NAŠ KRŠ, XII, 21 (1986)

KISLE PADAVINE NA KRASU – PRIMER IZ POSTOJNE

ACID PRECIPITATIONS ON KARST – AN EXAMPLE FROM POSTOJNA

Janja KOGOVŠEK, Andrej KRANJC, Inštitut za razsikovanje krasa ZRC SAZU, Postojna

Naše okolje postaja vse bolj onesnaženo. Čeprav vse bolj aktivno sodelujemo pri spremljanju kvalitete naših voda, pa se vse premalo zavedamo, da je onesnažen tudi zrak. Čistost zraka ni odvisna le od ožjih lokalnih razmer, kjer igrajo pomembno vlogo obseg industrije in njena stopnja "umazanosti", klimatske in reliefne poteze, ampak tudi onesnaževanje zraka naših bližnjih in daljnjih sosedov, predvsem industrijskih centrov Zahodne in Srednje ter celo Vzhodne Evrope.

Intenzivnejše onesnaževanje zraka se je začelo po industrijski revoluciji zaradi vse večje porabe fosilnih goriv, razvijajoče se industrije in porasta prometa. Škodljive posledice so najprej opazili v Skandinaviji, Kanadi in ZDA (Labastille 1981; Anon 1983). Odmiranje gozdov, zakisljevanje in umiranje jezer, propadanje kulturnih spomenikov, je sprožilo intenzivna raziskovanja vzrokov na prizadetih območjih. Ugotovili so, da so padavine "kisle", oziroma da vsebujejo kisline, ki so nastale v ozračju kot posledica emisij predvsem žveplovih in dušikovih oksidov. Seveda pa so v zraku prisotne še številne druge škodljive snovi, med drugim tudi drobni trdni delci. Po mednarodnem dogovoru so kisle padavine tiste, ki imajo pH nižji od 5.6. Kot je bilo že omenjena, so glavni povzročitelji kislosti padavin sulfatni in nitratni ioni, manj

Our enviroment is more and more polluted. We intensify the water quality control, but we don't pay enough attention to polluted air. The quality of air doesn't depend from local conditions only, where the capacity and degree of "dirtness" of industry, climatic and relief conditions prevail, but also from near and even far lying industrial centres, mostly from Western and Middle, but from Eastern Europe too.

Intensive pollution of air began after the industrial revolution, when fast development of industry and transport provoked steep increasing of fossil fuel consumption. Conseyuences were first obserced in Scandinavia, Canada, and USA (Labastille 1981; Anon, 1983). Dying of forests, acidification of lakes, and decaying of architectal monuments iniciated the research. It was soon found out that precipitations are acid, including acids which are formed in the atmosphere as results of sulphuric and nitrogen oxides emission. In the air there are also another noxious substances, in the form of aerosol too. According to international agreement acid precipitations are all the precipitations with pH under 5.6. The main cause for precipitation acidity are sulphuric and nitrogen ions, less the chloride ones. With the presence of alkali metals pH can be high even if the precipitations contain high amount of sulph-

kloridni. Ob prisotnosti alkalijskih in zemljo-alkalijskih kovin paje pH lahko visok, čeprav padavine vsebujejo veliko sulfatov in nitratov. Tako vidimo, da je pH brez dopolnilnih meritev lahko pomanjkljivo merilo kislosti padavin (Alatič & Pengov 1984).

Z meritvami v Postojni smo želeli ugotoviti, ali imamo tudi pri nas kisle padavine, in če so, kakšno stopnjo kislosti dosegajo ter kolikšna je korozijska sposobnost teh padavin glede na apnenec. Tako smo 1985 začeli spremljati pH padavin (Kogovšek & Kranjc 1986). Te meritve smo kasneje dopolnili z meritvami specifične električne prevodnosti. V tem letu pa smo v vzorcih določevali še nitrate, kloride, o-fosfate ter ugotavljali, koliko apnenca lahko raztope določene padavine. Sulfatov žel nismo mogli določevati, jih pa načrtujemo za prihodnje.

Vzorce smo zajemali v polietilensko posodo, pomito s 6N HCl in sprano z destilirano vodo (Galloway 1976). Vzorce smo večinoma analizirali takoj po eno do več ure trajajočem vzorčevanju. pH, spec. elektr. prevodnost in temperaturo smo določevali s prenosnimi aparati firme WTW.

Rezultati meritev kislosti padavin v Postojni leta 1985 in 1986 so razvidni iz diagrama 1 ter tabele 1. Opazna so nihanja pH z maksimalno vrednostjo 7.3 in minimalno 3.2. Aritmetična sredina 52 meritev je bila 4.7 in kar 32 vzorcem smo izmerili pH pod 4.7. V letu 1986 smo vzorčevali skoraj vse padavine, dalj časa trajajoče tudi po večkrat. Aritmetična sredina teh meritev pH je 4.4. Minimalna zabeležena vrednost je bila 3.2 in maksimalna 7.3. Izven teh okvirov se uvršča sneg, ki je padal z burjo in je dosegal tudi pH do 8.2. Za to so odgovorni drobni karbonatni delci, ki jih burja dviga s tal in meša med padajoči sneg. V času vzorčevanja oziroma ob taljenju ti reagirajo s pristonimi kislinami v vzorcu. Tako smo že v samem vzorcu namerili 15 mg $CaCo_3/l$. Podobno visok pH (7.3) smo zabeležili tudi v vzorcu drobnega in počasnega rosenja aprila 1986. V tem vzorcu smo določili tudi 18 mg kalcija/l, kar gre zelo verjetno na račun karbonatnega prahu v zraku, ki ga je spiral dež. V tem primetu bi to pomenilo. kar 46 mg

ates and nitrates. Thus the pH only is not enough to show the acidity of precipitations (Alatič & Pengov 1984).

With our observations we try to find if in Postojna there are also acid precipitations, ther degree of acidity and theri corrosion potential. In 1985 we began to follow the pH of precipitations (Kogovšek Kranjc 1986). Later we began to observe electrical conductivity, rain-water contents of nitrates, chlorides, o-phosphates and the corrosion capacity of limestone. For the moment we can not yet measure the content of sulphates, but we will ameliorate this soon.

We sampled precipitations in PVC vessel, washed with 6 N HCl and rinsed with destilled water (Galloway 1976). Samples were analysed immediately after one to few hours time of collecting the sample. pH, electrical conductivity and temperatures were measured with portable instruments WTW production.

The 1985 and 1986 results of precipitation measures are shown in diagrame 1 and table 1. Values of pH are between 7.3 and 3.2. Arithmetical mean of 52 samples was 4.7, and 32 samples had pH under 4.7. In 1986 we sampled nearly each precipitation, from longer lasting rain (over 12 hours) we have even more than one sample. Mean value of these measurements for pH is 4.4. Out of the frame comes snow falling with strong bora (NE wind), which reached even pH 8.2. The cause are fine carbonate particles, which are lifted by wind and mixed with snow. By sampling the snow melts and it reacts with acids in the water. So we found 15 mg of $CaCO_3$ l^{-1} in the sample already. Similary high pH (7.3) we detected also in April 1986 drizzling. The sample contained 18 mg of Ca^{2+} l^{-1}, probably of carbonate dust in the air, washed down ba the rain. 18 mg Ca^{2+} l^{-1} means 46 mg of $CaCO_3$ l^{-1}. In postojna region karst waters usually contain about 150–200 mg $CaCO_3$ l^{-1}. If we compare this with the amount cited above, we may say that rain water has high quantities of $CaCO_3$.

Specific electrical conductivity was in the range between 8–105 microsiemens

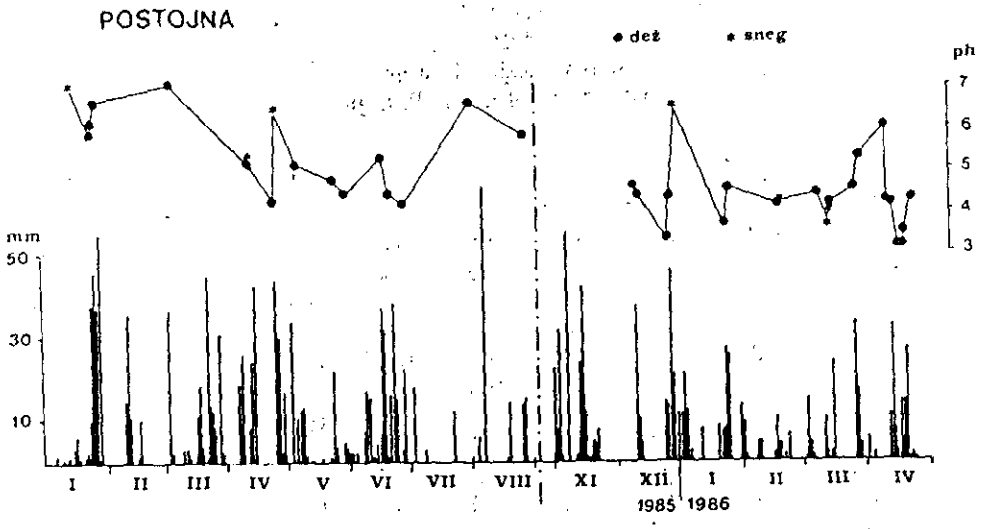


Diagram 1. : Razporeditev padavin in nihanje pH v letih 1985 in 1986.

Graph 1.: Disposition of precipitations (o= rain i snow) and pH oscillations 1985–86.

$CaCO_3$/l. Kraške vode v okolici Postojne običajno vsebujejo okoli 150–200 mg $CaCO_3$/l in v primerjavi s tem je količina karbonatov v deževnici zelo velika.

Tudi med pH posameznih vzorcev snega so razlike: sneg, ki je dlje časa ležal pod smreko, je imel pH 3.8 in 3 mg nitratov/l, enako star sneg malo proč, na travniku, pa pH 6.0 s trikrat manjšo vsebnostjo nitratov.

Specifična električna prevodnost naših vzorcev se je gibala od 8 do 105 mikrosiemensov/cm. Meritve nitratov so pokazale, da so padavine v zadnjem času vsebovale od 0.4 do 5 mg nitratov, kloridov od 0.4 do 1.7 mg, o-fosfatov pa manj od 0.07 mg. V vzorcih s pH nižjim od 4.0 smo določili do 3.2 mg kalcija/l in do 1 mg magnezija/l.

Za pH in posamezne druge parametre smo izračunali tudi korelacije (tabela 2). Najmočnejša korelacija, pozitivna, je med pH in vsemi negativnimi ioni skupaj, med kloridi in fosfati. Razem tega je močna korelacija tudi med negativnimi ioni in električno prevodnostjo (r= 0.82, t= 4.37). Tako korelacije kot osnovna statistika so izračunane na mikroračunalniku po programu

cm^{-1}. Precipitations in 1986 contained 0.4–5 mg of NO_3^- l^{-1}, 0.4–1.7 mg of Cl^-l^{-1}, and under 0.07 mg of PO^3_4/l^{-1}. In the samples with pH under 4.0 we determined up to 3.2 mg of $Ca^{2+}l^{-1}$ and up to 1 mg of l^{-1}.

We have calculated correlations too to find out relations between selected parameters and pH (Table 2). The strongest correlation, positive one, is between pH and carbonate ions. Relatively strong are negative correlations between pH and negative ions together, Cl^- and $PO^3_4^-$. Besides pH strong correlation exists between negative ions and electrical conductivity (r+ 0.82, t = 4.37). Basic statistics as well as correlations were calculated by microcomputer programme (Bridhe Software & GIAM ZRC SAZU).

Acid precipitations are quickly neutralised on the carbonate rocks, sometimes in the air already. In few cases we tried to dissolve limenstone in rainwater. We took the limestone from Planinska jama, ground in fractions 0.125–0.250 mm. Rainwater with pH above 3.75 dissolved up to 28 mg of limestone.

Tabela 1
List 1
Meritve dežja v Postojni
Observations of rain in Postojna

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
9.4.86	12–14	9,0	40	5,7	2,5	0,6	–	–	–	–
"	14–15	7,2	14	6,2	0,6	0,4	–	–	–	–
10.4.	11–12	5,5	25	4,5	1,0	–	0,05	–	–	–
"	12–14	6,0	–	4,0	1,3	–	–	–	–	–
11.4.	15–j	8,2	30	4,2	0,8	0,5	0,05	–	–	–
16.6.	7–10	5,4	20	3,2	0,6	–	0,05	–	–	–
"	10–12	6,6	17	3,2	0,6	–	0,05	–	–	–
17.4.	7– 9	7,4	60	3,2	4,7	–	0,07	–	–	–
"	9–14	8,0	38	4,9	4,3	–	0,03	–	–	–
"	14–j	8,4	47	7,0	5,0	–	0,03	–	–	–
18.4.	7–12	10,1	8,3	3,7	0,4	1,3	0,02	–	–	–
"	12–14	9,1	11	3,4	0,5	–	0,05	–	–	–
22.4.	11–15	10	–	4,3	–	–	–	–	–	–
28.4.	7–15	–	–	7,3	–	–	–	18	–	–
30.4.	19–j	11,1	36	3,9	1,8	1,7	–	1,6	0,3	18
5.5.	12–14	13,6	43	3,8	1,5	1,7	–	1,6	0,5	28
9,5.	n–j	13,2	22	5,0	1,0	0,9	0,05	0,8	1,0	40
15.5.	15–18	8,4+	59	4,4	8,5	0,8	–	–	–	–
17.5.	n–14	7,5+	31	4,5	3,9	0,3	0,03	1,6	0,7	53
22.5.	10–12	17,7	82	3,7	4,2	4,0	–	2,4	–	34
29.5.	13–14	19,4	41	4,3	–	–	–	1,6	0,7	–
30.5.	7–11	9,9	14	4,7	0,3	0	0,02	0	0,5	45

Legenda k tabeli 1:
Legend to List 1:

1. datum – date
2. ura – hour
3. temperatura v °C – temperature in °C
4. električna prevodnost v mikrosiemensih/cm – electrical conductivity in microsiemens /cm
5. pH – pH
6. nitrati v mg/l – nitrates mg/l
7. kloridi v mg/l – chlorides mg/l
8. o-fosfati v mg/l – o-phosphates mg/l
9. kalcij v mg/l – calcium mg/l
10. magnezij v mg/l – magnesium mg/l
11. raztapljanje apnenca v mg $CaCO_3$/l – dissolving of limestone in mg of $CaCO_3$/l

Bridge Software & GIAM ZRC SAZU.

Vsekakor se kisle padavine dovolj hitro nevtralizirajo na karbonatnih tleh, včasih delno že kar v zraku. V nekaj prime-

Thus we can get some indications for corrosion activity of acid rainwater. If we take in account the rain with mean pH 4.0 and calculate its corrosion capcity to 20–25

rih smo poizkusili raztabljati apnenec v vzorcih dežja. Izabrali smo zmlet apnenec iz Planinske jame, in sicer frakcijo 0.125–0.250 mm. Določili smo, da se je v 1 litru dežja raztopilo do 28 mg apnenca (pH dežja je bil višji od 3.75).

Za bolj nazorno predstavitev nam lahko služi ocena korozijskega učinka. Če vzamemo za povprečno vrednost pH padavin približno 4.0 in ocenimo njihovo korozijsko sposobnost raztapljanja apnenca z 20 do 25 mg $CaCO_3$ l^{-1}, bi lahko raztopile take padavine na območju z letno količino padavin 2000 mm (kot jih imajo obsežni deli dinarskega krasa) 40–50 g apnenca/m^2 površine. Na 1 km^2 bi to znašalo 40–50 t letno oziroma 15–19 m^3/km^2 letno.

mg of $CaCO_3$ l^{-1}; then such precipitations in the regions with approximately 2000 mm of precipitations (such are great parts od Dinaric karst) can dissolve 40–50 g of limestone/m^2/year. That means 40–50 t per year or 15–19 m^3 of limestone/km^2/year.

The comparison between our observations and those of HMZ for Ljubljana, Portorož, and Jezersko (mean annual value of month samples), in Postojna, the pH values are lower, but the concentration of nitrates and chlorides are the same (Aatič Pengov 1984). Austrian observations of precipitations (1982–83) show about the same values for pH, calcium and magnesium as our ones. But some concentrations of nitrates and chlorides are even higher (Smidt 1984).

Tabela 2
List 2
Korelacije med pH in posameznimi parametri
Correlation between pH and different parameters

Parameter	$\bar{x}$	SD	r	t	n
pH	4.4	0.89			33
spec. el. prevodnost spec. el. conductivity	36.2	18.2	−0.08	−0.45	33
NO_3^-	2.29	2.16	0.199	0.84	19
Cl^-	1.109	1.055	−0.564	−2.05	11
PO_4^{3-}	0.042	0.015	−0.471	−1.69	12
Ca^{2+}	3.45	5.54	0.877	4.49	8
$Ca^{2+} + Mg^{2+}$	0.25	0.29	0.947	5.92	6
Mg^{2+}	0.61	0.23	0.76	2.34	6
skupaj −ioni all −ions	20.08	4.81	−0.56	−1.36	6
raztaplj. apn. mg/l Limestone diss. mg/l	36.33	11.38	0.66	1.77	6

Legenda k tabeli 2:
Legend to List 2:

$\bar{x}$ = aritmetična sredina – arithmetical mean
SD = standardna deviacija – standard deviation
r = koeficient korelacije – correlation coeficient
t = signifikantnost – significancy
n = število vzorcev – number of samples

Če naše meritve primerjamo z meritvami Hidrometeorološkega zavoda SRS v Ljubljani, Portoružu in na Jezerskem (povprečne letne vrednosti mesečnih vzorcev za leto 1982), smo v Postojni zabeležili opazno nižje vrednosti pH in približno enake koncentracije nitratov in kloridov (Alatič & Pengov 1984). Meritve padavin v Avstriji (1982/83) so dobro primerljive z našimi meritvami. Vrednosti pH in vsebnosti kalcija in magenezija se gibljejo v istem koncentracijskem območju; nekatere meritve nitratov in kliridov pa presegajo do sedaj izmerjene vrednosti pri nas (Smidt 1984).

Naša opazovanja in meritve so pokazala, da se kislost padavin lahko močno spreminja tekom enega samega padavinskega cikla in da torej kraško površje občasno sprejema zelo kisle padavine. V tem primeru bi zato lehko govorili o "pospešeni" koroziji na kraškem površju. Odprto pa ostaja vprašanje, kaj se dogaja s številnimi nečistočami, ki jih padavine prinašajo na kras. Kako reagirajo v površinskih plasteh, koliko in kako prenikajo globlje, prehajajo v kraško vodo in z njo v kraške izvire. Na koncu se pojavi tudi vprašanje računanja korozijske intenzitete. Dobljene vrednosti so gotovo ustrezne za današnji čas, morda tudi za bodočnost, ne bi pa smeli teh vrednosti mehansko prenašati v proteklost, saj je današnji čas, morda tudi za bodočnost, ne bi pa smeli teh vrednosti mehansko prenašati v proteklost, saj je današnji dež bistveno bolj agresiven od nekdanjega.

Vse to so bodoče naloge in cilji naših raziskovanj. S tem poročilom o prvih rezultatih želiva le opozoriti, da tudi na krasu, daleč od industrijskih središč, sredi "nedotaknjenih" gozdov, dež ni le naravno destilirana voda, ampak se moramo zavedati, da vsebuje vse več nevarnih, škodljivih in celo strupenih snovi.

Our observations proove that pH of precipitations can change importantly during one precipitation cycle, and that our karst surface gets sometimes very acid precipitations. In that case one can speak about the accelerated corrosion on the karst surface. But the question what happens with materials brought by precipitations remains open. How they react in the upper layer, how and in which rate they percolate deeper, how they reach karst water and finally karst springs? At last arises the question of corrosion intensity calculations. The values for corrosion are good for recent period, maybe also for the future, but on the base of nowdays values it is not good to calculate for the long periods in the past, because actual precipitations are much more agressive then those in remote past.

These are still the tasks and aims for the future research. With this preliminary report we just want to point out that also on the karst, far away from industrial centers, in the middle of "untouched" forests, we must not think that the rain is just a natural destilled water, but we must know that it contains noxious and even dangerous substances.

Literatura:

ALATIČ–RAJH, Z. & J. PENGOV, 1984: Kisle padavine in fotokemijski smog kot posledice onesnaženosti zraka. Naše okolje, 4, 85–88, Ljubljana

Anon., 1983: Iz oblakov rosi žveplena kislina. Življenje in tehnika, 34, 1, 52–59, Ljubljana

GALLOWAY, J.N. & G.E. LIKENS, 1976: Calibration of Collection Procedures for the Determination of Precipitation Chemistry. Water, Air and Soil Pollution, 6, 241–258

KOGOVŠEK, J. & A. KRANJC, 1986: Še o kislem dežju - tokrat v Postojni. Proteus, 48, 6, 233–234, Ljubljana

LABASTILLE, A., 1981: Acid Rain - How Great a Menace. National Geographic, 160, 5, 652–680, Washington

SMIDT, S., 1984: Analysen von Niederschlagsproben aus Waldgebieten Oesterreichs. Allgemeine Forstzeitung, 221, 13–15