

Uporaba recentnih poplavnih sedimentov v geokemičnem kartiranju Slovenije

The use of recent overbank sediments in geochemical mapping of Slovenia

Milan Bidovec, Robert Šajn & Mateja Gosar

Geološki zavod Slovenije
Dimičeva 14, 1000 Ljubljana, Slovenija

Ključne besede: geokemija, kartiranje, poplavni sedimenti, onesnaževanje okolja, Slovenija

Key-words: geochemistry, mapping, overbank sediments, environment pollution, Slovenia

Kratka vsebina

Velike poplave leta 1990 so na obrežnih ravninah zapustile obilico poplavnih sedimentov, ki so bili predmet naših raziskav. Poplavni sediment predstavlja homogeniziran peščeno-meljasti material, ki izvira iz številnih manjših in večjih erodiranih površij nad mestom vzorčenja in je zaradi tega lahko dobro vzorčno sredstvo za izdelavo geokemičnih kart. Na osnovi kemičnih analiz 134 vzorcev poplavnih sedimentov porečij Slovenije smo lahko izdelali dve vrsti geokemičnih kart posameznih prvin in petih geokemičnih združb ter kljub grobosti določili geokemične značilnosti nekaterih predelov Slovenije. Primerjava povprečij vsebin prvin v poplavnih sedimentih s povprečji v potočnih sedimentih je pokazala podobne vrednosti, s clarki muljevca in tal pa za večino opazovanih prvin nižje vsebnosti. Številne visoke vsebnosti posameznih kovin v poplavnih sedimentih (Cd, Cu, Cr, Hg, Mo, Pb, Sb, Zn) lahko povezujeemo z znanimi rudišči in rudnimi pojavi ter razvito industrijo.

Abstract

Heavy inundations in 1990 left on flood plains much overbank sediment that was the object of our investigations. The overbank sediment is a homogenized sandy-silty material derived from numerous smaller and larger eroding areas upstream of the sampling point. Therefore it is considered a good sampling medium for geochemical mapping. On the ground of chemical analyses of 134 overbank sediment samples of drainages in Slovenia two kinds of geochemical maps were made: for individual chemical elements and for five elemental associations. In spite of low resolution, the geochemical characteristics of a number of Slovenia were established. Comparison of mean elemental contents in overbank sediments with mean contents in stream sediments showed similar values, and comparison with Clarke values for shale and soil showed lower means of Slovenia for most of the determined elements. A number of high values of certain metals (Cd, Cu, Cr, Hg, Mo, Pb, Sb, Zn) can be related to known mineral deposits and occurrences, and to industrial activities.

Uvod

Opis projekta IGCP št.259, Mednarodno geokemično kartiranje, je imel v podnaslovu misel K a u r a n n e j a (1988) „Geokemične karte predstavljajo za sedanje človeštvo najbolj nujno in pomembno delo v geologiji“ (N e w s l e t t e r No.6, 1994). Misel je nastala iz potrebe številnih ved po ugotavljanju in reševanju pestre problematike, s katero se sooča sodobno človeštvo. Geokemična karta predstavlja osnovo za razumevanje geokemičnih značilnosti nekega ozemlja ter omogoča spremljanje sprememb (monitoring), ki jih povzroča človek. Informacije, ki jih nosijo geokemične karte, razkrivajo temeljne značilnosti zgradbe in sestave ozemlja, ki jih običajno ne uspejo prikazati drugi geološki in geofizikalni podatki (P i r c, 1992, 151).

Geokemične karte temeljijo na vzorčenju in meritvah koncentracij posameznih prvin v naravnih površinskih materialih. V geokemičnem kartiranju so rutinsko uporabljeno vzorčno sredstvo sedimenti aktivnih površinskih vodotokov - rečni (potočni) sedimenti (B o g e n et al., 1992). O t t e s e n in sodelavci (1989) pa upravičeno zastavljajo vprašanje reprezentančnosti rečnih sedimentov za ugotavljanje geokemične sestave ozemlja, saj le-ti pogosto izvirajo iz enega ali nekaj manjših površij, ki jih je voda erodirala na svoji poti. Rečni sedimenti so tudi zelo občutljivi za onesnaženje s težkimi kovinami zaradi rudarjenja in drugih človekovih dejavnosti (R o s e et al., 1979, 453). O t t e s e n in sodelavci (1989) dajejo za geokemično kartiranje prednost poplavnim sedimentom. To je prav tako rečni sediment, ki pa se useda le ob izjemno visokih vodah, ko je dotok vode večji od normalnega pretoka rečnega korita. Reke zato prestopijo bregove ter se razlijejo po obrežnih ravninah. S seboj nosijo veliko suspendiranega materiala, ki se odloži na poplavljenem obrežju, potem ko začne nivo reke upadati. Ob močnem deževju je erozija v celotnem območju porečja velika, zato je sediment, ki nastaja ob takih pogojih, bolj reprezentativen za večja ozemlja nad krajem odvzema vzorca kot rečni sediment. Velikost površine, s katere izvirajo poplavni sedimenti, je veliko večja kot pri rečnih sedimentih. Ob močnem deževju pronicajo padavinske vode v podtalje in ustvarjajo podpovršinski tok voda, ki povzročajo plazenje razmočenih zemljišč in zemeljske usade. Ko so tla zasičena z vodo, padavinske vode odteka pretežno površinsko. Tedaj nastopi površinsko spiranje dosegljivih delcev tal ali pa odnašanje vegetacijskega pokrova in odpiranje novih virov sedimenta. V času poplav prihaja lahko tudi do sprememb vodnega toka, ki se lahko usmeri k bregovom rečnih korit in jih spodkopava, material pa odnaša (M i k o š, 1996; B o g e n et al., 1992).

Skupina geokemikov iz 12 zahodnoevropskih geoloških zavodov je v okviru združenja FOREGS (Forum of European Geological Surveys) pet let (1988-1993) preučevala različne aspekte poplavnih sedimentov v različnih evropskih deželah (D e m e t r i a d e s et al., 1990; B ö l v i k e n et al., 1993). Zaključili so, da bi bili poplavni sedimenti dobro vzorčno sredstvo za geokemično kartiranje zahodne Evrope, ker (1) so prisotni v vseh zahodnoevropskih državah, (2) odkrivajo že znane geokemične province, (3) z njimi je mogoče v globjih delih ugotoviti naravno porazdelitev prvin in (4) rezultati vzorčenja rečnih sedimentov se dobro ujemajo s površinskimi vzorci poplavnih sedimentov.

Prve regionalne geokemične karte, ki so bile zasnovane na poplavnih sedimentih, so izdelali na Norveškem in v Fenoskandiji (O t t e s e n et al., 1989; B ö l v i k e n et al., 1990). Z vzorci poplavnih sedimentov na 690 lokacijah so prekrili celotno ozemlje Norveške (300 000 km²), tako da je bilo zajeto z vsakim vzorčnim mestom 60-300 km² vplivnega ozemlja. Izdelane karte so pokazale: (1) dober kontrast regionalne porazde-

litve; nekatere s poplavnimi sedimenti ugotovljene geokemične province, so se izkazale kot perspektivne pri odkrivanju novih virov mineralnih surovin, (2) poplavni sedimenti odsevajo kamninsko podlago, (3) regionalna porazdelitev prvin se ponekod dobro sklada z znanimi geološkimi strukturami, drugod pa kaže drugačne, še nepojasnjene vzorce, (4) s poplavnimi sedimenti dobro opredeljene geokemične province se skladajo z metalogenetskimi provincami, (5) večja nahajališča mineralnih surovin, ki niso bila zaznamovana v rečnih sedimentih, lahko odsevajo v poplavnih sedimentih in (6) poplavni sedimenti so lahko uporabni tudi za raziskave v močno onesnaženih ozemljih.

V podobni raziskavi so ugotovili, da lahko tudi zelo majhna gostota vzorčenja poplavnih ravnin da uporabne rezultate. Z 49 lokacijami (1 lokacija/23 000 km²) celotnega ozemlja Norveške so namreč lahko potrdili že znano regionalno porazdelitev večine prvin, ki je bila ugotovljena z drugimi vzorčnimi sredstvi in neprimerno večjo gostoto vzorčenja ter nekatere geokemične province in mineralizirana ozemlja (E d e n & B j ö r k l u n d, 1994). Podobni so tudi zaključki geokemičnega kartiranja z majhno gostoto vzorčenja poplavnega sedimenta na Kitajskem (X i e & C h e n g, 1997).

Prvi obetajoči zaključki raziskav poplavnih sedimentov (O t t e s e n et al., 1989; D e m e t r i a d e s et al., 1990) in velike poplave leta 1990, ki so zapustile obilico materiala na poplavljenih rečnih ravninah širom po Sloveniji, so nas navedle k vzorčenju in proučevanju tega najmlajšega poplavnega sedimenta in k izdelavi poizkusnih geokemičnih kart.

Materiali in metode dela

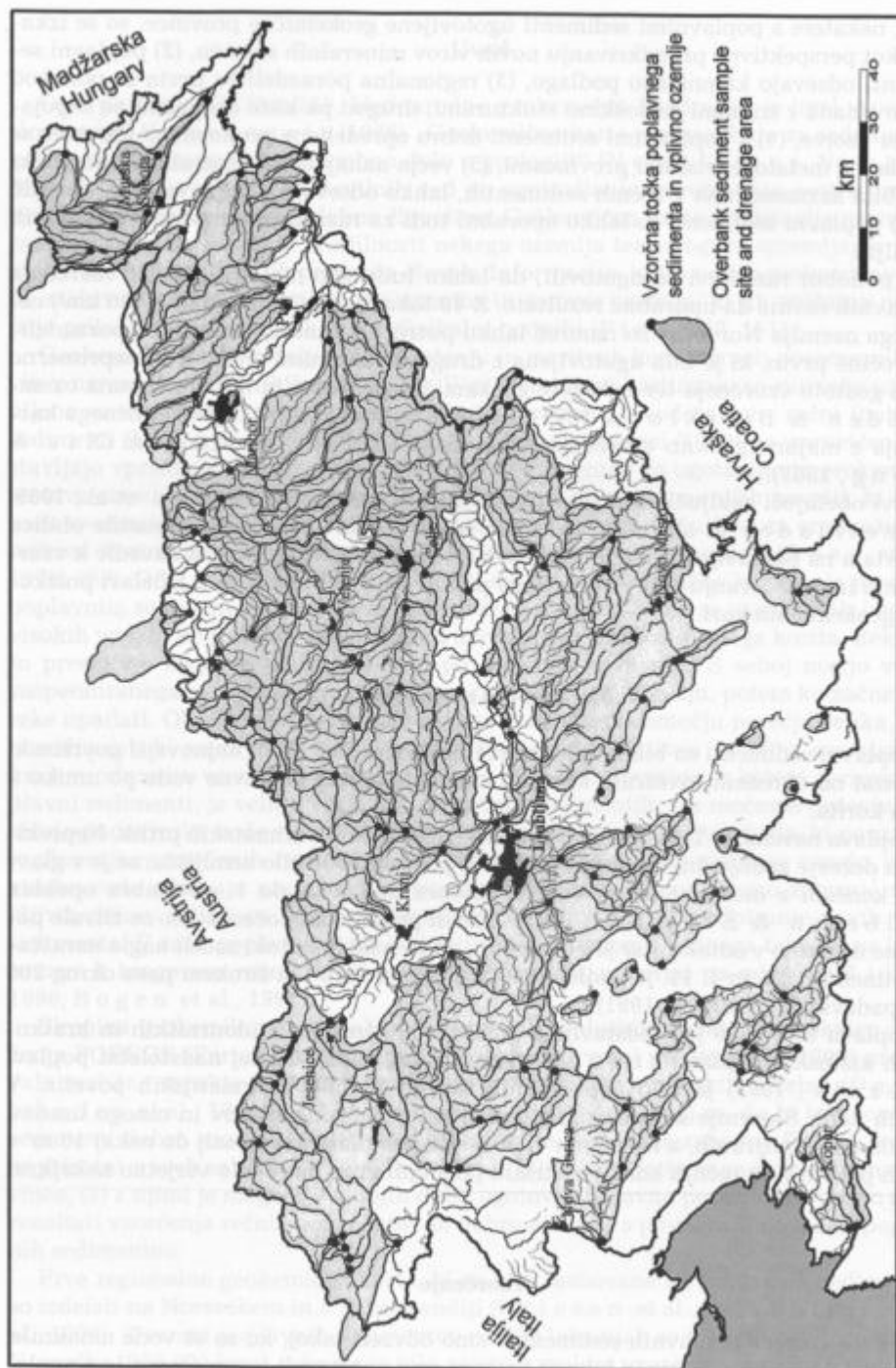
Poplavni sedimenti so bili v času vzorčenja (november 1990) najnovejši površinski material na obrežnih ravninah, ki so ga zapustile obilne poplavne vode po umiku v svoja korita.

Poplava novembra 1990 je bila posledica nekajdnevnik klimatskih prilik. Neprekinjeno deževje zadnje dni oktobra 1990, ki je povsem namočilo zemljišča, se je v glavnem končalo z močnimi nalivi od 31. oktobra popoldan do 1. novembra opoldan (K o l b e z e n & Š k e r j a n c, 1991). Zaradi prejšnje namočenosti so se zlivale padavine direktno v odtok, kar je povzročilo, da so reke in potoki začeli naglo naraščati. V dneh 31. 10. in 1. 11. je padlo v 150 km dolgem in 5 km širokem pasu okrog 200 mm padavin (B r e z n i k, 1991).

Poplava leta 1990 je predstavljala kombinacijo izrazito hudourniških in kratkotrajnih nižinskih poplav (O r o ž e n A d a m i č, 1991). Ob tej nadstoletni poplavi (B r e z n i k, 1991) je bilo poplavljenih skupaj 51 588 ha kmetijskih površin. V raznih delih Slovenije se je sprožilo prek 1200 zemeljskih plazov in mnogo usadov. Število neregistriranih, a na terenu vidnih manjših plazov dimenzij do nekaj 10 m² v bokih potočnih in rečnih korit ter strmih pobočjih grap pa je bilo verjetno nekajkrat večje.

Vzorčenje

Večino vzorcev poplavnih sedimentov smo odvzeli takoj, ko so se vode umaknile. Pri izbiri porečij vzorčenja in lokacij vzorcev smo upoštevali javna obvestila o popla-



Sl. 1. Lokacije vzorcev poplavnih sedimentov

Fig. 1. Localities of overbank sediment samples

vah z željo, da s tovrstnimi vzorci enakomerno pokrijemo čim večji del površja Slovenije. Posamezna ozemlja smo vzorčili še v letih 1993 in 1994. Ob zaključku smo razpolagali s 134 vzorci (sl. 1).

Na vsaki izbrani poplavni ravnici smo odvzeli kompozitni vzorec: z najmanj treh točk v polmeru do 50 m smo s plastično lopatko pobrali približno 1-2 kg vzorca v plastično vrečko. V večini primerov je bil to srednje do drobnozrnati pesek in melj, ki je običajno ležal kar na travi.

Priprava vzorcev za analizo

Vzorke smo pripravili po postopkih, ki so že dolgo uveljavljeni v preiskavah potončnih sedimentov in so bili tudi priporočeni v zaključkih UNESCO projekta IGCP 259 (D a r n l e y et al., 1995). Vzorke smo najprej zračno sušili, nato še v ventilatorski peči na temperaturi do 40°C. Ko so bili suhi, smo jih prepолоvili: polovico vzorca smo arhivirali, preostalo polovico pa presejali na sitih iz nerjaveče jeklene sitovine z velikostjo odprtine 0.125 mm. Presevek je predstavljal vzorec za analizo.

Razklopi vzorcev in kemične analize

Razklopi vzorcev in kemične analize so bile opravljene v kemijskem laboratoriju ACME v Kanadi, ki si je zagotovil priznanje kvalitete po standardu ISO 9002 (ACME, 1997).

Za vse vzorce smo izbrali štirikislinski razklop, ki je na splošno uveljavljen pri raziskavah rečnih sedimentov. V njem se popolnoma raztopi večina mineralov. Postopek poteka na naslednji način: 0.5 g vzorca se raztaplja v 10 ml mešanice $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3\text{-HCl-HF}$ ter segreva na 200°C. Ta razklop je po pojasnilih laboratorija delen za magnetit, kromit, barit, okside Al, Zr in Mn ter za masivne sulfide. Prvine As, Cr, Sb in Au zaradi visoke temperature delno izhlapijo (ACME, 1995, 5).

Z multielementno induktivno vezano plazemsko atomsko emisijsko spektrometrijo (ICP_{total}) so v vseh vzorcih določili koncentracije 35 prvin, in sicer 8 glavnih prvin (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Ti, P) in 27 slednih prvin (Ag, As, Au, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, La, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Sc, Sb, Sn, Sr, Th, U, V, W, Y, Zn, Zr).

Živo srebro je bilo določeno po razklopu v zlatotopki (0.5 g vzorca se prelije z 3 ml mešanice $\text{HCl-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ v razmerju 3:1:2 in eno uro segreva na temperaturi 95°C ter razredči do 10 ml z vodo) z neplamensko atomsko absorpcijsko spektrometrijo (AAS). Del vzorcev je bil po razklopu v zlatotopki analiziran tudi z ICP (ICP_{hidrid}) s hidridno generacijo: As, Sb, Bi, Ge, Se in Te. Omenjenim analizam smo v nadaljnjem tekstu in tabelah dodali indeks h.

Vzorci so bili analizirani v letih 1992, 1993 in 1995.

Zanesljivost analitike

Pri multielementnih analizah, s katerimi simultano določajo veliko število prvin, se pogosto dogaja, da je občutljivost analitske metode za nekatere prvine višja (zaznavnost) ali nižja kot so vsebine v merjenem vzorcu (P o t t s, 1993). Cenzurirane vrednosti imenujemo tiste, ki so pod mejo zaznavnosti ali nad mejo občutljivosti ana-

Tab. 1. Meje zaznavnosti posameznih analitskih metod (ACME, 1992, 1993, 1995)
 Tab. 1. The lower detection limits for ICP in various analytical campaigns (ACME 1992, 1993, 1995)

Prvina Element	ICP _{total}			ICP _{hidrid}	
	1992	1993	1995	1993	1995
Ag	0.2 g/t	0.3 g/t	0.5 g/t		
Al	0.01 %	0.01 %	0.01 %		
As	4 g/t	4 g/t	5 g/t	0.1 g/t	0.1 g/t
Au	2 g/t	4 g/t	4 g/t		
Ba	2 g/t	1 g/t	1 g/t		
Be	1 g/t	1 g/t	1 g/t		
Bi	2 g/t	4 g/t	5 g/t		0.1 g/t
Ca	0.01 %	0.01 %	0.01 %		
Cd	0.2 g/t	0.2 g/t	0.4 g/t		
Co	1 g/t	2 g/t	2 g/t		
Cr	1 g/t	2 g/t	2 g/t		
Cu	1 g/t	2 g/t	2 g/t		
Fe	0.01 %	0.01 %	0.01 %		
Ge				0.1 g/t	0.1 g/t
Hg	0.005 g/t				
K	0.01 %	0.01 %	0.01 %		
La	2 g/t	2 g/t	2 g/t		
Mg	0.01 %	0.01 %	0.01 %		
Mn	1 g/t	5 g/t	5 g/t		
Mo	1 g/t	2 g/t	2 g/t		
Na	0.01 %	0.01 %	0.01 %		
Nb	1 g/t	4 g/t	2 g/t		
Ni	1 g/t	2 g/t	2 g/t		
P	0.001 %	0.002 %	0.002 %		
Pb	2 g/t	4 g/t	5 g/t		
Sb	2 g/t	4 g/t	4 g/t	0.1 g/t	0.1 g/t
Sc	0.2 g/t	1 g/t	1 g/t		
Se				0.1 g/t	0.2 g/t
Sn	1 g/t	2 g/t	2 g/t		
Sr	1 g/t	4 g/t	2 g/t		
Te				0.1 g/t	0.3 g/t
Th	2 g/t	2 g/t	2 g/t		
Ti	0.01 %	0.01 %	0.01 %		
U	5 g/t	10 g/t	10 g/t		
V	2 g/t	2 g/t	2 g/t		
W	2 g/t	2 g/t	4 g/t		
Y	2 g/t	2 g/t	2 g/t		
Zn	1 g/t	2 g/t	2 g/t		
Zr	1 g/t	2 g/t	2 g/t		

litske metode. V primeru, ko je število cenzuriranih vrednosti manj kot 20%, se tudi te lahko uporabijo v nadaljnjih statističnih obdelavah, vendar jih je potrebno nadomestiti s kako vrednostjo (M i e s c h, 1976). Porazdelitev posamezne prvine lahko

uporabljamo in komentiramo kljub visokemu odstotku cenzuriranih vrednosti, če ugotovimo, da so vrednosti nad mejo zaznavnosti v prostorsko grupiranih vzorcih.

Pod mejo zaznavnosti analitske metode ICP_{total} (tab. 1) so bili naslednji deleži analiziranih prvin v vzorcih obravnavanih poplavnih sedimentov (skupno 155 analiz, upoštevajoč ponovitve in standarde): Ag - 54%, As - 67%, Au - 100%, Be - 75%, Bi - 48%, Cd - 25%, Mo - 88%, Sb - 81%, Sn - 57%, U - 96% in W - 84%, od hidridne generacije prvin (122 analiz) pa so bili pod mejo zaznavnosti Bi_h - 22%, Ge_h - 96%, Se_h - 64% in Te_h - 48%. V nadaljnji obdelavi smo od naštetih prvin obravnavali le Cd zaradi razmeroma malega deleža cenzuriranih vrednosti in njegove pomembnosti v raziskavah okolja ter Mo, ki je prisoten le v mežiškem prostoru. Cenzurirane vrednosti smo nadomestili s 70 % vrednosti meje zaznavnosti analitske metode.

Pravilnost analitske metode smo ocenjevali z geološkimi standardi BUTR-9, GXR-6, SGR-6, SJS-1, SO-1 in SRM-2711 (A b b e y, 1983). Ti so bili naključno razvrščeni med geokemične vzorce tal in sedimentov, ki smo jih analizirali v letih 1992-95 v laboratoriju ACME. Večina prvin v standardih (Al, Fe, K, Mg, Na, Ti, Ba, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Sc, V in Zn) kaže v povprečju do 15% odstopanja od priporočenih vrednosti. Večja povprečna odstopanja imajo Ca (21%), P (17%), As (31%), Cd (152%), La (20%), Pb (19%), Sr (16%), Th (19%), Y (22%) in Zr (53%). Omeniti moramo, da je pravilnost Ca, As, Cd, Pb in Y slaba predvsem pri nižjih vrednostih, za Zr pa je odstopanje večje od 30% v vseh analiziranih intervalih razpona.

Ponovljivost analitske metode smo ocenjevali z dvojniki naključno izbranih 34 vzorcev. Zelo dobro ponovljivost, z relativno razliko d (B l e j e c, 1976) pod 10%, imajo Al, Ca, Fe, K, Na, P, Ti, Ba, Cd, Co, Cr, Mn, Sc, Sr, V, Y, Zr, As_h in Ge_h. Relativno razliko d med 10 in 30% ima 9 prvin (Mg, As, Cu, La, Ni, Pb, Sb, Th in Zn). Slabo ponovljivost analitske metode ima 6 prvin ($d > 30\%$): Hg in Mo ter Bi_h, Sb_h, Se_h in Te_h. Enega izmed vzrokov slabe ponovljivosti lahko pripišemo nizkim vsebnostim prvin v vzorcih.

Na splošno lahko zaključimo, da so uporabljene analitske metode zelo zanesljive za Al, Fe, K, Mg, Na, Ti, Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Sc in V; zanesljive je za As_h, Ca, La, Ni, Pb, Sr, Th, Y in Zn; zadržano pa moramo upoštevati vsebnosti Cd, Hg, Sb_h in Zr. Za Nb nismo imeli podatkov o priporočenih vrednostih standardov.

Rezultati raziskave

Osnovne statistike vsebnosti kemičnih prvin

Za izračun osnovnih statistik vsebnosti prvin v poplavnih sedimentih smo uporabili metode parametrične in neparametrične statistike. Iz obdelave smo najprej odstranili analize podatke prvin, katerih vsebnosti so bile v večini vzorcev pod mejo zaznavnosti (Ag, As, Au, Be, Bi, Ge, Se, Sn, Te, U in W). Nato smo izračunali osnovne vrednosti parametrične in neparametrične statistike za preostale prvine ter se na osnovi testov asimetričnosti (A), sploščenosti (E) in histogramov odločili za vrsto porazdelitve (normalna z naravnimi ali logaritmiranimi vrednostmi) posameznih prvin (tab.2).

Naravne vrednosti Al, Fe, K, Na, Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Sc in V bolj ustrezajo normalni porazdelitvi kot logaritmirane vrednosti. Za ostale prvine (Ca, Mg, P, Ti, Cd, La, Nb, Pb, Sr, Th, Y, Zn, Zr, Hg, As_h in Sb_h) velja, da se logaritmirane vrednosti bolje prilagajajo normalni porazdelitvi.

Tab. 2. Sprejete porazdelitve in vrednosti
 Tab. 2. Accepted distributions and values

Prvina Element	Por.	N _{vz} /N _{an}	min	max	X	Me	s
Al	NOR	142/142	0.12	8.52	4.89	5.18	2.05
Ca	LOG	142/142	0.28	21.09	4.42	5.82	2.93
Fe	NOR	142/142	0.12	6.46	2.70	2.77	1.28
K	NOR	142/141	0.01	2.47	1.19	1.17	0.50
Mg	LOG	142/142	0.27	14.80	2.07	2.31	2.49
Na	NOR	142/142	0.02	1.55	0.70	0.72	0.39
P	LOG	142/142	0.012	0.238	0.051	0.053	1.801
Ti	LOG	142/142	0.01	0.96	0.24	0.27	2.32
Ba	NOR	142/142	8	1437	324	281	223
Cd	LOG	142/108	0.2	43.6	0.5	0.4	2.8
Co	NOR	142/140	1	21	10	10	4
Cr	NOR	142/142	6	176	63	60	32
Cu	NOR	142/140	1	50	19	19	9
Hg	LOG	140/140	10	1264000	77	60	5
La	LOG	142/138	2	132	21	24	2
Mn	NOR	142/142	45	2141	648	606	357
Nb	LOG	142/125	1	29	5	5	2
Ni	NOR	142/142	2	97	36	32	20
Pb	LOG	142/142	4	10320	26	21	3
Sc	NOR	142/136	1	24	10	10	5
Sr	LOG	142/142	50	346	109	104	1
Th	LOG	142/132	1	53	8	9	2
V	NOR	142/142	3	185	71	69	34
Y	LOG	142/140	2	48	12	12	2
Zn	LOG	142/142	5	7656	91	78	3
Zr	LOG	142/142	1	158	26	28	2
As _h	LOG	116/116	1.1	39.7	6.4	6.8	1.8
Sb _h	LOG	116/109	0.1	19.3	0.5	0.4	2.6

- Al, Ca, Fe, Mg, Na, P in Ti in %, Hg in mg/t, ostale prvine v g/t.

- Por. - porazdelitev (NOR-normalna, LOG-logaritimska), N_{vz}/N_{an} - število vzorcev in število upoštevanih vrednosti, min - najnižja vrednost, max - najvišja vrednost, X - aritmetična ali geometrična sredina, s - standardni odklon, Me - mediana

- Al, Ca, Fe, Mg, Na, P in Ti in %, Hg in mg/t, remaining elements in g/t.

- Por - distribution (NOR - normal, LOG - lognormal), N_{vz}/N_{an} - number of samples analysed/considered, min - minimum, max - maximum, X - arithmetical or geometrical mean, s - standard deviation, Me - median

Faktorska analiza

Za oceno povezav med prvini smo uporabili faktorsko analizo vrste R (D a v i s, 1986). Iz skupine 28 obravnavanih prvini smo izločili Ba in Sr, ker nista kazala smiselnih povezav z ostalimi prvini. As_h in Sb_h sta bila določena samo v 116 vzorcih in ju zaradi tega tudi nismo vključili v faktorsko analizo. Rezultat je predstavljen z

vrednostmi faktorskih uteži, v odstotkih vrednosti pojasnjene variance za posamezne faktorje in komunalnosti obravnavanih spremenljivk (tab. 3).

Pet faktorjev skupaj pojasni 84 % celotne variance. Večina spremenljivk ima komunalnost večjo od 80 %. Rezultati faktorjske analize so podobni rezultatom cluster-ske analize.

Izračunali smo faktorjske vrednosti za vsak posamezni vzorec, kar je omogočilo izdelavo prostorske predstavitve faktorjskih vrednosti.

Tab. 3. Rotirane R-mode faktorjske uteži vsebnosti prvin v poplavnih sedimentih (N=140)

Tab. 3. Rotated R-mode factor loadings for chemical composition of overbank sediment (N = 140)

Prvina Element	F1	F2	F3	F4	F5	Komunalnost Communality
Al	.79	.25	.10	-.43	.17	91.47
Ca	-.38	-.21	.09	.81	.02	85.65
Fe	.84	.36	.22	-.22	-.08	93.53
K	.63	.08	.04	-.58	.26	80.42
Mg	-.30	-.44	.26	.65	-.08	78.43
Na	.67	.07	.03	-.56	-.13	79.18
P	.80	.39	.13	.04	.00	80.59
Ti	.80	.24	.08	-.31	.17	82.20
Cd	.08	.11	.86	.26	.04	81.77
Co	.54	.76	.11	-.23	-.03	92.68
Cr	.47	.69	.04	-.27	-.09	77.26
Cu	.27	.67	.42	-.13	.26	78.07
La	.88	.19	.03	-.22	.22	91.05
Mn	.57	.66	.04	-.09	-.09	76.86
Mo	-.05	.02	.90	.05	-.01	81.82
Nb	.80	-.07	.27	-.15	.10	74.66
Ni	.07	.93	.05	-.09	.10	89.15
Pb	.19	.01	.93	-.06	.12	92.65
Sc	.88	.29	.14	-.22	-.07	92.08
Th	.87	.08	.03	-.21	.26	88.57
V	.79	.44	.08	-.25	-.08	89.68
Y	.86	.29	-.05	.02	.27	89.42
Zn	.19	.13	.88	-.07	.01	83.62
Zr	.14	.35	.01	-.12	.82	82.43
Hg	.15	-.20	.13	.05	.81	73.15
VAR (%)	36.04	16.16	14.67	10.20	7.18	84.26

Geokemične karte poplavnih sedimentov

Poplavni sedimenti bi lahko bili zaradi njihovih že opisanih lastnosti dobro vzorčno sredstvo za izdelavo regionalnih geokemičnih kart Slovenije. Njihova osnovna pomanjkljivost je, da jih ni bilo mogoče pridobiti na celotnem ozemlju. Kljub temu smo se odločili za izdelavo geokemičnih kart Slovenije. Imamo jih lahko za preliminarno in manj zanesljivo zlasti iz naslednjih razlogov: vzorčenje poplavnega sedimen-

ta ni bilo izvedeno po mreži, lokacije vzorcev so bile izbrane na območju poplav, upoštevajoč dobro dostopnost. Zato je vzorčna mreža nepravilna in gostota vzorcev majhna, nekatera porečja pa so bila tudi povsem izločena.

Meje intervalov vsebnosti prvin in faktorskih vrednosti smo določili na osnovi percentilov porazdelitve v 6 razredov, in sicer: 0-10, 10-20, 20-40, 40-60, 60-80, 80-90 in 90-100 percentilov porazdelitve.

Grafični prikaz prostorske porazdelitve prvin in faktorskih vrednosti smo izvedli na dva načina:

- a) po vplivnih ozemljih in
- b) z interpolacijsko metodo.

a) Na topografski karti smo za vsak vzorec omejili vplivna ozemlja. To pomeni, da smo na karti od lokacije vzorca ob reki ali potoku zajeli ves prostor, ki se kakorkoli izpira v vodotok. Vplivna ozemlja posameznih vzorcev medsebojno mejijo na grebenih hribov, merijo pa od nekaj km² do skoraj 1000 km². Tako smo sestavili zaključene površine, ki predstavljajo vplivna ozemlja posameznih vzorcev (sl. 1). Prikazovanje geokemičnih podatkov po vplivnih ozemljih daje dokaj objektivno oceno povprečne kemične sestave opazovanega ozemlja in omogoča grobo, a zanesljivo odkrivanje ozemelj naravnih ali antropogenih virov anomalnih koncentracij v sedimentu.

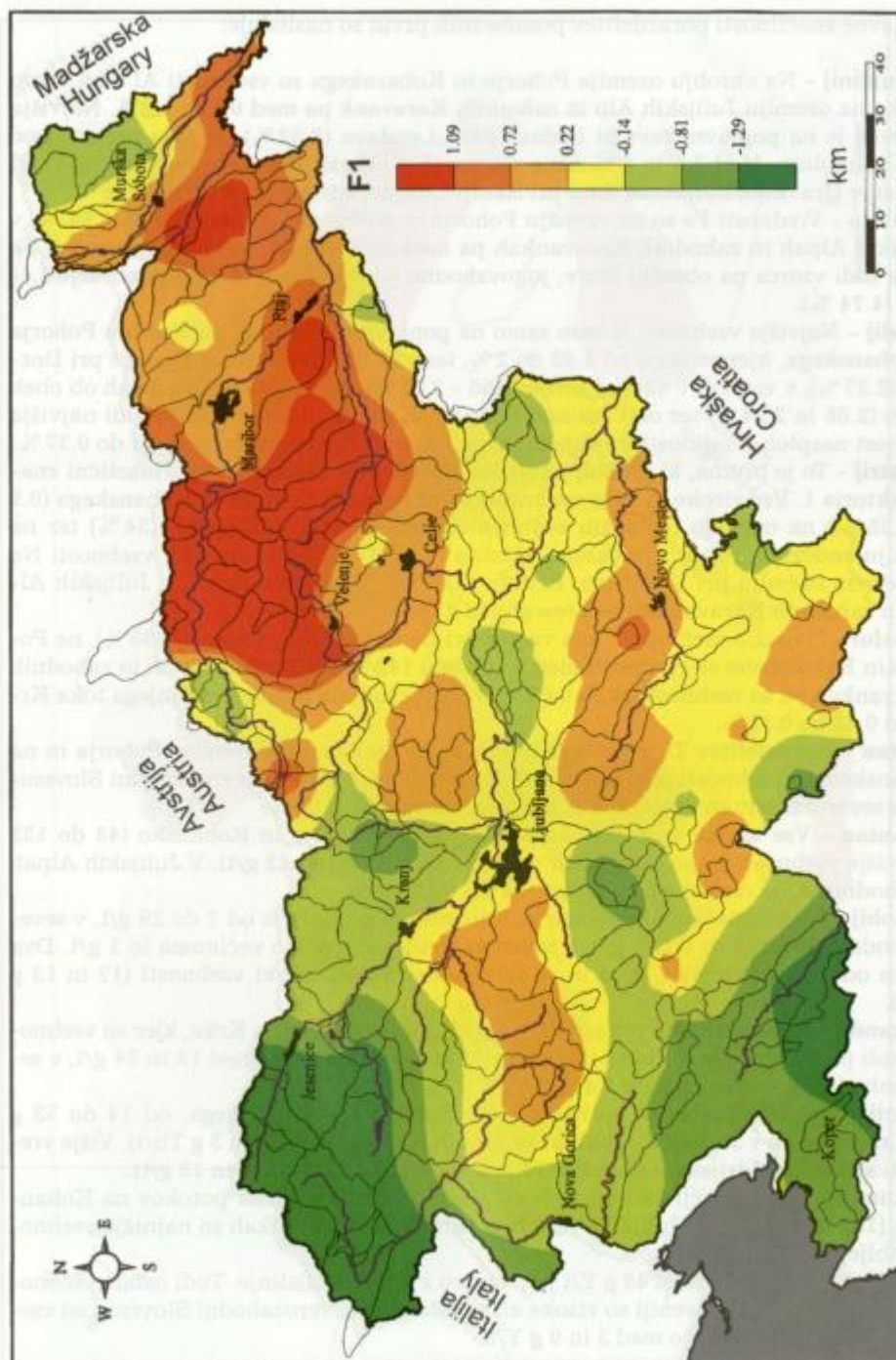
b) Geokemične karte z interpolacijo podatkov smo izdelali z univerzalnim krigiranjem z linearnim variogramom, ki temelji na teoriji regionalizirane spremenljivke (Davis, 1986; Perišić, 1983). Glede na nizko gostoto vzorčenja smo izbrali 50-kilometrsko polje iskanja podatkov (vplivno območje podatkov), 4-kvadratno iskanje s 4 točkami v vsakem kvadratu in izotropen prostor interpolacije. Interpolirane geokemične karte so navidez bolj pregledne in dobro prikazujejo trende porazdelitve prvin.

Porazdelitve prvin v poplavnih sedimentih

Izdelane geokemične karte faktorskih vrednosti in posameznih prvin (sl. 2 do 17) omogočajo opazovanja prostorskih porazdelitev in primerjave z geološko zgradbo, znanimi rudišči in nahajališči mineralnih surovin ter ostalimi značilnostmi nekega ozemlja (relief, raba tal, naseljenost, itd). V nadaljevanju podajamo porazdelitev faktorskih vrednosti in posameznih prvin. Pri opisih smo se omejili predvsem na porazdelitev vzorcev z visokimi vsebnostmi (nad 90. percentilom) in nizkimi vsebnostmi (pod 10. percentilom).

Faktor 1 (La, Sc, Th, Y, Fe, Nb, P, Al, Ti, V, Na, K)

Faktor pojasnjuje 36 % variance in vsebuje največje število prvin (tab. 3), s faktorskimi utežmi od 0.88 do 0.63. Faktor lahko poimenujemo glede na prostorsko porazdelitev faktor preperevanja (sl. 2). Najvišje pozitivne vrednosti so na ozemlju magmatskih in metamorfni kamenin Pohorja in Kobanskega ter molasnem ozemlju obrobja Panonskega bazena severovzhodne Slovenije. Višje faktorske vrednosti so tudi v dolini reke Krke ter v zahodnih Predalpah. Faktor ima najvišje negativne vrednosti v severozahodnem delu Slovenije, na ozemlju mezozojskih apnencev in doloimitov Julijskih Alp, vzhodnih Karavank in Savinjskih Alp ter ozemlju mešanih kamnin jugozahodne Slovenije. Faktor 1 prikazuje naravno porazdelitev prvin.



Sl. 2. Prostorska porazdelitev faktorja 1 (L.a, Sc, Th, Y, Fe, Nb, P, Al, Ti, V, Na, K), interpolirane vrednosti

Fig. 2. Areal distribution of factor 1 scores (L.a, Sc, Th, Y, Fe, Nb, P, Al, Ti, V, Na, K), interpolated values.

Glavne značilnosti porazdelitev posameznih prvin so naslednje:

Aluminij - Na obrobju ozemlja Pohorja in Kobanskega so vsebnosti Al od 6.33 do 8.28 %, na ozemlju Julijskih Alp in zahodnih Karavank pa med 0.1 in 1.2 %. Najvišja vsebnost je na poplavni ravnici Ledave pred Lendavo (8.52 %), ki teče pretežno po ozemlju molase. Med 7.5 in 8 % Al je v vzorcih z obrežij Poljskave neposredno pred izlivom v Dravinjo, Poljanske Sore pri Škofji Loki ter Idrijce pred Idrijo.

Železo - Vrednosti Fe so na vznožju Pohorja in Kobanskega med 4.37 in 6.64 %, v Julijskih Alpah in zahodnih Karavankah pa med 0.12 in 0.77 %. Visoki vsebnosti Fe imata tudi vzorca na obrežju Mure, jugovzhodno od Radencev (4.8 %) in obrežju Ledave (4.74 %).

Kalij - Najvišje vsebnosti K niso samo na poplavnih ravninah na obrobju Pohorja in Kobanskega, kjer znašajo od 1.05 do 2 %, temveč tudi na obrežju Pesnice pri Dornavi (2.27 %), v vzorcih v okolici Litije (1.55 - 2.29 %), na poplavnih ravninah ob obeh Sorah (2.06 in 2.24 %) ter ob Črni nad Črno pri Kamniku (2.47 %), ki je tudi najvišja vsebnost nasploh. Vsebnosti v Julijskih Alpah so najnižje in znašajo od 0.1 do 0.37 %.

Natrij - To je prvina, ki najbolj natančno opredeljuje nekarbonatno/klastični značaj faktorja 1. Vse visoke in višje vsebnosti so na ozemlju Pohorja in Kobanskega (0.9 do 1.55 %), na ozemlju molasnih sedimentov vzhodne Slovenije (do 1.34 %) ter na ozemlju andezitov in tufov v okolici Mozirja (do 1.32 %). Višji sta tudi vsebnosti Na na flišnem ozemlju pri Vremskem Britofu (1.01 in 1.06 %). Vsebnosti v Julijskih Alpah in zahodnih Karavankah ne presegajo 0.23 %.

Fosfor - Najvišjo vsebnost P ima vzorec pri Ledavi pred Lendavo (0.238 %), na Pohorju in Kobanskem so vrednosti med 0.107 in 0.142 %, v Julijskih Alpah in zahodnih Karavankah pa so vsebnosti okoli 0.02 %. Več P je tudi na ozemlju srednjega toka Krke, od 0.07 do 0.15 %.

Titan - Porazdelitev Ti je povsem podobna Fe, in sicer: na ozemlju Pohorja in na Kobanskem so vsebnosti med 0.5 in 0.96 %, le malo nižje so v severovzhodni Sloveniji. Na severozahodu so vsebnosti Ti nizke in znašajo do 0.07 %.

Lantan - Vse visoke vsebnosti La so vezane na Pohorje in Kobansko (43 do 132 g/t), višje vsebnosti pa so značilnost vzhodne Slovenije (do 42 g/t). V Julijskih Alpah in zahodnih Karavankah so vrednosti La do 4 g/t.

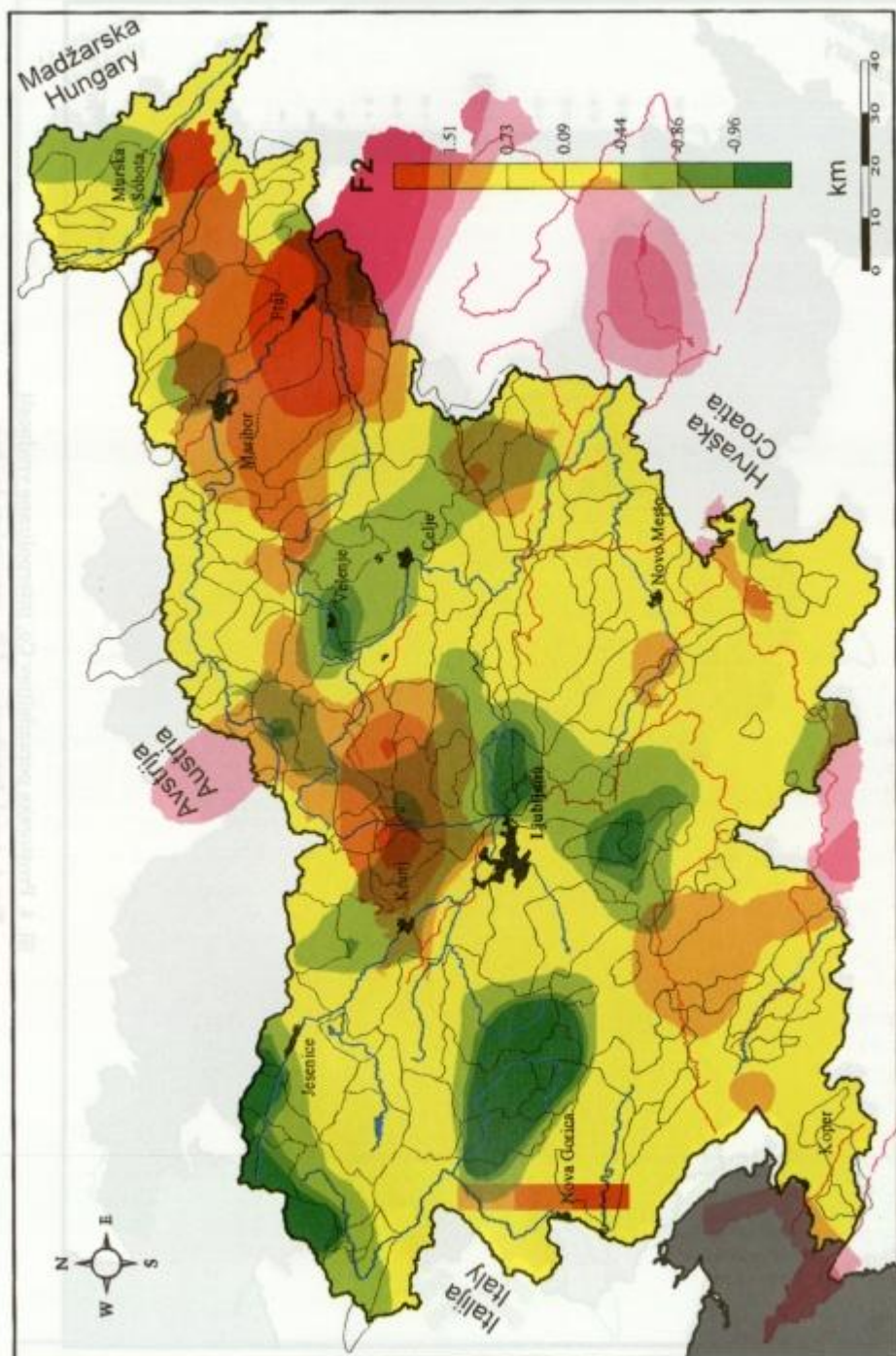
Niobij - Vsebnosti Nb na Pohorju in Kobanskem se gibljejo od 7 do 29 g/t, v severovzhodni Sloveniji so do 11 g/t, v severozahodni pa znašajo večinoma le 1 g/t. Dva vzorca odvzeta pri Idrijci, pred in za Idrijo, imata tudi visoki vsebnosti (12 in 13 g Nb/t).

Skandij - Kaže podobno porazdelitev kot P z izjemo ozemlja Krke, kjer so vsebnosti okoli povprečja. Na Pohorju in Kobanskem so vrednosti Sc med 13 in 24 g/t, v severozahodni Sloveniji pa med 1.4 in 2.8 g/t.

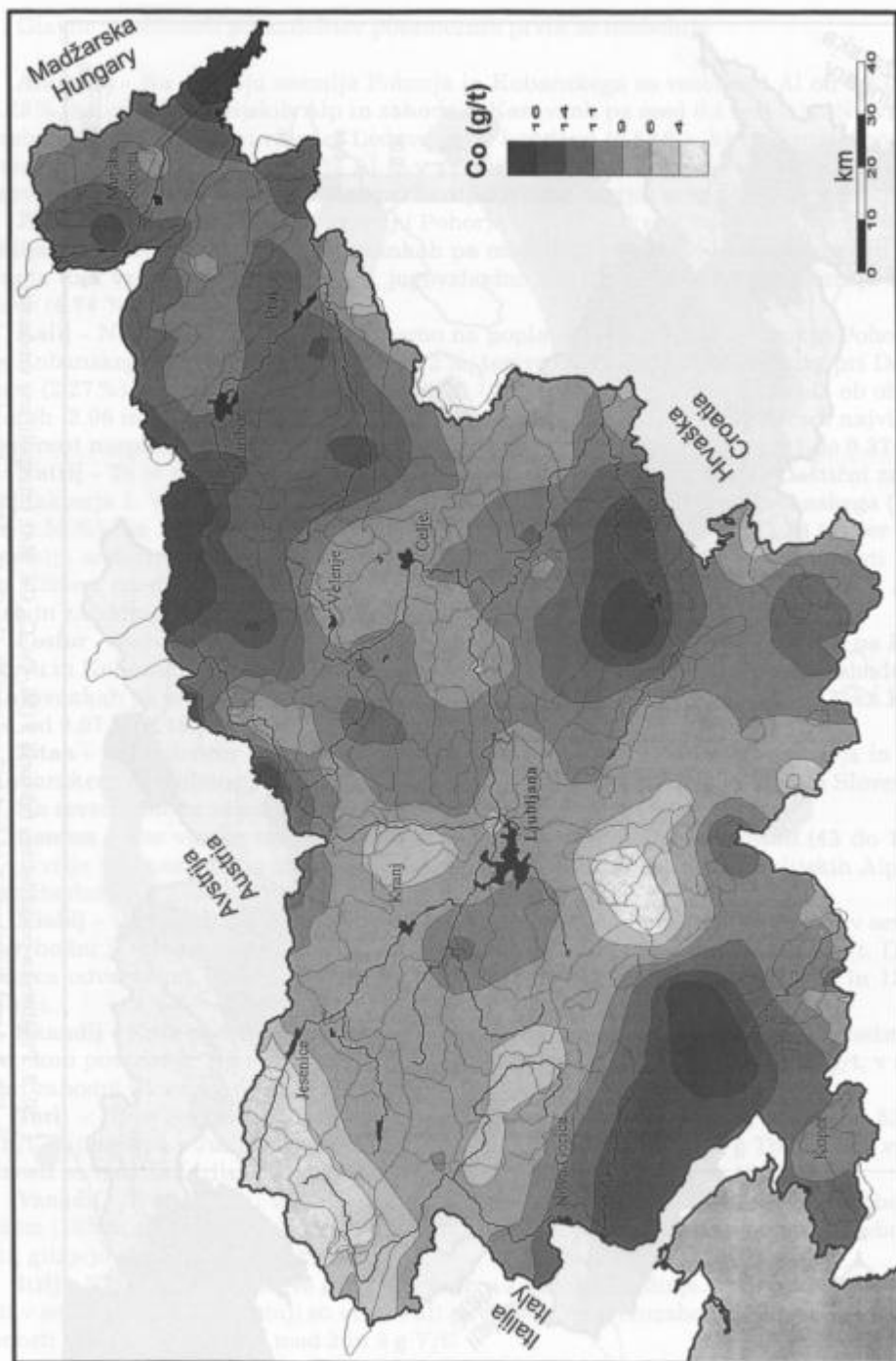
Torij - Najvišje vsebnosti so na ozemlju Pohorja in Kobanskega, od 14 do 53 g Th/t, najnižje pa v Julijskih Alpah in zahodnih Karavankah (1 do 3 g Th/t). Višje vrednosti so tudi na Idrijskem ozemlju (15 in 22 g/t) in ob Sorah (14 in 15 g/t).

Vanadij - Dve najvišji vsebnosti V sta na poplavnih ravninah potokov na Kobanskem (185 in 178 g/t). V Julijskih Alpah in zahodnih Karavankah so najnižje vsebnosti, gibljejo se med 3 in 26 g/t.

Itrij - Največja vsebnost 48 g Y/t je v vzorcu z obrežja Mislinje. Tudi ostale vsebnosti v severovzhodni Sloveniji so visoke ali povišane. V severozahodni Sloveniji so vsebnosti najnižje in znašajo med 3 in 9 g Y/t.

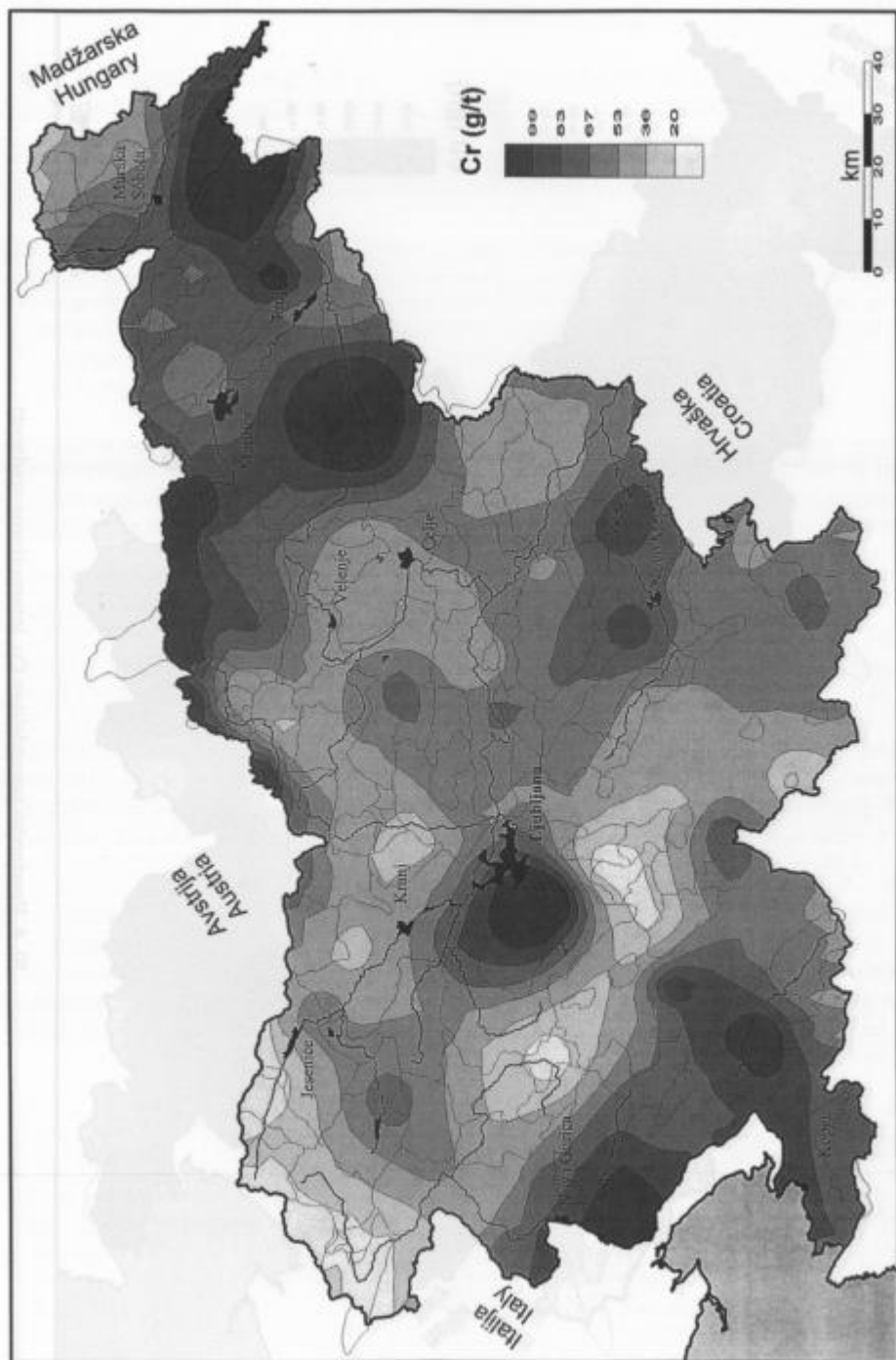


Sl. 3. Prostorska porazdelitev faktorja 2 (Ni, Co, Cr, Cu, Mn), interpolirane vrednosti
 Fig. 3. Areal distribution of factor 2 scores (Ni, Co, Cr, Cu, Mn), interpolated values



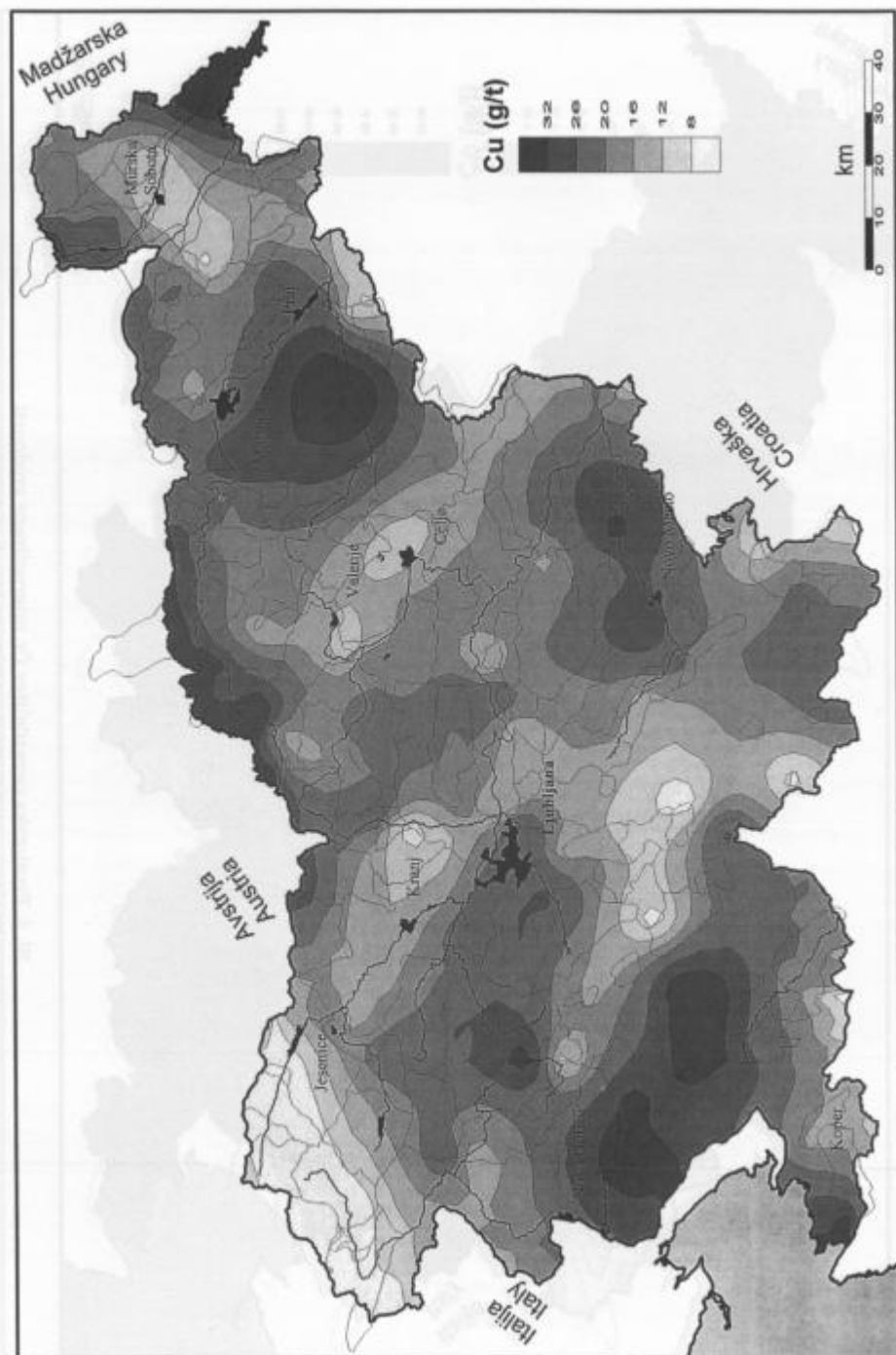
Sl. 4. Prostorska porazdelitev Co, interpolirane vrednosti

Fig. 4. Areal distribution of Co, interpolated values



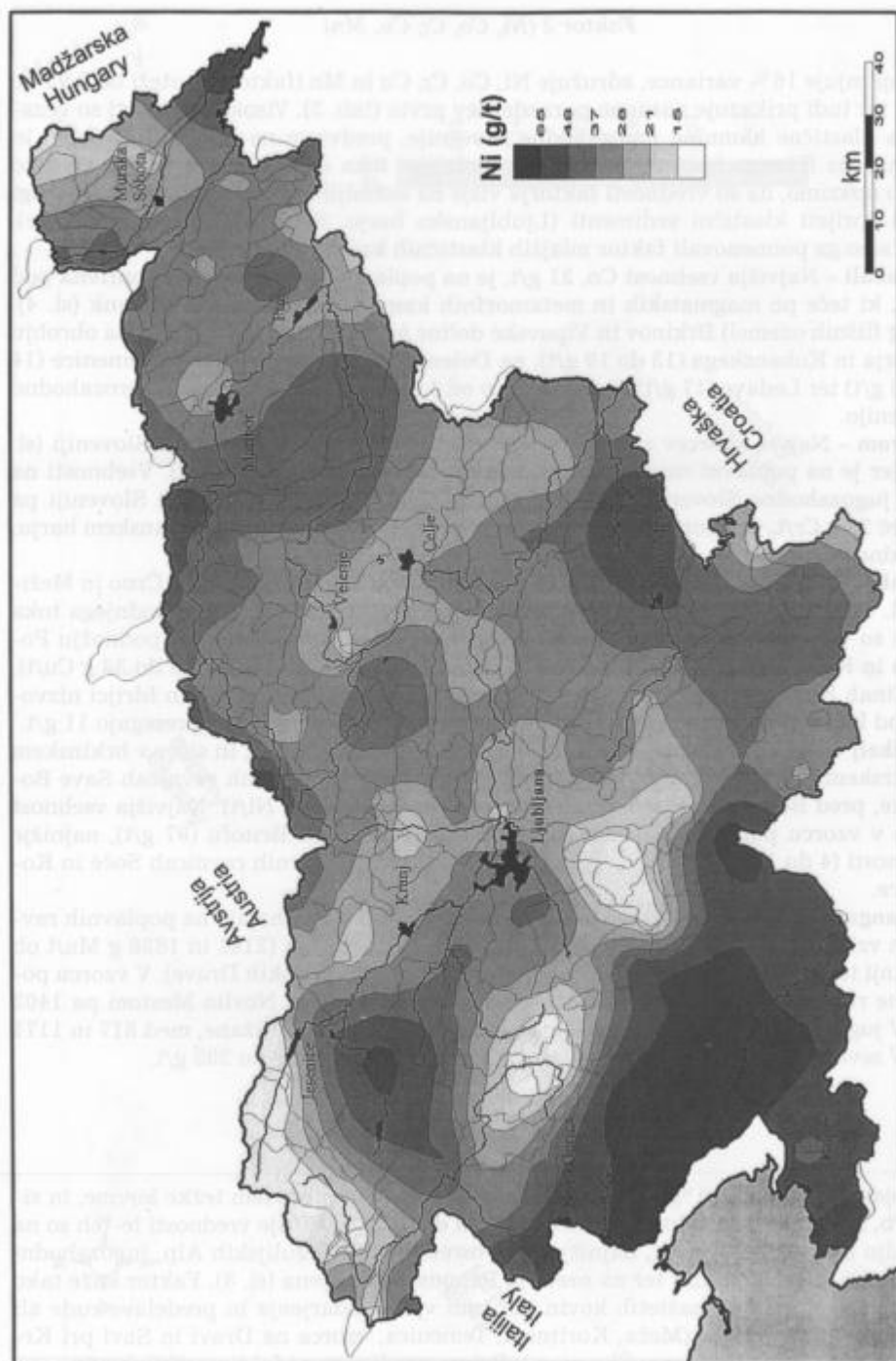
Sl. 5. Prostorska porazdelitev Cr, interpolirane vrednosti

Fig. 5. Areal distribution of Cr, interpolated values



Sl. 6. Prostorska porazdelitev Cu, interpolirane vrednosti

Fig. 6. Areal distribution of Cu, interpolated values



Sl. 7. Prostorska porazdelitev Ni, interpolirane vrednosti
Fig. 7. Areal distribution of Ni, interpolated values

Faktor 2 (Ni, Co, Cr, Cu, Mn)

Pojasnjuje 16 % variance, združuje Ni, Co, Cr, Cu in Mn (faktorske uteži od 0.93 do 0.66) ter tudi prikazuje naravno porazdelitev prvin (tab. 3). Visoke vrednosti so vezane na klastične kamnine jugozahodne Slovenije, predvsem na ozemlja istrskega in brkinskega flišnega bazena ter ozemlje srednjega toka reke Krke (sl. 3). Na splošno lahko opazimo, da so vrednosti faktorja višje na ozemljih, kjer izdanjajo fliš in drugi slabo sprijeti klastični sedimenti (Ljubljansko barje, Slovenske gorice, Pomurje). Zato smo ga poimenovali faktor mlajših klastičnih kamnin.

Kobalt - Najvišja vsebnost Co, 21 g/t, je na poplavni ravnici potoka Koprivna pod Peco, ki teče po magmatskih in metamorfnih kamninah vzhodnih Karavank (sl. 4). Poleg flišnih ozemelj Brkinov in Vipavske doline so visoke vsebnosti Co še na obrobju Pohorja in Kobanskega (13 do 19 g/t), na Dolenjskem v dolinah Krke in Temenice (14 do 20 g/t) ter Ledave (17 g/t). Vsebnosti Co od 1 do 5 g/t so značilne za severozahodno Slovenijo.

Krom - Največ vzorcev z visokimi vsebnostmi Cr je v severovzhodni Sloveniji (sl. 5), kjer je na poplavni ravnici Ščavnice najvišja vsebnost (176 g Cr/t). Vsebnosti na flišu jugozahodne Slovenije so med 99 in 148 g Cr/t, v severozahodni Sloveniji pa največ 22 g Cr/t. Opozorili bi še na visoko vsebnost 156 g Cr/t na Ljubljanskem barju, vzhodno od Notranjih gor.

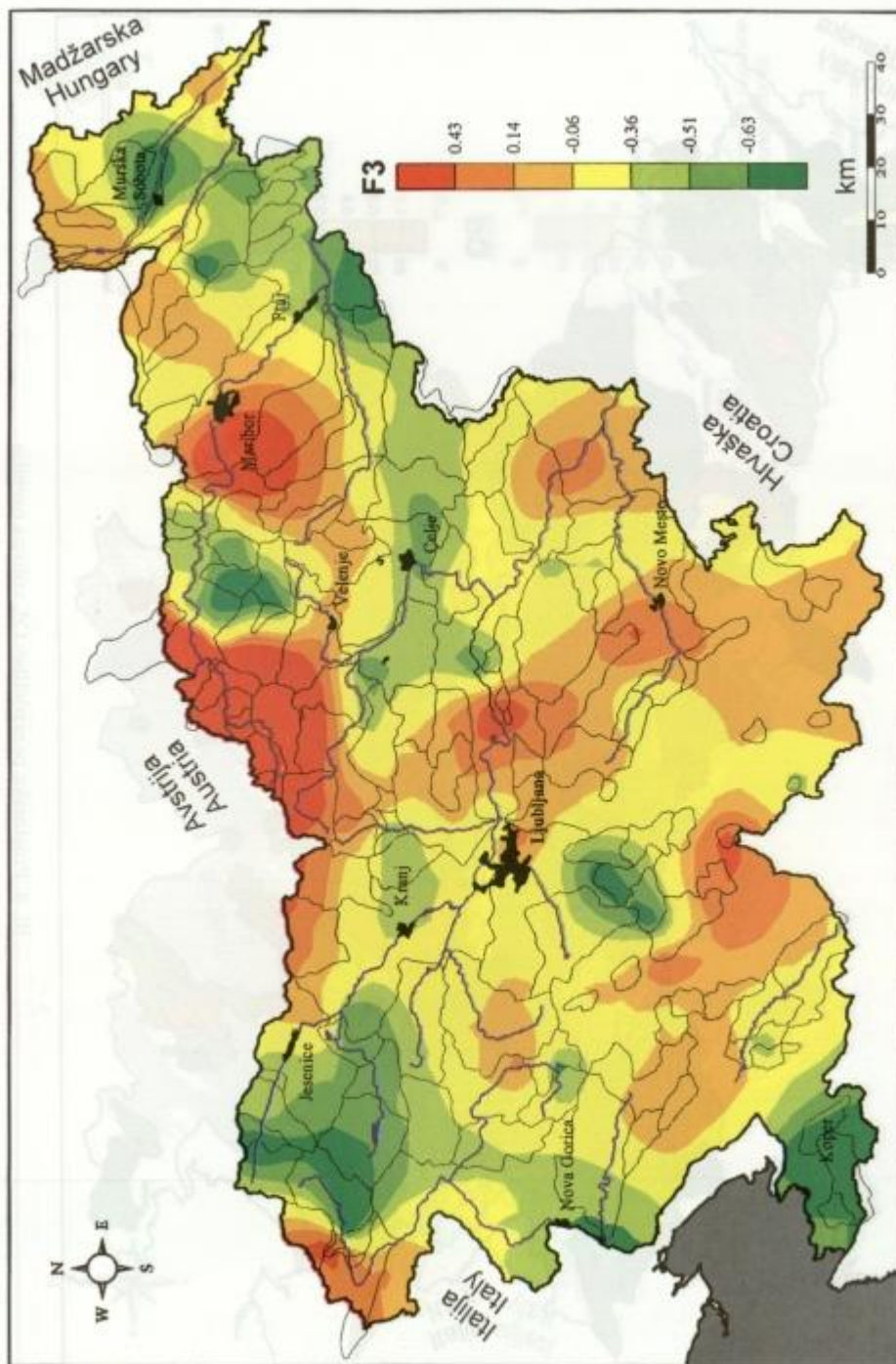
Baker - Najvišja vsebnost Cu 50 g/t je na poplavni ravnici Meže med Črno in Mezi-co (sl. 6). Tudi ostale vsebnosti v poplavnih sedimentih srednjega in spodnjega toka Meže so v najvišjem razredu (nad 32 g Cu/t). Visoke vsebnosti so še v podnožju Pohorja in Kobanskega (13 do 42 g Cu/t), flišu jugozahodne Slovenije (15 do 38 g Cu/t), v dolinah Krke in Temenice (23 do 42 g Cu/t) ter Ledave (42 g Cu/t) in Idrijci nizvodno od Idrije (37 g Cu/t). V severozahodni Sloveniji vsebnosti Cu ne presegajo 11 g/t.

Nikelj - Vse visoke vsebnosti Ni so v zahodni Sloveniji (sl. 7), in sicer v brkinskem in istrskem flišnem bazenu (od 43 do 97 g Ni/t) ter na poplavnih ravninah Save Bohinjke, pred Bohinjsko Bistrico in za Nomenjem (65 in 73 g Ni/t). Najvišja vsebnost Ni je v vzorcu poplavnega sedimenta Reke pri Vremskem Britofu (97 g/t), najnižje vrednosti (4 do 16 g Ni/t) pa so v Julijskih Alpah, na poplavnih ravninah Soče in Koritnice.

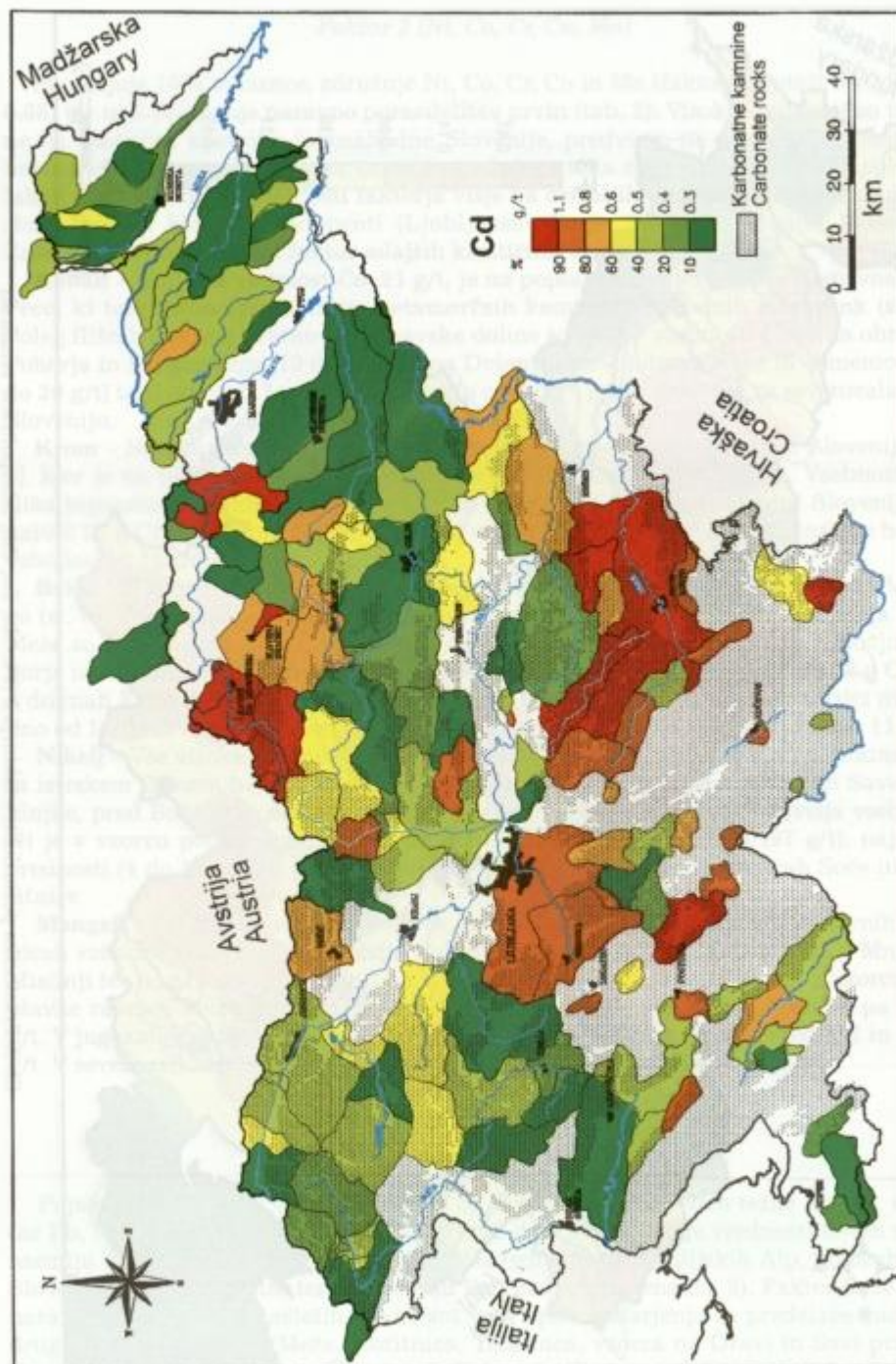
Mangan - Vse visoke vsebnosti Mn se, za razliko od Ni, nahajajo na poplavnih ravninah vzhodne Slovenije v podnožju Pohorja in Kobanskega (2141 in 1656 g Mn/t ob Mislinji ter od 811 do 1042 g Mn/t ob severnih in južnih pritokih Drave). V vzorcu poplavne ravnice Mure je vsebnost Mn 1405 g/t, pri Krki pod Novim Mestom pa 1402 g/t. V jugozahodni Sloveniji so vsebnosti Mn, razen v vzorcu Rižane, med 817 in 1171 g/t. V severozahodni Sloveniji so vsebnosti Mn najnižje, od 69 do 203 g/t.

Faktor 3 (Pb, Mo, Zn, Cd)

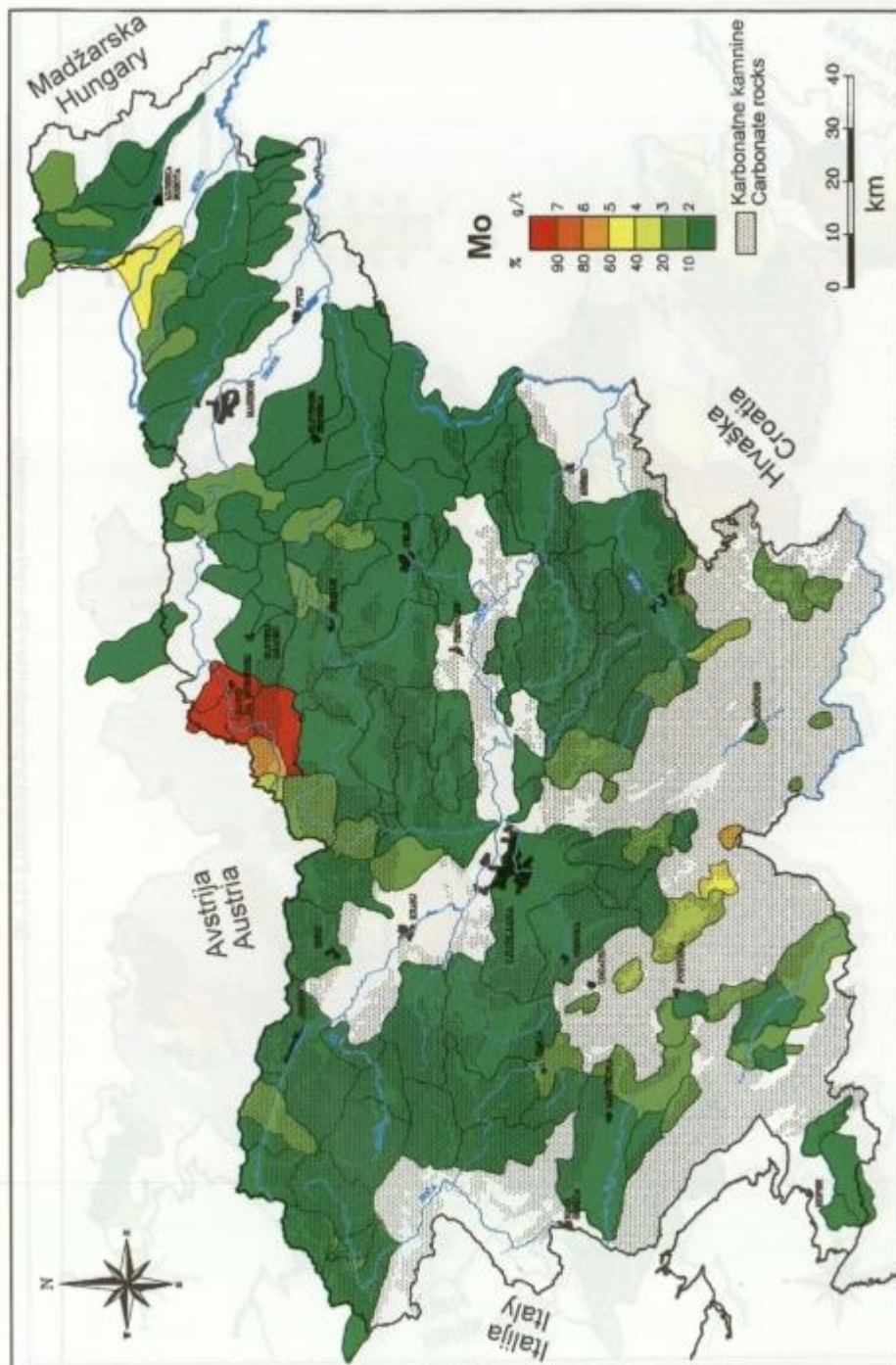
Pojasnjuje skoraj 15 % variance (tab. 3). Predstavlja predvsem težke kovine, in sicer Pb, Mo, Zn in Cd (faktorske uteži od 0.93 do 0.86). Najvišje vrednosti le-teh so na ozemlju mežiškega rudišča, najnižje pa v osrednjem delu Julijskih Alp, jugozahodni Sloveniji, Vipavski dolini ter na ozemlju Panonskega bazena (sl. 8). Faktor kaže tako naravno porazdelitev naštetih kovin kot tudi vpliv rudarjenja in predelave rude ali drugih onesnaževalcev (Meža, Koritnica, Temenica, vzorca na Dravi in Savi pri Krškem, potok Rak v Rakovem Škocjanu). Poimenovali smo ga faktor težkih kovin.



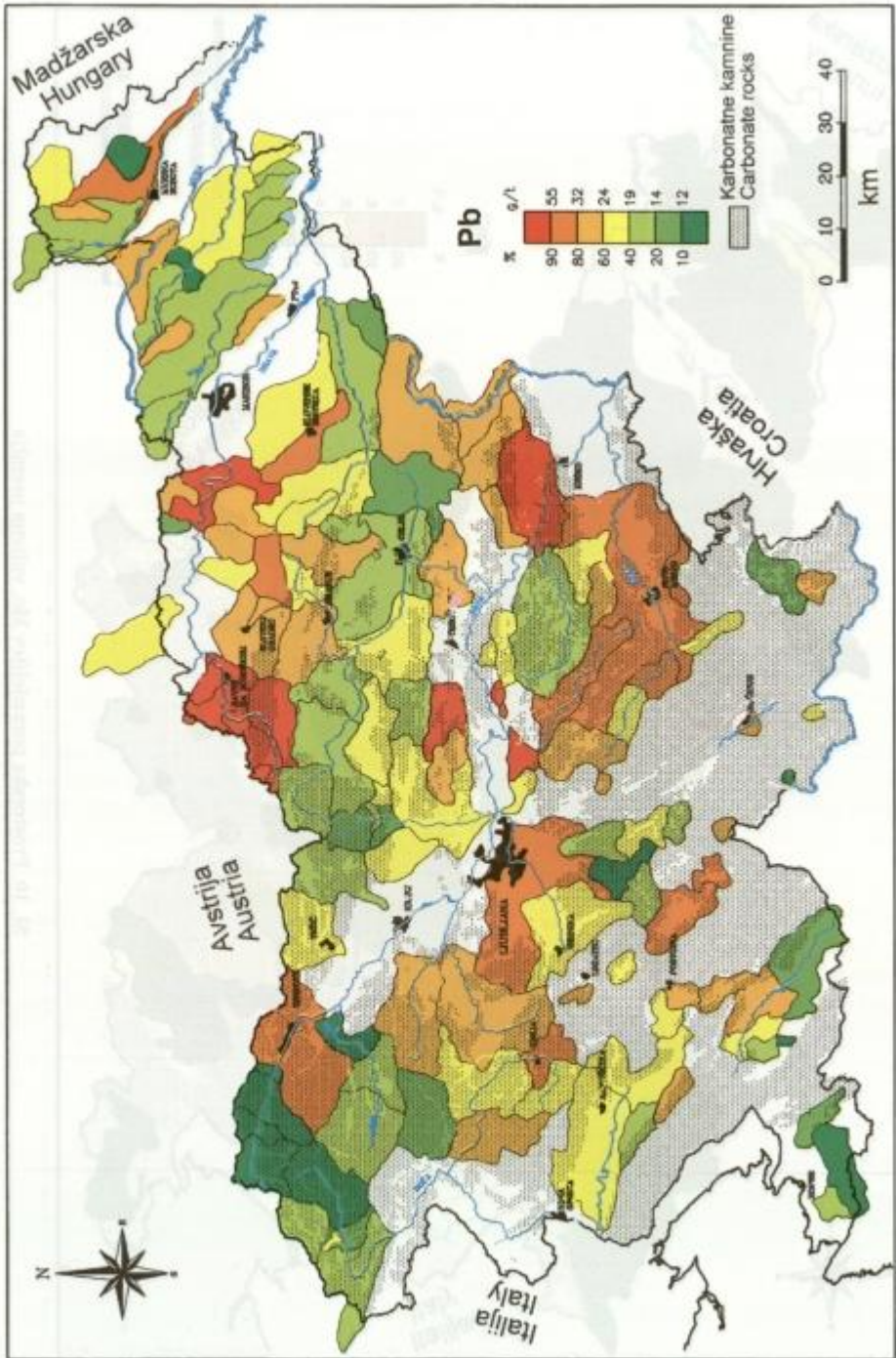
Sl. 8. Prostorska porazdelitev faktorja 3 (Pb, Mo, Zn, Cd), interpolirane vrednosti
 Fig. 8. Areal distribution of factor 3 scores (Pb, Mo, Zn, Cd), interpolated values



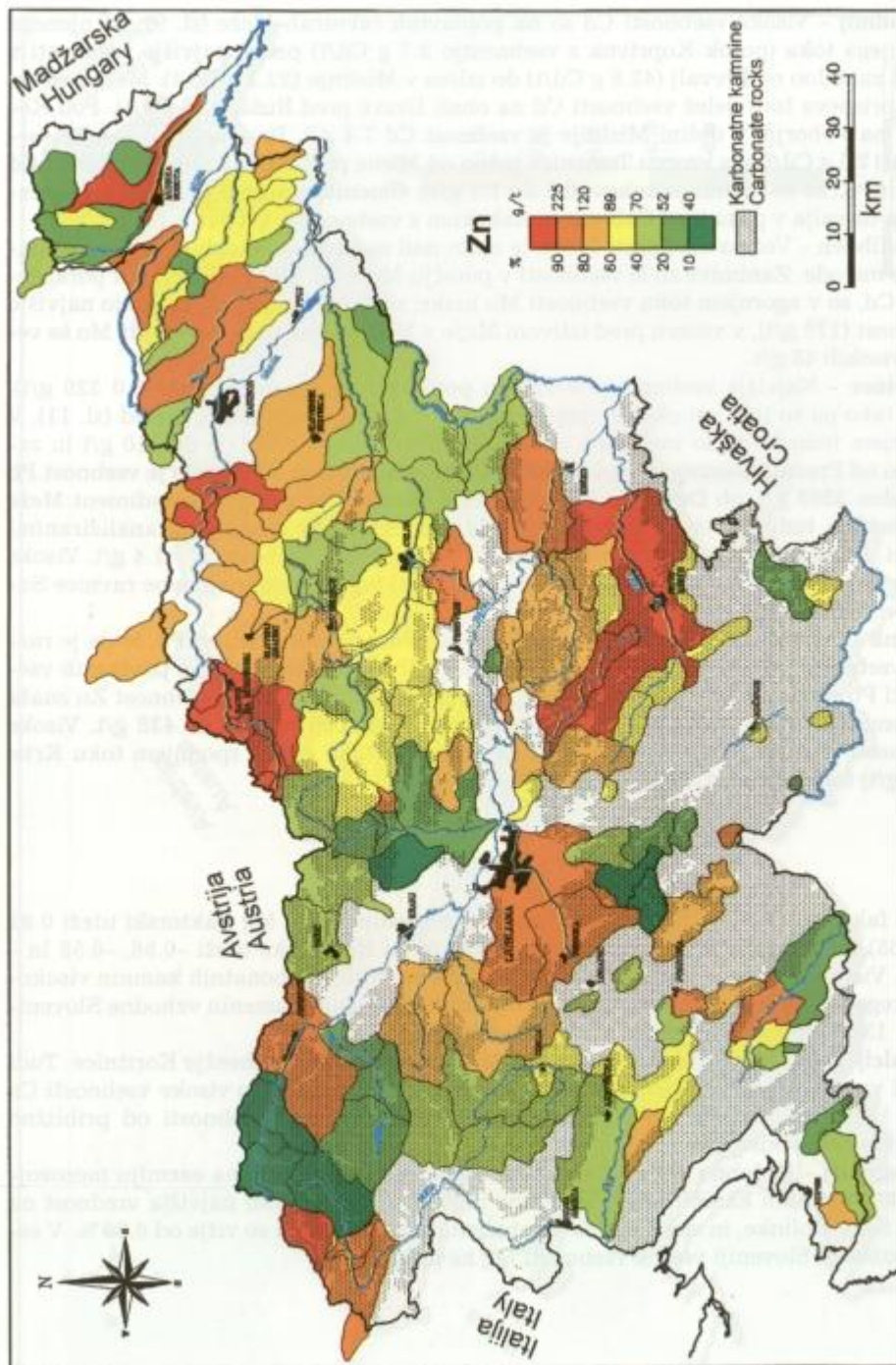
Sl. 9. Prostorska porazdelitev Cd, vplivna ozemlja
 Fig. 9. Areal distribution of Cd, areas of influence



Sl. 10. Prostorska porazdelitev Mo, vplivna ozemlja
 Fig. 10. Areal distribution of Mo, areas of influence



Sl. 11. Prostorska porazdelitev Pb, vplivna ozemlja
Fig. 11. Areal distribution of Pb, areas of influence



Sl. 12. Prostorska porazdelitev Zn, vplivna ozemlja
Fig. 12. Areal distribution of Zn, areas of influence

Kadmij - Visoke vsebnosti Cd so na poplavnih ravninah Meže (sl. 9): od njenega zgornjega toka (potok Koprivna z vsebnostjo 2.7 g Cd/t) preko najvišje vsebnosti v celoti zahodno od Prevalj (42.8 g Cd/t) do izliva v Mislinjo (22.2 g Cd/t). Meža nedvomno prispeva tudi delež vsebnosti Cd na obali Drave pred Rušami (3.0 g/t). Pod Koprjami na Pohorju, v dolini Mislinje je vsebnost Cd 7.4 g/t. Presenetljivo visoka vsebnost 17.5 g Cd/t je v vzorcu Temenice južno od Mirne peči. Višje so tudi vrednosti Cd v dolini Krke in njenih pritokov (0.7 do 1.1 g/t). Omeniti moramo tudi vzorce zakra-selega ozemlja v pasu med Čabrom in Rakekom z vsebnostmi Cd okoli 1 g/t.

Molibden - Večina vrednosti Mo je le malo nad mejo zaznavnosti (1 ali 2 g/t) analitske metode. Zanimive so le vsebnosti v porečju Meže (sl. 10). Podobno kot porazdelitev Cd, so v zgornjem toku vsebnosti Mo nizke, nato pri Prevaljah dosežejo najvišjo vrednost (179 g/t), v vzorcu pred izlivom Meže v Mislinjo pa znaša vsebnost Mo še vedno visokih 43 g/t.

Svinec - Najvišja vsebnost je v vzorcu poplavnih sedimentov Meže (10 320 g/t), prav tako pa so tudi vsi okolni vzorci uvrščeni v najvišji vsebnostni razred (sl. 11). V zgornjem toku Meže so vsebnosti okoli 150 g Pb/t, nato naraščajo do 910 g/t in zahodno od Prevalj dosežejo preko 10 000 g Pb/t. Pred izlivom v Mislinjo je vsebnost Pb še vedno 3563 g/t, ob Dravi pri Rušah pa celo visokih 252 g Pb/t. Za sediment Meže so značilne tudi najvišje vrednosti Mo, Cd, Zn, Sb in As med vsemi analiziranimi vzorci. Poleg tega je na omenjenem ozemlju tudi najvišja vsebina Ag - 1.4 g/t. Visoke vrednosti Pb so tudi v okolici Litije (87 do 384 g/t) ter v vzorcu poplavne ravnice Save pred Krškimi (56 g/t).

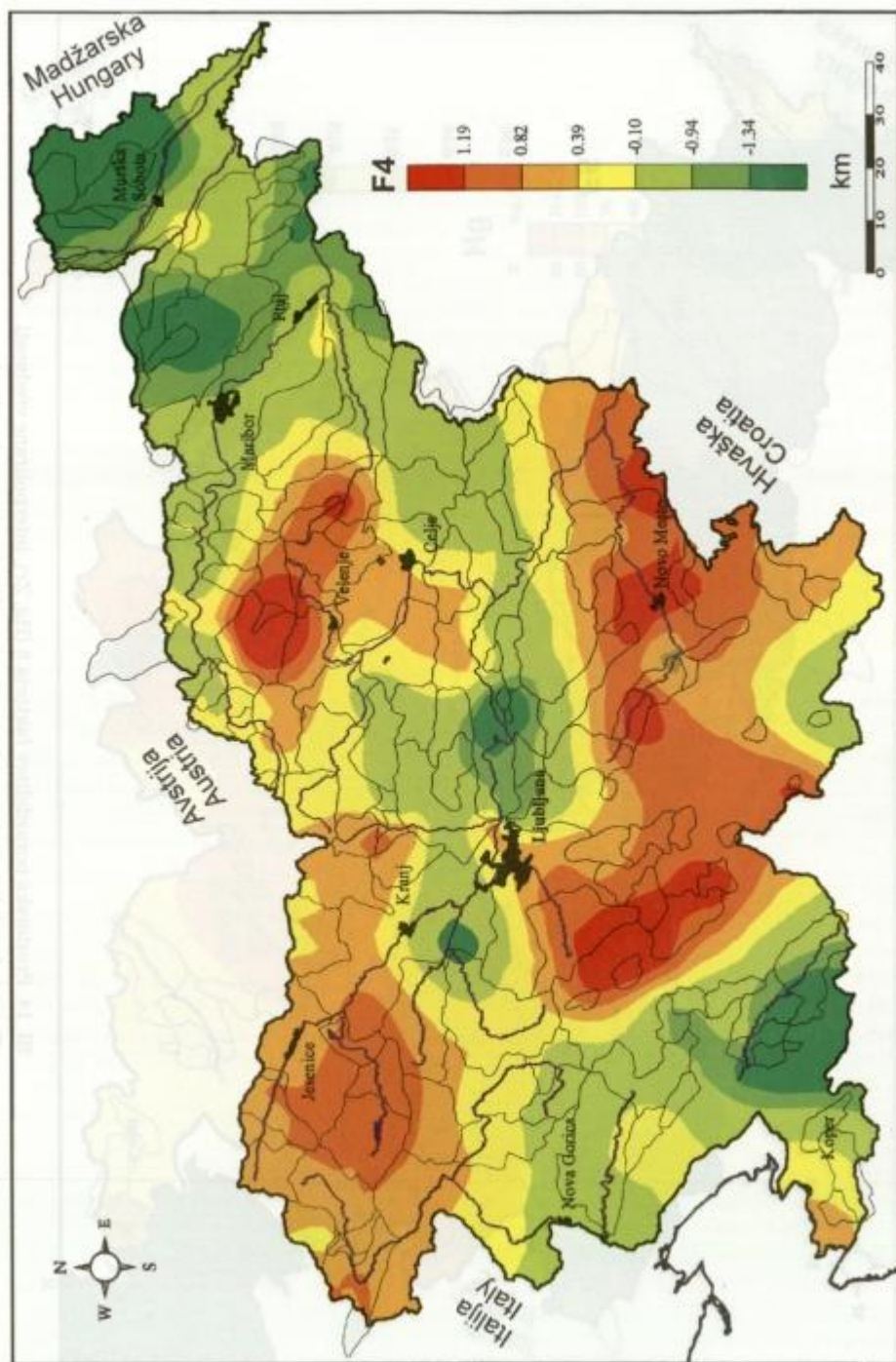
Cink - Porazdelitev Zn vzdolž toka Meže je podobna porazdelitvi Pb, le da je razpon vsebnosti od 591 do 7565 g Zn/t (sl.12). Tudi na ostalih ozemljih povišanih vsebnosti Pb so visoke vsebnosti Zn, razen v severozahodni Sloveniji. Vsebnost Zn znaša v vzorcu Koritnice 396 g/t, v dolini Soče pa so vsebnosti od 154 do 438 g/t. Visoke vrednosti ima Zn še na poplavni ravnici Temenice (250 g/t), v spodnjem toku Krke (236 g/t) ter ob Ledavi (225 g Zn/t).

Faktor 4 (Ca, Mg, -Na, -K, -La)

Ta faktor pojasni 10 % variance (tab.3) in združuje Ca in Mg (faktorski uteži 0.81 in 0.65) ter z negativnim predznakom Na, K in Al (faktorske uteži -0.56, -0.58 in -0.43). Visoke pozitivne vrednosti faktorja so na ozemljih karbonatnih kamnin visokogorskega reliefa, nizke vrednosti pa na ozemljih klastičnih kamenin vzhodne Slovenije (sl. 13). Poimenovali smo ga karbonatni faktor.

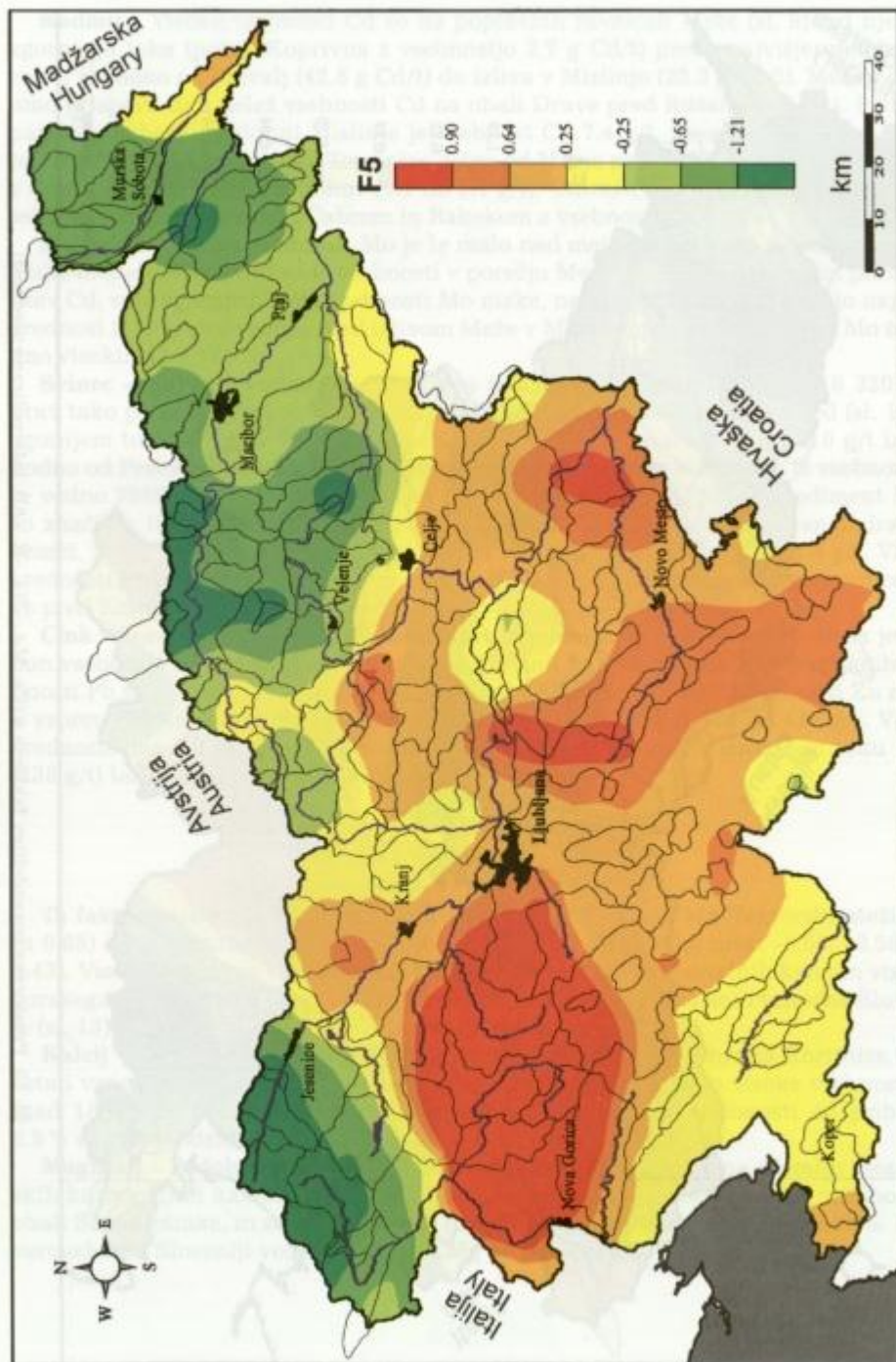
Kalcij - Najvišja vsebnost, in sicer 21.09 % Ca je v vzorcu z obrežja Koritnice. Tudi ostali vzorci ozemlja Julijskih Alp in zahodnih Karavank imajo visoke vsebnosti Ca (nad 18 %), za razliko od vzhodne Slovenije, kjer znašajo vsebnosti od približno 0.5 % do nekaj odstotkov.

Magnezij - Podobno kot za Ca so tudi vsebnosti Mg najvišje na ozemlju mezozojskih karbonatnih kamnin severozahodne Slovenije, kjer je tudi najvišja vrednost na obali Save Dolinke, in sicer 14.8 % Mg, preostale vrednosti pa so višje od 6.39 %. V severovzhodni Sloveniji večina vsebnosti Mg ne presega 1 %.



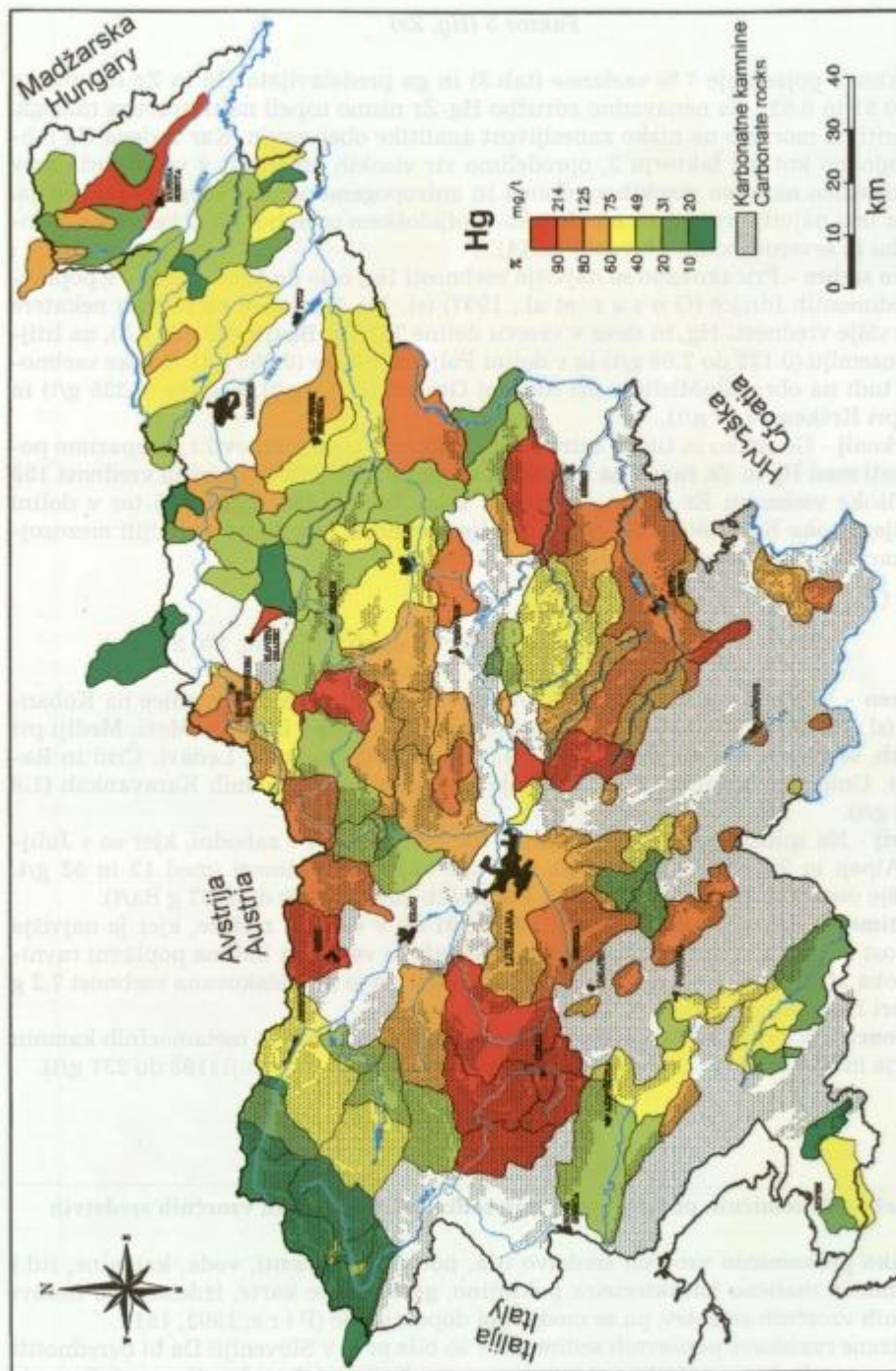
Sl. 13. Prostorska porazdelitev faktorja 4 (Ca, Mg, -Na, -K, -Al), interpolirane vrednosti

Fig. 13. Areal distribution of factor 4 scores (Ca, Mg, -Na, -K, -Al), interpolated values



Sl. 14. Prostorska porazdelitev faktorja 5 (Hg, Zr), interpolirane vrednosti

Fig. 14. Areal distribution of factor 5 scores (Hg, Zr), interpolated values



Sl. 15. Prostorska porazdelitev Hg, vplivna ozemlja

Fig. 15. Areal distribution of Hg, areas of influence

Faktor 5 (Hg, Zr)

Faktor 5 pojasnjuje 7 % variance (tab.3) in ga predstavljata Hg in Zr (faktorske uteži 0.81 in 0.82). Za nenavadno združbo Hg-Zr nismo uspeli najti pravega razloga, opozoriti pa moramo na nizko zanesljivost analitike obeh prvin. Kar zadeva Hg lahko, podobno kot pri faktorju 3, opredelimo vir visokih vrednosti v večini primerov kot posledico naravno visokih vrednosti in antropogeno povzročenega onesnaženja. Faktor ima najvišje vrednosti na idrijsko-škofjeloškem ozemlju, najnižje pa v severozahodni in severovzhodni Sloveniji (sl.14).

Živo srebro - Pričakovano so najvišje vsebnosti Hg, celo do 1264 g Hg/t, v poplavnih sedimentih Idrije (G o s a r et al., 1997) (sl. 15). Zanimive pa so tudi nekatere druge višje vrednosti Hg, in sicer v vzorcu doline Tržiške Bistrice (0.635 g/t), na litij-skem ozemlju (0.125 do 2.08 g/t) in v dolini Poljanske Sore (0.455 g/t). Visoke vsebnosti so tudi na obrežjih Mislinje pri Slovenj Gradcu (0.810 g/t), Ledave (0.235 g/t) in Save pri Krškem (0.81 g/t).

Cirkonij - Genetsko in tudi z ozirom na prostorsko porazdelitev Zr ne opazimo podobnosti med Hg in Zr, razen na idrijskem ozemlju, kjer je tudi najvišja vrednost 158 g/t. Visoke vsebnosti Zr so še v srednjem toku Savinje (68 do 81 g/t) ter v dolini spodnjega toka Krke (60 in 65 g/t). Najnižje vsebnosti ima Zr na ozemljih mezozojskih karbonatnih kamnin severozahodne Slovenije (1 do 12 g/t).

Prvine, ki niso bile zajete v faktorski analizi (As, Ba, Sb, Sr)

Arzen - Najvišja vsebnost As 39.7 g/t je na poplavni ravnici Črmenice na Kobanskem (sl. 16). Približno polovico manjše vsebnosti As so na Dravi in Meži, Mediji pri Izlakah, še nekoliko nižje (med 12 in 14.5 g/t) pa pri Ščavnici, Ledavi, Črni in Radomlji, Unici ter Poljanski Sori. Najnižje vsebnosti so v zahodnih Karavankah (1.8 do 2.3 g/t).

Barij - Na splošno je več Ba v vzhodni Sloveniji kot pa v zahodni, kjer so v Julijskih Alpah in Zahodnih Karavanah tudi vse najnižje vrednosti (med 12 in 52 g/t). Najvišje vsebnosti imajo trije vzorci v Posavskih gubah (1180 do 1437 g Ba/t).

Antimon - Omenili smo že visoke vsebnosti Sb v vzorcih z Meže, kjer je najvišja vsebnost 67 g/t (sl. 17). Po pričakovanju je povišana vsebnost tudi na poplavni ravnici potoka Medija pri Trojanah (19.3 g/t), vsekakor pa je nepričakovana vsebnost 7.2 g Sb/t pri Dragonji.

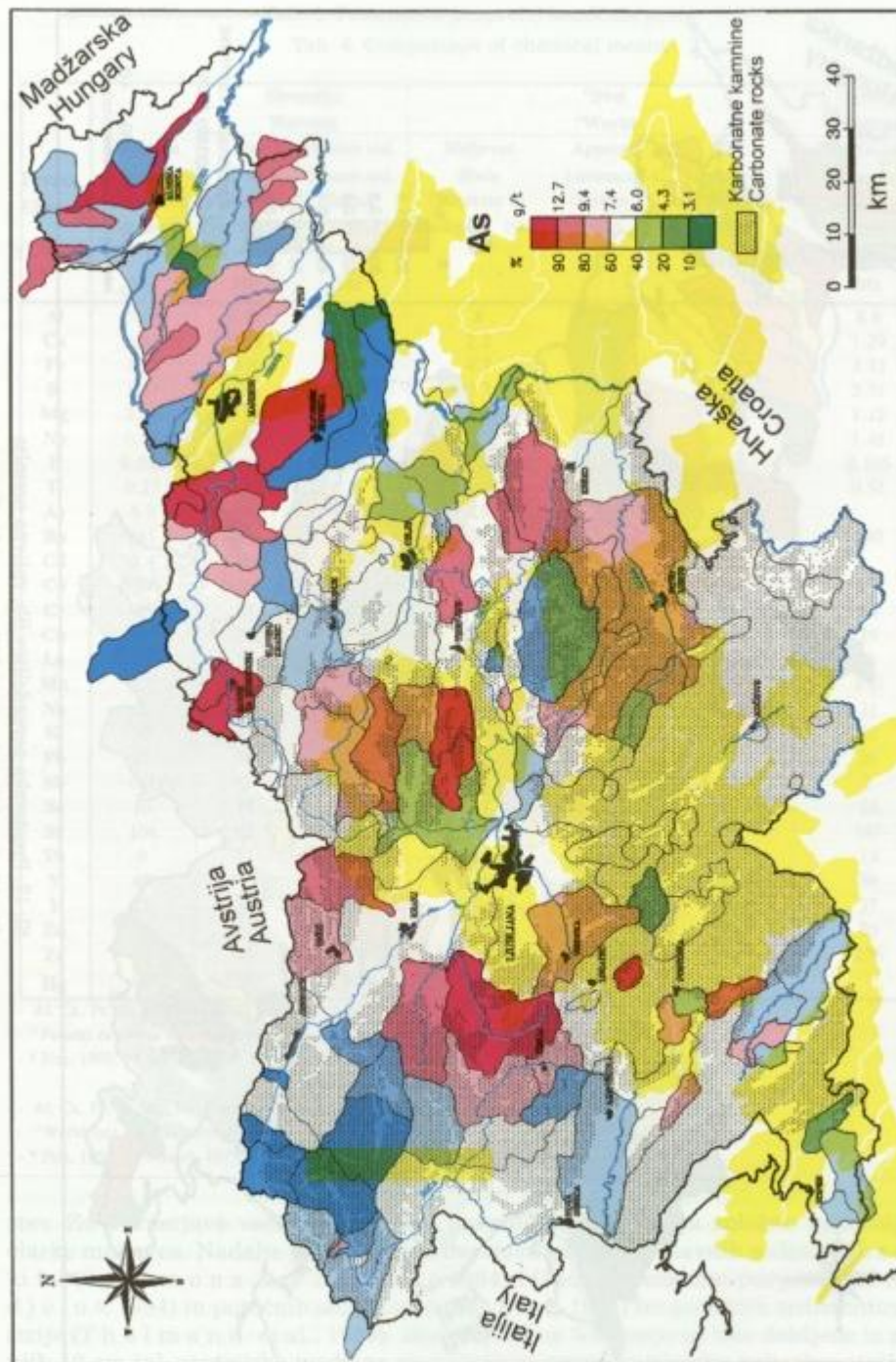
Stroncij - Najvišje vsebnosti Sr so na ozemlju magmatskih in metamorfnih kamnin Pohorja in Kobanskega (169 do 346 g/t) in v jugozahodni Sloveniji (198 do 231 g/t).

Razprava

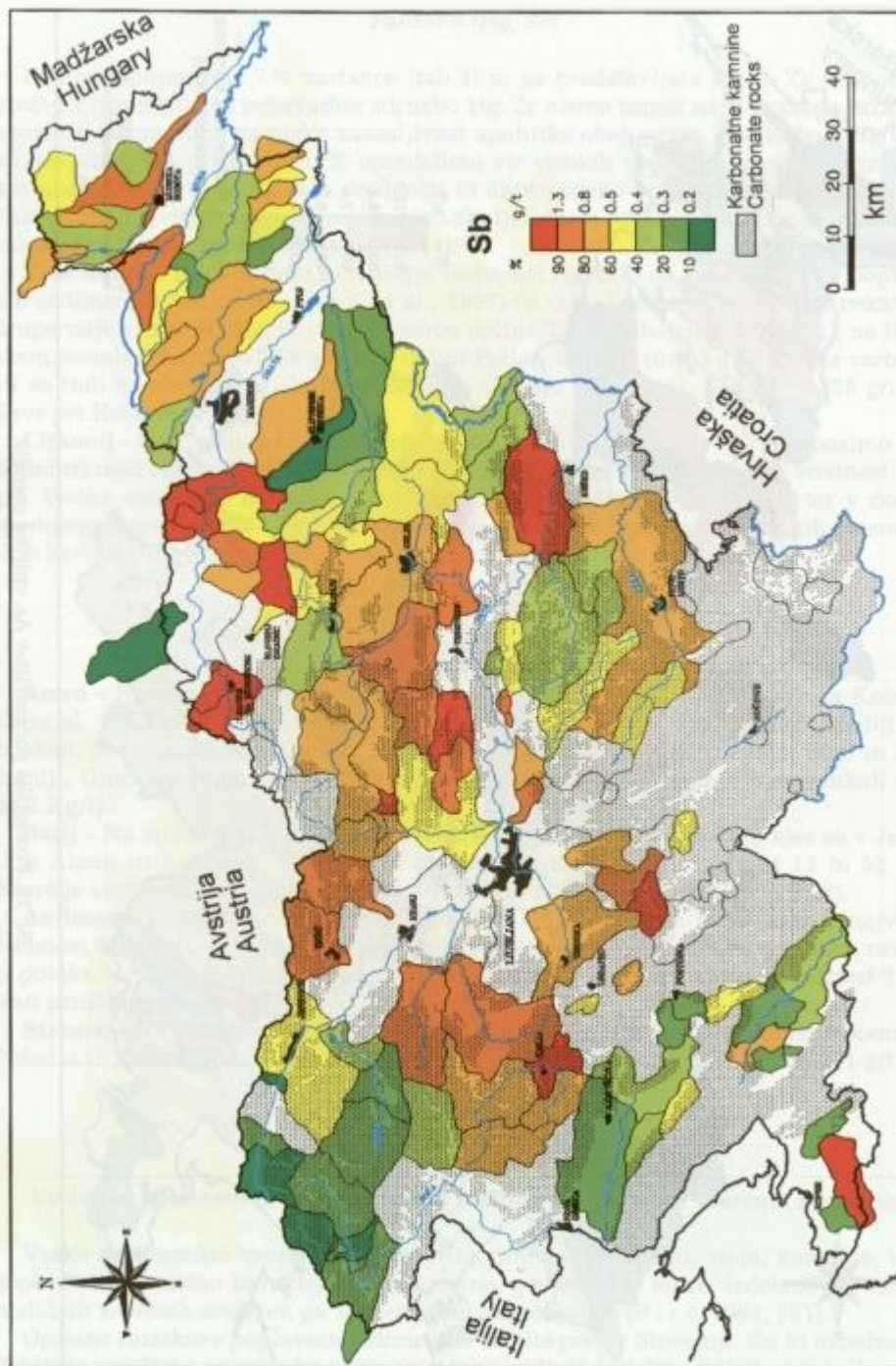
Vsebnosti kemičnih prvin v poplavnih sedimentih in drugih vzorčnih sredstvih

Vsako geokemično vzorčno sredstvo (tla, potočni sedimenti, voda, kamnine, itd.) geokemično različno karakterizira pokrajino, geokemične karte, izdelane na osnovi različnih vzorčnih sredstev, pa se med seboj dopolnjujejo (P i r c, 1992, 151).

Opisane raziskave poplavnih sedimentov so bile prve v Sloveniji. Da bi ovrednotili dobljene rezultate, so potrebne primerjave z rezultati raziskav drugih vzorčnih sred-



Sl. 16. Prostorska porazdelitev As, vplivna ozemlja
 Fig. 16. Areal distribution of As, areas of influence



Sl. 17. Prostorska porazdelitev Sb, vplivna ozemlja

Fig.17. Areal distribution of Sb, areas of influence

Tab. 4. Primerjava povprečij kemičnih prvin

Tab. 4. Comparison of chemical means

Prvina Element	Poplavni sedimenti Overbank sediments N=142 Me	Slovenija Slovenia		Svet World			Avstrija Austria
		Tla Soil (Andjelov, 1994) N=819 Me	Potočni sed. Stream sed. (Sotlar, 1995) N=129 Me	Muljevec Shale (Turekian & Wedepohl, 1961)	Apnenec Limestone (Bowen, 1982)	Tla Soil (Ure & Berow, 1982)	Potočni sed. Stream sed. (Thalmann et al., 1989) N=29 700 Me
		Al	5.18	6.92	6.62	8	0.7
Ca	5.82	0.78	1.98	2.2	34	2	1.29
Fe	2.77	3.8	3.04	4.7	1.7	3.2	3.72
K	1.17	1.4	1.48	2.7	0.3	1.8	2.31
Mg	2.31	0.83	0.83	1.5	0.6	0.8	1.12
Na	0.72	0.47	0.72	1	0.1	1.1	1.48
P	0.053	0.06	0.04	0.07	0.07	0.08	0.105
Ti	0.27	0.36	0.29	0.5	0.03	0.5	0.51
As	6.8	*4	7	13	1	11.3	
Ba	281	360	271	580	90	568	490
Cd	0.4	0.5	0.4	0.22	0.03	0.6	
Co	10	26	12	19	0.1	12	15
Cr	60	88	66	90	11	84	64
Cu	19	23	23	45	5.1	26	19
La	24	30	28	**40	**4.1	**30	51
Mn	606	904	695	850	620	760	850
Nb	5	6	7	**18	**0.3	**15	21
Ni	32	47	37	68	7	34	30
Pb	21	34	22	20	5.7	29	26
Sb	0.4	*2	0.4	1.5	0.3	1.7	2
Sc	10	13	13	13	1	10	14
Sr	104	82	98	140	610	278	187
Th	9	11	9	***12	***1.7	***13	13
V	69	113	72	130	45	108	98
Y	12	15	12	**41	***3.8	**50	37
Zn	78	103	81	95	20	60	80
Zr	28	45	42	160	20	345	256
Hg	60	*160	90	180	160	100	

- Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P in Ti v %, Hg v mg/t, ostale prvine v g/t

- ¹¹ Podatki za svet iz Salmons & Förstner, 1984

- * Pirc, 1993; ** Schroll, 1975; *** Rose et al., 1979

- Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P and Ti in %, Hg in mg/t, other elements in v g/t

- ¹¹ World data from Salmons & Förstner, 1984

- * Pirc, 1993; ** Schroll, 1975; *** Rose et al., 1979

stev. Za primerjave vsebnosti prvin v potočnih sedimentih na splošno uporabljamo clarke muljevca. Nadalje je smiselna primerjava prvin v poplavnih sedimentih s clarke tal (Salmons & Förstner, 1984, 149) in slovenskimi povprečji tal (Andjelov, 1994) in potočnih sedimentov (Sotlar, 1995) ter potočnih sedimentov Avstrije (Thalmann et al., 1989). Mediane tal za Slovenijo so bile dobljene iz zgornjih 10 cm tal, avstrijske mediane pa veljajo za vzorce z ozemlja nekarbonatnih ka-

mnin (tab. 4). Zaradi obsežnih karbonatnih ozemelj v Sloveniji smo navedli tudi clarke apnencev.

Opozoriti pa moramo na ugotovljeno nezanesljivo analitiko posameznih prvin v vzorcih poplavnih sedimentov. Podobno lahko predvidevamo tudi za določitve v ostalih vzorčnih medijih. Zaradi tega upoštevajmo zadržano zlasti podatke za As_h , Cd, Hg, Sb_h in Zr.

Na splošno kažejo poplavni sedimenti manjšo vsebnost večine opazovanih kemičnih prvin kot svetovna muljevca in tla z izjemo Ca in Mg. Njuni višji vrednosti, kot tudi višje ali nižje vrednosti nekaterih drugih prvin pripisujemo geološki zgradbi Slovenije, ki sestoji pretežno iz karbonatnih kamnin. V primerjavi s tlemi Slovenije je v poplavnih sedimentih Ca in Mg več. Za obe prvini velja, da se v tleh v naših klimatskih razmerah izpirata v globino (Č i r i ć, 1984). Po kemični sestavi so poplavni sedimenti pričakovano najbolj podobni potočnim sedimentom. Večja razlika je le za Ca in Mg, njune vrednosti so višje v poplavnih sedimentih. Delno lahko to pripišemo tudi samemu izvajanju vzorčenja potočnih sedimentov, kjer zbiramo praviloma čim drobnejšo (glinasto) frakcijo in posledičnemu izpadu karbonatnih drobcov iz vzorca.

Kemične prvine v poplavnih sedimentih in tleh vplivnih ozemelj

Poplavni sedimenti predstavljajo naraven kompozitni vzorec materiala vplivnega ozemlja nad mestom odvzema vzorca (E d e n, 1994). Da bi to preverili na ozemlju Slovenije, smo primerjali vsebnosti v poplavnih sedimentih in tleh vplivnih ozemelj poplavnih sedimentov. Uporabili smo podatke študije za izdelavo karte naravne radioaktivnosti, kjer so bili tudi analizirani točkovni vzorci površinskih 10 cm tal v vzorčni mreži 5 x 5 km (A n d j e l o v, 1994). Iz celotne podatkovne baze 819 vzorcev tal smo lahko izločili 393 vzorcev, ki izvirajo iz 43 vplivnih ozemelj vzorcev poplavnih sedimentov. V vsakem vplivnem ozemlju vzorca poplavnega sedimenta je bilo od 4 do 31 vzorcev tal. Za vsako vplivno ozemlje smo izračunali aritmetične sredine posameznih prvin v talnih vzorcih ter jih primerjali z vsebnostmi v poplavnem sedimentu (tab. 5). Tako smo lahko obravnavali 43 oz. 40 parov opazovanj (za As_h in Sb_h). Koefficienti korelacije r med prvini v poplavnih sedimentih (ps) in srednjimi vrednostmi prvin v tleh (X_{tla}) vplivnih ozemelj vzorcev poplavnega sedimenta so visoko značilni za Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Ti, Ba, Ni, Sc, Sr, V in Zr. Lahko zaključimo, da so v dobri korelaciji večina glavnih prvin in le nekaj slednih prvin, medtem ko tiste, katere je človek izkoriščal ali vnašal v naravno okolje, zaradi specifičnosti posameznih vzorčnih medijev niso v medsebojni odvisnosti. To velja predvsem za kovine, kot so Cd, Cu, Mo, Pb, Zn, Sb_h ter As_h .

Osnovne geokemične značilnosti posameznih ozemelj Slovenije

V površinskih vzorčnih materialih, ki so najpogosteje uporabljani v geokemičnih raziskavah za sledenje mineralnih surovin, geokemično kartiranje ali v študijah onesnaženja okolja, se vedno srečujemo z vprašanjem geokemičnega ozadja. Omenili smo že, da geološka podlaga najbolj vpliva na kemično sestavo poplavnih sedimentov.

Pridobljeni podatki in geokemične karte poplavnih sedimentov nam omogočajo grobi opis geokemičnih značilnosti nekaterih predelov Slovenije (tab. 6), predvsem kje lahko pričakujemo visoke ali nizke vsebnosti posameznih prvin.

Tab. 5. Koeficienti korelacije r vsebnosti kemičnih prvin v vzorcih poplavnih sedimentov in tleh vplivnih ozemeljTab. 5. Correlation coefficients r of chemical composition of overbank sediment and soils in the areas of influence

Prvina Element	N	r	X_{ps}	X_{ts}	s_{ps}	s_{ts}
Al _{ps} - Al _{ts}	43	.66***	4.66	6.36	2.01	1.16
Ca _{ps} - Ca _{ts}	43	.70***	7.18	3.49	5.77	2.82
Fe _{ps} - Fe _{ts}	43	.65***	2.60	3.52	1.17	.79
K _{ps} - K _{ts}	43	.71***	1.16	1.43	.49	.38
Mg _{ps} - Mg _{ts}	43	.66***	2.79	1.50	2.69	.72
Na _{ps} - Na _{ts}	43	.80***	.73	.50	.37	.25
P _{ps} - P _{ts}	43	-.07	.059	.076	.040	.027
Ti _{ps} - Ti _{ts}	43	.58***	.31	.35	.19	.14
Ba _{ps} - Ba _{ts}	43	.58***	286.44	340.29	164.16	119.09
Cd _{ps} - Cd _{ts}	43	-.01	1.42	1.02	6.59	.70
Cr _{ps} - Cr _{ts}	43	.43**	68.58	82.33	36.59	20.82
Cu _{ps} - Cu _{ts}	43	.17	19.39	29.20	9.89	12.74
La _{ps} - La _{ts}	43	.21	23.70	28.31	12.14	7.29
Mn _{ps} - Mn _{ts}	43	.06	648.07	963.39	323.35	334.55
Mo _{ps} - Mo _{ts}	43	.04	5.46	1.80	27.88	.78
Nb _{ps} - Nb _{ts}	43	.24	5.67	6.16	3.62	2.07
Ni _{ps} - Ni _{ts}	43	.60***	37.37	49.33	21.41	17.59
Pb _{ps} - Pb _{ts}	43	.01	20.59	37.22	9.47	13.43
Sc _{ps} - Sc _{ts}	43	.60***	9.05	12.53	4.22	2.50
Sr _{ps} - Sr _{ts}	43	.67***	125.30	102.21	48.83	45.96
Th _{ps} - Th _{ts}	43	.47**	9.39	9.72	4.88	2.55
V _{ps} - V _{ts}	43	.54***	70.35	105.78	32.01	33.30
Y _{ps} - Y _{ts}	43	.17	13.56	17.01	5.53	5.89
Zn _{ps} - Zn _{ts}	43	.8	82.90	108.82	45.29	21.62
Zr _{ps} - Zr _{ts}	43	.64***	34.67	43.93	20.91	18.48
As _{ps} - As _{ts}	40	.17	6.54	7.19	2.83	3.17
Sb _{ps} - Sb _{ts}	40	.06	.62	3.62	1.14	1.46

- Indeks ps pomeni meritve v vzorcih poplavnih sedimentnih, indeks tla pa v tleh

- N - število obravnavanih vplivnih ozemelj, r - koeficient korelacije, X_{ps} - povprečna vrednost poplavnih sedimentov obravnavanih vplivnih ozemelj, X_{ts} - povprečna vrednost tal obravnavanih vplivnih ozemelj, s - standardni odklon

- Kritične vrednosti pri različnih nivojih zaupanja P: * 0.257 za P=95%, ** 0.358 za P=99%, *** 0.490 za P=99.9% (Le Maitre, 1982)

- Subscript ps means contents in overbank sediment, and subscript tla in soil

- N - number of considered drainage areas, r - correlation coefficient, X_{ps} - means for overbank sediment influence areas, X_{ts} - means for soil in the influence areas, s - standard deviation

- Critical values for various significance levels P: * 0.257 for P=95%, ** 0.358 for P=99%, *** 0.490 for P=99.9% (Le Maitre, 1982)

1) Večina prvin (Al, Fe, K, Na, P, Ti, Ba, Co, Cr, La, Mn, Nb, Ni, Sc, Th, V, Y, Zr) ima najnižje vsebnosti v severozahodni Sloveniji, to je na ozemljih Julijskih Alp in zahodnih Karavank, kjer izdanzajo razmeroma čisti apnenci in dolomiti. Po pričakovanju so na tem ozemlju najvišje vsebnosti Ca in Mg.

2) Vzorci poplavnih sedimentov na ozemlju povodja Krke imajo glede na karbonatno geološko sestavo vplivnega ozemlja svojevrstno geokemično sestavo. Faktorske vrednosti vseh 5 faktorjev, v katerih je zajetih 25 prvin, so visoke. Nekoliko bolj izrazito povišane so vsebnosti P in As.

Tab. 6. Značilnosti geokemične sestave poplavnih sedimentov za nekatera ozemlja Slovenije
 Tab. 6. Characteristics of geochemical composition of overbank sediments for certain regions of Slovenia

OZEMLJE - PREVLAJUJOČE KAMNINE TERRITORY - PREVAILING ROCKS	Poplavni sedimenti - Overbank sediments			
	Vsebnosti prvin (ocena) Element contents (estimation)			
	Najvišje Highest	Visoke High	Najnižje Lowest	Nizke Low
SZ SLOVENIJA - KARBONATI NW SLOVENIA - CARBONATES	Ca, Mg		Al, Fe, K, Na, P, Ti, Ba Co, Cr, La, Mn, Nb, Ni, Sc, Th, V, Zr, Y	
DOLENJSKA - KARBONATI DOLENJSKA - CARBONATES	*F1, F2, F3, F4, F5, P, As			
POHORJE, KOBANSKO - MAGMATSKÉ IN METAMORFNE KAMNINE MAGMATIC AND METAMORPHIC ROCKS	P, Na, Al, Ti, Fe, Co, La, Nb, Sc, Sr, Th, V, Y	Ba, K		Ca, Mg, Zr
JZ SLOVENIJA - FLIŠ SW SLOVENIA - FLYSCH	Ni, Co, Cr	Cu, Mn, Zr	Mg	
SV SLOVENIJA - MOLASA NE SLOVENIA - MOLASSE		P, Nb	Ca, Mg	
IDRIJSKO OZEMLJE IDRIJA TERRITORY	Hg, Nb	As, Th	Cr, Mn, Ni	Co
MEŽIŠKO OZEMLJE MEŽICA TERRITORY	Pb, Zn, Cd, Mo, As, Sb	Ba		

- * Povišani F1 (Al, Fe, Ti, K, Na, P, Ti, La, Nb, Sc, Th, V, Y); F2 (Co, Cr, Cu, Mn, Ni); F3 (Cd, Mo, Pb, Zn); F4 (Ca, Mg); F5 (Hg, Zr), P and As

- * Increased F1 (Al, Fe, Ti, K, Na, P, Ti, La, Nb, Sc, Th, V, Y); F2 (Co, Cr, Cu, Mn, Ni); F3 (Cd, Mo, Pb, Zn); F4 (Ca, Mg); F5 (Hg, Zr), P and As

3) Za ozemlje magmatskih in metamorfnih kamnin Pohorja in Kobanskega ter v nižinah tudi njihovih razpadnih produktov (kvartarne in ivniške plasti), so značilne predvsem visoke vsebnosti Al, Fe, K, Na, P in Ti ter Ba, Co, La, Nb, Sc, Sr, Th, V in Y in nizke vsebnosti Ca, Mg in Zr.

4) V poplavnih sedimentih flišnega ozemlja jugozahodne Sloveniji so najvišje vsebnosti Ni, Cr in Co ter visoke Cu, Mn in Zr.

5) Molasno ozemlje severovzhodne Slovenije odlikujejo najnižje vsebnosti Ca in Mg ter višje vsebnosti Nb in P.

6) Za idrijsko in mežiško ozemlje so po pričakovanju značilne najvišje vsebnosti težkih kovin (Hg, Pb, Zn, Cd, Mo, Sb) in As, katere najdemo v mineralih rudnikov Idrija in Mežica.

Sklepi

Namen raziskave je bil vpeljati v slovenski prostor uporabo poplavnih sedimentov kot vzorčno sredstvo za geokemično kartiranje. Med prvimi v svetu smo uporabili in ovrednotili najmlajše poplavne sedimente, kakršne so zapustile velike poplave v letu 1990 in izdelali geokemične karte posameznih prvin.

Medianska povprečja kemičnih prvin poplavnih sedimentov in sedimentov aktiv-

nih vodotokov Slovenije so podobna. Primerjava poplavnih sedimentov s clarki muljevca in tal je pokazala, da so v poplavnih sedimentih vsebnosti večine opazovanih prvin nižje. Razlike pripisujemo zlasti geološki zgradbi Slovenije, ki je sestavljena v veliki meri iz karbonatnih kamnin. S primerjavo poplavnih sedimentov s tlemi Slovenije pa smo ugotovili močno soodvisnost večine glavnih prvin in le nekaterih slednih prvin (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Ti, Ba, Sc, Th, V, Zr), za razliko od večine težkih kovin, ki tega ne izkazujejo.

Številne visoke vsebnosti posameznih kovin v poplavnih sedimentih (Cd, Cu, Cr, Hg, Mo, Pb, Sb, Zn) lahko povežemo z znanimi rudišči in rudnimi pojavi ter razvito industrijo.

Vpliv reliefa in klime na preperevanje kamnin se jasno odraža v poplavnih sedimentih. Visokogorski relief in pretežno mehansko preperevanje kamnin sta glavna povzročitelja najvišjih vsebnosti Ca in Mg in najnižjih vsebnosti večine opazovanih kemičnih prvin v poplavnem sedimentu karbonatnega ozemlja Julijskih Alp. Izjemno nizke vsebnosti Ca in Mg ter visoke vsebnosti večine opazovanih prvin pa so rezultat nizkega reliefa in pretežno kemičnega preperevanje karbonatnih kamnin porečja Krke.

Zahvale

Avtorji se zahvaljujemo Inštitutu za geologijo, geotehniko in geofiziko, ki nam je omogočil delo na prikazani problematiki ter Ministrstvu za znanost in tehnologijo Republike Slovenije za financiranje raziskave. Posebna zahvale gre prof. dr. Simonu Pircu, ki je ves čas spremljal in sodeloval pri našem delu kot projektni vodja in mentor naših podiplomskih študijev, za tehtne pripombe in prevod v angleščino.

The use of recent overbank sediments in geochemical mapping of Slovenia

Introduction

Geochemical map is a basis for understanding the geochemical characteristics of a territory, and it assists in monitoring man-produced changes. The information contained in geochemical maps illustrates certain fundamental characteristics of structure and composition of the terrain that usually cannot be disclosed by other geologic or geophysical data (P i r c, 1992).

Geochemical maps are based on sampling and determination of concentrations of individual chemical elements in natural surficial materials. In geochemical mapping the sediments of active surface streams the river (brook) sediments have been routinely used as sampling material (B o g e n et al., 1992). O t t e s e n et al. (1989) legitimately questioned the representability of stream sediments for characterization of geochemical composition of a territory, and favoured in this sense the overbank sediment. This material is also drainage sediment which is deposited, however, from extremely high waters when water flux is greater than the capacity of the stream bed. Rivers therefore overflow their banks and run over the flood plains. They carry suspended material that becomes deposited on the plains when the water level starts dropping. During heavy rains the erosion in the drainage area is increased, and this is the reason why the sediment that is produced in these conditions is more representative of the territory upstream the sampling point than the ordinary stream sediment.

A group of geochemists from 12 western European geological surveys studied in the frame of the association FOREGS (Forum of European Geological Surveys) for five years (1988 to 1993) various aspects of overbank sediments in different European countries (Demetriades et al., 1990; Bölviken et al., 1993). They found overbank sediments an ideal sampling medium for geochemical mapping of western Europe because they (1) are present in all countries, (2) detected the already known geochemical provinces, (3) keep in their deeper parts the record of the pristine distribution of chemical elements, and (4) because the results of sampling the stream sediments correspond well to surface part of the overbank sediments.

The first promising results of investigations of the overbank sediments (Ottesen et al., 1989; Demetriades et al., 1990) and heavy inundations in 1990 that left much deposited material on flooded river banks all across Slovenia alerted us to start the sampling and studying of the recent overbank sediments and construction of experimental geochemical maps.

Materials and methods

Sampling

The overbank sediments were at the time of sampling (November 1990) the most recent surface material on riverbanks that was left by the flood waters when they receded to their beds. Most of samples were collected immediately after the floods. A few areas, however, were sampled later, in 1993 and 1994. The final total number of samples was 134 (Fig. 1).

On every selected flood plain a composite sample from at least three points in the perimeter of 50 m was collected. With a small plastic shovel 1-2 kg of material was collected into a plastic bag. In most of the cases the sampled material consisted of medium to fine grained sand and silt that usually were deposited on grassland.

Preparation for analysis

The sampled material was first dried on the open air and then in the fan oven at 40 °C. When dry, it was halved. Half of the material was saved, and the other half sieved through stainless steel sieves to grain size of 0.125 mm. The size that passed through this sieve was the material for analysis.

Digestion and chemical analysis

After the four acid digestion (HClO_4 - HNO_3 - HCl - HF) (ACME, 1995) the ICP was used to determine the concentrations of 35 elements: 8 major elements (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Ti, P) and 27 trace elements (Ag, As, Au, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, La, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Sc, Sb, Sn, Sr, Th, U, V, W, Y, Zn, Zr). Mercury was determined after aqua regia digestion with flameless atomic absorption spectrometry (AAS). A part of samples was analysed after aqua regia digestion also by ICP with hydride generation on As, Sb, Bi, Ge, Se and Ti. The mentioned determinations are marked h in the following text and in tables.

The samples were analysed in 1992, 1993 and 1995 (Tab. 1).

Reliability of analytical procedures

Censored values are called those analytical results that are below the lower, or above the upper limit of detection (M i e s c h, 1976, 26-27). Owing to more than 20% of censored values among the samples Ag, As, Au, Be, Bi, Mo, Sb, Sn, U, W, Bi_h, Ge_h, Se_h and Te_h were excluded from further consideration. As an exception, only Cd (25% of censored values below the LLD) was retained, and Mo that was recorded only in the Mežica region. For the elements with less than 20% of determinations below the detection limit, the censored values were substituted by 70% of the lower detection limit.

The accuracy of the analytical method was estimated by geological standard materials that were randomly included into the series of geochemical samples of sediments and soils that were analysed in 1992 to 1995 in the ACME Laboratories in Vancouver, Canada. Precision was monitored by replicating 34 randomly selected samples.

It follows that in general the applied analytical methods were very reliable for Al, Fe, K, Mg, Na, Ti, Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Sc and V, reliable for As_h, Ca, La, Ni, Pb, Sr, Th, Y and Zn, and hardly reliable for Cd, Hg, Sb_h and Zr. No recommended values for Nb in standards were available.

Results of study

Basic statistics on chemical composition

Method of parametric and non-parametric statistics were used for estimating the statistical parameters of elemental composition of the overbank sediment.

From the procedures were first removed all determinations of Ag, As, Au, Be, Bi, Ge, Se, Sn, Te, U and W, as most of them were below the lower detection limit. The normality tests indicated for natural values of Al, Fe, K, Na, Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Sc and V determinations a better approach to normality than their logarithms (Tab. 2). For other elements (Ca, Mg, P, Ti, Cd, La, Nb, Pb, Sr, Th, Y, Zn, Zr, Hg, As_h and Sb_h) the logarithms of their determinations give a better fit to normal distribution.

Factor analysis

For estimating the associations between elements the R mode factor analysis was used (D v i s, 1986). From the group of 28 considered elements Ba and Sr were eliminated because of lack of association with other elements. Further, As_h and Sb_h were determined in 116 samples only, and were therefore not included into the factor analysis.

With a five factor solution, 84% of total variance is explained (Tab. 3). For most of the variables the communalities are higher than 80%. Results of factor analysis are convergent with the results of the cluster analysis. Further, the factor scores for each sample were calculated which permitted to plot the geographic distribution of factors in Slovenia, and to draw maps.

Geochemical maps for overbank sediments

Owing to their already mentioned advantages the overbank sediments could be a good sampling medium for producing regional geochemical maps of Slovenia. Their major disadvantage, however, was that these sediments could not be found everywhere on the territory. In spite of the insufficient coverage of the national territory, we decided to draw the maps. The maps should be considered preliminary and less reliable for the following reasons: sampling the overbank sediment was not carried out along a regular spacing, and localities of samples were selected on the flooded areas only with respect to their easy access. Therefore the sample spacings are irregular, sampling density is small, and coverage insufficient: certain large drainage-basins were not sampled.

The six class intervals for elemental contents and factor scores were determined according to the values of the following percentiles of distributions: 0-10, 10-30, 30-50, 50-70, 70-90 and 90-100.

The graphical display of mapped elemental contents and factor scores was done in two ways:

(a) according to areas of influence. These are the parts of the drainage basins situated above the sampling point. The method gives a quite objective estimate of average chemical composition of the territory, and permits a rough but reliable detecting of locations of natural or man-made sources of anomalous concentrations.

(b) with interpolation method on the ground of universal kriging based on the linear type of the semivariogram. Geochemical maps produced in this way look smoother, and show well the broad regional elemental trends.

Elemental distributions in overbank sediments

The geochemical maps of factor scores and individual elements (Figs. 2 to 17) permit to plot the areal distributions and comparisons with the geologic composition, known ore deposits and other pertinent characteristics of the territory (relief, land use, urbanization, etc.).

Factor 1 (La, Sc, Th, Y, Fe, Nb, P, Al, Ti, V, Na, K)

By the first factor 36% of total variance within the data is accounted for, from La with factor loading 0.88 to K with the loading 0.63. The factor could be named according to the locations of its scores the factor of weathering of the igneous and metamorphic rocks and the molasse clastics. The highest positive scores occur on areas of outcropping igneous and metamorphic rocks of Mt. Pohorje and Kobansko, and on clastics of the margin of the Pannonian basin in northeastern Slovenia, and also in the Krka valley, and west in the foothills of the Alps. The most negative scores are found in northwest Slovenia, on Mesozoic limestones and dolomites of Julian Alps, in east Karavanke and in Savinja Alps, and on areas of carbonate and clastic rocks of southwest Slovenia.

Factor 2 (Ni, Co, Cr, Cu, Mn)

The factor explains 16% of total variance (Tab. 3). Also in it, the natural elemental

distribution is reflected. High scores occur on outcropping clastic rocks of southwest Slovenia, especially in the areas of the Istria and Brkini flysch basins and area of the middle course of the Krka river (Figs. 3 to 7). In general it can be seen that the factor 2 elements are higher in areas of exposed flysch and other clastic, less consolidated rocks (Ljubljana Moor, Slovenske gorice, Mura river region). Therefore it was preliminarily called the factor of younger clastic beds.

Factor 3 (Pb, Mo, Zn, Cd)

Almost 15% of total variance are accounted for by the factor (Tab. 3). Loaded on it are chiefly the heavy metals Pb, Mo, Zn and Cd. The highest contents of these occur in the region of the Mežica Pb-Zn deposit, and the lowest ones in the central part of Julian Alps, southwest Slovenia, Vipava valley and margins of the Pannonian basin (Figs. 8 to 12). The factor illustrates the natural distribution of the enumerated elements as well as the influence of mining and smelting of ores, and of other pollutants (rivers Meža, Koritnica, Temenica, two samples on the rivers Drava, and Sava near Krško, the brook Rak in Rakov Škocjan). The factor is named the heavy metals factor.

Factor 4 (Ca, Mg, -Na, -K, -Al)

It accounts for 10% of the total variance (Tab. 3) and is bipolar: earth alkali elements Ca and Mg loaded on the positive segment, and alkali elements Na and K, and Al on the negative one. High positive scores are typical for regions of carbonate rocks exposed in higher mountainous relief and low negative scores for clastic beds, and carbonate beds outcropping in low relief.

Factor 5 (Hg, Zr)

The factor explains 7% of total variance (Tab. 3). The unusual association of Hg with Zr had to remain unexplained. It should be mentioned, however, that the analytical method for determination of both elements was far from reliable. As in factor 3, the source of high Hg values can be defined in most of instances as a result of naturally high contents in rocks, and man-made pollution. The highest scores of the factor are in the Idrija-Škofja Loka region, and the lowest scores in the north Slovenia - in its western and eastern parts (Figs. 14 and 15).

Discussion

Elemental composition of overbank sediments and other sampling media

The investigations reported in the present paper are the first in which the overbank sediment in Slovenia is used. For interpreting the results they were compared to Clarkes of shale, soils and limestone (Salomons & Förstner, 1984), soil means for Slovenia (Andjelo v, 1994), stream sediments for Slovenia (Otlar, 1995) and stream sediments for Austria (Thalman et al, 1989) (Tab. 4).

The general tendency of the studied overbank sediments are lower mean contents

of most of the considered elements than in world averages for shale and soil, except for Ca and Mg. Their higher means are attributed to the geological composition of Slovenia that is dominated by outcropping carbonate rocks.

With respect to soils of Slovenia the overbank sediments are enriched in Ca and Mg. Both elements are known to be profoundly leached in soil in our climatic conditions (Čirič, 1984). As expected, the elemental composition of the overbank sediments was found similar to a high degree to that of the stream sediments. A major difference occurs with Ca and Mg that are higher in the overbank sediments. This might be attributed in part to the differences in the sampling procedure; as a rule, for stream sediments the finest (clayey) fraction is usually collected, which contains a low proportion of carbonate particles.

Chemical elements in stream sediments and soils of their areas of influence

The overbank sediments represents a natural composite sample, which contains material from entire catchment basin upstream from the sampling site (Eden, 1994). For verification, elemental contents of overbank sediments were compared with data for soils from a study for the radiometric map of Slovenia (Andjelov, 1994). The topsoil to 10 cm depth was sampled in a grid of 5x5 km. From the data matrix of 819 soil samples 393 samples were selected. They characterize the 43 overbank sediment areas of influence. For each of these areas from 4 to 31 soil samples were considered. The average contents in soils samples expressed by arithmetic means were compared to contents of corresponding overbank sediments (Tab. 5).

In this way 43 sets of elemental contents (40 for As_h and Sb_h) were compared. The correlation coefficients between elements in overbank sediments (subscribed ps) and the elemental means in soil (X_{tla}) of areas of influence are highly significant for Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Ti, Ba, Ni, Sc, Sr, V and Zr. Correlation is consequently good for most of the major elements and for a few trace elements. In contrast, the elements that occur in ores that were mined, or introduced by other anthropogenic activities into the natural environment do not show correlation. This is especially true for metals as Cd, Cu, Mo, Pb, Zn, Sb_h and As_h .

Geochemical characteristics of regions in Slovenia

In applications of surface sampling materials for geochemical surveys for mineral exploration or geochemical mapping for environmental purposes the question that is always present concerns the geochemical background. What is the natural background and what is not? The geologic substrate has a major influence on the composition of the overbank sediments. The analytical data and geochemical maps constructed thereof are a good means for broad scale geochemical characterization of Slovenia (Tab. 6). Here are a few regional geochemistry characteristics:

(1) Most elements (Al, Fe, K, Na, P, Ti, Ba, Co, Cr, La, Mn, Nb, Ni, Sc, Th, V, Y, Zr) have their lowest mean contents in northwestern Slovenia, in the areas of the Julian Alps and west Karavanke Mountains with relatively clean limestones and dolomites outcropping. As expected, here Ca and Mg are abundant.

(2) Overbank sediment samples in the Krka drainage area have a peculiar composition with respect to greatly predominant carbonate composition of the supply area.

The scores of all five factors on which 25 chemical elements are loaded are here positive and high. Even more increased are contents of P and As.

(3) For the areas of exposed igneous and metamorphic rocks of Pohorje and Kobansko, and their weathered products in young Tertiary and Quaternary beds especially high contents of Al, Fe, K, Na, P and Ti, beside Ba, Co, La, Nb, Sc, Sr, Th, V and Y are typical, and low contents of Ca, Mg and Zr.

(4) Overbank sediments of the flysch deposits of the southwest Slovenia contain the highest Ni, Cr and Co values, and high Cu, Mn and Zr values.

(5) The molasse deposits of northeast Slovenia are characterized by the lowest contents of Ca and Mg, and higher contents of Nb and P.

(6) Typical for the Idrija and Mežica metal ores mining areas are as expected the highest contents of heavy metals (Hg, Pb, Zn, Cd, Mo, Sb) and As, the minerals of which occur in the ores.

Conclusions

The aim of the study was the introduction into the Slovenian practice of the use of overbank sediments as the sampling material for geochemical mapping. Among the first in the world by us the recent overbank sediments, those deposited during the great floods in 1990, were used and interpreted, the corresponding geochemical maps made.

The mean chemical composition of overbank sediments and active stream sediments of Slovenia is similar. Comparison of overbank sediments with Clarkes for shale and soil showed lower means of most of considered elements in overbank sediments of Slovenia. The reason is attributed to the geologic composition of Slovenia that is dominated by high proportion of carbonate rocks. In comparison to the soils of Slovenia, however, a strong correlation of most of major elements was observed, but only a part of trace elements (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Ti, Ba, Sc, Th, V, Zr), and certainly not most of the heavy elements that do not show this association between the overbank sediment and the soil.

Numerous high contents of certain metals in the overbank sediments (Cd, Cu, Cr, Hg, Mo, Pb, Sb, Zn) could be related to known mineral deposits and ore occurrences, and with industry.

The influence of relief and climate on the rate of weathering is clearly visible in the overbank sediments. The high mountain relief and predominant mechanical weathering are the decisive contributors to high contents of Ca and Mg, and of the lowest contents of most considered chemical elements in the overbank sediment of the carbonate rock territory of the Julian Alps. The extremely low contents of Ca and Mg, and high values of the majority of chemical elements are, in contrast, the results of low relief and predominantly chemical weathering of carbonate rocks and very thick, mineral rich soils of the Krka drainage basin.

Acknowledgments

The authors are thankful to the Institute for Geology, Geotechnics and Geophysics, which made possible for us to work on the presented project and the Ministry for Science and Technology of the Republic of Slovenia for financing this research work.

We would like to express special gratitude to Prof. Dr. Simon Pirc, who provided us with background knowledge and information and helped us in many ways. He also acted as a project director, our tutor for postgraduate studies, adviser and translator into English as well.

Literatura - References

- Abbey, S. 1983: Studies in „standard samples“ of silicate rocks and minerals 1969 - 1982. - Geological Survey of Canada, 109 pp., Ottawa.
- ACME ANALYTICAL LABORATORIES LTD. 1993-1997: Assaying and geochemical analyses. - Acme Analytical Laboratories Ltd., Vancouver B. C.
- Andjelov, M. 1994: Rezultati radiometričnih in geokemičnih meritev za karto naravne radioaktivnosti Slovenije. - Geologija, 36, 223-248, Ljubljana.
- Blejec, M. 1976: Statistične metode za ekonomiste. - Ekonomska fakulteta, Univerza v Ljubljani, 687 str., Ljubljana
- Bogen, J., Bölvikén, B. & Ottesen, R. T. 1992: Environmental studies in Western Europe using overbank sediment. -In: Erosion and Sediment Transport Monitoring Programmes in River Basins. Proceedings of the Oslo Symposium, Avgust 1992. IAHS Publ. 210, 317-325, Oslo.
- Bölvikén, B., Bogen, J., Demetriades, A., DeVos, W., Ebbing, J., Hindel, R., Ottesen, R. T., Salminen, R., Schermann, O. & Swennen, R. 1993: Final report of the Working Group on Regional Geochemical Mapping 1986-93. - Forum of European Geological Surveys (FOREGS). Geological survey of Norway (NGU), Open File Report 93.092, 18 pp., 6 append.
- Bölvikén, B., Kullerud, G. & Loucks, R. R. 1990: Geochemical and metallogenic provinces: A discussion initiated by results from geochemical mapping across northern Fennoscandia. - J. Geochem. Explor., 39, 49-90, Amsterdam.
- Breznik, M. 1991: Analiza ujme 1990, kritika, naloge. - Ujma 5, 121-123, Ljubljana.
- Čirić, M. 1984: Pedologija. - SOUR Svetlost, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, 311 str., Sarajevo.
- Darnley, A. G., Björklund, A., Bölvikén, B., Gustavsson, N., Koval, P. V., Plant, J. A., Steinfeld, A., Tauchid, M. & Xie Xuejing. 1995: A global geochemical database for environmental and resource management. Recommendations for International Geochemical Mapping. - Final report of IGCP Project 259, 122 pp., UNESCO Publishing
- Davis, J.C. 1986: Statistic and data analysis in geology. - Willey & Sons, 651 pp., New York.
- Demetriades, A., Locutura, J. & Ottesen, R. T.(Ed.) 1990: Geochemical Mapping of Western Europe Towards the year 2000. - Pilot project report, WEGS, Working Group on Regional Geochemical Mapping.
- Eden, P. 1994: Wide-spaced sampling of overbank sediment, till, humus and river water in Fennoscandia. Applicability for global geochemical mapping and environmental assessment. - Academic disertation, Aabo Akademi University, 49 pp., 4 app., Aabo.
- Eden, P. & Björklund, A. 1994: Ultra-low density sampling of overbank sediment in Fennoscandia. - J. Geochem. Explor., 51, 265-289, Amsterdam.
- Gosar, M., Pirc, S. & Bidovec, M. 1997: Mercury in the Idrija River sediments as a reflection of mining and smelting activities of the Idrija mercury mine. - J. Geochem. Explor., 1997, 58, 2/3, 125-131, Amsterdam.
- Kolbezen, M. & Škerjanc, K. 1991: Katastrofalno visoke vode v Sloveniji 1.11.1990. - V: Vodna ujma - Slovenija - november 1990. Posvetovanje v Slovenj Gradcu, Nivo Celje, Celje.
- Miesch, A. T. 1976: Geochemical survey of Missouri; methods of sampling, laboratory analyzing, and statistical reduction of data. - Geological survey professional paper, USGS, 954 - a, 39 pp., Washington.
- Mikoš, M. 1996: Poplav ne moremo odpraviti, lahko pa jih s premišljeno dejavnostjo omejimo. - V: časnik DELO, Znanost, 20.12.1996, Ljubljana.
- Kauranne, K. 1988: In: Darnley, A. G. (Ed. and Project Leader), NEWSLETTER NO.6, 1994, International Geochemical Mapping Projects 259 & 360, Canada.
- Orožen Adamič, M. 1991: Škoda ujme 1990 v Sloveniji. - Ujma 5, 124-126, Ljubljana.
- Ottesen, R. T., Bogen, J., Bölvikén, B. & Volden, T. 1989: Overbank sediment: a representative sample medium for regional geochemical mapping. - J. Geochem. Explor., 32, 257-277, Amsterdam.
- Pirc, S. 1992: Geokemija okolja. -V: Onesnaževanje in varstvo okolja, Geologija in tehnika za okolje, zbornik, 145-158, Ljubljana.

Perišić, M., 1983: Primjena geostatistike (knjigi 1 in 2). - Rudarski institut Beograd, 534 str., Beograd.

Potts, J. P. 1993: Laboratory Methods of Analysis. - In: Analysis of Geological Materials, Marcel Dekker, Inc., 123-220, New York.

Rose, A. W., Hawkes, H. E. & Webb, J. S. 1979: Geochemistry in mineral exploration, II ed. - Academic press, 657 pp., London.

Salomons, W. & Förstner, U. 1984: Metals in the Hydrocycle. - Springer-Verlag, 348 pp., Berlin.

Schroll, E. 1975: Analytische Geochemie, Band I. - Enke, 292 S., Stuttgart.

Sotlar, K. 1995: Potočni sediment kot vzorčno sredstvo za izdelavo geokemične karte Slovenije. - 114 str., Ljubljana. (Diplomsko delo, Knjižnica odseka za geologijo, NTF).

Thalman, F., Schermann, O., Schroll, E. & Hausberger, G. 1989: Geochemischer Atlas der Republik Österreich. Textteil, 144 S., - Ferdinand Berger & Söhne Ges., Wien.

Xie, H. & Cheng, H., 1997: The suitability of floodplain sediment as a global sampling medium: evidence from China. - J. Geochem. Explor., 58, 51-62, Amsterdam.

Geokemične raziskave tal na območju Jesenic

Robert Štup, Milica Klemenčič & Miroslav Čučar

Geological Survey of Slovenia

Trzinjeva 14, 1000 Ljubljana, Slovenia

Stane Pilič

University of Ljubljana, Faculty for Natural Sciences and Technology

Department of Geology

Edvardova 12, 1000 Ljubljana

Key words: geochemistry, pollution, trace metals, heavy metals, Slovenia
Ključne besede: geokemija, oneskajenje, težki kovinski elementi, Slovenija

ABSTRACT

The purpose of geochemical investigations is the general goal was to establish contents and distribution of chemical elements in soils, and to separate the natural from the man-induced geochemical anomalies.

Trace and semi-trace element distributions of 21 elements (Al, Ca, Fe, B, Mg, Ti, Ba, Cs, Co, Cr, Hg, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sr, V, Zn and Zr). Based on comparison of distributions of these elements in soils and urban atmosphere (background) and with data of Slovenia two natural geochemical anomalies were distinguished in the Jesenice area: (1) Pb, Fe, Ti, Ba, Ca, Ni, Sr, Th, V, Cr and (2) Cd, Zn, and two anomalies (one was influenced by natural structure of mining and rock making) U, Co, Mg, Mn, Pb, Se and Sr (3) Ni.

INTRODUCTION

Natural geochemical anomalies in different regions of soil represent variations in primary geochemical composition and can be with further geochemical perturbations prove of anthropogenic activities.

Efforts to determine the natural geochemical anomalies (background) of 21 elements (Al, Ca, Fe, B, Mg, Ti, Ba, Cs, Co, Cr, Hg, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sr, V, Zn and Zr). To natural perturbations (background) are given a value of natural geochemical anomalies (1) Pb, Fe, Ti, Ba, Ca, Ni, Sr, Th, V, Cr and (2) Cd, Zn, and two anomalies (one was influenced by natural structure of mining and rock making) U, Co, Mg, Mn, Pb, Se and Sr (3) Ni.

