

RASPODJELA METALA I STABILNIH IZOTOPA O I C U LAMINARNOJ SEDRI S PLITVIČKIH JEZERA

DISTRIBUTIONS OF METALS AND STABLE ISOTOPE (O & C) RATIOS IN LAMINAR TUFAS FROM PLITVICE LAKE

Neven Cukrov¹, Željko Kwokal¹, Sonja Lojen² i Nevenka Mikac¹

¹Zavod za istraživanje mora i okoliša, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

²Institut Jožef Štefa, Ljubljana

SAŽETAK

U uzorku laminarne sedre s drvenog nosača mosta na rijeci Korani analizirana je raspodjela metala i odnos stabilnih izotopa C i O. Pokazalo se da je analiza sedre vrlo korisna za povijesnu rekonstrukciju antropogenog utjecaja na okoliš u sedrotvornim sustavima, za što su posebno pogodne laminarne sedre.

Koncentracije metala u laminiranoj sedri s rijeke Korane su značajno niže od koncentracija metala u sedimentu Plitvičkih jezera, a usporedive su s onima u sedrama rijeke Krke, Čikole i Zrmanje.

Ključne riječi: laminirana sedra, Plitvice, metali, stabilni izotopi C i O

ABSTRACT

Sample of laminar tufa was analyzed for distributions of metals concentrations and stable isotope (C & O) ratios. Distributions in laminar tufa were shown to be a good tool for reconstructions of historical anthropogenic influences on this environment, in especially tufa precipitations systems. Metals concentrations in laminar tufa from Korana river were significantly lower comparing with sediments from the Plitvice lakes, but were at same level with tufa from other Croatian karsts rivers (Krka, Čikola & Zrmanja).

Keywords: laminar tufa, Plitvice, metals, stable isotopes C & O

UVOD

Sedra

Precipitirani kalcijev karbonat, naziva se sedrom. Međutim, sedra ne označava svaki precipitat kalcijeva karbonata. Pojam sedra vjerojatno se prvo odnosio samo na poroznu stijenu koja gradi barijere, pragove i druge oblike u našim krškim rijekama i potocima.

S razvojem geoloških znanosti u Hrvatskoj, značenje riječi sedra prošireno je neke druge petrografske forme koje nastaju taloženjem kalcijeva karbonata iz prezasićene prirodne vode, te se sedrom zove sav kalcijev karbonat istaložen iz slatke vode. Precipitati kalcita su se dijelili na sedru (na površini) i sigu (u podzemlju), bez obzira na porijeklo. Uz sedru, počeo se upotrebljavati i termin travertin koji je internacionalni termin za neke vrste karbonatnih sedimenata nastalih precipitacijom iz vode, međutim danas se termin travertin uvriježio za precipitate hidrotermalnog porijekla.

Bez obzira o kojoj se vrsti hidroprecipitata radilo, zajedničko im je da nastaju iz vode prezasićene kalcijevim karbonatom. Za samo superzasićenje bitno je da otopina dođe u kontakt sa atmosferom u kojoj je parcijalni tlak CO_2 manji nego u vodi. Kad se to dogodi dolazi do isplinjavanja CO_2 iz vode čime se narušavaju ravnoteže koje postoje u sustavu $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ i započinje taloženje CaCO_3 .

Rezultat su morfološki različiti, ali kemijski vrlo bliski depoziti. Po kemijskom i mineraloškom sastavu radi se gotovo isključivo o kalcitu, ponekad sa nešto magnezija. Aragonitni precipitati mnogo su rjeđi, a ostale mineralne vrste pravi su rariteti. Kalcijev karbonat onečišćen je, osim magnezijevim karbonatom, malim primjesama drugih spojeva, detritusnog materijala i organskom tvari iz podloge. Vanjski izgled precipitata najviše je odraz strukture podloge (supstrata). Talženjem karbonata na vegetaciji nastaje šupljikava stijena jer razgradnjom organske tvari zaostaju praznine.

Metali

Vrlo bitan parametar u ocjeni stanja kvalitete prirodnih voda je koncentracija metala u njima [1, 20]. Osnovna podjela tragova metala u vodenim okolišima prema biološkom kriteriju je na toksične i netoksične. Međutim, osim ove podjele vrlo je važna i koncentracijska razina metala u okolišu. Neki metali kao što su Hg, Cd i Pb koji prema sadašnjim saznanjima nisu potrebni živim organizmima toksični su već kod vrlo niskih koncentracija, dok su drugi kao npr. Zn i Cu i dr. pri svojim prirodnim koncentracijama esencijalni, odnosno vrlo su važan faktor u fiziološkom funkcioniranju živih organizama, te reguliraju mnoge biokemijske procese. Međutim, isti metali, ako su prisutni u povećanim koncentracijama mogu imati različite toksikološke efekte na živa bića unutar vodenog ekosustava, a time posredno i na ljude.

Ekotoksični metali, za razliku od organskih zagađivala, nisu biorazgradivi, te jednom uneseni u okoliš postaju zauvijek njegov dio akumulirajući se posebno u sedimentu gdje s organskom tvari, formiraju različite komplekse. U svim vodenim ekosustavima sediment je krajnje odlagalište svih zagađivala pa tako i ekotoksičnih metala, s mogućnošću da se promjenom fizičko-kemijskih uvjeta vrati otapanjem u vodeni stupac [18]. Tako sedimenti nisu samo rezervoar zagađivala, nego i stalan izvor toksikanata za vodene organizme, posebno bentičke [14, 9]. Vrlo slično vrijedi i za sedru tj. sedra je uz sedimenta u sedrotvornim rijekama također krajnje odredište metala, ali iz koje se može ponovo remobilizirati u vodeni okoliš.

Prema tome praćenje koncentracija ekotoksičnih metala u sedri je neophodno kako bi se utvrdilo trenutno stanje antropogenog opterećenja nekog sedrotvornog područja, ali i provjerilo kako je to bilo u prošlosti. Naime, sedra kao i sediment posjeduje osobinu da „pamti“ događaje, te analizirajući sedrene slojeve možemo rekonstruirati događaje tijekom prošlosti. To zahtijeva prije svega pravilno uzrokovanje sedre.

Stabilni izotopi O i C

Voda predstavlja glavni izvor kisika za sedru. Na odnos stabilnih izotopa kisika u slatkovodnim karbonatima, uključujući sedru, utječe nekoliko nezavisnih faktora. Dva najvažnija su; temperaturno kontrolirana frakcionacija kalcit-voda izotopa kisika i temperaturno kontrolirana raznolikost izotopa

kisika u meteorskoj vodi [10, 7]. Odnos izotopa kisika u CaCO_3 precipitiranom u ravnotežnim uvjetima je funkcija temperature i izotopnog sastava vode [16].

Jednadžba tih varijabli je:

$$T = 16.9 - 4.2(d^{18}\text{O}_c - d^{18}\text{O}_w) + 0.13(d^{18}\text{O}_c - d^{18}\text{O}_w)^2$$

gdje je $d^{18}\text{O}_c$ izotopni sastav CO_2 proizveden reakcijom fosforne kiseline s karbonatima, a $d^{18}\text{O}_w$ je izotopni sastav CO_2 u ravnoteži na 25°C s vodom iz koje su karbonati precipitirani. T je temperatura okoliša u $^\circ\text{C}$ [8, 3]. Anorganska precipitacija pod neravnotežnim uvjetima će uzrokovati relativno osiromašenu produkciju s ^{18}O zbog izotopno kinetičkih efekata [11].

U većini slatkovodnih sustava, bikarbonat će biti dominantna karbonatna vrsta. Izotopna frakcionacija između bikarbonata i kristaliničnog karbonata u uvjetima okolišne temperature vodi do obogaćivanja s maksimalno 2‰ ^{13}C u karbonatima u usporedbi sa otopljenim karbonatima u vodi. Međutim, temperaturni efekti od frakcijacije stabilnih izotopa ugljika u prirodnim vodama su puno manji od prirodne varijacije u bikarbonatu $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. Zbog toga sadržaj ^{13}C u slatkovodnim karbonatima precipitiranim u ravnoteži s otopljenim karbonatima se ne može upotrijebiti za paleotemperaturne izračune, ali vrijedne informacije se mogu dobiti o tipu i porijeklu otopljenih bikarbonata u sustavu [2, 19].

Karbonatne vrste u vodenom karbonatnom depozitnom sistemu mogu doći iz različitih izvora:

1. organski CO_2
2. atmosferski CO_2
3. vapnenci, i/ili
4. magmatski izvori

Tipični izvor organskog ugljika za cirkulirajuću podzemnu vodu je CO_2 proizveden u tlu razgradnjom organske tvari i disanjem biljaka. Takav CO_2 ima $d^{13}\text{C}$ vrijednosti koje obično variraju od -15 do -25 ‰ [6, 15]. Atmosferski CO_2 obično ima $d^{13}\text{C}$ blizu -7 ‰. U nedostatku ugljika iz drugih izvora, površinske vode u ravnoteži s atmosferom mogu dati izvor CaCO_3 s $d^{13}\text{C}$ bliskim onome od morskih karbonata. Međutim, radi kinetike izotopnih efekata, CO_2 iz zraka može donijeti karbonate s niskim $d^{13}\text{C}$ kao onim od biogenog ugljika. Najveći spremnici visokog ^{13}C ugljika za vode iz kojih precipitira sedra su karbonatne stijene u podlozi s prosječnim $d^{13}\text{C}$ tipičnim za morske karbonate oko 0 ± 4 ‰, i zbog toga tekuće podzemne i površinske vode dobivaju jedan značajni dotok relativno teškog ugljika iz otopljenih karbonata. CO_2 iz magmatskih izvora ima $d^{13}\text{C}$ širokog raspona od -26 do 4 ‰ [12]. Tako ugljik uključen u genezu sedre može imati $d^{13}\text{C}$ u širokom rasponu od -38 do $+6$ ‰.

U uvjetima otvorenog sustava, gdje su temperatura, $p\text{CO}_2$ i ^{13}C zadovoljavajući, a vodeni i plinoviti spremnici stalni, izotopni sastav ugljika u CaCO_3 je subjekt kinetičkog izotopnog efekta zbog promjena odnosa precipitacije. Teoretski, očekuje se da je precipitirani kalcit obogaćen sa ^{13}C oko 2 do 3‰. Izotopna analiza *Svaty Jan pod Skalou* sedre u „Bohemian Karst“ koja je predložena kao međunarodna stratigrafska točka za kopneni Holcen, pokazuje $d^{13}\text{C}$ vrijednosti između -7 i -8 ‰ V-PDB, dok je $d^{18}\text{O}$ i između $22,14$ i $23,17$ ‰ v-SMOW, odnosno $-8,63$ i $-7,63$ ‰ V-PDB [21]. Iako Europske temperaturne zone pokazuju slične vrijednosti, to ne mora vrijediti i za naše sedre.

METODE

Uzorak laminarne sedre potječe s nosača drvenog mosta na Korani postavljenog 1980. godine. Sedreni prsten sastavljen od laminarne sedre (Slika 1) skinut je 2004. godine skupa sa drvenim nosačem mosta. Izabrani poduzorak sastojao se je od 24 lamine koje predstavljaju 24 godine. Svaka lamina analizirana je zasebno.



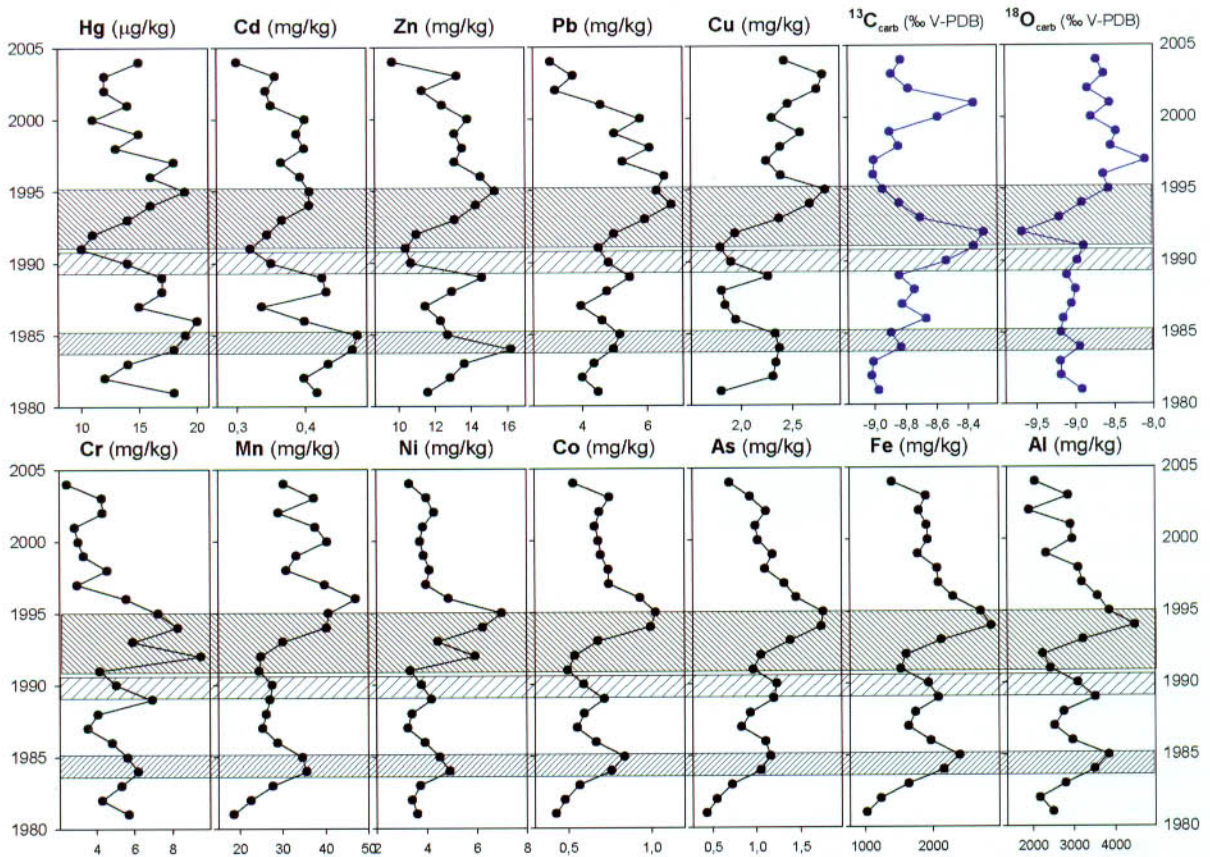
Slika 1. Fotografija uzorka laminarne sedre

Koncentracija elemenata (osim žive) određena je metodom masene spektrometrije visokog razlučivanja s induktivno spregnutom plazmom (HR ICP-MS – High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry). Živa je u pripremljenim uzorcima određivana atomskom apsorpcijskom spektrometrijom metodom hladnih para (CVAAS) s granicom određivanja 0,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ u sedri.

Odnos stabilnih izotopa ugljika u organskom ugljiku iz sedre je određen nakon što je anorganska faza odstranjena koristeći 3M HCl (3h, 50°C). Sastav C i O je određen u CO_2 nastalom iz 5 mg alikota nakon reakcije karbonata s 100 % H_3PO_4 tijekom 24 h na temperaturi 25°C koristeći Europa 20-20 continuous-flow maseni spektrometar odnosa izotopa sa ANCA-TG preparacijskim modulom. Svi uzorci su određeni s četverostrukim ponavljanjem. IAEA-CO1, IAEA-CO8, NBS-18 i NBS-19 referentni materijali su korišteni za kalibraciju mjerenja. Ponovljivost izotopnih analiza referentnih materijala i uzoraka je bila jednaka ili bolja od ± 0.1 ‰. Rezultati su prikazani u relativnim δ vrijednostima u ‰, tj. razlika u ppm izotopnog odnosa $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ i $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ s onim iz referentnog materijala V-PDB (određenog od NBS-19, [4]).

REZULTATI I DISKUSIJA

Promijene koncentracija metala i odnos stabilnih izotopa O i C u vremenu od 1980. godine do 2004. godine grafički su prikazane na Slici 2, a kompletni broječni podaci su dati prilogu 1 prikazani, a radi lakše percepcije broj lamina je pretvoren u godinu kada je ta lamina precipitirala.



Slika 2. Vremenska raspodjela koncentracija metala i stabilnih izotopa u laminiranoj sedri

Vremenska raspodjela koncentracija metala u laminiranoj sedri prati sličan predložak. Tako možemo izdvojiti tri karakteristična razdoblja (Slika 2).

1. 1984.-1985. Koncentracije metala dostižu svoj prvi maksimum.
2. 1990. Koncentracije metala u opadanju
3. 1991.-1995. Koncentracije metala dostižu svoj maksimu.

Uz poznavanje prošlosti Plitvičkih jezera svaki od ovih perioda može se povezati s nekim lokalnim ili regionalnim događajem.

Zanimljivo je primijetiti da su koncentracije svih metala snizile pred rad, a zatim rastle tijekom rata (1991.-1995.) i okupacije Plitvičkih jezera. Međutim, u istim razdobljima vidimo i promjenu izotopnog sastava C i O, koji nisu direktno vezani na antropogene djelatnosti, tako da vjerojatno značajnu ulogu igraju i hidrometeorološki i hidrološki parametri (promjena temperatura, raspodjela oborina preko godine).

Koncentracije metala u sedri su očekivano više od reda veličine niže od koncentracija izmjerenih u sedimentu Plitvičkih jezera [13, 17]. To je posljedica karbonatnog sastava sedre, za razliku od sedimenta koja je sadrži i terigenu i glinovitu komponentu koja na sebe veže veću količinu metala.

Međutim, kako je sedimentacija i precipitacija u biti vrlo različita koncentracije metala u sedri rijeke Korane smo usporedili s koncentracijama u sedri naših drugih sedrotvornih rijeka (Tablica 1). Iz te usporedbe vidljivo je da su srednje koncentracije metala u laminarne sedri rijeke Korana u potpunosti usporedive sa koncentracijama u drugim sedrama.

Tablica 1. Srednje koncentracije metala (mg/kg) u sedri rijeke Krke, Čikole, i Zrmanje [5], te laminarnoj sedri rijeke Korane

	Krčić	Krka uzvodno od Knina	Krka Nizvodno od Knina	Krka Skradinski Buk	Čikola	Zrmanja	Laminarna sedra Korana
br. uzoraka	5	1	5	1	1	2	1 (24)
Hg	0,013	0,013	0,034	0,029	0,022	0,033	0,015
Zn	10,4	11,5	65,9	27,8	14,8	20,6	12,8
Cd	0,295	0,344	0,324	0,309	0,276	0,351	0,386
Pb	2,34	2,56	6,59	5,18	3,49	14,9	4,92
Cu	2,47	3,73	5,72	5,00	4,30	3,80	2,29
Ni	10,2		10,7			10,7	4,23
As)	1,20		1,00			3,50	1,07
Mn	39,7		476			128	31,6
Co	1,03		2,30			2,40	0,68
Mo	0,21		0,17			0,36	0,17
Al	2500		2750			3200	2946
Fe	3600		4100			8000	1904
Cr	3,9		3,6			6,3	5,0

ZAKLJUČAK

Pokazalo se da raspodjela koncentracija metala i odnos stabilnih izotopa O i C u laminarnoj sedri za rekonstrukciju antropogenog utjecaja u prošlosti, te za promijene hidroloških prilika u sedrotvornom sustavu.. Za takvu rekonstrukciju su posebno pogodne laminarne sedre za koje znamo početak precipitacije, kao što je bilo u gore opisanom slučaju laminarne sedre s nosača drvenog mosta na rijeci Korani.

Koncentracije metala u laminiranoj sedri rijeke Korane su značajno niže od koncentracija metala u sedimentu Plitvičkih jezera, a usporedive su s onima u sedrama rijeke Krke, Čikole i Zrmanje.

LITERATURA

1. Branica, M. 1990 Environmental research in aquatic systems, Scientific Series of the International Bureau Vol. 3, Forschungszentrum Jülich, Germany.
2. Buchard, B., Fritz, P. 1980 Environmental isotopes as environmental and climatological indicators. In: Handbook of Environmental Isotope Geochemistry Vol. 1, The Terrestrial Environment, A (Eds. Fritz, P., Fontes, J. Ch.). Elsevier, Amsterdam etc., pp. 473-504.
3. Craig, H. 1965 The measurement of oxygen isotope palaeotemperatures. In: Stable isotopes in Oceanographic Studies and Palaeotemperatures (Ed. E. Tongiorgi), Spoleto 1965. CNR, Pisa, pp. 161-182.
4. Coplen T.B. 1996 New guidelines for reporting stable hydrogen, carbon and oxygen isotope-ratio data. Geochim Cosmochim Acta 60: 3359-3360.
5. Cukrov, N., Kwokal, Ž., Lojen, S., Vázquez Navarro, J., Grabar, I. 2008 Trace metals and C and O stable isotope composition in the recent tufa from four karstic rivers in Croatia. 33rd International Geological Congress, Abstract CD-ROM. Oslo.
6. Deines, P. 1980 The isotopic composition of reduced organic carbon. In: Handbook of Environmental isotope geochemistry, 1. The Terrestrial Environment, A (Eds. Fritz, P., Fontes, J. Ch.). Elsevier, Amsterdam etc., 329-406.

7. Dorale, J.A., Gonzales, L.A., Reagan, M.K., Pickett, D.A., Murell, M.T., Baker, R.G. 1992 A high resolution record of Holocene climate change in speleothem calcite from Cold Water Cave, Northeast Iowa. *Science* 258, 1626-1630.
8. Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H.A., Urey, H.C. 1953 Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geol. Soc. Am. Bull.* 64, 1315-1326.
9. Fichet, D., Radenac, G., Miramand, P., 1998 Experimental studies of impacts of harbor sediments resuspension to marine invertebrates larvae: bioavailability of Cd, Cu, Pb and Zn and toxicity. *Marine Pollution Bulletin*, 36, 509-518.
10. Gascoyne, M. 1992 Paleoclimate determination from cave calcite deposits. *Quaternary Science Review* 11, 609-632.
11. Gionfantini, R., Panichi, C., Tongiorgi, E. 1968 Isotopic disequilibrium in travertine deposits. *Earth Planet. Sci. Lett.* 5, 55-58.
12. Hoefs, J. 1978 Some peculiarities in the carbon isotope composition of "juvenile" carbon. In: *Stable Isotope in the Earth Sciences* (Ed. B.W. Robinson). N.Z. Dep. Sci. Ind. Res. Bull. 220, 181-184.
13. Horvatinčić, N.; Briansó, J., Obelić, B., Barešić, J., Krajcar Bronić, I. 2006 Study of Pollution of the Plitvice Lakes by Water and Sediment Analyses. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 6, 111-121.
14. Long, E.R., Robertson, A., Wolfe, D.A., Hameedi, J., Sloane, G.M., 1996 Estimates of the spatial extent of sediment toxicity in major US estuaries. *Environ. Sci. Technol.* 30, 3585-3592.
15. Marčenko, E., Srdoč, D., Golubić, S., Pezdič, J. and Head, M.J. 1989 Carbon uptake in aquatic plants deduced from their natural ¹³C and ¹⁴C content. *Radiocarbon*, 31(3), 69-78.
16. McCrea, J.M. 1950 On the isotopic chemistry of carbonates and a palaeotemperature scale. *J. Chem. Phys.* 18, 849-857.
17. Omanović, D., Cuculić, V., Cukrov, N., Kwokal, Ž., Peharec, Ž., Pižeta, I. 2006 Ekotoksični metali u vodenim organizmima Nacionalnog parka "Plitvička Jezera". *Izvešće Zavoda za istraživanje mora i okoliša, IRB*, 28. str.
18. Ouyang, T. P., Zhu, Z. Y., Kuang, Y. Q., Huang, N. S., Tan, J. J., Guo, G. Z., Gu, I. S., Sun, B., 2006 Dissolved trace elements in river water : spatial distribution and the influencing factor, a study for the Pearl River Delta Economic Zone, China. *Environ. Geol.* 49, 733-742.
19. Romanek, C.S., Grossman, E.L., Morse, J.W., 1992 Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56 (1), 419-430.
20. Tesseier, A., Turner, D.R. 1995 *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, Volume 3, John Wiley & Sons, New York.
21. Žak, K., Ložek, V., Kadlec, J., Hladikova, J., Cilek, V. 2002 Climate-induced changes in Holocene calcareous tufa formations, Bohemian Karst, Czech Republic. *Quaternary International* 91, 137-152.