



Rezultati geokemičnih raziskav v okolici rudnika Sitarjevec

Valentina Pezdir, Mateja Gosar, Robert Šajn, Miloš Miler, Špela Bavec, Blaž Zarnik, Tea Kolar-Jurkovšek & Bogdan Jurkovšek

Geološki zavod Slovenije

26. maj 2020, Litija

Program sodelovanja Interreg V-A Slovenija – Hrvaška 2014 – 2020 / Program suradnje Interreg V-A Slovenija – Hrvatska 2014 – 2020
Projekt je sofinanciran iz sredstev ESRR. / Projekt je sufinanciran iz sredstava EFRR.



Zgodovina raziskav GeoZS na območju Litije

Geološki zavod Slovenije je že leta 2004 začel obsežne raziskave s ciljem ugotoviti v kolikšni meri je nekdanje rudarjenje vplivalo na obremenjenost tal s kovinami.

V letu 2006 smo izdelali poročilo o projektu »**Ugotavljanje onesnaženosti tal v občini Litija kot posledica nekdanjega rudarjenja**« (Šajn et al., 2006), ki ga je financirala **Občina Litija**.

V nadaljevanju smo raziskave še poglobili in naše glavne ugotovitve strnili v 2 člankih v slovenski znanstveni reviji *Geologija* in v članku v prestižni znanstveni reviji *Journal of geochemical exploration* ter začeli raziskave vplivov odlagališč na okolje:

- Šajn, R. & Gosar, M. 2007: Onesnaženost tal v okolici Litije kot posledica rudarskih in metalurških dejavnosti ter naravnih danosti. *Geologija*, 50/1: 131-146, doi:10.5474/geologija.2007.011
- Jemec, M. & Šajn, R. 2007: Geokemične raziskave tal in podstrešnega prahu na območju Litije. *Geologija*, 50/2, 497-505, doi:10.5474/geologija.2007.035
- Šajn, R. & Gosar, M. 2014: Multivariate statistical approach to identify metal sources in Litija area (Slovenia). *J. Geochem Explor*, 138: 8-21, doi: 10.1016/j.gexplo.2013.12.007.
- GOSAR, M., ŠAJN, R., MILER, M., MARKIČ, M. & ČARMAN, M. 2014: Izdelava popisa zaprtih objektov za ravnanje z odpadki iz rudarskih in drugih dejavnosti izkoriščanja mineralnih surovin: poročilo 3. faze projekta. Arhiv: Geološki zavod Slovenije, 49 strani.

Uvod

Polimetalno žilno rudišče: Pb, Zn, Ba, Hg, Ag, Fe

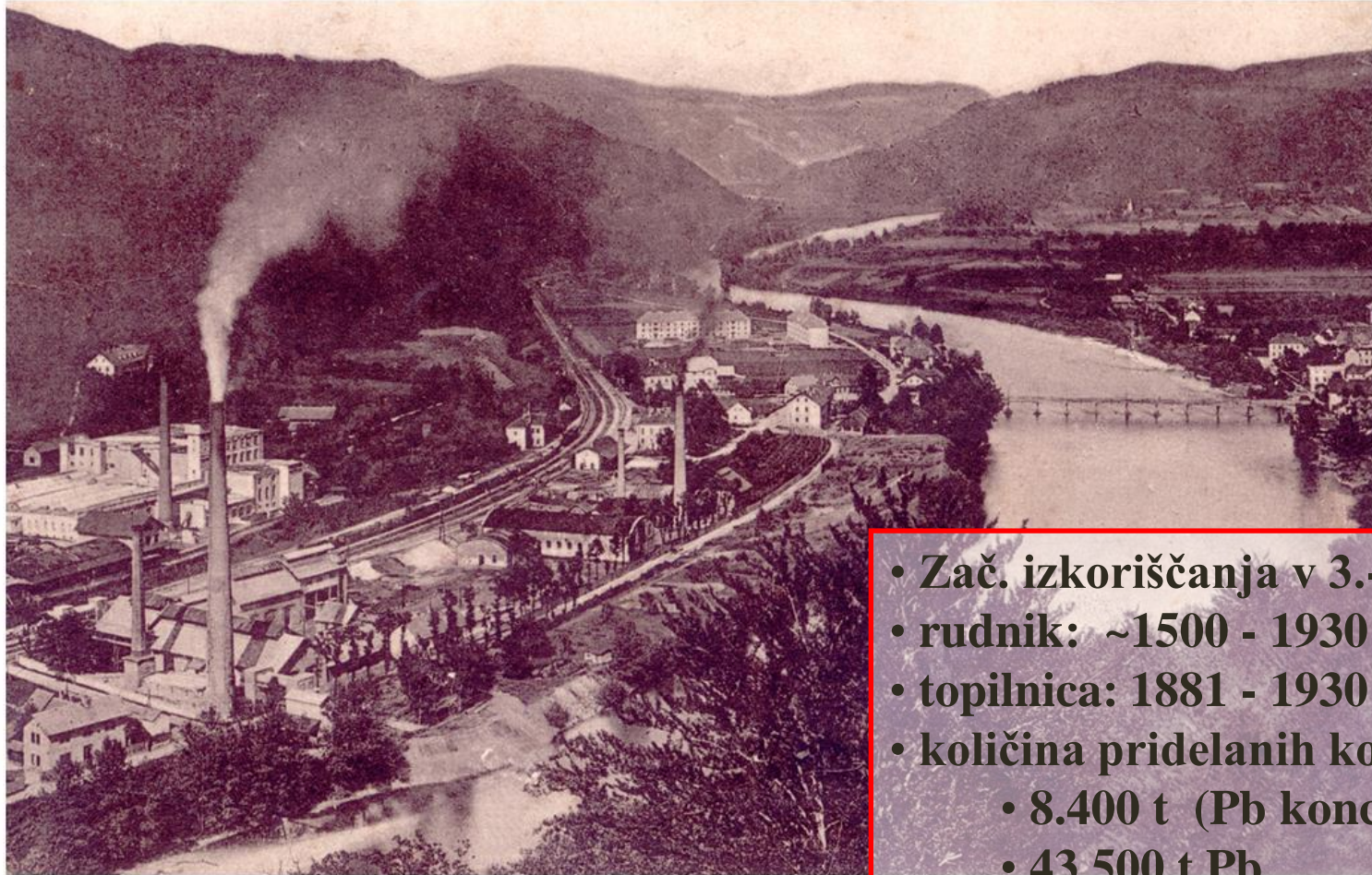
Rudni minerali: galenit, sfalerit, barit, cinabarit, cerusit, halkopirit, limonit

Prikamnina: tektonizirane karbonsko-permske klastične kamnine

Pestra mineralna sestava, prisotnost sulfidov, tektonizirane klastične kamnine in prepustnost za padavinsko vodo tvorijo ugodne geokemične razmere za nastanek kislih izcednih vod bogatih s kovinami.

Od zaprtja rudnika 1965 so v rovih nastale izjemne kapniške tvorbe in zaježitvene pregrade iz jamskih sedimentov.

Vplivi Pb-Hg-Ag rudnika in Pb topilnice v Litiji



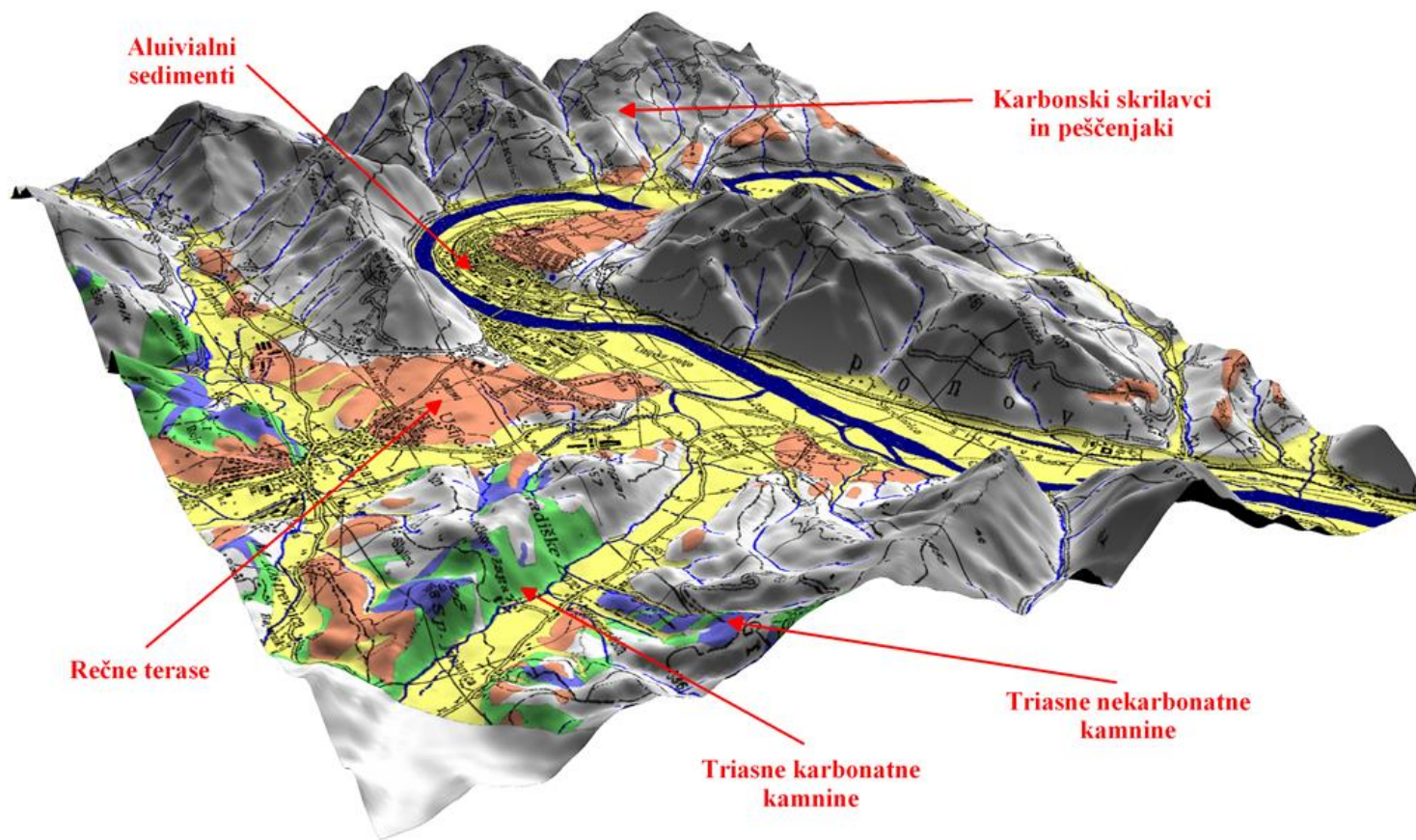
Topilnica svinca v Litiji leta 1910
Smelter in Litija in 1910
(Šajn & Gosar, 2007)

- Zač. izkoriščanja v 3.-4. stol.
- rudnik: ~1500 - 1930 (1960)
- topilnica: 1881 - 1930
- količina pridelanih kovin:
 - 8.400 t (Pb koncentrat)
 - 43.500 t Pb
 - 43 t Hg
 - 9.800 kg Ag



Foto: M. Gosar

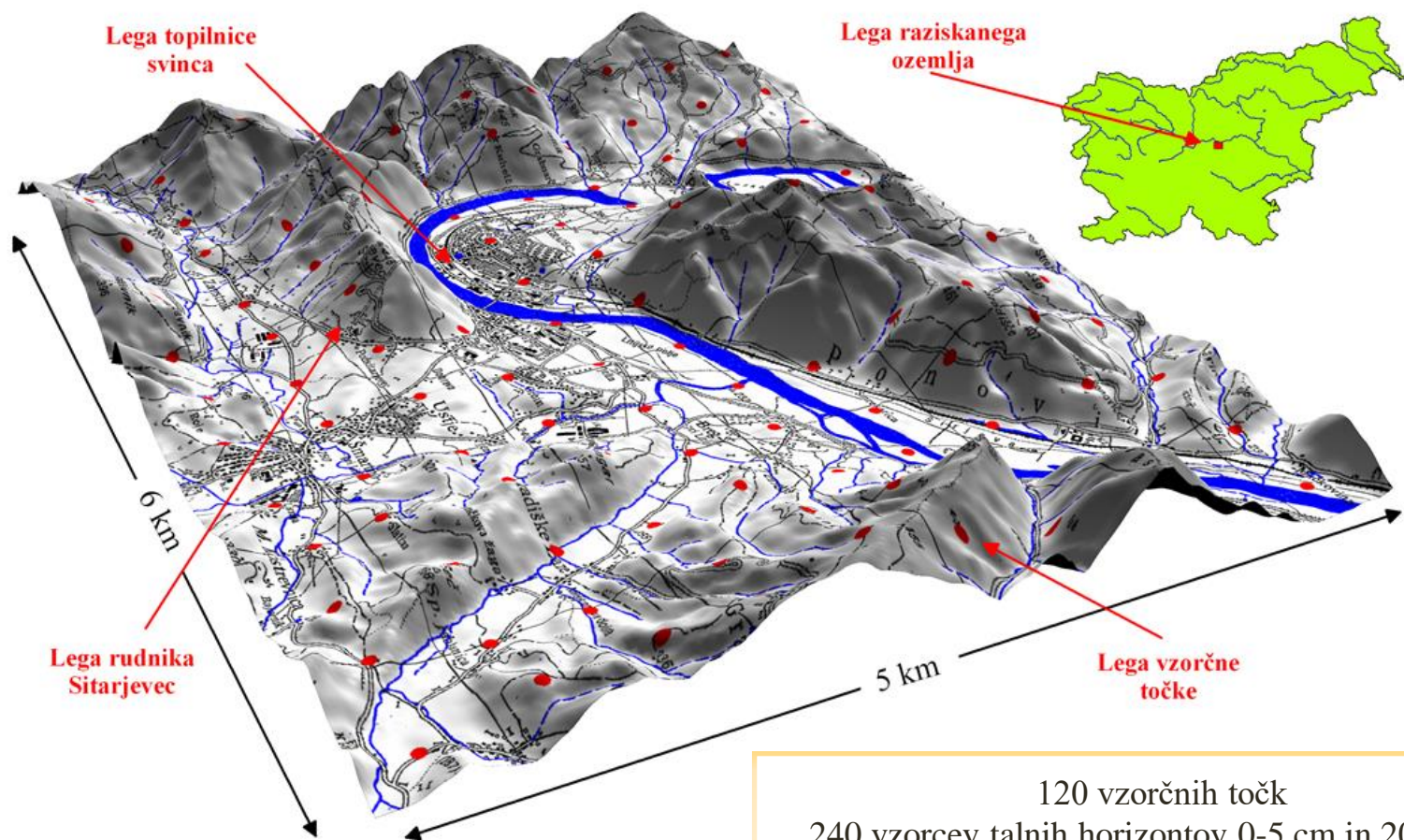
Pregledna geološka karta raziskanega ozemlja



Pregledna geološka karta raziskanega ozemlja
Generalized geological map of study area

(Šajn & Gosar, 2007)

Raziskano ozemlje

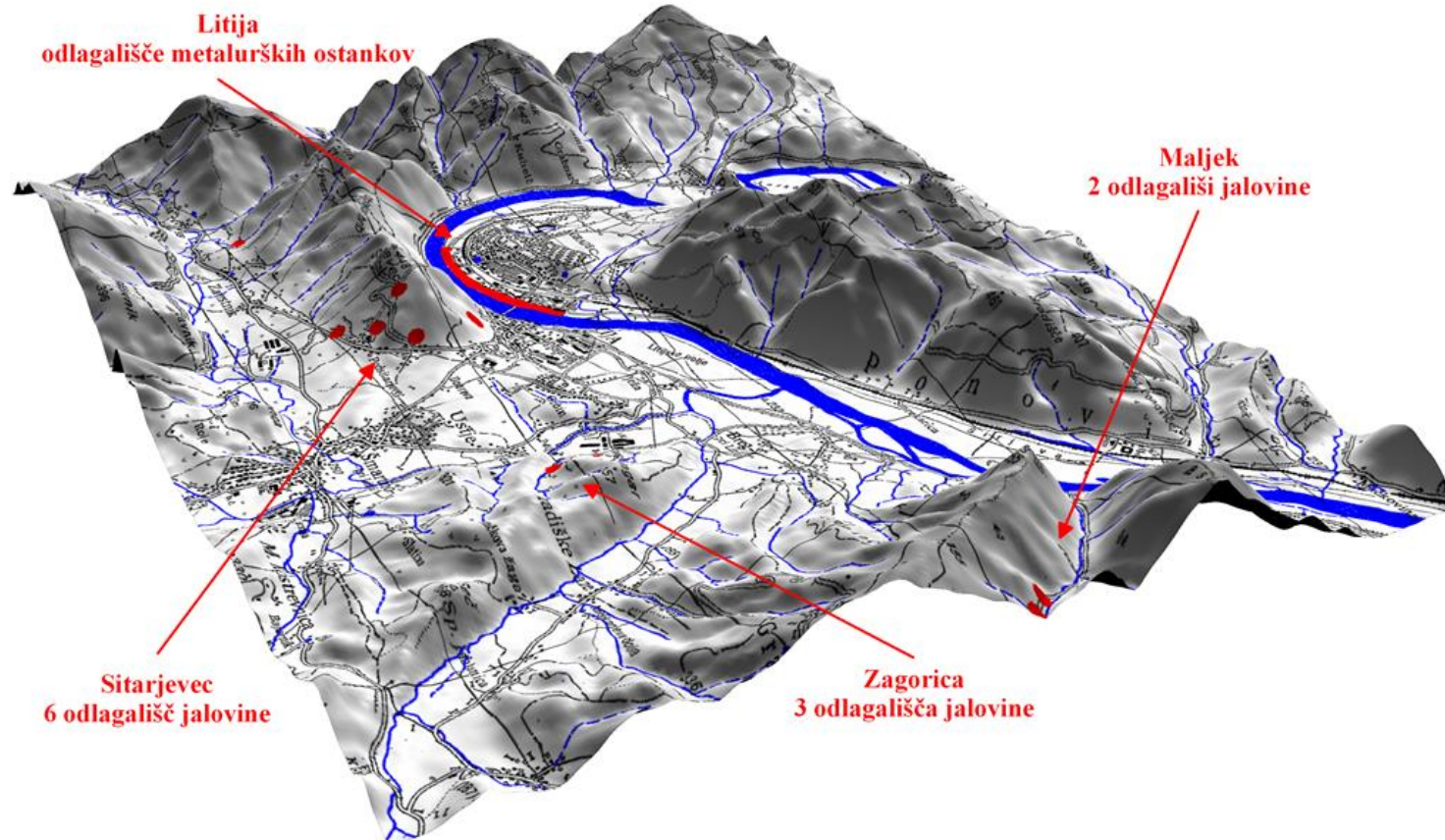


Lega raziskanega ozemlja z lokacijami vzorčenja
Location of study area with sampling locations

120 vzorčnih točk
240 vzorcev talnih horizontov 0-5 cm in 20-30 cm
kompozit 5 podvzorcev oddaljenih po 10 metrov

(Šajn & Gosar, 2007)

Lega odlagališč jalovine in metalurških žlinder



Lega odlagališč jalovine in metalurških žlinder
Locations of mine and metallurgic waste deposits

Priprava vzorcev in analitika

Vzorci so bili zračno posušeni, pretrti, sejani na zrnnavost 2 mm ter zmleti na analizno zrnnavost

Analitika

Vzorčni material je analiziran s plazemsko emisijsko spektrometrijo (ICP) po štirikislinskem razklopu (HClO_4 , HNO_3 , HCl in HF) na 41 prvin (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S, Ti, Ag, As, Au, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Hf, La, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Y, Zn in Zr)

Vsebnosti Hg so določene z atomsko absorpcijsko spektrometrijo (AAS) po postopku hladnega izparevanja

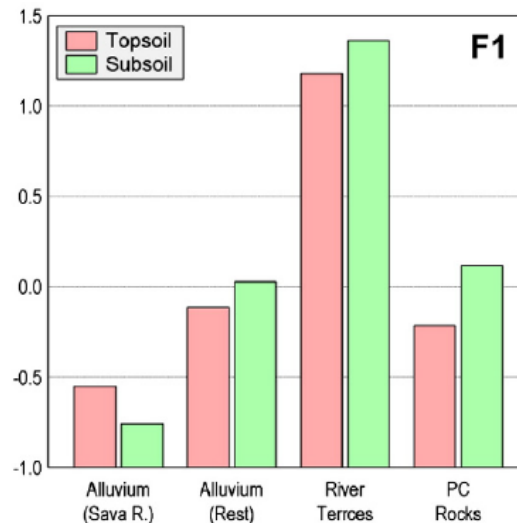
Porazdelitve kemičnih prvin na območju Litije

Table 5
Matrix of Varimax rotated factor loadings (n = 240, 36 selected elements).

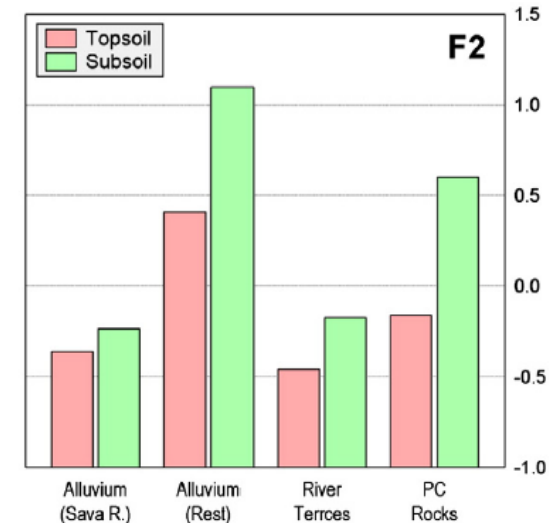
Element	F1	F2	F3	F4	Comm
Ti	0.92	0.23	-0.06	0.02	90.5
Ta	0.92	0.21	-0.07	-0.04	88.9
Nb	0.91	0.23	-0.04	-0.01	88.7
Zr	0.87	0.02	0.25	0.04	82.7
Hf	0.86	0.02	0.21	0.02	77.8
W	0.83	0.20	0.05	0.15	74.5
Ce	0.81	0.42	0.05	-0.11	84.0
V	0.77	0.52	0.17	0.00	88.7
La	0.75	0.43	0.01	-0.09	75.7
Th	0.74	0.59	0.01	-0.15	92.2
Cr	0.70	0.43	0.35	0.11	81.6
U	0.70	0.32	0.41	0.03	75.6
Fe	0.60	0.57	0.36	0.05	81.6
K	0.25	0.90	0.01	-0.14	89.2
Rb	0.33	0.87	-0.11	-0.09	88.2
Al	0.56	0.77	0.02	-0.05	91.7
Sc	0.59	0.68	0.20	-0.03	84.3
Li	0.36	0.66	0.18	-0.07	59.9
Ba	0.14	0.64	0.25	0.25	56.0
Ca	-0.15	-0.22	0.89	-0.14	87.6
Mg	-0.03	-0.06	0.85	-0.27	79.1
Cu	0.09	0.12	0.84	0.33	83.9
Sr	0.27	0.10	0.80	-0.05	72.8
Cd	-0.08	-0.10	0.77	0.28	68.1
Zn	-0.08	0.39	0.76	0.22	78.3
Ni	0.41	0.31	0.71	-0.06	77.5
P	0.04	0.05	0.70	0.32	58.7
Y	0.48	0.10	0.69	-0.11	72.6
Mn	0.26	0.37	0.63	0.09	60.9
Co	0.49	0.40	0.53	-0.07	72.8
Sb	-0.12	-0.09	-0.02	0.90	83.3
Pb	-0.15	-0.05	-0.05	0.83	71.7
Hg	-0.27	-0.08	0.11	0.72	60.1
Sn	0.17	0.14	0.26	0.68	57.1
As	0.36	0.12	-0.12	0.67	60.1
Mo	0.25	-0.34	0.31	0.56	58.1
Eigen.	15.3	2.4	6.2	3.6	27.5
Var.	29.4	16.8	19.6	10.8	70.5

F1 to F4—Factor loadings; Com.—Communality in %; Eigen.—Eigenvalues; Var.—explained variance in %; Dominant values are bolded.

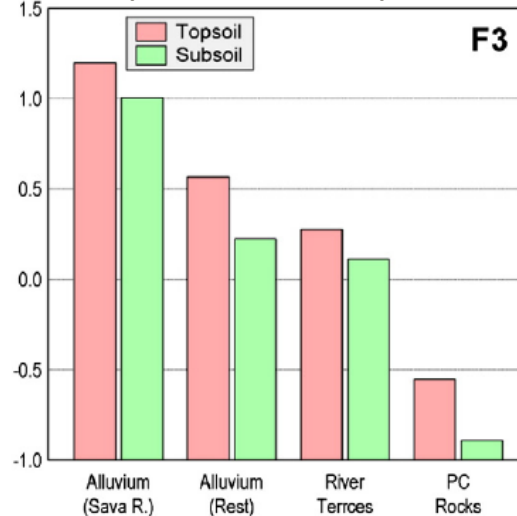
F 1 (Ti, Ta, Nb, Zr, Hf, W, Ce, V, ..)



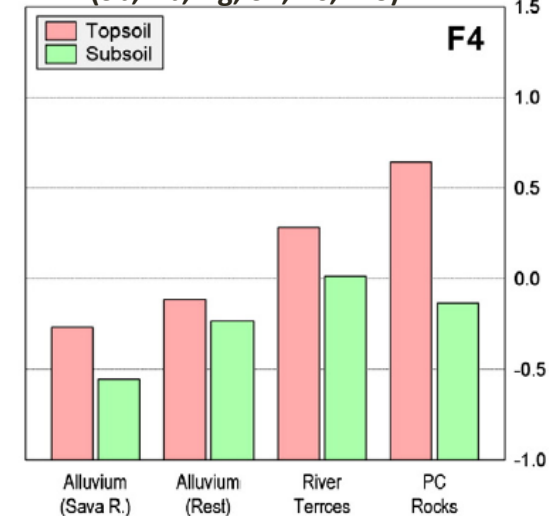
F 2 (Ca, Mg, Cu, Sr, Cd, Zn, Ni, ..)



F3 (K, Rb, Al, Sc, Li, Ba)



F4 (Sb, Pb, Hg, Sn, As, Mo)



F4: Faktor „litijskega rudarjenja“ (Sb, Pb, Hg, Sn, As, Mo, ...)

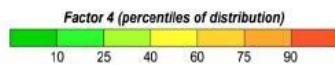
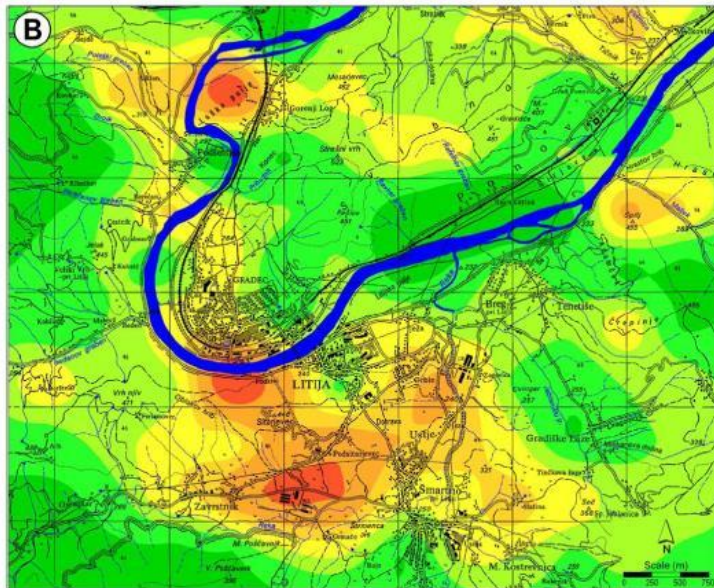
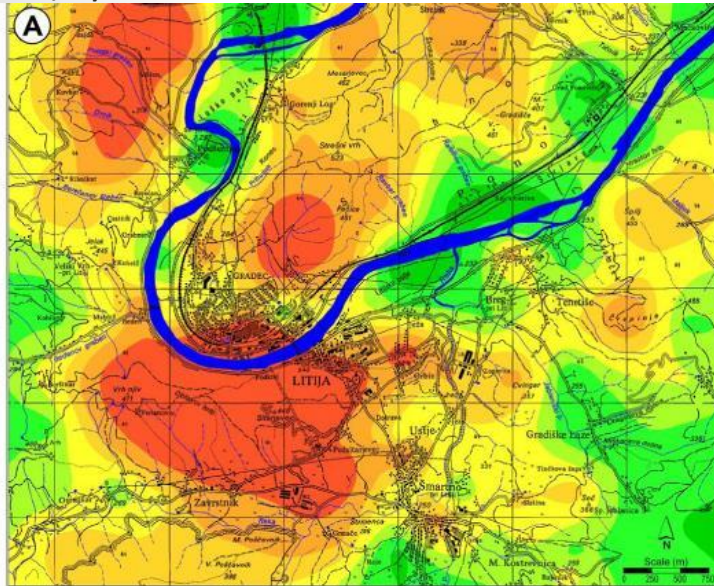


Fig. 9. Spatial distribution of Factor F4 (Sb, Pb, Hg, Sn, As, Mo) in topsoil (A) and subsoil (B), Litija, Slovenia.

F2: Faktor vpliva industrije v zg toku Save (Ca, Mg, Cu, Sr, Cd, Zn, Ni,)

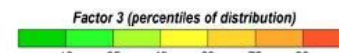
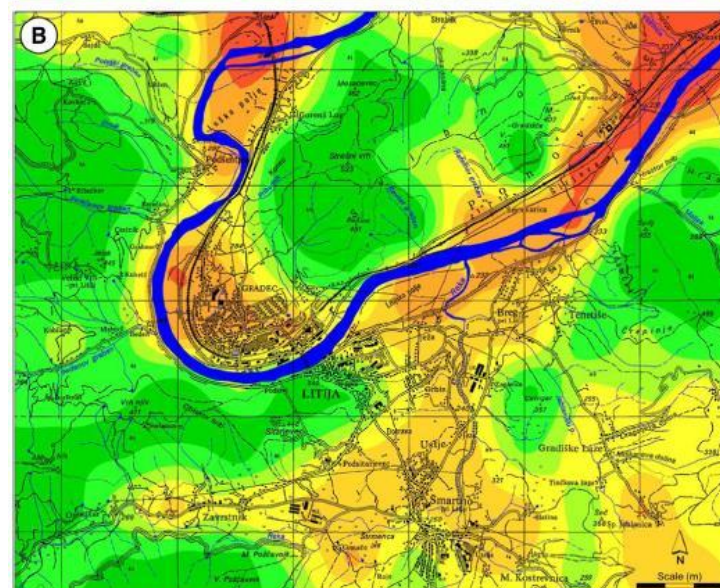
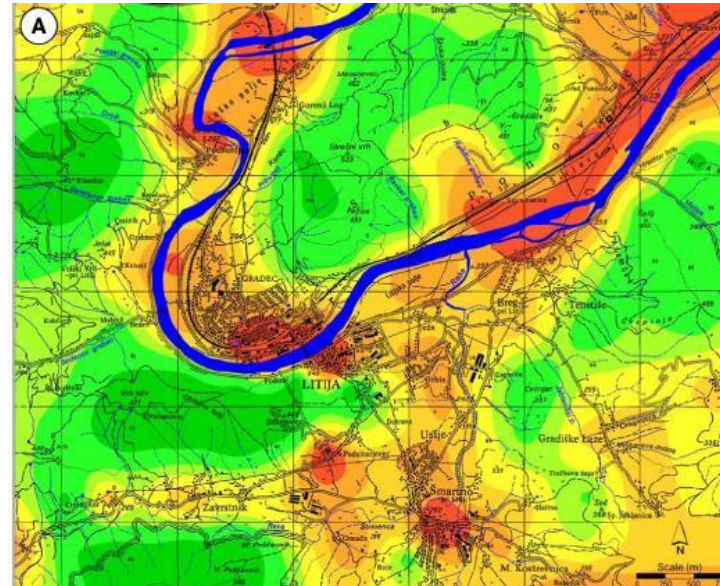
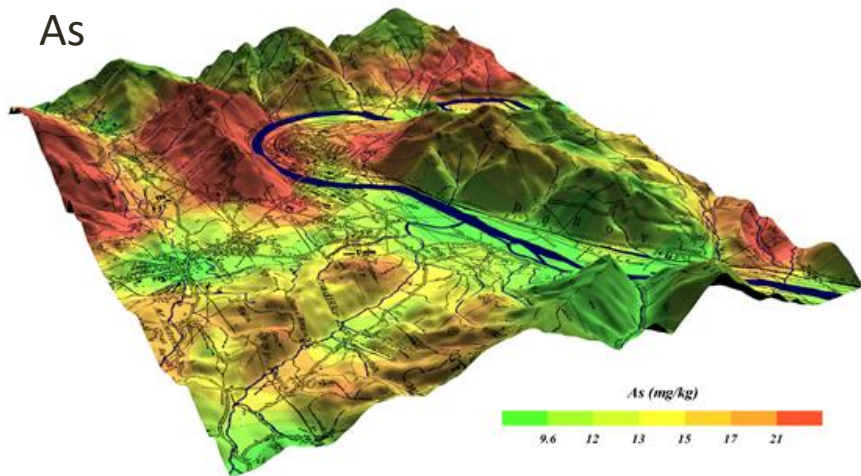


Fig. 8. Spatial distribution of Factor F3 (Ca, Mg, Cu, Sr, Cd, Zn, Ni, P, V, Mn, Co) in topsoil (A) and subsoil (B), Litija, Slovenia.

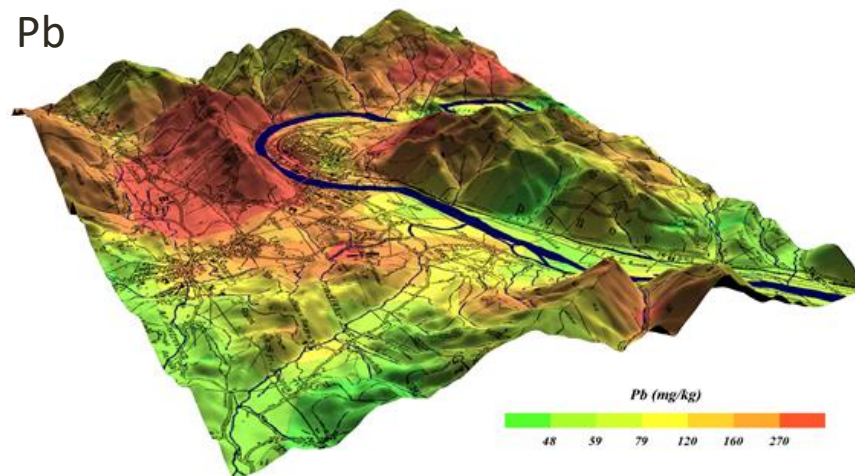
Visoke vsebnosti prvin so značilne za stare rečne terase

Onesnaženost tal litijskega območja s kovinami (Hg, As, Pb)

As



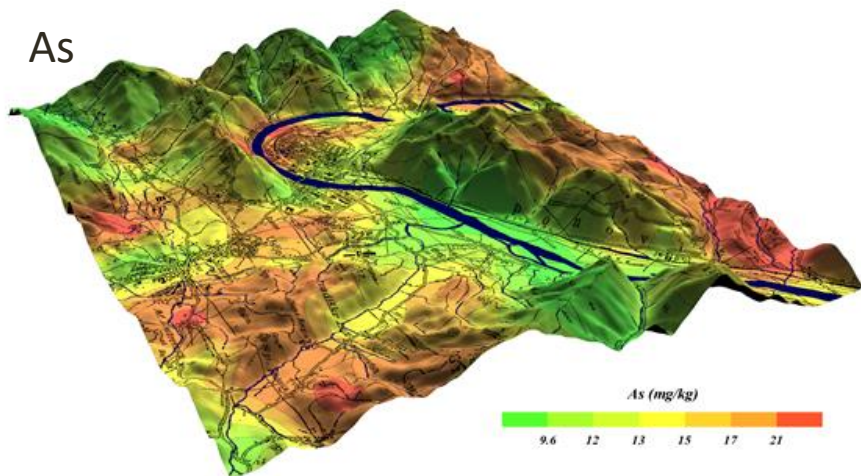
Pb



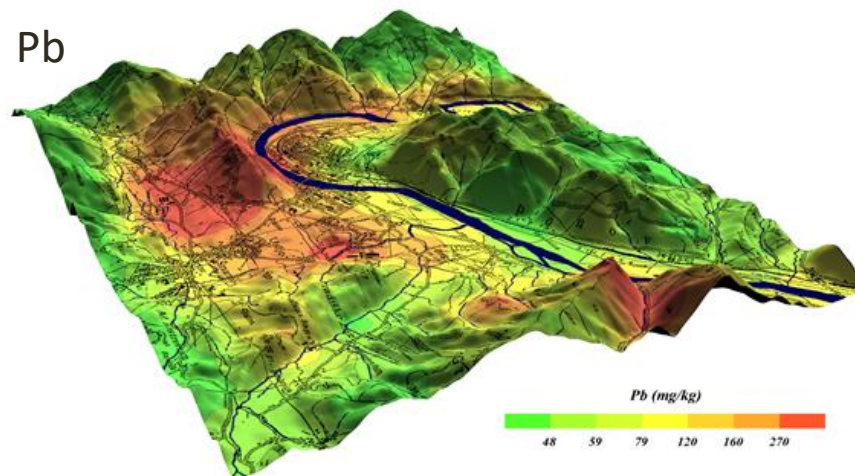
Porazdelitev arzena v zgornjem horizontu tal (0-5 cm)
Spatial distribution of arsenic in topsoil (0-5 cm)

Porazdelitev svinca v zgornjem horizontu tal (0-5 cm)
Spatial distribution of lead in topsoil (0-5 cm)

As



Pb

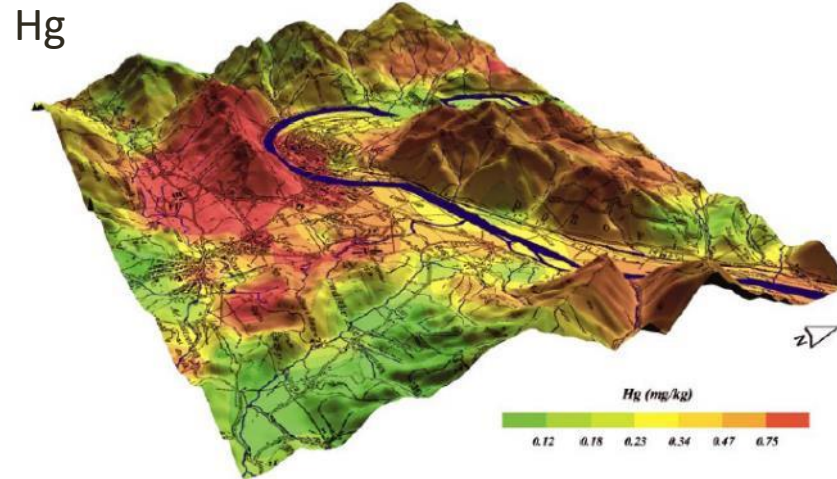


Porazdelitev arzena v spodnjem horizontu tal (20-30 cm)
Spatial distribution of arsenic in bottom soil (20-30 cm)

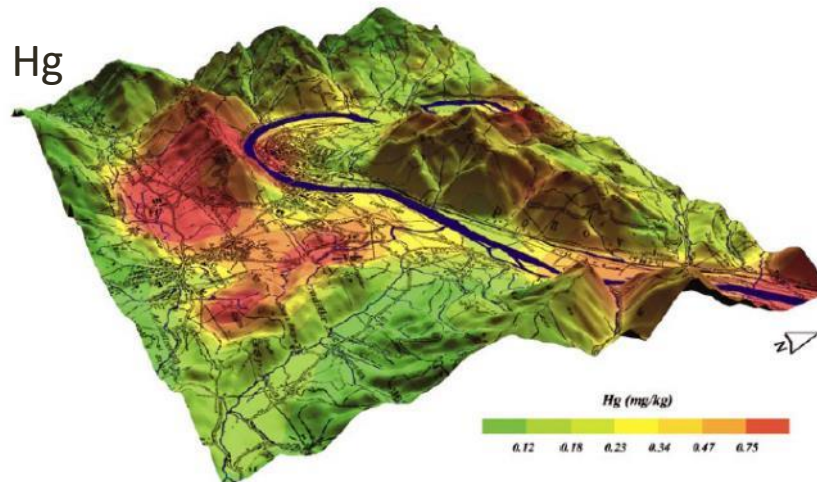
Porazdelitev svinca v spodnjem horizontu tal (20-30 cm)
Spatial distribution of lead in bottom soil (20-30 cm)

(Šajn & Gosar, 2007)

Onesnaženost tal litijskega območja s kovinami (Hg, As, Pb)



Slika 8a. Porazdelitev živega srebra v zgornjem horizontu tal (0–5 cm)
Figure 8a. Spatial distribution of mercury in topsoil (0–5 cm)



Slika 8b. Porazdelitev živega srebra v spodnjem horizontu tal (20–30 cm)
Figure 8b. Spatial distribution of mercury in bottom soil (20–30 cm)

(Šajn & Gosar, 2007)

Mejne, opozorilne in kritične vrednosti kovin v tleh (Ur. list RS 68/96)

kovina	mejna vrednost (mg/kg)	opozorilna vrednost (mg/kg)	kritična vrednost (mg/kg)
As	20	30	55
Cd	1	2	12
Co	20	50	240
Cr	100	150	380
Cu	60	100	300
Hg	0.8	2	10
Mo	10	40	200
Ni	50	70	210
Pb	85	100	530
Zn	200	300	720

Mejna vrednost (A, treshold, trigger value) neke nevarne snovi v tleh predstavlja maksimalno dopustno mejo vsebnosti nevarne snovi do katere lahko smatramo tla normalno rodovitna. Vsebnosti nevarne snovi ne predstavljajo tveganja za rastline, posredno tudi ne tveganja za živali in ljudi ter tudi na tveganja za okolje (podtalnica).

Opozorilna vrednost predstavlja tisto stopnjo onesnaženja, ko lahko rečemo, da lahko taka tla ob primernih okoliščinah (talne lastnosti, klima) predstavlja tveganje za okolje in je v določenih primerih tudi potrebno ukrepanje (sprememba rabe, remediacija).

Kritična vrednost (C, action, intervention value) je vrednost, ki predstavlja tisto vsebnost nevarne snovi, ki zahteva odločno ukrepanje (sprememba rabe tal, sanacija ali remediacija onesnaženja).

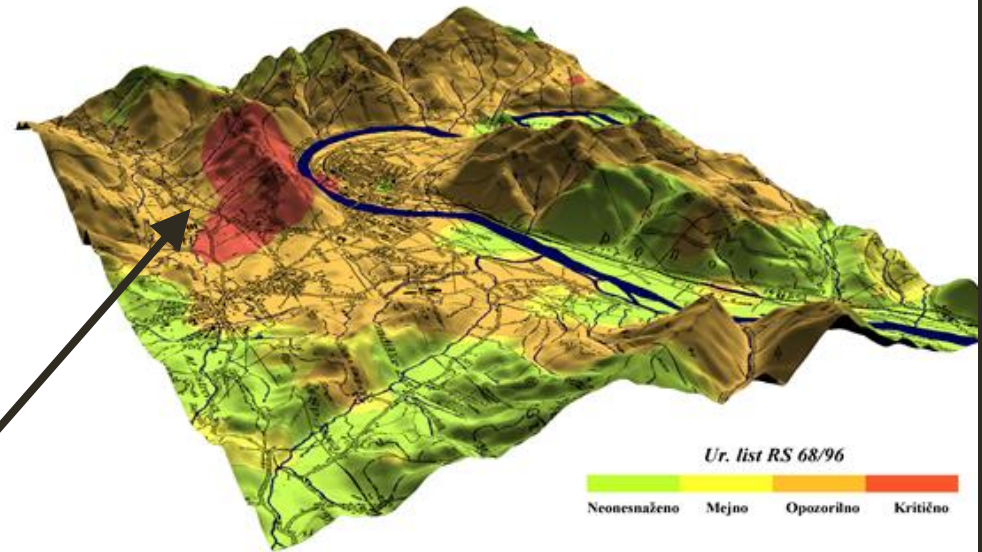
Onesnaženost raziskanega območja (km²)

Tabela 2. Onesnaženost raziskanega območja (km²)
Table 2. Pollution of researched area (km²)

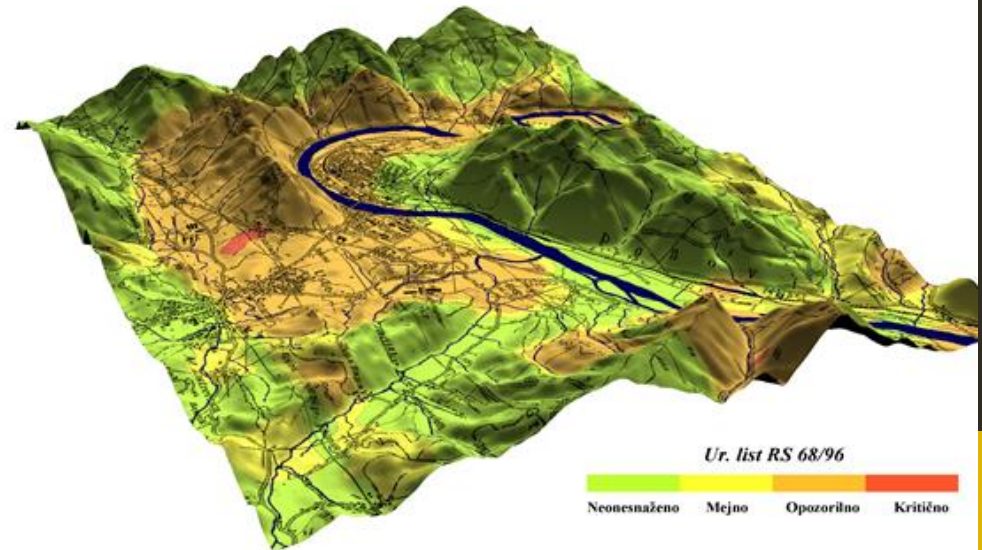
	Tla/Soil (0–5 cm)			Tla/Soil (20–30 cm)		
	Mejno limit	Opozorilno Warning	Kritično Critical	Mejno Limit	Opozorilno Warning	Kritično Critical
As	5.7	1.8	0.52	2.4	0.18	-
Cd	0.29	-	-	.050	-	-
Co	0.26	-	-	0.76	-	-
Cr	0.23	-	-	1.6	0.10	-
Cu	0.19	0.05	-	-	-	-
Hg	3.4	1.1	0.02	2.4	0.42	-
Mo	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-
Pb	22	20	1.6	13	10	0.07
Zn	1.3	0.28	0.01	0.75	0.10	-
Skupno/ Total	24	20	1.6	16	11	0.07

Kritično onesnažena tla na območju Litije

Kritično onesnaženo
1.6 km²



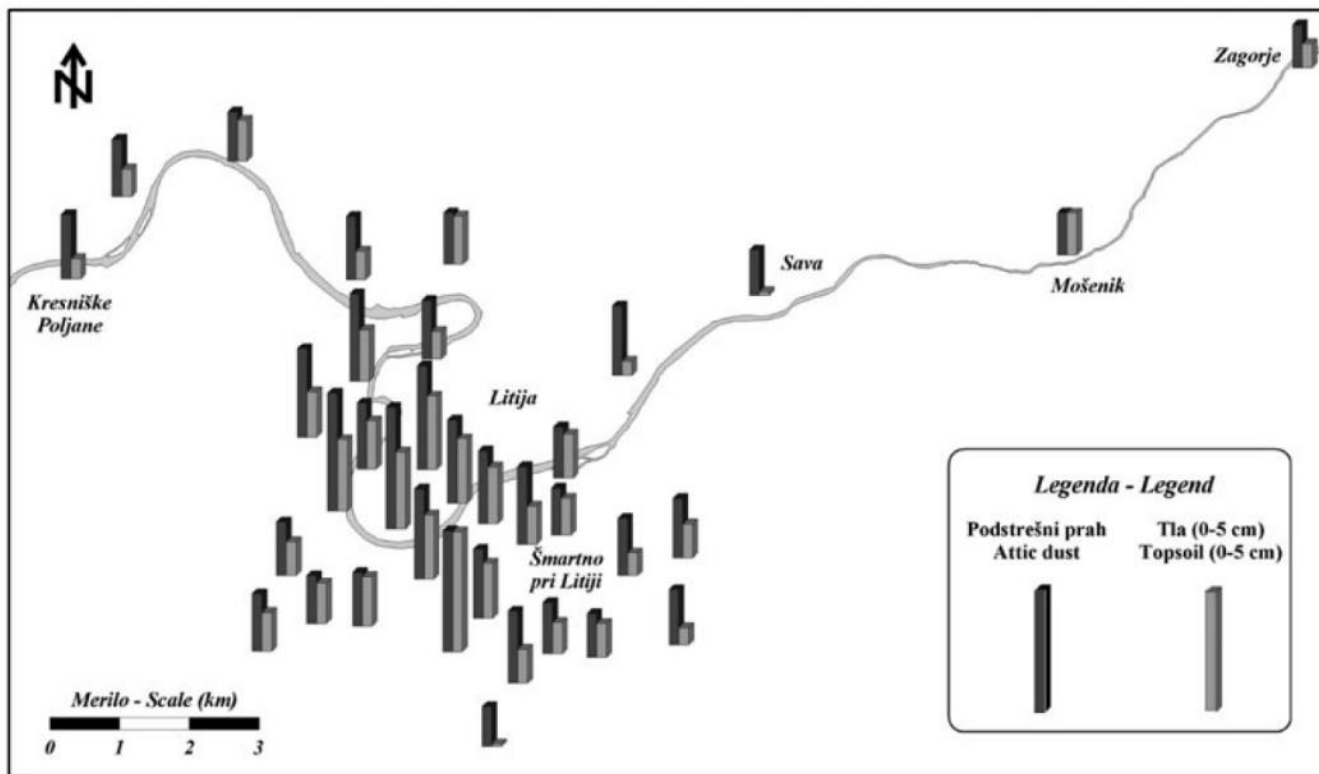
Celotna onesnaženost zgornjega horizonta tal (0-5 cm) s težkimi kovinami
Spatial distribution of limit, warning and critically polluted topsoil (0-5 cm)



Celotna onesnaženost spodnjega horizonta tal (20-30 cm) s težkimi kovinami
Spatial distribution of limit, warning and critically polluted bottom soil (20-30 cm)

(Šajn & Gosar, 2007)

Primerjava podstrešni prah in tla

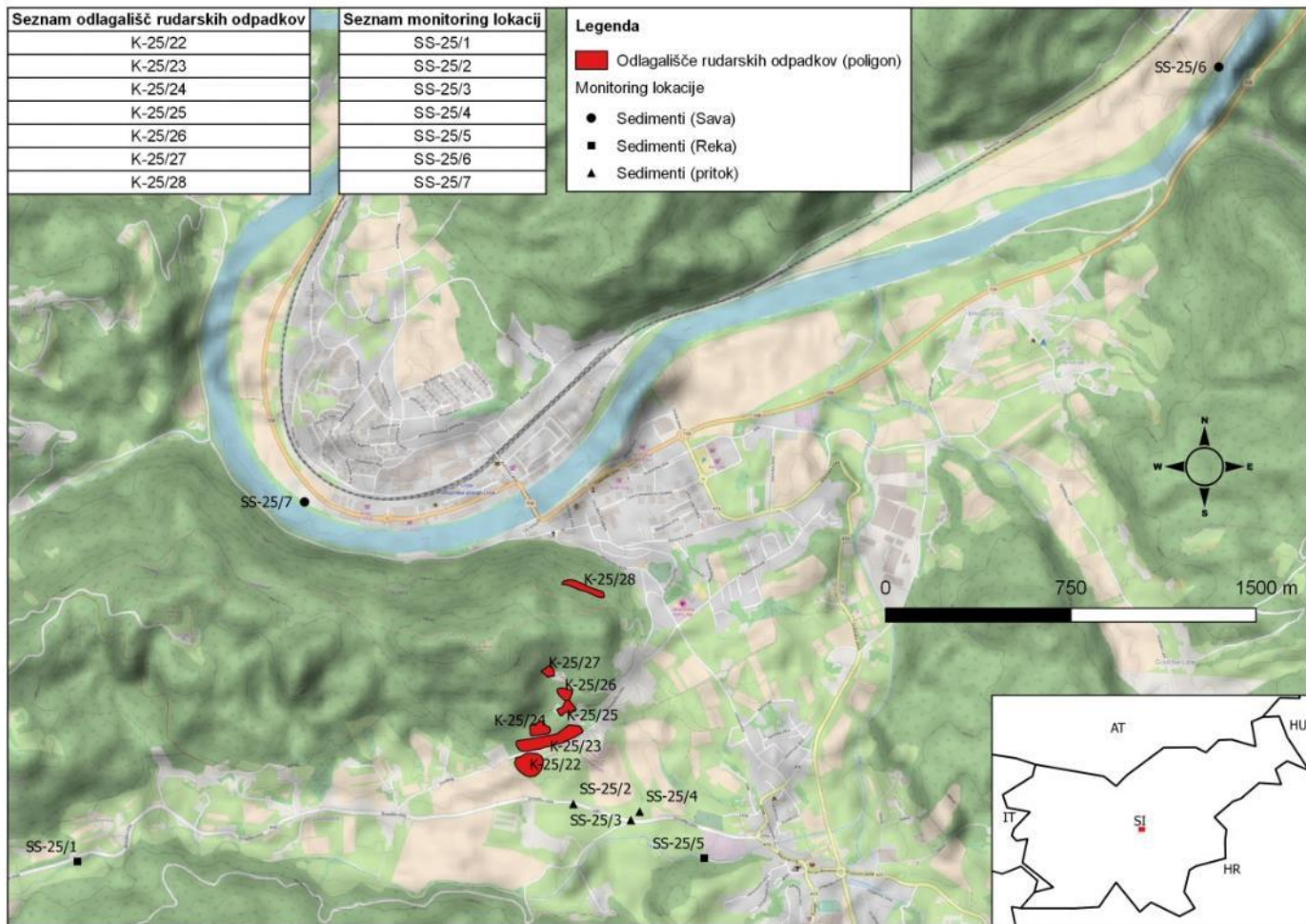


(Jemec & Šajn, 2007)

Slika 4. Prostorska porazdelitev faktorja 2 (As, Cd, Hg, Pb, Sb, Sn in Zn).

Geokemična združba As, Cd, Hg, Pb, Sb, Sn in Zn tvori skupino elementov ki združuje tipično antropogeno obogatene kovine. Vsebnosti teh kovin so izrazito višje v podstrešnem prahu na celotnem litijskem ozemlju in presegajo tiste v tleh. Najvišje vsebnosti so predvsem v osrednjem delu mesta Litije, v okolici topilnice in rudnika Sitarjevec (Jemec & Šajn, 2007).

Odlagališča rudarskih odpadkov in njihov vpliv na okolje



Prikaz večjih odlagališč in vzorčnih mest na vplivnem območju rudnika v Litiji

Sedimenti Save

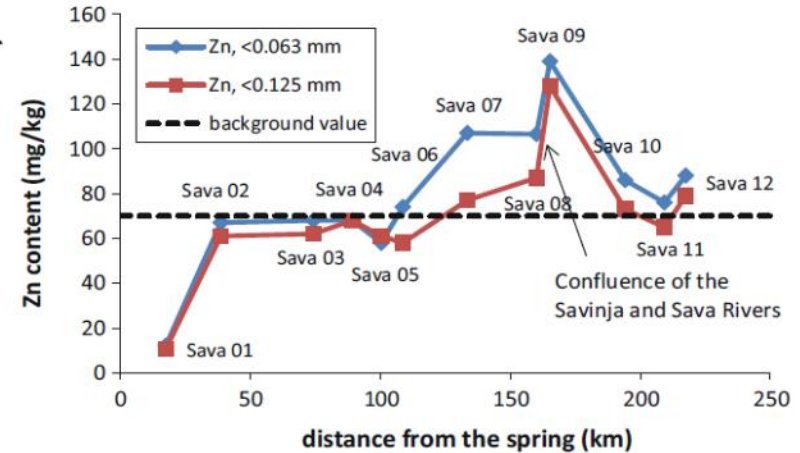
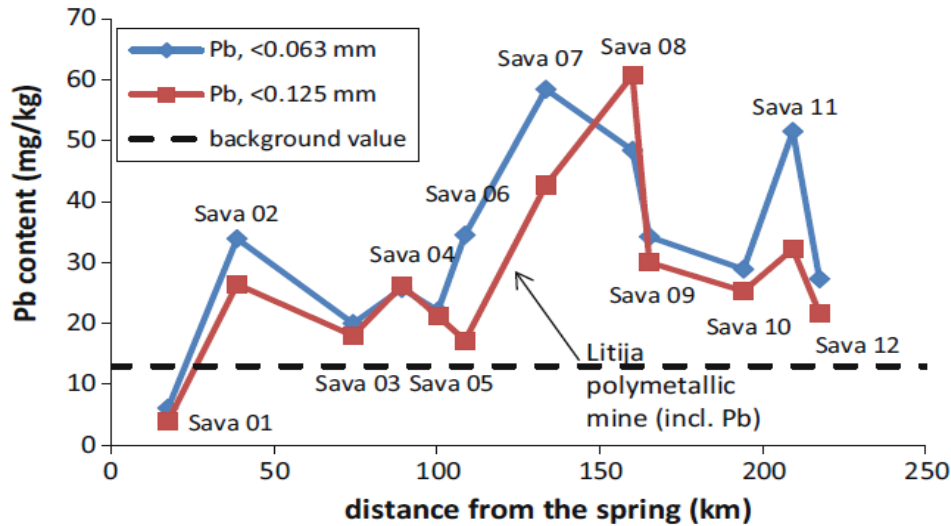
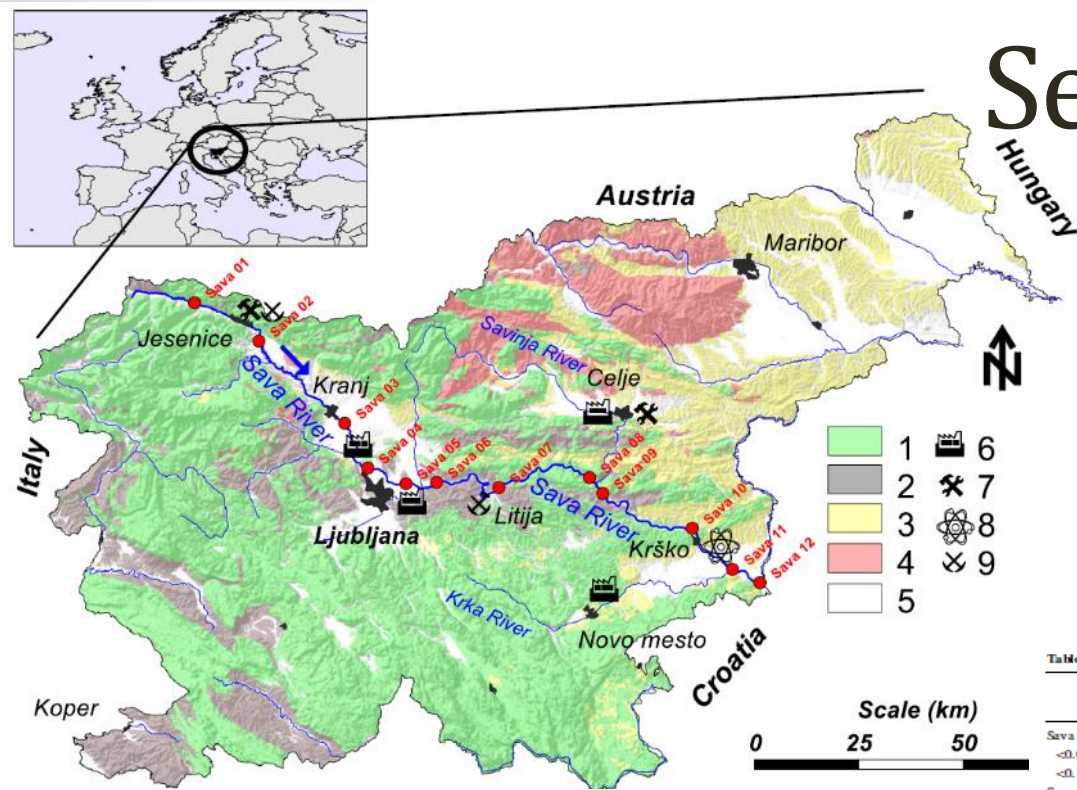


Table 4 Calculated geoaccumulation index (I_{geo}) and contamination factor (PLI) of potentially toxic metals for the Sava River sediments

	I_{geo}									PLI
	As	Cl	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	
Sava 01										
<math><0.063\text{ mm}</math>	-0.5	-0.6	-4.3	-4.6	-4.4	-4.0	-4.2	-1.7	-3.1	0.2
<math><0.125\text{ mm}</math>	-1.4	-0.6	-4.5	-4.8	-4.7	-4.0	-4.4	-2.3	-3.3	0.1
Sava 02										
<math><0.063\text{ mm}</math>	1.7	-0.6	-1.9	-2.5	-2.5	-1.6	-1.6	0.8	-0.6	0.8
<math><0.125\text{ mm}</math>	1.8	-0.6	-2.2	-3.1	-2.8	-1.8	-2.1	0.4	-0.8	0.6
Sava 03										
<math><0.063\text{ mm}</math>	1.1	0.0	-2.3	-2.9	-2.1	-1.9	-1.9	0.0	-0.6	0.7
<math><0.125\text{ mm}</math>	1.0	0.0	-2.3	-2.9	-2.2	-1.9	-2.0	-0.1	-0.8	0.6
Sava 04										
<math><0.063\text{ mm}</math>	1.5	-0.6	-1.9	-3.1	-1.8	-1.2	-1.8	0.4	-0.6	0.7
<math><0.125\text{ mm}</math>	1.5	-0.6	-1.9	-3.1	-1.8	-1.2	-1.9	0.4	-0.6	0.7
Sava 05										
<math><0.063\text{ mm}</math>	1.2	-0.6	-2.2	-3.4	-2.4	-1.7	-2.2	0.2	-0.9	0.6
<math><0.125\text{ mm}</math>	1.3	-0.6	-2.2	-3.5	-2.2	-1.8	-2.2	0.1	-0.8	0.6
Sava 06										
<math><0.063\text{ mm}</math>	1.1	-0.6	-2.4	-3.1	-2.0	-1.8	-2.2	0.8	-0.5	0.7
<math><0.125\text{ mm}</math>	0.8	-0.6	-2.2	-3.5	-2.4	-2.0	-2.5	-0.2	-0.9	0.5
Sava 07										
<math><0.063\text{ mm}</math>	0.9	0.4	-2.4	-2.9	-1.9	-2.0	-2.3	1.6	0.0	0.8
<math><0.125\text{ mm}</math>	0.5	-0.6	-2.8	-3.3	-2.6	-2.4	-2.7	1.1	-0.4	0.5
Sava 08										
<math><0.063\text{ mm}</math>	1.4	0.2	-2.3	-2.6	-1.4	-2.0	-2.0	1.3	0.0	0.9
<math><0.125\text{ mm}</math>	1.2	0.0	-2.5	-3.1	-1.9	-2.1	-2.0	1.6	-0.3	0.7
Sava 09										
<math><0.063\text{ mm}</math>	1.8	1.4	-1.8	-2.4	-1.4	-1.7	-1.6	0.8	0.4	1.1
<math><0.125\text{ mm}</math>	1.4	1.0	-2.0	-2.5	-1.5	-1.7	-1.7	0.6	0.3	0.9
Sava 10										
<math><0.063\text{ mm}</math>	1.1	0.0	-2.1	-2.9	-2.0	-1.0	-2.0	0.6	-0.3	0.8
<math><0.125\text{ mm}</math>	0.9	0.0	-2.4	-3.2	-2.3	-1.5	-2.4	0.4	-0.5	0.6
Sava 11										
<math><0.063\text{ mm}</math>	1.3	0.0	-2.6	-3.1	-2.1	-1.8	-2.4	1.4	-0.5	0.7
<math><0.125\text{ mm}</math>	0.8	-0.6	-3.2	-3.6	-2.9	-2.2	-3.0	0.7	-0.7	0.5
Sava 12										
<math><0.063\text{ mm}</math>	1.0	0.4	-2.2	-2.8	-2.1	-1.2	-2.2	0.5	-0.3	0.8
<math><0.125\text{ mm}</math>	0.9	0.4	-2.5	-3.1	-2.4	-1.4	-2.4	0.2	-0.4	0.7

Values of I_{geo} above 1 (moderate pollution), and values of PLI above 1 (slightly polluted) are italic

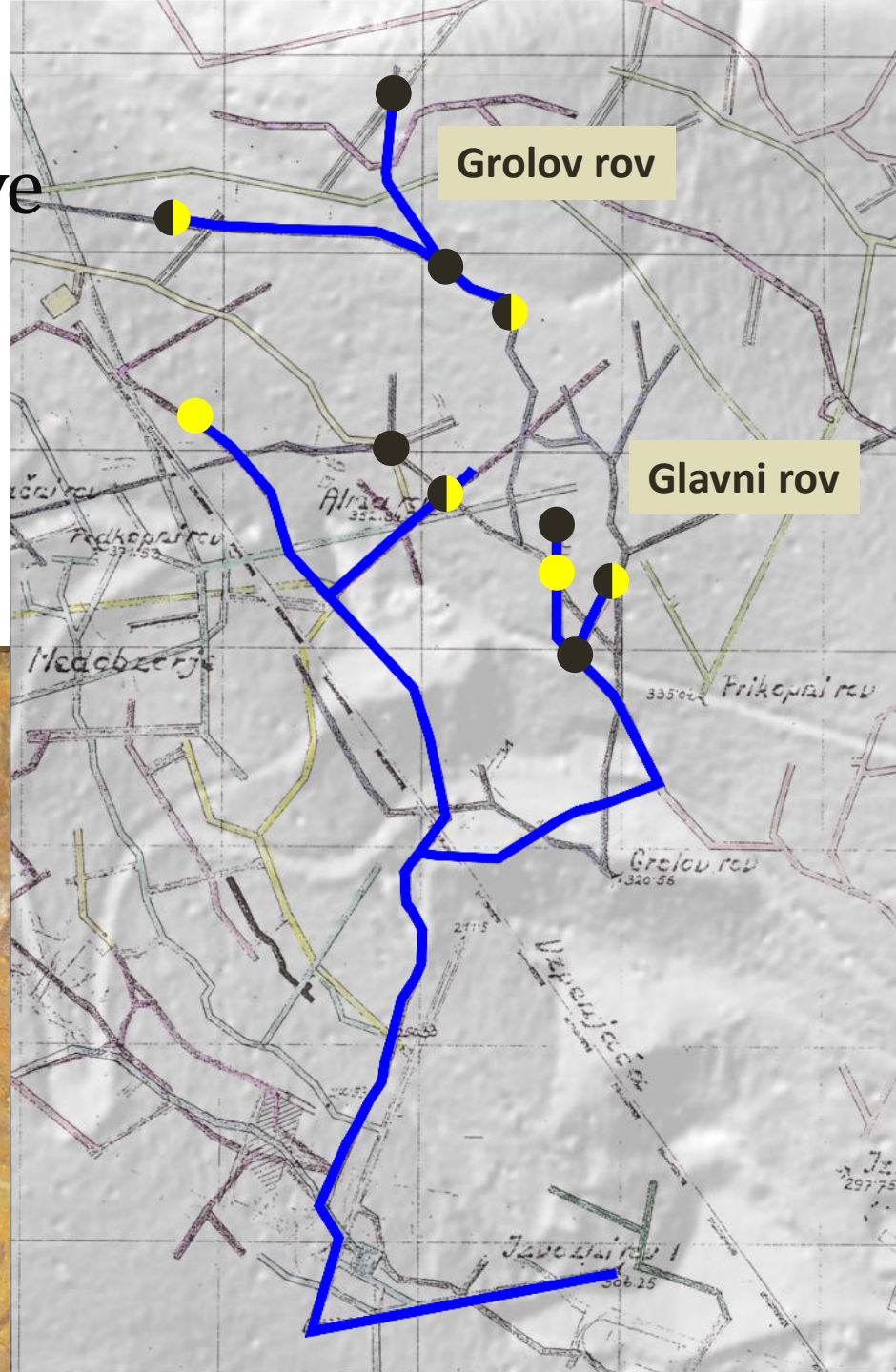
Izvedba raziskav - vzorčenje in terenske meritve

Lokacije v podzemnih prostorih:

Glavni rov (290-270 m.n.v.)

Grolov rov (320 m.n.v.)

Vzorčni mediji:



Izvedba raziskav - vzorč meritve

Lokacije na površju:

Pomožni rov
(300 m.n.v.)

Sava rov (240 m.n.v.)

Vzorčni mediji:

- sediment
- izcedna voda

Terenske meritve:

fizikalno-kemični
parametri vode
(pH, T, EC, DO, ORP)



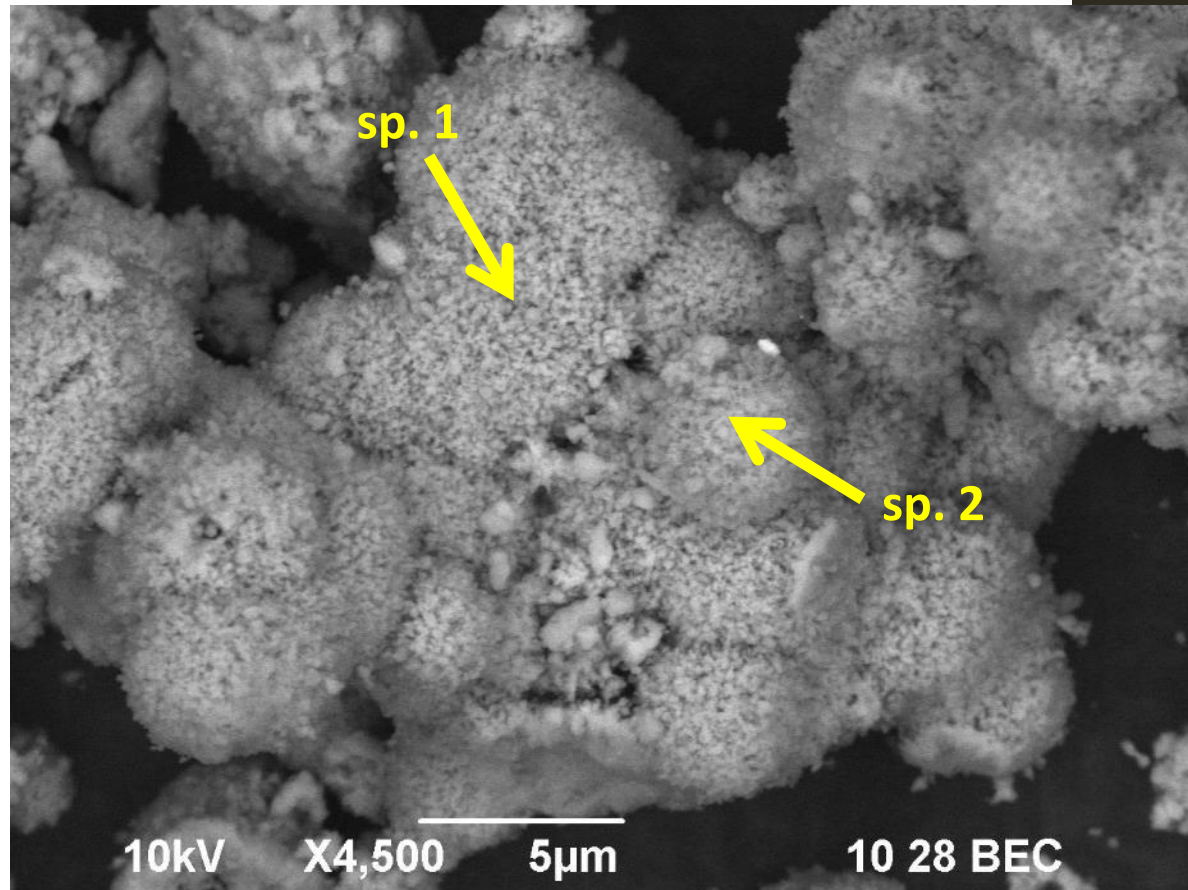
Pomožni rov



Preliminarni rezultati - jamski sedimenti

SEM/EDS analiza:

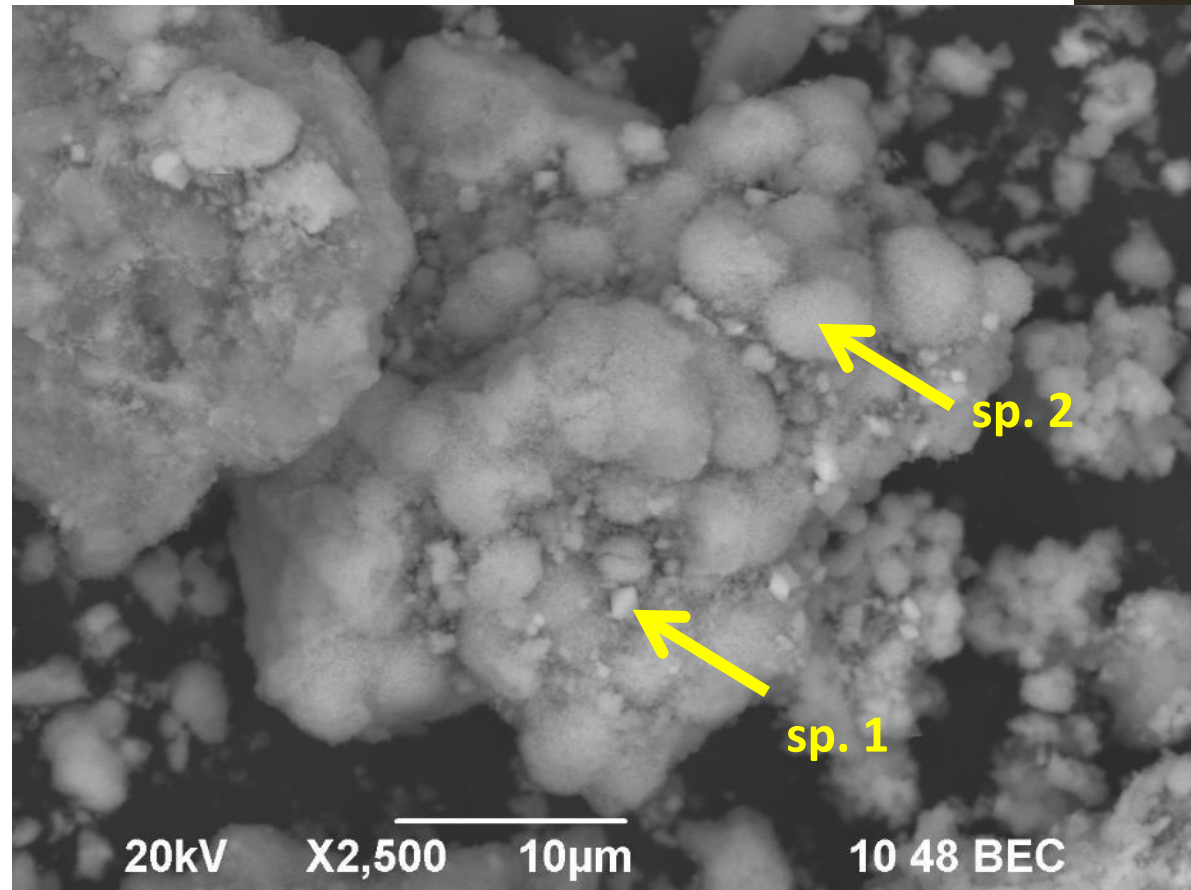
- Grolov rov - sediment iz agregatov mikronskih kristalov čistih Fe-oksihidroksi sulfatov



Preliminarni rezultati - jamski sedimenti

SEM/EDS analiza:

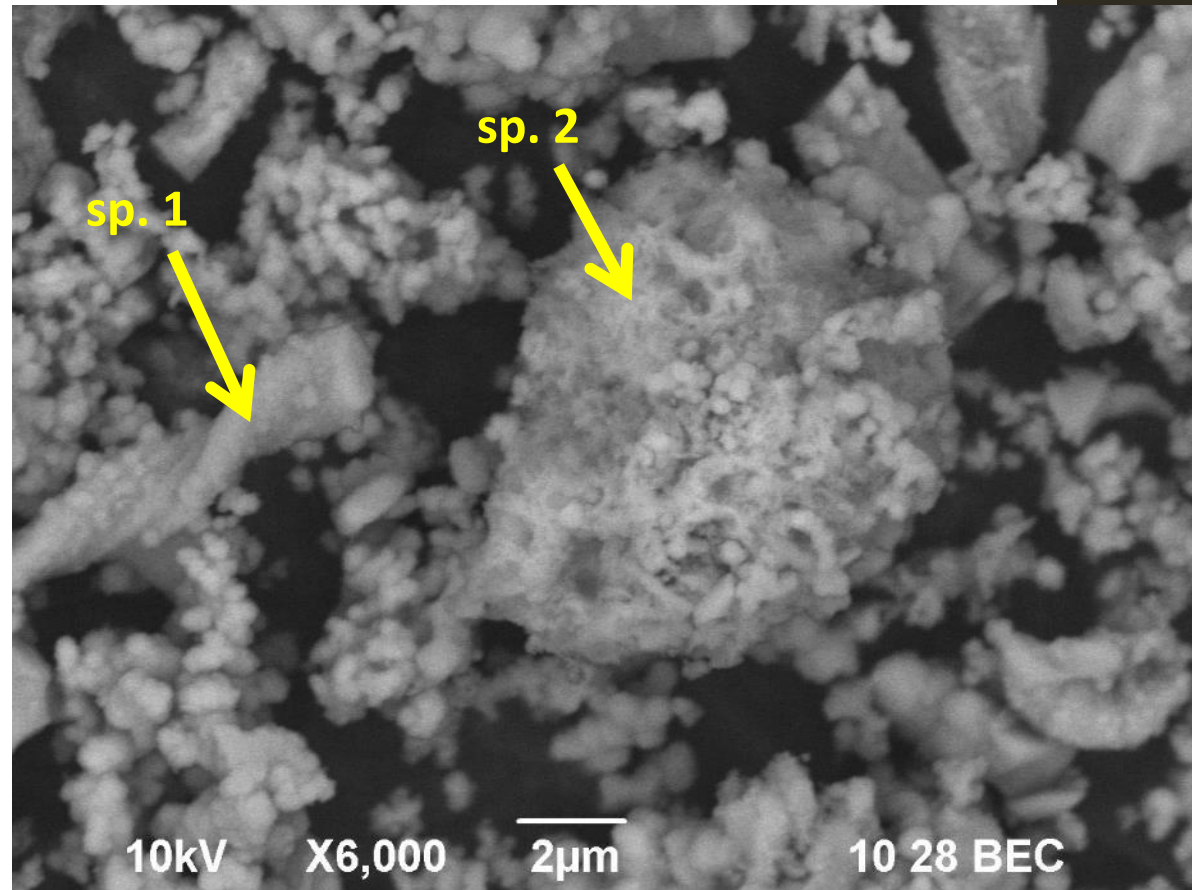
- Glavni rov - sediment iz agregatov mikronskih kristalov čistih Fe-oksihidroksi sulfatov



Preliminarni rezultati - jamski sedimenti

SEM/EDS analiza:

- iztok Sava rova - sediment iz ostankov spiralastih železo-oksidirajočih bakterij in skupkov Fe-oksihidroksidov z Zn in Mn-Fe oksidov z Zn



Preliminarni rezultati - rudniške in izcedne vode

Fizikalni parametri:

rudniške vode v rovih zelo kisle, visok Eh, EC

izcedne vode na iztoku iz Sava rova in Pomožnega rova - skoraj nevtralen pH, nižji Eh, EC

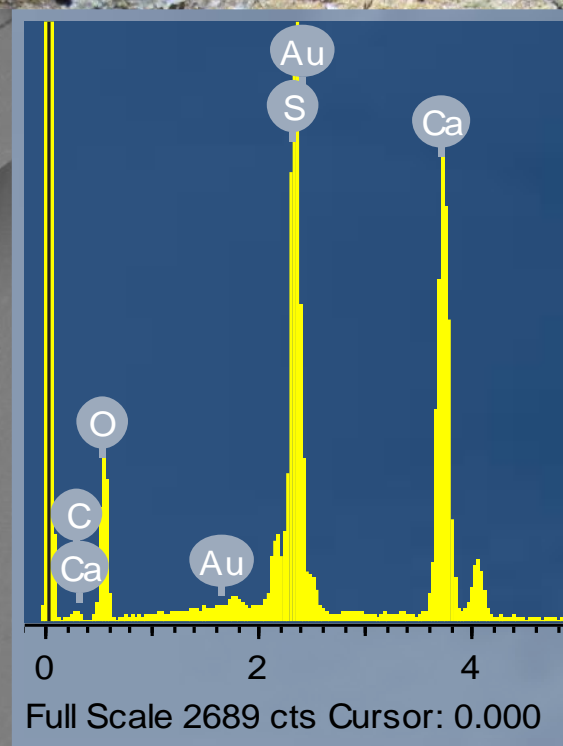
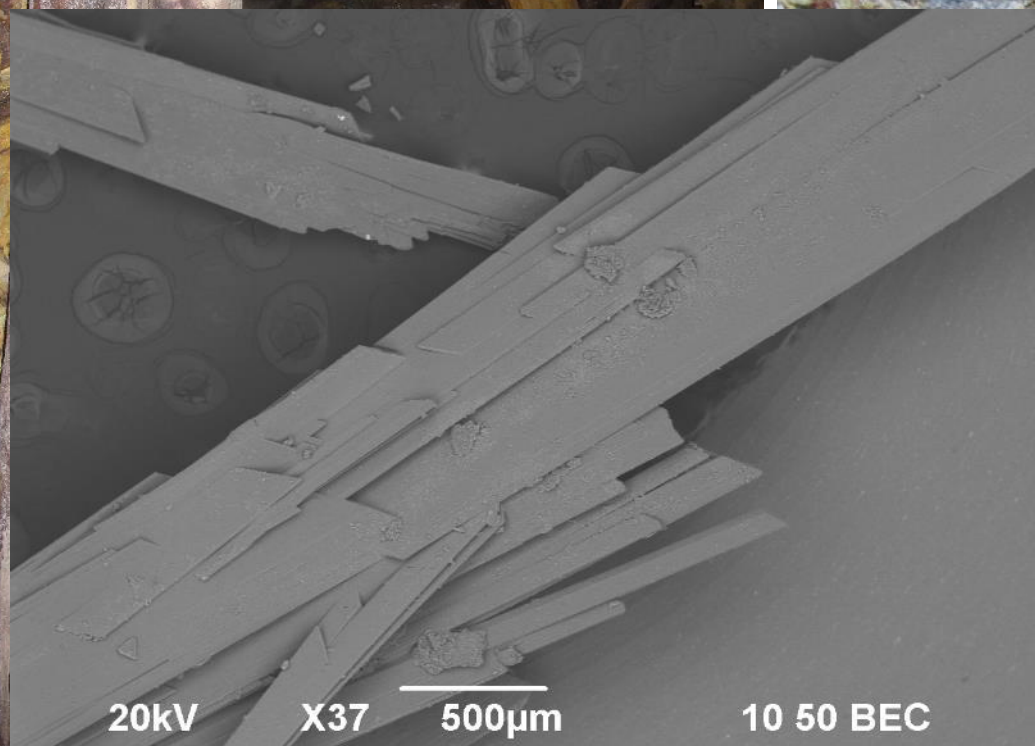
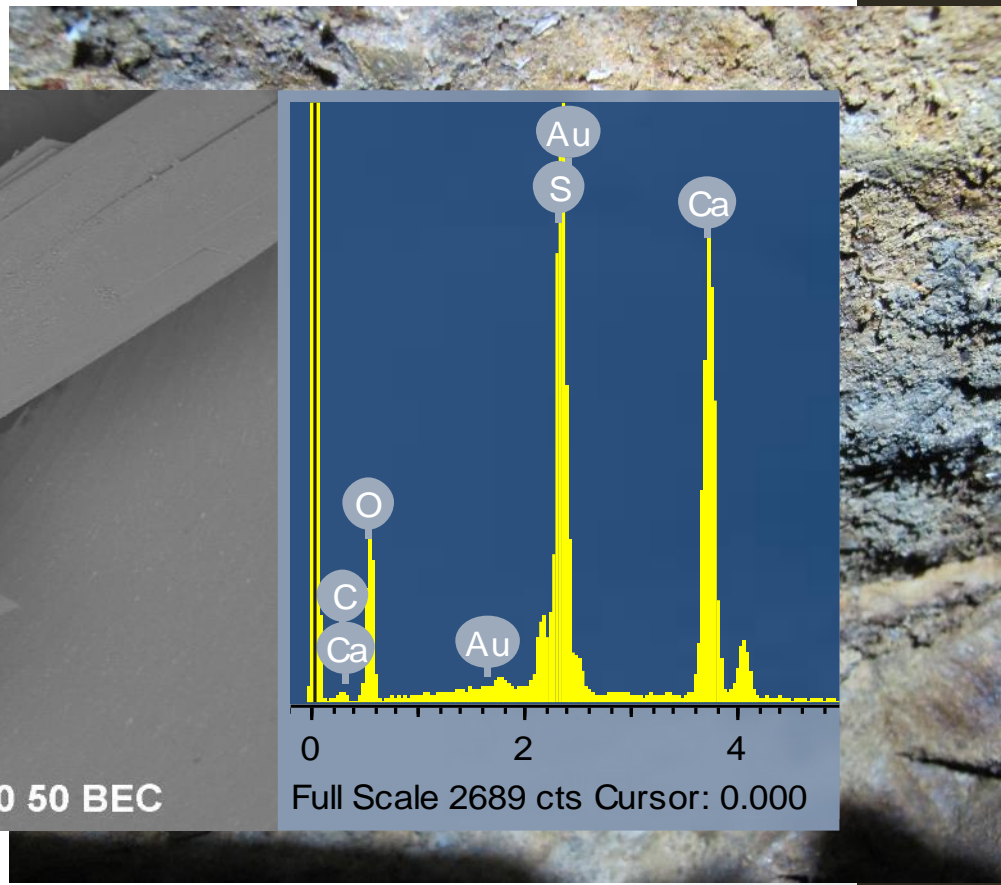
Kemična sestava:

rudniške vode bogate z raztopljenimi kovinami (Fe, Zn, Pb, Cu, Hg, Cd, Sr)

izcedne vode na iztoku iz Sava rova in Pomožnega rova - nižje vsebnosti kovin

Preliminarni rezultati - drugi sekundarni minerali

- sadra na lesenih podpornikih in stenah rovov



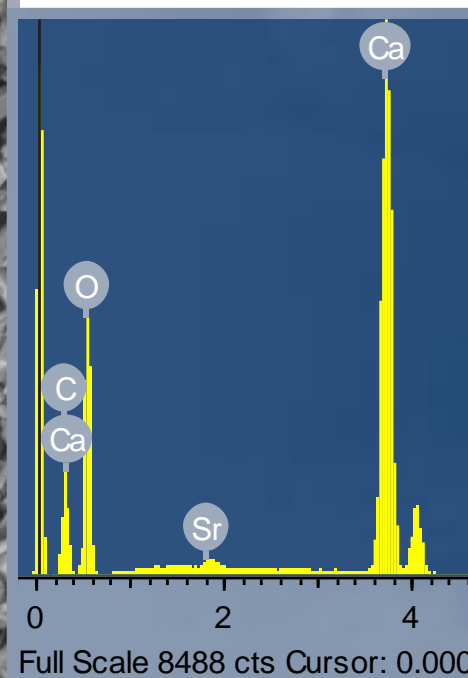
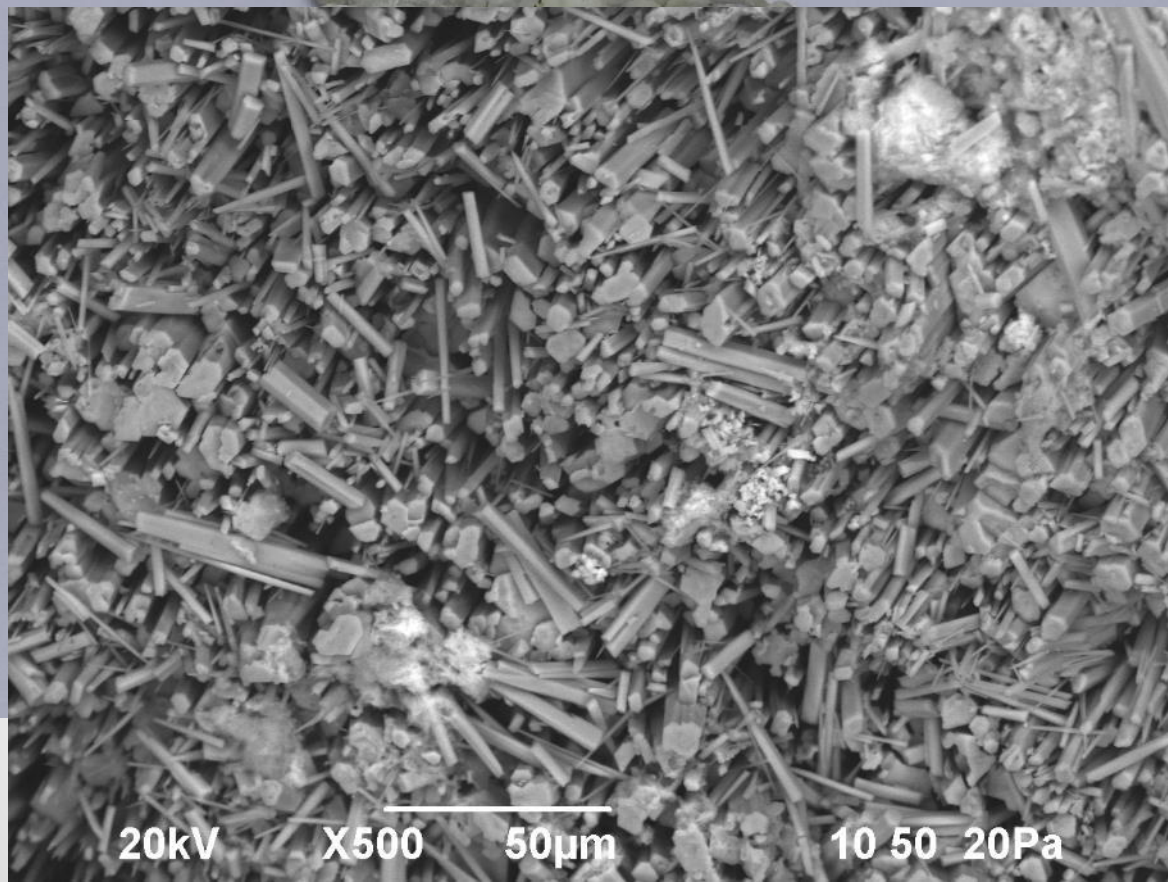
Preliminarni rezultati - drugi sekundarni minerali



- skorje na površini zajezeno vode

Preliminarni rezultati - drugi sekundarni minerali

- grozdičasti skupki kalcijevega karbonata
- aragonit





Hvala za pozornost!