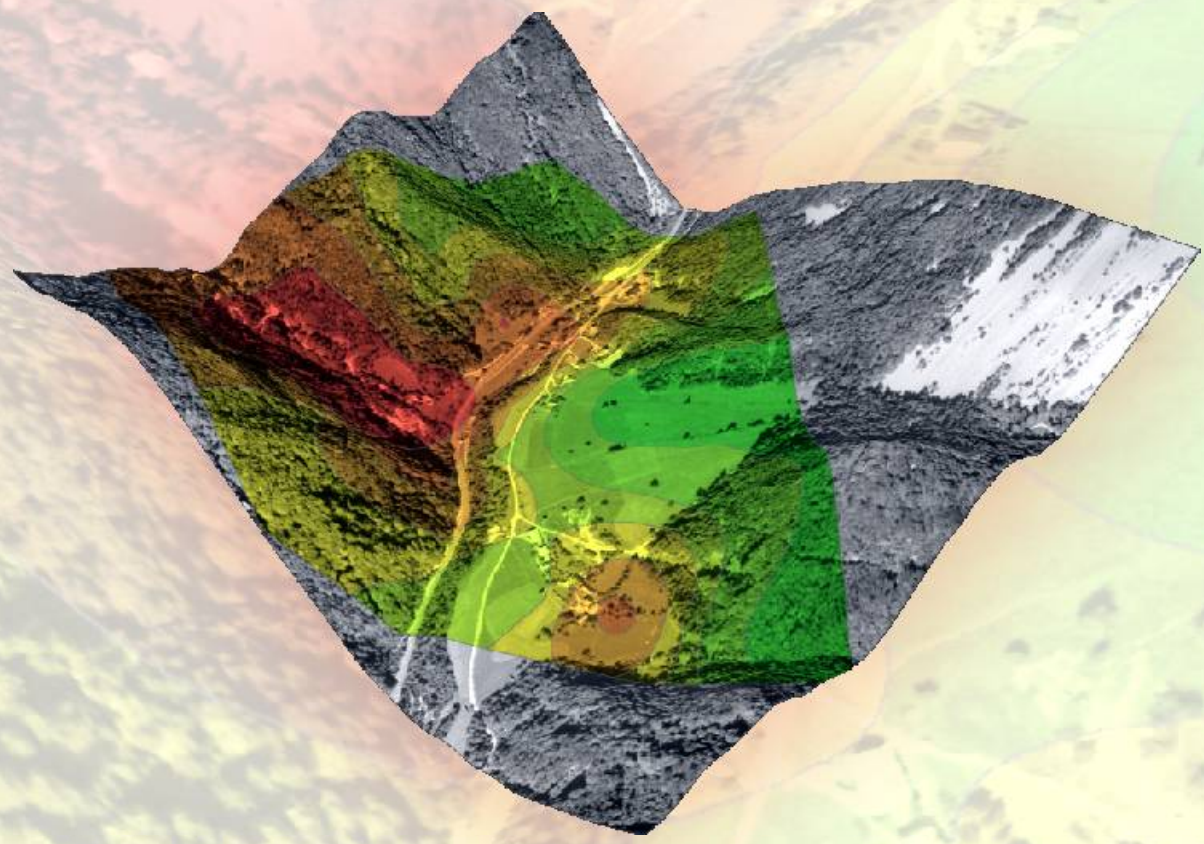
Tamara Teršič, Mateja Gosar, Robert Šajn

OPUŠČENI RUDNIK ŽIVEGA SREBRA V PODLJUBELJU IN NJEGOVI VPLIVI NA OKOLJE



Geološki zavod Slovenije

OPUŠČENI RUDNIK ŽIVEGA SREBRA V PODLJUBELJU IN NJEGOVI VPLIVI NA OKOLJE
ENVIRONMENTAL IMPACTS OF ABANDONED MERCURY MINE IN PODLJUBELJ

© Geološki zavod Slovenije, 2006

Avtorji:
Tamara Teršič, univ.dipl.ing.geol.
dr. Mateja Gosar, univ.dipl.ing.geol.
dr. Robert Šajn, univ.dipl.ing.geol.
Geološki zavod Slovenije
Dimičeva ulica 14
1000 Ljubljana
Slovenija
e-mail: tamara.tersic@geo-zs.si
mateja.gosar@geo-zs.si
robert.sajn@geo-zs.si

Izdal in založil: Geološki zavod Slovenije
Recenzenta: prof. dr. Jože Pezdič, prof. dr. Simon Pirc,
Spremna beseda in prevod v angleški jezik: prof. dr. Simon Pirc
Uredniška pomoč: Andreja Senegačnik
Tehnična pomoč in grafično oblikovanje: Vida Pavlica
Tisk: Forma film, Žaže Rado s.p., Prevalje
Naklada: 350 izvodov

Izdajo so finančno podprli:
Občina Tržič
Javna agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije
Geološki zavod Slovenije

CIP - Kataložni zapis o publikaciji
Narodna in univerzitetna knjižnica, Ljubljana

622.349.9(497.4 Podljubelj):504, 553.499(497.4 Podljubelj):504, 622.228(497.4 Podljubelj)

TERŠIČ, Tamara
Opuščeni rudnik živega srebra v Podljubelju in njegovi vplivi na okolje = Environmental impacts of abandoned mercury mine in Podljubelj / Tamara Teršič, Mateja Gosar, Robert Šajn. - Ljubljana: Geološki zavod Slovenije, 2006

ISBN-10 961-6498-07-X
ISBN-13 978-961-6498-07-4
1. Gosar, Mateja 2. Šajn, Robert

230272768

Tamara Teršič, Mateja Gosar, Robert Šajn

OPUŠČENI RUDNIK ŽIVEGA SREBRA V PODLJUBELJU IN NJEGOVI VPLIVI NA OKOLJE

ENVIRONMENTAL IMPACTS OF ABANDONED MERCURY MINE IN PODLJUBELJ

Geološki Zavod Slovenije

Ljubljana, 2006

PREDGOVOR

Geokemični vidiki vplivov kovinskih rudnikov na okolje so težišče raziskav avtorjev, kateri predstavljamo Oddelek za geokemijo in okolje na Geološkem zavodu Slovenije. Prva avtorica se je skupini priključila kot diplomantka, saj je bila tema pričujoče knjige tudi tema njene diplomske naloge. Ker so rezultati raziskave v Podljubelju zanimivi, smo se odločili, da omenjeno vsebino predstavimo tudi v knjižni obliki. Knjiga je napisana v slovenskem jeziku, da pa bi bila vsebina vsaj delno dosegljiva tudi mednarodnim bralcem, smo vse slike in tabele tudi angleško podnaslovili in knjigi na koncu dodali razširjen povzetek v angleščini.

Knjiga sestoji iz devetih poglavij. Uvodnemu poglavju sledi poglavje o geografskih in geoloških značilnostih obravnavanega ozemlja. Opisuje geografsko lego, nastanek rudišča, geološko zgradbo širše okolice rudišča, nekatere ugotovitve o zgradbi in nastanku rudišča v preteklosti ter dosedanje raziskave o vplivih rudnika na okolje. Sledi poglavje Zgodovina rudarjenja v Podljubelju, ki vsebuje opis rudnika in zgodovinski pregled rudarjenja ter geoloških raziskav na območju rudišča. V poglavju Živo srebro v okolju so na kratko predstavljene glavne značilnosti živega srebra, njegovi viri in uporaba ter pretvorbe živega srebra. Na kratko so opisani tudi mehanizmi, ki vplivajo na prenos živega srebra iz tal v rastline in živali. Omenjeni so tudi negativni učinki te kovine na organizme. Rudarjenje ima številne negativne vplive na okolje, ki vodijo tudi do povišanih koncentracij težkih kovin v tleh in sedimentih. V poglavju Vplivi rudnikov kovin na okolje so predstavljene dejavnosti, ki so povezane z rudarjenjem, načini pridobivanja in bogatenja mineralnih surovin in vplivi teh dejavnosti na okolje. Sledi poglavje Materiali in metode, kjer so opisani vzorčni mediji, postopki vzorčenja ter uporabljene analizne in statistične metode. Sledi predstavitev rezultatov kemičnih analiz in ocene osnovnih statističnih parametrov ter rezultati statistične obdelave. Podrobneje so v obliki grafov in geokemičnih kart prostorske porazdelitve v tleh predstavljeni rezultati. Dobljene vrednosti smo primerjali z vrednostmi, določenimi v Uredbi o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (Ur. l. RS 68/96). V Razpravi dobljene rezultate komentiramo in jih skušamo ovrednotiti. V zadnjem poglavju so povzete bistvene ugotovitve raziskave in nekaj priporočil za nadaljnje raziskave.

Predolgo bi bilo naštevanje vseh, ki so pripomogli k uspešnosti raziskave in oblikovanju knjige. Prof. dr. Simon Pirc in prof. dr. Jože Pezdič sta opravila recenzentsko delo in dala pripombe, ki so knjigo gotovo izboljšale. Zahvala gre tudi doc. dr. Bojanu Ogorelcu za strokovne nasvete, Andreji Senegačnik za kritični pregled besedila ter Izidorju Jerali iz občine Tržič za zavzeto podporo raziskavi in knjigi.

Mateja Gosar

KNJIGI NA POT

Slovensko ozemlje je bilo skozi zgodovino rudarsko kar zelo pomembno. Slovelo je po velikih, svetovno znanih rudnikih, kakor Idriji in Mežici, pa tudi po zelo številnih manjših. Dežela je bila zlasti »bogata na številnih siromašnih rudiščih«, kakor so se šalili že naši stari. Razumljivo je ta dediščina zapustila sledove v onesnaženem okolju, katerega obseg in intenzivnost še nista dovolj raziskana. Zato geokemiki z Geološkega zavoda Slovenije zadnja leta sistematično proučujejo okoljske obremenitve zaradi zgodovinskega rudarjenja in topilništva.

Osnova pričujoče knjige je diplomsko delo, ki ga je opravila mlada geokemičarka Tamara Teršič ob sodelovanju vodilnih slovenskih geokemikov srednje generacije Mateje Gosar in Roberta Šajna. Na primeru malega živosrebrovega rudnika Podljubelja pri Tržiču so avtorji prikazali teoretične temelje tovrstnega onesnaženja zavoljo naravnih, geogenih vzrokov – orudenja v kamninah – in antropogenih vzrokov, kot posledice rudarjenja, metalurgije in drugih dejavnosti, načine ločevanja virov onesnaženja, in izvedli vsestransko oceno vplivov živega srebra in drugih kemičnih prvin na okolje v proučevanem ozemlju.

Bralec, ki ga zanimajo pristopi k tovrstnim raziskavam, bo našel v knjigi sistematično opisane raziskovalne metode. Presenetilo ga bo, da so sklepi o ugotovljenem stanju zasnovani na razmeroma zelo majhnem številu vzorcev, ki so pa bili razumno vzeti, in sicer vzorcev vrhnjega in nižjega dela tal – prsti, in potočnega mulja. Z različnimi primerjavami ugotovljenih koncentracij med seboj in z znanimi povprečnimi vrednostmi od drugod je bilo mogoče opredeliti razne plati kemične obremenitve na proučevanem območju. Avtorji pripominjajo, da bodo za zanesljivejšo oceno nevarnosti za živi svet potrebne dodatne raziskave. Predhodno pa ugotavljajo, da je vpliv podljubeljskega rudnika prostorsko omejen in ne predstavlja večje obremenitve za okolje.

Knjigo toplo priporočam vsakomur, ki ga zanima problematika. Napisana je v razumljivem jeziku, ki se kar uspešno izogiba poklicni latovščini, zato jo bo lahko brez posebnih težav prebral tudi nestrokovnjak. Avtorje bi pa spodbudil, da napišejo še kakšno podobno knjigo, morda o tovrstni problematiki večjih rudarskih in metalurških središč, ki jih v Sloveniji ne manjka.

Ljubljana, november 2006.

Simon Pirc,
profesor v pokoju

KAZALO

PREDGOVOR IV

KNJIGI NA POT V

1. UVOD 1

2. GEOGRAFSKE IN GEOLOŠKE ZNAČILNOSTI OBRAVNAVANEGA OZEMLJA V PODLJUBELJU 3

2.1. GEOGRAFSKI OPIS OBRAVNAVANEGA OZEMLJA 3
2.2. GEOLOGIJA ŠIRŠE OKOLICE RUDIŠČA 3
2.3. GEOLOŠKA ZGRADBA RUDIŠČA 6
2.4. NASTANEK RUDIŠČA 9
2.5. UGOTOVITVE O ZGRADBI IN NASTANKU RUDIŠČA V PRETEKLOSTI 11
2.6. DOSEDANJE RAZISKAVE O VPLIVIH RUDNIKA V PODLJUBELJU NA OKOLJE 14

3. ZGODOVINA RUDARJENJA V PODLJUBELJU 16

3.1. OPIS RUDNIKA IN TOPILNICE 16
3.2. ZGODOVINA RUDARJENJA V PODLJUBELJU 19
3.2.1. Izkoriščanje rudišča v letih 1557–1875 19
3.2.2. Delovanje ilirske rudarske družbe (1875–1890) 19
3.2.3. Rudnik v letih 1890–1902 20
3.2.4. Poskusi obratovanja po letu 1902 20
3.3. PROIZVODNJA ŽIVEGA SREBRA 21

4. ŽIVO SREBRO V OKOLJU 23

4.1. KEMIJSKE IN GEOKEMIJSKE ZNAČILNOSTI ŽIVEGA SREBRA 23
4.2. GEOKEMIJSKI CIKEL ŽIVEGA SREBRA 24
4.3. VIRI ŽIVEGA SREBRA 25
4.4. UPORABA ŽIVEGA SREBRA 26
4.5. PRIDOBIVANJE ŽIVEGA SREBRA IZ RUDE 28
4.6. BIOGEOKEMIJSKO KROŽENJE ŽIVEGA SREBRA 28
4.7. ŽIVO SREBRO V TLEH IN SEDIMENTIH 29
4.7.1. Živo srebro v talnem profilu 30
4.8. VPLIVI ŽIVEGA SREBRA NA ŽIVE ORGANIZME 31

5. VPLIVI RUDNIKOV KOVIN NA OKOLJE 33

5.1. PRIDOBIVANJE MINERALNIH SUROVIN 34
5.2. BOGATENJE MINERALNIH SUROVIN 34
5.3. KOVINE V OKOLJU KOT POSLEDICA RUDARJENJA IN METALURŠKIH DEJAVNOSTI 35
5.4. TLA NA OBMOČJIH RUDARJENJA IN METALURŠKIH DEJAVNOSTI 40
5.4.1. Obremenjenost tal zaradi nekdanjega rudarjenja in metalurških dejavnosti na območju Slovenije 41
5.5. KISLE RUDNIŠKE IZCEDNE VODE 44

6. MATERIALI IN METODE RAZISKAV V PODLJUBELJU 46

6.1. TLA 46
6.1.1. Pedogenetski faktorji 46
6.1.2. Pedogenetski procesi 46
6.1.3. Talni horizonti 47

6.1.4. Onesnaženost tal ... 48
6.1.5. Tla na obravnavanem ozemlju v Podljubelju ... 50
6.1.6. Vzorčenje tal ... 51
6.2. POTOČNI SEDIMENTI ... 54
6.2.1. Vzorčenje potočnih sedimentov ... 55
6.3. PRIPRAVA VZORCEV NA ANALIZO ... 57
6.4. DOLOČANJE ŽIVEGA SREBRA IN OSTALIH KEMIČNIH PRVIN ... 57
6.5. STATISTIČNA OBDELAVA PODATKOV ... 57
6.6. IZRAČUN KOLIČNIKOV OBOGATITVE KEMIČNIH PRVIN V TLEH ... 59
6.7. PRIKAZ PROSTORSKE PORAZDELITVE PRVIN ... 60

7. REZULTATI RAZISKAV V PODLJUBELJU ... 61

7.1. TLA ... 61
7.1.1. Rezultati kemičnih analiz ter ocene osnovnih statističnih parametrov ... 61
7.1.2. Količnik obogatitve kemičnih prvin v tleh ... 61
7.1.3. Živo srebro v tleh ... 66
7.1.3.1. Vsebnosti živega srebra v A talnem horizontu ... 66
7.1.3.2. Vsebnosti živega srebra v B talnem horizontu ... 70
7.1.4. Prikaz prostorske porazdelitve prvin v tleh (0–5 cm) ... 72
7.1.4.1. Prostorska porazdelitev živega srebra v tleh ... 72
7.1.4.2. Prostorska porazdelitev preostalih obravnavanih prvin v tleh ... 73
7.2. SEDIMENTI ... 78
7.2.1. Rezultati kemičnih analiz ter ocene osnovnih statističnih parametrov ... 78
7.2.2. Živo srebro v potočnih sedimentih ... 78
7.3. SVINEC IN CINK V TLEH IN POTOČNIH SEDIMENTIH NA OBMOČJU PODLJUBELJA ... 82
7.3.1. Svinec in cink v tleh ... 82
7.3.2. Svinec in cink v potočnih sedimentih ... 85

8. RAZPRAVA ... 89

8.1. TLA ... 89
8.2. SEDIMENTI ... 94
8.3. PRIMERJAVA VSEBNOSTI ŽIVEGA SREBRA V A IN B TALNIH HORIZONTIH ... 96
8.4. PRIMERJAVA VSEBNOSTI ŽIVEGA SREBRA V TLEH IN SEDIMENTIH ... 98
8.5. PRIMERJAVA Z DOSEDANJIMI RAZISKAVAMI O VPLIVIH RUDNIKA V PODLJUBELJU NA OKOLJE ... 99
8.6. PRIMERJAVA Z ONESNAŽENIM OBMOČJEM V OKOLICI IDRIJSKEGA RUDNIKA ŽIVEGA SREBRA ... 101

9. SKLEPI ... 104

10. EXTENDED SUMMARY ... 107

10.1. INTRODUCTION ... 107
10.2. ENVIRONMENTAL IMPACTS OF METAL MINING ... 108
10.3. MATERIALS AND METHODS ... 110
10.4. RESULTS AND DISCUSSION ... 112
10.4.1. Soil ... 112
10.4.2. Sediments ... 115
10.5. CONCLUSIONS ... 116

11. LITERATURA ... 117

11.1. OBJAVLJENA DELA ... 117
11.2. NEOBJAVLJENA DELA ... 122

Kazalo slik

Slika 1.1: Pogled na Potočnikov graben 2
Slika 2.1: Lega obravnavanega ozemlja (Interaktivni atlas Slovenije, 2000) 4
Slika 2.2: Geološka karta območja rudišča (prirejeno po Buser & Cajhen, 1972) 7
Slika 2.3: Orudenje s cinabaritom, vidno v Antonovem rovu 10
Slika 3.1: Vhod v Antonov rov 17
Slika 3.2: Ostanki nekdanje topilnice (žgalnice) 17
Slika 3.3: Odval žgalniških ostankov (Potočnikov graben) 18
Slika 5.1: Shema procesov bogatenja 35
Slika 5.2: Pot kovin od orudenih območij v zemeljski skorji do njihove končne postaje v tleh, sedimentih in na odlagališčih (po Salomons, 1995) 36
Slika 5.3: Shema možnih vplivov rudarjenja kovin in metalurške dejavnosti na okolje (po Dudka & Adriano, 1997) 39
Slika 6.1: Osnovna razdelitev talnih horizontov 48
Slika 6.2: Primer rjavih pokarbonatnih tal v gozdu na območju rudišča 51
Slika 6.3: Skeletna tla na območju odvala rudniške jalovine in žgalniških ostankov 52
Slika 6.4: Lokacije vzorčnih točk tal 53
Slika 6.5: Lokacije vzorčnih točk potočnih sedimentov 56
Slika 7.1: Povprečni količniki obogatitve prvin v zgornjem talnem horizontu glede na spodnjega (vrednosti so normalizirane na Hf) 63
Slika 7.2: Povprečni količniki obogatitve prvin v zgornjem talnem horizontu glede na ocenjeno slovensko povprečje (vrednosti so normalizirane na Hf) 65
Slika 7.3: Povprečni količniki obogatitve prvin v spodnjem talnem horizontu glede na ocenjeno slovensko povprečje (vrednosti so normalizirane na Hf) 65
Slika 7.4: Vsebnosti Hg v vzorcih zgornjega talnega horizonta na območju topilnice in odvala žgalniških ostankov 67
Slika 7.5: Vsebnosti Hg v kritično obremenjenih vzorcih zgornjega talnega horizonta 68
Slika 7.6: Vsebnosi Hg v vzorcih zgornjega talnega horizonta v večji oddaljenosti od območja rudarjenja 69
Slika 7.7: Vsebnosti Hg v vzorcih zgornjega talnega horizonta na levem bregu Mošenika 70
Slika 7.8: Vsebnosti Hg v vzorcih spodnjega talnega horizonta na desnem bregu Mošenika 71
Slika 7.9: Vsebnosti Hg v vzorcih spodnjega talnega horizonta na levem bregu Mošenika 72
Slika 7.10: Porazdelitev živega srebra v tleh (0–5 cm) 74
Slika 7.11: Porazdelitev mejnih, opozorilnih in kritičnih vrednosti živega srebra v tleh (0–5 cm) 75
Slika 7.12: Skupna prostorska porazdelitev skupine 1 (Zr, Th, Hf, K, Ce, La, Na, Rb, W, Ta, Nb, Al, Ba) v tleh (0–5 cm) 75
Slika 7.13: Skupna prostorska porazdelitev skupine 2 (Sc, Cr, Ni, Co, Fe, Li, Ti, V) v tleh (0–5 cm) 76
Slika 7.14: Prostorska porazdelitev kalcija v tleh (0–5 cm) 76
Slika 7.15: Prostorska porazdelitev kadmija v tleh (0–5 cm) 77
Slika 7.16: Prostorska porazdelitev fosforja v tleh (0–5 cm) 77
Slika 7.17: Vsebnosti Hg v sedimentih potoka Mošenik 80
Slika 7.18: Vsebnosti Hg v potočnih sedimentih pritokov potoka Mošenik 80
Slika 7.19: Živo srebro v potočnih sedimentih 81
Slika 7.20: Vsebnosti Pb v posameznih talnih vzorcih (0–5 in 20–30 cm) 83
Slika 7.21: Vsebnosti Zn v posameznih talnih vzorcih (0–5 in 20–30 cm) 83
Slika 7.22: Prostorska porazdelitev svinca v tleh (0–5 cm) 84

Slika 7.23: Prostorska porazdelitev cinka v tleh (0–5 cm) 85
Slika 7.24: Vsebnosti Pb v vzorcih potočnih sedimentov 86
Slika 7.25: Vsebnosti Zn v vzorcih potočnih sedimentov 86
Slika 7.26: Porazdelitev svinca v potočnih sedimentih 87
Slika 7.27: Porazdelitev cinka v potočnih sedimentih 88
Slika 8.1: Vsebnosti Hg v talnih vzorcih na desnem bregu Mošenika 97
Slika 8.2: VsebnostiHg v talnih vzorcih P-14 in P-34 97
Slika 8.3: Vsebnosti Hg v talnih vzorcih na levem bregu Mošenika 98

List of Figures

Fig. 1.1: Potočnik graben view 2
Fig. 2.1: Researched area (Interactive atlas of Slovenia, 2000) 4
Fig. 2.2: Geological map of the studied area (based on Buser & Cajhen, 1972) 7
Fig. 2.3: Mineralization with cinnabar in Anton adit 10
Fig. 3.1: The entrance in Anton adit 17
Fig. 3.2: The remains of the former smelter 17
Fig. 3.3: Waste material from the smelter (Potočnikov graben) 18
Fig. 5.1: The scheme of beneficiation processes 35
Fig. 5.2: Pathways of metals from mineralised areas in the Earth's crust to their final "resting place" as diffuse pollutants in soil and sediments and stored in waste dumps (based on Salomons, 1995) 36
Fig. 5.3: Shematic diagram of potential environmental impacts of mining / smelting industries (based on Dudka & Adriano, 1997) 40
Fig. 6.1: Basic classification of soil horizons 48
Fig. 6.2: The example of cambisol in the forest area near the mine 51
Fig. 6.3: Soil developed on the waste material from the mine and smelter 52
Fig. 6.4: Sampling locations of soil 53
Fig. 6.5: Sampling locations of stream sediments 56
Fig. 7.1: Average enrichment factors of elements in topsoil (0–5 cm; values are normalized on Hf) 63
Fig. 7.2: Average enrichment factors of elements in topsoil with regard to Slovenian averages of elements in soil (values are normalized on Hf) 65
Fig. 7.3: Average enrichment factors of elements in subsoil with regard to Slovenian averages of elements in soil (values are normalized on Hf) 65
Fig. 7.4: Mercury contents in topsoil samples (0–5 cm) in the area of the smelter and waste dump material 67
Fig. 7.5: Mercury contents in topsoil samples (0–5 cm) in the area of critically polluted soil 68
Fig. 7.6: Mercury contents in topsoil samples (0–5 cm) in more distant area of the former mine and smelter 69
Fig. 7.7: Mercury contents in topsoil samples (0–5 cm) on the left bank of the Mošenik 70
Fig. 7.8: Mercury contents in subsoil samples (20–30 cm) on the right bank of the Mošenik 71
Fig. 7.9: Mercury contents in subsoil samples (20–30 cm) on the left bank of Mošenik 72
Fig. 7.10: Areal distribution of mercury in topsoil (0–5 cm) 74
Fig. 7.11: Areal distribution of limit, warning and critical contents of Hg in topsoil (0–5 cm) 75
Fig. 7.12: Areal distribution of group 1 scores (Zr, Th, Hf, K, Ce, La, Na, Rb, W, Ta, Nb, Al, Ba) in topsoil (0–5 cm) 75

Fig. 7.13: Areal distribution of group 2 scores (Sc, Cr, Ni, Co, Fe, Li, Ti, V) in topsoil (0–5 cm) 76
Fig. 7.14: Areal distribution of calcium in topsoil (0–5 cm) 76
Fig. 7.15: Areal distribution of cadmium in topsoil (0–5 cm) 77
Fig. 7.16: Areal distribution of phosphorus in topsoil (0–5 cm) 77
Fig. 7.17: Mercury contents in stream sediments of Mošenik 80
Fig. 7.18: Mercury contents in stream sediments of different tributaries of Mošenik 80
Fig. 7.19: Mercury contents in stream sediments 81
Fig. 7.20: Lead contents in soil samples (0–5 and 20–30 cm) 83
Fig. 7.21: Zinc contents in soil samples (0–5 and 20–30 cm) 83
Fig. 7.22: Areal distribution of lead in topsoil (0–5 cm) 84
Fig. 7.23: Areal distribution of zinc in topsoil (0–5 cm) 85
Fig. 7.24: Lead contents in stream sediment samples 86
Fig. 7.25: Zinc contents in stream sediment samples 86
Fig. 7.26: Lead contents in stream sediments 87
Fig. 7.27: Zinc contents in stream sediments 88
Fig. 8.1: Mercury contents in soil samples on the right bank of Mošenik 97
Fig. 8.2: Mercury contents in soil samples P-14 and P-34 97
Fig. 8.3: Mercury contents in soil samples on the left bank of Mošenik 98

Kazalo tabel

Tabela 2.1: Koncentracije Hg v talnih vzorcih z območja opuščenega rudnika v Podljubelju (Gnamuš, 2002) 15
Tabela 3.1: Posamezni rovi in obzorja v rudniku Sv. Ana - Podljubelj 16
Tabela 5.1: Možni vplivi rudarjena in metalurških dejavnosti na okolje (prirejeno po Hoskin et al., 2000 v Gosar, 2004) 37
Tabela 6.1: Mejne, opozorilne in kritične imisijske vrednosti nekaterih težkih kovin v tleh v mg/kg (Ur. L. RS 68/96) 49
Tabela 6.2: Meje detekcije analitike (Acme, 1997) 58
Tabela 7.1: Osnovne statistike vsebnosti prvin v zgornjem in spodnjem talnem horizontu 62
Tabela 7.2: Količniki obogatitve kemičnih prvin (vse vrednosti so normalizirane na Hf) 64
Tabela 7.3: Osnovne statistike vsebnosti prvin v potočnem sedimentu (n = 11) 79
Tabela 8.1: Slovenska povprečja (mediane) vsebnosti kemičnih prvin v tleh, poplavnem sedimentu in potočnem sedimentu ter svetovna povprečja za muljevec, apnenec in tla 90
Tabela 8.2: Povprečne, maksimalne in minimalne vsebnosti Hg v tleh in potočnih sedimentih v mg/kg 99
Tabela 8.3: Primerjava območij Idrije in Podljubelja glede izkopane rude, pridobljenega Hg in vsebnosti Hg v tleh 103

List of Tables

Table 2.1: Hg concentrations in soil samples of the Podljubelj abandoned mine area (Gnamuš, 2002) 15
Table 3.1: Mine adits in Sv. Ana - Podljubelj mine 16
Table 5.1: Potential environmental impacts of mining and processing (after Hoskin et al., in Gosar, 2004) 37
Table 6.1: Limit, warning and critical emission values of the contents of some elements in soil in mg/kg (Off. Gaz. RS 68/96) 49
Table 6.2: Detection limits (Acme, 1997) 58
Table 7.1: Distributions and values of measured elements in topsoil and subsoil 62
Table 7.2: Enrichment factors of chemical elements in the soil (all values normalized on Hf) 64
Table 7.3: Distributions and values of measured elements in stream sediment (n = 11) 79
Table 8.1: Slovenian averages of chemical elements in soil, overbank sediment and stream sediment and world averages for mudstone, limestone and soil 90
Table 8.2: Average, maximum and minimum Hg contents in soils and stream sediments (mg/kg) 99
Table 8.3: Comparison between Idrija and Podljubelj (quantity of Hg produced and Hg content in soil) 103

1. UVOD

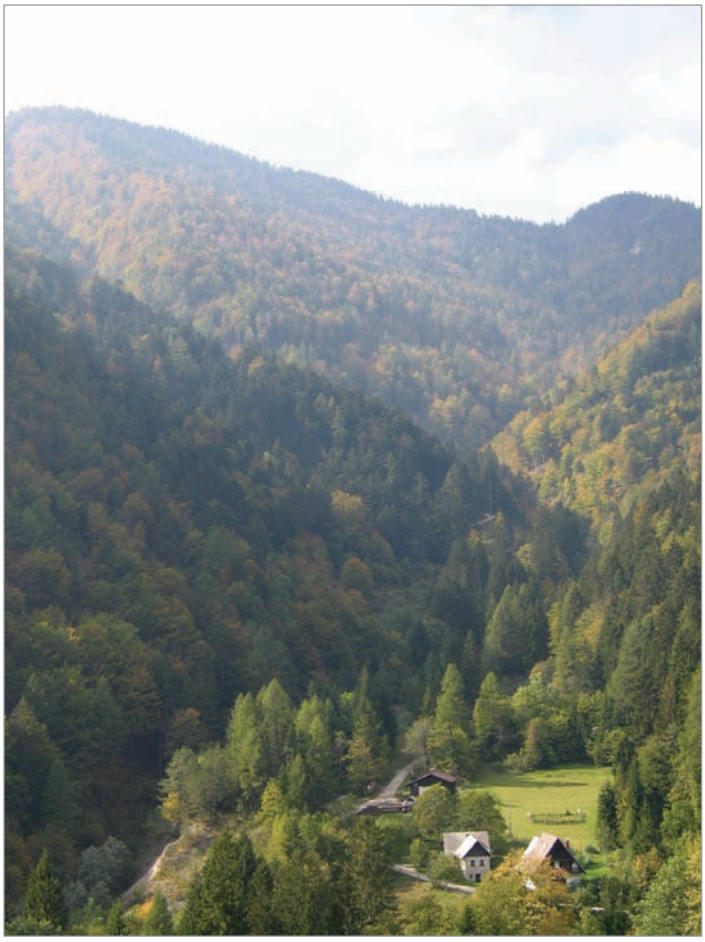
Namen pričujočega dela je opredeliti razsežnosti obremenitve okolja z živim srebrom na območju ozke alpske doline, ki je posledica nekdanjega rudarjenja in metalurške dejavnosti.

Na območju Slovenije je od rimskih časov do danes delovalo najmanj 49 rudnikov in kopov barvnih kovin, od katerih so bili štirje večji (Idrija, Mežica-Topla, Litija in Žirovski vrh) ter 25 predelovalnih obratov (Budkovič et al., 2003). Z dosedanjimi raziskavami v okolici večjih rudnikov in topilnic je bilo ocenjeno, da je na površini približno 76 km^2 presežena kritična meja vsebnosti težkih kovin v tleh (Šajn & Gosar, 2004). Posledice rudarjenja in metalurške dejavnosti ob rudnikih so emisije plinov (CO_2, SO_2 ...) in trdnih delcev, izcedne vode ter rudniški in metalurški odpadni material. Kovine so v rudnih telesih navadno prisotne v nizkih koncentracijah, zato nastaja ob njihovem pridobivanju velika količina odpadkov, ki lahko vsebujejo težke kovine in kemikalije iz predelovalnega postopka. Letno proizvedejo rudniki več tisoč milijonov ton jalovine in ostalih rudniških odpadkov, ki so pod vplivom oksidacijskih pogojev na zemeljskem površju izpostavljeni preperevanju (Siegel, 2002). Emisija kovin zaradi rudniške in topilniške dejavnosti lahko znatno poviša koncentracije kovin v tleh in sedimentih ter posledično tudi v vodnih ekosistemih (Hill, 2004). Površinski talni sloji v okolici topilnic vsebujejo povišane koncentracije slednih elementov. Privzem slednih prvin iz onesnaženih tal in neposredno odlaganje onesnažil iz atmosferskih emisij na rastline lahko vodita do zastrupitve rastlin s slednimi prvinami in prenos strupenih kovin v prehranske verige. Vnos strupenih kovin v organizem z vdihavanjem ali skozi prebavila lahko predstavlja veliko nevarnost za ljudi na kontaminiranih območjih. Med zelo strupene elemente štejemo tudi živo srebro. Množične zastrupitve s to težko kovino v 70. in 80. letih prejšnjega stoletja (Japonska, Kanada, Irak ...) so povzročile opuščanje živega srebra v industrijski in tehnološki rabi in pospešile raziskave vplivov na okolje na obremenjenih območjih.

V Sloveniji je poleg svetovno znanega idrijskega rudnika živega srebra deloval od leta 1557 tudi rudnik živega srebra Sv. Ana - Podljubelj (imenovan tudi skrajšano Podljubelj). Z vmesnimi premori so ga izkoriščali vse do leta 1902. Zaradi majhnih rudnih teles in nizke vsebnosti živega srebra je rudnik ves čas delovanja komaj kril stroške obratovanja. Vsega skupaj so iz rudnika pridobili okoli 110.000 ton rude in največ 360 ton živega srebra (Mohorič, 1957). Ob rudniku je od leta 1855 delovala tudi topilnica (žgalnica). Večino odpadnega materiala so odlagali na odvalu ob potoku v Potočnikovem

grabnu, del pa so ga kasneje uporabili pri gradnji ceste, ki poteka vzdolž doline. Pogled na Potočnikov graben prikazuje slika 1.1.

Viri živega srebra na območju Podljubelja so naravni (geogeni) – orudena kamnina in antropogeni – odvali rudniške jalovine ter žgane in neprežgane rude, emisije zaradi nekdanjega topilništva ter uporaba rudniških in žgalniških odpadkov v gradbene namene. V okolici opuščenih rudniških in topilniških obratov lahko zato pričakujemo povišane koncentracije živega srebra v okolju.



Slika 1.1: Pogled na Potočnikov graben

Fig. 1.1: Potočnik graben view

2. GEOGRAFSKE IN GEOLOŠKE ZNAČILNOSTI OBRAVNAVANEGA OZEMLJA V PODLJUBELJU

2.1. Geografski opis obravnavanega ozemlja

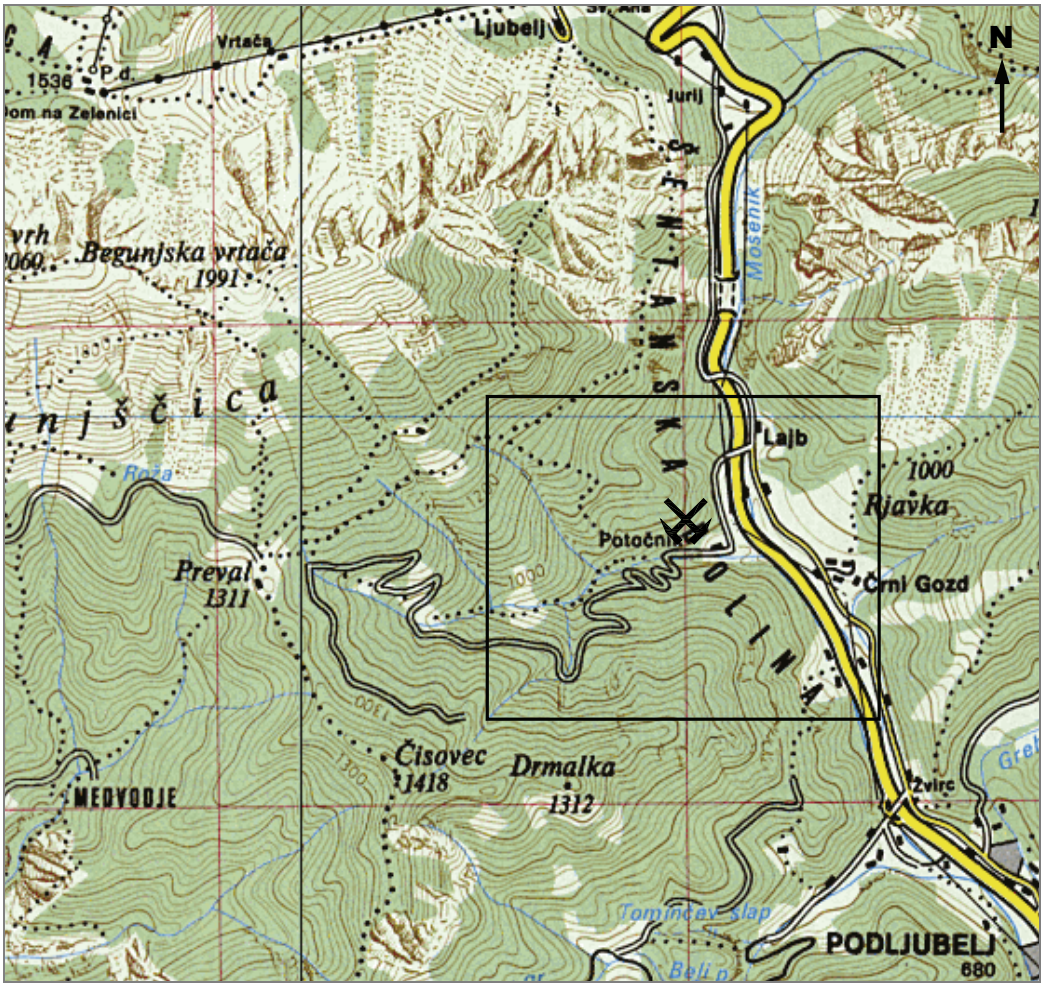
Rudnik Sv. Ana - Podljubelj se nahaja približno 8 kilometrov severno od Tržiča, pri zaselku Lajb, ki leži ob cesti, speljani po dolini potoka Mošenik proti Ljubelju (slika 2.1). Arheološke najdbe dokazujejo obstoj zaselka na tem mestu že v rimski dobi, saj je bilo tu svetišče rimskega boga Merkurja, zavetnika popotnikov. V srednjem veku ga je zamenjala cerkev Svete Ane, po kateri je rudnik dobil ime (Mohorič, 1957).

Ozemlje pripada orografsko Karavankam in je morfološko precej razgibano. Rudišče leži na nadmorski višini od 700 do 800 metrov v ozki ledeniški dolini pod vznožjem Begunjščice. Obdajajo ga visoki vrhovi, od približno 1300 metrov na vzhodu, jugu in zahodu, do 2060 metrov na severu (Veliki vrh Begunjščice). Cesta Ljubelj–Tržič in potok Mošenik tečeta po ledeniški dolini v smeri sever–jug. Prečno, v smeri vzhod–zahod potekajoče grape so posledica močno erodiranih glineno-apnenčevih plasti med odpornejšimi dolomitnimi plastmi (Florjančič, 1970). Ozemlje je pokrito z mešanim gozdom. Povprečna januarska temperatura znaša –2,5 °C, julijska 18 °C, ocenjena srednja letna temperatura pa 8 °C. Največ padavin je oktobra in julija, najmanj pa januarja (Šipec, 1990).

2.2. Geologija širše okolice rudišča

Karavanke predstavljajo dolg gorski greben, ki se vleče v ozkem pasu ob avstrijski meji do mežiškega ozemlja in nato proti jugovzhodu do Rogatca ob hrvaški meji. Geološko pripadajo Karavanke Alpsko-dinarski mejni coni. Ločimo Severne Karavanke, ki pripadajo geotektonski enoti Vzhodnih oziroma Centralnih Alp, in Južne Karavanke, ki so del Južnih Alp in spadajo v geotektonsko enoto Dinaridov.

Območje rudišča leži na ozemlju Južnih Karavank, ki se na zahodu pričenjajo v Italiji ob reki Ziljici in se v širšem pasu nadaljujejo proti vzhodu. V Sloveniji se začenjajo pri Ratečah, obsegajo pa območje Kepe, Hrušiškega vrha, Golice in ozemlja severno od Jesenic in Javorniškega Rovta, Belščico, Stol ter območje med Begunjščico in prelazom Ljubelj. Južno od Periadriatskega lineamenta se nadaljujejo od Vodomlja severno od Šoštanja proti jugovzhodu preko Paškega Kozjaka in Konjiške gore do Boča.



Slika 2.1: Lega obravnavanega ozemlja (Interaktivni atlas Slovenije, 2000)

Fig. 2.1: Researched area (Interactive atlas of Slovenia, 2000)

Najstarejše kamnine v Južnih Karavankah so apnenci devonske starosti, ki se kot ogromne čeri dvigajo med spodnjekarbonskimi klastičnimi kamninami. Zaradi *bretonske tektonske faze* med devonom in spodnjim karbonom je prišlo do dviga karbonatne platforme in do zakrasevanja devonskega apnenca.

V spodnjem karbonu je nastopila flišna sedimentacija. Prekinila jo je *sudetska tektonska faza,* ki je povzročila dvig flišnih plasti. Srednjekarbonskih plasti zato tukaj ni, pač pa ležijo neposredno na spodnjekarbonskih flišnih kamninah zgornjekarbonski molasni sedimenti (menjavanje kremenovega peščenjaka in skrilavega glinavca ter vložki črnega apnenca s fuzulinidami).

Spodnjepermske plasti predstavlja siv in rožnat apnenec Dovžanove soteske. Navzgor sledi plastnat črn apnenec z redkimi plastmi glinavca. Apnenci vsebujejo številne značilne fuzulinide. V srednjem permu je povzročila *saalska tektonska faza* krušenje apnencev. Iz njih je nastala pisana trbiška breča z rdečim vezivom. Takratna aridna klima se odraža v litološki sestavi nad brečo ležečih, pretežno rdečih grödenskih klastitov. V zgornjem permu je nastala obsežna Slovenska karbonatna platforma, na kateri so se odložili satasti dolomiti, ki jim sledijo plastnati dolomiti.

Karbonatna platforma je obstajala tudi še v spodnjem triasu. Takrat so bile med karbonatne sedimente nanesene precejšnje količine klastičnega materiala (glina, melj, pesek). Na območju Južnih Karavank je tako nastala do več 100 metrov debela skladovnica, v kateri imamo v nižjem delu menjavanje dolomita in rdečega meljevca, navzgor pa sledi menjavanje laporovcev, lapornatih apnencev, meljevcev in oolitnih apnencev. V aniziju je nastala debela skladovnica plastnatega apnenca s prehodi v masivni apnenec. Apnenec je bil kasneje večinoma dolomitiziran. Med Tržičem in Medvodjem ter pri Ljubelju in Podljubelju leži nad skladnatim anizijskim dolomitom tanjši horizont ploščastega apnenca in dolomita z vmesnimi plastmi laporovca in meljevca. Večji del teh plasti pripada aniziju, njihov zgornji del pa sega verjetno že v ladinij (Buser, 1980).

V okolici opuščenega rudnika živega srebra v Podljubelju in v ozkem pasu pri Tržiču ter med Dolžanovo sotesko, Jelendolom in Medvodjem v okolici Ljubelja se nahaja heterogena skladovnica kamnin, ki je uvrščena v anizijsko in ladinijsko stopnjo. V teh plasteh se nahaja temno siv in ploščast apnenec s tankimi plastmi rjavkastega laporovca in meljevca ter debelejši horizont temno sivega apnenca. Pri opuščenem rudniku Sv. Ana - Podljubelj pa ležita med temno sivim skladnatim apnencem dva vmesna debelejša horizonta rjavega in sivega laporovca ter meljevca. Podobni razvoj in lego imajo tudi plasti med Jelendolom in Medvodjem (Buser, 1980).

V ladiniju je Slovenska karbonatna platforma razpadla zaradi *idrijske tektonske faze*. Pri tem so se posamezne grude dvigale oziroma spuščale in bile tako spuščene globoko pod morje ali dvignjene kot kopno. Na kopnih delih je nastala v Južnih Karavankah debela skladovnica pisane ukovške breče. Ponekod imamo menjavanje glinavcev, laporovcev kalkarenitov in lapornatih apnencev (solčavske plasti). Na večjem prostoru so razviti tudi ploščasti apnenci, ki se menjavajo s tufi, kremenovimi keratofirji, porfirji in porfiriti. V širši okolici Ljubelja se nahaja nad anizijsko-ladinijskimi plastmi rjavo rdeč in zelenkast litoklastični in lapilni tuf ter vulkanska breča, ki jo sestavljajo kosi in drobci kisle magmatske

kamnine z izrazito fluidalno teksturo. Nad tufom in vulkansko brečo leži apnenčev konglomerat in tufit ter ploščast apnenec z roženci. Zelo značilen horizont ladinijskih plasti v Karavankah je pisan konglomerat, ki ga najdemo v širšem pasu med Podljubeljem, Jelendolom in Vetrh vrhom, na severni strani Storžiča ter v okolici Ljubelja in Bleda. Sestavljajo ga prodniki trogkofelskega apnenca, grödenskih peščenjakov in glinavca, največ pa je prodnikov skitskega apnenca in dolomita (Buser, 1980).

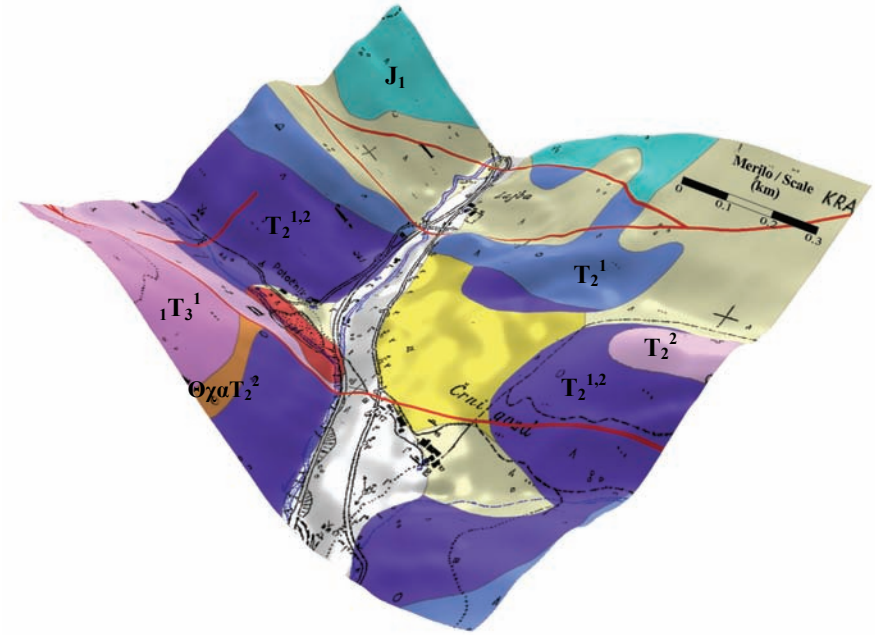
V spodnjem delu zgornjega triasa (cordevol) se je formirala Julijska karbonatna platforma, na kateri so nastali v spodnjem karniju masivni apnenci, ki so bili kasneje večinoma spremenjeni v dolomit. V srednjem in zgornjem karniju so nastale posamezne morske kadunje, v katerih so se iz usedlin izoblikovali mikritni apnenci, laporovci in ploščasti apnenci z roženci. V noriju in retiju je prevladovala značilna platformska karbonatna sedimentacija, na Begunjščici pa je v tem obdobju nastal grebenski apnenec. Iz spodnje jure (lias) izvira ploščast in skladnat apnenec z roženci (Buser, 1980).

Obsežne predele na južnem pobočju Košute pokrivajo morene, od koder se spuščajo mimo potoka Geben v dolino Mošenika, kjer so v Podljubelju veliki ledeniški balvani (Buser, 1980).

Geološko zgradbo rudišča prikazujejo Osnovna geološka karta Jugoslavije 1:100.000, list Celovec (Buser & Cajhen, 1978) ter manuskriptni geološki karti 1:25.000, listov Tržič in Ljubelj (Buser & Cajhen, 1972).

2.3. Geološka zgradba rudišča

Območje rudišča Podljubelj pripada Južnokaravanškemu pokrovu, ki obsega ozemlje med Košutinim pokrovom in Savskim prelomom. Nekdanji južni narivni rob Južnokaravanškega pokrova je kasneje odrezal v dinarski smeri potekajoči Savski prelom, zato je narivni rob ohranjen le na posameznih redkih mestih (Buser, 1980). V okviru obravnavanega pokrova se nahajajo normalne strukture, ponekod pa zasledimo tudi proti jugu prevrnjene antiklinale in sinklinale (na območju Jelendola, pri Podljubelju ...). Osi sinklinal in antiklinal imajo pretežno smer vzhod–zahod. Os Podljubeljske antiklinale tone proti zahodu, v njenem jedru pa izdanjajo zgornjepermske in spodnjetriasne plasti. Triasne plasti, ki sestavljajo severno krilo Podljubeljske antiklinale, so od paleozojskih odrezane ob Podljubeljskem prelomu (Buser, 1980). Geološko zgradbo območja rudišča prikazuje slika 2.2, ki je prirejena po manuskriptni geološki karti Buserja in Cajhna (1972). Tu se nahajajo srednjetriasne, zgornjetriasne in jurske plasti, ki so ponekod prekrite s kvartarnimi nanosi.



LEGENDA ZA GEOLOŠKO KARTO:
LEGEND FOR THE GEOLOGICAL MAP:

- J_1 — ploščast in skladnat apnenec z roženci (lias)/ platy and bedded limestone with chert (Liassic)
- $_1T_3^1$ — masiven apnenec in zrnat dolomit (cordevol)/ massive limestone and coarse-grained dolomite (cordevol)
- T_2^2 — lapor, meljevec, apnenec, dolomit, tuf, tufit in apnenčeva breča (ladinij)/ marl, siltstone, limestone, dolomite, tuff and limestone breccia (Ladinian)
- $\Theta\chi\alpha T_2^2$ — ingnimbritni tuf (ladinij)/ ingnimbritic tuff (Ladinian)
- $T_2^{1,2}$ — skladnat apnenec, dolomit, lapor in meljevec (anizij in ladinij)/ bedded limestone, dolomite, marl and siltstone (Anisian and Ladinian)
- T_2^1 — skladnat dolomit, ponekod s plastmi apnenca (anizij)/ bedded dolomite with some interlayers of limestone (Anisian)
- pobočni grušč, ponekod sprijet v brečo/ slope gravel, breccia
- podor / rockfall
- morena / moraine
- odval rudniške jalovine in žgalniških ostankov/ mine waste pile

Slika 2.2: Geološka karta območja rudišča (prirejeno po Buser & Cajhen, 1972)

Fig. 2.2: Geological map of the studied area (based on Buser & Cajhen, 1972)

Opis stratigrafskih enot rudišča je povzet po Florjančiču (1970) in Dimkovskem (1972), ki sta podrobno raziskovala območje orudenja. Tam so razvite permske, triasne in kvartarne plasti. Najnižje ležijo kamnine **zgornjega perma**, ki pripadajo žažarski stopnji ($^2P_3$) in jih predstavlja svetlo siv skladnat dolomit. Starost zgornjepermskih plasti je dokazana s številnimi mikrofosili (Buser, 1969).

Triasne plasti:

- Skitska stopnja (T_1):

V spodnjem delu je 60 metrov debela skladovnica tanko plastnatega lapornatega apnenca, ki se menjava s tanko plastnatim, nekoliko bituminoznim apnencem. Ta preide navzgor v 40 metrov debelo skladovnico sivega masivnega apnenca, ki je ponekod ooliten. V njem so bili določeni polži rodov *Natica* in *Natiria* ter vrsta *Holopella gracilior*. Višje leži tanko plastnat lapornat apnenec s številnimi slabo ohranjenimi ostanki različnih školjk. Sledi laporovec z redkimi lečami rdečkastega oolitnega apnenca, ki preide navzgor v lapornat apnenec. Debelina skladovnice je 115 metrov. Sledi siv masiven apnenec (40 metrov), ki je precej razpokan in prepreden s kalcitnimi žilami. Nad njim ležijo plasti laporovca, lapornatega apnenca in plastnatega apnenca. Debelina spodnjetriasnih plasti znaša približno 390 metrov.

- Anizijska (T_2^1) in ladinijska stopnja (T_2^2):

Med skitskimi in anizijskimi plastmi je 3 metre debela plast apnenčeve breče, ki kaže na erozijsko diskordanco. Nad brečo leži svetlo siv plastnat dolomit anizijske starosti. Debelina dolomita je okoli 100 metrov. Sledi masiven drobnozrnat dolomit, v katerem je bila najdena foraminifera *Meandrospira cf. dinarica Kochansky-Devidé Pantić*. Ta dolomit prehaja navzgor v temno siv debelozrnat dolomit, ta pa naprej v drobnozrnat plastnat bituminozen apnenec (20 metrov), ki preide višje v laporovec ("spodnji lapor"). Nad laporovcem leži plastnat srednjezrnat apnenec z redkimi tankimi kalcitnimi žilicami. V njem se pojavljajo tanki vložki dolomitiziranega apnenca in dolomita. Apnenec navzgor postopno prehaja v temno siv drobnozrnat plastnat apnenec z nepravilnimi vložki črnega bituminoznega skrilavca, ki se menjava s prekristaliziranim apnencem s pogostimi kalcitnimi žilicami in redkimi tankimi bituminoznimi vložki. V tem apnencu se pojavlja v kalcitnih žilicah in vzdolž razpok cinabarit. **Mineralizacija** je vezana na kalcitne žile, ki pripadajo genetsko vsaj dvema fazama. Kjer je prišlo do delne dolomitizacije, so dolomitizirani deli gosteje prepokani in močneje impregnirani s cinabaritom. Debelina rudonosnega apnenca znaša približno 90 metrov. Nad njim leži tako imenovani "zgornji lapor oz. zgornji meljevec". V njem so ponekod močno bituminozne laporno-apnenčeve breče.

Florjančič (1970) uvršča temno siv plastnat apnenec v severnem delu rudišča v zgornji anizij, laporovec nad njim in brečo, sestavljeno iz odlomkov dolomita in apnenca ter z redkimi roženci, pa v ladinij. Razvoj rudonosnega apnenca na zahodni strani rudišča naj bi bil po njegovem mnenju ladinijske starosti.

Dimkovski (1972) uvršča apnence s cinabaritom v zgornji anizij, tako imenovani "zgornji lapor" pa naj bi bil že ladinijske starosti. V Potočnikovem grabnu so ladinijske plasti razvite v obliki črnega ploščastega apnenca z gomolji in tankimi polami roženca, ki se menjava s plastmi svetlih apnenčevih breč in do nekaj metrov debelimi plastmi tufa. Nad njimi so vulkanske breče, ki jim sledi pisan apnenčev konglomerat z značilnim rdečim vezivom.

Ločitev anizijskih in ladinijskih plasti je zaradi kontinuirane sedimentacije težka.

Kvartarne plasti so zastopane z morenskim materialom, ki tvori širok pas valovitega ozemlja nad vasjo Črni Gozd vse do potoka Mošenik in je razgaljen ob strmi potočni strugi. Vrtina pri rovu Avgust, tik ob cesti na Ljubelj, je pokazala 50 metrov debel nanos glacialnega in fluvioglacialnega materiala (Dimkovski, 1972). Ob Potočnikovem grabnu in delno ob Mošeniku so manjše zaplate aluvialnega nanosa.

Od **recentnih tvorb** je pomembnejši pobočni grušč, ki pokriva velike površine.

2.4. Nastanek rudišča

Rudišče Podljubelj je nastalo bolj ali manj sočasno z idrijskim rudiščem, vendar je imelo neprimerno manjši gospodarski pomen. Rudišče je hidrotermalno žilnega tipa, njegov nastanek pa je najverjetneje povezan z ladinijskim vulkanizmom (Drovenik et al., 1980). Orudeni sta dve vzporedni coni, severna in južna, od katerih je južna cona bogatejša. Orudena pasova sta med seboj ločena z 20 metrov široko jalovo cono (Dimkovski, 1972). Rudni coni ležita v prekristaliziranem apnencu, ki sestoji iz kalcitnih zrn, velikih med 50 in 400 μm in je deloma dolomitiziran. Prekristalizacijo so povzročile hidrotermalne raztopine. Iz njih je kristaliziral tudi kremen, zato je apnenec nekoliko okremenel. Dolomitizacija je posledica diageneze in ne epigeneze, in torej ni v zvezi z orudenjem (Drovenik et al., 1980). Rudonosni apnenec se razprostira v 400 metrov dolgem in do 100 metrov širokem pasu v smeri vzhod–zahod na južnem pobočju Begunjščice. Med rudnimi minerali nastopa samo cinabarit, ki se pojavlja v obliki drobnih žilic in manj pogosto kot impregnacijska zrna. V temnem, drobnozrnatem apnencu nastopa orudenje v obliki cinabaritnih zrn v belih kalcitnih žilah; v svetlejšem, prekristaliziranem apnencu, ki je deloma dolomitiziran, pa zapolnjuje cinabarit gostejšo mrežo tankih razpok. Na tektonskih drsah se pojavlja cinabarit v obliki prevlek in lusk (Dimkovski, 1972).

Slika 2.3: Orudenje s cinabaritom, vidno v Antonovem rovu

Fig. 2.3: Mineralization with cinnabar in Anton adit

V triasu se je na območju rudišča v že obstoječi geosinklinali izoblikoval plitvejši bazen. Sedimentacija je bila mirna. Usedal se je karbonatni mulj, ki je vseboval ponekod detritične komponente, v glavnem kremenova zrna. Ta usedlina je bila ponekod povsem dolomitizirana, pretežno pa je nastal pri litifikaciji drobnozrnat dolomitiziran apnenec, ki vsebuje ostanke mikrofosilov (*Meandrospira cf. dinarica Kochansky-Devidé Pantić*), na osnovi katerih je ta dolomit uvrščen v spodnji anizij. Kjer so prevladovale detritične komponente (kremen, minerali glin, sljude) s karbonatnim in karbonatno-glinastim vezivom, je nastal meljevec (Dimkovski, 1972).

V času epigeneze so predvsem v drobnozrnatem dolomitiziranem apnencu nastale kalcitne žilice, ki pripadajo trem generacijam. Dve sta verjetno starejši od rude, tretja pa je nastala sočasno z njo. Največji del cinabarita se nahaja v kalcitnih žilicah tretje generacije, ki so široke 0,5 do 3 milimetre in tvorijo v prekristaliziranem apnencu žilje (slika 2.3). Njihova gostota je v srednjem delu cone največja, proti robu cone pa se postopoma zredčijo. V žilicah tvori cinabarit nepravilna polja s premeri več milimetrov. Ker so rastla metasomatsko, vsebujejo korodirane vključke kalcita. Med kalcitnimi zrni in zlasti na stiku

kalcitnih žilic s prikamnino so nastala cinabaritna zrna, ki merijo navadno nekaj mikrometrov do nekaj deset mikrometrov. Poleg kalcita in cinabarita vsebujejo te žilice ponekod tudi kremen, v manjši količini pa še barit, fluorit in kaolinit (Drovenik et al., 1980).

Manjši del cinabarita nastopa v prekristaliziranem apnencu, ki vsebuje pogosto tudi kremen. Med kalcitnimi zrni so brez reda razvrščena posamezna cinabaritna zrnca, velika med 10 in 25 μm (Dimkovski, 1972). Njihova koncentracija je v posameznih kosih rude zelo različna. V spremenjenem apnencu so tudi majhne leče zelo drobnozrnatega cinabarita, ki spominjajo na jeklenko iz Idrije. Pod mikroskopom so vidne skorjaste in natečne oblike cinabarita, ki ima radialno – trakasto zgradbo. Ta cinabarit je nastal iz koloidnih raztopin in je kasneje kristaliziral. Spremenjeni apnenec vsebuje tudi majhne količine pirita (Drovenik et al., 1980).

V nespremenjenem apnencu je orudenje zelo siromašno. Gre za raztresena drobna zrnca cinabarita s premeri pod 20 μm (Drovenik et al., 1980).

Zveza cinabarita s prekristaliziranim in slabo okremenelim apnencem ter s kalcitnimi žilicami, ki vsebujejo še kremen, barit, fluorit in kaolinit, dokazuje, da gre za hidrotermalno orudenje (Drovenik et al., 1980). Cinabarit je kristaliziral povečini iz ionskih raztopin, delno pa je nastajal tudi iz koloidnih raztopin. Vsebuje le malo slednih prvin in še te v majhnih količinah. Spektralna kemična analiza je pokazala v vzorcih cinabarita prisotnost bakra in cinka ter nekaj germanija in svinca (Drovenik et al., 1980).

V apnencu je težko ločiti predrudno in postrudno tektoniko. Verjetno se je prva tektonska faza začela v spodnjem delu ladinija. Posledica teh premikov so bile vertikalne razpoke, v katerih se je odložil kalcit. Druga faza je verjetno ustvarila predrudne in medrudne strukture, ki so težko opazne, saj je bil orudeni apnenec kasneje odtrgan od mesta, od koder so prihajale rudonosne raztopine po nekem močnejšem prelomu kot dovodni strukturi. Postrudna tektonika je verjetno najmlajša tektonska faza in njena posledica je nariv jurskega apnenca z rožencem proti jugu, ob katerem se je izvršil tudi znaten premik rudnega bloka (Dimkovski, 1972).

2.5. Ugotovitve o zgradbi in nastanku rudišča v preteklosti

Prvi je živosrebrovo rudišče Sv. Ana - Podljubelj opisal Lipold (1874). Podrobno je raziskal posamezne horizonte, ugotovil razsežnosti rudnih teles in kateri deli so vredni odkopavanja. Ločil je severno in južno orudeno cono.

Kasneje je rudišče raziskoval takratni tehnični vodja rudnika Rieger (1897). Menil je, da predstavlja živosrebrovo rudišče nepravilni žilni splet. Ruda se nahaja v ladinijskem apnencu med dvema horizontoma skrilavca. Ugotovil je, da se nadaljujejo plasti rudonosnega apnenca v globino in da je ruda na globini 100 metrov mnogo bogatejša od tiste v zgornjih horizontih. V globljih delih so našli v skrilavcu in v apnencu blizu skrilavca rude: *jeklenka, opekovka* in *jetrenka,* ki so podobne rudam iz idrijskega rudišča.

Kropač (1912, 1925 v Dimkovski, 1972) je ocenil rudnik kot neperspektiven, vsebnost živega srebra v rudi naj bi bila od 0,38 % do 0,40 %.

Prva večja geološka raziskovanja so se začela po 2. svetovni vojni. Rudišče in okolico je začel temeljito in sistematsko raziskovati Geološki zavod Ljubljana. V letih 1951 do 1953 so njegovi strokovnjaki kartirali okolico rudišča in vse dostopne jamske prostore (Dimkovski, 1972).

Leta 1953 je rudnik opisal Berce. Nastanek rudišča je povezal s srednjetriasno vulkansko aktivnostjo na slovenskem ozemlju. Izdvojil je spodnje in srednjetriasne plasti, apnenec s cinabaritom pa je uvrstil v anizij.

Junija 1969 je kartiral širše območje rudnika in posamezne jamske prostore Florjančič. Geološke značilnosti rudišča in orudenje s cinabaritom je opisal v diplomskem delu leta 1970.

Mlakar (1970) je obdelal južno in severno orudeno cono po posameznih horizontih in jim določil obseg. Kamnine rudišča je uvrstil v skitsko stopnjo, samo rudišče pa naj bi nastalo v srednjem triasu.

Drovenik (1970) meni, da je bila sedimentacija na območju rudnika mirna in da so prehodi med posameznimi litološkimi členi zvezni. Med usedanjem karbonatnega mulja se je občasno odlagalo več detritičnih komponent in iz tega sta nastala tako imenovana "spodnji in zgornji meljevec". Cinabaritna ruda nastopa v prekristaljenem drobnozrnatem dolomitiziranem apnencu, in sicer v kalcitnih in kalcitno-kremenovih žilah 3. generacije, ki so nastale v času orudenja. Prvi dve generaciji žilic pa sta zapolnjeni s kalcitom, ki se je izločil iz podtalnice.

Leta 1965 je z raziskavami rudišča ponovno pričel Geološki zavod Ljubljana in z njimi nadaljeval do leta 1971. Vrste raziskovalnih del in njihove ugotovitve so povzete po Dimkovskem (1970, 1972). Prve raziskave so obsegale geološko kartiranje (1:10.000) ter geokemično in geofizikalno prospekcijo. Geološko kartiranje bližnje okolice Podljubelja (21 km^2) je dalo litološke, stratigrafske in tektonske podatke, na osnovi katerih so se kasneje

razvijale nadaljnje geološke raziskave. Leta 1966 so na območju Podljubelja pričeli z vrtanjem. Izvrtanih je bilo 6 vrtin, ki so bile locirane na območju rudišča. Izvršene so bile tudi geokemične in geofizikalne raziskave tako na površini kot v vrtinah. Na površini je bilo postavljenih več geofizikalnih profilov. Z geokemičnim vzorčenjem so bile ugotovljene indikacije na živo srebro na precej velikem območju.

Raziskave leta 1967 so obsegale geološko kartiranje ozemlja med Jezerskim in Tržičem ter prospekcijo z geokemijo in z globinskim vrtanjem. Vse vrtine so bile locirane zahodno od že poznanega rudišča. Ugotovljene anomalije so bile majhne.

Leta 1968 je potekalo geološko kartiranje za detajlno geološko karto 1:10.000, listov Ravne in Celovec. Območje kartiranja je zavzemalo 19,5 km^2 na listu Ravne in 70,5 km^2 na listu Celovec. Na območju Podljubelja je bila poleg kartiranja izvršena prospekcija z geokemijo in izpirki. Namen raziskav je bil ugotoviti razsežnost rudišča ter perspektivne terene na širšem območju rudišča. Geokemično so bili raziskani izdanki črnega apnenca na južnem in vzhodnem pobočju hriba Drmalka ter severno od naselja Črni Gozd, ki naj bi bil iste starosti kot apnenec v rudišču. Anomalije na jugovzhodnem pobočju hriba Drmalka, vzhodno in severno od rudišča, so imele vrednosti, ki so kazale na bližino rudnih teles.

Geološke raziskave na površini v letu 1969 so obsegale detajlno geološko kartiranje okolice rudišča Podljubelj v merilu 1:1.000 ter geološko kartiranje razkopov. Poleg tega je bilo izvrtanih iz površine na štirih lokacijah 7 vrtin v skupni dolžini 809,2 metra. S površinskimi vrtinami so potrdili domnevo, da nastopa orudenje v dveh pasovih. Pri kartiranju jamskih prostorov je bilo ugotovljeno na obzorju 752 m na razdalji 175 metrov od vhoda orudenje v dolomitu.

V letih 1970 in 1971 so se izvajala raziskovalna dela na površini in iz jame. Površinsko vrtanje se je izvajalo v Potočnikovem grabnu (štiri poševne vrtine), v Tominčevem grabnu (tri poševne vrtine) in vzhodno od rudišča, pri naselju Lajb (ena poševna vrtina). Vsa jedra površinskih vrtin so bila geokemično obdelana. Vsebnost Hg je bila določena z metodo atomske absorpcije na Oddelku za geofiziko pri Geološkem zavodu Ljubljana. Namen vrtanja v Potočnikovem grabnu je bil ugotovitev morebitnih rudnih teles nad nivojem rudarskih del. Rezultat je bil negativen. Z geokemičnimi analizami je bilo ugotovljeno, da se mineralizirane cone proti površini ožijo, prav tako se občutno manjša vsebnost Hg. Rezultati geokemičnih analiz v Tominčevem grabnu so bili ocenjeni kot negativni in s tem so bile raziskave na tem območju zaključene. Geokemične anomalije pri naselju Lajb so bile ugotovljene v tanki plasti apnenca in v dolomitu neposredno ob

apnencu, vendar so vrednosti z globino hitro upadle. Geokemično je bilo analiziranih tudi 200 vzorcev, odvzetih na skrajnem zahodnem delu izdanka "rudnega" apnenca. Ugotovljene anomalije geokemičnih analiz so bile majhne. Izvajalo se je tudi raziskovalno vrtanje v jami na obzorju 703 m (Julij). Vrtalo se je v pahljači iz dveh komor. Jedra vrtin so bila geokemično obdelana. Namen vrtanja je bil ugotovitev morebitnih rudnih teles in njihovega položaja pod nivojem 703 m. Pokazalo se je, da se rudonosni apnenec končuje že na koti približno 650 m, sama mineralizacija pa se pojavlja v zelo nepravilnih oblikah do kote 680 m.

Ugotovitve šestletnih raziskav Geološkega zavoda Ljubljana so bile, da je bogatejša – južna orudena cona v glavnem že odkopana, severna cona pa vsebuje manjša rudna telesa, revna z živim srebrom. Rudišče je bilo ocenjeno kot neperspektivno (Dimkovski, 1972).

2.6. Dosedanje raziskave o vplivih rudnika v Podljubelju na okolje

Na območju Podljubelja je bilo opravljenih le malo raziskav o vplivih živega srebra na okolje in organizme zaradi rudarjenja in topilništva. Območje je namreč redko poseljeno, količina pridobljenega živega srebra je v primerjavi z Idrijo zelo majhna, poleg tega pa je od prenehanja delovanja rudnika minilo že dobro stoletje.

Nekaj raziskav je bilo opravljenih v sedemdesetih letih prejšnjega stoletja na Odseku za jedrsko kemijo Instituta J. Stefan. Raziskave o porazdelitvi, privzemu in presnovah živega srebra v okolju, vegetaciji, živalih in ljudeh na območju Idrije in Podljubelja v primerjavi z ozadjem so opravili Kosta in sodelavci (1972, 1974) ter Stegnar (1973) in Stegnar in sodelavci (1973). Vsebnost Hg, ki so jo določili v tleh (0–15 cm) na ožjem območju rudnika, je bila 655 mg/kg (preračunano po Kosta et al., 1972 v Gnamuš, 2002), na širšem območju rudnika pa so bile vsebnosti Hg, določene v globini 0–5 cm, med 3,11 in 10,1 mg/kg (Stegnar, 1973), v globini 0–15 cm pa med 7,1 in 35,1 mg/kg (Stegnar et al., 1973). Vsebnosti Hg, določene v sedimentih na območju Podljubelja, so bile 0,15 in 0,16 mg/kg (Kosta et al., 1974).

Širše območje rudišča je raziskoval tudi Gnamuš (2002), ki je v okviru desetletne študije (1990–1999) ugotavljal pretvorbe in privzem Hg v prehrambene verige. Na območju Idrije, Podljubelja in na kontrolnih lokacijah je opravljal analize vzorcev neživega okolja (tla, zrak) in biotskih vzorcev (vegetacija, rastlinojede vrste – srnjad in gamsi, mesojede vrste – risi in volkovi). Rezultate njegove raziskave talnih vzorcev prikazuje tabela 2.1.

Tabela 2.1: Koncentracije Hg v talnih vzorcih z območja opuščenega rudnika v Podljubelju (Gnamuš, 2002)

Table 2.1: Hg concentrations in soil samples of the Podljubelj abandoned mine area (Gnamuš, 2002)

Lokacija	*Št. vzorcev*	*Globina vzorčenja (cm)*	*Vsebnosti Hg (min-max) v mg/kg*
Pl – Sm (ob opuščeni topilnici)	3 3	0–15 15–30	469 (404–550) 522 (438–571)
Pl – 1 (ob Antonovem rovu)	3 3	0–8 8–20	172 (102–278) 503 (426–557)
Pl – 2 (ob žgalniških ostankih)	3 3	0–5 5–20	18 (12,5–27,0) 48,2 (41,2–59,0)
Pl (območje Potočnikovega grabna in Begunjščice)	1 1	0–10 10–20	16,3 14,1

3. ZGODOVINA RUDARJENJA V PODLJUBELJU

Opis rudnika Sv. Ana - Podljubelj, zgodovina rudarjenja in podatki o proizvodnji živega srebra so povzeti po Mohoriču (1957) in Florjančiču (1970).

3.1. Opis rudnika in topilnice

Rudniška jama se je raztezala od vzhoda proti zahodu v Potočnikovemu grabnu. Avgustov rov, ki je služil kot servisna proga, je imel ustje v neposredni bližini ceste Tržič–Ljubelj. Pod nivojem Avgusta je bil najnižji (odvodni) rov Julij, ki je služil za odvodnjavanje celotnega rudnika. Ostali rovi so bili nad Avgustovim rovom in so tvorili posamezne odkopne horizonte oziroma obzorja (tabela 3.1). Od nivoja Julijevega rova do Antonovega je bil strojni jašek. Antonov rov (slika 3.1) je služil kot zračni rov. To obzorje je bilo najbolj razvejano, ker je bilo najbolj bogato z rudo.

Tabela 3.1: Posamezni rovi in obzorja v rudniku Sv. Ana - Podljubelj

Table 3.1: Mine adits in Sv. Ana - Podljubelj mine

Ime rova	*Obzorje (nadm. višina v m)*	*Dolžina rova (m)*
Alojzij	878	20
Jurij	838	40
Anton	819	260
Jakob	793	150
Fridrik	779	140
Avgust	750	400
Julij	702	2000

Vsa obzorja, razen spodnjega, so bila s prečnimi rovi zvezana s površino. Rovi Alojzij, Jurij, Anton, Jakob in Fridrik so imeli ustje na levem bregu Potočnikovega potoka. Rov Fridrik je bil glavni izvozni rov za jalovino. Na ploščadi sta bili skladišči za rudo in oglje, v podaljšku proti Potočnikovemu grabnu sta bili prebiralnica in topilnica oziroma žgalnica (slika 3.2) z jaškastimi pečmi za kosovno rudo in s plamensko pečjo ter stiskalnico in laboratorijem, na koncu vzdolž potoka pa je bilo odlagališče žgalniških ostankov in jamske jalovine (slika 3.3).

Slika 3.1: Vhod v Antonov rov

Fig. 3.1: The entrance in Anton adit

Slika 3.2: Ostanki nekdanje topilnice (žgalnice)

Fig. 3.2: The remains of the former smelter

Medsebojno so bili rovi spojeni z vertikalnimi jaški in vpadniki. Glavni jašek Jožef je bil globok 155 metrov in je bil opremljen z izvozno napravo, ki je bila urejena na vodni pogon. Jašek je imel tri predele: prevozni, strojni in lestveni. Po njem se je prevažalo rudo na nivo rovov Jakob in Fridrik in po teh do prebiralnice ter v topilnico. Rudo so izkopavali v etažah, od spodaj navzgor, s pomočjo prečne odkopne metode. Izkopane prostore so zasipali deloma z jalovino od prebiranja. Separacija je bila zelo preprosto urejena. Kar so izkopali, so prebirali v drobno in kosovno rudo. Kosovno rudo so žgali v dveh jaškastih pečeh, medtem ko so drobno in izbrano bogato rudo predelovali v plamenski peči.

Slika 3.3: Odval žgalniških ostankov (Potočnikov graben)

Fig. 3.3: Waste material from the smelter (Potočnikov graben)

Topilnica je zavzemala 430 m^2 površine. Sredi zgradbe sta stali dve jaškasti peči s stolpom, kondenzacijskimi napravami in petimi komorami. Komore so merile 3,5 × 5,5 metrov. Zadnji dve, ki sta bili pod zemljo, sta bili nekoliko manjši. V prizidku je bil prostor za delavce, laboratorij in stiskalnica. Zgradba je imela pet dimnikov. V zgradbi nasproti topilnice je bila jamomerska pisarna in mizarska delavnica.

3.2. Zgodovina rudarjenja v Podljubelju

3.2.1. Izkoriščanje rudišča v letih 1557–1875

Po podatkih tržiškega zgodovinarja Hitzingerja so pričeli pridobivati živo srebro na območju Podljubelja že leta 1557, vendar je o rudišču iz tega obdobja znanega zelo malo. Kasnejši podatki so iz leta 1760, ko so domačini ponovno odkrili cinabaritno rudo. Kmetje in rudarji so rudo odnašali v Idrijo ter na Jesenice, od koder so prišla poročila, da je izredno kvalitetna. Prvo obdobje dela je trajalo do leta 1770. Leto kasneje je prišel rudnik v državno last in v njem so začeli kopati idrijski rudarji. Stroški obratovanja so ves ta čas presegali donos rudnika.

Iz obdobja francoske okupacije ni o rudniku nobenih ohranjenih dokumentov. Najverjetneje so dela v tem času počivala. Leta 1830 je dela v rudniku nadaljeval upokojeni uradnik, čigar ime se ni ohranilo, ki je v letih 1837–1839 pridobil 950 kilogramov živega srebra. Petnajst let kasneje je neznani zasebnik postavil ob rudniku žgalno peč, ki pa je bila tako slabo zgrajena, da v njej ni mogel pridobiti živega srebra. Do leta 1875 so večino rude, ki je niso prodali v surovem stanju, žgali v Idriji.

3.2.2. Delovanje ilirske rudarske družbe (1875–1890)

Leta 1874 sta lastnika rudnika Jožef Brandeis in Friderik Dorotka ustanovila rudarsko družbo *Illyrische Quecksilber Gewerkschaft*, katere direktor je postal Avgust Pichler. Živo srebro so prodajali na Dunaj. Žgalna peč, ki so jo dogradili v drugi polovici leta 1875, je bila jaškasta peč nove konstrukcije, konstruirana po vzoru kupolnih peči z dvojnim zapiralom na vsipu in z železnimi kondenznimi cevmi, ki so bile hlajene z vodo in hidravlično sesalno napravo.

Izkoriščali so 4 kilometre dolg in 250 metrov širok rudni pas. Izmed šestih rudonosnih razpok je bila po starih poročilih samo ena ekonomsko zanimiva. Srednja debelina te rudonosne žile se je gibala okrog enega metra. Rudo so sledili 130 metrov v globino. Pri odkopu je bila polovica jalova. Vsebina živega srebra se je gibala v povprečju med 0,38 in 0,40 %, izkoristek pri žganju rude pa je znašal tedaj le 55 %.

Družba je od leta 1876 do konca januarja leta 1882 pridobila približno 43 ton živega srebra. Pri nadaljnjih raziskavah rudišča je bilo ugotovljeno, da se orudenje nadaljuje tudi v globino, zato so pričeli poglabljati jamo. Pri tem je začela rudnik zalivati jamska voda, ki je zaradi nezadostne tehnične opreme niso mogli učinkovito izčrpati.

Leta 1886 je obratovodstvo prevzel Simon Rieger. Zaradi vedno novih dotokov vode odpiranje rudnika v globino ni bilo več smiselno. Odkopali so celo rudno telo, ki je imelo nad 100 m^2 površine. Praznino so izpolnili z jalovino, nato pa pričeli višje kopati novo etažo. Pri predelavi rude so opustili prejšnji način bogatenja rude ter se omejili na drobljenje, klasiranje ter izločitev rude, ki je imela nad 1 % Hg.

3.2.3. Rudnik v letih 1890–1902

V tem obdobju so rudnik mehanizirali in elektrificirali. Leta 1890 so zgradili novo veliko jaškasto peč, ki je imela 2,3 metra notranjega premera in kamnite cevi za kondenziranje namesto litoželeznih. Staro jaškasto peč so prestavili in ji dali nov kondenzator, popravili pa so tudi plamensko peč. Stroški pridobivanja in izkoriščanja rude so se s tem znižali, proizvodnja živega srebra pa je narastla. Zgradili so tudi novo dvigalo na vodni pogon, s katerim so dvigali jalovino kot zasipni material v Jakobov rov. Leta 1891 so zgradili 250 metrov dolg vodovod, po katerem so dovajali vodo v topilnico in k dvema turbinama. Postavljen je bil drobilec, boben za klasiranje, turbine za pogon sortirnih strojev in stroji za mletje. Leta 1893 so začeli graditi novo turbinsko napravo za pogon zračnega kompresorja in dinamo stroja za električno razsvetljavo. Julijev rov so leta 1895 podaljšali za 446 metrov. Zračili so ga s pomočjo vodnega pihala. Pri topilnici so zgradili umivalnico in pralnico za delavce in pogoji za delo so se močno izboljšali.

Leta 1896 je pričela cena živega srebra nepričakovano padati in rudnik s prodajno ceno ni več mogel kriti stroškov obratovanja. Rudnik je tedaj kupil baron Julij Born, predsednik trgovske družbe v Berlinu, ki je bistveni del svojega premoženja pridobil s tem, da je obnavljal propadle družbe. Položaj rudniškega podjetja se je s tem bistveno spremenil in odprli so se novi izgledi za nadaljnje obratovanje. Vendar pa je Born leta 1897 nenadoma umrl in njegovo premoženje so prevzeli varuhi mladoletnih dedičev.

Rieger se z novo upravo ni mogel sporazumeti glede delovanja rudnika. Leta 1900 je po štirinajstletnem delovanju odstopil. Po njegovem odhodu je začel rudnik propadati in leta 1902 so obratovanje ustavili.

3.2.4. Poskusi obratovanja po letu 1902

Med 1. svetovno vojno je Nemčija potrebovala velike količine živega srebra. Razen idrijskega rudnika Nemčija in Avstro-Ogrska nista imeli pomembnejše proizvodnje živega srebra. Nemška vojna uprava se je zato odločila, da obnovi obrat podljubeljskega rudnika. Jama je bila nad tako imenovanim dednim rovom Julij na več mestih zasuta. 12. junija leta

1917 so pričeli odpirati poškodovane rove. Najprej so popravili dedni rov Julij v dolžini 1330 metrov in proge na prvem obzorju ter popravili porušen rov Avgust. V obeh rovih so položili jamske tire za prevažanje. Zaradi ventilacije so popravili tudi Antonov rov. Uredili so glavni jašek in Jakobov rov, v katerem so položili 150 metrov tira ter izčrpali vodo. Rezultat preiskovalnih del je bila ugotovitev, da se nahaja rudonosni apnenec na razdalji okrog 200 metrov v smeri ležišča od Jakobovega rova do okrog 10 metrov pod rovom Avgust, naprej pa orudenje pojema.

Prva dela so se omejevala na čiščenje jaška in rovov, da bi jih usposobili za obratovanje. Po izvršenih šestmesečnih očiščevalnih delih so upali, da bodo s 1. decembrom leta 1917 lahko pričeli kopati rudo, vendar do tega ni prišlo.

Medtem je bil odkrit umetni preparat, ki je lahko nadomestil del živega srebra. Vojna uprava je zato izgubila interes za rudnik v Podljubelju, saj je proizvodnja idrijskega rudnika zadostovala za potrebe osrednjih sil. Položene tire v dolžini 1989 metrov so odstranili in dohode v rudnik zaprli z lesenimi vrati. Ob odhodu delavcev je bilo v stiskalnici še pet železnih posod živega srebra po čistih 34,5 kilogramov, ki so pozneje izginile neznano kam.

Lastnik rudnika je bil takrat madžarski državljan baron Fridrik Born. Leta 1920 je prodal rudnik z vsemi zemljišči in zgradbami Jožefu Finkelsteinu, trgovcu v Berlinu.

Med obema vojnama rudnik ni obratoval. Leta 1936 so odprli vhode v rove Fridrik, Anton in Avgust. Ruda, ki so jo leta 1939 preiskovali na odvalu, je bila prerevna, da bi se lahko vzpostavilo rentabilno obratovanje. Med vojno so dela v rudniku stala. Po osvoboditvi so rudarski obrati postali državna last.

Po 2. svetovni vojni (1951–1953) je začel rudišče in okolico raziskovati Geološki zavod Ljubljana in nadaljeval z raziskavami v letih 1965–1971. Rudišče je bilo ocenjeno kot neperspektivno. Podrobneje podajamo rezultate njihovih raziskav v poglavju 2.5.

3.3. Proizvodnja živega srebra

V začetku rudarjenja so kopali le bogatejšo rudo in iz nje izdelovali naravno cinober barvo. Leta 1762 so nakopali okoli 262 kilogramov rude, leta 1763 pa 532 kilogramov kosovne in 28 kilogramov mlete rude.

Od leta 1830 do leta 1839 so pridobili nekaj več kot 900 kilogramov živega srebra. Do ustanovitve Ilirske rudarske družbe leta 1874 je bila letna proizvodnja živega srebra povprečno okoli 8 ton, po zgraditvi nove topilnice leta 1875 pa je, z izjemo prvih let in leta

1902, ko je rudnik prenehal obratovati, proizvodnja presegala 10 ton na leto. Od leta 1875 do leta 1902 so iz 60.000 ton rude pridobili približno 180 ton živega srebra.

Maksimalen izkop je bil dosežen v letu 1892, ko je znašal 10.396 ton rude. V povprečju se je v letih od 1875 do 1884 letna proizvodnja rude gibala okrog 1.000 ton. Največja letna pridobitev živega srebra je bila leta 1896 z 21.670 kilogrami, sledi leto 1891 z 21.554 kilogrami. V zadnjih letih so pridobili le okrog 12.000 kilogramov živega srebra letno.

Vsega skupaj je bilo iz podljubeljskega rudnika pridobljeno približno 110.000 ton rude in največ 360 ton živega srebra.

4. ŽIVO SREBRO V OKOLJU

4.1. Kemijske in geokemijske značilnosti živega srebra

Živo srebro (Hg) je kemijski element z atomskim številom 80 in relativno atomsko maso 200,59. Leži v II. stranski skupini periodnega sistema. Zaradi velike gostote (13,456 g/cm^3 pri 20 °C) ga uvrščamo med težke kovine. Tališče ima pri –38,87 °C, vrelišče pa pri 357 °C. Je eden izmed redkih elementov, ki so pri sobni temperaturi v tekočem agregatnem stanju, in edina kovina, ki ima vrelišče pod 650 °C.

Nekatere lastnosti živega srebra (Masters, 1995):

- enakomerno naraščanje volumna z naraščajočo temperaturo (pri tekočem agregatnem stanju),
- električna prevodnost,
- tvorba amalgamov,
- velika površinska napetost,
- majhna topnost v vodi (25 µg/l pri 25 °C),
- kemična stabilnost in
- strupenost skoraj vseh njegovih spojin.

Živo srebro nastopa v naravnem okolju v treh oksidacijskih stanjih (0, 1+, 2+). Pojavlja se v številnih fizikalnih oblikah in kemijskih spojinah, ki imajo zelo različne lastnosti in so navadno v dinamičnem ravnotežju (Brosset, 1987 v Gnamuš, 2002). Naravno samorodno (elementarno) živo srebro je v naravi bolj redko, se pa živo srebro pojavlja še v obliki anorganskih in organskih kompleksov ter vezano v stabilnih sulfidih in sulfo-soleh (Adriano, 1986).

Najpomembnejše oblike živega srebra v naravi so (Lindqvist & Rodhe, 1985):

- samorodno živo srebro v elementarnem stanju (Hg^0), ki nastopa v obliki tekoče hlapne kovine z visokim parnim tlakom in slabo topnostjo v vodi;
- dvovalentno živo srebro (Hg^{2+}) z veliko afiniteto do tvorbe vezi z mnogimi anorganskimi in organskimi ligandi (predvsem, če vsebujejo žveplo);
- enovalentno živo srebro (Hg_2^{2+}), ki se hitro oksidira v Hg^{2+};
- metil živosrebrov kation (CH_3Hg^+) z veliko afiniteto do vezave na različne biotsko aktivne makromolekule, kar povzroča kopičenje v organizmih;

- dimetil živo srebro ($(CH_3)_2Hg$), ki je hlapna in inertna spojina in pod vplivom UV žarkov hitro razpade.

Živo srebro je halkofilna prvina in se koncentrira v nizkotemperaturnih (do 200°C) hidrotermalnih živosrebrovih sulfidih (Pirc, 2001). Najpogostejši minerali živega srebra so **cinabarit** (α-HgS, 86,2 % Hg), **metacinabarit** (β-HgS) in **livingstonit** ($HgS.2Sb_2S_3$). Znanih je še okrog 25 drugih mineralov, ki vsebujejo živo srebro. Pojavlja se tudi kot primes v drugih sulfidih (sfalerit, tetraedrit, galenit, halkopirit). Zaradi nenavadno visoke hlapnosti je živo srebro v znatni meri navzoče tudi v atmosferi (Adriano, 1986).

Cinabarit je zelo odporen na preperevanje, zato je v preperelem materialu dolgo obstojen. Produkti preperevanja nad rudnimi telesi so Hg^{2+}, Hg_2Cl_2, HgO, Hg^0, v tleh pa Hg^{2+}, $HgCl_2$ in metilno (CH_3Hg^+) ter dimetilno ($(CH_3)_2Hg$) živo srebro. Transport Hg lahko poteka z mehanskimi procesi, v vodnem mediju ali v plinastem stanju. V oksidacijskem okolju in pri pH med 5 in 8 je živo srebro dokaj mobilno, medtem ko je v redukcijskem okolju nemobilno. V vodnem okolju nastopa živo srebro v sledečih oblikah: Hg^{2+}, $Hg(OH)_2^0$, $HgCl_2^0$, Hg^0, CH_3Hg^+ in $(CH_3)_2Hg$, v atmosferi pa je prisotno kot: Hg^0, CH_3Hg^+ in $(CH_3)_2Hg$ (Pirc, 2001).

4.2. Geokemijski cikel živega srebra

Geokemijski cikel živega srebra je del geološkega cikla, kjer zaradi kroženja snovi nastajajo rezervoarji s podobno izotopsko sestavo tako v litosferi kot v hidrosferi in atmosferi (Pezdič, 1999). Zadnjih nekaj tisoč let se v to kroženje snovi intenzivno vključuje človek.

Teorija o izvoru živega srebra se je izoblikovala v 70. letih 20. stoletja. Prevladuje mnenje, da je Hg produkt dihanja (degazacije) Zemlje in da nastaja z dolgotrajno diferenciacijo zemeljskega plašča. Preučevanja meteoritov kažejo, da so globlji deli zemeljskega plašča z živim srebrom obogateni, zgornji deli pa so razplinjeni. Globoki, dolgo živeči prelomi so omogočili dostop živemu srebru v zgornje dele litosfere (Saukov et al., 1972 in Fedorčuk, 1973 v Mlakar, 1996).

Živo srebro prehaja v atmosfero iz naravnih in antropogenih virov v obliki plinov ter v obliki delcev. Večina, 95 % ali več, živega srebra v atmosferi se nahaja v plinasti fazi, ki vključuje živosrebrovo paro, anorganske spojine klorida in okside ter alkil-živo srebro (predvsem metil-živo srebro). Od 90–95 % živega srebra v plinasti fazi predstavlja elementarna živosrebrova para, ki se zaradi spremenljivih oksidacijsko-redukcijskih pogojev

lahko pretvori v topno obliko Hg^{2+}. Celokupna koncentracija živega srebra, ne glede na različne kemične oblike, v ozračju pogosto znaša nekaj ng/m^3. Na zemeljsko površje se živo srebro vrne z mokrim in suhim odlaganjem, kjer se ponovno reducira v Hg^0, ki znova izpari v atmosfero. Anorgansko živo srebro, raztopljeno v oceanskih vodah, se nahaja v obliki disociiranih ionov $(HgCl_4)^{2-}$. V sladki vodi, kjer je malo klorovih ionov, pa v obliki $Hg(OH)_2$. V oceanskih in sladkih vodah je del živega srebra vezan v komplekse, ki so sestavljeni iz metil-živega srebra, vezanega na SH-skupine. Oceanski sedimenti veljajo za končno odlagališče živega srebra v obliki netopnega HgS (WHO, 1990).

4.3. Viri živega srebra

Živo srebro in njegove spojine so v okolju naravno prisotne, vendar je človeška aktivnost tista, ki povzroča na določenih območjih močno povišane koncentracije (Scheffer & Schachtschabel, 1989).

Naravni viri živega srebra so (WHO, 1990):

- razplinjanje zemeljske skorje,
- vulkanska dejavnost,
- izparevanje iz naravnih vod.

Glavni antropogeni viri živega srebra so (WHO, 1990):

- rudarjenje in predelovanje živosrebrove rude,
- uporaba živega srebra pri pridobivanju zlata in srebra,
- industrijska poraba (kemična, električna, cementna in vojaška industrija),
- izgorevanje fosilnih goriv,
- sežig odpadkov,
- upepelitve (Hg iz zobnega amalgama izhlapeva v atmosfero pri 800 °C).

Naravne emisije živega srebra v okolje so ocenjene na 2.700 do 6.000 ton na leto (Lindberg et al., 1987 in Pacyna, 1987 v WHO, 1990). Po nekaterih drugih virih znašajo le-te 30.000 ton/leto (Merian, 1984) oziroma celo 40.000 ton/leto (Scheffer & Schachtschabel, 1989). Dodatnih 2.000 do 3.000 ton letno prispeva človekova dejavnost (WHO, 1990; Hill, 2004). Adriano (1986) navaja nekoliko višjo oceno: le z izgorevanjem fosilnih goriv naj bi šlo letno v okolje okrog 5.000 ton živega srebra. Merian (1984) ocenjuje, da se v atmosfero sprosti med 40.000 in 50.000, v morje pa 4.000 ton živega srebra na leto iz antropogenih in geogenih virov. Naravne emisije naj bi prispevale 66 % te ocenjene količine, tako v atmosferi kot v morju.

Izgorevanje fosilnih goriv z globalnim učinkom in redki rudniki s topilnicami z izrazito lokalnimi učinki v zadnjem obdobju predstavljajo glavnino letnega antropogenega vnosa Hg v atmosfero. Pomemben prispevek k atmosferskim emisijam predstavlja uporaba Hg pri pridobivanju zlata in srebra (tvorba Au in Ag amalgamov v odprtih žgalnicah, kjer Hg ob segrevanju izhlapi).

Antropogene emisije živega srebra v okolje so v primerjavi z naravnimi majhne, vendar lahko lokalno povzročajo kritično visoke vrednosti v okolju, kar predstavlja resno tveganje za zdravje ljudi in živali (Hill, 2004). Nekatere množične zastrupitve od sredine 20. stoletja dalje (Japonska: Minamata 1953–72, Niigata 1965–72; Kanada: Ontario-Dryden 1962–70; Irak: 1970–72 in ostale) so pomenile dovolj velik razlog za opuščanje in nadomeščanje Hg v industrijski in tehnološki rabi. To je prepolovilo proizvodnjo živega srebra v svetu in znižalo njegovo tržno vrednost (Gnamuš, 2002).

Svetovne zaloge živega srebra so ocenjene na okoli 600.000 ton, nahajajo pa se predvsem v Italiji, Kirgizistanu, Rusiji, na Kitajskem, v Sloveniji, Španiji in v Ukrajini. Ocenjena količina zadostuje za več kot 100 let, predvsem ob nadaljnji zmanjšani uporabi. Tri najpomembnejša nahajališča cinabarita ležijo v Evropi in so v preteklosti prispevala okoli 50 % celotne svetovne proizvodnje živega srebra. To so Almaden v Španiji (250.000 ton), Idrija v Sloveniji (150.000 ton) in Mt. Amiata v Italiji (100.000 ton) (Ferrara et al., 2001).

Svetovna proizvodnja živega srebra v letih 1977–1987 je bila okoli 6.900 ton na leto in je dosegla višek leta 1987, ko je znašala 7.225 ton. Od takrat naprej proizvodnja stalno pada. Leta 1994 je znašala le še 2.490 ton. Največ živega srebra je v tem letu proizvedla Španija, sledijo Alžirija, Kirgizistan, Ukrajina, Finska, Združene države Amerike, Mehika, Italija, Slovaška, Norveška in Slovenija (Masters, 1995). Padec proizvodnje je posledica spoznanja negativnih vplivov težkih kovin na okolje in recikliranja uporabljenega živega srebra. Masters (1997 v UNEP, 2002) navaja, da ga je letno recikliranega od 700 do 900 ton.

4.4. Uporaba živega srebra

Že stare civilizacije so poznale cinabarit, ki so ga zaradi njegove žive in obstojne rdeče barve uporabljale v slikarstvu, kozmetiki in za barvanje tkanin. Kasneje so začeli uporabljati živo srebro v medicinske namene, za razna mazila, zdravljenje sifilisa in drugo. Največji komercialni pomen je dobilo po letu 1555, ko je v Mehiki neznan rudar uvedel

postopek za pridobivanje zlata (tvorba Au amalgamov). Po letu 1570 so v Peruju uvedli podoben postopek za pridobivanje srebra. Danes se podobni postopki uporabljajo v manj razvitih predelih sveta (npr. porečje Amazonke), kjer povzročajo velike ekološke probleme. Po nekaterih avtorjih naj bi v te namene letno porabili od 500 do 1.000 ton živega srebra (UNEP, 2002).

Živosrebrovo sol fulminske kisline (fulminat) so dolgo uporabljali tudi v vojaški industriji za izdelavo vžigalnih kapic in detonatorjev. Zaradi tega se je cena živega srebra v času vojn vedno povečala.

Njegova poraba je dosegla višek v 70. letih prejšnjega stoletja, ko so ga uporabljali v najrazličnejše namene (Adriano, 1986):

- kemična industrija:
  - pridobivanje klora z elektrolizo (kot katoda pri elektrolizi NaCl),
  - proizvodnja zdravil,
  - za zobni amalgam v zobozdravstvu,
  - proizvodnja krem in mil,
  - proizvodnja barv in lakov,
  - proizvodnja fitofarmacevtskih sredstev,
  - proizvodnja kemikalij;
- električna industrija:
  - proizvodnja svetil in baterij,
  - proizvodnja električne in optične opreme,
  - za merilne naprave doma in v industriji (barometri, termometri);
- poljedelstvo (fungicidi);
- papirna industrija (za preprečevanje tvorbe sluzi kot posledice rasti raznih mikroorganizmov);
- laboratoriji.

Od "Minamate" naprej je živo srebro prišlo na seznam za okolje najbolj nevarnih snovi, zato so se v industriji začeli izogibati njegovi uporabi. Tehnični napredek je omogočil uporabo ekološko manj oporečnih nadomestkov. V elektrolizi se namesto živosrebrovih spojin uporabljajo litijevi, indijevi in nikelj-kadmijevi nadomestki. V zobozdravstvu so nadomestki iz keramike, v poljedelstvu pa organske spojine.

4.5. Pridobivanje živega srebra iz rude

Živosrebrovo rudo ob dostopu zraka pražijo v posebnih rotacijskih (včasih jaškastih) pečeh. Pri praženju razpade ruda v živosrebrovo paro ter v žveplo, ki takoj zgori v žveplov dioksid. Nastala živosrebrova para se kondenzira v posebnih vodno hlajenih kondenzatorjih. Tekoče živo srebro se nabira v železnih skrinjah, napolnjenih z vodo. Del živosrebrove pare se ne zgosti v tekoče živo srebro, temveč tvori prožno maso, ki je sestavljena iz živega srebra, živosrebrovih soli, prahu, saj in katrana, in se imenuje *štupa.* Štupo s povprečno vsebnostjo 80 % živega srebra stiskajo v posebnih stiskalnicah, kjer okrog 80 % živega srebra odteče, ostanek pa gre nazaj v pražilno peč. Živo srebro shranjujejo v manjših jeklenkah.

Zaradi načina predelave rude v primeru živega srebra govorimo o žganju, za obrat pa se še uporablja izraz topilnica (kot pri ostalih kovinah), redkeje tudi žgalnica.

4.6. Biogeokemijsko kroženje živega srebra

Na onesnaženih območjih ima velik pomen lokalno biogeokemijsko kroženje Hg. Na mineraliziranih cinabaritnih območjih z aktivno predelavo rude je najpogostejša oblika živega srebra Hg^0, ki se v okolju razmeroma hitro oksidira v Hg^{2+}. Ta se pogosto veže na delce v zraku in se s pomočjo suhega ali mokrega odlaganja vrne v kopensko okolje blizu izvora onesnaženja. Le del Hg se prenaša na daljše razdalje in vstopa v globalne procese kroženja (WHO, 1990).

Najpomembnejša pretvorba v biogeokemijskem kroženju Hg je **metilacija**, saj ta proces v veliki meri pogojuje prehod Hg iz neživega okolja v rastline, živali in prehranske verige ter povzroča kopičenje v biotskih sistemih. Metilacija je vezava kovinskega iona v metilnokovinske spojine, ki so praviloma močno biofilne in bolj strupene kot enostavni kovinski ioni ter se s prehrambeno verigo kopičijo v organizmih (Kümmel & Papp, 1988). Močna strupenost in kopičenje v organizmih ter biokoncentriranje v prehranskih verigah so razlogi, da velja metilno živo srebro (CH_3Hg^+) za najnevarnejšo obliko Hg v okolju (Gnamuš, 2002).

Do metilacije Hg v okolju prihaja tako v aerobnih kot v anaerobnih pogojih ob sodelovanju mikroorganizmov. Prisotnost nekaterih skupin mikroorganizmov je pomemben pogoj za pretvorbe anorganskih oblik Hg v metil-živosrebrove spojine v vodnih sedimentih, humusnih horizontih tal in prebavilih živali ali človeka. Metil-živosrebrov kation je mobilen

in lahko dostopen organizmom, vključno z višjimi rastlinami. Delež metilnega živega srebra v okoljskih medijih je navadno zelo nizek (večinoma ne presega 2 % celokupnega Hg), vendar ob prehodu v organizme zaradi težnje po bioakumulaciji močno naraste (Kabata-Pendias & Pendias, 1986).

Sposobnost bioakumulacije živega srebra pomeni veliko nevarnost za okolje. Na splošno velja, da je le majhen del živega srebra iz tal dostopen rastlinam in da se v rastlini kopiči v koreninah (Adriano, 1986). Anorganske Hg spojine, dodane tlem, so v glavnem adsorbirane na humus in delno na glino, organsko živo srebro pa se v tleh delno razgradi in adsorbira ter je dostopno tudi rastlinam. Najlažje je rastlinam dostopno metilno živo srebro, najtežje dostopno pa je v fenilni obliki in kot HgS (Kabata-Pendias & Pendias, 1986). Rastline lahko z listi sprejmejo tudi Hg hlape iz atmosfere in tako pride na onesnaženih tleh do dvojnega načina vnosa: iz tal preko koreninskega sistema in iz zraka skozi liste (Adriano, 1986).

4.7. Živo srebro v tleh in sedimentih

Tla predstavljajo razmeroma nestabilen medij za odlaganje in kopičenje strupenih ali potencialno strupenih in škodljivih snovi iz okolja. Množine Hg v tleh so lokalno zelo različne. Odvisne so od bližine virov kontaminacije, reliefa, matične podlage, kemizma tal in raznih antropogenih faktorjev. Živo srebro v tleh je lahko geogenega izvora ali posledica zračne kontaminacije oziroma kombinacija obeh vplivov. Višje koncentracije Hg navadno najdemo v tleh na sedimentnih nanosih in v organskih tleh, bogatih s humusom. Huminske snovi v tleh tvorijo s Hg komplekse, ki Hg razmeroma močno vežejo (adsorbirajo) na talne delce (Lodenius, 1990 v Gnamuš, 2002). Adsorbcija živega srebra je odvisna od mnogih faktorjev, med katerimi so najpomembnejši: kemična oblika Hg, količina in kemična narava koloidov v tleh, pH tal, tipi kationov na izmenjalnem kompleksu in redoks potencial (Adriano, 1986).

Osnovni dejavniki, ki pogojujejo vezavo Hg na talne komponente in njegovo sproščanje, so (Gnamuš, 2002):

- fizikalne lastnosti Hg v povezavi s temperaturo in vlago tal oziroma zraka (v splošnem velja, da je izhlapevanje Hg večje pri višjih temperaturah);
- kemijske oblike Hg in topnost različnih spojin elementa z različno afiniteto vezave v tleh;
- biogeokemijske pretvorbe ob sodelovanju mikroorganizmov.

V tleh so ioni Hg in živosrebrova para adsorbirani na mineralnih in organskih sorbentih. Organska snov veže živo srebro zelo močno, tako da ne more izhlapeti, se sprati in tudi rastlinam ni dostopno. Zato v tleh z veliko količino organskih snovi tudi njegove strupene lastnosti ne pridejo do izraza (Scheffer & Schachtschabel, 1989).

Živo srebro se ne zadržuje v tleh le zaradi valenčnega tipa ionske adsorpcije na organske in anorganske delce in tvorbe kovalentnih vezi z organskimi komponentami, ampak tudi zaradi slabe topnosti živega srebra kot karbonata, fosfata in še posebno sulfida. Zato tudi voda v tleh vsebuje le malo živega srebra (Fagerwerff, 1972 v Adriano, 1986).

Povprečne ocenjene vsebnosti celotnega živega srebra v tleh se gibljejo od okoli 0,01 do 0,1 mg/kg, mediana Hg za neobdelana tla je 0,056 mg/kg (Adriano, 1986). V Evropi znaša mediana Hg za tla (0–25 cm) 0,68 mg/kg, za rečne sedimente 0,89 mg/kg in za poplavne sedimente 0,68 mg/kg (Salminen et al., 2005).

Na kamninah, ki vsebujejo povečane količine HgS (ali druge oblike Hg), in na področjih večje vulkanske aktivnosti vsebujejo tla in rečni sedimenti geogeno pogojeno višje vsebnosti živega srebra (do 250 mg/kg po Adrianu, 1986).

Geokemična karta porazdelitve živega srebra v tleh Slovenije (Pirc, 1993 in Šajn, 1999) prikazuje mnogo večje koncentracije v zahodnem delu Slovenije v primerjavi z vzhodnim delom. Mediana Hg v tleh za celotno Slovenijo je 0,165 mg/kg, za njen vzhodni del znaša 0,11 mg/kg in za zahodni del 0,218 mg/kg (Pirc, 2001). Po novejših raziskavah (Šajn, 2003) znaša ocenjeno povprečje za živo srebro v tleh (0–5 cm) na območju Slovenije 0,065 mg/kg. Za potočne mulje znaša mediana Hg 0,09 mg/kg (Sotlar, 1995) in za recentne poplavne sedimente 0,05 mg/kg (Bidovec et al., 1998).

4.7.1. Živo srebro v talnem profilu

Zaradi velike afinitete do organske snovi se v tleh živo srebro kopiči v O in A_h horizontih. Živo srebro je v tleh, še posebno v globljih talnih horizontih, vezano tudi na minerale glin in pedogene okside (predvsem okside železa in mangana) (Scheffer & Schachtschabel, 1989). Zaradi spiranja z deževnico ali pa zaradi izhlapevanja iz zgornjih horizontov v atmosfero je v spranih tleh živo srebro nakopičeno v horizontu B (Adriano, 1986).

4.8. Vplivi živega srebra na žive organizme

Živo srebro je za življenje nepotreben in močno strupen element, saj je za organizme bolj nevaren od večine drugih elementov v sledeh. Vse njegove spojine so strupene. Večina populacije je primarno izpostavljena živemu srebru iz zraka, vode in hrane. Njegov vnos poteka v glavnem v obliki elementarne pare. Elementarno živo srebro je v primerjavi z ostalimi živosrebrovimi spojinami manj strupeno, saj znanstveniki menijo, da postane strupeno šele po pretvorbi v ionsko obliko (Merian, 1984). Strupenost Hg^0 (merkurializem) so poznali že pred našim štetjem (Aristotel, 350 let p.n.št.). Stari Rimljani so pri sužnjih v rudnikih živega srebra opažali hude bolezenske okvare in tudi smrtnost.

Veliko raziskav strupenih učinkov Hg je bilo opravljenih v Idriji, kjer so bile prve zastrupitve z njim opisane že leta 1527 v Paracelsusovi knjigi "Von der Bergsucht und anderen Bergkrankheiten". Leta 1544 je Mattioli opisal glavne klinične posledice kronične zastrupitve s Hg, in sicer huda vnetja dlesni z izpadanjem zob ter izrazit generaliziran tremor. Scopoli je leta 1771 izdal knjigo o najpogostejših bolezenskih simptomih merkurializma pri idrijskih rudarjih (Pfeifer, 1993). Še danes prihaja do akutnih in kroničnih zastrupitev s hlapi Hg^0 predvsem pri poklicni izpostavljenosti ljudi – v rudnikih Hg, kloralkalni industriji, proizvodnji acetaldehida in zobozdravstvu. Strupenost živosrebrovih spojin je v osnovi v pozitivni korelaciji z njihovo topnostjo v telesnih tekočinah in lipidih (Gnamuš, 2002).

Za ljudi in živali na rudarsko-predelovalnih območjih sta dve prevladujoči možnosti privzema Hg iz onesnaženega okolja:

1. Privzem hlapov Hg^0 skozi dihala. Vdihovanje živosrebrovih par v visokih koncentracijah vodi do številnih bolezenskih znamenj, kot so na primer bolečine v prsnem košu, naduha in kašelj, ki mu lahko sledi pljučnica (WHO, 1991).
2. Vnos anorganskih spojin in Me-Hg s hrano skozi prebavila: uživanje hrane, ki vsebuje Hg spojine, še posebno $HgCl_2$, povzroča čir na želodcu in akutno odmiranje tkiv, kar lahko povzroči smrt. Glavni vir metilnega živega srebra v hrani so ribe in ribji izdelki. Pri nizkih koncentracijah živega srebra v okolju se pojavi blažja prizadetost funkcijskih sposobnosti ledvic, ki so kritični organ za anorganske dvovalentne Hg soli, ki jih dobimo s hrano, in prve pokažejo znake kopičenja in zastrupitve s Hg. Najbolj pogosta bolezen je ledvični sindrom (WHO, 1991).

Najbolj organizmu nevarna je zaradi kopičenja v prehrambeni verigi metilna oblika živega srebra (Me-Hg). Prizadet je centralni živčni sistem, predvsem vidni center možganske skorje in del malih možganov, s tem pa slušne, tipalne in vidne funkcije ter sposobnost koordinacije gibov. Ker Me-Hg prehaja placentno bariero, je njegov učinek zlasti kritičen za razvoj možganov zarodka. Pri odraslih organizmih pa se različne fiziološke deformacije centralnega živčnega sistema kažejo v številnih nevropatoloških motnjah. Posledice dolgotrajne izpostavljenosti človeka metilnemu živemu srebru so lahko tudi poškodbe kromosomov (Wulf et al., 1986 v WHO, 1990).

Ker so presnovni procesi oz. procesi razstrupljanja pri razgradnji Me-Hg v celicah organov zelo počasni, lahko pride razen neposrednih strupenih učinkov na organizme tudi do sekundarnih posledic delovanja. Sem prištevamo mutagene, kancerogene in teratogene vplive (WHO, 1990).

Zelo malo je znano o učinkih na otroka v času nosečnosti in o dolgotrajni izpostavljenosti nižjim koncentracijam živega srebra (Kobal, 1995).

5. VPLIVI RUDNIKOV KOVIN NA OKOLJE

Velike ekološke nesreče, ki so se zgodile v svetu v zadnjih desetih letih, še posebno dve v Evropi (Aznacollar, Španija, leta 1998 in Baia Mare, Romunija, leta 2000), so opozorile svet na veliko nevarnost ekoloških nesreč zaradi posledic rudarjenja (Budkovič et al., 2003).

Pridobivanje in predelava kovinskih rud imata več neželenih vplivov na okolje. Kovine so v rudnih telesih navadno prisotne v nizkih koncentracijah, zato nastaja ob njihovem pridobivanju velika količina odpadkov, ki lahko vsebujejo težke kovine in kemikalije iz predelovalnega postopka. Posledica rudarjenja in metalurške dejavnosti ob rudnikih so emisije plinov (CO_2, SO_2 ...) in trdnih delcev, izcedne vode in rudniški ter metalurški odpadni material. Letno je posledica rudarjenja več tisoč milijonov ton jalovine in ostalih rudniških odpadkov, ki so pod vplivom oksidacijskih pogojev na zemeljskem površju izpostavljeni preperevanju. To poteka v dveh zaporednih procesih, ki lahko negativno vplivata na okolje. Prvi je nastanek kisle izcedne vode (zaradi oksidacije sulfidov, najpogosteje pirita, v odpadnem materialu), drugi proces pa je mobilizacija potencialno strupenih kovin na površje kot posledica preperevanja (Siegel, 2002).

Vnos strupenih kovin v organizem z dihanjem, pitjem vode in s hrano lahko pri človeku sčasoma povzroči pojav resnih zdravstvenih problemov. Najbolj nevarni elementi so arzen (As), kadmij (Cd), baker (Cu), svinec (Pb) in živo srebro (Hg).

Dejavnosti, ki so povezane z rudarjenjem, lahko razdelimo v šest zaporednih procesov (Gosar & Šajn, 2005):

1. **Iskanje in raziskovanje** nahajališč koristnih rudnin in rudninskih snovi, ki zajemata razne geokemične in geofizikalne metode. Sledijo sledilna dela (kopanje jarkov, rovov in jaškov ter izdelava vrtin), ki omogočajo presojo o zalogah in vrednosti nahajališča.
2. **Odprtje nahajališča** z vrtinami, površinskim kopom ali s podzemnimi rudarskimi deli ter konstrukcija potrebne infrastrukture.
3. **Pridobivanje mineralne surovine** (odkop materiala, mehanski postopki obdelave – drobljenje, mletje).
4. **Bogatenje mineralne surovine**, da bi ločili del nekoristne izkopanine – jalovine ali posamezne minerale različnih kovin.

5. **Metalurški procesi**, s katerimi pridobimo različne kovine (topilniške in ostale dejavnosti).
6. **Sanacija rudarskih objektov**, ko poidejo zaloge rude, oziroma ko pridobivanje zaradi različnih vzrokov ni več možno ali smotrno.

Pri vseh naštetih fazah prihaja do neželenih vplivov na okolje (Gosar, 2004).

5.1. Pridobivanje mineralnih surovin

Ločimo tri osnovne načine odkopavanja mineralnih surovin:

- Površinski kop ustreza za nahajališča na površini in zajema odstranitev plasti zemlje in nekoristnih kamnin nad mineralno surovino. Pri odkopavanju je potrebno odstraniti vedno več jalovine, zaradi česar se površinski kop s časom veča. Že odkopani del pogosto zasipajo z jalovino.
- Podzemna rudarska dela zajemajo izdelavo jaškov in rovov pa tudi izdelavo sistemov podzemnih prog na enem, dveh ali več ravneh (horizontih ali obzorjih), ki so lahko povezane s slepimi jaški.
- Pridobivanje z vrtinami.

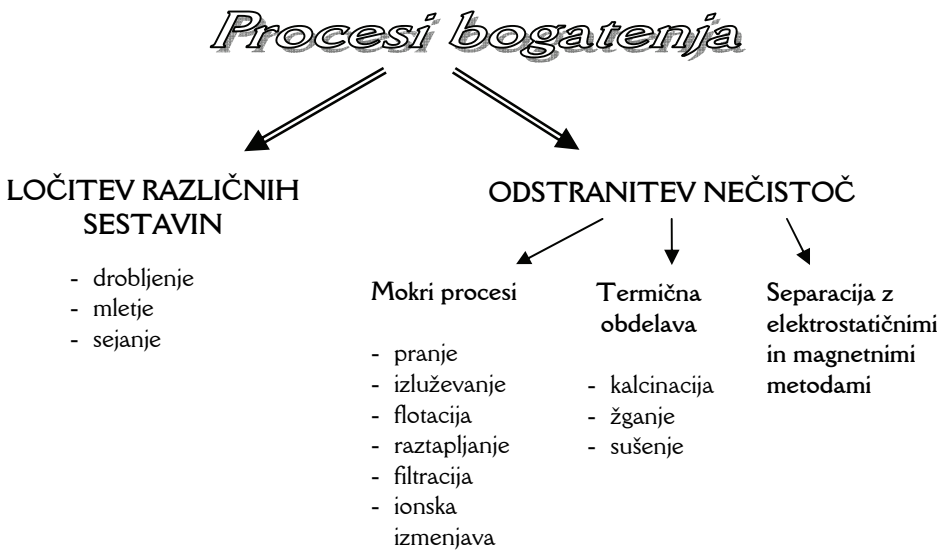
Sledijo mehanski postopki obdelave, ki temeljijo izključno na mehansko-fizikalnih metodah, ker izkoriščajo fizikalne lastnosti mineralov (drobljenje, mletje).

5.2. Bogatenje mineralnih surovin

Takoj po odkopu so rude le redkokdaj neposredno uporabne za pridobivanje različnih kovin z metalurškimi procesi. Velikokrat imajo le minimalno vsebnost koristne kovine ali pa so zmes različnih kovin. Zaradi tega je potrebno surovo rudo večinoma bogatiti, s čimer se loči del nekoristne izkopanine (jalovino) ali posamezne minerale različnih kovin.

Bogatenje zajema mehanske, fizikalne, biološke, termične in kemične postopke, vključno s spreminjanjem velikosti, razvrščenjem (sejanjem in klasiranjem), ločevanjem in izluževanjem, in ponovno predelavo neizrabljenih ostankov izkoriščanja mineralnih surovin, vendar brez taljenja, termičnih postopkov predelave in metalurških postopkov. Procesi bogatenja so shematično prikazani na sliki 5.1.

Procesi bogatenja se najpogosteje odvijajo v bližini rudarskih del, da se izogne transportu odvečnega materiala.



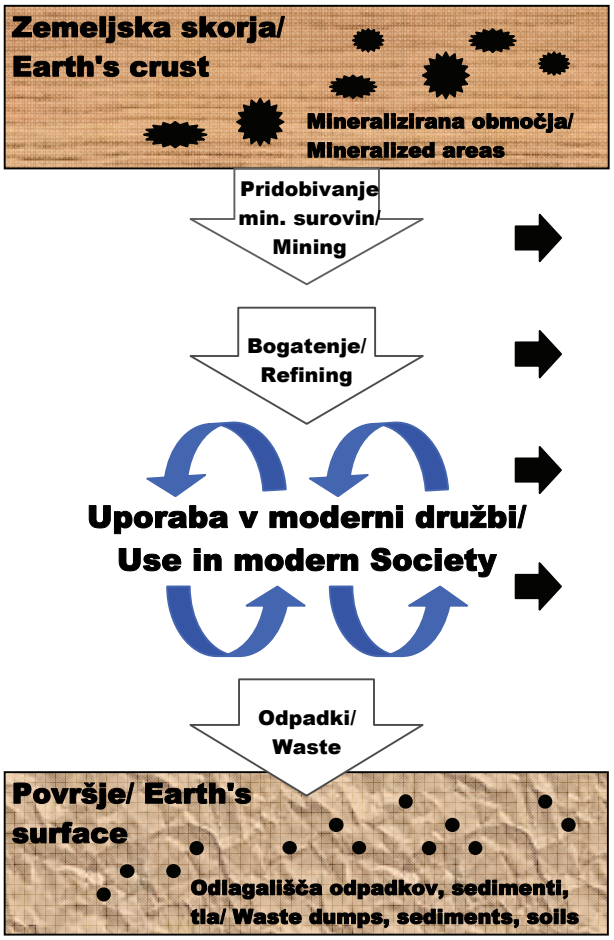
Slika 5.1: Shema procesov bogatenja

Fig. 5.1: The scheme of beneficiation processes

5.3. Kovine v okolju kot posledica rudarjenja in metalurških dejavnosti

Kovine najdemo v hrani in pitni vodi. Nekatere (esencialne – krom, kobalt, mangan, molibden, nikelj, selen, vanadij in cink) so v nizkih koncentracijah celo potrebne za življenje organizmov. V prevelikih količinah imajo vse kovine strupen učinek, večina pa je strupenih tudi v zelo nizkih vsebnostih (kadmij, živo srebro in druge) (Hill, 2004).

Rudarjenje je le ena izmed poti, po katerih kovine vstopajo v okolje. Samo rudarjenje ima večinoma le lokalne vplive, vir predstavljajo predvsem rudniški odpadki (odpadki, nastali pri raziskovanju, pridobivanju, bogatenju in skladiščenju mineralnih surovin) in odpadki, nastali pri metalurških procesih. Ob prisotnosti sulfidov (pirit) in kisika nastanejo kisle rudniške izcedne vode, ki lahko vsebujejo povišane koncentracije kovin v odvisnosti od narave rudniških in metalurških odpadkov. Kovine potujejo z izcednimi vodami do večjih vodotokov (lahko v raztopini ali v obliki trdnih delcev), kjer se razpršijo v okolju. Do vnosa kovin v vodne ekosisteme prihaja tudi pri eroziji odpadnega materiala ali ob neposrednem vsipavanju rudniških ali metalurških odpadkov v bližnje reke ali potoke. Pomemben vir so tudi atmosferske emisije zaradi taljenja rude, do sproščanja kovin v okolje pa prihaja tudi pri drugih metalurških postopkih predelave rude (Salomons, 1995).



Slika 5.2: Pot kovin od orudenih območij v zemeljski skorji do njihove končne postaje v tleh, sedimentih in na odlagališčih (po Salomons, 1995)

Fig. 5.2: Pathways of metals from mineralised areas in the Earth's crust to their final "resting place" as diffuse pollutants in soil and sediments and stored in waste dumps (based on Salomons, 1995)

Ob rudniški in metalurški dejavnosti torej vstopajo v okolje različne količine kovin, ki se kopičijo v raznih delih zemeljskega površja. Kovine, sproščene z atmosferskimi emisijami ali rudniškimi izcednimi vodami, končajo svojo pot kot razpršena onesnažila v tleh in sedimentih. Velike količine pa so lahko tudi odložene skupaj z jalovino na odlagališča rudniških in metalurških odpadkov (slika 5.2). Izkoristek pri današnjem pridobivanju kovin je relativno velik, zato so izgube kovin v okolju majhne. Kljub temu lahko ima rudarjenje precejšnje lokalne vplive (Salomons, 1995).

Negativni vpliv na okolje se na območjih rudarjenja odraža predvsem v uničenju prvotne pokrajine in produciranju kislih rudniških izcednih voda (Dudka & Adriano, 1997). Možne vplive rudarjenja in metalurških dejavnosti na okolje prikazuje tabela 5.1.

Tabela 5.1: Možni vplivi rudarjena in metalurških dejavnosti na okolje (prirejeno po Hoskin et al., 2000 v Gosar, 2004)

Table 5.1: Potential environmental impacts of mining and processing (after Hoskin et al., in Gosar, 2004)

Nekateri vplivi rudarskih in metalurških dejavnosti na okolje		
Prostorski vplivi	**Onesnaževanje**	**Vplivi na zdravje delavcev**
• Uničenje naravnih habitatov na območjih rudarjenja in odlagališč rudniških in metalurških odpadkov • Uničenje naravnih habitatov kot posledica zračnih emisij in izpustov odpadnih voda • Spremembe v rečnem režimu kot posledica sprememb v rečnem toku • Spremembe v izgledu pokrajine • Degradacija površja zaradi neustrezne sanacije rudniškega območja • Geomehanska nestabilnost površja in deponij rudniških ter metalurških odpadkov • Opuščeni rudarski obrati in oprema	• Odvajanje odpadnih voda (vključuje tudi kisle rudniške izcedne vode • Izpusti (onesnaženih) sedimentov v okolje • Onesnaževanje rečnih strug • Iztoki pri procesih predelave • Onesnaževanje tal • Izluževanje onesnažil iz rudniških in metalurških odpadnih deponij ter onesnaženih tal • Zračne emisije iz predelovalnih obratov in prezračevalnih jaškov • Emisije prašnih delcev	• Vdihavanje prašnih delcev • Ravnanje s kemikalijami in ostanki predelovalnih postopkov • Nenadzorovane emisije znotraj rudarskih in predelovalnih obratov • Izpostavljenost nevarnim snovem • Atmosferske emisije pri transportu, miniranju, sežiganju • Izpostavljenost vročini, hrupu, tresljajem, radiaciji • Fizično tveganje pri delu v obratih

Pri rudarjenju (pridobivanju in bogatenju rud) nastajajo v osnovi štiri kategorije odpadkov (Gosar, 2004):

- odpadki, nastali pri odkopavanju (krovnina, jamska jalovina),
- odpadki, nastali pri mehanskih procesih obdelave (drobljenje, mletje),
- odpadki, nastali pri procesih bogatenja,
- rudniške izcedne vode.

Ob površinskih kopih nastaja večja količina odpadnega materiala kot pri podzemnih rudarskih delih, saj je potrebno pri površinskih kopih poleg orudene kamnine odstraniti tudi plasti zemlje in kamnine nad njo. Pri podzemnih rudarskih delih lahko del izkopanega materiala porabimo pri zasipanju že odkopanih rovov. Količina odpadkov pri površinskih kopih je od 2 do 10-krat tolikšna kot količina surove rude, pri podzemnih rudarskih delih pa je njihov delež glede na surovo rudo med 10 in 30 % (Dudka & Adriano, 1997).

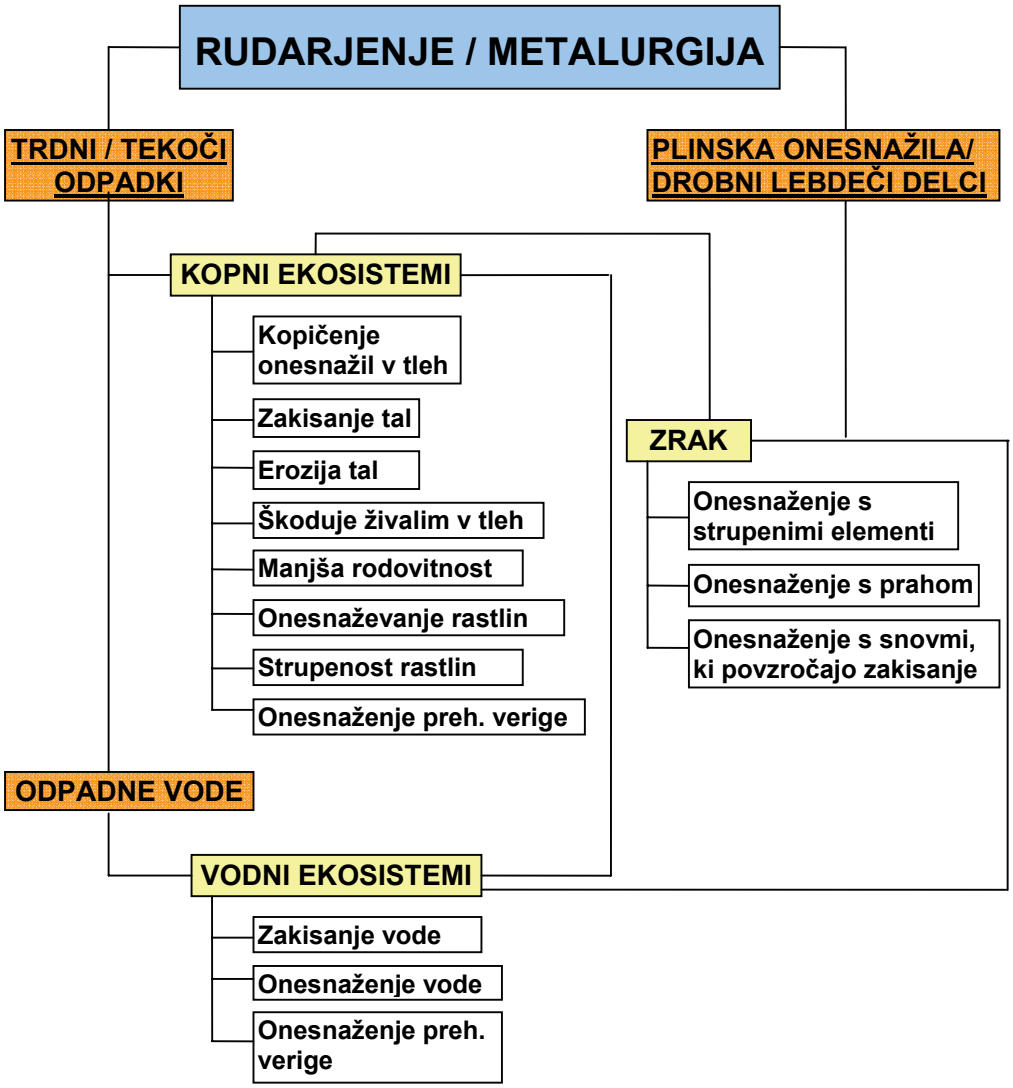
Vplivi na okolje zaradi procesov bogatenja so v veliki meri odvisni od lastnosti ciljnega produkta. Separacija mineralnih zrn z gravimetričnimi ali magnetnimi metodami ne predstavlja nevarnosti za okolje, drugače pa je s kemičnimi metodami (flotacija, cianidacija, amalgamacija in izluževanje na odvalu), ki uporabljajo velike količine organskih substanc, cianida, živega srebra in žveplene kisline, s katerimi je potrebno zelo previdno ravnati in jih pogosto najdemo v rudniških odpadkih (Salomons, 1995).

Rude oziroma koncentrati težkih koristnih kovin so pretežno sulfidne narave. Odstranitev žvepla dosežemo s praženjem, to je s toplotno obdelavo v oksidacijski atmosferi, ki v splošnem poteka po formuli:

$$MeS + 3O_2 = MeO + SO_2 \qquad (Me = kovina)$$

Pri tem dobimo kovinski oksid in plin žveplov dioksid, ki je sproščen v ozračje.

Posledice pridobivanja kovinskih mineralnih surovin, procesov bogatenja in metalurške dejavnosti so torej emisije plinastih in trdnih delcev, rudniški in metalurški odpadni material in odpadne vode (slika 5.3). Najbolj opazna oblika onesnaževanja pri pridobivanju kovin so atmosferske emisije. Kljub stalnemu zmanjševanju emisij SO_2 od leta 1970 naprej je metalurška dejavnost, predvsem topilništvo, še zmeraj pomemben vir plinastih in prašnih onesnažil (Dudka & Adriano, 1997).



Slika 5.3: Shema možnih vplivov rudarjenja kovin in metalurške dejavnosti na okolje (po Dudka & Adriano, 1997)

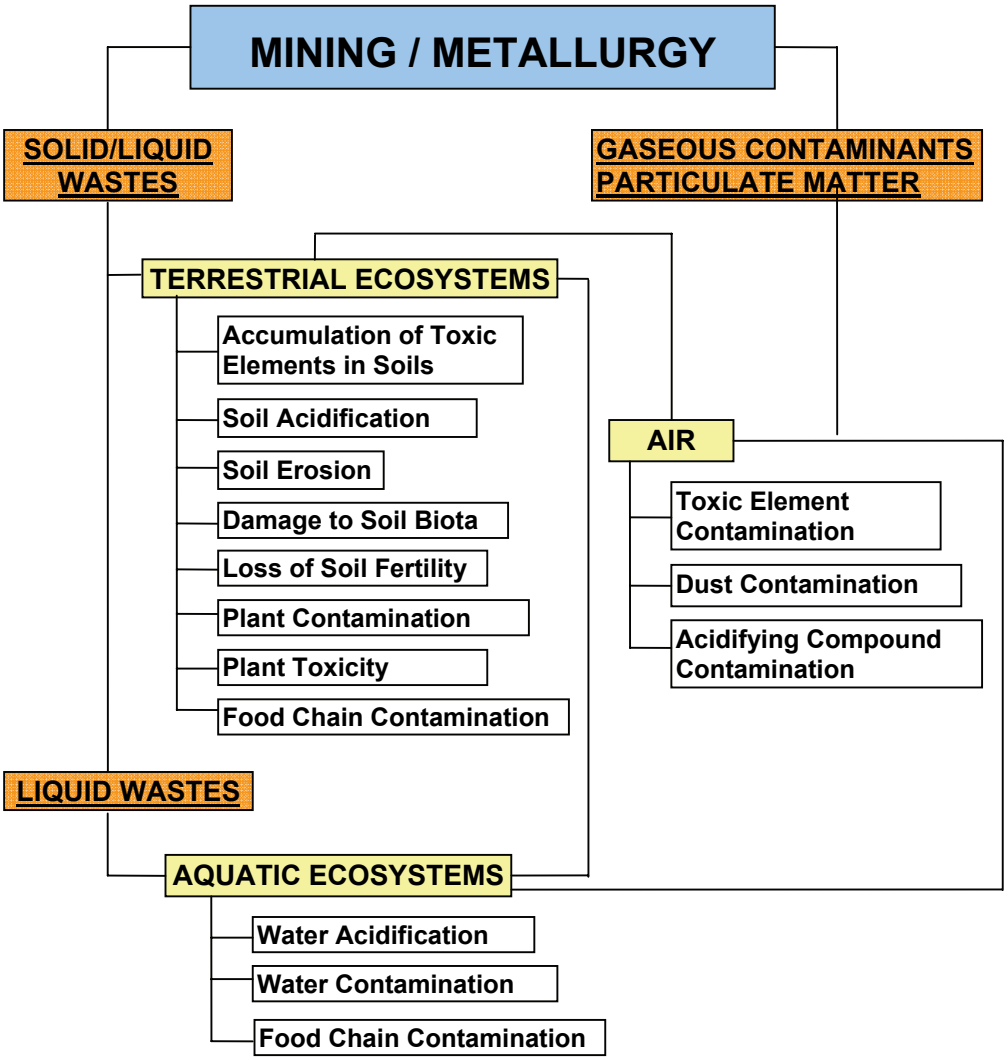


Fig. 5.3: Shematic diagram of potential environmental impacts of mining and metallurgy (based on Dudka & Adriano, 1997)

5.4. Tla na območjih rudarjenja in metalurških dejavnosti

Na območjih rudniške in topilniške dejavnosti so tla pod vplivom odlagališč raznovrstnih rudniških in topilniških odpadkov, kislih rudniških izcednih vod in usedanja zračnih onesnažil iz topilnic. Površinski talni sloji v okolici topilnic vsebujejo povišane koncentracije slednih elementov. Emisije zaradi topilništva in procesi zakislinjevanja povzročajo zmanjševanje količine in raznolikosti talnih mikroorganizmov. Posledice so

prekinitev ogljikovega in dušikovega biogeokemijskega krogotoka in zmanjša se rodovitnost tal. Privzem slednih prvin iz onesnaženih tal v rastline in neposredno odlaganje onesnažil iz atmosferskih emisij na rastline lahko vodi do prenosa strupenih kovin v prehrambene verige. Na tleh brez vegetacijske odeje pa ima pomembno vlogo erozija, zaradi katere pride do nadaljnjih negativnih vplivov na okolje (Dudka & Adriano, 1997).

5.4.1. Obremenjenost tal zaradi nekdanjega rudarjenja in metalurških dejavnosti na območju Slovenije

Rudarstvo je v Sloveniji ena najstarejših panog, stara več kot 2000 let. Od rimskih časov pa do danes poznamo v Sloveniji 49 rudnikov in rudokopov barvnih kovin, od katerih so bili štirje večji, ter 25 predelovalnih obratov, ki so delovali predvsem v okolici večjih rudnikov. V bližini rudokopov in rudnikov je delovalo tudi 33 železarn, iz katerih so se razvile tri večje (Jesenice, Ravne na Koroškem in Štore). Ker so predelovalne kapacitete v začetku prejšnjega stoletja daleč presegale zmožnosti domačega rudarstva, so rudo dolga leta tudi uvažali in jo pri nas samo predelovali (Budkovič et al., 2003). Največji rudniki Slovenije so Mežica (kopati so začeli leta 1442, pridobivali so svinec, cink in molibden), Idrija (začetek kopanja leta 1490 oziroma 1492, pridobivali so živosrebrovo barvo), Litija (začetek kopanja v rimskih časih, pridobivali so svinec, srebro in živo srebro), Žirovski vrh (uran so poskusno kopali od leta 1965, rudnik so zaprli leta 1990) ter Savske jame (železovo rudo so kopali od srednjega veka do začetka prejšnjega stoletja). Večje topilnice barvnih kovin so bile vezane predvsem na rudnike (Mežica, Idrija, Litija) z izjemo cinkarne Celje in Kidričevega, kjer predelujejo večinoma uvoženo rudo. Nekatere manjše topilnice (Ajdovščina, Slovenska Bistrica) so predelovale uvoženi baker (Budkovič et al., 2003).

Rudarjenje in metalurška dejavnost predstavljata na območju Slovenije najpomembnejši način antropogenega vnosa težkih kovin v okolje (Šajn & Gosar, 2004). Raziskava obremenjenosti tal s težkimi kovinami na območju treh večjih rudnikov in predelovalnih obratov težkih kovin (Idrija, Mežica in Celje) ter v okolici še delujoče jeklarne na Jesenicah je pokazala, da so le na 7 % raziskane površine (466 km^2) vsebnosti težkih kovin (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Mo, Pb in Zn) pod zakonsko dovoljenimi koncentracijami. Na 18 % raziskane površine vsebnosti obravnavanih kovin presežejo zakonsko določeno mejno vsebnost, na 59 % opozorilno vsebnost, na 16 % (76 km^2) raziskanih ozemelj pa omenjene vsebnosti presežejo kritično vsebnost težkih kovin v tleh (Šajn & Gosar, 2004).

Petstoletna proizvodnja živega srebra v Idriji se odraža v povečanih vsebnostih živega srebra v vseh segmentih okolja. V celotni zgodovini rudnika so izkopali približno 12.760.700 ton rude (Mlakar, 1974), ki je vsebovala nekaj manj kot 145.000 ton živega srebra, iz rude pa so pridobili približno 107.500 ton živega srebra. Ocenjeno je, da se je med procesom pridobivanja okoli 37.500 ton živega srebra izgubilo v okolju (Dizdarević, 2001). Zato se je daleč okoli idrijskega ozemlja izoblikovala geokemična avreola razprševanja živega srebra, ki je delno geogena, še bolj pa tehnogena. V času delovanja topilnice so bile najpomembnejši dejavnik širjenja živega srebra v okolje atmosferske emisije, ki so povzročile povišane vsebnosti v tleh na širšem območju Idrije. Na podlagi podatkov raziskave porazdelitve živega srebra v tleh (Gosar & Šajn, 2001; 2003) so bila določena ozemlja, kjer vsebnosti te kovine presegajo zakonsko določene normative (Uradni list, 1996). Odvzetih je bilo 118 vzorcev tal na ozemlju, velikem 160 km^2, in ugotovljeno, da na ozemlju, velikem 112 km^2, vsebnosti težkih kovin presegajo mejne oz. opozorilne vrednosti za tla. 21 km^2 ozemlja je kritično onesnaženega. Povprečna vsebnost živega srebra na kritično onesnaženem območju znaša 20 mg/kg in preseže slovensko povprečje (Šajn, 2003) za več kot 300-krat. Na ožjem, najbolj obremenjenem območju Idrije in Sp. Idrije (8,8 km^2) znaša povprečna vrednost 129 mg/kg (Gosar et al., 2006). Najvišje vsebnosti so v samem centru Idrije, v dolini reke Idrijce in ob vznožju vzpetin (Šajn & Gosar, 2004). Za obremenitev okolja z živim srebrom na idrijskem so pomembni tudi odvali siromašne rude in predvsem odvali žgalniških ostankov, ki vsebujejo še precej živega srebra. Osnovni vzrok za veliko razširjenost in zapleteno prostorsko razporeditev žgalniških ostankov v Idriji in njeni okolici je v načinu žganja rude v preteklosti in uporabi žgalniških ostankov v gradbene namene v povojnem obdobju. Do srede 17. stoletja so žgali rudo v glinastih posodah na bližnjih gričih Pront, Pringl, pa tudi na bolj oddaljenih krajih v Čekovniku in Kanomlji, o čemer pričajo številni ostanki razbite lončevine (Čar, 1998). Po letu 1868 so postopoma zgradili novo žgalnico na Brusovšu. Od takrat pa vse do leta 1977 so večino žgalniških ostankov neposredno vsipavali v Idrijco, ki je material ob visokih vodah odnašala v Sočo in ta naprej v Jadransko morje. Tako so v spodnjem toku Idrijce nastali obsežni rečni nanosi z visokimi vsebnostmi živega srebra (Gosar et al., 1997; Biester et al., 2000), ki so in bodo vir z živim srebrom obremenjenega okolja tudi v prihodnosti.

Ozemlje Mežice je zaradi rudniške in topilniške dejavnosti ter tudi zaradi geogenih danosti močno obremenjeno s težkimi kovinami, zlasti s svincem in cinkom, ki so ju tod intenzivneje pridobivali več kot 300 let (Šajn et al., 2000). Od leta 1947 so pridobivali tudi

molibden. Rudo so predelovali v topilnici ob rudniku. Dolgo obdobje rudarjenja in topilniške dejavnosti je imelo veliko negativnih vplivov na okolje. Ti so onesnaženje okolja z različnimi kovinami (Pb, Zn, Cd, As, Ag, Mo), deponije rudniških odpadkov in odpadkov, nastalih pri flotaciji, uničenje vegetacije v okolici topilnice zaradi emisij SO_2 in erozija golih pobočij v bližini topilnice. Posledica rudarjenja so tudi povišane vsebnosti težkih kovin v tleh. Leta 2000 je bilo na območju, velikem 101 km^2, ki se vleče od Črne do Raven na Koroškem in zajema skoraj celotno dolino reke Meže v pasu, širokem 6 km, odvzetih 115 vzorcev tal (Šajn, 2002). Na 74 km^2 površine vsebnosti težkih kovin presežejo zakonsko določeno mejno oz. opozorilno vrednost. Kritično je onesnaženih 24,4 km^2 ozemlja (Šajn & Gosar, 2004). To zajema celoten zgornji del Mežiške doline, predvsem okolico Črne na Koroškem in Žerjav. Na kritično onesnaženem območju Mežice izstopajo zlasti visoke vsebnosti svinca (Pb) in kadmija (Cd). Povprečna vsebnost Pb znaša 878 mg/kg (216–27122 mg/kg) in preseže slovensko povprečje (Šajn, 2003) za več kot 20-krat. Povprečje Cd je 6,2 mg/kg (1,4–71 mg/kg) ter preseže slovensko povprečje za skoraj 12-krat (Šajn & Gosar, 2004).

Na območju Celja je bilo na ozemlju, velikem 92,4 km^2, odvzetih 97 vzorcev tal (Šajn, 2001). Na 72 km^2 površine vsebnosti težkih kovin presežejo mejno ali opozorilno vrednost. Kritično je onesnaženih 17,7 km^2 (Šajn & Gosar, 2004). Izstopajo zlasti visoke vrednosti cinka (Zn) in kadmija (Cd). Povprečna vsebnost Zn znaša 1185 mg/kg (598–8573 mg/kg) in preseže slovensko povprečje (Šajn, 2003) za 9,6-krat. Povprečje Cd znaša 6,1 mg/kg (1,5–59 mg/kg) ter preseže slovensko povprečje za skoraj 12-krat (Šajn & Gosar, 2004). Glavni vzrok onesnaženosti tal je bila predelava sfaleritnega koncentrata v obratih Cinkarne Celje od leta 1873 do 1970. Nekaj vpliva na onesnaženost ima tudi Železarna Štore, saj njene današnje emisije obsegajo tudi cink, kadmij in svinec (Šajn & Gosar, 2004).

Vpliv večstoletne železarske aktivnosti se odraža v povišanih vsebnostih težkih kovin v tleh na območju Jesenic. Raziskanega je bilo 113 km^2 ozemlja, na katerem je bilo na 44 izbranih lokacijah odvzetih 122 vzorcev talnih horizontov (Šajn et al., 1999). Zakonsko določena mejna oz. opozorilna vrednost za težke kovine v tleh je presežena na 67,8 km^2, kritično pa je onesnaženih 13,2 km^2 (Šajn & Gosar, 2004). Območje kritično onesnaženih tal se vleče v 2 do 4 km širokem pasu vzdolž celotne doline Save. Izstopajo predvsem visoke vsebnosti Cd, Hg, Pb in Zn. Najvišjo obogatitev glede na slovensko povprečje (Šajn, 2003) kažeta Hg (19,7-krat) in Pb (15,6-krat). Sledita Cd (7,1-krat) in Zn (5,7-krat)

(Šajn & Gosar, 2004). Največji delež onesnaženja je prispevala jeseniška železarska industrija, velik delež pa lahko pripišemo tudi lokalnim razmeram, vplivom prometa in drobnih kurišč (Šajn & Gosar, 2004).

5.5. Kisle rudniške izcedne vode

Vir kislih rudniških izcednih vod so lahko odlagališča jalovine in drugih rudniških odpadkov, kupi izkopane orudene kamnine in sama rudniška jama (Salomons, 1995).

Na celotni proces nastanka kislih izcednih vod vplivajo (Salomons, 1995):

- kemični dejavniki (pH, temperatura, količina kisika v plinastem in tekočem agregatnem stanju, količina sulfida in količina železa),
- biološki dejavniki (količina prisotnih bakterij, njihova razmnoževalna hitrost, oskrba s hranilnimi snovmi).

Pri procesih rudarjenja so pogosto izpostavljeni atmosferskim pogojem sulfidni minerali. Najpogosteje je to pirit, k nastanku kislih izcednih vod pa lahko prispevajo tudi drugi sulfidi. Niz kemijskih reakcij vodi do oksidacije pirita in nastanka kisline (Dudka & Adriano, 1997):

$$2FeS_2 + 15/2O_2 + 7H_2O = 2Fe(OH)_3 + 4H_2SO_4$$

Oksidacija iona Fe^{2+} do Fe^{3+} poteka navadno ob prisotnosti bakterije *Thiobaccillus ferroxidans* (Nordstorm, 1982 v Dudka & Adriano, 1997). Nastanek H_2SO_4 povzroči znižanje pH v okolici rudniške jalovine in okoliških tleh, s tem pa se poveča mobilnost prisotnih kovin (Dudka & Adriano, 1997).

Do nastanka kislih rudniških izcednih vod lahko pride zelo hitro – na odlagališčih rudniške jalovine in odpadkov iz predelovalnih postopkov že v roku enega leta; včasih pa je potrebnih za razvoj znatnejše količine kisle izcedne vode tudi več let (Salomons, 1995).

Ukrepi, s katerimi lahko preprečimo ali zmanjšamo nastanek kislih rudniških izcednih vod (odvisni so od lokalnih okoliščin, kot so razpoložljiv prostor, značilnosti odpadnega materiala, hidrološke značilnosti in občutljivost okolice) (Salomons, 1995):

- potopitev odlagališč rudniškega odpadnega materiala, s čimer preprečimo dostop kisika,
- prekritje odlagališč s plastmi različnega materiala (glina, gramoz/prod, zemlja) in na koncu še z rastlinsko odejo, da preprečimo erozijo.

Ob prisotnosti karbonatov lahko pride do nevtralizacije kislih rudniških izcednih vod (za nevtralizacijo sta potrebna za vsak mol pirita dva mola Ca-karbonata) (Salomons, 1995):

$$4FeS + 8CaCO_3 + 15O_2 + 6H_2O = 4Fe(OH)_3 + 8SO_4^{2-} + 8Ca^{2+} + 8CO_2$$

Nevtralizacija kislih rudniških izcednih vod povzroči dvig pH in zato se raztopljene kovine adsorbirajo na razne trdne delce v vodnem stolpcu (glineni minerali, karbonati, kremen, glinenci in organski delci). Sestavine v raztopini (raztopljena organska snov, kloridni in sulfatni ioni in ostale) pa tvorijo s kovinami komplekse in jih zadržujejo v raztopini. Adsorbirane sledne kovine se koncentrirajo v drobnozrnatem materialu zaradi narave teh delcev (organska snov) in njihove velike specifične površine (Salomons, 1995).

Čeprav so rudniki kovin klasificirani na osnovi njihovih glavnih produktov, so lahko stranski produkt ob pridobivanju ciljne kovine tudi velike količine raznih drugih kovin. Pridobivanje in predelava kovinskih rud tako velikokrat vodi do več-elementne onesnaženosti okolja (Dudka & Adriano, 1997).

6. MATERIALI IN METODE RAZISKAV V PODLJUBELJU

6.1. Tla

Tla so neobnovljiv oziroma delno obnovljiv naravni vir. Predstavljajo zgornji del zemeljske skorje, ki ga sestavljajo mineralni delci, organska snov, voda, zrak in živi organizmi (FitzPatric, 1986). So neogibno pomembna za človeštvo in za vzdrževanje zdravega naravnega okolja. Tvorba tal je počasen proces. V povprečju nastane v zmernem klimatskem pasu 1 centimeter tal v 100 letih.

6.1.1. Pedogenetski faktorji

Tla nastajajo ob preperevanju litosfere zaradi medsebojnega delovanja tlotvornih (pedogenetskih) dejavnikov, kot so matična podlaga, podnebje, relief, čas in organizmi.

Matična podlaga daje osnovno količino mineralnega gradiva, iz katerega sestoje tla, in vpliva na debelino, na fizikalne, mineralne in kemijske lastnosti ter na nadaljnjo smer njihovega razvoja. Podnebje vpliva na razvoj s sončnim sevanjem in z dinamičnimi procesi v atmosferi, ki prenašajo vlago in toploto. Živi svet izmenjuje z matično podlago in s tlemi snovi in energijo, in tako neposredno vpliva na razvoj tal. Relief vpliva na oblikovanje tal posredno s tem, da razporeja po površini snovi in energijo. Premeščanje ali zadrževanje snovi na prvotnem mestu je odvisno od strmine pobočja. Relief vpliva tudi na debelino in vlažnost tal. Na njihovo oblikovanje vpliva tudi človek. Neposredno z obdelovanjem, gradnjo infrastrukture in naselij, posredno pa s spreminjanjem reliefa, vodnega režima, rastlinstva in z onesnaževanjem (Gosar, 2004).

6.1.2. Pedogenetski procesi

Tla so dinamična komleksna tvorba, v kateri ves čas potekajo biološki, kemijski in fizikalni procesi. Predstavljajo bogat ekosistem, ki omogoča rast rastlin in biogeokemijsko kroženje prvin. Fizikalni procesi obsegajo razpadanje kamnine na manjše delce, pri čemer se njihova mineralna in kemijska sestava ne spremenita. Fizikalno razpadanje povzročajo temperaturne spremembe, delovanje zmrzali, vetra, ledenikov in vode. Zaradi takega razpadanja se poveča specifična površina delcev, kar omogoča hitrejše kemijsko razpadanje. Kemijski procesi so raztapljanje, hidroliza, hidratacija, oksidacija oziroma redukcija ter tvorba glinenih in drugih mineralov. Pri vseh teh procesih ima pomembno

vlogo voda, v kateri so raztopljeni različni plini in kisline. Večina talnih procesov je posredno ali neposredno biološke narave.

Organizmi so učinkoviti dejavniki izluževanja in raztapljanja številnih prvin. Zaradi izredno velike razmnoževalne hitrosti mikroorganizmov je njihov skupni učinek lahko znaten in je verjetno lahko pomemben v migraciji stranskih in slednih prvin v tleh (Siegel, 2002).

6.1.3. Talni horizonti

Edinstvena značilnost tal je razporeditev njihovih sestavin in lastnosti v plasteh, ki so odvisne od sedanjega površja in se spreminjajo z globino. Zaradi preperevanja, delovanja vode ter organizmov v tleh potekajo procesi premeščanja delcev, kemičnih elementov in humusnih snovi. Tako nastanejo v tleh plasti, ki se razlikujejo po morfoloških lastnostih: barvi, prekoreninjenosti, deležu humusa, deležu skeleta, vlažnosti in drugem. Posamezne plasti imenujemo talni horizonti. Nastali so v procesu nastanka in razvoja tal v neki medsebojni odvisnosti. Debeli so od nekaj centimetrov do več metrov. Skupaj sestavljajo talni profil (Siegel, 2002).

Na vrhu profila nad mineralnim delom tal se nahaja organski horizont, ki vsebuje nad 35 % organske snovi. Tukaj poteka proces humifikacije. Najpogosteje nastopa v gozdu. Predstavljajo ga suho listje, iglice in drugi rastlinski ostanki (oznaka O_l), delno razpadli organski ostanki (O_f) in humificirana organska snov (O_h). V dobro razvitih tleh sledijo trije glavni horizonti (A, B in C), ki predstavljajo prehod med vrhnjim O horizontom in spodaj ležečo matično kamnino (R horizont). Horizont A (humusno akumulativni površinski horizont) se razvija predvsem zavoljo delne izgube prvotne snovi z izluževanjem in mehaničnim odnašanjem (eluviacijo) navzdol pronicajoče deževnice. Je temno obarvan zaradi prisotnosti humusnih snovi. Izprana snov se kopiči v horizontu B, ki je značilno obogaten z glino in je pogosto rdečerjave in rumenorjave barve zavoljo železovih oksidov. V njem se rade kopičijo stranske in sledne prvine. Horizont C je matična snov nad njima ležečima horizontoma A in B; je lahko kamnina na mestu (delno preperela), nanešen naplavinski ali ledeniški material, ali celo tla iz starejšega cikla. Zgradbo talnega profila prikazuje slika 6.1. Podatke o poglavitnih in stranskih prvinah v matični kamnini lahko uporabimo za kazalec sestave geokemičnega ozadja tal. Seveda pa je sestava ozadja v tleh tudi močno odvisna od tipa tal in od talnega horizonta, zlasti v dobro razčlenjenih profilih, v katerih se znatno nakopičijo Fe oksidi ali organska snov.

O horizont – večinoma organska snov, razgrajeno listje, vejice ...

A horizont – mineralni delci in organska snov; procesi izpiranja in premeščanja

B horizont – horizont akumulacije mineralnega dela tal (glina, Fe-hidroksidi ...)

C horizont – delno preperela matična kamnina

R horizont – čvrsta kamnina

Slika 6.1: Osnovna razdelitev talnih horizontov

Fig. 6.1: Basic classification of soil horizons

6.1.4. Onesnaženost tal

Človek s svojimi dejavnostmi vnaša v okolje snovi, ki ga onesnažujejo. Zrak in voda se za razliko od tal neprestano izmenjujeta, na površini tal in v talnem profilu pa se zadrži večina potencialno škodljivih snovi. Tla imajo veliko puferno sposobnost, ki se nanaša tako na vodo, mineralne delce in pline, kot tudi na onesnažila, ki so lahko naravna ali okolju tuja, nastala s človekovo dejavnostjo. Puferna sposobnost tal pa ni neomejena in zato lahko določena onesnažila tudi presežejo zadrževalno oz. puferno sposobnost tal (FitzPatric, 1986). Škodljive snovi se v tleh akumulirajo, zato tla ostanejo onesnažena tudi, ko onesnaževanje preneha. Škodljive organske in anorganske substance se vključujejo v kroženje snovi, negativno vplivajo na rast in razvoj rastlin in prehajajo v živalsko in človeško prehrano.

Najpogosteje se tla onesnažijo preko zraka. Različne emisije nevarnih snovi v zrak v plinasti, tekoči ali trdni obliki potujejo po zraku in v odvisnosti od vremenskih razmer padejo nazaj na površje kot zračni depozit. Težke kovine so v zraku sicer običajno v nizkih koncentracijah, zato so neposredno manj nevarne, se pa ob nepretrganem onesnaževanju kopičijo v tleh (Siegel, 2002). Posledica onesnaževanja preko zraka so onesnažena tla in vegetacija tudi v večji oddaljenosti od vira onesnaževanja (razpršeno onesnaževanje). Poznamo pa tudi točkovno onesnaževanje tal, pri katerem so posledice večinoma le lokalne, samo mesto onesnaženja pa je mnogo bolj kontaminirano kot pri razpršenem onesnaženju. Točkovno onesnaževanje predstavljajo razne deponije in odlagališča odpadkov.

Tla kot vzorčno sredstvo za ugotavljanje onesnaženosti so še posebno uporabna na ozemljih s slabo razvito ali povsem odsotno površinsko vodno mrežo (kraška ozemlja) (Pirc, 1993). Sledne prvine v tleh so prisotne v odpornih prvotnih mineralih, ki izhajajo z matične kamnine, v drugotnih, novonastalih mineralih, ter vezane na glinene minerale in organsko snov. Ker pa poleg geoloških in pedoloških značilnosti dajejo tudi informacijo o zračnih onesnaževalcih, so tla zelo uporabno in razširjeno vzorčno sredstvo (Gosar, 2004).

V Sloveniji je od novembra leta 1996 v veljavi uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (tabela 6.1).

Tabela 6.1: Mejne, opozorilne in kritične imisijske vrednosti nekaterih težkih kovin v tleh v mg/kg (Ur. l. RS 68/96)

Table 6.1: Limit, warning and critical emission values of the contents of some elements in soil in mg/kg (Off. Gaz. RS 68/96)

	Uredba (Ur. L. RS 68/96)		
Prvina	Mejna vrednost	Opozorilna vrednost	Kritična vrednost
As	20	30	55
Zn	200	300	720
Cd	1	2	12
Cr	100	150	380
Cu	60	100	300
Co	20	50	240
Mo	10	40	200
Hg	0,8	2	10
Ni	50	70	210
Pb	85	100	530

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. *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 (Ur. l. RS 68/96).

6.1.5. Tla na obravnavanem ozemlju v Podljubelju

Matična kamnina na preiskovanih območjih v okolici rudišča so pretežno karbonatne kamnine (apnenci, dolomiti in laporovci). Tla na pobočju Begunjščice so pogosto plitva in slabo razvita in jih uvrščamo v tip rendzine na apnencu. Ta talni tip spada v skupino humusno akumulativnih tal s profilom A-C. Diagnostični horizont je A horizont, ki pokriva matično osnovo in je lahko različno globok. V gozdu najdemo nad njim pogosto O_h horizont, ki predstavlja humificirano organsko snov. Oba horizonta sta lahko zelo kisla, saj se bazični kationi sproti izpirajo. Značilna je temno rjava, skoraj črna barva.

V nižje ležečih predelih so tla globlja in predstavljajo že prehodno obliko k rjavim pokarbonatnim tlom s profilom tipa A-B_{rz}-C. Diagnostični horizont je kambični B_{rz} horizont, ki je tipični mineralni horizont, nastaja pa z akumulacijo netopnega ostanka na apnencih in dolomitih. K rjavim pokarbonatnim tlom lahko uvrstimo tudi travniška tla na desnem bregu potoka Mošenik, ki imajo A horizont svetlejše rjave barve zaradi manjšega deleža humusa oziroma organske snovi. Rjava pokarbonatna tla prikazuje slika 6.2.

V neposredni okolici topilniškega obrata in vhodov v rudnik, kjer so tla razvita na žgalniških ostankih in jalovini, so izrazito skeletna (slika 6.3). Tla so koluvialna zaradi hudourniške narave potoka in antropogena (gozdna cesta, odlagališče rudniške jalovine in prežgane rude). Danes je ob ostankih topilnice bukov in smrekov gozd, relief je valovit.

Na celotnem raziskanem ozemlju se neenakomerno prepletata omenjena tipa tal (rendzina in rjava pokarbonatna tla). Globina talnega profila se spreminja na majhnih razdaljah. Rastlinska odeja je večinoma gozdna. Poleg apnenca in dolomita je kot matična podlaga prisoten tudi pretežno karbonaten pobočni grušč. Tla vsebujejo precej skeleta.

Slika 6.2: Primer rjavih pokarbonatnih tal v gozdu na območju rudišča

Fig. 6.2: The example of cambisol in the forest area near the mine

6.1.6. Vzorčenje tal

Vzorčenje tal je potekalo leta 2004. Tla smo vzorčili v mreži 100 × 100 metrov na ozemlju, velikem približno 88 ha. Vzorčili smo v dveh globinah oziroma talnih horizontih:

- v globini do 5 cm oziroma A talni horizont brez morebitnega organskega horizonta,
- v globini 20–30 centimetrov oziroma B talni horizont.

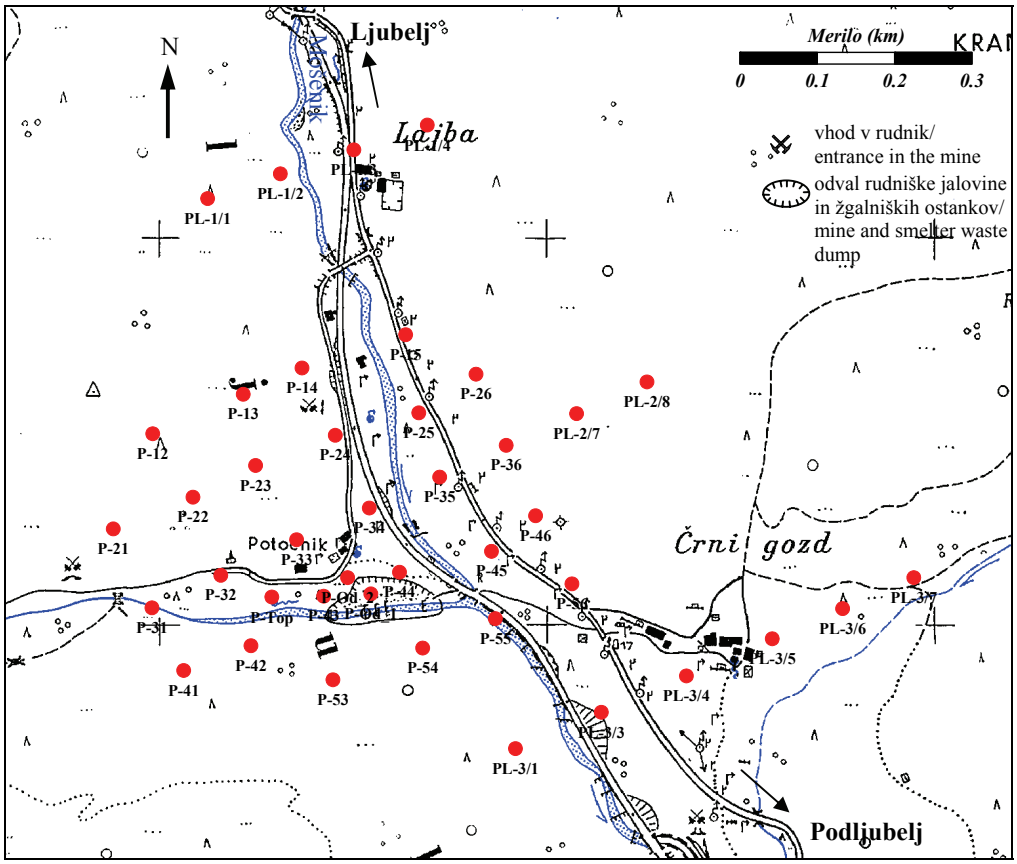
Takšne vzorce smo pobrali na 23 lokacijah. Na treh lokacijah (vzorčne točke P-12, P-32 in P-43) smo vzorčili samo zgornji talni horizont, ker spodnji ni bil razvit. Pri vzorčenju smo pazili na to, da smo odstranili zgornji organski horizont, kar pa je bilo predvsem na

gozdnih tleh včasih precej težavno, saj ni ostrega prehoda med organskim O_h in spodaj ležečim A_h horizontom. Poleg tega smo odvzeli tudi tri vzorce na odvalu žgalniških ostankov in rudniške jalovine (vzorci P-Od_1, P-Od_2 in P-Od_3) in en vzorec na območju nekdanje topilnice (P-Top). To območje se nahaja vzhodno od Antonovega rova in opuščene topilnice na začetku hudourniške doline nad cesto proti Ljubelju. Na vzhodu je odval odprt in se strmo spušča proti cesti Tržič–Ljubelj. Lokacije vzorčnih točk prikazuje slika 6.4.

Posamezen vzorec je predstavljal kompozit vzorca v osrednji točki in štirih 10 metrov oddaljenih točkah severno, vzhodno, južno in zahodno od osrednje. Celotni tako zbrani vzorec je tehtal približno en kilogram. Vzorce smo ločeno shranili v polietilenske vrečke in tako preprečili morebitni stik med njimi. Posebej previdni smo bili pri shranjevanju vzorcev, pobranih na območju topilnice in na odvalu žgalniških ostankov, kjer smo pričakovali povišane vsebnosti živega srebra in bi ob nepravilnem ravnanju z njimi lahko prišlo do kontaminacije ostalih talnih vzorcev.

Slika 6.3: Skeletna tla na območju odvala rudniške jalovine in žgalniških ostankov

Fig. 6.3: Soil developed on the waste material from the mine and smelter



Slika 6.4: Lokacije vzorčnih točk tal

Fig. 6.4: Sampling locations of soil

Tla na širšem območju rudišča smo vzorčili že leta 2003. Odvzetih je bilo 31 vzorcev zgornjega talnega horizonta v šestih profilih prečno na dolino Mošenika. Izmed teh vzorcev smo v raziskavi upoštevali 12 vzorcev iz ožjega območja rudišča, ki smo jih uporabili le pri izdelavi geokemičnih kart porazdelitev faktorskih vrednosti in posameznih prvin v zgornjem talnem horizontu (vzorci z oznako PL na sliki 6.4). V preostalih statističnih izračunih in izračunih količnikov obogatitve pa omenjenih vzorcev nismo upoštevali, prav tako v tabelah nismo podali analiziranih vrednosti v teh vzorcih.

6.2. Potočni sedimenti

Izraz rečni sediment navadno uporabljamo za aktivni sediment iz rečnega korita, ki je v stiku z rečno vodo. Ta material sestoji iz delcev kamnin, mineralnih zrn, organskih snovi in sekundarnih oksidov ter predstavlja začasno usedlino v rečnem koritu (Ottesen et al., 1989). V primeru potokov mu rečemo potočni sediment.

Glede na naravo delcev lahko sedimente v grobem razdelimo v dve skupini (Terzaghi and Peck, 1948; Raudkivi, 1976 v Salomons in Förstner, 1984):

- drobnozrnat sediment z delci manjšimi od 0,05 mm (mulj oziroma melj in glina) in
- grobozrnat sediment z delci večjimi od 0,05 mm (pesek in prod).

Skupini se ločita po mineraloških, morfoloških, fizikalno-kemičnih in mehanskih značilnostih. Drobnozrnat sediment sestavljajo pretežno glineni minerali, organska snov ter drobnozrnati kremenovi in karbonatni delci. Mineralogija grobozrnatega sedimenta je manj raznolika, sestavljen je pretežno iz kremena in glinencev. Mineraloška sestava sedimentov pa je seveda močno odvisna od regionalne kamninske sestave. Velike razlike so tudi v načinu transporta drobnih in grobih delcev. Pesek in prod potujeta večinoma po rečnem dnu, dolžina poti med erozijo in odložitvijo je navadno kratka. Drobni delci pa so prenešeni v suspenziji in lahko prepotujejo ogromne razdalje. Te razlike vodijo do sortiranja sedimentov in usedanja v različnih delih rečnega korita, v odvisnosti od velikosti in sestave delcev (Salomons in Förstner, 1984).

Kovine in drugi sledni elementi niso enakomerno razporejeni med delci različnih velikosti v sedimentu – v splošnem so obogateni v drobnozrnati in osiromašeni v grobozrnati frakciji (Müller et al., 2001).

Določitev vsebnosti težkih kovin v sedimentih ima pomembno vlogo pri ugotavljanju virov onesnaženja v vodnih sistemih. Za elementarno živo srebro je na primer značilna nizka topnost, zato je njegova koncentracija v površinskih vodah slab pokazatelj onesnaženosti z živim srebrom. Vsebnosti so veliko večje v rečnih sedimentih. Največje koncentracije živega srebra so na stiku sedimenta in vode, v najvišjih plasteh rečnega mulja (Förstner & Wittmann, 1979).

Če hočemo z analizo rečnih sedimentov ugotoviti stopnjo onesnaženja, je zelo pomembno, da poznamo naravno stanje, to je naravno geokemično ozadje sedimenta na opazovanem območju. Le primerjava naravne koncentracije s koncentracijo v vzorčevanem sedimentu lahko omogoči pravi vpogled v onesnaženost območja (Gosar, 1997).

Za oceno antropogenega vpliva v raziskavah onesnaženja okolja lahko služi kot naravno ozadje povprečna geokemična sestava pred-civilizacijskega muljevca, ki sta jo ocenila Turekian in Wedepohl (1961). Vendar je potrebna previdnost pri uporabi teh podatkov v lokalnih študijah. Na območjih, ki jih gradijo pretežno ultrabazične kamnine, se na primer razvijejo tla in sedimenti, bogati z Ni, Cr in Co, medtem ko so na območjih granitnih kamnin povišane vsebnosti U (Müller et al., 2001).

Vsebnost sledne prvine lahko izrazimo kot funkcijo naslednjih možnih dejavnikov (Dahlberg, 1968 v Förstner & Wittman, 1979):

$$T = f\,(L, G, H, C, V, M, e)$$

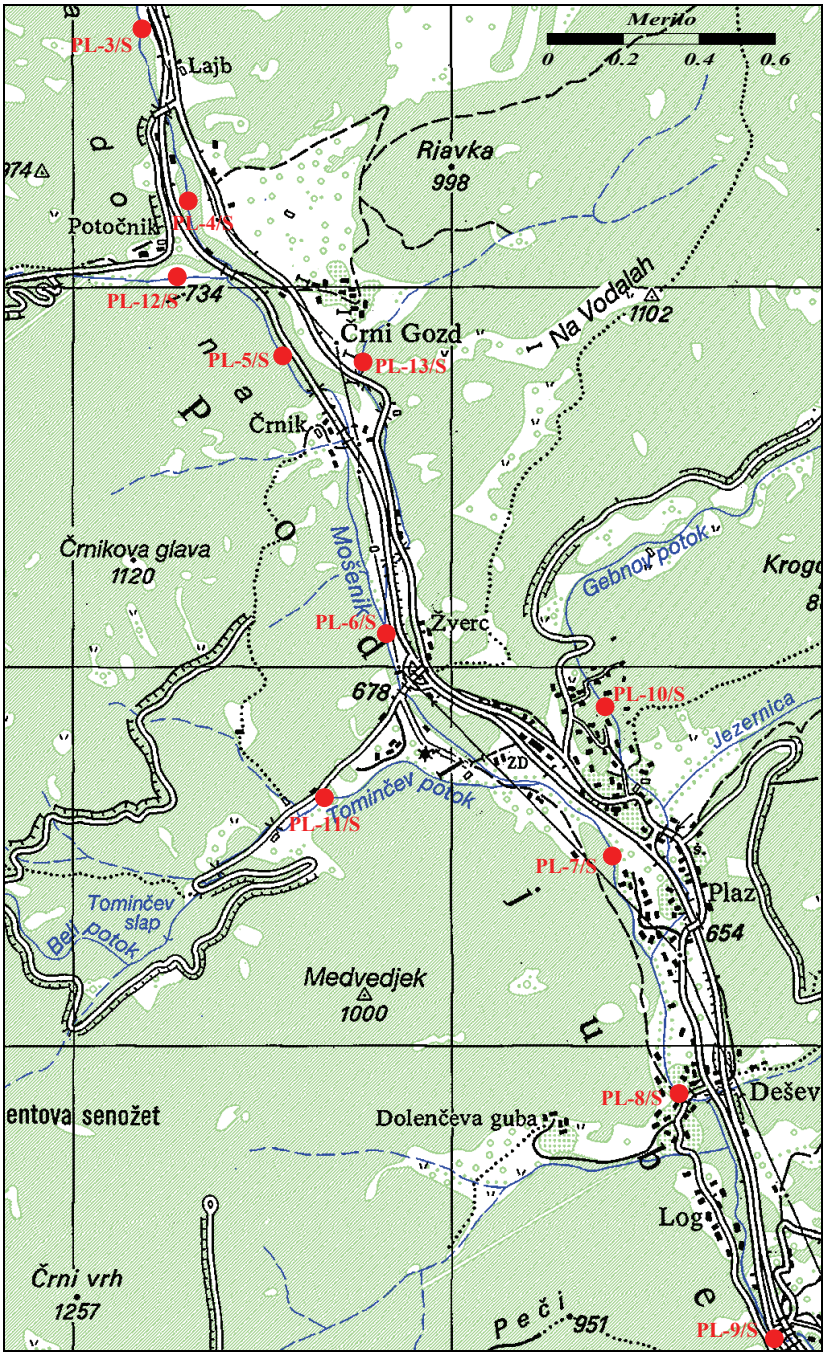
Spremenljivke v enačbi pomenijo:

T	vsebnost sledne prvine v sedimentu
L	vpliv litologije
G	vpliv geoloških faktorjev
H	vpliv hidroloških faktorjev
C	vpliv človeka (civilizacijski faktor)
V	vpliv rastlinstva
M	vpliv morebitne mineralizacije
e	napaka in neupoštevani faktorji

Območja nekdanjega in sedanjega rudarjenja so zelo dovzetna za onesnaženje s kovinami. Navadno je ločitev med industrijskim onesnaževanjem oz. onesnaževanjem iz gospodinjstev, onesnaževanjem zaradi rudarske dejavnosti in naravnim ozadjem zelo težka. Izpusti iz topilnic, delci, preneseni z vetrom, in procesi izluževanja v odlagalnih bazenih lahko veliko prispevajo k povišanim vsebnostim kovin v rečnih sedimentih (Förstner & Wittman, 1979).

6.2.1. Vzorčenje potočnih sedimentov

Vzorčenje potočnih sedimentov je potekalo leta 2003. Skupno je bilo odvzetih 11 vzorcev potočnih sedimentov, in sicer je bilo vzetih 7 vzorcev iz potoka Mošenik in 4 vzorci iz njegovih pritokov: vzorec v Potočnikovem grabnu, tik pod odvalom žgalniških ostankov (PL-12/S), vzorec iz potoka v Črnem Gozdu (PL-13/S), vzorec iz Tominčevega potoka (PL-11/S) in vzorec iz potoka Geben (PL-10/S). Lokacije vzorčnih mest prikazuje slika 6.5. Na vsaki lokaciji je bil pobran sediment na petih mestih v medsebojni razdalji 5 do 10 metrov. Tako dobljen kompozitni vzorec je tehtal 1 do 2 kilograma.



Slika 6.5: Lokacije vzorčnih točk potočnih sedimentov

Fig. 6.5: Sampling locations of stream sediments

6.3. Priprava vzorcev na analizo

Vzorci so bili pripravljeni po postopkih, ki so že dolgo uveljavljeni v geokemičnih preiskavah (Pirc, 1993) in so bili priporočeni v sklepih UNESCO-vega projekta IGCP 259 (Darnley et al., 1995).

Zbrani vzorci tal so bili posušeni na zraku in nato še v ventilatorski peči na temperaturi do 40 °C. Posušene vzorce smo prepolovili in polovico vsakega vzorca arhivirali, polovico pa narahlo pretrli v keramični terilnici in sejali skozi sito z odprtinami 2 mm. Frakcija pod 2 mm je bila mleta na analitsko zrnavost (< 0,063 mm).

V vzorcih potočnih sedimentov smo ločili posamezne frakcije s suhim sejanjem. Frakcija manjša od 0,125 mm je bila analizirana.

6.4. Določanje živega srebra in ostalih kemičnih prvin

Kemična analiza vzorcev potočnih sedimentov in tal je bila opravljena v laboratoriju ACME Analytical Laboratories Ltd. v Vancouvru v Kanadi. Za kemične prvine razen Hg je bil uporabljen 4-kislinski razklop ($HClO_4$, HCl, HF in HNO_3) pri temperaturi 200 °C. Po podatkih laboratorija se iz 0,5-gramskega vzorca sprostijo skoraj vsi elementi, razen iz najbolj obstojnih mineralov (magnetit, kromit, barit, Al, Zr in Mn oksidi ter masivni sulfidi), ki se razklopijo delno. As, Cr, Sb in Au zaradi visoke temperature razklopa delno hlapijo (ACME, 1997). Nato je bila izvedena plazemska emisijska spektroskopija (ICP). Za določitev vsebnosti Hg je bilo 0,5 g vzorca prelito s 3 ml zlatotopke (mešanica kislin HCl, HNO_3 in H_2O v razmerju 3:1:2), eno uro segrevano na 95 °C in potem razredčeno do 100 ml z destilirano vodo. V raztopini je bila določena vsebnost Hg z neplamensko AAS.

Vzorce in naključno izbrane dvojnike ter geološke standardne materiale smo poslali v laboratorij po naključnem vrstnem zaporedju. S tem smo zagotovili nepristranskost analitike in enakomerno porazdelitev morebitnega spreminjanja analiznih pogojev preko vseh vzorcev.

6.5. Statistična obdelava podatkov

V raziskavi smo na prvem mestu obravnavali živo srebro, iz skupine 42 analiziranih prvin pa smo zajeli še 37 prvin. Iz nadaljnje obdelave smo izločili 5 prvin (Ag, Au, Be, S in Sn), katerih vsebnost je bila v večini vzorcev nižja od meje detekcije analizne metode.

Občutljivost analitike je pomemben podatek, saj niso vse prvine v analiziranih materialih prisotne v zadostni vsebnosti, da bi jih naprave zaznale. Mejo detekcije posameznih prvin prikazuje tabela 6.2.

Tabela 6.2: Meje detekcije analitike (Acme, 1997)
Table 6.2: Detection limits (Acme, 1997)

Prvina	*meja detekcije (mg/kg)*
Hg	0,01
Ag, Cd, Nb, Y	0,1
Mo, Sn, Ta, Zr	0,5
Au, Ba, Be, Bi, Ce, Co, Cr, Cu, Hf, La, Li, Mn, Ni, Rb, Sb, Sc, Sr, Th, U, V	1
As, W, Zn	2
Pb	3
Na, P, Ti	10
Al, Ca, Fe, K, Mg, S	100

Za statistične izračune smo uporabili program Statistica 6.1. Izračunane osnovne statistike so: minimalna in maksimalna vrednost, mediana, povprečna vrednost normalnih ali logaritmiranih vrednosti, standardni odklon, asimetričnost in sploščenost. Populacija je lahko normalna ali logaritmično normalna. Ocena normalnosti je izdelana na osnovi statističnega preizkusa asimetričnosti ter sploščenosti.

Za oceno povezav med prvinami smo uporabili multivariatni statistični metodi – clustersko analizo in faktorsko analizo vrste R (Davis, 1986). Clusterska analiza je vrsta postopkov, katerih rezultat je lociranje ali grupiranje naravnih opazovanj. S clustersko analizo povežemo skupine vzorcev ali spremenljivk v dendrograme, ki kažejo stopnjo povezanosti (Rodionov et al., 1987). Kot mero povezave med spremenljivkami smo privzeli korelacijski koeficient (r). Faktorska analiza je multivariatna statistična metoda, ki iz večjega števila spremenljivk izvede manjše število novih, sintetičnih spremenljivk, imenovanih faktorji (Le Maitre, 1982). Pri faktorski analizi vrste R preizkušamo medsebojne zveze med spremenljivkami in faktorji na podlagi matrike korelacijskih koeficientov. Algoritem faktorske analize omogoča iz podatkov izvleči razna števila faktorjev in izračuna, kako so prvine povezane z njimi. Tako vidimo, da določeni kemični elementi sovpadajo z določenim

faktorjem. Povezavo med določeno prvino in posameznim faktorjem imenujemo faktorska obremenitev ali utež, katere vrednost se giblje med –1 in +1 in pomeni mero povezanosti (Šajn, 2003). Uporabljena je bila rotirana faktorska analiza. To pomeni, da je N faktorjev v N dimenzionalnem prostoru (hiperelipsoidu podatkov) postavljenih tako, da se čim bolj prilegajo vedenju sorodnih prvin. Pri tem je vsak faktor N os hiperelipsoida podatkov v N-ti dimenziji. Vsak dobljeni faktor predstavlja kakšno lastnost prostora. Konkretno kateri, pa je razvidno iz geološke interpretacije. Faktorska analiza tudi pokaže, kolik delež informacije oziroma variabilnosti vzorcev nosi posamezni faktor ter kolikšen delež celotne informacije zajema faktorska analiza (Šajn, 2003).

6.6. Izračun količnikov obogatitve kemičnih prvin v tleh

Količnik obogatitve omogoča ločevanje kemičnih prvin v vzorčnih sredstvih glede na njihov izvor – naravni ali antropogeni (Fergusson & Kim, 1991). Z njim lahko tudi ponazorimo, kako se vsebnosti posameznih kemičnih prvin v vzorčnem sredstvu spreminjajo z globino. Za pravilnejši rezultat uporabimo pri izračunu referenčno prvino, katere vrednost obogatitve znaša 1. Po pregledu porazdelitev posameznih prvin in rezultatov faktorske analize smo kot referenčno prvino uporabili Hf, ki dobro predstavlja naravno komponento porazdelitve prvin in najverjetneje ni antropogeno obogaten. Za izračun s Hf normaliziranega razmerja koncentracij obravnavanih kemičnih prvin med zgornjim in spodnjim talnim horizontom je bila uporabljena naslednja formula:

$$KO = \frac{\dfrac{Vsebnost\ prvine}{Vsebnost\ Hf}}{\dfrac{Vsebnost\ prvine}{Vsebnost\ Hf}} \quad \begin{matrix} \text{zg. talni horizont} \\ \\ \text{sp. talni horizont} \end{matrix}$$

Določili smo tudi obogatitve posameznih kemičnih prvin, normalizirane s Hf, v tleh obravnavanega območja (za oba talna horizonta) glede na slovenska povprečja kemičnih prvin v tleh (0–5 cm; vrednosti so povzete po Šajnu, 2003):

$$KO_{slo} = \frac{\dfrac{Vsebnost\ prvine}{Vsebnost\ Hf}}{\dfrac{Vsebnost\ prvine}{Vsebnost\ Hf}} \quad \begin{matrix} \text{vzorčena tla} \\ \\ \text{slovensko povprečje} \end{matrix}$$

Količnike obogatitve smo določili za vsak vzorec posebej in nato izračunali povprečen količnik obogatitve za posamezno prvino.

6.7. Prikaz prostorske porazdelitve prvin

Rezultate smo prikazali tudi v obliki kart porazdelitev vsebnosti živega srebra in nekaterih drugih obravnavanih prvin ter faktorskih vrednosti v zgornjem talnem horizontu. Za prikaz izolinij vsebnosti prvin je najprej potrebno podatke interpolirati. Uporabili smo interpolacijsko metodo univerzalnega krigiranja z linearnim variogramom (Davis, 1986), opravili pa smo jo s programom Surfer for Windows (Keckler, 1994). Pri interpolaciji posameznih prvin smo upoštevali vseh 26 vzorcev zgornjega talnega horizonta, vzorec odvzet na območju topilnice ter dva vzorca iz odvala žgalniških ostankov (P-Od_1 in P-Od_2). Vzorčno mesto P-Od_3 na odvalu se praktično prekriva z lokacijo vzorca P-2/44, zato ga pri interpolaciji nismo upoštevali. Razen teh vzorcev pa smo pri izdelavi interpolacijskega območja zajeli tudi 12 vzorcev zgornjega talnega horizonta iz profilov (vzorci PL-1/1, PL-1/2, PL-1/3, PL-1/4, PL-2/7, PL-2/8, PL-3/1, PL-3/3, PL-3/4, PL-3/5, PL-3/6 in PL-3/7). Skupno je bilo torej pri izdelavi geokemičnih kart upoštevanih 41 vzorcev zgornjega talnega horizonta.

Mejne vsebnosti razredov smo izbrali na osnovi percentilov porazdelitve interpoliranih vrednosti tako, da so vrednosti okrog povprečja v širših razredih, nizke in visoke pa v ožjih razredih. Odločili smo se za 7 vsebnostnih razredov: 0–10, 10–25, 25–40, 40–60, 60–75, 75–90 in 90–100 percentilov porazdelitve prvine. Geokemično karto prostorske porazdelitve živega srebra v tleh smo izdelali tudi z mejami intervalov vsebnosti Hg glede na mejne, opozorilne in kritične vrednosti, določene v Uradnem listu RS 68/96 (tabela 6.1).

7. REZULTATI RAZISKAV V PODLJUBELJU

7.1. Tla

7.1.1. Rezultati kemičnih analiz ter ocene osnovnih statističnih parametrov

V tabeli 7.1 so prikazane osnovne statistike vsebnosti prvin v tleh obravnavanega območja. Pri izračunu osnovnih statistik smo upoštevali samo talne vzorce iz mreže.

Po rezultatih statističnih testov normalnosti in pregledu histogramov porazdelitev smo privzeli, da so normalno porazdeljene logaritmirane vrednosti naslednjih prvin v tleh: Hg, W, U, Sr, Sb, Pb, Mo, Hf, Bi, Mg, Ca in As. Pri ostalih prvinah (Al, Fe, K, Na, P, Ti, Ba, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, La, Li, Mn, Nb, Ni, Rb, Sc, Ta, Th, V, Y, Zn in Zr) se naravne vrednosti bolj prilagajajo normalni porazdelitvi. Statistično normalnost porazdelitev prvin smo ocenili s testiranjem sploščenosti in asimetričnosti ter vizualno po obliki histogramov naravnih vrednosti in vrednosti, logaritmiranih z osnovo 10.

Rezultati clusterske in faktorske analize niso dali zadovoljivih rezultatov, na osnovi katerih bi lahko prvine povezali v posamezne skupine ali faktorje. Razlog za to je najverjetneje nezadostno število vzorcev oz. opazovanj (n = 41).

7.1.2. Količnik obogatitve kemičnih prvin v tleh

Vrednosti povprečnega količnika obogatitve v zgornjem talnem horizontu glede na spodnjega so prikazane na sliki 7.1. Najvišje količnike obogatitve imata Hg (3,3) in Cd (3,2), sledijo Pb (2,7), Ca (2,4) in P (1,9). Naštete prvine so večinoma antropogeno pogojene. Najnižje količnike obogatitve (1,0 in nižje) kažejo naslednje prvine: K, Sr, Zr, Co, Ta, Nb, Ti, Rb, Ce in Fe. Količniki obogatitev drugih prvin nihajo v razponu od 1 do 1,5 in kažejo na verjetni vpliv geološke podlage.

Tabela 7.1: Osnovne statistike vsebnosti prvin v zgornjem in spodnjem talnem horizontu

Table 7.1: Distributions and values of measured elements in topsoil and subsoil

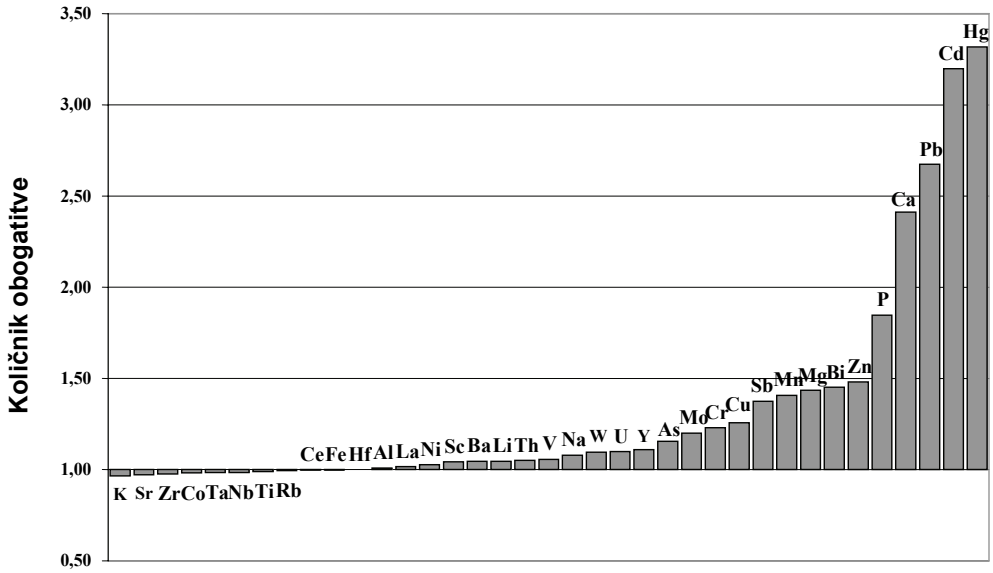
		Zg. talni horizont (n = 26)				*Sp. talni horizont (n =23)*			
Prvina	**Por**	$\bar{x}$, $\bar{x}_g$	**Me**	**Min**	**Max**	$\bar{x}$, $\bar{x}_g$	**Me**	**Min**	**Max**
Al	N	5,00	5,35	2,26	6,62	7,18	7,29	4,98	8,60
Ca	Log	1,56	1,04	0,52	14,39	1,18	0,88	0,24	9,16
Fe	N	2,25	2,26	1,08	3,44	3,29	3,14	1,91	4,66
K	N	1,33	1,43	0,40	2,32	1,94	1,93	0,68	3,35
Mg	Log	0,79	0,76	0,26	3,15	0,90	0,82	0,31	5,16
Na	N	0,28	0,27	0,05	0,81	0,39	0,36	0,07	1,16
P	N	0,09	0,09	0,04	0,15	0,08	0,07	0,03	0,14
Ti	N	0,23	0,24	0,12	0,34	0,34	0,33	0,25	0,49
As	Log	17,46	16,50	8,00	49,00	22,87	21,00	53,00	15,00
Ba	N	173,85	178,50	107,00	247,00	242,61	248,00	117,00	394,00
Bi	Log	0,60	0,40	0,20	4,90	0,43	0,40	0,30	0,50
Cd	N	0,97	1,00	0,30	1,50	0,75	0,70	0,10	1,80
Ce	N	53,81	56,50	22,00	79,00	76,83	79,00	50,00	98,00
Co	N	8,00	8,00	2,00	14,00	12,30	12,00	3,00	26,00
Cr	N	42,12	41,05	21,20	62,50	52,60	57,70	15,50	75,40
Cu	N	22,10	21,15	10,40	34,00	25,97	27,60	7,00	37,80
Hf	Log	1,68	1,70	0,60	3,80	2,51	2,30	1,50	4,90
La	N	27,22	27,25	10,90	41,80	37,99	38,50	24,50	51,30
Li	N	29,94	30,85	14,50	46,40	41,05	43,00	22,80	57,20
Mn	N	544,46	530,50	107,00	1226,00	626,00	577,00	222,00	1284,00
Mo	Log	2,92	2,85	1,50	7,30	3,69	3,40	1,80	9,10
Nb	N	6,81	7,30	3,10	12,60	9,96	10,10	7,30	13,00
Ni	N	17,63	16,95	7,90	27,30	25,90	26,20	8,60	48,00
Pb	Log	68,86	60,50	33,20	195,10	45,50	45,50	28,30	71,60
Rb	N	76,65	77,40	28,70	118,50	109,84	112,90	59,50	144,60
Sb	Log	1,39	1,35	0,80	2,70	1,48	1,50	1,10	2,10
Sc	N	7,69	8,00	3,00	11,00	10,83	11,00	7,00	14,00
Sr	Log	158,56	193,00	48,00	755,00	211,76	260,00	58,00	772,00
Ta	N	0,54	0,60	0,30	0,80	0,78	0,80	0,60	1,00
Th	N	9,80	9,45	3,30	16,10	13,22	13,40	7,60	18,60
U	Log	3,45	3,65	1,60	7,80	4,62	4,60	2,50	8,60
V	N	70,46	70,50	32,00	128,00	100,78	101,00	36,00	165,00
W	Log	1,50	1,60	0,90	4,00	2,05	2,10	1,30	2,70
Y	N	19,75	17,40	3,80	39,80	24,77	23,00	12,90	50,00
Zn	N	129,00	129,00	46,00	224,00	127,39	129,00	47,00	178,00
Zr	N	51,12	43,65	14,40	105,00	72,84	72,30	42,70	120,60
Hg	**Log**	**3,93**	**3,67**	**0,36**	**244,13**	**2,05**	**1,39**	**0,17**	**71,67**

- Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P in Ti v %, vse ostale prvine so v mg/kg
- **Por**. – porazdelitev (N – normalna, LOG – logaritemska), $\bar{x}$ – aritmetična sredina, $\bar{x}_g$ – geometrična sredina, **min** – najnižja vrednost, **max** – najvišja vrednost, **Me** – mediana

- Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P and Ti in %, remaining elements in mg/kg
- **Por** – distribution (Nor – normal, Log – lognormal), $\bar{x}$ – arithmetic mean, $\bar{x}_g$ – geometric mean, **min** – minimum, **max** – maximum, **Me** – median

Povprečni količniki obogatitve v tleh obravnavanega območja v primerjavi z ocenjenim slovenskim povprečjem za tla so prikazani na slikah 7.2 in 7.3, njihove vrednosti pa so podane tudi v tabeli 7.2. Izstopa predvsem Hg tako v zgornjem (19) kot v spodnjem talnem horizontu (13). Količniki obogatitve ostalih prvin ne presežejo vrednosti 3,0. V zgornjem talnem horizontu sledijo Hg naslednje prvine: Mo (2,9), Sr (2,3), Cd (2,07), Ca (1,7), U (1,5), Pb (1,3) in Sb (1,1), v spodnjem pa: Mo (2,6), Sr (2,1), U (1,3) in Zr (1,1). Vse ostale prvine imajo količnik obogatitve nižji od 1,0.

Izračunani količniki obogatitve glede na ocenjeno slovensko povprečje ne nakazujejo pomembnejšega antropogenega vpliva, z izjemo Hg, ki je zaradi rudniške in topilniške dejavnosti močno antropogeno obogaten.



Slika 7.1: Povprečni količniki obogatitve prvin v zgornjem talnem horizontu glede na spodnjega (vrednosti so normalizirane na Hf)

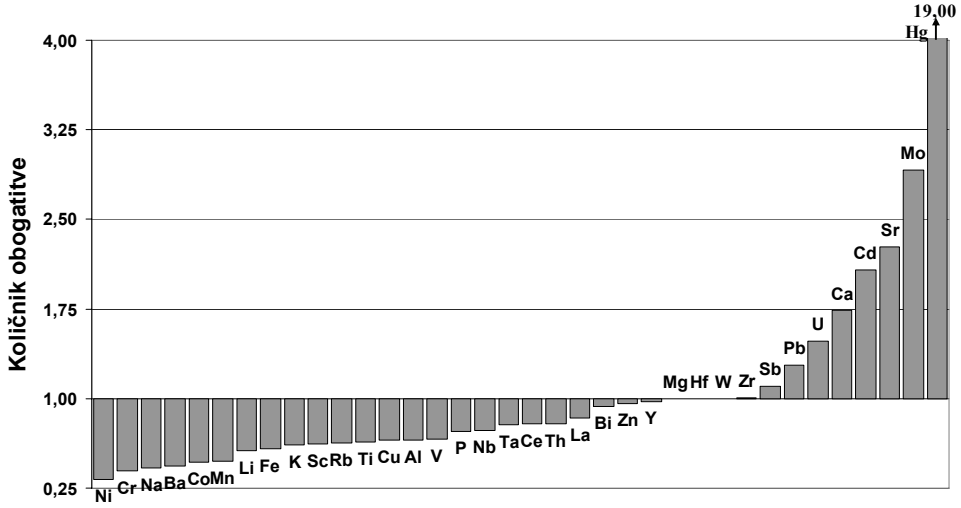
Fig. 7.1: Average enrichment factors of elements in topsoil (0–5 cm; values are normalized on Hf)

Tabela 7.2: Količniki obogatitve kemičnih prvin (vse vrednosti so normalizirane na Hf)

Table 7.2: Enrichment factors of chemical elements in the soil (all values normalized on Hf)

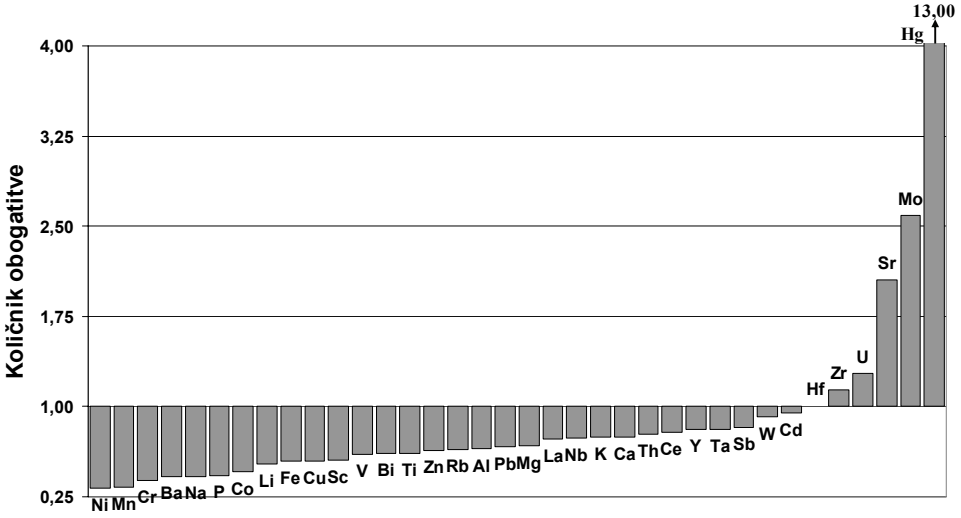
Prvina	*KO*	*Me-Slo*	*Me(0–5)*	*Me(20–30)*	*KO-1_Slo*	*KO-2_Slo*
Al	1,01	6,9	5,35	7,29	0,66	0,65
As	1,16	/	16,50	21,00	/	/
Ca	2,41	0,7	1,04	0,88	1,74	0,74
Fe	1,00	3,5	2,26	3,14	0,58	0,54
K	0,97	1,6	1,43	1,93	0,61	0,74
Mg	1,44	0,7	0,76	0,82	1,00	0,67
Na	1,08	0,5	0,27	0,36	0,42	0,42
P	1,85	0,1	0,09	0,07	0,72	0,42
Ti	0,99	0,3	0,24	0,33	0,64	0,61
Ba	1,04	358,0	178,50	248,00	0,44	0,42
Bi	1,45	0,4	0,40	0,40	0,93	0,61
Cd	3,20	0,4	1,00	0,70	2,07	0,95
Ce	1,00	61,3	56,50	79,00	0,79	0,79
Co	0,98	16,0	8,00	12,00	0,47	0,46
Cr	1,23	90,9	41,05	57,70	0,40	0,39
Cu	1,26	30,6	21,15	27,60	0,65	0,55
Hf	1,00	1,4	1,70	2,30	1,00	1,00
La	1,02	32,1	27,25	38,50	0,83	0,73
Li	1,04	50,1	30,85	43,00	0,56	0,52
Mn	1,41	1054,0	530,50	577,00	0,47	0,33
Mo	1,20	0,8	2,85	3,40	2,92	2,59
Nb	0,98	8,3	7,30	10,10	0,73	0,74
Ni	1,03	49,5	16,95	26,20	0,32	0,32
Pb	2,67	41,7	60,50	45,50	1,28	0,66
Rb	0,99	107,0	77,40	112,90	0,62	0,64
Sb	1,37	1,1	1,35	1,50	1,10	0,83
Sc	1,04	12,0	8,00	11,00	0,62	0,56
Sr	0,97	77,0	193,00	260,00	2,27	2,06
Ta	0,98	0,6	0,60	0,80	0,78	0,81
Th	1,05	10,6	9,45	13,40	0,79	0,77
U	1,10	2,2	3,65	4,60	1,48	1,27
V	1,06	102,0	70,50	101,00	0,66	0,60
W	1,09	1,4	1,60	2,10	1,00	0,91
Y	1,11	17,3	17,40	23,00	0,98	0,81
Zn	1,48	124,0	129,00	129,00	0,96	0,63
Zr	0,98	38,5	43,65	72,30	1,00	1,14
Hg	3,32	0,1	3,67	1,39	19,24	12,99

Me-Slo, Me (0–5), Me (20–30): Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P in Ti v %, vse ostale prvine so v mg/kg;
Me-Slo, Me (0–5), Me (20–30): Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P and Ti in %, remaining elements in mg/kg;
KO – Povprečni količnik obogatitve v zg. talnem horizontu; Average enrichment factor in topsoil;
Me-Slo – Slovenska povprečja vsebnosti prvin v tleh; Slovenian averages of elements in soil (Šajn, 2003);
Me (0–5) – Ocenjeno povprečje vsebnosti prvin v zg. talnem horizontu obravnavanega ozemlja; Averages of elements in topsoil of researched area;
Me (20–30) – Ocenjeno povprečje vsebnosti prvin v sp. talnem horizontu obravnavanega ozemlja; Averages of elements in lower soil horizon of researched area;
KO-1_Slo – Povprečni količnik obogatitve v zg. talnem horizontu glede na ocenjeno slovensko povprečje; Average enrichment factor of elements in topsoil (0–5 cm) with regard to Slovenian averages of elements in soil (Šajn, 2003);
KO-2_Slo – Povprečni količnik obogatitve v sp. talnem horizontu glede na ocenjeno slovensko povprečje; Average enrichment factor in lower soil horizon (20–30 cm) with regard to Slovenian averages of elements in soil (Šajn, 2003);



Slika 7.2: Povprečni količniki obogatitve prvin v zgornjem talnem horizontu glede na ocenjeno slovensko povprečje (vrednosti so normalizirane na Hf)

Fig. 7.2: Average enrichment factors of elements in topsoil with regard to Slovenian averages of elements in soil (values are normalized on Hf)



Slika 7.3: Povprečni količniki obogatitve prvin v spodnjem talnem horizontu glede na ocenjeno slovensko povprečje (vrednosti so normalizirane na Hf)

Fig 7.3: Average enrichment factors of elements in subsoil with regard to Slovenian averages of elements in soil (values are normalized on Hf)

7.1.3. Živo srebro v tleh

Na podlagi raziskanih vzorcev znaša ocenjeno povprečje živega srebra v tleh na obravnavanem območju 3,04 mg/kg in niha v razponu od 0,17 do 718,5 mg/kg.

V zgornjem talnem horizontu se koncentracije Hg gibljejo od najnižje vrednosti 0,35 do najvišje 244,13 mg/kg, mediana znaša 3,67 mg/kg. V spodnjem talnem horizontu je mediana Hg 1,39 mg/kg in niha v razponu od 0,174 do 71,67 mg/kg (tabela 7.1). V zgornjem horizontu tal je na desetih lokacijah, v spodnjem pa na štirih, presežena kritična vrednost za Hg v tleh (10 mg/kg; tabela 6.1).

Najvišja izmerjena vrednost, ki znaša 718,5 mg/kg, je bila določena na območju nekdanje topilnice (vzorec P-Top), kjer so slabih petdeset let žgali rudo in je bila neposredna okolica zato pod vplivom dimnih izpustov iz topilnice in drugih izgub pri predelavi rude. Poleg tega so tla na tej lokaciji močno humozna, kar še dodatno vpliva na zadrževanje Hg v tleh. Na območju nekdanje topilnice in odvala rudniških ter žgalniških ostankov (vzorci P-Od_1, P-Od_2 in P-Od_3) smo povišane vrednosti Hg pričakovali in smo jih želeli primerjati z vsebnostjo Hg na širšem območju rudišča.

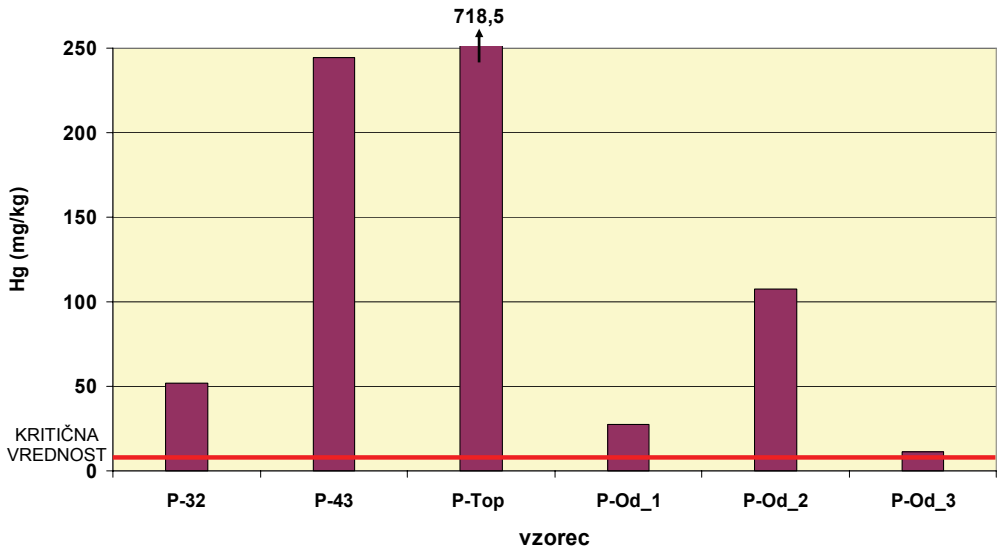
7.1.3.1. Vsebnosti živega srebra v A talnem horizontu

Najvišja koncentracija Hg v zgornjem talnem horizontu je na lokaciji P-43 (244,13 mg/kg), ki se nahaja med vzorčnima mestoma P-Top in P-Od_1 in je od njiju oddaljena okoli 50 metrov. Omenjene vzorčne lokacije ležijo na nadmorski višini od 750 do 770 metrov. Vzorec je bil odvzet na nasutju rudniške jalovine, pomešane z žgalniškimi ostanki, tako močno povišana koncentracija Hg pa je tudi posledica dimnih izpustov iz topilnice. Tla na tem območju so slabo razvita in so izrazito skeletna. B talni horizont ni razvit. Izmerjena vrednost Hg v tem vzorcu je sicer precej nižja od vsebnosti Hg na območju topilnice, je pa višja od vsebnosti Hg, ki so bile določene na odvalu rudniških in žgalniških ostankov.

Zelo visoki vsebnosti Hg sta tudi v zgornjem talnem horizontu vzorcev P-32 (51,75 mg/kg) in P-34 (31,5 mg/kg). Lokacija P-32 je od vzorčnega mesta na območju topilnice oddaljena okoli 50 metrov v smeri NW in leži okoli 10 metrov višje. Tudi na tej lokaciji so tla razvita na rudniški jalovini, pomešani z gruščem, zato so močno skeletna. Spodnji talni horizont ni razvit. Vpliv dimnih izpustov je zaradi nekoliko višje lege manj izrazit kot na lokaciji P-43, vsebnost Hg je skoraj 5-krat manjša.

Najvišji vsebnosti Hg v zgornjem talnem horizontu smo torej določili v vzorcih, ki se nahajata v neposredni bližini nekdanje topilnice in kjer B talni horizont ni razvit. Omenjena vzorca sta zato primerljiva z vzorci, odvzetimi na območju topilnice in odvala žgalniških ostankov (slika 7.4).

Lokacija P-34 se nahaja ob cesti Tržič–Ljubelj, na nadmorski višini okoli 740 metrov. Zanimivo je, da je vsebnost Hg tukaj višja v B talnem horizontu (51,17 mg/kg). Po morfologiji terena (uravnava) in ostalih značilnostih (skeletna tla, poraščenost s travo) sklepamo, da na to območje še sega odval neprežgane ali prežgane rude, ali pa je povišana vsebnost posledica uporabe rudniških in žgalniških ostankov pri gradnji omenjene ceste.



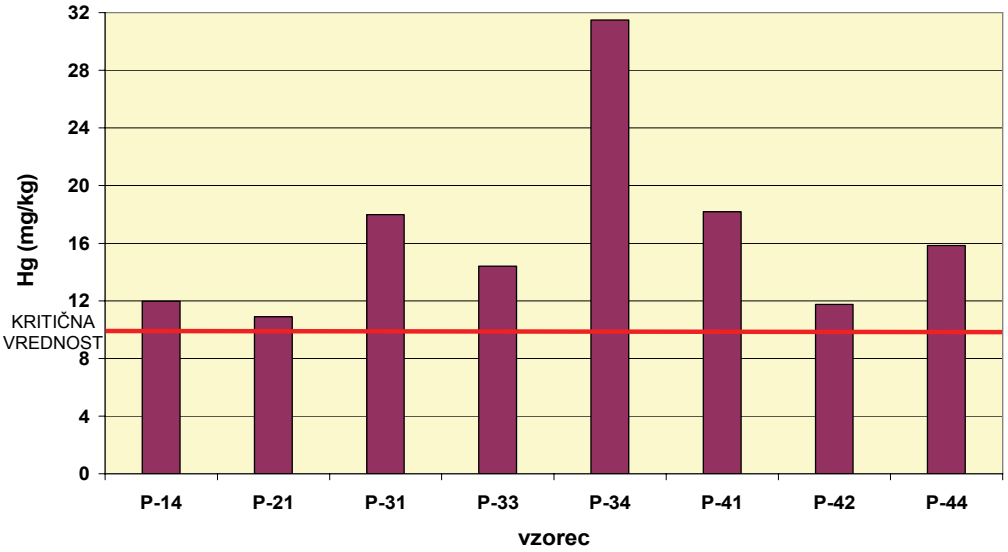
Slika 7.4: Vsebnost živega srebra v vzorcih zgornjega talnega horizonta na območju topilnice in odvala žgalniških ostankov

Fig. 7.4: Mercury contents in topsoil samples (0–5 cm) in the area of the smelter and waste dump material

Precej povišane koncentracije Hg v zgornjem talnem horizontu so še na lokacijah P-14 (11,96 mg/kg), P-21 (10,89 mg/kg), P-31 (17,99 mg/kg), P-33 (14,42 mg/kg), P-41 (18,18 mg/kg), P-42 (11,75 mg/kg) in P-44 (12,63 mg/kg). V vseh teh vzorcih je presežena kritična vrednost za živo srebro v tleh (10 mg/kg) (slika 7.5). Navedene vzorčne lokacije ležijo na desnem bregu potoka Mošenik in so z izjemo vzorcev P-14, P-21 in P-41 v bližini ostankov nekdanjih topilniških obratov in odvala rudniške jalovine in žgalniških ostankov.

Lokacija P-14 je sicer blizu vhoda v rov Avgust, vendar je bila tam ugotovljena le manjša, ekonomsko nepomembna mineralizacija. Talni vzorec smo odvzeli v bližini ceste, kjer je v podlagi tal verjetno nasut material iz odvala rudniške jalovine in žgalniških ostankov. Iz istega razloga je vsebnost Hg povišana tudi na lokacijah P-44 in P-33. Na območje lokacije P-33 je najverjetneje segal tudi vpliv dimnih izpustov iz topilnice, ki se odraža tudi v povišanih vsebnostih Hg na lokacijah P-31 in P-42.

Zanimiva je precej visoka vsebnost Hg na lokaciji P-21 na zahodu raziskanega območja, ki leži na nadmorski višini 860 metrov v bližini izdanka rudonosne kamnine. Možno bi bilo, da je v podlagi rudonosni apnenec, vendar bi v tem primeru pričakovali višjo vsebnost v spodnjem talnem horizontu. Tudi vpliv dimnih izpustov iz topilnice na to območje najbrž ni več segal, saj je vsebnost Hg na bolj izpostavljeni lokaciji P-22 nižja, čeprav še vedno nekoliko povišana (5,68 mg/kg).



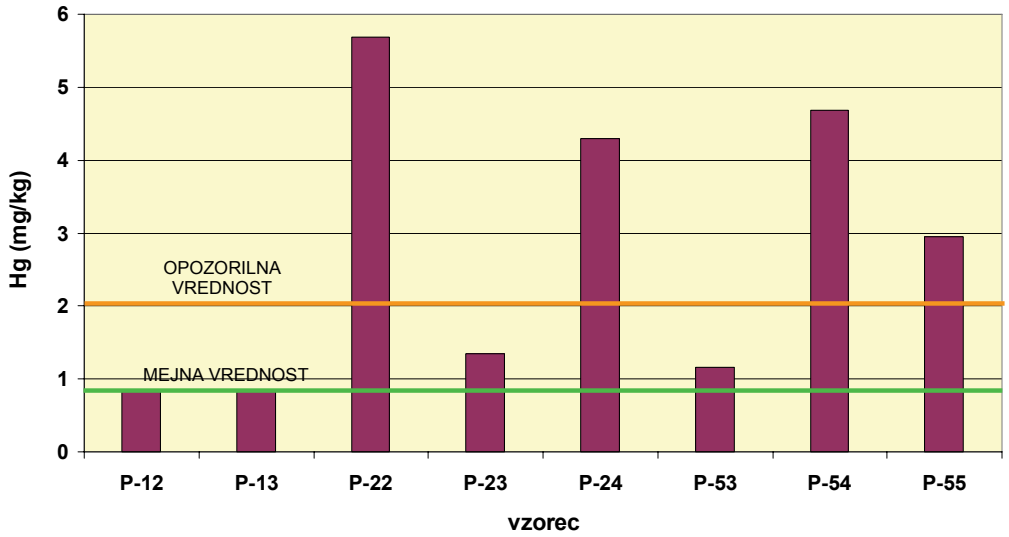
Slika 7.5: Vsebnosti Hg v kritično obremenjenih vzorcih zgornjega talnega horizonta

Fig. 7.5: Mercury contents in topsoil samples (0–5 cm) in the area of critically polluted soil

Na območju severno in južno od območja rudišča so vsebnosti živega srebra v talnih vzorcih (z izjemo P-14 in P-21) precej nižje in ne presežejo kritične vrednosti za živo srebro v tleh (slika 7.6). Nekoliko povišano vsebnost Hg smo določili na lokacijah P-22 (5,68 mg/kg), P-24 (4,3 mg/kg), P-54 (4,68 mg/kg) in P-55 (2,95 mg/kg). Vzorčni mesti P-24 in P-55 ležita na nasutem materialu v neposredni bližini ceste Tržič–Ljubelj. Na lokaciji

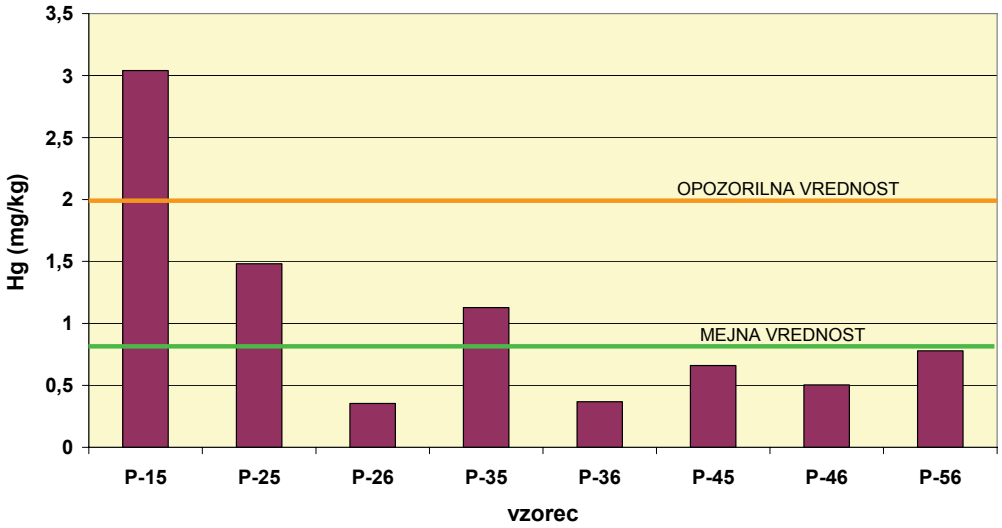
P-55, ob izlivu potoka iz Potočnikovega grabna v Mošenik, je material iz odvala rudniške jalovine in žgalniških ostankov najverjetneje posledica antropogenega vpliva kot tudi vodne erozije v višjih delih in odlaganja na tem mestu.

Najnižje izmerjene koncentracije Hg so bile določene na vzorčnih lokacijah na levem bregu potoka Mošenik (P-25, P-26, P-35, P-36, P-45, P-46 in P-56), v katerih vsebnost Hg ne preseže opozorilne vrednosti za Hg v tleh (2 mg/kg). Nekoliko povišano koncentracijo Hg smo določili le na lokaciji P-15 (3,04 mg/kg), ki se nahaja v neposredni bližini ceste, torej je bil odvzet na nasutem materialu. V splošnem so vsebnosti Hg v teh vzorcih nekoliko višje v dolini tik ob potoku (>1 mg/kg), v oddaljenosti 100 metrov proti vzhodu pa koncentracije Hg že padejo pod 1 mg/kg (sliki 7.7, 6.4).



Slika 7.6: Vsebnosti Hg v vzorcih zgornjega talnega horizonta v večji oddaljenosti od območja rudarjenja

Fig. 7.6: Mercury contents in topsoil samples (0–5 cm) in more distant area of the former mine and smelter



Slika 7.7: Vsebnosti Hg v vzorcih zgornjega talnega horizonta na levem bregu Mošenika

Fig. 7.7: Mercury contents in topsoil samples (0–5 cm) on the left bank of the Mošenik

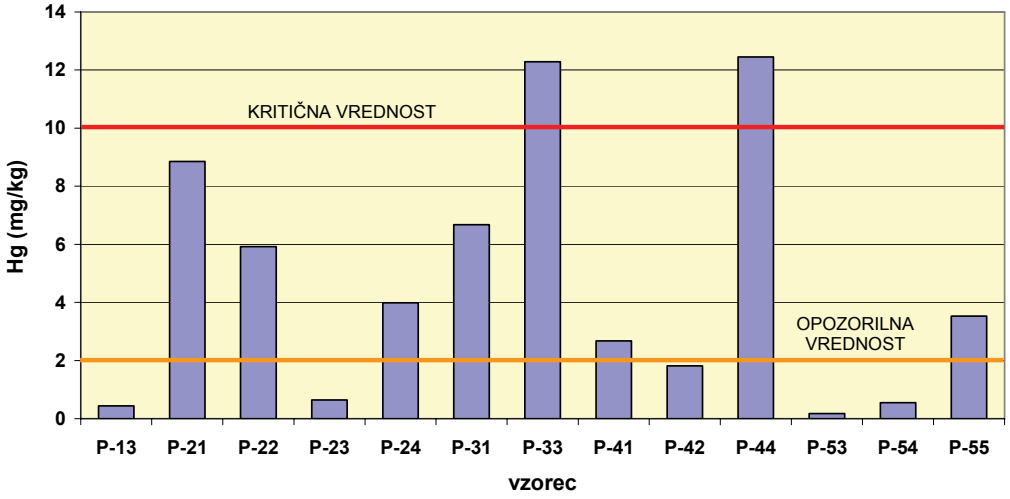
7.1.3.2. Vsebnosti živega srebra v B talnem horizontu

Najvišja izmerjena koncentracija Hg v spodnjem talnem horizontu, ki znaša 71,67 mg/kg, je bila določena na vzorčni lokaciji P-14 (slika 8.2 na str. 97), ki leži na nadmorski višini okoli 750 metrov v bližini vhoda v rov Avgust in je oddaljena od ceste Tržič–Ljubelj približno 30 metrov. Na obzorju Avgust je bila ugotovljena manjša, ekonomsko nepomembna mineralizacija. Tla so tukaj razvita na materialu, ki je bil nasut pri gradnji ceste in ga sestavlja grušč, pomešan s kosi jalovine in z žgalniškimi ostanki.

Kritična meja za Hg v tleh je v spodnjem talnem horizontu presežena še na lokacijah P-33 (12,29 mg/kg), P-34 (51,17 mg/kg) in P-44 (12,45 mg/kg). Vzorčni mesti P-34 in P-44 se nahajata na nadmorski višini okoli 740 metrov, malo nad cesto proti Ljubelju. Lokacija P-44 je tik pod odvalom žgalniških ostankov. Omenjene vzorčne lokacije se nahajajo na območju, kjer tvorijo podlago tlem neprežgani kosi rude, pomešani z gruščem, in rudniška jalovina.

Vzorčno mesto P-21 (8,86 mg/kg) je v bližini izdanka rudonosne kamnine, zato je vsebnost Hg v tleh tam nekoliko povišana. Lokacija leži na meji obravnavanega območja, na nadmorski višini 860 metrov. Vsebnost živega srebra v nižje ležečih vzorcih v smeri

proti cesti upade in znaša v vzorcu P-23 le 0,64 mg/kg. Na sto metrov oddaljeni lokaciji P-24, ki se nahaja ob cesti, pa smo spet določili nekoliko povišano vsebnost Hg (4 mg/kg).



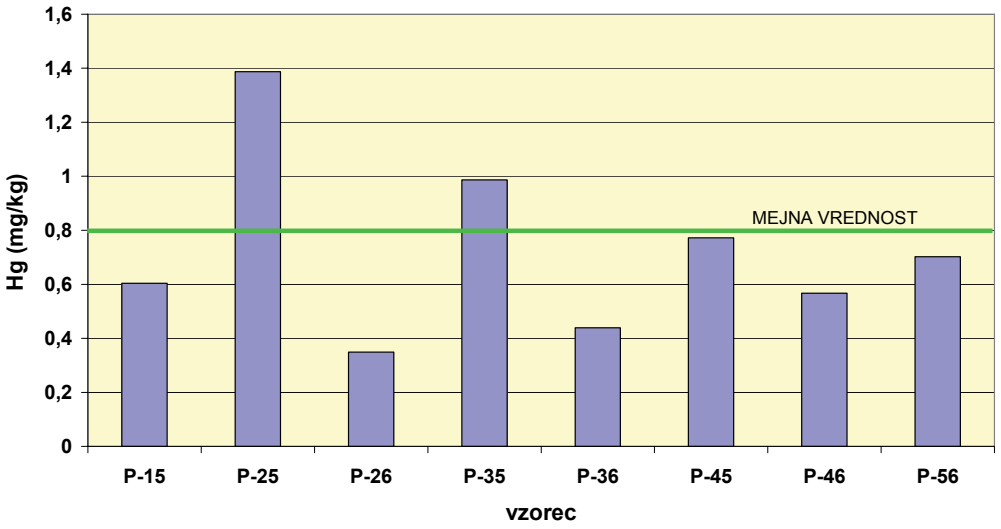
Slika 7.8: Vsebnosti Hg v vzorcih spodnjega talnega horizonta na desnem bregu Mošenika

Fig. 7.8: *Mercury contents in subsoil samples (20–30 cm) on the right bank of the Mošenik*

Na lokacijah P-31 in P-41 na zahodni meji raziskanega območja so koncentracije Hg v spodnjem talnem horizontu še nekoliko povišane (nad 2 mg/kg). Le malo manjšo vsebnost Hg smo določili tudi na lokaciji P-42. Vsebnost Hg pa je zanemarljiva v talnih vzorcih na južni meji raziskanega območja (P-53 in P-54). Lokaciji se nahajata na strmem pobočju na desnem bregu potoka v Potočnikovem grabnu. Tukaj ne izdanjajo rudonosne kamnine, prav tako na to območje ne segajo odvali rudniške jalovine oziroma žgalniških ostankov. Vzorčna lokacija P-55, kjer smo določili nekoliko povišano vsebnost Hg (3,53 mg/kg), se nahaja ob potoku, ki je ob močnejših nalivih najverjetneje preplavil to območje in ob umiku odlagal material, ki je vseboval tudi kose prežgane rude iz odvala žgalniških ostankov in najverjetneje tudi delce preperele orudene kamnine. Vsebnosti Hg v navedenih vzorcih prikazuje slika 7.8.

Najnižje izmerjene koncentracije Hg v B talnem horizontu smo prav tako določili na vzorčnih lokacijah na levem bregu Mošenika (slika 7.9). Vsebnosti Hg so z izjemo lokacije P-25 (1,39 mg/kg) manjše od 1 mg/kg. Na območju med potokom in cesto nad njim (vzorci P-25, P-35 in P-45) so koncentracije nekoliko višje v primerjavi z območjem

nad cesto, kjer vsebnosti Hg v spodnjem talnem horizontu P-26, P-36 in P-46 ne presežejo mejne vrednosti za Hg v tleh (0,8 mg/kg).



Slika 7.9: Vsebnosti Hg v vzorcih spodnjega talnega horizonta na levem bregu Mošenika

Fig. 7.9: Mercury contents in subsoil samples (20–30 cm) on the left bank of Mošenik

7.1.4. Prikaz prostorske porazdelitve prvin v tleh (0–5 cm)

Na osnovi vizualnega pregleda prostorskih porazdelitev posameznih prvin v tleh smo iz množice obravnavanih prvin izločili in nadalje obravnavali tiste, ki kažejo značilen vzorec porazdelitve. To so Hg, Ca, Cd in P, poleg teh pa kaže določen vzorec porazdelitve še 21 prvin, ki jih lahko na osnovi podobnosti porazdelitve razdelimo v dve skupini. Skupina 1 zajema elemente Zr, Th, Hf, K, Ce, La, Na, Rb, W, Ta, Nb, Al in Ba, skupina 2 pa Sc, Cr, Ni, Co, Fe, Li, Ti in V.

7.1.4.1. Prostorska porazdelitev živega srebra v tleh

Prostorska porazdelitev živega srebra je prikazana na sliki 7.10. Najvišje vrednosti živega srebra so na območju nekdanje topilnice in odvala žgalniških ostankov. Avreola se razteza nekako v smeri od zahoda oziroma jugozahoda proti vzhodu. Izrazita anomalija je opazna v Potočnikovem grabnu, v neposredni okolici rudniško-topilniškega kompleksa, kjer vrednosti presegajo kritično določeno vrednost za Hg v tleh (10 mg/kg). Z oddaljenostjo od tega območja in z nadmorsko višino vsebnosti Hg enakomerno upadajo. V dolini

Mošenika so vrednosti nekoliko manjše, anomalija pa se preusmeri v smeri ceste (severozahod–jugovzhod) in se razteza od Lajba do zahodno od Črnega Gozda nekoliko južneje od izliva Potočnikovega grabna v Mošenik. Anomalija se zahodno in jugozahodno od Potočnikovega grabna širi izven obravnavanega ozemlja. Nekoliko povišano vsebnost opazimo tudi v naselju Črni Gozd, vendar gre v tem primeru za povišano vsebnost v enem vzorcu (vzorec PL-3/5: 5,3 mg/kg). V bližini odvzetega vzorca je bil nekoč izhod iz najnižjega rova Julij. Najnižje vsebnosti so na vzhodnem delu obravnavanega ozemlja na pobočjih Rjavke in na jugovzhodnih pobočjih Begunjščice.

Prikazana je tudi porazdelitev mejnih, opozorilnih in kritičnih vsebnosti Hg v tleh (slika 7.11). Kritične vrednosti Hg v tleh so presežene v neposredni okolici topilnice, na območju velikem 9 ha. Vsebnosti Hg v tleh na levem bregu Mošenika so razen na območju ob cesti in v naselju Črni Gozd pod zakonsko določeno mejno vrednostjo.

7.1.4.2. Prostorska porazdelitev preostalih obravnavanih prvin v tleh

Geokemične karte obravnavanih prvin so prikazane na slikah 7.12 do 7.16.

Skupna porazdelitev skupine 1 (Zr, Th, Hf, K, Ce, La, Na, Rb, W, Ta, Nb, Al, Ba) kaže najvišje vrednosti v dolini, v središču obravnavanega ozemlja (slika 7.12). Anomalija se razteza od območja južno od Lajba na severozahodu do naselja Črni Gozd na jugovzhodu. Vrednosti padajo z nadmorsko višino in so najnižje v najvišjih predelih obravnavanega območja. Najbolj značilne porazdelitve te skupine so porazdelitve Zr, Hf in Th.

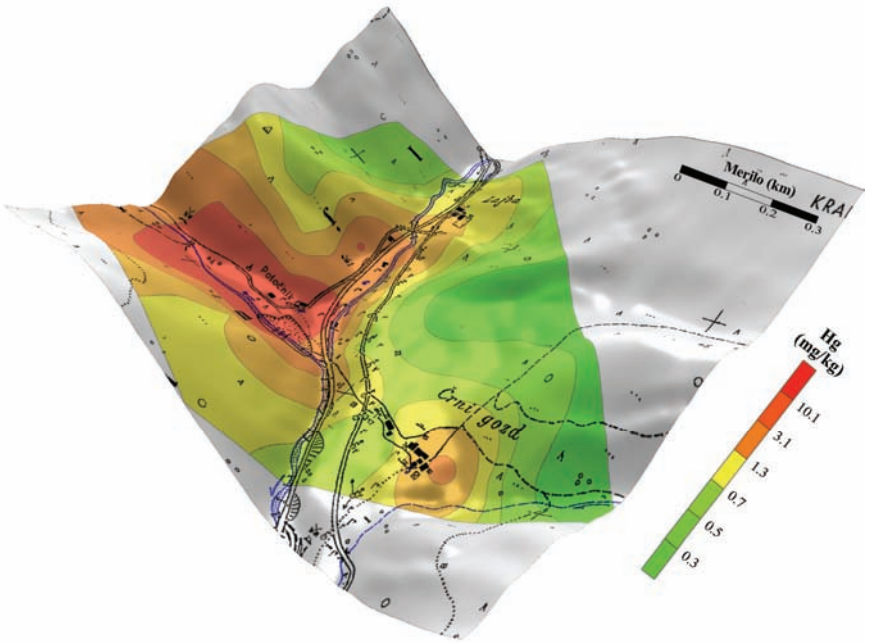
Skupna porazdelitev skupine 2 (Sc, Cr, Ni, Co, Fe, Li, Ti, V) kaže najvišje vrednosti na hribovitih območjih, ravno tam, kjer so vrednosti skupine 1 najnižje. Anomalije zasledimo na zahodnem in jugozahodnem pobočju Rjavke ter na severnem in severovzhodnem pobočju Črnikove glave. Vrednosti se z nadmorsko višino povečujejo. Nekaj manjših anomalij je tudi nad Potočnikovim grabnom, na jugovzhodnem pobočju Begunjščice. V splošnem so najnižje vrednosti te skupine elementov na poseljenih delih, v najnižjih predelih obravnavanega območja (slika 7.13). Porazdelitev skupine 2 najbolje prikazujeta porazdelitvi Cr in Ni.

Prostorska porazdelitev Ca (slika 7.14) kaže izrazitejšo anomalijo, ki se vleče od Lajba v severnem delu obravnavanega ozemlja po dolini Mošenika in zavije nato proti zahodu v Potočnikov graben. Vrednosti upadajo z nadmorsko višino. Manjša anomalija je opazna še na zahodnem pobočju Rjavke nad naseljem Črni Gozd, vendar je najverjetneje

posledica povišane vsebnosti le v enem vzorcu. Najnižje vrednosti Ca so na severozahodnem in jugozahodnem delu obravnavanega ozemlja (pobočja Begunjščice in Črnikove glave) ter na uravnavi nasproti Potočnikovega grabna.

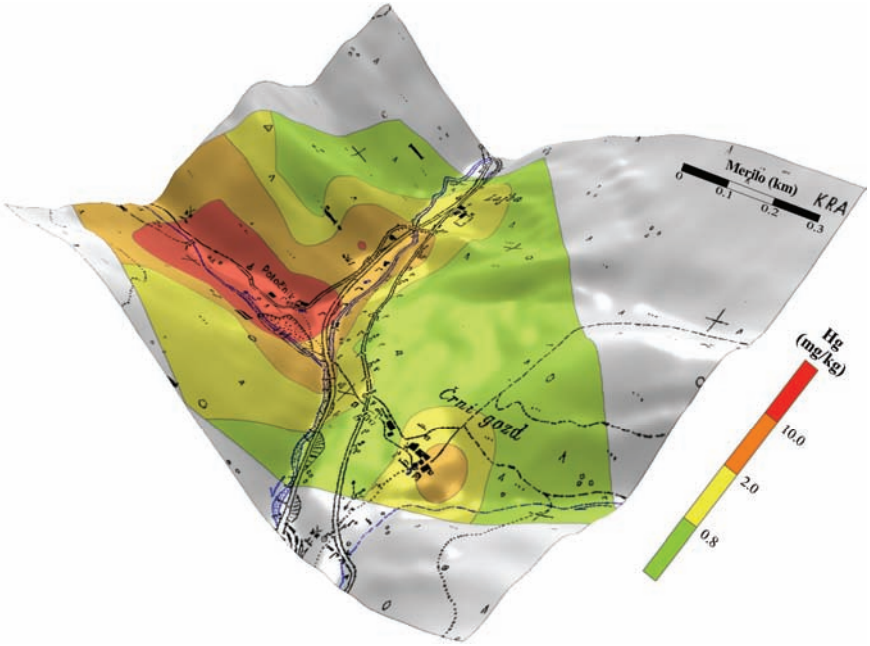
Porazdelitev Cd (slika 7.15) kaže najvišje vrednosti na vzhodnem delu obravnavanega območja, na pobočjih Rjavke. Anomalija se širi od naselja Črni Gozd na jugozahodu proti severovzhodu izven obravnavanega ozemlja. Malo nižje so vsebnosti v najnižjih delih ob cesti in v naseljih Lajb in Črni Gozd, najnižje pa so na desni strani potoka Mošenik.

Najvišje vsebnosti P (slika 7.16) so vezane na poseljena območja v najnižjih delih obravnavanega ozemlja (južno od Lajba, Črni Gozd, Potočnik). Vrednosti se nato z oddaljenostjo od ceste proti vhodu in zahodu in z večanjem nadmorske višine zvezno manjšajo in so najnižje v najvišjih delih obravnavanega območja.



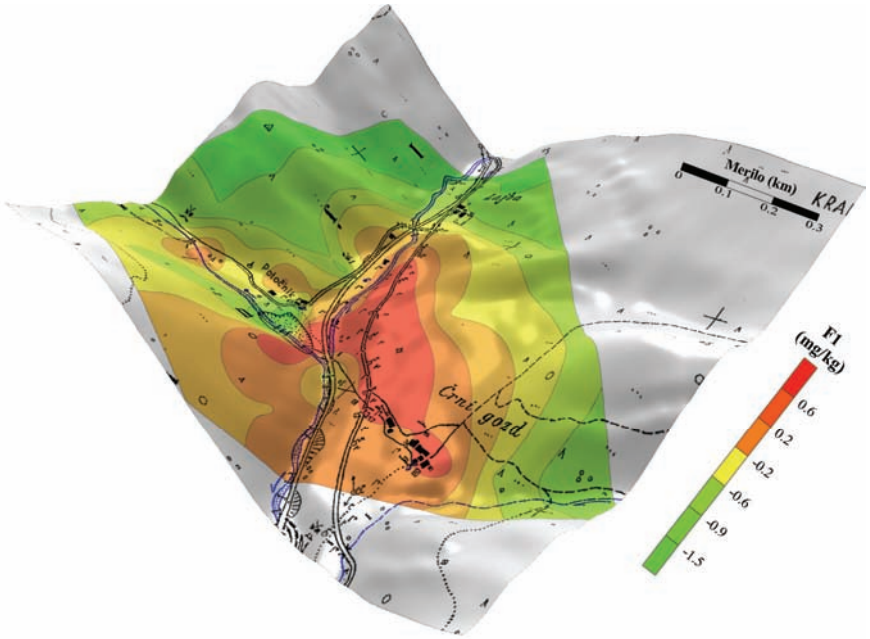
Slika 7.10: Porazdelitev živega srebra v tleh (0–5 cm)

Fig. 7.10: Areal distribution of mercury in topsoil (0–5 cm)



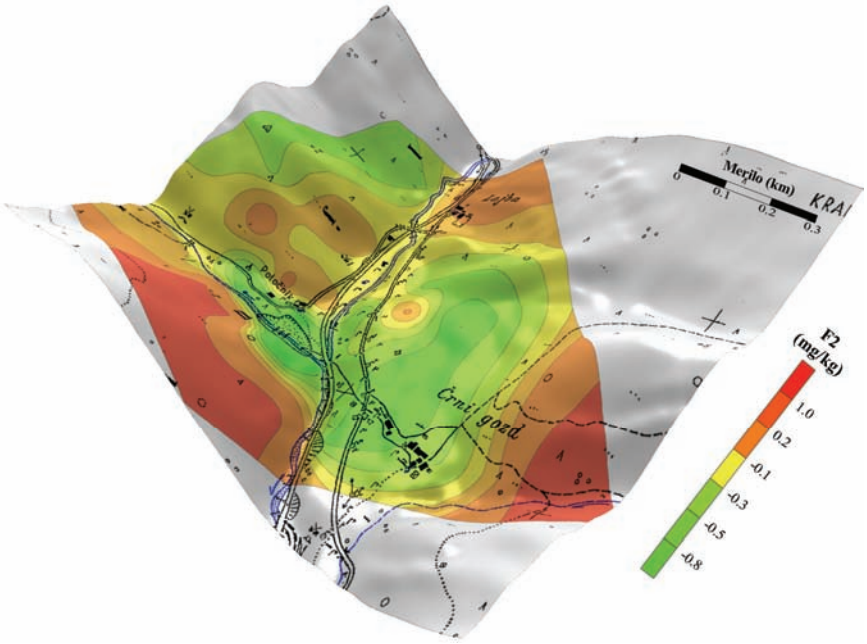
Slika 7.11: Porazdelitev mejnih, opozorilnih in kritičnih vrednosti Hg v tleh (0–5 cm)

Fig. 7.11: Areal distribution of limit, warning and critical contents of Hg in topsoil (0–5 cm)



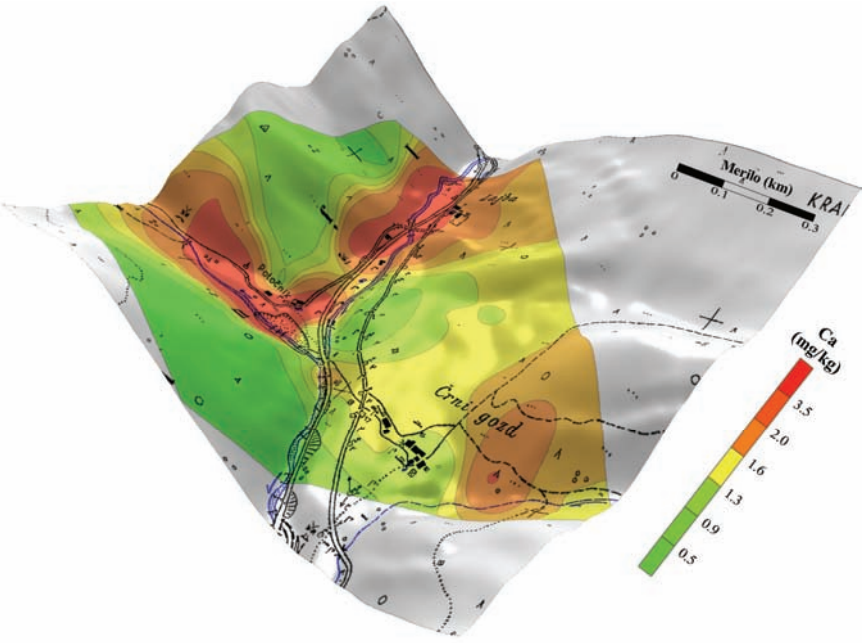
Slika 7.12: Skupna prostorska porazdelitev skupine 1 (Zr, Th, Hf, K, Ce, La, Na, Rb, W, Ta, Nb, Al, Ba) v tleh (0–5 cm)

Fig. 7.12: Areal distribution of group 1 scores (Zr, Th, Hf, K, Ce, La, Na, Rb, W, Ta, Nb, Al, Ba) in topsoil (0–5 cm)



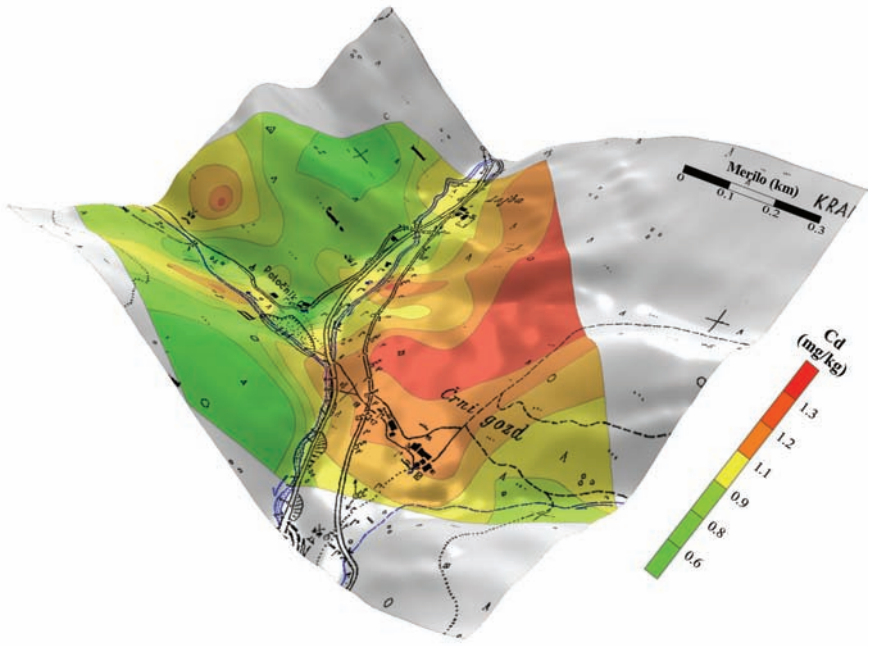
Slika 7.13: Skupna prostorska porazdelitev skupine 2 (Sc, Cr, Ni, Co, Fe, Li, Ti, V) v tleh (0–5 cm)

Fig. 7.13: Areal distribution of group 2 scores (Sc, Cr, Ni, Co, Fe, Li, Ti, V) in topsoil (0–5 cm)



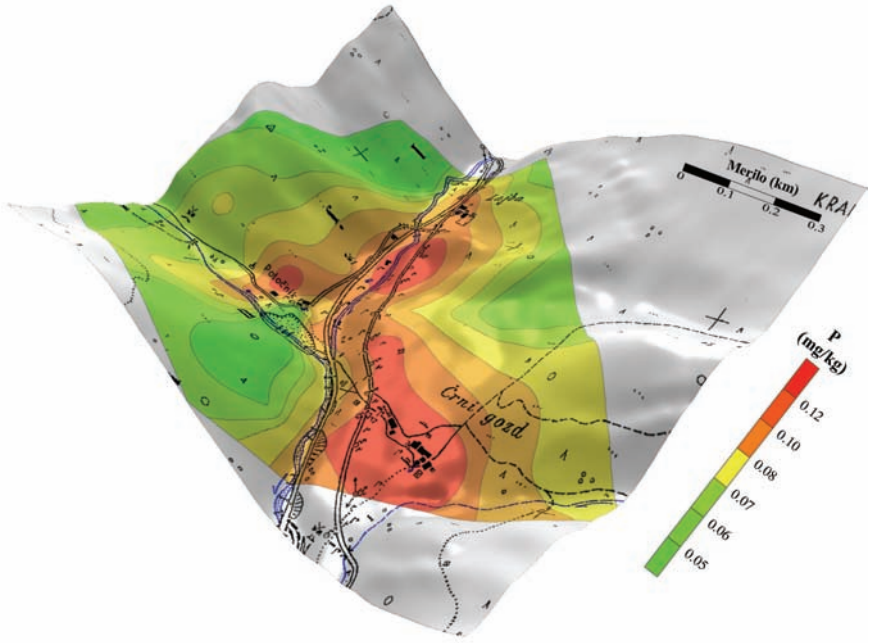
Slika 7.14: Prostorska porazdelitev kalcija v tleh (0–5 cm)

Fig. 7.14: Areal distribution of calcium in topsoil (0–5 cm)



Slika 7.15: Prostorska porazdelitev kadmija v tleh (0–5 cm)

Fig. 7.15: Areal distribution of cadmium in topsoil (0–5 cm)



Slika 7.16: Prostorska porazdelitev fosforja v tleh (0–5 cm)

Fig. 7.16: Areal distribution of phosphorus in topsoil (0–5 cm)

7.2. Sedimenti

7.2.1. Rezultati kemičnih analiz ter ocene osnovnih statističnih parametrov

V tabeli 7.3 so prikazane osnovne statistike vsebnosti prvin v potočnih sedimentih obravnavanega območja.

7.2.2. Živo srebro v potočnih sedimentih

Ocenjeno povprečje živega srebra v potočnih sedimentih obravnavanega območja znaša glede na analizirane vzorce 0,64 mg/kg in niha od najmanjše vrednosti 0,065 do najvišje 1,36 mg/kg.

Najvišja izmerjena vsebnost Hg je bila določena v vzorcu PL-12/S, ki je bil odvzet v Potočnikovem grabnu, kjer potok spira material iz odvala žgalniških ostankov, v času delovanja rudnika pa so del rudniških ostankov verjetno vsipavali neposredno v potok. Izmed vzorcev, ki so bili odvzeti iz potoka Mošenik, je bila najvišja vsebnost Hg določena v vzorcu PL-5/S, ki je bil odvzet malo pod izlivom potoka iz Potočnikovega grabna v Mošenik. Vsebnost Hg se nato zvezno zmanjšuje z oddaljenostjo od Potočnikovega grabna (slika 7.17). V ostalih pritokih Mošenika (PL-10/S, PL-11/S in PL-13/S) so koncentracije Hg zelo nizke (slika 7.18).

Kljub relativno nizkim vsebnostim živega srebra v sedimentih Mošenika je vpliv rudarjenja opazen. V vzorcih, odvzetih nad Potočnikovim grabnom (PL-3/S in PL-4/S), so vsebnosti Hg zelo nizke, v dolvodnem vzorcu pod Potočnikovim grabnom (PL-5/S) pa koncentracija Hg precej poskoči in znaša malo nad 1 mg/kg. Vsebnosti v naslednjih vzorcih nato enakomerno upadajo. Porazdelitev Hg v potočnih sedimentih prikazuje tudi slika 7.19, kjer je višina stolpca sorazmerna z vsebnostjo Hg, številka ob stolpcu pa pomeni dejansko izmerjeno koncentracijo Hg v posameznem vzorcu.

Vsebnosti Hg v sedimentih pritokov Mošenika ne prispevajo k povišanim vrednostim v sedimentih Mošenika, z izjemo vzorca v Potočnikovem grabnu (PL-12/S), kjer smo pričakovano določili najvišjo vsebnost Hg (1,36 mg/kg).

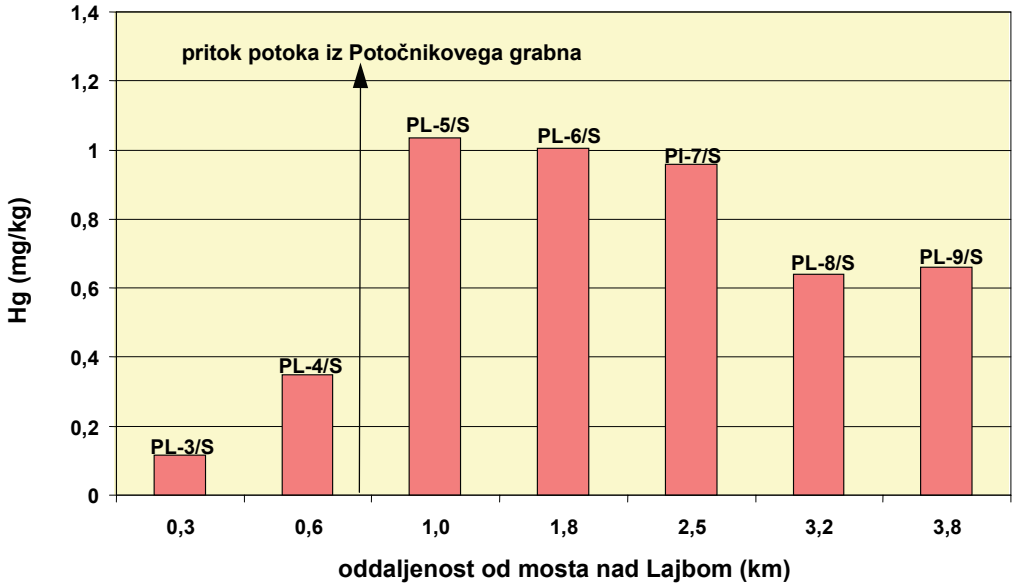
Tabela 7.3: Osnovne statistike vsebnosti prvin v potočnem sedimentu (n = 11)

Table 7.3: Distributions and values of measured elements in stream sediment (n = 11)

Prvina	Por.	$\bar{x}$, $\bar{x}_g$	*Me*	*Min*	*Max*
Al	N	2,94	1.93	1,37	5,1
Ca	Log	12,47	16,1	6,46	19,77
Fe	N	1,11	0,78	0,67	2,3
K	N	1,03	0,65	0,45	1,76
Mg	Log	4,92	6,03	1,82	7,69
Na	N	0,29	0,25	0,11	0,51
P	N	0,03	0,02	0,02	0,05
Ti	N	0,15	0,15	0,09	0,25
As	Log	6,24	5,00	1,00	18,00
Ba	N	248,36	132,00	57,00	1376,00
Bi	Log	0,16	0,20	0,10	0,30
Cd	N	0,28	0,30	0,10	0,60
Ce	N	33,18	22,00	14,00	54,00
Co	N	3,64	3,00	3,00	6,00
Cr	N	21,75	18,30	13,30	48,60
Cu	N	9,01	7,20	4,70	15,60
Hf	Log	1,11	0,90	0,40	2,70
La	N	16,14	10,80	6,70	25,90
Li	N	16,05	12,40	6,60	47,40
Mn	N	179,00	147,00	130,00	326,00
Mo	Log	2,15	1,80	1,10	4,70
Nb	N	4,70	3,40	2,10	7,80
Ni	N	8,20	7,30	3,30	17,00
Pb	Log	13,91	14,50	8,10	24,00
Rb	N	48,77	31,90	20,90	87,80
Sb	Log	0,64	0,50	0,40	1,20
Sc	N	4,45	3,00	2,00	8,00
Sr	Log	152,17	164,00	102,00	243,00
Ta	N	0,39	0,30	0,20	0,60
Th	N	6,48	4,20	2,30	11,50
U	Log	3,10	2,90	1,80	4,60
V	N	49,73	41,00	35,00	73,00
W	Log	1,02	0,90	0,70	1,70
Y	N	11,55	8,20	5,30	21,40
Zn	N	41,45	37,00	24,00	74,00
Zr	N	39,00	29,00	15,50	75,60
Hg	**Log**	**0,40**	**0,64**	**0,065**	**1,36**

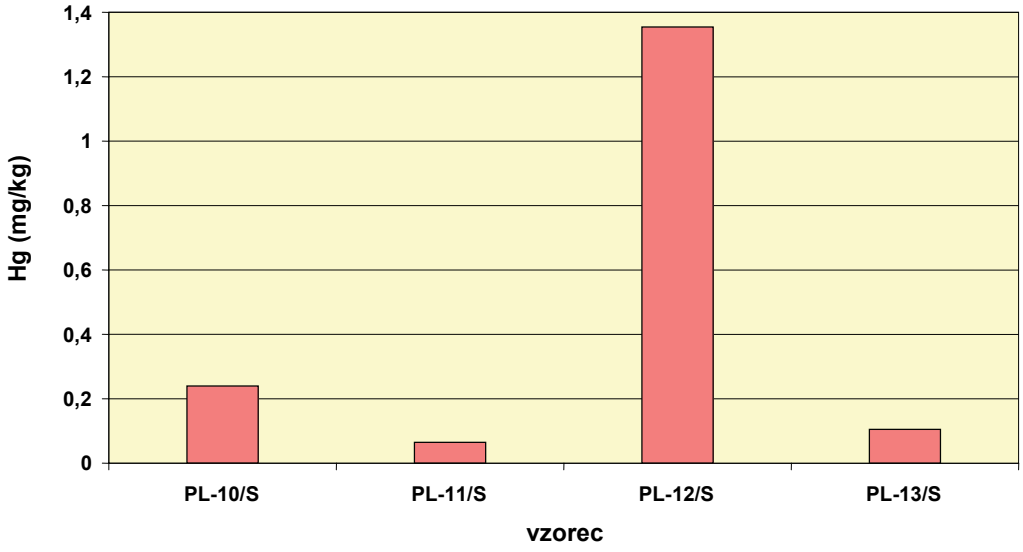
- Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P in Ti v %, vse ostale prvine so v mg/kg
- **Por.** – porazdelitev (N – normalna, LOG – logaritemska), $\bar{x}$ – aritmetična sredina, $\bar{x}_g$ – geometrična sredina, **min** – najnižja vrednost, **max** – najvišja vrednost, **Me** – mediana

- Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P and Ti in %, remaining elements in mg/kg
- **Por** – distribution (Nor – normal, Log – lognormal), $\bar{x}$ – arithmetic mean, $\bar{x}_g$ – geometric mean, **min** – minimum, **max** – maximum, **Me** - median



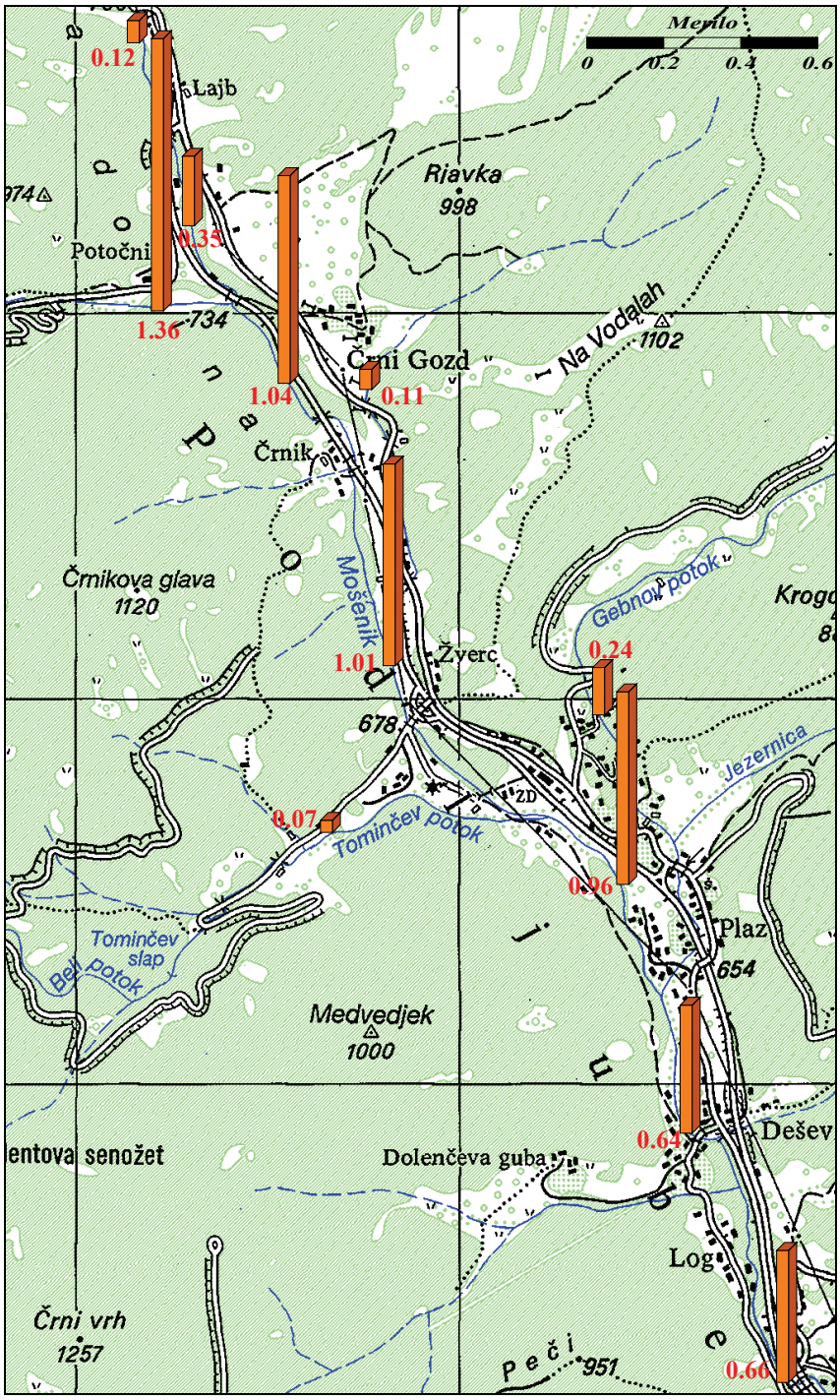
Slika 7.17: Vsebnosti Hg v sedimentih potoka Mošenik

Fig. 7.17: Mercury contents in stream sediments of Mošenik



Slika 7.18: Vsebnosti Hg v potočnih sedimentih pritokov potoka Mošenik

Fig. 7.18: Mercury contents in stream sediments of different tributaries of Mošenik



Slika 7.19: Živo srebro v potočnih sedimentih

Fig. 7.19: *Mercury contents in stream sediments*

7.3. Svinec in cink v tleh in potočnih sedimentih na območju Podljubelja

Na zahodnem vznožju planine Korošica, jugovzhodno od Ljubelja, leži svinčevo-cinkovo rudišče Korošica. Rudišče je v diplomski nalogi z naslovom "Nastanek Pb-Zn rudišča Korošica" opisala Mateja Šteiner leta 1984. O rudišču sta pisala tudi Drovenik in Pleničar (1980), podatki o rudišču pa so navedeni tudi v tolmaču Osnovne geološke karte SFRJ, lista Celovec (Buser, 1980). Gre za pretežno cinkovo mineralizacijo. Oruden je debelozrnat prekristaliziran trogkofelski apnenec, ki je v rudišču spremenjen v marmor. Najpogostejši rudni mineral je sfalerit, podrejeno pa nastopajo še galenit, pirit in markazit.

O času in obsegu rudarjenja pod Korošico je znano le to, da je pred približno 300 leti grof Radetzky odprl kop, v katerem so pridobivali galenit.

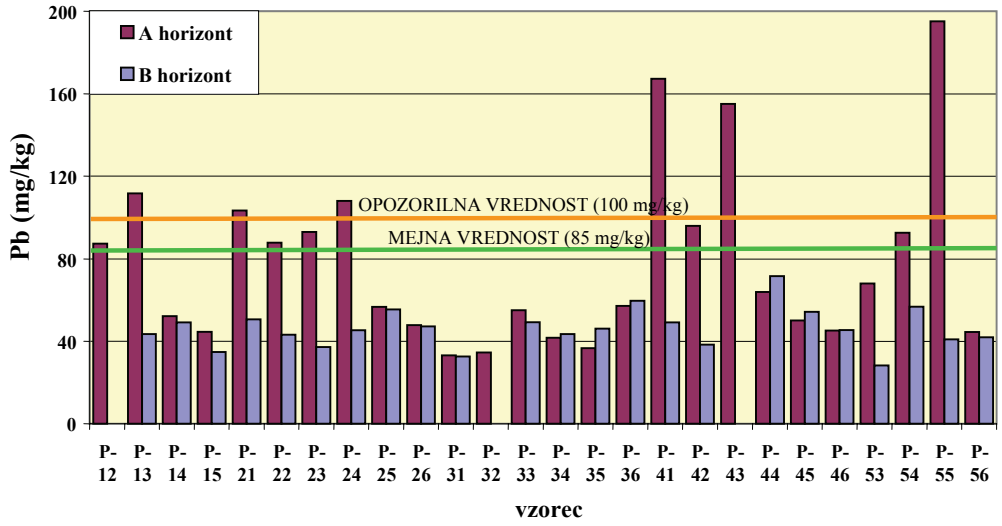
Ker se omenjeno rudišče nahaja v bližini ozemlja, ki ga obravnavamo v pričujočem delu, nas je zanimalo, če se orudenje s svincem in cinkom na Korošici odraža tudi v vsebnostih omenjenih prvin v vzorčnih sredstvih na območju Podljubelja.

7.3.1. Svinec in cink v tleh

Mediana Pb v tleh na območju Podljubelja znaša za zgornji talni horizont 60,5 mg/kg in niha v razponu od najmanjše vrednosti 33,2 mg/kg do najvišje vrednosti 195,1 mg/kg. V spodnjem talnem horizontu je mediana 45,5 mg/kg, minimalna izmerjena vsebnost znaša 28,3 mg/kg, maksimalna pa 71,6 mg/kg.

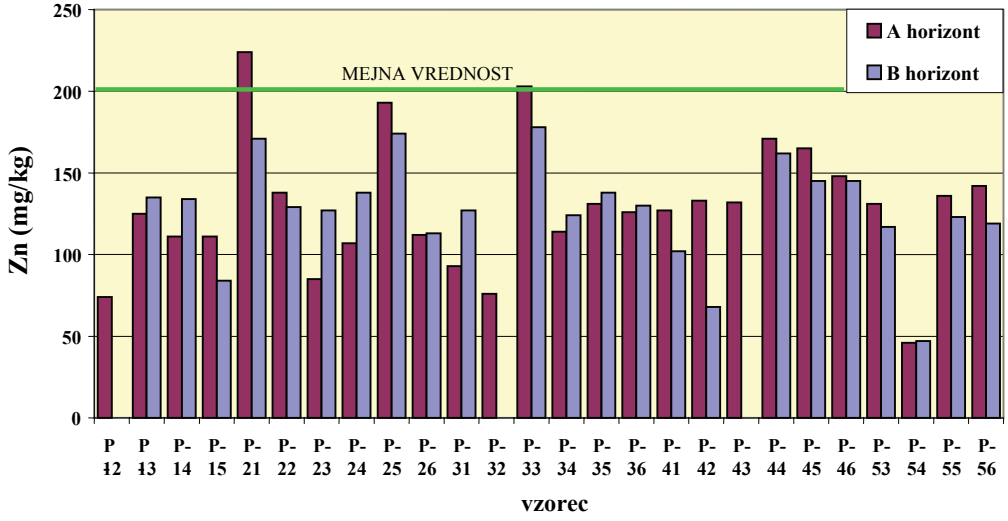
Mediana Zn v tleh na območju Podljubelja znaša v obeh talnih horizontih 129 mg/kg. V zgornjem horizontu se vrednosti gibljejo med 46 mg/kg in 224 mg/kg, v spodnjem pa med 47 mg/kg in 178 mg/kg.

Vsebnosti Pb v zgornjem talnem horizontu so v povprečju višje od njegove vsebnosti v spodnjem talnem horizontu. Najvišja izmerjena vrednost je bila določena v vzorcu P-55, sledita vzorec P-41 in P-43. Opozorilna vrednost za Pb v tleh je presežena še v vzorcih P-13, P-24 in P-21. V nadaljnjih petih vzorcih je presežena mejna vrednost za Pb v tleh (P-42, P-54, P-23, P-22 in P-12). Najvišja izmerjena vsebnost Pb v vzorcih spodnjega talnega horizonta je bila določena v vzorcu P-44, vendar ne preseže mejne vrednosti.



Slika 7.20: Vsebnosti Pb v posameznih talnih vzorcih (0–5 in 20–30 cm)

Fig. 7.20: Lead contents in soil samples (0–5 and 20–30 cm)

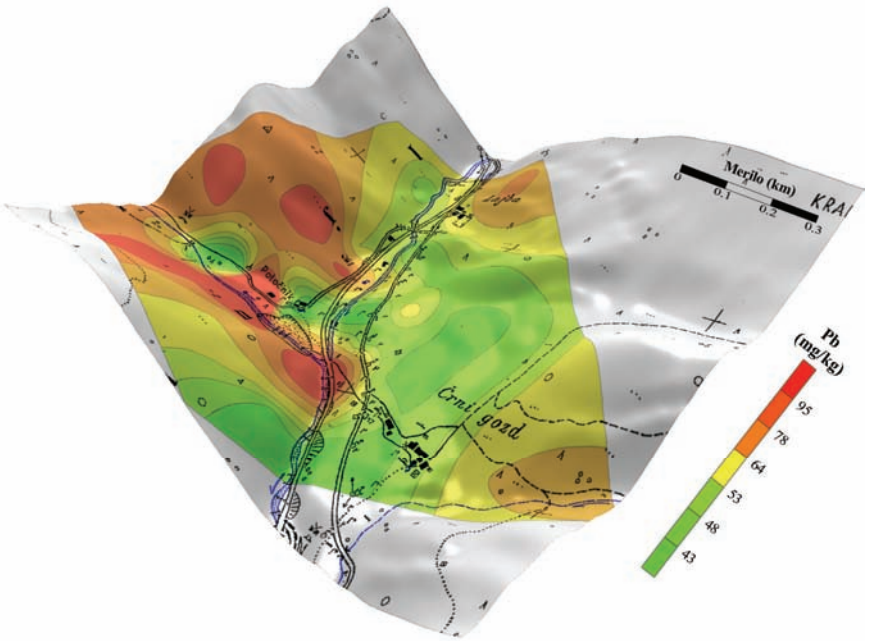


Slika 7.21: Vsebnosti Zn v posameznih talnih vzorcih (0–5 in 20–30 cm)

Fig. 7.21: Zinc contents in soil samples (0–5 and 20–30 cm)

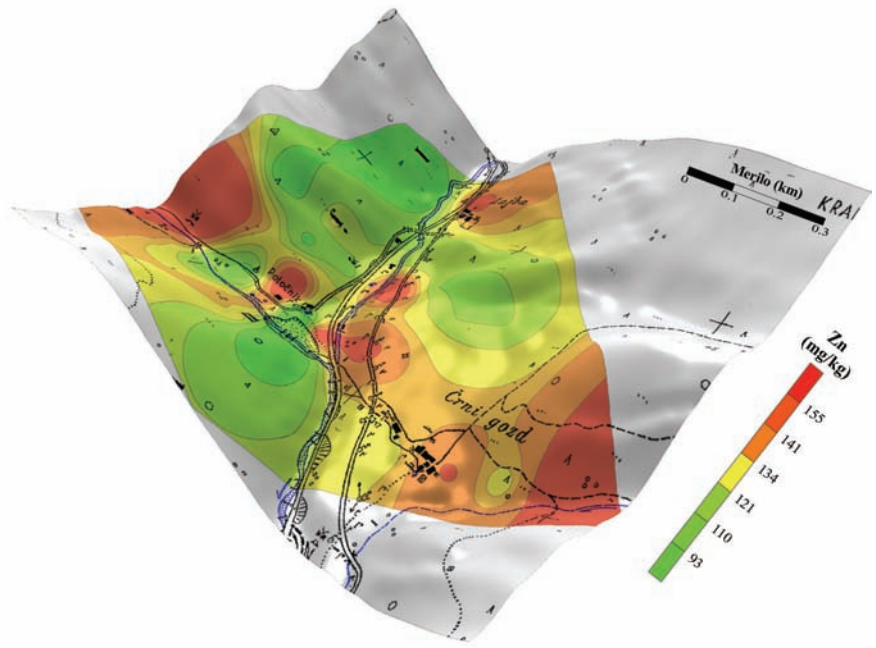
Vsebnosti Zn v talnih vzorcih se v zgornjem in spodnjem talnem horizontu ne razlikujejo veliko. Mejna vrednost za Zn v tleh, ki znaša 200 mg/kg, je presežena samo v dveh vzorcih zgornjega talnega horizonta (P-21 in P-33). Vse ostale izmerjene vsebnosti so nižje.

Geokemični karti prostorske porazdelitve Pb in Zn v tleh obravnavanega območja (sliki 7.22 in 7.23) kažeta za obe prvini več manjših ločenih avreol, ki jih ne moremo povezati z orudenjem na območju Korošice in ne nakazujejo težnje po formiranju enotne anomalije povišanih vrednosti.



Slika 7.22: Prostorska porazdelitev svinca v tleh (0–5 cm)

Fig. 7.22: Areal distribution of lead in topsoil (0–5 cm)



Slika 7.23: Prostorska porazdelitev cinka v tleh (0–5 cm)

Fig. 7.23: Areal distribution of zinc in topsoil (0–5 cm)

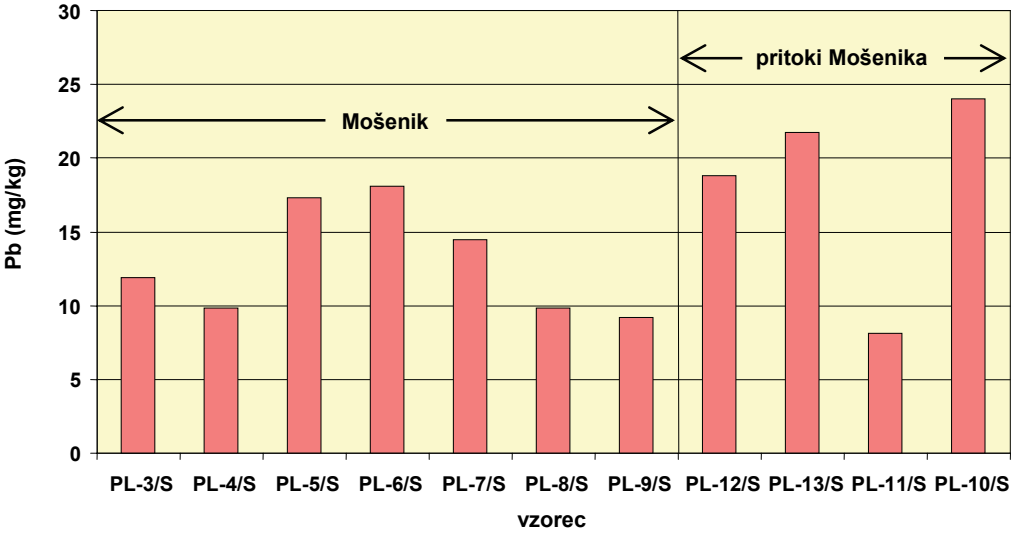
7.3.2. Svinec in cink v potočnih sedimentih

Vsebnosti Pb, določene v vzorcih potočnih sedimentov, nihajo od najnižje vrednosti 8,1 mg/kg do najvišje 24 mg/kg. Mediana znaša 14,5 mg/kg. Vsebnosti Zn se gibljejo med 24 mg/kg in 74 mg/kg, mediana pa znaša 37 mg/kg. Grafični prikaz vsebnosti obeh prvin v posameznih vzorcih potočnih sedimentov vidimo na slikah 7.24 in 7.25.

Najvišje izmerjene vsebnosti Pb in Zn v vzorcih potočnih sedimentov sovpadajo in so bile določene v vzorcih PL-10/S (potok Geben) in PL-13/S (Črni Gozd). Sledijo PL-12/S (Potočnikov graben) ter vzorca PL-5/S in PL-6/S iz potoka Mošenik (pod izlivom Potočnikovega grabna).

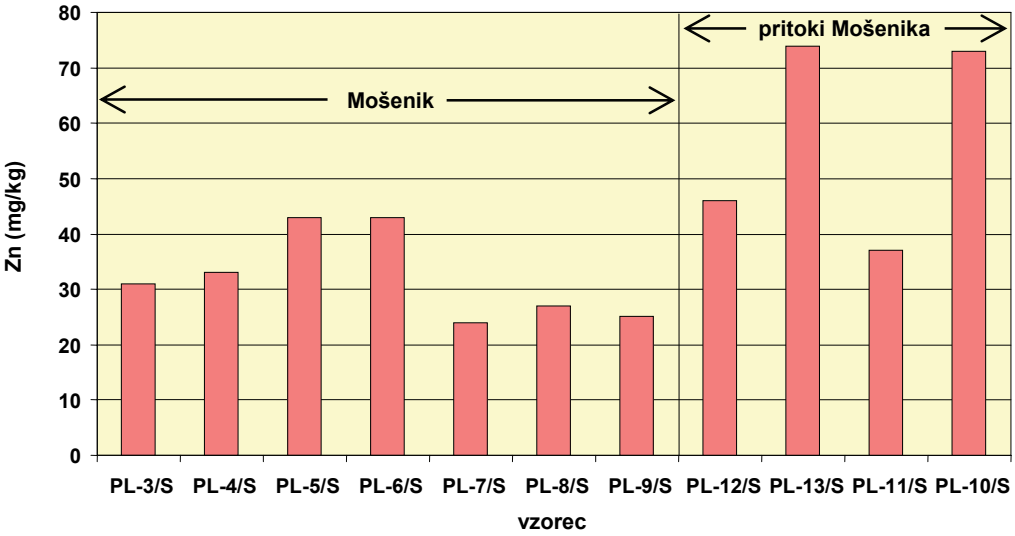
Vsebnosti Pb in Zn v posameznih vzorcih potočnih sedimentov so prikazane tudi na slikah 7.26 in 7.27, kjer velikost stolpca prikazuje koncentracijo posamezne prvine, številka pri stolpcu pa pove izmerjeno vsebnost te prvine v tistem vzorcu.

Vsebnosti cinka in svinca v vzorčnih sredstvih obravnavanega območja niso povišane, z izjemo svinca, katerega vsebnosti so nekoliko povišane v talnih vzorcih. Vpliv orudenja in rudarjenja na Koroški se na raziskanem ozemlju ne odraža.



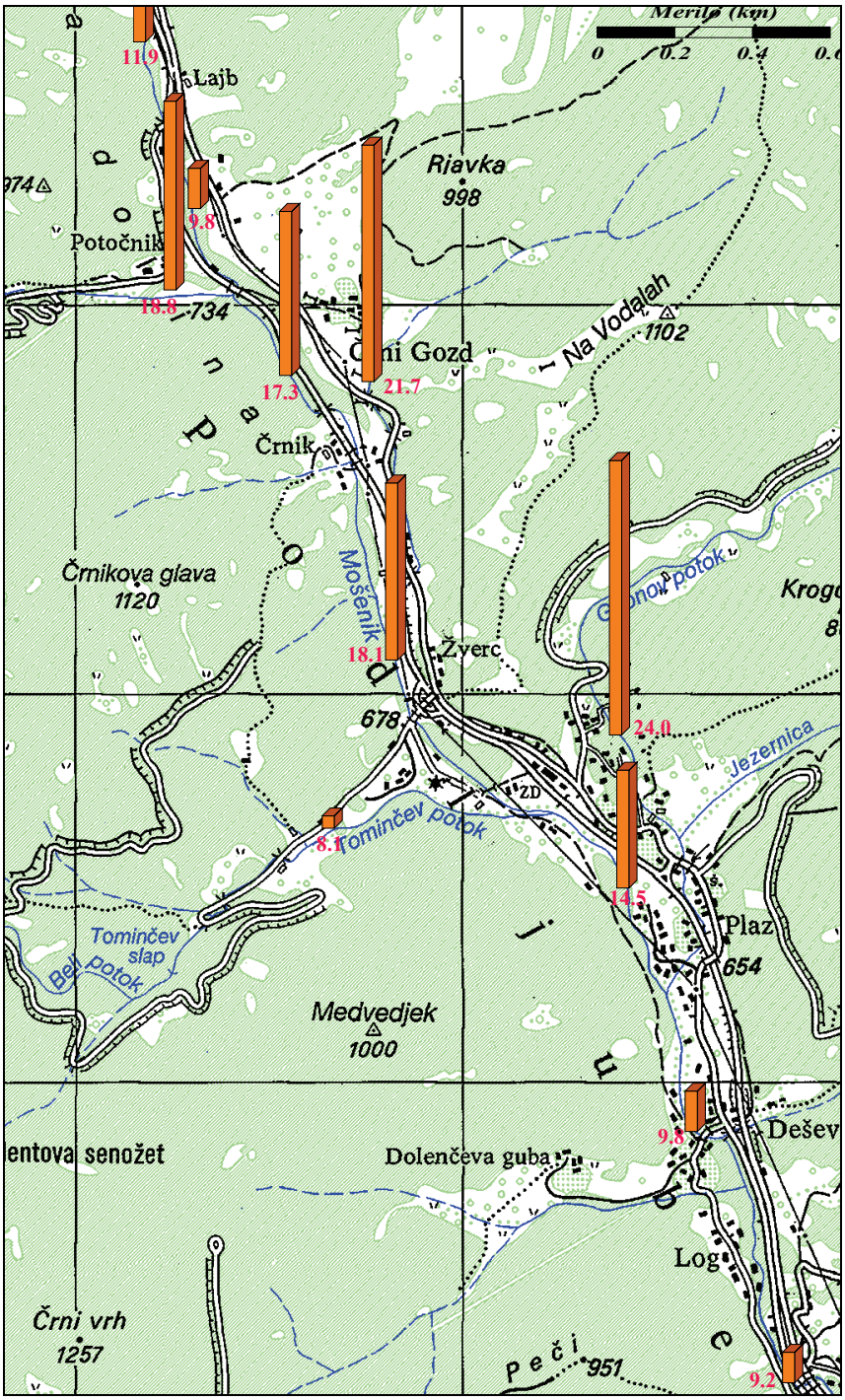
Slika 7.24: Vsebnosti Pb v vzorcih potočnih sedimentov

Fig. 7.24: Lead contents in stream sediment samples



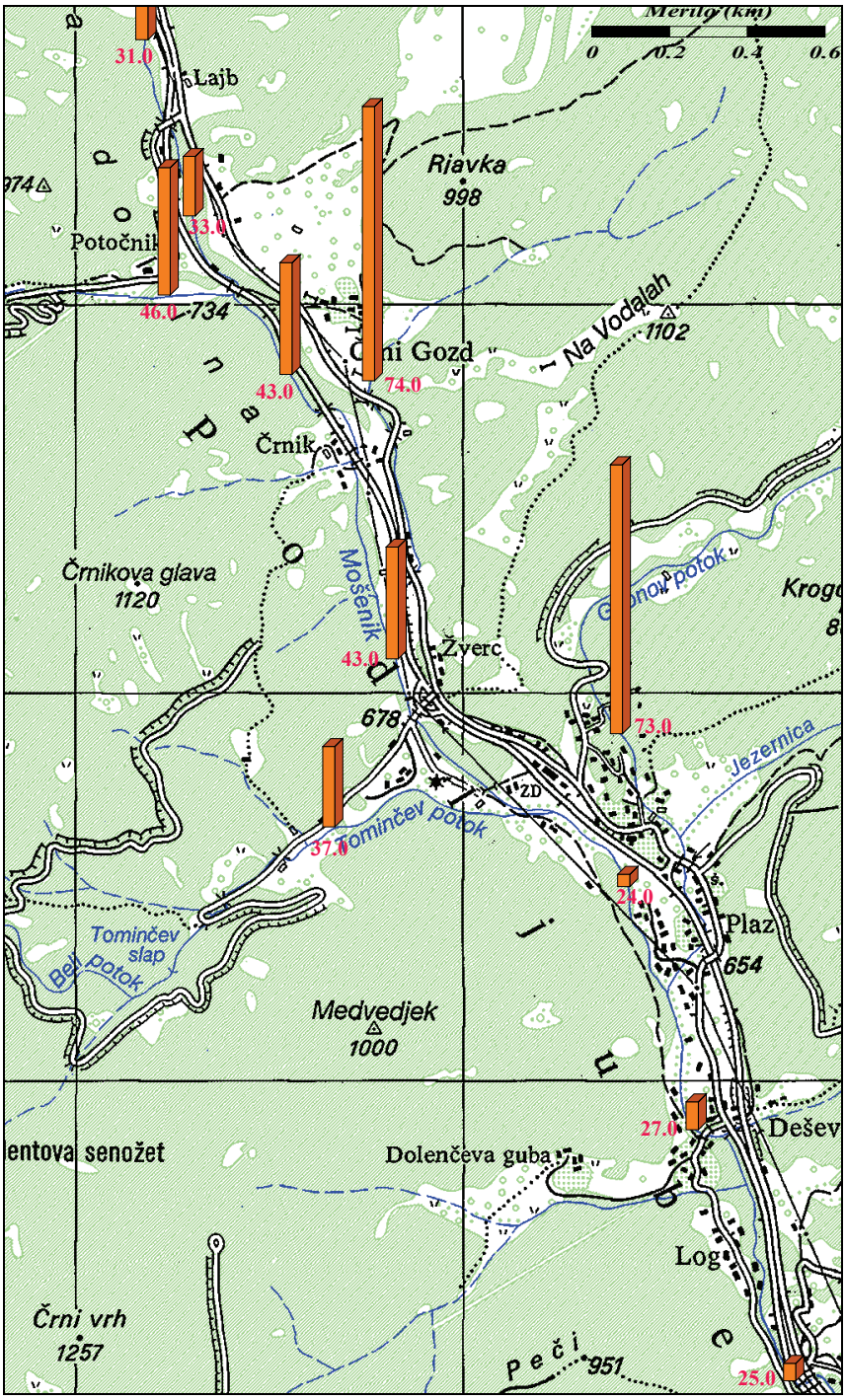
Slika 7.25: Vsebnosti Zn v vzorcih potočnih sedimentov

Fig. 7.25: Zinc contents in stream sediment samples



Slika 7.26: Porazdelitev svinca v potočnih sedimentih

Fig. 7.26: Lead contents in stream sediments



Slika 7.27: Porazdelitev cinka v potočnih sedimentih

Fig. 7.27: Zinc contents in stream sediments

8. RAZPRAVA

Za ovrednotenje dobljenih rezultatov je smiselna primerjava kemizma tal in sedimentov obravnavanega ozemlja z ocenjenim slovenskim povprečjem za tla in potočne ter poplavne sedimente, pa tudi primerjava s svetovnim povprečjem za tla, apnenec in muljevec (tabela 8.1).

8.1. Tla

Najbolj je na območju Podljubelja, v skladu s pričakovanji, povišana vsebnost živega srebra, ki v zgornjem talnem horizontu presega ocenjeno slovensko povprečje za tla za nekaj več kot 56-krat (Me=3,67 mg/kg), v spodnjem talnem horizontu pa za približno 21-krat (Me=1,39 mg/kg). Izrazito najvišja vsebnost živega srebra je bila določena v vzorcu, odvzetem v neposredni bližini ostankov nekdanje topilnice (719 mg/kg), kjer so žgali živosrebrovo rudo med leti 1855 in 1902. Ta vsebnost je kar 3-krat višja od druge najvišje določene vsebnosti živega srebra v tleh na celotnem obravnavanem ozemlju (244 mg/kg). Glavni vir živega srebra na območju opuščene topilnice najverjetneje predstavljajo nekdanje atmosferske emisije zaradi žganja rude in razne izgube v okolje, do katerih je v tistem času pri predelavi rude in pri samem ravnanju z rudo verjetno prihajalo (razlitja živega srebra iz počenih posod in podobno). Elementarno živo srebro, sproščeno v atmosfero pri žganju živosrebrove rude, se tam spremeni v topno obliko in usede nazaj na zemeljsko površje, kjer je njegova usoda odvisna predvsem od adsorpcije (WHO, 1990). Ozemlje ob nekdanjih topilniških obratih je sedaj poraščeno z gozdom, tla pa so plitva in skeletna ter vsebujejo veliko organske snovi, ki zelo močno veže živo srebro, kar še dodatno vpliva na zelo visoke koncentracije Hg v tleh na tej lokaciji. Vzdrževanje visokih koncentracij Hg v neposredni bližini opuščene topilnice odraža težnjo Hg po dolgotrajnem kopičenju v okolju, saj je od prenehanja rudniške in topilniške dejavnosti minilo že več kot sto let.

Tabela 8.1: Slovenska povprečja (mediane) vsebnosti kemičnih prvin v tleh, poplavnem sedimentu in potočnem sedimentu ter svetovna povprečja za muljevec, apnenec in tla

Table 8.1: Slovenian averages of chemical elements in soil, overbank sediment and stream sediment and world averages for mudstone, limestone and soil

Prvina	*Slovenija*			*Svet*		
	Tla (0–5 cm)	**Poplavni sediment (N=142)**	**Potočni sediment (N=129)**	**Muljevec**	**Apnenec**	**Tla**
	(Šajn, 2003)	(Bidovec, 1998)	(Sotlar, 1995)	(Turekian & Wedepohl, 1961)	(Bowen, 1979)	* (Ure & Berrow, 1982)
Al	6,9	5,18	6,62	8	0,7	6,7
Ca	0,7	5,82	1,98	2,2	34	2
Fe	3,5	2,77	3,04	4,7	1,7	3,2
K	1,6	1,17	1,48	2,7	0,3	1,8
Mg	0,7	2,31	0,83	1,5	0,6	0,8
Na	0,5	0,72	0,72	1	0,1	1,1
P	0,1	0,053	0,04	0,07	0,07	0,08
Ti	0,3	0,27	0,29	0,5	0,03	0,5
As	/	6,8	7	13	1	11,3
Ba	358	281	271	580	90	568
Cd	0,4	0,4	0,4	0,22	0,03	0,6
Ce	61,3	/	/	/	/	/
Co	16	10	12	19	0,1	12
Cr	90,9	60	66	90	11	84
Cu	30,6	19	23	45	5,1	26
Hf	1,4	/	/	/	/	/
La	32,1	24	28	40	4,1	30
Li	50,1	/	/	/	/	/
Mn	1054	606	695	850	620	760
Mo	0,8	/	/	/	/	/
Nb	8,3	5	7	18	0,3	15
Ni	49,5	32	37	68	7	34
Pb	41,7	21	22	20	5,7	29
Rb	107	/	/	/	/	/
Sb	1,1	0,4	0,4	1,5	0,3	1,7
Sc	12	10	13	13	1	10
Sr	77	104	98	140	610	278
Ta	0,6	/	/	/	/	/
Th	10,6	9	9	12	1,7	13
V	102	69	72	130	45	108
Y	17,3	12	12	41	3,8	50
Zn	124	78	81	95	20	60
Zr	38,5	28	42	160	20	345
Hg	0,065	0,06	0,09	0,18	0,16	0,1

- Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P in Ti v %, vse ostale prvine so v mg/kg
- * Podatki povzeti po Bidovec et al., 1998
- / ni podatka

- Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P and Ti in %, remaining elements in mg/kg
- * After Bidovec e tal., 1998
- / no data

Tudi v vzorcih, odvzetih na odvalu, so koncentracije Hg povišane. Vir živega srebra predstavlja tukaj talna podlaga, to so žgalniški ostanki, revna neprežgana ruda in rudniška jalovina. Najvišja izmerjena vsebnost Hg na odvalu, ki smo jo določili v vzorcu P-Od_2 (108 mg/kg), je skoraj 7-krat nižja od vsebnosti Hg na območju topilnice. V vzorcih P-Od_1 (27,8 mg/kg) in P-Od_3 (11,2 mg/kg) so vsebnosti precej nižje. Tla so na območju odvala slabo razvita in so izrazito skeletna (nad 50 % skeleta) ter vsebujejo zelo malo organske snovi. Ponekod so poraščena z redkimi šopi trave, ponekod pa rastlinska odeja manjka. Skelet tvorijo koščki žgane in neprežgane revne rude. Razlike v vsebnostih Hg na območju odvala so najverjetneje pogojene s tem, kakšen material (jalovina, revna ruda, prežgana ruda) je bil zajet pri vzorčenju. Revna neprežgana ruda in rudniška jalovina vsebujeta verjetno le zelo majhne količine živega srebra, ki je večinoma v obliki cinabarita. Količina rudniških in žgalniških odpadkov v okolici podljubeljskega rudnika je bila v sredini 20. stoletja ocenjena na 170.000 ton (Mohorič, 1957). Velik del odpadkov na odvalu predstavljajo ostanki žgane rude. Ker je bil izkoristek pri žganju majhen (55 % po Mohoriču, 1957), le-ti še zmeraj vsebujejo precej živega srebra. Vrsta vezave živega srebra v žgalniških ostankih je odvisna predvsem od učinkovitosti žgalne tehnike (Biester et al., 1999). Biester in sodelavci (1999) so raziskovali zvrsti živega srebra na odvalih žgalniških ostankov v okolici idrijskega rudnika živega srebra. Ugotovili so, da je na starejših deponijah zaradi nepopolnega žganja prevladujoča oblika Hg cinabarit (HgS), na deponijah iz 20. stoleja pa prevladuje elementarno živo srebro (Hg^0), vezano na mineralne komponente osnove ter nevezano Hg^0. Mlajše deponije v Idriji zato predstavljajo večjo nevarnost za okolje, kljub temu da vsebujejo manj celotnega Hg. Na odvalu žgalniških ostankov pri rudniku Podljubelj je zaradi preprostih žgalnih tehnik v obdobju delovanja topilnice prevladujoča oblika Hg najverjetneje cinabarit. Živo srebro, vezano z žveplom (cinabarit), ni hlapno in tako samo po sebi ne predstavlja večje obremenitve za okolje in organizme (Kabata-Pendias & Pendias, 1986).

Najnižje izmerjene vsebnosti Hg so bile tako v zgornjem kot v spodnjem talnem horizontu določene v vzorcih na levem bregu Mošenika, kar je posledica dejstva, da na tem delu ozemlja ni bila ugotovljena mineralizacija z živosrebrovo rudo, prav tako je vpliv nekdanje rudniške in topilniške dejavnosti tukaj skoraj neopazen. Vsebnosti Hg v tleh so zanemarljive in ne predstavljajo tveganja za zdravje ljudi in živali. Nekoliko povišane vsebnosti Hg lahko pričakujemo le v ozkem pasu ob cesti zaradi uporabe rudniških

odpadkov pri gradnji le-te. Vpliva dimnih izpustov iz topilnice na tem območju ni več zaznati.

Prostorska porazdelitev živega srebra v tleh kaže, da je avreola razširjanja Hg omejena na območje v neposredni okolici nekdanje topilnice, z oddaljenostjo od nje pa vrednosti hitro upadejo. Ugotovljeno je bilo, da na ozemlju, velikem približno 9 ha, vsebnosti Hg v tleh presegajo kritično dovoljeno vrednost za tla. Anomalija kritičnih vrednosti je zelo majhna in predstavlja potencialno nevarnost le za ljudi, naseljene na območju v neposredni bližini opuščene topilnice. Talni vzorci na zahodni in jugozahodni meji raziskanega območja vsebujejo še precej povišane koncentracije Hg, zato sega anomalija še izven obravnavanega območja na pobočja Begunjščice in Črnikove glave. Da bi ugotovili, do kod anomalija sega, bi bilo potrebno odvzeti dodatne talne vzorce. Posledice uporabe rudniških odpadkov v gradbene namene se odražajo v povišanih vsebnostih Hg v tleh na območju ob cesti in nekoliko tudi v naselju Črni Gozd.

Obravnava prostorskih porazdelitev posameznih prvin v tleh je pokazala na obravnavanem območju 2 skupini elementov, ki prikazujeta naravni porazdelitvi prvin v odvisnosti od geokemične sestave matične podlage. Vsebnosti prvin obeh skupin se z globino v glavnem povečujejo. Primerjava kemizma obravnavanih tal s slovenskim povprečjem v tleh (tabeli 7.1 in 8.1) je pokazala, da mediane prvin, vezanih na skupino 1 (Zr, Th, Hf, K, Ce, La, Na, Rb, W, Ta, Nb, Al, Ba), v zgornjem talnem horizontu nihajo nekoliko pod slovenskim povprečjem (izjeme so Zr, Hf in W) in predstavljajo v primerjavi z njim povprečno 88 % delež. V spodnjem talnem horizontu so vrednosti slovenskega povprečja presežene za večino navedenih prvin, in sicer povprečno za 24 %. Le za Ba so vrednosti tudi v spodnjem talnem horizontu pod slovenskim povprečjem. Sledne prvine se pogosto nakopičijo v B talnem horizontu, povprečje prvin v slovenskih tleh pa je ocenjeno za zgornjih 5 centimetrov tal. Njihova višja vsebnost v spodnjem talnem horizontu obravnavanega ozemlja ni nenavadna. Če primerjamo njihove vrednosti z vrednostmi za svetovni muljevec in tla, ugotovimo, da te vrednosti (izjema je Th) niso presežene. Visoke vrednosti skupine 1 so torej vezane na B horizont pokarbonatnih rjavih tal. Povišane vsebnosti Th so morda tudi posledica dejstva, da je bila vzhodno od Ljubelja v anizijskem dolomitu ugotovljena precej močna mineralizacija z minerali torija (Buser, 1980).

Mediane prvin skupine 2 (Sc, Cr, Ni, Co, Fe, Li, Ti, V) predstavljajo v zgornjem talnem horizontu povprečno 59 % delež, vsebnosti teh prvin v spodnjem talnem horizontu

pa povprečno 84 % delež ocenjenega slovenskega povprečja v tleh. Le vsebnost Ti je v spodnjem talnem horizontu nekoliko višja od ocenjenega slovenskega povprečja za tla.

Geokemična asociacija kalcija (Ca) in magnezija (Mg) ponazarja naravno porazdelitev prvin. Vsebnost Mg se z globino malo povečuje, vsebnost Ca pa pada. Mediana Mg je na nivoju slovenskega povprečja, mediana Ca pa vrednost slovenskega povprečja preseže. Visoke vrednosti Ca v tleh so posledica preperevanja in so vezane na rendzine, nastale na triasnih apnencih in dolomitih. Višja vsebnost v zgornjem talnem horizontu glede na spodnjega morda nakazuje tudi antropogeni vpliv. Porazdelitev Ca v zgornjem talnem horizontu kaže najvišje vrednosti ravno na območju Potočnikovega grabna, kjer so kopali oruden apnenec in na poseljenem območju v dolini ter ob cesti, kar bi lahko bila posledica gradnje in preperevanja gradbenih materialov.

Vsebnost stroncija (Sr) v tleh obravnavanega območja je v zgornjem talnem horizontu več kot 2-krat, v spodnjem pa več kot 3-krat višja od ocenjenega povprečja v slovenskih tleh. Povišana vsebnost Sr je pogojena z geološko zgradbo obravnavanega ozemlja, ki ga gradijo pretežno karbonati. Velikost stroncijevega iona je takšna, da lahko nadomešča kalcij oziroma kalcijevi minerali sprejemajo Sr ion. Od narave kalcijevega karbonata v prvotni usedlini pa je odvisno, kateri stranski in sledni elementi bodo prisotni v apnencu in v kolikšni količini. Aragonitova zgradba omogoča nadomeščanje z večjimi kationi (Sr in Pb), ne pa z manjšimi, medtem ko velja za kalcit nasprotno. Če primerjamo vsebnost Sr na obravnavanem območju s svetovnim povprečjem za apnenec in tla, lahko vidimo, da je njegova vsebnost na obravnavanem območju nižja. Primerjava s slovenskim povprečjem ni smiselna. Kljub dejstvu, da velik del ozemlja Slovenije gradijo karbonatne kamnine, so bile po raziskavah Bidovca in sodelavcev (1998) najvišje vsebnosti Sr na območju Slovenije določene na ozemlju magmatskih in metamorfnih kamnin Pohorja in Kobanskega in v jugozahodni Sloveniji.

Tudi povišana vsebnost molibdena (Mo) v tleh glede na ocenjeno slovensko povprečje je najverjetneje povezana z geološko sestavo ozemlja, kar potrjuje tudi višja vsebnost Mo v spodnjem talnem horizontu v primerjavi z zgornjim. Mediana Mo v spodnjem talnem horizontu obravnavanega območja preseže ocenjeno slovensko povprečje v tleh za približno 4-krat, v zgornjem pa za nekoliko več kot 3-krat.

Povišane vsebnosti kadmija (Cd) in svinca (Pb) so najverjetneje posledica antropogenega vpliva, kar nakazujejo tudi povišani količniki obogatitve v zgornjem talnem horizontu. Vsebnost Cd v zgornjem talnem horizontu presega ocenjeno slovensko

povprečje za tla za več kot 2-krat, v spodnjem talnem horizontu pa za 1,5-krat. Vsebnost Pb je v spodnjem talnem horizontu na nivoju ocenjenega slovenskega povprečja, v zgornjem pa je le-to za skoraj 1,5-krat preseženo. Prostorska porazdelitev Pb v zgornjem talnem horizontu kaže več manjših, medsebojno ločenih avreol, ki nakazujejo različne vire in se nahajajo predvsem na zahodnem delu obravnavanega ozemlja. Visoke vrednosti na območju Potočnika so morda povezane z žganjem rude. Manjši anomaliji sta še na severovzhodni in vzhodni meji vzorčenega območja, od katerih bi lahko bila prva povezana z izkoriščanjem svinčevo-cinkovega rudišča Korošica, v katerem so pridobivali predvsem galenit, oziroma s preperevanjem orudenih kamnin.

Vsebnost cinka (Zn) v tleh analiziranih vzorcev je na nivoju ocenjenega slovenskega povprečja. V obeh talnih horizontih so vsebnosti približno enake. Najvišje vsebnosti Zn in Pb smo na obravnavanem ozemlju določili na desnem bregu Mošenika, ki ne morejo biti posledica rudišča v dolini Korošice.

Ocenjeno povprečje za fosfor (P) na obravnavanem območju je sicer nižje od ocenjenega povprečja za slovenska tla, vendar kaže P zanimivo porazdelitev, poleg tega pa povišan količnik obogatitve v zgornjem talnem horizontu (1,9) nakazuje antropogeni vpliv. Mediana P na območju Podljubelja je nekoliko višja od ocenjenega svetovnega povprečja. Najvišje vsebnosti, ki presegajo tudi ocenjeno slovensko povprečje za tla in se pojavljajo v najnižjih in naseljenih predelih, so najverjetneje povezane s kmetovanjem (gnojenje).

Vsebnosti Mn v analiziranih talnih vzorcih so zelo nizke; na obravnavano območje očitno ne segajo vplivi rudarjenja z Mn orudenih spodnjejurskih plasti na Begunjščici.

8.2. Sedimenti

Za primerjave vsebnosti prvin v rečnih oziroma potočnih sedimentih z vrednostmi ozadja običajno uporabljamo clarke muljevca. Vsebnosti analiziranih kemičnih prvin v sedimentih obravnavanega območja so v primerjavi z ocenjenim svetovnim povprečjem za muljevec in tla večinoma nižje. Nekoliko povišane so vrednosti le za Hg ter Ca in Mg. Tudi v primerjavi z ocenjenim povprečjem vsebnosti prvin v tleh in v potočnih ter poplavnih sedimentih Slovenije so vsebnosti povišane samo za Hg, Ca in Mg. Višji vrednosti Ca in Mg sta posledica geološke zgradbe tega območja, ki ga gradijo pretežno karbonatne kamnine.

Povprečna vsebnost Hg, določena v analiziranih vzorcih (0,64 mg/kg), je 7-krat višja od ocenjenega slovenskega povprečja za potočne sedimente, ki znaša 0,09 mg/kg

(Sotlar, 1995). To se sicer zdi veliko, vendar moramo upoštevati, da so povišane vsebnosti Hg na tem območju tudi posledica višjega naravnega ozadja. Vpliv rudarjenja je najbolj opazen v Potočnikovem grabnu in na območju pod izlivom Potočnikovega grabna v Mošenik, z oddaljenostjo od sotočja pa vpliv hitro upade. V štirih odvzetih vzorcih je presežena mejna imisijska vrednost za Hg v tleh (0,8 mg/kg), opozorilna vrednost, ki znaša 2 mg/kg, pa ni presežena v nobenem vzorcu (Ur. l. RS 68/96; tabela 6.1).

Obnašanje težkih kovin v površinskih vodah je določeno s transportom, razpršitvijo in sedimentacijo trdnih delcev v vodi. Kemični procesi so odvisni od koncentracije suspendirane snovi in odloženih sedimentov. Transport materiala pa je odvisen od hidroloških in geomorfoloških faktorjev, ki vplivajo na erozijo sedimentov iz dna ali nasipa, na vertikalni transport delcev v vodnem telesu, na horizontalni transport s tokom in na količino sedimenta, ki se usede na dno. Onesnažila so prisotna predvsem v glineno-meljasti frakciji (Förstner & Wittmann, 1979). Relativno nizke vsebnosti Hg v vzorcih potočnih sedimentov lahko verjetno pripišemo hudourniški naravi potoka, ki hitro spira material iz višjih predelov, kjer se nahajajo orudene kamnine, in iz območja deponije rudniških odpadkov. V vzorčnem materialu je zato malo glineno-meljaste frakcije, ki je glavni nosilec težkih kovin, saj jo voda hitro odnaša v nižje predele.

Vpliv svinčevo-cinkovega rudišča Korošica v vzorcih potočnih sedimentov na območju Podljubelja ni opazen, saj sta povprečni vsebnosti, določeni v analiziranih vzorcih, tako za Pb (14,5 mg/kg) kot za Zn (37 mg/kg) nižji od ocenjenega slovenskega povprečja za potočne sedimente (tabela 8.1). Višji sta ti vrednosti le v primerjavi z ocenjenim svetovnim povprečjem vsebnosti teh prvin v apnencu. Najvišji vsebnosti Pb in Zn sta bili sicer določeni v vzorcih iz potokov (potok Geben, Črni Gozd), ki nosijo material iz območja severovzhodno od obravnavanega ozemlja, vendar je po našem mnenju malo verjetno, da bi bila to posledica orudenja ali izkoriščanja rudišča v dolini Koroščice, saj imajo ti potoki kratke vodotoke in spirajo le material iz bližnjih pobočij.

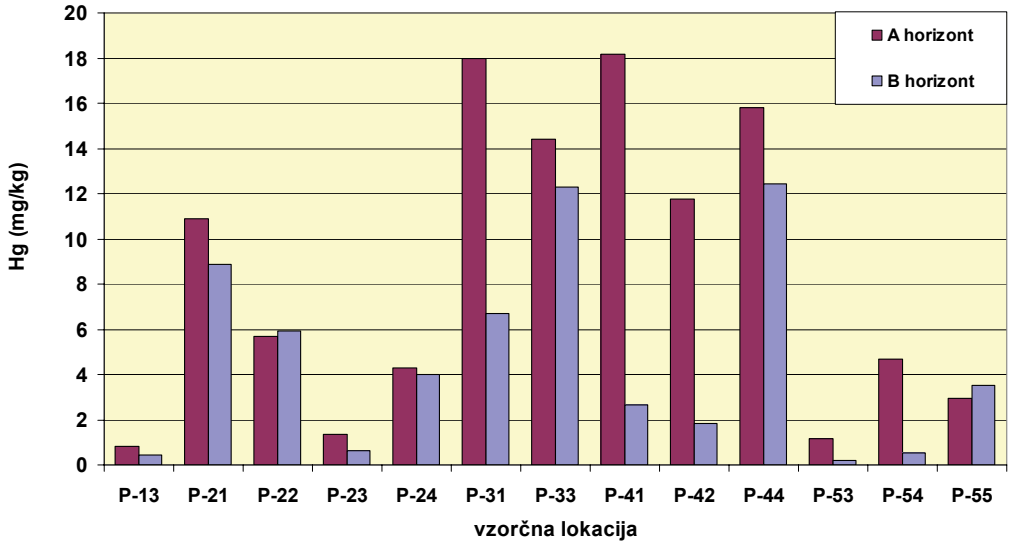
8.3. Primerjava vsebnosti živega srebra v A in B talnih horizontih

Povprečna vsebnost Hg v talnih vzorcih je v zgornjem talnem horizontu 2,6-krat, maksimalna pa 3,4-krat višja kot v spodnjem talnem horizontu. Le v sedmih vzorcih je bila izmerjena koncentracija Hg višja v B talnem horizontu (vzorci P-14, P-22, P-34, P-36, P-45, P-46 in P-55). V vzorcih P-36, P-45 in P-46, ki se nahajajo na levem bregu potoka Mošenik, gre za zelo nizke koncentracije (<1 mg/kg). Tudi v vzorcih P-22 in P-55 ne gre za bistveno povišane vsebnosti Hg, razlike med spodnjim in zgornjim horizontom pa so zelo majhne.

V večini obravnavanih vzorcev je torej vsebnost Hg višja v zgornjem talnem horizontu v primerjavi s spodnjim (slika 8.1). To pomeni, da so povišane vsebnosti Hg v tleh na obravnavanem ozemlju predvsem posledica antropogenega vpliva zaradi rudarjenja in topilništva. Niti na eni vzorčni lokaciji izmerjene koncentracije Hg ne kažejo močnega geogenega vpliva. Tudi v primerih, kjer je več živega srebra v spodnjem talnem horizontu kot v zgornjem, gre večinoma za tla, razvita na nasutem materialu, in je takšno stanje prav tako posledica antropogenega vpliva.

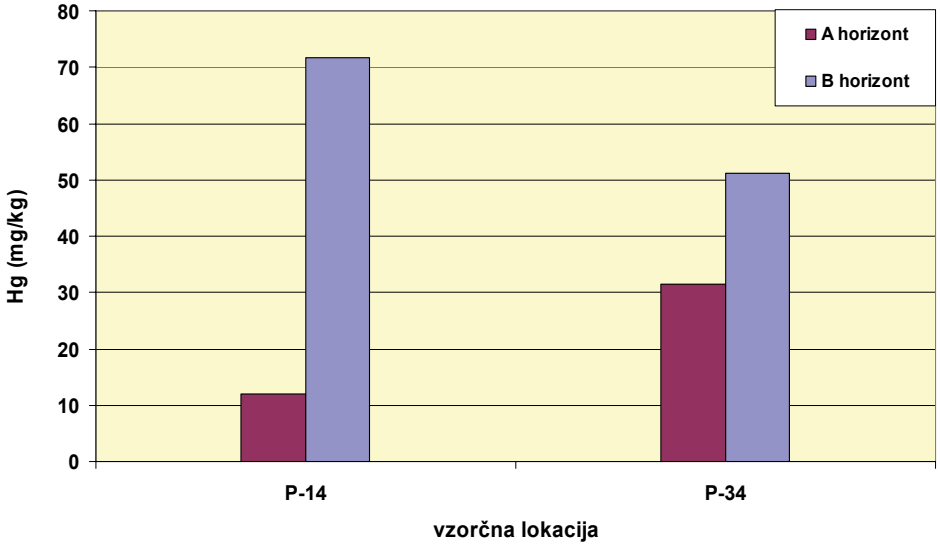
Najvišja izmerjena koncentracija Hg v B talnem horizontu, ki je bila določena na lokaciji P-14 (71,7 mg/kg), je kar 6-krat višja kot koncentracija Hg v A talnem horizontu istega vzorca. V vzorcu P-34 je vsebnost Hg precej povišana v obeh talnih horizontih. V spodnjem (51,2 mg/kg) je koncentracija 1,6-krat višja kot v zgornjem horizontu tal (31,5 mg/kg). Obe vzorčni lokaciji se nahajata ob cesti, na območju nasutem z rudniškimi odpadki. Tla so se torej razvila na nasutem materialu s povišano vsebnostjo živega srebra, niso pa bila pod vplivom dimnih plinov iz topilnice. Višje vsebnosti Hg v spodnjem talnem horizontu teh vzorcev so torej prav tako posledica antropogenega in ne geogenega (naravnega) vpliva (slika 8.2).

V vzorcih na levem bregu Mošenika, kjer so izmerjene koncentracije Hg relativno nizke tako v zgornjem kot v spodnjem talnem horizontu, so tudi razlike med vsebnostjo Hg v omenjenih horizontih zanemarljive in se gibljejo v okviru analitske napake (slika 8.3). Izjema je vzorec P-15 na območju ob cesti, v katerem je vsebnost Hg nekoliko povišana v vrhnjem talnem horizontu.



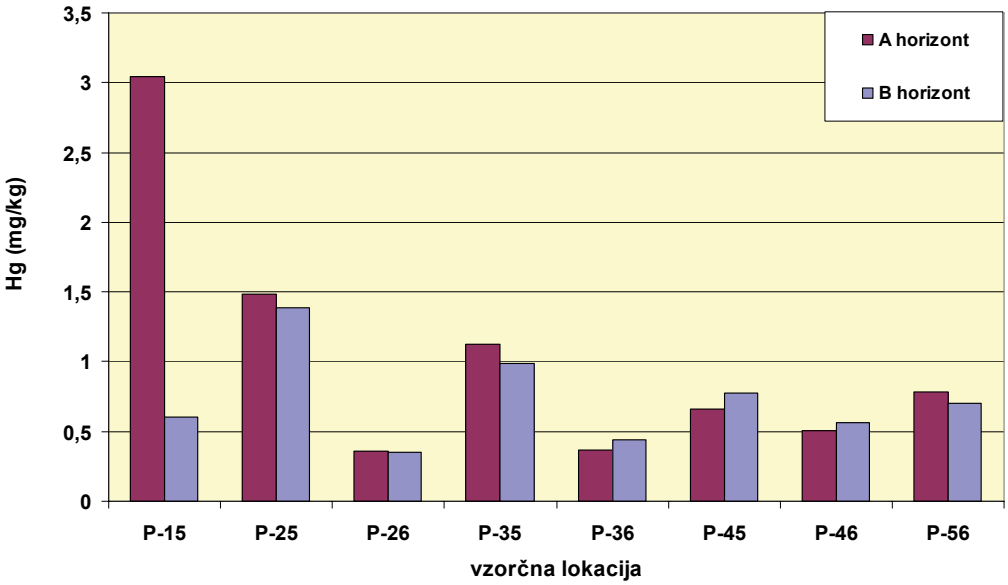
Slika 8.1: Vsebnosti Hg v talnih vzorcih na desnem bregu Mošenika

Fig. 8.1: Mercury contents in soil samples on the right bank of Mošenik



Slika 8.2: Vsebnosti Hg v talnih vzorcih P-14 in P-34

Fig. 8.2: Mercury contents in soil samples P-14 and P-34



Slika 8.3: Vsebnosti Hg v talnih vzorcih na levem bregu Mošenika

Fig. 8.3: Mercury contents in soil samples on the left bank of Mošenik

8.4. Primerjava vsebnosti živega srebra v tleh in sedimentih

Mediana Hg, določena v potočnih sedimentih obravnavanega območja, je več kot 2-krat nižja od mediane Hg, določene za spodnji talni horizont, in skoraj 6-krat nižja od mediane, določene za zgornji talni horizont. Povprečna vsebnost Hg v zgornjem talnem horizontu analiziranih vzorcev je 56-krat višja od ocenjenega slovenskega povprečja za tla, v vzorcih potočnih sedimentov pa je ta vrednost le 7-krat višja od ocenjenega slovenskega povprečja za potočne sedimente. Upoštevati moramo, da se območji vzorčenja ne prekrivata, saj smo sedimente vzorčili po celotni dolini, medtem ko smo talne vzorce pobrali samo v neposredni okolici samega rudišča. Mediana Hg v potočnih sedimentih torej odraža vpliv rudarjenja in orudenja na širšo okolico rudišča, mediana Hg v tleh pa njun vpliv na ožje območje rudišča.

Poleg tega so relativno nizke vsebnosti Hg v vzorcih potočnih sedimentov posledica hudourniške narave potoka, močno povišane vsebnosti predvsem v vzorcih zgornjega talnega horizonta pa so tudi posledica visokega deleža organske snovi v tleh na območju topilnice.

Tabela 8.2: Povprečne, maksimalne in minimalne vsebnosti Hg v tleh in potočnih sedimentih v mg/kg

Table 8.2: Average, maximum and minimum Hg contents in soils and stream sediments (mg/kg)

	Tla (vsi vzorci)/ Soil (all samples)	*A horizont/ A horizon*	*B horizont/ B horizon*	*Potočni sediment/ Stream sediment*
Št. vzorcev	53	26	23	11
Min Hg	0,174	0,35	0,17	0,065
Max Hg	718,5	244,1	71,7	1,36
Me Hg	3,041	3,67	1,39	0,64

8.5. Primerjava z dosedanjimi raziskavami o vplivih rudnika v Podljubelju na okolje

Primerjava rezultatov, dobljenih v naši raziskavi, z rezultati raziskave, ki so jo opravili Kosta in sodelavci (1972), Stegnar (1973) ter Stegnar in sodelavci (1973) (poglavje 2.6), je pokazala, da so vsebnosti Hg, določene v tleh na ožjem in širšem območju rudnika, primerljive. Vsebnosti Hg, določene v sedimentih na območju Podljubelja, so po raziskavi Koste in sodelavcev (1974) nekoliko nižje, kot smo jih določili v naši raziskavi. Kosta in sodelavci (1974) so na območju Podljubelja vzorčili tudi postrvi iz potoka Mošenik in Črni potok. Povprečne vsebnosti Hg, ki so jih določili v mišicah postrvi, so bile v postrvih iz potoka Mošenik, ki teče čez mineralizirano območje, približno 3-krat višje kot v postrvih iz potoka Črni potok.

Po rezultatih raziskave, ki jo je opravil Gnamuš (2002), so bile najvišje vrednosti Hg v tleh določene na območju nekdanje topilnice in ob Antonovem rovu (poglavje 2.6, tabela 2.1), kar se sklada z našimi rezultati. Najvišja izmerjena koncentracija Hg znaša po njegovi raziskavi 571 mg/kg in je bila določena v spodnjem talnem horizontu (15–30 cm) na območju nekdanje topilnice. V zgornjem horizontu (0–15 cm) pa je bila maksimalna določena vsebnost Hg le nekoliko nižja (550 mg/kg). Vsebnost Hg, ki smo jo na tem območju določili mi v zgornjem talnem horizontu do globine 5 cm, je istega reda velikosti (719 mg/kg). Zgornji talni sloj je tukaj močno humozen in vsebuje veliko organske snovi, ki se tukaj akumulira zaradi uravnanega reliefa in vpliva na zadrževanje živega srebra v vrhnjih plasteh tal. Močno povišane vsebnosti Hg je Gnamuš določil tudi na območju ob Antonovem rovu, predvsem v spodnjem talnem horizontu (8–20 cm). Najvišja določena

vsebnost, ki znaša po njegovi raziskavi 557 mg/kg, je skoraj 8-krat višja od maksimalne določene vsebnosti živega srebra v spodnjem talnem horizontu naših vzorcev, ki je bila tudi določena na drugi lokaciji. Tako močno povišane vsebnosti Hg, ki jih je na tem mestu določil Gnamuš, so po njegovem mnenju posledica same vzorčne lokacije, ki se nahaja neposredno ob izhodu iz Antonovega rova, zaradi česar so talni vzorci vsebovali delce skeleta s cinabaritnimi impregnacijami, ki so bistveno prispevali k višjim rezultatom analiz Hg v tleh (Gnamuš, 2002). Vsebnosti Hg, ki jih je določil Gnamuš v vzorcih iz deponije žgalniških ostankov ter v talnih vzorcih širšega območja rudniško-topilniškega kompleksa, so primerljive z rezultati analiz naših talnih vzorcev.

Gnamuš (2002) je na območju Podljubelja raziskal tudi koncentracije Hg v mešanih rastlinskih vzorcih prehrane srnjadi in v možganih, endokrinih žlezah, mišicah in dlakah ter notranjih organih srnjadi. Na ožjem območju opuščene topilnice vsebujejo rastlinski vzorci zelo visoke vsebnosti Hg, medtem ko so koncentracije Hg, določene v tkivih in organih srnjadi, zelo nizke.

Visoke koncentracije Hg v tleh na območju Podljubelja zaradi redke poseljenosti in pretežno gozdne rabe tal ne predstavljajo velike nevarnosti. Takšna tla zaradi škodljivih vplivov na človeka in okolje namreč niso primerna za pridelavo rastlin in filtriranje vode. Na koncentracijo Hg v okolju pomembno vpliva izhlapevanje Hg iz orudenih izdankov, deponij žgalniških ostankov in iz onesnaženih tal ter vegetacije (Gnamuš, 2002). Če pogledamo prostorsko porazdelitev Hg v tleh na območju Podljubelja (slika 7.10), lahko vidimo, da so vplivi rudarjenja močno prostorsko omejeni. Močneje obremenjena so le tla na območju Potočnikovega grabna, z oddaljenostjo od nekdanjih rudniških in topilniških obratov pa vsebnosti Hg v tleh hitro upadejo. Nekoliko bolj so tla obremenjena še v ozkem pasu ob cesti, kar je posledica uporabe rudniških ostankov pri gradnji ceste, in na jugovzhodnih pobočjih Begunjščice ter jugozahodno od obravnavanega ozemlja, kar je najverjetneje posledica naravnih danosti. Privzem Hg je zato lahko problematičen le za talne živali in manjše sesalce, stalno naseljene v bližini nekdanje topilnice in rudniškega kompleksa (Gnamuš, 2002).

8.6. Primerjava z onesnaženim območjem v okolici idrijskega rudnika živega srebra

Za lažjo opredelitev obremenjenosti okolja z živim srebrom na območju Podljubelja je smiselna primerjava z območjem v okolici rudnika v Idriji.

Rudnik živega srebra v Idriji leži v ozki dolini med idrijskim hribovjem in se razprostira med reko Idrijco in njenim pritokom Nikovo. Glede na celotno proizvodnjo živega srebra prekaša Idrijo samo rudnik v španskem Almadenu (Ferrara, 1999). Izkoriščanje živosrebrove rude v Idriji je trajalo od leta 1490 (1492) do 1995. V petstoletnem obdobju so izkopali malo več kot 12 milijonov ton rude (Mlakar, 1974), ki je vsebovala nekaj manj kot 145.000 t živega srebra, iz rude pa so pridobili približno 107.500 t živega srebra. Razlika, to je približno 37.500 t, se je izgubila pri predelavi (Cigale, 1997; Dizdarević, 2001). Te količine so prešle v različne dele okolja, ki bo zaradi obstojnosti živega srebra še dolgo močno obremenjeno. Po več kot petsto letih delovanja je danes idrijski rudnik zaradi izčrpanosti, nizke cene živega srebra na svetovnem tržišču ter okoljevarstvenih razlogov v zadnji fazi postopnega zapiranja.

Zaradi naravno povečane vsebnosti živega srebra v nekaterih kamninah ter zaradi rudniške in predelovalne dejavnosti je širša okolica Idrije onesnažena s to kovino. Samo iz dimnika topilnice je pred letom 1977, ko sta rudnik in topilnica delovala še v polni meri, po oceni Koste in sodelavcev (1974) uhajalo v atmosfero okrog 20 kg živega srebra na dan, ali po oceni Kavčičeve (1974) 30 kg živega srebra na dan. Rezultati sistematičnih raziskav vsebnosti in prostorske porazdelitve živega srebra v zadnjem desetletju (Gosar & Šajn, 2001; Gosar et al., 2006) dokazujejo zelo visoke vsebnosti živega srebra v tleh na ožjem, najbolj obremenjenem območju Idrije in Sp. Idrije (Območje 1; 8,8 km^2; mediana 129 mg/kg Hg), na srednje obremenjenem območju so vsebnosti nekoliko nižje (Območje 2; 51,3 km^2; mediana 17 mg/kg Hg) in na najbolj oddaljenem območju še nižje, toda glede na svetovno povprečje še vedno močno povečane (Območje 3; 108,7 km^2; mediana 6,1 mg/kg Hg). Analiza vezave živega srebra v cinabaritu ali na komponente osnove kaže, da je v bližini Idrije, to je na Območju 1, povprečno polovica živega srebra vezanega v cinabaritu, z oddaljenostjo od Idrije pa se delež v cinabaritu vezanega živega srebra zmanjšuje. V najbolj oddaljenem Območju 3 je povprečno 20 % živega srebra vezanega v cinabaritu (Gosar et al., 2006).

Na območju Idrije vsebujejo tudi rečni sedimenti močno povišane vsebnosti Hg. V obdobju med 1868 in 1977 so večino žgalniških ostankov vsipavali neposredno v Idrijco

(Čar, 1998). Ta material se je ob poplavah prenašal nizvodno in kasneje odložil na poplavnih ravnicah reke Idrijce in Soče (Gosar et al., 1997; Biester et al., 2000; Žibret & Gosar, 2006), ali pa je končal v Tržaškem zalivu (Horvat et al., 1999; Biester et al. 2000; Covelli et al., 2001; Horvat et al., 2003). Po obnovitvi proizvodnje leta 1983 zaradi ekoloških razlogov ni bilo več dovoljeno vsipavati žgalniških ostankov v strugo Idrijce. Sedimenti Idrijce vsebujejo v območju med Idrijo in Spodnjo Idrijo povprečno 735 mg/kg Hg (Gosar, 2003). Nižje vsebujejo sedimenti Idrijce nekoliko manj Hg (povprečno 218 mg/kg), v sedimentih reke Soče pa so vsebnosti Hg povprečno 67 mg/kg (Gosar, 2003).

Količina Hg, pridobljenega v rudniku Sv. Ana - Podljubelj, je v primerjavi s proizvodnjo idrijskega rudnika izjemno majhna (tabela 8.3). Vsebnosti Hg v analiziranih talnih vzorcih pa so kljub majhni proizvodnji in nizki vsebnosti Hg v rudi na območju Podljubelja močno povišane in so primerljive s tistimi na območju Idrije. Predvsem so zanimive vsebnosti Hg, določene v tleh na območju topilnice v Podljubelju (718 mg/kg). Poudariti je potrebno, da je na območju Podljubelja okolje obremenjeno z živim srebrom na zelo majhni površini (le del obravnavanega območja velikosti 0,3 km^2), ki je v primerjavi z onesnaženim območjem v okolici Idrije, kjer je kritična vrednost za Hg v tleh presežena na okoli 21 km^2 (Gosar & Šajn, 2001), neznatne velikosti. Vsebnosti Hg, ki smo jih določili v potočnih sedimentih na območju Podljubelja (najvišja vrednost 1,36 mg/kg), so v primerjavi z vsebnostmi Hg v sedimentih Idrijce in Soče zanemarljive.

Razlika med idrijskim in podljubeljskim območjem je v tem, da ima obremenjenost okolja z živim srebrom na območju Idrije mnogo večje razsežnosti in zato tudi predstavlja večjo nevarnost za organizme, poleg tega pa so povišane vsebnosti Hg na območju Idrije v veliki meri tudi posledica naravnega ozadja, ki na območju Podljubelja niso tako izrazite, saj je bilo tam rudno telo zelo majhno, vsebnost Hg v rudi pa zelo nizka. Tudi atmosferske emisije, ki so glavni vzrok obremenjenosti okolja z živim srebrom v Idriji, so imele na območju Podljubelja neprimerno manjši pomen, saj je tam delovala topilnica le dobrih 50 let, pred njeno izgraditvijo pa so vso izkopano rudo vozili v Idrijo in jo žgali tam. Največje pa so razlike v vsebnosti Hg v sedimentih.

Tabela 8.3: Primerjava območij Idrije in Podljubelja glede izkopane rude, pridobljenega Hg in vsebnosti Hg v tleh

Table 8.3: Comparison between Idrija and Podljubelj (quantity of Hg produced and Hg content in soil)

	Izkopana ruda (t)	*Pridobljeni Hg (t)*	*Vsebnost Hg v tleh*			
			št. vzorcev	površina (km^2)	globina (cm)	vsebnost Hg (mg/kg)
Idrija	12.760.700*	107.500 *	32	8,8	0–15	129 (20–1055)**
Podljubelj	110.000	360	26 23	0,3	0–5 20–30	3,7 (0,35–244) 1,4 (0,17–72)

- *podatki povzeti po Mlakar, 1974 in Cigale, 1997
- **podatki povzeti po Gosar et al., 2006

9. SKLEPI

Da bi opredelili možne vplive nekdanjega rudarjenja in topilništva na okolje in ugotovili prostorsko porazdelitev analiziranih kemičnih prvin v tleh, smo na območju opuščenega rudnika živega srebra Sv. Ana - Podljubelj vzorčili tla (26 vzorcev zgornjega in 23 vzorcev spodnjega talnega horizonta) in potočne sedimente (11 vzorcev).

Izračunani količniki obogatitve v zgornjem talnem horizontu nakazujejo možen antropogeni vpliv za sledeče prvine: Hg, Cd, Pb, Ca in P. Količniki obogatitve, izračunani glede na ocenjeno slovensko povprečje kemičnih prvin v tleh, pa z izjemo Hg ne kažejo bistvenega povišanja nobene od analiziranih kemičnih prvin v tleh obravnavanega območja.

Koncentracije Hg v tleh na območju nekdanjega rudnika Sv. Ana - Podljubelj so na ozemlju, velikem 9 ha, močno povišane. Najvišje vsebnosti živega srebra smo določili na samem območju nekdanje topilnice in na odvalu žgalniških ostankov ter v tleh v neposredni okolici nekdanjega rudniško-topilniškega obrata. Vrednosti Hg v tleh na tem območju so primerljive s tistimi na onesnaženih območjih v Idriji, vendar z oddaljenostjo od rudniško-topilniškega obrata hitro upadejo. Vsebnosti Hg so v povprečju višje v zgornjem talnem horizontu. Povprečna vsebnost Hg v zgornjem talnem horizontu presega ocenjeno slovensko povprečje za tla za več kot 56-krat, v spodnjem talnem horizontu pa za več kot 21-krat. Najvišja izmerjena vsebnost v tleh, ki je bila določena na območju nekdanje topilnice in znaša 719 mg/kg, presega kritično koncentracijsko vrednost 10 mg/kg za več kot 70-krat.

Tla so nekoliko obremenjena s Hg tudi ob cesti Tržič–Ljubelj, ki poteka vzdolž doline, kar je posledica uporabe odpadnega materiala iz rudnika in topilnice pri gradnji cest.

Prostorska porazdelitev Hg v tleh kaže povišane vrednosti tudi v smeri zahodno in jugozahodno od Potočnikovega grabna, ki se širijo še izven obravnavanega ozemlja. Z dodatnimi vzorci tal bi lahko omejili anomalijo povišanih vsebnosti in ugotovili dejansko avreolo razširjanja Hg v tleh. Zanimiva bi bila tudi analiza zvrsti živega srebra ter raziskava vsebnosti metilne oblike Hg, ki je zaradi kopičenja v prehranjevalnih verigah človeku najbolj nevarna oblika Hg na kontaminiranih območjih.

Raziskava prostorske porazdelitve posameznih prvin v tleh obravnavanega območja, je pokazala dva značilna vzorca porazdelitve, ki jima sledi 21 obravnavanih prvin. Prva skupina kemičnih prvin združuje Zr, Th, Hf, K, Ce, La, Na, Rb, W, Ta, Nb, Al in Ba. Vsebnosti teh prvin v zgornjem talnem horizontu nihajo na ravni slovenskih povprečij, v spodnjem talnem horizontu pa so vrednosti slovenskega povprečja presežene. Porazdelitev navedenih prvin kaže najvišje vrednosti v nižinskih delih obravnavanega območja. Druga skupina kemičnih prvin združuje Sc, Cr, Ni, Co, Fe, Li, Ti in V. Vsebnosti navedenih prvin so tako v zgornjem kot v spodnjem talnem horizontu nižje od ocenjenega slovenskega povprečja za tla. Najvišje vrednosti teh prvin na območju rudišča so na hribovitih delih na obrobjih obravnavanega ozemlja.

Vzorci potočnih sedimentov kažejo, v primerjavi z ocenjenim slovenskim povprečjem za potočni in poplavni sediment ter svetovnim povprečjem za muljevec in tla, povišane vsebnosti le za Hg, Ca in Mg. Visoke vsebnosti Ca in Mg lahko pripišemo karbonatnim kamninam, ki gradijo pretežni del obravnavanega ozemlja.

V sedimentih obravnavanega ozemlja se vpliv rudarjenja odraža v povišanih vsebnostih Hg, ki upadajo z oddaljenostjo od Potočnikovega grabna. Povprečna vsebnost Hg, določena v analiziranih vzorcih, je 7-krat višja od ocenjenega slovenskega povprečja za potočne sedimente. Povišane vsebnosti so posledica geogenega vpliva (naravno ozadje) in antropogene dejavnosti (rudarjenje), zaradi hudourniške narave potoka pa bistvenega povišanja koncentracij Hg v sedimentih raziskanega območja ne zaznamo. Precej nižje koncentracije Hg v sedimentih v primerjavi s tlemi lahko pripišemo hudourniški naravi potoka in posledično hitremu spiranju najdrobnejše frakcije sedimenta, kjer se težke kovine navadno kopičijo.

Vpliv svinčevo-cinkovega rudišča Korošica na obravnavanem ozemlju ni opazen.

Povišane vsebnosti Hg na območju rudišča so torej naravnega (geogenega) in antropogenega izvora. Ker so bila rudna telesa zelo majhnih razsežnosti in so bila večinoma izkopana v dolgoletnem izkoriščanju rudnika, so izdanki orudene kamnine redki in lahko večino povišanih koncentracij Hg tako v zgornjem kot v spodnjem talnem horizontu pripišemo antropogeni dejavnosti.

Zaključimo lahko, da je vpliv nekdanjega rudarjenja na okolje na območju opuščenega rudnika v Podljubelju prostorsko močno omejen, saj je kritična vrednost za Hg v tleh presežena le na območju, velikem 9 ha. Vsebnost Hg v tleh niha v odvisnosti od bližine virov kontaminacije, kemizma tal, matične geološke podlage, morfologije terena in

raznih antropogenih dejavnikov. Zelo visoke vsebnosti Hg v tleh v neposredni okolici opuščene topilnice so posledica nekdanjih atmosferskih emisij ter izgub v okolju in se vzdržujejo zaradi visokega deleža organske snovi v tleh na tem območju. Sicer predstavljata glavni vir živega srebra na obravnavanem ozemlju rudniška jalovina in žgalniški ostanki. Širše območje rudišča je redko poseljeno in večinoma poraščeno z gozdom, zato visoke vsebnosti Hg niso zelo problematične.

10. EXTENDED SUMMARY

10.1. Introduction

The objective of the research project, concerning the abandoned mine and smelter in Podljubelj was to establish the contents and spatial distributions of chemical elements in soil and sediments in order to distinguish between anthropogenic (man-made) and geogenic (natural) element sources. The special attention of the research was focused on the extension of mercury pollution, which is a consequence of past mining and smelting activities.

The St. Ana - Podljubelj mercury mine is situated in the NW part of Slovenia, in a narrow alpine valley near the border between Slovenia and Austria. Geographically, the area belongs to the Southern Alps (Karavanke) and has an agitated morphology. The ore deposit is located between 700 and 800 m above sea level in a narrow glacial valley (Fig. 2.1). The basic climatic characteristics of the area are cold winters and fresh summers. The annual average temperature is 8°C, with the averages of -2.5°C for January and 18°C for July. The highest rainfall occurs in October and in July; the lowest rainfall is in January (Šipec, 1990). The prevailing soil types in the research area are rendzinas and chromic cambisols. In the close vicinity of the mine entrances and of smelter, thin skeleton soils are developed on top of mine and smelter dumps. The area is overgrown mostly with coniferous forest (Picea abies), and there are pastures in the valleys.

The ore deposit is of hydrothermal vein type, developed as a consequence of Ladinian (T_2^2) volcanism (Drovenik et al., 1980). The ore appears in Anisian (T_2^1) limestone, mostly as cinnabar in the form of small veins (Dimkovski, 1972). The mine was first exploited as early as in 1557, and was finally abandoned in 1902. Because of small ore-bodies and low concentrations of Hg in ore (0,38 % to 0,40 %, Dimkovski, 1972), the mine hardly covered the operation expenses. The entire operating period yielded about 110.000 tons of ore, from which 360 tons of Hg was produced. A smelter located close to the mine had been in operation since 1855. The waste material from the mine and the smelter was dumped in close vicinity of the mine. Total quantity of the waste has been estimated to 170.000 tons (Mohorič, 1957). Most of the material was used for the construction of the Ljubljana–Celovec (Klagenfurt in German) road which runs through the valley.

The sources of Hg in the researched area are natural (geogenic) – ore-bearing limestone and anthropogenic – dumps of waste material from the mine and smelter, atmospheric emissions and technological losses, and the use of waste material in the road construction and elsewhere. We can therefore expect elevated concentrations of Hg in the environment in vicinity of the abandoned mine and smelter plants.

In the Podljubelj area at the end of seventies of the past century several environmental studies were performed by the Nuclear chemistry department of the J. Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia. Investigations on mercury distribution, uptake and assimilation in the environment by vegetation, animals and humans in Idrija and Podljubelj with respect to background were done by Kosta and coworkers (1972, 1974), Stegnar (1973) and Stegnar with coworkers (1973). The average Hg contents determined in soil (0–15 cm) in the narrow area of the mine was 655 mg/kg (Kosta et al., 1972), and in the wider area of mine in depths 0–5 cm between 3.11 and 10.1 mg/kg (Stegnar, 1973), and in depth 0–15 cm between 7.1 and 35.1 mg/kg (Stegnar et al., 1973). In stream sediments of the Podljubelj area the Hg contents of 0.15 and 0.16 mg/kg were found (Kosta et al., 1974). The wider surroundings of the deposit were investigated in addition by Gnamuš (2002), who recorded in a study of ten years duration (1990–1999) the migrations and uptake of Hg in food chains. He analyzed from Idrija, Podljubelj and control localities samples of inorganic environment (soil, air) and of biota (vegetation, herbivorous species – deer and chamois goats, carnivorous species – lynxes and wolves). The Hg contents in soil recorded in the Podljubelj area were at the former smelter 469 mg/kg (404–550 mg/kg) (0–15 cm) and 522 mg/kg (438–571 mg/kg) (15–30 cm), and on dump of barren material and roasting remains 18.0 mg/kg (12.5–27.0 mg/kg) (0–5 cm), respectively 48.2 mg/kg (41.2–59.0 mg/kg) (5–20 cm). Farther away of the abandoned mining-smelting operation the Hg levels in soil amounted to 16.3 mg/kg (0–10 cm) and 14.1 mg/kg (10–20 cm) (Gnamuš, 2002).

10.2. Environmental impacts of metal mining

Mining is a process that begins with exploration for and discovery of mineral deposits and continues through ore extraction and processing to closure and remediation of exploitation sites. Environmental problems such as elevated metal concentrations in soil/sediments, dispersion of toxic metals in soil and water and ecological damage are observed in the surroundings of active and abandoned mining and smelting locations.

Depending on the efficiency of the recycling of metals, the metals initially released by mining activities end up after a number of years in the various parts of the surface layer of the earth. When they have been released through the atmosphere or into waterways, they end up as diffuse pollutants in soils and sediments. Some of the metals are discarded with wastes and end up in waste disposal sites. The fate of the metals from orebodies deep in the earth's crust to their final resting place on the surface of the earth is shown in Fig. 5.2 (Salomons, 1995).

Mining and beneficiation processes generate four categories of large-volume waste (Dudka & Adriano, 1997):

- mine waste (overburden, barren rocks),
- tailings,
- dump heap leach,
- mine water.

Many of the metals in ore deposits have low concentrations, so that their extraction produces great amounts of waste rock. Globally, mining produces annually thousands of millions of tons of waste rock (Siegel, 2002). Surface mining generates more waste than underground mining. Tailings are produced from ore beneficiation. Dump leaching, heap leaching and in situ leaching are the processes used to extract metals from low-grade ore. Dump leach piles often cover hundreds of hectares, which become waste after leaching.

Mining itself affects relatively small areas. It is the tailings and waste rock deposits close to the mining area which are the source of the metals. When these deposits contain sulphides (pyrite) and there is access to oxygen, acid main drainage (AMD) results. Depending on the nature of the waste rock and tailings deposits, this AMD will contain elevated contents of metals. When these leachates reach rivers, a wider dispersion of the metals both in solution and particulate form is possible. Erosion of waste rock deposits or the direct discharge of tailings in rivers results in the introduction of metals in particulate form into aquatic ecosystems. Smelting of ore concentrates and manufacturing are the next steps in the release of metals to the environment (Salomons, 1995). Smelting and refining processes produce gaseous and particulate matter emissions, waste waters and solid wastes. These are emitted into ambient air, discharged into water systems, or disposed on land (Dudka & Adriano, 1997; Fig. 5.3).

Although mines are classified on the basis of their predominant product, they may produce large quantities of other metals as by-products. As a result, metal ore processing

usually leads to the multi-elemental contamination of the environment (Dudka & Adriano, 1997).

10.3. Materials and methods

The soil sampling was conducted in the years 2003 and 2004. There were 26 samples (0–5 cm) and 23 samples (20–30 cm) of soil collected within a research grid of 100 x 100 m in the narrow area of the mine and smelter (88 ha). Four additional samples of soil were taken in the area of abandoned ore smelter and waste material dump. Further 31 soil samples (0–5 cm) were also collected in six traverses in the wider area of the mine (Fig. 6.4). One soil sample represents a composite material sampled in five sub-sampling points. The weight of a total sample was about 1 kilogram. The soil samples were air-dried and gently crushed in a ceramic mortar and passed through a sieve with 2 mm openings. Fraction smaller than 2 mm was pulverized before chemical analysis.

Eleven samples of stream sediments in a wider area of the mine were also collected in 2003. Seven samples were taken from the Mošenik creek which flows in the valley in the direction N–S, and the remaining 4 samples from Mošenik's tributaries (Fig. 6.5). Each sample consisted of 5 sub-samples. In sediment samples different fractions were separated by dry sieving. The fraction smaller than 0.125 mm was analyzed.

The samples were analyzed in the ACME laboratories in Vancouver, Canada. Analysis for 41 chemical elements (Ag, Al, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, Hg, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Ta, Th, Ti, S, Sb, Sc, Sn, Sr, U, V, W, Y, Zn, Zr) was performed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after the (total) four-acid digestion (mixture of $HClO_4$, HNO_3, HCl and HF at 200^0C). Hg was determined by cold vapor atomic absorption spectrometry (CV-AAS) after aqua regia digestion (mixture HCl, HNO_3 and water at 95^0C). Quality assurance was carried out by shipment of samples, duplicates and geological standards GXR-2, GXR-5 in GXR-6 (Epstein, 1990) to the laboratory in a random succession to distribute evenly any errors due to laboratory performance. Objectivity was assured through the use of neutral laboratory numbers. The sensitivity in the sense of the lower limit of detection was adequate for 37 out of 42 determined chemical elements. The elements Ag, Au, Be, S and Sn, however, were removed from further statistical analysis, since their contents in the majority of analyzed samples were below the lower detection limit of the analytical method.

The reliability of analytical procedures was considered adequate for using the determined elemental contents in further statistical analyses.

The results of the research project are in form of maps of spatial distribution of particular elements in topsoil. The universal kriging with linear variogram interpolation method (Davis, 1986) was applied to construct the maps of spatial distribution of particular elements in soil. For interpolation we considered 41 soil samples (0–5 cm) from the narrow area of the former mine and smelter (26 topsoil samples from the grid, 3 samples from the area of abandoned ore smelter and waste material and 12 samples from cross-sections; Fig. 6.4). For class limits the percentile values of distribution of the interpolated values were chosen. Seven classes of the following percentile values were selected: 0–10, 10–25, 25–40, 40–60, 60–75, 75–90 and 90–100.

Also Hf-normalized enrichment factors of chemical elements in the upper soil horizon with respect to the lower soil horizon were calculated (KO; Table 7.2, Fig. 7.1), and the soil enrichment factors with respect to Slovenian soil averages (0–5 cm; data after Šajn, 2003) (KO_{slo}; Table 7.2, Figs. 7.2 and 7.3). The enrichment factor permits to classify the chemical elements in sample materials with regard to their origin – natural or man produced (Fergusson & Kim, 1991). For calculation of enrichment factors (KO) the following equations were used:

$$KO = \frac{\dfrac{Element\ content}{Hf\ content}\ \text{topsoil}}{\dfrac{Element\ content}{Hf\ content}\ \text{subsoil}}$$

$$KO_{slo} = \frac{\dfrac{Element\ content}{Hf\ content}\ \text{Podljubelj area}}{\dfrac{Element\ content}{Hf\ content}\ \text{Slovene average}}$$

10.4. Results and discussion

10.4.1. Soil

Statistics for elemental contents in soil appear in Table 7.1.

The Hg average in soil determined from analyzed samples amounts to 3.04 mg/kg with individual contents ranging between 0.17 and 719 mg/kg. In topsoil Hg concentrations vary from minimum 0.35 to maximum 244 mg/kg with the median of 3.67 mg/kg. The subsoil median is 1.39 mg/kg and individual values between 0.174 and 71.7 mg/kg. In topsoil the critical Hg value for soil (10 mg/kg; Table 6.1) is exceeded at ten sites, and in subsoil at four sites. The highest determined value, 719 mg/kg Hg, was found at the area of former smelter where the ore was roasted for about fifty years, and the immediate surroundings were under strong influence of smoke emissions from smelter and of other losses in the process of ore treatment. In addition, the soils at this site are humic to a high degree, which favors additional fixing of Hg in soil. Also in samples from the waste material dump the Hg concentrations are elevated (Fig. 7.4). The source of mercury is here the soil substrate which consists of remains of roasted ore, low grade unroasted ore and barren rocks. The highest Hg contents in soil from the dump (108 mg/kg), is almost 7-times lower than the soil contents at the smelter. In other samples the contents are considerably lower. Soils on heap dump are poorly developed (Skeletal soils) and they contain very low organic matter. In places they are overgrown by scarce tufts of grass, and in places barren, without vegetation. The skeleton consists of fragments of roasted and low-grade unroasted ore. Differences of Hg contents on dump evidently depend upon the type of material sampled (barren rocks, low-grade ore, roasted ore). Low grade unroasted ore and barren rocks most probably contain very low mercury, mostly in the form of cinnabar. Large parts of the material on dump are remains of roasted ore. As the recovery of roasting was low (55 % after Mohorič, 1957), the roasted ore remains still contain appreciable mercury. Considering the primitive roasting technique at time of the smelter operation the prevailing form of Hg in the roasting remains is most probably cinnabar.

The areal distribution of mercury in soil (Fig. 7.10) shows that the mercury halo is limited to the immediate surroundings of the smelter, while away from it the contents rapidly decrease. On an area of about 9 hectars the Hg contents in soil exceed the Slovenian critical value for soil (10 mg/kg; Fig. 7.11). The anomaly of critical values is of small extent and it presents a health hazard only for the community living in the immediate

environs of the abandoned smelter. Soil samples at the western and southwestern borders of the investigated area still contain quite high concentrations, so that the anomaly extends beyond the borders to slopes of Begunjščica and Črnikova glava mountains. To delimit the anomaly, additional samples should be collected.

The lowest Hg contents in topsoil as well as subsoil were determined in samples from the left bank of the Mošenik creek where no mercury mineralization is known, and where also the influence of past mining and smelting is negligible.

In most of collected samples the Hg content is higher in topsoil than in subsoil (Fig. 8.1). This indicates that increased Hg contents in soils are predominantly caused by anthropogenic pollution by mining and smelting. At no sample site the determined Hg concentrations indicate any appreciable geogenic influence. Also at instances where the mercury content is higher in subsoil than in topsoil, the soils are developed on dumped material, and the situation is again anthropogenic.

The average enrichment factor in topsoil with respect to subsoil is the highest for Hg (3.3), follow Cd (3.2), Pb (2.7), Ca (2.4) and P (1.9). These elements were largely anthropogenically introduced. The lowest enrichment factors (1.0 and less) were calculated for the elements K, Sr, Zr, Co, Ta, Nb, Ti, Rb, Ce and Fe (Fig. 7.1; Table 7.2).

The average enrichment factor in studied soils with regard to the established Slovenian soil averages is the highest for Hg, amounting to 19 for topsoil and 13 for subsoil. Enrichment factors of other determined chemical elements do not exceed 3.0. In the topsoil Hg is followed by the elements Mo (2.9), Sr (2.3), Cd (2.07), Ca (1.7), U (1.5), Pb (1.3) and Sb (1.1), and in subsoil by Mo (2.6), Sr (2.1), U (1.3) and Zr (1.1). The enrichment factors for all other determined elements are lower than unity (Table 7.2; Figs. 7.2 and 7.3). These values of enrichment with respect to Slovenian averages do not indicate appreciable anthropogenic influence except for Hg which is highly enriched owing to mining and smelting activities.

Examination of areal distributions reveals distinct distribution patterns also for Ca, Cd and P, as well as for additional 21 elements. Distributions of the latter may be divided in two groups that reflect the natural elemental distributions in dependence of geochemical composition of the local geology. Group 1 comprises the elements Zr, Th, Hf, K, Ce, La, Na, Rb, W, Ta, Nb, Al and Ba, and group 2 Sc, Cr, Ni, Co, Fe, Li, Ti and V.

Combined distribution of group 1 elements exhibits the highest values in the lowest parts of the studied area (Fig. 7.12). The values decrease with altitude above the sea level. The most typical distributions of group 1 elements are the distributions of Zr, Hf in Th. Among all particular distributions of group 1 elements, their distributions are most similar to the combined distribution. The medians of group 1 elements in topsoil are slightly below the Slovenian averages (exceptions are Zr, Hf and W), while in subsoil the Slovenian averages are exceeded for most of the quoted elements. High group 1 element values are associated with the B horizon of brown soils on limestones and dolomites. The combined distribution of group 2 elements is characterized by high values in hilly areas, there where the contents of group 1 elements are the lowest. Their contents increase with altitude above the sea level (Fig. 7.13). The distributions of group 2 elements are best exemplified by distributions of Cr and Ni.

High Ca contents in soils are produced by weathering, and are associated with rendzinas formed on Triassic limestones and dolomites. The average Ca content in topsoil is somewhat higher than in subsoil. The contents are higher than the Slovenian soil average. The highest Ca in soil was found in the Potočnikov graben area where mineralized limestone was quarried and in the inhabited area in the valley, and at the road, which may indicate the influence of building and weathering of construction materials (Fig. 7.14).

The highest Cd values (Fig. 7.15) occur in the east, on slopes of Rjavka, and the lowest ones on right side of the Mošenik creek. Enhanced Cd was most probably produced anthropogenically, which is suggested also by higher enrichment factors in the topsoil (3.2). Cd contents in topsoil exceed the estimated Slovene soil average for more than twice, and in the subsoil for about 1.5 times.

The estimated P average in the studied area is lower than the Slovenian soil average. The phosphorus distribution is peculiar (Fig. 7.16), and the high value of the enrichment factor indicates anthropogenic influence. The maximum P contents that exceed the estimated Slovene average occur in the lowest areas which are also inhabited; they are most probably associated with farming (fertilization).

10.4.2. Sediments

The statistics of elemental contents in stream sediments of the studied territory are listed in Table 7.3.

The estimated average of mercury in stream sediment is 0.64 mg/kg and values vary from minimum 0.065 to maxium 1.36 mg/kg.

The highest Hg value was determined in a sample collected in the Potočnikov graben ravine, where the material from the dump of roasted ore remains is washed to the creek. During operation of the mine a part of the dumped material was discharged most probably directly into the creek. The highest determined Hg value from the Mošenik creek was in the sample collected just downstream of the confluence of Potočnikov graben. Contents of Hg then consistently decrease downstream (Fig 7.17). Mercury distribution in stream sediment samples is illustrated in Figure 7.19, where the column height is proportional to Hg concentration, the number next to column indicating the exact determined Hg concentration in individual samples.

Contents of determined chemical elements in stream sediments of the studied area are generally lower of the estimated world averages for mudstone and soil (Table 8.1). Somewhat enhanced are only the values for Hg, Ca and Mg. Also in comparison with estimates for elemental averages in soil, stream and overbank sediments of Slovenia only the Hg, Ca and Mg estimates are somewhat higher. Enhanced Ca and Mg are caused by geology of the area that consists prevailingly of carbonate rocks.

The average Hg content of the analyzed samples (0.64 mg/kg) is 7 times higher than the estimated Slovenian average for stream sediment, 0.09 mg/kg (Sotlar, 1995). The enhanced Hg contents in stream sediments of the studied area are the consequence of a higher natural background as well as of the anthropogenic influence. Pollution owing to mining is best expressed in the Potočnik graben ravine and below the confluence of Potočnik graben into the Mošenik creek, but farther downstream it rapidly dies off. In the four collected samples the limit immission value for Hg in soil (0.8 mg/kg) is exceeded, but they are all below the warning value of 2 mg/kg (Off. Gaz. RS 68/96; table 6.1). The relatively low Hg contents in stream sediment samples can probably be ascribed to the periodical nature of the creek that rapidly washes away the material from higher areas of outcropping mineralized rocks, and from the dumps of the mining waste. In the sampled material the proportion of the clayey-silty fraction, which is normally the main carrier of heavy metals, is very low.

10.5. Conclusions

The impact of mining and processing of Hg on the environment is spatially limited. The contents of Hg are very high in the close vicinity of the mine and decrease with depth in soil profile and with distance from the source of pollution. High contents of Hg in soil around the abandoned smelter are a consequence of former atmospheric emissions and technological losses. They are sustained by a high proportion of organic matter in soils. High contents of Hg were also found in the mine and smelter waste dump. The highest determined contents of Hg (108 mg/kg) in this area are almost 7 times lower than the contents of Hg in the area of the smelter (719 mg/kg). As the recovery of the roasting process was only 55 % (Mohorič, 1957), the roasted ore waste still contains much Hg, mostly in the form of cinnabar. Soils along the Ljubljana–Celovec (Klagenfurt) road are also enriched with Hg, which is a consequence of the use of mining and smelter waste in the construction of the road. At the margins of the researched area and in the samples of stream sediments the Hg concentrations are low. No appreciable geogenic impact could be determined in any of the sampling locations. The wider area of the mine is not densely populated; therefore, the high contents of Hg are not critical. Anomalous critical values of Hg are a potential threat only to population living in the close vicinity of the abandoned smelter.

11. LITERATURA

11.1. Objavljena dela

ABBEY, S., 1983. *Studies and standards samples of silicate rocks and minerals 1969-1982.* – Geological Survey of Canada, Paper 83–15, 114 str., Ottawa.

ACME ANALYTICAL LABORATORIES LTD, 1997: *Assaying and geochemical analyses.* – Acme analytical laboratories Ltd., 10 str., Vancouver B.C.

ADRIANO, D. C., 1986. *Trace elements in the terrestrial environment.* – Springer-Verlag, 533 str., New York, Berlin, Heidelberg, Tokyo.

BIDOVEC, M., ŠAJN, R., GOSAR, M., 1998. Uporaba recentnih poplavnih sedimentov v geokemičnem kartiranju Slovenije. – *Geologija,* 41, 275–317, Ljubljana.

BIESTER, H., GOSAR, M., MÜLLER, G., 1999. Mercury speciation in tailings of the Idrija mercury mine. – *Journal of Geochemical Exploration,* 65, 195–204.

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. – *Environmental Science & Technology,* 34/16, 3330–3336, Washington.

BOWEN, H. J., 1979. *Environmental chemistry of the elements.* – Academic Press, 318 str., London.

BUDKOVIČ, T., ŠAJN, R., GOSAR, M., 2003. Vpliv delujočih in opuščenih rudnikov kovin in topilniških obratov na okolje v Sloveniji. – *Geologija,* 46/1, 135–140, Ljubljana.

BUSER, S., 1980. *Osnovna geološka karta SFRJ. 1:100.000. Tolmač lista Celovec, L 33–53* [Kartografsko gradivo]. – Beograd: Zvezni geološki zavod, 1980, 62 str.

BUSER, S. & CAJHEN, J., 1978. *Osnovna geološka karta SFRJ. 1:100.000. L 33–53, Celovec.* – Beograd: Zvezni geološki zavod, 1978.

CIGALE, M., 1997. Proizvodnje rude in metala od 1490 do 1995. – *Idrijski razgledi,* št.1 (1997), 17–19, Idrija.

COVELLI, S., FAGANELI, J., HORVAT, M., BRAMBATI, A., 2001. Mercury contamination of coastal sediments as a result of long-term cinnabar mining activity (Golf of Trieste, northeren Adriatic sea). – *Applied Geochemistry,* 16/5, 514–558.

ČAR, J., 1998. Mineralised rocks and ore residues in the Idrija region. In: *Idrija as a natural and anthropogenic laboratory, Mercury as a global pollutant,* Proceedings, 10–15.

ČEŠMIGA, I., 1959. *Rudarstvo LR Slovenije.* – Nova proizvodnja, 267 str., Ljubljana.

DARNLEY, A. G., BJÖRKLUND, A., BÖLVIKEN, B., GUSTAVSSON, N., KOVAL, P. V., PLANT, J. A., STEENFELD, A., TAUCHID, M., XUEJING, X., 1995. *A global geochemical database for environmental and resource management. Recommendations for*

international geochemical mapping. – Final report of IGCP project 259, 122 str., UNESCO Publishing.

DAVIS, J. C., 1986. *Statistics and data analysis in geology*. – Wiley & Sons, 651 str., New York.

DIZDAREVIĆ, T., 2001. The influence of mercury production in Idrija mine on the environment in the Idrija region and over a broad area. – *RMZ - Materials and Geoenvironment,* 48/1, 56–64, Ljubljana.

DROVENIK, M., PLENIČAR, M., DROVENIK, F., 1980. Nastanek rudišč v SR Sloveniji. – *Geologija*, 23/1, 1–137 (priloga: Metalogenetska karta SR slovenije 1:217.000), Ljubljana.

DUDKA, S. & ADRIANO, D. C., 1997. Environmental impacts of Metal Ore Mining and processing: A Review. – *Journal of Environmental Quality*, 2, 590–602.

FERGUSSON, J. E. & KIM N. D., 1991. Trace elements in street and house dusts: Sources and speciation. – *The Science of the Total Environment*, 100, 125–150, Elsevier, Amsterdam, Netherland.

FERRARA, R., 1999. Mercury mines in Europe: Assessment of emissions and environmental contamination. In: R. Ebinghaus, R.R. Turner, L.D. de Lacedra, O. Vasiljev, W. Salomons (eds.), Mercury contaminated sites. – Springer-Verlag, 51–72, New York, Berlin, Heidelberg, Tokyo.

FERRARA, R., MASERTI, B. E., CECCARINI, C., LANZILLOTTA, E., 2001. Atmospheric mercury concentrations and emissions in mining regions. – *RMZ - Materials and Geoenvironment*, 48/1, 18–22, Ljubljana.

FITZPATRIC, E. A., 1986. *An introduction to soil science*. – Longman Scientific & Technical, 255 str., Hong Kong.

FÖRSTNER, U., 1989. *Contaminated sediments*. – Springer-Verlag, 157 str., Berlin, Heidelberg.

FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G. T. W., 1979. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. – Springer-Verlag, 486 str., Berlin, Heidelberg, New York.

GERRARD, J., 2000. *Fundamentals of soils*. – Routledge, 230 str., London and New York.

GOSAR, M., 2003. Zakaj so vsebnosti živega srebra v sedimentih reke Idrijce in Soče še vedno visoke?. – V *Geološki zbornik,* 17, Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo, 39–42, Ljubljana.

GOSAR, M., 2004. Environmental impacts of metal mining = Vplivi kovinskih rudnikov na okolje. – *RMZ - Materials and geoenvironment,* 50/4, 2097–2107, Ljubljana.

GOSAR, M., PIRC, S., BIDOVEC, M., 1997. Mercury in the Idrijca River sediments as a reflection of mining and smelting activities of the Idrija mercury mine. – *Journal of Geochemical Exploration*, 58, 125–131, Amsterdam.

GOSAR, M. & ŠAJN, R., 2001. Živo srebro v tleh in podstrešnem prahu v Idriji in okolici kot posledica orudenja in rudarjenja. – *Geologija,* 44/1, 137–159, Ljubljana.

GOSAR, M. & ŠAJN, R., 2003. Geochemical soil and attic dust survey in Idrija, Slovenia. – *Journal de physique,* 107, 561–564, Grenoble.

GOSAR, M. & ŠAJN, R., 2005. Kovinski rudniki in okolje (nekateri slovenski primeri). – *RMZ - Materials and Geoenvironment*, 52/3, 571–579.

GOSAR, M., ŠAJN, R., BIESTER, H., 2006. Binding of mercury in soils and attic dust in the Idrija mercury mine area (Slovenia). – *Science of the Total Environment*, 369, 150–162.

GNAMUŠ, A., 2002. *Živo srebro v kopenski prehranski verigi – Indikatorski organizmi, privzem in kopičenje.* – Institut Jožef Stefan, 266 str., Ljubljana.

HILL, M. K., 2004. Metals. V *Understanding Environmental Pollution, A Primer.* – Cambridge University Press, 350–367, Cambridge.

HORVAT, M., COVELLI, S., FAGANELI, J., LOGAR, M., MANDIĆ, V., RAJAR, R., ŠIRCA, A., ŽAGAR, D., 1999. Mercury in contaminated coastal environments; a case study: the Gulf of Trieste. – *Sci. total environ.*, 237/238, 43–56.

HORVAT, M., KONTIĆ, B., OGRINC, N., JEREB, V., LOGAR, M., FAGANELI, J., RAJAR, R., ŠIRCA, A., PETKOVŠEK, G., ŽAGAR, D., DIZDAREVIČ, T., 2003. Remediation of mercury polluted sites due to mining activities. – *Crit. rev. anal. Chem..*, 33, 291–296.

INTERAKTIVNI ATLAS SLOVENIJE: *Slovenija na zemljevidih, v slikah, besedi in zvoku*, 2000. – Geodetski zavod Slovenije [CD-ROM], Mladinska knjiga, Ljubljana.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H., 1986. *Trace elements in soils and plants.* – CRC Press, 315 str., Boca Raton, Florida.

KAVČIČ, I., 1974. Kakšna je stopnja onečiščenosti zraka v Idriji. – *Idrijski razgledi*, XIX, 1–2, 25–29, Idrija.

KECKLER, D., 1994. *Surfer for Windows (Manual).* – Golden Software, Inc., 1/1–23/3 str., Denver, Colorado.

KOBAL, A. B., 1995. Vplivi rudnika živega srebra na okolje in prebivalce v Idriji. – *Idrijski razgledi XL*, 13–25, Idrija.

KOSTA, L., BYRNE, A. R., STEGNAR, P., ZELENKO, V., 1972. Uptake of Hg by plants and its distribution in living organisms in an environment with increased concentration of this element. V *Radiotracer Studies of Chemical Residues in Food and Agriculture*. – IAEA, PL-469/5, 47–59, Vienna, Austria.

KOSTA, L., BYRNE, A. R., ZELENKO, V., STEGNAR, P., DERMELJ, M., RAVNIK, V., 1974. Studies on the uptake, distribution and transformations of mercury in living organisms in the Idrija region and comparative areas. – *Vestnik SKD,* 21, 46–76, Ljubljana.

KÜMMEL, R. & PAPP, S., 1988. *Umweltchemie.* – VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 312 str., Leipzig.

LE MAITRE, R. W., 1982. *Numerical Petrology; Statistical interpretation of geochemical data.* – Elsevier Scientific Publishing Company, 281 str., Amsterdam.

LINDQVIST, O. & RODHE, H., 1985. Atmospheric Mercury - A review. – *Tellus*, 37B, str. 136–159, Stockholm.

LIPOLD, M. V., 1874. Beschreibung einiger Quecksilber – Erzvorkommen in Kärtnen und Krain. – *Österr. Zeitschrift für das Berg- und Hüttenwesen*, 289–291, Wien.

MASTERS, H. B., 1995. Mercury. – *Metals & Minerals Annual Review,* 73–74, London.

MERIAN, E., 1984. *Metalle in der Umwelt.* – Verlag Chemie, 722 str., Weinheim.

MLAKAR, I., 1974: Osnovni parametri proizvodnje rudnika Idrija skozi stoletja do danes. – *Idrijski razgledi,* XIX/3-4, 1–40, Idrija.

MLAKAR, I., 1996. O marijareškem živosrebrnem rudišču ter njegovi primerjavi z Litijo in Idrijo z aspekta tektonike plošč. – *Geologija,* 37/38, 321–376, Ljubljana.

MOHORIČ, I., 1957. *Zgodovina obrti in industrije v Tržiču, Prva knjiga.* – Državna založba Ljubljana, 379 str., Ljubljana.

MÜLLER, G., OTTENSTEIN, R., YAHYA, A., 2001. Standardized particle size for monitoring, inventory and assessment of metals and other trace elements in sediments: <20 μm or <2 μm? – *Fresenius J Anal Chem,* 371, 637–642.

OTTESEN, R.T., BOGEN, J., BŘLVIKEN, B., VOLDEN, T., 1989. Overbank sediment: a representative sample medium for regional geochemical mapping – *Journal of Geochemical Exploration,* 32, 257–277, Amsterdam.

PEZDIČ, J., 1999. *Izotopi in geokemijski procesi.* – Narodna in univerzitetna knjižnica, 269 str., Ljubljana.

PFEIFER, J., 1993. Zgodovinski razvoj medicine dela pri idrijskem rudniku. – *Idrijska obzorja,* Pet stoletij rudnika in mesta, 93–97, Idrija.

PIRC, S., 2001. Geology and geochemistry of mercury in Slovenia = Geološke in geokemijske značilnosti živega srebra v Sloveniji. Workshop on Mercury in the Idria Region and the Northern Adriatic. – *Materials and geoenvironment,* 48/1, 37–48, Ljubljana.

RIEGER, S., 1897. Das Quecksilber Berg- und Hüttenwerk zu St. Anna in Oberkrain. – *Österr. Zeitschrift für das Berg- und Hüttenwesen*, 505–508 in 520–523, Wien.

RODIONOV, D. A., KOGAN, R. I., GOLUBEVA, V. A., SMIRNOV, B. I., SIROTINSKAJA, S. V., 1987. *Spravočnik po matematičeskim metodam v geologiji.* – Nedra, 332 str., Moskva.

ROSE, A. W., HAWKES, H. E., WEBB, J. S., 1979. *Geochemistry in mineral exploration.* – Academic Press, 656 str., London, New York, Toronto, Sydney, San Francisco.

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., OLSSON, S. A., OTTESEN, R. T., PETERSELL, V., PLANT, J., REEDER, S., SALPETEUR, I., SANDSTRÖM, H., SIEWERS, U., STEENFELT, A., TARVAINEN, T., 2005.

Geochemical atlas of Europe. Part 1, Background information, methodology and maps. – Espoo: Geological Survey of Finland, 525 str.

SALOMONS, W., 1995. Environmental impact of metals derived from mining activities: Process, prediction, prevention. – *Journal of Geochemical Exploration,* 52, 5–23, Amsterdam.

SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U., 1984. *Metals in the Hydrocycle.* – Springer-Verlag Berlin, 349 str.

SCHEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P., 1989. *Lehrbuch der Bodenkunde.* – Ferdinand Enke Verlag, 491 str., Stuttgart.

SIEGEL, F. R., 2002. *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals.* – Springer-Verlag Berlin, 218 str., Heidelberg.

STEGNAR, P., BYRNE, A. R., KOSTA, L., 1973. Mercury uptake and its distribution on the organs of experimental rabbits. – *Biol. Vestn.,* 21, 29–38, Ljubljana.

SVETINA, M., JUSTIN, B., DRUKS, P., GOSAR, M., 2002. Ocena emisij živega srebra v slovensko okolje v letu 2001. – *Geologija,* 45/2, 541–546, Ljubljana.

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

ŠAJN, R., 2001. Geokemične raziskave tal in podstrešnega prahu na območju Celja. – *Geologija,* 44/2, 351–362, Ljubljana.

ŠAJN, R., 2002. Vpliv rudarjenja in metalurške dejavnosti na kemično sestavo tal in podstrešnega prahu v Mežiški dolini. – *Geologija,* 45/2, 547–552, Ljubljana.

ŠAJN, R., 2003. Distribution of chemical elements in attic dust and soil as reflection of lithology and anthropogenic influence in Slovenia. – *Journal de Physique,* 107, 1173–1176, Grenoble.

ŠAJN, R., BIDOVEC, M., GOSAR, M., PIRC, S., 1999. Geochemical soil survey at Jesenice area, Slovenia. – *Geologija,* 41, 319–338, Ljubljana.

ŠAJN, R. & GOSAR, M., 2004. Pregled nekaterih onesnaženih lokacij zaradi nekdanjega rudarjenja in metalurških dejavnosti v Sloveniji = An overview of some localities in Slovenia that became polluted due to past mining and metallurgic activities. – *Geologija,* 47/2, 249–258, Ljubljana.

ŠAJN, R., GOSAR, M., BIDOVEC, M., 2000. Geokemične lastnosti tal, poplavnega sedimenta ter stanovanjskega in podstrešnega prahu na območju Mežice = Geochemical properties of soil, overbank sediment, household and attic dust in Mežica area (Slovenia). – *Geologija,* 43/2, 235–245, Ljubljana.

ŠIPEC, S., 1990. *Jesenice in njihova ekološko – geografska problematika.* – Knjižnica oddelka za geografijo, Filozofska fakulteta, 232 str., Ljubljana.

ŠKORIČ, A., 1977. *Tipovi naših tala.* – Sveučiliščna naklada Liber, 134 str., Zagreb.

TERŠIČ, T., ŠAJN, R., GOSAR, M., 2005. Vpliv rudnika in topilnice živega srebra Sv. Ana - Podljubelj na porazdelitev kemičnih prvin v tleh = Impact of mercury mine and smelter St. Ana - Podljubelj on spatial distribution of chemical elements in soil. – *Geologija*, 48/1, 73–81, Ljubljana.

TUREKIAN, K. K. & WEDEPOHL, K. H., 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. – *Bull. Geol. Soc. Am.*, 72, 175–192.

UNEP – UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 2002. *Global mercury assessment.* – 254 str., Geneva.

URADNI LIST RS, 1990. Uredba o ugotavljanju onesnaženosti kmetijskih zemljišč in gozda. – *Uradni list Republike Slovenije,* 6/90, 354–357, Ljubljana.

URADNI LIST RS, 1996. Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh. – *Uradni list Republike Slovenije,* 68/96, 5773–5774, Ljubljana.

WHO – IPCS, 1990. *Environmental health criteria 101, Methylmercury.* – World Health Organization, 144 str., Geneva.

WHO – IPCS, 1991. *Environmental health criteria 118, Inorganic mercury.* – World Health Organization, 147 str., Geneva.

ŽIBRET, G. & GOSAR, M., 2006. Calculation of the mercury accumulation in the Idrijca river alluvial plain sediments. – *The Science of the Total Environment*, 368, 291–297.

11.2. Neobjavljena dela

BERCE, B., 1953. *Rudnik živega srebra Sv. Ana nad Tržičem: poročilo.* – Arhiv geološkega zavoda Slovenije, Ljubljana.

BUSER, S., 1969. *Končno poročilo geoloških razmer okolice Jezerskega in ozemlja med Bledom, Pokljuko, Jesenicami in Tržičem na listu Klagenfurt – Celovec: poročilo.* – Arhiv Geološkega zavoda Slovenije, 65 str., Ljubljana.

BUSER, S. & CAJHEN, J. 1972. *Manuskriptna geološka karta, Ljubelj* [Kartografsko gradivo]. 1: 25.000. Geološki zavod Ljubljana, Ljubljana.

BUSER, S. & CAJHEN, J. 1972. *Manuskriptna geološka karta, Tržič* [Kartografsko gradivo]. 1: 25.000. Geološki zavod Ljubljana, Ljubljana.

DIMKOVSKI, T., 1970. *Poročilo o raziskavah na območju Idrije, lokalnost Podljubelj: poročilo.* – Arhiv Geološkega zavoda Slovenije, 28 str., Ljubljana.

DIMKOVSKI, T., 1972. *Geološke raziskave živega srebra na območju Podljubelj od 1965 do 1971 leta: poročilo.* – Arhiv Geološkega zavoda Slovenije, 47 str., Ljubljana.

DROVENIK, M., 1970. *Mikroskopska raziskava vzorcev iz Podljubelja: poročilo.* – Arhiv Geološkega zavoda Slovenije, Ljubljana.

FLORJANČIČ, A. P., 1970. *Geološke prilike in orudenje z živim srebrom v Podljubelju.* – Diplomsko delo, Univerza v Ljubljani, 56 str., Ljubljana.

GOSAR, M., 1997. *Živo srebro v sedimentih in zraku na ozemlju Idrije kot posledica orudenja in rudarjenja.* – Doktorska disertacija, Univerza v Ljubljani, 125 str., Ljubljana.

KOCMAN, D., 2003. *Frakcionacija živega srebra v kontaminiranih tleh na območju Idrije.* – Diplomska naloga, Univerza v Ljubljani, 66 str., Ljubljana.

MLAKAR, I., 1970. *Načrt o raziskovanju živosrebrnega rudišča Podljubelj: poročilo.* – Arhiv Geološkega zavoda Slovenije, Ljubljana.

PIRC, S., 1993. *Regional geochemical surveys of carbonate rocks; final report; USG Project Number JF 881-0: poročilo.* – Naravoslovnotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani, 30. str., Ljubljana.

SOTLAR, K., 1995. *Potočni sediment kot vzorčno sredstvo za izdelavo geokemične karte Slovenije.* – Diplomska naloga, Univerza v Ljubljani, 114 str., Ljubljana.

STEGNAR, P., 1973. *Privzem Hg in njegova porazdelitev v rastlinah in živalih.* – Magistrsko delo, Univerza v Ljubljani, 58 str., Ljubljana.

ŠTEINER, M., 1984. *Nastanek rudišča Pb-Zn Koroška.* – Diplomska naloga, Univerza v Ljubljani, 38 str., Ljubljana.

TERŠIČ, T., 2005. *Vplivi nekdanjega rudarjenja v Podljubelju na okolje.* – Diplomsko delo, Naravoslovnotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani, 104 str., Ljubljana.