

**Poročilo o monitoringu padavin in preniklih vod na področju
Škocjanskih jam za obdobje januar - maj 2013**

**Report on monitoring of precipitation and drip water in Škocjan Caves in the period
January – May 2013**

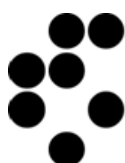
Naročnik: Javna ustanova Park Škocjanske Jame

Izvajalec: Odsek za znanosti o okolju

Naročilnica: JNMV-S-0582/2012-NAR

Avtorji: Sonja Lojen, Stojan Žigon, Janez Ščančar

Datum izdelave poročila: 31.7.2013



Institut "Jožef Stefan", Ljubljana, Slovenija

Izotopska sestava kisika v padavinah in hidrogeokemijske analize preniklih vod:

pojasnilo k rezultatom meritev

Povzetek: Predstavljamo rezultate analiz izotopske sestave padavin na meteorološki postaji Škocjan in osnovnih hidrogeokemijskih in izotopskih parametrov v prenikli vodi v Škocjanskih jamah v obdobju januar – maj 2013 na treh odvzemnih mestih. Izotopska sestava kisika padavin ($\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$) se je spreminjala v razponu od -10,9 do -7,9 ‰, kar je nižje kot v lanskem letu v istem obdobju, ko je bilo zelo malo padavin. Rezultati analiz prenikle vode kažejo, da se odzemna mesta med seboj precej razlikujejo. Na vseh se izceja dobro homogenizirana voda, ki po izotopski sestavi ustreza tehtanemu poprečju iz preteklega leta. Razlike pa se pojavijo pri vseh nekonvrativnih hidrogeokemijskih parametrih, ki vplivajo na karbonatni sistem (celokupna alkalnost, izotopska sestava raztopljenega anorganskega ogljika, pH, indeks nasičenosti s kalcitom in parcialni tlak CO_2 v ravnotežju s preniklo vodo). Vse kaže na to, da prihaja do intenzivnega razplinjanja preniklih vod v zbiralnikih, po vsej verjetnosti pa tudi že v vodonosniku. Posledica je precipitacija karbonata (kalcita) iz prenikle vode v odvisnosti od prepisnosti posameznih točk. Spreminjanje analiziranih parametrov je konsistentno s spremembami, ki so tipične za dobro prezračene jamske sisteme, in odvisne od sezonskih sprememb v cirkulaciji zraka.

Abstract: This report presents the results of the analyses of stable oxygen isotope composition of precipitation at the meteorological station Škocjan and the basic hydrogeochemical parameters in drip water in the Škocjan Caves in the period January – May 2013 at three sampling sites. The stable oxygen isotope composition ($\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$) of precipitation varied in the range of values between -10.9 and -7.9 ‰, which is lower than last year, when the amount of precipitation was much smaller. Analysis of the isotopic composition of drip water showed that at all drips well homogenized water is discharged, with $\delta^{18}\text{O}$ values close to the weighted annual mean value of the precipitation in 2012. However, all analysed non-conservative hydrochemical parameters (total alkalinity, stable isotope composition of dissolved inorganic carbon, pH, saturation index with respect to calcite and pCO_2 in equilibrium with drip water) differ from site to site and show seasonal variations typical of well ventilated caves, where the dynamics of these parameters is affected mostly by the seasonal changes of the ventilation pattern.

1 Uvodna pojasnila

Meritve opravljene v letu 2013 predstavljajo nadaljevanje zastavljenega poskusnega monitoringa iz leta 2012. Metode vzorčenja, logistika in analizne metode so tako ostale nespremenjene. Oznake vzorcev se nanašajo na ista vzorčna mesta kot v lanskem poročilu:

- ŠJ1 – Podorna dvorana, vrh
- ŠJ2 – Šotor, dno
- ŠJ3 – Velika dvorana, sredina vzpetine

Vzorci so bili dostavljeni: 4. februarja 2013, 29. marca 2013, 6.maja 2013 in 14. junija 2013. Predstavljajo kumulativni vzorec med dvema vzorčenjema.

Uporabljene so bile enake analizne metode kot v preteklem letu:

- Masna spektrometrija stabilnih izotopov za analizo izotopske sestave kisika ($\delta^{18}\text{O}$) v vodi in ogljika ($\delta^{13}\text{C}$) v raztopljenem anorganskem ogljiku
- Titracija po Granu za določanje celokupne alkalnosti
- Plamenska atomska absorpcijska spektrometrija za določanje koncentracij kalcija in magnezija (Ca^{2+} , Mg^{2+}) v vodi
- Geokemijski izračuni so bili opravljeni s programom PhreeqC.

2 Rezultati in pojasnila

2.1 Padavine

V Tabeli I so prikazani rezultati izotopske analize kisika v padavinah in osnovni hidrometeorološki parametri s postaje Škocjan za obdobje od januarja do maja 2013. Za primerjavo podajamo tudi vrednosti izmerjene v istem obdobju lanskega leta.

Podatki za poprečno dnevno temperaturo v mesecu marcu so nepopolni (manjkajo vrednosti od 20.3. do 31.1), zato podatka za marec v tabeli ni.

Tabela I: Izotopska sestava kisika v padavinah na vremenski postaji »Škocjan« (vir: Agencija za okolje, www.meteo.si in JU Park Škocjanske jame); v oklepajih so podane vrednosti za leto 2012.

	Temperatura [°C]	Padavine [mm]	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ [‰]
Januar	1,9 (0,8)	118,6 (30,7)	-10,9 (-6,7)
Februar	1,4 (-1,4)	127,1 (14,9)	-10,8 (-7,1)
Marec	NA (9,1)	206,3 (18,2)	-9,0 (-9,7)
April	10,9 (10,3)	68,9 (79,1)	-8,9 (-6,0)
Maj	13,5 (14,1)	196,1 (100,7)	-7,9 (-7,7)

Prvih pet mesecev leta 2013 je bilo v splošnem nekoliko toplejših kot lani (razen maja) in precej bolj namočenih. Skupna mesečna količina padavina je bila večja v vseh mesecih in sicer od 1,9 x (maj) do 11,4 krat (marec); v aprilu je padlo le nekaj manj kot 90 % lanske količine padavin. Tudi $\delta^{18}\text{O}$ vrednost padavin se od lani izmerjenih vrednosti precej razlikuje. Podatkov za Škocjan iz prešnjih let nimamo, na bližnji postaji, za katero obstajajo (Postojna) pa so letos precej bliže dolgoletnim poprečnim vrednostim za posamezni mesec. Razlog za razliko je predvsem v večji količini padavin v letošnjem letu¹.

2.2 Prenikla voda

Rezultati analize vzorcev preniklih vod so podani v Tabeli II in na Sliki 1.

2.2.1 Izotopska sestava kisika v vodi

Analiza količine in izotopske sestave padavin v letu 2012 je pokazala, da je bila tehtana srednja letna vrednost $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ padavin -7,04 ‰. V primeru dolgih zadrževalnih časov (več mesecev) in dobre homogenizacije vode v vodonosniku bi bilo pričakovati, da bo prenikla voda imela $\delta^{18}\text{O}$ vrednosti blizu srednje letne $\delta^{18}\text{O}$ vrednosti padavin z le majhnim sezonskim nihanjem (za primerjavo: v Postojnski jami v Pisanem rovu smo v dvoletnem monitoringu 2 krat mesečno izmerili nihanje vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ prenikle vode za okrog 2,5 ‰). Izmerjena $\delta^{18}\text{O}$ vrednost prenikle vode v decembru 2012 je bila zelo blizu tehtane srednje vrednosti padavin v preteklem letu; meritve v točkah ŠJ1 in ŠJ2 kažejo v prvih mesecih letošnjega leta

¹ Gat, J.R., 1980. The isotopes of hydrogen and oxygen in precipitation. V: Fritz, P., Fontes, J.Ch. (eds.) Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol. 1 The Terrestrial Environment, A. Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York, 545 pp.

Tabela II: Merjeni fizikalno-kemijski in izotopski parametri v vzorcih prenikle vode; za primerjavo podajamo tudi rezultate za december 2012.

DEC 2012	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ [‰]	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ [‰]	pH	ALK [mmol/l]	Ca^{2+} [mmol/l]	Mg^{2+} [mmol/l]	Mg/Ca	SI_{Ca}	log pCO ₂
ŠJ1	-5.7	-7.2	7.6	2.30	1.12	0.02	0.018	-0.24	-2.54
ŠJ2	-5.8	-6.9	7.6	2.58	1.22	0.06	0.049	-0.13	-2.44
ŠJ3	-5.3	-7.2	7.5	3.75	1.63	0.12	0.074	-0.02	-2.23

JAN 2013	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ [‰]	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ [‰]	pH	ALK [mmol/l]	Ca^{2+} [mmol/l]	Mg^{2+} [mmol/l]	Mg/Ca	SI_{Ca}	log pCO ₂
ŠJ1	-7.9	-7.4	8.3	2.20	1.25	0.11	0.09	0.51	-3.26
ŠJ2	-8.5	-7.8	8.2	2.63	1.08	0.06	0.06	0.43	-3.08
ŠJ3	-12.34	-8.23	8.2	4.10	2.01	0.04	0.02	0.85	-2.90

MAR2013	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ [‰]	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ [‰]	pH	ALK [mmol/l]	Ca^{2+} [mmol/l]	Mg^{2+} [mmol/l]	Mg/Ca	SI_{Ca}	log pCO ₂
ŠJ1	-6.2	-7.3	7.7	2.58	1.01	0.06	0.06	-0.11	-2.60
ŠJ2	-6.5	-7.7	6.9	2.55	1.32	0.12	0.09	-0.91	-1.91
ŠJ3	-8.32	-10.82	7.13	4.12	1.52	0.04	0.03	-0.15	-2.33

APR 2013	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ [‰]	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ [‰]	pH	ALK [mmol/l]	Ca^{2+} [mmol/l]	Mg^{2+} [mmol/l]	Mg/Ca	SI_{Ca}	log pCO ₂
ŠJ1	-11.3	-7.7	7.69	2.80	1.25	0.08	0.06	0.00	-2.83
ŠJ2	-10.7	-7.8	7.53	2.43	1.00	0.11	0.11	-0.26	-2.53
ŠJ3	-11.5	-8.5	7.6	3.71	1.40	0.04	0.03	0.06	-2.36

MAJ 2013	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ [‰]	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ [‰]	pH	ALK [mmol/l]	Ca^{2+} [mmol/l]	Mg^{2+} [mmol/l]	Mg/Ca	SI_{Ca}	log pCO ₂
ŠJ1	-11.3	-7.5	7.43	3.33	1.47	0.09	0.06	-0.15	-2.25
ŠJ2	-11.1	-8.1	7.6	3.18	1.35	0.13	0.09	-0.02	-2.42
ŠJ3	-11.6	-8.1	7.37	3.80	1.73	0.05	0.03	0.00	-2.44

počasen trend padanja $\delta^{18}\text{O}$ vrednosti. Glede na to, da so bile letošnje padavine do maja izotopsko lažje od lanskih, je ta trend tudi pričakovati. V točki ŠJ3 je v marčevskem vzorcu ob izdatnih padavinah očitno prišlo do preboja sveže meteorne vode, saj je $\delta^{18}\text{O}$ vrednost prenikle vode padla na -10,8 ‰, kar je konsistentno z $\delta^{18}\text{O}$ vrednostjo zimskih padavin (glej Tabela I). Kasneje se je tudi tam ponovno izcejala starejša bolj homogenizirana podzemna voda.

2.2.2. Karbonatni sistem

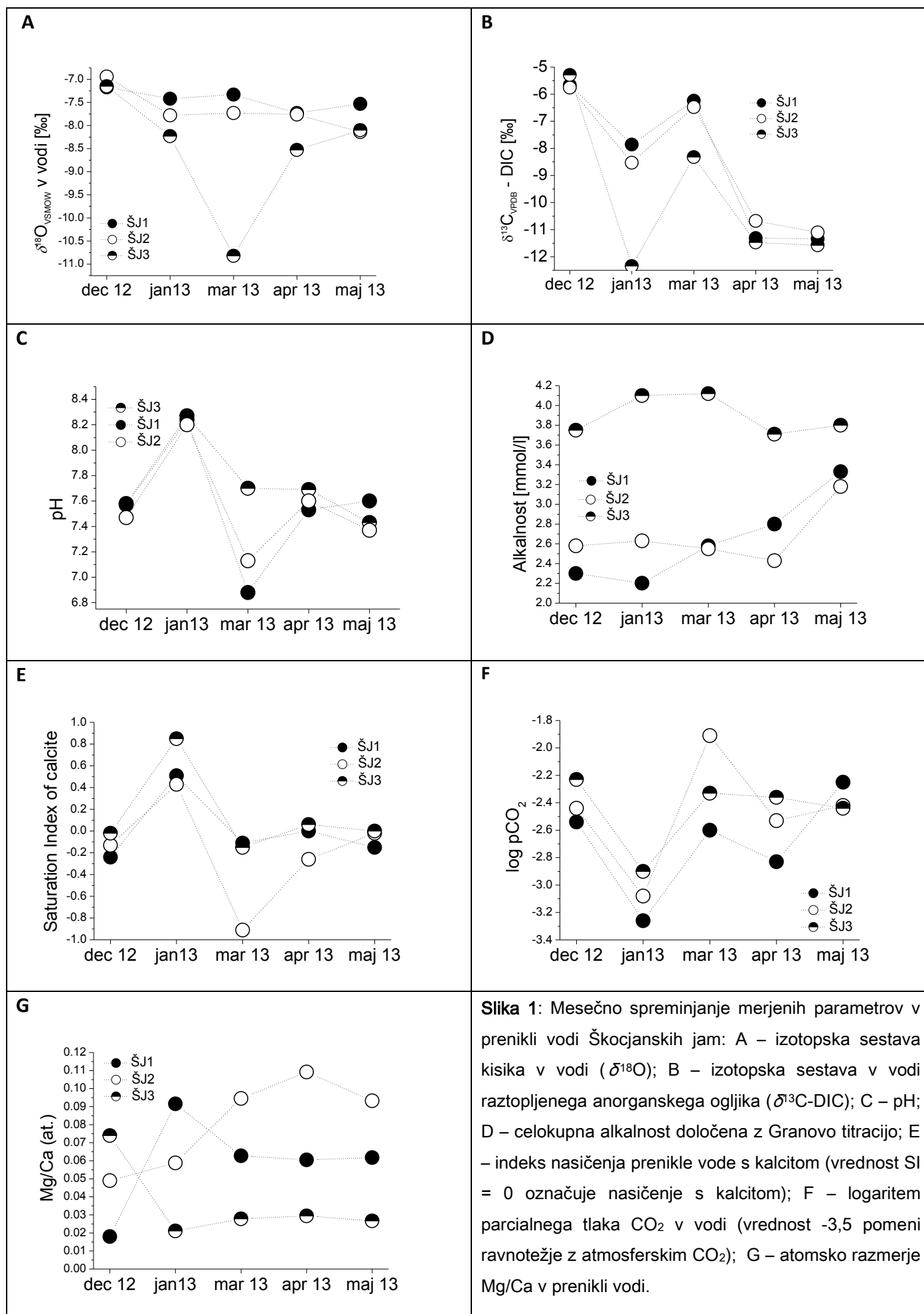
Na kraških področjih je količina raztopljenega karbonata v vodi tisti parameter, ki najbolj vpliva na hidrokemijske značilnosti podzemnih voda². V analiziranih vzorcih so bili izmerjeni parametri celokupna alkalnost, pH in koncentracija raztopljenega kalcija in magnezija; iz njih smo izračunali indeks nasičenosti s kalcitom in parcialni tlak CO_2 v raztopini, iz razmerja kationov (Mg/Ca) pa smo posredno ocenili možnost precipitacije karbonata v vodonosniku oziroma zbiralniku. Glede na to, da se Ca in Mg karbonat raztapljata kongruentno, je njuno razmerje v raztopini enako kot v kamnini, ki jo voda raztaplja; če se to razmerje v prenikli vodi poveča, pomeni, da je verjetno prišlo do precipitacije CaCO_3 iz raztopine, saj se dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) zaradi kinetičnih omejitev ne obarja. Ker nismo imeli na razpolago meritev temperature na mestu odvzema vzorca, smo privzeli $T = 11^\circ\text{C}$.

Indeks nasičenosti (SI) predstavlja desetiški logaritem razmerja med izmerjeno in ravnotežno koncentracijo karbonata v raztopini; vrednost $\text{SI} = 0$ tako pomeni ravnotežje, $\text{SI} = 1$ pomeni desetkratno prenasajenje, $\text{SI} = -1$ pa desetkratno podnasajenje raztopine s karbonatom.

Log $p\text{CO}_2$ predstavlja logaritem parcialnega tlaka CO_2 nad raztopino. V ravnotežju z atmosfero je $p\text{CO}_2$ $10^{-3,5}$ (log $p\text{CO}_2 = -3,5$); pri višji vrednosti se raztopina razplinja, pri nižji se atmosferski CO_2 v njej raztaplja. Meritev sestave jamskega zraka (vsebnosti CO_2) nimamo. Predvidevamo sicer, da je višja kot na zemeljski površini, vendar je glede na ventilacijo prostora povišanje verjetno le majhno.

Primerjava posameznih vzorčnih mest kaže, da sta si mesti ŠJ1 in ŠJ2 dokaj podobni, medtem ko ŠJ3 odstopa. Ob veliki količini padavin tam očitno pride do izcejanja sveže meteorne vode, kar nakazuje, da na tej točki lahko pričakujemo večjo odzivnost na sezonske spremembe na površini. Tudi alkalnost vode na tej točki je višja, kar pomeni več raztopljenega anorganskega ogljika (DIC), hkrati pa je $\delta^{13}\text{C}$ vrednost DIC nekoliko nižja kot na ostalih dveh mestih, kar kaže na večji delež izotopsko lažjega biogenega

² C.A.J. Apelo, D. Postma, 1994. Geochemistry, Groundwater and Pollution, A.A.Balkema, Rotterdam, Brookfield. 536 pp.



Slika 1: Mesečno spreminjanje merjenih parametrov v prenikli vodi Škocjanskih jam: A – izotopska sestava kisika v vodi ($\delta^{18}\text{O}$); B – izotopska sestava v vodi raztopljenega anorganskega ogljika ($\delta^{13}\text{C-DIC}$); C – pH; D – celokupna alkalnost določena z Granovo titracijo; E – indeks nasičenja prenikle vode s kalcitom (vrednost SI = 0 označuje nasičenje s kalcitom); F – logaritem parcialnega tlaka CO_2 v vodi (vrednost -3,5 pomeni ravnotežje z atmosferskim CO_2); G – atomsko razmerje Mg/Ca v prenikli vodi.

raztopljenega CO₂ in boljšo povezavo s površino. Vrednost pH se na ŠJ3 od ostalih mest bistveno razlikuje predvsem v marcu, ko bila precej višja. Glede na izotopsko sestavo kisika se je takrat izcejala v poprečju mlajša voda, ki je bila očitno manj uravnotežena z vodonosnikom.

Na splošno so bile vrednosti pH večinoma med 7 in 7,8 (razen v januarju), kar je za preniklo vodo v karbonatnih jamskih sistemih razmeroma nizko (običajne vrednosti so okoli 8³) in kaže na možnost precipitacije karbonata v zbiralniku. Vendar pa velja opozoriti, da do razplinjanja vode lahko pride tudi že v vodonosniku, če so razpoke zapolnjene z zrakom; v obdobju z malo padavinami oziroma če so te v obliki snega v hladnih mesecih zadržijo na površini, lahko pride do izsuševanja posameznih kanalov v vodonosniku in s tem do izhajanja CO₂ ter precipitacije kalcita še preden prenikla voda doseže jamski prostor⁴. Tudi alkalnosti prenikle vode so bile razen na točki ŠJ3 od decembra do aprila dokaj nizke, v maju pa so se dvignile na vrednosti bližje tistim na točki ŠJ3. Nizke alkalnosti na točkah ŠJ1 in ŠJ2, skupaj z razmeroma visokim razmerjem Mg/Ca, kažejo na to, da do precipitacije karbonata po vsej verjetnosti res prihaja že med uravnotežanjem v vodonosniku, saj je zadrževalni čas podzemne vode očitno dokaj dolg. Kakšen je, bi lahko izračunali šele po daljšem času opazovanja⁵ (najmanj eno leto).

Večina analiziranih vzorcev je bila uravnotežena ali rahlo podnasičena s kalcitom (SI < 0), le v januarskem vzorcu je bila prenikla voda na vseh treh vzorčnih mestih prenasičena (2,7 do 7 krat). Za te vode je bil značilen visok pH in posledično nizek parcialni tlak CO₂, kar kaže na bolj intenzivno razplinjanje raztopine v zimskem času zaradi prepišnosti jame, zlasti ob nizkih temperaturah, in s tem povezano obarjanje karbonata. To nakazuje tudi nižja vrednost $\delta^{13}\text{C}$ raztopljenega anorganskega ogljika (DIC) v januarskem vzorcu, saj se iz raztopine prednostno obarja izotopsko težji ogljik⁶.

Razmerje Mg/Ca se na vseh vzorčnih mestih giblje v območju, ki je tipično za karbonatna okolja⁷. Vendar pa so bolj kot absolutne vrednosti pomembni trendi spreminjanja tega parametra, saj so zaradi prednostne precipitacije Ca-karbonata dober pokazatelj izločanja CaCO₃ iz raztopine. Do tega lahko pride bodisi že v vodonosniku, ali pa v prenikli vodi v zbiralniku. Trend povečanja tega razmerja je opazen na mestih ŠJ1 in ŠJ2, medtem ko je na mestu ŠJ3 ravno obraten. Če primerjamo razmerja Mg/Ca z alkalnostmi, vidimo, da

³ Spötl, C., Fairchild, I.J., Tooth, A.F., 2005. Cave air control on dripwater geochemistry, Obir Caves (Austria): Implications for speleothem deposition in dynamically ventilated caves. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 2451-2468.

⁴ Fairchild, I.J., Borsato, A., Tooth, A.F., Frisia, S., Hawkesworth, C.J., Huang, Y., McDermott, F., Spiro, B., 2000. Controls on trace element (Sr-Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records. *Chemical Geology* 166, 255-269.

⁵ Rodgers, P., Soulsby, C., Waldron, S., Tetzlaff, D., 2005. Using stable isotope tracers to identify hydrological flow paths, residence times and landscape controls in a mesoscale catchment. *Hydrology and Earth System Discussions* 2, 1-35.

⁶ Sharp, Z., 2007. *Principles of Stable Isotope Geochemistry*. Pearson Education Ltd., London itd., 344 pp.

⁷ Huang, Y. and Fairchild, I.J., 2001. Partitioning of Mg and Sr into calcite under karst-analogue experimental conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 47-62.

imajo vzorci z visokim razmerjem Mg/Ca nižjo alkalnost, kar pomeni, da je v njih bolj verjetno prišlo do precipitacije karbonata, medtem ko je pri vzorcih na mestu ŠJ3 ravno obratno – imajo visoko alkalnost, a nižje razmerje Mg/Ca (slika 1 D in H).

Čeprav opazovanja tečejo šele nekaj mesecev, lahko rečemo, da merjeni parametri nakazujejo sezonsko variabilnost v skladu s pričakovanji za dobro prezračene jamske prostore³. V zimskem času vdira v jamo v spodnjih delih hladen zrak z malo CO₂, ki se dviga in pospešuje razplinjanje prenikle vode z visoko karbonatno alkalnostjo zaradi velikega gradienta v parcialnem tlaku CO₂. Hkrati z razplinjanjem poteka tudi precipitacija karbonata v mineralni obliki. V toplejšem obdobju, ko se jamski hladen zrak spušča, pa to za seboj potegne toplejši, s CO₂ bogat topel zrak iz talnega horizonta, ki vdira v jamo skozi suhe razpoke, zato začne koncentracija CO₂ v jamskem prostoru naraščati (poleg dodanega CO₂, ki se razplinja iz prenikle vode), kar seveda premakne karbonatno ravnotežje in lahko upočasni precipitacijo karbonata. Če upoštevamo še dolg zadrževalni čas dobro homogenizirane prenikle vode, lahko sklepamo, da bolj kot naravna nihanja bioprodukcije in samo razplinjanje prenikle vode ob kapljanju vpliva na karbonatni sistem v vodi v jami cirkulacija zraka zaradi temperaturnih razlik med letom. Da bi lahko potrdili ta sklep, pa moramo počakati še na rezultate analiz poletnih in jesenskih vzorcev.

3 Sklep

Po pol leta monitoringa prenikle vode na treh točkah v Škocjanskih jamah se je pokazalo, da dinamika nekonservativnih parametrov ($\delta^{13}\text{C}$ vrednost raztopljenega anorganskega ogljika, pH, alkalnost, indeks nasičenosti s kalcitom in parcialni tlak CO₂) nakazuje sezonske spremembe, značilne za dobro prezračene jamske prostore v vodonosnikih, prekritih z dobro razvitim talnim horizontom. Na razplinjanje prenikle vode in posledično precipitacijo CaCO₃ vpliva predvsem tok zraka in gradient pCO₂ med jamsko atmosfero in preniklo vodo - tako v suhih razpokah vodonosnika kot v jamskem prostoru. Sezonske spremembe nasičenosti vode s kalcitom in izotopske sestave raztopljenega anorganskega ogljika so sicer sinhrono s pričakovanimi spremembami v talni atmosferi, vendar te neposredno na jamski prostor ne vplivajo, saj se prenikla voda napaja iz dobro homogeniziranega vodonosnika z dolgim zadrževalnim časom, kjer so sezonska nihanja komaj zaznavna. Do spremembe pCO₂ in posledično alkalnosti ter nasičenosti vode s karbonatom pride zaradi dotoka hladnega zraka z nizko vsebnostjo CO₂ v jamo v hladnem delu leta. Za dokončno potrditev te predpostavke predlagamo nadaljevanje analiz vsaj do konca leta 2013.