

Masna bilanca težkih kovin na območju Celja

Mass balance of heavy metals in Celje area

Gorazd ŽIBRET

Geološki zavod Slovenije, Dimičeva 14, 1000 Ljubljana; email: gorazd.zibret@geo-zs.si

Ključne besede: geokemija, onesnaženje, težke kovine, Celje

Key words: geochemistry, pollution, heavy metals, Celje, Slovenia

Kratka vsebina

Raziskava, ki je obsegala vzorčenje podstrešnega prahu in tal na območju Celja, je pokazala veliko obremenjenost okolja s težkimi kovinami, predvsem s cinkom in kadmijem. To je posledica stoletne predelave sfaleritne rude v Cinkarni Celje. Na osnovi podatkov o vsebnostih prvin v podstrešnem prahu na 99 točkah ter teže padlega zračnega depozita na 19 lokacijah v Celju in bližnji okolici je bila izračunana emisija težkih kovin v okolje. S pomočjo podatka o geokemičnem ozadju pa je možno oceniti tisti delež težkih kovin, katerih prisotnost v okolju je posledica geokemičnega ozadja od tistega, ki je posledica človekovega delovanja. Izračun je pokazal, da je na območje Celja padlo v stotih letih 1712 ton antropogenega cinka ter 207 ton cinka, ki je posledica naravnega ozadja. Takšno razmerje med naravnim in antropogenim vnosom opazimo še pri kadmiju (9,1 ton antropogenega in 1,4 ton naravnega). Obratne vrednosti opazimo pri prvinah, ki so vezane na naravne procese. Takšen primer je aluminij (1388 ton antropogenega ter 11540 ton naravnega).

Abstract

The research which included sampling of attic dust and soils in the town Celje has shown that the environment is contaminated with heavy metals, especially with zinc and cadmium. That is a consequence of 100 years of smelting the sphalerite ore in Cinkarna Celje. With the data, that includes concentration of heavy metals in the attic dust on 99 points and the weight of air deposit on 19 points in Celje and its suburbs, is possible to calculate the emissions of heavy metals in the environment. With the help from data of geochemical background is possible to estimate the anthropogenic emissions. The calculations show, that these emissions of zinc in Celje is 1712 tons and the natural background has been estimated at 207 tons. The similar proportion between anthropogenic and natural emissions can be seen at cadmium (9,1 tons of anthropogenic and 1,4 tons of natural cadmium). The opposite ratio is seen by elements whose presence is influenced mainly by lithology, for example aluminium (1388 tons of anthropogenic and 11540 tons of natural aluminium).

Uvod

Rezultati kemičnih analiz podstrešnega prahu in tal na območju Celja so pokazali veliko obremenjenost okolja s težkimi kovinami (Šajn, 2001), predvsem s tistimi, ki so posledica 100-letnega pridobivanja cinka in žveplene kisline v Cinkarni Celje (Ag-As-Cd-Cu-Mo-Pb-S-Sb-Zn). Ostale geokemične združbe so vezane na delovanje Železarne Štore (Co-Cr-Fe-Mn-Ni), proizvodnjo titanovega belila v Cinkarni Celje (Nb-Ti) in na litološko podlago (Al-Ce-K-La-Li-Rb-Sc-Th). Cilj izračunov pa je bil ugotoviti emisije teh prvin v okolje.

Preiskovano območje obsega 11×8 kilometrov s središčem v Celju. Večino ozemlja pripada aluvialnim ter pliokvartarnim rečnim zasipom z vložki jezerske gline. V podrejenem obsegu pa najdemo še soteško formacijo (peščenjake in laporje), morsko glino – sivico in andezitni tuf. Južni robovi so sestavljeni iz triasnih karbonatnih kamenin anizijske starosti ter pseudoziljskih skladov s preboji keratofirja. Pri Štorah potonejo te plasti pod mlajše terciarne klastite Celjske sinklinale (Buser, 1977).

Vse raziskave med leti 1967 in 1971 so pokazale veliko obremenjenost okolja z SO_2 (2–5 mg SO_2/m^2 kot dnevno povprečje v neposredni bližini Cinkarne) ter dimom oziroma prašnimi delci (18,7 $\mu\text{g Zn}/\text{m}^3$ zraka, 8,3 $\mu\text{g Pb}/\text{m}^3$ zraka, Domitrovič – Urnjek, 1990; Verhovnik & Hrašovec, 1969–70). Planinšek (1971–72) ugotavlja, da so izključni vir svinca in cinka pražilne peči in topilnica v Cinkarni Celje. Vir železovih, silicijevih ter manganovih oksidov pa so bili Železarna Štore ter piritne pražilne peči v Cinkarni Celje. Svoj delež so prispevali še Tovarna emajlirane posode (EMO) ter individualna kurišča.

Začetek raziskave zračnega depozita (prahu) po naročilu občine Celje sega v leto 1989 (Stergar, 2001). Ta obsega mesečne meritve prašnih usedlin in njihovo kemično sestavo (Zn, Cd, Pb, Ti). Število mest se je s časom zelo spreminjalo, njihovo lokacijo pa podaja slika 1, naslovi pa so dosegljivi pri mag. Andreju Uršiču na Zavodu za zdrav-

stveno varstvo Celje. Analiza celotnega zračnega depozita v Celju (podstrešni prah) je bila opravljena med leti 1995 in 1997 ter leta 1999 (Šajn, 1999, 2001; Žibret, 2001).

Metode dela

Osnovna ideja za razrešitev problema je sledeča: če imamo podatek o masi določene snovi ter podatek o vsebnosti prvine v njej, je mogoče izračunati maso prvine v tej snovi. Pri sledečem izračunu nam predstavljajo maso snovi literaturni podatki o masah zračnega depozita (Uršič, 2001), podatki o koncentracijah pa vsebnosti prvin v podstrešnem prahu, ki so bili dostopni iz podatkovne baze Geološkega zavoda Slovenije. Podatki o masi zračnega depozita so računani za dobo 100 let. To je obdobje obratovanja pražilnic v Cinkarni Celje (Cinkarnar, 1993). Izračuni so izdelani na podlagi numerične integracije. Temeljijo na štirih predpostavkah:

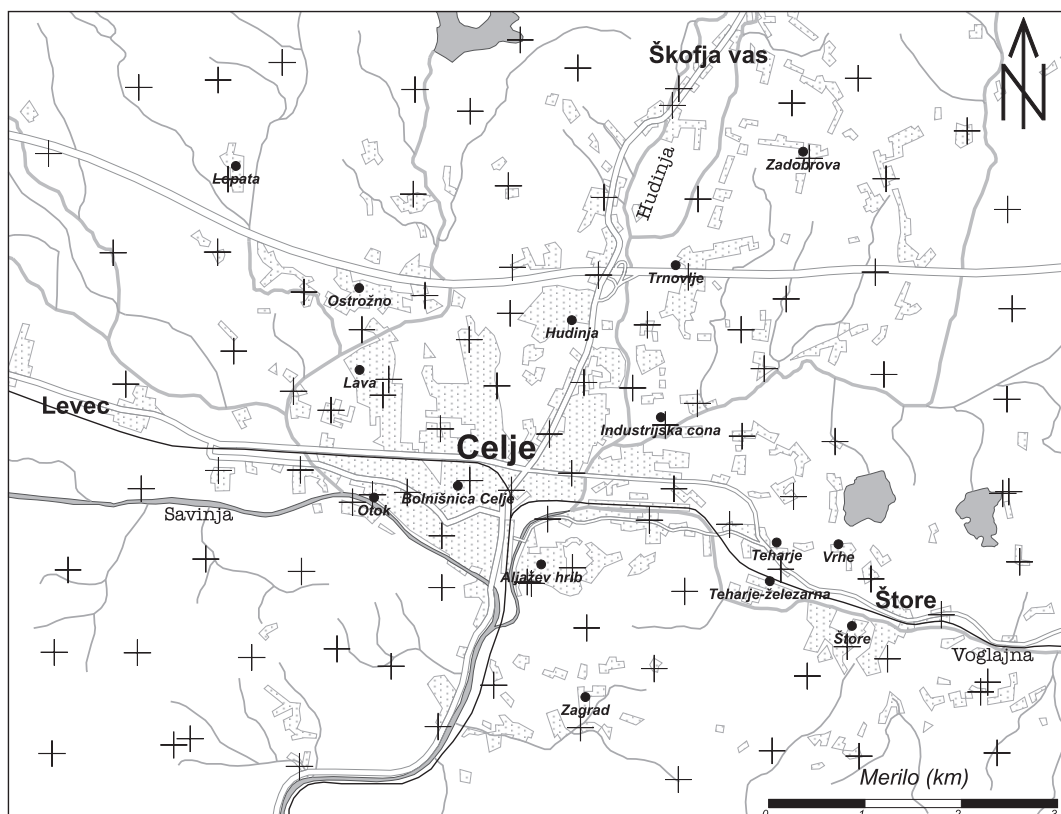
- količina zračnega depozita je stalna ter se povprečje vrednosti na daljši čas ne spreminja bistveno;
- podstrešni prah predstavlja povprečje suhega zračnega depozita za toliko časa, kolikor je stara hiša;
- naravno geokemično ozadje na območju naše vzorčne mreže je ostalo stalno;
- vsebnosti prvin v podstrešnem prahu so identične vsebnosti prvin v merilnih posodah za zračni depozit.

Dejstvo je, da prva predpostavka ne drži, saj se je količina izpustov prahu zaradi zaprtja pražilnic cinkove rude v Cinkarni, vgradnje filtrov ter morebitno zmanjšanje proizvodnje v Železarni Štore izdatno zmanjšala. Za koliko, ne moremo oceniti, saj meritev količin zračnega depozita pred 30 do 40 leti ni bilo. Zato sem podatke iz zadnjih 7 ali 8 let interpoliral v preteklost.

Matematično bi postopek potekal na sledeč način: zmnožili bi funkcijo količine zračnega depozita s funkcijo vsebnosti določene prvine v podstrešnem prahu. Dobljeno novo funkcijo bi nato integrirali po osi x in y (enačba 1).

$$m = \int_{x=5117.7\text{km}}^{5126.1\text{km}} \int_{y=5515.9\text{km}}^{5526.9\text{km}} f_{\text{količ.}_\text{prahu}}(x, y) * f_{\text{vsebnost}_\text{prvine}}(x, y) * dx * dy$$

(enačba 1, equation 1)



Slika 1: Lokacije odvzetih vzorcev podstrešnega prahu (križci) ter lokacije meritev mase zračnega depozita (krožci). Štiri merilna mesta niso označena, ker se ne nahajajo na območju karte. To so Javornik (1 km WNW), Podvin (1 km SW), Socka (15 km N) ter Vojnik (5 km N).

Ker pa operiramo le z diskretnimi vrednostmi in matematičnega zapisa za obe funkciji ne poznamo, se moramo poslužiti numerične integracije. Enačbo 1 pretvorimo v vsoto zmnožkov (enačba 2). Količino padlega prahu ter vsebnost prvine v podstrešnem prahu izračunamo s pomočjo interpolacije za določene koordinate x in y . Shematski potek sledeče operacije prikazuje slika 2.

$$m(g) = \sum_{x=5117.7km}^{5126.1km} \sum_{y=5515.9km}^{5526.9km} \text{količ.}_{\text{prahu}} \left(\frac{\text{tona}}{m^2 * 100\text{let}} \right) * \text{vsebnost}_{\text{prvine}} \left(\frac{g}{\text{tona}} \right) * \Delta x * \Delta y (m^2)$$

(enačba 2, equation 2)

Dobljeno maso padle prvine je s pomočjo podatka o geokemičnem ozadju za posamezno prvino mogoče ločiti na naravni in antropogeni del. Za te izračune so bile uporabljene ocenjene vrednosti iz porazdelitve pr-

vin v podstrešnem prahu podeželja (Šajn, 1999), ki predstavljajo geokemično ozadje. V enačbi 1 zamenjamo funkcijo vsebnosti prvin v odvisnosti od kraja s konstanto (v g/tona, enačba 3). Za titan (izpusti v zrak zaradi proizvodnje belil) ter živo srebro je bila za ozadje uporabljena vrednost v podstrešnem prahu v Novi Cerkvi, približno 12 kilometrov severno od Celja. Za to točko

ocenjujem, da ni več bistveno podvržena onesnaženju iz Cinkarne Celje.

Izračun je potekal v osnovni celici, veliki 50×50 metrov (izraz $\Delta x * \Delta y$ v enačbi 2). Manjšanje celice bi pomenilo povečan čas računanja. Problem je, ker vgrajena funkcija za interpolacijo porabi veliko procesorskega

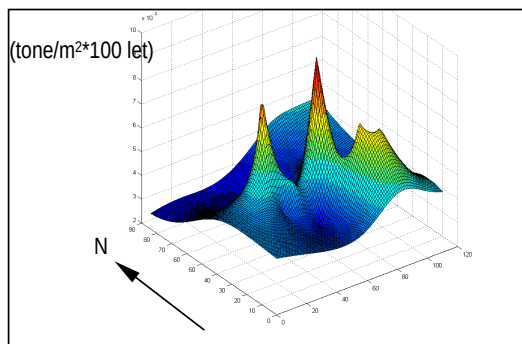
$$m = \int_{x=5117.7km}^{5126.1km} \int_{y=5515.9km}^{5526.9km} f_{\text{količ.}_{\text{padlega_prahu}}}(x, y) * k_{\text{geokemično_ozadje}} * dx * dy$$

(enačba 3, equation 3)

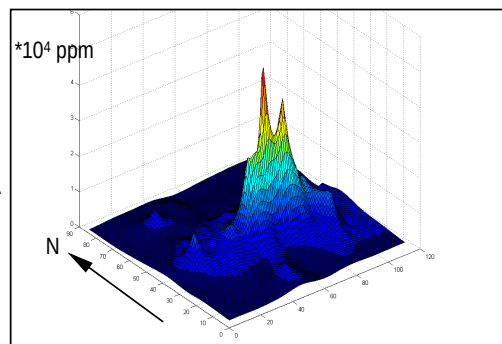
časa. Dobljene vrednosti odstopajo od pravih le zaradi preredke mreže, vendar ne več kot 1 %. To oceno sem dobil s primerjavo različnih velikosti mrež za volumen telesa b na sliki 2 (telo predstavlja 3D graf vsebnosti cinka v podstrešnem prahu v odvisnosti od koordinat x in y).

Rezultati

Rezultate izračunov prikazuje tabela 1. Pri antropogenem vnosu snovi v okolje prednjači cink, katerega je vneseno toliko, kot nekaterih mnogo pogostejših elementov zemeljske skorje (glej Al, Na in Ti). Živega srebra je človek vnesel približno 40 kg, svineca 180 ton... Prvine, pri katerih prednjači antropogen vnos v okolje, so: Cd, Cu, Ni, Pb, Sn in Zn. Naravno ozadje prevladuje nad antropogenim vnosom pri sledečih prvinah: Al, Hg, Na in Ti.



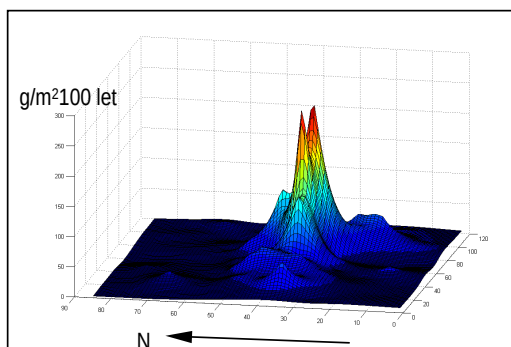
Telo a: količina padlega prahu.



*

Telo b: vsebnosti cinka v podstrešnem prahu.

=



Telo c: zmnožek posameznih polj iz (a) in (b);
Volumen tega telesa predstavlja maso posamezne prvine.

Slika 2: Shematsko prikazan proces računanja mase posameznih prvlin, ki so v 100 letih padle na tla. Slike prikazujejo konkretni primer za cink. Vrednosti na oseh x in y na obeh 3D grafih so v 100 metrih.

Tabela 1: Količine snovi na območju vzorčne mreže (11,1 × 8,5 km):

prvina	masa (t)	ozadje-o (tone)	antrop.-a (tone)	Razmerje (a/o)
Ag	0,4528			
Al	12930	11540	1388	0,120
As	16,09			
Ba	61,50			
Ca	24640			
Cd	10,46	1,353	9,102	6,73
Ce	10,93			
Co	3,909			
Cr	30,66			
Cu	65,61	21,05	44,55	2,12
Fe	15270			
Hg	0,2876	0,2481	0,03946	0,159
K	4222			
La	7,563			
Li	9,846			
Mg	5307			
Mn	253,1			
Mo	2,171			
Na	1864	1053	811,4	0,771
Nb	2,491			
Ni	24,22	9,775	14,44	1,47
Pb	278,7	97,75	180,9	1,85
Rb	21,64			
S	1,598			
Sb	2,679			
Sn	12,08	4,136	7,940	1,92
Sr	55,70			
Th	1,699			
Ti	975,4	729,4	246,0	0,337
U	1,426			
V	39,79			
Y	3,923			
Zn	1919	206,8	1712	8,28
Zr	10,44			
računano za 100 let mreža 50 × 50 m referenčna točka: karta vsebnosti v podstrešnem prahu podeželja (Šajn, 1999) <i>ležeče: referenčna točka za izračun ozadja je vsebnost prvin v podstrešnem prahu v Novi Cerkvi, približno 12 km severno od Celja</i>				

Razprava

Najvišja razmerja med antropogenim ter naravnim vnosom snovi v okolje opazimo pri prvinah, s katerimi je Celje najbolj ones-

naženo. To sta Cd in Zn. Pri obeh presega antropogeni vnos naravnega za faktor, ki je večji od 6. Oba spadata v skupino elementov, ki so vezani na pridobivanje cinka in žvepne kisline v Cinkarni. Izračun kaže tudi, da je na tla v neposredni bližini Cinkarne padlo 240 gramov cinka na kvadratni meter v stotih letih. Upoštevajoč gostoto cinka 7,13 g/cm³, znaša volumen padle snovi 35 cm³/m². Torej so tla v okolici Cinkarne "pocinkana" s 3,5 mm debelo plastjo.

Pri ostalih onesnaževalcih, kot so Cu, Ni, Pb in Sn, znaša razmerje a/o med 1 in 3. S temi prvini je okolje obremenjeno, vendar ne tako znatno, kot z zgornjima dvema. Povsem drugačno razmerje pa kažejo naravno porazdeljene prvine, kot so Al, Hg, Na in Ti. Slednjega proizvaja Cinkarna Celje zadnjih 30 let. Njegova avreola v podstrešnem prahu je zelo dobro vidna, v tleh pa povečanih vsebnosti ni bilo zaznati. Avreola je torej v nastajanju (Šajn, 2001, Žibret, 2002). Zanimivo bi bilo ponoviti izračun čez 30 ali 50 let. Pričakovali bi povsem drugačno razmerje, ki bi bilo znatno večje kot danes.

Rezultate masnega bilanciranja moramo zaradi predpostavk, opisanih v metodah dela, obravnavati s pridržkom. Po mojem mnenju nakazujejo velikostni razred pravih vrednosti. Šibka točka teh ocen je v tem, da so bili za izračune uporabljeni podatki o masah padlega zračnega depozita iz zadnjih 10 let. Veliko zanesljivejše rezultate bi dobili, če bi imeli podatke o količini zračnega depozita za daljše obdobje. Zelo uporaben bi bil podatek o količini padle snovi v obdobju med 1945 in 1970 letom, ko je bilo onesnaževanje tako z SO₂ kot tudi s težkimi kovinami najhujše. Vendar takšnih meritev niso izvajali. Zelo dobro bi bilo tudi preveriti, ali je kemična sestava podstrešnega prahu identična sestavi zračnega depozita, ki je padla v merilno posodo.

Dalje bi bilo dobro primerjati te rezultate z enakimi, do katerih bi prišli po drugi poti. To bi bilo možno s pomočjo podatkov o količini predelane rude ter podatkov o izkoristku proizvodnega procesa, kar bi omogočilo preprosto oceniti izpuste. Obseg proizvodnje cinka v Cinkarni lahko ocenimo s podatki iz statističnih letopisov SR Slovenije, izdanih po 2. svetovni vojni. Med leti 1873 in 1945 je Cinkarna proizvedla okrog 4.000 ton surovega cinka letno (Orožen, 1980). Proizvodnja cinka je potekala do 1970. leta. V

Celju je bilo tako proizvedeno skupno približno 580.000 ton surovega rafiniranega cinka. Če to vrednost primerjamo z rezultati masnega bilanciranja, vidimo, da je skozi dimnike ušlo 1.700 ton ali 0,3 % celotne proizvodnje. Ker Cinkarna Celje filtrov ni imela, lahko z gotovostjo trdimo, da so realne vrednosti precej višje od dobljenih.

Lažje bi ocenili, koliko je snovi, ki so ostale v tleh. Za to bi bilo potrebno določiti vsebnosti snovi v talnem profilu, kar pa ni bilo izvršeno. Vzorčili smo le najvišji sloj. Iz razlike padle prvine in prvine v tleh bi dobili, koliko snovi se je v določenem obdobju odstranilo. Z dobljenim rezultatom bi lahko ocenili vedenje prvine v tleh in čas, potreben za to, da bi vsebnost npr. svinca padla na določeno vrednost. Dobili bi torej vpogled v hitrost izpiranja prvin iz tal oziroma hitrost čiščenja okolja.

Zahvala

Zahvaljujem se dr. Robertu Šajnu, ker je dovolil uporabo podatkov, vsem ljudem dobre volje, ki so omogočili vzorčenje podstrešnega prahu, pa tudi Ministrstvu za šolstvo, znanost in šport RS, ki je financiralo raziskavo.

Literatura

Buser, S. 1977: Osnovna geološka karta SFRJ. L 33–67, Celje, M 1:100.000. – Zvezni geološki zavod, Beograd.

Cinkarninih 120 let. – Cinkarnar- glasilo podjetja Cinkarna Celje- Mozirje, 1993, let. 37, št. 3, str. 2, Celje.

Domitrovič – Uranjek, D. 1990: Onesnaženost okolja v Celju. – Zveza društev inženirjev in tehnikov območja Celje, 35 str., Celje.

Orožen, J. 1980: Oris sodobne zgodovine Celja in okolice. V Celjski zbornik- posebna izdaja. – let. 22, str. 293–306, Celje.

Planinšek, F. 1971-1972: Higienške in epidemiološke razmere v Celjski občini. V Celjski zbornik. – let. 13, str. 503–520, Celje.

Statistični letopisi SR Slovenije za leta 1955, 1960, 1965, 1970, 1975, 1980 in 1985. Ljubljana.

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

Stergar, A. 2001: Sanacijski ekološki program Inexe Store. – Inexa Store, str. 4–9, Celje.

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

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

Uršič, A. 2001: ustni pogovor. – Celje.

Verhovnik, S. Hrašovec, B. 1969-70: Onesnaženje atmosfere mesta Celje in Štor. – Celjski zbornik, let. 12, str. 445–456, Celje.

Žibret, G. 2002: Geokemične lastnosti tal in podstrešnega prahu na območju Celja, diplomsko delo. – Naravoslovnotehniška fakulteta, oddelek za geologijo, 78 str., Ljubljana.