

Identifikacija virov Pb v zgornji Mežiški dolini na podlagi izotopske sestave Pb

CRP_V1-1939: Zaključni sestanek

Ljubljana, 18. 10. 2021





Vsebina

- povzetek projektne naloge
- cilji projektne naloge
- potek izvajanja (vzorci, analizni postopki)
- rezultati
- zaključki



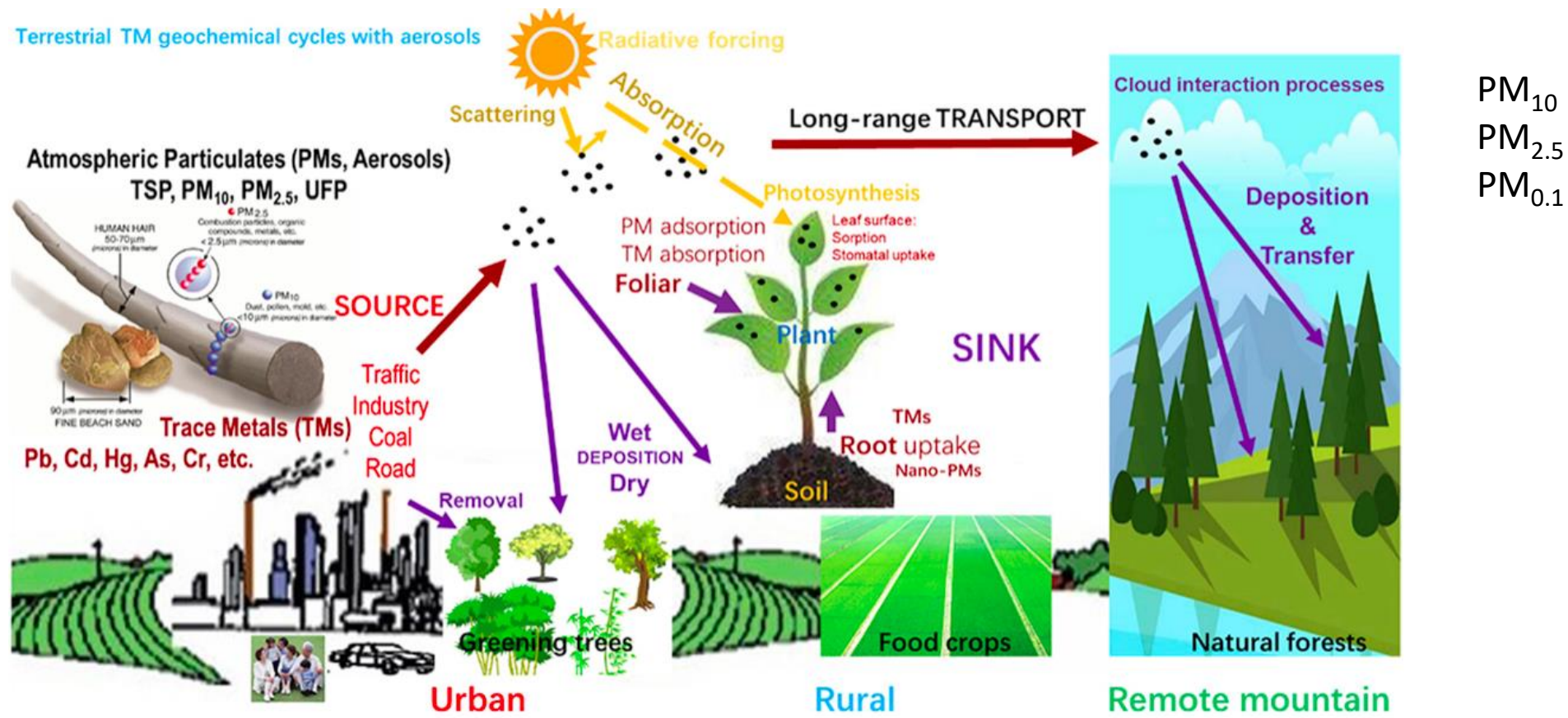


Glavni viri onesnaženja

- makadamske ceste in druge gole površine
- odprte halde
- uporaba gradbenega materiala iz halde
- površna in neustrezna izvedba sanacijskih ukrepov (ureditev golih površin, sanacija in druga vzdrževalna dela npr. zamenjava igral pri vrtcih)
- neustrezno urejena gradbišča (npr. prašenje, neustrezno ravnanje z gradbenimi odpadki, neustrezno ravnanje ob rušenju objektov...)
- neučinkovit inženirski nadzor nad gradbišči
- slabo pripravljene gradbeni projekti, zato dolgo odprta in nezavarovana gradbišča
- emisije iz industrije



Prašni delci v zraku

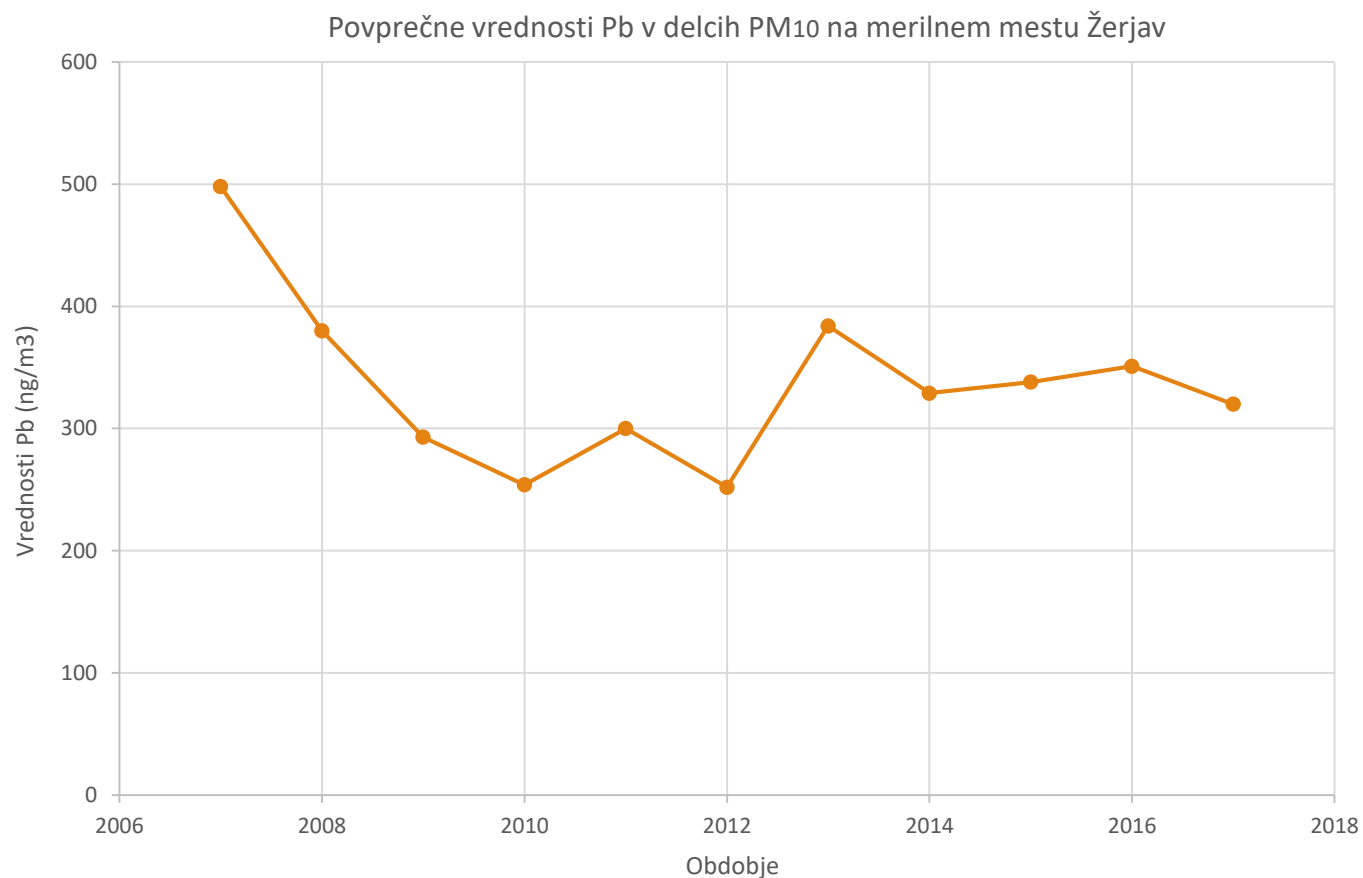


vir: Lou et al., 2019



Prašni delci v zraku

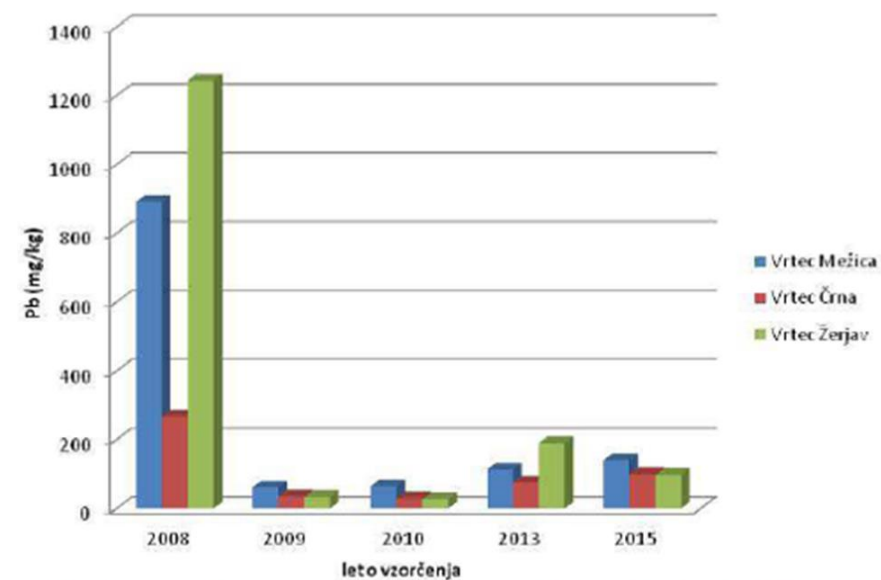
- 2007-2009 (Mežica, Črna, Žerjav)
- 125 različnih lokacij
- igrišča v vrtcih, šolska in javna igrišča,
- športni objekti, vrtovi, kmetijska zemljišča itd.
- vzorčenje delcev PM_{10} v obdobjih:
 - od 18.4. 2007 do 21.06.2007,
 - od 27.9.2007 do 1.10.2008,
 - od 29.5.2009 do 31.12.2009,
 - od 1.1.2010 neprekinjeno.





Tla

- vsebnost težkih kovin v zgornji plasti tal
- v kolikšni meri se tla mešajo in onesnaženje prehaja iz spodnjih v vrhno plast, pod pogoji, da ni večjih zunanjih vplivov na mešanje tal
- po sanaciji: manj obremenjena tla



Slika: Primerjava koncentracije svinca v vrhnjem sloju tal (0-5 cm) na igriščih vrtcev v Zg. Mežiški dolini pred (2008) in po sanaciji vrhnje plasti tal (2009, 2010, 2013, 2015)

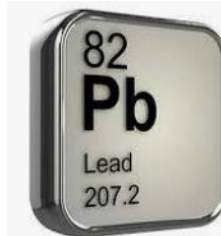
vir: Matej Ivartnik, NIJZ OE Ravne, 2016



Cilji in metode projekta

- izotopska sestava Pb v različnih okoljskih vzorcih (halda, zemlja, pesek iz peskovnikov, makadamskih cest in nabrežin, rečni sediment, prašni delci),
- sediment in voda reke Meže in pritokov (Topla, Helena, Jazbina in Junčar)
- izotopska sestava Pb v prašnih delcih in primerjava s sestavo posameznih virov
- koncentracije biološko dostopnega Pb (pesek, zemlja in rečni sediment)

Izotopska sestava Pb



^{204}Pb 1.4 %

^{206}Pb 24.1 % $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$

^{207}Pb 22.1 % $^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$

^{208}Pb 52,4 % $^{244}\text{Pu}/^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$

- na razmerja Pb izotopov vplivajo starost, razmerje U/Th in topnost matičnega materiala;
- na izotopsko sestavo Pb ne vplivajo fizikalno-kemijski procesi;
- ^{204}Pb ni radiogen, njegova količina je konstantna.

M. Komárek et al. / Environment International 34 (2008) 562–577

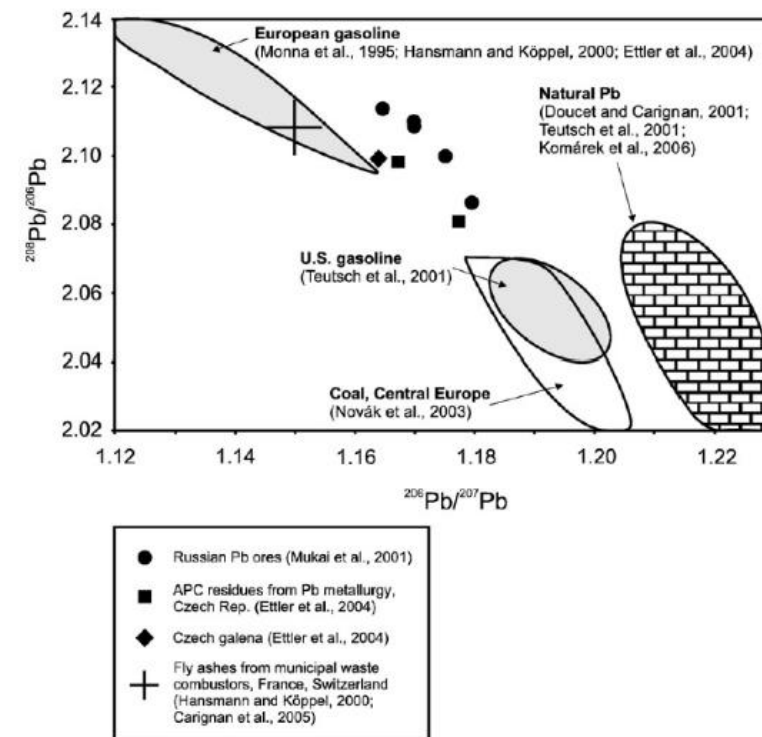
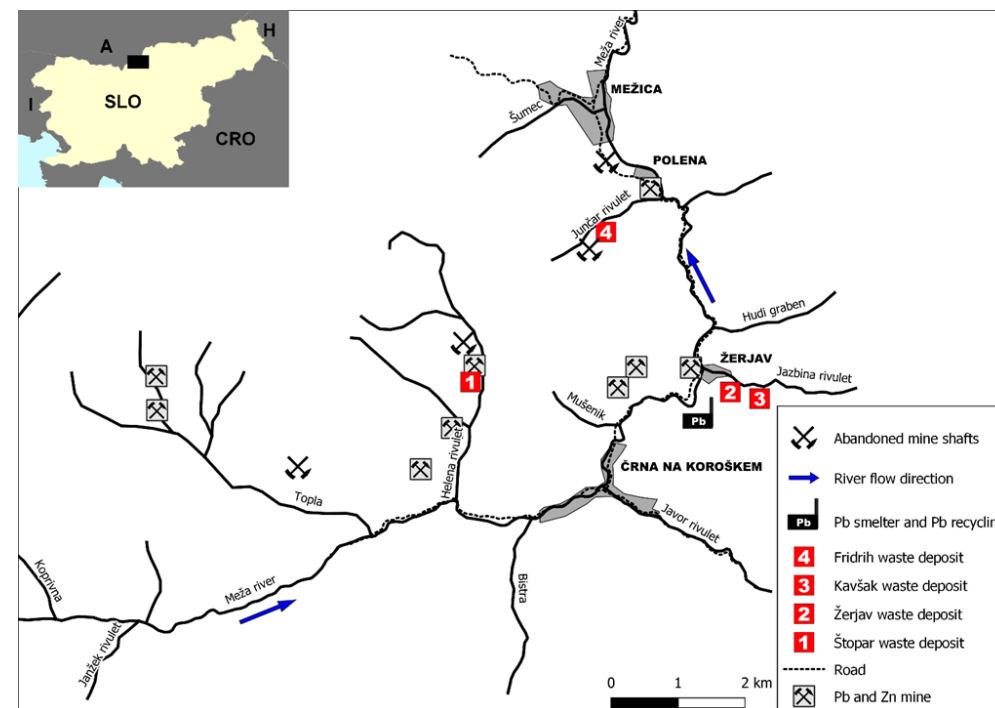


Fig. 1. A schematic three-isotope plot ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) showing the isotopic compositions of different Pb sources.



Vzorci

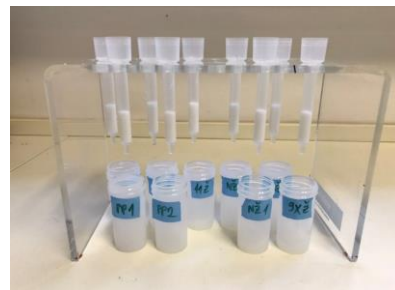
- okoljski vzorci (zemlja, pesek iz peskovnikov, makadamskih cest, cestnih bankin in nabrežin in reka Meža s pritoki)
- rud in halda
- prašni delci:
 - september, oktober 2018;
 - marec, april, maj 2021;
 - junij 2021;
 - avgust 2021 – čas dopustov (1. – 15. 8.)
in delovni dnevi (16. – 31. 8.)





Metode dela

- celotne koncentracije → mikrovalovni razkroj → ICP-MS
- koncentracija „biološko dostopnega“ Pb → ekstrakcija z 1 M NH_4NO_3
- izotopska sestava Pb → izolacija Pb iz vzorca z Pb selektivno smolo → določanje izotopske sestave Pb z multikolektroskim ICP-MS





Koncentracija Pb v okoljskih vzorcih

- celotne in "biološko dostopne" koncentracije Pb v sedimentih reke Meže in pritokov

Vzorec	Pb		"Biološko dostopni" Pb		Delež bio-Pb [%]
	Konc. [mg/kg]	SD [mg/kg]	Konc. [mg/kg]	SD [mg/kg]	
Podklanc 63 μm	10032	192	0,0549	0,0106	0,0005
Podklanc pod 63 μm	5538	5	0,0292	0,0022	0,0005
Junčar 63 μm	1354	30	0,1805	0,0143	0,0133
Junčar pod 63 μm	2209	2	0,1131	0,0120	0,0051
Sotočje Meže in Jazbine 63 μm	3803	165	0,0168	0,0063	0,0004
Sotočje Meže in Jazbine pod 63 μm	14985	18	0,0649	0,0111	0,0004
Črna nad Tab 63 μm	2309	276	0,0092	0,0009	0,0004
Črna nad Tab pod 63 μm	1592	1	0,0067	0,0008	0,0004
Črna pod Tab 250 μm	114	3	0,0015	0,0001	0,0013
Črna pod Tab 63 μm	115	0	0,0031	0,0007	0,0027

➤ celotne in "biološko dostopne" koncentracije Pb v zemlji

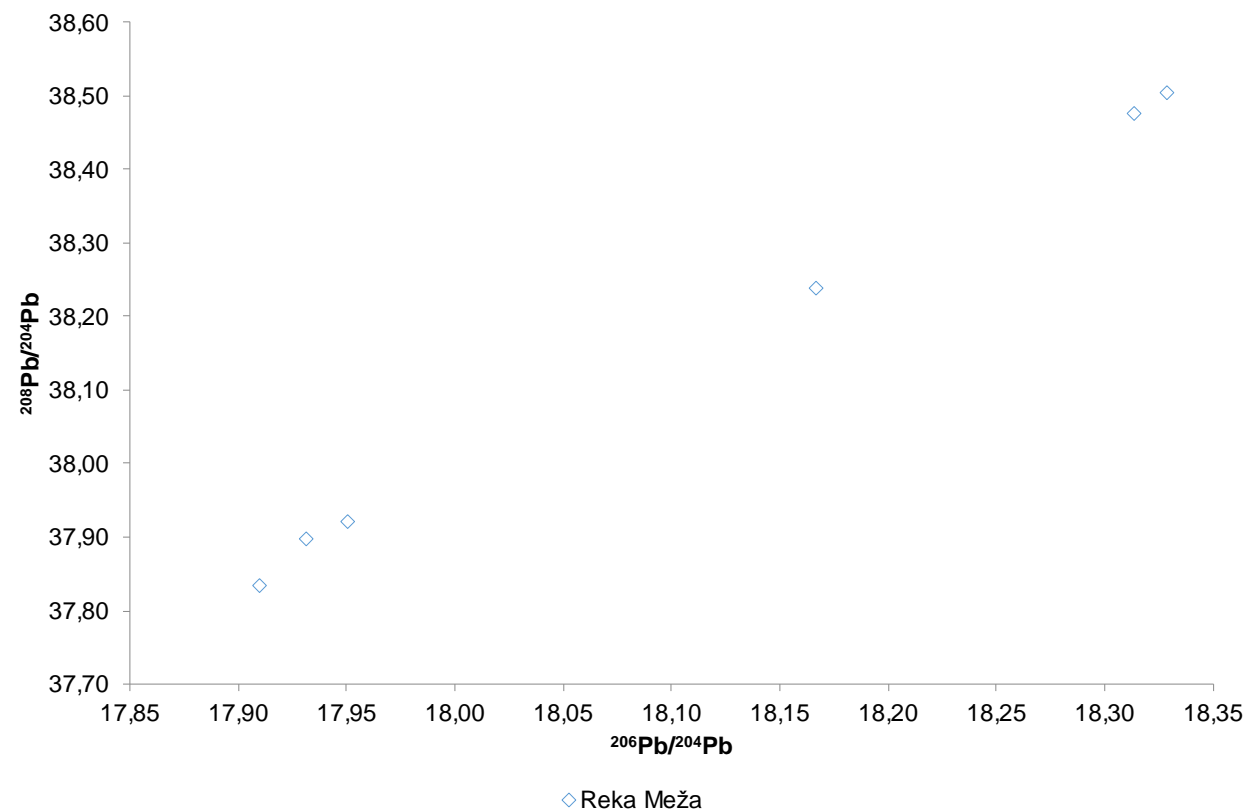


Lokacija	Raba tal	Pb		"Biološko dostopni" Pb		Delež bio-Pb [%]
		Konc. [mg/kg]	SD [mg/kg]	Konc. [mg/kg]	SD [mg/kg]	
Žerjav	igrišče	767	3	0,034	0,002	0,004
Žerjav	igrišče	2240	18	0,107	0,01	0,005
Žerjav	igrišče	222	3	0,003	0,0001	0,001
vrtec Žerjav	igrišče	5	0	0,012	0,002	0,22
vrtec Žerjav	igrišče	4153	55	0,537	0,02	0,01
vrtec Žerjav	*	6671	29	0,470	0,03	0,01
Žerjav 9	vrt/okrasni, trata	3078	19	0,618	0,03	0,02
Žerjav 9	vrt/okrasni, trata	1	0	0,005	0,0012	0,38
Žerjav 9	vrt/okrasni, trata	1511	6	0,189	0,10	0,01
Žerjav 24	bankina	4785	26	0,989	0,51	0,02
Žerjav 24	parkirišče	11179	80	0,525	0,07	0,005
Žerjav (ob igrišču Kopalca)	dvorišče/privoz	1839	21	0,264	0,12	0,01
Rudarjevo	dvorišče	1515	10	0,222	0,09	0,01
Žerjav 4	dvorišče/privoz	17600	140	4,462	0,25	0,03
Žerjav 50	deponija	28409	178	0,512	0,19	0,002
Koprivna 4	dvorišče	2036	32	0,357	0,17	0,02
Rudarjevo na Kupu	igrišče	555	11	0,12	0,0113	0,0216
Rudarjevo-Črna	vrt	885	21	0,06	0,0047	0,0064
Rudarjevo-Mušenik	vrt	233	3	0,01	0,0006	0,0027
Rudarjevo na Kupu-igrišče	igrišče	33	1	0,00	0,0001	0,0011
Rudarjevo na Kupu-igrišče	igrišče	2425	49	0,29	0,0196	0,0121
Rudarjevo	dvorišče	847	148	0,14	0,0147	0,0168
Rudarjevo	dvorišče	2675	53	0,41	0,1097	0,0155
Cesta pri Rudarjevo 6	/	48	7	<DL	N/A	/
Črna na Koroškem	bankina	335	7	0,21	0,0921	0,0612
Deponija izkopov	deponija	1389	43	0,01	0,0009	0,0006
Deponija izkopov	deponija	578	10	0,02	0,0047	0,0026
Rudarjevo	igrišče	543	160	0,00	0,0003	0,0008
Rudarjevo	igrišče	834	8	0,02	0,0015	0,0021
Bognarjeva rida	igrišče	717	77	0,01	0,0017	0,0017
Bognarjeva rida	igrišče	871	92	0,03	0,0042	0,0037
Rudarjevo na Kupu	igrišče	42	4	<DL	N/A	/
Rudarjevo na Kupu	igrišče	59	6	0,00	0,0002	0,0004
Rudarjevo na Kupu	igrišče	721	79	0,02	0,0018	0,0034
Center 101	drugo	100	11	0,04	0,0102	0,0399
Rudarjevo 6	vrt	134	14	0,02	0,0006	0,0116
Rudarjevo 6	vrt	763	75	0,03	0,0022	0,0035
Mušenik 20	dvorišče/privoz	1425	161	0,11	0,0320	0,0077
Mušenik 20	vrt/okrasni, trata	345	30	0,00	0,0001	0,0009
Mušenik 20	vrt/okrasni, trata	193	3	0,00	0,0001	0,0003
Mušenik 20	vrt	473	48	0,00	0,0004	0,0009

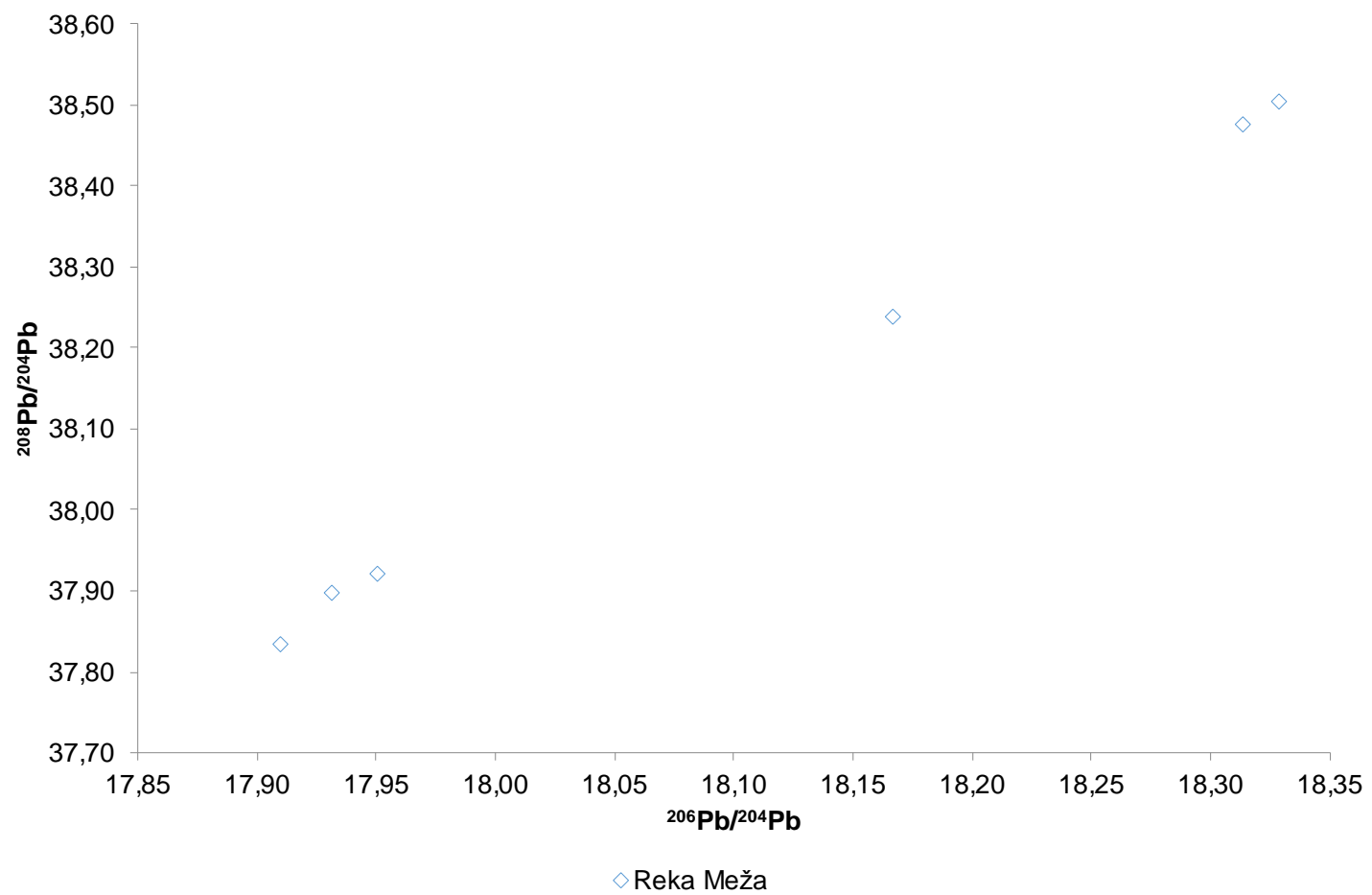


Izotopska sestava Pb

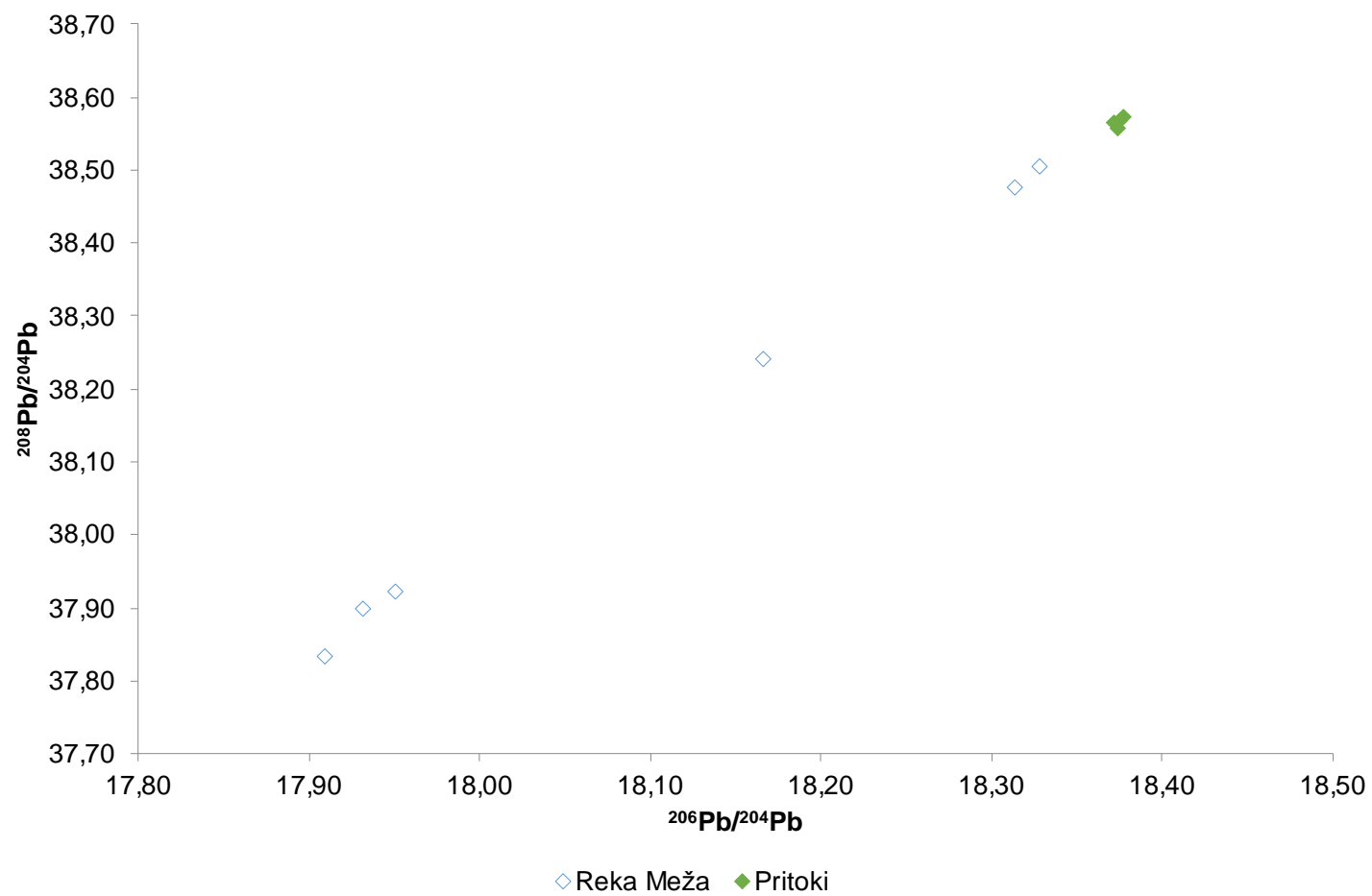
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$



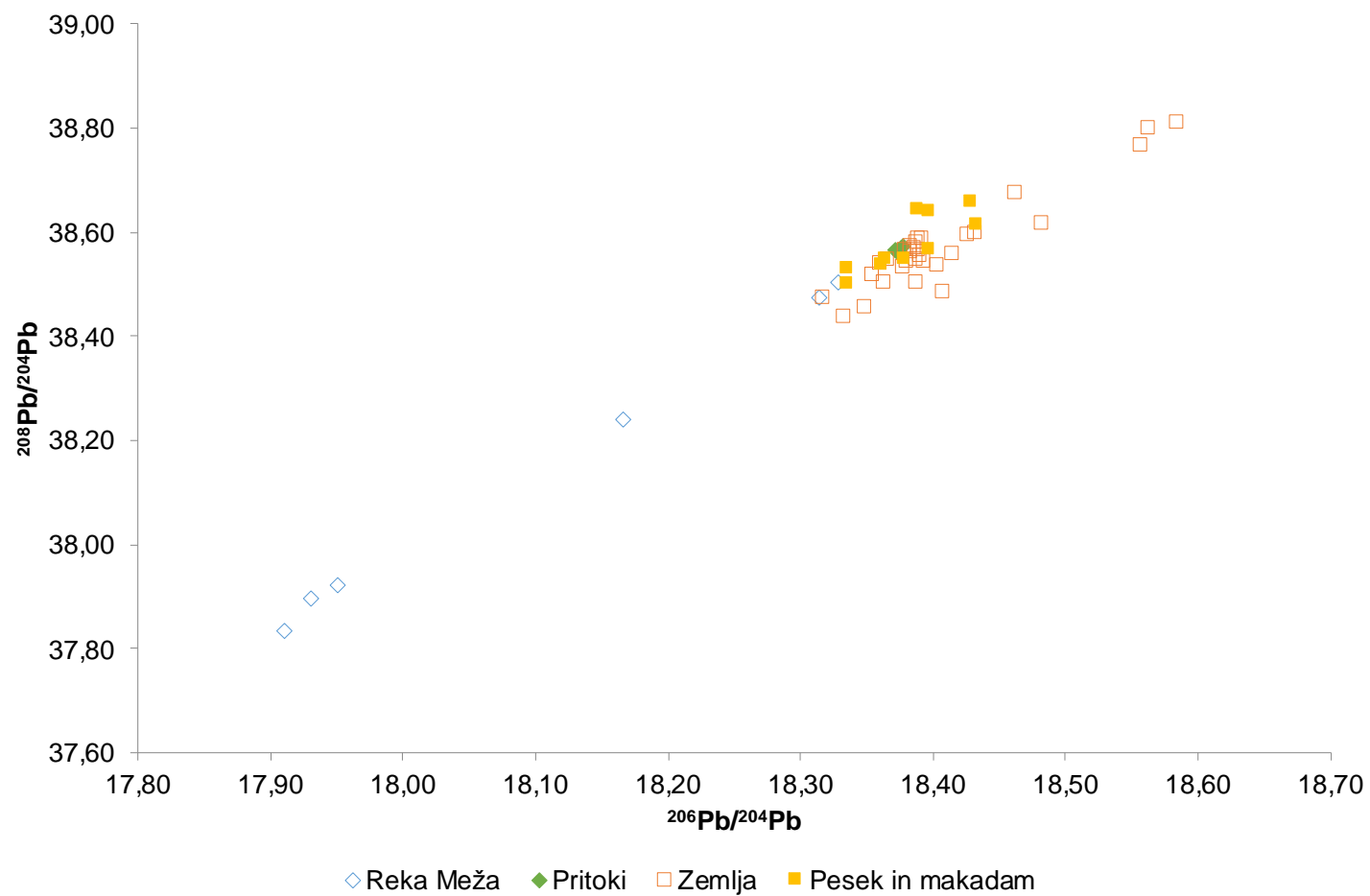
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$



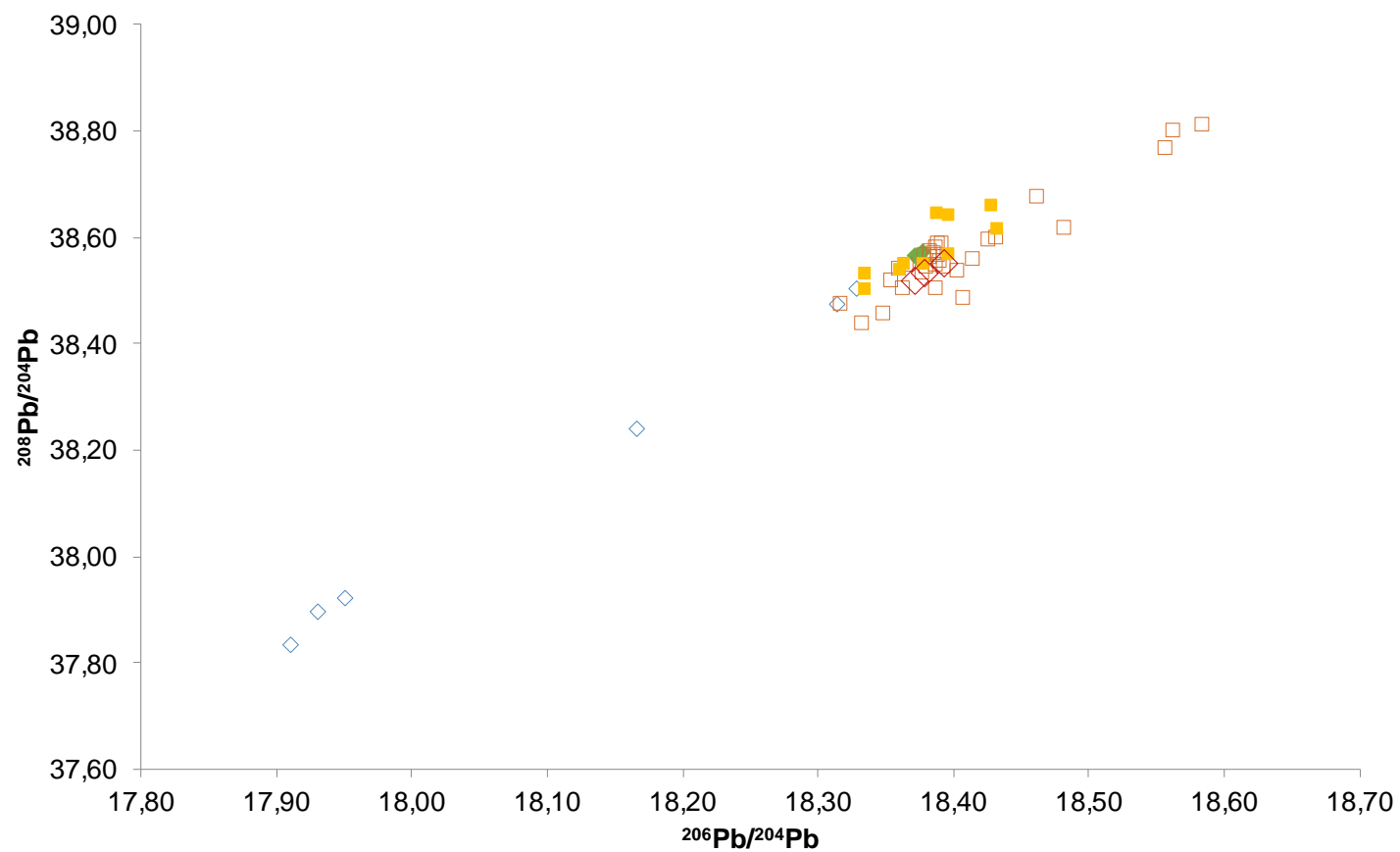
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$



$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$

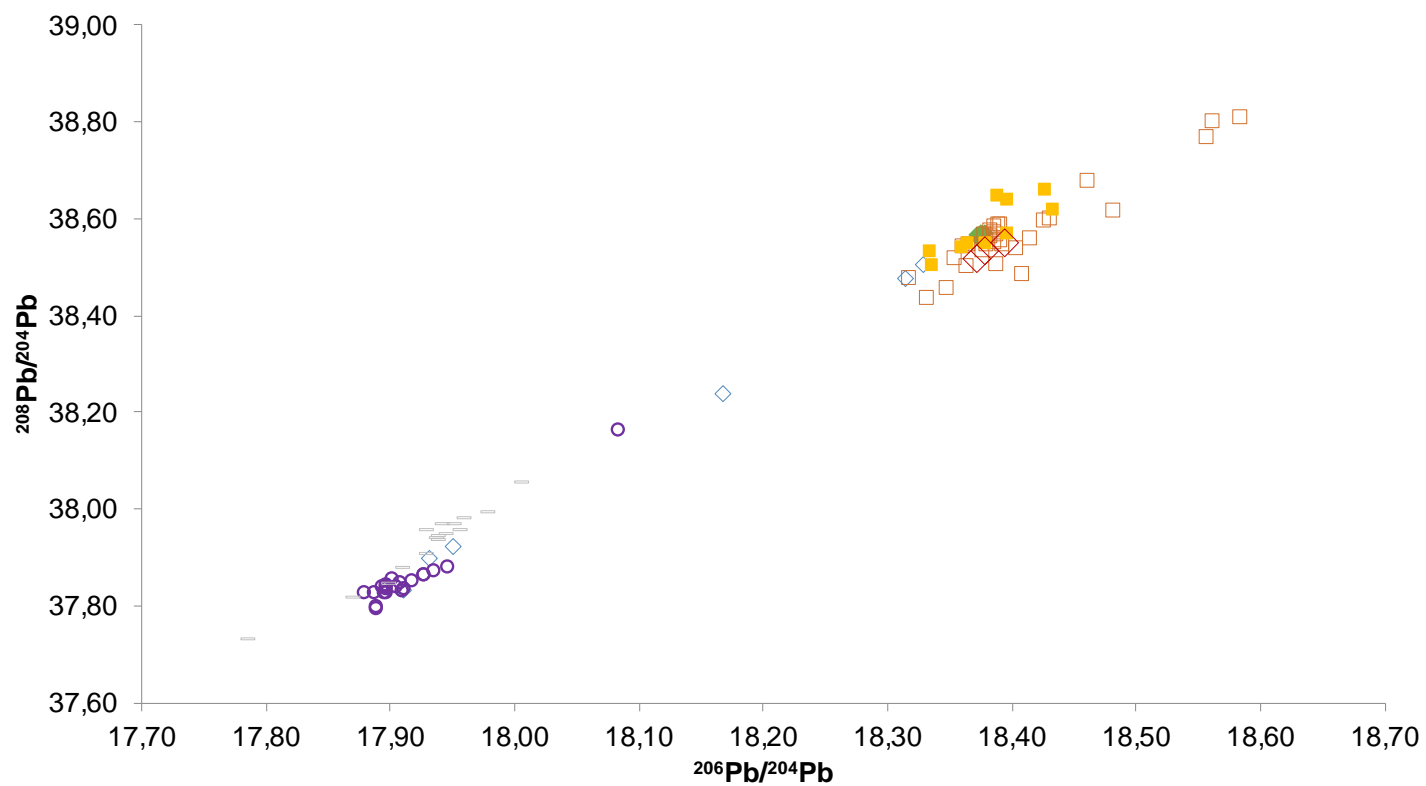


$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$



◇ Reka Meža ◆ Pritoki □ Zemlja ■ Pesek in makadam ◇ Žerjav - cestni prah

$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$



◇ Reka Meža

◆ Pritoki

□ Zemlja

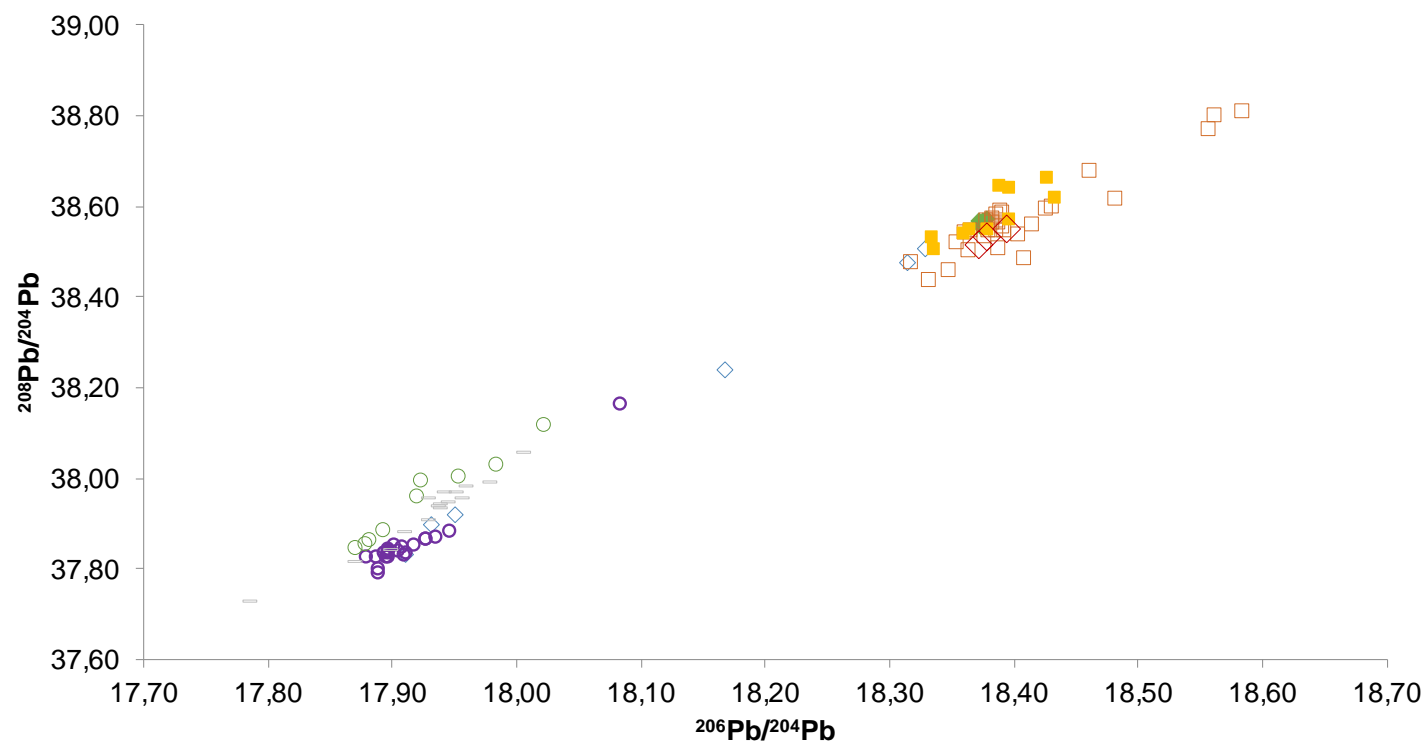
■ Pesek in makadam

○ PM10 - Žerjav (sept.-okt. 2018) - PM10 - Žerjav (mar.-maj 2021)

◇ Žerjav - cestni prah

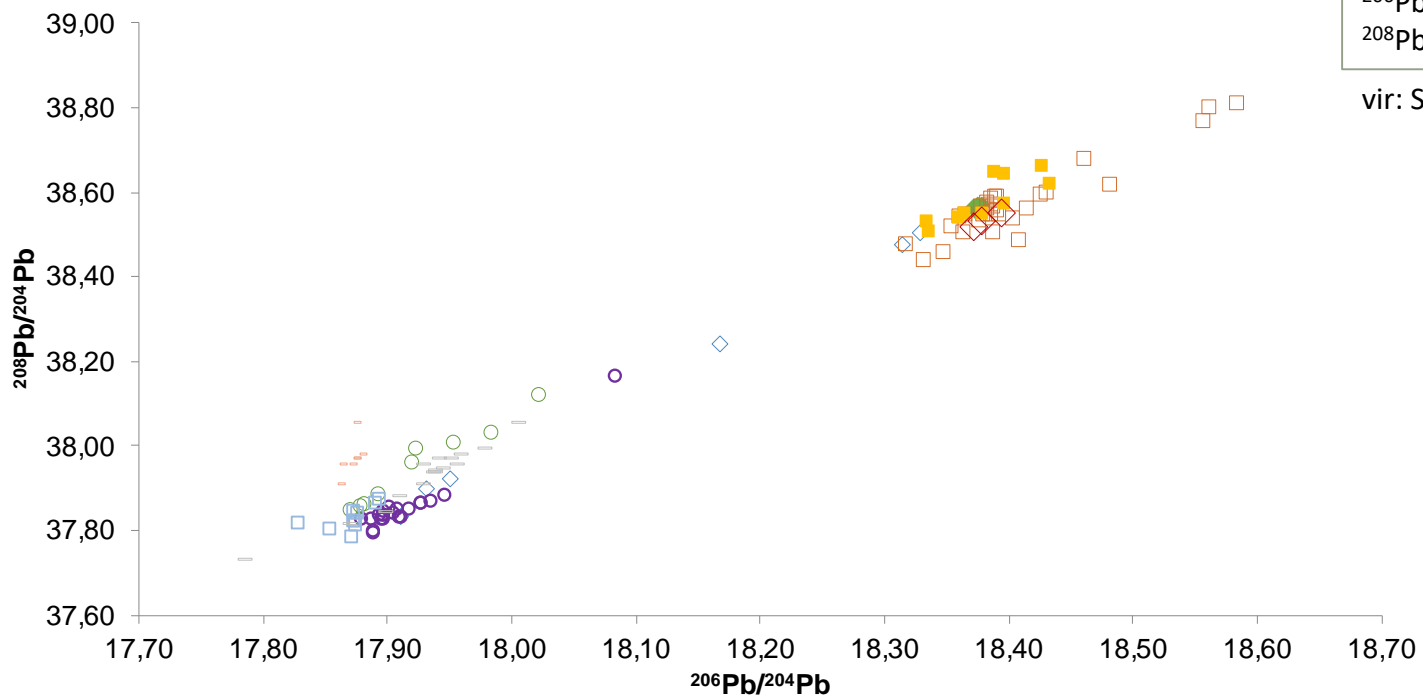


$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$



- ◆ Reka Meža
- ◆ Pritoki
- Zemlja
- Pesek in makadam
- PM10 - Žerjav (sept.-okt. 2018)
- PM10 - Žerjav (1.-15. avgust 2021)
- PM10 - Žerjav (mar.-maj 2021)
- ◇ Žerjav - cestni prah

$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$

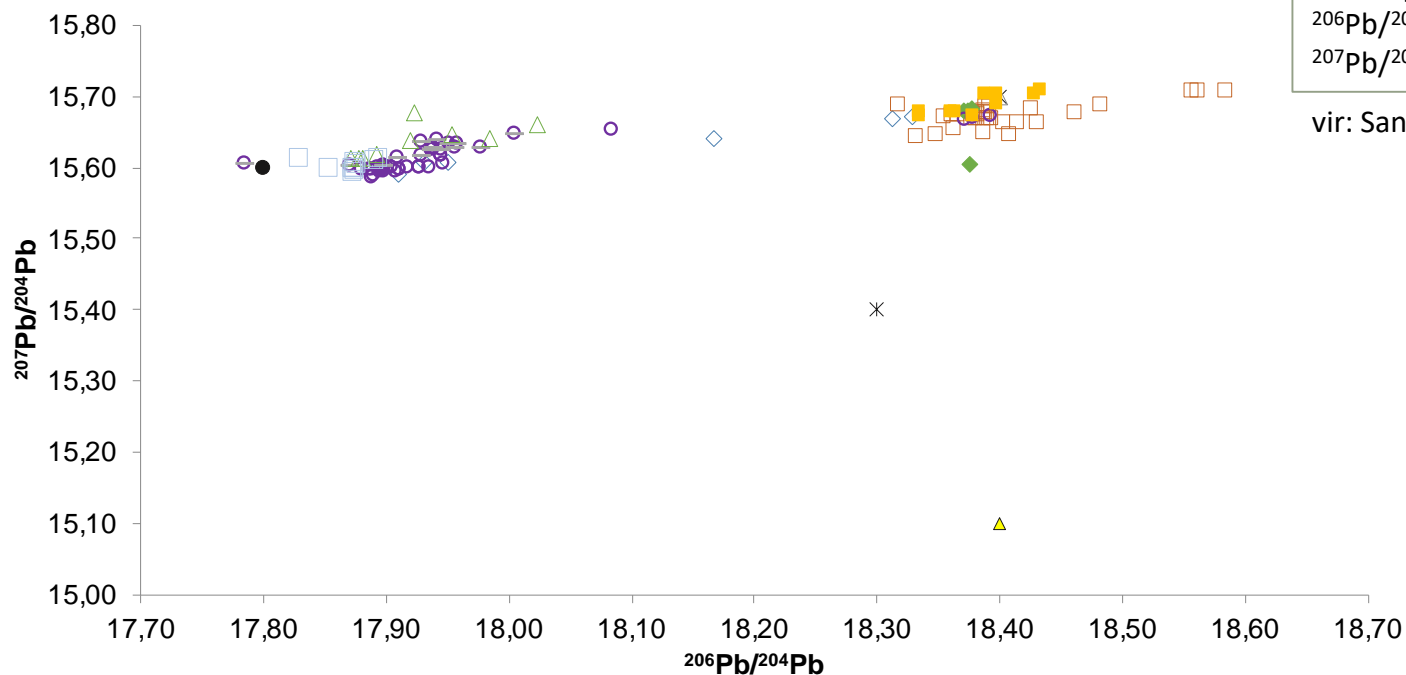


Območje izotopske sestave Pb v rudah po svetu:
 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \rightarrow 18,5 - 19,0$
 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \rightarrow 38,25 - 39,5$

vir: Sangster et al., 2000

- ◇ Reka Meža
- ◇ Pritoki
- Zemlja
- Pesek in makadam
- PM10 - Žerjav (sept.-okt. 2018)
- PM10 - Žerjav (1.-15. avgust 2021)
- PM10 - Žerjav (15. - 30. avgust 2021)
- PM10 - Žerjav Sah. pesek
- PM10 - Žerjav (mar.-maj 2021)
- ◇ Žerjav - cestni prah

$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$



Območje izotopske sestave Pb v rudah po svetu:

$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \rightarrow 18,5 - 19,0$

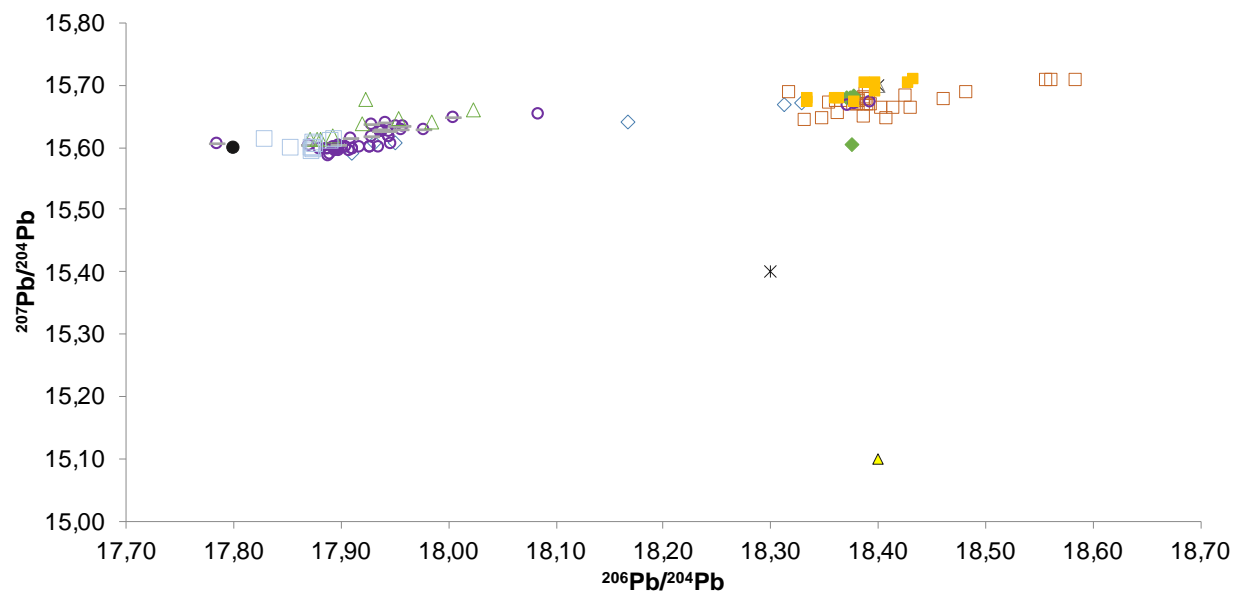
$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \rightarrow 15,55 - 15,75$

vir: Sangster et al., 2000

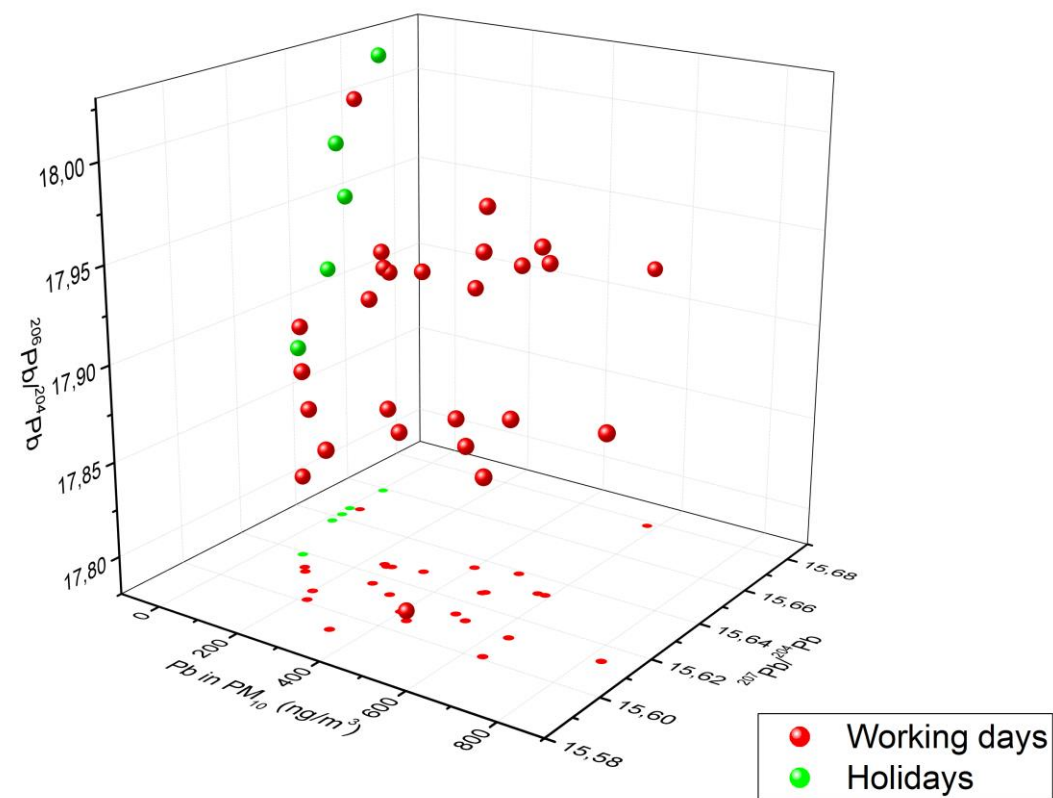
- × Halda
- △ Podstrešni prah
- Pb baterije
- ▲ Hišni prah
- PM10 - Žerjav (sept.-okt. 2018)
- PM10 - Žerjav (mar.-maj 2021)
- PM10 - Žerjav (15. - 30. avgust 2021)
- × Ruda - galena
- ◇ Reka Meža
- Zemlja
- ◆ Pritoki
- Pesek in makadam
- △ PM10 - Žerjav (1.-15. avgust 2021)



$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$



- × Halda
- △ Podstrešni prah
- Pb baterije
- ▲ Hišni prah
- PM10 - Žerjav (sept.-okt. 2018)
- PM10 - Žerjav (mar.-maj 2021)
- PM10 - Žerjav (15. - 30. avgust 2021)
- × Ruda - galena
- ◇ Reka Meža
- Zemlja
- ◇ Pritoki
- Pesek in makadam
- △ PM10 - Žerjav (1.-15. avgust 2021)



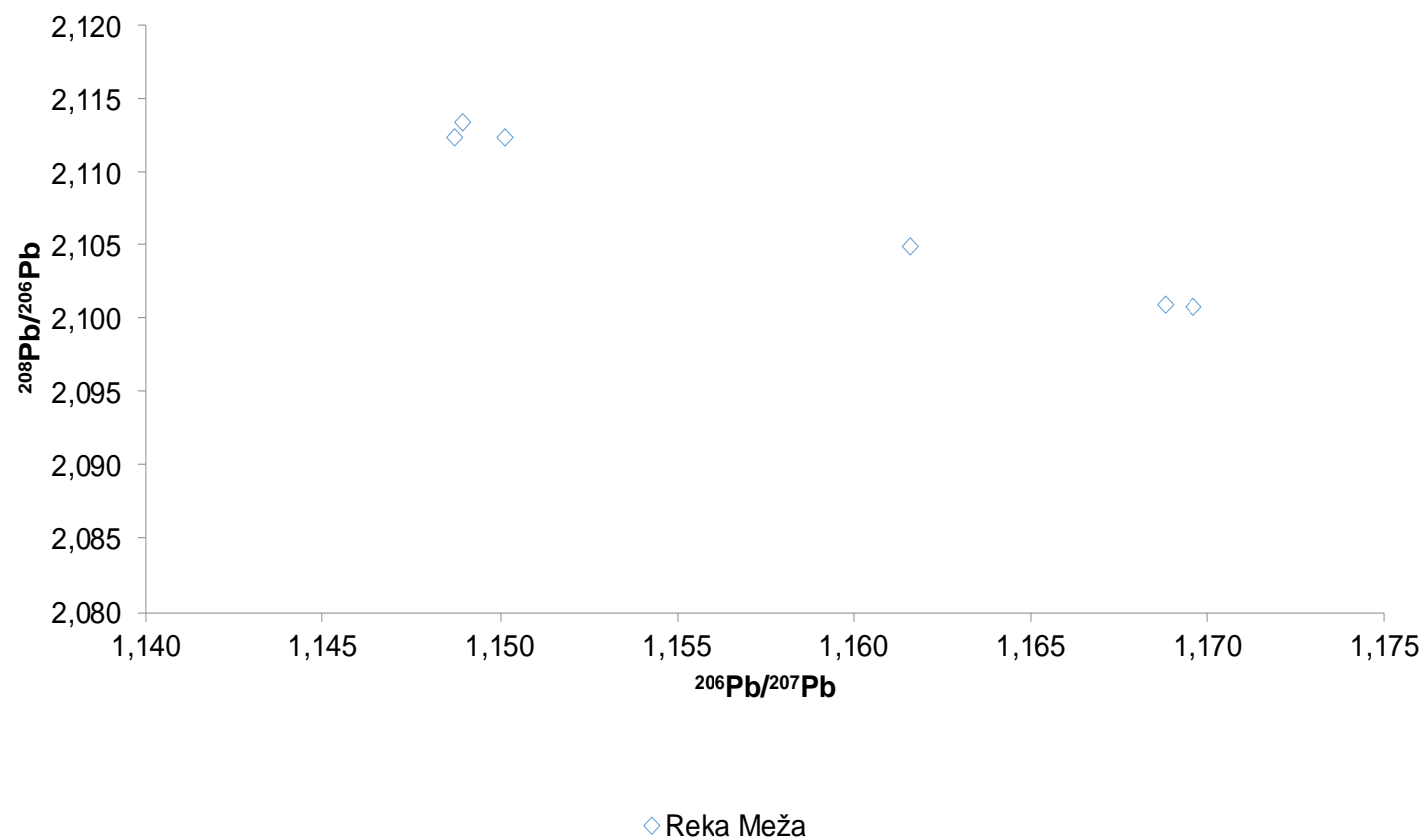
Območje izotopske sestave Pb v rudah po svetu:

$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \rightarrow 18,5 - 19,0$

$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \rightarrow 15,55 - 15,75$

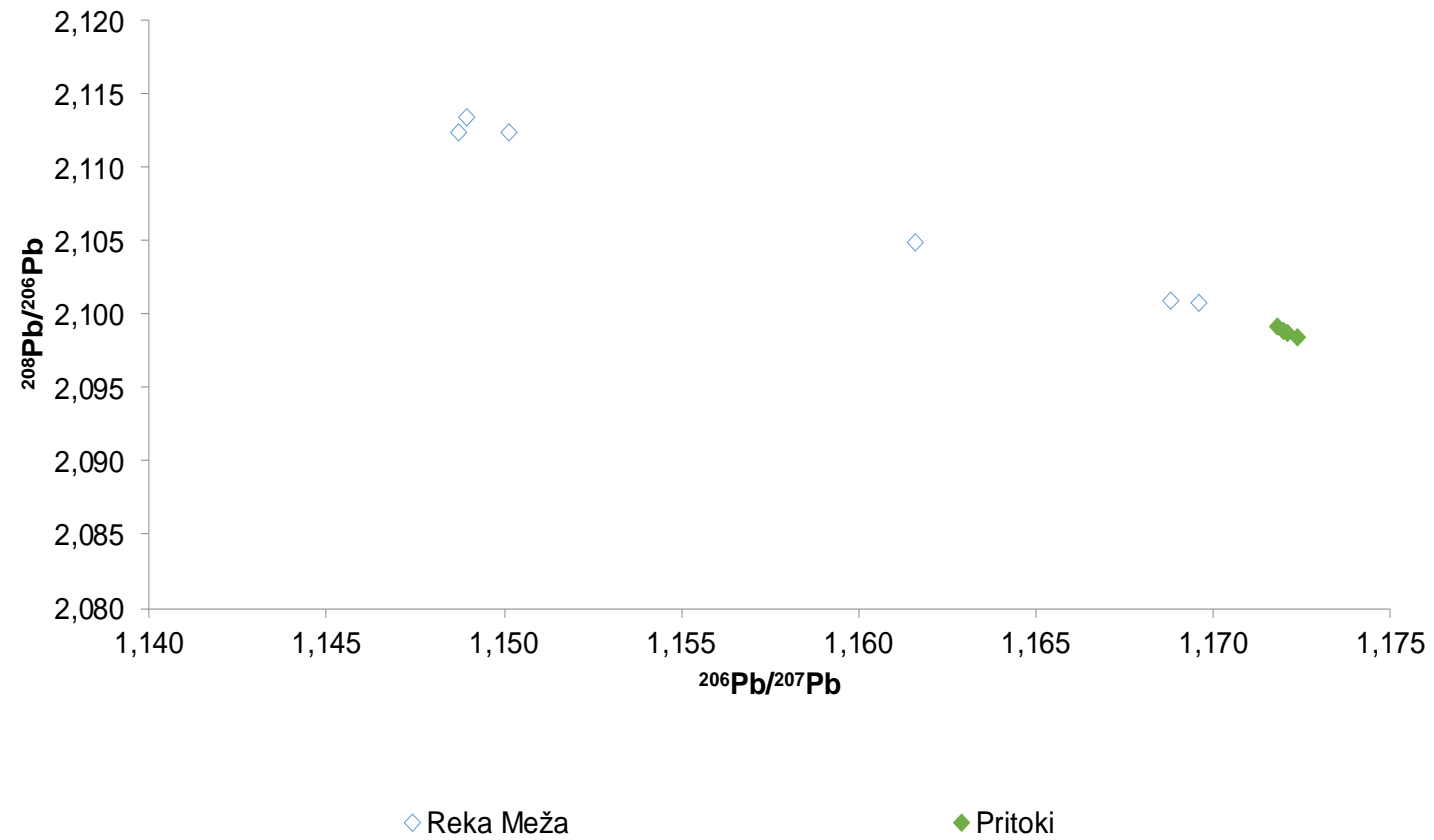
vir: Sangster et al., 2000

$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

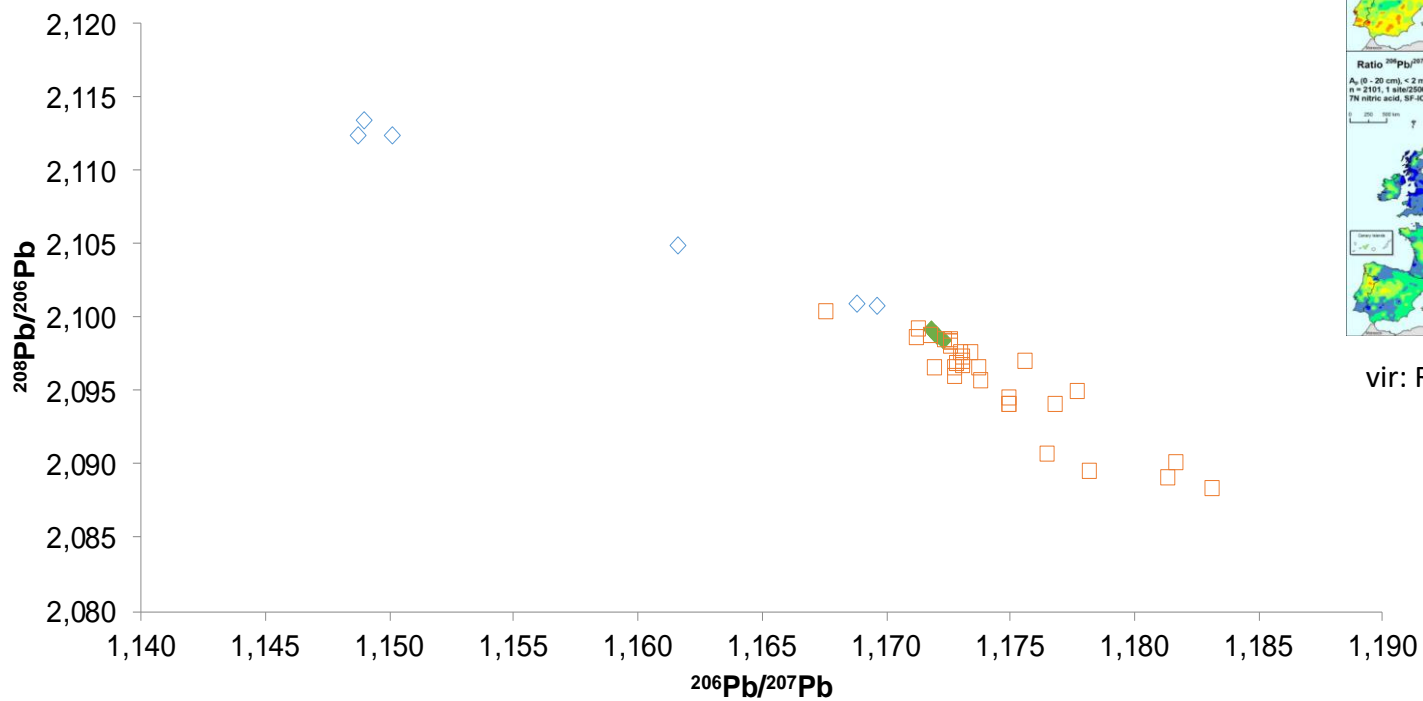




$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$



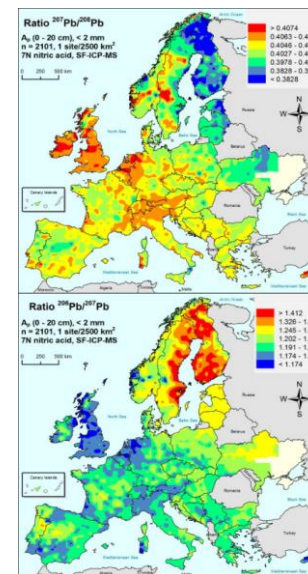
$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$



◇ Reka Meža

◆ Pritoki

□ Zemlja



$^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ v zemlji

$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v zemlji v SI:

1,174 – 1,191

1,191 – 1,202

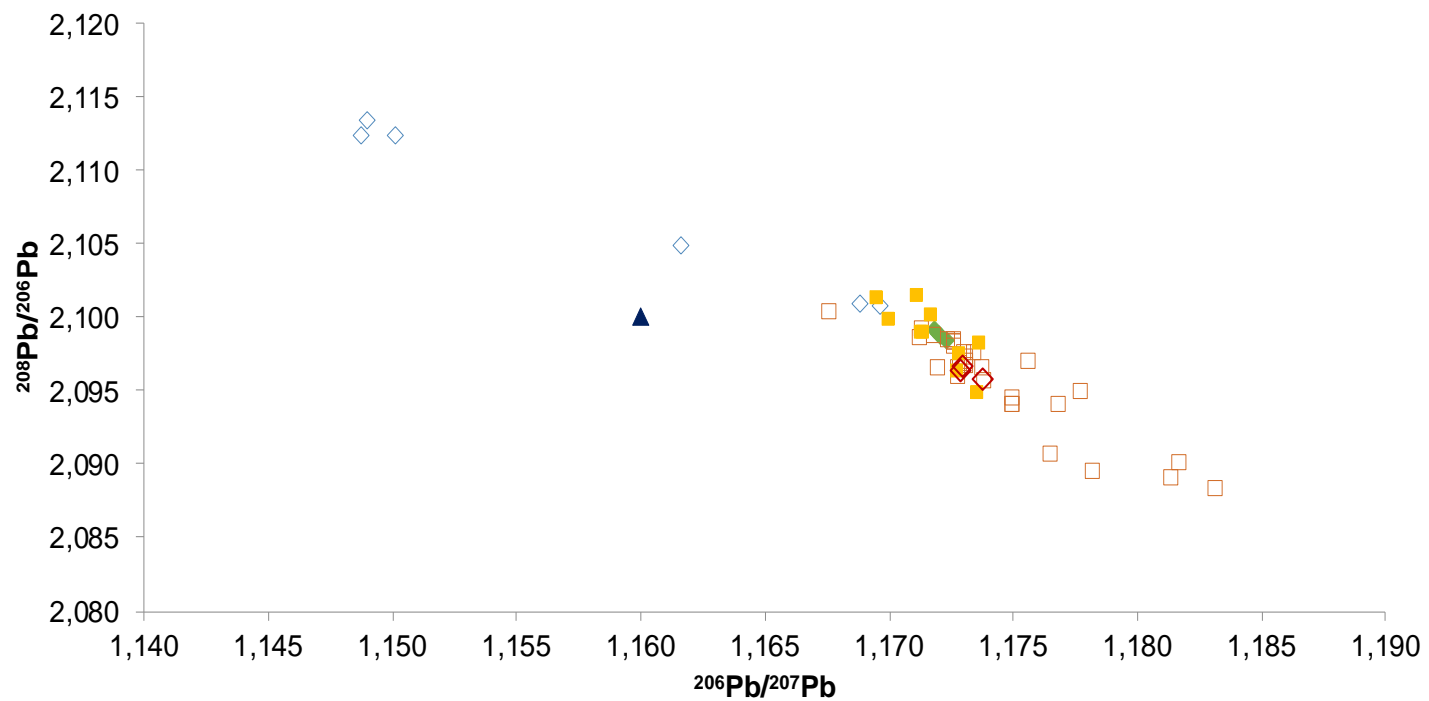
1,245 – 1,326

vir: Reimann et al., 2012.





$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$



◇ Reka Meža ◆ Pritoki □ Zemlja ▲ Lišaji - Kavšak ■ Pesek in makadam ◇ Žerjav - cestni prah

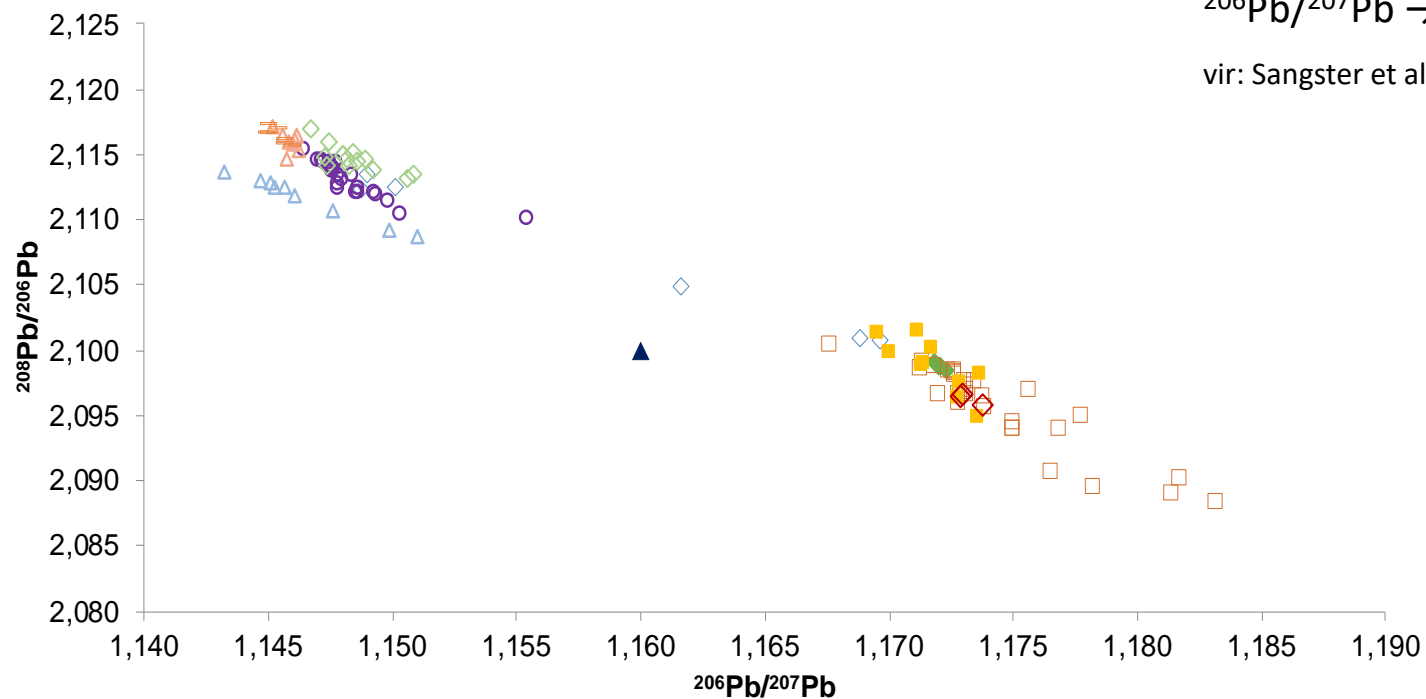


$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

Območje izotopske sestave Pb v rudah po svetu:

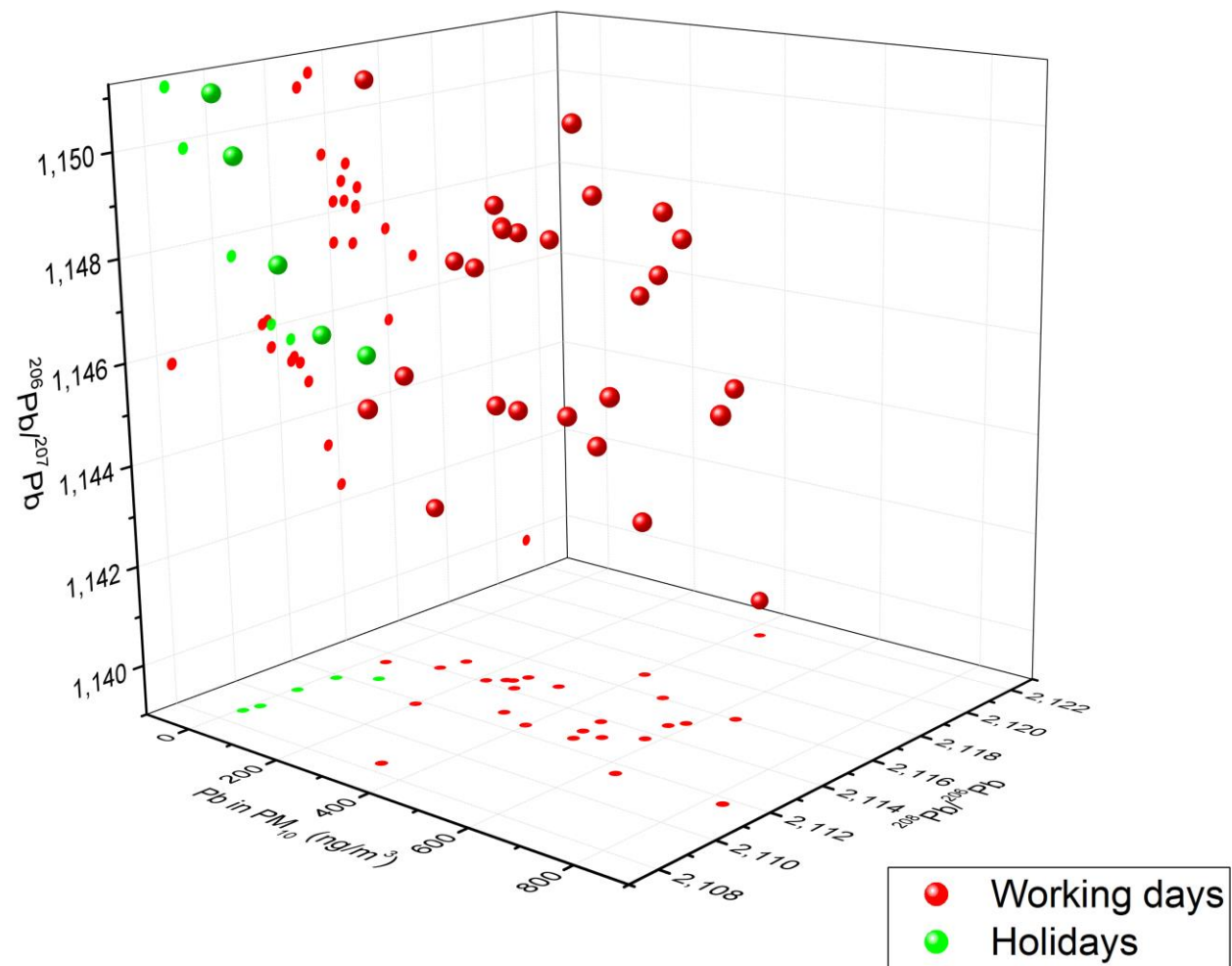
$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \rightarrow 1,15 - 1,22$

vir: Sangster et al., 2000



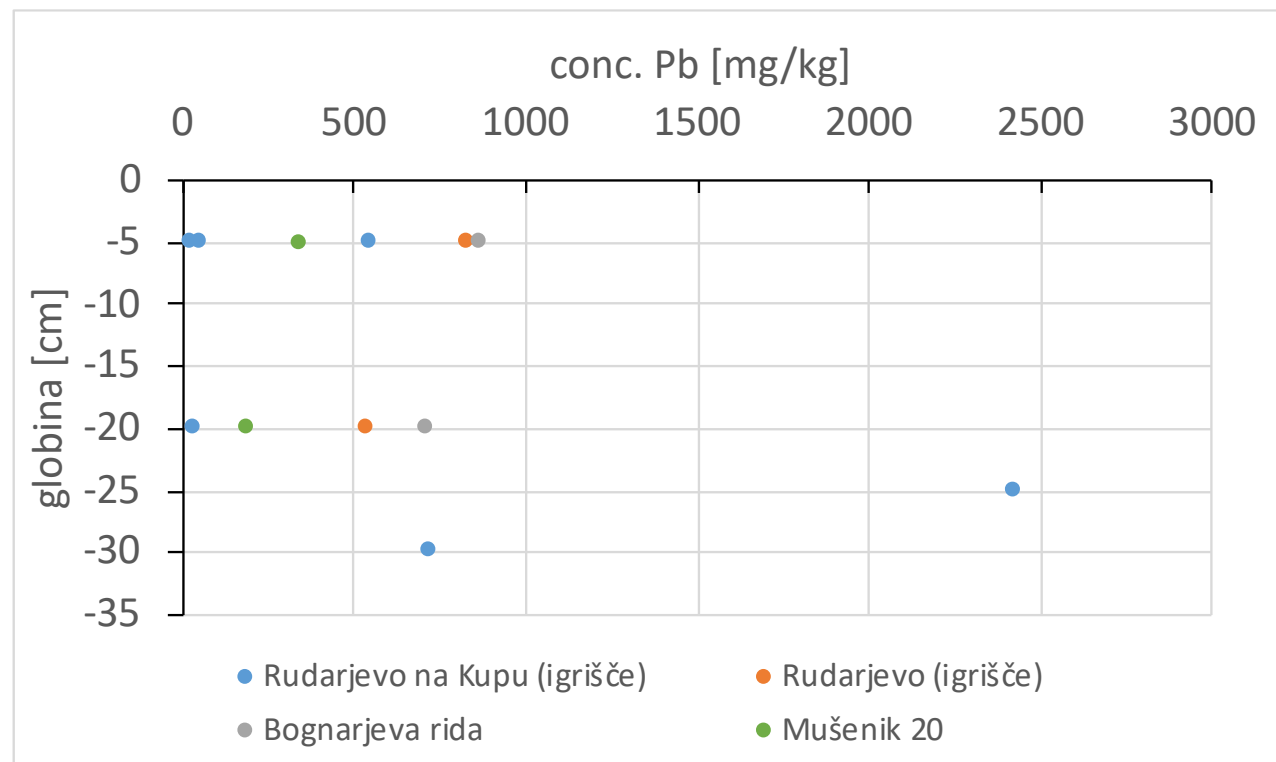
- ◇ Reka Meža
- Zemlja
- ▲ Lišaji - Kavšak
- △ PM10 - Žerjav (1.-15. avgust 2021)
- ◇ PM10 - Žerjav (mar.-maj 2021)
- PM10 - Žerjav Sah. pesek
- ◇ Pritoki
- PM10 - Žerjav (sept.-okt. 2018)
- Pesek in makadam
- △ PM10 - Žerjav (15. - 30. avgust 2021)
- ◇ Žerjav - cestni prah

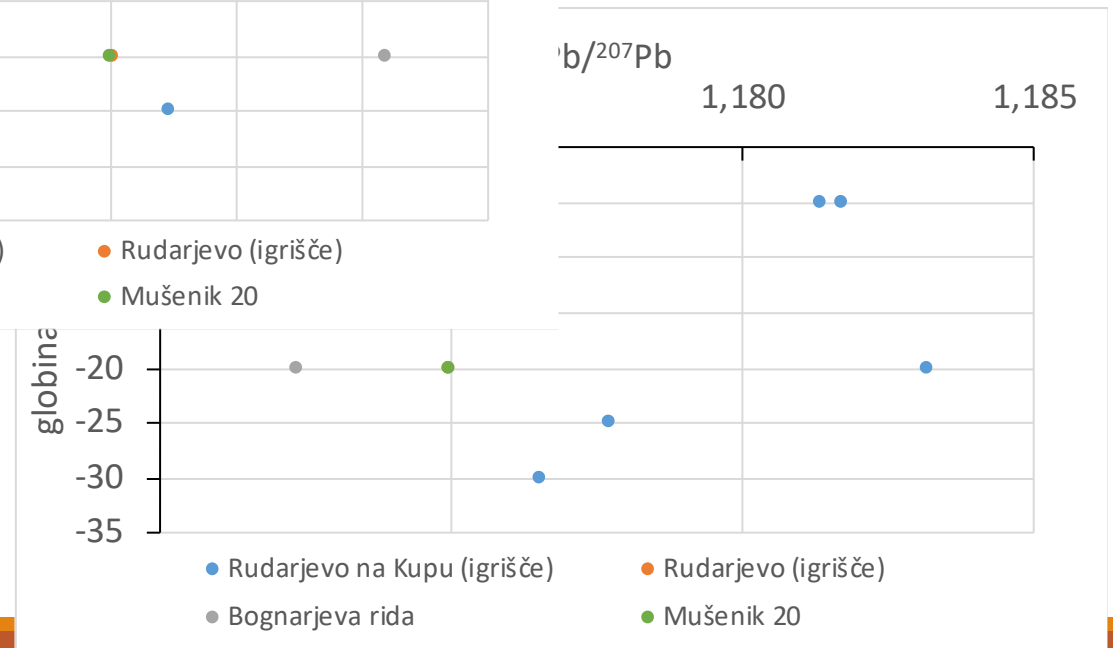
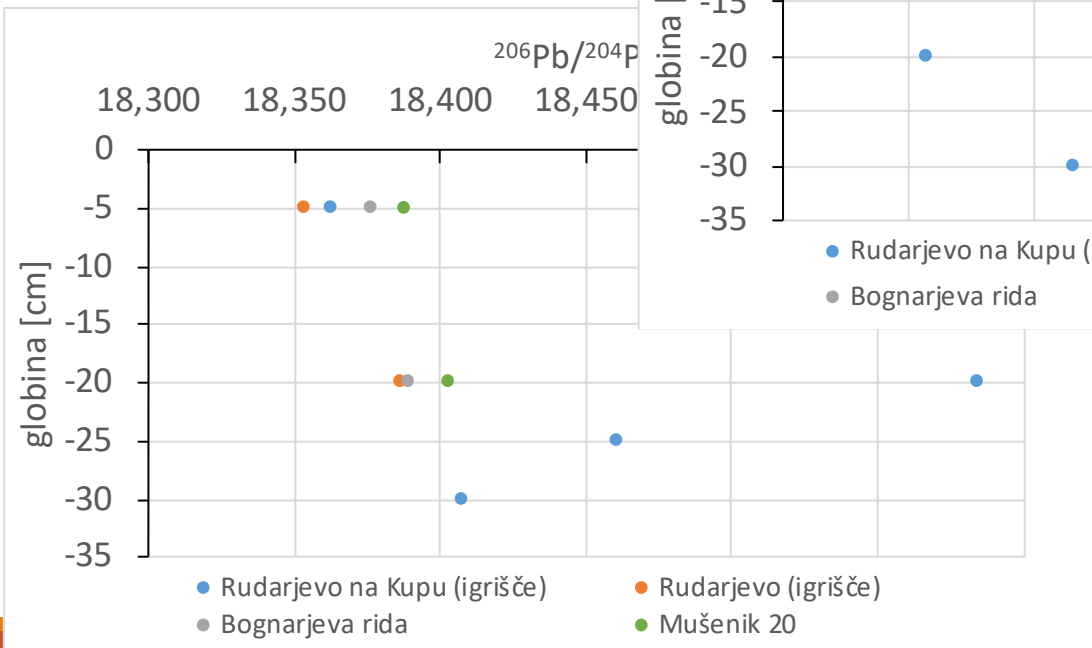
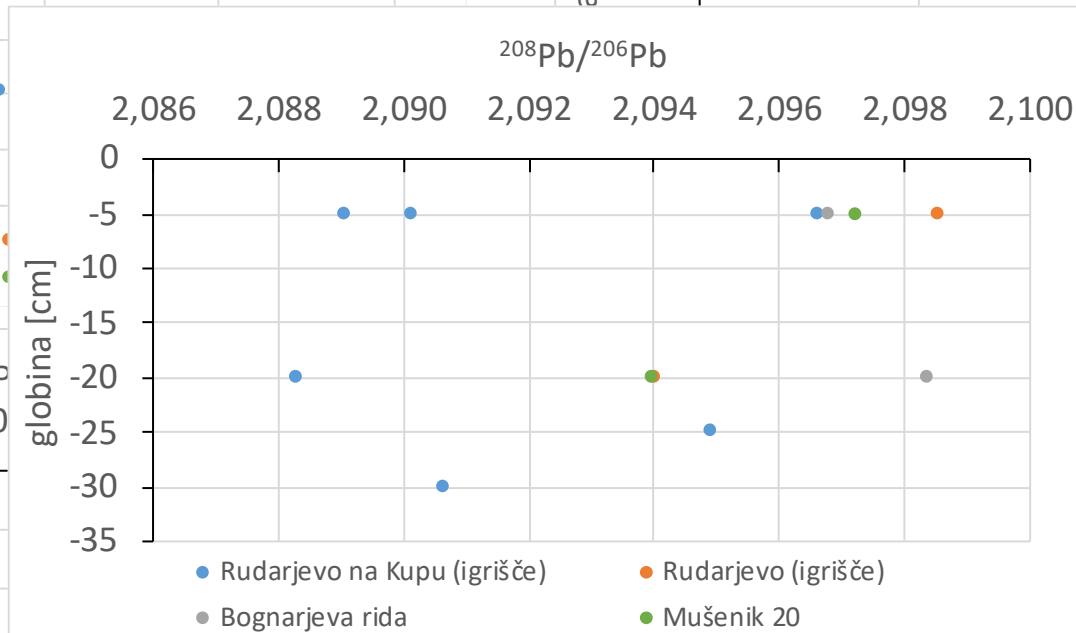
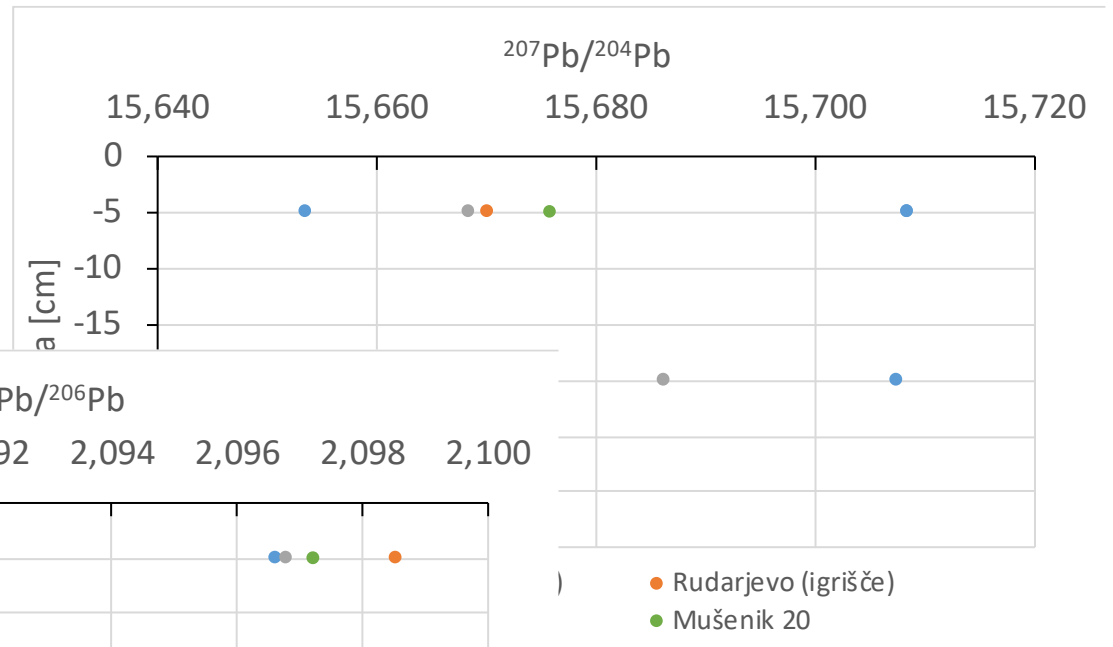
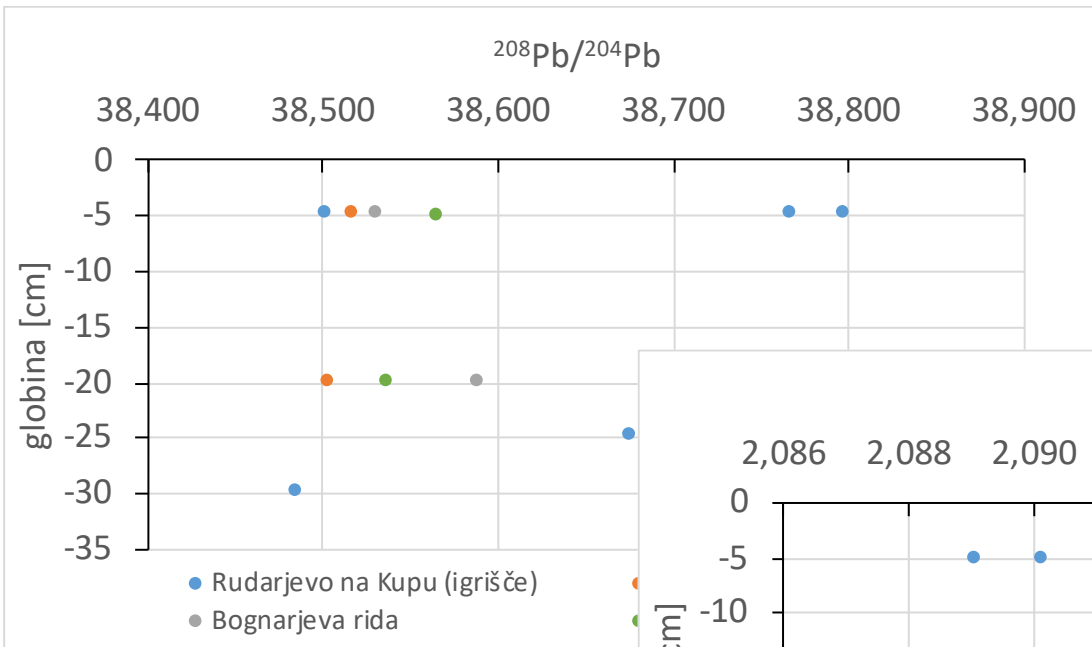
$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$





Koncentracija Pb in izotopska sestava v zemlji po globini







Zaključki

- v vzorcih iz zgornje Mežiške doline smo določili koncentracijo Pb
 - celotno in biološko dosegljivo
- v vzorcih prašnih delcev, tal, peska, halde, rečni vodi smo določili izotopsko sestavo Pb
 - prašni delci po svoji izotopski sestavi rahlo odstopajo od lokalnih okoljskih vzorcev
- v vzorcih zemlje smo določili koncentracijo Pb in njegovo izotopsko sestavo tudi po globini (0-5 cm, 5-20 cm, 20-25 cm in 20-30 cm)
 - opazne razlike po globini
- za enkrat ni dovolj podatkov, da bi lahko določili vir Pb v prašnih delcih
 - XRD in SEM/EDS analiza



Zahvala

- Projektna skupina – Radmila Milačič, Janez Ščančar, Polona Vreča, Marko Štok, Zdenka Šlejkovec, Ingrid Falnoga, David Kocman
- Tjaša Goltnik
- Janja Turšič, Irena Kranjc, Judita Burger, ...



REPUBLIKA SLOVENIJA
MINISTRSTVO ZA OKOLJE IN PROSTOR



REPUBLIKA SLOVENIJA
MINISTRSTVO ZA ZDRAVJE



arrrs

JAVNA AGENCIJA ZA RAZISKOVALNO DEJAVNOST
REPUBLIKE SLOVENIJE