

**PORAZDELITEV NEKATERIH ELEMENTOV PRI
NASTAJANJU SIG V KRAŠKIH JAMAH**

(Z 2 SLIKAMA IN 10 TABELAMI)

**DISTRIBUTION OF SOME ELEMENTS DURING SINTER
FORMING IN THE KARST CAVES**

(WITH 2 FIGURES AND 10 TABLES)

JANJA KOGOVŠEK

SPREJETO NA SEJI
RAZREDA ZA PRIRODOSLOVNE VEDE
SLOVENSKE AKADEMIJE ZNANOSTI IN UMETNOSTI
DNE 29. MAJA 1980

VSEBINA

Izvleček – Abstract	114
Uvod	115
Izbira vzorcev, njihova priprava in uporabljene metode	116
Metode dela	116
Rezultati in diskusija	119
Zaključki	125
Distribution of some Elements during Sinter Forming in the Karst Caves (Summary)	126
Literatura	127

Izvleček

UDK 551.442.4 : 552.1 (497.12-14)

Kogovšek, Janja: Porazdelitev nekaterih elementov pri nastajanju sig v kraških jamah. Acta carsologica 9,000.000, Ljubljana, lit. 10.

Analize različnih vzorcev sige iz Postojnske in Planinske jame so pokazale njihovo kemijsko sestavo in uporabnost posameznih analitičnih metod v te namene. Nehomogena porazdelitev elementov v sigi je odraz številnih spremenljivih pogojev, ki so vplivali na dolgotrajen proces izločanja sige.

Abstract

UDC 551.442.4 : 552.1 (497.12-14)

Kogovšek, Janja: Distribution of some Elements during Sinter Forming in the Karst Caves. Acta carsologica 9, 000-000, Ljubljana, Lit. 10.

The analyses of different sinter samples of Postojna and Planina Cave have shown the applicability of particular methods for chosen samples as well as their chemical composition. Heterogeneous distribution of elements in sinter reflects several changing conditions, influencing to long-lasting process of sinter deposition.

Naslov - Address:

mag. Janja Kogovšek

Inštitut za raziskovanje krasa SAZU

Titov trg 2

66230 Postojna, Jugoslavija

UVOD

Pojem sige še ni enotno definiran. V literaturi srečamo različne definicije. S. Grafenauer, J. Duhovnik, A. Hinterlechner-Ravnik (1972) navajajo, da je siga prevleka, ki nastane pri kristalizaciji iz vodne raztopine karbonatov ali kremenice (aragonitna, kremenčeva, opalna, žveplove siga). Slovenska kraška terminologija (1973) jo definira kot odkladnino CaCO_3 iz nasičene jamske vode, ki se zrači, srpska kraška terminologija (1974) pa odkladnino CaCO_3 v kraškem podzemlju. Iz sige nastajajo v jamah različne oblike, ki jih v angleščini označujejo kot speleothem (grško pomeni spelaion jamo, thema pa depozit), ki zajemajo tako odkladnine iz tekoče (flowstone), kot kapljajoče (dripstone) vode.

Glavna sestavina apnenca je CaCO_3 , ki je lahko zelo čist, lahko pa vsebuje še MgCO_3 in primesi Si, Fe, Mn, Pb, U, sulfida, sulfata, fosfata ter alkalij in zemljoalkalij (R. G. Picknett, 1976). Čista voda slabo raztaplja apnenec, v naravi pa je voda zaradi vsebnosti organskih kislin, žveplove in predvsem ogljikove kisline znatno aktivnejša. Ogljikova kislina nastaja z raztapljanjem ogljikovega dioksida iz zraka in prsti v vodi. Pri prenikanju skozi zemeljske plasti lahko voda raztopi do $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ogljikovega dioksida in temu ustrezno količino karbonatov, da se doseže ravnotežje v sistemu voda - zrak (CO_2) - karbonati (M. M. Sweeting 1972). Ko priteče s karbonati nasičena voda iz razpok, popolnoma zapolnjenih z vodo v podzemeljski prostor, kjer je približno enak parcialni pritisk ogljikovega dioksida kot v prostem zraku, začne ogljikov dioksid iz vode prehajati v zrak, vzporedno pa ga spremlja izločanje karbonatov v obliki sige do vzpostavitve ravnotežja (R. G. Picknett 1976). Izločena siga odraža različno kemično sestavo prenikajoče vode. Ta lahko prenaša tudi mehanske delce glin, ki se vgrajujejo v sigo in vplivajo na njeno sestavo.

Sestavo sig in kamnin, skozi katere prenika padavinska voda, sta med drugimi preučevala tudi A. Eraso (1977) in Gy. Pályi (1962). A. Eraso je v kamnini in kapniku določil katione Ca, Mg, Sn, Mn, Fe in sledove Ti. Ca in Mg je določal kompleksometrično, Mg, Sr, Cu, Mn z atomsko absorpcijsko spektrometrijo, Fe in Ti pa s fotokolorimetrijo. Primerjava rezultatov nakazuje, da barva kapnikov zavisi od prisotnih kovin. Gy. Pályi je študiral odvisnost obarvanosti kapnikov od prisotnih železovih in manganovih oksidov. R. D. Stenner (1977) je meril koncentracije težkih kovin v rečnih sedimentih izbranih jam. Podobne meritve je v Planinski jami opravil L. Kosta (1978) s sodelavci. Dinamiko zakrsevanja, tako pretakanje prenikajoče vode, kot kemijsko dogajanje na njeni poti, pa je raziskoval znatno večji krog raziskovalcev.

V tem prispevku podajamo v skrajšani obliki rezultate analiz različnih sig, ilovnatih materialov, pa tudi kamnine in prenikajoče vode. Celotni podatki so zbrani v magistrskem delu »Študij porazdelitve nekaterih elementov pri nastajanju sig v kraških jamah«, ki sem ga opravila na analitskem oddelku kemijskega inštituta Boris Kidrič pod vodstvom prof. S. Gomiščka. Ob tej priložnosti se zahvaljujem prof. S. Gomiščku in njegovim sodelavcem, kot tudi dr. Hokeju z inštituta za analitsko kemijo na tehnični fakulteti na Dunaju za opravljene analize z elektronsko mikrosondo.

IZBIRA VZORCEV, NJIHOVA PRIPRAVA IN UPORABLJENE METODE

Za analizo smo izbrali vzorce kapnikov, sigastih skorij in kop, ilovnatih materialov, kamnine in prenikajoče vode v Planinski jami in Pisanem rovu Postojnske jame.

Vzorci kapnikov so bili prosojni in kompaktni ali pa manj kompaktni s koncentrično razporejenimi porami in vidnimi kristalonomičnimi ploskvami od skoraj bele do svetlo rjave, intenzivno sive in oranžne barve. Siga iz sigastih kop je bila na pogled neprosojna in heterogena.

Opis vzorcev in njihove skice (sl. 1):

Vzorec 1: kapnik (Φ 8 cm) iz Pisanega rova v Postojnski jami, svetle, skoraj bele barve (vzorec 1/1), proti robu bolj rjavkast (vzorec 1/2). Neenotna notranjost s koncentrično razporejenimi porami.

Vzorec 2: približno 15 cm visok stalagmit iz Pisanega rova s skoraj belo sigo in svetlo sivo prevleko. Notranjost je precej kompaktna.

Vzorec 3: kompakten kapnik iz Pisanega rova s svetlo rjavosivo pasovitostjo.

Vzorec 4/5: kos »razpadle« sige rjave barve (vzorec 4), oblit s sivobelo sigo (vzorec 5).

Vzorec 6: del sigaste kope pod curkom 6 v Planinski jami.

Vzorec 7: del sigaste kope pod curkom 1 v Planinski jami.

Vzorec 8: plast svetlo sive sige iz Pisanega rova, prekrite s tanko plastjo temno sive sige.

Vzorec 10: plastovit kapnik iz Pisanega rova s plastjo temnorjave gline (vzorec 10/2) in skoro bele sige (vzorec 10/1).

Vzorec 11: približno 15 cm dolg bel stalaktit iz Pisanega rova.

Vzorec 12: oranžna siga iz stene Pisanega rova.

Vzorec 18: apnenca dolomitna breča nad Planinsko jamo.

Vzorec 19: apnenec nad Planinsko jamo.

Vzorec 51: sivo »blato« med skalno steno in »razpadlo« sigo na Golgoti v Planinski jami.

Vzorec 52: trda rumenorjava »razpadla« siga na steni na Golgoti v Planinski jami.

Vzorec 53: skalna stena na Golgoti v Planinski jami.

Vzorec 54: bele prirasle tvorbe (Φ = 1–2 cm) na previsni steni na Golgoti v Planinski jami.

Vzorec 55: mehka rumenorjava »razpadla« siga na steni na Golgoti v Planinski jami.

Vzorci vode:

Vzorec 1: stalen vodni curek nad sigasto kopo št. 7 v Planinski jami z 90–100 % karbonatne trdote in 30–35 % magnezijeve trdote.

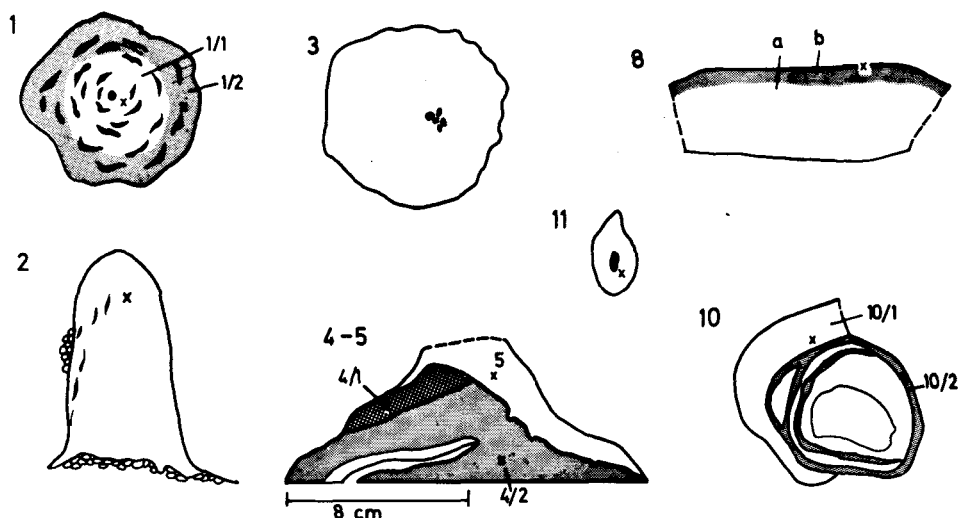
Vzorec 6: stalni vodni curek nad sigasto kopo št. 6 v Planinski jami z nad 93 % karbonatne in 2–8 % magnezijeve trdote.

Vzorec 21: kapljajoča voda v Pisanem rovu s 100–120 mg l⁻¹ karbonatov, 66–76 mg l⁻¹ kalcija in neznatnimi količinami magnezija.

Vzorec 22: delno polzeča, delno kapljajoča voda v skalni steni Pisanega rova, kjer raztaplja staro sigo. Vsebuje 60–80 mg l⁻¹ karbonatov in 40–50 mg l⁻¹ kalcija.

METODE DELA

Za preiskavo porazdelitve kovin v sigi z metodo elektronske mikroskopske analize smo narezali z diamantno žago tanke ploščice, za vse ostale analize trdnih vzorcev pa smo v laboratoriju vzorce zmleli z ahatnim krogličnim mlinom ali vidia mlinom ter osušili na 105°C.



Sl. 1 Pregled nekaterih analiziranih sig: 1 – prečno prerezan stalagmit: 1/1 – svetla, skoro bela siga, 1/2 – rjavkasta siga; 2 – vzdolžno prerezan stalagmit s skoro belo sigo; 3 – sivorjavo pasovit stalagmit; 4 – rjava, »razpadla« siga: 4/1 – porozna, 4/2 – kompaktna; 5 – sivobela siga; 8 – kos sige: a – svetlosiva siga, b – temno siva siga; 10 – plastovit kapnik: 10/1 – skoro bela siga, 10/2 – temno rjava glina; 11 – bel stalaktit: a – kanal; x – izbrana mesta vzorcev za analizo; črne ploskve označujejo pore

Fig. 1. Revision of some analysed sinters: 1 – cross cut stalagmite: 1/1 – light, almost white sinter, 1/2 – brownish sinter; 2 – longitudinal cut stalagmite of almost white sinter; 3 – greyish-brown bedded stalagmite; 4 – brown »decomposed« sinter: 4/1 – porous, 4/2 – compact; 5 – grey white sinter; 8 – a piece of sinter: a – light grey sinter, b – dark grey sinter; 10 – bedded speleothem: 10/1 – almost white sinter, 10/2 – dark brown clay; 11 – white stalactite: a – channel; x – chosen sample points for analyses; black spots designating the pores

Kvalitativno analizo sledov kovin v trdnih vzorcih smo opravili po univerzalni semi-kvantitativni metodi po J. Kroonenu in D. V derju (1963). Meritve smo izvedli na spektrografu Jarrell Ash pri pogojih, ki jih kaže tabela 1.

Za kvantitativno analizo smo uporabili metodo plamenske atomske absorpcijske spektrometrije. Meritve smo izvedli na spektrometru za atomsko absorpcijo firme VARIAN, model AA6 z gorilcem na $C_2H_2-N_2O$. Kot svetlobni izvor smo uporabljali žarnice z votlo katodo firme Westinghouse (Fe, Pb, Zn, Cr, Cu) in firme Varian (Al, Mn, Ni). Pogoji merjenja so v tabeli 2.

Za kvantitativno analizo vod na sledove kovin smo uporabljali elektrotermalno atomsko absorpcijsko spektrometrijo. Meritve smo opravili z grafitno cevno pečjo firme Perkin Elmer, model HGA 70, ki smo jo vgradili v spektrometer za atomsko absorpcijo firme Perkin Elmer, model 300 S z avtomatsko korekcijo ozadja. Kot svetlobni izvor smo uporabljali žarnice z votlo katodo firme Westinghouse (Cr, Cu, Pb) in Varian Techtron (Ni, Mn). Pogoji merjenja so zbrani v tabeli 3.

Linijske in točkovne analize v prečnem prerezu kapnikov smo naredili s primarno rentgensko mikroanalizo, z elektronsko mikrosondo ARL-FMX-SSM 120000. Eksperimentalni pogoji so podani v tabeli 5.

Diferencialno termične analize so bile narejene na Mettlerjevem analizatorju TA 1. Eksperimentalni pogoji so v tabeli 4. Kalcij in magnezij smo v trdnih vzorcih in vodah določali titrimetrično po standardnih postopkih. Vsebnost karbonatov v trdnih vzorcih smo

določali s tehtanjem absorbiranega ogljikovega dioksida po kislinem razkroju vzorca, s tehtanjem žarilnega ostanka in z merjenjem tlaka po kislinem razkroju vzorca, v vodah pa s standardno titracijo.

Tabela 1. *Emisijska spektrografija – eksperimentalni pogoji*

Spektrograf	3,4 m Ebert Jarrell Ash
Uklonska mrežica	600 zarez na mm, blaze 300 nm
Linearna recipročna disperzija v 1. redu	0,5 nm na mm
Spektralno območje	230 do 450 nm
Reža	širina 20 μ m, višina 2 mm, dvostopenjski filter prepustnosti 100 in 10 %
Zunanja osvetlitev leče	trilečni sistem
Izvor	Jarrell Ash Multisource
Vzbujanje	enosmerni lok 10 A
Ekspozicija	glineni vzorci, sig: 40 sek, pepeli: 60 sek
Fotoemulzija	Kodak SA – 1
Razvijanje	razvijalec D-19 b, 3,5 min, $20 \pm 1^\circ\text{C}$
Fiksiranje	kisli fiksir Kodak F – 5
Elektrode	Ringsdorf RWO 3 in RWO 1
	sig, glineni vzorci: anoda krater Φ 4 mm, globina 3 mm
	pepeli: anoda krater Φ 3 mm, globina 5 mm
Fotometriranje	neregistrirni fotometer Jarrell Ash 21000

Tabela 2. *Plamenska atomska absorpcijska spektrometrija – eksperimentalni pogoji*

Element	Valovna dolžina	Plamen	Spektralna širina mono-hromatorja	Tok žarnice	Občutljivost	Optimalno delovno območje	Limita detekcije
	(nm)		(nm)	(mA)	($\mu\text{g/ml}$)	($\mu\text{g/ml}$)	($\mu\text{g/lm}$)
Al	309,3	$\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$	0,5	5	0,75	40–200	0,018
Cr	357,9	zrak– C_2H_2	0,2	5	0,055	2,0–8,0	0,005
Cu	324,7	zrak– C_2H_2	0,5	3	0,04	2–8	0,002
Fe	248,3	zrak– C_2H_2	0,2	5	0,045	2,5–10	0,006
Mn	279,5	zrak– C_2H_2	0,2	5	0,021	1,0–4,0	0,002
Na*	589,0	zrak– C_2H_2	0,5	5	0,003	0,15–0,60	0,0002
Ni	232,0	zrak– C_2H_2	0,2	5	0,05	3–12	0,0008
Pb	283,3	zrak– C_2H_2	1,0	5	0,11	5–20	0,015
Zn	213,9	zrak– C_2H_2	0,5	5	0,009	0,4–1,6	0,001

*plamenska emisijska spektrometrija

Tabela 3. *Elektrotermalna atomska absorpcijska spektrometrija – eksperimentalni pogoji*

Element	Valovna dolžina (nm)	Sušenje		Razkroj		Atomizacija	
		t_1 (sek)	T_1 ($^\circ\text{C}$)	t_2 (sek)	T_2 ($^\circ\text{C}$)	t_3 (sek)	T_3 ($^\circ\text{C}$)
Cr	357,9	30	100	30	1100	20	2500
Cu	324,7	30	100	30	750	20	2450
Mn	279,5	30	100	30	1100	20	2450
Ni	232,0	30	100	30	1100	20	2450
Pb	282,3	30	100	30	490	20	2450

Tabela 4. *Diferencialno termična analiza – eksperimentalni pogoji*

Makro merilna glava TD makro in
Kombinirana TG - DTA merilna glava TD I
Zatehta 100 mg
Platinski lončki
Atmosfera suhega zraka s hitrostjo pretoka 5 l h ⁻¹
Hitrost gretja 10°C na minuto (do 990°C)

Tabela 5. *Primarna rentgenska mikroanaliza – metoda z elektronsko mikrosondo – eksperimentalni pogoji*

Pospeševalna napetost	25 kV in 20 kV
Premjer elektronskega žarka	5000 Å
Tok vzorca	45 µA in 15–25 µA
Kristal	LiF (za Ni, Fe, Zn, Mn) NH ₄ H ₂ PO ₄ (za Ca, S, [Na], P, [K]) Rb (NH ₄) ₂ PO ₄ (za Al, Na) SiO ₂ (za Ca, Ti, K, [P])
Hitrost snemanja	0,5 mm min ⁻¹
Hitrost papirja	20 mm min ⁻¹
Časovna konstanta ojačevalca	10 µs in 3 µs
Standardi	Al – Al ₂ O ₃ Fe – Fe ₂ O ₃ K – KCl Ca – Ca ₃ SiO ₅ , CaO.MgO.SiO ₂ Si – Ca ₃ SiO ₅ , CaO.MgO.SiO ₂

REZULTATI IN DISKUSIJA

Določevanje CaO in MgO v karbonatnih kamninah je s kompleksometrično metodo hitro in dognano. Manometrično določevanje CO₂ po kislinsem razkroju je dokaj hitro, a manj natančno, točno določevanje CO₂ z merjenjem žaroizgube in tehtanjem absorbirane CO₂ po kislinsem razkroju pa je zamudno.

Iz analiz vzorcev prosojnih, kristalnatih kapnikov (tabela 6, vzorci 1, 5, kot tudi 8, 10/1, 11, 12) je razvidno, da so to karbonatne odkladdine (43,5 – 44 % CO₂), kar potrjuje tudi nizka vsebnost SiO₂ (0,1–0,4 %).

Analize sigastih kop (vzorca 6 in 7) so dale približno enake rezultate, le bolj ilovnate sige vsebujejo manj karbonatov (vzorci 4, 52, 55). Kompaktnjša vzorca ilovnatih sig (vzorca 4 in 52) vsebujeta več karbonatov (42,8 % in 41,3 %), mazava ilovnata siga enake barve (vzorec 55) pa manj (30 %), čeprav sta si vzorca 52 in 55 zelo podobna, saj smo ju dobili na isti steni, le da je prek vzorca 55 pršla voda. Posnetek termogravimetrične krivulje tega vzorca kaže zvezno zmanjševanje teže že od začetka segrevanja, ki pri 600°C preide v karakteristični signal razpada karbonata. Vzrok začetnega zmanjševanja teže je lahko odcepljanje vezane vode ali razpad organskih snovi.

Največ kalcija (do 55,6 % CaO) vsebujejo kristalnate sige, sigaste kope do 53,8 % (vzorec 7), najmanj pa ilovnate sige – do 38,7 %. Koncentracija magnezija je pod 0,2 % MgO, odstopa le sigasta kopa z 0,8 % MgO (vzorec 7), ki se izloča iz vode s kar 30–35 % magnezijeve trdote (tabela 7).

Analizirane sige iz Postojnske in Planinske jame so tedaj pretežno sestavljene iz CaCO₃.

Tabela 6. Vsebnost CO_2 v kraških sedimentih (v %)

Vzorec	1	2	3
1	43,7	44,7	43,2
4	42,9	42,7	42,1
5	44,0	43,9	44,0
6	43,5		42,9
7	43,7	43,5	42,5
51	46,1		44,4
52	41,3		39,2
53	45,6		44,4
54	43,7	43,6	42,9
55	33,4	30,5	29,0

1 – merjenje žaroizgube

2 – tehtanje absorbiranega CO_2 po kislinem razkroju3 – manometrično merjenje CO_2 po kislinem razkrojuTabela 7. Vsebnost CaO in MgO v kraških sedimentih (v %)

Vzorec	CaO		X	MgO		X
1	55,63	55,71	55,7	0,26	0,02	0,2
4	53,74	53,87	53,8	0,28	0,19	0,24
5	55,54	55,65	55,6	0,0	0,0	0,0
7	53,84	53,84	53,8	0,83	0,83	0,8
54	55,14	55,18	55,2	0,21	0,21	0,2
55	38,67	38,67	38,7	0,55	0,55	0,6

Kamnina, skozi katero prenika voda (vzorec 53) in mazava siva glina (vzorec 51) imata tudi karbonatno sestavo.

Prenikajoča voda (vzorci 1, 6, 21, 22) vsebuje $100\text{--}132 \text{ mg l}^{-1} \text{ CO}_3^{2-}$, $55\text{--}74 \text{ mg l}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$ ter precej manj Mg^{2+} (do 2 mg l^{-1}) in Al (do $0,08 \text{ mg l}^{-1}$); do $1 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cl}^-$, $8 \text{ mg l}^{-1} \text{ NO}_3^-$, $12 \text{ mg l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ in $0,01 \text{ mg l}^{-1} \text{ PO}_4^{3-}$; ker vsebuje deževnica le $4 \text{ mg l}^{-1} \text{ NO}_3^-$, koncentraciji Cl^- in SO_4^{2-} pa sta bili v območju mej detekcije, mora priti do obogatitev vode z navedenimi sestavinami pri njenem prenikanju s površja v podzemlje. V prsti smo določili v vodi topne kloride, nitrare in fosfate.

Kvalitativna emisijska spektrografska analiza vzorcev je pokazala, da so v ilovnatih vzorcih prisotne kovine: Ca, Mg, Fe, Mn, Al, Pb, Cr, Zn, Ni, Na, U, Cu, Ti, v vzorcih sig pa: Fe, Al, Mg, Pb, Cr, Zn, Ni, Na in Cu. Z atomsko absorpcijsko spektrometrijo smo zato določevali v vzorcih kapnikov, ilovnatih sig in vod Cu, Ni, Fe, Pb, Mn, Cr in Al.

Za določevanje kovin v sledovih v sigah in vodah je zelo primerna atomsko absorpcijska spektrometrija, saj je občutljiva metoda in je mogoče določevanje nizkih koncentracij. Plamenska tehnika obsega določevanje koncentracij kovin v območju ppm, elektrotermalna pa v območju ppb.

Koncentracije kovin v vzorcih sig in ilovnatih materialov so tolikšne, da jih lahko določamo s plamensko tehniko. Iz tabele 8 so razvidne za vzorca 8 in 12 poprečne vrednosti in relativni standardni odmiki (Sr), ki so pri mletih, homogeniziranih vzorcih za večino elementov pod 10%. Za zdrobljene vzorce smo izračunali opazno višje vrednosti za Sr, kar odraža nehomogeno zgradbo kapnikov, ki se kaže v njihovem prečnem prerezu kot koncentrična pasovitost ali vgrajeni vključki, ki so rezultat odlaganja sige v daljših obdobjih.

Tabela 8. Statistična obdelava meritev vzorcev 1/2 in 12 (x, s – v delcih skale, Sr v %)

Vzorec		Cu	Ni	Fe	Zn	Pb	Na	Mn	Cr	Al
1/2 zmlet	x	7,2	7,6	4,4	9,6	6,5	22,3	10,9	1,95	2,8
	S	0,53	0,64	0,24	1,3	0,37	1,14	0,5	0,16	1,03
	Sr	7,4	8,4	5,5	13,3	5,7	5,1	4,6	8,2	36,8
1/2 zdrobljen	x	5,8	6,4	2,9	7,6	5,05	18,6	8,6	1,1	1,9
	S	0,98	1,13	0,53	0,9	1,01	2,46	1,7	0,3	0,5
	Sr	16,9	17,7	18,6	12,2	19,8	13,2	19,8	29	24,2
12 zmlet	x	17,2	9,6	38,7	13,3	12,8	13,8	25,75	4,6	16
	S	1,9	0,37	0,75	1,1	0,54	1,9	1,03	0,37	0,88
	Sr	11,1	3,9	2,2	8,1	4,2	13,8	4	8	5,5
12 zdrobljen	x	14,8	8,95	33,5	11,6	10,2	17	21,75	3,7	12,9
	S	1,5	1,1	6,1	2,3	1,5	1,0	2,14	0,75	3,0
	Sr	10,4	12	18,2	20,1	14,7	5,8	9,8	20,3	23,3

Tabela 9. Elementi v sledovih v vzorcih sig – zmleti vzorci (v $\mu\text{g g}^{-1}$)

Vzorec		Cu	Ni	Fe	Zn	Pb	Na	Mn	Cr	Al
povprečne vrednosti										
1/2		5	20	5	3	30	100	5	8	35
		5	20	0	3	30		5	10	40
		5	20	5	3	37		5	8	40
$\bar{X}$		5	20	5	3	32	100	5	9	38
4		10	33	3700	22	40	170	31	16	8500
		11	33	3500	18	40		30	16	8500
		9	31	3000	19	44		29	14	7500
$\bar{X}$		10	33	3400	20	41	170	30	15	8200
5		6	22	35	5	40	86	7	12	100
		5	23	35	5	40		7	12	80
		5	20	35	4	30		7	11	75
$\bar{X}$		5	22	35	5	37	86	7	12	25
6		8	32	1560	22	46	480	43	14	4400
		7	25	1800	21	47		25	15	4460
		8	31	1800	21	45		44	14	4300
$\bar{X}$		8	30	1700	21	46	480	40	14	4400
7		6	31	620	19	46	215	19	11	1490
		6	34		12	46		19	11	1470
		7	27		12	46		19	11	1460
$\bar{X}$		6	30	620	14	46	215	19	11	1470
8		7	27	650	9	45	180	20	10	1170
		6	26		8	39		20	10	1370
		7	25		7	52		21	10	1230
$\bar{X}$		7	26	650	8	40	180	20	10	1250
12		6	20	220	5	40	100	9	12	290
		6	20	220	5	33		10	11	250
		6	19	210	5	34		8	11	290
$\bar{X}$		6	20	220	5	35	100	9	11	280

V rastju smo določili do $600 \mu\text{g g}^{-1}$ Ca in Mg, do $200 \mu\text{g g}^{-1}$ Fe in Al ter do $60 \mu\text{g g}^{-1}$ Zn in Na.

Prerikajoča voda vsebuje nizke koncentracije kovin v sledovih (do $70 \mu\text{g l}^{-1}$), razen Na, ki ga je do $800 \mu\text{g l}^{-1}$. Pri ilovnatih materialih smo ugotovili največje obogatitve Fe, Na in Al (do 0,9 % Fe, 0,1 % Na, 2 % Al).

Kristalnate sige (tabela 9, vzorci 1/2, 5, 8, 12) vsebujejo nizke koncentracije Cu, Zn, Mn, Cr in Ni (do $20 \mu\text{g g}^{-1}$), do $40 \mu\text{g g}^{-1}$ Pb in nekoliko več Na (do $180 \mu\text{g g}^{-1}$). V vsebnosti Fe in Al se najbolj razlikujejo in vsebujejo do $650 \mu\text{g g}^{-1}$ Fe in do $1400 \mu\text{g g}^{-1}$ Al. V enakem zaporedju kot obarvanost sige (od svetle, bele sige do rahlo obarvanih sig) sta naraščali tudi koncentraciji Fe in Al in sicer v zaporedju $2 < 1/2 < 5 < 10/1 < 11 < 1/1$. Intenzivno siva in oranžna siga sta vsebovali opazno več Fe in Al kot ostale kristalnate sige. Sklepamo, da barva sige zavisi od koncentracije prisotnih kovin, vendar nismo ugotovili zveze med barvo sige in prisotnostjo določene kovine. Sigaste kope in ilovnati materiali (tabela 9) vsebujejo opazno višje koncentracije Fe in Al.

Ker sestava sige zavisi od sestave prerikajoče vode, iz katere se izloča, smo skušali ugotoviti kako se izločajo glavne komponente iz prerikajoče vode v Planinski jami (vodni vzorec 1) na sigasti kopi pod njo (vzorec 7). Voda vsebuje v 1 litru: 4,378 mekv CO_3^{2-} , 3,136 mekv Ca^{2+} , 1,48 mekv Mg^{2+} in 0,038 mekv kovin v sledovih.

Vrednosti za CO_3^{2-} , Ca^{2+} in Mg^{2+} so povprečki celoletnih meritev. Siga, ki se izloča iz te vode, pa vsebuje $19,8 \text{ mekv g}^{-1} \text{CO}_3^{2-}$, $19,2 \text{ mekv g}^{-1} \text{Ca}^{2+}$, $0,4 \text{ mekv g}^{-1} \text{Mg}^{2+}$ in $0,195 \text{ mekv g}^{-1}$ kovin v sledovih. Od kovin v sledovih smo upoštevali zaradi njihovih nizkih koncentracij le Na, Al in Fe.

Razmerja $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$, $\text{Mg}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$, $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ v prerikajoči vodi in sigi ter v vodi pred in po izločanju so podana v tabeli 10.

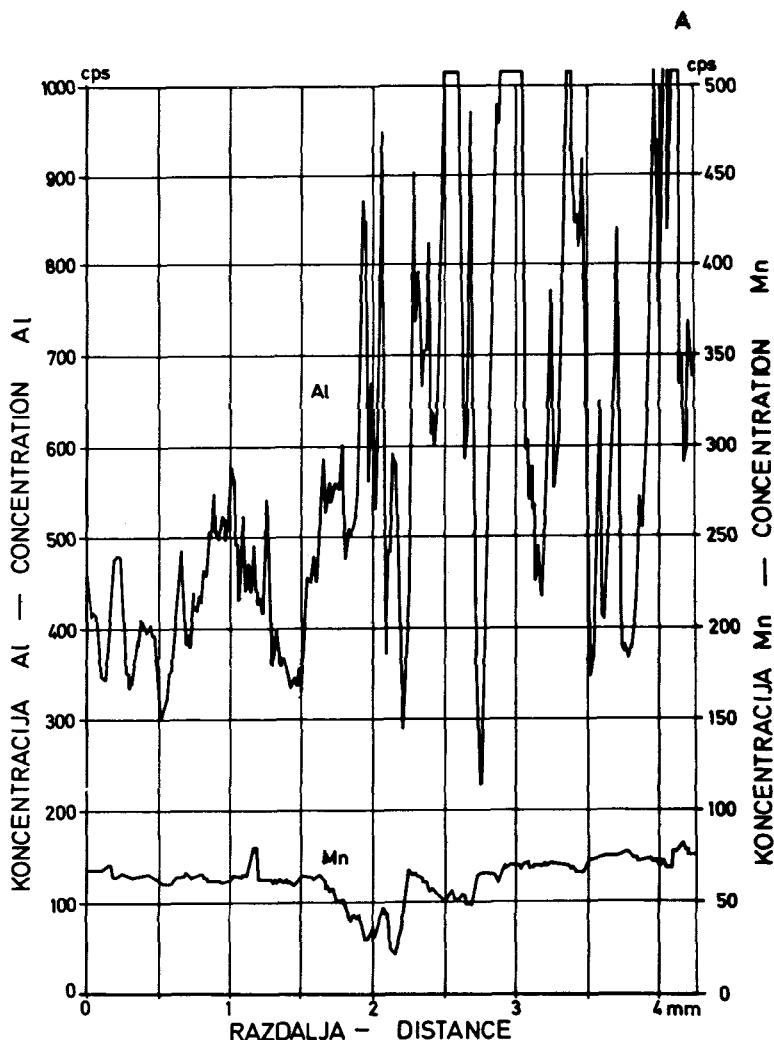
Tabela 10. Razmerja anionov – kationov v prenikujoči vodi in sigi

Razmerje	Voda	Siga	Pred izločanjem	Po izločanju
$\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$	0,716	0,97	0,746	0,694
$\text{Mg}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$	0,338	0,02	0,358	0,387
$\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$	0,472	0,02	0,479	0,558

Vidimo, da se iz prerikajoče vode (vodni vzorec 1) izloča predvsem CaCO_3 , medtem ko Mg^{2+} ostajajo v raztopini, kar se sklada s topnostnim produktom za CaCO_3 in MgCO_3 .

Nehomogeno zgradbo kapnikov, ki se kaže v njihovem prečnem prerezu kot pasovitost ali vgrajeni vključki, smo želeli podrobneje preučiti. Z do sedaj omenjenimi metodami nam to ni uspelo, zato smo se odločili za primarno rentgensko mikroanalizo (metoda z elektronsko mikrosondo), ki nam omogoča analizo majhnih ploskev. Zavedali smo se, da njena kvantitativna analiza ni enostavna in da luknjice v poroznih vzorcih povzročajo popačenje rezultatov, vendar nam je služila za kvantitativno in semikvantitativno analizo. Tako smo preiskali vzorce 2, 3 in 4 in sicer s točkovno in linijsko tehniko.

Točkovna mikroanaliza nam da hitro informacijo o prisotnih elementih na površini $1 \mu\text{m}^2$, linijska analiza pa podaja sestavo izbrane linije, ki jo preiskujemo. Zaradi dobre loč-



Sl. 2. Primarna rentgenska mikroanaliza: linijska analiza v prerezu vzorca 4, porazdelitev Al in Mn

Fig. 2. Primary röntgen microanalysis: lineal analysis along sample 4 distribution of Al and Mn

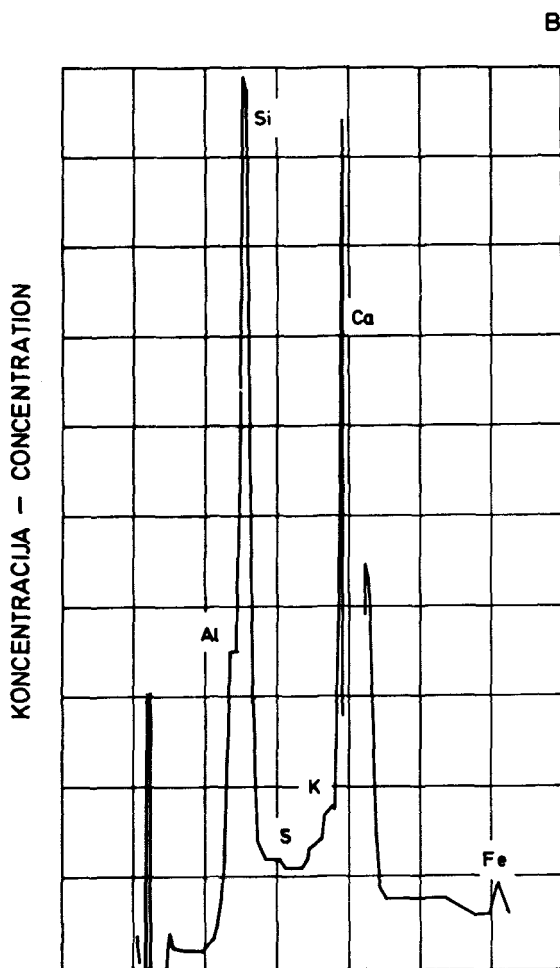
ljivosti ($\sim 1\mu\text{m}$) nam linijska analiza omogoča, da na razdalji 1 mm dosežemo teoretično 1000 analiz. Zaradi te sposobnosti je metoda primarne rentgenske mikroanalize primerna za preiskovanje sigastih materialov, saj je znano, da je rast kapnikov zelo počasna (1–2 mm v 10 letih) in se zato razlike v sestavi odražajo že na zelo majhnih razdaljah.

Linijska analiza je pokazala pri rjavi sigi, z opazno izmenjajočo pasovitostjo svetle in nekoliko temnejše rjave sige (vzorec 4), neenakomerno porazdelitev merjenih elementov po prerezu vzorca. Gobasti, porozni del vzorca je vseboval do 2% Fe, Al in Ti, medtem ko smo v kompaktnem delu vzorca določili pogostejše lokalne obogatitve Fe in Al, pa tudi Ni in Na (do 0,5%). Mn in Zn kažeta homogeno porazdelitev. Slika 2 prikazuje poraz-

delitev Mn in Al za vzorec 4. Povprečne vrednosti vsebnosti Fe in Al, ki smo ju določili v tem vzorcu z atomsko absorpcijsko spektrometrijo, sovpadajo z rezultati elektronske mikroskopske, oziroma njihovo ocenjeno povprečno vrednostjo.

Linijska analiza v radialni smeri po prečnem prerezu kompaktnega kapnika s svetlo rjavosivo koncentrično pasovitostjo (vzorec 3) je pokazala, da je Ca prisoten v visoki koncentraciji, spremlja pa ga Fe z lokalnimi obogatitvami, ki sovpadajo z rahlim upadom vsebnosti Ca. Točkovne analize so potrdile te ugotovitve, pokazale pa so tudi višjo vsebnost Si (slika 3).

Zato se bomo morali pri nadaljnjem delu usmeriti tudi v določevanje teh elementov. Čeprav se stalagmit s skoro belo, enotno sigo in kompaktno notranjostjo z opaz-



Sl. 3. Primarna rentgenska mikroanaliza: točkovna analiza v prerezu vzorca 3

Fig. 3. Primary röntgen microanalysis: point analysis along sample 3 sections

nimi kristalonomičnimi ploskvami (vzorec 2) že na pogled razlikuje od že omenjenega kapnika s svetlo sivimi pasovi (vzorec 3), je njegova linijska analiza dala podoben rezultat. Poleg Ni in P, ki nastopata občasno v manjših koncentracijah, vsebuje vzorec več K in Fe, kjer izstopajo predvsem lokalne obogatitve Fe. Medtem ko smo s točkovno analizo zunanjih plasti kapnika določali predvsem Ca, pa so v jedru prisotne še večje koncentracije Si in Al ter nekoliko manjše koncentracije K in Fe.

Linijske in točkovne mikroanalize so potrdile neenakomerno porazdelitev elementov v sigi, ki se je izločala v daljših obdobjih, ko se je zaradi različnih vzrokov spreminjala sestava prenikajoče vode.

Za mlajšo sigo, ki se je izločala v bližnji preteklosti, za katero so nam pogoji in dogajanja v naravi dokaj dobro poznani, bi nam ta metoda omogočala spoznati njuno medsebojno odvisnost.

ZAKLJUČKI

Z nekaterimi sodobnimi analiznimi metodami smo analizirali izbrane vzorce sig, ilovnatih materialov in prenikajoče vode iz Planinske in Postojnske jame (Pisani rov). Ugotovili smo njihovo kemijsko sestavo in ocenili primernost uporabljenih metod.

Določevanje CaO in MgO v karbonatnih kamninah s kompleksometrično metodo je dognano in hitro. Točno določevanje CO₂ je zamudno, hitro pa je manj natančno. Atomska absorpcijska spektrometrija je občutljiva metoda in primerna za določevanje nizkih koncentracij kovin. Primarno rentgensko mikroanalizo (metoda z elektronsko mikrosondo) smo uporabili za kvalitativno in semikvantitativno analizo. Zaradi njene dobre ločljivosti je primerna za preiskovanje vzorcev sig, ki rastejo zelo počasi in se zato razlike v sestavi odražajo že na majhnih razdaljah. Tako s to metodo lahko preiskujemo drobno pasovitost in razne vključke.

Sige iz Pisanega rova Postojnske jame in Planinske jame sestavljajo predvsem karbonati (SiO₂ smo določili le 0,7%). Določili smo visoko vsebnost kalcija, kar potrjuje domneve, da je osnovna sestavina sig CaCO₃. Ker je topnostni produkt za MgCO₃ znatno večji kot za CaCO₃, nastopa magnezij v sigah le kot spremljajoči element (do 0,8%). Od elementov v sledovih je v kapnikih največ železa (do 650 µg g⁻¹) in aluminija (do 1400 µg g⁻¹), ki običajno nastopata vzporedno in verjetno vplivata na njihovo obarvanost. Sigaste kope in ilovnati materiali vsebujejo opazno višje koncentracije železa in aluminija. Sige sestavljajo v manjših količinah tudi spojitive žvepla, klora, dušika in fosforja, kar nakazuje prisotnost sulfatov, kloridov, nitratov in fosfatov v prenikajoči vodi in prsti. Prisotnost žvepla in klora v sigah so potrdile točkovne analize z elektronsko mikrosondo.

Rezultati analiz različno vzorčevanih sig (v koščkih in zmletih) so pokazali neenakomerno porazdelitev elementov v sigah. To so potrdile tudi linijske analize z elektronsko mikrosondo po prerezu kapnikov in sicer že na razdalji 50 µm.

Do sedaj smo naredili že nekaj analiz rastja, prsti in kamnine nad Planinsko jamo, vendar bo potrebno še obširno delo, da bi bolje spoznali proces raztapljanja posameznih komponent in njihove vire, kot tudi kemizem izločanja številnih komponent iz prenikle vode.

Sestava sig zavisi od intenzivnosti izločanja snovi, ki se v vodi raztapljajo pri prenikanju deževnice skozi plasti prsti in dalje kamninsko osnovo jamskega stropa. Pri tem moramo upoštevati tudi možnost, da se na kapniku ob izločanju karbonatov lahko zacementirajo manjši mehanski delci, ki jih prinese prenikajoča voda.

Sklepamo, da je moralo priti do nehomogene porazdelitve elementov po prerezu kapnikov v dolgotrajnem procesu izločanja, ko se je lahko spreminjal izvor in klima na površju in v jamah, ki je verjetno bistveno vplivala na pogoje raztapljanja in izločanja.

Summary

DISTRIBUTION OF SOME ELEMENTS DURING SINTER FORMING IN THE KARST CAVES

With some modern methods we analysed the chosen sinter samples, loam materials, and percolating waters from Planina and Postojna (Pisani rov) Caves. The applicability of used methods was estimated and chemical composition of chosen samples was stated.

The complexo-metrical method, defining CaO and MgO in carbonate rocks in precise and quick. The precise definition of CO₂ requires much time, while the quick one is less exact. Atomic absorption spectrometry is very sensible method ad convenable for definition of ore concentrations. Primary röntgen microanalysis (method of electronic microsonde) was used for qualitative and semiquantitative analyses. Because of exact divisibility it is convenable for sinter, growing very slowly and where the differences in structure are reflected in small distances already. Thus the method is suitable for investigations of thin layers and different inlet pieces in sinter samples.

The complexo-metrical method, defining CaO and MgO in carbonate rocks is precise and quick. carbonates (SiO₂ was defined up to 0,7 % only). The high content of calcium confirms the supposition that the basic composition of sinter is CaCO₃. As the solubility product is essentially greater for MgCO₃ than for CaCO₃, magnesium occurs in sinter only as accompanying element (up to 0,8 %). Regarding the element in traces there are the most of iron (up to 650 µg g⁻¹) and aluminium (up to 1400 µg g⁻¹) in speleothems occurring usually parallel and possibly influencing to sinter colour. Evidently sinter cones and loam materials contain higher iron and aluminium concentrations. In small quantities the sinter is probably composed by sulphur, chlor, nitrogene, phosphor too, being proved by presence of sulphates, chlorides, nitrates and phosphates in percolating water and in soil. The presence of sulphur and chlor in sinter is confirmed by point analyses by electronic microsonde. The analyses results of differently sampled sinters (in particles and grinded) showed non-equal distribution of elements in sinter; the same was confirmed by lineal analyses of electroic microsonde after speleothems section in the distance of 50 µm already. Up to now done analyses of vegetation, soil and rocks above Planina Cave give the idea aobut dissolving process of particular components and about their origin as well as about the precipitation chemism of several components in percolated water.

The sinter composition depends on intensity of substances precipitation dissolved in water during the rain-water percolation through soil layers and further on through rocks of the cave roof. We have to consider the possibility that on the speleothem, during the carbonates precipitations small mechanical particles could be cemented, brought in by percolating water.

We conclude that the non-homogeneous elements distribution on speleothem sections occurred during long-lasting precipitating process when the origin and climate on the surface and in the caves could possibly change and essentially influence to dissolving and precipitating conditions.

Literatura

- Eraso, A., 1977: About ionic migrations in karstic environment. Proceedings of the 7th International Speleological Congress, 170–175. Sheffield.
- Gavrilović, D., 1974: Srpska kraška terminologija. Kraška terminologija jugoslovenskih naroda, knj. II, 1–73. Savez geografskih institucija Jugoslavije, Beograd.
- Grafenauer, S. et al., 1972: Mineraloško izrazoslovje. 1–275. Ljubljana.
- Kosta, L. et al., 1978: Mikroelementi v morskih in rečnih sedimentih kot indikatorji kontaminacije slovenskega vodnega sistema. Vestnik slov. kemijskega društva 25/4, 463. Ljubljana.
- Kronnen, J., D. Vader, 1963: Line interference in emission spectrographic analysis.
- Pályi, Gy., 1962: Study on coloured stalactites and coatings, some geochemical and karsthydrological aspects of the formation of colourations in caves. Karszt-és Barlangkutatás 2 (1960), 137–143. Budapest.
- Picknett, R. G., 1976: The chemistry of cave waters. Iz: The Science of Speleology, 1–593. Academic Press, London.
- Slovenska kraška terminologija. (Urednik: I. Gams), 1973: Kraška terminologija jugoslovanskih narodov. Knj. I, 1–76. Zveza geografskih institucij Jugoslavije, Ljubljana.
- Stenner, R. D., 1977: The concentration of some heavy metals in sediments in some Mendip caves and an assesment of the significance of un-natural contamination. Proceedings of the 7th International Speleological Congress, 383–384. Sheffield.
- Sweeting M. M., 1972: Karst landforms. 1–362, London.