NAŠ KRŠ, 1989, XV, 26–27

KEMIJSKA I IZOTOPNA KARAKTERIZACIJA KRŠKIH VODA

D. Srdoč, N. Horvatinčić i B. Obelić
Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Uvod

Osnovni cilj sistematskih hidrokemijskih mjerenja krških voda na području sjeverozapadnog Dinarskog gorja sastojao se u određivanju fizikalno-kemijskih uvjeta taloženja kalcij karbonata koji se u obliku sedre izlučuje u većim količinama u riječnim tokovima i jezerima. U tu svrhu vršena su sistematska mjerenja u periodu od 1982. do 1986. god. na slivnom području rijeke Korane (Crna rijeka, Bijela rijeka, Plitvica, Plitvička jezera, te rijeka Korana). Nešto manji broj mjerenja napravljen je na krškim rijekama Gacka, Una, Zrmanja, Krupa, Krka, Pliva, Janj, Soča, Sava Dolinka i Sava Bohinjka. Mjerene su slijedeće fizikalno-kemijske veličine: temperatura, pH, alkalinitet, koncentracija Ca^{2+}, Mg^{2+} i kisika, dok su koncentracija otopljenog CO_2, produkt aktiviteta iona (IAP) i indeks zasićenja $CaCO_3$ određeni računski na osnovu izmjerenih veličina.

Na osnovu mjerenja radioaktivnog izotopa ^{14}C u velikom broju uzoraka sedre i vode odredio se vremenski period taloženja sedre na području Plitvičkih jezera. Metodom praćenja aktivnosti tricija u oborinama, te na većem broju krških izvora određeno je srednje vrijeme zadržavanja podzemne vode u tim izvorima.

1. Fizikalno-kemijska svojstva krških voda

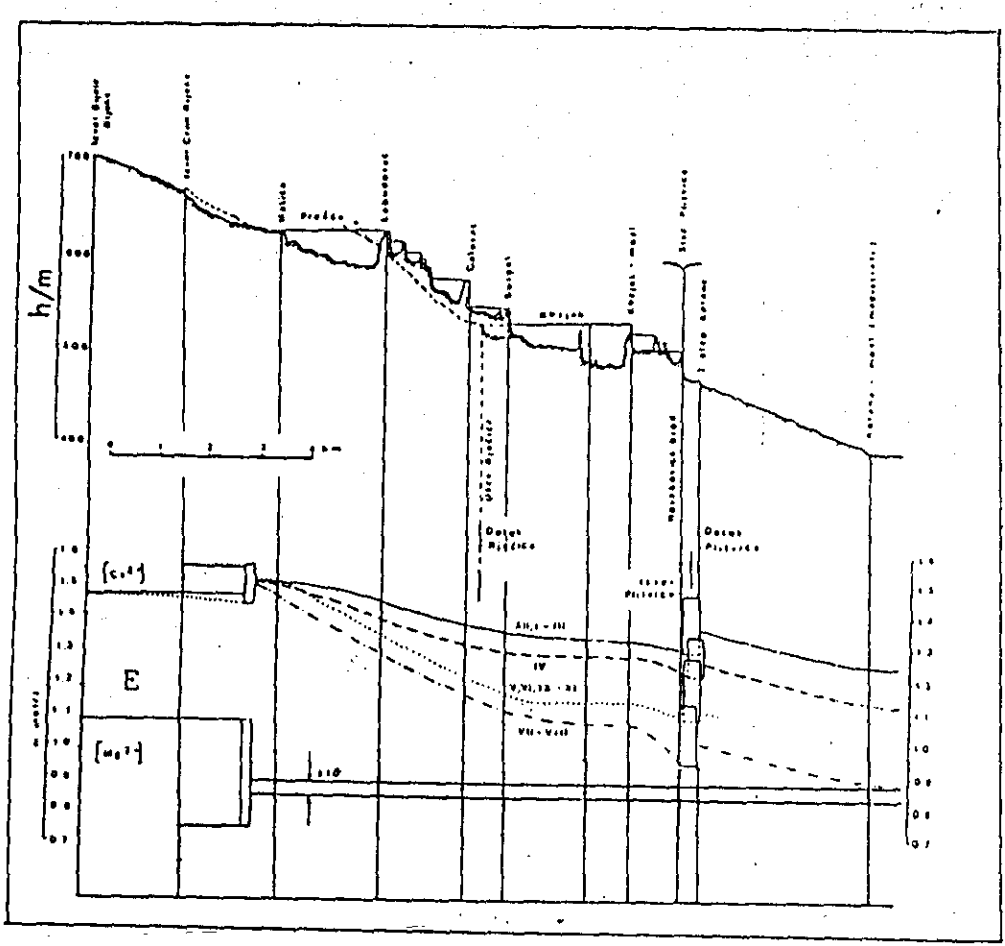
Sistematska mjerenja u izvorišnom području rijeke Korane, te u daljnjem nizinskom toku dala su slijedeće rezultate:

a) Krški izvori Plitvičkih jezera

Tri glavna izvora Plitvičkih jezera, izvor Crne rijeke, izvor Bijele rijeke i Plitvice pokazuju vrlo konstantnu temperaturu $(7{,}6 \pm 0{,}3)^{\circ}C$ i kemijski sastav preko cijele godine. Alkalinitet vode je relativno visok (4,2–5,1 mmol/l HCO_3^-), dok je koncentracija kalcija između 1,45–1,55 mmol/l. Karakteristično je za sva tri izvora da je indeks zasićenja $CaCO_3$, $I_{zas} \approx 1$, dok je parcijalni tlak otopljenog CO_2 vrlo visok (0,4–0,55 mmol/l). Na tom području nema pojave sedrenja, odnosno taloženja $CaCO_3$. Parcijalni tlak CO_2 naglo opada i nakon nekoliko stotina metara padne od 0,55 na 0,2 mmol/l, dok pH vrijednost poraste od 7,4 na 8,0 (vidi sliku 1.).

b) Plitvička jezera

Na samom području Plitvičkih jezera dolazi do vrlo intenzivnog taloženja $CaCO_3$ u obliku sedrenih barijera i jezerskog mulja. Temperatura vode na tom pod-



Sl. 1. Sezonske promjene: A) temperature, B) koncentracije otopljenog ugljičnog dioksida, C) pH-vrijednost, D) alkaliniteta, E) koncentracije otopljenog kalcija i magnezija u krškim izvorima, riječnim tokovima i jezerima na području Nacionalnog parka Plitvice. Područja miješanih voda različitih tokova označena su kvadratom.

ručju znatno fluktuira (od 2,2°C zimi do 21,4°C ljeti), dok koncentracija HCO_3^- i kalcija postepeno opada nizvodno (HCO_3^- od 4,7 do 3,5 mmol/1, Ca^{2+} od 1,5 do 1,0 mmol/1). Koncentracija magnezija je uglavnom konstantna duž vodenog toka (0,8–0,9 mmol/1) i ne pokazuje sezonske fluktuacije. Koncentracija otopljenog CO_2 vrlo lagano opada od 0,15 mmol/1 do 0,03 mmol/1, dok vrijednost pH postepeno raste od 8 do 8,6. Promjene svih tih veličina prikazane su grafički na slici 1. Koncentracija otopljenog kisika je relativno visoka i kreće se između 9 i 13 mg/1 (više koncentracije u zimskim mjesecima). Električna provodnost kontinuirano opada duž vodenog toka i pokazuje određene sezonske fluktuacije, što je u korelaciji s temperaturom vode i koncentracijom otopljenih iona. Indeks zasićenja $CaCO_3$ na području Plitvi-

čkih jezera kreće se između 4 i 8, što pokazuje visoki stupanj prezasićenosti vode kalcij karbonatom.

c) Nizinski tok rijeke Korane

U nizinskom toku rijeke Korane nema više pojave sedrenja iako je voda i dalje prezasićena u odnosu na kalcij karbonat. Mjerenja su pokazala da nema izrazitih promjena niti određenog gradijenta u kemijskom sastavu vode u cijelom nizinskom toku rijeke Korane. Koncentracija otopljenog CO_2 je vrlo niska (0,06 ± 0,02) mmol/l, pH je u području između 8,1 i 8,3, koncentracija HCO_3^- između 3,5 i 4,0 mmol/l, dok je koncentracija Ca^{2+} između 0,9 i 1,4 mmol/l.

Posebno su interesantna mjerenja otopljenog organskog ugljika (DOC) čija je koncentracija u rijeci Korani, gdje nema pojave sedrenja, znatno više (5–15 mg/l), nego na području Plitvičkih jezera i gornjem toku rijeke Korane gdje je proces taloženja $CaCO_3$ vrlo intenzivan (vidi tabelu 1).

d) Ostali krški izvori i rijeke

Na tabeli 1 prikazani su neki rezultati mjerenja na 35 različitih izvora i tokova krških rijeka. Prikazane su samo vrijednosti indeksa zasićenja $CaCO_3$ (I_{zas}), pH i koncentracija otopljenog organskog ugljika (DOC), jer su naša mjerenja pokazala da su upravo vrijednosti tih triju veličina presudne kod procesa taloženja kalcita. Prema našim istraživanjima tekuće vode u kojima se stvara sedra u znatnoj količini ili jezerske vode u kojima dolazi do intenzivnog taloženja kalcitnog mulja pokazuju ova svojstva:

1. prezasićenost kalcij karbonatom iznad 3 (većina tokova s intenzivnim sedrenjem pokazuje I_{zas} od 5–7);
2. pH vode iznad 8,0 (u tokovima s intenzivnim sedrenjem pH se kreće od 8,2 do 8,4);
3. koncentracija otopljene organske tvari manja je od 10 mg/l.

Dovoljno je da jedan od navedenih uvjeta nije zadovoljen i sedrenja nema. Tabela 1 pokazuju niz ispitanih krških voda koje potvrđuju to pravilo. Pritom nije isključeno da postoji još niz uvjeta za taloženje kalcita i stvaranje sedrenih naslaga koje nismo obuhvatili jer su izvan područja ovog istraživanja. S obzirom na naglašenu ulogu žive materije u nukleaciji i aglomeriranju kristala kalcita sasvim je sigurno da postoji niz faktora koji utječu na biocenoze koje igraju presudnu ulogu u procesu sedrenja. Za sada možemo istaći da nismo naišli na kraške rijeke koje pokazuju znakove odumiranja rasta sedre, što vjerojatno treba zahvaliti samom fenomenu krša, koji nije podesno područje za industrijski razvoj. Najčešće su to gornji tokovi krških rijeka u planinskim, rijetko naseljenim krajevima, što pogoduje potrebnoj čistoći vode.

Prijelazom u ravničarske predjele sadržaj prirodnih organskih tvari otopljenih u vodama krških rijeka poraste iznad granice inhibicije taloženja kalcita, tako da se dodatna onečišćenja uslijed veće gustoće naselja i industrijskih otpadnih voda ne zapažaju jer sedrenja više nema. Međutim, razvoj privrede na slivnom području krških rijeka ili duž njihovih tokova definitivno će ugroziti pojavu sedrenja i sve oblike koji su vezani uz sedru (slapove, barijere, jezera), ako se rigorozno ne spriječi zagađivanje otpadnim vodama. Rijeka Krka je najugroženija jer od samog izvora u blizini Knina protječe naseljenim krajevima u privrednom razvoju. Mjerenjima koja smo opisali snimili smo tzv. nulto stanje, prije intenzivne ljudske djelatnosti. Svaki poremećaj koji bi se odrazio na promjeni pojave sedrenja moguće je ispitati mjerenjem triju ključnih veličina. U tu svrhu treba:

– izmjeriti i izračunati promjenu zasićenosti vode kalcij karbonatom;
– izmjeriti pH;
– kontrolirati koncentraciju otopljene organske tvari.

Tabela 1 - Uvjeti sedrenja u krškim vodama

Naziv lokaliteta	I_{zas}	pH	DOC* (mg/l)	Ispunjeni uvjeti za taloženje kalcija			Primjedbe, opaske i komentar
	1	2	3	1	2	3	
Izvor Crne rijeke	1,03	7,48	< 1,0	—	—	+	
Izvor Bijele rijeke	1,02	7,48	< 2,0	—	—	+	
Izvor Plitvice	1,31	7,57	< 2,0	—	—	+	
Izvor Slušnice	1,14	7,75		—	—	?	
Kuselj	0,97	7,55		—	—	?	
Štirovača	0,81	7,70		—	—	?	Kalcit se ne taloži na krškim izvorima jer je indeks zasićenosti oko jedinice, tj. otopina $CaCO_3$ je u kemijskoj ravnoteži
Izvor Gacke	0,65	7,30	2,0	—	—	+	
Izvor Like	0,77	7,50		—	—	?	
Izvor Une	1,02	7,53	2,5	—	—	+	
Izvor Plive	0,92	7,57		—	—	?	
Izvor Krke	0,96	7,60		—	—	?	
Izvor Krčića	0,88	7,60		—	—	?	
Izvor Cetine	0,83	7,60		—	—	?	
Izvor Zrmanje	1,13	7,70	2,0	—	—	+	
Izvor Krupe	1,00	7,55	1,7	—	—	+	
Slap Savice, Bohinj	0,67	8,15	< 2,5	—	+	+	
Izvor Soče	0,65	8,15	< 1,0	—	+	+	
Crna rijeka, most	3,21	8,02	< 1,0	+	—	+	
Bijela rijeka, Nikolića mlin	2,19	7,80	2,0	—	—	+	Prezasićenost vode kalcij-karbonatom postupno raste, ali nisu zadovoljena sva tri uvjeta za sedrenje
Gacka, most Ličko Lešće	0,73	7,70	2,0	—	—	+	
Sava Bohinjka, Bohinj. Bistrica	2,09	8,30	2,5	—	+	+	
Soča, Žaga	1,50	8,20	< 2,0	—	+	+	
Soča, Tolmin	2,09	8,25	< 2,0	—	+	+	
Plitvica, »Crkvina«	6,24	8,20	2,5	+	+	+	Početak taloženja kalcita; sedrene inkrustacije na stijenama i u koritu
Bijela rijeka, prije Ljeskovačkog potoka	3,55	8,10	2,0	+	+	+	
Pliva, selo Pljeva	4,19	8,20		+	+	?	
Labudovac	5,10	8,16	2,5	+	+	+	
Burgeti	5,30	8,29	1,7	+	+	+	
Kozjak, površina iznad podvodne barijere	6,60	8,25	1,8	+	+	+	Intenzivno sedrenje
Korana, 1. slap	5,80	8,34	2,0	+	+	+	
Krčić, slap Topoljski buk	4,67	8,30		+	+	?	
Gacka, slap u selu Švici**	10,40	8,30	2,2	+	+	+	
Sartuk	10,10	8,50	8—11	+	+	—	Premda su zadovoljeni termodinamički uvjeti za taloženje kalcita, sedrenja nema zbog inhibitornog djelovanja organskih tvari otopljenih u vodi
Korana, Slunj	5,40	8,25	7—15	+	+	—	
Korana, slap kod Tušilovića	4,00	8,18	5—15	+	+	—	

Ispunjeni uvjeti za taloženje kalcita: DA (+) NE (—) Nije mjereno (?) * DOC, engl. Dissolved Organic Carbon, odgovara koncentraciji otopljenog ugljika vezanog u organskim spojevima, najčešće produktima raspada humusa. **U kolovozu 1984. skrenuta je Gacka u svoje prirodno korito radi čišćenja akumulacijskog sustava HE Senj, što je omogućilo ovo mjerenje.

2. Izotopna mjerenja krških voda

a) Stabilni izotopi

Određivanje omjera $^{2}H/^{1}H$ i $^{18}O/^{16}O$ u vodama od velike je važnosti za hidrološka i hidrogeološka istraživanja. Kod faznih prijelaza vode pri različitim temperaturama nastupa frakcioniranje pojedinih izotopa koje se očituju u fluktuacijama omjera težih i lakših izotopa uslijed nekoliko efekata karakterističnih za oborine: efekt geografske širine (od polova prema ekvatoru povećava se udio težih izotopa), efekt godišnjih doba (ljetne oborine su bogatije težim izotopima) i kontinentalni efekt (teži izotopi se koncentriraju najprije, idući od obale u unutrašnjost).

Na osnovu sistematskog mjerenja stabilnih izotopa na području Plitvičkih jezera ustanovili smo da izvorske vode (Crna i Bijela rijeka, te Plitvica) imaju vrlo male varijacije koncentracija tih izotopa, što je – uz ujednačene fizikalne i kemijske parametre – dokaz vrlo dobrog miješanja dotoka i podzemne vode s vodenim slojevima koji napajaju izvore. Također je ustanovljeno da prihranjivanju vodonosnih slojeva doprinose podjednako zimske i ljetne oborine.

b) Mjerenje srednjeg vremena zadržavanja vode

Mjerenjem sadržaja ^{14}C u vodama moguće je ustanoviti srednje vrijeme zadržavanja vode u podzemlju (SVZ). Izotop ^{14}C sastavni je dio hidrogen karbonata otopljenog u vodi, te se – dok god se voda nalazi u kontaktu s atmosferom – radioaktivno raspadnuta količina ^{14}C (vrijeme poluraspada 5730 god.) nadoknađuje novom iz atmosfere. Ulaskom vode u podzemlje ova koncentracija se smanjuje. Krške vode su radovito vrlo kratkog vremena zadržavanja (do nekoliko godina), pa metoda mjerenja SVZ pomoću ^{14}C nije prikladna. Stoga se srednje vrijeme zadržavanja može odrediti mjerenjem aktivnosti tricija. Pritom treba pronaći model dinamike kretanja podzemne vode. Dva su granična slučaja:

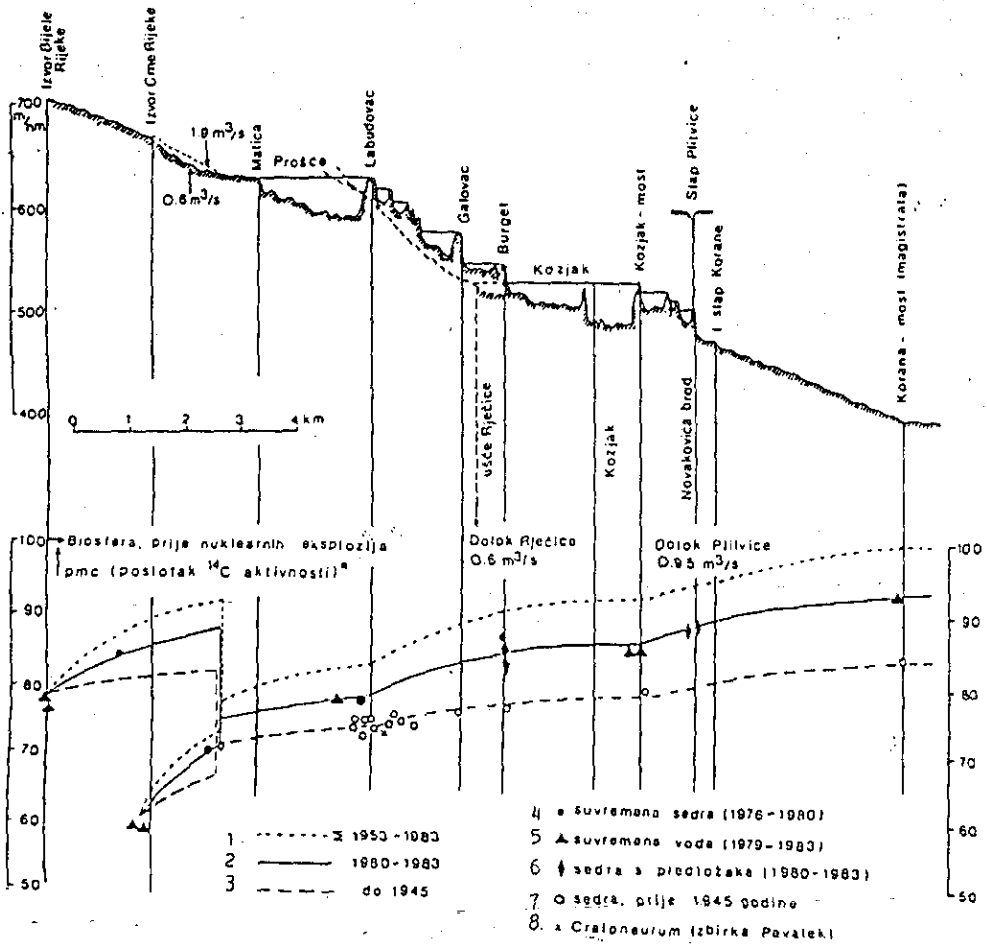
– tzv. "piston flow" model koji predstavlja gibanje podzemne vode kroz propusnu sredinu koja se smatra potpuno zatvorenom, tako da novi dotoci potiskuju stare, pa ne dolazi do miješanja;

– tzv. "eksponencijalni model", gdje se novi dotoci potpuno miješaju s već postojećom količinom podzemne vode.

Za područje Plitvičkih jezera prikladan je potonji model, jer je dobro miješanje vode u vodonosnim horizontima dokazano fizikalno-kemijskim i izotopnim metodama. Ovaj model vrijedi samo za tzv. dugozadržavajuću komponentu, dok kod kratkozadržavajuće komponente, koja je neposredni rezultat intenzivnih oborina, vode otječu u svega nekoliko sati, dana ili tjedana.

Za određivanje srednjeg vremena zadržavanja vode u podzemlju metodom mjerenja aktivnosti tricija potrebno je poznavati aktivnosti tricija u oborinama tokom više proteklih godina (tzv. ulazne funkcije). Na osnovu mjerenja na području Plitvičkih jezera izračunato je srednje vrijeme zadržavanja od 2 godine za Crnu rijeku, 3 god. za Plitvicu, a 4 god. za Bijelu rijeku. U izrazito sušnim razdobljima ovo vrijeme zadržavanja se povećava do 7 godina, dok je za vrijeme proljetnih visokih voda ono skraćeno za svega nekoliko mjeseci.

Metodom mjerenja aktivnosti tricija određivalo se srednje vrijme zadržavanja vode na području Rijeke i okolice, a u svrhu proučavanja vodosnabdijevanja tog našeg najvećeg lučkog grada. Ustanovljeno je da u okolici rijeke prevladavaju kratkozadržavajuće vode (najviše do 3 mjeseca), što se slaže s opažanjima na crpnim stanicama, gdje je odziv krških izvora na kiše iz zaleđa (Gorski kotar i područje prema Sloveniji) gotovo momentan.



Sl. 2. Porast ^{14}C aktivnosti u Plitvičkim jezerima uslijed izmjene otopljenog i atmosferskog CO_2 i apsorpcije biogenog CO_2 duž vodotoka:

1. povišena koncentracija ^{14}C u sedri iz razdoblja najveće aktivnosti termonuklearnih pokusa (1953-1963);
2. sadašnja koncentracija ^{14}C (1980-1983) u izvorima, tokovima i jezerima;
3. koncentracija ^{14}C u vodama i sedrama prije nuklearnih i termonuklearnih eksplozija (prije 1945).

Eksperimentalne točke:

4. suvremena sedra (1976-1980);
5. suvremeni hidrogen karbonat u vodi (1979-1983);
6. suvremena sedra istaložena na predlošcima (1980-1983);
7. sedra prije nuklearnih pokusa (prije 1945);
8. Cratoneurum commutatum (zbirka prof. Pevaleka).

c) Datiranje produkata taloženja kalcita iz vode

Primjena ^{14}C značajna je kod mjerenja starosti spiljskih, riječnih i jezerskih sedimenata koji su nastali taloženjem kalcita iz otopljenog hidrogen karbonata u vodi. Višegodišnjim mjerenjima određana je početna aktivnost vode koja napaja tri glavna dotoka koji snabdijevaju Plitvička jezera, te se ona kreće od 60 do 80% suvremenog standarda.

Sedra nastaje od ugljika biogenog porijekla, pa se starost može odrediti mjerenjem aktivnosti ^{14}C. Početna aktivnost ^{14}C u sedrama jednaka je početnoj aktivnosti hidrogen karbonata u vodi na lokaciji na kojoj se sedra stvara. U principu, trebalo bi poznavati tu aktivnost na svakoj lokaciji, što u praksi nije moguće. Općenito je pokazano da postoji porast ^{14}C aktivnosti duž vodotoka uslijed izmjene s aktivnošću ^{14}C u atmosferi i podvodnom bilju. Na osnovu izmjerenih podataka o ^{14}C aktivosti ukupno otopljenog hidrogen karbonata u vodi za područje Plitvičkih jezera postavljen je model porasta ^{14}C aktivnosti duž vodotoka (sl. 2).

Osim poznavanja početne aktivnosti, ozbiljniji problem predstavlja kontaminacija starih sedrenih barijera, koja potječe od suvremenog ugljičnog dioksida iz atmosfere, vodenih tokova ili bilja. Stoga su stariji sedreni sedimenti datirani metodom $^{234}U/^{230}Th$ kojom se mogu datirati uzorci do 400.000 godina starosti i tako dobivena starost uspoređivana je s ^{14}C rezultatima. Rezultati mjerenja starosti sedre pokazuju da je ona u našim krajevima nastala bilo tokom holocena, bilo u pleistocenu, ali tokom toplijih, interglacijalnih, razdoblja (Riss/Wurm, Mindel/Riss i dr.). Rezulatati mjerenja stabilnog izotopa ^{18}O u sedrama različitog porijekla također pokazuju da sedra nastaje u klimatskim prilikama sličnim današnjim. Topla i vlažna klima uz bujnu vegetaciju jedan je od nužnih uvjeta postanka sedre. Isti uvjeti vrijede i za ostale istaložene karbonate (sige, jezerski sediment). Mjerenje starosti jezerskih sedimenata, čija je detaljna studija za jezera Kozjak i Prošće napravljena, pokazuje također da su jezera nastala unutar zadnjeg geološkog razdoblja, holocena.

CHEMICAL AND ISOTOPIC CHARACTERISTICS OF KARST WATERS

Summary

Systematic measurements of chemical and isotopic composition of water have been performed in the karst areas of the NW Dinarides in Yugoslavia during several years. The results consisting of several hundreds of chemical and isotopic analyses of karst waters from Istria, Croatian Littoral, Slovenia, Lika, Dalmatia and W Bosnia are stored in files of an IBM PC/AT.

Standard methods used in aquatic chemistry were applied. Temperature, pH and very often alkalinity were measured in situ, as was the oxygen fixation, whereas the rest of measurements (concentration of Ca^{2+} and Mg^{2+}) was done in the laboratory. Total dissolved carbon dioxide, ionic activity product and the saturation index of $CaCO_3$ have been calculated by using pH, alkalinity and temperature. In addition, the ratio of molar concentration of Mg vy Ca and the molar ratio of $2(Ca^{2+} + Mg^{2+})/(HCO_3^-)$ have been calculated. Measured and calculated values are used for characterization of water from karst areas. The conditions of calcium carbonate precipitation in form of tufa or travertine were particularly investigated, especia-

lly in the Plitvice Lakes area and in the following rivers: Korana, Gacka, Una, Zrmanja, Krupa, Krka, Pliva and Janj.

The measurement of stable (^{2}H, ^{13}C and ^{18}O) and radioactive (^{3}H, ^{14}C) isotopes in karst waters has helped to solve many crucial problems, such as the mean residence time (MRT) of karst waters, the recharge area of springs, etc. The MRT of several springs in the karst area of Lika and north Adriatic coast were determined by tritium measurements in water. The measurements of stable isotopes ^{2}H and ^{18}O in precipitation and in spring water indicate a thorough mixing of water in karst springs. The measurement of radioactive isotopes ^{14}C and $^{234}U/^{230}Th$ in carbonates was used for dating of cave, river and lake sediments. Several hundreds samples of speleothems and of lacustrine sediments from karst area were thus dated.

According to our long term measurements there are 3 conditions which must be fulfilled in an aquatic system in which an abundant precipitation of calcite takes place:

1. The saturation index of calcium carbonate solution must exeeced 3;

2. The Ph value of water must be over 8.0. The most frequent value of pH was between 8.2 and 8.4 at the locations of an intensive calcite precipitation;

3. The concentration of the dissolved organic carbon (DOC) must be below 10 mg/l.

If these conditions are not fulfilled, e.g. at most of springs, the calcium carbonate precipitation does not occur. The same conditions prevail in alpine rivers (Soča, Sava Dolinka and Sava Bohinjka) where pH values and the saturation index for $CaCO_3$ are too low in the upper stream and a high DOC concentration dominates in the lower reaches.