SVEUČILIŠTE U ZAGREBU FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Jadranka Barešić

PRIMJENA IZOTOPNIH I GEOKEMIJSKIH METODA U PRAĆENJU GLOBALNIH I LOKALNIH PROMJENA U EKOLOŠKOM SUSTAVU PLITVIČKIH JEZERA

DISERTACIJA

ZAGREB, veljača 2009.

UDK:	(550.4+546.027)(285.2 Plitvička jezera)(043.3)
Znanstveno područje:	prirodne znanosti
Znanstveno polje:	kemija
Institucija:	Institut «Ruđer Bošković», Zavod za eksperimentalnu fiziku, Laboratorij za mjerenje niskih aktivnosti
Voditelj rada:	dr.sc. Nada Horvatinčić
Broj stranica:	164
Broj slika:	110
Broj tablica:	57
Broj priloga:	3
Broj literaturnih referenci:	220
Datum obrane:	16. veljače 2009.
Sastav povjerenstva:	dr. sc. Marija Kaštelan-Macan, profesor emeritus
	dr. sc. Nada Horvatinčić, znanstvena savjetnica (mentorica)
	dr. sc. Mladen Juračić, redoviti profesor
Rad je pohranjen u:	Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Marulićev trg 20
	Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb
	Knjižnici Instituta «Ruđer Bošković» u Zagrebu, Bijenička 54 Biblioteci Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1 Biblioteci Sveučilišta u Splitu, Livanjska 5 Biblioteci Sveučilišta u Osijeku, Trg sv. Trojstva 3

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, održanoj dana 7. travnja 2008.

SAŽETAK

U svrhu utvrđivanja lokalnog i globalnog utjecaja čovjeka na cjelokupnom eko-sustavu Plitvičkih jezera napravljena su istraživanja jezerskog sedimenta, vode i atmosfere na tom području. Površinski (recentni) jezerski sedimenti iz 4 jezera analizirani su suvremenim geokemijskim metodama: određivanje mineraloškog i elementnog sastava (elementi u tragovima i CHN analiza organske tvari), te izotopna istraživanja organske i anorganske frakcije sedimenta (${}^{14}C_{karb}$, ${}^{14}C_{org}$, $\delta^{13}C_{\text{karb}}, \delta^{13}C_{\text{org}}, \delta^{18}O \text{ i } \delta^{15}N$). Obuhvaćen je period od ~ 150 godina što je utvrđeno datiranjem sedimenata metodom ²¹⁰Pb. Određivanja ¹⁴C u atmosferskom CO₂ i listincu, te ³H u oborinama, u kombinaciji s izotopnim mjerenjima u sedimentu objasnila su geokemijske procese koji su prisutni u sustavu atmosfera-voda-sediment, posebno izotopne procese izmjene ugljika. Fizikalno-kemijska mjerenja u površinskim i procjednim vodama pokazala su da veći dio hranjivih soli ulazi u jezerske vode putem procjednih voda. Uočen je porast temperature jezerske vode u zadnjih 20-ak godina $(1 - 2^{\circ}C)$ koji je mogao utjecati na procese u jezerima. Globalno zatopljenje i promjena klime pojačavaju primarnu produkciju što su pokazale izotopne analize sedimenata, posebno u manjim jezerima. Analize voda pokazale su da su Plitvička jezera vrlo čista i oligotrofna i da nema zamjetnog antropogenog zagađenja. Rezultati istraživanja ukazuju na utjecaj globalnog zagađenja atmosfere koje se reflektira u jezerskom sedimentu (porast 14C aktivnosti uslijed termonuklearnih eksplozija).

Ključne riječi: Plitvička jezera, jezerski sediment, taloženje kalcita, ¹⁴C aktivnost, stabilni izotopi, elementi u tragovima, CHN analiza, fizikalno-kemijska mjerenja voda

Application of isotopic and geochemical methods in monitoring of global and local changes in ecological system of Plitvice Lakes

SUMMARY

The aim of this work was investigation of possible local and/or global anthropogenic influence in The Plitvice Lakes area. Research was performed in the whole Plitvice Lakes eco-system including lake sediments, water and atmosphere. Recent (surface) sediments from four lakes were analyzed by following geochemical methods: determination of mineralogical and elemental composition of sediments (trace-element composition and CHN analysis of organic matter), isotopic composition of organic and carbonate fraction of sediments (${}^{14}C_{carb}$, ${}^{14}C_{org}$, $\delta^{13}C_{carb}$, $\delta^{13}C_{org}$, $\delta^{18}O$ and $\delta^{15}N$). Sediments were dated by the ²¹⁰Pb method, and determined sediment age was up to 150 years. Measurements of ¹⁴C were performed in atmospheric CO₂ and leave samples, and ³H in monthly precipitation. ¹⁴C and ¹³C measurements in atmosphere and lake sediments were used for interpretation of geochemical processes in the system. Physico-chemical measurements of surface and percolating water, indicated the influence of percolated water as the main nutrient source to the lakes. Temperature of lake-water increased within last 20 years (1 - 2°C) which influenced the processes in the lake, e.g. enhancing of primary productivity in the lakes in the same period. Water analyses showed that water of Plitvice Lakes is clear and oligotrophic without significant anthropogenic pollution. Global contaminations of the atmosphere by ¹⁴C produced by thermonuclear weapon tests in sixties of the last century were reflected in the lake sediments.

*Key words: Plitvice Lakes, lake sediments, calcite precipitation,*¹⁴*C activity, stable isotopes, trace elements, CHN analyses, physico-chemical measurements in water*

Iskreno se zahvaljujem svojoj mentorici, dr. Nadi Horvatinčić na velikom trudu i vremenu koje je uložila kako bi ovaj rad bio razumljiv i konačno završen. Zahvaljujem na svim uočenim i ispravljenim pogreškama i na nesebičnoj pomoći pri interpretaciji velikog broja rezultata u kojima se sama često nisam snalazila. Također joj zahvaljujem na pomoći pri svakom izlasku na teren, na skupljanju mnogobrojnih uzoraka i mjerenjima.

Vrlo sam zahvalna dr. Bogomilu Obeliću na vremenu koje je posvetio čitanju i ispravljanju rada, unatoč mnogobrojnim obvezama. Također, bio je od velike pomoći u terenskom radu, a posebno u organizaciji velikih terenskih izlazaka na kojima su uzorkovani sedimenti i dubinski profili na jezerima.

Vrlo sam zahvalna dr. Ines Krajcar Bronić koja je u svojem pretpanom rasporedu našla vremena za čitanje ovog rada i uvelike doprinijela smanjenju broja pogrešaka i njegovoj razumljivosti, te uvijek bila spremna dati odgovor na moja brojna i konfuzna pitanja.

Kolegicama iz Laboratorija, Božici Mustač, Andreji Sironić i Aniti Rajtarić sam vrlo zahvala na pomoći u pripremi uzoraka.

Dr. Janislav Kapelj i dr. Sanja Kapelj pomagali su u mjerenjima i uzorkovanjima, ne samo radom, nego i opremom, te brojnim savjetima. Dr. Sanja Kapelj je pored mnogobrojnih obveza našla vremena i za pomoć pri interpretaciji rezulata i znatno doprinijela kvaliteti i jasnoći ovog rada. Iskreno se zahvaljujem oboma na svemu. Na izotopnim mjerenjima zahvalna sam dr. Poloni Vreči, Prof. Zvjezdani Roller-Lutz i Magdi Mandić, dr. Axelu Suckowu, dr. Slavici Babinkį i dr. Gordonu Cooku te svim članovima njihovih laboratorija.

Na mjerenjima kemijskih parametara u uzorcima vođa zahvaljujem mr. Romani Čalić i dr. Nevenki Mikac.

Upravi Nacionalnog parka Plitvička jezera, posebno dr. Nataliji Pavlus i mr. Antoniji Dujmović, zahvalana sam na omogućenom boravaku u Nacionalnom parku, nesmetanom radu, te na uvijek osiguralnim potrebnim ljudima, vozilima i brodovima, te prostoru za rad i držanje uzoraka u njihovom laboratoriju. Zahvalna sam djelatnicima Nacionalnog parka na uslugama prijevoza i pomoći pri uzrokovanju.

Dr. Ivici Tikviću i njegovim asistentima sam zahvalna na sakupljenim uzorcima listinca i procjednih voda, kao i na samom pridjedlogu da se takva istraživanja naprave.

Neizmjerno sam zahvalna roniocima Anđelku Novoselu i Branku Jalžiću koji su unatoč vrlo hladnom i vjetrovitom vremenu kvalitetno uzorkovali jezerske sedimente.

Gordani Zwicker sam zahvalna na skupljanju atmosferskeh uzorka u trogodišnjem razdoblju. Na korisnim informacijama i podacima zahvaljujem Aniti Belančić, te Damiru Mlineku i Tomislavi Bošnjak iz DHMZ-a.

Na osposobljavnju mojeg računala te na uloženom trudu i vremenu posebno sam i neizmjerno zahvalna dr. Josipu Broniću i Antunu Portneru. Za rješavanju informatičkih problema vrlo sam zahvalna Karlu Nađu i Jasmini Obhođaš.

Prof. Mariji Kaštelan-Macan sam vrlo zahvalna na nadasve korisnim sugestijama čime je znatno pridonijela razumljivosti i kvaliteti rada. Posebno sam joj zahvalna na pomoći u rješavanju administrativnih zapreka. Prof. Mladenu Juračiću zahvaljujem na savjetima koji su mi pomogli u rješavanju administrativnih problema i na doprinosu u poboljšanju rada. Prof. Kazimiru Rozanskom zavaljujem na izuzetno korisnim diskusijama.

Vrlo sam zahvalna Katarini Sučić u rješavanju administrativnih pitanja.

Svojim Ruđerovskim susjedima Srećku i Benu zahvaljujem na moralnoj i logističkoj podršci, te djeletnicima NMR centra na brojnim riječima podrške i ohrabrenja, kao i Igoru i svim ostalima koje nisam imenovala, a pomogli su mi na bilo koji način. Zahvalna sam svim svojim prijateljima na razumijevanju i podršci.

Mojoj velikoj obitelji zahvaljujem na velikom razumijevanju moje česte odsutnosti i nepristupačnosti. Rad je opremljen sredstvima Ministrastva znanosti, obrazovanja i sporta.

Sadržaj

1.	Uvod	1
2.	Opći dio	4
2.1.	Procesi u jezerima	4
2.1.1.	Osnovna svojstva jezera	4
2.1.2.	Jezerski sedimenti	6
2.1.3.	Taloženje karbonata	7
2.1.4.	Organska tvar u sedimentu	11
2.1.4.1	Ukupni organski ugljik u sedimentu	11
2.1.4.2	C/N omjer	12
2.1.5.	Procesi između vode i sedimenta	13
2.1.5.1	Razgradnja organske tvari i utjecaj na akumulaciju/otapanje kalcita	13
2.1.5.2	Utjecaj organske tvari na redoks sustav i oslobađanje nutrijenata	15
2.1.5.3	Nutrijenti	15
2.1.5.4	Glavni elementi	17
2.1.5.5	Elementi u tragovima	17
2.2.	Osnove izotopne geokemije	19
2.2.1.	Ravnotežena ili termodinamička frakcionacija	21
2.2.2.	Kinetička ili neravnotežna frakcionacija	21
2.2.3.	Biološke frakcionacije	21
2.3.	Stabilni izotopi u okolišu	22
2.3.1.	Ugljik	22
2.3.1.1	. Izotopni sastav ulaznih voda	22
2.3.1.2	. Izmjena CO ₂ između otopljenog anorganskog ugljika i atmosfere	23
2.3.1.3	. Fotosinteza i respiracija/razgradnja	24
2.3.1.4	. δ^{13} C u organskoj tvari	24
2.3.2.	Kisik	26
2.3.2.1	δ^{18} O u jezerskom sedimentu	26
2.3.2.2	. Odnos δ^{13} C i δ^{18} O u DIC-u i autohtonom karbonatu	27
2.3.3.	Dušik	29
2.4.	Radioaktivni izotopi u okolišu	31
2.4.1.	Radioaktivni izotop ugljika, ¹⁴ C	31
2.4.1.1	. Porijeklo ¹⁴ C atoma u prirodi i primjena	31
2.4.1.2	. Geokemijsko ponašanje izotopa ¹⁴ C	33
2.4.2.	Radioaktivni izotop vodika, tricij, ³ H	34
2.4.3.	Radioaktivni izotop olova, ²¹⁰ Pb	35
2.4.4.	Radioaktivni izotop cezija, ¹³⁷ Cs	36
3.	Pregled istraživanje na području Plitvičkih jezera	37
4.	Metodika	41
4.1.	Opis istraživanog područja	41
4.2.	Uzorkovanje	46
4.2.1.	Površinske vode i dubinski profili u jezerima	46
4.2.2.	Atmosferski CO ₂ i oborine	47

4.2.3.	Listinac i procjedne vode	47
4.2.4.	Uzorkovanje jezerskog sedimenta	48
4.3.	Mjerne metode	50
4.3.1.	Analize uzoraka vode	50
4.3.2.	Analize sedimenata	50
4.3.3.	¹⁴ C i ³ H u atmosferskim uzorcima	52
5.	Rezultati i rasprava	53
5.1.	Površinske vode	53
5.1.1.	Fizikalno-kemijska mjerenja - <i>in situ</i>	53
5.1.1.1	. Temperatura	53
5.1.1.2	2. Kisik	54
5.1.1.3	b. pH	56
5.1.1.4	. Vodljivost	57
5.1.2.	Laboratorijska mjerenja	58
5.1.2.1	Alakalinitet	58
5.1.2.2	2. Koncentracija otopljenog CO ₂	60
5.1.2.3	. Koncentracije otopljenog organskog ugljika	61
5.1.2.4	. Koncentracija kalcijevih iona	62
5.1.2.5	5. Koncentracija magnezijevog iona	63
5.1.2.6	 Indeks zasićenja kacijevim karbonatom 	64
5.1.2.7	. Koncentracije hranjivih soli	66
5.1.2.8	 Koncentracije klorida i fluorida 	69
5.1.2.9). Koncentracije kalija, natrija i stroncija i elemenata u tragovima	71
5.1.3.	Procjedne vode	75
5.2.	Dubinski profili u jezerima Prošću i Kozjaku	77
5.2.1.	Fizikalno kemijska mjerenja - <i>in situ</i>	77
5.2.1.1	. Prošćansko jezero	77
5.2.1.2	2. Jezero Kozjak	78
5.2.2.	Laboratorijska mjerenja	79
5.3.	δ^{13} C u ukupnom otopljenom anorganskom ugljiku	81
5.4.	Jezerski sedimenti	86
5.4.1.	Sadržaj vode u sedimentima	86
5.4.2.	Masena brzina akumulacije sedimenta	87
5.4.3.	Prošćansko jezero	89
5.4.3.1	. Opis sedimenta, mineraloški sastav sedimenta i elementni sastav	7
	organske tvari	89
5.4.3.2	2. Masena akumulacija glavnih komponenata sedimenta	90
5.4.3.3	5. Elementi u tragovima	91
5.4.3.3	5.1. Statistička analiza	92
5.4.3.4	. Izotopne analize sedimenta	95
5.4.4.	Jezero Kozjak, K1	98
5.4.4.1	. Opis sedimenta, mineraloški sastav sedimenta i elementni	
~ • • • •	sastav organske tvari	98
5.4.4.2	. Masena akumulacija glavnih komponenata sedimenta	99
5.4.4.3	5. Elementi u tragovima	100

5.4.4.3.1. Statistička analiza	101	
5.4.4.4. Izotopne analize		
5.4.5. Gradinsko jezero	106	
5.4.5.1. Opis sedimenta, mineraloški sastav sedimenta i elementni		
sastav organske tvari	106	
5.4.5.2. Masena akumulacija glavnih komponenata sedimenta	107	
5.4.5.3. Elementi u tragovima	108	
5.4.5.4. Izotopne analize	109	
5.4.6. Jezero Kaluđerovac	113	
5.4.6.1. Opis sedimenta, mineraloški sastav sedimenta i elementni		
sastav organske tvari	113	
5.4.6.2. Masene akumulacije glavnih komponenata sedimenta	114	
5.4.6.3. Elementi u tragovima	115	
5.4.6.4. Izotopne analize	116	
5.4.7. Usporedba sedimenata iz Plitvičkih jezera u nizvodnom toku	118	
5.4.7.1. Promjene koncentracija i masenih akumulacija elemenata u tragovima		
u nizvodnom toku	118	
5.4.7.2. Promjene izotopnog sastava u sedimentima Plitvičkih jezera, nizvodni tok	125	
5.4.8. Jezero Kozjak –ušće Rječice	131	
5.4.8.1. Opis sedimenata, mineraloški sastav sedimenata i elementni		
sastav organske tvari	131	
5.4.8.2. Elementi u tragovima	135	
5.4.8.3. Statistička analiza	136	
5.4.8.4. Izotopne analize	137	
5.4.8.4.1. a^{14} C u sedimentima iz jezera Kozjak	137	
5.4.8.4.2. δ^{13} C i δ^{18} O vrijednosti u karbonatu sedimenata iz jezera Kozjak	139	
5.4.8.4.3. δ^{13} C i C/N omjeri u organskoj tvari u sedimentu iz jezera Kozjak	141	
5.4.8.4.4. $\delta^{15}N_{tot}$ u ukupnom sedimentu iz jezera Kozjak	143	
5.5. Mjerenja u atmosferi	146	
5.5.1. ¹⁴ C aktivnost atmosferskog CO_2	146	
5.5.2. ¹⁴ C aktivnost u listincu	147	
5.5.3. ³ H aktivnost oborina	148	
6. Zaključci	150	
7. Literatura	153	
8. Prilozi		
Životopis		
Popis radova		

1. Uvod

Jezera su, kao jedinstveni vodno-sedimentacijski sustav, vrlo povezana sa svojim okolišem i kao takva vrlo osjetljiva na promjene u okolišu. Međutim, čovjek svojim intenzivnim djelovanjem na okoliš često uzrokuje tzv. kulturnu eutrofikaciju koja može prouzročiti «smrt» jezera u vrlo kratkom razdoblju. Ukoliko se promjene u jezeru brzo uoče, kulturna eutrofikacija može se zaustaviti, a odgovarajućim mjerama remedijacije jezero se može vratiti u svoje prirodno stanje. Nepoželjne promjene u jezerima mogu biti posljedica direktnog unašanja onečišćivača putem otpadnih voda, erozijom tla uslijed sječe šuma i građevinskih zahvata, ili spiranjem otpadnih tvari s prometnica. Međutim, suvremeni način života i tehnološki razvoj doveli su do globalnih klimatskih promjena uslijed kojih u jezerima koja nisu pod direktnim utjecajem zagađivača također dolazi do pojačavanja primarne produkcije. Promjene intenziteta primarne produkcije uslijed klimatskih promjena zabilježene su i u dalekoj prošlosti prije ljudskog djelovanja, pa se i ovakve recentne promjene u literaturi često nazivaju prirodnima^(1,2). Jezerski sedimenti preko svojeg mineraloškog i organskog sastava, izotopnog sastava, te sastava elemenata u tragovima, bilježe promjene u okolišu koje se odvijaju u jezerskom ekosustavu u određenom vremenskom razdoblju. Praćenjem navedenih parametara može se utvrditi radi li se o promjenama prirodnog ili antropogenog porijekla $^{(1,3,4)}$.

U krškom području u kakvom su smještena i Plitvička jezera, jezerski sedimenti nastaju uglavnom taloženjem karbonata iz otopljenog anorganskog ugljika u vodi. Izotopni procesi izmjene ugljika između atmosfere i biosfere, uključujući i ciklus ugljika CO_2 - HCO_3^- - CaCO₃, imaju važnu ulogu u određivanju izotopnog sastava istaloženog karbonata^(5,6,7). Sadržaj radioaktivnog izotopa¹⁴C u sedimentu može se koristiti za praćenje globalne kontaminacije atmosfere, što se dalje reflektira u sedimentu, a ¹⁴C aktivnost sedimenata je korisna i kao metoda datiranja, tj. određivanja brzine sedimentacije⁽⁸⁾. Praćenjem omjera stabilnih izotopa ¹³C/¹²C i ¹⁸O/¹⁶O u karbonatnim sedimentima dobivaju se informacije o klimatološkoj i hidrološkoj prošlosti jezera, a promjene omjera ¹³C/¹²C dobar su pokazatelj promjena produktivnosti jezera, ukazuju na porijeklo ugljika u sedimentu, odnosno mehanizam taloženja kalcita ^(9,10,11,12). Ostali, ne manje važni pokazatelji paleopromjena u jezeru su količina organske tvari u sedimentu i njen elementni sastav, omjer ¹³C/¹²C u organskoj tvari, tj. organskom ugljiku, te određivanje omjera ¹⁵N/¹⁴N u ukupnom sedimentu^(1,13,14,15,16). Navedeni parametri, osim što objašnjavaju biološke procese u jezerima koji imaju velik utjecaj na taloženje jezerskog karbonata, ukazuju i na promjene u jezerima, te na izvore i uzroke koji su do tih promjena doveli. U otkrivanju antropogenih izvora zagađenja u jezerskim sedimentima, te za razumijevanje ciklusa koji se odvijaju između vode i sedimenta, vrlo su korisni elementi u tragovima⁽¹⁷⁾. Mjerenje kemijskih i bioloških parametara u površinskoj vodi, te u dubinskim profilima daje sliku o trenutnom stanju u jezeru, tj. stupnju njegove trofije.

Radi određivanja promjena u ekosustavu jezera potrebno je obuhvatiti što veće područje istraživanja. Kao nacionalni park, Plitvička jezera su zaštićeno područje koje nije direktno izloženo antropogenom zagađenju, no svakodnevna prisutnost velikog broja turista, blizina nekoliko hotela, te prisutnost određenog broja stanovnika koji žive unutar granica Nacionalnog parka, mogu djelovati na ukupni okoliš Plitvičkih jezera.

Plitvička jezera su složen ekosustav koji obuhvaća vodu, geološki sastav stijena, vegetacijski pokrov (kopneno i vodno bilje) te atmosferu, a u njihovoj međusobnoj interakciji uključeni su geokemijski procesi kao što je proces taloženja karbonata u obliku sedre ili jezerskog sedimenta.

U Plitvičkim jezerima je u posljednjih 50-ak godina zamijećena pojava obraštaja na obalama jezera i bujanje vodnih makrofita, zbog čega je uočeno smanjenje vodene površine jezera ⁽¹⁸⁾, a na slapovima je zapažena pojava viših biljaka (vrbe i johe) koje svojim korijenjem mogu ugroziti opstanak sedrenih barijera i samih jezera. Navedene promjene ukazuju na povećanje primarne produkcije u jezerima, što može biti posljedica prirodnog ili antropogenog utjecaja.

Cilj ovog rada je da se interdisciplinarnim pristupom koji obuhvaća izotopna i geokemijska mjerenja prije svega u sedimentu, a zatim u vodi, biljnom pokrovu i atmosferi na području Plitvičkih jezera prate promjene u zadnjih 100 - 150 godina, te ustanovi jesu li one posljedica direktnog antropogenog utjecaja. Napravljena su sljedeća ispitivanja:

- Mjerenja fizikalno-kemijskih parametara i izotopnog sastava otopljenog anorganskog ugljika u površinskim vodama (izvori i nizvodni tok do rijeke Korane), te u dubinskim profilima na dva najveća jezera, Prošćansko i Kozjak;
- Kemijske analize procjednih voda skupljenih procjeđivanjem kroz humus u šumskom području, radi utvrđivanja utjecaja šumskog ekosustava na kemijski sastav površinskih voda jezera;
- 3) U sedimentima iz Plitvičkih jezera određen je mineraloški i elementni sastav sedimenta, udio organske tvari i njen elementni sastav (CHN analiza), te koncentracija elemenata u tragovima. Određeni su izotopni sastavi stabilnih izotopa ugljika i kisika u karbonatnom dijelu (δ¹³C_{karb} i δ¹⁸O), izotopni sastavi ugljika u organskom dijelu (δ¹³C_{org}) te izotopni sastav ukupnog dušika (δ¹⁵N) u sedimentima. Izmjerena je ¹⁴C aktivnost posebno u karbonatnom i organskom dijelu sedimenta (a¹⁴C_{karb}, a¹⁴C_{org}) radi praćenja globalnog zagađenja i određivanja brzine taloženja sedimenta, tj. perioda u kojima su se zbivale određene promjene u sedimentu. Brzina taloženja sedimenata određena je datiranjem pomoću ²¹⁰Pb.
- 4) Određivanje koncentracije tricija (³H) u mjesečnim oborinama radi praćenja globalnog onečišćenja, te određivanje koncentracije ¹⁴C atmosferskog ugljičnog dioksida i listinca kojima se također prate globalna zagađenja i donos alohtonog organskog materijala u jezera.

Rad je ostvaren uz potporu Ministarstva znanosti, tehnologije i sporta putem projekta *Prirodni* radioizotopi u istraživanju krških ekosustava i datiranju (098-0982709-2741), Europske Komisije, putem projekta Study of anthropogenic pollution after the war and establishing of measures for protection of Plitvice National Park and Bihać region at the border area of Croatia

and Bosnia-Herzegovina, (Anthropol.prot, ICA2-CT-2002-10009), te putem projekta Istraživanje utjecaja šumskih ekosustava Nacionalnog parka Plitvička jezera na kvalitetu vode u jezerima koji je financiran od strane Nacionalnog parka Plitvička jezera. Rad ne bi bilo moguće izvesti bez uspješne suradnje s domaćim i stranim institucijama: Nacionalni park Plitvička jezera; Zagrebački holding d.o.o., Podružnica Vodoopskrba i odvodnja; Hrvatski geološki institut, Zagreb; Geotehnički fakultet u Varaždinu, Sveučilište u Zagrebu; Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu; Zavod za istraživanje mora i okoliša, Institut «Ruđer Bošković», Zagreb; Leibniz Institut za primijenjene geoznanosti (GGA-Institut), Hannover, Njemačka; Nezavisno sveučilište u Barceloni (UAB), Španjolska; Institut «Jožef Stefan» (IJS), Ljubljana, Slovenija; Medicinski fakultet u Rijeci, Laboratorij za mjerenje stabilnih izotopa; te Scottish Universities Environmental Research Centre (SUERC), East Kilbride, Sveučilište u Glasgowu, Škotska.

2. Opći dio

2.1. Procesi u jezerima

Istraživanja prikazana u ovom radu vezana su za procese u jezerima koji uključuju kemizam vode, stvaranje jezerskih sedimenata i njihove međusobne interakcije. U sljedećim poglavljima bit će dan pregled pojmova vezanih za jezera i procese koji se u njima odvijaju, te opis samih procesa.

2.1.1. Osnovna svojstva jezera

Tipično jezero ima nekoliko bioloških zona koje ovise o njegovoj morfometriji (oblik, dubina, površina). To su zona jezera uz samu obalu ili litoralna zona i limnetička ili zona otvorene vode. Litoralna zona je područje u kojem Sunčeve zrake dopiru do samog dna jezera, tj. potpuno je eufotična, a karakteriziraju je vodni makrofiti. Limnetička zona sastoji se od eufotične zone u kojoj se odvija fotosinteza i pelagične zone koja je smještena ispod eufotične i u koju više ne dopire svjetlo potrebno primarnim proizvođačima za fotosintezu. Ove zone u jezeru obično su određene strukturom vodenog stupca, tj. dubinom termokline. Eufotična zona nalazi se iznad termokline i odgovara epilimniju, a pelagična odgovara hipolimniju. Ovisno o stupnju trofije jezera eufotična zona može iznositi 2 do 40 m. Fizikalni uvjeti u eufotičnoj zoni vrlo su nestabilni, moguće su nagle promjene temperature i energije, te drastične fluktuacije u koncentraciji CO₂. U vrlo oligotrofnim jezerima, eufotična zona može se prostirati unutar cijelog vodenog stupca, a to znači i da se fotosinteza odvija i u epilimniju i u hipolimniju ^(19,20,21).

Struktura vodenog stupca ovisi o miješanju jezera koje je funkcija vjetra i valova, te razlike u gustoći između pojedinih slojeva vode. Plitka jezera konstantno su izložena stresu pod utjecajem vjetra (Wind stress), tj. dobro su izmiješana, dok kod dubokih jezera na miješanje veći utjecaj od vjetra ima razlika u gustoći pojedinih slojeva. Na gustoću vode slanih jezera utječe i sastav sedimenta te sadržaj soli u jezerima, ali u slatkovodnim jezerima presudna je temperatura. Voda postiže maksimalnu gustoću na 4°C. U ljetnom periodu površinska voda se zagrije i zbog razlike u gustoći dolazi do stratifikacije. Formira se sloj toplije vode koji se naziva epilimij i u kojem je temperatura zbog miješanja vode vjetrom konstantna. U području ispod epilimija nalazi se termoklina ili metalimnij kojeg karakterizira brzi pad temperature s dubinom. Hipolimnijski sloj je donji hladni sloj konstantne temperature. Razlika u gustoći, odnosno temperaturi onemogućuje međusobno miješanje epilimija i hipolimnija. Sniženjem atmosferske temperature, početkom jeseni, temperatura epilimnija se smanjuje, a time i razlika u gustoći između stratificiranih slojeva, pa uslijed vjetra i oluja počinje miješanje (*turnover*) i voda postaje izotermalna. Zimi se opet može javiti stratifikacija ako se površina jezera zamrzne pa je situacija obrnuta: na površini je temperatura najniža, a odmah ispod površine temperatura vode iznosi stabilnih 4°C. Zimska stratifikacija razbija se u proljetnom miješanju nakon kojeg opet zagrijavanjem površine nastaje termoklina, tj. ljetna stratifikacija. U stratifikacijskom periodu, ovisno o stupnju trofije jezera, u hipolimniju može nastupiti potpuna anoksija ^(11,21), pa prema količini kisika razlikuju anoksična i oksična jezera. U periodima miješanja vodeni stupci ovih jezera se ne razlikuju.

Ovisno o režimu miješanja, jezera mogu biti monomiktična, što znači da imaju samo jedan period miješanja godišnje, dimiktična koja se miješaju dva puta godišnje i amiktična koja se uopće ne miješaju. Polimiktična jezera karakteristična su za tropska područja i ona se miješaju nekoliko puta godišnje. Meromiktična jezera miješaju se vrlo rijetko, svakih nekoliko godina, a ispod hipolimnija obično imaju još jednu zonu koja se nikad ne miješa, monimolimnij. Monimolimnij je od hipolimnija odvojen kemoklimom koja je posljedica gradijenta koncentracije soli, a karakteristična je uglavnom za slana duboka jezera.

Prema stupnju trofije jezera mogu biti oligotrofna, mezotrofna i eutrofna. Općenito, oligotrofna jezera karakteriziraju vrlo bistra voda i duboka eufotična zona, niske koncentracije nutrijenata i s tim povezana mala algalna biomasa i vrlo mala primarna produktivnost. Eutrofna jezera su zbog vrlo velike koncentracije nutrijenata vrlo produktivna, pa nastaju velike količine organske tvari za čiju razgradnju obično nema dovoljno kisika u hipolimniju, tj. nastupa anoksija ⁽¹⁹⁾. Eutrofikacija se obično povezuje s antropogenim utjecajem, tj. donosom nutrijenata otpadnim vodama, ispiranjem poljoprivrednog zemljišta ili atmosferskim deponiranjem. U tom slučaju govori se o kulturnoj eutrofikaciji ^(22,23,24,25). Međutim, eutrofikacija može biti potaknuta klimatskim promjenama, jer povećanje temperature pogoduje rastu i razvoju organizama koji sudjeluju u primarnoj produkciji ^(26,27,28,29,30,31). Količina oborina, područje u kojem se jezero nalazi (vegetacija i geološki sastav tla), dubina i površina jezera također su čimbenici koji mogu utjecati na stupanj trofije, a u slučaju pojave eutrofikacije govori se o prirodnoj eutrofikaciji ^(2,31). Mezotrofna jezera se prema svojim karakteristikama nalaze između oligotrofnih i eutrofnih.

Fotosintezu i primarnu produkciju provode primarni proizvođači: makrofiti, tj. vodno bilje koje raste u litoralnoj zoni i neke velike alge, te mikrofiti. Mikrofite čine suspendirane alge (fitoplankton) i alge pričvršćene na neku podlogu (sediment ili sedru), perifiton. Posebnu skupinu čine cijanobakterije, koje se nazivaju i modrozelenim algama zbog sposobnosti provođenja fotosinteze, čak i pri vrlo malom sadržaju nutrijenata. Primarni proizvođači za proces fotosinteze trebaju svjetlo, vodu i CO₂, te mineralne nutrijente (dušik i fosfor), glavne elemente (Ca, Mg, Na i K) i neke elemente u tragovima (Fe, Mo, Mn, Cu, Zn, Co) ^(17,19). Soli dušika i fosfora smatraju se glavnim nutrijentima jer su u nezagađenim vodama prisutni u vrlo malim količinama pa na taj način ograničavaju primarnu produkciju. Kako ne bi došlo do eutrofikacije, u ekosustavu jezera bitna je ravnoteža između primarne produkcije i respiracije/razgradnje. Kisik nastao fotosintezom vodna fauna troši za disanje, a mikroorganizmi ga troše za razgradnju biomase, OM (*organic matter*), pri čemu nastaje CO₂. Ovisno o tome nastaje li više kisika ili više CO₂ u jezeru, jezera mogu biti netto heterotrofna ili netto autotrofna, tj. ako je intenzivnija fotosinteza, CO₂ ulazi u jezero – autotrofno, a ako je intenzivnija razgradnja, CO₂ izlazi iz jezera - heterotrofno. Oligotrofna jezera u većini slučajeva su heterotrofna ^(32,33), jer je primarna produkcija manja od

respiracije, ali mogući su razni scenariji zbog čega Dodds ^(19,33) posebno definira stupanj trofije u autotrofnim, a posebno u heterotrofnim jezerima.

2.1.2. Jezerski sedimenti

Procesi koji direktno ili indirektno utječu na stvaranje i sastav jezerskog sedimenta su:

- Fizikalni procesi koji se odvijaju zbog struja i valova, utjecanjem pritoka jezera ili koji se odvijaju unutar samog jezera. Za gibanje i taloženje sedimenta odgovorne su vertikalne i horizontalne struje u jezeru i struktura vodenog stupca.
- Biološki procesi mogu direktno utjecati na nastajanje sedimenta ili mogu utjecati na njegovo akumuliranje i stabilizaciju.
- Kemijski procesi važni su za kemijsko taloženje sedimenata od kojih su najbitniji taloženje kalcitnih sedimenata u slatkim jezerima i evaporitnih u slanim jezerima.
- > Hidrotermalni procesi važni su za jezera koja prihranjuju hidrotermalni izvori.
- Tektonski procesi uzrok su nastajanja starih velikih jezera koja se formiraju u bazenima, a tektonika može utjecati i na samu akumulaciju sedimenta u takvim jezerima.

Navedeni procesi često su u interakciji, a jedan od najvažnijih primjera je taloženje kalcitnih sedimenata što je kemijski proces koji je u mnogim prirodnim sustavima iniciran i /ili pojačan fotosintezom (biološki proces) i isparavanjem (fizikalni proces).

Varijacije sastava sedimenta posljedica su klimatskih promjena, promjene hidrologije bazena, razvoja biljaka, upotrebe zemljišta i ekoloških promjena. Geokemijski signali iz prošlosti zapisani su u biogenom (školjke) i autigenom ili autohtonom karbonatu (endogeni ili diagenetički)⁽³⁴⁾ te u organskoj tvari sedimenta. Iz karbonatnog dijela mogu se na temelju mineralnog sastava, omjera Mg/Ca i izotopnih omjera kisika i ugljika rekonstruirati uvjeti koji su u prošlosti vladali unutar vodnog stupca, promjene temperature ili odnosa između isparavanja i oborina (E/P omjer, evaporation/precipitation). Promjene u sastavu i količini OM, δ^{15} N vrijednosti u ukupnom sedimentu, te δ^{13} C u OM pripisuju se promjenama u kruženju ugljika i dušika u prirodi koje su obično povezane s klimatskim promjenama i promjenama produktivnosti unutar jezera i njegovog okoliša. Međutim, izotopni podaci, a posebno ¹³C/¹²C u kalcitu i OM, te ¹⁸O/¹⁶O u kalcitu nisu jednostavni za interpretaciju jer su navedeni procesi međusobno povezani⁽⁵⁾ pa je teško razlučiti što je uzrok promjena u sedimentu, te jesu li i u kojoj mjeri te promjene rezultat neposrednog ljudskog utjecaja. U identificiranju uzroka promjena preporučljivo je praćenje više različitih parametara, poput elementne analize OM, koncentracije elemenata u tragovima i masene akumulacije pojedinih komponenti u kombinaciji s navedenim izotopnim sastavima. U ovom poglavlju bit će dan pregled literature koji obuhvaća proučavanje procesa u jezerima koristeći kemijska i izotopna mjerenja u vodi i sedimentu.

2.1.3. Taloženje karbonata u jezerima

Taloženje karbonatnog sedimenta uglavnom je karakteristično za jezera koja su smještena u krškim područjima. Erozijom okolnih stijena talože detritalni karbonati, a u površinskim vodama jezera talože pelagični ^(20,34). Pelagični ili primarni karbonati sa svojim izotopnim sastavom spadaju u najbolje pokazatelje promjena u jezerima i njihovom okolišu. Njihov izotopni sastav ovisi o sastavu površinskih i ulaznih voda iz kojih se talože te o svim već navedenim čimbenicima koji na taj sastav djeluju. U jezerima u kojima je sediment bogat s OM dolazi do stvaranja sekundarnih ili dijagenetskih karbonata čiji izotopni sastav ovisi o sastavu pornih voda sedimenta, tj. o procesima razgradnje OM u sedimentu ⁽³⁴⁾.

U slatkovodnim jezerima smještenim u krškim područjima karbonat otopljen u vodi taloži uglavnom kao kalcit koji formira jezerski sediment i sedre. U karbonatu mogu biti prisutne vrlo male količine dolomita i aragonita koji se javljaju u slučaju povećanja saliniteta vode uglavnom kao posljedica procesa isparavanja⁽⁷⁾. Taloženje je intenzivnije u periodu od proljeća do ljeta u vrijeme izražene fotosinteze i primarne produkcije, ali i zbog utjecaja isparavanja i izlaženja CO₂ iz vode (tzv. *degassing*), te zbog smanjenja topivosti kalcita uslijed povećanja temperature ^(7,9,36,37). Tipična veličina kristala kalcita u sedimentu je 10 do 100 µm, a za kalcit nastao za vrijeme tzv. procesa bijeljenja pod utjecajem pikoplanktona i cijanobakterija ^(9,38) karakteristični su manji kristali (<5 µm).

Za razumijevanje procesa taloženja kalcita bitno je razumijevanje procesa kruženja ugljika u prirodi i kemizma anorganskog ugljika u vodi. Karbonati su u prirodnoj vodi prisutni kao dio pufer sustava u kojem su u dinamičkoj ravnoteži sljedeće komponente čiji udio ovisi o pH vode ^(17,39):

 CO_2 (plin) \leftrightarrow CO_2 (otoplien) \leftrightarrow H_2CO_3 (otopina) \leftrightarrow HCO_3^- (otopina)

 \leftrightarrow CO₃²⁻ (otopina) \leftrightarrow CO₃²⁻ (sediment)

Kritični faktor ravnoteže je pH otopine i količina otopljenog CO₂ u sustavu, koja ovisi o njegovom parcijalnom tlaku u atmosferi iznad otopine. Kišnica u ravnoteži s atmosferskim CO₂ ima kapacitet otapanja do 52 mg L⁻¹ CaCO₃ na 25°C ⁽⁴⁰⁾. Respiracijom mikroorganizama, korijenja bilja i bakterija, količina CO₂ u tlu znatno raste, i do 500 puta više od atmosferske vrijednosti, prosječno 10-100 puta. Zbog toga dolazi do znatnog otapanja kalcijevog karbonata koji je prisutan u tlu pomiješan s humusom ili kao osnovna stijena. Površinske vode prolaskom kroz tlo prekriveno vegetacijom puno jače otapaju karbonate nego površinske vode nastale npr. otapanjem leda. Takve podzemne vode koje su prezasićene s CO₂ (slobodni CO₂ i CO₂ vezan u obliku hidrogenkarbonata) i u ravnoteži s karbonatima, prilikom izlaska na površinu i uspostavljanja nove ravnoteže s CO₂ iz zraka, brzo gube veći dio otopljenog CO₂ pri čemu dolazi do izrazitog prezasićenja karbonatima magnezija i kalcija. Opisani procesi otapanja i taloženja

kalcita mogu se prikazati jednadžbom 2.1. ^(17,39), a slikoviti prikaz navedenih procesa na primjeru Plitvičkih jezera prikazuje slika 2.1.



Slika 2.1. Geokemijski ciklus ugljika na Plitvičkim jezerima. Model se može primijeniti na sva krška područja (autorica slike Nada Srdoč).

$$H_2O + CO_2 + CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2 HCO_3^{-}$$
 2.1

Uvjet za taloženja kalcita termodinamički definira relacija:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow CaCO_3 \qquad \qquad K_C = \gamma_{Ca^{2+}} \times \left[Ca^{2+}\right] \times \gamma_{CO_3^{2-}} \times \left[CO_3^{2-}\right] \qquad 2.2$$

[Ca²⁺], [CO₃²⁻] – koncentracije iona u ravnoteži

 $\gamma_{Ca^{2+}}$, $\gamma_{CO_3^{2-}}$ - koeficijenti ionskih aktiviteta iona Ca^{2+} i CO_3^{2-}

K_C – konstanta ravnoteže i za dani tlak funkcija je temperature, T, i izračunava se prema relaciji:

$$Log K_{C} = 13,870 - 0,04035 \times T - 3059/T$$
 2.3

Za određivanje stupnja zasićenosti vode u odnosu na kalcit potrebno je odrediti produkt ionskog aktiviteta IAP koji je u ravnotežnim uvjetima jednak konstanti ravnoteže, K_C . Da bi se odredio IAP treba poznavati pH, alkalinitet, ukupni CO_2 i koncentraciju kalcijevih iona u vodi. U praksi se IAP izračunava prema relaciji:

$$IAP = \left(\gamma_{Ca_{2+}} \times \left[Ca^{2+} \right] \times \gamma_{HCO_{3}^{-}} \times \left[HCO_{3}^{-} \right] \times K_{2} \right) / \left| H^{+} \right|$$
 2.4

pri čemu su [H⁺], [HCO₃⁻] koncentracije navedenih iona, a $\gamma_{HCO_3^-}$ je koeficijent aktiviteta iona HCO₃⁻. Koncentracija HCO₃⁻ iona u jednadžbi 2.4 aproksimira alkalinitet otopine. Naime, alkalinitet otopina proizlazi iz očuvanja njihove elektroneutralnosti u kojima su pH i koncentracije metalnih iona (Na, Ca, Mg) konstantni, a jednak je:

alkalinitet =
$$[HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$$
 2.5

Kod pH od 6,6 do 8,5, može se zanemariti koncentracija svih ionskih vrsta osim HCO_3^- pa je u tom slučaju alkalinitet približno jednak koncentraciji HCO_3^- iona.

Karbonatna kiselina disocira u vodi u dva stupnja tako da su u otopini prisutne sljedeće molekulske i ionske vrste: $CO_2(aq)$, H_2CO_3 , HCO_3^{-1} i $CO_3^{2^-}$. Njihova ukupna koncentracija predstavlja ukupni otopljeni anorganski ugljik u vodi, u literaturi poznat kao TDIC ili samo DIC (*total dissolved inorganic carbon*).

 K_2 u jednadžbi 2.4 predstavlja konstantu drugog stupnja disocijacije H_2CO_3 koja ovisi o temperaturi, a izračunava se prema relaciji ⁽³⁹⁾:

$$\log K_2 = 6,498 - 0,02379 \times T - 2902, 39/T$$
 2.6

Stupanj zasićenosti kalcijevim karbonatom (engl. *saturation index*, I_{sat}) izračunava se kao omjer IAP i K_C koji su izračunati prema relacijama 2.3 i 2.4:

$$I_{sat} = IAP/K_C$$
 2.7

Voda je zasićena, odnosno prezasićena kalcijevim karbonatom ako je IAP $\geq K_C$, odnosno I_{sat} ≥ 1 . Da bi došlo do stvaranja stabilnih nukleusa, potrebno je postići kritično prezasićenje. Do homogene nukleacije dolazi samo ako je indeks zasićenja iznad 10, a u prirodnim vodama odvija se heterogena nukleacija u prisutnosti anorganskih ili organskih katalizatora, pa do taloženja dolazi i kod znatno manjih indeksa zasićenja ^(10,40,41). Pod heterogenom nukleacijom podrazumijeva se rast kristala na jezgri koja je s kristalografskog stajališta za to pogodna. To može biti zrno vapnenca ili dolomita suspendirano u vodi, ili fragmenti ljušturica ili mikroorganizama, a također i nakupine bakterija ^(42,43,44,45,46,47).

Presudna veličina za proces taloženja odnosno otapanje kalcita je pH koji mora biti iznad 8⁽⁸⁾ da bi došlo do taloženja. Biljke prilikom fotosinteze konzumiraju otopljeni CO₂ u vodi, čime pomiču karbonatnu ravnotežu, a pH vrijednost raste. Neke biljke pri tom koriste samo slobodni CO₂, a neke mogu koristiti i HCO_3^{-1} i $CO_3^{2-(43,44)}$. Alge za fotosintezu koriste velike količine CO₂, pa Stumm i Morgan⁽³⁹⁾ predlažu aproksimaciju za opis fotosinteze:

$$106 \text{ CO}_2 + 16 \text{ NO}^{3-} + \text{HPO}_4^{2-} + 122 \text{ H}_2\text{O} + 18 \text{ H}^+ \leftrightarrow \text{C}_{106}\text{H}_{263}\text{O}_{110}\text{N}_6\text{P}_1 \text{ (alge)} + 138 \text{ O}_2 \qquad 2.8$$

Ravnoteža izmjena CO_2 iz atmosfere i vode relativno je spora reakcija ⁽³⁹⁾, pa potrošnja CO_2 u površinskoj vodi za vrijeme aktivne fotosinteze može biti vrlo značajna ⁽³⁶⁾.

Uloga fotosinteze u procesu taloženja kalcita vidljiva je u tome što se kalcit taloži u vrijeme najveće fotosintetske aktivnosti, od proljeća do jeseni. Tome dodatno pridonosi i činjenica da topivost kalcita pada s povišenjem temperature⁽¹⁷⁾ što također pospješuje proljetno/ljetno taloženje. Ovdje treba naglasiti da kalcit u obliku jezerskog sedimenta i sedri taloži i zimi, ali znatno slabijim intenzitetom^(9,10,11).

Modeli taloženja karbonata razlikuju se ovisno o području na kom se odvija taloženje. U slučaju modrozelenih algi Scytomena i Schizothrix ^(38,43,44,48) prisutan je model taloženja karbonata u slatkovodnim močvarnim dijelovima Evergladesa na Floridi sa sporim protokom vode. Ako alga uzima CO₂ fotosintezom, dolazi do vanstanične mineralizacije, inkrustacije, što je anorganski proces (cis-kalcifikacija). Uzimanjem HCO₃⁻ dolazi do međustanične mineralizacije impregnacijskog tipa (organski proces). Pri tom se iz stanice otpuštaju OH⁻ ioni koji reagiraju s drugim HCO₃⁻ ionima. Pri tom nastaje karbonat koji se spaja s kalcijevim ionima koji su apsorbirani u polisaharidnom ovoju algi (trans-kalcifikacija)

Cis kalcifikacija očekuje se u dobro osvijetljenim područjima (poput Plitvičkih jezera) na organizmima uslijed fotosintetske alkalinizacije vode. Trans kalcifikacija odvija se dalje od mjesta uzimanja ugljika (dakle ne na samom organizmu). Ova kalcifikacija ne zahtijeva fotosintezu (za razliku od cis), ali može ju inicirati konverzijom HCO_3^- iona u CO_2 pa ova kalcifikacija povećava kiselost.

Ovisno o tome koji mehanizam biljka koristi za kalcifikaciju, nastali kalcit može biti osiromašen na ¹³C, trans-mehanizam ^(42,43), ili obogaćen s ¹³C, cis-mehanizam, u odnosu na koncentraciju ¹³C u otopljenom anorganskom ugljiku, DIC ^(38,49).

Proces fotosinteze može i ovisiti o kalcifikaciji što je pokazao McCounaghey ⁽⁴³⁾ koji je uočio da se u proljeće fotosinteza odvija nezavisno o kalcifikaciji, a ljeti, od svibnja do kolovoza, ovisi o kalcifikaciji jer se fotosinteza zbog trošenja CO_2 opskrbljuje ugljikom iz HCO_3^- .

Presudan uvjet sedrenja u slučaju brzoprotočnog vodotoka i jezera je isplinjavanje CO₂, a kod sporoprotočnog presudna je fotosinteza. Vrlo je važna kombinacija bioloških i fizikalno-kemijskih utjecaja na mehanizam kalcifikacije u slučaju cijanobakterija, jer ovisno o uvjetima vrste istog roda mogu kalcificirati fotosintetski (cis-mehanizam), a u drugim slučajevima mogu biti samo pasivno inkrustrirane ^(9,44) u karbonat (trans-mehanizam).

2.1.4. Organska tvar u sedimentu

U odnosu na oceane, jezera imaju veću brzinu sedimentacije i veću primarnu produkciju pa se u jezerskom sedimentu akumulira veća količina OM u kojoj ostaju zapisane kratkotrajne promjene koje utječu na njeno nastajanje i taloženje u jezerima. Organska tvar predstavlja malu, ali vrlo bitnu frakciju sedimenta u krškim jezerima, a po kemijskom sastavu je kompleksna mješavina lipida, ugljikohidrata, proteina i ostalih biokemikalija koje su nastale djelovanjem organizama koji su živjeli u jezeru ili njegovoj okolici. Postoji pet glavnih izvora žive i nežive OM u sedimentu ⁽⁵⁰⁾: dva alohtona izvora, tlo i detritus kopnenih biljaka, i tri autohtona: vodni makrofiti i alge, vodne heterotrofne bakterije, te gljivice koje se oslanjaju na ostale navedene izvore. Alohtoni izvori bitni su u pošumljenim područjima malih potoka u kojima drveće blokira Sunčeve zrake i na taj način algalnu produktivnost, a vodenom strujom se donosi kopneni materijal. Povećanjem korita, utjecaj svjetla i fotosinteze sve je veći, tj. sve više dolazi do izražaja aktivnost algi i planktona koji doprinose povećanju udjela autohtone OM.

Organska tvar jezerskog sedimenta važan je izvor informacija koje omogućuju interpretaciju promjena u okolišu, bilo da se radi o promjenama klime ili o antropogenom utjecaju na okoliš^(1,51). Akumulacija OM u sedimentu ovisi o primarnoj produkciji i alohtonom unosu, ali također i o procesima razgradnje u sedimentu, te utječe na kruženje hranjivih tvari u jezeru. Neživa organska tvar iz površinskih slojeva jezera, epilimnija, sedimentira prema dnu jezera u hipolimnij, gdje se razgrađuje. Pri tom se oslobađaju nutrijenti (C, N i P) koji su nedostupni primarnim proizvođačima u stratifikacijskom periodu sve dok miješanjem ne dospiju natrag na površinu jezera, tj. u epilimnij. U jezerima koja su stalno stratificirana do miješanja može doći pod utjecajem istosmjernih vjetrova koji uzrokuju klizanje slojeva vode, što se događa u velika afričkim i tropskim jezerima. Kad dosegne jezersko dno, remineralizacija i izmjena organske tvari se nastavlja. Ako je površina voda/sediment oksična, OM se lako ragrađuje djelovanjem kisika pa se neće akumulirati, dok u anoksičnim uvjetima obično dolazi do akumulacije OM jer anaerobni procesi razgradnje nisu tako uspješni kao aerobna razgradnja⁽⁵²⁾.

Uobičajeni organski geokemijski pokazatelji su: koncentracija organske tvari i organskog ugljika u sedimentu, brzina akumulacije organske tvari, atomski omjer organskog ugljika prema ukupnom dušiku (C_{org}/N_{uk}), $\delta^{13}C$ vrijednost u organskoj tvari i $\delta^{15}N$ u ukupnom sedimentu ^(1,4,9,10,11,13). O navedenim pokazateljima bit će više riječi u daljnjem tekstu. U upotrebi su i neki drugi pokazatelji koji se mjere u organskoj tvari sedimenta i koji nisu obuhvaćeni ovim radom, ali obrađeni su u brojnoj literaturi.

2.1.4.1. Ukupni organski ugljik u sedimentu

Koncentracija ukupnog organskog ugljika (TOC, od total organic carbon, ili OC) je osnovni pokazatelj udjela organske tvari u sedimentu. Tipična OM sadrži oko 50% OC-a, što znači da je koncentracija OM približno ekvivalentna dvostrukoj koncentraciji OC-a. Koncentracija OC-a je frakcija OM koja je izbjegla remineralizaciju u sedimentu, što znači da ova vrijednost ovisi o unosu OM u jezero i o stupnju razgradnje OM. Povećanjem udaljenosti od obale smanjuje se utjecaj OM koja dolazi od obalnog materijala. Nekoliko stotina metara od obale taj utjecaj je gotovo zanemariv⁽⁵³⁾. Međutim, zbog raznih procesa koji se zbivaju unutar jezera određivanje porijekla OM nije jednostavno. Koncentracija OC-a može biti «razrijeđena» zbog sadržaja klastičnih čestica unutar sedimenta i koncentriranija zbog otapanja karbonata u sedimentu, a općenito se povećava sa smanjenjem čestica sedimenta⁽¹⁾. Posljedica je prividno veća koncentracija u dubljim dijelovima sedimenta u kojem su čestice finije, a manja u plićim dijelovima u kojima su istaložene grube čestice. Zbog svega navedenog, upotreba koncentracije (u postocima OC-a ili kg OC-a kg⁻¹ sedimenta) mogu dovesti do pogrešnih zaključaka o donosu i očuvanju, odnosno razgradnji OM pa je preporučljivo koristiti brzinu masene akumulacije (engl. mass sedimentation rate, MSR, ili mass accummulation rate, MAR), tj. masu TOC-a koja se akumulira u jedinici vremena i u jedinici površine jezerskog dna, a obično se izražava u mg cm⁻² god^{-1 (1)}. Upravo zbog toga bitno je pouzdano datiranje sedimenata pri čemu se kao najpovoljnija metoda datiranja površinskih sedimenata pokazala metoda ²¹⁰Pb ^(54,55,56) koja je korištena i u ovom radu. Iako je masena akumulacija organskog ugljika najtočnija mjera za identifikaciju paleopromjena i promjene primarne produkcije unutar jezera i dotoka OM u jezero, kod interpretacije treba imati na umu da unutar sedimenta dolazi do razgradnje OM čime se smanjuje stvarna masena akumulacija organskog ugljika. To su potvrdili Hodell i Schelske (26) mjereći masenu akumulaciju na uzorku uzetom na istom mjestu jezera Ontario. U razmaku od 6 godina udio OM u sedimentu se zbog mikrobne aktivnosti smanjio za 20%.

2.1.4.2. C/N omjer

Svježa organska tvar koja potječe od jezerskih algi bogatih proteinima i siromašnih celulozom ima molarni (atomski) C/N omjer između 4 i 10, dok kopnene biljke koje su siromašne proteinima i bogate celulozom tvore OM čiji C/N omjer je jednak ili veći od 20⁽⁵⁷⁾. Ove vrijednosti uglavnom ostaju nepromijenjene za vrijeme sedimentacije u vodenom stupcu pa mogu poslužiti za identificiranje porijekla OM u sedimentima^(1,57). Ovdje treba pripaziti na čestu zabunu, tj. u znanstvenim radovima se uglavnom mjeri C/N samo u organskom dijelu sedimenta, a preporučljivo je mjeriti omjer organskog ugljika prema ukupnom dušiku. U koliko je sediment siromašan organskom tvari (koncentracija TOC-a manja od 0,3%), anorganski dušik može biti značajna komponenta u ukupnom dušiku, a njegovo zanemarivanje vodi do prividno povećanih

C/N vrijednosti. Kod jezerskih sedimenata u kojima koncentracija TOC-a iznosi više od 1%, anorganska komponenta dušika može se zanemariti te se na taj način i C/N omjer u organskoj tvari sedimenta može smatrati približno jednakim omjeru organskog ugljika i ukupnog dušika (1,58)

Općenito, varijacije C/N omjera koriste se za donošenje zaključaka o promjeni izvora OM u sedimentu ^(3,28,57), ali u recentnim sedimentima treba biti na oprezu jer sniženje C/N vrijednosti u sedimentu od dna do površine ne mora ukazivati na smanjenje donosa alohtone komponente, odnosno povećanog doprinosa autohtone algalne OM, već može biti posljedica dijagenetskih promjena u sedimentu. Naime, dušikovi spojevi raspadaju se brže od ugljikovih pa je prema tome i C/N omjer najmanji na površini sedimenta jer je mineralizacija OM manje napredna od donjih dijelova sedimenta u kojima je već završena i u kojima je prema tome sadržaj dušika manji nego na površini sedimenta ^(31,57,59). Zbog navedenih slučajeva, sam C/N omjer može pomoći u interpretaciji rezultata, ali svakako nije dovoljan za donošenje zaključaka bez kombiniranja s ostalim parametrima ^(1,31,57).

2.1.5. Procesi između vode i sedimenta

2.1.5.1. Razgradnja organske tvari i utjecaj na akumulaciju/otapanje kalcita

Kruženje Ca²⁺ i karbonatnih iona (HCO₃⁻ i CO₃²⁻) u sustavu voda/sediment stalan je proces koji se sezonski odvija u jezerima bogatim ovim ionima, a prati ga biološki inducirano taloženje kalcita i njegovo ponovo otapanje koje je posljedica aerobne razgradnje OM ^(30,60). U jezerima se, za razliku od oceana, samo mali dio OM raspada za vrijeme sedimentacije u vodenom stupcu. Najveći dio OM razgrađuje se upravo u površinskom sedimentu. I što je hipolimnij, tj. površina sedimenta više oksična, više OM će se razgraditi, nastat će više CO₂, a time će se moći i otopiti više istaloženog kalcita. U oligotrofnom jezeru je koncentracija OM u sedimentu dovoljno mala da se OM uglavnom razgradi aerobno. U eutrofnom sedimentima velika količina OM zahtijeva i anaerobnu razgradnju, zbog potrošnje kisika koji je dostupan za razgradnju samo u periodima miješanja, ali i tada kisik u sediment ne dopire duboko kao u oligotrofnom sedimentu. Ako je eutrofno jezero stalno stratificirano, razgradnja OM odvija se samo anaerobno. Količina OM u sedimentu i procesi razgradnje diktiraju taloženje kalcita, njegovo otapanje te ponovno taloženje i mijenjaju izotopni sastav istaloženog kalcita ^(17,34,60).

Ako se pretpostavi stehiometrijski omjer u OM u vodnom sustavu (omjer C:N:P=106:16:1), produkcija (reakcija od lijevo na desno) ili aerobni raspad (reakcija od desno na lijevo) 1 mola OM troši ili proizvodi u prosjeku 106 molova HCO₃⁻ i 124 mola H^{+ (39)}:

$$106 \text{HCO}_3^- + 16 \text{NO}_3^- + \text{HPO}_4^{2-} + 16 \text{H}_2\text{O} + 124 \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{C}_{106}\text{H}_{263}\text{O}_{110}\text{N}_{16}\text{P} + 138\text{O}_2$$
 2.9

Ako produkcija OM (fotosinteza) premaši razgradnju (tj. suprotnu reakciju), znači da se H^+ i HCO_3^- troše, pH i kemijski aktivitet $CO_3^{2^-}$ iona rastu i dolazi do taloženja kalcita, što se uglavnom odvija ljeti.

Kad se kisik potroši slijedi anaerobna razgradnja OM koja postupno troši druge dostupne izvore kisika. Za razliku od aerobne razgradnje OM koja proizvodi 124 mola H⁺ iona po jednom molu razgrađene OM, anaerobna razgradnja proizvodi samo 7,2 mola H⁺ iona u reakciji denitrifikacije (jednadžba 2.10), dakle vrlo malo snižava pH u usporedbi s aerobnom razgradnjom. Kad se potroši nitrat, počinje sljedeća reakcija, razgradnja aminokiselina (jednadžba 2.11.) koja čak troši H⁺ ione. U sulfatnoj redukciji (jednadžba 2.12) se kao izvor kisika za razgradnju OM troši SO₄²⁻

$$C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P + 84,8NO_{3}^{-} \Leftrightarrow 106HCO_{3}^{-} + 16NH_{4}^{+} + HPO_{4}^{2-} + 7,2H^{+} + 42,4N_{2} + 42,4H_{2}O \qquad 2.10$$

$$C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P + 424FeOOH + 756H^{+} \Leftrightarrow 106HCO_{3}^{-} + 16NH_{4}^{+} + HPO_{4}^{2-} + 424Fe^{2+} + 636H_{2}O \qquad 2.11$$

$$C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P + 53SO_4^{2-} \Leftrightarrow 106 HCO_3^{-} + 16 NH_4^{+} + HPO_4^{2-} + 53HS^{-} + 39 H^{+}$$
2.12

Iz termodinamičkih razloga produktivnost mikrobnih zajednica, tj. efikasnost razgradnje OM opada u nizu: $O_2 > NO_3^- > Fe^{3+} > SO_4^{2-}$. Zbog reakcije kalcita s protonima:

$$CaCO_{3}(s) + 2H^{+} \Leftrightarrow Ca^{2+} + CO_{2} + H_{2}O$$
2.13

i s CO₂ (koji se u vodi nalazi u hidratiziranom obliku kao karbonatna kiselina):

$$CaCO_3(s) + H_2CO_3 \Leftrightarrow Ca^{2+} + 2 HCO_3^-$$
 2.14

oksidacija OM s kisikom otapa više kalcita nego oksidacija s NO_3^- , Fe^{3+} ili SO_4^{2-} . Svježi fluks kisika iz vode koja se nalazi iznad sedimenta nadomješta kisik kojeg su potrošile bakterije za razgradnju OM i taj novopridošli kisik vrši oksidaciju NH_4^+ , CH_4 , HS^- , Fe^{2+} i Mn^{2+} koji migriraju iz dubljih anoksičnih slojeva sedimenta prema oksičnoj površini sedimenta. Iako aerobna razgradnja gornjeg dijela sedimenta proizvodi CO_2 i snižava pH, što pospješuje otapanje istaloženog kalcita, kalcit se znatno ne otapa jer se ispod oksične površine u sedimentu nalazi anoksični dio u kojeg kisik više ne prodire i u kojem se odvija anaerobna razgradnja.

Otapanje kalcita u oksičnom oligotrofnom jezeru ovisi o dubini samog jezera, količini OM u sedimentu i koncentraciji kisika u hipolimniju. Što je jezero pliće, površina voda/sediment ima višu koncentraciju otopljenog kisika, kisik dublje prodire u sediment, a time je efikasnost razgradnje OM veća, a također i mogućnost otapanja istaloženog kalcita. Ovo je i razlog da se u oksičnim oligotrofnim jezerima OM ne akumulira u sedimentu, za razliku od eutrofnih jezera. U vrlo produktivnim, eutrofnim jezerima, kisik se vrlo brzo potroši pa se OM razgrađuje uglavnom anaerobnim procesima.

2.1.5.2. Utjecaj OM na redoks sustav i oslobađanje nutrijenata iz sedimenta

Redoks sustave u prirodnim vodama kontroliraju fotosinteza (primarna produkcija) i bakterijska razgradnja OM. Osim ugljika i Sunčevog svjetla, biljke za fotosintezu trebaju nutrijente (fosfate i nitrate), ali i mnoge elemente u tragovima koje pri tom asimiliraju i čiji ciklus, kao i ciklus nutrijenata (P i N) ovisi o dostupnosti kisika. P je obično ograničavajući nutrijent u slatkoj vodi, a ponekad (ali vrlo rijetko) se može dogoditi da i neki element u tragovima bude vrlo kratkotrajno ograničavajući. Stoga, jednadžba fotosinteze (jed. 2.9), odnosno respiracije ⁽³⁹⁾ zapravo treba sadržavati i elemente u tragovima na temelju čega se vidi da se oni fotosintezom asimiliraju, a u povratnom procesu, tj. respiracijom i razgradnjom OM, ponovo oslobađaju u vodni stupac zajedno s nutrijentima. Na taj način elementi u tragovima ponovo postaju dostupni primarnim proizvođačima u procesu fotosinteze ⁽¹⁷⁾. Procesi fotosinteze, te aerobne i anaerobne razgradnje OM koji utječu na taloženje karbonata (jednadžbe 2.9. – 2.12.) reguliraju i dostupnost hranjivih tvari u vodenom stupcu. Ako je uslijed pojačane primarne produkcije koncentracija OM vrlo velika, aerobnu razgradnju (jednadžba 2.9.) nastavljaju anaerobni procesi (jednadžbe 2.10. - 2.12.) koji se redom odvijaju na sve nižem redoks potencijalu.

U reakciji denitrifikacije (2.10.) se troši nitrat koji je nutrijent i pretvara se u inertni N₂ koji biljke, osim nekih algi i cijanobakterija, više ne mogu lako upotrijebiti u fotosintezi. U procesu sulfatne redukcije (2.12) nastaje toksični H₂S, ali ako je pH sustava > 7, H₂S se nalazi u obliku HS⁻ koji se s dostupnim reaktivnim vrstama željeza, taloži u crni FeS⁽¹⁷⁾ od čega sediment postaje crn ili siv, što je zapaženo u sedimentu iz Kozjaka K2.

Osim navedenih reakcija (2.9. - 2.12.), ovisno o prisutnim spojevima u OM odvijaju se i fermentacije. Općenita bakterijska fermentacija može se prikazati s:

Organski spoj A
$$\leftrightarrow$$
 organski spoj B + CO₂ 2.15

Najjednostavnija i jedna od najvažnijh bakterijskih fermentacija je metanogeneza do koje dolazi u reduktivnom (anoksičnom) dijelu sedimenta:

$$C (organski) + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + CH_4$$
 2.16

Nastali CH_4 se može osloboditi is sedimenta i oksidirati u CO_2 u oksičnom hipolimniju. U anoksičnom hipolimniju neće doći do oksidacije u CO_2 pa se CH_4 iz eutrofnih jezera može osloboditi u atmosferu ⁽⁶¹⁾.

Dakle, sve reakcije razgradnje OM odvijaju se postupno na sve nižem redoks potencijalu, a jedino se aerobna razgradnja odvija u oksidacijskim uvjetima. Kad se potroši kisik, redoks potencijal sustava naglo padne i to na stupanj sulfatne redukcije, jer je obično količina nitrata premala da bi se odvijala denitrifikacija u značajno vidljivoj mjeri. Dok ima sulfata, redoks potencijal sustava je

konstantan. Daljnjom razgradnjom OM počinju razne fermentacijske reakcije koje dodatno snižavaju redoks potencijal.

Znači, redoks uvjeti u vodama definirani su omjerom donosa i proizvodnje kisika, te njegove potrošnje. Količinu OM koja nastaje diktira dostupnost nutrijenata, jer količina nastale OM koja se treba razgraditi diktira redoks uvjete u sustavu, tj. diktira procese razgradnje koji dalje utječu na mobilnost/taloženje vrsta u sustavu voda/sediment.

2.1.5.3. Nutrijenti

Već je u prethodnim poglavljima navedeno da primarna produkcija u vodnom ekosustavu ovisi i o prirodnim promjenama klime, ali i o antropogenom utjecaju, tj. donosu nutrijenata u ekosustav. Nutrijenti koji određuju primarnu produkciju su soli dušika i fosfora, a u neporemećenom sustavu omjer C/N/P iznosi 106/16/1, Redfieldov omjer⁽⁶²⁾. Povećanjem koncentracije nekog od limitirajućeg nutrijenta (N ili P) dolazi do poremećaja primarne produkcije. Glavni razlog poremećaja je taj što ekosustav želi održati ravnotežni Redfieldov omjer pa povećanom potrošnjom nekog od suvišnog elementa (N ili P) pokušava ga ukloniti iz sustava ⁽³⁷⁾. Dodatkom dušika, pojačat će se procesi nitrifikacije (konzumiranje, porast primarne produkcije), ali i denitrifikacije u razgradnji OM. Dakle, dodatak bilo kojeg nutrijenta narušava prirodnu ravnotežu koju sustav nastoji održati. Proces se odražava kao povećanje primarne produkcije koja vodi do povećanja proizvodnje biomase koja nakon smrti dospijeva na dno jezera gdje se razgrađuje.

Već je napomenuto da je u slatkovodnim sustavima limitirajući nutrijent fosfor i o njegovoj koncentraciji i ciklusu u sustavu ovisi stanje trofije. Ciklus fosfora pak ovisi o redoks uvjetima koji vladaju u hipolimniju i površinskom dijelu sedimenta, tj. intenzitetu primarne produkcije. U vrlo produktivnim jezerima koncentracija OM je tako velika da nakon aerobne razgradnje slijede razni stupnjevi anaerobne razgradnje koji sve više snižavaju redoks potencijal u sedimentu. Kako je u sustavima koji nisu bogati kalcitom većina istaloženog fosfora vezana na okside Mn i Fe, nastajanjem anoksičnih (reduktivnih) uvjeta ovi oksidi će se reducirati procesom sulfatne redukcije (prethodno poglavlje). Ako je površinski sediment oksičan, Fe i Mn se ponovo oksidiraju i vežu P te ga zadržavaju u sedimentu, dok se iz anoksičnog sedimenta Mn, Fe i P oslobađaju u hipolimnij te u periodu miješanja P ponovo postaje dostupan primarnim proizvođačima. Iz tog razloga površinski sediment oligotrofnog jezera ima obično veću koncentraciju ukupnog P od eutrofnog jezera, dok u hipolimniju vrijedi obrnuta situacija (63,64). Intenzitet oslobađanja P iz sedimenta povećava se s povećanjem stupnja trofije⁽⁶⁴⁾. U ovako nastaloj situaciji, eutrofno jezero više se ne može oporaviti čak i uz uklanjanje vanjskih izvora fosfora. Potrebne su remedijacijske mjere kojima se u hipolimnij dovodi kisik koji povišenjem redoks potencijala ponovo oksidira Mn i Fe koji vežu P i na taj način ga zadržavaju u sedimentu. Pored redoks potencijala bitan je i pH o kojem ovise vrijednosti potencijala u mnogim sustavima, ali i oblik u kojem se pojedine vrste nalaze ^(17,65,66). Dostupnost i količina metala koji vežu fosfor također igra bitnu ulogu, jer ako je npr. omjer Fe/P > 8 željezo više nije sposobno vezati P⁽⁶⁷⁾.

Ovaj ciklus bitan je dakle za mezotrofna i eutrofna jezera s mekom vodom, jer u oligotrofnim jezerima do redukcije, tj. oslobađanja P, neće ni doći. U mezo i eutrofnim jezerima koja su bogata kalcijevim karbonatom, ciklus može igrati određenu, ali zanemarivu ulogu, jer je P vezan uglavnom na kalcit, pa su bitne samo promjene pH na granici voda/sediment, a ne promjene redoks potencijala ⁽⁶⁸⁾. Sutaloženje P s kalcitom najintenzivnije je u proljeće i ljeti za vrijeme fotosinteze ⁽⁶⁹⁾ i prisutno je u mnogim jezerima visokog pH i koncentracije Ca²⁺ i HCO₃⁻, pa se navodi često i kao mehanizam samočišćenja vode od nutrijenta, tj. fosfora ^(70,71,72).

Određena frakcija fosfora vezana je na organsku tvar (i u jezerima bogatim i siromašnim kalcitom) i taj fosfor je uslijed procesa remineralizacije obično dostupan kao unutarnji nutrijent ^(30,73). Afinitet fosfora za vezanje na pojedinu komponentu ovisi o tome koja komponenta je prisutna u najvećoj količini ⁽⁶⁷⁾ i o porijeklu fosfora jer se anorganski P veže uglavnom na kalcit ⁽⁷⁴⁾.

Zbog opisanih procesa, u eutrofnim jezerima koncentracija P raste od površine prema dnu jezera u stratifikacijskom periodu. Također se javlja i povećanje koncentracije NH_4^+ koji se u vodeni stupac oslobađa mineralizacijom dušikovih spojeva u OM. U dubljim slojevima sedimenta koji su uvijek anoksični, metanogenezom iz OM nastaje CH_4 . Nastali CH_4 i NH_4^+ difundiraju iz sedimenta prema površini i koncentriraju se u hipolimniju anoksičnih, eutrofnih jezera. U oligotrofnim jezerima u hipolimniju dolazi do njihove oksidacije u nitrat i CO_2 , pa se u oligotrofnim jezerima povećava koncentracija ovih vrsta od površine prema dnu jezera ⁽⁶⁴⁾.

2.1.5.4. Glavni elementi

Glavni elementi su svi elementi koji u prirodi dolaze u visokim koncentracijama tvoreći stijene i minerale, poput Ca, Al, Si, Fe, Na, K, Mg⁽⁷⁵⁾. Neki elementi poput Mn i Ba svrstavaju se u elemente u tragovima iako su im koncentracije u prirodi dosta visoke⁽¹⁷⁾. U ovom pregledu glavni elementi bitni su ne samo zbog toga što uglavnom tvore tlo, stijene (Zemljinu koru) i prisutni su u prirodnim vodama već i zato što o njihovom ponašanju na granici voda/sediment često ovisi ponašanje i dostupnost nutrijenata i elemenata u tragovima. Glavni metali poput Al, Ca, Si, pa i Fe i Mn mogu ukazati na eroziju ili pojačano ispiranje okolnog tla⁽⁷⁶⁾. Ako erodira velika količina mineralnog materijala, može se javiti i smanjenje koncentracije elemenata u tragovima zbog efekta razrjeđenja što će se vidjeti po minimalnim koncentracijama elemenata u tragovima, a maksimalnim u glavnim elementima⁽⁷⁷⁾.

2.1.5.5. Elementi u tragovima

Pod elementima u tragovima u vodi podrazumijevaju se svi elementi koji su u vodi prisutni u koncentraciji manjoj od 1 mg L^{-1} (17,75). Iako se to odnosi na većinu elemenata u periodnom

sustavu, obično se tu podrazumijevaju metali i polumetali. Sastavni su dio minerala koji tvore tlo i stijene u kojima su zastupljeni u koncentracijama <1 g kg^{-1 (75)}. Ispiranjem i trošenjem stijena mogu dospjeti u vode i atmosferu, ali mogu nastati i antropogenim djelovanjem ^(75,77,78,79). Izgaranjem fosilnih goriva i rudarenjem oslobađa se veći dio metala u atmosferu odakle oborinama dospijevaju u površinske vode. Otpadnim industrijskim vodama direktno ulaze u vodene tokove. Kontaminacija teškim metalima počela je krajem 19. stoljeća ⁽⁸⁰⁾.

Koncentracija elemenata u tragovima u vodama ovisi o spojevima u kojima su vezani, kao i o afinitetu za stvaranjem kompleksa s anorganskim (hidroksid, fosfat, sulfat, itd) i organskim ligandima. Afinitet vezanja metala na Fe(OH)₃ raste s pH i u nizu Cr³⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Ca²⁺. Sposobnost vezanja metala na MnO₂ raste u nizu Pb, Cu, Mn, Co, Zn, Ni i raste s pH. Na kalcit se najviše apsorbira Cd, Zn, Mn, Co, Ni, Ba i Sr⁽⁸¹⁾. U alkalnim jezerima metali su uspješno zadržani u sedimentu (Cu, Cd Ni, Pb i Zn) dok kisele kiše i sniženje pH omogućuju njihovu migraciju u vodu. Sposobnost apsorpcije metala ovisi o specifičnoj površini čestica, pa je uklanjanje najuspješnije organskim česticama i biološki induciranim kalcitom zbog njihove velike specifične površine ^(22,69,82,83,84).

U gornjim slojevima sedimenta moguće je koncentriranje elemenata u tragovima zbog njihove migracije iz anoksičnih dubokih dijelova prema površinskim dijelovima sedimenta u kojima se pod oksi uvjetima na površini sedimenta ponovo talože s oksidima Mn i Fe. Migracija prema površini sedimenta odvija se i zbog samog taloženja jer se sediment stalno zgušnjava što metale u tragovima potiskuje prema površini gdje onda budu zadržani na oksi površini ⁽⁸⁵⁾.

Kompleksiranje s organskim ligandima bitno je u svježoj vodi u kojoj je koncentracija anorganskih aniona niska pa koncentracija elemenata u tragovima ovisi o koncentraciji otopljenog ili ukupnog organskog ugljika. Iako je teško kvantitativno odrediti koncentraciju organo-metalnih kompleksa, poznato je da je koncentracija nekih elemenata direktno proporcionalna s DOC-om ⁽¹⁷⁾. Tako za vezanje u sediment i uklanjanje iz vodenog stupca elemenata poput Cd, Hg, Pb, Cu i Zn, DOC može biti važna komponenta. Afinitet prema fulvičnim kiselinama koje su sastavni dio organske tvari opada redoslijedom Hg²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Co².

Zbog navedenih mehanizama vezanja metali se uklanjaju taloženjem iz vodenog stupca pa je njihova koncentracija u svježoj vodi općenito niska⁽¹⁷⁾. Živi organizmi također uzimaju teške metale koji su im esencijalni za život, ali apsorbiraju ih u vrlo malim koncentracijama čime ne mogu utjecati na njihovu koncentraciju u vodi, osim ako je njihova koncentracija izuzetno niska. Metali koji su bitni algama i biljkama u vodi su Mn, Fe, Ni, Cu, Mo, Se i Zn, a osim njih primarni proizvođači asimiliraju i toksične metale (Ni, Cd i Cu) ali u još manjim količinama od gore spomenutih⁽¹⁷⁾.

Povijest industrijalizacije i atmosferskog taloženja (bilo direktno kišom i vjetrom, ili indirektno, ako pod utjecajem kiselih kiša dolazi do jačeg otapanja okolnih minerala) teško je pratiti preko koncentracije Fe, Mn, As i Co u sedimentu jer su oni podložni dijagenezi pa njihove koncentracije (antropogene) mogu biti zamaskirane procesom mineralizacije. Zato je bolje proučavati Cd, Cu,

Ni, Pb i Zn koji su manje podložni dijagenezi, tj. ne mijenjaju se znatno nakon deponiranja u sediment ⁽⁷⁸⁾.

Zeoliti također vežu metale mehanizmom ionske izmjene, ali u prirodnim vodama koncentracija im je relativno niska pa su od manjeg značaja u prirodnim vodama, ali koriste se za pročišćavanje otpadnih voda ⁽¹⁷⁾.

2.2. Osnove izotopne geokemije

Izotopi su atomi istog elementa i različite mase, tj. razlikuju se po broju neutrona u jezgi. Većina kemijskih elementa sastoji se od više izotopa, a samo 21 element ima samo jedan izotop ⁽⁸⁶⁾. Stabilni i radiokativni izotopi prirodnog porijekla koji se nalaze u okolišu našli su svoju primjenu u ekologiji, geologiji i hidrologiji, a to su prije svega izotopi ugljika, vodika, kisika, dušika i olova, a primjena im je vrlo široka:

- 1) Proučavanje ciklusa ugljika u sustavu voda/sediment;
- 2) Utvrđivanje izvora onečišćenja u okolišu;
- 3) Utvrđivanje biološkog ciklusa nutrijenata unutar ekosustava;
- 4) Proučavanje paleoklimatskih promjena;
- 5) Objašnjenje hidroloških mehanizama;
- 6) Određivanje vodnih resursa;
- 7) Proučavanje utjecaja atmosfere na vodotoke;
- 8) Datiranje sedimenata i leda

U ovom radu korišteni su omjeri stabilnih izotopa ugljika ($^{13}C/^{12}C$), kisika ($^{18}O/^{16}O$), dušika ($^{15}N/^{14}N$) te radioaktivni izotopi ugljika (^{14}C), vodika (^{3}H) i olova (^{210}Pb), a njihova primjena bit će opisana u poglavljima 2.3. i 2.4.

Sadržaj manje zastupljenog (težeg) izotopa izražava se kao omjer koncentracije manje zastupljenog (težeg) izotopa određenog elementa u spoju, prema najzastupljenijem izotopu u elementu, npr. izotopni sastavi ¹³C i ¹²C u CO₂, odnosno ²H i ¹H u H₂O definirani su omjerima:

$${}^{13}R(CO_2) = \begin{bmatrix} {}^{13}CO_2 \\ {}^{12}CO_2 \end{bmatrix} {}^{2}R(H_2O) = \begin{bmatrix} {}^{2}H_2O \\ {}^{1}H_2O \end{bmatrix} 2.17$$

Kako su vrijednosti izotopnih omjera vrlo male, izotopni sastavi izražavaju se u promilima (‰) u odnosu na međunarodni standard, kao relativno odstupanje omjera (2.17) u uzorku od omjera u standardu, a označavaju se kao δ vrijednosti:

$$\delta(\%_{0}) = \left(\frac{R_{uzorak}}{R_{standard}} - 1\right) \times 1000$$
 2.18

Međunarodne standarde za izotopna mjerenja definirale su Međunarodna agencija za atomsku energiju u Beču (IAEA) i Nacionalni biro za standarde u SAD-u (NIST)⁽⁸⁷⁾.

Izotopna frakcionacija ili odjeljivanje elementa je pojava promjene izotopnog omjera nekog elementa tijekom fizikalnih, kemijskih i bioloških procesa, a posljedica je različite brzine reakcije između težeg i lakšeg izotopa u spoju. Drugim riječima, prilikom reakcije brže/lakše će reagirati lakši izotop pri čemu će reaktant postati sve bogatiji težim izotopom, a produkt lakšim. To posebno dolazi do izražaja kod elemenata male atomske mase poput vodika, kisika, ugljika, dušika, sumpora i fosfora, kod kojih su razlike u masi dovoljno velike. Kod težih izotopa poput npr. izotopa urana, frakcionacija je također prisutna prilikom odvijanja kemijskih ili fizikalnih procesa, ali ne može se izmjeriti. U slučaju potpunog prijelaza reaktanta u produkt, tj kod iskorištenja reakcije 100%, izotopne frakcionacije nema.

Frakcionacija uslijed izotopne izmjene između dvije frakcije A i B izražava se izotopnim faktorom frakcionacije, α :

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B}$$
 2.19

pri čemu je R omjer težeg izotopa prema lakšem u komponentama A i B. U upotrebi su i druge jednadžbe kojim se definira efekt izotopne frakcionacije⁽⁸⁷⁾, ali za ovaj rad bitan je još koeficijent izotopnog obogaćenja/osiromašenja, ε, koji označava koliko se produkt obogatio, odnosno osiromašio u odnosu na reaktant u frakcionacijskom procesu, a definiran je izrazom:

$$\varepsilon_{A-B} = (\alpha_{A-B} - 1) \times 1000 \tag{2.20}$$

odnosno, u slučaju malih vrijednosti ε_{A-B} ($\alpha_{A-B} \approx 1$), vrijedi pojednostavljena jednadžba izračunavanja $\varepsilon^{(85)}$:

$$\varepsilon_{A-B} \approx \delta_{A} - \delta_{B}$$
 2.21

Porastom temperature razlika u izotopnom sastavu između produkta i reaktanta se smanjuje jer razlike u potencijalnoj energiji izotopa postaju manje. Razlika također ovisi i o tome je li određena kemijska ili fizikalna reakcija povratni ravnotežni proces, ili nepovratni jednosmjerni proces. U slučaju nepovratnih reakcija, frakcionacija između reaktanta i produkta je veća i ε može iznositi i do 100‰ kao npr. u slučaju metanogeneze. Kod ravnotežnih procesa frakcionacije su manje, npr. ε za ravnotežno taloženje karbonata iz DIC-a iznosi ~ 1-2‰ ^(87,88). Pojedine vrste frakcionacija opisane su u narednim poglavljima.

2.2.1. Ravnotežna ili termodinamička frakcionacija

Ravnotežne reakcije izotopne izmjene uključuju preraspodjelu izotopa elementa između raznih vrsta ili spojeva, a to se događa samo u vrlo dobro izmiješanim zatvorenim sustavima koji su u kemijskoj ravnoteži. Kod izotopne ravnoteže, brzine napredne i povratne reakcije određenog izotopa su jednake, što znači da su izotopni omjeri u svakom spoju, pri određenoj temperaturi konstantni. U ravnotežnim reakcijama teži izotop se akumulira u spoju višeg oksidacijskog stanja i u spoju veće mase, npr. δ^{13} C i δ^{18} O vrijednosti rastu u nizu: CO₂<HCO₃-<CaCO₃. Kod faznih promjena, poput kondenzacije vodene pare u oblacima (proces koji se promatra kao ravnotežni jer su para i voda u stalnom kontaktu) teži izotopi ¹⁸O i ²H koncentriraju se u tekućoj fazi, a lakši ¹⁶O i ¹H zaostaju u pari. Polagano taloženje CaCO₃ iz DIC-a primjer je izotopne ravnotežne frakcionacije koji je prikazan u ovom radu. Za većinu prirodnih procesa pretpostavlja se odvijanje u kemijskoj i izotopnoj ravnoteži, ali kinetička frakcionacija je uvijek prisutna jer se prirodni procesi ne odvijaju u zatvorenim sustavima ^(87,89).

2.2.2. Kinetička ili neravnotežna frakcionacija

Do kinetičke ili neravnotežne frakcionacije dolazi prilikom odvijanja nepovratnih reakcija ili povratnih reakcija kod kojih brzina nastajanja produkata nije jednaka brzini povratne reakcije. Mook ^(87,89) smatra da je kinetička frakcionacija rezultat isključivo nepovratnih reakcija kod kojih se produkt odmah izdvaja iz sustava, tj. više nije u kontaktu s reaktantom. Primjeri su: isparavanje vode kod kojeg se para odmah odvaja iz sustava, apsorpcija ili difuzija plinova, fotosinteza, bakterijski raspad biljaka i brzo taloženje kalcita. Kinetička frakcionacija uvijek rezultira obogaćenjem produkta lakšim izotopom, odnosno obogaćenjem reaktanta težim izotopom. Npr. biomasa nastala u procesu fotosinteze uvijek ima manji sadržaj ¹³C od CO₂. U tome se kinetički procesi značajno razlikuju od ravnotežnih reakcija jer je kod njih moguć nastanak produkata izotopno težih i izotopno lakših od polaznih reaktanata, npr. pri polaganom taloženju CaCO₃ iz vode gdje je CaCO₃ obogaćen s ¹³C u odnosu na DIC.

2.2.3. Biološke frakcionacije

Biološki procesi smatraju se općenito jednosmjernima i zapravo su vrsta kinetičkih izotopnih reakcija. Organizmi brže troše lakše izotope što rezultira nastajanjem lakšeg produkta i zaostajanjem težeg reaktanta. Veličina kinetičke frakcionacije bioloških procesa ovisi o brzini reakcije, koncentraciji produkata i reaktanata, uvjetima u okolišu, i u slučaju metaboličkih reakcija o vrsti organizma i procesu kojim se reakcija odvija. Ako sav reaktant prijeđe u produkt, frakcionacije nema, što se događa u slučaju ograničenog rezervoara reaktanta. Zbog raznih procesa koji utječu na biološku frakcionaciju, interpretacija izotopnih rezultata u ovom slučaju vrlo je složena, posebno za dušik i sumpor. Općenito, spori reakcijski stupnjevi i procesi rezultiraju većim frakcionacijama jer organizmi imaju više vremena biti selektivniji prema lakšim izotopima ⁽⁸⁹⁾.

2.3. Stabilni izotopi u okolišu

2.3.1. Ugljik

Ugljik ima dva stabilna (¹²C i ¹³C) i jedan radioaktivni izotop (¹⁴C), koju su u elementarnom ugljiku zastupljeni s 98,9%, 1,1%, odnosno 10^{-10} %. Uslijed raznih frakcionacijskih procesa koji se u prirodi odvijaju, frakcionacija između pojedinih spojeva ugljika (ϵ) može iznositi i do 100‰.

U prirodi se ravnotežna frakcionacija javlja u sustavu $CO_2 - H_2O - H_2CO_3 - CaCO_3$ koji je osobito važan za procese taloženja kalcita ^(35,90,91). Kinetička frakcionacija ugljika dolazi do izražaja kod procesa asimiliranja CO_2 fotosintezom, te bakterijskog raspada organske tvari pri čemu nastaje metan. Treba imati na umu da prilikom ulaženja CO_2 iz atmosfere u vodu i obratno gotovo i nema frakcionacije između CO_2 u molekulskom obliku, pa $\delta^{13}C$ CO_2 otopljenog u vodi odgovara onom u atmosferi (-8,1‰) ^(85,92,93).

Otapanjem CO₂ u vodi nastaje hidrogenkarbonat koji doprinosi otopljenom anorganskog ugljiku (*dissolved inorganic carbon*, DIC). U krškim vodama ovaj doprinos je vrlo mali, a glavna komponenta DIC-a u njima je bikarbonat nastao otapanjem vapnenca, što će biti posebno objašnjeno u narednim poglavljima. δ^{13} C vrijednost DIC-a može iznositi -11 do -16 ‰, jer ovisi o:

- izotopnom sastavu ugljika ulaznih voda,
- izmjena CO₂ između atmosfere i vode,
- > omjeru fotosinteza/disanje biljaka unutar jezera.

 δ^{13} C u DIC u jezerskoj vodi, kao i u karbonatu koji iz njega taloži, dobar je obilježivač promjena u okolišu koje su često posljedica promjene klime. Prilikom taloženja karbonata iz bikarbonata temperaturni efekt na δ^{13} C je vrlo mali (0,0355‰/°C)⁽⁸⁸⁾ pa je frakcionacija između DIC-a i taloženog karbonata vrlo mala. Npr. pri temperaturi od 16°C (tipična srednja ljetna kontinentalna temperatura voda), δ^{13} C kalcita je za 1-2‰ pozitivniji od δ^{13} C DIC-a iz kojeg taloži ⁽⁸⁸⁾.

2.3.1.1. Izotopni sastav ulaznih voda

 δ^{13} C otopljenog anorganskog ugljika podzemnih i površinskih voda u sjevernoj Europi iznosi između -10 i -15‰ ⁽³⁵⁾. Velik dio ugljika dolazi iz procesa disanja biljaka i njihovog raspadanja u tlu. Organska tvar (OM) nastala u tlu fotosintetskim ciklusom C3 ima δ^{13} C vrijednosti u rasponu od -20 do -32‰ (prosječno -27‰), a OM nastala C4 ciklusom (ciklus biljaka u sušnim i slanim tlima) ima δ^{13} C vrijednosti između -17‰ i -9‰. Raspadom OM oslobađa se izotopno osiromašeni CO₂ koji dospijeva u vode u tlu i u podzemne vode ⁽⁵⁾.

 CO_2 u tlu nastao raspadom biljaka važan je za formiranje DIC-a u podzemnim vodama. Oborine se prolaskom kroz tlo (sloj humusa) obogaćuju s CO_2 i pri tome otapaju vapnenac u tlu prema reakciji:

$$CO_2 + H_2O + CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^{-}$$
 2.22

Kod pH od ~6 do 10, većina otopljenog anorganskog ugljika nalazi se u obliku HCO₃⁻ nastalog reakcijom CO₂ s hidroksid ionima u vodi. HCO₃⁻ u vodi koji je u ravnoteži s plinovitim CO₂ pozitivniji je za oko ~10‰ od CO₂ ⁽⁸⁸⁾, pa HCO₃⁻ dobiven samo iz CO₂ koji potječe iz tla (raspad OM) ima δ^{13} C vrijednost između -22 i -10‰, ovisno o δ^{13} C vrijednosti CO₂ s kojim je u ravnoteži. δ^{13} C vrijednost morskog bikarbonata u ravnoteži s atmosferskim CO₂ iznosi 1-1,5‰ pri 15-20°C. Kalcit koji se taloži iz ovog hidrogenkarbonata ima δ^{13} C vrijednost DIC-a u podzemnim vodama ovise o δ^{13} C vrijednostima raspadajuće OM (humus), te o daljnjem otapanju vapnenca i izmjene s atmosferskim CO₂ (slika 2.2). Ukoliko je došlo do klimatoloških promjena, biljne vrste se mogu promijeniti, a time se mijenja i njihova δ^{13} C vrijednost, δ^{13} C nastalog CO₂, DIC-a i karbonata koji iz njega taloži ⁽⁴⁹⁾. Više δ^{13} C vrijednosti DIC-a očekuju se u vodama koje prolaze kroz krška područja zbog otapanja vapnenca ⁽³⁵⁾.



Slika 2.2. δ^{13} C vrijednosti i glavni izvori ugljika u jezeru, te moguće δ^{13} C vrijednosti DIC-a (stvarna δ^{13} C vrijednost DIC-a, a time i istaloženog karbonata ovisi o udjelu pojedinih izvora u ukupnom DIC-u). Preuzeto iz Leng i Marshall⁽⁵⁾.

2.3.1.2. Izmjena CO₂ između DIC-a i atmosfere

Ovaj proces značajan je za hidrološki zatvorena jezera, dugog vremena zadržavanja i smještena u nekrškim i sušnim područjima. Vrijednosti δ^{13} C u istaloženom karbonatu dosta su visoke, a reflektiraju različite stupnjeve ravnoteže između DIC-a i atmosferskog CO₂. Pod uvjetima

izotopne ravnoteže DIC/amosferski CO₂, δ^{13} C DIC-a iznosi 1 do 3‰, ($\epsilon \approx 10$)⁽⁷⁾. U hidrološki otvorenim sustavima doprinos CO₂ iz atmosfere manje je značajan, ali u određenoj mjeri doprinosi pomicanju δ^{13} C DIC-a prema pozitivnijim vrijednostima. Ovaj pomak opaža se u vrijeme intenzivne fotosinteze (ljeti) i prilikom raspršivanja vode na slapovima^(6,10), ali o tome će biti više riječi prilikom diskusije rezultata mjerenja.

2.3.1.3. Fotosinteza i respiracija/razgradnja

U jezerima se izotopni sastav DIC-a često mijenja uslijed biološke produktivnosti unutar jezera jer vodne biljke i alge prilikom fotosinteze uzimaju prvenstveno lakši izotop (¹²C). U vrijeme pojačane produktivnosti (fotosintetske aktivnosti), ili u jezerima s velikom količinom biomase, rezervoar ugljika u vodi postaje osiromašen s 12 C, odnosno dolazi do porasta δ^{13} C u DIC-u. Ljetna stratifikacija javlja se u mnogim jezerima uslijed fotosintetske aktivnosti u površinskoj vodi, a vodi do značajnih razlika u izotopnom sastavu DIC-a, i karbonata koji se taloži na raznim dubinama vodenog stupca (δ^{13} C DIC-a postaju negativnije od površine prema dnu jezera). DIC površinskih voda može imati vrijednosti do -7‰, a vode uz dno jezera padaju do -13‰ uslijed razgradnje sedimentirajuće OM čime nastaje izotopno osiromašeni CO₂ koji doprinosi DIC-u⁽⁵⁾. U plitkim jezerima bogatim s OM δ^{13} C vrijednosti DIC-a mogu biti vrlo negativne zbog oksidacije OM⁽⁹⁴⁾. Izotopni sastav odražava se i na sastavu istaloženog karbonata. Kod anoksije, OM se sporije raspada, pa je δ^{13} C DIC-a relativno visok u odnosu na oksični sediment, jer je manji doprinos negativnog CO₂ od raspadajuće OM (slika 2.2)⁽⁵⁾. U vrlo eutrofnim jezerima s dugim periodima stratifikacije δ^{13} C DIC-a u hipolimniju može biti izrazito negativan zbog metanogeneze, a ovakva jezera obično imaju laminirane sedimente ⁽⁹⁵⁾. Visoke vrijednosti δ^{13} C istaloženog autohtonog kalcita u dobro izmiješanim jezerima pripisuju se i izmjeni s atmosferskim CO₂^(36,37) u sušnijim periodima (ljeto, tad je taloženje i najintenzivnije). U vlažnijem kišnom periodu kad je jezerski nivo viši, δ^{13} C DIC-a je negativniji jer je veći doprinos DIC-a koji se donosi podzemnim vodama i pritocima^(96,97).

2.3.1.4. δ^{13} C u organskoj tvari

 $δ^{13}$ C vrijednost OM sedimenta omogućuje utvrđivanje izvora OM, rekonstrukciju produktivnosti u prošlosti jezera i promjene u unosu nutrijenata u površinsku vodu. 13 C/ 12 C omjer u OM u kombinaciji s povećanjem masene akumulacije OM koristi se kao indikator povećane primarne produkcije u jezerima ${}^{(26,98,99)}$. Fitoplankton (C3 alge) koristi prvenstveno 12 C iz DIC-a pri proizvodnji OM, pri čemu je OM za 20‰ lakša od DIC-a iz kojeg je nastala ${}^{(5)}$. Koncentracija DIC-a se ovom potrošnjom smanjuje, a preostali DIC se sve više obogaćuje s 13 C. Kako alge i dalje uzimaju C iz DIC-a, novonastala OM postaje sve bogatija s 13 C. Kao izvor ugljika u razdobljima pojačane primarne produkcije može poslužiti HCO₃⁻ nastao difuzijom CO₂ iz atmosfere u jezero ($δ^{13}$ C = 1‰). Alge koje troše ovaj HCO₃⁻ mogu proizvesti OM vrlo visokih $δ^{13}$ C omjera, čak do

- 9‰. Prema tome, povećana produktivnost uglavnom vodi do povećanja δ^{13} C OM koja nastaje u jezeru i taloži se u sedimentu^(26,98). Međutim, u slabo produktivnim jezerima, ili u jezerima u kojima je izvor ugljika za fotosintezu neograničen, može se očekivati i sniženje δ^{13} C vrijednosti OM. Daljnjim porastom primarne produkcije, pri nastupanju dugotrajnije anoksije može nastupiti metanogeneza pri čemu nastaje izotopno lagan CH₄, a zaostaje izotopno težak CO₂ kojeg opet koriste alge i što još više pridonosi povišenju δ^{13} C vrijednosti OM ⁽¹⁰⁰⁾. S druge strane, razgradnjom OM u oksičnim uvjetima ^(5,51,101) nastaje izotopno lakši CO₂ koji također doprinosi sastavu DIC-a. U slučaju jezera čiji hipolimnij je sezonski anoksičan δ^{13} C u OM također će biti negativan jer se metan nastao metanogenezom oksidira u periodu miješanja pa doprinosi sniženim vrijednostima DIC-a⁽⁴⁾. Interpretaciju rezultata dodatno otežava promjena izvora organske tvari u jezeru (kopnena prema algalnoj, autohtonoj)^(1,51). Posljednjih stotinjak godina u atmosferi se uslijed izgaranja velikih količina fosilnih goriva količina CO₂ povećala za 30%. To je izazvalo tzv. Suess efekt koji je utjecao i na δ^{13} C vrijednost atmosferskog CO₂ koja se u proteklih stotinjak godina smanjila sa -7‰ na -8,1‰ ^(86,87). Ovaj poremećaj također rezultira sniženjem δ^{13} C vrijednosti OM do 1‰ ^(4,32,98). Isti efekt je utjecao i na smanjenje ¹⁴C aktivnosti atmosfere o čemu će biti više riječi kasnije. Iz navedenog proizlazi da OM u jezeru, ovisno o izvoru ugljika i porijeklu može imati vrlo širok raspon δ^{13} C vrijednosti: alohtona OM ima δ^{13} C vrijednosti u rasponu od -32‰ do-22‰, a autohtona OM može imati još širi raspon od -47‰ do -8‰ (slika 2.2)^(4,49,50,102).

Interpretaciju δ^{13} C vrijednosti može olakšati usporedba s C/N vrijednostima izmjerenim u sedimentu ^(1,57,58). Kombinacija ovih vrijednosti može poslužiti za identifikaciju glavnih izvora OM u sedimentu (slika 2.3.) ⁽¹⁾, ali mora se pomno proučiti prije donošenja konačnog zaključka. Odstupanje od navedenih vrijednosti moguće je uslijed prirodnih varijacija u biokemijskom sastavu, dijagenetskih modifikacija početnog sastava, ili uslijed paleookolišnih promjena.



Slika 2.3. Raspodjela kopnenih C4 i C3 biljaka, te vodnih algi s obzirom na njihove δ^{13} C i C/N vrijednosti, preuzeto iz Meyers ^(1,57).

2.3.2. Kisik

Kisik se sastoji od tri stabilna izotopa: ¹⁶O (99,76%), ¹⁷O (0,035%) i ¹⁸O (0,2%). U hidrogeologiji se upotrebljava omjer ¹⁸O/¹⁶O. δ^{18} O vrijednosti također imaju velike raspone u prirodi, unutar 100‰ ⁽⁸⁷⁾. Visoke δ^{18} O vrijednosti pronalazimo u vodi i sedimentu slanih jezera koja se nalaze u toplijim područjima pa su podložna isparavanju, dok su negativne vrijednosti karakteristične za jezera u kontinentalnim područjima, a najniže vrijednosti izmjerene su na Antarktiku ⁽⁸⁷⁾.

Najveći globalni rezervoar vode su oceani u kojima su vrijednosti δ^{18} O u površinskim vodama dosta ujednačene i iznose 0±0,5‰. Odstupanja se javljaju u tropskim morima prema pozitivnijim vrijednostima zbog utjecaja isparavanja (+2‰) i u polarnim područjima prema negativnim vrijednostima zbog otapanja leda. Vodena para nastala isparavanjem oceana ima δ^{18} O između -12‰ i -13‰, uslijed vjerojatne kinetičke frakcionacije.

2.3.2.1. δ^{18} O u jezerskom sedimentu

Promjene δ^{18} O u biogenom (skeletnom) i autohtonom (endogenom) karbonatu mogu se koristiti za praćenja promjena temperature i izotopnog sastava jezerske vode. Kod ravnotežnog taloženja izotopni sastav sedimenta je predvidljiv iz termodinamike i ovisi samo o temperaturi i o izotopnom sastavu jezerske vode iz koje sediment taloži ^(5,7,87). Izotopni sastav sedimenta taloženog u uvjetima izotopne ravnoteže može se upotrijebiti za rekonstrukciju paleotemperature, ali temperatura i izotopni sastav mogu se mijenjati i kao posljedica eutrofikacije^(11,103) ili promjene odnosa između isparavanja i količine oborina (tzv. E/P odnos), a time se interpretacija izotopnog sastava kisika komplicira^(11,103). Neravnotežni ili «vitalni» efekti u biogenim talozima. uzrokovani lokalnim promjenama u mikrookolišu ili promjenama brzine taloženja mogu prouzročiti sustavni ili ne-sustavni pomak δ^{18} O signala u karbonatu koji uzrokuje drugačiji izotopni sastav od očekivanog na temelju termodinamike, tj. izračunat na temelju temperature. Zato se karbonati koji su pod utjecajem nekih drugih faktora (promjene u okolišu i omjer E/P) pored termodinamičkih, ne mogu upotrijebiti za rekonstrukciju paleotemperature jer nisu taloženi u izotopnoj ravnoteži. Da bi se izotopni signal kisika u sedimentu mogao upotrijebiti za rekonstrukciju sastava oborina i temperature, potrebno je dobro poznavanje međusobnog odnosa izotopnog sastava jezerske vode i oborina. U dubokim jezerima u kojima sastav vode reflektira srednji sastav godišnjih oborina, izotopni signal oborina može se rekonstruirati iz izotopnog sastava ostrakoda koje žive ispod termokline pa je njihov izotopni sastav neovisan o promjenama temperature i isparavanju. Ovakva jezera pogodna za rekonstrukciju klime su vrlo rijetka.

Kod karbonata taloženih u izotopnoj ravnoteži (znači samo pod utjecajem termodinamičkih promjena) δ^{18} O sedimenta smanjuje se za 0,24‰/°C ⁽¹⁰¹⁾. Rekonstrukcija temperature, tj. klimatskih uvjeta u kojima je bilo jezero u vrijeme taloženja sedimenta, može se odrediti upotrebom paleotemperaurnih jednadžbi 2.23. ^(104,105) i 2.24. ^(5,106):

$$T(^{\circ}C) = 16,0 - 4,14(\delta_{c} - \delta_{W}) + 0,13(\delta_{c} - \delta_{W})^{2}$$
2.23

$$T(^{\circ}C) = 13.8 - 4.58(\delta_{c} - \delta_{W}) + 0.08(\delta_{c} - \delta_{W})^{2}$$
 2.24

 $\delta_c = \delta^{18}$ O karbonata prema PBD $\delta_w = \delta^{18}$ O vode prema SMOW

U svježoj (slatkoj) vodi uglavnom se taloži kalcit, ali povećanjem utjecaja isparavanja počinju taložiti aragonit i dolomit čiji δ^{18} O je pozitivniji za 0,6‰, odnosno 3‰ od kalcita. Odvajanje ovih minerala vrlo je teško, pa se nepoznavanjem njihovih udjela mogu donijeti pogrešni zaključci o uvjetima taloženja. Pomak izotopnog signala kod ovih minerala nezavisan je od temperature ⁽¹⁰⁶⁾.

Kod proučavanja jezera često se pretpostavlja ravnotežno taloženje minerala, karbonata, ali to nije lako dokazati. Pod pretpostavkom taloženja u izotopnoj ravnoteži, dva su efekta koji utječu na frakcionaciju kisika, tj. izotopni sastav minerala:

- Izotopni sastav oborina na srednjim i visokim nadmorskim visinama direktno ovisi o temperaturi, tj. gradijent je 0,6%/°C⁽¹⁰⁷⁾, Dansgaardova relacija
- Suprotno ovom efektu, taloženje karbonata iz vode rezultira negativnim gradijentom frakcionacije od -0,24‰/°C, tj. izotopna frakcionacija između δ¹⁸O_w i δ¹⁸O_c smanjuje se s povećanjem temperature

Zato je u većini sustava u istaloženom mineralu dominantan utjecaj promjena izotopnog sastava oborina, a ne promjena temperature. Na taj način će δ^{18} O vrijednosti karbonata varirati s temperaturom za ~0,36‰ ⁽¹⁰⁸⁾, što vrijedi samo uz pretpostavku da se δ^{18} O_w/dT mijenja uvijek prema Dansgaardovoj relaciji, tj. samo pod utjecajem temperature.

2.3.2.2. Odnos δ^{13} C i δ^{18} O u DIC-u i autohtonom karbonatu

Razlike između raznih prirodnih sustava voda/karbonat mogu se prikazati δ^{18} O vrijednostima vode i δ^{13} C vrijednostima otopljenog bikarbonata (slika 2.4), na kojoj se vidi kako se mijenja i što sve utječe na izotopni sastav DIC-a, odnosno karbonata koji se taloži iz DIC-a.


Slika 2.4. Odnos δ^{13} C i δ^{18} O u DIC-u i jezerskom karbonatu. Hidrološki zatvorena jezera često pokazuju korelaciju između δ^{18} O i δ^{13} C. Visoke vrijednosti δ^{13} C i δ^{18} O pokazatelj su manjeg ili većeg uravnoteženja DIC-a s atmosferskim CO₂, i gubitka, prvenstveno ¹⁶O, za vrijeme isparavanja. Podzemne vode i rijeke imaju niske izotopne vrijednosti δ^{13} C (DIC-a), obično između -10 i -15‰ zbog utjecaja CO₂ iz humusa. Preuzeto iz Leng i Marshall ⁽⁵⁾.

Velika zatvorena jezera koja su pretežno smještena na nižim nadmorskim visinama gube vodu uglavnom isparavanjem pa su δ^{18} O vrijednosti njihovih voda pozitivne. Fluktuacije izotopnog sastava ovakvih jezera (najčešće su to slana jezera u toplim područjima) iznose i preko 10‰ zbog promjena u omjerima E/P ^(5,7). Međutim, jezera ovakvog δ^{18} O sastava DIC-a i kalcita nalaze se i u polarnim područjima. Kalcit otvorenih jezera smještenih uglavnom na višim nadmorskim visinama (sjeverna Europa) pokazuju δ^{18} O fluktuacije unutar svega nekoliko promila koje su posljedica varijacija temperature i izotopnog sastava oborina i frakcionacije uslijed taloženja karbonata i dijatomeja. Međutim, na promjenu izotopnog sastava kalcita osim klimatskih promjena mogu utjecati i promjene u okolišu, poput sječe šuma koja može prouzročiti promjene u ulaznim vodama, a tako i u količini i izotopnom sastavu jezerske vode.

Korelacija između δ^{18} O i δ^{13} C u sedimentu je uglavnom dobra u hidrološki zatvorenim jezerima dugih vremena zadržavanja, dok je u otvornim vodama obično nema ^(7,34). U otvorenim jezerima δ^{18} O DIC-a i karbonata odražava izotopni sastav vode koji ovisi o sastavu pritoka i oborina. Kod δ^{13} C DIC-a i autohtonog karbonata nema takve ovisnosti. Vrlo negativne vrijednosti kod δ^{13} C i δ^{18} O u karbonatu karakteristične su upravo za jezera u kojima se karbonat taloži iz voda koje utječu u jezero. Većina karbonata koji se taloži u svježoj vodi je kalcit, ali kod povišenog saliniteta moguće je i nastajanje karbonata s povećanim udjelom magnezija. Važno je napomenuti da korelacije nema ni u zatvorenim jezerima ako su karbonatni sedimenti bentičkog porijekla (školjke).

Kod jezera u kojima je omjer između površine i dubine jezera velik (velika i plitka jezera), najveći utjecaj na sastav ima omjer E/P, a ne sama promjena u izotopnom sastavu oborina. Općenito se s povećanjem jezera i povećanjem vremena zadržavanja δ^{13} C i δ^{18} O vrijednosti pomiču prema pozitivnim vrijednostima i znak su taloženja pri sniženom vodostaju. Povećanjem nivoa vode, talože se karbonati čije vrijednosti δ^{13} C i δ^{18} O su negativne, a takve promjene onda ukazuju i na promjenu klime, tj. povećanje utjecaja isparavanja uslijed povišenja temperature zraka i povećanja vremena zadržavanja vode. U tom slučaju signal δ^{18} O kalcita obično je više pod utjecajem isparavanja, a manje pod utjecajem povećanja temperature zraka, a time i temperature vode. ^(9,36,37,98,99).

2.3.3. Dušik

Dušik se sastoji od 2 stabilna izotopa, ¹⁴N i ¹⁵N koji su u elementarnom sastavu zastupljeni s 99,63, odnosno 0,37%. Omjer ¹⁵N/¹⁴N u atmosferi koja je najveći rezervoar N₂ je dosta ujednačen i stalan zbog inertnosti molekularnog dušika, a iznosi 0,0036765. Gotovo svi frakcionacijski procesi dušika su kinetički, dakle neravnotežni, a samo su otapanje N₂ u vodi i difuzija dušika nebiološki, tj. ravnotežni. Biološki važni procesi u vođenoj fazi kod kojih dolazi do frakcionacije su nitrifikacija (oksidacija NH₃ preko NO₂⁻ u NO₃⁻), denitrifikacija (redukcija NO₃⁻ do molekularnog N₂, preko NO₂⁻, NO i N₂O) i fiksiranje molekularnog dušika (konverzija otopljenog N₂ u organske spojeve). Ove procese provode bakterije.

Dušik nije u širokoj upotrebi kao paleolimnološki pokazatelj jer njegove vrijednosti nisu jednoznačne poput ¹³C, ali može pomoći u identificiranju porijekla OM u sedimentu i rekonstrukciji paleoproduktivnosti u kombinaciji s drugim metodama ^(1,95,109). Primjena δ^{15} N vrijednosti temelji se na razlici između ¹⁵N/¹⁴N omjera u različitim izvorima (rezervoarima) anorganskog dušika koje koriste kopnene i vodne biljke. δ^{15} N otopljenog NO₃⁻, najčešćeg oblika otopljenog anorganskog dušika (DIN) kojeg koriste alge je 7-10‰ veća od δ^{15} N atmosferskog N₂ (0‰) koji postaje dostupan kopnenim biljkama zahvaljujući fiksatorima dušika koji se nalaze u tlu (nitrificirajuće bakterije). Prema tome, OM koja potječe od C3 kopnenog bilja ima δ^{15} N vrijednost oko +0,5‰, a OM iz algi +8,5‰.

Ovu jednostavnu interpretaciju izotopnog sastava OM u sedimentima otežavaju dodatni čimbenici koji utječu na izotopni sastav dušika. Povećanje δ^{15} N može biti i posljedica donosa izotopno težeg nitrata iz otpada ili ispiranja poljoprivrednog zemljišta vrijednosti 10-20‰ ⁽¹¹⁰⁾ ili može biti pokazatelj denitrifikacije DINa u anoksičnim vodama na dnu jezera. U Ontariu su Hodell i Schelske ⁽²⁶⁾ razliku između ljetnih (niskih) i zimskih (visokih) δ^{15} N vrijednosti (razlika od 6‰) pripisali utjecaju laganog fitoplanktona (ljeto) i teške OM iz heterotrofnih izvora (zima). Nitrificirajuće cijanobakterije koje direktno vežu N₂ iz atmosfere vode do izotopno lakše OM u sedimentu. Niske vrijednosti u jezeru Victorija (oko 3‰) u vrijeme holocena Talbot i Laerdal ⁽¹⁰¹⁾

također su pripisali nitrificirajućim cijanobakterijama. Prema Evans ⁽¹¹¹⁾, Brenneru i dr. ⁽¹¹²⁾, organizmi koje fiksiraju atmosferski (molekularni) dušik mogu imati δ^{15} N vrijednosti od 0 do -3‰. δ^{15} N fitoplanktona raste sa stupnjem trofije jezera, ali u hipereutrofnom može imati vrlo široki raspon vrijednosti, pa čak i vrlo niske vrijednosti. To se može pojasniti činjenicom da uslijed velikog dotoka P, limitirajući nutrijent postaje dušik kojeg alge počinju trošiti iz atmosfere djelovanjem nitrificirajućih bakterija. Međutim, ovakvi pomaci prema nižim vrijednostima mogu značiti i to da se povećao izvor kopnene OM u odnosu na algalnu. Kopnene biljke imaju negativne δ^{15} N vrijednosti zbog asimiliranja nitrata čije vrijednosti iznose -1,9‰ do -5.5 što je posljedica povećanja atmosferske depozicije nitrata u prošlom stoljeću ^(113,114). Prema Finaly i Kendall ⁽⁵⁰⁾ δ^{15} N raspon kopnenih biljaka koje troše nitrat je širi i iznosi između -6‰ i +5‰, a biljke koje asimiliraju samo atmosferski dušik imaju uži raspon vrijednosti od -3‰ do +1‰. Tla uglavnom imaju vrijednosti δ^{15} N od 2 ‰ do 5‰. Globalno i regionalno, δ^{15} N biljaka i tala sustavno pada s porastom godišnje količine ⁽⁵⁰⁾.

2.4. Radioaktivni izotopi u okolišu

Radioaktivni izotopi u okolišu mogu biti prirodnog ili antropogenog porijekla. U svom životnom vijeku uključuju se u biološke i/ili geokemijske procese, te ovisno o svojem vremenu poluraspada, načinu radioaktivnog raspada, te ciklusu u atmosferi, biosferi i hidrosferi imaju široku primjenu u datiranju raznih vrsta uzoraka u geologiji, hidrologiji i arheologiji, te kao obilježivači u klimatologiji, ekologiji, biologiji i medicini. U ovom radu od interesa su radioaktivni izotopi ugljika ¹⁴C, olova ²¹⁰Pb i cezija ¹³⁷Cs koji se koriste za određivanje starosti jezerskog sedimenta, tj. brzina taloženja. Izotop vodika ³H koji se pojavljuje u oborinama služi za praćenje lokalne i globalne kontaminacije u atmosferi. Zbog različitih brzina poluraspada izotopa ¹⁴C (5730 godina), ²¹⁰Pb (22,3 godine) i ¹³⁷Cs (30,2 godine), pojedini izotopi omogućuju datiranje uzoraka (sedimenata) različite starosti. Relativno kratkoživući izotopi poput ²¹⁰Pb i ¹³⁷Cs primjenjuju se za datiranja recentnih sedimenata koji talože unutar ~150 godina. ¹⁴C zbog duljeg vremena poluraspada omogućuju datiranje do ~50000 godina. Neki drugi izotopi dužeg vremena poluraspada omogućuju geokronologiju dužih vremenskih perioda, npr. od ~10⁶ godina (metoda ²³⁴U/²³⁹Th) ili ~10⁹ godina (⁴⁰K/⁴⁰Ar metoda) ⁽¹¹⁵⁾. O porijeklu i primjeni pojedinih izotopa koji su korišteni u ovom radu bit će više riječi u narednim poglavljima.

2.4.1. Radioaktivni izotop ugljika, ¹⁴C

2.4.1.1. Porijeklo ¹⁴C atoma u prirodi i primjena

¹⁴C je jedini izotop ugljika koji se radioaktivno raspada emitirajući β zračenje a nastaje u gornjim slojevima atmosfere reakcijom termalnih neutrona kozmičkog porijekla s jezgrama dušika:

14
N+n \rightarrow 14 C+p 2.25

¹⁴C izotopi reagiraju s atmosferskim kisikom pri čemu nastaje ¹⁴CO₂ koji se s oksidima ostalih ugljikovih izotopa (¹²C i ¹³C) jednoliko raspoređuje po cijeloj atmosferi, hidrosferi i biosferi, te tako ulazi u životni ciklus biljaka, životinja i ljudi. ¹⁴C se stalno radioaktivno raspada i stalno nadoknađuje novim ¹⁴C atomima iz atmosferi. Zahvaljujući prirodnom ciklusu ugljika, u živim organizmima se uspostavlja ravnoteža raspada i unosa ¹⁴C atoma pa je specifična aktivnost ¹⁴C u prirodi uglavnom konstantna. Prirodna specifična ¹⁴C aktivnost atmosferskog CO₂, oceanskog ugljika i živih organizama (biljke, životinje, čovjek) iznosi (0,226±0,012) Bq/g ugljika. Ova vrijednost često se definira kao relativna specifična aktivnost, a¹⁴C, koja predstavlja postotak modernog ugljika, što iznosi 100 pMC u slučaju aktivnosti (0,226±0,012) Bq/g ugljika.

Prirodno ravnotežno stanje ¹⁴C aktivnosti u atmosferi značajno je poremećeno ljudskom djelatnošću. Krajem 19. stoljeća omjer koncentracije ¹⁴C/¹²C se smanjio zbog izgaranja velikih količina fosilnih goriva koja ne sadrže ¹⁴C pa je došlo do razrjeđenja ¹⁴C u atmosferi (tzv. Suessov efekt). Znatno veći poremećaj prirodne ¹⁴C aktivnosti posljedica je termonuklearnih eksplozija

koje su izvođene pedesetih i šezdesetih godina prošlog stoljeća, a rezultirale su suprotnim efektom. U ovom slučaju se koncentracija ¹⁴C povećala za skoro 100% na sjevernoj hemisferi u vrijeme najučestalijih termonuklearnih pokusa, 1963. - 1965. (slika 2.5). Posljedica navedenih poremećaja je nemogućnost primjene datiranja ¹⁴C metodom na uzorke mlađe od 100 godina. No, značajan porast ¹⁴C aktivnosti u atmosferskom CO₂ reflektirao se i na ukupni okoliš, uključujući organski materijal, vode i sedimente čime je omogućena primjena ¹⁴C kao obilježivača posljednjih 50-ak godina ^(8,56,116). Današnja ¹⁴C aktivnost atmosfere se zbog zabrane površinskih termonuklearnih pokusa ponovo približila prirodnoj (slika 2.5) ^(117,118).



Slika 2.5. Raspodjela ¹⁴C u atmosferi uslijed termonuklearnih eksperimenata u atmosferi 1960-ih. Poremećaj ¹⁴C aktivnosti reflektira se i u godovima drveća sa područja Plitvičkih jezera ^(117,118). Današnja koncentracija ¹⁴C približila se vrijednostima iz 1950. godine, prije poremećaja.

¹⁴C metoda određivanja starosti uzoraka obuhvaća sljedeće pretpostavke: poznato vrijeme poluraspada ¹⁴C izotopa ⁽¹¹⁹⁾, stalni tok kozmičkih zraka, odnosno jednoliku produkciju ¹⁴C u atmosferi, te relativno brzu i jednoličnu raspodjelu ¹⁴C u atmosferi, biosferi i hidrosferi ^(6,41,87). Nakon smrti organizma, zbog prestanka metabolizma, prestaje nadoknađivanje raspalih ¹⁴C atoma i njihova koncentracija u organskoj tvari počinje se smanjivati prema eksponencijalnom zakonu radioaktivnog raspada:

$$A = A_0 e^{-\lambda t} = A_0 e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}}t}$$
 2.26

pri čemu je A (Bq/g) specifična aktivnost uzorka u trenutku mjerenja, a A₀ (Bq/g) je početna specifična aktivnost uzorka, tj. aktivnost u trenutku smrti organizma, λ je konstanta radioaktivnog

raspada: $\lambda = \ln 2/T_{1/2}$, $T_{1/2}$ je vrijeme poluraspada ¹⁴C atoma (5730 godina), a t je vrijeme proteklo od smrti organizma.

Konačni izraz za izračunavanje 14C starosti nekog uzorka je:

$$t = -8033 \ln (A/A_0)$$
 2.27

U hidrogeologiji te u istraživanju okoliša ¹⁴C aktivnost izražava se kao relativna specifična aktivnost u pMC ⁽¹²⁰⁾ koja se izračunava kao omjer ¹⁴C aktivnosti uzorka, A_N, i ¹⁴C aktivnosti aktivnog standarda, A_{ON} (jednadžba 2.28), pri čemu su obje aktivnosti normalizirane s obzirom na δ^{13} C vrijednost:

$$a^{14}C = 100 \times A_N / A_{ON} (\%)$$
 2.28

Korigirana ¹⁴C aktivnost uzorka s obzirom na izotopnu frakcionaciju iznosi:

$$A_{\rm N} = A \left(1 - 2(25 + \delta^{13} C) / 1000 \right)$$
 2.29

Prema usvojenoj konvenciji, δ^{13} C svih organskih uzoraka, pa tako i međunarodnog standarda Oxalne kiseline (NIST) svodi se na -25‰.

2.4.1.2. Geokemijsko ponašanje izotopa ¹⁴C

Prirodni ciklus ugljika omogućuje datiranje podzemnih voda i karbonata istaloženih u podzemnim i površinskim vodama (jezerski sedimenti, sige i sedre) pomoću¹⁴C. Podzemne vode obogaćenje s CO₂ u sloju humusa, dijelom otapaju stare vapnenačke stijene (slika 2.6). Na taj način DIC podzemnih voda sadrži dijelom ¹⁴C iz atmosfere koji je razrijeđen ugljikom iz vapnenca koji na sadrži ¹⁴C.



Slika 2.6. Raspodjela ¹⁴C aktivnosti izražena u pMC (% suvremenog ugljika) u geokemijskom ciklusu ugljika. Preuzeto iz Mook ⁽⁸⁷⁾.

Za određivanje ¹⁴C starosti karbonata istaloženog iz vode, potrebno je odrediti početnu a¹⁴C karbonata što odgovara aktivnosti ¹⁴C DIC-a. Zbog složenih prethodno opisanih geokemijskih procesa, početna a¹⁴C_{DIC} mora se odrediti eksperimentalno ^(121,122). Razvijeni su i odgovarajući matematički modeli za izračunavanje početne a¹⁴C DIC-a, a najpoznatiji su Tamersov, Pearsonov, Eichigerov, Fontes Garnierov i Mookov model ^(87,123,124,125). Uz određene modifikacije svi modeli temelje se na jednadžbi 2.30:

$$x \operatorname{CaCO}_3 + x \operatorname{H}_2\operatorname{O} + (x + y) \operatorname{C}^*\operatorname{O}_2 \leftrightarrow x \operatorname{Ca}(\operatorname{HCO}_3)(\operatorname{HC}^*\operatorname{O}_3) + y \operatorname{CO}_2$$
 2.30

pri čemu C^{*} predstavlja ugljik iz biosfere koji nastaje truljenjem OM u tlu i čija aktivnost je jednaka aktivnosti biljaka (100 pMC), a C označava neaktivni ugljik koji ne sadrži ¹⁴C (0 pMC). Prema navedenoj relaciji omjer ugljika organskog porijekla i ugljika anorganskog porijekla trebao bi biti 1:1. U tom slučaju početna $a^{14}C_{DIC}$ i istaloženog karbonata trebala bi iznositi 50 pMC. Međutim, mjerenjima je utvrđeno da početna $a^{14}C$ DIC-a iznosi 65 - 100 pMC, a na području Plitvičkih jezera 69 - 91 pMC ^(121,122). Omjer između aktivne organske komponente i neaktivne anorganske komponente ovisi o prirodi tla kroz koje voda prolazi i uvjetovan je složenošću kemijskih i fizikalnih procesa koji se odigravaju u vodi na njenom putu u podzemni rezervoar.

2.4.2. Radioaktivni izotop vodika, tricij, ³H

Radioaktivni izotop vodika ³H (tricij) zastupljen je u elementarnom vodiku s $<10^{-15}$ %. Stabilni izotopi ¹H i ²H (deuterij) zastupljeni su sa 99, 985%, odnosno 0,015%. Tricij, poput ¹⁴C, nastaje u gornjim slojevima atmosfere reakcijom dušika i termalnih neutrona ⁽¹¹⁹⁾. Oksidiranjem u molekule vode tricij dospijeva u hidrološki ciklus, a konačno se radioaktivno raspada pri čemu uz emitiranje β čestica nastaje ³He. Vrijeme poluraspada tricija iznosi 12,32 godine ⁽¹²⁶⁾.

U normalnim i neporemećenim uvjetima koncentracija ³H u atmosferi iznosi oko 0,6 Bq/L ili 5 TU ⁽⁸⁷⁾. TU (tricijeva jedinica, *tritium unit*) je jedinica kojom se često izražava koncentracija ³H, 1 TU = 0,118 Bq/L. Izvođenjem termonuklearnih pokusa 1960-ih godina, prirodna koncentracija ³H u atmosferi je porasla gotovo 1000 puta. Na taj način ³H postao je obilježivač kojim se može odrediti srednje vrijeme zadržavanja vode u akviferu, pogotovo u vodama kratkog vremena zadržavanja, npr. krškim vodama. Praćenjem koncentracije ³H u oborinama, atmosferskoj vlazi, površinskim i podzemnim vodama mogu se uočiti globalne i lokalne kontaminacije ovim izotopom. Sezonske fluktuacije koncentracije ³H, te njegova prostorna i vremenska raspodjela u atmosferi omogućuju praćenje transporta i raspodjele i drugih onečišćivača, poput SO₄²⁻ ili NO₃⁻. Za praćenje prostorne i vremenske raspodjele ³H u atmosferi Međunarodna agencija za atomsku energiju (International Atomic Enery Agencyi, IAEA) je u suradnji sa Svjetskom meteorološkom organizacijom (World Meteorological Organization, WMO) organizirala svjetsku mrežu stanica za praćenje izotopnog sastava kisika (δ^{18} O) i vodika (δ^{2} H i ³H) u oborinama. Mjerenja su počela 1961. godine, a podaci se pohranjuju u bazu podataka (Global Network of Isotopes in Precipitation, GNIP)⁽¹²⁷⁾.

Osnovne značajke prirodne prostorno-vremenske raspodjele koncentracije aktivnosti tricija u oborinama su ⁽¹²⁸⁾:

sezonski efekt: koncentracija aktivnosti tricija u mjesečnim uzorcima kišnica (za umjereni i polarni pojas sjeverne hemisfere) je niža u zimskim mjesecima (studeni – prosinac), a viša u ljetnim mjesecima (svibanj – srpanj); moguć je i tzv. sekundarni maksimum u siječnju ili veljači.

kontinentalni efekt: koncentracija aktivnosti tricija na stanicama kraj oceana je niža od one na kontinentalnim stanicama (porast konc. akt. tricija s udaljenošću od oceana).

efekt geografske širine: koncentracija aktivnosti tricija raste sa zemljopisnom širinom, idući od ekvatora k polu.

Zbog ovih karakteristika tricij je postao jedan od najvažnijih prirodnih obilježivača i ima važnu ulogu u hidrogeološkim, ekološkim, klimatološkim i meteorološkim istraživanjima.

2.4.3. Radioaktivni izotop olova, ²¹⁰Pb

Datiranje sedimenta i leda pomoću ²¹⁰Pb prvi je predložio Golberg 1963 ⁽¹²⁹⁾. ²¹⁰Pb je radioaktivni izotop koji se javlja u prirodi kao jedan od potomaka raspadne serije ²³⁸U. Vrijeme poluraspada ²¹⁰Pb iznosi 22,3 godina pa se upotrebljava za datiranje recentnih sedimenata. Jedan od prijelaznih produkata lanca radioaktivnog raspada ²¹⁰Pb je radioaktivni ²²²Rn koji difundira iz Zemljine kore u atmosferu i raspada uz vrijeme poluraspada od 3,82 dana do ²¹⁰Pb, zbog čega ²¹⁰Pb u sedimentu ima dva izvora ^(54,115):

- ²¹⁰Pb koji nastaje *in situ* iz njegovog roditelja ²²⁶Ra u kojem prekursor ²²²Rn nije dosegnuo atmosferu («supported»);
- Višak ²¹⁰Pb («unsupported» ili «excess»), ²¹⁰Pb_{exc}, koji potječe od raspada ²²²Rn u atmosferi i koji se uklanja iz atmosfere oborinama ili suhom depozicijom. Dio se adsorbira na čestice koje sedimentiraju u jezeru i tako dospijevaju u jezerski sediment. Upravo ²¹⁰Pb_{exc} upotrebljava se prilikom datiranja sedimenata i leda na temelju zakona radioaktivnog raspada. Mjeri se ukupno ²¹⁰Pb, a onda se vrijednost ²¹⁰Pb_{exc} dobiva kao razlika ukupne izmjerene aktivnosti i ²¹⁰Pb nastalog *in situ* («supported»).

Interpretacija mjernih rezultata mora uzeti u obzir kompaktnost sedimenta, zbog čega se za izračunavanje brzine sedimentacije pomoću ²¹⁰Pb koriste modeli koji izražavaju rezultate kao masenu brzinu akumulacije, tj. odnose se na masu suhog sedimenta iznad određene dubine sedimenta (jedinica: kg m⁻²god⁻¹). U upotrebi su sljedeći modeli ⁽⁵⁴⁾:

Model konstantne brzine sedimentacije (CSR, constant sedimentation rate) je najjednostavniji i pretpostavlja konstantnu brzinu sedimentacije i konstantnu koncentraciju²¹⁰Pb_{exc} na površini voda/sediment.

- Model konstantne početne koncentracije ²¹⁰Pb (*CIC, constant initial concentration*) koji pretpostavlja konstantnu početnu koncentraciju ²¹⁰Pb_{exc} na površini voda/sediment, ali varijabilnu brzinu sedimentacije.
- Model konstantnog fluksa ili konstantne brzine donosa ²¹⁰Pb_{exc} (*CF, constant flux; CRS, constant rate of supply*), pretpostavlja varijabilnu brzinu sedimentacije i stalni i jednaki donos ²¹⁰Pb_{exc} na površinu voda/sediment.

U ovom su radu ²¹⁰Pb metodom datirani površinski jezerski sedimenti, a najprikladnijim se pokazao model CF ^(55,56).

2.4.4. Radioaktivni izotop cezija, ¹³⁷Cs

¹³⁷Cs je antropogeni radioaktivni izotop vremena poluraspada 30,2 godine, koji je dospio u atmosferu kao rezultat testiranja termonuklearnih bombi koja su početa 1949. godine⁽¹³⁰⁾. Najveća koncentracija ¹³⁷Cs postignuta je 1963. godine, da bi nakon 1980. godine bila zanemariva ⁽¹³¹⁾ zbog prestanka izvođenja termonuklearnih pokusa. 1986. g. havarija nuklearne elektrane u Chernobylu unijela je nove znatne količine ovog izotopa u atmosferu. ¹³⁷Cs iz atmosfere deponiran je u sedimentima pa njegova prisutnost može poslužiti za određivanje brzine sedimentacije, ali samo uz pretpostavku da je brzina sedimentacije nepromijenjena od 1954. g. do danas. Maksimalne ¹³⁷Cs aktivnosti u sedimentu pripisuju se 1954., 1963. ili 1986. godini. Na temelju položaja ovih maksimalnih koncentracija izračunava se masena brzina akumulacije sedimenta. U ovom radu rezultati datiranja sedimenta iz Plitvičkih jezera pomoću ¹³⁷Cs korišteni su radi usporedbe s rezultatima dobivenim datiranjem metodom ²¹⁰Pb.

3. Pregled istraživanja na području Plitvičkih jezera

Istraživanja na području Plitvičkih jezera započeli su još početkom 20. stoljeća Janaček i Franić⁽¹³²⁾, te Gavazzi⁽¹³³⁾ hidrološkim ispitivanjima i mjerenjima kemijskog sastava vode, a nastavili su ih i upotpunili hidrobiologijom Emili⁽¹³⁴⁾, Golubić⁽⁴⁷⁾ i Petrik hidrologijom⁽¹³⁵⁾ i Iveković kemijom voda ⁽¹³⁶⁾. Nastajanjem sedri sustavno se bavio Ivo Pevalek koji je na sedrenim slapovima utvrdio specifične biljne zajednice alge i mahovine čija inkrustracija uvjetuje rast i oblikovanje sedrenih naslaga (137). Karakteristične mahovine na kojima se razvijaju sedre proučavao je Pavletić⁽¹³⁸⁾ koji je sedru na Plitvičkim jezerima podijelio na krateneuronsku (prema mahovini Cratoneurum commutatum) i briumsku (Bryum pseudotriquetrum). Proučavanje međudjelovanja biljnih zajednica (tzv. sedrotvoraca) i fizikalno kemijskih procesa u stvaranju sedri Plitvičkih jezera nastavili su Matoničkin i dr.⁽¹³⁹⁾. Marčenko i dr.⁽¹⁰²⁾ su na temelju mjerenja ¹⁴C aktivnosti i δ^{13} C vrijednosti u raznim vrstama kopnenog i vodnog bilja pokušali odrediti mehanizam uzimanja ugljika i njegove izvore u fotosintezi. Izmjerene δ^{13} C vrijednosti u širokom rasponu od -47‰ do -25‰ ukazale su na C3 proces fotosinteze pri čemu je izvor ugljika DIC iz vode, tj. slobodni CO₂ u DIC-u nastao raspadom OM, odnosno atmosferski CO₂. Vrijednosti δ^{13} C raznog bilja izmjerene između ovih krajnosti ukazuju na miješanje izvora ugljika, a točnu interpretaciju otežava utjecaj kemije voda, dubine i brzine vode i ekološki čimbenici. Izvore anorganskog ugljika za fotosintezu teško je odrediti samo na temelju δ^{13} C vrijednosti, pa je napravljena i ¹⁴C analiza bilja⁽¹⁰²⁾. Proučavanju perifitonskih zajednica i njihovom utjecaju na sedrenje posvetila se Plenković-Moraj⁽¹⁴⁰⁾. Određena je 191 vrsta perifitornih zajednica, a kao dominantna grupa pokazala se Bacillariophyceae. Dijatomeje dominiraju na cijelom području Plitvičkih jezera, neovisno o taloženju kalcijevog karbonata.

Opsežna kemijska mjerenja voda napravili su Srdoč i dr.⁽¹⁰⁾, Horvatinčić⁽⁴¹⁾, te Kempe i Emeis⁽¹⁴¹⁾ u svrhu određivanja uvjeta taloženja sedre na Plitvičkim jezerima. Njihovi rezultati su također pokazali da se nastanak i taloženje jezerskog sedimenta (kalcita) i sedri može protumačiti procesom heterogene nukleacije na mineralnom i skeletnom detritusu (npr. ljušture dijatomeja) uz indeks prezasićenosti jezerske vode 5-7⁽¹⁰⁾. U sedimentu Kozjaka nađeno je 3×10^7 po gramu sedimenta sačuvanih ljuštura dijatomeja ⁽¹⁴²⁾ što ukazuje na značajnu ulogu mikroorganizama u stvaranju i rastu kristala iz vode prezasićene kalcijevim karbonatom. Emeis ⁽⁴⁸⁾ i Chafetz i dr⁽¹⁴³⁾ su pokazali da su taloženje kalcita i sedrenje na Plitvičkim jezerima posljedica kemijskog procesa koji je biološki induciran djelovanjem alga i cijanobakterija koje svojom fotosintetskom aktivnošću utječu na kemizam voda i tako pospješuju taloženje.

Srdoč i dr. ⁽¹⁰⁾ su uočili da se kalcit taloži na svim prirodnim podlogama (lišće, makrofiti, drvo) te na umjetnim podlogama (plastične ploče), ali ne i na bakrenim mrežicama. Bakar, koji je otrov za alge ⁽¹⁴⁴⁾, onemogućava njihov rast i razvoj, a time sprječava i taloženje kalcita. Osim bakra, kao

inhibitor taloženja kalcita pokazao se DOC koji je bogat aminokiselinama koje reagiraju s kalcitom ⁽¹⁰⁾. Također je ustanovljeno da se taloženje odvija tijekom cijele godine, ali znatno manjim intenzitetom zimi, kad je proces taloženja samo anorganski.

Prema Emeisu i dr. ⁽⁴⁸⁾ na Plitvičkim jezerima fotosinteze i prezasićenost kalcitom nisu dovoljan uvjet za bioinducirano taloženje. Zbog visoke koncentracije Ca²⁺, epifiti i cijanobakterije izlučuju asparktinsku kiselinu. Mukus hvata čestice mikrita koje tada služe kao kristalizacijski centri taloženja kalcita. Formiranje mukusa epifitima vjerojatno je omogućeno zbog vrlo niske koncentracije nutrijenata. U jezerskom sedimentu pronađene su velike koncentracije asparktinske kiseline koja je prema Degensu i Ittekkotu ⁽¹⁴⁵⁾ ključna za fiksiranje Ca²⁺ i nukleaciju kalcijevog karbonata. Za vrijeme najjačeg rasta dijatomeja asparktinska kiselina je u vodama koje sadrže visoke koncentracije Ca²⁺ glavni produkt ekskrecije dijatomeja. Tako da čak i DOC (koji sadrži ovu kiselinu) može biti dijelom zaslužan za očuvanje mikritične strukture kalcita. Zaključak svih autora koji su se bavili istraživanjima procesa taloženja sedimenta i sedrenja jest da su navedeni procesi na Plitvičkim jezerima anorganski i bioinducirani.

U jesen 1983. izvađeno je nekoliko jezgara (duljine 12 m) jezerskih sedimenata iz Kozjaka i Prošća, s dubina 18 i 24 m⁽¹⁴⁶⁾. Izotopna ispitivanja tih jezgri pokazala su da je sediment uglavnom nastao taloženjem DIC-a iz vode, odnosno da je sediment autohtonog porijekla. Na autohtono porijeklo karbonata istaloženog u obliku sedimenta i sedri na slapovima ukazao je Iveković ⁽¹³⁶⁾ na temelju bilance DIC-a.

¹⁴C datiranje sedre u današnjim tokovima Plitvičkih jezera te jezerskih sedimenata u jezeru Kozjak i Prošćanskom jezeru ^(10,146) pokazalo je da je proces sedrenja kontinuiran u posljednjih 7000 godina. Stare sedrene naslage datirane su metodom ²³⁰Th/²³⁴U kojom se može odrediti starost karbonatnih sedimenata do ~ 400000 godina. Dobiveni rezultati pokazali su da su te naslage nastale u razdoblju između 90000 i 130000 godina, te između 250000 i 300000 godina ^(10,41,146,147,148). Prema ¹⁴C i ²³⁰Th/²³⁴U starosti sedre može se zaključiti da su sedre taložile u toplim klimatskim razdobljima koja se poklapaju s interglacijalnim periodima Holocena, Riss/Wurm i Mindel/Riss. Ravnomjerne δ¹⁸O vrijednosti također pokazuju da je jezerski sediment istaložen u holocenu ⁽¹⁰⁾.

Proces taloženja kalcita u vodama Plitvičkih jezera dovodi do dvije međusobno suprotne pojave. Taloženje jezerskog sedimenta, a time i smanjivanje dubine jezera dovelo bi u geokronološki vrlo kratkom periodu do potpunog zatrpavanja svih jezera. Međutim, sedrene barijere rastu znatno brže, što rezultira porastom vodostaja na svim jezerima ^(10,41). Zwicker i Rubinić ⁽¹⁴⁹⁾ su jednostavnom analizom podataka dostupnih za nivo jezerske vode jezera Kozjak potvrdili povišenje nivoa jezera što je uočio i Movčan ⁽¹⁵⁰⁾.

Prema Srdoču i dr. ^(10,151) u nizvodnom toku Plitvičkih jezera vrijednosti δ^{13} C DIC-a i ¹⁴C aktivnost postupno rastu kao posljedica izmjene atmosferskog CO₂ i DIC-a iz vode. Izmjena je najizraženija u brzim tokovima i na slapovima. Također su pokazali da je doprinos biogenog CO₂

(nastao raspadom OM u jezerima) najveći u dubokim mirnim jezerima i u toku rijeke Korane. U nizvodnom toku pada koncentracija DIC-a zbog taloženja sedre i kalcita, a također i koncentracija otopljenog CO₂.

Novija istraživanja Plitvičkih jezera sve više se koncentriraju na promjene koje su posljednjih desetljeća uočene na jezerima, a radi se o zapaženom pojačanom bujanju podvodne vegetacije, trske i močvarnog ljutka kao i drugih invanzivnih biljaka koje su se proširile uz obale jezera i na njihovom dnu⁽¹⁵²⁾. Bakteriološka mjerenja provedena do početka domovinskog rata također su ukazala na fekalna onečišćenja Bijele rijeke zbog neriješenog sustava odvodnje otpadnih voda iz tada naseljenog Plitvičkog Ljeskovca^(153,154). Iako je navedeno područje danas vrlo slabo naseljeno, i u novijim istraživanjima uočene su povremene povišene koncentracije indikatora onečišćenja ⁽¹⁵⁵⁾. Onečišćenja stajskim gnojem izmjerena su na Bijeloj rijeci, Matici i u Prošćanskom jezeru. Na jezerima Kozjak, Novakovića Brod i potocima Sartuk i Plitvica također su izmjerene povišene koncentracije fekalnih bakterija⁽¹⁵⁵⁾. Kao jedan od pokazatelja eutrofikacije izmjereno je i povećanje biomase fitoplanktona na Prošćanskom jezeru u odnosu na vrijednosti iz 1954. godine⁽¹³⁴⁾, dok je na jezeru Kozjak izmjereno smanjenje biomase fitoplanktona. Špoljar i dr.⁽¹⁵⁶⁾ su na temelju proučavanja fitoplanktona i rotifera objasnili ovu situaciju. Zaključili su da na sezonsku i prostornu razdiobu nutrijenata najviše utječe prelijevanje vode preko barijera. To su uočili mjerenjem koncentracije fosfata koja je puno niža na Kozjaku nego na Prošću, a sukladno tome rast fitoplanktona i brojnost rotifera manji su na Kozjaku. Dakle, donos nutrijenata koji dolazi u Prošće Maticom očito je spriječen i smanjen na barijerama, a također se talože i u dubokim i mirnijim jezerima^(156,157). U periodu od 2002. do 2004. godine uklonjena je vegetacija s obala jezera i vodotoka, te dijela sedrenih barijera na nekoliko pokusnih ploha na Plitvičkim jezerima (akumulacija na Bijeloj rijeci, ušće Rječice u Kozjak, Gradinsko jezero, Batinovac, Veliko jezero, Kaluđerovac i Novakovića Brod) kao jedna od metoda remedijacije jezera. Nakon navedenih zahvata uočeno je povećanje protočnosti vode, bolje prozračivanje, i smanjenje količine organskih tvari⁽¹⁵⁸⁾. Utjecaj makrovegetacije, koja raste na sedrenim barijerama, na proces sedrenja i brzinu protoka i kvalitetu vode još uvijek nije u potpunosti razjašnjen, jer Miliša i dr.⁽¹⁵⁹⁾ nisu uočili utjecaj uklanjanja makrofita na brzinu sedrenja. Praćenje biokemijskih pokazatelja na cijelom području Plitvičkih jezera (160) pokazalo je da su ljetne koncentracije koliformnih bakterija u nekim pritocima (donji tok Bijele rijeke, Matica i Plitvica kod Velikog slapa) tako visoke da ih svrstavaju u vode 3. vrste⁽¹⁶¹⁾, dok u zimskim miesecima njihova vrijednost pada pa navedene vode opet postaju vode 1. vrste.

Omanović i dr.⁽¹⁶²⁾ su mjerenjem ekotoksičnih elemenata u tragovima (Zn, Cd, Pb, Cu i Hg) u vodama Plitvičkih jezera zaključili da su njihove koncentracije općenito vrlo niske. Najviše vrijednosti izmjerene su na izvorima Crne i Bijele rijeke, a u nizvodnom toku dolazi do pada koncentracija jer se ti elementi putem talože, što ukazuje na to da elementi u tragovima dospijevaju u jezera ispiranjem stijena i tla u kojima su prirodno prisutni u određenim

koncentracijama ⁽⁷⁵⁾. Međutim, da bi se potvrdila ova pretpostavka, uputno je izmjeriti koncentracije elemenata u tlima i stijenama kroz koje prolaze rijeke koje prihranjuju jezera.

Terzić i dr.⁽³⁾ su mjerenjem elemenata u tragovima (Pb, Cr i Cu) i specifičnih organskih spojeva u recentnom sedimentu Prošćanskog jezera i Kozjaka pokušali ustanoviti povezanost njihove razdiobe s aktivnostima koje su se zbivale na području Plitvičkih jezera. Također su analizirali i nekoliko sedimenata uzetih s plitkih dijelova jezera i njihovih pritoka. Na temelju izmjerenih vrijednosti zaključili su da su koncentracije vrlo niske i da svi elementi ulaze u jezera pritocima, dakle ispiranjem tla. Međutim u vertikalnom profilu sedimenta iz Prošću izmjerene su povećane koncentracije Sb i Pb u gornjim slojevima što pripisuju atmosferskoj depoziciji, a u Kozjaku su uočili porast Cu, Sb, Pb, U, Bi, V i Cr, pa su pretpostavili da postoji neki dodatni izvor kojim se elementi slijevaju u Kozjak posljednjih godina. Koncentracija Pb u oba jezera pada u gornjim slojevima (s maksimumom koji odgovara 1950-im ili 1960-im godinama), a trend opadanja koncentracije u površinskom sloju pokazali su i alifatski i policiklički ugljikovodici (163). Ovo se povezuje s činjenicom da je pedesetih godina prošlog stoljeća došlo do naglog turističkog i prometnog razvoja okolnog kraja (maksimalna koncentracija), a pad koncentracije koji je potom uslijedio posljedica je pomicanja glavne prometnice od jezera, 1977. godine. Koncentracije sintetskih površinski aktivnih tvari koje se stavljaju u detergente u porastu su u oba jezera, a pogotovo na Kozjaku. To je jedini pravi pokazatelj antropogenog onečišćenja koji može ukazivati na ulaženje otpadnih voda iz hotela u jezera, iako se one odvode cijevima do naselja Rastovača. Međutim, sustav odvodnje je obnovljen nakon 2000. godine radi sprječavanja slučajnog ispusta otpadnih tvari u jezero.

Kako su Plitvička jezera kao nacionalni park zaštićeno područje, uz turizam, glavni zagađivač može biti atmosfera zbog čega su Bajić i Đuričić ⁽¹⁶⁴⁾ napravile analizu oborina na dva ruralna područja u Hrvatskoj i uočile da je koncentracija zagađivača (sulfata i ukupnog dušika) veća u oborinama na području Plitvičkih jezera nego na Puntijarki, u blizini Zagreba. Tikvić i dr. ⁽¹⁶⁵⁾ su mjerili nitrate, sulfate i pH vrijednost u oborinama na području Plitvičkih jezera. Usporedbom oborina s nepošumljenog područja i oborina iz šumskih ekosustava, zaključili da su kiše sa šumskih područja manje kisele i s manje onečišćivača, što znači da šumski ekosustav utječe na očuvanje Plitvica u sadašnjem obliku, ne samo kao zaštita od erozije, već i kao pročišćivač zagađivača koji zračnim strujama dolaze iz urbanih sredina na ovo područje ⁽¹⁶⁴⁾.

4. Metodika

4.1. Opis istraživanog područja

Plitvička jezera smještena su u središnjoj Hrvatskoj, na unutrašnjem kopnenom krilu dinarskog sinklorija. Područje je uglavnom izgrađeno od mezozojskih karbonatnih stijena, koje su intenzivno tektonizirane ^(166,167,168,169,170). Teren se odlikuje jakom vertikalnom cirkulacijom vode, složenim tokovima podzemnih voda, jakim krškim izvorima i značajnim površinskim akumulacijama jezerske vode. Rezultat svega navedenog je formiranje kompleksnog hidrogeološkog sustava koji ovisi o vodopropusnosti stijena i njihovim tektonskim osobinama ⁽¹⁶⁷⁾.



Slika 4.1. Plitvička jezera, presjek, s mjestima uzorkovanje jezerskih sedimenata 2003. godine na jezerima Prošće, Kozjak, Gradinskom i Kaluđerovcu, te uzorkovanje na ušću Rječice u Kozjak (2004. godine) zaokruženo na slici.

Plitvička jezera prostiru se na nadmorskoj visini od 636 do 505 metara, a cijeli Nacionalni park pokriva područje od 192 km². Sustav se sastoje od 16 jezera različitih veličina međusobno odijeljenih sedrenim barijerama i slapovima čiji daljini nizvodni tok završava rijekom Koranom (slike 4.1 i 4.2). Jezera se prihranjuju iz dva glavna izvora, Crnom i Bijelom rijekom koje se spajaju u Maticu, a ona se ulijeva u Prošćansko jezero. Nakon Prošća slijedi niz od 9 manjih jezera (Ciginovac, Okrugljak, Bakinovac, Veliko jezero, Malo jezero, Galovac, Milino jezero, Gradinsko jezero, Vir i Jezerce), a niz završava s jezerom Kozjak. Navedena jezera nazivaju se Gornjim jezerima i smještena su u dolomitima. Jedino se dio jezera Kozjak nalazi u vapnencima.



Slika 4.2. Plitvička jezera s pritocima. Na slici su naznačena mjesta uzorkovanja i mjerenje *in situ* površinske vode na područje NP Plitvička jezera: (1) Prošćansko jezero, (3) Veliko jezero, (10) ušće Rječice u Kozjak, (4) Mali Prštavci, (5) Gradinsko jezero, (6) Burgetići, (7) jezero Novakovića Brod, (9) jezero Kozjak, most, (12) izvor Bijele rijeke, (13) izvor Crne rijeke, (14) Matica, (15) Korana, ispod mosta, (16) Sartuk, (30) izvor Plitvice, (40) Bijela rijeka, Stipanov mlin, (41) potok Sušanj, (42) Kozjak u blizini kupališta, (43) Prošće, ušće potoka Sušanj u jezero. Oznake A, B i C pokazuju lokacije šumskih ekosustava gdje je sakupljan listinac, te procjedne vode u lizimetrima.

Prošćansko i Kozjak su najveća plitvička jezera i obuhvaćaju 77% ukupne jezerske površine, a pružaju se u smjeru SZ-JI (Kozjak) i S-J (Prošćansko), što odgovara smjeru prostiranja Dinarida. U kanjonskoj vapnenačkoj dolini smještena su Donja jezera: Milanovac, Gavanovac, Kaluđerovac i Novakovića Brod, na koja se nastavlja rijeka Korana. Značajni vodni prinos jezerima dolazi od pritoka Rječice koja se ulijeva u jezero Kozjak, dok se na kraju Donjih jezera preko Velikog slapa ulijeva potok Plitvica. (slike 4.1. i 4.2.).

Plitvička jezera su smještena u šumskom području, pa drveće štiti jezera od erozije i zatrpavanja, te djelomično od donosa zagađivača atmosferom ^(164,165). Međutim, šume su također i izvor

organskog materijala koji na obalnom području jezera te putem pritoka ulazi u jezero ⁽¹⁷¹⁾ Šume bukve i jele (tipične planinske šume) nalaze se uglavnom u višim predjelima, a oko jezera prevladava bukva. Najljepši šumski predjeli nalaze se oko Čorkove uvale, jedne od rijetkih europskih prašuma ⁽¹⁶⁹⁾. Smreka je značajna je u vlažnim uvalama i dragama kroz koje protječu rijeke i potoci u području Gornjih jezera (izvori Bijele i Crne rijeke) ⁽¹⁶⁹⁾.

Vode Plitvičkih jezera prezasićene su kalcijevim karbonatom, koji se intenzivno taloži u obliku sedre i jezerskog sedimenta zahvaljujući povoljnim fizikalno-kemijskim i biološkim uvjetima ⁽¹⁰⁾. Koncentracije nutrijenata su niske, a jezera su oligotrofna, ali unatoč tome obale jezera su u priobalnom dijelu obrasle vodnim makrofitima, a to se posebno odnosi na ušće Rječice u Kozjak, te Gradinsko jezero i Kaluđerovac (slike 1., 2., 3. i 4. u Prilogu 2).

Međudjelovanje vode, okolnih vapnenačkih stijena te vodnog i kopnenog bilja, uz povoljne kemijsko-fizikalne uvjete, dovodi do taloženja jezerskih sedimenata, te rasta sedrenih barijera ⁽¹⁰⁾. Oba procesa zajedno uzrokuju postupno «izdizanje» jezera, tj. porast razine vode ^(10,150). Međutim, mjerenja protoka koja se na Kozjaku provode od 1954. godine (Državni hidrometeorološki zavod, DHMZ) pokazuju da se protok postupno smanjuje u proteklih 60-ak godina za ~0,03 m³ god⁻¹, što je na temelju podataka dobivenih iz DHMZ prikazano na slici 4.3.



Slika 4.3. Srednji godišnji protoci izmjereni na izlazu iz jezera Kozjak, podaci dobiveni iz DHMZ. Linije se odnose na postupno sniženje protoka u razdoblju 1953-1990. g. (plavo), te ponovni porast protoka posljednjih nekoliko godina (crveno).

Drugim riječima, vrijeme zadržavanja vode u ovim jezerima se lagano povećava i sa hidrološkog stanovišta jezera pomalo postaju sve zatvorenija. Zbog desetogodišnjeg prekida mjerenja (1991. – 2000.), procjena trenda protoka napravljena je samo do 1991. godine. Ovakve hidrološke promjene mogu uvelike utjecati na jezerske sustave, a promjene se puno brže mogu vidjeti na malim jezerima na kojima su i intenzivnije ⁽⁹⁶⁾. Mjerenja protoka na Matici započela su kad i

mjerenja na Kozjaku, ali nemaju izraženu tendenciju pada. To znači da dinamika rasta sedri i taloženja sedimenta utječe na promjene protoka i razlikuje se za svako pojedino jezero ⁽¹⁵⁰⁾. Ovdje treba napomenuti da je šezdesetogodišnje praćenje protoka prekratko razdoblje da bi se mogao donijeti ozbiljan zaključak o hidrološkim promjenama na Plitvičkim jezerima, a i mjerenja od 2001. pokazuju lagani trend porasta protoka (slika 4.3). Međutim, tendencija pada protoka ipak postoji do 1990. godine i to je potrebno uzeti u obzir kod geokemijskih istraživanja u ekosustavu Plitvičkih jezera.

Na području Plitvičkih jezera prevladava kontinentalna klima uz prosječnu temperaturu 8,7°C (petogodišnji prosjek) i prosječnu godišnju količinu padalina od 1473 mm⁽⁶⁾. DHMZ provodi mjerenja temperature na području Plitvičkih jezera od 1986. godine (slika 4.4.) s prekidom u periodu 1991-1998. Podaci ukazuju na trend povišenja temperature za 0,05°C god⁻¹, od početka mjerenja do danas. Porast temperature je u zadnjih nekoliko desetljeća globalni problem koji značajno može utjecati na promjene u ekosustavu^(27,172), a postoje brojna paleoekološka istraživanja jezerskih sustava u kojima je dokumentiran utjecaj promjene temperature na produktivnost, tj. stupanj trofije jezera^(28,31,101). Na temelju toga može se zaključiti da promjene poput obraštaja biljem mogu biti djelomična posljedica porasta temperature.



Slika 4.4. Srednje godišnje temperature na području Plitvičkih jezera, 1986 - 2007, s prekidom u periodu 1991. - 1997. Ravna crta prikazuje prosječni porast temperature od ~ $0,05^{\circ}$ C god⁻¹.

Na području Plitvičkih jezera ne postoji sustavno praćenje temperature prije 1986. godine, pa postojeći podaci nisu dovoljni za zaključak o utjecaju globalnog zatopljenja na eko-sustav Plitvičkih jezera. Za usporedbu temperaturnog trenda u dužem vremenskom periodu korišteni su podaci za godišnje temperature u Zagrebu (slika 4.5, DHMZ, postaja Zagreb-Grič) gdje se temperatura prati od 1862. godine, a ovdje su prikazani podaci od početka 20. stoljeća. U razdoblju od 1900. do ~1983. godine, srednje godišnje temperature pokazuju blagi porast od 0,0024°C/god. Značajniji porast temperature od 0,06°C god⁻¹ zamjećuje se u zadnjih 20 - 30

godina što je usporedivo s trendom porasta temperature na Plitvičkim jezerima. O mogućim utjecajima temperaturno/hidroloških promjena na procese u Plitvičkim jezerima bit će govora u diskusiji rezultata.



Slika 4.5. Srednje godišnje temperature za postaju Zagreb, Grič, 1900. - 2007. Ravne crte prikazuju trend porasta temperature, 0,0024°C/god u periodu 1900. - 1983. (crveno), odnosno 0,06°C god⁻¹ za 1983 - 2007 (plavo).

4.2. Uzorkovanje

U svrhu praćenja promjena u ekosustavu Plitvičkih jezera nastojalo se kod odabira vrsta uzoraka i lokacija obuhvatiti što veći dio ukupnog okoliša koji je uključen u sustav Plitvičkih jezera. Uzorkovani su sljedeći materijali: vode, jezerski sediment, atmosferski CO₂, oborine i određeno sezonsko bilje. Površinske vode sakupljane su na cijelom području Plitvičkih jezera, od glavnih izvora, preko jezera do rijeke Korane, te u pritocima. Na nekoliko lokacija sakupljane su procjedne vode radi utvrđivanja utjecaja šumskog ekosustava na kvalitetu vode u jezeru. Površinski sedimenti vađeni su na 4 jezera (2 velika i 2 manja jezera), te posebno na ušću Rječice u Kozjak.

4.2.1. Površinske vode i dubinski profili u jezerima

Površinske vode uzorkovane su sezonski na 15 lokacija od travnja 2003. do rujna 2004. godine (slika 4.2, tablica 1 u Prilogu). Pri tom su odabrane specifične točke - glavni izvori (izvori Bijele i Crne rijeke) i izvor potoka Plitvice, te mjesta prihranjivanja jezera: rijeka Matica, ušće potoka Rječice u Kozjak i potok Sartuk. Ostale odabrane točke obuhvaćaju nizvodni tok Plitvičkih jezera: Prošćansko jezero, Veliko jezero, Mali Prštavci, Gradinsko jezero, Burgetići, jezero Kozjak kod mosta, jezero Novakovića Brod i rijeka Korana ispod mosta. Izabrane točke karakteristične su po različitom intenzitetu obraštaja priobalnim i podvodnim biljem, te različitim brzinama protoka vode. Sve lokacije, osim izvora i pritoka, karakterizira taloženje kalcita u obliku sedri i jezerskog sedimenta. Njihov detaljan opis prikazan je u tablici 1 u Prilogu, a neke lokacije na slikama 1. - 9. u Prilogu 2.

Sezonska uzorkovanja su nastavljena u rujnu 2005. godine (slika 4.1, tablica 1 u Prilogu) pri čemu su obuhvaćeno 5 točaka iz prethodnih uzorkovanja (Matica, Gradinsko jezero, ušće Rječice u jezero Kozjak, jezero Kozjak kod mosta i jezero Novakovića Brod). Dodatne 4 točke nalaze se u blizini šumskih ekosustava odabranih za istraživanje od strane Šumarskog fakulteta u Zagrebu (voditelj projekta dr. Tikvić). To su slijedeće lokacije: jezero Kozjak u blizini bivšeg kupališta, Bijela rijeka u blizini Stipanovog mlina, potok Sušanj i ušće potoka Sušanj u jezero Prošće.

Prilikom svakog uzorkovanja *in situ* su mjereni fizikalno-kemijski parametri: kisik (WTW prijenosni uređaj Oxi 196); vodljivost i temperatura (WTW prijenosni uređaj LF 191); te pH vrijednost (WTW prijenosni uređaj 192). Uzorkovanja i mjerenja izvršena su uz obalu na dubini vode ~50 cm.

U rujnu 2004. godine za vrijeme stratifikacijskog perioda napravljena su *in situ* mjerenja kemijsko-fizikalnih parametara i uzorkovanje vertikalnog profila na dva najveća jezera, Prošćanskom i Kozjaku. Mjereni su već navedeni parametri za period 2003. - 2004.

U svim uzorcima u laboratoriju su određene koncentracije kationa i aniona, alkalinitet i koncentracija otopljenog organskog ugljika (DOC). Kod uzoraka sakupljanih u razdoblju 2005. - 2007. napravljena su i mjerenja koncentracije elemenata u tragovima i δ^{13} C vrijednosti u otopljenom anorganskom ugljiku (DIC).

Uzorci za određivanje kationa i aniona skupljani su u staklenim bocama od 0,5 L koje su prethodno oprane u kloridnoj kiselini. Za određivanje koncentracije DOC uzorci su sakupljani u reagens bocama od 100 mL koje su prethodno oprane u krom-sulfatnoj kiselini. Za određivanje slobodnog CO₂ uzorci su sakupljani u reagens boce (prethodno obrađene kloridnom kiselinom) od 250 mL. Svi uzorci su čuvani u hladnjaku (najviše 2 - 3 dana) do analize u laboratoriju. Uzorci za određivanje elemenata u tragovima skupljani su u plastičnim bocama od 250 mL prethodno obrađenim u HNO₃.

Za određivanje δ^{13} C vrijednosti u DIC-u, uzorci voda su sakupljani u plastičnim bocama od 1 L. Odmah po dolasku u Laboratorij Znanstveno-istraživačke stanice «Dr. Ivo Pevalek» Nacionalnog parka Plitvička jezera, istaložen je karbonat pomoću BaCl₂ i NaOH. Dobiveni BaCO₃ je filtracijom odvojen, osušen na 60°C i spremljen u plastične vrećice do daljine analize.

4.2.2. Atmosferski CO₂ i oborine

Na području Nacionalnog parka od travnja 2003. do rujna 2006. sakupljan je atmosferski CO_2 , radi određivanja ¹⁴C aktivnosti atmosfere. Uzorak se uzimao kao mjesečni kompozitni uzorak, apsorpcijom CO_2 na zasićenoj otopini NaOH. Plastična posuda površine 600 cm² i dubine 7 cm sa 100 mL otopine NaOH bila je postavljena u potkrovlju Znanstveno-istraživačke stanice «Dr. Ivo Pevalek».

Oborine su sakupljane radi određivanja aktivnosti tricija, pomoću kišomjera koji je bio smješten na Poljani, na visini od 1 m iznad tla, također kao kompozitni mjesečni uzorak.

4.2.3. Listinac i procjedne vode

U svrhu praćenja ¹⁴C aktivnosti šumskog ekosustava sakupljan je listinac (jednogodišnji kompozitni uzorak lišća) na 3 lokacije: A) šumski ekosustav obične bukve – na desnoj obali Rječice u blizini ušća Rječice u jezero Kozjak, Rječičina draga; B) šumski ekosustav obične smreke (pretežito) – na desnoj obali Bijele rijeke iznad Stipanovog mlina; C) šumski ekosustav obične jele (pretežito) – lijeva obala Sušanjskog potoka, oko 800 m uzvodno od ušća u Prošćansko jezero (slika 4.1). Uzorci su sakupljani na ograđenim plohama veličine 1 m², a uzeti su u prosincu 2005. i prosincu 2006.

Uzorci procjedne vode iz lizimetara sakupljeni su na istim plohama kao i listinac, a uzeti su u listopadu 2005. i studenom 2006. Sakupljanje je izvedeno pomoću kada površine 1m² u kojima je bio smješten sloj prirodnog tla debljine 10 mm. Navedena uzorkovanja listinca i procjednih voda izveli su kolege sa Šumarskog fakulteta u Zagrebu.

4.2.4. Uzorkovanje jezerskog sedimenata

Sediment je uzorkovan u dva navrata, 1. i 2. studenog 2003. i 15. srpnja 2004. godine. Za prvo uzorkovanje odabrana su 2 najveća jezera, Prošćansko i Kozjak, te dva manja jezera, Kaluđerovac i Gradinsko jezero (slika 4.1). Sva odabrana jezera karakterizira obala obrasla kopnenim biljem i trstikom. Uzorkovanja na velikim jezerima (Prošće i Kozjak K1) obavljena su na sredini jezera (područje bez vodnog bilja). Na Gradinskom jezeru i Kaluđerovcu sedimenti su također uzorkovani na sredini jezera, ali ove lokacije su izrazito obrasle šašem. Na jezeru Kozjak odabrana je i dodatna lokacija na ušću potoka Rječice u jezero (lokacija K2) (slika 4.1). Lokacija je karakteristična po izrazitom obraštaju kopnenog bilja (drveće) i šaša, i poput Gradinskog jezera sadrži veću količinu lišća koje pada u ovaj dio jezera i u Rječicu. U tablici 4.1 prikazane su morfološke karakteristike jezera i dubine vode na mjestu uzorkovanja, a na slikama 10. - 13. u Prilogu 2 prikazano je uzorkovanje sedimenata na Kozjaku.

	Prošćansko jezero	Gradinsko jezero	Jezero Kozjak K1	Jezero Kozjak K2	Jezero Kaluđerovac
Površina jezera (km ²)	0,68	0,08	0,82	0,82	0,02
Maksimalna dubina jezera (m)	37	10	46	46	13
Dubina vode na mjestu uzorkovanja sedimenta (m)	19	5	21	2	3

Tablica 4.1. Morfološke karakteristike jezera i dubina uzorkovanja (uzorkovanje 2003).

Jezerski sediment su uzorkovali profesionalni ronioci opremeljeni ronilačkom opremom, koristeći plastične cijevi promjera 10 cm i duljine 50 cm (slike 10. i 11. u Prilogu 2). Uzorkovane su po tri jezgre sedimenta na svakoj lokaciji. Sakupljene jezgre sedimenata prenešene su na brod, a zatim u laboratorij, u uspravnom položaju kako ne bi došlo do miješanja slojeva. Jezgre su potom zamrznute na -20°C.

U srpnju 2004. godine napravljeno je drugo uzorkovanje na ušću Rječice u Kozjak. Ponovo je uzet uzorak na lokaciji koja odgovara točki K2 iz 2003. godine, te na još dvije točke u jezeru Kozjak, unutar Rječičine drage na različitoj udaljenosti od ušća: 50, odnosno 100 m nizvodno od početne lokacije (slike 4.1 i 4.6, tablica 4.2). Uzete su po dvije jezgre, a uzeli su ih također ronioci pomoću istih uzorkivača.



Slika 4.6. Izobatska karta jezera Kozjak ^(55,135) s označenim lokacijama uzorkovanja sedimenta unutar Rječičine drage.

1	l'ablica	4.2.	Uzor	kovanje s	sedimenta	blizu	ušća I	kječ	ice u l	Kozjał	ζ

	K2-1	K2-2	K2-3
Dubina vode na mjestu uzorkovanja sedimenta (m)	2	4-5	9
Mjesto uzorkovanja	Blizu ušća, ista lokacija kao i K2	50 m od ušća	100 m od ušća

Zamrznute jezgre sedimenata (duljine ~40 cm) u laboratoriju su istisnute iz plastičnih uzorkivača, te su rezane električnom pilom. Prvih 10-15 cm jezgre rezano je na slojeve debljine 1 cm, a ostatak na slojeve debljine 2 cm. Ovako odvojeni uzorci stavljeni su u označene Petrijeve zdjelice i osušeni u sušioniku na 105°C. Uzorci su vagani prije i poslije sušenja radi određivanja sadržaja vode u pojedinom sloju.

Uslijedilo je daljnje odvajanje uzoraka za pojedine analize: oko 0,5 g za analizu stabilnih izotopa ¹³C i ¹⁸O u karbonatnom dijelu, analizu ¹³C u organskom dijelu sedimenta, te analizu ¹⁵N u ukupnom sedimentu, 10 g za određivanje mineraloškog sastava i sadržaja elemenata u tragovima, 6 g za datiranje sedimenta metodama ²¹⁰Pb i ¹³⁷Cs. Oko 0,5 g odvojeno je za CHN analizu, a ostatak je upotrijebljen za ¹⁴C datiranje karbonatnog i organskog dijela sedimenta.

4.3. Mjerne metode

4.3.1. Analize uzoraka vode

Bikarbonati i slobodni CO_2 određeni su volumetrijski. CO_2 je određen po metodi za određivanje aciditeta titracijom 100 ml uzorka vode sa 0,02 M NaOH do pH = 8.3. Bikarbonati su određeni iz p i m-alkaliniteta vode titracijom 100 ml uzorka vode sa 0,1 M HCl i to najprije uz fenolftalein, a zatim uz metiloranž. Obje metode su korištene prema priručniku Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater ⁽¹⁷³⁾.

Fluoridi, kloridi, nitrati, nitriti, sulfati i otopljeni fosfat određeni su ionskom kromatografijom s konduktometrijskim detektorom (DX-320, DIONEX), prema metodi ISO 10304-1. Amonijak je određen spektrofotometrijski (po Nessleru) UV/VIS spektrofotometrom (Thermo Spectronic, SAD). Kalcij i magnezij određeni su atomskom emisijskom spektrofotometrijom s induktivno spregnutom plazmom (ICP-AES model Trace Scan, Thermo Jarrell Ash) prema metodi ISO 11885 (1996). DOC je određen katalitičkim spaljivanjem uz IR detekciju (TOC-V (CSH/CSN) analizator, Shimatzu). Navedene analize napravljene su u Laboratoriju za analizu voda, poduzeća Vodoopskrba i odvodnja, Zagreb.

Mjerenja elemenata u tragovima su izvršena masenim spektrometrom visoke rezolucije s induktivno spregnutom plazmon (ICP-MS *Thermo, Bremen*) u Laboratoriju za fizičku kemiju tragova Zavoda za istraživanje mora i okoliša Instituta «Ruđer Bošković»⁽¹⁷⁴⁾.

U uzorcima istaloženog karbonata iz vode (DIC) određena je δ^{13} C i δ^{18} O vrijednost masenim spektrometrom. Upotrebljena je modificirana metoda McRea-e⁽¹⁷⁵⁾. Po nekoliko miligrama uzorka stavljeno je u epruvete i potom isprano helijem. Dodana je koncentrirana H₃PO₄ (100%) i određen je izotopni sastav razvijenog CO₂ masenim spektrometrom konstantnog protoka Finnigan GasBench II. Mjerenja su provedena na Medicinskom fakultetu u Rijeci, u Laboratoriju za mjerenje stabilnih izotopa.

U uzorcima procjednih voda sakupljenih u listopadu 2005. godine napravljena su kemijska mjerenja opisana kod mjerenja površinskih voda. U uzorcima iz 2006. izmjeren je samo otopljeni organski ugljik (DOC).

4.3.2. Analize sedimenata

Aktivnost ¹⁴C mjerena je tekućinskim scintilacijskim brojačem, Quantulus 1220 (LSC, *liquid scintillation counter*) u Laboratoriju za mjerenja niskih aktivnosti (LNA) u Institutu «Ruđer Bošković». Prvo je određena aktivnost ¹⁴C karbonatnog dijela sedimenta tako da je cijeli uzorak otapanjem u HCl preveden u CO₂ koji je postupkom karbidizacije, hidrolize i katalitičke polimerizacije preveden u C₆H₆ za mjerenje u LSC-u ⁽¹⁷⁶⁾. Dio sedimenta koji je ostao nakon

otapanja u kiselini (najvećim dijelom organski) neutraliziran je, odvojen centrifugiranjem i osušen na 105°C. Osušeni dio je spaljen, a dobiveni CO₂ je kao i kod anorganskog dijela preveden u C_6H_6 i mjeren u LSC-u. Na taj način je određena aktivnost ¹⁴C u karbonatnom i organskom dijelu sedimenta. Uzorci sedimenta čija količina nije bila dovoljna za određivanje ¹⁴C aktivnosti u LSC-u (organski dio sedimenta iz Gradinskog jezera i Kaluđerovca, te karbonatni dio iz sedimenta Kozjak K2), mjereni su tehnikom akceleratorske masene spekrometrije (AMS) ⁽¹⁷⁷⁾ u SUERC laboratoriju u East Kilbrideu. U tu svrhu je CO₂ dobiven iz uzorka preveden u grafit redukcijom s cinkom.

Analiza elemenata u tragovima (B, Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Sr, P, Pb i Zn) napravljena je na Universitat Autonoma de Barcelona, UAB. Uzorci su kemijski obrađeni (razoreni) u analitičkoj mikrovalnoj pećnici MARS CEM X primjenom modificirane metode EPA 3052 (bez HF, pomoću HCl, HNO₃, H₂O₂ i H₂O). Elementi u tragovima izmjereni ICP-OES-om (induktivno spregnuta plazma – optička emisijska spektrometrija) i ICP-MS-om (induktivno spregnuta plazma – masena spektrometrija) prema EPA postupku 6010C. Mineraloški sastav anorganskog dijela sedimenta određen je metodom rendgenske difrakcije i pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) također na UAB. Semikvantitativna analiza napravljena je metodom referentnih omjera intenziteta (RIR) uz pretpostavku da se sedimenti sastoje od 3 komponente (kalcita, dolomita i kvarca)⁽¹⁷⁸⁾.

U Leibniz Institutu za primjenjene geoznanosti (GGA-Institut) u Hannoveru određena je masena brzina akumulacije sedimenta primjenom izotopa ¹³⁷Cs i ²¹⁰Pb. Mjerenja su izvršena gama spektrometrijom pomoću germanijevog detektora visoke čistoće ^(55,179).

Elementna analiza organske tvari u sedimentu (CHN) napravljena je u Laboratoriju za analitičku kemiju u Zavodu za fizičku kemiju Instituta «Ruđer Bošković». Uzorci su tretirani s 1N HCl, ostatak bez karbonata je ispran vodom, centrifugiran, osušen i spaljen u Perkin Elmer 2400 Series II CHNS analizatoru. Na temelju gubitka mase nakon tretmana kiselinom i spaljivanjem, određena je i koncentracija organske tvari u ukupnom sedimentu.

Analiza omjera stabilnih izotopa δ^{18} O i δ^{13} C napravljena je na Institutu «Jozef Štefan», Ljubljana, u Zavodu za kemiju okoliša. Izotopni sastav ugljika i kisika u karbonatnom dijelu sedimenta ($\delta^{13}C_{karb}$ i $\delta^{18}O_{karb}$) određeni metodom opisanom kod određivanja δ^{18} O i δ^{13} C u DIC-u, uz korištenje masenog spektrometra Europa 20-20 ANCA-TG.

Za δ^{13} C analize organske frakcije sedimenta osušeni uzorci sedimenata su ostavljeni preko noći u 1 mol L⁻¹ HCl pri konstantnoj temperaturi od 50°C radi uklanjanja karbonata. Preostali talog je drugi dan filtriran kroz filter papir od kvarcnih vlakana (Whatman GF/C), ispran deioniziranom vodom i osušen. 2-5 mg tako pripremljenih uzoraka stavljeno je u kapsule od kositra i određen je izotopni sastav organskog ugljika na masenom spektrometru konstantnog protoka Europa 20–20 ANCA-SL.

I karbonatni i organski uzorci su pripremljeni u duplikatu, a ponovljivost je kod mjerenih parametara ($\delta^{13}C_{karb}$, $\delta^{18}O_{karb}$ i $\delta^{13}C_{org}$) bila ±0.1‰.

Za određivanje izotopnog sastava ukupnog dušika u sedimentu (δ^{15} N), približno 20-35 mg homogeniziranog uzorka odvagano je u kositrene kapsule i mjereno u masenom spektrometru Europa 20–20 ANCA-SL. Rezultati mjerenja izraženi su kao δ^{15} N vrijednosti u odnosu na atmosferski N₂ (zrak). Uzorci su također analizirani u duplikatu, a ponovljivost je bila ±0.2‰.

4.3.3. ¹⁴C i ³H analize u atmosferskim uzorcima

 Na_2CO_3 dobiven apsorpcijom atmosferskog CO_2 u zasićenoj otopini NaOH otopljen je u razrijeđenoj HCl, a dobiveni CO_2 je opisanim kemijskim postupkom preveden u benzen. ¹⁴C aktivnost C_6H_6 izmjerena je u LSC-u.

¹⁴C aktivnost listinca mjerena je u LSC uređaju u LNA. Uzorci listinca su karbonizirani na 500°C, 15 minuta, bez prisustva zraka, a zatim su daljnjim postupkom opisanim u 4.3.2 prevedeni u benzen.

Aktivnost tricija u oborinama određena je u LNA. Uzorci vode su reakcijom s Al_4C_3 prevedeni u metan (CH₄) čija je ³H aktivnost mjerena u plinskom proporcionalnom brojaču s granicom detekcije 2 TU.

5. Rezultati i rasprava

U ovom poglavlju prikazani su i prodiskutirani rezultati istraživanja prema vrsti uzoraka. Rezultati svih mjerenja prikazani su grafički prema lokacijama uzorkovanja, a manji dio rezultata prikazan je prema vremenskoj skali. Brojčane vrijednosti mjerenja nalaze se u Prilogu 1. na kraju rada, tablice 2.-54., u kojima su mjereni parametri prikazani za pojedinu lokaciju. U tablicama se također nalaze srednje vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara koji su praćeni u vodama Plitvičkih jezera pred 20-ak godina ⁽¹⁰⁾: temperatura, koncentracija otopljenog kisika, pH vrijednost, koncentracije iona kalcija i magnezija, indeks zasićenja (I_{sat}). Navedeni parametri uspoređeni su s vrijednostima koje su izmjerene u okviru ovog rada, a u svrhu praćenja promjena navedenih parametara u posljednjih 20-ak godina.

5.1. Površinske vode

5.1.1. Fizikalno-kemijska mjerenja – in situ

5.1.1.1. Temperatura

Temperaturni podaci pokazuju tipične sezonske varijacije karakteristične za površinske vode kontinentalnih područja (slika 5.1). Uočljiva je konstanta temperatura na izvorima (7°C - 8°C), a najveće fluktuacije prisutne su u nizvodnom toku na jezerima i u rijeci Korani. Matica odražava temperaturu Bijele i Crne rijeke koje se u nju spajaju, a sezonske varijacije vrlo su male (6°C - 11°C). Zimi se temperature snižavaju od izvora prema rijeci Korani, a najniže vrijednosti izmjerene su na Gradinskom jezeru u veljači 2004. (0,6°C) kad su vode Plitvičkih jezera bile velikim dijelom zamrznute (slike 5. i 6. u Prilogu 2.), te u prosincu 2005. (1,6°C). U toplim ljetnim mjesecima temperature površinskih voda jezera i rijeke Korane više su od 16°C, a u srpnju 2003. i lipnju 2005. visoke temperature zraka prouzročile su zagrijavanje površinskih voda na 21°C - 23°C. Najveće sezonske fluktuacije uočavaju se na Gradinskom jezeru, jezeru Novakovića Brod i Kozjaku jer su navedene lokacije dobro osunčane, a voda je relativno mirna i plitka. Pritoci (Rječica i Sušanj) pokazuju sezonske fluktuacije, ali one su malo manje izražene dijelom i zbog pošumljenog područja kroz kojeg prolaze, a vrijednosti temperature su unutar 4°C i 11°C. Na Sartuku su varijacije između ljetnih i zimskih vrijednosti izraženije u odnosu na Sušanj i Rječicu, a temperature se kreću od 4°C u najhladnijim zimskim mjesecima do 17°C u najtoplijim ljetnim mjesecima.



Slika 5.1. Temperatura površinskih voda Plitvičkih jezera po mjesecima.

Usporedbom temperatura površinskih voda izmjerenih u razdoblju 2003- - 2007. s vrijednostima izmjerenim pred 20-ak godina ⁽¹⁰⁾, uočljiv je lagani trend porasta temperatura. Vrijednosti na izvorima su nepromijenjene, dok lokacije Prošće, Burgetići, Kozjak most i Novakovića Brod pokazuju porast srednjih temperatura za ~ 1 - 2°C. Povišenje temperature u nizvodnom toku jezera pokazatelj je zagrijavanja jezera uslijed povišenja temperature zraka što je zapravo globalni svjetski problem koji utječe i na povećanje primarne produkcije u jezerima ^(27,29,172,180,181).

5.1.1.2. Kisik



Slika 5.2. Koncentracije otopljenog kisika u površinskim vodama Plitvičkih jezera po mjesecima.

Slika 5.2. prikazuje koncentracije kisika u površinskim vodama Plitvičkih jezera (izvori, pritoci, jezera), a na slici 5.3 prikazane su promjene u zasićenosti otopljenim kisikom u nizvodnom toku. Na obje slike opažaju se značajne sezonske promjene na većini lokacija.

Ljetne koncentracije općenito su niže od zimskih zbog topivosti kisika u vodi koja je obrnuto proporcionalna temperaturi. Koncentracija otopljenog kisika na izvorima ne ovisi o sezonskim promjenama zbog konstantne temperature vode, ali maksimalne vrijednosti izmjerene su upravo na izvorima Crne i Bijele u srpnju 2004. a iznosile su od 14,5, odnosno 16 mg L⁻¹. U ljetnim mjesecima koncentracija kisika u nizvodnom toku ima padajući trend zbog porasta temperature u nizvodnom toku, a najniže koncentracije, izmjerene u lipnju 2006. godine na Gradinskom jezeru, Kozjak – kupalištu, Kozjak mostovima, te na jezeru Novakovića Brod, kreću se u rasponu 6,6 do 6,8 mg L⁻¹. U svim nizvodnim lokacijama ljetne vrijednosti uglavnom su unutar raspona 7 - 10 mg L⁻¹. U Rječici su vrijednosti malo više jer se ona ne zagrije poput otvorenih jezera. U zimskim mjesecima koncentracije kisika iznose 8 - 11 mg L⁻¹ na većini lokacija.

Na izvorima su izmjerene najviše ljetne prezasićenosti kisikom (slika 5.3.), a poznato je da je prezasićenost s CO_2 na izvorima najveća ⁽¹⁰⁾, te se ovakav slučaj na ovim lokacijama ne može protumačiti procesima razgradnje i primarne produkcije. To se može objasniti poroznošću terena, zbog čega u podzemne vode dospijevaju oborine koje su obično obilnije u zimskim mjesecima. Zimske oborine, pogotovo snijeg, otapaju velike količine kisika, te se tako obogaćene kisikom infiltriraju u podzemnu vodu koja nakon određenog vremenskog perioda izlazi na površinu. Na izvorima Crne i Bijele rijeke, podzemne vode koje su u podzemlje dospjele zimi, na površinu izlaze u ljetnim mjesecima zbog čega su koncentracije i prezasićenosti kisikom u tom razdoblju i na ovim lokacijama najveće.



Slika 5.3. Zasićenost kisikom površinskih voda Plitvičkih jezera, u nizvodnom toku od izvora (izvori Bijele i Crne rijeke i Plitvice) do Korane i u pritocima (Bijela rijeka kod Stipanovog mlina, Sušanj, Rječica, Sartuk)

Zasićenost kisikom na ostalim lokacijama u vodama Plitvičkih jezera uglavnom je iznad 100% u ljetnim mjesecima (slika 5.3), što se može objasniti fotosintezom koja je u proljetno/ljetnom periodu jače izražena od respiracije/razgradnje. Zimske zasićenosti su uglavnom niže, jer utjecaj fotosinteze slabi, a do izražaja dolazi potrošnja kisika u razgradnji organske tvari. Može se uočiti da razlike između ljetnih perioda povišene primarne produkcije i zimskih perioda snižene produkcije ipak nisu jako izražene što je posljedica manje topivosti kisika u vodi ljeti.

Koncentracije kisika koje su u okviru ovog rada izmjerene na izvorima, gotovo se nisu promijenile u odnosu na koncentracije prije 20-ak godina (tablice 2. – 19. u Prilogu 1.). Međutim, u Matici, Rječici i Sartuku se uočava sniženje njihovih vrijednosti za 0,5 do 0,8 mg L⁻¹. U nizvodnom toku sniženje koncentracije kisika je veće i iznosi 1 mg L⁻¹ na jezeru Kozjak, te gotovo 2 mg L⁻¹ na Novakovića Brodu. U brzim protočnim i plitkom vodama Burgetića i rijeke Korane koncentracije otopljenog kisika smanjile su se za 1,3, odnosno 1,5 mg L⁻¹. Ove promjene su dosta velike (tablice u prilogu), i mogu biti posljedica zagrijavanja jezerskih voda za 1 - 2°C, ali treba napomenuti da topljivost kisika u vodama ovisi o atmosferskom tlaku koji nije mjeren prilikom uzorkovanja.

5.1.1.3. pH

pH vrijednosti su prikazane na slici 5.4. Na cijelom području Plitvičkih jezera pH vrijednosti u vodama kreću se između 7,3 i 8,5 s nižim vrijednostima na izvorima i pritocima, a višim u jezerima u nizvodnom toku.



Slika 5.4. pH vrijednosti u površinskim vodama Plitvičkih jezera u nizvodnom toku od izvora (izvori Bijele i Crne rijeke i Plitvice) do Korane i u pritocima (Bijela rijeka kod Stipanovog mlina, Sušanj, Rječica, Sartuk).

Na izvorima i ušću Sušnjarskog potoka u Prošće pH vrijednosti kreću se između 7,3 i 7,8 zbog visoke koncentracije CO_2 koji nastaje razgradnjom OM u tlu. Sezonskih fluktuacija na ovim lokacijama nema jer ne dolazi do biogeno induciranog taloženja kalcita koji bi utjecao na ljetna povišenja pH vrijednosti. Na ostalim lokacijama vrijednosti pH su veće od 8, a u ljetnim mjesecima uslijed fotosintetske aktivnosti iznose i preko 8,5 na pojedinim lokacijama (Veliko jezero, Mali Prštavci, Novakovića Brod i Korana). Nizvodni tok od izvora do rijeke Korane karakterizira lagani porast pH, što je posljedica sve intenzivnijeg taloženja karbonata u obliku sedri i jezerskog sedimenta te izlaženja CO_2 iz vode. pH vrijednosti najviša je na potoku Sartuk kod kojeg taloženje kalcita u obliku mulja i sedri u potpunosti izostaje, a prema koncentracijama kisika (slika 5.2) vidljivo je da je i primarna produkcija manja nego na ostalim lokacijama na kojima su pH vrijednosti više. Povišena pH vrijednost na Sartuku može biti posljedica donosa kopnenog materijala, tj. spiranja vapnenca, a na to ukazuju i dosta visoke vrijednosti vodljivosti (slika 5.5).

U odnosu na mjerenja provedena pred 20 godina (tablice 2. -19. u Prilogu 1.), današnje srednje pH vrijednosti vrlo malo su porasle na izvorima, te na lokacijama Novakovića Brod i Kozjak (za 0,02 - 0,05 jedinica). U Sartuku i na rijeci Korani došlo je do manjeg sniženja pH za 0,02, odnosno 0,04. Jedino je na Prošću i Rječici porast izraženiji i iznosi 0,1, ali na svim lokacijama se radi o vrlo malim promjenama koje nisu značajne i ne mogu utjecati na intenzitet taloženja sedre i jezerskog sedimenta.



5.1.1.4. Vodljivost

Slika 5.5. Promjene vodljivosti u površinskim vodama Plitvičkih jezera, u nizvodnom toku od izvora (izvori Bijele i Crne rijeke i Plitvice) do Korane i u pritocima (Bijela rijeka kod Stipanovog mlina, Sušanj, Rječica, Sartuk).

Vrijednosti vodljivosti vrlo su stabilne na izvorima i u pritocima u kojima se ne opažaju sezonske promjene. Sezonske varijacije uočavaju se u nizvodnom toku, a u istom smjeru postoji lagani trend snižavanja vodljivosti (slika 5.5.).

Sezonske promjene vodljivosti su vrlo male na izvorima i kreću se unutar raspona 475 - 480 μ S/cm na izvoru Bijele rijeke, te 409 - 433 μ S cm⁻¹ na izvoru Crne rijeke i 420 - 462 μ S cm⁻¹ na izvoru Plitvice. U pritocima je vodljivost najviša i nalazi se unutar raspona 494 - 511 µS cm⁻¹ na Rječici, 437 - 452 µS cm⁻¹ na Sartuku, te 446 - 491 µS cm⁻¹ na potoku Sušanj i njegovom ušću u Prošće. Kemijski sastav Matice odražava sastav Bijele i Crne rijeke uz doprinos soli koje Matica putem otapa jer dijelom prolazi kroz tresetište pa su vrijednosti vodljivosti povremeno povišene i nalaze se unutar raspona 420 - 500 µS cm⁻¹. Na gore navedenim lokacijama nema taloženja karbonata u obliku sedri i sedimenta, a najviše vrijednosti vodljivosti u pritocima posljedica su i njihovog prolaženja kroz šumske predjele pri čemu otapaju veće količine soli. Postupni pad vodljivosti u nizvodnom toku od izvora do rijeke Korane posljedica je sve intenzivnijeg taloženja kalcita, a vrijednosti vodljivosti u ovom smjeru kreću se između 350 i 400 µS cm⁻¹. Na samoj Korani ukupne vrijednosti su najniže i nalaze se unutar raspona 322 - 375 uS cm⁻¹. Pojedinačne najniže vrijednosti izmjerene su ljeti na lokacijama vrlo intenzivnog sedrenja i taloženja karbonatnog sedimenta, Gradinskom jezeru, Malim Prštavcima i Burgetićima. Ovdje su i sezonske varijacije najizraženije, a vodljivosti variraju unutar vrlo širokog raspona, 266 do 400 µS cm⁻¹.

Vodljivost je mjerena i u uzorcima iz 1980-ih godina, ali radi se o laboratorijskim mjerenjima koja ne daju odgovarajuće vrijednosti. Srdoč i dr.⁽¹⁰⁾ upotrijebili su ih kao pokazatelj relativnih razlika između mjernih točaka.

5.1.2. Laboratorijska mjerenja

5.1.2.1. Alkalinitet

Vrijednosti alkaliniteta prikazane su na slici 5.6., kao koncentracije hidrogenkarbonat iona jer su u pH području voda Plitvičkih jezera (7-8,5) koncentracije svih ostalih ionskih vrsta koje sačinjavaju alkalinitet vode zanemarive ^(17,39). Stoga vrijednosti koncentracije HCO_3^- iona imaju trend koji je vrlo sličan trendu vodljivosti (slika 5.5.).

Koncentracija hidrogenkarbonata najveća je na izvoru Bijele rijeke i kreće se unutar vrlo uskog raspona 5,1 - 5,2 mmol L⁻¹, zatim na ušću Sušnja u Prošće i na Rječici, gdje se kreće od 4,9 do 5,5 mmol L⁻¹. U nizvodnom toku koncentracija HCO_3^- postupno opada do rijeke Korane zbog taloženja kalcita. Na Matici, izvorima Crne rijeke i Plitvice, te u pritocima Sušanj i Sartuk koncentracije HCO_3^- iznose 4,2 - 4,8 mmol L⁻¹.



Slika 5.6. Koncentracija HCO₃⁻ iona (alkaliniteta), u nizvodnom toku od izvora (izvori Bijele i Crne rijeke i Plitvice) do Korane i u pritocima (Bijela rijeka kod Stipanovog mlina, Sušanj, Rječica, Sartuk)

Najviše koncentracije na izvorima i potocima posljedica su izostanka taloženja kalcita, a tome odgovaraju i vrijednosti pH koje su na izvorima niže nego u jezerima i ukazuju na to da ovdje nisu zadovoljeni fizikalno-kemijski uvjeti taloženja karbonata⁽¹⁰⁾. Iz istog razloga su sezonske varijacije na izvorima i potocima slabije izražene. Na jezerima se uočavaju sezonske varijacije, ali nisu izražene u velikoj mjeri bez obzira na intenzivno taloženje kalcita ljeti i uglavnom su smještene unutar raspona 3,0 - 4,4 mmol L⁻¹. Razlog je velika koncentracija HCO₃⁻ zbog čega taloženje karbonata ne može značajno promijeniti koncentraciju HCO₃⁻ iona i pH vrijednosti. Niže ukupne koncentracije izmjerene su u donjem toku, na jezerima Kozjak i Novakovića Brodu te rijeci Korani u kojoj je u rujnu 2004. godine izmjerene i najniža vrijednost.

Koncentracija HCO_3^- iona nije se značajno promijenila u odnosu na 1980-e godine (tablice 2. - 19. u prilogu 1.). Na izvorima srednje vrijednosti više su ~0,1 mmol L⁻¹, dok su u nizvodnom toku vrijednosti snižene za ~ 0,1 mmol L⁻¹ s tendencijom porasta razlike u istom smjeru do rijeke Korane. Najviše se smanjila koncentracija HCO_3^- iona u rijeci Korani, za ~0,35 mmol L⁻¹. Navedena sniženja nisu značajna i pokazuju da intenzitet procesa sedrenje i taloženja karbonata na Plitvičkim jezerima nije smanjen, te se može pretpostaviti da je došlo do lagano intenziviranja taloženja karbonata.

5.1.2.2. Koncentracija otopljenog CO₂

Koncentracije CO₂ otopljenog u vodi izračunate su iz koncentracije HCO_3^- iona i vrijednosti T i pH ⁽³⁹⁾, prikazane su na slici 5.7. Naime, zbog brzog izlaženja CO₂ iz vode, laboratorijski rezultati ne predstavljaju točnu koncentraciju otopljenog CO₂. Najviša koncentracija CO₂ izmjerena je na izvorima, što odgovara najnižim vrijednostima pH na tim lokacijama (slika 5.4) i dobro se slaže s povećanjem intenziteta fotosinteze od izvora do Korane što su pokazala mjerenja koncentracije i zasićenosti kisika, vrijednosti pH i koncentracija HCO₃⁻ (slike 5.3. - 5.6.).



Slika 5.7. Koncentracija CO₂ u nizvodnom toku od izvora (izvori Bijele i Crne rijeke i Plitvice) do Korane i u pritocima (Bijela rijeka kod Stipanovog mlina, Sušanj, Rječica, Sartuk)

Visoka koncentracija CO_2 u izvorima, pogotovo Bijele i Crne rijeke (0,34 - 0,70 mmol L⁻¹) posljedica je razgradnje biljaka u humusu, jer podzemne vode prolaskom kroz tlo otapaju CO_2 nastao razgradnjom, i tako postaju prezasićene s CO_2 . Izlaskom na površinu takva voda, zbog velike prezasićenosti u odnosu na atmosferu, naglo gubi CO_2 , a proces isplinjavanja se pojačava u nizvodnom toku i na slapovima te pospješuje taloženje kalcijevog karbonata. Koncentracije CO_2 smanjuje se nizvodno i zbog trošenja u procesu fotosinteze, a najniže ukupne vrijednosti izmjerene su na jezerima Kozjak i Novakovića Brodu, te na rijeci Korani (do 0,05 mmol L⁻¹). Dosta niske koncentracije CO_2 , do svega 0,19 mmol L⁻¹, izmjerene su u Matici i u pritocima (Rječica, Sušanj). S obzirom na veće količine alohtonog organskog materijala koji je prisutan na ovim lokacijama, mogu se očekivati povećane koncentracije CO_2 uslijed razgradnje organskog materijala. Međutim, zbog brzog toka i direktnog kontakta vode s atmosferom, nastali CO_2 brzo isplinjava pa su njegove koncentracije samo malo povišene u odnosu na lokacije u nizvodnom toku.

U odnosu na rezultate iz 1980-ih, koncentracije CO_2 u vodama Plitvičkih jezera u razdoblju 2003. – 2007., gotovo se nisu promijenile (tablice 2. – 19. u Prilogu 1.)⁽¹⁰⁾.

5.1.2.3. Koncentracije otopljenog organskog ugljika

Koncentracija otopljenog organskog ugljika (DOC) u površinskim vodama Plitvičkih jezera prikazana je na slici 5.8. Uočava se da ona postupno raste nizvodno što se dijelom može pripisati alohtonom unosu, a dijelom i nastajanjem biomase u procesu primarne produkcije ⁽³⁰⁾.



Slika 5.8. Koncentracija DOC-a u nizvodnom toku od izvora (izvori Bijele i Crne rijeke i Plitvice) do Korane i u pritocima (Bijela rijeka kod Stipanovog mlina, Sušanj, Rječica, Sartuk)

Najviše vrijednosti izmjerene su na Sartuku (srednja vrijednost 2,15 mg L⁻¹). S obzirom na do sada prikazane podatke (zasićenost kisikom, električna vodljivost, pH vrijednost i koncentracija hidrogenkarbonata), DOC u Sartuku većim je dijelom kopnenog porijekla. Već je kod prijašnjih mjerenja ⁽¹⁰⁾ ustanovljeno da potok Sartuk zadovoljava fizikalno-kemijske uvjete taloženja kalcita, ali do taloženja ipak ne dolazi. Povećana koncentracija DOC-a u Sartuku ukazuje da ove koncentracije djeluju inhibitorski na taloženje. Nešto povišene koncentracije DOC-a izmjerene su na Prošću (srednja vrijednost 1,27 mg L⁻¹), Velikom jezeru (srednja vrijednost 1,23 mg L⁻¹), Gradinskom (srednja vrijednost 1,12 mg L⁻¹) i Kozjaku (srednja vrijednost 1,0 mg L⁻¹). Na ovim mjestima kalcit u obliku jezerskog sedimenta intenzivno se taloži što znači da su ovdje prisutne određene vrste organizama koji pospješuju kalcifikaciju, a kojih na Sartuku ili nema ili su prisutne u vrlo malom broju. Sezonske fluktuacije koncentracija DOC-a, koje su izraženije na navedenim lokacijama u odnosu na Sartuk, također govore u prilog različitog intenziteta primarne produkcije i trošenja DOC-a od strane mikroorganizama. Međutim, uočene varijacije nemaju jasnu sezonsku ovisnost što može značiti da je određen dio DOC-a u vodama Plitvičkih jezera alohtonog

porijekla, pa na koncentraciju u vodi, osim odnosa između primane produkcije i razgradnje utječu promjene intenziteta sapiranja okolnog materijala. Na svim lokacijama Plitvičkih jezera koncentracije DOC-a vrlo su niske u usporedbi s nekim drugim prirodnim sustavima^(30,182) i pokazatelj su uravnoteženosti između primarne produkcije i razgradnje organske tvari⁽¹⁸²⁾.

5.1.2.4. Koncentracija kalcijevih iona

Koncentracija kalcija postupno pada nizvodno, a postoje i određene fluktuacije koje su manje izražene na izvorima i pritocima, dok su na jezerima puno izrazitije (slika 5.9.).



Slika 5.9. Koncentracija kalcijevih iona, u nizvodnom toku od izvora (izvori Bijele i Crne rijeke i Plitvice) do Korane i u pritocima (Bijela rijeka kod Stipanovog mlina, Sušanj, Rječica, Sartuk).

Koncentracije kalcijevog iona iznose 60 - 63 mg L⁻¹ na izvoru Bijele rijeke, 64 - 85 mg L⁻¹ na izvoru Crne rijeke i 62 - 72 mg L⁻¹ na izvoru Plitvice. Visoke koncentracije Ca²⁺ na izvorima posljedica su prezasićenosti ovih voda s CO₂, zbog čega one prolaskom kroz tlo otapaju velike količine karbonata iz tla, a taloženje karbonata u obliku sedri i sedimenta izostaje, tj. nema mehanizma kojim bi se otopljeni ioni Ca²⁺ uklanjali iz vode. Matica je bogata Ca²⁺ ionima (63 - 80 mg L⁻¹) jer odražava sastav Crne i Bijele rijeke, a taloženja karbonata ni ovdje nema. Na pritocima su koncentracije Ca²⁺ također povišene i kreću se u rasponu 56 - 67 mg L⁻¹ zbog izostanka taloženja kalcita, te zbog alohtonog karbonata kojeg ove vode otapaju na svom putu. U nizvodnom toku koncentracije Ca²⁺ opadaju od Prošća (55 - 69 mg L⁻¹) do rijeke Korane (39 - 55 mg L⁻¹) uslijed taloženja sedre i jezerskog sedimenta. Ljetne koncentracije uglavnom su niže od zimskih jer su ljeti fizikalno kemijski uvjeti taloženja kalcita najpovoljniji, a fotosinteza koja dodatno pospješuje taloženje je vrlo intenzivna. Utjecaj fizikalno-kemijskih uvjeta na taloženje posebno je došlo do izražaja u rujnu 2004. kad su izmjerene najniže koncentracije Ca²⁺

na većini lokacija. U tom periodu je vodostaj na cijelom području Plitvičkih jezera bio najniži (presušeno korito Korane iznad slapa, slika 7. u Prilogu 2.), pa je pod utjecajem isparavanja taloženje bilo intenzivirano.

Radi usporedbe s vrijednostima iz 1980-ih godina, srednje vrijednosti koncentracija preračunate su u mmol L^{-1} (tablice 2. – 19.). Usporedbe pokazuju da je na većini mjerenih lokacija došlo do povećanja koncentracije Ca^{2+} za ~0,1 mmol L^{-1} , uključujući i izvore te sve lokacije na kojima je sedrenje i taloženje jezerskih sedimenata intenzivno. Sniženja koncentracija uočena su samo na Sartuku i Rječici. Točan uzrok ovih promjena ne može biti smanjenje intenziteta taloženja jer do sad napravljene analize pokazale su suprotno. Uzrok može biti razlika u količini oborina ili promjena pH vrijednosti oborina između dva uspoređena perioda. Međutim, količina oborina na području Plitvičkih jezera sustavno se prati tek od 1987. godine (DHMZ) pa se ova pretpostavka ne može potvrditi, ali usporedba vrijednosti protoka iz dva razdoblja (slika 4.3.) pokazuje da se protok posljednjih 10-ak godina malo povećao što je moglo rezultirati pojačanim spiranjem vapnenaca.

5.1.2.5. Koncentracija magnezijevog iona

Koncentracije iona magnezija u vodama iz Plitvičkih jezera prikazane su na slici 5.10., na kojoj se uočava da se vrijednosti ne mijenjaju u nizvodnom toku. Velike razlike postoje između pojedinih lokacija što je posljedica njihove geološke podloge.



Slika 5.10. Koncentracije magnezijevog iona, u nizvodnom toku od izvora (izvori Bijele i Crne rijeke i Plitvice) do Korane i u pritocima (Bijela rijeka kod Stipanovog mlina, Sušanj, Rječica, Sartuk).
Koncentracije Mg²⁺ najviše su na izvoru Bijele rijeke, Bijele rijeke kod Stipanovog mlina, Sušnjarskog potoka, Rječice i Sartuka (slika 5.10.) gdje iznose 25 - 34 mg L⁻¹. To se može objasniti geološkom strukturom ovog područja u kojem je uz vapnenac prisutan i dolomit ^(169,183). Na svim ovim lokacijama nema taloženja karbonata, što je također uzrok višim koncentracijama Mg^{2+} iona koji inače sutaloži s Ca^{2+} . Koncentracija Mg^{2+} niža je na izvorima Crne rijeke $(9 - 18 \text{ mg L}^{-1})$ i Plitvice $(16 - 23 \text{ mg L}^{-1})$ iako se i ovo područje nalazi u predjelu dolomita. Uzrok nižih koncentracija Mg²⁺ u Crnoj rijeci i Plitvici u odnosu na Bijelu rijeku može biti kraće srednje vrijeme zadržavanja ovih izvora (2 godine - Crna rijeka, 3 godine - Plitvica), dok je srednje vrijeme zadržavanja vode u Bijeloj rijeci oko 4 godine⁽¹⁰⁾. Zbog kraćeg srednjeg vremena zadržavanja vode Crne rijeke i Plitvice otope ukupno manju količinu magnezija. U vrijeme proljetnih visokih voda, nakon otapanja snijega, Srdoč i dr.⁽¹⁰⁾ su izračunali vrijeme zadržavanja u Crnoj rijeci <1 godine, a na Plitvici ~ 1 godine što je manje, dok na izvoru Bijele rijeke visoke proljetne vode nisu imale utjecaja. Zbog navedenog su i varijacije koncentracija izraženije na Plitvici i Crnoj rijeci, jer se pod utjecajem većih količina oborina koncentracije Mg²⁺ smanjuju zbog razrjeđenja, odnosno povećavaju u sušnim razdobljima. Ove promjene više se odražavaju na izvore kraćih vremena zadržavanja. Sezonske varijacije koncentracija Mg²⁺ u nizvodnom toku od Matice do Korane nisu jako izražene, ali mogu se uočiti (od 11 do 23 mg L⁻¹). To se može objasniti utjecajem temperature, tj. pojačanom isparavanju površinskih voda ljeti koje vodi do koncentriranja Mg²⁺ iona ^(6,35). U uvjetima povećanog isparavanja Mg²⁺ se koncentrira u vodi nakon čega može doći do njegovog sutaloženje s kalcitom. S obzirom na veću topljivost MgCO₃, sutaloženje s kalcitom je vrlo malo izraženo pa su varijacije u njegovoj koncentraciji u vodi puno manje u odnosu na varijacije koncentracija Ca^{2+} (slika 5.9.). U nizvodnom toku porast koncentracije Mg²⁺ vrlo je slabo izražen, a posljedica je povećanja utjecaja isparavanja vode što je potvrđeno modeliranjem pomoću stabilnih izotopa u vodi $\delta^2 H$ i $\delta^{18}O^{(55)}$. Izvori Crne i Bijele rijeke prikazani su na slikama 8. i 9. u Prilogu 2.

Radi usporedbe današnjih koncentracija magnezija s vrijednostima iz perioda 1980-ih godina, srednje vrijednosti koncentracija preračunate su u mmol L^{-1} (tablice 2. – 19.). Promjene vrijednosti nisu značajne, a radi se uglavnom o sniženju koncentracija za 0,02 do 0,07 mmol L^{-1} na većini uspoređenih lokacija. Na izvoru Plitvice sniženje je jače izraženo (za -0,25 mmol L^{-1}), dok je na izvorima Crne i Bijele rijeke ustanovljena malo povećana koncentracija u odnosu na 1980-e godine, a promjena iznosi 0,07, odnosno 0,13 mmol L^{-1} .

5.1.2.6. Indeks zasićenja kalcitom

Vrijednosti indeksa zasićenja kalcijevim karbonatom (I_{sat}) prikazane su na slici 5.11. Uočava se porast njegovih vrijednosti u nizvodnom toku, a proizlazi iz poboljšanja fizikalno-kemijskih uvjeta izlučivanja karbonata koje se intenzivira nizvodno što je pokazano ranije (slike 5.4., 5.6. i 5.9.).



Slika 5.11. Indeks zasićenja kalcijevim karbonatom (I_{sat}), u nizvodnom toku od izvora (izvori Bijele i Crne rijeke i Plitvice) do Korane i u pritocima (Bijela rijeka kod Stipanovog mlina, Sušanj, Rječica, Sartuk).

Na izvorima (Bijele rijeke, Crne rijeke i Plitvice) I_{sat} iznosi samo 1 - 2, a sezonskih fluktuacija gotovo nema jer su fizikalno-kemijski parametri o kojima I_{sat} ovisi, uglavnom konstantni. Niske vrijednosti I_{sat} pokazuju da fizikalno-kemijski uvjeti potrebni za taloženje sedre ovdje nisu zadovoljeni. U pritocima (Sušnju i Rječici) vrijednosti su više (3 - 8), dok su u Sartuku najviše i iznose 8 - 19, što je pokazatelj da su uvjeti za fizikalno izlučivanje karbonata ispunjeni. Izostanak taloženja na ovim lokacijama upućuje na nedovoljan broj kalcificirajućih alga i cijanobakterija koje bi procesom fotosinteze inducirale taloženja. Na Sartuku je izmjerena i povećana koncentracija DOC-a koji može biti inhibitor taloženja (slika 5.8.)⁽¹⁰⁾. Na ostalim lokacijama u nizvodnom toku, taloženje karbonata u obliku sedre i jezerskog sedimenta je intenzivno, a vrijednosti I_{sat} nisu veće od vrijednosti na pritocima, i kreću se unutar raspona 5 - 11. Sve to pokazuje da osim povoljnih fizikalno-kemijskih uvjeta koji su neophodni za taloženje karbonata iz prirodnih voda, bitnu ulogu ima fotosinteza, tj. kalcificirajuće alge i cijanobakterije.

Najviše vrijednosti I_{sat} izmjerene su na gotovo svim lokacijama u srpnju 2003. i 2004. (slika 5.11.), u vrijeme visokih temperatura zraka i voda (slika 5.1.).

U odnosu na 1980-e godine I_{sat} se povećao na svim promatranim lokacijama. Promjene su najmanje na izvorima (0,16-0,53), a najveće na pritocima (1,3-1,8) i na nizvodnim lokacijama na kojima je sedrenje i taloženje jezerskih sedimenata intenzivno, a povećanja iznose 1,2-1,6, osim na Burgetićima i u rijeci Korani gdje povećanje iznosi samo 0,5, odnosno, 0,8. Uočena povećanja I_{sat} posljedica su promjena fizikalno-kemijskih parametara koji utječu na I_{sat} , a što je pokazano u prethodnim poglavljima.

5.1.2.7. Koncentracije hranjivih soli

Od hranjivih soli (nutrijenti) mjereni su amonijak, nitrati, nitriti, sulfati i ortofosfati. Koncentracija NO_2^{-1} i HPO_4^{2-} bila je ispod granice detekcije na svim mjernim točkama (<0,01 mg L⁻¹), pa ti rezultati nisu prikazani, a rezultati mjerenja koncentracija NH_4^{+} , NO_3^{-1} i SO_4^{2-} prikazani su na slikama 5.12., 5.13. i 5.14. Koncentracije NH_4^{+} i NO_3^{-1} iona prikazane su kao koncentracija dušika iz NH_4^{+} , odnosno NO_3^{-1} , mg N/L.



Slika 5.12. Koncentracija amonijevih iona u nizvodnom toku, od izvora (izvori Bijele i Crne rijeke i Plitvice) do Korane i u pritocima (Bijela rijeka kod Stipanovog mlina, Sušanj, Rječica, Sartuk).

Koncentracija amonijaka uglavnom je vrlo niska i na većini mjernih točaka je niža od $0,1 \text{ mg N L}^1$. Na pojedinim lokacijama izmjerene su koncentracije >0,1 mg L⁻¹ u srpnju i studenom 2003. te u svibnju 2004. Na Matici su u srpnju i studenom 2003. izmjerene vrlo visoke koncentracije od 1,3, odnosno 0,4 mg L⁻¹ (slika 5.12). Cijelo područje kroz koje Matica prolazi je tresetište bogato organskom tvari čijom remineralizacijom nastaje amonijak, a dodatno povećane ljetne koncentracije amonijevog iona na Matici mogu biti posljedica uzgoja manjeg broja stoke u Plitvičkom Ljeskovcu. Malo veća koncentracija izmjerena u studenom 2003. na Rječici (0,18 mgN/L) može biti posljedica donosa organskog materijala Rječicom, te utjecaja oborina koji na Rječici može biti dosta izražen ⁽⁵⁵⁾.



Slika 5.13. Koncentracije nitrata u nizvodnom toku površinskih voda Plitvičkih jezera, od izvora (izvori Bijele i Crne rijeke i Plitvice) do Korane i u pritocima (Bijela rijeka kod Stipanovog mlina, Sušanj, Rječica, Sartuk).

Koncentracija nitrata (Slika 5.13.) kreće se između 0,4 i 0,9 mg L^{-1} NO₃^{-/}N na većini mjernih točaka. Nešto povišene vrijednosti nitrata izmjerene su na izvorima Bijele rijeke i Crne rijeke (1 - 1,5 mg L^{-1} , odnosno 0,7 - 1,8 mg L^{-1}), na izvoru Plitvice (1,3 - 2,1 mg L^{-1}) i na Matici (0,7 - 1,6 mg L^{-1}). Na pritocima, Rječici i Sartuku vrijednosti su neznatno povišene u odnosu na površinske vode jezera i iznose 0,7 - 1 mg L^{-1} , odnosno 0,7 - 1,2 mg L^{-1} . Koncentracije u lokacijama smještenim u nizvodnom toku dosta su ujednačene i nalaze se unutar raspona 0,4 - 0,9 mg L^{-1} . Navedena odstupanja vrijednosti koncentracija u odnosu na ostale lokacije, mogu biti posljedica procjeđivanja vode kroz humus (izvori i Matica), odnosno površinskih ispiranja pritoka koji protiču kroz područje šuma.

Izvor nitrata i amonijaka u vodama Plitvičkih jezera mogu biti i oborine, što su pokazale Bajić i Đuričić ⁽¹⁶⁴⁾. Oborine mogu doprinijeti povišenim koncentracijama ovih iona na Crnoj rijeci, Rječici i Sartuku, jer sastav vode na ovim lokacijama odražava izotopni, a tako i kemijski, sastav oborina ^(55,184).

Koncentracija SO_4^{2-} u vodama Plitvičkih jezera pokazuju određene sezonske fluktuacije s laganim trendom snižavanja u nizvodnom toku (slika 5.14.).



Slika 5.14. Koncentracije sulfata u nizvodnom toku površinskih voda Plitvičkih jezera, od izvora (izvori Bijele i Crne rijeke i Plitvice) do Korane i u pritocima (Bijela rijeka kod Stipanovog mlina, Sušanj, Rječica, Sartuk).

Većina vrijednosti koncentracija sulfata nalazi se unutar intervala 3,4 - 4,6 mg L⁻¹, a srednja koncentracija sulfata u oborinama za period 1980. – 1990. ⁽¹⁶⁴⁾ iznosila je 4 mg L⁻¹ što ukazuje da određen dio sulfata u vodama Plitvičkih jezera dolazi iz atmosfere, a manjim dijelom odražava sastav tla ^(164,185). Najviše koncentracije SO₄²⁻ iona izmjerene su na izvoru Plitvice, na Prošću i Sartuku (5,8 mg L⁻¹) u studenom 2003. Na ovim lokacijama su i sezonske varijacije najizraženije s rasponom vrijednosti od 3,7 - 5,8 mg L⁻¹. Povišene koncentracije zapažaju se i na izvoru Crne rijeke u kojoj su i fluktuacije dosta izražene, a kreću se unutar raspona 3,3 - 4,9 mg L⁻¹. Ostale lokacije na kojima se uočavaju povišene vrijednosti (izvor Plitvice, pritoci Sušanj i Rječica) imaju manje izražene fluktuacije, od 4,4-5,2 mg L⁻¹. Prikazane vrijednosti ukazuju na utjecaj oborina koji je najviše uočljiv na izvoru Crne rijeke, Prošću i Sartuku. Povišene zimske vrijednosti koncentracije sulfata na većini mjerenih lokacija mogu potjecati i iz H₂S koji nastaje u reduktivnim uvjetima u tlima i sedimentima koji su bogati s OM. Na taj način moguće je objasniti povišene vrijednosti na izvoru Bijele rijeke zbog prolaska podzemne vode kroz reduktivni okoliš, humus.

Na temelju prikazanih rezultata uočava se da nutrijenti NO_3^- i NH_4^+ u jezera ulaze uglavnom izvorima i Maticom, te Rječicom, a na koncentraciju SO_4^{2-} vjerojatno dosta velik utjecaj imaju oborine. Granične vrijednost za NH_4^+ (mg N L⁻¹) u vodama 1. vrste ⁽¹⁶¹⁾ je <0,1 što znači da vode Plitvičkih jezera prema ovom pokazatelju spadaju u vrlo čiste vode. Međutim, u svibnju 2004. svrstavaju se u vode 2. stupnja, a tu spadaju izvor Crne rijeke, Matica, Prošće i Veliko jezero i Rječica, dok Matica u srpnju 2003. postaje voda 3. vrste (umjereno eutrofne). Vrijednosti koncentracija (mg N L⁻¹) u većini slučajeva nalaze se unutar raspona od 0,5 do 1,5 mgN/L što

vode Plitvičkih jezera smješta u skupinu voda 2. vrste, a na izvoru Crne rijeke, Plitvice i na Matici izmjerene i koncentracije >1,5 mgN L⁻¹, što ove vode uvrštava u vode 3. vrste u ovom periodu. Navedena povećanja koncentracija NH₄⁺ i NO₃⁻ ukazuju na povremeni povećani unos ovih aniona vjerojatno oborinama (Crna rijeka i Sartuk), ali većim dijelom radi se utjecaju razgradnje prirodnog organskog materijala (Matica i Rječica). Bez obzira na navedena mala povećanja koncentracija, vode Plitvičkih jezera spadaju u oligotrofne što pokazuju parametri koji se smatraju pokazateljima stupnja trofije (klorofil *a* i ukupni fosfor) koju su prisutni u vrlo niskim koncentracija ortofosfata, u proljeće prije početka intenzivne fotosintetske aktivnosti ⁽¹⁵⁶⁾. Granične vrijednosti za koncentraciju SO₄²⁻ iona u prirodnim vodama nisu propisane zakonom a mogu iznositi od 1 mg L⁻¹ do 1 g L⁻¹ što ovisi o sastavu tla kroz koje voda prolazi ^(75,185).

5.1.2.8. Koncentracija klorida i fluorida

Izmjerene koncentracije klorida i fluorida u površinskim vodama u svim periodima mjerenja pokazale su vrlo male sezonske promjene, a i promjene u nizvodnom toku su slabo izražene. Koncentracija klorida je u vrlo malom opadanju (slika 5.15.) od izvora do rijeke Korane, vrijednosti su uglavnom smještene unutar raspona 1,0 - 2,5 mg L⁻¹. Povišene koncentracije i fluktuacije koncentracije klorida zapažaju se na izvoru Crne rijeke (1,2 - 3,2 mg L⁻¹) i na Matici $(1,4-3,5 \text{ mg } \text{L}^{-1})$. Jedan od antropogenih izvora klorida su detergenti pa povišene koncentracije na Matici mogu biti pokazatelj manjeg utjecaja naselja Plitvički Ljeskovac na kvalitetu vode, ali s obzirom na vrlo niske izmjerene vrijednosti malo je vjerojatno da na koncentraciju klorida utječe malobrojno stanovništvo koje živi u ovom području. Povećana koncentracija Cl⁻ na Matici se sa sigurnošću može pripisati tresetnom području kroz koje rijeka prolazi jer treset sadrži velike količine organski vezanog Cl^{- (186)}. Najviše vrijednosti izmjerene su upravo u razdobljima u kojima se uglavnom odvija razgradnja OM (kasno ljeto/jesen/zima). Povišene koncentracije izmjerene u Crnoj rijeci također mogu biti organskog porijekla uslijed procesa razgradnje OM u tlu, pri čemu u podzemne vode dospijevaju soli (halogenidi) koji su vezani u humusu, a fluktuacije su posljedica relativno brzog odgovora Crne rijeke na promjene u količini oborina. Slične fluktuacije ne bilježe se u Bijeloj rijeci koja zbog duljeg vremena zadržavanja ima relativno stabilan kemijski sastav.

Koncentracija fluorida je uglavnom stalna u nizvodnom toku i kreće se u rasponu $0,02 - 0,07 \text{ mg L}^{-1}$ na većini mjernih točaka (slika 5.16.). Povišene koncentracije u odnosu na ostale lokacije izmjerene su na jezeru Kozjak (0,09 mg L⁻¹) i na Sartuku (0,07 - 0,09 mg L⁻¹). U ovako niskim koncentracijama ne može se govoriti o onečišćenju i antropogenom utjecaju, a povećanje koncentracije može se vezati uz raspad OM.



Slika 5.15. Koncentracije klorida u nizvodnom toku površinskih voda Plitvičkih jezera, od izvora (izvori Bijele i Crne rijeke i Plitvice) do Korane i u pritocima (Bijela rijeka kod Stipanovog mlina, Sušanj, Rječica, Sartuk).



Slika 5.16. Koncentracije fluorida u nizvodnom toku površinskih voda Plitvičkih jezera, od izvora (izvori Bijele i Crne rijeke i Plitvice) do Korane i u pritocima (Bijela rijeka kod Stipanovog mlina, Sušanj, Rječica, Sartuk).

Koncentracije obaju aniona vrlo su niske u odnosu na koncentracije koji su prisutne u čistim nezagađenim vodama, a koje ⁽¹⁸⁶⁾ u prosjeku iznose ~ 20 mg L⁻¹ klorida, odnosno ~ 1,5 mg L⁻¹ fluorida ⁽¹⁸⁷⁾.

5.1.2.9. Koncentracije kalija, natrija, stroncija i elemenata u tragovima

Koncentracije kalija, natrija, i stroncija prikazane su na slikama 5.17., 5.18. i 5.19., a elemenata u tragovima na slici 5.20.



Slika 5.17. Koncentracije kalija u nizvodnom toku površinskih voda Plitvičkih jezera, od izvora (izvori Bijele i Crne rijeke i Plitvice) do Korane i u pritocima (Bijela rijeka kod Stipanovog mlina, Sušanj, Rječica, Sartuk).

Koncentracije kalija u najvećem broju mjerenja iznose 0,2 - 0,35 mg L⁻¹, a povišene koncentracije opažaju se u svibnju 2004. godine na izvoru Plitvice, te rujnu iste godine na izvoru Bijele rijeke, Velikom jezeru i jezeru Novakovića Brod. U nizvodnom toku koncentracije kalija uglavnom su ujednačene. Koncentracije natrija su najvećim dijelom unutar intervala 0,5 - 1,3 mg L⁻¹. Od izvora prema rijeci Korani uočava se vrlo blagi pad koncentracija. Povišene vrijednosti izmjerene su na izvoru Crne rijeke i Matice u veljači 2004, te na izvoru Plitvice u svibnju 2004. u odnosu na ostala razdoblja (slika 5.18.). Navedene varijacije i razlike u koncentraciji između Na⁺ i K⁺ mogu se objasniti njihovim biokemijskim karakteristikama.

Naime, Na⁺ i K⁺ u vodu dolaze spiranjem alumosilikata i razgradnjom OM u sedimentu (prirodni), te iz detergenata i mineralnih gnojiva (antropogeni). Sadržaj K⁺ i Na⁺ u stijenama je približno jednak, ali prirodna koncentracija K⁺ u vodi obično je manja, čak i nekoliko puta, od koncentracije Na⁺ jer su kalijski feldspati, čijim trošenjem K⁺ dospijeva u vodu, otporniji na kemijsko trošenje od Na-Ca plagioklasa. Ioni Na⁺ i K⁺ prisutni u vodi također se različito ponašaju. K⁺ je manje pokretljiv i lakše se ponovo ugrađuje u rešetku minerala glina, npr. ilita koji je vrlo čest mineral u tlu i sedimentu, tj uklanja se iz vode taloženjem ^(39,183). Na razliku u prirodnoj koncentracija između Na⁺ i K⁺ utječe i trošenje K⁺ od strane primarnih proizvođača u

jezeru, jer je K⁺ mikronutrijent važan za rast i razvoj biljaka. Oba elementa se oslobađaju u vodu i procesima razgradnje OM. Stoga je njihova koncentracija u vodi obično veća krajem vegetacijskog perioda u vrijeme početka razgradnje (jesen, rana zima, slike 5.17. i 5.18.). Koncentracija im može biti snižena i u zimskim mjesecima jer je u hladnijem periodu razgradnja mikroorganizmima usporena zbog niskih temperatura što se također može zapaziti na slici 5.17. (najniža koncentracija K⁺ u veljači), te na slici 5.18. (snižene koncentracije Na⁺ na pojedinim lokacijama). Iz tog razloga razlike u koncentraciji između perioda primarne produkcije i razgradnje ne moraju biti jako izražene. Za razliku od K⁺, Na⁺ je konzervativniji element u većini vođenih okoliša. Samo u sredinama gdje postoji veća nazočnost minerala glina i OM može se očekivati ionska izmjena i varijacije koje nisu samo posljedica ispiranja okolnog tla i razgradnje OM. Prikazane koncentracije ne upućuju na antropogeno porijeklo jer bi u tom slučaju koncentracije trebale biti najviše na Matici zbog utjecaja manjeg broja stanovnika koji žive na Plitvičkom Ljeskovcu i bavi se poljoprivredom, ali taj utjecaj se ne zapaža.



Slika 5.18. Koncentracije natrija u nizvodnom toku površinskih voda Plitvičkih jezera, od izvora (izvori Bijele i Crne rijeke i Plitvice) do Korane i u pritocima (Bijela rijeka kod Stipanovog mlina, Sušanj, Rječica, Sartuk).

Koncentracije stroncija imaju raspon vrijednosti 12 - 80 μ g/L (slika 5.19.). Najviše koncentracije izmjerene su na izvoru Crne rijeke i Matice, dok su mjerenja na izvoru Bijele rijeke, Rječici i Sartuku pokazala najniže koncentracije. Postupno sniženje koncentracije Sr²⁺ iona u nizvodnom toku posljedica je njegovog sutaloženja s kalcijevim karbonatom. Snižene vrijednosti u Sušnjarskom potoku, Rječici i na Sartuku mogu biti odraz sastava tla jer na ovim lokacijama taloženja karbonata nema.



Slika 5.19. Koncentracije stroncija u nizvodnom toku površinskih voda Plitvičkih jezera, od izvora (izvori Bijele i Crne rijeke i Plitvice) do Korane i u pritocima (Bijela rijeka kod Stipanovog mlina, Sušanj, Rječica, Sartuk).

Koncentracije Na⁺, K⁺ i Sr²⁺ izmjerene na Plitvičkim jezera puno su niže od prosječnih vrijednosti u nezagađenim površinskim vodama što znači da tlo kroz koje vode prolaze nije bogato mineralima ovih kationa, a varijacije koje se uočavaju u koncentracijama ovih metala mogu biti posljedica gore navedenih utjecaja. Prirodna koncentracija kalija u nezagađenim prirodnim površinskim vodama može iznositi do 1 mg L⁻¹, natrija u pitkoj vodi ima ~25 mg L⁻¹, a koncentracija stroncija ovisno o području kroz koje voda prolazi može varirati od 0,2 do $3,2 \text{ mg L}^{-1}$ (75,188,189,190).

Rezultate mjerenja elemenata u tragovima prikazuje slika 5.20. i tablica 20. u Prilogu 1. Napravljene su tri serije mjerenja, a rezultati nisu ukazali na sezonske promjene koncentracija elemenata u tragovima, te su koncentracije prikazane kao srednje vrijednosti. U nizvodnom toku promjena također nema. Koncentracije metala u tragovima puno su niže od uobičajenih srednjih vrijednosti u čistim vodama ^(75,191), i ne ukazuju na antropogeni unos. Niska koncentracija elemenata u tragovima u vodi također pokazuje da su vode oksične, jer se u reduktivnim uvjetima koji vladaju u eutrofnim jezerima u hipoliminiju i na granici voda/sediment, elementi u tragovima oslobađaju iz sedimenta pa njihove koncentracije u tom slučaju mogu biti povišene ^(17,75). U oligotrofnim vodama Plitvičkih jezera metali su čvrsto vezani u sedimentu. Neki od elemenata u tragovima poput Mn, Zn ili Cu, su važni za rast i razvoj biljaka, pa bi njihove koncentracije mogle varirati sezonski, ali da bi se to uočilo potreban je veći broj mjerenja.



Slika 5.20. Koncentracije elemenata u tragovima u nizvodnom toku površinskih voda Plitvičkih jezera, od izvora (izvori Bijele i Crne rijeke) do Korane i u pritocima (Bijela rijeka kod Stipanovog mlina, Sušanj, Rječica).

5.2. Procjedne vode

Cilj uzorkovanja i mjerenja kemijskih parametara u procjednim vodama bio je utvrđivanje utjecaja šumskog ekosustava na kvalitetu voda na Plitvičkim jezerima, zbog čega su paralelno napravljena uzorkovanja i mjerenja u površinskim vodama na lokacijama koje su smještene u neposrednoj blizini šumskih ploha s lizimetrima.

Procjedne vode sakupljane su u listopadu 2005. i studenom 2006. godine na tri različite lokacije, šumske plohe: (A) Rječičina draga iznad ušća Rječice u Kozjak gdje prevladava bukva; (B) desna obala Bijele rijeke – iznad Stipanovog mlina, prevladava smreka, (C) lijeva strana Sušnjarskog potoka, prevladava jela (slika 4.2.). Lokacije na kojima su uzorkovane površinske vode koje su povezane s lizimetarskim plohama su: Rječica, u blizini lokacije A, Bijela rijeka kod Stipanovog mlina, u blizini lokacije B, te Sušnjarski potok, u blizini lokacije C. Na istim ovim lokacijama sakupljan je i listinac. Rezultati mjerenja u površinskim vodama već su prikazani u prethodnom poglavlju.

Na slikama 5.21. (a-f) prikazani su rezultati mjerenja koncentracija DOC, NO_3^- , NH_4^+ , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , CI^- i F⁻, a radi usporedbe su prikazani i rezultati mjerenja površinskih voda s odgovarajućih lokacija. Prikazani rezultati u površinskim vodama predstavljaju mjerenja pojedinačnog uzorka uzorkovanog u isto vrijeme kad su uzorkovane i procjedne vode, a brojčane vrijednosti prikazane su u tablici 21. u Prilogu 1.

DOC je mjeren u dva navrata dok su svi ostali parametri mjereni jednom. Koncentracija NH_4^+ iona izmjerena je samo na lokaciji Sušanj jer su ostali uzorci bili obojeni (slika 5.21. c). HPO_4^{2-} je detektiran samo u procjednoj vodi na lokaciji Sušanj, dok je na svim ostalim lokacijama, kao i u površinskoj vodi, koncentracija HPO_4^{2-} iona ispod granice detekcije.

Usporedba procjednih i površinskih voda pokazuje da su najveće razlike u koncentraciji, s višim vrijednostima u procjednoj vodi, kod DOC-a, zatim kod nitrata, amonijaka i fosfata. Ti podaci ukazuju da unos hranjivih soli u jezera velikim dijelom potječe od procjeđivanja voda iz šumovitih područja koja okružuju jezera. Između procjednih voda s pojedinih šumskih ekosustava (bukva, smreka, jela) nisu uočene značajne razlike u koncentracijama hranjivih soli, osim u koncentraciji nitrata na lokaciji B (smrekova šuma) koja je niža u odnosu na ostale lokacije i gotovo identična koncentraciji nitrata u površinskoj vodi. Koncentracije ostalih mjerenih aniona, SO_4^{2-} , Cl⁻ i F⁻ su u pravilu više u površinskim nego u procjednim vodama. Objašnjenje za to su sami lizimetri koji predstavljaju tanki sloj humusa (10 - 20 cm debljine) pa je za očekivati da takve procjedne vode otope znatno manje soli nego li procjedne vode koje ulaze u jezero, što znači i da su koncentracije DOC-a, NO_3^{-} i NH_4^+ također veće od vrijednosti izmjerenih u lizimetarskim vodama.



Slika 5.21. a) Koncentracije DOC-a, listopad 2005. i studeni 2006., (b) i (c) koncentracije hranjivih soli (NO_3^- , NH_4^+ , HPO_4^{2-}), (d-f) koncentracije ostalih soli (SO_4^{2-} , CI^- , F^-) izmjerene u procjednim vodama sakupljenim na lokacijama: A - Rječičina draga, iznad ušća Rječice u Kozjak, B - Bijela rijeka, iznad Stipanovog mlina, C - Sušnjarski potok, te u površinskim vodama u blizini sakupljanja procjednih voda.

5.3. Dubinski profili u jezerima Prošću i Kozjaku

5.3.1. Fizikalno-kemijska mjerenja – in situ

Na dva najveća jezera, Prošćanskom i Kozjaku napravljena su *in situ* mjerenja temperature, vodljivosti i koncentracije O_2 u dubinskom profilu, na mjestima na kojima se očekuje najveća dubina. Mjerenja su izvedena u rujnu 2004. godine, u periodu stratifikacije. Brojčane vrijednosti mjerenja nalaze se u tablicama 22. i 23. u Prilogu 1.

5.3.1.1. Prošćansko jezero

Na Prošćanskom jezeru uočava se temperaturni gradijent, tj. termoklina između 5 i 20 m dubine (slika 5.22.). Vodljivost i koncentracija kisika smanjuju se od površine prema dnu jezera uz određena variranja u površinskim slojevima.



Slika 5.22. Rezultati mjerenja temperature, koncentracije kisika i vodljivosti u Prošćanskom jezeru, rujan 2004., stratifikacijski period.

Koncentracija kisika na samoj površini iznosi 6,7 mg L^{-1} potom raste do najveće koncentracije od 7,1 mg L^{-1} na 4 - 6 m dubine što je posljedica primarne produkcije koja je intenzivna u ovim slojevima. Slična zapažanja uočavaju se i u drugim stratificiranim jezerima smještenim u kontinentalnim područjima ⁽⁹⁶⁾. Nakon postignute maksimalne vrijednosti koncentracija otopljenog kisika se brzo smanjuje u području termokline, od 7 - 4 mg L^{-1} zbog smanjenja intenziteta primarne produkcije, ali i potrošnje kisika za razgradnju tonuće organske tvari. U

području hipolimnija (ispod 20. m dubine) koncentracija kisika fluktuira između vrijednosti 3,5 i 4,0 mg L⁻¹, što znači da je suspendirana organska tvar većim dijelom razgrađena prilikom sedimentiranja u vodenom stupcu. Hipolimnij čije su koncentracije $O_2 < 4 \text{ mgL}^{-1}$, smatra se hipoksičnim ⁽¹⁹⁾, što znači da je količina suspendirane organske tvari u Prošću značajna, ali njena produkcija i/ili alohtoni donos još uvijek nisu tako veliki da bi uzrokovali veću potrošnju kisika. Značajno je da hipolimnij dubljeg jezera Kozjak (maksimalna dubina 46 m) nije hipoksičan što ukazuje da je koncentracija organske tvari veća na Prošću koje je pliće (maksimalna dubina 37 m). Ovo je posljedica dotoka Matice u Prošće s većom količinom organske tvari i otopljenih soli. Stoga se na Prošću očekuje pojačana primarna produkcija u odnosu na Kozjak. Sukladno očekivanoj povećanoj primarnoj produkciji u Prošću u odnosu na nizvodna jezera, u sedimentu iz Prošća može se očekivati veća koncentracija autohtone OM, ali i alohtone OM, donesene Maticom.

Vodljivost, tj. koncentracija otopljenih soli, na površini iznosi 402 μ S/cm i naglo raste do 418 μ S cm⁻¹ na 5. m dubine. Ova promjena poklapa se s maksimalnom koncentracijom otopljenog kisika, ali vodljivost i dalje raste i postiže maksimalnu vrijednost od 425 μ S/cm na 14. m. Povišenje vrijednosti vodljivosti u slojevima od 5 do 14 m može se objasniti smanjenjem intenziteta primarne produkcije jer se troši sve manje soli pa njihova koncentracija, tj. vodljivost, raste. Nakon postizanja maksimuma vodljivost počinje padati prateći trend temperature i kisika, što se može objasniti vezanjem soli na suspendirane organske i anorganske čestice ⁽¹⁷⁾. Vodljivost u hipolimniju postiže konstantnu vrijednost kao i kisik i temperatura.

5.3.1.2. Jezero Kozjak

Rezultati mjerenja u jezeru Kozjak (slika 5.23.) pokazuju da se termoklina nalazi između 5 i 25 m dubine. Vodljivost je u cijelom profilu niža nego na Prošću, dok je koncentracija otopljenog kisika viša.

Temperatura epilimnija u Kozjaku je ~3°C viša od temperature epilimnija u Prošću, što se može objasniti postupnim zagrijavanjem vode Prošća preko površinskog toka Gornjih jezera. Temperatura hipolimnija niža je nego na Prošću za ~3°C zbog veće dubine jezera Kozjak. Koncentracija kisika najniža je u površinskom sloju u kojem iznosi 6,1 mg L⁻¹, postupno raste do 12. m na kojem postiže maksimalnu vrijednost od 9,6 mg L⁻¹. Ovaj porast posljedica je intenzivne primarne produkcije u slojevima termokline koji su najbliži epilimniju (slika 5.23.). Potom slijedi pad koncentracije kisika zbog smanjenja intenziteta primarne produkcije u donjim slojevima termokline (12 m - 25 m), a do izražaja dolazi potrošnja kisika u razgradnji organske tvari. Koncentracija kisika snižava se do hipolimnija u kojem fluktuira između 6,5 i 7,5 mg L⁻¹, dok je na Prošću koncentracija kisika izmjerena u hipolimniju znatno niža (3,5 - 4,5 mg L⁻¹). Veća količina kisika u hipolimniju Kozjaka upućuje na manju količinu suspendirane organske tvari u Kozjaku.



Slika 5.23. Rezultati mjerenja temperature, koncentracije kisika i vodljivosti u jezeru Kozjak, rujan 2004., stratifikacijski period.

Vrijednosti vodljivosti su najviše u površinskim slojevima i iznose 370 μ S cm⁻¹, a potom padaju do 13. m na kojem je izmjerena najniža vrijednost od 351 μ S cm⁻¹. U donjim slojevima termokline, ispod 13. m, vodljivost opet raste, a tek nakon 40. m dubine vrijednosti se relativno stabiliziraju i fluktuiraju između 363 i 365 μ S cm⁻¹. Trend vodljivosti suprotan je trendu koncentracije otopljenog kisika što se objašnjava trošenjem soli uslijed fotosinteze, te smanjenim trošenjem u dubljim slojevima zbog smanjivanja intenziteta fotosinteze.

Zbog većih koncentracija kisika na površini voda/sediment u jezeru Kozjak, može se očekivati intenzivnija aerobna razgradnja organske tvari u sedimentu uslijed čega se smanjuje pH u sloju vode uz sediment. Posljedica toga je djelomično otapanje istaloženog karbonata što može doprinijeti povećanju vodljivosti u hipolimniju. Razgradnja organske tvari u sedimentu uzrokuje i oslobađanje drugih soli iz sedimenta.

5.3.2. Laboratorijska mjerenja

Kemijski parametri u dubinskom profilu oba jezera prikazani su na slici 5.24. Uzorci vode na Prošćanskom jezeru nisu uzeti u punom profilu pa se ne može napraviti direktna usporedba s vrijednostima u hipolimniju jezera Kozjak, ali može se uočiti da se jezera slično ponašaju u području epilimnija i termokline.



Slika 5.24. Kemijski parametri u dubinskim profilima u jezerima Kozjak i Prošće u rujnu 2004, stratifikacijski period.

Koncentracije DOC-a i sulfata gotovo su konstantne i identične u području epilimnija i termokline na oba jezera. U hipolimniju Kozjaka uočava se porast koncentracije DOC-a i sulfata prema dnu jezera. Povećanje koncentracije nitrata, sulfata, hidrogenkarbonata, amonij iona i CO₂ te iona kalcija i magnezija od površine prema dnu uočavaju se na oba jezera, a sve navedene promjene mogu se pripisati razgradnji sedimentirajuće organske tvari u vođenom stupcu. Paralelno ovim promjenama uočava se sniženje vrijednosti pH i I_{sat} u oba jezera. I promjena ovih vrijednosti posljedica su razgradnje organske tvari u vođenom stupcu. Naime, uslijed razgradnje organske tvari nastaje CO₂. Povećanjem koncentracije CO₂ snižava se pH vrijednost, smanjuje se mogućnost taloženja karbonata, a moguće je da dolazi i do djelomičnog otapanja istaloženog karbonata. Ove promjene oba jezera rezultiraju sniženjem I_{sat} u, te porastom koncentracija hidrogenkarbonata i iona kalcija i magnezija. Osim razgradnje organske tvari u vođenom stupcu, sniženje I_{sat}, te povećanje koncentracija kalcija, magnezija i hidrogenkarbonata posljedica su i smanjivanja intenziteta fotosinteze od površine prema dnu jezera. Fotosinteza inducira taloženje karbonata i vrlo je značajna u procesima taloženju karbonata na Plitvičkim jezerima ^(10,15,143).

Na temelju prikazanih rezultata može se uočiti da su promjene pH, I_{sat} , koncentracije CO₂ i NH₄⁺ iona izraženije na Prošću u području epilimnija i termokline za koja postoje podaci za oba jezera. Uzrok ovih razlika je veća količina organske tvari u Prošću nego u Kozjaku, a što je i pretpostavljeno na temelju niže koncentracije kisika u Prošću (poglavlje 5.3.1.1.).

5.4. δ^{13} C u ukupnom otopljenom anorganskom ugljiku

 $δ^{13}$ C u otopljenom anorganskom ugljiku ($δ^{13}$ C_{DIC}) mjeren je radi utvrđivanja porijekla ugljika u DIC-u, određivanja stupnja izmjene ugljika iz DIC-a s atmosferskim CO₂, utjecaja promjene temperature i promjene intenziteta primarne produkcije. Usporedbom $δ^{13}$ C_{DIC} s vrijednostima $δ^{13}$ C u istaloženom karbonatu ($δ^{13}$ C_{karb}), jezerskom sedimentu i sedri, može se utvrditi je li karbonat taložen u ravnotežnim uvjetima, ili je došlo do poremećaja koji može biti posljedica promjene intenziteta primarne produkcije. Sličnosti/razlike između $δ^{13}$ C_{bIC} ukazuju na porijeklo istaloženog jezerskog sedimenta, tj. je li većim dijelom nastao taloženjem u samom jezeru (autohtoni) ili je donešen pritocima ili spiranjem okolnog materijala (alohtoni), što će biti opisano u poglavlju 5.5. Ovdje su prikazani rezulati mjerenja iz razdoblja 2004. - 2007. godine i prikazana je usporedba srednjih vrijednosti $δ^{13}$ C_{DIC} od 1984. do 2007. godine.

Sezonske vrijednosti $\delta^{13}C_{DIC}$ izmjerene u razdoblju 2004. - 2007. prikazane su na slici 5.25. Uočava se da su vrijednosti $\delta^{13}C_{DIC}$, osim na izvorima, snižene u Matici i pritocima (Rječica i Sušnjarski potok) zbog većeg udjela ugljika organskog porijekla kao i na izvorima. Utjecanjem ovih voda u jezera unosi se DIC, tj. CO₂ koji potječe od respiracije bilja pa ima snižene vrijednosti $\delta^{13}C_{DIC}$. Na Gradinskom jezeru, Novakovića Brodu i Kaluđerovcu nema pritoka pa je i to razlog da su na ovim mjestima vrijednost $\delta^{13}C_{DIC}$ relativno pozitivne, kao i istaloženog kalcita o čemu će biti govora kasnije.



Slika 5.25. $\delta^{13}C_{DIC}$ vrijednosti u vodama Plitvičkih jezera nizvodno, od izvora do rijeke Korane, te u pritocima (Sušanj, Rječica i Sartuk).

Izrazito visoka vrijednost $\delta^{13}C_{DIC}$ izmjerena je na Korani ispod mosta na magistrali u rujnu 2004. godine, a posljedica je vrlo niskog vodostaja u tom periodu. Znakovite su više vrijednosti za rujan

2004. i 2006. na Gradinskom jezeru te na jezeru Novakovića Brod. Moguć uzrok je jesensko povećanje primarne produkcije što su u jezeru Baldeggersee u Švicarskoj uočili Teranes i dr. ⁽¹⁰⁰⁾. Općenito, vrijednosti $\delta^{13}C_{DIC}$ negativnije su na izvorima i pritocima (veći dio ugljika organskog porijekla) uz manje sezonske varijacije, dok su na jezerima vrijednosti $\delta^{13}C_{DIC}$ -a općenito više uz jače izražene sezonske varijacije.

Na slici 5.26. su prikazane srednje godišnje vrijednosti $\delta^{13}C_{DIC}$ plitvičkih voda za vremensko razdoblje 1984. - .2007. Usporedba srednjih godišnjih vrijednosti od 1984.-2007. daje uvid u ovisnost vrijednosti $\delta^{13}C_{DIC}$ o klimatskim varijacijama.



Slika 5.26. Srednje godišnje vrijednosti $\delta^{13}C_{DIC}$, u vodama Plitvičkih jezera nizvodno i usporedba s ranije izmjerenim vrijednostima.

Razlika $\delta^{13}C_{DIC}$ vrijednosti između pojedinih godina posljedica je utjecaja varijacija temperature i količine oborina u promatranom razdoblju. Najviše vrijednosti $\delta^{13}C_{DIC}$ izmjerene su 1984. i 2004. godine i poklapaju s najmanjim protocima, najvišim srednjim godišnjim i ljetnim temperaturama, te s najmanjom količinom padalina (slike 4.3., 4.4. i 4.5.). Sličan odziv može se očekivati i na $\delta^{13}C$ kalcita. Povišene vrijednosti atmosferske temperature utječu na temperaturu jezerske vode, pojačavaju fotosintetsku aktivnost i samo isparavanje jezerske vode. Sve to odražava se na porast $\delta^{13}C_{DIC}$.

Također je uočljiv trend porasta vrijednosti $\delta^{13}C_{DIC}$ u nizvodnom toku od izvora do rijeke Korane kao posljedica izmjene ugljika iz atmosferskog CO₂ i DIC-a u vodi (poglavlje 5.1.2.2.)⁽¹⁰⁾. Na izvorima je vrijednost $\delta^{13}C_{DIC}$ najniža jer je u izvorima najviša koncentracija CO₂ nastalog razgradnjom organske tvari u tlu^(5,10,96). U nizvodnom toku parcijalni tlak CO₂ u vodi opada posebno na slapovima zbog izlaska CO₂ u atmosferu⁽¹⁰⁾, ali i zbog fotosintetske aktivnosti koja troši CO₂, pa jedan dio ulazi i iz atmosfere u vodu⁽³⁶⁾. Na taj način se u ukupnom DIC-u povećava koncentracija ¹³C jer je udio hidrogenkarbonata koji je u izotopnoj ravnoteži s atmosferskim CO_2 veći nego na izvorima u kojima je većim dijelom biogenog porijekla.

Barth i Veizer ⁽¹⁸²⁾ su na temelju ovisnosti koncentracije DOC-a o $\delta^{13}C_{DIC}$ pokušali biokemijski razlučiti ekosustave i utvrditi izvore i miješanje voda. Negativnije vrijednosti $\delta^{13}C_{DIC}$ u kombinaciji s povišenom koncentracijom DOC-a mogu ukazati na donos kopnenog DOC-a jer se njegovom razgradnjom snižava $\delta^{13}C_{DIC}$. Prema ovim odnosima razlikuju se tri ekosustava, tj. ciklusa ugljika u površinskim vodama: 1) oni kojima dominira izmjena s atmosferskim CO₂ (pozitivniji $\delta^{13}C_{DIC}$, od -3‰ do 3‰, najmanja koncentracija DOC-a), 2) oni kojima dominira fotosinteza (malo povišene koncentracije DOC-a, ali ne značajno u odnosu na prvi slučaj i $\delta^{13}C_{DIC}$ vrijednost između -3‰ i -12‰), te 3) dominacija respiracije i razgradnje OM (visoke koncentracije DOC-a i vrlo negativne $\delta^{13}C_{DIC}$ vrijednost u rasponu od -6‰ do -15‰). Prema obrađenim podacima, može se zaključiti da cijelim područjem ekosustava Plitvičkih jezera dominira fotosinteza s pojačanim djelovanjem razgradnje na izvorima i pritocima (slike 5.27 i 5.28).



Slika 5.27. Korelacija $\delta^{13}C_{DIC}$ vrijednosti i koncentracije DOC-a u vodama Plitvičkih jezera.

Malo povišene koncentracije DOC-a (1,4 mg L⁻¹odnosno, 1,8 mg L⁻¹) izmjerene na lokacijama Kozjak–kupalište i Gradinsko jezero u kombinaciji s negativnim vrijednostima $\delta^{13}C_{DIC}$ -a (-11,3‰ na obje lokacije) ukazuju na pojačan utjecaj razgradnje. Na ovim lokacijama očekuje se veći utjecaj fotosinteze, ali navedene vrijednosti izmjerene su u zimskom periodu (slike 5.27. i 5.28.) pa je veći utjecaj razgradnje posljedica neodvijanja fotosinteze u zimskim mjesecima. Navedene lokacije smještene su uz šumovitu obalu zbog čega se padanjem lišća jezera zimi prihranjuju organskom tvari s kopna koja uzrokuje sniženje vrijednosti $\delta^{13}C_{DIC}$ i povećane koncentracije DOC-a. U proljeće i ljeto $\delta^{13}C_{DIC}$ vrijednosti postaju pozitivnije uslijed procesa fotosinteze i taloženja karbonata, a koncentracija DOC-a počinje se smanjivati jer se ljeti povećava intenzitet njegove razgradnje. Upravo na ovim lokacijama najbolje se uočava sezonska izmjena utjecaja fotosinteze i razgradnje OM.



Slika 5.28. Ovisnost $\delta^{13}C_{DIC}$ -a, koncentracije DOC-a i perioda uzorkovanja.

Na slikama 5.27 i 5.28. uočava se grupiranje vrijednosti $\delta^{13}C_{DIC}$ vs. DOC na lokacijama jezero Novakovića Brod, jezero Kozjak, Rječica, Sušnjarski potok, Korana, Sartuk i izvori. Jezera Novakovića Brod i Kozjak-most imaju sličan utjecaj fotosinteze i razgradnje. Obje lokacije karakterizira obraštaj podvodnim biljem i proces sedrenja pa se navedena sličnost mogla očekivati. S obzirom na sezonske varijacije na Kozjaku postoji malo povećan utjecaj respiracije koji dolazi do izražaja u zimskim mjesecima kao negativnije $\delta^{13}C_{DIC}$ vrijednosti i lagani porast koncentracije DOC-a. $\delta^{13}C_{DIC}$ vrijednosti izmjerene na izvorima Bijele i Crne rijeke očekivane su s obzirom na to da se radi o izvorima u kojima dominira razgradnja organske tvari. Niske koncentracije DOC-a su pokazatelj da izvori nisu glavni donosioci DOC-a u jezera (vrijednosti su niske i na Matici), već se koncentracija DOC-a povećava uslijed unosa lišća u jezera (Gradinsko jezero i lokacija "kupalište" na Kozjaku). Rječica i Sušnjarski potok nemaju povišene koncentracije DOC-a iako prolaze kroz šumsko područje što je posljedica relativno brze razgradnje u brzoj, plitkoj i oksičnoj vodi, a isto objašnjenje može se primijeniti i na Maticu, te na lokacije Bijela rijeka kod Stipanovog mlina i ušće Sušnjarskog potoka u Prošće. Situaciju je najlakše objasniti na Korani. Radi se o lokaciji koja je smještena na najnižoj nizvodnoj točci i koja se po svim parametrima uklapa u podjelu Bartha i Veizera⁽¹⁸²⁾ i potvrđuje dominaciju fotosinteze, ali i izmjenu s atmosferskim CO2 što je već ranije uočeno (10). Na Sartuku su izmjerene najveće koncentracije DOC-a, a prema teoriji Bartha i Veizera⁽¹⁸²⁾, vrijednosti $\delta^{13}C_{DIC}$ i koncentracije DOC-a nalaze se u rasponu koji ovu lokaciju smješta u 2. skupinu, tj. sustavom bi trebala dominirati fotosinteza. Visoke pH vrijednosti (najviše u odnosu na sve promatrane lokacije) govore u prilog izrazitoj fotosintetskoj aktivnosti. Isat je također viši nego na ostalim lokacijama,

ali taloženja kalcita unatoč tome nema. Ovaj fenomen su Srdoč i dr.⁽¹⁰⁾ objasnili povećanim koncentracijama DOC-a. Na temelju toga može se pretpostaviti da su navedene vrijednosti odraz unošenja kopnenog materijala u jezero pri čemu kopneni vapnenac doprinosi relativno pozitivnim $\delta^{13}C_{DIC}$ vrijednostima, a kopnena organska tvar dopronisi povećanju koncentracije DOC-a koja inhibira taloženje. Povećan unos kopnenog materijala već je pretpostavljen u prethodnim poglavljima na temelju vrijednosti pH i elektične vodljivosti, te koncentracija kalcija i magnezija.

Nedostatak navedenih razmatranja je nedovoljan broj mjerenja $\delta^{13}C_{DIC}$ na izvorima, Sartuku i Korani. Postoje samo po dva podatka za svaku od navedih lokacija (slika 5.28.) što daje određenu predodžbu odnosa fotosinteze i razgradnje, ali za potpuno razumijevanje navedenih procesa istraživanja treba proširiti.

5.5. Jezerski sedimenti

Jezerski sedimenti uzorkovani su u 4 jezera, na 5 lokacija (slika 4.1, tablica 4.1.). Sadržaj vode u sedimentu i masene brzine akumulacije za sve sedimente prikazane su na slikama 5.29 i 5.30, dok su sve ostale analize (mineraloški i kemijski sastav, izotopne analize) prikazane posebno za svaki sediment u zasebnim poglavljima, a brojčane vrijednosti prikazane su u tablicama 25. - 51. u Prilogu 1. Na svakoj lokaciji vađene su po tri jezgre sedimenta kako bi bilo dovoljno materijala za sve potrebne analize. Prema sadržaju vode u sedimentima (slika 5.29) vidljivo je da nema većih razlika između pojedinih jezgri. Zahvaljujući kvalitetnom uzorkovanju sve tri jezgre sedimenta s iste lokacije tretirane su kao jedan uzorak pa je bilo dovoljno materijala za mineraloške i kemijske analize (elementni sastav i CHN analiza), datiranje sedimenata metodama ¹⁴C, ²¹⁰Pb, ¹³⁷Cs, te određivanje izotopnog sastava (¹³C u karbonatu i organskom dijelu, ¹⁸O u karbonatu, ¹⁵N u ukupnom sedimentu). Napravljeno je i nekoliko paralelnih izotopnih i kemijskih analiza različitih jezgri s istih lokacija i rezultati su pokazali dobro slaganje.

5.5.1. Sadržaj vode u sedimentima

Razlike u sadržaju vode između pojedinih jezerskih sedimenta dobar su pokazatelj njihove oksičnosti, jer prodiranje kisika u sediment, osim o samoj koncentraciji na granici voda/sediment ovisi i o poroznosti sedimenta ⁽¹⁷⁾. Poroznost sedimenta nije određena u ovom radu, ali ona je proporcionalna sadržaju vode u sedimentu. Prema slici 5.29 vidi se da svi sedimenti u svojem površinskom dijelu imaju značajan sadržaj vode, posebno u prvih 5 cm (70-90%). Slijedi postupni pad sadržaja vode do 15. cm uslijed stezanja sedimenta prilikom taloženja ^(192,193). U donjim slojevima, od 15. cm do dna sedimenta, sadržaj vode uglavnom je ujednačen što upućuje na to da je sediment konsolidiran u ovom dijelu, a procesi taloženja i mineralizacije uglavnom završeni (1,51,192,193)

U sedimentu Prošćanskog jezera i Kozjaka pad sadržaja vode je postupan i postaje ujednačen ispod 15. cm, te u donjim dijelovima iznosi 55-65% u Prošću, odnosno 50-60% u Kozjaku. Sediment Kozjak, lokacija K1, je kraći u odnosu na ostale sedimente zbog težih uvjeta uzorkovanja, pa nema prave sliku o njegovoj kompaktnosti. Na dva manja jezera (Gradinsko i Kaluđerovac) uočava se stepenasti prijelaz u poroznosti na 15., odnosno 12. cm. Donji slojevi sedimenta iz Gradinskog jezera i Kaluđerovca kompaktniji su u odnosu na sedimente iz velikih jezera sa sadržajem vode 40-50% na Gradinskom, odnosno 30-40% na Kaluđerovcu. Po sadržaju vode u donjim konsolidiranim dijelovima sedimenta na svim lokacijama uočava se postupni pad poroznosti u nizvodnom toku, od Prošćanskog jezera do Kaluđerovca. Ovi podaci ukazuju na razlike u brzini sedimentacije u nizvodnom toku, ali i razlike između manjih i većih jezera.



Slika 5.29. Udio vode u jezerskim sedimentima, po 3 jezgre na svakoj lokaciji

Sediment uzorkovan na ušću Rječice u Kozjak, lokacija K2, razlikuje se od ostalih sedimenata jer ima najveći udio vode koji je ujednačen gotovo u cijelom profilu i iznosi 70-90%. Veliki udio vode ovog sedimenta posljedica je stalnog donašanja organskog materijala Rječicom i miješanja njegovih slojeva. Osim po udjelu vode, sediment K2 se razlikuje i u svim ostalim karakteristikama od ostalih sedimenata zbog čega je na ušću Rječice u Kozjak uzorkovanje sedimenta ponovljeno, a izvađeni su i sedimenti na još dvije nizvodne lokacije, pa je taj dio posebno obrađen.

5.5.2. Masena brzina akumulacije

Slika 5.30 prikazuje masene akumulacije sedimenata određene datiranjem pomoću radioaktivnog izotopa olova ²¹⁰Pb ^(55,56) i godine u kojoj je pojedini sloj istaložen. Pri tom je odabran CF model datiranja (poglavlje 2.4.3), a dobiveni rezultati datiranja korišteni su za prikaz masenih akumulacija sedimenta i za izračunavanje masenih akumulacija pojedinih komponenti u sedimentu. Vrijednosti su također korištene za usporedbu s rezultatima datiranja metodom ¹⁴C obrađenim u ovom i starijim radovima ⁽¹⁴⁶⁾, a dat je i kraći osvrt na rezultate datiranja metodom ¹³⁷Cs koja je također detaljno opisana u objavljenim radovima ^(55,56).



Slika 5.30. Masena brzina akumulacije sedimenata i vremenska skala taloženja (godine u kojoj je pojedini sloj istaložen) određeni metodom datiranja ²¹⁰Pb ^(55,56).

U brojnoj literaturi koja se bavi geokemijom sedimenata, te utvrđivanjem promjena u okolišu, morima, jezerima i rijekama, uglavnom se koriste koncentracije pojedinih komponenta u slojevima sedimenta ^(77,171,194). Velik broj autora koristi i preporuča preračunavanje koncentracija na masene akumulacije ^(1,28,31,101,193,195), jer koncentracije mogu biti «razrijeđene» ili «koncentrirane» uslijed različitih brzina akumulacije sedimenata. Upotrebom koncentracija može se dobiti pogrešna predodžba o količini pojedinih komponenata i elemenata u vodi iz koje se oni talože.

Najveće jezero, Kozjak, ima najmanju srednju brzinu masene akumulacije (80 ± 10 mg cm⁻²god⁻¹), zatim slijedi Prošćansko jezero (130 ± 40 mg cm⁻²god⁻¹), Kaluđerovac (260 ± 90 mg cm⁻²god⁻¹) i Gradinsko koje ima najveću srednju brzinu masene akumulacije sedimenta (340 ± 140 mg cm⁻²god⁻¹) (55,56). Vrijednosti izračunate metodom 210 Pb odlično se slažu s brzinama sedimentacije koje su na Prošćanskom jezeru i Kozjaku odredili Srdoč i dr. (146) na temelju 14 C datiranja 12 metarskih jezgri. Na jezeru Kozjak, lokacija K2, datiranje metodom 210 Pb nije bilo moguće zbog velike brzine taloženja i većeg donosa materijala Rječicom. Na temelju 210 Pb datiranja određena je i starost pojedinih jezgri sedimenta. Tako je ~40 cm dugačak sediment iz Prošćanskog jezera obuhvatio razdoblje od ~130 godina, sediment iz Gradinskog jezera (~40 cm) i Kaluđerovca (~40 cm) obuhvatili su razdoblje od ~90, odnosno ~130 godina. Zbog vremena poluraspada 210 Pb od 22,3 godina, nije bilo moguće utvrditi starost zadnjeg sloja na Prošćanskom jezeru, te posljednjih 10-ak cm na Kaluđerovcu.

U ovom radu bit će prikazane koncentracije elemenata u pojedinim slojevima sedimenta, ali i njihove masene akumulacije. Njihove vrijednosti detaljno su analizirane statističkim metodama.

5.5.3. Prošćansko jezero

5.5.3.1. Opis sedimenta, mineraloški sastav sedimenta i elementni sastav organske tvari

Sediment iz Prošća je tamno sive boje i gotovo homogen u cijelom svom profilu (slika 5.31.). Ako se izostavi sediment K2 koji je uzet na ušću Rječice u Kozjak, sediment Prošće je najtamniji od svih ostalih sedimenta.



Slika 5.31. Zaleđena jezgra sedimenta iz Prošćanskog jezera

Prošće je prvo jezero u nizvodnom toku Plitvičkih jezera, pa je veći donos organske tvari u jezero Maticom iz koje se jezero direktno prihranjuje. Osim očekivanog donošenja alohtone organske tvari u Prošće, i produkcija autohtone organske tvari je ovdje intenzivnija, jer se Maticom donose i drugi nutrijenti ⁽¹⁵³⁾. Sediment je vađen na dubini od 19 m pa je direktan utjecaj struja, odnosno vjetra zanemariv što također utječe na homogenost sedimenta ^(196,197). Homogenost sedimenta uočava i se i po mineraloškom sastavu i sadržaju organske tvari (slika 5.32., tablica 25. u Prilogu 1.).

Maseni udio organske tvari u sedimentu vrlo malo raste uzduž profila sedimenta od dna prema površini i iznosi u prosjeku $8,6 \pm 0,1\%$. Udio kalcita postupno se smanjuje od dna prema površini sedimenta, a srednja vrijednost iznosi $70,8 \pm 3,3\%$. Sadržaj dolomita postupno raste (srednja vrijednost $2,7 \pm 1\%$) uzduž profila što može ukazivati na snižavanje razine jezera i koncentriranje magnezijevog iona u vodi, a na taj način i u sedimentu. Udio kvarca je dosta ujednačen (srednja vrijednost $9,8 \pm 0,9\%$), a vrlo mali trend snižavanja prema površini je također potvrda smanjenog unašanja kopnenog materijala.



Slika 5.32. Mineraloški sastav sedimenta i elementni sastav organske tvari sedimenta iz jezera Prošće

5.5.3.2. Masena akumulacija glavnih komponenata sedimenta

Masene akumulacije pojedinih komponenata i elemenata u tragovima u sedimentu izračunate su kao produkt masenog udjela pojedine komponente (%) i masene akumulacije u g cm⁻²god⁻¹ i prikazane su na slici 5.33, odnosno tablici 26. u Prilogu 1. Vrijednosti su izračunate samo za određene slojeve jer elementna i mineraloška analiza nisu napravljene za cijeli profil.



Slika 5.33. Masene akumulacije ukupnog sedimenta i pojedinih komponenata sedimenta: kalcita, dolomita, aluminija, organske materije (OM), organskog ugljika (OC), organskog dušika (ON), te atomski omjer Mg/Ca.

Masene akumulacije većine promatranih komponenata u donjim mjerenim slojevima sedimenta, od 35. cm do 10. cm, pokazuju više vrijednosti u odnosu na gornje slojeve (slika 5.33). Na slici 5.30. može se uočiti da masena akumulacija kalcita prati akumulaciju sedimenta jer kalcit je i glavna komponenta sedimenta (slika 5.32). S obzirom na kompaktnost sedimenta u donjim slojevima (slika 5.29), može se pretpostaviti slično ponašanje masenih akumulacija ostalih komponenata. Uočljiva je minimalna akumulacija svih komponenata (osim dolomita i aluminija) na 10. cm. Nakon toga slijedi porast masenih akumulacija u površinskim slojevima koji je vrlo izražen kod OM i njenih glavnih komponenti (N i C). Porast akumulacije OM može biti posljedica povećanja primarne produkcije, ali također i rezultat razgradnje OM koja u površinskom sedimentu može biti vrlo intenzivna. Masena akumulacija kalcita (i ukupnog sedimenta) također postupno raste na površini kao i u donjim slojevima (10 - 35 cm) ali manje je izražena zbog toga što sediment u gornjem dijelu još nije u potpunosti konsolidiran (slika 5.29.). Masena akumulacija dolomita postupno se smanjuje od dna uzorka sedimenta do 3. cm, a u gornjem sloju raste i postiže maksimalnu vrijednost u površinskom sloju. Omjer Mg/Ca ima vrlo sličan trend, a obje veličine mogu ukazivati na promjenu hidroloških uvjeta u Prošćanskom jezeru. Prema Talbotu⁽⁷⁾ povećanje omjera Mg/Ca i povećanje akumuliranja dolomita posljedica su povećanog utjecaja isparavanja, ali prema⁽¹⁹³⁾, povećanje udjela Mg može biti i posljedica pojačanog ispiranja stijena koje su u ovom području bogatije dolomitom od područja u kojem su smještena Donja jezera ^(169,183). Masena akumulacija aluminija, koji se obično koristi kao pokazatelj unosa alohtone komponente u jezera, slična je akumulaciji dolomita u donjim slojevima (35 - 5 cm) i ima padajući trend. Porast akumulacije u površinskom sloju manje je izražen nego kod dolomita, a može predstavljati pojačani alohtoni donos materijala, uslijed pojačanog ispiranja okolnih stijena i tla, ili koncentriranje aluminija uslijed pojačanog utjecaja isparavanja. Izotopni rezultati daju dodatne informacije o tim procesima.

5.5.3.3. Elementi u tragovima

Sadržaj elemenata u tragovima u ukupnom profilu jezerskog sedimenta Prošća (slika 5.34) prikazani su kao a) koncentracije pojedinih elemenata (mg kg⁻¹), te kao b) masene akumulacije (mg cm⁻²god⁻¹). Brojčane vrijednosti dane su u tablicama 27., odnosno 28. u Prilogu 1.

Ako se masene akumulacije pojedinih elemenata (P, Mn, Sr, Zn, Ba i Ni) usporede s masenom akumulacijom aluminija (slika 5.33), uočava se da vrijednosti imaju slične profile, što ukazuje na unos elemenata ispiranjem tla. Koncentracije i masene akumulacije elemenata koji se inače smatraju zagađivačima (Cu, Cr, Pb) praktički su nepromijenjene u cijelom profilu.



Slika 5.34. Elementi u tragovima u sedimentu Prošća izražene kao: a) koncentracije i b) masene akumulacije

Vrijednosti koncentracija sedimenta iz Prošća slične su ili niže od koncentracija izmjerenih u sedimentima iz rijeke Krke i Jadranskog mora na lokacijama koje nisu izložene direktnom antropogenom utjecaju ^(198,199), te ukazuju na prirodno porijeklo jer se ti elementi nalaze u tlu i stijenama u tragovima ^(75,200). Jedini element čije koncentracije su povišene je Cd. Koncentracija Cd u sedimentu iz Prošća iznosi 2,4 - 3,3 mg kg⁻¹ što u odnosu na prosječne vrijednosti u vapnencima (0,16 mg kg⁻¹), nezagađenom tlu (0,12 mg kg⁻¹) odnosno u Zemljinoj kori (0,10 mg kg⁻¹) ⁽⁷⁵⁾ predstavlja značajno povišenje i uglavnom se tumači antropogenim utjecajem ^(198,199).

5.5.3.3.1. Statistička analiza

Da bi se utvrdilo kako se ponašaju pojedini elementi u tragovima, odakle potječu i što utječe na njihovo vezanje na sediment, odnosno oslobađanje iz sedimenta, napravljene su statističke analize koje su uobičajene u geologiji ⁽¹⁹⁴⁾. Geokemija elemenata u tragovima vezana je za određene komponente u sedimentu koje ovise o vrsti sedimenta. Plitvički sedimenti izgrađeni su uglavnom od kalcita zbog čega su statističke analize rađene u kombinaciji s količinom kalcija u sedimentu. Druga važna komponenta koja utječe na vezanje elemenata u tragovima je organska tvar koja je također uključena u analizu. Korištena je klaster analiza, a kao metoda grupiranja prema geokemijskim sličnostima najboljom se pokazala Wardova metoda. Kao mjera sličnosti između pojedinih elemenata unutar sedimenta upotrijebljen je 1-Pearson r koeficijent. Prema ovoj analizi elementi se grupiraju prema sličnosti (ovdje os x) bolje su geokemijski povezani ⁽²⁰¹⁾. Klaster analize napravljene su za masene koncentracije i za masene akumulacije pojedinih komponenti, iako su u literaturi do sad statistički obrađivani samo podaci o koncentracijama. Međutim, mnogi

autori koji se bave geokemijom sedimenata upozoravaju na donošenje pogrešnih zaključaka pri upotrebi samih masenih koncentracija ^(1,101,193,195) pa je u ovom radu dana usporedba između dvaju načina grupiranja u klastere.



Slika 5.35. Dendogrami klasterskih analiza glavnih i elemenata u tragovima u sedimentu iz Prošća: a) masene koncentracije, b) masene akumulacije

Na slici 5.35 a) koja prikazuje koncentracije elemenata u tragovima, te OC, Ca i Mg u sedimentu Prošće, razlikuju se dva osnovna klastera, autohtoni koji obuhvaća elemente od Ca do Cu i alohtoni koji obuhvaća elemente od Mg do Zn. Autohtonom klasteru pripadaju elementi vezani za karbonatnu ravnotežu i bioprodukciju u samim jezerima, a u alohtonom klasteru grupiraju se elementi vezani za donos kopnenog materijala u jezero.

Unutar prvog klastera razlikuju se dvije podskupine: karbonatna koja grupira elemente koji stvaraju stabilne karbonate (Ca, Sr, Ni i Mn). Porijeklo Ni i Mn može biti antropogeno, a njihov

glavni izvor su automobili ^(202,203). Grupiranje u autohtonu skupinu diktirano je njihovim kemizmom te vjerojatno atmosferskim, a ne kopnenim unosom. U drugoj podskupini autohtonog klastera nalaze se elementi B, Ba, Cr i Cu koji, iako nisu grupirani s OC, predstavljaju frakciju koja potječe iz OM. B i Cu su elementi esencijalni za rast i razvoj biljaka ^(204,205), tj. vezani su za bioprodukciju u samim jezerima, a Cr ima veliki afinitet vezanja na OM ⁽²⁰⁶⁾. Ba koji se nalazi u ovoj podskupini unutar karbonatnog klastera vjerojatno je posljedica kemizma, tj. njegove sklonosti stvaranja stabilnih karbonata, a može potjecati od ispiranja minerala glina ^(183,207).

Unutar drugog klastera također se uočavaju dvije podskupine, od kojih prva obuhvaća elemente P, OC i Mg, a druga Al, Cd, Pb, Zn. Prva podskupina predstavlja kopnenu komponentu OM jer je grupirana s Mg. Druga podskupina vezana je za trošenje alumosilikatne frakcije tla, ali Cd, Pb i Zn koji čine vlastitu podgrupu upućuju da je njihovo porijeklo ne samo alohtono, već i antropogeno. Naime, sva tri elementa mogu biti posljedica upotrebe fungicida i umjetnih gnojiva, te utjecaja prometa i izgaranja fosilnih goriva ^(183,208,209,210). Vezani su također i kemizmom jer svi tvore netopive karbonate. Kemizam utječe i na izdvajanje Al jer on tvori oksidhidroksid, za razliku od Cd, Pb i Zn koji tvore stabilne karbonate ^(66,211).

Kod masenih akumulacija elemenata (slika 35. b) također se formira autohtoni klaster prema istim kriterijima kao i kod analize koncentracija elemenata, a raščlanjen je u 2 podskupine: u prvoj su iz karbonatne podskupine (elementi od Ca do Mn) izdvojeni Al i Zn koji kao hidroksidne vrste u vodi čine hidroksidnu podskupinu. U drugoj podskupini zajedno su grupirani B i Ba te Cd i P. Svi navedeni elementi predstavljaju organsku frakciju koja je vezana za biogene procese u jezeru. Ovdje se na prvi pogled ne uklapa Ba, ali njegov smještaj unutar karbonatnog klastera posljedica je kemizma, tj. sklonost Ba da tvori stabilni karbonat ^(207,211). Međutim, cijeli karbonatni klaster usko je povezan sa sadržajem OC što ukazuje na veliku ulogu OC u raspodjeli tvari u Prošćanskom jezeru, tj. sedimentu Prošća.

Klaster koji se ovdje izdvaja kao alohtoni je organski klaster koji sadrži OC i Mg. Upravo je Mg pokazatelj donosa materijala spiranjem, a veza s OC znači da je značajan dio OM u Prošće nanesen.

U svemu se posebno izdvaja Pb za koje se u ovakvim odnosima pretpostavlja da je antropogenog porijekla. Međutim Cd koji ima 10-ak puta povišenu koncentraciju u sedimentu Prošća u odnosu na prosječne vrijednosti u Zemljinoj kori i vapnencu, smješten je u organsku podskupinu, i u slučaju analize koncentracija i u slučaju analize masenih akumulacija što upućuje da je organska tvar Prošća obogaćena ovim toksičnim elementom. Organski klaster se u analizi koncentracija ponaša i kao alohtoni što znači da je povišena koncentracija Cd vezana za tresetište kroz koje prolazi Matica.

Usporedbom klastera dobivenog na temelju koncentracija i na temelju masenih akumulacija, može se uočiti da prvi način analize elemente grupira uglavnom prema kemizmu, a u drugom pored utjecaja kemizma do izražaja dolazi porijeklo elemenata. To se posebno odnosi na Pb koje je klaster analizom masenih akumulacija jasno odvojeno kao antropogeni element. S obzirom na

grupiranje Pb s Zn i Cd u klaster analizi koncentracija, Zn i Cd također ukazuje na moguće antropogeno porijeklo, a navedeni primjeri pokazatelj su da se dva načina provedbe klaster analize međusobno upotpunjavaju.

5.5.3.4. Izotopne analize sedimenta

Rezultati izotopnih mjerenja sedimenta iz Prošća prikazani su na slici 5.36 i tablici 29. u Prilogu 1. Zbog povezanosti izotopnih omjera s kemijskim i biološkim procesima koji se odvijaju unutar i u okolici jezera, na slici su prikazani i atomski omjeri glavnih nutrijenata C/N u organskoj tvari i C/P (fosfor je određen u ukupnom sedimentu). U literaturi se upozorava na pogrešku do koje često dolazi, a to je upotreba C/N atomskih omjera u organskoj tvari ⁽¹⁾, umjesto upotrebe atomskih omjera organskog ugljika (OC) i dušika u ukupnom sedimentu. Ukoliko su koncentracije OC u sedimentu <0,5%, omjeri C/N izračunati na temelju koncentracija C i N u OM, mogu dati povišene vrijednosti što može dovesti do pogrešnih zaključaka. Ako je međutim koncentracija OC>0,5%, (sedimenti Plitvica) utjecaj anorganske komponente dušika postaje zanemariv, pa se C/N omjeri u OM mogu smatrati točnima⁽¹⁾.



Slika 5.36. Izotopni sastav u sedimentu iz Prošćanskog jezera i atomski omjeri C/N i C/P

¹⁴C aktivnost u karbonatu ($a^{14}C_{karb}$) ujednačena je u donjim slojevima sedimenta od dna do 10. cm i iznosi ($63, 6 \pm 1, 4$) pMC. Potom slijedi porast ¹⁴C aktivnosti od 64,2 do 69,4 pMC do 5. cm. ¹⁴C aktivnost u gornjim slojevima uglavnom se više ne mijenja i iznosi ($68,7\pm1$) pMC. Porast ¹⁴C aktivnosti pripisuje se porastu ¹⁴C aktivnosti u atmosferi zbog termonuklearnih pokusa koji su se odvijali 1950-ih i 1960-ih godina⁽¹¹⁷⁾. Nema izraženog maksimuma ¹⁴C aktivnosti kao što je to u atmosferi (slika 2.5), uočava se tek mali porast od 5 pMC u karbonatnom dijelu na 5. cm koji prema ²¹⁰Pb datiranju odgovara 1995. godini. U istom sloju su Srdoč i dr. ⁽¹⁶³⁾ uočili maksimalnu a¹⁴C_{karb}. Vrlo slab signal i zakašnjenje od gotovo 30 godina u odnosu na atmosferu, posljedica je geokemijskih procesa koji se odvijaju prilikom taloženja kalcita od trenutka ulaska površinske vode u podzemlje do njegovog taloženja u obliku jezerskog sedimenta ^(56,163,212,213).

¹⁴C aktivnost u organskoj tvari (a¹⁴C_{org}) pokazuje gotovo konstantnu vrijednost od baze sedimenta prema površini (srednja vrijednost $85,6 \pm 1,3$ pMC). Maksimalna a¹⁴C_{org} koja bi odgovarala 1963. godini ovdje se ne zapaža jer vodni organizmi kao izvor ugljika koriste uglavnom ugljik iz DIC-a čija je ¹⁴C aktivnost posljedica opisanih geokemijskih procesa. I svježa OM istaložena u jezerskom sedimentu stoga ima nižu a¹⁴C_{org} od one kopnenog bilja, a ovaj utjecaj u literaturi je poznat kao hard-water effect ili utjecaj DIC-a, te je karakterističan za jezera bogata bikarbonatom $^{(49,214)}$. Isti ovaj efekt utječe i na vrijednosti $\delta^{13}C_{org}$ što će biti spomenuto kasnije. Maksimalna vrijednost $a^{14}C_{org}$ od 88 pMC uočava se u površinskom sloju (prvih ~ 5 cm) i ne može se pripisati razlici u starosti između dva susjedna sloja, tj. prirodnom raspadu ¹⁴C. Ovdje su moguća dva objašnjenja. Jedno je migracija ¹⁴C u površinskim bioturbiranim i nekonsolidiranim slojevima, što su u sedimentu iz jezera Kozjak uočili već Srdoč i dr.⁽¹⁶³⁾. Pojava migracije radionuklida karakteristična je upravo za sedimente bogate karbonatom^(28,193). U ovom slučaju, vrijednost od 88 pMC izmjerena na dubini od 2,5 cm može se protumačiti kao maksimum 14Corg aktivnosti koji je posljedica termonuklearnih eksplozija, ali uslijed miješanja slojeva i migriranja pojavio se gotovo na samoj površini. Drugo objašnjenje je moguće povećanje primarne produkcije uslijed čega je došlo do pojačanog asimiliranja CO_2 iz atmosfere čija današnja $a^{14}C$ iznosi oko 100 pMC.

Vrijednosti stabilnih izotopa δ^{13} C i δ^{18} O u karbonatu dosta su ujednačene u donjem, konsolidiranom dijelu sedimenta (od dna jezgre do 14. cm) i iznose $-8.7 \pm 0.1\%$, odnosno $-10.4 \pm 0.1\%$. U gornjim slojevima vrijednosti δ^{18} O i δ^{13} C dosta fluktuiraju, od -8.7 do -9.2% za ugljik, odnosno od -10.3 do -11.0% za kisik.

Mali raspon vrijednosti δ^{18} O u cijelom profilu sedimenta (svega 0,7‰) upućuje da izotopni sastav kisika u kalcitu reflektira izotopni sastav oborina s utjecajem isparavanja u ljetnim mjesecima ^(4,7). Na temelju δ^{13} C i δ^{18} O vrijednosti u kalcitu možemo zaključiti da se taloženje karbonata iz DIC-a odvija u uvjetima izotopne ravnoteže ^(6,88), uz povećani utjecaj isparavanja posljednjih 30-ak godina taloženja. δ^{13} C vrijednosti i ¹⁴C aktivnosti karbonata ukazuju da je istaloženi karbonat uglavnom autohtoni uz manji udio atmosferskog CO₂ u DIC-u. Točno određivanje pojedinih komponenti DIC-a vrlo je složeno i nije moguće u potpunosti ⁽⁹⁶⁾.

Srednja vrijednost δ^{13} C u organskom dijelu ($\delta^{13}C_{org}$) iznosi -31,4 ± 1,4 ‰ i ukazuje da je glavni izvor ugljika u procesu fotosinteze ugljik iz DIC-a (*hard-water effect*), uz određen doprinos CO₂ iz atmosfere. Vrijednosti $\delta^{13}C_{org}$ koje malo odstupaju od δ^{13} C kopnenih biljaka (-20‰ do -30‰) mogu ukazivati i na alohtoni unos OM. $\delta^{13}C_{org}$ općenito pada od -30‰ (baza uzorkovane jezgre sedimenta) do -33,3‰ (površina jezgre). Ako se u ovom razmatranju zanemari drugi mjereni sloj (2,5 cm dubine), ova promjena može se objasniti Suess efektom^(3,32,87,98) koji je uzrokovao sniženje $\delta^{13}C_{org}$ vrijednosti kopnenih biljaka i do -1,5 ‰. Kako su promjene $\delta^{13}C_{org}$ u Prošću izraženije i iznose ~3 ‰, sniženje $\delta^{13}C_{org}$ vrijednosti u cijelom mjerenom profilu od baze prema površini (uz iznimku u 2. cm) dijelom je posljedica razgradnje OM koja se odvija u cijelom profilu recentnih sedimenata. Naime, svježe istaložena OM ima uvijek negativnije $\delta^{13}C_{org}$ vrijednosti (površina) od razgrađene (dno sedimenta). Razgradnju potvrđuje i porast masene akumulacije OM od baze prema površini sedimenta. U gornjim slojevima prividno se akumulira više OM jer je njena razgradnja tek započela. Procesom aerobne razgradnje OM, može se objasniti i smanjena akumulacije karbonata u površinskim slojevima sedimenta, jer se uslijed razgradnje OM razvija CO₂ koji snižava pH u pornoj vodi površinskog sedimenta što uzrokuje otapanje istaloženog karbonata.

¹⁵N vrijednosti u ukupnom sedimentu (δ¹⁵N_{tot}) od (1,2±0,5)‰ karakteristične su za asimilaciju atmosferskog N₂ od strane jezerskog planktona. Ovo je česta pojava u vrlo oligotrofnim jezerima siromašnim nutrijentima, tj. otopljenim nitratom. U tom slučaju, za primarnu produkciju u jezerima zaslužne su alge i cijanobakterije koje imaju sposobnost asimiliranja atmosferskog N₂. Pozitivnije vrijednosti moguće su i kod asimilacije alohtonog nitrata (δ¹⁵N_{NO3}. > 10 ‰) koji u prirodne vode dospijeva otpadnim vodama, ali s obzirom na niske koncentracije nitrata u vodi, ovo nije slučaj s Prošćanskim jezerom. Sniženje δ¹⁵N_{tot} vrijednosti od baze sedimenta prema površini može biti pokazatelj smanjenja primarne produkcije ⁽¹¹⁰⁾, povećanog unosa alohtonog materijala ^(101,110) ili procesa razgradnje OM u sedimentu ^(15,98,215). S obzirom da je trend vrijednosti δ¹⁵N_{tot} vrlo sličan trendu vrijednosti δ¹³C_{org} (slika 5.36), ovdje se radi o promjenama uslijed utjecaja razgradnje OM.

C/N vrijednosti izmjerene u OM smanjuju se od baze sedimenta (C/N = 14) do površine (C/N = 11). Površinske vrijednosti ukazuju na uglavnom autohtonu komponentu OM sedimenta. Postupno snižavanje C/N omjera prema površini potvrđuje da razgradnja u sedimentu Prošća traje gotovo u cijelom analiziranom profilu. Relativno veliko sniženje C/N omjera prema površini sedimenta ukazuje i na postupno smanjenje alohtonog unosa materijala u jezero.

Omjeri C/P iznose 160 - 260 i karakteristični su za sedimente vrlo oligotrofnih jezera ^(82,193). Porast C/P od dna prema površini sedimenta posljedica je razgradnje OM, jer je fosfor u OM vrlo pokretljiv i može se osloboditi u vodu i u slučaju kad je razgradnja OM manje intenzivna ⁽¹⁹³⁾. Međutim, izmjerene koncentracije HPO₄²⁻ iona u vodi (poglavlje 5.3) koje su u cijelom vodenom stupcu Prošća < 0,01 mg L⁻¹, pokazuju da je oslobađanje P iz sedimenta u hipolimij zanemarivo. Omjeri C/P viši su od Redfieldovog omjera koji iznosi 106 što pokazuje da anorganska, alohtona komponenta P nije prisutna ili je prisutna u vrlo niskoj koncentraciji i kao takva se brzo potroši u primarnoj produkciji, tj. sintezi biomase.

Na temelju izmjerenih vrijednosti $\delta^{13}C_{karb} \delta^{18}O$ i ${}^{14}C_{karb}$, $\delta^{13}C_{org}$ i ${}^{14}C$ u OM, te C/N i C/P omjera, može se zaključiti da su u Prošćanskom jezeru prisutne vrlo male promjene koje se uglavnom mogu objasniti razgradnjom OM u sedimentu, a dijelom su i posljedica smanjenog unosa kopnenog materijala što se poklapa sa sniženjem protoka vode u jezerima posljednjih desetljeća ⁽¹⁴⁹⁾ (slika 4.3). U ovim uvjetima moguće je povećanje primarne produkcije u jezeru, ali ona se u jezgri ne uočava. Jedini pokazatelj mogu biti maksimalne δ vrijednosti svih mjerenih izotopa koje se uočavaju na 2,5 cm dubine (slika 5.36.), a koje je moguće objasniti vjerojatnim dugotrajnijim toplim razdobljem ⁽⁹⁾ u kojem je isparavanje jezera bilo intenzivnije (maksimalna vrijednost δ^{18} O) i koje je pogodovalo rastu fitoplanktona i cijanobakterija koje su intenzivnije trošile CO₂ i N₂ iz atmosfere ^(36,101,215,216). Uočeni maksimumi javili su se u sloju koji približno odgovara 2002. godini (slika 5.31.) kad je zabilježen nizak godišnji protok i dosta visoka srednja godišnja temperatura.

5.5.4. Jezero Kozjak, K1

5.5.4.1. Opis sedimenta, mineraloški sastav sedimenta i elementni sastav organske tvari

Sediment u jezeru Kozjak, lokacija K1, izvađen je na najvećoj dubini od svih ostalih sedimenata (21 m) i u lošim vremenskim uvjetima zbog čega su izvađene jezgre sedimenta bile dugačke svega ~22 cm, a u gornjoj polovici bio je led (slika 5.37). Kako je brzina sedimentacije na Kozjaku najmanja^(55,56,146), sediment obuhvaća približno isto vremensko razdoblje kao i sedimenti uzeti na drugim jezerima.

Sediment Kozjak K1, sive je boje (slika 5.37.), ali svjetliji od sedimenta iz Prošća zbog gotovo dvostruko manjeg sadržaja organske tvari (3,9 - 7,4%, slika 5.38, tablica 30. u Prilogu 1.). Manji sadržaj organske tvari posljedica je postupnog nizvodnog taloženja OM i njenog zadržavanja na barijerama, a doprinos alohtone komponente nije izražen jer nema direktnog donosa materijala u Kozjak kao što je bio slučaj kod Prošća. Primarna produkcija također je manja na Kozjaku jer se koncentracije nutrijenata postupno snižavaju u nizvodnom toku uslijed njihove potrošnje primarnom produkcijom, taloženja i zadržavanja na barijerama ⁽¹⁵⁶⁾. U jednom dijelu jezera Kozjak, Rječičina Draga, donos nutrijenata i OM je povećan uslijed donosa Rječicom. Utjecaj Rječice na jezero Kozjak bit će obrađen u posebnom poglavlju.



Slika 5.37. Zaleđena jezgra sedimenta iz jezera Kozjak



Slika 5.38. Mineraloški sastav sedimenta i elementni sastav organske tvari sedimenta Kozjak

Sadržaj kalcita u Kozjaku (80 - 85%) veći je nego na Prošću (70 - 80%), a prema sadržaju vode u donjim slojevima može se uočiti da je ovaj sediment homogeniji od sedimenta iz Prošća (slika 5.29). Mineraloški sastav i elementni sastav organske tvari (CHN) prilično je ujednačen u Kozjaku jer je poput Prošća, zbog veće dubine jezera, izloženost površinskim strujama mala. Vrijednosti OM vrlo malo rastu od dna sedimenta prema njegovoj površini, a nalaze se unutar raspona 5 - 7%.

5.5.4.2. Masena akumulacija glavnih komponenata sedimenta

Zbog duljine sedimenta od ~25 cm, analizirana su samo 4 sloja (slika 5.39., tablica 31. u Prilogu 1.). Kao i kod Prošća, masene akumulacije ukupnog sedimenta praktički su jednake akumulaciji kalcita koji je glavna komponenta sedimenata. Akumulacija kalcita u donjim slojevima sedimenta (ispod 10. cm) fluktuira između vrijednosti 60 - 80 mg cm⁻²god⁻¹, te raste u gornjih 10-ak cm do 90 mg cm⁻²god⁻¹. Akumulacija OM i njenih glavnih komponenti (C i N) postupno raste od dna sedimenta prema površini. Masena akumulacije dolomita i omjer Mg/Ca imaju podjednake vrijednosti na dnu i na površini sedimenta što znači da je ovo najveće jezero najmanje osjetljivo na hidrološke promjene i povećanje temperature. Akumulacija aluminija malo je povišena u gornjem sloju u odnosu na dno sedimenta. Fluktuacije akumulacija aluminija i dolomita, te Mg/Ca omjera između ovih krajnjih vrijednosti teško je komentirati zbog nedovoljnog broja analiza.


Slika 5.39. Masene akumulacije ukupnog sedimenta i pojedinih komponenata sedimenta: kalcita, dolomita, aluminija, organske materije (OM), organskog ugljika (OC), organskog dušika (ON), te atomski omjer Mg/Ca u sedimentu Kozjak.

5.5.4.3. Elementi u tragovima

Sadržaj elemenata u tragovima u sedimentu Kozjak prikazane su na slici 5.40. kao a) koncentracije elemenata u tragovima (u mg kg⁻¹) i b) masene akumulacije (mg cm⁻²god⁻¹). Brojčane vrijednosti koncentracija i masenih akumulacija elemenata u tragovima prikazane su u tablicama 32. i 33. u Prilogu 1.).



Slika 5.40. Elementi u tragovima u sedimentu Kozjak izražene kao: a) koncentracije i b) masene akumulacije

Koncentracije većine elemenata u tragovima (slika 5.40. a) ne pokazuju porast prema površini sedimenta. Lagani porast uočava se jedino u koncentraciji Sr, Pb i P. Masene akumulacije elemenata u tragovima (slika 5.41. b) ukazuju da nema povećanja akumuliranja Sr i Pb u sedimentu Kozjak, dok je akumulacija P narasla gotovo dvostruko od dna do površine, ali još uvijek je niža (0,03 mg cm⁻²god⁻¹) od vrijednosti uočenih u sedimentu iz Prošća gdje u površinskom sloju iznosi 0,06 mg cm⁻²god⁻¹ (slika 5.34.). Bez obzira na nisku koncentraciju P i male vrijednosti njegove masene akumulacije, ovo povećanje koje je izraženije od povećanja brzine sedimentacije u sedimentu Kozjak K1, može ukazivati na određeni vanjski unos P ili na određene geokemijske promjene u jezeru Kozjak posljednjih desetljeća. Ostali elementi prisutni su u približno jednakim ili manjim koncentracijama, a masene akumulacije su manje u odnosu na Prošćansko jezero.

5.5.4.3.1. Statistička analiza

Većina elemenata koji se nalaze u sedimentu Kozjaka K1, istaložena je u Prošću, pa je za elemente u Kozjaku bitniji kemizam i stvaranje kompleksa u vodi od terigenog donosa, tj. procesa spiranja. Drugim riječima, elementi koji su prisutni u sedimentu Kozjaka uglavnom su autohtonog porijekla.

Na slici 5.41. a) je prikazana klaster analiza dobivena na temelju koncentracija pojedinih elemenata u sedimentu iz Kozjaka. Uočavaju se 2 glavna klastera, od kojih je prvi klaster autohtoni i karbonatni i sadrži elemente Ca - Sr. Mg koji je u sedimentu Prošća bio grupiran u alohtoni klaster, ovdje sutaloži s Ca kao autohtoni jer je većina Mg donesenog spiranjem istaložena u Prošću. Osim toga, dio jezera Kozjak nalazi se u vapnencima, dok je Prošće smješteno pretežno u dolomitskom dijelu što također doprinosi manjem unošenju Mg s kopna u jezero Kozjak. Formiranje ovog karbonatnog klastera diktira kemizam u vodi i nastale ionske vrste jer su koncentracije Cd, Mn i Ni niže nego u Prošću. Cd koji je u sedimentu Prošće bio smješten u alohtonoj i antropogenoj grupi i ovdje se grupira s Mn i Ni u karbonatnu, autohtonu skupinu. Uzrok tome može biti velika razlika u njegovoj koncentraciji u odnosu na Prošće koja proizlazi iz promjene izvora Cd u jezera. Naime, u Prošću je Cd donašan organskim materijalom iz Matice, a ovdje tog utjecaja više nema pa mu je jedini preostali izvor atmosfera. Dakle, sva tri elementa mogu se smatrati atmosferskim antropogenim unosom, a njihovo grupiranje u karbonatnu i autohtonu skupinu diktira njihova sklonost stvaranju netopivih karbonata i niske koncentracije u odnosu na Prošće.

Drugi veliki klaster može se smatrati organskim klasterom jer su na njega vezani metali koji su skloni stvaranju organskih kompleksa s OM. Unutar drugog klastera nalaze se dvije podskupine. Prva obuhvaća elemente Al, Ba, Cr i Zn koji stvaraju hidrokomplekse i oksihidrokside. U drugoj podskupini drugog klastera, oko OC su vezani P, B, Cu i Pb, od kojih su P, B i Cu bitni za proces primarne produkcije te su usko povezani s OC, dok povezanost Pb s OC proizlazi iz sklonosti vezanja i nakupljanja Pb u OM^(72,78). Pri tom Pb i Zn mogu biti antropogeni deponirani iz

atmosfere, ali zbog niske koncentracije njihovo grupiranje diktira kemizam, jer oba stvaraju netopive karbonate, organske komplekse, okside i sulfate.



Kozjak K1 - koncentracije elemenata

Slika 5.41. Klasterske analize glavnih i elemenata u tragovima u sedimentu iz Kozjaka: a) masene koncentracije, b) masene akumulacije

U klasteru masenih akumulacija (slika 5.41.b) odvojene su 2 glavne grupe, autohtona i alohtona. U prvoj, autohtonoj grupi razlikuju se karbonatna skupina u kojoj se nalaze Ca, Sr, Ni i Mn (stvaraju karbonate), zatim skupina Ba-Al i skupina Mg-Cd. Izdvajanje Ba-Al skupine unutar autohtonog klastera posljedica je njihovog alohtonog porijekla, ali zbog niskih koncentracija na njih utječe kemizam te oni stvaraju stabilne hidrokside (Al), odnosno karbonate (Ba) unutar autohtonog klastera. Cd i Mg su također alohtonog porijekla, ali i njihova koncentracija je preniska da bi se izdvojili u posebnu skupinu te se zbog sklonosti stvaranja netopivih karbonata nalaze unutar autohtonog klastera kojeg sačinjavaju elementi koji stvaraju stabilne karbonate.

Drugi klaster je organski i alohtoni, a unutar njega se također razlikuju 2 podskupine: prva u kojoj su s OC vezani B, Cr, Cu i P, zbog njihovog značenja u primarnoj produkciji, te druga u kojoj su povezani Zn i Pb što ukazuje na njihovo alohtono/antropogeno porijeklo. Pb je i kod analiza u Prošću grupirano kao antropogeni element, ali Zn je ovdje vezan uz Pb vjerojatno zbog svog alohtonog porijekla i sličnog kemizma s Pb. Naime, oba tvore netopive okside i karbonate, vežu su uz OM, a porijeklo im također može biti uslijed izgaranja fosilnih goriva, upotrebe fungicida i umjetnih gnojiva. To upućuje i da Zn, uz Pb, može biti antropogeno deponiran iz atmosfere.

Usporedbom dvaju načina provođenja klaster analize, uočava se njihovo međusobno upotpunjavanje kao i na primjeru sedimenta iz Prošća. U analizi koncentracija elementi su grupirani više prema zajedničkom kemijskom ponašanju, a u analizi masenih koncentracija jasno se odvajaju Pb i Zn kao elementi čije porijeklo može biti antropogeno, iz atmosfere.

5.5.4.4. Izotopne analize

Rezultati izotopnih mjerenja u sedimentu iz Kozjaka prikazani su na slici 5.42. i u tablici 34. u Prilogu 1. Porast ¹⁴C aktivnosti u karbonatnom dijelu sedimenta (a¹⁴C_{karb}), uočljiv je na 14. cm, ali maksimalna a¹⁴C_{karb} nije mogla biti uočena jer je cijeli gornji dio sedimenta (~11 cm) analiziran kao jedan uzorak zbog velikog sadržaja vode u tom dijelu sedimenta. Srdoč i dr.⁽¹⁶³⁾ su maksimalnu a¹⁴C_{karb} uočili na 2. cm sedimenta. Datiranja metodama ²¹⁰Pb i ¹³⁷Cs ^(55,56) pokazala su da 1963. godina odgovara 14. cm, sto znači da zbog geokemijskog ciklusa ugljika, maksimalna a¹⁴C_{karb} kasni > 30 godina. a¹⁴C_{karb} u donjim slojevima sedimenta (ispod 14.cm) ujednačena je, a srednja vrijednost iznosi 70,9 ± 0,7 pMC, i odgovara razdoblju prije termonuklearnih pokusa. Srednja vrijednost a¹⁴C_{karb} slojeva iznad 14. cm iznosi 79,2±0,3 pMC. Promjena aktivnosti a¹⁴C_{karb} nije jako izražena zbog već objašnjenog geokemijskog ciklusa ugljika.

U organskom dijelu sedimenta datirana su samo tri uzorka čije $a^{14}C_{org}$ iznose 85 - 91 pMC s maksimumom u najnižem datiranom sloju (25. cm). Srdoč i dr. ^(146,163) utvrdili su da Kozjak ima turbulentniju prošlost od Prošća što su pokazali seizmički i stratigrafski profili, te profili dijatomeja u 12 metarskoj jezgri. Srdoč i dr. ⁽¹⁶³⁾ su u sloju koji odgovara starosti 100 - 125 godina uočili povišenu $a^{14}C_{karb}$ ⁽¹⁶³⁾ što se podudara s 25. cm ovdje datiranog sedimenta. Povišene $a^{14}C_{org}$ u ovako starom sloju može se objasniti procesom pretaloživanja sedimenta koji je posljedica bioturbacije. Na taj način se cijeli sediment u Kozjaku koji odgovara razdoblju od 120 godina djelomično kontaminirao s ¹⁴C koji potječe od termonuklearnih eksplozija. $a^{14}C_{org}$ također je pod utjecajem geokemijskog ciklusa ugljika (efekt asimiliranja ugljika iz DIC-a, tzv. *hardwater effect*), te je manja u odnosu na atmosferu i slična a^{14} C vodnog bilja Plitvičkih jezera (102,214)



Slika 5.42. Izotopni sastav u sedimentu iz Kozjaka K1 i atomski omjeri C/N i C/P

 $δ^{13}$ C vrijednosti u kalcitu ($δ^{13}$ C_{karb}) su praktički konstantne u cijelom profilu, srednja vrijednost iznosi (-8,6 ± 0,1) ‰. Treba naglasiti da su u gornjih 10 cm izmjerena samo dva uzorka pa ne znamo što se događa s $δ^{13}$ C_{karb} vrijednostima u površinskim slojevima, ali s obzirom na dubinu i ukupan volumen vode u jezeru, ne očekuje se značajan utjecaj temperature, isparavanja ili promjene u primarnoj produkciji na $δ^{13}$ C_{karb} vrijednosti. Međutim, $δ^{18}$ O vrijednosti fluktuiraju više od $δ^{13}$ C vrijednosti i srednja vrijednost iznosi (-10,6 ± 0,2)‰, a u gornja dva izmjerena sloja uočava se sličan signal kao i u odgovarajućim slojevima s Prošća, tj. blagi porast $δ^{18}$ O vrijednosti. Usporedba sedimenata iz Prošća i Kozjaka nije jednostavna zbog manje brzine akumulacije sedimenta na Kozjaku (slika 5.30.).

Srednja vrijednost $\delta^{13}C_{org}$ u sedimentu iz Kozjaka iznosi (-31,7 ± 0,7)‰ što je gotovo identično srednjoj vrijednosti izmjerenoj u Prošću (-31,4 ± 1,4)‰. Može se uočiti da su profili $\delta^{13}C_{org}$ slični u oba jezera pa se promjene $\delta^{13}C_{org}$ mogu objasniti na isti način kao i kod Prošća, tj. razgradnjom OM u promatranom profilu i Suess efektom. Međutim, na Kozjaku se može očekivati veći utjecaj Suess efekta na sniženje $\delta^{13}C_{org}$ prema površini sedimenta. To je posljedica veće izmjene ugljika iz DIC-a s atmosferskim CO₂ jer je Kozjak smješten niže u toku od Prošća, pa je i ulaženje CO₂ iz atmosfere za vrijeme intenzivne primarne produkcije izraženije na Kozjaku.

Sniženje $\delta^{13}C_{org}$ od dna sedimenta prema njegovoj površini, prati paralelno povišenje $\delta^{15}N$ vrijednosti u ukupnom sedimentu, što je suprotno trendu $\delta^{15}N_{tot}$ uočenom na Prošću. Srednja vrijednost $\delta^{15}N_{tot}$ u sedimentu Kozjak iznosi (1,8 ± 0,4) ‰ i predstavlja određeno povišenje u odnosu na Prošće, (1,2 ± 0,5) ‰. Uočene razlike između ovih jezera mogu ukazivati na pojačanu primarnu produkciju u Kozjaku, i/ili na manji donos kopnenog materijala u Kozjak. Porast $\delta^{15}N_{tot}$

od dna prema površini sedimenta može se objasniti povećanjem primarne produkcije i/ili smanjenjem kopnenog donosa u proteklim desetljećima. Kemijski sastav vode koji je redovno praćen na Kozjaku nije pokazao povišene koncentracije nutrijenata, a vrijednosti stabilnih izotopa u karbonatu i organskom dijelu također nisu ukazale na povećanje primarne produkcije, što ukazuje na smanjenje kopnenog donosa u jezero kao glavnog uzroka povišenja δ^{15} N u Kozjaku. Drugi uzrok povišenju δ^{15} N_{tot} na Kozjaku mogla bi biti veća asimilacija atmosferskog dušika od strane fitoplanktona i cijanobakterija zbog nedovoljne koncentracije dušikovih soli. To može biti posljedica zatopljenja atmosfere i vode što povoljno utječe na rast i razvoj fitoplanktona ^(26,27,28) pa je moguće povećanje primarne produkcije, a time i potrošnja dušika. Srdoč i dr. ⁽¹⁶³⁾ su u recentnim sedimentima na Kozjaku uočili porast broja cijanobakterija i dijatomeja, te pojavu cijanobakterije *Chroococcus turgidus f. Quarternaria*, što su protumačili početkom eutrofikacije u Kozjaku. Međutim, cijanobakterije su karakteristične upravo za vrlo oligotrofna jezera bogata karbonatom i siromašna nutrijentima jer imaju sposobnost asimiliranja molekularnog dušika, pa se povećanje δ^{15} N vrijednosti može smatrati posljedicom laganog povećanja primarne produkcije, ali ne može se govoriti o eutrofikaciji.

C/N omjeri se smanjuju od dna prema površini sedimenta što je karakteristično za slojeve u kojima traje razgradnja OM. Trend je isti kao i na Prošću, ali pojedinačni C/N omjeri manji su nego na Prošću. Srednja vrijednost izmjerena na Kozjaku iznosi $11,0 \pm 0,9$ dok je na Prošću viša i iznosi $12,8 \pm 1,2$. Ove razlike upućuju na manji unos kopnenog materijala u Kozjak što su pokazala i izotopna mjerenja. Sniženje vrijednosti C/N omjera prema površini u uzdužnom profilu na Kozjaku su manje izražene nego na Prošću što se može protumačiti manje intenzivnom razgradnjom organske komponente čija količina u jezeru Kozjak je manja nego u Prošću.

Vrijednosti C/P omjera rastu od dna jezgre do sredine, nakon čega slijedi sniženje vrijednosti što znači da P migrira iz nižih anoksičnih slojeva sedimenta prema površinskim oksičnim slojevima sedimenta u kojima se opet sutaloži s kalcitom, te ne dolazi do njegovog oslobađanja u vodeni stupac. Mjerenja u vertikalnom profilu vodenog stupca iz Kozjaka (poglavlje 5.3.) pokazala su da nema koncentriranja HPO₄²⁻ iona u hipolimniju što pokazuje da P ostaje vezan u sedimentu. Iz navedenog proizlazi da je ciklus fosfora u Kozjaku sličan ciklusu fosfora u Prošću, a i sami omjeri C/P imaju slične vrijednosti koje u Kozjaku K1 iznose 180 - 240 te ne ukazuju niti na pojavu eutrofikacije niti na anoksiju.

Izotopne vrijednosti koje su izmjerene u sedimentu jezera Kozjak, ne ukazuju na značajno povećanje primarne produkcije u jezeru, ali određene promjene su prisutne. Prema Wachniewu i Rozanskom ⁽⁹⁶⁾ veća jezera manje su osjetljiva na hidrološke i klimatske promjene i s njima povezane promjene u primarnoj produkciji. Jedan od pokazatelja povećanja primarne produkcije je porast δ^{15} N vrijednosti u sedimentu od dna prema površini, ali taj porast može biti samo posljedica smanjenja unosa kopnenog materijala u jezero. Manje razlike između donjih i gornjih slojeva sedimenta Kozjak K1 u svim prikazanim parametrima u odnosu na Prošće, posljedica su manje količine OM u Kozjaku (niže C/N vrijednosti i više δ^{15} N_{tot} vrijednosti). Kozjak je i najdublje jezero u sustavu Plitvičkih jezera te je najmanje osjetljivo na hidrološke promjene (vrlo

male promjene u δ^{18} O i $\delta^{13}C_{karb}$). Veća izmjena s atmosferom uočava se u povišenim aktivnosti $^{14}C_{karb}$, $^{14}C_{org}$, i djelomično $\delta^{15}N_{tot}$ i $\delta^{13}C_{org}$ vrijednosti.

5.5.5. Gradinsko jezero

5.5.5.1. Opis sedimenta, mineraloški sastav sedimenta i elementni sastav organske tvari

Sediment izvađen iz Gradinskog jezera znatno je svjetlije boje (slika 5.43) i veće kompaktnosti (slika 5.29) u odnosu na sedimente iz ostalih jezera. Na 15. cm uočava se oštra granica između blijedo-sivog, gotovo bijelog, donjeg dijela sedimenta i blijedo-žutog gornjeg dijela (slike 5.43. i 5.44). Sadržaj vode također pokazuje nagli prijelaz iz poroznog gornjeg dijela sedimenta (70-95%) u kompaktni donji dio sedimenta (40%). Za ovaj sediment karakteristična je mahovina na njegovoj površini koja nije uočena ni na jednom drugom jezeru. Mikroskopskim pregledom gornjeg sloja uočene se male nitaste strukture koje su poprimile oblik kalcificirajućih algi ili cijanobakterija koje su poslužile kao kristalizacijski centri ^(42,45,46). Gradinsko jezero nalazi se između Prošćanskog jezera i Kozjaka, ali je u odnosu na njih puno manje i pliće (slika4.2, tablica 4.1). Udio kalcita veći je nego kod ostalih sedimenata (slika 5.45, tablica 35 u Prilogu 1). U donjem kompaktnom dijelu sediment se sastoji uglavnom od kalcita (90-99%) s vrlo malim udjelom organske komponente (1,1-5,6%). Kvarc i dolomit koji su prisutni u sedimentima velikih jezera detektirani su samo u dva sloja u vrlo malim udjelima (slika 5.45., tablica 35. u prilogu). Nedostatak kvarca i dolomita upućuju na uglavnom autohtono porijeklo sedimenta.



Slika 5.43. Zaleđena jezgra sedimenta iz Gradinskog jezera



Slika 5.44. Poprečni presjek sedimenta iz Gradinskog jezera na sloju između 15-16 cm; uočava se oštra granica između poroznog i kompaktnog dijela.



Slika 5.45. Mineraloški sastav sedimenta i elementni sastav organske tvari u sedimentu iz Gradinskog jezera

5.5.5.2. Masena akumulacija glavnih komponenata sedimenta

Na slici 5.46. prikazane su masene akumulacije glavnih komponenti sedimenta, ali masena akumulacija dolomita i omjer Mg/Ca nisu prikazani jer je dolomit detektiran samo u dva sloja sedimenta iz Gradinskog jezera. Brojčane vrijednosti nalaze se u tablici 36., Prilog 1. Sediment u Gradinskom jezeru taloži se najbrže (srednja vrijednost masene akumulacije $(340\pm140 \text{ mg cm}^2\text{god}^{-1})$ i ima najveći raspon vrijednosti masene akumulacije sedimenta $(100 - 800 \text{ mg cm}^2\text{god}^{-1})$ od svih promatranih jezerskih sedimenata (slika 5.30.)^(55,56).



Slika 5.46. Masene akumulacije ukupnog sedimenta i pojedinih komponenata sedimenta: kalcita, aluminija, organske materije (OM), organskog ugljika (OC) i organskog dušika (ON), u sedimentu iz Gradinskog jezera.

U donjem dijelu sedimenta (od 10. cm prema dnu) vrijednosti akumulacije sedimenta ovdje prikazanih slojeva fluktuiraju između 100 i 400 mg cm⁻²god⁻¹. Kalcit kao glavna komponenta ukupnog sedimenta (95%) ponaša se identično (slika 5.46.). Zapravo, brzina sedimentacije u Plitvičkim jezerima diktirana je kemizmom taloženja karbonata. U gornjim se slojevima akumulacija sedimenta, odnosno kalcita, postupno smanjuje. Sličan trend masene akumulacije sedimenta uočen je i u Prošćanskom jezeru. Sediment iz Gradinskog jezera tipičan je primjer razrjeđenja koncentracije uslijed velike brzine taloženja. Iako je koncentracija OM u sedimentu vrlo niska, masena akumulacija OM veća je nego u ostalim sedimentima (slika 5.46.). Povećanje akumulacije OM i njenih glavnih komponenata N i C uočava se od dna sedimenta prema njegovoj površini i izraženije je nego kod ostalih sedimenata. Ovako vrlo izraženo akumuliranje OM može biti posljedica povećane primarne produkcije, ili je samo rezultat intenzivnog taloženja i istovremene razgradnje OM u sedimentu. Oba procesa prisutna su u površinskim slojevima oksičnih sedimenata. Akumulacija Al također je izraženija nego kod ostalih jezera, a može ukazivati na pojačani donos kopnenog materijala u jezera u posljednjih 20-ak godina (217). Međutim, s obzirom na blagi trend sniženja protoka (slika 4.3.) ovaj trend može biti posljedica koncentriranja suspendirane tvari koja sadrži Al⁽¹⁷⁾.

5.5.5.3. Elementi u tragovima

Elementi u tragovima prisutni su u takvim koncentracijama (slika 5.47. a, tablica 37. u Prilogu 1) da ne ukazuju na antropogeno zagađenje. Međutim, uočava se porast koncentracija i masenih akumulacija P i Sr u površinskim slojevima sedimenta iz Gradinskog jezera. Povećanja koncentracije i masene akumulacije Sr (slika 5.47. b, tablica 38. u Prilogu 1.) imaju trendove koji

su slični Al, što znači da je uzrok ovih promjena kod Sr jednak onima kod Al, tj. oni se koncentriraju uslijed sniženja razine jezera i porasta utjecaja isparavanja. U slučaju P ne može se primijeniti isto objašnjenje. S obzirom na oksičnost sedimenta iz Gradinskog jezera, porast koncentracije i masene akumulacije P od dna analizirane jezgre do njene površine vjerojatnije proizlazi iz aerobne razgradnje OM uslijed čega se P oslobađa iz sedimenta u vodeni stupac. Koncentracije P su vrlo niske pa je malo vjerojatno da ove promjene mogu biti posljedica vanjskog, antropogenog unosa P u jezero.



Slika 5.47. Elementi u tragovima u sedimentu iz Gradinskog jezera izražene kao: a) koncentracije i b) masene akumulacije.

Na Gradinskom jezeru također su napravljene klasterske analize na temelju koncentracije i masenih akumulacija elemenata, ali niti jedna nije pokazala jasna geokemijska grupiranja, što je vjerojatno posljedica vrlo niske koncentracije pojedinih elemenata i velike brzine taloženja sedimenta na Gradinskom jezeru. Da bi se moglo shvatiti povezivanje i kemizam elemenata u ovom jezeru, potrebno je napraviti detaljna kemijska mjerenja u vodi tj, specifikaciju ionskih vrsta ⁽¹⁸³⁾. Određeni zaključci moći će se donijeti na temelju nizvodnog pregleda koncentracija i masenih akumulacija elemenata u tragovima u sedimentima koji je prikazan u poglavlju 5.5.7.

5.5.5.4. Izotopne analize

Na slici 5.48. prikazan je izotopni sastav karbonatnog i organskog dijela sedimenta, te omjeri C/N i C/P. Brojčane vrijednosti nalaze se u tablici 39. u Prilogu 1. Izotopni sastav dušika (δ^{15} N) u sedimentu iz Gradinskog jezera nije mjeren zbog niske koncentracije dušika u sedimentu.



Slika 5.48. Izotopni sastav i atomski omjeri glavnih nutrijenata u sedimentu iz Gradinskog jezera

Aktivnosti ¹⁴C_{karb} vrlo su ujednačene u karbonatu ispod 15. cm (srednja vrijednost 69,9 \pm 0,6 pMC). Na 14. cm nastupa nagli porast ${}^{14}C_{karb}$ aktivnosti do maksimuma od 81,9 pMC, a zatim slijedi pad do 76,7 pMC na površini. Pojava maksimalne a¹⁴C_{karb} u ovom sedimentu poklapa se s 1990. godinom dobivenom temeljem datiranja metodom ²¹⁰Pb. Maksimalna a¹⁴C_{karb} u Gradinskom jezeru uočena je s gotovo 30 godina zakašnjenja u odnosu na razdoblje najveće ¹⁴C aktivnosti zabilježene u atmosferi, što je posljedica opisanih geokemijskih ciklusa ugljika. Maksimalna koncentracija ¹³⁷Cs koja odgovara 1986. godini detektirana je na 7,5 cm dubine što odgovara 1997. godini dobivenoj datiranjem pomoću²¹⁰Pb^(55,56). Tri tehnike datiranja daju međusobno različite starosti u Gradinskom jezeru, dok su se u sedimentima jezera Kozjak i Prošća metode datiranja ²¹⁰Pb i ¹³⁷Cs međusobno dobro slagale. To se može objasniti manjim utjecajem bioturbacije i površinskih struja te sporim taloženjem u relativno dubokim jezerima Kozjaku i Prošću⁽⁵⁶⁾. Gradinsko jezero je zbog morfologije (Tablica 4.1.) i bržeg taloženja sedimenta (slika 5.30.) puno izloženije svim navedenim utjecajima, što može biti razlog neslaganja rezultata datiranja. S obzirom na ranije objašnjene geokemijske procese taloženja karbonata, određivanje $^{14}C_{karb}$ aktivnosti ne može se koristiti kao pouzdana metoda datiranja recentnih sedimenata⁽⁵⁶⁾. ¹³⁷Cs je vrlo mobilan u vodenoj fazi i vrlo osjetljiv na bioturbaciju u sedimentu zbog čega je sklon migraciji u dublje slojeve i kao takav također može dati pogrešne starosti. Kod ²¹⁰Pb ovakvi problemi nisu opisani u literaturi pa se rezultati datiranja recentnih sedimenta metodom ²¹⁰Pb mogu smatrati najpouzdanijim^(56,192).

 $a^{14}C_{org}$ u organskom dijelu sedimenta nije izmjeren tako detaljno kao u karbonatu, ali uočava se isti trend ¹⁴C aktivnosti. Aktivnost ¹⁴C_{org} u posljednjem izmjerenom sloju (37. cm) iznosi 77 pMC, a maksimalna aktivnost od 85 pMC odgovara istom sloju na kojem je uočen maksimum ¹⁴C_{karb}

(14. cm). Povišenje $a^{14}C$ u sedimentu posljedica su već opisane kontaminacije uslijed termonuklearnih eksplozija. No porast $a^{14}C_{karb}$ i $a^{14}C_{org}$ sedimenta znatno je veći nego u sedimentima iz Prošća i Kozjaka te se podudara s promjenom vrijednosti $\delta^{13}C_{karb}$ i promjenom poroznosti.

 $\delta^{13}C_{karb}$ vrijednosti gotovo su konstantne u donjem dijelu sedimenta, od dna do 16. cm (srednja vrijednost -8,6±0,1 ‰), potom rastu do $-6,7 \pm 0,2\%$ Ova vrijednost je približno konstantna do 7. cm na kojem $\delta^{13}C_{karb}$ raste do $-5.8 \pm 0.3\%$ i fluktuira u navedenom rasponu do površine. Osim ovog stepenastog prijelaza uočava se povećanje fluktuacija $\delta^{13}C_{karb}$ vrijednosti kako se pomičemo od donjih prema površinskim slojevima sedimenta. $\delta^{18}O_{karb}$ vrijednosti u donjim dijelovima sedimenta ponaša se slično $\delta^{13}C_{karb}$. U donjim slojevima (do 16. cm) srednja vrijednost iznosi $-10,4 \pm 0,2\%$. U sljedećim slojevima do površine sedimenta, δ^{18} O vrijednosti se ne mijenjaju, ali pokazuju nešto izraženije fluktuacije (± 0,3 ‰) u odnosu na donje slojeve. Iz navedenih sličnosti u fluktuacijama između $\delta^{13}C_{karb}$ i $\delta^{18}O$ možemo zaključiti da su vrijednosti obaju izotopa pod utjecajem sličnih promjena koje su se odvijale proteklih 20-ak godina u okolišu Plitvičkih jezera. Vremenski period koji odgovara ovim promjenama poklapa se s povišenjem vrijednosti temperature na Plitvičkim jezerima i u Zagrebu (slike 4.4. i 4.5.). Promjene temperature atmosfere utjecale su na zagrijavanje jezerskih voda za 0,5°C - 2°C (mjerenje 2003. - 2007.) u odnosu na razdoblje uzorkovanja 1980. – 1986. ^(10,56). Također je zabilježen trend sniženja protoka na jezeru Kozjak u navedenom periodu (slika 4.3.). Globalno zagrijavanje prisutno je u cijelom svijetu i mnogi autori ga smatraju glavnim uzročnikom promjene u jezerskom okolišu^(27,172). Nagle promjene vrijednosti $a^{14}C$, $\delta^{13}C$ i $\delta^{18}O$ u površinskim slojevima u sedimentu iz Gradinskog jezera mogu biti posljedica navedenih promjena temperature, i mogućeg sniženja protoka. Sniženje protoka utječe na povećanje vremena zadržavanja vode u jezeru, te uz zabilježen porast rezultira temperature dolazi do povećanja isparavanja jezera, što intenzivnijim fizikalno-kemijskim taloženjem kalcita. Povećanje temperature utječe i na rast i razvoj fitoplanktona (26,36) koji pri tom dodatno pojačavaju bioinducirano taloženja kalcita trošeći ugljik iz DIC-a i asimiliranjem CO₂ iz atmosfere $^{(36,49)}$. Svi navedeni procesi utječu na pomicanje δ^{13} C prema pozitivnijim vrijednostima u jezerskom DIC-u i istaloženom karbonatu. Nedostak ove teorije su vrijednosti $\delta^{13}C_{DIC}$ koje se u odnosu na razdoblje mjerenja 1980. – 1986. ⁽¹⁰⁾ gotovo nisu promijenile (poglavlje 5.3.) i ne mogu objasniti zapaženo povišenje $\delta^{13}C_{karb}$ od gotovo 5‰ u sedimentu iz Gradinskog jezera (slika 5.49). Thomson⁽³⁸⁾ je sličnu pojavu uočio u jezeru Green Lake, New York, te Hammarlund ⁽⁴⁶⁾ u jezeru Tibetanus, Švedska. Oba jezera vrlo su oligotrofna i bogata kalcijevim karbonatom. Velike razlike od nekoliko ‰ između $\delta^{13}C_{karb}$ istaloženog kalcita je bioinduciranom taloženju sitnozrnatog kalcita pod DIC-a pripisao utjecajem pikocijanobakterija. Kako biološka analiza sedimenta nije napravljena, nema podataka o vrstama i brojnosti cijanobakterija i algi koje su mogle doprinijeti ovakvoj promjeni. Međutim, izrazita povećanja ¹⁴C aktivnosti (karbonat i organski dio) i δ¹³C_{karb} vrijednosti ne mogu biti samo posljedica asimiliranja DIC-a iz vode, te ukazuju na asimilaciju CO2 iz atmosfere u periodu intenzivne fotosinteze, tj. na aktivnost algi i cijanobakterija.

 δ^{13} C vrijednosti u organskoj tvari sedimenta iz Gradinskog jezera (srednja vrijednost (-33,7±0,7) ‰) negativnije su nego na Prošću i Kozjaku i pokazuju da je organska tvar sedimenta u Gradinskom jezeru uglavnom autohtonog porijekla. Naime, Marčenko i dr. ⁽¹⁰²⁾ su pokazali da su δ^{13} C vrijednosti fitoplanktona i cijanobakterija vrlo negativne u Plitvičkim jezerima i kreću se između -33 i -40‰. Varijacije između pojedinih vrijednosti δ^{13} C_{org} vodnog bilja i OM posljedica su varijacija udjela raznih izvora ugljika u DIC-u.

Vrijednosti C/N omjera manje su u odnosu na sva ostala jezera (9,6 - 11,2, srednja vrijednost $10,3 \pm 0,5$) i još su jedan pokazatelj vrlo malog utjecaja alohtonog unosa materijala u jezero. C/N omjeri gotovo se ne mijenjaju s dubinom. Uz prepostavku intenzivnog taloženje OM i njene istovremene razgradnje koja se očekuje u oksičnom sedimentu, sniženje vrijednosti C/N omjera od dna prema površini jezgre sedimenta trebalo bi biti dosta izraženo. Međutim, količina OM u sedimentu Gradinskog jezera je mala pa utjecaj razgradnje OM dolazi manje do izražaja što se odražava na malim promjenama C/N omjera uzduž profila sedimenta.

Vrlo visoke vrijednosti C/P (od 250 na dnu do 800 na površini sedimenta) karakteristične su za vrlo čista jezera ^(82,181). Ukazuju na deficit fosfora koji je u slatkovodnim jezerima limitirajući nutrijent. Visoke vrijednosti i porast od donjih prema gornim slojevima sedimenta karakteristične su i za oksične sedimente u kojima traje intenzivna razgradnja OM jer je P vrlo slabo vezan u OM u takvim uvjetima.

U sedimentu iz Gradinskog jezera nema pokazatelja povećanja količine nutrijenata u proteklim desteljećima (vrlo visoki C/P omjeri), a izotopni podaci $\delta^{13}C_{karb}$, $a^{14}C_{karb}$ i $a^{14}C_{org}$ upućuju na intenzivne procese taloženja sedimenta i paralelnog otapanja što je posljedica intenzivne razgradnje organske tvari u oksičnom sedimentu. Međutim, izrazite promjene izotopnog sastava jasno ukazuju i na povećanje primarne produkcije. Temeljem ovih zapažanja možemo zaključiti da je došlo do povećanja primarne produkcije i da je to povećanje posljedica opisanih hidroloških i klimatskih promjena. Povećanje primarne produkcije dovelo je do potrošnje nutrijenata prisutnih u jezeru, što je za posljedicu moglo imati povećanje broja cijanobakterija koje se lakše prilagođavaju nedostatku nutrijeneta od ostalih vodnih mikrofita. Upravo takve cijanobakterije pospješuju bioinducirano taloženje kalcita čije δ^{13} C vrijednosti su pozitivnije i za nekoliko promila od $\delta^{13}C_{DIC}$.

5.5.6. Jezero Kaluđerovac

5.5.6.1. Opis sedimenta, mineraloški sastav sedimenta i elementni sastav organske tvari

Ovaj sediment je po obliku krivulje sadržaja vode i boji sličan sedimentu iz Gradinskog jezera. U gornjih 10-ak cm sadržaj vode je ujednačen i iznosi 50 - 60%. Do 17. cm sadržaj vode pada na 30 - 40% i ostaje ujednačena do dna sedimenta (slika 5.29.). Sediment je najkompaktniji od svih promatranih sedimenata. Promjena u sadržaju vode je izraženija nego u sedimentu iz Kozjaka i Prošća, ali manje izražena od sedimenta iz Gradinskog jezera. Promjena boje koja se javlja na 10- om cm jedva je uočljiva (slika 5.49.). Mineraloški i elementni sastav (slika 5.50., tablica 40. u Prilogu 1.) je uglavnom ujednačen u cijelom profilu. Udio kalcita iznosi 90 - 95%, a sadržaj organske tvari 1,9 - 3,4% što je slično udjelima tih komponenti u Gradinskom jezeru. U pojedinim slojevima sedimenta iz Kaluđerovca izostaju kvarc i dolomit i to na sličnim dubinama kao i u sedimentu iz Gradinskog jezera. U sedimentu iz Kaluđerovca kvarca nema u cijelom gornjem dijelu što bi značilo da je ovo vrlo malo i hidrološki otvoreno jezero, u proteklih 30-ak godina postalo zatvorenije.



Slika 5.49. Zaleđena jezgra sedimenta iz jezera Kaluđerovac



Slika 5.50. Mineraloški sastav sedimenta i elementni sastav organske tvari u sedimentu iz jezera Kaluđerovac

5.5.6.2. Masene akumulacije glavnih komponenata sedimenta

Na slici 5.51. prikazane su masene akumulacije glavnih komponenata sedimenta iz jezera Kaluđerovac, a brojčane vrijednosti nalaze se u tablici 41. u Prilogu 1. Podaci koji se odnose na dolomit i Mg/Ca omjere nisu prikazani jer je dolomit detektiran samo u tri sloja sedimenta.



Slika 5.51. Masene akumulacije ukupnog sedimenta i pojedinih komponenta sedimenta: kalcita, aluminija, organske materije (OM), organskog ugljika (OC) i organskog dušika (ON), u sedimentu iz jezera Kaluđerovac.

Akumulacija ukupnog sedimenta raste od dna sedimenta do 10. cm u kojem postiže maksimum (slika 5.51), a nakon toga brzina pada do površine. Slično se ponaša i brzina akumulacije kalcita čiji kemizam taloženja diktira brzinu akumulacije sedimenta na Plitvičkim jezerima. Akumulacija organske tvari i njenih glavnih komponenti (C i N) manja je nego na Gradinskom jezeru. Zanimljivo je primijetiti da su vrijednost akumulacije OM međusobno slične na Kozjaku i Kaluđerovcu, te na Prošću i Gradinskom. Ovo se može pripisati položaju jezera jer se Gradinsko nalazi ispod Prošća pa se u njima akumulira više OM, a potom slijede Kozjak i Kaluđerovac u kojima je koncentracija OM u vodi manja pa je i njena akumulacija u sedimentu manja. Akumulacija aluminija prati akumulaciju organske tvari što ukazuje na njihovo zajedničko, vjerojatno alohtono porijeklo. Ovu pretpostavku trebaju potvrditi izotopne analize.

5.5.6.3. Elementi u tragovima

Elementi u tragovima u sedimentu iz jezera Kaluđerovac imaju vrlo niske vrijednosti koncentracija (slika 5.52. a) i masenih akumulacija (slika 5.52. b) elemenata u tragovima te ne ukazuju na antropogeno zagađenje (tablice 42. i 43. u Prilogu 1.). Krivulje masenih akumulacija Mn, Pb, Ba, Ni, Zn i Sr pokazuju sličan trend kao i akumulacija sedimenta, tj. kalcita. Koncentracije i masene akumulacije Cr i Cd vrlo su niske i gotovo konstantne u cijelom profilu analizirane jezgre sedimenta. Koncentracija i masena akumulacija P rastu u gornjim slojevima što je uočeno i u Gradinskom jezeru, pa se može primijeniti isto objašnjenje. Niti jedan od navedenih elemenata ne ukazuje na alohtoni i/ili na antropogeni unos, a to proizlazi i iz izostanka korelacije s Al.



Slika 5.52. Elementi u tragovima u sedimentu iz jezera Kaluđerovac izražene kao: a) koncentracije i b) masene akumulacije.

Detaljnu analizu i pouzdanije zaključke o porijeklu i geokemijskom ponašanju elemenata u tragovima trebala je dati klasterska analiza. Međutim, napravljena analiza u slučaju jezera

Kaluđerovac nije pokazala jasna i geokemijski razumljiva grupiranja tako da rezultati nisu prikazani. Kao i u slučaju sedimenta iz Gradinskog jezera, nužna su daljnja mjerenja i specifikacija ionskih vrsta u samoj vodi ⁽¹⁸³⁾.

5.5.6.4. Izotopne analize

Rezultati izotopnih analiza sedimenta iz jezera Kaluđerovac prikazani su na slici 5.53., te u tablici 44. u Prilogu 1. δ^{15} N nije određen jer je koncentracija dušika u sedimentu iz Kaluđerovca bila preniska.



Slika 5.53. Izotopni sastav i atomski omjeri C/N i C/P u sedimentu iz jezera Kaluđerovac

¹⁴C aktivnost u karbonatu (a¹⁴C_{karb}) uglavnom je konstanta u donjih 20ak cm sedimenta, a srednja vrijednost iznosi 72,6 ± 0,3 pMC što je najviša vrijednost ¹⁴C_{karb} donjih slojeva u usporedbi s ostalim sedimentima. Jezero Kaluđerovac nalazi se na najnižoj nizvodnoj lokaciji (slika 4.1.), pa je izmjena između DIC-a i atmosferskog CO₂ ovdje najizraženija što se reflektira i na a¹⁴C_{karb}. a¹⁴C_{karb} vrijednosti postupno rastu prema površini, a potom dolazi do naglog skoka do maksimalnih 85,1 pMC u 10. cm, nakon čega slijedi lagani pad a¹⁴C_{karb}. Porast aktivnosti ¹⁴C_{karb} posljedica je kontaminacije atmosfere uslijed termonuklearnih eksplozija. Sloj u kojem je uočena maksimalana a¹⁴C_{karb} odgovara ~1986. godini tj. pojavio se sa zakašnjenjem od 20-ak godina, što je određeno pomoću datiranja metodom ²¹⁰Pb. Razlozi su opisani u prehodnim poglavljima.

¹⁴C aktivnosti u organskom dijelu sedimenta postupno rastu od dna do površine sedimenta. U donjem dijelu koji bi odgovarao razdoblju prije termonuklearnih eksplozija (ispod 10. cm) izmjerena su samo dva uzorka. Aktivnost posljednjeg izmjerenog sloja je $78,2 \pm 0,3$ pMC, nakon čega a¹⁴C_{org} postupno raste do maksimalne aktivnosti od $87,7 \pm 0,6$ pMC koja je izmjerena na 9. cm.

Porast izotopnih vrijednosti δ^{13} C i δ^{18} O u karbonatu javlja se u istom sloju (10. cm) kad i porast a¹⁴C. U donjim slojevima $\delta^{13}C_{karb}$ ujednačena je, a srednja vrijednost iznosi -8,5 ± 0,1‰. Vrijednost $\delta^{13}C_{karb}$ slojeva sedimenta iz Kaluđerovca između 3. i 9. cm iznosi -6,7 ± 0,1‰, dok je srednja vrijednost tri površinska sloja $\delta^{13}C_{karb}$ -6,9 ± 0,1‰. Promjene su slične kao i u Gradinskom jezeru i mogu se objasniti povećanjem primarne produkcije uslijed porasta temperature i povećanim isparavanjem uslijed sniženja protoka, što sve zajedno pojačava taloženje kalcita čije $\delta^{13}C_{karb}$ vrijednosti su više u odnosu na razdoblje prije promjena u temperaturi i hidrologiji.

Srednja vrijednost δ^{18} O u donjim slojevima sedimenta iz Kaluđerovca iznosi -10,5 ± 0,2‰ (ispod 10. cm) i može se uočiti da se $\delta^{18}O_{karb}$ vrijednosti vrlo malo snižavaju od dna gdje iznosi-10,0‰ prema 10. cm sedimenta u kojem iznosi -10,7‰. Ova promjena pokazatelj je porasta temperature vode od ~1°C u razdoblju 1910. - 1986. pod pretpostavkom ravnotežnog taloženja karbonata. U gornjim slojevima čija srednja vrijednost $\delta^{18}O$ iznosi -10,3 ± 0,1‰, uočava se porast $\delta^{18}O$ vrijednosti prema površini sedimenta. Kako je u navedenom razdoblju (1986. - 2003.) došlo do povećanja temeprature za ~1°C ⁽⁵⁶⁾, vrijednosti $\delta^{18}O$ su se trebale smanjiti za 0,5‰. Umjesto toga, $\delta^{18}O$ su malo porasle, što pokazuje da se taloženje karbonata u proteklih 20-tak godina nije odvijalo u ravnotežnim uvjetima. Porast $\delta^{18}O$ pokazuje da je unatoč povišenju temperature u jezeru, puno veći utjecaj na taloženje karbonata imalo povećanje isparavanja. Slična zapažanja uočena su i na Gradinskom jezeru i to u približno istim periodima, što znači da su iste promjene utjecale na kemizam taloženja karbonata i u Kaluđerovcu. Razlike u dubini slojeva posljedica su različite brzine akumulacije sedimenta na Kaluđerovcu i Gradinskom.

 $δ^{13}C_{org}$ u OM se u jezeru Kaluđerovac razlikuju se od onih izmjerenih u ostalim sedimentima. Srednja vrijednost, uz izuzeće površinskog sloja, iznosi -30,6 ± 0,2‰, što je vrlo slično $δ^{13}C_{org}$ vrijednosti kopnenih biljaka (-27‰ srednja vrijednost, raspon od -20‰ do -32‰). Relativno visoke vrijednosti $δ^{13}C$ u organskoj tvari sedimenta iz Kaluđerovca mogu upućivati na povećano alohtono porijeklo organske tvari u ovom jezeru, na što mogu ukazivati i $a^{14}C_{org}$ koje su u površinskim slojevima više nego na ostalim jezerima. Međutim, mogućnost izmjene DIC-a s CO₂ iz atmosfere u jezeru Kaluđerovac veća je nego kod ostalih jezera ⁽⁸⁾, pa porast u $a^{14}C_{org}$ i $\delta^{13}C_{org}$ može biti posljedica asimiliranja veće količine atmosferskog CO₂ u procesu fotosinteze. Vrlo visoku vrijednosti $\delta^{13}C_{org}$ na površini sedimenta (-25,4 ‰) teško je objasniti jer je viša od vrijednosti biljaka koje rastu u okolišu i u vodi Plitvičkih jezera. Moguće ju je objasniti povećanjem primarne produkcije i promjenom sastava fitoplanktona. Uz ovaj podatak može se sigurnije tvrditi da je organska tvar sedimenta u Kaluđerovcu ipak najvećim dijelom autohtona. C/N omjeri u sedimentu Kaluđerovac (slika 5.53.), pokazuju veće promjene u odnosu na ostale sedimente. U donjih 20 cm sedimenta C/N vrijednosti vrlo polako rastu od 16 do 15,5 što bi moglo ukazivati na veći doprinos alohtone frakcije. Međutim, izotopni sastav kalcita u istim slojevima ukazuje na pretežno autohtonu komponenetu. Moguće je da je u ovom jezeru u kojem je koncentracija organske tvari niža u odnosu na ostala jezera, u donjih 20 cm ipak veći dio organske tvari alohtonog porijekla. To se može objasniti malom ukupnom količinom organskog materijala u jezeru zbog čega je kopneni donos ostavio svoj potpis u $\delta^{13}C_{org}$ i C/N sastavu. U gornjim slojevima C/N omjeri padaju i poprimaju vrijednosti karakteristične za organsku tvar nastalu u jezeru (10 - 12). To može ukazivati na smanjenje donosa alohtone OM u razdoblju taloženja ovih slojeva, a što je uočeno i mjerenjima $\delta^{13}C$ i $\delta^{18}O$ u karbonatu. Međutim, koncentracija OM, i OC u sedimentu Kaluđerovca je najniža od svih promatranih sedimenata što može djelomično utjecati na povećanje C/N omjera, tj. pogrešku pri njihovom određivanju jer nije uzeta u obzir koncentracija anorganskog dušika u sedimentu ^(1,58). To posebno može doći do izražaju u donjim dijelovima sedimenta u kojima je udio OC ~1%.

Svi izotopni rezulalti zajedno, $\delta^{13}C_{karb}$, $\delta^{13}C_{org}$, $a^{14}C_{karb}$ i $a^{14}C_{org}$, ukazuju na povećanje primarne produkcije do koje je došlo pod utjecajem hidroloških i klimatskih promjena koje potvrđuju i $\delta^{18}O$ vrijednosti. Sniženjem nivoa jezera može se objasniti i izrazit pad C/N vrijednosti od dna prema površini sedimenta jer se smanjio donos alohtonog materijala ispiranjem obale. Izrazito visoki C/P omjeri govore u prilog vrlo niskom sadržaju nutrijenata karakterističnom za vrlo čista jezera.

5.5.7. Usporedba sedimenata iz Plitvičkih jezera u nizvodnom toku

Zbog velikog broja napravljenih analiza i velikog broja podataka koji su pri tom dobiveni i prikazani u prethodnim poglavljima, teško je uočiti promjene mjerenih parametra s obzirom na položaj ili veličinu jezera, a koje su vrlo bitne za interpretaciju rezultata. Stoga je u ovom poglavlju dan pregled mjerenih vrijednosti u nizvodnom toku.

5.5.7.1. Promjena koncentracija i masenih akumulacija elemenata u tragovima u nizvodnom toku

Promjene koncentracija i masenih akumulacija elemenata u tragovima u nizvodnom toku sedimenata iz Plitvičkih jezera prikazane su na slikama (5.54. - 5.65.). Na slikama su prikazani i rezultati mjerenja u sedimentu Kozjak K2 (ušće Rječice). Navedena lokacija ne nalazi se u nizvodnom toku, ali prikazana je radi usporedbe sa sedimentima koji nisu pod direktnim utjecajem pritoka. Detaljna analiza koncentracije elemenata u tragovima iz sedimenta Kozjak K2 bit će prikazana u poglavlju 5.5.8.

Uočljiva je razlika između sedimenta Prošća i sedimenata koji su smješteni u nizvodnim jezerima. Elementi u tragovima Al, Ba, Cd, Cr i Zn imaju međusobno vrlo slične koncentracije u sedimentima Kozjaka K1, Gradinskog jezera i Kaluđerovca koje su nekoliko puta niže od koncentracija u Prošću (slike 5.54. a, 5.55. a, 5.56. a, 5.57. a i 5.58. a). Ovakva raspodjela elemenata između Prošća i tri nizvodna jezera pokazuje da ti elementi u sustav jezera ulaze uglavnom Maticom, a najveći dio ih se istaloži već u Prošću. Utjecaj donosa materijala uočava se i u koncentracijama navedenih elemenata u sedimentu Kozjak K2, ušće Rječice, i one su vrlo slične koncentracijama u Prošću. Tek manji dio elemenata taloži se u nizvodnom toku u kojem im se koncentracije vrlo malo i postupno smanjuju. Bez obzira na velike razlike između Prošća i ostalih jezera, svi navedeni elementi, osim Cd, prisutni su u koncentracijama koje su slične ili niže koncentracija izmjerenih u riječnim i morskim sedimentima, te stijenama u od Hrvatskoj ^(198,199,200). U Prošću koncentracije Cd iznose 1,7 - 3,2 mg kg⁻¹, a u Kozjaku K2 0,5 -2,5mg kg⁻¹ što može biti pokazatelj antropogenog izvora Cd. Međutim, u okolici Nacionalnog parka nema industrije koja bi mogla prouzročiti zagađenje ovim elementom, a kad bi izvor bio atmosfera, tada bi koncentracije bile povišene i u ostalim sedimentima. Klasterska analiza ukazala je na mogući antropogeni izvor Cd koji je u jezera mogao dospjeti spiranjem s prometnice, tako da se može zaključiti da je Cd dijelom antropogenog porijekla, a dijelom potječe iz organskog materijala kojeg u Prošće i Kozjak, K2 unašaju Matica, odnosno Rječica. Ipak, potrebna su daljnja mjerenja okolnog tla koja bi pokazala koliki je antropogeni, odnosno prirodni unos Cd.

Masene akumulacije Al, Cd, Cr i Zn (slike 5.54. b, 5.56. b, 5.57. b i 5.58. b) imaju trend u nizvodnom toku koji je vrlo sličan onom kod koncentracija. Kod barija, čije su koncentracije u svim sedimenata veće u odnosu na koncentracije ostalih elemenata, do izražaja dolazi velika razlika u brzini sedimentacije sedimenata jer Ba vjerojatno sutaloži s kalcitom, pa su masene akumulacije Ba kod svih sedimenata međusobno sličnije (slika 5.55. b).



Slika 5.54. Promjene a) koncentracije i b) masene akumulacije Al u svim sedimentima, nizvodno.



Slika 5.55. Promjene a) koncentracije i b) masene akumulacije Ba u svim sedimentima, nizvodno.



Slika 5.56. Promjene a) koncentracije i b) masene akumulacije Cd u svim sedimentima, nizvodno.



Slika 5.57. Promjene a) koncentracije i b) masene akumulacije Cr u svim sedimentima, nizvodno.



Slika 5.58. Promjene a) koncentracije i b) masene akumulacije Zn u svim sedimentima, nizvodno.

Elementi Mn, P i Pb (slike 5.59., 5.60., i 5.61., a i b) imaju međusobno slične koncentracije i masene akumulacije u manjim jezerima, Gradinskom i Kaluđerovcu, koje su ujedno i niže od vrijednosti na većim jezerima, Prošću i Kozjaku, te u sedimentu Kozjak K2. Na temelju ovih sličnosti i razlika može se zaključiti da su koncentracije ovih elemenata u vodi približno jednake u svim jezerima te ovise o ukupnom volumenu vode, a moguće je da na njih utječe i fokusiranje sedimenta. Fokusiranje sedimenta je proces kojim se sediment transportira iz plićeg priobalnog dijela prema sredini jezera gdje se akumulira. Proces može biti izraženiji u dubljim jezerima i može pospješiti akumulaciju elemenata u tragovima koji imaju afinitet vezanja na suspendiranu tvar u jezeru ⁽²¹⁸⁾. Klasterska analiza velikih jezera ukazala je na mogućnost alohtonog i/ili antropogenog unosa Pb u jezera. Koncentracije i masene akumulacije elemenata P i Mn također ukazuju na alohtoni unos. Mn i Pb u sedimente Prošće, Kozjak K1 i K2 mogu dospjeti spiranjem s ceste, dok su povišene koncentracije P posljedica donosa OM Maticom u Prošće, odnosno Rječicom u Kozjak K2.



Slika 5.59. Promjene a) koncentracije i b) masene akumulacije Mn u svim sedimentima, nizvodno.



Slika 5.60. Promjene a) koncentracije i b) masene akumulacije P u svim sedimentima, nizvodno.



Slika 5.61. Promjene a) koncentracije i b) masene akumulacije Pb u svim sedimentima, nizvodno.

Bor (slika 5.62. a) pokazuje sniženje koncentracija u nizvodnom toku: Prošće, Kozjak, Kaluđerovac, ali Gradinsko koje je najbliže Prošćanskom jezeru ima najveću koncentraciju B koja je slična koncentraciji u Kozaku K2. To može značiti da je B povezan s padanjem lišća u vodu što je prisutno na obje lokacije, Gradinsko jezero i Kozjak K2. Klasterske analize nisu jasno odredile porijeklo bora, ali s obzirom na njegovu važnost u razvoju bilja, moguće je da najvećim dijelom potječe iz lišća. Najveća masena akumulacija B proizlazi iz najveće brzine sedimentacije u Gradinskom jezeru.



Slika 5.62. Promjene a) koncentracije i b) masene akumulacije B u svim sedimentima, nizvodno.

Koncentracije Cu najviše su u Prošću i Kozjaku K2 (slika 5.63. a), što je posljedica njegovog alohtonog unosa kopnenom OM Maticom, odnosno Rječicom i opadaju se u nizvodnom toku. Koncentracije i masene akumulacije Cu uglavnom su ujednačene uzduž profila što pokazuje da nema antropogenog unosa Cu u jezera (slika 5.63. b). Maksimalna vrijednost u Gradinskom jezeru (30. cm) može se objasniti povećanim alohtonim unosom OM u tom sloju (razdoblju), jer su slični maksimumi zabilježeni i u masenim akumulacijama ostalih elemenata u tragovima.



Slika 5.63. Promjene a) koncentracije i b) masene akumulacije Cu u svim sedimentima, nizvodno.

Nikal (slike 5.64 a i b) ima približno jednake koncentracije i masene akumulacije u svim sedimentima. U Prošću i Kozjaku K2 koncentracije Ni vrlo malo su povišene u odnosu na ostale sedimente što znači da je alohtoni unos Ni manji nego kod ostalih elemenata, a masene akumulacije veće su u manjim jezerima (Kaluđerovcu i Gradinskom), što pokazuje da je njegov kemizam u jezerima najvećim dijelom vezan za sutaloženje s kalcitom.

Koncentracije Sr (slika 5.65. a) malo su niže u sedimentima iz Prošća, Kozjaka K1 i K2, u odnosu na koncentracije u sedimentima iz Gradinskog jezera i Kaluđerovca. Kao i u slučaju Ni, Sr sutaloži s kalcitom, a niže koncentracije u većim jezerima posljedica su manjeg udjela kalcita u

njima. Akumulacije Sr također su u korelaciji s masenom akumulacijom sedimenta, tj. kalcita, te ukazuje na autohtono porijeklo Sr u vodama Plitvičkih jezera.



Slika 5.64. Promjene a) koncentracije i b) masene akumulacije Ni u svim sedimentima, nizvodno.



Slika 5.65. Promjene a) koncentracije i b) masene akumulacije Sr u svim sedimentima, nizvodno.

5.5.7.2. Promjene izotopnog sastava u sedimentima Plitvičkih jezera, nizvodni tok

Promjene izotopnog sastava ¹⁴C i ¹³C u karbonatnom dijelu sedimenata iz Plitvičkih jezera na slikama 5.67. a) i b) prikazane su u nizvodnom toku: Prošće, Gradinsko jezero, jezero Kozjak K1 i Kaluđerovac.



Slika 5.67. a) Vrijednosti $a^{14}C_{karb}$ i b) $\delta^{13}C_{karb}$ u sedimentima iz Plitvičkih jezera, nizvodno.

Aktivnost ¹⁴C_{karb} u sedimentima iz Plitvičkih jezera raste u nizvodnom toku. Porast a¹⁴C posljedica je porasta aktivnosti ¹⁴C_{DIC} u nizvodnom toku uslijed sve većeg isplinjavanja CO₂ iz vode i izmjene s atmosferskim CO_2 ⁽¹⁵¹⁾. Prošće je od izvora Bijele i Crne rijeke udaljeno ~4 km, dok su ostala jezera, Gradinsko, Kozjak i Kaluđerovac smještena zajedno u nizu i udaljena 6 - 7 km od izvora. Prošće kao prvo jezero u nizu (slika 4.2.) ima najnižu srednju $a^{14}C_{karb}$ (63,6 ± 1,4 pMC) zbog direktnog prihranjivanja Maticom, tj. izvorima, pa je izmjena s atmosferom manje izražena. Srednje vrijednosti $a^{14}C_{karb}$ ostalih sedimenta u nizvodnom toku jesu: 69,6 ± 1,6 pMC u sedimentu iz Gradinskog jezera, te 70.9 ± 0.7 pMC u Kozjaku K1 i 72.6 ± 0.3 pMC u sedimentu Kaluđerovac. Uspoređene su srednje vrijednosti donjih slojeva (ispod 10-15 cm) jer su gornji kontaminirani izotopom ¹⁴C. Sličan trend se uočava i u gornjim slojevima u kojima a¹⁴C_{karb} iznosi 68,7 ±0,1 pMC u Prošću, 79,4 ± 1,6 pMC u Gradinskom jezeru, 77,8 ± 1,9 pMC u Kozjaku, i 83,0±2,2 pMC u Kaluđerovcu. a¹⁴C_{karb} gornjih slojeva u Gradinskom jezeru je, suprotno očekivanju, malo veća od a¹⁴C_{karb} u Kozjaku. To se može objasniti činjenicom da duboko jezero Kozjak stratificira zbog čega je samo njegov epilimnij izložen izmjeni između DIC-a i atmosferskog CO2. Hipolimnij ne izmjenjuje DIC s atmosferskim CO2 pa ukupni DIC na Kozjaku, a time i karbonat iz kojeg se taloži ima niže a¹⁴C_{karb} od Gradinskog jezera.

Maksimalne $a^{14}C_{karb}$ koje su odraz termonuklearnih eksplozija iz 50-ih i 60-ih godina prošlog stoljeća, javljaju se na raznim dubinama u sedimentima. Porast $a^{14}C_{karb}$ u sedimentima uzrokovan tom kontaminacijom iznosi svega 5 – 10%, što je znatno manje od porasta u atmosferi koji je

iznosio ~ 100% što je rezultat geokemijskih procesa izmjene ugljika. Na slici 5.67. a) može se uočiti da se u sedimentu iz Gradinskog jezera maksimalna $a^{14}C_{karb}$ uočava na 15. cm, u Kaluđerovcu na 10. cm, a u Prošću tek na 5. cm od površine sedimenta. Na Kozjaku koji taloži najsporije od svih jezera, maksimum $a^{14}C_{karb}$ nije izmjeren zbog lošeg uzorkovanja, ali Srdoč i dr. ⁽¹⁶³⁾ uočili su ga na 3. cm od površine. Iz prikazanog se vidi da na pojavu maksimalnih vrijednosti $a^{14}C_{karb}$ u jezerskim sedimentima, osim geokemijskog ciklusa ugljika koji je uzrok slabom i zakašnjelom odzivu u odnosu na $a^{14}C$ atmosfere, utječe i brzina sedimentacije. U jezerima s većim brzinama sedimentacije maksimalna $a^{14}C$ pojavila se za zakašnjenjem ~ 10 -20 godina u odnosu na atmosferu, dok je u velikim jezerima koja sporije sedimentiraju zakašnjenje veće i iznosi > 30 godina ⁽⁵⁶⁾. Sedimenti iz Plitvičkih jezera, pogotovo manjih jezera Gradinskog i Kaluđerovca, izloženi su i djelovanju vodenih struja i bioturbaciji koji mogu prouzročiti migraciju ¹⁴C izotopa, što uz geokemijski ciklus ugljika dodatno otežava primjenjivost ¹⁴C metode u datiranju recentnih sedimenta.

Povećanje izmjene DIC-a u vodi s atmosferskim CO₂ u nizvodnom toku uočava se na temelju porasta $\delta^{13}C_{DIC}$ (slike 5.25. i 5.26.) ⁽¹⁰⁾ i $\delta^{13}C_{karb}$ koje postaju sve pozitivnije u nizvodnom toku (slika 5.67 b). Međutim, vrijednosti $\delta^{13}C_{karb}$ između dva velika jezera Prošća i Kozjaka međusobno su gotovo identične i iznose -8,8 \pm 0,2‰, odnosno -8,6 \pm 0,1‰. Vrijednosti $\delta^{13}C_{karb}$ donjih slojeva u sedimentima iz Gradinskog ($-8,6 \pm 0,1\%$) i Kaluđerovca($-8,5 \pm 0,1\%$) također se dobro slažu s ukupnim $\delta^{13}C_{karb}$ vrijednostima u Prošću i Kozjaku. Izračun faktora frakcionacije, ϵ , na temelju srednjih vrijednosti $\delta^{13}C_{karb}$ i srednjih vrijednosti $\delta^{13}C_{DIC}$ za pojedina jezera daje sljedeće vrijednosti: u Prošću $\varepsilon = 1,6\%$, u Kozjaku $\varepsilon = 1,8\%$, u donjim slojevima Gradinskog $\varepsilon = 3,2\%$, te u donjim slojevima Kaluđerovca $\varepsilon = 1,7\%$. S obzirom na fizikalno-kemijske uvjete u vodama Prošća, Kozjaka, Gradinskog jezera i Kaluđerovca (temperatura 0-20°C, pH = 8,2 - 8,5), može se zaključiti da se taloženje kalcita iz DIC-a približno odvija u uvjetima izotopne ravnoteže⁽⁸⁸⁾. Vrijednosti ɛ u donjim slojevima sedimenta Gradinskog jezera ukazuju na odstupanje od ravnotežnih uvjeta, a u gornjim slojevima sedimenata iz Gradinskog jezera i Kaluđerovca dolazi do nagle promjene prema pozitivnijim vrijednostima $\delta^{13}C_{karb}$ koje ne odgovaraju ravnotežnom taloženju iz DIC-a i ne mogu se objasniti samo isplinjavanjem CO₂ iz vode u atmosferu. Ovdje do izražaja dolazi pojačano bioinducirano taloženje kalcita pod utjecajem fotosinteze koja se u plitkim i nestratificiranim jezerima poput Gradinskog i Kaluđerovca, vjerojatno odvija u cijelom vodenom stupcu približno jednakim intenzitetom. U tim uvjetima je i potrošnja atmosferskog CO₂ od strane vodnih makro i mikrofita veća što također doprinosi povišenim vrijednostima $\delta^{13}C_{karb}$ ⁽³⁶⁾. Uočene promjene u $\delta^{13}C_{karb}$ u Gradinskom i Kaluđerovcu podudaraju se i sa postupnim smanjenjem protoka i povišenjem temperatura (DHMZ) koje je izraženo u posljednjih 30-ak godina. Oba procesa mogu snažno utjecati na povišenje $\delta^{13}C_{karb}$ direktno, i indirektno. Direktno utječu na intenziviranje taloženja kalcita povećanjem temperature jezera i povećanim utjecajem isparavanja, a indirektno jer pogoduju rastu i razvoju cijanobakterija i fitoplanktona zaslužnih za biogeno taloženje kalcita koji u odnosu na DIC može biti obogaćen s 13 C i za nekoliko ‰ $^{(9,38,45,49)}$.

Promjene koje se uočavaju na manjim i plićim jezerima, Gradinskom i Kaluđerovcu, karakteristične su za vrlo oligotrofna jezera u kojima pod utjecajem klimatskih i hidroloških promjena ^(28,38) dolazi do povećanja primarne produkcije, ali ne može se govoriti o eutrofikaciji. Promjene su prisutne i u većim jezerima Kozjaku i Prošću, ali nisu tako izražene ^(5,96,214) zbog veće dubine i utjecaju hipolimnijslog DIC-a koji nije izložen isparavanju i zagrijavanju, te odvijanju fotosinteze pretežno u području termokline.

Nizvodni pregled vrijednosti $a^{14}C$ i $\delta^{13}C$ mjerenih u organskom dijelu sedimenata iz Plitvičkih jezera prikazan je na slikama 5.68. a) i b)



Slika 5.68. a) Vrijednosti $a^{14}C_{org}$ i b) $\delta^{13}C_{org}$ u sedimentima iz Plitvičkih jezera.

Aktivnosti ¹⁴C_{org} ne pokazuju nizvodno povišenje vrijednosti iako se to moglo očekivati s obzirom na nizvodno povećanje a¹⁴C_{DIC}-a i intenzivniju fotosintezu u nizvodnom toku. To pokazuje da je intenzitet izmjene organskog ugljika iz sedimenta s atmosferskim CO₂ manje izražen nego izmjena ugljika iz karbonata. Srednje vrijednosti a¹⁴C_{org} redom iznose: $85,6 \pm 1,3$ pMC u Prošću, $81,8 \pm 3,4$ pMC u Gradinskom, $88,7 \pm 3,2$ pMC u Kozjaku K1, te $85,2 \pm 4,2$ pMC u Kaluđerovcu. K1 ima najveću srednju vrijednost a¹⁴C_{org} što je već protumačeno kontaminacijom cijelog sloja sedimenta starog ~120 godina izotopom ¹⁴C ⁽¹⁶³⁾. Sve a¹⁴C_{org} karakteristične su za pretežno autohtonu OM ⁽¹⁰²⁾.

Srednje vrijednosti $\delta^{13}C_{org}$ u sedimentima iznose: $-31,4 \pm 1,2\%$ u Prošću, $-33,7 \pm 0,8\%$ u Gradinskom jezeru, $-31,7 \pm 0,8\%$ u Kozjaku K1 i $-30,6 \pm 0,2\%$ u Kaluđerovcu (ne računajući površinski vrlo pozitivni sloj), a nizvodno povišenje $\delta^{13}C_{org}$ nije uočeno. Ujednačena vrijednost $\delta^{13}C_{org}$ u svim jezerima može se pripisati izotopnoj frakcionaciji između izvora ugljika i biomase prilikom fotosinteze ($\epsilon \sim 20\%$) koja je puno veća od frakcionacije taloženja karbonata iz DIC-a ($\epsilon \sim +2\%$)^(1,5). Pri ovako velikoj frakcionaciji procesa teže je uočiti razliku između udjela pojedinih izvora ugljika potrebnog za fotosintezu, jer samo manji dio potječe iz atmosferskog CO₂, a veći je

iz DIC-a. Najniža vrijednost $\delta^{13}C_{org}$ izmjerena u sedimentu iz Gradinskog jezera pokazatelj je fotosinteze fitoplanktona i cijanobakterija koje svoj ugljik najvećim dijelom crpe iz DIC-a, dok je u Kaluđerovcu u kojem je izmjerena najviša vrijednost $\delta^{13}C_{org}$ udio atmosferskog CO₂ vjerojatno veći nego kod ostalih jezera. Vrijednosti a¹⁴C_{org} koje su više u Kaluđerovcu također su potvrda veće potrošnje atmosferskog CO₂ nego u Gardinskom jezeru. $\delta^{13}C_{org}$ u Prošću i Kozjaku vrlo su slične zbog morfoloških sličnosti između ovih jezera pa je i utjecaj raznih izvora ugljika na izotopni sastav OM sličan.

Vrijednosti omjera C/N (slika 5.69 a) najmanje su u sedimentu iz Gradinskog jezera (10,3 ± 0,5) i uglavnom se ne mijenjaju uzduž profila što s podacima o $a^{14}C_{org}$ i $\delta^{13}C_{org}$ pokazuje da je udio alohtone komponente u Gradinskom jezeru najmanji od svih promatranih jezera. Iz istog razloga promjene u razini jezera najmanje mogu utjecati na elementni sastav (količinu C i N) u ovom jezeru, što nije slučaj s ostalim jezerima u kojima je udio alohtone komponente OM veći zbog čega su elementni sastavi OM osjetljiviji na promjene razine vode koja utječe na donos OM spiranjem ili donosom pritocima. C/N omjeri sedimenata u Prošću, Kozjaku K1 i Kaluđerovcu su veći i smanjuju se uzduž profila. Osim promjena intenziteta alohtonog unosa, na uzdužne promjene mogu utjecati i drugi čimbenici što je objašnjeno u poglavlju 5.5.6.



Slika 5.69. a) Vrijednosti omjera C/N i b) omjera C/P u sedimentima iz Plitvičkih jezera

Vrijednosti C/P omjera (slika 5.69 b) su manje u sedimentima Prošća i Kozjaka K1 (160 – 260) u odnosu na omjere u Kaluđerovcu i Gradinskom (250 - 950) što pokazuje da je koncentracija P u svim vodama Plitvičkih jezera približno konstantna. Naime, u velikim jezerima je apsolutna količina P veća (veći volumen vode) u odnosu na mala jezera, što rezultira manjim sadržajem P u sedimentima manjih jezera, poput Gradinskog i Kaluđerovca. Razlike u koncentraciji P između većih i manjih jezera mogu biti i posljedica fokusiranja sedimenta u većim jezerima što je objašnjeno u poglavlju 5.5.7.1. Sve vrijednosti karakteristične su za oligotrofna jezera u kojima je sadržaj P vezan za OM, tj. nema pokazatelja unosa anorganskog P u jezera. Uzduž analiziranih profila promjene u većim jezerima, Prošću i Kozjaku K1, malo su izražene u odnosu na velike

varijacije u manjim jezerima, Gradinskom i Kaluđerovcu, što je posljedica intenzivnije razgradnje OM u plićim jezerima u čijim sedimentima je sadržaj kisika veći.

Navedeni primjeri pokazatelj su složenosti bioloških i geokemijskih procesa koji se odvijaju na području Plitvičkih jezera.

Promjene δ^{18} O u karbonatu jezerskih sedimenata koriste se za utvrđivanje klimatskih promjena (promjena temperatura i količine oborina), te promjene razine jezerskih voda koja je s tim povezana ^(12,219,220). δ^{18} O vrijednosti u sedimentima Plitvičkih jezera prikazane su na slici 5.70. Radi usporedbe promjena prikazane su i godine u kojoj se pojedini sloj sedimenta istaložio ⁽⁵⁵⁾.



Slika 5.70. Vrijednosti δ^{18} O u karbonatnom dijelu sedimenata iz Plitvičkih jezera, svedene na istu vremensku skalu.

Srednje vrijednosti δ^{18} O u karbonatu su u svim sedimentima vrlo slične. U Prošću ona iznosi - 10,5 ± 0,2‰, u Kozjaku -10,6 ± 0,2‰, Kaluđerovacu -10,5 ± 0,2 ‰ i Gradinskom -10,3 ± 0,2 ‰. Međutim, u gornjim slojevima svih sedimenta uočavaju se određene promjene koje približno počinju u isto vrijeme u svim sedimentima, ~1975. godine. Usporedbom s podcima DHMZ (slike 4.3 i 4.5) uočava se da se ove promjene približno podudaraju s postupnim porastom temperatura i sniženjem protoka na jezerima.

U Prošćanskom i Gradinskom jezeru uočavaju se povećane fluktuacije vrijednosti δ^{18} O karbonata istaloženog u posljednjih 30-ak godina. Na Kozjaku su u odgovarajućim slojevima izmjerena samo dva uzorka, ali njihove vrijednosti su niže od δ^{18} O vrijednosti u donjim slojevima sedimenta. Kod Kaluđerovca u sedimentima koji su taloženi nakon 1975. uočava se porast δ^{18} O

vrijednosti. Navedene promjene δ^{18} O vrijednosti pokazatelj su određenih hidroloških promjena, ali jasno se odražavaju jedino na Kaluđerovcu. Prema Babinki ⁽⁵⁵⁾ utjecaj isparavanja na izotopni sastav voda Plitvičkih jezera, a time i na δ^{18} O u karbonatu, raste u nizvodnom toku, što pokazuje povećanje δ^{18} O karbonata u Kaluđerovcu koje je posljednje jezero u nizvodnom toku ispitivanih jezera. Zbog manje osjetljivosti na hidrološke promjene u velikim jezerima, Prošću i Kozjaku, uočavaju se samo povećane fluktuacije δ^{18} O vrijednosti. Malo Gradinsko jezero pokazuje vrlo velike fluktuacije u δ^{18} O vrijednostima karbonata u gornjm slojevima što ukazuje na njegov brzi odziv na promjene u protoku. Iako se prema literaturi sva 4 promatarna jezera ^(5,7,20,219) smatraju hidrološki otvorenim i malim jezerima, provedena mjerenja su pokazala da postoji znatna razlika između većih (Prošće i Kozjak) i manjih (Gradinsko i Kaluđerovac) jezera. Fluktuacije vrijednosti δ^{18} O u donjim slojevima manje su izražene i mogu biti posljedica variranja u temperaturi vode iz koje se taloži karbonat. Međutim, detaljna analiza utjecaja temperature nije moguća zbog nedostatka podataka o temperaturi vode i atmosfere s Plitvičkih jezera. Podaci se sustavno bilježe tek od 1987., a mjerenja su bila onemogućena za vrijeme Domovinskog rata.

Uvjeti taloženja sedimenta u jezerima mogu se razabrati iz odnosa δ^{18} O- δ^{13} C u karbonatu ^(5,7), što je za sedimente iz Plitvičkih jezera prikazano na slici 5.71.



Slika 5.71. Odnosi između δ^{13} C i δ^{18} O vrijednosti u karbonatu sedimenata iz Plitvičkih jezera.

Negativne vrijednosti i male promjene δ^{18} O i $\delta^{13}C_{karb}$ uzduž profila sedimenata, te izostanak njihovih korelacija u svim promatranim sedimentima, karakteristične su za otvorena jezera malih srednjih vremena zadržavanja vode ^(5,7).

Uočavaju se 2 grupe: prva obuhvaća sve vrijednosti iz jezera Kozjak (K1) i Prošća, te vrijednosti iz donjih slojeva Kaluđerovca i Gradinskog jezera. Navedene vrijednosti odgovaraju taloženju karbonata iz DIC-a u uvjetima izotopne ravnoteže. Drugu grupu čine $\delta^{13}C_{karb}$ i $\delta^{18}O$ vrijednosti koje odgovaraju gornjim slojevima Kaluđerovca i Gradinskog jezera. Vrijednosti $\delta^{18}O$ vrlo malo su pomaknute prema pozitivnijim vrijednostima što je protumačeno taloženjem karbonata u

uvjetima povećanog isparavanja proteklih 20 - 30 godina. Pomak od nekoliko ‰ prema pozitivnijim $\delta^{13}C_{karb}$ vrijednostima dogodio se uslijed promjena u produktivnosti koje su vjerojatno posljedica povišenja temperatura (slika 4.5.) i smanjivanja protoka (slika 4.3.). Sama promjena hidroloških uvjeta ne bi bila dovoljna za velik pomak $\delta^{13}C_{karb}$ vrijednosti, ali i $a^{14}C_{karb}$ (slika 5.67.) pa je promjena protumačena povećanjem broja cijanobakterija i fitoplanktona koji su zaslužni za mehanizam biogenog taloženja koji uzrokuje veliku frakcionaciju između DIC-a i nastalog karbonata.

5.5.8. Jezero Kozjak – ušće Rječice

Sediment na ušću pritoka Rječice u jezero Kozjak izdvojen je kao poseban slučaj kod interpretacije rezultata u odnosu na sedimente iz ostalih jezera iz sljedećih razloga: 1) Jezero Kozjak u tom dijelu jako je obraslo kopnenim i vodnim biljem (izražen proces eutrofikacije); 2) Praćenje utjecaja dotoka Rječice na sastav sedimenta, 3) Sediment je izvađen u dijelu jezera Kozjak koji se ne nalazi u glavnom nizvodnom toku Plitvičkih jezera poput prethodno opisanih sedimenata (Prošće, Kozjak K1, Gradinsko i Kaluđerovac).

Uzorci sedimenta uzimani su na tri lokacije, K2 (K2-1), blizu ušća Rječice, K2-2, ~50 m nizvodno od K2 i K2-3, ~100 m nizvodno od K2 (slika 4.6, tablica 4.2). U sedimentu K2 napravljene su sve analize kao i na ostalim sedimentima, osim određivanja brzine masene akumulacije metodom ²¹⁰Pb što nije bilo moguće zbog velike brzine taloženja sedimenta.

Da bi se dobila jasnija slika o utjecaju Rječice na jezero Kozjak i ostala nizvodna jezera, svi sedimenti uzeti u ušću Rječice opisani su paralelno. Rezultati pojedinih mjerenja također su prikazani zajedno na slikama za sva tri sedimenta (K2, K2-2 i K2-3), a prikazani su i rezultati mjerenja u sedimentu Kozjak K1 radi usporedbe sedimenata iz ušća i iz sredine jezera.

5.5.8.1. Opis sedimenata, mineraloški sastav sedimenata i elementni sastav organske tvari

Sedimenti izvađeni na ušću Rječice u Kozjak (K2, K2-2 i K2-3) porozniji su od sedimenata koji su izvađeni na sredinama jezera, što se najbolje uočava na slici 5.29. na kojoj je sediment K2 prikazan zajedno s ostalim sedimentima.

Prema slici 5.72., u sedimentima K2, K2-2 i K2-3 nema veće razlike u udjelu vode koji varira između 65-90% u cijelom profilu svih sedimenata. Uočava se da sediment K2-3, koji je najudaljeniji od ušća Rječice, ima nešto manji sadržaj vode, ako se izostave gornji slojevi sedimenta koji i na svim ostalim lokacijama imaju veće poroznosti.



Slika 5.72. Udio vode u sedimentima uzetim na ušću Rječice u Kozjak.

Crna boja sedimenta K2, te nerazgrađeni ostaci lišća (slika 5.73. a) ukazuju na anoksiju u sloju vode uz sediment te u samom sedimentu. Bez obzira na dubinu vode koja ovdje iznosi samo 2 m, količina organske tvari, koja je donešena ili nastala *in situ*, prevelika je da bi se aerobno razgradila prisutnom količinom kisika. Između 12. i 31. cm uočena je velika količina lišća, ljuštura školjaka i puževa, a najviše na 19. cm. U zadnjem sloju pronađene su grančice, što potvrđuje donos materijala Rječicom, a nerazgrađeno lišće upućuje na nepotpunu razgradnju organske tvari. Anoksija je potvrđena prilikom otapanja srednjih slojeva sedimenta u HCl radi određivanja ¹⁴C u karbonatu, pri čemu se osjetio miris H₂S. Pojava H₂S u ovom sedimentu posljedica je njegovog oslobađanja iz FeS koji je prisutan u anoksičnim sedimentima ^(17,185) i koji je, uz veliku količinu organske tvari, djelomično zaslužan za crnu boju ovog sedimenta. Dakle, ovaj dio Kozjaka upućuje na pojavu eutrofikacije što je i pretpostavljeno na temelju obraštaja makrofitima na ovom dijelu jezera.

Sediment K2-2 bojom i izgledom podsjeća na K2 (slika 5.73. b), a također sadrži nerazgrađene ostatke lišća i to u svojem donjem sloju, te školjke u gotovo cijelom profilu. Miris H₂S prilikom otapanja u HCl u uzorcima iz sedimenta K2-2 osjetio se u donjim slojevima (35. - 40. cm), što ukazuje da već u ovom dijelu Kozjaka kisik prodire dublje u sediment, tj. količina organske tvari je manja pa se i prisutna količina kisika sporije troši u ovom dijelu jezera.

Sediment K2-3 razlikuje se od K2 i K2-2 sedimenta po kompaktnosti (slika 5.72.), smeđe je boje i ima puno manje školjkica od ostala dva sedimenata iz ušća Rječice u Kozjak (slika 5.73. c). Prilikom otapanja sedimenta K2-3 u HCl miris H_2S nije se osjetio niti u jednom analiziranom sloju.



Slika 5.73. Zaleđene jezgre sedimenata iz ušća Rječice u Kozjak: a) lokacija K2, b) lokacija K2-2 i c) lokacija K2-3 (c)

Udio karbonatne frakcije u sedimentima K2, K2-2 i K2-3 manji je u odnosu na sedimente uzorkovane na sredini jezera (lokacija Kozjak K1), dok je udio organske tvari znatno veći, što upućuje da se sedimenti jednim većim dijelom sastoje od materijala donesenog Rječicom.

Ako se usporede elementni sastavi (slika 5.74., tablice 45., 46. i 47. u Prilogu 1.), vidi se da sadržaj organske tvari opada od ušća Rječice u Kozjak, lokacija K2 ($28 \pm 10\%$) preko K2-2 ($22 \pm 10\%$) do K2-3 ($19 \pm 5\%$). Sukladno tome i sadržaj anorganskog dijela (karbonata) raste u istom smjeru: K2 ($55 \pm 13\%$), K2-2 ($67 \pm 13\%$) i K2-3 ($68 \pm 7\%$).

Veliki autohtoni donos materijala u jezero Kozjak potvrđuje i mineraloška analiza koja je napravljena u sedimentu K2 (slika 5.74. a). Usporedbom s mineraloškim sastavom sedimenta K1, uočava se znatno manji sadržaj kalcita u sedimentu K2, dok su udjeli dolomita i kvarca puno veći (slika 5.74.d).

U profilu sedimenata od dna prema površini mogu se uočiti varijacije u sadržaju komponenata u K2 i K2-2 koje su posljedica donašanja materijala Rječicom i miješanja slojeva (slike 5.74. a i b) Kod sedimenta K2-3 udjeli organske tvari od dna prema površini sedimenta se pravilno smanjuju što ukazuje da je utjecaj Rječice ovdje manji, a miješanja slojeva više nema ili je znatno manje prisutno (slika 5.74. c).



Slika 5.74. Udio karbonata i sastav organske komponente na tri jezgre iz ušća Rječice u Kozjak, a) lokacije K2, b) K2-2 i c) K2-3. Sediment Kozjak K1 prikazan je radi usporedbe (d).

5.5.8.2. Elementi u tragovima

Elementi u tragovima određeni su samo na lokaciji Kozjak K2, a prikazani su na slici 5.75. i u tablici 48. u Prilogu 1.



Jezero Kozjak K2

Slika 5.75. Koncentracije elemenata u tragovima u sedimentu Kozjak K2

Koncentracije elemenata u tragovima (Ni, Sr Pb, Mn, Zn, Pb, Zn i P) povišene su u odnosu na druge jezerske sedimente. To se posebno odnosi na fosfor čija srednja koncentracija iznosi 1182 ± 520 mg/kg što je znatno više u odnosu na Prošće (424 ± 33 mg/kg) koji nakon K2 ima najviše koncentracije fosfora na Plitvičkim jezerima. To je uglavnom posljedica donašanja P kopnenom organskom tvari dotokom Rječice. Koncentracije B, Cu i Cr gotovo su identične koncentracijama u ostalim jezerima. Od dna prema površini sedimenta koncentracije se gotovo ne mijenjaju, a koncentracija Mn se čak i smanjuje, da bi na površini sedimenta opet malo porasla. Fosfor ima padajući trend u donjem dijelu, dok u gornjem dijelu koncentracija raste i postiže svoju vrijednost s dna sedimenta. Ništa od navedenog ne upućuje na antropogeni donos elemenata u tragovima. Koncentracija Cd viša je nego u ostalim jezerima, ali ipak niža od koncentracije u Prošću. Nedostatak promjena koncentracije Cd u uzdužnom profilu ukazuje na prirodni donos kopnenim organskim materijalom koji u Kozjak ulazi Rječicom. Stoga je i sličnost u koncentraciji najveća s Prošćem u kojeg se organski materijal donaša Maticom.
5.5.8.2.1. Statistička analiza



Slika 5.76. Dendogram klasterske analize elemenata u tragovima, te Ca, Mg, Al i OC u sedimentu Kozjak K2.

Na slici 5.76. koja prikazuje klastersku analizu koncentracija elemenata u tragovima, te kalcija, magnezija i organskog ugljika u sedimentu Kozjak K2 uočavaju se tri podskupine. U prvoj se grupiraju Ca, Sr i Mg i može se smatrati autohtonom karbonatnom skupinom. Mg koji se na Prošću grupirao uvijek u alohtonu skupinu, pokazuje da je određen dio komponenti (Ca i Sr) alohtonog porijekla, tj. donaša se u sediment spiranjem materijala.

Drugi klaster predstavlja organsku komponentu sedimenta, a unutar njega razlikuju se dvije podskupine: skupina P i OC i skupina elemenata B, Cu, Cr i Zn. Prva podskupina predstavlja organski materijal sedimenta, a u drugoj su smješteni elementi koji su esencijalni za primarnu produkciju, tj. za rast i razvoj vodnog i kopnenog bilja, a to su Cu, B i Zn. Cr se nalazi unutar ove podskupine zbog njegovog afiniteta prema OM na čiju površinu se ili adsorbira ili stvara komplekse s organskim spojevima. Kao posebni član organskog klastera uočava se Al koji predstavlja donos materijala u jezero što pokazuje da je organski klaster ujedno i alohtoni.

U trećem, također alohtonom klasteru razlikuju se dvije podskupine, prva koja sadrži Ba, Cd i Ni, te druga koja se sastoji od Mn i Pb. Svi elementi u sediment Kozjak K2 dolaze spiranjem prometnice ili atmosferskom depozicijom uslijed izgaranja fosilnih goriva. Pb je inače element koji nošen vjetrom može putovati stotinama kilometara pa njegov antropogeni doprinos ne mora biti lokalnog porijekla. Podskupina Cd-Ni-Ba vjerojatno predstavlja karbonatnu skupnu jer svi navedeni elementi stvaraju netopive karbonate. Zbog sličnosti u kemizmu, u karbonatnoj skupini

nalazi se Ba čije porijeklo nije točno određeno, a vjerojatno nije antropogeno i posljedica je ispiranja minerala glina⁽¹⁸³⁾. Mn i Pb također stvaraju netopive karbonate, ali i okside i oksihidrokside, pa to može biti uzrok njihovog posebnog grupiranja u oksidnu skupinu.

5.5.8.3. Izotopne analize

Radi lakše interpretacije rezultata pojedine analize grafički su prikazane za sva tri sedimenta, a radi usporedbe prikazani su i rezultati mjerenja sedimenta sa sredine jezera Kozjak, K1. Brojčane vrijednosti pojedinih analita nalaze se u tablicama 49., 50. i 51. u Prilogu 1., a srednje vrijednosti u tablici 5.1.

5.5.8.3.1. a¹⁴C u sedimentima jezera Kozjaka

¹⁴C aktivnosti u svim sedimentima iz jezera Kozjak prikazane su na slici 5.77.



Slika 5.77. ¹⁴C aktivnosti sedimenata iz ušća Rječice u Kozjak (K2, K2-2, K2-3), K1 je prikazan radi usporedbe.

¹⁴C aktivnosti izmjerene u karbonatu sedimenta K2 u donjih 13 cm, iznose 32 - 42 pMC, što upućuje na znatan udio erodiranog vapnenca donesenog Rječicom. Izuzetak je aktivnost od 75,7 pMC izmjerena na 31. cm. To bi značilo da se iz nekog razloga ovaj sloj sastoji od pretežno autohtone anorganske komponente, što bi bilo omogućeno snižavanjem protoka, a to se prema podacima DHMZ i dogodilo u nekoliko navrata u proteklih 60 godina (slika 4.3). Moguće je i da je ova povišena ¹⁴C aktivnost posljedica miješanja slojeva u ovom plitkom dijelu jezera na koje osim vjetra snažan utjecaj mogu imati vodene struje Rječice. Gornji slojevi karbonata (aktivnosti

74,2 odnosno 64,1 pMC) mogu ukazivati na povećanje autohtonog udjela. U ovom sedimentu je uočen i velik broj školjki koje su također mogle biti donošene Rječicom, a njihova ¹⁴C aktivnost iznosi 100 pMC što u kombinaciji s donesenim neaktivnim vapnencem (0 pMC) može rezultirati povišenjem ¹⁴C aktivnosti.

 ${}^{14}C_{karb}$ u sedimentu K2-2 ima minimalnu ${}^{14}C$ aktivnost koja iznosi 32,6 pMC na 29. cm. Ovako niske vrijednosti kao i kod K2 sedimenta interpretiraju se povećanim udjelom starog vapnenca donošenog ispiranjem tla Rječicom. Ostali datirani slojevi, od 20. cm prema površini sedimenta, imaju ujednačenu a ${}^{14}C_{karb}$ srednje vrijednosti 76,6 ± 6,1 pMC. Maksimalna vrijednost izmjerena je na 20. cm (83,7 pMC).

U sedimentu K2-3 niti u jednom sloju nije izmjerena niska $a^{14}C_{karb}$ aktivnost, kao što je to bio slučaj s $a^{14}C_{karb}$ uočenim u donjim slojevima sedimenata K2 i K2-2. Vrijednosti $a^{14}C_{karb}$ uzduž profila su ujednačene (srednja vrijednost 58,6 ± 4,5 pMC) i niže su od ${}^{14}C_{karb}$ gornjih slojeva sedimenata K2 i K2-2. To može značiti da je donos kopnenog karbonata, suprotno očekivanju, veći u K2-3 sedimentu, nego u gornjim slojevima K2 i K2-2 sedimenta. Istovremeno, ujednačene vrijednosti ${}^{14}C_{karb}$ ne upućuju na miješanje slojeva u K2-3 kao što je uočeno na K2 i K2-2, a ovdje u nisu prisutne ni školjke koje doprinose «pomlađivanju» zbog čega je $a^{14}C_{karb}$ niža.

Sve manji utjecaj Rječice na jezero Kozjak s udaljenošću od ušća uočava se iz visina slojeva u kojima je izmjerena maksimalna $a^{14}C_{karb}$ Tako je u K2 maksimalna $a^{14}C_{karb}$ od 75,7 pMC uočena na 31. cm, na K2-2 na 19. cm, 83,7 pMC, kao i na K2-3 a iznosi samo 61,2 pMC (slika 5.75.).

Srednje vrijednosti a¹⁴C_{karb} sedimenata iz jezera Kozjak rastu od ušća do sredine jezera Kozjak (Tablica 5.1.) zbog sve manjeg unosa kopnenog materijala Rječicom. Na sredini jezera Kozjak utjecaj Rječice je gotovo zanemariv što pokazuje vrijednost a¹⁴C_{karb} koja je karakteristična za autohtoni kalcit.

U svim sedimentima izvađenim na ušću Rječice u Kozjak mogu se uočiti donji slojevi ispod kojih je a¹⁴C_{org} < 100 pMC i gornji u kojima je aktivnost iznad 100 pMC (slika 5.77.). Kao i u karbonatnom dijelu, prijelaz 14Corg iz nižih u više vrijednosti uočavaju se pri raznim dubinama sedimenata. Uočene razlike u aktivnostima pojedinih slojeva mogu se upotrijebiti za približno određivanje brzine sedimentacije ako se pretpostavi da povišene a¹⁴C_{org} odgovaraju 1963. godini. U K2 sedimentu maksimalna a¹⁴Corg izmjerena je na 31. cm, što upućuje na brzinu taloženja od 7,7 mm god⁻¹, tj, ukupnu starost analizirane jezgre sedimenta 55 godina. U sedimentu K2-2 na 19. cm izmjerena je ¹⁴C aktivnost od 99,7 pMC koja nije najveća, ali predstavlja prijelaz prema višim aktivnostima i podudara se s maksimalnom aktivnošću ¹⁴C_{karb}. Brzina sedimentacije izračunata na temelju ovog sloja iznosi 4,7 mm god⁻¹ iz čega proizlazi da je najstariji sloj ovog sedimenta istaložen pred 80 godina. U jezgri K2-3, a¹⁴C_{org} su niže nego u prethodnim jezgrama, a razlike između pojedinih slojeva nisu jako izražene. Sve a¹⁴C_{org} u sedimentu K2-3 ispod 10. cm manje su od 95 pMC. Jedino površina sedimenta K2-3 ima a¹⁴C_{org} aktivnost od 106 pMC. Uz pretostavku da 1963. odgovara upravo 10. cm na kojem postoji prijelaz prema višim aktivnostima, proizlazi da je prosječna brzina sedimentacije ovog sedimenta oko 2,5 mm god⁻¹, a starost cijele analizirane jezgre iznosi oko 160 godina. Pomoću metode ²¹⁰Pb, starost sedimenta iz sredine jezera Kozjak

(K1) iznosila je 110 godina za dvostruko kraći sediment, pa se može smatrati da starosti K2, K2-2 i K2-3 sedimenata dobivene pomoću ovih procjena predstavljaju približne brzine sedimentacije ovih sedimenata.

Srednje a¹⁴C_{org} u sedimentima K2, K2-2 i K2-3 dosta su ujednačene uzduž profila, a opadaju od ušća prema sredini jezera Kozjak i iznose : $102 \pm 7,7$ pMC u K2, $103,4 \pm 5,2$ pMC u K2-2, $96,4 \pm 5,8$ pMC u K2-3, te u K1 $88,7 \pm 3,2$ pMC. Vrijednosti ¹⁴C_{org} izmjerene u K2 i K2-2 sedimentu ukazuju na veći udio alohtone komponente u organskoj tvari sedimenta. Vrijednosti a¹⁴C_{org} izmjerene na K2-3 su niže zbog povećanog udjela autohtone komponente pa na ¹⁴C aktivnost organske komponente sedimenta veći utjecaj ima ¹⁴C iz DIC-a (*hardwater efekt*) i bliže su vrijednosti izmjerenoj na sredini jezera (K1) u kojoj je organska tvar u sedimentu uglavnom autohtona.

5.5.8.3.2. δ^{13} C i δ^{18} O vrijednosti u karbonatu sedimenata iz Kozjaka

 δ^{13} C i δ^{18} O vrijednosti u karbonatu sedimenata iz Kozjaka prikazani su na slici 5.78. Srednja vrijednost δ^{13} C_{karb} najviša je u sedimentu K2, -6,1 ± 1,2‰, slijede K2-2, -7,5 ± 0,3‰, i K2-3, -7,7 ± 0,5‰, a sediment K1 (sredina jezera) ima najnižu vrijednost, -8,6 ± 0,1‰. Opadanje δ^{13} C_{karb} udaljavanjem od ušća Rječice pokazuje da je udio alohtonog karbonata sve manji, a na sredini jezera je gotovo zanemariv.



Slika 5.78. δ^{18} O, δ^{13} C karbonata u sedimentima iz ušća Rječice u Kozjak, K1 je prikazan radi usporedbe

Na osnovu srednjih $\delta^{13}C_{karb}$ vrijednosti izmjerenih u sedimentima iz jezera Kozjak i vrijednosti $\delta^{13}C_{DIC}$ koje su izmjerene na lokacijama Kozjak-most i Rječica, mogu se odrediti približni udjeli alohtone i autohtone komponente karbonata u sedimentima. Pri tom se pretpostavlja da je

autohtoni karbonat istaložen u ravnotežnim uvjetima. Ravnotežna frakcionacija, ε , između DIC-a i istaloženog kalcita u području vrijednosti pH 7,3 - 8,7 i temperture 0 – 23°C u kojem se nalaze vode Plitvičkih jezera, iznosi ~1,5‰. Srednja vrijednost $\delta^{13}C_{DIC}$ na Rječici iznosi -11,9‰, a na lokaciji Kozjak-most -10,4‰, što znači da $\delta^{13}C_{karb}$ autohtonog kalcita koji taloži u ravnotežnim uvjetima u ušću Rječice u Kozjak (sedimenti K2, K2-2 i K2-3) iznosi -10,4‰, a onog koji taloži na sredini jezera (K1) -8,9‰. $\delta^{13}C$ kopnenog vapnenca je 0‰. Jednostavnom jednadžbom miješanja proizlazi da je udio autohtonog karbonata u sedimentu K2 ~60%, u K2-2 ~73%, u K2-3 ~74%, a na sredini jezera, u sedimentu K1 udio autohtone komponente je najveći i iznosi ~97%. Navedeni rezultati ukazuju na brzo opadanje udjela terigene komponente karbonata u sedimentu jezera Kozjak udaljavanjem od ušća Rječice.

Srednje vrijednosti δ^{18} O karbonata u sedimentima K2-2, K2-3 iznose -10,6 ± 0,3‰, odnosno -10,8 ± 0,4‰ i gotovo su identične srednoj vrijednosti izmjerenoj na sredini jezera Kozjak u sedimentu K1 koja iznosi -10,6 ± 0,1‰. Sediment K2 ima nešto nižu vrijednost (-11,1 ± 1,0‰) (slika 5.78). Vrijednosti δ^{18} O u K2-2, K2-3 i K1 i izostanak njihove korelacije s $\delta^{13}C_{karb}$ karakteristika je hidrološki otvorenih sustava ^(5,7) (slika 5.71., poglavlje 5.5.7). δ^{13} C - δ^{18} O grupacije sedimenata K2-2, K2-3 i K1 nalaze se vrlo blizu na grafu δ^{18} O – $\delta^{13}C_{karb}$ korelacija (slika 5.79.).



Slika 5.79. Odnos između δ^{13} C i δ^{18} O u karbonatu sedimenata jezera Kozjak.

Rasap vrijednosti $\delta^{13}C_{karb}$ i $\delta^{18}O$ najmanje je za sediment K1 koji se sastoji uglavnom od autohtonog kalcita, koji je se taložio u relativno stabilnim hidrološkim uvjetima (poglavlje 5.5.7). Veći rasap vrijednosti u sedimetima K2-2 i K2-3 (slika 5.79.) posljedica je miješanja autohtonog i alohtonog karbonata, u raznim omjerima. Varijacije pojačava i taloženje autohtonog karbonata K2-2 i K2-3 u uvjetima većeg utjecaja atmosfere. Vrijednosti $\delta^{13}C$ i $\delta^{18}O$ u sedimentu K2 gotovo koreliraju, Pri tom su δ^{18} O vrijednosti uglavnom niže i u širem rasponu nego u svim drugim sedimentima, što je uglavnom karakteristika autohtonog karbonata koji se taloži u hidrološki zatvorenim jezerima ^(5,7). Obzirom da je udio autohtonog karbonata u K2 manji nego u drugim sedimentima, a cijeli Kozjak je hidrološki otvoreno jezero, ovako negativne δ^{18} O vrijednosti i njihova korelacija s vrijednostima $\delta^{13}C_{karb}$ ne mogu se objasniti bez daljnjih analiza koje će obuhvatiti samo ljušture školjaka pronađenih u sedimentu K2. Isto vrijedi i za maksimalne vrijednosti δ^{18} O i $\delta^{13}C_{karb}$ koje se uočavaju na 30. cm sedimenta K2 (slika 5.78) i koje bi mogle ukazivati da udio kopnenog karbonata u ovom sloju najveći, ali to je u suprotnosti s $a^{14}C_{karb}$ koji ukazuje da je udio autohtonog carbonata najveći u ovom sloju (slika 5.77.).

5.5.8.3.3. δ^{13} C i C/N omjeri u organskoj tvari u sedimentu iz jezera Kozjak

 $δ^{13}C_{org}$ i atomski omjeri C/N u organskoj tvari prikazani su na slikama 5.80 i 5.81. Srednje vrijednosti $δ^{13}C_{org}$ slične su u sva tri sedimenta iz ušća Rječiće u Kozjak i iznose -29,0±0,6‰ u sedimentu K2, -29,5 ± 0,5‰ u K2-2, te -28,7 ± 0,8‰ u K2-3. Ove vrijednosti vrlo su slične vrijednosti $δ^{13}C$ kopnenih biljaka koje na području Plitvičih jezera iznose -28 do -29 ‰ ⁽¹⁰²⁾ i pokazuju da je organska tvar u tim sedimentima većim dijelom nanaešena, a manjim dijelom nastala *in situ*, što se moglo uočiti i iz a¹⁴C_{org} vrijednosti koje su uglavnom >100 pMC. $δ^{13}C_{org}$ se snižavaju prema površini sedimenta što se, s obzirom na njihovo alohtono porijeklo, može objasniti Suessovim efektom ⁽³²⁾. Kako je kod opisa sedimenta K2, K2-2 i K2-3 pokazano, u ovom sedimentu razgradnja organske tvari je otežana zbog anoksije ⁽⁵²⁾ pa je manje vjerojatno da je sniženje $δ^{13}C_{org}$ vrijednosti rezultat razgradnje.



Slika 5.80. Izotopni sastav $\delta^{13}C_{org}$ u sedimentima iz ušća Rječice u Kozjak i u sedimentu K1

C/N omjeri (slika 5.80) u sedimentima K2 i K2-2 također pokazuju vrijednosti koje su karakteristične za dominaciju kopnenog materijala u organskoj tvari sedimenta (srednje vrijednosti 17,6 \pm 1,7 u K2 i 14,7 \pm 2,2 u K2-2). C/N omjer u sedimentu K2-3 iznosi 13,0 \pm 0,3 što je slično C/N omjeru iz sedimenta K1 (12,0 \pm 0,6) i potvrđuje oslabljeni utjecaj donosa materijala Rječicom. C/N omjeri najviše variraju u sedimentima K2 i K2-3 u kojima je i miješanje slojeva zbog neposredne blizine Rječice vrlo izraženo.



Slika 5.81. C/N omjeri u organskoj tvari sedimenta s ušća Rječice u Kozjak, te u sedimentu K1.

Relacija između C/N omjera i $\delta^{13}C_{org}$ (slika 5.82.) pokazuje razliku između pojedinih sedimenata i miješanje različitih izvora organske tvari uslijed slabljenja utjecaja Rječice od njenog ušća u Kozjak do sredine jezera, K1. U sedimentu K1 vrijednosti C/N i $\delta^{13}C_{org}$ su grupirane u uskom rasponu karakterističnom za organsku tvar koja je uglavnom autohtonog porijekla. Sediment K2-3 koji je najbliži sredini jezera ima relativno mali rasap C/N vrijednosti što pokazuje mali utjecaj Rječice na miješanje izvora OM. Sedimenti K2 i K2-2 imaju znatno veći rasap C/N omjera što ukazuje na stalne varijacije izvora organskog materijala uslijed utjecaja Rječice.



Slika 5.82. Odnos između vrijednosti $\delta^{13}C_{org}$ i C/N omjera u organskoj frakciji sedimenata jezera Kozjak

5.5.8.3.4. δ^{15} N u ukupnom sedimentu iz jezera Kozjak

 $\delta^{15}N_{tot}$ vrijednosti u sedimentima iz jezera Kozjak prikazani su na slici 5.83. Srednje vrijednosti $\delta^{15}N$ u sedimentima pokazuju trend porasta prema sredini jezera: K2, -1,0 ± 0,6‰; K2-2, -1,4 ± 0,2‰; K2-3, 0,1 ± 0,3‰ i u K1 1,8 ± 1,4 ‰.

Negativne vrijednosti δ^{15} N izmjerene u K2 i K2-2 potvrđuju dosadašnje rezultate koji su ukazali na velik donos kopneneog materijala Rječicom u Kozjak. Negativne δ^{15} N vrijednosti karakteristične su za kopnene biljke koje asimiliraju nitrat i amonijak iz oborina koji imaju vrlo negativne vrijednosti δ^{15}_{NO3-} i δ^{15}_{NH4+} (^{113,215)}. To se posebno odnosi na kopnene biljke koje su rasle u posljednjih stotinjak godina jer se u tom periodu povećala koncentracija spojeva dušika u atmosferi (uslijed izgaranja fosilnih goriva), a izotopni sastav dušikovih soli u oborinama zbog toga se snizio te danas iznosi <-5‰ (^{113,215)}. Asimilacija takvih spojeva dovela je i do osiromašenja kopnenog bilja s ¹⁵N. Pozitivne vrijednosti δ^{15} N u K2-3 i K1 sedimentima posljedica su većeg udjela autohtone OM, prvenstveno alga i cijanobakterija koje asimiliraju atmosferski N₂.



Slika 5.83. Izotopni sastav ukupnog dušika, $\delta^{15}N_{tot}$ sedimenta s ušća Rječice u Kozjak, te u sedimentu K1

Prikazani rezultati pokazuju da je Rječica glavni izvor organskog kopnenog organskog materijala u jezero Kozjak, što uzrokuje intenzivan rast i razvoj makrofita u jezeru, trstike i šaša. Izotopna i kemijska mjerenja organskog i karbonatnog dijela 4 sedimenta iz Kozjaka pokazala su da utjecaj Rječice vrlo brzo opada od njenog ušća do sedimenta K2-3 koji je udaljen ~100 m od samog ušća. Na sredini jezera Kozjak (K1) utjecaj Rječice više se ne uočava. ¹⁴C datiranje sedimenata također je pokazalo je da se brizina taloženja sedimenata K2, K2-2 i K2-3 smanjuje s udaljenošću od ušća. Pregled svih mjerenih parametara sedimenata iz jezera Kozjak prikazan je u tablici 5.1.

	K2-1		K2-2		K2-3		K1			
	Raspon	Sred. vrij.	Raspon	Sred. vrij.	Raspon	Sred. vrij	Raspon	Sred. vrij.		
¹⁴ C _{org} (pMC)	94,4-111,3	100,8	97,5-108,5	102,2	92,5-106,7	96,4	85,2-91,1	88,7		
¹⁴ C _{karb} (pMC)	32,3-75,7	51,7	32,6-83,7	65,6	54,0-64,6	58,6	70,3-79,2	72,4		
$\delta^{13}C_{org}$ (%)	-29,7-(-28,2)	-29,0	-30,0-(-28,8)	-29,5	-29,7-(-27,9)	-28,7	-32,7-(-30,9)	-31,7		
δ ¹³ C _{karb} (‰)	-7,5-(-3,0)	-6,1	-7,8-(-7,0)	-7,5	-8,3-(-6,9)	-7,7	-8,7-(-8,3)	-8,6		
$\delta^{18}O_{karb}$ (‰)	-12,1-(-8,6)	-11,1	-11.3-(-10.4)	-10,6	-11,3-(-10,2)	-10,8	-11,0-(-10,3)	-10,6		
$\delta^{15}N_{tot}$ (%)	-1,7-(-0,1)	-1,0	-1,7-(-1,0)	-1,4	-0,2-(+0,6)	0,2	+1,3-(+2,4)	1,8		
C/N	14,1-19,8	17,1	11,3-17,7	14,7	12,6-13,4	13,1	10,3-12,7	11,6		
OC (%)	7,2-22,4	14,7	3,0-16,5	10,3	5,8-13,1	9,1	1,65-3,01	2,4		
Autoht. kalcit (%)	29,0-72,4	58,8	67,6-74,7	72,7	66,7-79,9	73,9	93,0-98,0	96,6		
Brzina taloženja (mm god ⁻¹)	7,7 (procjena)		4,7 (procje	ena)	2,5 (procje	ena)	0,8 (točno, ²¹⁰ Pb)			

Tablica 5.1. Rasponi i srednje vrijednosti parametara određenih u sedimentima iz ušća Rječice u Kozjak; K1 je dan za usporedbu

5.6. Mjerenja u atmosferi

U svrhu proučavanja promjena u ukupnom okolišu Plitvičkih jezera napravljena su mjerenja radioaktivnih izotopa ¹⁴C u atmosferskom CO_2 i listincu, te tricija (³H) u oborinama. Uzorci su sakupljani u periodu 2003.-2006. godine, a rezultati su uspoređeni s mjerenjima navedenih izotopa na području Zagreba gdje se kontinuitano prate duži niz godina.

5.6.1. ¹⁴C aktivnost atmosferskog CO₂

Rezultati ¹⁴C aktivnosti atmosferskog CO_2 na području Plitvičkih jezera i Zagreba prikazani su na slici 5.84., a brojčane vrijednosti nalaze se u tablici 52. u Prilogu 1.



Slika 5.84. ¹⁴C aktivnost u atmosferskom CO_2 s područja Plitvičkih jezera. Podaci iz Zagreba su prikazani radi usporedbe

Kao u cijelom svijetu, i na području Plitvičkih jezera zabilježen je maksimum ¹⁴C aktivnosti (175 pMC), u vrijeme intenzivnih termonuklearnih eksplozija 1963. godine (slika 2.5). ¹⁴C aktivnost atmosfere iz tog razdoblja je rekonstruirana na temelju ¹⁴C mjerenja godova drveća s područja Plitvičkih jezera ⁽¹¹⁸⁾. Novija ¹⁴C mjerenja u atmosferi (2003. - 2006.) pokazuju da se ¹⁴C aktivnost na području Plitvičkih jezera i Zagreba približila ¹⁴C aktivnosti atmosfere prije termonuklearnih pokusa (slika 5.84.). Vrijednosti ¹⁴C aktivnosti atmosfere na oba praćena područja iznose 100 – 110 pMC. Manje fluktuacije ¹⁴C aktivnosti sa nešto nižim ¹⁴C aktivnostima u zimskim mjesecima, posljedica su utjecaja izgaranja fosilnih goriva u zimskim mjesecima. Također se uočava da nema razlike između ¹⁴C aktivnosti atmosfere u Zagrebu i na Plitvičkim jezera mogle bi se očekivali nešto više ¹⁴C aktivnosti atmosfere u

zimskim mjesecima zbog manjeg utjecaja izgaranja fosilnih goriva u odnosu na Zagreb. Rezultati mjerenja ¹⁴C aktivnosti na području Plitvica iz perioda termonuklearnih eksplozija u atmosferi, kao i današnji rezultati, pokazuju da se bilo kakvo globalno zagađenje koje dolazi putem atmosfere vrlo brzo pojavljuje i na tom zaštićenom području. Upravo ta ¹⁴C aktivnost atmosfere reflektira se u svim jezerskim sedimentima što su pokazala mjerenja (poglavlje 5.5.).

5.6.2. ¹⁴C aktivnost u listincu

Rezultati mjerenja ¹⁴C aktivnost u listincu sakupljenom na tri različite mjerne plohe sa pretežito bukovom, smrekovom i jelovom šumom (slika 4.1.), prikazani su na slici 5.85. i tablici 53. u Prilogu 1. Mjereni su kompozitni uzorci sakupljeni u jednogodišnjem periodu.



Slika 5.85. Usporedba ¹⁴C aktivnosti kompozitnog uzorka listinca sakupljenog u pretežito bukovoj, smrekovoj i jelovoj šumi za 2005. i 2006. godinu sa ¹⁴C aktivnosti atmosferskog CO₂.

Rezultati pokazuju da postoji manja razlika u ¹⁴C aktivnosti između listinca bukve, smreke i jele. Listinac bukve pokazuje najmanju ¹⁴C aktivnost (srednja vrijednost za 2005. i 2006. $a^{14}C = 105,8 \pm 0,6$ pMC) u odnosu na listinac smreke (srednja vrijednost $a^{14}C = 109,8 \pm 0,6$ pMC) i jele (srednja vrijednost $a^{14}C = 110,7 \pm 0,6$ pMC). Usporedbom tih rezultata s ¹⁴C aktivnostima atmosfere vidi se da je ¹⁴C aktivnost listinca bukve najsličnija srednjoj vrijednosti ¹⁴C aktivnosti atmosferskog CO₂ (srednja vrijednost za 2005. i 2006. atmosferskog CO₂ $a^{14}C = 104,8$ pMC) a ¹⁴C aktivnost listinca odraz ¹⁴C aktivnost atmosferskog CO₂, objašnjenje za tu razliku je slijedeće: listinac bukve je uglavnom lišće koje je raslo tijekom jedne godine, odnosno 2005. i 2006. što se onda podudara s ¹⁴C aktivnošću atmosfere, dok iglice smreke i jele mogu potjecati iz višegodišnjeg razdoblja. Obzirom da je ¹⁴C aktivnost atmosferskog CO₂ prije desetak godina iznosila između 104 i 112 pMC, a prije dvadesetak godina između 111 i 121 pMC ⁽¹¹⁸⁾,

može se zaključiti da iglice smreke i jele sakupljene tijekom 2005. i 2006. potječu iz višegodišnjeg razdoblja. Za ¹⁴C aktivnost listinca bukve sakupljenog tijekom 2005. i 2006. može se reći da više odražava ¹⁴C aktivnost atmosferskog CO₂ iz razdoblja proljetnih, odnosno ljetnih mjeseci 2005.

Listinac bukve sakupljan je iznad ušća Rječice u Kozjak u kojem su detaljno analizirani sedimenti na 3 lokacije (K2, K2-2, K2-3, poglavlje 5.5.8). ¹⁴C aktivnosti listinca bukve je niže od ¹⁴C aktivnosti organskog dijela površinskih slojeva sedimenata koje redom iznose 110,2 pMC, 107,2 pMC i 106,7 pMC. Ovi podaci potvrđuju da je u sedimentima iz ušća Rječice u Kozjak organski materijal smjesa lišća i humusa koji potječu iz perioda od 10-ak ili više godina u kojem je aktivnost lišća bila viša nego danas. ¹⁴C aktivnost suhog lišća bukve početkom 80-ih godina prošlog stoljeća iznosila je 130 pMC ^(41,101).

5.6.3. ³H aktivnost oborina

Međunarodna agencija za atomsku energiju (*International Atomic Enery Agency*, IAEA) je u suradnji sa Svjetskom meteorološkom organizacijom (*World Meteorological Organization*, WMO) organizirala svjetsku mrežu stanica za praćenje izotopnog sastava kisika (δ^{18} O) i vodika (δ^{2} Hi ³H) u oborinama. Mjerenja su počela 1961. godine, a na području Zagreba provode se od 1978. godine ⁽¹¹⁸⁾. Uzorci se sakupljaju na meteorološkoj stanici Zagreb – Grič. Podaci se pohranjuju u Globalnu mrežu izotopa u oborinama (*Global Network of isotopes in Precipitation*, GNIP) ¹²⁷.

Koncentracije radioaktivnog izotopa ³H u mjesečnim oborinama na području Plitvičkih jezera i Zagreba za razdoblje 2003. - 2006. godine prikazane su na slici 5.86. a brojčane vrijednosti nalaze se u tablici 54. u Prilogu 1.



Slika 5.86. Aktivnosti tricija u mjesečnim oborinama s područja Plitvičkih jezera i Zagreba, za razdoblje 2003 – 2006.

Rezultati pokazuju vrlo dobru korelaciju ³H aktivnosti u oborinama na oba praćena područja s izraženim sezonskim fluktuacijama, minimalnim vrijednostima u zimskim mjesecima (0 - 5 TU), te maksimalnim u ljetnim mjesecima (13 - 18 TU).

Na području Plitvičkih jezera tricij je praćen i u razdoblju 1980. - 1982. godine (slika 5.87.) u svrhu određivanja srednjeg vremena zadržavanja vode izvora Bijele i Crne rijeke ⁽¹⁰⁾. Za usporedbu su prikazani i rezultati ³H aktivnosti u mjesečnim oborinama sakupljanim na meteorološkoj stanici Zagreb – Grič, za razdoblje 1976. – 2006.



Slika 5.87. Aktivnosti tricija u oborinama s područja Zagreba i Plitvičkih jezera, 1976. – 2006.

Prikazani rezultati pokazuju znatno više aktivnosti ³H u oborinama prije 30-ak godina što je bio rezultat globalne kontaminacije atmosfere tricijem uslijed termonuklearnih pokusa 1960-ih godina. Iz prikazanih rezultata uočljivo je da je globalna kontaminacija oborina tricijem bila prisutna i na području Plitvičkih jezera (1980. - 1982.). To ponovo pokazuje da se globalna kontaminacija koja dolazi putem atmosfere odražava i na zaštićenim područjima kao što su Plitvička jezera.

6. Zaključci

U okviru ovog rada napravljena su istraživanja ukupnog ekosustava Plitvičkih jezera, a u svrhu praćenja procesa interakcije između atmosfere, vode i sedimenta, pri tom uključujući ciklus ugljika $CO_2 - HCO_3^-$ - CaCO₃. Primjenom različitih geokemijskih i izotopnih metoda istraživanja, prvenstveno sedimenta, a zatim i vode, vegetacije te atmosfere, napravljene su detaljne analize koje su pokazale svu kompleksnost sustava Plitvičkih jezera u kojem su svi procesi međusobno višestruko povezani, te često interpretacija rezultata nije jednostavna niti jednoznačna.

Rezultati istraživanja površinskih jezerskih sedimenata (~ 45 cm dugi profili) iz 4 jezera, a koji obuhvaćaju vremensko razdoblje od 100 - 150 godina, pokazali su sljedeće:

 \blacktriangleright Brzina sedimentacije, tj. akumulacije sedimenta manja je na velikim jezerima, Prošću i Kozjaku, dok se na malim jezerima, Gradinskom i Kaluđerovu, sediment akumulira čak 3 – 4 puta brže. Time se promjene u okolišu koje utječu na jezera brže odražavaju na manjim jezerima.

▶ Jezerski sediment sastoji se najvećim dijelom od kalcita (70 – 99%), uz vrlo male količine dolomita i kvarca. Udio kalcita se povećava u sedimentima u nizvodnom toku jezera, od Prošća prema Kaluđerovcu, dok udio organske tvari opada, što ukazuje na smanjenje donosa alohtonog materijala u jezero u nizvodnom toku. Sniženje udjela dolomita i kvarca u sedimentima od dna uzorkovane jezgre prema površini, pokazuje da se donos kopnenog materijala u jezera smanjuje u zadnjim desetljećima. Udio organske tvari u sedimentima općenito je nizak (2 – 8%), a njeno akumuliranje je većim dijelom odraz intenzivne razgradnje u površinskom oksičnom sedimentu, a manjim dijelom odražava lagani porast primarne produkcije u jezerima.

≻ Vrijednosti i varijacije $\delta^{13}C_{karb}$, $\delta^{13}C_{org}$, $\delta^{15}N_{tot}$ i omjeri C/N izmjereni u sedimentima, uglavnom odražavaju prirodne procese razgradnje OM i taloženja kalcita koji su karakteristični za oligotrofna jezera u kršu, ali manjim dijelom su i posljedica porasta primarne produkcije posljednjih 20 – 30 godina. Vrijednosti $\delta^{13}C$ i C/N omjeri u organskom dijelu sedimenta pokazuju da je organska tvar u sedimentu uglavnom autohtonog porijekla nastala primarnom produkcijom unutar samih jezera. $\delta^{15}N_{tot}$ u sedimentima ukazuje i na lagani porast primarne produkcije, ali ne i na antropogeni unos nutrijenata u jezera.

Elementi u tragovima prisutni su u koncentracijama koje uglavnom ne ukazuju na antropogeni utjecaj. Koncentracija Cd je povišena u sedimentima iz Prošćanskog jezera i ušća Rječice u Kozjak, a prema klasterskoj analizi njegovo porijeklo moglo bi biti antropogeno. Ista analiza pokazala je i na moguć antropogeni unos Zn, Pb i Mn što se može povezati s utjecajem prometa na Ličkoj magistrali. Najviše koncentracije i najveće brzine akumulacije većine elemenata u tragovima izmjerene na spomenutim lokacijama i značajno niže vrijednosti izmjerene u ostalim sedimentima, pokazuju da elementi u tragovima u sustav jezera ulaze uglavnom dotokom Matice i Rječice, što ukazuje na njihovo prirodno porijeklo. ➤ Mjerenja $\delta^{13}C_{karb}$ i $\delta^{13}C_{DIC}$ pokazala su da je jezerski karbonat, kalcit, najvećim dijelom autohtonog porijekla, tj. nastao je taloženjem iz DIC-a i to u uvjetima približne izotopne ravnoteže. Međutim, gornji slojevi sedimenata iz dva manja jezera, Gradinskog i Kaluđerovca, odstupaju od ravnotežnih uvjeta, a pomak se uočava u povećanju vrijednosti δ^{18} O, i posebno $\delta^{13}C_{karb}$, te u promjeni odnosa δ^{18} O – $\delta^{13}C_{karb}$. Zahvaljujući preciznom datiranju sedimenata metodom ²¹⁰Pb zaključeno je da je do povišenja $\delta^{13}C_{karb}$ i δ^{18} O došlo u posljednjih 30-ak godina. U navedenom razdoblju zabilježeno je i sniženje protoka jezera i povišenje temperature atmosfere, pa se može zaključiti da je u takvim uvjetima došlo do povećanog isparavanja jezerske vode što se odrazilo na vrijednosti δ^{18} O i $\delta^{13}C_{karb}$. Povećanje $\delta^{13}C_{karb}$ u gornjim slojevima manjih jezera, Kaluđerovca i Gradinskog, od čak 3 - 5‰, ukazuje da je u navedenom razdoblju došlo i do porasta primarne produkcije u jezerima. U velikim jezerima, Prošću i Kozjaku ove promjene nisu uočene, što znači da manja jezera koja ne stratificiraju brže reagiraju na promjene u okolišu.

Nizvodni porast vrijednosti $\delta^{13}C_{DIC}$ i $a^{14}C_{DIC}$ u vodama jezera koji je posljedica izmjene ugljika iz DIC-a s ugljikom iz atmosfere uslijed isplinjavanja CO₂ iz voda, a dijelom i fotosinteze koja potencira asimilaciju atmosferskog CO₂, odražava se i na kalcit u jezerskim sedimentima. Vrijednosti $a^{14}C_{karb}$ se povećavaju u nizvodnom toku od Prošća od (63 pMC) do Kaluđerovca (73 pMC) u donjim nekontaminiranim slojevima sedimenta. Srednje vrijednosti $\delta^{13}C_{karb}$ gotovo su identične u svim jezerskim sedimentima (~-8,6‰) ukazujući da je karbonat uglavnom autohtonog porijekla. Povećanje se uočava samo u gornjim slojevima manjih jezera, Gradinskog i Kaluđerovca što djelomično ukazuje na porast primarne produkcije, tj. povećanje intenzizeta bioinduciranog taloženja kalcita.

➢ Globalno zagađenje atmosfere uzrokovano termonuklearnim eksplozijama 1960-ih godina uočava se i na Plitvičkim jezerima u porastu a¹⁴C atmosferskog CO₂ i ³H u oborinama. Kontaminacija izotopom ¹⁴C reflektira se u svim jezerskim sedimentima, ali porast a¹⁴C je znatno manji nego u atmosferi. Povećanje a¹⁴C_{karb} iznosi 5 -7% u Prošću i Kozjaku, te ~ 10% u Gradinskom jezeru i Kaluđerovcu, dok je u atmosferi 1963. a¹⁴C porasla 100%. Osim toga, maksimalna a¹⁴C u sedimentu pojavila se sa zakašnjenjem od ~ 30 godina u velikim jezerima, odnosno ~ 20 godina u malim jezerima, u odnosu na atmosferu. I oslabljeni ¹⁴C signal i njegovo zakašnjenje posljedica su složenog geokemijskog ciklusa ugljika u biosferi. Manja masena akumulacija sedimenta u velikim jezerima uzrokuje veće zakašnjenje i nešto manje povišenje a¹⁴C_{karb} nego u manjim jezerima.

Analize sedimenta na ušću Rječice u jezero Kozjak (lokacija K2) pokazale su u kojoj mjeri dotok Rječice utječe na sastav jezerskog sedimenta. Postepeno opadanje vrijednosti $\delta^{13}C_{karb}$, $\delta^{13}C_{org}$, omjera C/N i udjela organske tvari, te porast i $\delta^{15}N_{tot}$ s udaljenošću od ušća, ukazuju na smanjenje alohtonog (kopnenog) unosa komponente u sedimentu. Na osnovu $\delta^{13}C_{karb}$ određeni su udjeli autohtone frakcije karbonata u svakom profilu sedimenta: ~ 60% u sedimentu K2, ~ 73% u K2-2 i ~ 74% u K2-3. Udio autohtone komponente karbonata na sredini jezera Kozjak (K1) iznosi ~ 97%. Aktivnosti ¹⁴C izmjerene u listincu i u sedimentu iz ušća Rječice u jezero Kozjak pokazale su da veliki dio OM u jezero Kozjak donosi Rječica, koja na neki način prirodno «zagađuje» ušće. Ostale analize koje su provedene na sedimentima iz Kozjaka pokazale su da utjecaj Rječice i ovog prirodnog zagađenja vrlo brzo opada s udaljavanjem od ušća te ne utječe na primarnu produkciju u najvećem dijelu Kozjaka, niti u Donjim jezerima.

Mjerenja većine fizikalno-kemijskih parametara u površinskim vodama Plitvičkih jezera pokazala su da su vode čiste i oligotrofne, a direktan antropogeni unos nije uočen. Povremeno su izmjerene povišene koncentracije NO_3^- i NH_4^+ na izvoru Crne rijeke i Plitvice, te na Matici i Rječici, a povezane su s područjem kroz koje podzemna voda prolazi. Prirodni unos hranjivih soli potvrdila su mjerenja njihovih koncentracija u procjednoj vodi. Značajno više koncentracije u odnosu na površinske vode pokazuju da veliki dio hranjivih soli u jezera ulazi procjeđivanjem voda kroz humus. Vrijednosti parametara bitnih za taloženje kalcijevog karbonata u obliku jezerskih sedimenata i sedri, I_{sat} i pH, pokazuju da proces sedrenja na Plitvičkim jezerima nije ugrožen. Mjerenja temperature pokazala su da su srednje temperature jezerskih voda u posljednjih 20-ak godina porasla za 1 - 2°C što je moglo utjecati na povećanje primarne produkcije u jezerima.

Mjerenja fizikalno kemijskih parametara u dubinskom profilu na dva najveća jezera, Kozjaku i Prošću, pokazala su da ne dolazi do pojave anoksije u hipolimniju, što je karakteristika oligotrofnih jezera. U hipolimniju Prošća koncentracije otopljenog kisika malo su snižene u odnosu na Kozjak, zbog veće količine prirodnog organskog materijala koji se unosi Maticom.

Promjene koje upućuju na povećanu primarnu produkciju odnose se na posljednjih 20 - 30 godina i poklapaju se sa sniženjem protoka u jezerima, te povećanjem temperature atmosfere, koja se odrazila i na jezera. Nastali uvjeti pogodovali su rastu i razvoju fitoplanktona što je rezultiralo laganim povećanjem primarne produkcije u jezerima, ali fizikalno-kemijska mjerenja površinskih voda pokazala su da su jezera vrlo oligotrofna i još uvijek malo produktivna.

Ciklus ugljika koji je praćen izotopnim mjerenjima ¹⁴C i ¹³C u vodi, karbonatnom i organskom dijelu sedimenta, te ¹⁴C u atmosferi i bilju, ukazuje na usku povezanost procesa taloženja karbonata i primarne produkcije u sustavu $CO_2 - HCO_3^-$ - CaCO₃, te njihovu osjetljivost na promjene u okolišu.

7. Literatura

- 1 P.A. Meyers: Organic Geochemistry 34 (2003) 261-289
- 2 C. Bruchmann, J.F.W. Negendank: *Quaternary International*. 123-125 (2004) 117-134
- S. Terzić, N. Mikac, V. Roje, I. Dautović, I. Mikac, M. Ahel: Proceedings of Taal 2007: The 12th World Lake Conference, New Delhy (2008) 844-859
- 4 P. Vreča, G. Muri: Limnology and Oceanography 51 (2006):781-790
- 5 M.J. Leng, J.D. Marshall: *Quaternary Science Reviews* 23 (2004) 811-831
- 6 N. Horvatinčić, I. Krajcar Bronić, B. Obelić: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **193** (2003) 139-157
- 7 M.R. Talbot: *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)* **80** (1990) 261-279.
- T. Goslar, W.O. van der Knaap, S. Hicks, M. Andrič, J. Czernik, E. Goslar, S. Rasanen,
 H. Hyotyla: *Radiocarbon* 47 (2005) 115-134
- 9 D.A. Hodell, C.L. Schelske, G.L. Fahnestiel, L.L. Robbins: *Limnology and Oceanography* **43** (1998) 187-199
- 10 D. Srdoč, N. Horvatinčić, B. Obelić, I. Krajcar, A. Sliepčević: Carsus Iugoslaviae (Krš Jugoslavije) 11/4-6 (1985) 101-204
- 11 J.L. Teranes, J.A. McKenzie, A.F. Lotter, M. Sturm: *Limnology and Oceanography* **44** (1999) 320-333
- 12 H.C. Li, X.M. Xu, T.L. Ku, C.F. You, H.P Buchheim, R.Peters: *Palaeogeography*, *Palaeoclimatology*, *Palaeoecology* **259** (2008) 182–197
- 13 A.L. Lamb, C.H. Vane, G.P. Wilson, J.G. Rees, V.L. Moss-Hayes: Marine Geology 244 (2007) 109-128
- 14 M. Brenner, C.L. Schelske, W. Keenan: Journal of Paleolimnology 26 (2001) 241-257
- 15 S.M. Bernasconi, A. Barbieri, M. Simona: *Limnology and Oceanography* **42** (1997) 1755-1765
- 16 P.H. Ostrom, N.E. Ostrom, J. Henry, B.J. Eadie, P.A. Meyers, J.A. Robbins: *Chemical Geology* 152 (1998) 163-179
- 17 Drever J.I. *The geochemistry of natural waters*, Prentice –Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., USA, 1982
- 18 B. Stilinović: Priroda III-IV (1986)
- 19 W.K. Dodds Freshwater Ecology Concepts and Environmental Applications, Academic Press, London, 2002
- 20 M.R. Talbot: Lake processes and deposits, U: Encyclopaedia of Geology Elsevier, 2004
- 21 http://waterontheweb.org/under/lakeecology/index.html

- 22 T. Neumann, A. Stögbauer, E. Walpersdorf, D. Stüben, H. Kunzendorf: *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology* **178** (2002) 75-90
- 23 I. Renberg, R. Bindler, E. Bradshaw, O. Emteryd, S. McGowan: *AMBIO: A Journal of the Human Environment.* **30** (2001) 496-502
- 24 V.H. Smith, S.B Joye, R.W. Howarth: Limnology and Oceanography 51 (2006) 351-355
- 25 M.L. Cole, I. Valiela, K.D. Kroeger, G.L. Tomasky, C. Wigand, R.A. McKinney, S.P. Grady, M. Carvalho da Silva H: *Journal of Environmental Quality* **33** (2004) 124-132
- 26 D.A. Hodell, C.L. Schelske: Limnology and Oceanography 43 (1998), 200-214
- 27 J.J. Donovan, A.J. Smith, V.A. Panek, D.R. Engstrom, E. Ito E: *Quaternary Science Reviews* **21** (2002) 605-624
- 28 C. Mayr, M. Fey, T. Haberzettl, S. Jansen, A. Lucke, N.I. Maidana, C. Ohlendorf, F. Schabiz, G.F. Schleser, U. Struck, M. Wille, B. Zolitscka: *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology* 228 (2005) 203-227
- 29 R.W. Battarbee, T. Thompson, J. Catalan, J.A Grytnes, H.J.B.Birks: *Journal of Paleolimnology* **28** (2002) 1-6
- 30 J. McManus, E.A. Heinen, M. Baehr. *Limnology and Oceanography* **48** (2003) 1624-1632.
- 31 M.L. Filippi, M.R. Talbot: *Quaternary Science Reviews* 24 (2005) 1303-1328
- 32 P. Verburg: Journal of Paleolimnology 37 (2007) 591-602
- 33 W.K. Dodds: Limnology and Oceanography 51 (2006): 671-680
- 34 K.R. Kelts, M.R. Talbot: Lacustrine carbonates as geochemical archives of environmental change and biotic/abiotic interactions. U Large lakes: Ecological structure and function, ur: Tilzen M.M. i Serruya C., Berlin, Springer-Verlag, 1990, str. 288-315
- 35 J.E. Andrews, A.T. Brasier: Journal of Quaternary Science 20 (2005) 411-421
- 36 C. Lee, J.A. McKenzie, M. Sturm: Limnology and Oceanography 32 (1987) 83-96
- 37 J.A. McKenzie: *Carbon isotopes and productivity in the lacustrine and marine environment*. U: Chemical processes in lakes, ur. W. Stumm, John Wiley & Sons, New York, 1985, str. 99-118.
- 38 J.B. Thompson, S. Schultze-Lam, T.J. Beveridge, D.J. Des Marias: *Limnology and Oceanography* **42** (1997) 133-141
- 39 W. Stumm, J.J. Morgan: *Aquatic Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1981
- 40 G.E. Hutchinsom: *A treatise on limnology*, Vol 1, John Wiley and Sons, New York, 1958
- 41 N. Horvatinčić: Određivanje starosti sedre u području Plitvičkih jezera metodom radiokativnog ugljika ¹⁴C, disertacija, IRB, Zagreb, 1985

- 42 M.U.E. Merz: *Facies*. **26** (1992) 81-102
- 43 T.A. McConnaughey, J.W. LaBaugh, D.O. Rosenberry, M.M. Reddy, P.F. Schuster, V. Carter: *Limnology and Oceanography*. **39** (1994) 1319-1332
- 44 T.A. McConnaughey, J.F. Whelan: Earth-Science Reviews. 42 (1997) 95-117
- 45 R. Riding: 2000: Sedimentology 47 (2000): 179-214
- 46 M. MerzPreis, R. Ridding: Sedimentary geology 126 (1999) 103-124
- 47 S. Golubić: *The relationship between blue-green algae and carbonate deposits,* in: The Biology of blue-green algae, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1973.
- 48 K.C. Emeis, H.H. Richnow, S. Kempe. Sedimentology. 34 (1987) 595-609
- 49 D. Hammarlund, R. Aravena, L. Barenkov, B. Buchardt, G. Possnert G: *Journal of Paleolimnology* **18** (1997) 219-233
- 50 J.C. Finaly, C. Kendall: *Stable isotope tracing of temporal and spatial variability in organic matter sources to freshwater ecosystems.* U Stable isotopes in ecology and Environmental Science, Ur. R. Michener i K. Lajtha, Blackwell Publishing, 2nd edition, 2007, Str. 283-333
- 51 P.A. Meyers: Organic Geochemistry 27 (1997) 213-250
- 52 M.F. Lehmann, S.M. Bernasconi, B. Barbieri, J.A. McKenzie: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (2002): 3573–3584
- 53 G.E. Tenzer, P.A. Meyers, J.A. Robbins, B.J. Eadie, N.R. Morehead, M.B. Lansing: Organic Geochemistry **30** (1999) 133-146
- 54 P.G. Appleby, F. Oldfield: *Application of lead-210 to sedimentation studies*. U: Ivanovich M, Harmon RS, ur. Uranium Series Disequilibrium. Applications to Earth, Marine and Environmental Sciences, Oxford, Clarendon Press, 1992, str. 731-779
- 55 S. Babinka: 2007. Multi-tracer study of karst waters and lake sediments in Croatia and Bosnia-Herzegovina: Plitvice Lakes National Park and Bihać area. Dissertation. Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.
- 56 N. Horvatinčić, J. Barešić, S. Babinka, B. Obelić, I. Krajcar Bronić, A. Suckow: *Radiocarbon* **50** (2008) 233-253
- 57 P.A. Meyers: Chemical Geology 144 (1994) 289-302
- 58 S.E. Calvert: Organic Geochemistry 35 (2004) 981-987
- 59 M. Brenner, D.A. Hodell, Leyden B.W. Curtis J.H. Kenney W.F., B. Gu, Newman J.M. Journal of Paleolimnology 35 (2006) 129-148
- 60 B. Muller, Y. Wang, B. Wehrli: Limnology and Oceanography 51 (2006) 1678-1688
- 61 A. Liikanen, P.J. Martikinen: Chemosphere. 52 (2003) 1287-1293

- 62 A.C. Refield: On the proportions of organic derivations in sea water and their relation to the composition of plankton. U James Johnstone Memorial Volume. Ur. R.J. Daniel. University Press of Liverpool, 1934
- 63 T. Gonsiorczyk, T. Casper, R. Koschel: Water Science and Technology 37 (1998) 51-58
- 64 T. Gonsiorczyk, T. Casper, R. Koschel: Arch. Hydrobiol. Spes. Issues Advanc. Limnol. 58 (2003) 73-86
- 65 T. Gonsiorczyk, T. Casper, R. Koschel: Arch. Hydrobiol. 151 (2001) 203-219.
- 66 Z. Šoljić, M. Kaštelan-Macan Analitička kemija, II. dio, Sveučilišna naklada d.o.o., Zagreb, 1991
- 67 P. Knosche: 2006. Hydrobiologia. 560 (2006) 63-76
- 68 H.L. Golterman: *Hydrobiologia* 450 (2001) 99-106
- 69 I. De Vicente, K. Cattaneo, L. Cruz-Pizaro, A. Brauer, P. Guilizzoni: Journal of Paleolimnology. 35 (2006) 55-64
- 70 W.A. House: Applied Geochemistry 18 (2003) 739-748
- 71 P.J. Garrison, R.S. Wakeman: Journal of Paleolimnology. 24 (2000) 369-393
- 72 W.A. House, F.H. Denison: *The Science of the Total Environment* **282-283** (2002) 341-351
- 73 J. McManus, W.M. Berelson, K.H. Coale. K.S. Johnson, T.E. Kilgore: Geochimica et Cosmochimica Acta 61 (1997) 2891-2907
- 74 S. Wang, X. Jin, Y. Pang, H. Zhao, X. Zhou, F. Wu: Journal of colloid and Interface Science. 289 (2005) 339-346.
- 75 Wedepohl, K.H: The composition of Earth's Upper Crust, Natural cycles of Elements, Natural Resources: u Merian E, Anke M, Inhat M, Stoepler (ur): *Elements and their compounds in the environment: Occurrence, analysis and biological relevance*, Wiley-VCH, Weinheim 2004, Vol 1, str. 1-16
- 76 G. Han, C.Q. Liu. *Chemical Geology*, **204** (2004) 1-21
- 77 H. Yang, N. Rose: Environment International 31 (2005) 63-75
- 78 N. Belzile, Y.W. Chen, J.M. Gunn, S.S. Dixit: *Environmental Pollution* **1300** (2004) 239-248
- 79 Z.R. Yang, E.Y. Graham, W.B Lyons: Environmental Geology 43 (2003) 688-697
- 80 J.O. Nriagu: A history of global metal pollution. Science. 272 (1996) 223-224
- 81 C.A.J. Appelo, D. Postma: *Geochemistry, groundwater and pollution*, A.A. Baklema Publishers, 2nd edition, 2005
- 82 E. Walpersdorf E, T. Neumann, D. Stuben: Applied Geochemistry 19 (2004) 1687-1698
- U. Berg, T. Neumann, D. Donnert, R. Nuesch, D. Stuben: 2004. *Applied Geochemistry* 19 (2004) 1759-1771

- 84 M. Dittrich M, R. Koschel: *Hydrobiologia* **469** (2002) 49-57
- 85 L. El Bilali, P.E. Rasmussen, G.E.M Hall, D. Fortin: *Applied geochemistry*. **17** (2003) 1171-1181.
- 86 E.W. Sulzman: Stable isotope chemistry and measurement: a primer, U: Stable isotopes in ecology and Environmental Science R. Michener i K. Lajtha. (Ed.) Blackwell Publishing, 2nd edition, 2007, Str. 1-21
- 87 W.G. Mook: Environmental isotopes in the hydrological cycle: Principles and applications. International hydrological programme, UNESCO, Paris, IAEA, Vienna, 2000.
- 88 C. Romanek, E. Grossman, J. Morse: *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56** (1992) 419–430
- 89 C. Kendall, E.A.Caldwell: *Fundamentals of isotope geochemistry*. In Isotope tracers in catchment hydrology, Ur. C. Kendall and J.J. McDonell, Elsevier, Amsterdam, 1998, str. 51-86
- 90 J.E. Andrews: Earth-Science Reviews 75 (2006) 85-104
- 91 J.E. Andrews, R. Riding, P.F. Denis: *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology* 129 (1997)171-189
- 92 T. Kuc, K. Rozanski, M. Zimnoch, J. Necki, L. Chmura, D. Jelen: *Radiocarbon* 49 (2007) 807-816
- 93 R.J. Francey, C.E. Allison, C.M. Etheridge, C.M. Trudinger, I.G. Enting, M. Leuenberger, R.L. Langenfelds, E. Michel, L.P. Steele: *Telus.* **51** (1999): 170-193
- 94 D.J. Hollander, M.A. Smith: 65 (2001) 4321-4337
- 95 Teranes, J.L., Bernasconi, S.M. Limnology and Oceanography 45 (2000) 801-813
- 96 P. Wachniew, K. Rozansk. Geochimica et Cosmochimica Acta. 61 (1997) 2453-2465
- 97 M.D. Schapley, E. Ito, J.J. Donovan: *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69** (2005) 2517-2533
- 98 C.L. Schelske, D.A. Hodell: Limnology and Oceanography 40 (1995) 918-929.
- 99 C.L. Schelske, D.A. Hodell: Environmental Pollution 36 (1991) 961-975
- 100 B. Gu, C.L. Schelske, D.A. Hodell: Limnology and Oceanography 49 (2004): 1152-1159
- 101 R.M. Talbot, M. Laerdal: Journal of Paleolimnology 23 (2000) 141-164
- 102 E. Marčenko, D. Srdoč, S. Golubić, J. Pezdić, J. Head: Radiocarbon 31 (1989), 785-794
- 103 J.L. Teranes, J.A. McKenzie, S.M. Bernasconi, A.F. Lotter, Sturm, M. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 63 (1999) 1981-1989

- 104 H. Craig: The measurement of oxygen isotope palaeotemperature, U: Tongiorgi, E.(Ed), Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Palaeotemperatures. Pisa, Consiglio Nazionale delle Ricerche Laboratorio di Geologia Nucleare, 1965, str. 161–182
- 105 T.F. Anderson, M.A. Arthur: Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentological and palaeoenvironmental problems, U: M.A. Arthur, T.F. Anderson, I.R. Kaplan, J. Veizer, L.S. Land (Ed): Stable Isotopes in Sedimentary, Geochemistry: Society of Economic Palaeontologists and Mineralogists, Short course, Vol. 10, 1983 Str. 111–151
- 106 S.T. Kim, J.R. O'Neil: Geochimica et Cosmochimica Acta. 61 (1997) 3461-3475
- 107 W. Dansgaard: Tellus 16 (1964) 436-468
- 108 U. Eicher, U. Siegenthaler: Boreas 5 (1976): 109-117
- 109 A.L. Herczeg, A.K. Smith, J.C. Dighton: Applied Geochemistry 16 (2001) 73-84
- 110 M. Brenner, T.J. Whitmore, J.H. Curtis, D.A. Hoddel, C.L. Schelske: *Journal of Paleolimnology* **22** (1999) 205-221
- 111 R.D. Evans: Soil nitrogen isotopic composition, U: R. Michener i K. Lajtha (Ed): Stable isotopes in ecology and Environmental Science, Blackwell Publishing, 2nd edition, 2007, Str. 83-98
- 112 M.L. Fogel, L.A. Cifuentes: Isotope fractionation during primary production, U: M.H. Engel, M.L. Macko (Ed.): Organic Geochemistry, Plenum Press, New York, 1993, str. 73-98, 1993
- 113 F. Pichlmayer, W. Schoner, P. Seibert, W. Stichler, D. Wagenbach: Atmospheric environment **32**(1998), 4075-4085
- 114 E.M. Elliot, C. Kendal, S.D. Wankel, D.A. Burns, E.W. Boyer, K. Harlin, D.J. Bain, T.J. Butler: *Environmental Science and Technology* **41**(2007) 7661-7667
- 115 G. Faure: Principles of Isotope Geology, John Wiley and Sons, 1986
- 116 J. McGeehin, G.S. Burr, G. Hodgins, S.J. Bennett, J.A. RobbinS, N. Morehead, H. Markewich: *Radiocarbon* 46 (2004) 893-900
- 117 I. Levin, B. Kromer: Radiocarbon 39 (1997) 205-218
- 118 I. Krajcar Bronić, N. Horvatinčic, B. Obelić: Radiocarbon 40 (1998) 399-416
- 119 W.F. Libby: Physical Review 69 (1946) 671-672
- 120 W.G. Mook, J. van der Plicht: Radiocarbon 41(1999) 227-239
- 121 I. Krajcar Bronić, N. Horvatinčić, D. Srdoč, B. Obelić: Radiocarbon 34 (1992) 593-601
- 122 I. Krajcar Bronić, N. Horvatinčić, D. Srdoč, B. Obelić: Radiocarbon 28 (1986) 436-440.
- 123 F.J. Pearson, Hanshaw B.B: Isotope Hydrology, Proc. Of the Symp., Vienna, 1970, str. 271-285
- 124 L. Eichinger Radiocarbon 25 (1983) 347-356

- 125 J.C. Fontes, J.M Garnier Water Resources Research 15 (1979): 399-413
- 126 L.L. Lucas, M.P. Unterweger J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 105 (2000) 541-549
- 127 IAEA/WMO, 2008. Global Network of Isotopes in Precipitation (the GNIP Database), http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/GNIP/IHS_GNIP.html
- 128 Mook W.G. Introduction to isotope hydrology. Taylor & Francis, London 2006
- 129 E.D. Goldberg: *Geochronology with*²¹⁰*Pb*, U: Radioactive dating, International, Atomic Energy Agency, Vienna, 1963, str. 121-131.
- 130 W. Pennington, R.S. Cambray, E.M.Fisher: Observations on lake sediment using fallout Cs-137 as a tracer. *Nature* **242** (1973) 324-326
- 131 D. E. Walling, T. A Quine: IAHS Publications, 210 (1992) 143-152
- 132 D. Franić: Plitvička jezera i njihova okolica, Kr. Zemaljska tiskara, Zagreb, 1910
- 133 A. Gavazzi: Prilozi limnologiji Plitvica, Prirodoslovna istraživanja Hrvatske i Slovenije
 14 (1919) 26
- 134 Emili, H. Hidrobiološka istraživanja Na Plitvičkim jezerima u: J. Šafar (ur.). *Plitvička jezera*, Nacionalni park, Grafički zavod Hrvatske, Zagreb, 1958, str. 173-227
- 135 Petrik M. Prinosi hidrologiji Plitvica u: J. Šafar (ur.). *Plitvička jezera*, Nacionalni park, Grafički zavod Hrvatske, Zagreb, 1958, str. 49-172
- 136 Iveković, H.: Mijenjanje kemijskog sastava vode Plitvičkih jezera, u: J. Šafar (ur.). *Plitvička jezera*, Nacionalni park, Grafički zavod Hrvatske, Zagreb, 1958, str. 227-274
- 137 I. Pevalek: Biodinamika Plitvičkih jezera u: J. Šafar (ur.). *Plitvička jezera*, Nacionalni park, Grafički zavod Hrvatske, Zagreb, 1958, str. 275-293
- 138 Z. Pavletić: Acta Botanica Croatica, 16 (1957) 63-88
- 139 I. Matoničkin, Z. Pavletić: Geografski glasnik 22 (1960) 43-56
- 140 A. Plenković-Moraj: Perifitonske alge i njihova povezanost sa sedrenjem u lotičkim biotipovima Plitvičkih jezera, 1993, Disertacija, Zagreb
- 141 S. Kempe, K. Emeis: Carbonate chemistry and the formation of Plitvice Lakes: U: E.T. Degens, S. Kempe, R. Herrera (Ur): *Transport of Carbon and Minerals in Major World Rivers*, Vol 3 Mitt. Geol.-Palaeont. Inst. Univ.Hamburg (SCOPE/UNEP Sonderbd.) 58 (1985) 351-583
- 142 E. Marčenko, I. Krajcar, N. Horvatinčić, D. Srdoč, M. Tuđa. 2. kongres biologa Hrvatske, Zadar 1.-6. 10., zbornik radova, 1984
- 143 H.S. Chafetz, D. Srdoč, N. Horvatinčić: *Geographie physique et Quaternaire* **48** (1994) 245-255
- S.A. Huntsman, W.G. Sunda: The role of trace metals in regulating phytoplankton u: E. Morris (Ed.): The physiological ecology of phytoplankton, Blacwell, 1980, str. 285-328
- 145 E.T. Degens. Top. Curr. Chem. 64 (1976) 1-12

- 146 D. Srdoč, B. Obelić, N. Horvatinčić, I. Krajcar Bronić, E. Marčenko, S. Merkt, H. Wong, A. Sliepčević: *Radiocarbon* 28 (1986) 495-502
- 147 N. Horvatinčić, R. Čalić, M. Geyh: Quaternary Research 53 (2000) 185-195
- 148 D. Srdoč, J. Osmond, N. Horvatinčić, A. Dabous, B. Obelić: *Radiocarbon* 36 (1994) 203-219
- 149 G. Zwicker, J. Rubinić: RMZ Materials and Geoenvironment: 52 (2005) 161-163
- 150 J. Movčan 1983, ref. u Carsus Iugoslaviae (Krš Jugoslavije) 11/4-6 (1985) 101-204
- 151 D. Srdoč, I. Krajcar Bronić, N. Horvatinčić, B. Obelić: Radiocarbon 28 (1986) 515-521
- 152 S. Leiner, B. Pevalek-Kozlina 2003, ref. u Plitvički bilten 6 (2004) 93-114
- 153 B. Stilinović Acta Botanica Croatica 38 (1979) 71-77
- 154 I. Dešković, M. Pedišić, R. Marušić. Vodoprivreda 13 (1981) 7-19, Beograd
- 155 B. Stilinović, I. Habdija, A. Dujmović: Plitvički bilten 6 (2004) 83-92
- 156 M. Špoljar, B. Primc-Habdija, A. Plenković-Moraj: Verh. Internat. Verein. Limnol. 27 (2001) 3409-3412
- M. Miliša, I. Habdija, B. Primc-Habdija, I. Radanović: *Hydrobiologia* 553 (2006) 231-243
- 158 N. Pavlus, A. Novosel: Plitvički bilten 6 (2004) 83-92
- 159 M. Miliša, N. Matoničkin Kepčija, I. Radanović, A. Ostojić, I. Habdija: *Hydrobiologia* 573 (2006) 183-197
- 160 N. Pavlus, A. Brozinčević, M. Stojanovska: 4. Hrvatska konferencija o vodama, Hrvatske vode i Europska unija – izazovi i mogućnosti, Optaija 2007.
- 161 Uredba o klasifikaciji voda. Narodne novine. 1998
- 162 D. Omanović, Ž. Kwokal, N. Cukrov, P. Cmuk, M. Mlakar, M. Pižeta, N. Pavlus, I. Špoljarić, M. Stojanovska. Proceedings of Second International Conference on Waters in Protected Areas. Z. Nakić Z (ur.). Zagreb : Croatian Water Pollution Control Society, 2007 str. 217-221
- 163 D. Srdoč, N. Horvatinčić, M. Ahel, W. Giger, C. Schaffner, I. Krajcar Bronić, D. Petricioli, J. Pezdič, E. Marčenko, A. Plenković: *Radiocarbon* 34 (1992) 585-592
- 164 A. Bajić, V. Đuričić: Water, air and Soil Pollution 85 (1995) 1995-1960
- 165 I. Tikvić, Z. Seletković, N. Magdić, V. Šojat: Proceedings of International Scientific Symposium «Anti-erosive and water –protective role of the forest and methods of its preservation and improvement», 23.11.2004, Zagreb
- 166 A. Polšak: Ljetopis JAZU. 63 (1959) 367-372.
- 167 A. Polšak: Ljetopis JAZU. 64 (1960) 315-320.

- 168 A. Polšak: Geološki odnosi s geološkom kartom 1:55555. Nacionalni park Plitvice. Uređajni plan, Zagreb, 1970
- 169 J. Roglić: Geografski glasnik 13 (1971) 49-68
- 170 J. Roglić: 1965. Naše jame VIII/1-2 (1965) 12-20
- 171 N. Horvatinčić, J.L. Briansó, B. Obelić, J. Barešić, I. Krajcar Bronić: *Water Air Soil Pollution: Focus* 6 (2006) 475-485
- 172 D.M. Livingstone, A.F. Lotter: Journal of limnology. 19 (1998) 181-198
- 173 A.D. Eaton, L.S. Clesceri, E.W. Rice, A.E. Greenberg, urednici. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition, American pubplic health association, American Water Works Association, Water Environment federation, 2005
- 174 Ž. Fiket, V. Roje, N. Mikac, G. Kniewald. Croatica Chimica Acta 80 (2007) 91-100
- 175 J.M. McCrea: The Journal of Chemical Physics 18 (1950) 849-857
- 176 N. Horvatinčić, J. Barešić, I. Krajcar Bronić, B. Obelić: Radiocarbon 46 (2004) 105-116
- 177 S. Freeman, P. Bishop, C. Bryant, G. Cook, A. Fallick, D. Harkness, S. Metcalfe, M. Scott. R. Scott: Summerfield M. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms. 223-224 (2004)31-34
- 178 B. Obelić, N. Horvatinčić, J. Barešić, J.L. Briansó, S. Babinka, A. Suckow: Proceedings of 1st International Symposium on Travertine. M. Özkul, S. Yagiz, B. Jones (ur.). Denizli : Kozan Ofset Matbaaçılık San. ve Tic. Ltd. Ankara, 2005, str. 188-196
- 179 A. Suckow, I. Dumke, Radiocarbon, 43 (2001) 305-317
- 180 S.C. Fritz: Limnology and Oceanography 41 (1996) 882-889
- 181 A. Matzinger, M. Schmid, E. Veljanoska-Sarafiloska, S. Patceva, D. Guseka, B. Wagner, B. Muller, M. Sturm, A. Wuest: *Limnology and Oceanography* 52 (2007) 338-353
- 182 J.A.C. Barth, J. Veizer J: Chemical Geology. 159 (1990) 107-128
- 183 S. Grgić: Utjecaj agrotehničkih kemijskih sredstava na sadržaj teških metala u podzemnim vodama i tlu na području istične Slavonije, magistarski rad, PMF, Zagreb, 1990.
- 184 J. Kværner, B. Klove. Journal of Hydrology (2006) 331 186-204
- 185 W.Arnhold, M. Stoepler: Sulfur: u Merian E, Anke M, Inhat M, Stoepler (Ed): *Elements* and their compounds in the environment: Occurrence, analysis and biological relevance, Wiley-VCH, Weinheim 2004. Vol 3, str. 1297-1319
- 186 M. Coenen: Chlorine: u E, Anke M, Inhat M, Stoepler (Ed): Elements and their compounds in the environment: Occurrence, analysis and biological relevance, Wiley-VCH, Weinheim 2004. Vol 3, str. 1423-1443

- 187 V.V. Ermakov: Fluorine: u Merian E, Anke M, Inhat M, Stoepler (Ed): *Elements and their compounds in the environment: Occurrence, analysis and biological relevance,* Wiley-VCH, Weinheim 2004. Vol 3, str.1415-1421.
- 188 M.K. Anke: Potassium: u Merian E, Anke M, Inhat M, Stoepler (Ed): *Elements and their compounds in the environment: Occurrence, analysis and biological relevance,* Wiley-VCH, Weinheim 2004. Vol 2, str. 521-546.
- 189 M.K. Anke: Sodium: u Merian E, Anke M, Inhat M, Stoepler (Ed): *Elements and their compounds in the environment: Occurrence, analysis and biological relevance*, Wiley-VCH, Weinheim 2004. Vol 2, str. 497-519.
- 190 M. Seifert: Strontium: u Merian E, Anke M, Inhat M, Stoepler (Ed): *Elements and their compounds in the environment: Occurrence, analysis and biological relevance*, Wiley-VCH, Weinheim 2004. Vol 2, str. 619-626.
- 191 N. Cukrov, P. Cmuk M. Mlakar, D. Omanović: Chemosphere 72 (2008) 1559-1566
- 192 J. Crusius, R.F. Anderson: Geochimica Cosmochimica Acta 55 (1991) 327-333
- 193 A.F. Lotter, M. Sturm, J.L. Teranes, B. Wehrli: Aquati. Sci. 59 (1997) 304-325
- 194 T. Marković, S. Miko, S. Kapelj, R. Buljan, O. Larva, Z. Peh: Journal of Geochemical Exploration 88 (2006) 124–129
- 195 P.A. Meyers: Journal of Paleolimnology. 37 (2007) 529-545
- T. Goslar, M. Ralska-Jasiewiczowa, B. van Geel, B. Lacka, K. Szeroczyäska, L. Chróst, A. Walanus: *Journal of Paleolimnology* 22 (1999) 171–185
- 197 V. Galman, G. Petterson, I. Renberg: Journal of Paleolimnology 35 (2006) 837-853
- 198 N. Cukrov, S. Frančišković Bilinski, N. Mikac, V. Roje: *Fresenius Environmental Bulletin* 17 (2008): 855-864
- 199 D. Bogner, I. Ujević, A. Barić: Fresenius Environmental Bulletin 14 (2005) 1-9
- 200 I Sondi, S. Lojen, M. Juračić, E. Prohić: *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **80** (2008) 12–20
- 201 V. Cloutier, R. Lefebvre, R. Therrien, M.M. Savard: *Journal of Hydrology* **353** (2008) 294–313
- 202 U. Schafer: Manganese: u Merian E, Anke M, Inhat M, Stoepler (Ed): *Elements and their compounds in the environment: Occurrence, analysis and biological relevance,* Wiley-VCH, Weinheim 2004. Vol 2, str. 901-930
- 203 F.W. Sunderman: Nickel: u Merian E, Anke M, Inhat M, Stoepler (Ed): *Elements and their compounds in the environment: Occurrence, analysis and biological relevance,* Wiley-VCH, Weinheim 2004. Vol 2, str. 841-965.
- 204 B. Momčilović: Copper: u Merian E, Anke M, Inhat M, Stoepler (Ed): Elements and their compounds in the environment: Occurrence, analysis and biological relevance, Wiley-VCH, Weinheim 2004. Vol 2, str. 731-750

- 205 A. Sapek, B. Sapek: Phosphorus: u Merian E, Anke M, Inhat M, Stoepler (Ed): *Elements and their compounds in the environment: Occurrence, analysis and biological relevance*, Wiley-VCH, Weinheim 2004. Vol 3, str. 1285-1296
- 206 B. Stoecker: Chromium: u Merian E, Anke M, Inhat M, Stoepler (Ed): *Elements and their compounds in the environment: Occurrence, analysis and biological relevance,* Wiley-VCH, Weinheim 2004. Vol 2, str. 709-729
- 207 M. Jaritz: Barium: u Merian E, Anke M, Inhat M, Stoepler (Ed): *Elements and their compounds in the environment: Occurrence, analysis and biological relevance*, Wiley-VCH, Weinheim 2004. Vol 2, str. 627-634
- 208 R.M.Z. Herber: Cadmium: u Merian E, Anke M, Inhat M, Stoepler (Ed): *Elements and their compounds in the environment: Occurrence, analysis and biological relevance,* Wiley-VCH, Weinheim 2004. Vol 2, str. 689-708
- 209 L. Gerhardson: Lead: u Merian E, Anke M, Inhat M, Stoepler (Ed): *Elements and their compounds in the environment: Occurrence, analysis and biological relevance*, Wiley-VCH, Weinheim 2004. Vol 2, str. 879-900.
- 210 S. Peganova, K. Eder: Zinc: u Merian E, Anke M, Inhat M, Stoepler (Ed): *Elements and their compounds in the environment: Occurrence, analysis and biological relevance,* Wiley-VCH, Weinheim 2004. Vol 2, str. 1203-1239.
- 211 I. Filipović, S. Lipanović: Opća i anorganska kemija, I. Dio, IX izd. Školska knjiga, Zagreb, 1995
- 212 D. Genty, M. Massault: Geochimica et Cosmochimica Acta 63 (1999) 1537 1548
- 213 D. Genty, B. Vokal, B. Obelić, M. Massault: *Earth and Planetary Science Letters* 160 (1998) 795-809
- 214 M.A. Geyh, U. Schotterer, M. Grosjean: Radiocarbon. 40 (1998): 921-931
- 215 C. Kendall: Tracing nitrogen sources and cycles in catchments, u: C. Kendall and J.J. McDonell (ur): *Isotope tracers in catchment hydrology*, Elsevier, Amsterdam, 1998, str. 519-576
- 216 M. Hori, K. Hoshino, K. Okumura, A. Kano: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72 (2008) 480–492
- 217 R.A. Yokel: Aluminium: u Merian E, Anke M, Inhat M, Stoepler *Elements and their compounds in the environment: Occurrence, analysis and biological relevance*, Wiley-VCH, Weinheim 2004. Vol 2, str. 635-658.
- 218 J.M. Blais, J. Kalff: Limnology and Oceanography 40 (1995) 582-588
- 219 J.L. Teranes, J.A. McKenzie: Journal of Paleolimnology. 26 (2001) 131-146
- 220 M.F. Rosenmeier, D.A. Hodell, M. Brenner, J.H. Curtis 57 (2003) 183-190

Prilog 1. Tablice:

Tablica 1. Lokacije uzorkovanja površinskih voda

Tablice 2. – 21. Rezultati fizikalno-kemijskih mjerenja u površinskim i procjednim vodama

Tablice 22. – 23. Rezultati fizikalno-kemijskih mjerenja u dubinskim profilima na Prošću i Kozjaku

- Tablica 24. Rezultati mjerenja $\delta^{13}C_{DIC}$
- Tablice 25. 51. Rezultati mineraloških, kemijskih i izotopnih mjerenja u sedimentu

Tablice 52. – 54. Rezultati izotopnih mjerenja u atmosferi

Naziv lokacije Koordinate **Opis lokacije** Broi Lokacija Nadm. na grafovima lok. visina (m) Jači vodeni tok, izraženo sedrenje i taloženje jezerskog sedimenta. Prošćansko Jezero / N 44 52 13. E 15 35 48 647 izlaz Prošće 1 Malo lišća na dnu, obala obrasla priobalnim biljem. prema jezeru Ciginovac N 44 52 24, E 15 36 10 Posječen šaš, obraštaj, izraženo sedrenje i taloženje jezerskog Veliko jezero 600 3 Veliko jezero, sredina mosta sedimenta Mali Prštavci N 44 52 39, E 15 36 27 Dno je obraslo šašem, trstiko i mahovinama. Izražno sedrenje i 587 4 Ispod Malih Prštavaca, jezero taloženje jezerskog sedimenta. Gradinsko jezero N 44 52 39, E 15 36 46 Obala zaštićena mrežom koja sprječava padanje lišća u jezero, 556 5 posječen šaš, dno je zatrpano lišćem i muljevito. Izraženo taloženje Gradinsko jezero jezerskog sedimenta. Burgetići N 44 52 47, E 15 36 50 553 Brzi vodeni tok bez obraštaja. Izraženo sedrenje. Burgetići - slapovi 6 N 44 54 08, E15 36 36 Posječena trska na dnu. Izražno sedrenje i taloženje jezerskog Novakovića 504 7 Jezero Novakovića Brod Brod sedimenta. Jezero Kozjak - na kozjačkim Kozjak most N 44 53 40, E 15 36 30 538 Obraslo šašem. 9 mostovima, izlaz iz jezera N 44 52 32, E 15 36 45 Obraslo kopnenim i vodnim biliem, na dnu lišće i smeđi muli, nema Potok Rječica, ušće u jezero Riečica 545 10 sedrenia. Kozjak Obraslo biliem, nema sedrenja i taloženja sedimenta, miran vodenj Bijela rijeka N 44 50 00, E 15 33 29 742 12 Izvor Bijele rijeke tok. Bez obraštaja, nema sedrenja i taloženja sedimenta, vrlo brz vodeni Crna rijeka N 44 49 45, E 15 36 50 705 13 Izvor Crne rijeke tok. N 44 50 41, E 15 36 05 Brzi protok, dijelom prolazi kroz trsetište, obrasla priobalnim i Matica 641 14 Rijeka Matica kod limnigrafa vodnim biljem, prisutno taloženje sedimenta. N 44 55 51, E 15 37 32 Ispod mosta, na slapu, nema obraštaja, vrlo brzi tok, izraženo 385 Rijeka Korana, ispod mosta na Korana 15 sedrenie. magistrali N 44 54 37, E 15 34 53 625 Potok Sartuk Brzi protok, nema sedrenja. 16 Sartuk 30 Pltvica N 44 54 05, E 15 44 26 644 Bez obraštaja, nema sedrenja. Izvor potoka Plitvice N 44 50 25, E 15 35 31 Brz protok, nema sedrenja. Bijela rijeka kod Stipanovog Stipanov mlin 587 40 mlina, $\sim 2 \text{ km}$ od izvora Šuma obične jele, vrlo plitka voda, nema sedrenja. Potok Sušanj N 44 51 34. E 15 34 53 697 41 Sušanj N 44 52 46, E 15 37 06 541 Kopneno bilje uz obalu, taloženje jezerskog sedimenta. 42 Kozjak na bivšem kupalištu Kozjak-kupalište 43 Muli na dnu, nema lišća. Sediment i sedra se ne izlučuju. Sušani - Prošće N 44 51 15. E 15 35 20 697 Potok Sušanj – ušće u Prošće

Tablica 1. Opis i nazivi lokacija uzorkovanja površinskih voda. Brojevi odgovaraju oznakama na slici 4.2, a dani su i skraćeni nazivi koji odgovaraju opisima na grafovima.

	T (°C)	O2 (mg/L)	рН	Vodlj (µS/cm)	HCO3 ⁻ (mmol/l)	CO2 (mmol/L)	DOC (mg/L)	Ca ²⁻ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	I _{SAT}	NH4 ⁺ /N (mg/L)	NO ₃ /N (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	F (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Na⁺ (mg/L)	Sr ²⁺ (μg/L)
Travanj 2003	8,1	9,9	7,51			0,00	0,53	63,22	27,94	1,22		1,072	3,73	2,21	0,03	0,93	1,88	19,7
Srpanj 2003	7,6	12,4	7,48	474	5,1	0,52	0,36	63,30	29,40	1,48	0,002	1,210	3,78	1,97	0,05	0,97	1,80	17,8
Studeni 2003	7,6	13,1	7,56		5,1	0,43	1,03	63,60	29.4	1,87	0,013	1,470	4,56	1,71	0,04	0,95	1,52	18,2
Veljača 2004	7,1	10,4	7,68	480	5,2	0,34	0,46	60,80	28,03	0,96	0,008	1,210	3,89	1,87	0,05	0,29	0,70	13,6
Svibanj 2004	7,5	9,5	7,37	480	5,2	0,68	0,48	62,80	27,10	1,26	0,004	0,977	3,64	2,22	0,04	0,35	1,11	19,5
Srpanj 2004	7,6	16,0	7,50	479	5,1	0,50	0,55	60,84	25,46	1,18	0,026	1,132	3,68	2,24	0,04	0,44	1,10	18,0
Rujan 2004	7,5	9,5	7,49	479	5,1	0,51	1,02	59,95	25,47	1,33	0,008	1,277	4,06	2,11	0,10	0,47	1,04	17,4
Travanj 2007	7,6	8,7	7,42	480			0,41	60,82	27,69							0,44	1,18	19,0
srednja vrijednost	7,58	11,19	7,50	479	5,13	0,50	0,60	61,92	27,30	1,33	0,010	1,193	3,91	2,05	0,05	0,61	1,29	17,9
standardna devijacija	0,27	2,46	0,09	2	0,05	0,2	0,27	1,45	1,43	0,29	0,009	0,158	0,32	0,20	0,02	0,29	0,41	1,92
sred. vrijed. (mmol/L)								1,55	1,13									
stand. dev. (mmol/L)								0,04	0,06									
srednja vrijednost	7,51	11,06	7,45	312	4,84	0,54		1,44	1,16	1,01								
standardna devijacija	0,11	0,41	0,06	25	0,09	0,08		0,04	0,07	0,09								
razlika	0,07	0,13	0,05	167	0,3	-0,04		0,11	-0,03	0,32								

Tablica 2. Izvor Bijele rijeke. Srednje vrijednosti i standardne devijacije za razdoblje 2003.-2007. – žuto, za razdoblje 1982.-1985. – svjetlo plavo, razlika između novih i starih mjerenja – plavo

	T(°C)	O ₂ (mg/L)	рН	Vodlj (µS/cm)	HCO3 ⁻ (mmol/l)	CO ₂ (mmol/L)	DOC (mg/L)	Ca ²⁻ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	I _{SAT}	NH4 ⁺ /N (mg/L)	NO ₃ ⁻ /N (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	Sr ²⁺ (μg/L)
Travanj 2003	7,8	9,9	7,49				0,38	75,59	12,10	1,23		0,758	3,54	1,50	0,03	0,79	1,71	59,7
Srpanj 2003	8,0	10,0	7,49	431	4,6	0,35	0,23	68,10	19,20	1,30	0,007	0,688	4,62	1,22	0,05	0,80	1,48	69,2
Studeni 2003	7,7	10,9	7,46	417	4,2	0,42	0,66	85,30	5,58	1,47	0,028	1,840	3,60	3,25	0,03	0,69	2,12	64,6
Veljača 2004	7,6	10,1	7,57	409	4,2	0,30	0,53	75,20	9,20	0,80	0,000	1,190	3,30	2,69	0,03	0,24	1,60	64,7
Svibanj 2004	7,8	9,4	7,29	420	4,4	0,40	0,38	73,50	12,50	1,08	0,127	0,834	3,35	1,65	0,04	0,27	0,88	61,2
Srpanj 2004	8,0	14,4	7,50	428	4,5	0,40	0,46	66,79	12,09	1,07	0,020	0,710	3,44	1,37	0,04	0,28	0,81	70,0
Rujan 2004	8,0	8,6	7,45	433	4,6	0,38	0,46	64,64	17,62	1,16	0,005	0,790	4,93	1,38	0,06	0,29	0,79	77,2
Travanj 2007	7,9	8,2	7,40	426			0,49	68,47	14,34							0,30	0,83	65,4
srednja vrijednos	7,84	10,47	7,46	423	4,42	0,38	0,44	72,73	12,61	1,16	0,031	0,973	3,83	1,87	0,04	0,48	1,34	66,7
standardna devijacija	0,16	1,87	0,09	9	0,18	0,04	0,13	7,01	4,66	0,21	0,048	0,418	0,66	0,78	0,01	0,26	0,52	6,0
sred. vrijed. (mmol/L)								1,80	0,53									
stand. dev. (mmol/L)								0,17	0,18									
srednja vrijednost	7,93	10,74	7,44	275	4,28	0,47		1,59	0,70	1,00								
standardna devijacija	0,08	0,26	0,07	27	0,12	0,08		0,12	0,10	0,14								
razlika	-0,09	-0,27	0,02	148	0,14	-0,01		0,21	-0,17	0,16								

Tablica 3. Izvor Crne rijeke. Srednje vrijednosti i standardne devijacije za razdoblje 2003.-2007. – žuto, za razdoblje 1982.-1985. – svjetlo plavo, razlika između novih i starih mjerenja – plavo

	T (°C)	O ₂ (mg/L)	Vodlj (µS/cm)	pН	HCO3 ⁻ (mmol/l)	CO ₂ (mmol/L)	DOC (mg/L)	Ca ²⁻ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	I _{SAT}	NH4 ⁺ /N (mg/L)	NO ₃ ⁻ /N (mg/L)	SO4 ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	K⁺ (mg/L)	Na⁺ (mg/L)	Sr ²⁺ (µg/L)
Listopad 2005	7,5	10,5	485	8,31	5,0	0,07	0,57	62,09	27,84	7,84	0,000	1,008	4,42	1,82	0,02			
Prosinac 2005	5,8	11,0	480	8,43	4,9	0,06	0,61	62,38	27,96	9,71	0,041	0,994	4,20	1,80	0,04			
Lipanj 2006	13,0	7,5	479	8,20	4,7	0,08	0,53	66,42	29,51	7,44	0,017	0,901	4,06	1,87	0,04			
Rujan 2006	10,1	8,3	469	8,29	4,5	0,07	0,49	63,64	30,16	7,72	0,035	1,039	4,09	1,81	0,04	0,35	0,86	17,7
Prosinac 2006	7,4	10,0	461	8,21	4,4	0,08	0,52	55,70	26,91		0,013	0,967	3,88	1,82	0,03			17,1
srednja vrijednost	9,08	9,20	472	8,28	4,63	0,07	0,54	62,04	28,63	8,18	0,03	0,98	4,06	1,83	0,04			17,37
standardna devijacija	2,83	1,49	9,65	0,09	0,24	0,01	0,05	3,94	1,33	1,04	0,02	0,05	0,20	0,03	0,01			0,40

Tablica 4. Bijela rijeka kod Stipanovog mlina

	T (°C)	O ₂ (mg/L)	рН	Vodlj (µS/cm)	HCO3 ⁻ (mmol/l)	CO ₂ (mmol/L)	DOC (mg/L)	Ca ²⁻ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	I _{SAT}	NH4 ⁺ /N (mg/L)	NO ₃ ⁻ /N (mg/L)	SO4 ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	K⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	Sr ²⁺ (µg/L)
Studeni 2003	7,3	12,6	7,69	424	4,4	0,28	1,74	72,30	16,20	1,93	0,031	2,060	5,01	1,28	0,04	0,68	1,12	38,6
Veljača 2004	7,1	10,1	7,83	420	4,4	0,20	0,81	68,40	16,80	2,51	0,059	1,810	4,68	1,20	0,04	0,23	0,90	36,2
Svibanj 2004	7,2	12,0	7,48	449	4,8	0,49	0,95		11,70		0,030	1,440	4,89	1,06	0,04	0,57	1,69	79,4
Srpanj 2004	7,4	10,4	7,60	462	4,9	0,38	0,63	63,43	23,28	1,69	0,012	1,301	4,79	1,26	0,05	0,31	0,62	33,5
Rujan 2004	7,4	9,5	7,50		5,0	0,49	0,59	62,69	23,39	1,23	0,012	1,365	5,04	1,13	0,06	0,28	0,60	160,2
srednja vrijednost	7,28	10,92	7,62	439	4,70	0,35	0,94	66,71	18,27	1,84	0,029	1,595	4,88	1,19	0,05	0,41	0,99	69,58
standardna devijacija	0,13	1,32	0,14	20	0,28	0,13	0,47	4,51	5,02	0,53	0,019	0,326	0,15	0,09	0,01	0,20	0,45	54,05
sred. vrijd. (mmol/L)								1,67	0,75									
stand. dev. (mmol/L)								0,11	0,21									
srednja vrijednost	7,34	10,79	7,57	292	4,62	0,37		1,53	0,92	1,31								
standardna devijacija	0,15	0,53	0,70	37	0,14	0,08		0,12	0,12	0,16								
razlika	-0,06	0,13-	0,05	147	0,08	-0,02		0,14	-0,17	0,53								

Tablica 5. Izvor Plitvice. Srednje vrijednosti i standardne devijacije za razdoblje 2003.-2007. – žuto, za razdoblje 1982.-1985. – svjetlo plavo, razlika između novih i starih mjerenja – plavo

	T(°C)	O ₂ (mg/L)	Vodlj (µS/cm)	рН	HCO3 ⁻ (mmol/l)	CO ₂ (mmol/L)	DOC (mg/L)	Ca ²⁻ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	I _{SAT}	NH4 ⁺ /N (mg/L)	NO ₃ ⁻ /N (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	Sr ²⁺ (µg/L)
Travanj 2003	7,9	10,6		8,22			0,63	72,42	17,30			0,818	3,85	1,47	0,03	0,81	1,59	48,7
Srpanj 2003	11,0	10,9	445	8,17	4,8	0,09	0,77	67,50	23,10	6,74	1,330	0,757	4,57	2,47	0,05	1,37	1,97	52,8
Studeni 2003	8,2	11,7	425	8,04	4,3	0,12	1,38	79,90	10,80	4,82	0,397	1,600	4,00	3,47	0,04	1,29	2,45	59,1
Veljača 2004	6,3	11,9	420	8,13	4,3	0,10	0,56	73,90	13,70	5,15	0,054	1,180	3,66	2,53	0,04	0,24	1,40	56,3
Svibanj 2004	8,3	10,0	440	8,03	4,4	0,12	0,92	69,90	17,80	4,23	0,127	0,865	3,78	1,76	0,04	0,27	0,83	43,7
Srpanj 2004	10,5	15,5	450	8,20	4,5	0,08	0,58	65,36	21,20	7,07	0,026	0,761	3,82	1,87	0,05	0,35	0,81	53,2
Rujan 2004	10,5	8,7	445	8,12	4,2	0,09	0,57	62,61	21,73	4,79	0,013	0,827	4,69	1,42	0,07	0,31	0,79	58,9
Listopad 2005	7,7	10,7	499	8,16	4,7	0,10	0,51	70,55	19,14	6,02	0,022	0,856	3,89	1,51	0,01			
Prosinac 2005	6,4	10,4	438	8,25	4,6	0,08	0,68	75,39	17,27	7,43	0,065	0,835	3,70	1,50	0,03			
Lipanj 2006											0,000							
Rujan 2006	10,6	8,3	450	8,11	4,5	0,10	0,41	66,88	22,85	5,39	0,043	0,799	4,28	1,45	0,04			56,3
Prosinac 2006	7,9	9,6	440	7,96	4,4	0,15	0,47	64,45	18,86		0,017	0,732	3,76	1,44	0,03	0,29	0,86	57,1
Travanj 2007	10,0	9,0	438	8,05		0,00	0,84	63,76	18,43							0,38	0,88	50,9
srednja vrijednost	8,78	10,61	445	8,12	4,47	0,10	0,69	69,39	18,51	5,74	0,190	0,912	4,00	1,90	0,04	0,59	1,29	53,71
standardna devijacija	1,67	1,90	20	0,09	0,19	0,04	0,26	5,27	3,62	1,13	0,394	0,258	0,35	0,66	0,01	0,45	0,61	4,89
sred. vrijd. (mmol/L)								1,73	0,79									
stand. dev. (mmol/L)								0,13	0,25									
srednja vrijednost	8,72	11,25	273	8,12	4,51	0,11		1,56	0,81	4,72								
standardna devijacija	1,77	0,54	31	0,06	0,09	0,02		0,10	0,12	0,73								
razlika	0,05	-0,64	171,55	0,00	-0,04	-0,01		0,17	-0,02	1,02								

Tablica 6. Matica. Srednje vrijednosti i standardne devijacije za razdoblje 2003.-2007. – žuto, za razdoblje 1982.-1985. – svjetlo plavo, razlika između novih i starih mjerenja – plavo

	T(°C)	O ₂ (mg/L)	Vodlj (µS/cm)	рН	HCO3 ⁻ (mmol/l)	CO ₂ (mmol/L)	DOC (mg/L)	Ca ²⁻ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Isat	NH4 ⁺ /N (mg/L)	NO ₃ ⁻ /N (mg/L)	SO4 ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	F⁻ (mg/L)	K⁺ (mg/L)	Na⁺ (mg/L)	Sr ²⁺ (μg/L)
Listopad 2005	7,1	10,5	465	8,19	4,8	0,10	1,06	61,37	26,60	5,63	0,018	0,873	4,91	1,05	0,03			
Prosinac 2005	4,1	10,0	448	8,27	4,8	0,09	1,26	60,55	26,25	5,97	0,054	0,948	4,70	0,90	0,03			
Lipanj 2006	10,9	7,4	467	8,01	4,7	0,13	0,89	66,95	27,66	4,51	0,022	0,801	4,81	1,00	0,05			
Rujan 2006	10,5	8,1	451	8,27	4,5	0,07	0,64	67,08	25,76	7,80	0,034	0,939	5,24	1,00	0,05			28,8
Prosinac 2006	7,8	9,1	446	8,14	4,3	0,10	0,89	62,19	25,42		0,068	0,640	4,47	1,10	0,04	0,36	0,68	24,3
Travanj 2007							1,24	60,44	24,46							0,37	0,68	25,0
srednja vrijednost	8,08	9,02	455	8,18	4,61	0,10	1,00	63,10	26,03	5,98	0,039	0,840	4,83	1,01	0,04	0,37	0,68	26,05
standardna devijacija	2,77	1,29	10	0,11	0,21	0,02	0,23	3,15	0,87	1,37	0,021	0,127	0,28	0,07	0,01			3,13

Tablica 7. Sušnjarski potok
	T(°C)	O ₂ (mg/L)	Vodlj (µS/cm)	рН	HCO3 ⁻ (mmol/l)	CO ₂ (mmol/L)	DOC (mg/L)	Ca ²⁻ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Isat	NH4 ⁺ /N (mg/L)	NO ₃ ⁻ /N (mg/L)	SO4 ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	F⁻ (mg/L)	K⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	Sr ²⁺ (µg/L)
Listopad 2005					4,85		1,16	67,45	19,35		0,026	0,747	4,09	1,45	0,02			
Prosinac 2005	6,3	7,8	484	7,74	5,40	0,31	0,67	62,39	27,92		0,033	1,084	5,20	1	0,04			
Lipanj 2006	9,8	7,4	488	7,64	5,30	0,36	0,66	68,52	29,59	2,22	0,019	0,973	5,04	1,11	0,05			
Rujan 2006	8,7	7,0	490	7,58	5,30	0,42	0,59	67,55	30,30	2,14	0,031	1,048	5,12	1,17	0,05			29,6
Prosinac 2006	7,8	7,9	491	7,48	5,30	0,54	0,66	48,98	22,18	1,77	0,019	0,960	4,78	1,22	0,05	0,23	0,52	28,2
Travanj 2007	9,0	7,9	487	7,54			0,86	62,02	27,50							0,27	0,65	27,6
srednja vrijednost	8,32	7,60	488	7,60	5,23	0,4	0,77	62,82	26,14	2,04	0,026	0,962	4,85	1,19	0,04	0,25	0,59	28,5
standardna devijacija	1,34	0,39	3	0,10	0,22	0,1	0,21	7,33	4,38	0,24	0,007	0,131	0,45	0,17	0,01	0,03	0,09	1,0

Tablica 8. Ušće Sušnjarskog potoka u Prošćansko jezero

	T (°C)	O ₂ (mg/L)	Vodlj (µS/cm)	рН	HCO3 ⁻ (mmol/l)	CO ₂ (mmol/L)	DOC (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Isat	NH4 ⁺ /N (mg/L)	NO ₃ ⁻ /N (mg/L)	SO4 ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	Sr ²⁺ (μg/L)
Travanj 2003	7,20	11,30		8,29			0,77	68,03	18,0			0,775	4,00	1,57	0,03	0,91	1,76	46,8
Srpanj 2003	19,80	10,80	400	8,14	4,3	0,08	2,01	55,30	22,6	6,21	0,122	0,504	4,12	1,49	0,05	1,38	2,09	44,3
Studeni 2003	8,90	10,80	409	8,16	4,5	0,09	1,78	59,00	20,80	5,03	0,090	0,540	5,86	1,90	0,05	0,89	1,48	48,5
Veljača 2004	3,70	12,10	415	8,29	4,3	0,07	1,07	64,60	16,6	5,96	0,020	0,820	3,91	1,72	0,04	0,22	0,70	38,7
Svibanj 2004	11,10	10,30	415	8,18	4,1	0,08	0,83	68,90	15,9	6,03	0,101	0,909	3,73	1,64	0,04	0,31	0,92	43,2
Srpanj 2004	16,40	10,10	416	8,40	4,3	0,04	1,13	60,20	20,39	10,72	0,024	0,640	3,81	1,44	0,05	0,26	0,81	44,6
Rujan 2004	15,10	10,60	406	8,17	4,0	0,07	1,33	55,96	21,98	5,35	0,045	0,555	4,24	1,42	0,05	0,29	0,77	49,5
srednja vrijednost	11,74	10,86	410	8,23	4,3	0,08	1,27	61,71	19,47	6,55	0,067	0,678	4,24	1,60	0,04	0,61	1,22	45,1
standardna devijacija	5,65	0,67	6	0,10	0,2	0,03	0,47	5,53	2,65	2,09	0,043	0,157	0,74	0,17	0,01	0,45	0,55	3,6
sred. vrijd. (mmol/L)								1,54	0,80									
stand. dev. (mmol/L)								0,14	0,11									
srednja vrijednost	10,46	11,47	265	8,14	4,27	0,09		1,41	0,85	4,96								
standardna devijacija	5,97	0,82	22	0,04	0,12	0,02		0,08	0,08	0,66								
razlika	1,28	-0,61	145	0,09	-0,02	-0,02		0,013	-0,05	1,59								

Tablica 9. Prošćansko jezero. Srednje vrijednosti i standardne devijacije za razdoblje 2003.-2007. – žuto, za razdoblje 1982.-1985. – svjetlo plavo, razlika između novih i starih mjerenja – plavo

	T(°C)	O ₂ (mg/L)	Vodlj (µS/cm)	рН	HCO3 ⁻ (mmol/l)	CO ₂ (mmol/L)	DOC (mg/L)	Ca ²⁻ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	I _{SAT}	NH4 ⁺ /N (mg/L)	NO ₃ ⁻ /N (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Na⁺ (mg/L)	Sr ²⁺ (μg/L)
Travanj 2003	7,5			8,40			0,96	66,47	18,30			0,740	4,04	1,92	0,03	1,03	1,88	48,2
Srpanj 2003	21,2	8,7	370	8,32	3,90	0,04	1,12	50,90	21,70	8,23	0,095	0,472	4,00	1,38	0,05	0,89	1,59	43,6
Studeni 2003	9,5	11,1	399	8,32	4,00	0,06	2,26	55,70	21,10	6,22	0,042	0,503	4,22	1,81	0,05	0,95	1,49	46,7
Veljača 2004	3,9	8,9	402	8,44	4,00	0,05	1,40	64,70	17,60	7,90	0,053	0,813	3,96	2,05	0,04	0,27	1,10	50,1
Svibanj 2004	11,1	9,2	404	8,29	4,00	0,06	0,85	66,20	15,70	7,28	0,075	0,920	3,74	1,77	0,04	0,29	0,91	43,9
Srpanj 2004	16,9	9,7	398	8,50	4,05	0,03	1,10	57,79	19,74	11,32	0,022	0,647	3,78	1,49	0,04	0,26	0,83	45,4
Rujan 2004	15,5	6,9	387	8,23	3,90	0,06	0,88	51,93	21,45	5,63	0,028	0,557	4,31	1,67	0,11	0,42	0,85	49,0
srednja vrijednost	12,23	9,08	393	8,36	3,98	0,04	1,22	59,10	19,37	7,76	0,05	0,66	4,01	1,73	0,05	0,59	1,24	46,70
standardna devijacija	5,96	1,37	13	0,09	0,06	0,02	0,49	6,68	2,26	2,00	0,03	0,17	0,21	0,23	0,03	0,35	0,42	2,52

Tablica 10. Veliko jezero

	T(°C)	O ₂ (mg/L)	Vodlj (S/cm)	pН	HCO3 ⁻ (mmol/l)	CO ₂ (mmol/L)	DOC (mg/L)	Ca ²⁻ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	I _{SAT}	NH4 ⁺ /N (mg/L)	NO ₃ ⁻ /N (mg/L)	SO4 ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	F⁻ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	Sr ²⁺ (g/L)
Travanj 2003	6,7	10,8		8,47			1,56	61,66	18,20			0,722	4,03	7,94	0,03	8,08	1,84	46,2
Srpanj 2003	21,1	7,2	358	8,40	3,7	0,03	1,41	49,10	20,60	9,03	0,113	0,450	4,01	1,46	0,05	1,10	1,79	43,4
Studeni 2003	10,3	8,8	319	8,36	3,6	0,05	0,99	52,10	21,40	5,90	0,000	0,437	4,10	1,30	0,04	0,82	1,34	44,4
Veljača 2004	3,2	11,0	387	8,38	3,9	0,06	1,10	60,60	18,10	6,14	0,037	0,784	4,10	1,86	0,04	0,28	1,10	49,1
Svibanj 2004	11,2	9,2	389	8,35	3,8	0,05	0,89	62,20	15,80	7,49	0,030	0,908	3,81	1,70	0,04	0,31	0,92	43,1
Srpanj 2004	17,5	8,8	376	8,50	3,7	0,03	0,95	53,49	18,64	10,47	0,015	0,641	3,82	1,51	0,04	0,25	0,84	45,5
Rujan 2004	15,8	7,2	369	8,20	3,5	0,06	0,85	47,88	20,44	4,39	0,022	0,503	4,15	2,22	0,15	1,13	1,00	47,5
srednja vrijednost	12,26	9,00	366	8,38	3,70	0,04	1,11	55,29	19,03	7,24	0,04	0,64	4,00	2,57	0,06	1,71	1,26	45,60
standardna devijacija	6,27	1,52	26	0,10	0,14	0,01	0,27	6,10	1,92	2,23	0,04	0,18	0,14	2,39	0,04	2,83	0,41	2,19

Tablica 11. Mali Prštavci

	T(°C)	O ₂ (mg/L)	Vodlj (µS/cm)	pН	HCO3 ⁻ (mmol/l)	CO ₂ (mmol/L)	DOC (mg/L)	Ca ²⁻ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Isat	NH4 ⁺ /N (mg/L)	NO ₃ ⁻ /N (mg/L)	SO4 ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	F (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	Sr ²⁺ (µg/L)
Travanj 2003	6,8	5,8		7,88			1,59	57,85	17,80			0,486	3,88	2,11	0,03	1,18	1,85	43,8
Srpanj 2003	22,7	7,5	366	8,26	3,8	0,05	1,48	51,10	20,40	7,38	0,065	0,444	4,06	1,76	0,05	0,95	1,70	42,9
Studeni 2003	10,5	9,4	378	8,09	4,0	0,09	1,24	51,30	21,40	3,49	0,019	0,387	4,12	1,32	0,04	0,93	1,39	43,7
Veljača 2004	0,6	10,2	303	8,31	3,1	0,06	0,94	43,60	13,90	2,74	0,044	0,601	2,98	1,35	0,03	0,26	1,00	35,4
Svibanj 2004	13,3	9,5	390	8,28	3,9	0,06	1,12	60,50	15,80	6,83	0,075	0,883	3,74	1,70	0,04	0,30	0,90	43,9
Srpanj 2004	18,2	10,4	374	8,30	3,8	0,05	0,83	54,12	18,30	7,70	0,021	0,588	3,77	1,45	0,04	0,25	0,83	45,5
Rujan 2004	19,0	8,4	367	8,40	3,5	0,03	0,64	47,81	19,67	7,74	0,030	0,497	4,06	1,45	0,05	0,30	0,84	48,6
Listopad 2005	9,1	8,9	399	8,29	3,9	0,06	0,80	58,68	17,62	5,89	0,000	0,681	3,88	1,52	0,02			
Prosinac 2005	1,6	9,6	401	8,45	4,2	0,05	1,74	61,77	17,71	7,50	0,051	0,745	3,80	1,40	0,04			
Lipanj 2006	22,1	6,7	373		3,5		0,75	55,82	17,70	6,79	0,017	0,673	3,65	1,52	0,04			
Rujan 2006	18,2	7,5	370	8,29	3,6	0,05	0,73	49,92	20,25	6,00	0,026	0,445	3,63	1,29	0,03			44,1
Prosinac 2006	8,5	9,1	390	8,27	3,8	0,06	0,56	52,36	20,99		0,013	0,481	3,59	1,51	0,03	0,36	0,94	42,7
Travanj 2007	10,8	8,9	382	8,16			1,12	53,56	16,71							0,29	0,89	48,0
srednja vrijednost	12,42	8,61	374	8,25	3,74	0,05	1,04	53,72	18,33	6,21	0,03	0,58	3,76	1,53	0,04	0,54	1,15	43,86
standardna devijacija	7,25	1,37	25,43	0,15	0,30	0,02	0,38	5,19	2,17	1,76	0,02	0,15	0,30	0,23	0,01	0,37	0,39	3,59

Tablica 12. Gradinsko jezero

	T (°C)	O ₂ (mg/L)	Vod (µS/cm)	рН	HCO3 ⁻ (mmol/l)	CO ₂ (mmol/L)	DOC (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	I _{sat}	NH4 ⁺ /N (mg/L)	NO3 ⁻ /N (mg/L)	SO4 ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	K⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	Sr ²⁺ (µg/L)
Travanj 2003	6,80	11,00		8,41			0,61	61,02	18,50			0,704	4,00	1,85	0,03	0,80	1,66	45,2
Srpanj 2003	21,00	7,80	266	8,21	3,7	0,05	0,73	51,10	20,30	6,05	0,016	0,449	3,91	1,32	0,04	0,78	1,67	45,3
Studeni 2003	9,70	12,60	375	8,18	3,8	0,07	0,88	51,10	21,30	3,96	0,007	0,408	4,06	1,27	0,04	0,89	1,39	43,6
Veljača 2004	3,70	11,60	387	8,40	3,9	0,05	0,63	59,30	18,30	6,39	0,014	0,758	3,97	1,57	0,04	0,25	1,00	47,1
Svibanj 2004	11,00	9,50	392	8,22	3,7	0,06	0,83	61,70	16,00	5,33	0,040	0,900	3,74	1,64	0,04	0,31	0,91	44,1
Srpanj 2004	17,80	9,80	374	8,40	3,7	0,04	0,77	52,27	17,74	7,56	0,022	0,622	3,79	1,41	0,04	0,25	0,83	45,5
Rujan 2004	17,00	8,20	367	8,24	3,5	0,05	0,67	48,38	19,76	5,07	0,023	0,509	4,07	1,49	0,06	0,28	0,81	48,0
srednja vrijednost	12,4	10,07	360	8,29	3,7	0,06	0,73	54,98	18,84	5,72	0,020	0,621	3,93	1,51	0,04	0,51	1,18	45,5
standardna devijacija	6,33	1,76	47	0,10	0,1	0,01	0,10	5,50	1,77	1,23	0,011	0,178	0,13	0,20	0,01	0,30	0,38	1,6
sred. vrijd. (mmol/L)								1,40	0,76									
stand. dev. (mmol/L)								0,14	0,07									
srednja vrijednost	10,53	11,38	244	8,29	3,82	0,05		1,25	0,82	5,25								
standardna devijacija	6,69	1,61	20	0,6	0,15	0,00		0,09	0,07	0,95								
razlika	1,90	-1,31	116	0,00	-0,11	0,00		0,15	-0,06	0,47								

Tablica 13. Burgetići. Srednje vrijednosti i standardne devijacije za razdoblje 2003.-2007. – žuto, za razdoblje 1982.-1985. – svjetlo plavo, razlika između novih i starih mjerenja – plavo

	T (°C)	O ₂ (mg/L)	Vod (µS/cm)	рН	HCO3 ⁻ (mmol/l)	CO ₂ (mmol/L)	DOC (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Isat	NH4 ⁺ /N (mg/L)	NO3 ⁻ /N (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	K⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	Sr ²⁺ (µg/L)
Travanj 2003	7,00	10,40		8,30			1,38	63,92	33,70			0,908	4,64	1,34	0,05	0,93	1,57	23,8
Srpanj 2003	10,00	9,60	507	7,96	5,5	0,18	1,04	64,40	34,30	4,39	0,002	0,752	4,29	1,14	0,06	1,38	1,99	25,9
Studeni 2003	9,60	10,10	498	8,08	5,4	0,13	2,09	63,70	33,20	5,55	0,176	0,939	4,78	1,55	0,06	1,45	1,58	24,9
Veljača 2004	4,20	10,40	494	8,21	5,3	0,11	1,19	60,20	31,60	5,79	0,017	0,943	4,51	1,03	0,06	0,24	0,50	17,7
Svibanj 2004	9,60	9,20	502	8,12	5,2	0,12	1,32	62,60	32,00	5,76	0,013	0,858	4,34	0,99	0,06	0,30	0,58	22,7
Srpanj 2004	9,90	11,30	512	8,30	5,4	0,08	0,99	63,03	32,97	8,59	0,018	0,774	4,28	1,09	0,06	0,26	0,57	25,3
Rujan 2004	10,40	8,10	505	8,19	5,3	0,10	1,18	62,55	31,86	5,88	0,011	0,853	4,57	1,14	0,08	0,30	0,60	26,2
Listopad 2005	6,90	11,00	510	8,27	5,5	0,09	1,02	64,38	33,84	6,72	0,007	0,882	4,40	1,00	0,04			
Prosinac 2005	4,70	11,30	498	8,13	5,5	0,13	1,15	62,84	32,87	7,26	0,073	0,948	4,20	0,89	0,04			
Lipanj 2006	10,90	8,40	511	8,11	5,3		0,90	66,23	34,04	6,64	0,019	0,811	4,09	0,96	0,05			
Rujan 2006				8,16	5,4	0,14	0,73	63,92	33,87	3,36	0,027	0,784	4,03	0,90	0,04			27,7
Prosinac 2006	9,00	9,80	513	7,93	5,3	0,19	0,81	61,48	32,79		0,015	0,738	3,75	1,00	0,04	0,30	0,61	26,2
Travanj 2007	8,20	10,20	507	8,08			0,97	60,52	32,00							0,30	0,60	24,5
srednja vrijednost	8,37	9,98	505	8,14	5,4	0,12	1,14	63,06	33,00	5,99	0,034	0,849	4,32	1,09	0,05	0,61	0,95	24,5
standardna devijacija	2,21	1,03	6,40	0,12	0,10	0,06	0,34	1,66	0,92	1,46	0,05	0,08	0,29	0,19	0,01	0,51	0,58	2,77
sred. vrijd. (mmol/L)								1,58	1,3									
stand. dev. (mmol/L)								0,04	0,04									
srednja vrijednost	7,37	10,48	310	8,04	5,31	0,15		1,47	1,31	4,2								
standardna devijacija	2,64	0,79	36	0,06	0,08	0,03		0,05	0,05	0,63								
razlika	1,00	-0,50	195	0,1	0,06	-0,03		0,11	-0,01	1,79								

Tablica 14. Rječica. Srednje vrijednosti i standardne devijacije za razdoblje 2003.-2007. – žuto, za razdoblje 1982.-1985. – svjetlo plavo, razlika između novih i starih mjerenja – plavo

	T(°C)	O ₂ (mg/L)	Vodlj (µS/cm)	рН	HCO3 ⁻ (mmol/l)	CO ₂ (mmol/L)	DOC (mg/L)	Ca ²⁻ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Isat	NH4 ⁺ /N (mg/L)	NO ₃ ⁻ /N (mg/L)	SO4 ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	F⁻ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	Sr ²⁺ (μg/L)
Listopad 2005					4,6		1,51	54,43	19,6		0,007	0,642	3,91	1,43	0,02			
Prosinac 2005	2,1	10	411	8,34	4,4	0,07	1,04	58,75	20,38		0,072	0,745	3,90	1,30	0,03			
Lipanj 2006	22,9	6,8	377	8,16	3,6	0,06	0,71	57,28	19,86	5,83	0,020	0,637	3,66	1,52	0,04			
Rujan 2006	20,1	8,1	370	8,27	3,5	0,05	0,95	53,16	23,42	6,27	0,030	0,465	3,66	1,27	0,04	0,35		41,2
Prosinac 2006	8,9	9,2	387	8,23	3,8	0,07	0,83	49,12	22,00	6,63	0,036	0,436	3,67	1,42	0,04		0,79	39,9
srednja vrijednost	13,50	8,53	386,25	8,25	3,97	0,06	1,01	54,55	21,05	6,24	0,03	0,58	3,76	1,39	0,03	0,35	0,79	40,52
standardna devijacija	9,71	1,39	18	0,08	0,48	0,01	0,31	3,76	1,62	0,40	0,02	0,13	0,13	0,10	0,01			0,94

Tablica 15. Kozjak kupalište

	T(°C)	O ₂ (mg/L)	Vodlj (µS/cm)	рН	HCO3 ⁻ (mmol/l)	CO ₂ (mmol/L)	DOC (mg/L)	Ca ²⁻ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Isat	NH4 ⁺ /N (mg/L)	NO ₃ ⁻ /N (mg/L)	SO4 ²⁻ (mg/L)	Cľ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	Sr ²⁺ (µg/L)
Travanj 2003	6,60	11,50		8,44			0,83	60,00	21,10			0,687	4,10	1,51	0,03	0,88	1,67	41,4
Srpanj 2003	21,80	8,60	391	8,15	3,9	0,06	0,83	53,50	22,80	5,97	0,013	0,540	3,97	1,27	0,05	0,82	1,48	41,6
Studeni 2003	11,30	10,80	377	8,26	3,7	0,06	1,76	49,60	22,80	4,74	0,021	0,395	3,99	1,50	0,05	1,15	1,54	39,5
Veljača 2004	3,60	12,50	387	8,33	3,8	0,06	1,99	53,10	20,60	4,73	0,050	0,600	4,20	1,72	0,04	0,31	0,60	32,1
Svibanj 2004	11,40	10,70	396	8,36	3,7	0,05	0,99	61,00	17,80	7,37	0,027	0,883	3,87	1,59	0,04	0,34	0,88	41,5
Srpanj 2004	19,50	9,70	397	8,40	3,8	0,04	0,99	55,07	21,61	9,19	0,026	0,662	3,89	1,40	0,05	0,29	0,81	40,9
Rujan 2004	17,60	8,10	377	8,24	3,5	0,05	0,78	48,69	21,82	5,20	0,025	0,556	4,12	1,53	0,09	0,38	0,79	44,2
Listopad 2005	11,80	9,70	398	8,30	3,9	0,05	0,78	53,91	20,29	6,06	0,000	0,623	3,99	1,35	0,02			
Prosinac 2005	4,70	9,10	404	8,34	4,2	0,06	0,68	57,49	20,58	6,01	0,047	0,700	3,90	1,30	0,03			
Lipanj 2006	21,30	6,70	383	8,10	3,7		0,65	56,76	19,76	5,27	0,015	0,671	3,62	1,41	0,04			
Rujan 2006	18,70	8,10	370	8,16	3,7	0,06	0,88	48,83	21,79	4,76	0,033	0,470	3,62	1,21	0,03			42,0
Prosinac 2006	9,40	9,40	383	8,20	3,6	0,07	1,00	48,66	21,77		0,025	0,390	3,49	1,35	0,03	0,34	0,76	38,4
Travanj 2007	11,60	8,80	392	8,08			0,66	53,46	18,2313							0,32	0,84	44,4
srednja vrijednost	13,02	9,52	388	8,26	3,8	0,06	0,99	53,85	20,84	5,93	0,026	0,598	3,90	1,43	0,04	0,54	1,04	40,6
standardna devijacija	6,21	1,57	10,19	0,12	0,18	0,02	0,41	4,18	1,55	1,41	0,01	0,14	0,22	0,15	0,02	0,32	0,40	3,50
sred. vrijd. (mmol/L)								1,35	0,85									
stand. dev. (mmol/L)								0,12	0,06									
srednja vrijednost	11,34	10,57	244	8,21	3,89	0,07		1,23	0,88	4,72								
standardna devijacija	7,34	1,20	24,00	0,06	0,14	0,10		0,09	0,07	0,58								
razlika	1,68	-1,05	144	0,05	-0,12	-0,01		0,12	-0,03	1,21								

Tablica 16. Kozjak most. Srednje vrijednosti i standardne devijacije za razdoblje 2003.-2007. – žuto, za razdoblje 1982.-1985. – svjetlo plavo, razlika između novih i starih mjerenja – plavo

	T(°C)	O ₂ (mg/L)	Vodlj (µS/cm)	рН	HCO ₃ ⁻ (mmol/l)	CO ₂ (mmol/L)	DOC (mg/L)	Ca ²⁻ (mg/)L	Mg ²⁺ (mg/)L	I _{SAT}	NH ₄ ⁺ /N (mg/L)	NO ₃ ⁻ /N (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	Sr ²⁺ (μg/L)
Travanj 2003	6,7	11		8,53			0,90	59,38	21,20			0,692	4,11	1,62	0,03	1,00	1,77	41,9
Srpanj 2003	21,8	7,5	360	8,29	3,6	0,04	0,79	47,20	22,10	6,71	0,016	0,530	3,96	1,49	0,04	0,75	1,44	40,6
Studeni 2003	11,4	10,7	371	8,46	3,4	0,03	1,19	45,60	22,30	6,37	0,000	0,391	3,97	1,36	0,05	0,75	1,28	38,7
Veljača 2004	3,3	11,2	383	8,53	3,7	0,04	1,27	54,10	21,00	7,37	0,020	0,612	4,38	1,46	0,04	0,28	1,10	43,0
Svibanj 2004	11,6	9,3	390	8,5	3,7	0,03	0,87	60,00	17,80	10,07	0,030	0,882	3,74	1,56	0,05	0,30	0,87	41,0
Srpanj 2004	19,8	9,9	373	8,5	3,7	0,03	0,89	48,71	21,07	11,04	0,018	0,659	3,89	1,38	0,04	0,26	0,78	40,8
Rujan 2004	17,1	7,3	353	8,33	3,3	0,04	0,99	42,38	21,38	5,17	0,019	0,556	4,14	1,62	0,11	0,50	0,84	43,5
Listopad 2005	11,5	9,7	389	8,43	3,9	0,04	0,78	51,79	20,34	7,77	0,014	0,631	4,02	1,46	0,09			
Prosinac 2005	4,6	10,8	400	8,49	4,0	0,04	0,74	55,97	20,48	7,85	0,047	0,700	3,90	1,30	0,03			
Lipanj 2006	22,1	6,6	360	8,21	3,5		0,75	51,68	19,60	6,00	0,023	0,668	3,62	1,44	0,04			
Rujan 2006	18,2	7,1	352	8,27	3,3	0,04	0,74	44,49	21,64	4,90	0,033	0,467	3,60	1,22	0,03			40,5
Prosinac 2006	9,1	10,3	370	8,25	3,4	0,06	0,85	43,64	21,47		0,019	0,396	3,41	1,29	0,03	0,36	0,78	37,7
Travanj 2007	11,3	8,7	379	8,18			0,65	51,78	18,84							0,29	0,85	43,1
srednja vrijednost	12,96	9,24	373	8,38	3,59	0,04	0,88	50,52	20,71	7,33	0,02	0,60	3,89	1,43	0,05	0,50	1,08	41,08
standardna devijacija	6,32	1,63	15	0,13	0,23	0,01	0,18	5,80	1,30	1,98	0,01	0,14	0,27	0,13	0,02	0,27	0,35	1,88
sred. vrijd. (mmol/L)								1,26	0,85									
stand. dev. (mmol/L)								0,14	0,05									
srednja vrijednost	11,47	11,2	231	8,36	3,77	0,05		1,16	0,85	5,83								
standardna devijacija	7,21	1,76	21	0,05	0,18	0,01		0,11	0,056	0,94								
razlika	1,49	-1,96	142	0,02	-0,18	-0,01		0,10	0,00	1,50								

Tablica 17. Novakovića Brod. Srednje vrijednosti i standardne devijacije za razdoblje 2003.-2007. – žuto, za razdoblje 1982.-1985. – svjetlo plavo, razlika između novih i starih mjerenja – plavo

	T (°C)	O ₂ (mg/L)	Vodlj (µS/cm)	рН	HCO3 ⁻ (mmol/l)	CO ₂ (mmol/L)	DOC (mg/L)	Ca ²⁻ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Isat	NH4 ⁺ /N (mg/L)	NO ₃ ⁻ /N (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	Sr ²⁺ (µg/L)
Travanj 2003	8,2	11		8,52			0,63	55,93	20,80			0,831	4,23	1,43	0,03	0,83	1,52	39,6
Srpanj 2003	21,9	8,5	322	8,51	3,2	0,02	0,89	41,90	22,00	8,82	0,017	0,491	3,94	1,37	0,05	0,79	1,47	38,6
Studeni 2003	9,4	12,5	370	8,33	3,3	0,05	1,08	53,10	20,90	4,99	0,010	0,865	4,37	1,28	0,04	0,78	1,29	39,7
Veljača 2004	3,7	13	372	8,5	3,6	0,04	0,76	51,40	19,70	6,43	0,017	0,777	4,25	1,44	0,04	0,17	0,50	29,0
Svibanj 2004	11,7	9,5	375	8,4	3,5	0,04	0,86	54,80	18,20	6,94	0,040	0,915	3,91	1,52	0,04	0,28	0,85	24,9
Srpanj 2004	19,7	10,5	340	8,6	3,3	0,02	0,99	42,49	20,78	11,11	0,016	0,666	3,90		0,04	0,25	0,78	41,9
Rujan 2004	17,5	8	327	8,54	2,9		0,85	39,18	21,38	6,90	0,014	0,520	4,18		0,05	0,32	0,79	41,4
Travanj 2007	11,8	9	361	8,15			0,84	46,90	18,53							0,30	0,79	41,7
srednja vrijednost	12,99	10,25	352	8,44	3,29	0,03	0,86	48,21	20,29	7,53	0,02	0,72	4,11	1,41	0,04	0,46	1,00	37,10
standardna devijacija	6,21	1,83	22	0,15	0,25	0,02	0,14	6,47	1,35	2,14	0,01	0,17	0,19	0,09	0,01	0,28	0,38	6,46
sred. vrijd. (mmol/L)								1,21	0,83									
stand. dev. (mmol/L)								0,16	0,06									
srednja vrijednost	12,75	11,77	219	8,48	3,64	0,03		1,15	0,85	6,77								
standardna devijacija	6,56	1,96	12	0,09	0,25	0,01		0,14	0,06	1,29								
razlika	0,24	-1,52	133	-0,04	-0,35	0,00		0,06	-0,02	0,76								

Tablica 18. Korana ispod mosta na magistrali. Srednje vrijednosti i standardne devijacije za razdoblje 2003.-2007. – žuto, za razdoblje 1982.-1985. – svjetlo plavo, razlika između novih i starih mjerenja – plavo

	T (°C)	O ₂ (mg/L)	Vodlj (µS/cm)	pН	HCO3 ⁻ (mmol/l)	CO ₂ (mmol/L)	DOC (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	I _{SAT}	NH4 ⁺ /N (mg/L)	NO ₃ ⁻ /N (mg/L)	SO4 ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	F⁻ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	Sr ²⁺ (μg/L)
Srpanj 2003	17,10	8,2	441	8,35	4,60	0,05	1,95	56,20	31,30	10,00	0,044	0,723	4,39	0,86	0,05	0,69	1,37	23,60
Studeni 2003	6,20	12,6	437	8,42	4,40	0,05	2,96	61,10	26,90	8,46	0,03	1,250	5,82	1,46	0,09	0,79	1,16	28,30
Veljača 2004	3,50	11,5	452	8,61	4,30	0,04	1,95	60,50	28,10	11,59	0,04	1,090	5,24	1,18	0,08	0,29	0,80	26,70
Svibanj 2004	8,90	10,2	468	8,47	4,80	0,05	2,05	61,80	29,40	11,47	0,06	0,996	4,72	0,99	0,07	0,27	0,62	25,00
Srpanj 2004	12,40	11	452	8,7	4,50	0,02	1,90	54,74	26,53	18,62	0,05	0,830	4,60	0,96	0,05	< 0.2	0,53	24,00
Rujan 2004	10,80	8,6	449	8,4	4,20	0,05	2,07	56,59	26,24	8,34	0,05	0,855	4,86	1,04	0,06	0,24	0,53	23,60
srednja vrijednost	9,82	10,35	450	8,49	4,47	0,04	2,15	58,49	28,08	11,41	0,05	0,957	4,94	1,08	0,06	0,45	0,83	25,20
standardna devijacija	4,79	1,70	10,80	0	0,22	0,02	0,40	2,99	1,96	3,80	0,01	0,193	0,52	0,21	0,02	0,26	0,35	1,92
sred. vrijd. (mmol/L)								1,46	1,16									
stand. dev. (mmol/L)								0,07	0,07									
srednja vrijednost	13,10	10,99	288	8,49	4,62	0,05		1,29	1,23	10,13								
standardna devijacija	4,84	1,86	19	0,09	0,2	0,01		0,12	0,06	2,62								
razlika	-3,28	-0,64	162	0,00	-0,15	-0,01		0,17	-0,07	1,28								

Tablica 19. Sartuk. Srednje vrijednosti i standardne devijacije za razdoblje 2003.-2007. – žuto, za razdoblje 1982.-1985. – svjetlo plavo, razlika između novih i starih mjerenja – plavo

Broj lokacije	Naziv lokacije	Al	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	Zn	Ba	Cu
12	Izvor Bijele rijeke	0,499	0,002	0,114	0,071	0,077	0,011	1,624	4,499	0,645
13	Izvor Crne rijeke	0,658	0,002	0,108	0,086	0,061	0,013	0,701	4,131	0,263
40	Bijela rijeka, Stipanov mlin	1,044	0,013	0,116	0,067	0,378	0,007	0,311	4,515	0,079
14	Matica	0,938	0,015	0,127	0,354	0,122	0,016	0,822	5,282	0,164
41	Sušanj potok	0,566	0,030	0,306	0,217	0,241	0,008	3,044	4,582	0,403
43	Ušće Sušnja u Prošće	0,359	0,040	0,193	0,715	0,446	0,046	1,394	4,741	0,160
10	Rječica	1,205	0,005	0,052	0,193	0,072	0,008	0,508	4,305	0,129
5	Gradinsko jezero	1,291	0,012	0,143	0,058	0,174	0,021	0,661	4,839	0,110
42	Kozjak "kupalište"	0,384	0,002	0,054	0,049	0,084	0,008	0,461	4,312	0,120
9	Kozjak most	0,321	0,020	0,109	0,245	0,422	0,030	1,133	4,367	0,127
7	Novakovića Brod	0,429	0,009	0,107	0,041	0,063	0,008	1,012	4,632	0,115
15	Korana	0,585	0,046	0,209	0,036	0,795	0,010	1,794	4,976	0,190

Tablica 20. Srednje vrijednosti metala u tragovima u površinskim vodama Plitvičkih jezera, u μ g/L

Tablica 21. Koncentracije kemijskih parametara mjerenih u procjednim vodama iz lizimetara. Prikazane su i koncentracije DOC-a u površinskim vodama Rječice, Bijele rijeke kod Stipanovog mlina i Sušnjarskog potoka koje su izmjerene prilikom uzorkovanja procjednih voda u studenom 2006.

	P	ovršinske vo	de	Pro	cjedne	vode
	Rječica	Bijela rijeka Stipanov mlin	Potok Sušanj	L _{Bsr}	L _{Ssr}	$\mathrm{L}_{\mathrm{Jsr}}$
		Listop	oad 2005			
DOC (mg C/L)				23,49	30,13	30,07
IC (mg C/L)				2,79	7,09	7,40
F ⁻ (mg/L)				0,01	0,02	0,01
Cl ⁻ (mg/L)				0,55	0,36	0,41
NO ₂ ⁻ (mg/L)				0,04	0,04	0,03
NO ₃ ⁻ (mg/L)				16,56	4,43	14,80
HPO ₄ ²⁻ /P (mg/L)				0,00	0,00	0,05
SO ₄ ²⁻ (mg/L)				4,07	3,12	4,83
HCO ₃ ⁻ (mmol/l)				0,30	0,55	0,43
NH4 ⁺ (mg/l)						0,12
Mg (mg/L)				3,06	3,61	3,95
Ca (mg/L)				9,79	12,86	15,96
		Stude	eni 2006.			
DOC (mg C/L)	3,24	1,966	2,863	41,79	53,50	65,36

Dubina (m)	T (°C)	Vodlj (µS/cm)	рН	O ₂ (mg/L)	O ₂ (%)	HCO3 ⁻ (mmol/l)	CO ₂ (mmol/L)	DOC (mg/L)	NH4 ⁺ /N (mg/L)	NO ₃ ⁻ /N (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	Ca ²⁻ (mg/)L	Mg ²⁺ (mg/)L	I _{SAT}
0	14,9	402	8,22	6,6	72	3,80	0,07	0,943	0,557	0,028	4,265	0,069	1,489	55,7	21,85	5,63
1	14,9	402		6,7	73											
2	14,9	402		6,7	73											
3	14,9	403		6,8	73											
4	14	418		7,1	76											
5	13,7	420	8,14	7	74	4,15	0,11	0,884	0,605	0,041	4,272	0,056	1,404	59,6	21,99	5,26
6	13,7	421		7,1	75											
7	13,6	421		6,8	72											
8	13,4	421		6,8	71											
9	13,3	422		6,6	69											
10	13,1	423	8,07	6,5	68	4,15	0,13	0,796	0,618	0,071	4,280	0,052	1,426	60,5	21,63	4,45
11	13	422		6,3	65											
12	12,9	423		6,3	65											
13	12,7	422		6,2	64											
14	12,2	425		6,2	64											
15	11,8	424	7,96	6,2	62	4,30	0,14	0,868	0,618	0,115	4,208	0,056	1,561	62,4	19,77	3,53
16	11,1	419		6	59											
17	101	419		5,2	48											
18	7,9	414		4,6	42											
19	7,5	412		3,9	48											
20	7,2	412	7,80	4,1	36	4,20	0,20	0,794	0,663	0,188	4,168	0,074	1,939	65,5	11,98	2,15
21	7,2	411		4	36											
22	7,1	409		3,8	34											
23	7	392		3,9	36											
24	7	391		3,6	32											
25	7	390	7,73	3,6	32	4,30	0,22	0,951	0,656	0,198	4,267	0,047	1,894	65,3	11,89	1,85
26	7	381		3,4	30											

Tablica 22. Prošće – mjerenja dubinskih profila

Prošće, 1	nastava	k tablice														
Dubina (m)	Т (°С)	Vodlj (µS/cm)	рН	O ₂ (mg/L)	O ₂ (%)	HCO ₃ ⁻ (mmol/l)	CO ₂ (mmol/L)	DOC (mg/L)	NH4 ⁺ /N (mg/L)	NO ₃ ⁻ /N (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	Ca ²⁻ (mg/)L	Mg ²⁺ (mg/)L	I _{SAT}
27	7	381		3,4	31											
28	6,9	378		3,4	25											
29	6,9	378		4,1	37											
30	6,9	378		4,1	36											
31	6,9	382														
32	6,9	381														
33	6,9	378														
34	6,9	378														
35	6,9	378														
36	6,9	378														
37	6,9	379														
38	6,9	379														
39	6,9	379														
40	6,9	378														
41	6,9	378														
42	6,9	378														
43	6,9	379														
44	6,9	380														

Dubina	T (°C)	Vodlj (uS/cm)	pН	O_2	O_2	HCO ₃ ⁻ (mmol/l)	CO_2	DOC (mg/L)	NH_4^+/N	NO_3/N	SO_4^{2}	F^{-}	Cl ⁻	Ca ²⁻	Mg ²⁺	I _{SAT}
(III) 0	17.0	(µ5/cm) 370	8 27	(mg/L)	60	3 65	0.05	0.919	0.024	0 564	4 354	0.058	(mg/L) 1 438	48	21.8	5 79
1	17,9	370	0,27	6.1	69	5,05	0,05	0,717	0,021	0,501	1,551	0,050	1,150	10	21,0	5,15
2	18	370		6.2	71											
3	18	370	8 25	6.3	71	3 65	0.05	0 891	0.020	0.556	4 211	0.08	1 432	48.9	21.69	5.65
4	17.9	370	0,23	63	72	5,00	0,00	0,071	0,020	0,000	.,=11	0,00	1,.02	.0,5		0,00
5	17.8	371	8 25	6.5	75	3.60	0.06	0.913	0.024	0.555	4.138	0.069	1.410	49.1	21.81	5.56
6	17,0	371	0,25	6.6	75	- ,	- ,	- ,	.,.		,	- ,	, -	-)		-)
7	17.5	362		6.8	76											
8	16.6	369		7	79											
9	16	367		7.3	82											
10	15,5	367	8,23	8,8	94	3,60	0,06	0,784	0,025	0,570	4,174	0,077	1,424	47,4	21,62	4,74
11	13,8	359	,	9,4	101											
12	12,3	353		9,6	94											
13	9,9	351		9,6	90											
14	8,2	355		9,2	83											
15	7,2	356	8,17	9,1	81	3,80	0,08	1,075	0,049	0,603	4,412	0,077	1,574	52,3	20,2	3,64
16	6,6	356		8,9	79											
17	6,1	357		8,8	77											
18	5,6	357		8,6	74											
19	5,4	358		8,4	72											
20	5,1	358		8,2	70											
21	4,9	358		8,1	68											
22	4,6	358		7,9	67											
23	4,5	358		7,6	64											
24	4,4	358		7,5	63											
25	4,3	359	8,10	7,4	62	3,80	0,11	0,750	0,028	0,646	4,426	0,066	1,493	56,3	20,91	3,02
26	4,2	359		7,2	59											
27	4,2	359		7	58											
28	4,1	359		7,2	61											
29	4,1	359		7,3	61											
30	4	359		7,4	63											

Tablica 23. Kozjak – mjerenja dubinskih profila

Kozjak,	nasta	vak tablic	e													
Dubina (m)	T (°C)	Vodlj (µS/cm)	рН	O ₂ (mg/L)	O ₂ (%)	HCO ₃ ⁻ (mmol/l)	CO ₂ (mmol/L)	DOC (mg/L)	NH4 ⁺ /N (mg/L)	NO ₃ ⁻ /N (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	Ca ²⁻ (mg/)L	Mg ²⁺ (mg/)L	I _{SAT}
31	4	359		7	58											
32	4	359		6,5	55											
33	4	360		6,5	55											
34	4	360		6,6	56											
35	4	360	8,04	6,5	55	4,30	0,16	0,827	0,059	0,648	4,660	0,056	1,460	59,3	21,26	3,11
36	4	359		6,4	55											
37	4	360		6,5	54											
38	4	360		6,5	55											
39	4	360		6,6	56											
40	4	360		6,7	56											
41	4	361		6,5	55											
42	4	364		6,5	55											
43	3,9	365		6,6	56											
44	3,9	365		6,7	57											
45	3,9	365	7,92	6,8	57	4,30	0,22	2,546	0,078	0,700	6,082	0,049	1,418	56,3	31	2,23
46	3,9	364		6,9	58											
47	3,9	363		6,6	56											
48	4	364		6,8	58											

	IX 2004.	X 2005.	XII 2005	IX 2006	XII 2006	IV 2007
Bijela	-12.07					-12.88
rijeka	-12,07					-12,00
Crna	-11.68					-13.43
rijeka	-11,00					-15,45
Plitvica	-11,72					
Stipanov		-11.83	-11.63	-11 31	-7.14	
mlin		-11,05	-11,05	-11,51	-7,14	
Sušanj		-12,95	-12,48	-12,31	-7,22	
Sušanj-		-12 47	-12 74	-12.62	-7 64	-12.28
Prošće		-12,47	-12,74	-12,02	-7,04	-12,20
Matica	-10,99	-12,17	-12,28	-11,84	-8,22	-11,15
Prošće	-10,34					
Veliko	-10.13					
jezero	-10,15					
Gradinsko	-9 78	-12.43	-11.16	-10.42	-7 32	-10.25
jezero	-9,78	-12,43	-11,10	-10,42	-7,52	-10,23
Burgetići	-9,97					
Rječica	-11,54	-11,74	-11,96	-12,55	-7,04	-11,89
Kozjak-		11 11	11.27		6.64	
kupalište		-11,11	-11,57		-0,04	
Novakovića	0.53	10.61	11.08	10.14	7.04	10.38
Brod	-9,55	-10,01	-11,08	-10,14	-7,04	-10,58
Kozjak	-9.93	-11 69	-11 53	-10 55	-7.88	-10.27
most	-7,75	-11,07	-11,55	-10,55	-7,00	-10,27
Korana	-8,30					-8,84
Sartuk	-9,98					-11,21

Tablica 24. Mjerenja δ^{13} C u otopljenom anorganskom ugljiku, DIC-u, izražene u ‰.

Dubina	Sasta	v organsko	g dijela (Ol	M), %		Anorga	nski dio	
sloja (cm)	С	Н	Ν	ostatak	kvarc	kalcit	dolomit	Ostatak (OM)
0-1	4,53	0,71	0,48	5,16	8,74	65,13	4,77	10,49
1-2	4,11	0,67	0,44	4,53	9,78	68,43	3,26	8,79
2-3	3,89	0,63	0,38	4,56	10,66	69,68	1,64	8,57
3-4	3,67	0,56	0,35	4,32	9,96	69,74	2,49	8,93
9-10	3,17	0,54	0,29	3,95	9,32	72,86	2,54	7,32
20-22	2,93	0,52	0,25	3,88	11,10	71,74	2,56	7,01
30-32	3,03	0,55	0,25	3,75	10,25	72,62	2,56	7,0
40-44	2,89	0,46	0,24	3,33	8,66	76,24	1,73	6,44

Tablica 25. Elementna analiza organske tvari i mineraloški sastav anorganskog dijela sedimenta Prošće

Tablica 26. Masene akumulacije ukupnog sedimenta, kalcita, dolomita, organske tvari i njenih glavnih komponenti (OC i ON)u mg cm⁻²god⁻¹ u sedimentu Prošće.

Dubina (cm)	Ukupni sediment (kg m ⁻² god ⁻¹)	Ukupni sediment	Kalcit	Dolomit	ОМ	OC	ON
0-1	1,154	115,4	75,16	5,50	12,55	5,23	0,56
1-2	0,984	98,4	67,34	3,21	9,59	4,04	0,43
2-3	0,994	99,4	69,26	1,63	9,40	3,86	0,38
3-4	0,985	98,5	68,69	2,45	8,75	3,61	0,34
9-10	0,831	83,1	60,55	2,11	6,61	2,64	0,24
20-22	1,673	167,3	120,02	4,28	12,69	4,91	0,42
30-32	1,659	165,9	120,48	4,25	12,56	5,03	0,41

Dubina (cm)	Al (g/kg)	Ca (g/kg)	Mg (g/kg)	В	Ba	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Sr	Pb	Zn	Р
0-1	13,9	260,5	0,45	10,22	58,5	3,03	18,7	10,2	160,1	32,7	56,5	19,96	73,4	480,3
1-2	12,8	273,7	0,31	9,19	41,4	2,74	17,2	9,8	162,4	36,1	51,4	19,03	66,9	418,2
2-3	15,5	278,7	0,16	10,22	45,7	3,19	20,2	10,3	206,1	40,9	59,2	23,47	74,3	442,8
3-4	18,9	279,0	0,24	9,69	48,6	3,16	18,6	10,6	201,3	36,2	56,8	26,23	82,8	377,5
9-10	16,6	291,4	0,24	10,69	56,7	2,99	23,3	12,6	219,7	41,0	65,5	23,86	77,7	412,8
20-22	15,5	287,0	0,24	10,14	54	2,68	21,4	10,9	297,2	41,9	64,2	14,15	69,1	437,7
30-32	16,1	290,5	0,24	11,17	63,2	2,60	21,9	10,9	257,9	43,8	61,4	12,57	71,2	436,5
40-44	13,2	305,0	0,16	9,39	50,3	2,41	18,0	9,0	161,2	39,1	63,4	8,23	48,3	384,1

Tablica 27. Koncentracije Al, Ca, Mg u g kg⁻¹, te elemenata u tragovima u mg kg⁻¹ u sedimentu Prošće

Tablica 28. Masene akumulacije Ca, Al, Mg i elemenata u tragovima u mg cm⁻² god⁻¹

Dubina (cm)	Al	Ca	Mg	В	Ba	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Sr	Pb	Zn	Р
0-1	1,60	30,06	0,05	0,00118	0,00675	0,00035	0,00216	0,00118	0,01848	0,00377	0,00652	0,00230	0,00847	0,05543
1-2	1,26	26,93	0,03	0,00090	0,00407	0,00027	0,00169	0,00096	0,01598	0,00355	0,00506	0,00187	0,00658	0,04115
2-3	1,54	27,70	0,02	0,00102	0,00454	0,00032	0,00201	0,00102	0,02049	0,00407	0,00588	0,00233	0,00739	0,04401
3-4	1,86	27,48	0,02	0,00095	0,00479	0,00031	0,00183	0,00104	0,01983	0,00357	0,00559	0,00258	0,00816	0,03718
9-10	1,38	24,22	0,02	0,00089	0,00471	0,00025	0,00194	0,00105	0,01826	0,00341	0,00544	0,00198	0,00646	0,03430
20-22	2,59	48,01	0,04	0,00170	0,00903	0,00045	0,00358	0,00182	0,04972	0,00701	0,01074	0,00237	0,01156	0,07323
30-32	2,67	48,19	0,04	0,00185	0,01048	0,00043	0,00363	0,00181	0,04279	0,00727	0,01019	0,00209	0,01181	0,07242

Dubina	a ¹⁴ C _{karb}	a ¹⁴ C _{org}	δ ¹³ C _{karb}	δ ¹⁸ O	$\delta^{13}C_{org}$	δ ¹⁵ N	C/N	C/P
(cm)	(pMC)	(pMC)	(‰)	(‰)	(‰)	(‰)	atomski	atomski
1,0	69,8		-8,9	-10,8	-33,3		11,0	244
2,5	67,5	88,1	-8,6	-10,4	-30,0	1,7	10,9	254
3,5	69,0		-9,2	-10,8			11,9	227
4,5	69,4		-9,2	-10,9			12,4	251
5,5	69,2	84,0	-9,2	-11,0	-32,8	0,4		
6,5	67,5		-8,8	-10,5	-32,6	0,7		
7,5	64,2		-8,7	-10,3				
8,5	64,2		-8,8	-10,6				
9,5	62,5		-8,8	-10,6			12,7	199
10,5	61,8	85,2	-8,6	-10,3	-31,4	1,1		
12,0	64,6		-8,9	-10,6				
14,0	64,6		-8,7	-10,5				
16,0	64,2		-8,7	-10,4				
18,0	64,1	85,7	-8,8	-10,5				
20,0			-8,6	-10,3				
22,0			-8,6	-10,2	-30,4	1,4	13,7	173
24,0	61,4		-8,5	-10,3				
26,0			-8,6	-10,3				
28,0			-8,7	-10,6				
30,0	63,5		-8,7	-10,5	-30,0	1,4	14,3	179
32,5		85,1	-8,9	-10,8				
35,5			-8,9	-10,4				
38,5	65,5	86,0	-8,9	-10,5	-30,7	1,5		
42,0							14,0	194
srednja vrijednost	65,5	85,6	-8,8	-10,5	-31,4	1,2	12,6	215
standardna devijacija	2,6	1,3	0,2	0,2	1,2	0,5	1,2	33

Tablica 29. Izotopne analize i atomski omjeri C, N i P u sedimentu Prošće

Dubina	Sasta	v organsko	g dijela (O	M) %	Anorganski dio					
sloja (cm)	С	Н	Ν	ostatak	kvarc	kalcit	dolomit	ostatak (OM)		
0-5	3,01	0,42	0,34	3,63	3,43	80,59	1,71	6,86		
7-8	2,61	0,36	0,27	2,74	4,42	81,33	1,77	6,5		
10-11	2,19	0,31	0,21	2,31	4,51	82,99	2,71	4,77		
18-22,5	1,65	0,24	0,15	1,85	3,69	86,83	1,85	3,74		

Tablica 30. Elementna analiza organske tvari i mineraloški sastav anorganskog dijela sedimenta Kozjak K1

Tablica 31. Masene akumulacije ukupnog sedimenta, kalcita, dolomita, organske tvari i njenih glavnih komponenti (OC i ON) u mg cm $^{-2}$ god $^{-1}$ u sedimentu Kozjak K1.

Dubina (cm)	Ukupni sediment (kg m ⁻² god ⁻¹)	Ukupni sediment	Kalcit	Dolomit	ОМ	OC	ON
0-5	0,909	90,9	73,26	1,55	6,73	2,74	0,31
7-8	0,584	58,4	47,50	1,03	3,49	1,52	0,16
10-11	0,746	74,6	61,91	2,02	3,75	1,64	0,16
18-22	0,805	80,5	69,90	1,49	3,13	1,33	0,12

Dubina (cm)	Al (g/kg)	Ca (g/kg)	Mg (g/kg)	В	Ba	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Sr	Pb	Zn	Р
0-5	5,3	322,4	0,16	6,26	29,2	0,37	7,5	6,4	110,1	26,6	67,4	22,52	34,9	339,3
7-8	6,2	325,3	0,17	6,22	31,5	0,54	8,9	6,7	118,0	30,3	66,2	24,86	40,9	296,8
10-11	5,8	332,0	0,26	4,95	29,7	0,51	7,2	5,4	107,3	26,7	63,1	14,85	33,3	227,3
18-22	4,8	347,3	0,18	4,15	28,0	0,48	6,2	4,8	114,8	30,0	66,7	8,18	22,3	227,3

Tablica 32. Koncentracije Al, Ca, Mg u g kg⁻¹, te elemenata u tragovima u mg kg⁻¹ u sedimentu Kozjak K1

Tablica 33. Masene akumulacije Ca, Al, Mg i elemenata u tragovima u mg cm⁻² god⁻¹ u sedimentu Kozjak K1

Dubina (cm)	Al	Ca	Mg	В	Ba	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Sr	Pb	Zn	Р
0-5	0,48	29,30	0,01	0,00048	0,00057	0,00265	0,00003	0,00068	0,00058	0,01001	0,00242	0,00613	0,00205	0,0308
7-8	0,36	19,00	0,01	0,00036	0,00036	0,00184	0,00003	0,00052	0,00039	0,00689	0,00177	0,00387	0,00145	0,0173
10-11	0,43	24,76	0,02	0,00043	0,00037	0,00222	0,00004	0,00054	0,00040	0,00800	0,00199	0,00471	0,00111	0,0170
18-22	0,39	27,96	0,01	0,00039	0,00033	0,00225	0,00004	0,00050	0,00039	0,00924	0,00242	0,00537	0,00066	0,0183

Dubina	a ¹⁴ C _{karb}	a ¹⁴ C _{org}	$\delta^{13}C_{karb}$	δ ¹⁸ Ο	$\delta^{13}C_{org}$	δ ¹⁵ N	C/N	C/P
(cm)	(pMC)	(pMC)	(‰)	(‰)	(‰)	(‰)	atomski	atomski
2,5							10,3	229
5,5	79,2		-8,6	-10,7	-32,9	2,4		
7,5							11,4	227
10,5							12,0	249
11,5	76,5		-8,6	-10,7	-31,5	2,0		
12,5	73,9	90,0	-8,6	-11,0	-31,9	1,8		
13,5	71,8		-8,3	-10,3				
14,5	71,6		-8,5	-10,6				
15,5	71,5		-8,7	-10,8				
16,7	70,9		-8,6	-10,5	-31,3	1,6		
18,0	70,1		-8,6	-10,5				
19,0	70,0	85,0	-8,7	-10,3	-30,9	1,3		
20,5	71,8		-8,7	-10,5			12,7	187
22,5	70,9		-8,7	-10,6				
24,5	70,6	91,0	-8,7	-10,5				
27,0	71,9							
srednja								
vrijednost	72,4	88,7	-8,6	-10,6	-31,7	1,8	12,0	221
standardna								
devijacija	2,7	3,2	0,1	0,2	0,8	0,4	0,6	31

Tablica 34. Kozjak K1

Dubina	Sasta	v organskog	g dijela (O	M), %	Anorganski dio					
sloja (cm)	С	Н	Ν	ostatak	kvarc	kalcit	dolomit	ostatak (OM)		
0-3	2,65	0,35	0,31	2,33	1,78	87,25	0	5,33		
3-4	2,27	0,31	0,26	1,99	0	89,68	0,91	4,59		
4-5	1,72	0,2	0,2	1,49	0	92,91	0	3,48		
9-10	1,19	0,18	0,14	1,4	0	94,25	0	2,83		
19-21	0,95	0,12	0,10	0,72	0,96	94,32	0,96	1,86		
29-31	0,56	0,07	0,06	0,47	0	97,67	0	1,16		
40-42	0,6	0,07	0,07	0,39	0	97,75	0	1,12		

Tablica 35. Elementna analiza organske tvari i mineraloški sastav anorganskog dijela sedimenta iz Gradinskog jezera

Tablica 36. Masene akumulacije ukupnog sedimenta, kalcita, dolomita, organske tvari i njenih glavnih komponenti (OC i ON) u mg cm $^{-2}$ god $^{-1}$ u sedimentu iz Gradinskog jezera.

Dubina (cm)	Ukupni sediment (kg m ⁻² god ⁻¹)	Ukupni sediment	Kalcit	Dolomit	ОМ	OC	ON
0-3	2,769	276,9	241,60	0,00	15,63	7,34	0,85
3-4	3,098	309,8	277,83	2,82	14,93	7,02	0,79
4-5	3,048	304,8	283,19	0,00	11,00	5,25	0,60
9-10	3,091	309,1	291,33	0,00	9,02	3,67	0,44
19-21	2,087	208,7	196,85	2,00	3,96	1,99	0,21
29-31	4,145	414,5	404,84	0,00	4,87	2,34	0,27
40-42	1,135	113,5	110,95	0,00	1,28	0,68	0,08

Dubina (cm)	Al (g/kg)	Ca (g/kg)	Mg (g/kg)	В	Ba	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Sr	Pb	Zn	Р
0-3	7,65	349,0	0,00	25,9	25,9	0,2	1,8	2,4	25,24	25,2	122,5	1,04	15,5	86,9
3-4	4,51	358,7	0,09	20,9	20,9	0,2	1,2	2,2	5,5	23,2	114,2	1,47	6,1	72,1
4-5	3,68	371,6	0,00	17,8	17,8	0,2	1,1	2,0	5,4	23,09	110	1,55	3	72,6
9-10	1,89	377,0	0,00	16,3	16,3	0,2	1,9	2,5	10,8	26,8	94,9	5,62	10,5	67,2
19-21	1,60	377,3	0,09	25,3	25,3	0,36	2,0	2,6	38,0	24,9	80,3	4,41	12,1	65,9
29-31	1,77	390,7	0,00	17,8	17,8	0,2	2,1	9,1	21,4	22,34	64,6	5,82	13,6	59,1
40-42	2,06	391,0	0,00	15,9	15,9	0,2	0,9	1,8	17	22,51	74,5	1,76	6,9	50

Tablica 37. Koncentracije Al, Ca, Mg u g kg⁻¹, te elemenata u tragovima u mg kg⁻¹ u sedimentu iz Gradinskog jezera

Tablica 38. Masene akumulacije Ca, Al, Mg i elemenata u tragovima u mg cm⁻² god⁻¹ u sedimentu Gradinskog jezera

Dubina (cm)	Al	Ca	Mg	В	Ba	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Sr	Pb	Zn	Р
0-3	2,12	96,64	0,00	0,00717	0,00717	0,00006	0,00050	0,00066	0,00699	0,00698	0,03392	0,00029	0,00429	0,0241
3-4	1,40	111,13	0,03	0,00647	0,00647	0,00006	0,00037	0,00068	0,00170	0,00719	0,03538	0,00046	0,00189	0,0223
4-5	1,12	113,28	0,00	0,00543	0,00543	0,00006	0,00034	0,00061	0,00165	0,00704	0,03353	0,00047	0,00091	0,0221
9-10	0,58	116,53	0,00	0,00504	0,00504	0,00006	0,00059	0,00077	0,00334	0,00828	0,02933	0,00174	0,00325	0,0208
19-21	0,33	78,74	0,02	0,00528	0,00528	0,00008	0,00042	0,00054	0,00793	0,00520	0,01676	0,00092	0,00253	0,0138
29-31	0,73	161,94	0,00	0,00738	0,00738	0,00008	0,00087	0,00377	0,00887	0,00926	0,02678	0,00241	0,00564	0,0245
40-42	0,23	44,38	0,00	0,00180	0,00180	0,00002	0,00010	0,00020	0,00193	0,00255	0,00846	0,00020	0,00078	0,0241

Dubina	a ¹⁴ C _{karb}	a ¹⁴ C _{org}	$\delta^{13}C_{karb}$	δ ¹⁸ Ο	δ ¹³ C _{org}	C/N	C/P
(cm)	(pMC)	(pMC)	(‰)	(‰)	(‰) ຶ	atomski	atomski
0,5			-5,75	-10,47	-33,84		
1,5			-5,61	-10,7		10,1	788
2,5	76,7	81,0	-6,27	-9,89	-35,2		
3,5	76,7		-5,6	-10,36		10,3	812
4,5	78,8		-5,71	-9,96		10,2	613
5,5	78,8		-6,04	-10,16			
6,5	79,4		-6,78	-9,93			
7,5	79,3		-6,63	-10,36			
8,5	79,5	84,3	-6,7	-10,7	-32,8		
9,5	78,9		-6,46	-10,65		9,7	457
10,5	80,2		-6,66	-9,88			
11,5	81,8		-6,73	-10,08			
12,5	81,3		-6,6	-10,37			
13,5	81,9	85,2	-7,01	-10,44	-33,9		
14,5	78,9		-7,33	-10,53			
15,5			-7,93	-10,08			
16,5			-8,49	-10,35			
18			-8,68	-10,48			
20			-8,72	-10,47	-33,84	11,3	374
22			-8,69	-10,44			
24	70,6		-8,66	-10,46			
26			-8,57	-10,42			
28			-8,47	-10,17			
30	69,8		-8,66	-10,07	-33,08	10,1	247
32			-8,35	-10,49			
34,7			-8,54	-10,43			
38,2	69,4	77,1	-8,57	-10,67	-33,18	10,4	310
srednja vrijednost	77,6	81,8	-7,34	-10,33	-33,69	10,3	515
standardna devijacija	4,01	3,6	1,16	0,25	0,80	0,5	227

Tablica 39. Izotopne analize i atomski omjeri C, N i P u sedimentu iz Gradinskog jezera

Dubina	Sasta	v organskog	g dijela (Ol	M), %	Anorganski dio					
sloja (cm)	С	Н	Ν	ostatak	kvarc	kalcit	dolomit	Ostatak (OM)		
0-1	1,71	0,19	0,17	1,34	0	91,45	0,93	4,22		
1-2	1,36	0,16	0,14	1,07	0	93,68	0	3,60		
3-4	1,02	0,12	0,11	0,72	0	96,11	0	1,93		
9-10	1,03	0,13	0,11	0,82	0	94,9	0,96	2,05		
20-22	1,83	0,19	0,14	1,51	0,93	90,93	0,93	3,54		
30-32	1,05	0,12	0,08	0,84	0,96	94,91	0	2,05		
38,5-41	1,08	0,11	0,08	0,90	0,96	94,74	0	2,13		

Tablica 40.Elementna analiza organske tvari i mineraloški sastav anorganskog dijela sedimenta iz Kaluđerovca

Tablica 41. Masene akumulacije ukupnog sedimenta, kalcita, dolomita, organske tvari i njenih glavnih komponenti (OC i ON) u mg cm $^{-2}$ god $^{-1}$ u sedimentu iz Kaluđerovca.

Dubina (cm)	Ukupni sediment (kg m ⁻² god ⁻¹)	Ukupni sediment	Kalcit	Dolomit	ОМ	OC	ON
0-1	1,912	191,2	174,85	1,78	6,50	3,26	0,32
1-2	2,306	230,6	216,03	0,00	6,29	3,13	0,32
2-3	2,496	249,6	239,89	0,00	4,91	2,54	0,28
9-10	3,468	346,8	329,11	3,33	7,26	3,58	0,39
20-22	2,147	214,7	195,23	2,00	7,89	3,93	0,31
30-32	0,680	68,0	64,54	0,00	1,42	0,72	0,05

Dubina (cm)	Al (g/kg)	Ca (g/kg)	Mg (g/kg)	В	Ba	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Sr	Pb	Zn	Р
0-1	0,6	365,8	0,09	2,23	18,7	0,2	0,7	3	16	24,8	86,1	3,91	7,3	81,7
1-2	0,49	374,7	0,00	1,67	17	0,2	0,4	2,4	13,6	23,1	87,3	2,84	6	78,5
2-3	0,38	384,4	0,00	1,08	16,8	0,2	0,4	2,1	14,1	22,85	89,3	2,55	18,7	50
9-10	0,64	379,6	0,09	1,25	19,7	0,2	0,7	2,4	14,2	23,3	101,2	7,34	10,3	50
20-22	1,11	363,7	0,09	1,61	16,3	0,2	1,2	2,0	20,1	24,3	61,5	2,18	8,9	50
30-32	0,96	379,6	0,00	0,76	15,6	0,2	1	2,2	18,2	21,38	70,9	2,54	8,6	50
38.5-41	0,88	379,0	0,00	0,89	16,2	0,2	0,8	1,9	18,1	21,56	64,1	1,5	8,6	50

Tablica 42. Koncentracije Al, Ca, Mg u g kg⁻¹, te elemenata u tragovima u mg kg⁻¹ u sedimentu iz Kaluđerovca.

Tablica 43. Masene akumulacije Ca, Al, Mg i elemenata u tragovima u mg cm⁻² god⁻¹ u sedimentu iz Kaluđerovca

Dubina (cm)	Al	Ca	Mg	В	Ba	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Sr	Pb	Zn	Р
0-1	0,11	69,94	0,02	0,00011	0,00039	0,00392	0,00005	0,00009	0,00055	0,00314	0,00533	0,02013	0,00065	0,0156
1-2	0,09	86,41	0,00	0,00009	0,00027	0,00419	0,00005	0,00010	0,00052	0,00352	0,00570	0,02229	0,00064	0,0181
2-3	0,22	95,96	0,00	0,00022	0,00043	0,00683	0,00007	0,00024	0,00083	0,00492	0,00808	0,03510	0,00255	0,0125
9-10	0,24	131,65	0,03	0,00024	0,00035	0,00350	0,00004	0,00026	0,00043	0,00432	0,00522	0,01320	0,00047	0,0173
20-22	0,07	78,09	0,02	0,00007	0,00005	0,00106	0,00001	0,00007	0,00015	0,00124	0,00145	0,00482	0,00017	0,0107
30-32	0,11	25,82	0,00	0,00011	0,00039	0,00392	0,00005	0,00009	0,00055	0,00314	0,00533	0,02013	0,00065	0,0034

Dubina	a ¹⁴ C _{karb}	a ¹⁴ C _{org}	$\delta^{13}C_{karb}$	δ ¹⁸ Ο	$\delta^{13}C_{org}$	CN	СР
(cm)	(pMC)	(pMC)	(‰)	(‰)	(‰)	atomski	atomski
0,5	80,7	87,0	-7,0	-10,2	-25,4	12,1	540
1,5	82,8		-6,9	-10,0		11,4	447
2,5	82,2		-6,9	-10,3		10,5	526
3,5	83,7		-6,6	-10,5			
4,5	83,9	88,0	-6,7	-10,4	-30,8		
5,5	83,9		-6,7	-10,3			
6,5			-6,8	-10,3			
7,5	84,6		-6,9	-10,2			
8,5	85,1	88,2	-6,8	-10,6	-30,4		
9,5	84,9		-7,1	-10,6		10,7	533
11,0	78,2		-8,1	-10,8			
13,0			-8,3	-10,7			
15,0			-8,4	-10,7			
17,0			-8,5	-10,8			
19,0			-8,5	-10,8			
21,0			-8,5	-10,7		14,9	945
23,0	72,9	85,1	-8,5	-10,7	-30,7		
25,0			-8,5	-10,6			
27,0			-8,6	-10,6			
29,0			-8,6	-10,5			
31,0	72,2		-8,6	-10,6		15,5	543
33,0			-8,6	-10,5			
35,0			-8,5	-10,3			
37,7			-8,6	-10,4			
41,2	72,7	78,0	-8,7	-10,0	-30,5	16,3	558
srednja							
vrijednost	80,6	85,2	-7,8	-10,5	-29,6	13,1	585
standardna							
devijacija	4,9	4,2	0,8	0,2	2,3	2,4	163

Tablica 44. Izotopne analize i atomski omjeri C, N i P u sedimentu iz Kaluđerovca.

Dubina	Sasta	v organsko	g dijela (O	M), %		Anorga	nski dio	
sloja (cm)	С	Н	Ν	ostatak	kvarc	kalcit	dolomit	Ostatak
0-1	16,4	2,06	1,00	17,14	9,65	16,48	14,07	23,2
1-2	16,1	1,83	1,03	16,29	11,32	18,44	12,15	22,83
2-3	16,4	1,78	1,04	15,21	10,33	18,08	14,63	22,56
10-12	13,5	1,51	0,95	12,28	10,3	32,94	8,24	20,27
20-22	8,8	1,03	0,64	8,38	10,53	47,37	7,9	15,32
30-32	5,2	0,59	0,4	5,23	9,42	56,53	12,56	10,09
39-42	14,1	1,49	0,84	12,68	15,08	19,1	16,59	20,13

Tablica 45. Elementna analiza organske tvari i mineraloški sastav anorganskog dijela sedimenta iz sedimenta Kozjak K2

Tablica 46. Elementna analiza organske tvari i udio anorganske komponente u sedimentu Kozjak K2-2

Dubina	Sa	stav organsko), %	Ukupni anorganski dio	
sloja (cm)	С	Н	Ν	ostatak	
1-2	9,78	1,14	0,77	9,49	77,47
2-3	11,21	1,30	0,85	9,17	81,03
3-5	8,81	1,03	0,71	8,42	80,14
9-10	9,38	1,11	0,87	8,50	93,55
18-20	2,98	0,38	0,31	2,78	69,83
28-30	13,64	1,51	0,90	14,10	64,78
36-40	16,46	1,82	1,15	15,79	77,47

Tablica 47. Elementna analiza organske tvari i udio anorganske komponente u sedimentu Kozjak K2-3

Dubina	Sas	stav organsko	, %	Ukupni anorganski dio	
sloja (cm)	С	Н	Ν	ostatak	
1-2	5,82	0,67	0,54	5,13	87,84
2-3	7,24	0,85	0,65	6,75	84,50
3-5	8,45	0,99	0,78	7,82	81,97
9-10	8,89	1,07	0,79	8,84	80,41
18-20	9,35	1,06	0,81	8,83	79,94
28-30	10,52	1,20	0,92	9,51	77,85
36-40	13,13	1,52	1,17	10,47	73,71

Dubina (cm)	Al (g/kg)	Ca (g/kg)	Mg (g/kg)	В	Ba	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Sr	Pb	Zn	Р
0-1	13,4	65,9	1,33	20,43	55,6	1,17	27,3	20,9	127,8	36,7	58,2	30,32	94,8	1661,6
1-2	12,6	73,8	1,15	18,22	49,2	1,05	23,2	19	125,1	34,4	56,2	28,02	77,8	1557,1
2-3	14,5	72,3	1,39	18,5	52,6	1,02	23	18,4	73,5	34	57,6	27,68	66,8	1526,5
10-12	14,8	131,8	0,78	16,86	56,7	1,14	23,2	17,9	119,5	33,4	64,4	33,12	68,2	865,7
20-22	10	189,5	0,75	12,99	61,6	0,96	20,5	14,5	110,4	33	89	32,86	72	586,8
30-32	11,8	226,1	1,19	7,92	51	0,61	12,7	10,3	150,6	29,4	118,7	34,47	42,7	471,7
39-42	15,4	76,4	1,57	23,44	99,9	2,14	35,2	23,9	216,7	43,9	75	39,38	105,8	1603,5

Tablica 48. Koncentracije Al, Ca, Mg u g kg⁻¹, te elemenata u tragovima u mg kg⁻¹ u sedimentu iz Kozjaka K2

Dubina	a ¹⁴ C _{karb}	a ¹⁴ C _{org}	$\delta^{13}C_{karb}$	δ ¹⁸ Ο	$\delta^{13}C_{org}$	δ ¹⁵ N	C/N	C/P
(cm)	(pMC)	(pMC)	(‰)	(‰)	(‰)	(‰)	atomski	atomski
0,5							19,1	255
1,0		110,7	-5,9	-11,0	-29,6	-1,7		
1,5							18,2	267
2,5			-5,7	-10,6	-29,7	-1,5	18,3	277
3,5			-6,4	-11,9				
4,5			-6,5	-11,4	-29,6	-1,5		
5,5			-6,4	-12,1				
6,5	64,0		-6,4	-11,6				
7,5			-6,3	-11,8				
8,5			-6,0	-11,9				
9,5		111,2	-6,0	-11,5				
10,5			-6,3	-11,5				
11,5			-6,5	-11,4			16,6	403
12,5			-6,9	-11,4	-28,9	-1,2		
13,5			-6,5	-11,4				
14,5			-7,2	-11,9				
15,5	74,0		-7,5	-12,0				
16,5			-7,1	-11,7				
17,5		111,3	-7,5	-12,1	-28,7	-1,2		
18,5			-7,0	-11,5				
19,5			-7,2	-11,6				
20,5			-6,9	-11,7				
21,5			-6,8	-11,8			16,1	389
23,0			-7,1	-12,0	-28,5	-0,1		
25,0			-5,5	-10,4				
27,0	37,5	94,4	-4,7	-9,7				
29,0			-3,1	-8,6				
31,0	75,7	100,6	-3,0	-8,7			15,1	283
33,0			-4,1	-9,6	-28,2	-0,2		
35,5	32,3	95,6	-5,4	-10,1				
38,5	36,2	95,4	-5,4	-10,3				
40,5	42,0	97,2					19,6	227
srednja								
vrijednost	51,7	102,0	-6,1	-11,1	-29,0	-1,0	17,6	300
standardna								
devijacija	18,9	7,7	1,2	1,0	0,6	0,6	1,7	68

Tablica 49. Izotopne analize i atomski omjeri C, N i P u sedimentu Kozjak K2

Dubina	a ¹⁴ C _{karb}	a ¹⁴ C _{org}	δ ¹³ C _{karb}	δ ¹⁸ Ο	δ ¹³ C _{org}	δ ¹⁵ N	C/N
(cm)	(pMC)	(pMC)	(‰)	(‰)	(%)	(‰)	atomski
1,0			-7,7	-10,5	-29,9	-1,5	14,8
2,5			-7,8	-10,4	-29,8	-1,2	15,4
3,5	72,9	107,2	-7,8	-10,7	-29,9	-1,4	14,5
9,5	73,3	108,5	-7,6	-10,5	-30,0	-1,5	12,6
19,0	83,7	99,7	-7,5	-10,5	-28,8	-1,5	11,3
29,0	32,6	98,1	-7,0	-10,4	-28,9	-1,0	17,7
35,5		97,5					
38,5			-7,4	-11,3	-29,3	-1,7	16,8
srednja vrijednost	65,6	102,2	-7,5	-10,6	-29,5	-1,4	14,7
standardna devijacija	22,6	5,2	0,3	0,3	0,5	0,2	2,2

Tablica 50. Izotopne analize i atomski omjeri C/N u sedimentu Kozjak K2-2

Tablica 51. Izotopne analize i atomski omjeri C/N u sedimentu Kozjak K2-3

Dubina	a ¹⁴ C _{karb}	a ¹⁴ C _{org}	$\delta^{13}C_{karb}$	δ ¹⁸ Ο	$\delta^{13}C_{org}$	δ ¹⁵ N	C/N
(cm)	(pMC)	(pMC)	(‰)	(‰)	(‰)	(‰)	atomski
0,5			-8,3	-10,2	-29,6	-0,2	12,7
1,5			-8,2	-10,7	-29,7	-0,2	13,0
2,5	64,6	106,7	-7,8	-11,0	-29,2	-0,1	12,6
9,5			-7,5	-11,2	-27,9	0,6	13,2
10,5	54,0	94,2					
19,0	58,5	94,7	-7,4	-10,6	-28,0	0,5	13,4
25,0	54,6	92,5	-7,7	-11,3	-28,0	0,3	13,4
35,0	61,4	93,9					
39,0			-6,9	-10,6	-28,5	0,1	13,1
srednja vrijednost	58,6	96,4	-7,7	-10,8	-28,7	0,1	13,0
standardna devijacija	4,5	5,8	0,5	0,4	0,8	0,3	0,3

Naziv uzorka	¹⁴ C aktivnost (pMC)
Atmosferski CO ₂ , IX 2003.	107,3±1,2
Atmosferski CO ₂ , X 2003.	107,0±1,4
Atmosferski CO ₂ , XI 2003.	106,0±1,2
Atmosferski CO ₂ , XII 2003.	104,7±1,4
Atmosferski CO ₂ , I 2004.	105,0±1,4
Atmosferski CO ₂ , II 2004.	106,9±1,0
Atmosferski CO ₂ , III 2004.	107,5±1,4
Atmosferski CO ₂ , IV 2004.	106,0±1,4
Atmosferski CO ₂ , V 2004.	Nedovoljno uzorka
Atmosferski CO ₂ , VI 2004.	105,5±0,8
Atmosferski CO ₂ , VII 2004.	105,8±1,4
Atmosferski CO ₂ , VIII 2004.	Nedovoljno uzorka
Atmosferski CO ₂ , IX 2004.	106,2±1,4
Atmosferski CO ₂ , X 2004.	107,4±1,4
Atmosferski CO ₂ , XI 2004.	106,0±0,9
Atmosferski CO ₂ , XII 2004.	103,4±1,4
Atmosferski CO ₂ , I 2005.	Nedovoljno uzorka
Atmosferski CO ₂ , II 2005.	101,5±1,2
Atmosferski CO ₂ , III 2005.	104,5±0,9
Atmosferski CO ₂ , IV 2005.	109,6±1,4
Atmosferski CO ₂ , V 2005.	Nedovoljno uzorka
Atmosferski CO ₂ , VI 2005.	105,3±1,3
Atmosferski CO ₂ , VII 2005.	107,0±0,8
Atmosferski CO ₂ , VIII2005.	105,8±0,7
Atmosferski CO ₂ , IX 2005.	106,3±1,0
Atmosferski CO ₂ , X 2005.	104,8±0,7
Atmosferski CO ₂ , XI 2005.	105,8±0,6
Atmosferski CO ₂ , XII 2005.	104,6±0,6
Atmosferski CO ₂ , I 2006.	104,2±0,7
Atmosferski CO ₂ , II 2006.	104,1±0,6
Atmosferski CO ₂ , III 2006.	105,7±0,6
Atmosferski CO ₂ , IV 2006.	106,6±0,6
Atmosferski CO ₂ , V 2006.	105,5±0,7
Atmosferski CO ₂ , VI 2006.	105,9±0,8
Atmosferski CO ₂ , VII 2006.	106,1±0,8
Atmosferski CO ₂ , VIII 2006.	106,4±0,7
Atmosferski CO ₂ , IX 2006.	105,5±0,7

Tablica 52. Rezultati mjerenja ¹⁴C u atmosferskom CO₂ na Plitvičkim jezerima
Naziv uzorka	¹⁴ C aktivnost(Δ^{14} C ‰)	
Listinac – bukva NPP XII 2005.	$106,2 \pm 0,6$	
Listinac – bukva NPP XII 2006.	$105,5 \pm 0,7$	
Listinac – smreka NPP XII 2005.	$110,3 \pm 0,6$	
Listinac – smreka NPP XII 2006.	$109,2 \pm 0,6$	
Listinac – jela NPP XII 2005.	$111,0 \pm 0,6$	
Listinac – jela NPP XII 2006.	$110,3 \pm 0,7$	

Tablica 53. Rezultati mjerenja ¹⁴C u listincu

Naziv uzorka	Aktivnost ³ H	
	Bq/L	T.U.
Oborine Plitvice, VII 2003.	$0,9 \pm 0,22$	$7,5 \pm 1,8$
Oborine Plitvice, VIII 2003.	$0,9 \pm 0,24$	$7,5 \pm 2$
Oborine Plitvice, IX 2003.	$0,5 \pm 0,14$	$4,1 \pm 1,1$
Oborine Plitvice, X 2003.	$0,23 \pm 0,25$	1,9±2,1
Oborine Plitvice, XI 2003.	neaktivan	
Oborine Plitvice, XII 2004.	0,32±0,25	1,9±2,1
Oborine Plitvice, I 2004.	neaktivan	
Oborine Plitvice, II 2004.	0,3±0,16	2,5±1,4
Oborine Plitvice, III 2004.	0,44±0,24	3,7±2
Oborine Plitvice, IV 2004.	0,99±0,25	8,2±2,1
Oborine Plitvice, V 2004.	0,75±0,24	6,3±2
Oborine Plitvice, VI 2004.	1,43±0,25	11,9±2,1
Oborine Plitvice, VIII 2004.	$2,06 \pm 0,22$	$17,2 \pm 1,8$
Oborine Plitvice, IX 2004.	$0,66 \pm 0,23$	$5,5 \pm 1,8$
Oborine Plitvice, X 2004.	$0,51 \pm 0,22$	$4,2 \pm 1,8$
Oborine Plitvice, XI 2004.	$0,52 \pm 0,22$	$4,3 \pm 1,8$
Oborine Plitvice, XII 2004.	$0,41 \pm 0,22$	$3,4 \pm 1,8$
Oborine Plitvice, I 2005.	$0,79 \pm 0,22$	$6,6 \pm 1,8$
Oborine Plitvice, II 2005.	$0,98 \pm 0,23$	$8,2 \pm 1,8$
Oborine Plitvice, III 2005.	$0,86 \pm 0,22$	$7,2 \pm 1,8$
Oborine Plitvice, IV 2005.	$1,07 \pm 0,22$	$8,9 \pm 1,8$
Oborine Plitvice, V 2005.	$1,13 \pm 0,23$	$9,4 \pm 1,8$
Oborine Plitvice, VI 2005.	$1,26 \pm 0,22$	$10,5 \pm 1,8$
Oborine Plitvice, VII 2005.	$1,72 \pm 0,23$	$14,3 \pm 1,8$
Oborine Plitvice, VIII 2005.	$1,50 \pm 0,23$	$12,5 \pm 1,8$
Oborine Plitvice, IX 2005.	$1,36 \pm 0,23$	$11,3 \pm 1,8$
Oborine Plitvice, X 2005.	$1,18 \pm 0,17$	$9,8 \pm 1,4$
Oborine Plitvice, XI 2005.	$0,44 \pm 0,22$	$3,7 \pm 1,9$
Oborine Plitvice, XII 2005.	$0,63 \pm 0,25$	$5,2 \pm 2,0$
Oborine Plitvice, II 2006.	$0,82 \pm 0,14$	$6,8 \pm 1,2$
Oborine Plitvice, III 2006.	$0,56 \pm 0,24$	$4,6 \pm 2,0$
Oborine Plitvice, IV 2006.	$1,02 \pm 0,25$	8,5 ± 2,1
Oborine Plitvice, V 2006.	$0,72 \pm 0,24$	6,0 ± 2,0
Oborine Plitvice, VI 2006.	$2,21 \pm 0,25$	$18,4 \pm 2,1$
Oborine Plitvice, VII 2006.	$2,26 \pm 0,25$	18,8 ± 2,1
Oborine Plitvice, VIII 2006.	$0,87 \pm 0,24$	7,3 ± 2,0
Oborine Plitvice, IX 2006.	$0,37 \pm 0,20$	$3,1 \pm 1,7$

Tablica 54. Rezultati mjerenja tricija u oborinama

Prilog 2. Lokacije uzorkovanja na Plitvičkim jezerima

Slika 1. Uzorkovanje voda i *in situ* mjerenja na ušću Rječice u jezero Kozjak, srpanj 2004.



Slika 2. Gradinsko jezero, travanj 2003, posječen šaš



Slika 3. In situ mjerenje na Gradinskom jezeru, srpanj 2004.



Slika 4. Jezero Kaluđerovac, vađenje sedimenata, studeni 2003.



Slika 5. Zaleđeno jezero Kozjak, veljača 2004. godine



Slika 6. In situ mjerenje vode na Gradinskom jezeru ispod ledene kore, veljača 2004.





Slika 7. Presušeno korito i slap na Korani ispod mosta na magistrali, rujan 2004. godine



Slika 8. Izvor Bijele rijeke, a) veljača 2004., b) srpanj 2004.



Slika 9. Izvor Crne rijeke, a) veljača 2004., b) rujan 2004.

b)

Slika 10. Vađenje sedimenta na Kozjaku K1, studeni 2003.



Slika 11. Uzorkovani sedimenti na brodu



Slika 12. Jezero Kozjak za vrijeme uzorkovanja, studeni 2003



Slika 13. Prenašanje uzorkovanog sedimenta na obalu, kod ušća Rječice u Kozjak, srpanj 2004



Prilog 3. Popis pojmova i kratica korištenih u radu

a¹⁴C – relativna specifična aktivnost izotopa ¹⁴C, izražava se u pMC

a¹⁴C_{DIC} – relativna specifična aktivnost izotopa ¹⁴C u otopljenom anorganskom ugljiku

 $a^{14}C_{karb}$ – relativna specifična aktivnost izotopa ^{14}C u karbonatu

a¹⁴C_{org} – relativna specifična aktivnost izotopa ¹⁴C u organskoj tvari

DIC - otopljeni anorganski ugljik, od engl. dissolved inroganic carbon

DOC - otopljeni organski ugljik, od engl. dissolved organic carbon

E/P - omjer isparavanja vode i oborina, od engl. evaporation/precipitation

Hard-water effect – utjecaj DIC-a na smanjenje ¹⁴C aktivnosti vodnih mikrofita i makrofita, karakteristika voda bogatih kalcijevim karbonatom.

IAP – produkt ionskih aktiviteta Ca^{2+} i CO_3^{2-} , u ravnotežnim uvjetima jednak je K_C

Isat – indeks zasićenja otopine, u ovom radu kalcijevim karbonatom

K_C - konstanta produkta topljivosti kalcijevog karbonata

OC – organski ugljik

OM - organska tvar u sedimentu, od engl. organic matter

ON – organski dušik

pMC - postotak izotopa ¹⁴C u mjerenoj komponenti, od engl. percent modern carbon

 δ^{13} C – izotopni sastav ugljika izražen u promilima (‰) u odnosu na međunarodni standard kao relativno odstupanje omjera (¹³C/¹²C)_{uzorak} od omjera (¹³C/¹²C)_{standard}:

$$\delta(\%) = \left(\frac{({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{uzorak}}}{({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{standard}}} - 1\right) \times 1000$$

 $\delta^{13}C_{DIC}$ – izotopni sastav ugljika u odnosu na međunarodni standard (NIST) u DIC-u

 $\delta^{13}C_{karb}$ – izotopni sastav ugljika u odnosu na međunarodni standard u karbonatu

 $\delta^{13}C_{org}$ – izotopni sastav ugljika u odnosu na međunarodni standard u organskoj tvari

 $\delta^{15}N_{tot}$ – izotopni sastav ukupnog dušika u uzorku u odnosu na standard, zrak, "tot" od engl. *total*

 $\delta^{18}O$ – izotopni sastav kisika, tj. koncentracija ^{18}O u uzorku (u ovom radu u karbonatu) u odnosu na međunarodni standard

Suessov effekt – smanjenje koncentracije ¹³C i ¹⁴C u atmosferskom CO₂ uslijed izgaranja velikih količina fosilnih goriva

ŽIVOTOPIS

Jadranka Barešić rođena je 2. svibnja 1974. godine u Karlovcu. Diplomirala je 2000. godine na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, a magisterij pod naslovom *Primjena tekućinskog scintilacijskog brojača u metodi datiranja radioaktivnim izotopm*¹⁴C, obranila je 2005. na poslijediplomskom studiju Inženjerske kemije na istom fakultetu. Od 2001. godine radi na Institutu «Ruđer Bošković», Zagreb, u Zavodu za eksperimentalnu fiziku. Tijekom svog rada bila je na sljedećim studijskim boravcima u trajanju od mjesec dana: 2002. godine u Silesian University of Technology, Gliwice, Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Varšava i University of Minning and Metalurgy, Krakow; 2007. godine u Schottish Universities Environmental Research Centre, East Kilbride, Škotska i International Atomic Energy Agency, Beč.

Objavila je 22 znanstvena rada (7 u časopisima referiranim u *Current Contents*, 3 u ostalim znanstvenim časopisima, 5 u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom i 6 radova u ostalim zbornicima skupova), te je koautor na 28 sažetaka s domaćih i međunarodnih znanstvenih skupova. Također je sudjelovala na nekoliko međunarodnih i domaćih projekata.

Popis radova

Poglavlja u knjizi

Horvatinčić, Nada; Krajcar Bronić, Ines; Barešić, Jadranka; Obelić, Bogomil; Vidič, Sonja. Tritium and stable isotope distribution in the atmosphere at the coastal region of Croatia. Isotopic composition of precipitation in the Mediterranean Basin in relation to air circulation patterns and climate. Gourcy, L. (ur.), Beč : IAEA, 2005. Str. 37-50.

Radovi objavljeni u CC časopisima

Horvatinčić, Nada; Barešić, Jadranka; Babinka, Slavica; Obelić, Bogomil; Krajcar Bronić, Ines; Vreča, Polona; Suckow, Axel. Towards a deeper understanding how carbonate isotopes (¹⁴C, ¹³C, ¹⁸O) reflect environmental changes: A study with recent ²¹⁰Pb-dated sediments of the Plitvice Lakes, Croatia. *Radiocarbon* 50 (2008), 2; 233-253.

Obelić, Bogomil; Krajcar Bronić, Ines; Barešić, Jadranka; Peković, Željko; Milošević, Ante. Dating of the Old Bridge in Mostar, Bosnia and Herzegovina. *Radiocarbon*. 49 (2007), 2; 617-623.

Barešić, Jadranka; Horvatinčić, Nada; Krajcar Bronić, Ines; Obelić, Bogomil; Vreča, Polona. Stable isotope composition of daily and monthly precipitation in Zagreb. *Isotopes in Environmental and Health Studies*. 42 (2006), 3; 239-249.

Vreča, Polona; Krajcar Bronić, Ines; Horvatinčić, Nada; Barešić, Jadranka. Isotopic characteristics of precipitation in Slovenia and Croatia: Comparison of continental and maritime stations. *Journal of Hydrology*. 330 (2006); 457-469.

Surić, Maša; Horvatinčić, Nada; Suckow, Axel; Juračić, Mladen; Barešić, Jadranka. Isotope records in submarine speleothems from the Adriatic coast, Croatia. *Bulletin de la Société géologique de France*. 176 (2005), 4; 363-373.

Horvatinčić, Nada; Barešić, Jadranka; Krajcar Bronić, Ines; Obelić, Bogomil. Measurement of Low ¹⁴C Activities in Liquid Scintillation Counter in the Zagreb Radiocarbon Laboratory. *Radiocarbon.* 46 (2004), 1; 105-116.

Krajcar Bronić. Ines; Horvatinčić, Nada; Barešić, Jadranka; Obelić, Bogomil. Measurement of 14C Activity by Liquid Scintillation Counting. *Applied radiation and isotopes*. (2009) doi: 10.1016/j.apradiso.2009.01.071.

Znanstveni radovi u drugim časopisima

Horvatinčić, Nada; Briansó, José Luis; Obelić, Bogomil; Barešić, Jadranka; Krajcar Bronić, Ines. Study of pollution of the Plitvice Lakes by water and sediment analyses. *Water Air and Soil Pollution: Focus.* 6 (2006); 475-485.

Krajcar Bronić, Ines; Vreča, Polona; Horvatinčić, Nada; Barešić, Jadranka; Obelić, Bogomil. Distribution of hydrogen, oxygen and carbon isotopes in the atmosphere of Croatia and Slovenia. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*. 57 (2006), 1; 23-29.

Krajcar Bronić, Ines; Horvatinčić, Nada; Barešić, Jadranka; Obelić, Bogomil; Vreča, Polona; Lojen, Sonja; Vidič, Sonja. Isotope composition of precipitation in Croatia and Slovenia - Basic data for groundwater studies. *RMZ - Materials and geoenvironment*. 50 (2003), 1; 173-176.

Radovi u postupku objavljivanja

Krajcar Bronić, Ines; Horvatinčić, Nada; Sironić, Andreja; Obelić, Bogomil; Barešić, Jadranka; Felja, Igor. A new graphite preparation line for AMS ¹⁴C dating in the Zagreb Radiocarbon Laboratory. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B - Beam Interactions with Materials and Atoms*.

Jadranka, Barešić; Nada, Horvatinčić; Polona, Vreča; Andreja, Sironić. Distribution of authigenic and allogenic fraction in recent lake sediment: isotopic and chemical composition. *Marine and Freshwater Research*

Znanstveni radovi u zbornicima supova s međunarodnom recenzijom

Horvatinčić, Nada; Barešić, Jadranka; Obelić, Bogomil; Krajcar Bronić, Ines; Briansó, José Luis. Eutrophication Process in the Plitvice Lakes, Croatia, as a Consequence of Anthropogenic Pollution and/or Natural Processes. *Archives of Climate Change in Karst. Karst Waters Institute Special Publication 10* Onac, B.P.; Tamas, T.; Silviu, C.; Persolu, A. (ur.). Rumunjska : Karst Waters Institute, 2006. 211-214

Horvatinčić, Nada; Barešić, Jadranka; Ozkul, Mehmet; Gokgoz, Ali. Isotopic and Geochemical Investigation of Tufa in Denizli province, Turkey *Proceedings of 1st International Symposium on Travertine*. Ozkul, Mehmet; Yagiz, S.; Jones, B. (ur.). Denizli: Kozan Ofset Matbaacilik San. ve Tic. Ltd. Ankara, 2005. 162-170

Obelić, Bogomil; Horvatinčić, Nada; Barešić, Jadranka; Brianso, Jose Luis; Babinka, Slavica; Suckow, Axel. Anthropogenic pollution in karst lake sediments (Croatia) // *Proceedings of 1st International Symposium on Travertine*. Ozkul, Mehmet; Yagiz, S.; Jones, B. (ur.). Denizli: Kozan Ofset Matbaacilik San. ve Tic. Ltd. Ankara, 2005. 188-196.

Krajcar Bronić, Ines; Horvatinčić, Nada; Barešić, Jadranka; Obelić, Bogomil; Vreča, Polona. Tritium distribution in precipitation over Croatia and Slovenia. *IRPA 11 Full Papers on CDROM, ISBN 84-87078-05-2 /* IRPA (ur.). Madrid : IRPA, 2004. 6c20-1-4

Obelić, Bogomil; Krajcar Bronić, Ines; Horvatinčić, Nada; Barešić, Jadranka. Comparison of different methods of environmental radioactivity measurements at Zagreb Radiocarbon and Tritium Laboratory *IRPA 11 Full Papers, ISBN 84-87078-05-2* IRPA (ur.). Madrid : IRPA, 2004. 6c21-1-7.

Drugi radovi u zbornicima skupova s recenzijom

Barešić, Jadranka; Krajcar Bronić, Ines; Horvatinčić, Nada; Obelić, Bogomil. Mjerenje niskih ¹⁴C aktivnosti uzoraka u obliku benzena u tekućinskom scintilacijskom brojaču *Zbornik radova Šestog simpozija Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja*. Garaj-Vrhovac, Verica; Kopjar, Nevenka; Miljanić, Saveta (ur.). Zagreb: Hrvatsko društvo za zaštitu od zračenja, 2005. 158-163.

Krajcar Bronić, Ines; Vreča, Polona; Horvatinčić, Nada; Ogrinc, Nives; Barešić, Jadranka; Obelić, Bogomil; Kanduč, Tjaša. Raspodjela izotopnog sastava vodika, kisika i ugljika u atmosferi Hrvatske i Slovenije. *Zbornik radova Šestog simpozija Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja.* Garaj-Vrhovac, Verica ; Kopjar, Nevenka ; Miljanić, Saveta (ur.). Zagreb : Hrvatsko društvo za zaštitu od zračenja, 2005. 405-410.

Barešić, Jadranka; Krajcar Bronić, Ines; Horvatinčić, Nada; Obelić, Bogomil. Mjerenje niskih ¹⁴C aktivnosti uzoraka pripremljenih metodom apsorpcije CO2 // Zbornik radova Petog simpozija Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja. Krajcar Bronić, Ines ; Miljanić, Saveta ; Obelić, Bogomil (ur.). Zagreb: HDZZ, 2003. 267-272.

Radovi u zbornicima skupova bez recenzije

Obelić, Bogomil; Krajcar Bronić, Ines; Barešić, Jadranka; Sironić, Andreja; Breznik, Borut. ¹⁴C aktivnost bioloških uzoraka i atmosferskog CO2 u neposrednoj okolici Nuklearne elektrane Krško. *Zbornik radova Sedmog simpozija Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja*. Barišić, Delko; Grahek, Željko; Krajcar Bronić, Ines; Miljanić, Saveta (ur.). Zagreb, Hrvatska : HDZZ, 2008. 222-229.

Sironić, Andreja; Horvatinčić, Nada; Krajcar Bronić, Ines; Obelić, Bogomil; Barešić, Jadranka.. Mjerenje 14C aktivnosti metodom AMS – Akceleratorska masena spektrometrija. *Zbornik radova Sedmog simpozija Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja* / Barišić, Delko ; Grahek, Željko; Krajcar Bronić, Ines; Miljanić, Saveta (ur.). Zagreb, Hrvatska : HDZZ, 2008. 89-95.

Barešić, Jadranka; Horvatinčić, Nada; Krajcar Bronić, Ines; Obelić, Bogomil. Stable isotope composition of daily and monthly precipitation in Zagreb. *UFZ-Report 02/2005, ESIR - European Society for Isotope Research, VIII Isotope Workshop, Extended Abstract Volume, ISSN 0948-9452.* Strauch, G.; Weise, S.M. (ur.). Leipzig, Njemačka: UFZ Centre for Environmental Research, 2005. 66-69

Sažeci u zbornicima skupova

Barešić, Jadranka; Horvatinčić, Nada; Krajcar Bronić, Ines; Sironić, Andreja; Obelić, Bogomil; Vreča, Polona. Geochemical and isotopic research at Plitvice Lakes system. *Guide book and abstracts, 16th International Karstological School "Classical Karst": Karst Sediments.* Nadja Zupan Hajna, Andrej Mihevc (ur.). Postojna: ZRC SAZU, 2008. 61-62.

Krajcar Bronić, Ines; Horvatinčić, Nada; Barešić, Jadranka; Obelić, Bogomil. Measurement of 14C activity by liquid scintillation counting. *ICRM-LLRMT'08 Book of Abstracts, 5th International Conference on Radionuclide Metrology - Low-level Radioactivity Measurement Techniques*. Arnold, Dirk (ur.). Braunschweig, Germany: PTB, 2008. 047-047.

Krajcar Bronić, Ines; Horvatinčić, Nada; Sironić, Andreja; Obelić, Bogomil; Barešić, Jadranka; Portner, Antun. A new graphite preparation line for AMS 14C dating in the Zagreb Radiocarbon Laboratory. *Book of Abstracts, AMS-11, 11th International Conference on Accelerator Mass Spectrometry*. Rome, Italy, 2008. 65-65 (poster,međunarodna recenzija,sažetak,znanstveni).

Krajcar Bronić, Ines; Obelić, Bogomil; Sironić, Andreja; Barešić, Jadranka; Breznik, Borut. 14C in biological samples and in the atmosphere around Nuclear Power Plant Krško (NEK) in Slovenia. *IRPA 12 - Strengthening Radiation Protection Worldwide: Abstracts*. Abel J. Gonzales, Eduardo Gallego (ur.). Buenos Aires, Argentina: IRPA, 2008. 180-180.

Babinka, Slavica; Obelić, Bogomil; Krajcar Bronić, Ines; Horvatinčić, Nada; Barešić, Jadranka; Kapelj, Sanja; Suckow, Axel. Mean residence time of water from springs of the Plitvice Lakes and Una River area. *Book of Abstracts IAEA-CN-151*. Vienna, Austria :IAEA, 2007. 45.

Barešić, Jadranka; Horvatinčić, Nada; Obelić, Bogomil; Krajcar Bronić, Ines; Tikvić, Ivica.. Eutrophication process in the Plitvice Lakes water - anthropogenic pollution or natural process? *Geophysical Research Abstracts, vol. 8, 2006, EGU General Assembly 2006.* Vienna: EGU - European Geosciences Union, ISSN 1029-7006, 2006. 08019-1-2.

Horvatinčić, Nada; Barešić, Jadranka; Obelić, Bogomil; Krajcar Bronić, Ines; Vreča, Polona. Recent lake sediments in the Plitvice Lakes, Croatia - the record of environmental contamination. 19th International Radiocarbon Conference, Keble College, Oxford, 3rd - 7th April, 2006, Abstracts and Programme. Oxford, England, UK: University of Oxford, 2006. 219-220.

Horvatinčić, Nada; Obelić, Bogomil; Barešić, Jadranka; Čalić, Romana; Babinka, Slavica; Suckow, Axel; Krajcar Bronić, Ines. A Geochemical and Isotope Hydrological Study of Eutrophication Processes in the Plitvice Lakes, Croatia *Isotopes in Environmental Studies*.

Aquatic Forum 2004. Proceedings of an International IAEA Conference, Conference and Symposium Papers 26/P. Vienna, Austria : IAEA, 2006. 158-159.

Krajcar Bronić, Ines; Horvatinčić, Nada; Barešić, Jadranka; Obelić, Bogomil; Vreča, Polona. A critical review of atmospheric 14C activities // Radiation Protection: From Knowledge to Action, Book of Abstracts, Second European IRPA Congress on Radiation Protection. IRPA (ur.). Pariz: SFRP, 2006. 94.

Obelić, Bogomil; Krajcar Bronić, Ines; Barešić, Jadranka; Peković, Željko; Milošević, Ante. Dating of the Old Bridge in Mostar // 19th International Radiocarbon Conference, Keble College, Oxford, 3rd - 7th April 2006, Abstracts and Programme. Oxford, England, UK: University of Oxford, 2006. 128.

Ozkul, Mehmet; Gokgoz, Ali; Horvatinčić, Nada; Barešić, Jadranka. The Guney Tufa Waterfall as Geological Heritage, Denizli: Geological Properties, and Suggestions on Sustainable Use and Protection. *Abstracts book* Hazirlandar, Yayina; Dirik, Kadir; Ozsayin, Erman ; Kutluay, Alkor (ur.). Ankara : Chamber of Geolgical Engineers of Turkey, 2006. 465-466.

Barešić, Jadranka; Glasovac, Zoran; Horvatinčić, Nada. Čistoća benzena sintetiziranog iz uzorka za 14C datiranje. *Knjiga sažetaka = Book of abstracts. XIX. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera.* Rapić, Vladimir; Rogošić, Marko (ur.). Zagreb : Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa : Hrvatsko kemijsko društvo, 2005. 193-193.

Horvatinčić, Nada; Barešić, Jadranka; Čalić, Romana; Obelić, Bogomil; Krajcar Bronić, Ines. Utjecaj fizikalno-kemijskih svojstava voda na proces eutrofikacije *Knjiga sažetaka = Book of abstractt. XIX. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera*. Rapić, Vladimir; Rogošić, Marko (ur.). Zagreb : Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa : Hrvatsko kemijsko društvo, 2005. 420-420.

Horvatinčić, Nada; Briansó, José Luis; Obelić, Bogomil; Barešić, Jadranka; Krajcar Bronić, Ines. Study of eutrophication process in the Plitvice Lakes by water and sediment composition. *10th International Symposium on the Interaction Between Sediments and Water, RMZ - Materials and Geoenvironment, vol. 52/1* / Faganeli, Jadran ; Ogrinc, Nives ; Horvat, Milena (ur.). Ljubljana: Univerza v Ljubljani, 2005. 241.

Horvatinčić, Nada; Obelić, Bogomil; Barešić, Jadranka; Čalić, Romana; Babinka, Slavica; Suckow, Axel; Krajcar Bronić, Ines. A Geochemical and Isotope Hydrological Study of Eutrophication Processes in the Plitvice Lakes, Croatia. *IAEA International Conference on Isotopes in Environmental Studies. Aquatic Forum 2004. Book of Extended Synopses, IAEA-CN-118.* Monte-Carlo, Monaco: IAEA, 2004. 133-134

Krajcar Bronić, Ines; Horvatinčić, Nada; Barešić, Jadranka; Obelić, Bogomil; Vreča, Polona. Isotope composition of precipitation in Croatia: comparison of continental and maritime stations *International Workshop on the Application of Isotope Techniques in Hydrological and Environmental Studies*. Pariz: UNESCO, 2004. 147-148.

Krajcar Bronić, Ines; Horvatinčić, Nada; Barešić, Jadranka; Obelić, Bogomil; Vreča, Polona; Vidič, Sonja. Tritium and stable isotope variations in precipitation of Croatia and Slovenia // *Berichte des Institutes fuer Erdwissenschaften Karl-Franzens-Universitaet Graz, ISSN 1608-8155, Bd.8, Isotope Workshop Volume*. Graz, Austrija, 2004. 81-83.

Obelić, Bogomil; Horvatinčić, Nada; Krajcar Bronić, Ines; Barešić, Jadranka. Quality assurance for 14C and 3H measurements by GPC and LSC counting meethods in the Zagreb Laboratory. *Book of Extended Synopses*Beč : IAEA, 2004. 34-35.

Obelić, Bogomil; Peković, Željko; Barešić, Jadranka; Krajcar Bronić, Ines; Milošević, Ante. Dating of Old bridge in Mostar *Berichte des Institutes fuer Erdwissenschaften Karl-Franzens-Universitaet Graz, ISSN 1608-8166, bd. 8, isotope workshop Volume.* Graz, Austrija, 2004. 106-107.

Barešić, Jadranka; Krajcar Bronić, Ines; Horvatinčić, Nada; Obelić, Bogomil. Mjerenje niskih aktivnosti 14C u tekućinskom scintilacijskom brojaču metodom direktne apsorpcije CO2. *Sažetci/Abstracts / XVIII. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera /* Zrnčević, Stanka (ur.). Zagreb : Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2003. 167-167.

Horvatinčić, Nada; Barešić, Jadranka; Krajcar Bronić, Ines; Obelić, Bogomil. Measurements of low 14C activities by liquid scintillation counter at Zagreb Radiocarbon Laboratory // 18th International Radiocarbon Conference: Book of Abstracts. Wellington, 2003. 294-294.

Krajcar Bronić, Ines; Horvatinčić, Nada; Barešić, Jadranka; Obelić, Bogomil; Vreča, Polona; Lojen, Sonja; Vidič, Sonja. Isotope composition of precipitation along the Adriatic coasts of Croatia and Slovenia. *Book of Extended Synopses, IAEA International Symposium on Isotope Hydrology and Integrated Water Resources Management.* Vienna: IAEA, 2003. 257-259.

Krajcar Bronić, Ines; Obelić, Bogomil; Horvatinčić, Nada; Barešić, Jadranka. Usporedba GPC i LSC metode za mjerenje niskih koncentracija aktivnosti tricija i 14C. *Knjiga sažetaka*. Zagreb: Hrvatsko fizikalno društvo, 2003. 106-106.

Krajcar Bronić, Ines; Horvatinčić, Nada; Vreča, Polona; Lojen, Sonja; Šojat, Višnja; Vidič, Sonja; Barešić, Jadranka. Isotope and chemical composition of precipitation along the Adriatic coasts of Croatia and Slovenia. *Book of Abstracts; 4th mediterranean Basin Conference on Analytical Chemistry*. Veber, Marjan (ur.). Ljubljana: Slovenian Chemicl Society, 2002. 150-151

Horvatinčić, Nada; Krajcar Bronić, Ines; Šojat, Višnja; Borovečki, Dunja; Mustač, Božica; Barešić, Jadranka. Tricij i kemijska onečistila u oborinama na Jadranskoj obali. *Sažetci - Abstracts*. Zagreb, 2001. 262 (poster, sažetak, znanstveni).

Neobjavljena sudjelovanja na skupovima

Obelić, Bogomil; Horvatinčić, Nada; Krajcar Bronić, Ines; Barešić, Jadranka; Felja, Igor. Preparation of samples and measurement techniques in radiocarbon laboratory. *Demonstration during the IAEA Regional Training Course on Dating Course in Archaeometry*.

Krajcar Bronić, Ines; Horvatinčić, Nada; Barešić, Jadranka; Obelić, Bogomil; Vreča, Polona; Lojen, Sonja; Vidič, Sonja. Isotope composition of precipitation along the Adriatic Coasts of Croatia and Slovenia. *Conference & Symposium Papers 23/P, Unedited Proceedings*. Vienna: IAEA, 2004. 345-347.

Surić, Maša; Horvatinčić, Nada; Suckow, Axel; Juračić, Mladen; Barešić, Jadranka. Isotope records in submarine speleothems from the Adriatic coast, Croatia // *Climate Change: the Karst Record III*. Montpellier, 2003.