



Analiza kemijskih svojstava vode u Šparožnoj pećini i špilji Piskovici

Matteo Zausnig | Speleološka udruga „Estavela“

Šparožna špilja
Autor: Dario Maršanić

Uvod

Na području Istre i Kvarnerskog zaleđa dominira krški reljef s brojnim speleološkim objektima. Jedna od glavnih karakteristika krškog reljefa je izostanak površinskih vodotoka i bogatstvo vode u podzemlju. Brojni podzemni vodotoci oblikuju speleološke objekte u različitim litološkim jedinicama. Velik broj speleoloških objekata na tom području nalazi se u blizini naselja i prometnica, a kroz njih protječe voda. Nerijetko su vode iz podzemlja glavni izvor pitke vode za domaćinstva te je poželjno pratiti kakvoću vode u speleološkim objektima kako bi se spriječila potencijalna zagađenja vodonosnika. Zbog poroznosti krškog reljefa blizina naselja može imati značajan utjecaj na kvalitetu vode u speleološkim objektima koji se nalaze u blizini.

Cilj ovog istraživanja bio je analizirati i usporediti kvalitetu vode temeljenu na osnovnim kemijskim svojstvima voda iz speleoloških objekata koji se razlikuju po litološkoj jedinici u kojoj su nastali i, još važnije, po riziku od mogućeg zagađenja. Za provedbu istraživanja odabrana su dva lokaliteta: špilja Piskovica u Istri i Šparožna pećina u zaleđu Kastva, u kojima su provedena terenska mjerenja te je izvršeno uzorkovanje vode na različitim lokacijama duž speleološkog objekta. Mjerenja su na terenu provedena uz pomoć uređaja LabDisc, koji pruža mogućnost priključenja različitih sondi i mjerenja više parametara, dok su laboratorijska mjerenja provedena u kemijskom laboratoriju Prirodoslovne i grafičke škole Rijeka.

U ovome radu prikazat ću rezultate dobivene nakon provedenih mjerenja na navedenim lokalitetima u veljači 2021. godine i rezultate laboratorijskih analiza vode provedenih neposredno nakon uzorkovanja te ću proučiti potencijalni utjecaj naselja na kvalitetu vode u istraživanim speleološkim objektima.

Opis lokaliteta

Speleološki objekti u kojima su provedena istraživanja nalaze se na krškom području Istre i Kvarnerskog zaleđa na različitim litološkim jedinicama (Osnovna geološka karte Republike Hrvatske 1:300 000, HGI, 2009).

Šparožna pećina

Šparožna pećina nalazi se u zaleđu Kvarnerskog zaljeva, između grada Kastva i naselja Breza. Riječ je o razgranatoj špilji ukupne duljine 607 m i dubine 112 m, koja se sastoji od glavnog kanala usmjerenog prema sjeveru duljine 317 m i nekoliko sporednih kanala koji se odvajaju u različitim smjerovima. Šparožna pećina razvijena je u karbonatnim stijenama, točnije, u vapnencima (Šikić i Pleničar, 1967). U dijelu godine s više padalina brojne kamenice ispunjene su vodom, a dominantno je procjeđivanje vode kroz stalaktite (Slika 1). Uzorkovanje je provedeno na pet mjesta koja su obuhvatila vodu prokapnicu, vodu iz kamenica i vodu iz jezerca (Slika 2). U Šparožnoj pećini potencijalnu opasnost od zagađenja predstavljaju povremeni posjetitelji i blizina naselja Breza.



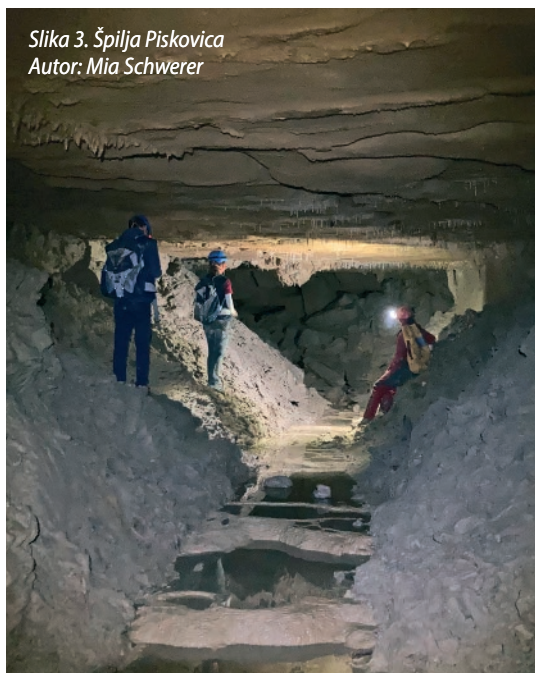
Slika 1. Procjeđivanje vode na saljevu u Šparožnoj pećini
Autor: Nina Trinajstić



Slika 2. Jezero u Šparožnoj pećini
Autor: Ozren Milaković

Špilja Piskovica

Špilja Piskovica nalazi se u Istri, nedaleko od naselja Gologorica. Riječ je o jednostavnoj špilji koja se sastoji od glavnog kanala duljine 1036 m i jednog sporednog kanala. Glavni kanal pruža se u smjeru sjeverozapada, a specifičnost ovu špilje je vrlo mali vertikalni nagib od svega 3° – 7° , tako da ukupna dubina špilje iznosi 38 m. Špilja Piskovica razvijena je u mješovitim silikatno-karbonatnim naslagama, točnije, u flišu, koji se po kemijskim i fizikalnim svojstvima razlikuje od vapnenaca (Slika 3). Ujedno, to je i peti najdulji speleološki objekt na istarskom području i najdulja špilja u flišu u Republici Hrvatskoj (Zlokolica Mandić, Jekić, 2017). Tijekom cijele godine u objektu postoji vodeni tok koji protječe duž cijelog objekta (Slika 4). Uzorkovanje je provedeno na dva mjesta koja su obuhvatila vodu koja se procjeđuje i vodu u vodenom toku. U špilji Piskovici potencijalnu ugrozu od zagađenja vodenog toka predstavlja naselje Gologorica, koje se nalazi u neposrednoj blizini.



Slika 3. Špilja Piskovica
Autor: Mia Schwerer



Slika 4. Uzorkovanje u špilji Piskovici
Autor: Ozren Milaković

Slika 5. Uzorkovanje vode prokapnice
Autor: Nina Trinajstić



Metode analize vode

Uzorkovanje

Uzorkovanja u Šparožnoj pećini provedena su 20. veljače 2021., a u špilji Piskovici 28. veljače 2021. U Šparožnoj pećini uzorkovana je voda prokapnica sa stalaktita na kosini koja se spušta prema Velikoj dvorani (Slika 5), voda iz kamenice s muljem i iz velike kamenice u Velikoj dvorani, voda iz kamenice u maloj dvorani i voda iz plitkog jezera. U špilji Piskovici voda je uzorkovana na mjestu gdje se ulijeva u stalni vodeni tok iz pukotine u zidu i u vodenom toku

gdje nije postojala opasnost od slučajnog zamućenja. Tablica 1. prikazuje opis lokacija uzimanja uzoraka.

Mjerenje na terenu

Mjerenja na terenu provedena su uz pomoć uređaja LabDisc BioChem, koji ima mogućnost mjerenja različitih parametara uz korištenje različitih sondi za mjerenje prikazanih u Tablici 2. Koncentracija kloridnih, nitratnih i nitritnih iona također je izmjerena na terenu pomoću kompleta za izravno određivanje masene koncentracije specifičnih iona (Slika 6).

Tablica 1. Opis lokacija uzimanja uzoraka

IME	OPIS LOKACIJE
Piskovica 1	voda koja teče iz pukotine na zidu
Piskovica 2	voda iz stalnog vodenog toka
Šparožna 1	voda prokapnica sa sige
Šparožna 2	voda iz kamenice s muljem i kalcitom na rubovima
Šparožna 3	voda iz velike kamenice u Velikoj dvorani
Šparožna 4	voda iz jezera
Šparožna 5	voda iz kamenice u maloj dvorani (iza užeta)

Tablica 2. Parametri koje je moguće odrediti LabDiscom

Parametri mjereni bez sonde	Parametri mjereni uz sonde
<ul style="list-style-type: none">• ambijentalna temperatura• relativna vlažnost zraka• tlak zraka	<ul style="list-style-type: none">• temperatura vode• pH• električna vodljivost• koncentracija kisika otopljenog u vodi• prozirnost

Temperatura, relativna vlažnost i tlak zraka izmjereni su ispred objekta, na ulazu u objekt, na najvišoj točki (ukoliko postoji točka koja je na višoj visini od ulaza), na najnižoj točki objekta i na svim lokacijama uzorkovanja.

Iz kamenice s najvećom količinom mulja prikupljen je uzorak mulja u steriliziranu plastičnu kivetu kako bi se odredio maseni udio karbonata u mulju.

Laboratorijske metode

Sve laboratorijske metode provedene su u laboratoriju Prirodoslovne i grafičke škole Rijeka.

Masena koncentracija nitrata mjeri se zbog toga što se nitratni ioni uglavnom nalaze u zagađenim i onečišćenim vodama ili se skupljaju na starom izvoru zagađenja. Veće koncentracije nitrata mogu se očekivati tamo gdje se koriste umjetna gnojiva, na industrijskim područjima ili na mjestima gdje truli organski materijal. Maksimalna dopuštena koncentracija nitrata u vodi koja se koristi u domaćinstvu iznosi 15,0 mg/L.

Masena koncentracija nitrita mjeri se zbog toga što prisutnost nitritnih iona izravno ukazuje na značajno zagađenje bakterijama koje potječu iz otpadnih voda. Do povećane koncentracije nitritnih iona dolazi nakon redukcije nitratnih iona, a ukoliko se oni nađu u vodi za piće, mogu uzrokovati teške zdravstvene posljedice. Najveća dopuštena koncentracija nitritnih iona u vodi koja se koristi u kućanstvu iznosi 0,015 mg/L.

Masena koncentracija klorida mjeri se kako bi se istražilo dolazi li voda iz gradske mreže u većim količinama u podzemlje. Vodovodna voda se klorira i, ukoliko bi se u podzemlju pojavila značaj-



Slika 6. Mjerenje pomoću kompleta za određivanje koncentracije pojedinih iona
Autor: Ozren Milaković

na količina klorida u vodi, to bi moglo ukazivati na dotok vodovodne vode u speleološki objekt.

Tvrdoća vode je mjera kojom se izražava količina otopljenih mineralnih tvari u uzorku. Kao mjerna jedinica korišteni su njemački stupnjevi (*dH*). Jedan njemački stupanj tvrdoće vode ekvivalentan je 10 mg CaO/L vode. Određene su ukupna, karbonatna i nekarbonatna tvrdoća vode titracijskom metodom.

Ukupnu tvrdoću vode (UT) čine kalcijeve i magnezijeve soli otopljene u vodi. Određena je titracijom sa standardiziranim Kompleksom III (EDTA) uz indikator Erikrom crno T, s dodatkom amonijačnog pufera pH vrijednosti 10.

Karbonatnu tvrdoću vode (KT) čine karbonatni i hidrogenkarbonatni ioni otopljeni u uzorku. Određena je titracijom sa standardiziranom otopinom klorovodične kiseline množinske koncentracije 0,1 mol/L uz indikator metiloranž.

Specifične promjene boja pri titraciji s Kompleksom III su iz ljubičaste u plavu i s metiloranžom iz žute u narančastu.

Nekarbonatnu tvrdoću vode (NKT) čine sve ostale soli, ioni i složene molekule otopljene u vodi, a izračunava se kao razlika ukupne i karbonatne tvrdoće vode.

pH vrijednost vode određena je pomoću uređaja LabDisc i pripadajuće elektrode za mjerenje pH vrijednosti otopina.

Električna vodljivost vode ili konduktivitet vode mjera je provođenja električne energije kroz tijelo, a izražava se u milisimensima po centimetru (mS/cm). Električna vodljivost izravno je povezana s količinom otopljenih tvari u ispitivanom uzorku. Određena je pomoću uređaja LabDisc i pripadajuće elektrode za mjerenje električne vodljivosti otopina.

Koncentracija kisika otopljenog u vodi vezana je uz temperaturu vode, živi svijet u vodi, ali i antropogeni utjecaj. Što je temperatura vode niža, to je veća koncentracija molekula kisika otopljenih u vodi. Isto vrijedi i za protočnu vodu. Općenito, protočna voda sadrži više otopljenog kisika u vodi od vode stajačice. Relativna mjera koja nam pokazuje postotak kisika otopljenog u vodi naziva se zasićenost kisikom, a izračunava se dijeljenjem koncentracije kisika otopljenog u vodi pri određenoj temperaturi s topljivosti kisika pri toj temperaturi.

Tablica 3. Klasifikacija kvalitete vode prema tvrdoći

Tvrdoća vode (dH)	Kategorija kvalitete vode
0 – 4	vrlo meka
4 – 8	meka
8 – 12	srednje tvrda
12 – 18	tvrda
18 – 30	vrlo tvrda

Općenito, zasićenost kisikom ispod 60 % ukazuje na povećanu potrošnju kisika, a razlog može biti povećana količina mikroorganizama ili povećani unos mrtve organske tvari koja je posljedica antropogenog utjecaja. Koncentracija kisika otopljenog u vodi određena je pomoću uređaja LabDisc i pripadajuće elektrode.

Prozirnost vode smanjuje se s porastom količine suspendiranih tvari u uzorku. Što je jača obojenost vode, to ukazuje na veću količinu otopljenih tvari, bakterija ili raspadajuće organske tvari u vodi. Prozirnost vode određena je pomoću uređaja LabDisc i prozirne kivete, uređaj prozirnost mjeri u ntu jedinicama.

Gustoća vode određena je gravimetrijskom metodom pomoću piknometra. Prilikom izračuna gustoće izvršena je korekcija rezultata na uzgon.

Sulfati se prirodno nalaze u podzemnim vodama u koncentracijama do 100 mg/L. U vodu dolaze iz atmosfere ili korozivnim djelovanjem vode na slojeve stijene u različitim geološkim područjima. **Koncentracija sulfata** određena je kolorimetrijskom metodom. Za određivanje količine sulfata korištena je metoda reakcije s barijevim kloridom u kiselom mediju, koji u kontaktu sa sulfatnim ionima daje bijelo zamućenje koje je mjerljivo kolorimetrom. Za mjerenje je korišten kolorimetar JENWAY 6051, a rezultati su obrađeni u programu Excel.

S obzirom na to da je u jednoj od kamenica u kojoj je obavljeno uzorkovanje uočena veća količina mulja, odlučeno je uzorkovati mulj i u njemu odrediti maseni udio karbonata. **Maseni udio karbonata u uzorku mulja** određen je kombinacijom gravimetrijske i volumetrijske analize. Uzorak mulja u petrijevoj zdjelici osušen je u sušioniku na 60°C u trajanju 100 minuta, a zatim je odvojeno 5,0 g uzorka i prebačeno u Erlenmeyerovu tikvicu u kojoj je dodano 100 mL klorovodične kiseline množinske kon-

centracije 1 mol/L. Takva smjesa ostavljena je preko noći da se talog sedimentira. Drugi dan je matičnica iznad taloga dekantirana i odvojeno je po 5 mL u tri zasebne tikvice. U svaku tikvicu dodano je po 10 mL destilirane vode i tri kapi otopine fenolftaleina kao indikatora. Uzorci su titrirani otopinom natrijeve lužine množinske koncentracije 0,25 mol/L do promjene boje iz bezbojne u ljubičastu. Nakon provedenih titracija pomoću stehiometrijskih omjera izračunat je maseni udio karbonata u uzorku mulja.

Rezultati

U Tablici 4 prikazani su rezultati mjerenja obavljenih na terenu na lokacijama uzorkovanja.

Može se uočiti da je u Šparožnoj pećini temperatura vode oko 1 do 2 °C niža nego u Piskovici. pH vrijednost uzoraka je u oba objekta podjednaka i ona se kreće od 7,13 pa do 7,56, što govori da se radi o vodi koja je neutralna prema blago lužnatoj. Od tog trenda odskaače jedino uzorak Šparožna 2, a riječ je o kamenici u kojoj se nalazila velika količina mulja i iskristaliziranog kalcita po rubovima, i tu pH vrijednost iznosi 6,91, što odgovara blago kiseloj sredini.

Električna vodljivost općenito je viša u Piskovici nego u Šparožnoj pećini te iznosi 0,81 mS na mjestu uzorkovanja gdje voda protječe kroz pukotinu u zidu i 0,65 mS za mjesto uzorkovanja u vodenom toku, dok se u Šparožnoj pećini kreće u rasponu od 0,38 mS pa do 0,51 mS.

Zasićenost kisikom u promatranim uzorcima vrlo je raznolika. Općenito je voda u špilji Piskovici zasićenija kisikom nego voda u Šparožnoj pećini. Od

svih uzoraka najveća je zasićenost kisikom u uzorku iz vodenog toka u Piskovici, gdje iznosi 68,19 %, a najmanja je zasićenost kisikom u Šparožnoj pećini u uzorku iz kamenice u kojoj se nalazila velika količina mulja i kristaliziranog kalcita po rubovima, i tu iznosi 38,05 %. Najveća zasićenost kisikom za lokalitet Šparožna pećina je u uzorku 4, odnosno u jezercu koje se nalazi u maloj dvorani, gdje zasićenost iznosi 66,09 %. Na ostalim lokacijama uzorkovanja zasićenost kisikom kreće se oko 50 %.

Prozirnost vode značajno je manja u Piskovici, gdje замуćenje iznosi 204,1 ntu u uzorku vode koja teče iz zida i 234,1 ntu za uzorak vode iz stalnog vodenog toka, dok se u Šparožnoj pećini stopa замуćenja kreće u rasponu od 139 ntu za vodu prokapnicu sa sige pa do 180,1 za vodu iz kamenice u maloj dvorani. Na svim mjestima uzorkovanja nije izmjerena prisutnost nitritnih niti kloridnih iona u uzorcima vode.

U Piskovici je na oba mjesta uzorkovanja izmjerena prisutnost nitratnih iona u vodi. U uzorku vode koja teče iz zida špilje izmjerena je koncentracija od 10 mg/L, a u uzorku vode iz stalnog vodenog toka izmjerena je koncentracija 5 mg/L, dok u Šparožnoj pećini nije zabilježena pristupnost nitratnih iona, iako je postupak analize u oba objekta proveden na isti način. Stoga se može zaključiti da u Šparožnoj pećini nema dotoka vode iz područja koje je onečišćeno spojevima koji sadrže nitratne ione.

U Tablici 5 prikazani su rezultati analiza provedenih u kemijskom laboratoriju.

Promatranjem rezultata dobivenih određivanjem karbonatne tvrdoće vode može se uočiti kako je u Piskovici karbonatna tvrdoća nešto veća nego u

Tablica 4. Rezultati terenskih analiza

	temp. vode (°C)	pH	konduktivitet (mS)	zasićenost kisikom (%)	prozirnost (ntu)	konc. nitrata (mg/L)	konc. nitrita (mol/L)	konc. klorida (mol/L)
Piskovica 1	11	7,71	0,81	63,09	204,1	10	0	0
Piskovica 2	12,9	7,13	0,65	68,19	234,1	5	0	0
Šparožna 1	10,3	7,56	0,51	52,48	139	0	0	0
Šparožna 2	10,4	6,91	0,44	38,05	174,4	0	0	0
Šparožna 3	11,1	7,35	0,44	49,27	180,1	0	0	0
Šparožna 4	10,7	7,46	0,49	66,09	174	0	0	0
Šparožna 5	10,7	7,15	0,38	50,45	150	0	0	0

Tablica 5. Rezultati laboratorijskih analiza

	UT (dH)	KT (dH)	NKT (dH)	konc. sulfata (mg/L)	gustoća (g/mL)
Piskovica 1	23,15	18,85	4,29	0,010629	0,999846
Piskovica 2	19,79	11,95	7,84	0,009241	0,999338
Šparožna 1	14,93	11,01	3,92	0,005054	0,995821
Šparožna 2	11,57	8,77	2,80	0,009218	0,992220
Šparožna 3	10,45	9,33	1,12	0,004823	0,999573
Šparožna 4	13,44	10,45	2,99	0,005748	0,999319
Šparožna 5	10,83	9,52	1,31	0,006905	0,999516

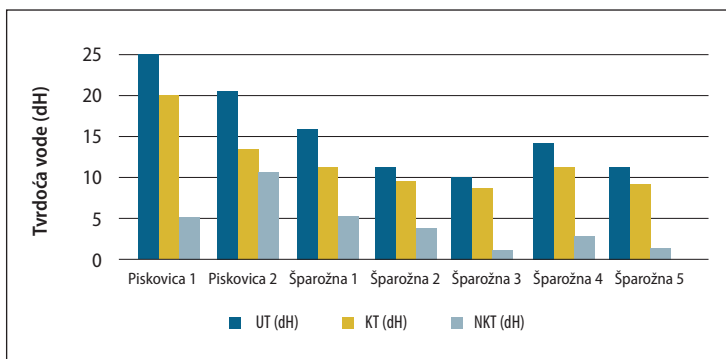
Šparožnoj pećini. Najveću vrijednost karbonatne tvrdoće (18,85 dH) ima uzorak vode koji teče iz pukotine u zidu u špilji Piskovici. Uzorak vode iz stalnog vodenog toka u Piskovici ima karbonatnu tvrdoću od 11,95 dH, što je blizu karbonatne tvrdoće vode prokapsnice iz Šparožne pećine (11,01 dH). Najmanju karbonatnu tvrdoću ima voda iz kamenice u kojoj se nalazila veća količina mulja i kristalizirani kalcit po rubovima (8,77 dH). Voda iz druge dvije kamenice iz Šparožne pećine ima vrijednosti karbonatne tvrdoće 9,33 dH i 9,52 dH, dok voda iz jezercica ima nešto veću karbonatnu tvrdoću od vode iz kamenica, ali manju od vode prokapsnice, a ona iznosi 10,45 dH.

Nekarbonatna tvrdoća također je malo veća u špilji Piskovici nego u Šparožnoj pećini. Najveću vrijednost nekarbonatne tvrdoće ima uzorak vode iz stalnog vodenog toka u Piskovici, i ona iznosi 7,84 dH, dok najmanju vrijednost ima uzorak vode iz velike kamenice u Velikoj dvorani u Šparožnoj pećini, gdje vrijednost iznosi svega 1,12 dH.

Analizom rezultata o ukupnoj tvrdoći vode može se uočiti da je voda u Piskovici znatno tvrđa od vode u Šparožnoj pećini, a to je prikazano na Slici 9. Činjenica da je voda tvrđa znači da je u vodi iz Piskovice veća koncentracija tvari otopljenih u uzorku vode.

Koncentracije sulfata u analiziranim uzorcima su vrlo male, uglavnom se razlikuju tek u trećoj decimali. Jedini uzorak u kojemu se jasno uočava razlika je uzorak vode koja teče iz zida u Piskovici te iznosi koncentracije sulfatnih iona za taj uzorak iznosi 0,010629 mg/L. Najmanja koncentracija sulfata je u vodi iz kamenice u Velikoj dvorani u Šparožnoj pećini i ona iznosi 0,004823 mg/L. U Šparožnoj pećini najveća koncentracija sulfata izmjerena je u uzorku vode iz kamenice s muljem i kristaliziranim kalcitom po rubovima i ona iznosi 0,009218 mg/L. Zanimljivo je za istaknuti da voda iz jezercica (0,005748 mg/L) ima nešto manju količinu otopljenih sulfata od vode iz kamenice u maloj dvorani (0,006905 mg/L).

Analizom rezultata dobivenih nakon određivanja gustoće uzoraka uočljivo je da svi uzorci imaju podjednaku gustoću. Razlika se pojavljuje tek na četvrtoj decimali, osim u dva uzorka. Uzorak s najmanjom gustoćom je uzorak vode iz kamenice s muljem (0,992220 g/mL), zatim slijedi uzorak vode prokapsnice (0,995821 g/mL), dok najveću gustoću ima uzorak vode koja teče iz zida u Piskovici (0,999846 g/mL).



Slika 7. Tvrdoća vode

Nakon provedene analize uzorka mulja izvađenog iz kamenice u Šparožnoj pećini dobiven je rezultat da se u mulju nalazi 72 % karbonatnih iona. Ostatak od 28 % čine ostale tvari poput različitih metala i organskih tvari koje su se s vremenom ugradile u sediment.

Rasprava

Nakon provedenih analiza može se izvući nekoliko zaključaka o kvaliteti vode i količini onečišćenja u oba objekta u kojima je provedeno istraživanje. Također, zanimljivo je usporediti značajne razlike nekih od mjerenih parametara. Tako je vrijednost električne vodljivosti izmjerena u Piskovici značajno veća zbog veće količine slobodnih iona otopljenih u uzorku vode koji pospješuju provođenje struje, a to je izravno povezano i s većom tvrdoćom vode, koja potječe od otopljenih mineralnih tvari u vodi. Prema tim podacima, u vodi koja u Piskovicu dotječe iz zida nalazi se najviše otopljenih tvari i iona iz razloga što ih voda na svom putu s površine u podzemlje otapa i tako donosi u podzemni vodeni tok. Upravo poroznost karbonatnih stijena (u ovom slučaju fliša) omogućuje procjeđivanje vode s površine u podzemlje. Najviše kisika nalazi se u vodi iz stalnog vodenog toka u Špilji Piskovici iz razloga što voda prelazi preko malih kaskada i oblutaka i pritom se miješa sa zrakom iz objekta, a upravo to mješanje pridonosi boljem otapanju kisika u vodi. Najmanja koncentracija kisika izmjerena je u kamenici koja je bila ispunjena muljem i kristalima kalcita po rubovima, no uz to je u tom uzorku izmjeren i najmanji pH, što ukazuje na to da se u procesu kristalizacije oslobodila određena količina ugljikova (IV) oksida, koji je istisnuo kisik iz vode i pritom povećao kiselost vode zbog mogućnosti otapanja u vodi, pri čemu nastaje ugljična kiselina. Kako mnoga od ispitivanih svojstava ovise o litologiji samog mjesta uzorkovanja, tako je i prozirnost očekivano manja u Piskovici, koja se nalazi u području fliša, zbog sitnih čestica koje se protjecanjem vode po takvoj podlozi odvajaju i dispergiraju u otopini.

Posebno je zanimljivo mjerenje koncentracije nitrata. U Piskovici je zabilježena prisutnost nitrata na prvom i drugom mjestu uzorkovanja. Ona je na

prvom mjestu nešto veća jer tu voda dolazi s površine i vjerojatno pritom otapa mineralno gnojivo ili neki drugi antropogeni izvor nitrata koje sa sobom donosi u podzemni vodeni tok. Kako je drugo mjesto uzorkovanja nešto udaljenije od prvoga, tu je i koncentracija nitrata upola manja iz razloga što se protjecanjem kroz vodeni tok dio nitrata prirodno izlučuje iz otopina, a dio se izluči u atmosferu zbog cirkulacije vode preko podloge.

Tvrdoća vode izravno je povezana s litološkom jedinicom u kojoj se objekt nalazi, pa samim time litologija izravno utječe na nju. U Piskovici je ukupna tvrdoća vode veća zbog ukupne količine kalcijevih i magnezijevih iona koji se nalaze u njoj, a dolaze iz fliša koji izgrađuje područje oko objekta. U Piskovici je također veća i karbonatna tvrdoća vode zbog veće koncentracije karbonatnih i hidrogenkarbonatnih iona. Zanimljivo je da je u kamenici koja je bila ispunjena muljem i kalcitom po rubovima karbonatna tvrdoća najmanja. To je vjerojatno tako jer se većina karbonatnih i hidrogenkarbonatnih iona izlučila u obliku kristaliziranog kalcijeva karbonata po rubovima kamenice. Najveća nekarbonatna tvrdoća izmjerena je u uzorku iz stalnog vodenog toka, što je bilo i očekivano jer voda prilikom protjecanja preko različitih materijala ima svojstvo otapanja tvari, pa joj samim time raste i nekarbonatna tvrdoća uzorka.

U Piskovici je koncentracija sulfatnih iona u vodi veća nego u Šparožnoj pećini, vjerojatno zbog blizine naselja i antropogenog utjecaja. Kako voda dolazi s površine, u sebi nosi otopljene sulfatne ione koji potječu iz ispušnih plinova ili drugih izvora te ih transportira u podzemni vodeni tok. Veća koncentracija sulfatnih iona je i u uzorku vode iz kamenice s muljem pa se možda može povezati i utjecaj litologije na količinu sulfata u uzorku, no za to nema dovoljno podataka. Povećana koncentracija sulfata jasno ukazuje na izravni antropogeni utjecaj. Razlog tomu je nitrifikacija dušičnih iona iz NPK gnojiva koja se primjenjuju u poljoprivredi. Iz nitridnog iona procesom nitrifikacije dušik prelazi u nitratni ion, koji se zatim otapa u vodi i procjeđuje u podzemlje. Na područjima gdje se mineralna gnojiva upotrebljavaju u većim količinama koncentracija sulfatnih iona u podzemnim vodama bit će znatno veća od uobičajene (Sušan, 2019).

Zaključak

Nakon provedenog istraživanja može se reći da ni u jednom od ova dva objekta nije zamijećeno značajno onečišćenje vode niti podzemnog vodnog toka. Neki od izmjerenih parametara ukazuju na antropogeni utjecaj na kvalitetu vode u špilji Piskovici, no sve je u granicama prihvatljivih rezultata. Svakako bi u budućnosti trebalo provesti još nekoliko mjerenja kako bi se ustanovilo koliko je izražen antropogeni utjecaj na vodotok u Piskovici. Planirano je provesti još nekoliko ispitivanja svojstava vode u Šparožnoj pećini i povezati ih s učestalošću posjećivanja objekta, kao i s količinom padalina u različitim periodima tijekom godine, pa samim time i s količinom vode u podzemlju.

Zahvale

Prvenstveno zahvaljujem Prirodoslovnoj i grafičkoj školi Rijeka na potpori prilikom provođenja istraživanja u obliku pružanja mogućnosti korište-

nja opreme za provođenje mjerenja i ustupljenom laboratoriju za provođenje kemijskih analiza. Također, zahvaljujem se i svim članovima Speleološke udruge „Estavela“ i Znanstveno-edukacijskog centra Višnjan koji su svojim radom pridonijeli i omogućili provođenje ovog istraživanja.

Literatura

- Hrvatski geološki institut, 2009: *Geološka karta Republike Hrvatske M 1:300.000*, Hrvatski geološki institut, Zavod za geologiju, Zagreb.
- Sušan, M., 2019: *Prirodno porijeklo povišenog sadržaja sulfata u vodama*, Geotehnički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.
- Šikić, D., Pleničar, M., 1967: *OGK SFRJ 1:100000, Tumač za list Ilirska Bistrica L33-89*, Institut za geološka istraživanja, Zagreb i Geološki zavod, Ljubljana.
- Zlokolica Mandić, M., Jekić, M., 2017: *Pećina Piskovica – najdulja hrvatska pećina u flišu, Subterranea Croatica 15(2), 29-33.*

Analysis of chemical properties of water in Šparožna cave and Piskovica cave

Often underground karst water is the main source of drinking water for households and it is desirable to monitor water quality in speleological objects to prevent possible pollution of aquifers. The aim of this research was to analyze and compare water quality based on the basic chemical properties of water from speleological objects that differ in terms of the geological base on which they were formed and, most importantly, the risk of possible pollution.

The first speleological object, where water samples were taken at five locations along the object, is Šparožna pećina in the hinterland of Kastav. The second speleological object is Piskovica Cave, where sampling was conducted at two locations. Šparožna pećina is an object formed in carbonate rocks (limestone), while Piskovica was formed in mixed silicate-carbonate deposits (flysch). Part of the water analysis in both speleological objects was performed directly on site using an instrument for measuring the required water properties. The second part of the water analysis was performed in the laboratory of the School of Science and Graphics in Rijeka. The analysis of silt from one of the solution pans in Šparožna pećina and a certain mass fraction of calcium carbonate in it was also performed.

After the analysis and comparison of the obtained results, it was found that drip water has a higher hardness than water from the solution pan, and that water from Piskovica in general has a higher hardness than water from Šparožna pećina. More importantly, no significant water pollution was detected within the speleological object at any of the sampling points.

This research will be continued for a period of at least one year, at least for the Šparožna pećina research site, in order to be able to compare the chemical properties of water in different periods of the year.