

Koncentracije metana in ogljikovega dioksida v Lepih jamah, Postojnska jama

Stanka Šebela *

Povzetek

V okviru operacije RI-SI-EPOS, ki sta jo sofinancirala Republika Slovenija, Ministrstvo za izobraževanje, znanost in šport in Evropska unija iz Evropskega sklada za regionalni razvoj smo v letu 2020 pridobili spektrometer za metan, ki je od 9.9.2020 nameščen v stranskem rovu Lepih jam (Postojnska jama). Najvišje vrednosti metana ~11.000 ppb so bile dosežene aprila 2021, ko je bila jama zaprta za obiskovalce. Glede na zunanje vrednosti metana (~1850 ppb) so koncentracije metana v Lepih jamah v določenih obdobjih precej višje. Tudi glede na meritve metana v nekaterih drugih kraških jamah, so vrednosti v Lepih jamah med višjimi. Razmerje med metanom in ogljikovim dioksidom kaže šibko negativno korelacijo.

Ključne besede: metan, ogljikov dioksid, raziskovalna infrastruktura, RI-SI-EPOS, Postojnska jama, Slovenija.

Keywords: methane, carbon dioxide, research infrastructure, RI-SI-EPOS, Postojna Cave, Slovenia.

Uvod

V okviru projekta »RAZVOJ RAZISKOVALNE INFRASTRUKTURE ZA MEDNARODNO KONKURENČNOST SLOVENSKEGA RRI PROSTORA – RI-SI-EPOS« (<https://izrk.zrc-sazu.si/sl/programi-in-projekti/ri-si-epos#v>) je vodilni partner ZRC SAZU pridobil spektrometer za metan, ki je od septembra 2020 nameščen v Lepih jamah v Postojnski jami. Gre za prve zvezne meritve koncentracije metana v kraški jami v Sloveniji v povezavi s koncentracijo ogljikovega dioksida, temperaturo in drugimi meteorološkimi parametri.

Metan je toplogredni plin (TGP), ki ima več kot 20-krat močnejši toplogredni učinek od ogljikovega dioksida (<https://www.eea.europa.eu/sl/eea-signali/signali-2013/clanki/podnebne-spremembe-in-zrak>). Značilnost TGP na podnebje našega planeta je, da absorbirajo dolgovalovno sevanje, s čimer vplivajo na sevalno (toplotno) bilanco Zemlje. V skupnem deležu izpustov TGP ima v Sloveniji največji prispevek CO₂ (v letu 2018 kar 82,8%). CO₂ nastaja predvsem pri zgorevanju goriva in tudi pri industrijskih procesih. Sledi metan (11,1 %), ki večinoma izvira iz odpadkov in kmetijstva ter didušikov oksid (4,3 %), ki prav tako nastaja predvsem v kmetijstvu (http://okolje.arso.gov.si/onesnazevanje_zraka/vsebine/toplogredni-plini). Izpusti metana so posledica človekovih dejavnosti (v kmetijstvu, energetiki in pri ravnanju z odpadki), vendar je metan tudi naravnega izvora. Ko se metan sprosti v ozračje, je njegova življenjska doba približno 12 let. Čeprav ga imamo za plin s sorazmerno kratko življenjsko dobo, je njegova življenjska doba dovolj dolga za prenos na daljše razdalje in tako na druga območja (<https://www.eea.europa.eu/sl/eea-signali/signali-2013/clanki/podnebne-spremembe-in-zrak>). Biogeni metan navadno nastaja v manjših globinah (<1 km), medtem ko se termogeni metan dviga iz večjih globin (Vannoli et al., 2021).

* ZRC SAZU Inštitut za raziskovanje krasa, Titov trg 2, 6230 Postojna

Leta 1750 je bila koncentracija metana v atmosferi 800 ppb, leta 1998 je bila 1745 ppb, do leta 2010 se je povečala na 1850 ppb. Današnje vrednosti metana so najvišje v zadnjih 400.000 letih (<https://sl.wikipedia.org/wiki/Metan>).

Metan kaže spreminjanje tekom leta z minimalnimi koncentracijami v obdobju poletje-zgodnja jesen. V zgornjem delu severne hemisfere so koncentracije metana višje kot v južni hemisferi (Dlugokencky et al., 1994).

Velika količina metana se nahaja v zemeljski skorji, v globinah oceanov in premafrostu. Glavni viri emisij metana so: razgradnja odpadkov na komunalnih odlagališčih, naravni viri (mokrišča), fosilna goriva, prebavni proces živali, bakterije (mikroorganizmi), ogrevanje ali anaerobna presnova biomase. Od 60 % do 80 % svetovnih emisij je človeškega izvora (premogovniki, deponije, nafta, poslovanje, cevovodi, kmetijstvo) (<https://sl.wikipedia.org/wiki/Metan>).

Emisije metana in CO₂ so povezane tudi s tektonskimi procesi in seizmično aktivnostjo kot so primeri v osrednji Italiji (Vannoli et al., 2021). Emisije metana in blatnih vulkanov prevladujejo v območjih aktivne tektonske kontrakcije (skrčenja) brez prisotnih emisij CO₂ (Vannoli et al., 2021). V Apeninih (Italija) se 54% metana izloča v predelih aktivne tektonske kontrakcije (skrčenja), 15% v področjih post-orogenetske ekstenzije, preostanek je nedoločen (Vannoli et al., 2021).

Metan so odkrili v atmosferi Marsa, Titana, Jupitra, Saturna, Urana, Neptuna in Plutona. Na Mrasu so metan odkrili 1 m nad površjem in tik nad površjem (Preglednica 1) z maksimalnimi vrednostmi do 45 ppb (Safi et al., 2019).

Z dihanjem lahko človek izloča visoke do nizke koncentracije metana in obratno (Polag & Keppler, 2018). Manjši vir atmosfarskega metana predstavlja direktna sprostitve metana iz živega človeškega telesa (Polag & Keppler, 2019).

Ponor metana v kraških jamah je bil ugotovljen v Mehiki (Yucatan), kar kaže tudi na povezavo pri razumevanju ogljikovega cikla in delovanju ekosistema v kraških podzemnih estuarijih (Brankovits et al., 2017).

Meritve koncentracije metana v atmosferi, tleh in jamskem zraku v mesečnih intervalih v obdobju štirih let so v jami St. Michaels (Gibraltar) pokazale, da so v tleh povprečne vrednosti za <500 ppb nižje kot v zunanji atmosferi, kjer so 1868 ppb. V jamskem zraku so koncentracije metana nižje kot zunaj in kažejo sezonsko obnašanje, ki je vezano na ventilacijo. Vrednosti metana so nižje, ko so koncentracije CO₂ visoke. Ko pozimi jamski zrak obogaten s CO₂ piha iz jame, kaže močno negativno povezavo z metanom. Med poletno ventilacijo se nivo metana dvigne le na 60% vrednosti metana v zunanji atmosferi. Dinamično prevetrena jama v Gibraltarju lahko deluje kot ponor atmosfarskega metana. Metan, ki prihaja v jamo, se uporablja za mikrobnou oksidacijo, jamski zrak pa se vrača v atmosfero obogaten s CO₂ in osiromašen s CH₄ (Mattey et al., 2013).

Visoke koncentracije metana v nekaterih jamah so vezane na ekosisteme netopirjev in insektov (Sarbu et al., 1996).

V kraški jami v južni Španiji (Vapour Cave), katere položaj je vezan na aktivne prelome, so koncentracije CO₂ povečane (>10.000 ppm), koncentracije metana pa so le nekoliko višje kot je zunanje ozračje in znašajo 1850 ppm (Fernandez-Cortes et al., 2018).

Namen raziskave je pridobiti večletne podatke koncentracije metana v kraški jami v Sloveniji in ugotoviti dnevne, sezonske in letne cikle spreminjanja koncentracije metana. Hkrati pa tudi pridobiti korelacije med metanom in ogljikovim dioksidom ter določiti vzroke zanje. Zvezne meritve ter določitev izvora metana so pomembni za razumevanje naravnega in/ali antropogenega vpliva na mikro-klimo kraških jam.

Metode

V okviru projekta RI-SI-EPOS smo v letu 2020 pridobili OPSIS LD500 analizator, ki je centralna enota lasersko diodnega sistema za merjenje metana (<https://www.opsis.se/en/Products/Products-CEM-Process/LD500-Laser-Diode-Gas-Analyser>). Spektrometer deluje na principu DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) in je od 9.9.2020 nameščen v stranskem rovu Lepih jam v Postojnski jami (Sliki 1 in 2). Poleg koncentracije metana v zraku (v ppb) izvajamo tudi vzporedne meritve koncentracije ogljikovega dioksida (v ppm), temperature zraka in zračnega tlaka. V neposredni bližini se opravlja 3D monitoring mikro-premikov s tenziometrom TM72. Konec septembra 2021 je bil spektrometer kalibriran. Napaka spektrometra znaša 100 ppb.

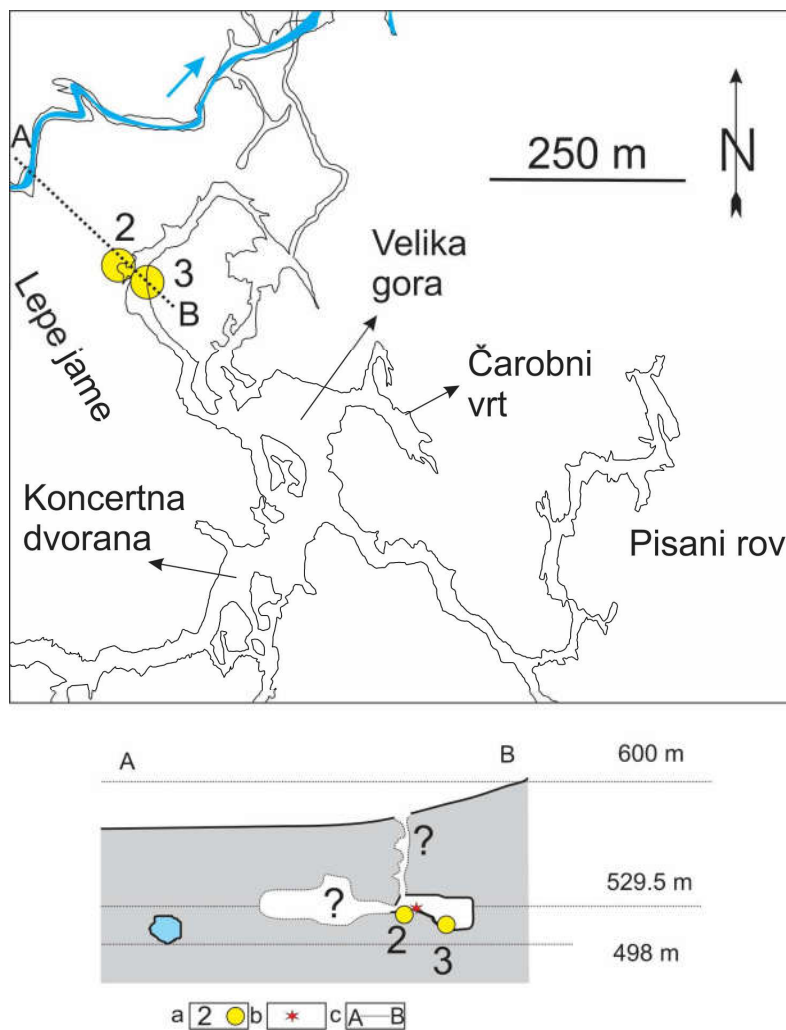


Slika 1 – Laserski diodni spektrometer za merjenje koncentracij metana, Lepe jame, Postojnska jama, foto S. Šebela.

Preliminarni rezultati meritev metana in ogljikovega dioksida v Lepih jamah

V Lepih jamah, ki je najbolj turistično obiskan rov v Postojnski jami, merimo temperaturo zraka in ogljikov dioksid na več mestih. V tem prispevku predstavljamo meritve na mestih Postojna 2 in 3. Lokacija Postojna 3 je tik ob turistični poti, Postojna 2 pa predstavlja stranski delno umetno izkopen rov, ki kaže drugačne mikro klimatske značilnosti od le nekaj metrov oddaljene lokacije Postojna 3 (Šebela & Turk, 2011, 2014; Gregorič et al., 2014), ki so pogojene z morfologijo rova, neznanimi rovi v ozadju in povezavo s površjem.

Meritve metana so se večinoma opravljale v obdobju, ko je bila Postojnska jama zaprta za obiskovalce zaradi pandemije covid-19 (od 26.10. 2020 do začetek poletja 2021).



Slika 2 – Položaj merilnih mest v Postojnski jami. a-merilno mesto Postojna 2 in Postojna 3 (temperatura, ogljikov dioksid), b-merilno mesto za metan, c-prečni profil AB.

Dne 18.9.2020 smo ob obisku štirih ljudi, ki so se zadrževali tik ob spektrometru v manjšem jamskem prostoru opazili, da so se koncentracije metana dvignile za 700 ppb, kar je bilo opisano že v literaturi (Polag & Keppler, 2018, 2019).

Sicer se koncentracije metana v obdobju od 9.9.2020 do 9.6.2021 gibljejo od 0 do 11.000 ppb. Najvišje vrednosti so bile dosežene aprila 2021 (Slika 3), ko je bila jama še zaprta za obiskovalce. V poletnih mesecih leta 2021 se meritve niso opravljale zaradi vzdrževanja opreme in kalibracije.

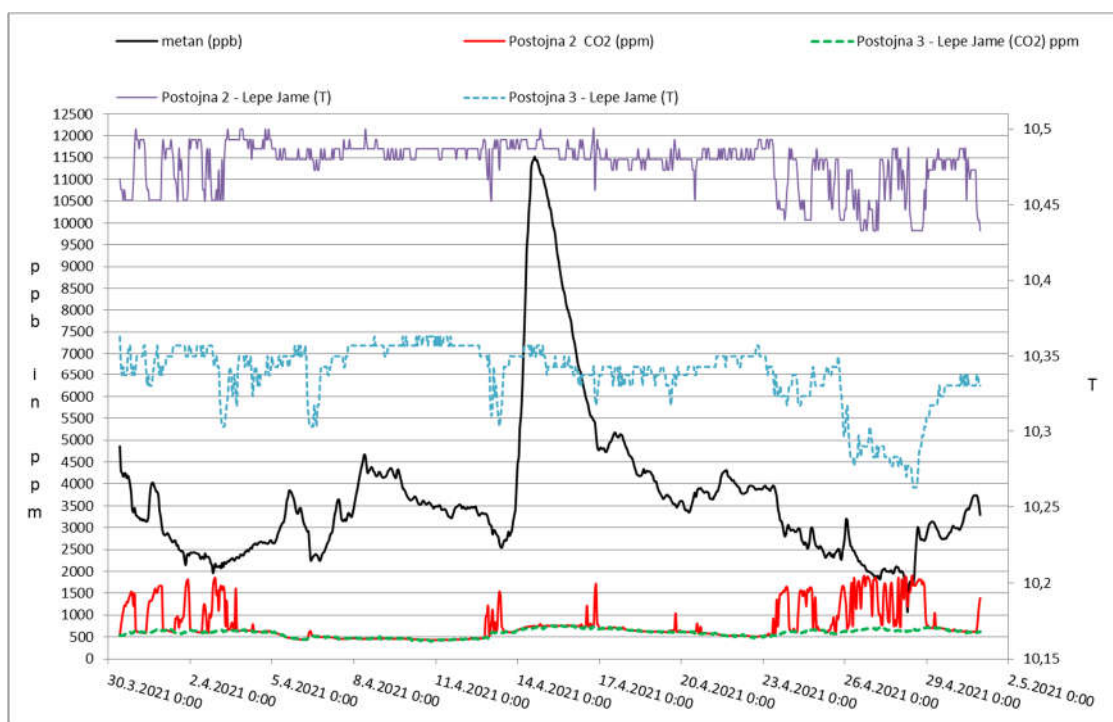
Koncentracije ogljikovega dioksida v stranskem rovu Lepih jamah (Postojna 2, Slika 2) dosegajo najvišje vrednosti do 5500 ppm v jesenskem obdobju 2020 ter v poletno-jesenskem obdobju 2021. Gre za zelo visoke vrednosti, ki so verjetno povezane z ventilacijo z neznanimi rovi v ozadju in samo morfologijo lokacije. Aprilske vrednosti ogljikovega dioksida v Lepih jamah (Postojna 3) so 600-700 ppm. Zimske koncentracije so nižje od poletnih zaradi zimske ventilacije ($T_{out} < T_{cave}$), ko zunanji hladnejši zrak prodira v jamo in znižuje vrednosti ogljikovega dioksida, hkrati pa ohlaja jamski zrak.

Razmerje med metanom in CO_2 kaže šibko negativno korelacijo. Med koncentracijo metana in jamsko temperaturo (Slika 3) ter med metanom in zračnim tlakom ni dobre korelacije. Glede na zunanje vrednosti metana (~1850 ppb) so v Lepih jamah obdobja, ko

so koncentracije metana precej višje od zunanjih. V zimskem obdobju so koncentracije metana v jami višje kot poleti, kar je značilno tudi za zunanjo atmosfero.

Glede na objavljene koncentracije metana v drugih kraških jamah po svetu (Preglednica 1) so vrednosti v Lepih jamah med višjimi, saj dosežejo celo ~11.000 ppb. Podatki v Preglednici 1 kažejo, da so koncentracije metana v drugih jamah podobne kot v zunanji atmosferi. Močno odstopanje predstavlja Movice Cave v Romuniji, kjer je metan zastopan z 1-2%, ker gre za jamo z izjemnimi pogoji.

Vir metana v Lepih jamah, ostaja predmet nadaljnjih raziskav.



Slika 3 – Meritve urnih vrednosti metana (ppb) in CO₂ (ppm) v Lepih jamah v primerjavi z jamsko temperaturo zraka za obdobje od 30.3.2021 do 30.4.2021.

Preglednica 1. Koncentracije metana (ppb).

	CH ₄ (ppb)	Vir
Vapour Cave (J Španija)	1850	Fernandez-Cortes et al., 2018
Frasassi Cave (Italija)	1900-2200	Jones et al., 2012
Movice Cave (Romunija)	10.000.000-20.000.000	Sarbu et al., 1996; Hutchens et al., 2004
Cueva de Villa Luz (Mehika)	1880-3670	Webster et al., 2017
Buckner Cave (ZDA)	100-1900	Webster et al., 2016, 2018
St. Michaels (Gibraltar)	1370	Mattey et al., 2013
Jenolan Caves (Avstralija)	max 1775	Waring et al., 2017
Mars (1 m nad površjem)	0,41±0,16 (max 7)	Safi et al., 2019
Mars (tik nad površjem)	33 (max 45)	Safi et al., 2019

Zaključek

Od 9.9.2020 v Lepih jamah v Postojnski jami opravljamo meritve koncentracije metana v zraku. Zadrževanje ljudi pri spektrometru v manjšem jamskem prostoru je povzročilo dvig koncentracije metana za 700 ppb. Sicer so se vrednosti metana v obdobju od 9.9.2020 do 9.6.2021 gibale od 0 do 11.000 ppb. Najvišje vrednosti so bile dosežene aprila 2021, ko je bila jama še zaprta za obiskovalce. Glede na zunanje vrednosti metana (~1850 ppb) so koncentracije metana v Lepih jamah v določenih obdobjih precej višje. Tudi glede na meritve metana v kraških jamah širom po svetu, so vrednosti v Lepih jamah med višjimi.

Koncentracije ogljikovega dioksida v stranskem rovu Lepih jamah (Postojna 2) so najvišje vrednosti do 5500 ppm dosegale v jesenskem obdobju 2020 ter v poletno-jesenskem obdobju 2021. Razmerje med metanom in ogljikovim dioksidom kaže šibko negativno korelacijo.

Raziskava je del projekta »RAZVOJ RAZISKOVALNE INFRASTRUKTURE ZA MEDNARODNO KONKURENČNOST SLOVENSKEGA RRI PROSTORA – RI-SI-EPOS«.

Literatura

- Brankovits, D., Pohlman, J.W., Niemann, H., Leigh M.B., Leewis M.C., Becker K.W., Iliffe T.M., Alvarez F., Lehmann M.F., Philips B. (2017). Methane- and dissolved organic carbon-fueled microbial loop supports a tropical subterranean estuary ecosystem, *Nat Commun* 18, 1835, <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01776-x>
- Dlugokencky, E.J., Steele, L.P., Lang P.M., Masarie, K.A. (1994). The growth rate and distribution of atmospheric methane, *Journal of Geophysical Research* 99, D8, 17, doi:10.1029/94JD01245
- Fernandez-Cortes, A., Perez-Lopez, R., Cuezva, S., Calaforra, J.M., Cañaveras, J.C., Sanchez-Moral, S. (2018). Geochemical Fingerprinting of Rising Deep Endogenous Gases in an Active Hypogenic Karst System, *Geofluids* 4934520, 1-19, <https://doi.org/10.1155/2018/4934520>
- Gregorič, A., Vaupotič, J., Šebela, S. (2014). The role of cave ventilation in governing cave air temperature and radon levels (Postojna Cave, Slovenia), *International Journal of Climatology* 34, 1488–1500. doi: 10.1002/joc.3778
- Hutchens, E., Radajewski, S., Dumont, M.G., McDonald, I.R., Murrell, J.C. (2004). Analysis of methanotrophic bacteria in Movile Cave by stable isotope probing, *Environmental Microbiology* 6, 2, 111-120, <https://doi.org/10.1046/j.1462-2920.2003.00543.x>
[https://izrk.zrc-sazu.si/sl/programi-in-projekti/ri-si-epos#v\(4.11.2021\)](https://izrk.zrc-sazu.si/sl/programi-in-projekti/ri-si-epos#v(4.11.2021))
[http://okolje.arso.gov.si/onesnazevanje_zraka/vsebine/toplogredni-plini\(10.11.2021\)](http://okolje.arso.gov.si/onesnazevanje_zraka/vsebine/toplogredni-plini(10.11.2021))
[https://sl.wikipedia.org/wiki/Metan\(10.11.2021\)](https://sl.wikipedia.org/wiki/Metan(10.11.2021))
[https://www.eea.europa.eu/sl/eea-signali/signali-2013/clanki/podnebne-spremembe-in-zrak\(3.11.2021\)](https://www.eea.europa.eu/sl/eea-signali/signali-2013/clanki/podnebne-spremembe-in-zrak(3.11.2021))
[https://www.opsis.se/en/Products/Products-CEM-Process/LD500-Laser-Diode-Gas-Analyser\(3.11.2021\)](https://www.opsis.se/en/Products/Products-CEM-Process/LD500-Laser-Diode-Gas-Analyser(3.11.2021))
- Jones, D.S., Albrecht, H.L., Dawson, K.S., Schaperdoth, I., Freeman, K.H., Pi, Y., Pearson, A., Macalady, J.L. (2012). Community genomic analysis of an extremely acidophilic sulfur-oxidizing biofilm, *The ISME Journal* 6, 158-170, <https://doi.org/10.1038/ismej.2011.75>
- Mattey, D.P., Fischer, R., Atkinson, T.C., Latin, J.-P., Ainsworth, M., Lowry, D., Fairchild, L.J. (2013). Methane in underground air in Gibraltar karst, *Earth and Planetary Science Letters* 374, 71-80. doi: 10.1016/j.epsl.2013.05.011
- Polag, D., Keppler, F. (2018). Long-term monitoring of breath methane, *Sci Total Environ* 15, 624, 69-77, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.12.097

- Polag, D., Keppler, F. (2019). Global methane emissions from the human body: Past, present and future, *Atmospheric Environment*, doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.116823
- Safi, E., Telling, J., Parnell, J., Chojnacki, M., Patel, M.R., Realff, J., Blamey, N.J.F., Payler, S., Cockell, C.S., Davies, L., Boothroyd, I.M., Worrall, F., Wadham, J.L. (2019). Aeolian abrasion of rock as a mechanism to produce methane in the Martian atmosphere, *Scientific Reports* 9, 8229, <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44616-2>
- Sarbu, S.M., Kane, T.C., Kinkle, B.K. (1996). A chemoautotrophically based cave ecosystem, *Science* 272, 1953-1955.
- Šebela, S., Turk, J., (2011). Local characteristics of Postojna Cave climate, air temperature, and pressure monitoring, *Theoretical and Applied Climatology* 105, 371–386. doi: 10.1007/s00704-011-0397-9
- Šebela, S., Turk, J. (2014). Natural and anthropogenic influences on the year-round temperature dynamics of air and water in Postojna show cave, Slovenia, *Tourism management* 40, 233-243, doi: 10.1016/j.tourman.2013.06.011.
- Vannoli, P., Martinelli, G., Valensise, G. (2021). The Seismotectonic Significance of Geofluids in Italy, *Frontiers in Earth Science* 9, 579390, 1-26, doi: 10.3389/feart.2021.579390
- Waring, C.L., Hankin, S.I., Griffith, D.W.T., Kertesz, M.A., Kobylski, V., Wilson, N.L., Coleman, N.V., Kettlewell, G., Zlot, R., Bosse, M., Bell, G. (2017). Seasonal total methane depletion in limestone caves, *Scientific Reports* 7, 8314, doi:10.1038/s41598-017-07769-6
- Webster, K.D., Mirza, Anmar, Deli, J.M., Sauer, P.E., Schimmelmann, A. (2016). Consumption of atmospheric methane in a limestone cave in Indiana, USA, *Chemical Geology* 443, 1-9, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.09.020>
- Webster, K.D., Rosales Lagarde, L., Sauer, P.E., Schimmelmann, A., Lennon, J.T., Boston, P.J. (2017). Isotopic evidence for the migration of thermogenic methane into a sulfidic cave, Cueva de Villa Luz, Tabasco, Mexico, *J.caves Karst Stud.* 79, 1, 24-34, doi:10.4311/2016ES0125
- Webster, K.D., Drobniak, A., Etiope, G., Mastalerz, M., Sauer, P.E., Schimmelmann, A. (2018). Subterranean karst environments as a global sink for atmospheric methane, *Earth and Planetary Science Letters* 485, 9-18, doi: 10.1016/j.epsl.2017.12.025