

## Razširjenost onesnaženja s cinkom in kadmijem v Celjski kotlini

### Distribution of zinc and cadmium pollution in Celje basin

GORAZD ŽIBRET, ROBERT ŠAJN

Geološki zavod Slovenije, Dimičeva 14, 1000 Ljubljana;  
E-mail: gorazd.zibret@geo-zs.si; robert.sajn@geo-zs.si

Received: June 7, 2005 Accepted: October 28, 2005

**Izvleček:** V raziskavi smo proučevali upadanje vsebnosti cinka in kadmija v odvisnosti od razdalje od vira onesnaženja. Vir onesnaženja v Celju je Cinkarna celje, ki je v 100 letnem obdobju proizvedla približno 580.000 ton surovega rafiniranega cinka. Vzorci tal (0-5 cm) in podstrešnega prahu so bili odvzeti do oddaljenosti 12 km od obrata. Vzorce točke smo postavili po dolinah Savinje, Voglajne in Hudinje in se na ta način izognili hribovitemu svetu, ki predstavlja naravno pregrado za širjenje onesnaženega zraka. Rezultati so pokazali, da se vsebnosti Zn in Cd nižajo po potenčni funkciji. Koeficienti determinacije s teoretično potenčno krivuljo so v obsegu od 0,75 do 0,98. Vplivno območje onesnaževalca smo ocenili med 15 in 60 km za podstrešni prah ter med 7 in 20 km za tla in je odvisno od tega, proti kateri strani neba se od topilnice oddaljujemo. Najbolj je obremenjena vzhodna dolina, najmanj pa severna.

**Abstract:** In this research we have examined the decreasing of the concentrations of pollutants in the attic dust and topsoil with increasing distance from the source of pollution, which is in this case zinc smelter plant Cinkarna in Celje town. In the 100-year period Cinkarna has produced around 580,000 tonnes of raw zinc. The samples of topsoil (0-5 cm) and attic dust have been taken up to 12 kilometers distance from the plant. The sampling plan based on the sampling in the river valleys: Savinja on the W and S, Voglajna at the E and Hudinja valley at the N side from the polluter. In that way we have avoided the uplands, which represents the natural barrier for the polluted air. The research has shown that lowering of zinc and cadmium concentrations can be described by power equation with high determination coefficients between hypothetical power curve and measured values, which varies between 0.75 and 0.98. The influence area is between 15 and 60 kilometers in attic dust and between 7 and 20 km for topsoil. It depends on the orientation of the valley. The most polluted is east valley and the least polluted the north valley.

**Ključne besede:** onesnaženje, težke kovine, podstrešni prah, tla, Celje, Slovenija.

**Key words:** pollution, heavy metals, attic dust, topsoil, Celje, Slovenia.

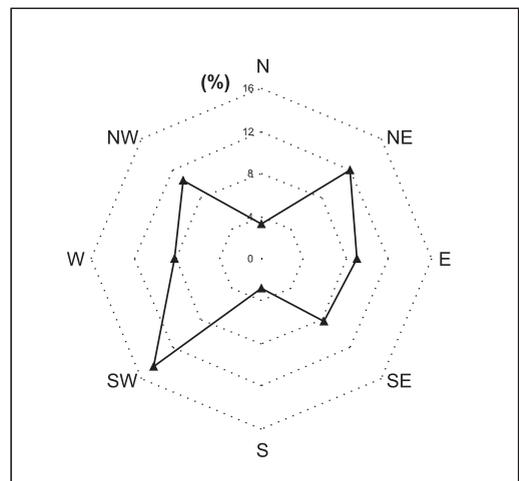
## UVOD

V številnih dosedanjih raziskavah je ugotovljeno, da je stopnja onesnaženosti mesta Celje zelo visoka (BATIC, 1984; DOMITROVIČ-URANJEK, 1990; LOBNIK ET AL., 1989). Viri onesnaženja so predvsem celjska industrija, promet ter drobna kurišča. Vsak vir pa ima svoje značilne geokemične karakteristike. Tako Železarna Štore izpušča siderofilne prvine, kot so železo, krom, mangan, nikelj in kobalt, individualna kurišča so pomemben vir kalcija, magnezija ter stroncija, obrati Cinkarne Celje pa so bili močan vir cinka, kadmija, svinca in arzena ter v zadnjih 30 letih tudi titana (ŠAJN, 2001; ŠAJN, 2005; ŽIBRET, 2002a). Ker je Cinkarna Celje močan vir cinka in kadmija v okolici, je mogoče določiti, do kam sega vpliv onesnaževalca oziroma kako daleč je opazen vpliv nekdanje topilnice.

Celjska kotlina se razteza v smeri vzhod-zahod. Od zahoda priteče reka Savinja, ki prav v Celju naredi oster ovinek proti jugu v Posavske gube, ki predstavljajo ostro geografsko mejo. V Savinjo se od vzhoda izliva reka Voglajna, od severa pa priteče reka Hudinja. V neposredni bližini sotočja treh rek so se nahajale topilnice cinka. V 100 letnem obratovalnem obdobju je po ocenah, dobljenih iz statističnih letopisov SR Slovenije ter posameznih poročil (FELICIAN, 1993), bilo pridobljenih 580.000 ton surovega rafiniranega cinka. Postopek predelave je bil takšen, da je vsaj 3% celotne produkcije Zn bilo emitiranih v okolje v obliki prašnih delcev. Posledica je ta, da tla na vzorčni točki v bližini Cinkarne vsebujejo 0,86 % cinka in 60 mg/kg kadmija (ŽIBRET, 2002a). Še višje vsebnosti zasledimo v podstrešnem prahu, ki je po ekonomsko-

geoloških karakterizacijah kvalitetna cinkova ruda, saj vsebuje 5,6 % Zn in 456 mg/kg kadmija. Emisije v okolje ocenjujemo na približno 1700 ton cinka in 9 ton kadmija (ŽIBRET, 2002b).

Geokemično ozadje Slovenije za tla (0-5 cm) znaša 124 mg/kg Zn in 0,5 mg/kg Cd, za podstrešni prah pa 327 mg/kg Zn in 1,2 mg/kg Cd (ŠAJN, 2003). Približno 7 km severozahodno od Celja je hidrotermalno polimetalno svinčevo-cinkovo rudišče Zavrh (DROVENIK ET AL., 1981), ki na porazdelitev Zn in Cd v okolju verjetno nima večjega vpliva.



**Slika 1.** Roža vetrov za mesto Celje.  
**Figure 1.** The wind rose for the town of Celje.

Na razširjanje onesnaženosti na celjskem območju najbolj vplivajo podnebni dejavniki, kot so veter, njegova smer in hitrost ter pojav temperature inverzije predvsem v zimskem obdobju. Ker leži Celje v kotlini, je zanj roža vetrov (slika 1) neznačilna in zelo lokalno pogojena. Na splošno pa prevladujeta severovzhodnik (12 %) in jugozahodnik (15 %) s povprečno hitrostjo vetra okoli 2 m/s. Brezvetrije traja v

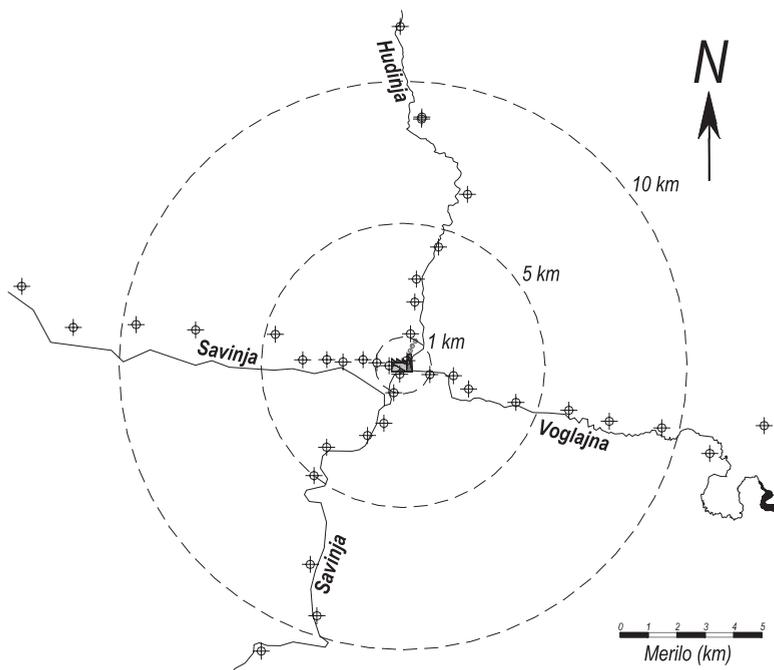
povprečju 32,1 % celotnega časa. Pojav temperaturne inverzije traja povprečno 95,2 dni v letu in je prisoten predvsem od septembra do februarja.

## MATERIALI IN METODE

Za določitev vplivnega območja topilnic cinkove rude v Celju smo vzorčili podstrešni prah in tla po rečnih dolinah v smereh vzhod, zahod, sever in jug. Vzorčni načrt je predvideval vzorčenje glede na oddaljenost od topilnic Cinkarne Celje, in sicer v bližini cinkarne na vsakih 500 m, potem pa na vsaka 2 km (slika 2). Največja oddaljenost odvzete vzorca od Cinkarne je po zračni črti znašala 11,9 km proti severu, južno 11,2 km, zahodno 13,7 km in vzhodno 12,9 kilometrov.

Podstrešni prah smo vzorčili tako, da smo zbirali prah z lesene konstrukcije podstrešja, ki ni bila v neposrednem stiku s strešniki ali tlemi. Na ta način smo se izognili pobiranju delcev strešnikov, ostankov lesa in malte. Pri vzorčenju podstrešnega prahu smo izbirali starejše objekte, po možnosti z zapuščenim podstrešjem (ŠAJN, 1999). Tla so bila vzorčena do globine 5 cm. Izven naselij smo vzorčili travniška tla, v naseljih pa vrtna tla ali tla zelenic. Posamezni vzorec je sestavljen iz najmanj 7 podvzorcev, odvzetih v teoretično šesterokotnem načrtu na razdaljah 25 m od središčne točke. Celotni zbrani vzorec tal je tehtal približno 1 kg.

Vzorke smo pripravili po postopkih, ki so priporočeni v sklepih UNESCO-vega projekta IGCP 259 (DARNLEY ET AL., 1995). Zbrani vzorčni material smo sušili v ventilatorski omari pri 40° C. Vzorce tal smo potem



Slika 2. Položaj vzorčnih točk glede na vir onesnaženja.

Figure 2. Locations of sampling points with regard to source of pollution.

narahlo pretrli ter presejali skozi sito na zrnavost pod 2 mm. Presevke smo po četrтинjenju mleli v keramični terilnici ter sejali na analizno zrnatost pod 0,125 mm. Vzorce podstrešnega prahu smo presejali na posamezne razrede zrnatosti: od 1 do 0,5 mm, od 0,5 do 0,25 mm, od 0,25 do 0,125 mm in manjši od 0,125 mm. Presevek, manjši od 0,125 mm, je predstavljal material za kemijsko analizo po metodi plazemske emisijske spektrometrije (ICP) po štirikislinskem razklopu ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  in  $\text{HF}$ ), ki je potekal pri temperaturi 200°C. Vzorce so analizirali na 42 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) v laboratoriju družbe ACME v Kanadi. Vsebnosti Hg so bile po razklopu z zlatotopko določene z atomsko absorpcijsko spektrometrijo (AAS), po postopku hladnega izparevanja.

Zmanjševanje vsebnosti Zn in Cd v prahu in tleh z oddaljenostjo od vira onesnaženja v Celju lahko opišemo s potenčno krivuljo z asimptotičnim približevanjem ničli v neskončnosti. Enačba 1 opisuje potenčno krivuljo, tabela 1 pa njene posamezne koeficiente glede na prvino, material in smer vzorčenja.  $X$  v enačbi 1 pomeni oddaljenost opazovane točke od vira onesnaženja, izraženo v kilometrih,  $C$  pa vsebnost v mg/kg. Linearni faktor  $\alpha$  in eksponentni faktor  $\beta$  opisujeta hitrost padanja vsebnosti cinka in kadmija glede na oddaljenost od vira onesnaženja. Oba faktorja sta navedena v tabeli 1.  $D^2$  v tabeli 1 pomeni moč povezave med empirično in teoretično krivuljo zmanjševanja vsebnosti prvine.

$$C = \alpha \cdot X^{-\beta} \quad (1)$$

Slaba stran potenčne krivulje je ta, da zadovoljivo opisuje padanje vsebnosti polutantov le na določenem intervalu, izven tega intervala pa vrne nerealne vrednosti. Največje pomanjkljivosti so:

- potenčna krivulja predpostavlja neskončen doseg onesnaževalca;
- potenčna krivulja predpostavlja neskončne vsebnosti polutanta na mestu onesnaževalca (če za razdaljo vnesemo vrednost 0, dobimo vsebnost neskončno);
- vsebnosti se asimptotično približujejo ničli, namesto, da bi se približevale vrednosti geokemičnega ozadja.

$$C = \text{ozadje} + \alpha \cdot X^{-\beta} \quad (2)$$

Asimptotično približevanje geokemičnemu ozadju se da enostavno korigirati (enačba 2), vendar slednji model slabše opisuje obnašanje vsebnosti cinka in kadmija glede na oddaljenost od vira, saj so vrednosti determinacijskih koeficientov nižje (od 1 do 12 odstotnih točk). Zato je tudi bil uporabljen model po enačbi 1.

Vplivno območje topilniških obratov je razdalja, na kateri je vpliv topilnic že tako majhen, da naravna prisotnost cinka in kadmija preseže ocenjeni antropogeni vnos. Takrat ni več možna ločitev med naravno prisotnim cinkom in kadmijem ter med antropogenim vnosom teh dveh prvin. Ta podatek je izračunan po enačbi 3, ki predstavlja rešitev enačbe 1 po  $X$ -u v kilometrih. Za koncentracijo ( $C_{\text{ozadja}}$ ) je bila upoštevana vrednost geokemičnega ozadja za posamezno prvino in material v mg/kg. Linearni faktor  $\alpha$  in potenčni faktor  $\beta$  sta za posamezno prvino, smer in material enaka, kot pri enačbi 1.

$$X_{\text{ozadja}} = \left( \frac{\alpha}{C_{\text{ozadja}}} \right)^{1/\beta} \quad (3)$$

**Tabela 1.** Parametri potenčnih krivulj.**Table 1.** Parameters of power curves (“ne doseže” means “does not reach”).

<b>Cink (prah) / Zinc (dust)</b>	$\alpha$	$\beta$	$D^2$	<b>ozadje (km)/ background teoretično / theoretical</b>	<b>ozadje (km)/ background izmerjeno / measured</b>
sever (N)	9193,9	1,2497	0,98	14,44	ne doseže
jug (S)	7741,8	1,0251	0,91	21,91	ne doseže
zahod (W)	18907	1,1771	0,97	31,40	ne doseže
vzhod (E)	25545	1,1020	0,88	52,19	ne doseže
vse točke / all points together	13026	1,0908	0,80	29,31	
<b>Cink (tla) / Zinc (soil)</b>					
sever (N)	1522,9	1,0596	0,88	10,67	8
jug (S)	1082,1	0,9744	0,81	9,24	10
zahod (W)	3357,5	1,2448	0,87	14,15	ne doseže
vzhod (E)	4567,5	1,3872	0,95	13,46	ne doseže
vse točke / all points together	2056,9	1,0828	0,79	13,38	
<b>Kadmij (prah) Cadmium (dust)</b>					
sever (N)	52,207	1,1413	0,94	27,27	ne doseže
jug (S)	39,237	1,0410	0,85	28,50	ne doseže
zahod (W)	114,68	1,0322	0,89	82,90	ne doseže
vzhod (E)	124,25	1,0703	0,96	76,34	ne doseže
vse točke / all points together	71,135	1,0251	0,75	53,64	
<b>Kadmij (tla) Cadmium (soil)</b>					
sever (N)	4,6098	1,2238	0,90	5,95	7
jug (S)	39,237	1,0410	0,85	63,64	8
zahod (W)	114,68	1,0322	0,89	186,37	ne doseže
vzhod (E)	124,25	1,0703	0,96	166,76	ne doseže
vse točke / all points together	9,6470	1,0276	0,65	17,15	

## REZULTATI

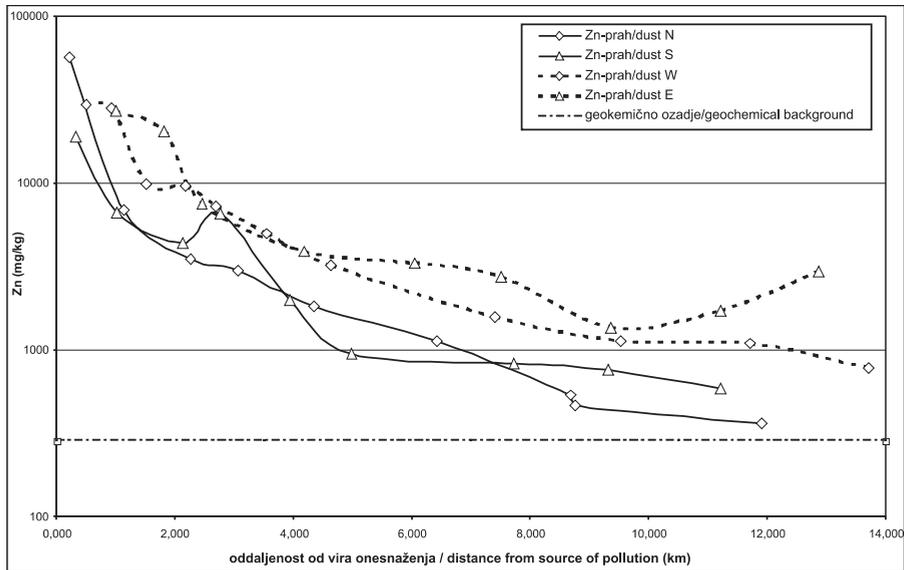
Analizne rezultate kažejo slike od 3 do 6. Slika 3 prikazuje upadanje vsebnosti cinka v podstrešnem prahu glede na oddaljenost od vira onesnaženja. Najmanjši koeficient  $\alpha$  je v dolini reke Savinje na jugu, kar pomeni manjšo splošno onesnaženost, kot v ostalih treh dolinah. Najvišji koeficient  $\beta$  pa je v dolini reke Hudinje na severu, kar pomeni, da vsebnosti cinka v podstrešnem prahu najhitreje upadajo v tej smeri. Vrednosti geokemičnega ozadja nismo ugotovili niti na oddaljenosti več kot 13 km od topilnic cinkove rude. Najbolj so se vsebnosti približale ozadju v dolini reke Hudinje proti severu in sicer v vzorcu, odvzetem v Socki.

Glede na izračun vplivnega območja ocenjujemo, da se vrednosti cinka v podstrešnem prahu spustijo na raven geokemičnega ozadja med 15 km (N dolina) in 60 km (E dolina) od vira. Če upoštevamo vse opazovane točke, znaša vplivno območje topilnic približno 30 km za cink v podstrešnem prahu.

Podobne karakteristike kaže tudi vedenje kadmija v podstrešnem prahu (slika 4). Spet se najvišje vrednosti linearnega faktorja  $\alpha$  pojavijo v vzhodni dolini, kar pomeni najvišjo stopnjo onesnaženja, najvišje vrednosti potenčnega koeficienta  $\beta$  pa v severni dolini, kar nakazuje na najhitrejšo padanje vsebnosti glede na oddaljenost od vira. Tudi v tem primeru nismo zaznali

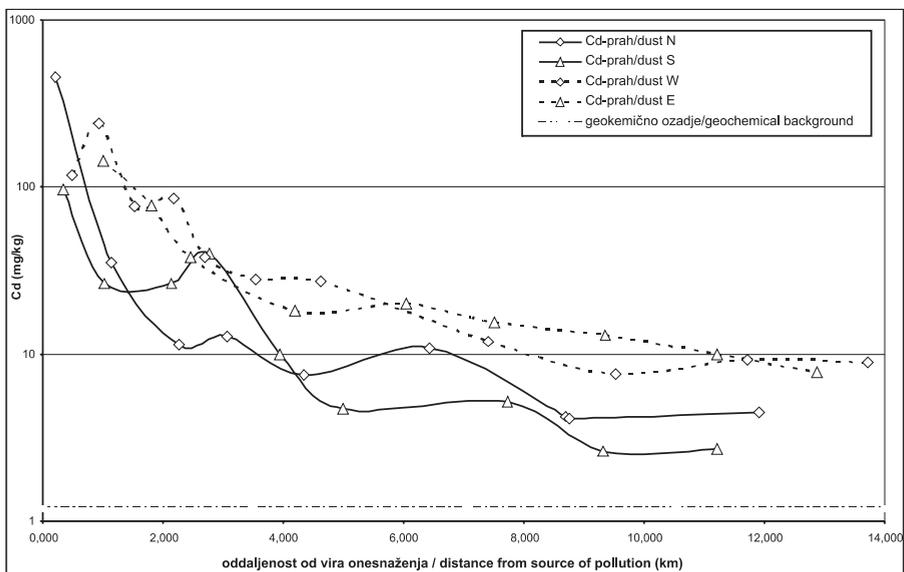
upadanja vsebnosti do geokemičnega ozadja. Najnižje vsebnosti kadmija smo zaznali v Laškem, torej v južni dolini. Izračunano vplivno območje znaša približno 30 km proti

severu in jugu ter približno 80 km proti vzhodu in zahodu. Ob upoštevanju vseh meritev skupaj znaša vplivno območje približno 50 km.



Slika 3. Porazdelitev Zn v podstrešnem prahu glede na oddaljenost.

Figure 3. Distribution of Zn in attic dust versus distance.

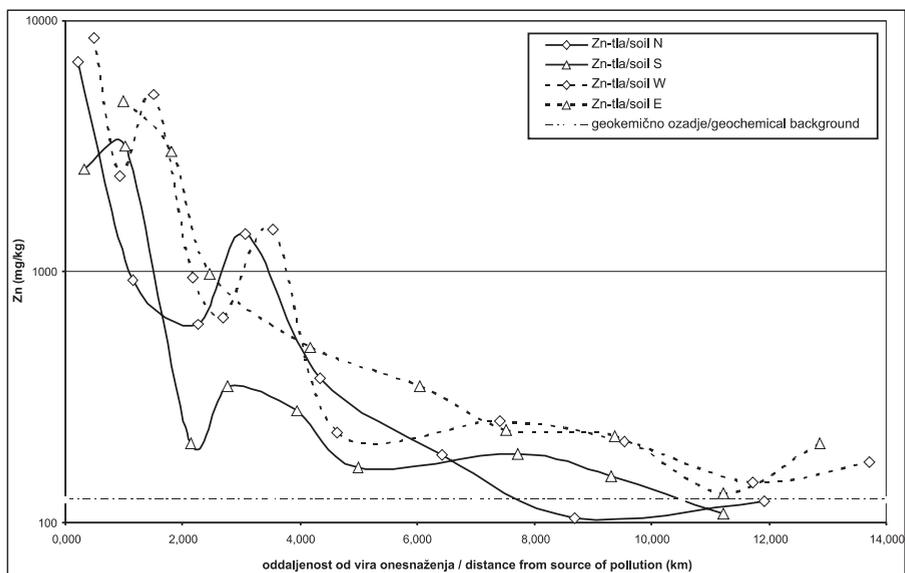


Slika 4. Porazdelitev Cd v podstrešnem prahu glede na oddaljenost.

Figure 4. Distribution of Cd in attic dust versus distance.

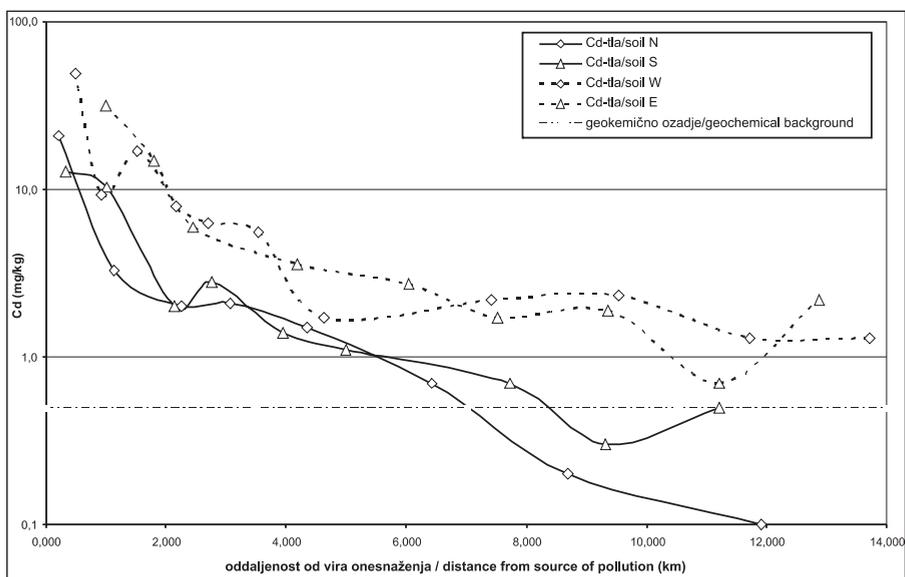
Sliki 5 in 6 prikazujeta upadanje vsebnosti cinka in kadmija v tleh. Ob tem lahko potegnemo analogijo s podstrešnim prahom. Najbolj obremenjeni sta vzhodna (najvišje

vrednosti linearnega koeficienta  $\alpha$ ) in zahodna dolina, najmanj pa severna in južna. Za razliko od podstrešnega prahu smo v tleh zaznali vsebnosti cinka in kadmija, ki so



Slika 5. Porazdelitev Zn v tleh (0-5 cm) glede na oddaljenost.

Figure 5. Distribution of Zn in topsoil versus distance.



Slika 6. Porazdelitev Cd v tleh (0-5 cm) glede na oddaljenost.

Figure 6. Distribution of Cd in topsoil versus distance.

upadle na raven geokemičnega naravnega ozadja na razdalji med 7 in 10 km v severni in južni dolini. Izračunano vplivno območje za cink v tleh znaša 10 km proti severu in jugu ter 14 km proti vzhodu in zahodu. Izračuni za vplivno območje pri kadmiju v tleh pa dajo nenavadne rezultate, kar lahko pripišemo visokim vsebnostim kadmija v tleh na velikih oddaljenostih od vira onesnaženja v vzhodni in zahodni dolini. Možno je, da je vrednost geokemičnega ozadja na tem območju podcenjena, ali pa je v okolici Celja prisoten regionalni onesnaževalec (TE Šoštanj ali TE Trbovlje npr.). Vseeno lahko ocenimo, da znaša vplivno območje v tleh med 10 in 20 km.

## DISKUSIJA

V raziskavi je ugotovljeno, da vsebnosti cinka in kadmija v prahu in tleh upadajo od vira onesnaženja po hipotetični potenčni krivulji. Iz korelacijskih koeficientov med resničnimi podatki in teoretičnimi krivuljami vidimo, da se podatki izredno dobro ujemajo s potenčnimi krivuljami (najmanjša vrednost  $D^2$  za posamezne smeri je 0,81), kar pomeni, da je s teoretično krivuljo pojasnjeno v najslabšem primeru 81 % celotne variance.

Vpliv lokalnih vetrov vidimo iz dejstva, da vsebnosti prvin najhitreje padajo v smeri severno od Cinkarne (največji koeficienti  $\beta$ ), najpočasneje pa proti vzhodu (najmanjši koeficienti  $\beta$ ). Na opazen vpliv vetrov lahko sklepamo tudi iz dejstva, da potenčne krivulje za posamezne smeri dosti boljše opišejo padanje vsebnosti kot pa potenčna krivulja za vse vzorce skupaj (tabela 1).

Geokemično ozadje za cink v tleh je v splošnem najbližje doseženo v smereh sever-jug od Cinkarne, in sicer v oddaljenosti približno 10 km. V smereh vzhod-zahod geokemično ozadje z raziskavo ni doseženo niti v oddaljenosti več kot 13 km, čeprav so se vrednosti zelo približale ozadju. To kaže bodisi na rahlo podcenjene naravne vrednosti na tem območju, bodisi na izredno velik vpliv Cinkarne ali pa na prisotnost regionalnega onesnaževalca. Skoraj identična situacija je pri kadmiju. Ob tem lahko ocenimo, da je vplivno območje topilnice za Cd in Zn od 7 do 20 km v tleh ter od 15 do 60 km v podstrešnem prahu. Višje vrednosti so v smereh vzhod-zahod, kar je tudi prevladujoča smer vetrov, ki so onesnaženje prenašali. Ne smemo pa tudi zanemariti vpliva 150-letnega železniškega transporta na relaciji Dunaj-Trst, ki poteka od vzhoda skozi Celje ter dalje proti jugu, poleg tega pa je blizu Žalca delovala tudi manjša topilnica, ki je vlivala zvonove. Vendar je njen vpliv glede na Cinkarno najbrž neznaten.

## LITERATURA

- BATIČ, F. (1984): *Lišajska karta Slovenije*. Prirodoslovno društvo Slovenije, Ljubljana.
- DARNLEY, A.G., BJÖRKLUND, A., BOLVIKEN, B., GUSTAVSSON, N., KOVAL, P.V., PLANT, J.A., STEENFELT, A., TAUCHID, M., XUEJING, X., GARRETT, R.G. & HALL G.E.M. (1995): *A global geochemical database for environmental and resource management. Recommendations for international geochemical mapping. Final report of IGCP project 259*. UNESCO Publishing, 122 p., Paris.
- DOMITROVIČ-URANJEK, D. (1990): *Onesnaženost okolja v Celju*. Zveza društev inženirjev in tehnikov, 35 p., Celje.
- DROVENIK, M., DUHOVNIK, J. & PEZDIČ, J. (1981): Cinkovo-svinčevo rudišče Zavrh. *RMZ-Mat. & Geoenviron.* Vol. 28, pp. 152-276, Ljubljana.
- FELICJAN, J. (1993): Topilnica - rojstvo Cinkarne. *Cinkarnar* Vol. 37, No. 3, p. 8, Celje.
- LOBNIK, F., MEDVED, M., LAPAJNE, S., BRUMEN, S., ŽERJAL, E., VONČINA, E., ŠTAINBAHER, D. & LABOVIČ, A. (1989): *Tematska karta onesnaženosti zemljišč Celjske občine*. Biotehniška fakulteta, VTOZD za agronomijo, Univerza v Ljubljani; Kemijski inštitut Boris Kidrič, 159 p., Ljubljana.
- ŠAJN, R. (1999): *Geokemične lastnosti urbanih sedimentov na območju Slovenije*. Geološki zavod Slovenije, 136 p., Ljubljana.
- ŠAJN, R. (2001): Geochemical research of soil and attic dust in Celje area (Slovenia). *Geologija* Vol. 44, No. 2, pp. 351-362, Ljubljana.
- ŠAJN, R. (2003): Distribution of chemical elements in attic dust and soil as reflection of lithology and anthropogenic influence in Slovenia. *Journal de Physique* Vol. 107, pp.1173-1176, Les Ulis.
- ŠAJN, R. (2005): Using attic dust and soil for the separation of anthropogenic and geogenic elemental distributions in an old metallurgic area (Celje, Slovenia). *Geochemistry: exploration, environment, analysis* Vol. 5, No.1, pp. 59-67, London.
- ŽIBRET, G. (2002a): *Geokemične lastnosti tal in podstrešnega prahu na območju Celja*. Diplomsko delo. Naravoslovnotehniška fakulteta Univerze v Ljubljani, 78 p., Ljubljana.
- ŽIBRET, G. (2002b): Masna bilanca težkih kovin na območju Celja. *Geologija* Vol. 45, No. 2, pp. 613-618, Ljubljana.