

PRIMJENA RADIOAKTIVNIH IZOTOPA ^{14}C , ^{137}Cs I ^{210}Pb U ISTRAŽIVANJU JEZERSKOG SEDIMENTA

Nada Horvatinić¹, Andreja Sironić¹, Jadranka Barešić¹, Nataša Todorović², Jovana Nikolov², Jan Hansman² i Miodrag Krmar²

¹Institut Ruđer Bošković, Zagreb, Hrvatska

²Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, Srbija

e-mail: nada.horvatincic@irb.hr

UVOD

Jezerski sedimenti, posebno u krškim područjima gdje je sedimentacija karbonata relativno brza, mogu biti koristan izvor informacija o promjenama u okolišu na lokalnoj i globalnoj razini.

Radioaktivni izotop cezija, ^{137}Cs , antropogenog je porijekla te se može koristiti za praćenje globalnog zagađenja koje dolazi putem atmosfere. Značajna kontaminacija atmosfere sa ^{137}Cs uzrokovana je nesrećom u nuklearnoj elektrani Černobil u Ukrajini (1986), te šezdesetih godina prošlog stoljeća intenzivnim eksperimentalnim termonuklearnim eksplozijama kada je došlo i do značajnog porasta ^{14}C u atmosferi [1].

Raspodjela ^{137}Cs i ^{210}Pb u sedimentnom profilu koristi se za procjenu brzine sedimentacije u jezerima. Raspodjela izotopa ^{14}C u karbonatnoj i organskoj frakciji sedimentnog profila ukazuje na određena globalna zagađenja, dok omjeri stabilnih izotopa $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ upućuju na određene procese u jezerima.

U ovom radu prikazani su rezultati mjerenja spomenutih izotopa u recentnim jezerskim sedimentima na području Plitvičkih jezera.

MATERIJAL I METODE

Jezerski sedimenti vađeni su gravitacijskim korerom 2011. i 2012. godine. Radioaktivni izotopi ^{14}C , ^{137}Cs i ^{210}Pb te omjer stabilnih izotopa $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ mjereni su u slojevima površinskog sedimenta, prvih ~40 cm, svaki centimetar, iz 4 jezera na Plitvičkim jezerima: 2 velika jezera, jezero Kozjak i Prošćansko jezero (skraćeno Prošće), te 2 mala, Gradinsko jezero i jezero Kaluđerovac. Izotopi ugljika mjereni su posebno u organskoj i karbonatnoj frakciji.

Za mjerenje aktivnosti ^{14}C ($a^{14}\text{C}$) u sedimentu koristila se akceleratoraska masena spektrometrija (AMS). U tu svrhu ugljik iz uzorka se

kemijskim postupkom prevodi u grafit [2,3] te se u obliku grafitnih meta koncentracija ^{14}C mjerila na akceleratoru u Scottish University Environmental Research Center (SUERC) u Glasgowu te u Center for Applied Isotope Studies, University of Georgia (UGAMS). Svi rezultati $a^{14}\text{C}$ prikazani su u tzv. postotku modernog ugljika (*percent of modern carbon*, pMC). To je vrijednost koja pokazuje ^{14}C aktivnost u mjerenom uzorku u odnosu na moderni standard.

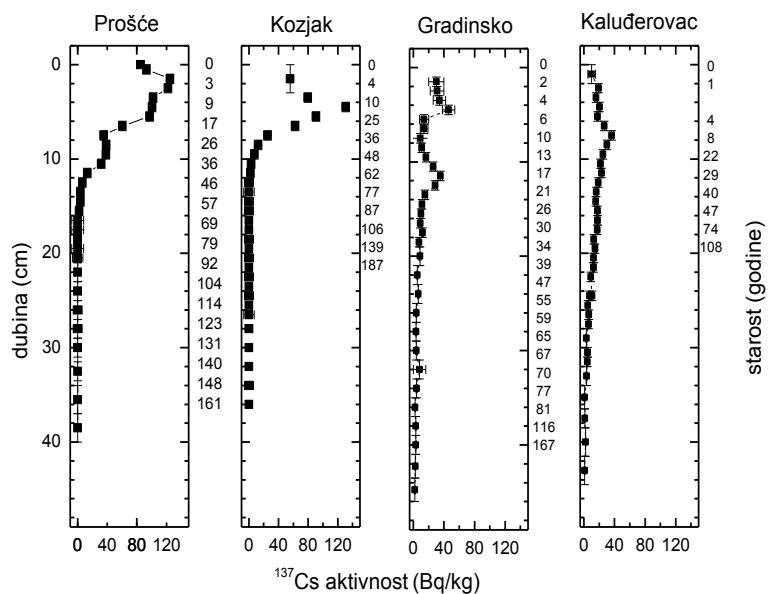
Vrijednosti $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ u jezerskom sedimentu, organski i karbonatni dio, su izmjerene na masenom spektrometru u SUERC i UGAMS. Rezultati omjera $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ se izražavaju u $\delta^{13}\text{C}$ vrijednostima u promilima, a predstavljaju relativno odstupanje vrijednosti $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ u odnosu na standard (V-PDB standard).

Gama spektrometrijska mjerenja ^{137}Cs i ^{210}Pb u sedimentima napravljena su HPGe detektorom tipa GMX (s proširenim energetskeg opsegom od 10 keV do 3 MeV) proizvođača ORTEC, nominalne efikasnosti 32 % u pasivnoj zaštiti.

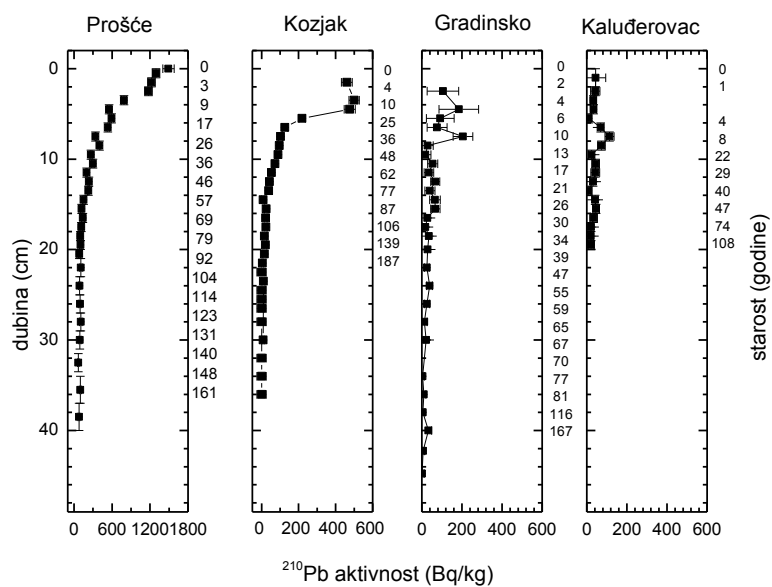
REZULTATI

Raspodjela koncentracije izotopa ^{137}Cs , ^{210}Pb te $a^{14}\text{C}$ i $\delta^{13}\text{C}$ u profilu jezerskih sedimenata Prošća, Kozjaka, Gradinskog i Kaluđerovca prikazana je na Slikama 1, 2, 3 i 4. Na desnoj osi svih grafova prikazane su izračunate (približne) starosti sedimenta na osnovu ^{210}Pb .

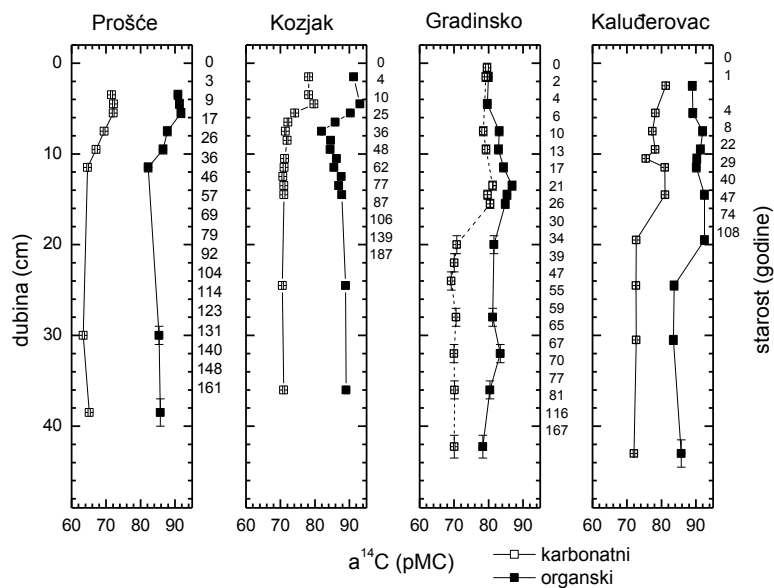
Povišene aktivnosti ^{137}Cs registrirane su u sva 4 jezerska sedimenta i to u prvih 10 cm na jezeru Kozjak i Prošće, dok je u manjim jezerima ta promjena vidljiva u prvih ~20 cm. Maksimalna aktivnost ^{137}Cs na sva 4 jezerska sedimenta rezultat je černobilskog zagađenja, dok su manje izraženi porasti u dubljim slojevima na Prošću, Gradinskom i Kaluđerovcu posljedica termonuklearnih testova. Na osnovi raspodjele aktivnosti ^{137}Cs u sedimentnom profilu u principu se može odrediti i brzina sedimentacije. No, zbog veće mobilnosti, ^{137}Cs lako difundira u niže slojeve sedimenta, pa je pogodniji izotop za datiranje sedimenta, odnosno određivanja brzine sedimentacije, radioaktivni izotop olova, ^{210}Pb (vrijeme poluraspada je 22,3 godine) koji je isključivo prirodnog porijekla. Na osnovi ^{210}Pb napravljena je procjena starosti sedimenta u sva 4 jezera koristeći određene modele (*Constant Sedimentation Rate*, CSR, za Prošće i *Constant Rate of Supply*, CRS, za Kozjak) [4]. CRS metoda je korišten i za jezera Gradinsko i Kaluđerovac, ali zbog znatno niže koncentracije aktivnosti ^{210}Pb u sedimentu izračunate starosti kod ova dva jezera imaju veliku pogrešku koja može iznositi i preko 50%.



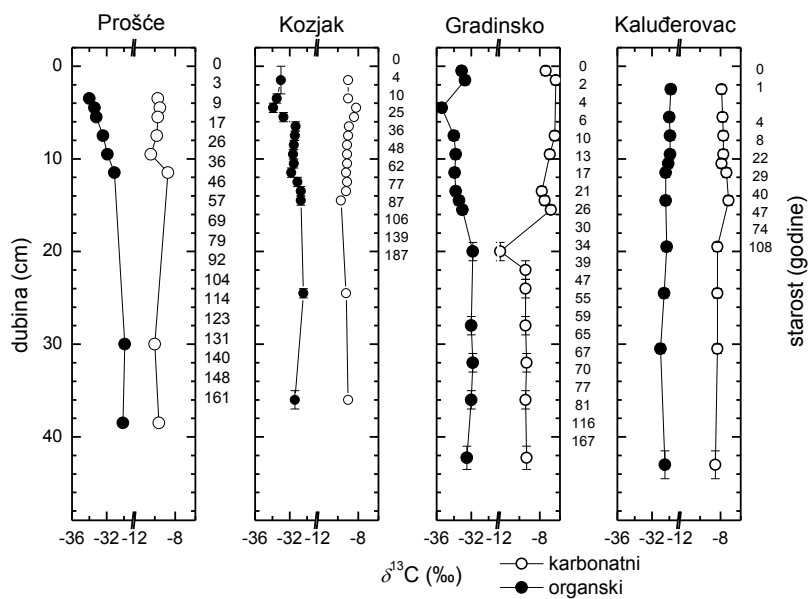
Slika 1. Raspodjela aktivnosti ^{137}Cs u sedimentu 4 jezera. Na desnoj je osi procijenjena starost na bazi ^{210}Pb .



Slika 2. Raspodjela aktivnosti ^{210}Pb u sedimentu 4 jezera. Na desnoj je osi procijenjena starost na bazi ^{210}Pb .



Slika 3. Raspodjela aktivnosti ^{14}C za karbonatnu i organsku frakciju u sedimentu 4 jezera. Na desnoj je osi procijenjena starost na bazi ^{210}Pb .



Slika 4. Raspodjela $\delta^{13}\text{C}$ za karbonatnu i organsku frakciju u sedimentu 4 jezera. Na desnoj je osi procijenjena starost na bazi ^{210}Pb .

$a^{14}C$ i $\delta^{13}C$ vrijednosti također pokazuju određene promjene u koncentraciji ugljikovih izotopa u površinskih 10 – 20 cm. Ti izotopi su mjereni posebno u karbonatnoj i organskoj frakciji sedimenta. Kod ^{14}C uočljive su povišene aktivnosti u obje frakcije, kod Kozjaka i Prošća su maksimalne aktivnosti bliže površini (~5 cm od površine), dok su kod sedimenta iz Kaluđerovca i Gradinskog maksimalne ^{14}C aktivnosti u nižim slojevima (15 – 20 cm od površine). Povišene aktivnosti ^{14}C posljedica su ranije spomenutih termonuklearnih eksplozija. Također su uočljive razlike u $a^{14}C$ i $\delta^{13}C$ vrijednostima između karbonatne i organske frakcije, što je posljedica različitog porijekla ugljika u tim frakcijama, odnosno različite izmjena ugljika iz okoliša u karbonatnoj i organskoj frakciji sedimenta. $\delta^{13}C_{karb}$ se kreće u rasponu od -10 ‰ do -8 ‰ za velika jezera (Kozjak i Prošće), te od -12 ‰ do -6 ‰ za mala jezera (Gradinsko i Kaluđerovac). Te vrijednosti pokazuju da je ugljik u karbonatnoj frakciji rezultat miješanja ugljika iz humusnih slojeva te ugljika nastalog otapanjem iz mineralnih stijena (vapnenca, dolomita). $\delta^{13}C_{org}$ vrijednosti su znatno niže, od -36 ‰ do -30 ‰ i ukazuju na ugljik koji dijelom potječe od kopnenih biljaka, a dijelom od vodnog bilja (negativnije vrijednosti $\delta^{13}C$). Neke promjene $\delta^{13}C_{karb}$ u površinskom sloju, napr. kod Gradinskog jezera $\delta^{13}C_{karb}$ raste od -10 ‰ do -6 ‰, mogu ukazivati na porast primarne produkcije u jezeru u zadnjih ~50 godina i na pojačano bioinducirano taloženja kalcita pri čemu $\delta^{13}C_{karb}$ vrijednosti postaju pozitivnije.

ZAKLJUČAK

Izotopni sastav jezerskog sedimenta iz jezera Prošće, Kozjak, Gradinsko jezero i Kaluđerovac pokazao je da su u zadnjih ~50 godina registrirane određene promjene u izotopnom sastavu sedimenta. Porast aktivnosti radioaktivnih izotopa ^{137}Cs i ^{14}C u površinskom dijelu sedimenta (prvih 10 – 20 cm) u sva 4 jezera posljedica je globalne kontaminacije atmosfere uzrokovane nesrećom u Černobilu, te termonuklearnim pokusima šezdesetih godina prošlog stoljeća. Odras te globalne kontaminacije atmosfere u jezerskim sedimentima brži je u malim/plićim jezerima (Gradinsko, Kaluđerovac) nego u velikim i dubljim jezerima (Prošće, Kozjak). Te kontaminacije nisu značajne i one ne utječu na sam proces taloženja karbonata u vodama, no ukazuju na to da je područje Plitvičkih jezera, odnosno ukupni eko-sustav Plitvičkih jezera vrlo osjetljiv kako na globalne promjene (zagađenja koja mogu doći putem atmosfere), tako i na promjene na lokalnoj razini (vrlo brza cirkulacija/miješanje površinskih i podzemnih voda).

Izotopne analize karbonatne frakcije sedimenata, $\delta^{13}C_{karb}$, pokazale su da su istaloženi karbonati uglavnom autigenog porijekla, tj. da karbonat nastaje direktnim taloženjem iz vode, a samo kod nekih slučajeva ima primjesa terigenog materijala. Povećanje $\delta^{13}C_{karb}$ u gornjim slojevima sedimenata iz manjih jezera (Gradinsko i Kaluđerovac) dobar su pokazatelj jačanja intenziteta bioinduciranog taloženja kalcita u posljednja tri desetljeća. Pojačano bioinducirano taloženje ukazuje na povećanje primarne produkcije u jezerima, ali ovaj proces nije posljedica antropogenog utjecaja, već se pripisuje intenzivnijem rastu i razvoju cijanobakterija čemu pogoduje uočeni porast temperature posljednjih desetljeća.

Zahvala

Rad je izrađen uz financijsku potporu projekta s Nacionalnim parkom Plitvička jezera *Utjecaj klimatskih promjena i stanja u okolišu na biološki inducirano taloženje sedre i sedimentacijske procese u Plitvičkim jezerima*, projekta Hrvatske zaklade za znanost 1623 *Reconstruction of the Quaternary environment in Croatia using isotope methods* te bilateralnog znanstvenog projekta između Hrvatske i Srbije.

LITERATURA

- [1] Levin I, Naegler T, Kromer B, Diehl M, Francey R J, Gomez-Pelaez A J, Steele L P, Wagenbach D, Weller R, Worthy D E. Observations and modelling of the global distribution and long-term trend of atmospheric $^{14}CO_2$. *Tellus B* 2010; 62, 1: 26-46.
- [2] Krajcar Bronić I, Horvatinčić N, Sironić A, Obelić B, Barešić J, Felja I. A new graphite preparation line for AMS ^{14}C dating in the Zagreb radiocarbon laboratory. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2010; 268: 943-946.
- [3] Sironić A, Krajcar Bronić I, Horvatinčić N, Barešić J, Obelić B, Felja I. Status report on the Zagreb Radiocarbon Laboratory – AMS and LSC results of VIRI intercomparison samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2013; 294: 185-188.
- [4] Appleby PG, Oldfield F. Application of ^{210}Pb to sedimentation studies. In: Ivanovich M, Harmon RS, eds. *Uranium Series Disequilibrium. Applications to Earth, Marine and Environmental Sciences*. Oxford: Clarendon Press 1992. 731–778.

APPLICATION OF RADIOACTIVE ISOTOPES ^{14}C , ^{137}Cs AND ^{210}Pb IN INVESTIGATION OF LAKE SEDIMENTS

Nada Horvatinčić¹, Andreja Sironić¹, Jadranka Barešić¹, Nataša Todorović², Jovana Nikolov², Jan Hansman² and Miodrag Krmar²

¹Ruđer Bošković Institute, Zagreb, Croatia

²University of Novi Sad, Novi Sad, Serbia

e-mail: nada.horvatincic@irb.hr

Lake sediments, particularly in the karst region, where the sedimentation rate is relatively fast, can give useful information of changes in the environment, on local and global levels. Radioactive isotopes ^{14}C , ^{137}Cs and ^{210}Pb as well as ratio of stable isotopes $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ were measured in lake sediments, top 40 cm, of two big lakes Prošće and Kozjak, and two small lakes Gradinsko and Kaluđerovac, Plitvice Lakes National Park. ^{14}C activity in both carbonate and organic fractions was measured using AMS technique with graphite synthesis. ^{137}Cs and ^{210}Pb were measured by low level gamma spectrometry method on ORTEC HPGe detector with the efficiency of 32 %.

Sedimentation rates of all lake sediments were estimated based on the unsupported ^{210}Pb activity. Distribution of isotopes ^{14}C and ^{137}Cs showed increase in the top ~10 cm in big lakes and in the top ~20 cm in small lakes. The increase is a response to the global contamination of the atmosphere by thermonuclear bomb-produced ^{14}C in the sixties of the 20th century and ^{137}Cs produced by the Chernobyl accident in 1986. These contaminations are not significant and do not influence the natural process of carbonate precipitation in the lake waters.

Distribution of carbon isotopes, $\delta^{14}\text{C}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values, in organic and carbonate fractions of all sediments gives information about the origin of carbon, which is mainly authigenic, and about the processes of carbonate precipitation. Slight increase of the $\delta^{13}\text{C}$ of carbonate fraction in sediments of small lakes indicates the enhanced biologically induced calcite precipitation in the lake waters in the last decades.