

Mestna občina Celje

Komisija Mladi za Celje



Detekcija prisotnosti izbranih kovin v kamninah na območju južno od Celja

Raziskovalna naloga

Področje: Ekologija z varstvom okolja

Avtorice:

Tea Horvatič, 9. a

Klara Klinc, 9. a

Zala Ratej, 9. b

Mentor:

Bojan Rebernak, prof.

Celje, 2020



Osnovna šola Frana Kranjca

**Detekcija prisotnosti izbranih
kovin v kamninah na območju
južno od Celja**

Raziskovalna naloga



Področje: Ekologija z varstvom okolja

Avtorice

Tea Horvatič, 9. a
Klara Klinc, 9.a
Zala Ratej, 9. b

Mentor

Bojan Rebernak, prof.

Mestna občina Celje, Mladi za Celje

Celje, 2020

Kazalo vsebine

1	Uvod.....	5
1.1	Raziskovalni problem	5
1.2	Hipoteze	5
1.3	Raziskovalne metode	6
1.3.1	Delo z literaturo	6
1.3.2	Ekperimentalno delo	6
1.3.3	Terensko delo.....	6
2	Osrednji del raziskovalne naloge.....	7
2.1	Metodologija dela	7
2.2	Teoretični del	8
2.2.1	Upoštevanje ugotovitev, do katerih so prišli že drugi raziskovalci in različni mediji	8
2.2.2	Analizna kemija – teoretični del	27
2.3	Podrobnejši opis metodologije.....	36
2.4	Pogosta vprašanja in odgovori glede uporabljene metodologije	39
2.5	Opis praktičnega dela v laboratoriju	41
2.5.1	Priprava raztopin kovinskih ionov z masnim deležem na tehtnici.....	42
2.5.2	Priprava raztopin reagentov (ligandov) z masnim deležem na tehtnici	45
2.5.3	Priprava barvne lestvice znanih koncentracij kovinskih ionov po reakciji z reagenti v manjših centrifugirkih	47
2.5.4	Priprava barvne lestvice v manjših centrifugirkih (osnovni raztopini kovinskih ionov smo dodali še ligand)	50
2.5.5	Določitev koncentracije kovine v neznanem vzorcu, pripravljenem iz naših kamnin.....	52
2.5.6	Priprava barvne lestvice in poskus detekcije kovinskih ionov v neznanem vzorcu na navadnem belem papirju	55
2.6	Rezultati našega raziskovalnega dela.....	59
3	Zaključek	61
3.1	Razprava – argumentacija potrditve ali ovržbe postavljenih hipotez	61
3.2	Predlogi za nadaljnje raziskovanje.....	63
4	Seznam fotografij, slik in tabel	64
5	Viri in literatura	67
6	Slovarček pojmov	69

Povzetek

Celjska kotlina velja za zelo onesnaženo območje. Civilna iniciativa razglasa Celje kar za »slovenski Černobil«. Naloga se ukvarja z raziskavo deleža »težkih« kovin, ki se nahajajo v kamninah južno od Celja. Raziskava je umeščena v širši geografsko-zgodovinsko-okoljski in tudi pravni kontekst. Analizna kemija je bila orodje, s katerim smo prišli do rezultatov – vsebnosti izbranih težkih kovin v vzorcih kamnin, ki smo jih nabrali v okolici zapuščenih rudnikov v hribovjih južno od Celja. V različnih virih smo želeli preučiti najodmevnejše zastrupitve s težkimi kovinami v Sloveniji in po svetu. Na Okrajnem sodišču v Celju smo poiskali sodne spise, povezane z morebitnimi zastrupitvami delavcev s težkimi kovinami. O obstoju svinčenih vodovodnih cevi v starejših blokih in hišah v Celju smo se pogovorili z odgovornim uslužbencem podjetja Vodovod-Kanalizacija, d.o.o., Celje. Končni izdelek raziskave je praktična metoda, ki omogoča detekcijo in merjenje nizkih koncentracij nekaterih »težkih« kovin v kamninah. Metodo smo preizkusili v praksi in vzorcih iz terena dokazali prisotnost svinca, bakra in železa. Koncentracije kovin v vzorcih so bile nizke, komaj zaznavne. Kljub temu nameravamo nadaljevali z detekcijo ostalih »težkih« kovin v vodah in potokih v neposredni okolici Cinkarne Celje in dokazati vsebnost težkih kovin v odpadni zemljini na odlagališču »stare« Cinkarne Celje.

1 Uvod

1.1 Raziskovalni problem

Celjska kotlina velja za zelo onesnaženo območje. Predvsem v prsti je veliko nevarnih težkih kovin. Civilna iniciativa razglasa Celje kar za »slovenski Černobil«.¹ Zanimal nas je zdravju škodljiv delež težkih kovin, ki se nahajajo v kamninah južno od Celja. Raziskavo smo želeli umestiti v širši geografsko-zgodovinsko-okoljski in tudi pravni kontekst. Analizna kemija je bilo orodje, s katerim smo prišli do rezultatov – vsebnosti izbranih težkih kovin v vzorcih, ki smo jih nabrali v okolici zapuščenih rudnikov.

1.2 Hipoteze

Pred eksperimentalnim delom smo si zastavili nekaj hipotez, ki smo jih po izvedbi eksperimenta skušali kritično ovrednotiti.

1. Eksperiment bo uspel v prvem poskusu.
2. Kovinski ioni bodo z reagenti hitro reagirali, sprememba barve se bo takoj pokazala.
3. Kot smo prebrali v literaturi, naj bi se spojina Pb(II) s kromatom(IV) obarvala rumeno, kompleks Fe(III) z heksacianoferatom(II) modro in kompleks Cu(II) s tiocianatom črno.
4. Med kovinami, ki smo jih merili v vzorcih, bomo dokazali največji odstotek železa.
5. Barvna lestvica – kontrast barv različnih vrednosti kovinskih ionov – se bo bolje pokazala na papirju kot v epruveh.
6. Z eksperimentalnim delom ne bomo dodatno onesnaževali okolja.

¹ <https://www.rtv slo.si/lokalne-novice/stajerska/civilne-iniciative-celje-je-slovenski-cernobil/502902>
Pridobljeno 29. 11. 2019.

1.3 Raziskovalne metode

1.3.1 Delo z literaturo

Je prva in poglobitna metoda raziskovalnega dela. V raziskovalni nalogi smo jo potrebovali za podrobnejšo seznanitev s tematiko, ki smo jo preučevali.

Iskali smo, kaj je o izbrani temi že bilo raziskano. V bazi raziskovalnih nalog nismo našli nobenega avtorja, ki bi se ukvarjal s podobno tematiko. Literaturo smo iskali še v Osrednji knjižnici Celje.

Najpomembnejši vir informacij je bil svetovni splet, kjer smo našli večino potrebne literature, da smo se seznanili s problemom. Predelano literaturo smo navedli v zadnjem poglavju raziskovalne naloge. Citirali smo jo tudi sproti.

1.3.2 Eksperimentalno delo

V laboratoriju smo se posluževali **klasičnih metod v analizni kemiji – identifikacije z razlikami v barvi ter kvantifikacije (koliko zvrsti je bilo v vzorcu)**. V primarnih kamninskih vzorcih smo določili **delež težke kovine**, ki smo jo pričakovali v posameznem vzorcu. Odločili smo se za tri kovine: **železo, svinec in baker. Metodo in potek raziskovalnega dela smo v nalogi podrobno pojasnili.**

1.3.3 Terensko delo

Nam je bilo posebej zanimivo, ker smo poiskali vzorce kamnin, za katere smo pričakovali, da bodo vsebovale delež kovine. Obiskali smo opuščeno nahajališča svinčeve rude v **Padežu nad Laškim**, kjer smo vzorec kamnin pobrali na zapuščenem jalovišču v bližini obnovljenega vhoda v rudnik. V kamnini – vzorcu smo pričakovali delež svinca. Kamnino, v kateri smo pričakovali delež bakra, smo pobrali v zapuščenem kamnolomu **Pečovnik**, kjer je še med obema vojnama obratoval manjši rudnik premoga. Kasneje so tam izkoriščali nekovinske minerale. V 19. stoletju je na istem mestu obratoval rudnik Pristava, kjer smo v zgodovinskih virih prebrali, da so kopali bakrovo rudo. Po kamnino, ki naj bi vsebovala delež železa, smo se odpravili v vas **Šentrupert nad Laškim**, kjer so nam domačini pokazali sicer močno zaraščena jalovišča, kjer naj bi v 19. stoletju odlagali jalovino.

2 Osrednji del raziskovalne naloge

2.1 Metodologija dela

Metoda dela je povzeta po strokovnem članku, ki smo ga preko ključnih besed našli na spletu. Naslov angleškega članka smo prevedli kot »*Papirni senzor, ki vsebuje ligand fenantrolin za hitro in selektivno detekcijo železovih(II)ionov s prostim očesom*«. ²

V pričujoči metodi nam barva kompleksa pove, kateri element (kovina) je prisoten/prisotna. Intenziteta barve kompleksa pa je sorazmerna s koncentracijo kovine v vzorcu. Avtorji metodologije so predvideli dve metodi detekcije prisotnosti kovinskih ionov:

Metoda 1: V raztopino kompleksanta so dodali majhen volumen raztopine kovinskih ionov. Nastanek barvnega kovinskega kompleksa je nakazal prisotnost določenih kovinskih ionov.

Metoda 2: A4-bel list papirja so poškopili z raztopino kompleksanta in počakali, da se je posušil. Na s kompleksantom modificiran papir so kanili še raztopino kovinskih ionov in papir se je obarval. Barva je dokaz določene kovine v vzorcu. Intenziteta barve na barvni lestvici pa jim je povedala koncentracijo kovine v vzorcu.

Metodo smo preučili, jo poskušali razumeti in poenostaviti za potrebe detekcije železa, svinca in bakra v kamninah – vzorcih, ki smo jih pobrali na terenu.

² <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.7b17342> Pridobljeno dne, 10. 9. 2019.

2.2 Teoretični del

2.2.1 Upoštevanje ugotovitev, do katerih so prišli že drugi raziskovalci in različni mediji

V različnih virih smo želeli preučiti najodmevnejše zastrupitve s težkimi kovinami pri nas in v svetu kot npr.:

- zastrupitve s pitno vodo v ZDA zaradi svinčenih vodovodnih cevi,
- obstoj svinčenih vodovodnih cevi v starejših blokih in hišah v Celju,
- stanje zastrupljene prsti na območju stare Cinkarne v Celju,
- morebitne tožbe zbolelih delavcev stare Cinkarne v Celju na Okrajnem sodišču v Celju,
- nahajališča nekdanjih rudnikov kovinskih mineralov v okolici Celja, od koder naj bi težke kovine tudi izvirale.

Po medmrežju smo iskali vire, da bi se poučili, kako je z zastrupitvami s pitno vodo po svetu in tudi v Sloveniji. V spletni različici častnika Delo smo našli članek s pomenljivim naslovom »V Flintu po revščini še svinčeni strup v vodi« (januar, 2016 op. a.).

Prebivalci mesta v zvezni državi Michigan so zaradi varčevalnih ukrepov dve leti dobesedno pili strupeno vodo. Županu in guvernerju Michigana je na pomoč priskočil predsednik ZDA, Barack Obama in tudi on uvedel izredne razmere v mestu s približno 100.000 prebivalci, s čimer je omogočil, da sta se zvezna agencija za upravljanje kriznih razmer (Fema) in ministrstvo za domovinsko varnost vključila v reševanje vodne krize.

Hkrati je pravosodni minister Michigana sporočil, da so začeli preiskovati, kaj je privedlo do onesnaženja, in obljubil, da bodo kaznovali krivce. Zgodba sega že v pomlad 2014, ko je vodstvo Flinta menilo, da bankrotiranemu Detroitu predrago plačuje uporabnino za pretakanje vode iz Huronskega jezera (eno od Velikih jezer na severu ZDA) prek njihovega vodovoda, in zato sklenilo, da bodo zgradili svojo vodovodno povezavo z jezerom. V vmesnem času so začeli črpati vodo iz reke Flint, ki pa je precej

onesnažena. Gospodarsko opustošeno mesto z eno najvišjih stopenj kriminala v ZDA se je nepričakovano soočilo s hudo ekološko katastrofo.³

Mestece Sebring v ameriški zvezni državi Ohio je po Flintu v Michiganu drugo, kjer je izbruhnil škandal z zastrupljeno pitno vodo (januar, 2016 op. a.). Tudi v Sebringu je zaradi pomanjkanja ustreznih kemikalij v vodi ta razjedala cevi, v vodo pa je prehajal svinec. Problem je že lani (2015, op. a.) odkrila državna agencija za zaščito okolja in na to opozorila mestne oblasti ter podjetje za prečiščevanje vode, vendar ni bilo odziva in agencija je zahtevala zvezno preiskavo. Lokalni oblastniki so se končno odzvali in zaprli šole, za katere je obstajal dvom, da je njihova pitna voda neoporečna.⁴

Želeli smo se seznaniti s stanjem vodovodnih cevi v sistemu vodovoda na območju Celja. Predvsem nas je zanimal material, iz katerega so cevi, po katerih teče pitna voda. Pogovorili smo se s Sebastjanom Klincem, ki se pri podjetju Vodovod-Kanalizacija Celje, javno podjetje, d. o. o., ukvarja s problematiko vodovodnih napeljav in neoporečnostjo pitne vode.

Približno polovica vodovodnih cevi je v sistemu vodovoda na območju Celja še vedno pocinkanih. Gre za blokovske gradnje in individualne hiše, ki so bile zgrajene v prejšnjem stoletju, po drugi svetovni vojni. Pocinkana cev za oskrbo z vodo je jeklena cev, ki je prekrita s plastjo cinka, da je odporna na korozijo. Pocinkane cevi za oskrbo z vodo imajo še več prednosti: so trdne, odporne na vodni šok, mehanske poškodbe, proti obrabi itd. Odpornost na korozijo je v sistemih za oskrbo s toplo vodo (gospodinjstva) bistveno nižja, saj temperaturne razlike sčasoma povzročijo uničenje plasti cinka. Ker temperatura vode naraste tudi do 80 °C, se stopnja korozije poveča tudi za 5-krat. Plast cinka zato spremeni polarnost glede na jeklo, kar lahko povzroči korozijo. Zato je življenjska doba teh cevi odvisna od kakovosti vode.

³ <https://www.delo.si/svet/globalno/v-flintu-po-revscini-se-svinceni-strup-v-vodi.html> Pridobljeno dne, 30. 9. 2019.

⁴ <https://novice.svet24.si/clanek/novice/svet/56a7b8240cea1/zastrupitve-z-vodo-se-v-ohiu> Pridobljeno dne, 30. 9. 2019.

Kakovost vode v teh primerih določata njena trdota in Ph vrednost, ki vplivata na materiale, kot je npr. cink. Večji kot je Ph, večje razjede se lahko pojavijo. To se večkrat dogaja pri starih ceveh, ki imajo slabo strukturo. Namesto pocinkanih danes uporabljajo tudi cementne cevi, oblečene v debelejšo plast železa z zaščitnimi primesmi. Stroški cevi s kovinskim premazom cinka so običajno dvakrat dražji od običajnih cevi brez prevleke, vendar vsaj dvakrat cenejši od drugih kovinskih prevlek: kroma, niklja, kadmija, cinka in aluminija. Cink je strupena kovina, ki se kopiči v telesu in povzroča tudi najhujše oblike zastrupitve. Pocinkane cevi se zato danes uporabljajo manj pogosto, kot so se v preteklosti. Nadomestile so jih plastične. Še vedno pa se zaradi svoje čvrstosti uporabljajo pri popravilih. Približno polovica blokov v Celju je bilo zgrajenih v 60-ih letih prejšnjega stoletja in imajo še vedno stare pocinkane cevi. Če so stanovanja prazna, voda v ceveh stoji. Posledično se v teh starih pocinkanih ceveh lahko razvijejo nevarne bakterije (mikrobi), kar je potencialna nevarnost za prebivalce teh blokov. V ceveh je voda običajno pod pritiskom in ta pritisk onemogoča vstop mikrobom. Če pride do poškodb cevi (gradbena dela, morebiten potres ...), je to vstopno mesto za mikrobo. Z nihanjem pritiska vode ali prekinitvijo dobave vode pride do negativnega tlaka v cevi in vsrkavanja vsebine iz okolice cevi (mikrobov).⁵

Zanimalo nas je izkoriščanje kovinskih mineralov v naši preteklosti. Vedeli smo, da je v okolici južno od Celja bilo pred drugo svetovno vojno aktivnih nekaj premogovnikov. V članku Danila Jelenca iz leta 1953 smo zasledili zanimive podatke tudi o kovinskih rudah.

V prejšnjih stoletjih je južno od Celja proti Laškem, Rimskim Toplicam in naprej proti Zidanemu Mostu bila dobro razvita rudarska in fužinarska obrt.

K najvažnejšim panogam te obrti prištevamo železarstvo. S pisnimi viri in arheološkimi najdbami vemo, da je železarstvo na našem ozemlju staro najmanj 2.500 let. Poleg železovih so imele pomembno vlogo tudi druge rude. V slovenskem prostoru sta sicer najpomembnejši odkritji živosrebrnega rudišča v Idriji in svinčevega v Mežici v 15.

⁵ Sebastjan Klinc, ustni vir. Pridobljeno dne, 20. 9. 2019.

stoletju. Najstarejši podatki o mineralnih nahajališčih, o katerih imamo ohranjeno tudi dokumentacijo, izvirajo iz zapuščine Žige Zoisa, ki si je uredil obsežno zbirko mineralov in kamnin.

Pri nas je bila večina nahajališč manjših rudnikov in rudišč južno od Celja, predvsem na levem bregu reke Savinje. O tem nam priča izsek iz karte »Nahajališča kovinskih mineralov v LR Sloveniji«, ki jo je leta 1953 izdelal geolog Danilo Jelenc.



Slika 1: Izsek južno od Celja iz karte Nahajališča kovinskih mineralov v LR Sloveniji (Vir: Danilo Jelenc, 1953).

Seznam krajev, kjer so obratovali rudniki s kovinskimi minerali, ki so jih izkoriščali:

- Marija Reka: baker, kobalt, živo srebro, nikelj.
- Svetina: galenit na kontaktu školjkovitega apnenca, grödenskega peščenjaka ter zgornjih karbonskih plasti. Na karti je označeno izkoriščanje svinca.
- Št. Rupert: železovi minerali, ki so jih prevažali v bližnjo topilnico.
- Žikovica: srebrnat galenit in limonit tako kot v Padežu. Na karti je sicer označeno izkoriščanje svinca (op. a.) .
- Brezno: barit in svinec.
- Šmihel: mangan in haloizit (halloysit), ki je redek.
- Pristava pri Celju: manjše nahajališče bakra. Ime ni ostalo enako.

Rudniki Marija Reka, Svetina, Padeži in Žikovica so v legendi karte označeni s križcem »x«, ki pomeni, da je rudnik opuščen. Pristava, Št. Rupert, Šmihel in Brezno so

označeni s krožcem »o«, kar je v legendi razloženo kot »ostala nahajališča kovinskih mineralov«.⁶

Raziskali smo, kako se zgoraj omenjeni rudarski kraji iz leta 1953 imenujejo danes. Podatke smo iskali v Krajevnem leksikonu Slovenije.

Marija Reka je razloženo hribovsko naselje, v katerem prevladujejo samotne kmetije, leži v severnem delu Posavskega hribovja, južno od Prebolda. Kraj se danes imenuje enako.⁷

Svetina je razloženo hribovsko naselje, ki leži v vzhodnem delu Posavskega hribovja pri Štorah. Vas je etnografsko zanimiva in spomeniško zavarovana, saj je po požaru l. 1714 ohranila podobo. Kraj se danes imenuje enako.⁸

Št. Rupert je naselje iz več zaselkov in samotnih kmetij, ki leži v hriboviti pokrajini Vzhodnega Posavskega hribovja. Kraj se je od l. 1952 do l. 1944 imenoval Breze, po letu 1952 pa se je iz Sv. Rupert preimenoval v **Šentrupert**.⁹

Žikovci so del Žikovskega brda, ki leži v vzhodnem Posavskem hribovju, skozi katerega teče Žikovica. Kraj se danes imenuje **Žikovci pri Laškem**.¹⁰

Brezno je naselje v Moravško-Trboveljskem podolju. Prvotno je bilo to naselje s premogovnikom, ki je samostojno naselje od leta 1953, pred tem pa je bilo del Belovega. Kraj se danes imenuje **Brezno pri Laškem**.¹¹

⁶ Jelenc, Danilo (1953). O raziskovanju mineralnih surovin v LR Sloveniji. *Geologija, letnik 1*. <https://www.dlib.si/details/URN:NBN:SI:DOC-VSBWMYIT> Pridobljeno dne, 28. 9. 2019.

⁷ M. Adamič, D. Perko in D. Kladnik. (1996) Priročni krajevni leksikon Slovenije. Ljubljana: DZS. Str. 193.

⁸ Prav tam. Str. 297.

⁹ Prav tam. Str. 301.

¹⁰ Prav tam. Str. 358.

Šmihel je gručasto naselje v Moravško-Trboveljskem podolju, ki stoji na vrhu istoimenskega hriba, tik nad Laškim. Samostojno naselje je od leta 1952. Kraj se danes imenuje enako.¹²

Pri kraju **Pristava** smo naleteli na oviro, saj kraja v leksikonu nismo našli niti pod obstoječimi kraji in tudi ne pod kraji s spremenjenim imenom. Sklepali smo, da bi to lahko bil kraj **Pečovnik**, kjer je še med obema vojnama obratoval manjši rudnik premoga. Kasneje so tam izkoriščali nekovinske minerale, zapuščen kamnolom pa v Pečovniku obstaja še danes.

Kraj **Padeži**, kjer se je nahajal rudnik svinca, se danes imenuje **Padež**. Rudniku smo v nadaljevanju raziskovalne naloge namenili več pozornosti, ker smo našli samostojen članek, ki ga obravnava. Rudnik je bil tudi revitaliziran za potrebe turizma. Iz okoliških ostankov jalovine smo nabrali nekaj vzorcev in skušali ugotoviti morebitno prisotnost svinca.

Kakršnihkoli zapisov o izkoriščanju mineralnih rud v teh krajih v novejši literaturi nismo našli. Sklepamo, da kovinskih rud v teh krajih že dolgo ne izkoriščajo več.

V **Laškem zborniku iz leta 2002** je Jože Maček, tudi urednik zbornika, v svojem prispevku »*Rudnik svinca v Padežah pri Laškem pred 450 leti*« namenil prispevek rudniku Padež.

V okolici Celja je bilo v 18. in 19. stoletju veliko nahajališč premoga ter ostalih rud. Med ljudmi se je govorilo o rudniku svinca in srebra, a sta ga bežno omenila le dva zgodovinarja. Ravnatelj Štajerskega deželnega arhiva je našel ime rudnika Pauetsch in den Bücheln iz leta 1550.

¹¹ Prav tam. Str. 66.

¹² Prav tam. Str. 306.

In den Bücheln pomeni v Goricah, zato so ga dolgo zaman iskali. Alfred Weiss je naposled ugotovil, da gre za kraj Padež nad Laškim. Zaradi finančne krize so v prvi polovici 19. stoletja zaprli več rudnikov, vključno s Padežem, a potem znova začeli z rudokopom. Pisec ne navaja, da bi Padež obiskal rudnik, a je napisal, da so rudne žile tam manj pravilne kot drugod, sledovi rude pa so bolj pogosti. Kamnita podloga na območju, kjer je bil rudokop, je kremenjak, povprečna debelina rudnih žil pa je bila od 2,5 cm pa tudi do 15 cm. Po uradni analizi naj bi svinčev sijajnik vseboval 46 % svinca in 3 % srebra, kar pomeni, da je bil delež svinca zelo majhen, delež srebra pa velik. Rudo, ki se je tam kopalo, so najverjetneje prevažali v topilnico blizu Rimskih Toplic. Ohranili se niso nobeni ostanki trših zidanih stavb, kar podira trditve, da so rudo prevažali v Rimske Toplice. Prav tako, kot se niso ohranili ostanki stavb, se tudi o rudniku samem ni ohranilo veliko virov.¹³

O **rudniku Padež** je pisal tudi **Tomaž Majcen**.¹⁴ Pred desetletjem so v Laškem rudnik usposobili za turistične obiske. Pri tem je nastal delovni zvezek za učence v osnovni šoli, morebitne obiskovalce rudnika. Majcen v uvodu delovnega zvezka rudnik na kratko opiše.

Najstarejši zapis o rudarski dejavnosti v Padežu pri Laškem je prepis Jamskega seznama spodnještajerskega rudnika Padeže v Goricah iz leta 1550.

¹³ Maček, Jože. 2002: str. 257–262. <http://www.dlib.si/details/URN:NBN:SI:doc-BLAVDMCZ>
Pridobljeno dne, 28. 9. 2019.

¹⁴ Tomaž Majcen, univ. dipl. ing. geologije je strokovni sodelavec v muzeju Laško.

Iz zapisa je moč sklepati, da so štirje rovi, za katere je bila izdana pravica rudokopa, predstavljali v tistem času gospodarsko zanimiv in pomemben rudnik. Zanj so se zanimali ugledni plemiči, lastniki fužin in pomembni meščani. Eden izmed lastnikov je bil tudi Janž Ungnad, iz slovenske zgodovine znan kot podpornik protestantske književnosti. Zapis o rudniku, vendar brez podatkov o lokaciji, je znan tudi iz 18. stoletja. Kamninska osnova, v katero so izkopani rudniški rovi, je kremenov peščenjak karbonske in permske starosti. Glede na pisne vire se je galenitna ruda pojavljala v obliki vzporednih leč, debelih od dva do tri centimetre, ponekod tudi do sedem centimetrov. Vsebovala naj bi 46 % svinca in 3 % srebra. Vozili so jo v topilnico v bližini Rimskih Toplic, kjer so v metalurškem procesu iz nje dobili svinec in srebro. Kdaj točno so bila rudniška dela v Padežu prekinjena, ni znano, glede na ohranjene zapise pa je to bilo verjetno v prvi polovici 19. stoletja. Po prenehanju rudarjenja so rovi v Padežu utonili v pozabo. V njih so se počasi in vztrajno pričele tvoriti različne kapniške in mineralne oblike. Na stropu so v nekaterih delih nastali drobni stalaktiti, na tleh pa ponvice, v katerih so se začeli nabirati »jamski biseri«. Posebnost jame so tudi aragonitni ježki. V opuščene rudniške rove so se naselili netopirji in jamske kobilice.¹⁵

Danes je rudnik turistična točka, obnovljen in primeren za ogled ter je predstavljen kot del gozdne učne poti Perkmandeljč, ki se začne pri kmetiji Slapšak nad Laškim. Opazujemo in spoznavamo lahko kraške pojave, živali in rastline, saj se je v umetno narejenem rovu začel razvijati kraški svet.¹⁶

Na Okrožnem sodišču v Celju smo se seznanili s tožbami fizičnih oseb, ki so bile podane na osnovi zastrupitev s težkimi kovinami. Zanimale so nas tožbe povezane z morebitnimi

¹⁵ Gozdna učna pot Perkmandeljč, delovni zvezek. 2007–2013. Samozaložba. Stik Laško – Center za šport, turizem, informiranje in kulturo Laško.

¹⁶ https://www.geocaching.com/geocache/GC694QR_opuscen-rudnik-srebra-in-svinca-padez?guid=089e0524-7cdb-463f-a9a5-ab49c804523f Pridobljeno dne, 28. 9. 2019.

poklicnimi boleznimi (npr. zastrupitvami s težkimi kovinami), ki so jih delavci dobili na svojih delovnih mestih. Osebnih podatki tožnikov in toženih podjetij so zaradi varovanja osebnih podatkov ostali skriti. Povzeli smo jedro v že napisani sodbi.

1. VDSS¹⁷ Sodba št. 71/2011: Tožena stranka je krivdno odgovorna za škodo, ki jo je tožnica utrpela zaradi zastrupitve s svincem, saj kljub seznanjenosti z dejstvom, da je koncentracija svinca v prahu v brusilnicah prekomerna, delavcem ni zagotovila uporabe zaščitnih mask oziroma respiratorjev (o tem tudi delavcev ni obveščala) niti ni uredila lokalnega odsesavanja brusilnih strojev.¹⁸

2. VDSS Sklep št. 1140/2012: Tožena stranka ni poskrbela za varno in zdravo delovno okolje, saj delavcev v brusilnici nikoli ni opozorila na prekomerno obremenjenost s svincem v delovnem okolju. S takšnim ravnanjem je opustila dolžno skrbnost zagotovitve varnega in zdravega delovnega okolja. Svinec je nevarna stvar, ki povzroča okvare zdravja in je delo v delovnem okolju, v katerem so delavci izpostavljeni vplivu svinca, zdravju nevarno okolje, zato za škodo, ki jo utрпи delavec, ki zboli s poklicno boleznijo, odgovarja delodajalec po načelu objektivne odgovornosti.¹⁹

¹⁷ VDSS – višje delovno in socialno sodišče.

¹⁸ https://www.iusinfo.si/sodna_praksa/vdss-sodba-pdp-71_2011 Pridobljeno dne, 28. 9. 2019.

¹⁹ <https://www.iusinfo.si/sodna-praksa/vdss-sklep-pdp-1140-2012> Pridobljeno dne, 28. 9. 2019.

3. VDSS Sodba št. 163/2017: Kdaj gre za poklicno bolezen, je potrebno presojati po določbi 68. člena ZPIZ-2, kjer je določeno, da so poklicne bolezni po tem zakonu bolezni, povzročene z daljšim neposrednim vplivom delovnega procesa in delovnih pogojev na določenem delovnem mestu ali na delu, ki sodi v neposredni okvir dejavnosti, na podlagi katere je oboleli zavarovan. Poklicne bolezni in dela, pri katerih se pojavljajo te bolezni, pogoje, ob katerih se štejejo za poklicne bolezni in postopek ugotavljanja, potrjevanja in prijavljanja poklicnih bolezni, določi minister, pristojen za zdravje. Definicija poklicnih bolezni vsebuje tudi Pravilnik o seznamu poklicnih bolezni v 2. členu in tudi pogoje za določanje delovnih mest, kjer se pojavljajo poklicne bolezni. Določen je tudi postopek ugotavljanja in dokazovanja. **Pri tožnici ni podana poklicna bolezen. Zato je tožbeni zahtevek iz tega naslova utemeljeno zavrnjen.**²⁰

Ekološko najspornejše območje je v Celju območje t. i. stare Cinkarne, kjer naj bi bila zemljina onesnažena s težkimi kovinami. Ker nas je tematika zanimala, smo želeli več o njej izvedeti iz novejših člankov.

Občina Celje je Cinkarno Celje tožila za sanacijo onesnažene zemljine na območju stare Cinkarne v višini 1,2 milijona evrov. Raziskava onesnaženosti Slovenije je pokazala, da je na območju Celja najbolj problematična lokacija stare Cinkarne, ki ne obratuje od leta 1970. Okoljska bremena Cinkarne Celje so Slovenijo privedle v težave tudi na sodišču EU, ki je pritrdilo Evropski komisiji v tožbi proti Sloveniji zaradi kršenja evropske zakonodaje o odpadkih. Prav zaradi okoljskih problemov je leta 2015 propadla prodaja Cinkarne Celje. Okoljsko poročilo podjetja Environ kaže, da so tudi na novi lokaciji Cinkarne Celje v tleh in vodi prisotne izjemno visoke koncentracije strupenih snovi arzena, kadmija, kobalta in svinca.

²⁰ <https://www.iusino.si/sodna-praksa/vdss-sodba-163-2017> Pridobljeno dne, 28. 9. 2019.

Rezultati meritev so velikokrat presegli kritične vrednosti, ki jih za težke kovine v tleh določa slovenska zakonodaja. Slovenska zakonodaja kritične vrednosti določa pri koncentracijah, pri katerih škodljive snovi pomenijo tveganje za vso populacijo oziroma okolje. Predstavniki Geološkega zavoda Slovenije, Gorazd Žibret, je povedal, da današnja cinkova ruda vsebuje okoli 10 % cinka ali celo manj. Najvišja izmerjena vsebnost cinka v raziskavi znaša kar 18 % cinka. Študije v Celju kažejo, da je najbolj pogosto onesnaženje z arzenom, kadmijem, kobaltom in svincem.

To poročilo po Žibretovih navedbah ni jasno opredelilo mej območij odlaganja teh odpadkov. Dokler ni jasno, kje so strupeni odpadki, sanacija po Žibretovem mnenju ni smiselna, saj ni mogoče izbrati najprimernejše metode. Zaradi verjetnosti vpliva na zdravje ljudi in okolje tehnična direktorica Cinkarne Celje, Nikolaja Podgoršek Selič, meni, da je treba narediti celoten posnetek onesnaženih območij in na podlagi tega posnetka določiti ukrepe za sanacijo območja. Cinkarna Celje je 27. novembra 2018 v sporočilu za javnost zapisala, da je na lokaciji nove Cinkarne Celje potekala izvedba Ocene ekološkega tveganja za vodotoka Hudinja in vzhodna Ložnica zaradi onesnaženja podtalnice. Cilj ocene je bil ugotoviti, ali nekontrolirana kontaminacija iz podtalnice vpliva na ekosistem. Ocene niso pokazale negativnega učinka, kažejo pa na poslabšanje ekološkega stanja rek. Cinkarna Celje bo s sanacijskimi deli pričela takoj po prejemu potrebnih dovoljenj od države. Ocena ekološkega tveganja za vodotoka Hudinja in vzhodna Ložnica zaradi onesnaženja podtalnice je potekala v petih fazah:

- vzorčenje podtalnice,
- vzorčenje obstoja drobnih vodnih živali, ki so nepogrešljive za delovanje vodnih ekosistemov,
- opravljanje ekotoksikološkega vzorčenja,
- izdelava in preizkus računalniškega modela za določitev obremenitve vodotokov.

Rezultati Ocene so pokazali, da sta razloga za negativni vpliv na vodne rastline na lokaciji pri mostu čez Kidričevo cesto cink in arzen. Ugotoviti pa še morajo, kaj predstavlja vir cinka.²¹

Po vstopu Slovenije v Evropsko unijo je država Slovenija dolžna spoštovati ostre okoljske standarde. Na udar je prišla predvsem Celjska kotlina, ki je podedovala onesnaženost s težkimi kovinami. Neodvisna merjenja težkih kovin v tleh so pokazala prekoračene vrednosti. Pred tremi leti je zato odgovornost za onesnaženo Celjsko kotlino prevzela država Slovenija. V občinskem časopisu smo našli zanimiv članek z naslovom »Obremenjenost tal na območju Celja«. Za lažje razumevanje zastavljene problematike smo ga prebrali in povzeli.

Povečane koncentracije težkih kovin v tleh se v okolju pojavijo zaradi človekovih aktivnosti, kot so npr. rudarjenje, predelava kovin (topilnice), uporaba umetnih snovi (pesticidi, barve, baterije ...), industrijski odpadki, v preteklosti promet (svinec). Onesnaženja s težkimi kovinami spremljajo človekove dejavnosti skozi zgodovino. Še posebej so povečana v nekdanjih in sedanjih industrijskih in mestnih okoljih.

Opravljene raziskave tal v Mestni občini Celje so pokazale, da je območje Celja onesnaženo z nekaterimi težkimi kovinami. Prevladuje onesnaženje s kadmijem, cinkom in svincem. Kovine se v tleh dobro vežejo na organsko snov in glinene materiale, zato so tam zelo obstojne. Obremenjena tla v Mestni občini Celje so zlasti odraz izrazitega razvoja industrije v 19. in 20. stoletju, posledica intenzivnega kmetijstva, gostega prometa in hitre urbanizacije. Prostorska razporeditev onesnaženosti okolja s kadmijem, cinkom in delno tudi svincem je podobna. Največje vrednosti omenjenih težkih kovin so bile določene v starem delu mesta ter na vzhodni industrijski strani mesta. Onesnažena tla se razprostirajo pretežno v smeri vzhod–zahod.

²¹ <https://www.rtv slo.si/lokalnenovice/obmocje-cinkarne-je-mocno-onesnazeno-z-arzenom-kadmijem-kobaltm-in-svincem/371517> Pridobljeno dne, 11. 11. 2019.

Težka kovina in stopnja onesnaženosti tal	Tla niso onesnažena	Tla so močno onesnažena	Opozorilna mejna vrednost v Sloveniji	Izmerjena vsebnost težkih kovin
Kadmij	<1	<u>≥12</u>	2	2,5
Cink	<200	<u>≥720</u>	300	337
Svinec	<85	<u>≥530</u>	100	99,5
Baker	<60	<u>≥300</u>	100	24,8
Nikelj	<50	<u>≥210</u>	70	25,2
Krom	<100	<u>≥380</u>	150	25,1
Arzen	<20	<u>≥55</u>	30	6,4
Živo srebro	<0,8	<u>≥10</u>	2	0,32

Tabela 1: Povprečna vsebnost izmerjenih kovin (mg/kg) v zgornjem sloju tal na območju nekdanje Občine Celje (vključno z Vojnikom, Dobrno in Štorami) na 117 lokacijah (Lobnik in sod., 1989) in prikaz mejnih vrednosti predpisanih v slovenski zakonodaji (Vir: Onesnaženost okolja in naravni viri kot omejitveni dejavniki razvoja v Sloveniji – modelni pristop degradiranega območja, leto 2010).

Povečane količine težkih kovin v tleh so lahko škodljive za človeka, če vstopijo v telo, kar se lahko zgodi na štiri načine: posredno s hrano, pridelano na onesnaženih tleh, neposredno preko dihal z vdihavanjem onesnaženih delcev, z zaužitjem onesnaženih tal (otroci) in preko kontakta s kožo. Pri odraslih je najpogostejši vnos težkih kovin iz tal v telo s hrano, sledi vnos preko dihal, vnos preko kože je količinsko manj pogost. Na izpostavljenost človeka težkim kovinam iz tal vplivajo stopnja onesnaženosti tal, raba tal oziroma dejavnosti, ki jih človek izvaja na tleh. Včasih je prihajalo tudi do raztrosa raznih surovin (rud) in iztekanja kemikalij po tleh in v tla iz rezervoarjev in cevovodov, do posedanja prahu, saj in pare iz zraka. Ti materiali procesnega izvora, ki so pretežno

odpadki, sedaj tvorijo različno debele plasti odpadnih materialov (od enega do petih metrov) po celotnem zemljišču. Matična zemljina je zaradi njihovega dolgoletnega izpiranja z meteornimi vodami postala onesnažena v globino deset metrov.

Pretekla proizvodnja je povzročala precejšnjo okoljsko škodo, kar je več inštitucij ugotovilo v različnih raziskavah tega območja.²²



Slika 2: Sanacija vrhnjega sloja kontaminirane prsti na območju stare Cinkarne Celje. Vir: <https://www.celje.info/aktualno/obcina-celje-tozi-cinkarno/> Pridobljeno dne, 16. 11. 2019.

²² Obremenjenost tal na območju Celja. Mestni časopis Občine Celje. Št. 16. Februar, 2016. Dostopno na: <https://www.celje.si/sites/default/files/casopis2016.pdf> Pridobljeno dne, 16. 11. 2019.



Slika 3: Začasno skladiščenje kontaminirane prsti na območju stare Cinkarne Celje. Vir: <https://www.delo.si/novice/slovenija/ciscenje-stare-cinkarne-bo-drazje.html> Pridobljeno dne, 16. 11. 2019.

Problematika onesnaženosti Celjske kotline je v medijih odmevala tudi v letu 2019. Več civilnih iniciativ iz Celja je opozarjalo na zaskrbljujoče stanje okolja v mestu in okolici. Na prvem programu Radia Slovenija smo prisluhnili zanimivi debati, ki smo jo v naši nalogi povzeli.

Celjska kotlina je eno najstarejših industrijskih in najbolj onesnaženo območje v Sloveniji. Kljub izboljšanju kakovosti stanja okolja so kmetijska in urbana zemljišča še vedno močno onesnažena. Veliko nevarnost pomenita predvsem divje odlagališče odpadkov na Teharjih in območje stare Cinkarne Celje, kjer so vrednosti težkih kovin predvsem **kadmija** in **cinka**, pa tudi **svinca**, **arzena** in **bakra** presežene za več kot stokrat. Analize so pokazale, da prisotne težke kovine pronicajo v podtalnico. V letu 2019 dviga prah tudi onesnažena zemlja na igriščih celjskih vrtcev. Občina je začela s sanacijo, a jo je izvajala prepočasi, zato jo je lani (leta 2018, op. a.) prevzela država. Zaskrbljeni starši bi si želeli hitrejše rešitve, še posebej, ker so poletne analize (julij 2019, op. a.) na igriščih nekaterih vrtcev pokazale slabše stanje kot pred dvema letoma (2017, op. a.). Na neimenovanem igrišču naj bi vrednosti svinca 30-krat presegala kritično – dopustno vrednost. Starše skrbi tudi neobveščenost javnosti.

Gospod Dušan Slapnik je menil, da je zaskrbljenost staršev odveč, saj so podatki analize onesnaženosti prsti v okolici celjskih vrtcev dostopni vsem.

Gospod Šuštar se z njegovim mnenjem ni strinjal in je povedal, da prebivalci niso dovolj ozaveščeni. Varnostna obvestila (npr. obvezno umivanje rok po igri na prostem) so staršem predani tudi v vrtcih, na obvestilnih tablah, torej naj bi starši bili s previdnostnimi ukrepi seznanjeni. Na podlagi analize iz leta 2017 nameravajo sanirati zemljinu (travno rušo in plast prsti) v bližnji okolici vseh desetih celjskih vrtcev. Do novembra 2019 država ni sanirala niti enega vrtca. V analizi vrtcev Ringaraja in Hudinja naj bi sanirali prst do globine 1 metra in merili pojavljanje težkih kovin na vsakih 10 metrov površine zemljišča v okolici vrtca. Ugotovitve iz leta 2017 pričajo, da se na vseh igriščih poleg razpršenega onesnaženja pojavljajo tudi točkovni viri prisotnosti težkih kovin. Koncentracije le-teh so večkrat presegle kritične vrednosti. Današnji izračuni (november, 2019, op. a.) povprečne vrednosti koncentracije težkih kovin v zgornji plasti tal so primerljive stanju iz leta 2017.

Gospa Perčič z nacionalnega inštituta je povedala, da vrednosti niso tako zaskrbljujoče, kot se zdi. Na zdravje otrok naj bi vplival predvsem čas izpostavljenosti povišanim koncentracijam. Leta 2018–2022 se bo izvajal nov biomonitoring, kjer bodo sledili koncentracijam težkih kovin pri šolarjih od 2. do 4. razreda in od 7. do 9. razreda v krvi, urinu, slini in laseh. Opazovanja bodo pričeli v novembru 2019.

Gospod Šuštar je opozoril, da so v opravljenih analizah krvi otrok, ki so se igrali v vrtcih, našli 50 μ g svinca na liter krvi in 0,25 μ g kadmija na liter krvi. Direktiva iz leta 2004 jasno navaja, da otroci v krvi ne smejo imeti svinca in kadmija.

Gospod Slapnik je osebno prepričan, da so starši lahko mirni, ker obstaja nevarnost samo, če bi otroci neposredno uživali zemljinu, kar pa je prepričan, da se ne dogaja zaradi prisotnosti vzgojiteljic.

Iz znanstvenih analiz je sicer razvidno, da otroci pri igri nehote zaužijejo do 100 mg peska. 60–70 % onesnaženja pride po zraku, 25 % s hrano, ostalo pa s pitno vodo in ostalimi nečistočami. Otroci ne smejo biti izpostavljeni kakršnemukoli tveganju za njihovo zdravje. Starši so zaskrbljeni, ker kljub s strani občine zagotovljenim

»manjšim« težavam igrišča ostajajo zaprta. Občina poudarja, da igrišča vrtcev zapira zaradi varstva otrok, boljše kvalitete življenja in uresničevanja navodil vrtcev in priporočil s strani države. To naj bi se dogajalo v prehodnem obdobju, v katerem občina skupaj z ministrstvom rešuje sanacijo vrtčevskih enot, ki še niso bile sanirane. Že analize leta 2005 so pokazale močno onesnaženost vrtcev s težkimi kovinami. Občina Celje je prvi uradni predlog z nacionalnega inštituta za sanacijo dobila šele leta 2017. Država še ni izdala normativ za sanacijo zemljišč, ker ima vsako zemljišče drugačen postopek.

Gospa Bolte pravi, da je vsako zemljišče/vrtec primer zase, ki ga je potrebno dobro analizirati in šele potem izvesti sanacijo. Zato po njenem mnenju država zelo težko izda neka splošna navodila za sanacijo vrtcev. Onesnaženo zemljo iz vrtca Ringaraja mislijo odvažati na gradbišče severne vezne ceste. Gospa Bolte meni, da je pomembna skrbna izbira izvajalca del. Kontaminirano zemljo bo potrebno analizirati in najti deponijo, kamor se bo odvažala. Srečujejo se z dvema glavnima problemoma; kje dobiti neonesnaženo zemljo in kam deponirati onesnaženo zemljo. Posamezne primere lahko rešujejo brez strategije, v primeru Celja, kjer je potrebno sanirati deset vrtcev, pa potrebujejo strategijo.

Gospa Grčman meni, da je izvajalec ne sprejema te odločitve, ker naj bi predstavljala največji strošek. Najboljša rešitev bi bila, da bi se na širšem območju Celja poiskala lokacija, ki ni sporna z vidika prehajanje strupenih snovi iz zemlje v podtalnico. Del zemlje iz sanacije naj bi deponirali v pregrado Velenjskega jezera, s čimer naj bi se že ukvarjale inšpekcijske službe. Rak rana na Teharjih in območje t. i. stare Cinkarne sta še vedno območji divjih odlagališč, kjer so kritične vrednosti cinka presežene za več kot 100-krat, kritične vrednosti kadmija pa za 580-krat. Evropska komisija je proti državi po dveh opominih leta 2014 vložila tudi tožbo. Območje stare Cinkarne je veliko 17 ha in po površini in globini onesnaženo 10 m do podtalnice. To območje bodo sanirali, ampak morajo sprejeti zakon o varovanju okolja, od katerega bo odvisno, kako sanirati »stara bremena« preteklosti.

Vprašanje je tudi, kdo bo sanacijo financiral. Območje Teharij se mora sanirati do avgusta leta 2022. Na območju nove Cinkarne so kritične vrednosti bakra presežene za

842-krat, cinka 250-krat, arzena 131-krat, svinca 84-krat in kadmija 50-krat, kar pa je vsaj polovico manj onesnaženo kot območje stare Cinkarne.

Gospa Perčič je povedala, da so vrste rakavih obolenj v Celjski kotlini enake, kot je slovensko povprečje. Dejstvo pa je, da obstaja za vrste rakavih obolenj, povezanih izpostavljanju težkim kovinam, v občini Celje več možnosti za rakava obolenja.

Po podatkih gospoda Šuštarja je rakavih obolenj v Celju vsako leto več; leta 2003 je ta vrednost presegala 20 % državnega povprečja. Rak debelega črevesja in rak dojke sta vsako leto nad slovenskim povprečjem, pljučni rak prav tako za nekatera leta presega 50 % državnega povprečja.

Govorniki v oddaji:

Helena Grčman, pedologinja z Biotehniške fakultete,
Simona Perčič z Nacionalnega inštituta za javno zdravje,
Tanja Bolte, generalna direktorica Direktorata za okolje,
Dušan Slapnik, vodja oddelka Mestne občine Celje za okolje in prostor ter komunalno,
Boris Šuštar, koordinator Civilnih iniciativ Celje.

Podlaga za zapis poročila je zvočni posnetek radijske oddaje Studio ob 17.00, ki je bila na sporedu 9. oktobra 2019, na prvem programu Radia Slovenija (»Prvi«). Oddajo je vodil Matija Mastnak, radijski novinar na RTV Slovenija.²³

²³ Okoljska sanacija Celjske kotline. Studio ob 17.00. Prvi program RTV Slovenija, 9.10. 2019. <https://4d.rtvsl.si/arhiv/studio-ob-17h/174643301> Pridobljeno dne, 28. 10. 2019.

2.2.2 Analizna kemija – teoretični del

Analizna kemija obstaja od samega začetka razvoja moderne kemije okoli leta 1900, ko so se začele razvijati različne instrumentalne tehnike.

Analizno kemijo primarno sestavljajo:

- **ločba** (zmesi ločimo posamezne komponente, npr. s kromatografijo),
- **identifikacija**; pomeni kvalitativno analizo zmesi; kaj so te komponente),
- **kvantifikacija** (koncentracija teh komponent v zmesi).

Metode v analizni kemiji so **klasične**, kjer uporabljamo klasično laboratorijsko opremo ter **sodobne**, kjer uporabljamo avtomatizirane inštrumente povezane s IKT.

Klasične kemijske metode ločbe zmesi

So: **obarjanje**, **ekstrakcija** in **destilacija**. Klasično različne snovi **identificiramo** (prepoznamo) z razlikami v barvi, vonju, tališču in vrelišču ter njihovi reaktivnosti. Metoda **kvantifikacije** temelji na spremembi barve, mase ali volumna neke snovi.

Med t. i. primitivnejša oz. klasična orodja, ki se jih poslužujemo v analizni kemiji, je določevanje koncentracije kislin in baz s pomočjo **pH indikatorjev**. To so spojine, ki imajo v kisljih raztopinah drugačno barvo. S pH indikatorji določamo kvantitativno analizo koncentracije kisline ali baze. Primeri pH indikatorjev so:

Fenolftalein, ki spremeni barvo pri prehodu iz kisline v bazo. S t. i. titracijo (merjenje volumna), ki je kvantitativna metoda kemijske analize, določamo koncentracijo znanih kislin in baz. Pri titraciji fenolftalein uporabljamo za določanje koncentracij šibkih kislin ter vse do močnih baz. V primeru, kjer je pH nižji od 8.2, je fenolftalein brezbarven, kjer pa je pH večji od 10, pa je vijoličen (barva fuksije).

Bromtimol modro spremeni barvo v nevtralnem. S titracijo lahko določamo koncentracijo močne kisline/močne baze ali šibke kisline/ šibke baze. Če je pH raztopine pod 6.0, je rumene barve, kjer pa je pH več kot 7.6, je modre barve.

Metil oranž spremeni barvo v kislem območju. V titraciji ga uporabljamo pri določanju koncentracije močne kisline ali šibke baze. Če je pH manjši kot 3.1, je rdeče barve, če pa je nad 4.4, je rumene barve.

Ioni »težkih« kovin so toksični (strupeni). V živem organizmu npr. kadmijevi in svinčevi ioni nadomeščajo elemente, kot so kalcij in drugi esencialni elementi v encimih, oz. jim onemogočita delovanje. Nekatere so alergene, npr. nikelj. Druge kovine so za delovanje organizma nujno potrebne (esencialne), npr. človeku lahko primanjkuje železa (anemija). Seveda imajo ioni koristnih kovin pozitiven učinek na organizme le v zmernih koncentracijah. Težke kovine so posledica industrijskih procesov, npr. rudarjenja, metalurgije, zaščite pred korozijo, ravnanja z odpadkom ...

Detekcija Ni(II)

Ni(II) lahko kemijsko detektiramo z reakcijo z dimetilglioksimom (DMG), kjer nastane roza obarvana oborina nikeljevega kompleksa.

Detekcija Fe(III)

Fe(III) lahko detektiramo z reakcijo s kalijevim heksacianoferatom(II) $K_4[Fe(CN)_6]$, pri kateri nastane intenzivno temno moder $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, bolj znan kot prusko modro. Reakcija omogoča razlikovanje med Fe(II) in Fe(III) ioni, saj na ta način reagirajo samo Fe(III). V medicini se Fe(III) določa v tkivu, npr. pri biopsiji kostnega mozga. Nastali moder pigment v slikarstvu imenujemo tudi berlinsko, pariško ali turnbullovo modro. Bil je prvi sintetični pigment in uporablja se kot protistrup pri zastrupitvi z nekaterimi težkimi kovinami.

Pri reakciji Fe(III) in tiocianatom (SCN^-) se raztopina obarva intenzivno rdeče, saj se tvori koordinacijska spojina med Fe(III) in tiocianatom. Ta reakcija omogoča razlikovanje med Fe(II) in Fe(III), saj reagira le Fe(III), lahko pa se uporablja tudi za določevanje tiocianatnega iona.

Detekcija Pb(II)

Pri reakciji Pb(II) z OH^- (npr. NaOH) nastane bela oborina $Pb(OH)_2$, ki se v presežku hidroksida raztopi, saj se tvori trihidroksioplumbatni anion ($Pb(OH)_3^-$), ki je dobro topen.

Detekcija Zn(II)

Pri reakciji Zn(II) z OH^- (npr. NaOH) nastane bela oborina $Zn(OH)_2$, ki se v presežku hidroksida ne raztopi. Tako lahko ločimo svinčeve ione od cinkovih.

Detekcija **halogenidnih ionov**.

V molekulski obliki (X_2) pri normalnih pogojih sta fluor in klor plina, brom je tekoč, jod pa trden. V ionski obliki so raztopine halogenidov brezbarvne. Ko poteče reakcija s

srebrovimi ioni v kislem, se tvorijo srebrovi halogenidi, ki se med seboj se razlikujejo po barvi in topnosti.

Primeri halogenih ionov:

- AgF (srebrov fluorid): je topen v vodi, zato se oborina ne pojavi,
- AgCl (srebrov klorid): bela oborina,
- AgBr (srebrov bromid): umazano bela/rumenkasta oborina,
- AgI (srebrov jodid): rumena oborina.

Test z raztopino amonijaka $\text{NH}_3(\text{aq})$:

- AgCl se raztopi že v razredčenem NH_3 ,
- AgBr se raztopi le v koncentriranem NH_3 ,
- AgI ni topen v NH_3 , ne glede na koncentracijo.

Sodobne instrumentalne metode v analizni kemiji

Metodo ločbe snovi najpogosteje izvajamo s **Kromatografskimi tehnikami**, npr. plinska ali tekočinska. Ločbo snovi izvajamo tudi z **elektroforezo**, ki je najbolj primerna za biološke vzorce. **Identifikacije in kvantifikacije** naredimo s pomočjo interakcije snovi s svetlobo, toploto, električnim ali magnetnim poljem in jih izvajamo z istim instrumentom, kar pomeni, da lahko z izbiro primerne analizne tehnike kvalificiramo in kvantificiramo vse spojine v vzorcu.



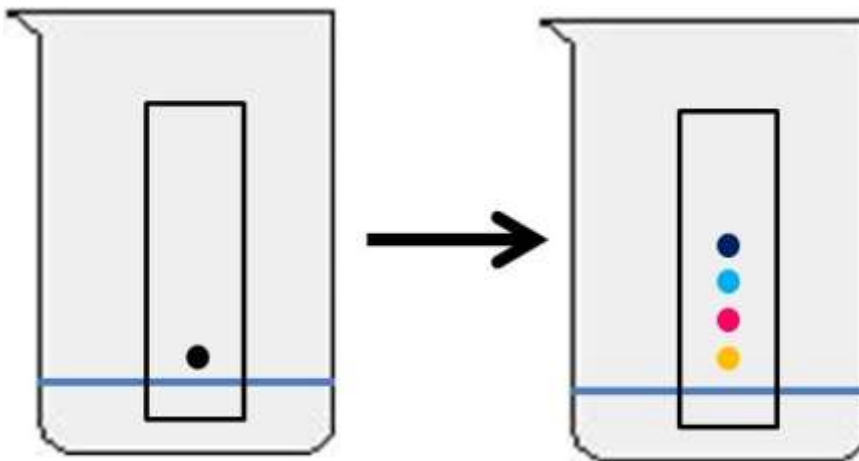
Slika 4: Kromatografija na Kemijskem inštitutu v Ljubljani. Foto: Vasko Jovanovski.

Analizna kemija se **uporablja** kot orodje pri razvoju bazičnih znanosti, pri varovanju okolja (okoljske analize), študiju in razvoju materialov, pri kliničnih analizah, v forenziki, v razvoju nanotehnologij, pri analizi zgodovinskih artefaktov in varovanju kulturne dediščine ter nadzoru kakovosti (npr. v farmaciji).

Raziskave v analizni kemiji temeljijo na razvoju novih znanstvenih metod in instrumentov, ki nam omogočajo večjo občutljivost, ki zaznajo večje meje detekcije, omogočajo večjo selektivnost in natančnost, so hitre in dostopnejše (nižja cena določene analize).

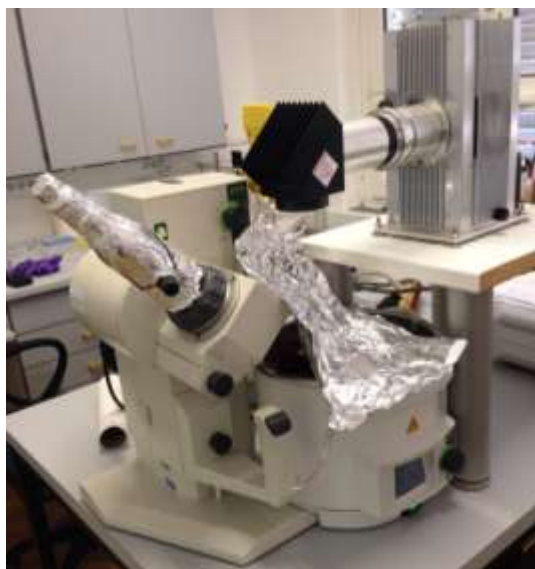
Sodobna analitika v D04²⁴

Kromatografija je ločevanje komponent v zmesi glede na njihove interakcije s stacionarno in mobilno fazo. Poznamo več tipov kromatografije: plinska, tekočinska, visokotlačna, ionska, velikostno-izključitvena ...



Slika 5: Shema kromatografije, kjer je prikazano ločevanje komponent neke zmesi. Vir: Vasko Jovanovski.

²⁴ Odsek za analizno kemijo, Kemijski inštitut Ljubljana.



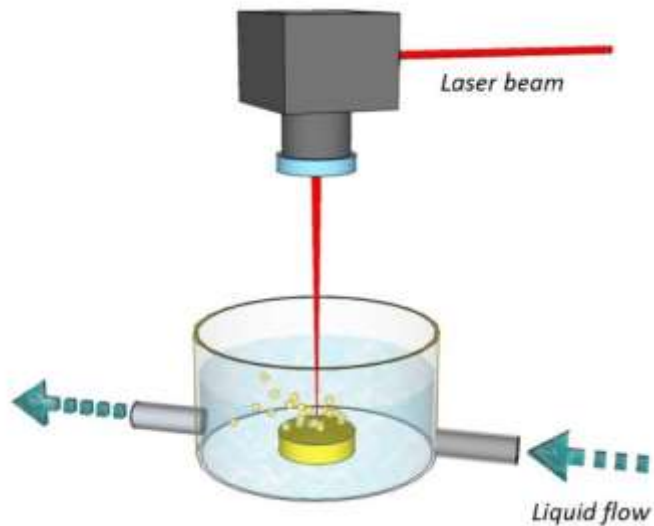
*Slika 6: Kromatografija visoke zmogljivosti (HPLC) se uporablja npr. pri študiju procesov v atmosferi.
Foto: Vasko Jovanovski.*

Med sodobno analitiko sodi tudi **masna spektrometrija**, ki se uporablja npr. pri razvoju novih antibiotikov. Zaradi izjemne občutljivosti, širokega območja in nizke meje zaznave je idealna za analizo tudi kompleksnejših produktov.



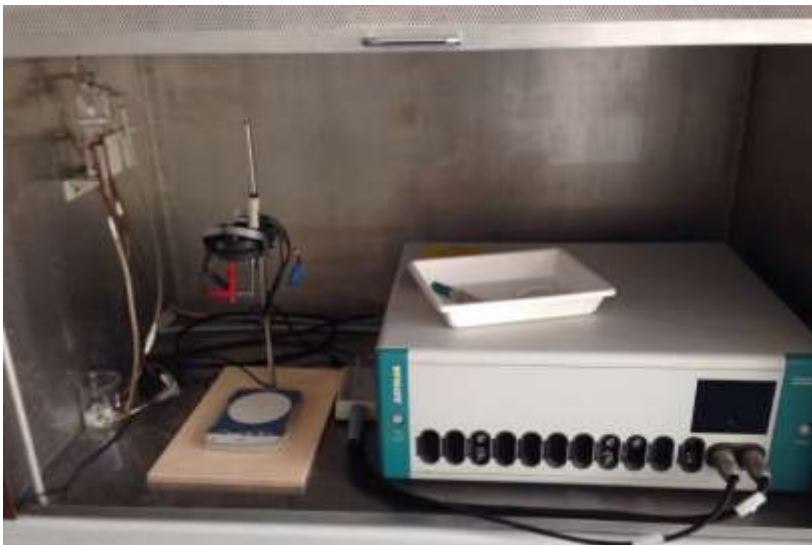
Slika 7: Masna spektroskopija. Foto: Vasko Jovanovski.

Laserska ablacija v povezavi z induktivno sklopljeno plazmo in masnim detektorjem (LA-ICP-MS) omogoča elementarno slikanje (mapping), kjer za rezultat dobimo 2D ali celo 3D elementni zemljevid trdnega vzorca.



Slika 8: Shema laserske ablacije, kjer laser uplini trdni vzorec, induktivno sklopljena plazma vzorec ionizira, sledi še analiza v masnem spektrometru. Vir: Vasko Jovanovski.

Elektroanalitika je razvoj senzorjev za detekcijo npr. kovinskih ionov v vodah in zdravju škodljive plinaste spojine, ki se zaznavajo s plinskimi senzorji.



Slika 9: Aparatura za elektroanalitiko. Foto: Vasko Jovanovski.



Slika 10: Aparatura za elektroanalitiko. Foto: Vasko Jovanovski.

Zgornji zapis je povzetek predavanja z naslovom »Analizna kemija za začetnike« dr. Vaska Jovanovskega.²⁵

Kaj od zgoraj navedenega smo se odločili preskusiti v praktičnem delu?

Pri našem praktičnem delu smo se posluževali **klasičnih metod v analizni kemiji – identifikacije z razlikami v barvi ter kvantifikacije (koliko zvrsti je bilo v vzorcu).**

V primarnih kamninskih vzorcih smo določili **delež težke kovine**, ki smo jo pričakovali v posameznem vzorcu. Odločili smo se za tri kovine: **železo, svinec in baker.**

Na terenu smo si priskrbeli vzorce kamnin, za katere smo pričakovali, da bodo vsebovale delež kovine. Obiskali smo opuščeno nahajališča svinčeve rude v **Padežu nad Laškim**, kjer smo vzorec kamnin pobrali na zapuščenem jalovišču v bližini obnovljenega vhoda v rudnik. V kamnini – vzorcu smo pričakovali delež svinca.

Kamnino, v kateri smo pričakovali delež bakra, smo pobrali v zapuščenem kamnolomu **Pečovnik**, kjer je še med obema vojnoma obratoval manjši rudnik premoga. Kasneje so

²⁵ Dr. Vasko Jovanovski, 2. 11. 2019, ustni vir.

tam izkoriščali nekovinske minerale. V 19. stoletju je na istem mestu obratoval rudnik Pristava, kjer smo v zgodovinskih virih prebrali, da so kopali bakrovo rudo.

Po kamnino, ki naj bi vsebovala delež železa, smo se odpravili v vas **Šentrupert nad Laškim**, kjer so nam domačini pokazali sicer močno zaraščena jalovišča, kjer naj bi v 19. stoletju odlagali jalovino.

Priprava treh vzorcev za analizo bi bila za osnovnošolsko raziskovalno delo prezahtevna, zato so nam vzorce iz kamnin pripravili na Oddelku za analizo kemijo na Kemijskem inštitutu v Ljubljani. Za tovrstno pomoč se jim zahvaljujemo.

2.3 Podrobnejši opis metodologije

Za detekcijo svinčevih, bakrovih in železovih ionov smo se odločili uporabiti dve metodi:

A. V vodni raztopini²⁶ (vodi bomo dodali ustrezen ligand²⁷ oz. reagent), s katerim bomo dosegli spremembo barve, ki bo pričala o prisotnosti in koncentraciji kovine v vzorcu.

B. Prisotnost in koncentracijo kovinskih ionov bomo merili na posebej pripravljenem papirju, ki se bo obarval z istim reagentom, enako kot pri prvi metodi. Na papirju bi morala biti ob dobri svetlobi boljša občutljivost, uporabili pa bi mnogo manj vzorca. Na papir bomo kapnili kapljico vzorca in intenziteto barv primerjali med sabo. Začeli bomo z vzorcem, ki nima prisotnih kovinskih ionov in nadaljevali do najintenzivnejše barve, ki bo pomenila najvišjo koncentracijo kovinskega iona v vzorcu. Večja intenzivnost (kontrast) barve pomeni, da bomo lahko določali nižje koncentracije kovinskih ionov v vzorcu.

Cilj obeh metod je doseči najboljši kontrast (spremembo barve).

²⁶ Za pripravo vodnih raztopin smo uporabili zelo prečiščeno vodo (prečiščeno na sistemu Milli Q).

²⁷ Ligandi so spojine (soli), ki s kovino tvorijo koordinacijske vezi.

Postopek detekcije izbranih kovin.

Baker – bakrovi ioni.

Osnova je bakrov sulfat (modra galica). Ko jo zmešamo z vodo, nastane raztopina modre barve.

Poznanih je mnogo bakrovih kompleksov.

Najbolj znan kompleks je z amonijakom:

<https://www.youtube.com/watch?v=HvEAS1NAB98>

Mi smo se tovrstnega dela zaradi neprijetnega vonja amonijakalne raztopine izognili in se odločili za uporabo drugega kompleksa.

Za detekcijo bakrovih ionov smo uporabili kalijev tiocianat:

<https://www.youtube.com/watch?v=PTPXMHzuios>

V raztopino bakrovih ionov se doda reagent kalijev tiocianat, ki povzroči, da se raztopina obarva črno, kar dokazuje prisotnost bakra. Barva je bila odvisna tudi od količine reagenta, ki smo ga dodali.

Železo – železovi (III) ioni

V naravi obstaja mnogo intenzivno obarvanih železovih koordinacijskih spojin (npr. hemoglobin). Za detekcijo železovih ionov v neznanem vzorcu smo uporabili kalijev heksacianoferat.

Za nastanek železovega(III) heksacianoferata(II) potrebujemo raztopini železovega(III) nitrata in kalijevega heksacianoferata. Iz dveh bledooranžnih raztopin nastane zelo intenzivna modra raztopina (prusko modro).

Železov(III) heksacianoferat(II) https://www.youtube.com/watch?v=OnrBl_wtSzg

Svinec – svinčevi ioni

Svinec redko tvori komplekse, pa še ti so brezbarvni (npr. $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$). Svinec je v periodnem sistemu v četrti skupini periodnega sistema, medtem ko so ostale spojine, s katerimi smo delali, elementi prehoda. Svinec namreč ni kovina prehoda in redko tvori obarvane komplekse.

Obstaja pa nekaj intenzivno obarvanih svinčenih spojin:

- Svinčev jodid (»zlati dež«):

<https://www.youtube.com/watch?v=2EQznGPZY5A>

<https://www.youtube.com/watch?v=AO67MnZaAvQ>

Osnova za svinčev jodid je raztopina svinčeve soli (nitrata), ki ji dodamo raztopino kalijevega jodida. Nastane močna rumena barva, podobna rumenjaku. Svinčeve spojine so znani pigmenti, ki jih uporabljajo npr. za barvanje igrač, ki lahko torej vsebujejo veliko svinca. Zmes svinčeve soli in kalijevega jodida je potrebno prekristalizirati, kar pomeni, da se svinčev jodid pri višji temperaturi raztopi, ko pa se ohladi, se počasi tvorijo kristali. Pri obarvanju ne dobimo kristalov, ampak amorfnno rumeno oborino.

- Svinčev kromat (VI): <https://www.youtube.com/watch?v=Jt0eGtHHV04>

Druga obarvana svinčena spojina pa je svinčev kromat, ki se je včasih uporabljal kot pigment za slikanje. Naredimo dve relativno neobarvani raztopini; svinčevega nitrata in kalijevega kromata(VI). Po reakciji dobimo podobno rumeno oborino kot pri jodidu.

Ekspiriment bomo izvedli tudi na navadnem papirju, na katerega kapnemo raztopino ustreznega reagenta (kalijev tiocianat, svinčev jodid in svinčev kromat) in posušimo. Potrebovali bomo samo eno kapljico vzorca kovinskih ionov. Pripravili bomo tudi barvno lestvico, na kateri bomo naredili 5 točk, kjer bo intenziteta barve rasla s koncentracijo kovine v raztopini. Na ta način bomo lahko ugotovili koncentracijo neznanega vzorca in ocenili intenziteto barve, ki je odvisna od koncentracije. Poskus bomo izvedli na papirju in v epruveti. Oba poskusa bomo med sabo primerjali.



Slika 11: Primer barvne lestvice.

Zanimalo nas je, koliko kovine (bakra, svinca, železa) mora biti v rudi, da se le-ta lahko izkorišča. Podatke smo poiskali na medmrežju.

V rudi mora biti najmanj 0,5 % bakra, da se ruda lahko izkopava, želeno pa je seveda, da je v rudi več kot 2 % bakra. Večino bakra pridobivajo v obliki bakrovega sulfata z vsebnostjo od 0,4 do 1,0 % bakra.²⁸

V zemeljski skorji je približno le 0,002 % svinca. Nahaja se v kombinaciji s cinkovimi, bakrenimi in srebrovimi rudami. Ekonomskih nahajališč je na svetu sorazmerno malo. Večina rud vsebuje 10 % svinca, za izkoriščanje oz. proizvodnjo pa ga je potrebno 3 % po teži.²⁹

Tipična vsebina železa v rudi, primerna za izkop, je približno 25 %, kar je v primerjavi z bakrom ali svincem ogromno. Rude, ki vsebujejo nad 65 % železa, veljajo za rude visoke kakovosti, rude z vsebnostjo od 62 do 64 % so srednje oz. povprečne kakovosti in tiste z manj kot 58 % vsebnostjo so nizke kakovosti. Slednjih je večina.³⁰

Seveda odstotek kovine v rudi ni takoj merodajen podatek za začetek izkoriščanja. Na to odločitev vpliva veliko dejavnikov. Na koncu pa je odločilen ekonomski interes vlagateljev v izkoriščanje določenih rud.

2.4 Pogosta vprašanja in odgovori glede uporabljene metodologije

Pri raziskovalnem delu so se nam sproti porajala številna vprašanja, na katere smo skušali poiskati odgovore.

1. Zakaj smo osnovne elemente – kovinske ione redčili z vodo na določeno količino, npr. 50 g?

Osnovno koncentracijo kovinskih ionov (standardne raztopine) smo želeli 10 %. Te potem lahko redčimo po potrebi.

²⁸ https://www.copper.org/publications/newsletters/innovations/2001/08/intro_mae.html Pridobljeno dne, 12. 1. 2020.

²⁹ <https://sl.wikipedia.org/wiki/Svinec> Pridobljeno dne, 12. 1. 2020.

³⁰ <https://www.hindawi.com/journals/isrn/2012/174803> Pridobljeno dne, 12. 1. 2020.

2. Zakaj smo reagente redčili z vodo na določeno količino npr. 50 g?

Tudi osnovno koncentracijo liganda smo želeli 10 %.

3. Zakaj smo reagente dali v raztopino kovinskih ionov in vode?

Z reagenti smo hoteli doseči kemijsko reakcijo in doseči spremembo barve, ki nam je povedala prisotnost oziroma določeno koncentracijo kovinskih ionov v raztopini. Če smo hoteli, da reakcije stečejo, smo morali imeti raztopine ionov.

4. Kako smo vedeli, da moramo uporabiti reagente kalijev kromat(VI) (K_2CrO_4), kalijev heksacianoferat(II) ($K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$) in kalijev tiocianat (KSCN)? Zakaj prav te reagente?

Iz literature in posnetkov na YouTube (povezave smo navedli zgoraj pri opisu metodologije) smo izvedeli, da je nastali svinčev kromat rumena oborina, železov(III) heksacianoferat(II) – prusko modro intenzivno obarvana železova spojina in bakrov tiocianatni kompleks črne barve. Te pričakovane barve dokazujejo vsebnost svinčevih, železovih in bakrovih ionov v novih spojinah oz. kompleksih.

5. S čim reagent reagira, kaj nastane, kaj se dogaja v raztopini?

Precej posplošeno kovinski ioni reagirajo z ioni reagentov in nova spojina spremeni barvo. V resnici gre za precej zapleten proces.³¹ Pri tem so nastale spojine $PbCrO_4$, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ in $Cu(SCN)_2$.

³¹ <https://chemistry.stackexchange.com/questions/94249/why-is-a-cuscn2-complex-black> Pridobljeno dne, 2. 1. 2020.



Slika 12: Na Kemijskem inštitutu smo se udeležili predavanja dr. Vaska Jovanovskega z naslovom Analizna kemija za začetnike. Foto: Bojan Rebernak.

2.5 Opis praktičnega dela v laboratoriju

Kemikalije in aparature:

- tri soli elementov, ki smo jih detektirali: svinčev(II) nitrat, železov(III) nitrat nonahidrat in bakrov(II) sulfat pentahidrat,
- reagenti: kalijev kromat(VI), kalijev tiocianat in kalijev heksacianoferat(II),
- precizna tehtnica,
- električni pripomoček za vrtenje centrifugirk (vortex),
- ultra čista voda (milliQ)³²,
- pipete in kapalke,

³² »MilliQ« je očiščena voda s pomočjo ionskih izmenjevalcev in reverzne osmoze.

- več manjših plastičnih centrifugirk³³ (15 ml),
- šest večjih plastičnih centrifugirk (50 ml),
- A4-pisarniški list papirja,
- zaščitne halje in zaščitna očala,
- fotoaparati in kamera.



Slika 13: Pipeta, ki smo jo uporabljali za vnos manjših volumnov raztopin v centrifugirke, in kapalka, ki je manj natančna. Foto: Bojan Rebernak.

2.5.1 Priprava osnovnih raztopin kovinskih ionov z masnim deležem na tehtnici

Izračun priprave raztopin z masnim deležem

Masni delež topljenca je definiran kot:

$$W = \frac{m_t}{m_r}$$

kjer je m_t masa topljenca in m_r masa raztopine.

Kjer pa imamo v soli prisotno kristalno vodo, na primer bakrov(II) sulfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), moramo najprej izračunati maso »suhe« soli v kristalohidratu. Tu izhajamo iz dejstva, da sta množini »suhe« soli in njenega kristalohidrata enaki:

$$n_{ss} = n_{kh}$$

³³ »Centrifugirka« je plastična epruveti podobna posoda s pokrovčkom za enkratno uporabo.

kjer je n_{ss} množina suhe soli in n_{kh} množina kristalohidrata. Množina spojine je definirana kot:

$$n = \frac{m}{M}$$

kjer je m masa in M molska masa te spojine. Ker sta množini enaki sledi:

$$n_{kh} = n_{ss} \Rightarrow \frac{m_{kh}}{M_{kh}} = \frac{m_{ss}}{M_{ss}}$$

torej je

$$m_{kh} = \frac{m_{ss} * M_{kh}}{M_{ss}}$$

Ker smo vedno hoteli 10 % raztopino, je m_{ss} vedno enaka 5 g.

Priprava 10 % raztopine svinčevega(II) nitrata

Tehtanje 5 g svinčeve soli in redčenje z vodo do 50 g v večjo centrifugirko.

Priprava 10 % raztopine železovih(III) ionov iz železovega(III) nitrata nonahidrata:

$$m_{kh} = \frac{m_{ss} * M_{kh}}{M_{ss}} = \frac{5 \text{ g} * 404 \text{ g/mol}}{242 \text{ g/mol}} = 8.35 \text{ g}$$

Tehtanje 8,35 g železove soli + redčenje z vodo do 50 g (10 ml) v večjo centrifugirko.

Priprava 10 % raztopine bakrovih(II) ionov iz bakrovega(II) sulfata pentahidrata:

$$m_{kh} = \frac{m_{ss} * M_{kh}}{M_{ss}} = \frac{5 \text{ g} * 250 \text{ g/mol}}{160 \text{ g/mol}} = 7.81 \text{ g}$$

Tehtanje 7,81g bakrove soli + redčenje z vodo do 50 g (10 ml) v večjo centrifugirko.



Slika 14: Tehtanje 7,81 g bakrove soli na precizni tehtnici. Foto: Bojan Rebernak.



Slika 15: Tri osnovne kovinske soli: bakrov(II) sulfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), železov(III) nitrat nonahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) in svinčev(II) nitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). Foto: Bojan Rebernak.



Slika 16: Rastopine bakrovega(II) sulfata (modra), svinčevega(II) nitrata (prozorna – brezbarvna) in železovega(III) nitrata (oranžna) v večjih centrifugirkah. Foto: Bojan Rebernak.

2.5.2 Priprava raztopin reagentov (ligandov) z masnim deležem na tehtnici

Tehtanje 5 g kalijevega kromata in redčenje z vodo do 50 g v večji centrifugirki (ligand za dokazovanje svinca v vzorcu).

Kalijev heksacianoferata(II) trihidrat:

$$m_{kh} = \frac{m_{ss} * M_{kh}}{M_{ss}} = \frac{5 \text{ g} * 422 \text{ g/mol}}{368 \text{ g/mol}} = 5.74 \text{ g}$$

Tehtanje 5,74 g kalijevega heksacianoferata trihidrata in redčenje z vodo do 50g v večji centrifugirki (ligand za dokazovanje železa v vzorcu).

Tehtanje 5 g kalijevega tiocianata in redčenje z vodo do 50 g v večji centrifugirki (ligand za dokazovanje bakra v vzorcu).

Ko smo kasneje pripravljali barvno lestvico in ligande dodali osnovnim elementom – železu, bakru in svincu, smo ugotovili, da je bila odmerjena koncentracija reagenta prevelika, ker se barve na barvni lestvici med sabo niso ločile (ni bilo kontrastov).



Slika 17: Trije reagenti: kalijev kromat(VI) (K_2CrO_4), kalijev heksacianoferrat(II) ($K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$) in kalijev tiocianat (KSCN). Foto: Bojan Rebernak.



Slika 18: Tehtanje 5 g kalijevega tiocianata na precizni tehtnici. Foto: Bojan Rebernak.

2.5.3 Priprava barvne lestvice znanih koncentracij kovinskih ionov po reakciji z reagenti v manjših centrifugirkah

Pripravili smo razredčeno raztopino vode in osnovnih elementov. V šest manjših centrifugirk, ki smo jih označili s številkami 0–10, smo s pipeto postopoma dodajali po 2 ml osnovnega elementa bakrovega(II) sulfata, svinčevega(II) nitrata in železovega(III) nitrata.

0 (0 %): Samo voda brez kovinskega iona

2 (2 %): 2 ml osnovne raztopine kovinskega iona in voda do 10 ml

4 (4 %): 4 ml osnovne raztopine kovinskega iona in voda do 10 ml

6 (6 %): 6 ml osnovne raztopine kovinskega iona in voda do 10 ml

8 (8 %): 8 ml osnovne raztopine kovinskega iona in voda do 10 ml

10 (10 %): 10 ml osnovne raztopine kovinskega iona in nič vode

Dobili smo osnovo za barvno lestvico od 0 % do 10 % za merjenje koncentracij svinca, železa in bakra v neznanem vzorcu:

0 % brez koncentracije elementa v raztopini,

1 % zelo nizka koncentracija elementa v raztopini,

2 %–9 % stopnjevanje koncentracije od najmanjše proti največji elementa v raztopini,

10 % zelo visoka koncentracija elementa v raztopini.



Slika 19: Priprava barvne lestvice – dodajanje kovinskih ionov. Foto: Bojan Rebernak.

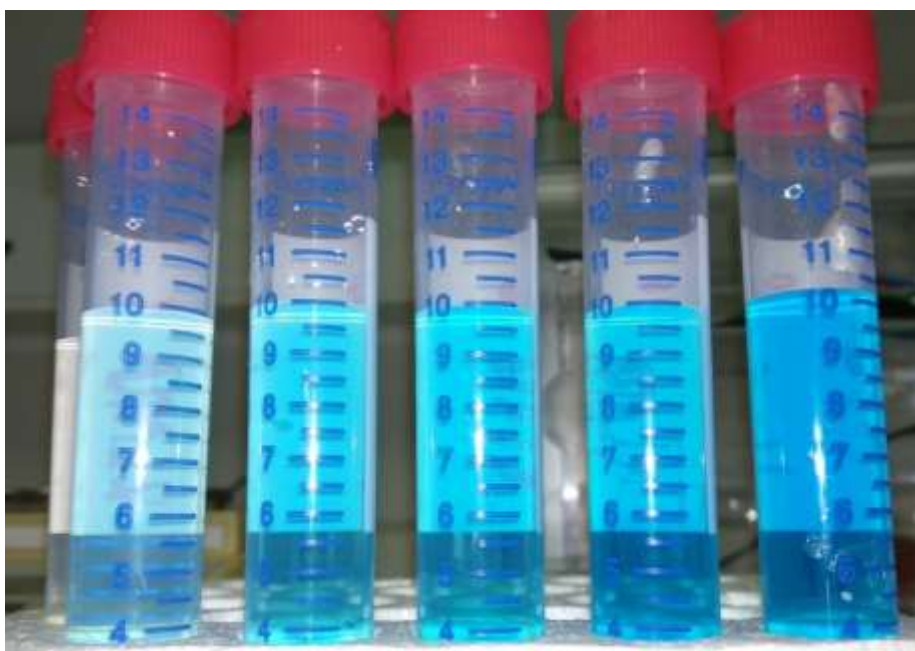
Pričakovali smo nizke (1 %–2 %) koncentracije vsebnosti kovinskih ionov v vzorcih. Nismo pričakovali srednjih ali celo koncentracij, ker so na lokacijah, kjer smo vzorce – kamnine odvzeli, svinec, baker in železo prenehali izkoriščati že v 19. stoletju.



Slika 20: Raztopine svinčevega(II) nitrata in vode se po raztopini svınca v vodi ni obarvala – prozorna raztopina. Foto: Zala Ratej.



Slika 21:Raztopine železovih ionov brez reagenta. Raztopine so se obarvale oranžno. Videni so kontrasti oranžne barve zaradi različnih koncentracij železovih ionov v raztopini. Foto: Tea Horvatič.



Slika 22:Raztopine bakrovega sulfata in vode so se obarvala modro. Tudi tu je viden kontrast modre barve. Foto: Klara Klinc.

2.5.4 Priprava barvne lestvice v manjših centrifugirkah (osnovni raztopini kovinskih ionov smo dodali še ligand)

Končno barvno lestvico znanih koncentracij kovinskih ionov smo naredili v zadnji fazi priprave. Vzeli smo 6 novih manjših centrifugirk in jih spet označili z 0, 2, 4, 6, 8 in 10.

0 – samo voda

2 – 1 ml raztopine osnovnega elementa in 1 ml raztopine reagenta, ostalih 8 ml voda

4 – 2 ml raztopine osnovnega elementa in 2 ml raztopine reagenta, ostalih 6 ml voda

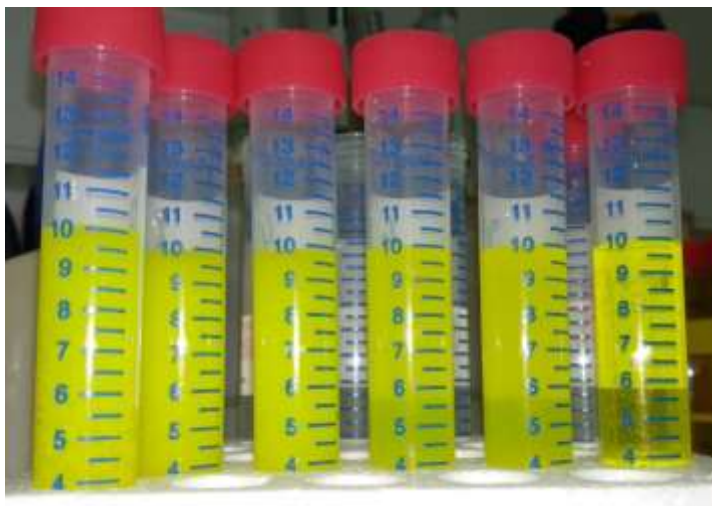
6 – 3 ml raztopine osnovnega elementa in 3 ml raztopine reagenta, ostalih 4 ml voda

8 – 4 ml raztopine osnovnega elementa in 4 ml raztopine reagenta, ostalih 2 ml voda

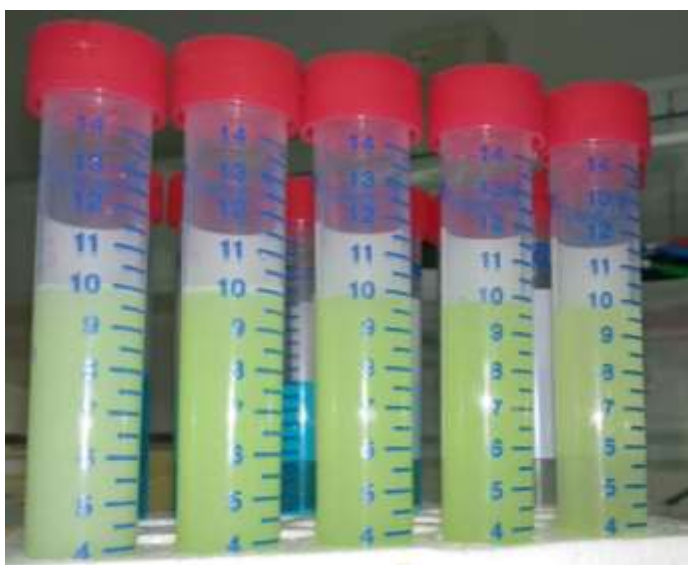
10 – 5 ml raztopine osnovnega elementa in 5 ml raztopine reagenta in nič vode

Med dodajanjem raztopin kovinskih ionov (bakrovega(II) sulfata, svinčevega(II) nitrata in železovega(III) nitrata in raztopin reagentov (kalijevega kromata, kalijevega heksacianoferata in kalijevega tiocianata smo menjavali pipeto (ena pipeta za raztopino osnovnega elementa in druga za raztopino reagenta). Centrifugirke smo dobro premešali in primerjali intenzivnost barv barvne lestvice.

Koncentracije raztopin osnovnih elementov in reagentov so bile previsoke, odtenki barv se med sabo niso ločili (npr. barvna lestvica bakra je bila črna), zato smo morali postopek za vse tri kovinske ione ponoviti. Pri vnovičnem poskusu smo s pipeto dodajali samo 0,2 ml kovinskih ionov (svinca, železa in bakra) in 0,2 ml reagentov, torej 10-krat manj. **Pri svincu in bakru se je v drugem poskusu barvna lestvica obnesla.**



Slika 23:10-krat razredčena raztopine svinčeve soli, reagenta kalijevega kromata in vode. Kontrasti rumene barve so vidni, barvna lestvica je pripravljena za analizo neznanega vzorca. Foto: Zala Ratej.



Slika 24:10-krat razredčena raztopine bakrove soli, reagenta kalijevega tiocianata in vode. Kontrasti so lepo vidni, barvna lestvica je pripravljena za analizo neznanega vzorca. Foto: Klara Klinc.

Pri železu je tudi desetkrat nižja koncentracija bila previsoka, zato smo postopek ponovili še tretjič in s pipeto dodajali le 0,02 ml kovinskega iona – železa in reagenta kalijevega heksacianoferata. **Barvna lestvica v odtenkih modre barve se je v tretjem poskusu (stokrat manjša koncentracija) le prikazala.**



Slika 25: Stokrat razredčena raztopina železove soli, reagenta kalijevega heksacianoferata in vode. V tretjem poskusu je barvna lestvica bila pripravljena za analizo neznanega vzorca. Foto: Tea Horvatič.

2.5.5 Določitev koncentracije kovine v neznanem vzorcu, pripravljenem iz naših kamnin

Zadnji, ključni korak našega eksperimentalnega dela je bila detekcija prisotnosti kovinskih ionov v neznanem vzorcu. Postopek je bil enak. Vzeli smo (svinec 0,02 ml, baker, 0,02 ml in železo 0,02 ml) Realnemu vzorcu, kjer smo pričakovali % kovinskih ionov smo dodali enake količine reagentov in primerjali intenziteto barve z intenziteto barv na barvni lestvici.



Slika 26: Priprava realnega vzorca. Foto: Bojan Rebernak.

Lestvica količina vsebnosti kovinskih ionov v realnem vzorcu glede na masni delež oz. razredčenost spojine:

10 – 1% 8 – 0,8 % 6 – 0,6 % 4 – 0,4 % 2 – 0,2 % 0 – 0 %

Realni vzorec, kjer smo domnevali določeno količino svinca, se je obarval blago svetlo rumene barve. **Na oko smo vzorec uvrstili med 0 % in 0,2 %, torej je bilo v neznanem vzorcu okoli 0,1 % svinca.**



Slika 27: Določitev vsebnosti svinčevih ionov v neznanem vzorcu na osnovi primerjave barv barvne lestvice. Ugotovili smo, da je v neznanem vzorcu svinca približno 0,1 %. Foto: Zala Ratej.

Enako smo postopali pri železu in na oko določili, da naš vzorec s terena vsebuje približno 0,01 % železa.



Slika 28: Določitev vsebnosti železovih ionov v neznanem vzorcu na osnovi primerjave barv umeritvene krivulje. Foto: Tea Horvatič.

Pri bakru smo imeli »manj sreče«. Bakrovih ionov v vzorcu sploh nismo uspeli dokazati, saj se raztopina neznanega vzorca z reagentom ni obarvala, ostala je čisto prozorna. **Zaključili smo, da v našem vzorcu ni bakra, da je koncentracija bakrovih ionov nižja, kot jo je možno določiti z našo metodo.**



Slika 29: Določitev vsebnosti bakra v neznanem vzorcu na osnovi primerjave kontrastov na barvni lestvici. Koncentracija bakrovih ionov je nižja, kot jo je možno določiti z našo metodo. Foto: Klara Klinc.

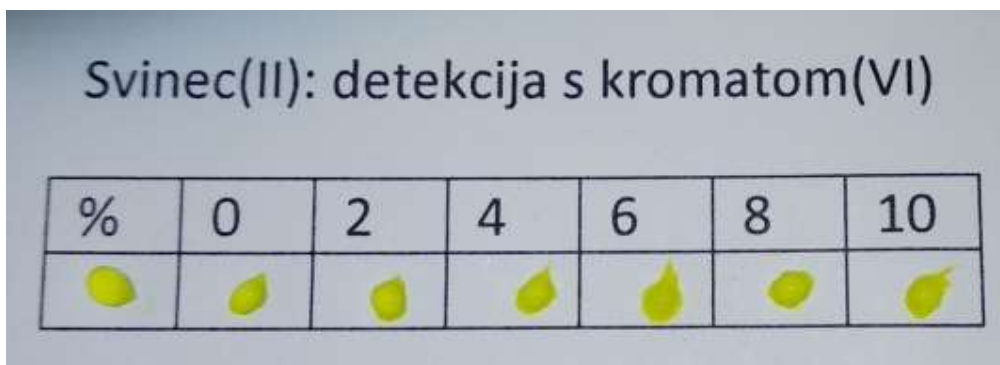
2.5.6 Priprava barvne lestvice in poskus detekcije kovinskih ionov v neznanem vzorcu na navadnem belem papirju

Raztopine smo stokrat razredčili in na papir na označene prostorčke (0, 2, 4, 6, 8 in 10), s pipeto kanili le 0,005 ml kovinskega iona. Nato smo skušali na isto mesto »zadeti« še 0,005 ml reagenta.



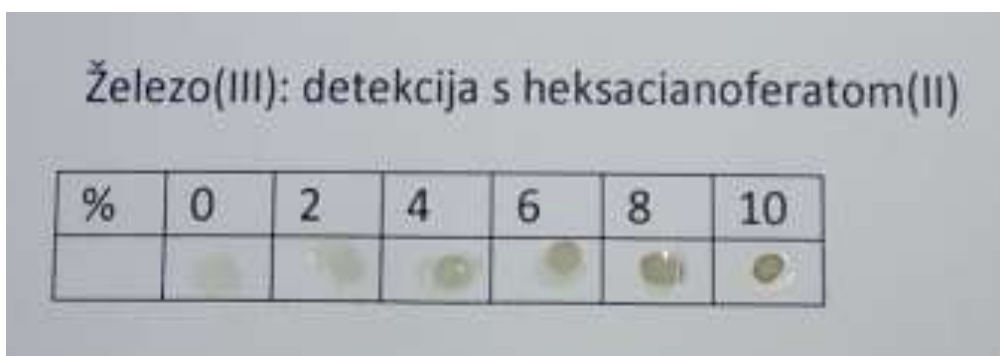
Slika 30: Priprava barvne lestvice na papirju. Foto: Bojan Rebernak.

Pri svincu smo 0,05 ml osnovnega elementa iz centrifugirk kanili v prostorčke na papir in nato še isto količino reagenta. Le-ta ni dobro vpiljal, razlike v barvi so bile premajhne oz. jih sploh nismo zaznali. Detekcija morebitne prisotnosti svinca v neznanem vzorcu tako ni bila mogoča. Potrebna bi bila dodatna optimizacija metode (drugačen papir, manjše koncentracije ...).



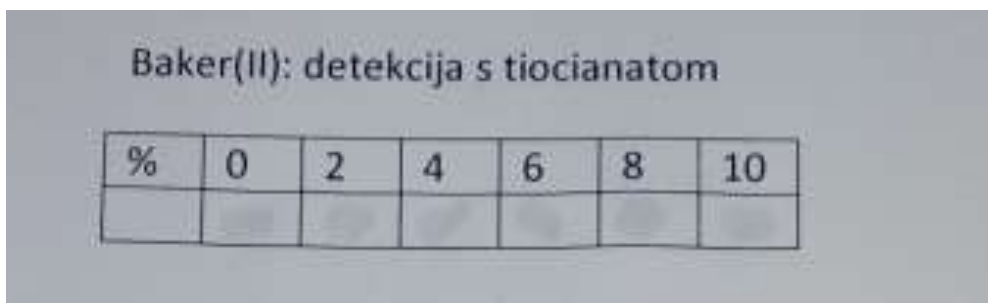
Slika 31: Poskus barvne lestvice svinčevih na papirju. Med barvami ni kontrasta, vsebnost svinčevih ionov v neznanem vzorcu (oznaka %) ni določljiva. Foto: Zala Ratej.

Pri pripravi barvne lestvice je med papirjem in železovimi ioni takoj stekla reakcija in prišlo je do barvne spremembe. Ko smo na papir dodali še 0,005 ml reagenta, se barva ni spremenila. Sploh ni prišlo do reakcije med kovinskimi ioni in reagentom. Kot da bi se kovinski ioni posušili. Ostale so le sledi, kjer je kontrast barv železovih ionov sicer lepo viden. Zaznava koncentracije železovih ionov v neznanem vzorcu na papirju tako, žal, ni bila mogoča in je nismo določali.



Slika 32: Prikaz barvne lestvice železovih ionov na papirju, ki se, žal, ni posrečila. Foto: Tea Horvatič.

Iz centrifugirke tretjega neznanega vzorca, v katerem smo pričakovali bakrove ione, smo na papir s pipeto kanili le 0,005 ml neznanega vzorca in počakali, da se posuši. Ko so se kapljice posušile, se različnih odtenkov modre barve ni več videlo. Ko smo mu dodali še 0,005 ml reagenta, se barva ni spremenila, zato te metode za dokazovanje bakra nismo mogli uporabiti.



Slika 33: Barvna lestvica bakrovih ionov na papirju se tudi ni posrečila. Foto: Klara Klinc.



Slika 34: Končni rezultat raziskave. Barvne lestvice s primerjavo treh neznanih vzorcev v centrifugirkah. Foto: Bojan Rebernak.

Po končanem delu smo pospravili laboratorij. Presenečeni smo bili nad količino odpadnih pripomočkov za enkratno uporabo, ki nastanejo pri delu v laboratoriju. Koš za odpadke je bil do polovice poln. Sklenili smo, da bomo naslednjič uporabili raje običajne steklene epruvete, namenjene večkratni uporabi, čeprav jih bomo morali na koncu očistiti.



Slika 35: Po končanem delu nas je čakalo še »ekološko« odstranjevanje odpadnih raztopin.



Slika 36: Presenetila nas je količina odpadkov, ki smo jih »proizvedli«. Foto: Bojan Rebernak.

2.6 Rezultati našega raziskovalnega dela

Rezultati naše raziskave so spodnja dejstva:

1. V ZDA so v zvezni državi Michiganu ljudje kar dve leti pili dobesedno zastrupljeno vodo. V bankrotiranem mestu Flint so črpali pitno vodo kar iz s težkimi kovinami onesnaženega bližnjega jezera. Tudi v sosednjem mestu Sebring je zaradi pomanjkanja ustreznih kemikalij voda začela razjedati svinčene cevi in so se ljudje zastrupili s svincem.

2. Na območja stare Cinkarne v Celju so v letu 2020 v prsti še vedno prisotne povečane koncentracije težkih kovin. Prav tako je vrhnja plast prsti v mestu Celje in njegovi neposredni okolici onesnažena s težkimi kovinami, kar je zelo nevarno za otroke, saj pri igri nehote zaužijejo kontaminirano prst in se lahko zastrupijo s povečanimi koncentracijami težkih kovin. Obljubljena sanacija vrhnje plasti onesnažene prsti se do pomladi leta 2020 v celjskih vrtcih še ni začela, prav tako na sanacijo še čakajo kupi kontaminirane prsti na območju stare Cinkarne.

3. Pri praktičnem delu smo ugotovili, da je v vzorcih kamnin, ki smo jih nabrali na območjih zapuščenih rudnikov, 0,01 % svınca in 0,01 % železa. Koncentracija bakra je v vzorcu bila nižja, kot jo je bilo možno določiti z našo metodo. Pri dokazovanju svınca se je ob dodajanju kalijevega kromata spojina obarvala rumeno. Pri dokazovanju bakra se je ob dodajanju kalijevega tiocianata spojina obarvala zeleno. Pri dokazovanju železa se je ob dodajanju kalijevega heksacianoferata spojina obarvala modro. Barvna lestvica na listu papirja ni bila dobro razvidna, oziroma med barvami ni bilo razlike (kontrasta). Že najnižji odmerek železa je npr. reagiral s papirjem. V vzorcih ni bilo največ železa, kot smo predvidevali.

Zavreči smo morali tudi veliko plastičnega materiala, ker se nihče od eksperimentov ni posrečil v prvem poskusu. Odpadne kemikalije smo ustrezno ekološko odstranili.

4. V stanovanjskih blokih in starejših hišah v Celju je po besedah uslužbenca celjskega vodovoda še vedno veliko pocinkanih cevi, ki imajo za oskrbo z vodo sicer prednosti: so trdne, odporne na vodni šok in mehanske obrabe ..., a manjšo odpornost na korozijo. Do korozije največkrat pride prav pri starih pocinkanih ceveh s slabšo strukturo. Danes uporabljajo cementne cevi, prekrute s plastjo železa, cevi z drugimi kovinskimi premazi ter predvsem plastične cevi. Pri starejših blokih in hišah s pocinkanimi in tudi drugimi cevmi lahko pride do razvoja škodljivih mikrobov v vodi, saj zaradi gradbenih del, tresljajev v teh ceveh ni več zadostnega tlaka, ki bi preprečeval vstop mikrobov, kar je lahko nevarno za zdravje prebivalcev starejših blokov in hiš.

5. Celjska kotlina je kljub prestrukturiranju industrije in izgradnji čistilnih naprav še vedno onesnažena s težkimi kovinami, predvsem kadmijem in cinkom, pa tudi s svincem, arzenom in bakrom. Najbolj kritična so igrišča in zemljina v okolici celjskih vrtcev, zato je sanacija tukaj najnujnejša. Občina Celje je s sanacijo začela pred dvema letoma. Zaradi (pre)počasnosti tega procesa pa je tudi pod pritiskom ustanov Evropske unije sanacijo prevzela država. Rak rana na Teharjih in območju stare Cinkarne so območja divjih odlagališč, kjer so kritične vrednosti težkih kovin močno presežene. Evropska komisija je zaradi tega proti državi po dveh opominih leta 2014 vložila tožbo. Za vrste rakavih obolenj – povezanih zaradi izpostavljenosti težkim kovinam, npr. rak debelega črevesja, dojke in pljučni rak – je v občini Celje več možnosti, da prebivalci za temi boleznimi dejansko zbolijo.

6. Na Okrožnem sodišču v Celju smo se seznanili s tožbo fizične osebe, ki so bila podana na osnovi suma zastrupitve s težkimi kovinami na delovnih mestih. Delavka naj bi bila soočena z daljšim neposrednim vplivom težkih kovin in se posledično tudi zastrupila. Sodni izvedenec je v zadevi ugotovil, da tožena stranka ni poskrbela za varno in zdravo delovno okolje, ker delavcev v brusilnici nikoli ni opozorila na prekomerno obremenjenost s svincem, niti delavcem ni zagotovila uporabe zaščitnih mask oziroma respiratorjev. O tem delavcev tudi ni obveščala. Tožena stranka niti ni uredila lokalnega odsesavanja brusilnih strojev. Kljub tako obremenilnim dokazom za toženo stranko le-ta ni bila spoznana za krivo, ker tožeča stranka (delavka) v postopku ni dokazala, da v njenem primeru gre za poklicno bolezen. Tožbeni zahtevek je sodišče zato utemeljeno zavrnilo.

3 Zaključek

3.1 Razprava – argumentacija potrditve ali ovržbe postavljenih hipotez

Pred eksperimentalnim delom smo si zastavili nekaj hipotez. Po eksperimentu, ko smo že imeli rezultate, smo zastavljene hipoteze skušali kritično ovrednotiti.

1. Eksperiment bo uspel v prvem poskusu.

Hipoteza je bila preveč optimistična. Delo v laboratoriju se nam je zakompliciralo, morali smo iskati rešitve sprotih problemov. **Hipotezo smo ovrgli**, ker smo za baker in svinec poskus morali ponoviti (delali smo ga dvakrat), za železo pa smo ga morali ponoviti dvakrat (delali smo ga trikrat), da smo prišli do ustrezne barvne lestvice, ki nam je omogočala meritev vsebnosti pričakovanih kovin v naših vzorcih.

2. Kovinski ioni bodo z reagenti hitro reagirali, sprememba barve se bo takoj pokazala.

Hipoteza je potrjena, saj je reakcija v vseh treh primerih hitro stekla, spojine so se obarvale takoj. Ni nam bilo treba čakati.

3. Kot smo prebrali v literaturi, naj bi se spojina Pb(II) s kromatom(IV) obarvala rumeno, kompleks Fe(III) s heksacianoferatom(II) modro in kompleks Cu(II) s tiocianatom črno.

Hipotezo smo pri Pb(II) in Fe(III) **potrdili**, pri Cu(II) pa na naše presenečenje **ovrgli**. Podatki iz literature veljajo le pri visokih koncentracija Cu(II) in tiocianata. V našem primeru se nam v primeru kompleksa Cu(II) s tiocianatom to ni zgodilo, saj se nam je kompleks Cu(II) s tiocianatom obarval črno pri visokih koncentracijah, v drugem poskusu, ko smo odmerili 10-krat manjšo koncentracijo Cu ionov (0,2 ml) in 0,2 ml reagenta, **barva ni bila pričakovana črna, ampak bledozelena. Ta del hipoteze je bil ovržen**. Naš cilj je sicer bil dosežen, kontrast barv na barvni lestvici je bil dobro viden. Do spremembe pričakovane barve je po našem mnenju prišlo verjetno zaradi prenizke koncentracije bakra in reagenta. Še na večje težave smo naleteli pri kompleksu Fe(III)

in heksacianoferata(II), kjer je bila tudi 10-krat nižja koncentracija previsoka, zato smo postopek ponovili še tretjič in s pipeto dodajali le po 0,02 ml železa in enako 0,02 ml reagenta kalijevega heksacianoferata (lestvica od 0 do 0,1 %). Barvna lestvica v odtenkih modre barve se je v tretjem poskusu (100-krat manjša koncentracija) le prikazala. **Bila je pričakovano temno modre barve (prusko modro), tako da je hipoteza pri Fe(III) potrjena.** Pri spojini Pb(II) s kromatom(VI) se nam je **hipoteza potrdila** v drugem poskusu, ko smo, podobno kot pri Cu(II), odmerili 10-krat manjšo koncentracijo Pb(II) ionov (0,2 ml) in 0,2 ml reagenta kromata.

4. Med kovinami, ki smo jih merili v vzorcih, bomo dokazali največji odstotek železa.

Hipoteza je na naše presenečenje bila **ovržena**, saj smo v vzorcu zaznali isto količino železovih ionov kot svinčevih ionov, medtem ko smo bakrove ione sicer zaznali, a je bila koncentracija nižja od naše lestvice, zato koncentracije nismo mogli določiti.

5. Barvna lestvica – kontrast barv različnih vrednosti kovinskih ionov se bo bolj pokazala na papirju kot v epruvetah.

To **hipotezo smo ovrgli**, saj barvna lestvica na papirju sploh ni uspela. V epruvetah (centrifugirkah) so se pokazali jasni kontrasti barv med različnimi koncentracijami kovinskih ionov. Metodo bi sicer lahko optimizirali, tako da bi izbrali drugo vrsto papirja in eksperimentirali z različnimi koncentracijami osnovnih elementov in reagentov.

6. Z eksperimentalnim delom ne bomo dodatno onesnaževali okolja.

To **hipotezo smo ovrgli**, ker smo se iz praktičnih razlogov (odpadlo je nadležno sprotno pomivanje epruвет) odločili, da bomo namesto klasičnih steklenih epruвет uporabljali raje plastične centrifugirke za enkratno uporabo, ki smo jih po poskusu bili primorani zavreči. Večji količini odpadne embalaže je pripomoglo tudi dejstvo, da smo morali izvesti več poskusov. V prihodnje bomo raje uporabljali klasične steklene epruветe, ki namenjene večkratni uporabi. Smo pa odpadne spojine pravilno ekološko odstranili.

3.2 Predlogi za nadaljnje raziskovanje

V raziskavi smo analizirali koncentracijo treh kovin v vzorcih, ki smo jih pridobili na terenu. Raziskavo bi lahko nadaljevali z detekcijo še drugih težkih kovin, ki so prisotne v Celjski kotlini.

Nadalje bi našo metodo lahko prilagodili za detekcijo vsebnosti težkih kovin v vodah in potokih v neposredni okolici stare Cinkarne Celje in vsebnosti težkih kovin v odpadni zemljini na odlagališču stare Cinkarne Celje. Analizirali bi lahko domnevno onesnaženost prsti v okolici vrtcev v Celju, ki naj bi jim zamenjali vrhnjo plast zemljine, ker naj bi bila onesnažena s težkimi kovinami.

V vseh primerih bi uporabili enako metodo, le medij (prst, voda) bi se nam spremenil. V raziskavi smo analizirali vzorce kamnin, ki bi jih lahko nadomestili z domnevno onesnaženo prstjo in vodo.

Morebitne vidne poškodbe zaradi vsebnosti težkih kovin v prsti, vodi in zraku bi lahko iskali tudi na rastlinah na prizadetem območju vzhodno od Celja. Raziskovali bi, kako vplivajo težke kovine na rast in razvoj rastlin. Izsledke bi lahko primerjali z rastlinami, ki uspevajo na neonesnaženih območjih. Raziskovalnih problemov, povezanih s čistim okoljem, nikoli ne zmanjka.

Na podlagi pričujoče raziskave, bi radi izdali brošuro, ki bo opozorila na problem onesnaženosti prsti in vode v okolici stare Cinkarne Celje. Lokalno prebivalstvo bi na perečo problematiko opozorili preko lokalnih medijev (radio Celje, TV Celje, časopisa Celja in Novi tednik). Organizirali bi okroglo mizo za celjske osnovnošolce in srednješolce. Za najmlajše učence pa bomo napisali scenarij za gledališko igro, ki bo opozarjala na lokalne okoljske probleme, ki (še) niso rešeni.

4 Seznam fotografij, slik in tabel

Slika 1: Izsek južno od Celja iz karte Nahajališča kovinskih mineralov v LR Sloveniji (Vir: Danilo Jelenc, 1953).	11
Slika 2: Sanacija vrhnjega sloja kontaminirane prsti na območju stare Cinkarne Celje. Vir: https://www.celje.info/aktualno/obcina-celje-tozi-cinkarno/ Pridobljeno dne, 16. 11. 2019.	22
Slika 3: Začasno skladiščenje kontaminirane prsti na območju stare Cinkarne Celje. Vir: https://www.delo.si/novice/slovenija/ciscenje-stare-cinkarne-bo-drazje.html Pridobljeno dne, 16. 11. 2019.	23
Slika 4: Kromatografija na Kemijskem inštitutu v Ljubljani. Foto: Vasko Jovanovski. .	30
Slika 5: Shema kromatografije, kjer je prikazano ločevanje komponent neke zmesi. Vir: Vasko Jovanovski.	31
Slika 6: Kromatografija visoke zmogljivosti (HPLC) se uporablja npr. pri študiju procesov v atmosferi. Foto: Vasko Jovanovski.	32
Slika 7: Masna spektroskopija. Foto: Vasko Jovanovski.	33
Slika 8: Shema laserske ablacije, kjer laser uplini trdni vzorec, induktivno sklopljena plazma vzorec ionizira, sledi še analiza v masnem spektrometru. Vir: Vasko Jovanovski.	34
Slika 9: Aparatura za elektroanalitiko. Foto: Vasko Jovanovski.	34
Slika 10: Aparatura za elektroanalitiko. Foto: Vasko Jovanovski.	35
Slika 11: Primer barvne lestvice.	38
Slika 12: Na Kemijskem inštitutu smo se udeležili predavanja dr. Vaska Jovanovskega z naslovom Analizna kemija za začetnike. Foto: Bojan Rebernak.	41
Slika 13: Pipeta, ki smo jo uporabljali za vnos manjših volumnov raztopin v centrifugirke, in kapalka, ki je manj natančna. Foto: Bojan Rebernak.	42
Slika 14: Tehtanje 7,81 g bakrove soli na precizni tehtnici. Foto: Bojan Rebernak.	44
Slika 15: Tri osnovne kovinske soli: bakrov(II) sulfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), železov(III) nitrat nonahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) in svinčev(II) nitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). Foto: Bojan Rebernak.	44
Slika 16: Raztopine bakrovega(II) sulfata (modra), svinčevega(II) nitrata (prozorna – brezbarvna) in železovega(III) nitrata (oranžna) v večjih centrifugirkah. Foto: Bojan Rebernak.	45

Slika 17: Trije reagenti: kalijev kromat(VI) (K_2CrO_4), kalijev heksacianoferat(II) ($K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$) in kalijev tiocianat (KSCN). Foto: Bojan Rebernak.....	46
Slika 18: Tehtanje 5 g kalijevega tiocianata na precizni tehtnici. Foto: Bojan Rebernak.	46
Slika 19: Priprava barvne lestvice – dodajanje kovinskih ionov. Foto: Bojan Rebernak.	48
Slika 20:Raztopine svinčevega(II) nitrata in vode se po raztopini svinca v vodi ni obarvala – prozorna raztopina. Foto: Zala Ratej.....	48
Slika 21: Raztopine železovih ionov brez reagenta. Raztopine so se obarvale oranžno. Videni so kontrasti oranžne barve zaradi različnih koncentracij železovih ionov v raztopini. Foto: Tea Horvatič.....	49
Slika 22: Raztopine bakrovega sulfata in vode so se obarvala modro. Tudi tu je viden kontrast modre barve. Foto: Klara Klinc.	49
Slika 23: 10-krat razredčena raztopine svinčeve soli, reagenta kalijevega kromata in vode. Kontrasti rumene barve so vidni, barvna lestvica je pripravljena za analizo neznanega vzorca. Foto: Zala Ratej.....	51
Slika 24: 10-krat razredčena raztopine bakrove soli, reagenta kalijevega tiocianata in vode. Kontrasti so lepo vidni, barvna lestvica je pripravljena za analizo neznanega vzorca. Foto: Klara Klinc.....	51
Slika 25: Stokrat razredčena raztopina železove soli, reagenta kalijevega heksacianoferata in vode. V tretjem poskusu je barvna lestvica bila pripravljena za analizo neznanega vzorca. Foto: Tea Horvatič.....	52
Slika 26: Priprava realnega vzorca. Foto: Bojan Rebernak.....	53
Slika 27: Določitev vsebnosti svinčevih ionov v neznanem vzorcu na osnovi primerjave barv barvne lestvice. Ugotovili smo, da je v neznanem vzorcu svinca približno 0,1 %. Foto: Zala Ratej.....	53
Slika 28: Določitev vsebnosti železovih ionov v neznanem vzorcu na osnovi primerjave barv umeritvene krivulje. Foto: Tea Horvatič.....	54
Slika 29: Določitev vsebnosti bakra v neznanem vzorcu na osnovi primerjave kontrastov na barvni lestvici. Koncentracija bakrovih ionov je nižja, kot jo je možno določiti z našo metodo. Foto: Klara Klinc.....	54
Slika 30: Priprava barvne lestvice na papirju. Foto: Bojan Rebernak.....	55
Slika 31: Poskus barvne lestvice svinčevih na papirju. Med barvami ni kontrasta, vsebnost svinčevih ionov v neznanem vzorcu (oznaka %) ni določljiva. Foto: Zala Ratej.....	56

Slika 32: Prikaz barvne lestvice železovih ionov na papirju, ki se, žal, ni posrečila. Foto: Tea Horvatič.	56
Slika 33: Barvna lestvica bakrovih ionov na papirju se tudi ni posrečila. Foto: Klara Klinc.....	57
Slika 34: Končni rezultat raziskave. Barvne lestvice s primerjavo treh neznanih vzorcev v centrifugirkah. Foto: Bojan Rebernak.	57
Slika 35: Po končanem delu nas je čakalo še »ekološko« odstranjevanje odpadnih raztopin.	58
Slika 36: Presenetila nas je količina odpadkov, ki smo jih »proizvedli«. Foto: Bojan Rebernak.	58
Tabela 1: Povprečna vsebnost izmerjenih kovin (mg/kg) v zgornjem sloju tal na območju nekdanje Občine Celje (vključno z Vojnikom, Dobrno in Štorami) na 117 lokacijah (Lobnik in sod., 1989) in prikaz mejnih vrednosti predpisanih v slovenski zakonodaji (Vir: Onesnaženost okolja in naravni viri kot omejitveni dejavnik razvoja v Sloveniji – modelni pristop degradiranega območja, leto 2010).	21

5 Viri in literatura

- Bukovec, Nataša in drugi (2004). Kemija za gimnazijce 2, učbenik. DZS Ljubljana. Str. 67–75.
- Gozdna učna pot Perkmandeljč, delovni zvezek. 2007–2013. Samozaložba. Stik Laško – Center za šport, turizem, informiranje in kulturo Laško.
- Jelenc, Danilo (1953). O raziskovanju mineralnih surovin v LR Sloveniji. *Geologija, letnik 1*. <https://www.dlib.si/details/URN:NBN:SI:DOC-VSBWMYIT> Pridobljeno dne, 28. 9. 2019.
- Laški zbornik, 2002, str. 257–262. <http://www.dlib.si/details/URN:NBN:SI:doc-BLAVDMCZ> Pridobljeno dne, 28. 9. 2019.
- M. Adamič, D. Perko in D. Kladnik. (1996) Priročni krajevni leksikon Slovenije. Ljubljana: DZS.
- Obremenjenost tal na območju Celja. Mestni časopis Občine Celje. Št. 16. februar, 2016. Dostopno na: <https://www.celje.si/sites/default/files/casopis2016.pdf> Pridobljeno dne, 16. 11. 2019.
- Okoljska sanacija Celjske kotline. Studio ob 17.00. Prvi program RTV Slovenija, 9. 10. 2019. <https://4d.rtv slo.si/arhiv/studio-ob-17h/174643301> Pridobljeno dne, 28. 10. 2019.
- Dr. Vasko Jovanovski, ustni vir. Pridobljeno dne, 2. 11. 2019.
- Sebastjan Klinc, ustni vir. Pridobljeno dne, 20. 9. 2019.

Spletni viri:

<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.7b17342> Pridobljeno dne, 10. 9. 2019.

<https://www.delo.si/svet/globalno/v-flintu-po-revscini-se-svinceni-strup-v-vodi.html>

Pridobljeno dne, 30. 9. 2019.

<https://novice.svet24.si/clanek/novice/svet/56a7b8240cea1/zastrupitve-z-vodo-se-v-ohiu>

Pridobljeno dne, 30. 9. 2019.

https://www.geocaching.com/geocache/GC694QR_opuscen-rudnik-srebra-in-svinca-padez?guid=089e0524-7cdb-463f-a9a5-ab49c804523f Pridobljeno dne, 28. 9. 2019.

https://www.iusinfo.si/sodna_praksa/vdss-sodba-pdp-71_2011 Pridobljeno dne, 28. 9. 2019.

<https://www.iusinfo.si/sodna-praksa/vdss-sklep-pdp-1140-2012> Pridobljeno dne, 28. 9. 2019.

<https://www.iusino.si/sodna-praksa/vdss-sodba-pp-163-2017> Pridobljeno dne, 28. 9. 2019.

<https://www.rtvlo.si/lokalnenovice/obmocje-cinkarne-je-mocno-onesnazeno-z-arzenom-kadmijem-kobaltm-in-svincem/371517> Pridobljeno dne, 11. 11. 2019.

<https://www.celje.info/aktualno/obcina-celje-tozi-cinkarno/> Pridobljeno dne, 16. 11. 2019.

<https://www.delo.si/novice/slovenija/ciscenje-stare-cinkarne-bo-drazje.html> Pridobljeno dne, 16. 11. 2019.

<https://chemistry.stackexchange.com/questions/94249/why-is-a-cuscn2-complex-black>
Pridobljeno dne, 2. 1. 2020

<https://sl.wikipedia.org/> Pridobljeno dne, 12.2. 2020.

Naloga je jezikovno pregledana.

6 Slovarček pojmov

Spojina³⁴ je najbolj širok pojem v kemiji za molekule (spojina dveh ali večih atomov): sol je ionska spojina npr. natrija in klora je kuhinjska sol, natrijev kromat je spojina natrija, kroma in kisika... Spojina je npr. raztopina Pb(II) s kromatom(IV) – rumeno. Ko se voda oz. reagent veže na kovinski ion (ionska vez) nastane spojina - sol (nitrat, sulfat...)

Spojine s kovinskimi ioni:

- ionska vez = **sol**
- koordinacijska vez = **kompleks**

Kompleks ali **koordinacijska spojina**³⁵ je spojina med kovinskim ionom in ligandom.

Kompleks je molekula sestavljena iz centralnega kovinskega atoma (železo, baker ...) in liganda (kompleksanta). Med njima nastane koordinacijska vez (šibkejša in daljša). V primeru železovega heksacianoferata je železo (heksacianoFERAT) centralni atom ciano skupine pa so ligandi (Fe(III) je zunaj kompleksa, se pa z njim spaja in obarja). Ko se voda oz. reagent veže na kovinski ion s koordinacijsko vezjo nastane kompleks npr. Fe(III) z heksacianoferatom(II)

Ligandi ali **kompleksanti**³⁶ so spojine, ki s kovino tvorijo koordinacijske vezi. Ligand je lahko organski (npr. hemoglobin, klorofil ...) ali anorganski (Cl^- , SCN^-), nevtralen (NH_3 , H_2O) ali anionski (CN^- , Cl^- , SCN^- ...). Tudi voda je lahko ligand. Vse spojine, ki tvorijo barvne raztopine tvorijo komplekse z vodo (Cu, Fe, Ni ...). Ti kompleksi se imenuje »aqua« kompleksi. So pa precej šibki in jih lahko zamenjamo z močnejšimi ligandi, kot pri našem delu.

³⁴ <https://sl.wikipedia.org/wiki/Spojina> Pridobljeno dne, 12.2. 2020.

³⁵ https://sl.wikipedia.org/wiki/Kompleksna_spojina Pridobljeno dne, 12.2. 2020.

³⁶ https://sl.wikipedia.org/wiki/Afinitetna_kromatografija#Ligand Pridobljeno dne, 12.2. 2020.