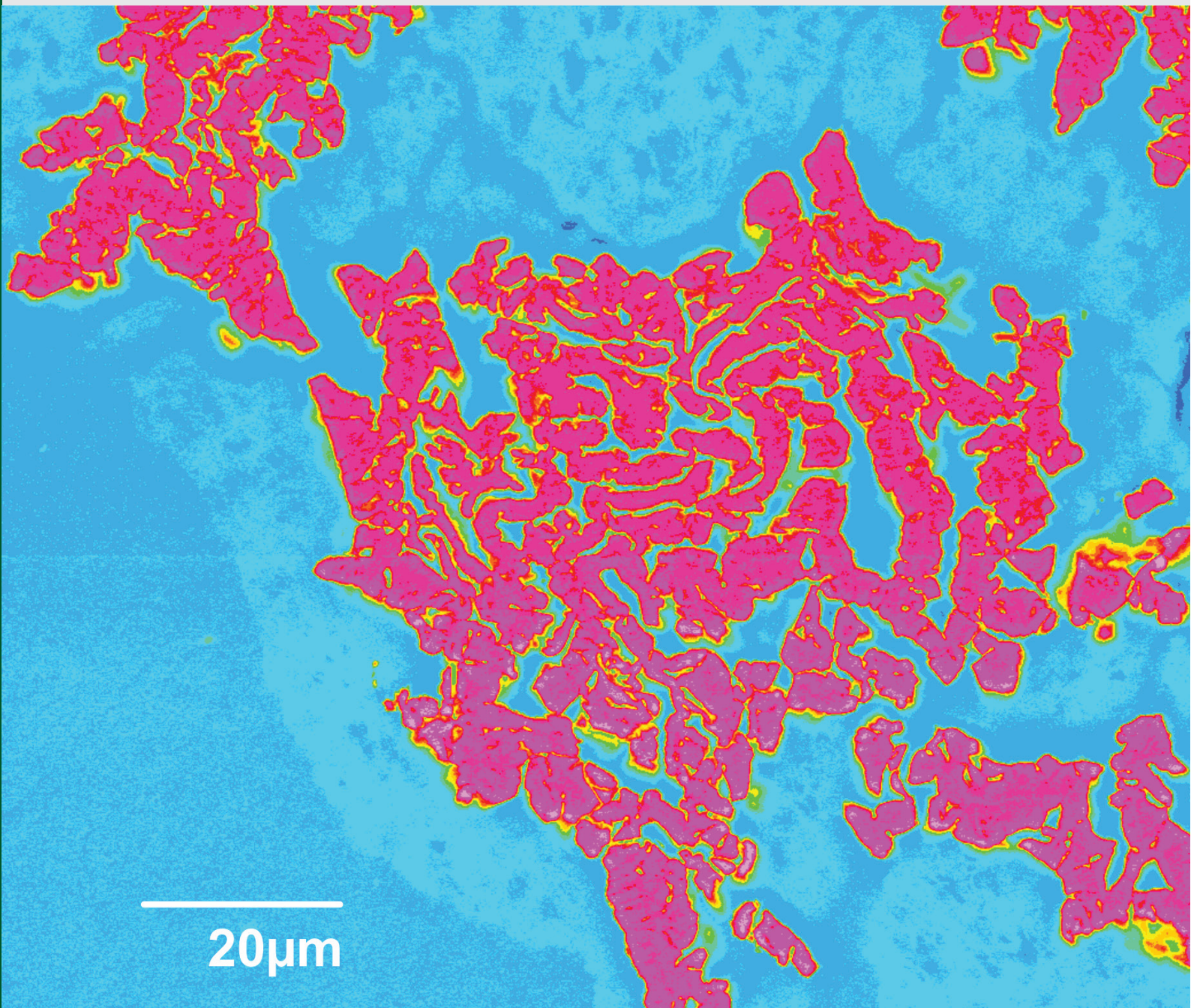


# GEOLOGIJA

2014 | št.: **57/1**



Geološki zavod Slovenije  
Geological Survey of Slovenia

ISSN

Tiskana izdaja / Print edition: 0016-7789

Spletna izdaja / Online edition: 1854-620X

# **GEOLOGIJA**

**57/1 – 2014**



<b>GEOLOGIJA</b>	<b>2014</b>	<b>57/1</b>	<b>1-89</b>	<b>Ljubljana</b>
------------------	-------------	-------------	-------------	------------------

## **GEOLOGIJA**

ISSN 0016-7789

© Geološki zavod Slovenije

Izdajatelj: Geološki zavod Slovenije, zanj direktor MILOŠ BAVEC

Publisher: Geological Survey of Slovenia, represented by Director MILOŠ BAVEC

Financirata Javna agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije in Geološki zavod Slovenije

Financed by the Slovenian Research Agency and the Geological Survey of Slovenia

Vsebina številke 57/1 je bila sprejeta na seji Uredniškega odbora, dne 4. 7. 2014.

Manuscripts of the Volume 57/1 accepted by Editorial and Scientific Advisory Board on July 4, 2014.

**Glavna in odgovorna urednica / Editor-in-Chief: MATEJA GOSAR**

**Tehnična urednica / Technical Editor: BERNARDA BOLE**

### **Uredniški odbor / Editorial Board**

DUNJA ALJINOVIC

Rudarsko-geološki naftni fakultet, Zagreb

MIHAEL BRENČIČ

Naravoslovnotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani

GIOVANNI B. CARULLI

Dip. di Sci. Geol., Amb. e Marine, Università di Trieste

KATICA DROBNE

Znanstveno Raziskovalni Center SAZU, Ljubljana

JADRAN FAGANELI

Nacionalni inštitut za biologijo, MBP, Piran

JANOS HAAS

Etvös Lorand University, Budapest

BOGDAN JURKOVŠEK

Geološki zavod Slovenije, Ljubljana

ROMAN KOCH

Institut für Paläontologie, Universität Erlangen-Nürnberg

MARKO KOMAC

Geološki zavod Slovenije, Ljubljana

HARALD LOBITZER

Geologische Bundesanstalt, Wien

RINALDO NICOLICH

University of Trieste, Dip. di Ingegneria Civile, Italy

SIMON PIRC

Naravoslovnotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani

MARIO PLENIČAR

Slovenska akademija znanosti in umetnosti, Ljubljana

MIHAEL RIBIČIČ,

Naravoslovnotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani

MILAN SUDAR

Faculty of Mining and Geology, Belgrade

MARKO ŠPARICA

Institut za geološka istraživanja, Zagreb

SAŠO ŠTURM

Institut »Jožef Stefan«, Ljubljana

DRAGICA TURNŠEK

Slovenska akademija znanosti in umetnosti, Ljubljana

MIRAN VESELIČ

FGG in geodezijo, Univerza v Ljubljani

### **Častni člani / Honorary Members**

MATIJA DROVENIK

Slovenska akademija znanosti in umetnosti, Ljubljana

DANILO RAVNIK

Naravoslovnotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani

Naslov uredništva / Editorial Office: GEOLOGIJA Geološki zavod Slovenije /

Geological Survey of Slovenia, Dimičeva ulica 14, SI-1000 Ljubljana, Slovenija

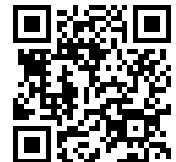
Tel.: +386 (01) 2809-700, Fax: +386 (01) 2809-753, e-mail: urednik@geologija-revija.si

URL: <http://www.geologija-revija.si/>

GEOLOGIJA izhaja dvakrat letno / GEOLOGIJA is published two times a year

GEOLOGIJA je na voljo tudi preko medknjižnične izmenjave publikacij /

GEOLOGIJA is available also on exchange basis



### **Izjava o etičnosti**

Izdajatelj revije Geologija se zavedamo dejstva, da so se z naglim naraščanjem števila objav v svetovni znanstveni literaturi razmahnil tudi poskusi plagiatorstva, zlorab in prevar. Menimo, da je naša naloga, da se po svojih močeh borimo proti tem pojavom, zato v celoti sledimo etičnim smernicam in standardom, ki jih je razvil odbor COPE (Committee for Publication Ethics).

### **Publication Ethics Statement**

As the publisher of Geologija, we are aware of the fact that with growing number of published titles also the problem of plagiarism, fraud and misconduct is becoming more severe in scientific publishing. We have, therefore, committed to support ethical publication and have fully endorsed the guidelines and standards developed by COPE (Committee on Publication Ethics).

Baze, v katerih je Geologija indeksirana / Indexation bases of Geologija: Directory of Open Access Journals, GeoRef, Zoological Record, Geoscience e- Journals, EBSCOhost

### **Cena / Price**

Posamezni izvod / Single Issue

Posameznik / Individual: 15 €

Institucija / Institutional: 25 €

Letna naročnina / Annual Subscription

Posameznik / Individual: 25 €

Institucija / Institutional: 40 €

Tisk / Printed by: Tiskarna Formatisk d.o.o.

**Slika na naslovni strani:** Arzen vsebujoči pirit z dendritno strukturo (rožnata barva) v premogu (turkizna barva) iz Lendavske formacije (pontij) v severovzhodni Sloveniji. (Umetno obarvan posnetek z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) v načinu povratno sipanih elektronov (BSE): M. MILER).

**Cover page:** Arsenic bearing dendritic pyrite (pink) in coal (turquoise) from the Lendava Formation (Pontian) in NE Slovenia. (Artificially coloured scanning electron microscope (SEM) image in backscattered electron (BSE) mode: M. MILER).

## VSEBINA - CONTENTS

<i>Miler, M.</i>	
SEM/EDS characterisation of dusty deposits in precipitation and assessment of their origin .....	5
SEM/EDS opredelitev prašnih usedlin v padavinah in ocena njihovega izvora	
<i>Markič, M. &amp; Brenčič, M.</i>	
High arsenic (As) content in the Upper Miocene coal matter from TER-1/03 borehole (Terbegovci – Sveti Jurij ob Ščavnici, NE Slovenia) .....	15
Visoka vsebnost arzena (As) v drobcih zgornjemiocenskega premoga iz vrtine TER-1/03 (Terbegovci – Sveti Jurij ob Ščavnici, SV Slovenija)	
<i>Mikuž, V., Bartol, M. &amp; Ulaga, Š.</i>	
Ribje vretence iz miocenskih plasti v okolici Govc .....	27
Fish vertebra from Miocene beds at Govce, Slovenia .....	27
<i>Mikuž, V., Bartol, M. &amp; Šoster, A.</i>	
Zobje miocenskega špara v laporovcu z Mastnega hriba nad Škocjanom .....	33
Porgy fish teeth in Miocene marl from Mastni hrib near Škocjan, Slovenia .....	33
<i>Koroša, A., Žižek, S. &amp; Mali, N.</i>	
Možnosti pojavljanja kokcidiostatikov v okolju .....	39
The possibility of occurrence of coccidiostats in the environment	
<i>Urbanc, J., Škarja, J., Kožar Logar, J. &amp; Lojen, S.</i>	
Sources of dissolved ammonia and iron in Borovnica alluvial fan groundwater .....	53
Ugotavljanje vzrokov za pojavljanje amonija in železa v vodnem viru Borovniški vršaj .....	58
<i>Čarman, M.</i>	
Bočno razširjanje kot posebna oblika gibanja tal na območju Doline v občini Puconci .....	63
Lateral spread as a special form of soil movement in Dolina area in municipality Puconci	
<i>Strgar, I.</i>	
Pomen uporabe popravnih koeficientov in nekatere nepravilnosti pri izdelavi elaboratov trdnih nekovinskih mineralnih surovin .....	71
The importance of using correction coefficients and some mistakes appearing in writing expert reports on industrial and construction minerals	
Nove knjige	
<i>Žalohar, J. &amp; Hitij, T.: Fossil Seahorses &amp; Other Biota from the Tunjice Konservat-Lagerstätte, Slovenia .....</i>	77
<i>Reimann, C., Birke, M., Demetriades, A. Filzmoser, P. &amp; O'Connor, P. (eds.): Chemistry of Europe's agricultural soils, Part A: Methodology and interpretation of the GEMAS data set, Part B: General background information and further analysis of the GEMAS data set .....</i>	78
<i>Rokavec, D.: Gline v Sloveniji .....</i>	80
Poročila	
<i>Janža, M., Čarman, M., Šolc, U., Peternel, T. &amp; Podboj, M.: Najsodobnejše tehnologije za upravljanje s tveganji pred naravnimi nesrečami: izvedba in preizkus uporabnosti v praksi in procesu odločanja – projekt START_it_up .....</i>	82
<i>Verbovšek, T.: Predstavitev Slovenskega geološkega društva in letno poročilo za leto 2013 .....</i>	82
<i>Vreča, P.: Letna skupščina Slovenskega združenja za geodezijo in geofiziko .....</i>	85

Nekrolog

*Kolar-Jurkovšek, T.*

V spomin Ljudmili Šribar ..... 86

Navodila avtorjem ..... 88

Instructions for authors ..... 89

# SEM/EDS characterisation of dusty deposits in precipitation and assessment of their origin

## SEM/EDS opredelitev prašnih usedlin v padavinah in ocena njihovega izvora

Miloš MILER

Geological Survey of Slovenia, Dimičeva ul. 14, SI-1000 Ljubljana, Slovenia; e-mail: milos.miler@geo-zs.si

Prejeto / Received 23. 4. 2014; Sprejeto / Accepted 8. 5. 2014

*Key words:* dusty deposits, precipitation, source area, mineral composition, chemical composition, SEM/EDS, Slovenia  
*Ključne besede:* prašne usedline, padavine, izvorno območje, mineralna sestava, kemična sestava, SEM/EDS, Slovenija

### Abstract

Detailed scanning electron microscopy/energy dispersive spectroscopy (SEM/EDS) analysis of dusty material in rainfall residue, deposited and collected on February 19<sup>th</sup> 2014 in Ljubljana, was carried out with the intention to characterise it according to its chemical and mineral composition and to assess its origin. The material consists of poorly sorted and sharp-edged particles of mostly very fine-grained silt and clay fractions, which is consistent with long-range aerial transport. Particles are represented by illite, chlorite and kaolinite group clay minerals, quartz, feldspars, carbonates, accessory minerals and secondary Fe-oxy-hydroxide minerals. Quantities of minerals and illite/kaolinite ratio (4.5) correspond to dusts in rainfall residues originating from Moroccan Atlas, while chlorite/kaolinite ratio (2.8) agrees better with dust from central Libya. The element ratios Al/Si, Ca/Al, K/Ca, Mg/Al, Fe/Al and (Ca+Mg)/Fe in the studied dusty deposit are in good agreement with ratios in dusts from rainfall residues originating from Morocco and northern Mauritania. This was also confirmed by the trajectories of cloud movement that caused precipitation with dusty deposit, although the back trajectory HYSPLIT simulation of air masses indicated northern Mauritania, central Niger, southern Algeria, southwestern and central Libya as the most possible source regions.

### Izvleček

Z vrstičnim elektronskim mikroskopom in energijsko disperzijskim spektrometrom (SEM/EDS) je bila opravljena raziskava prašnega ostanka v padavinah, ki se je odložil 19. februarja 2014 v Ljubljani. Cilj raziskave je bil opredeliti material glede na kemično in mineralno sestavo ter oceniti njegov izvor. Material sestavljajo slabo sortirani in ostrorobi delci, večinoma velikosti zelo drobnega melja in glin, kar nakazuje velike transportne razdalje. Delci so zastopani z glinenimi minerali illitove, kloritove in kaolinitove skupine, kremenom, glinenci, karbonati ter akcesornimi minerali in sekundarnimi železovimi minerali. Količine mineralov in razmerje illit/kaolinit (4,5) se ujemajo z usedlinami v dežju, ki izvirajo z maroškega Atlasa, medtem ko se razmerje klorit/kaolinit (2,8) dobro ujema s prahom iz osrednje Libije. Elementna razmerja Al/Si, Ca/Al, K/Ca, Mg/Al, Fe/Al in (Ca+Mg)/Fe v raziskani prašni usedlini se dobro ujemajo z razmerji v prahu v dežnih usedlinah, ki izvira iz Maroka in severne Mavretanije. To so potrdile tudi trajektorije gibanja oblakov, ki so prinesli padavine s prašnimi usedlinami. HYSPLIT simulacija povratnih trajektorij zračnih mas je nakazala, da so najverjetnejša izvorna območja severna Mavretanija, osrednji Niger, južna Alžirija, jugozahodna in osrednja Libija.

### Introduction

Solid airborne particles represent the highly variable component of the atmosphere. The quantity of airborne particles is controlled by numerous natural and anthropogenic factors, including natural weathering of bedrock and soil, anthropogenic activities, the distance from sources and meteorological conditions (VANDERSTRAETEN et al., 2007). The retention time of solid airborne particles in the air depends to a great extent on their aerodynamic diameter, shape, structure and chemical characteristics (GIRARD, 2010; NEINAVAIE et al., 2000). Before deposition, particles are transported over various distances. Larger particles with a diameter greater than 10  $\mu\text{m}$  are transported

by air over short distances up to several kilometres, while smaller particles can travel several tens of kilometres (GUTHMANN, 1958; NEINAVAIE et al., 2000). In certain cases, strong winds blowing at high speeds across vast unvegetated surfaces can entrain and uplift small soil particles into the upper parts of the atmosphere, up to 12 kilometres high (troposphere and even stratosphere). These particles may then be transported over distances of several 100 or even several 1000 kilometres over other continents (SCHEUVENS et al., 2009) where they are eventually settled by dry or wet deposition (SCHÖNER et al., 1993; GIRARD, 2010). Particles smaller than 10  $\mu\text{m}$ , play an important

role in the formation of atmospheric precipitations. Under suitable atmospheric conditions, small solid particles act as condensation nuclei (CHOËL et al., 2006) around which water vapour condenses, resulting in the formation of cloud droplets or snowflakes. Large unvegetated areas, mostly extensive desert regions on Earth, represent the most important natural sources of dust in the atmosphere. The annual quantity of desert dust in the atmosphere transported over long distances is estimated at 0.5 to 5 billion tons (PERKINS, 2001). Numerous studies of chemical and mineral composition of airborne desert dust transported over Europe and dust in the vicinity of larger deserts in Africa and Asia indicated 5 different dust source areas in North Africa (northern Algeria-Tunisia, southern Algeria-Mali, Atlas-Western Sahara-Morocco, Libya-Egypt, Chad-Sudan-Niger) and 6 areas in East Asia (Taklamakan, Gurbantunggut, Kumtaq-Qaidam, Northern Gobi, Southern Gobi, northeastern deserts (Otindag-Horquin-Hulun Buir)) (SCHEUVENS et al., 2009, FORMENTI et al., 2010). Among dust sources with smaller influence are also larger arid regions in Australia, South Africa, South America and the USA (WASHINGTON et al., 2003).

Occurrence of desert dust in precipitation is a common phenomenon in Europe and is also frequent in Slovenia. It has been recorded at least three times in Slovenia in the last three years (TROŠT, 2011; BOLTE & KOLEŠA, 2013). On February 19<sup>th</sup> 2014 small amounts of dirty rainfall were occasionally reported from all over Slovenia, occurring from the early forenoon to the mid-afternoon, leaving behind yellow dusty deposits. According to data collected by the Environmental Agency of the Republic of Slovenia, the average daily concentrations of  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  in the air measured on that day at monitoring site in Ljubljana, located about 2 km east of sampling point, were  $48 \mu\text{m}^3$  and  $53 \mu\text{m}^3$ , respectively, which were the highest values measured in February (INTERNET 1). The aim of this study was to characterise the dusty deposit in precipitation according to its chemical and mineral composition and to assess its origin.

### Materials and methods

A sample of dusty deposit was collected from a car windscreen after the rainfall on February 19<sup>th</sup> 2014 in the western part of Ljubljana. The quantity of the material was 0.096 g, which was below the quantity required for X-ray diffraction and chemical analysis, thus it was only analysed by the SEM/EDS. The particulate material was mounted on a double-sided carbon tape with a surface of  $25 \text{ mm}^2$  and coated with a thin layer of carbon for conductivity and analysed with scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectrometry (SEM/EDS), which is commonly used in dust particle characterisation (BLANCO et al., 2003; FORMENTI et al., 2010). The SEM/EDS analysis was carried out in a high

vacuum using a JEOL JSM 6490LV SEM coupled with an Oxford INCA Energy 350 EDS system at 20 kV accelerating voltage, spot size 50 and 10 mm working distance. Mineral phases were assessed by calculating stoichiometric ratios from atomic % of constituent elements, acquired by the qualitative EDS X-ray point analysis with an acquisition time of 20-30 s, and comparison with atomic proportions of constituent elements in known stoichiometric minerals, obtained from mineral databases (ANTHONY et al., 2009; BARTHELMEY, 2010). The software was calibrated for quantification using pre-measured universal standards included in the EDS software, which is a basic standardisation procedure in fitted-standards EDS analysis (GOLDSTEIN et al., 2003), referenced to a Co optimisation standard. The correction of EDS data was performed on the basis of the standard ZAF-correction procedure included in the INCA Energy software (OXFORD INSTRUMENTS, 2006). The particle-size was determined by measuring their longest dimension using a measuring tool included in the JEOL SEM software (JEOL, 2007). Average mineral, as well as average elemental compositions of the sample were assessed from the distribution of constituent elements, obtained by the EDS elemental mapping of 6 fields-of-view at magnification of 1200 $\times$  with an acquisition time of approximately 760 s, and by comparison with mineral grain percentage composition charts for sediments given by COMPTON (1962). All analyses were carried out at the Geological Survey of Slovenia. In order to define movement and sources of air masses that produced dusty deposit in precipitation, 62-hour back trajectories of air masses at various heights above the sampling point were simulated using a Hybrid-Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) modelling system (DRAXLER & ROLPH, 2013), based on the Global Data Assimilation System (GDAS) database of the National Centres for Environmental Prediction (NCEP).

## Results and discussion

### Grain-size distribution

The grain-size distribution of dusty deposit material is shown in Fig. 1. The material is poorly to very poorly sorted and particles are mostly sharp-edged and irregularly shaped. Their roundness varies between angular to sub-rounded. The mean and median grain sizes of 364 measured particles are  $4.8 \pm 4.1 \mu\text{m}$  and  $3.1 \pm 4.4 \mu\text{m}$ , respectively, ranging from  $0.5 \mu\text{m}$  to  $28.8 \mu\text{m}$ . Most of the particles fall in the size range of  $1 \mu\text{m}$  to  $3 \mu\text{m}$ , representing very fine grained silt (21 %) and clay (22 %) fractions. About 26 % of all particles belong to clay fraction ( $< 2 \mu\text{m}$ ). Grain sizes of about 88 % of particles are below  $10 \mu\text{m}$  and thus belong to  $PM_{10}$  fraction, of which 41 % are smaller than  $2.5 \mu\text{m}$  and thus classified as  $PM_{2.5}$  particles that affect human health causing respiratory problems and also greatly influence

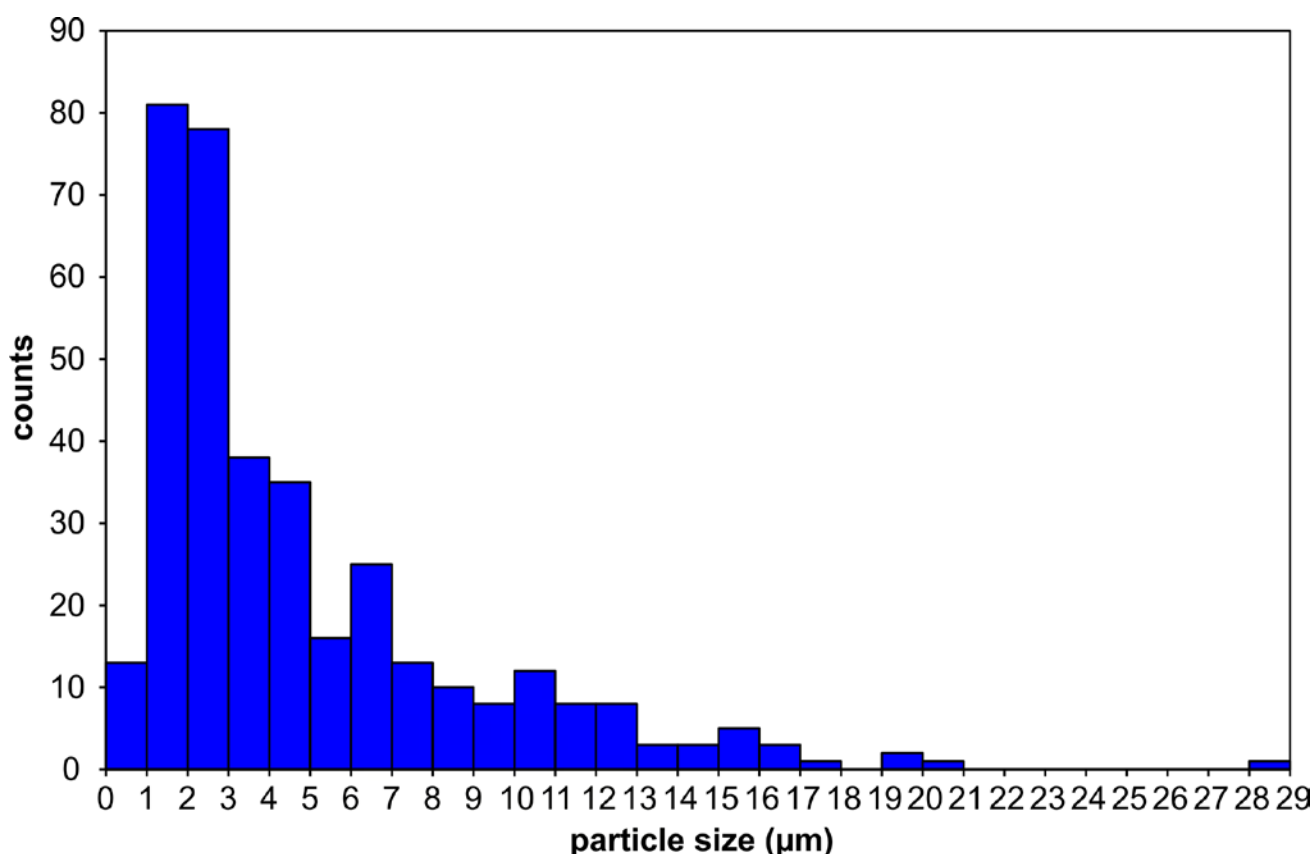


Fig. 1. Grain-size distribution of dusty deposit material.  
Sl. 1. Porazdelitev velikosti delcev v prašni usedlini.

the global climate (WASHINGTON et al., 2003). The fine grained fractions are consistent with long-range aerial transport, although one would expect higher sorting degree. The grain size distribution and sorting depend on the strength of the winds during storms in the source areas. Generally, dusty deposits tend to get finer with increasing distance from their source regions, as coarse particles settle first, thus the mean grain sizes of the travelled dust range between 5 µm and 30 µm, which is the fine silt fraction (GOUDIE & MIDDLETON, 2006). As reported by RAJOT et al. (2008), the mean grain size of the dust after 1-2 day transport reaches 4.7 µm and remains constant afterwards. It can be thus assumed from the mean grain size (4.8 µm) of the studied dusty deposit that it travelled for nearly 2 days in the atmosphere before it was wet deposited. In addition, the grain size distribution of the dusty deposit analysed in this study agrees well with grain sizes of dust in rainfall residues collected in 2002 in SE Italy (Lecce), which was transported over a distance of about 2000 km from a source in the NW Sahara (BLANCO et al., 2003).

#### Mineral and chemical composition of individual particles

The SEM/EDS analysis showed that the sample of dusty deposit is composed mostly of clay minerals, quartz, feldspars and carbonates (Figs. 2a, b), which are all constituent minerals of soils.

Accessory minerals and secondary weathering products of Fe-bearing accessory minerals are also present. Elemental composition of individual minerals is presented in Table 1.

Clay minerals are difficult to discern by means of SEM/EDS due to variable contents of volatile components (BLANCO et al., 2003) and interchangeable cations and also presence of mixed layer clay variations. However, certain patterns in elemental composition were observed that enabled distinction between minerals. Thus, clay minerals belonging to illite, chlorite and kaolinite groups were recognised in analysed sample. Illite and chlorite both contain Mg, Fe, K, Ca, Al and Si. However, illite is characterised by higher contents of K and Al (Table 1), while chlorite has higher contents of Mg and Fe. According to composition of chlorite grains, chlorite group is represented mostly by chamosite and clinochlore. Kaolinite group minerals were determined on basis of Si/Al ratio, which is about 1. The  $K_2O/(Al_2O_3+SiO_2)$  and  $SiO_2/Al_2O_3$  ratios were also calculated for analysed illite and kaolinite group minerals and showed good correspondence with ratios in illite and kaolinite from literature data (Table 2). Illite and chlorite in the analysed sample occur as larger, irregularly shaped and elongated sub-angular grains as well as small elongated platelets, while kaolinite forms large massive sub-angular to sub-rounded grains and aggregates (Fig. 2a).



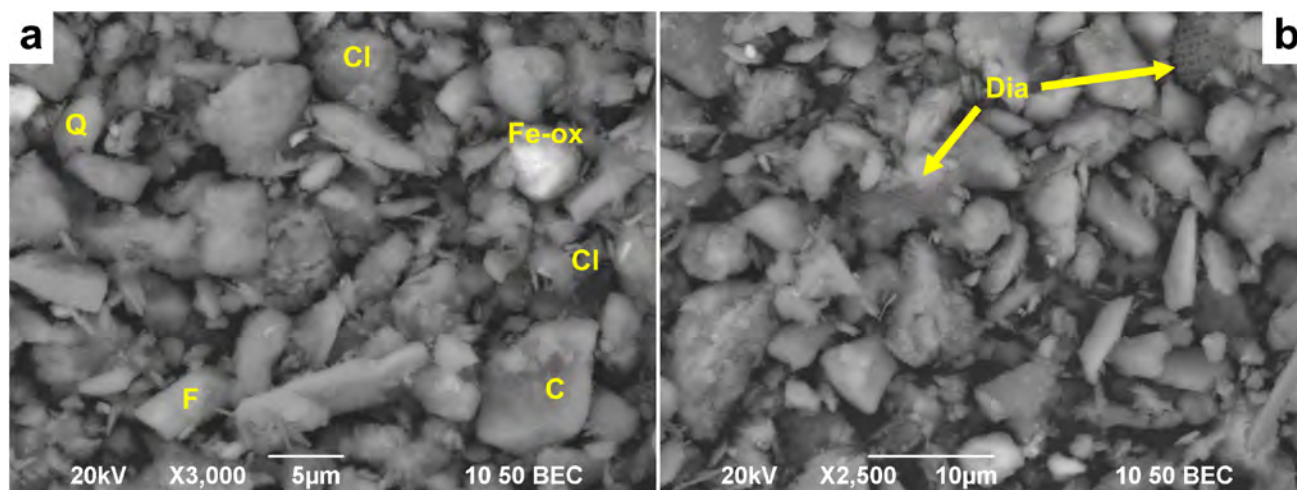


Fig. 2. SEM (BSE) images of the dusty deposit material. a) The material is composed of sharp edged quartz grains (Q), carbonates (C) and feldspars (F), while clay minerals (Cl) are rounded or form elongated platelets. b) Fragments of diatoms (Dia), which are morphologically similar to diatom frustules of the genus *Aulacoseira* spp. (BRISTOW et al., 2009), are also frequent.

Sl. 2. SEM (BSE) slike materiala prašne usedline. a) Material sestavljajo ostroroba zrna kremenca (Q), karbonatov (C) in glinencev (F) ter zaobljena, podolgovata in lističasta zrna glinenih mineralov (Cl). b) Odlomki diatomej (Dia), ki so podobne frustulam diatomej rodu *Aulacoseira* spp. (BRISTOW et al., 2009), so tudi pogosti.

Other silicate minerals in dusty deposit are quartz and feldspars. Feldspars are mostly represented by orthoclase, which sometimes contains minor amounts of Na, and albite (Table 1). Quartz and feldspars occur as large irregularly shaped sub-angular grains and fragments or as angular euhedral crystals with pseudo-rhombohedral habit (Fig. 2a).

Carbonates are also abundant in deposited material and are generally represented with calcite and dolomite. They occur as smaller, mostly irregularly shaped sub-angular grains, however, subhedral and rhombohedral crystals were also found (Fig. 2a). Minor amounts of Si, Al and Fe (Table 1) measured in carbonates are due

to presence of clay minerals around the carbonate grains and on their surfaces.

Accessory minerals and secondary weathering products of Fe-bearing accessory minerals are also present in dusty deposit, however they are rather scarce. Minor amounts of Mg, Al, Si, Ca and Fe (Table 1), which were detected in individual minerals, originate from the surrounding clay minerals. Accessory minerals are represented by phosphates apatite and monazite, Ti-rich oxides such as ilmenite and rutile, and silicates zircon and epidote. Apatite, which is mainly fluorapatite with minor amount of Cl, forms irregularly shaped sub-angular fragments and also prismatic hexagonal crystals. Monazite occurs as anhedral angular

Table 1. Element contents in individual minerals in dusty deposit (in at%) obtained by EDS analysis.

Tabela 1. Vsebnosti elementov v posameznih mineralih v prašni usedlini (v at%), določene z analizo EDS.

Mineral	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zr	La	Ce	Nd	Th
Illite	75.9			1.2	8.1	11.9			2.3	0.2			0.3					
Chlorite-chamosite	71.8			2.2	7.6	13.6			0.9	0.4			3.7					
Chlorite-clinochlore	75.8			6.3	3.1	13.2			0.3	0.5			0.7					
Kaolinite	74.4				11.5	13.2			0.2				0.7					
Calcite	82.4				0.4	1.0				16.2								
Dolomite	76.6			9.3	1.4	2.9				9.5			0.3					
Orthoclase	69.2				6.3	19			5.4									
Albite	67.4		5.8		6.6	20.3												
Epidote	71				8	11.9				6.5			2.6					
Zircon	74			0.3	1.6	12.1				0.5			0.4	11.2				
Apatite	71.3	5.3			0.7	1.2	8	0.2		13.2								
Monazite	73.9			0.8	2.5	4.7	9.9			0.3			0.5		2	3.9	1.3	0.2
Ilmenite	74.7			0.2	1.3	2.8				0.1	11.1	3.1	6.6					
Fe-oxy-hydroxide	72.4			0.7	1.6	3.3		0.4		0.6		0.2	20.8					

Table 2.  $K_2O/(Al_2O_3+SiO_2)$  and  $SiO_2/Al_2O_3$  ratios in illite and kaolinite from dusty deposit and literature data.Tabela 2. Razmerja  $K_2O/(Al_2O_3+SiO_2)$  in  $SiO_2/Al_2O_3$  v illitu in kaolinitu iz prašne usedline in literaturnih podatkov.

	Illite	Illite <sup>a</sup>	Kaolinite	Kaolinite <sup>b</sup>
$K_2O/(Al_2O_3+SiO_2)$	0.07	0.07	0.00	0.00
$SiO_2/Al_2O_3$	1.67	1.94	1.31	1.11

<sup>a</sup>data from GAUDETTE et al., 1964<sup>b</sup>data from ANTHONY et al., 2009

fragments, containing minor amounts of Th. Zircon occurs as relatively small anhedral angular fragments. Epidote is scarce and occurs as euhedral fragments of prismatic crystals. Ilmenite and rutile grains are mostly small anhedral and subhedral angular to sub-angular fragments surrounded by clay minerals. Secondary weathering products of accessory minerals are represented by Fe-oxy-hydroxides (Fig. 2a), which occur as sub-angular to sub-rounded grains and aggregates of minute crystals of Fe-oxy-hydroxides and clay minerals. Minor amounts of Mn and Cl were also detected in Fe-oxy-hydroxides, which could be incorporated into the structure of Fe-oxy-hydroxides (e.g. akaganéite) during their atmospheric transport over the sea due to presence of marine aerosols.

In addition to inorganic mineral grains, fragments of phytoplankton (Fig. 2b), such as diatoms, were also found in the sample, which could have a recent marine origin or could result from resuspension of detrital diatoms from areas of desiccated pluvial lakes in North Africa (FORMENTI et al., 2010). Morphologies and sizes of perforations in the skeletons of most of diatom fragments, observed in the sample, agree well with morphologies of diatom frustules of the genus *Aulacoseira* spp. found by BRISTOW et al. (2009) in diatomite and ECKARDT et al. (2005) in dust collected in the Bodele depression (Chad).

Average mineral composition, assessed from the distribution of constituent elements in the sample, showed that clay minerals are the most abundant in the studied dusty deposit, together representing approximately 49 % of all minerals. Illite occupies 26 % of the sample, chlorite represents 16 % and kaolinite only 6 %. Quartz occupies 22 % of the sample, while feldspars are represented by 8 %. Carbonates, dolomite and calcite, are also abundant, representing 17 % of all minerals in the sample. Accessory minerals and secondary Fe-oxy-hydroxide minerals are least abundant, together representing only 5 % of all minerals in the sample.

#### Average elemental composition

Average elemental composition of the sample, obtained by the EDS elemental mapping, is given in Table 3. The sample is composed mainly of Si, Al, Fe, Ca, K and Mg, which can be ascribed to large amounts of clay minerals and carbonates. Minor and trace contents of S, Na, Cl and P

Table 3. Mean element contents with standard deviations (in wt%) in dusty deposit obtained by the EDS analysis.

Tabela 3. Povprečne vsebnosti elementov s standardnimi odkloni (v mas%) v prašni usedlini, določene z analizo EDS.

Element	Mean content (n=4)	Standard deviation
O	58.3	0.4
Na	0.5	0.2
Mg	1.4	0.1
Al	8.0	0.2
Si	22.0	0.7
P	0.1	0.0
S	0.2	0.0
Cl	0.1	0.0
K	1.6	0.2
Ca	2.4	0.2
Ti	0.4	0.0
Fe	4.5	0.3
Cu	0.3	0.1

and metals Ti and Cu were also detected in the sample. S, Na and Cl are either bound in the particle structure or adsorbed on the particle surfaces. Presence of these elements could indicate reactions between marine aerosols and dust particles (AVILA et al., 1997). Presence of P is most probably related to phosphate minerals apatite and monazite, while Ti is bound to ilmenite and rutile. The exact origin of Cu is not known. It could be anthropogenic or geogenic as it was found as a trace element in some Fe-oxy-hydroxides. Standard deviations of element contents are very low, indicating that the composition of the analysed sample is very homogeneous throughout the sample.

#### Origin of dusty deposit material

Average elemental composition and mineral associations in dust material in the atmosphere are considered the most appropriate indicators of dust origin. Various clay mineral species, especially illite and kaolinite, are considered representative source tracers as their quantities and ratios are not considerably affected by physical and chemical fractionation processes at the soil-atmosphere interface and during long-range atmospheric transport (GLACCUM & PROSPERO, 1980; CAQUINEAU et al., 1998). The quantities of illite and carbonates in dust have been reported to increase from E to W and from S to N of Africa, while quantities of kaolinite generally decrease in these directions (e.g. SCHÜTZ & SEBERT, 1987; BLANCO et al., 2003; AVILA et al., 2007; SCHEUVENS et al., 2009; FORMENTI et al., 2010; SCHEUVENS et al., 2013). Thus highest illite/kaolinite ratios and carbonate contents (>10 %; FIOLE et al., 2005) are expected for dusts originating

Table 4. Comparison between quantities of major minerals (in % of all identified minerals) in studied dusty deposit and dust in rainfall residues originating from different source regions in North Africa and relative errors (in %) to show closeness of agreement between compared quantities.

Tabela 4. Primerjava med količinami glavnih mineralov (v % vseh identificiranih mineralov) v raziskani prašni usedlini in prahu, ki izvira z različnih izvornih območij Severne Afrike ter relativne napake (v %) za prikaz ujemanja primerjanih količin.

Mineral	This study	Moroccan Atlas (n=7) <sup>e</sup>		Western Sahara (n=4) <sup>e</sup>		Central Algeria (n=2) <sup>e</sup>	
	Quantity (%)	Quantity (%)	E <sub>rel</sub> (%)	Quantity (%)	E <sub>rel</sub> (%)	Quantity (%)	E <sub>rel</sub> (%)
Illite	26.5	39.3	33	40.8	35	34.3	23
Kaolinite	5.9	3.6	65	7.6	23	12.5	53
Quartz	22.3	20.6	8	17.5	27	14.5	54
Feldspar	7.6	3.6	108	3.4	124	2.5	203
Carbonate	16.8	17.1	2	12.0	40	1.9	784
Average E <sub>rel</sub>			43		50		223

<sup>e</sup>data from AVILA et al., 1997

from Northwest Africa. The quantities of major minerals (clay minerals, quartz, feldspars and carbonates) in the studied dusty deposit were compared with mean quantities in samples of red dust deposited in rainwater from northeastern Spain (AVILA et al., 1997), originating from three different source regions: Moroccan Atlas, Western Sahara and central Algeria (Table 4). In order to assess the most possible source of the studied dusty deposit, the closeness of agreement between mineral quantities in studied dusty deposit and mean quantities in red dust samples from different sources was defined by means of calculating relative error  $E_{rel} = (X_{sd} - X_{rd}) / X_{rd} \cdot 100\%$ , where  $X_{sd}$  is quantity of mineral in studied dusty deposit and  $X_{rd}$  is quantity of mineral in red dust deposit. Relative error, calculated for illite (23 %), showed best fit with red dust originating from central Algeria, relative error for kaolinite (23 %) showed best agreement with red dust from Western Sahara, while lowest relative errors for quartz (8 %), feldspars (108 %) and carbonates (2 %) were calculated for dust originating from Moroccan Atlas. However, the average relative errors calculated for all minerals in each source group were 43 %, 50 % and 223 % for red dusts from Moroccan Atlas, Western Sahara and central Algeria, respectively (Table 4). Thus, the lowest average relative error was obtained for red dust from Moroccan Atlas and it can be presumed that Moroccan Atlas was also the most probable source of the studied dusty deposit. The illite/kaolinite (I/K) and chlorite/kaolinite (C/K) ratios calculated for the studied dusty deposit are relatively high and amount to 4.3 and 2.7, respectively. This is in agreement with high I/K ratios in dust originating from Moroccan Atlas (>4; AVILA et al., 1997; SCHEUVENS et al., 2013), while C/K ratio is much higher than that reported for samples from Atlas and northern Algeria regions and western coast of North Africa (>1) (CHESTER et al., 1971; PROSPERO, 1981; AVILA et al., 1997; SCHEUVENS et al., 2013). The C/K ratio thus corresponds better to ratios in dusts from central Libya (<2.6) (O'HARA et al., 2006). However, it has also been reported that C/K

ratios from dust samples from northern source areas vary considerably (SCHEUVENS et al., 2013). Thus higher C/K ratios may also be possible in dusts from Northwest Africa. Deviations and wide ranges of mineral quantities and ratios between clay mineral species exist possibly due to heterogeneous geological composition, differential weathering and soil erosion, mixing of dust material transported by winds blowing from neighbouring source areas and wind conditions (e.g. SCHEUVENS et al., 2013).

The clay mineralogy of soils generally differs from source to source and so does the average elemental composition. Element ratios Al/Si, Ca/Al, K/Ca, Mg/Al, Fe/Al and (Ca+Mg)/Fe vary between source regions and can thus be used as indicators of dust source areas (BLANCO et al., 2003; AVILA et al., 2007; FORMENTI et al., 2010; MARCONI et al., 2014). Element ratios Al/Si, Ca/Al, K/Ca, Mg/Al, Fe/Al and (Ca+Mg)/Fe calculated for the studied dusty deposit and their comparison with ratios in dusts from rainfall residues sourced from North Africa are presented in Table 5.

Table 5. Element ratios in the studied dusty deposit compared with dust originating from North Africa and relative errors (in %) to show closeness of agreement between compared values.

Tabela 5. Razmerja elementov v raziskani prašni usedlini v primerjavi s prahom iz Severne Afrike in relativne napake (v %) za prikaz ujemanja primerjanih vrednosti.

Element ratio	This study	North Africa	E <sub>rel</sub> (%)
Al/Si	0.36	0.41 <sup>c</sup>	11
Ca/Al	0.30	0.37 <sup>c</sup>	18
K/Ca	0.64	0.73 <sup>c</sup>	12
Mg/Al	0.18	0.18 <sup>d</sup>	0
Fe/Al	0.56	0.59 <sup>d</sup>	5
(Ca+Mg)/Fe	0.86	0.62 <sup>d</sup>	39

<sup>c</sup>data from BLANCO et al., 2003

<sup>d</sup>data from AVILA et al., 2007

Table 6. Comparison between element ratios in studied dusty deposit and dust in rainfall residues originating from different source regions in North Africa and relative errors (in %) to show closeness of agreement between compared values.

Tabela 6. Primerjava med razmerji elementov v raziskani prašni usedlini in prahu, ki izvira z različnih izvornih območij Severne Afrike ter relativne napake (v %) za prikaz ujemanja primerjanih vrednosti.

	Libya & S. Mauritania <sup>c</sup>			S. Algeria & Niger <sup>c</sup>		S. Algeria & N. Libya <sup>c</sup>		Morocco & N. Mauritania <sup>c</sup>	
	Element ratio	Element ratio	E <sub>rel</sub> (%)	Element ratio	E <sub>rel</sub> (%)	Element ratio	E <sub>rel</sub> (%)	Element ratio	E <sub>rel</sub> (%)
Al/Si	0.36	0.5	27	0.48	24	0.45	19	0.41	11
Ca/Al	0.30	0.2	51	0.23	32	0.27	12	0.37	18
K/Ca	0.64	1.5	57	1.27	50	1.25	49	0.73	12
Average E <sub>rel</sub>			45		35		27		14

<sup>c</sup>data from BLANCO et al., 2003

Most of element ratios in studied dusty deposit are somewhat lower compared to those reported in dusts from North Africa (BLANCO et al., 2003; AVILA et al., 2007) probably due to higher amounts of feldspars, kaolinite, quartz and carbonates. However, calculated relative errors showed relatively good agreement. The (Ca+Mg)/Fe ratio is a bit higher than in dusts from North Africa, which is related with higher carbonate content in the studied sample. This implies that carbonates in the studied sample were not significantly affected by dissolution processes during atmospheric transport, which usually decreases element ratios (AVILA et al., 2007), including the (Ca+Mg)/Fe ratio. A comparison with element ratios Ca/Al, K/Ca and Al/Si in dusts from rainfall residues, collected in SE Italy (Lecce) and originating from four different source areas: Libya and southern Mauritania, southern Algeria and Niger, southern Algeria and northern Libya, and Morocco and northern Mauritania (BLANCO et al., 2003) was also made in order to assess which dust source region is the most possible source of the studied dusty deposit (Table 6). With the exception of Ca/Al ratio, which agrees best with ratio in dust originating from southern Algeria and northern Libya (12 % relative error), all other element ratios in studied dusty deposit indicate the origin from Morocco and northern Mauritania. The average relative errors calculated for all element ratios in each source group were 45 %, 35 %, 27 % and 14 % for dust residues sourced from Libya and southern Mauritania, southern Algeria and Niger, southern Algeria and northern Libya, and Morocco and northern Mauritania, respectively (Table 6). The highest degree of concordance is observed between the studied dusty deposit and dust residues originating from Morocco and northern Mauritania.

The 62-hour cloud movement trajectories, which were constructed on the basis of hourly satellite cloud images from 16<sup>th</sup> February at 23:00 UTC to 19<sup>th</sup> February 2014 at 13:00 UTC (INTERNET 2), showed that the clouds that caused precipitation with dusty deposit originated from three different regions (Fig. 3). Clouds that caused precipitation in the early forenoon

(yellow trajectory) formed over northern Mauritania (the whole trajectory could not be shown) and moved towards northeast over northern Mali, across Algeria, Mediterranean, Sardinia and Italy towards Slovenia. The grey and red trajectories indicate movement of clouds that brought precipitation in the mid-afternoon. The grey trajectory shows clouds that formed over northwestern part of Algeria, moved slowly across Moroccan Atlas all the way to southern Spain then back to northeastern Morocco and northern Algeria, across the Mediterranean where they gained on velocity, over Sardinia and northern Italy to Slovenia. It can be seen from the trajectories in Fig. 3 that the residence time of clouds was about 30 hours (48 % of the trajectory time) over Morocco, 14 hours (23 % of the trajectory time) over Algeria, 12 hours (19 % of the trajectory time) over Mediterranean and 6 hours (10 % of the trajectory time) over Sardinia, Italy and Adriatic Sea before they reached Slovenia. As clouds spent nearly half of the trajectory time over Morocco, this area can be considered as the most possible source region, which is also consistent with the source areas assessed from mineral and chemical composition of the studied dusty deposit. The red trajectory shows clouds that formed over the Atlantic Ocean and moved towards south across Morocco, northern Algeria, Mediterranean, Corsica, Italy and Adriatic to Slovenia. The residence times of these clouds were about 38 % of the trajectory time over the Atlantic, 16 % over Morocco, 23 % over Algeria, 11 % over Mediterranean and 11 % over Corsica, Italy and Adriatic Sea before reaching Slovenia. The 62-hour back trajectory HYSPLIT simulation showed that air masses, which were located at 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 7500 and 8000 m a.g.l. above the sampling site at the time of deposition (19<sup>th</sup> February 2014 at 13:00 UTC), originated from low altitudes in northern Mauritania, central Niger, southern Algeria, southwestern and central Libya and thus could have risen and transported the dusty material (Fig. 4). Four of the back trajectories ended over Libya, two over northern Mauritania and one over Niger and Algeria, thus the most significant source appears to be Libya. The air masses

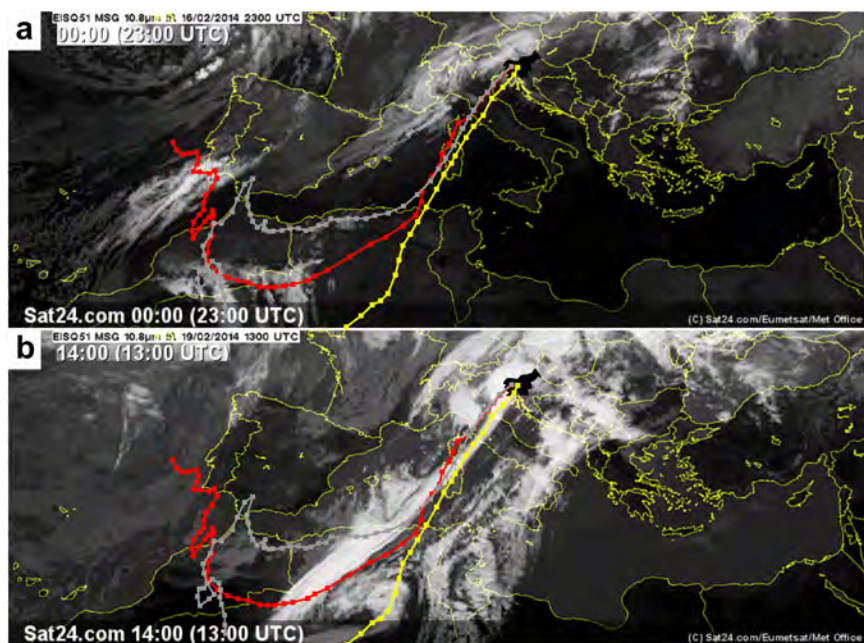


Fig. 3. Satellite cloud images and 62-hour cloud movement trajectories, constructed on the basis of hourly satellite cloud images from a) 16<sup>th</sup> February at 23:00 UTC to b) 19<sup>th</sup> February 2014 at 13:00 UTC (INTERNET 2).

Sl. 3. Satelitski sliki oblakov in 62 urne trajektorije gibanja oblakov, izdelane na osnovi urnih satelitskih slik oblakov od a) 16. februarja ob 23:00 UTC do b) 19. februarja 2014 ob 13:00 UTC (INTERNET 2).

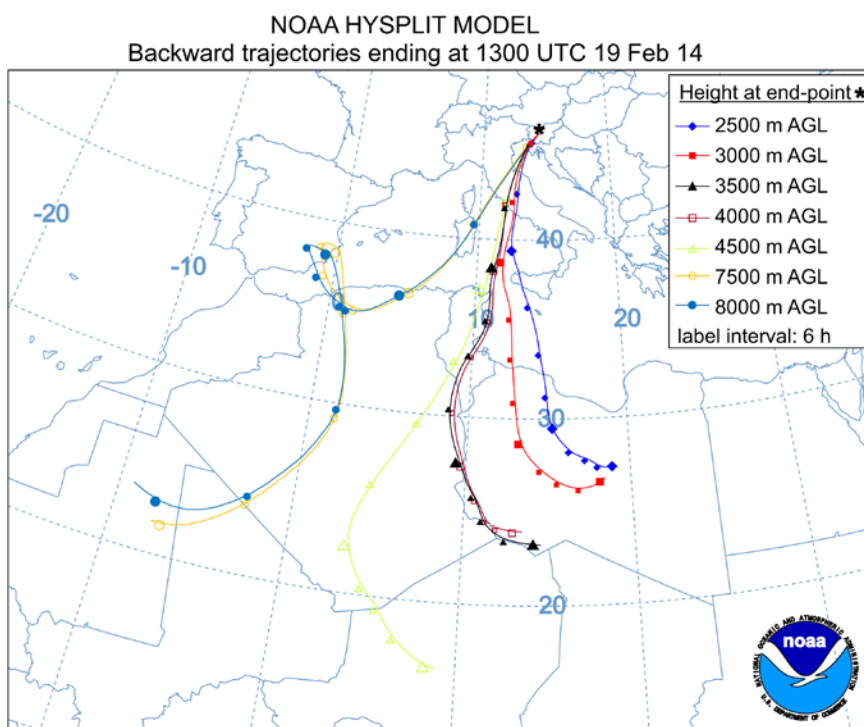


Fig. 4. Display of 62-hour air mass back trajectories, which were located at 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 7500 and 8000 m a.g.l. above the sampling site at the time of deposition (19<sup>th</sup> February 2014 at 13:00 UTC), constructed using HYSPLIT simulation (INTERNET 1).

Sl. 4. Prikaz 62 urnih povratnih trajektorij zračnih mas, ki so bile v času padavin (19. februar ob 13:00 UTC) locirane 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 7500 in 8000 m nad tlemi, izdelanih s HYSPLIT simulacijo (INTERNET 1).

originating from northern Mauritania moved relatively fast, spending only 3 % of the trajectory time over the source area. The residence times of air masses from Libya over their source areas were about 56 % of the trajectory time, while the air masses originating from Niger and Algeria travelled over the source areas for about 77 % of their trajectory time. These findings are not in agreement with the results of elemental and mineralogical analyses. However, according to MARCONI et al. (2014), it is often difficult to assess all important source areas from back trajectory simulation data due to uncertainties in associating air mass trajectories with their source areas, especially when air masses are travelling within boundary layers.

## Conclusions

Dusty material in rainfall residue, deposited and collected on February 19<sup>th</sup> 2014 in Ljubljana, was analysed using SEM/EDS and characterised according to grain size, morphology, elemental and mineral composition. The analysis showed that the dusty material consists of poorly sorted and sharp-edged particles of mostly very fine-grained silt and clay fractions (size range 1–3  $\mu\text{m}$ ), which is consistent with long-range aerial transport. Particles are mostly represented by clay minerals of illite (26 %), chlorite (16 %) and kaolinite (6 %) groups. Other silicates are quartz (22 %) and feldspars (8 %), mostly orthoclase and albite. Carbonates, mostly dolomite and calcite,

represent 17 % of all minerals. While accessory minerals, such as fluorapatite, monazite, ilmenite, rutile, zircon and epidote, and secondary Fe-oxy-hydroxide minerals, represent 5 % of all minerals in the sample. Fragments of phytoplankton, such as diatom frustules, are also present. Quantities of clay minerals, quartz, feldspars and carbonates and also illite/kaolinite ratio (4.3) corresponded with dusts in rainfall residues originating from Moroccan Atlas, while chlorite/kaolinite ratio (2.7) agreed better to dusts from central Libya. The comparison between element ratios Al/Si, Ca/Al, K/Ca, Mg/Al, Fe/Al and (Ca+Mg)/Fe in the studied dusty deposit and ratios in dusts from North Africa showed that element ratios, with the exception of (Ca+Mg)/Fe in studied deposit were somewhat lower, but still in relatively good agreement, especially with ratios in dusts from rainfall residues originating from Morocco and northern Mauritania. The cloud movement trajectories showed that the clouds that caused precipitation with dusty deposit originated from northern Mauritania, northwestern part of Algeria and the Atlantic Ocean. The clouds then moved across northern Mali, northwestern part of Algeria and northern Morocco. The results of back trajectory HYSPLIT simulation of air masses indicated northern Mauritania, central Niger, southern Algeria, southwestern and central Libya as the most possible source regions. However, these were not in agreement with the results of elemental and mineralogical analyses and the differences were ascribed to uncertainties in associating air mass trajectories with their source areas. Thus, considering all dust origin indicators, mineralogical and chemical, the studied dusty deposit most probably originates from the areas of Moroccan Atlas and northern Mauritania.

#### Acknowledgements

The author acknowledges financial support from the state budget by the Slovenian Research Agency obtained through the research program "Mineral resources" (No. P1-0025).

#### References

- ANTHONY, J. W., BIDEAUX, R. A., BLADH, K. W. & NICHOLS, M. C. 2009: The Handbook of Mineralogy [online]. Mineralogical Society of America, [cited 11.8.2011]. Available from world wide web: < <http://www.handbookofmineralogy.org/>>.
- AVILA, A., QUERALT-MITJANS, I. & ALARCÓN, M. 1997: Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over northeastern Spain. *J. Geophys. Res.*, 102/D18: 21977–21996.
- AVILA, A., ALARCÓN, M., CASTILLO, S., ESCUDERO, M., GARCÍA ORELLANA, J., MASQUÉ, P. & QUEROL, X. 2007: Variation of soluble and insoluble calcium in red rains related to dust sources and transport patterns from North Africa to northeastern Spain. *J. Geophys. Res.*, 112/D5: D05210, doi:10.1029/2006JD007153.
- BARTHELMY, D. 2010: The Mineralogy Database [online]. [cited 11.8.2011]. Available from world wide web: < <http://webmineral.com/>>.
- BLANCO, A., DEE TOMASI, F., FILIPPO, E., MANNO, D., PERRONE, M. R., SERRA, A., TAFURO, A. M. & TEPORÉ, A. 2003: Characterization of African dust over southern Italy. *Atmos. Chem. Phys.*, 3: 2147–2159, doi:10.5194/acp-3-2147-2003.
- BOLTE, T. & KOLEŠA, T. 2013: Influence of the Saharan sand on the concentration of PM10 particles in the year 2012: Report (in Slovene). Environmental Agency of the Republic of Slovenia, Ljubljana: 13 p.
- BRISTOW, C. S., DRAKE, N. & ARMITAGE, S. 2009: Deflation in the dustiest place on Earth: The Bodélé Depression, Chad. *Geomorphology*, 105/1–2: 50–58, doi: 10.1016/j.geomorph.2007.12.014.
- CAQUINEAU, S., GAUDICHET, A., GOMES, L., MAGANTHIER, M. C. & CHATENET, B. 1998: Saharan dust: clay ratio as a relevant tracer to assess the origin of soil-derived aerosols. *Geophys. Res. Lett.*, 25: 983–986, doi:10.1029/98gl00569.
- CHESTER, R., ELDERFIELD, H. & GRIFFIN, J. J. 1971: Dust transported in the north-east and south-east trade winds in the Atlantic Ocean. *Nature*, 233: 471–474.
- CHOËL, M., DEBOUDET, K., FLAMENT, P., LECORNET, G., PERDRIX, E. & SOBANSKA, S. 2006: Fast evolution of tropospheric Pb- and Zn-rich particles in the vicinity of a lead smelter. *Atmos. Environ.*, 40: 4439–4449.
- COMPTON, R. R. 1962: Manual of field geology, 4th edition. John Wiley & sons, New York: 378 p.
- DRAXLER, R. R. & ROLPH, G. D. 2013: HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory). Model access via NOAA ARL READY Website <<http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>>. NOAA Air Resources Laboratory, College Park, MD.
- ECKARDT, F. D., COETZEE, S. H. & WASHINGTON, R. 2005: SEM view of world's most significant dust cloud sampled at Chicha, The Chad, Bodele Depression, Sahara. *Microscopy Society of Southern Africa Conference Proceedings*, 35: 23.
- FIOL, LL. A., FORNÓS, J. J., GELABERT, B. & GUIJARRO, J. A. 2005: Dust rains in Mallorca (Western Mediterranean): their occurrence and role in some recent geological processes. *Catena*, 63: 64–84.
- FORMENTI, P., SCHUETZ, L., BALKANSKI, Y., DESBOEUF, K., EBERT, M., KANDLER, K., PETZOLD, A., SCHEUVENS, D., WEINBRUCH, S. & ZHANG, D. 2010: Recent progress in understanding physical and chemical properties of mineral dust. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 10: 31187–31251, doi:10.5194/acpd-10-31187-2010.
- GAUDETTE, H. E., EADES, J. L. & GRIM, R. E. 1964: The Nature of Illite. *Clay. Clay Miner.*, 13/1: 33–48.
- GIRARD, J. E. 2010: Principles of environmental chemistry, 2nd edition. Jones & Bartlett Publishers, Sudbury: 687 p.

- GLACCUM, R. A. & PROSPERO, J. M. 1980: Saharan aerosols over the tropical north Atlantic-mineralogy. *Mar. Geol.*, 37: 295–321.
- GOLDSTEIN, J., NEWBURY, D., JOY, D., LYMAN, C., ECHLIN, P., LIFSHIN, E., SAWYER, L. & MICHAEL, J. R. 2003: Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis, 3rd edition. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York: 689 p.
- GOUDIE, A. S. & MIDDLETON, N. J. 2006: Desert Dust in the Global System. Springer: Berlin and New York: 298 p.
- GUTHMANN, K. 1958: Das Problem „Reinhaltung der Luft“ unter besonderer Berücksichtigung der Eisenhütten-, insbesondere Stahlwerksbetriebe. *Radex-Rundschau*, 1: 3–30.
- JEOL 2007: JSM-6490LV scanning electron microscope, instruction manual. JEOL Ltd., Tokyo: 187 p.
- MARCONI, M., SFERLAZZO, D. M., BECAGLI, S., BOMMARITO, C., CALZOLAI, G., CHIARI, M., DI SARRA, A., GHEDINI, C., GÓMEZ-AMO, J. L., LUCARELLI, F., MELONI, D., MONTELEONE, F., NAVA, S., PACE, G., PIACENTINO, S., RUGI, F., SEVERI, M., TRAVERSI, R. & UDISTI, R. 2014: Saharan dust aerosol over the central Mediterranean Sea: PM<sub>10</sub> chemical composition and concentration versus optical columnar measurements. *Atmos. Chem. Phys.*, 14: 2039–2054, doi:10.5194/acp-14-2039-2014.
- NEINAVAI, H., PIRKL, H. & TRIMBACHER, C. 2000: Herkunft und Charakteristik von Stäuben: Research report. Umweltbundesamt, Vienna: 61 p.
- O'HARA, S. L., CLARKE, M. L. & ELATRASH, M. S. 2006: Field measurements of desert dust deposition in Libya. *Atmos. Environ.*, 40: 3881–3897.
- OXFORD INSTRUMENTS 2006b: INCA Energy Operator Manual. Oxford Instruments Analytical Ltd., High Wycombe: 84 p.
- PERKINS, S. 2001: Dust, the thermostat. *Sci. News*, 160: 200–201.
- PROSPERO, J. M. 1981: Arid regions as sources of mineral aerosols in the marine atmosphere. *Geol. S. Am. S.*, 186: 71–85.
- RAJOT, J. L., FORMENTI, P., ALFARO, S., DESBOEUF, K., CHEVAILLIER, S., CHATENET, B., GAUDICHET, A., JOURNET, E., MARTICORENA, B., TRIQUET, S., MAMAN, A., MOUGET, N. & ZAKOU, A. 2008: AMMA 20 dust experiment: an overview of measurements performed during the dry season special observation period (SOP0) at the Banizoumbou (Niger) supersite. *J. Geophys. Res.*, 113: D00C14, doi:10.1029/2008jd009906.
- SCHEUVENS, D., SCHÜTZ, L., KANDLER, K., EBERT, M. & WEINBRUCH, S. 2009: Composition of Saharan dust and its possible source regions—a review. European Aerosol Conference 2009. Abstract T052A17.
- SCHEUVENS, D., SCHÜTZ, L., KANDLER, K., EBERT, M. & WEINBRUCH, S. 2013: Bulk composition of northern African dust and its source sediments—A compilation. *Earth-Sci. Rev.*, 116: 170–194.
- SCHÖNER, W., STAUDINGER, M., WINIWARTER, W. & PICHLMAYER, F. 1993: Dating of snow samples from snow pits at Sonnblick, Austrian Alps as a tool for interpretation of chemical analysis. In: BORELL, P. M. et al. (eds.): The Proceedings of EUROTRAC Symposium '92. SPB Academic Publishing, The Hague: 753–756.
- SCHÜTZ, L. & SEBERT, M. 1987: Mineral aerosols and source identification. *J. Aerosol Sci.*, 18: 1–10.
- TROŠT, M. 2011: Detection of Saharan dust in troposphere (in Slovene): Diploma thesis. University of Ljubljana, Faculty of mathematics and physics. Ljubljana: 58 p.
- VANDERSTRAETEN, P., LÉNELLE, Y., MEURRENS, A., CARATI, D., BRENIĆ, L. & OFFER, Z. Y. 2007: Temporal variations of airborne particles concentration in the Brussels environment, *Environ. Monit. Assess.*, 132: 253–262.
- WASHINGTON, R., TODD, M., MIDDLETON, N. J. & GOUDIE, A. S. 2003: Dust-Storm source areas determined by the Total Ozone Monitoring Spectrometer and surface observations. *Ann. Assoc. Am. Geogr.*, 93: 297–313.
- INTERNET 1: <http://www.arso.gov.si/zrak/kakovost%20zraka/podatki/> (4.4.2014)
- INTERNET 2: <http://www.sat24.com/history.aspx> (17.3.2014)

# High arsenic (As) content in the Upper Miocene coal matter from TER-1/03 borehole (Terbegovci – Sveti Jurij ob Ščavnici, NE Slovenia)

## Visoka vsebnost arzena (As) v drobcih zgornjemiocenskega premoga iz vrtine TER-1/03 (Terbegovci – Sveti Jurij ob Ščavnici, SV Slovenija)

Miloš MARKIČ<sup>1</sup> & Mihael BRENČIČ<sup>2,1</sup>

<sup>1</sup>Geološki zavod Slovenije, Dimičeva ulica 14, SI-1000 Ljubljana, Slovenija; e-mail: milos.markic@geo-zs.si

<sup>2</sup>Univerza v Ljubljani, NTF, Oddelek za geologijo, Aškerčeva cesta 12, SI-1000 Ljubljana, Slovenija; e-mail: mihael.brencic@geo.ntf.uni-lj.si

Prejeto / Received 7. 5. 2014; Sprejeto / Accepted 4. 6. 2014

*Key words:* coal, arsenic (As), trace elements, Upper Miocene, Terbegovci, NE Slovenia

*Gljučne besede:* premog, arzen (As), sledne prvine, zgornji miocen, Terbegovci, SV Slovenija

### Abstract

A composite sample of coal cuttings (depth: 141.0–155.5 m) from the TER-1/03 water supply well in north-eastern (NE) Slovenia (Slovenske gorice; locality Terbegovci – Sveti Jurij ob Ščavnici) was analysed for its coal quality (proximate analysis – percent moisture, volatile matter, fixed carbon, ash), calorific value, and major (C, H, O, N, S)-, minor (Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti, P, Mn – as oxides)- and trace-elemental (43 elements) chemical composition. The coal was classified as a “normal” humic, high-grade metalignite, similar to coals in the Mura Formation of the Mura-Zala Basin. Unusually high arsenic (As) content of more than 100 µg/g was determined in the investigated coal matter, whereas the Clarke value for the world coals is between 5 and 10 µg/g, as cited by different authors. Besides As, also Sb, V, Mo, U, and W have been found to be enriched in the studied coal.

### Izvleček

V članku predstavljamo rezultate osnovne (delež vlage, hlapnih snovi, vezanega ogljika in pepela), kalorimetrične (kurilna vrednost) in elementne analize kompozitnega vzorca drobcov premoga iz globine 141,0–155,5 m iz vrtine TER-1/03 – območje Terbegovci pri Svetem Juriju ob Ščavnici v Slovenskih goricah, severovzhodna (SV) Slovenija. V okviru kemično elementne analize je bila določena sestava glavnih prvin (C, H, O, N, S), sestava podrejenih prvin (Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti, P, Mn – v oksidni obliki) in sestava 43 slednih prvin. Ugotovili smo, da je preiskana premoška snov huminitni metalignit (premog nizke stopnje karbonizacije), da je glede na nizko pepelnost (pod 10 %) premog visoke kakovosti in je podoben premogom v Murski formaciji Mursko-Zalskega bazena, da pa vsebuje izstopajoče visoko koncentracijo arzena (As) in sicer več kot 100 µg/g. Po različnih virih znaša vsebnost As v premogih sveta med 5 in 10 µg/g. Kot povišane glede na povprečne vsebnosti premogov sveta so se v preiskanem premogu pokazale tudi vsebnosti Sb, V, Mo, U in W.

### Introduction

Borehole TER-1/03 was designed and drilled as a water supply well in 2003 in the area of Terbegovci near Sveti Jurij ob Ščavnici in NE Slovenia, which is geologically positioned within the Mura-Zala Basin belonging to the W part of the Pannonian Basin System (Fig. 1). TER-1/03 was drilled vertically from the surface (at a location with coordinates GKX = 5 156 311.6, GKY = 5 578 506.0, Z = +219.5 m; OGK 1:100.000 – List Čakovec (MIOČ & MARKOVIČ, 1998a) (Fig. 2), and reached a depth of 190 m. It penetrated prevalently clayey-silty sediments with occasional up to a few metres thick sandy-gravelly sequences (Fig. 3) and with sporadic thin coal layers. Coal cuttings were sampled in the depth interval 141.0 – 155.5 m. According to the

well master log, the borehole lithology is typical for the “Pontian Beds” as traditionally termed in Slovenia. The “Pontian Beds” correspond mainly to the Mura Formation as called in Slovenia (MIOČ & MARKOVIČ, 1998b) or the Ujfalu Formation (as named in Hungary).

During the TER-1/03 drilling campaign, we had a chance to collect coal cuttings from the borehole washout and analyse them with standard coal geochemical methods. The sampled coal cuttings proved valuable because no other coal samples were known from NE Slovenia to be geochemically investigated except for coal in the Mura Formation from the well explored Lendava (Slovenia) – Mursko Središće (Croatia)



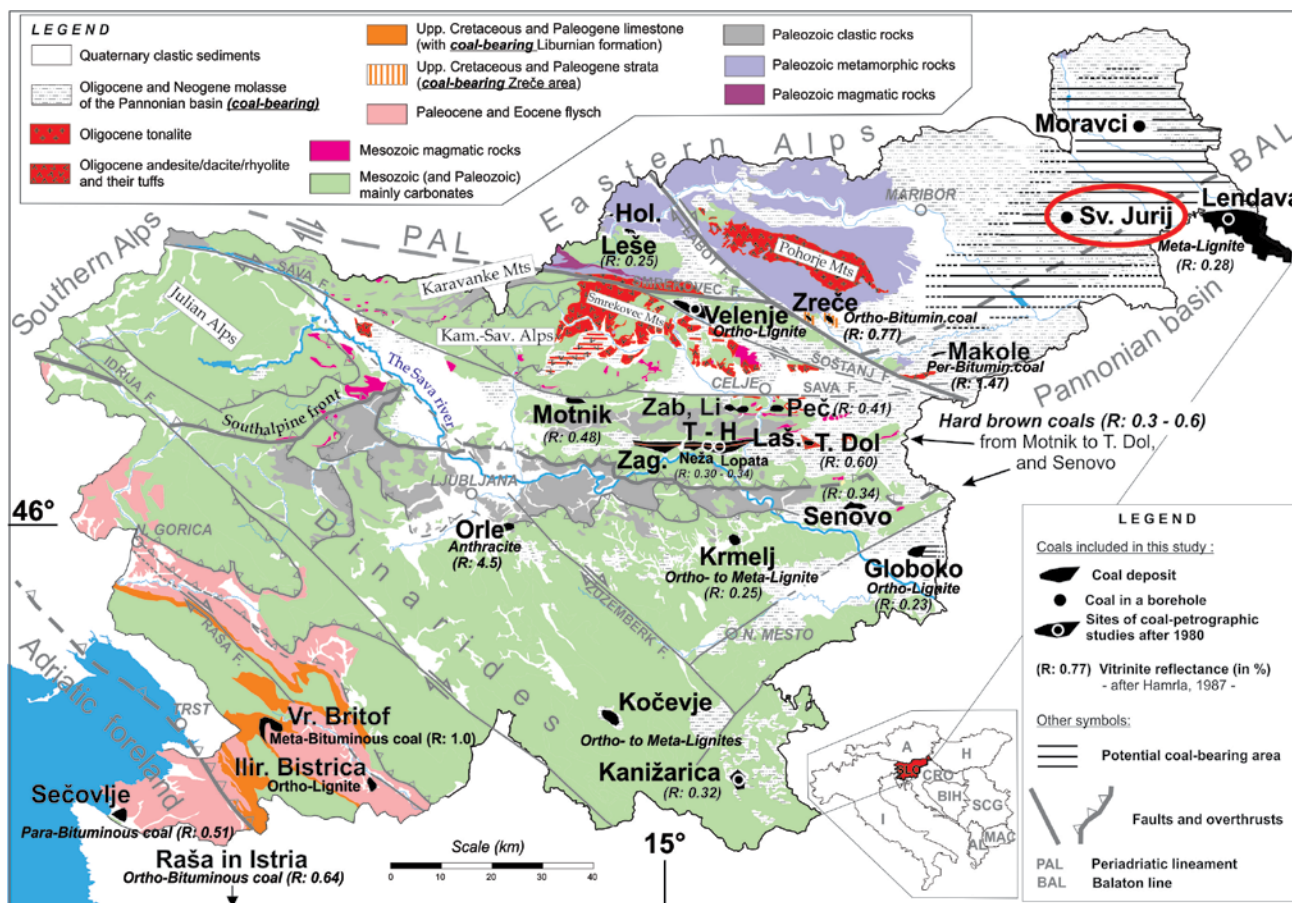


Fig. 1. Location of the TER-1/03 borehole on a simplified geological map of Slovenia compiled from 23 sheets of the Basic Geological Map of Yugoslavia (1:100,000), with general tectonics from PLACER (1998). Main coal deposits are shown on the map using coal rank terms after the ECE-UN (1998) classification (from: MARKIČ et al., 2007).

Sl. 1. Lokacija vrtine TER-1/03 na poenostavljeni geološki karti Slovenije, izdelani na podlagi 23 listov OGK Jugoslavije (1:100.000). Tektonika je povzeta po PLACER-ju (1998). Na karti so prikazana pomembnejša nahajališča premogov (iz: MARKIČ et al., 2007).

area (MARKIČ et al., 2011) (Fig. 1). However, in the 1980s, analyses of the Lendava coal were restricted mainly to coal-quality analyses involving calorific value, moisture, ash and sulphur contents. Occasionally, analyses of major (C, H, O, N, S) and minor (Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ti, P, Mn, Cr – as oxides) coal-forming elements were done on some samples. The only trace element study of coals performed on coal ashes, including the Lendava coal, was carried out by PIRC & ŽUŽA (1989). Arsenic (As) content of the Lendava coal was unfortunately not analysed, but it was analysed for the Globoko lignite in the Krško Basin, which is also a part of the Pannonian Basin System. The Globoko lignite is well comparable to the Lendava coal, although somewhat lower in coalification rank than the Lendava coal (HAMRLA, 1987; MARKIČ et al., 2007). Both are paralic Pontian coals of the Pannonian Basin System, deposited as numerous (up to 20) but thin (up to 2.2 m) coal beds within clayey, silty, marly and sandy sediments subordinately inter-bedded by mostly fine gravels (STEVANOVIČ & ŠKERLJ, 1985; MARKIČ & ROKAVEC, 2002; MARKIČ et al., 2011). Whole sequences of the coal-bearing strata are several tens of metres thick. In comparison to other “non-Pontian” (and non-paralic) coals it is remarkable that it

is the Globoko lignite, which is considerably As enriched (based on data from PIRC & ŽUŽA, 1989). Arsenic (As) content in the Globoko lignite ash is reported to be 260 µg/g, whereas of other coal ashes (Velenje, Kanižarica, Senovo, Trbovlje) it does not exceed 50 µg/g (PIRC & ŽUŽA, 1989). A similar value, within a range of 20–33 µg/g As, was obtained also for the Trbovlje coal ash from the Trbovlje Thermal Power Plant (KOČEVAR, 2000). All the data are representing “normal” high-temperature ashes.

When As in coal is reported as the As in coal ash it should be taken into account that at temperatures of ca. 750 to 950 °C, at which combustion of coal is mostly carried out, As is a readily volatile element. Other well-known easily volatile elements are Hg, I, Se, B, Br, Ge, Mo (e.g. HUGGINS, 2002; KETRIS & YUDOVICH, 2009). An alternative method to avoid the loss of trace elements is performing low-temperature ashing at 380 °C, or oxygen plasma ashing at 150–200 °C (as summarized in DIESEL, 1992, p.158). However, these methods of low-temperature “combustion” (oxidation) of the coal’s organic matter to obtain the mineral residue (ash) are not practiced routinely and the majority of comparable world data are based on high-temperature ashes.

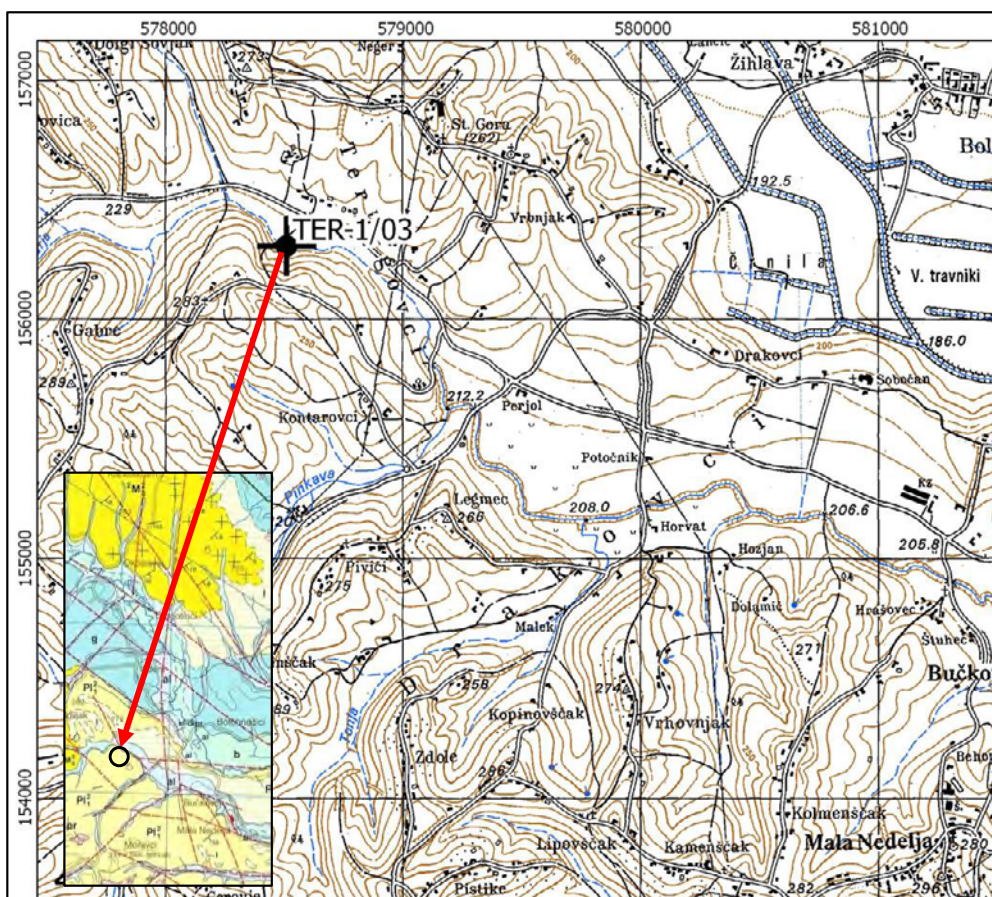


Fig. 2. Location of TER-1/03 on the basic topographic map (coordinate lines are 1 km apart). An inlet from the Basic Geological Map 1:100.000 – Sheet Čakovec (Mioč & MARKOVIĆ 1998a) with position of TER-1/03 is added in the left bottom corner.

Sl. 2. Lokacija vrtnice TER-1/03 na osnovni državni topografski karti (razdalja med dvema koordinatnima linijama je 1 km). V spodnjem levem kotu je izrez iz OGTK – List Čakovec 1 : 100.000 (Mioč & MARKOVIĆ, 1998a) s prikazom vrtnice TER-1/03.

ŠLEJKOVEC & KANDUČ (2005) studied As compounds in low-rank coals from Velenje (Pliocene) and Trbovlje (Oligocene) in Slovenia, and from the Sokolov Basin (Oligocene and Miocene) in the Czech Republic, altogether 9 samples (3 from Sokolov, 5 from Velenje and 1 from Trbovlje) were analysed. They found As contents for most of the samples below 10  $\mu\text{g/g}$ , for one sample 14  $\mu\text{g/g}$ , and for one exceptional sample – representing the Josef coal seam from the Sokolov Basin – as high as 142  $\mu\text{g/g}$ . By extraction of As from coal samples they also ascertained that As in the Trbovlje and Sokolov coals occurs in inorganic compounds, whereas in the Velenje lignite it occurs both inorganically and organically bound.

In the Velenje lignite (Pliocene), As content was analysed in a suite of 30 lignite samples taken from the bottom of the seam (high-ash lignite) to the top of the seam (low-ash lignite) in a representative P-9k/92 borehole situated in the centre of the Velenje Basin (MARKIČ, 2006). In addition, 6 samples from the floor and 3 samples from the roof of the lignite seam were analysed. Results of the analyses show that mineral matter of the lignite (analysed as the ash content, expressed at the dry basis) gradually

decreases from 20–30 % at the bottom, to 10–15 % at the top of the seam. Correspondingly, the As content decreases from 13–25  $\mu\text{g/g}$  at the bottom to 3–7  $\mu\text{g/g}$  at the top of the seam. In the floor sediments, it is 10–20  $\mu\text{g/g}$ , and in the roof sediments, it is 5–8  $\mu\text{g/g}$ . Since the difference in As contents between inorganic sediments of the floor (mudstones), the roof (marls), and the lignite is not substantial – as in prevailing cases of other trace elements, which are mostly depleted in lignite – MARKIČ (2006) concluded that As is probably, at least partly, organically bound. Organic bonding, even more substantial than for As, was interpreted for U and Mo, partially also for Ba and Sr, whereas other trace elements are significantly depleted in the lignite versus inorganic sediments (MARKIČ, 2006; MARKIČ & SACHSENHOFER, 2010).

World averages for trace element contents in coals and black shales were published recently by KETRIS & YUDOVICH (2009), and before them by SWAINE (1990), VALKOVIĆ (1983), and BOWEN (1979). For As in coals (“whole rock” basis), authors report the following averages and ranges, respectively:

- 7.6  $\pm$  1.3  $\mu\text{g/g}$  – for world brown coals (KETRIS & YUDOVICH, 2009, p.145)

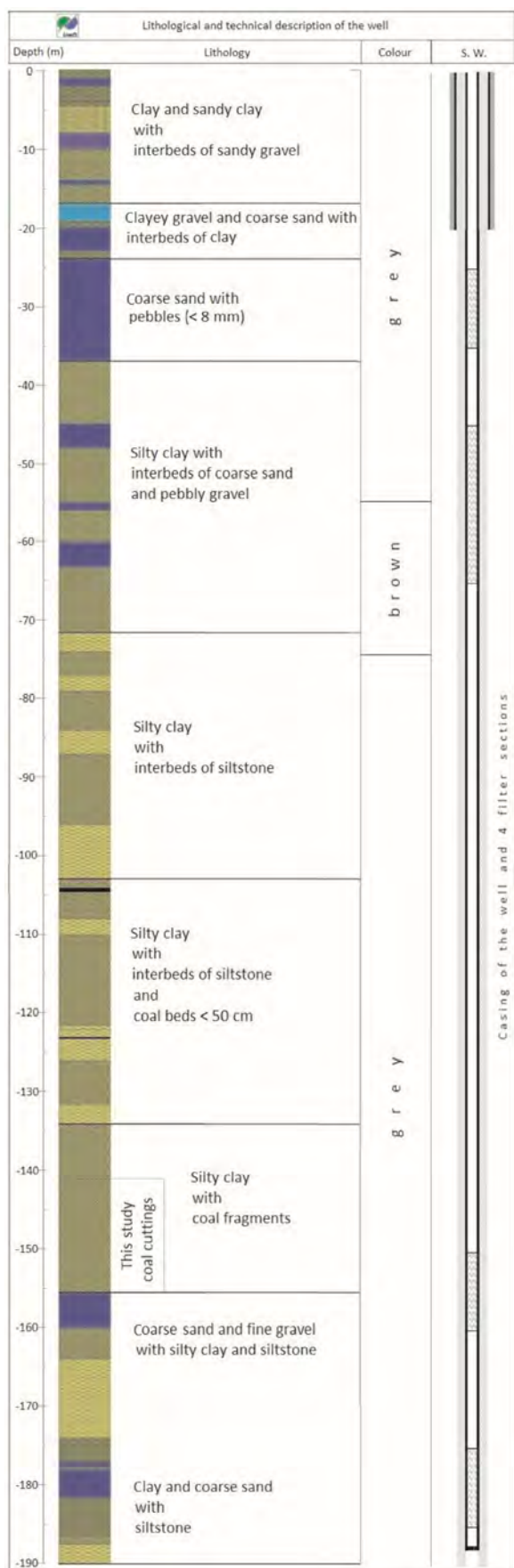


Fig. 3. Lithologic column of the TER-1/03 borehole (by T. MATOZ). The sampled coal material (coal cuttings) is from the depth interval 141.0–155.5 m.

Sl. 3. Litološki stolpec vrtnice TER-1/03 (obdelal T. MATOZ, 2004). Vzorčeni drobnici premoga so iz globine 141.0–155.5 m.

- $9.0 \pm 0.7 \mu\text{g/g}$  – for world hard coals (KETRIS & YUDOVICH, 2009, p.145)
- $8.3 \mu\text{g/g}$  – for all world coals (KETRIS & YUDOVICH, 2009, p.145)
- $0.5\text{--}80 \mu\text{g/g}$  – for world coals (SWAINE, 1990 and BOWEN, 1979; cf. TAYLOR et al., 1998, p. 272)
- $5 \mu\text{g/g}$  – for world coals (VALKOVIĆ, 1983)

Comparatively, As content of the world soils is cited to be in a “normal” range of  $1\text{--}50 \mu\text{g/g}$ , (SWAINE, 1990, and BOWEN, 1979; from TAYLOR et al., 1998, p. 272). To the same authors, an average As content of the world shales is  $13 \mu\text{g/g}$ , whereas of the world sedimentary rocks (KETRIS & YUDOVICH, 2009), it is  $7.6 \mu\text{g/g}$  (same as for world brown coals). After ANDJELOV (1993), the average As content (arithmetic mean) of soils in Slovenia is  $8.17 \mu\text{g/g}$ , with a minimum value of  $4 \mu\text{g/g}$  and a maximum of  $131 \mu\text{g/g}$ . After ŠAJN (2003), the median As value for soils in Slovenia is  $15 \mu\text{g/g}$ , with the minimum–maximum range of  $6\text{--}37 \mu\text{g/g}$ . Median As contents of soils in areas of historical long-lasting mining and metallurgic activities are slightly higher,  $20\text{--}22 \mu\text{g/g}$ , and do not exceed  $105 \mu\text{g/g}$  in maximum, with an exception of Mežica with a maximum content of  $387 \mu\text{g/g}$  As (ŠAJN & GOSAR, 2004; GOSAR & ŠAJN, 2005).

For an extended insight into the geochemistry of As in coals worldwide, the reader is referred to a multi-aspect review of As in coal written by YUDOVICH & KETRIS (2005). They report that As in coals does not occur only in very variable contents (from some  $\mu\text{g/g}$  to several hundreds and even above  $3000 \mu\text{g/g}$ , and in coal ashes about  $6\text{--}8$  times these values) but also in different modes of occurrence (organic and inorganic bonding) and is of different origins (authigenic, syngenetic, epigenetic). It is generally considered that As content in a coal exceeding  $100\text{--}300 \mu\text{g/g}$  may be hazardous to environment and health, but this again depends on the mode of occurrence of As in coal (risk is present especially when finely dispersed mineral As and organically bound As are present, even in relatively low contents) and on the procedures of coal processing (coal preparation, combustion technologies, fly ash treatment, etc.).

In Slovenia, As contents in soils exceeding  $55 \mu\text{g/g}$  (with no regard to As forms of occurrence) are considered critical (ŠAJN & GOSAR, 2004; tab.1 – after Official Gazette of Republic of Slovenia 68/96) – meaning that in such areas soils are not suitable for agriculture.

The aim of our study was to qualitatively characterise coal matter from the TER-1/03 well simply because it was a chance to do that. To get such material from a well is not an every-day event and may therefore represent an extraordinary challenge to widen an existing knowledge on coal grade, type, rank and chemical composition, as well as its geological occurrence and genesis in the area of the study.

## Methods for characterisation of the sampled coal

### Sampling

Sampled coal cuttings from the TER-1/03 borehole (depth 141.0–155.5 m) (Fig. 3) were of centimetre dimensions and were received in a mass of 200 grams. The sampled material – 1 sample – was carefully cleaned and washed with distilled water, and dried at 50 °C for 24 hours. Sampling of coal can be considered representative as it consists of randomly gathered coal cuttings from a 14.5 m long drilling interval.

### Analytical methods

The "whole coal" material was investigated by the following standard coal-characterisation analyses (THOMAS, 1992; ASTM, 1997; FINKELMAN et al., 1999):

1. Proximate coal analysis (moisture, volatile matter, fixed carbon, ash),
2. Calorific value
3. Ultimate (major element) analysis (C, H, O, N, S)
4. Minor element analysis (Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti, P, Mn, and Cr - as oxides, and Ba, Ni, Sc as elements)
5. Analysis of loss on ignition (LOI), total sulphur content ( $S_{tot}$ ) and of total and organic carbon ( $C_{tot}$  and  $C_{org}$ )
6. Trace element analysis (a suite of 43 elements)

The proximate and ultimate coal analyses, and determination of the calorific value were carried out in the Chemical Laboratory of RTCZ (Regionalni tehnološki center Zasavje – Regional Technological Centre of Zasavje) in Trbovlje (Slovenia) using the SIST ISO Methods N° 5068, 1171, 351, 351/C1, 157-3,4,5 for the proximate analysis parameters, SIST ISO Methods N° 625, 351, and 333 for the ultimate analysis parameters, and SIST ISO Method N° 928 for determination of the calorific value (Tab. 1). Minor coal-forming elements, LOI,  $C_{org}$ , and a suite of 43 trace elements were analysed in the Acme Analytical Laboratories (Vancouver, Canada).  $S_{tot}$  and  $C_{tot}$  were analysed in both laboratories. For the proximate and ultimate analysis in the Trbovlje Lab, a major share (185 g) of the sampled material was used, whereas about 12 g of the sample was delivered in an ampoule to the Acme Lab. In the Acme Lab (ACME, 2012a) abundances of the minor elements (expressed as oxides) were analysed by the ICP-AES emission spectrometry following a Lithium metaborate/tetraborate fusion and dilute nitric digestion. LOI was expressed by weight difference after ignition at 1000 °C. A part of trace elements (earth elements and refractory elements) was digested by the same method as the minor elements, and a part (precious and base metals) was digested by Aqua Regia. ICP-MS was then used to analyse abundances of trace elements.  $S_{tot}$ ,  $C_{tot}$  and  $C_{org}$  were analysed by the Leco analysis (ACME, 2012b).

### Accuracy and precision (repeatability) of trace element analytics

For accuracy of the results for the contents of As as well as for all other elements the reader is referred to a paper about geochemical characterisation of the Velenje lignite based on 39 samples from the 100 m thick lignite seam and its direct floor and roof sediments (MARKIČ, 2006). Coal from the TER-1/03 borehole was added as the fortieth sample (signed as sample 5 CK) to the suite of samples from Velenje. For precision (repeatability) estimation, 4 homogenized lignite samples were split each into 3 sub-samples, which were then analysed by the same ICP procedures as the main suite of samples. The results of the three reruns of four samples (at As contents between 3 and 6 µg/g) showed that differences between the averages and minima and the averages and maxima do not exceed 4 % of the average contents. These results show high repeatability. High precision was also ascertained by the Acme self-testing with the standard material DS4 – both values coinciding at 22.8 µg/g As. However, the comparison between the reference value for As content in the CRM 180 standard material (a standard material by European Commission – Joint Research Centre – IRMM – representing bituminous coal with 76 % C, but referencing only 10 trace elements) and the As content in the same reference material as analysed by Acme revealed a drastic difference – the reference value being 4.23 µg/g, and the Acme's as high as 9 µg/g. A similar low accuracy was found for Cd and Pb. The highest accuracy was found for Ba and Th (<10 % difference), and a reliable one for Zn, V, Ni, La and Cu (<40 % difference). The CRM 180 reference contents of individual elements were higher than those analysed by Acme in all cases, except for As and Cd. Unfortunately, the well known NBS coal and coal ash standards were not used because they were not available at the time of the analyses. Due to very high content in our sample we consider the resultant As content significant in spite of the fact that the content can be lower.

## Results and discussion

### Grade, type and coalification rank

The results of proximate analysis (moisture and ash content, S contents in different forms, and calorific value), and of ultimate analysis (contents of C, H, S, O and N which compose combustible matter) are given in Table 1 (upper part) at the "as received basis" (*arb*), "dry basis" (*db*) and at the "dry, ash-free basis" (*dafb*).

Characterisation of coal on the "as received basis" (*arb*) is mostly reported when a raw quality of coal (e.g. "coal as mined", "run-of-mine coal" or "coal-pile coal for combustion") is under consideration. When grade of coal (e.g. market

coal) is in question, mostly ash content at the “dry basis” (*db*) (coal without moisture) is taken into account. On the “dry basis” (*db*), designations such as “high grade”, “medium grade” and “low grade” coal are differentiated according to the ECE-UN CLASSIFICATION (1998). “Dry, ash-free basis” (*dafb*) of coal relates to pure organic matter, and its calorific value is one of the coalification rank parameters which classify coals as lignite, subbituminous coal, bituminous coal etc. An overview of rank and grade of coals in Slovenia based on pre-existing data is reported in MARKIČ et al. (2007).

As seen from Table 1, at the *arb*, both moisture content and ash content of the sampled coal are low (moisture 9.61 %, and ash 8.48 %). Moisture content is not very realistic due to a sample disposal (no-intact sampling conditions), but realistic is low ash content below 10 % at the

“dry basis”, which classifies the investigated coal according to the ECE UN CLASSIFICATION (1998) into a “high grade coal”.

Atomic ratios H/C (1.030) and O/C (0.277) (Tab. 1) clearly classify the investigated coal into a normal “humic type of coal”, consistent with petrographic maceral/microlithotype characterisation of the Lendava coal (MARKIČ, 1983).

Calorific value of 21.8 MJ/kg at the *arb* is a realistic bulk coal quality datum, but is not a coalification rank one. The most reliable coalification-rank designation of the treated coal is by its calorific value at the dry, ash-free basis (*CVdafb*). The calorific value of 26.91 MJ/kg as cited in Table 1 is the net or lower *CVdafb*, whereas a real coalification rank parameter is the gross or the higher CV. Gross *CVdafb* is calculated from the following equation (from THOMAS, 1992, p.33):

Table 1. Proximate and ultimate chemical analyses of the TER-1/03 coal matter, H/C versus O/C characterisation, and coalification rank by Gross Calorific Value at the dry, ash free basis (*dafb*).

Tabela 1. Osnovna in elementna kemična analiza drobcov premoga iz vrtnice TER-1/03 ter opredelitvi s H/C proti O/C razmerjem in s stopnjo karbonizacije na podlagi zgornje kurilne vrednosti na suho stanje, brez pepela (*dafb*).

Parameter		Method SIST ISO	Results at different bases			
			As-received <i>arb</i>	Dry at 105 °C <i>db</i>	Dry, ash-free <i>dafb</i>	
Source analytical data	Proximate analysis	Total moisture (%)	5068	9.61		
		Ash (%)	1171	8.48	9.38	
		Combust. matt. (%)	351	81.91	90.62	100.00
		S total (%)	351/C1	1.66	1.84	
		S sulphide form (%)	157-4	0.76	0.84	
		S sulphate form (%)	157-3	0.02	0.02	
		S organic form (%)	157-5	0.88	0.97	
		Calorific value (MJ/kg)	1928	21.801	24.386	26.910
	Ultim. anal.	Carbon (%)	625	55.41	61.30	67.65
		Hydrogen (%)	625	4.79	5.30	5.85
		Sulphur (%)	351	0.92	1.01	1.12
		Oxygen (%)	calculated	20.47	22.65	24.99
		Nitrogen (%)	333	0.32	0.35	0.39
	Type by H/C-O/C	Atomic H/C = (%H × a.w.C) / (%C × a.w.H) = (5.85 × 12.011) / (67.65 × 1.008) = <b>1.030</b>				
Atomic O/C = (%O × a.w.C) / (%C × a.w.O) = (24.99 × 12.011) / (67.65 × 15.999) = <b>0.277</b>						
Coalif. Rank by Gross <i>CVdafb</i>	Eq. 1	Gross <i>CVarb</i> = Net <i>CVarb</i> + 0.212H + 0.024M = 21.801 + (0.212 × 4.79) + (0.024 × 9.61) = 23.047 MJ/kg Gross <i>CVdafb</i> = (Gross <i>CVarb</i> / Combust. matt.) × 100 = (23.047 / 81.91) × 100 = <b>28.137 MJ/kg</b>				
	Eq. 2	Gross <i>CVdafb</i> (ccal/kg) = $\frac{[\text{Net } CV_{ar} \text{ (ccal/kg)} + M_{ar} \text{ (\%)} \times 6] \times 100}{OM_{ar} \text{ (\%)}} + H_{daf} \text{ (\%)} \times 54 \text{ ccal/kg}$ Gross <i>CVdafb</i> (ccal/kg) = $\frac{[(21.801 \times 238.9) + 9.61 \times 6] \times 100}{81.91} + 5.85 \times 54 = 6744.8 \text{ ccal/kg}$ Gross <i>CVdafb</i> (MJ/kg) = 6744.8 ccal/kg × 0.004186 = <b>28.234 MJ/kg</b>				

Rank classifications			Ref. Rm-oil	Vol.M d.a.f. %	Carbon d.a.f. Vitrite	Bed Moisture %	GCV MJ/kg m.,a.f. (d.a.f.)	Applicability of different rank parameters (simplified after Stach et al., 1982)	
ECE - UN	German	USA						Carbon (daf)	Calorific value (maf, daf)
LOW - RANK	PEAT	Torf	PEAT	0,2					
				68					
				64	ca 60	ca 75			
	Ortho-LIGNITE 15 (28)	Weichbraunkohle (Soft brown coal)	Lignite	0,3					
	Meta-LIGNITE			56		ca 35	16,744 (28,7)		
	20 (30) SUB-BITUMINOUS COAL	Matt (Dull)		52					
	24 (31) Para -	Glanz (Brilliant)		48	ca 71	ca 25	23,023 (30,8)		
			44	ca 77	ca 8-10	29,302 (33,0)			

Fig. 4. ECE–CSE–UN 1998 (Economic Commission for Europe – Committee on Sustainable Energy – United Nations), German and the USA classification of low-rank coals. The grey field indicates coalification rank of the coal matter from the TER-1/03 borehole.

Sl. 4. ECE–CSE – UN 1998 (Economic Commission for Europe – Committee on Sustainable Energy – United Nations), nemška in ameriška klasifikacija premogov nizke stopnje karbonizacije. Sivo polje označuje stopnjo karbonizacije drobcev premoga iz vrtnice TER-1/03.

Net  $CV_{arb} = \text{Gross } CV_{arb} - 0.212H - 0.024M$ , where H = hydrogen (%) and M = moisture (%), and

Gross  $CV_{dafb} = (\text{Gross } CV_{arb} / \text{Combustible matter}) \times 100$  (Eq. 1 in Tab. 1)

Therefore, Gross  $CV_{dafb}$  of the investigated coal material is 28.14 MJ/kg.

According to the ECE–UN CLASSIFICATION (1998), the Gross  $CV_{dafb}$  of 28.14 MJ/kg classifies the investigated coal material into the “metallignite” coalification rank (Fig. 4). Even a little higher Gross  $CV_{dafb}$ , 28.23 MJ/kg, is reported for the same sampled material by MARKIČ et al. (2007) using somewhat different Net-to-Gross CV recalculation (Eq. 2 in Tab. 1).

A second coalification rank parameter is the “in vitrain” carbon content at the dry ash-free basis ( $C_{dafb}$ ) (Fig. 4) as analysed by the ultimate analysis. “In vitrain” means that the  $C_{dafb}$  value refers to the low ash (< 10 %) vitrinitic (or huminitic) coaly matter, or in other words, to the

C content of the organic matter ( $C_{org}$ ).  $C_{dafb}$  of the investigated sample by ultimate analysis is 67.65 % (Tab. 1), and is almost entirely organic carbon as analysed by Leco in the Acme Lab (Tab. 2). This  $C_{dafb}$  value confirms the metallignite rank as well (Fig. 4). Carbon content in Table 2 slightly differs from that in Table 1 because of somewhat different analytical techniques (different laboratories) and because the material analysed was not exactly the same in both cases regarding its moisture content.  $C_{tot}$  in Table 2 is very close to the mid value between  $Carb$  and  $Cdb$  in Table 1.

### Geochemical (minor and trace elements) characterisation of the TER-1/03 coal

#### Minor element composition

Minor element composition (in oxide form), together with the loss on ignition (LOI), total carbon and sulphur contents ( $C_{tot}$ ,  $S_{tot}$ ) and organic carbon ( $C_{org}$ ) content of the sampled coal material is presented in Table 2. Because the ash content is low, the contents of minor elements, which form inorganic matter, are also very low. Therefore, a better insight into the inorganic matter composition is gained by recalculation to a 100 % ash basis as quoted in Table 3. Coal ash is not identical to its mineral matter, but is a relatively good approximation to it. Table 3 shows that ash of the investigated sample is mainly composed of the following five oxides:

Table 2. Contents of minor element oxides, trace elements (Ba, Ni, Sc), total sulphur (Stot), total and organic carbon (Ctot and Corg), and of loss on ignition (LOI) in the “whole” coal matter from TER-1/03. Inorganic matter is considered as the sum (in %) from SiO<sub>2</sub> to Sc.

Tabela 2. Vsebnosti oksidov podrejenih prvin, slednih prvin (Ba, Ni, Sc), skupnega žvepla (Stot), skupnega in organskega ogljika (Ctot in Corg) ter žarozguba (LOI) v vzorcu drobcev premoga iz vrtnice TER-1/03. Anorganski delež je vsota (v %) od SiO<sub>2</sub> do Sc.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
%	%	%	%	%	%	%	%
1.86	0.84	1.29	0.36	1.48	0.03	0.09	0.11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LOI	TOT/C	TOT/S	ORG/C	SUM
%	%	%	%	%	%	%	%
0.04	0.01	0.00	92.30	58.44	1.82	58.31	98.42

Table 3. Contents of minor element oxides recalculated to 100 % inorganic matter.

Tabela 3. Vsebnosti oksidov podrejenih prvin, preračunane na 100 % anorganske snovi.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
30.41	13.73	21.09	5.89	24.20	0.49	1.47	1.80	0.65	0.16	0.02

Table 4. Contents of trace elements in the “whole coal” matter from TER-1/03 borehole in comparison to the KETRIS & YUDOVICH's (2009) world coal ashes and world coals.

Tabela 4. Vsebnosti slednih prvin v vzorcu drobcev premoga iz vrtine TER-1/03 ter primerjava s pepeli premogov sveta in premogi sveta, kot sta jih objavila KETRIS & YUDOVICH (2009).

Element	All world coal ashes -Clarkes (K. & Y., 2009) in µg/g	All world coals -Clarkes (K. & Y., 2009) in µg/g	Coal from TER-1/03 (this study) in µg/g	Coal from TER-1/03 versus Clarkes for all world coals (very low and very high indices; rounded)
Co	32	5.1	4.7	
Cs	6.6	1.0	0.6	
Ga	33	5.8	4.7	
Hf	8.3	1.2	0.5	
Nb	20	3.7	7.7	
Rb	79	14	5.1	
Sn	6.4	1.1	<1.0	
Sr	740	110	26.1	0.2
Ta	1.7	0.28	<0.1	
Th	21	3.3	2.1	
U	16	2.4	14.6	<b>6</b>
V	155	25	272.0	<b>11</b>
W	6.9	1.1	4.9	<b>4</b>
Zr	210	36	50.0	
Y	51	8.4	13.2	
La	69	11	6.2	
Ce	130	23	12.4	
Pr	20	3.5	1.47	
Nd	67	12	6.6	
Sm	13	2.0	1.5	
Eu	2.5	0.47	0.55	
Gd	16	2.7	2.04	
Tb	2.1	0.32	0.34	
Dy	14	2.1	2.06	
Ho	4.0	0.54	0.42	
Er	5.5	0.93	1.47	
Tm	2.0	0.31	0.17	
Yb	6.2	1.0	1.50	
Lu	1.2	0.20	0.21	
Mo	14	2.2	18.5	<b>8</b>
Cu	92	16	18.5	
Pb	47	7.8	4.3	
Zn	140	23	52.0	
Ni	76	13	15.8	
<b>As</b>	<b>47</b>	<b>8.3</b>	<b>116.1</b>	<b>14</b>
Cd	1.2	0.22	0.1	
Sb	6.3	0.92	11.2	<b>12</b>
Bi	5.9	0.97	0.6	
Ag	0.61	0.095	0.3	<b>3</b>
Au (ppb)	22	3.7	1.1	0.3
Hg	0.75	0.10	0.33	<b>3</b>
Tl	4.9	0.63	0.2	0.3
Se	8.8	1.3	1.2	
Ti	4650	800	659	
Cr	100	16	0	

SiO<sub>2</sub> (30.4 %), CaO (24.2 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (21.1 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (13.7 %), and MgO (5.89 %), representing together 95 % of the ash matter. The five oxides are in the molar ratio 0.53 : 0.45 : 0.14 : 0.14 : 0.15. X-ray diffraction was not made; therefore, the true mineral composition of ash (or mineral matter) can only be speculated. Since C<sub>tot</sub> of the whole coal is almost entirely C<sub>org</sub> it means that CaO does not derive from Ca-carbonates but is probably at least partially bound organically in the form of chelate complexes. Predominant content of SiO<sub>2</sub> is attributed to silica minerals (quartz), and partly, with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, to clay minerals. Negligible content of K<sub>2</sub>O excludes occurrence of illite. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, together with sulphur, can be attributed to pyrite.

#### Trace element geochemistry

Trace element composition of coal from the discussed TER-1/03 borehole is presented in Table 4. It is compared to the averages (the Clarke values according to KETRIS & YUDOVICH, 2009) of coal ashes and “whole” coals, respectively. Comparisons of trace element contents in Slovenian coals and/or coal ashes with world averages as cited by some older sources are given in PIRC & ŽUŽA (1989), UHAN (1993), KOČEVAR (2000), and MARKIČ (2006).

In the right-most column of Table 4, the most remarkable depletions (values < 0.33) and the most remarkable enrichments (values > 3) of individual elements in the TER-1/03 coal in comparison to the Clarke values for coals after KETRIS & YUDOVICH (2009) are given. It is clearly evident that As is the most enriched element in our TER-1/03 case, for nearly 14-times (×) in comparison to the world coals. Followed are very significant enrichments of Sb (12 ×), and V (11 ×). A little less outstanding enrichments stand for Mo (8 ×), U (6 ×), W (4 ×), Ag (3 ×), and Hg (3 ×). Taking into account the low accuracy of As content as found by analysing the CRM 180 standard material (see Chapter Accuracy and precision of trace element analytics) the As enrichment can be lower, maybe only a half of the content as measured in the Acme Laboratory, but still significant.

In Slovenia, some of the above mentioned enriched elements quite often occur in ore deposits (e.g. Sb in Trojane, Mo with Pb and Zn in Mežica, U in Žirovski vrh, Ag with Pb, Zn, Hg, in Litija, Hg in Idrija (DROVENIK et al., 1980, and the references there-in)). Economic As ore occurrences are not known from geological formations of Slovenia, neither are known economic ore occurrences of V and W. However, significant V enrichments are known from some terra rossa (beauxite) districts of the Dinaric Karst areas along the Adriatic Sea (Croatia, Montenegro).

As, together with U and Mo enrichment occurs in the lignites of Dacota (USA) (YUDOVICH

& KETRIS, 2005). These coals are defined as the “Dacota” type of in-coal As occurrence. There, the enrichments are interpreted as a consequence of low-temperature water percolation through tuffaceous sands that epigenetically affected lignite in the underlying coal-bearing strata. Rocks of a somewhat similar type (Smrekovec andesite and its tuff, Grad basaltic tuff) exist also in NE Slovenia, but according to data by KRALJ (1996, 2000, 2003), these rocks are “normal” in As contents (not exceeding 5–10 µg/g). Similar is true for most magmatic and metamorphic rocks of NE Slovenia and their soils, respectively (ZUPANČIČ, 1994; TRAJANOVA, 2013; TRAJANOVA, ZUPANČIČ, pers. comm., 2014). In the Pohorje Mountains (W hinterland of the Mura-Zala Basin), As contents of soils in the O horizon (uppermost organic rich part of the A horizon) of the granodiorite and eclogite basement rock vary between 2 and 6 µg/g, whereas in A and B soil horizons above serpentinite As contents vary between 30 and 60 µg/g (ZUPANČIČ, pers. comm., 2014). In the rocks of Pohorje, only As content in granodiorite is reported to be up to 21 µg/g (ZUPANČIČ and PLASKAN, pers. comm. 2014).

#### Conclusion

Coal material from the TER-1/03 borehole corresponds to the Lendava petrographic type of coal i.e. humic coal. Due to lower ash content, the TER-1/03 coal is slightly higher in grade than the Lendava coal. In both cases, the coalification rank is similar, a little above Gross CV<sub>dafb</sub> 28 MJ/kg. The C<sub>dafb</sub> content of 67.65 % can be compared to the C<sub>dafb</sub> values between 67 and 68 % as typical for coals of the Pannonian and Pontian age. As it was determined by the paleontological studies of ostracods performed in the 1980s the Lendava coals are of the Pontian age. Coal and the coal bearing sediments from the TER-1/03 are most probably of the Pontian (Upper Miocene) age as well.

In the TER-1/03 coal material (coal cuttings) the arsenic (As) content is surprisingly high – more than 14-times above the average (Clarke) value for the world coals. U and Mo are also highly enriched. Arsenic content in the TER1/03 coal resembles the “Dacota type coal” significant for high As content where As was sorbed epigenetically by lignite from low-temperature groundwaters.

It is also interesting that the lignite from Globoko (Krško Basin, E Slovenia), which is of a similar paleo-geoenvironmental type as the Lendava coal and the coal from the TER-1/03 well, shows similarly elevated As contents.

Therefore, more stratigraphically regional geologically oriented investigations of As contents, modes of occurrence, processes of formation and geological sources would be interesting in the continuation of the geochemical research of coals and organic-rich sediments in



our country as well as in broader region. Similar is true for the other geochemically enriched elements (Sb, V, Mo, U) mentioned in this paper, and the CAI (coal affinity index) elements.

### Acknowledgements

This geochemical study was done on a coal material sampled during the construction of the TER-1/03 water supply well. Well logging was done by Tomo Matoz and archived as an internal report at the Geological Survey of Slovenia. The study and analyses were carried out in the frame of the P1-0025 and P1-0020 research programmes financed by the Slovenian Research Agency.

Authors greatly acknowledge valuable help from dr. Mirka Trajanova, dr. Polona Kralj, and prof. dr. Nina Zupančič for fruitfully discussing possible origin of As. Many thanks go to Snježana Miletić for technical support and to Irena Trebušak for English proof reading. Two anonymous reviewers are acknowledged for their valuable comments which considerably improved the paper.

### References

- ACME, 2012a: Schedule of Services & Fees 2012 – Litho-geochemical Whole Rock Major & Trace Element Analysis, Group 4A and 4B, p. 15).
- ACME, 2012b: Schedule of Services & Fees 2012, Group 2A Leco Analysis, p.10.
- ANDJELOV, M. 1993: Rezultati radiometričnih in geokemičnih meritev za karto naravne radioaktivnosti Slovenije = Results of radiometric and geochemical measurement for the natural radioactivity map of Slovenia. *Geologija*, 36: 223–248, doi:10.5474/geologija.1994.012.
- ASTM (American Society for Testing and Materials) 1997: Annual Book of ASTM Standards. Volume 05.05 Gaseous Fuels; Coal and Coke. ASTM, Philadelphia, PA.
- BOWEN, H.J.M. 1979: Environmental Chemistry of Elements. Academic Press, London: 333 p.
- DROVENIK, M., PLENIČAR, M. & DROVENIK, F. 1980: Nastanek rudišč v Sloveniji = The origin of Slovenian ore deposits. *Geologija*, 23/1: 1–157.
- ECE-UN CLASSIFICATION 1998: ECE-CSE-UN Energy/1998/19 document: International Classification of In-Seam Coals. United Nations, New York and Geneva: 14 p.
- FINKELMAN, R.B. & GROSS, P.M.K. 1999: The types of data needed for assessing the environmental and human health impacts of coal. *International Journal of Coal Geology*, 40/2–3: 91–101, doi:10.1016/S0166-5162(98)00061-5.
- GOSAR, M. & ŠAJN, R. 2005: Arsenic in the environment: enrichments in the Slovenian soils. *Geologija*, 48/2: 253–262, doi:10.5474/geologija.2005.021
- HAMRLA, M. 1987: Optična odsevnost nekaterih slovenskih premogov = Light reflectance of some Slovenian coals. *Geologija*, 28/29 (1985/1986): 293–317.
- HUGGINS, F.E. 2002: Overview of analytical methods for inorganic constituents in coal. *International Journal of Coal Geology*, 50/1–4: 169–214.
- KETRIS, M.P. & YUDOVICH, Ya.E. 2009: Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology*, 78/2: 135–148.
- KOČEVAR, H. 2000: Kemijska sestava in izluževanje pepela z odlagališča TE Trbovlje. *RMZ - Materials and Geoenvironment*, 47/2: 155–166.
- KRALJ, P. 1996: Lithofacies characteristics of the Smrekovec volcanoclastics, northern Slovenia = Litofacialne značilnosti smrekovskih vulkanoklastitov (Severna Slovenija). *Geologija*, 39: 159–191, doi:10.5474/geologija.1996.007.
- KRALJ, P. 2000: Upper Pliocene alkali basalt at Grad, northeastern Slovenia = Zgornjepliocenski alkalni basalt pri Gradu, severovzhodna Slovenija. *Geologija*, 43/2: 213–218, doi:10.5474/geologija.2000.015.
- KRALJ, P. 2003: Geochemistry of Upper Pliocene silty and sandy sediments from the well Mt-7, Moravci Spa, North-Eastern Slovenia = Geokemične značilnosti zgornje pliocenskih meljastih in peščenih sedimentov iz vrtine Mt-7 v Moravskih toplicah. *Geologija* 46/1: 117–122, doi:10.5474/geologija.2003.011.
- MARKIČ, M. 1983: Sedimentološka obdelava vrtine Pp 2/82 Lendava–Petišovci. Diplomsko delo, Univerza Edvarda Kardelja v Ljubljani, FNT, Montanistika: 65 p.
- MARKIČ, M. 2006: Anorgansko-geokemična opredelitev velenjskega lignita v reprezentativnem profilu vrtine P-9k/92 = Inorganic geochemical characterisation of the Velenje lignite in the representative P-9k/92 borehole profile (Slovenia). *Geologija*, 49/2: 311–338, doi:10.5474/geologija.2006.023.
- MARKIČ, M. & ROKAVEC, D. 2002: Geološka zgradba, nekovinske mineralne surovine in lignit okolice Globokega (Krška kotlina). *RMZ – Materials and Geoenvironment*, 49/2: 229–266.
- MARKIČ, M. & SACHSENHOFER, R.F. 2010: The Velenje Lignite – its Petrology and Genesis. *Geološki zavod Slovenije, Ljubljana*: 218 p.
- MARKIČ, M., KALAN, Z., PEZDIČ, J., & FAGANELI, J. 2007: H/C versus O/C atomic ratio characterization of selected coals in Slovenia. *Geologija*, 50/2: 403–426, doi:10.5474/geologija.2007.028
- MARKIČ, M., TURK, V., KRUK, B. & ŠOLAR, S.V. 2011: Premog v Murski formaciji (pontij) med Lendavo in Murskim Središčem ter v širšem prostoru SV Slovenije = Coal in the Mura Formation (Pontian) between Lendava (Slovenia) and Mursko Središče (Croatia), and in the wider area of NE Slovenia = *Geologija*, 54/1: 97–120, doi:10.5474/geologija.2011.008.
- MIOČ, P. & MARKOVIČ, S. 1998a: Osnovna geološka karta R Slovenije in R Hrvaške – List Čakovec 1:100.000. Inštitut za geologijo, geotehniko in geofiziko, Ljubljana in Institut za geološka istraživanja, Zagreb.
- MIOČ, P. & MARKOVIČ, S. 1998b: Tolmač za List Čakovec Osnovne geološke karte R Slovenije in R Hrvaške. Inštitut za geologijo, geotehniko in geofiziko, Ljubljana in Institut za geološka istraživanja, Zagreb: 84 p.

- PIRC, S. & ŽUŽA, T. 1989: Sledne prvine v premogih v SR Sloveniji. Rudarsko-metalurški zbornik, 36/2: 161–172.
- PLACER, L. 1998: Contribution to the macrotectonic subdivision of the border region between Southern Alps and External Dinarides = Prispevek k makrotektonski rajonizaciji mejnega ozemlja med Južnimi Alpami in Zunanji Dinaridi. Geologija, 41: 223–255, doi:10.5474/geologija.1998.013.
- STEVANOVIČ, P. & ŠKERLJ, Ž. 1985: Prilog biostratigrafiji panonsko-pontskih sedimenta u okolini Videma-Krškog (Štajerska). Zbornik Ivana Rakovca – Razprave IV. razreda SAZU, XXVI: 281–304.
- SWAINE, D.J. 1990: Trace Elements in Coal. Butterworths, London: 278 p.
- ŠAJN, R. & GOSAR, M. 2004: Pregled nekaterih onesnaženih lokacij zaradi nekdanjega rudarjenja in metalurških dejavnosti v Sloveniji = An overview of some localities in Slovenia that became polluted due to past mining and metallurgic activities. Geologija, 47/2: 249–258, doi:10.5474/geologija.2004.020.
- ŠAJN, R. 2003: Distribution of chemical elements in attic dust and soil as reflection of lithology and anthropogenic influence in Slovenia. In: BOUTRON, C. (ed.): XIIth International Conference on Heavy Metals in the Environment, Grenoble, May 26–30, Journal de Physique, 107: 1173–1176.
- ŠLEJKOVEC, Z. & KANDUČ, T. 2005: Unexpected arsenic compounds in low-rank coals. Environmental Science & Technology, 39: 3450–3454.
- TAYLOR, G.H., TEICHMÜLLER, M., DAVIS, A., DIESEL, C.F.K., LITKE, R. & ROBERT, P. 1998: Organic Petrology. Gebrüder Borntraeger, Berlin: 704 p.
- THOMAS, L. 1992: Handbook of Practical Coal Geology. John Wiley & Sons, Chichester: 338 p.
- TRAJANOVA, M. 2013: Starost pohorskega magmatizma; nov pogled na nastanek Pohorskega tektonskega bloka. Doktorska disertacija, Univerza v Ljubljani: 183 p.
- UHAN, J. 1993: Geokemična tipomorfnost zasavskega premoga. Rudarsko-metalurški zbornik, 40/1–2: 45–58.
- VALKOVIĆ, V. 1983: Trace elements in coal. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1: 210 p.
- YUDOVICH, YA. E. & KETRIS, M.P. 2005: Arsenic in coal: a review. International Journal of Coal Geology, 61: 141–196.
- ZUPANČIČ, N. 1994: Geokemične značilnosti in nastanek pohorskih magmatskih kamnin. Rudarsko-metalurški zbornik, 41/1–2: 113–128.



# Ribje vretence iz miocenskih plasti v okolici Govc

## Fish vertebra from Miocene beds at Govce, Slovenia

Vasja MIKUŽ<sup>1</sup>, Miloš BARTOL<sup>2</sup> & Špela ULAGA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo, Privoz 11, SI-1000 Ljubljana, Slovenija; e-mail: vasja.mikuz@ntf.uni-lj.si

<sup>2</sup>Paleontološki inštitut Ivana Rakovca ZRC SAZU, Novi trg 2, SI-1000 Ljubljana, Slovenija; e-mail: milos.bartol@zrc-sazu.si

<sup>3</sup>Log 15a, SI-1430 Hrastnik, Slovenija; e-mail: spela.ulaga@gmail.com

Prejeto / Received 24. 3. 2014; Sprejeto / Accepted 22. 5. 2014

*Ključne besede:* ribe, spodnji miocen, Centralna Paratetida, Govce, Slovenija

*Key words:* fishes, Lower Miocene, Central Paratethys, Govce, Slovenia

### Izvleček

V prispevku sta obravnavana vretence in manjši zob morskega psa v kosu miocenskega govškega peščenjaka najdenega v okolici Govc, zahodno od Laškega v osrednji Sloveniji. Vretence pripada morskemu psu iz nadreda Galeomorphii, natančnejša določitev ni bila mogoča. Majhen zob je pripisan obliki *Carcharias* cf. *taurus* Rafinesque, 1810. Nanoplanktonska flora v vzorcu je skromna, zato ni bilo uporabnih rezultatov za določitev biocone.

### Abstract

The article discusses a vertebra and a small shark tooth found in the Miocene Govce sandstone near Govce west of Laško in central Slovenia. The vertebra belongs to a shark of the superorder Galeomorphii but we could not determine it with greater precision. The small tooth was assigned to *Carcharias* cf. *taurus* Rafinesque, 1810. The nanofossils in the sample are scarce and did not allow dating at biozone precision.

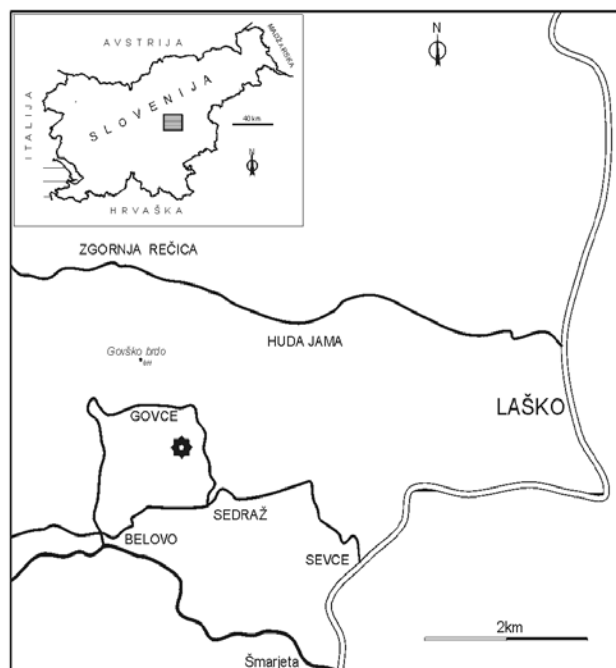
### Uvod

V sredini lanskega maja (13. 5. 2013) smo na Oddelku za geologijo na Privozu 11 prejeli v določitev več miocenskih vzorcev. Med številnimi ostanki mehkužcev in ribjih zob, je bil tudi kos sivega sljudnega govškega peščenjaka, ponekod konglomerata z zanimivim okroglo-ploskim razlomljenim fosilnim ostankom. Ugotovili smo, da gre za ribje vretence.

V neogenskih kamninah Slovenije je na splošno razmeroma malo ribjih ostankov, ponekod so lahko izjemoma zelo številni. Prevladujejo ostanki lusk, zob, otolitov, posameznih elementov zobnih plošč in trnov, manj je v celoti ohranjenih ribjih skeletov. Ribja vretenca iz skupine hrustančnic še niso bila najdena.

Veseli smo vsake nove in redke vretenčarske najdbe, kamor sodi tudi to vretence miocenskega morskega psa. Najdba iz Govc (sl. 1) je zanimiva in zaenkrat za naše kraje prva, zato ga predstavljamo strokovni in ljubiteljski javnosti. Na istem kosu je ohranjen še manjši zob morskega psa (tab. 1, sl. 2).

Ker smo hoteli ugotoviti bolj natančno starost, smo iz istega kosa kamnine vzeli še vzorec za raziskavo nanoplanktona.



Sl. 1. Geografski položaj najdišča ribjih ostankov pri Govcah.  
Fig. 1. Geographical location of fish remains site at Govce.

## Paleontološki del

Sistematika po: CAPPETTA 1987

Classis Chondrichthyes Huxley, 1880  
 Cohort Euselachii Hay, 1902  
 Subcohort Neoselachii Compagno, 1977  
 Superordo Galeomorphii Compagno, 1973

### Genus et species indet.

Tab. 1, sl. 1, 1a-1b

**Material:** Ostanke vretenca so v treh kosih, večja polovica je v kamnini, druga manjša v dveh kosih. Vretence je v sivkasto - zelenkastem sljudnem debelozrnatem govškem peščenjaku, ki ponekod prehaja v konglomerat. Najdba izvira iz bližine Govc, shranjena je v zasebni geološki zbirki Špela Ulaga v Hrastniku.

**Opis:** V raziskave smo prejeli tri kose ribjega vretenca. Večja polovica vretenca je bila v kamnini, manjša polovica pa v dveh kosih (tab. 1, sl. 1, 1a). V razlomu večje polovice vretenca se je videl presek pokostenelega dela v obliki razpotegnjene črke X (tab. 1, sl. 1b), z okrog 10 mm dolgim skupnim zraščenim delom. V bistvu je struktura takšna, kot dve na sredini s hrbti zraščeni in precej vbočeni ponvici, med njima pa je prazen krožen prostor. V razlomu manjših dveh delov ni praznega prostora, temveč je vretence zapolnjeno od sredine do zunanjšega roba z materialom, podobnim materialu sklepnih ponvičnih delov. Šele po lepljenju posameznih delov vretenca vidimo, da je celotno vretence v obodu ovalne oblike (tab. 1, sl. 1) s precej odebeljenim robom in konkavnim osrednjim sklepnim delom.

### Kos govškega peščenjaka z vretencem (The piece of Govce sandstone with vertebra):

Poimenovanja meritev vretenca po: PIERCY et al. 2006 (Nomenclature of vertebra measurements after PIERCY et al. 2006)

- premer vretenca v hrbtno-trebušni smeri (Dorsal-ventral height of vertebra) = 34 mm
- premer vretenca v bočni smeri (Medial-lateral breadth of vertebra) = 27,5 mm
- dolžina vretenca v lobanjsko-repni oziroma anteriorno-posteriorni smeri (Caudal-cranial length of vertebra) = 11-12 mm
- notranja razdalja med sprednjim in zadnjim robom (Inner distance between cranial and caudal edge) = 8 mm
- poglobitev osrednjega dela vretenca (Deepening of central vertebra part) = 5-6 mm

**Primerjava:** PURDY in sod. (2001: 150) predstavljajo več različnih vretenc rodu *Carcharhinus* iz neogenskih skladov Severne Karoline. Vretence (PURDY in sod. 2001: Fig. 52. i, j) je ob-

likovno in velikostno primerljivo z vretencem iz Govc. Manjše podobnosti v morfologiji lahko vidimo tudi pri vretencu vrste *Lamna obliqua* iz eocena Belgije, ki ga prikazuje BLOT (1969: 747, Fig. 51). Po oblikovanosti vretenčevega telesa lahko vretence iz Govc primerjamo tudi z vretencem rodu *Isurus*, ki ga predstavlja CARETTO (1973: Tav. 13, Figs. 1a-1b). Po zajedi na vretenčevem robu in po dolžini telesa lahko najdemo najbolj ustrezno primerjavo z rodом *Odontaspis*, danes *Carcharias* (CARETTO 1973: Tav. 13, Figs. 10-11). Oblikovne in velikostne podobnosti najdemo tudi z vretenci vrste *Carcharias cuspidata* (Agassiz), ki jih prikazuje PHARISAT (1991: 23, Fig. 8) v delu hrbtenice omenjene vrste morskega psa.

**Pripombe:** Vretenca fosilnih hrustančnic so ohranjena poredkoma, zato je primerjalnega materiala malo, prav tako tudi literaturnih podatkov ni veliko in medsebojne primerjave so zelo otežkočene. Posredno so tudi določitve rodov in vrst hrustančnic z vretenci pretežno nezanesljive, največkrat tudi nemogoče. To vidimo tudi pri CARETTO-u (1973: Tav. 13), ki predstavlja vretence različnih morskih psov, vendar samo z najbolj verjetno pripadnostjo k nekemu rodu. Podobno zadrego zasledimo tudi pri AGASSIZ-u (1833-1843), ki na tabli 40a predstavlja več različnih vretenc (AGASSIZ 1833-1843: Tab. 40a, Figs. 9-23), vendar jih enostavno pripisuje skupini Squales, k današnjemu redu Squaliformis oziroma k morskim somom. Vretence (AGASSIZ 1833-1843: Tb. 40a, Fig. 14) izkazuje zelo podoben presek, kot ga vidimo pri primerku iz Govc, vendar tudi AGASSIZ ni določil njegove rodovne pripadnosti.

Superordo Galeomorphii Compagno, 1973  
 Ordo Lamniformes Berg, 1958  
 Familia Odontaspidae Müller & Henle, 1839  
 Genus *Carcharias* Rafinesque, 1810

**Carcharias cf. taurus** Rafinesque, 1810  
 Tab. 1, sl. 1, 2

cf. 1810 *Carcharias Taurus* – RAFINESQUE  
 SCHMALTZ, 10

cf. 1973 *Odontaspis taurus obliqua* (Agassiz),  
 1843 – CARETTO, 29, Tav. 3, Figs. 4a – 4c

cf. 2011 *Carcharias taurus* Rafinesque,  
 1810 – REINECKE et al., 27, Pl. 11, Figs. 12a-c

**Material:** Majhen zob morskega psa v kosu govškega peščenjaka, skupaj z vretencem morskega psa galeomorfnega tipa (tab. 1, sl. 1 in 2).

**Opis:** Ohranjena je večina zoba, velik del zoba je v kamnini. Zob je razmeroma majhen, visok 6,5 in širok okrog 4 mm. Rezalna robova krone sta gladka, konica je zaobljena. Na meji med krono in korenino je viden odlom zelo majhne stranske konice. Koreninska roglja sta majhna, osrednji del usločen. Po odlomljeni stranski konici, majhnosti zoba in drugih morfoloških značilnostih smo ga pripisali rodu *Carcharias*.

**Stratigrafska in geografska razširjenost:** CARETTO (1973: 39) piše, da ima podvrsta *Odontaspis taurus obliqua* veliko stratigrafsko razširjenost od eocena do miocena. V miocenu je bila geografsko najbolj razširjena. REINECKE et al. (2011: 29–30) pišejo, da je vrsta *Carcharias taurus* najdena v Severnomorskem bazenu v spodnjem in srednjem burdigaliju, iz Centralne Paratetide pa jo omenjajo iz eggenburgijskih, ottangijskih, karpatijskih in badenijskih skladov, v Mediteranskem prostoru in drugod je registrirana od burdigalija do serravallija.

### Zaključki

Vretence je najdeno v debelozrnatih govških peščenjakih do konglomeratih v okolici Govc. Po podatkih PAVŠIČA (cf. PAVŠIČ & HORVAT 2009: 388) so govške plasti zgornjeegerijske starosti. Vretence je majhno s kratkim in v obodu ovalnim telesom. Sprednja in zadnja sklepna površina vretenca sta precej vbočeni (tab. 1, sl. 1a, 1b). Ker so si vretenca različnih morskih psov medsebojno zelo podobna, lahko vretence iz Govc po morfoloških značilnostih primerjamo kar s štirimi rodovi morskih psov: *Carcharhinus*, *Carcharias*, *Isurus* in *Lamna*. Na podlagi različnih morfoloških primerjav lahko sklenemo, da je vretence vsekakor pripadalo morskemu psu iz nadreda Galeomorphii, rod in vrsta pa brez zanesljivega primerjalnega materiala nista določljiva.

Najdba iz okolice Govc je prva dokumentirana najdba vretenca miocenskega morskega psa na našem ozemlju.

Na istem kosu miocenskega peščenjaka je najden še majhen zob morskega psa (tab. 1, sl. 1 in 2) vrste *Carcharias* cf. *taurus* Rafinesque 1810 katere ostanki so v Centralni Paratetidi najdeni v skladih od eggenburgija do badenija. Morda tudi vretence pripada isti vrsti morskega psa?

Vzorec kamnine z ribjim vretencem smo pregledali tudi za nanoplankton. Ugotovili smo, da v vzorcu kalcitni nanoplankton obstaja, vendar ga ni veliko. Določili smo samo take oblike, ki niso nosilke nanoplanktonskih biocon, tako da točnejše starosti ne moremo podati.

### Fish vertebra from Miocene beds of Govce, Slovenia

### Conclusions

The vertebra was found in the coarse-grained Govce sandstones to conglomerate occurring in the vicinity of Govce. According to PAVŠIČ (cf. PAVŠIČ & HORVAT 2009: 388) these rocks are of Late Egerian age. The vertebra is small, with a short oval and rather deeply concave vertebral centrum (pl. 1, figs. 1a, 1b). Vertebrae of various sharks are very similar, so the morphology of the vertebra from Govce allows its comparison to four shark genera: *Carcharhinus*, *Carcharias*, *Isurus* and

*Lamna*. The morphological characteristics allowed the vertebra to be assigned to the superorder Galeomorphii, but we cannot determine the genus or the species. This vertebra is the first documented Miocene shark vertebra in Slovenia.

The same piece of sandstone also contained a small shark tooth (pl. 1, figs. 1, 2) of *Carcharias* cf. *taurus* Rafinesque 1810. This species is known in the Central Paratethys from the Eggenburgian to the Badenian. Perhaps the vertebra belongs to the same species.

The matrix attached to the macrofossils was studied for nannoplankton. The sample contained rare nannofossils, all with long stratigraphic ranges. These species did not allow us to determine the exact age of the sample.

### Zahvala

Za situacijsko skico najdišča, fotografije fosilnih ostankov in računalniško podporo se zahvaljujemo sodelavcu Marijanu Grmu.

### Literatura

- AGASSIZ, L. 1843: Recherches sur les poissons fossiles. Tome III. Imprimerie de Petitpierre, Neuchatel, Suisse: VIII, 1–390, Tab. 1–47.
- BLOT, J. 1969: Systématique. In: Piveteau, J. (ed.): Traité de Paléontologie. Tome IV, Gnathostomes, Acanthodians, Placoderms, Elasmobranchs. Masson et C<sup>ie</sup> (Paris), 2: 702–781.
- CAPPETTA, H. 1987: Chondrichthyes II. Mesozoic and Cenozoic Elasmobranchii. In: Schultze, H. P. (ed.): Handbook of Paleichthyology. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, New York: 193 p.
- CARETTO, P. G. 1973: Osservazioni tassonomiche su alcuni Galeodei del Miocene piemontese. Boll. Soc. Paleont. Italiana, 11/1 (1972): 14–85, Tav. 1–14.
- PAVŠIČ, J. & HORVAT, A. 2009: Eocen, oligocen in miocen v osrednji in vzhodni Sloveniji = The Eocene, Oligocene and Miocene in central and eastern Slovenia. In: PLENIČAR, M., OGOBELEC, B. & NOVAK, M. (ured.): Geologija Slovenije = The Geology of Slovenia. Geološki zavod Slovenije, Ljubljana: 373–426.
- PHARISAT, A. 1991: La Paléoichthyofaune du Rupélien marin de Froidefontaine (Territoire de Beilort). Taxinomie et populations, genèse du gisement. Implications paléobiogéographiques. Ann. Sci. Univ. Fr. Comté Besançon, Géologie, 4/11: 13–97, (Pl. 1–8).
- PIERCY, A. N., T. S. FORD, L. M. LEVY & SNELSON F. F. Jr. 2006: Analysis of variability in vertebral morphology and growth ring count in two Carcharhinid sharks. Environ. Biol. Fish., 77: 401–406.
- PURDY, R. W., V. P. SCHNEIDER, S. P. APPLIGATE, J. H. MC LELLAN, R. L. MEYER & SLAUGHTER, B. H. 2001: The Neogene Sharks, Rays, and Bony Fishes from Lee Creek Mine, Aurora, North Carolina. Smithsonian Contributions Paleobiology, 90: 71–202.

RAFINESQUE SCHMALTZ, C. S. 1810: Caratteri di alcuni nuovi generi e nuove specie di animali e piante della Sicilia con varie osservazioni sopra i medesimi. Per le stampe di Sanfilippo, Palermo: 105 p., Tav. 1–20.

REINECKE, T., LOUWYE, S. HAVEKOST, U. & MOTHS, H. 2011: The elasmobranch fauna of the Late Burdigalian, Miocene, at Werder-Uesen, Lower Saxony, Germany, and its relationships with Early Miocene faunas in the North Atlantic, Central Paratethys and Mediterranean. *Palaeontos*, 20: 1–170, Pl. 1–101.

---

**TABLA 1 – PLATE 1**

- 1 Sestavljeno in zlepljeno vretenca morskega psa v govškem peščenjaku; Govce, paleontološka zbirka Špele Ulaga, × 1,5  
The reassembled pieces of the shark vertebra in the Govce sandstone; Govce, paleontological collection of Špela Ulaga, × 1.5
- 1a Večja polovica istega vretenca iz Govce, × 2  
The bigger half of the same vertebra from Govce, sagittal view, × 2
- 1b Prečni prerez istega vretenca, Govce, × 2  
Sagittal cross section of the same vertebra, Govce, × 2
- 2 Zob morskega psa *Carcharias* cf. *taurus* Rafinesque, 1810 iz istega kosa govškega peščenjaka z vretencem, Govce, × 6,7  
The tooth of sea shark *Carcharias* cf. *taurus* Rafinesque, 1810 from the same piece of Govce sandstone with the vertebra, Govce, × 6.7

Foto (Photographs): Marijan Grm

**TABLA 1 – PLATE 1**



1



1a



1b



2





# Zobje miocenskega špara v laporovcu z Mastnega hriba nad Škocjanom

## Porgy fish teeth in Miocene marl from Mastni hrib near Škocjan, Slovenia

Vasja MIKUŽ<sup>1</sup>, Miloš BARTOL<sup>2</sup> & Aleš ŠOSTER<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo, Privoz 11, SI-1000 Ljubljana, Slovenija; e-mail: vasja.mikuz@ntf.uni-lj.si

<sup>2</sup>Paleontološki inštitut Ivana Rakovca ZRC SAZU, Novi trg 2, SI-1000 Ljubljana, Slovenija; e-mail: mbartol@zrc-sazu.si

<sup>3</sup>Višnja vas 9, SI-3212 Vojnik, Slovenija; e-mail: geolog.bauci@gmail.com

Prejeto / Received 24. 3. 2014; Sprejeto / Accepted 22. 5. 2014

**Ključne besede:** ribe kostnice, Teleostei, Sparidae - špari, badenij, Centralna Paratetida, Mastni hrib, Škocjan, Dolenjska, Slovenija

**Key words:** bony fish, Teleostei, Sparidae - porgies, Badenian, Central Paratethys, Mastni hrib, Škocjan, Dolenjska, Slovenia

### Izvleček

V prispevku so obravnavani ostanki šparidnega zobovja, najdenega v srednjemiocenskem badenijskem peščenem laporovcu z Mastnega hriba nad Škocjanom na Dolenjskem. Zobje pripadajo pagarju vrste *Pagrus cinctus* (Agassiz, 1836), ki na območju obrobja Krške kotline še ni bila ugotovljena. Drugod v Sloveniji in na območjih Centralne Paratetide ter Mediterana so ostanki fosilnih pagarjev razmeroma pogostni.

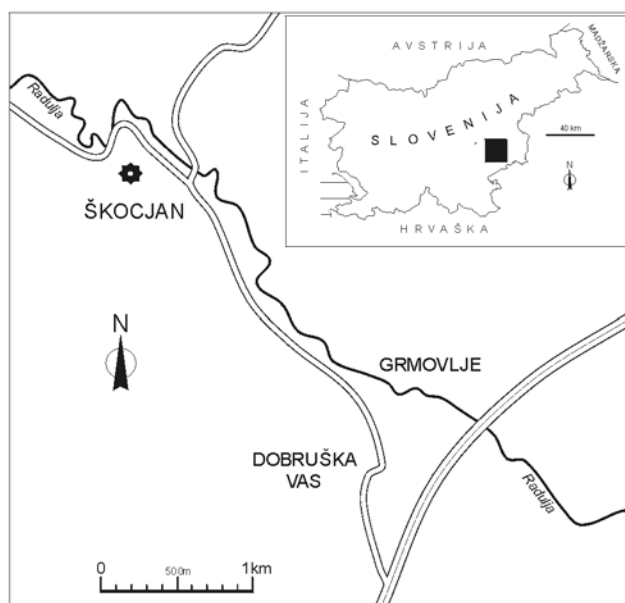
### Abstract

The article discusses fossil porgy fish teeth found in Middle Miocene (Badenian) sandy marl from Mastni hrib near Škocjan in Dolenjska. The teeth belong to the species *Pagrus cinctus* (Agassiz, 1836) and represent the first find in the Krka basin. In sediments of the Central Paratethys and the Mediterranean, the fossil remains of porgy fish are relatively common.

### Uvod

Na severnem in južnem obrobju Krške kotline izdajajo različne miocenske kamnine. Pretežno so to laporovci, koralinacejski - litotamnijski apnenci, peščenjaki in ponekod tudi konglomerati. Večina teh kamnin vsebuje manjše ali večje število zelo različnih fosilnih ostankov. Ribji ostanki niso pogostni, razen lusk, ki so ponekod zelo številne. V literaturi se omenjajo posamezne najdbe zob hrustančnic, različnih morskih psov in morskih golobov ter lusk in otolitov kostnic iz raznih krajev na obrobju Krške kotline, največkrat iz okolice Šmarjete, Šentjerneja, Kostanjevice na Krki, Male Doline in od drugod.

Koncem leta 2012 so v okviru krožka »Mladi raziskovalci« pod mentorstvom učitelja Gorazda Divjaka Zalokarja z Osnovne šole Škocjan na Dolenjskem preiskovali kamnine na bližnjem Mastnem hribu (sl. 1). Dijakinji takratnega 3. razreda Tina Kraljič in Špela Gorenc sta našli kos peščenega laporovca s fosilnimi ostanki, za katere niso vedeli, kaj predstavljajo. Obrnili so se na naš Oddelek za geologijo, mi pa smo jih zaprosili za posredovanje kosa kamnine zaradi ustrezne



Sl. 1. Geografski položaj najdišča miocenskega pagarja na Mastnem hribu nad Škocjanom na Dolenjskem.

Fig. 1. Geographical location of Miocene porgy from Mastni hrib above Škocjan in Dolenjska.

in zanesljive determinacije. Po pregledovanju fosilnih ostankov smo ugotovili, da so zobje z manjšim čeljustnim delom ribe iz skupine šparov (Sparidae). Določeno število zob oziroma njihovih kron je v anatomski legi, česar ne najdemo pogosto. V Sloveniji je na nekaj območjih najdenih veliko posameznih zobnih kron šparov predvsem v miocenskih skladih.

Vzorci smo pregledali tudi za kalcitni nanoplankton, s katerim smo želeli ugotoviti nanoplanktonsko biocono in bolj natančno starost kamnin z Mastnega hriba. V podobnih kamninah v bližnjem profilu Dolnja Stara vas je bila ugotovljena nanoplanktonska združba, ki uvršča tamkajšnje laporovce na mejo med bioconama NN5 in NN6, torej na mejo med srednjim in zgornjim badenijem (MIKUŽ, BARTOL & ŠOSTER 2013: 96).

### Paleontološki del

Sistematika rib po NELSON 2006

Classis Actinopterygii Klein, 1885  
 Divisio Teleostei Müller, 1846  
 Ordo Perciformes Bleeker, 1859

Familia Sparidae Bonaparte, 1831

Po podatkih GRUBIŠIČA (1988: 39-58) in TURKA (2006: 436-445) so v Jadranskem in Mediteranskem morju številni špári z desetimi rodovi in več vrstami: *Diplodus annularis* (Linné, 1758) - špári, *D. vulgaris* (Geoffroy Saint-Hilaire, 1817) - fratrci, *D. sargus* (Linné, 1758) - progariji, *D. cervinus* (Lowe, 1841) - zebrasti šargi, *D. puntazzo* (Cetti, 1777) - pici, *Lithognathus mormyrus* (Linné, 1758) - ovčice, *Pagellus erythrinus* (Linné, 1758) - riboni, *Pagrus pagrus* Linné, 1758 - pagarji, *Sparus aurata* Linné, 1758 - orade, *Spondyliosoma cantharus* (Linné, 1758) - kanterji, *Boops boops* (Linné, 1758) - bukve, *Sarpa salpa* (Linné, 1758) - salpe, *Oblada melanura* (Linné, 1758) - črnorepke in *Dentex dentex* (Linné, 1758) - zobatci. LUTHER in FIEDLER (1961: 47) pišeta, da v Sredozemskem morju živi 11 rodov šparov s 23 vrstami.

NELSON (2006: 371) navaja, da so šparidi večinoma morski, le nekaj rodov in vrst je brakičnih, še manj je sladkovodnih. Špári živijo v vseh svetovnih morjih. Družina šparov (Sparidae), ki je ponekod poimenovana luskavke, drugje tudi morski ploščki, ima danes v morjih predstavnike 37 rodov s 125 različnimi vrstami. Po podatkih (WIKIPEDIA - Sparidae, 2013) so se prvi špári (Sparidae) in pagarji (rod *Pagrus*) v geološki preteklosti pojavili na meji med paleocenom in eocenom.

Genus *Pagrus* Cuvier, 1817

Ribe iz rodu *Pagrus* ali pagarji so plenilci, imajo veliko glavo z značilno manjšo medočesno grbo, imajo dolgo in ozko telo rožnato srebrnkastega videza, v dolžino zrastejo do 75 cm s težo do 8 kg.

So samotarji in živijo blizu kamnitega dna ter podvodnih skalnatih čeri in grebenov na globinah od 10 do 200 m, največkrat se zadržujejo na globinah okrog 100 m. Iz Jadrana in Mediterana omenjata samo vrsto *Pagrus pagrus* (GRUBIŠIČ 1988; TURK 2006). V današnjih svetovnih morjih živi več vrst: *Pagrus africanus* (Akazaki, 1962), *P. auratus* (Forster, 1801), *P. auriga* (Valenciennes, 1843), *P. caeruleostictus* (Valenciennes, 1830), *P. major* (Temminck & Schlegel, 1843) in *P. pagrus* (Linné, 1758) (WIKIPEDIA - Pagrus 2013).

### *Pagrus cinctus* (Agassiz, 1839)

Tab. 1, sl. 1a-1c

- 1850 *Sphaerodus cinctus* Ag. - COSTA, 197, Tav. 9, Fig. 24
- 1899 *Chrysophrys cincta* Ag. - VINASSA DE REGNY, 84, Tav. 2, Figs. 17a-17b
- 1902 *Chrysophrys cincta* Agass. - DE ALESSANDRI, 310, Tav. 5, Figs. 8, 8a-8b
- 1916 *Chrysophrys cincta* (Lawl.) var. *astensis* Sacc. - SACCO, 145 (173), Figs. 1a-1b
- 1955 *Sparus cinctus* Agassiz - VEIGA FERREIRA, 37, Est. 6, Fig. 38
- 1960 *Chrysophrys* sp. (cf. *Sphaerodus cinctus* Münster, 1870) - PAWŁOWSKA, 426, Pl. 3, Figs. 5a-5b, 6a-6b
- 1969 *Sparus cinctus* (Agassiz) 1843 - MENESINI, 41, Tav. 7, Figs. 7-11
- 1973 *Sparus cinctus* (Agassiz) 1843 - BAUZÁ & PLANS, 102, Lám. 4, Figs. 32
- 1973 *Sparus cinctus* Ag. - OBRADOR & MERCADAL, 117-118, Fig. 11
- 1974 *Sparus cinctus* (Agassiz), 1843 - MENESINI, 156, Tav. 61 (8), Figs. 21-23
- 1981 *Sparus cinctus* (Agassiz) - ANTUNES, JONET & NASCIMENTO, 20, Pl. 5, Figs. 19a-19b, 23a-23b
- 1998 *Pagrus cinctus* (Agassiz) - SCHULTZ, 126-127, Taf. 57, Fig. 3
- 2002 *Sparus cinctus* (Agassiz, 1843) - MAS & FIOL, 110, Fig. 4. 3
- 2003 *Sparus cinctus* (Agassiz, 1843) - VICENS & RODRÍGUEZ-PEREA, 126, Fig. 4. 16
- 2010 *Pagrus cinctus* (Agassiz, 1836) - SCHULTZ, BRZOBHATÝ & KROUPA, 504, Pl. 3, Figs. 8-9
- 2011 *Pagrus cinctus* - KRIŽNAR, 40-41, Sl. 1-3
- 2013 *Pagrus* cf. *cinctus* (Agassiz, 1839) - MIKUŽ & ŠOSTER, 206, Tab. 4, Sl. 32, 35

**Material in nahajališče:** Najden je kos badenijskega peščenega laporovca velikosti 100 x 102 x 78 mm na Mastnem hribu nad Škocjanom na Dolenjskem. Na določenem mestu je več ostankov zob in zobnih kron v anatomski legi, večinoma gre za prereze spodnjih delov kron, pri nekaterih so vidne tudi krone. Kos z ribjimi zobmi sta decembra 2012 našli Tina Kraljič in Špela Gorenc, učenki 3. razreda Osnovne šole Škocjan.

**Opis:** Ohranjenih je nekaj zobnih kron v peščenem laporovcu in deset presekov zobnih kron v dveh vrstah (tab. 1, sl. 1b, 1d). V zunanji vrsti oziroma na labialni strani so trije preseki, na notranji lingvalni strani je sedem presekov. Oblika variira od povsem okroglih do ovalnih in celo štirioglato-zaobljenih presekov. Tudi velikost presekov je zelo različna. Na obodu vsakega preseka je vidna tanka zunanja plast sklenine ali emajla, sledi stebričasta struktura zobovine ali dentina, ki je ponekod zapolnjen s perforiranim pulpnim tkivom (tab. 1, sl. 1d). Mislimo, da je ohranjena leva stran spodnje čeljustnice.

#### Meritve zob (Measurements of teeth):

Velikost vseh zob (Size of all teeth):

dolžina (Length) = 37 mm

širina (Width) = 20 mm

višina (Height) = 20 mm

Premeri prerezov zobnih kron (Diameters of teeth crown sections):

1 = 7 x 10 mm (zobna votlina – tooth cavity = 5,5 mm)

2 = 7 x 8 mm (zobna votlina – tooth cavity = 3,5 x 5 mm)

3 = 5 x 5,8 mm

4 = ? x 7 mm

5 = 7 x 6,8 mm

6 = 4,5 x 4,5 mm

7 = 3,5 x 4 mm

8 = 3 x 4 mm

9 = 2 x 2,2 mm

10 = 2 x 2 mm

Premer največje krone (Diameter of the biggest crown) = 10,5 mm

Višina največje krone (Height of the biggest crown) = 7 mm

**Primerjava:** SACCO (1916: 145 (173), Figs. 1a-1b) opisuje in predstavlja levo spodnjo čeljustnico ribe *Chrysophrys cincta* var. *astensis* iz zgornjegliocenskih plasti najdišča Montegrosso d'Asti v Italiji. Razporeditev in oblika zob italijanskega pagarja zelo ustreza fosilnemu ostanku čeljustnice z Mastnega hriba pri Škocjanu. Razlika je v velikosti, zobje miocenskega pagarja z Dolenjske so približno za polovico manjši.

**Stratigrafska in geografska razširjenost v Sloveniji:** KRIŽNAR (2011: 40-41) prikazuje več primerkov vrste *Pagrus cinctus* iz miocenskih plasti v kamnolomih iz okolice Trbovelj, peskokopa Tomc pri Moravčah, iz kamnoloma Lipovica in iz profila Drtija oziroma iz Zgornje Dobrave pri Moravčah. MIKUŽ in ŠOSTER (2013: 207) ostanke šparov predstavljata iz spodnjemiocenskih plasti v okolici Žvarulj pri Mlinšah.

**Stratigrafska in geografska razširjenost v Centralni Paratetidi:** PAWŁOWSKA (1960: 426) piše, da so zobe šparidnih vrst našli v badenijskih skladih Poljske (PINCZOW). BRZOBHATÝ, KALABIS in SCHULTZ (1975: 468) poročajo o najdbah zob iz družine Sparidae, rodov *Sparus*, *Sargus*, *Pagrus* in *Dentex* iz egerijskih skladov Centralne Paratetide. BRZOBHATÝ in SCHULTZ (1978: 444) omenjata iz badenijskih plasti Centralne Paratetide zobe vrste *Sparus cinctus*. SCHULTZ (1979: 291) omenja najdbe rodu *Sparus* iz badenijskih plasti na Poljskem. SOLT (1992: 498) prikazuje razširjenost rodu *Pagrus*, ki je na Madžarskem prisoten v karpatijskih, badenijskih in sarmatijskih skladih. SCHULTZ (1998: 126) vrsto *Pagrus cinctus* predstavlja iz zgornjebadenijskih plasti Slovaške (Devinská Nová Ves). SCHULTZ, BRZOBHATÝ in KROUPA (2010: 505) predstavljajo zgornjo in spodnjo stran zobne krone vrste *P. cinctus* iz badenijskih plasti v okolici Mikulova na Moravskem oziroma v območja ob meji med Republiko Češko in Avstrijo.

**Stratigrafska in geografska razširjenost na območju Mediterana:** SCILLA je že v 17. stoletju opisoval in prikazal zobe miocenskih šparov z otoka Malte (1670: 164, Tav. 2, Fig. 5). Posamezne šparove zobe so takrat po domače imenovali »kačja očesa«. VINASSA DE REGNY (1899: 84) jo opisuje iz pliocenskih plasti Italije (San Lorenzo). DE ALESSANDRI (1902: 310-311) jo opisuje iz miocenskih plasti v Sueški ožini. SACCO (1916: 145) piše, da so številni zobje vrste *Chrysophrys cincta* najdeni v miocenskih in pliocenskih skladih Italije in drugod v Evropi. SACCO-va variacija (1916: 146) *C. cincta astensis* je ugotovljena v astijskih – zgornjegliocenskih plasteh najdišča Montegrosso d'Asti, ki leži na območju med Torinom in Genovo. VEIGA FERREIRA (1955: 37) piše o ostankih vrste *Sparus cinctus* Agassiz iz burdigalijskih do tortonijskih skladov na Azorih. ZBYSZEWSKI (1957: 195) piše o prisotnosti vrste *Sparus cinctus* (Agassiz) iz burdigalijskih plasti na Portugalskem. MENESINI (1969: 42) poroča, da so primerke vrste *Sparus cinctus* našli v miocenskih in pliocenskih plasteh Italije. BAUZÁ & PLANS (1973: 103) ostanke pagarjevih zob omenjata iz neogenskih plasti območja Cataluňa v Španiji. OBRADOR & MERCADAL (1973: 117) jo omenjata iz neogenskih skladov otoka Menorca v sklopu španskih Balearov. MENESINI (1974: 156) piše, da je vrsta *Sparus cinctus* najdena tudi na otoku Malti v skladih od spodnjega miocena do pliocena. ANTUNES, JONET & NASCIMENTO (1981: 20) predstavljajo ostanke zob šparida iz burdigalijsko-langhijskih plasti na Portugalskem. MAS & FIOL (2002: 110) jo opisujeta iz miocenskih in pliocenskih skladov otoka Mallorce, v sklopu španskih Balearov. VICENS & RODRÍGUEZ-PEREA (2003: 126-127) jo opisujeta iz burdigalijskih skladov na otoku Mallorca, španskih Balearov.

Drugod v svetu so ostanke šparidov izredno pogostni. Omenjamo le dva avtorja, ANTUNES-a (1978: 75), ki opisuje najdbe zob rodu *Sparus* iz pliocenskih skladov Angole, in MEHROTRA-O (1981: 78), ki poroča o najdbah vrste *Sparus cinctus* Agassiz, 1839 iz miocenskih plasti Indije.

## Zaključki

V badenijskih kamninah Dolenjske so ponekod pogostne ribje luske. Ribji skeleti in njihova zobovja v čeljustnicah so prava redkost. Najdenih je nekaj posameznih zob hrustančnic, predvsem morskih psov, zobje kostnic doslej še niso bili najdeni, so pa najdeni njihovi otoliti. Zobje miocenskega pagarja vrste *Pagrus cinctus* (Agassiz, 1836) z Mastnega hriba, so morda prva konkretna registracija šparidov na Dolenjskem. Najdba je zanimiva tudi zaradi ohranjene anatomske lege zob v delu pagarjeve čeljustnice, drugod v Sloveniji so najdeni le posamezni zobje iz povsem razpadlih šparidnih čeljustnic.

V vzorcih z Mastnega hriba so bile ugotovljene samo štiri vrste kalcitnega nanoplanktona z razmeroma dolgim in zato za določitev natančne starosti neuporabnim stratigrafskim razponom. Vrsta *Reticulofenestra haquii* Backman, 1978 nastopa od spodnjega miocena do pliocena, *R. minuta* Roth, 1970 od paleocena do pliocena, *R. scrippsae* (Bukry & Percival, 1971) od srednjega eocena do oligocena in *Coccolithus pelagicus* (Wallich, 1877; Schiller, 1930) od paleocena do danes. Z njimi ni mogoče določiti starosti do biocone natančno. Kažejo na pelagično morsko okolje, z nutrienti bogate oligotrofne vode in deloma na bližino obale. Navedene vrste kalcitnega nanoplanktona tudi v paleoekološkem smislu niso medsebojno kompatibilne.

V bližnjih zelo podobnih in stratigrafsko primerljivih peščenih laporovcih v profilu Dolnja Stara vas blizu Škocjana, je ugotovljena nanoplanktonska združba, ki miocenske laporovce uvršča v zgornji del biocone NN5, torej v bližino meje med srednjim in zgornjim badenijem (MIKUŽ, BARTOL & ŠOSTER 2013: 96).

## Porgy fish teeth in Miocene marl from Mastni hrib near Škocjan, Slovenia

### Conclusions

In certain sites in Dolenjska fish scales are common in Badenian sediments. Fish skeletons and teeth in jaws, however, are rare. Individual teeth of cartilaginous fishes, mainly sharks, were found, but only otoliths of bony fishes and no teeth until this particular find. The teeth belonging to the porgy fish *Pagrus cinctus* (Agassiz, 1836) from Mastni hrib are the first record of Sparidae in Dolenjska. The fossil is particularly interesting because the anatomical position of teeth in a jaw is preserved. This is not the case in other finds of this species known from Slovenia where only individual scattered teeth were found.

The marls from Mastni hrib were studied for nanoplankton. Only four species were determined, which did not allow the biostratigraphic dating of the samples. The similar and stratigraphically comparable sandy marls from the section Dolnja Stara Vas were biostratigraphically assigned to the upper part of the standard nanoplankton biozone NN5 which can be correlated with the upper part of the Middle Badenian (MIKUŽ, BARTOL & ŠOSTER 2013: 96).

### Zahvale

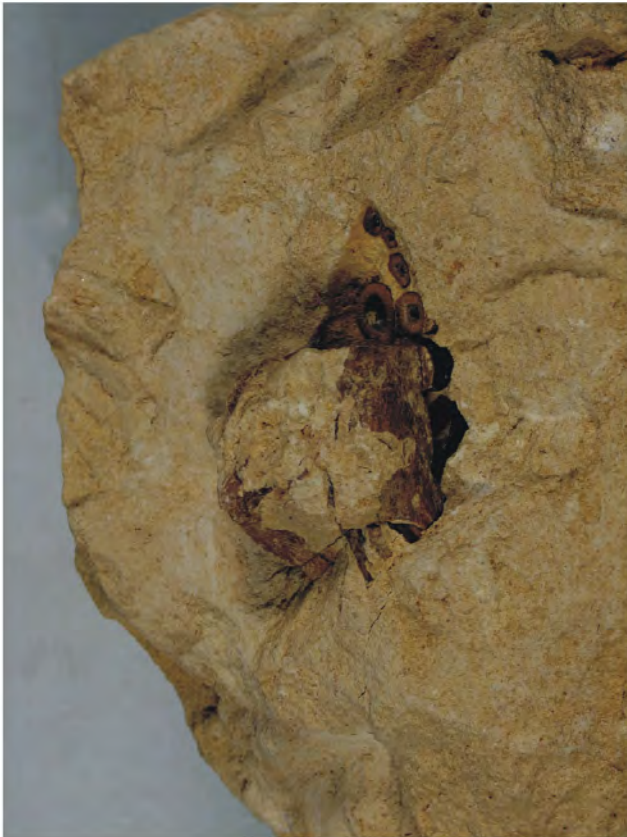
Za posredovani kos laporovca z ostanki pagarjevih zob se zahvaljujemo najditeljem in posrednikom, učenkama Tini Kraljič in Špeli Gorenc, mentorju Gorazdu Divjaku Zalokarju iz »Osnovne šole Škocjan« na Dolenjskem in prof. dr. Andreju Šmucu z Oddelka za geologijo, Naravoslovnotehniške fakultete Univerze v Ljubljani. Za grafične in slikovne priloge se zahvaljujemo sodelavcu Marijanu Grmu.

## TABLA 1 – PLATE 1

- 1a Ostanki obeh delov čeljustnice in zob vrste *Pagrus cinctus* (Agassiz, 1836) v badenijskem peščenem laporovcu z Mastnega hriba nad Škocjanom; s strani, naravna velikost 37 × 20 × 20 mm. Povečava × 1,4.  
Remains of both part of jaw and teeth of *Pagrus cinctus* (Agassiz, 1836) in the Badenian sandy marl from Mastni hrib above Škocjan; lateral view, natural size 37 × 20 × 20 mm. Enlargement × 1.4.
- 1b Anatomska razvrstitev prečnih prerezov različnih zobnih kron špara vrste *Pagrus cinctus* (Agassiz, 1836) v badenijskem peščenem laporovcu z Mastnega hriba; presek desetih zob, naravna velikost zobne površine 37 × 20 mm. Povečava × 2,2.  
Anatomic arrangement of transversal sections of different teeth crowns of porgy *Pagrus cinctus* (Agassiz, 1836) in the Badenian sandy marl from Mastni hrib; cut through ten teeth, natural size of teeth area 37 × 20 mm. Enlargement × 2.2.
- 1c Ostanki čeljustnice špara vrste *Pagrus cinctus* (Agassiz, 1836), Mastni hrib; naravna širina 20, višina 20 mm. Povečava × 1,3.  
Remains of the jaw of *Pagrus cinctus* (Agassiz, 1836), Mastni hrib; natural width 20, height 20 mm. Enlargement × 1.3.
- 1d Spodnja stran zgornjega dela šparove čeljustnice vrste *Pagrus cinctus* (Agassiz, 1836) s prečnimi prerezi zob in eno večjo krono; naravna velikost dela čeljustnice 19 × 18 × 17 mm. Povečava × 3.  
Lower part of the upper jaw of *Pagrus cinctus* (Agassiz, 1836) with transversal cross sections of teeth and one bigger crown; natural size of jaw fragment 19 × 18 × 17 mm. Enlargement × 3.

Foto (Photographs): Marijan Grm

**TABLA 1 – PLATE 1**



1a



1b



1c



1d

## Literatura

- ANTUNES, M. T. 1978: Faunes ichthyologiques du Néogène supérieur d'Angola, leur âge, remarques sur le Pliocène marin en Afrique australe. *Ciências da Terra (UNL)*, 4: 59–90, Pl. 1–3.
- ANTUNES, M. T., S. JONET & NASCIMENTO, A. 1981: Vertébrés (Crocodyliens, Poissons) du Miocène marin de l'Algarve occidentale. *Ciências da Terra (UNL)*, 6: 9–38, Pl. 1–5.
- BAUZÁ, J. & PLANS, J. 1973: Contribucion al conocimiento de la fauna ictiologica del Neogene Catalano Balear. *Bol. Soc. Hist. Nat. Baleares*, 18: 72–131, Lám. 1–8.
- BRZOBHATÝ, R., V. KALABIS & SCHULTZ, O. 1975: Die Fischfauna des Egerien. In: SENEŠ, J. (ed.): Chronostratigraphie und Neostatotypen, Miozän der Zentralen Paratethys. Bd. 5, OM, Egerien. Verlag der Slowakischen Akademie der Wissenschaften (Bratislava): 457–477, (Taf. 1–2).
- BRZOBHATÝ, R. & SCHULTZ, O. 1978: Die Fischfauna des Badenien. In: SENEŠ, J. (ed.): Chronostratigraphie und Neostatotypen, Miozän der Zentralen Paratethys. Bd. 4, M<sub>4</sub> Badenien. Verlag der Slowakischen Akademie der Wissenschaften (Bratislava): 441–464, (Taf. 1–5).
- COSTA, O. G. 1850: Paleontologia del Regno di Napoli contenente la descrizione e figura di tutti gli avanzi organici fossili. Parte 1. Napoli: 1–203, Tav. 1–15.
- DE ALESSANDRI, G. 1902: Alcuni odontoliti pseudimiocenici dell'istmo di Suez. *Atti Soc. Ital. Sci. Nat., Mus. Civ. Stor. Nat. Milano*, 41/3: 287–312, Tav. 5.
- GRUBIŠIČ, F. 1988: Ribe, rakovi i školjke Jadrana. *Naprijed, Zagreb*: 239 p.
- KRIŽNAR, M. 2011: Miocenski zobje rib kostnic iz Zasavja. *Društvene novice*, 44: 40–41.
- LUTHER, W. & FIEDLER, K. 1961: Die Unterwasserfauna der Mittelmeerküsten. Ein Taschenbuch für Biologen und Naturfreunde. Verlag Paul Parey, Hamburg und Berlin: 253 p.
- MAS, G. & FIOL, G. 2002: Ictiofauna del Messinià de la plataforma sedimentària de Lluçmajor (Illes Balears, Mediterrània occidental). *Aspectes paleoambientals. Boll. Soc. Hist. Nat. Balears*, 45: 105–116.
- MEHROTRA, D. K. 1981: Micro teleost remains from the Miocene of India. *Jour. Palaeont. Soc. India*, 25: 76–84, Pl. 1–2.
- MENESINI, E. 1969: Ittiodontoliti miocenici di Terra d'Otranto (Puglia). *Palaeontographia Italica Pisa* 1969 (n. ser. 35), 65: 1–61, Tav. 1–7.
- MENESINI, E. 1974: Ittiodontoliti delle formazioni terziarie dell'Arcipelago maltese. *Palaeontographia Italica, Pisa* 1971 (n. ser. 37), 67: 121–162, Tav. 54–61 (1–8).
- MIKUŽ, V., BARTOL, M. & ŠOSTER, A. 2013: Geološki profil Dolnja Stara vas blizu Škocjana. *Geološki zbornik*, 22: 94–97.
- MIKUŽ, V. & ŠOSTER, A. 2013: Spodnjemiocenske ribe in želva iz Žvarulj pri Mlinšah (Centralna Paratetida) = Lower Miocene fishes and turtle from Žvarulje near Mlinše, Slovenia (Central Paratethys). *Geologija*, 56/2: 199–218, (Tab. 1–4), doi:10.5474/geologija.2013.013.
- NELSON, J. S. 2006: *Fishes of the World*. Fourth Edition. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, XV: 601 p.
- OBRADOR, A. & MERCADAL, B. 1973: Nuevas localidades con fauna ictiológica para el Neógeno menorquín. *Acta Geol. Hispánica*, 8: 115–119.
- PAWŁOWSKA, K. 1960: Szczatki ryb z wapieni miocénkich Pinczowa. *Acta Palaeontologica Polonica*, 5/4: 421–432, Pl. 1–3.
- SACCO, F. 1916: Apparati dentali di »Labrodon« e di »Chrysophrys« del Pliocene italiano. *Atti R. Accad. Sci. Torino*, 51: 144–149 (172–177), 1 Tav.
- SCHULTZ, O. 1979: Supplementary notes on elasmobranch and teleost fish remains from the Korytnica Clays (Middle Miocene; Holy Cross Mountains, Central Poland). *Acta Geol. Polonica*, 29/3: 287–293, Pl. 1.
- SCHULTZ, O. 1998: Tertiärfossilien Österreichs. Wirbellose, niedere Wirbeltiere und marine Säugetiere. *Goldschneck-Verlag (Korb)*: 159 p., (Taf. 1–65).
- SCHULTZ, O., BRZOBHATÝ, R. & KROUPA, O. 2010: Fish teeth from the Middle Miocene of Kienberg at Mikulov, Czech Republic, Vienna Basin. *Ann. Naturhist. Mus. Wien, Ser. A*, 112: 489–506, (Pl. 1–3).
- SCILLA, A. 1670: La vana speculazione disingannata dal senso. Lettera risponsiva Circa i Corpi Marini, che Petrificati si trouano in varii luoghi terrestri. Appresso Andrea Colicchia, Napoli: 168 p., Tav. 1–28.
- SOLT, P. 1992: A Kazári cápa fogas réteg halmaradványai. *A Magyar Áll. Földtani Intézet, Évi Jelentése 1990*: 495–500, (1 Táb.).
- TURK, T. 2006: Pod gladino Mediterana. *Modrijan, Ljubljana*: 590 p.
- VEIGA FERREIRA, O. 1955: A Fauna Miocénica da Ilha de Santa Maria (Açores). *Comun. Serv. Geol. Portugal*, 36: 9–40, Est. 1–11.
- VICENS, D. & RODRÍGUEZ-PEREA, A. 2003: Vertebrats fòssils (Pisces i Reptilia) del Burdigalià de cala Sant Vicenç (Pllença, Mallorca). *Boll. Soc. Hist. Nat. Balears*, 46: 117–130.
- VINASSA DE REGNY, P. 1899: Pesci neogenici del Bolognese. *Rivista Italiana Paleont.*, 5: 79–84, Tav. 2.
- ZBYSZEWSKI, G. 1957: Le Burdigalien de Lisbonne. *Comun. Serv. Geol. Portugal*, 38/1: 89–215, Pl. 1–19.
- WIKIPEDIA, Pagrus, the free encyclopedia (13. 1. 2013).
- WIKIPEDIA, Sparidae, the free encyclopedia: 1–6. (13. 1. 2013).

# Možnosti pojavljanja kokcidiostatikov v okolju

## The possibility of occurrence of coccidiostats in the environment

Anja KOROŠA<sup>1</sup>, Suzana ŽIŽEK<sup>2</sup> & Nina MALI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Geološki zavod Slovenije, Dimičeva ul. 14, SI-1000 Ljubljana

<sup>2</sup>Veterinarska fakulteta, Univerza v Ljubljani, Gerbičeva 60, SI-1000 Ljubljana; e-mail: anja.korosa@geo-zs.si; nina.mali@geo-zs.si; suzana.zizek@vf.uni-lj.si

Prejeto / Received 12. 11. 2013; Sprejeto / Accepted 18. 5. 2014

*Ključne besede:* kokcidiostatiki, okolje, Dravsko polje, Slovenija

*Key words:* coccidiostats, environment, Drava field, Slovenia

### Izvleček

Kokcidiostatiki so zdravila, ki preprečujejo oz. zdravijo kokcidiozo. V okolju predstavljajo možno tveganje zaradi njihove razširjene uporabe v veterini. V velikih količinah se uporabljajo kot krmni dodatek za piščance. V okolje v največji meri pridejo zaradi gnojenja z iztrebki zdravljenih živali, ki so velik vir nepredelanih kokcidiostatikov in njihovih razgradnih produktov, saj se vse do 95 % zaužitega kokcidiostatika izloči v nespremenjeni obliki. V Evropi je dovoljenih 11 različnih kokcidiostatikov, ki se razlikujejo po svojih mehanizmih delovanja. Z gnojenjem kmetijskih površin preidejo v tla ter v površinsko in podzemno vodo. Lahko jih obravnavamo tudi kot sledila in indikatorje za določanje izvora kmetijskega onesnaženja. Prisotnost, transport in koncentracije kokcidiostatikov v okolju so večinoma še neznan. V članku je pripravljen pregled kokcidiostatikov, njihova uporaba, učinkovitost in pojav v okolju. Opisani so faktorji, ki vplivajo na vsebnost kokcidiostatikov v okolju. Predstavljena je analiza člankov na temo kokcidiostatikov v okolju. Na primeru Dravskega polja smo določili potencialne okoljske koncentracije kokcidiostatika monenzina v okolju. Pri oceni smo upoštevali število piščancev na izbranih farmah, pripadajoče obdelovalne površine teh farm, ter značilnosti monenzina. Ugotovili smo, da so zaradi gnojenja s piščančjim gnojem predvidene okoljske koncentracije (PEC) monenzina v tleh do 0,30 mg/kg in podzemni vodi do 80,4 µg/l.

### Abstract

Coccidiostats are veterinary pharmaceuticals used for prevention and treatment of coccidiosis. They pose a potential environmental risk because of their widespread use in veterinary medicine. In large quantities they are used as feed additives for poultry. They enter the environment mostly through the use of manure from treated animals, which is a substantial source of coccidiostats since up to 95 % of consumed coccidiostats are excreted unchanged. In Europe, 11 coccidiostats are permitted, which differ in their mechanism of action. Through soil fertilization on agricultural areas coccidiostats are transferred via manure into surface water and groundwater. They could be used as indicators of agricultural pollution. The presence, transport and concentration of coccidiostats in the environment are still largely unknown. This article provides an overview of coccidiostats, their use, efficiency and occurrence in the environment. It describes the factors influencing their occurrence in the environment. An overview of literature on the topic of coccidiostats in the environment is presented. In the case of the Drava field the potential environmental concentration of the coccidiostat monensin in the environment was established. The assessment took into account the number of chickens on a chosen farm, the related arable land and the properties of monensin. It was found that due to fertilization with chicken manure we can expect predicted environmental concentrations (PEC) of monensin in soil up to 0,30 mg/kg and in groundwater up to 80,4 µg/l.

### Uvod

Tako kot ostale organske spojine tudi ostanki veterinarskih zdravil in njihovi razgradni produkti predstavljajo resno grožnjo za okolje. Vanj pridejo predvsem z izločki zdravljenih živali, ki se uporabljajo za gnojenje obdelovalnih kmetijskih površin. Pri tem zdravilne učinkovine in njihovi metaboliti pridejo v stik z organizmi v okolju, v površinske in ne nazadnje tudi v podzemno vodo.

V zadnjih letih v svetu potekajo intenzivne raziskave vpliva kmetijske dejavnosti na okolje. Raziskave so usmerjene od monitoringa stanja

kakovosti do razumevanja procesov transporta in razgradnje onesnaževal v okolju. Kmetijstvo je glavni vir razpršenega onesnaženja, ki vpliva na podzemno vodo. Že sedaj v podzemni vodi najdemo ostanke herbicidov, pesticidov in različnih gnojil. Ostanke zdravil lahko prištevamo v skupino organskih spojin (emerging organic compounds EOC) in eden od izvorov EOC v površinski in podzemni vodi ter sedimentih je uporaba živalskega gnoja v kmetijstvu (STUART et al., 2012). Uporaba veterinarskih antibiotikov v živalski krmi je pomemben vir onesnaženja v ZDA in v



delih Evrope in Azije (BARTELT-HUNT et al., 2011). SARMAH in sodelavci (2006) so poročali o nizkih koncentracijah veterinarskih protimikrobnih izdelkov v podzemni vodi kot posledica uporabe gnoja in gnojevke v kmetijski praksi.

Iz krme preide preko živali 75 do 90 % hranilnih snovi neposredno v gnoj in gnojevko, ki jih vrnemo na kmetijske površine kot gnojilo (INTERNET 1). Zaradi visokega odstotka izločanja hranilnih snovi pri perutnini, je perutninski gnoj zelo cenjen. Piščanci izločijo vse do 95 % zaužitega kokcidiostatika v nespremenjeni obliki (EMA, 2005), zato lahko pričakujemo, da v okolje z gnojenjem prispejo velike količine kokcidiostatikov. Pot onesnaževala v okolju je odvisna od fizikalno-kemijskih parametrov snovi in okolja, v katerem se nahaja. Zaradi svojih hidrofobnih lastnosti so v prsti kokcidiostatiki večinoma vezani na delce, vendar jih lahko pričakujemo tudi v vodi (SASSMAN & LEE, 2007; YOSHIDA et al., 2010). EOC, ki so bili kakorkoli odloženi na površje, lahko potencialno migrirajo skozi zemlino (OPPEL et al., 2004; SCHEYTT et al., 2004) in nezasičeno cono v nasičeno cono vodonosnika (SNYDER, 2004; ZUEHLKE et al., 2004).

Uporaba kokcidiostatikov v krmi je določena z Uredbo parlamenta in sveta št. 1831/2003 o dodatkih za uporabo v prehrani živali. Cilj Uredbe je bil vzpostavitev postopka za pridobitev dovoljenja dajanja na trg in uporabe krmnih dodatkov in vzpostavitev določb za nadzor in označevanje krmnih dodatkov z namenom, da se zagotovi podlaga za zagotavljanje visoke ravni varovanja zdravja ljudi, živali, okolja ter interesov uporabnikov (EVROPSKI PARLAMENT IN SVET, 2003). Podrobna pravila za izvajanje omenjene Uredbe so opisana v Uredbi Komisije (ES) št. 378/2005 (EVROPSKA KOMISIJA, 2005), ki je bila nazadnje dopolnjena z Uredbo Komisije (ES) št. 885/2009, nadzor nad uporabo krmnih dodatkov v krmi pa je zajet v Uredbi (ES) št. 882/2004 Evropskega Parlamenta in Sveta o izvajanju uradnega nadzora (EVROPSKI PARLAMENT IN SVET, 2004). Veliko organskih spojin, med njimi tudi kokcidiostatikov, pa v okolju in podzemni vodi ni nadzorovanih. Nobena zakonodaja ne obravnava vseh poznanih spojin kot parametre, ki bi vplivali na kakovostno stanje ali zdravstveno ustreznost virov pitne vode. Na evropski ravni je kakovost podzemne vode urejena na podlagi Vodne direktive evropskega sveta (2000/60/ES) in Direktive o varstvu podzemne vode pred onesnaževanjem in poslabšanjem (2006/118/ES).

Kokcidiostatiki so ene od spojin, za katere vplivi na okolje še niso povsem poznani. Odgovorna uporaba veterinarskih zdravil mora zato upoštevati tudi njihovo potencialno nevarnost za okolje. Vse pogostejše se zavedamo problemov kokcidiostatikov v okolju, ki zaradi rezistence kokcidiijev, s povečano uporabo vplivajo na onesnaževanje okolja in uspešnost preprečevanja kokcidioze.

Kokcidiostatikov ne obravnavamo zgolj kot neželena onesnaževala, temveč tudi kot sledila in indikatorje za določanje izvorov vrst onesnaženja oz. antropogene dejavnosti, ki vpliva na okolje in podzemno vodo. Vprašanja, ki se nam postavljajo v zvezi s pojavom kokcidiostatikov v okolju in podzemni vodi, so povezana z detekcijo snovi, razvojem analitskih metod za različne medije, ugotavljanjem izvora, študijo transportnih procesov, ugotavljanjem učinkov ter oceno tveganja za okolje.

V članku je pripravljen pregled kokcidiostatikov, njihove uporabe, učinkovitosti in pojavljanja v okolju. Predstavljena je analiza člankov na temo kokcidiostatikov v okolju. Na primeru analize rabe prostora na Dravskem polju in uporabe piščančjega gnoja na tem območju smo ocenili možen vnos kokcidiostatikov v podzemno vodo.

### Kaj so kokcidiostatiki?

V Evropi in drugod po svetu se je za zadovoljitev povpraševanja po prehrani razvila močna živinorejska proizvodnja. Intenzivnost proizvodnje je mogoče zagotavljati le z ustrezno selekcijo živali, izboljševanjem tehnoloških pogojev reje, nadzorom zdravstvenega stanja živali in ne nazadnje tudi njihove prehrane (krme).

Kokcidioza, ki prizadene predvsem piščance, purane in kunce, je črevesna parazitna bolezen, katere posledice so lahko tudi smrtne. Povzročajo jo enocelični paraziti, ki invadirajo črevesno steno živali. Razvoj in razmnoževanje parazita v črevesni steni povzroči poškodbe. Če tega ne preprečimo, prihaja do različnih kliničnih znakov, od slabega prirasta, do pogina velike večine živali. V največji meri prizadene perutnino in kunce, lahko pa je usodna tudi za ostale živali (DORNE et al., 2011). Kokcidiostatiki so kemoterapevtiki, ki preprečujejo pojav kokcidioze. Moderna reja piščancev in puranov bi bila brez njih nemogoča.

Ukrepi za preprečevanje in terapijo boleznih segajo že več kot šestdeset let v preteklost, vendar do sedaj kokcidioze ni bilo mogoče v celoti zatreti. Dosedanji programi preprečevanja te bolezni temeljijo na dodajanju kokcidiostatikov v krmo. Piščanci dobivajo v krmi kokcidiostatik do nekaj dni pred zakolom, odvisno od vrste kokcidiostatika (MINISTRSTVO ZA KMETIJSTVO IN PROSTOR, 2012). Za preprečevanje razvoja kokcidiij in njihove oslabilte ali inaktivacije je potrebna stalna prisotnost kokcidiostatika v krmi, kar po BEDNIKU (2004) pri mnogih preparatih povzroči neučinkovitost oz. rezistenco. Določanje kokcidiostatikov v krmi za potrebe uradnega nadzora v Sloveniji poteka na Inštitutu za higieno in patologijo prehrane živali Veterinarske fakultete Univerze v Ljubljani. Uporabljene metode sta opisala TAVČAR-KELCHER in VENGUŠT (2006).

Uvedba prvega ionofornega kokcidiostatika (monenzin) v sedemdesetih letih je bila pomemben dosežek pri nadzoru kokcidioze (KOMISIJA

EVROPSKIH SKUPNOSTI, 2008). Pred tem so bili izbruhi kokcidioze pogosti in težavni, saj so bili na voljo le neionoforni kokcidiostatiki, ki pa so bili bistveno manj učinkoviti, ker se je odpornost zajedavca nanje hitro razvila. Vsi kokcidiostatiki zavirajo razmnoževanje in ne odstranijo zajedavca iz črevesa živali v celoti. Tako imenovanimi »shuttle« programi zagotavljajo ustrezen nadzor nad boleznijo ter zmanjšujejo razvoj odpornosti zajedavca na najmanjšo možno raven. Pri komercialni reji se kot glavna metoda nadzora nad kokcidiozo uporablja dodajanje kokcidiostatikov v krmo (KOMISIJA EVROPSKIH SKUPNOSTI, 2008).

Na podlagi kemijske strukture in glavne biološke aktivnosti, je v Evropski uniji dovoljenih 11 kokcidiostatikov (MINISTRSTVO ZA KMETIJSTVO IN PROSTOR, 2012), navedenih v tabeli 1. Po mehanizmu delovanja jih razdelimo v dva razreda: prvi so naravno proizvedeni polietrni

ionoforji, med katere uvrščamo monenzin, lasalocid, salinomycin, narazin, maduramicin in semduramicin. Drugi so sintetični kokcidiostatiki (robenidin, dekokvinat, nikarbazin, diklazuril in halofuginon) (BROEKAERT et al., 2012). Ionoforni kokcidiostatiki so polietrni karboksilni antibiotiki, ki nastanejo pri fermentaciji sevov bakterij rodu *Streptomyces spp.* in *Actinomadura spp.* Imajo odlično antiprotozojsko aktivnost, so lipofilna sredstva, za katera je znano, da vplivajo in motijo transmembransko ionsko izmenjavo. So selektivni za specifične katione (ZIDAR & ŽIŽEK, 2012), bodisi monovalentne (monenzin, salinomycin) ali dvovalentne (lasalocid). Neionoforni kokcidiostatiki so sintetizirane spojine in imajo drugačne mehanizme delovanja, ki do sedaj v celoti še niso poznani. Robenidin je derivat gvanidina, ki inhibira oksidativno fosforilacijo in aktivnost ATP-aze. Diklazuril je derivat benzenacetonnitrila (DORNE et al., 2011).

Tabela 1. Kokcidiostatiki, njihove dovoljene koncentracije v krmi in potencialne koncentracije v tleh, površinskih in podzemnih vodah (EFSA, 2003a; EFSA, 2003b; EFSA, 2004a; EFSA, 2004b; EFSA, 2004c; EFSA, 2004d; EFSA, 2005; EFSA, 2006; EFSA, 2007b; EFSA, 2008a; EFSA, 2008b; EFSA, 2008c; EFSA, 2010a; EFSA, 2010b; EFSA, 2010c; EFSA, 2011a; EFSA, 2011c; EFSA, 2011d; EFSA, 2013; MINISTRSTVO ZA KMETIJSTVO IN PROSTOR, 2012).

Table 1. Coccidiostats, their permitted concentrations in feed and potential concentrations in soil and in surface and groundwaters (EFSA, 2003a; EFSA, 2003b; EFSA, 2004a; EFSA, 2004b; EFSA, 2004c; EFSA, 2004d; EFSA, 2005; EFSA, 2006; EFSA, 2007b; EFSA, 2008a; EFSA, 2008b; EFSA, 2008c; EFSA, 2010a; EFSA, 2010b; EFSA, 2010c; EFSA, 2011a; EFSA, 2011c; EFSA, 2011d; EFSA, 2013; MINISTRSTVO ZA KMETIJSTVO IN PROSTOR, 2012).

Učinkovina	Pripravek (trgovsko ime)	Datum izteka veljavnosti dovoljenja uporabe v EU	Koncentracija v krmi (mg/kg)	Potencialna koncentracija		
				Tla (mg/kg)	Površinska voda (µg/l)	Podzemna voda (µg/l)
Active ingredient	Preparation (trade name)	Date of expiry of use in EU	Concentration in feed (mg/kg)	Soil (mg/kg)	Surface water (µg/l)	Groundwater (µg/l)
<b>Dekokvinat</b> Decoquinat	Deccox	30.7.2014	20 - 40	0,23	0,03 - 0,06	0,03 - 0,07
<b>Diklazuril</b> Diclazuril	Clinacox	16.3.2021	1	0,005	/	/
<b>Halofuginon</b> Halofuginone	Stenorol	Dne 8.11.2010 je bila predložena vloga za podaljšanje veljavnosti uporabe	2 - 3	/	/	/
<b>Lasalocid</b> Lasalocid	Avatec	28.9.2021	75 - 125	0,58	9,6	29
<b>Maduramicin</b> Maduramicin	Cygro	10.5.2021	5	0,0324	6,1	18
<b>Monenzin</b> Monensin	Elancoban Coxidin	30.7.2014 9.3.2022	60 - 125	0,632	38	112
<b>Narazin</b> Narasin	Monteban Maxiban	21.8.2014	60 - 70 40 - 50	0,26	3,6	10,8
<b>Nikarbazin</b> Nicarbazin	Maxiban	26.10.2020	40 - 50	*DNC: 0,276 HDP: 0,076	DNC: 0,32 HDP: 37	DNC: 0,96 HDP: 110
<b>Robenidin</b> Robenidine	Cycostat Robenz	21.6.2023 29.10.2014	30 - 66	0,235 - 0,94	0,01 - 0,04	0,03 - 0,12
<b>Salinomycin</b> Salinomycin	Sacox Salinomax Kokcisan	21.8.2014 22.4.2015 26.2.2018	20 - 70 50 - 70 60-70	0,33 - 0,68	od 10 - 21	100 - 210
<b>Semduramicin</b> Semduramicin	Aviax	20.10.2016	20 - 25	/	/	/

\*Nikarbazin je molarna mešanica 1:1 4,4-dinitrokarbanilid (DNC) in 2-hidroksi-4,6-dimetilpirimidin (HDP) /  
Nicarbazin is molar mixture of 1:1 4,4-dinitrokarbanilid (DNC) and 2-hidroksi-4,6-dimetilpirimidin (HDP)

Celotna poraba kokcidiostatikov v Sloveniji je približno 13 ton letno, največji prodajni delež v svetovnem merilu pa predstavljata salinomycin (20,7 %) in monenzin (16,6 %) (INTERNET 2). Piščanci izločijo vse do 95 % zaužitega kokcidiostatika v nespremenjeni obliki (EFSA, 2005), zato lahko pričakujemo, da v okolje pridejo preko gnojenja. Na relativno visoko tveganje kokcidiostatikov za okolje so opozorili tudi avtorji BOXALL in sodelavci (2003), KOOLS in sodelavci (2008) ter HANSEN in sodelavci (2009).

### Kokcidiostatiki v okolju (izvor, transport in razgradnja)

Glavni vir kokcidiostatikov v okolju so živalski iztrebki. Ostanke kokcidiostatikov pridejo v okolje z urinom in blatom ter z odstranjevanjem neuporabljenih pripravkov. Pomemben vir kokcidiostatikov v okolju je gnoj, ki se uporablja v kmetijstvu za gnojenje kmetijskih površin. Upoštevati je treba številne okoliščine, ki vplivajo na koncentracijo kokcidiostatikov v gnoju. Npr. gnoj se običajno hrani na kmetiji najmanj 3 mesece, kar lahko vpliva na degradacijo kokcidiostatikov v njem, kar privede tudi do 50 % manjšega vnosa

(ŽIŽEK et al., 2011). Koncentracija je odvisna tudi od uporabe gnoja na različnih tipih tal, saj nekateri kokcidiostatiki hitreje razpadejo v tleh kot v gnoju, kar je odvisno tudi od fizikalno kemijskih pogojev okolja. Vplivi kokcidiostatikov na neciljne organizme v okolju so različni, odvisni od fizikalno kemijskih lastnosti kokcidiostatika, tal, vremenskih razmer, vlažnosti, pH, itd (ŽIŽEK et al., 2011).

Narejenih je bilo tudi nekaj študij in scenarijev za posamezno onesnaženje. V okviru projekta ARRS V4-0322 »Problematika izločanja kokcidiostatikov v okolje in možnosti navzkrižne kontaminacije v verigi priprave krmnih mešanic« (VENGUŠT, 2008) so bile narejene raziskave monenzina in lasalocida v iztrebkih kokoši. Z optimizacijo analitskih metod so določali koncentracije do meje zaznavnosti (LOD) 2,5 µg/kg in meje določljivosti (LOQ) 5,0 µg/kg za obe učinkovini. Rezultati raziskav so pokazali ostanke monenzina in lasalocida tudi v jajčnem rumenjaku (do 150 µg/kg), nižje koncentracije so pa ugotovili tudi v jajčnem beljaku, maščobi, mesu in ledvicah (VENGUŠT, 2008). Tudi študije narazina v gnoju kažejo, da se narazin ne razgradi povsem v procesu staranja gnoja (EFSA, 2004c).

Tabela 2. Kokcidiostatiki in njihove fizikalno-kemične značilnosti (EFSA, 2003A; EFSA, 2003B; EFSA, 2004A; EFSA, 2004B; EFSA, 2004C; EFSA, 2004D; EFSA, 2005; EFSA, 2006; EFSA, 2007B; EFSA, 2008A; EFSA, 2008B; EFSA, 2008C; EFSA, 2010A; EFSA, 2010B; EFSA, 2010C; EFSA, 2011A; EFSA, 2011C; EFSA, 2011D; EFSA, 2013).

Table 2. Coccidiostats and their physical and chemical properties (EFSA, 2003A; EFSA, 2003B; EFSA, 2004A; EFSA, 2004B; EFSA, 2004C; EFSA, 2004D; EFSA, 2005; EFSA, 2006; EFSA, 2007B; EFSA, 2008A; EFSA, 2008B; EFSA, 2008C; EFSA, 2010A; EFSA, 2010B; EFSA, 2010C; EFSA, 2011A; EFSA, 2011C; EFSA, 2011D; EFSA, 2013).

Učinkovina Active ingredient	log Kow	log Koc	Degradacija [DT50 (dni)] / Degradation [DT50 (days)]						Bioakumulacija Bioaccumulation	
			Peščeno ilovnata tla Sandy loam	Mejljasta ilovica Silty clay	Glinena ilovica Clay loam	Glineni peski Clayey sand	Peščena glina Sandy clay	Mejljasta glina Silty clay		
Dekokvinat / Decoquinat	5,2 - 5,5	> 5,6	96	/	116	140	/	/	Potencialna bioakumulacija Potential bioaccumulation	
Diklazuril / Diclazuril	4,54 - 4,00	/	/	/	/	/	/	/	/	
Halofuginon / Halofuginone	3,6	/	/	/	/	/	/	/	/	
Lasalocid / Lasalocid	1,4 - 2,3	1,5 - 3,0	1,8	/	0,6	/	14,2	/	Nizka bioakumulacija Low bioaccumulation	
Maduramicin / Maduramicin	4 - 5	1,9 - 2,4	41	48	/	/	298	/	Potencialna bioakumulacija Potential bioaccumulation	
Monenzin / Monensin	2,8 - 4,2	1,7 - 2,5	2,3	/	4	/	2,5	/	Potencialna bioakumulacija Potential bioaccumulation	
Narazin / Narasin	4,87	2,9 - 3,4	21	49	29	/	/	/	/	
Nikarbazin / Nicarbazin	DNC: 3,6 HDP: 0,94	DNC: 4,2 - 4,3 HDP: 1,5 - 2,0	DNC (DT50) HDP (DT90)	239 20	257 11	/	/	193 23	/	Potencialna bioakumulacija Potential bioaccumulation
Robenidin / Robenidine	2,5 - 3,3	> 5,63 (pH 6) - 2,91 (pH 2,5)	12	/	12	162	/	/	Nizka bioakumulacija Low bioaccumulation	
Salinomycin / Salinomycin	5,15 ± 0,07	2,25 - 3,11	10	/	16	/	/	16	Potencialna bioakumulacija Potential bioaccumulation	
Semduramicin / Semduramicin	2,21 - 2,58	/	/	/	/	/	/	/	Nizka bioakumulacija Low bioaccumulation	

Na koncentracijo spojin v okolju vplivajo tudi izvorne koncentracije, ki so dovoljene za posamezni kokcidiostatik. Iz tega lahko sklepamo, da bi se v najnižjih koncentracijah v okolju pojavil diklazuril, ki ga v krmo mešajo v koncentraciji 1 mg/kg krme, v najvišjih pa lasalocid (75-125 mg/kg krme), monenzin (60-125 mg/kg krme), nikarbazin (40-50 mg/kg krme) in salinomicin (20-70 mg/kg krme).

Razgradnja kokcidiostatikov je odvisna od njihovih kemijskih lastnosti in od lastnosti okolja, v katerem se nahajajo (temperatura, vlaga, pH, vsebnost organskih spojin itd). Študije EFSA podajajo predvidene koncentracije posameznih kokcidiostatikov v tleh, površinskih in podzemni vodi. V vodi se najslabše topita dekokvinat (0,01-0,06 mg/l) in halofuginon (0,02 mg/l), medtem ko so ostali kokcidiostatiki bolj topni v vodi (EFSA, 2003B).

V tleh so predvidene koncentracije kokcidiostatikov precej višje od previdenih koncentracij v podzemni vodi (tab. 1). Predvidene koncentracije diklazurila so v tleh najmanjše (0,005 mg/kg), medtem ko so predvidene koncentracije robenidina v tleh lahko tudi do 940 µg/kg (tab. 1). Na koncentracijo v podzemni vodi vplivajo tudi faktorji adsorpcije ( $\log K_{oc}$ ) in degradacije ( $DT_{50}$  – razpolovna doba razgradnje).  $\log K_{oc}$  (soil organic carbon normalised distribution coefficient) je koeficient, s katerim opišemo afiniteto spojine do vezave na organski ogljik v tleh. Višje vrednosti  $K_{oc}$  pomenijo, da so spojine manj mobilne in se bolj adsorbirajo. Nižje vrednosti  $K_{oc}$  imajo bolj mobilne spojine, ki se manj adsorbirajo (INTERNET 3). Glede na  $\log K_{oc}$  lahko sklepamo, da imata največjo afiniteto adsorpcije na trdne delce v tleh salinomicin in lasalocid, medtem ko se monenzin, robenidin, dekokvinat in narazin manj adsorbirajo in so bolj mobilni (tab. 2). Na sorpcijo vplivajo tudi pH, T, itd. Robenidin ima npr. pri pH 6  $\log K_{oc} > 5,63$ , medtem ko je pri pH 2,5 koeficient adsorpcije mnogo manjši in znaša 2,91 ( $\log K_{oc}$ ) (EFSA, 2011D).

Hitrost razgradnje spojin v tleh opišemo z disipacijskim faktorjem  $DT_{50}$  oz.  $DT_{90}$ . V študijah različnih kokcidiostatikov so dokazali različno hitrost razgradnje oz. disipacije v različnih tipih tal. V tabeli 2 so prikazane lastnosti posameznih kokcidiostatikov in njihova stopnja degradacije v različnih tleh. Raziskovalci poudarjajo, da je lahko velika razlika v degradaciji v glinenih tleh in v peščenih tleh. Glede na narejene študije se najpočasneje razgrajuje komponenta nikarbazina, 4,4-dinitrokarbanilid (DNC), od 193 do 257 dni. Počasna degradacija se pokaže tudi pri maduramicinu v peščeni glini (298 dni), nasprotno se pa najhitreje razgradi lasalocid (od 0,6 do 14,2 dni) (tab. 2). Raziskovalci so ugotovili, da je degradacija monenzina v tleh hitrejša ob večji prisotnosti organskih snovi in vode (YOSHIDA et al., 2010). Na degradacijo

monenzina, salinomicina in narazina vpliva tudi okolje in temperatura. V bolj kislem okolju in pri višji temperaturi je njihova degradacija hitrejša (BOHN et al., 2013).

Študije abiotske razgradnje lasalocida, monenzina, narazina in salinomicina so potrdile, da se samo lasalocid razgradi s fotolizo, medtem ko so monenzin, narazin in salinomicin odporni na neposredno fotolizo, saj svetlobo absorbirajo (BOHN et al., 2013). Fotoliza je bila potrjena tudi pri robenidinu (EFSA, 2011D), medtem ko je dekokvinat na svetlobo odporen (EFSA, 2003B). Iz rezultatov študij je razvidno, da bo robenidin v tleh prisoten v neionizirani obliki.  $DT_{50}$  v tleh je med 6 in 12 dnevi. V vodi je robenidin stabilen pri pH od 7 do 9, pri bolj kislih pogojih (pH 4) pa poteka degradacija (EFSA, 2011D).

HANSEN in sodelavci (2009) so izračunali, da PEC monenzina, salinomicina, narazina in lasalocida v tleh ne bi smele preseči koncentracij, ki bi lahko vplivale na neciljne organizme v tleh. Določene predvidene koncentracije monenzina in lasalocida v tleh so 0,65 mg/kg, salinomicina in narazina pa 0,364 mg/kg. Predvidene koncentracije monenzina v sedimentu so določili na 0,067 mg/kg, salinomicina 0,038 mg/kg, narazina 0,038 mg/kg in lasalocida 0,07 mg/kg. Po najslabšem možnem scenariju bi bile predvidene koncentracije monenzina 280 µg/l v podzemni in 28 µg/l v površinski vodi, salinomicina 157 µg/l v podzemni in 16 µg/l v površinski, narazina 157 µg/l in 16 µg/l ter lasalocida 50 µg/l in 5 µg/l (tab. 3).

V površinskih vodah na Danskem so koncentracije lasalocida, monenzina, salinomicina in narazina določali BAK in sodelavci (2013). Analize so pokazale, da so koncentracije pod mejo detekcije, kar pomeni

Tabela 3. Predvidene okoljske koncentracije kokcidiostatikov v tleh, podzemni vodi, površinski vodi in sedimentu (HANSEN et al., 2012).

Table 3. Predicted environmental concentrations of coccidiostats in soil, surface water, groundwater and sediment (HANSEN et al., 2012).

	PEC*			
	Tla (mg/kg)	Površinska voda (µg/l)	Podzemna voda (µg/l)	Sediment (mg/kg)
	Soil (mg/kg)	Surface water (µg/l)	Groundwater (µg/l)	Sediment (mg/kg)
<b>Monenzin</b> Monensin	0,65	28	280	0,067
<b>Salinomicin</b> Salinomycin	0,364	16	157	0,038
<b>Narazin</b> Narasin	0,364	16	157	0,038
<b>Lasalocid</b> Lasalocid	0,65	5	50	0,07

\* PEC - predvidena okoljska koncentracija / predicted environmental concentrations

da so koncentracije kokcidiostatikov v vodi nizke. Iz rezultatov EFSA študij lahko razberemo, da so v površinskih vodah pričakovane nižje koncentracije spojin kot v podzemnih vodah, kar je lahko posledica fotodegradacije, termične razgradnje ter redoks pogojev v vodonosniku. Razmerje koncentracij je odvisno od vsakega posameznega kokcidiostatika in njegovih fizikalno-kemičnih lastnosti. Glede na podane predpostavke v podzemni vodi lahko pričakujemo najvišje koncentracije monenzina in salinomicina. Po razpoložljivih podatkih se v najmanjših koncentracijah predvidoma pojavljata dekokvinat in robenidin (tab. 1).

### Problematika kokcidiostatikov in strupenost

Navzkrižna odpornost pri kokcidiostatikih se kaže v tem, da odpornost proti enemu kokcidiostatiku povzroči odpornost proti vsem drugim kokcidiostatikom iz iste skupine. Pri perutnini je možnosti za razvoj odpornosti proti kokcidiostatikom veliko, saj ti delujejo v poznem ciklu razvoja bolezni. Kokcidiostatiki prav tako ne »iztrebijo« bolezni do konca, kar še dodatno povečuje možnost odpornosti pri živali, ki je že »prebolela« bolezen (ABBAS et al., 2011).

Razvoj in stopnja rezistence je odvisna tudi od fizikalno-kemijskih lastnosti kokcidiostatika. Za nekatere je značilen počasen razvoj rezistence, medtem ko se na diklazuril rezistenca zelo hitro pojavi. Navzkrižna odpornost je značilna za ionoforne antibiotike (INTERNET 4). Visoko stopnjo navzkrižne odpornosti so raziskave potrdile med maduramicinom, monenzinom, salinomicinom, narazinom in lasalocidom. Za preprečitev navzkrižne odpornosti je zato dobro uporabljati tudi druga antikokcidiostatska sredstva, ki imajo različne mehanizme delovanja (ABBAS et al., 2011).

Raziskave o strupenosti in kopičenju kokcidiostatikov v organizmih so maloštevilne. Večina jih je narejenih za talne in vodne organizme. Za talne organizme je določena koncentracija monenzina, salinomicina, narazina in lasalocida, pri kateri umre 50 % organizmov ( $LC_{50}$  – median lethal concentration) med 1,3 mg/kg in 71,8 mg/kg, odvisno od vrste kokcidiostatika in vrste organizma (tab. 4). Za vodne organizme kot so alge, raki in ribe pa je  $LC_{50}$  med 1,14 mg/l – 2,5 mg/l. V splošnem so alge najbolj občutljive in raki najmanj (HANSEN et al., 2009). Koncentracija, pri kateri se pokaže učinek na 50 % organizmov ( $EC_{50}$  – median effect concentration), je nižja od  $LC_{50}$  (tab. 4).  $LC_{50}$  za vpliv monenzina na preživetje deževnikov so ŽIŽEK in sodelavci (2011) določili na 49,3 mg/kg prsti, kar je nekoliko manj, kot poročajo HANSEN in sodelavci (2009).  $EC_{50}$  za razmnoževanje deževnikov je bil 12,7 mg/kg prsti.

Porazdelitveni koeficient oktanol/voda ( $K_{ow}$ ) je povezan z hidrofobnostjo in posredno z mobilnostjo spojin v vodnem okolju (tab. 2).

Če je  $\log K_{ow}$  večji od 4, se spojina lahko kopiči v organizmu, če pa ima  $K_{ow}$  nižje vrednosti, je spojina mobilna v vodnem okolju (STUART et al., 2012). Glede na značilnosti  $\log K_{ow}$  in razpolovnega časa posameznih kokcidiostatikov lahko sklepamo na njihovo kopičenje v telesu oz. bioakumulacijo posameznega kokcidiostatika. Potencialna bioakumulacija obstaja za dekokvinat, ki je zelo lipofilan (se topi v maščobi), diklazuril, maduramicin, monenzin, narazin in salinomicin. Lasalocid, robenidin in semduramicin pa imajo zelo nizko potencialno stopnjo bioakumulacije ( $\log K_{ow}$  manjši od 3). Rezultati študij koncentracij kokcidiostatikov v surovi zelenjavi kažejo, da se del kokcidiostatika lahko prenese tudi v rastline in njihove plodove (EFSA, 2012).

### Ocena potencialnega vnosa kokcidiostatikov v okolje - primer Dravskega polja

Za primer ocene potencialnega vnosa kokcidiostatikov v okolje smo izbrali prodni vodonosnik Dravskega polja, na katerem so izrazito kmetijska območja. Prepustnost vodonosnika se giblje med  $10^{-2}$  in  $10^{-4}$  m/s, v povprečju  $4 \cdot 10^{-3}$  m/s. Temu primerna je hitrost toka, ki v poprečju znaša 6,2 m/dan (FEGUŠ, 2006). Na območju Dravskega polja je visoko razvita perutninska živilsko predelovalna industrija. Perutninski gnoj aplicirajo na kmetijskih površinah. Iz zbranih podatkov lokacij piščančjih farm in njihovih pripadajočih kmetijskih površin, števila glav piščancev in količin gnoja smo določili potencialen vnos kokcidiostatika monenzina na njivske površine. Monenzin smo izbrali kot enega izmed najbolj razširjenih kokcidiostatikov v Sloveniji, za katerega obstaja verjetnost, da se pojavi tudi v podzemni vodi.

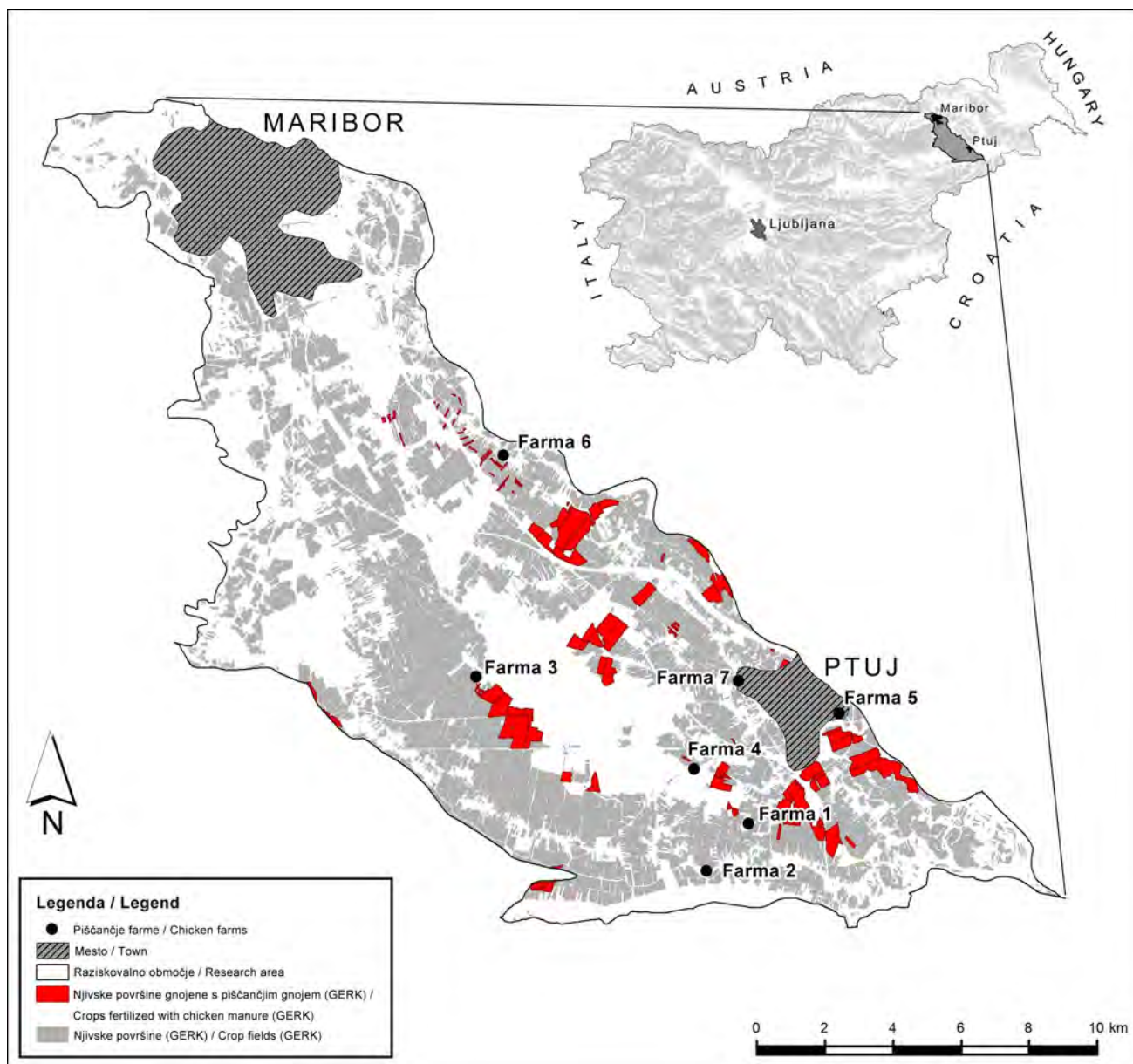
Predvidene koncentracije monenzina iz piščančjega gnoja v okolju smo določili na podlagi podatkov števila piščancev na Dravskem polju in dostopnih podatkov površin GERK enot posameznega kmetijskega gospodarstva (grafična enota rabe kmetijskega gospodarstva v okviru posameznega kmetijskega gospodarstva – kmetije) (MKO, 2013). Podatki o številu piščancev na posameznem kmetijskem gospodarstvu se sistematično ne vodijo, zato je njihovo število zelo težko določiti. Za določitev števila smo si pomagali s podatki s spleta, kjer smo pridobili podatke za nekatere farme (MIN. ZA KMETIJSTVO, GOZDARSTVO IN PREHRANO, 2011; MIN. ZA OBRAMBO, 2013). Ker podatki niso usklajeni na isto leto, smo predpostavili, da se število živali skozi leta ne spreminja.

Površina našega celotnega raziskovalnega območja na Dravskem polju meri 270,2 km<sup>2</sup> (sl. 1). Njivskih površin je 125,59 km<sup>2</sup> (46,48 % celotnega območja), od tega jih GERK enotam pripada 113,33 km<sup>2</sup> (41,95 % celotnega območja). V lasti izbranih kmetijskih gospodarstev oz. piščančjih

Tabela 4. Predvidene mejne koncentracije kokcidiostatikov za testne organizme v okolju (HANSEN et al., 2012; ŽIŽEK et al., 2011).  
 Table 4. Median lethal and effect concentrations of coccidiostats for test organisms in environment (HANSEN et al., 2012; ŽIŽEK et al., 2011).

	<b>Testni organizmi v tleh</b> Test organism in the soil	<b>Koncentracija vpliva na organizme* (mg/kg)</b> Effect concentration	<b>Testni organizmi v vodi</b> Test organism in the aquatic environment	<b>Koncentracija vpliva na organizme* (mg/l)</b> Effect concentration
<b>Monenzin</b> Monensin	<i>Folsomia fimetaria</i> (springtail) <i>Enchytraeus crypticus</i> (črv/enchytraeid) <i>Eisenia foetida andrei</i> (deževnik/earthworm) <i>Raphanus sativus</i> (redkev/radish) Talni mikroorganizmi / Soil micro-organisms	EC <sub>50</sub> 591 [254 - 927] (reprodukcija/reproduction) EC <sub>50</sub> 356 [95 - 617] (reprodukcija/reproduction) LC <sub>50</sub> 49,3 - 56 (smrtnost/mortality) LC <sub>50</sub> 9,8 (pojavljanje/emergence) NOEC > 5 (dihanje, nitrifikacija/respiration, nitrification)	<i>Lemna gibba</i> (makrofiti, plavajoči/macrophyte, <i>Myriophyllum spicatum</i> (makrofiti; neplavajoči / <i>Daphnia magna</i> (raki/crustacean) <i>Oncorhynchus mykiss</i> (ribe/fish) <i>Selenastrum subspicatus</i> (alge/algae) <i>Pseudokirchnerella subcapitata</i> (alge/algae)	EC <sub>50</sub> 0,998 [0,955 - 1,042] (rast/growth rate) EC <sub>50</sub> 0,197 [0,042 - 0,353] (rast/growth rate) EC <sub>50</sub> 7,29 (negibnost/immobility) LC <sub>50</sub> 1,88 (smrtnost/mortality) EC <sub>50</sub> 0,98 (rast/growth rate)- 4,3 (biomasa/biomass) EC <sub>50</sub> 3,41 (rast/growth rate) - 1,73 (biomasa/biomass)
<b>Salinomycin</b> Salinomycin	<i>Raphanus sativus</i> (redkev/radish) <i>Eisenia foetida andrei</i> (deževnik/earthworm) Talni mikroorganizmi / Soil micro-organisms	LC <sub>50</sub> 1,3 (rast/growth rate) LC <sub>50</sub> 71 (smrtnost/mortality) NOEC > 2,3 (dihanje, nitrifikacija/respiration, nitrification)	<i>Selenastrum subspicatus</i> (alge/algae) <i>Daphnia magna</i> (raki/crustacean) <i>Oncorhynchus mykiss</i> (ribe/fish)	EC <sub>50</sub> 3,01 (rast/growth rate) - 2,09 (biomasa/biomass) EC <sub>50</sub> 13,3 (negibnost/immobility) LC <sub>50</sub> 1,14 (smrtnost/mortality)
<b>Narazin</b> Narasin	<i>Raphanus sativus</i> (redkev/radish) <i>Eisenia foetida andrei</i> (deževnik/earthworm) Talni mikroorganizmi / Soil micro-organisms	LC <sub>50</sub> 5,07 (pojavljanje/emergence) LC <sub>50</sub> 46,4 (smrtnost/mortality) NOEC > 17,4 (dihanje, nitrifikacija/respiration, nitrification)	<i>Selenastrum subspicatus</i> (alge/algae) <i>Daphnia magna</i> (raki/crustacean) <i>Oncorhynchus mykiss</i> (ribe/fish)	EC <sub>50</sub> 2,91 (rast/growth rate) - 0,77 (biomasa/biomass) EC <sub>50</sub> 20,6 (negibnost/immobility) LC <sub>50</sub> 2,23 (smrtnost/mortality)
<b>Lasalocid</b> Lasalocid	<i>Lolium perenne</i> (trava/perennial ryegrass) <i>Eisenia foetida andrei</i> (deževnik/earthworm) Talni mikroorganizmi / Soil micro-organisms	EC <sub>50</sub> 87,8 (pojavljanje/emergence) LC <sub>50</sub> 71,8 (smrtnost/mortality) NOEC > 5 (dihanje, nitrifikacija/respiration, nitrification)	<i>Selenastrum subspicatus</i> (alge/algae) <i>Daphnia magna</i> (raki/crustacean) <i>Brachydanio rerio</i> (riba/fish)	EC <sub>50</sub> 3,1 (rast/growth rate)- 2,0 (biomasa/biomass) EC <sub>50</sub> 5,4 (negibnost/immobility) LC <sub>50</sub> 2,5 (smrtnost/mortality)

\* EC<sub>50</sub> - koncentracija, ki ima učinek na 50% organizmov / the concentration which has an effect on 50% of the organisms  
 LC<sub>50</sub> - koncentracija, pri kateri umre 50% organizmov / the concentration at which 50% of the organisms dies  
 NOEC - koncentracija brez opaznega učinka na organi zme / no observed effect concentrations



Sl. 1. Raziskovalno območje; GIS analiza rabe prostora in uporabe piščančjega gnoja ter lokacije piščančjih farm.  
 Fig. 1. Research area; GIS analysis of land use and use of chicken manure, and chicken farm locations.

farm je 8,88 km<sup>2</sup> njivskih površin, kar je 3,3 % celotnega območja.

Podatke o GERK enotah na našem območju smo pridobili na Ministrstvu za kmetijstvo in okolje, Službi za register kmetijskih gospodarstev. Za tista gospodarstva, ki imajo vsaj eno GERK enoto na našem območju, smo pridobili KMG MID številko (identifikacijska številka kmetijskega gospodarstva), vse njihove pripadajoče G MID številke (v primeru, ko je gospodarstev (lokacij) ene kmetije več, imajo drugo in naslednja gospodarstva različne G MID št.) in vse GERK enote, ki pripadajo kmetijskemu gospodarstvu, tudi če ne ležijo na našem območju. Z oceno obremenitve teh površin smo izračunali predvideno okoljsko koncentracijo monenzina glede na količino porabljene krme na kmetiji in površine, ki jim pripadajo (sl. 1). Pri oceni nismo upoštevali razdalje od kmetije do obdelovalnih površin, ampak je monenzin porazdeljen na

vse GERK enote enako, ne glede na oddaljenost od kmetije. Za izračun ocene koncentracij smo izbrali tudi območja, ki so izven našega območja, kar skupaj nanese 28,11 km<sup>2</sup>.

Za oceno najvišjih predvidenih okoljskih koncentracij monenzina na Dravskem polju smo kot najslabši scenarij upoštevali, da so vsi piščanci na Dravskem polju pitovni piščanci, ki dosežejo starost 45 dni in da tekom svojega življenja dobijo krmo s koncentracijo monenzina 125 mg v kg krme. Glede na pravilnik piščanci dobivajo v krmi monenzin do 1 dneva pred zakolom (MINISTRSTVO ZA KMETIJSTVO IN PROSTOR, 2012). Pri naših izračunih smo predpostavili, da se vnos kokcidiostatikov ne spreminja in da vseh 45 dni h krmi dodajajo monenzin.

Na območju Dravskega polja, v sedmih večjih farmah (sl. 1), je skupaj 815.336 piščancev (MIN.

ZA KMETIJSTVO, GOZDARSTVO IN PREHRANO, 2011; MIN. ZA OBRAMBO, 2013), ki so po predpostavki rejeni v petih serijah, kar pomeni 163067,2 piščancev v eni seriji. Po podatkih Univerze Ohio en piščanec pridelal od 136,01 do 158,75 g gnoja na dan (NABER & BERMUDEZ, 1990), kar je odvisno od pasme piščanca in njegove starosti. V povprečju pa na dan zaužije od 117,934 g do 136,07 g krme (NABER & BERMUDEZ, 1990). Skupaj tako ena serija brojlerjev v svojem življenju porabi povprečno 931,9 ton krme, v kateri je 116,5 kg monenzina (en piščanec v svojem življenju povprečno zaužije 714,4 mg monenzina) in izloči 110,66 kg monenzina, če predpostavimo, da se izloči 95 % zaužitega monenzina (EFSA, 2005).

Ob predpostavki, da se ves pridelan gnoj s farm na območju Dravskega polja aplicira na njihove GERK enote dobimo povprečno koncentracijo monenzina v tleh po enačbi:

$$C = m/V = m_{\text{mon}}/m_{\text{soil}} \quad (1)$$

$$V = A \cdot \text{DEPTH}_{\text{field}} \quad (2)$$

$$m_{\text{soil}} = V \cdot \text{RHO}_{\text{soil}} \quad (3)$$

kjer je  $m_{\text{mon}}$  masa izločenega monenzina v gnoju (553,34 kg);  $m_{\text{soil}}$  predstavlja maso tal;  $V$  je volumen prsti na katero se aplicira gnoj;  $A$  predstavlja površino 28,11 km<sup>2</sup>;  $\text{DEPTH}_{\text{field}}$  je standardna globina mešanja prsti in gnoja (0,2 m);  $\text{RHO}_{\text{soil}}$  je specifična gostota tal oz. prsti, ki je značilna za območje Dravskega polja (1500 kg/m<sup>3</sup> – poljska tla) (URBANC et al., 2013; OGOREVC, 2008).

Glede na razpoložljive podatke smo upoštevali tudi različne dobe staranja gnoja. V primeru, da se piščančji gnoj ne skladišči in se takoj aplicira, je bil upoštevan izločen monenzin brez degradacije – Scenarij 1. V primeru 3 mesečnega staranja pa smo upoštevali 50 % degradacijo monenzina (ŽIŽEK et al., 2011) – Scenarij 2. Pri izračunu obeh scenarijev smo predpostavili, da se celotna enoletna količina gnoja aplicira na njivske površine enkrat in ne večkrat letno, kot je navada.

Izračunana povprečna koncentracija monenzina v tleh Dravskega polja znaša 0,53 mg/kg – Scenarij 1. V primeru, da upoštevamo 50 % degradacijo monenzina pa 0,27 mg/kg – Scenarij 2.

V zgornjem izračunu smo predvideli, da lahko kmetje ves pridobljeni gnoj iz piščančjih farm porabijo na svojih površinah. Vendar pa je količina uporabljenega gnoja zakonodajno omejena glede na vnos dušika v tla. Upoštevati moramo namreč Evropsko nitratno direktivo (91/676/EEC), ki za ranljiva območja (zaradi varstva voda pred onesnaževanjem z nitratni iz kmetijskih virov je celotno območje Republike Slovenije opredeljeno kot ranljivo območje) omejuje letni vnos dušika iz živinskih gnojil na največ 170 kg N/ha kmetijskih zemljišč v uporabi na ravni kmetijskega gospodarstva. Celotna masa dušika, ki ga v piščančjih farmah na Dravskem polju pridobijo v enem letu, znaša 824 t (svež piščančji gnoj v povprečju vsebuje 18,8 g/kg dušika), kar je preračunano na površino obdelovalnih zemljišč letno 293 kg N/ha. Mejna vrednosti dušika v tleh je na ta način presežena, zato moramo pri našem izračunu predvidenih okoljskih koncentracij monenzina v tleh upoštevati tudi določila nitratne direktive. PEC monenzina v tleh smo tako izračunali po formuli (EFSA, 2005):

$$\text{PEC}_{\text{soil}} = (\text{PEC}_{\text{manure}} \cdot Q) / (\text{RHO}_{\text{soil}} \cdot \text{CONV}_{\text{area field}} \cdot \text{DEPTH}_{\text{field}}) \quad (4)$$

kjer je  $\text{PEC}_{\text{soil}}$  predvidena koncentracija monenzina v tleh (mg/kg);  $\text{PEC}_{\text{manure}}$  je koncentracija monenzina, izražena glede na vsebnost dušika v gnoju (mg/kg);  $Q$  je mejna vrednost dušika (170 kg/ha na leto);  $\text{RHO}_{\text{soil}}$  je specifična gostota tal oz. prsti, ki je značilna za območje Dravskega polja (1500 kg/m<sup>3</sup> – obdelana peščena ilovica in peski);  $\text{CONV}_{\text{area field}}$  predstavlja pretvorbeni faktor (10000 m<sup>2</sup>/ha);  $\text{DEPTH}_{\text{field}}$  je standardna globina mešanja prsti in gnoja (0,2 m).

Z uporabo piščančjega gnoja brez predhodnega staranja gnoja in z upoštevanjem najvišjih koncentracij monenzina v gnoju (101,7 mg/kg), povprečne koncentracije dušika v svežem gnoju (18,8 g/kg) (ŽIŽEK et al., 2011) in mejne vrednosti

Tabela 5. Primerjava predvidenih okoljskih koncentracij monenzina v tleh in podzemni vodi.

Table 5. A comparison of predicted environmental concentrations of monensin in soil and groundwater.

	DRAVSKO POLJE		HANSEN ET AL. (2009)	EFSA (2004A)
	(Izračun po enačbi 1 / Calculated by equation 1)	(Izračun po enačbi 4 / Calculated by equation 4)		
<b>PEC<sub>soil</sub>*</b> (monenzin/monensin)	0,53 mg/kg	0,30 mg/kg	0,65 mg/kg	0,59 mg/kg
<b>PEC<sub>groundwater</sub>**</b> (monenzin/monensin)	/	80,4 µg/l	280 µg/l	112 µg/l

\* PEC<sub>soil</sub> - predvidena okoljska koncentracija v tleh/ predicted environmental concentration in soil

\*\* PEC<sub>groundwater</sub> - predvidena okoljska koncentracija v podzemni vodi/ predicted environmental concentration in groundwater



dušika (170 kg/ha na leto) lahko pričakujemo, da na območju Dravskega polja koncentracije monenzina v tleh dosežejo do 0,30 mg/kg ( $PEC_{soil}$ ). V primeru 3 mesečnega staranja gnoja, kjer smo upoštevali 50 % degradacijo monenzina (ŽIŽEK et al., 2011) – Scenarij 2, so najvišje izračunane koncentracije monenzina v gnoju 50,9 mg/kg. Glede na manjši  $PEC_{manure}$  je v tem primeru  $PEC_{soil}$  za monenzin v tleh 0,15 mg/kg.

Če izračunane predvidene okoljske koncentracije primerjamo z drugimi raziskavami (tab. 5), vidimo, da je  $PEC_{soil}$  v najslabšem primeru in ob upoštevanju določil Nitratne direktive na območju Dravskega polja za polovico manjši kot so poročali drugi raziskovalci (EFSA, 2004A; HANSEN et al., 2009). Brez upoštevanja Nitratne direktive so vrednosti primerljive s tistimi, ki jih navajajo drugi avtorji.

Za določitev potencialnih okoljskih koncentracij monenzina v podzemni vodi moramo upoštevati gostoto prsti, delež zraka, delcev in vode v prsti, delež organske snovi, temperaturo ter parni tlak in molsko maso snovi in njeno topnost v vodi. Za določitev potencialnih okoljskih koncentracij monenzina v podzemni smo upoštevali parametre po formuli (EFSA, 2005):

$$PEC_{groundwater} = (PEC_{soil} \cdot RHO_{soil}) / (K_{soil-water} \cdot 1000) \quad (5)$$

$$K_{soil-water} = F_{air-soil} \cdot K_{air-water} + F_{water-soil} + F_{solid-soil} \cdot RHO_{solid} \cdot (Kp_{soil}) / (1000) \quad (6)$$

$$Kp_{soil} = Foc_{soil} \cdot Koc \quad (7)$$

$$K_{air-water} = (VP \cdot MOLW) / (SOL \cdot R \cdot TEMP) \quad (8)$$

Pri izračunu smo upoštevali tipične vrednosti parametrov za karakterizacijo okolja (EFSA, 2005).  $F_{air-soil}$  (0,2 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>) predstavlja frakcijo zraka v tleh,  $F_{water-soil}$  (0,2 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>) frakcijo vode v tleh in  $F_{solid-soil}$  (0,6 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>) predstavlja frakcijo trdnih delcev v tleh,  $Foc_{soil}$  (0,02 kg/kg) frakcijo organskega ogljika v tleh,  $Koc$  za monenzin je 180;  $RHO_{solid}$  predstavlja gostoto trdnih delcev v tleh (2500 kg/m<sup>3</sup>). Parametri so povzeti po poročilu EFSA in predstavljajo splošen vzorec tal (EFSA, 2005).  $K_{air-water}$  je koeficient porazdelitve zraka in vode v tleh in  $Kp_{soil}$  je koeficient porazdelitve trdnih snovi in vode v tleh.  $Kp_{soil}$  je produkt med masnim deležem organskega ogljika v tleh in  $Koc$  monenzina (tab. 2).  $K_{air-water}$  je določen glede na parametre:  $VP$  parni tlak ( $4,27 \cdot 10^{-18}$  mPa) (INTERNET 5);  $MOLW$  predstavlja molsko maso (693,8 g/mol) (EFSA, 2005);  $SOL$  je parameter za topnost v vodi (8,78 mg/l) (EFSA, 2005);  $R$  predstavlja plinsko konstanto (8,314 Pa m<sup>3</sup>/mol K);  $TEMP$  je temperatura (285 K) (EFSA, 2005). Glede na podatke smo določili potencialne okoljske koncentracije v podzemni vodi ( $PEC_{groundwater}$ ), ki lahko dosežejo do 80,4 µg/l. V primeru, da upoštevamo 50 % degradacijo monenzina, so potencialne okoljske koncentracije v podzemni vodi do 40,2 µg/l. Če primerjamo dobljene rezultate z rezultati drugih študij,

so naše predvidene koncentracije tako kot v tleh tudi v podzemni vodi primerljive z drugimi raziskavami (tab. 5). Za pojavljanje kokcidiostatikov v podzemni vodi so pomembni tudi razpolovni časi posameznega kokcidiostatika, vpliv fotolize, degradacija v tleh in podzemni vodi, in njihove kemijske lastnosti. Za natančno določitev koncentracij monenzina v podzemnih vodah so zato potrebne nadaljnje raziskave in meritve.

## Zaključki

Trenutno je uporaba kokcidiostatikov za nadzor kokcidioze pri reji piščancev nujno potrebna. Njihova uporaba prispeva k zaščiti zdravstvenega varstva in dobrega počutja živali. V primeru neuporabe kokcidiostatikov bi bila reja zelo gospodarsko prizadeta, potrošnikom pa bi lahko bil celo onemogočen dostop do perutninskega mesa, proizvedenega v skladu z varnostnimi standardi.

Prisotnost in koncentracije kokcidiostatikov v okolju so še velika neznanka. Z analizo uporabe kokcidiostatikov od krme pa do gnojenja na kmetijskih površinah smo poskušali oceniti količine vnosa kokcidiostatika monenzina v kmetijstvu in s tem možnost pojavljanja v okolju. Monenzin je eden najbolj razširjenih kokcidiostatikov, katerega prisotnost lahko pričakujemo tudi v podzemni vodi. Za območje Dravskega polja smo ocenili potencialne okoljske koncentracije monenzina v tleh na podlagi podatkov prisotnih piščančjih farm in pripadajočih njivskih površin. Zaključimo lahko, da je potencialna okoljska koncentracija na območju 3,3 % Dravskega polja v najslabšem primeru do 0,30 mg/kg prsti. Če upoštevamo 50 % degradacije pri staranem gnoju pa je  $PEC_{soil}$  do 0,15 mg/kg.

V Sloveniji raziskave onesnaženosti podzemne vode s kokcidiostatiki še niso bile opravljene. Razvoj analiznih metod, s katerimi bo mogoče določati kokcidiostatike v podzemnih vodah v zelo nizkih koncentracijah, bo omogočil ugotavljanje njihove prisotnosti, razgradnje in transportnih poti.

## Zahvala

Raziskava je bila narejena v okviru podiplomskega študija in raziskovalnega usposabljanja mladih raziskovalcev po pogodbi št. 630-12/2012 ter raziskovalnega programa Podzemne vode in geokemija (P1-0020), ki ju financira Agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije (ARRS).

## Literatura in viri

ABBAS, R.Z., IQBAL, Z., BLAKE, D., KHAN, M.N. & SALEEMI, M.K. 2011: Anticoccidial drug resistance in flow coccidia: the state of play revisited. *Worlds Poultry Science Journal*, 67: 337-3500, doi: 10.1017/S004393391100033x

- BAK, S.A., HANSEN, M., KROGH, K.A., BRANDT, A., HALLING-SØRENSEN, B. & BJØRKLUND, E. 2013: Development and validation of an SPE methodology combined with LC-MS/MS for the determination of four ionophores in aqueous environmental matrices. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 93/14, doi:10.1080/03067319.2013.763250.
- BARTELT-HUNT, S., SNOW, D. D., DAMON-POWELL, T. & MIESBACH, D. 2011: Occurrence of steroid hormones and antibiotics in shallow groundwater impacted by livestock waste control facilities. *Journal of Contaminant Hydrology*, 123/3: 94–103, doi:10.1016/j.jconhyd.2010.12.010.
- BEDRNIK, P. 2004: Control of Poultry Coccidiosis in the 21st Century. *Praxis veterinaria*, 52: 49–54.
- BOHN, P., BAK, S.A., BJØRKLUND, E., KROGH, K.A. & HANSEN, M. 2013: Abiotic degradation of antibiotic ionophores. *Environmental Pollution* 182: 177–183, doi:10.1016/j.envpol.2013.06.040.
- BOXALL, A. B., FOGG, L. A., KAY, P., BLACKWEL, P. A., PEMBERTON, E. J. & CROXFORD, A. 2003: Prioritisation of veterinary medicines in the UK environment. *Toxicol. Lett.*, 142: 207–218, doi:10.1016/S0378-4274(03)00067-5.
- BROEKAERT, N., DAESELEIRE, E., DELEZIE, E., VANDECASTEELE, B., DE BEER, T. & VAN POUCKE, C. 2012: Can the use of coccidiostats in poultry breeding lead to residues in vegetables?: an experimental study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60: 12411–12418, doi:10.1021/jf304149d
- SVET EVROPSKIH SKUPNOSTI 1991: Direktiva sveta z dne 12.12.1991 o varstvu voda pred onesnaženjem z nitrati iz kmetijskih virov (91/676/EGS). UL L 375, 31.12.1991, 68–77.
- DORNE, J. L. C. M., FERNÁNDEZ-CRUZ M. L. & BERTELSEN, U. 2011: Risk assessment of coccidiostats during feed cross-contamination: Animal and human health aspects, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 270/3: 196–208, doi:10.1016/j.taap.2010.12.014.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA) 2003A: Opinion of the Scientific Panel on Additives and Products or Substances used in Animal Feed on a Request from the Commission on the re-evaluation of coccidiostat Stenorol in accordance with article 9G. *The EFSA Journal*, 8: 1–45.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA) 2003B: Opinion of the Scientific Panel on Additives and Products or Substances used in Animal Feed on a request from the Commission on the coccidiostat DECCOX in accordance with article 9G of Council Directive 70/524/EEC. *The EFSA Journal*, 17: 1–40.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA) 2004A: Opinion of the Scientific Panel on Additives and Products or Substances used in Animal Feed on the reevaluation of coccidiostat Elancoban in accordance with article 9G of Council Directive 70/524/EEC. *The EFSA Journal*, 42: 1–61.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA) 2004B: Opinion of the Scientific Panel on Additives and Products or Substances used in Animal Feed on a request from the Commission on the re-evaluation of coccidiostat Sacox® 120 microGranulate in accordance with article 9G of Council Directive 70/524/EEC. *The EFSA Journal*, 76: 1–49.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA) 2004C: Opinion of the Scientific Panel on Additives and Products or Substances used in Animal Feed on a request from the Commission on the re-evaluation of efficacy and safety of the coccidiostat Monteban® G100 in accordance with article 9G of Council Directive 70/524/EEC. *The EFSA Journal*, 90: 1–44.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA) 2004D: Opinion of the Scientific Panel on Additives and Products or Substances used in Animal Feed on the reevaluation of coccidiostat Avatec in accordance with article 9G of Council Directive 70/524/EEC. *The EFSA Journal*, 53: 1–44.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA) 2005: Opinion of the Scientific Panel on Additives and Products or Substances used in Animal Feed on a request from the European Commission on the evaluation of the coccidiostat COXIDIN® (Monensin Sodium). *The EFSA Journal*, 283: 1–53.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA) 2006: Opinion of the Scientific Panel on Additives and Products or Substances used in Animal Feed on the safety and efficacy of the coccidiostat Elancoban® (monensin sodium) as a feed additive for calves for rearing and cattle for fattening in accordance with Regulation (EC) No 1831/2003. *The EFSA Journal*, 387: 1–33.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA) 2007A: Safety of Kokcisan 120G as a feed additive for chickens for fattening 1 Updated Scientific Opinion of the Panel on Additives and Products or Substances used in Animal Feed. *The EFSA Journal*, 547: 1–10.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA) 2007B: Cross-contamination of non-target feeding-stuffs by lasalocid authorised for use as a feed additive 1 Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain (Question N° EFSA-Q-2005-220B). *The EFSA Journal*, 553: 1–46.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA) 2008A: Cross-contamination of non-target feeding-stuffs by salinomycin authorised for use as a feed additive, Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain Question N° EFSA-Q-2005-220C. *The EFSA Journal*, 591: 1–38.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA) 2008B: Cross-contamination of non-target feeding-stuffs by maduramicin authorised for use as a feed additive, Scientific opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain Question N° EFSA-Q-2005-220F. *The EFSA Journal*, 594: 1–30.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA) 2008C: Cross-contamination of non-target feeding-stuffs by semduramicin authorised for use as a feed additive, Scientific opinion of the Panel

- on Contaminants in the Food Chain Question N° EFSA-Q-2005-220E. The EFSA Journal, 5/3: 1–27.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA) 2010A: Scientific Opinion on the modification of authorisation of the feed additive Monteban® G100 (narasin) for chickens for fattening. The EFSA Journal, 9/3: 1549–1559.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA) 2010B: Scientific Opinion on safety and efficacy of Cycostat® 66G (robenidine hydrochloride) for rabbits for breeding and fattening. The EFSA Journal, 9/3: 2102–2134.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA) 2010C: Scientific Opinion on the safety and efficacy of Avatec® 150G (lasalocid A sodium) for turkeys, EFSA Panel on Additives and Products or Substances used in Animal Feed (FEEDAP). The EFSA Journal, 8/4: 1575–1600.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA) 2011A: Scientific Opinion on the safety and efficacy of Maxiban® G160 (narasin and nicarbazin) for chickens for fattening. The EFSA Journal, 8/4: 1574–1619.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA) 2011B: Scientific Opinion on the safety and efficacy of Coxidin® (monensin sodium) as a feed additive for chickens reared for laying, EFSA Panel on Additives and Products or Substances used in Animal Feed (FEEDAP). The EFSA Journal, 9/12: 2442–2457.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA) 2011C: Scientific Opinion on safety and efficacy of Cygro® 10G (maduramicin ammonium ) for chickens for fattening, EFSA Panel on Additives and Products or Substances used in Animal Feed (FEEDAP). The EFSA Journal, 9/1: 1952–1997.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA) 2011D: Scientific Opinion on safety and efficacy of Cycostat® 66G (robenidine hydrochloride) for rabbits for breeding and fattening, EFSA Panel on Additives and Products or Substances used in Animal Feed (FEEDAP). The EFSA Journal, 9/3: 2102–2134.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA) 2012: Experimental study: uptake of coccidiostats in vegetables. Supporting Publications:93 p.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA) 2013: Scientific Opinion on the safety and efficacy of diclazuril (Clinacox® 0.5 %) as feed additive for chickens reared for laying, EFSA Panel on Additives and Products or Substances used in Animal Feed (FEEDAP). The EFSA Journal, 11/3: 3106–3121.
- EUROPEAN MEDICINES AGENCY (EMA) 2004: Lasalocid sodium: Summary report - Committee for Veterinary Medicinal Products. Internet: [http://www.ema.europa.eu/docs/en\\_GB/document\\_library/Maximum\\_Residue\\_Limits\\_-\\_Report/2009/11/WC500014596.pdf](http://www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Maximum_Residue_Limits_-_Report/2009/11/WC500014596.pdf)
- EVROPSKA KOMISIJA 2005: Uredba komisije (ES) 378/2005 z dne 4. Marca 2005 o podrobnih pravilih za izvajanje Uredbe Evropskega parlamenta in Sveta (ES) št. 1831/2003 o dolžnostih in nalogah referenčnega laboratorija Skupnosti, ki zadevajo vloge za izdajo dovoljenj za krmne dodatke. Uradni list Evropske unije L 59/8, 5.3.2005.
- EVROPSKI PARLAMENT IN SVET 2000: Direktiva Evropskega parlamenta in Sveta 2000/60/ES z dne 23. oktobra 2000 o določitvi okvira za ukrepe Skupnosti na področju vodne politike. UL L 327, 22.12.2000, 1–73.
- EVROPSKI PARLAMENT IN SVET 2003: Uredba Evropskega parlamenta in Sveta 1831/2003 z dne 22. septembra 2003 o dodatkih za uporabo v prehrani živali. Uradni list Evropske unije L 268/29, 18.10.2003, 238–252.
- EVROPSKI PARLAMENT IN SVET. 2004: Uredba (ES) št. 882/2004 Evropskega parlamenta in sveta z dne 29. aprila 2004 o izvajanju uradnega nadzora, da se zagotovi preverjanje skladnosti z zakonodajo o krmi in živilih ter s pravili o zdravstvenem varstvu živali in zaščito živali. Uradni list Evropske unije L 191/1, 30.4.2004, 200–251.
- EVROPSKI PARLAMENT IN SVET 2006: Direktiva 2006/118/ES Evropskega parlamenta in Sveta z dne 12. decembra 2006 o varstvu podzemne vode pred onesnaževanjem in poslabšanjem. UL L 372, 27.12.2006, 19–31.
- FEGUŠ, B. 2006: Vpliv točkovnih virov onesnaženja na podzemno vodo s primerom na Dravskem polju. Diplomsko delo, Naravoslovnotehniška fakulteta. Ljubljana:184 p.
- HANSEN, M., KROGH, K.A., BJORKLUND, E., BRANDT, A., HALLING-SORENSEN, B. 2009: Environmental risk assessment of ionophores. Trends in Analytical Chemistry, 28/5: 534–542, doi:10.1016/j.trac.2009.02.015.
- KOMISIJA EVROPSKI SKUPNOSTI 2008: Poročilo komisije svetu in evropskemu parlamentu o uporabi kokcidiostatikov in sredstev proti histomonijazi kot krmnih dodatkov. Internet:<http://ec.europa.eu/food/food/animalnutrition/feedadditives/docs/Report-Coccs-233-2008-SL.pdf>.
- KOOLS, S. A., BOXALL, A.B., MOLTSMANN, J. F., BRYNING, G., KOSCHORRECK, J. & KNACKER, T. 2008: A ranking of European veterinary medicines based on environmental risks. Integr. Environ. Assess. Manage., 4/4: 399–408, doi:10.1897/IEAM\_2008-002.1.
- MINISTRSTVO ZA KMETIJSTVO, GOZDARSTVO IN PREHRANO 2011: Register obratov rej kokoši nesnic. 2011. Internet: [http://www.vurs.gov.si/fileadmin/vurs.gov.si/pageuploads/PDF/registri/seznami/REG-nesnice-2011\\_12\\_32.pdf](http://www.vurs.gov.si/fileadmin/vurs.gov.si/pageuploads/PDF/registri/seznami/REG-nesnice-2011_12_32.pdf)
- MINISTRSTVO ZA KMETIJSTVO IN OKOLJE (MKO) 2013: Grafični podatki raba tal za celo Slovenijo. Internet: <http://rkg.gov.si/GERK/>.
- MINISTRSTVO ZA KMETIJSTVO IN PROSTOR 2012: Seznam I, Kokcidiostatiki in druge zdravilne snovi. Internet: [http://www.mko.gov.si/fileadmin/mko.gov.si/pageuploads/podrocja/Varna\\_in\\_kakovostna\\_hrana\\_in\\_krma/SEZNAM\\_I\\_in\\_II\\_11102012.pdf](http://www.mko.gov.si/fileadmin/mko.gov.si/pageuploads/podrocja/Varna_in_kakovostna_hrana_in_krma/SEZNAM_I_in_II_11102012.pdf)
- MINISTRSTVO ZA OBRAMBO, UPRAVA RS ZA ZAŠČITO IN REŠEVANJE, IZPOSTAVA PTUJ 2013: Ocena ogroženosti ob pojavu posebno nevarnih

- bolezni živali za regijo Podravje. Internet: <http://www.sos112.si/db/priloga/izpostava/p16712.pdf>
- NABER, E. C. & BERMUDEZ, A. J. 1990. Poultry Manure Management and utilization problems and opportunities. Bulletin 804, Department of Animal Sciences, The Ohio State University. Internet: <http://ohioline.osu.edu/b804/index.html>.
- OGOREVC, B. 2008: Vpliv vode v tleh na tok geogenega CO<sub>2</sub> iz tal v atmosfero. Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo, Ljubljana: 5 p.
- OPPEL, J., BROLL, G., LÖFFLER, D., MELLER, M., RÖMBKE, J. & TERNES, T. 2004: Leaching behaviour of pharmaceuticals in soil-testing-systems: a part of an environmental risk assessment for groundwater protection. *Science of the Total Environment*, 328/1–3: 265–273, doi:10.1016/j.scitotenv.2004.02.004.
- SARMAH, A. K., MEYER, M. T. & BOXALL, A. B. A. 2006: A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*, 65/5: 725–759, doi:10.1016/j.chemosphere.2006.03.026.
- SASSMAN, S. A. & LEE, L. S. 2007: Sorption and degradation in soils of veterinary ionophore antibiotics: monensin and lasalocid. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26/8: 1614–1621, doi:10.1897/07-073R.1.
- SCHEYTT, T., MERSMANN, P., LEIDIG, M., PEKDEGER, A. & HEBERER, T. 2004: Transport of Pharmaceutically Active Compounds in Saturated Laboratory Columns. *Ground Water*, 42/5: 767–773, doi:10.1111/j.1745-6584.2004.tb02730.x.
- SNYDER, S. A. 2004: Biological and physical attenuation of endocrine disruptors and pharmaceuticals: implications for water reuse. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 24/2: 108–118, doi:10.1111/j.1745-6592.2004.tb00719.x.
- STUART, M., LAPWORTH, D., CRANE, E. & HART, A. 2012: Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of the Total Environment*, 416: 1–21, doi:10.1016/j.scitotenv.2011.11.072.
- TAVČAR-KALCHER, G. & VENGUŠT, A. 2006: Kokcidiostatiki v perutninarski proizvodnji = Coccidiostats in poultry production. V: KAPUN, S., ČEH, T. & AMBROŽIČ, I. (ur.): Zbornik predavanj 15. posvetovanja o prehrani domačih živali: ŠtudiČ Zadravčevi-Erjavčevi dnevi = Zadravec-Erjavec Days, Radenci, 09. in 10. november 2006. Murska Sobota: Kmetijsko gozdarska zbornica Slovenije, Kmetijsko gozdarski zavod, 245–251.
- URBANC, J., KRIVIC, J., MALI, N., FERJAN STANIČ, T., KOROŠA, A., ŠRAM, D., MEZGA, K., BIZJAK, M., BOLE, Z., PINTAR, M., UDOVČ, A., GLAVAN, M., KACJAN-MARŠIČ, N., LOJEN, S., JAMŠEK, A., VALENTAR, V., ZADRAVEC, D., PUŠENJAK, M. & KLEMENČIČ-KOSI, S. 2013: Možnosti kmetovanja na vodovarstvenih območjih, Geološki zavod Slovenije, Ljubljana: 28–32.
- VENGUŠT, A. 2008: Problematika izločanja kokcidiostatikov v okolje in možnosti navzkrižne kontaminacije v verigi priprave krmnih mešanic – kratko poročilo. Internet: <http://www.dlib.si/details/URN:NBN:SI:doc-IFW8LF20/>
- YOSHIDA, N., CASTRO, M. J. L. & FERNANDEZ CIRELLI, A. 2010: Degradation of monensin on soils: influence of organic matter and water content. *Chemistry and Ecology* 26/1: 27–33, doi:10.1080/02757540903468086.
- ZIDAR, P. & ŽIŽEK, S. 2012: The impact of coccidiostats monensin and lasalocid on Cd and Pb uptake in the isopod *Porcellio scaber*. *Applied Soil Ecology*, 55: 36–43, doi:10.1016/j.apsoil.2012.01.003.
- ZUEHLKE, S., DUENNBIEB, U., HEBERER, T. & FRITZ, B. 2004: Analysis of Endocrine Disrupting Steroids: Investigation of Their Release into the Environment and Their Behavior During Bank Filtration. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 24/2: 78–85, doi:10.1111/j.1745-6592.2004.tb00715.x.
- ŽIŽEK, S., HRŽENJAK, R., TAVČAR KALCHER, G., ŠRIMPF, K., ŠEMROV, N. & ZIDAR, P. 2011: Does monensin in chicken manure from poultry farms pose a threat to soil invertebrates? *Chemosphere*, 83/4: 517–523, doi:10.1016/j.chemosphere.2010.12.058.
- Internetni viri (dostopni 4. 7. 2013):  
Internet 1: <http://www.tiba.si/clanki/Gnojevga-v-kmetijstvu.html>  
Internet 2: [http://www.uni-lj.si/files/ULJ/userfiles/ulj/studij\\_na\\_univerzi/podiplomski\\_studij/varstvo\\_okolja/primoz\\_Zidar\\_predlogteme.pdf](http://www.uni-lj.si/files/ULJ/userfiles/ulj/studij_na_univerzi/podiplomski_studij/varstvo_okolja/primoz_Zidar_predlogteme.pdf)  
Internet 3: <https://fortress.wa.gov/ecy/clarc/FocusSheets/Physical&ChemicalParameters.htm>  
Internet 4: [http://www.google.si/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CCoQFjAA&url=http%3A%2F%2Ffk.uni-mb.si%2Ffkweb-datoteka%2FMikrobiologija%2Fantibiotiki.doc&ei=7irVUav9FMjLtQag-4CgDA&usg=AFQjCNFiV3T59sPKyyW a6Pjdr-N2byBaVQ&sig2=1xeQeYQrNI\\_Jjf7ZeGPU5w&bvm=bv.48705608,d.Yms](http://www.google.si/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CCoQFjAA&url=http%3A%2F%2Ffk.uni-mb.si%2Ffkweb-datoteka%2FMikrobiologija%2Fantibiotiki.doc&ei=7irVUav9FMjLtQag-4CgDA&usg=AFQjCNFiV3T59sPKyyW a6Pjdr-N2byBaVQ&sig2=1xeQeYQrNI_Jjf7ZeGPU5w&bvm=bv.48705608,d.Yms)  
Internet 5: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/vsdb/1914.htm>



# Sources of dissolved ammonia and iron in Borovnica alluvial fan groundwater

## Ugotavljanje vzrokov za pojavljanje amonija in železa v vodnem viru Borovniški vršaj

Janko URBANC<sup>1</sup>, Janez ŠKARJA<sup>2</sup>, Jasmina KOŽAR LOGAR<sup>3</sup> & Sonja LOJEN<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Geološki zavod Slovenije, Dimičeva ulica 14, SI-1000 Ljubljana; e-mail: janko.urbanc@geo-zs.si

<sup>2</sup>Nacionalni laboratorij za zdravje, okolje in hrano, Grablovičeva ulica 44, SI-1000 Ljubljana;  
e-mail: janez.skarja@nlzoh.si

<sup>3</sup>Inštitut Jožef Stefan, Jamova 39, SI-1000 Ljubljana; e-mail: jasmina.logar@ijs.si, sonja.lojen@ijs.si

Prejeto / Received 6. 6. 2014; Sprejeto / Accepted 4. 7. 2014

*Key words:* groundwater, aquifer, Borovnica alluvial fan, ammonia, isotopes, oxygen-18, tritium  
*Ključne besede:* podzemna voda, vodonosnik, Borovniški vršaj, amonij, izotopi, kisik-18, tritij

### Abstract

The article deals with chemical and isotopic properties of Borovnica alluvial fan groundwater. Increased concentrations of ammonium and iron were detected in well VB-3 of the Borovnica alluvial fan pumping station. On the basis of analyses it was found out that increased concentrations of both elements are linked to the hydrogeological conditions in the aquifer area. In the upper part of the Borovnica alluvial fan aquifer, layers of clay prevent the access of oxygen to groundwater. This fact, together with the presence of organic matter in the aquifer, creates reduction conditions causing the mobility of iron and manganese in groundwater and the transformation of nitrogen from nitrate into ammonium form. Water from the lower aquifer contains more dissolved oxygen, and on the basis of tritium presence it can be concluded that the water is old up to 50 years. Wells VB-5 and VB-6 capture water from the lower pleistocene aquifer, while well VB-3 recharges also with water from the upper holocene aquifer.

### Izvleček

Članek obravnava kemijske ter izotopske značilnosti podzemne vode Borovniškega vršaja. V vodnjaku VB-3 črpališča Borovniški vršaj so bile zaznane povišane koncentracije amonija in celokupnega železa. Na osnovi opravljenih analiz je bilo ugotovljeno, da so povišane koncentracije obeh merjenih parametrov povezane s hidrogeološkimi pogoji na območju vodonosnika. V zgornjem delu vodonosnika Borovniškega vršaja se nahajajo plasti gline, ki preprečujejo dostop kisika do podzemne vode. Zaradi tega ob prisotnosti organskih snovi v vodonosniku nastanejo redukcijski pogoji, ki povzročajo mobilnost železa in mangana v podzemni vodi ter pretvorbo dušika iz nitratne v amonijevo obliko. V spodnjem vodonosniku je v vodi več raztopljenega kisika, na osnovi vsebnosti tritija pa sklepamo, da gre za vodo starejšo od 50 let. Vodnjaka VB-5 in VB-6 zajemata vodo iz spodnjega pleistocenskega vodonosnika, medtem ko v vodnjak VB-3 doteka tudi voda iz zgornjega holocenskega vodonosnika.

### Introduction

In 2012, increased concentrations of dissolved ammonia were detected in the groundwater of Borovnica alluvial fan in well VB-3 by the Institute of Public Health Ljubljana. To clarify the origin of ammonia, samples of groundwater were collected in December 2012 and in May 2013 and analysed for chemical and isotopic composition.

### Study area

Borovnica alluvial fan is a fan of the Borovniščica stream at the southern edge of Ljubljansko Barje (Fig. 1).

The groundwater here occurs in three aquifers. Under the cover layer consisting of clayey silt,

an artesian gravel aquifer is located at a depth between 12 and 32 m (MENCEJ, 1989; MENCEJ & ŠETINA, 2009). Under 3–5 m thick layer of compacted brown silt and silty clay, the lower aquifer with intergranular porosity occurs at depth between 52 and 70 m. The base of the fan is a rich Mesozoic karstic – fractured dolomite and limestone aquifer.

The Borovnica alluvial fan pumping station is located on the plain north of Borovnica (Fig. 2) and consists of three wells (VB-3, VB-5 and VB-6, Mencej & Šetina, 2009) and supplies water to the wider area of Borovnica, Vrhnika and Brezovica (NAŠ ČASOPIS, 1984).

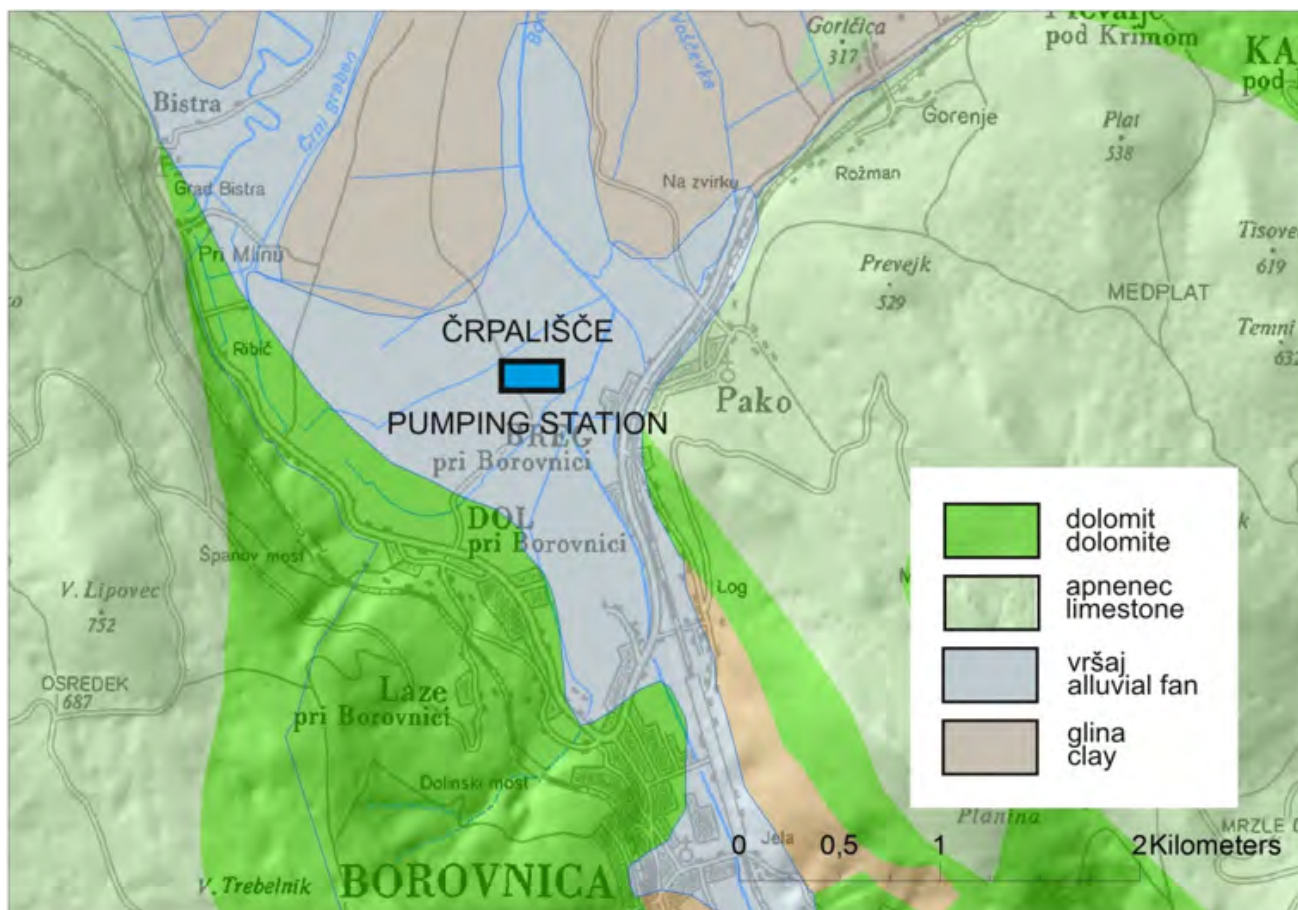


Fig. 1. Hydrogeological map of the Borovnica alluvial fan area.

Sl. 1. Hidrogeološka karta območja Borovniškega vršaja.

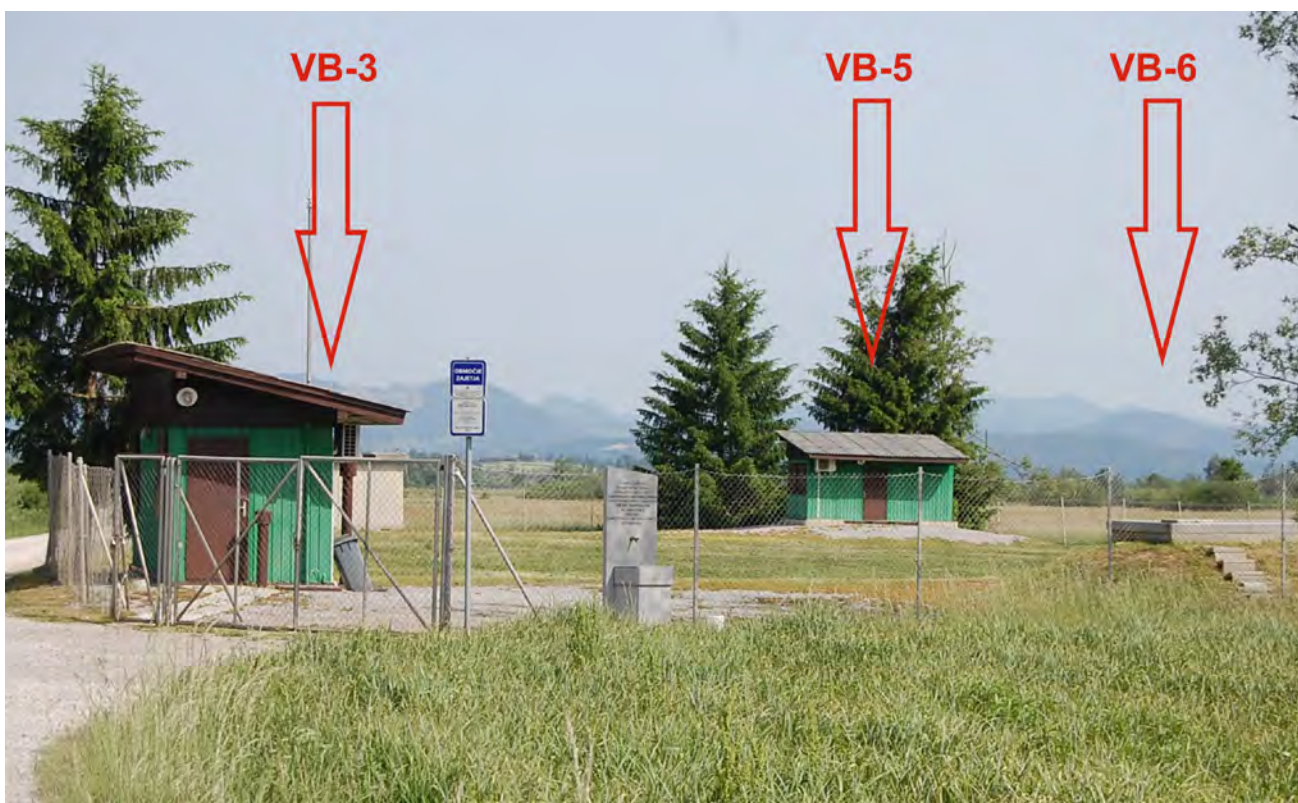


Fig. 2. Drinking water wells in the Borovniški vršaj area.

Sl. 2. Vodnjaki črpališča pitne vode na Borovniškem vršaju.

Table 1. Chemical parameters describing the carbonate system in the groundwater.

Well / date	El. conductivity ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	$\text{HCO}_3^-$ (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	Ca/Mg (molar)
VB-3					
19 Dec. 2012	615	390	70	38	1.12
22 May 2013	510	370	68	33	1.25
VB-5					
19 Dec. 2012	450	310	53	30	1.07
22 May 2013	440	310	58	30	1.17
VB-6					
19 Dec. 2012	450	310	53	30	1.07
Shallow well					
22 May 2013	530	390	66	30	1.33

The aquifer is protected by the Decree on water protection area for the aquifer of Ljubljansko barje and Ljubljana surroundings (Official Gazette of R Slovenia, 2007) and is included into the national monitoring network of groundwater in Slovenia (ARSO 2011).

### Methods

Groundwater samples were taken from wells at the capture station Borovnica and from a shallow well at Borovnica alluvial fan equipped with hand-pump. Basic physico-chemical parameters were measured *in-situ* during pumping and the samples were collected right after the measured parameters (pH, ORP, electrical conductivity) had stabilised.

Chemical analyses were performed at the National Laboratory of Health, Environment and Food in Maribor. The stable isotope composition of water oxygen ( $\delta^{18}\text{O}$  value) and tritium ( $^3\text{H}$ ) concentrations were determined at the Jožef Stefan Institute in Ljubljana.

The oxygen isotope composition was determined by isotope ratio mass spectrometry (IsoPrime mass spectrometer with MultiflowBio equilibration unit, VG Instruments, U.K.) after the equilibration of water with  $\text{CO}_2$  and is expressed as relative  $\delta$  value in ‰, i.e. the difference in parts per mil of the isotopic ratio  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  in the sample from that of the reference material (VSMOW).

The  $^3\text{H}$  concentration was determined using electrolytic enrichment method using a Quantulus 1220 spectrometer. Results are expressed in tritium units (TU), where 1 TU represents 0.118 decompositions per second per litre of water (Bq/l). The measurement uncertainty was between 3 and 20 %, depending upon the measurement conditions, counting time and the activity of the sample; the uncertainty is smaller at higher activities.

### Results and discussion

#### Physical-chemical analyses of groundwater

The results of chemical analyses of water reflecting the carbonate equilibrium in the groundwater are compiled in Table 1.

Compared to VB-5 and VB-6, the water from well VB-3 exhibits higher concentrations of calcium, magnesium and bicarbonate, which is also reflected in higher electrical conductivity of water from this site. This implies that the origin of water at this site could be different than at other wells analyzed.

For comparison, a groundwater sample was taken from the shallow well close to the garden houses about 500 m south of the pumping station (Fig. 3). This well captures the water from a depth of about 20 m, therefore the sample has typical characteristics of groundwater from the upper Holocene aquifer of Borovnica alluvial fan, consisting of alternating layers of clay, sand and gravel.

Considering the chemical composition of the carbonate system, the water from well VB-3 is much more similar to the water from the shallow Holocene aquifer than to that from wells VB-5 and VB-6, capturing water deeper in the Pleistocene aquifer.

The Ca/Mg molar ratio is close to 1 in all three wells, which indicates the prevalence of dolomite over limestone in the recharge area of the aquifer. These results confirm the assumption that the groundwater in the investigated aquifer originates from the southern edge of the Ljubljansko barje, where carbonate rocks prevail. Water from well VB-3 has a higher Ca/Mg ratio than the other two wells (up to 1.25), which indicates the presence of limestone in the source aquifer, similar to the groundwater from the shallower Holocene aquifer.





Fig. 3. Shallow well in the central part of the aquifer.

Sl. 3. Plitvi vodnjak ob vrtilčih v osrednjem delu vodonosnika.

Table 2 shows the measured physico-chemical parameters in the groundwater. The redox potential (ORP) is expressed in mV versus Ag/AgCl electrode.

Table 2. pH, ORP and the concentration of dissolved oxygen in the well water

Well / date	pH	ORP (mV)	[O <sub>2</sub> ] (mg/l)
VB-3			
19 Dec. 2012	7.37	-123	4.9
22 May 2013	7.35		3.87
VB-5			
19 Dec. 2012	7.49	112	7.47
22 May 2013	7.44		6.26
VB-6			
19 Dec. 2012	7.5	92	6.67
Shallow well			
22 May 2013	7.09		1.12

In well VB-3, reducing conditions prevail (Table 2), which is related to the low concentration of dissolved oxygen; even less oxygen was determined in the shallow groundwater from the Holocene aquifer.

Table 3 shows the concentrations of iron, manganese and ammonia in the analysed groundwater.

Table 3. Concentrations of dissolved iron, manganese and ammonia (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) in the well water.

Well / date	Iron (mg/l)	Manganese (µg/l)	Ammonia (mg/l)
VB-3			
19 Dec. 2012	5.7	130	1.9
22 May 2013	0.24	22	0.17
VB-5			
19 Dec. 2012	<0.1	<1	<0.013
22 May 2013	<0.1	<1	<0.013
VB-6			
19 Dec. 2012	<0.1	<1	<0.013
Shallow well			
22 May 2013	4.5	78	4.4

In well VB-3 and in the shallow well in the Holocene aquifer, the concentrations of dissolved iron, manganese and ammonia were increased compared to the wells VB-5 and VB-6, which can be explained by lower redox potential and concentration of dissolved oxygen at these sites. In reducing conditions, the solubility of redox sensitive elements, such as Fe and Mn, increases because of their transformation from the insoluble oxidised ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ) ionic species into the reduced ones ( $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ ). Similar to metals, the dissolved nitrogen transforms from oxidised forms (nitrate) into more reduced N species, such as ammonia.

#### Interpretation of water oxygen isotope composition

The oxygen stable isotope composition ( $\delta^{18}\text{O}$  value) of water generally reflects the altitude of the recharge area ("altitude effect"), and the distance from the source area of the precipitation (the ocean – "continental effect") (DANSGAARD, 1964). The continental isotope effect is rather negligible in small hydrological basins, therefore the variations in  $\delta^{18}\text{O}$  values of precipitation are mostly attributed to the variations in the mean altitude of the catchment area of the water – bearing structure (MEZGA et al., 2014). The results of the isotope analyses are compiled in Table 4.

Table 4. Stable isotope composition and tritium activity concentrations of the well water.

Well / date	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ [‰]	Tritium (TU)
VB-3		
19 Dec. 2012	-8.63	5.01
22 May 2013		4.27
VB-5		
19 Dec. 2012	-8.72	1.67
22 May 2013		1.47
VB-6		
19 Dec. 2012	-8.70	1.8
Shallow well		
22 May 2013		1.36
14 Oct. 2013		2,75

The results of the  $\delta^{18}\text{O}$  analyses show that the oxygen isotope composition of water is rather uniform (within the analytical uncertainty of 0.05 ‰). Therefore it can be concluded that the recharge area of all wells is the same. Slightly less negative  $\delta^{18}\text{O}$  values determined at site VB-3 could point toward a somehow lower altitude

of recharge, close to the Borovniški vršaj area, however, a longer period of observation would be needed to confirm this conclusion.

The water from well VB-3 exhibits  $^3\text{H}$  activities between 4 and 5 TU, which is very close to the activities of recent precipitation. Therefore we conclude that a considerable fraction of water at this site has an average age of up to 10 years. Lower  $^3\text{H}$  activities at wells VB-5 and VB-6 show that the water there is much older, i.e. the retention time of water in the aquifer can be up to 50 years.

Based on specific hydrodynamic conditions in the Borovniški vršaj aquifer, two possible contamination sources of the upper Holocene aquifer with ammonia are suggested. First, the decomposition of organic substances deriving from the peat horizons trapped between the alluvial deposits consumes the dissolved oxygen in the groundwater, which reduces the redox potential and increases the solubility and mobility of iron and manganese. At the same time, nitrous compounds are released into the groundwater.

Another possible source of ammonia in the groundwater is recent anthropogenic pollution, either by infiltration of communal faecal waste or agriculture in the area of Borovnica alluvial fan. Tritium activities confirm the presence of very young water, which means that some recent precipitation can infiltrate into the aquifer in spite of the clayey-silty cover.

We assume that the main concern for the water quality in well VB-3 is the inflow of groundwater from the upper Holocene aquifer of Borovnica alluvial fan. In this well, the depth of capture is starting at 32 meters, therefore some water can be withdrawn also from the upper Holocene aquifer. The low redox potential, dissolved oxygen concentration and increased  $^3\text{H}$  activity confirm this assumption.

To avoid the withdrawal of groundwater from the upper Holocene aquifer contaminated with iron and ammonia, the construction of a new well is suggested in order to prevent the inflow from the upper Holocene aquifer.

#### Conclusions

Based on the results of field and laboratory measurements of physico-chemical and hydrochemical parameters of groundwater at Borovnica alluvial fan it was found that the water from borehole VB-3 contains more dissolved carbonate than the water sampled in pumping wells VB-5 and VB-6. The Ca/Mg molar ratio indicates that the water originates from a carbonate area where dolomite strongly prevails over limestone; such rocks occur at the southern edge of Ljubljansko barje in the wider area of Rakitna and Pokojišče. The water from well VB-3 nevertheless shows a slightly higher Ca : Mg ratio,

indicating that it derives from an area where limestone is more abundant; such water could be infiltrated in the area of Borovniški vršaj aquifer.

Chemical analyses showed that the water in well VB-3 is depleted in dissolved oxygen and thus exhibits a relatively low redox potential. Such values are typical of confined aquifers containing some excessive organic matter. Impermeable clayey layers in the upper Holocene aquifer prevent the aeration of groundwater, therefore the decomposition of organic matter induces hypoxic conditions and decreasing of the redox potential in the aquifer. In such conditions, the redox sensitive elements such as iron and manganese transform into reduced ionic forms which are easily soluble and mobile; similarly, nitrogen becomes stable in the reduced form of ammonia ( $\text{NH}_4^+$ ).

Considering the general geological and hydrogeological situation in the area, we assume that the probable source of ammonia is organic matter from peat horizons which occur in the cover layers between abundant layers of silty clay. However, the anthropogenic contamination of groundwater with nitrogen cannot be ruled

out as a probable source of ammonia, either by infiltration of faecal wastes or from agriculture.

Based on the isotope analyses, the water from Borovnica alluvial fan has a relatively long retention time. The  $^3\text{H}$  activity concentrations show that in some parts of the aquifer (in wells VB-5 and VB-6), the water could be up to 50 years old. The well VB-3, however, is at least partly recharged by young water (< 10 years), which could be loaded with anthropogenic contaminants; in prevailing reducing conditions in the aquifer, nitric N ( $\text{N}^{5+}$ ) transforms into ammonium form ( $\text{N}^{3-}$ ).

The occurrence of ammonia in the water from pumping well VB-3 could be prevented through a new well at the same location, which should be constructed in a way which would prevent the communication between the upper and the lower aquifer of Borovniški vršaj.

#### Acknowledgement

This research was funded by the Slovenian Research Agency for funding within the research project L1-4280 Groundwater age determination in deep aquifers of Slovenia.

## Ugotavljanje vzrokov za pojavljanje amonija in železa v vodnem viru Borovniški vršaj

### Uvod

Zavod za zdravstveno varstvo Ljubljana je v letu 2012 v podzemni vodi Borovniškega vršaja zaznal povišane koncentracije amonija v vodnjaku VB-3. S tem v zvezi se je pojavilo vprašanje izvora amonija v podzemni vodi. Da bi lahko odgovorili na to vprašanje, smo v decembru 2012 ter v maju 2013 izvedli vzorčenja za kemijske ter izotopske analize podzemne vode.

### Opis raziskovalnega območja

Borovniški vršaj sestavlja prodni zasip Borovniščice na južnem obrobju Ljubljanskega barja (sl. 1).

Podzemna voda se na tem območju nahaja v treh vodonosnikih. Na globini med 12 ter 32 m je zgornji prodni vodonosnik (MENCEJ, 1989; MENCEJ & ŠETINA, 2009), ki je arteški ter prekrit z glinasto-meljno krovno plastjo. Pod njim najdemo spodnji medzrnski vodonosnik. Oba vodonosnika Borovniškega vršaja med seboj loči 3–5 m debela plast zbitega rdeče rjavega melja in meljne gline. Podlago prodnemu zasipu na globini pod 50 m tvori izdaten vodonosnik v dolomitih in apnencih mezozojske starosti.

Zajetje pitne vode Borovniški vršaj se nahaja na ravnici severno od Borovnice (sl. 2). V zajetju so trije črpalni vodnjaki: VB-3, VB-5 in VB-6, ki so globoki med 58 in 64 m (MENCEJ & ŠETINA, 2009). Iz vodnjakov v Borovniškem vršaju se z vodo oskrbujejo naselja Borovnica, Vrhnika kakor tudi

številni manjši zaselki v okolici Vrhniko oziroma Borovnice (NAŠ ČASOPIS, 1984).

Vodni vir Borovniškega vršaja je zaščiten z Uredbo o vodovarstvenem območju za vodno telo vodonosnikov Ljubljanskega barja in okolice Ljubljane (Uradni list RS, 2007). Vodni vir Borovniškega vršaja je vključen tudi v opazovalno mrežo nacionalnega monitoringa kemijskega stanja podzemnih vod (ARSO, 2011).

### Metode dela

Vzorci podzemne vode so bili odvzeti na vodnjakih vodovodnega zajetja Borovnica ter v plitvem vodnjaku na Borovniškem vršaju, ki je opremljen z ročno črpalko. Ob vzorčenju so bili na terenu merjeni osnovni fizikalno-kemijski parametri (temperatura, pH, redoks potencial – ORP – in vsebnost kisika). Vzorci podzemne vode so bili odvzeti, ko je na iztoku črpalk prišlo do stabilizacije fizikalno-kemijskih parametrov.

Kemijske analize podzemne vode so bile opravljene v Nacionalnem laboratoriju za zdravje, okolje in hrano v Mariboru, izotopske analize kisika (vrednost  $\delta^{18}\text{O}$ ) ter tritija pa na Inštitutu Jožef Stefan v Ljubljani.

Izotopska sestava kisika v podzemni vodi je bila določena z masno spektrometrijo stabilnih izotopov (masni spektrometer IsoPrime z MultiflowBio ekvilibratorjem, VG Instruments,

Tabela 1. Parametri karbonatnega ravnotežja v podzemni vodi.

Vodnjak / datum	El. prevodnost ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	$\text{HCO}_3^-$ (mg/l)	$\text{Ca}^{2+}$ (mg/l)	$\text{Mg}^{2+}$ (mg/l)	$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$
VB-3					
19.12.2012	615	390	70	38	1,12
22.5.2013	510	370	68	33	1,25
VB-5					
19.12.2012	450	310	53	30	1,07
22.5.2013	440	310	58	30	1,17
VB-6					
19.12.2012	450	310	53	30	1,07
plitvi vodnjak					
22.5.2013	530	390	66	30	1,33

Velika Britanija) po uravnoveženju vode s  $\text{CO}_2$ . Izražena je kot relativna  $\delta$  vrednost v promilih (‰), t.j. kot razlika med izotopskim razmerjem  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  v vzorcu in referenčnem materialu (VSMOW). Negotovost meritve znaša 0,1 ‰.

Ugotavljanje vsebnosti radioaktivnega izotopa tritija je bilo izvedeno z metodo elektrolitske obogatitve na spektrometru Quantulus 1220. Merilna negotovost se giblje med 3 in 20 %, odvisno od merskih pogojev, časa štetja in aktivnosti vzorca (pri nižjih aktivnostih je negotovost večja).

### Rezultati in diskusija

#### Fizikalno-kemijske značilnosti podzemne vode

V tabeli 1 so zbrani izmerjeni parametri mineralizacije vode, ki odražajo značilnosti karbonatnega ravnotežja v podzemni vodi:

Iz rezultatov analiz parametrov karbonatnega ravnotežja v podzemni vodi lahko opazimo, da ima voda iz vodnjaka VB-3 nekoliko višje koncentracije  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  in  $\text{HCO}_3^-$ , kar se odraža tudi v večji elektroprevodnosti podzemne vode. To daje slutiti, da je izvor vode iz vrtine VB-3 nekoliko drugačen kot pri ostalih dveh vodnjakih VB-5 in VB-6. V plitvem vodnjaku so vrednosti za  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  in  $\text{HCO}_3^-$  primerljive z VB-3.

Za primerjavo smo 22. maja 2013 odvzeli vzorec podzemne vode tudi iz malega vodnjaka z ročno črpalko, ki se nahaja ob hišicah z vrtički približno 500 m južno od vodarne (sl. 3). Plitvi vodnjak zajema vodo na globini do približno

20 m, zato je vzorec vode iz vodnjaka značilen za podzemno vodo zgornjega holocenskega vodonosnika Borovniškega vršaja. V zgornjem holocenskem vodonosniku se menjavajo glinaste plasti ter plasti peska in prod, v katerih se nahaja podzemna voda.

Tabela 1 kaže, da je glede na parametre karbonatnega ravnotežja voda iz vrtine VB-3 bolj podobna vodi iz holocenskega vodonosnika kot vodi iz vodnjakov VB-5 in VB-6, ki zajemata vodo v globljem pleistocenskem vodonosniku.

Molarno razmerje med kalcijem in magnezijem je v vseh treh vodnjakih približno 1, kar kaže na prevladovanje dolomita v zaledju vodonosnika. Takšni rezultati potrjujejo, da v vodonosnik Borovniškega vršaja doteka podzemna voda z južnega obrobja Ljubljanskega barja, kjer prevladujejo karbonatne kamnine, dolomiti in apnenici. Rezultati meritev tudi kažejo, da ima voda iz vodnjaka VB-3 malenkost višje razmerje  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  (do 1,25), torej nekoliko večji delež kalcijeve komponente, ki izhaja iz apnencev. Enake ugotovitve veljajo tudi za vodo iz plitvega vodnjaka v holocenskem vodonosniku.

V naslednji tabeli so zbrani podatki meritev pH, ORP ter vsebnosti kisika v podzemni vodi. Oksidacijsko-redukcijski potencial (ORP) je izražen v mV glede na Ag/AgCl elektrodo.

Zbrani rezultati v tabeli 2 kažejo, da imamo v vodnjaku VB-3 izrazite redukcijske pogoje (parameter ORP je negativen) ter manjšo vsebnost raztopljenega kisika v podzemni vodi. Izrazito znižana količina kisika je bila izmerjena tudi v podzemni vodi iz plitvega vodnjaka v holocenskem vodonosniku.

Tabela 2. pH, ORP in vsebnosti kisika v podzemni vodi.

Vodnjak / datum	pH	ORP (mV)	Kisik (mg/l)
VB-3			
19.12.2012	7,37	-123	4,9
22.5.2013	7,35		3,87
VB-5			
19.12.2012	7,49	112	7,47
22.5.2013	7,44		6,26
VB-6			
19.12.2012	7,5	92	6,67
plitvi vodnjak			
22.5.2013	7,09		1,12

Tabela 3. Koncentracije celokupnega železa in mangana ter amonija ( $\text{NH}_4^+$ ) v podzemni vodi.

Vodnjak / datum	Železo (mg/l)	Mangan ( $\mu\text{g/l}$ )	Amonij (mg/l)
VB-3			
19.12.2012	5,7	130	1,9
22.5.2013	0,24	22	0,17
VB-5			
19.12.2012	<0,1	<1	<0,013
22.5.2013	<0,1	<1	<0,013
VB-6			
19.12.2012	<0,1	<1	<0,013
plitvi vodnjak			
22.5.2013	4,5	78	4,4

Tabela 4. Izotopska sestava kisika in vsebnost tritija v podzemni vodi.

Vodnjak / datum	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ [‰]	Tritij (TU)
VB-3		
19.12.2012	-8,63	5,01
22.5.2013		4,27
VB-5		
19.12.2012	-8,72	1,67
22.5.2013		1,47
VB-6		
19.12.2012	-8,70	1,8
plitvi vodnjak		
22.5.2013		1,36
14.10.2013		2,75

V tabeli 3 so zbrani rezultati meritev koncentracij celokupnega železa in mangana ter amonija v podzemni vodi vodnjakov Borovniškega vršaja.

Tabela 3 kaže, da so v vodnjaku VB-3 ter tudi v plitvem vodnjaku v holocenskem vodonosniku povišane koncentracije železa, mangana ter amonija. V redukcijskih pogojih preide železo v reducirano obliko, ki je mobilna, zaradi česar pride do povišanih koncentracij železa v podzemni vodi. Podobne značilnosti opazamo tudi pri manganu. Redukcijsko okolje povzroči tudi spremembo kemijske oblike vezave dušika, ki preide iz nitratne v amonijsko.

#### Izotopska sestava podzemne vode

Izotopska sestava kisika v vodi ( $\delta^{18}\text{O}$  vrednost) v glavnem odraža nadmorsko višino terena, nad katerim je potekala kondenzacija padavin (višinski izotopski efekt) ter oddaljenost od oceana, ki je poglobitveni vir atmosferske vlage (celinski izotopski efekt, DANSGAARD, 1964). V manjših hidroloških bazenih je celinski izotopski efekt praktično zanemarljiv, tako da izotopsko sestavo kisika v vodi interpretiramo v prvi vrsti kot funkcijo nadmorske višine območja napajanja določene vodonosne strukture (MEZGA in sod., 2014). Rezultati izotopskih analiz kisika in tritija v podzemni vodi so zbrani v tabeli 4.

Rezultati izotopskih analiz kisika v tabeli kažejo, da je izotopska sestava kisika v podzemnih vodah iz vseh treh vodnjakov podobna. Iz tega bi lahko sklepali, da je tudi padavinsko zaledje vseh treh vodnjakov dokaj podobno, oziroma da imamo po vsej verjetnosti opraviti celo z istim padavinskim zaledjem vodonosnika. Malenkost bolj pozitivne  $\delta^{18}\text{O}$  vrednosti vodnjaka VB-3 bi lahko nakazovale tudi malenkost večji delež nižinskega napajanja z območja samega Borovniškega vršaja. Za potrditev takšne domneve bi seveda potrebovali daljši časovni niz opazovanj.

Voda iz vodnjaka VB-3 vsebuje med 4 in 5 TU tritija, kar je isti velikostni red vsebnosti tritija kot v sedanjih padavinah. Iz tega lahko sklepamo, da ima v vodi pomemben delež komponenta recentne vode, stara do največ 10 let.

Znižane aktivnosti tritija v vodnjakih VB-5 in VB-6 kažejo, da gre v vodonosniku Borovniškega vršaja za starejšo podzemno vodo, katere zadrževalni čas v vodonosniku lahko znaša do okoli 50 let.

Na osnovi prikazanih specifičnih hidrodinamskih razmer v vodonosniku Borovniškega vršaja bi lahko sklepali o dveh možnih virih onesnaženja podzemne vode zgornjega holocenskega vodonosnika z amonijem. Prvi možni vzrok so lahko organske komponente v plasteh šote, ki je ujeta v vodonosne horizonte zgornjega holocenskega vodonosnika Borovniškega vršaja. Zaradi razgradnje organskih snovi, ki vsebujejo

dušik, se zniža vsebnost kisika v vodi, s tem pa nastajajo redukcijski pogoji, ki poleg povišane vsebnosti amonija povzročajo mobilnost železa ter mangana v vodonosniku zaradi prehoda slabo topnih oksidiranih ionskih oblik ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ) v dobro topne reducirane ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ).

Drugi možni vir amonijskega dušika v podzemni vodi pa bi bilo lahko sedanje antropogeno onesnaženje, bodisi zaradi infiltracije urbanih fekalnih odplak ali zaradi kmetijske dejavnosti na območju vodonosnika Borovniškega vršaja. Analize tritija potrjujejo dotekanje mlajših vod v vodonosnik, kar pomeni, da določen delež recentnih vod lahko prispe v zgornji holocenski vodonosnik kljub glinasto-meljnemu pokrovu.

Ocenjujemo, da je osnovni problem kakovosti vode v vodnjaku VB-3 dotekanje podzemne vode iz zgornjega holocenskega vodonosnika Borovniškega vršaja. V vodnjaku VB-3 se njegov zajemni del pričinja na globini 32 m, tako da lahko priteguje podzemno vodo tudi iz zgornjega holocenskega vodonosnika. Da se to dejansko dogaja, pričajo rezultati meritev oksidacijsko – redukcijskega potenciala vode, meritev količine raztopljenega kisika v podzemni vodi kakor tudi povišane aktivnosti tritija v vodi iz vodnjaka VB-3, kjer so slednje posledica dotekanja mlajših vod v zgornji holocenski vodonosnik.

Zaradi navedenih dejstev predlagamo, da se na lokaciji vodnjaka VB-3 izdelava nova črpalna vrtina, katere zajemni del bo izveden tako, da ne bo možnosti dotekanja vode iz zgornjega holocenskega vodonosnika, ki je obremenjena z amonijem in železom. Na ta način bo možno črpati neoporečno pitno vodo za oskrbo prebivalcev.

### Zaključki

S terenskimi ter laboratorijskimi meritvami fizikalno - kemijskih parametrov podzemne vode Borovniškega vršaja je bilo ugotovljeno, da ima voda iz vodnjaka VB-3 v primerjavi z ostalima črpalnima vodnjakoma malenkost večjo vsebnost raztopljenih karbonatnih ionov. Iz podatkov o molarinem razmerju kalcija glede na magnezij sklepamo, da opazovane vode izhajajo iz napajalnih območij z dolomitnimi kamninami, ki se pojavljajo na južnem obrobju Ljubljanskega barja na širšem območju Rakitne ter Pokojišča. Kljub temu pa opazamo, da ima voda iz vodnjaka VB-3 malenkost večji delež komponente, ki izhaja iz apnencev, kar bi lahko pomenilo nekoliko večji delež komponente podzemne vode, ki se infiltrira na območju vodonosnika Iškega vršaja.

Opravljen kemijske analize tudi kažejo, da gre v primeru vodnjaka VB-3 za vodo z nizko vrednostjo oksidacijsko-redukcijskega potenciala ter nižjimi vsebnostmi raztopljenega kisika v vodi. Takšen tip vode je značilen za zaprte vodonosnike, v katerih je prisoten prebitek organske snovi.

Neprepustne glinaste plasti v zgornjem holocenskem vodonosniku preprečujejo dostop kisika do podzemne vode. Z razpadom organskih snovi se v podzemni vodi porabi razpoložljiv kisik, ki so ugodni za nastanek redukcijskih pogojev. Železo in mangan v redukcijskih pogojih postane mobilna, kar se odraža v povišanih koncentracijah obeh ionov v podzemni vodi. V redukcijskih pogojih se tudi nitratni dušik reducira v amoniakalni ion.

Na osnovi opisanih geoloških in hidrogeoloških pogojev domnevamo, da so lahko vir amonija organske snovi v šoti, ki se nahaja skupaj z meljno glino v pokrovu vodonosnika. Seveda pa ne moremo izključiti tudi možnosti sedanjega antropogenega onesnaženja podzemne vode v zgornjem holocenskem vodonosniku, bodisi zaradi ponikanja fekalnih odplak ali onesnaženja podzemne vode iz kmetijske dejavnosti.

Na osnovi rezultatov izotopskih analiz ugotavljamo, da gre v primeru Borovniškega vršaja za podzemno vodo z relativno dolgim zadrževalnim časom. Iz aktivnosti tritija v podzemni vodi ocenjujemo, da gre na določenih območjih vodonosnika za vode, ki stare do 50 let. Takšno podzemno vodo najdemo v vodnjakih VB-5 in VB-6.

V vodi iz vodnjaka VB-3 smo zaznali višjo vsebnost tritija, kar kaže, da v vodonosnik doteka tudi mlajša voda starosti do 10 let, ki je lahko obremenjena tudi z antropogenimi onesnaževali.

Ocenjujemo, da bi bilo pojavljanje amonija v izčrpani pitni vodi možno preprečiti z izgradnjo nadomestnega vodnjaka na lokaciji vodnjaka VB-3, ki pa bi bil za razliko od obstoječega vodnjaka tehnično izveden na način, ki bi onemogočal komunikacijo med zgornjim ter spodnjim vodonosnikom Borovniškega vršaja.

### Zahvala

Zahvaljujemo se Javni agenciji Republike Slovenije za raziskovalno dejavnost, ki je financirala izvedbo raziskave v okviru projekta L14280 Datacija podzemnih vod v globokih vodonosnikih Slovenije.

### References

- DANSGAARD, W. 1964: Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16: 436–468.
- GACIN, M. & MIHORKO, P. 2011: Poročilo o kakovosti podzemne vode v Sloveniji v letu 2010. Agencija Republike Slovenije za okolje, Ljubljana.
- MENCEJ, Z. 1989: Prodni zasipi pod jezerskimi sedimenti Ljubljanskega barja. *Geologija* 31/32 (1988/1989): 517–553.
- MENCEJ, Z. & ŠETINA, A. 2009: Hidrogeološko poročilo za vodnjake vodarne »Borovniški vršaj«. Poročilo Hydroconsulting, arh.št. VI-2/09, Dragomer.

MEZGA, K., URBANC, J. & ČERAR, S. 2014: The isotope altitude effect reflected in groundwater: a case study from Slovenia. *Isotopes in environmental and health studies*, 50, 33–51, doi:10.1080/10256016.2013.826213.

NAŠ ČASOPIS, 1984: Poročilo o poizkusnem obratovanju vodovoda Borovniški vršaj. Naš časopis marec 1984, Vrhnika.

URADNI LIST RS 115/2007: Uredba o vodovarstvenem območju za vodno telo vodonosnikov Ljubljanskega barja in okolice Ljubljane = Official Gazette 115/2007: Decree on water protection area for the aquifer of Ljubljansko barje and Ljubljana surroundings.

# Bočno razširjanje kot posebna oblika gibanja tal na območju Doline v občini Puconci

## Lateral spread as a special form of soil movement in Dolina area in municipality Puconci

Magda ČARMAN

Geološki zavod Slovenije, Dimičeva ul. 14, SI-1000 Ljubljana, Slovenija; e-mail: magda.carman@geo-zs.si

Prejeto / Received 17. 4. 2014; Sprejeto / Accepted 14. 6. 2014

*Ključne besede:* bočno razširjanje, glina, pesek, Murska formacija, Dolina, Puconci, Slovenija

*Key words:* lateral spread, clay, sand, Mura formation, Dolina, Puconci, Slovenia

### Izvleček

V prispevku je predstavljena posebna oblika nestabilnosti tal, ki je v Sloveniji redkeje zabeležena. Gre za bočno razširjanje tal v osrednjem delu Doline v občini Puconci. Teren je zgrajen predvsem iz glinastih in peščenih sedimentov Panonskega morja, pretežno pliocenske starosti. Pred nekaj leti je v Dolini pričelo prihajati do znatnih poškodb objektov. Glede na podatke opravljenih raziskav sklepamo, da je ravninsko območje razpadlo na posamezne bloke, ki se gibljejo v različnih smereh, zaradi česar so nastale tako obsežne poškodbe objektov. Možni vzrok za nastanek je lahko erozija Dolinskega potoka ob vzhodnem robu obravnavanega terena ali seizmične raziskave (razstreljevanje, vibracije), ki so se izvajale tod pred približno 20 leti. Določitev točnega vzroka nastanka bočnega razširjanja tal, njegovega obsega in dinamike ostajajo izziv za prihodnost.

### Abstract

The paper presents a particular form of soil instability, which is rarely observed in Slovenia. This is a lateral spread of the soil, which appeared some years ago in the central part of Dolina area in the municipality of Puconci. The area is mainly build up from clay and sandy sediments of the Pannonian Sea, predominantly Pliocene age. A significant damage of building has begun several years ago. According to data from research carried out, we suggest that the flat area is disintegrated into individual blocks, moving in different directions. These led to such extensive damage to buildings. Possible cause could be erosion of Dolinski stream at the eastern edge of the area or seismic survey (blasting, vibrations), which were carried out here about 20 years ago. Determination the exact cause of the formation of the soil lateral spread, its extent and dynamics, remain a challenge for the future.

### Uvod

V okviru pilotnega projekta ocenjevanja plazljivosti, ki ga je v letih 2011 in 2012 Geološki zavod s podizvajalci izvajal za Ministrstvo za kmetijstvo in okolje je bila v preglednem merilu, namenjenem uporabi na nivoju občin, obdelana tudi občina Puconci. Metodološko je bil projekt usmerjen v oceno plazljivosti na pobočjih. Pri pregledu Doline pa smo naleteli na primere, kjer se kljub blagim, praktično minimalnim nagibom terena pogosto srečujejo s pojavi nestabilnosti tal, ki ustrezajo bočnemu razširjanju tal. Ker krovni projekt metodološko ni bil ustrezen za ocenjevanje tovrstnega pojava, smo Dolino dodatno inženirsko-geološko pregledali in ovrednotili zabeleženo gibanje tal.

### Geomorfološke in geološke značilnosti širše lokacije

#### Geomorfološki opis ozemlja

Obravnavano ozemlje se nahaja severovzhodno od Puconcev, na Goričkem, ki je del Prekmurja. Za Goričko je značilno menjavanje gričevja in vmesnih ravnin, pri čemer nadmorske višine redko presežejo 400 m (BAVEC et al, 2012). To je večinoma z gozdom porasel svet, ki ga imenujejo Gorički bregi. Zaselek Dolina delno leži na zelo položnem, skoraj ravninskem delu ob Dolinskem potoku, delno pa na obrobem gričevju.

#### Litološke razmere

Najstarejše kamnine v občini Puconci so sedimenti, ki predstavljajo ekvivalent plasti Rhoiboida v sladkovodnem razvoju. Na osnovni geološki



karti, list OGK Goričko, so označene kot pontske ( $Pl_1$ ) (PLENIČAR, 1970), na redefinirani geološki karti severovzhodne Slovenije 1: 100.000, pa so te plasti uvrščene v Mursko formacijo (JELEN & RIFELJ, 2011), ki jo uvrščata v obdobje od zg. dela sp. panonija do zgornjega pontija ( $^1M_7 - ^2M_8$ ). Izdajajo le v spodnjih delih pobočij grebenov v severozahodnem delu občine. Plasti Murske formacije so zastopane z menjavanjem peska, meljastega in prodnatega peska, glinastega melja, meljne gline, prodnatega in peščenega melja, vložkov premoga in fragmentov dreves. Plasti ležijo skoraj vodoravno, njihova debelina pa znaša od 600 do 800 m. Na plasteh Murske formacije ležijo spodnje-paludinske plasti v razvoju rečnih prodov oz. sedimenti srednjega ( $Pl_2$ ) in zgornjega ( $Pl_3$ ) pliocena. Glede na redefinirano formacijsko geološko karto merila 1 : 100.000, katere izhodišče je prav tako rokopišna geološka karta 1 : 25.000, uvrščamo te sedimente v Ptujsko-Grajsko formacijo, ki po novem obsega zg. del zg. panonija ali morda zg. pontij do pliocena.

Sedimenti Ptujsko-Grajske formacije izdajajo na celotnem gričevnatem delu občine severno od Šalamencev. Po Pleničarju (1970) gre za sedimente, ki so za razliko od svoje podlage popolnoma brez fosilov, zaradi česar je njihova natančnejša stratigrafska opredelitev problematična. V spodnjem delu te litološke enote je menjavanje peska, prodnatega peska, peščenega in meljaste gline, glinastega ter peščenega proda, v zgornjem delu pa prevladuje peščen in meljast prod. V teh plasteh so pri Pečarovcih prisotni tudi centimetrski do decimetrski vložki lignita. Opisani litološki različki med seboj niso ločeni zaradi premajhne debeline posameznih plasti in pokritosti terena.

Med holocenske naplavine uvrščamo dolinske nanose potokov in hudournikov ter najmlajše nanose Mure v Murski ravnini. V potočnih dolinah med goricami je navadno rumena in rjava peščena glina oziroma ilovica, medtem, ko je vzdolž strug potokov v glavnem drobnozrnat kremenov pesek.

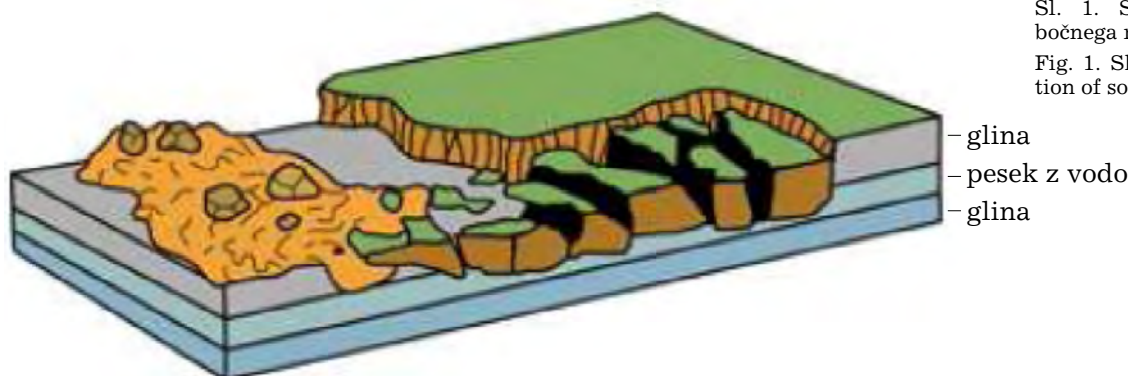
### Bočno razširjanje tal v osrednjem delu Doline

Na ravninskem delu Doline nastopa posebna oblika gibanja tal, v Sloveniji redkeje zabeležena, ki se imenuje bočno razširjanje tal. Značilno

se pojavlja na ravnih ali zelo položnih terenih. Nagibi terena v tem delu Doline znašajo od  $2^\circ$  do  $5^\circ$ , najpogosteje  $3^\circ - 4^\circ$ . Osnovni način gibanja zemeljskih mas je bočno razmikanje blokov, zaradi česar nastajajo strižne ali natezne razpoke. Pogosto je vzrok porušitve rotacijski zdrs ob vznožju pobočja, lahko pa se premiki pojavijo tudi brez jasnega vzroka (MARTIN, 1999) ali pa je nastanek porušitve povezan z likvefakcijo. To je proces, pri katerem se zaradi delovanja zunanega vzroka začne saturiran sediment (običajno pesek ali melj) obnašati kot tekočina. V primeru, da sediment, v katerem se prične likvefakcija, prekriva koherenten sediment, se v njem prične pojavljati razpoke, ki teren razdelijo na različno velike bloke (INTERNET 1). Ti bloki se nato premikajo na različne načine – se posedajo, rotirajo, bočno premikajo, razpadajo, idr. (sl. 1). Bočno razširjanje v drobnozrnatih sedimentih na zelo položnih pobočjih je večinoma progresivno. Porušitev nastopi nenadno, na majhni površini in se nato progresivno širi. Zelo občutljiva območja za pričetek porušitve predstavljajo obrečna pobočja ali pa so porušitve vezane na paleostruge, ki so zapolnjene z drobnozrnatimi usedlinami.

### Inženirskogeološke razmere na ozemlju Doline

Dolina se nahaja med Mačkovskim in Dolinskim potokom, ki potekata v smeri sever – jug in drenirata južni del Goriškega proti jugu. Severozahodni del Doline leži na gričevju z blagim nagibom pobočij. Pobočja gradijo puste rjave gline, ki so ponekod svetlo sive barve. Glede na podatke geomehanskih vrtn iz poročila prevladujejo plasti peščenega gline (CL) in peščenega melja (ML). Ritmično se menjavajo s tanjšimi plastmi mastne gline (CH) in visoko plastičnega melja (MH). Gline so težkognetne konsistence, v območju vode pa prehajajo v srednjegnetno konsistenčno stanje. Gline in melji v povprečni debelini okoli 8 m so pogosto odloženi na plasti enakomerno zrnatega drobnega peska (SU) z vložki peščenega melja. Peski so običajno v srednje gostem gostotnem stanju, njihova debelina znaša od 0,2 do 2,2 m. V tem sloju se okoli 6 - 10 m pod nivojem terena pojavi voda, ki je ponekod pod tlakom (ŠTERN et al., 2007). Ponekod so peski odloženi na lapornato podlago, drugje jim sledi ponovni cikel glinastih zemljin. Pesek se pojavlja tudi med laporjem, takrat je bolj zbit in vlažen.



Sl. 1. Shematski prikaz bočnega razširjanja tal.

Fig. 1. Schematic presentation of soil lateral spread.

### Poškodbe na objektih

Na osrednjem delu Doline kljub velikim poškodbam objektov ne moremo govoriti o klasičnem zemeljskem plazanju. Na območju, velikem cca 30 ha, med krajevno asfaltirano cesto, Žilavcovim Varašam na jugu in Dolinskim potokom

na vzhodu so prisotne obsežne poškodbe objektov. Največje deformacije se pojavljajo v osrednjem delu. Poškodovanih je več objektov, in sicer do te mere, da so predvideni za rušenje. Poškodbe na posameznih objektih se odražajo kot vertikalne, horizontalne in poševne razpoke, razmikanje, rotacije in premiki celih objektov ter deformacije



Sl. 2. Ortofoto posnetek terena s fotografijami poškodb objektov (povzeto iz ŠTERN in sod. 2007).

Fig. 2. Orthophoto of area with photos of damaged objects (after ŠTERN et al., 2007).



Sl. 3. Poškodbe na hiši iz centralnega dela Doline (poleg vrtine DI-5).

Fig. 3. Damage on the house in the central part of Dolina (near borehole DI-5).



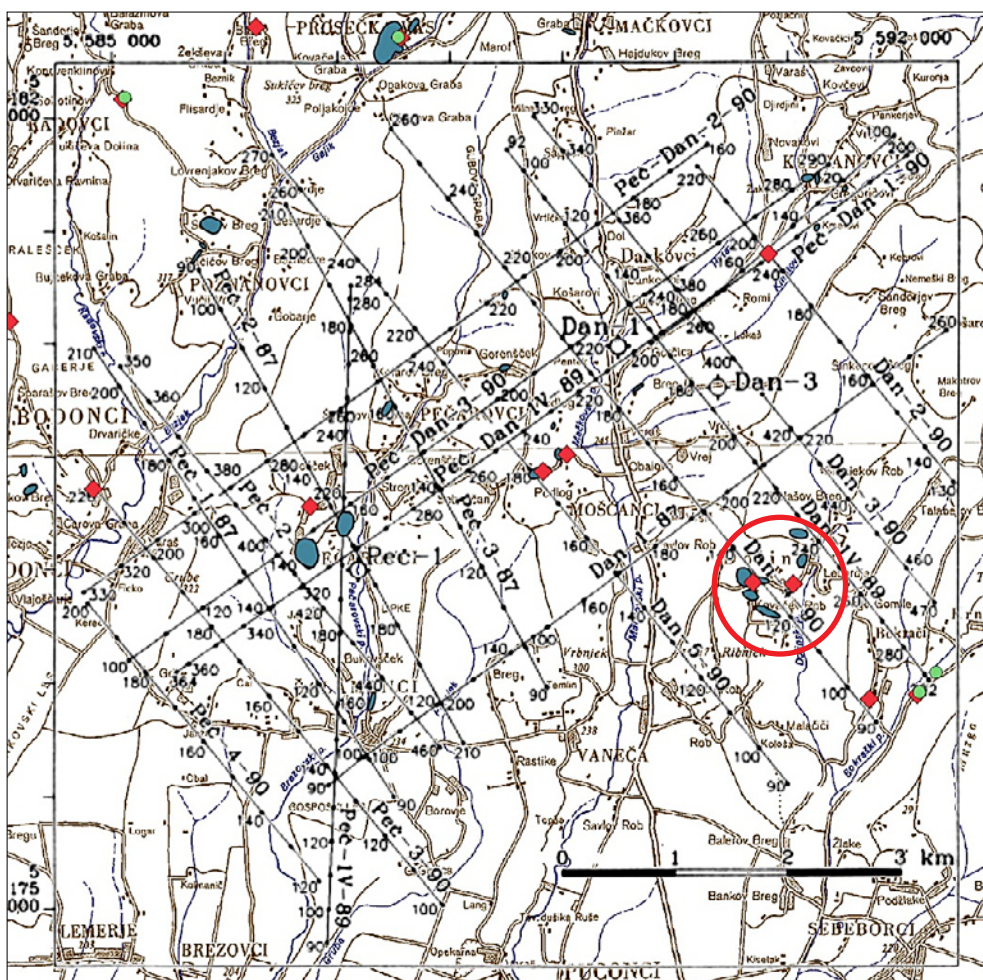
Sl. 4. Poškodbe na objektu na zahodnem delu Doline (poleg vrtine DI-11).

Fig. 4. Damage on the object in the western part of Dolina (near borehole DI-11).



Sl. 5. Premik objektov na zahodnem delu Doline (po-  
leg vrtnine DL-11).

Fig. 5. Buildings displacement in the western part of Dolina (near borehole DL-11).



Sl. 6. Lokacije seizmičnih profilov in lokacije plazov oz. nestabilnosti tal.

Fig. 6. The location of seismic profiles and the landslides locations.

na cestiščih (sl. 2, 3, 4 in 5). S časom se razpoke večajo, dva objekta sta že podrti, najmanj trije so še predvideni za rušenje in nadomestno gradnjo. Premikanje terena ogroža tudi gospodarske objekte in komunalno infrastrukturo.

Domačini navajajo, da je do poškodb objektov začelo prihajati nekaj let po izvajanju obsežnih geofizikalnih raziskav v bližnji in širši okolici. Ravno tako navajajo, da naj bi se od takrat pojavl-

jale tudi težave z vodo. Navedb nismo mogli zadovoljivo preveriti, vendar sklepamo, da geofizikalne raziskave najverjetneje ne morejo biti vzrok za nastanek poškodb na objektih nekaj let kasneje. Če bi prišlo do poškodb v času izvedbe, bi bila verjetnost vpliva raziskav visoka. Geofizikalne raziskave so se izvajale v 90. letih prejšnjega stoletja. Z njimi so želeli ugotoviti primernost globinskih struktur za podzemno skladiščenje plina (GOSAR, 1995). Lo-

kacije merskih profilov so prikazane na sliki 6. Drugi podatki glede geofizikalnih raziskav nam niso bili dostopni. Dolina je označena z rdečim krogom na sliki 6. Zeleni krogi predstavljajo lokacije zemeljskih plazov iz baze GIS\_UJMA, modri poligoni so lokacije zemeljskih plazov, ki jih je posredovala občina Puconci leta 2012 in rdeči kvadrati so podatki o zemeljskih plazovih od URSZR iz leta 2011. S prekrivanjem lokacij seizmičnih profilov s podatki o znanih plazovih, ne moremo niti potrditi niti ovreči vpliva seizmičnih raziskav na pojavljanja plazov. Ob nekaterih seizmičnih profilih se plazovi pojavljajo, ob drugih ne.

Za potrditev možnosti, da so vzrok plazanju oz. nestabilnostim tal seizmične raziskave, bi bilo potrebno izvesti detajlno kartiranje terena in plazov ter detajlno preučiti podatke o seizmičnih raziskavah.

### Geotehnične raziskave

Za potrebesanacije so se v Dolini izvajale obsežne geotehnične raziskave. V letih 2006 (november – nulta meritve) in 2007 (maj – prva meritve) (ŠTERN et al., 2007) so potekale inklinometrične meritve. Izmerjeni pomiki so znašali od 1,6 mm do 22,4 mm v šestih mesecih. Na podlagi izmerjenih podatkov lahko ocenimo letni premik, ki znaša od 3,2 mm/leto (izjemno počasno gibanje – lezenje) do 4,5 cm/leto (zelo počasno gibanje). Najmanjši premiki so bili izmerjeni na strmejših pobočjih na severozahodnem delu, največji pa v osrednjem, skoraj ravninskem delu Doline. Iz skupih podatkov inklinometričnih meritev sklepamo, da je teren

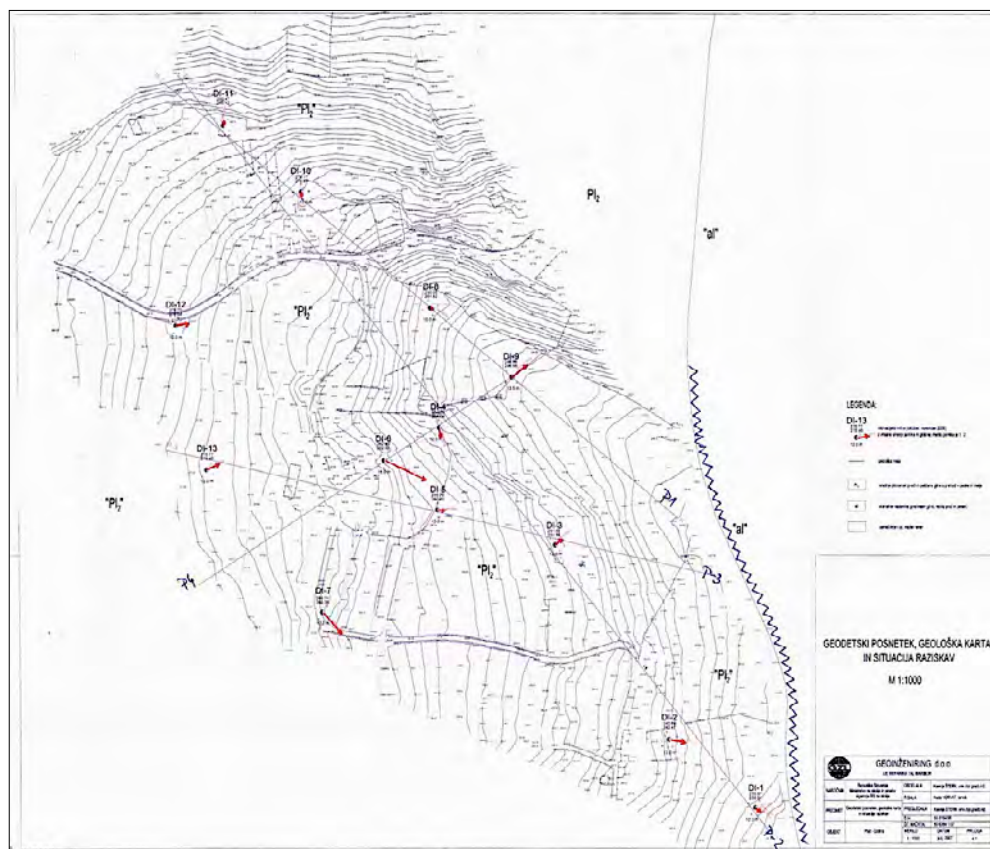
razpadel na posamezne bloke, ki se gibljejo v različnih smereh (sl. 7). Smeri in velikosti premikov so na sliki 7 označene z rdečimi puščicami.

Premiki se pojavljajo na različnih globinah (med 2 m in 9 m), najgloblje se pojavljajo v osrednjem delu. V tem delu so bili izmerjeni tudi največji premiki. Premiki so običajno vezani na omejeno prečeno plast, vendar so bili zabeleženi premiki tudi znotraj glinastih zemljin. Za določevanje točnejše dinamike premikanja oz. bočnega razširjanja, bi bile smiselne redne inklinometrične meritve v daljšem obdobju. Tako bi natančneje opredelili gibanje terena, ki je razdeljeno na posamezne bloke ter območja z nateznimi in tlačnimi deformacijami. Glede na smer in globino gibanja posameznih delov terena bi bilo možno določiti okvirno velikost posameznih premikajočih se blokov.

Dodatno bi bilo smiselno opazovati tudi nihanje gladine podzemne vode oz. spreminjanje tlakov vode v peskih v daljšem obdobju ter podatke korelirati s podatki inklinometričnih meritev.

### Možni vzrok nastanka bočnega razširjanja tal v Dolini

V strokovni literaturi nastanek bočnega širjenja tal najpogosteje pripisujejo likvefakciji. Pri likvefakciji se v zemljini zgodijo procesi, ki so vezani na porušitev strukture v rahli zemljini, ki teži k zgoščanju. Termin likvefakcija se uporablja za opisovanje procesa in ne lastnosti materiala, pri katerem z vodo zasičene zemljine zaradi zunanje obtežbe izgubijo svojo strižno trdnost in se utekočinijo (PETKOVŠEK, 2001). Likvefakcija lahko

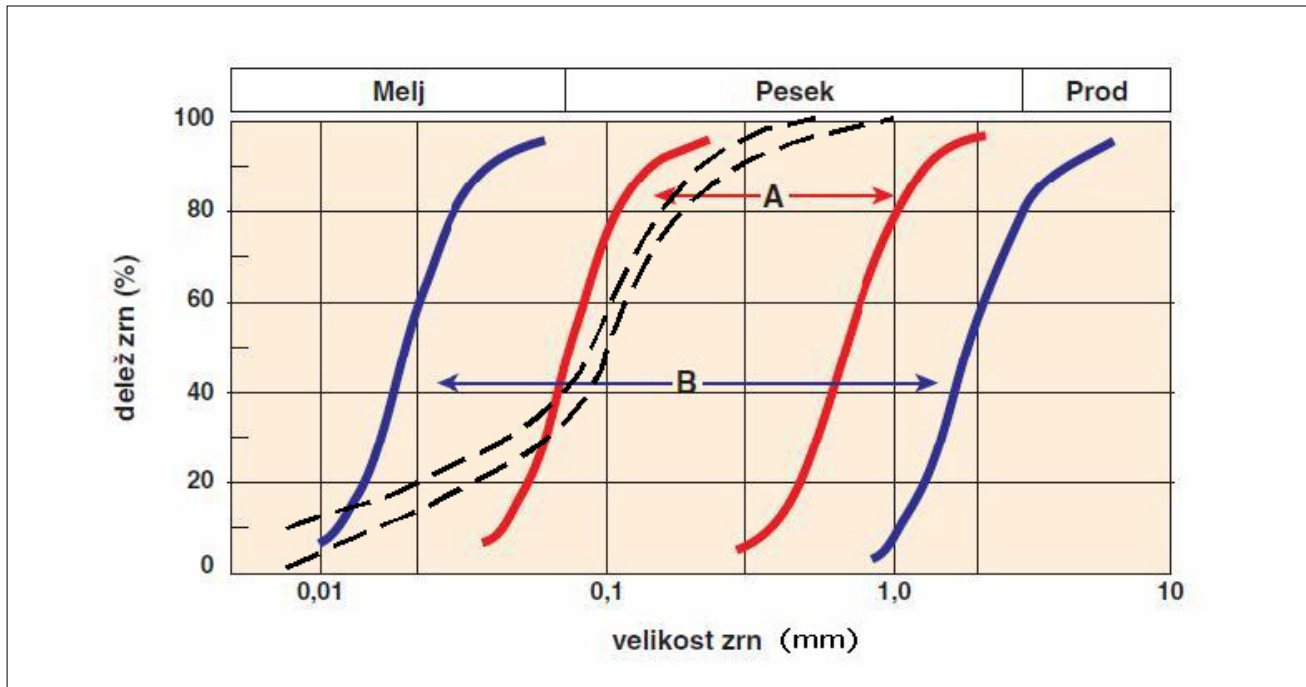


Sl. 7. Izmerjeni premiki v inklinometrih (povzeto iz ŠTERN et al., 2007).

Fig. 7. Measured movements from inclinometers (after ŠTERN et al., 2007).

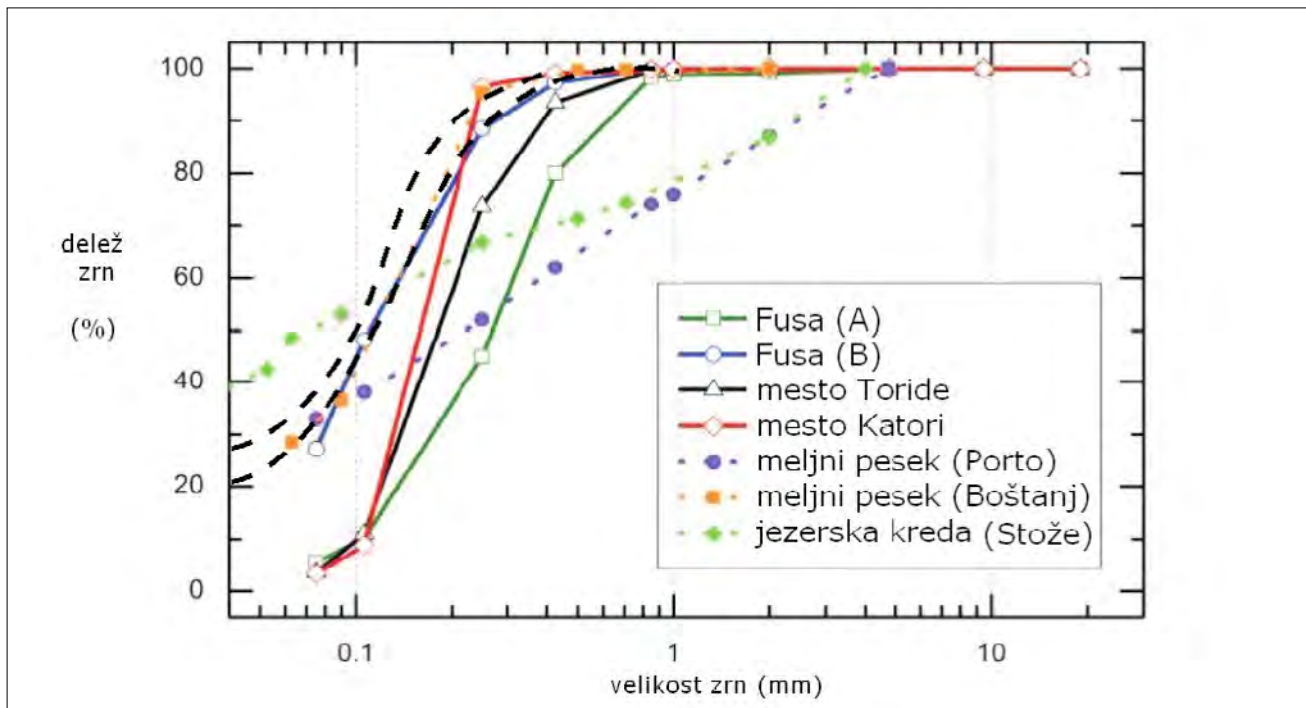
nastopi pri katerem koli rahlem, z vodo zasičenim materialu. Katastrofalne posledice, ki jih likvefakcija prinese na objektih, so običajno vezane na dogajanja v plasteh iz rahlih, z vodo zasičenih peskov, ki jih sproži potres. Najpogostejši vzrok je potres (nenaden

hiter premik tal), lahko pa so vzroki tudi miniranje ali hitra izpraznitev vode v zemeljskem vodnem zadrževalniku. Pogosti so pojavi likvefakcije tal pod starimi železniškimi progami, po katerih začnejo voziti novi, težji in hitrejši vlaki.



Sl. 8. Zrnavosti zemljin, občutljivih na likvefakcijo (območji A in B) in granulometrična sestava peskov iz Doline (črno šrafrano območje).

Fig. 8. Grading of soils, susceptible to liquefaction (areas A and B) and granulometric composition of sands from the Dolina (black hatched area).



Sl. 9. Primerjava sejalnih krivulj za različne zemljine (LENART et al., 2012) z dodano granulometrično sestavo zemljin iz Doline (črno šrafrano območje).

Fig. 9. Comparison of the gradation of different soil samples (LENART et al., 2012) with added granulometric composition of soils from the Dolina (black hatched area).

V našem primeru so lahko možen vzrok seizmične raziskave (razstreljevanje, vibracije) ali erozija Dolinskega potoka ob vzhodnem robu oz. vznožju obravnavanega terena. Prej zaprta peščena plast s podtalnico pod tlakom je zaradi erozije lahko postala odprta in zato utrpela padec tlaka. Padec tlaka v sloju peska, saturiranem z vodo, lahko povzroči obraten pojav likvefakciji in sicer se tlak iz vode prenese na medzrnske tlake. Zaradi tega pride do zgoščevanja peska in posledično posedanja površine nad njim. Zaradi diferencialnih posedkov tal teren razpade na različno velike bloke.

Pri izdelavi vrtin za seizmične raziskave, ki so običajno globoke cca 10–20 m, so bile zanesljivo navrtane peščene plasti z vodo pod tlakom. Če se je razstreljevalo ravno v območju med glinastimi in peščenimi sedimenti, bi lahko prišlo do sprememb v režimu podtalnice, vendar podatkov o globinah vrtin in o razstreljevanju nimamo in je takšna ocena za enkrat le hipotetična.

Dodatno smo ocenili likvefakcijski potencial zemljin v Dolini. Na sliki 8 so prikazana območja zrnivosti zemljin, ki so zelo občutljiva na likvefakcijo. Območje A predstavlja območje najbolj občutljivih zemljin, območje B pa območje potencialno občutljivih zemljin (KRAMER, 1996). Dodatno je na sliki 8 prikazana zrnivost peskov iz Doline s črno šrafiranim območjem. Iz slike je razvidno, da so melji in peski iz Doline občutljivi do zelo občutljivi za likvefakcijo, za več informacij pa bi bile potrebne dinamične preiskave peskov v geomehanskem laboratoriju. Tako pridobljene podatke bi lahko primerjali s podatki dinamičnih analiz za jezersko kredo (ŽLENDER & LENART, 2005) in sedimentov iz reke Save iz okolice Boštanja in Brežic (SMOLAR & MAČEK, 2011; SMOLAR et al., 2012)

Za primerjavo podajamo izsledke LENARTA in sodelavcev (2012), ki so med seboj primerjali sejalne krivulje slovenskih materialov in krivulje peskov z okolice reke Tone na Japonskem (sl. 9), kjer so se tla utekočinila pri potresu leta 2011. Dodali smo zrnivosti zemljin z območja Doline. Zrnivost zemljin iz Doline se dobro ujema z zrnivostmi meljnega peska iz Boštanja in zrnivostmi vzorcev peska iz mesta Fusa, v katerih je ob potresu prišlo do nastanka peščenih »vulkanov«.

### Zaključek

Zaselek Dolina v občini Puconci je kljub blagim nagibom terena podvržen nastanku različnih masnih premikov. Za obrobna pobočja z nagibi okoli 8° je značilno lezenje zemljin. Na ravninskem delu Doline pa gre za posebno obliko gibanja tal, ki je v Sloveniji redko zabeleženo. To je bočno razširjanje tal, ki se značilno pojavlja na zelo položnih terenih z nagibi do 5° ob ustrezni geomehanski sestavi tal (zaprta peščena plast z vodo pod tlakom med dvema glinastima plastema). Zaradi različnih vzrokov

je prišlo do dezintegracije terena na različno velike bloke, ki se gibljejo na različne načine. Njihovo gibanje vpliva na nastanek obsežnih poškodb na objektih.

Za natančnejšo opredelitev vzrokov nastanka, obsega in dinamike bočnega razširjanja tal, bi bile potrebne sistematične in redne inklinometrične meritve ter spremljanje nihanja nivoja podzemne vode oz. tlakov vode v peskih v daljšem obdobju, dinamične preiskave peskov v geomehanskem laboratoriju ter po potrebi detajlnejša študija opravljenih seizmičnih raziskav.

### Viri in literatura

- BAVEC, M., RIŽNAR, I., ČARMAN, M., JEŽ, J., KRIVIC, M., KUMELJ, Š., POŽAR, M., ŠINIGOJ, J., JURKOVŠEK, B., TRAJANOVA, M., POLJAK, M., CELARC, B., DEMŠAR, M., MILANIČ, B., MAHNE, M., OTRIN, J., ČERTALIČ, S. & ŠTIH, J. 2012: Izdelava prostorske baze podatkov in spletnega informacijskega sistema geološko pogojenih nevarnosti zaradi procesov pobočnega premikanja, erozijskih kart ter kart snežnih plazov. Občina Puconci. Poročilo, 66 str. Arhiv GeoZS, Ljubljana.
- GOSAR, A. 1995: Modeliranje refleksijskih seizmičnih podatkov za podzemno skladiščenje plina v strukturah Pečarovci in Dankovci – Murska depresija. *Geologija*, 37/38: 483–549, doi:10.5474/geologija.1995.019.
- JELEN, B. & RIFELJ, H. 2011: Površinska litostratigrafska in tektonska strukturalna karta severovzhodne Slovenije (območje projekta T-JAM) v merilu 1 : 100.000. Geološki zavod Slovenije.
- KRAMER, S. 1996: *Geotechnical Earthquake Engineering*. Prentice Hall: 653 p.
- LENART, S., KOSEKI, J. & MIYASHITA, Y. 2012: Soil liquefaction in the Tone river basin during the 2011 earthquake off the Pacific coast of Tohoku. *Acta geotechnica slovenica*, 9/1: 4–15.
- MARTIN, G.R. & LEW, M. (eds.) 1999: *Guidelines for analyzing and mitigating liquefaction hazards in California*. University of Southern California: 63 p.
- PETKOVŠEK, A. 2001: Geološko geotehnične raziskave plazu Stože. *Ujma*, 109–117.
- PLENIČAR, M. 1970: Tolmač za list Goričko in Leibnitz, OGK 1:100.000. Zvezni geološki zavod Beograd: 39 p.
- SMOLAR, J. & MAČEK, M. 2011: Investigation of liquefaction potential of sands from the location of the hydropower plant Brežice. In: BARENS, F.B.J. (ed.): *Geotechnical Engineering New Horizons: Proceedings of the 21st European Young Geotechnical Engineers Conference Rotterdam*. IOS Press: Millpress, Amsterdam: 1161–1166.
- SMOLAR, J., MAČEK, M. & PETKOVŠEK, A. 2012: Raziskave občutljivosti peskov na Krškem polju na likvefakcijo = Investigation of liquefaction potential of sands from Krško polje. V: PETKOVŠEK, A. & KLOPČIČ, J. (ur.): *Razprave, Slovensko geotehniško društvo*, 133–148.

ŠTERN, K. et al., 2007: Geološko-geotehnično poročilo o sestavi tal in postavitvi tehničnega monitoringa za pripravo ukrepov sanacije plazu Dolina. 18 str. + priloge. Geoinženiring Ljubljana, enota Maribor.

ŽLENDER, B. & LENART, S. 2005: Cyclic liquefaction potential of lacustrine carbonate from Julian Alps. *Acta geotechnica Slovenica*, 1/2: 22–31.

INTERNET 1: <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-219182249741411/unrestricted/Chp03.pdf> (6. 6. 2014)

## **Pomen uporabe popravnih koeficientov in nekatere nepravilnosti pri izdelavi elaboratov trdnih nekovinskih mineralnih surovin**

### **The importance of using correction coefficients and some mistakes appearing in writing expert reports on industrial and construction minerals**

Ivan STRGAR

Cesta Dolomitskega odreda 46, SI-1358 Log pri Brezovici; e-mail: strgar.ivan@gmail.com

Prejeto / Received 17. 1. 2014; Sprejeto / Accepted 16. 4. 2014

*Ključne besede:* popravni koeficienti, elaborati, zaloge in viri, nekovinske mineralne surovine  
*Key words:* correction coefficients, expert reports, reserves and resources, industrial minerals

#### **Izvleček**

Avtor prispevka na podlagi dolgoletnih izkušenj pri izdelavi in pregledih številnih elaboratov o zalogah in virih trdnih nekovinskih mineralnih surovin ugotavlja, da so se v praksi pojavljale nekatere napake oziroma nepravilnosti in pomanjkljivosti pri izračunih zalog in virov posameznih vrst trdnih nekovinskih mineralnih surovin. Te napake so imele za posledico nerealne izračune zalog in virov v posameznih pridobivalnih in raziskovalnih prostorih. Nastale so zaradi neupoštevanja različnih popravnih koeficientov, zlasti v primerih, ko geološki prerezi za izračun zalog in virov niso pravokotni na smer plasti ali sloja in na končne brežine površinskega kopa. V teh primerih so zaloge in viri zaradi neupoštevanja navedenega kriterija popravnega koeficienta precej precenjeni (»napihnjeni«), kar je zavajajoče tako za same izdelovalce elaboratov kot tudi za naročnika (investitorja) te tehnične dokumentacije. Pri tem je treba poudariti, da je to osebna (subjektivna) odgovornost avtorjev elaboratov, objektivna pa vseh izdelovalcev elaboratov (gospodarskih družb, javnih zavodov in inštitutov) kot pravnih oseb.

Zato je namen članka opozoriti na te in druge napake oziroma nepravilnosti in pomanjkljivosti, da bi bili elaborati o zalogah in virih trdnih nekovinskih mineralnih surovin čim bolj realni ter strokovno odgovorno izdelani, ne glede na različne avtorje, interne pregledovalce in izdelovalce elaboratov.

#### **Abstract**

On the basis of many years' experience with writing and reviewing expert reports on resources and reserves of industrial and construction minerals, the author points out some mistakes which have been made by the authors of those reports while they were calculating reserves and resources of some of those minerals. Consequently, the reported resources and reserves of some exploration and exploitation areas were not realistic. The miscalculations were due to neglect of some correction coefficients, especially where cross-sections in which the calculations of resources and reserves were made were not perpendicular to beds, seams or batters in open-pits. As a result, the resources and reserves were rather exaggerated, which was misleading for the authors themselves, as well as for the investors. Personal responsibility in these cases is on the side of the authors of the expert reports, while objective responsibility lies with their employing companies and institutes, respectively. This article is aimed to promote the awareness of possible calculation mistakes in order to improve the quality of expert reports on resources and reserves of industrial and construction minerals in the future in such a way that they will be more realistically and responsibly elaborated, regardless of different authors, reviewers and producers of those reports.

#### **Uvod**

Elaborate o zalogah in virih različnih vrst nekovinskih mineralnih surovin izdelujejo razne gospodarske družbe s statusi d.d., d.o.o. in podobno, raziskovalne organizacije, javni zavodi, inštituti.... ter samostojni podjetniki (s.p.). Kvaliteta elaboratov je različna, čeprav morajo vsi izdelovalci upoštevati predpisana merila in kriterije po veljavni zakonodaji, tako glede izpolnjevanja pogojev avtorjev ter internih pregledovalcev elaboratov, kakor tudi izdelovalcev kot pravnih oseb, prav tako pa tudi njihove vsebine.

#### **Navedbe iz normativnih aktov**

Zakon o rudarstvu (UL RS, št. 61/2010; v nadaljevanju le: ZRud-1) s spremembami in dopolnitvami, v posameznih točkah 2. člena (pomen izrazov) navaja nekatere definicije, in sicer:

2. *Mineralne surovine, razen geotermičnih energetskih virov, so neobnovljivi naravni viri, ki so posredno ali neposredno gospodarsko izkoristljivi.*



- 2.1. *Mineralne surovine so vse organske in neorganske naravne surovine, ki se nahajajo v trdnem, tekočem ali plinastem stanju v naravnih ležiščih, raztopinah, nanosih ali jaloviščih.*
- 2.3. *Klasifikacija in kategorizacija mineralnih surovin je postopek, s katerim se razvrsti mineralne surovine po njihovih lastnostih, uporabnosti in izdatnosti ter loči na zaloge in vire.*
- 2.3.1. *Zaloge mineralnih surovin so mineralne surovine v ležiščih, ki jih je z znanimi odkopnimi metodami možno izkoriščati.*
- 2.3.2. *Viri mineralnih surovin so mineralne surovine v ležiščih, ki niso dovolj raziskani ali dovolj izdatni, da bi jih bilo možno z danimi odkopnimi metodami izkoristiti.*

V 4. členu (mineralne surovine) navaja naslednje:

*Mineralne surovine so rudno bogastvo, ki je kot naravni vir v lasti Republike Slovenije. Mineralne surovine se razvrščajo na energetske, kovinske, nekovinske in ostale mineralne surovine.*

V nadaljevanju tega člena so navedene posamezne energetske, kovinske in nekovinske mineralne surovine (slednje so razdeljene na mineralne surovine za predelovalno industrijo, za industrijo gradbenih materialov in proizvodov ter za gradbeništvo) in ostale mineralne surovine.

Pravilnik o klasifikaciji in kategorizaciji zalog in virov trdnih mineralnih surovin (UL RS, št. 36/2006; v nadaljevanju le: Pravilnik) je razdeljen na devet poglavij, in sicer:

- I. *SPLOŠNE DOLOČBE*
- II. *UGOTAVLJANJE IN RAZVRŠČANJE ZALOG IN VIROV*
- III. *IZRAČUN ZALOG IN VIROV*
- IV. *ELABORAT O ZALOGAH IN VIRIH*
- V. *VODENJE EVIDENCE O ZALOGAH IN VIRIH MINERALNIH SUROVIN*
- VI. *POTRDITEV ZALOG IN VIROV MINERALNIH SUROVIN*
- VII. *IZDELAVA BILANCE ZALOG IN VIROV MINERALNIH SUROVIN*
- VIII. *POSEBNE DOLOČBE ZA UGOTAVLJANJE IN RAZVRŠČANJE ZALOG POSAMEZNIH MINERALNIH SUROVIN*
- IX. *PREHODNA IN KONČNI DOLOČBI*

Priloge k temu Pravilniku so tudi predpisani obrazci št. 1, 2 in 3.

Ne glede na razdeljenost posameznih vsebin po ZRud-1 in Pravilniku, je potrebno upoštevati celovitost in vsebinsko povezanost posameznih poglavij, da bi pravilno razumeli in izdelovali vsi

strokovno tehnično dokumentacijo, med katero prištevamo elaborate. Seveda je pri izdelavi elaboratov potrebno upoštevati tudi vso drugo strokovno dokumentacijo v zvezi z raziskavami nahajališč mineralnih surovin, med katero spadajo tudi izdelani in revidirani rudarski projekti. Avtorji elaboratov pa morajo znati sami logično, analitično in kritično razmišljati o uporabljenih podatkih in se ne avtomatično zanašati na računalniške programe in njihove izdelke, oziroma morajo le-te preveriti.

### **Izdelovanje elaboratov v preteklosti**

V preteklosti so se do aprila leta 2006 izdelovali elaborati o zalogah posameznih vrst trdnih mineralnih surovin, tako energetskih, kovinskih in nekovinskih surovin, na osnovi do takrat veljavnega Pravilnika o uvrščanju zalog trdnih mineralnih surovin v razrede in vrste in o njihovi evidenci (UL SFRJ, št. 53/79), ki je veljal za vse nekdanje republike SFRJ. Izdal ga je takratni direktor Zveznega geološkega zavoda Beograd na podlagi drugega odstavka 7. člena Zakona o enotnem načinu ugotavljanja, evidentiranja in zbiranja podatkov o rezervah rudnin in talnih voda ter o bilanci teh rezerv (UL SFRJ, št. 53/77) potem, ko je dobil mnenje pristojnih republiških in pokrajinskih organov.

Elaborate za energetske in kovinske mineralne surovine (STRGAR & ČEBULJ, 2001) so po večini izdelovale geološke ali jamomerske službe takratnih rudnikov premoga (Zagorje, Trbovlje, Hrastnik, Laško, Senovo, Kanižarica, Kočevje in Velenje), uranove rude (Rudnik urana Žirovski vrh), živega srebra (Rudnik Idrija) ter svinca in cinka (Rudnik Mežica). Za nekovinske mineralne surovine pa so bili izdelovalci elaboratov različni (sama podjetja, raziskovalni zavodi in inštituti). Vsebina elaboratov je bila vezana na določila tedaj veljavnega Zakona o rudarstvu (UL SRS, št. 17/75 in nato UL RS, št. 56/99 – ZRud) in že citiranega Pravilnika iz leta 1979.

Poudariti pa moramo, da so bili izračuni zalog energetskih, kovinskih in nekovinskih mineralnih surovin med seboj zelo različni, glede na vrste in specifičnost posameznih mineralnih surovin. To velja za vse energetske, še posebej pa za kovinske mineralne surovine, ki so specifične po svojem nastanku, pojavljanju in drugih geoloških parametrih.

Od aprila leta 2006 se izdelujejo elaborati le še za posamezne premogovnike (rjavi premog – Rudnik Trbovlje-Hrastnik in lignit – Premogovnik Velenje) ter nekovinske mineralne surovine, skladno z veljavnimi določili že navedenega ZRud iz leta 1999 in nato ZRud-1 iz leta 2010 ter Pravilnika iz leta 2006.

V tem članku se bomo ukvarjali samo z vsebinami elaboratov o nekovinskih trdnih mineralnih surovinah, ki so ostali najbolj pogost primer izdelave elaboratov v pridobivalnih in manj

raziskovalnih prostorih pri posameznih nosilcih rudarske pravice. Tako izdelani elaborati so tudi predmet ugotavljanja in overjanja na pristojni Komisiji za ugotavljanje zalog in virov mineralnih surovin (v nadaljevanju le: Komisija).

### Izračun zalog in virov

Čeprav smo predhodno že poudarili, da je, ne glede na razdeljenost vsebin po posameznih poglavjih ZRud-1 in Pravilnika, potrebno upoštevati celovitost in povezanost vseh vsebin, bomo v tem članku obravnavali predvsem poglavje III. (IZRAČUN ZALOG IN VIROV) in IV. (ELABORAT O ZALOGAH IN VIRIH) iz navedenega Pravilnika.

### Načini (metode) izračunov

Pravilnik v prvem do četrtem odstavku 30. člena navaja:

*Zaloge in viri trdnih mineralnih surovin se izračunavajo po metodah izračunavanja, ki zagotavljajo zadostno natančnost in smotrnost izračuna. Posebej je treba upoštevati obliko in razsežnosti nahajališča oziroma rudnega telesa, spremenljivost količinskih in kakovostnih kazalcev, kot tudi način, kako je bilo nahajališče dokazano z raziskovalnimi deli – razpored, gostota, vrsta raziskovalnih del in drugo.*

*Izračun zalog in virov za nahajališča, dele nahajališč ali rudnih teles se izvaja z metodami, s katerimi se preverja optimalnost raziskovalne mreže v odvisnosti od ostalih rudnih teles in drugih značilnosti nahajališča.*

*V izrednih primerih se izračun zalog in virov lahko izvede z dvema metodama, od katerih je ena osnovna in druga kontrolna. Izredni primeri so specifični geološki pogoji nahajališča, dela nahajališča ali rudnih teles.*

*Osnovna metoda mora biti v skladu z največjo gostoto izvedenih raziskovalnih del za odgovarjajočo skupino, podskupino in kategorijo.*

V praksi se je v preteklosti in tudi danes pri izračunu zalog in virov trdnih nekovinskih mineralnih surovin najpogosteje uporabljala metoda vzporednih (paralelnih) geoloških prereзов. Metoda je zelo primerna tako v smislu grafičnega kot računskega (analitičnega) dela. Prav tako pa tudi v smislu preverjanja realnosti izračunanih zalog in virov, tako v grafičnem kot računskem delu za posamezne vrste in kategorije zalog in virov. Včasih so za preverbo uporabljali drugo metodo (npr. trikotno). V obeh in tudi drugih primerih izračuna pa mora biti v celoti zadoščeno citiranim kriterijem 30. člena Pravilnika, ne glede na način izračuna (analogno ali digitalno-računalniško).

V letu 2004 sta geologa Gorazd Žibret in Robert Šajn objavila članek z naslovom »Računalniški postopek izračunavanja zalog in virov mineralnih

surovin«. V njem sta primerjalno predstavila dve metodi, in sicer izračun zalog in virov po klasičnem postopku vzporednih geoloških prereзов in izračun po računalniškem postopku. Opredelila sta ju z vidika točnosti, natančnosti, hitrosti, cene in uporabnosti glede na različno geološko zgradbo nahajališča (ŽIBRET & ŠAJN, 2004).

### Formule za izračun zalog in virov

Pri najpogostejši uporabi izračuna zalog in virov posameznih trdnih nekovinskih mineralnih surovin, to je metoda vzporednih (paralelnih) geoloških prereзов, se za izračun prostornine največkrat uporabljajo naslednje formule:

$$1. V = \frac{P + P'}{2} \cdot l,$$

če se dve sosednji površini v bloku razlikujeta do 40 %.

$$2. V = \frac{l}{3} \cdot (P + P' + \sqrt{P \cdot P'}),$$

če se dve sosednji površini v bloku razlikujeta za več kot 40 %.

$$3. V = \frac{P \cdot l}{3},$$

če se blok izklinja po smeri in vpadu. Če ima blok obliko kocke ali kvadra in se izklinja, kar je zelo redko, se uporablja formula:

$$4. V = \frac{P \cdot l}{2}$$

Posamezni uporabljeni simboli pomenijo naslednje:

$V$  = volumen (prostornina) mineralne surovine določene kategorije in vrste v bloku ( $v \text{ m}^3$ )

$P, P'$  = ploščini bloka na dveh sosednjih geoloških prerezech za izračun zalog in virov ( $v \text{ m}^2$ )

$l$  = razdalja med geološkima prerezoma, ki oklepata posamezne bloke ( $v \text{ m}$ ).

Upoštevanje posameznih formul je po navadi prikazano v tabelarnih pregledih izračunanih zalog in virov. V posameznih primerih izračuna prostornine po formuli 1, se le-ta lahko nadomesti s formulo 2, ker se rezultati bistveno ne razlikujejo. Formula 1 pa ne more nadomestiti formule 2, medtem ko se formuli 3 in 4 morata obvezno upoštevati pri navedenih kriterijih izklinitve bloka.

Za medsebojno razdaljo med posameznimi geološkimi prerezi je treba vedno upoštevati le pravokotno razdaljo, pri izklinitvah pa pravokotno razdaljo od geološkega prereza proti oglišču ali zunanjemu robu omejitve zalog in virov v pridobivalnem ali raziskovalnem prostoru.

## Ekstrapolacija pri izračunavanju zalog

Pravilnik v petem in šestem odstavku 30. člena navaja:

*Pri izračunavanju zalog nahajališča ali rudnega telesa je ekstrapolacija dovoljena pri zalogah kategorij B in C<sub>1</sub>. Za nahajališča enostavne geološke zgradbe in izenačene sestave, ki se že več let izkoriščajo in imajo odprte velike površine, je dovoljena ekstrapolacija tudi pri zalogah kategorije A.*

*Uporaba metode ekstrapolacije za izračunavanje zalog posameznih mineralnih surovin je določena za vsako mineralno surovino posebej.*

V praksi je avtor prispevka ugotovil, da posamezni avtorji elaboratov nepravilno (napačno) razumejo in upoštevajo dovoljeno ekstrapolacijo za posamezne vrste in kategorije zalog pri posameznih vrstah nekovinskih mineralnih surovin. Včasih nekateri avtorji elaboratov razumejo ekstrapolacijo tako, da preprosto delajo ekstrapolacijo na zunanje omejitve posameznih vrst in kategorij zalog, **namesto od največjih dovoljenih razdalj med raziskovalnimi deli** (vrtinami, razkopi, useki, odprtimi deli površinskih kopov in podobno). Ker se dovoljena ekstrapolacija praviloma nanaša le na zaloge kategorij B in C<sub>1</sub> (izjemoma tudi za A), je treba tudi upoštevati ustrezno skupino in podskupino po navedenih kategorijah.

Ekstrapolirane zaloge posameznih kategorij se morajo omejevati v logičnem zaporedju, kar pomeni, da zaloge nižjih kategorij sledijo zalogam višjih kategorij (npr. zaloge kategorije B zalogam kategorije A, C<sub>1</sub> zalogam kategorije B, viri kategorije C<sub>2</sub> pa zalogam C<sub>1</sub>). V nobenem primeru pa ni dovoljena omejitev zalog nižjih kategorij tako, da je izpuščeno predpisano zaporedje posameznih kategorij in vrst zalog (npr. C<sub>1</sub> na A). Pri tem je treba logično upoštevati tudi geometrijo prostora in morfološke značilnosti nahajališča.

V 31. členu Pravilnika so navedene največje dovoljene napake in verjetnosti pri ugotavljanju zalog kategorije A, B in C<sub>1</sub>, ki znašajo:

Kategorija zalog	Dovoljena napaka (v %)	Verjetnost (v %)
A	15	85
B	30	70
C <sub>1</sub>	50	50

*Največja dovoljena napaka pomeni največjo razliko med vsemi merjenji, določitvami in interpretacijami in se ugotavlja po matematično – statističnih metodah.*

Viri nekovinskih mineralnih surovin kategorij C<sub>2</sub>, D<sub>1</sub> in D<sub>2</sub> se ne klasificirajo, ampak samo kategorizirajo, skladno z 18., 19., 20. in 21. členom Pravilnika. Klasifikacija ni mogoča zaradi premajhne (prenizke) stopnje raziskanosti.

## Popravni koeficienti

Pravilnik v 31. členu pravi tudi naslednje:

*Če obstaja verjetnost, da so v izračunu zalog upoštevani parametri, metode vzorčenja ter kemične in druge analize premalo natančni, je dovoljeno znižati dobljene podatke s popravnimi koeficienti.*

*Popravni koeficienti se lahko nanašajo na vsebino koristnih in škodljivih sestavin, debelino rudnega telesa, prostorninsko težo, vlago, površino in prostornino rudnega telesa in drugo.*

To določilo je zelo pomembno, saj se pri neupoštevanju lahko zgodijo velike napake, ki elaboratu odvzamejo verodostojnost in zanesljivost ter dajo nezaupanje v celotno vsebino elaborata.

Če se popravni koeficienti nanašajo na laboratorijske in tehnološke preiskave (vsebina koristnih in škodljivih sestavin, prostorninska teža, vlaga, odkopne in industrijske izgube), ki jih izvajajo pooblaščen izvajalci posameznih del ali gospodarske družbe same, morajo ti prevzeti tudi vso odgovornost za pravilne in korektne podatke, saj jih avtorji elaboratov praviloma le povzamejo in po potrebi interpretirajo. Pravilno ugotavljanje geološke strukture z raziskovalnimi deli, interpretacija le-te, ugotavljanje debeline in lege rudnega telesa, izračun površine in prostornine rudnih teles ali trdnih nekovinskih mineralnih snovi pa je izključna odgovornost izdelovalca elaborata (avtorja in internega strokovnega pregledovalca kot fizičnih oseb, gospodarske družbe, zavoda, inštituta in podobno pa kot pravnih oseb).

Včasih se pri ponovnih (kasnejših) izdelavah elaboratov ugotavlja, da predhodni izdelovalci elaboratov niso ugotovili prave debeline plasti (sloja), ker raziskovalne vrtine niso bile vrtane približno pravokotno na vpad plasti, in je zato tudi niso pravilno upoštevali pri izračunu površin v posameznih geoloških prerezih. S tem pa je bil napačen tudi volumen (prostornina) v posameznih blokih in zato tudi volumen zalog in virov mineralne surovine v celotnem pridobivalnem ali raziskovalnem prostoru.

Napake so zelo evidentne in velike, če se ne upoštevajo ustrezni popravni koeficienti zaradi vpadnega kota končne brežine v posameznih geoloških prerezih, ki niso pravokotni na končno brežino površinskega kopa. To je zelo pomembno zaradi včasih zelo razgibane površine (reliefa), kakor tudi konture (oblike) pridobivalnega ali raziskovalnega prostora. Prav neupoštevanje tega kriterija privede do zelo velikih razlik v izračunu zalog in virov (tudi do 100 %).

Popravke koeficienta vpadnega kota pri presekih (prerezih), ki niso pravokotni na smer plasti ali končno brežino površinskega kopa, v praksi lahko izvajamo na tri načine (metode):

1. Računsko – analitično z uporabo kotnih funkcij
2. Grafično – konstrukcijsko z uporabo zvrstov ravnin
3. Tabelarno – po posebni tabeli

Prvi dve metodi sta miselno bolj zahtevni in precej zamudni. Računska – analitična metoda zahteva nekaj matematičnega znanja iz trigonometrijskih funkcij, druga pa iz opisne geometrije, kjer se je treba ukvarjati z zvrsti ravnin.

Najbolj praktična in enostavna je uporaba posebne tabele popravkov kota pri presekih, ki niso pravokotni na smer plasti ali končno brežino površinskega kopa. Ta tabela je bila izdelana v začetku 60-tih let prejšnjega stoletja na tedanjem geološkem sektorju, oddelku za ekonomsko geologijo na Geološkem zavodu Ljubljana in so jo izdelali tedanji geologi skupaj z matematikom, podobne pa najdemo tudi v nekaterih strokovnih knjigah. Tabela je bila izdelana za naklone plasti od  $0^\circ$  do  $90^\circ$  v  $5^\circ$  intervalih, popravljene koti med vpadnico in linijo preseka (prereza) pa so izraženi v stopinjah in minutah. Pri pravilnem upoštevanju teh tabelarnih popravkov dobimo zelo realne površine in volumne (prostornine) v posameznih blokih in s tem v celotnem nahajališču. V nasprotnem primeru dobimo popačene, po navadi »prenapihnjene« podatke za površine in s tem tudi za volumne posameznih blokov med geološkimi prerezi za izračun zalog in virov. Ta razlika se povečuje z naraščanjem ostrega kota med vpadnico in smerjo geološkega prereza.

Avtor prispevka je preveril vse tri načine (metode) popravnih koeficientov in ugotovil, da so se rezultati izračuna površin in prostornin dokaj dobro ujemale, le da sta bili opisana prva in druga metoda časovno precej bolj zamudni in miselno zahtevnejši. Zato je v praksi vedno uporabljal le tabelo, ki dovolj zanesljivo in kvalitetno daje realne podatke za površine in prostornine, seveda če jo pravilno uporabljamo.

Pri izdelavi geoloških prerezov je potrebno imeti dobro prostorsko predstavo, kar je zelo pomembno pri konstrukciji le-teh, saj niso le navadno risanje, kot to nekateri razumejo. Prav tako je pomembna usklajenost geoloških prerezov za izračun zalog in virov s pomožnimi geološkimi prerezi, ki so lahko podolžni ali prečni. Pomembna so zlasti njihova presečišča. Če se le-ta ujemajo brez posebnega usklajevanja, pomeni, da so prerezi izdelani dobro in pravilno, v nasprotnem primeru je potrebno usklajevanje po kriterijih popravnih koeficientov zaradi nepravokotnosti na smer in vpad končne brežine. Zato je zaželeno, da se izdelava čim večje število pomožnih geoloških prerezov, ki so praviloma pravokotni na geološke prereze za izračun zalog in virov. Način izdelave je lahko analogen ali danes pretežno računalniški (digitalen), v obeh primerih pa morajo veljati enaki kriteriji izdelave.

Iz navedenih razlogov bi bilo zanimivo preveriti stanje izdelanih in overjenih elaboratov po navedenih kriterijih za posamezne vrste trdnih nekovinskih mineralnih surovin. Razlike med posameznimi elaborati in izdelovalci bi bile prav gotovo ugotovljene, s tem pa tudi njihova kvaliteta in zanesljivost podatkov. Tako bi se pokazala tudi odgovornost izdelovalcev elaboratov do njihovih naročnikov – investitorjev.

### Elaborat o zalogah in virih

Po 32. členu Pravilnika elaborat o klasifikaciji in kategorizaciji izračunanih zalog in virov trdnih mineralnih surovin obsega:

- a) tekstualni del
- b) grafično dokumentacijo
- c) dokumentacijsko gradivo

V 33. členu so predpisana obvezna poglavja tekstualnega dela elaborata, ki je največkrat izdelan v skladu z zahtevami za posamezno vrsto trdnih nekovinskih mineralnih surovin. Pomanjkljivosti so včasih pri stopnjah raziskanosti s posameznimi raziskovalnimi deli (geološkimi, rudarskimi in laboratorijskimi). Opozoriti velja na 13. točko tega člena, kjer se zahteva, da se tekstualnemu delu elaborata dodajo priloge, navedene od 1 do 11. Pri tem pa ugotavljamo, da niso pri vseh izdelovalcih enako upoštevane, na kar morajo biti pozorni predvsem recenzenti (pregledovalci) elaboratov, ki jih imenuje Komisija.

V 34. členu so predpisane obvezne grafične dokumentacije elaborata, v 35. členu pa dokumentacijsko gradivo. Obseg te dokumentacije je odvisen od velikosti raziskanega nahajališča, stopnje raziskanosti z različnimi deli (geološka, rudarska, laboratorijska, tehnološka in druga) za vsako vrsto mineralne surovine posebej. Pri tem so prav gotovo posebnosti pri nekaterih vrstah mineralnih surovin (npr. naravnem kamnu), ki zahtevajo poseben pristop in program raziskav.

### Renovelacija elaboratov

V drugem odstavku 37. člena Pravilnika je navedeno naslednje:

*V primeru, da je bil za posamezni pridobivalni ali raziskovalni prostor ali nahajališče mineralne surovine izdelan in potrjen elaborat, se lahko izdelava le renovelacija elaborata glede na novo stanje zalog. V tem primeru se na novo prikažejo samo spremembe v primerjavi z overjenim elaboratom.*

Opozoriti moramo (ne prvič), da izraza »renovelacija« ni v slovenskem jeziku, ne obstaja niti kot tujka. Trditev je možno preveriti v Slovarju slovenskega knjižnega jezika, Pravopisnem slovarju in tudi v Slovenskem etimološkem slovarju in podobnih izdajah. Beseda »renovelacija« se je za elaborate pojavila v začetku 80-

tih let prejšnjega stoletja, na kar pa izdelovalci in tudi takratna Komisija niso bili pozorni. Na ta nepravilni izraz je prvi opozoril geolog Franci Čadež, pri obravnavi njegovega elaborata na takratni Komisiji v začetku 90-tih let.

Pravilni izraz je »renovacija« ali »obnova (obnovitev)« elaborata. Zato predlagam, da se ta pripomba upošteva v prihodnje pri novelaciji Pravilnika.

### Zaključek

Elaborati o zalogah in virih trdnih mineralnih surovin so se izdelovali že koncem 50-tih let prejšnjega stoletja, skladno z zakonodajo, ki jo je predpisoval tedanji Zvezni geološki zavod Beograd za celotno takratno Jugoslavijo (SFRJ).

Dokumenti iz tega preteklega obdobja so po obsegu in kvaliteti zelo različni. Njihov pomen je danes le v tem, da se lahko povezujejo dogodki in podatki montan-geoloških in drugih raziskav in njihovi rezultati, predvsem s področja premogovništva in kovinskih mineralnih surovin. Manj je podatkov o nekovinskih mineralnih surovinah. Očitno so na nivoju takratne državne uprave prevladovali interesi in imele večji pomen bolj »strateške« mineralne surovine (premog, svinec, cink, živo srebro). Elaborati s področja nekovinskih mineralnih surovin so bili izdelani le za posamezne vrste (mineralne surovine za cementno industrijo, glina, bentonit, tuf, jezerska kreda, kremenov pesek, naravni kamen in prod).

Po letu 1978 pa so začeli prevladovati elaborati s področja vseh vrst nekovinskih mineralnih surovin, ki so bili izdelani v skladu s tedaj veljavnim Pravilnikom iz leta 1979, ki je veljal vse do aprila leta 2006. Elaborati o zalogah in virih trdnih mineralnih surovin so po določenih veljavnega ZRud-1 tehnična dokumentacija, ki morajo biti izdelani skladno z določili Pravilnika iz leta 2006. Čeprav je njihova vsebina predpisana za vse izdelovalce enako, so elaborati različno kvalitetno izdelani, s posameznimi pomanjkljivostmi in napakami. Zato mora biti odgovornost vseh izdelovalcev elaboratov (avtorjev in internih strokovnih pregledovalcev kot fizičnih oseb, gospodarskih družb, javnih zavodov in inštitutov pa kot pravnih oseb) do naročnikov – investitorjev strokovna in moralna, da ne zavaja z napačnimi podatki o zalogah in virih v elaboratu obravnavanih mineralnih surovin. Od korektno in zanesljivo predstavljenih podatkov so prav gotovo odvisne tudi nadaljnje odločitve nosilcev rudarske pravice glede razvoja in nadaljnjih vlaganj oziroma posodobitev njihovih proizvodnih obratov.

Zanesljivi podatki o zalogah in virih posameznih vrst trdnih nekovinskih mineralnih surovin, ki danes prevladujejo v Sloveniji, so pomembni tudi za posamezne bilance in Državni program gospodarjenja z mineralnimi surovinami.

### Post scriptum

Z vsebino članka, ki je ponekod strokovno kritična, vendar dobronamerna, je avtor želel opozoriti vse, ki se ukvarjajo z izdelavo, pregledovanjem in overjanjem elaboratov o zalogah in virih trdnih mineralnih surovin, da namenijo vso pozornost navedeni problematiki. Enake kriterije, kot se zahtevajo za izračun zalog in virov pri elaboratih, je potrebno upoštevati tudi pri drugi geološki strokovni tehnični dokumentaciji, kot so poročila o geoloških raziskavah z izračunom zalog in virov, ki upoštevajo kriterije istega Pravilnika, vendar se ne prilaga enakih obrazcev in tudi priloge po 13. točki 33. člena Pravilnika.

Vsekakor se je vredno poglobiti v vsebino članka in se po potrebi tudi prepričati o konkretnih navedbah, zlasti pri opisu pomena uporabe popravnih koeficientov. Tako bo zagotovljena zanesljivost in strokovna odgovornost izdelave elaboratov ter druge geološke dokumentacije (poročila), ki se nanašajo na izračun zalog in virov trdnih mineralnih surovin.

### Zahvala

Iskreno se zahvaljujem recenzentoma geologoma dr. Milošu Markiču in Andreji Senegačnik za kritičen pregled in popravke, ki so izboljšali vsebino članka. Prav tako se lepo zahvaljujem geologinji Ireni Trebušak za prevod v angleščino.

### Literatura in viri

- STRGAR, I. & ČEBULJ, A. 2001: Nekaj podatkov o delovanju komisij za ugotavljanje in ocenjevanje zalog ter o izdelavi bilanc mineralnih surovin v Republiki Sloveniji. *Geologija*, 44/1: 199–205, doi:10.5474/geologija.2001.014.
- URADNI LIST RS: Zakon o rudarstvu, št. 61/10, 62/10-popr., 76/10, 57/12, 111/13, 14/14.
- URADNI LIST RS: Pravilnik o klasifikaciji in kategorizaciji zalog in virov trdnih mineralnih surovin, št. 36/06.
- ŽIBRET, G. & ŠAJN, R. 2004: Računalniški postopek izračunavanja zalog in virov mineralnih surovin. *RMZ-Materials and Geoenvironment*, 51/4: 2163–2173.

## Nove knjige

Jure ŽALOHAR & Tomaž HITIJ, 2014: **Fossil Seahorses & Other Biota from the Tunjice Konservat-Lagerstätte, Slovenia**. Siri Scientific Press, 176 str.

Tunjiško gričevje s svojimi globokimi grapami in geološko zgradbo je pritegnilo vede željne raziskovalce več kot dvesto let nazaj, če ne še več. Skozi dolga obdobja raziskav so le te postregle z zanimivimi izsledki, ki pa so bili večji del razkropljeni po mnogih publikacijah. Da bi bilo prebiranje še težje so poskrbeli tudi različni jeziki od nemščine, angleščine, slovenščine in drugih. V zadnjih desetletjih so nastale nekatere zanimive raziskave in bilo odkritih mnogo novih fosilov, med katerimi zagotovo izstopajo najstarejši fosilni ostanki morskih konjičkov. Prav ti fosilni ostanki so postali svetovno znani o katerih so poročale mnoge znanstvene in poljudne revije, kot je National Geographic ter druge.

Z zavedanjem, da tudi v Sloveniji premoremo izjemno paleontološko dediščino je nastala tudi knjiga *Fossil Seahorses & Other Biota from the Tunjice Konservat-Lagerstätte*, napisana v angleškem jeziku. Njen osnovni namen je širši svetovni javnosti predstaviti geologijo in paleontološke najdbe iz Tunjiškega gričevja. Prvi del knjige je namenjen predstavitvi prvih sistematičnih geoloških in paleontoloških raziskav

od sredine 19. stoletja do konca 20. stoletja. V stratigrafski predstavitvi se avtorja ne omejeta le na ožje geografsko območje, ampak predstavita celotno območje Centralne Paratetide, kar poveča razumevanje dogajanj v času terciarja. Seveda preide poglavje o stratigrafiji nazaj na območje okolice Kamnika in ga temeljito predstavi tudi v tektonskem in litološkem pogledu. Skozi pregled dogajanj v posameznih obdobjih – od oligocena (gornjegrajske plasti) do srednjega miocena, nas knjiga vodi tudi preko vseh zanimivih fosilnih najdb in paleontoloških najdišč, nekaterih celo novih.

Celotna besedila so napisana razumljivo in pregledno ter opremljena z izbranim slikovnim gradivom. Čeprav je bilo mnogo slikovnega gradiva že predhodno objavljenega, pa še vedno zasledimo več novih slik, predvsem iz še neraziskanih najdišč. K preglednosti pripomorejo tudi navedbe literature na koncu vsakega izmed poglavja, kar je zelo dobrodošlo. V drugem (zadnjem) delu knjige sta avtorja predstavila naslovno temo, torej fosilne morske konjičke in spremljevalno fosilno favno in floro iz najdišč v Tunjiškem gričevju. Opisi in predstavitve teh najdb so združeni opisi iz znanstvenih člankov, ki sta jih avtorja preuredila in hkrati dopolnila z nekaterimi novimi dognanji.

Knjiga *Fossil Seahorses & Other Biota from the Tunjice Konservat-Lagerstätte* s svojo vsebino ne bo le čtivo za večše geologe in paleontologe, ampak »izhodišče« tudi za študente in ostalo širšo strokovno in laično publiko. Hkrati pa sta tudi avtorja s tem »zaključila« neko poglavje, ter verjetno že strmita k novim izzivom in ciljem.

Matija Križnar



Duška ROKAVEC, 2014: **Gline v Sloveniji**. Geološki zavod Slovenije, Ljubljana: 95 str.

V raznoliki geološki zgradbi Slovenije so nekatere mineralne surovine navzoče v razmeroma omejenem obsegu in niso raziskane do mere, ki bi zadoščale potrebam trga. Med temi so tudi gline opekarske in delno keramične kakovosti, ki jih najdemo v mlajših stratigrafskih enotah in le ponekod v gospodarno izkoristljivih količinah. Za izkoriščanje nahajališč glin, ki jih najdemo predvsem v ravninskih predelih blizu površine, je potrebna le začasna degradacija večjih površin. Kljub temu so pogosto trajno nedostopna za gospodarsko izkoriščanje zaradi varovanja kmetijskih in gozdnih zemljišč in prioritete drugačne namenske rabe. V slovenskih razmerah je pomanjkanje prostora in nezadostne preskrbe z lastnimi naravnimi viri to pereč problem.

Avtorica je v svoji knjigi preučila razširjenost glin v Sloveniji, opisala značilnosti glin kot mineralne surovine za opekarstvo in keramiko, naštel glinokope s podeljeno rudarsko pravico in sestavila pregled večine znanih nahajališč glin v državi.

Podan je celovit pregled o razmerah na področju raziskanosti ter perspektivnosti nahajališč glin kot surovinske baze za preskrbo industrije gradbene in drugih vrst keramike. S tem je avtorica nadgradila rezultate svojega več desetletnega dela



in dela drugih raziskovalcev Geološkega zavoda Slovenije na raziskavah glinišč in preiskavah glin pri nas.

Izdelala je model vrednotenja nahajališč glin na podlagi 12 izbranih odločitvenih atributov, ki opredeljujejo nahajališča in surovino v njih, ter jim določila uteži vpliva. Izdelani model je z znano metodo večparametrskega odločanja uporabila za oceno in razvrstitev nahajališč glin po perspektivnosti. Računalniško orodje DEXi je bilo pri tem prvič uporabljeno na področju ekonomske geologije. Avtorica je vzorcu 47 slovenskih glinišč z izvedenim modelom in uporabljeno metodo nepristransko določila perspektivnost. Na podlagi tovrstnega ocenjevanja je bil izdelan katalog nahajališč, razvrščenih po perspektivnosti. Katalog bo uporaben v praksi kot podlaga pri odločanju o smiselnosti raziskav na določenem območju.

Rezultati bodo prispevali k izboljšanjem metodološkem pristopu k raziskavam, izkoriščanju in sanaciji nahajališč gline. Možna je uporaba proučevane metodologije tudi za določanje perspektivnosti nahajališč drugih mineralnih surovin. To pa utegne prispevati tudi k pravilnejši umestitvi nahajališč v prostorske načrte, kar pomeni prispevek k racionalizaciji rabe prostora in h gospodarnejšem izkoriščanju mineralnih surovin.

Uporabljena metoda večparametrskega odločanja je bila prej preskušana na različnih področjih. Izvirna je njena uporaba za reševanje ekonomsko-geološke problematike. Rezultati perspektivnosti, ocenjene z izdelano metodologijo, so se v blizu 90 % primerov ujemale s perspektivnostjo, ocenjeno z običajnimi metodami ekonomske geologije.

Knjiga obsega tri osnovne tematske sklope, ki so vsebinsko povezani:

- **Gline kot mineralne surovine ter nahajališča glin na globalni ravni:** značilnosti in uporabne lastnosti glin, gline kot vrsta mineralne surovine v EU in slovenskem prostoru, dosedanje stanje raziskanosti v primerjavi z drugimi državami članicami, pridobivalne metode in gline v prostoru, katerih izkoriščanje je omejeno s prostorskim načrtovanjem in drugimi rabami v prostoru;
- **Nahajališča glin v Sloveniji:** porazdelitev in posebnosti glinišč glede na različna sedimentacijska okolja, uporabna vrednost opekarskih in keramičnih glin, njihovo obnašanje po sušenju in žganju, pa tudi rudarski prostori ter proizvodnja in zaloge v njih, slovenski in EU trg z opečnimi izdelki, kot tudi sanacija in nova raba prostora.

- **Kot zaključki:** razvrstitev 47 znanih nahajališč glin v katalog po stopnji perspektivnosti od neperspektivnih do najbolj perspektivnih.

Na ta način je bil obravnavan celoten življenjski cikel gline kot mineralne surovine: od raziskav, pridobivanja, predelave do sanacije nahajališč in proizvodnje končnih izdelkov.

Vsebinsko tematsko dopolnjujejo štiri **pregledne karte Slovenije z izvornimi območji glin glede na geološko sestavo, karta z znanimi oz. raziskanimi nahajališči glin pri nas, aktualni rudarski prostori ter pripadajoči predelovalni objekti in karta nekdanjih opekarn in glinokopov iz obdobja po 2. svet. vojni.**

Zastavljen cilj je bil določiti perspektivnost nahajališč glin na podlagi vhodnih podatkov o surovini, nahajališčih in njihovi legi v prostoru ter jih razvrstiti po perspektivnosti od najbolj perspektivnih do neperspektivnih. Namen je uporaba perspektivnosti nahajališč kot merila za usmerjanje raziskav nahajališč glin. Rezultat je katalog slovenskih glinišč, razvrščenih od tistih, ki so za nadaljnje raziskave praktično nezanimiva, do perspektivnih, ki utegnejo v prihodnje predstavljati surovinsko zaledje za nove proizvodne enote in izdelke. Presek skozi vzorec večine trenutno znanih in raziskanih slovenskih nahajališč glin pokaže, da je za nadaljnje raziskave zanimiva petina nahajališč; za dobro polovico nahajališč obstaja možnost, da bi z dodatnimi raziskavami prišli do pozitivnih rezultatov; za petino nahajališč pa bi bilo kakršnokoli vlaganje sredstev v raziskave neracionalno.

Zaokrožen je pregled večine, doslej znanih slovenskih nahajališč glin, ki so razvrščene po stopnji perspektivnosti, kar bo zainteresiranemu investitorju služilo kot smerokaz pri odločitvi, kje bi bilo smiselno vložiti sredstva v detaljne raziskave. Z ovrednotenjem nahajališč in njihovo uvrstitvijo po stopnji perspektivnosti so uporabniku približane razmere na področju zastopanosti in raziskanosti ter perspektivnosti nahajališč glin kot surovinske baze za preskrbo industrije gradbene in drugih vrst keramike. Potreba po slednji se bo po večletni gospodarski recesiji in s ponovnim razmahom gradbeništva nedvomno povečala.

Zrazvojemsmotrnegausmerjenegaraziskovanja določenih deficitarnih vrst mineralnih surovin, z namenom pravočasne umestitve v prostorske načrte, ki pogojujejo pridobitev rudarske pravice za izkoriščanje za določen čas, po katerem je prostoru povrnjena prvotna ali nova raba, je knjiga prispevek k racionalizaciji rabe prostora in trajnostnemu prostorskemu načrtovanju, kot tudi k bolj ekonomičnemu izkoriščanju razpoložljivih zalog mineralnih surovin.

Tiskanje knjige, ki je izšla spomladi 2014, so finančno omogočili predstavniki slovenske opekarske industrije ter stanovsko društvo površinskega odkopavanja (DTV PO).

*zasl. prof. dr. Simon Pirc*



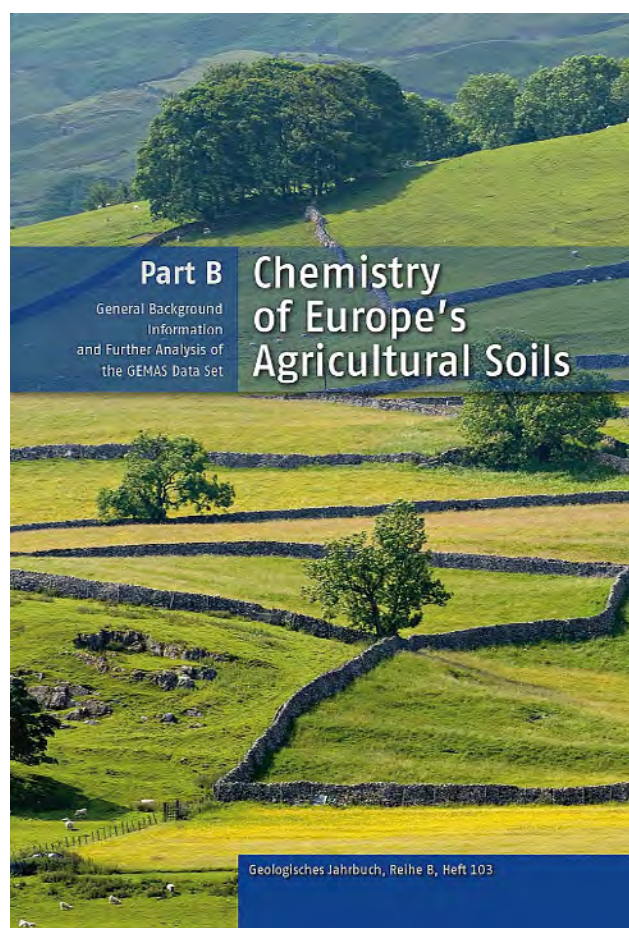
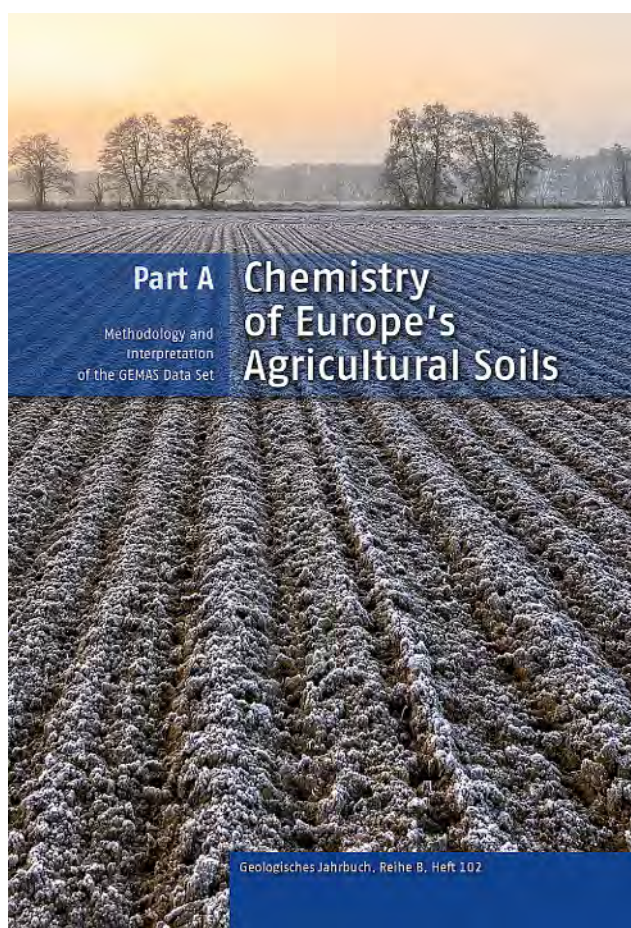
Uredniki: Clemens REIMANN, Manfred BIRKE, Alecos DEMETRIADES, Peter FILZMOSER & Patrick O'CONNOR 2014: **Chemistry of Europe's agricultural soils, Part A: Methodology and interpretation of the GEMAS data set.** Geologisches Jahrbuch (Reihe B), Schweizerbarth, Hannover: 528 p.

Uredniki: Clemens REIMANN, Manfred BIRKE, Alecos DEMETRIADES, Peter FILZMOSER & Patrick O'CONNOR 2014: **Chemistry of Europe's agricultural soils, Part B: General background information and further analysis of the GEMAS data set.** Geologisches Jahrbuch (Reihe B), Schweizerbarth, Hannover: 352 p.

Aprila 2014 sta pri založbi *Schweizerbart and Borntraeger science publishers* izšli monografiji projekta GEMAS (Geochemical mapping of agricultural soils and grazing land of Europe), ki je potekal od 2008 do 2013. Projekt je bil zasnovan z namenom pridobiti kvalitetne, usklajene in dobro primerljive geokemične podatke o tleh na obdelanih kmetijskih zemljiščih in travnatih površinah na območju celotne Evrope. Ti podatki so potrebni zaradi sprejete EU uredbe (REACH - registracija, evalvacija, avtorizacija kemikalij) in nastajajoče EU direktive o varstvu tal, ki zahtevata natančne podatke o trenutni kakovosti tal na evropski ravni. V obeh monografijah so tako zbrani usklajeni podatki o vsebnosti elementov in lastnostih tal, ki vplivajo na biodostopnost in strupenost elementov na kontinentalni (evropski) ravni. Predstavljeni podatki so usklajeni z zahtevami evropske uredbe REACH. Študija vsebuje tudi dragocene informacije uporabne v zvezi z drugimi evropskimi zakonodajnimi akti, ki so povezani s kovinami v tleh.

GEMAS projekt je izvajala ekspertna geokemična skupina geoloških zavodov Evrope (EGS), v kateri sodeluje tudi Geološki zavod Slovenije, v sodelovanju z nekaterimi drugimi sorodnimi inštitucijami. Finančno podporo je nudil Eurometaux, EU združenje kovinske industrije.

V projektu smo po enotni metodologiji vzorčili tla na ozemlju, ki skupno meri kar 5,6 milijon km<sup>2</sup>. Na vsakih 2500 km<sup>2</sup> je bil vzeti 1 vzorec obdelanih kmetijskih tal (globina 0-20 cm) in 1 vzorec s travnatih površin (globina 0-10 cm). Vzorcenje je potekalo v letih 2008-2009, po natančno usklajeni metodologiji. Zbranih je bilo 2211 vzorcev tal obdelanih kmetijskih površin in 2118 vzorcev travnatih površin. Vsi vzorci so bili s terena poslani v skupni laboratorij s strogim nadzorom kakovosti postopkov, kjer so pripravili paralelke za analize. Vzorci so bili posušeni na zraku, sejani na frakcijo <2 mm, homogenizirani, razdeljeni v podvzorce in razposlani na analizo.



V prvi knjigi, ki ima podnaslov ***Metodologija in interpretacija podatkov projekta GEMAS***, je natančno opisana metodologija geokemičnega vzorčenja, priprave vzorcev in analitskih postopkov. Sledi obsežno poglavje o vrednotenju kvalitete analitskih postopkov. Nadalje so opisani uporabljeni postopki univariatne in multivariante statistike ter metodologija izdelave geokemičnih kart. Drugi del prve knjige predstavlja pravzaprav **geokemični atlas**. Prikazane so porazdelitve in osnovni statistični parametri za 58 kemijskih elementov ter nekaterih drugih zanimivih parametrov (kationske izmenjalne kapacitete, pH vrednosti, izgube po žarjenju in magnetne susceptibilnosti). Knjiga obsega 528 strani, 358 slik in 86 tabel.

V drugi knjigi (352 strani, 121 slik, 58 tabel), ki ima podnaslov ***Splošne informacije o ozemlju in nadaljnja analiza nabora podatkov projekta GEMAS***, so v uvodnem delu opisane lastnosti tal in osnovne geološke značilnosti Evrope. Sledijo poglobljene študije o značilnostih porazdelitev nekaterih izbranih kemijskih elementov. Nadalje je opisana mobilnost in ocena škodljivosti kovin. Zadnji del knjige je posvečen regionalnim značilnostim porazdelitev nekaterih elementov v tleh Evrope. Tu je morda potrebno poudariti, da se na večini geokemičnih kart jasno vidi značilna

sestava severnega dela Evrope, ki je bil pod vplivom celinske poledenitve. Tudi vplive največjih mest v Evropi je mogoče opaziti na geokemičnih kartah nekaterih elementov. Če vas zanima kateri so ti elementi, katerih vsebnosti so izrazito povečane v velemestih, vzemite v roke ti zanimivi knjigi. Poleg navedenega boste v obeh opisanih knjigah našli še veliko geokemičnih zanimivostih.

Več o knjigi si lahko preberete na svetovnem spletu:

<http://www.schweizerbart.de/publications/detail/isbn/9783510968466>, [http://www.schweizerbart.de/publications/detail/isbn/9783510968473/Geologisches\\_Jahrbuch\\_Reihe\\_B\\_Heft\\_B103\\_Chemistry](http://www.schweizerbart.de/publications/detail/isbn/9783510968473/Geologisches_Jahrbuch_Reihe_B_Heft_B103_Chemistry), <http://www.schweizerbart.de/publications/list/series/geoljbb>

Knjigi predstavljata pomemben prispevek k spoznavanju geokemičnih značilnosti Evrope. Izjemno velik nabor geokemičnih podatkov, ki jih prinašata knjigi, bomo lahko koristno uporabljali za primerjavo z regionalnimi podatki, za ugotavljanje naravnih in antropogenih posebnosti in za medcelinske primerjave.

*Mateja Gosar*

## Poročila



### Najsodobnejše tehnologije za upravljanje s tveganji pred naravnimi nesrečami: izvedba in preizkus uporabnosti v praksi in procesu odločanja – projekt START\_it\_up

Mitja JANŽA, Magda ČARMAN, Urša ŠOLC, Tina PETERNEL & Martin PODBOJ

Geološki zavod Slovenije, Dimičeva ul. 14, SI-1000 Ljubljana; e-mail: mitja.janja@geo-zs.si

Naravne nesreče so sestavni del življenja ljudi skozi celotno zgodovino. Razen izjemoma jih ne moremo preprečiti, lahko pa s premišljenim delovanjem omilimo njihove posledice ali se jim do določene mere celo izognemo. Zaradi naravnih (geoloških, podnebnih, geomorfoloških...) pogojev je alpski prostor zelo izpostavljen tem pojavom. Za učinkovito zaščito pred naravnimi nesrečami je nujna uporaba najsodobnejših znanj, tehnologij in pristopov. Razvoj le-teh je potekal v alpskih državah v okviru različnih raziskovalnih in aplikativnih projektov, ki so bili pogosto usmerjeni v reševanje konkretnih problemov. Kljub obsežnemu znanju, številnim dobrim praksam in razvoju inovativnih metod, je opazno pomanjkanje celovitega pregleda in medsebojne primerjave pristopov, ki je osnova za njihovo poenotenje oziroma standardizacijo v alpskem prostoru.

V ta namen je nastala pobuda za oblikovanje projektne skupine, sestavljene iz osmih projektnih partnerjev iz petih evropskih držav, ki je pod vodstvom avstrijskega zveznega ministrstva, pristojnega za kmetijstvo, okolje in upravljanje z vodami pripravila projektni predlog na 5. poziv Programa Evropskega teritorialnega sodelovanja Območje Alp 2007-2013. Predlog je bil ugodno ocenjen in se od septembra 2013 pa do konca novembra 2014 izvaja kot projekt z angleškim naslovom *State-of-the-Art in Risk Management*

*Technology: Implementation and Trial for Usability in Engineering Practice and Policy* ali skrajšano *START\_it\_up*. Slovenski partner je Geološki zavod Slovenije, ki projektne aktivnosti izvaja v sodelovanju z vodnogospodarskim podjetjem HIDROTEHNIK d.d. in Fakulteto za gradbeništvo in geodezijo.

Namen projekta *START\_it\_up* je mednarodno poenotenje procesov na področju obvladovanja tveganj, zaradi naravnih nevarnosti, povezanih s poplavami, padajočim kamenjem, drobirskimi tokovi ter snežnimi in zemeljskimi plazovi. V okviru projekta se nadgrajujejo rezultati različnih, že zaključenih projektov na območju Alp in oblikujejo splošno sprejemljiva pravila na področjih tehnologije in odločevalskih politik. Proces poenotenja temelji na zbiranju in dopolnitvi obstoječih priporočil, predstandardov ter dobrih praks, ki bodo po kritični oceni strokovnjakov ter testiranju njihove uporabnosti predstavljeni v končni obliki priporočenih norm in standardov. Za uspešen razvoj in prenos rezultatov v prakso ter njihovo uporabo tudi po koncu projekta, bodo v veliki meri pripomogli številni, v projekt aktivno vključeni opazovalci. Opazovalci iz Slovenije so Uprava RS za zaščito in reševanje, Skupnost občin Slovenije, Slovenske železnice in Direkcija RS za ceste. Več informacij o projektu je na voljo na spletni strani projekta <http://www.startit-up.eu/>.

### Predstavitev Slovenskega geološkega društva in letno poročilo za leto 2013

Timotej VERBOVŠEK

Oddelek za geologijo, NTF, UL, Aškerčeva 12, SI-1000 Ljubljana; e-mail: timotej.verbovssek@geo.ntf.uni-lj.si

Slovensko geološko društvo (Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana) je strokovno združenje slovenskih geologov. Ustanovljeno je bilo leta 1951 in povezuje raziskovalce, učitelje, druge poklicne geologe in ljubitelje stroke. Njegov cilj je napredek znanosti in prakse na področju vseh vej geologije. Društvo zato prireja javna predavanja, strokovne ekskurzije, razstave in znanstvene sestanke, skrbi za popularizacijo geologije in za vključevanje geoloških ved v osnovnošolske in srednješolske učne programe. Sodeluje pri prizadevanjih za varstvo okolja in pri izdelavi zakonskih aktov in normativov s področja geologije. Sodeluje tudi z drugimi strokovnimi društvi v Sloveniji in tujini in je vključeno v mednarodne organizacije: Mednarodno združenje za geološke znanosti (IUGS), Evropsko zvezo geologov (EFG),

Mednarodno mineraloško zvezo (IMA), ProGeo. V okviru društva deluje pet sekcij; *sekcija za geokemijo* (predsednica Mateja Gosar), *sekcija za sedimentarno geologijo* (predsednik Bojan Otoničar), *sekcija za mineralogijo* (predsednica Meta Dobnikar), *sekcija za geološko dediščino* (predsednica Martina Stupar) in *študentska sekcija* (predsednik Klemen Črnič). Društvo sestavlja ožji izvršni odbor (predsednik Timotej Verbovssek, podpredsednica Nadja Zupan Hajna, tajnica Mirijam Vrabc, blagajničarka Bernarda Bole, Boštjan Rožič, Vladimir Vukadin, Suzana Fajmut Štrucelj, Bojan Režun, Matevž Novak), razširjeni izvršni odbor (predsedniki sekcij), nadzorni odbor (Špela Goričan, Franci Čadež, Bojan Ogorelec) in častno razsodišče (Katica Drobne, Dragica Turnšek, Pavle Florjančič).

Slovensko geološko društvo za uresničitev svojega cilja opravlja naslednje aktivnosti:

- povezovanje raziskovalnega, strokovnega in vzgojno-izobraževalnega dela na področju vseh vej geoloških ved in sorodnih strok,
- popularizacijo geoloških ved s pomočjo poljudnih člankov, z organizacijo ekskurzij, poletnih taborov, izdajanjem razglednic in brošur z geološko vsebino,
- sodelovanje z upravnimi službami in organi pri izdelavi zakonskih aktov ter pravnih in tehničnih normativov in pri drugih strokovnih vprašanjih z navedenih področij,
- sodelovanje z univerzami, raziskovalnimi organizacijami, javnimi ustanovami in zavodi, s podjetji in z osebami, katerih dejavnost sega na strokovno področje različnih vej geoloških ved,
- sodelovanje z drugimi strokovnimi društvi v Sloveniji in v tujini, ki delujejo na področju različnih vej geoloških ved,
- sodelovanje z mednarodnimi organizacijami; predvsem z Mednarodno zvezo geoloških društev (IUGS), EFG, Zvezo evropskih geoloških društev (AEGS), IUGS pridruženimi specializiranimi mednarodnimi strokovnimi zvezami in z drugimi sorodnimi nacionalnimi ali mednarodnimi strokovnimi organizacijami in društvi
- sodelovanje pri prizadevanjih za varstvo okolja,
- obveščanje članov in širše javnosti v okviru možnosti z:
  - informacijami o najnovejših dosežkih znanosti in stroke,
  - organizacijo strokovnih seminarjev, simpozijev, kongresov in drugih znanstvenih sestankov, s področja delovanja društva,
  - organizacijo javnih predavanj, s področja delovanja društva,
  - organizacijo strokovnih ekskurzij,
  - publiciranjem v sredstvih javnega obveščanja, o perečih strokovnih in organizacijskih vprašanjih,
  - izdajanjem tiskanih Obvestil društva in drugih izdaj nekomercialnega značaja.

Redni član društva lahko postane vsak, ki se poklicno ali kako drugače ukvarja z vsaj eno od vej geoloških ved in s svojim raziskovalnim, strokovnim, pedagoškim ali ljubiteljskim delom in ki z drugimi aktivnostmi prispeva k razvoju geoloških ved in z njimi povezanih strok. Častni člani lahko postanejo posamezniki, ki so pomembno prispevali k razvoju geoloških ved v Sloveniji in v mednarodnem prostoru. Častni člani ne plačujejo članarine. Pridruženi člani so fizične osebe, ki se ljubiteljsko ukvarjajo z zbiranjem mineralov in fosilov ali se drugače zanimajo za geologijo. Podporni člani so fizične in pravne osebe, ki finančno podpirajo delovanje društva, lahko sodelujejo na sejah skupščine, vendar nimajo pravice odločanja. Za včlanjenje v društvo je treba predložiti pisno pristopnico (dostopna na spletni strani), s katero se posameznik zaveže, da bo deloval v skladu s statutom in plačeval članarino. Članarina za leto

2013 za člane znaša 15 EUR, za študente 5 EUR. Izpolnjeno pristopnico s potrdilom o plačilu pošljite na naslov društva (Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana). Več informacij o društvu je dostopnih na spletni strani <http://www.geoloskodrustvo.si/>

V preteklih letih je društvo delovalo v skladu z določili društva in programom dela, ki je bil sprejet na IO društva v vsakem koledarskem letu. Del zastavljenega programa iz prejšnjega leta je bil realiziran, nekaj nalog (predavanje in dve ekskurziji) pa nam ni uspelo izvesti, zato so bile predstavljene na naslednje leto. Slovensko geološko društvo (SGD) si je kot nevladna in neprofitna organizacija prostovoljno združenih strokovnjakov in ljubiteljev geologije zadalo za temeljni cilj napredek znanosti in prakse na področju vseh vej geologije, ki je zapisan tudi v njegovem statutu. V okviru društva delujejo naslednje sekcije: Sekcija za sedimentarno geologijo, Sekcija za geokemijo, Sekcija za mineralogijo, Sekcija za geološko dediščino in Študentska sekcija.

#### Strokovna predavanja

Namen predavanj na SGD je, da se slovenski geologi srečamo, predstavimo svoje strokovno delo na zelo različnih področjih geologije (sedimentologija, stratigrafija, paleontologija, mineralogija, petrologija, geokemija, hidrogeologija, inženirska geologija, GIS) in razpravljamo o novih idejah ter o naši vpetosti v svetovne geološke tokove. V letu 2013 so bila izvedena naslednja predavanja in okrogla mize:

Četrtek, 03. 10. 2013, ob 18h: Kobla, gora z zavidljivim naborom geološke informacije - Kobla, Olimp slovenske geologije, doc. dr. Boštjan Rožič (UL NTF OG), v Ljubljani na Oddelku za geologijo NTF, Privoz 11 (na Prulah), v predavalnici P-02 v kleti.

V sodelovanju z Geomorfološkim društvom Slovenije (predsednica Irena Mrak) naj bi bilo 14.5.2013 na Filozofski fakulteti v Ljubljani izvedeno predavanje prof. Hansa Grüningerja iz Kanade z naslovom »Evolution of the Alpine System«, a je bilo dan prej odpovedano s strani obeh društev.

V ponedeljek, 02. 12. 2013 ob 18h je bila v predavalnici P02 na Privozu 11 izvedena okrogla miza z naslovom Okrogla miza na tematiko članstva v mednarodnih združenjih, ki jo je vodil predsednik SGD Timotej Verbovšek. Predstavljena so bila naslednja mednarodna društva, združenja in organizacije, v katere je včlanjeno SGD ali njegovi člani: International Union of Geological Sciences (IUGS), European Federation of geologists (EFG), International Union for Quaternary Research (INQUA), European Association for the Conservation of the Geological Heritage (ProGeo), European Mineralogical Union ter International Mineral Association (EMU), International Association of Hydrogeologists (IAH), International

Society for Soil Mechanics and Geotechnical Engineering (ISSMG), International Society for Rock Mechanics (ISRM), International Society for Engineering Geology and Environment (IAEG). Pobuda za to okroglo mizo je namreč prišla zaradi dejstva, da po izkušnjah večina članov sploh ne pozna organizacij, pa zaradi vprašanj, zakaj se plačuje članarine v mednarodnih združenjih, ker je SGD včlanjeno v precej organizacij, ki nudijo več, kot trenutno izkoriščamo. Na okrogli mizi so bila zato predstavljena sama mednarodna združenja ter predvsem prednosti včlanjenja in ugodnosti za člane SGD.

#### Strokovna ekskurzija

Strokovna ekskurzija je bila izvedena 8. 10. 2013 pod vodstvom doc. dr. Boštjana Rožiča, na Koblo, kar se je vsebinsko navezovalo na strokovno predavanje dne 3. 10. 2013.

#### Vključitev v domače in mednarodne zveze

Ustanovljen je Nacionalni odbor (National Vetting Committee) Slovenskega geološkega društva v Evropski federaciji geologov (EFG), v sestavi Barbara Čenčur Curk, Mirka Trajanova in Slavko Šolar, ki bodo pregledovali vloge za pridobitev naziva Evrogeolog (EurGeol). Od Slovenske inženirske zveze (SIZ) smo dobili potrditev, da smo včlanjeni v zvezo SIZ, s čimer je izpolnjen pogoj o obveznem članstvu SGD v SIZ za pridobitev naziva Evroinženir (EUR ING) v zvezi FEANI. Julija 2013 smo se preko SGD včlanili v mednarodno kvartarološko zvezo INQUA (International Union for Quaternary Research). Predstavnik je dr. Miloš Bavec z GeoZS.

#### Ostali dogodki

Dne 09. 11. 2013 je bila v sodelovanju z Zavodom RS za varstvo narave (ZRSVN) ter s Kozjanskim parkom izvedena *delovna akcija čiščenja geoloških profilov* na Kozjanskem, natančneje geološki profil v Podsredi (školjke), profil na Trebčah (meja med spodnjemiocenskimi peski in peščenjaki in srednjemiocenskim litotamnijskim apnencem) ter v okolici Olimja (manjša antiklinala). Akcije se je udeležilo 20 oseb, od tega 13 študentov geologije. Akcija je bila dobro sprejeta in se bo skušalo vsako leto izvesti podobno čiščenje.

#### Za leto 2014 so načrtovane naslednje aktivnosti društva:

##### Strokovna predavanja

Predavanje dr. László I. Fodorja (Hungarian Academy of Sciences MTA-ELTE) z naslovom »From Cretaceous Nappe Stacking To Miocene Extension In The Sw Pannonian Basin (NE Slovenia, SW Hungary)«, v Ljubljani na Oddelku za geologijo NTF, Privoz 11 (na Prulah), v predavalnici P-02 v kleti.

Predavanje Mirijam Vrabec (od lani) z naslovom »Sveže novice s pohorske golice« o rezultatih geoloških raziskav v zadnjih 6 letih na območju Pohorja. Novi predvideni datum je novembra 2014. Točen datum se določi kasneje.

##### Strokovne ekskurzije

Andrej Šmuc in Timotej Verbovšek predlagata izvedbo tridnevne strokovne ekskurzije v Toskano med 11. in 13. 10. 2014. Namen je spoznati geološki razvoj sosednjega ozemlja ter se spoznati s svetovno znanimi geološkimi lokacijami, npr. carrarskimi marmorji, prvo geotermalno elektrarno Larderello itd.

#### 4. Slovenski geološki kongres

Med 8. in 10. oktobrom 2014 bo organiziran 4. Slovenski geološki kongres. Lokacija kongresa je hotelski kompleks Adria Ankaran, glavni organizator je Oddelek za geologijo Naravoslovnotehniške fakultete Univerze v Ljubljani. Predvideni program kongresa je dan in pol predavanj ter dopoldanske in celodnevne ekskurzije. Več informacij je na spletni strani kongresa <http://web.geo.ntf.uni-lj.si/4-sgk/>.

Ker jedro društva tvorijo njegovi člani, pozivam vse izmed njih k večji aktivnosti, izvedbi predavanj in ekskurzij ter seveda k spodbujanju debat in reševanju odprtih problemov slovenske geologije.

Poročilo o delu društva je objavljeno tudi v biltenu *Mineralne surovine* (izdajatelj: Geološki zavod Slovenije).

## Letna skupščina Slovenskega združenja za geodezijo in geofiziko

Polona VREČA

Institut "Jožef Stefan", Odsek za znanosti o okolju, Jamova cesta 39, SI-1000 Ljubljana, Slovenija

V Ljubljani je 30. januarja 2014, na Fakulteti za gradbeništvo in geodezijo potekala letna skupščina Slovenskega združenja za geodezijo in geofiziko (SZGG). Letošnja skupščina je bila volilna. Prisotnih je bilo 39 članov. Kot že tradicionalno je bilo po skupščini organizirano strokovno srečanje, tokrat že devetnajsto, z naslovom »Raziskave s področja geodezije in geofizike – 2013«.

Na skupščini je najprej podal kratko poročilo za preteklo štiriletno obdobje dosedanji predsednik združenja J. Rakovec. V tem obdobju smo v okviru SZGG 1) ustanovili novo sekcijo za področje kriosfere in pridobili nekaj novih članov, 2) sprejeli nova pravila SZGG, 3) uvedli recenziranje zbornika »Raziskave s področja geodezije in geofizike«, ki izide ob vsakoletnem strokovnem srečanju, 4) vsako leto organizirali nekaj predavanj, zanimivih za širše SZGG članstvo, 5) izvajali aktivnosti po posameznih sekcijah in 6) podelili nagrade mlajšim raziskovalcem (predvsem na področju hidrologije). V tem obdobju se je na Univerzi v Ljubljani pričel izvajati tudi medfakultetni študij Geofizike. Sledilo je poročilo tajnika združenja M. Kuharja in podelitev priznanja N. Bezaku.

Od leta 2013 deluje v SZGG osem sekcij, katerih vodje so hkrati predstavniki Slovenije v mednarodnih združenjih, ki delujejo v okviru Mednarodne zveze za geodezijo in geofiziko (International Union of Geodesy and Geophysics – IUGG). Predstavniki posameznih sekcij so podali kratka poročila o delu v preteklem letu: B. Stopar (Sekcija za geodezijo), A. Gosar (Sekcija za seizmologijo in fiziko notranjosti Zemlje), R. Čop (Sekcija za geomagnetizem),

G. Skok (Sekcija za meteorologijo), M. Ličer (Sekcija za oceanografijo), M. Kobold (Sekcija za hidrologijo) in P. Vreča (Sekcija za kriosfero).

Sledile so volitve organov SZGG (izvršnega in nadzornega odbora ter častnega razsodišča). Predlagana lista je bila sprejeta, novi predsednik SZGG pa je postal R. Čop.

Po skupščini je potekalo strokovno srečanje, na katerem je deset predavateljev predstavilo rezultate raziskovalnega dela. Nagrajenec N. Bezak je predstavil uporabo copul v hidrologiji, nato pa zaradi odsotnost avtorjev še prispevek o hidrološki regionalizaciji verjetnostnih analiz visokovodnih konic. Sledila so predavanja S. Šebele o odzivu jamske mikro-klime na izjemne dogodke in dolgotrajnejše spremembe vremena, R. Žabkar o napovedovanju kakovosti zraka z modelom WRF/Chem in G. Vertačnika o tem kako pridemo od meteoroloških meritev do klimatoloških produktov. D. Deželjin je predstavil lokalne spremembe zemeljskega magnetnega polja zaradi prehoda vremenske fronte in K. Kozmus-Trajkovski spletni portal akademskih nalog s prikazom položaja. Strokovno srečanje se je zaključilo s predavanji M. Z. Božnar o diagnozi in prognozi onesnaženja ozračja nad Slovenijo in M. Vrabca, ki je predstavil rezultate refleksijsko seizmičnih raziskav v slovenskem morju in paleomagnetizem jamskih sedimentov v Sloveniji.

SZGG je združenje, ki povezujejo zelo različne profile strokovnjakov, ki se ukvarjajo z raziskavami Zemlje, tudi geologov, in omogoča zanimivo izmenjavo različnih znanj. O delovanju združenja in aktivnostih najdete več informacij na <http://www.fgg.uni-lj.si/sugg/>.

## V spomin Ljudmili Šribar



Ob koncu leta 2013 nas je presenetila vest o smrti ing. Ljudmile Šribar, dolgoletne raziskovalke – mikropaleontologinje na Geološkem zavodu Slovenije. Vsi smo vedeli za njeno dolgoletno bolezen po upokojitvi, vendar nas je spoznanje o njenem odhodu zopet spomnilo, da smo z njo izgubili še eno pričo pionirskih časov slovenske geologije druge polovice 20. stoletja. Bila med tistimi, ki so vse svoje moči in najplodnejša leta življenja nesebično posvetili geološkim raziskavam in jih okronali z osnovno geološko karto slovenskega ozemlja v merilu 1:100.000.

Prve raziskave v izjemno skromnih raziskovalnih razmerah povojnega obdobja in težkih terenskih pogojih je opravljala v skupini kartirajočih geologov od štajerskega hribovja in dolenskih gričev do Krasa ter do takrat skoraj neprehodnih Javornikov. Kasneje se je vse bolj posvečala mikropaleontologiji. Svet drobnih fosilov v kamninskih preparatih pod mikroskopom jo je očaral in skozi desetletja se je razvila v eno najvidnejših raziskovalk mikrofosilov v Sloveniji. Kot geologinja »stare šole« je imela širok spekter paleontološkega znanja. Nikoli se ni specializirala le za eno ozko fosilno skupino, temveč je fosil v prvi

vrsti sprejemala kot podatek o geološki starosti kamnine in okolju, v katerem je kamnina nastajala. Zato je že zgodaj postala nepogrešljiva spremljevalka kartirajočih geologov, ki so njene raziskave vgrajevali v geološke karte. Ko danes gledamo liste Osnovne geološke karte Slovenije, je skoraj na vseh zapisano tudi njeno ime. Najdemo ga že na zgodnjih kartah, ki so nastajale že v 60. in 70. letih preteklega stoletja in nazadnje kot soavtorico formacijske geološke karte nove generacije na Krasu, ki je pomenila prelomnico v slovenski geološki kartografiji.

Bila je med prvimi slovenskimi geologinjami, ki so vstopile v svet geološke znanstvene publicistike. Sama ali v soavtorstvu je objavljala v domačih in tujih geoloških revijah. Mednarodni strokovni javnosti je bila znana tudi po številnih predstavitvah raziskovalnih rezultatov na znanstvenih kongresih in simpozijih. V objavljenih razpravah je največ pozornosti posvetila mezozojskim karbonatnim kamninam, zlasti krednim in jurskim plastem Primorske in Notranjske. Najzgodnejša dela obravnavajo mejo med krednimi in terciarnimi pastmi v Goriških Brdih. V njeni bibliografiji vse do leta 1997 sledimo znanstvene razprave o mikrofosilih platformskih karbonatov južne in jugozahodne Slovenije. V več delih je obravnavala jurske in kredne sedimente Slovenskega bazena. Pomembna so tudi njena soavtorska dela, s katerimi je kot mikropaleontologinja posegla v raziskave triasnih plasti Julijskih Alp.

Za kolege in prijatelje je bila vselej le Pika. Vedno prijazna in razumevajoča Pika, ki je znala prijateljski odnos vzpostaviti prav z vsakim, od starejših že uveljavljenih raziskovalk in raziskovalcev do popolnih geoloških začetnikov. Nikoli jim ni odrekla pomoči. Pika nadutosti ni poznala. Znana nam je bila njena tesna povezanost z naravo. Razumela in ljubila jo je kot celoto, kamen pa ji je odstiral pogled v še eno razsežnost, v geološko preteklost. Spadala je v tisto skupino geologov in geologinj, ki jim je bilo terensko delo v veliko veselje, tudi fizično zahtevna vzorčenja v visokogorju. Prav Pika in njena generacija geologinj so največ prispevale k uveljavljanju žensk v do tedaj pregovorno bolj moškem geološkem poklicu.

Geologinje in geologi, ki so utirali pionirske poti sodobni slovenski geologiji, se počasi umikajo, živi spomini nanje pa so vse redkejši. Nove generacije žal ne bodo več vedele, kdo je bila vselej prijazna in nasmejana Pika, skozi številna dela in geološke karte, pri katerih je sodelovala, pa bodo še dolgo poznale ing. Ljudmilo Šribar, odločno geologinjo druge polovice dvajsetega stoletja, ki je pustila za sabo vidno sled, ki je vodila in še vedno vodi mlajše generacije do novih geoloških spoznanj.

*Tea Kolar-Jurkovšek*

### Ljudmila Šribar – pomembnejša objavljena dela

Ing. Ljudmila Šribar je sodelovala pri mikropaleontoloških analizah skoraj vseh listov Osnovne geološke karte Jugoslavije, SFRJ 1: 100 000, ki pokrivajo ozemlje Slovenije:

list Beljak, Celje, Celovec, Črnomelj, Delnice, Gorica, Ilirska Bistrica, Kranj, Ljubljana, Maribor, Novo mesto, Postojna, Ravne, Ribnica, Rogatec, Slovenj Gradec, Tolmin in Trst. Pri listih Gorica, Ilirska Bistrica, Novo mesto, Postojna, Ribnica in Trst pa je sodelovala tudi pri kartiranju.

- ŠRIBAR, Lj. 1965: Meja med krednimi in terciarnimi skladi v Goriških Brdih = The Boundary Between Cretaceous and Tertiary in Goriška Brda. *Geologija*, 8: 121–129.
- ŠRIBAR, Lj. 1966: Jurski sedimenti med Zagradcem in Randolom v dolini Krke = Jurassic sediments between Zagradec and Randol in Krka Valley. *Geologija*, 9: 379–383.
- ŠRIBAR, Lj. 1967: O sedimentih na meji kreda-terciar v južni Sloveniji = About the sediments in the Cretaceous-Tertiary boundary in southern Slovenia. *Geologija*, 10: 161–166.
- PLENIČAR, M., BUSER, S., ŠRIBAR, Lj. & LAPAJNE, J. 1971: Geološki, paleontološki i geofizički rezultati istraživanja južne Primorske i Dolenjske. *Nafta*, 22: 253–259.
- LAPAJNE, V. & ŠRIBAR, Lj. 1973: Zgornjekredni sedimenti na območju Posavskih gub = Upper Cretaceous Deposits in the Sava Folds. *Geologija*, 16: 237–244.
- MIOČ, P. & ŠRIBAR, Lj. 1975: Jurski skladi v severnih Karavankah = Jurassic beds in Northern Karavanke Mts. *Geologija*, 18: 87–97.
- OGORELEC, B., ŠRIBAR, Lj. & BUSER, S. 1976: O litologiji in biostratigrafiji volčanskega apnenca = On Lithology and Biostratigraphy of Volče Limestone. *Geologija*, 19: 125–151.
- PREMRU, U., OGORELEC, B. & ŠRIBAR, Lj. 1977: O geološki zgradbi Dolenjske = On the Geological Structure of the Lower Carniola. *Geologija*, 20: 167–192.
- ŠRIBAR, Lj. 1979a: Biostratigrafija mejnih plasti med juro in kredo v južni Sloveniji = Biostratigraphy of the Jurassic-Cretaceous boundary layers from South Slovenia. *Geologija*, 22/1: 113–116.
- ŠRIBAR, Lj. 1979b: Biostratigrafija spodnjekrednih plasti na Logaški planoti = Biostratigraphy of Lower Cretaceous beds from the Logatec plain. *Geologija*, 22/2: 277–308.
- ŠRIBAR, Lj. & BUSER, S. 1979: Excursion N, Podselo – Upper Cretaceous. 16<sup>th</sup> European Micropaleontological Colloquium, Ljubljana: 233–236.
- ŠRIBAR, Lj. 1981: Kredne plasti v vzhodnih podaljških Karavank in Posavskih gub = Cretaceous beds in the eastern extension of the Karavanke Alps and the Sava Folds. *Geologija*, 24/2: 303–317.
- DOZET, S. & ŠRIBAR, Lj. 1981: Biostratigrafija jurskih plasti južno od Prezida v Gorskem Kotaru = Biostratigraphy of Jurassic beds south of Prezid in Gorski Kotar. *Geologija*, 24/1: 109–126.
- PLENIČAR, M. & ŠRIBAR, Lj. 1983: Kredni skladi med Kočevjem in Krko. *Geol. zb.* 4: 47–79.
- OGORELEC, B., JURKOVŠEK, B., ŠRIBAR, Lj., JELEN, B., STOJANOVIČ, B. & MIŠIČ, M. 1984: Karnijske plasti v Tamarju in pri Logu pod Mangartom = Carnian beds at Tamar and Log pod Mangartom. *Geologija*, 27: 107–158.
- OGORELEC, B., ŠRIBAR, Lj. & BUSER, S. 1984: Volčanski apnenec pri Doblarju, dolina Soče, Postajališče št. 5. V: OREHEK, A. (ur.): Vodič strokovne ekscurzije, 6. Sedimentološki plenum Jugoslavije, Bovec, 12.–14.9, Ljubljana: 27–31.
- BUSER, S., GRAD, K., OGORELEC, B., RAMOVŠ, A. & ŠRIBAR, Lj. 1986: Stratigraphical, paleontological and sedimentological characteristics of Upper Permian beds in Slovenia, NW Yugoslavia = Memorie della Società Geologica Italiana, 34: 195–210.
- OGORELEC, B., BUSER, S. & ŠRIBAR, Lj. 1987: Volče limestone – Podselo (Upper Cretaceous). In: COLIZZA, E. (ed.): Excursions – 5<sup>th</sup> and 6<sup>th</sup> June 1987, E. Friuli, Karst of Gorizia and of W. Slovenia: guidebook. Trieste: Università degli studi, Istituto di geologia e paleontologia, 31–35.
- JURKOVŠEK, B., POLJAK, M., OGORELEC, B., BUSER, S., TOMAN, M. & ŠRIBAR, Lj. 1989: Geološka karta SFRJ 1: 50.000: kredne in paleogenske plasti Zunanjih Dinaridov. V: JURKOVŠEK, B. (ur.): Vodnik ekscurzije, Lipica, 35 str.
- JURKOVŠEK, B., ŠRIBAR, Lj., OGORELEC, B. & KOLAR-JURKOVŠEK, T. 1990: Pelagične jurske in kredne plasti v zahodnem delu Julijskih Alp = Pelagic Jurassic and Cretaceous beds in the western part of the Julian Alps. *Geologija*, 31/32 (1988/89): 285–328.
- DOZET, S. & ŠRIBAR, Lj. 1991: Spodnjekredni skladi na listu Delnice. *Rud.-met. zb.*, 38/2: 161–190.
- ŠRIBAR, Lj. & PLENIČAR, M. 1991: Zgornjekredne cenocone v jugozahodni Sloveniji = Upper Cretaceous assemblage zones in southwestern Slovenia. *Geologija*, 33 (1990): 171–205.
- PLENIČAR, M. & ŠRIBAR, Lj. 1992: Le récif de Rudistes près de Stranice (N.O. de la Yougoslavie). *Geologica Romana*, 28: 305–317.
- TURNŠEK, D., PLENIČAR, M. & ŠRIBAR, Lj. 1992: Lower Cretaceous Fauna from Slovenski vrh near Kočevje (South Slovenia). *Razprave IV. razr. SAZU*, 33/8: 205–257.
- JELASKA, V., GUŠIČ, I., JURKOVŠEK, B., OGORELEC, B., ČOSVIČ, V., ŠRIBAR, Lj. & TOMAN, M. 1995: The Upper Cretaceous geodynamic evolution on the Adriatic-Dinaric carbonate platform(s). *Geol. Méditerran.*, 21/3–4: 89–91.
- JURKOVŠEK, B., TOMAN, M., OGORELEC, B., ŠRIBAR, Lj., ŠRIBAR, Lj., POLJAK, M. & DROBNE, K. 1996: Formacijska geološka karta južnega dela Tržaško-komenske planote 1:50.000 : kredne in paleogenske karbonatne kamnine = Geological map of the southern part of the Trieste-Komen Plateau : Cretaceous and Paleogene carbonate rocks. Inštitut za geologijo, geotehniko in geofiziko, Ljubljana: 143 p., ilustr.
- DOZET, S. & ŠRIBAR, Lj. 1997a: Lower Cretaceous Shallow-Marine Sedimentation and Biota on Dinaric Carbonate Platform between Logatec, Krka and Kolpa (Southeastern Slovenia). *Geologija*, 40: 153–185.
- DOZET, S. & ŠRIBAR, Lj. 1997b: Biostratigraphy of shallow marine Jurassic beds in Southeastern Slovenia. *Geologija*, 40: 187–221.
- OGORELEC, B., BUSER, S. & ŠRIBAR, Lj. 2003: Doblar, Calcaire de Volče (Crétacé supérieur). In: DROBNE, K. (ur.): De la mer Adriatique aux Alpes Juliennes (Italie nord-orient et Slovenie occidentale) - un parcours géologique sans frontières. Ljubljana: ZRC SAZU; Trieste: Dipartimento di scienze geologiche, ambientali e marine, Università, 76–77.



## Navodila avtorjem

**GEOLOGIJA** objavlja znanstvene in strokovne članke s področja geologije in sorodnih ved. Revija od leta 2000 izhaja dvakrat letno. Članke recenzirajo domači in tuji strokovnjaki z obravnavanega področja. Ob oddaji člankov avtorji predlagajo **tri recenzente**, vendar pa si uredništvo pridržuje pravico do izbire recenzentov po lastni presoji. Avtorji morajo članek popraviti v skladu z recenzentskimi pripombami ali utemeljiti zakaj se z njimi ne strinjajo.

**Avtorstvo:** Za izvirnost podatkov, predvsem pa mnenj, idej, sklepov in citirano literaturo so odgovorni avtorji. Z objavo v GEOLOGIJI se tudi obvežejo, da ne bodo drugje objavili prispevka z isto vsebino.

**Jezik:** Članki naj bodo napisani v angleškem, izjemoma v slovenskem jeziku, vsi pa morajo imeti slovenski in angleški izveček. Za prevod poskrbijo avtorji prispevkov sami.

### Vrste prispevkov:

#### Izvirni znanstveni članek

Izvirni znanstveni članek je prva objava originalnih raziskovalnih rezultatov v takšni obliki, da se raziskava lahko ponovi, ugotovitve pa preverijo. Praviloma je organiziran po shemi IMRAD (**I**ntroduction, **M**ethods, **R**esults, **A**nd **D**iscussion).

#### Pregledni znanstveni članek

Pregledni znanstveni članek je pregled najnovejših del o določenem predmetnem področju, del posameznega raziskovalca ali skupine raziskovalcev z namenom povzemanja, analiziranja, evalviranja ali sintetiziranja informacije, ki so že bile publicirane. Prinaša nove sinteze, ki vključujejo tudi rezultate lastnega raziskovanja avtorja.

#### Strokovni članek

Strokovni članek je predstavitev že znanega, s poudarkom na uporabnosti rezultatov izvirnih raziskav in širjenju znanja.

#### Diskusija in polemika

Prispevek, v katerem avtor ocenjuje ali dokazuje pravilnost nekega dela, objavljenega v GEOLOGIJI ali z avtorjem strokovno polemizira.

#### Recenzija, prikaz knjige

Prispevek, v katerem avtor predstavlja vsebino nove knjige.

**Oblika prispevka:** Besedilo pripravite v urejevalniku Microsoft Word. Prispevki naj praviloma ne bodo daljši od 20 strani formata A4, v kar so vštete tudi slike, tabele in table. Le v izjemnih primerih je možno, ob predhodnem dogovoru z uredništvom, tiskati tudi daljše prispevke.

Članek oddajte uredništvu vključno z vsemi slikami, tabelami in tablamami v elektronski obliki po naslednjem sistemu:

- Naslov članka (do 12 besed)
- Avtorji (ime in priimek, naslov, e-mail naslov)
- Ključne besede (do 7 besed)
- Izveček (do 300 besed)
- Besedilo
- Literatura
- Podnaslovi v slikam in tabelam
- Tabele, Slike, Table

**Citiranje:** V literaturi naj avtorji prispevkov praviloma upoštevajo le tiskane vire. Poročila in rokopise naj navajajo le v izjemnih primerih, z navedbo kje so shranjeni. V seznamu literature naj bodo navedena samo v članku omenjena dela. Citirana dela, ki imajo DOI identifikator, morajo imeti ta identifikator izpisan na koncu citata. Za citiranje revije uporabljamo standardno okrajšavo naslova revije. Med besedilom prispevka citirajte samo avtorjev priimek, v oklepaju pa navajajte letnico izida navedenega dela in po potrebi tudi stran. Če navajate delo dveh avtorjev, izpišite med tekstom prispevka oba priimka (npr. PLENIČAR & BUSER, 1967), pri treh ali več avtorjih pa napišite samo prvo ime in dodajte et al. z letnico (npr. MLAKAR et al., 1992). Citiranje virov z medmrežja v primeru, kjer avtor ni poznan zapišemo (INTERNET 1). V seznamu literaturo navajajte po abecednem redu avtorjev.

Imena fosilov (rod in vrsta) naj bodo napisana poševno, imena višjih taksonomskih enot (družina, razred, itn.) pa normalno. Imena avtorjev taksonov naj bodo prav tako napisana normalno, npr. *Clypeaster pyramidalis* Michelin, *Galeanella tollmanni* (Kristan), Echinoidea.

### Primeri citiranja članka:

MALI, N., URBANC, J. & LEIS, A. 2007: Tracing of water movement through the unsaturated zone of a coarse gravel aquifer by means of dye and deuterated water. *Environ. geol.*, 51/8: 1401–1412, doi:10.1007/s00254-006-0437-4.

PLENIČAR, M. 1993: *Apricardia pachiniana* Sirna from lower part of Liburnian beds at Divača (Triest-Komen Plateau). *Geologija*, 35: 65–68.

### Primer citirane knjige:

FLÜGEL, E. 2004: *Mikrofacies of Carbonate Rocks*. Springer Verlag, Berlin: 976 p.

JURKOVŠEK, B., TOMAN, M., OGORELEC, B., ŠRIBAR, L., DROBNE, K., POLJAK, M. & ŠRIBAR, Lj. 1996: Formacijska geološka karta južnega dela Tržaško-komenske planote – Kredne in paleogenske kamnine 1: 50.000 = Geological map of the southern part of the Trieste-Komen plateau – Cretaceous and Paleogene carbonate rocks. Geološki zavod Slovenije, Ljubljana: 143 p., incl. Pls. 23, 1 geol. map.

### Primer citiranja poglavja iz knjige:

TURNŠEK, D. & DROBNE, K. 1998: Paleocene corals from the northern Adriatic platform. In: HOTTINGER, L. & DROBNE, K. (eds.): *Paleogene Shallow Benthos of the Tethys*. Dela SAZU, IV. Razreda, 34/2: 129–154, incl. 10 Pls.

### Primer citiranja virov z medmrežja:

Če sta znana avtor in naslov citirane enote zapišemo:

ČARMAN, M. 2009: Priporočila lastnikom objektov, zgrajenih na nestabilnih območjih. Internet: [http://www.geo-zs.si/UserFiles/1/File/Nasveti\\_lastnikom\\_objektov\\_na\\_nestabilnih\\_tleh.pdf](http://www.geo-zs.si/UserFiles/1/File/Nasveti_lastnikom_objektov_na_nestabilnih_tleh.pdf) (17. 1. 2010)

Če avtor ni poznan zapišemo tako:

Internet: <http://www.geo-zs.si/> (22. 10. 2009)

Če se navaja več enot z medmrežja, jim dodamo še številko

Internet 1: <http://www.geo-zs.si/> (15. 11. 2000)

Internet 2: <http://www.geo-zs.si/> (10. 12. 2009)

**Slike, tabele in table:** Slike (ilustracije in fotografije), tabele in table morajo biti zaporedno oštevilčene in označene kot sl. 1, sl. 2 itn., oddane v formatu TIFF, JPG ali EPS z ločljivostjo 300 dpi. Le izjemno je možno objaviti tudi barvne slike, vendar samo po predhodnem dogovoru z uredništvom. Obvezno je treba upoštevati zrcalo revije **172 x 235 mm**. Večjih formatov od omenjenega zrcala GEOLOGIJE ne tiskamo na zgib, je pa možno, da večje oziroma daljše slike natisnemo na dveh straneh (skupaj na levi in desni strani) z vmesnim »rezom«. V besedilu prispevka morate omeniti vsako sliko po številčnem vrstnem redu. Dovoljenja za objavo slikovnega gradiva iz drugih revij publikacij in knjig, si pridobijo avtorji sami. Table pripravite v formatu zrcala naše revije.

Če je članek napisan v slovenskem jeziku mora imeti celotno besedilo, ki je na slikah in tabelah tudi v angleškem jeziku. Podnaslovi naj bodo čim krajši.

**Korekture:** Te opravijo avtorji člankov, ki pa lahko popravijo samo tiskarske napake. Krajši dodatki ali spremembe pri korekturah so možne samo na avtorjeve stroške.

Prispevki so prosto dostopni na spletnem mestu:

<http://www.geologija-revija.si/>

### Oddajanje prispevkov:

Avtorje prosimo, da prispevke pošljejo na naslov uredništva: GEOLOGIJA

Geološki zavod Slovenije

Dimičeva ulica 14, 1000 Ljubljana

bernarda.bole@geo-zs.si ali urednik@geologija-revija.si

## Instructions for authors

**Scope of the journal:** GEOLOGIJA publishes scientific papers which contribute to understanding of the geology of Slovenia or to general understanding of all fields of geology. Some shorter contributions on technical or conceptual issues are also welcome. Occasionally, a collection of symposia papers is also published.

All submitted manuscripts are sent for review by at least two specialists. When submitting their paper, authors should recommend at least **three reviewers**. Note that the editorial office retains the sole right to decide whether or not the suggested reviewers are used. Authors should correct their papers according to the instructions given by the reviewers. Should you disagree with any part of the reviews, please explain why. Revised manuscript will be reconsidered for publication.

**Author's declaration:** Submission of a paper for publication in Geologija implies that the work described has not been published previously, that it is not under consideration for publication elsewhere and that, if accepted, it will not be published elsewhere.

**Language:** Papers should be written in English or Slovene, and should have both English and Slovene abstracts.

### Types of papers:

#### Original scientific paper

In an original scientific paper, original research results are published for the first time and in such a form that the research can be repeated and the results checked. It should be organised according to the IMRAD scheme (**I**ntroduction, **M**ethods, **R**esults, **A**nd **D**iscussion).

#### Review scientific paper

In an overview scientific paper the newest published works on specific research field or works of a single researcher or a group of researchers are presented in order to summarise, analyse, evaluate or synthesise previously published information. However, it should contain new information and/or new interpretations.

#### Professional paper

Technical papers give information on research results that have already been published and emphasise their applicability.

#### Discussion paper

A discussion gives an evaluation of another paper, or parts of it, published in GEOLOGIJA or discusses its ideas.

#### Book review

This is a contribution that presents a content of a new book in the field of geology.

### Style guide:

Submitted manuscripts should not exceed 20 pages of A4 format (12 pt typeface, 1 line-spacing, left justification) including figures, tables and plates. Only exceptionally and in agreement with the editorial board longer contributions can also be accepted.

Manuscripts submitted to the editorial office should include figures, tables and plates in electronic format ordered according to the following scheme:

- Title (*maximum 12 words*)
- Authors (*full name and family name, postal address and e-mail address*)
- Key words (*maximum 7 words*)
- Abstract (*maximum 300 words*)
- Text
- References
- Figure and Table Captions
- Tables, Figures, Plates

**References:** References should be cited in the text as follows: (FLÜGEL, 2004) for a single author, (PLENIČAR & BUSER, 1967) for two authors and (MLAKAR et al., 1992) for multiple authors. Pages and figures should be cited as follows: (PLENIČAR, 1993, p. 67) and (PLENIČAR, 1993, fig. 1). Anonymous internet resources should be cited as (INTERNET 1). Only published references should be cited. Manuscripts should be cited only in some special cases in which it also has to be stated where they are kept. Cited reference list should include only publications that are mentioned in the paper. Authors

should be listed alphabetically. Journal titles should be given in standard abbreviated form. A doi identifier, if there is any, should be placed at the end as shown in the first case.

Taxonomic names should be in italics, while names of the authors of taxonomic names should be in normal, such as *Clypeaster pyramidalis* Michelin, *Galeanella tollmanni* (Kristan), Echinoidea.

### Articles should be listed as follows:

MALI, N., URBANC, J. & LEIS, A. 2007: Tracing of water movement through the unsaturated zone of a coarse gravel aquifer by means of dye and deuterated water. *Environ. geol.*, 51/8: 1401–1412, doi:10.1007/s00254-006-0437-4.

PLENIČAR, M. 1993: *Apricardia pachini* Sirm from lower part of Liburnian beds at Divača (Triest-Komen Plateau). *Geologija*, 35: 65–68.

### Books should be listed as follows:

FLÜGEL, E. 2004: *Mikrofacies of Carbonate Rocks*. Springer Verlag, Berlin: 976 p.

JURKOVŠEK, B., TOMAN, M., OGORELEC, B., ŠRIBAR, L., DROBNE, K., POLJAK, M. & ŠRIBAR, L.J. 1996: *Formacijska geološka karta južnega dela Tržaško-komenske planote – Kredne in paleogenske kamnine 1: 50.000 = Geological map of the southern part of the Trieste-Komen plateau – Cretaceous and Paleogene carbonate rocks*. Geološki zavod Slovenije, Ljubljana: 143 p., incl. Pls. 23, 1 geol. map.

### Book chapters should be listed as follows:

TURNŠEK, D. & DROBNE, K. 1998: Paleocene corals from the northern Adriatic platform. In: HOTTINGER, L. & DROBNE, K. (eds.): *Paleogene Shallow Benthos of the Tethys*. Dela SAZU, IV. Razreda, 34/2: 129–154, incl. 10 Pls.

### Internet resources should be listed as follows:

Known author and title:

ČARMAN, M. 2009: Priporočila lastnikom objektov, zgrajenih na nestabilnih območjih. Internet: [http://www.geo-zs.si/UserFiles/1/File/Nasveti\\_lastnikom\\_objektov\\_na\\_nestabilnih\\_tleh.pdf](http://www.geo-zs.si/UserFiles/1/File/Nasveti_lastnikom_objektov_na_nestabilnih_tleh.pdf) (17. 1. 2010)

Unknown authors and title:

Internet: <http://www.geo-zs.si/> (22.10.2009)

When more than one unit from the internet are cited they should be numbered:

Internet 1: <http://www.geo-zs.si/> (15.11. 2000)

Internet 2: <http://www.geo-zs.si/> (10.12. 2009)

**Figures, tables and plates:** Figures (illustrations and photographs), tables and plates should be numbered consequently and marked as Fig. 1, Fig. 2 etc., and saved as TIFF, JPG or EPS files and submitted at 300 dpi. Colour pictures will be published only on the basis of previous agreement with the editorial office. The maximum size of full-page illustrations and tables is **172 x 235 mm**. Larger formats can only be printed as a double-sided illustration (left and right) with a cut in the middle. All figures should be referred to in the text and should normally be numbered in the sequence in which they are cited. The approval for using illustrations previously published in other journals or books should be obtained by each author.

When a paper is written in Slovene it has to have the entire text which accompanies illustrations and tables written both in Slovene and English. Figure and table captions should be kept as short as possible.

**Proofs:** One set of page proofs (as pdf files) will be sent by e-mail to the corresponding author. Corrections are made by the authors. They should correct only typographical errors. Short additions and changes are possible but should be paid by the authors.

Geologija is an open access journal, all pdfs can be downloaded from the website: <http://www.geologija-revija.si/en/>

**Submission:** Authors should submit their papers to the address of the editorial office:

### GEOLOGIJA

Geological Survey of Slovenia

Dimičeva ulica 14, 1000 Ljubljana, Slovenia

bernarda.bole@geo-zs.si or urednik@geologija-revija.si

The Editorial Office

- 005 Miler, M.  
SEM/EDS characterisation of dusty deposits in precipitation and assessment of their origin
- 015 Markič, M. & Brenčič, M.  
High arsenic (As) content in the Upper Miocene coal matter from TER-1/03 borehole (Terbegovci – Sveti Jurij ob Ščavnici, NE Slovenia)
- 027 Mikuž, V., Bartol, M. & Ulaga, Š.  
Ribje vretence iz miocenskih plasti v okolici Govc
- 033 Mikuž, V., Bartol, M. & Šoster, A.  
Zobje miocenskega špara v Iaprovcu z Mastnega hriba nad Škocjanom
- 039 Koroša, A., Žizek, S. & Mali, N.  
Možnosti pojavljanja kokcidiostatikov v okolju
- 053 Urbanc, J., Škarja, J., Kožar Logar, J. & Lojen, S.  
Sources of dissolved ammonia in Borovniški vršaj groundwater
- 063 Čarman, M.  
Bočno razširjanje kot posebna oblika gibanja tal na območju Doline v občini Puconci
- 071 Strgar, I.  
Pomen uporabe popravnih koeficientov in nekatere nepravilnosti pri izdelavi elaboratov trdnih nekovinskih mineralnih surovin