

RASPODJELA IZOTOPA ^{13}C U TLIMA I VODAMA SLIVA PLITVIČKIH JEZERA

Lugarić, Martina

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:080570>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-01**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Martina Lugarić

**RASPODJELA IZOTOPA ^{13}C U TLIMA I
VODAMA SLIVA PLITVIČKIH JEZERA**

Diplomski rad

Zagreb, 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Martina Lugarić

**RASPODJELA IZOTOPA ^{13}C U TLIMA I
VODAMA SLIVA PLITVIČKIH JEZERA**

Diplomski rad
predložen Geološkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
sveučilišna magistra geologije

Mentor:
Prof. dr. sc. Sanja Kapelj

Zagreb, 2024.

Zahvale

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Sanji Kapelj, neposrednoj voditeljici prof. dr. sc. Hani Fajković, koje su pratile čitav proces nastajanja diplomskog rada i svojim mi savjetima, iskustvom i literaturom pomogli prilikom njegovog nastanka.

Zahvaljujem se i Nacionalnom parku Plitvička jezera i Istraživačkog centra Ivo Pevalek što sam na osnovu podataka s projekta Hidrodinamičko modeliranje sustava Plitvičkih jezera izradila svoj diplomski rad.

Posebnu zahvalu upućujem svojoj obitelji, a posebno svom suprugu Marku i djeci na podršci i ljubavi tijekom cijelog perioda studiranja i pisanja ovog rada.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

RASPODJELA IZOTOPA ^{13}C U TLIMA I VODAMA SLIVA PLITVIČKIH JEZERA

Martina Lugarić

Rad je izrađen: PMF, Zagreb, Horvatovac 102a
Geološko-paleontološki zavod

Sažetak:

Ugljik ima tri izotopa: ^{12}C (98,89 %), ^{13}C (1,11 %), i ^{14}C (radioaktivni izotop s vrlo malim postotkom na Zemlji). Najveći spremnici ugljika uglavnom su marinski i kopneni sedimenti, brojni organski spojevi u ležišta ugljena, nafte i plina. Na području Plitvičkih jezera otopljeni anorganski ugljik nastaje otapanjem karbonatnih stijena i minerala. Vrijednosti $\delta^{13}\text{C}$ koriste se za određivanje porijekla ugljena u stijenama, tlu i vodama, što omogućuje proučavanje prirodnih i antropogenih promjena u okolišu kao i promjena klime. Klimatske promjene utječu na vrijednosti $\delta^{13}\text{C}$ zbog promjena temperature i količine organske materije u slivu i bioprodukcije u jezerskom sustavu. Geološku građu Plitvičkih jezera čine naslage trijasa, jure i krede. Gornjotrijaski i donjojurski dolomiti te laporoviti vapnenci sprječavaju vertikalnu cirkulaciju vode, stvarajući prirodne barijere. Nepropusni trijaski dolomiti ključni su za formiranje Gornjih jezera. Kvartarne naslage sedre prekrivaju mezozojsku vapnenačku podlogu od Kozjaka do Donjih jezera i njihovih pritoka poput rječica Plitvica. Istraživanja su pokazala posljedice klimatskih promjena na ekosustavu u Dinaridima i drugim područjima. Analiza stabilnih izotopa ugljika dala je relevantne podatke, ukazujući na porast biogenog ugljika u vodenim uzorcima, vjerojatno kao posljedica klimatskih promjena.

Ključne riječi: izotop ^{13}C , stijena, tlo, voda Plitvičkih jezera, klima

Rad sadrži: 42 + V stranica, 14 slika, 3 tablice i 25 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnja geološka knjižnica, Geološki odsjek, PMF

Mentor(i): Prof. dr. sc. Sanja Kapelj, PMF, Zagreb
Prof. dr. sc. Hana Fajković, PMF, Zagreb

Ocjenjivači: Prof. dr. sc. Sanja Kapelj, PMF, Zagreb
Prof. dr. sc. Marijan Kovačić, PMF, Zagreb
Doc. dr. sc. Igor Felja, PMF, Zagreb

Datum završnog ispita: 23. rujna 2024.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Graduate Thesis

DISTRIBUTION OF ^{13}C ISOTOPE IN SOILS AND WATERS OF THE PLITVICE LAKES CATCHMENT

Martina Lugarić

Thesis completed in: PMF, Zagreb, Horvatovac 102a
Division of Geology and Paleontology

Abstract:

Carbon exists in three isotopic forms: ^{12}C (98.89 %), ^{13}C (1.11 %), and ^{14}C (a radioactive isotope with a very small percentage on Earth). The largest carbon reservoirs are found in marine and terrestrial sediments, including organic compounds found in coal, oil, and gas deposits. In the Plitvice Lakes area, dissolved inorganic carbon results from the dissolution of carbonate rocks and minerals. The $\delta^{13}\text{C}$ values are used to determine the origin of carbon in rocks, soils, and waters, allowing for the study of natural and anthropogenic environmental changes, as well as climate variations. Climatic changes influence $\delta^{13}\text{C}$ values mainly due to temperature fluctuations and the amount of organic matter in the catchment area and lake system bioproduction. The geological structure of Plitvice Lakes consists of Triassic, Jurassic, and Cretaceous deposits. Upper Triassic and Lower Jurassic dolomites and marly limestones successfully prevent vertical water circulation, forming natural barriers. These impermeable Triassic dolomites are essential for the formation of the Upper Lakes. Quaternary tufa deposits cover the Mesozoic limestone base from Kozjak Lake to the Lower Lakes and their tributaries, such as the Plitvica River.

Research has shown the effects of climate change on ecosystems in the Dinarides and other regions. Analysis of stable carbon isotope ratios has provided relevant data, indicating an increase in biogenic carbon in water samples, likely a result of climate change.

Keywords: isotope ^{13}C , rocks, soils, water Plitvice Lakes, climate

Thesis contains: 42 + V pages, 14 figures, 3 tables and 25 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Central Library of Geology, Department of Geology, Faculty of Science

Supervisor: Sanja Kapelj, Ph.D Full Professor, PMF, Zagreb
Hana Fajković, Ph.D Associate Professor, PMF, Zagreb

Reviewers: Sanja Kapelj, Ph.D Full Professor, PMF, Zagreb
Marijan Kovačić, Ph.D Full Professor, PMF, Zagreb
Igor Felja Ph.D Assistant professor, PMF, Zagreb

Date of the final exam: September, 23, 2024.

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	PORIJEKLO STABILNOG IZOTOPA UGLJIK ¹³ C	2
3.	PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	8
3.1.	<i>Nacionalni Park Plitvička jezera</i>	8
3.2.	<i>Klimatska i hidrološka obilježja</i>	10
3.3.	<i>Geologija i hidrogeologija sliva NP Plitvička jezera</i>	12
3.4.	<i>Istraživanja sedri na području Plitvičkih jezera</i>	20
4.	PRIMJENA ¹³ C IZOTOPA U ISTRAŽIVANJU TLA, VODE I SEDIMENTA	23
5.	MATERIJALI I METODE	26
6.	REZULTATI MJERENJA	29
7.	RASPRAVA	31
8.	ZAKLJUČAK	38
9.	LITERATURA	39
10.	POPIS SLIKA U TEKSTU	41
11.	POPIS TABLICA U TEKSTU	42

1. UVOD

Tijekom 2017. i 2018. godine u okviru projekta Hidrodinamičko modeliranje sustava Plitvičkih jezera pristupilo se je geokemijskim istraživanjima stijena, tla i voda na području Nacionalnog parka Plitvičkih jezera u okviru projekta Hidrodinamičko modeliranje sustava Plitvičkih jezera (u daljnjem tekstu kratica NPPJ) (BENCETIĆ KLAJIĆ, 2018; 2021). Koordinatorica projekta bila je prof. dr. sc. Zvezdana Bencetić Klaić s Geofizičkog odsjeka Prirodoslovno matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Kao partnerska institucija na projektu je sudjelovao i Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu u dijelu projekta koji se odnosi na hidrogeokemijska istraživanja, a voditeljica tog dijela projekta je bila prof. dr. sc. Sanja Kapelj.

Istraživači Geotehničkog fakulteta zajedno s istraživačima NPPJ iz Istraživačkog centra dr. Ivo Pevalek sudjelovali su u prikupljanju uzoraka, određivanje kemijskog sastava uzoraka dijelom je obavljeno u Laboratoriju za geokemiju okoliša Geotehničkog fakulteta dijelom u laboratoriju Istraživačkog centra Ivo Pevalek NPPJ, te laboratoriju ACTLABS u Ancasteru, Ontario u Kanadi.

U laboratoriju Instituta Jože Štefan u Ljubljani određena je vrijednost $\delta^{13}\text{C}$ u spomenutim prikupljenim uzorcima. Geokemijska istraživanja radila su se na prostoru neposrednog sliva Plitvičkih jezera gdje su i prikupljeni uzorci stijena, sedre, tla razvijenih na različitim litostratigrafskim podlogama te uzorci vode duž samog toka jezerskog sustava.

Jedan od ciljeva geokemijskih istraživanja bilo je odrediti odstupanja na osnovu raspodjele izotopa $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ u uzorku u odnosu na taj isti omjer izotopa u standardu (*u daljnjem tekstu $\delta^{13}\text{C}$*) u stijenama, tlima i vodama na priljevnom području jezerskog sustava Plitvičkih jezera, te odrediti njegovo porijeklo u tlima i vodama razmatranog područja iz različitih izvora (stijena, organske materije, atmosfere) te usporediti s rezultatima prijašnjih istraživanja.

2. PORIJEKLO STABILNOG IZOTOPA UGLJIKA ^{13}C

Ugljik (C) je kemijski element koji se po svojim fizikalnim i kemijskim svojstvima svrstava u nemetale, a u periodnom sustavu elemenata tvori ugljikovu skupinu koja se nalazi u 2 periodi i 14 skupini. Ugljikov atomski broj (Z) je 6 što znači da svaki atom ugljika ima 6 protona u jezgri. Njegova relativna atomska masa (Ar) iznosi 12,011 (URL 4).

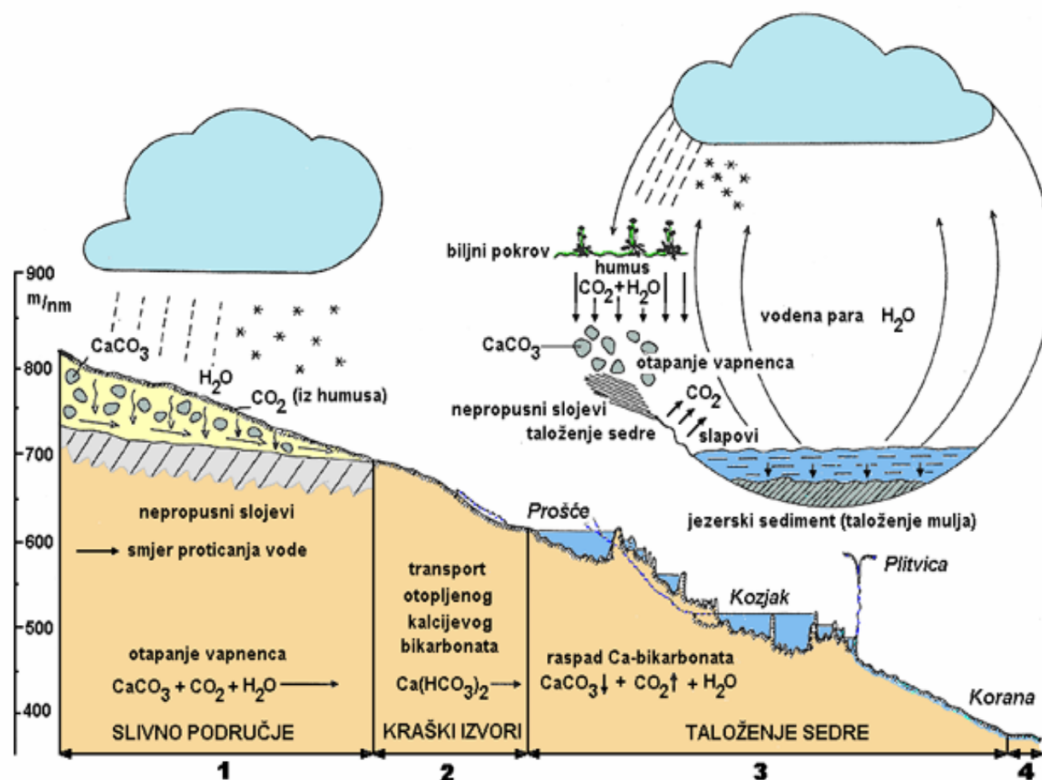
Ugljik ima ukupno 14 poznatih izotopa, od kojih su neki prirodni, a neki dobiveni pri fizikalnim eksperimentima dakle sintetski. U prirodi su najzastupljenija tri izotopa, ^{12}C , ^{13}C i ^{14}C . Izotop ^{12}C u jezgri ima 6 protona i 6 neutrona. Jezgra ^{13}C izotopa sastoji se od 6 protona i 7 neutrona. U jezgri ^{14}C izotopa nalazi se 6 protona i 8 neutrona.

Najzastupljeniji stabilni izotop ugljika u prirodi je ^{12}C i čini oko 98,89 % ukupnog ugljika, ^{13}C je stabilni izotop kojeg nalazimo u otprilike 1,11 % ukupnog ugljika, a ^{14}C je radioaktivni izotop koji čini vrlo malen postotak ukupnog ugljika na Zemlji, a poluvrijeme raspada mu je oko 5 730 godina ($T_{1/2} = 5730 \pm 40$ godina).

U prirodi izotopi ugljika nastaju u višim dijelovima atmosfere, gornjem dijelu troposfere i stratosferi kao rezultat interakcije atoma dušika (^{14}N) s termalnim neutronima (n).

Ugljik je jedan od bitnih elemenata od kojeg se sastoje osnovne strukture organskih spojeva, te ima ključnu ulogu u biokemijskim procesima. U prirodi ga nalazimo u osnovnom obliku kao elementarni ugljik (C), plinovima poput ugljikovog dioksida (CO_2), metana (CH_4) i drugih, zatim u karbonatnim mineralima npr. kalcitu (CaCO_3), aragonitu (CaCO_3) i dolomitu ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) i brojnim drugim karbonatima i nekarbonatima. U prirodnim vodama najčešće je nazočan u obliku karbonatne kiseline (H_2CO_3) u kiselom pH području, hidrogenkarbonatnog iona (HCO_3^-) u slabokiselom, neutralnom do slaboalkalnom području te kao karbonatni ion (CO_3^{2-}) u alkalnom području. Brojni organski spojevi poput humina, fulvičnih i huminskih kiselina sadrže ugljik.

Ciklus ugljika ključan je za održavanje ravnoteže u ekosustavu, gdje se ugljik iz atmosfere prenosi kroz različite biološke i geokemijske procese. Bitnu ulogu ugljik ima kroz utjecaj ugljikovog dioksida na globalne promjene na Zemlji kroz takozvani „*efekt staklenika*“, te kao bitan ravnotežni agens između atmosfere i oceana (MOOK, 2000). Uključen je i u geokemijske procese nastanka karbonatnih stijena (slika 1).



Slika 1. Geokemijski ciklus ugljika na području Plitvičkih jezera (preuzeto iz BAREŠIĆ,2009)

Najveći spremnik ugljika uglavnom u obliku spoja kalcijevog karbonata (CaCO_3) su marinski i kopneni sedimenti, zatim brojnih organski spojevi u ležištima ugljena, nafte i plina i drugih organskih sedimenata u različitim morskim i kopnenim facijesima, u tlu, močvarnim, jezerskim, riječnim i morskim sedimentima.

U krškim područjima kao što je područje Plitvičkih jezera otopljeni anorganski ugljik (u daljnjem tekstu engl kratica TIC, *total inorganic carbon*) nastaje otapanjem karbonatnih stijena odnosno minerala. Pretežito je riječ o kalcitu (CaCO_3) i u puno manjoj mjeri dolomitu ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), zbog njegove jako slabe topljivosti. Onaj dio ugljika koji se nalazi u obliku otopljenih karbonatnih iona naziva se otopljeni anorganski ugljik (u daljnjem tekstu engl. kratica DIC, *dissolved inorganic carbon*).

Još jedan bitan izvor ugljika u vodi jezerskog sustava je razgradnja organske materije (OM). Njegov ukupni sadržaj u suspendiranoj, nedisociranoj i u otopljenom obliku naziva se ukupni organski ugljik (engl kratica TOC, *total dissolved organic carbon*).

Ugljik koji ulazi u vodeni sustav izvorskim vodama, povremenim i stalnim pritokama, ispiranjem iz tla i razgradnjom organske materije u jezerima, naziva se otopljeni organski ugljik (u daljnjem tekstu engl kratica DOC, *dissolved organic carbon*).

Fizikalna i kemijska svojstva vode u jezerima utječu na taloženje slatkovodnih karbonata (sedre, karbonatnog mulja i prevlaka na biljnim ostacima), kao i na fotosintezu primarnih proizvođača kao što su biljke, alge i bakterije.

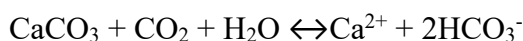
Otapanje karbonatnih minerala u prirodnim uvjetima događa se djelovanjem karbonatne kiseline (H₂CO₃) na minerale u tlu, odnosno zoni trošenja stijena podloge tla. Karbonatna kiselina u vodenim prirodnim sustavima manjim dijelom nastaje otapanjem atmosferskog CO₂, a većim dijelom otapanjem CO₂ u tlu koji ondje nastaje respiracijom bilja (disanjem) i razgradnjom organske materije. Razlog tomu je činjenica da je parcijalni pritisak CO₂ u atmosferi (10^{-3,5}) manji nego u površinskim i poglavito podzemnim vodama (>10^{-3,5}).

Otapanjem karbonatnih stijena voda se obogaćuje pretežito ionima kalcija, hidrogenkarbonata i karbonata, ali i drugim ionima ovisno o mineralnom sastavu karbonatnih stijena.

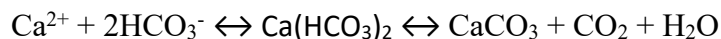
U prirodnim sustavima možemo razmatrati četiri osnovna slučaja karbonatne ravnoteže:

- otapanje atmosferskog CO₂ u kišnici ili sustav CO₂ – H₂O,
- otapanje karbonata u čistoj vodi ili sustav CaCO₃ – H₂O,
- otapanje kalcijevog karbonata u vodi pod konstantnim tlakom ili sustav CaCO₃ – H₂O – CO₂ (otvoreni sustav otapanja karbonata),
- zatvoreni sustav otapanja karbonata.

Krške površinske i podzemne vode uglavnom pripadaju otvorenom sustavu CaCO₃ – H₂O – CO₂ stoga je glavna komponenta DIC-a u njima hidrogenkarbonat ion koji nastaje otapanjem vapnenca prema reakciji



Do taloženja karbonata u površinskim i podzemnim vodama dolazi pri prezasićenosti vode s pojedinom karbonatnom mineralnom fazom. Na primjeru kalcita prema reakciji



U istraživanju porijekla ugljika u tlu, vodi i sedimentima od velikog značenja je određivanje omjera stabilnih izotopa ugljika npr. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ što je posljedica izotopne frakcionacija ili odjeljivanje lakšeg (^{12}C) od težeg izotopa (^{13}C) kao posljedica fizičkih, kemijskih i biokemijskih reakcija. Pri tome vrijednost $\delta^{13}\text{C}$ je rezultat odstupanja omjera $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ u standardu u odnosu na taj omjer u uzorku. Najpoznatiji standard je rostrum belemnita iz formacije Pee Dee u SAD-u, a označava se kao standard V-PDB. U međuvremenu su za različite uzorke uspostavljeni i drugi standardi. Izračun $\delta^{13}\text{C}$ u nekom uzorku stoga je prema jednadžbi

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{uzorak}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{V-PDB}}} - 1 \right) * 1000 = \quad \text{‰}$$

Analitička tehnika kojom se određuje odstupanje mase težeg u odnosu na lakši izotop naziva se spektrometrija masa.

Kada se CO_2 iz atmosfere otapa u vodi gotovo i nema frakcionacije između stabilnih izotopa ugljika CO_2 u molekulskom obliku pa $\delta^{13}\text{C}$ samog CO_2 otopljenog u vodi odgovara onom u atmosferi što otprilike iznosi $\delta^{13}\text{C} \approx -7 \text{‰}$ (IAEA, 1981, 1983). Međutim prethodna činjenica je vremenom korigirana te je ustanovljeno da tijekom otapanja atmosferskog CO_2 u vodi, ^{13}C zbog iznimno male frakcionacije postaje neznatno osiromašen te je u vodama gdje se otapa CO_2 vrijednost omjera malo negativnija i iznosi $\delta^{13}\text{C} \approx -8 \text{‰}$ (APPELO, POSTMA, 2009).

Tijekom disanja biljaka i živih bića lakša je ugradnja u organizme lakšeg izotopa (^{12}C), a tijekom taloženja iz prezasićenih vodenih otopina u talog se ugrađuje uglavnom teži izotop ugljika (^{13}C) te su stoga i karbonatni sedimenti izotopno teži od vode iz koje se talože. Stari marinski karbonati i morska voda imaju vrijednost $\delta^{13}\text{C}$ od -1 do 1‰ .

Većina biljaka ima vrijednosti $\delta^{13}\text{C} = -26 \pm 5 \text{‰}$. Iznimka su neke trave, žitarice, kukuruz i šećerna trska s $\delta^{13}\text{C} \approx -12 \pm 3 \text{‰}$. Detaljnije, organska tvar (engl. *organic matter*, OM) koja je nastala raspadom biljaka ciklusa C_3 ima vrijednosti $\delta^{13}\text{C}$ od -20 do -32‰ što prosječno iznosi oko -27‰ , dok organska tvar nastala ciklusom raspada C_4 biljaka ima vrijednosti

$\delta^{13}\text{C}$ od -17 do -9 ‰ prosječno oko -12 do -13 ‰. Ciklus raspada C_4 podrazumijeva ciklus raspada biljaka u suhim i slanim tlima. Općenito tijekom razgradnje organske tvari oslobađa se izotopno osiromašen CO_2 (negativnije vrijednosti omjera) koji kao takav ulazi u tlo, površinske i podzemne vode.

Na putu kroz tlo do podzemne vode, voda otapa biogeni CO_2 koji ondje nastaje respiracijom bilja i raspadom OM. Taj CO_2 biogenog porijekla ima isti omjer stabilnih izotopa kao i biljke u priljevnom području. Zbog činjenice da je parcijalni tlak CO_2 mnogo manji od parcijalnog tlaka biogenog CO_2 , pri otapanju karbonata mnogo je manji doprinos atmosferskog CO_2 od biogenog. Stoga negativnije vrijednosti omjera znače i veći udio biogenog ugljika, a pozitivnije veći udio anorganskog ugljika nastalog otapanjem stijena, utjecajem mora ili izotopnom izmjenom s atmosferskim CO_2 .

$\delta^{13}\text{C}$ vrijednost DIC-a u vodama može iznositi približno od -11 do -16 ‰, jer ovisi o:

- izotopnom sastavu ugljika ulaznih voda (izvori, oborine),
- izmjeni CO_2 između atmosfere i vode,
- omjeru fotosinteza/disanje biljaka unutar jezera.

Pomoću $\delta^{13}\text{C}$ dobro možemo odrediti pretežito porijeklo ugljika u jezerskoj vodi i u istaloženom karbonatu jer je dobar pokazatelj promjena u okolišu kao i posljedica promjena klime. Kada se taloži karbonat iz bikarbonata ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$), njegov temperaturni efekt na $\delta^{13}\text{C}$ je vrlo mali ($0,0355$ ‰/°C) pa je frakcionacija između DIC-a i taloženog karbonata vrlo mala. Na primjer pri temperaturi od 16°C (tipična srednja ljetna kontinentalna temperatura vode), $\delta^{13}\text{C}$ kalcita je za $1 - 2$ ‰ pozitivniji od $\delta^{13}\text{C}$ DIC-a iz kojeg se taloži jer se tijekom taloženja zbog veće mase ugljika u talog lakše ugrađuje teži izotop.

Oborine koje prolaze kroz tlo ili sloj humusa u kojem je CO_2 nastao raspadom biljaka tj. organske materije obogaćuju se s CO_2 te pritom i otapaju vapnenac u tlu gdje dolazi do sljedeće reakcije



Tako formiran CO_2 važan je važan je za formiranje DIC-a u podzemnim vodama.

Vrijednosti pH od 6 do 10 ukazuju da je otopljeni ugljik pretežito u obliku HCO_3^- iona. Kada u vodi nalazimo HCO_3^- u ravnoteži s plinovitim CO_2 , $\delta^{13}\text{C}$ pozitivniji je za 10 ‰ od CO_2 pa vrijednosti $\delta^{13}\text{C}$ za HCO_3^- nastao iz CO_2 iz tla iznose između -22 i -10 ‰. Morski bikarbonat koji je u ravnoteži s atmosferskim CO_2 ima vrijednosti $\delta^{13}\text{C}$ od 1 – 1,5 ‰ pri temperaturi 15 – 20°C. Kalcit koji se taloži iz ovog hidrogen karbonata ima vrijednosti $\delta^{13}\text{C}$ od 2 – 2,5 ‰, što su pritom i vrijednosti izmjerene u recentnim morskim karbonatima. Nadalje vrijednosti $\delta^{13}\text{C}$ DIC-a u podzemnim vodama uvelike ovise o raspadnutoj organskoj tvari ili humusu pa kasnije i o otapanju vapnenca i mogućnosti izmjene s atmosferskim CO_2 .

Možemo zaključiti ukoliko dođe do nekih klimatoloških promjena te se prilikom toga i biljne vrste promatranog područja promijene dakle i izotopni sastav ugljika, mijenjaju se i vrijednost $\delta^{13}\text{C}$ nastalog CO_2 , DIC-a i karbonata koji se iz vode taloži. Veće vrijednosti $\delta^{13}\text{C}$ DIC-a očekuju se u vodama koje prolaze kroz krška područja zbog otapanja vapnenca.

Kako bi shvatili sve procese potrebno je poznavanje koncentracije ukupnog organskog ugljika (engl. kratica TOC, *total organic carbon*) koji je osnovni pokazatelj udjela organske tvari u sedimentu. Uobičajeno organska tvar sadrži oko 50 % TOC-a. Kako sama koncentracija TOC-a ovisi o unosu organske tvari i njihovoj razgradnji u jezeru možemo zaključiti kako se udaljavanjem od obale smanjuje utjecaj organske tvari.

3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

3.1. Nacionalni Park Plitvička jezera

Plitvička jezera veličanstveni su fenomen smješten između planinskog lanca Male Kapele na zapadu i sjeverozapadu i Ličke Plješivice na jugoistoku (slika 2). Nalaze se u središnjem dijelu hrvatskog područja Dinarida u pretežito krškim karbonatnim stijenama te su zbog svoje iznimne ljepote proglašena prvim nacionalnim parkom Republike Hrvatske 1949. godine. Njihova planetarna prirodna ljepota, posebnost geološke i hidrogeološke građe zajedno s biološkim bogatstvom i raznolikošću prepoznata je te i uvrštena na Listu kulturne i prirodne baštine UNESCO-a (*United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization*) 1979. godine (URL 3).



Slika 2. Položaj Nacionalnog parka Plitvička jezera (preuzeto iz: URL 7))

Park zauzima površinu nešto manju od 300 km² te je svojim najvećim dijelom prekriven šumskom vegetacijom dok najatraktivniji dijelovi vodene površine poput jezera zauzimaju nešto manje od 1 % ukupne površine. Niz od 16 imenovanih jezera i nekoliko manjih zajedno s površinskim tokovima dio su sliva i izvora rijeke Korane. Jezera su podijeljena na Gornja jezera koja se nalaze na dolomitnoj podlozi sastavljena od 12 jezera sa dva najveća jezera u sustavu imenima Kozjak i Prošćansko jezero dok su Donja jezera uvučena u vapnenačkom kanjonu koja čine četiri manja jezera.

Sva jezera međusobno se nadopunjuju te tako voda iz viših jezera koja se nalaze na višoj nadmorskoj visini putuje prema nižim jezerima ostavljajući za sobom prekrasan krajolik. Područje Plitvičkih jezera pretežito je krško područje nastalo u karbonatnim stijenama, te se takvo područje odlikuje krškim morfološkim oblicima kao što su ponikve, špilje, jame, krški izvori itd.. Jedinstven pogled daju nam sedrene barijere koje su nastale pri specifičnim fizikalno-kemijskim uvjetima pri čemu dolazi do precipitacije slatkovodnih karbonata u obliku spomenutih jezerskih sedrenih barijera i karbonatnih sedimenata koji se talože na dnu jezera i inkrustriraju ostatke biljnog materijala u jezerima. Nadmorska visina područja je od 505 m do 636 m n.v., dok je prosječna temperatura zraka iznosila 9,1°C za razdoblje od 1986. – 2010. godine.

Plitvička jezera napajaju se iz tri glavna izvora koji tvore rječice Crna rijeka, Bijela rijeka i rijeka Plitvica, te nekoliko manjih izvora Kavga i Pećina, i izvorska zona povremenih manjih procijedih izvora Rječice. Rijeka Korana, koja pripada dunavskom slivu, nastaje otjecanjem vode iz sustava Plitvička jezera. Glavna karakteristika same rijeke Korane od Plitvičkih jezera je njezin postupan, ali stalan gubitak vode uz korito rijeke, što dovodi do toga da tijekom ljetnih sušnih razdoblja rijeka ostaje potpuno bez vode približno oko 1 km nizvodno od jezera kod mosta na istoimenoj rijeci.

3.2. Klimatska i hidrološka obilježja

S obzirom na svoje prirodne ljepote, sedrene barijere i specifičan ekosustav Plitvička jezera su oduvijek bila mjesto zanimanja i istraživanja znanstvenika iz različitih područja. Prethodna istraživanja su rađena u području geologije, hidrogeologije, geografije, geomorfologije, speleologije te svojstva kemijskih i bioloških značajki sedri i uvjeta njihovog nastanka. Fenomen sedrenja iznimno je osjetljiv na geokemijske, hidrološke i klimatske promjene. Stoga je zaštita od onečišćenja voda, tala i sedimenta kao i procjena klimatskih promjena iznimno bitna za opstanak ovog jedinstvenog ekološkog sustava.

Sva jezera, površinske i podzemne vode NPPJ pripadaju slivu rijeke Korane, a jezera unutar parka tek su mali dio od svega 0,65 % same površine. Mnoga hidrološka istraživanja na području parka prekinuta su za vrijeme Domovinskog rata te su nastavljena godinama kasnije. Kada su prekidi između istraživanja bili kraći podaci su nadomješteni, ali u slučaju dužih prekida podataka u istraživanjima nema.

U svom radu BONACCI (2012) analizom vodostaja (minimalni, maksimalni i godišnji vodostaj) na vodomjernoj postaji Prošće na Prošćanskom jezeru i Kozjak most na jezeru Kozjak uspoređuje sa ranije objavljenim radovima. Dolazi do zaključka kako je na tim mjernim postajama do 1987. godine uočen porast vodostaja što je rezultat rasta samih sedrenih barijera u jezerima. Istraživanja koja su se obavljala nakon duže stanke i nastavljaju se poslije 1997. godine ukazuju na trend opadanja vodostaja u iznosu od 1 cm godišnje. Moguće uzroke opadanja vodostaja poistovjećuje sa prestankom rasta sedrenih barijera, te napominje kako je u svim mjernim postajama u razdoblju od 2001. – 2011. godine opažen pad što bi moglo biti rezultat ekstremno jake suša 2011. godine.

Analiza protoka (minimalni godišnji, maksimalni godišnji i srednji godišnji protok) na istim mjernim postajama kao i za analizu vodostaja ukazuju na uočljiv pad. Za minimalni godišnji protok pad iznosi prosječno oko 10 l/s godišnje, za srednji godišnji protok on iznosi 50 l/s godišnje, dok za maksimalni godišnji protok pad iznosi 200 l/s godišnje. Pretpostavlja se da pad samog vodostaja postoji i za ranija razdoblja mjerenja od 1953. godine. Proračunom kompletnih podataka za prosječni godišnji gubitak vode na potezu od Korane do ušća Plitvice i vodomjerne postaje Luketići u razdoblju 1979. – 1990. godine i 1996. – 2011. godine iznosi 0,84 m³/s ili 25,8 % od ulazne količine vode. Godina 2010. spomenuta je kao iznimka jer u njoj nije bilo gubitaka što je rezultat izrazito vlažne godine.

Na postaji Saborsko zabilježen je niz vrijednosti godišnjih oborina u razdoblju od 1961. – 2011. godine gdje njihova srednja vrijednost iznosi 1617 mm. Taj niz podijeljen je na tri podrazdoblja u kojima prosječna godišnja oborina iznosi:

- 1) 1700 mm za period 1961. – 1981.
- 2) 1378 mm za period 1982. – 1991.
- 3) 1647 mm za period 1992. – 2011.

gdje je uočeno da su u posljednjih 21 godinu oborine u porastu. Na temelju tih podataka nažalost ne postoji povezanost između oborina i vodostaja u Nacionalnom parku.

Srednja godišnja temperatura na području parka podijeljena je na dva podrazdoblja gdje za prvo razdoblje od 1960.-1997. godine srednja temperatura zraka iznosi 8,69 °C, dok za razdoblje od 1998.-2011. godine iznosi 9,21 °C. Porast srednjih vrijednosti također je uočen i u temperaturama zraka u prosjeku 0,01 °C godišnje što bi djelomično moglo utjecati na sniženje protoka i vodostaja, ali potrebna su još detaljnija istraživanja te problematike.

Klimatski uvjeti u slivu Plitvičkih jezera su tipično planinski što dovodi to toga da je i sam tok obilniji u proljeće i jesen zbog povećanih oborina, dok je vjetra pretežno sjeveroistočnih smjerova. Značajan dio izvora vode NPPJ su izvori, odnosno potoci Crne i Bijele rijeke i potok Plitvice koji vodom opskrbljuje Veliki slap koji osim što je vizualno vrlo atraktivan čini uz dotjecanje iz jezerskog sustava izvorsku zonu rijeke Korane. Izvor Plitvice treći je najveći krški izvor, a voda iz krškog izvora prihranjuje se iz vrlo propusnih karbonatnih stijena planinskog područja Mala Kapela. U posljednjih deset godina količina vode koja teče preko Velikog slapa u razdobljima suše ozbiljno je smanjena što dovodi do potencijalno velikih problema samih sedrenih barijera i tokova. Provedena mjerenja protoka duž potoka Plitvice rađena su na tri mjesta uglavnom tijekom suhih perioda. Tako je, na primjer, u iznimno suhom razdoblju u listopadu 2006. godine iz potočne zone teklo 265 l/s vode (100 %). Na mjernom profilu nizvodno u središnjem dijelu vodotoka teklo je 140 l/s (53 %), a prije Velikog slapa je izmjereno samo 74 l/s (38 %). Gubitci duž toka rezultat su postojanja dispergirane ponorne zone nizvodno od sela Plitvice (BIONDIĆ i sur., 2010).

3.3. Geologija i hidrogeologija sliva NP Plitvička jezera

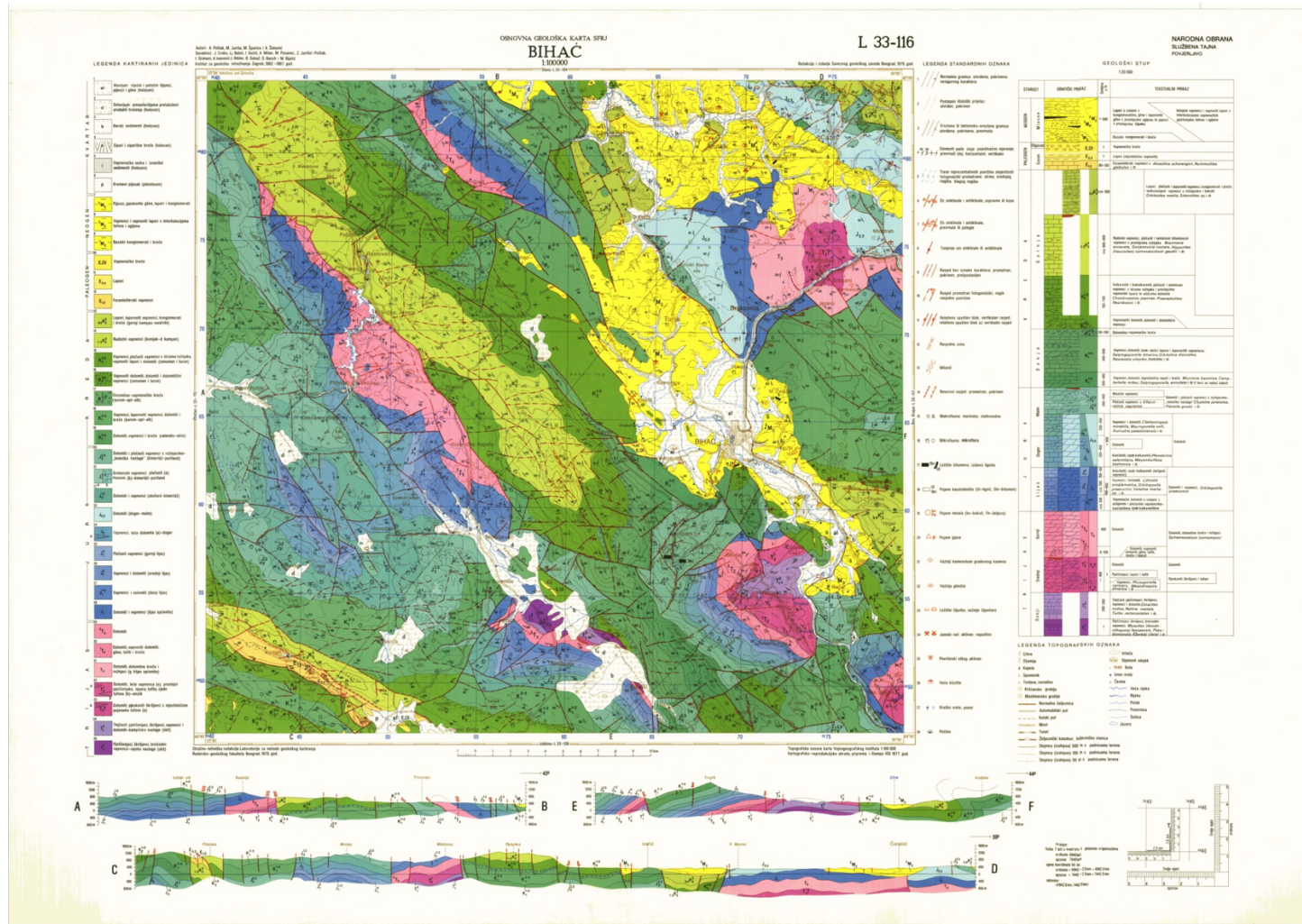
Područje Plitvičkih jezera pripada megastrukturnoj jedinici Dinarida gdje je osnovna značajka samog prostora postojanje debelog slijeda karbonatnih stijena, složene tektonske strukture s pojavom tangencijalnih tektonskih oblika (preljeva) s mjestimice vrlo dubokim kršem. Niz karbonatnih stijena debljine i do nekoliko tisuća metara fragmentirane su u tektonske blokove. Nakon što se iz sustava ispusti podzemna voda dolazi protoka do uzdužnih rasjeda na sjeveroistočnoj strani najvećeg jezera Kozjak bez ikakvih gubitaka. Nakon nevidljive barijere dolazi tijekom hidrološki sušnih razdoblja godine do postupnog gubitka vode iz samog sustava što na kraju i vidimo kao potpuno isušivanje rijeke Korane u koritu rijeke nizvodno od sela Korana i mosta na istoimenoj rijeci kroz ponornu zonu. Trasiranjem ponorne zone ustanovljena je njena povezanost s izvorom Klokot u gornjem slivu rijeke Une kod Bihaća u susjednoj Bosni i Hercegovini (BIONDIĆ i sur., 2010).

NPPJ se nalazi na prostoru vrlo složenih tektonskih obilježja i karbonatnih stijena koje imaju svoju različitu prirodnu propusnost, te omogućavaju u konačnici prirodno održavanje jezerskog sustava kao i poniranje voda u podzemlje.

Geološku građu NP Plitvička jezera čine naslage starosti Trijasa, Jure i Krede (slika 3). Slojevi gornjotrijaskih i donjojurskih dolomita i laporoviti vapnenci uspješno sprječavaju vertikalnu cirkulaciju vode i čine dobre prirodne barijere. Kvarterna sedra prekrivaju mezozojsku podlogu u dolini Plitvičkih jezera i njihovih pritoka. Slabo propusni trijaski dolomiti koji su neophodni za sam nastanak i formiranje takozvanih Gornjih jezera čine prepreku ispuštanja vode iz velikog karbonatnog bazena na sjeveroistočnim obroncima planine Male Kapele. Sama površinska pojava je tektonski fenomen nastao pomoću karbonatnih stijena na tom području.

Razdoblje kvartara je prilično značajno za samo tumačenje nedavnih hidroloških odnosa. Nakon završetka taloženja neogenskih sedimenata u tadašnjem Panonskom bazenu nastupa razdoblje intenzivne erozije površinskim i podzemnim vodama s transportom i djelomičnim taloženjem sedimenta na površinskim potocima. Mnoga izolirana jezera u području Dinarida koja su nastala na granici neogena i pleistocena danas su krška polja. Površinska i podzemna krševitost i širenje površinskih slivnih područja razvijala su se u kopnenoj fazi Dinarida. Od tada sliv Proščanskog jezera pripada Maloj Kapeli, dok jezero Kozjak poprima blagu ekspanziju površinskog sliva zbog većinom nepropusnih dolomita u

njegovom gornjem dijelu. Nakon toga dolazi do povećanog priljeva vode iz okolnih tokova, Bijeke rijeke i Crne rijeke u Prošćansko jezero koje zbog nemogućnosti zadržavanja vodne ravnoteže uzrokuje erozijski prodor vode 100 m nizvodno prema jezeru Kozjak. Zbog navedenih promjena dolazi do hidrološke povezanosti između Prošćanskog jezera i jezera Kozjak koja su međusobno udaljena 1700 m. Zbog velike nakupljene količine vode u jezeru Kozjak naposljetku dolazi i do preljeva na područje nizvodno od dolomitnih barijera te urušavanjem relativno tankih lukova podzemnih šupljina i erozijskim otvaranjem kanjona rijeke Korane postupno se oblikuje cijeli jezerski sustav. Izvor i vodotok Plitvica imali su razvojni ciklus sličan onom na Prošćanskom jezeru, gdje se sliv proteže na karbonatno područje Male Kapele s postupnim povećanjem količine vode koja je tekla rijekom Plitvicom i dalje površinskim i podzemnim putem do kanjona rijeke Korane (BIONDIĆ i sur., 2010).



Slika 3. Geološka karta područja oko Plitvičkih jezera (POLŠAK i sur., 1962-1967, OGK list Bihać, M: 1:100 000 (preuzeto iz URL 5))

Voda koja teče podzemno i površinski iz planinskog dijela Like slijeva se u sustav Plitvičkih jezera pa preko njih dalje nastavlja svoj put preko rijeka Korane i Une, odnosno u sliv Save, odnosno sliv Crnog mora.

Iz jezera Kozjak svakodnevno se crpe velike količine vode kako bi se opskrbile potrebe turista u samom parku i okolnim selima. Iako se nalazi na rubu dolomitne barijere, proteže se preko uzdužnog rasjeda u dijelu vapnenačkih krednih naslaga. Sposobnost zadržavanja vode u donjem dijelu Kozjaka i daljnje površinsko otjecanje duž Donjih jezera leži u postojanju sedrenih barijera, relativno debelom nanosu karbonatnog sedimenta i sedrenim tvorbama koje ispunjavaju pukotinske prostore. (SRDOČ i sur., 1986; BIONDIĆ i sur., 2010) Analizom dviju bušotina koje su izbušene dublje od najdubljeg dijela jezera Kozjak, uzvodno i nizvodno otkrivene su šupljine i špilje potpuno ili djelomično ispunjene sedrom (BIONDIĆ i sur., 2010).

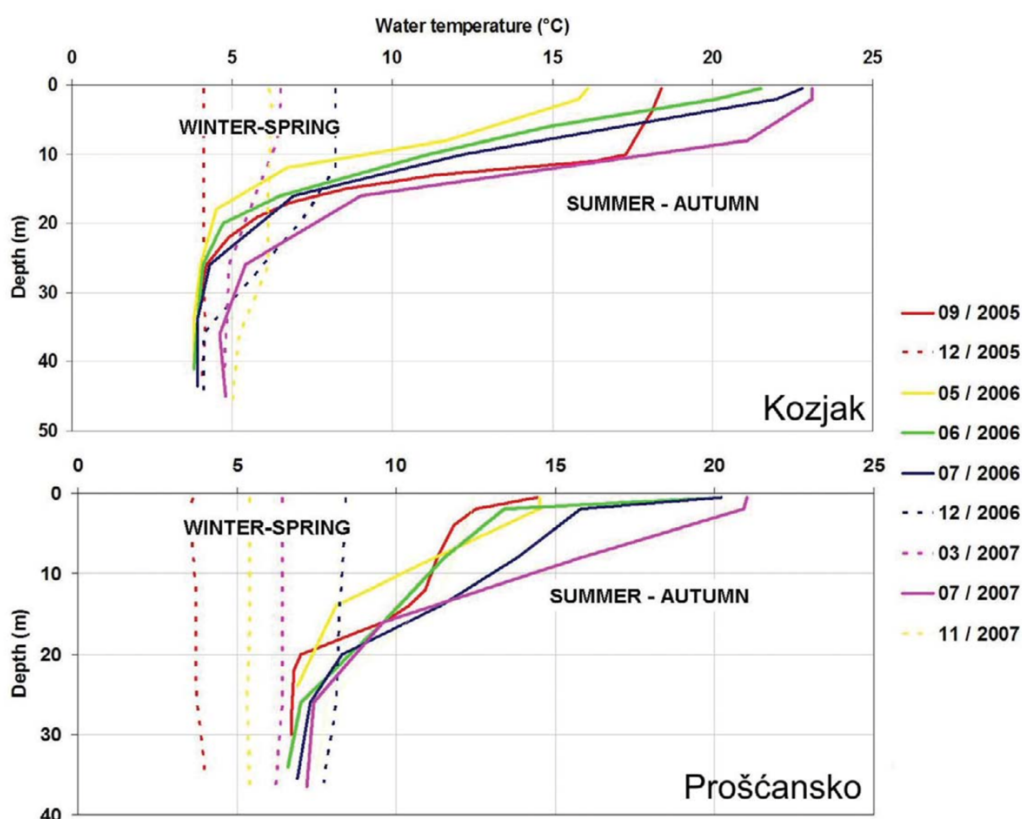
Većina vode koja teče kroz Plitvička jezera dolazi iz krških izvora gdje Crna rijeka čini 75 %, dok Bijela rijeka čini 25 % ukupne količine vode. Središnji godišnji dotok u jezera iznosi 2,14 m³/s, dok je najviši 11,60 m³/s, a najmanji 0,6 m³/s (BIONDIĆ i sur., 2010). Sva voda koja protječe kroz sustav dolazi do jezera Kozjak koje prima u prosjeku dodatnih 24 % vode iz neposrednih slivova u odnosu na tokove iz Gornjih jezera. Nastavak vodotoka kroz sustav Plitvičkih jezera dolazi preko najvećeg slapa u samom parku koji je i sam izvor rijeke Korane.

Zbog složenosti cijelog jezerskog sustava potrebno je i prikazati promjene u vrijednostima temperature, kiselosti vode (pH), specifičnoj električnoj vodljivosti (SEC) i koncentraciji otopljenog iona kalcija Ca²⁺, te pratiti njihove promjene u daljnjem razumijevanju cijelog sustava. Duž cijelog sustava vrijednost kiselosti (pH) vode varira između 7 – 8 što je za jezera i rijeke u karbonatnim terenima krša specifično. Izvorska voda u parku ima kiselost (pH) između 7,2 i 7,6, dok jezera variraju između 8,0 i 8,4. Vrijednosti specifične električne vodljivosti (SEC) postupno opadaju od izvora za 500 μS/cm što ukazuje na gubitak kalcijeva karbonata uslijed taloženja kalcita, odnosno sedre i karbonatnog sedimenta. Posebno vidljive varijacije nalazimo kod analiza iona Ca²⁺ koje prikazuju da su vrijednosti kod izvora između 60 – 70 mg/l bitno drukčije od vrijednosti na izvoru iz samo sustava koje iznose 40 – 50 mg/l. Većina hidrokemijskih istraživanja bazirala su se na dva najveća jezera u Plitvičkim jezerima. Tri lokacije raspoređene na Prošćanskom jezeru i jezeru Kozjak mjerile su hidrokemijske parametre na različitim dubinama kao što su temperatura (t), specifična električna vodljivost (SEC), otopljeni kisik, kiselost vode (pH) i

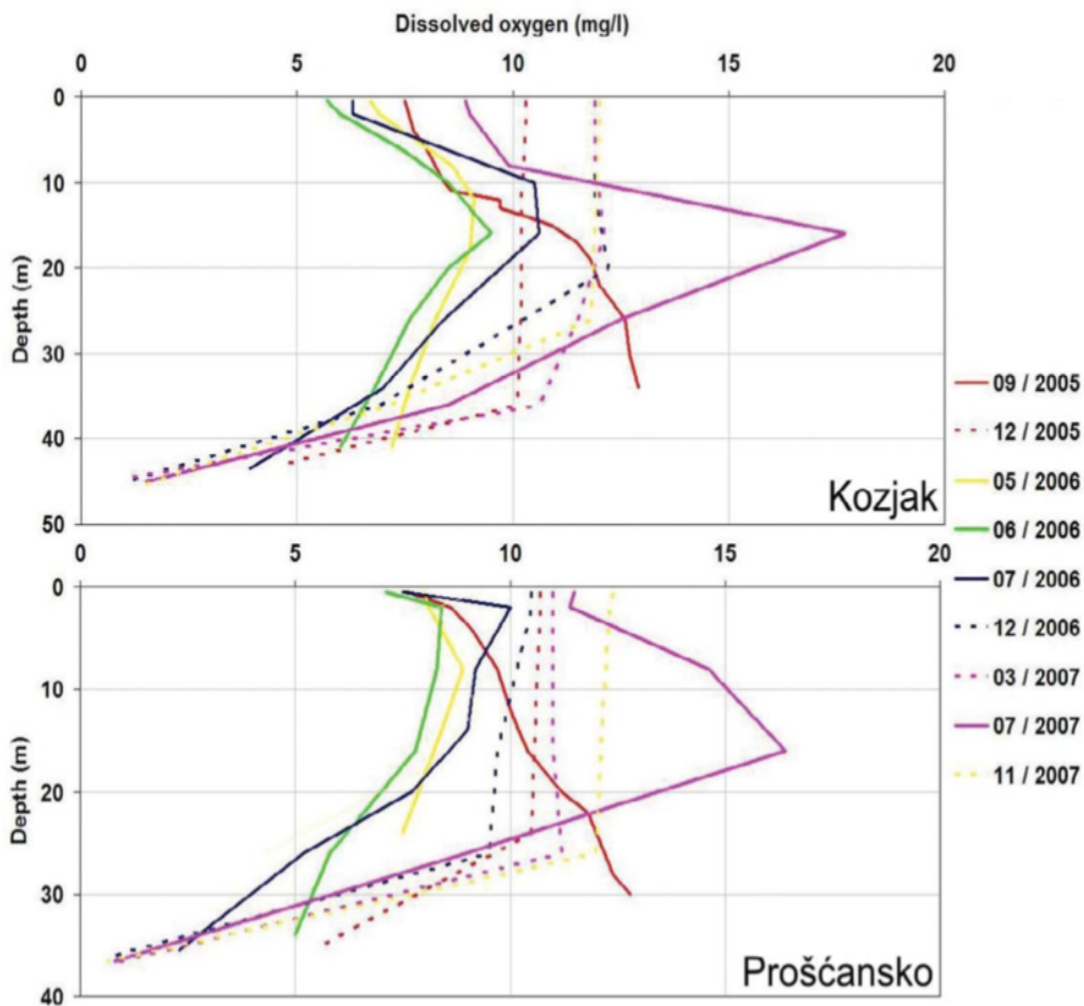
redoks potencijal (Eh), te ostale vrijednosti iona karbonatnih vrsta (Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SI_{cal} , SI_{dol} , PCO_2 i $\delta^{18}\text{O}$) koji su se uzimali za laboratorijsku analizu (BIONDIĆ i sur., 2010)

Ustanovilo se također da po dubini najvećih jezera se tijekom godine od proljeća do zime pojavljuje termalna uslojenost/stratifikacija što razdvaja postupno vodenu masu na područje pod utjecajem sezonskih temperaturnih uvjeta na zonu epilimnija, zonu termokline koja predstavlja područje s najstrmijim sniženjem temperature tijekom stratifikacije te zonom hipolimnija koji je tijekom razdoblja uslojenosti zatvoren od utjecaja s površine.

Površinska temperatura jezera kao i mjerenja temperature duž vodenog stupca (slika 4), sanitarno stanje i hidrokemijska istraživanja radila su se nekoliko puta i to na najvećim jezerima kako bi se ako je to bilo potrebno moguća zagađenja ili promjene u jezerima sankcionirala i spriječila. Sadržaj otopljenog kisika (slika 5) važan je parametar za procjenu kakvoće vode te dobar pokazatelj eutrofikacije jezera. Vidljive su sezonske varijacije, kao i smanjenje aeracije povećanjem dubine obično tijekom razdoblja duboke uslojenosti u ljetnim i jesenskim mjesecima.

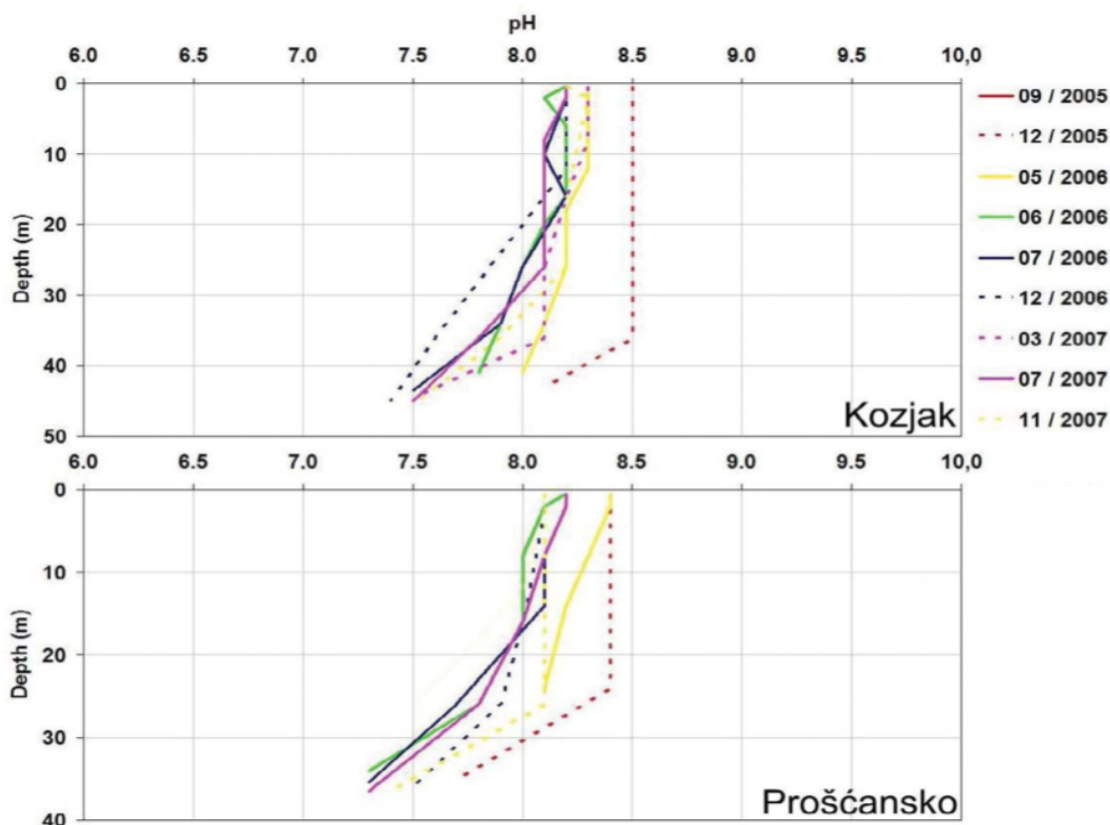


Slika 4. Sezonska temperaturna stratifikacija vode Prošćanskog jezera i jezera Kozjaka (preuzeto iz: BIONDIĆ i sur., 2010)



Slika 5. Dijagrami koncentracije otopljenog kisika u jezeru Kozjak i Prošćanskom jezeru (preuzeto iz: BIONDIĆ i sur., 2010)

Kiselost vode (pH) je jedan od važnih parametara u procjeni kakvoće vode te njegove vrijednosti s obzirom na otapanje karbonata u jezerima variraju između 8,0 – 8,5. Povećanjem dubine primijećeno je postepeno opadanje kiselosti što je prikazano na slici 6. Rezultat povećanja kiselosti s dubinom poistovjećuje se s otapanjem CO_2 nastalog raspadom organske tvari.



Slika 6. Koncentracija kiselosti vode (pH) u jezeru Kozjak i Prošćanskom jezeru (preuzeto: BIONDIĆ i sur., 2010)

Redoks potencijal (Eh) prikazuje oksidacijsko-redukcijsko stanje voda, te na tu vrijednost utječe sadržaj otopljenog kisika. Ostale vrijednosti poput iona karbonatnih vrsta također variraju s promjenom dubine.

Prema svim dosadašnjim rezultatima istraživanja velika jezera, Prošćansko jezero i Kozjak su prema svojim limnološkim obilježjima monomiktična i dimiktična jezera ovisnom o tome zaleđuje li se površina velikih jezera zimi ili ne. Monomiktična su tijekom godina kada nema pojave stvaranja ledenog pokrova preko jezera. Tada tijekom razdoblja kada temperatura površinske vode padne ispod temperature vode u najdubljim dijelovima jezera – hipolimniju, obično početkom zime, dolazi do obrate vode zbog razlike u gustoći i potpunog miješanja vode u jezeru. U tom slučaju se sastav velike mase vode homogenizira u fizikalnom – temperaturnom, hidrokemijskom i izotopnom smislu (LERMAN, 1978; BENCETIĆ KLAJIĆ i sur., 2018).

Ukoliko su zime iznimno hladne te se zaleđi površina velikih jezera, dolazi zbog razlike u gustoći vode dva puta do obrata jezerskih vodenih masa. Jednom početkom zime, a drugi

put krajem zime ili početkom proljeća neposredno nakon otapanja leda. Tada hladnija voda iz površinskih dijelova jezera počinje strujati prema dubljim dijelovima jezera potiskujući topliju vodu prema površinskim dijelovima vodene mase.

S obzirom na kakvoću jezerske vode i sadržaj organske materije te hranjivih soli dušika i fosfora jezera su pretežito oligotrofna što znači da je primarna produkcija organske materije kao i njen donos otprilike podjednak njenoj razgradnji i nema bitne naznake pojavi eutrofikacije. Povremeno tijekom razdoblja razvijene uslojenosti javlja se pojava iznimno niske koncentracije otopljenog kisika u pridnenim dijelovima velikih jezera. Međutim, već nakon prvog obrata vode ta pojava nestaje (LERMAN, 1978).

3.4. Istraživanja sedri na području Plitvičkih jezera

Jedno od bitnih istraživanja na području NP Plitvička jezera opisana su u radu ZWICKER i sur. (2005) gdje se spominju intenzivno formiranje sedrenih barijera u jezerima samog parka i povezanost oscilacije razine vode sa nastajanjem sedra.

Općenita definicija sedre (engl. *tufa*) je: „Sedra je šupljikava, porozna stijena koja nastaje taloženjem u vodi otopljenog kalcijeva karbonata pomoću biljaka, algi i mahovina“. Druga koja preciznije definira uvjete osedavanja navodi: „Sedra je produkt istaloženog kalcijevog karbonata pri temperaturnim uvjetima bliskim temperaturi okoliša i često sadrži ostatke mikrofiti i makrofiti, beskraljeznjaka i bakterija“ (ALDERTON, ELIAS, 2021).

Godine 1983. na području NP Plitvičkih jezera izvađeno je nekoliko jezgri (duljine 12 m) iz jezera Kozjak i Prošćanskog jezera gdje su izotopna ispitivanja tih jezgri pokazala da je sediment uglavnom istaložen iz vodenog DIC-a, što dokazuje da su sedre autohtonog porijekla.

Datiranjem sedre pomoću ^{14}C izotopa na današnjim tokovima Plitvičkih jezera ukazuje na formiranje aktivnih barijera u zadnjih 6 000 – 7 000 godina, dok metodom $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ analiziranih paleo sedri na starim obalama rijeka dolazimo do starosti od 90 000 i 130 000 godina. Kako se navodi u radu otkrivene su i neke sedre starosti između 250 000 – 300 000 godina. Najveća i najdublja jezera su Prošćansko jezero i jezero Kozjak koja su bila pogodna za navedeno istraživanje. Jezero Kozjak je duboko 45 m a površinu mu iznosi 0,83 km², te je tamo nađena najveća poplavna sedra s vrhom od 5 – 6 m ispod vodene površine. Izmjerena visina te sedre je 22 m na gornjoj i 37 m na donjoj nizvodnoj strani jezera.

Pretpostavka je da je brži rast sedre gledano na profilu samog jezera uzrokovalo porast vodostaja na nizvodnoj strani jezera. Prethodna istraživanja navode da je prosječna stopa porasta razine vode bila 1,35 cm godišnje što je dovelo do 17 puta bržeg taloženja sedri na dnu jezera. Analiza minimalnih i prosječnih godišnjih vodostaja na području Prošćanskog jezera i jezera Kozjak prikazuju porast iako je ispuštanje same vode u padu jer je to karakteristično za navedeno područje Dinarskog krša. Trend ubrzanog rasta sedri i smanjenog ispuštanja vode iz jezera dovodi do smanjena porasta vodostaja na godišnjem nivou, iako je zabilježen godišnji porast. Kada se u obzir uzmu svi navedeni podatci analiza je ustvrdila da je sam porast vodostaja na jezeru Kozjak proizašlo iz porasta sedri i to 22 cm godišnje ili 0,56 cm po godini. Podatci za Prošćansko jezero nažalost nisu bili dostupni ali

na temelju podataka iz drugog jezera utvrđeno je da je rast sedri u ovom jezeru tri puta veći ili 1,5 cm/god.

Osim naslaga sedri, za identifikaciju genetičkog modela sustava bitni su i drugi dijelovi jezerskog sedimenta kako bi cijeli sistem bio što točniji. Početni sediment nastao je za vrijeme izoliranih jezera u krškom području što je i jasno vidljivo na dnu najvećih promatranih jezera. Nakon toga u sedrenim se barijerama javljaju razni slojevi sedri koje za sobom donose i različitu dob samog nastajanja istih.

Prilikom proučavanja piezometarskih bušotina rađenih na jezeru Kozjak otkrivena je špilja ispunjena sedrom na dubinama ispod jezera Kozjak koja ukazuje na nastajanje preljeva u kvartaru. Tako oblikovani preljevi (sudoperi) ispunjeni su sedrom što im omogućava zadržavanje vode na sjeveroistočnom boku jezera Kozjak i onemogućava aktivne gubitke vode bez obzira na to što samo jezero „visi“ u odnosu na okoliš. Kako bi se ustanovili postoji li otjecanje s područja Plitvičkih jezera rađeni su testovi trasiranja toka podzemnih voda. U prirodnu špilju ubačeno je 60 m³ vode sa 30 kg trasera natrijevog fluoresceina. Nakon 19 dana traser se pojavio vizualno kao i u uzorcima na izvoru Klokot u gornjem toku rijeke Une kod Bihaća u Bosni i Hercegovini, a to je 17,6 km udaljeno od mjesta ubacivanja trasera.

BAREŠIĆ (2009) u svom radu navodi kako se Ivo Pevalek bavio nastajanjem sedri i tijekom svojih istraživanja utvrdio je specifične biljne zajednice algi i mahovina koje uvjetuju rast i oblikovanje sedrenih naslaga. Također navodi kako je i Pavletić proučavao karakteristične mahovine na kojima se razvijaju sedre, te je sedru nastalu na Plitvičkim jezerima podijelio na dva načina nastanka. Sedra nazvana krateneuronska prema mahovini *Cratoneurum commutatum* i briumska prema mahovini *Bryum pseudotriquetrum*.

Razna proučavanja međudjelovanja biljnih zajednica i fizikalno kemijskih procesa u stvaranju sedri Plitvičkih jezera nastavili su Matoničkin i brojni drugi istraživači (BIONDIĆ i sur., 2010; HORVATINČIĆ i sur., 2014). Opsežna kemijska mjerenja vode rađena su u svrhu određivanja uvjeta taloženja sedre na Plitvičkim jezerima. Rezultati dobiveni tim mjerenjima pokazuju da nastanak i taloženje jezerskih sedimenata i sedri se može protumačiti procesom heterogene nukleacije na mineralnom i skeletnom detritusu kao što su ljuštare dijatomeja uz indeks prezasićenosti jezerske vode u rasponu 5 – 7. Ustanovljeno je da su taloženje kalcita i sedrenje na Plitvičkim jezerima posljedica procesa koji je biološki induciran djelovanjem alga i cijanobakterija koje svojom fotosintetskom aktivnošću utječu na kemizam vode i tako pospješuju taloženje.

SRDOČ i sur. (1986) uočili su da se kalcit lako taloži na svim prirodnim podlogama kao što su naslage lišća, drva ili makrofita, ali i na umjetnim podlogama poput plastičnih

ploča, dok taloženje nije vidljivo na bakrenim mrežicama. Bakar nije pogodan za rast i razvoj algi te tako sprječava taloženje kalcita. Kao dobar inhibitor taloženja sedre pokazao se i DOC koji je bogat aminokiselinama koje reagiraju zajedno s kalcitom. Taloženje sedri odvija se tokom cijele godine ali je znatno intenzivnije ljeti dok je zimi proces taloženja većinom anorganski.

4. PRIMJENA ^{13}C IZOTOPA U ISTRAŽIVANJU TLA, VODE I SEDIMENTA

Geokemijska istraživanja izotopa ^{13}C u sedimentima, vodi i sedri Plitvičkih jezera bitan je pokazatelj izvora samog ugljika u vodi (BAREŠIĆ, 2009; HORVATINČIĆ i sur., 2014).

Otopljeni organski ugljik može biti autohtonog podrijetla, tj. proizveden je fotosintezom u vodi fitoplanktonom i alohtonog podrijetla kojeg površinska i podzemna voda dovodi u jezerski sustav ispiranjem tla.

Vrijednosti $\delta^{13}\text{C}$ u otopljenom anorganskom ugljiku ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) mjeri se zbog utvrđivanja porijekla samog ugljika u ukupnom anorganskom ugljiku (TIC), a mjerimo ga kako bi odredili stupanj izmjene ugljika između otopljenog anorganskog ugljika i atmosferskog CO_2 . Izmjerene vrijednosti $\delta^{13}\text{C}$ ukazuju na utjecaj promjene temperature i promjene intenziteta primarne produkcije. Uspoređujući $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ i vrijednosti u istaloženom karbonatu ($\delta^{13}\text{C}_{\text{karb}}$), jezerskom sedimentu i sedri dolazimo do zaključka je li karbonat taložen u ravnotežnim uvjetima ili je prilikom samog taloženja došlo do poremećaja koji može biti posljedica promjene intenziteta primarne produkcije. Sličnosti ili razlike između $\delta^{13}\text{C}_{\text{karb}}$ i $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ukazuju na porijeklo istaloženog jezerskog sedimenta, tj. je li većim dijelom nastao taloženjem u samom jezeru (autohtoni) ili je donešen pritocima ili ispiranjem okolnog materijala (alohtoni).

Uočavamo da su vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ negativnije na izvorima i pritocima (što ukazuje da je veći dio ugljika organskog porijekla) uz prisutne manje sezonske varijacije, dok su na jezerima vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -a općenito više uz jače izražene sezonske varijacije.

Izvori, jezera i pritoci različiti su dijelovi vodnog sustava u parku u kojima se razlikuju vrijednosti prikupljenog otopljenog ugljika zbog raznih procesa koji utječu na sastav izotopa. Izvori i pritoci imaju više negativnije vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ između $-13,5$ i $-11,5$ ‰ za razliku od jezerskih voda i rijeke Korane. Na izvorima mjerimo najnižu koncentraciju $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ jer je tamo najviša koncentracija CO_2 nastalog razgradnjom organske tvari u tlu, dok u nizvodnom toku parcijalni tlak CO_2 u vodi pada što je posebno izraženo na slapovima zbog izlaska CO_2 u atmosferu.

Biokemijska istraživanja između ovisnosti koncentracije DOC-a o $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ dala su nam mogućnost razlučivanja između ekosustava, tj. mogućnost da se utvrdi izvor i miješanje

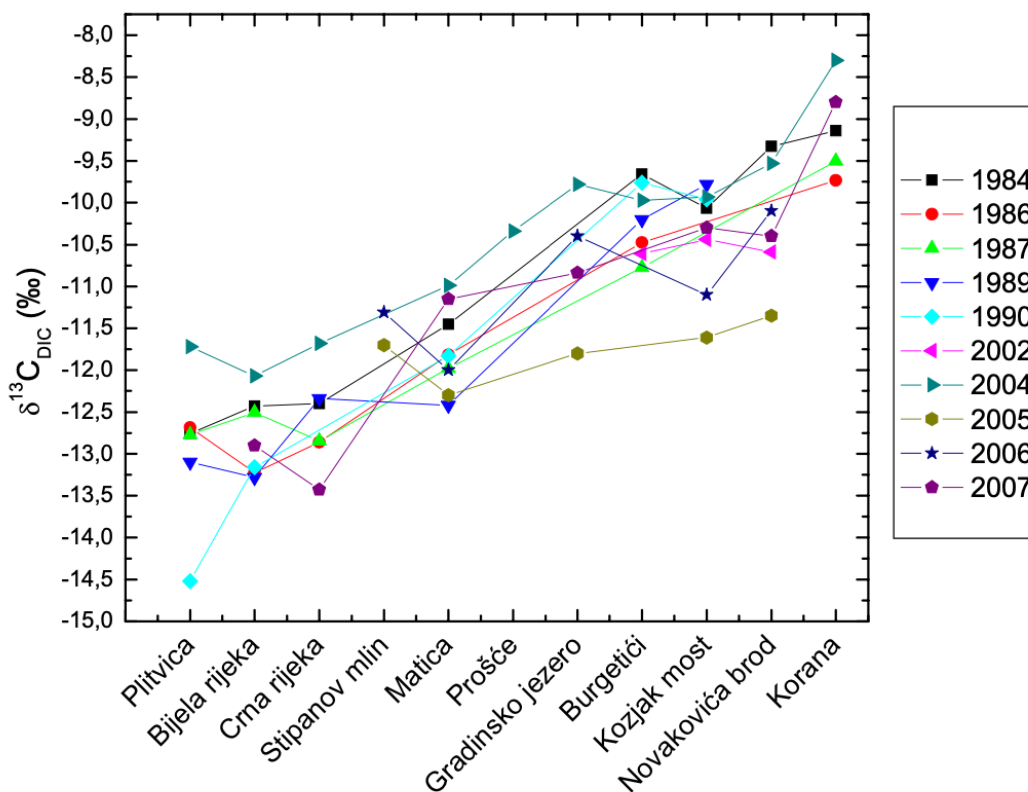
vode. Negativne vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ zajedno s povišenim koncentracijama DOC-a ukazuju na donos kopnenog DOC-a, jer se $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ snižava njegovom razgradnjom.

Prema navedenim vrijednostima razlikuju se tri ciklusa ugljika u površinskim vodama:

- 1) ciklus u kojem dominira izmjena s atmosferskim CO_2 (vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ su pozitivnije od -3‰ do 3‰ , a najmanja je koncentracija DOC-a)
- 2) ciklus u kojem dominira fotosinteza (vrijednosti DOC-a su malo povišene, ali ne zamjetno i vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ su između -3‰ i -12‰)
- 3) ciklus u kojem dominira respiracija i razgradnja OM (visoke vrijednosti DOC-a i vrlo negativne vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ od -6‰ do -15‰).

Na temelju navedenih istraživanja naše promatrano područje i cijeli ekosustav Plitvičkih jezera pripada ciklusu u kojem dominira fotosinteza s pojačanim djelovanjem razgradnje OM u TIC-u na izvorima i pritocima.

BAREŠIĆ (2009) u svom radu iznosi srednje godišnje vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ u vodama prikupljene za razdoblje od 1984. – 2007. godine te su prikazane na slici 7.



Slika 7. Srednje godišnje vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ u vodama prikupljenog za razdoblje od 1984.

– 2007. godine (preuzeto iz: BAREŠIĆ, 2009)

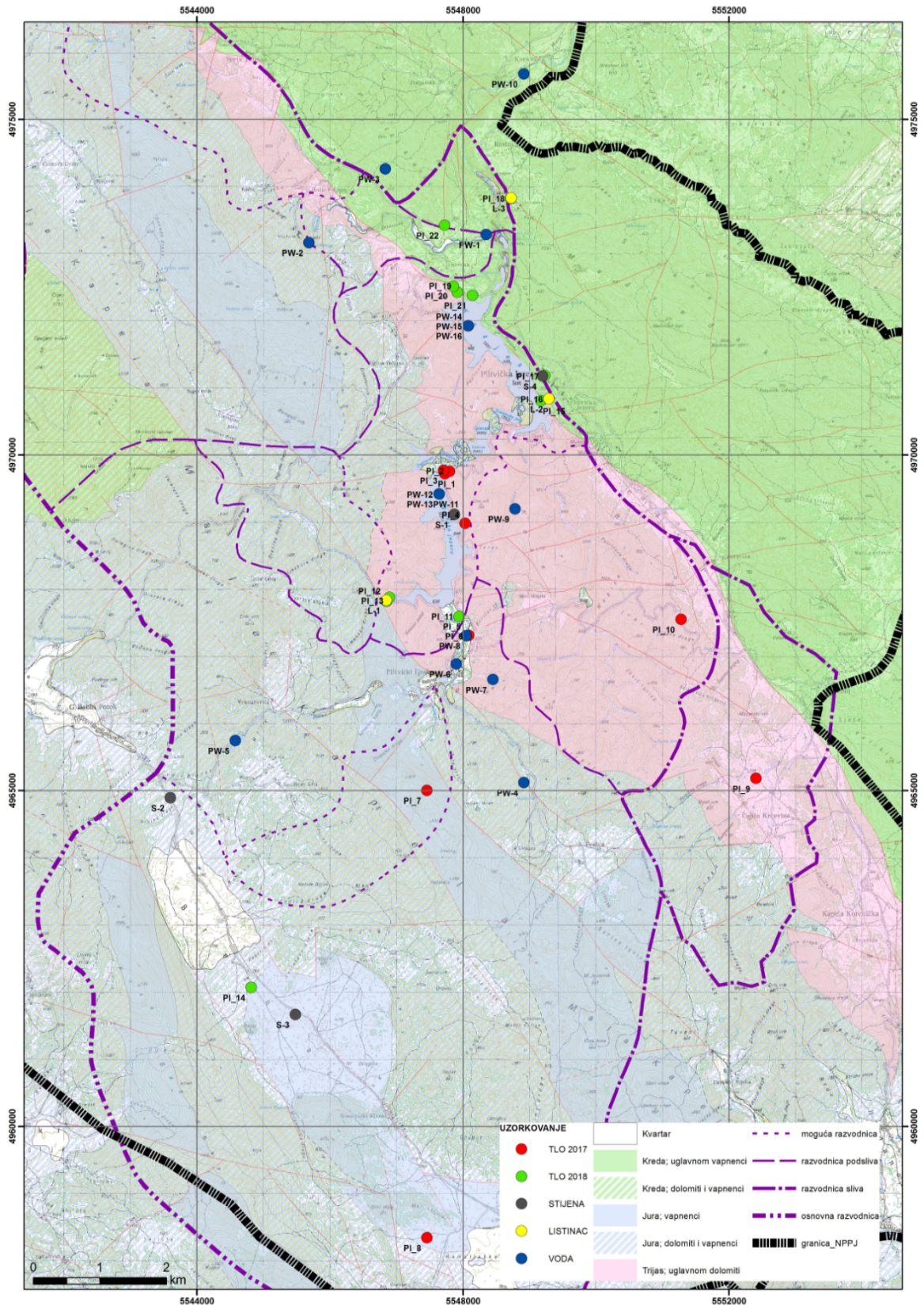
Vrijednosti $\delta^{13}\text{C}$ u sedimentu Prošćanskog jezera koji je uzet na Plitvičkim jezerima u karbonatu za donji konsolidirani dio sedimenta (od dna jezgre do 14 cm) iznosi $-8,7 \pm 0,1$ ‰. Vrijednosti $\delta^{13}\text{C}$ u gornjim slojevima jezerskog sedimenta su od $-8,7$ do $-9,2$ ‰. Na temelju vrijednosti $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ koje su uzete iz sedimenta kako bi prikazani rezultati bili što točniji BAREŠIĆ (2009) u svom radu zaključuje da se taloženje karbonata iz DIC-a odvija u uvjetima izotopne ravnoteže uz povećani utjecaj isparavanja u zadnjih 30-tak godina. Također navodi kako su vrijednosti $\delta^{13}\text{C}$ i ^{14}C aktivnosti u karbonatima pokazatelj da je istaloženi karbonat uglavnom autohtoni uz manji dio atmosferskog CO_2 u DIC-u. također napominje kako je točno određivanje pojedinih komponenata DIC-a vrlo složeno i nije moguće u potpunosti.

Daljnja istraživanja pokazala su da postoji tendencija postupnog porasta lakšeg izotopa u DIC-u kao posljedica veće primarne produkcije u jezerima i razgradnje organske materije (HORVATINČIĆ i sur., 2014).

5. MATERIJALI I METODE

Na području Nacionalnog parka Plitvička jezera provedeno je istraživanje, gdje su uzorci prikupljeni u četiri navrata, a uzeti su uzorci stijena, tla, i vode. Mjesta uzorkovanja obuhvatila su različite geološke i hidrološke značajke unutar samog parka, a prikazana su na karti na slici 8.

Sviježe uzorke stijena uzete su geološkim čekićem, te su označeni oznakama od PR-1 do PR-3. Uzorci tla uzeti su s pedološkim svrdlom te su označeni oznakom od PS-1 do PS-5. Uzorke koje smo uzimali s sterilnim uzorkivačem volumena od 1l odnosio se za uzorke voda uzete s površine, dok su se uzorci za vodu uzetu u raznim dubinama uzimali peristaltičkom crpkom volumena od 1l. Uzorci za vodu označeni su imenima rijeka, izvora, jezera i mjesta sa kojih su uzeti.



Slika 8. Mjesta uzimanja uzorka stijena, tla i površinskih i podzemnih voda na području NPPJ (BENCETIĆ KLAJIĆ i sur., 2018). U podlozi shematska Geološka karta NPPJ, M 1:100 00 prema OGK s izdvojenim slivovom i podslivovima prema MEAŠKI, 2011)

Analizirajući prikupljene uzorke određivala se vrijednost $\delta^{13}\text{C}$ u različitim uzorcima stijena, tla, i voda.

Analize svih uzoraka su provedene u laboratoriju Instituta Jožef Stefan u Ljubljani metodom spektrometrije masa, koja nam omogućava precizno mjerenje omjera izotopa u raznim materijalima.

Rezultati koji su dobiveni mjerenjima preuzeti su iz BENCETIĆ KLAJIĆ i sur. (2021)

Oznake pojedinačnih uzoraka i njihove pripadajuće vrijednosti $\delta^{13}\text{C}$ prikazane su u poglavlju 6. rezultati mjerenja.

6. REZULTATI MJERENJA

Rezultati mjerenja $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ u stijenama i njihova standardna devijacija (std.) navedeni su u tablici 1 kao i vrsta stijena. Uzeta su samo tri uzorka svježih stijena koje su najzastupljenije na području NP, odnosno priljevnog područja jezerskog sustava.

Tablica 1. Rezultati određivanja $\delta^{13}\text{C}$ u uzorcima stijena

Uzorak	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}(\text{‰})$	std.	Stijena
PR-1	1,42	$\pm 0,16$	dolomiti trijasa
PR-2	0,74	$\pm 0,27$	vapnenci jure
PR-3	-0,25	$\pm 0,12$	vapnenci krede

Na istom području uzeti su i uzorci tla na različitim stijenskim podlogama zastupljenih u NPPJ, a rezultati određivanja $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ i njihova standardna devijacija (std.) navedeni su u tablici 2.

Tablica 2. Rezultati određivanja $\delta^{13}\text{C}$ u uzorcima tla

Uzorak	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$	std	Stijenska podloga
PS-1	-27,5	0,09	dolomiti trijasa
PS-2	-28,3	0,03	dolomiti/vapnenci jure
PS-3	-28,2	0,06	sedra
PS-4	-27,6	0,08	dolomiti trijasa
PS-5	-26,6	0,2	vapnenci jure

Uzorci voda prikupljeni su na izvorima kojima se napaja sustav Plitvičkih jezera, te duž cijelog toka jezerskog sustava do sela Korana. Na mjestu opažanja u velikim jezerima,

Prošćanskom i Kozjaku, uzorci vode uzeti su po dubini u zonama epilimnija, termokline i hipolimnija (tablica 3).

Tablica 3. Rezultati određivanja $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ u uzorcima izvorskih i površinskih voda

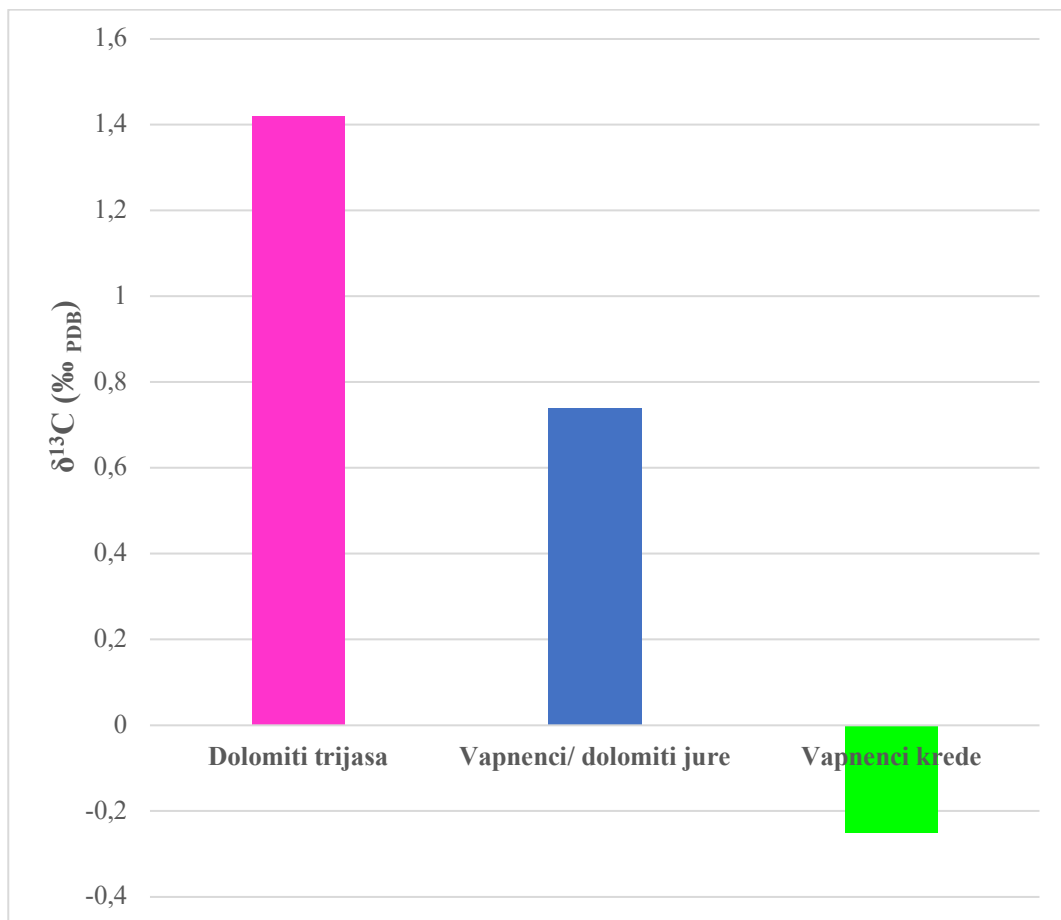
$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ u uzorcima voda	svibanj-2018	listopad- 2018	srpanj- 2019	veljača-2020
Izvor Crne rijeke	-8,1	-10	-11,7	-11,9
Izvor Bijele rijeke	-8,7	-11,6	-11,9	-12
Izvor Pećine	-10,6	-11,2	-11,6	-11,7
Izvor Kavge	-10,2	-11	-11,3	-11,7
Matica limnigraf	-9,2	-10,4	-11,4	-11,3
Prošćansko jezero_epilimnij	-10,5	-10,2	-10,5	-11
Prošćansko jezero_termoklina	-7,8	-10,8	-12	-11,4
Prošćansko jezero_hipolimnij	-8,5	-9,5	-12,7	-11,2
Most na Rječici	-8,2	-10,5	-11,7	-11,6
Kozjak_epilimnij	-6,9	-8,4	-10,2	-10,5
Kozjak_termoklina	-9,8	-9,1	-9,9	-10,4
Kozjak_hipolimnij	-9,4	-10,9	-10,6	-10,2
Izvor Plitvice	-10,1	-11,2	-12,6	-12,1
Sartuk	-9,3	-9,6	-10,6	-10,1
Iznad slapa Plitvice	-7,9	-10,2	-11,1	-10,7
Korana selo	-7,9	-8,6	-9,2	-9,3

7. RASPRAVA

Prema rezultatima dosadašnjih istraživanja na različite sastavnice ekosustava ne samo u krškim područjima Dinarida u Hrvatskoj već i u ostalim do danas poznatim ekosustavima utvrđene su posljedice klimatskih promjena. U tu svrhu vrlo relevantne podatke dali su rezultati određivanja omjera stabilnih izotopa ugljika, kisika, sumpora i dušika.

U ovom radu osvrnuli smo se na ostale bitne izvore ugljika, odnosno stijene i tla koja u prethodnim istraživanjima nisu uzeta u obzir.

U poglavlju 2 ovog diplomskog rada spomenuto je da se vrijednosti $\delta^{13}\text{C}$ u karbonatnim stijenama kreću u rasponu od -1 do $+1$ ‰ kao i u DIC-u morske vode.



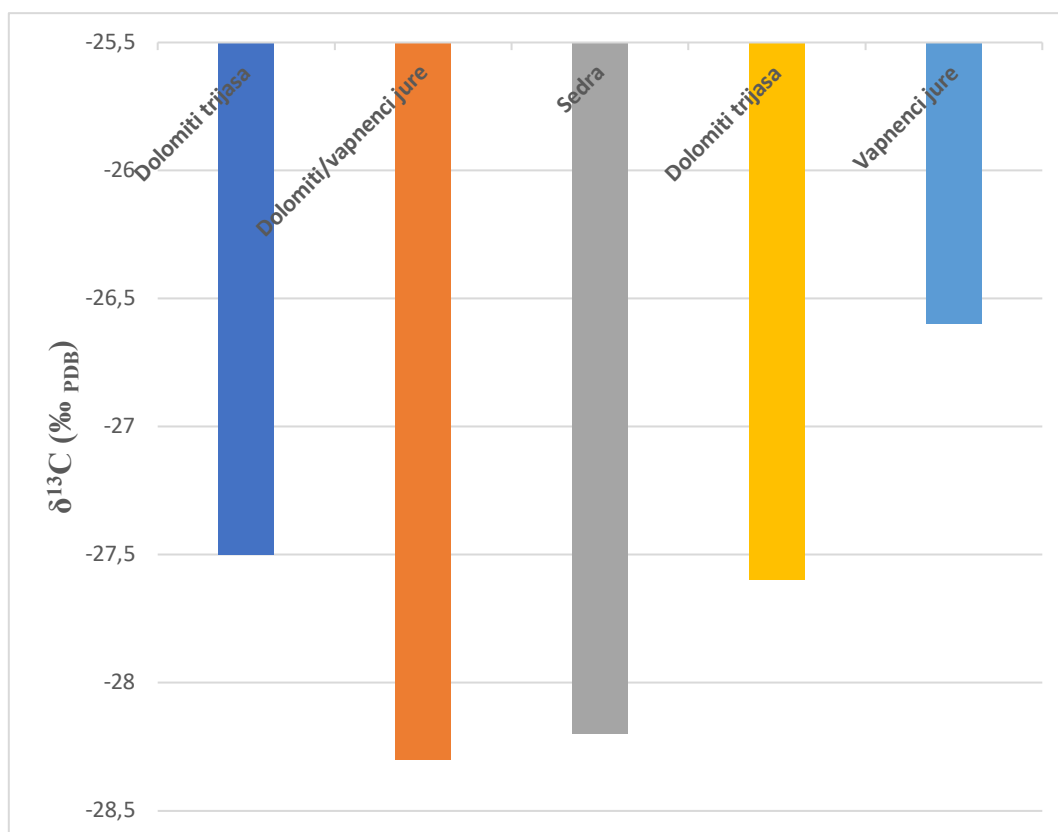
Slika 9. Vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ u karbonatnim stijenama u neposrednom slivu Plitvičkih jezera

Na slici 9 vidi se da su vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ u dolomitima gornjeg trijasa na području NPPJ najviše, nakon čega slijede vapnenci jure (s mjestimičnim proslojcima dolomita), a vapnenci gornje krede imaju najniže vrijednosti.

Više vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ u dolomitima u skladu su s vrlo ranim, ali i kasnijim radovima prema kojima se raspon omjera kreće od +1 do +7 ‰ u sekundarnim dolomitnim stijenama (FRITZ i sur., 1970) do nešto svježijih radova na području Dinarida gdje su naslage vapnenaca jure s proslojcima dolomita također pozitivnijih vrijednosti omjera što govori u prilog većeg udjela ugljika anorganskog porijekla tijekom njegovog nastanka (FIKET i sur., 2008).

Vapnenci donje jure uglavnom su negativnijih vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ od -1,0 do -1,7 ‰ i gornje jure od -3,9 do 4,3 ‰. Gornjokredni vapnenci mogu imati i negativnije vrijednosti od -10 do -5 ‰ što je izmjereno na području Nacionalnog parka (FIKET i sur., 2008). Vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ u gornjokrednim vapnencima također je posljedica uvjeta njihovog taloženja i upućuju na pretežito anorgansko porijeklo ugljika uz manji doprinos ugljika organskog porijekla.

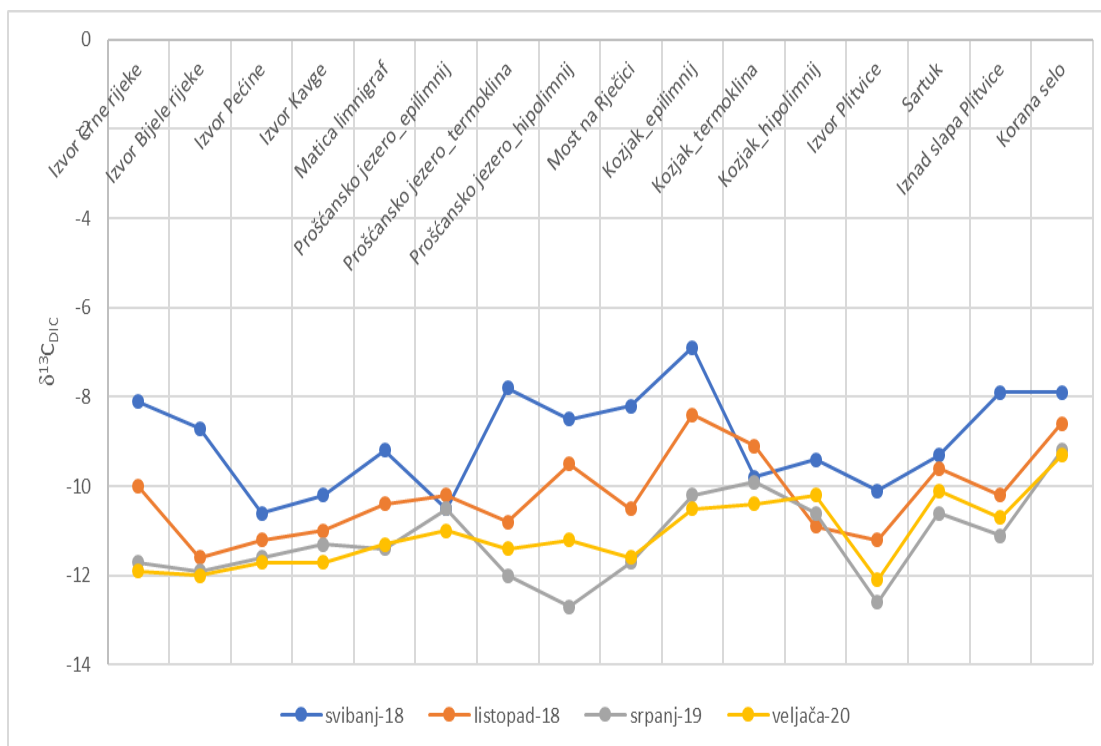
Izmjerene vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ u tlima na različitim litološkim podlogama odraz su velikog udjela ugljika biogenog porijekla koji su obogaćeni lakšim izotopom ^{12}C (slika 10). Zbog toga su i vrijednosti tako negativne jer najveći doprinos ugljika pripada ciklusu razgradnje organske materije C_3 biljaka.



Slika 10. Vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ u tlima na različitim karbonatnim stijenama

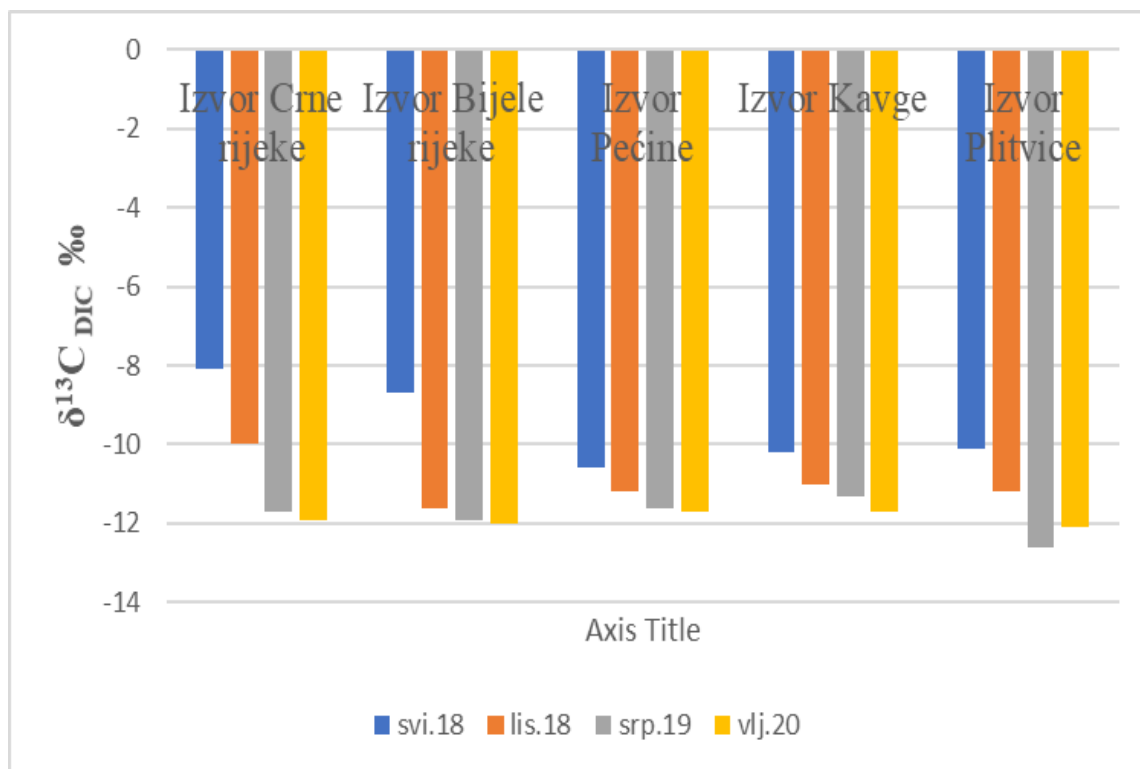
Utjecaj stijenske podloge je vrlo mali budući da su razlike između pojedinih vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ unutar pogreške mjerenja. Ono što se može primijetiti je činjenica da kod okršenijih, dakle topljivijih stijena kao što su vapnenci jure, dobivene vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ su nešto pozitivnije jer malo raste udio težih izotopa u tlu što ukazuje na mali doprinos anorganskog ugljika nastalog otapanjem vapnenca

Određivanje $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ u uzorcima vode potvrđuje rezultate prijašnjih istraživanja (BAREŠIĆ i sur., 2011; HORVATINČIĆ i sur., 2014; BENCETIĆ KLAIĆ i sur., 2018) da duž toka Plitvičkih jezera dolazi do smanjenja udjela težeg izotopa u DIC-u zbog njegove lakše ugradnje u naslage sedre i karbonatne sedimente u jezerima (slika 11).



Slika 11. Varijacije vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ u uzorcima izvorskih voda, pritoka i duž toka Plitvičkih jezera do sela Korana.

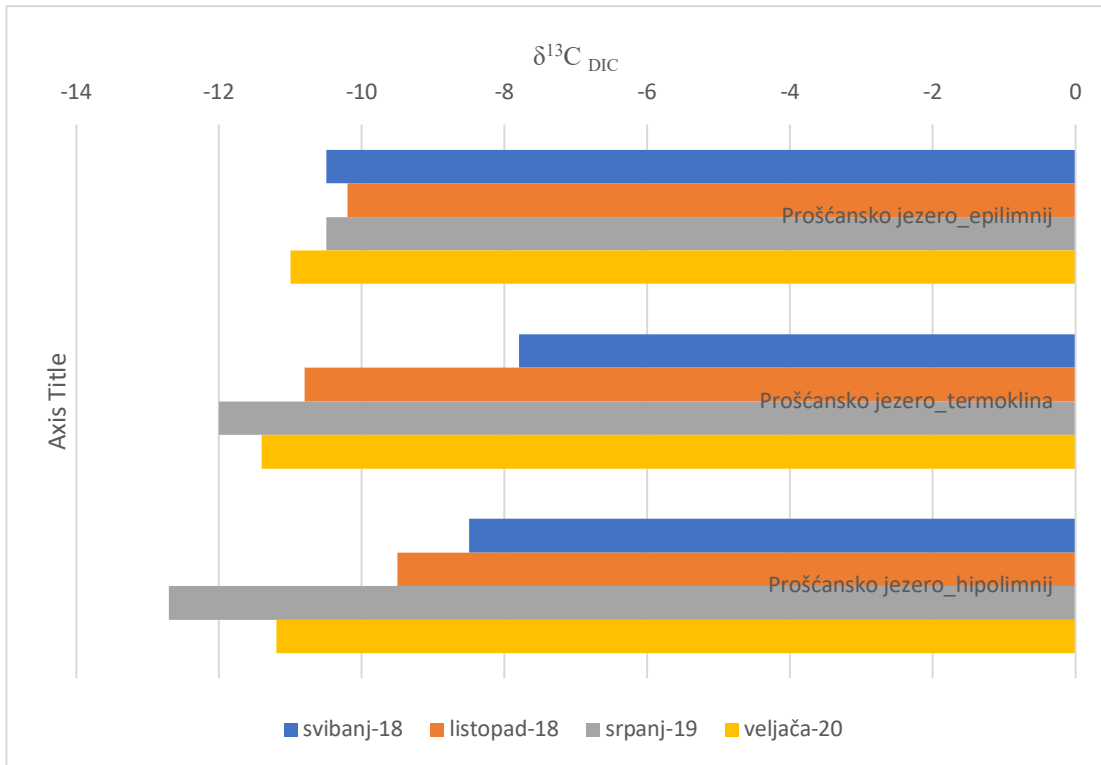
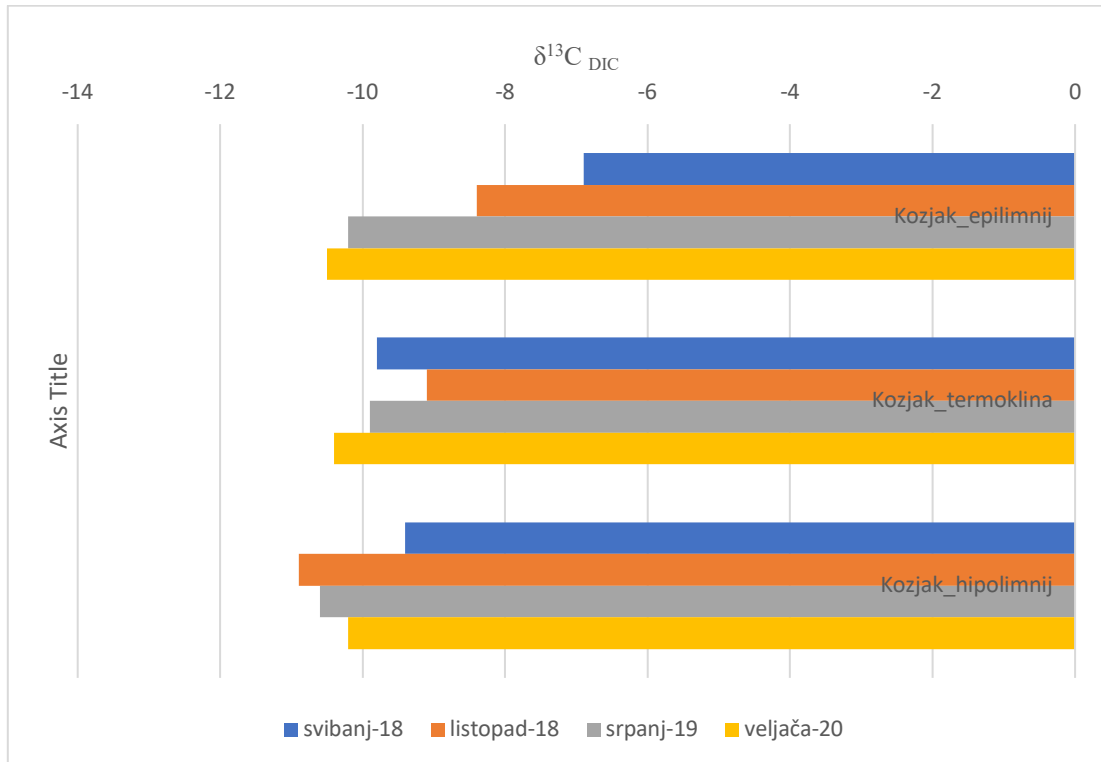
Vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ na izvorima i pritocima Plitvičkih jezera su negativnije zbog većeg udjela biogenog ugljika nastalog razgradnjom organske materije u tlu (slika 12). Otapanjem ugljikovog dioksida u tlu nastaje karbonatna kiselina. Ona otapa karbonatne minerale, pretežito kalcit, nazočne u stijenama sliva. Hidrogenkarbonat ioni i otopljeni CO_2 koji su glavni nositelji ugljika su stoga obogaćeni s ugljikom biogenog porijekla.

Slika 12. Raspodjela $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ u izvorskim vodama

U Proščanskom jezeru su vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ također negativnije nego u Kozjaku zbog većeg doprinosa ugljika biogenog porijekla Maticom ispiranjem tala neposrednog sliva.

U ovom radu uzeli smo u obzir i mjerenja $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ na manjim izvorima Kavga i Pećina koji su pritoci Matice, a rasponi izmjerenih vrijednosti u skladu su s rasponima na ostalim izvorima. Odstupanja su karakteristična tijekom različitih godišnjih doba kada nakon otapanja snijega vrijednosti postaju pozitivnije, a tijekom toplijih i vlažnijih razdoblja negativnije zbog većeg udjela biogenog ugljika u DIC-u.

Prateći raspodjelu vrijednosti $\delta^{13}\text{C}$ prema dubini vodenog stupca velikih jezera (slika 13 i 14) primijećen je veliki utjecaj razvoja uslojenosti na smanjenje vrijednosti $\delta^{13}\text{C}$ (negativnije vrijednosti) zbog većeg udjela biogenog ugljika nastalog razgradnjom organske materije u hipolimniju u srpnju 2019. Ujednačenije vrijednosti određene su u uzorcima prikupljenih u svibnju nakon obrata jezerskih voda, dakle prije značajnijeg zagrijavanja jezerske vode i nastanka uslojenosti.

Slika 13. Raspodjela $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ po dubini vodenog stupca Prošćanskog jezeraSlika 14. Raspodjela $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ po dubini vodenog stupca jezera Kozjak

U usporedbi s rezultatima prethodnih istraživanja vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ nalaze se u sličnom rasponu, neznatno su negativnije što upućuje na porast udjela ugljika biogenog porijekla vjerojatno zbog porasta bioprodukcije u cijelom jezerskom sustavu zbog klimatskih promjena.

Navedeno treba još detaljnije analizirati temeljem budućeg dugotrajnijeg motrenja cijelog sliva i samog jezerskog sustava.

8. ZAKLJUČAK

Istraživanje raspodjele i koncentracije izotopa ugljika ^{13}C u tlima, stijenama i vodama sliva Plitvičkih jezera pružilo nam je vrijedne podatke o geokemijskim procesima koji oblikuju ovaj jedinstveni krški sustav. Kroz analizu uzoraka prikupljenih iz različitih litoloških slojeva i hidroloških jedinica unutar NPPJ utvrđene su karakteristične vrijednosti $\delta^{13}\text{C}$, koje su pokazatelj različitih izvora i procesa frakcionacije ugljika.

Glavna izvorišta anorganskog ugljika u vodi rezultat su otapanja okolnih karbonatnih stijena, dok organski ugljik potječe od razgradnje organske materije u tlu i vodi. Vrijednosti $\delta^{13}\text{C}$ ukazuju na dominantan utjecaj biogeokemijskih procesa, posebno onih vezanih uz fotosintezu i respiraciju, te na sastav izotopa u vodenom sustavu jezera.

Klimatski i hidrološki faktori i njihov utjecaj poput sezonskih varijacija, količina oborina i temperature, važni su za razumijevanje dinamike $\delta^{13}\text{C}$ u ekosustavu. Ovi podaci pružaju dodatne detalje o lokalnim specifičnostima sliva Plitvičkih jezera.

Izmjerene vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ u tlima na različitim litološkim podlogama odraz su velikog udjela ugljika biogenog porijekla koji su obogaćeni lakšim izotopom ^{12}C . Vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ u gornjokrednim vapnencima posljedica su uvjeta njihovog taloženja i upućuju na pretežito anorgansko porijeklo ugljika uz manji doprinos ugljika organskog porijekla.

Vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ na izvorima i pritocima Plitvičkih jezera negativnije su zbog većeg udjela biogenog ugljika nastalog razgradnjom organske materije u tlu. Osim toga, zbog većeg udjela ugljika biogenog porijekla, u Prošćanskom jezeru vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ negativnije su u odnosu na Kozjak.

Daljnja istraživanja trebala bi biti usmjerena na dugoročnu promjenu omjera izotopa ugljika u vezi s globalnim klimatskim promjenama te na detaljniju analizu utjecaja antropogenih faktora na ovaj osjetljivi ekosustav, što bi doprinijelo još boljem razumijevanju i očuvanju prirodnog naslijeđa nacionalnog parka.

9. LITERATURA

- ALDERTON, D., ELIAS, S. A. (2021): *Encyclopedia of Geology*. Academic Press, 1.
- APPELO, C.A.J., POSTMA, D. (2009): *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2nd edition, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton-London-New York, 649.
- BAREŠIĆ, J. (2009): *Primjena izotopnih i geokemijskih metoda u praćenju globalnih i lokalnih promjena u ekološkom sustavu Plitvičkih jezera*. Institut „Ruđer Bošković“, Zavod za eksperimentalnu fiziku, Laboratorij za mjerenje niskih aktivnosti, Zagreb, 164.
- BAREŠIĆ, J., HORVATINČIĆ, N., ROLLER-LUTZB, Z. (2011): Spatial and seasonal variations in the stable C isotope composition of dissolved inorganic carbon and in physico-chemical water parameters in the Plitvice Lakes system. *Isotopes in environmental and health studies*, 47(3), 316–329.
- BENCETIĆ KLAIĆ, Z., RUBINIĆ, I., KAPELJ, S. (2018): Review of research on Plitvice Lakes. Croatia in the field of meteorology, climatology, hydrology, hydrogeochemistry and physical limnology, *Geofizika*, 35/2, 189–278.
- BENCETIĆ KLAIĆ, Z., ORLIĆ, M., PASARIĆ, I., HERCEG BULIĆ, I., GRGURIĆ, S., BURIĆ, M., GAŠPARAC, G., RUBINIĆ, J., RADIŠIĆ, M., RUŽIĆ, I., KAPELJ, S., LOBOREC, J., ZAVRTNIK, S. (2021): Hidrodinamičko modeliranje sustava Plitvičkih jezera. *Završna studija, Nacionalni park Plitvička jezera*, 344.
- BIONDIĆ, B., BIONDIĆ, R., MEAŠKI, H. (2010): The conceptual hydrogeological model of the Plitvice Lakes. *Geologia Croatica*, 63, 195–206.
- BONACCI, O. (2012): Zabrinjavajući hidrološki trendovi na slivu Plitvičkih jezera. *Hrvatske Vode*, 21(84), 137–146.
- FIKET, Ž., ALAJBEG, A., STRMIĆ PALINKAŠ, S., TARI-KOVAČEVIĆ, V., PALINKAŠ, L., SPANGERBERG, J. (2008): Organic Geochemistry of Jurassic – Cretaceous source rocks and oil seeps from the profile across the Adriatic – Dinaric carbonate platform. *Geologia Carpatica*, 59, 225–236.
- FRITZ, P., SMITH, D.G.B. (1970): Composition of the secondary dolomites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34, 11, 1161–1173.
- HORVATINČIĆ, N., SIRONIĆ, A., BAREŠIĆ, J., KRAJCAR BRONIĆ, I., NIKOLOV, J.,

- TODOROVIĆ, N., HANSMAN, J., KRMAR, M. (2014): Isotope analyses of the lake sediments in the Plitvice Lakes Croatia. *Central European Journal of Physics*, 12 (10), 707–713.
- IAEA (1981): *Stable isotope Hydrology. Technical Report Studies, No. 210*, Vienna, 334.
- IAEA (1983): *Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology. Technical Report Series No. 91*, Vienna, 439.
- LERMAN, A. (1978): *Lakes Chemistry, Geology, Physics*, Springer –Verlag, 363.
- MEAŠKI, H. (2011): *Model zaštite krških vodnih resursa na primjeru Nacionalnog parka „Plitvička jezera“*. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 210.
- MOOK, W.G. (2000): *Environmental isotopes in the hydrological cycle. Technical Documents in Hydrology, No. 39,1*, UNESCO, Paris.
- SRDOČ, D., KRAJCAR BRONIĆ, I. (1986): *Primjena prirodnih stabilnih i radioaktivnih izotopa u istraživanju podzemnih tokova u kršu*. *Naš krš*, 12(21), 37–47.
- ZWICKER, G., RUBINIĆ, J. (2005): *Water Level Fluctuations as an Indicator of Tufa Barrier Growth Dynamics in the Plitvice Lakes*. *RMZ - materials and geoenvironment*, 52(1), 161–163.
- URL 1: <https://np-plitvicka-jezera.hr/o-parku/opcenito/> (pristupljeno 08.03.2024.)
- URL 2: <https://np-plitvicka-jezera.hr/odredivanje-starosti-sedre-sedimenta-i-stijena/> (pristupljeno 08.03.2024.)
- URL 3: <https://www.enciklopedija.hr/clanak/plitvicka-jezera> (pristupljeno 08.03.2024.)
- URL 4: https://isotope.bocsci.com/isotopic-labels/carbon-13-3846.html?gclid=EAIaIQobChMIwLLcsdGKKhAMVaiwGAB3UogaiEAAYASAAEgKg0_D_BwE (pristupljeno 08.03.2024.)
- URL 5: <http://31.147.207.47/zahtjevGeo/karte/Bihac.jpg> (pristupljeno 22.02.2024)
- URL 6: <https://www.hgi-cgs.hr/wp-content/uploads/2020/07/Bihac.pdf> (pristupljeno 22.02.2024.)
- URL 7: <https://croatia.eu/images/01-02/reljef.png> (pristupljeno 08.03.2024.)

10. POPIS SLIKA U TEKSTU

Slika 1. Geokemijski ciklus ugljika na području Plitvičkih jezera (preuzeto iz BAREŠIĆ,2009).....	3
Slika 2. Položaj Nacionalnog parka Plitvička jezera (preuzeto iz: URL 7)).....	8
Slika 3. Geološka karta područja oko Plitvičkih jezera (POLŠAK i sur., 1962-1967, OGK list Bihać, M: 1:100 000 (preuzeto iz URL 5)).....	14
Slika 4. Sezonska temperaturna stratifikacija vode Prošćanskog jezera i jezera Kozjaka (preuzeto iz: BIONDIĆ i sur., 2010).....	16
Slika 5. Dijagrami koncentracije otopljenog kisika u jezeru Kozjak i Prošćanskom jezeru(preuzeto iz: BIONDIĆ i sur., 2010).....	17
Slika 6. Koncentracija kiselosti vode (pH) u jezeru Kozjak i Prošćanskom jezeru (preuzeto: BIONDIĆ i sur., 2010).....	18
Slika 7. Srednje godišnje vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ u vodama prikupljenog za razdoblje od 1984. – 2007. godine (preuzeto iz: BAREŠIĆ, 2009).....	24
Slika 8. Mjesta uzimanja uzorka stijena, tla i površinskih i podzemnih voda na području NPPJ (BENCETIĆ KLAJIĆ i sur., 2018). U podlozi shematska Geološka karta NPPJ, M 1:100 00 prema OGK s izdvojenim slivovom i podslivovima prema MEAŠKI, 2011).....	27
Slika 9. Vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ u karbonatnim stijenama u neposrednom slivu Plitvičkih jezera.....	31
Slika 10. Vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ u tlama na različitim karbonatnim stijenama.....	33
Slika 11. Varijacije vrijednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ u uzorcima izvorskih voda, pritoka i duž toka Plitvičkih jezera do sela Korana.....	34
Slika 12. Raspodjela $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ u izvorskim vodama.....	35
Slika 13. Raspodjela $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ po dubini vodenog stupca Prošćanskog jezera.....	36
Slika 14. Raspodjela $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ po dubini vodenog stupca jezera Kozjak.....	36

11. POPIS TABLICA U TEKSTU

Tablica 1. Rezultati određivanja $\delta^{13}\text{C}$ u uzorcima stijena	29
Tablica 2. Rezultati određivanja $\delta^{13}\text{C}$ u uzorcima tla.....	29
Tablica 3. Rezultati određivanja $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ u uzorcima izvorskih i površinskih voda.....	30