

Anorganski ogljikov cikel v sistemu tla-kamnina-podzemna voda v kraško-razpoklinskih vodonosnikih

Inorganic carbon cycle in soil-rock-groundwater system in karst and fissured aquifers

Ajda KOCELI¹, Tjaša KANDUČ² & Timotej VERBOVŠEK³

¹Podvin 205, SI-3310 Žalec; e-mail: ajda.koceli@gmail.com

²Institut Jožef Stefan, Jamova cesta 39, SI-1000 Ljubljana; e-mail: tjasa.kanduc@ijs.si

³Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Aškerčeva 12, SI-1000 Ljubljana; e-mail: timotej.verbovsek@ntf.uni-lj.si

Prejeto / Received 8. 11. 2013; Sprejeto / Accepted 25. 11. 2013

Ključne besede: ogljikov cikel, izotopska sestava, karbonatne kamnine, kraško-razpoklinski vodonosniki, osrednja Slovenija

Key words: carbon cycle, isotopic composition, carbonate rocks, karst and fissured aquifers, central Slovenia

Izvleček

V prispevku so predstavljene sistematične analize izotopske sestave ogljika ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$) v karbonatnih kamninah osrednje Slovenije, ki predstavljajo kraško-razpoklinske vodonosnike, in deleži doprinosa ogljika iz procesov raztapljanja karbonatov ter razgradnje organske snovi v vodonosnike, izračunane iz enačb masne bilance. Analiziranih je bilo 59 vzorcev kamnin (predvsem dolomitov) od zgornjepermske do zgornjetriassne starosti. Vzorci karbonatnih kamnin so bili uprašeni in zmleti na frakcijo 45 μm ter za določitev $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ analizirani z masnim spektrometrom za analizo stabilnih izotopov lahkih elementov – IRMS. Enaka metoda je bila uporabljena tudi za določitev izotopske sestave raztopljenega anorganskega ogljika ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) v podzemni vodi za 54 od 59 vzorcev. Vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ se spreminjajo v razponu od -2,0 ‰ do +4,1 ‰, s povprečno vrednostjo +2,2 ‰. Vrednosti so tipične za morske karbonate z $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ okoli 0 ‰, se pa vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ v naši raziskavi razlikujejo med posameznimi skupinami glede na nastanek in starosti. Zgodnjediagenetski dolomiti imajo relativno višje vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ v primerjavi z ostalimi analiziranimi vzorci. Najnižje vrednosti imajo cordevolski in baški dolomiti, najverjetneje zaradi pozne diageneze, pri kateri je skozi že sedimentirane dolomite krožila meteorna voda z nižjo izotopsko sestavo ogljika ter posledično znižala vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$. Vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ se spreminjajo v razponu od -14,6 ‰ do -8,2 ‰. Višje vrednosti izotopske sestave anorganskega ogljika ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) (-8,2 ‰) v podzemni vodi kraško-razpoklinskih vodonosnikov kažejo na nizki delež talnega CO_2 v vodonosniku in hitro infiltracijo, medtem ko nižje vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (-14,6 ‰) kažejo na večji delež talnega CO_2 v vodonosniku in s tem na počasnejšo infiltracijo. Izračun deleža doprinosa ogljika iz organske snovi / raztapljanja karbonatov v kraško-razpoklinske vodonosnike kaže na približno enak delež (50 % : 50 %).

Abstract

The paper presents a systematic analysis of the isotopic composition of carbon ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$) in carbonate rocks in central Slovenia, representing karst and fissured aquifers, and share of carbon contributions from carbonate dissolution and degradation of organic matter in aquifers, calculated from the mass balance equation. 59 samples of rocks (mainly dolomites) from Upper Permian to Upper Triassic age were analyzed. Samples of carbonate rocks were pulverized and ground to fraction of 45 μm and for determination of $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ analyzed with mass spectrometer for analyses of stable isotopes of light elements-IRMS. The same method was used for determination of isotopic composition of dissolved inorganic carbon ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) in groundwater for 54 of 59 locations. Values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ are in the range from -2.0 ‰ to +4.1 ‰, with an average $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ value of +2.2 ‰. These values are typical for marine carbonates with $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ around 0 ‰, although $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ values differ between groups depending on the origin and age. Early diagenetic dolomites have relatively higher values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ compared to other analyzed samples. The lowest values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ were observed in Cordevolian and Bača dolomite, probably due to late diagenesis, during which meteoric water with lower isotopic carbon composition circulated in the process of sedimentation. Values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ range from -14.6 ‰ to -8.2 ‰. Higher $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values (-8.2 ‰) indicate a low proportion of soil CO_2 in the aquifer and rapid infiltration, while lower values (-14.6 ‰) indicate higher proportion of soil CO_2 in the aquifer and slower infiltration. Calculated contributions of carbon from organic matter / dissolution of carbonates in the karstic and fissured aquifers show a similar proportion (50 % : 50 %).

Uvod

Splošno o karbonatnih kamninah v Sloveniji

Apnenci in dolomiti zavzemajo okoli 40 % površine Slovenije (GAMS, 2004) in so nastajali v številnih plitvododnih do globokomorskih okoljih od devona do terciarja, toda večina je nastala med permom in zgornjo kredno. Karbonate sestavljajo minerali s skupino CO_3 , njihova najpomembnejša predstavnika sta kamninotvorna kalcit- CaCO_3 , ki gradi različne apnence, ter dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, poleg teh pa tudi železov karbonat (siderit- FeCO_3) in manganov karbonat (rodohrozit- MnCO_3). Apnence in dolomite v Sloveniji najdemo predvsem v njenem zahodnem in južnem delu, kjer grade visokogorje Julijskih Alp in njihovo predgorje, nadalje Savinjske Alpe in večji del Karavank, predvsem pa obsežna območja Krasa, Notranjske in Dolenjske.

Največ apnencev in dolomitov v Sloveniji je mezozojske – triasne, jurske in kredne starosti. V spodnjetriasnem obdobju se menjavajo apnenci, laporji in peščenjaki v osrednji Sloveniji, v okolici Idrije, Ljubljane in Posavju. Konec anizijskega obdobja je enotno plitvomorsko okolje razpadlo v dve ločeni karbonatni plošči; Jadransko-Dinarsko na jugu in Julijsko na severu, na prostoru med Tolminom, Ljubljano, Celjem in Zagrebom je potekal do konca krednega obdobja globlji morski jarek (Slovenski jarek). V jurskem in krednem obdobju se je v Sloveniji odložila do 3000 m debela skladovnica, pretežno apnencev in manj dolomitov v celotni južni Sloveniji. V globljih delih jurskega in krednega morja, v Slovenskem jarku, so se istočasno odlagali tankoplastoviti apnenci z roženci radiolariti in flišne plasti (OGORELEC, 2001, 2011). Najmlajše karbonatne kamnine v Sloveniji so litotamnijski apnenci in peščenjaki.

Pregled dosedanjih raziskav karbonatnih kamnin v Sloveniji

Karbonatne kamnine so bile preučevane z zelo različnih vidikov, tako splošnih sedimentoloških, hidrogeoloških, mehanskih, geokemičnih, izotopskih in geomorfoloških, toda le redke raziskave so se posvečale sistematičnim geokemičnim ali izotopskim analizam posameznih karbonatnih kamnin po litostratigrafskih enotah. Med temi lahko omenimo sistematične raziskave izotopske sestave ogljika in kisika v apnencih in dolomitih, interpretirane glede na sestavo kamnin, vsebnost organske snovi in glede na diagenetsko okolje nastanka (OGORELEC et al., 2000), širše sedimentno-petrografske raziskave karbonatov (OGORELEC, 2011), hidrogeološke raziskave dolomitov (VERBOVŠEK, 2008a; 2008b, VERBOVŠEK & VESELIČ, 2008) ter številne sedimentološke, geokemične in izotopske raziskave na našem ozemlju: za zgornjepermske in skitske kamnine na Žirovskem ozemlju (GRAD & OGORELEC, 1980), za skitske in anizijske kamnine na območju Tržiča (DOLENEC et al., 1981), za glavni dolomit in dachsteinski apnenec v jugozahodni Sloveniji (OGORELEC & ROTHE,

1993) ter za rudišča (DOLENEC et al., 1993). Veliko raziskav karbonatnih kamnin je tudi na mejah perm/trias (DOLENEC, 2004) in kreda/terciar (OGORELEC et al., 1995).

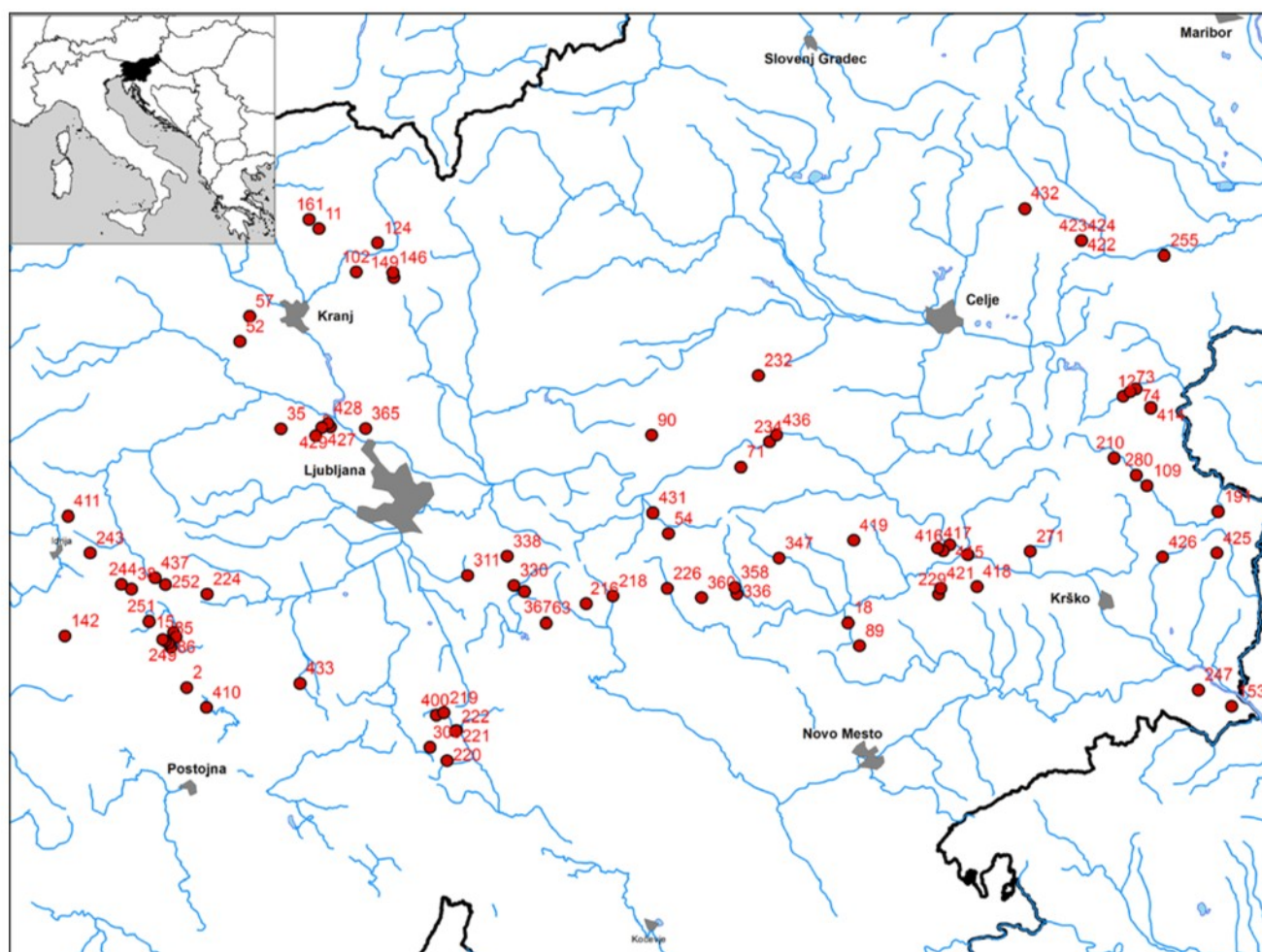
Pregled karbonatnih kamnin po starosti iz naše raziskave

Zgornjepermski dolomiti (P_3) so razviti v dveh formacijah: žažarski v osrednji Sloveniji in karavanški v severnem delu Slovenije (SKABERNE et al., 2009). Za prvo je značilen temnosiv do črn apnenec in v redkih delih tudi plastnat dolomit (GRAD & OGORELEC, 1980), za drugo pa bolj pester razvoj od prehodnih plasti med grōdenskimi klastiti in višje ležečimi karbonati, nato satasti dolomit ter v vrhnjih delih svetlosiv drobnozrnat dolomit (SKABERNE et al., 2009). Spodnjetriasne plasti (T_1) so razvite precej pestro. Od karbonatov se poleg horizonta oolitnih apnencev pojavljata dva horizonta dolomita: spodnjeskitski zgodnjediagenetski plastnat dolomit z veliko terigene primesi in zgornjeskitski poznodiagenetski dolomit z manj terigene primesi (GRAD & OGORELEC, 1980; OGORELEC et al., 2000). Anizijski (T_2^1) karbonati so večinoma razviti kot masiven ali debeloplastnat dolomit z velikim deležem karbonata, ki je nastal sprva z zgodnjo, nato pa tudi s pozno diagenezo. Cordevolski (T_3^1) dolomiti so razviti kot masiven, svetlosiv ali bel debelozrnat dolomit, ki ima precejšnje število sekundarnih por, nastalih s pozno diagenezo. Norijsko-retijske (T_3^{2+3}) plasti (OGORELEC & ROTHE, 2000) so razvite kot plastnat zgodnje- ter poznodiagenetski glavni dolomit ($T_3^{2+3} M$), ki je nastajal na Dinarski karbonatni platformi, plastnat baški dolomit z roženci ($T_3^{2+3} B$), ki je nastajal v globokomorskem Slovenskem jarku ter kot dachsteinski apnenec ali redkeje dolomit ($T_3^{2+3} D$), ki je nastajal na Julijski karbonatni platformi severno od Slovenskega jarka.

Namen raziskave

Namen naše raziskave je bil določiti izotopsko sestavo ogljika v karbonatnih kamninah osrednje Slovenije, kjer se v kraško-razpoklinskih vodonosnikih nahajajo tudi viri pitne vode. Poleg izotopske sestave ogljika v karbonatnih kamninah smo določili tudi izotopsko sestavo anorganskega ogljika v podzemnih vodah in tako s pomočjo masno bilančnega izračuna ocenili delež organske snovi in delež raztopljenega anorganskega ogljika v vodonosniku v sistemu tla-kamnina-podzemna voda.

Znano je tudi, da hidrogeokemični podatki in podatki o izotopski sestavi podzemnih vod dajejo pomembno informacijo o virih in času napaanja podzemnih vod, interakciji voda-kamnina vzdolž pretočnih poti in mešanja različnih virov podzemnih vod (CARTWRIGHT et al., 2012). V našem prispevku so predstavljene nove ugotovitve na področju kraško-razpoklinskih vodonosnikov, ki dopolnjujejo dosedanje raziskave (URBANC et al. 1992; PEZDIČ, 1997; URBANC & JAMNIK, 1999; URBANC & LAJLAR, 2002; MALI & URBANC, 2006; TRČEK,



Sl. 1. Lokacije vzorčenja kamnin in podzemnih vod. Oznake predstavljajo enolične ID vrednosti za identifikacijo vzorčnih mest, uporabljenih v Tabeli 1.

Fig. 1. Rock and groundwater sampling locations. Codes represent the ID values for unique identification of sampling locations (used also in the Table 1).

2006, KANDUČ et al., 2013a v tisku). V okviru raziskovalnega projekta Z1-3670 so bili poleg izotopske sestave v vodi raztopljenega anorganskega ogljika ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) za sledenje kakovosti in izvora podzemnih vod, določeni tudi naslednji parametri: geokemična sestava, izotopska sestava stabilnih izotopov kisika in vodika, tritija ter ostanki zdravilnih učinkovin (neobjavljeni rezultati).

Materiali in metode

Izotopska sestava ogljika v karbonatnih kamninah in raztopljenem anorganskem ogljiku

Koncentracije raztopljenega anorganskega ogljika (v našem primeru jo podajamo kot alkalnost) in izotopska sestava raztopljenega anorganskega ogljika ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) so odvisni od procesov v sistemu preperina-vodonosnik. Spremembe koncentracij DIC so odvisne od odstranjevanja/dodajanja DIC v sistem, medtem ko na $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ vrednosti vpliva izotopska frakcionacija med pretvarjanjem ogljika ali mešanja različnih virov ogljika. Glavni viri ogljika v vodonosnik so raztapljanje karbonatnih mineralov, preperinskega CO_2 iz dihanja rastlin in iz mikrobne razgradnje organske snovi. Glavni proces odstranjevanja

DIC iz vodonosnikov je obarjanje karbonatnih mineralov (ATEKWANA & KRISHNAMURTY, 1998). Izotopska sestava karbonatov je odvisna od izotopske sestave raztopljenega anorganskega ogljika v vodi, iz katere se karbonat izloča. Morski karbonati imajo $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ okrog 0 ‰, medtem ko imajo avtigeni rečni karbonati $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ podobno vrednost, kot je izotopska sestava raztopljenega anorganskega ogljika v rečni vodi (KANDUČ, 2006).

Vzorčenje karbonatnih kamnin in podzemne vode

Vzorčenje kamnin in podzemnih vod je potekalo med aprilom 2012 in aprilom 2013. Lokacije vzorčenja so bile izbrane v karbonatnih vodonosnikih v neposredni bližini delujočih vrtin (sl. 1), ki so predstavljale vzorčna mesta za hidrogeokemične in izotopske raziskave kraško-razpoklinskih vodonosnikov. Vzorci kamnin so bili odvzeti na 59 mestih, ker na ostalih ni bilo izdankov kamnin ali pa so bile preveč prepele ali pretrte. Med temi je bila nato na 54 lokacijah izmerjena izotopska sestava raztopljenega anorganskega ogljika ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) v podzemni vodi. Na izbranih lokacijah (slika 1) smo odvzeli neprepele, čim bolj kompaktne vzorce dolžine 10–20 cm.

Največ lokacij torej pripada glavnemu dolomitu (29), sledijo cordevolski dolomit (12 lokacij), anizijski dolomit (8), baški dolomit (6) ter skit (2), po en vzorec pa sta imela zgornjevermski dolomit in dachsteinski apnenec (tabela 1).

Priprava vzorcev in analiza $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ in $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$

Za določanje izotopske sestave ogljika v karbonatih ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$) so bili vzorci po predhodnem drobljenju s kladivom, v terilnici uprašeni v fin prah frakcije <45 μm . Uprašen vzorec je bil nasut v posode prahovke, iz teh pa je bilo zatehtanih 5 do 7 mg vzorca v ampule predhodno preprihane s He. Po postopku McCREA (1950) smo v ampule z vzorcem, dodali 0,5 ml H_3PO_4 . Pri tem je nastal CO_2 , v katerem smo izotopsko sestavo anorganskega ogljika izmerili z masnim spektrometrom Europa Scientific 20-20 s preparativnim modulom ANCA-TG, ki se uporablja za meritve plinskih vzorcev (KANDUČ, 2006). Kot delovni standard je bil uporabljen plin z izotopsko sestavo $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3} -4,3\%$ in kalcit iz Stahovice z izotopsko sestavo $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3} +2,6\%$ (umerjen na dual inlet Varian Mat spektrometru).

Vzorci podzemnih vod smo prefiltrirali preko politetrafluoroetilen (PTFE) 0,45 μm filtra v 12 ml ampule, ki smo jih napolnili do vrha. Metoda določanja izotopske sestave raztopljenega anorganskega ogljika v vodi ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) je razvita na osnovi kemijske reakcije med H_3PO_4 in vodo (CAPASSO et al., 2003). V ampule s septumom volumna 12 ml dodamo 2 kapljici nasičene H_3PO_4 in jih preprihamo s helijem. V preprihane ampule dodamo 6 ml vzorca s pomočjo plinsko-tesne brizgalke volumna 10 ml, pri čemer nastane po reakciji s H_3PO_4 plinasti CO_2 , katerega $\delta^{13}\text{C}$ direktno merimo. Na enak način pripravimo tudi delovno raztopino Na_2CO_3 Carlo Erba s koncentracijo 4,8 mmol/l, ker ima podzemna voda v našem primeru alkalnosti nad 2 mmol/l. Raztopina Na_2CO_3 ima povprečno vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = -10,8\% \pm 0,2\%$. Tako pripravljenim vzorcem in delovnim standardom smo izmerili $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ iz plinske kape z masnim spektrometrom Europa Scientific 20-20 s preparativnim modulom ANCA-TG za plinske vzorce.

Rezultate podajamo v obliki δ vrednosti, ki jo izrazimo v promilih (‰), relativno glede na referenčni material VPDB – Vienna Pee Dee Belemnite (COPLIN 1996) (1):

$$\delta = \frac{R_{VZ} - R_{RM}}{R_{RM}} \cdot 1000 \quad [\text{‰}] \quad (1)$$

Simbol R predstavlja razmerje med redkejšim težjim izotopom in lažjim, bolj pogostim izotopom ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), R_{VZ} in R_{RM} pa razmerja v vzorcu (VZ) in referenčnem materialu (RM). Pozitivne vrednosti δ pomenijo, da je izotopsko razmerje R v vzorcu višje od razmerja v referenčnem materialu, kar pomeni, da vzorec vsebuje več težjega izotopa kot referenčni material, negativne pa, da ga vsebuje manj (O'NEIL, 1979). Izotopske referenčne materiale določata Mednarodna agencija za atomsko energijo na Dunaju (IAEA) in Nacionalni institut

za standarde in tehnologijo (NIST). Za vsak posamezen element so izbrani tako, da je izotopsko razmerje v referenčnem materialu čim bolj podobno povprečnemu razmerju istih izotopov v naravi.

Ponovljivost meritev izotopske sestave ogljika v karbonatih ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$) in raztopljenem anorganskem ogljiku ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) na osnovi internega standarda in referenčnega plina ocenjujemo na $\pm 0,2\%$.

Celokupno alkalnost smo določali s pomočjo Granove titracije po metodi, ki jo je opisal GIESKES (1974) in predstavlja matematično metodo za določitev druge končne točke karbonatnega ravnotežja. Koncentraciji HCO_3^- in CO_3^{2-} obsegata karbonatno alkalnost. Meritve izotopske sestave anorganskega ogljika v karbonatnih kamninah, raztopljenega anorganskega ogljika v podzemni vodi in celokupne alkalnosti po Granu so bile izvedene na Institutu Jožef Stefan v Ljubljani.

Izračun doprinosa ogljika iz raztapljanja karbonatnih kamnin in razgradnje organske snovi

Za izračun doprinosa deleža ogljika iz razgradnje organske snovi (DIC_{org}) in iz raztapljanja karbonatnih kamnin (DIC_{karb}) smo uporabili enačbi masne bilance (2 in 3):

$$1 = \text{DIC}_{\text{org}} + \text{DIC}_{\text{karb}} \quad (2)$$

$$\text{DIC}_{\text{podzemna voda}} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = \text{DIC}_{\text{org}} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{org}} + \text{DIC}_{\text{karb}} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{karb}} \quad (3)$$

Pri čemer je:

DIC_{org} - raztopljen anorganski ogljik iz organske snovi

DIC_{karb} - raztopljen anorganski ogljik iz raztapljanja karbonatov (dolomitov)

$\text{DIC}_{\text{podzemna voda}}$ - raztopljen anorganski ogljik v podzemni vodi

$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ - izotopska sestava raztopljenega anorganskega ogljika

$\delta^{13}\text{C}_{\text{karb}}$ - izotopska sestava ogljika v karbonatih (dolomitih)

$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ - izotopska sestava ogljika iz razgrajene organske snovi

Za vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ smo uporabili povprečno sestavo ogljika v suspendirani organski snovi izmerjeno za reki Savo in Idrijco, ki znaša 27 ‰, (KANDUČ et al., 2008). Podatke o raztopljenem anorganskem ogljiku $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ smo pridobili iz rezultatov ARRS projekta Z1-3670. Prispevek dežja v masni bilanci $\text{DIC}_{\text{podzemna voda}}$ je minimalen, saj vsebuje nizke koncentracije DIC (YANG et al., 1996).

Rezultati in diskusija

Vrednosti izotopske sestave ogljika v karbonatnih kamninah ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$)

Vrednosti izotopske sestave ogljika ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$) v analiziranih karbonatnih kamninah se gibljejo med -2,0 ‰ in +4,1 ‰, s povprečno vrednostjo +2,2 ‰

Tabela 1. Opisne statistike vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ po posameznih litoloških skupinah. V primerih označenih z * je bilo za izračun na voljo premalo vzorcev. T_3^{2+3} D – dachsteinski apnenci, T_3^{2+3} B – baški dolomit, T_3^{2+3} M – glavni dolomit

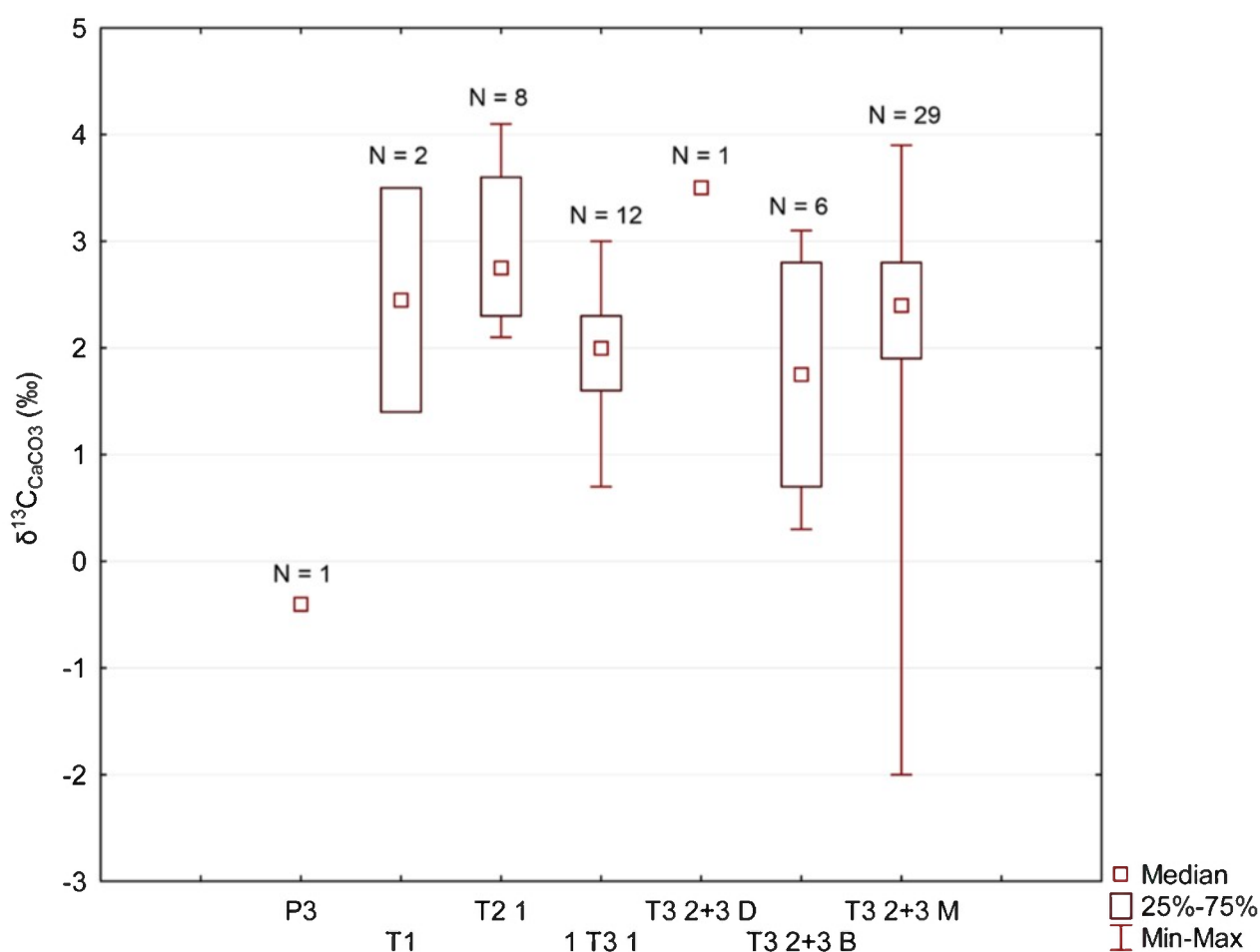
Table 1. Descriptive statistic values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ according to lithological groups. For cases labeled with *, insufficient number of samples was available. T_3^{2+3} D – Dachstein limestone, T_3^{2+3} B – Bača dolomite, T_3^{2+3} M – Main dolomite

Starost	Št. vzorcev	Povprečna vrednost (‰)	Mediana (‰)	Minimum (‰)	Maksimum (‰)	Standardni odklon (‰)
P_3^*	1	-0,4	/	/	/	/
T_1^*	2	+2,5	/	/	/	/
T_2^1	8	+2,9	+2,8	+2,1	+4,1	0,7
T_3^1	12	+2,0	+2,0	+0,7	+3,0	0,7
T_3^{2+3} D*	1	+3,5	/	/	/	/
T_3^{2+3} B	6	+1,7	+1,8	+0,3	+3,1	1,1
T_3^{2+3} M	29	+2,2	+2,4	-2,0	+3,9	1,4
Skupaj	59	+2,2	+2,3	-2,0	+4,1	1,2

(sl. 2, tabela 1). Nihanje je relativno majhno, s standardnim odklonom 1,2 ‰. Vrednosti so tipične za morske karbonate, ki imajo vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ okoli 0 ‰ (PEZDIČ, 1999). Opazne pa so precejšnje razlike med posameznimi skupinami. (sl. 2).

V skupini zgornjepermskih dolomitov (P_3) je bil odvzet samo en vzorec. Glede na ostale

skupine je določitev $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ v tem vzorcu med najnižje izmerjenimi vrednostmi, kar lahko pripišemo diagenetsko močno spremenjenim dolomitom in/ali izluževanju sadre in kalcitizaciji satastega dolomita med diagenozo, kar je možno razložiti s podobnimi rezultati raziskav DOLENCA et al. (1981). Z malo vzorci so bili zastopani tudi spodnjetrijski (*skitski*, T_1) dolomiti. Povprečne



Sl. 2. Vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ po posameznih starostnih skupinah karbonatnih kamnin. N: število vzorcev

Fig. 2. $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ values in different carbonate rock groups. N: number of samples

vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ določene v vzorcih *anizijskih dolomitov* (T_2^1), so najvišje med vsemi dolomiti. Verjetno je razlog v tem, da ima ta dolomit od vseh analiziranih (poleg glavnega dolomita) ohranjeno najvišjo stopnjo primarne oz. zgodnje diageneze. *Cordevolski dolomiti* (T_3^1) imajo tako kot *baški dolomiti* ($T_3^{2+3} B$) nižje vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$. Višje vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ v teh kamninah nastopajo zaradi pozne diageneze, pri kateri je skozi že litificirane dolomite krožila meteorna voda z nižjo izotopsko sestavo ogljika ter posledično znižala vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$. Kamnine *glavnega dolomita* ($T_3^{2+3} M$) imajo največji razpon vrednosti (tabela 1, sl. 2), kar odraža heterogenost teh kamnih, nastalih tako z zgodnjo kot tudi s pozno diagenezo. Za dachsteinski apnenec je bil na voljo le en vzorec, ki kot tak ni reprezentativen. Poleg tega pa je to edini vzorec apnenca, komentarja zaradi premajhnega števila podatkov zato ne podajamo.

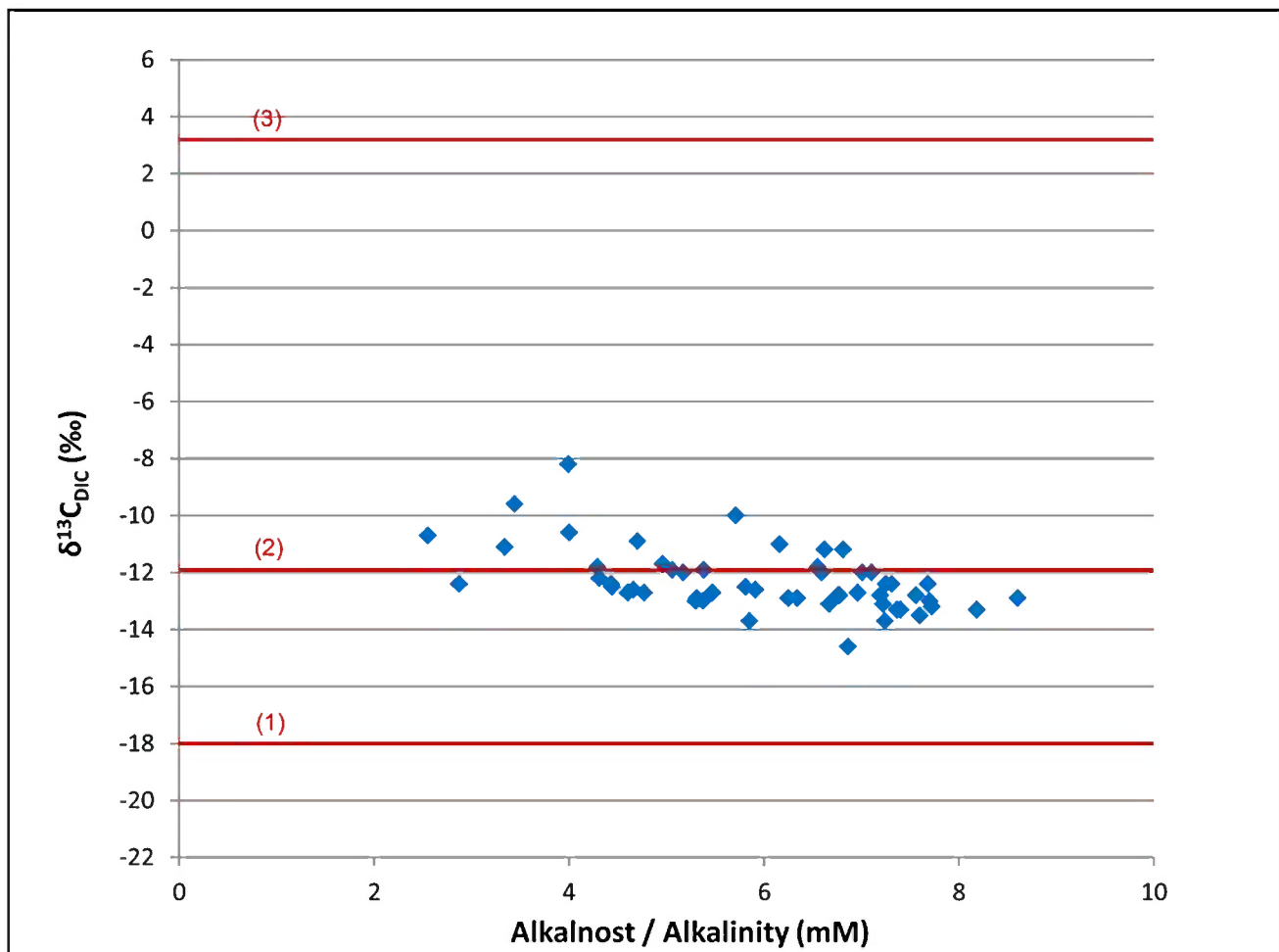
Rezultati so primerljivi z vrednostmi in interpretacijo OGORELCA et al. (2000) glede izotopske sestave ogljika, natančnejša primerjava interpretacije pa ni možna, ker v našem primeru meritve izotopske sestave kisika ($\delta^{18}\text{O}$) v karbonatih nismo opravili.

Doprinos deleža ogljika iz raztapljanja karbonatnih kamnin in razgradnje organske snovi

Na sliki 3 je prikazan diagram, ki predstavlja analizirane vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ v odvisnosti od alkalnosti vode v kraško-rzopoklinskih vodonosnikih. Označene so tri linije, ki nakazujejo procese v podzemni vodi: Linija 1 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = -18\text{‰}$) predstavlja odprt sistem, kjer prihaja do uravnoveženja DIC s preperinskim CO_2 , ki ima izvor v organskem materialu z $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -27,0\text{‰}$. Pri tem prihaja do izotopske frakcionacije, ki se kaže v 9‰ spremembi izotopske sestave $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (MOOK ET AL., 1974, KANDUČ ET AL., 2013b).

Linija 2 kaže na neravnotežno raztapljanje karbonata z ogljikovo kislino, ki nastane iz preperinskega CO_2 z vrednostjo $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -27,0\text{‰}$ in raztapljanjem karbonatov z vrednostjo 3,2‰, tako da je ob upoštevanju 50 % deležev obeh virov, vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ enaka -11,9‰.

Linija 3 kaže na raztapljanje karbonatov s povprečno vrednostjo $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3} = 3,2\text{‰}$, toliko bi bila izotopska sestava raztopljenega anorganskega ogljika v vodi v primeru, da bi samo raztapljanje karbonatov vplivalo na vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ brez upoštevanja izotopske frakcionacije zaradi raztapljanja. Vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3} = 3,2\text{‰}$ je pridol-



Sl. 3. Vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ v odvisnosti od alkalnosti v kraško-rzopoklinskih vodonosnikih
Fig. 3. Values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ versus alkalinity in karst and fissured aquifers

bljena iz predhodnih raziskav za mezozojske karbonate (KANDUČ, 2006).

Vse vrednosti izotopske sestave raztopljenega anorganskega ogljika ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) ležijo na območju linije št. 2 (sl. 3), zato sklepamo, da na $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ vplivata dva procesa (doprinos raztopljenega anorganskega ogljika iz razgradnje organske snovi in iz raztapljanja karbonatnih kamnin). Za

vsako posamezno lokacijo smo glede na podatke $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ in $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ izračunali deleže (enačba 2 in 3) doprinosa ogljika iz raztapljanja karbonatov in delež doprinosa ogljika iz razgradnje organske snovi. Delež doprinosa ogljika iz razgradnje organske snovi se spreminja od 34,6 do 56,3 % (v povprečju 49,4 %), medtem ko delež doprinosa ogljika iz raztapljanja karbonatov niha med 43,7 do 65,4 % (v povprečju 50,6 %) (tabela 2).

Tabela 2. Vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ter alkalnosti analiziranih vzorcev kamnin in podzemne vode s podanimi izračunanimi deleži doprinosa ogljika iz raztapljanja karbonatov in razgradnje organske snovi.

Table 2. Values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and alkalinity of analyzed rock and groundwater samples with calculated contributions of carbon from the dissolution of carbonates and from the degradation of organic matter.

ID	Starost	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ (‰)	Celotna alkalnost (mM)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰)	% doprinosa ogljika iz raztapljanja karbonata	% doprinosa ogljika iz razgradnje organske snovi
3	T ₂ ¹	3,7	4,44	-12,5	47,2	52,8
11	T ₂ ¹	2,1	4,77	-12,7	49,1	50,9
12	¹ T ₃ ¹	1,7	6,62	-11,2	55,1	44,9
15	T ₃ ²⁺³ M	2,8	6,59	-12,1	50,0	50,0
18	T ₂ ¹	2,7	8,18	-13,3	46,1	53,9
52	P ₃	-0,4	3,44	-9,6	65,4	34,6
54	¹ T ₃ ¹	1,5	4,60	-12,7	50,0	50,0
63	T ₃ ²⁺³ M	-2,0	7,01	-12,0	60,0	40,0
71	¹ T ₃ ¹	2,3	5,37	-13,1	47,5	52,5
73	¹ T ₃ ¹	2,1	5,71	-10,0	58,4	41,6
74	¹ T ₃ ¹	2,2	6,16	-11,0	54,8	45,2
85	T ₃ ²⁺³ M	2,5	5,81	-12,6	48,9	51,1
86	T ₃ ²⁺³ M	2,8	6,34	-12,9	47,3	52,8
89	T ₂ ¹	2,8	7,56	-12,8	47,7	52,3
90	T ₃ ²⁺³ M	2,3	7,22	-13,1	47,4	52,6
109	T ₃ ²⁺³ M	1,5	5,31	-12,9	49,5	50,5
124	T ₂ ¹	2,2	2,87	-12,4	50,0	50,0
142	T ₃ ²⁺³ M	1,9	4,31	-12,2	51,1	48,9
149	T ₃ ²⁺³ D	3,5	2,55	-10,7	53,4	46,6
153	T ₃ ²⁺³ M	-1,0	6,55	-11,8	58,5	41,5
161	T ₂ ¹	4,1	3,34	-11,1	51,1	48,9
210	T ₃ ²⁺³ M	2,4	6,77	-12,8	48,3	51,7
216	T ₃ ²⁺³ M	2,4	7,36	-13,3	46,6	53,4
218	T ₃ ²⁺³ M	1,0	7,24	-13,7	47,5	52,5
220	¹ T ₃ ¹	0,7	7,31	-12,4	52,7	47,3
221	T ₃ ²⁺³ M	3,8	7,10	-12,0	48,7	51,3
224	T ₃ ²⁺³ M	2,7	5,30	-13,0	47,1	52,9
226	T ₃ ²⁺³ M	1,9	8,60	-12,9	48,8	51,2
229	T ₃ ²⁺³ B	2,8	7,60	-13,5	45,3	54,7
243	T ₂ ¹	3,5	5,06	-11,9	49,4	50,6
247	T ₃ ²⁺³ M	-0,4	6,96	-12,7	53,8	46,2
248	T ₃ ²⁺³ M	1,9	5,38	-11,9	52,2	47,8

249	T ₃ ²⁺³ M	3,1	4,29	-11,8	50,5	49,5
252	T ₁	3,5	3,99	-8,2	61,6	38,4
255	¹ T ₃ ¹	3,0	4,96	-11,7	51,0	49,0
271	T ₃ ²⁺³ B	2,1	5,47	-12,7	49,0	51,0
280	T ₃ ²⁺³ M	2,6	6,67	-13,1	46,9	53,0
336	¹ T ₃ ¹	1,9	7,40	-13,3	47,4	52,6
338	¹ T ₃ ¹	2,9	5,85	-13,7	44,5	55,5
358	¹ T ₃ ¹	1,3	6,86	-14,6	43,7	56,3
360	T ₃ ²⁺³ M	2,8	7,72	-13,2	46,3	53,7
400	T ₃ ²⁺³ M	3,7	7,19	-12,8	46,3	53,7
410	T ₃ ²⁺³ M	2,4	4,00	-10,7	55,5	44,5
416	T ₃ ²⁺³ B	0,7	7,25	-12,4	52,7	47,3
417	T ₃ ²⁺³ B	1,4	4,66	-12,6	50,7	49,3
418	T ₃ ²⁺³ B	0,3	6,81	-11,3	57,7	42,3
419	T ₁	1,4	4,70	-10,9	56,7	43,3
421	T ₃ ²⁺³ B	3,1	7,68	-12,4	48,5	51,5
422	T ₂ ¹	2,4	5,17	-12,0	51,0	49,0
425	T ₃ ²⁺³ M	1,5	7,70	-13,0	49,1	50,9
426	T ₃ ²⁺³ M	2,7	6,25	-12,9	47,5	52,5
431	¹ T ₃ ¹	2,3	6,76	-12,8	48,3	51,7
433	T ₃ ²⁺³ M	1,7	4,43	-12,4	50,9	49,1
434	T ₃ ²⁺³ M	2,7	5,91	-12,6	48,4	51,6

Zaključki

Opravljen analiza vrednosti izotopske sestave ogljika v karbonatnih kamninah osrednje Slovenije kaže, da se vrednosti v splošnem gibljejo med -2,0 ‰ in +4,1 ‰, s povprečno vrednostjo +2,2 ‰. Nihanje je relativno majhno, s standardnim odklonom 1,2 ‰.

Obstajajo relativno velike razlike v $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ glede na starost kamnin in s tem po stopnji diagenese med posameznimi skupinami dolomitov, ki se jih da razložiti predvsem z zgodnje- in poznodiagenetskimi spremembami dolomitov. Zgodnjediagenetski dolomiti imajo relativno višje vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$. Najnižje vrednosti imajo cordevolski in baški dolomiti, najverjetneje zaradi pozne diagenese, pri kateri je skozi že litiificirane dolomite krožila meteorna voda z nižjo izotopsko sestavo ogljika ter posledično znižala vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$.

V naši raziskavi smo izotopsko sestavo anorganskega ogljika v karbonatih ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$) in izotopsko sestavo raztopljenega anorganskega ogljika ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) uporabili za izračun deleža doprinosa ogljika iz raztapljanja karbonatov in iz organske snovi v kraško-razpoklinske vodonosnike. Deleža se gibljeta okrog 50 %. Deleža doprinosa organske snovi v podzemne vode kraško-razpoklinskih vodonosnikov je pomemben, ker podaja stopnjo infiltracije vode. Višji deleži doprinosa ogljika iz razgradnje organske snovi z vrednostjo $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -14,6 ‰ nakazujejo na infiltracijo vode čez preperinski sloj, medtem ko v nasprotnem primeru nižji deleži doprinosa ogljika

iz razgradnje organske snovi z vrednostmi $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -8,2 ‰ nakazujejo na manjšo debelino preperine in hitro infiltracijo vode.

V tej raziskavi smo se osredotočili samo na ogljikov (organski in anorganski) cikel v sistemu tla-kamnina-kraško-razpoklinski vodonosnik. Za nadaljnje raziskave predlagamo večje število vzorcev in skupinah, ki v tem prispevku niso bile dovolj številčno zastopane ter meritve izotopske sestave kisika ($\delta^{18}\text{O}$) v kamninah.

Zahvale

Zahvaljujemo se Agenciji RS za raziskovanje (ARRS) za financiranje raziskovalnega projekta »Hidrogeokemična sestava in evolucija podzemnih vod v kraško-razpoklinskih vodonosnikih« (Z1-3670) in programske skupine »Kroženje snovi v okolju, snovna bilanca in modeliranje okoljskih procesov ter ocena tveganja« (P1-0143).

Literatura

- ATEKWANA, E.A., KRISHNAMURTY, R.V. 1998: Seasonal variations of dissolved inorganic carbon and $\delta^{13}\text{C}$ of surface waters: application of a modified gas evaluation technique. *Journal of Hydrology*, 205: 260-278.
- CAPASSO, G., FAVARA, R., GRASSA, F., INGUAGGIATO S. & LONGO, M. 2003: Automated technique for preparation and measuring stable carbon isotope of total dissolved inorganic carbon in water samples ($\text{d}^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$). In: 7th International Conference on Gas Geochemistry, Freiberg,

- Germany, 22-26 September, Programme & Abstract Book: 38 p.
- CARTWRIGHT, I., WEAVER, T.R., CENDÓN, D.I., FIFIELD, L.K., TWEED, S.O., PETRIDES, B. & SWANE, I. 2012: Constraining groundwater flow, residence time, inter-aquifer mixing, and aquifer properties using environmental isotopes in the southeast Murray Basin, Australia. *Applied Geochemistry*, 27: 1698-1709, doi:10.1016/j.apgeochem.2012.02.006.
- COPLIN, T.B., 1996. New guidelines for reporting stable hydrogen, carbon, and oxygen isotopes ratio data. *Geochimica cosmochimica acta*, 60/17: 390-3360.
- DOLENEC, M. 2004: Permsko-triasna meja v Karavankah in zahodni Sloveniji: sedimentološki, izotopski in geokemični vidiki globalnih sprememb v zahodni Tetidi: Doktorska disertacija. Naravoslovnotehniška fakulteta Ljubljana: 110 p.
- DOLENEC, T., OGORELEC, B. & PEZDIČ, J. 1981: Zgornjepermske in skitske plasti pri Trziču. *Geologija*, 24/2: 217-238.
- DOLENEC, T., PEZDIČ, J. & KUŠEJ, J. 1993: Izotopska sestava kisika in ogljika v karbonatih mežiškega rudiča Graben. *Rudarsko-metalurški zbornik*, 40/1-2: 133-144.
- GAMS, I. 2004: Kras v Sloveniji v prostoru in času. Založba ZRC SAZU, Ljubljana: 515 p.
- GIESKES, J.M. 1974: The alkalinity-total carbon dioxide system in seawater. In: GOLDBERG E.D. (ed.): *Marine Chemistry*. Volume 5 of the Sea. John Wiley and Sons, New York: 123-151.
- GRAD, K. & OGORELEC, B. 1980: Zgornjepermske, skitske in anizične kamnine na žirovskem ozemlju. *Geologija*, 23/2: 198-220.
- KANDUČ, T. 2006: Hidrogeokemične značilnosti in kroženje ogljika v porečju reke Save v Sloveniji: Doktorska disertacija. Naravoslovnotehniška fakulteta Ljubljana: 141 p.
- KANDUČ, T., KOCMAN, D. & OGRINC, N. 2008: Hydrogeochemical and stable isotope characteristics of the river Idrijca (Slovenia), the boundary watershed between the Adriatic and Black seas. *Aquatic Geochemistry*, 23, 3685-3698, doi:10.1007/s10498-008-9035-2.
- KANDUČ, T., MORI, N., KOCMAN, D., STIBILJ, V. & GRASSA, F. 2012: Hydrogeochemistry of Alpine springs from North Slovenia: Insights from stable isotopes. *Chemical Geology*, 300-301/1: 40-54, doi:10.1016/j.chemgeo.2012.01.012.
- KANDUČ, T., GRASSA, F., MCINTOSH, J., STIBILJ, V., ULRICH-SUPOVEC, M., SUPOVEC, I. & JAMNIKAR S. 2013a: A geochemical and stable isotope investigation of surface-groundwater interactions from the Velenje basin, Slovenia. *Hydrogeology Journal*, In press.
- KANDUČ, T., BURNIK ŠTURM, M. & MCINTOSH, J. 2013b: Chemical dynamics and evaluation of biogeochemical processes in alpine river Kamniška Bistrica, North Slovenia. *Aquatic geochemistry*, 19: 323-346, doi:10.1007/s10498-013-9197-4.
- MALI, N. & URBANC, J. 2006: Uporaba stabilnih izotopov za študij toka podzemne vode v nezasičeni coni prodnega vodonosnika Selniške Dobrave. *Geologija*, 49/2: 371-381, doi:10.5474/geologija.2006.026.
- MCCREA, J.M. 1950: On the isotopic chemistry of carbonates and paleotemperature scale. *Earth Planetary Science Letters*, 19: 373-376, doi:10.1063/1.1747785.
- MOOK, W.G., BOMMERSON, J.C., STAVERMAN, W.H. 1974: Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth Planetary Science Letters*, 22: 169-176.
- OGORELEC, B. 2001: Karbonatne kamnine: njihov nastanek in razširjenost v Sloveniji. *Društvene novice: glasilo Društva prijateljev mineralov in fosilov Slovenije*, 26: 15-20.
- OGORELEC, B. 2011: Mikrofacies mezozojskih karbonatnih kamnin Slovenije. *Geologija*, 54/2: 1-136, doi:10.5474/geologija.2011.011.
- OGORELEC, B., DOLENEC, T., CUCCHI, F., GIACOMICH, R., DROBNE, K. & PUGLIESE, N. 1995: Sedimentological and Geochemical Characteristics of Carbonate Rocks from the K/T Boundary to Lower Eocen in the Karst Area (NW Adriatic Plate). In: *Zbornik radova proceedings 2, Opatija, oktober 1995*. Institut za geološka istraživanja, Hrvatsko geološko društvo, Zagreb: 415-421.
- OGORELEC, B., DOLENEC, T. & PEZDIČ, J. 2000: Izotopska sestava O in C v mezozojskih karbonatnih kamninah Slovenije - vpliv faciesa in diagenese. *Geologija*, 42: 171-205, doi:10.5474/geologija.1999.012.
- O'NEIL, J.R. 1979: Stable Isotope Geochemistry of rocks and minerals. In: JAGER, E. & HUNZINGER, J.C. (eds.): *Lectures in isotope geology*. Springer, Berlin: 235-263.
- PEZDIČ, J. 1997: Recharge and Retention Time Study of a Partly Karstified Area of Boč (Eastern Slovenia) using hydrogen, oxygen and carbon isotope composition as the Natural Tracers. *Isotopes in the Environmental and Health Studies*, 33, 293-306, doi:10.1080/10256019708234040.
- PEZDIČ, J. 1999: Izotopi in geokemijski procesi. Naravoslovnotehniška fakulteta, Ljubljana: 269 p.
- SKABERNE, D., RAMOVŠ, A. & OGORELEC, B. 2009: Srednji in zgornji perm. In: PLENIČAR, M., OGORELEC, B. & NOVAK, M. (eds.): *Geologija Slovenije*. Geološki zavod Slovenije, Ljubljana: 137-154.
- URBANC, J., PEZDIČ, J., JUREN, A. & PRESTOR, J. 1992: Isotopic study of relation between the Rižana spring and waters from its vicinity. In: HOTZL, H. & WERNER, A. (eds.): *Tracer Hydrology*, Balkema, Rotterdam: 295-198.
- URBANC, J. & JAMNIK, B. 1999: Izotopske raziskave podzemne vode Ljubljanskega polja. *Geologija*, 41: 355-364, doi:10.5474/geologija.1998.018.
- URBANC, J. & LAJLAR, B. 2002: Interpretacija izvora podzemnih vod v premogovniku Velenje

- na osnovi izotopske sestave kisika, *Geologija*, 45/2: 595-598, doi:10.5474/geologija.2002.071.
- TRČEK, B. 2006: Izotopske raziskave na območju vodnega telesa Pivovarne Union. *Geologija*, 49/1: 103-112, doi:10.5474/geologija.2006.008.
- VERBOVŠEK, T. & VESELIČ, M. 2008: Factors influencing the hydraulic properties of wells in dolomite aquifers of Slovenia. *Hydrogeology Journal*, 16/4:779-795, doi:10.1007/s10040-007-0250-5.
- VERBOVŠEK, T. 2008a: Diagenetic effects on the well yield of dolomite aquifers in Slovenia. *Environmental Geology*, 53/6: 1173-1182, doi:10.1007/s00254-007-0707-9.
- VERBOVŠEK, T. 2008b: Koeficienti prepustnosti razpok in matriksa v slovenskih karbonatnih vodonosnikih = Hydraulic conductivities of fractures and matrix in Slovenian carbonate aquifers. *Geologija*, 51/2: 245-255, doi:10.5474/geologija.2008.025.
- YANG, C., TELMER, K. & VEIZER, J. 1996: Chemical dynamics of the St. Lawrence riverine system: δD_{H_2O} , $\delta^{18}O_{H_2O}$, $\delta^{13}C_{DIC}$, $\delta^{34}S_{sulfate}$ and dissolved $^{87}Sr/^{86}Sr$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60/5: 851-866, doi: 10.1016/0016-7037(95)00445-9.