



Vsebnosti potencialno strupenih elementov v sedimentih in vodah reke Meže in njenih pritokov, ki odvodnjavajo odlagališča rudarskih odpadkov

Contents of potentially toxic elements in sediments and waters of the Meža river and its tributaries draining mine waste deposits

Mateja GOSAR, Špela BAVEC, Miloš MILER & Martin GABERŠEK

Geološki zavod Slovenije, Dimičeva ulica 14, SI-1000 Ljubljana, Slovenija; e-mail: mateja.gosar@geo-zs.si

Prejeto / Received 5. 12. 2023; Sprejeto / Accepted 20. 3. 2024; Objavljeno na spletu / Published online 29. 3. 2024

Ključne besede: rudarjenje, odlagališča rudarskih odpadkov, kovine in metaloidi, sedimenti, površinska voda, monitoring, rudnik Mežica

Key words: mining, mine waste deposits, metals and metalloids, sediments, stream water, monitoring, Mežica mine

Izvleček

Predstavljeni so rezultati spremljanja vsebnosti potencialno strupenih elementov (PSE) v sedimentih (v letih 2013, 2017, 2020) in vodah (v letih 2017, 2020) reke Meže ter njenih pritokov, ki odvodnjavajo odlagališča rudarskih odpadkov. Skupno 13 vzorčnih mest je vzpostavljenih v vzorčni shemi, ki omogoča dolgoročno opazovanje vpliva odlagališč rudarskih odpadkov. V sedimentih so zaradi vplivov več kot 300-letnega delovanja rudarsko-predelovalne industrije močno povečane vsebnosti PSE, predvsem Pb, Zn, Cd, Mo in As, ki s časom precej nihajo. Razlike v vsebnostih na istih lokacijah v različnih letih so najbolj izrazite v pritokih reke Meže, ki drenirajo odlagališča rudarskih odpadkov. Na vsebnosti imajo pomemben vpliv hidrološki pogoji, saj so ob višjem vodostaju in višjem pretoku vsebnosti PSE večje. Vodna erozija odlagališč ima pomemben vpliv na dotok onesnaženega materiala v vodotoke. V nasprotju s pritoki, v zgornjem toku reke Meže nismo opazili večjega vpliva višjega vodostaja in pretoka na vsebnosti PSE v sedimentih. Dolvodno od Žerjava so nihanja vsebnosti med posameznimi leti oz. različnimi hidrološkimi pogoji tudi v Meži večja. Predstavljeni rezultati kažejo, da so v sedimentih reke Meže in njenih pritokov vsebnosti Pb, Zn, Cd, Mo in As zelo velike ter krepko presegajo zakonsko določeno kritično vrednost za tla. V površinski vodi so vsebnosti PSE lokalno povečane in se s časom bistveno ne spreminjajo. Glede na primerjavo z zakonodajnimi smernicami, so v obravnavanih vodah lokalno presežene koncentracije Pb, Cd in Zn. Ocenjujemo, da je dinamika obremenjenosti sedimentov reke Meže s PSE vzdolž krajev Črna na Koroškem, Žerjav in Mežica zelo kompleksna. Poleg odlagališč rudarskih odpadkov na vsebnosti PSE v sedimentih in vodah vplivajo tudi razpršeni viri v okolju, kot so onesnažena tla in poplavne ravnice ter njihova različna stopnja onesnaženosti, saj je okolje obremenjeno zaradi dolgoletnih rudarskih in talilniških dejavnosti. Dodaten okoljski vpliv ima morda tudi sedanja industrijska dejavnost v dolini reke Meže.

Abstract

The results of the monitoring of the contents of potentially toxic elements (PTE) in sediments (2013, 2017, 2020) and waters (2017, 2020) of the Meža River and its tributaries, which drain mining waste deposits, are presented. A total of 13 sample sites were established in a sample scheme that enables long-term observation of the impact of mining waste deposits. In the sediments, the content of PTE, especially Pb, Zn, Cd, Mo and As, is greatly elevated and fluctuates with time. The study area is affected by more than 300 years of mining and ore processing industry. The differences in the contents in various years are most pronounced in the Meža River tributaries, which drain the mining waste dumps. Hydrological conditions have a significant influence on the contents in sediments, as PTE content increases with higher water level and higher water flow. Water erosion of mining waste dumps has a significant impact on the discharge of contaminated material into watercourses. In contrast, in the upper part of the Meža River, we did not observe strong influence of higher water level on the content of PTE in the sediments. Fluctuations in the content between individual years and fluctuations between various hydrological conditions are higher again in the middle part of the Meža river, downstream from Žerjav. The presented results demonstrate that the contents of Pb, Zn, Cd, Mo and As in the sediments of the Meža River and its tributaries are very high and that they by far exceed the legislative critical value for the soil. PTE contents in the surface water are elevated in some locations and do not change significantly over time. The local concentrations of Pb, Cd and Zn exceed the legislative guidelines. We estimate that the dynamics of the sediment load in the Meža River along the towns of Črna na Koroškem, Žerjav and Mežica is very complex. In addition to mining waste deposits, the content of PTE in sediments and waters is also affected by scattered sources in the environment, such as contaminated soil and floodplains and their varying degrees of pollution, as the environment has been burdened by long-term mining, ore processing and smelting activities. Current industrial activity may also have an additional environmental impact.

Uvod

Dolgoletno rudarjenje, različna industrija, promet in druge človekove dejavnosti lahko povzročijo povečanje vsebnosti nekaterih elementov v okolju (npr. v tleh, sedimentih) ter spremembe naravnega kroženja elementov. Človekove dejavnosti so geološko recentne in lahko izrazito vplivajo na naše okolje in so globalno prevladujoči vzrok za večino sodobnih okoljskih sprememb (Lewis & Maslin, 2015). Geokemično kartiranje tal v kontinentalnem merilu (projekt GEMAS) je pokazalo, da so prisotnost rudišč s spremljajočo rudarsko-predelovalno industrijo, litološka sestava in podnebje pomembni dejavniki, ki vplivajo na porazdelitve elementov v tleh. Na primer, pozitivne anomalije svinca zaznamujejo večino mineraliziranih območij po Evropi (Reimann et al., 2012), delovanje največjega rudnika živega srebra (Almadén) pa je povzročilo veliko pozitivno anomalijo živega srebra v osrednji Španiji (Ottesen in sodelavci, 2013; Ballabio et al., 2021). Tudi v Sloveniji so bili ugotovljeni lokalni in regionalni vplivi dolgoletnega pridobivanja kovinskih mineralnih surovin (Šajn & Gosar, 2004; Gosar et al., 2006; Fux & Gosar, 2007; Gosar & Miler, 2011; Miler & Gosar, 2012; Žibret et al., 2018; Gosar et al., 2019; Miler et al., 2022). Kovine in drugi potencialno strupeni elementi (PSE), prvotno sproščeni v okolje zaradi rudarjenja in predelave rud, so po nekaj letih razpršeno prisotne v različnih predelih površja kot difuzna onesnaževala v tleh in sedimentih ter nakopičene v različnih odlagališčih, od katerih so najpomembnejša odlagališča rudarskih odpadkov (Salomons & Förstner, 1988; Kesler, 1994; Boni et al., 1999).

Po hujših okoljskih nesrečah povezanih tudi z odloženimi rudarskimi odpadki v svetu v zadnjih 30-tih letih (na primer Aznacular leta 1998 (Galán et al., 2002) in Baia Mare leta 2000 (Cunningham, 2005), se je pokazala potreba po ustreznejši zakonodaji. Evropska komisija je leta 2006 sprejela Uredbo o ravnanju z odpadki iz rudarskih in drugih ekstraktivnih dejavnosti (v nadaljevanju Direktiva 2006/21/ES), s katero je določila ukrepe, postopke in smernice za preprečevanje ali zmanjševanje škodljivih vplivov na okolje, zlasti na vodo, zrak, tla, favno in floro, pokrajine, ter tveganj za zdravje ljudi, ki so nastali kot posledica ravnanja z odpadki iz ekstraktivnih dejavnosti. Ti ukrepi zajemajo ravnanje z odpadki, ki nastanejo pri raziskovanju, pridobivanju, bogatenju in skladiščenju mineralnih surovin. Direktiva 2006/21/ES je bila leta 2008 prenesena tudi v pravni red Slovenije (Uradni list RS, št. 43/08, 30/11, 64/21 in 44/22 – ZVO-2). V omenjeni direktivi je med drugim navedeno, da

mora vsaka država članica zbrati podatke o zaprtih in opuščeni odlagališčih rudarskih odpadkov ter opredeliti ali obstaja potencialna nevarnost, da bi ta odlagališča lahko povzročila resne škodljive vplive na okolje in srednjeročno ali kratkoročno postala resna grožnja za zdravje ljudi ali okolje. Geološki zavod Slovenije (GeoZS) je zbiral potrebne podatke o zaprtih in opuščeni odlagališčih rudarskih odpadkov ter po posebni metodologiji, ki smo jo podrobno opisali Gosar in sodelavci (2014; 2017; 2020; 2021), določil tista zaprta odlagališča rudarskih odpadkov, ki bi lahko povzročila resne škodljive vplive na okolje in bi zato lahko obstajala resna grožnja za zdravje ljudi ali okolje ter jih je zato potrebno, skladno z omenjeno direktivo, redno (na vsaka 3 leta) opazovati oz. spremljati.

Zaradi več kot 300 let trajajoče rudarsko-predelovalne dejavnosti je območje zgornje Mežiške doline močno obremenjeno. Analize tal (Kugonič & Zupan, 1999; Vreča et al., 2001; Šajn, 2006; Zupan et al., 2008; Finžgar et al., 2014) so pokazale močno onesnaženost s Pb, Zn in Cd. Z geokemičnim kartiranjem tal sta Šajn in Gosar (2004) ugotovila, da so tla najbolj onesnažena v okolici Žerjava in Črne. Območje kritično onesnaženih tal se nadaljuje s prekinitvami vzdolž reke Meže vse do Raven na Koroškem. Prva sistematična analiza sedimentov vodotokov (reka Meža in njeni pritoki) je pokazala, da so med PSE vsebnosti Pb, Zn in Cd večinoma velike ali povečane (Bole et al., 2002). Kasnejše sistematične analize (Fux & Gosar, 2007; Gosar & Miler, 2011) so pokazale močno onesnaženost sedimentov zgornjega toka reke Meže s Pb, Zn, Mo, Cd in deloma z As, v nižjih delih pa so bile vsebnosti teh elementov manj velike, še vedno pa so močno presegale vrednosti naravnega ozadja. Poleg tega so bile vsebnosti Co, Cr, Cu in Ni povečane na območju Raven zaradi železarske industrije. Skupna ugotovitev študij sedimentov (Svete et al., 2001; Bole et al., 2002; Fux & Gosar, 2007; Gosar & Miler, 2011; Miler & Gosar, 2012) je bila, da so izjemno velike vsebnosti PSE (še posebno Pb, Zn in Cd) v sedimentih Helenskega potoka posledica odvodnjavanja odlagališč rudarskih odpadkov (Helena in Štoparjev odval). Bole in sodelavci (2002) so ugotovili, da so v Helenskem potoku vsebnosti Pb, Cd in Zn povečane tudi v površinski vodi. Miler in Gosar (2012) sta primerjala in ugotovila dobro ujemanje med mineralnimi oblikami ter količinami rudnih mineralov, ki vsebujejo PSE v sedimentu iz Helenskega potoka ter materialu iz gorvodnega odlagališča rudarskih odpadkov (Štoparjev odval). Podobno so Gošar in sodelavci (2015) opazili, da so, zaradi prisotnosti rudarskih odpadkov v zaledju, koncentracije Cr, Cu, Pb in Zn

v vodi v Helenskem potoku nekoliko povečane. V reki Meži dolvodno od Mežice pa so opazili izrazito večje koncentracije Pb in Zn ter v manjši meri tudi Cd, kar so pripisali vplivu rudarskih odpadkov v zaledju in najverjetneje tudi prisotnosti tovarne baterij in druge metalurške industrije na tem območju (Gošar et al., 2015). Novejše raziskave porazdelitve vsebnosti v sedimentih in površinski vodi v reki Meži in pritokih (Goltnik et al., 2022; Miler et al., 2022) so potrdile, da so vsebnosti Pb, Zn in Cd ter v manjši meri Mo in As v sedimentih še vedno zelo velike, medtem ko so v površinski vodi povečane v pritokih Meže, predvsem tistih, ki drenirajo odlagališča rudarskih odpadkov, v Meži pa predvsem na lokacijah dolvodno od Žerjava, kjer se nahaja trenutno dejavna industrija. Miler in sodelavci (2022) so z razmerji Pb izotopov ugotovili, da obstajajo različni viri Pb v sedimentih. Pomemben vir so primarni Pb rudni minerali, ki se nahajajo v orudenih kamninah. Drugi viri so produkti preperevanja, vplivi sedanje industrije v Žerjavu (reciklaža Pb odpadkov) in različna litologija. Poleg tega so izmerili ekstremno velike vsebnosti Pb, Zn in Cd na odlagališčih rudarskih odpadkov, močno sta povečana tudi As in Mo. Z uporabo geoakumulacijskega indeksa so ugotovili, da so sedimenti dolvodno od odlagališč rudarskih odpadkov večinoma močno do zelo močno obremenjeni s PSE. Goltnik in sodelavci (2022) so ocenili, da zaradi velikih vsebnosti PSE, obstaja visoko tveganje za vpliv PSE na vodne organizme, da so vsebnosti Pb, Zn in Cd večje v frakciji $< 0,063$ mm v primerjavi s frakcijo $< 0,150$ mm, ter da se razmerja Pb izotopov prostorsko razlikujejo, kar pomeni, da so na območju prisotni različni viri Pb.

Med viri onesnaženja na preiskovanem območju so v preteklosti prevladovali rudarjenje in predelava rude (talilnica svinca). V novjšem času pa poleg močno obremenjenega okolja, še reciklaža svinčevih odpadkov in ostali zelo raznoliki viri (promet, druga industrija, urbanizacija, kmetijstvo). Tako so danes med najpomembnejšimi viri odlagališča rudarskih odpadkov (Budkovič et al., 2003; Miler & Gosar, 2012; Miler et al., 2022), nekdanji rudarski revirji z metalurško dejavnostjo, onesnažene poplavne ravnice (Bidovec, 1997) in onesnažena tla (Šajn & Gosar, 2004). Dodatno k onesnaženju prispeva tudi današnja sekundarna predelava Pb odpadkov (Svete et al., 2001; Miler & Gosar, 2013, 2019; Žibret et al., 2018; Miler et al., 2022). Pomemben pretekli vir obremenitve vodonosnikov je bilo sproščanje mulja iz separacijske jalovine v reko Mežo do leta 1980 (Žibret et al., 2018). Po letu 1980 so začeli mulj odlagati v opuščene dele rudnika, v stare odkope in tako razbremenili reko

Mežo (Fajmut Štrucl & Pungartnik v Eržen et al., 2002). Poleg imisij v tleh, prahu, zraku in drugih okoljskih medijih so sedaj pomembni viri Pb in nekaterih drugih PSE odlagališča rudarskih odpadkov in dejavnosti, povezane z industrijo. V kamnolomu Žerjav rudarski odpadni material, ki vsebuje veliko svinca in drugih PSE (Miler & Gosar, 2012), reciklirajo v prodajne izdelke za uporabo v gradbeništvu. Gradbeni material se pogosto uporablja v lokalnem okolju. V Žerjavu se izvajajo dejavnost recikliranja odpadkov za pridobivanje Pb, končni odpadki iz procesa recikliranja pa se odlagajo na bližnje odlagališče nevarnih odpadkov (NOMO). Upravljanje odlagališča je pod nadzorom Ministrstva za okolje, podnebje in energijo. V Črni na Koroškem obratuje proizvodnja startnih baterij. Oba industrijska objekta sta uvrščena med industrijske dejavnosti, ki lahko povzročijo onesnaževanje okolja v večjem obsegu, zato sta zavezana k stalnemu monitoringu. Na sliki 1 so prikazana večja odlagališča rudarskih odpadkov, industrijski objekti in odlagališči za nevarne in nenevarne odpadke.

Namen pričujočega članka je strokovni in splošni javnosti predstaviti izsledke raziskav vpliva zaprtih odlagališč rudarskih odpadkov na sedimente in površinske vode na območju nekdanjega rudnika v Mežici od leta 2013 do leta 2020. Posebno pozornost smo posvetili vsebnostim PSE v sedimentih in površinskih vodah dolvodno od omenjenih odlagališč ter njihovi časovni variabilnosti in vplivu hidroloških pogojev na vsebnosti PSE v sedimentih.

Metode

Preiskovano območje, vzorčenje, priprava in analiza vzorcev

Preiskovano območje zajema del vodotoka reke Meže s pritoki (celotno porečje Meže meri $551,68$ km²; Kolbezen & Pristov, 1998), kjer se v hidrološkem zaledju nahajajo odlagališča rudarskih odpadkov. To je od območja po pritoku potoka Topla do Prevalj (sl. 1).

Na preiskovanem območju se nahaja zaprti rudnik Mežica, kjer so 300 let pridobivali rudo, iz katere so pridobivali svinec, cink in v zadnjih desetletjih delovanja tudi molibden. Rudišče je epigenetsko tipa Mississippi Valley (MVT), kjer poteka mineralizacija v srednje- do zgornjetriasnih dolomitih in apnencih (Drovenik et al., 1980; Štrucl, 1984; Zeeh et al., 1998; Spangenberg et al., 2001). Glavna rudna minerala sta bila galenit in sfalerit (Drovenik et al., 1980; Štrucl, 1984). Spektralne analize rudnih mineralov iz Mežice kažejo, da je slednih prvin v sfaleritu malo. Edina prvina,

Tabela 1. Podatki o vzorčnih lokacijah.

Table 1. Sampling locations data.

Oznaka lokacije / Mark of sampling site	Zemljepisna dolžina / Longitude	Zemljepisna širi- na / Latitude	Vodotok / Watercourse	Odlagališče rudarskih odpadkov / Mine waste spoil heaps
SS-26/3	14,8083	46,4682	Meža	-
SS-26/5	14,8216	46,4709	Helenski potok	K-26/1 (Drče), K-26/11 (Pavel Mulb), K-26/12 (Štoparjev odval), K-26/13 (Helena)
SS-26/6	14,8349	46,4674	Meža	-
SS-26/7	14,8503	46,4793	Mušenik	K-26/17 (Igrče)
SS-26/8	14,8552	46,4814	Pritok 1/Tributary 1 ¹	K-26/18 (Unionski odval), K-26/19 (Matjažovo odlagališče), K-26/20 (Svitni), K-26/21 (Frančišek)
SS-26/9	14,8664	46,4817	Meža	-
SS-26/10	14,8728	46,4854	Jazbinski potok	K-26/22 (Kavšakovo odl.), K-26/23 (Žerjavski odval)
SS-26/11	14,8778	46,4835	Pritok 2/Tributary 2 ¹	K-26/22 (Kavšakovo odl.)
SS-26/15	14,8677	46,5022	Meža	-
SS-26/19	14,8635	46,5091	Junčarjev potok	K-26/27 (Srce), K-26/28 (Lekšeče), K-26/30 (Fridrih)
SS-26/20	14,8626	46,5132	Meža	-
SS-26/21	14,8554	46,5257	Meža	K-26/31 Glančnik
SS-26/22	14,9031	46,5431	Meža	-

¹manjši vodotoki, ki nimajo uradnega geografskega poimenovanja / smaller watercourses that do not have an official geographical name

Na območju Mežice je 32 deponij rudarskih odpadkov s skupno prostornino približno 7.400.000 m³ (Gosar et al., 2020), kjer so odpadni materiali odlagali na odlagališča v bližnjih ozkih dolinah in na strmih pobočjih manjših potokov. Večinoma so odlagališča sestavljena iz karbonatnih kamnin v katerih se nahaja rudišče (Gosar & Miler, 2011; Miler & Gosar, 2012; Miler et al., 2022 in tam navedeni viri), a tudi iz revne rude in separacijske jalovine ali žlindre.

Pritoki Meže, ki smo jih obravnavali, so Helenski potok, Mušenik, Jazbinski potok, Junčarjev potok z dvema pritokoma, ki nimata jasnega geografskega imena, zato smo jih poimenovali kot pritok 1 (*ang. tributary 1*) in pritok 2 (*ang. tributary 2*; po nekaterih virih imenovan tudi Kavšakov potok). Odlagališča odpadkov, ki jih potoki drenirajo, so podana v tabeli 1 in prikazana na sliki 1. Helenski potok in Jazbinski potok spadata med večje pritoke, medtem ko so ostali pritoki manjši. Reka Meža ima pretežno hudourniški značaj, medtem ko imajo njeni pritoki izrazit hudourniški značaj in s tem tudi veliko erozijsko moč (Kuzmič & Suhadolnik, 2005), ki je bila v primeru izjemno obilnih padavin tekom vremenske ujme v začetku avgusta 2023 tudi rušilna. Struge Meže in pritokov so v naseljih delno regulirane, izven naselij pa so zaradi velikih

vzdolžnih padcev dna ter hudourniškega značaja pogosto izpostavljene eroziji (Kuzmič & Suhadolnik, 2005).

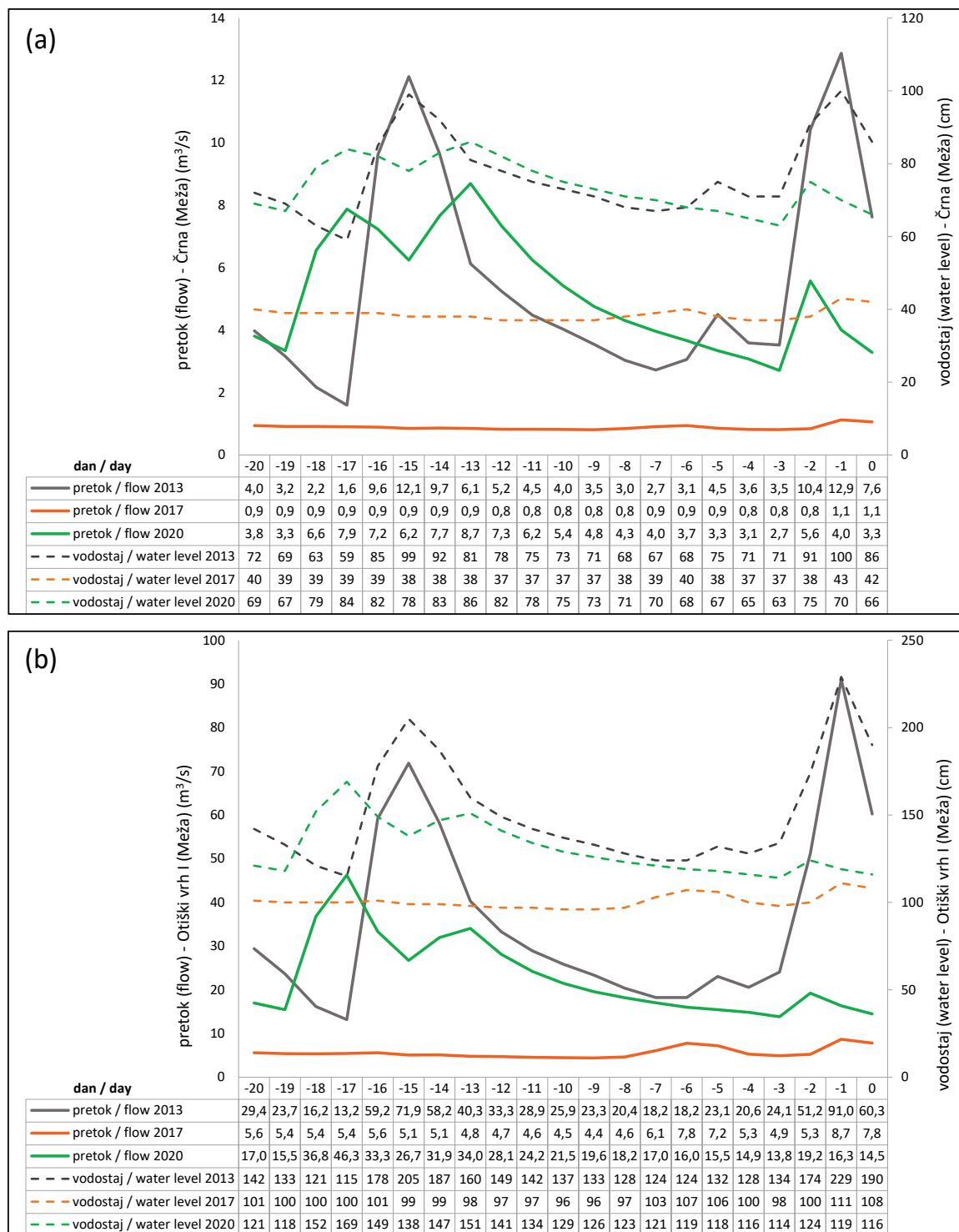
Vzorčenje potočnih in rečnih sedimentov je bilo izvedeno leta 2013 (25. 11. in 28. 11.), leta 2017 (8. 6.) in leta 2020 (29. 10. in 30. 10.), vsakič na skupno 13 vzorčnih mestih v Meži in njenih pritokih, ki so podana v tabeli 1 in prikazana na sliki 1. V letih 2017 in 2020 je bil sočasno z vzorčenjem sedimentov na istih mestih odvzet tudi vzorec vode.

Vodostaj in pretok reke Meže v času vzorčenja povzemamo po podatkih arhiva površinskih voda Agencije Republike Slovenije za okolje, in sicer za postaji Črna (Č) in Otiški vrh I (OV). Pri vodometri postaji Otiški vrh I je potrebno upoštevati, da se pred njo v Mežo izliva večji pritok Mislinja. Na prvi dan vzorčenja sta bila pretok in vodostaj največja leta 2013 (Č: 86 cm in 7,6 m³/s ter OV: 190 cm in 60,3 m³/s) in najmanjša leta 2017 (Č: 42 cm in 1,1 m³/s ter OV: 108 cm in 7,8 m³/s) (sl. 2a, b). Leta 2020 sta bila vodostaj in pretok nekoliko večja kot leta 2017 (Č: 66 cm in 3,3 m³/s ter OV: 116 cm in 14,5 m³/s). Poleg tega sta bila vodostaj in pretok leta 2020 dlje časa (skupno 3 tedne) pred vzorčenjem konstantna, medtem ko sta v letu 2013 in 2017 nihala (eden ali več intenzivnejših padavinskih dogodkov). Padavinski dogodki leta 2013

so bili bolj intenzivni kot leta 2017. Nihanja vodostaja in pretoka sta v opazovanih obdobjih 2023 in 2017 podobna na obeh vodomernih postajah (sl. 2a,b).

Drobnozrnati sediment je bil na vsakem vzorčnem mestu odvzet na najmanj petih lokacijah v medsebojni razdalji 5 do 10 metrov. Tako

pridobljen združen vzorec je tehtal od 1 do 2 kilograma. Zračno posušene vzorce sedimentov smo presejali s sitom iz nerjavečega jekla na frakcijo < 0,125 mm, v kateri smo analizirali vsebnosti PSE. Kemična analiza vzorcev sedimentov je bila opravljena v laboratoriju Bureau Veritas Mineral Laboratories (mednarodna akreditacija ISO/IEC



Sl. 2. Vodostaj (cm) in pretok (m^3/s) na vodomernih postajah Črna (a) in (b) Otiški vrh I (po pritoku Mislinje) na reki Meži v 20. dneh pred začetkom in prvi dan vzorčenja v letu 2013, 2017 in 2020 (Vir podatkov: Arhiv površinskih voda, Agencija Republike Slovenije za Okolje).

Fig. 2. Water level (cm) and flow (m^3/s) at the water measuring stations of Meža river (a) Črna and (b) Otiški vrh I (after Mislinja confluent) 20 days before the start and on the 1st day of sampling in 2013, 2017 and 2020 (Source of data: Archive of surface waters, Slovenian Environment Agency).

17025:2017), v Vancouvru v Kanadi. Za določitev vsebnosti 11 elementov (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Zn) je bilo 15 g vzorca (izjemoma 0,5 g, v primeru da vzorca ni bilo dovolj) prelitega z modificirano zlatotopko (mešanica kislin HCl in HNO₃ ter vode v razmerju 1:1:1), eno uro segrevano na 95 °C in potem primerno razredčeno z destilirano vodo. Vsebnosti elementov v raztopini (kislinskem izvlečku) so bile določene z induktivno sklopljeno plazemsko (ICP) masno spektrometrijo (MS) ali optično emisijsko spektrometrijo (OES). Na podlagi ponovitev štirih vzorcev in analize standardov OREAS 45d ter 45e je bila kakovost analitike ocenjena kot ustrezna.

Vzorci vode so bili na terenu prefiltrirani preko filtra < 0,45 µm in shranjeni v 60 ml HDPE plastenke, ki so bile predhodno dvakrat sprane z vzorčeno vodo. Ob vzorčenju vode smo izmerili pH, temperaturo vode (T), oksidacijsko-redukcijski potencial (Eh), električno prevodnost (EC) in količino raztopljenega kisika (DO). Odvzeti vzorci vode so bili shranjeni na hladno (8–10 °C). Kemične analize vode so bile opravljene v laboratoriju Activation Laboratories Ltd. (Actlabs; mednarodna akreditacija ISO/IEC 17025:2017) v Kanadi. V laboratoriju so bili vzorci najprej za nekaj dni zakisani z ultra čisto dušikovo kislino na pH < 2, da so se morebitno oborjene snovi ponovno raztopile. Nato so bili analizirani z induktivno sklopljeno plazemsko (ICP) masno spektrometrijo (MS) in optično emisijsko spektrometrijo (OES). Kakovost analitike je bila zagotovljena s ponovitvami šestih vzorcev in uporabo standarda IV-STOCK-1643 (ICP/MS).

Rezultati in razprava

Vsebnosti potencialno strupenih elementov v sedimentih

Vsebnosti 11 PSE (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Zn) v obravnavanih vzorcih sedimentov so podane v tabeli 2. Ker slovenska okoljska zakonodaja trenutno ne predpisuje standardov kakovosti za potočne oz. rečne sedimente, smo vsebnosti PSE primerjali z normativnimi (mejnimi in kritičnimi) vrednostmi za tla (tabela 2), ki so predpisane v Uredbi o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (Uradni list RS, št. 68/96, 41/04 – ZVO-1 in 44/22 – ZVO-2). Mejne in kritične vrednosti za tla po slovenski uredbi so zelo blizu vrednostim po t.i. nizozemski listi »The New Dutch list« (VROM, 2000), ki je veljala tako za tla kot sedimente. Za Ba smo vzeli mejno vrednost po nizozemski listi (VROM, 2000), ker v slovenski zakonodaji ni de-

finirana. Posebej smo izpostavili vsebnosti, ki presegajo 2 × kritično vrednost, da bi izpostavili s PSE zelo obremenjena območja (tabela 2).

V pritokih Meže so vsebnosti Pb (tabela 1, sl. 3) v sedimentih v vseh opazovanih letih presegale kritično vrednost v Helenskem potoku (SS-26/5), v pritoku 1 (SS-26/8), v pritoku 2 (SS-26/11) in v Junčarjevem potoku (SS-26/19). Nekoliko manjše vsebnosti, a še vedno večinoma nad kritično vrednostjo, smo izmerili v Jazbinskem potoku (SS-26/10) ter v Mušeniku (SS-26/7). Ugotavljamo, da so bile vsebnosti Pb v sedimentih iz pritokov Meže, ki neposredno drenirajo odlagališča (z izjemo Jazbinskega potoka in pritoka 2), največje v letu 2013, ko sta bila pretok in vodostaj najvišja. Slednje verjetno odraža močan vpliv vodne erozije odlagališč na povečanje vsebnosti v sedimentih pritokov Meže. Slednje ne velja za Jazbinski potok in pritok 2. Zelo verjetno je vzrok temu dobra zaježitev materiala pod Kavšakovo haldo, katere odtočne vode napajajo pritok 2, ki se izliva v Jazbinski potok in slednji v Mežo. Kavšakovo haldo vrsto let uporabljajo kot vir nekovinskih mineralnih surovin, predvsem za gradbene namene. Jazbinski potok pred pritokom 2 v zaledju drenira le nekaj majhnih odlagališč rudarskih odpadkov (Gosar et al., 2021). Sklepamo, da sta majhen vpliv odlagališč rudarskih odpadkov v zaledju Jazbinskega potoka pred izlivom pritoka 2 ter dobra zaježitev iztoka materiala iz Kavšakovega odlagališča glavna vzroka za podobne vsebnosti Pb v času različnih vodostajev in pretokov.

Na večini vzorčnih mest v Meži so bile vsebnosti Pb velike. Kritična vrednost za Pb je bila presežena v vseh opazovanih letih na vseh lokacijah, z izjemo lokacije SS-26/9 v letu 2020, kjer je bila vsebnost Pb med mejno in kritično vrednostjo ter lokacije SS-26/3, ki je v zgornjem toku Meže. Na slednji so bile vsebnosti glede na ostale lokacije zelo majhne, kar je pričakovano, saj se nahaja gorvodno od večine v uvodu predstavljenih virov Pb. V nasprotju z večino pritokov, vsebnosti Pb v sedimentih Meže niso bile znatno večje v obdobju povišanega vodostaja in pretoka, razen na lokacijah SS-26/21 in SS-26/22 (večkratno povišanje v 2013 v primerjavi z letoma 2017 in 2020), ki sta izmed 13 vzorčnih mest najbolj oddaljeni (dolvodno) od virov Pb v Zgornji Mežiški dolini. Možen razlog za izrazito večje vsebnosti v letu 2013 bi lahko bila povečana erozija s Pb močno obremenjenih poplavnih ravnin. Poleg tega je potrebno upoštevati, da se lokacija SS-26/22 nahaja tik za rovom, ki drenira rudnik, in da so bile na tej lokaciji vedno ugotovljene velike vsebnosti Pb ter prisotnost velike količine Pb-oksidnih/karbonatnih mineralov

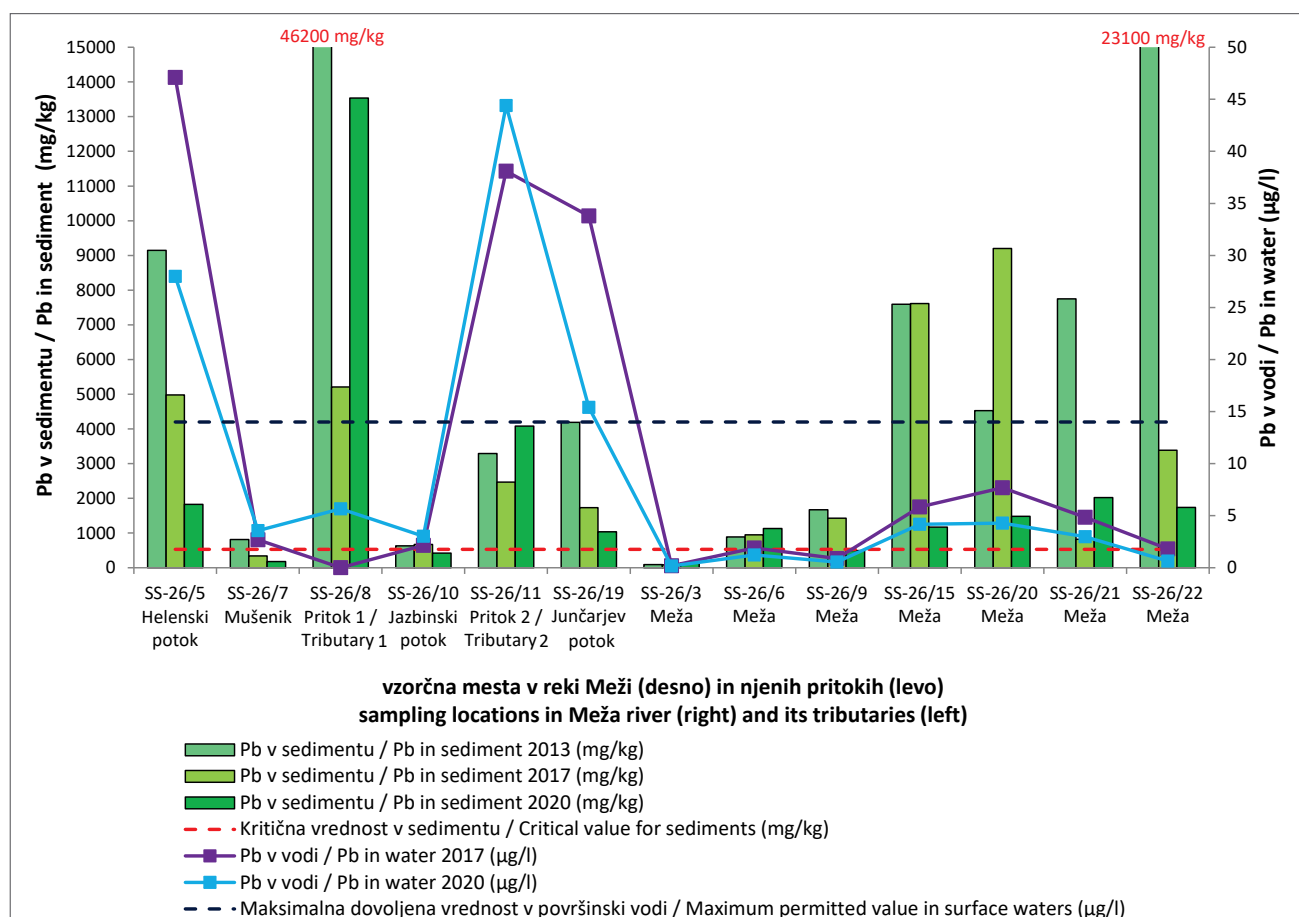
Tabela 2. Vsebnosti As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb in Zn (v mg/kg).

Table 2. Contents of As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb and Zn (in mg/kg).

Vzorčno mesto / Sampling site	Leto / Year	Vodotok / Watercourse	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Zn
SS-26/3	2013 ¹	Meža	6,4	28	1,4	7,0	18,3	11,4	0,04	1,7	16,7	93	288
	2017 ¹		8,8	30	2,2	8,2	16,2	14,8	0,09	1,8	19,2	83	358
	2020		6,5	28	1,9	6,1	17,5	9,6	0,11	2,1	14,5	135	336
SS-26/5	2013 ¹	Helenski potok	33,7	53	102,9	4,3	17,6	28,4	0,15	149	15,1	9149	18200
	2017 ¹		23,8	60	64,9	7,5	15,9	37,4	0,13	97,7	22,4	4982	8169
	2020		14,3	47	24,7	7,4	13,8	21,3	0,08	21,1	19,7	1828	3507
SS-26/6	2013 ¹	Meža	7,7	33	5,6	6,6	21,5	12,4	0,16	14,1	14,9	887	805
	2017 ¹		11,2	40	11,4	8,9	17,6	16,2	0,10	18,3	19,8	929	1561
	2020		8,1	34	8,2	5,9	18,1	12,1	0,09	26,2	14,0	1130	1216
SS-26/7	2013 ¹	Mušenik	6,7	28	5,4	2,1	7,4	8,5	0,02	15,8	6,6	815	656
	2017 ¹		4,5	12	2,6	1,4	3,2	4,2	0,04	8,9	3,0	337	364
	2020		3,4	9	1,5	1,3	3,9	2,8	0,02	4,9	2,3	178	180
SS-26/8	2013 ¹	pritok 1 /tributary 1	71,8	205	81,1	2,3	14,4	13,3	0,34	3310	9,1	46200	14500
	2017 ¹		25,3	108	40,2	3,3	10,4	12,0	0,26	286	8,8	5213	5107
	2020		40,2	165	57,2	4,2	16,2	13,8	0,37	749	11,4	13533	7684
SS-26/9	2013 ¹	Meža	13,1	150	7,2	11,5	30,6	24,7	0,85	33,3	21,9	1672	1235
	2017 ¹		13,5	128	9,5	12,0	23,9	27,7	0,31	18,3	21,8	1430	1341
	2020		8,4	85	5,1	14,2	32,9	24,6	0,20	10,2	31,8	498	814
SS-26/10	2013 ¹	Jazbinski potok	6,0	95	1,7	4,0	10,3	13,2	0,29	5,2	10,7	634	282
	2017 ¹		10,2	44	6,0	3,0	8,3	18,7	0,13	6,6	9,3	671	529
	2020		6,8	61	2,0	4,9	10,1	12,2	1,15	4,9	11,8	419	306
SS-26/11	2013 ¹	pritok 2 / tributary 2	23,7	307	103,9	1,1	7,2	10,5	0,10	17,7	6,7	3289	16600
	2017 ¹		29,1	308	116,3	1,9	7,1	14,0	0,13	21,5	7,0	2470	17600
	2020		37,0	196	94,8	5,4	19,1	73,6	0,38	38,2	33,1	4079	13800
SS-26/15	2013 ¹	Meža	27,6	124	14,7	9,1	28,3	42,9	0,19	104	21,8	7593	2665
	2017 ¹		27,4	89	18,6	7,4	27,7	85,0	0,75	92,1	32,1	7611	2208
	2020		10,8	77	5,8	10,7	26,0	23,8	0,12	11,3	26,3	1171	844
SS-26/19	2013 ¹	Junčarjev potok	20,6	285	25,5	1,2	6,2	8,8	0,04	122	5,2	4187	5834
	2017 ¹		23,1	271	20,3	3,0	9,1	16,1	0,11	50,6	7,9	1733	3854
	2020		13,0	212	12,8	1,1	4,9	4,9	0,04	32,1	3,7	1035	2530
SS-26/20	2013 ¹	Meža	17,1	119	8,0	9,3	25,2	30,8	0,79	70,2	21,9	4527	1337
	2017 ¹		34,3	110	22,7	9,6	33,8	57,3	0,56	160	29,0	9198	3027
	2020		11,5	84	7,2	10,5	26,6	24,5	0,19	17,1	25,8	1481	1144
SS-26/21	2013 ¹	Meža	24,6	132	23,0	8,7	26,9	35,0	0,13	113	19,5	7751	3728
	2017 ¹		8,9	87	10,0	8,8	24,0	47,1	0,24	6,5	23,2	825	1090
	2020		11,9	77	9,6	10,1	26,7	24,4	0,15	29,2	26,0	2019	1460
SS-26/22	2013 ¹	Meža	37,9	128	30,1	10,3	44,0	54,3	0,79	361	25,3	23100	5083
	2017 ¹		22,1	136	17,0	13,2	33,5	45,9	0,22	70,7	32,4	3383	2302
	2020		13,9	74	7,7	12,1	29,8	24,3	0,10	38,3	29,4	1737	1269
mejna vrednost / border (mg/kg) ²			20	160 ³	1	20	100	60	0,8	10	50	85	200
kritična vrednost (mg/kg) ²			55	625 ³	12	240	380	300	10	200	210	530	720

¹Podatki povzeti po Miler et al. (2022) / Data after Miler et al. (2022)²Mejne in kritične vrednosti povzete iz Uredbe o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (Ur. l. RS, št. 68/96, 41/04 – ZVO-1 in 44/22 – ZVO-2) / (Limit and critical values summarized from the Decree on limit values, alert thresholds and critical levels of dangerous substances into the soil (Ur. l. RS, št. 68/96, 41/04 – ZVO-1 in 44/22 – ZVO-2))³Vrednosti povzete iz »The New Dutch list« (VROM, 2000) / Values summarized from »The New Dutch list« (VROM, 2000)

S črno barvo so zapisane vsebnosti pod mejno, z modro med mejno in kritično vrednostjo, z rdečo ne-odebeljeno vsebnosti nad kritično in pod 2 × kritično vrednostjo ter odebeljeno rdečo vsebnosti nad 2 × kritično vrednostjo / Contents below limit values are colored black, between limit and critical value in blue, above the critical value and below the 2 × critical value in red and above the 2 × critical value in bold red



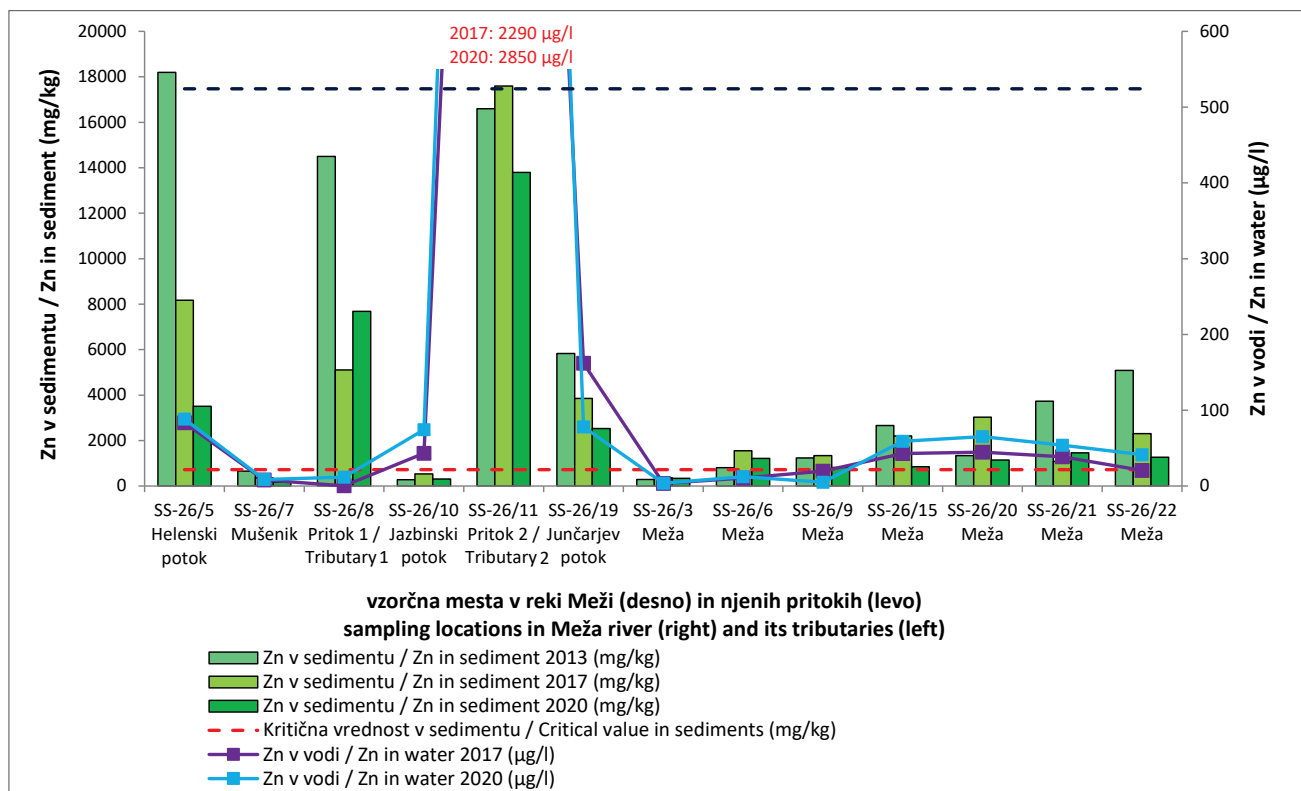
Sl. 3. Pb v sedimentih (v mg/kg) v letih 2013, 2017 in 2020 ter Pb v površinski vodi (v µg/l) v letih 2017 in 2020 (podatki iz leta 2013 in 2017 povzeti po Miler et al., 2022) skupaj z zakonodajnimi vrednostmi. Na levi so prikazane vzorčne lokacije v pritokih, ki spirajo material iz odlagališč, na desni pa v reki Meži. Vzorčne lokacije si na diagramu sledijo kot v naravi po toku navzdol.

Fig. 3. Pb in sediments (in mg/kg) in the years 2013, 2017 and 2020 and Pb in surface water (in µg/l) in the years 2017 and 2020 (data from 2013 and 2017 are summarized after Miler et al., 2022). Sampling locations of the tributaries, which wash the material from the waste sites, are presented on the left and of Meža River on the right. Sampling locations on the chart follow each other like in nature downstream.

v sedimentih (Miler et al., 2022). Na preostalih lokacijah v Meži, ki se nahajajo bližje virom Pb, so bile največje vsebnosti izmerjene v letu 2017 ali 2020, ko sta bila vodostaj in pretok nižja kot leta 2013, ali pa so si bile vsebnosti kljub veliki razliki v vodostaju in pretoku podobne v vseh opazovanih letih. V zgornjem toku Meže nismo opazili, da bi višji vodostaj in močnejši pretok neposredno vplivala na večje vsebnosti PSE v sedimentih. Dolvodno od Mežice so nihanja vsebnosti tudi v Meži precejšnja, kar je lahko odraz gradbenih del v strugi dolvodno od Žerjava. Ocenjujemo, da je dinamika onesnaženosti vodotoka Meže vzdolž krajev Črna na Koroškem, Žerjav in Mežica zelo kompleksna. Menimo, da imajo poleg odlagališč rudarskih odpadkov pomemben vpliv tudi ostali razpršeni viri PSE v okolju (onesnažena tla, poplavne ravnice in njihova različna ter kompleksno porazdeljena stopnja onesnaženosti) saj je okolje zaradi več kot 300-letnega izkoriščanja rude močno obremenjeno, kot smo podrobno opisali v uvodnem delu. Poleg tega verjetno vpliva na okolje tudi sedanja

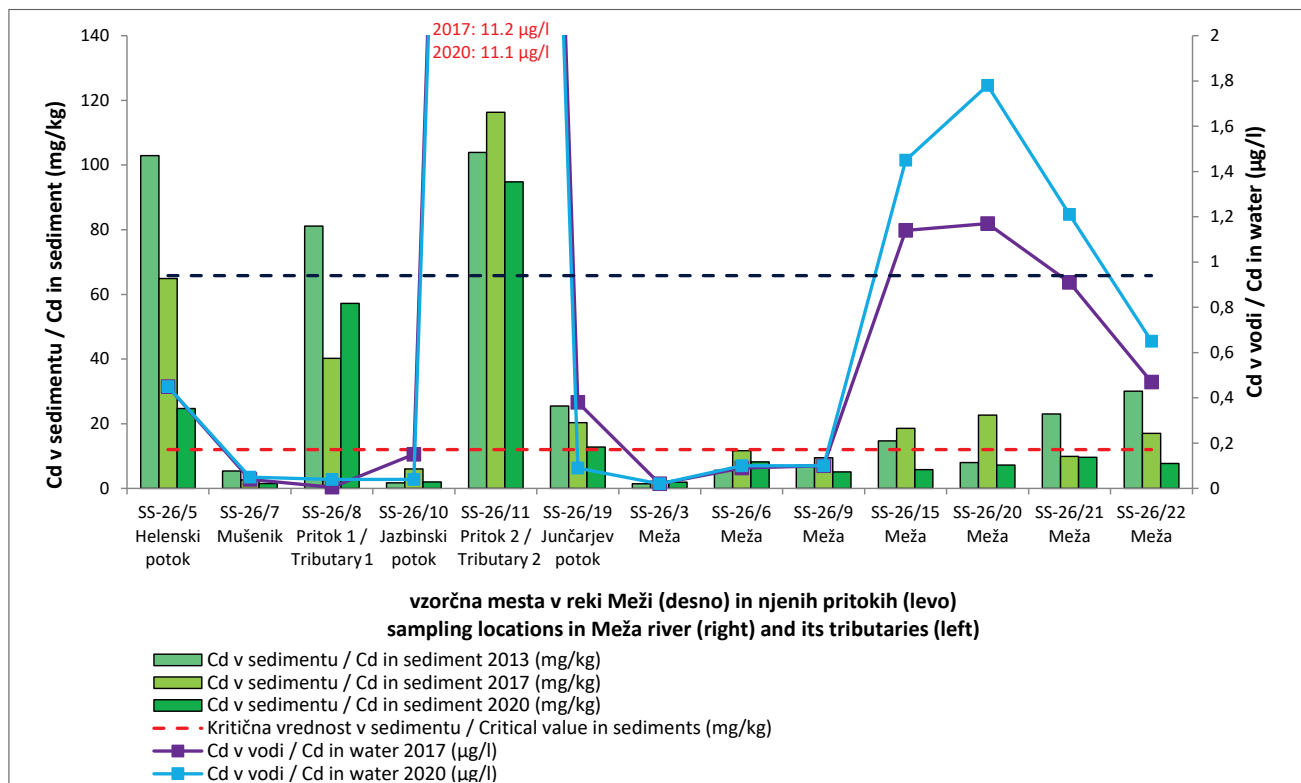
industrijska dejavnost. Močnejša vodna erozija struge lahko vpliva na vsebnosti na posamezni lokaciji, saj se že odloženi sedimenti v rečnem koritu ob višjem vodostaju ponovno mobilizirajo in prenesejo po toku navzdol ter ponovno odložijo, ko energija toka nekoliko upade.

Porazdelitev vsebnosti Zn (sl. 4) je zelo podobna porazdelitvi Pb. V vseh opazovanih letih so vsebnosti Zn v sedimentih presegale kritično vrednost v vseh pritokih Meže, razen v Mušeniku (SS-26/7), kjer so bile vsebnosti med mejno in kritično vrednostjo v letih 2013 in 2017, v letu 2020 pa pod mejno vrednostjo. Ravno tako so bile vsebnosti Zn v sedimentih Meže nad kritično vrednostjo v vseh opazovanih obdobjih na vseh lokacijah, razen na lokaciji SS-26/3, ki leži gorvodno od večine odlagališč odpadkov in rudarskih revirjev. Na tej lokaciji so bile vsebnosti Zn v vseh opazovanih obdobjih med mejno in kritično vrednostjo. Podobno kot v primeru Pb, so bile vsebnosti Zn v pritokih Meže večinoma največje leta 2013 (z izjemo Jazbinskega potoka



Sl. 4. Zn v sedimentih (v mg/kg) v letih 2013, 2017 in 2020 ter Zn v površinski vodi (v µg/l) v letih 2017 in 2020 (podatki iz leta 2013 in 2017 povzeti po Miler et al., 2022) skupaj z zakonodajnimi vrednostmi. Na levi so prikazane vzorčne lokacije v pritokih, ki spirajo material iz odlagališč, na desni pa v reki Meži. Vzorčne lokacije si na diagramu sledijo kot v naravi po toku navzdol.

Fig. 4. Zn in sediments (in mg/kg) in the years 2013, 2017 and 2020 and Zn in surface water (in µg/l) in the years 2017 and 2020 (data from 2013 and 2017 are summarized after Miler et al., 2022). Sampling locations of the tributaries, which wash the material from the waste sites, are presented on the left and of Meža River on the right. Sampling locations on the chart follow each other like in nature downstream.



Sl. 5. Cd v sedimentih (v mg/kg) v letih 2013, 2017 in 2020 ter Cd v površinski vodi (v µg/l) v letih 2017 in 2020 (podatki iz leta 2013 in 2017 povzeti po Miler et al., 2022) skupaj z zakonodajnimi vrednostmi. Na levi so prikazane vzorčne lokacije v pritokih, ki spirajo material iz odlagališč, na desni pa v reki Meži. Vzorčne lokacije si na diagramu sledijo kot v naravi po toku navzdol.

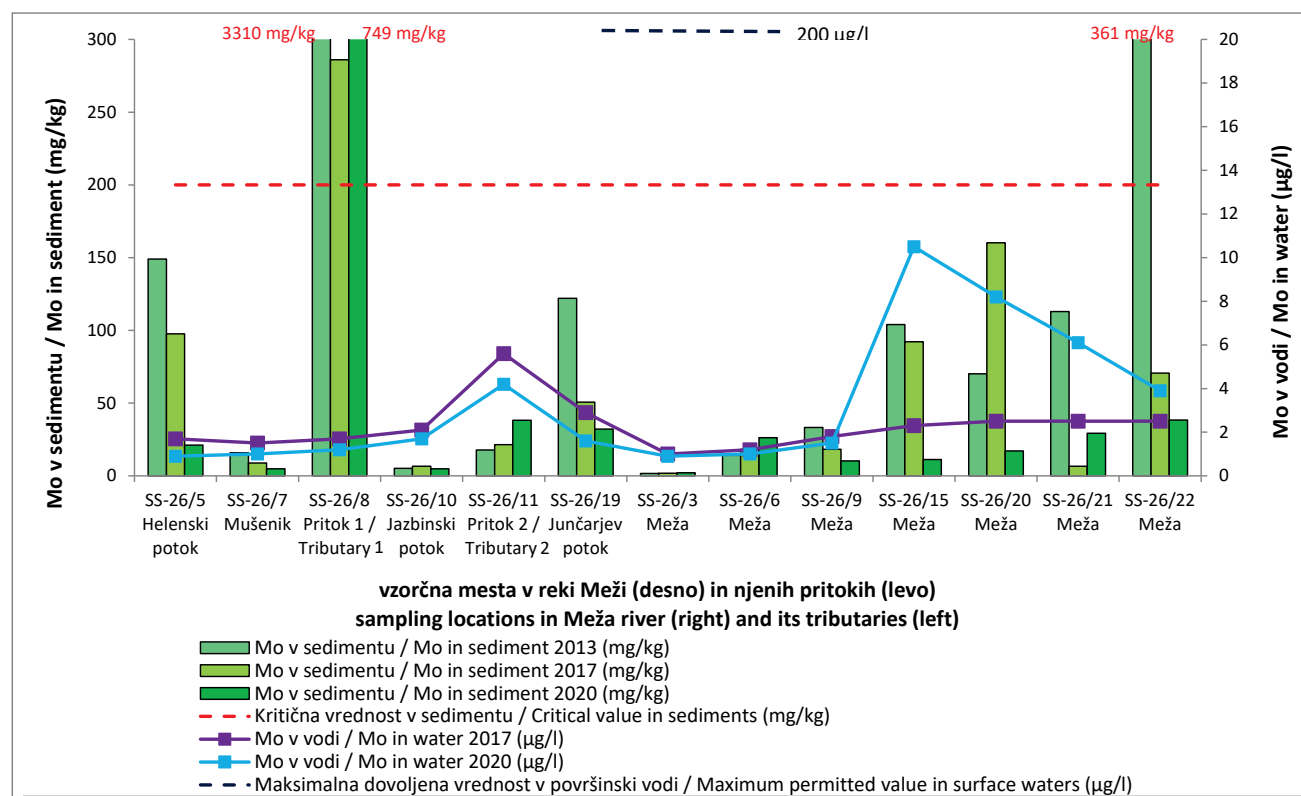
Fig. 5. Cd in sediments (in mg/kg) in the years 2013, 2017 and 2020 and Cd in surface water (in µg/l) in the years 2017 and 2020 (data from 2013 and 2017 are summarized after Miler et al., 2022). Sampling locations of the tributaries, which wash the material from the waste sites, are presented on the left and of Meža River on the right. Sampling locations on the chart follow each other like in nature downstream.

in pritoka 2), torej v času največjega pretoka in najvišjega vodostaja. Vsebnosti Zn v sedimentih Meže so bile v letu 2013 največje na lokaciji SS-26/15 ter lokacijah SS-26/21 in SS-26/22, ki sta od virov Pb najbolj oddaljeni (dolvodno). Na preostalih lokacijah so bile največje vsebnosti Zn v Meži izmerjene bodisi v letu 2017 ali 2020, ko sta bila pretoka nizka in precej podobna ali pa so si bile vsebnosti podobne v vseh opazovanih letih. Odvisnost vsebnosti Zn od vodostaja in pretoka tako v pritokih kot v Meži kaže podobne lastnosti kot vsebnosti Pb.

Vsebnosti Cd (sl. 5) so presegale kritično vrednost v vseh pritokih Meže, razen v Mušeniku (SS-26/7) in Jazbinskem potoku (SS-26/10), kjer so bile vsebnosti med mejno in kritično vrednostjo. Na lokacijah v Meži velja obratno, saj so bile vsebnosti Cd večinoma med mejno in kritično vrednostjo, z izjemo SS-26/15 v letih 2013 in 2017, SS-26/20 v letu 2017 ter SS-26/22 v letih 2013 in 2017, kjer so vsebnosti presegale kritično vrednost. Glede na vodostaj in pretok, vsebnosti Cd kažejo enak trend kot vsebnosti Pb in Zn; vsebnosti so največje v letu 2013 v pritokih reke Meže (z izjemo Jazbinskega potoka in pritoka 2) ter v Meži na lokacijah SS-26/21 in SS-26/22.

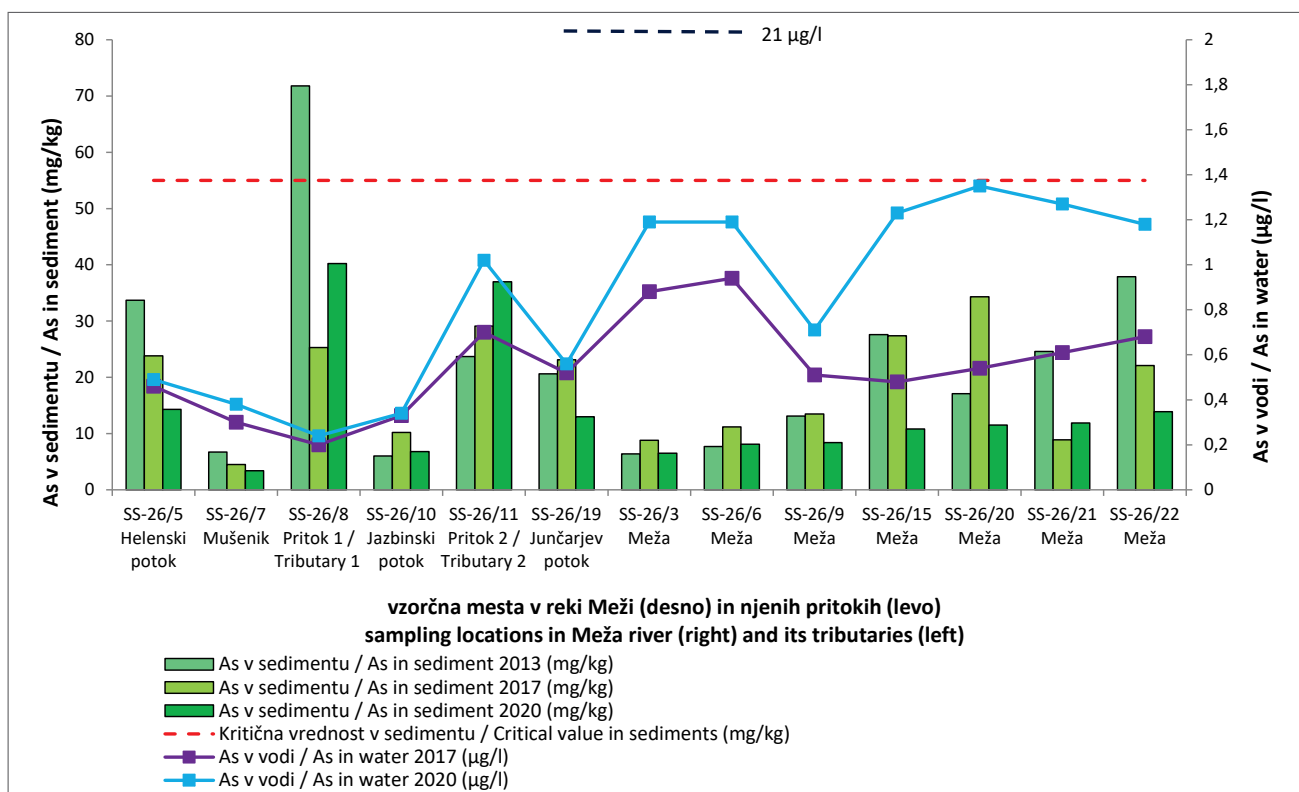
Vsebnosti Mo (sl. 6) so v pritokih Meže presegale kritično vrednost samo v pritoku 1 (SS-26/8), medtem ko so bile v preostalih pritokih med mejno in kritično vrednostjo oz. pod mejno vrednostjo v Jazbinskem potoku v vseh opazovanih obdobjih, ter v Mušeniku v letu 2017 in 2020. Na lokacijah v Meži so bile vsebnosti Mo večinoma med mejno in kritično vrednostjo, z izjemo lokacije SS-26/22, kjer je bila v letu 2013 vsebnost nad kritično vrednostjo, ter lokacije SS-26/21, kjer je bila vrednost v letu 2017 pod mejno vrednostjo. Pod mejno vrednostjo so bile tudi vsebnosti Mo na lokaciji SS-26/3 v vseh opazovanih obdobjih. Glede na vodostaj in pretok, vsebnosti Mo kažejo podoben trend kot vsebnosti Pb, Zn in Cd; vsebnosti so bile največje v letu 2013 v pritokih (z izjemo Jazbinskega potoka in pritoka 2), v Meži pa na lokacijah SS-26/15, SS-26/21 in SS-26/22.

Vsebnost As (sl. 7) je v pritokih Meže presegla kritično vrednost samo v pritoku 1 (SS-26/8) leta 2013, medtem ko je bila v letih 2017 in 2020 med mejno in kritično vrednostjo. Poleg tega so bile vsebnosti med mejno in kritično vrednostjo še v Helenskem potoku (SS-26/5) in Junčarjevem potoku (SS-26/19) leta 2013 ter 2017 ter v pritoku 2 (SS-26/11) v vseh opazovanih obdobjih. Na lokacijah



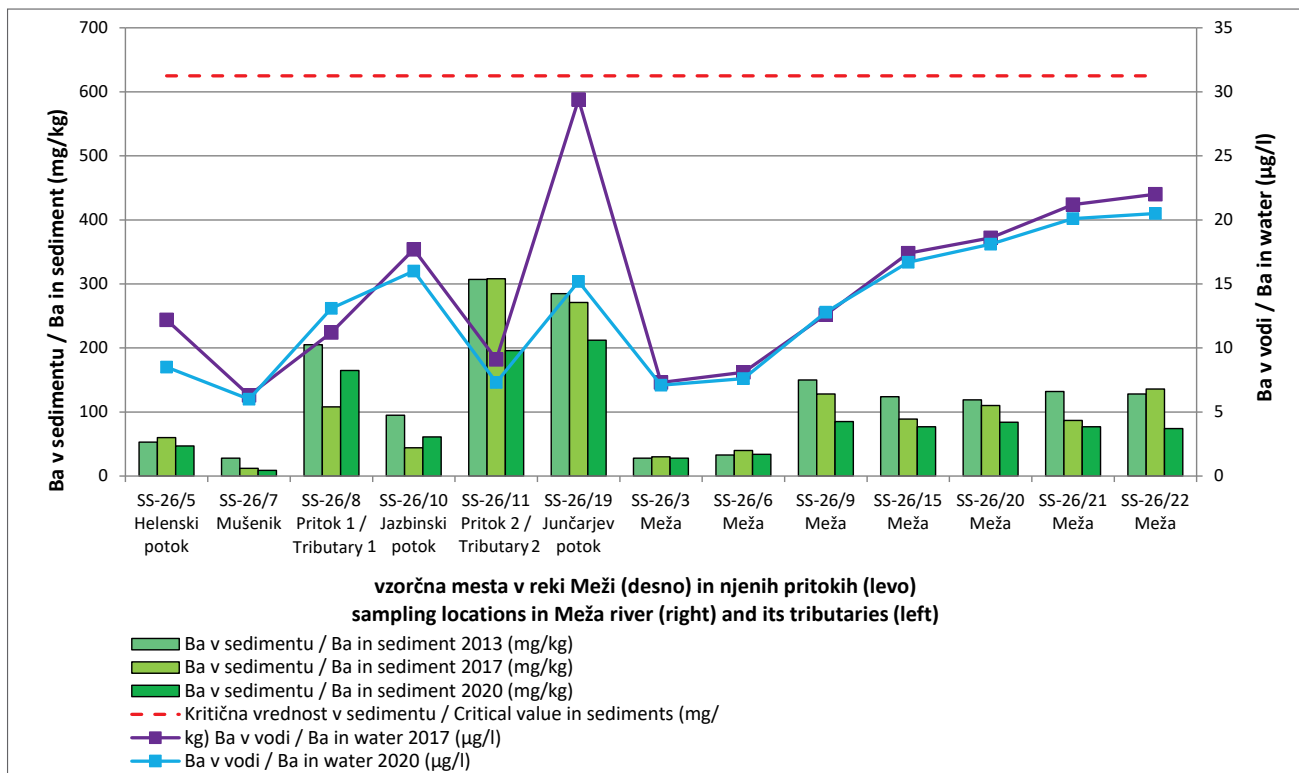
Sl. 6. Mo v sedimentih (v mg/kg) v letih 2013, 2017 in 2020 ter Mo v površinski vodi (v µg/l) v letih 2017 in 2020 (podatki iz leta 2013 in 2017 povzeti po Miler et al., 2022) skupaj z zakonodajnimi vrednostmi. Na levi so prikazane vzorčne lokacije v pritokih, ki spirajo material iz odlagaljš, na desni pa v reki Meži. Vzorčne lokacije si na diagramu sledijo kot v naravi po toku navzdol.

Fig. 6. Mo in sediments (in mg/kg) in the years 2013, 2017 and 2020 and Mo in surface water (in µg/l) in the years 2017 and 2020 (data from 2013 and 2017 are summarized after Miler et al., 2022). Sampling locations of the tributaries, which wash the material from the waste sites, are presented on the left and of Meža River on the right. Sampling locations on the chart follow each other like in nature downstream.



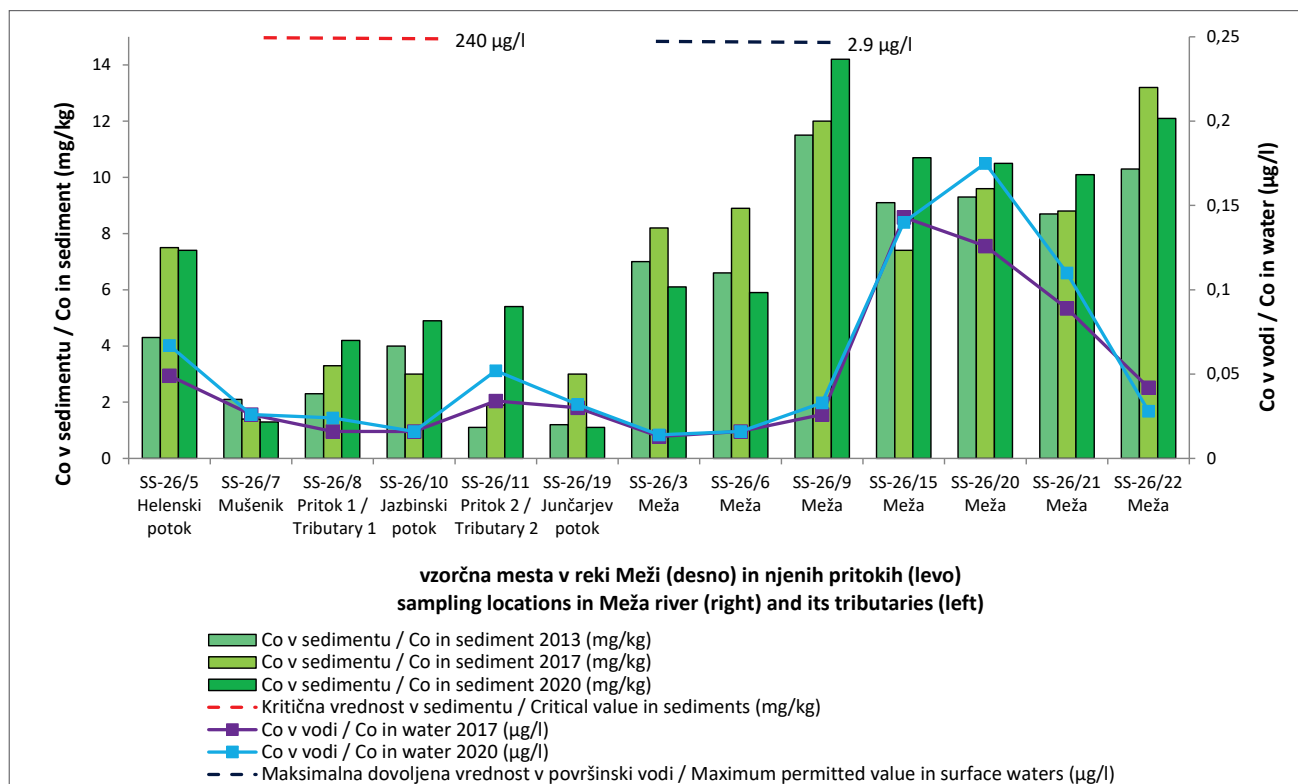
Sl. 7. As v sedimentih (v mg/kg) v letih 2013, 2017 in 2020 ter As v površinski vodi (v µg/l) v letih 2017 in 2020 (podatki iz leta 2013 in 2017 povzeti po Miler et al., 2022) skupaj z zakonodajnimi vrednostmi. Na levi so prikazane vzorčne lokacije v pritokih, ki spirajo material iz odlagališč, na desni pa v reki Meži. Vzorčne lokacije si na diagramu sledijo kot v naravi po toku navzdol.

Fig. 7. As in sediments (in mg/kg) in the years 2013, 2017 and 2020 and As in surface water (in µg/l) in the years 2017 and 2020 (data from 2013 and 2017 are summarized after Miler et al., 2022). Sampling locations of the tributaries, which wash the material from the waste sites, are presented on the left and of Meža River on the right. Sampling locations on the chart follow each other like in nature downstream.



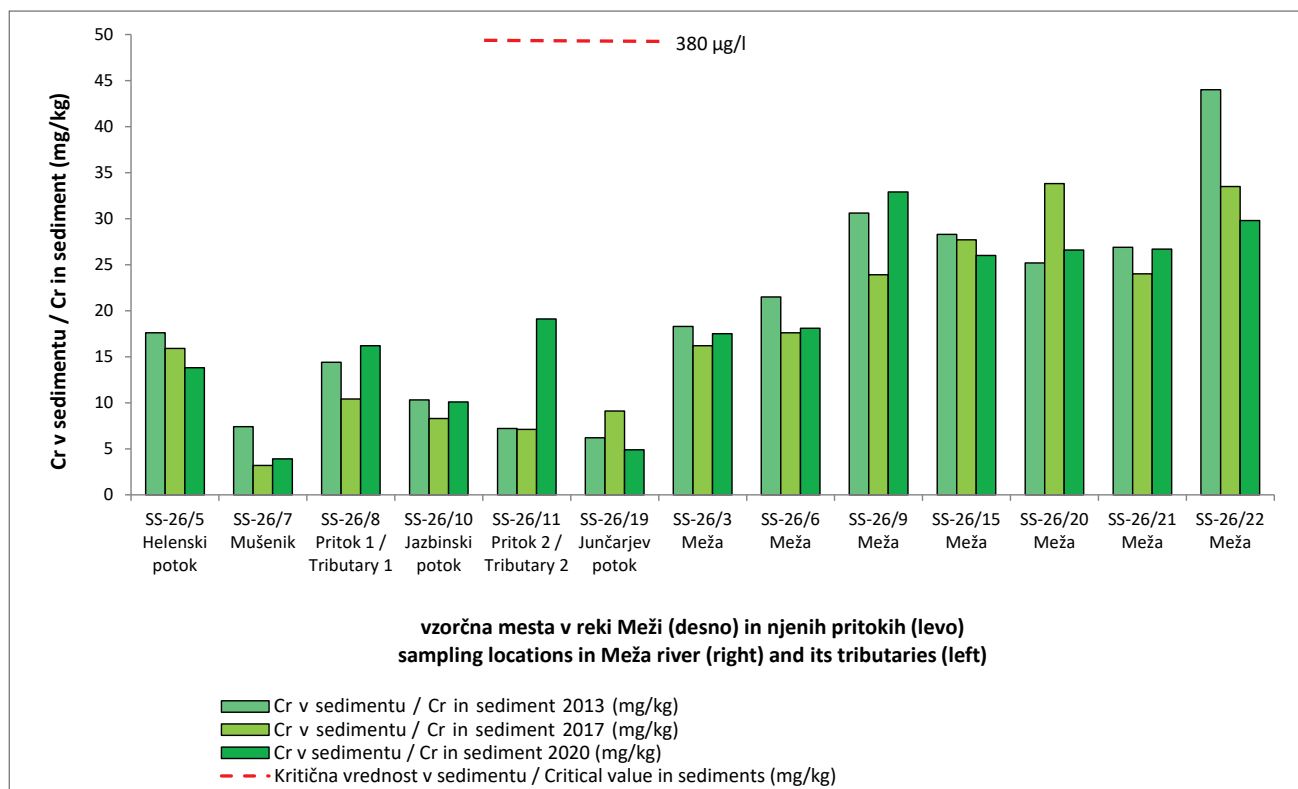
Sl. 8. Ba v sedimentih (v mg/kg) v letih 2013, 2017 in 2020 ter Ba v površinski vodi (v µg/l) v letih 2017 in 2020 (podatki iz leta 2013 in 2017 povzeti po Miler et al., 2022) skupaj z zakonodajnimi vrednostmi. Na levi so prikazane vzorčne lokacije v pritokih, ki spirajo material iz odlagališč, na desni pa v reki Meži. Vzorčne lokacije si na diagramu sledijo kot v naravi po toku navzdol.

Fig. 8. Ba in sediments (in mg/kg) in the years 2013, 2017 and 2020 and Ba in surface water (in µg/l) in the years 2017 and 2020 (data from 2013 and 2017 are summarized after Miler et al., 2022). Sampling locations of the tributaries, which wash the material from the waste sites, are presented on the left and of Meža River on the right. Sampling locations on the chart follow each other like in nature downstream.



Sl. 9. Co v sedimentih (v mg/kg) v letih 2013, 2017 in 2020 ter Co v površinski vodi (v µg/l) v letih 2017 in 2020 (podatki iz leta 2013 in 2017 povzeti po Miler et al., 2022) skupaj z zakonodajnimi vrednostmi. Na levi so prikazane vzorčne lokacije v pritokih, ki spirajo material iz odlagališč, na desni pa v reki Meži. Vzorčne lokacije si na diagramu sledijo kot v naravi po toku navzdol.

Fig. 9. Co in sediments (in mg/kg) in the years 2013, 2017 and 2020 and Co in surface water (in µg/l) in the years 2017 and 2020 (data from 2013 and 2017 are summarized after Miler et al., 2022). Sampling locations of the tributaries, which wash the material from the waste sites, are presented on the left and of Meža River on the right. Sampling locations on the chart follow each other like in nature downstream.



Sl. 10. Cr v sedimentih (v mg/kg) v letih 2013, 2017 in 2020 (podatki iz leta 2013 in 2017 povzeti po Miler et al., 2022) skupaj z zakonodajnimi vrednostmi. Na levi so prikazane vzorčne lokacije v pritokih, ki spirajo material iz odlagališč, na desni pa v reki Meži. Vzorčne lokacije si na diagramu sledijo kot v naravi po toku navzdol.

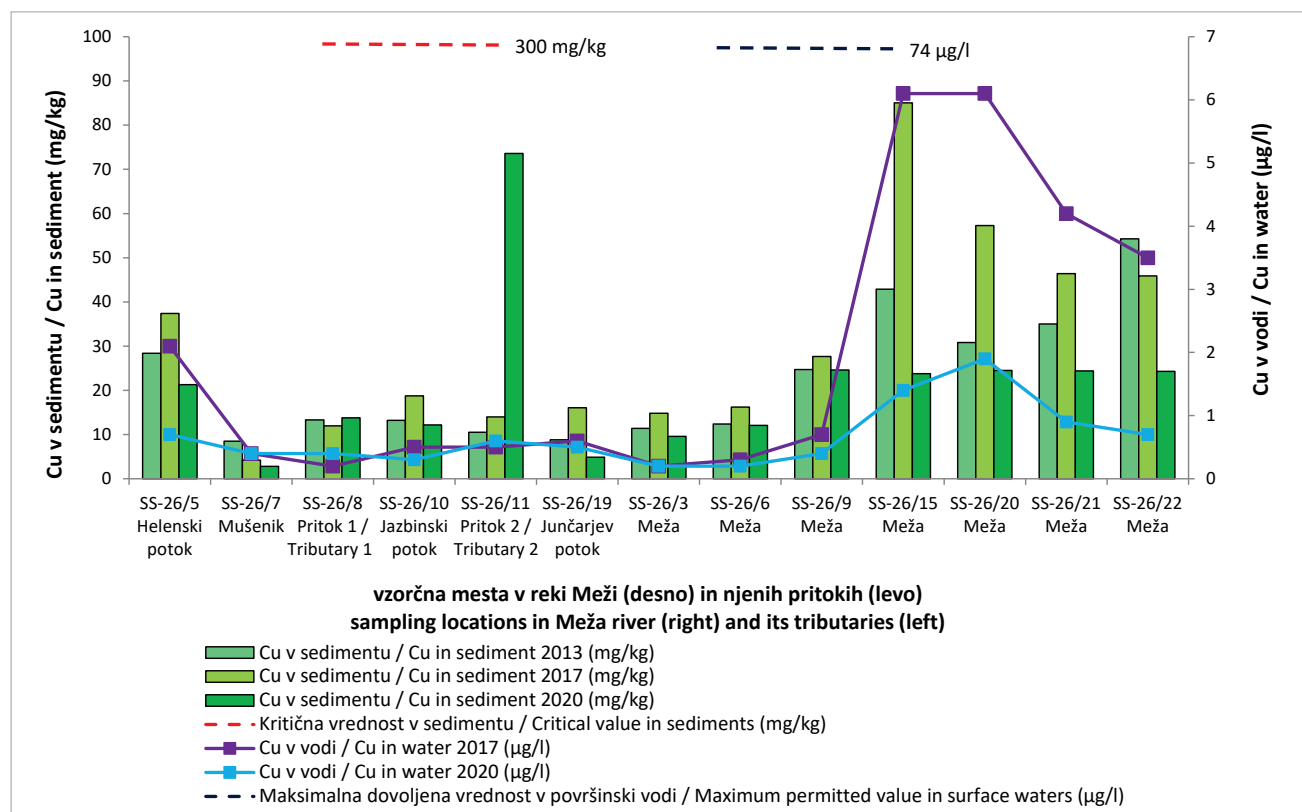
Fig. 10. Cr in sediments (in mg/kg) in the years 2013, 2017 and 2020 (data from 2013 and 2017 are summarized after Miler et al., 2022). Sampling locations of the tributaries, which wash the material from the waste sites, are presented on the left and of Meža River on the right. Sampling locations on the chart follow each other like in nature downstream.

v Meži so vsebnosti As nihale med mejno in kritično vrednostjo na lokacijah SS-26/15 in SS-26/22 leta 2013 ter 2017, na lokaciji SS-26/20 leta 2017 in na lokaciji SS-26/21 leta 2013. Glede na vodostaj in pretok, vsebnosti As v pritokih kažejo delno podoben trend kot vsebnosti Pb, Zn in Cd, z izjemo, da se vsebnosti As z višjim vodostajem in pretokom poleg Jazbinskega potoka in pritoka 2 ne povečajo tudi v Junčarjevem potoku. Na lokacijah v Meži je trend enak, vsebnosti As so bile nekoliko večje leta 2013 na lokacijah SS-26/21 in SS-26/22, ki sta od virov Pb in ostalih PSE v okolju najbolj oddaljeni.

Vsebnosti preostalih PSE (Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Hg; sl. 8–13) so večinoma na nivoju naravnega ozadja in le izjemoma presegajo mejne vrednosti. Vsebnosti Ba (sl. 8) so bile nad mejno vrednostjo v pritoku 1 (SS-26/8) v letu 2013 ter v pritoku 2 (SS-26/11) in Junčarjevem potoku v vseh opazovanih obdobjih. Vsebnost Hg je bila nad mejno vrednostjo samo leta 2013 v Meži na lokaciji SS-26/9 (sl. 13), Cu pa leta 2017 v Meži na lokaciji SS-26/9 in pritoku 1 (SS-26/11) leta 2020 (sl. 11). Za omenjene PSE je večinoma značilno, da njihove vsebnosti v opazovanem obdobju oz. ob spremenljivem vodostaju ter pretoku ne nihajo močno,

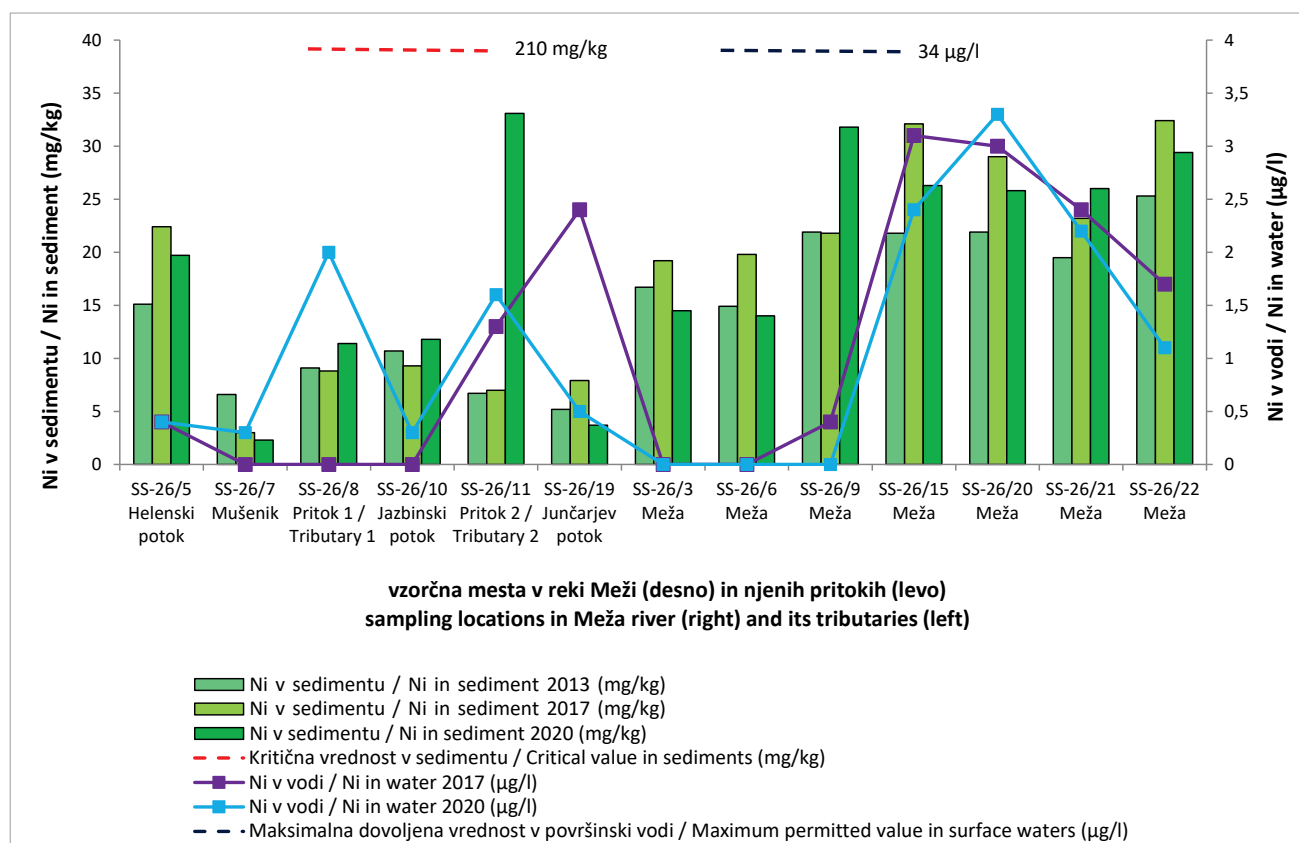
ampak so na istem vzorčnem mestu relativno podobne. Kaže, da se z višjim vodostajem in večjim pretokom še najbolj povečajo vsebnosti Cr na lokaciji SS-26/22 (sl. 10) in vsebnosti Hg na vzorčnih mestih SS-26/9, SS-26/20, SS-26/22 (sl. 13), vse v Meži. Nihanja v vsebnostih Ba, Co, Cr, Cu, Ni in Hg na posameznih vzorčnih mestih skozi leta so v primerjavi z nihanji vsebnosti Pb, Zn, Cd, Mo in As precej manj izrazita.

Rezultati nazorno prikazujejo (sl. 3–8, tabela 2), da so vsebnosti Pb, Zn, Mo, Cd ter deloma tudi As v sedimentih pritokov močno nad geokemičnim ozadnjem. Vsebnosti Cd, Pb in Zn v sedimentih vodotokov, ki odvodnjavajo odlagališča, z izjemo Mušenika in Jazbinskega potoka ter Cd v Junčarjevem potoku (2017, 2020), za več kot $2 \times$ presegajo kritične vrednosti v vseh opazovanih letih. Poglavitni vzrok temu je neustrezno stanje odlagališč. Odlagališča so bila sanirana pred več kot 25 leti, potem pa niso bila več vzdrževana. Na nekaterih lokacijah so brežine odlagališč strme in neporasle, odvodnjavanje ni pravilno urejeno (Gosar in sodelavci, 2021). Zaradi tega ima erozija odlagališč močan vpliv na dotok materiala v pritoke Meže in nadalje po toku navzdol.



Sl. 11. Cu v sedimentih (v mg/kg) v letih 2013, 2017 in 2020 ter Cu v površinski vodi (v µg/l) v letih 2017 in 2020 (podatki iz leta 2013 in 2017 povzeti po Miler et al., 2022) skupaj z zakonodajnimi vrednostmi. Na levi so prikazane vzorčne lokacije v pritokih, ki spirajo material iz odlagališč, na desni pa v reki Meži. Vzorčne lokacije si na diagramu sledijo kot v naravi po toku navzdol.

Fig. 11. Cu in sediments (in mg/kg) in the years 2013, 2017 and 2020 and Cu in surface water (in µg/l) in the years 2017 and 2020 (data from 2013 and 2017 are summarized after Miler et al., 2022). Sampling locations of the tributaries, which wash the material from the waste sites, are presented on the left and of Meža River on the right. Sampling locations on the chart follow each other like in nature downstream.



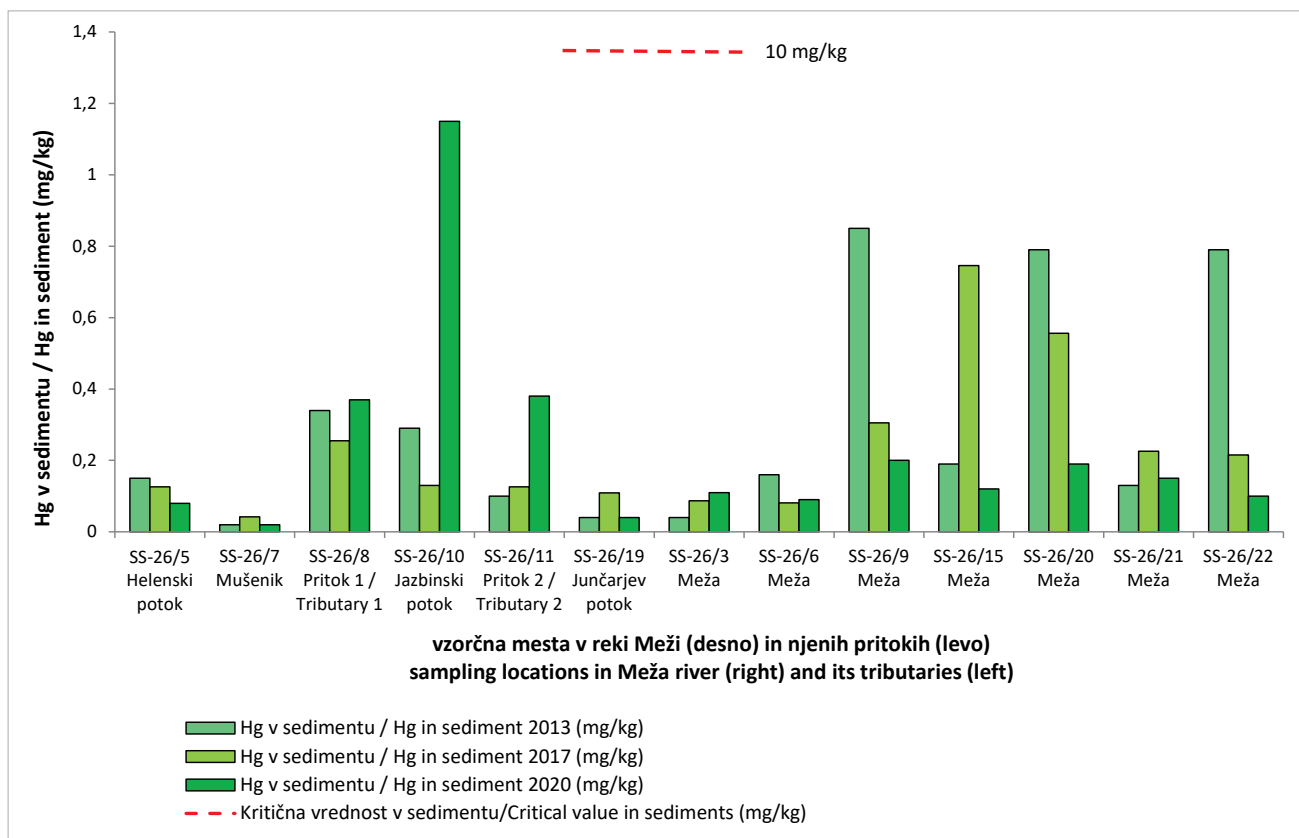
Sl. 12. Ni v sedimentih (v mg/kg) v letih 2013, 2017 in 2020 ter Ni v površinski vodi (v µg/l) v letih 2017 in 2020 (podatki iz leta 2013 in 2017 povzeti po Miler et al., 2022) skupaj z zakonodajnimi vrednostmi. Na levi so prikazane vzorčne lokacije v pritokih, ki spirajo material iz odlagališč, na desni pa v reki Meži. Vzorčne lokacije si na diagramu sledijo kot v naravi po toku navzdol.

Fig. 12. Ni in sediments (in mg/kg) in the years 2013, 2017 and 2020 and Ni in surface water (in µg/l) in the years 2017 and 2020 (data from 2013 and 2017 are summarized after Miler et al., 2022). Sampling locations of the tributaries, which wash the material from the waste sites, are presented on the left and of Meža River on the right. Sampling locations on the chart follow each other like in nature downstream.

Vsebnosti PSE so tudi v sedimentih Meže zelo velike in na splošno močno nihajo med posameznimi vzorčnimi mesti in med posameznimi leti, v katerih so bile izvedene meritve. V zgornjem toku je vpliv odlagališč rudarskih odpadkov na vsebnosti PSE v sedimentih Meže bolj izrazit, medtem ko je dolvodno od Mežice zakrit zaradi preostalih virov, verjetno zaradi prispevka sedanje industrijske dejavnosti (Miler et al., 2022) in erozije onesnaženih tal ter poplavnih ravnin. Velik vpliv imajo tudi hidrološki pogoji. Pritoki imajo večinoma hudourniški značaj, za reko Mežo pa je značilno, da ima ob visokem vodostaju velik pretok, zaradi česar delno erodira lastno korito in v njem odloži ne sedimente. Glede na hidrološke pogoje v času vzorčenja in med različnimi leti so bile v Meži v 30 % dosežene ugodne razmere za erozijo in transport sedimenta obremenjenega s PSE (Miler et al., 2022). Zaradi tega se del onesnaženih sedimentov v obliki suspenzije ali po dnu struge transportira dolvodno v reko Dravo in dalje. To nakazuje tudi zelo drobna zrnastost trdnih nosilcev PSE v sedimentu in materialu odlagališč (Miler in sodelavci, 2022) in potrjujejo visoke vrednosti nekaterih

PSE v sedimentih Drave (Fux & Gosar, 2007; Gaberšek & Gosar, 2023) dolvodno od pritoka Meže. Akumulacijo onesnaženih sedimentov predstavljajo poplavalne ravne v srednjem in spodnjem toku Meže, ki jih močna erozija ob izjemnih dogodkih lahko erodira.

Hudourniški značaj in izredno erozijsko moč Meže ter njenih pritokov smo opazovali tudi v začetku avgusta 2023, ko je v skupno 72 urah, od 3. avgusta zvečer do 6. avgusta zjutraj, v večjem delu Slovenije padlo med 100 in 300 mm dežja (ARSO, 2023), kar je povzročilo katastrofalne poplave in številne plazove, med drugim tudi v porečju Meže. Ob izrednem padavinskem in posledično poplavnem ter erozijskem dogodku so bile v mežiški dolini premeščene ogromne količine materiala, predvsem iz predhodno odloženih poplavnih ravnin, melišč, tal in tudi odlagališč rudarskih odpadkov. Mnogo premeščenega in nižje odloženega materiala, predvsem drobnozrnatega, je zagotovo vsebovalo velike vsebnosti PSE. To dokazujejo tudi podatki, ki jih je objavila Agencija republike Slovenije za okolje (ARSO) za vsebnosti nekaterih PSE v sedimentih, ki so se ob poplavih odložili



Sl. 13. Hg v sedimentih (v mg/kg) v letih 2013, 2017 in 2020 (podatki iz leta 2013 in 2017 povzeti po Miler et al., 2022) skupaj z zakonodajnimi vrednostmi. Na levi so prikazane vzorčne lokacije v pritokih, ki spirajo material iz odlagališč, na desni pa v reki Meži. Vzorčne lokacije si na diagramu sledijo kot v naravi po toku navzdol.

Fig. 13. Hg in sediments (in mg/kg) in the years 2013, 2017 and 2020 (data from 2013 and 2017 are summarized after Miler et al., 2022). Sampling locations of the tributaries, which wash the material from the waste sites, are presented on the left and of Meža River on the right. Sampling locations on the chart follow each other like in nature downstream.

(internet 1). Največjo vsebnost PSE v naplavljenem sedimentu so določili v Poljani (3800 mg/kg Zn, 590 mg/kg Pb, 25 mg/kg Cd, (podatki povzeti iz internet 1)). Vsebnosti PSE v sedimentih so velike in pričakovane, glede na podatke, ki jih obravnavamo v tem prispevku. Dogodek tovrstnega obsega je zagotovo močno spremenil geokemične lastnosti preučevanega območja, zato bo v bodoče zanimivo izvesti dodatne raziskave in opraviti primerjavo s podatki predstavljenimi v tem prispevku.

Vrednosti fizikalno-kemičnih parametrov in vsebnosti PSE v površinski vodi

Terenske meritve osnovnih fizikalno-kemičnih parametrov vode (pH, T, Eh, EC in DO) na posameznih vzorčnih mestih so podane v tabeli 3. Izmerjeni fizikalno-kemični parametri so osnovni indikatorji stanja vode. Pomembno vplivajo na obnašanje trdnih snovi v vodi, tudi tistih, ki vsebujejo PSE ter posledično na vsebnosti PSE v vodah. Mejne vrednosti osnovnih fizikalno-kemičnih parametrov v površinskih vodah v uredbah niso posebej predpisane.

Vrednosti pH so bile leta 2020 med 7,4 in 8,6, kar je nekoliko manj kot leta 2017 (8,1–8,8). Vzrok temu je lahko izvedba meritev v različnih letnih časih. Leta 2017 smo meritve izvedli poleti, ko je sproščanje organskih snovi iz rastlin v vodo intenzivnejše, kot jeseni, v času katere smo meritve izvajali leta 2020. V pritokih, ki odvodnjavajo odlagališča, je bila v obeh letih najmanjša vrednost izmerjena v pritoku 2 (SS-26/11), največja pa leta 2017 v Mušeniku (SS-26/7), leta 2020 pa v Helenskem potoku (SS-26/5). V reki Meži so se vrednosti pH gibale med 7,4 in 8,4. Vrednosti Eh so bile med 478 in 592 mV. Najmanjša vrednost v pritokih je bila izmerjena v Mušeniku (SS-26/7), največja pa v pritoku 2 (SS-26/11). Vrednosti v Meži so bile med 487 in 592 mV. Električna prevodnost (EC), ki odraža delež raztopljenih trdnih snovi v vodi oziroma je neposredno odvisna od ionskih oblik elementov, se v meritvah giblje med 183 in 685 $\mu\text{S}/\text{cm}$, kar je zelo podobno vrednostim iz leta 2017 (181–609 $\mu\text{S}/\text{cm}$). V obeh letih smo najmanjše vrednosti v pritokih izmerili v Jazbinskem potoku (SS-26/10), največji pa v

Tabela 3. Terenske meritve osnovnih fizikalno-kemičnih parametrov vode (pH, Eh, EC, DO, T).

Table 3. Field measurements of basic physico-chemical parameters of water (pH, Eh, EC, DO, T).

Vzorčno mesto / Sampling site	Leto / Year	Vodotok / Watercourse	pH	Eh (mV)	EC (μ S/cm)	DO (%)	DO (mg/l)	T (°C)
SS-26/3	2017 ¹	Meža	8,54	/	180,9	101,6	11,06	8,5
	2020		7,37	592	182,6	101,7	11,43	7,4
SS-26/5	2017 ¹	Helenski potok	8,74	/	376,5	100,9	10,67	9,7
	2020		8,55	533	465,7	101,6	11,27	7,7
SS-26/6	2017 ¹	Meža	8,62	/	191,8	102,6	10,99	9,3
	2020		7,97	534	200,0	101,1	11,26	7,6
SS-26/7	2017 ¹	Mušenik	8,79	/	362,8	100,1	10,34	11,0
	2020		8,50	478	436,7	100,5	10,95	8,6
SS-26/8	2017 ¹	pritok 1/ tributary 1	8,77	/	348,1	100,7	10,39	10,7
	2020		8,46	502	410,1	100,2	10,90	8,8
SS-26/9	2017 ¹	Meža	8,12	/	260,9	96,6	9,46	13,4
	2020		8,36	506	270,0	99,5	10,90	8,5
SS-26/10	2017 ¹	Jazbinski potok	8,68	/	319,6	101,3	11,16	12,4
	2020		8,40	493	355,7	100,7	11,02	8,6
SS-26/11	2017 ¹	pritok 2/ tributary 2	8,24	/	609,0	100,7	11,18	7,9
	2020		7,90	567	684,9	96,8	10,70	8,2
SS-26/15	2017 ¹	Meža	8,58	/	324,4	100,1	9,42	15,5
	2020		8,42	487	383,7	97,9	10,55	9,6
SS-26/19	2017 ¹	Junčarjev potok	8,68	/	348,7	99,2	9,95	12,6
	2020		8,53	537	401,5	97,9	10,63	9,2
SS-26/20	2017 ¹	Meža	8,64	/	324,7	100,8	9,28	16,6
	2020		8,39	511	373,2	98,5	10,65	9,5
SS-26/21	2017 ¹	Meža	8,61	/	331,4	99,6	9,32	16,0
	2020		8,34	490	376,4	98,3	10,57	9,9
SS-26/22	2017 ¹	Meža	8,71	/	298,0	99,4	9,48	15,0
	2020		8,26	503	325,7	97,1	10,46	10,0

pritoku 2 (SS-26/11). V reki Meži so bile vrednosti v splošnem nekoliko manjše. Koncentracije v vodi raztopljenega kisika (DO) so bile leta 2020 (10,5–11,4 mg/l) malenkost večje, kot so bile leta 2017 (9,3–11,2 mg/l). V pritokih je bila vrednost DO v obeh letih najmanjša v Junčarjevem potoku (SS-26/19). Največjo vrednost DO v pritokih smo leta 2017 ugotovili v pritoku 2 (SS-26/11), leta 2020 pa v Helenskem potoku (SS-26/5). Vrednosti v Meži so bile v območju med 10,5 in 11,4 mg/l.

Glede na izmerjene vrednosti parametrov pH, Eh in DO je okolje v večini vodotokov na območju obravnavanih odlagališč rudarskih odpadkov nevtravno do rahlo bazično in relativno dobro prezračeno. V takih pogojih so trdni nosilci PSE Pb-karbonati in sulfidi ter Fe-oksihidroksidi večinoma stabilni, medtem ko so Zn-karbonati in sulfidi ter Fe-oksihidroksi sulfati s Pb in Zn nestabilni, zaradi česar se lahko del PSE iz njih izloči v vodo.

Vsebnosti 11 potencialno strupenih elementov (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb in Zn) v obravnavanih vzorcih površinskih vod so podane v tabeli 4. Za vrednotenje koncentracij PSE v obravnavanih vodah na vzorčnih mestih smo uporabili mejne vrednosti, določene z Uredbo o stanju površinskih voda (Uradni list RS, št. 14/09, 98/10, 96/13, 24/16 in 44/22 – ZVO-2). Tako so v tabeli 4 navedene vrednosti naravnega ozadja (NO) in najvišje dovoljene koncentracije za površinske vode. Z rdečo barvo so označene koncentracije, ki presegaajo normativ za površinske vode. Vsebnost kadmija (Cd) je v normativu za površinske vode odvisna od trdote vode, ki je razdeljena v pet razredov. Ravno tako je od trdote vode odvisna vrednost cinka (Zn) in je razdeljena v tri razrede. Glede na meritve terenskih parametrov in litološko sestavo smo privzeli, da je trdota vode v obravnavanih vzorcih za Cd od 100 do < 200 mg CaCO₃/l, s čimer je nor-

Tabela 4. Vsebnosti As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb in Zn (v µg/l) v površinskih vodah.

Table 4. Contents of As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb and Zn (in µg/l) in surface waters.

Vzorčno mesto / Sampling site	Leto / Year	Vodotok / Watercourse	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Zn
SS-26/3	2017 ¹	Meža	0,88	7,3	0,02	0,013	< 0,5	0,2	< 0,2	1,0	< 0,3	0,18	3,3
	2020		1,19	7,1	0,02	0,014	< 0,5	0,2	< 0,2	0,9	< 0,3	0,17	3,7
SS-26/5	2017 ¹	Helenski potok	0,46	12,2	0,45	0,049	< 0,5	2,1	< 0,2	1,7	0,4	47,1	83,6
	2020		0,49	8,5	0,45	0,067	< 0,5	0,7	< 0,2	0,9	0,4	28,0	88,4
SS-26/6	2017 ¹	Meža	0,94	8,1	0,09	0,016	< 0,5	0,3	< 0,2	1,2	< 0,3	1,90	10,6
	2020		1,19	7,6	0,10	0,016	< 0,5	0,2	< 0,2	1,0	< 0,3	1,23	12,4
SS-26/7	2017 ¹	Mušenik	0,30	6,3	0,04	0,026	< 0,5	0,4	< 0,2	1,5	< 0,3	2,69	8,1
	2020		0,38	6,0	0,05	0,026	< 0,5	0,4	< 0,2	1,0	0,3	3,57	8,6
SS-26/8	2017 ¹	pritok 1/ tributary 1	0,20	11,2	< 0,01	0,016	< 0,5	0,2	< 0,2	1,7	< 0,3	< 0,01	< 0,5
	2020		0,24	13,1	0,04	0,024	< 0,5	0,4	< 0,2	1,2	2,0	5,65	11,6
SS-26/9	2017 ¹	Meža	0,51	12,6	0,10	0,026	< 0,5	0,7	< 0,2	1,8	0,4	0,89	19,7
	2020		0,71	12,8	0,10	0,033	< 0,5	0,4	< 0,2	1,5	< 0,3	0,56	4,9
SS-26/10	2017 ¹	Jazbinski p.	0,33	17,7	0,15	0,016	< 0,5	0,5	< 0,2	2,1	< 0,3	2,15	43,3
	2020		0,34	16,0	0,04	0,016	< 0,5	0,3	< 0,2	1,7	0,3	3,02	74,4
SS-26/11	2017 ¹	pritok 2/ tributary 2	0,70	9,1	11,20	0,034	< 0,5	0,5	< 0,2	5,6	1,3	38,1	2290
	2020		1,02	7,3	11,10	0,052	< 0,5	0,6	< 0,2	4,2	1,6	44,4	2850
SS-26/15	2017 ¹	Meža	0,48	17,4	1,14	0,143	< 0,5	6,1	< 0,2	2,3	3,1	5,84	42,9
	2020		1,23	16,7	1,45	0,140	< 0,5	1,4	< 0,2	10,5	2,4	4,17	59,0
SS-26/19	2017 ¹	Junčarjev potok	0,52	29,4	0,38	0,030	< 0,5	0,6	< 0,2	2,9	2,4	33,8	162
	2020		0,56	15,2	0,09	0,032	< 0,5	0,5	< 0,2	1,6	0,5	15,4	78
SS-26/20	2017 ¹	Meža	0,54	18,6	1,17	0,126	< 0,5	6,1	< 0,2	2,5	3,0	7,68	44,8
	2020		1,35	18,1	1,78	0,175	< 0,5	1,9	< 0,2	8,2	3,3	4,28	65,1
SS-26/21	2017 ¹	Meža	0,61	21,2	0,91	0,089	< 0,5	4,2	< 0,2	2,5	2,4	4,86	38,6
	2020		1,27	20,1	1,21	0,110	< 0,5	0,9	< 0,2	6,1	2,2	2,98	53,9
SS-26/22	2017 ¹	Meža	0,68	22,0	0,47	0,042	< 0,5	3,5	< 0,2	2,5	1,7	1,80	20,5
	2020		1,18	20,5	0,65	0,028	< 0,5	0,7	< 0,2	3,9	1,1	0,64	41,4
Naravno ozadje / Natural background (NO; µg/l) ²			/	/	0,04	0,100	/	1,0	0,0025	/	/	/	4,2
Površinske vode-največja dovoljena koncentracija / Surface waters-highest permissible level (µg/l) ³			21	/	r.4 ^a : 0,9+NO	2,8 +NO	160	73 +NO	0,07 +NO	200	34	14	520 ^b +NO
Odpadne vode (neposredno v vodo) / Waste water (directly in water) (µg/l) ⁴			100	5000	25	30	500	500	5	1000	500	500	2000

¹Podatki povzeti po Miler et al. (2022) / Data after Miler et al. (2022)^{2,3}Uradni list RS, št. 14/09, 98/10, 96/13, 24/16 in 44/22 – ZVO-2. Uredba o stanju površinskih voda / Decree on surface water status⁴Uradni list RS, št. 64/12, 64/14, 98/15, 44/22 – ZVO-2, 75/22 in 157/22. Decree on the emission of substances and heat when discharging waste water into waters and the public sewage system.

mativ za Cd 0,9 + NO µg/l ter za Zn ≥ 100 mg CaCO₃/l, s čimer je normativ za Zn 520 + NO µg/l.

Izmerjene vsebnosti Pb v vzorcih vode (tabela 4, sl. 3) so leta 2017 presegale normativ za površinske vode za svinec (14 µg/l) na vzorčnih mestih v Helenskem potoku (SS-26/5; 47,1 µg/l), v pritoku 2 (SS-26/11; 38,1 µg/l) in v Junčarjevem potoku (SS-26/19; 33,8 µg/l). Preseganje normativne vrednosti in dobro ujemanje z vrednostmi iz leta

2017 na omenjenih treh lokacijah smo ugotovili tudi leta 2020. Vsebnosti Pb na vzorčnih mestih SS-26/5 (28 µg/l) in SS-26/19 (15,4 µg/l) sta bili le nekoliko manjši kot leta 2017, na vzorčnem mestu SS-26/11 pa rahlo večja (44,4 µg/l). Na vseh omenjenih lokacijah smo tudi v sedimentih v obeh letih ugotovili močno povečane vsebnosti Pb, ki presegajo kritične vrednosti za Pb.

Vsebnosti Zn (tabela 4, sl. 4) so leta 2017 presegle normativ za površinske vode za Zn (524,2 µg/l) samo v pritoku 2 (SS-26/11; 2290 µg/l). Podobno stanje smo ugotovili tudi leta 2020, ko je bila vsebnost Zn na vzorčnem mestu SS-26/11 nekoliko večja (2850 µg/l). Tudi vsebnosti Zn v sedimentu na istem vzorčnem mestu sta v obeh letih močno preselegale kritično vrednost za Zn.

Vsebnosti Cd (tabela 4, sl. 5) so leta 2017 presegle normativ za površinske vode za Cd (0,94 µg/l) na treh vzorčnih mestih: v pritoku 2 (SS-26/11; 11,2 µg/l) ter na dveh lokacijah v Meži (SS-26/15; 1,14 µg/l in SS-26/20; 1,17 µg/l). Na vseh omenjenih lokacijah so tudi vsebnosti Cd v sedimentih presegle pripadajočo kritično vrednost. Tudi v letu 2020 smo ugotovili preseganje normativa za površinske vode za Cd v pritoku 2 (SS-26/11; 11,1 µg/l) ter v Meži na lokacijah SS-26/15 (1,45 µg/l) in SS-26/20 (1,78 µg/l). Dodatno smo leta 2020 ugotovili preseganje še na eni lokaciji v Meži (SS-26/21; 1,21 µg/l). Vsebnosti Cd v sedimentu v letu 2020 so bile na vzorčnem mestu SS-26/11 nad kritično vrednostjo za Cd, na preostalih treh vzorčnih mestih pa med mejno in kritično vrednostjo.

Vsebnosti Mo (sl. 6), As (sl. 7), Ba (sl. 8), Co (sl. 9), Cr (sl. 10), Cu (sl. 11) in Ni (sl. 12) v površinski vodi niso presegle zakonodajnih smernic, izmerjeni vrednosti na posameznem vzorčnem mestu sta si v obeh opazovanih letih večinoma zelo podobni. Prostorska porazdelitev vsebnosti posameznih elementov je podana v nadaljevanju. Vsebnosti Mo v površinski vodi so bile v obeh letih v pritokih Meže (z izjemo pritoka 2) in v zgornjem toku Meže do naselja Žerjav (na lokacijah SS-26/3, SS-26/6 in SS-26/9), nekoliko manjše kot v pritoku 2 ter lokacijah v Meži dolvodno od Žerjava (SS-26/15, SS-26/20, SS-26/21 in SS-26/22). Ob tem so bile vsebnosti na vzorčnih mestih dolvodno od Žerjava leta 2020 izrazito večje, kot leta 2017. Vsebnosti As v površinski vodi so bile nekoliko večje v pritoku 2 in na vseh lokacijah v Meži (z izjemo lokacije SS-26/9), predvsem leta 2020. Vsebnosti Ba so nekoliko večje v Jazbinskem (SS-26/10) in Junčarjevem potoku (SS-26/19) ter v Meži na lokacijah SS-26/15, SS-26/20, SS-26/21 in SS-26/22. Nakazuje se, da vsebnosti Ba naraščajo navzdol po toku Meže. Vsebnosti Co so nekoliko večje v Helenskem potoku in pritoku 2 ter v Meži na lokacijah SS-26/15, SS-26/20 in SS-26/21. Vsebnosti Cu v površinski vodi so bile leta 2017 na vzorčnih mestih SS-26/5 in v Meži dolvodno od Žerjava izrazito večje, kot leta 2020. Tudi leta 2020 so bile vsebnosti v Meži nižje od Žerjava nekoliko večje od preostalih. Vsebnosti Ni

so bile v obeh letih največje na vzorčnih mestih v Meži dolvodno od Žerjava, v posameznih pritokih pa se obe vsebnosti precej razlikujeta. Leta 2017 je bila izmed pritokov največja na vzorčnem mestu SS-26/8 in SS-26/11, leta 2020 pa na SS-26/11 in SS-26/19.

Izkazalo se je, da so površinske vode reke Meže s pritoki manj obremenjene s PSE v raztopljeni in bolj s PSE v trdni obliki. Ugotovili smo le lokalno velike vsebnosti v vodi, predvsem v vodotokih, ki odvodnjavajo odlagališča. To so koncentracije Pb v Helenskem potoku, pritoku 2, ki odvodnjava Kavšakovo odlagališče in Junčarjevem potoku, koncentracije Zn v pritoku 2 in koncentracije Cd v pritoku 2. V Meži pa je površinska voda obremenjena s Cd na lokacijah SS-26/15, SS-26/20, SS-26/21, to je nižje od Žerjava, v Mežici in dolvodno od Mežice. Miler in sodelavci (2022) so s pomočjo izluževalnih testov (z vodo) ugotovili, da material iz odlagališč Štoparjev odval (Helenski potok), Igrče (Mušenik), Kavšakovo odlagališče (pritok 2, Jazbinski potok) in Fridrih (Junčarjev potok) vsebuje Pb, ki se lahko izlužuje in vpliva na vsebnosti Pb v vodni raztopini. Poleg tega se iz materiala odlagališč Fridrih in Kavšakovo odlagališče izlužujeta tudi Cd oziroma Zn. To pomeni, da ima zadrževanje vode v odlagališčih pomembno vlogo pri dotoku raztopljenih oblik Pb, Zn in Cd v pritoke Meže. Z uporabo SEM/EDS mikroskopije v kombinaciji s PHREEQC simulacijami (Miler in sodelavci, 2022) je bilo ugotovljeno tudi, da je veliko rudnih mineralov (Zn-karbonati in sulfidi), ki se pojavljajo v materialu odlagališč in sedimentih, korodiranih, kar kaže na raztapljanje mineralov in sproščanje PSE v okolje pod pogoji, ki trenutno vladajo v površinskih vodah. V sedimentih in odlagališčih se pojavljajo tudi sekundarni produkti preperavanja rudnih mineralov s PSE, med katerimi so pri danih pogojih v vodah Fe-oksihidroksi sulfati nestabilni, Fe-oksihidroksidi pa večinoma stabilni. Pri spremembi teh pogojev pa lahko hitro postanejo nestabilni, pri čemer se PSE sprostijo nazaj v vodno raztopino.

Zaključek

Z zaprtjem rudnika in predelovalno-metalurških obratov na območju Mežice, se je neposreden vnos PSE v okolje močno zmanjšal. Še vedno pa na okolje vplivajo stara bremena in sedanje antropogene dejavnosti. Kot posreden vir potencialno strupenih elementov (PSE) so ostala odlagališča rudarskih odpadkov (siromašne rude in odpadkov nastalih pri predelavi rude), iz katerih se PSE spirajo v bližnje potoke ter z njimi potujejo v Mežo ter dalje v Dravo. Na vsebnosti PSE v sedimentih

vplivajo poleg odlagališč rudarskih odpadkov tudi vesplošno obremenjeno naravno in urbano okolje. Iz vseh segmentov s kovinami obremenjenega okolja se izpira material v vodotoke.

V obravnavanih sedimentih so vsebnosti PSE, predvsem Pb, Zn, Cd, Mo in As močno nad nivojem ozadja in večkratno presegajo kritično vrednost za tla. Njihove vsebnosti močno nihajo med posameznimi vzorčnimi mesti in tudi med posameznimi leti (2013, 2017, 2020) na istih vzorčnih mestih. Nihanja med opazovanimi leti so najbolj izrazita v pritokih reke Meže, kjer se vsebnosti zaradi povečane erozije in transporta materiala kot posledica višjega vodostaja in pretoka, znatno povečajo. Vsebnosti v površinski vodi se bistveno ne spreminjajo. Pojavljajo se le zmerna povečanja Pb, Zn in Cd v vodi, ki so lokalnega značaja.

Na podlagi rezultatov ugotavljamo, da so sedimenti v dolini Meže še vedno močno obremenjeni s PSE. Zaradi erozijskih procesov na odlagališčih rudarskih odpadkov so ta pomemben vir materiala bogatega s PSE, ki se spira v vodotoke, ki jih odvodnjavajo. Zato je potrebna njihova sanacija in še nadaljnje spremljanje stanja odlagališč in nivojev PSE v sedimentih in vodah.

Zahvala

Raziskave smo izvedli s finančno podporo Ministrstva za okolje in prostor v okviru projekta »Spremljanje zaprtih objektov za ravnanje z odpadki iz rudarskih in drugih dejavnosti izkoriščanja mineralnih surovin (2020 – 2021) (št. pogodbe 2550 – 20 – 340122)«, ki je bil izveden na Geološkem zavodu Slovenije. Raziskava je bila delno financirana s strani Javne agencije za znanstvenoraziskovalno in inovacijsko dejavnost Republike Slovenije (ARIS) preko raziskovalnih programov »Podzemna voda in geokemija (P1-0020)« in »Mineralne surovine (P1-0025)«, ter raziskovalnega projekta »Dinamika in snovni tok potencialno strupenih elementov (PSE) v urbanem okolju (J1-1713)«. Finančno pomoč je nudila tudi Slovenska nacionalna komisija za UNESCO, Nacionalni odbor Mednarodnega programa za geoznanost in geoparke.

Literatura

ARSO 2023: Nalivi in obilne padavine od 3. do 6. avgusta 2023. Preliminarno poročilo. Republika Slovenija, Ministrstvo za okolje, podnebje in energijo, Agencija Republike Slovenije za okolje, Urad za meteorologijo, hidrologijo in oceanografijo: 25 p. <https://meteo.arso.gov.si/uploads/probase/www/climate/text/sl/we->

ather_events/padavine_3-6avg2023-preliminarno.pdf (17. 11. 2023)

- Ballabio, C., Jiskra, M., Osterwalder, S., Borrelli, P., Montanarella, L. & Panagos, P. 2021: A spatial assessment of mercury content in the European Union topsoil. *Sci Total Environ*, 769: 144755.
- Bidovec, M. 1997: Uporaba poplavnega sedimenta za ugotavljanje geokemičnega ozadja in stopnje onesnaženja. Magistrsko delo. Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo, Ljubljana: 132 p.
- Bole, M., Druks, P., Rošer Drev, A. & Vetrih, M. 2002: Segment: vode. In: Ribarič-Lasnik, C. (ed.): Primerjalna študija o onesnaženosti okolja v Zg. Mežiški dolini med stanji v letih 1989 in 2001, končno poročilo, zvezek 3: 185 p.
- Boni, M., Costabile, S., De Vivo, B. & Gasparri, M. 1999: Potential environmental hazard in the mining district of southern Iglesias (SW Sardinia, Italy). *J Geochem Explor*, 67: 417–430. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(99\)00078-3](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(99)00078-3)
- Budkovič, T., Šajn, R. & Gosar, M. 2003: Vpliv delujočih in opuščanih rudnikov kovin in topilniških obratov na okolje v Sloveniji. *Geologija*, 46/1: 135–140. <https://doi.org/10.5474/geologija.2003.015>
- Direktiva 2006/21/ES Evropskega parlamenta in Sveta z dne 15. marca 2006 o ravnanju z odpadki iz rudarskih in drugih ekstraktivnih dejavnosti ter o spremembi Direktive 2004/35/ES. Izjava Evropskega parlamenta, Sveta in Komisije. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/SL/ALL/?uri=CELEX:32006L0021>
- Eržen, I., Kugonič, N., Pokorny, B., Končnik, D., Svetina, M., Justin, B., Druks, P., Bole, M., Rošer Drev, A., Vetrih, M., Flis, J., Kotnik, K., Mausar, R., Pačnik, L. & Savinek, K. 2002: Uvod. 1. Zvezek. In: Ribarič-Lasnik, C. (ed.): Primerjalna študija o onesnaženosti okolja v Zg. Mežiški dolini med stanji v letih 1989 in 2001, končno poročilo, zvezek 1: 32 p.
- Finžgar, N., Jež, E., Voglar, D. & Leštan, D. 2014: Spatial distribution of metal contamination before and after remediation in the Meža Valley, Slovenia. *Geoderma*, 217–218: 135–143. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.11.011>
- Fux, J. & Gosar, M. 2007: Vsebnosti svinca in drugih težkih kovin v sedimentih na območju Mežiške doline (Lead and other heavy metals in stream sediments in the area of Meža valley). *Geologija*, 50/2: 347–360. <https://doi.org/10.5474/geologija.2007.025>

- Gaberšek, M. & Gosar, M. 2023: Odraz preteklega rudarjenja v dravskih sedimentih. *Proteus*, 85/6–9: 288–292.
- Goltnik, T., Burger, J., Kranjc, I., Turšič, J. & Zuliani, T. 2022: Potentially toxic elements and Pb isotopes in mine-draining Meža River catchment (NE Slovenia). *Water*, 14/7, 998–1–998–13. <https://doi.org/10.3390/w14070998>
- Gosar, M. & Miler, M. 2011: Anthropogenic metal loads and their sources in stream sediments of the Meža River catchment area (NE Slovenia). In: Fortner, S. K. & Munk, L.(eds.): Sources, transport and fate of trace and toxic elements in the environment. Amsterdam: Elsevier. *Appl. Geochem.*, 26/11: 1855–1866. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.06.009>
- Gosar, M., Šajn, R. & Biester, H. 2006: Binding of mercury in soils and attic dust in the Idrija mercury mine area (Slovenia). *Sci Total Environ*, 369: 150–162. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.05.006>
- Gosar, M., Šajn, R. & Miler, M. 2014: Izdelava popisa zaprtih objektov za ravnanje z odpadki iz rudarskih in drugih dejavnosti izkoriščanja mineralnih surovin: poročilo 3. faze projekta. Geološki zavod Slovenije, Ljubljana: 49 p.
- Gosar, M., Miler, M. & Bavec, Š. 2017: Spremljanje zaprtih objektov za ravnanje z odpadki iz rudarskih in drugih dejavnosti izkoriščanja mineralnih surovin. Poročilo o izvedenih delih za Ministrstvo za okolje in prostor (RS). Geološki zavod Slovenije, Ljubljana: 67 p.
- Gosar, M., Šajn, R., Bavec, Š., Gaberšek, M., Pezdir, V. & Miler, M. 2019: Geochemical background and threshold for 47 chemical elements in Slovenian topsoil. *Geologija*, 62/1: 7–59.
- Gosar, M., Šajn, R., Miler, M., Burger, A., & Bavec, Špela. 2020: Overview of existing information on important closed (or in closing phase) and abandoned mining waste sites and related mines in Slovenia. *Geologija*, 63/2, 221–250. <https://doi.org/10.5474/geologija.2020.018>
- Gosar, M., Bavec, Š., Miler, M., Demšar, M. & Gaberšek, M. 2021: Spremljanje zaprtih objektov za ravnanje z odpadki iz rudarskih in drugih dejavnosti izkoriščanja mineralnih surovin (2020–2021). Poročilo o izvedenih delih za Ministrstvo za okolje in prostor (RS). Geološki zavod Slovenije, Ljubljana: 60 p.
- Gošar, D., Costa, M. R., Ferreira, A. & Štrucl Fajmut, S. 2015: Assessment of past and present water quality in closed Mežica Pb-Zn Mine (Slovenia). *Comunicações Geológicas*, 102/1: 71–75.
- Kesler, S.E. 1994: Mineral resources, economics, and the environment. Maxwell Macmillan International, New York: 434 p.
- Kolbezen, M. & Pristov, J. 1998: Površinski vodotoki in vodna bilanca Slovenije. Ministrstvo za okolje in prostor, Hidrometeorološki zavod republike Slovenije. 50 let organizirane hidrometeorološke službe na Slovenskem 1947–1997. Ljubljana: 79 p. http://www.arso.si/vode/publikacije%20in%20poroc4%8dila/bilanca6190_2_BESEDILO.pdf (5. 7. 2023)
- Kugonič, N. & Zupan, M. 1999: Vsebnosti Pb, Cd in Zn v tleh in nekaterih rastlinah v Zgornji mežiški dolini (Contents of Pb, Cd and Zn in soil and plants in upper Meža Valley). In: Riba-rič-Lasnik, C., Pokorny, B. & Pačnik, L. (eds.): Problem težkih kovin v Zgornji Mežiški dolini: zbornik referatov. Environmental Research & Industrial Co-operation Institute ERICO, Velenje: 66–78.
- Kuzmič, R. & Suhadolnik, A. 2005: Urejanje voda kot varstvo pred poplavami. In: 16. Mišičev vodarski dan 2005, Maribor: 65–71. <http://mvd20.com/LETO2005/R9.pdf> (5. 7. 2023)
- Lewis, S.L. & Maslin, M.A. 2015: Defining the Anthropocene. *Nature*, 519: 171–180. <https://doi.org/10.1038/nature14258>.
- Miler, M. & Gosar, M. 2012: Characteristics and potential environmental influences of mine waste in the area of the closed Mežica Pb-Zn mine (Slovenia). *J. Geochem. Explor.*, 112, 152–160. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.08.012>
- Miler, M. & Gosar, M. 2013: Assessment of metal pollution sources by SEM/EDS analysis of solid particles in snow: a case study of Žerjav, Slovenia. *Microsc. Microanal.*, 19/6: 1606–1619. <https://doi.org/10.1017/S1431927613013202>
- Miler, M. & Gosar, M. 2019: Assessment of contribution of metal pollution sources to attic and household dust in Pb-polluted area. *Indoor Air*, 29/3: 487–498. <https://doi.org/10.1111/ina.12548>
- Miler, M., Bavec, Š. & Gosar, M. 2022: The environmental impact of historical Pb-Zn mining waste deposits in Slovenia. *J. Environ. Manag.* 308: 114580. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114580>
- Reimann, C., Flem, B., Fabian, K., Birke, M., Ladenberger, A., Négrel, P., Demetriades, A. & Hoogewerff, J. 2012: The GEMAS Project Team. Lead and lead isotopes in agricultural soils of Europe – The continental perspective. *Appl Geochem*, 27: 532–542.
- Ottesen, R.T., Birke, M., Finne, T.E., Gosar, M., Locutura, J., Reimann, C. Tarvainen, T. & the