

Uporaba lehnjakov v paleotermometriji: primer iz Nacionalnega parka Krka, Hrvaška

Palaeothermometry in tufa: a case study from the Krka National Park, Croatia

Sonja Lojen^{1, *}, Matej Dolenc², Neven Cukrov³

¹Institut »Jožef Stefan«, Odsek za znanosti o okolju, Jamova cesta 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

²Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo, Aškerčeva cesta 12, 1000 Ljubljana, Slovenija

³Institut Ruđer Bošković, Zavod za raziskave morja in okolja, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvaška

*Vodilni avtor. E-mail: sonja.lojen@ijs.si

Izvleček

V članku obravnavamo uporabnost lehnjaka iz reke Krke (Hrvaška) kot paleotemperaturnega arhiva na osnovi izotopske sestave kisika ($\delta^{18}\text{O}$) in razmerja Mg/Ca. Analizirali smo masivni lehnjak z glavnih pregrad in ga primerjali z laminirano skorjo iz hidroelektrarne Jaruga. Masivni vzorci zaradi velike količine litičnega karbonata (dolomita in kalcita) niso bili primerni za paleotemperaturno analizo. Kisikov geotermometer je precenil temperaturo obarjanja za več stopinj Celzija, medtem ko Mg-geotermometer zaradi neznane količine litičnega (morskega) karbonata ni bil uporaben.

Ključne besede: lehnjak, kalcit, Mg, stabilni izotopi, geotermometer

Abstract

This paper examines the applicability of tufa from the river Krka (Croatia) as palaeotemperature archive, based on the geochemical and isotopic records. Barrage tufas from the main cascades were analysed for isotopic ($\delta^{18}\text{O}$) and geochemical (Mg/Ca) composition and compared to the laminar crust from the Jaruga Power Plant. It was shown that barrage tufa was not suitable for palaeothermometry because of the presence of considerable amounts of lithic carbonate (both dolomite and calcite). The oxygen thermometer overestimated the precipitation temperature by several degrees C, while the Mg thermometer could not be used because of unknown content of lithic (marine) carbonate detritus.

Key words: tufa, calcite, Mg, stable isotope, geothermometer

Uvod

Kemični sedimenti so že desetletja predmet paleoklimatoloških raziskav, saj njihove morfološke, sedimentološke, geokemične in izotopske značilnosti neposredno odsevajo razmere v okolju na mestu njihovega nastanka; v to skupino sedimentov spadajo tudi lehnjaki^[1-6]. Za interpretacijo paleotemperaturnih razmer raziskovalci najpogosteje uporabljajo kisikov izotopski termometer, pa tudi geokemični magnezijev termometer^[1, 3, 7, 8]. Za paleoekološke raziskave so najbolj zanimivi laminirani karbonati oz. stromatoliti, ker vsebujejo praviloma zvezen niz od milimetrskih do centimetrskih plasti, ki ustrezajo sezonskemu ali letnemu ciklu rasti^[4, 9, 10]. Vendar pa je treba poudariti, da vse paleotemperaturne interpretacije temeljijo na treh predpostavkah:

- da karbonati nastajajo v izotopskem in geokemičnem ravnotežju z matično raztopino (rečno vodo),
- da sta izotopska in hidrokemična sestava vodne raztopine, iz katere so nastali, znani, in
- da je izotopska frakcionacija kisika med vodo in oborino odvisna samo od temperature.

Vse troje pa je v primeru rečnih karbonatnih tvorb prej izjema kot pravilo^[11-14]. Tako na primer lehnjakotvorne reke v poletnem času lahko presahnejo, hitrost obarjanja se sezonsko zelo spreminja, prav tako lahko ob velikih pretokih prihaja do močne erozije^[14-16]. Ker pa marsikje ni na razpolago drugih naravnih paleoekoloških arhivov, raziskave v veliki meri temeljijo prav na lehnjakih^[14, 17, 18].

Namen raziskave je bil oceniti uporabnost klasičnega kisikovega izotopskega in geokemičnega magnezijevega paleotermometra v lehnjakih iz Nacionalnega parka Krka (Hrvaška). Rezultate smo primerjali z vrednostmi, dobljenimi v laminirani karbonatni skorji, nastali v tunelu pri HE Jaruga ob Skradinskem buku na prehodu v estuar^[19]. Z dolgoletnim spremljanjem (2000–2013) smo ugotovili sezonsko in letno spremenljivost izotopske sestave rečne vode, koncentracijo raztopljenih kationov (Ca^{2+} , Mg^{2+}) in izotopsko ter elementno (Mg/Ca) sestavo lehnjaka na glavnih kaskadah. Izračunali smo temperature obarjanja lehnjaka z uporabo standardnih paleotemperaturnih enačb z izotopskim kisikovim in geokemičnim magne-

zijevim geotermometrom in jih primerjali z izmerjenimi temperaturami reke Krke na mestu obarjanja.

Območje raziskave

Hrvaška reka Krka (slika 1) je tipična kraška reka, ki jo v veliki meri napaja podzemna voda iz razpršenih virov, od katerih so le redki natančno locirani^[20-22]. Povprečni letni rečni pretok na prehodu v estuar je $53 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (med $5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ in $565 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ^[20]). Predhode raziskave so pokazale, da je reka razen v izrednih razmerah vse leto prenasočena s kalcitom in da se CO_2 iz nje razplinja po celotnem 50 km dolgem sladkovodnem toku^[23, 24] ter da obarjanje lehnjaka po celotnem toku poteka v neravnotežnih razmerah^[12, 23, 24].

Materiali in metode

Rečno vodo smo vzorčili sezonsko v letih med 2000 in 2013. Za hidrokemične analize smo vzorce na terenu prefiltrirali skozi $0,45 \mu\text{m}$ membranski filter (Sartorius Minisart). Za analizo koncentracije kationov (Ca^{2+} , Mg^{2+}) smo vodo nakisali s suprapurno dušikovo kislino (Merck, 1 ml/l) in jo do analize hranili v 50 ml HDPE plastenkah pri temperaturi $4 \text{ }^\circ\text{C}$. Vodo za analizo alkalnosti smo prefiltrirali skozi $0,20 \mu\text{m}$ membranski filter in analize opravili takoj po vzorčenju na terenu; če to ni bilo mogoče, so bili vzorci analizirani v laboratoriju v 24 h po odvzemu. Vodo za izotopsko analizo kisika in raztopljenega anorganskega ogljika smo prefiltrirali skozi $0,20 \mu\text{m}$ filter in jo hranili v do vrha polnih ampulah s septumom brez plinskih mehurčkov ali plinske kape (Exetainer® Labco, Velika Britanija).

Vsebnost kationov smo ugotovili z atomsko absorpcijsko spektrometrijo z aparaturo Varian SpectrAA 110. Interference, nastale pri ionizaciji, smo kompenzirali z dodatkom 2 g l^{-1} Cs. Ponovljivost meritve je bila boljša od $\pm 2 \%$.

Vzorci lehnjaka so bili odvzeti na glavnih pregradah (Bilušiča buk, Manojlovac, Miljacka, Roški slap in Skradinski buk).

Mineralno sestavo lehnjaka smo ugotovili z rentgensko difraktometrično analizo (Philips



Slika 1: Lokacije vzorčnih mest v dolini reke Krke (Hrvaška).

PW3710). Identifikacijo faz smo opravili s programskim paketom X'Pert HighScore Plus z bazo podatkov PAN-CSD. Negotovost meritve mineralne sestave je bila 10-odstotna.

Celokupno alkalnost vode smo določili s potenciometrično titracijo z 0,01 M HCl (Merck).

Izotopsko sestavo kisika smo določili z masnim spektrometrom za stabilne izotope z dvojnimi uvajalnimi sistemom Varian MAT 250 oziroma IsoPrime (VG Instruments, Velika Britanija) po uravnoteženju s CO₂ (40 °C, 3 h).

Izotopsko sestavo raztopljenega anorganskega ogljika v vodi smo določili s pretočnim masnim spektrometrom za stabilne izotope Europa 20-20 z ANCA TG preparativnim modulom za plinaste vzorce (Europa Scientific, Velika Bri-

tanija). V ampule s septumom (Labco Exetainer®) smo dozirali kapljico fosforne kisline in jih prepihali s helijem (6.0, Messer Slovenija). Vzorce (3 ml) smo injicirali v prepihane ampule in analizirali izotopsko sestavo CO₂, ki se je sprostil iz vode.

Izotopsko sestavo C in O v karbonatu smo določili z masnim spektrometrom Varian MAT v CO₂, ki je nastal z razkrojem 10 mg vzorca v 100 % H₃PO₄ pri 25 °C 24 h.

Rezultate izotopskih analiz podajamo kot δ -vrednost, ki pomeni relativni odmik razmerja težjega proti lažjemu izotopu (¹³C/¹²C, ¹⁸O/¹⁶O) vzorca glede na razmerje istih izotopov v standardu in to izražamo v promilih (‰). Kot standard smo uporabili VSMOW za kisik v vodi in VPDB za ogljik in kisik v karbonatu. Delovne standarde (voda, CO₂, nasičena raztopina NaHCO₃) smo kalibrirali s kalibracijskimi oz. referenčnimi materiali IAEA VSMOW2, GISP in s CO₂, ki je nastal pri razkroju standardov NBS19, IAEA CO1 in IAEA CO8 v 100-odstotni fosfori kislini pri temperaturi 25 °C 24 h.

Merilne negotovosti so bile 0,1 ‰ za δ^{18} O v vodi in karbonatu in δ^{13} C v karbonatu ter 0,2 ‰ za δ^{13} C v raztopljenem anorganskem ogljiku. Vse vzorce smo analizirali v treh paralelkih in rezultate sprejeli kot ustrezne, če so bile standardne deviacije ponovitev v predpisanih odmikih. Če so bili odmiki večji, smo analize ponavljali, dokler niso bile deviacije v predpisanih mejah.

Za obdelavo surovih podatkov meritev smo uporabili programski paket LIMS for Light Stable Isotopes^[25].

Rezultati in razprava

Rečna voda

Relevantni rezultati hidrokemičnih analiz vode iz obdobja od 2000 do 2013 so zbrani v tabeli 1. Rezultati za obdobje 2000–2007 so povzeti iz objav predhodnih raziskav. Kot je razvidno, je za reko značilen velik razpon temperature vode zlasti v poletnih mesecih, pri čemer je temperatura na izviri skozi vse leto med 8 °C in 9 °C (Čukrov, neobjavljeni podatki). Neenakomerno spreminjanje temperature z oddaljenostjo od izvira lahko pojasnimo s samo morfologijo toka, saj je reka zaradi intenzivnega obarjanja

lehnjaka na več mestih zajezena, tako da je njen tok danes zaporedje lotičnih in več kilometrov dolgih lentičnih odsekov. Poleg tega pa med Manojlovcem in Miljacko (slika 1) v reko priteka sorazmerno velika masa podzemne vode iz zlivnega področja Zrmanje^[22-24], ki ima občutno nižjo temperaturo in drugačno kemično sestavo. To potrjuje tudi razmerje raztopljenih kationov (Mg/Ca) v vodi in izotopska sestava kisika, ki se zelo spremenita na istem odseku. Če primerjamo $\delta^{18}\text{O}$ -vrednost in povprečno temperaturo vode, potem ta na videz po toku navzdol sicer narašča s temperaturo, vendar pa sezonske meritve kažejo, da se najnižje $\delta^{18}\text{O}$ -vrednosti pojavljajo spomladi in poleti, ko je temperatura vode najvišja, medtem ko so bile najnižje vrednosti izmerjene v jesenskem obdobju – nasprotno od padavin, pri katerih se najnižje $\delta^{18}\text{O}$ -vrednosti konsistentno pojavljajo v obdobjih z najnižjo temperaturo in obratno^[26]. Dejansko med $\delta^{18}\text{O}$ -vrednostjo in temperaturo rečne vode nismo opazili nikakršne korelacije. Sorazmerno visoko razmerje med raztopljenim Mg^{2+} in Ca^{2+} je posledica raztapljanja karbonatnih vodonosnikov, ki napajajo reko: visok delež magnezija kaže na prisotnost dolomita, vendar pa razmerje Mg/Ca po toku navzdol pada. Največji skok se pojavlja med Manojlovcem in Miljacko, podobno pa velja tudi za $\delta^{18}\text{O}$ -vrednosti vode. Na množinsko razmerje Mg/Ca obarjanje lehnjaka očitno ne vpliva, saj bi v tem primeru po toku navzdol zaradi izločanja CaCO_3 moralo naraščati zaradi prednostnega odstranjevanja Ca^{2+} iz raztopine; očitno ima vir vode (sestava vodonosnika in zadrževalni čas podzemne

vode) mnogo večji vpliv na njeno hidrokemično sestavo kot temperatura. Na to kaže tudi dobra korelacija med $\delta^{18}\text{O}$ -vrednostmi vode in razmerjem Mg/Ca ($r = 0,75$, $p < 0,001$ pri $n = 25$). Med razmerjem Mg/Ca v vodi in temperaturo obstaja linearna korelacija ($p \leq 0,002$ pri $n = 25$) le na dveh vzorčnih mestih – na Bilušića buku in Skradinskem buku, in sicer:

– Bilušića buk:

$$\text{Mg/Ca} = (0,0107 \pm 0,0056) \times T + (0,10523 \pm 0,00635);$$

$$r = 0,55$$

– Skradinski buk:

$$\text{Mg/Ca} = (0,0053 \pm 0,0014) \times T + (0,09358 \pm 0,02379);$$

$$r = 0,73,$$

pri čemer je temperatura podana v stopinjah Celzija. Na drugih točkah ni bilo opaziti nobene zveze ($|r| < 0,1$).

Izotopska sestava raztopljenega anorganskega ogljika je sicer pomemben pokazatelj izvira le-tega (preperevanje karbonatnih kamnin vs. talni/biogeni CO_2), kar je pomemben podatek pri paleoekološki interpretaciji lehnjakov. Ker pa se v tej študiji omejujemo le na paleotermometrijo, je $\delta^{13}\text{C}$ -vrednost raztopljenega anorganskega ogljika pomembna le kot vhodni parameter za napoved $\delta^{13}\text{C}$ lehnjaka^[27, 28].

Lehnjak

S predhodnimi raziskavami smo ugotovili, da $\delta^{18}\text{O}$ -vrednost lehnjakovih pregrad ne izraža temperature nastanka lehnjaka in to pripisali neravnotežnemu obarjanju karbonata^[12]. Kemična in mineralna analiza lehnjaka pa sta po-

Tabela 1: Hidrokemična in izotopska sestava rečne vode in raztopljenega anorganskega ogljika; podana so povprečja in v oklepajih razpon vrednosti; del podatkov je povzet po referencah (Lojen in sod.^[12, 19]; Cukrov in sod.^[23, 24])

Lokacija	T/°C	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}/\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$	Mg/Ca (at.)
Bilušića buk	11,5 (8,0 do 15,0)	-8,2 (-8,5 do -7,7)	-11,6 (-13,5 do -9,1)	0,23 (0,19 do 0,28)
Manojlovac	12,5 (8,6 do 18)	-8,0 (-8,2 do -7,7)	-11,5 (-13,5 do -9,3)	0,21 (0,19 do 0,22)
HE Miljacka	12,0 (8,8 do 14,5)	-7,7 (-8,0 do -7,0)	-11,8 (-14,0 do -9,5)	0,15 (0,11 do 0,20)
Roški slap	14,5 (8,4 do 19,5)	-7,8 (-8,2 do -7,1)	-10,9 (-12,7 do -8,9)	0,18 (0,12 do 0,23)
Skradinski buk	18,8 (11,0 do 25,0)	-7,4 (-7,9 do -6,8)	-10,9 (-12,9 do -8,3)	0,18 (0,11 do 0,24)

kazali, da je poleg neravnotežja, ki je v slapovih in kaskadah običajno, razlog za odmike tudi prisotnost nepričakovano velike količine litičnega karbonata v lehnjaku. Visoko množinsko razmerje Mg/Ca v vzorcih (tabela 2) kaže na prisotnost dolomita, saj obarjanje kalcita z 10-odstotnim ali večjim množinskim deležem (x) Mg^{2+} glede na Ca^{2+} v danih razmerah ni mogoče^[8]; to smo potrdili tudi z rentgensko difraktometrično analizo vzorcev, ki je pokazala prisotnost znatne količine dolomita. Dodatna potrditev je kemična in mineralna analiza karbonatne skorje iz tunela HE Jaruga, ki je nastala z obarjanjem iz vode enake sestave in vsebuje le kalcit z manj kot 1 % Mg^{19} , nasprotno od lehnjaka v slapu, ki vsebuje tudi sledove dolomita.

Dolomitna faza v lehnjaku je pričakovana glede na litološko sestavo povodja Krke, kjer se v prvih 15 km rečnega toka poleg plastovitih in masivnih apnencev v zgornjekredni formaciji ($K_2^{1,2}$) pojavljajo tudi vložki dolomita^[29, 30]. Predvidevamo, da je poleg dolomita v lehnjaku zanesljivo tudi nekaj detritičnega kalcita iz apnencev, vendar ga s kemično in rentgensko analizo ne moremo ločiti od rečnega avtogenega kalcita. Ocena deleža detritične karbonatne komponente v lehnjaku je tako lahko zelo problematična in povezana z veliko negotovostjo, zaradi česar je zanesljiva paleotemperaturna interpretacija – tako na osnovi izotopskega kot geokemičnega termometra – praktično nemogoča. Podobno velja za praktično vse masivne lehnjake z velikih pregrad od Bilušića buka do Roškega slapa. Zmanjšanje deleža litične karbonatne komponente nizvodno od HE

Miljacka je posledica številnih zajezev reke z lehnjakovimi pregradami. Akumulacijska jezera za njimi zadržijo velik del detritičnega materiala, ki ga reka nosi s seboj^[23, 24]. Tudi pogozdovanje pobočij doline Krke je močno zmanjšalo erozijo. Kot primerni kandidati za paelotemperaturne izračune tako ostajajo le lehnjaki z Roškega slapa in Skradinskega buka ter seveda laminirana skorja, ki je čist nizko magnezijev kalcit z manj kot 0,1 % Mg v karbonatni fazi (tabela 2).

Izotopski termometer

Za oceno temperature izločanja lehnjaka je v uporabi več t. i. paleotemperaturnih enačb, ki temeljijo na temperaturno odvisni izotopski frakcionaciji kisika med vodo in karbonatom. Najboljše ujemanje smo dobili z uporabo enačb Andersona in Arturja^[31] ter Haysa in Grossmana^[32]:

$$T = 16 - 4,4 \times (\delta^{18}O_{VPDB-ca} - \delta^{18}O_{VSMOW-H2O}) + 0,13 \times (\delta^{18}O_{VPDB-ca} - \delta^{18}O_{VSMOW-H2O})^2[31]$$

in

$$T = 15,7 - 4,36 \times (\delta^{18}O_{VPDB-ca} - \delta^{18}O_{VSMOW-H2O}) + 0,12 \times (\delta^{18}O_{VPDB-ca} - \delta^{18}O_{VSMOW-H2O})^2[32],$$

pri čemer je temperatura (T) izražena v stopinjah Celzija. Rezultati izračunov temperatur obarjanja so podani v tabeli 3.

Negotovosti temperatur obarjanja, izračunanih z izotopskim termometrom, nismo mogli

Tabela 2: Izotopska in elementna sestava lehnjaka z glavnih lehnjakovih pregrad in iz laminirane skorje pri HE Jaruga; podatki o izotopski sestavi so povzeti po objavah predhodnih raziskav^[12, 19]

Lokacija	$\delta^{18}O_{VPDB}/\text{‰}$	$\delta^{13}C_{VPDB}/\text{‰}$	Mg/Ca (at.)	Vsebnost dolomita (ocena XRD) %
Bilušića buk	-8,0	-8,4	0,1	18
Manojlovac	-8,7	-8,4	0,09	9
Miljacka	-7,8	-7,8	0,07	5
Roški slap	-8,5	-9,0	0,03	sledovi
Skradinski buk	-8,5	-9,2	0,05	sledovi
Jaruga (skorja, 62 parov lamin)	-8,8 (-10,8 do -7,5)	-9,3 (-10,0 do -8,4)	0,006 (0,004 do 0,012)	0

določiti, saj niso znane negotovosti (\pm) koeficientov v standardnih paleotemperaturnih enačbah v originalnih člankih, po katerih so povzete^[32, 33]. Obe uporabljene enačbi dajeta zelo podobne rezultate, ki se v vsakem primeru odmikajo od povprečne temperature vode na posameznih kaskadah v obdobju 2000–2013, so pa blizu poletnim temperaturam vode. Vendar pa moramo upoštevati prisotnost detritičnega karbonata v vzorcih, ki $\delta^{18}\text{O}$ -vrednost lehnjakov zviša, saj naj bi imeli morski karbonati $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ -vrednost okoli 0 ‰^[34], meteogeni oz. rečni pa precej nižjo, pač blizu ravnotežja z rečno vodo. Če bi bila litična karbonatna komponenta samo dolomit, bi ga lahko pri izračunu preprosto odšteli, saj ima podobno izotopsko sestavo kot apnenec^[35, 36], vendar pa je poleg dolomita zanesljivo tam tudi precej litičnega kalcita, ki ga pa količinsko na podlagi kemične in rentgenske difraktometrične analize ne moremo določiti. Približna ocena bi bila mogoča iz izotopske sestave ogljika karbonatne faze, saj je znano, da je $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ -vrednost kalcita v ravnotežju z vodo, iz katere se izloča, približno enaka izotopski sestavi raztopljenega anorganskega ogljika oziroma so odmiki v okviru 1 ‰^[27, 28]. Če torej privzamemo, da je izotopska sestava karbonatne oborine enaka izotopski sestavi raztopljenega anorganskega ogljika v vodi, lah-

ko z enostavnim mešalnim modelom ocenimo delež litične karbonatne komponente v lehnjaku, in sicer na 28 % na Bilušiča buku, 27 % na Manojlovcu, 33 % pri HE Miljacka, 18 % na Roškem slapu in 15 % na Skradinskem buku, kar bi lahko bila dokaj realna ocena, ki se tudi dokaj dobro sklada z rezultati rentgenske difraktometrične analize (tabela 2). Dolomit se namreč sporadično pojavlja le do Brljanskih jezer, kjer pa se znaten delež suspendirane snovi v jezerih odloži v sedimentu, medtem ko nizvodno od Brljanskih jezer dolomita v zlivnem področju Krke ni več, tako da najdemo v lehnjaku večinoma le fragmente apnenca, tj. kalcita. Podatkov o izotopski sestavi karbonatov z dinarske karbonatne platforme je v literaturi zelo malo^[37, 38]; $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ -vrednosti se gibljejo v velikem razponu med $-4,4$ ‰ in $-1,18$ ‰. Nekaj vzorcev karbonatov iz zaledja NP Krka (Miljevački plato, $n = 10$) je sicer bilo analiziranih. Povprečna izmerjena $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ -vrednost je bila okoli $-2,2$ ‰ (Lojen, neobjavljeno), kar ustreza podatkom iz literature, ne moremo pa z gotovostjo trditi, da je reprezentativna za celotno področje. Ne glede na to, katero vrednost iz omenjenega razpona $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ -vrednosti upoštevamo za litično karbonatno komponento, pa dobimo previsoke temperature obarjanja (med $25,3$ °C in $30,1$ °C). Glede na negotovosti ocen so te vre-

Tabela 3: Poprečne temperature obarjanja lehnjaka in razpon vrednosti v °C, izračunane s paleotemperaturno enačbo po Andersonu in Arthurju^[31] (T_{AA}) in Haysu in Grossmanu^[32] (T_{HG}) ter izmerjene temperature vode

lokacija	$T_{AA}/^{\circ}\text{C}$	$T_{HG}/^{\circ}\text{C}$	$T_{izm}/^{\circ}\text{C}$
Bilušiča buk	15,2 (12,8 do 14,0)	14,8 (13,6 do 17,0)	11,5 (8,0 do 15,0)
Manojlovac	19,0 (18,1 do 20,3)	18,8 (17,9 do 20,2)	12,5 (8,6 do 18)
HE Miljacka	16,4 (15,2 do 19,4)	16,1 (14,8 do 19,3)	12,0 (8,8 do 14,5)
Roški slap	19,0 (17,3 do 22,1)	19,8 (17,0 do 22,0)	14,5 (8,4 do 19,5)
Skradinski buk	20,7 (18,5 do 23,4)	20,6 (18,4 do 20,5)	18,8 (11,0 do 25,0)
Laminirana skorja	19,4 (12,8 do 27,6)	19,3 (19,3 do 27,8)	18,8 (11,0 do 25,0)
		Mg-termometer ^[19] : 21,1 (17,5 do 28,9)	

dnosti vsekakor spekulativne, vseeno pa lahko zatrdimo, da izotopski termometer daje previsoke vrednosti. Najenostavnejša razlaga je vsekakor obarjanje karbonatov v neravnotežnih razmerah. Vendar pa moramo upoštevati, da ni fizikalne osnove, ki bi določala obliko paleotemperaturnih enačb, pač pa so vse dobljene s prileganjem polinoma drugega reda velikemu številu izmerjenih vrednosti. Izotopski faktorji obogatitve kisika ($1\ 000 \ln \alpha$) med karbonatom in vodo, objavljeni v literaturi, se pri različnih avtorjih razlikujejo za več kot 2 ‰^[39], poleg tega pa nanje vpliva ne le temperatura, ampak v enaki ali celo večji meri tudi hitrost obarjanja karbonata^[13]. Če upoštevamo vse naštetu, lahko rečemo, da izotopski podatki v naravnih sistemih sicer dobro izražajo usmeritve temperaturnih sprememb, natančna paleotermometrija pa je v večini primerov nemogoča oziroma so dobljene vrednosti dokaj spekulativne in pravilno izračunane paleotemperature prej izjema kot pravilo; v bistvu bi morali za vsak sistem posebej s prileganjem določiti izotopsko paleotemperaturno enačbo. Vsebnost detritičnega karbonata in njegov vpliv na izračunane (paleo)temperature pa razen redkih izjem^[4] avtorji v glavnem zanemarjajo, čeprav se je v primeru NP Krka pokazala kot ključni problem.

V literaturi se uporablja tudi Mg geokemični paleotermometer^[9], ki smo ga preizkusili na laminirani skorji iz HE Jaruga, vendar so negotovosti zaradi antropogenega onesnaženja reke iz industrijskih virov v zadnjih desetletjih tolikšne, da negotovost presega 10 °C^[19]. V laminah, nastalih v letih od 1937 do 1975, je bilo ujemanje izotopskega in Mg-termometra zelo dobro; Mg-termometer se je izkazal celo za bolj zanesljivega od izotopskega, saj so bila medletna nihanja precej manjša kot pri kisikovem termometru. V zadnjih 25 letih nastajanja skorje pa je prišlo do večjih odklonov proti višjim temperaturam zaradi industrijskega onesnaženja reke iz tovarne vijakov Tvik v Kninu (tabela 3). Ocenili smo, da bi ob neznani vsebnosti dolomita v masivnem lehnjaku, v katerem razmerje Mg/Ca presega 20 % (ob negotovosti rentgenske difraktometrične analize 10 %), in šibki ali neobstoječi korelaciji med temperaturo in razmerjem Mg/Ca v vodi, bili paleotemperaturni izračuni z Mg-termometrom nesmiselni.

Sklepi

Čeprav se lehnjaki pogosto uporabljajo kot paleoekološki indikatorji, je njihova uporaba v paleotermometriji lahko problematična. V kraških hidrogeoloških sistemih, kjer je hidrološka situacija navadno komplicirana in velikokrat ne dovolj dobro pojasnjena, so izračunane temperature obarjanja lahko zelo nezanesljive, z negotovostjo, ki zlahka presega 10 °C. Dokaj zanesljivo pa izražajo usmeritve temperaturnih sprememb v času in prostoru. Razlogov za to je navadno več. Različno dolgi in pogosto neznani zadrževalni časi podzemne vode, ki napaja lehnjakotvorne reke, imajo lahko za posledico, da med temperaturo in izotopsko sestavo kisika v vodi ni nobene korelacije. Izotopska frakcionacija kisika med vodo in karbonatno oborino v realnih sistemih ni odvisna samo od temperature, pač pa tudi od hitrosti obarjanja karbonata, kar je v nasprotju s temeljno predpostavko izotopske geotermometrije, da je le-ta odvisna samo od temperature obarjanja. V literaturi pri študiju lehnjakov pa avtorji navadno ne upoštevajo dejstva, da je lahko v lehnjaku tudi več ali manj litičnega karbonata, ki v reko prihaja s spiranjem površine in vetrom in lahko preseže 20 % celotnega karbonata v lehnjaku. Medtem ko je vsebnost dolomita mogoče dokaj natančno določiti, pa je ločitev litičnih in avtigenih zrn kalcita zelo težavna. Uporabnost lehnjakov v paleotermometriji je tako lahko zelo omejena.

Zahvala

Raziskavo so omogočili Javna agencija za raziskovanje Republike Slovenije (raziskovalni program P1-0143), Ministrstvo za znanost, izobraževanje in šport Republike Hrvaške (bilateralni raziskovalni projekt BI-HR/12-13-032) in Javna ustanova Nacionalni park Krka (Hrvaška).

Viri

- [1] Pazdur, A., Pazdur, M. F., Starkel, L., Szulc, J. (1988): Stable isotopes of Holocene calcareous tufa in southern Poland as palaeoclimatic indicators. *Quaternary Research*, 30, str. 177–189.

- [2] Andrews, J. E., Riding, R., Dennis, P. F. (1993): Stable isotopic compositions of recent freshwater cyanobacterial carbonates from the British Isles: local and regional environmental controls. *Sedimentology*, 40, str. 303–314.
- [3] Andrews, J. E., Riding, R., Dennis, P. F. (1997): The stable isotope record of environmental and climatic signals in modern terrestrial microbial carbonates from Europe. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 129, str. 171–189.
- [4] Ihlenfeld, C., Norman, M. D., Gagan, M. K., Russell, N., Drysdale, R. M., Webb, J. (2003): Climatic significance of seasonal trace element and stable isotope variations in a modern freshwater tufa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, str. 2341–2357.
- [5] Vázquez-Urbes, M., Pardo, G., Arenas, C., Sancho, C. (2011): Fluvial diffuence episodes reflected in the Pleistocene tufa deposits of the river Piedra (Iberian Range, NE Spain). *Geomorphology*, 125, str. 1–10.
- [6] Arenas, C., Vázquez-Urbes, M., Augue, L., Sancho, C., Osácar, C., Pardo, G. (2014): Intrinsic and extrinsic controls of spatial and temporal variations in modern fluvial tufa sedimentation: A thirteen-year record from a semi-arid environment. *Sedimentology*, 61, str. 90–132.
- [7] Uzdowski, E., Hoefs, J., Menschel, G. (1979): Relationship between ^{13}C and ^{18}O fractionation and changes in major element composition in a recent calcite-depositing spring – a model of chemical variations with inorganic CaCO_3 precipitation. *Earth and Planetary Science Letters*, 42, str. 267–276.
- [8] Huang, Y., Fairchild, I. J. (2001): Partitioning of Mg and Sr into calcite under karst-analogue experimental conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, str. 47–62.
- [9] Matsuoka, J., Kano, A., Oba, T., Watanabe, T., Sakai, S., Seto, K. (2001): Seasonal variation of stable isotopic compositions recorded in a laminated tufa, SW Japan. *Earth and Planetary Science Letters*, 192, str. 31–44.
- [10] Liu, Z., Li, H., You, C., Wan, N., Sun, H. (2006): Thickness and stable isotopic characteristics of modern seasonal climate-controlled sub-annual travertine laminae in a travertine depositing stream at Baishuitai, SW China: implications for paleoclimate reconstruction. *Environmental Geology*, 51, str. 257–265.
- [11] Emeis, K.-C., Richnow, H.-H., Kempe, S. (1987): Travertine formation in Plitvice National Park, Yugoslavia: chemical versus biological control. *Sedimentology*, 34, str. 595–609.
- [12] Lojen, S., Dolenc, T., Vokal, B., Cukrov, N., Mihelčić, G., Papesch, W. (2004): C and O stable isotope variability in recent freshwater carbonates (River Krka, Croatia). *Sedimentology*, 51, str. 361–375.
- [13] Dietzel, M., Tang, J., Leis, A., Köhler, J. S. (2009): Oxygen isotopic fractionation during inorganic calcite precipitation – Effects of temperature, precipitation rate and pH. *Chemical Geology*, 268, str. 107–115.
- [14] Capezzuoli, E., Gandin, A., Pedley, M. (2014): Decoding tufa and travertine (fresh water carbonates) in the sedimentary record: The state of the art. *Sedimentology* 61, str. 1–21.
- [15] Brasier, A. T., Andrews, J. E., Marca-Bell, A. D., Dennis, P. F. (2010): Depositional continuity of seasonally laminated tufas: Implications for $\delta^{18}\text{O}$ based palaeotemperatures. *Global Planetary Change*, 71, str. 160–167.
- [16] Zavadlav, S. (2013): *CO₂ dynamics in a river system: mass balance, hydrological, geochemical and biochemical impacts*. Doktorska disertacija. Ljubljana: Mednarodna podiplomska šola J. Stefana, 196 str.
- [17] Horvatinčić, N., Čalić, R., Geyh, M. A. (2000): Interglacial growth of tufa in Croatia. *Quaternary Research*, 53, str. 185–195.
- [18] Horvatinčić, N., Krajcar Bronić, I., Obelić, B. (2003): Differences in the ^{14}C age, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of Holocene tufa and speleothem in the Dinaric Karst. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 193, str. 139–157.
- [19] Lojen, S., Trkov, A., Ščančar, J., Vázquez-Navarro, J. A., Cukrov, N. (2009): Continuous 60-year stable isotopic and earth-alkali element records in a modern laminated tufa (Jaruga, river Krka, Croatia): Implications for climate reconstruction. *Chemical Geology*, 258, str. 242–250.
- [20] Bonacci, O., Ljubenković, I. (2005): New insights into the Krka river hydrology. *Hrvatske vode*, 13, str. 265–281.
- [21] Bonacci, O., Jukić, D., Ljubenković, I. (2006): Definition of catchment area in karst: cases of the rivers Krčić and Krka, Croatia. *Hydrological Science Journal*, 51, str. 682–699.
- [22] Terzić, J., Marković, T., Lukač, Reberski, J. (2014): Hydrogeological properties of a complex Dinaric karst catchment: Miljacka Spring case study. *Environmental Earth Sciences*, DOI: 10.1007/s12665-013-3031-6, v tisku.
- [23] Cukrov, N., Cmuk, P., Mlakar, M., Omanović, D. (2008): Spatial distribution of trace metals in the Krka River, Croatia: An example of the self-purification. *Chemosphere*, 72, str. 1559–1566.

- [24] Cukrov, N., Tepić, N., Omanović, D., Lojen, S., Bura-Nakić, E., Vojvodić, V., Pižeta, I. (2012): Qualitative interpretation of physico-chemical and isotopic parameters in the Krka River (Croatia) assessed by multivariate statistical analysis. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 92, str. 1187–1199.
- [25] USGS, Lims for Light Stable Isotopes [online]. Reston Stable Isotope Laboratory, obnovljeno 9. 10. 2014 [citirano 20. 10. 2014]. Dostopno na svetovnem spletu: <<http://isotopes.usgs.gov/research/topics/lims.html>>.
- [26] Dansgaard, W. (1964): Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16, str. 436–468.
- [27] Jiménez-López, C., Caballero, E., Huertas, F. J., Romanek, C. S. (2001): Chemical, mineralogical and isotope behavior, and phase transformation during the precipitation of calcium carbonate minerals from intermediate ionic solution at 25 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, str. 3219–3231.
- [28] Romanek, C. S., Grossman, E. L., Morse, J. W. (1992): Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: effects of temperature and precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, str. 419–430.
- [29] Grimani, I., Šikić, K., Šimunić, A. (1975): Osnovna geološka karta SFRJ, list Knin, 1 : 100 000. Institut za geološka istraživanja, Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.
- [30] Mamužić, P. (1975): Osnovna geološka karta SFRJ, list Šibenik, 1 : 100 000. Institut za geološka istraživanja, Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.
- [31] Anderson, T. F., Arthur, M. A. (1983): Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and palaeo-environmental problems. In: Arthur, M. A., Anderson, T. F., Kaplan, I. R., Veizer, J., Land, L. S. (Eds.), *Stable isotopes in Sedimentary Geology*, Society of Economic Palaeontologists and Mineralogists, Short Course Notes, Vol. 10.
- [32] Hays, P. D., Grossman, E. L. (1991): Oxygen isotopes in meteoric calcite cements as indicators of continental palaeoclimate. *Geology*, 19, str. 441–444.
- [33] O'Neil, J. R., Clayton, R. N., Mayeda, T. K. (1969): Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *Journal of Chemical Physics*, 51, pp. 5547–5558.
- [34] Mook, W. G., Vogel, J. C. (1968): Isotopic Equilibrium between Shells and Their Environment. *Science*, 159, pp. 874–875.
- [35] Firtz, P., Smith, D. G. W. (1970): The isotopic composition of secondary dolomites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 11, pp. 1161–1173.
- [36] Major, R. P., Lloyd, R. M., Lucia, F. J. (1992): Oxygen isotope composition of Holocene dolomite formed in a humid hypersaline setting. *Geology*, 20, pp. 586–588.
- [37] Dini M., Tunis, G., Venturini, S. (1998): Continental, brackish and marine carbonates from the Lower Cretaceous of Kolone-Barbariga (Istria, Croatia): stratigraphy, sedimentology and geochemistry. *Palaogeography Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 140, pp. 245–269.
- [38] Lužar-Oberiter, B., Hochuli, P. A., Babić, L., Glumac, B., Tibljaš, D. (2010): Climatic cycles recorded in the Middle Eocene hemipelagites from a Dinaric foreland basin of Istria (Croatia). *Geologia Carpathica*, 61, pp. 193–200.
- [39] Coplen, T. B. (2007): Calibration of the calcite–water oxygen isotope geothermometer at Devils Hole, Nevada, a natural laboratory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, pp. 3948–3957.