populacije je zagotovljena z naključno izbiro izhodiščne točke (Pirc, 1993). Na ta način je bilo določenih skupno 115 vzorčnih točk. Na vsaki točki je odvzet vzorec tal (0.5 cm) in podstrešnega prahu.

Vzorčenje, priprava vzorcev in analitika je opravljena po že uveljavljeni metodologiji (Šajn, 1999; Šajn, 2001).

Rezultati in razprava

Za oceno povezav med prvinami smo uporabili metodo faktorske analize vrste R (Šajn, 2001). Na ta način smo začetno število obravnavanih kemičnih prvin skrčili na 4 spremenljivke, ki predstavljajo geokemične združbe prvin (tabela 1, slike 2 do 4). Porazdelitve določenih geokemičnih združb smo primerjali s povprečjem vsebnosti prvin v podstrešnem prahu (Šajn, 1999) in v tleh (Andjelov, 1994, Pirc 1993) Slovenije.

Naravna porazdelitev kemičnih prvin

Glavno geokemično združbo ponazarja faktor 1 (tabela 1), ki združuje visoke vsebnosti Al, Ba, Ce, Co, K, La, Li, Na, Nb, Rb, Sc, Th, Ti in V. Visoke vsebnosti navedenih prvin so značilne za tla spodnjega dela Mežiške doline, nizke vsebnosti pa so vezane na podstrešni prah. Njihova porazdelitev je posledica naravnih pojavov, kot so preperevanje metamorfnih in magmatskih kamnin. Primerjava kemizma tal Mežiške doline s slovenskim povprečjem (tabela 2, slika 2) je pokazala, da mediane prvin navedene geokemične združbe, z odstopanji, nihajo na nivoju slovenskega povprečja, vsebnosti prvin v podstrešnem prahu pa so za 50 % nižje (tabela 2; slike 2 in 5).

Geokemična združba Ca in Mg (faktor 4 v tabeli 1) ni tako močno izražena v primerjavi s predhodno omenjeno. Lahko pa opazimo, da so najvišje vsebnosti Ca in Mg tipične za območja karbonatnih kamnin v zgornjem delu doline (slika 3). Vsebnosti Ca in Mg z izjemo vzorcev tal iz okolice Raven presegajo slovensko povprečje za približno štirikrat.

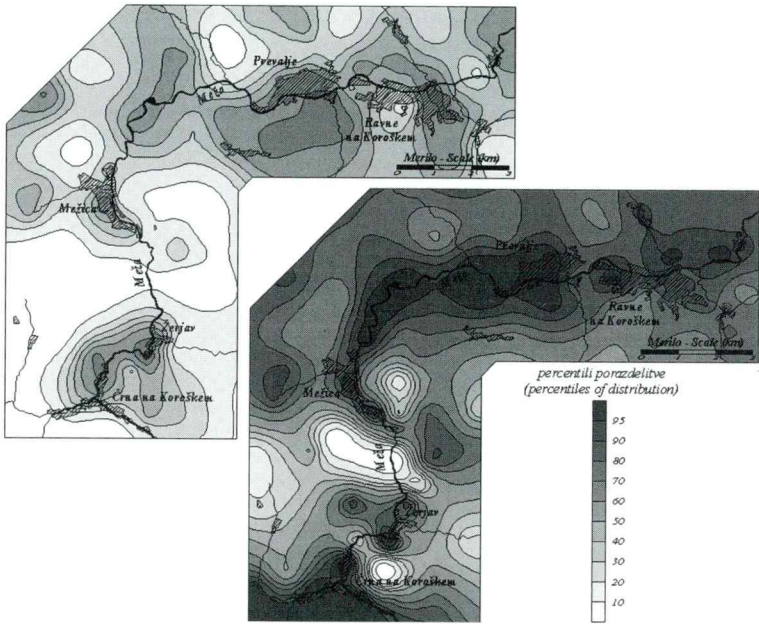
Tabela 1: Dominantne vrednosti rotiranih faktorskih obremenitev (n=221)

Table 1: Characteristic values of rotated factor loadings (n=221)

	<i>F1</i>	<i>F2</i>	<i>F3</i>	<i>F4</i>	<i>Kom</i>
Ce	0,91				94
La	0,90				90
Sc	0,90				94
Th	0,89				95
Al	0,88				96
Ti	0,88				89
Li	0,86				86
Nb	0,85				83
V	0,84				82
Rb	0,81				89
Na	0,75				68
K	0,66			-0,59	82
Co	0,65		0,64		88
Ba	0,60	-0,55			68
Sb		0,89			94
As		0,88			78
Pb		0,87			93
Cd		0,87			94
Zn		0,81			85
Ag		0,79			86
Sn		0,74			83
S	-0,55	0,67			83
Hg		0,64			58
Mo		0,62	0,59		86
Cu		0,60	0,59		80
Cr			0,93		88
Ni			0,90		88
W			0,82		77
Fe			0,68		72
Mn	0,51		0,63		68
Mg				0,89	88
Ca				0,72	85
<i>Var</i>	35	26	15	8	84
<i>F1 ... F4</i>	Faktorske obremenitve; Factor loadings				
<i>Kom</i>	Komunalnost v %; Communality in %				
<i>Var</i>	Varianca v %; Variance in %				

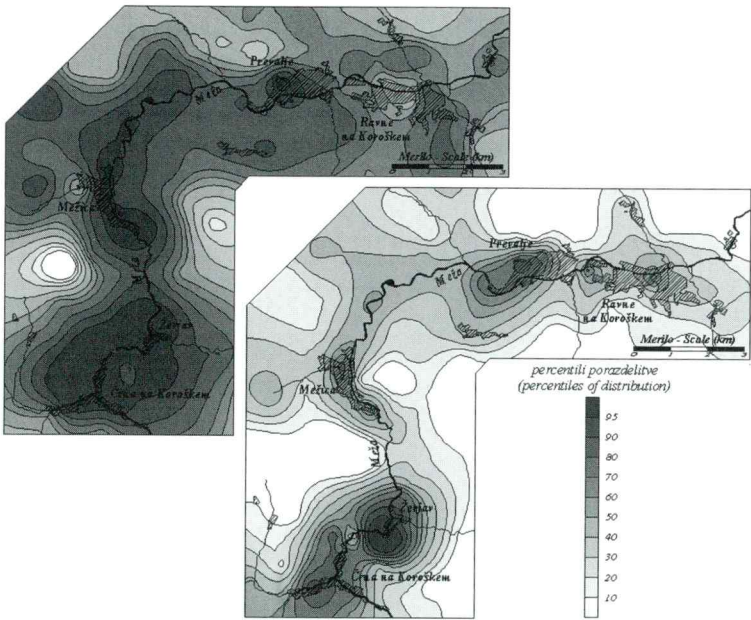
Antropogeno povzročene porazdelitve kemičnih prvin

Geokemično anomalijo, povzročeno s pridobivanjem svinca nakazuje statistični faktor 2 (tabela 1, slika 3), ki zajema visoke vsebnosti Ag, As, Cd, Cu, Hg, Mo, Pb, S, Sb, Sn in Zn. Vsebnosti prvin v podstrešnem prahu za nekajkrat presegajo tiste v tleh. Vsebnosti prvin geokemične združbe se spreminjajo glede na vzorčno sredstvo in oddaljenost od vira onesnaženja (tabela 1, slike 3 in 5). Vsebnosti naštetih prvin v tleh spodnjega dela Mežiške doline nihajo na nivoju slovenskega povprečja, v tleh iz okolice Mežice Žerjava in Črne pa presežejo slovensko



Sl. 2. Skupna porazdelitev kemičnih prvin (Ce, La, Sc, Th, Al, Ti, Li, Nb, V, Rb, Na, K, Co in Ba), ki izvirajo iz preperevanja metamorfnih in magmatskih kamenin v podstrešnem prahu (zgoraj) in tleh (spodaj)

Fig. 2. Common distribution of chemical elements (Ce, La, Sc, Th, Al, Ti, Li, Nb, V, Rb, Na, K, Co in Ba), issuing from weathering of metamorphic and igneous rocks in attic dust (above) and soil (below)



Sl. 3. Skupna porazdelitev kemičnih prvin (Sb, As, Pb, Cd, Zn, Ag, Sn, S, Hg, Mo in Cu), ki so posledica pridelave svinca in cinka v podstrešnem prahu (zgoraj) in tleh (spodaj)

Fig. 3. Common distribution of chemical elements (Sb, As, Pb, Cd, Zn, Ag, Sn, S, Hg, Mo in Cu), issuing from lead and zinc production a lead and zinc in attic dust (above) and soil (below)

Tabela 2. Povprečja kemičnih prvin v vzorčnih sredstvih na območju Mežiške doline

Table 2. Averages of chemical elements in sampling materials in Meža valley

	<i>Slo-T</i>	<i>Rav-T*</i>	<i>Mež-T*</i>	<i>Slo-P</i>	<i>Rav-P*</i>	<i>Mež-P*</i>
Al	6,9	7,5	5,1	2,5	3,5	1,9
Ca	0,78	1,0	5,3	7,6	5,2	6,4
Fe	3,8	4,1	2,8	1,7	3,6	2,9
K	1,4	2,0	1,2	1,1	1,3	1,0
Mg	0,83	1,1	2,7	1,5	1,2	1,7
Na	0,47	0,75	0,38	0,33	0,43	0,29
P	0,063	0,17	0,18	0,25	0,33	0,31
S	-	0,050	0,10	-	3,4	3,5
Ti	0,36	0,30	0,25	0,14	0,14	0,10
Ag	<0,50	0,12	0,14	<0,50	0,86	0,80
As	<5,0	16	16	11	25	34
Ba	360	577	322	319	149	355
Cd	0,50	0,96	2,6	1,2	7,3	15
Ce	-	67	48	-	35	21
Co	26	17	11	6,0	11	6,7
Cr	88	113	70	53	215	65
Cu	23	46	32	51	113	96
La	30	36	26	13	19	12
Li	-	55	37	-	24	14
Mn	902	1069	908	477	1102	514
Mo	<2,0	2,2	3,1	2,0	15	9,1
Nb	6,0	7,8	7,2	4,0	4,9	3,1
Ni	46	46,6	31	27	76	31
Pb	34	135	408	145	1241	3749
Rb	-	119	87	-	65	44
Sb	<5,0	2,1	3,1	<5,0	15	34
Sc	13	14	9,2	4,0	6,4	3,9
Sn	<2,0	5,6	4,8	11	27	32
Sr	82	91	81	119	125	104
Th	11	11	7,1	4,0	4,6	2,7
U	-	2,9	2,7	-	1,9	1,7
V	113	128	91	58	72	41
W	-	1,9	1,0	-	12	2,3
Y	15	11	13	8,0	8,9	7,9
Zn	104	257	402	286	1136	1099
Zr	46	33	36	18	27	18
Hg	160	140	146	1075	636	787

Slo-T Slovenska povprečja vsebnosti prvin v tleh; Slovenian averages of elements in soil; n = 817 (Andjelov, 1994); Hg, n = 119 (Pirc, 1993)

Rav-T Povprečja vsebnosti kemičnih prvin v tleh (0-5 cm) na območju Prevalj in Raven na Koroškem; Averages of chemical elements in soil (0-5 cm) in Prevalje and Ravne na Koroškem area; n=53

Mež-T Povprečja vsebnosti kemičnih prvin v tleh (0-5 cm) na območju Mežice, Žerjava in Črne; Averages of chemical elements in soil (0-5 cm) in Mežica, Žerjav and Črna area; n=62

Slo-P Slovenska povprečja vsebnosti prvin v podstrešnem prahu; Slovenian averages of elements in attic dust; n = 41 (Šajn, 1999)

Rav-P Povprečja vsebnosti kemičnih prvin v podstrešnem prahu na območju Prevalj in Raven na Koroškem; Averages of chemical elements in attic dust in Prevalje and Ravne na Koroškem area; n=53

Mež-P Povprečja vsebnosti kemičnih prvin v podstrešnem prahu na območju Mežice, Žerjava in Črne; Averages of chemical elements in attic dust in Mežica, Žerjav and Črna area; n=53

Povprečne vrednosti Al, Fe, K, Mg, Na, P, S in Ti so v %, Hg v mg/kg, preostalih prvin pa v mg/kg; Average values of Al, Fe, K, Mg, Na, P, S and Ti are in %, Hg in mg/kg, remaining elements in mg/kg

*Upoštevana so vplivna območja za posamični vzorec; The influence areas of samples were considered

povprečje za približno štirikrat. Antropogena narava navedenih prvin je opazna zlasti v podstrešnem prahu. Vsebnosti v Mežiški dolini presežejo slovensko povprečje tudi za več desetkrat (sliki 3 in 5). Na obliko avreole onesnaženja močno vplivajo morfologija, nadmorska višina in verjetno lokalni vetrovi. Najvišje vsebnosti omenjenih prvin so vezane na tla in zlasti podstrešni prah okolice Žerjava in Črne (slika 3). Glavni vzrok nastanka geokemične anomalije pa je bilo taljenje svinčeve rude od sredine 17. pa do devetdesetih let prejšnjega stoletja

Geokemično združbo Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Mo-Ni-W ponazarja faktor 3 (tabela 1). Zanimivo je, da navedene prvine v tleh ne kažejo obogatitev glede na slovensko povprečje, vsebnosti v podstrešnem prahu pa povprečje presežejo za okrog štirikrat (sliki 4 in 5). Območje visokih vsebnosti Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni in W v podstrešnem prahu zajema celoten spodnji del Mežiške doline predvsem pa okolico Prevalj in Raven. Z načrtom vzorčenja ni zajet vzhodni konec avreole onesnaženja (slika 4). Izvor visokih vsebnosti navedenih prvin je, glede na obliko avreole, nekdanja in sedanja metalurška dejavnost.

Zahvale

Raziskavo je financiralo Ministrstvo za šolstvo, znanost in šport RS. Zahvaljujem se vsem, ki so sodelovali v raziskavi, predvsem pa Korošcem, ki so nam dovolili vzorčenje na svojih podstrešjih in v vrtovih.

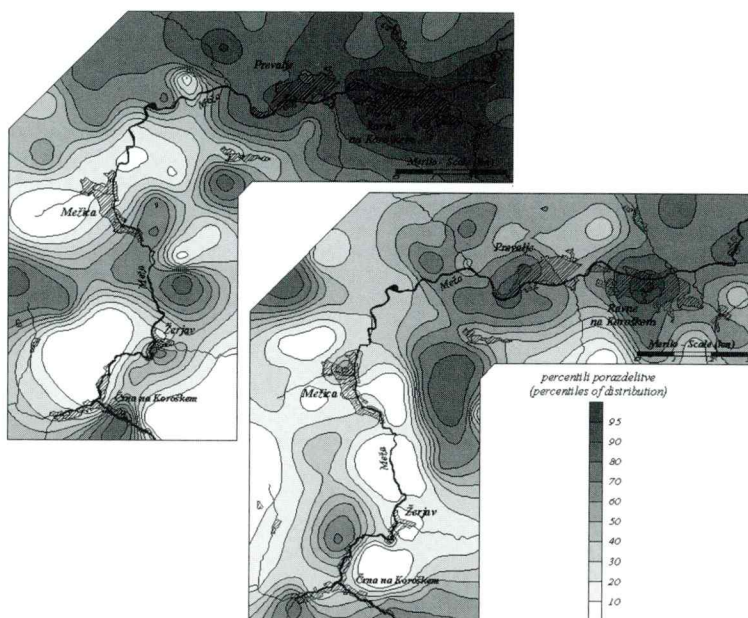
Literatura

Andjelov, M. 1994: Rezultati radiometričnih in geokemičnih meritev za karto naravne radioaktivnosti Slovenije. – *Geologija* 36, 223-248, Ljubljana.

Gosar, M. & Šajn, R. 2001: Mercury in soil and attic dust as a reflection of Idrija mining and mineralization (Slovenia). – *Geologija* 44, 137-159, Ljubljana.

Linasi M. 1993: Mežiška dolina. V: Enciklopedija Slovenije, 7. – Mladinska knjiga, 120-122, Ljubljana.

Mioč, P., Žnidarčič, M., Jerše, Z., Ferjančič, L., Pleničar, M., Rijavec, J., Hinterlechner-Ravnik, A., Orehek, A. & Šribar, L., 1983: Osnovna geološka karta SFRJ v merilu 1:100.000, list Ravne na Koroškem (karta in tolmač). – Zvezni geološki zavod, Beograd.



Sl. 4. Skupna porazdelitev kemičnih prvin (Mo, Cu, Mn, Co, Cr, Ni, W in Fe), ki so posledica delovanja železarne v podstrešnem prahu (zgoraj) in tleh (spodaj)

Fig. 4. Common distribution of chemical elements (Mo, Cu, Mn, Co, Cr, Ni, W in Fe), issuing from ironworks activity in attic dust (above) and soil (below)

Mohorič, I. 1954: Industrializacija Mežiške doline. – Založba Obzorja, 315 str., Maribor.

Mohorič, I. 1978: Problemi in dosežki rudarjenja na Slovenskem: zgodovina rudarstva in topilništva v stoletju tehnične revolucije. Knjiga 1, Osnove rudarskega dela. – Ljudska pravica, 281 str., Ljubljana.

Oder, K. 2001: Železarna Ravne. V: Enciklopedija Slovenije, 15. – Mladinska knjiga, 295–296, Ljubljana.

Pirc, S. 1993: Regional geochemical surveys of carbonate rocks; final report; USG Project Number: JF 881-0. – Poročilo, Knjižnica Odseka za geologijo, NTF, 30 str., Ljubljana.

Souvent, P. 1994: Rudnik Mežica nekoč, danes in jutri. V: A. Lah (ed.), Okolje V Sloveniji. – Zbornik, Tehniška založba Slovenije, 533–541, Ljubljana.

Souvent, P. 1994: Pedološke, geokemične in mineraloške preiskave tal v okolici železarne Rav-

ne. – Diplomsko delo, Knjižnica Odseka za geologijo, NTF, 115 str., Ljubljana.

Souvent, P. 1994: Rezultati pedoloških, geokemičnih in mineraloških raziskav tal v okolici železarne Ravne. – Rudarsko-metalurški zbornik 42, 179–192, Ljubljana.

Statistični urad R Slovenije 2001: Statistični letopis 2000, pregled po občinah. – Spletna stran (<http://www.sigov.si/zrs/leto00/34.htm>).

Šajn, R. 1999: Geokemične lastnosti urbanih sedimentov na ozemlju Slovenije. – Geološki zavod Slovenije, 136 str., Ljubljana.

Šajn, R., Gosar, M. in Bidovec, M. 2000: Geokemične lastnosti tal, poplavnega sedimenta ter stanovanjskega in podstrešnega prahu na območju Mežice. – Geologija 43, 235–245.

Vreča, P., Pirc, S. & Šajn, R. 2001: Natural and anthropogenic influences on geochemistry of soils in barren and mineralized carbonate terrains. – Journal of Geochemical Exploration 74, 99–108, Amsterdam, London, New York.