

VPLIV KISLIH PADAVIN NA PROCESE V POSTOJNSKI JAMI

**THE INFLUENCE OF ACID PRECIPITATIONS TO
PROCESSES IN POSTOJNSKA JAMA**

JANJA KOGOVŠEK - ANDREJ KRANJC

Izvleček

UDK 551.442(497.12 Postojna):551.578

Kogovšek, Janja, Kranjc, Andrej: Vpliv kislih padavin na procese v Postojnski jami

Članek podaja rezultate opazovanj kvalitete padavin v Postojni in prenikle vode v Postojnski jami. Povečana vsebnost sulfatov, nitratov in kloridov v padavinah ni vzrok korozjskega razjedanja na skalah in na že odloženi sigi v jami, ker se že na poti prenikanja skozi apnenec v večini primerov nevtralizirajo, kar pomeni povečano korozijo v samem jamskem stropu. Videti je, da je vzrok korozije na opazovanih točkah občasna nenasíčenost vode s karbonati, ko priteče v jamo, kar je verjetno posledica načina prenikanja.

Ključne besede: hidrologija krasa, vertikalno prenikanje, vpliv kislih padavin, Postojnska jama, Slovenija

Abstract

UDK 551.442(497.12 Postojna):551.578

Kogovšek, Janja, Kranjc, Andrej: The influence of acid precipitations to processes in Postojnska jama

The paper explains the results of observations of the precipitations quality and percolating water in Postojnska jama. The increased content of sulphates, nitrates, chlorides in precipitations does not influence to chemical denudation of rocks and flowstone in the cave because in most cases the water is neutralized during the percolation through the limestone causing increased corrosion on the cave roof itself. It seems that the corrosion reason on the observation points lies in temporary undersaturated water with carbonates when it percolates into the cave which is probably due to percolation mode.

Key words: karst hydrology, vertical percolation, influence of acid precipitations, Postojnska jama, Slovenia

mag. Janja Kogovšek, dipl.ing.chem., razisk.svetnik

Andrej Kranjc, dr. geogr., znan.sodel.

Inštitut za raziskovanje krasa ZRC SAZU

Titov trg 2 YU - 66230 Postojna

UVOD

Opozovanja z vzorčevanji, meritve in analize padavin v Postojni v letih 1985–1987, ki so zajete v poročilih raziskovalne naloge Občinske raziskovalne skupnosti Postojna "Opozovanje kislosti padavin v Postojni" za leti 1986 in 1987, so pokazale, da so padavine v Postojni dokaj "kisle", posebno tiste, ki padejo od jeseni do pomladi. Padavine so občasno vsebovale tudi visoke koncentracije sulfatov, nitratov in kloridov.

Ti rezultati so naju spodbudili, da sva začela razmišljati o možnem koroziskem vplivu takih padavin v podzemeljskih jamah, kamor prenikajo. Posebno še, ker smo že pri dosedanjem delu v nekaterih jama na sigi in skalah zabeležili tudi vidne koroziske učinke prenika-joče vode.

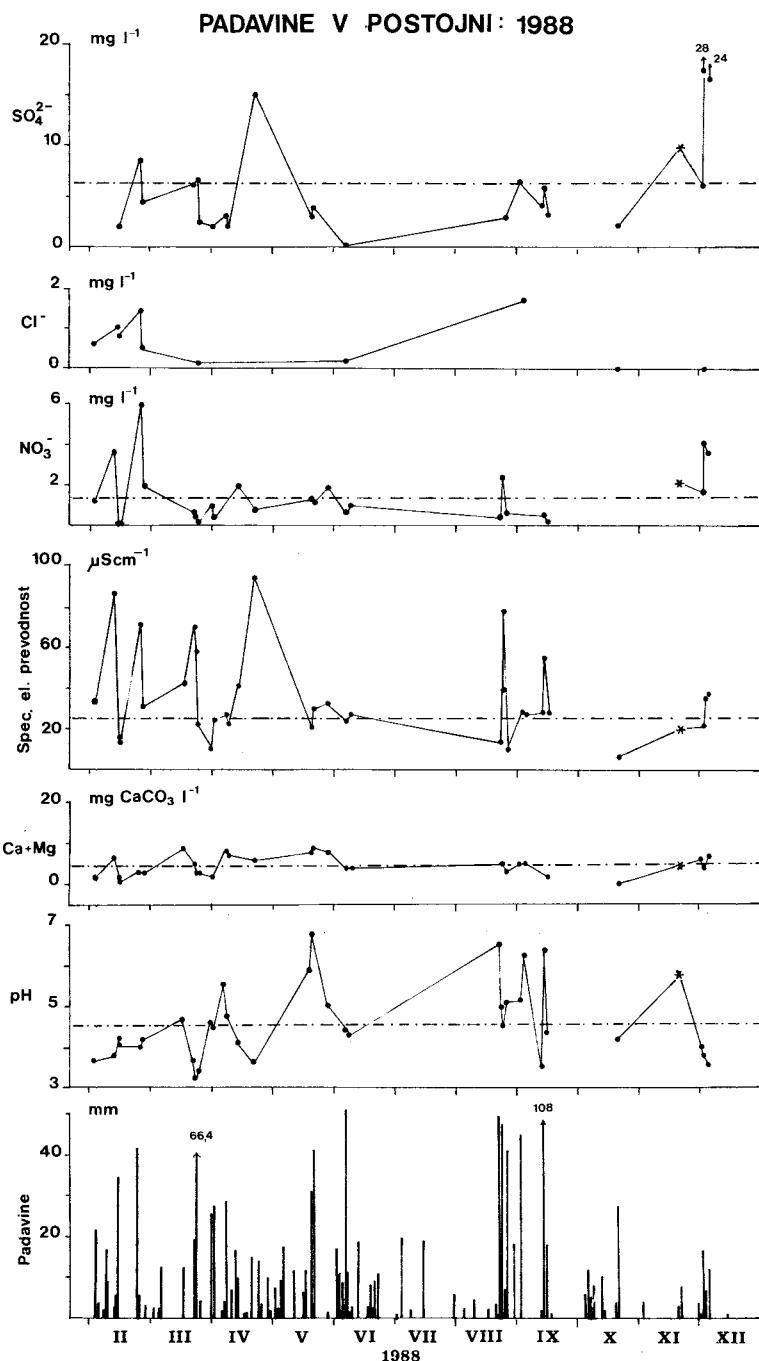
O vplivu kislega dežja na raztopljanje kapnikov v jama je pisal že Jakucs (1987a,b). Kot primer navaja tudi sestavo prenikle vode na Veliki gori v Postojnski jami julija 1969 (oz.1962?) in julija 1981. Podani sta le dve analizi z datumom zajema, zato sklepamo, da so navedene vrednosti enkratne meritve.

Po njegovih rezultatih se je v omenjenem času povečala kalcijeva, magnezijeva in karbonatna trdota, predvsem pa koncentracije sulfatov in sicer z 8.9 na 24.1 mgSO₄²⁻ l⁻¹, kloridov s 5 na 14.3 mgCl⁻ l⁻¹ in nitratov s 4.2 na 20.3 mgNO₃⁻ l⁻¹ ob sočasnem upadu pH za eno enoto. Prav ti sulfati, kloridi in nitrati, pa naj bi bili odgovorni za korozisko učinkovanje v jami. Želeli smo preveriti tudi te podatke.

Zato sva zasnovala nalogu "Kisle padavine in njihov vpliv na kapnike (na primeru Postojnske jame)" ter najprej podrobno pregledala Postojnsko jamo in predvsem iskala in beležila mesta z vidnimi znaki korozije. Vzporedno sva zajela tudi številne vzorce prenikle vode. Na osnovi vidnih zapažanj in rezultatov analiz vode sva se odločila za nekaj značilnih mest, kjer smo nato nadaljevali z rednimi meritvami in analizami vzorčevanih preniklih voda (Kristalni rov, Pisani rov, Lepe jame). Vzporedno smo na površju lovili padavine.

METODOLOGIJA

Padavine smo vzorčevali v Postojni na dvorišču IZRK celo leto 1988. Vzorce smo lovili v plostenke enako kot v letih 1986 in 1987 (J.Kogovšek, A.Kranjc, 1987, 1988). Določevali smo jim temperaturo, spec. električno prevodnost, pH, celokupno trdoto, vsebnost sulfatov, kloridov, nitratov ter občasno o-fosfatov. Napravili pa smo tudi nekaj laboratorijskih poskusov agresivnosti tistih vzorcev padavin, ki so vsebovali višje vsebnosti anionov. Vse navedene parametre smo določevali po že znanih metodah (Standard Methods For Examination of Water and Wastwater, 1975).



Na enak način smo vzorčevali in analizirali tudi prenikle vode v Postojnski jami in sicer od februarja 1988 do januarja 1989. Tako smo zajeli prenikle vode ob različnih razmerah, ob nizkih, srednjih in visokih pretokih. Ob samem zajemu vzorcev smo v jami merili pretok, temperaturo in pH prenikle vode.

REZULTATI IN INTERPRETACIJA

Padavine

V letu 1988 je padlo v Postojni 1484.9 mm padavin. Najbolj suhi meseci so bili oktober, november in december, ko je padlo skupaj le 129.4 mm padavin, kar je minimum za to tremesečno obdobje v okviru zadnjih dvanajstih let. To sušno obdobje pa se je potegnilo še v januar 1989, ko sploh ni bilo padavin. Vzorce prenikle vode v jami smo zajemali tudi v času teh izrednih razmer. Analizirali smo 38 vzorcev dežja in snega. Izmerjeni parametri so razvidni iz tabele 1, kot tudi iz slike 1.

Aritmetična sredina (srednja vrednost) pH 38 meritev je znašala v letu 1988 (tabela 1) 4.56. Najnižjo vrednost 3.2 smo izmerili 22. marca, ko je po skromnih padavinah v začetku meseca začelo 21.marca deževati in so se padavine nadaljevale do 23. marca. pH tega dežja je bil ves čas pod 3.7.

Od oktobra do vključno aprila 1988 je bila srednja vrednost pH padavin celo 4.16, kar v primerjavi s pH približno istega obdobja v letu 1987, ko smo izračunali povprečno vrednost 4.3, nakazuje trend upadanja pH padavin. V preostalem delu leta je znašala srednja vrednost pH 5.3, kar je nekoliko več kot v istem obdobju v letu 1987 (pH=5.2).

Specifična električna prevodnost (SEP) padavin v letu 1988 je znašala od 6 do 95 $\mu\text{S cm}^{-1}$; srednja vrednost teh meritev pa $34.7 \mu\text{S cm}^{-1}$. Nizke vrednosti SEP se navezujejo na nizke koncentracije prisotnih anionov (nitratov, kloridov, sulfatov) ter kationov (kalcij in magnezij). Le dež, ki je padal od 2. do 4.12.1988 je ob sorazmerno nizki vrednosti $\text{SEP} = 35\text{--}37 \mu\text{S cm}^{-1}$ vseboval do $28 \text{ mg SO}_4^{2-} \text{ l}^{-1}$ in do $4 \text{ mgNO}_3^- \text{ l}^{-1}$. Sicer pa višje vrednosti SEP sovpadajo s povečanimi koncentracijami predvsem sulfatov in nitratov ob sočasno nizkih vrednostih pH. Najvišjo $\text{SEP}=95 \mu\text{S cm}^{-1}$ smo zabeležili aprila ob sočasno povečani vsebnosti sulfatov.

Občasno smo določevali tudi vsebnost kloridov. Zabeležili smo vrednosti do $1.7 \text{ mgCl}^- \text{ l}^{-1}$, srednja vrednost pa znaša 0.6 mg l^{-1} . V primerjavi z letom 1987 so to nižje vrednosti. Tudi občasne meritve o-fosfatov so pokazale podobno kot leta 1987, nizke vrednosti (pod $0.11 \text{ mgPO}_4^{3-} \text{ l}^{-1}$). Meritve nitratov so podale vrednosti do $6 \text{ mg NO}_3^- \text{ l}^{-1}$, srednja vrednost pa znaša 1.4 mg l^{-1} .

Izmerjene vrednosti vsote kalcija in magnezija so se gibale do $9 \text{ mg CaCO}_3 \text{ l}^{-1}$, srednja letna vrednost pa znaša $4.5 \text{ mgCaCO}_3 \text{ l}^{-1}$. Vzporedno smo v vzorcih določili do $28 \text{ mgSO}_4^{2-} \text{ l}^{-1}$, letna srednja vrednost 26 meritev pa znaša 6.2 mg l^{-1} .

Količine kalcija in magnezija ter sulfatov v padavinah, ki so padle v letu 1988, so bile manjše kot leta 1987. Srednja letna vrednost vsote kalcija in magnezija je bila manjša za 2.3 mg CaCO₃ l⁻¹, sulfatov pa za 1.7 mg SO₄²⁻ l⁻¹.

PRENIKLE VODE

Pisani rov

Prenikajoče vode v Pisanem rovu smo tedensko preučevali že v letih 1977–79 ter kasneje še eno leto (1981/1982). Vzorčevanja so obsegala prenasičeno preniklo vodo, ki izloča sigo, kot tudi agresivno preniklo vodo. Agresivna voda na točki 22 v Podorni dvorani in v končnem delu Pisanega rova korodira že predhodno odloženo sigo na steni ter samo steno, opazne pa so tudi do pol metra globoke korozijске luknje v podornih skalah in stalagmitih po dnu rova (Kogovšek, Habič, 1981, Kogovšek, 1983).

Te analize so pokazale opazno nižje trdote agresivne prenikle vode v primerjavi s prenasičeno preniklo vodo, ki izloča sigo. Pri curku 22 smo z meritvami trdot pri vrhu in vznožju stene, ko prenikla voda polzi po približno 2 m dolgi poti, zabeležili pri pretoku 5 ml min⁻¹ raztapijanje do 13 mg CaCO₃ l⁻¹.

I.Gams (1967) je razlagal agresivnost prenikle vode na tem istem mestu z rožencem v apnenu oz. z večjo prisotnostjo sulfatov. Junija 1964 je zajel vzorec te vode, kot tudi vzorec sigotvorne vode v bližini. Kem. analiza je pokazala nižjo celokupno in karbonatno trdoto ter hkrati višjo vsebnost sulfatov (14.6 mg SO₄²⁻ l⁻¹) v agresivni prenikli vodi.

Naše ponovne meritve agresivne prenikle vode na točki 22 od februarja 1988 do januarja 1989 (10 meritev) so pokazale, da je prenikla voda vsebovala v enem litru od 7 do 9.5 mg sulfatov, enkrat pa celo 18.5 mg l⁻¹ (te vrednosti nismo upoštevali v izračunu srednje vrednosti), ob srednji vrednosti 8 mg SO₄²⁻ l⁻¹, 1 do 3 mg Cl⁻ l⁻¹, do 2.4 mg NO₃⁻ l⁻¹ (srednja vrednost 0.8 mg l⁻¹) in do 0.21 mg l⁻¹ o-fosfatov. Vse meritve so zbrane v tabeli 2; na sliki 2 pa so prikazana zajemna mesta prenikle vode v Pisanem rovu.

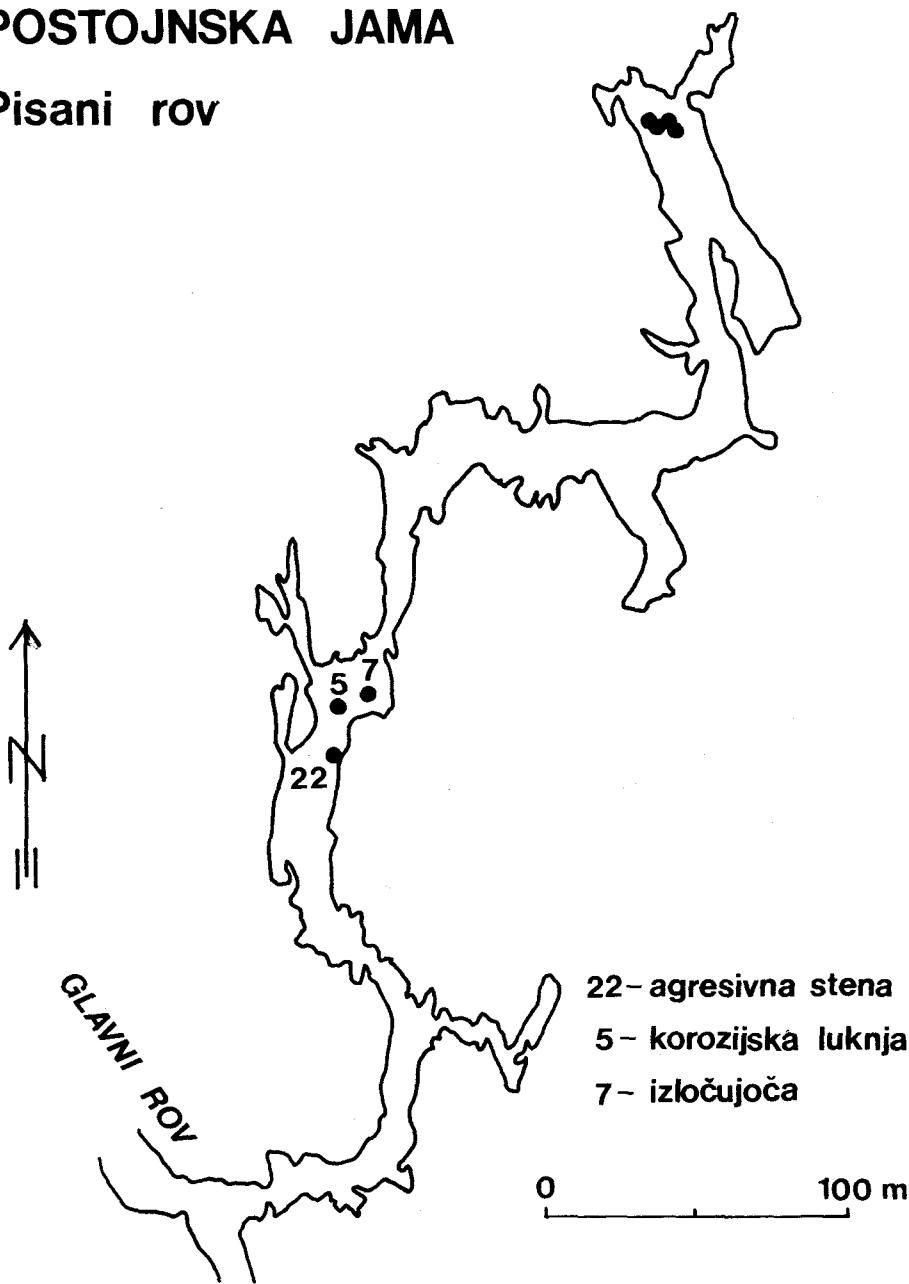
Z vzorednimi določitvami sulfatov pri prenikajoči vodi, ki izloča sigo (Dvojčka v Pisanem rovu) smo ugotovili, da le-ta vsebuje višje koncentracije sulfatov, celo preko 20 mg l⁻¹. Torej direktne vzročne povezave med korozijskim razjedanjem in povečanimi sulfati nismo ugotovili.

Koncentracije posameznih snovi (ionov) preko leta nihajo. Zato so za realno sliko stanja potrebne redne letne meritve, ki zajemajo vse možne razmere. Srednje vrednosti takih meritev pa so bolj reprezentativne kot posamezne meritve.

V letu 1988 se je izmerjena karbonatna trdota agresivne prenikle vode na točki 22 gibala med 1.9 in 2.42 mekv l⁻¹ oz. 95 in 121 mg CaCO₃ l⁻¹ (srednja vrednost 2.15 mekv l⁻¹). Potek celokupne trdote je sorazmeren poteku karbonatne trdote, le da je celokupna trdota za približno 0.2 mekv l⁻¹ oz. 10 mg CaCO₃ l⁻¹ višja. Tem nizkim vrednostim trdot pa odgovarjajo tudi ustrezno nizke vrednosti SEP (203–250 µS cm⁻¹).

POSTOJNSKA JAMA

Pisani rov



Sl.2 Postojnska jama - Pisani rov : položaj opazovanih curkov.

Fig.2 Postojnska jama - Pisani rov : the situation of trickles

Konec julija in v začetku avgusta 1988 smo ob nizkem pretoku zabeležili, da vsak liter prenikle vode (točka 22) na omenjeni poti razaplja do 10 mg CaCO₃, kar je potrdilo že zgoraj omenjene meritve avgusta 1981.

Ta agresivna prenikla voda pa se le malo razlikuje od sestave prenikle vode, ki dolbe nedaleč stran korozjske luknje, kar je lepo razvidno iz srednjih vrednosti merjenih parametrov, ki so razvidne iz tabele 3.

Le nekaj metrov stran od agresivih kapljanj pa kaplja prenasičena prenikla voda, ki gradi lepe sigaste oblike. Vzorčevali smo tudi bližnji curek, ki po videzu le skromno izloča sigo. Meritve kloridov, nitratov in o-fosfatov te vode ne kažejo bistvenih razlik med to preniklo vodo in agresivno vodo. Srednja vrednost sulfatov izločajoče vode je za 1 mg l⁻¹ nižja kot pri agresivni vodi. Srednja vrednost karbonatne in celokupne trdote pa je višja in znaša 131 oz. 140 mgCaCO₃ l⁻¹ (2.62 oz. 2.8 mekv l⁻¹) Izmerjene vrednosti so podane v tabeli 4. Meritve iz Pisanega rova podaja slika 3.

Na osnovi omenjenih opazovanj in meritev prenikle vode, ki po prenikanju skozi jamski strop v jami še vedno lahko korozjsko učinkuje, si še ne znamo povsem razložiti vzrokov te korozije. Verjetno so občasno način pretakanja vode skozi jamski strop in pogoji v njem takšni, da se ne nasiti s karbonati že pri prenikanju skozi jamski strop, ampak karbonatno kamino oz. sigo lahko razaplja še v jami.

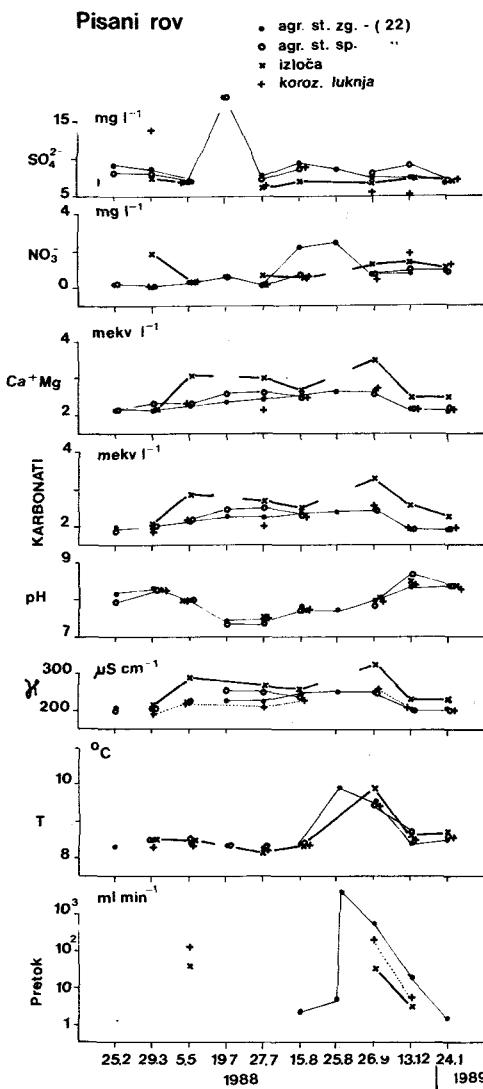
Lepé jame

Prve orientacijske analize preniklih voda v Postojnski jami so pokazale nizke trdote tudi v Lepih jamah. Korozjsko učinkovanje je podobno kot v Pisanem rovu vidno na steni, kjer priteka po kaminu agresivna voda. Na tem mestu tudi ni kapniških tvorb, oz. je le več stalagmitov, ki so jih umetno postavili delavci v jami. Že v neposredni bližini pa so lepe in bogate sigaste oblike, kar smo opažali tudi že v Pisanem rovu. Torej gre le za ozko lokalno območje, kjer se pojavlja agresivna voda.

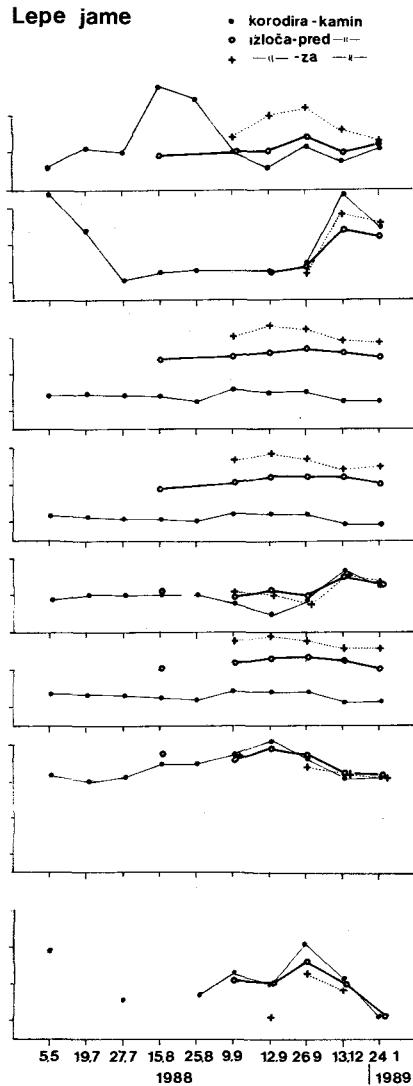
V Lepih jamaš smo od maja 1988 opazovali agresivno vodo in dve bližnji kapljanji, ki odlagata sigo. Mesta vzorčevanja so razvidna iz slike 4. Agresivna voda, ki priteka po kaminu, je imela povprečno karbonatno trdoto 104 mgCaCO₃ l⁻¹ oz. 2.07 mekv l⁻¹, kar je v okviru vrednosti agresivne vode v Pisanem rovu. Srednja vrednost celokupne trdote je znašala 121 mgCaCO₃ l⁻¹ oz. 2.41 mekv l⁻¹, kar pa je nekoliko več kot v Pisanem rovu. Vendar pa je sočasno voda vsebovala tudi več nitratov in sulfatov (srednja vrednost nitratov je 2.0 mg NO₃ l⁻¹, sulfatov pa 11.3 mg SO₄²⁻ l⁻¹). Če napravimo bilanco prisotnih anionov in kationov, se ti dobro pokrivajo z odstopanjem le nekaj stotink mekv l⁻¹. Analize voda iz Lepih jam so prikazane v na sliki 3 ter v tabelah 5 in 6.

Bližnji opazovani kapljanji, ki izločata sigo, označujejo višje vrednosti SEP in karbonatne trdote. Preinkla voda kapljanja pred kaminom je dosegala nižje, tista naprej od kamina pa višje koncentracije nitratov in sulfatov (srednje vrednosti) kot agresivna iz kamina. Enako velja tudi za karbonatno in celokupno trdoto.

POSTOJNSKA JAMA

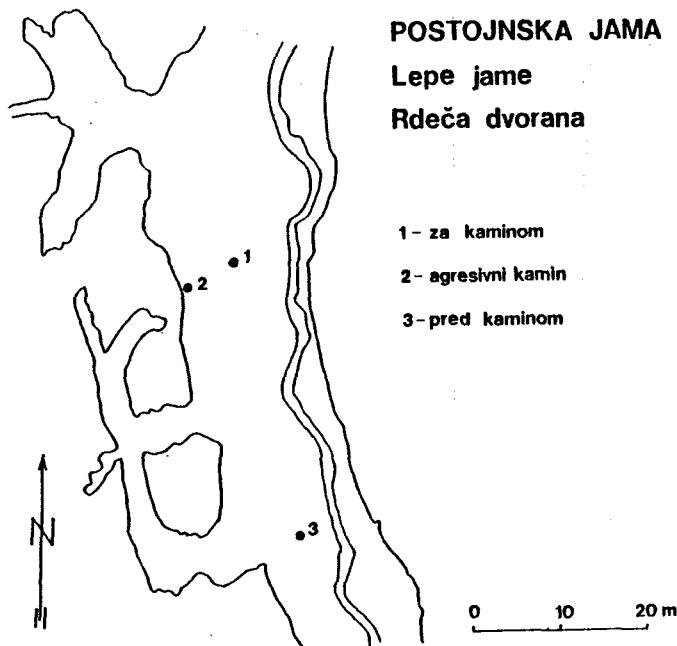


Lepe jame



Sl.3 Postojnska jama - meritve curkov v Pisanem rovu in Lepih jamah

Fig.3 Postojnska jama - trickles measurements in Pisani rov and Lepe jame



Sl.4 Postojnska jama - Lepe jame : položaj opazovanih curkov.

Fig.4 Postojnska jama - Lepe jame : the situation of trickles

Temperatura prenikle vode, ki je verjetno zelo blizu temperaturi zraka (daljši stik z jamskim zrakom ob pretakanju po kaminu do zajemnega mesta), je v Lepih jamah nihala med 10 in 11°C, v Pisanem rovu pa od 8.2 do 9.9°C. V Pisanem rovu je temperatura pretežno nihala od 8.2 do 8.7°C. Višje temperature prenikle vode smo zabeležili ob močno povečanih pretokih le konec avgusta in v začetku septembra, ko so padle izdatne padavine in sklepamo, da je vpliv temperature jamskega zraka tedaj minimalen.

UGOTOVITVE

Meritve in analize padavin so tudi leta 1988 pokazale, da v Postojni padajo "kisle" padavine. Srednja vrednost pH padavin nakazuje, da so v letu 1988 padale še bolj "kisle" padavine (srednja letna vrednost pH = 4.56) kot v letu 1987, vendar pa so bile koncentracije sulfatov, nitratov in kloridov nekoliko nižje.

V Postojnski jami prevladujejo kapljjanja prenasičene prenikle vode, ki izločajo sigo. Na nekaj mestih v Pisanem rovu, Lepih jamah (Rdeča dvorana) in konec Čarobnega vrta pa smo opazili tudi vidne znake razjedanja sige in kamnine.

Prenikla voda na teh mestih dosega najnižje vrednosti SEP, karbonatne in celokupne

trdote, kar smo jih določili v Postojnski jami. Srednja letna vrednost karbonatne trdote se giblje med 104 in 105 mgCaCO₃ l⁻¹ oz. 2.07 in 2.1 mekv l⁻¹, celokupne trdote pa med 116 in 121 mgCaCO₃ l⁻¹ oz. 2.32 in 2.41 mekv l⁻¹. Vsebnost sulfatov, nitratov in kloridov je v teh vodah le nekoliko višja kot v padavinah.

Prenasičene prenikle vode, ki so v neposredni bližini agresivnih kapljanj, imajo višjo karbonatno trdoto, nekatere pa tudi višjo vsebnost sulfatov ob ustreznih celokupnih trdotih. Prenasičena prenikla voda, ki gradi Dvojčka v Pisanem rovu ima opazno višjo vsebnost sulfatov kot agresivna voda. Tudi kapljanja, ki izločajo sigo na Veliki gori, po vsebnosti sulfatov ne zaostajajo za agresivno vodo v Lepih jamah. Od agresivnih voda dosega najnižjo karbonatno, hkrati pa najvišjo celokupno trdoto ter višje koncentracije nitratov in sulfatov agresivna voda iz kamina v Lepih jamah.

Iz dosedanjih meritev lahko sklenemo, da korozjski učinki prenikle vode v Pisanem rovu in Lepih jamah ne morejo biti posledica povečanih koncentracij sulfatov, nitratov in kloridov, saj so ti anioni v enaki meri prisotni tudi v prenasičeni prenikli vodi, ki izloča sigo. Izgleda, da je vzrok korozije občasna nenasičenost te vode s karbonati, ko priteče v jamo, kar je verjetno posledica načina prenika.

Povečana vsebnost predvsem sulfatov, nitratov in kloridov v padavinah, ki se kombinira še z vplivom vegetacije in kamninske zgradbe, se sicer odraža v sestavi prenikle vode v jami, vendar pa se na svoji poti prenika skozi apnenec tudi neutralizira, kar pomeni povečano korozijo v samem jamskem stropu, ne pa tudi vzrok za korozjsko razjedanje v jami.

LITERATURA

- Gams,I., 1967: Faktorji in dinamika korozije na karbonatnih kameninah slovenskega dinarskega in alpskega kraša. *Acta carsologica*, 38, 11-68, Ljubljana
- Jacucs,L., 1987a: Traces of Effects of Acid Rain (Sedimentation) in the Re-dissolution of Cave Drapstones. *Endins*, 13, 49-57, Mallorca
- Jacucs,L., 1987b: The Effect of Acidic Atmosphere Pollution upon Stalagmites in Carstic Cave-system. *Acta geographicica*, 27, 3-38, Szeged (Hungaria)
- Kogovšek,J., Kranjc,A., 1987: Opazovanje kislosti padavin v Postojni (končno poročilo za leto 1986). 1-18. Arhiv IZRK, Postojna
- Kogovšek,J., Kranjc,A., 1988: Opazovanje kislosti padavin v Postojni (končno poročilo za leto 1987). 1-24. Arhiv IZRK, Postojna
- Kogovšek,J., Habič,P., 1981: Preučevanje vertikalnega prenika vode na primerih Planinske in Postojnske jame. *Acta carsologica*, 9, 111-148, Ljubljana
- Kogovšek,J., 1983: Prenikanje vode in izločanje sige v Pisanem rovu Postojnske jame. *Acta carsologica*, 11, 59-76, Ljubljana
- Standard Methods For Examination of Water and Wastewater. 14th Edition, 1985

THE INFLUENCE OF ACID PRECIPITATIONS TO PROCESSES IN POSTOJNSKA JAMA

Summary

In 1989 the precipitations measurements and analyses have shown that in Postojna "acid" precipitations are fallen. The mean value of precipitations pH evidences that in 1988 the precipitations were still more "acid" (mean annual pH value = 4.56) than in 1987, but the sulphates, nitrates, chlorides concentrations were lower.

In Postojnska jama the trickles of supersaturated percolating water, depositing flowstone, prevail. On some places in Pisani rov, in Lepe jame (Rdeča dvorana) and at the end of Čarobni vrt we've observed visible signs of flowstone and rock chemical denudation.

On these places the values of SEC, carbonate and total hardness are the lowest from all the analysed samples in Postojnska jama. Mean annual value of carbonate hardness oscillates between 104 and 105 mg CaCO₃ l⁻¹, 2.07 to 2.1 respectively, the total hardness between 116 and 121 mg CaCO₃ l⁻¹, 2.32 to 2.41 respectively mekv l⁻¹. The sulphates, nitrates and chlorides content in these waters is slightly higher than in precipitations.

Supersaturated percolating waters situated in immediate vicinity of aggressive trickles, have higher carbonate hardness, and some of them higher sulphates content at correspondingly higher total hardness. Supersaturated percolating water forming the speleothem Dvojčka in Pisani rov contains extremely more sulphates than the aggressive water. Also the trickles, depositing flowstone on Velika gora, are according to sulphates content equal to aggressive water in Lepe jame. The lowest carbonate and at the same time the highest total hardness and higher concentrations of nitrates and sulphates reaches the aggressive water from the chimney in Lepe jame.

From previous measurements we can infer that the corrosion effects of percolating water in Pisani rov and in Lepe jame could not be the result of increased concentrations of sulphates, nitrates and chlorides as these anions are present in the same amount in supersaturated percolating water which deposits flowstone. It seems that the reason for corrosion lies in periodically undersaturated water with carbonates when it comes to the cave, which is probably due to mode of percolation.

The increased content of sulphates, nitrates and chlorides mostly in the precipitations, combined by vegetation and lithology influences could be reflected in the composition of percolating water in the cave, but on its way through the cave roof the water is neutralized, causing augmented corrosion in the cave roof itself and this is not the reason for corrosion in the cave.