

Primjena multielementne analize u istraživanjima prijenosa i raspodjele elemenata u slatkovodnim sustavima: područje Visovačkog jezera u ekosustavu rijeke Krke

Bačić, Niko

Doctoral thesis / Disertacija

2022

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:331811>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Niko Bačić

**PRIMJENA MULTIELEMENTNE ANALIZE
U ISTRAŽIVANJIMA PRIJENOSA I
RASPODJELE ELEMENATA U
SLATKOVODNIM SUSTAVIMA:
PODRUČJE VISOVAČKOG JEZERA U
EKOSUSTAVU RIJEKE KRKE**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2022.



University of Zagreb

FACULTY OF SCIENCE

Niko Bačić

**APPLICATION OF MULTIELEMENT
ANALYSIS IN RESEARCH OF TRANSPORT
AND DISTRIBUTION OF ELEMENTS IN
FRESHWATER SYSTEMS: THE AREA OF
VISOVAC LAKE IN THE ECOSYSTEM OF
THE KRKA RIVER**

DOCTORAL DISSERTATION

Zagreb, 2022.



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Niko Bačić

**PRIMJENA MULTIELEMENTNE ANALIZE
U ISTRAŽIVANJIMA PRIJENOSA I
RASPODJELE ELEMENATA U
SLATKOVODNIM SUSTAVIMA:
PODRUČJE VISOVAČKOG JEZERA U
EKOSUSTAVU RIJEKE KRKE**

DOKTORSKI RAD

Mentor:

Dr.sc. Dario Omanović

Zagreb, 2022.



University of Zagreb

FACULTY OF SCIENCE

Niko Bačić

**APPLICATION OF MULTIELEMENT
ANALYSIS IN RESEARCH OF TRANSPORT
AND DISTRIBUTION OF ELEMENTS IN
FRESHWATER SYSTEMS: THE AREA OF
VISOVAC LAKE IN THE ECOSYSTEM OF
THE KRKA RIVER**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor:

Dr. Dario Omanović

Zagreb, 2022.

Ovaj doktorski radi izrađen je u Laboratoriju za anorgansku geokemiju okoliša i kemosinamiku nanočestica, Zavoda za istraživanje mora i okoliša pod vodstvom dr.sc. Daria Omanovića i dr.sc. Nevenke Mikac. Istraživanja su provedena u okviru multidisciplinarnih projekata *Istraživanje prirodnih značajki i procjena antropogenog utjecaja na kvalitetu ekosustava rijeke Krke u području Visovačkog jezera: Faza I i Faza II.*

Zahvaljujem...

...dr.sc. Nevenki Mikac na predloženoj temi, prijateljskom odnosu tijekom dugogodišnje suradnje, trudu, savjetima i spremnosti da pomogne u bilo koje doba dana i noći. Neopisivo hvala.

...dr.sc. Dariu Omanoviću na spremnosti da se u kratkom roku prihvati mentorstva, nesebičnoj pomoći, iznimnoj znatiželji, svestranosti i analitičnosti kojima me zarazio.

...dr.sc. Željki Fiket na savjetima, pristupačnosti i strpljenju tijekom izrade disertacije i dugogodišnje suradnje.

...dr.sc. Irena Ciglencečki Jušić na sugestijama i prenesenom znanju tijekom pisanja ove disertacije, ali i kroz cijeli radni vijek na IRB-u.

...prof. dr.sc. Sandi Rončević na brojnim savjetima i susretljivosti tijekom cijelog studija.

...kolegama iz Laboratoriju za anorgansku geokemiju okoliša i kemodinamiku nanočestica, Nedi, Martini, Maji, Mavri na prijateljskom odnosu i obiteljskoj atmosferi, prenesenom znanju, nebrojenim savjetima i pomoći, šalama i osmjesima.

...kolegama iz Laboratorija za analitiku i biogeokemiju organskih spojeva, Laboratorija za fizičku kemiju tragova i Laboratorija za fiziku mora i kemiju vodenih sustava, Nenadu Muhinu, Ana-Mariji Cindrić, Nuši Curkov, Ivanu Grabaru, Jasminu Pađanu, Mariji Marguš, Milanu Čankoviću i Zdeslavu Zovku na pomoći i društvu kod uzorkovanja pri svim vremenskim uvjetima. Hvala i Ivoni Krizman-Matasić, Ivi Mikac, Ivanu Senti i Petru Ujčiću za savjete i društvo tijekom brojnih laboratorijskih sati.

...kolegama iz Laboratorija za radioekologiju na analizama i interpretaciji aktivnosti radionuklida ^{137}Cs u sedimentnim jezgrama.

...kolegama iz Laboratorij za fiziku mora i kemiju vodenih sustava na ustupljenim podacima o organskom ugljiku.

...DHMZ na podacima o hidrologiji istraživanog područja.

...hvala mojim roditeljima i sestri na podršci, strpljenju i razumijevanju na cijelom ovom dugačkom putovanju.

...najveća hvala mojoj Sanji, koja je sudjelovala u ovom radu dušom i tijelom. Hvala na neopisivoj podršci, ljubavi i razumijevanju. Kad mi je bilo najteže, stavila me na svoja leđa i nosila - bez nje ovog doktorata ne bi bilo.

Sanja, Luka i Andrej, ovo je za vas.

SADRŽAJ

SAŽETAK	IX
ABSTRACT.....	XI
1. Uvod.....	1
2. Literaturni pregled	3
2.1. Glavni elementi i elementi u tragovima	3
2.2. Tehnološki-kritični elementi	5
2.3.1. Niobij	7
2.3.2. Galij	7
2.3.3. Germanij	7
2.3.4. Telurij	8
2.3. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu	8
2.4. Primjena spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu kod analize elemenata iz skupine TCE.....	10
2.5. Dosadašnja istraživanja Visovačkoga jezera.....	10
3. Područje istraživanja.....	12
3.1. Geografski položaj i karakteristike istraživnog područja.....	12
3.3. Antropogeni izvori na istraživnom području.....	13
4. Eksperimentalni dio	15
4.1. Uzorkovanje	15
4.1.1. Lokacije i dinamika uzorkovanja.....	15
4.1.2. Postupci uzorkovanja.....	17
4.2. Materijali i metode	18
4.2.1. Kemikalije.....	18
4.2.2. Instrumenti	19
4.2.3. Metode	20
4.2.4. Modeliranje frakcionacije elemenata u vodi.....	25
4.2.5. Statistička obrada rezultata	26

5. Rezultati	27
5.1. Razrada metode za određivanje manje istraživanih TCE u geološkim materijalima.....	27
5.2. Istraživanje sedimenta i tala Visovačkoga jezera.....	32
5.2.1. Granulometrijske značajke sedimenata	32
5.2.2. Udio karbonata u sedimenatima	35
5.2.3. Redoks potencijal (Eh) i pH sedimenata	35
5.2.4. Prirodni radionuklidi i datiranje sedimentnih jezgri pomoću ¹³⁷ Cs.....	36
5.2.6. Raspodjela elemenata u sedimentima i tlima.....	37
5.3. Istraživanje voda Visovačkoga jezera	49
5.3.1. Hidrološke značajke.....	49
5.3.2. Fizikalno-kemijski parametri.....	50
5.3.3. Raspodjela elemenata u vodi Visovačkoga jezera.....	55
6. Diskusija	72
6.1. Metoda za određivanje manje istraživanih tehnološki-kritičnih elemenata u mineralnim uzorcima	72
6.1.1. Niobij	72
6.1.2. Galij	73
6.1.3. Germanij	73
6.1.4. Telurij	74
6.2. Sediment Visovačkoga jezera	75
6.2.1. Osnovne karakteristike sedimenata Visovačkoga jezera	75
6.2.2. Elementni sastav sedimenata i tala Visovačkoga jezera.....	76
6.2.3. Ocjena stupnja zagađenja sedimenta metalima	83
6.3. Voda Visovačkoga jezera.....	88
6.3.1. Odnos ukupne i otopljene koncentracije elemenata u vodi	88
6.3.2. Frakcionacija elemenata u vodi	90
6.3.3. Horizontalna raspodjela elemenata i utjecaj riječnog protoka na multielementni sastav površinskog sloja vode Visovačkoga jezera	91
6.3.4. Vertikalne raspodjele elemenata i utjecaj protoka i sezone na multielementni sastav vode Visovačkoga jezera	100
6.3.5. Antropogeni utjecaj na sadržaj elemenata u vodi	108
6.3.6. Hidrološki pronos ukupnih i otopljenih elemenata.....	109

7. Zaključci	112
8. Literaturni izvori	115
9. Prilozi.....	122
10. Životopis	XXIX



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

PRIMJENA MULTIELEMENTNE ANALIZE U ISTRAŽIVANJIMA PRIJENOSA I RASPODJELE ELEMENATA U SLATKOVODNIM SUSTAVIMA: PODRUČJE VISOVAČKOG JEZERA U EKOSUSTAVU RIJEKE KRKE

Niko Bačić

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb

Da bi se istražio transport, ponašanje i raspodjela elemenata u sustavu Visovačkoga jezera analizirani su uzorci vode, sedimenata i tla koji su uzeti uzimajući u obzir geomorfološke karakteristike sustava, te dinamiku sezona i promjene protoka. Multielementna analiza napravljena je metodom spektrometrije masa visoke razlučivosti uz induktivno spregnutu plazmu. Razvijena je metoda određivanja manje istraživanih tehnološki-kritičnih elemenata (Ga, Ge, Nb, Te) u krutim okolišnim uzorcima (tla i sediment).

Multielementna analiza sedimenata prevladavajućim utjecajem rijeka Krke i Čikole pokazala je značajne razlike u elementnom sastavu geoloških podloga tih rijeka. Procjenom brzine sedimentacije rekonstruirani su antropogeni pritisci koji su sve događali u prošlosti. Sedimenti u blizini nove tvornice vijaka i ispusta otpadnih komunalnih voda u Kninu pokazali su da je to i dalje potencijalni izvor zagađenja rijeke Krke ekotoksičnim elementima, ponajviše Cd, Cr i Zn, čije vrijednosti premašuju razine pri kojima se očekuje toksični učinak. Iako se rijekama Krkom i Čikolom u jezero unose ekotoksični elementi, koncentracije elemenata u sedimentima Visovačkoga jezera su općenito niske, te se taj vodeni sustav može okarakterizirati kao nezagađen ili vrlo slabo zagađen.

Analizom prostornih i vremenskih raspodjela ukupnih i otopljenih elemenata u vodi tijekom nekoliko godina utvrđeno je da se pri visokim protocima najviše unose elementi pretežito vezani za čestice, dok pri niskim protocima u ljetnim mjesecima podzemne pritoke rijeke Krke čine znatan udio unosa vode u jezero. Povećane koncentracije antropogenih elemenata (Cr, Cu, Na, Pb, V) izmjerene na lokaciji gdje se Čikola ulijeva u Visovačko jezero ukazuju na antropogeno onečišćenje koje dolazi iz komunalnih voda grada Drniša. Godišnji hidrološki pronosi elemenata pokazali su da se u Visovačkom jezeru djelomično talože elementi vezani za čestice, te da osim rijeke Krke i Čikole postoje dodatni izvori unosa elemenata u jezero.

(121 + XXXIV stranica, 54 slike, 42 tablica, 120 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: antropogeni utjecaj/ICP-MS/multielementna analiza/rijeka Krka/TCE

Mentor: dr. sc. Dario Omanović, znanstveni savjetnik, Institut Ruđer Bošković

Rad prihvaćen: 06. travanj 2022.

Ocjenitelji: prof. dr. sc. Sanda Rončević,
dr. sc. Irena Ciglencečki-Jušić, znanstveni savjetnik,
dr. sc. Željka Fiket, viši znanstveni suradnik



University of Zagreb

Faculty of Science

Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT**APPLICATION OF MULTIELEMENT ANALYSIS IN RESEARCH OF TRANSPORT AND DISTRIBUTION OF ELEMENTS IN FRESHWATER SYSTEMS: THE AREA OF VISOVAC LAKE IN THE ECOSYSTEM OF THE KRKA RIVER**

Niko Bačić

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb

The Krka River is a very clean karst water system characterised by a low level of trace elements of natural origin, which makes this system particularly sensitive to anthropogenic influences. In order to investigate the transport, behaviour and distribution of elements in the Visovac Lake system, sediment, soil and water samples were analysed, taking into account its geomorphological characteristics and the dynamics of seasonal and river flow changes. Multielement analysis was performed by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry technique and a method was developed for the analysis of the less studied technologically critical elements in solid samples.

Sediment and water analyses identified the main anthropogenic sources and the main transport pathways of elements into this water system. The history of anthropogenic pollution by metals was reconstructed by analysing dated sediment cores. Although the input of some ecotoxic elements through the Krka and Čikola rivers was identified, their concentrations in the sediments of the Visovac Lake were generally low, so this water system can be classified as unpolluted or low-polluted with respect to metals.

The analysis of the spatial and temporal distribution of total and dissolved elements in the water over a period of several years showed that the high discharges bring mainly elements bound to the particles, while during the low discharges in summer the underground tributaries of the Krka (characterised by a different elemental composition) account for a significant proportion of the water entering the lake. Increased concentrations of anthropogenic elements (Cr, Cu, Na, Pb, V) measured at the location where Čikola flows into Visovačko Lake indicate anthropogenic pollution originating from the municipal waters of the town of Drniš. The analysis of the annual hydrological fluxes of elements has shown that elements bound to particles are partially retained in the lake and that there are other sources of elements in Lake Visovac besides the Krka and Čikola rivers.

(121 + XXXIV pages, 54 figures, 42 tables, 121 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: anthropogenic impact/ICP-MS/Krka river/multielement analysis/TCE

Supervisor: Dr. Dario Omanović, Senior scientist, Ruđer Bošković Institute

Thesis accepted: 6th April 2022

Reviewers: Dr. Sanda Rončević, Professor

Dr. Irena Ciglencčki-Jušić, Senior scientist

Dr. Željka Fiket, Senior research associate

1. UVOD

Kemijski elementi vrlo su važna komponenta svakog prirodnog vodenog sustava. Sudjeluju u brojnim biogeokemijskim procesima, te o njihovoj koncentraciji i obliku u kojem se nalaze uvelike ovisi u kojoj će mjeri sustavi biti pogodni za živi svijet.^{1,2} Elementi u vodene sustave mogu doći prirodnim putem ili djelovanjem čovjeka³. Okolišni sustavi posebno su osjetljivi na zagađenje elementima za koje se zna da imaju ulogu u metabolizmu živih bića (poput Fe, Zn, Cu i Mo) ili su toksični za živi svijet (poput Hg, Cd, Cr, As, Ni, Pb), pogotovo što je jedna od njihovih glavnih osobina da nisu biorazgradivi, te da se mogu bioakumulirati.^{4,5,6}

Visovačko jezero najveće je jezero na rijeci Krki i nalazi se na području Nacionalnog parka Krka. Iako je kao dio nacionalnog parka dodatno zaštićeno, ono je i dalje izloženo brojnim antropogenim utjecajima. Zaštićena područja općenito karakteriziraju niske koncentracije zagađivala, te predstavljaju sustave prikladne za proučavanje antropogenog utjecaja na prirodne biogeokemijske cikluse elemenata.^{7,8,9} Ponovno oživljavanje privrednih aktivnosti u posljednjih nekoliko godina, uključujući poljoprivredu, turizam, te u manjoj mjeri i industriju, rezultiralo je dodatnim antropogenim opterećenjem uz povećano unošenje raznih tipova zagađivala što može ugroziti održivi razvoj ovog zaštićenog područja.

Multielementna analiza vrlo je moćan alat za istraživanje ponašanja elemenata u okolišnim sustavima. Spektrometrija masa s induktivno spregnutom plazmom (engl. *Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS*) jedna je najboljih i najviše korištenih tehnika za mjerenje elemenata u okolišnim matricama.^{10,11,12} Njene najveće prednosti su mogućnost istovremenog mjerenja velikog broja elemenata, visoka osjetljivost, odnosno niske granice detekcije koje omogućuju mjerenje elemenata prisutnih na razinama do ultra-tragova, te velik linearan raspon za mjerenje elemenata s velikim razlikama u koncentracijama kakve možemo pronaći u okolišu. Jedan od glavnih izazova prilikom analize okolišnih uzoraka su njihove složene matrice koje mogu mijenjati signal analita, te pogoduju nastanku brojnih interferencija. Korištenje certificiranih referentnih materijala sličnih fizikalno-kemijskih karakteristika analiziranim uzorcima, te posebnih tehnika za razdvajanje signala analita od interferencija ponajbolji su pristup za prevladavanje tih izazova.

Svrha ovog rada bila je primjenom multielementne analize metodom spektrometrije masa visoke razlučivosti uz induktivno spregnutu plazmu (HR ICP-MS) istražiti porijeklo, prijenos i raspodjelu elemenata u sustavu Visovačkog jezera.

Ciljevi ovog istraživanja bili su: (I) razvoj metode za mjerenje manje istraživanih tehnološki-kritičnih elemenata u okolišnim uzorcima, prvenstveno sedimentima i tlima, (II) izmjeriti koncentracije elemenata u različitim matricama (voda, sediment i tlo) istraživanog područja i pratiti njihovu sezonsku varijabilnost, (III) procijeniti brzinu sedimentacije u jezeru mjerenjem aktivnosti radionuklida ^{137}Cs , (IV) procjena antropogenog utjecaja na sustav Visovačkog jezera.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Glavni elementi i elementi u tragovima

Kemijski elementi, koji uključuju metale i metaloide, predstavljaju važnu komponentu svakog prirodnog vodenog sustava. Sudjeluju u brojnim biogeokemijskim procesima, ponajviše u ionskom obliku,^{1,2} a u okoliš mogu doći prirodnim putem ili utjecajem čovjeka.^{3,13} Jedna od glavnih osobina metala je da nisu biorazgradivi u okolišnim sustavima.^{6,14} Proces trošenja stijena i erozije tala glavni su izvori elemenata u tragovima prirodnog porijekla, stoga njihov udio i koncentracija u vodenim sustavima jako ovisi o geološkoj podlozi.^{15,16} Približno 99,7 % gornje kontinentalne kore sastoji se od relativno malog broja elemenata (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si, Ti), dok preostali elementi, koje nazivamo elementi u tragovima, čine preostalih 0,3 %.¹⁷ U vodenim sustavima koncentracije glavnih elemenata se kreću na razinama mg L⁻¹ dok su elementi u tragovima prisutni u koncentracijama od pg L⁻¹ do µg L⁻¹.⁶

Većina elemenata dopijeva u vodeni okoliš prirodnim putevima iz geokemijskih ili atmosferskih izvora.^{3,18,19} Onečišćenje okoliša proizlazi iz antropogenih aktivnosti i posljedica je različitih industrijskih, poljoprivrednih i prometnih djelatnosti,^{13,20} a zagađivala se najčešće putem industrijskih i komunalnih otpadnih voda unose u vodeni sustav.²¹

Elementi u vodenim sustavima nalaze se u otopljenoj ili partikulatnoj frakciji.²² U otopljenom obliku nalaze se kao slobodni ioni ili u ionskim parovima, u kompleksima s anorganskim ligandima, organometalnim spojevima ili vezani na organske ligande.²³ U takvim oblicima zatim putuju vodenim medijem, talože u sedimentu ili ih konzumira živi svijet.²⁴ Varijacije u zastupljenosti elemenata zanimljive su zbog različitih uloga elemenata u živim organizmima - pojedini elementi, poput Cu, Fe, Mo i Zn, su mikronutrijenti, dok drugi poput Co, Cr, Mn Ni i V, imaju biološke uloge u metabolizmu. Elementi poput Hg i Pb pokazatelji su antropogenog utjecaja, te mogu biti toksični pri vrlo niskim koncentracijama. Zbog toksičnih učinaka, Cd, Hg, Ni i Pb stavljeni su na popis prioritetnih zagađivala u Okvirnoj direktivi o vodama Europske unije (WFD, engl. *Water framework directive*).²⁵

Poznato je da su elementi poput Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Se i Zn esencijalni nutrijenti potrebni za različite biokemijske i fiziološke funkcije, te da nedovoljan unos ovih

mikronutrijenata može dovesti do nutritivnih deficijencija, te razvoja raznih bolesti.^{3,6,26} Za neke, uključujući Cr i Cu, postoji vrlo uzak raspon koncentracija između korisnih i toksičnih učinaka.^{26,27} Ostali metali kao što su Ag, Al, As, Au, Ba, Be, Bi, Cd, Ga, Ge, Hg, In, Li, Ni, Pb, Pt, Sb, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, U i V nemaju utvrđene biološke funkcije i smatraju se neesencijalnim metalima.²⁷

Elementi se prirodno pojavljuju u sedimentima i njihove koncentracije ovise o mineraloškom i granulometrijskom sastavu sedimenta.^{16,28} U pravilu karbonatni sedimenti sadrže značajno niže koncentracije elemenata u tragovima od sedimenata koji sadrže visoke udjele aluminosilikatnih minerala.²⁹

Iako se sedimenti nazivaju odlagalištima zagađivala, pa tako i elemenata antropogenog porijekla, postoje procesi (resuspenzija, difuzija, bioturbacija) kojima se elementi mogu vratiti iz sedimenta u vodeni stupac, te u kruženje okolišem.^{30,31} Proces resuspenzije mogu biti prirodni, poput djelovanja valova, vodenih organizama (bioturbacija), ali i antropogeni kao što su jaružanje, promet brodovima itd.^{31,32}

Atmosfersko taloženje elemenata u tragovima tipično je primarni izvor antropogenih metala u udaljenim područjima, a studije na takvim područjima omogućuju procjenu regionalnog i dalekosežnog prijenosa zagađenja zrakom.^{33,34,35}

Štetni učinci nekih od ovih elemenata na žive organizme dobro su dokumentirani,³⁶ te je na osnovu tih podataka stvorena regulativa o zaštiti okoliša i dozvoljenim koncentracijama potencijalno štetnih elemenata u sastavnicama okoliša (zrak, voda, sediment, biota). U Europi su Okvirnom direktivom o vodama definirane dozvoljene maksimalne koncentracije štetnih tvari u vodi i bioti,²⁵ koje su prenesene u hrvatsku regulativu Uredbom o standardu kakvoće vode u Hrvatskoj.³⁷ Oni su postavljeni za kontrolu štetnih učinaka potencijalno toksičnih elemenata (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni) u njihovim različitim kemijskim oblicima i vrstama.

S obzirom na to da su svi navedeni metali prirodno prisutni u okolišu nije uvijek lako utvrditi koji udio metala u pojedinim sastavnicama okoliša dolazi iz antropogenih izvora.

Sediment u koji se odlaže većina zagađivala koja dospijeva u vodeni okoliš je vrlo pogodan za određivanje stupnja zagađenja tog okoliša i antropogenog utjecaja.^{9,38} S obzirom na to da je poznato da su elementi u sedimentima vezani za glinovitu frakciju²⁸ za identifikaciju neuobičajenih promjena koncentracija elemenata u okolišu često se koristi normalizacija na koncentraciju nekog konzervativnog elementa koji je sadržan u glinama, poput aluminija. Normalizacija se temelji na ideji da se sadržaj metala u sedimentima mijenja

sukladno promjeni sadržaja elementa litogene komponente (Al, Fe, Li ili Ti) ako nije antropogenog porijekla.^{39,40} Uvedena je metoda izračuna faktora obogaćenja (engl. *Enrichment factor, EF*) koji je definiran kao omjer koncentracije elementa (c_x) i konzervativnog elementa (c_{Al}) u promatranom uzorku i u referentnom (nezagađenom) uzorku (1).^{39,41} Za referentne uzorke najčešće se uzimaju dublji slojevi sedimenta koji su istaloženi prije početka značajnog antropogenog utjecaja.

$$EF(x) = \frac{\left(\frac{c_x}{c_{Al}}\right)_{uzorak}}{\left(\frac{c_x}{c_{Al}}\right)_{pozadina}} \quad (1)$$

Za ocjenu stupnja zagađenja (obogaćenja) sedimenta predložena je skala koja sadrži nekoliko kategorija⁴¹: $EF < 1,5$ (nezagađeno), $EF 1,5 - 3$ (minimalno obogaćenje), $EF 3 - 5$ (umjereno obogaćenje), $EF 5 - 10$ (značajno obogaćenje) i $EF > 10$ (značajno obogaćenje).

2.2. Tehnološki-kritični elementi

Razvoj novih tehnologija za komunikaciju, računarstvo, te dobivanje energije iz obnovljivih izvora dovelo je do povećane potražnje za elementima koji su do sad bili relativno malo korišteni. Takvi elementi, za koje postoji nesrazmjer između ponude i potražnje, dobili su naziv tehnološki-kritični elementi (engl. *technology-critical elements, TCE*). U tehnološki-kritične elemente pripadaju galij (Ga), germanij (Ge), indij (In), niobij (Nb), tantal (Ta), telurij (Te), platinska grupa elemenata (Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru) i elementi rijetkih zemalja (Ce, Dy, Er, Eu, La, Ce, Pr, Nb, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu).^{42,43,44}

O njihovim razinama u okolišu, te potencijalnim ekotoksikološkim učincima još uvijek se relativno malo zna. Glavni razlozi tome su vrlo niske prirodne koncentracije tih elemenata u okolišu, što čini njihovo određivanje zahtjevnim, kao i dosadašnji manjak interesa za njihovo istraživanje.^{43,44} To posebno vrijedi za podgrupu takozvanih manje proučavanih TCE (engl. *Less studied technology-critical elements, LSTCE*) u koje pripadaju Ga, Ge, In, Nb, Ta i Te.^{42,45} Kritičnost tih elemenata potvrdila je i Europska komisija stavljajući Ga, Ge i Nb na popisu 30 kritičnih sirovina.⁴⁶

Tehnološki kritični elementi po kemijskom ponašanju čine relativno heterogenu skupinu elemenata. Ni jedan element, osim Te, u okolišnim uvjetima ne sudjeluju u redoks reakcijama. Pri pH uvjetima koje najčešće možemo pronaći u okolišu (pH između 6 i 8), ovi

elementi tvore neutralne hidrolizirane specije, osim Ga i Te koji tvore i negativno nabijene specije. Topljivost takvih kemijskih vrsta u okolišnim uvjetima je relativno slaba.

Za mnoge TCE trenutne koncentracije u okolišnim sustavima nisu poznate.^{47,48} Koncentracije LSTCE u gornjoj kontinentskoj kori kreću se od 18,6 $\mu\text{g g}^{-1}$ za Ga do vrlo rijetkog Te kojeg prema procjenama ima 0,027 $\mu\text{g g}^{-1}$.¹⁷ Poznavanje koncentracije ovih elemenata u gornjoj kontinentskoj kori važno je za razumijevanje geokemijskih procesa i procjenu jačine antropogenog unosa. Tablica 1 prikazuje kemijske i geološke karakteristike LSTCE.

Tablica 1. Kemijski i geološki podaci o LSTCE.

Element	Ei (eV)	Oksidacijska stanja u okolišu	Glavne specije u otopini pri pH 7	Topljivost u vodi pri pH 7	Geokemijski karakter	Koncentracija u gornjoj kontinentskoj kori ¹⁷
Nb	6,758	V	Nb(OH) ₅	1,47 mg L ⁻¹	Litofilni	11,6 $\mu\text{g g}^{-1}$
Ga	5,999	III	Ga(OH) ₃ , Ga(OH) ₄ ⁻	7,40 $\mu\text{g L}^{-1}$	Litofilni / halkofilni	18,6 $\mu\text{g g}^{-1}$
Ge	7,899	IV	Ge(OH) ₄	0,69 mg L ⁻¹	Litofilni / halkofilni	1,3 $\mu\text{g g}^{-1}$
Te	9,009	(-II), 0, IV, VI	TeO ₂ (OH) ⁻ , Te(OH) ₆	topljiv	Halkofilni	0,027 $\mu\text{g g}^{-1}$

Istraživanja o disipativnim gubitcima procjenjuju da je trenutačna stopa recikliranja LSTCE na kraju životnog vijeka manja od 1 %, osim za Nb kojeg se reciklira oko 50 %.⁴⁹ Kao glavni izvori onečišćenja okoliša s elementima iz skupine TCE smatraju se rudarstvo i aktivnosti topljenja rude, s time da je glavna proizvodnja TCE koncentrirana izvan Europe i SAD-a.^{50,51}

Prilikom analiza LSTCE u krutim okolišnim uzorcima posebnu pozornost potrebno je obratiti metodi razgradnje uzoraka. Tako je pri geokemijskom kartiranju europskih poljoprivrednih tala⁵² (engl. *Geochemical mapping of agricultural and grazin land soil*, GEMAS) za razgradnju tala korištena *aqua regia* s kojom se prema procjenama ekstrahira samo 1 % Ge,⁵³ 30 % In,⁵⁴ te manje od 10 % Nb.⁵⁵

Kombinacija manjka interesa za mjerenje LSTCE i niskih razina pri kojima su prisutni u okolišu, dovela je do slabijeg razvoja analitičkih metoda za praćenje ciklusa LSTCE u okolišu.^{43,56} Tehnike spektrometrije masa, pogotovo s induktivno spregnutom plazmom,

najčešće su korištene za mjerenje LSTCE u okolišnim uzorcima. Glavne prednosti tih tehnika su osjetljivost, te selektivnost kojom je moguće razdvojiti signal analita od interferencija u složenim okolišnim matricama. Vezane tehnike s laserskom ablacijom omogućuju analizu krutih uzoraka bez razgradnje te tako smanjuju vjerojatnost onečišćenja ili gubitaka koji mogu nastati prilikom takvih postupaka. Uz spektrometriju masa još se koriste fluorescencijska spektroskopija, ponajviše rendgenska fluorescencijska spektrometrija (engl. *X-ray fluorescence spectrometry, XRF*).

2.3.1. Niobij

Niobij je prijelazni metal iz V grupe periodnog sustava elemenata, koji se u prirodi nalazi u oksidacijskom stanju +5, te ima samo jedan stabilan prirodni izotop (^{93}Nb). Prema literaturi, prosječna koncentracija Nb u gornjoj kontinentskoj kori iznosi $11,6 \mu\text{g g}^{-1}$.¹⁷ Globalna proizvodnja ovog elementa procijenjena je na 60000 tona godišnje.⁴² Najveću primjenu niobij ima u proizvodnji visokokvalitetnog konstrukcijskog čelika i legura, te kondenzatora u visokim tehnologijama.⁴⁴

2.3.2. Galij

Galij je metal iz XIII grupe periodnog sustava, te se u prirodi pojavljuje u oksidacijskom stanju +3. Ima dva stabilna prirodna izotopa: ^{69}Ga (60,11 %) i ^{71}Ga (39,89 %), a prosječna koncentracija Ga u gornjoj kontinentskoj kori iznosi $18,6 \mu\text{g g}^{-1}$.¹⁷ Galij se najviše koristi u proizvodnji poluvodiča. Procjenjuje se da je globalna potrošnja ovog elementa bila 285 tona 2016. godine.⁵⁷

2.3.3. Germanij

Germanij je element XIV grupe periodnog sustava. Sastoji se od pet stabilnih prirodnih izotopa: ^{70}Ge (20,8 %), ^{72}Ge (27,5 %), ^{73}Ge (7,7 %), ^{74}Ge (36,3 %), i ^{76}Ge (7,6 %). Geokemijsko ponašanje mu je slično Si, zbog slične elektronske konfiguracije i ionskog radijusa.⁵⁸ U prirodi ima oksidacijski broj +4, a prosječna koncentracija u gornjoj kontinentalnoj kori iznosi $1,3 \mu\text{g g}^{-1}$.¹⁷ Najviše se koristi u proizvodnji optičkih vlakana, te općenito u dijelovima vezanim uz optičke uređaje, a godišnja proizvodnja dosegla je 160 tona.⁴²

2.3.4. Telurij

Telurij je element XVI grupe periodnog sustava, koji ima čak osam prirodnih izotopa: ^{120}Te , ^{122}Te , ^{123}Te , ^{124}Te , ^{125}Te , ^{126}Te , ^{128}Te i ^{130}Te . Najzastupljeniji izotopi su ^{130}Te (34,1 %) i ^{128}Te (31,7 %). On spada u halkogene elemente, poput O, S i Se, ali, za razliku od njih za njega nije utvrđena biološka funkcija. Za razliku od prethodno nabrojanih LSTCE, Te u prirodi može imati nekoliko oksidacijskih stanja: -2, 0, +4 i +6. Glavna primjena Te je u dijelovima za solarne ćelije, te termo-električnim uređajima, a globalno ga se proizvede oko 410 tona.⁵⁶

2.3. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu

U današnje vrijeme spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu jedna je od najčešće korištenih tehnika za mjerenje elemenata u okolišnim matricama.^{10,11,12} Razlog tome su brojne prednosti poput mogućnosti gotovo istovremenog mjerenja velikog broja elemenata, velik dinamički raspon koji omogućuje mjerenje koncentracija različitih redova veličine, niske granice detekcije koje omogućuju mjerenje elemenata na razinama tragova i ultratragova u kojima se često nalaze u okolišu.

Spektrometrija masa analitička je tehnika kojom se mjeri omjer mase i naboja određenog iona. Postoje brojne tehnike ionizacije analita, ali u multielementnoj analizi obično se koristi induktivno spregnuta plazma, najčešće argonska. Argon se koristi zbog svojih kemijskih svojstava: inertan je plemeniti plin s visokom energijom ionizacije ($E_i = 15,76 \text{ eV}$) koji daje jednostavan emisijski spektar, te može ionizirati većinu kemijskih elemenata. Inertnost je važno svojstvo jer argon iznimno teško stvara specije s analitom ili drugim elementima u plazmi koje bi mogli otežavati analizu. Argonska plazma nastaje tako što se struja argona usmjerava kroz plazmenik oko kojeg je omotana bakrena zavojnica spojena na radiofrekvencijski generator koji svojim djelovanjem dovodi do osciliranja izmjenične struje u zavojnici određenom frekvencijom: 27 MHz ili 40 MHz. Električna iskra inicira izboj elektrona iz atoma Ar, a oscilacije izmjenične struje u zavojnici stvaraju elektromagnetsko polje koje ubrzava nastale ione argona. U tom trenutku dolazi do induktivnog sprežavanja, tj. povećanja kinetičke energije elektrona koji se potom sudaraju s drugim atomima argona u plazmi izbijajući im elektrone. To dovodi do lančane reakcije te nastaje plazma temperature i do 10000 K, koja sadrži atome argona, elektrone, ione i metastabilne ione argona. Glavne prednosti radiofrekvencijskog generiranja plazme su veća osjetljivost i manji broj interferencija.⁵⁹

Za multielementnu analizu metodom ICP-MS najčešće se koriste tekući uzorci, makar određene vezane tehnike poput laserske ablacije omogućavaju izravnu analizu krutih uzoraka. Sam postupak prebacivanja krutih uzoraka u otopine dodatan je korak i potencijalan izvor onečišćenja ili gubitka analita. Zbog toga je kod analize složenih matrica, poput onih koje nalazimo u okolišu, bitno koristiti odgovarajuću metodu razgradnje krutih uzoraka.

Okolišni uzorci gotovo u pravilu imaju vrlo složene matrice koje pogoduju nastanku *nespektralnih interferencija* koje otežavaju analizu jer utječu na signal analita.⁶⁰ Često se pojavljuju uslijed velikih količina soli u uzorcima, zbog čega dolazi do taloženja soli ili oksida na dijelovima instrumenta što utječe na signal prilikom analize. Da bi se kompenzirale fluktuacije u signalu uslijed takvih smetnji, uzorcima, standardima i slijepim probama dodaje se interni standard u poznatoj koncentraciji.

Druga vrsta interferencija s kojima se susrećemo tijekom analiza nazivaju se spektralne interferencije. Do njih dolazi zbog ograničenja instrumenata da razdvoje signale nabijenih vrsta sličnih omjera mase i naboja. Izobarične interferencije javljaju se prilikom preklapanja masa izotopa različitih elemenata, te se mogu ukloniti preračunavanjem iz izotopnih omjera. Prilikom ionizacije uzorka također nastaju i ionske vrste s elementima iz uzorka, plazme i zraka. To su najčešće oksidni (MO^+), višeatomski (MX^+) i dvostruko nabijeni ioni (M^{2+}). Dvostruko nabijeni ioni nastaju kod elemenata koji imaju relativno niske druge energije ionizacije. Ovaj tip interferencija može se smanjiti podešavanjem instrumentalnih parametara prilikom mjerenja, korištenjem reakcijskih kolizijskih ćelija ili instrumenata s visokom rezolucijom. Instrumenti s visokom rezolucijom koriste jaka i stabilna magnetska polja da bi postigli bolje razdvajanje iona slične mase, te postižu moć razlučivanja (R) do 10000. Formula prema kojoj se računa moć razlučivanja glasi:

$$R = \frac{m}{|m_1 - m_2|} = \frac{m}{\Delta m} \quad (2)$$

gdje su m_1 i m_2 su mase izotopa koje pokušavamo razdvojiti.

U dinamičkim reakcijskim ćelijama događaju se kemijske reakcije kojima se ometajuće interferencije neutraliziraju ili se analit pretvara u drugi, teži poliatomski spoj koji se detektira pri većem omjeru mase i naboja.

2.4. Primjena spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu kod analize elemenata iz skupine TCE

Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu jedna je od najčešće korištenih metoda za analizu tehnološki kritičnih elemenata, ponajviše zbog selektivnosti i osjetljivosti koje omogućavaju mjerenje vrlo niskih koncentracije pri kojima su TCE prisutni u kompleksnim okolišnim matricama.

Spektrometrijom masa visoke razlučivosti uz induktivno spregnutu plazmu istražena je prisutnost i vertikalna raspodjela deset TCE (Li, Nb, Sc, Ga, Y, La, Sb, Ge, Te i W) u sedimentnim jezgrama slatkovodnih i morskih jezera s tri zaštićena područja Hrvatske.³⁸ Mjerenjem koncentracija Li, Sc, Nb, W, Ga, Ge i REY (elemenata rijetkih zemalja, uključujući itrij) u tlima gornjeg sliva rijeke Save utvrđene su velike litološke raznolikosti i značajne varijacije koncentracija TCE.⁶¹

Elementi iz skupine TCE (posebno Y, Rh, Tl, Ga i Ge) korišteni su kao indikatori antropogenog onečišćenja podzemnih voda koje se ulijevaju u izvore pitke vode blizu Mrtvog mora u Izraelu.⁶² Razine TCE i njihov potencijalni utjecaj na živi svijet istraženi su mjerenjem koncentracija TCE (Ga, Ge, In, Nb, Ta, Te, Tl) u uzorcima morske i otpadnih vode, sedimenta, elektroničkom otpadu, te u tkivu riba.⁶³

Koristeći HR ICP-MS uspješno su izmjerene vrlo niske koncentracije Nb u uzorcima voda, bez potrebe za ukoncentriravanjem istih, ali uz posebnu pozornost posvećenu kvaliteti slijepih proba i stabilnosti instrumentalne analize.⁴⁷ Korištenje N₂O kao reakcijskog plina kod ICP-MS/MS metode, poboljšana je selektivnost i osjetljivost iste čime je moguće izbjeći složenu i dugotrajnu pripremu uzoraka koja je često potrebna zbog niskih koncentracije TCE u okolišnim matricama.⁶⁴

2.5. Dosadašnja istraživanja Visovačkoga jezera

Visovačko jezero najveće je jezero na rijeci Krki. Nalazi se na području istoimenog nacionalnog parka, te je zbog toga dodatno zaštićeno od mogućeg antropogenog utjecaja, te predstavlja prikladan sustav za proučavanje antropogenog utjecaja na prirodni biogeokemijski ciklus elemenata.^{7,8,9,65}

Dosadašnja istraživanja u slatkovodnom dijelu rijeke Krke bila su usmjerena djelomično na biološke aspekte,^{66,67,68} a djelomično na istraživanja biogeokemijskih procesa i antropogenog utjecaja.^{7,8,65,69} Istraživanja u slatkovodnom dijelu sustava rijeke Krke počela

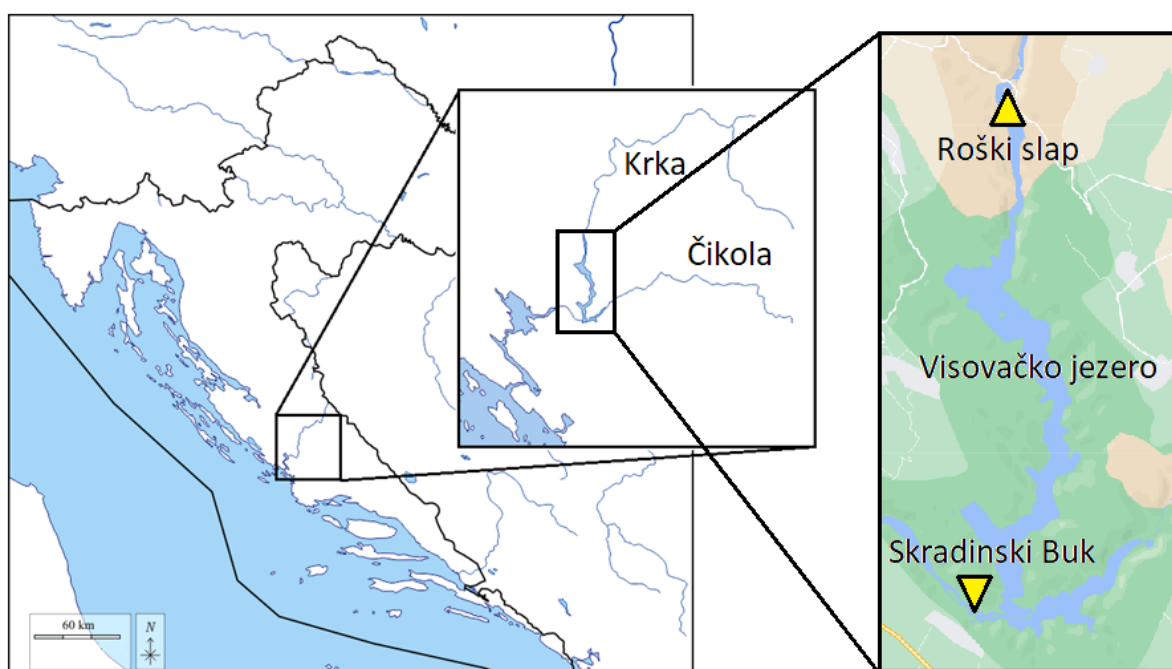
su relativno nedavno i malobrojna su u usporedbi s estuarijem rijeke Krke koji je detaljno proučavan već dugi niz godina.^{70,71} Dosadašnja istraživanja ponašanja i sudbine elementa u rijeci Krki dala su osnovni uvid u stanje ekosustava, identificirala moguće izvore antropogenog utjecaja te djelomice utvrdila utjecaj hidroloških uvjeta na raspodjelu elemenata u vodi. Istraživanje rijeke Krke u području grada Knina pokazalo je da otpadne industrijske i komunalne vode utječu na ekološko stanje rijeke Krke (određena su fizikalno-kemijska i mikrobiološka svojstva vode), kao i na koncentraciju pojedinih elemenata u vodi koji su bili obuhvaćeni tim istraživanjem.⁸ Istraživanje raspodjele metala u tragovima (Cd, Cu, Pb i Zn) u vodi rijeke Krke (ukupnoj i otopljenoj fazi) pokazalo je da se koncentracije tih metala smanjuju od izvora zagađenja (grad Knin i obližnje industrije) zahvaljujući značajnom kapacitetu samopročišćavanja rijeke.⁷ Istraživanje povijesti unosa metala tijekom posljednjih desetljeća analizom sedimentnih jezgri (elementi u tragovima, organski ugljik i dušik)⁶⁵ provedeno je samo u jednom istraživanju koje je ukazalo na povišene koncentracije nekih metala u sedimentu (As, Zn, Ni).

U spomenutim istraživanjima najčešće je bio obuhvaćen relativno mali broj elemenata (ponajprije antropogeni metali Cd, Pb, Cu i Zn), a nikad nisu bila provedena istraživanja ovisnosti raspodjele elemenata o protoku rijeke Krke, kao niti detaljna istraživanja ponašanja i raspodjele većeg broja elemenata u području Visovačkoga jezera. Za bolje razumijevanje ciklusa elemenata potrebno je istraživanje koje će obuhvatiti veći broj elemenata i fizikalno-kemijske parametre tijekom dužeg vremenskog perioda. Posebno su nedostatna istraživanja povijesti zagađenja ovog sustava putem analize datiranih sedimentnih jezgri koje su dovoljno dugačke da obuhvate vremenski period prije početka značajnijeg unosa zagađenja u ovaj sustav.

3. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

3.1. Geografski položaj i karakteristike istraživnog područja

Rijeka Krka je krška rijeka koja izvire u podnožju Dinare, 3,5 km sjeveroistočno od grada Knina, a ulijeva se u Jadransko more. Teče uglavnom karbonatnim terenima, a površina porječja iznosi oko 2427 km².⁷² Sastoji se od slatkovodnog dijela dugog oko 49 km, te estuarija dužine 23,5 km. Glavni pritoci su Krčić, Kosovčica, Orašnica, Butišnica i Čikola. Slika 1 pokazuje položaj porječja Krke, te lokaciju Visovačkog jezera.



Slika 1. Porječje rijeke Krke i Visovačko jezero.

Kanjon Krke nalazi se na dinarskoj karbonatnoj platformi,⁷³ te se sastoji od karbonatnih stijena, uglavnom vapnenaca i dolomita. Specifična geomorfologija krških područja pogoduje razvoju razgranatih mreža podzemnih tokova.

Jedna od specifičnosti krških rijeka koje teku karbonatnim terenima, pa tako i rijeke Krke, je nastanak brojnih sedrenih barijera koje tvore brojna jezercica koja se prelijevaju slapovima. Taloženje sedre stalan je i dinamičan proces, koji uključuje mnoge fizikalno-kemijske čimbenike, ali i organizme koji žive u vodi.⁷⁴ Takva jezera i sedrene barijere djeluju kao zamke za elemente u partikulatnom obliku koji se talože iz vodenog stupca u sediment, te

dolazi do učinka samopročišćavanja. U Krki proces samopročišćavanja dodatno pospješuju mnogi pritoci čistih podzemnih voda koji snižavaju koncentracije elemenata u tragovima.⁷ U slatkovodnom dijelu toka rijeke Krke postoji nekoliko proširenih dijelova u kojima su smještena jezera Brljan i Visovac.

Visovačko jezero najveće je jezero na rijeci Krki i drugo najveće jezero u Dalmaciji, koje zbog svoje dubine ima najveći volumen među dalmatinskim jezerima. Omeđeno je s dva velika slapa nastala od sedrenih barijera: Roškim slapom na ulazu i Skradinskim bukom na izlazu iz jezera. Na sjeveru se rijeka Krka preko Roškog slapa ulijeva u Visovačko jezero. Sedrena barijera Roškog slapa dugačka je 650 m, a na najširem dijelu je široka 350 m, dok visinska razlika iznosi 22,5 m.

Na jugozapadnom dijelu Visovačkoga jezera nalazi se sedrena barijera koja tvori Skradinski buk. Slap tvore kaskade, otočići i jezerca, s više od 17 stepenica. Sedrena barijera Skradinskog buka dugačka je preko 800 m, a široka i do 400 m, s ukupnom visinskom razlikom od 45,7 m. Ispod Skradinskog buka započinje raslojeni estuarij rijeke Krke, koji u površinskom sloju sadrži slatku ili bočatu vodu, a u pridnenom sloju morsku vodu.^{71,75,76} Na sredini Visovačkoga jezera nalazi se otočić Visovac, na kojem se nalaze crkva i franjevački samostan. Drugi najveći izvor vode Visovačkoga jezera je rijeka Čikola koja se ulijeva u njega u jugoistočnom dijelu, na kraju jezera. Jezero se nalazi u sklopu Nacionalnog parka Krka, u području koje je zaštićeno od intenzivnog antropogenog utjecaja.

Visovačko jezero karakteristično je po svojoj dubini, koja doseže i do 55 m. Zbog velike dubine je i protok u jezeru relativno spor, što pogoduje kontinuiranoj i mirnoj sedimentaciji.

3.3. Antropogeni izvori na istraživanom području

Rijeke krških područja karakteriziraju prirodno niske koncentracije elemenata u tragovima zbog njihove karbonatne podloge. Prema nacionalnoj regulativi za kakvoću vode,³⁷ rijeka Krka uglavnom se smatra nezagađenom s obzirom na koncentraciju elemenata u tragovima.⁷⁷ Zbog toga su takva područja posebno osjetljiva na antropogeni utjecaj.

Glavni izvori antropogenog utjecaja su poljoprivredna djelatnost okolnog područja, turističke aktivnosti u NP Krka, te ispuštanje otpadnih komunalnih i industrijskih voda Knina i Drniša koje nisu adekvatno obrađene.^{7,78} Razvoj turizma posljednjih petnaestak godina sa

sobom je donio i puno veće opterećenje na NP Krka i njegovu infrastrukturu. Godišnji broj posjetitelja je narastao s 733 000 u 2012. godini na 1 364 000 u 2019. godini.⁷⁹

Ipak, potencijalno najopasniji izvori zagađenja su neobrađene otpadne vode. Industrijske otpadne vode iz tvornice vijaka DIV u Kninu ispuštaju se u umjetne bazene koji su smješteni u neposrednoj blizini rijeke Orašnice, a relativno blizu obale rijeke Krke.^{8,78} Zbog krške podloge, ova otpadna voda lako može ući u podzemne tokove, čak i ugroziti obližnje izvore pitke vode. Tijekom visokih vodostaja industrijske otpadne vode prelijevale su se rijeku Orašnicu, jednu od pritoka Krke, te na taj način ulazile i u sam tok rijeke Krke.⁸ Komunalne otpadne vode grada Knina ispuštane su u rijeku Krku bez odgovarajuće obrade. Sličan slučaj je i u gradu Drnišu, gdje su neobrađene komunalne otpadne vode ispuštane u rijeku Čikolu.

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. Uzorkovanje

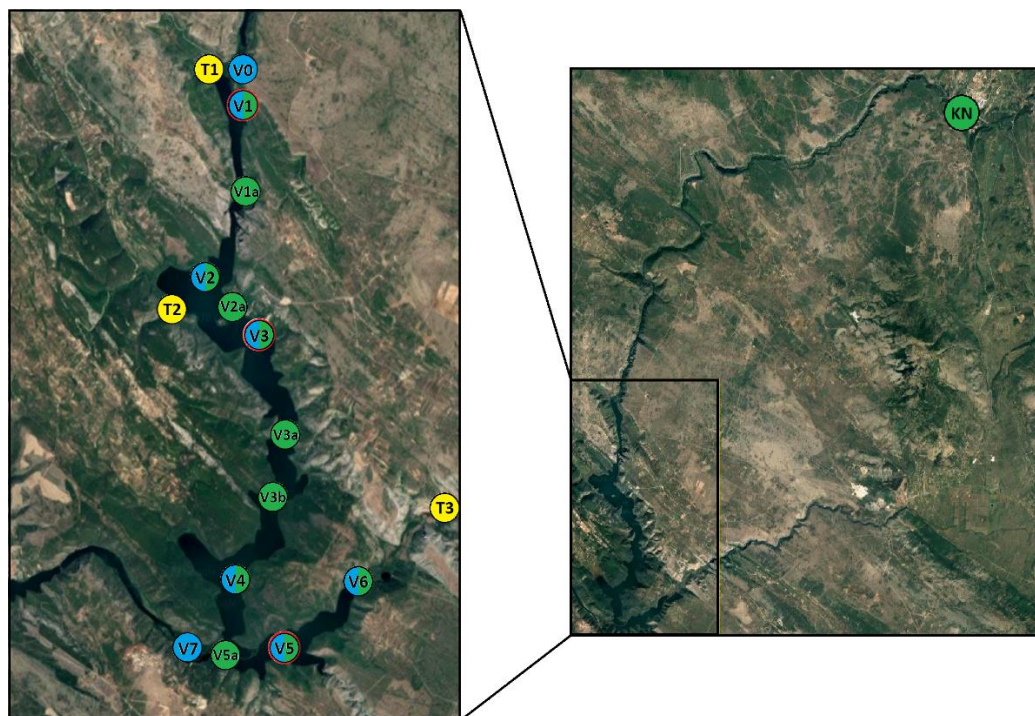
4.1.1. Lokacije i dinamika uzorkovanja

U svrhu istraživanja transporta i sudbine elemenata u sustavu Visovačkoga jezera, prikupljeni su uzorci vode, sedimenta i tla s ukupno 19 lokacija (Slika 2) uzimajući u obzir hidrogeološke karakteristike jezera i pretpostavljene glavne puteve unosa vode i zagađivala u jezero.^{80,81} Geografske koordinate lokacija uzorkovanja za vodu i sediment prikazani su u Tablici 1. Lokacije uzorkovanja na Visovačkom jezeru protežu se od Roškog slapa (ulaz vode u jezero rijekom Krkom), do Skradinskog buka. Osim samog jezera, uzeti su i uzorci s lokacija koje se smatraju glavnim izvorima onečišćenja koja dolaze u jezero rijekom Krkom, a to su tvornica DIV u Kninu i neobrađene gradske otpadne vode grada Knina (Slika 1, oznaka KN).

Na deset postaja u Visovačkom jezeru (Slika 2) su u listopadu 2012. uzeti uzorci sedimenta u obliku sedimentnih jezgri. Dodatno su u ožujku 2013. u svrhu određivanja brzine taloženja sedimenta uzorkovane sedimentne jezgre na 3 lokacije: V1, V3 i V5. Uzorci vode sakupljeni su sezonski tijekom tri godine na osam lokacija (Tablica 1, Slika 2). Na lokacijama T1, T2 i T3 su u travnju 2015. godine uzeti uzorci tla, da bi se dobio uvid kolika je uloga ispiranja tla u unosu elemenata u Visovačko jezero.

Dinamika uzorkovanja vodenog stupca odabrana je tako da se obuhvate svi sezonski ciklusi glavnih bioloških i kemijskih pokazatelja te je obuhvatila sva godišnja doba i sezone tijekom perioda od tri godine. S obzirom na pretpostavku da koncentracije elemenata, te njihova raspodjela između suspendirane i otopljene faze, ovise o protoku Krke, poseban je naglasak bio na uzrokovanju za vrijeme niskog i visokog riječnog protoka. Tablica 2 prikazuje datume uzorkovanja za vodu, te glavne hidrološke podatke (vodostaj i protok) za dane uzorkovanja, dobivene od Državnog hidrometeorološkog zavoda (DHMZ).⁸²

Da bismo bolje karakterizirali unos metala iz tih izvora zagađenja analizirani su uzorci sedimenta iz lagune tvornice DIV (3 lokacije), gdje se odlaže industrijski otpad, iz rijeke Orašnice, koja se u blizini te lagune ulijeva u rijeku Krku, te u rijeci Krki kod glavnog ispusta komunalnih voda grada Knina.



Slika 2. Prostorni raspored uzorkovanja na istraživanom području.

Tablica 1. Koordinate lokacija uzorkovanja u Visovačkom jezeru i tip uzorka.

Naziv postaje	Geografska širina, N	Geografska dužina, E	Tip uzorka
V0	43°54'15.3"	15°58'38.2"	voda
V1	43°54'04.9"	15°58'29.6"	voda + sediment
V1a	43°52'58.8"	15°58'41.2"	sediment
V2	43°52'06.0"	15°58'19.1"	voda + sediment
V2a	43°51'39.9"	15°58'30.5"	sediment
V3	43°51'27.5"	15°58'50.3"	voda + sediment
V3a	43°50'19.0"	15°59'15.0"	sediment
V4	43°49'16.0"	15°58'24.9"	voda + sediment
V5	43°48'17.8"	15°59'15.2"	voda + sediment
V5a	43°48'10.6"	15°58'26.2"	sediment
V6	43°48'54.0"	16°00'16.0"	voda + sediment
V7	43°48'10.6"	15°57'57.8"	voda
T1	43°54'08.7"	15°58'33.3"	tlo
T2	43°51'52.4"	15°57'38.9"	tlo
T3	43°50'16.2"	16°02'58.1"	tlo

Tablica 2. Datumi uzorkovanja vode s hidrološkim podacima protoka rijeke Krke na ulazu u Visovačko jezero (postaja Roški slap), rijeke Čikole (postaja Ključice) i rijeke Krke na izlazu iz Visovačkoga jezera (postaja Skradinski buk) na datume uzorkovanja (izvor podataka - DHMZ).

Datum uzorkovanja	Vodostaj (cm)			Protok ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)		
	Roški slap	Skradinski buk	Ključice	Roški slap	Skradinski buk	Ključice
12.07.2012.	35	36	0	11,5	13,5	0
10.10.2012.	23	35	0	9,36	12,5	0
23.01.2013.	156	99	98	113	186	41,7
07.03.2013.	101	71	59	42,6	78,2	15,2
13.05.2013.	79	56	0	26,9	42,4	0
11.07.2013.	59	47	0	18,3	26,3	0
22.10.2013.	81	61	0	28,0	52,7	0
17.02.2014.	143	97	82	92,0	177	25,6
10.06.2014.	67	49	11	21,1	29,4	0,1
23.07.2014.	50	46	0	15,1	24,6	0
19.09.2014.	108	79	51	48,7	103	9,0
14.01.2015.	80	57	22	27,3	56,0	1,5
14.04.2015.	72	53	12	23,5	48,2	0,2
22.07.2015.	33	34	0	11,1	18,6	0

4.1.2. Postupci uzorkovanja

Uzorci vode uzeti su Niskinovim uzorkivačem volumena 5L (General Oceanics, USA) na nekoliko dubina (Tablica 3), a osnovni fizikalno-kemijski parametri (temperatura, vodljivost, otopljeni kisik, pH) mjereni su *in-situ* multiparametarskom sondom koja sadrži HQ40d Portable Meter (HACH, USA), IntelliCAL™ LDO101 Rugged Luminescent Dissolved Oxygen (LDO) sondu za mjerenje otopljenog kisika i IntelliCAL™ CDC401 Rugged Conductivity Probe za mjerenje vodljivosti i temperature.

Tablica 3. Dubine uzorkovanja vodenog stupca na lokacijama u Visovačkom jezeru.

Naziv postaje	Maksimalna dubina na lokaciji (m)	Dubine uzorkovanja (m)
V0	1	0,2 (površina)
V1	16	0,2/5/12/17
V2	20	0,2/5/12/17
V3	24	0,2/5/12/17/21
V4	24	0,2/5/12/17/21
V5	26	0,2/5/12/17/21
V6	5	0,2/2/3,5
V7	1	0,2

Iz crpca su uzorci vode za multielementnu analizu prebačeni u teflonske boce prethodno oprane dušičnom kiselinom i nekoliko puta isprane ultra-čistom vodom, dok su uzorci vode za mjerenje organskog ugljika prebačeni u čiste tamne staklene boce.

Za uzorkovanje sedimenata korišteno je gravitacijsko jezgrilo (Uwitec, Austrija) s cijevima duljine 50 cm i promjera 6 cm. Odmah nakon uzorkovanja, sedimentne jezgre su zamrznute i čuvane na temperaturi od -20°C do daljnje obrade.

Tlo i sedimenti kraj tvornice DIV uzorkovani su u površinskom sloju (0-10 cm) plastičnim lopaticama, spremljeni u plastične vrećice te pohranjeni do daljnjih analiza.

4.2. Materijali i metode

4.2.1. Kemikalije

- Ultra-čista voda, ASTM tip I, 18.2 MΩcm (Merck Millipore, Njemačka)
- Dušična kiselina, HNO₃, *TraceSELECT*, ≥ 69% (Fluka, Švicarska)
- Dušična kiselina, HNO₃, *pro analysis*, ≥ 65 % (Kemika, Hrvatska)
- Klorovodična kiselina, HCl, *TraceSELECT*, 30-32% (Fluka, Švicarska)
- Fluorovodična kiselina, HF, *TraceSELECT*, 47-51% (Fluka, Švicarska)
- Borna kiselina, H₃BO₃, *Ultra for molecular biology*, ≥ 99,5% (Fluka, Švicarska)

Standardne otopine za ICP-MS:

- Multielementna standardna otopina (Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Se, Sr, Ti, Tl, V, Zn) od $100 \pm 0,2 \text{ mg L}^{-1}$ (Analytika, Češka)
- Standardna otopina Sn, $1,000 \pm 0,002 \text{ g L}^{-1}$ (Analytika, Češka)
- Standardna otopina Sb, $1,000 \pm 0,002 \text{ g L}^{-1}$ (Analytika, Češka)
- Standardna otopina U, $1,000 \pm 0,002 \text{ g L}^{-1}$ (Aldrich, SAD)
- Standardna otopina Ag, $1,000 \pm 0,002 \text{ g L}^{-1}$ (Fluka, Švicarska)
- Standardna otopina Rb, $1000 \pm 0,002 \text{ g L}^{-1}$ (Aldrich, SAD)
- Multielementna standardna otopina (Ca, K, Mg, Na) 100 mg L^{-1} (Fluka, Švicarska)
- Standardna otopina In, $1,000 \pm 0,002 \text{ g L}^{-1}$ (Fluka, Švicarska)
- TCE standardi (Ga, Ge, Te, Nb, W) $1000 \pm 0,002 \text{ g L}^{-1}$ (Analytika, Češka)

Certificirani referentni materijali (engl. *Certified reference material, CRM*)

- Za riječni sediment: NCS DC 73309 (Stream Sediment GBW07311, China National Analysis Center for Iron and Steel, Kina)
- Za morski sediment: NCS DC 75301 (Offshore Marine Sediment GBW07314, China National Analysis Center for Iron and Steel, Kina)
- Za tlo: NCS DC 773902 (Soil GBW07410, China National Analysis Center for Iron and Steel, Kina)
- Za riječnu vodu: SLRS-4 River water, National Research Council Canada, Ontario, Kanada

4.2.2. Instrumenti

4.2.2.1. Terenska oprema

- Uzorkivač vode Niskin, 5 L (General Oceanics, SAD)
- Gravitacijsko jezgrilo (Uwitec, Austrija)
- Digitalni multimetar HQ40D (Hach Lange, SAD)
- IntelliCAL™ LDO101 Rugged Luminescent Dissolved Oxygen (LDO) sonda za mjerenje otopljenog kisika (Hach Lange, SAD)

- IntelliCAL™ CDC401 Rugged sonda za mjerenje vodljivosti i temperature (Hach Lange, SAD)

4.2.2.2. Laboratorijska oprema

- Autosampler SC-2 DX (Elemental Scientific, SAD)
- Spektrometar masa visoke razlučivosti uz induktivno spregnutu plazmu (HR ICP-MS), Element 2 (Thermo Scientific, Njemačka)
- Laserski granulometar LS 13320 (Beckman Coulter, SAD)
- Mikrovalna pećnica Multiwave 3000 (Anton Paar, Austrija)

4.2.3. Metode

4.2.3.1. Priprema uzoraka

Uzorci vode za multielementnu analizu podijeljeni su u dvije grupe poduzorka. U prvoj grupi poduzorci su zakiseljeni čistom (TraceSELECT) dušičnom kiselinom do 0,2 % v/v i podvrgnuti UV zračenju da bi se razorila vezana organska tvar koja može ometati određivanje metala. Ovi poduzorci su korišteni za mjerenje ukupne količine elemenata u nefiltriranim uzorcima vode. Poduzorci iz druge skupine filtrirani su kroz celuložno-acetatne filtere veličine pora 0,45 μm , te su zakiseljeni čistom dušičnom kiselinom do 0,2 % v/v. U njima je mjerena koncentracija otopljenih elemenata. Nakon zakiseljavanja, svi su uzorci sučuvani do analize na 4 °C. Uzorci vode za multielementnu analizu su pripremljeni u nekoliko razrjeđenja, ovisno o pretpostavljenim koncentracijama elemenata koji su mjereni. Tako su elementi u tragovima mjereni bez dodatnog razrjeđenja, samo uz dodatak čiste dušične kiseline do koncentracije 2 % v/v i internog standarda indija (In) u završnoj koncentraciji od 1 $\mu\text{g L}^{-1}$. Za mjerenje glavnih elemenata, Na, Ca, Mg i K, uzorci vode su razrijeđeni deset puta, te su im dodani In i dušična kiselina kao i kod priprave za analizu elemenata u tragovima.

Uzorci vode za određivanje organskog ugljika su po povratku s uzorkovanja filtrirani na staklenim GF/F filterima (Whatman Cytiva, SAD), veličine pora 0,7 μm . Iz mase materijala koji je ostao u filtratu određena je koncentracija otopljenog organskog ugljika (engl. *Dissolved organic carbon, DOC*).

Sedimentne jezgre su, nakon djelomičnog odmrzavanja, rezane u slojeve debljine 2 cm, te su poduzorci sušeni na sobnoj temperaturi u laminaru pod strujom pročišćenog zraka. Nakon sušenja, poduzorci tala za multielementnu analizu i određivanje sadržaja karbonata su samljeveni i homogenizirani u mehaničkom ahatnom mlinu, dok je granulometrijska analiza rađena na izvornim uzorcima. Uzorci tala su nakon sušenja prosijani kroz sito veličine pora 2 mm, te samljeveni i homogenizirani za potrebe multielementne analize.

4.2.3.2. Razgradnja uzoraka sedimenta i tla

Poduzorci homogeniziranih i samljevenih uzoraka sedimenata i tala razgrađeni su potpunom razgradnjom u zatvorenom mikrovalnom sustavu Multiwave 3000 postupkom koji se sastojao od identična dva koraka (Tablica 4). U prvom koraku je uzorku mase između 50 i 100 mg dodana smjesa kiselina u sastavu 5 mL dušične kiseline (HNO_3 , *pro analysis*), 1 mL klorovodične kiseline (HCl , *TraceSELECT*) i 1 mL fluorovodične kiseline (HF , *TraceSELECT*). U drugom koraku je dodano 6 mL otopine borne kiseline (H_3BO_3 , 40 g L⁻¹, *Ultra*) da bi se otopili nastali fluoridi. Nakon razgradnje, uzorci su kvantitativno prebačeni u odmjerne tikvice i nadopunjeni ultračistom vodom do 100 mL. Alikvoti od 20 mL tako razgrađenih uzoraka su pohranjeni za multielementnu analizu. Za potrebe multielementne analize HR ICP-MS-om uzorci su dodatno razrijeđeni deset puta za mjerenje svih elemenata osim Te, koji je zbog niskih razina mjeren pri razrjeđenju od dva puta. Svim uzorcima ekstrakata sedimenata i tala za multielementnu analizu su dodani dušična kiselina i indij kao interni standard.

Tablica 4. Program potpune razgradnje za sedimente u MW pećnici koji se koristio u oba koraka razgradnje.

Funkcija	Temperatura (°C)	Trajanje (min)
Zagrijavanje	180	10
Držanje temperature	180	40
Hlađenje	0	15

4.2.3.3. Multielementna analiza tehnikom HR ICP-MS

Multielementna analiza napravljena je spektrometrom masa visoke razlučivosti uz induktivno spregnutu plazmu (HR ICP-MS, Element 2, Thermo Finnigan, Njemačka). Prije svakog mjerenja optimizirani su osjetljivost, stabilnost signala, te količina nastalih oksida i dvoiona mjerenjem multielementne otopine za kalibraciju sustava. Instrumentalni parametri koji su korišteni pri mjerenju navedeni su u Tablici 5.

Tablica 5. Instrumentalni parametri korišteni kod mjerenja tehnikom HR ICP-MS.

Parametar	Korištene vrijednosti
Rezolucija (m/Δm)	Niska (LR) = 300, srednja (MR) = 4000, visoka (HR) = 10000
RF snaga	1200 W
Pomoćni plin	~ 0,9 L min ⁻¹ *
Plin za uzorak	~ 1,0 L min ⁻¹ *
Plazmenik	Fasselov, 1,5 mm unutarnji promjer
Raspršivač	SeaSpray, 400 μL min ⁻¹
Komora za raspršivanje	Cyclonic, 20 mL
Konus uzorka	Nikal, Sampler model H, veličina otvora 1,1 mm
Probirni konus	Nikal, Skimmer model H, veličina otvora 0,8 mm
Način pretrage	Esca

* podložno promjeni tijekom dnevnog podešavanja instrumenta

U vodi su mjereni glavni elementi (Ca, K, Mg, Na) i elementi u tragovima (As, Al, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V, Zn), dok su u sedimentu, uz navedene elemente, još mjereni i neki manje istraživani tehnološki-kritični elementi (Ga, Ge, Nb, Te). Odabir izotopa i rezolucija pri kojima su mjereni pojedini elementi ovisi o izobaričnim i spektralnim interferencijama koje nastaju tijekom analize uzoraka, masenom udjelu izotopa, te njihovoj koncentraciji u uzorku. Za standardne elemente mjereni su sljedeći izotopi na odabranim rezolucijama, koji su definirani prethodnim validacijama multielementne analize tehnikom HR ICP-MS za uzorke vode,⁸³ te uzorke sedimenta i tla.⁸⁴

Niska rezolucija (LR): ⁷Li, ⁸⁵Rb, ⁹⁵Mo, ¹¹¹Cd, ¹²¹Sb, ¹³³Cs, ²⁰⁵Tl, ²⁰⁸Pb, ²³⁸U.

Srednja rezolucija (MR): ²³Na, ²⁴Mg, ²⁷Al, ⁴¹Ti, ⁴²Ca, ⁵¹V, ⁵²Cr, ⁵⁵Mn, ⁵⁶Fe, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁶³Cu, ⁶⁶Zn, ⁸⁶Sr, ¹³⁸Ba.

Visoka rezolucija (HR): ^{39}K , ^{75}As , ^{77}Se .

Tablica 6. Granice detekcije (LOD) i kvantitativnog određivanja (LOQ) ($\mu\text{g L}^{-1}$) za uzorke slatke vode, te sedimente i tla.

Element	Slatka voda		Sediment i tlo	
	LOD [$\mu\text{g L}^{-1}$]	LOQ [$\mu\text{g L}^{-1}$]	LOD [mg kg^{-1}]	LOQ [mg kg^{-1}]
Al	0,05	0,15	20	60
As	0,001	0,003	0,03	0,1
Ba	0,001	0,003	0,3	1,0
Be	0,001	0,003	0,03	0,1
Bi	0,001	0,003	0,03	0,1
Ca	0,5	1,5	30	100
Cd	0,001	0,003	0,03	0,1
Co	0,001	0,003	0,03	0,1
Cr	0,001	0,003	0,3	1,0
Cs	0,001	0,003	0,03	0,1
Cu	0,001	0,003	0,30	1,0
Fe	0,05	0,15	10	30
K	0,1	0,3	25	75
Li	0,001	0,003	0,1	0,3
Mg	0,2	0,6	20	60
Mn	0,001	0,003	0,5	1,50
Mo	0,001	0,003	0,1	0,3
Na	0,5	1,5	30	100
Ni	0,002	0,006	0,3	1,0
Pb	0,002	0,006	0,3	1,0
Rb	0,001	0,003	0,15	0,50
Sb	0,001	0,003	0,1	0,3
Se	0,002	0,006	0,03	0,1
Sn	0,001	0,003	0,03	0,1
Sr	0,01	0,03	0,60	2,0
Ti	0,01	0,03	0,60	2,0
Tl	0,001	0,003	0,03	0,1
U	0,001	0,003	0,03	0,1
V	0,001	0,003	0,03	0,1
Zn	0,01	0,03	1,5	5,0

Za tehnološki-kritične elemente Ga, Ge, Nb i Te, za koje nije postojala prethodno uhodana metoda određivanja tehnikom HR ICP-MS, razvijena je i validirana metoda na

temelju literaturnih izvora. Za svaki element provedeno je mjerenje nekoliko odabranih izotopa pri različitim instrumentalnim rezolucijama u geološkim referentnim materijalima certificiranim na te elemente, te su mjerenjem slijepih proba analitičkog postupka utvrđene granice detekcije za te elemente. Za navedene elemente mjereni su slijedeći izotopi na odabranim rezolucijama:

LR: ^{93}Nb , ^{125}Te , ^{126}Te , ^{128}Te .

MR: ^{69}Ga , ^{71}Ga , ^{72}Ge , ^{74}Ge , ^{93}Nb , ^{125}Te , ^{126}Te , ^{128}Te .

HR: ^{72}Ge .

Razvoj i validacija metode za te elemente opisana je u Rezultatima (poglavlje 5.1.).

Prilikom analize uzoraka vode u kojima su koncentracije niza elemenata vrlo niske, velika je pozornost usmjerena na analizu slijepih proba, kojima se pratila i kontrolirala čistoća pribora za uzorkovanje, pohranu i pripravu uzoraka, kao i postupak multielementne analize, a sve zbog izbjegavanja moguće kontaminacije prilikom analize uzoraka.

Koncentracije elemenata kvantitativno su određene korištenjem vanjske kalibracije koja je provedena pomoću multielementnih standardnih otopina koje su sadržavale sve mjerene elemente u rasponu koncentracija od 0,1 do 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ za elemente u tragovima i tehnološki-kritične elemente, te do 5 mg L^{-1} za glavne elemente. Kvaliteta mjerenja praćena je stalnim mjerenjem uzoraka za kontrolu kvalitete poznatih koncentracija. Kontrola kvalitete cijelog analitičkog postupka kontrolirana je analizom slijepih proba i odgovarajućih certificiranih referentnih materijala za vodu, sediment i tlo.

4.2.3.4. Ostale analize

Granulometrijska analiza sedimenta napravljena je laserskim difraktometrom (LS 13320, Beckman Coulter). Mokri uzorci sedimenta i tla disperzirani su u 20 mL deionizirane vode, tri minute tretirani ultrazvukom i miješani magnetskom miješalicom da bi se spriječilo njihovo taloženje. Analize su se u pravilu radile u duplikatu.

Ukupna količina karbonata u sedimentu određena je volumetrijski pomoću Scheiblerove aparature. Uzorku se dodavala klorovodična kiselina te se količina karbonata prisutna u uzorku računa prema volumenu nastalog ugljičnog dioksida.

Otopljeni organski ugljik u vodi (eng. *Dissolved organic carbon, DOC*) izmjeren je (i dobiveni na korištenje) u Laboratoriju za fiziku mora i kemiju vodenih sustava (Zavoda za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Bošković) metodom visokotemperaturne katalitičke oksidacije pri 680°C na modulu za tekuće (DOC) uzorke (TOC-V(CPH, Shimadzu, Japan) s katalizatorom platine i silike (Elemental Microanalysis, UK) i nedisperzivnim infracrvenim (NDIR) detektorom za CO₂ (Dautović i sur., 2017.) (engl. *Sensitive high-temperature catalytic oxydation (HTCO) method with non-dispersive infrared (NDIR) detection*).⁸⁵

Procjena brzine sedimentacije napravljena je mjerenjem vertikalne raspodjele aktivnosti umjetnog radionuklida ¹³⁷Cs u sedimentnim jezgrama s tri lokacije (V1, V3 i V5). Mjerenja su provedena u Laboratoriju za radioekologiju (Zavod za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Bošković). Uzorci sedimenta stavljeni su u mjernu posudu, te su hermetički zatvoreni. Nakon što je uspostavljena radiokemijska ravnoteža, gama-spektrometrijskom metodom izmjerena je aktivnost ¹³⁷Cs radionuklida primjenom HPGe (engl. *High Purity Germanium*) detektora visoke razlučivosti (BE5030P, CANBERRA) iz foto-peaka od 661,6 keV. Kalibracija učinkovitosti postavki za mjerenje napravljena je matematički pomoću alata LabSOCS modeliranjem mjerne posude, pojedinačnog uzorka i karakterizacijom detektora koju je ustupio proizvođač. Kalibracija i performanse detektorskog sustava redovito su se kontrolirale međulaboratorijskim mjerenjima, dok su preciznost i istinitost provjeravani mjerenjem IAEA referentnih materijala, kao i korištenjem gama mješovitih standarda Ecker & Ziegler (Analytics USA).

4.2.4. Modeliranje frakcionacije elemenata u vodi

Reaktivnost, bioraspoloživost i toksičnost elemenata u tragovima u prirodnim vodama ponajviše ovisi o koncentraciji njihovih reaktivnih vrsta. Specijacija elemenata u vodi Visovačkoga jezera modelirana je pomoću programa Visual MINTEQ s NICA-Donnan modelom.⁸⁶ Vezivanje metalnih iona na huminske tvari (engl. *Humic substances, HS*) vrlo je složeno zbog promjenjivog naboja, raspodjele mjesta za vezivanje, promjenjivom stehiometrijom reakcije i kompetitivnom prirodnom vezanja iona. Model NICA-Donnan koristi bimodalnu, kontinuiranu raspodjelu afiniteta za protone i ione metala.⁸⁷ U izračunu su korišteni udjeli fulvinske kiseline (engl. *Fulvic acid, FA*) i huminske kiseline (engl. *Humic acid, HA*) u rasponu koji se najčešće susreće u čistim slatkovodnim sustavima.

4.2.5. Statistička obrada rezultata

Dobiveni podaci statistički su obrađeni analizom glavnih komponentata (engl. *Principal component analysis, PCA*) pomoću programa Statistica 12 (StatSoft, Inc.). Cilj PCA analize je smanjiti dimenzionalnost velike baze podataka s očuvanjem što veće varijabilnosti tj. statističkih informacija. Varijabilnost distribucije podataka opisuje koliko su podaci raspršeni ili grupirani.

Očuvanje što veće varijabilnosti podataka predstavlja pronalaženje novih varijabli koje su linearne funkcije onih u izvornom setu podataka, te maksimiziraju varijancu i nisu međusobno korelirane.⁸⁸

Multivarijatna analiza glavnih komponentni je provedena na matrici podataka koja se sastoji od koncentracija elemenata u istraživanim vodama i sedimentima, te protoke i drugih fizikalno-kemijskih parametara (temperatura, pH, koncentracija otopljenog kisika).

Površinske raspodjele elemenata napravljene su pomoću programa Surfer 15 (Golden Software, LLC) koristeći kriging metodu. Kriging je vrsta regresije koja metodom najmanjih kvadrata radi procjenu podataka, a koristi z-vrijednosti za generiranje površinskog modela površine iz raspršenog skupa točaka podataka.

5. REZULTATI

5.1. Razrada metode za određivanje manje istraživanih TCE u geološkim materijalima

Određivanje elemenata Ga, Ge, Nb, Te u okolišnim uzorcima metodom ICP-MS otežano je zbog postojanja izobaričnih i spektralnih interferencija koje nastaju prilikom ionizacije elemenata u argonskoj plazmi (Tablice 7 i 8). Korištenje viših rezolucija omogućuje bolje razdvajanje signala izotopa analita od interferencija. Mjerenje pri višim rezolucijama pospješuje selektivnost, ali istovremeno smanjuje osjetljivost mjerenja. Zbog toga je potreban dodatan oprez jer manja osjetljivost može predstavljati problem prilikom mjerenja ovih elemenata, zbog vrlo niskih razina u kojima se nalaze u okolišu. Na osnovu literaturnih izvora^{43,89,90} i uvida u moguće interferencije za svaki element odabrani su izotopi i rezolucije.

Metoda za mjerenje manje istraživanih tehnološki-kritičnih elemenata Ga, Ge, Nb i Te u sedimentima razvijena je mjerenjem odabranih izotopa na nekoliko instrumentalnih rezolucija u tri geološka certificirana referentna materijala: tlo (Soil, NCS DC 773902, GBW 07410), morski sediment (Marine sediment, NCS DC 77302, GBW 07410) i riječni sediment (Stream sediment, NCS DC 73309 (GBW 07311)). Gore navedeni certificirani materijali odabrani su jer su certificirani na odabrane elemente, a odgovaraju okolišnim matricama s kojima se susrećemo u našem istraživanju. Tlo i riječni sediment certificirani su na svih pet navedenih elemenata, dok je morski sediment certificiran na Ga i Nb, te je u njima po prvi put određena koncentracija Ge i Te.

Tablica 7. Glavne izobarične i spektralne interferencije prilikom mjerenja odabranih izotopa TCE (izvor: Thermo).

Izotop	Masa (u)	Zastupljenost (%)	Interferencija	Masa interferencije (u)
^{69}Ga	68,92558	60,10	$^{53}\text{Cr}^{16}\text{O}$	68,93556
			$^{29}\text{Si}^{40}\text{Ar}$	68,93888
			$^{51}\text{V}^{18}\text{O}$	68,94312
			$^{138}\text{Ba}^{++}$	68,95262
			$^{138}\text{Ce}^{++}$	68,95300
			$^{138}\text{La}^{++}$	68,95356
^{71}Ga	70,92470	39,90	$^{55}\text{Mn}^{16}\text{O}$	70,93296
			$^{31}\text{P}^{40}\text{Ar}$	70,93614
^{72}Ge	71,92208	27,40	$^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}$	71,92985
			$^{32}\text{S}^{40}\text{Ar}$	71,93445
			$^{144}\text{Nd}^{++}$	71,95505
			$^{144}\text{Sm}^{++}$	71,95601
			$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$	71,96461
			^{74}Se	73,92248
^{74}Ge	73,92118	36,50	$^{58}\text{Fe}^{16}\text{O}$	73,92819
			$^{34}\text{S}^{40}\text{Ar}$	73,93025
			$^{58}\text{Ni}^{16}\text{O}$	73,93016
			$^{56}\text{Fe}^{18}\text{O}$	73,93410
			$^{148}\text{Sm}^{++}$	73,95741
			$^{148}\text{Nd}^{++}$	73,95845
^{93}Nb	92,90638	100	$^{53}\text{Cr}^{40}\text{Ar}$	92,90295
			$^{77}\text{Se}^{16}\text{O}$	92,91482
			$^{75}\text{As}^{18}\text{O}$	92,92076
			$^{186}\text{W}^{++}$	92,97719

Tablica 8. Glavne izobarične i spektralne interferencije prilikom mjerenja odabranih izotopa TCE (izvor: Thermo) – nastavak.

Izotop	Masa (u)	Zastupljenost (%)	Interferencija	Masa interferencije (u)
^{125}Te	124,90444	7,14	$^{89}\text{Y}^{36}\text{Ar}$	124,87341
			$^{85}\text{Rb}^{40}\text{Ar}$	124,87418
			$^{109}\text{Ag}^{16}\text{O}$	124,89966
			$^{107}\text{Ag}^{18}\text{O}$	124,90426
^{126}Te	125,90331	18,95	$^{86}\text{Sr}^{40}\text{Ar}$	125,87165
			$^{90}\text{Zr}^{36}\text{Ar}$	125,87226
			$^{86}\text{Kr}^{40}\text{Ar}$	125,87299
			$^{110}\text{Cd}^{16}\text{O}$	125,89792
			$^{110}\text{Pd}^{16}\text{O}$	125,90008
			^{126}Xe	125,90428
^{128}Te	127,90446	31,69	$^{88}\text{Sr}^{40}\text{Ar}$	127,86800
			$^{112}\text{Cd}^{16}\text{O}$	127,89767
			$^{112}\text{Sn}^{16}\text{O}$	127,88973
			^{128}Xe	127,90433
^{130}Te	129,90622	34,08	^{130}Ba	129,90632
			^{130}Xe	129,90350

Validacija multielementne metode uključivala je određivanje selektivnosti, točnosti, granice detekcije (engl. *Limit of detection*, *LOD*) i granice kvantitativnog određivanja metode (engl. *Limit of quantification*, *LOQ*).

Selektivnost metode optimizirana je izborom izotopa i rezolucija pri kojima su ti izotopi mjereni tako da se razdvoje signali analita od spektralnih interferencija. Točnost metode provjerena je mjerenjem certificiranih referentnih materijala matrica sličnim uzorcima. Granica detekcije izračunata je kao standardno odstupanje devet uzastopnih mjerenja koncentracije analita u slijepoj probi pomnoženo faktorom tri. Granica kvantitativnog određivanja izračunata je kao standardno odstupanje devet uzastopnih

mjerenja koncentracije analita u slijepoj probi pomnožena faktorom deset. Granice detekcije metode određene su mjerenjem slijepih proba analitičkog postupka i prikazane su u Tablici 9.

Tablica 9. Osnovni validacijski parametri prilikom mjerenja LSTCE u geološkim CRM.

Element	LOD [mg kg ⁻¹]	LOQ [mg kg ⁻¹]
Ga	0,1	0,3
Ge	0,01	0,03
Nb	0,1	0,3
Te	0,002	0,006

Rezultati mjerenja koncentracije TCE u certificiranim referentnim materijalima prikazani su u Tablici 10. Mjerenjem nekoliko izotopa Te pri različitim rezolucijama dobiveni su analitički povrati od 104 % do 300 %. Vrijednosti najbliže certificiranim dobivene su mjerenjem ¹²⁶Te i ¹²⁸Te pri srednjoj rezoluciji. Najbolji omjer osjetljivosti i analitičkog povrata je dobiven mjerenjem ⁷⁴Ge pri srednjoj rezoluciji, dok je analiza monoizotopnog Nb pokazala je slične analitičke povrate (unutar 2%) za nisku i srednju rezoluciju. Mjerenje oba izotopa Ga dalo slične rezultate pri srednjoj rezoluciji.

Tablica 10. Koncentracije i iskorištenja LSTCE u različitim geološkim certificiranim referentnim materijalima.

Izotop (Rezolucija)	CRM tlo			CRM riječni sediment			CRM morski sediment		
	NCS DC 773902 (GBW 7410)			NCS DC 73309 (GBW 07311)			NCS DC 77302 (GBW 07410)		
	certificirana vrijednost (mg kg ⁻¹)	izmjerena vrijednost (mg kg ⁻¹)	analitički povrat (%)	certificirana vrijednost (mg kg ⁻¹)	izmjerena vrijednost (mg kg ⁻¹)	analitički povrat (%)	certificirana vrijednost (mg kg ⁻¹)	izmjerena vrijednost (mg kg ⁻¹)	analitički povrat (%)
¹²⁵ Te (LR)	0,035	0,120	350	0,38	0,554	145	-	0,06	-
¹²⁵ Te (MR)	0,035	0,069	200	0,38	0,473	124	-	-	-
¹²⁶ Te (LR)	0,035	0,044	125	0,38	0,450	118	-	0,05	-
¹²⁶ Te (MR)	0,035	0,041	117	0,38	0,438	115	-	-	-
¹²⁸ Te (LR)	0,035	0,045	130	0,38	0,454	118	-	-	-
¹²⁸ Te (MR)	0,035	0,036	104	0,38	0,425	112	-	-	-
⁷² Ge (MR)	1,6	5,1	310	1,81	5,12	280	-	7,5	-
⁷⁴ Ge (MR)	1,6	1,5	94	1,81	1,75	97	-	1,5	-
⁷² Ge (HR)	1,6	1,6	98	1,81	1,6	88	-	-	-
⁹³ Nb (LR)	17,1	15,7	92	25	22	88	19,1	16,5	86
⁹³ Nb (MR)	17,1	15,5	91	25	22	88	19,1	16,0	84
⁶⁹ Ga (MR)	18,8	17,6	94	18,5	15,9	86	16,1	15,2	94
⁷¹ Ga (MR)	18,8	17,8	94	18,5	15,6	84	16,1	15,2	94

5.2. Istraživanje sedimenta i tala Visovačkoga jezera

5.2.1. Granulometrijske značajke sedimenta

Granulometrijska analiza sedimenta Visovačkoga jezera napravljena je za sve jezgre u uzorcima s površine, sredine i dna jezgre (Tablica 11).

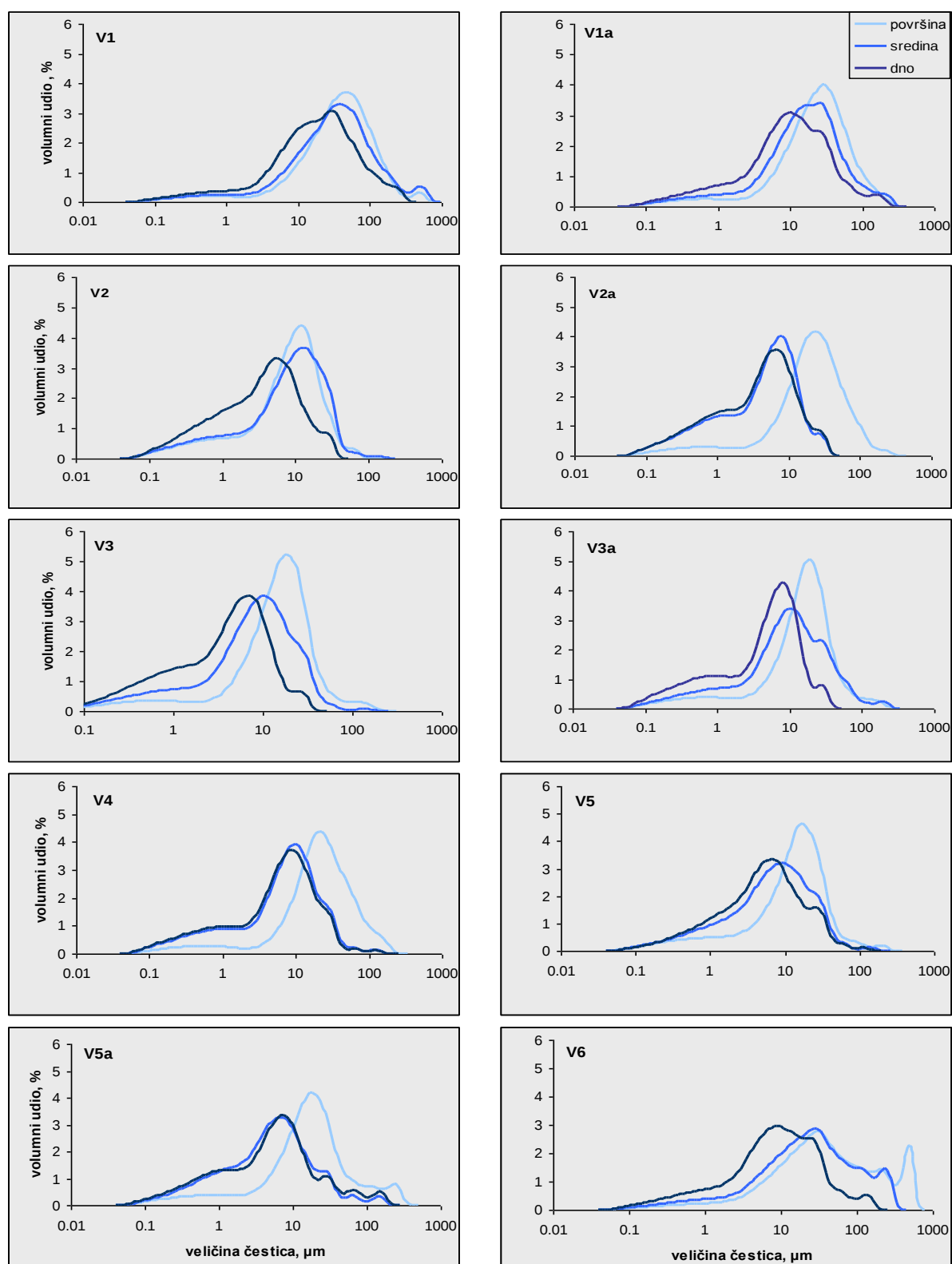
Tablica 11. Uzorci sedimenta korišteni za granulometrijsku analizu.

	Dubina poduzorka [cm]									
	V1	V1a	V2	V2a	V3	V3a	V4	V5	V5a	V6
Površina	0-2	0-2	0-2	0-2	0-2	0-2	0-2	0-2	0-2	0-2
Sredina	20-22	22-24	18-20	22-24	20-22	20-22	20-22	20-22	20-22	18-20
Dno	38-40	44-46	38-40	42-44	42-44	42-44	42-44	42-44	42-44	38-40

Iz rezultata granulometrijske analize primjećuje se da se u svim sedimentnim jezgrama s dubinom povećava udio manjih čestica (Tablica 12). Prosječna veličina čestica (Mz) površinskih uzoraka nalazi se u rasponu od 11,9 do 107 μm , uzoraka iz sredine jezgri od 6,76 do 66,1 μm , a pridnenih uzoraka od 6,03 do 36,3 μm . Na Slici 3 prikazani su rezultati granulometrijske analize.

Tablica 12. Prosječna veličina čestica (Mz) u poduzorcima sedimenta.

	Mz [μm]									
	V1	V1a	V2	V2a	V3	V3a	V4	V5	V5a	V6
Površina	62,0	35,7	11,9	32,7	20,6	22,6	33,2	19,9	35,4	107
Sredina	66,1	29,7	12,9	6,76	12,0	18,7	11,4	12,1	11,5	53,5
Dno	36,3	20,2	6,03	6,52	5,98	6,97	10,4	9,99	14,4	18,3



Slika 3. Granulometrijska raspodjela poduzoraka sedimentnih jezgara.

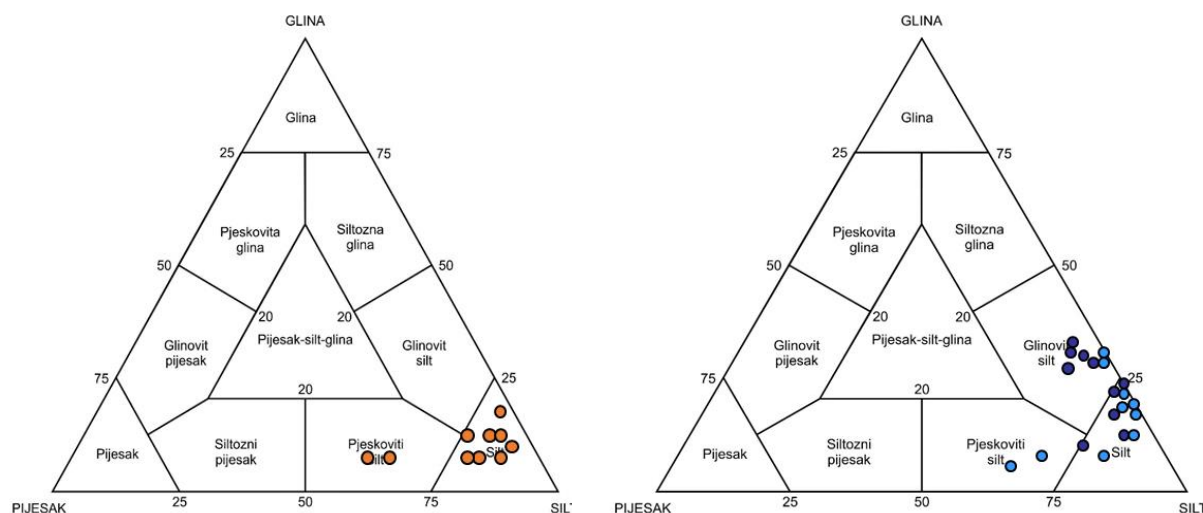
Tablica 13 prikazuje udjele tri glavne granulometrijske klase: glina ($< 2 \mu\text{m}$), silt ($2-63 \mu\text{m}$) i pijesak ($63-2000 \mu\text{m}$) u površinskim, središnjim i pridnenim uzorcima.

Tablica 13. Udio veličinskih frakcija u analiziranim uzorcima sedimenta.

Površinski uzorci; udio [%]										
	V1	V1a	V2	V2a	V3	V3a	V4	V5	V5a	V6
Glina	5,41	6,87	16,9	7,98	9,53	10,5	7,52	12,6	10,1	5,68
Silt	62,8	78,4	82,1	79,6	86,7	84,4	79,4	83,7	77,3	57,8
Pijesak	31,7	14,7	0,95	12,3	3,77	5,00	13,0	3,68	12,5	36,5
Središnji uzorci; udio [%]										
	V1	V1a	V2	V2a	V3	V3a	V4	V5	V5a	V6
Glina	6,34	9,66	18,8	29,3	17,7	16,6	21,9	20,2	26,2	8,86
Silt	65,1	79,8	80,0	70,6	81,3	78,3	76,6	78,4	70,7	66,3
Pijesak	28,4	10,5	1,13	0,01	0,87	4,92	1,35	1,34	2,96	24,7
Pridneni uzorci; udio [%]										
	V1	V1a	V2	V2a	V3	V3a	V4	V5	V5a	V6
Glina	9,50	15,7	34,4	31,8	31,3	28,5	24,2	23,6	27,9	16,7
Silt	74,8	78,1	65,5	68,1	68,6	71,4	74,5	75,2	66,6	77,7
Pijesak	15,6	6,16	0,01	0,01	0,01	0,01	1,22	1,17	5,38	5,52

Na temelju udjela čestica veličine pijeska, slita i gline, određen je tip sedimenta prema Shepardovoj klasifikaciji ⁹¹ (Slika 4). Na slikama se vidi da su većina površinskih uzoraka silt, osim uzoraka s lokacija V1 i V6 koji su zbog većeg udjela pijeska karakterizirani kao pjeskoviti silt. Uzorci iz sredine te dna sedimentnih jezgri su sitnijih čestica u usporedbi s površinskim, ali se njihova raspodjela ne razlikuje bitno od raspodjele površinskih uzoraka sedimenata jer u svima dominira siltna komponenta.

Uzorci s lokacija V1 i V6 u središnjem sloju imaju nešto veći udio pijeska, a u V2a i V5a gline. S dubinom se smanjuje prosječna veličina čestica, jer udio glinenovite komponente raste. Pridneni uzorci sedimenata na lokacijama V2, V2a, V3, V3a i V5a su karakterizirani kao glinoviti silt (Slika 4.)



Slika 4. Klasifikacija površinskih (●), središnjih (●) i pridnenih (●) uzoraka sedimenata prema Shepardu

5.2.2. Udio karbonata u sedimentima

Udio karbonata određen je u površinskim, središnjim i pridnenim uzorcima sedimenata Visovačkoga jezera. Rezultati su prikazani u Tablici 14. Najveći udio karbonata nalazi se u površinskim uzorcima (od 58,6 do 82,7 %), dok s dubinom opada. Tako je u središnjim uzorcima raspon udjela karbonata od 40,6 do 70,4 %, a u pridnenim od 32,3 do 65,8 %.

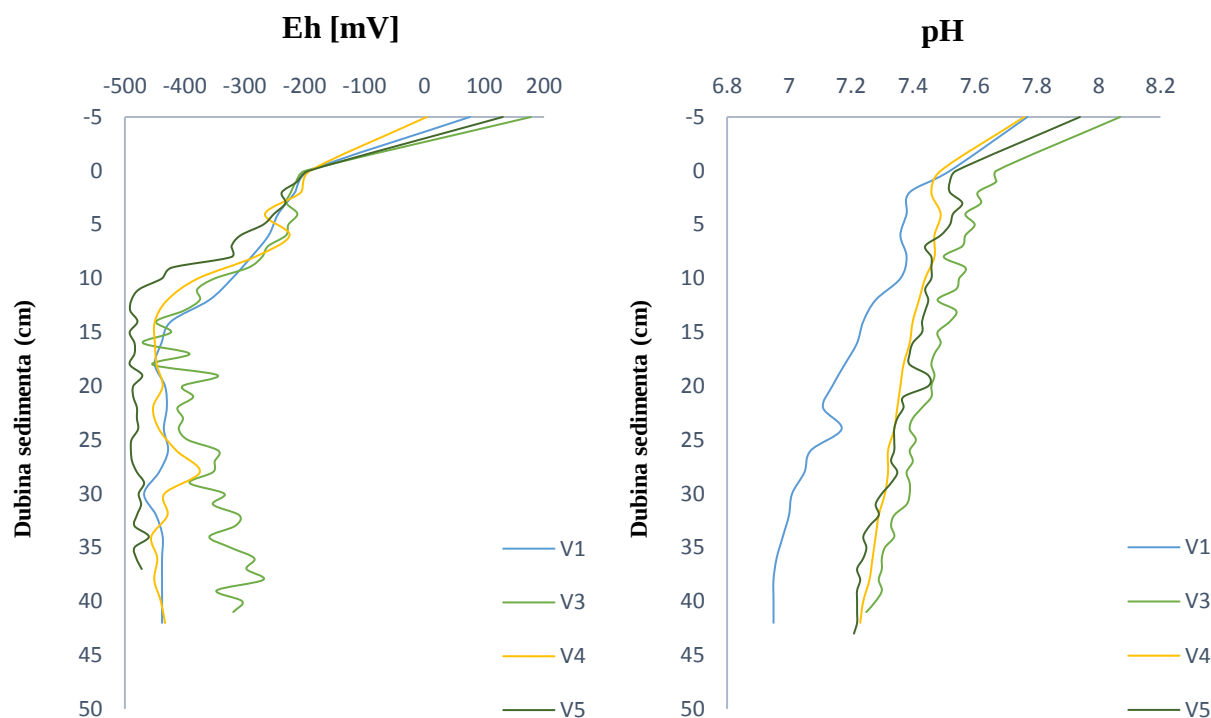
Tablica 14. Udio karbonata u poduzorcima sedimentnih jezgara.

	Udio karbonata; [%]									
	V1	V1a	V2	V2a	V3	V3a	V4	V5	V5a	V6
Površina	60,5	58,6	66,5	76,4	75,3	78,4	82,7	70,4	78,9	57,6
Sredina	56,3	51,5	50,5	51,1	58,7	63,8	70,4	40,6	43,1	53,5
Dno	46,1	41,4	32,3	56,6	50,1	65,8	65,3	33,9	53,0	47,4

5.2.3. Redoks potencijal (Eh) i pH sedimenta

Tijekom uzorkovanja u sedimentnim jezgrama s lokacija V1, V3, V4 i V5, izmjereni su redoks potencijal (Eh) i pH u pornoj vodi (Slika 5). Vrijednosti redoks potencijala pale su s 200 mV u pridnenoj vodi na -200 mV u površinskom sloju sedimenta. Najveći pad redoks potencijala, do -400 mV, vidljiv je u prvih 10 cm dubine sedimentnih jezgara. Mjerenja pH u pridnenoj vodi pokazala su vrlo dobra poklapanja s mjerenjima napravljenim multiparametarskom sondom tijekom uzorkovanja, te su se kretale između pH 7,8 i 8.

Vrijednosti pH u sedimentu opadaju s dubinom, te su u najdubljim slojevima iznosile između 7,0 i 7,2.



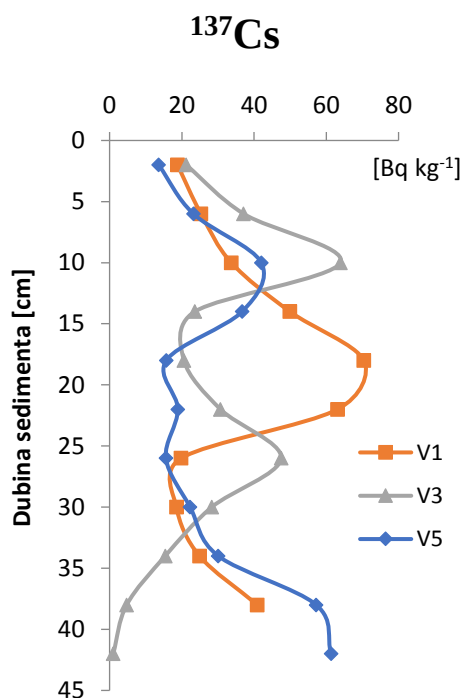
Slika 5. Vertikalni profili redoks potencijala (Eh) i pH u sedimentu s lokacija V1, V3, V4 i V5.

5.2.4. Prirodni radionuklidi i datiranje sedimentnih jezgri pomoću ^{137}Cs

Da bi se odredila brzina sedimentacije pomoću radionuklida ^{137}Cs , uzete su dodatne sedimentne jezgre s tri lokacije, V1, V3 i V5. Slika 6 prikazuje rezultate mjerenja radioaktivnosti ^{137}Cs u odabranim jezgrama.

Prilikom procjene srednje brzine sedimentacije iz vertikalnih profila aktivnosti ^{137}Cs koristi se pretpostavka da maksimalne izmjerene vrijednosti predstavljaju materijal deponiran u 1986. godini kad se dogodila Černobilska katastrofa. Na lokaciji V1 taj se maksimum nalazi na dubini od oko 20 cm, iz čega proizlazi da je na toj lokaciji procijenjena prosječna brzina sedimentacije otprilike 0,9 cm godišnje. Stoga sedimentna jezgra duljine 40 cm pokriva period od otprilike 45 godina sedimentacije. Na lokaciji V3 taj je maksimum izmjeren na dubini od 10 cm, iz čega proizlazi da je procijenjena brzina sedimentacije 0,45 cm godišnje, te jezgra duljine 45 cm pokriva približno period od oko 100 godina sedimentacije. Vertikalni profili Al na lokacijama V1 i V3 ukazuju da se uglavnom radi o mirnoj i neporemećenoj sedimentaciji, premda dublji maksimum ^{137}Cs na V3 ukazuje na neki

manji poremećaj. Rezultati u sedimentnoj jezgri na lokaciji V5 upućuju da je došlo do poremećaja u sedimentaciji, te nije bilo moguće odrediti brzinu sedimentacije.



Slika 6. Vertikalni profil ^{137}Cs u sedimentnim jezgrama.

5.2.6. Raspodjela elemenata u sedimentima i tlima

5.2.6.1. Raspodjela elemenata u sedimentima

Rezultati mjerenja elemenata u sedimentima Visovačkoga jezera grafički su prikazani na Slikama 7 – 12, a brojčane vrijednosti su dane u Tablicama P1 – P10 u Prilozima. Multielementna analiza za glavne, sporedne i elemente u tragovima provedena je u deset sedimentnih jezgara, dok je mjerenje tehnološki-kritičnih elemenata napravljeno u četiri sedimentne jezgre. U većini jezgara multielementna analiza napravljena je u sedam odabranih dubinskih slojeva, ali su u odabranim jezgrama analizirani i dodatni slojevi.

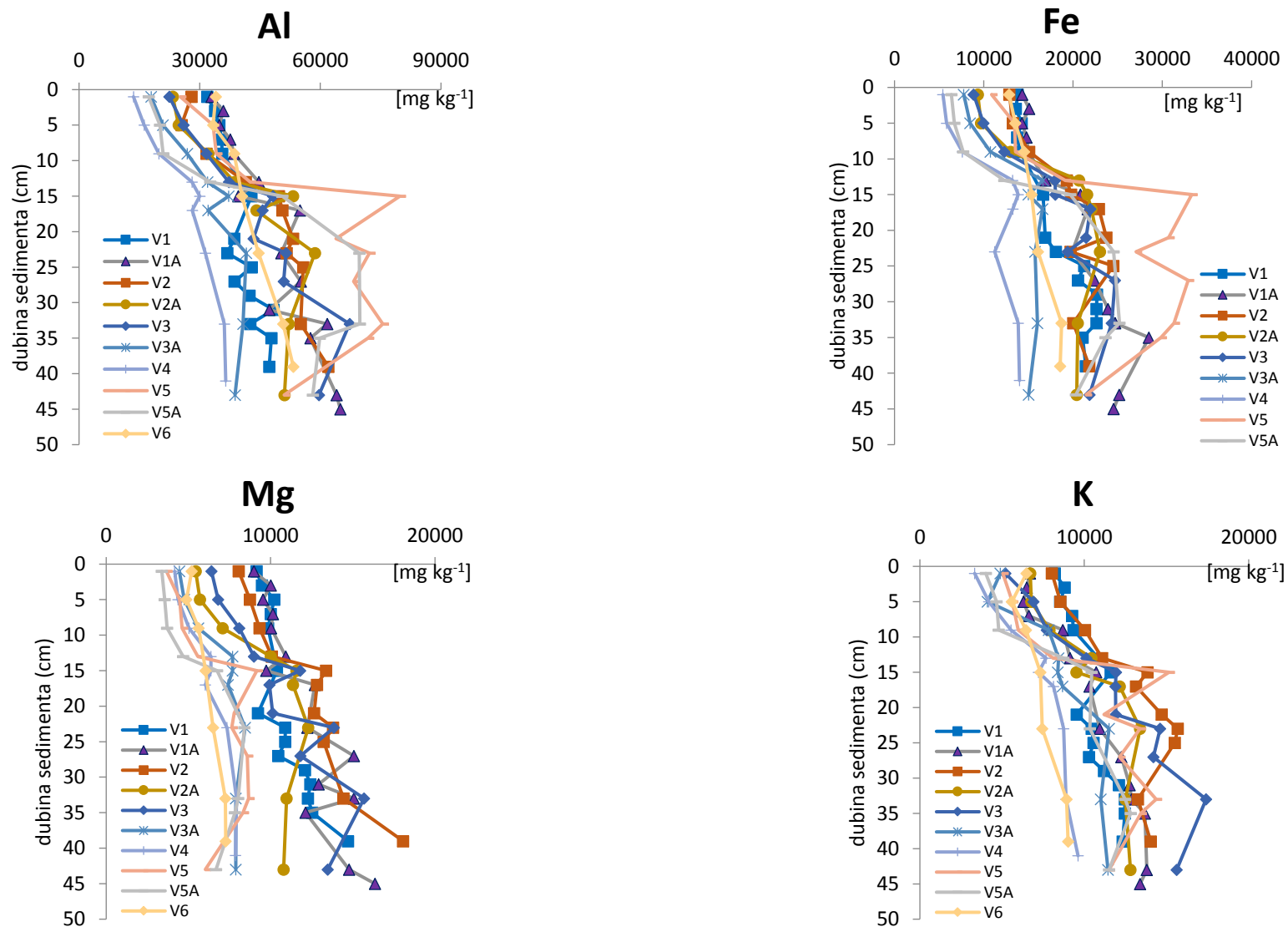
U Tablici 15 prikazana je osnovna statistika (srednja vrijednost, medijan, minimum i maksimum) koncentracija elemenata u sedimentima. Glavni elementi u sedimentima Al, Fe, K, Mg i Ti navedeni su na početku tablice (prema zastupljenosti u sedimentu), a ostali elementi u tragovima, čije koncentracije su niže od 1 g kg^{-1} , navedeni su prema abecednom redu.

Tablica 15. Osnovni statistički podaci mjerenih koncentracija [mg kg^{-1}] elemenata u sedimentima Visovačkoga jezera.

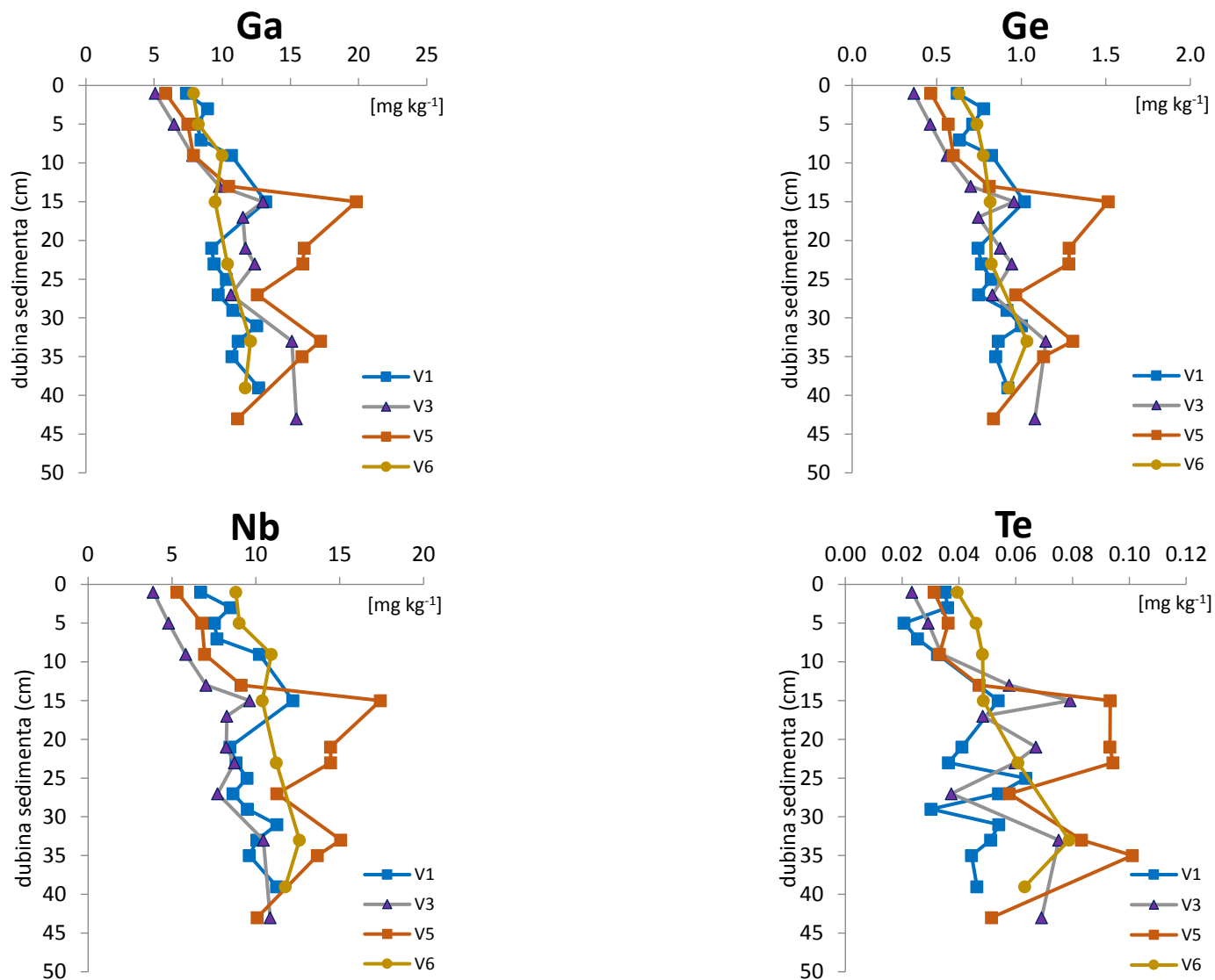
Element	Koncentracija [g kg^{-1}]			
	Minimum	Maksimum	Medijan	Srednja vrijednost
Al	13,5	79,8	41,1	42,7
Fe	5,43	33,3	18,0	17,8
K	3,33	17,4	10,2	10,0
Mg	3,38	18,1	8,98	9,15
Ti	6,56	39,4	23,3	2,26
Element	Koncentracija [mg kg^{-1}]			
	Minimum	Maksimum	Medijan	Srednja vrijednost
As	2,16	16,7	8,29	8,12
Ba	51,0	227	137	136
Be	0,52	2,92	1,54	1,58
Cd	0,49	2,56	1,04	1,12
Co	2,79	13,12	8,27	8,21
Cr	21,9	114	62,8	62,1
Cs	1,70	10,6	5,18	5,48
Cu	7,32	33,9	18,7	18,5
Li	17,2	122	51,1	55,7
Mn	147	600	350	360
Mo	0,24	2,81	1,28	1,34
Ni	10,0	66,7	34,9	34,3
Pb	12,2	52,6	25,0	27,0
Rb	20,3	112,8	64,2	65,9
Sb	0,10	1,56	0,77	0,79
Sr	182	416	310	319
U	0,90	3,16	2,06	2,02
V	30,7	154	83,3	84,8
Zn	36,3	235	96,0	101

Slika 7 prikazuje vertikalne profile glavnih elemenata Al, Fe, Mg i K u sedimentima.

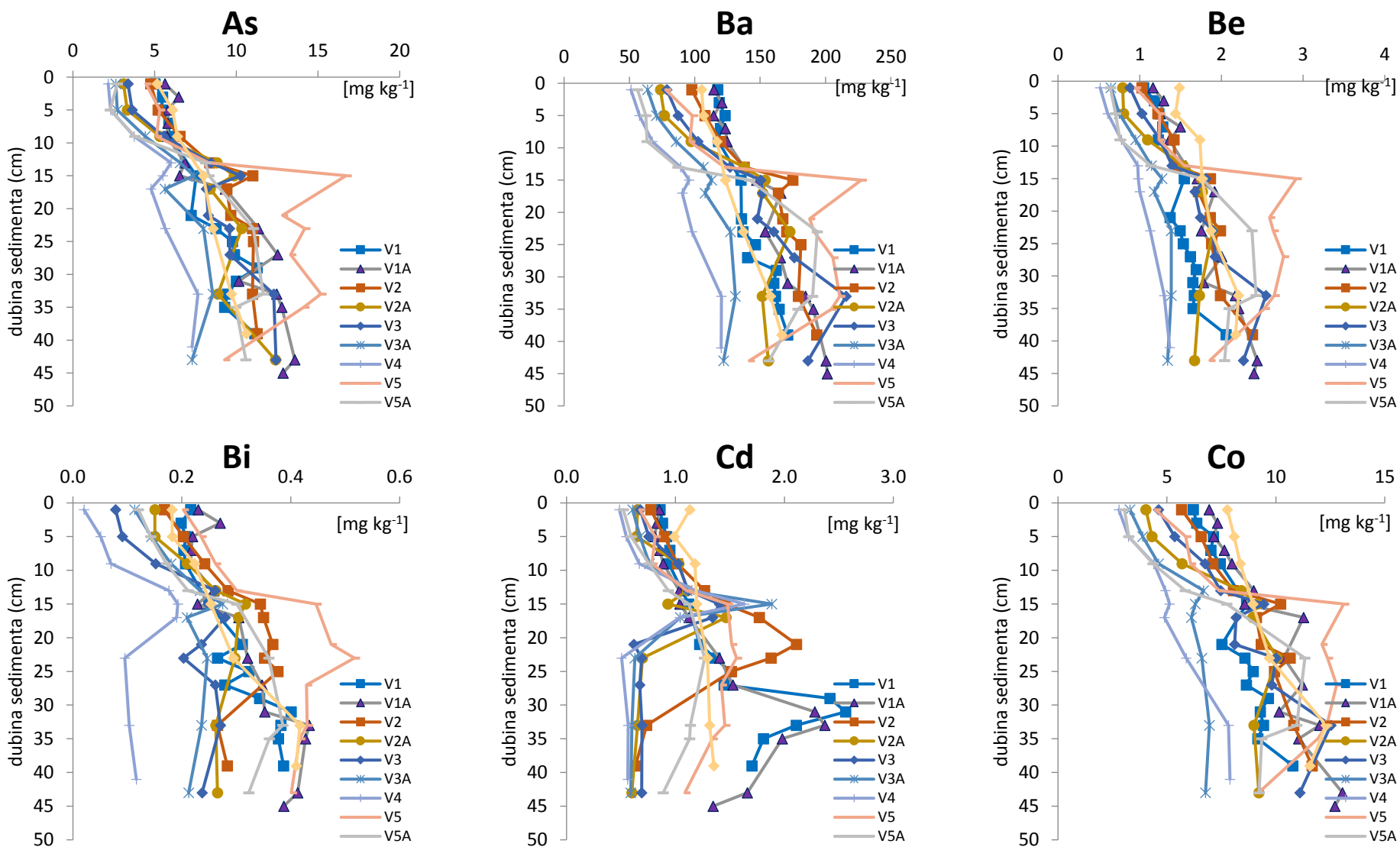
Slika 8 prikazuje vertikalne profile tehnološki-kritičnih elemenata: Ga, Ge, Nb i Te. Uočljiv je obrazac sličan ostalim litogenim elementima. Slike 9 do 12 prikazuju vertikalne profile elemenata u tragovima. Slika 13-15 prikazuje raspodjelu elemenata u površinskim slojevima sedimenata.



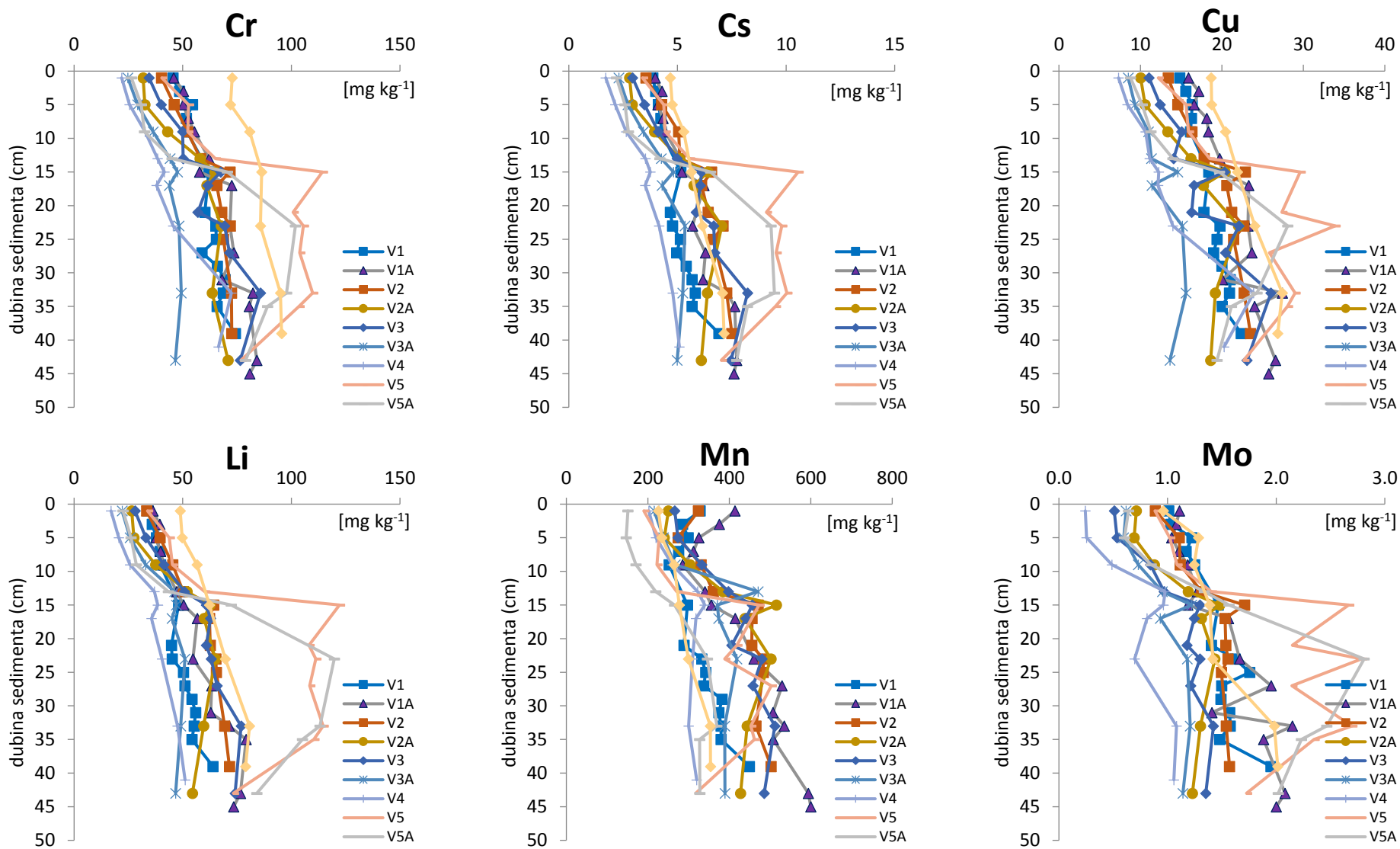
Slika 7. Raspodjela Al, Fe, Mg i K u sedimentnima Visovačkoga jezera.



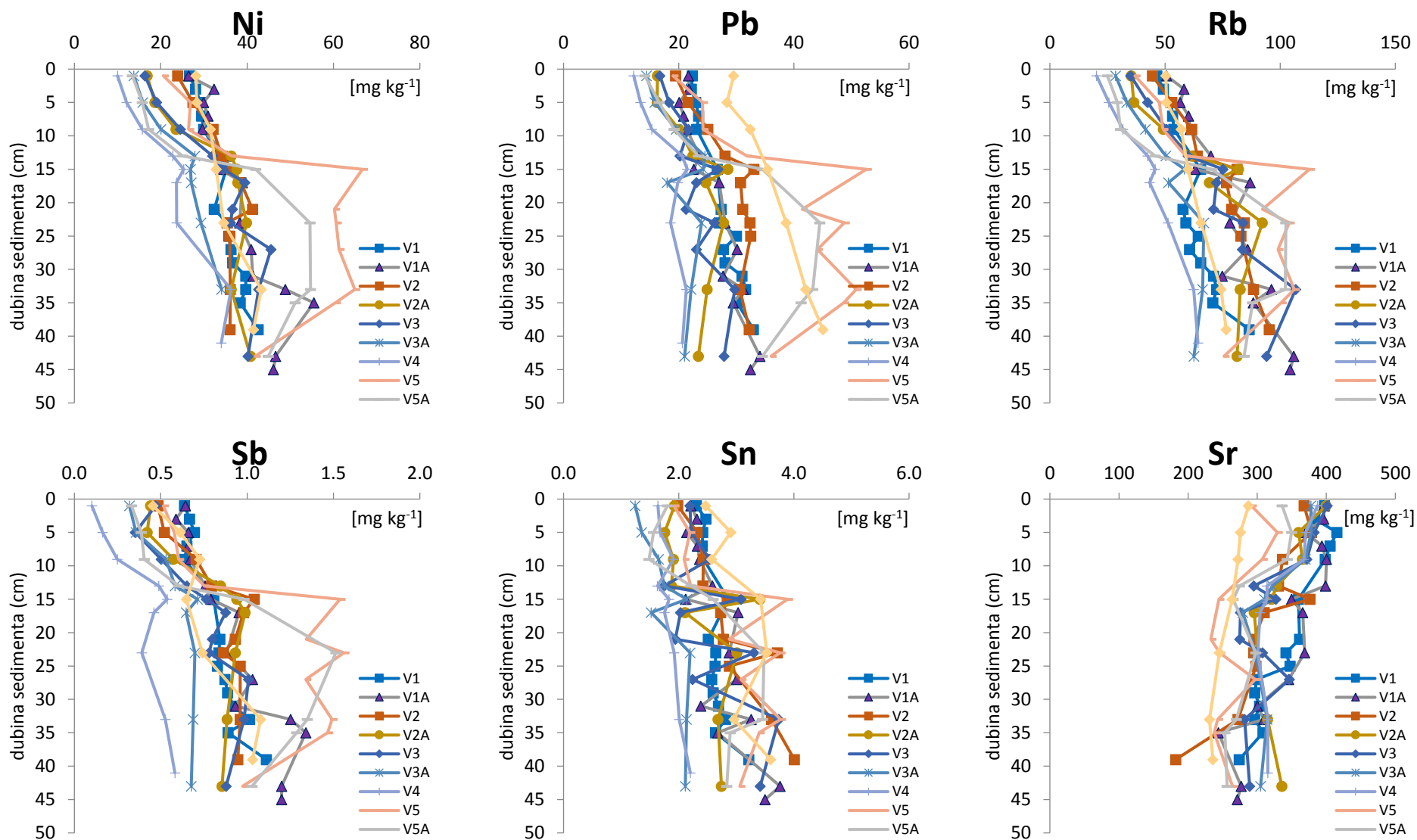
Slika 8. Raspodjela manje istraživanih TCE (Ga, Ge, Nb, Te) u sedimentima Visovačkoga jezera.



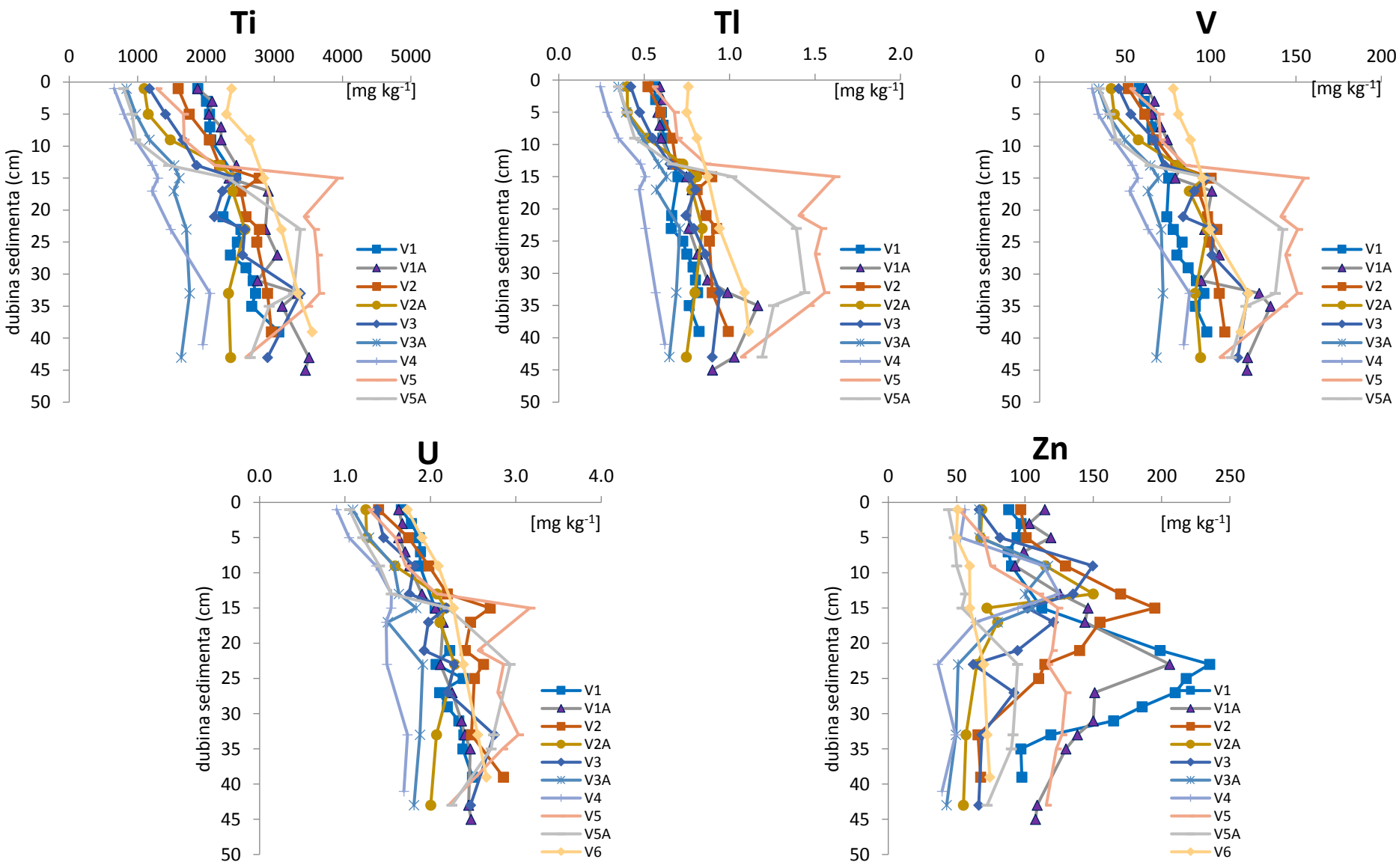
Slika 9. Raspodjela As, Ba, Be, Bi, Cd i Co u sedimentima Visovačkog jezera.



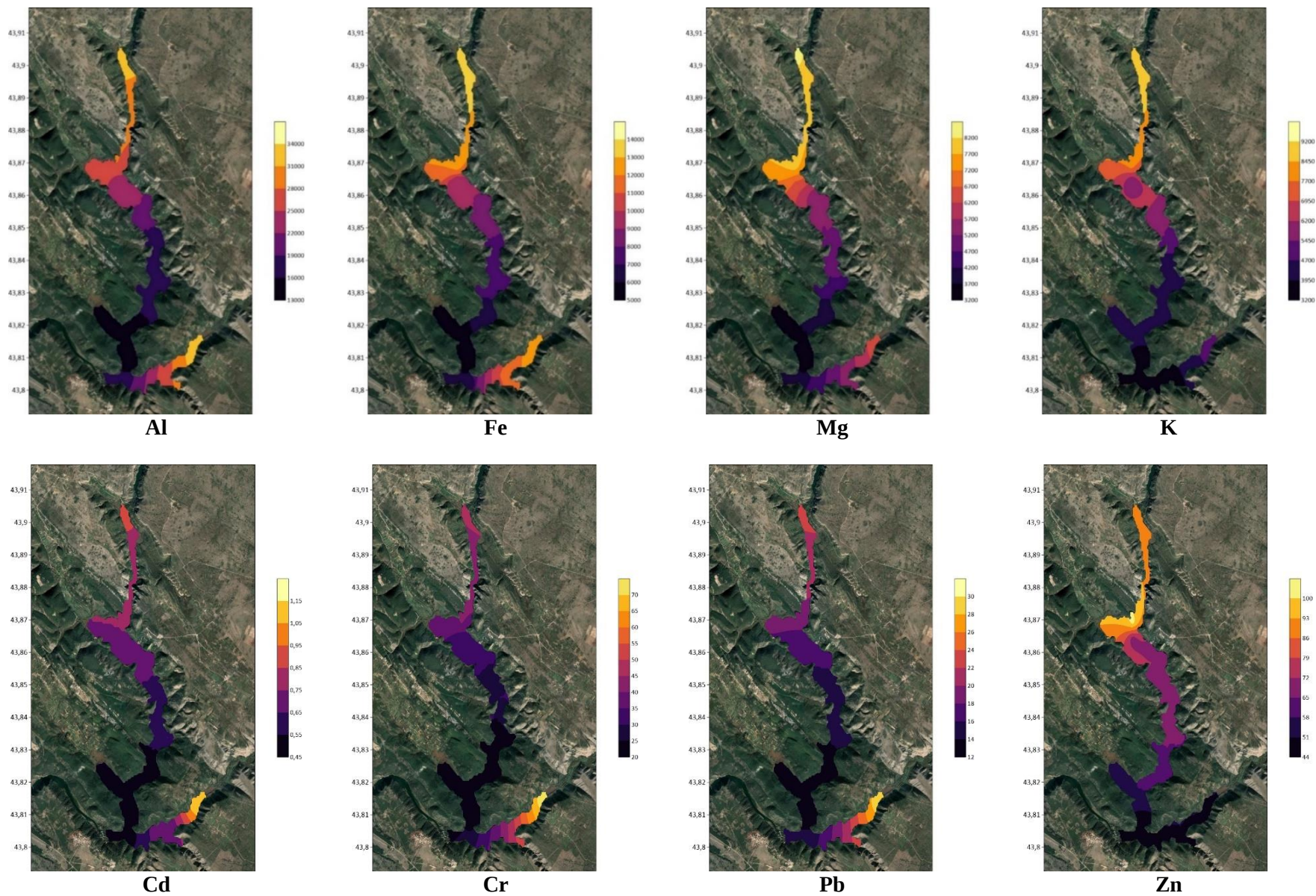
Slika 10. Raspodjela Cr, Cs, Cu, Li, Mn i Mo u sedimentima Visovačkog jezera.



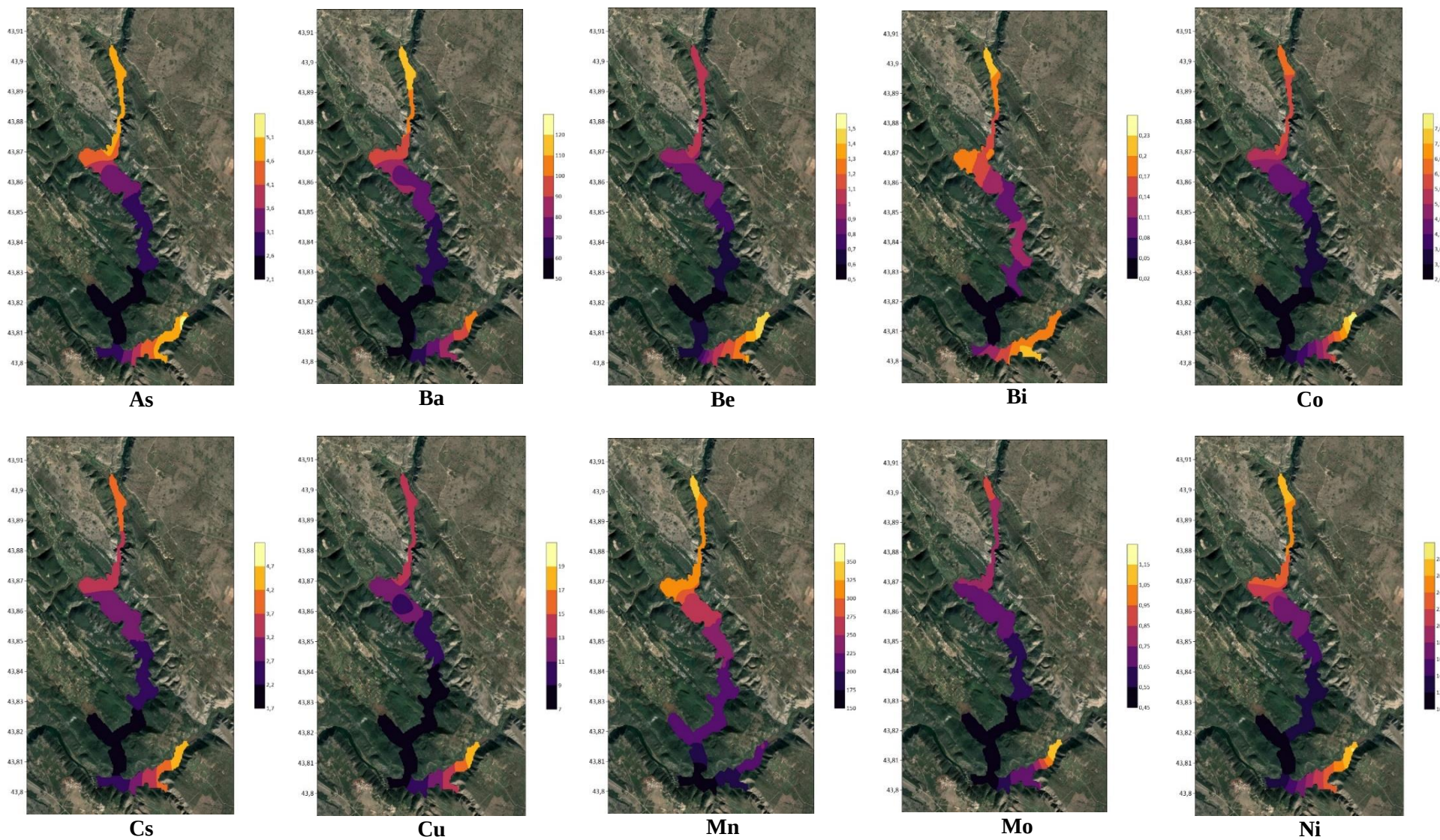
Slika 11. Raspodjela Ni, Pb, Rb, Sb, Sn i Sr u sedimentima Visovačkoga jezera.



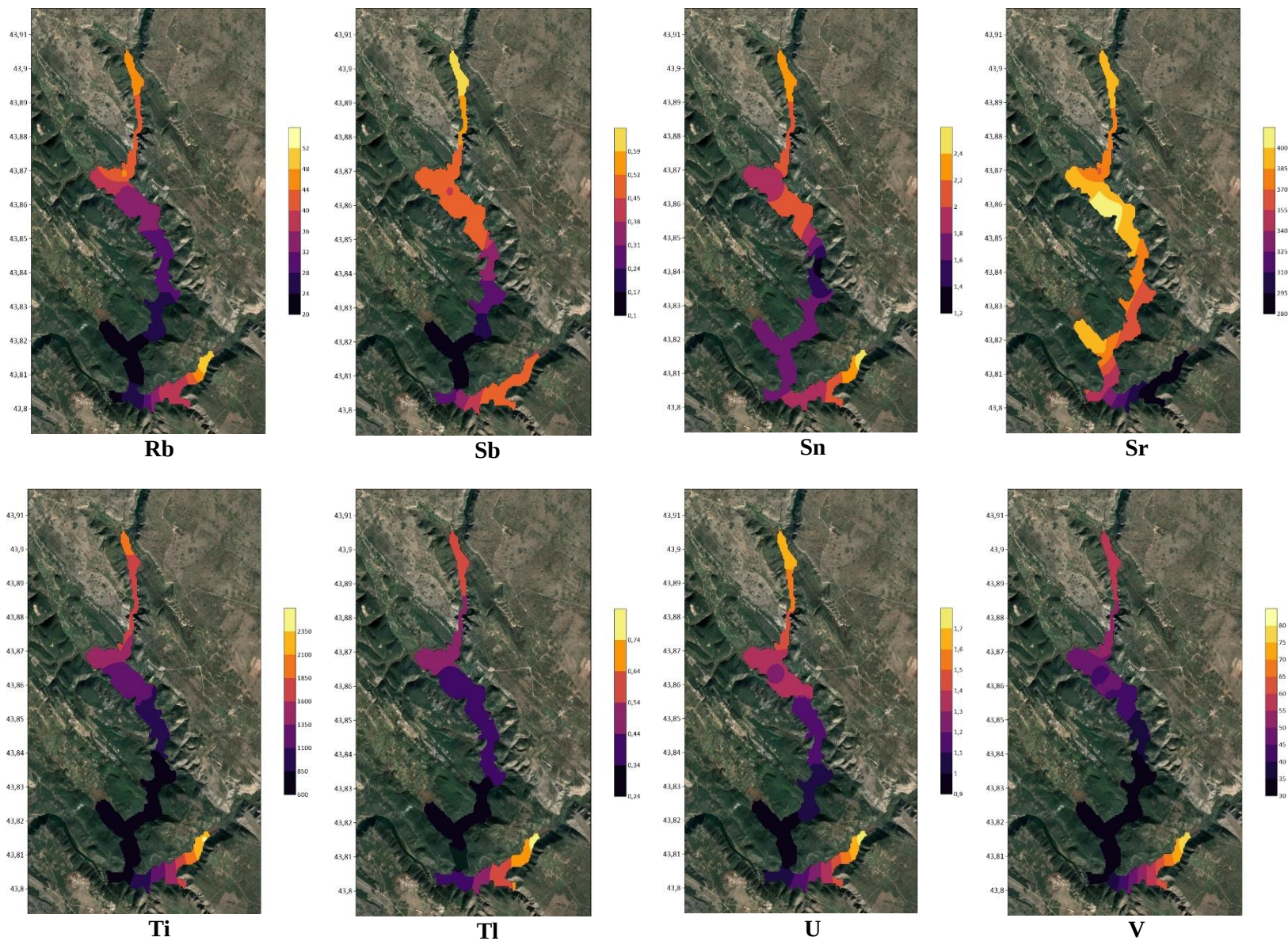
Slika 12. Raspodjela Ti, Tl, V, U i Zn u sedimentima Visovačkoga jezera.



Slika 13. Prostorne raspodjele koncentracije [mg kg^{-1}] glavnih i antropogenih elemenata u površinskim slojevima sedimenata.



Slika 14. Prostorne raspodjele koncentracije [mg kg⁻¹] As, Ba, Be, Bi, Co, Cs, Cu, Mn, Mo i Ni u površinskim slojevima sedimenata.



Slika 15. Prostorne raspodjele koncentracije [mg kg^{-1}] Rb, Sb, Sn, Sr, Ti, Tl, U i V u površinskim slojevima sedimenata.

5.2.6.2. Raspodjela elemenata u sedimentima u području Knina i tlima oko Visovačkoga jezera

U Tablici 16 prikazane su izmjerene koncentracije elemenata u tlima oko Visovačkog jezera, te sedimentu uzetom na odabranim lokacijama kod grada Knina.

Tablica 16. Koncentracije elemenata u odabranim sedimentima s područja Knina i tlima oko Visovačkoga jezera.

Element	Koncentracija [g kg ⁻¹]					
	Sediment Laguna DIV (KN1)	Sediment Orašnica (KN2)	Sediment Ispust Knin (KN3)	Tlo T1	Tlo T2	Tlo T2
Al	34,2 – 39,5	11,1	29,8	14,7	21,3	11,1
Fe	27,5 – 47,5	7,03	16,2	5,04	12,2	5,91
K	5,82 – 9,75	1,67	5,51	3,10	4,88	20,3
Mg	9,03 – 22,4	4,06	37,7	3,67	7,82	3,02
Na	1,08 – 1,84	0,44	1,58	0,59	1,17	0,56
Ti	1,99 – 2,33	0,67	1,77	0,65	1,36	0,65
Element	Koncentracija [mg kg ⁻¹]					
	Sediment Laguna DIV (KN1)	Sediment Orašnica (KN2)	Sediment Ispust Knin (KN3)	Tlo T1	Tlo T2	Tlo T2
As	8,69 - 14,4	2,72	5,37	2,29	3,02	2,81
Ba	132 - 149	39,0	88,1	54,3	106	49,1
Be	1,04 - 1,22	0,32	0,86	0,34	0,67	0,40
Bi	0,19 - 0,25	0,11	0,18	0,10	0,16	0,10
Cd	1,49 - 4,25	0,52	1,07	0,32	0,6	0,53
Co	9,57 - 11,4	3,55	7,45	2,45	6,82	2,59
Cr	232 - 321	21,2	52,7	16,1	59,3	27,3
Cs	2,90 - 3,83	1,05	2,79	1,53	2,41	1,52
Cu	29,3 - 44,5	7,85	20,5	6,78	12,4	7,45
Li	43,4 - 72,5	13,3	32,3	15,1	17,6	19,7
Mn	346 - 529	152	257	95,2	278	269
Mo	3,02 - 4,07	0,70	1,31	1,13	0,40	0,57
Ni	42,4 - 44,9	13,9	26,5	18,7	56,7	19,5
Pb	23,4 - 31,0	11,1	22,4	17,6	23,8	22,8
Rb	33,9 - 47,4	11,1	34,2	18,1	32,6	15,8
Sb	1,16 - 1,53	0,27	0,66	0,30	0,42	0,32
Sn	2,93 - 6,40	1,18	2,70	1,43	1,72	1,47
Sr	155 - 252	234	132	397	470	188
Tl	0,55 - 0,56	0,24	0,53	0,26	0,26	0,28
U	1,82 - 2,26	0,99	1,44	1,13	1,41	0,93
V	74,4 - 82,8	25,3	53,5	22,1	51,1	25,3
Zn	2517 - 7779	614	613	106	87,7	122

Glavni elementi u sedimentima Al, Fe, K, Mg i Ti navedeni su na početku tablice, te su njihove koncentracije iskazane u g kg^{-1} , a ostali elementi u tragovima, čije koncentracije su, u pravilu, niže od 1 g kg^{-1} , navedeni su prema abecednom redu. Iz prikazanih podataka su odmah uočljive povišene koncentracije antropogenih elemenata (Cr, Fe, Zn) na lokacijama blizu pretpostavljenih izvora onečišćenja. Koncentracije Cr bile su tri do deset puta više nego u tlu kraj Visovačkoga jezera, Fe dva do deset puta, a Zn od pet do 63 puta više.

5.3. Istraživanje voda Visovačkoga jezera

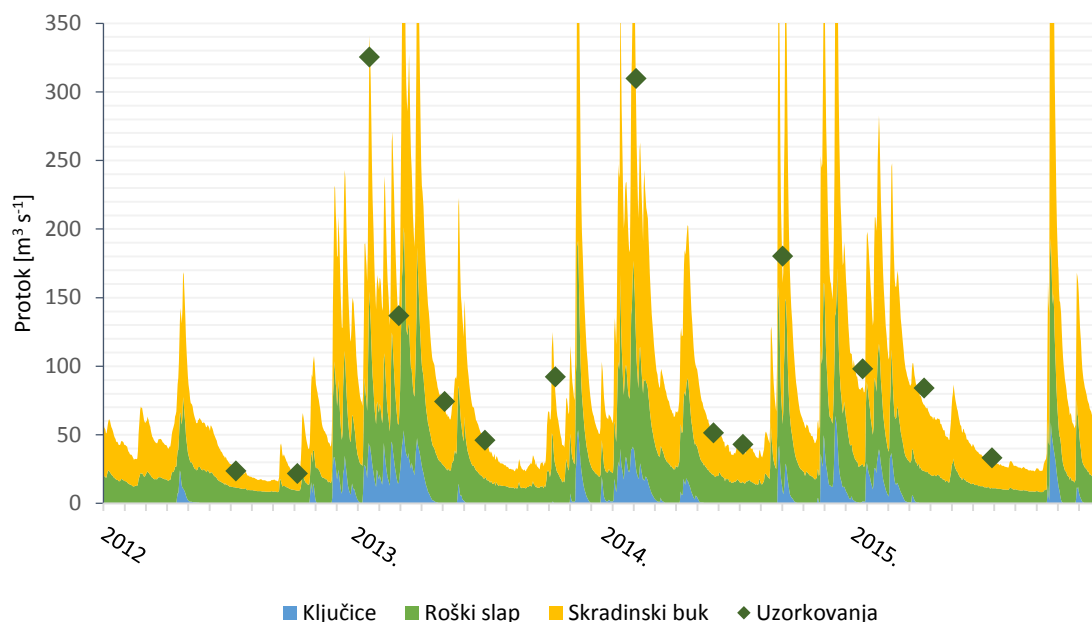
5.3.1. Hidrološke značajke

Hidrografski podaci DHMZ-a, vodostaji i protoci, na postajama Roški slap, Ključice (Čikola) i Skradinski buk gornji prilikom uzorkovanja prikazani su u Tablici 17. Na postaji Roški slap mjeri se protok i vodostaj rijeke Krke koja se ulijeva u Visovačko jezero. Postaja Ključice nalazi se na rijeci Čikoli, blizu lokacije gdje se ona ulijeva u Visovačko jezero, a postaja Skradinski buk gornji nalazi se na izlazu iz Visovačkoga jezera i pokazuje ukupni protok vode koja prolazi kroz jezero.

Tablica 17. Datumi uzorkovanja s hidrološkim podacima.

Datum uzorkovanja	Vodostaj [cm]			Protok [$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$]		
	Roški slap	Skradinski buk	Ključice	Roški slap	Skradinski buk	Ključice
12.07.2012.	35	36	0	11,5	13,5	0
10.10.2012.	23	35	0	9,36	12,5	0
23.01.2013.	156	99	98	113	185	41,7
07.03.2013.	101	71	59	42,6	82,0	15,2
13.05.2013.	79	56	0	26,9	42,4	0
11.07.2013.	59	47	0	18,3	26,3	0
22.10.2013.	81	61	0	28,0	52,7	0
17.02.2014.	143	97	82	92,0	176	25,6
10.06.2014.	67	49	11	21,1	29,4	0,1
23.07.2014.	50	46	0	15,1	24,6	0
19.09.2014.	108	79	51	48,7	103	9,0
14.01.2015.	80	57	22	27,3	56,0	1,5
14.04.2015.	72	53	12	23,5	48,2	0,2
22.07.2015.	33	34	0	11,1	18,6	0

Na Slici 16 prikazani su vodostaji za navedene tri hidrografske postaje tijekom tri godine u kojima su obavljena sva uzorkovanja. Uzorkovanjima su pokrivena sve sezone, te niski, srednji i visoki vodostaji i protoci.

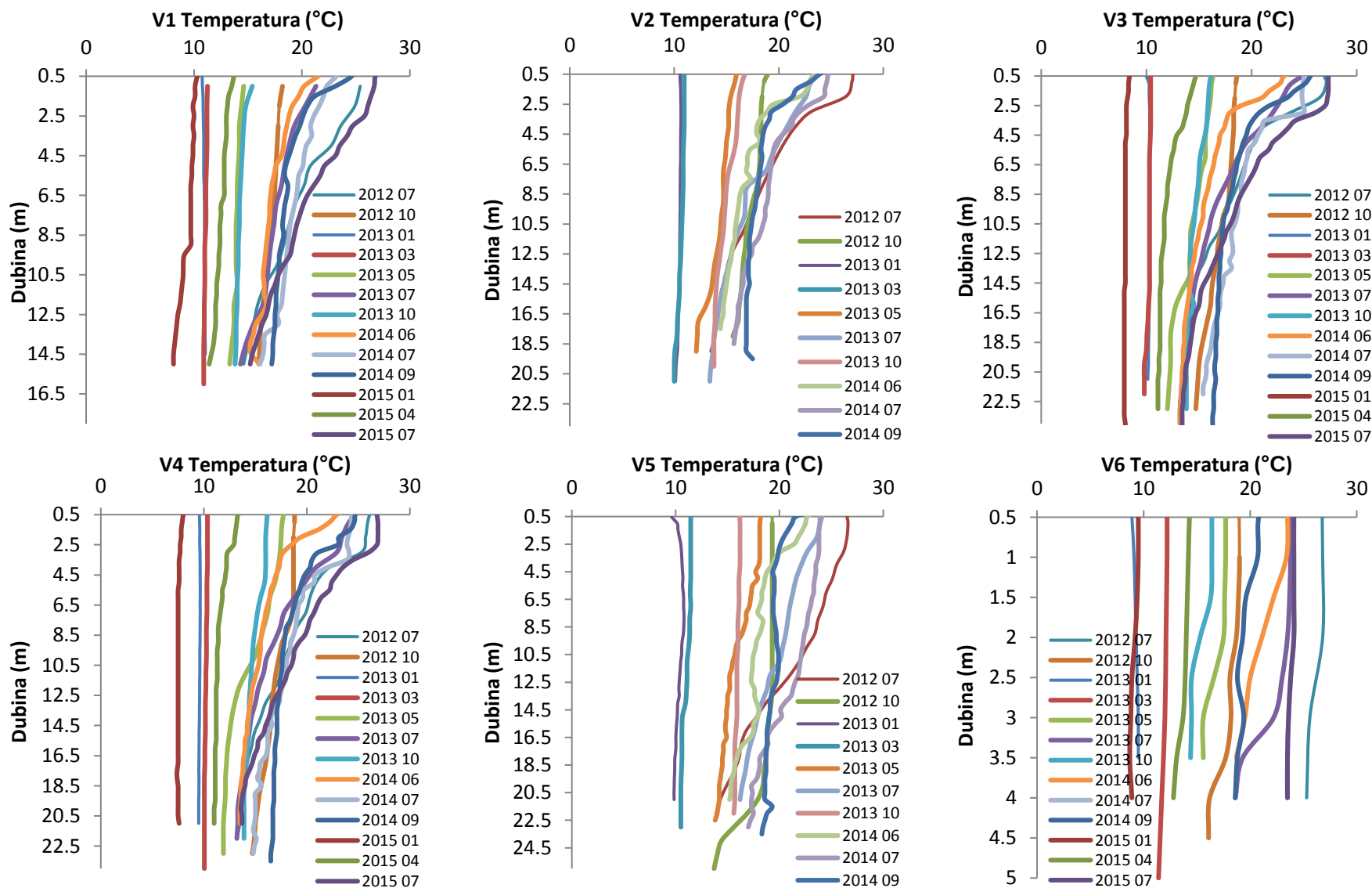


Slika 16. Promjena protoka na tri mjerne postaje u periodu 2012.-2015. s naznačenim datumima uzorkovanja vode.

5.3.2. Fizikalno-kemijski parametri

5.3.2.1. Temperatura

Vertikalni temperaturni profili izmjereni multiparametarskom sondom prikazani su na Slici 17. Temperatura vode u površinskim uzorcima varirala je od 9 °C zimi (siječanj) do 28 °C ljeti (srpanj). U pridnenim uzorcima varijacije su puno manje, a na dubinama većim od 15 m one se kreću od 7 °C do 17 °C. Na lokaciji V6, koja je duboka samo 4,5 m, temperatura pridnenog uzorka slična je temperaturi površinskog.



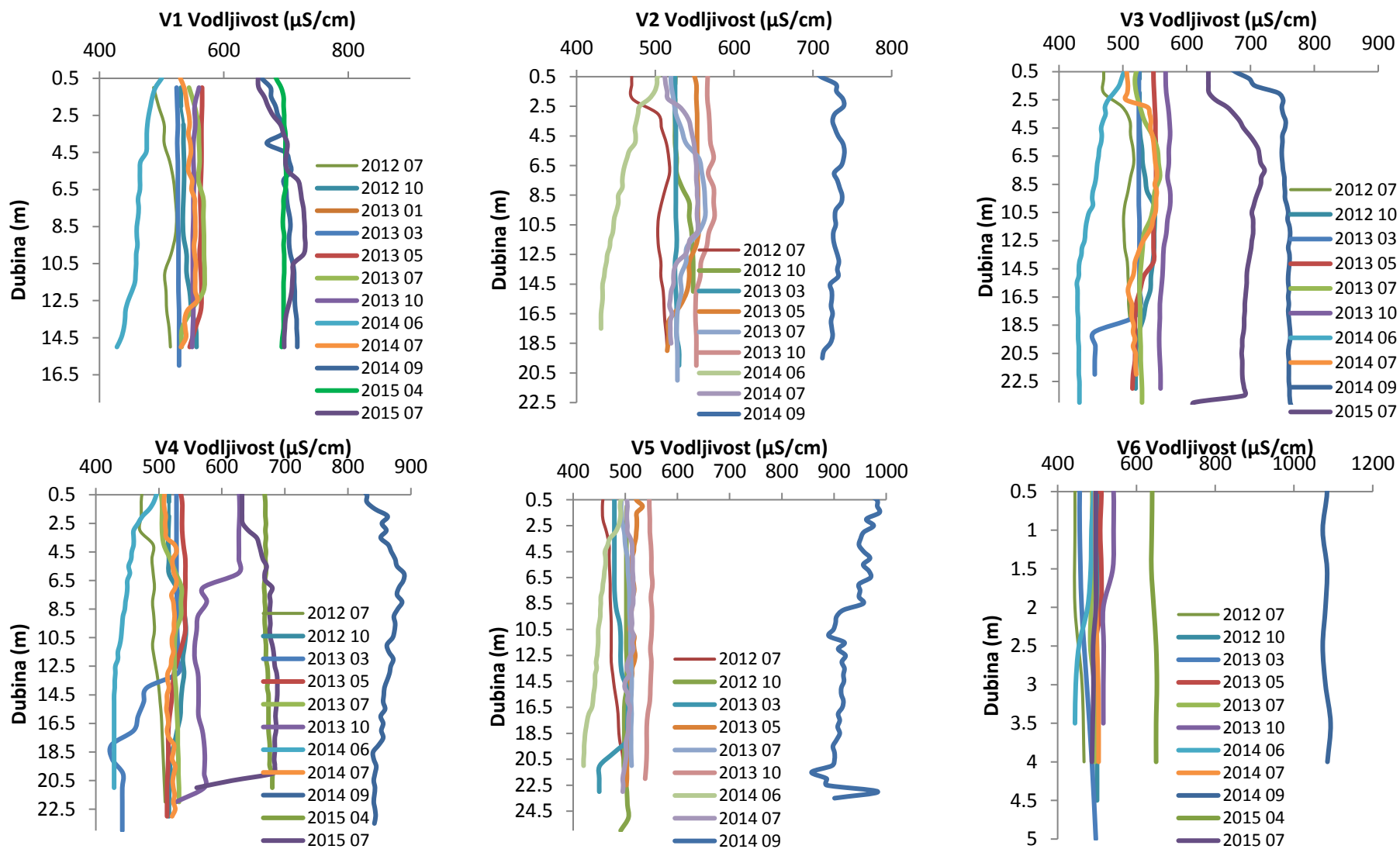
Slika 17. Vertikalni profili temperature u vodi Visovačkoga jezera.

5.3.2.2. Vodljivost

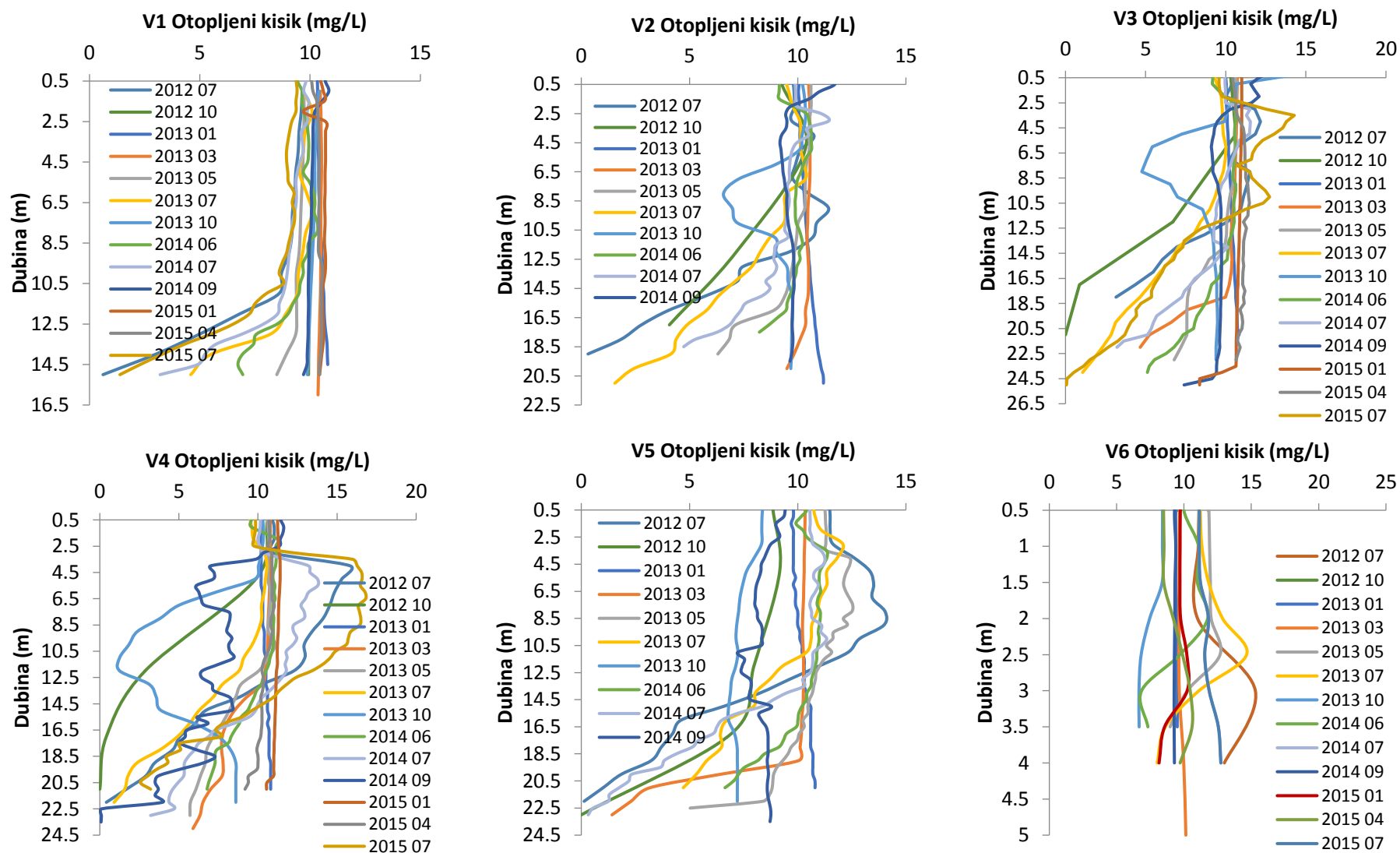
Vodljivost je izmjerena multiparametarskom sondom u cijelom vodenom stupcu, te su dobiveni podaci prikazani na Slici 18. Mjerenje vodljivosti u vertikalnim profilima voda pokazalo je ovisnost o protoku. Pri relativno niskim protocima, vodljivost je bila oko $500 \mu\text{S cm}^{-1}$. Prilikom srednjih protoka izmjerena je vodljivost između 600 i $700 \mu\text{S cm}^{-1}$, dok je prilikom visokih protoka dosegala i $1000 \mu\text{S cm}^{-1}$.

5.3.2.3. Otopljeni kisik

Na Slici 19 prikazani su vertikalni profili otopljenog kisika za svaku lokaciju uzorkovanja. U površinskim uzorcima koncentracija otopljenog kisika bila je relativno stabilna, te se kretala između $8,0$ i 11 mg L^{-1} , neovisno o sezoni i protoku. Količina otopljenog kisika smanjivala se s dubinom, pogotovo u toplijim, ljetnim mjesecima, do razina hipoksije ($< 2,0 \text{ mg L}^{-1}$) i anoksije (0 mg L^{-1}).



Slika 18. Vertikalni profili vodljivosti u vodi Visovačkoga jezera.



Slika 19. Vertikalni profili otopljenog kisika u vodi Visovačkoga jezera.

5.3.3. Raspodjela elemenata u vodi Visovačkoga jezera

U uzorcima vode Visovačkoga jezera (V0 – V7) izmjerene su koncentracije glavnih elemenata (Na, Mg, Ca, K), te elemenata u tragovima (Li, Rb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Tl, Pb, Bi, U, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba, As). Izmjerene su ukupne koncentracije elemenata (u nefiltriranim uzorcima), te koncentracije otopljenih elemenata (u filtriranim uzorcima).

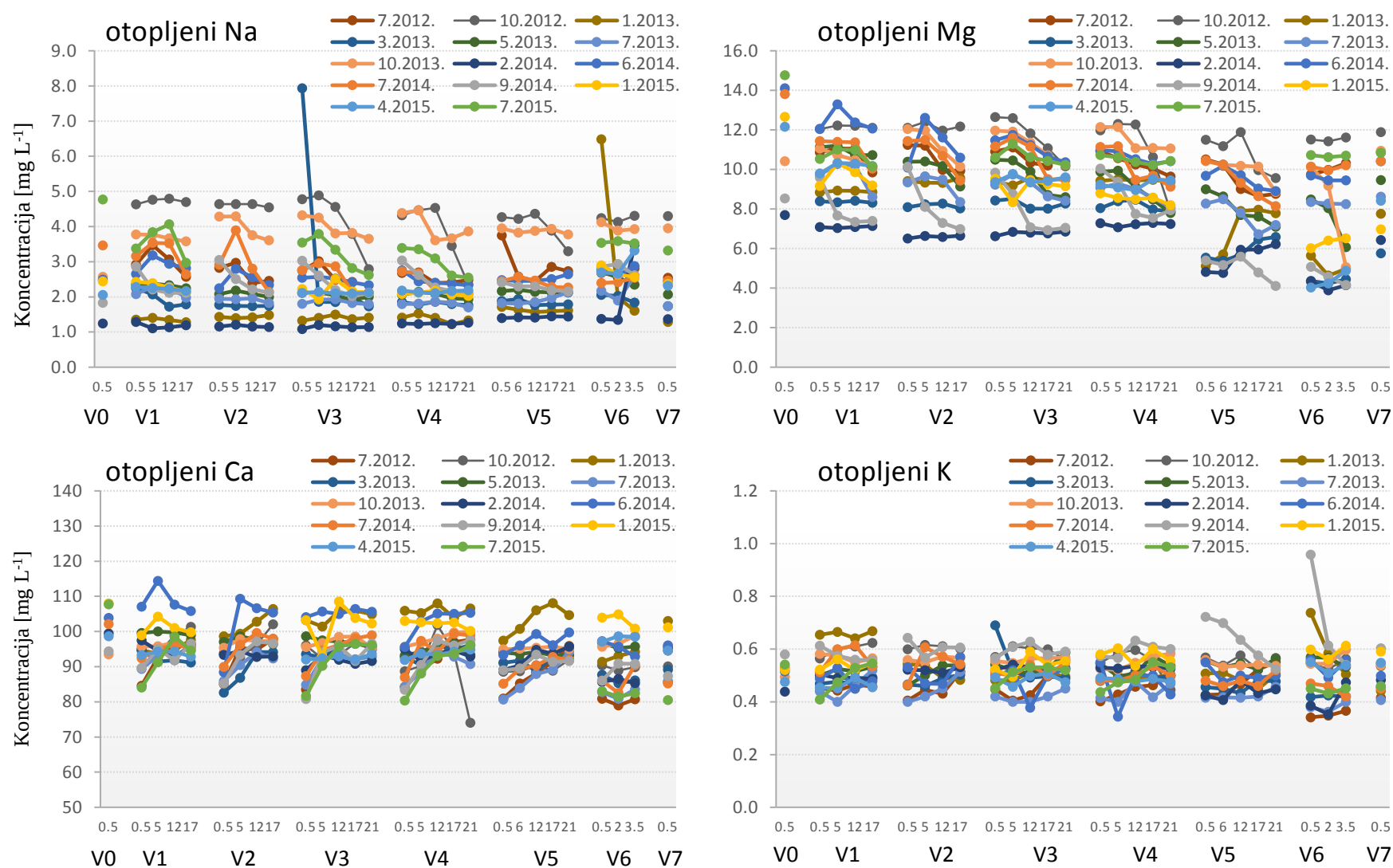
U Tablicama 18 i 19 prikazani su osnovni deskriptivni statistički parametri za ukupne i otopljene koncentracije elemenata u vodi. Na Slikama 20 – 31 prikazane su koncentracije svih elemenata u svim uzorkovanjima. Prvo su prikazani glavni elementi u otopljenom obliku, pa potom elementi u tragovima (ukupni i otopljeni) abecednim redom. Prikaz pokriva sve lokacije i sve dubine i daje generalni uvid u horizontalne i vertikalne promjene koncentracije elemenata u vodi tijekom istraživanog perioda. Kod većine elemenata primjetne su promjene koncentracije kod različitih uzorkovanja, koje reflektiraju utjecaj protoka rijeke Krke i sezone uzorkovanja na raspodjelu elemenata. Kod nekih elemenata naglašene su promjene u horizontalnim (prostornim) raspodjelama u području jezera (npr. Mg, K, Al, Pb), posebice za ukupne koncentracije. Kod drugih elemenata (npr. Fe, Mn, V, Ba) vidljive su značajne promjene u vertikalnim raspodjelama vezanim za sezonske promjene fizikalno-kemijskih parametara s dubinom vodenog stupca.

Tablica 18. Osnovni deskriptivni statistički parametri za ukupne koncentracije [$\mu\text{g L}^{-1}$] elemenata u uzorcima vode Visovačkoga jezera.

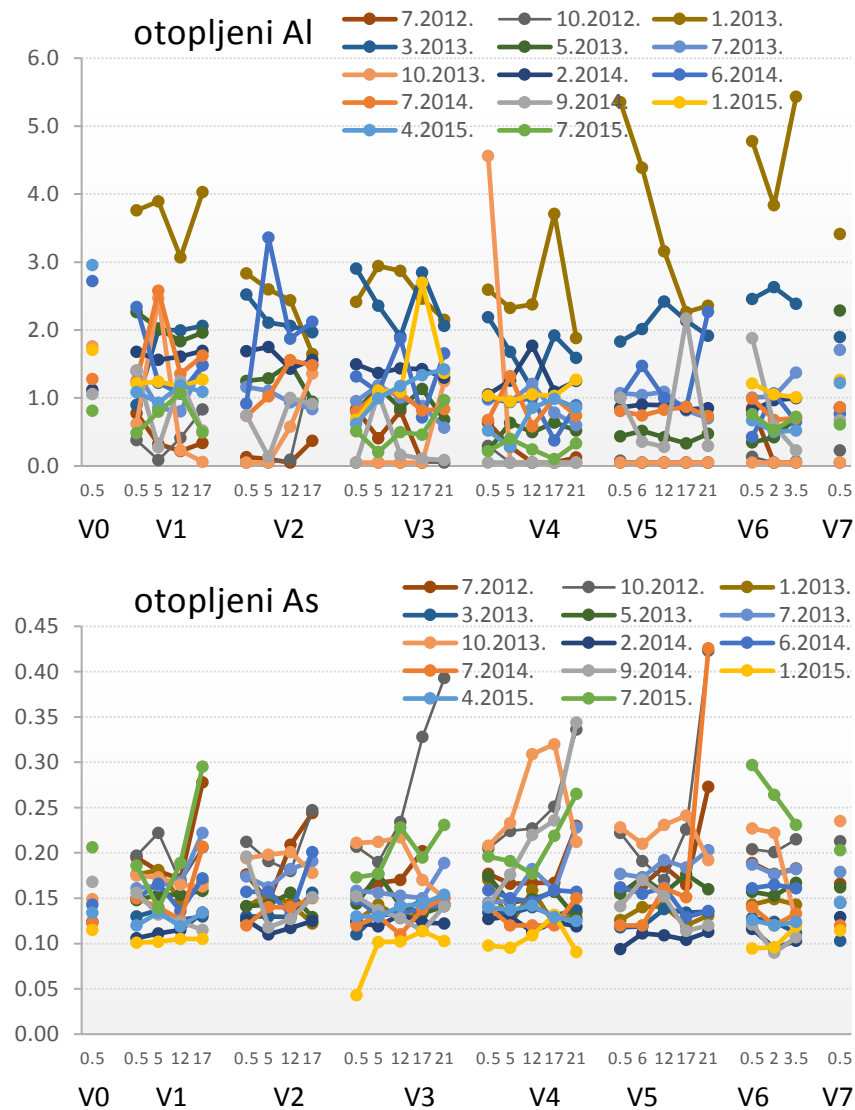
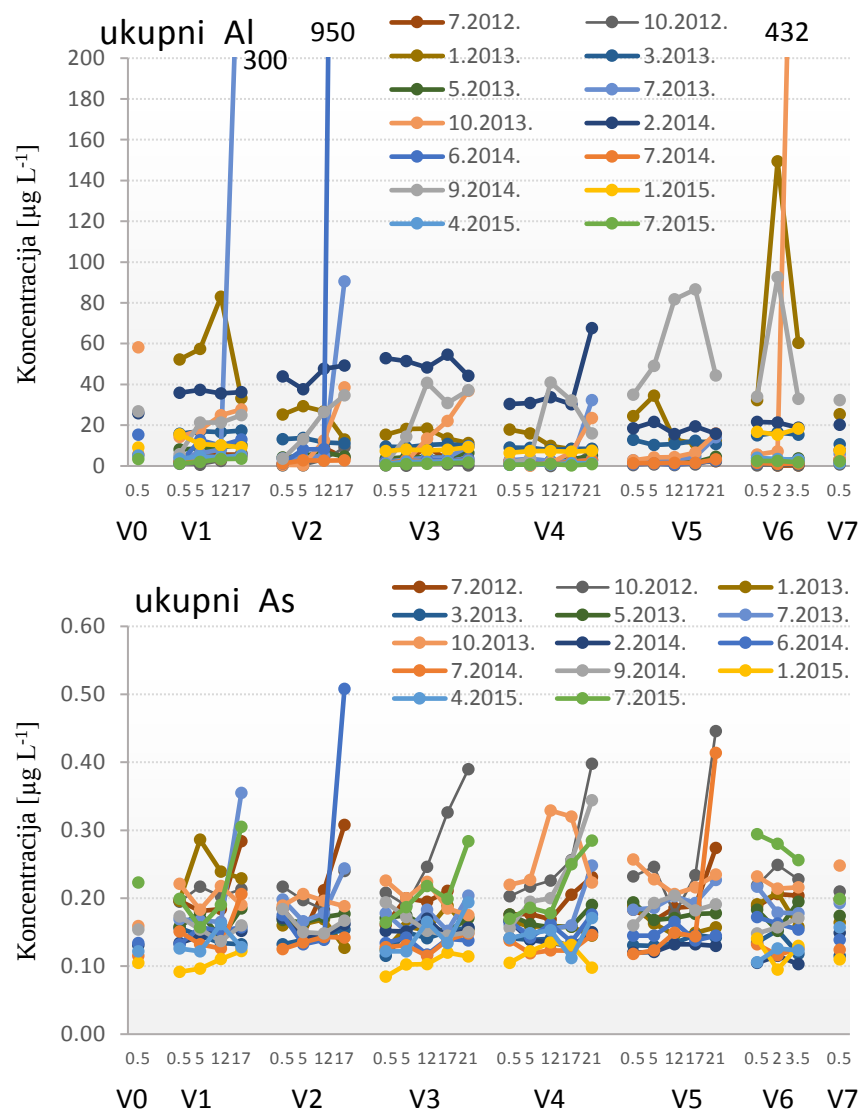
Element	Minimum	Maksimum	Medijan	Srednja vrijednost	σ
Na	1126	8142	2330	2554	987
Mg	4002	12642	9701	9276	1983
Ca	74017	128256	95471	95894	7538
K	341	958	524	521	71
Al	0,02	149	4,4	11,6	16,9
As	0,085	0,446	0,162	0,173	0,051
Ba	5,46	27,3	9,24	9,29	1,69
Cd	0,002	0,033	0,008	0,009	0,004
Co	0,006	0,345	0,019	0,027	0,027
Cr	0,039	0,592	0,153	0,168	0,075
Cs	0,001	0,031	0,001	0,003	0,005
Cu	0,051	2,91	0,142	0,223	0,268
Fe	0,49	123,6	9,00	13,5	16,3
Li	0,205	1,219	0,835	0,804	0,187
Mn	0,35	615	2,7	9,71	40,8
Mo	0,197	0,98	0,579	0,576	0,16
Ni	0,021	0,375	0,105	0,113	0,051
Pb	0,001	0,548	0,026	0,053	0,08
Rb	0,283	0,731	0,354	0,377	0,077
Sb	0,017	0,042	0,027	0,026	0,004
Sr	95,8	725	485	463	142
Ti	0,003	6,67	0,091	0,300	0,618
U	0,479	1,09	0,643	0,660	0,103
V	0,433	1,71	0,804	0,839	0,144

Tablica 19. Osnovni deskriptivni statistički parametri za otopljene koncentracije [$\mu\text{g L}^{-1}$] elemenata vode Visovačkoga jezera.

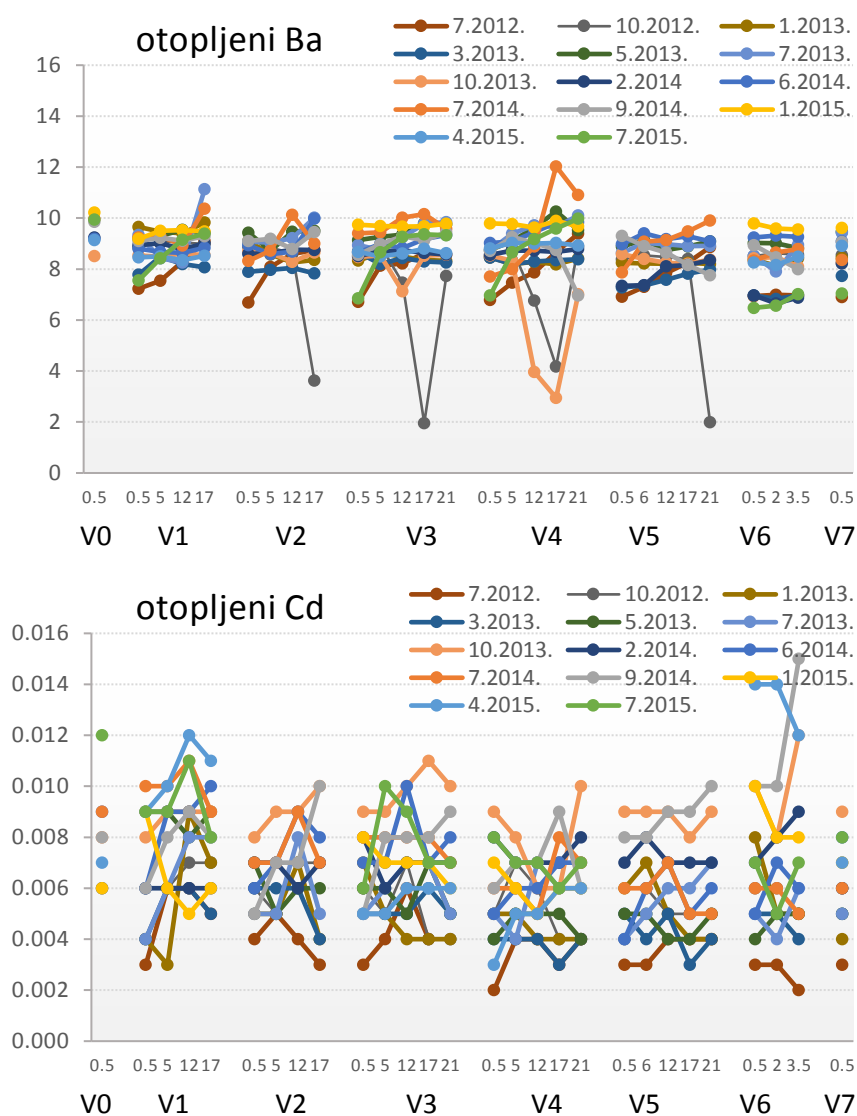
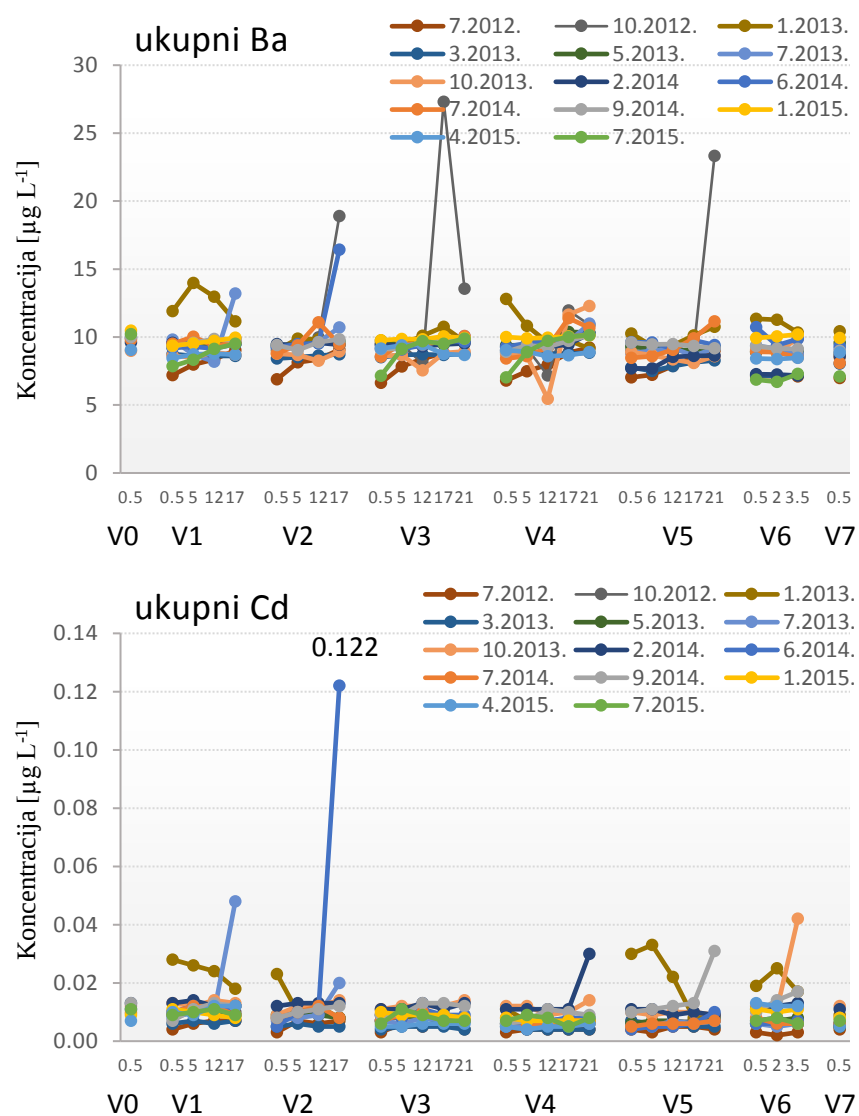
Element	Minimum	Maksimum	Medijan	Srednja vrijednost	σ
Na	1086	7937	2330	2535	961
Mg	3891	13296	9464	9169	1991
Ca	74017	114426	94586	94402	6194
K	341	958	513	513	70
Al	0,05	5,44	0,92	1,08	0,95
As	0,043	0,426	0,15	0,161	0,05
Ba	1,96	12,0	8,68	8,58	1,07
Cd	0,002	0,015	0,006	0,006	0,002
Co	0,005	0,158	0,014	0,016	0,011
Cr	0,032	0,34	0,145	0,15	0,051
Cs	0,001	0,005	0,001	0,001	0,001
Cu	0,021	2,03	0,12	0,157	0,159
Fe	0,05	12,3	1,13	1,39	1,32
Li	0,16	1,15	0,81	0,777	0,202
Mn	0,05	285	0,84	4,38	24,7
Mo	0,141	0,977	0,573	0,571	0,168
Ni	0,003	0,456	0,08	0,087	0,048
Pb	0,001	0,096	0,01	0,012	0,012
Rb	0,255	0,503	0,334	0,354	0,056
Sb	0,016	0,039	0,026	0,026	0,004
Sr	92,6	741	490	465	145
Ti	0,01	0,248	0,02	0,031	0,034
U	0,439	0,854	0,605	0,603	0,076
V	0,368	1,10	0,785	0,791	0,087



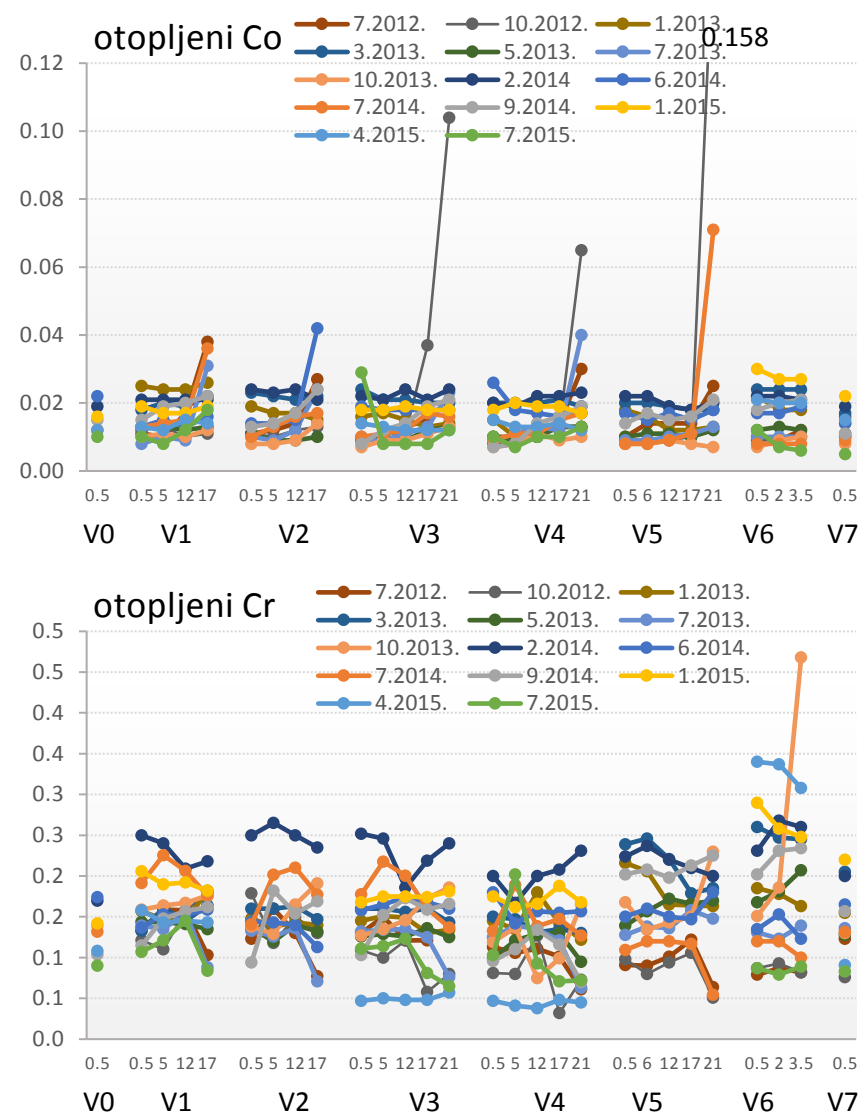
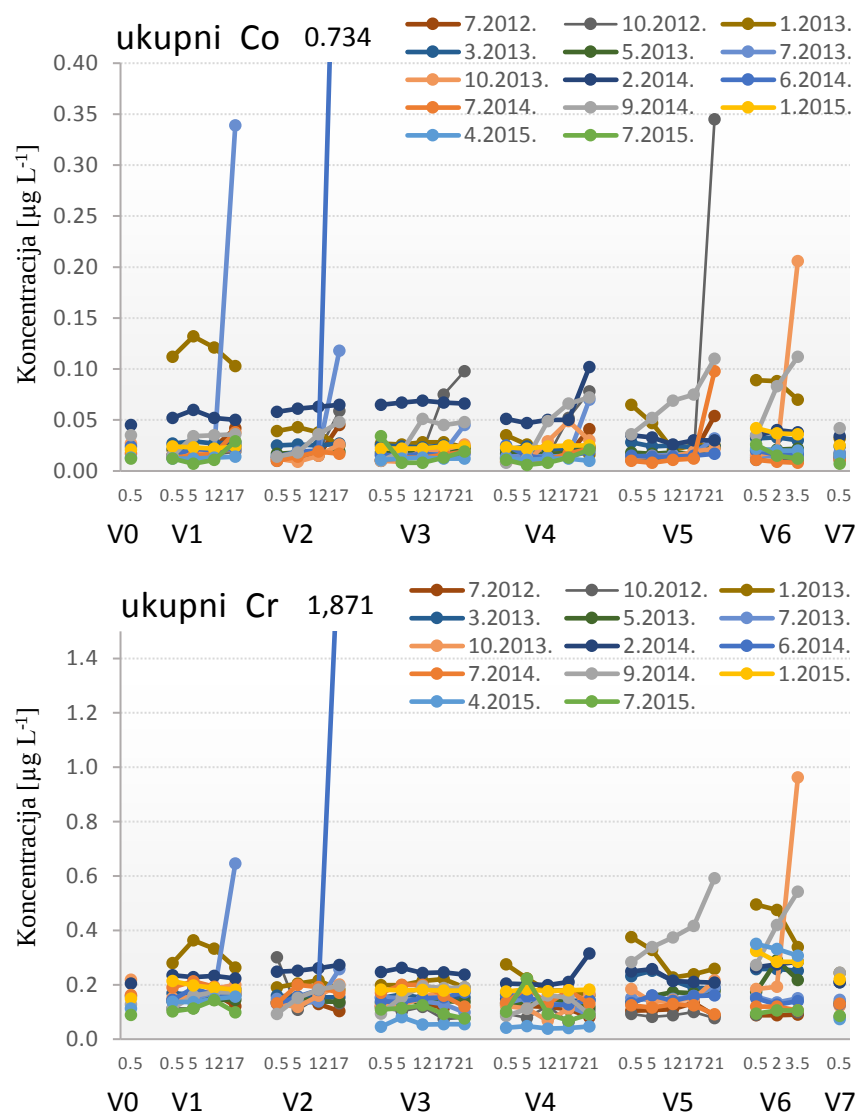
Slika 20. Koncentracije otopljenih glavnih elemenata u vodi Visovačkoga jezera. Na x-osi prikazane su lokacije i dubine uzoraka vode (0,5; 5; 12; 17 i 21 m).



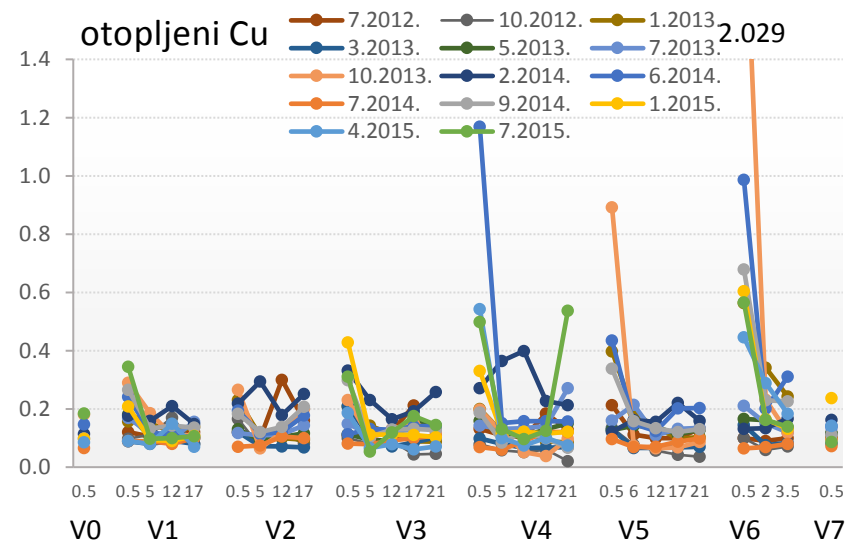
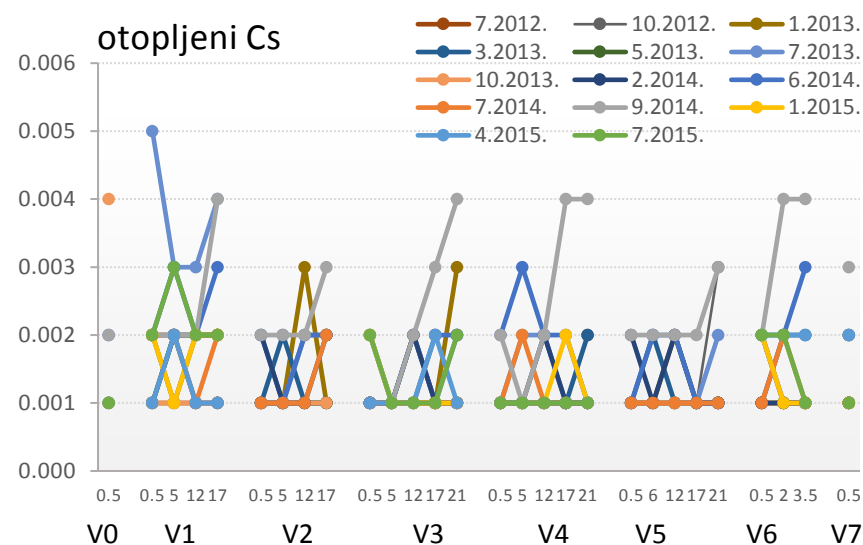
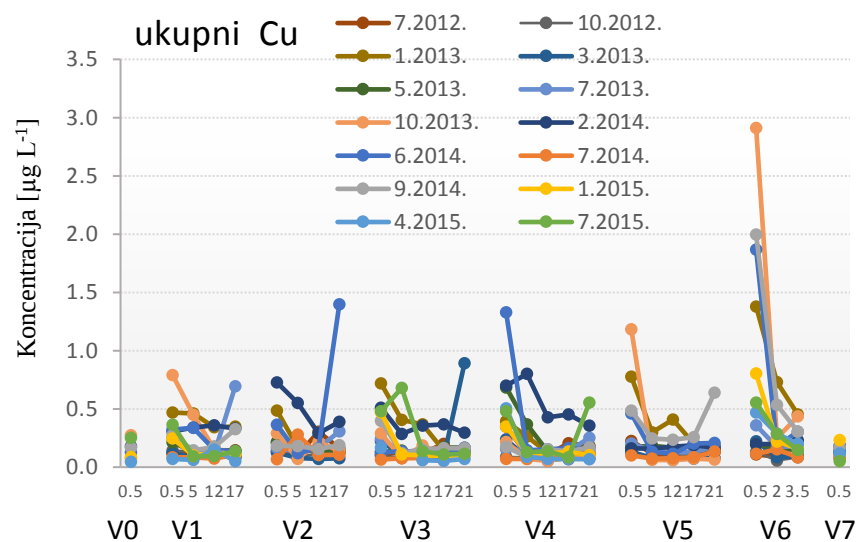
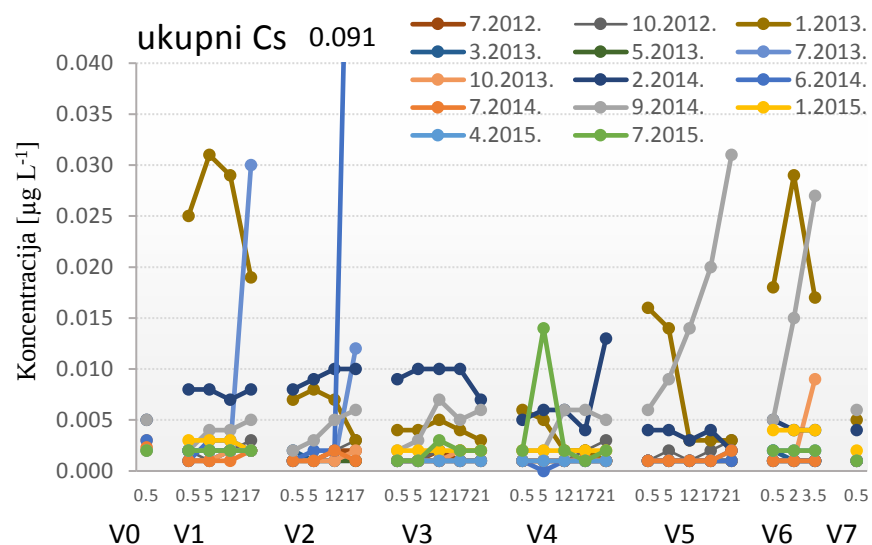
Slika 21. Ukupne i otopljene koncentracije Al i As u vodi Visovačkoga jezera. Na x-osi prikazane su lokacije i dubine uzoraka vode (0,5; 5; 12; 17 i 21 m).



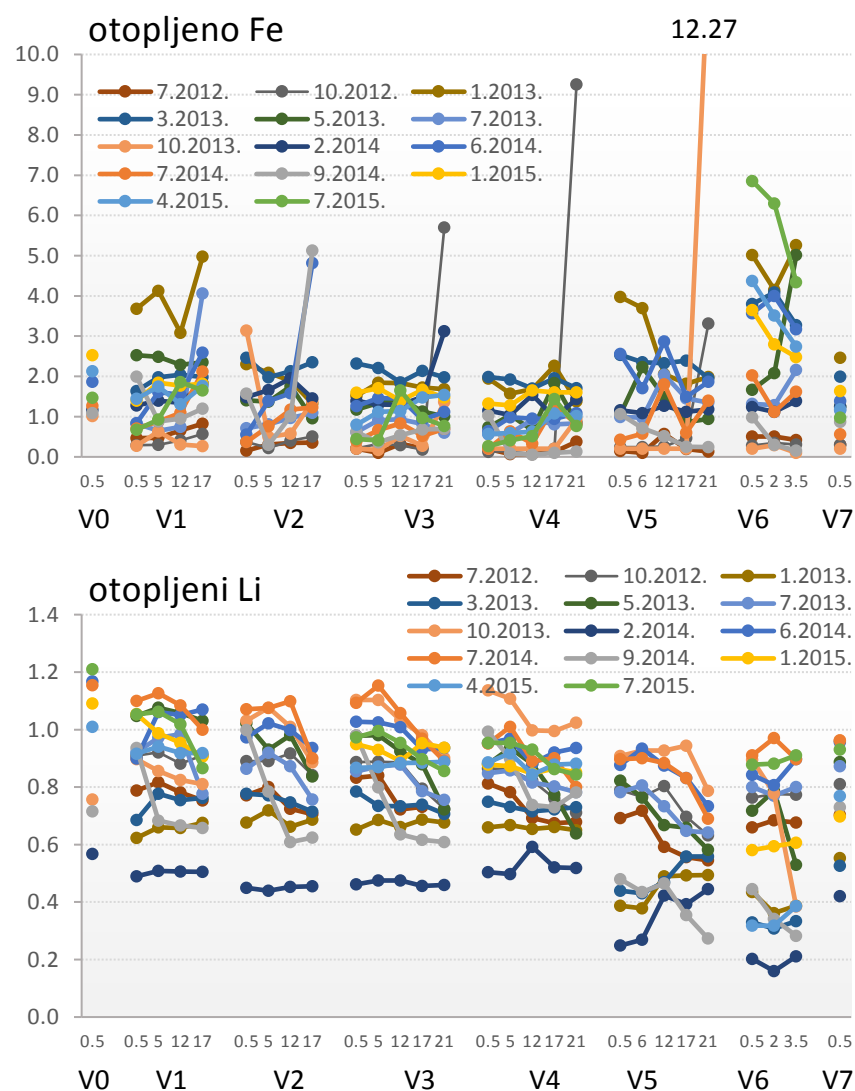
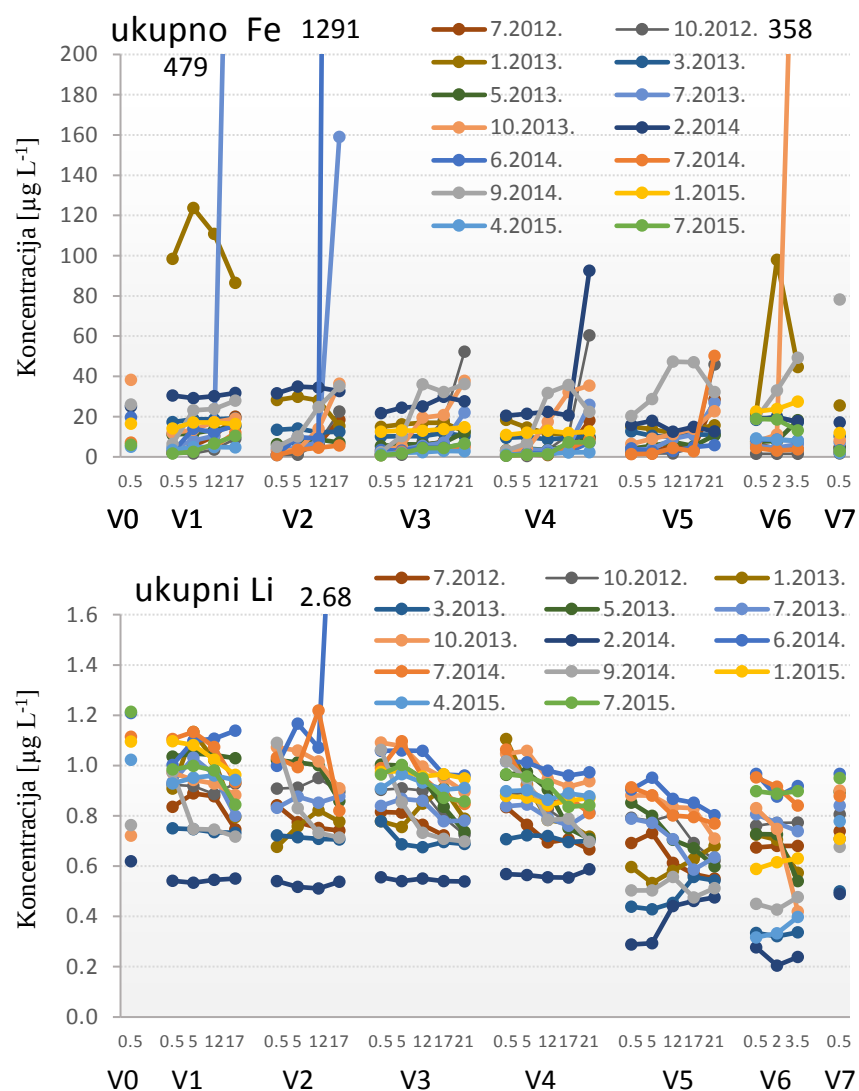
Slika 22. Ukupne i otopljene koncentracije Ba i Cd u vodi Visovačkoga jezera. Na x-osi prikazane su lokacije i dubine uzoraka vode (0,5; 5; 12; 17 i 21 m).



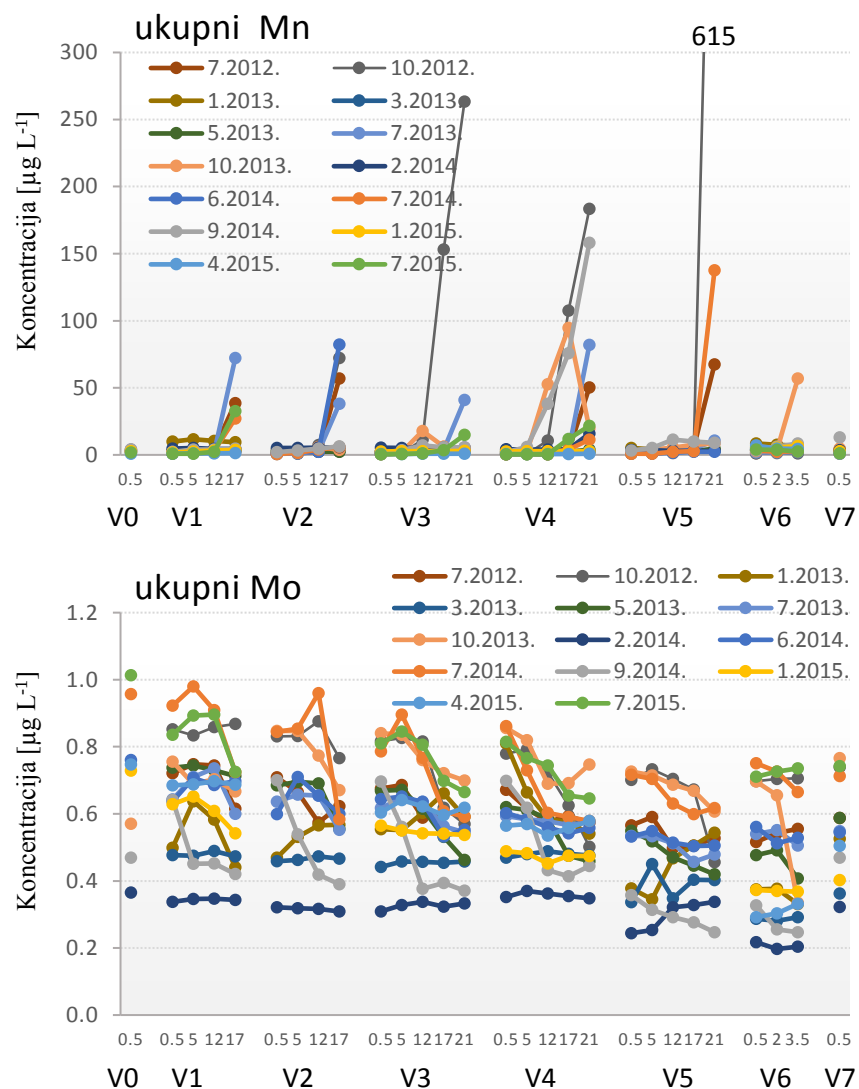
Slika 23. Ukupne i otopljene koncentracije Co i Cr u vodi Visovačkoga jezera. Na x-osi prikazane su lokacije i dubine uzoraka vode (0,5; 5; 12; 17 i 21 m).



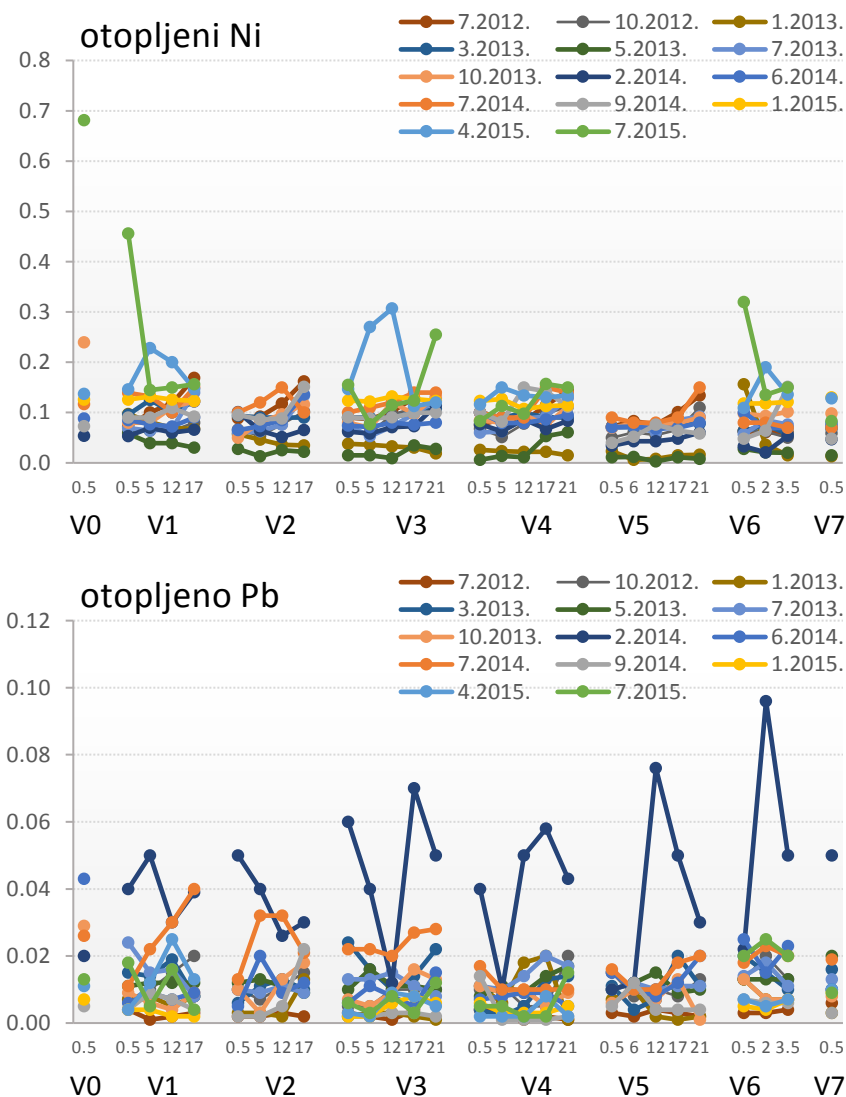
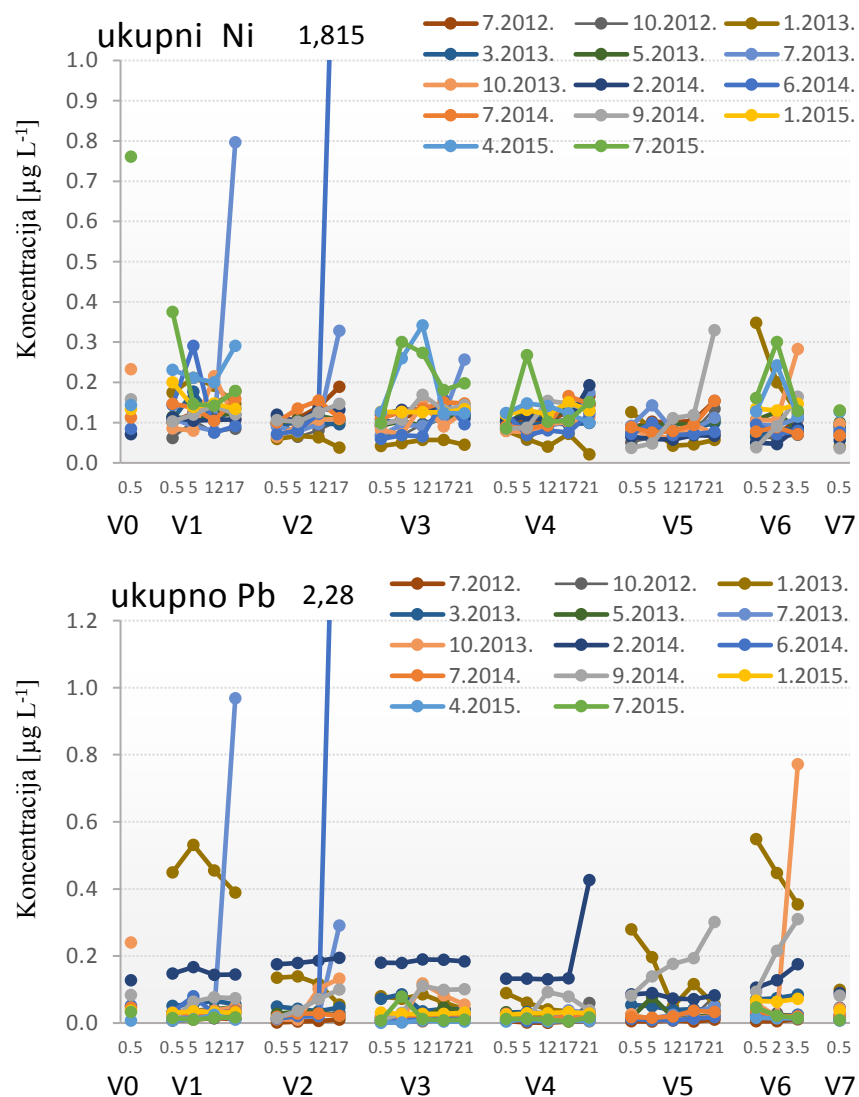
Slika 24. Ukupne i otopljene koncentracije Cs i Cu u vodi Visovačkoga jezera. Na x-osi prikazane su lokacije i dubine uzoraka vode (0,5; 5; 12; 17 i 21 m).



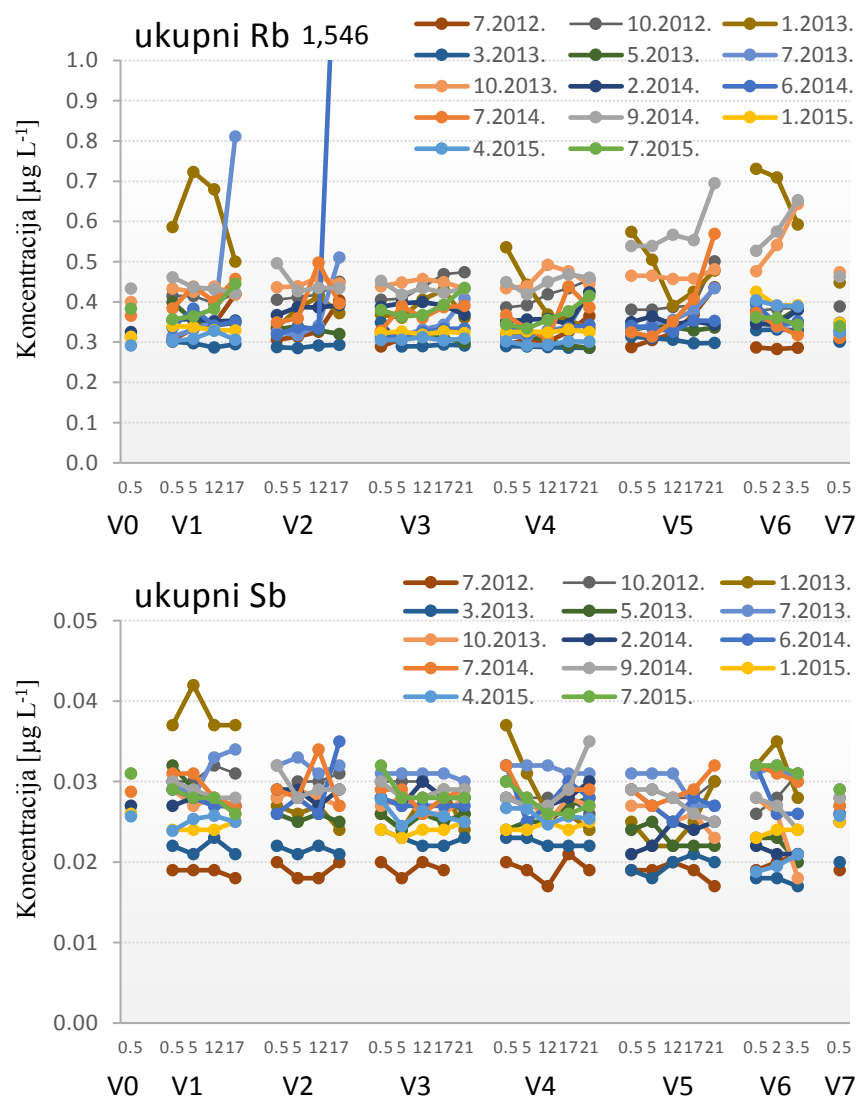
Slika 25. Ukupne i otopljene koncentracije Fe i Li u vodi Visovačkoga jezera. Na x-osi prikazane su lokacije i dubine uzoraka vode (0,5; 5; 12; 17 i 21 m).



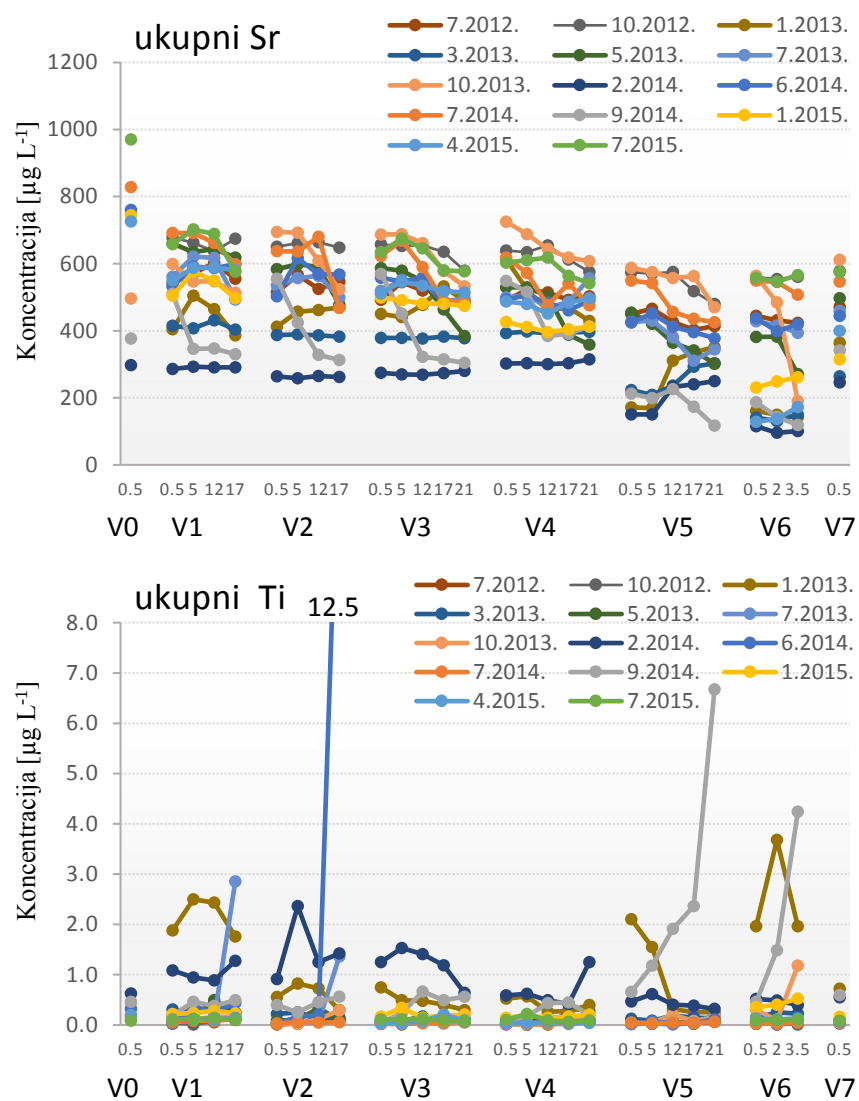
Slika 26. Ukupne i otopljene koncentracije Mn i Mo u vodi Visovačkoga jezera. Na x-osi prikazane su lokacije i dubine uzoraka vode (0,5; 5; 12; 17 i 21 m).



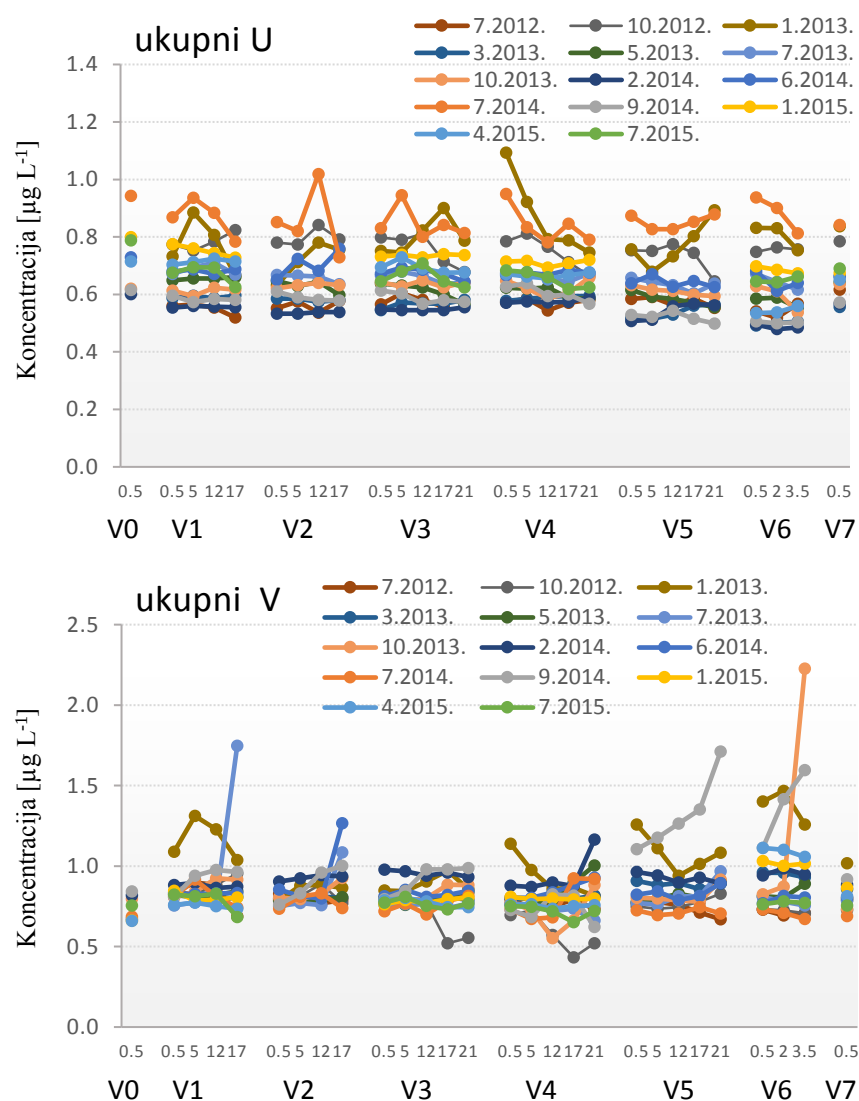
Slika 27. Ukupne i otopljene koncentracije Ni i Pb u vodi Visovačkog jezera. Na x-osi prikazane su lokacije i dubine uzoraka vode (0,5; 5; 12; 17 i 21 m).



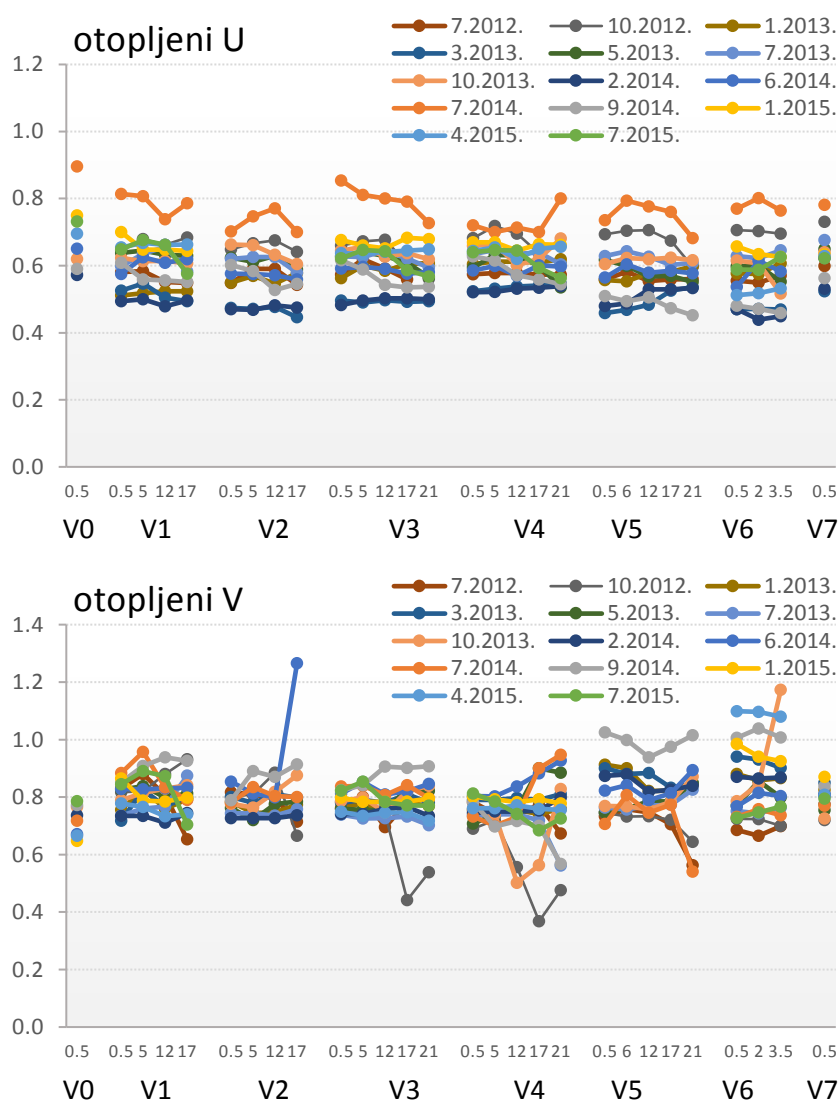
Slika 28. Ukupne i otopljene koncentracije Rb i Sb u vodi Visovačkoga jezera. Na x-osi prikazane su lokacije i dubine uzoraka vode (0,5; 5; 12; 17 i 21 m).

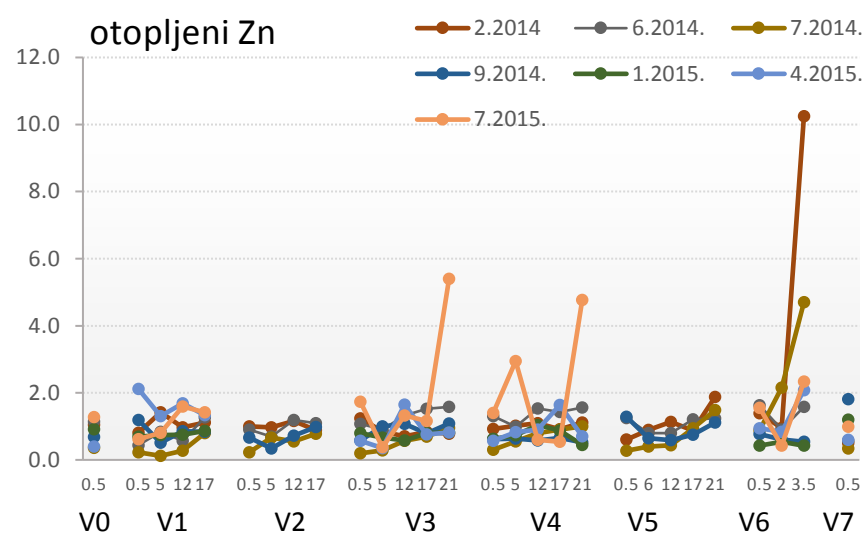
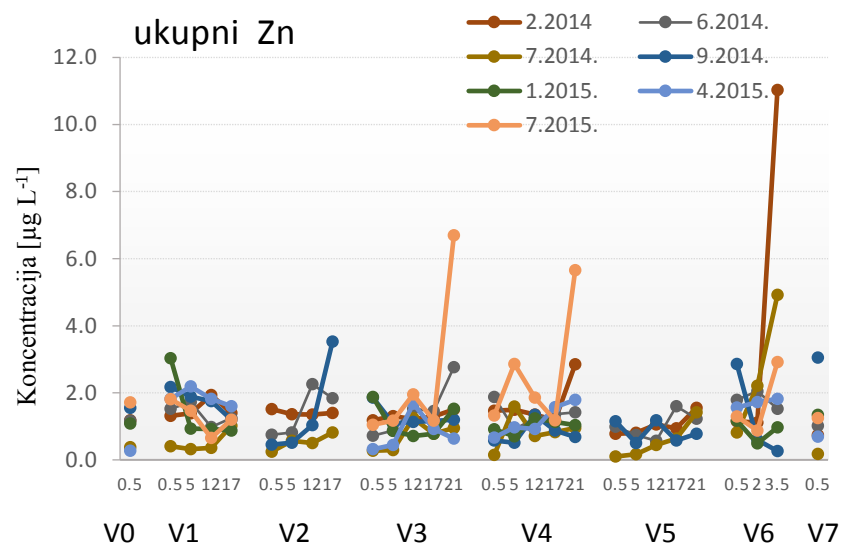


Slika 29. Ukupne i otopljene koncentracije Sr i Ti u vodi Visovačkoga jezera. Na x-osi prikazane su lokacije i dubine uzoraka vode (0,5; 5; 12; 17 i 21 m).



Slika 30. Ukupne i otopljene koncentracije U i V u vodi Visovačkoga jezera. Na x-osi prikazane su lokacije i dubine uzoraka vode (0,5; 5; 12; 17 i 21 m).





Slika 31. Ukupne i otopljene koncentracije Zn u vodi Visovačkoga jezera. Na x-osi prikazane su lokacije i dubine uzoraka vode (0,5; 5; 12; 17 i 21 m).

5.3.3.3. Modeliranje frakcionacije elemenata u vodi

Odabrana su dva modela frakcionacije koji se razlikuju u udjelima fulvinske kiseline u aktivnoj otopljenoj organskoj tvari (*engl. Dissolved organic matter, DOM*) – jedan model s 100 % otopljene organske tvari u obliku FA, dok je drugi 70 % FA i 30 % HA, te za različite koncentracije otopljenog organskog ugljika ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$, $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ i $1,5 \text{ mg L}^{-1}$) koje su u rasponu izmjerenih koncentracija otopljenog organskog ugljika u Visovačkom jezeru.^{81,92,93} U Tablici 20 prikazani su osnovni parametri korišteni za modeliranje specijacije koji su upotrijebljeni zajedno sa srednjim vrijednostima koncentracija otopljenih elemenata (Tablica 19). Tablica 21 prikazuje rezultate modeliranja specijacije tj. postotne udjele određenog elementa u organskoj frakciji za oba modelna sustava i za različite koncentracije otopljene organske tvari.

Tablica 20. Ulazni parametri korišteni u modeliranju specijacije elemenata

Parametar	Vrijednost
Alkalnost $c(\text{CO}_3^{2-})$	$212,4 \text{ mg L}^{-1}$
pH	8,0
T	$20,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$
kloridi	$9,65 \text{ mg L}^{-1}$
nitrati	$0,50 \text{ mg L}^{-1}$

Tablica 21. Rezultati modeliranja specijacije – udio [%] elementa u organskoj frakciji.

DOC [mg L ⁻¹]	70 % FA i 30 % HA			100 % FA		
	0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	1.5
Al	40,3	69,1	84,9	47,1	76,5	89,9
Ba	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2	0,3
Ca	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,3
Cd	61,3	81,5	89,5	32,3	52,3	64,9
Co	2,2	4,3	6,3	0,7	1,5	2,2
Cr	0	0	0	0	0	0
Cs	0	0	0	0	0	0
Cu	99,9	100	100	99,8	100	100
Fe	100	100	100	100	100	100
K	0	0	0	0	0	0
Li	0	0	0	0	0	0
Mg	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2	0,3
Mn	1,2	2,4	3,6	0,7	1,3	2
Mo	0	0	0	0	0	0
Na	0	0	0	0	0	0
Ni	10,2	19,7	28,1	9	17,7	25,4
Pb	94	97,9	98,8	96	98,6	99,2
Rb	0	0	0	0	0	0
Sr	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2	0,3
Tl	0	0	0	0	0	0
U	0,3	0,6	0,9	0,2	0,5	0,7
V	0	0	0	0	0	0
Zn	20,1	37,7	52,4	0,1	0,2	0,4

6. DISKUSIJA

6.1. Metoda za određivanje manje istraživanih tehnološki-kritičnih elemenata u mineralnim uzorcima

Standardizirane metode za određivanje manje istraživanih tehnološki-kritičnih elemenata u okolišnim uzorcima još uvijek su rijetke.^{42,50} Zbog niskih razina većine tehnološki-kritičnih elemenata u okolišu, tehnika izbora za njihovo određivanje je ICP-MS. Međutim, zbog brojnih izobaričnih i spektralnih interferencija koje nastaju prilikom ionizacije u argonskoj plazmi, njihovo mjerenje u okolišnim uzorcima tom tehnikom je vrlo zahtjevno.⁴³ Kod primjene HR ICP-MS tehnike korištenje viših rezolucija omogućava razdvajanje signala analita i interferencija.⁶⁰ Iako mjerenje pri višim rezolucijama pospješuje selektivnost, istovremeno se smanjuje osjetljivost mjerenja, što može biti ograničavajući faktor s obzirom na niske razine ovih elemenata u okolišu. U ovom radu je za nekoliko manje istraživanih TCE (Ga, Ge, Nb, Te) razvijena metoda njihovog određivanja u mineralnim matricama (sedimenti, tla), te je ista validirana s obzirom na selektivnost, točnost i preciznost, te granice detekcije i kvantifikacije.

Granice detekcije i kvantifikacije prikazane su u Tablici 9. Granice detekcije se kreću od 0,002 mg kg⁻¹ za Te, do 0,1 mg kg⁻¹ za Ga i Nb, dok su granice kvantifikacije od 0,006 mg kg⁻¹ za Te, do 0,3 mg kg⁻¹ za Ga i Nb.

6.1.1. Niobij

Niobij je monoizotopni element, te je ⁹³Nb mjeren pri niskoj (LR) i srednjoj rezoluciji (MR). Rezultati su pokazali (Tablica 10) da se i pri niskoj rezoluciji može dobro mjeriti ⁹³Nb, čije koncentracije su očito znatno više od spektralnih interferencija, ponajviše ⁵³Cr⁴⁰Ar⁺ i ⁷⁷Se¹⁶O⁺ (Tablica 7). To je u skladu s rezultatima mjerenja Nb u morskoj vodi⁴³ koji su pokazali da se Nb može određivati pri niskoj rezoluciji. Zbog toga je za određivanje Nb u uzorcima korišten izotop ⁹³Nb na LR, a poseban naglasak stavljen je na ugađanje instrumenta prije mjerenja, tako da se maksimalno smanji nastanak oksida i molekulskih iona u plazmi.

Analitički povrat u certificiranim standardnim materijalima kretao se od 86% (CRM morski sediment) do 92% (CRM tlo).

6.1.2. Galij

Analizu oba izotopa Ga (^{69}Ga i ^{71}Ga) otežavaju brojne spektralne interferencije (Tablica 7), pa su mjereni pri srednjoj rezoluciji instrumenta. Dobiveni su dobri analitički povrati (od 84% do 94%) za oba izotopa Ga pri srednjoj rezoluciji (Tablica 10), što pokazuje da korištenje srednje rezolucije omogućava dobro razdvajanje signala od navedenih interferencija. Za morsku vodu su Filella i Roduskin⁴³ također pokazali mogućnost mjerenja oba izotopa mogu koristeći srednju rezoluciju. Analiza slijepih proba pokazala je da se mjerenjem ^{69}Ga postižu bolje granice detekcije, zbog nešto veće zastupljenosti tog izotopa, tako da je ^{69}Ga na MR odabran za određivanje Ga u uzorcima.

6.1.3. Germanij

Mjerenje ^{70}Ge gotovo je nemoguće zbog izobarične interferencije ^{70}Zn , a do izobaričnih preklapanja sa Se dolazi i prilikom mjerenja ^{74}Ge , te ^{76}Ge (Tablica 7). Tijekom razvoja metode mjerena su dva izotopa ^{72}Ge i ^{74}Ge pri srednjoj i visokoj rezoluciji. Iz rezultata mjerenja referentnih materijala, te podataka o spektralnim interferencijama, očigledno je da je signale ^{72}Ge i $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}$ moguće razdvojiti tek pri visokoj rezoluciji, dok pri srednjoj rezoluciji dolazi do preklapanja signala. S obzirom na to da mjerenje ^{74}Ge pri srednjoj rezoluciji daje dobra iskorištenja (od 94% do 97%) i granice detekcije za analizirane referentne materijale (Tablica 10), odlučeno je da će se taj izotop koristiti za određivanje Ge u uzorcima, zbog znatno veće osjetljivosti u usporedbi s mjerenjem pri visokoj rezoluciji. Pri srednjoj rezoluciji nisu dobro razdvojeni signali ^{74}Ge i ^{74}Se ⁴³, međutim, koncentracija Se u mineralnim uzorcima je obično niska, a ^{74}Se je zastupljen samo 0,86 % te ne utječe na rezultate mjerenja. Ipak, za uzorke nepoznate matrice bilo bi najbolje napraviti usporedna mjerenja oba izotopa na obje rezolucije i utvrditi koji od njih nije podložan interferencijama. U slučajevima kad su uzorci bogati selenom (npr. biološki uzorci), bolji pristup bio bi mjeriti ^{72}Ge pri visokoj rezoluciji. Filella i Roduskin⁴³ također su preporučili mjerenje ^{72}Ge na HR za određivanje Ge u morskoj vodi.

6.1.4. Telurij

Mjerenje telurija u okolišnim uzorcima otežava niz faktora, od kojih su spektralne i izobarične interferencije (Tablica 8) samo jedan. Telurija ima jako malo u okolišu, te prosječna razina telurija u tlima iznosi $0,027 \text{ mg kg}^{-1}$.⁹⁴ Prva energija ionizacije telurija je relativno visoka ($E_i(1) = 9,009 \text{ eV}$) te je potrebna veća količina energije da bi se ionizirao, što u konačnici dovodi do manje nastalih iona i manje osjetljivosti. Kod telurija način razgradnje krutih uzoraka utječe na rezultat, jer je pokazano da razgradnja *aqua regiom* daje manji analitički povrat od tehnika koje koriste fluorovodičnu kiselinu.^{95,96} Uzrok tome može biti nepotpuna razgradnja uzorka *aqua regiom*, ali vjerojatnije se radi o gubitku analita isparavanjem telurijeva klorida, što nije zamijećeno kad se koristi smjesa kiselina HNO_3 , HCl i HF .⁹⁷

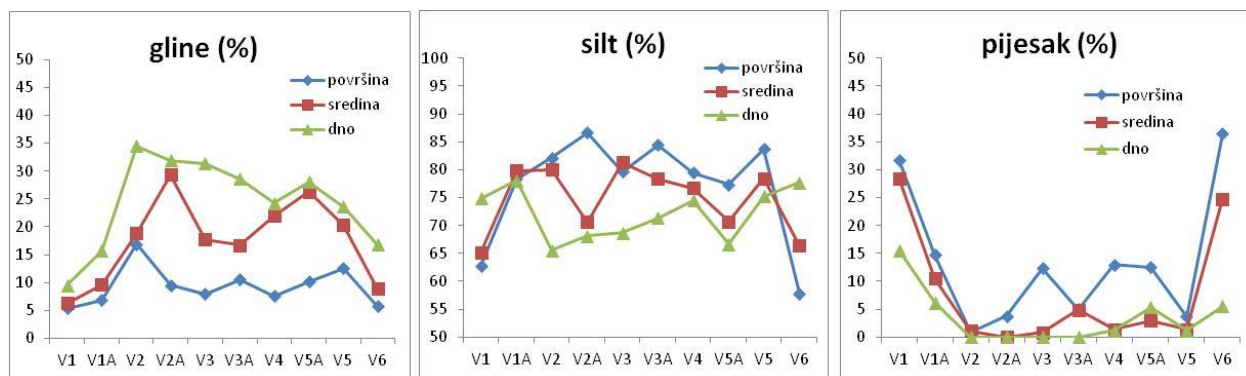
Da bi se poboljšala osjetljivost mjerenja, nastoje se mjeriti izotopi sa što većom zastupljenošću. Najzastupljeniji izotopi telurija su ^{128}Te (31,74 %) i ^{130}Te (34,08 %). Nažalost, njihovo mjerenje otežavaju izobarične interferencije ^{128}Xe , ^{130}Xe i ^{130}Ba . Ksenona nema u velikim količinama u okolišu, ali kod ICP-MS mjerenja ulazi u sustav kao nečistoća u argonu koji se koristi za formiranje plazme. Izotopi ^{120}Te , ^{122}Te , ^{123}Te i ^{124}Te , osim što imaju malu zastupljenost (od 0,09 % do 4,74 %), također imaju i izobarične interferencije od Sn, Sb i Xe, te nisu pogodni za mjerenje u okolišnim uzorcima. Preostali su izotopi ^{125}Te i ^{126}Te s zastupljenošću 7,07 % i 18,84 %, koji nemaju ozbiljnije izobarične interferencije (samo ^{126}Xe s 0,09 % zastupljenosti). Ostale spektralne, poliatomne interferencije za ^{125}Te i ^{126}Te moguće je razdvojiti pri srednjoj rezoluciji ($R = 4000$). Također je istražen i ^{128}Te , čije se korištenje za analizu sedimenta spominje u literaturi.⁹⁰ Rezultati su pokazali da je za određivanje telurija u sedimentima najbolje mjeriti ^{126}Te pri srednjoj rezoluciji (Tablica 10). Poliatomne interferencije $^{85}\text{Rb}^{40}\text{Ar}^+$ i $^{109}\text{Ag}^{16}\text{O}^+$ smetaju prilikom mjerenja ^{125}Te zbog relativno visokih razina Ag i Rb u tlima i sedimentima,⁹⁶ a $^{88}\text{Sr}^{40}\text{Ar}^+$ prilikom mjerenja ^{128}Te , pogotovo u matricama s puno Sr.³⁸

Iz navedenog slijedi kako je razvijena metoda prikladna za mjerenje skupine manje istraživanih tehnološki-kritičnih elemenata u kompleksnim okolišnim matricama sedimenta i tala tehnikom HR ICP-MS.

6.2. Sediment Visovačkoga jezera

6.2.1. Osnovne karakteristike sedimenata Visovačkoga jezera

Granulometrijska analiza sedimenata daje informacije o raspodjeli sedimenata na određenom području. Rezultati granulometrijske analize (Tablica 11) pokazuju da su jezerski sedimenti uglavnom sitnozrnati te da većina površinskih sedimenata, prema kategorizaciji po Shepardu (Slika 4), pripada u kategoriju silta. Udio pijeska najveći je na lokacijama V1 i V6, na ulazima rijeke Krke i Čikole u jezero te se postupno smanjuje na nizvodnim lokacijama (Slika 32). Rijeka donosi materijal u jezero, gdje smanjenje protoka omogućava brzo taloženje krupnozrnate frakcije na ulazima u jezero. Rezultati granulometrijske analize (Tablica 11 i Slika 32) ukazuju na to da je u svim jezgrama prisutno smanjenje veličine zrna s dubinom, pa se tako prosječna veličina čestica (M_z) površinskih uzoraka nalazi u rasponu od 12 do 107 μm , središnjih uzoraka od 6 do 66 μm , a pridnenih uzoraka od 6 do 36 μm .

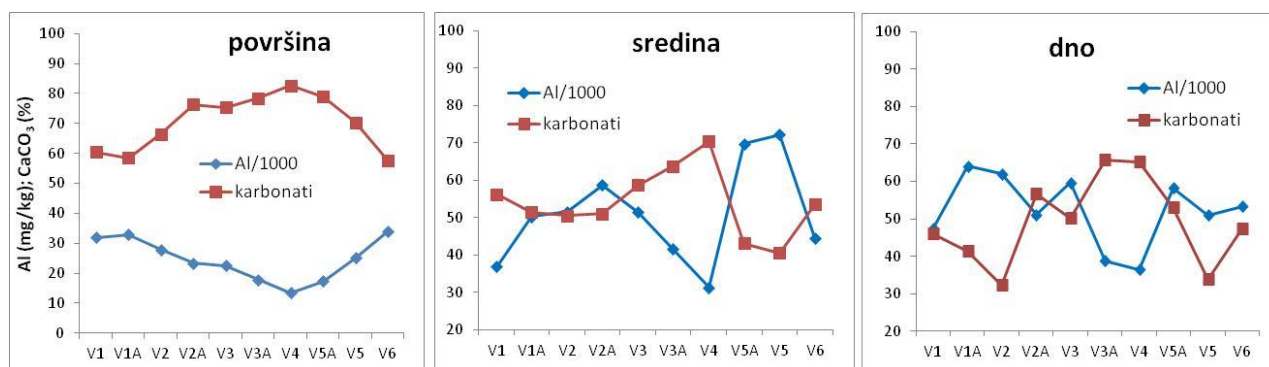


Slika 32. Horizontalne raspodjele tri osnovne granulometrijske klase u površinskom, srednjem i pridnenom sloju sedimentnih jezgara.

Mineraloške analiza sedimenta pokazale su visoki udio karbonata (Tablica 14), što je za očekivati s obzirom na vapnenačku podlogu korita rijeke Krke.^{74,98} Udio karbonata u sedimentima (Tablica 14, Slika 33) smanjuje se s dubinom sedimenta (58 - 83 % u površinskim, 40 - 70 % u središnjim i 32 - 66 % u pridnenim uzorcima) što ukazuje na promjene u donosu materijala u sustav Visovačkog jezera protekla tri desetljeća.

Usporedba karbonatne komponente s udjelom pijeska (Slika 32) pokazuje značajno veći udio karbonata u središnjem dijelu jezera gdje je udio pijeska najmanji, što je u skladu i s usporedbom omjera udjela karbonata i Al (Slika 33). Sve navedeno ukazuje na intenzivno

taloženje karbonata u središnjem dijelu jezera. Iako dosadašnja istraživanja ukazuju da u Visovačkom jezeru na taloženje karbonata utječe terigeni donos, biogena i autigena precipitacija,^{65,74} za točnu procjenu uloge svake komponente potrebna su detaljna mineraloška istraživanja.



Slika 33. Usporedba horizontalnih raspodjela Al i karbonata i površinskom, srednjem i priodnom sloju sedimentnih jezgara.

Procijenjena brzina sedimentacije ispod Roškog slapa (0,90 cm godišnje na V1) bila je dvostruko veća od one u srednjem dijelu jezera (0,45 cm godišnje na V3), što je u skladu s već utvrđenim brzim taloženjem krupnozrnate frakcije na ulazu Krke u jezero i sporim taloženjem sitnozrnate frakcije u mirnim dijelovima jezera. Poremećeni profil ¹³⁷Cs na lokaciji V5, koji je onemogućio procjenu brzine sedimentacije, ukazao je na povremeni značajan donos terigenog materijala na tu lokaciju iz obližnjeg usjeka, vjerojatno nakon većih oborina.

U sedimentu vrijednosti redoks potencijala (Eh) i pH opadaju s dubinom (Slika 5) što sugerira intenzivnu razgradnju organske tvari u sedimentu.

6.2.2. Elementni sastav sedimenata i tala Visovačkoga jezera

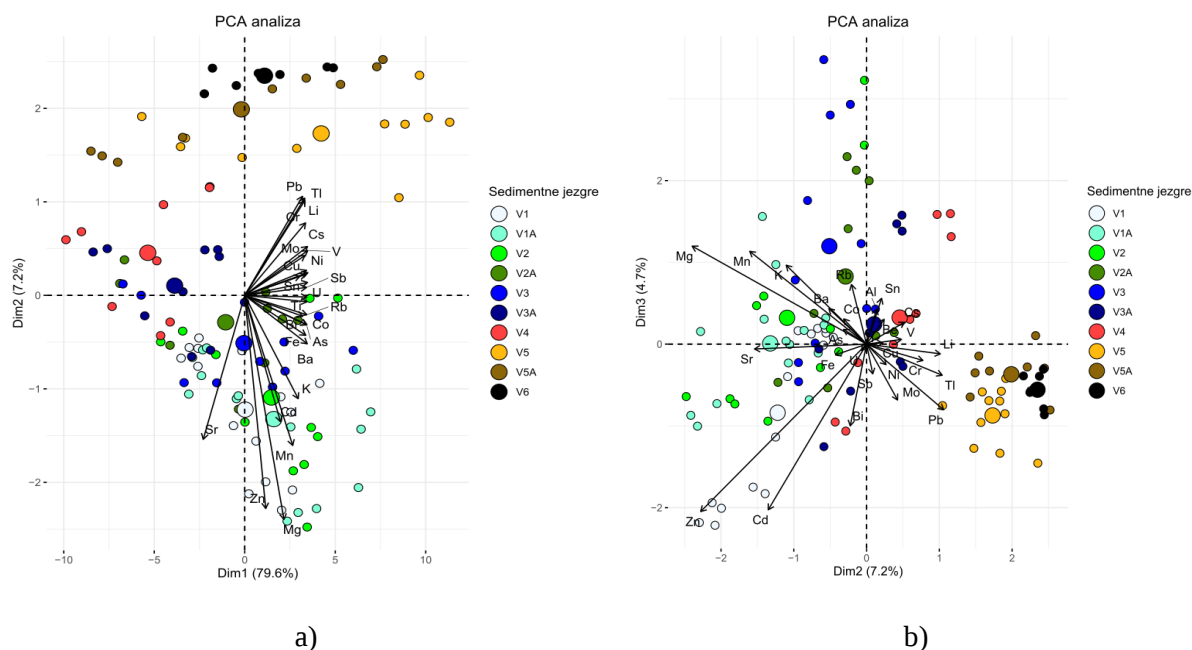
Da bi se dobio uvid u grupiranje elemenata po sličnosti njihovog geokemijskog ponašanja i porijekla (prirodno/antropogeno), te razlike u multielementnom sastavu analiziranih sedimentnih jezgri, provedena je PCA analiza. Prve tri komponente u PCA analizi (Slika 34 a i b) objašnjavaju 90 % varijance, te imaju eigenvalue veće od jedan. Prva komponenta opisuje 79,6% varijance podataka, druga 7,2%, dok treća opisuje 4,7% varijance.

Prva komponenta opisuje utjecaj geološke podloge na raspodjelu elemenata u sedimentima. Pozitivne vrijednosti PC1, osim Sr, ukazuju na pozitivnu korelaciju litogenih elemenata s ostalim elementima (Tablica P13). Koeficijenti korelacije za sve elemente osim Cd (0,556), Mg (0,611), Mn (0,748) i Zn (0,327) su veći od 0,833 i upućuju na njihovo zajedničko porijeklo. Sr nalazimo u visokim udjelima u karbonatima, te ukazuje na karbonatnu fazu sedimenta. Karbonati uobičajeno sadrže niske koncentracije elemenata u tragovima,¹⁷ te je negativna korelacija Sr s elementima povezanim s litogenom komponentnom je očekivana. Navedeno ukazuje da je sastav sedimenata dominantno određen sastavom geološke podloge.

Druga komponenta opisuje različite izvore materijala koji dolaze Krkom i Čikolom. Najveće negativne vrijednosti PC2 opažene su za Mg. Mg je prisutan u najvećim koncentracijama u pridnenom sedimentu na lokaciji V2, a u najnižim u sedimentu na lokacijama V4 i V5, koji su pod utjecajem Čikole.

Najveće negativne vrijednosti PC3 uočene su za Cd i Zn što ukazuje na njihovo zajedničko porijeklo. S obzirom da se radi o teškim metalima čije povišene vrijednosti literatura pripisuje antropogenim izvorima s područja Knina,^{7,8} može se zaključiti kako uz odlike prirodne podloge (sastav i glavni vodotoci), na sastav sedimenata utječu i antropogeni izvori metala.

Analiza je pokazala i grupiranja sedimenata pod prevladavajućim utjecajem donosa rijeke Krke (V1, V1A) i rijeke Čikole (V5, V5A, V6) – rijekom Krkom dolazi materijal bogat Cd, Mg, Mn, Sr, Zn, dok Čikola donosi više Cr, Mo, Pb, Tl. Ti rezultati sugeriraju da osim što tim rijekama dolaze različiti antropogeni elementi iz uzvodnih izvora zagađenja (Knin i Drniš), da se i geološke podloge kojima Krka i Čikola teku razlikuju po svom elementnom sastavu.

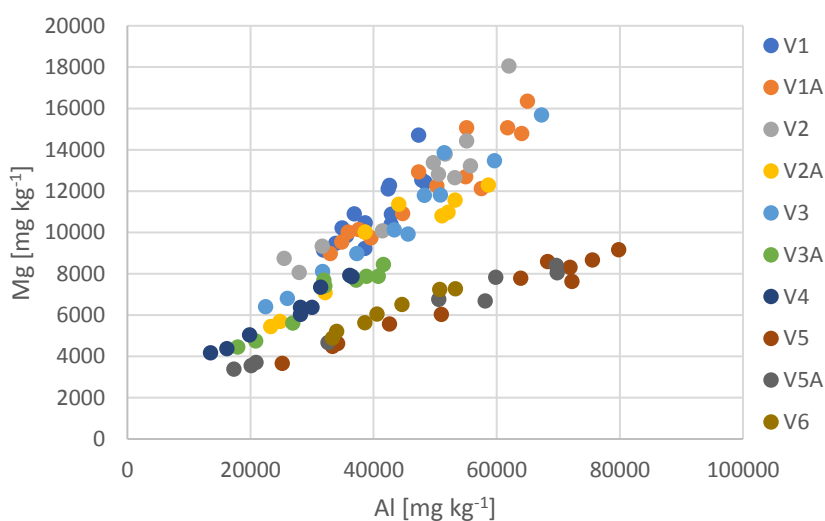


Slika 34. PCA analiza sedimentnih jezgri. Na slikama a) i b) su prikazani faktori opterećenja (engl. *loadings*)

Iz vertikalnih profila elemenata u sedimentu (Slike 7-12) je vidljivo da površinski slojevi sedimentnih jezgara sadrže manje aluminija i većine elemenata u tragovima od dubljih slojeva. Takva raspodjela ukazuje na smanjivanje donosa litogene frakcije u Visovačko jezero, što je u skladu s rezultatima granulometrijske analize. Premda je snižavanje koncentracije Al zamjetno od najdubljih slojeva sedimentnih jezgara, najizrazitije je u slojevima pličim od 15 cm, što prema procijenjenim brzinama sedimentacije odgovara 90-tim godinama 20-tog stoljeća. Može se zaključiti da je opadanje donosa litogene frakcije intenzivirano negdje nakon Domovinskog rata, vjerojatno uslijed smanjenja obrade tla i poljoprivrednih aktivnosti. Slične promjene u sedimentima primijećene su i u drugim dijelovima toka rijeke Krke.^{99,98}

Sedimentne jezgre s lokacija V5 i V5a pokazuju drugačije profile. Dok kod ostalih jezgara Al postupno raste s dubinom, na ovim lokacijama koncentracije Al i većine elemenata u tragovima su najviše u slojevima između 15 cm i 35 cm dubine. S obzirom na to da je porast koncentracije Al na lokaciji V6 postupan, rijeka Čikola očito nije izvor velikih količina litogenog materijala u tom sloju, nego se vjerojatno radi o dugotrajnijem ispiranju terigenog materijala pri velikim količinama oborina na lokaciju V5 iz obližnjeg malog zaljeva u čijem nastavku se sada nalazi suhi jarak.

S obzirom na to da je većina elemenata u tragovima vezana za finu terigenu, glinovitu frakciju koja sadrži aluminosilikate, korelacije s Al mogu ukazati na drugačije porijeklo elemenata, ili zbog različite geologije, ili zbog antropogenog unosa u vodeni sustav.^{100,101} Iz vizualizacije omjera koncentracija Mg i Al u sedimentima Visovačkoga jezera (Slika 35) uočava se da sedimenti na lokacijama V5, V5a i V6 sadrže manje magnezija u usporedbi s ostalim lokacijama. Te su tri lokacije pod značajnim utjecajem donosa materijala rijekom Čikolom, te ukazuju na razlike u geološkim podlogama rijeka Krke (karbonatna podloga bogata Mg) i Čikole (podloga koja sadrži znatno manje karbonata pa i Mg).

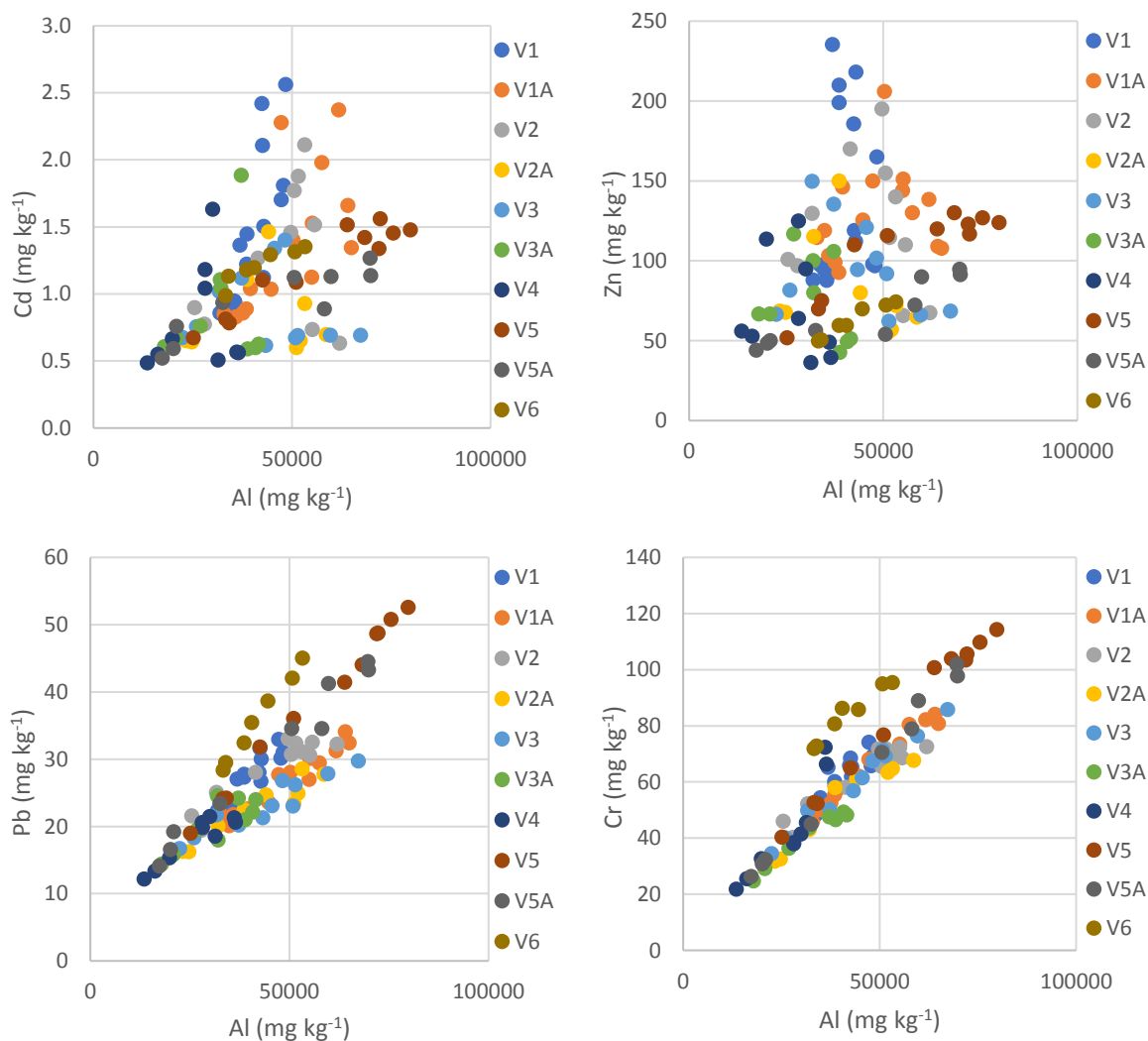


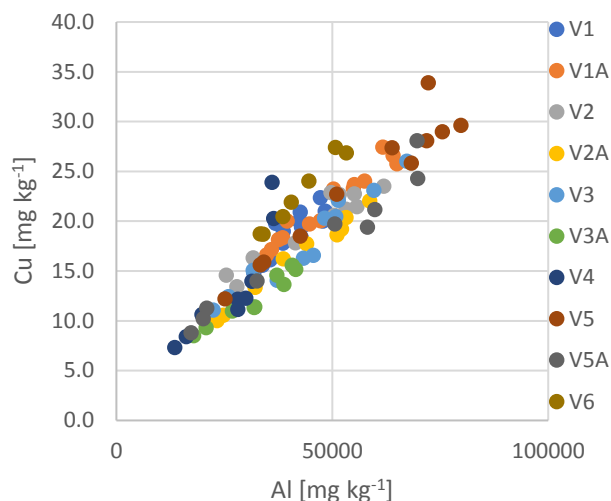
Slika 35. Odnos između koncentracija Mg i Al u sedimentima Visovačkoga jezera.

Skupina elemenata koja također pokazuje odstupanje od korelacije s aluminijem su ekotoksični metali Cd, Zn, Pb, Cr i Cu (Slika 36), što upućuje na to da postoji značajan antropogeni unos tih metala na pojedinim lokacijama. Metali Cd i Zn pokazuju vrlo slabu korelaciju s Al i imaju međusobno sličan obrazac raspodjele u sedimentima (Slike 9 i 12). Na lokacijama iza Roškoga slapa (V1 i V1a) uočljivi su maksimumi u središnjem dijelu tih jezgri (od 20 do 35 cm), koji se na nizvodnim lokacijama (V2, V3, V4) pojavljuju u plićim slojevima. Takav obrazac upućuje na to da je zagađenje tim elementima došlo rijekom Krkom. Pretpostavlja se da je glavni izvor onečišćenja ovim metalima tvornica vijaka u Kninu, u čijem je kompleksu bila i cinčaona, koja je radila do ranih 1990-ih godina.^{7,8,65} Otpadne vode tvornice skupljale su se i čuvale u otvorenim bazenima pored tvornice iz kojih su se, sve do nedavno, prilikom velikih količina oborina, zagađena voda i mulj izlivali u Orašnicu, jednu od pritoka rijeke Krke. Izmjerene koncentracije u sedimentima Visovačkoga jezera pokazuju da, unatoč fenomenu samopročišćavanja, koji se odvija na brojnim sedrenim

barijerama i jezercima uzvodno od Visovačkoga jezera⁷, značajna količina ovih ekotoksičnih elemenata dospijeva s finim česticama do Visovačkoga jezera.

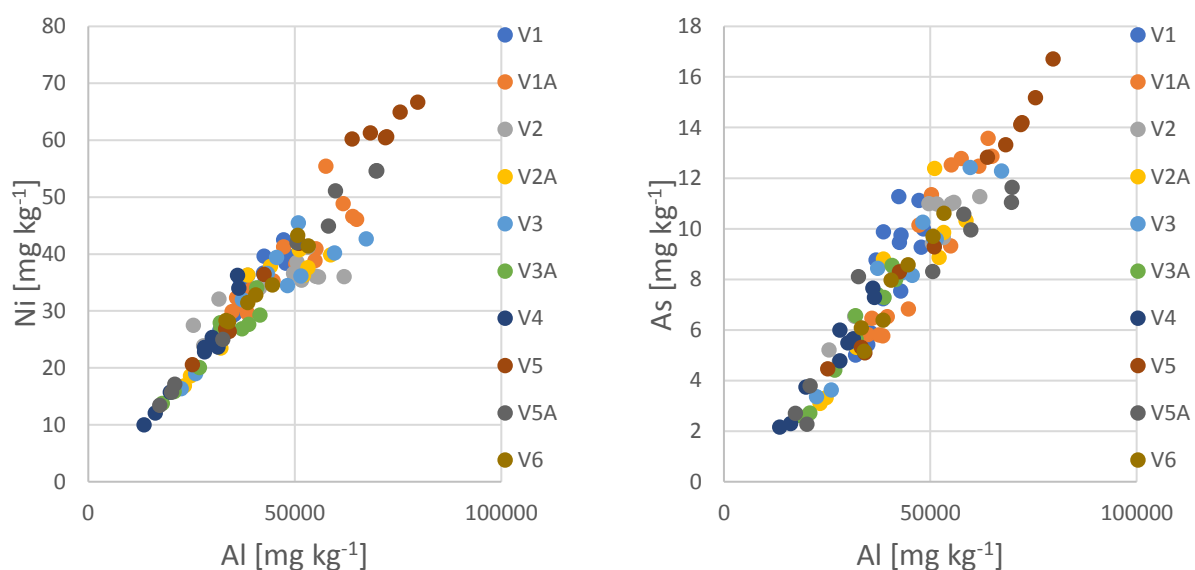
Razine Pb, Cr i Cu najviše su u sedimentu na lokacijama V5, V5a i V6 (Slike 10 i 11). Iz korelacije s Al vidljivo je da je zapravo na V6 najveći antropogeni unos tih elemenata, te da oni dolaze rijekom Čikolom. Glavni izvori zagađenja u području rijeke Čikole su otpadne vode grada Drniša, koje su se neobrađene ispuštale u nju sve do 2018. godine kad je u pogon pušten sustav za obradu tih voda što bi trebalo smanjiti ovaj problem.





Slika 36. Korelacija koncentracija Cd, Zn, Pb, Cr i Cu s Al u sedimentima Visovačkoga jezera

Potencijalno ekotoksični elementi, kao što su Ni i As, pokazuju dobru korelaciju s Al (Slika 37), što ukazuje na to da u sustav dolaze pretežito prirodnim putem, a ne antropogenim djelovanjem.



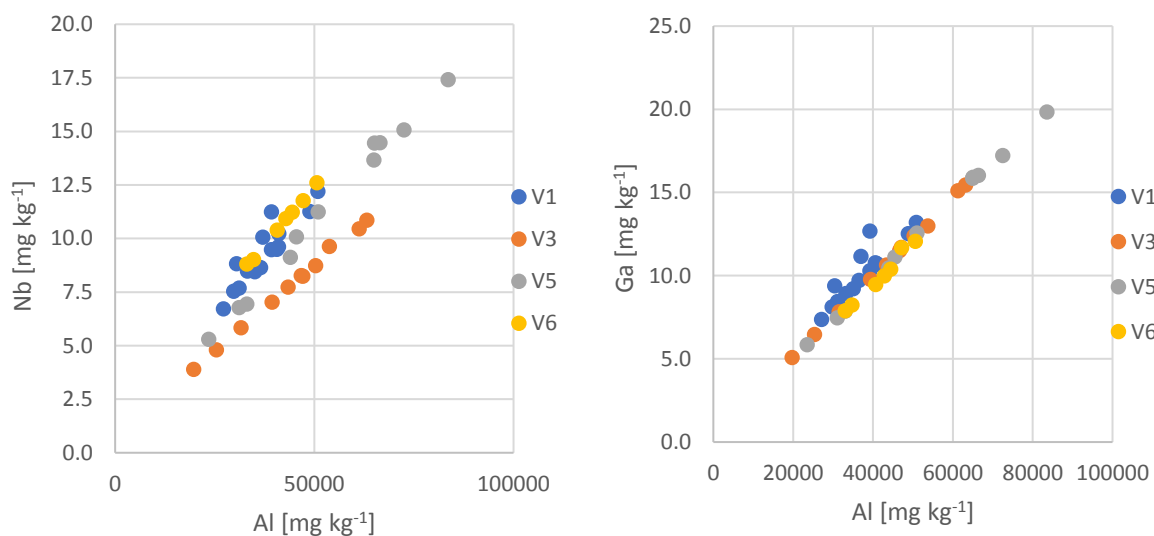
Slika 37. Korelacija koncentracija Ni i As s Al u sedimentima Visovačkoga jezera

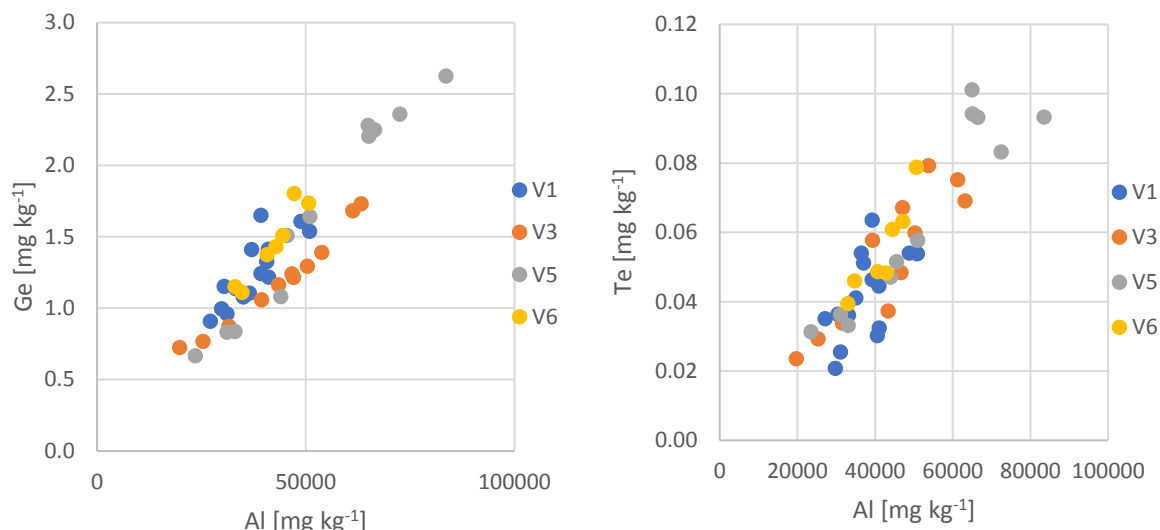
Koncentracije tih elemenata u sedimentima Visovačkoga jezera (Tablica 22) slične su ili niže od medijana koncentracija u površinskim uzorcima europskih tala i riječnih sedimenata prikazanih u FOREGS geokemijskom atlasu Europe,¹⁰² što upućuje na to da su ti elementi prirodnog porijekla. Koncentracije TCE izmjerene u sedimentima Visovačkoga jezera slične su onima izmjerenim u sedimentima Plitvičkih jezera.³⁸

Tablica 22. Usporedba koncentracija manje istraživanih TCE u sedimentima Visovačkoga jezera i u europskim tlima.

Element	Koncentracija [mg kg^{-1}]		
	Visovac sediment	Visovac površinski sediment	FOREGS medijan u europskim tlima i riječnim sedimentima
Ga	5,01 – 19,7	5,01 – 7,81	13,5 (tlo); 12 (sediment)
Ge	0,37 – 1,51	0,37 – 0,63	1,0 (tlo)
Nb	3,93 – 18,5	3,93 – 9,14	9,68 (tlo); 13 (sediment)
Te	0,02 – 0,10	0,02 – 0,04	0,03 (tlo)

Manje istraživani tehnološki-kritičnih elementi Nb, Ge, Ga i Te ne pokazuju znatna odstupanja od korelacije s aluminijem, premda su Nb i Ge (Slika 38) prisutni na lokaciji V3 na nešto nižim razinama. Tehnološki-kritični element također pokazuju slične vertikalne promjene s dubinom sedimenta kao i ostali elementi u tragovima.





Slika 38. Korelacija koncentracija LSTCE s Al u sedimentima Visovačkoga jezera

6.2.3. Ocjena stupnja zagađenja sedimenta metalima

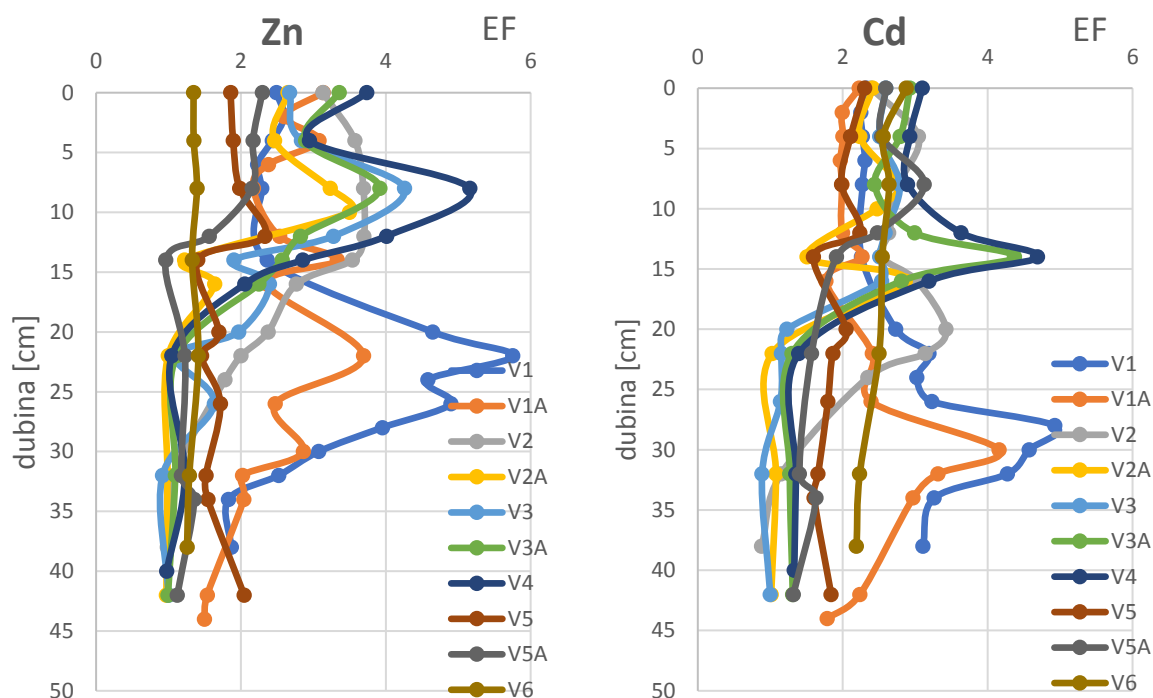
Geokemijska normalizacija prema koncentraciji određenog konzervativnog elementa često se koristi za utvrđivanje porijekla elemenata u sedimentu i razlikovanje prirodnih izvora elemenata od antropogenog zagađenja, te za procjenu intenziteta zagađenja usporedbom s nezagađenim uzorcima.^{39,100} Faktor obogaćenja (engl. *Enrichment factor*, *EF*) definiran je kao omjer koncentracije promatranog i konzervativnog elementa u uzorku podijeljen omjerom tih elemenata u pozadinskom (nezagađenom) uzorku.⁴¹ Neki od najčešće korištenih konzervativnih elemenata su Al, Fe, Li i Ti.

$$EF = \frac{\left(\frac{c(Me)}{c(Al)}\right)_{uzorak}}{\left(\frac{c(Me)}{c(Al)}\right)_{pozadina}} \quad (3)$$

Za izračun EF u sedimentima Visovačkoga jezera kao pozadinski uzorak korišten je najdublji sloj sedimentne jezgre s lokacije V3 koji, prema procijenjenoj brzini sedimentacije, predstavlja materijal istaložen početkom dvadesetog stoljeća, prije početka masovne industrijalizacije i intenzivnog antropogenog utjecaja. Birch⁴¹ je predložio raspone EF za ocjenu stupnja zagađenja sedimenta: 1,0-1,5 (nezagađeno), 1,5-3,0 (minimalno zagađenje), 3,0-5,0 (umjereno zagađenje), 5,0-10,0 (značajno zagađenje) i > 10 (jako zagađenje). Za desetak elemenata koji su obično povezani s antropogenim utjecajem utvrđen je maksimalni EF viši od 1,5 (elementi su poredani po maksimalnom EF koji je naveden u zagradi): Zn (5,7)

> Cd (4,9) > Bi (2,2) > Pb (2,0) > Mo (1,9) > Mn (1,8) > Cu (1,7) ~Cr (1,7) > Sb (1,6). Dakle jedino za Cd i Zn utvrđeno je u pojedinim uzorcima zagađenje koje se može karakterizirati kao umjereno (Cd) ili čak značajno (Zn), dok je za sve ostale navedene metale zagađenje minimalno. Najviše razine Cd i Zn izmjerene su u dubljim slojevima sedimenta na lokaciji V1 (Slike 9 i 12). Iako je vidljiv trend smanjenja zagađenja ovim elementima u materijalu novijeg datuma, koncentracije su i dalje dva do tri puta više od prirodnih što govori da rijekom Krkom i dalje pristiže dosta onečišćenja antropogenog porijekla. Drugi ekotoksični metali Pb, Cr i Cu, za koje je utvrđeno da dolaze rijekom Čikolom, očekivano najviše vrijednosti faktora obogaćenja pokazuju na lokaciji V6.

Da bismo utvrdili povijest zagađenja Cd i Zn, na Slici 39 prikazani su vertikalni profili EF za te metale. Maksimumi za oba metala nalaze se na dubinama od oko 30 cm na lokacijama V1 i V1A, te se pomiču prema plićim slojevima (10-15 cm) u središnjem dijelu jezera (lokacije V2, V3, V4). To je posljedica različite brzine sedimentacije, koja je značajno manja u srednjem dijelu jezera. Procijenjena starost sedimenta za jezgre V1 i V3 prikazana je u Tablici 24, te pokazuje da je sediment koji sadrži najviše koncentracije (ili EF) istaložen u jezgrama V1 i V3 otprilike u isto vrijeme, između 1970. i 1990. godine. Iz navedene starosti sedimenta može se procijeniti da je značajan antropogeni unos Zn započeo 50-ih godina prošlog stoljeća i rastao sve do otprilike 1990. godine, tj. do početka Domovinskog rata, nakon čega se naglo smanjuje. Unos Cd je nešto manji i trajao je kraće. Ta procjena je u skladu sa saznanjima o radu tvornice vijaka u Kninu (TVIK), koja je bila glavni izvor zagađenja tim metalima, posebice cinkom zbog procesa pocinčavanja.¹⁰³ Tvornica TVIK je otvorena 1955. godine i značajno je povećavala proizvodnju (od 2500 t u 1955. na 22000 t u 1985. godini), sve do Domovinskog rata nakon kojega je 2005. zatvorena. Danas je tamo tvornica vijaka DIV koja još uvijek predstavlja izvor zagađenja vode rijeke Krke tim metalima⁸.



Slika 39. Vertikalni profili EF za Cd i Zn u sedimentnim jezgrama iz Visovačkoga jezera.

Tablica 24. Procjena starosti sedimenta u datiranim jezgrama V1 i V3.

Lokacija	Godina taloženja izračunata iz procijenjene brzine sedimentacije					
Dubina sedimenta (cm)	0	10	20	30	40	50
V1	2012	2001	1990	1978	1968	1956
V3	2012	1989	1967	1945	1922	1901

Uspoređujući izmjerene vrijednosti u sedimentima iz lagune koji sadrže otpadni materijal tvornice vijaka sa sedimentima Visovačkoga jezera, vidljivo je da je laguna kraj tvornice u koju se ispuštaju otpadne vode i mulj izrazito zagađena cinkom. Koncentracije dosežu i do 7779 mg kg^{-1} , tj. skoro su 17 puta više od granice iznad koje se očekuje toksično djelovanje (engl. *Probable effect concentration, PEC*).¹⁰⁴ Drugi ekotoksični element čije koncentracije premašuju PEC je Cr. Najveće izmjerene vrijednosti Cr iznosile su 321 mg kg^{-1} , što je gotovo tri puta više od granice iznad koje se može očekivati toksično djelovanje. Kod svih ostalih ekotoksičnih elemenata, osim Pb, izmjerene su vrijednosti više od granice ispod koje nema opasnosti za toksično djelovanje (engl. *Threshold effect concentration, TEC*).¹⁰⁴

Tablica 25. Usporedba koncentracija ekotoksičnih metala u sedimentima u blizini tvornice vijaka u Kninu, te tala oko Visovačkoga jezera s kriterijima za ocjenu toksičnosti sedimenta.

Koncentracija [mg kg^{-1}]

Element	Sediment Laguna DIV (KN1)	Sediment Orašnica (KN2)	Sediment Ispust Knin (KN3)	Tlo T1	Tlo T2	Tlo T3	TEC	PEC
As	8,69 - 14,4	2,72	5,37	2,29	3,02	2,81	9,79	33,0
Cd	1,49 - 4,25	0,52	1,07	0,32	0,60	0,53	0,99	4,98
Cr	232 - 321	21,2	52,7	16,1	59,3	27,3	43,4	111
Cu	29,3 - 44,5	7,85	20,5	6,78	12,7	7,45	31,6	149
Ni	42,4 - 44,9	13,9	26,5	18,7	56,7	19,5	22,7	48,6
Pb	23,4 - 31,0	11,1	22,4	17,6	23,8	22,8	35,8	128
Zn	2517 - 7779	614	613	106	87,7	122	121	459

Uzorak sedimenta iz rijeke Orašnice uzet je iznad lagune tvornice. Iako nije u direktnom doticaju s otpadnim vodama iz lagune, vrijednosti Zn u Orašnici su znatno povišene, što je posljedica povremenog donosa zagađenja iz lagune za vrijeme visokih voda. Sedimenti ispred ispusta otpadnih voda grada Knina pokazuju povišene koncentracije Cd, Cr i Zn, a vrlo visoke koncentracije Zn upućuju na zbirni učinak utjecaja komunalnih i industrijskih otpadnih voda na toj lokaciji. U tlima uzorkovanim s odabranih lokacija uz Visovačko jezero nisu pronađene povišene razine ekotoksičnih elemenata, te se može pretpostaviti da ona nisu značajan izvor onečišćenja metalima.

Iako je utvrđeno da Krkom i Čikolom dolaze određeni ekotoksični metali antropogenog porijekla, koncentracije elemenata u sedimentima Visovačkoga jezera su općenito niske, te spadaju u nezagađene ili vrlo slabo zagađene sedimente, te su vrlo slične koncentracijama elemenata u sedimentima ušća rijeke Krke¹⁰⁵ i Plitvičkih jezera.^{2,9,40}

U Tablici 26 prikazane su koncentracije ekotoksičnih metala u svim sedimentima, te samo u površinskim uzorcima sedimenata Visovačkoga jezera, kao i kriteriji za ocjenu toksičnosti za slatkovodne sedimente TEC i PEC.¹⁰⁴ Koncentracije ekotoksičnih elemenata u Visovačkom jezeru ispod su razina na kojima se može očekivati toksično djelovanje. Iznimka je Ni, koji u pojedinim slojevima prelazi koncentraciju 48,6 mg kg⁻¹, te Cr koji je u dubljim slojevima na lokaciji V5 prisutan u koncentracijama višim od 100 mg kg⁻¹. Za Cr je utvrđeno da dolazi rijekom Čikolom, dok korelacija Ni s Al pokazuje da je obogaćenje prirodnog porijekla, što se podudara s utvrđenim prirodnim obogaćenjem vapnenaca s Ni.⁷⁰ U površinskim slojevima sedimenta svi ekotoksični elementi su bili su prisutni u količinama manjim od razina pri kojima se može očekivati određeni toksikološki učinak.

Tablica 26. Maksimalne vrijednosti koncentracija ekotoksičnih metala u sedimentu Visovačkoga jezera i kriteriji za ocjenu kvalitete sedimenta.

Element	Koncentracija [mg kg ⁻¹]			
	Maksimum (svi uzorci)	Maksimum (površine)	TEC	PEC
As	16,7	5,62	9,79	33,0
Cd	2,56	1,13	0,99	4,98
Cr	114	72,8	43,4	111
Cu	33,9	18,7	31,6	149
Ni	66,7	28,1	22,7	48,6
Pb	52,6	29,5	35,8	128
Zn	235	114	121	459

6.3. Voda Visovačkoga jezera

Mjerenje fizikalno-kemijskih parametara u vodi Visovačkog jezera tijekom nekoliko godina i sezona pokazalo je određene obrasce ponašanja. U hladnijim razdobljima vodeni stupac je relativno dobro izmiješan, te temperatura varira samo nekoliko stupnjeva. Ljeti zbog intenzivnog zagrijavanja površinskog sloja dolazi do raslojavanja vodenog stupca, te do pojave termokline na oko tri metra dubine. To je posebno vidljivo u mirnom, centralnom dijelu jezera, na lokacijama V2, V3 i V4 (Slika 17).

Otopljeni kisik je parametar kojim se prati biološka aktivnost u vodenom stupcu. Uslijed pojačane razgradnje organske tvari može doći do smanjenja koncentracija otopljenog kisika, te do pojava hipoksije (koncentracija otopljenog O_2 manja od 2 mg L^{-1}) i anoksije (koncentracija otopljenog O_2 jednaka 0 mg L^{-1}). Na slikama vertikalnih profila otopljenog kisika (Slika 19) moguće je vidjeti pojavu prezasićenja vodenog stupca na određenim dubinama. Do toga najčešće dolazi u ljetnim mjesecima zbog intenzivne primarne biološke produkcije. Također, može se primijetiti da s dubinom pada koncentracija kisika u vodi. Razgradnjom organske tvari nastale primarnom produkcijom dolazi do pojačane potrošnje kisika, te pojave hipoksičnih i anoksičnih uvjeta u dubljim slojevima jezera.

Kad se promatra sezonski, zimi kada je vodeni stupac izmiješan, koncentracija otopljenog kisika vrlo je slična u cijelom vertikalnom profilu. Raslojavanje izazvano termoklinom započinje u proljetnim mjesecima, te je najintenzivnije tijekom ljeta, kada su izmjerene maksimalne vrijednosti za otopljeni kisik uslijed pojačane biološke aktivnosti, kao i hipoksični odnosno anoksični uvjeti u pridnenim uzorcima na postajama V1, V2, V3, V4 i V5.

6.3.1. Odnos ukupne i otopljene koncentracije elemenata u vodi

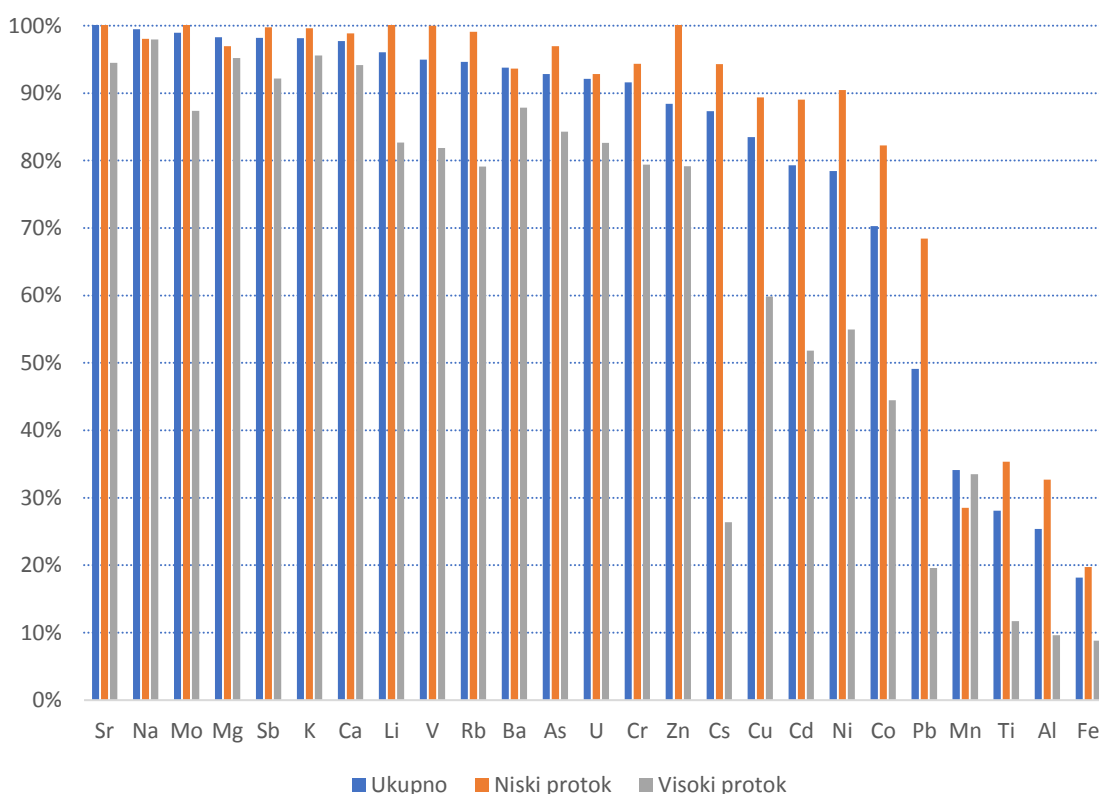
Multielementnom analizom određene su koncentracije glavnih elemenata i elemenata u tragovima u ukupnoj i otopljenoj frakciji vode Visovačkoga jezera. Ponašanje elemenata vezanih za čestice i onih koji se nalaze u otopljenom obliku u vodenom okolišu se značajno razlikuje.^{106,107} Otopljeni elementi transportiraju se na veće udaljenosti u riječnim sustavima, te su mnogo dostupniji, a time i potencijalno toksičniji za vodene organizme, od elemenata vezanih na čestice.^{108,109} Zbog toga je važno poznavati raspodjele i ponašanje elemenata vezanih za čestice, te u otopljenoj fazi.

U radu su određivane ukupne koncentracije elemenata u vodi, kao i njihove koncentracije u otopljenoj fazi, a iz razlike tih koncentracija može se zaključiti o udjelu

vezanih za čestice. Na Slici 40 prikazani su prosječni udjeli otopljenih elemenata u ukupnoj koncentraciji za sva uzorkovanja zajedno, te prosječni udio za niske i visoke protoke, kako bi se procijenio utjecaj protoka na raspodjelu elemenata između ukupne i otopljene faze.

Glavni elementi (Ca, K, Na, Mg) su neovisno o protoku gotovo u potpunosti (>95 %) prisutni u otopljenoj frakciji.

Kod elemenata u tragovima, neki su uglavnom otopljeni (Sr, Mo, Sb, Li, V, Rb, Ba, As, U), dok je kod onih elemenata koji su tipično u sastavu ili vezani za čestice (Al, Ti, Fe, Mn i Pb) manje od 50 % prisutno u otopljenom obliku. Kod elemenata koji su u sastavu ili imaju velik afinitet vezanja na čestice (npr. Al, Fe, Ti, Pb i Mn), ukupne koncentracije su znatno više od otopljenih, te se razlike smanjuju u nizu $Al > Fe > Ti > Pb > Mn$. Kod većine elemenata u tragovima vidljiva je razlika u udjelu otopljene frakcije ovisno o protoku. Kod niskih protoka udio otopljenih elemenata je viši, a kod visokih protoka znatno niži od prosjeka. Smanjenje udjela otopljene frakcije s porastom protoka rezultat je porasta količine suspendirane tvari i metala vezanih za čestice kod visokih protoka, do kojeg dolazi uslijed ispiranja tla i resuspenzije riječnog sedimenta.^{110,111}



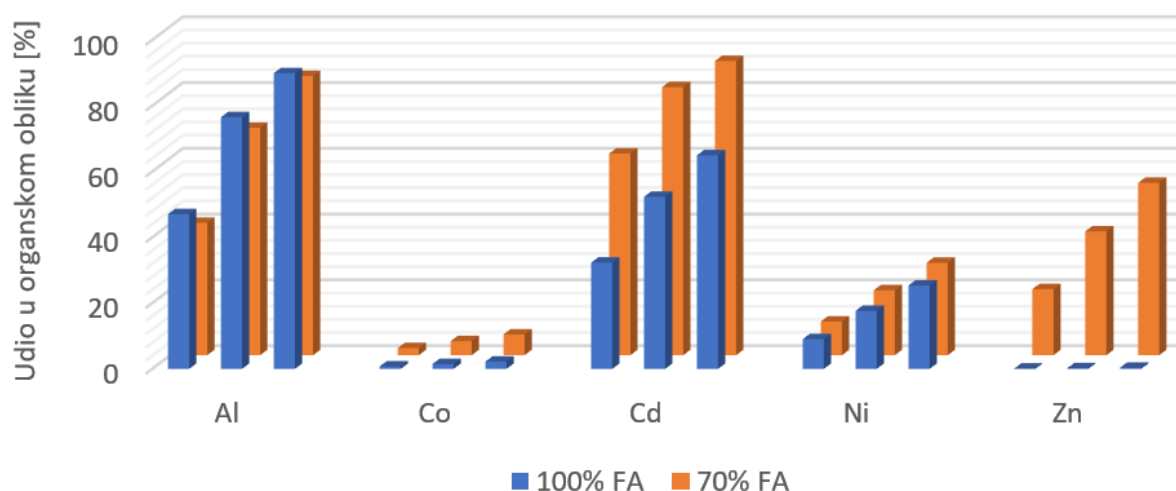
Slika 40. Prosječni udjeli otopljenih elemenata u svim uzorkovanjima, kod niskih protoka i kod visokih protoka poredani po udjelu otopljene frakcije.

6.3.2. Frakcionacija elemenata u vodi

Udio elementa u organskoj frakciji odražava njihov afinitet za stvaranje veza s organskim ligandima. Shodno rezultatima modeliranja specijacije prikazanim u Tablici 21, određeni elementi (Cr, Cs, K, Li, Mo, Na, Rb, Tl, V) prisutni su isključivo u anorganskom obliku, dok se Cu, Fe, Pb gotovo u potpunosti nalaze vezani u organskim kompleksima. Za ostale elemente se udio organske frakcije mijenja ovisno o koncentraciji otopljene organske tvari, te omjeru FA i HA. Koncentracija otopljenog organskog ugljika u Visovačkom jezeru kretala se od 0,40 do 1,48 mg L⁻¹.^{92,93} Glavne razlike u izračunima dvaju modela prikazane su na Slici 41. Model u kojem fulvinska kiselina čini 70 % otopljene organske tvari općenito pretpostavlja veći udio elemenata u organskom obliku, osim za Al i vrlo malo Pb. Iz toga se može pretpostaviti da Al i Pb imaju veći afinitet vezanja za FA, dok se većina ostalih elemenata (Zn > Co > Mn > Cd...) bolje veže za HA.

Rezultati specijacije za Visovačko jezero dobiveni ovim modelima u skladu su s rezultatima modeliranja drugih autora na sličnim zaštićenim krškim vodenim sustavima – Plitvičkim jezerima i rijeci Krki. Na rijeci Krki su Cukrov i sur.⁷ koristili model s 0,5 mg L⁻¹ DOC i 70% FA, te su dobili 15,3 % Zn, 32,4 % Cd, 62 % Pb i 99,6 % Cu u organskom obliku. Vukosav i sur.² su na Plitvičkim jezerima koristili nekoliko modela za izračun frakcionacije, te su za NICA-Donnan model dobili 20,5 % Zn, 38,2 % Cd, 80,2 % Pb i 99,7 % Cu.

Međutim, treba napomenuti da je NICA-Donnan ravnotežni model, te se dobivena raspodjela kemijskih vrsta može razlikovati od stvarne raspodjele u realnom vodenom sustavu, gdje kinetika može imati značajnu ulogu. Osim toga, NICA-Donnan model samo je jedan od mogućih modela za specijaciju elemenata s organskom tvari, koji s obzirom na pretpostavljeni model interakcije mogu dati različite konačne rezultate.^{2,87} Stoga, dobivene udjele elemenata u organskoj frakciji treba uzeti kao informativne vrijednosti, međutim s jasno izraženim trendom s obzirom na koncentraciju organske tvari i omjere fulvinske i huminske kiseline.



Slika 41. Prikaz izračuna udjela Al, Co, Cd, Ni i Zn u organskom obliku za oba modela specijacije.

6.3.3. Horizontalna raspodjela elemenata i utjecaj riječnog protoka na multielementni sastav površinskog sloja vode Visovačkoga jezera

Praćenje koncentracija elemenata u vodi tijekom tri godine, koje je obuhvatilo sve sezone i protoke, pokazalo je obrasce ponašanja elemenata u ovisnosti o protoku, sezoni (temperaturi), te drugim fizikalno-kemijskim parametrima. Dobiveni rezultati obrađeni su statistički analizom glavnih komponentenata (PCA).

Određivanje koncentracije elemenata na lokacijama gdje se Krka i Čikola ulijevaju u Visovačko jezero (lokacije V1 i V6) najbolje pokazuje kako protok tih rijeka utječe na donos pojedinih elemenata u jezero te je PCA analiza napravljena za set podataka za svaku od te dvije lokacije. Rezultati PCA analize za ukupne koncentracije elemenata prikazani su u Tablici P14 i na Slici 42. Analiza glavnih komponenti na lokaciji V1 za ukupne elemente pokazala je da prve četiri komponente statistički značajno opisuju varijancu podataka (eigenvalue veći od jedan). Prva komponenta opisuje 54,1%, druga 18,9%, treća 9,15%, a četvrta 6,66% varijance podataka.

S većim protocima rijeke Krke i Čikole povećava se donos materijala koji sadrži Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Fe, K, Mn, Pb, Rb, Ti, V na lokacijama V1 i V6. Dodatno, na lokaciji V6 s protokom rijeke Čikole rastu još i Na i Ni. Uočljivo je da su ovdje nabrojani uglavnom elementi koji su asocirani za litogenu frakciju. Prilikom visokih protoka dolazi do

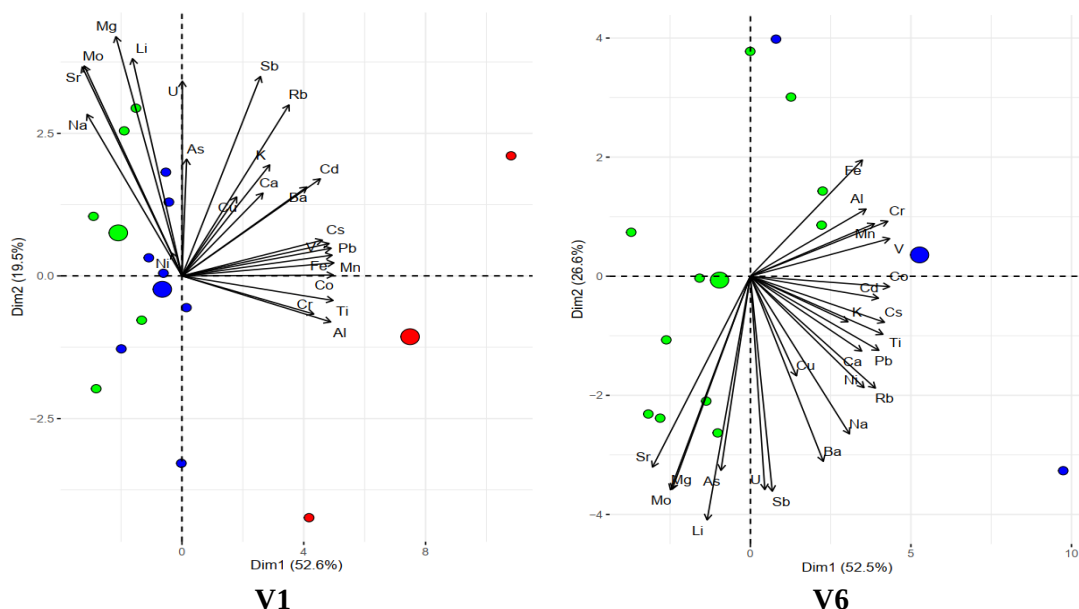
intenzivnog ispiranja tla i resuspenzije riječnog sedimenta, naročito sitnih glinovitih čestica koje su obogaćene metalima, te su u vodi razine suspendirane tvari i ukupnih metala visoke.

Analiza koncentracija otopljenih elemenata metodom PCA (Tablica P15) pokazala je da veći protok utječe na povećani donosa manjeg broj otopljenih elemenata (Al, Co, Fe, Mn i Ti na V1 i V6, te još Cd, Cr i V na V6). Radi se pretežno o elementima koji tvore koloide koji se nalaze u suspendiranom materijalu, čime se može objasniti pozitivna korelacija s protokom. Naime, koloidne čestice mogu završiti u otopljenoj frakciji s obzirom na način njenog izdvajanja filtriranjem kroz filter veličine pora $< 0,45 \mu\text{m}$.^{112,113}

S druge strane, PCA analiza je ukazala grupu elemenata (Na, Mg, Li, Mo, Sr, U na V1 i V6; te još i V na V1, a As i Sb na V6) koja je negativno korelirana s protokom u površinskim uzorcima voda. Ta grupa je uočljiva kod ukupnih koncentracija (PC1 i PC2, Tablica P14), ali puno izraženiju negativnu korelaciju s protokom pokazuje kod otopljenih koncentracija (PC1, Tablica P15). Negativna korelacija s protokom opisuje da su koncentracije tih elemenata u vodi značajno više kod niskih nego kod visokih protoka. Razlika u sastavu vode može se objasniti dotokom značajnih količina podzemne vode različitog multielementnog sastava tijekom ljetnih mjeseci. Rijeka Krka, kao tipična krška rijeka, prihranjuje se podzemnim vodama, a najveća količina podzemnih voda dolazi iz izvora Miljacke gdje se u kanjon rijeke Krke ulijevaju podzemne vode koje dolaze iz rijeke Zrmanje.¹¹⁴ Izvor Miljacka vrlo je važan s aspekta količine voda koje dotječu u otvoreni vodeni tok rijeke Krke, posebno u ljetnim mjesecima, kad glavnina dotoka dolazi izvorom Miljacka. Za razliku od toka rijeke Zrmanje, koji presuši u sušnom ljetnom razdoblju, rijeka Krka nikada prirodno ne presuši. U doba godine kad Zrmanja presuši rijeci Krki pripadaju vode cijelog gornjeg toka Zrmanje.¹¹⁴ Odatle i paradoks da je slijev izvora Miljacka najveći u sušnom razdoblju, a najmanji u razdoblju obilnih kiša. Već su Cukrov i sur.⁷ pokazali da se u blizini hidrocentrale Miljacka u rijeku Krku ulijevaju značajne količine podzemnih voda koje imaju bitno drugačiji pH od voda rijeke Krke. Sastav podzemnih voda koje dolaze iz izvora Miljacka nije poznat, te bi ga trebalo istražiti da se potvrdi hipoteza o utjecaju tog izvora na sastav voda rijeke Krke kod niskih protoka.

Na Slici 42 prikazani su rezultati PCA analize površinskih koncentracija koji pokazuje koja uzorkovanja imaju najveći utjecaj na koncentraciju elemenata. Za lokaciju V1 se vidi da najveći izmjereni protok u rijeci Krki u siječnju 2013. godine ($113 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) ima najveći utjecaj, a nešto manji visoki protoci u veljači 2014. godine ($92 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) i ožujku 2013. godine ($42 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$). Na lokaciji V6 situacija je složenija jer je tu primjetan utjecaj protoka i rijeke Krke i rijeke

Čikole, s obzirom na to da ljeti Čikola presuši, a u kišnim razdobljima ima značajno manji protok od Krke. Tako imamo grupu uzorkovanja kad nema protoka Čikole koja je pozitivno korelirana s PC1, dok uzorkovanja prilikom kojih je postojao protok Čikole negativnu korelaciju s PC1.



Slika 42. Rezultati PCA analize ukupnih koncentracija elemenata u površinskim uzorcima voda na lokacijama V1 i V6 u ovisnosti o protoku: ● visoki protok, ● srednji protok, ● niski protok.

Na Slici 43 prikazane su površinske raspodjele za odabrane elemente za nekoliko karakterističnih protoka koji ilustriraju razlike u raspodjelama s obzirom na protok i sezonu uzorkovanja. Odabrana su slijedeća uzorkovanja (u zagradi su navedeni mjeseci uzorkovanja i protoci Krke i Čikole): zima (siječanj 2013. g., 113 i 41 m³ s⁻¹); proljeće (svibanj 2013. g., 27 i 0 m³ s⁻¹), ljeto (srpanj 2013. g., 18 i 0 m³ s⁻¹) i jesen (rujan 2014. g., 49 i 9 m³ s⁻¹). Slike površinskih raspodjela poredane su prema protocima (od najmanjeg do najvećeg) kako bi se bolje uočio utjecaj porasta protoka na raspodjelu elemenata.

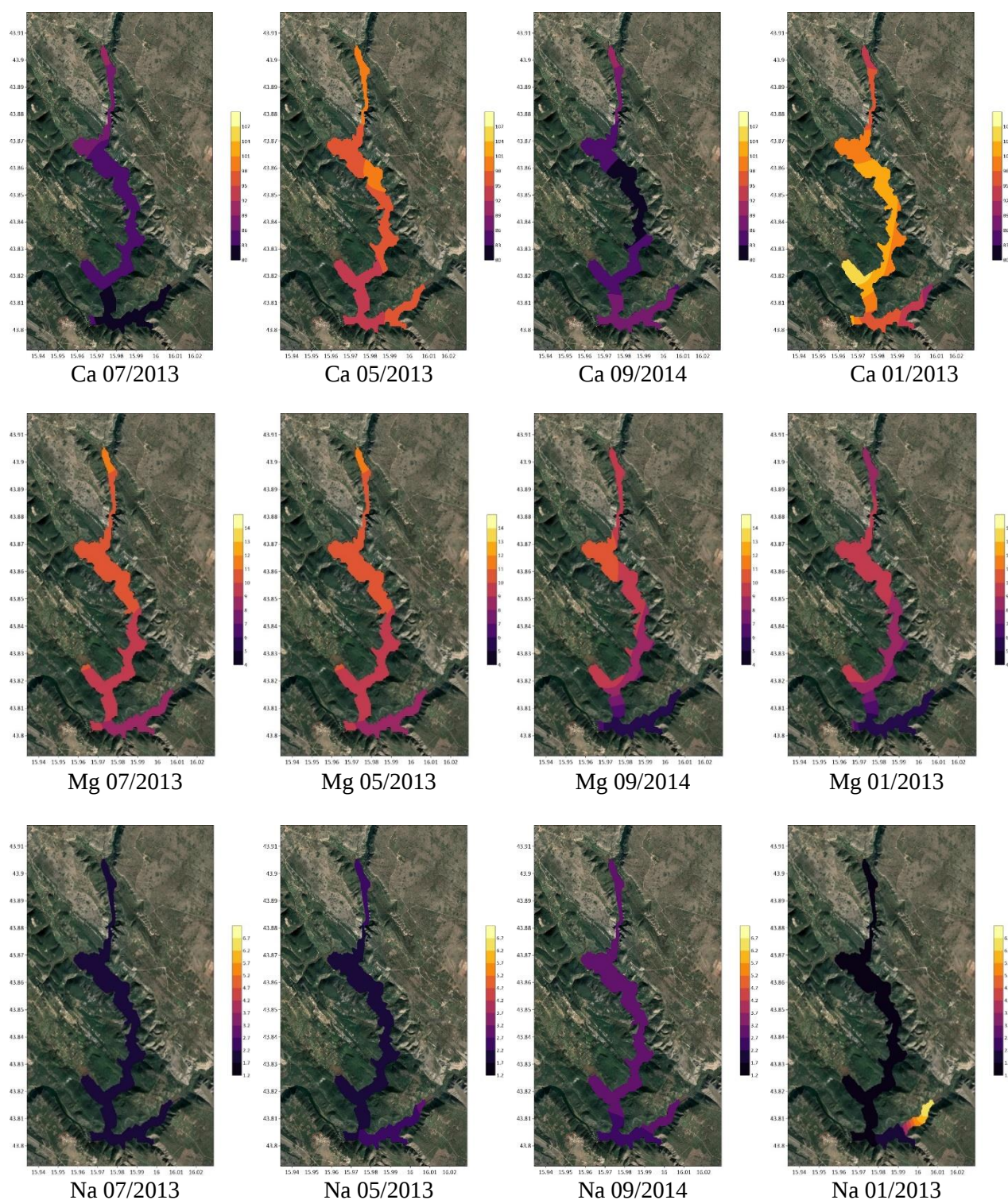
Analizom horizontalnih raspodjela elemenata u površinskim uzorcima vode Visovačkoga jezera dobiva se uvid u sastav vode koja dolazi u Visovačko jezero rijekom Krkom i rijekom Čikolom, te kako se taj sastav mijenja u području jezera. Prikazom za različite sezone i protoke dobiva se uvid o utjecaju sezone i protoka na te raspodjele. Za glavne elemente prikazane su koncentracije otopljenih elemenata (Slika 43), koje su međutim vrlo slične ukupnim koncentracijama. Raspodjela Ca ukazuje na višu koncentraciju kod

najvišeg protoka, vjerojatno uslijed ispiranja karbonatnog terena, ali i primjetno manju koncentraciju u središnjem dijelu jezera tijekom ljeta i jeseni. Kod raspodjele Mg je uočljivo da taj element u jezero dolazi znatno više rijekom Krkom nego Čikolom te da su koncentracije više kod nižih protoka. Prilikom niskih protoka dotoka vode Čikolom praktički nema, pa su razine magnezija u Visovačkom jezeru puno ujednačenije. Raspodjela Na ukazuje da se taj element kod visokih protoka unosi u jezero rijekom Čikolom, a slično je uočeno i za K. Povišene koncentracije Na i K dobar su pokazatelj unosa komunalnih otpadnih voda. Povišene koncentracije oba elementa na lokaciji V6 vjerojatno su posljedica otpuštanja otpadnih voda grada Drniša u rijeku Čikolu.

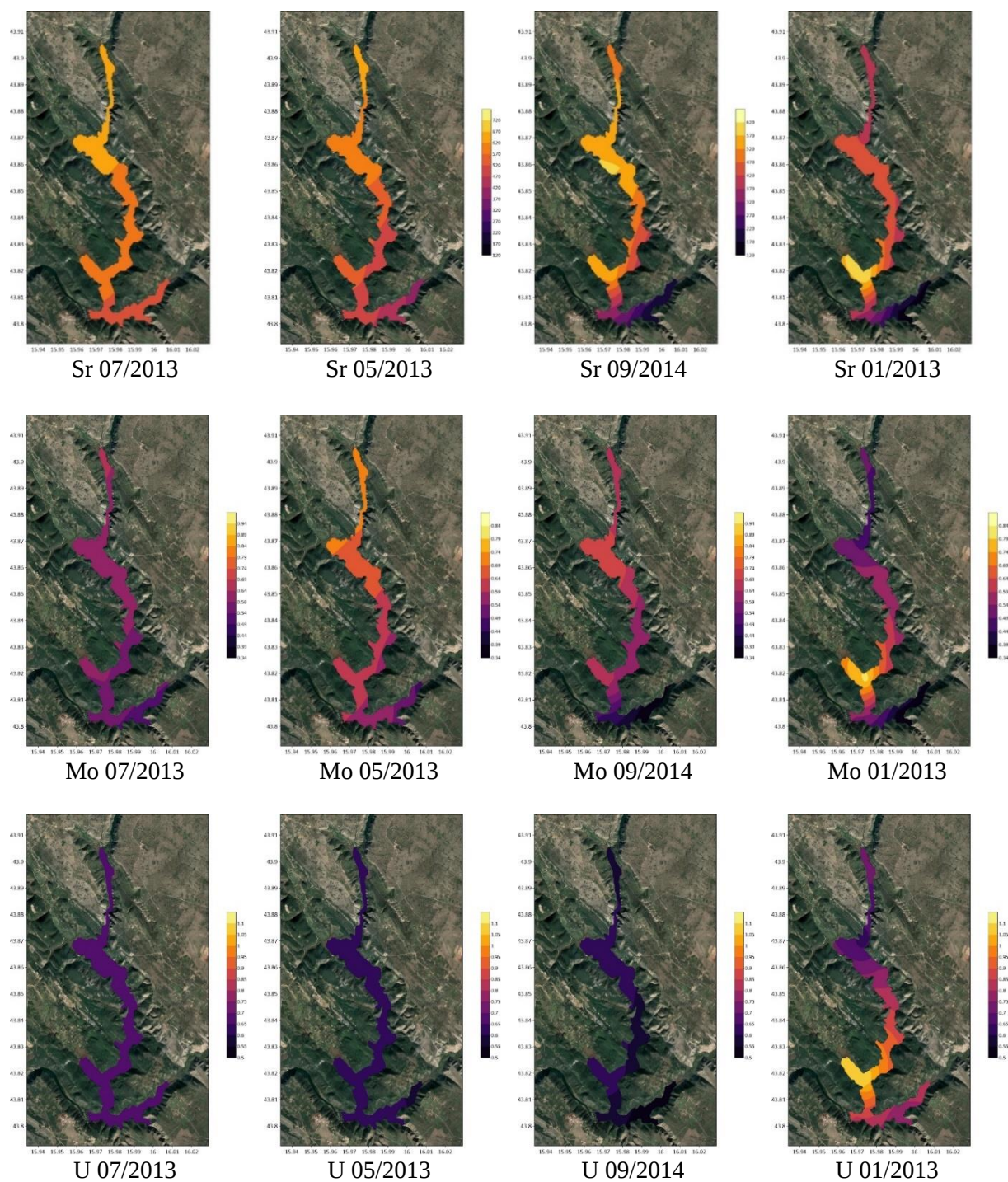
Analiza metodom PCA pokazala je da su elementi u tragovima većinom grupirani u dvije skupine, one koji su negativno korelirane s protokom i one koji su pozitivno korelirane s protokom. Za prvu grupu elemenata prikazani su primjeri raspodjele za Sr, Mo i U (Slika 44). Raspodjele pokazuju da je rijeka Krka glavni izvor tih elemenata za Visovačko jezero, posebice kod niskih protoka kad je njihova koncentracija viša, te da vode rijeke Čikole sadrže manje koncentracije tih elemenata zbog različite geološke podloge. Pri visokim protocima najviše koncentracije ovih elemenata izmjerene su na lokaciji V4, što ukazuje da kod većih oborina dolazi do ispiranja karbonatnih tala na toj lokaciji i unosa tih elementa u jezero.

Drugoj grupi pripadaju elementi dobro korelirani s protokom i koncentracijom Al (na Slici 45 su prikazani primjeri za Al, Fe i Mn) i koji su karakteristični pokazatelji unosa materijala terigenog porijekla. Koncentracija tih elemenata ponajviše ovisi o donosu suspendiranog materijala u jezero, koji se značajno mijenja ovisno o riječnom protoku. Kod ovih elemenata primijećene su i jako velike oscilacije u ukupnim koncentracijama. Za vrijeme visokih protoka koncentracija ukupnog Al dosegla je $58,1 \mu\text{g L}^{-1}$, Fe $98,4 \mu\text{g L}^{-1}$, a Mn $13,1 \mu\text{g L}^{-1}$, dok su kod niskih protoka iznosile za Al do $0,26 \mu\text{g L}^{-1}$, za Fe do $0,61 \mu\text{g L}^{-1}$, te za Mn do $0,35 \mu\text{g L}^{-1}$. Maksimumi ukupnih koncentracija tih elemenata očekivano su izmjereni na lokacijama V1 i V6, gdje se rijeke Krka i Čikola, koje donose suspendirani materijal, ulijevaju u Visovačko jezero.

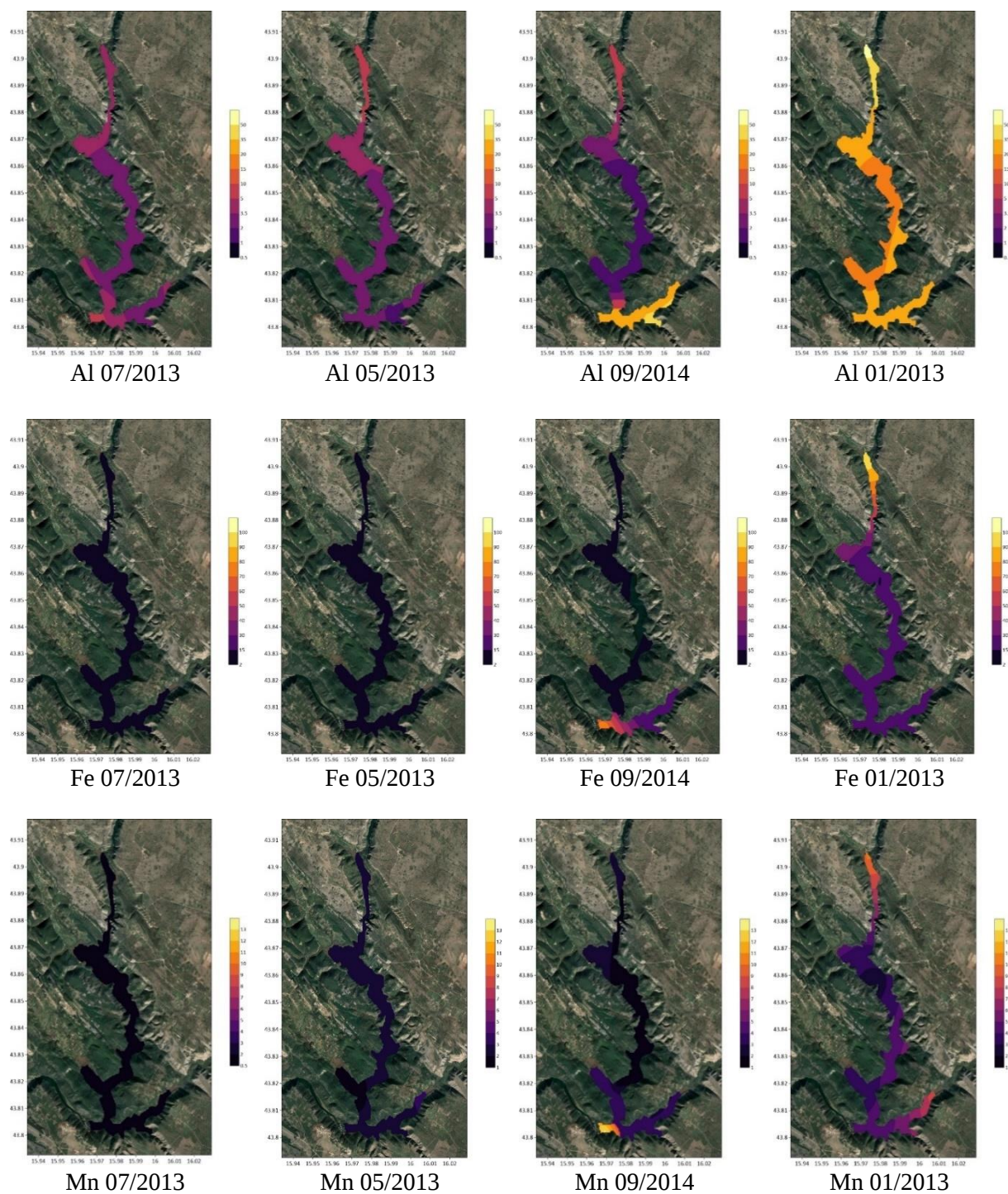
Na Slikama 46 i 47 prikazane su raspodjele elemenata koji obično dolaze iz antropogenih izvora (Pb, Cr, V, Cd, Cu, Zn). Oni se ponašaju slično kao i Al, što znači da primarno u sustav ulaze vezani na čestice. Za vrijeme niskih protoka, njihova koncentracija je niska. Koncentracije ukupnog Cr kretale su se od $0,042$ do $0,495 \mu\text{g L}^{-1}$, a za Pb od $0,001$ do $0,548 \mu\text{g L}^{-1}$. Elementi Pb, V, Cd i Zn dospijevaju u jezero rijekama Krkom i Čikolom, dok je za Cr i Cu glavni unos rijekom Čikolom.



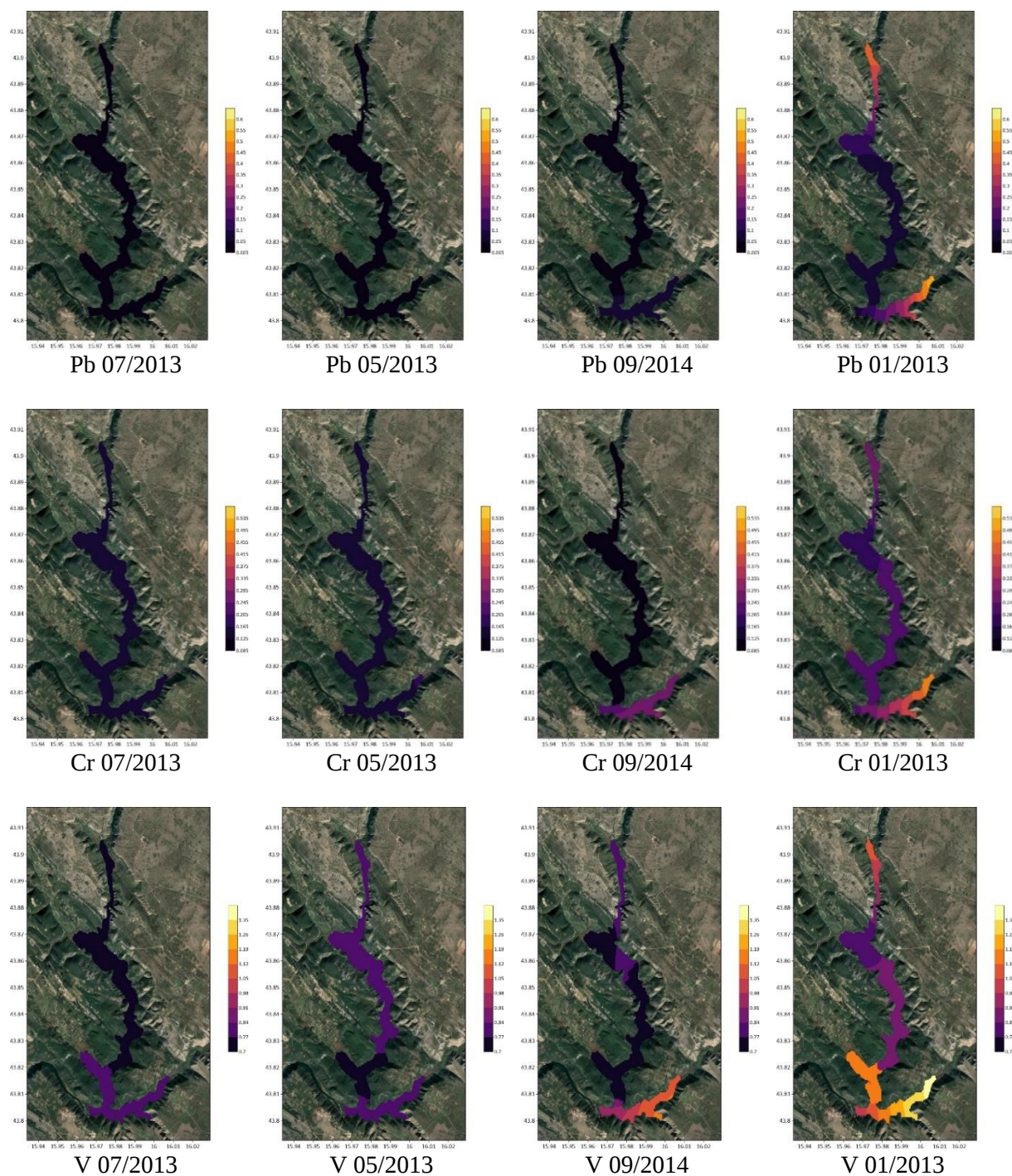
Slika 43. Prostorne raspodjele koncentracija [mg L^{-1}] otopljenog Ca, Mg i Na u površinskim uzorcima voda.



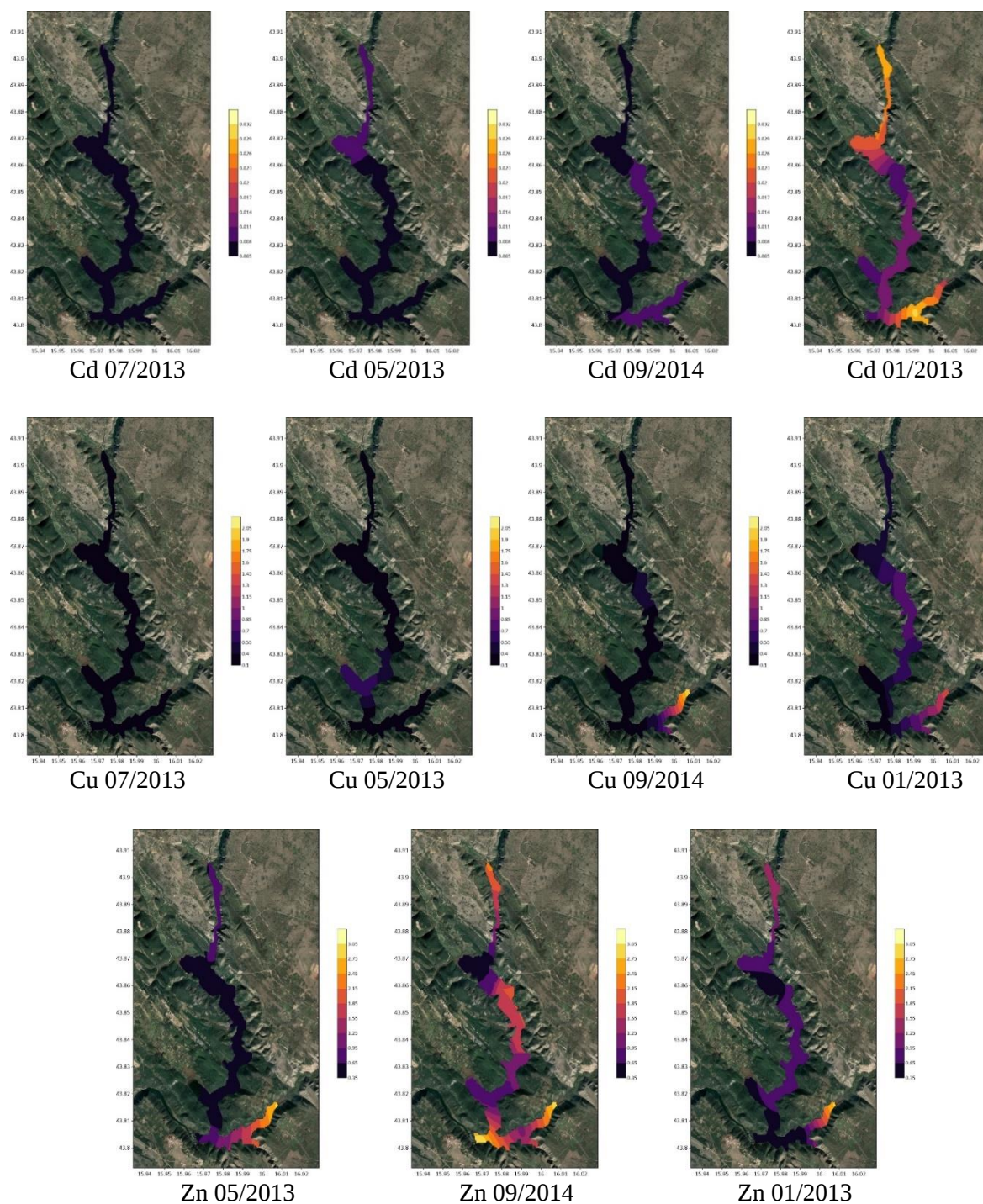
Slika 44. Prostorne raspodjele koncentracije [$\mu\text{g L}^{-1}$] ukupnog Sr, Mo i U u površinskim uzorcima voda u odabranim uzorkovanjima.



Slika 45. Prostorne raspodjele koncentracija [$\mu\text{g L}^{-1}$] ukupnog Al, Fe i Mn u površinskim uzorcima voda u odabranim uzorkovanjima.



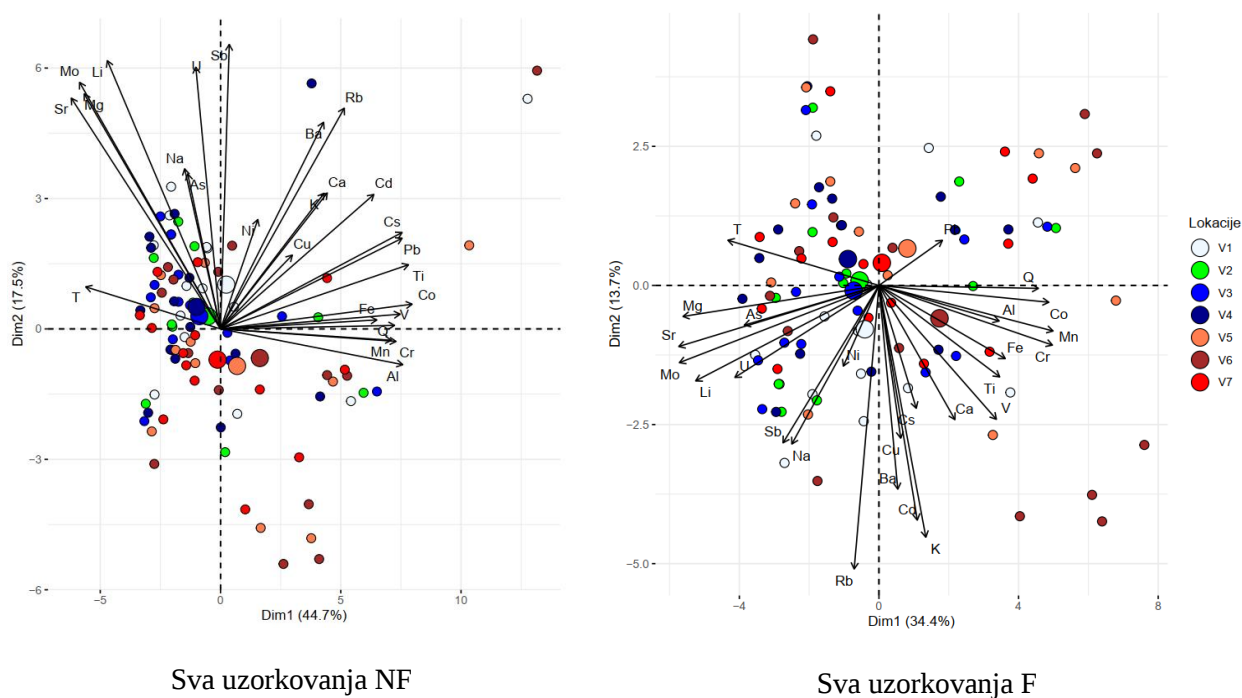
Slika 46. Prostorne raspodjele koncentracija [$\mu\text{g L}^{-1}$] ukupnog Pb, Cr i V u površinskim uzorcima voda u odabranim uzorkovanjima.



Slika 47. Prostorne raspodjele koncentracija [$\mu\text{g L}^{-1}$] ukupnog Cd, Cu i Zn u površinskim uzorcima voda u odabranim uzorkovanjima.

6.3.4. Vertikalne raspodjele elemenata i utjecaj protoka i sezone na multielementni sastav vode Visovačkoga jezera

Na vertikalnu raspodjelu elemenata u vodenom stupcu utječe nekoliko faktora, poput raslojenosti vodenog stupca, količine otopljenog kisika te biološke aktivnosti. Zbog toga je PCA analiza koja je uključila sve izmjerene uzorke (sve dubine) napravljena uz uključivanje varijabli protoka, temperature i koncentracije kisika (Slika 48, Tablica P16), jer se dva zadnja parametra značajno mijenjaju s dubinom i sezonom (Slike 17 i 19).⁹³ Pozitivne i negativne korelacije elemenata s protokom (PC1 za NF i F uzorke) bile su relativno slične kao u površinskim uzorcima, ali je razlika utvrđena za Ca, Co, Mn koji nisu bili pozitivno korelirani s protokom. Ca je pokazao negativu korelaciju s temperaturom (PC4 za NF i F), dok su Mn, Co i As pokazali negativnu korelaciju s kisikom (PC3 za NF i PC2 za F), a Ba i V pozitivnu korelaciju s kisikom (PC2 za F).



Slika 48. PCA analize ukupnih koncentracija elemenata, protoka, temperature i otopljenog kisika u vodi Visovačkoga jezera.

Da bismo objasnili rezultate PCA analize svih uzoraka prikazali smo za odabrane elemente i njihove dubinske profile (Slike 49-54) za tipična uzorkovanja koja predstavljaju različite sezone i protoke. Uzeta su ista uzorkovanja kao za prikaz horizontalnih raspodjela, ali je dodano još jedno jesensko uzorkovanje iz listopada 2012. godine kad je protok rijeke

Krke bio izuzetno nizak ($9 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$), za razliku od rujna 2014. godine kad je protok bio visok ($49 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$), da bi se pokazao utjecaj različitog protoka za istu sezonu.

Mjerenje temperature u vodenom stupcu ukazalo je na sezonske promjene i raslojavanje vodenog stupca. U zimskim mjesecima vodeni stupac je dobro izmiješan te su temperature stabilne, dok u ljetnim i jesenskim mjesecima zbog zagrijavanja površinskog sloja vode dolazi do pojave termokline i raslojavanja vodenih masa. Vertikalni profili temperature (Slika 17) pokazali su postojanje termokline na dubini oko 3 m, pretežito u središnjem, dubokom dijelu jezera (postaje V2 do V4) u srpnju 2012., srpnju 2013., lipnju 2014., rujnu 2014., te srpnju 2015. Raslojavanje i visoka biološka aktivnost^{66,67} dovodi u ljetnim i jesenskim mjesecima u svim istraživanim godinama u središnjem dijelu jezera (postaje V2 do V5) do pojave anoksije u pridnenim slojevima vode (ispod 20 m dubine), kao i pojave hipoksije u srednjem sloju vodenog stupca (Slika 19).

Vertikalni profili odabranih elemenata ilustriraju kako pojedini elementi reagiraju na navedene promjene, te također mogu poslužiti kao indikatori tih procesa u jezeru.

Vertikalne raspodjele koncentracija Na i Mg (Slika 49), te Sr, Mo i U (Slika 50) pokazuju da, kad je vodeni stupac izmiješan, nema velikih razlika u koncentraciji po dubini. Kod prisustva termokline (na oko 5 m u srpnju 2012., te oko 3 m u lipnju i rujnu 2014.) moguće je vidjeti razlike u koncentraciji tih elemenata između vodenih slojeva koji se ne miješaju. Potvrdu da se radi o vodenim masama različitog kemijskog sastava daje i razlika u vodljivosti između spomenutih slojeva u tim uzorkovanjima (Slika 18).

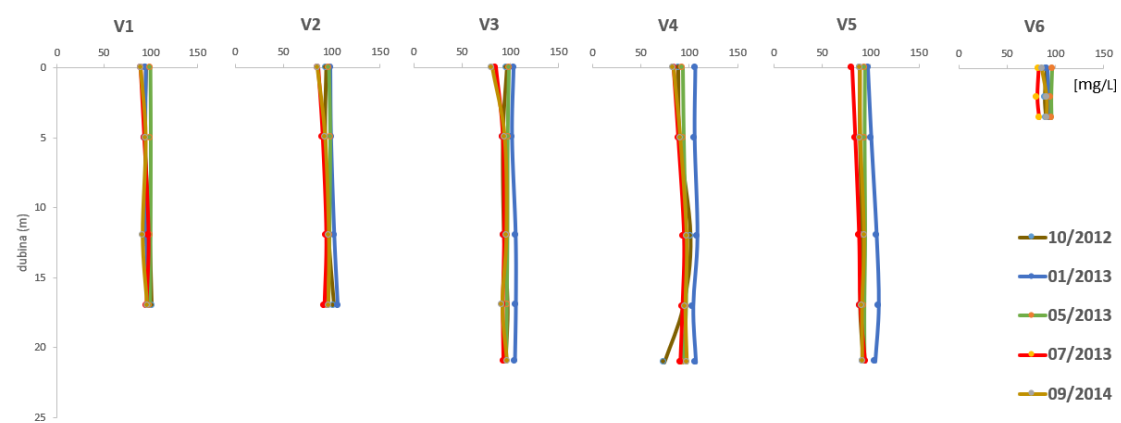
Dubinski profili Al, Pb i Cr (Slika 51) pokazuju značajne varijacije s dubinom jedino kod visokih protoka (siječanj 2013. i rujn 2014.) i ilustriraju dubinu prodora nove vode kod visokih protoka i dinamiku vertikalnog kretanja te vode u jezeru, koja ovisi o brzini transporta, kao i o hidrografskoj situaciji koja je prethodila datumu uzorkovanja.

Raspodjele redoks osjetljivih elemenata (Fe, Mn, As, Co, V; Slike 52 i 53) ukazuju na promjene koncentracija u vodenom stupcu s promjenom koncentracije otopljenog kisika, odnosno redoks uvjeta. U oksidnim uvjetima Fe i Mn su prisutni kao netopljivi oksihidroksidi, koji se u hipoksičnim (0-2 mg otopljenog O_2 u litri) do anoksičnim (0 mg otopljenog O_2 u litri vode) uvjetima otapaju u topljive oblike Mn^{2+} i Fe^{2+} .¹¹⁵ Prilikom otapanja se oslobađaju i metali, poput As i Co,^{16,116} koji su bili adsorbirani na česticama Fe i Mn oksihidroksida. S druge strane elementi, Cr i V, koji su prisutni u vodi kao oksianioni, mogu se u reduktnim uvjetima reducirati u slabije topljive oblike s nižim oksidacijskim

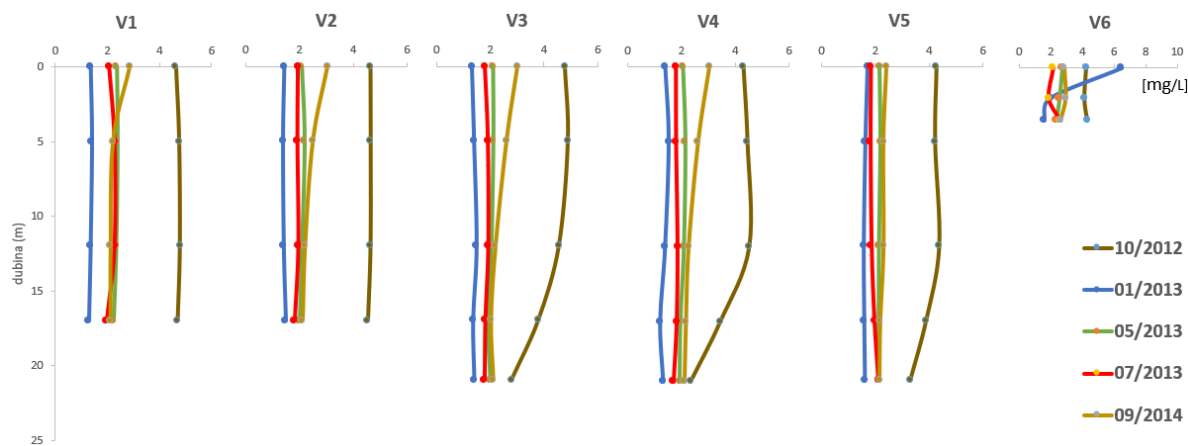
stanjem.¹¹⁶ Zbog toga u ljetnim mjesecima u pridnenim anoksičnim slojevima na području cijelog jezera (lokacije V1, V2, V3, V4 i V5) dolazi do otapanja Mn-oksida, što rezultira povećanjem koncentracije otopljenog Mn, Co i As, te povremeno smanjenjem koncentracije otopljenih V i Cr zbog njihove redukcije u manje topljive specije. Anoksični uvjeti na granici sediment/voda mogu dovesti do pojačane difuzije elemenata iz sedimenta u vodeni stupac, što je vidljivo za elemente V, Cr, Pb, Cd i Cu u srpnju 2013. i listopadu 2012. Pridnene anoksije dakle značajno utječu na intenzivnije kruženje elemenata između sedimenta i vodenog stupca.

Na Slici 54 prikazane su vertikalne raspodjele ukupnog i otopljenog Ba. Koncentracije Ba su ujednačene tijekom svih uzorkovanja, ali su primijećeni izraziti maksimumi ukupnog i minimumi otopljenog Ba na redoksklini u listopadu 2012. na lokacijama V2, V3 i V5. Pretpostavlja se da je za taj fenomen odgovorna vrsta planktona iz porodice *Laxodes*, koja akumulira Ba i preferira specifične redoks uvjete, što je pojava zabilježena u visokoproduktivnim slatkovodnim sustavima.¹¹⁷

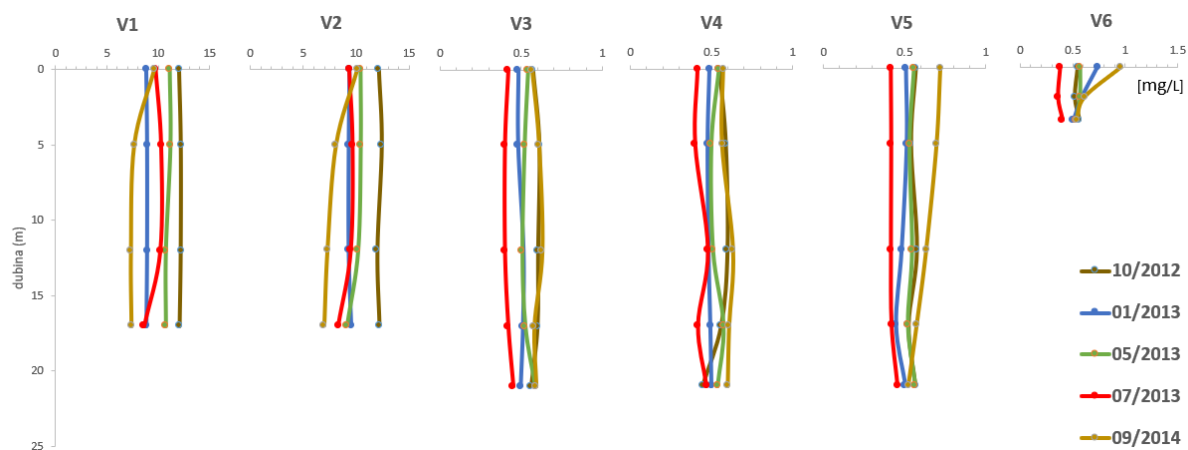
Ca



Na

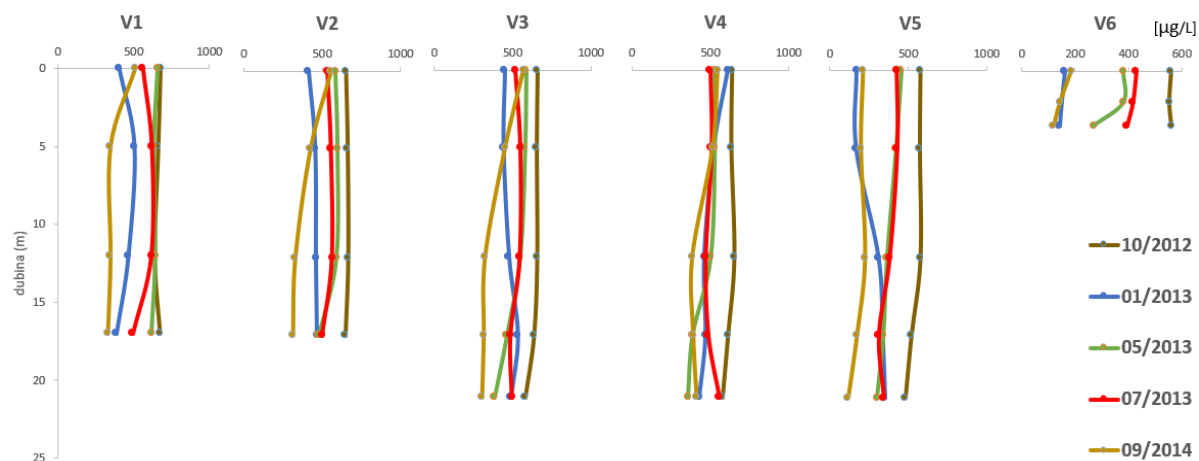


Mg

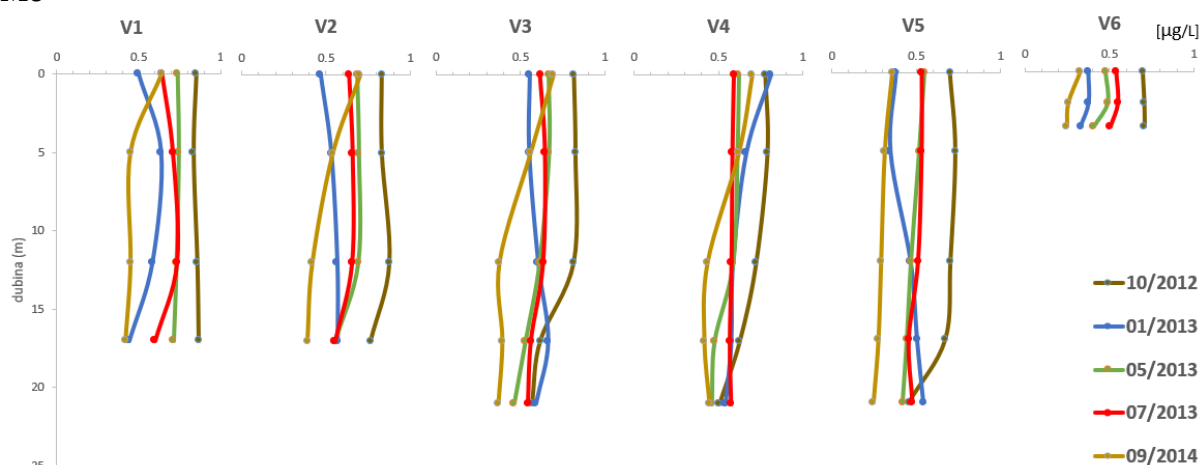


Slika 49. Vertikalne raspodjele koncentracija [mg L^{-1}] otopljenih Ca, Na i Mg u vodenom stupcu kod odabranih uzorkovanja.

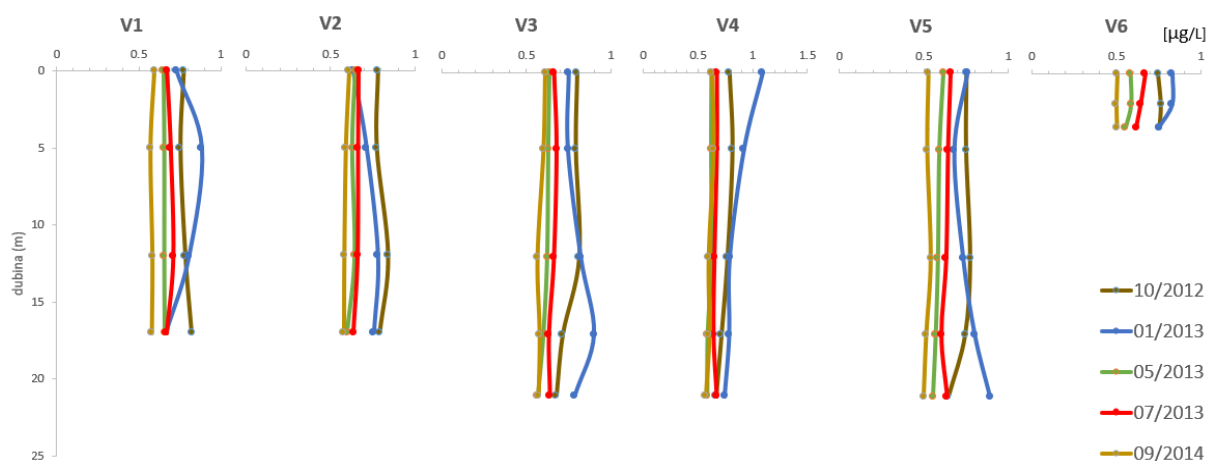
Sr



Mo

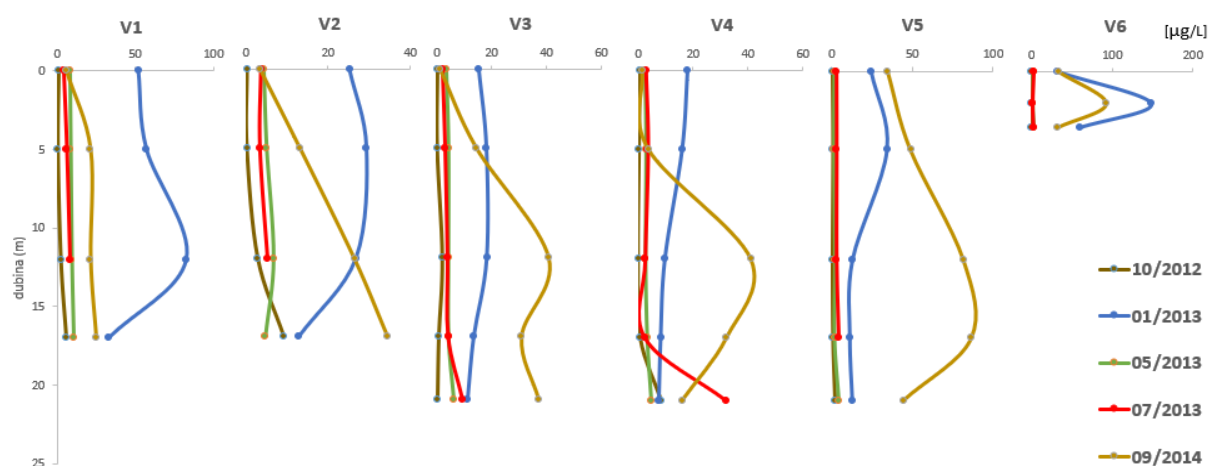


U

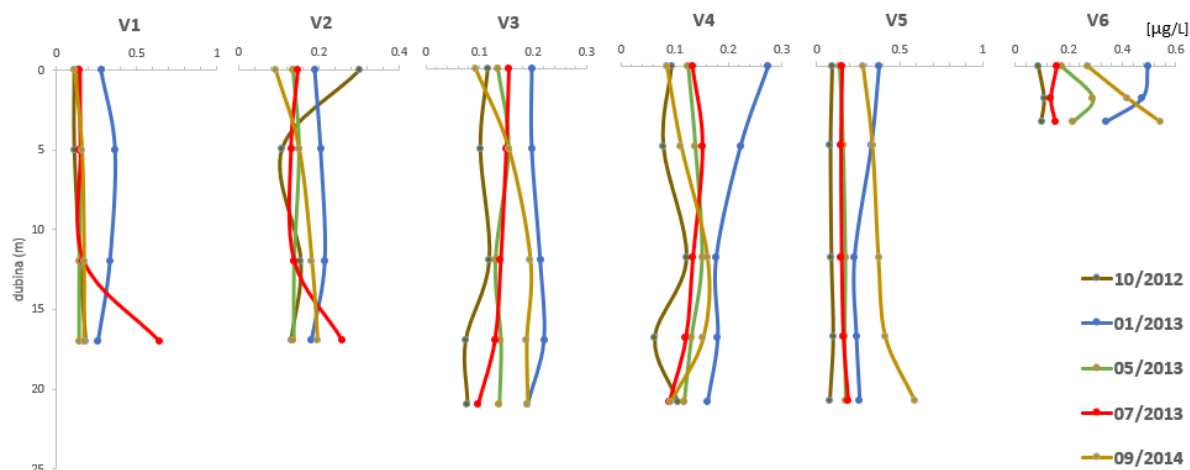


Slika 50. Vertikalne raspodjele koncentracija [$\mu\text{g L}^{-1}$] ukupnog Sr, Mo i U u vodenom stupcu kod odabranih uzorkovanja.

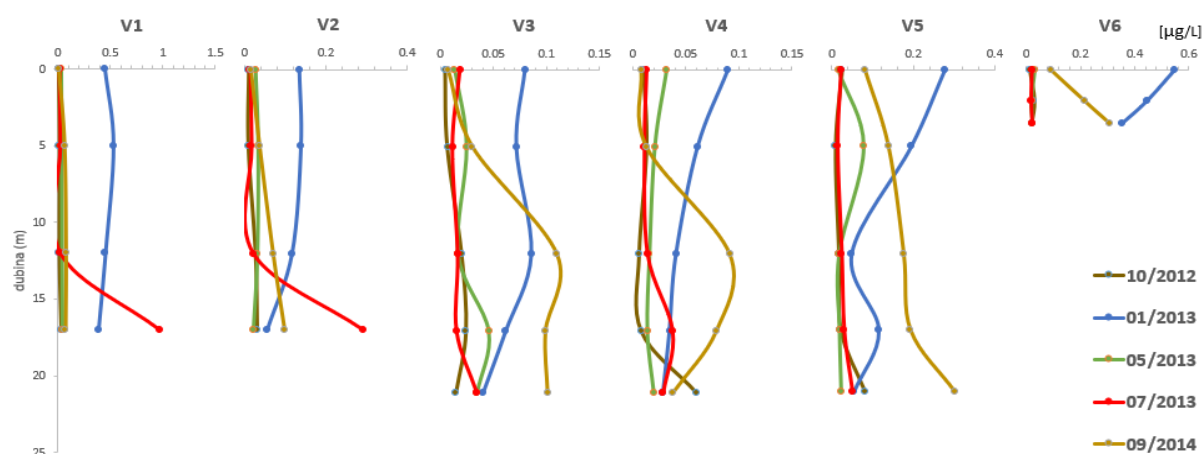
Al



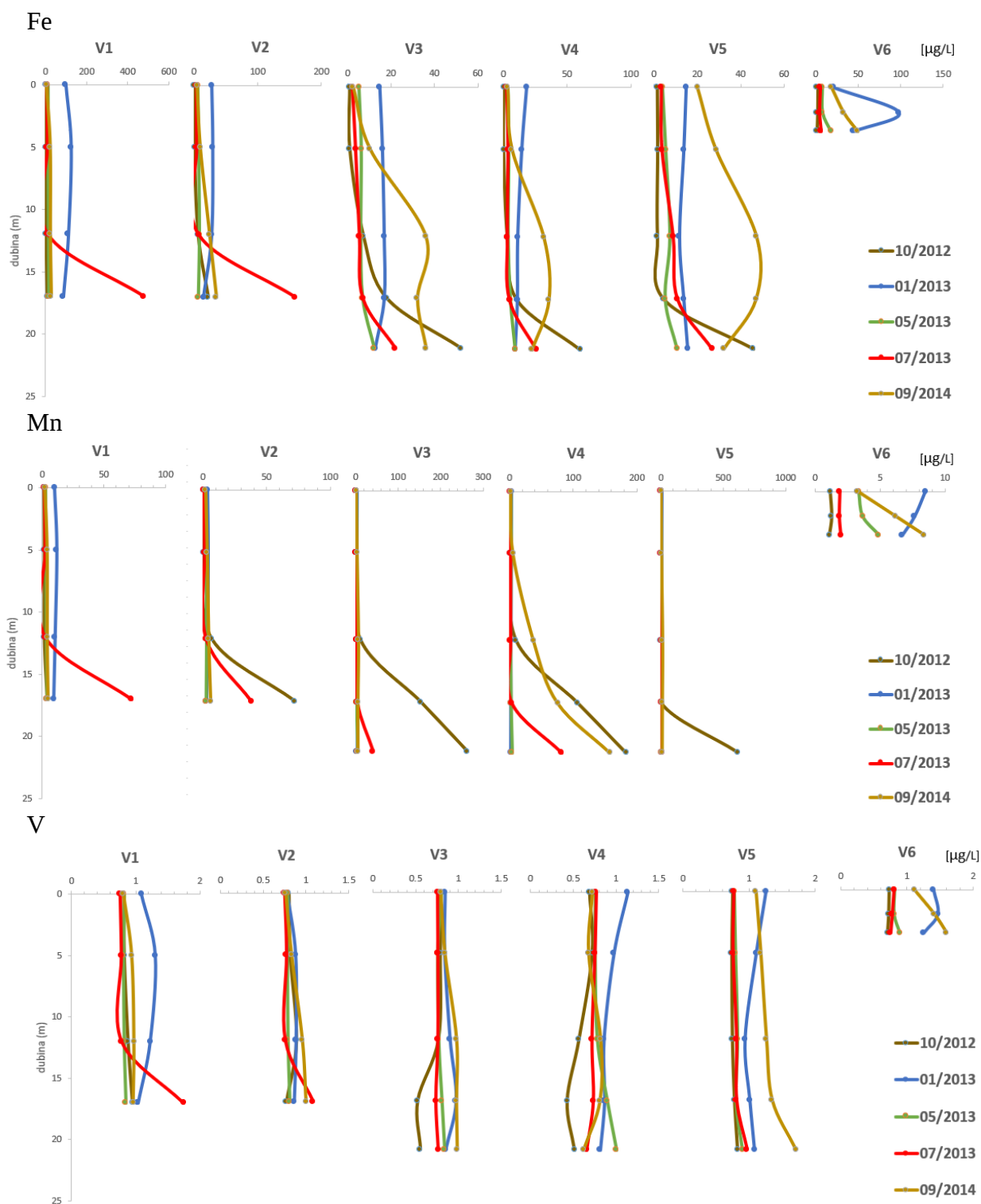
Cr



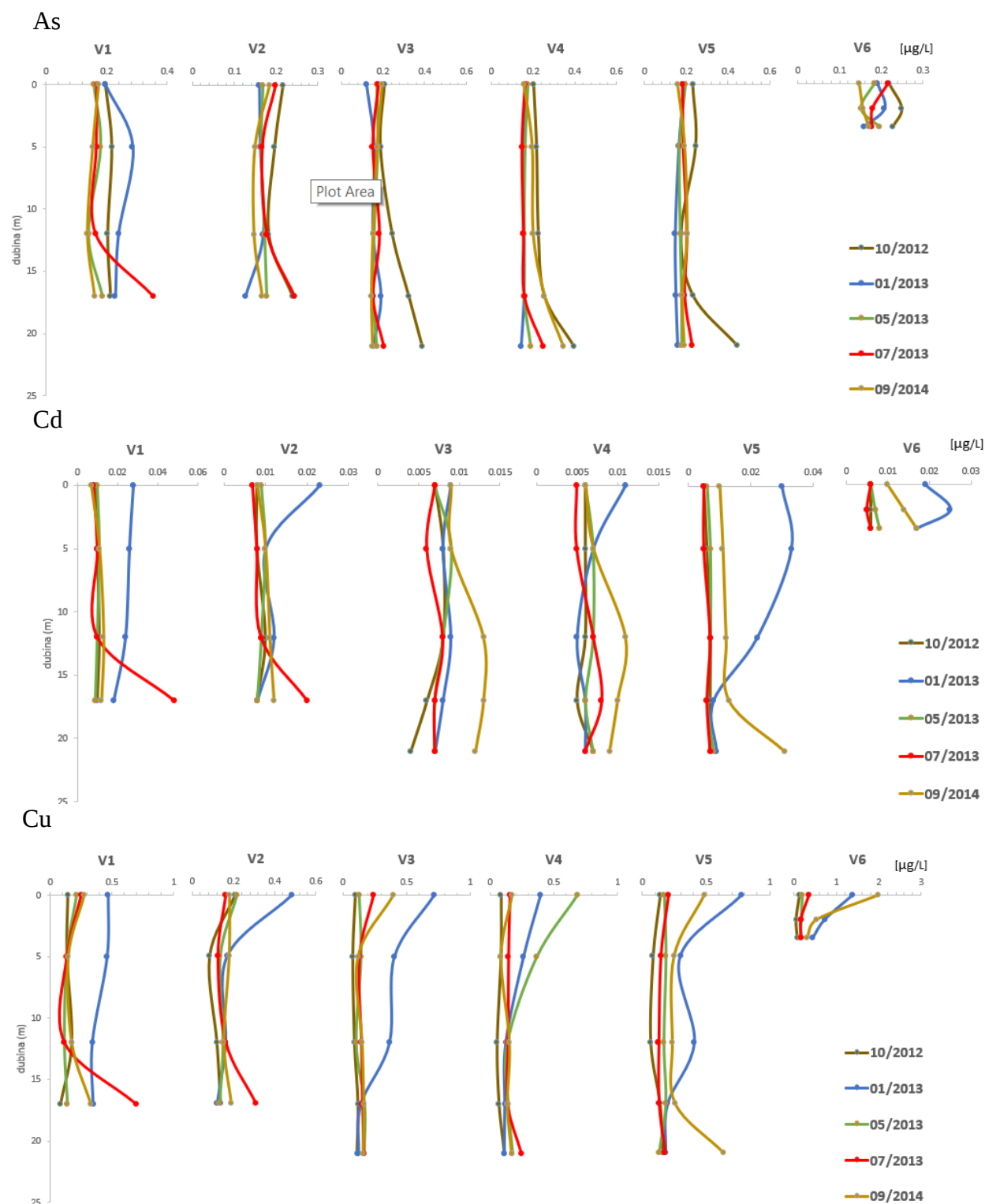
Pb



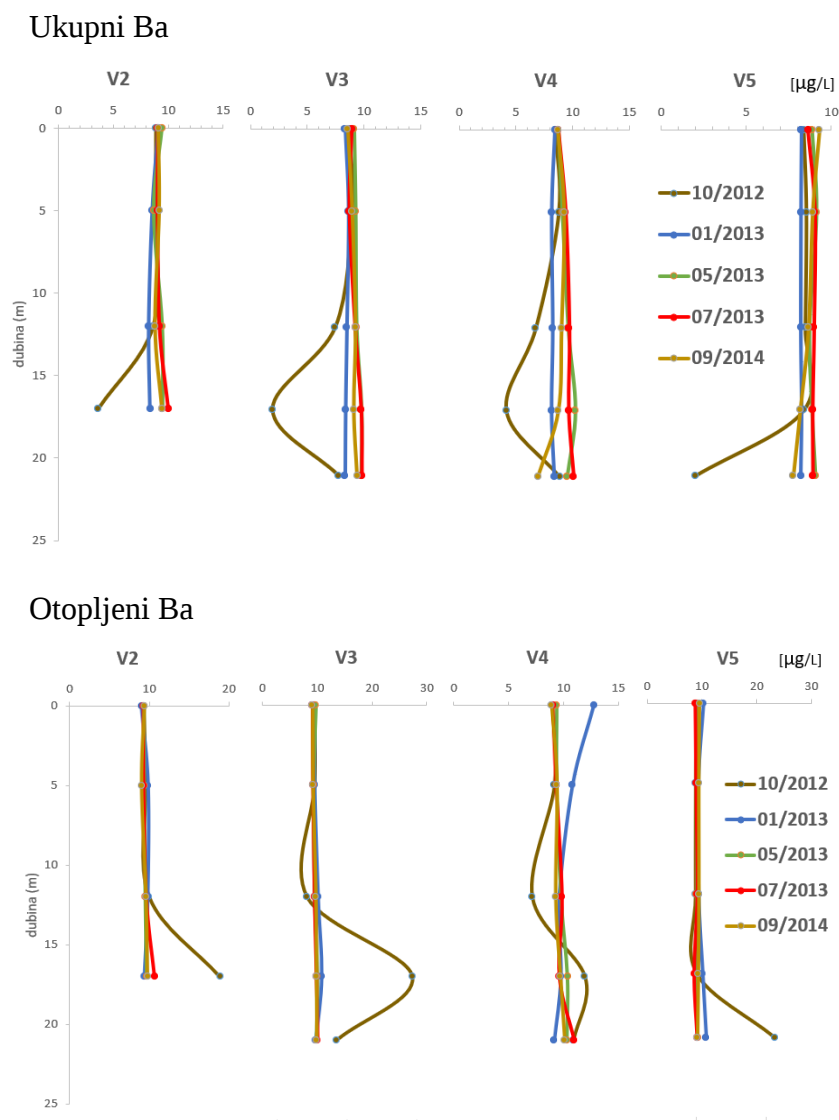
Slika 51. Vertikalne raspodjele koncentracija [$\mu\text{g L}^{-1}$] ukupnog Al, Cr i Pb u vodenom stupcu kod odabranih uzorkovanja.



Slika 52. Vertikalne raspodjele koncentracija [$\mu\text{g L}^{-1}$] ukupnog Fe, Mn i V u vodenom stupcu kod odabranih uzorkovanja.



Slika 53. Vertikalne raspodjele koncentracija [$\mu\text{g L}^{-1}$] ukupnog As, Cd i Cu u vodenom stupcu kod odabranih uzorkovanja.



Slika 54. Vertikalne raspodjele koncentracija [$\mu\text{g L}^{-1}$] ukupnog i otopljenog Ba u vodenom stupcu kod odabranih uzorkovanja.

6.3.5. Antropogeni utjecaj na sadržaj elemenata u vodi

Radi boljeg razumijevanja stupnja onečišćenja voda Visovačkoga jezera, koncentracije otopljenih elemenata uspoređene su s koncentracijama u postojećoj literaturi koja se bavila čistim krškim područjima i u kojoj su dostupne koncentracije otopljenih elemenata. U usporedbi s Plitvičkim jezerima,⁴⁰ voda Visovačkoga jezera sadrži značajno više koncentracije otopljenog Mn i Zn, dok su koncentracije većine ostalih elemenata koje bi se mogle povezati s antropogenim utjecajem slične ili niže. U radu u kojem su određivane koncentracije otopljenih elemenata na području Knina, gdje se nalazi najveći izvor zagađenja rijeke Krke metalima, utvrđeno je zagađenje vode rijeke Krke s Mn, Zn, Fe, Ti i nešto manje Co.⁸ Cukrov i sur.⁷ pratili su tijekom nekoliko godina koncentracije metala (Cd, Cu, Pb i Zn)

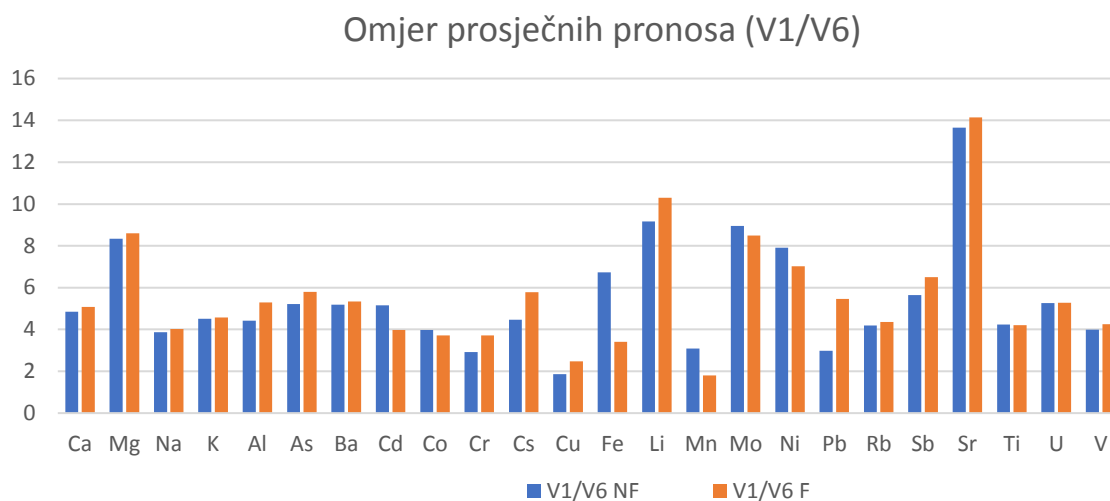
od izvora rijeke Krke do Skradinskog buka te pokazali da proces samopročišćavanja rijeke Krke taloženjem u jezercima formiranim od sedrenih barijera, kao i dotok čiste podzemne vode smanjuju koncentracije antropogenih metala. Iako su prosječne koncentracije pojedinih elemenata određene prilikom izrade ovog rada nešto niže od onih u radu Cukrov i sur.,⁷ očito je da problem zagađenja metalima industrijskim i komunalnim otpadnim vodama u blizini grada Knina i dalje predstavlja izvor antropogenog utjecaja na rijeku Krku i Visovačko jezero, te ga je potrebno pratiti, i u svrhu zaštite ovog osjetljivog sustava sanirati glavne izvore onečišćenja - deponij pokraj tvornica vijaka DIV i komunalne vode grada Knina. Povećane koncentracije Na, K, Pb, V, Cr i Cu izmjerene na lokaciji V6, gdje se Čikola ulijeva u Visovačko jezero, pokazuju da pri visokim protocima kad ima vode u rijeci Čikoli, antropogeno onečišćenje koje nastaje ulijevanjem neobrađenih komunalnih voda Drniša u Čikolu može stići sve do jezera, što bi se trebalo riješiti puštanjem u pogon novog pročištača komunalnih otpadnih voda koji je u planu.

6.3.6. Hidrološki pronos ukupnih i otopljenih elemenata

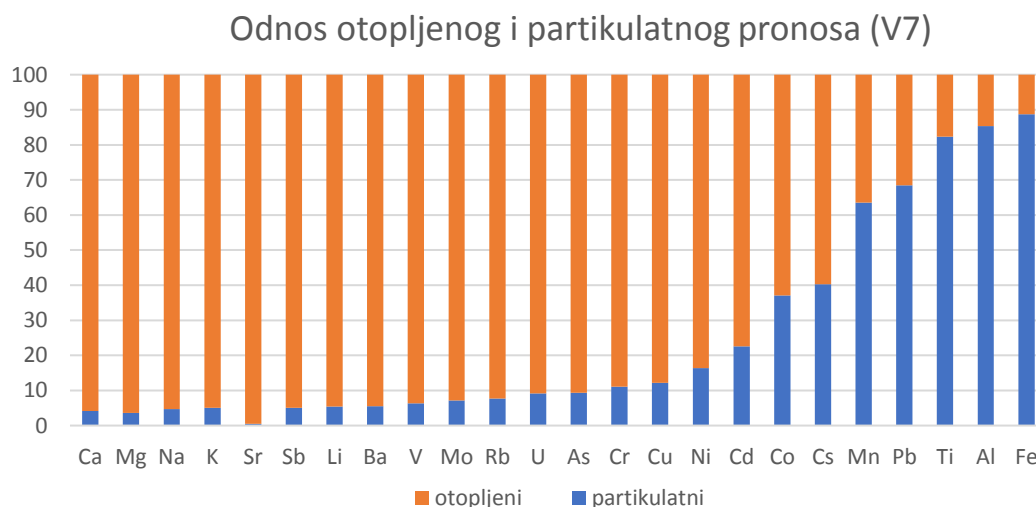
Da bi se utvrdile ukupne količine elemenata koji ulaze i izlaze putem transporta vodom u Visovačko jezero, izračunati su godišnji hidrološki pronosi primjenom Beale-ove procjene omjera^{118,119} za godine (2013., 2014., 2015.) u kojima je bilo više od tri uzorkovanja (Tablice P11 i P12). Ovi podatci mogu ukazati na omjere unosa elemenata iz različitih izvora, značaj dodatnih izvora elemenata poput oborinskih ispiranja i podzemnih pritoka koji utječu u Visovačko jezero, te pokazati kolika se količina elemenata sedimentacijom ukloni iz vodenog stupca u području jezera.

Iz Slike 55, na kojoj je prikazan prosječni omjer unosa ukupnih i otopljenih elemenata rijekom Krkom i Čikolom, vidljivo je da taj omjer značajno varira za različite elemente, ali da je relativno sličan za ukupne i otopljene elemente. Unos Sr, Li, Mg i Mo rijekom Krkom je 8-14 puta viši nego Čikolom, dok je unos Na, K i niza drugih elemenata u tragovima (Co, Cr, Cu, Mn, Ti, V) rijekom Krkom samo dva do četiri puta viši nego rijekom Čikolom. Značajan unos tih elemenata u partikulatnoj fazi u skladu je s utvrđenim ponašanjem tih elemenata u drugim riječnim sustavima.^{111,120} To pokazuje da je rijeka Čikola značajan izvor nekih elemenata (Cr, Cu, Pb, V, Zn), bez obzira za znatno manje protoke od rijeke Krke. Najveći broj elemenata unosi se u jezero pretežno u otopljenom obliku (Slika 56), a unos elemenata

vezanih na čestice veći je od 50 % samo za Fe, Al, Ti, Pb, Mn, čemu vjerojatno najviše doprinosi unos kod visokih protoka.



Slika 55. Omjer prosječnih hidroloških pronosa elemenata koji dolaze u jezero rijekom Krkom (V1) i rijekom Čikolom (V6) za trogodišnji period (od 2013. do 2015. godine).

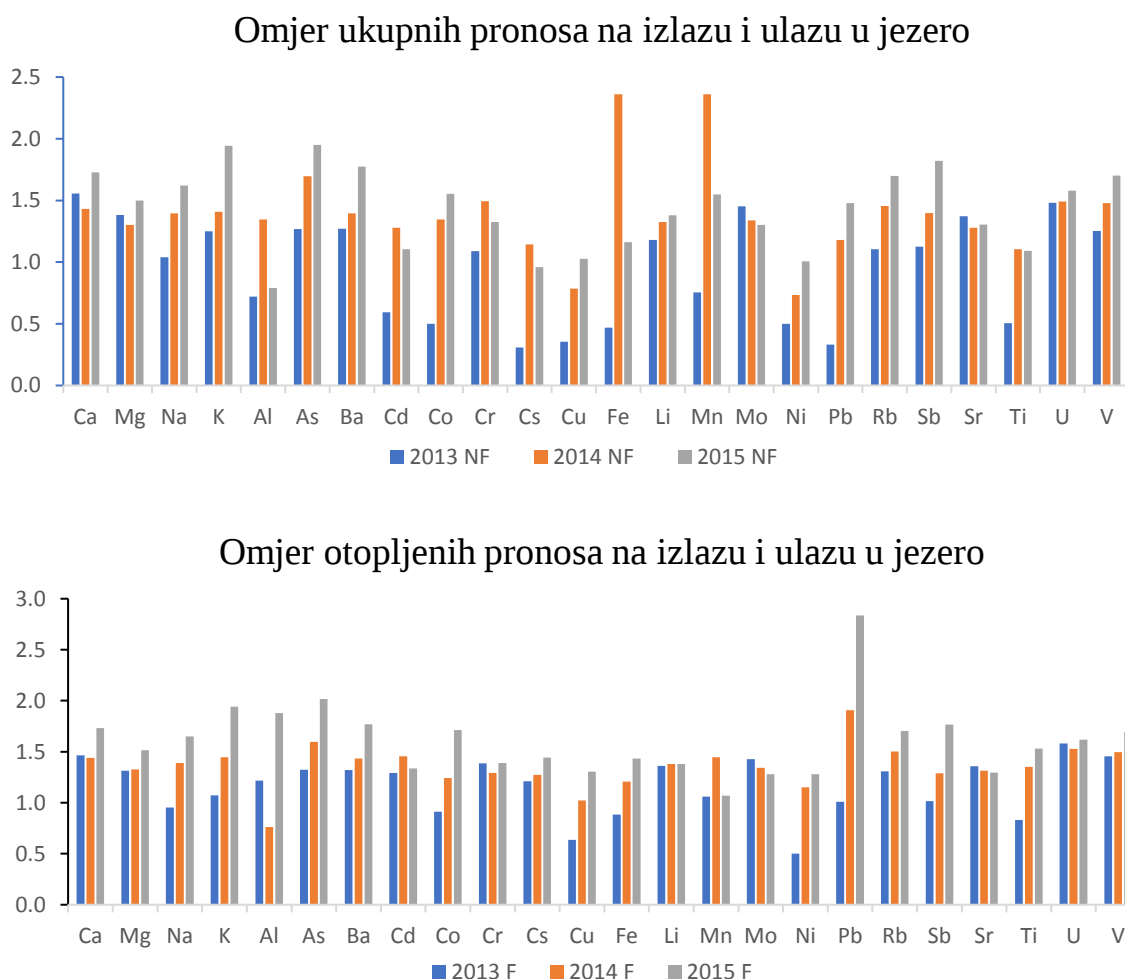


Slika 56. Odnos hidroloških pronosa elemenata koji u jezero dopijevaju u otopljenom i partikulatnom obliku (prosjeak za period 2013. - 2015.).

Na Slici 57 prikazani su omjeri godišnjih izlaznih (lokacija V7) i ulaznih (zbroy na lokacijama V1 i V6) hidroloških pronosa elemenata. Omjeri preko jedan upućuju na značajan donos određenih elemenata mimo donosa Krkom i Čikolom, dok omjeri manji od jedan govore o uklanjanju elemenata iz vodenog stupca taloženjem u sediment u području Visovačkoga jezera.

Omjeri pokazuju da se elementi, koji su vezani na čestice (Al, Cd, Co, Cs, Cu, Fe, Ni, Pb i Ti), uklanjanju iz vodenog stupca u području jezera te da je intenzitet uklanjanja različit za promatrane godine i vjerojatno jako ovisan o protoku. Deponiranje antropogenih elemenata s potencijalnim ekotoksikološkim učinkom (Cd, Co, Cu, Fe, Ni) predstavlja opterećenje i rizik za ovaj zaštićeni sustav.

S druge strane, elementi koji su otopljeni (Ca, K, Mg, Na) i pretežno otopljeni (As, Ba, Li, Mo, Rb, Sb, Sr, U, V) koji se ne talože se u jezeru pokazuju veće izlazne nego ulazne pronose, što upućuje na to da se značajne količine tih elemenata unose se u jezero i iz drugih izvora, poput ispiranje tla, te podzemnih pritoka. Za bolje razumijevanje preciznih određenih elemenata, potrebne su detaljnije analize okolnih podzemnih pritoka, te utjecaj ispiranja tla s obzirom na količinu padalina.



Slika 57. Omjeri prosječnih godišnjih hidroloških pronosa elemenata na izlazu iz jezera (V7) i sume ulaznih prosječnih pronosa elemenata na ulazima u jezero (V1+V6) za ukupne i otopljene elemente za 2013., 2014. i 2015. godinu.

7. ZAKLJUČCI

U ovom radu razvijena je metoda za mjerenje manje istraživanih tehnološki-kritičnih elemenata (Ga, Ge, Nb, Te) u kompleksnim okolišnim matricama sedimenata i tala spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu, te je validirana analiziranjem certificiranih referentnih materijala.

Multielementnom analizom sedimenata i vode (ukupnih i otopljenih koncentracija) dobivene su nove spoznaje o ponašanju velikog broja elemenata u sustavu Visovačkoga jezera, izvorima i načinu njihovog unosa u jezero, te stupnju antropogenog onečišćenja. Također je doprinijela boljem razumijevanju tog sustava i njegove dinamike uvjetovane sezonskim promjenama i varijabilnošću riječnih protoka.

Analizama sedimentnih jezgri, a u kojima je provedena granulometrijska analiza, određen udio karbonata i određen multielementni sastav, te iz procijenjene brzine sedimentacije s dvije lokacije, dobiveni su sljedeći zaključci:

- Multielementna analiza sedimenata Visovačkog jezera pod prevladavajućim utjecajem rijeka Krke i Čikole pokazala je značajne razlike u sastavu tih sedimenata i ukazala na razlike u tipu materijala koji se Krkom i Čikolom donosi u Visovačko jezero. Iz antropogenih izvora Krkom dolazi više Cd i Zn, a Čikolom Cr i Pb.
- Analiza sedimenata s nekoliko lokacija u gradu Kninu potvrdila je da je nova tvornica vijaka i dalje potencijalan izvor zagađenja metalima zbog nereguliranog skladištenja otpadnog materijala. Izmjerene koncentracije Cr i Zn prelazile su razine pri kojima se očekuje ekotoksični učinak na okoliš.
- Na osnovu dubinskih profila Cd i Zn u sedimentnim jezgrama, na kojima je napravljena procjena brzine sedimentacije, pretpostavljeno je da je unos tih metala u rijeku Krku iz stare tvornice vijaka u Kninu započeo 50-ih godina prošlog stoljeća i rastao sve do otprilike 1990. godine, nakon čega se naglo smanjuje, što je u skladu s povijesnim podacima o radu te tvornice.
- Iako je utvrđeno da rijekama Krkom i Čikolom dolaze određeni ekotoksični metali antropogenog porijekla, koncentracije elemenata u sedimentima Visovačkog jezera su općenito niske. Ti sedimenti mogu se okarakterizirati kao nezagađeni ili slabo

zagađeni, te prema kriterijima za ocjenu zagađenosti sedimenta ulaze u kategoriju u kojoj se ne očekuju toksični učinci.

Multielementna analiza ukupnih i otopljenih koncentracija u vodi, uz poznavanje fizikalno-kemijskih parametara u vodenom stupcu, i uzimajući u obzir utjecaj protoka rijeka Krke i Čikole, dala je uvid u načine transporta te prostorne i vremenske promjene u raspodjeli elemenata u vodi Visovačkog jezera:

- Prilikom visokih riječnih protoka, uslijed intenzivnog ispiranja tla i resuspenzije riječnog sedimenta, raste ukupna koncentracija grupe metala tipično vezanih za čestice Ca, K, Al, Ti, Mn, Fe, Ba, Co, V, Cr, Cs, Rb, Cd, Pb.
- Prilikom niskih protoka tijekom ljetnih mjeseci raste koncentracija određene skupine elemenata (Na, Mg, Li, Mo, Sr, U) što se dovodi u vezu sa značajnim donosom podzemne vode porijeklom iz rijeke Zrmanje.
- Antropogeni elementi s potencijalnim ekotoksičnim djelovanjem (Pb, Cr, V, Cd, Cu, Zn) se ponašaju slično kao i Al, te u sustav ulaze primarno vezani na čestice suspendiranog materijala.
- Sezonske promjene u vodenom stupcu uzrokuju pojavu termokline u toplim mjesecima, što rezultira razvojem hipoksičnih i anoksičnih uvjeta u pridnenim slojevima jezera. Kod tih uvjeta dolazi do porasta koncentracije Mn, Fe, As i Co zbog otapanja Mn i Fe oksihidroksida i za njih vezanih elemenata, kao i do sniženja koncentracije Cr i V, koji se u anoksičnim uvjetima reduciraju u slabije topljive oblike. U listopadu 2012. godine na redoksklini primijećeni su veliki maksimumi ukupnog i minimumi otopljenog Ba, što je pripisano akumulaciji planktona iz porodice *Laxodes* koji akumulira Ba, u tom sloju.
- Usporedba godišnjih hidroloških pronosa ukupnih i otopljenih elemenata na ulazima i izlazu iz jezera pokazala je da se elementi vezani na čestice (Al, Cd, Cs, Co, Cu, Fe, Ni, Pb i Ti) djelomično talože u području jezera. Za ostale, pretežno otopljene elemente, izlazni pronosi su bili znatno viši od unosa rijekama, što upućuje na to da se značajne količine tih elemenata unose se u jezero i iz drugih izvora, npr. ispiranjem okolnog tla. Također je pokazano da rijeka Čikola predstavlja relativno značajan izvor nekih elemenata (Na, K, Co, Cr, Cu, Mn, Ti, V), unatoč znatno manjem protoku od rijeke Krke.

8. LITERATURNI IZVORI

- (1) Florence, T. M., Batley, G. E., Benes, P. *C R C Crit. Rev. Anal. Chem.* **1980**, 9 (3), 219–296.
- (2) Vukosav, P., Mlakar, M., Cukrov, N., Kwokal, Ž., Pižeta, I., Pavlus, N., Špoljarić, I., Vurnek, M., Brozinčević, A., Omanović, D. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2014**, 21 (5), 3826–3839.
- (3) Gautam, R. K., Sharma, S. K., Mahiya, S., Chattopadhyaya, M. C. In *Heavy Metals In Water*, 2014, pp 1–24.
- (4) Wang, L.-F., Yang, L.-Y., Kong, L.-H., Li, S., Zhu, J.-R., Wang, Y.-Q. *J. Geochem. Explor.* **2014**, 140, 87–95.
- (5) Zhang, C., Yu, Z., Zeng, G., Jiang, M., Yang, Z., Cui, F., Zhu, M., Shen, L., Hu, L. *Environ. Int.* **2014**, 73, 270–281.
- (6) Briffa, J., Sinagra, E., Blundell, R. *Heliyon* **2020**, 6 (9), e04691.
- (7) Cukrov, N., Cmuk, P., Mlakar, M., Omanović, D. *Chemosphere* **2008**, 72 (10), 1559–1566.
- (8) Filipović Marijić, V., Kapetanović, D., Dragun, Z., Valić, D., Krasnići, N., Redžović, Z., Grgić, I., Žunić, J., Kružlicová, D., Nemeček, P., Ivanković, D., Vardić Smrzlić, I., Erki, M. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2018**, 25 (5), 4715–4727.
- (9) Mikac, I., Fiket, Ž., Terzić, S., Barešić, J., Mikac, N., Ahel, M. *Chemosphere* **2011**, 84 (8), 1140–1149.
- (10) Pröfrock, D., Prange, A. *Appl. Spectrosc.* **2012**, 66 (8), 843–868.
- (11) Moldovan, M., Krupp, E. M., Holliday, A. E., Donard, O. F. X. *J. Anal. At. Spectrom.* **2004**, 19 (7), 815–822.
- (12) Krachler, M. *J. Environ. Monit.* **2007**, 9 (8), 790–804.
- (13) Nriagu, J. O. *Environ. Sci. Policy Sustain. Dev.* **1990**, 32 (7), 7–33.
- (14) Fichet, D., Radenac, G., Miramand, P. *Mar. Pollut. Bull.* **1998**, 36 (7), 509–518.
- (15) Lučić, M., Mikac, N., Bačić, N., Vdović, N. *J. Hydrol.* **2021**, 597, 125768.
- (16) Soni, I., Mikac, N., Vdović, N., Ivanić, M., Furdek, M., Škapin, S. D. *Chemosphere* **2017**, 168, 786–797.
- (17) Hu, Z., Gao, S. *Chem. Geol.* **2008**, 253 (3), 205–221.

- (18) Chowdhury, S., Mazumder, M. A. J., Al-Attas, O., Husain, T. *Sci. Total Environ.* **2016**, 569–570, 476–488.
- (19) Csavina, J., Field, J., Taylor, M. P., Gao, S., Landázuri, A., Betterton, E. A., Sáez, A. *E. Sci. Total Environ.* **2012**, 433, 58–73.
- (20) Pacyna, J. M., Pacyna, E. G. *Environ. Rev.* **2001**, 9 (4), 269–298.
- (21) He, Z. L., Yang, X. E., Stoffella, P. J. *J. Trace Elem. Med. Biol.* **2005**, 19 (2), 125–140.
- (22) Zhou, Q., Yang, N., Li, Y., Ren, B., Ding, X., Bian, H., Yao, X. *Glob. Ecol. Conserv.* **2020**, 22, e00925.
- (23) Templeton, D. M., Fujishiro, H. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 352, 424–431.
- (24) McComb, J. Q., Han, F. X., Rogers, C., Thomas, C., Arslan, Z., Ardeshtir, A., Tchounwou, P. B. *Mar. Pollut. Bull.* **2015**, 99 (1), 61–69.
- (25) European Parliament and of the Council of the European Union. Directive 2013/39/EU <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2013:226:0001:0017:en:PDF>.
- (26) Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., Sutton, D. J. In *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology: Volume 3: Environmental Toxicology*, Luch, A., Ed., Experientia Supplementum, Springer, Basel, 2012, pp 133–164.
- (27) Nordberg, G. F., Fowler, B. A., Nordberg, M. *Handbook on the Toxicology of Metals*, Academic press, 2014.
- (28) Vdović, N., Lučić, M., Mikac, N., Bačić, N. *Minerals* **2021**, 11 (6), 603.
- (29) Turekian, K. K., Wedepohl, K. H. *GSA Bull.* **1961**, 72 (2), 175–192.
- (30) Furdek Turk, M., Ivanić, M., Dautović, J., Bačić, N., Mikac, N. *Chemosphere* **2020**, 258, 127307.
- (31) Layglon, N., Misson, B., Durieu, G., Coclet, C., D’Onofrio, S., Dang, D. H., François, D., Mullot, J.-U., Mounier, S., Lenoble, V., Omanović, D., Garnier, C. *Mar. Pollut. Bull.* **2020**, 156, 111196.
- (32) Layglon, N., Misson, B., Mounier, S., Lenoble, V., Omanović, D., Garnier, C. *Sci. Total Environ.* **2020**, 707, 135949.
- (33) Grahn, E., Karlsson, S., Düker, A. *Sci. Total Environ.* **2006**, 367 (2), 778–790.
- (34) Roberts, S., Kirk, J. L., Wiklund, J. A., Muir, D. C. G., Yang, F., Gleason, A., Lawson, G. *Sci. Total Environ.* **2019**, 675, 192–202.
- (35) Wiklund, J. A., Kirk, J. L., Muir, D. C. G., Gleason, A., Carrier, J., Yang, F. *Sci. Total Environ.* **2020**, 749, 142276.

- (36) Fairbrother, A., Wenstel, R., Sappington, K., Wood, W. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2007**, 68 (2), 145–227.
- (37) Vlada Republike Hrvatske. Uredba o standardu kakvoće voda https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_10_96_1879.html (Accessed date Dec 14, 2021).
- (38) Bačić, N., Mikac, N., Lučić, M., Sondi, I. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2021**, 81 (4), 574–588.
- (39) Abraham, G. M. S., Parker, R. J. *Environ. Monit. Assess.* **2008**, 136 (1), 227–238.
- (40) Dautović, J., Fiket, Ž., Barešić, J., Ahel, M., Mikac, N. *Aquat. Geochem.* **2014**, 20 (1), 19–38.
- (41) Birch, G. F. *Sci. Total Environ.* **2017**, 580, 813–831.
- (42) Filella, M., Rodríguez-Murillo, J. C. *Chemosphere* **2017**, 182, 605–616.
- (43) Filella, M., Rodushkin, I. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **2018**, 141, 80–84.
- (44) Cobelo-García, A., Filella, M., Croot, P., Frazzoli, C., Du Laing, G., Ospina-Alvarez, N., Rauch, S., Salaun, P., Schäfer, J., Zimmermann, S. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2015**, 22 (19), 15188–15194.
- (45) Romero-Freire, A., Santos-Echeandía, J., Neira, P., Cobelo-García, A. *Front. Mar. Sci.* **2019**, 6, 532.
- (46) EUR-Lex - 52020DC0474 - EN - EUR-Lex <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A52020DC0474> (Accessed date Dec 14, 2021).
- (47) Filella, M., Magnenat, D.-J., Bensimon, M. *Anal. Methods* **2014**, 6 (20), 8090–8093.
- (48) Biver, M., Quentel, F., Filella, M. *Talanta* **2015**, 144, 1007–1013.
- (49) Peiró, L. T., Méndez, G. V., Ayres, R. U. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47 (6), 2939–2947.
- (50) Filella, M. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, 27 (16), 20565–20570.
- (51) Zimmermann, T., Gößling-Reisemann, S. *Sci. Total Environ.* **2013**, 461–462, 774–780.
- (52) GEMAS Project Home <http://gemas.geolba.ac.at/> (Accessed date Dec 14, 2021).
- (53) Négrel, P., Ladenberger, A., Reimann, C., Birke, M., Sadeghi, M. *Appl. Geochem.* **2016**, 72, 113–124.
- (54) Ladenberger, A., Demetriades, A., Reimann, C., Birke, M., Sadeghi, M., Uhlbäck, J., Andersson, M., Jonsson, E. *J. Geochem. Explor.* **2015**, 154, 61–80.
- (55) Scheib, A. J., Flight, D. M. A., Birke, M., Tarvainen, T., Locutura, J., GEMAS Project Team. *Geochem. Explor. Environ. Anal.* **2012**, 12 (4), 293–302.

- (56) Filella, M., Reimann, C., Biver, M., Rodushkin, I., Rodushkina, K. *Environ. Chem.* **2019**, 16 (4), 215.
- (57) Rongguo, C., Juan, G., Liwen, Y., Huy, D., Liedtke, M. Supply and Demand of Lithium and Gallium., 2016.
- (58) Lewis, B. L., Andreae, M. O., Froelich, P. N., Mortlock, R. A. *Sci. Total Environ.* **1988**, 73 (1), 107–120.
- (59) Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R. *Fundamentals of analytical chemistry*, Cengage learning, 2013.
- (60) Rodushkin, I., Paulukat, C., Pontér, S., Engström, E., Baxter, D. C., Sörlin, D., Pallavicini, N., Rodushkina, K. *Sci. Total Environ.* **2018**, 622–623, 203–213.
- (61) Lučić, M., Vdović, N., Bačić, N., Mikac, N. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2021**, 81 (4), 541–552.
- (62) Amiel, N., Dror, I., Zurieli, A., Livshitz, Y., Reshef, G., Berkowitz, B. *Environ. Pollut.* **2021**, 284, 117156.
- (63) Bu-Olayan, A. H., Thomas, B. V. *Environ. Pollut.* **2020**, 265, 115064.
- (64) Klein, O., Zimmermann, T., Pröfrock, D. *J. Anal. At. Spectrom.* **2021**, 36 (7), 1524–1532.
- (65) Cukrov, N., Cuculić, V., Barišić, D., Lojen, S., Mikelić, I. L., Oreščanin, V., Vdović, N., Fiket, Ž., Čermelj, B., Mlakar, M. *J. Geochem. Explor.* **2013**, 134, 51–60.
- (66) Udovi, M. G., Borojevi, K. K., Plenkovi, E. **2011**, 20, 14.
- (67) Špoljar, M., Habdija, I., Primc-Habdija, B., Sipos, L. *Int. Rev. Hydrobiol.* **2005**, 90 (5–6), 555–579.
- (68) Strmečki, S., Ciglencečki, I., Gligora Udovič, M., Marguš, M., Bura-Nakić, E., Dautović, J., Plavšić, M. *Croat. Chem. Acta* **2018**, 91 (4).
- (69) Cukrov, N., Frančišković-Bilinski, S., Hlača, B., Barišić, D. *Mar. Pollut. Bull.* **2011**, 62 (1), 154–167.
- (70) Prohić, E., Juračić, M. *Environ. Geol. Water Sci.* **1989**, 13 (2), 145–151.
- (71) Cindrić, A.-M., Garnier, C., Oursel, B., Pižeta, I., Omanović, D. *Mar. Pollut. Bull.* **2015**, 94 (1), 199–216.
- (72) Bonacci, O., Jukić, D., Ljubenkov, I. *Hydrol. Sci. J.* **2006**, 51 (4), 682–699.
- (73) Herak, M. *Acta Geol.* **1991**, 21 (2), 35–115.
- (74) Lojen, S., Dolenec, T., Vokal, B., Cukrov, N., Mihelčić, G., Papesch, W. *Sedimentology* **2004**, 51 (2), 361–375.

- (75) Louis, Y., Garnier, C., Lenoble, V., Mounier, S., Cukrov, N., Omanović, D., Pižeta, I. *Mar. Chem.* **2009**, *114* (3), 110–119.
- (76) Marcinek, S., Santinelli, C., Cindrić, A.-M., Evangelista, V., Gonnelli, M., Layglon, N., Mounier, S., Lenoble, V., Omanović, D. *Mar. Chem.* **2020**, *225*, 103848.
- (77) Godišnji planovi i izvješća o provedenom monitoringu za Plansko razdoblje 2016. - 2021. | Hrvatske vode <https://www.voda.hr/hr/godisnji-planovi-izvjesca-o-provedenom-monitoringu-za-plansko-razdoblje-2016-2021> (Accessed date Dec 14, 2021).
- (78) Orescanin, V., Mikulic, N., Mikelic, I. L., Posedi, M., Kampic, S., Medunic, G. *J. Environ. Sci. Health Part A* **2009**, *44* (12), 1282–1288.
- (79) Hrvatska Turistička Zajednica. Turizam u brojkama 2019 https://www.htz.hr/sites/default/files/2020-07/HTZ%20TUB%20HR_%202019%20%281%29.pdf.
- (80) Ciglencečki, I., Ahel, M., Mikac, N., Omanović, D., Vdović, N. *Ugov. NP Krka* **2013**.
- (81) Ciglencečki-Jušić, I., Ahel, M., Mikac, N., Omanović, D. *Izvješće* **2015**.
- (82) DHMZ - Sektor za hidrologiju <https://hidro.dhz.hr/> (Accessed date Dec 14, 2021).
- (83) Fiket, Ž., Roje, V., Mikac, N., Kniewald, G. *Croat. Chem. Acta* **2007**, *80* (1), 91–100.
- (84) Fiket, Ž., Mikac, N., Kniewald, G. *Geostand. Geoanalytical Res.* **2017**, *41* (1), 123–135.
- (85) Dautović, J., Vojvodić, V., Tepić, N., Čosović, B., Ciglencečki, I. *Sci. Total Environ.* **2017**, *587–588*, 185–195.
- (86) Gustafsson, J. P. Visual Miteq 3.1 <https://vminteq.lwr.kth.se> (Visual Miteq ver. 3.1.).
- (87) Unsworth, E. R., Warnken, K. W., Zhang, H., Davison, W., Black, F., Buffle, J., Cao, J., Cleven, R., Galceran, J., Gunkel, P., Kalis, E., Kistler, D., van Leeuwen, H. P., Martin, M., Noël, S., Nur, Y., Odzak, N., Puy, J., van Riemsdijk, W., Sigg, L., Temminghoff, E., Tercier-Waeber, M.-L., Toepperwien, S., Town, R. M., Weng, L., Xue, H. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40* (6), 1942–1949.
- (88) Jolliffe, I. T., Cadima, J. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **2016**, *374* (2065), 20150202.
- (89) Morrison, S. S., Beck, C. L., Bowen, J. M., Eggemeyer, T. A., Hines, C. C., Leizers, M., Metz, L. A., Morley, S. M., Restis, K. R., Snow, M. S., Wall, D. E., Clark, S. B., Seiner, B. N. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2017**, *311* (1), 749–754.

- (90) Wiklund, J. A., Kirk, J. L., Muir, D. C. G., Carrier, J., Gleason, A., Yang, F., Evans, M., Keating, J. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, 52 (11), 6137–6145.
- (91) Shepard, F. P. *J. Sediment. Res.* **1954**, 24 (3), 151–158.
- (92) Ciglencečki, I., Marguš, M., Dautović, J., Bura-Nakić, E., Čanković, M., Hodak Kobasić, V., Ahel, M. Karakterizacija sumpornih spojeva i organske tvari u ekosustavu rijeke Krke u području Brljanskog i Visovačkog jezera., in: D. Marguš (Ed.) „Vizija i izazovi upravljanja zaštićenim područjima prirode u Republici Hrvatskoj. Aktivna zaštita i održivo upravljanje u Nacionalnom parku „Krka“. Public institution "National Park Krka", Šibenik, 2015, pp. 750.
- (93) Ciglencečki-Jušić, I., Ahel, M., Omanović, D., Mikac, N., Bura Nakić, E., Marguš, M., Čanković, M., Bačić, Eutrofikacijski procesi u ekosustavu rijeke Krke - područje Visovačkog jezera. *Hrvat. Vode Na Invest. Valu 6th Croat. Water Conf. Int. Particip. Zb. Rad.-Proc. Opatija May 2015 P353- 362* **2015**, 353.
- (94) Ba, L. A., Döring, M., Jamier, V., Jacob, C. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8 (19), 4203–4216.
- (95) Hall, G. E. M., Pelchat, P. *Analyst* **1997**, 122 (9), 921–924.
- (96) Yang, G., Zheng, J., Tagami, K., Uchida, S. *Talanta* **2013**, 116, 181–187.
- (97) Chen, Y.-W., Alzahrani, A., Deng, T.-L., Belzile, N. *Anal. Chim. Acta* **2016**, 905, 42–50.
- (98) Lojen, S., Trkov, A., Ščančar, J., Vázquez-Navarro, J. A., Cukrov, N. *Chem. Geol.* **2009**, 258 (3), 242–250.
- (99) Cukrov, N., Mlakar, M., Cuculić, V., Barišić, D. *J. Environ. Radioact.* **2009**, 100 (6), 497–504.
- (100) Loring, D. H. *ICES J. Mar. Sci.* **1991**, 48 (1), 101–115.
- (101) Covelli, S., Fontolan, G. *Environ. Geol.* **1997**, 30 (1–2), 34–45.
- (102) Salminen, R., De Vos, W., Tarvainen, T. *Geochemical atlas of Europe*, Geological survey of Finland Espoo, Finland, 2006.
- (103) TVIK | Hrvatska tehnička enciklopedija <https://tehnika.lzmk.hr/tvik-knin/> (Accessed date Dec 15, 2021).
- (104) MacDonald, D. D., Ingersoll, C. G., Berger, T. A. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2000**, 39 (1), 20–31.
- (105) Cukrov, N., Frančišković-Bilinski, S., Mikac, N., Roje, V. *Fresenius Env. Bull* **2008**, 17, 855–863.

- (106) Nasrabadi, T., Ruegner, H., Schwientek, M., Bennett, J., Valipour, S. F., Grathwohl, P. *PLOS ONE* **2018**, 13 (1), e0191314.
- (107) Milačić, R., Zuliani, T., Vidmar, J., Oprčkal, P., Ščančar, J. *Sci. Total Environ.* **2017**, 605–606, 894–905.
- (108) Adams, W., Blust, R., Dwyer, R., Mount, D., Nordheim, E., Rodriguez, P. H., Spry, D. *Environ. Toxicol. Chem.* **2020**, 39 (1), 48–59.
- (109) de Paiva Magalhães, D., da Costa Marques, M. R., Baptista, D. F., Buss, D. F. *Environ. Chem. Lett.* **2015**, 13 (1), 69–87.
- (110) Lučić, M., Vdović, N., Bačić, N., Mikac, N., Dinis, P. *J. Soils Sediments* **2021**, 21 (11), 3704–3716.
- (111) Ollivier, P., Radakovitch, O., Hamelin, B. *Chem. Geol.* **2011**, 285 (1), 15–31.
- (112) Hill, D. M., Aplin, A. C. *Limnol. Oceanogr.* **2001**, 46 (2), 331–344.
- (113) Sigg, L., Xue, H., Kistler, D., Sshönenberger, R. *Aquat. Geochem.* **2000**, 6 (4), 413–434.
- (114) Bonacci, O. *Karst hydrology: with special reference to the Dinaric karst*, Springer Science & Business Media, 2012, Vol. 2.
- (115) Helz, G. R., Bura-Nakić, E., Mikac, N., Ciglencečki, I. *Chem. Geol.* **2011**, 284 (3), 323–332.
- (116) Tribovillard, N., Algeo, T. J., Lyons, T., Riboulleau, A. *Chem. Geol.* **2006**, 232 (1), 12–32.
- (117) Finlay, B. J., Hetherington, N. B., Da Vison, W. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1983**, 47 (7), 1325–1329.
- (118) Beale, E. *Ind. Organ.* **1962**, 31, 51–52.
- (119) Nava, V., Patelli, M., Rotiroti, M., Leoni, B. *Environ. Model. Softw.* **2019**, 117, 100–108.
- (120) Froger, C., Quantin, C., Bordier, L., Monvoisin, G., Evrard, O., Ayrault, S. *J. Soils Sediments* **2020**, 20 (11), 4055–4069.

9. PRILOZI

Tablica P1. Izmjerene koncentracije [mg kg⁻¹] u sedimentu na lokaciji V1.

Dubina (cm)	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	14-16	20-22	22-24	24-26	26_28	28_30	30-32	32-34	34-36	38-40
Al	31875	33814	34887	35463	35610	42841	38588	36867	42908	38636	42380	48367	42571	47828	47281
As	5.01	5.48	5.43	5.87	5.88	7.54	7.23	8.76	9.76	9.88	11.27	10.00	9.46	9.27	11.12
Ba	117	119	123	120	118	135	136	137	146	140	162	160	162	165	171
Be	1.05	1.18	1.23	1.28	1.23	1.55	1.37	1.49	1.53	1.62	1.69	1.65	1.67	1.65	2.06
Bi	0.22	0.20	0.21	0.20	0.21	0.25	0.31	0.27	0.32	0.28	0.34	0.40	0.38	0.38	0.39
Cd	0.86	0.88	0.92	0.95	0.94	1.12	1.22	1.36	1.50	1.45	2.42	2.56	2.11	1.81	1.70
Co	6.21	6.37	7.13	7.02	7.44	8.65	7.53	8.57	8.96	8.64	9.66	9.29	9.43	9.18	10.78
Cr	45.45	48.46	54.41	51.69	52.01	61.92	60.17	65.20	65.42	58.78	65.93	69.45	68.55	65.76	74.23
Cs	3.87	4.00	4.12	4.23	4.26	5.15	4.67	4.77	5.14	4.97	5.40	5.68	5.82	5.68	6.91
Cu	14.82	15.57	16.36	16.27	16.13	18.38	17.79	19.77	19.40	19.00	20.00	21.01	20.92	20.02	22.37
Fe	13784	13598	14258	13730	14049	16625	16868	18060	21236	20559	22673	22627	22624	21062	21430
K	8209	8811	8527	9261	9350	11599	9543	10454	10568	10290	11196	12114	12466	12468	12340
Li	34.00	35.95	37.87	39.50	39.79	48.02	44.78	45.09	50.29	50.92	54.25	55.94	55.27	54.23	63.91
Mg	9148	9470	10217	10007	9849	10388	9228	10888	10886	10459	12099	12423	12270	12530	14714
Mn	328	285	299	276	252	297	289	333	342	337	382	375	380	380	449
Mo	1.01	1.03	1.22	1.17	1.25	1.47	1.40	1.62	1.76	1.50	1.49	1.57	1.58	1.48	1.95
Ni	26.67	28.04	29.19	29.45	29.92	35.15	32.41	35.39	35.76	36.25	36.67	39.69	39.66	38.40	42.52
Pb	22.36	22.22	22.96	23.46	23.14	26.72	27.35	27.06	30.02	27.76	28.03	31.00	31.62	30.16	32.97
Rb	46.44	49.31	52.54	53.26	53.84	65.52	57.81	59.05	64.43	60.71	65.46	71.07	72.48	70.79	86.55
Sb	0.64	0.67	0.70	0.65	0.64	0.81	0.84	0.84	0.83	0.87	0.89	0.92	1.01	0.89	1.11
Sn	2.31	2.47	2.42	2.41	2.43	2.86	2.52	2.65	2.63	2.57	2.60	2.69	2.81	2.64	3.22
Sr	398	383	416	406	399	360	361	342	348	299	296	304	296	308	274
Ti	1880	2009	2054	2057	2071	2435	2248	2511	2460	2358	2587	2690	2726	2671	3066
Tl	0.56	0.57	0.60	0.61	0.61	0.70	0.66	0.66	0.73	0.75	0.79	0.80	0.81	0.76	0.82
U	1.66	1.78	1.87	1.88	1.88	2.05	2.22	2.06	2.38	2.11	2.20	2.33	2.39	2.38	2.49
V	58.45	61.24	65.51	65.76	66.32	75.62	74.39	78.28	83.45	80.35	86.96	91.88	96.20	91.11	97.89
Zn	88.06	97.32	94.17	87.76	90.29	112.25	199.00	235.26	218.00	210.00	185.77	165.00	119.00	97.00	97.81

Tablica P2. Izmjerene koncentracije [mg kg⁻¹] u sedimentu na lokaciji V1A.

Dubina (cm)	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	14-16	20-22	22-24	24-26	26_28	28_30	30-32	32-34	34-36	38-40
Al	32932	35883	34839	37577	38513	44705	39553	54924	50263	55104	47284	61735	57518	64054	64979
As	5.62	6.47	5.82	5.80	5.77	6.84	6.53	9.32	11.34	12.53	10.15	12.47	12.78	13.58	12.86
Ba	115	121	114	123	125	138	147	166	154	166	171	185	191	200	201
Be	1.16	1.29	1.25	1.50	1.36	1.56	1.70	1.92	1.75	2.00	1.78	2.17	2.21	2.44	2.40
Bi	0.23	0.27	0.22	0.22	0.22	0.26	0.23	0.30	0.32	0.35	0.35	0.43	0.43	0.41	0.39
Cd	0.85	0.83	0.81	0.86	0.89	1.03	1.04	1.13	1.40	1.53	2.28	2.37	1.98	1.66	1.34
Co	6.94	7.33	7.15	7.64	7.99	8.99	8.57	11.28	10.37	11.22	10.15	12.01	11.05	13.06	12.71
Cr	45.9	50.3	50.1	52.6	55.4	62.1	57.7	72.5	71.8	73.5	68.1	82.2	80.6	84.1	80.8
Cs	3.97	4.30	4.10	4.33	4.44	5.13	5.20	6.23	5.69	6.29	6.17	7.28	7.63	7.73	7.60
Cu	15.91	17.16	16.60	18.15	18.36	19.72	20.00	23.30	23.22	23.69	20.05	27.44	24.02	26.59	25.75
Fe	14304	15069	14287	14791	14994	16921	20822	21632	19893	22407	23898	24722	28499	25178	24526
K	6704	6506	6302	6635	8696	9135	10733	10327	10932	12250	12767	12881	13687	13804	13397
Li	36.21	39.39	37.75	39.78	41.29	47.13	50.46	56.74	54.65	63.34	62.91	71.44	79.17	76.58	73.39
Mg	8982	10009	9537	10143	10030	10916	9728	12696	12239	15071	12927	15070	12123	14780	16348
Mn	414	375	325	312	285	341	356	414	461	530	507	535	508	594	600
Mo	1.11	1.08	1.04	1.10	1.19	1.27	1.19	1.56	1.66	1.95	1.41	2.15	1.88	2.08	2.00
Ni	26.42	32.31	29.93	30.91	29.63	35.32	33.87	38.88	38.29	40.91	41.29	48.84	55.46	46.61	46.10
Pb	21.68	21.77	20.11	20.86	21.36	23.61	22.62	27.03	28.07	30.14	27.72	31.26	29.48	34.10	32.45
Rb	50.64	58.25	56.55	60.22	60.94	69.96	63.14	86.96	78.14	85.95	74.89	96.28	88.29	105.8	104.3
Sb	0.64	0.59	0.66	0.66	0.67	0.76	0.79	0.95	0.88	1.03	0.93	1.25	1.34	1.20	1.20
Sn	2.21	2.32	2.14	2.33	2.36	2.59	2.12	3.03	2.88	3.01	2.38	3.26	2.68	3.76	3.50
Sr	397	396	370	394	400	399	350	366	369	346	301	310	244	277	271
Ti	1878	2091	2046	2221	2221	2448	2338	2912	2869	3047	2755	3340	3115	3507	3457
Tl	0.59	0.61	0.58	0.59	0.60	0.67	0.75	0.78	0.76	0.81	0.87	0.99	1.17	1.03	0.90
U	1.63	1.67	1.63	1.70	1.75	1.90	2.06	2.15	2.11	2.25	2.36	2.40	2.47	2.45	2.48
V	62.4	67.1	65.8	70.9	74.8	83.1	79.3	100	96.6	105	94.6	128	135	121	121
Zn	114	103	118	99.1	92.7	125	146	143	205	151	150	138	130	108	107

Tablica P3. Izmjerene koncentracije [mg kg^{-1}] u sedimentu na lokaciji V2.

Dubina (cm)	0-2	4-6	8-10	12-14	14-16	16-18	20-22	22-24	24-26	32-34	38-40
Al	27924	25455	31658	41447	49688	50518	53185	51601	55713	55117	61972
As	4.76	5.21	6.54	8.37	11.00	9.42	9.65	10.98	11.04	10.99	11.28
Ba	98	108	120	138	175	164	167	170	181	179	193
Be	1.03	1.22	1.42	1.43	1.86	1.72	1.86	1.99	1.88	1.99	2.38
Bi	0.17	0.20	0.24	0.28	0.34	0.35	0.37	0.35	0.38	0.27	0.28
Cd	0.77	0.90	1.02	1.27	1.46	1.77	2.11	1.88	1.51	0.73	0.63
Co	5.68	6.57	7.11	8.05	10.22	9.11	9.34	10.65	9.94	10.83	11.66
Cr	40.23	46.04	52.21	58.16	71.76	65.63	67.95	71.81	68.65	72.41	72.56
Cs	3.55	4.27	5.05	5.11	6.57	6.11	6.41	7.10	6.64	7.27	7.50
Cu	13.42	14.58	16.32	17.83	22.88	20.60	21.20	22.70	21.46	22.74	23.51
Fe	12873	13266	15077	19287	19771	22897	23718	19707	24516	20031	21828
K	8036	8545	10045	11089	13852	13147	14702	15685	15504	13256	14043
Li	33.38	39.54	45.33	50.16	64.23	62.32	62.65	65.23	65.41	69.23	71.47
Mg	8060	8743	9327	10080	13376	12820	12640	13799	13224	14430	18059
Mn	324	275	331	360	471	456	455	484	483	465	503
Mo	0.89	1.11	1.12	1.32	1.71	1.53	1.54	1.56	1.50	1.54	1.57
Ni	23.89	27.47	32.09	34.09	36.63	38.59	41.24	35.44	36.00	36.09	36.04
Pb	19.48	21.60	25.06	28.04	33.06	30.75	31.12	32.37	32.51	30.60	32.27
Rb	44.52	52.99	61.59	64.02	81.29	76.76	78.95	84.49	83.00	88.49	95.30
Sb	0.48	0.52	0.70	0.79	1.04	0.98	0.93	0.86	0.96	0.96	0.95
Sn	1.98	2.32	2.42	2.42	2.84	2.73	2.78	3.71	2.88	3.61	4.01
Sr	368	379	337	331	376	310	296	295	298	272	182
Ti	1595	1757	2049	2201	2781	2512	2585	2784	2744	2901	2959
Tl	0.52	0.60	0.66	0.69	0.90	0.81	0.86	0.92	0.88	0.90	0.99
U	1.39	1.74	1.98	2.20	2.70	2.47	2.41	2.62	2.51	2.48	2.85
V	51.84	61.55	68.16	79.58	100.44	92.91	98.28	103.82	99.20	105.11	108.36
Zn	96.96	100.92	129.60	170.00	195.00	155.00	140.00	114.55	110.00	65.67	67.56

Tablica P4. Izmjerene koncentracije [mg kg⁻¹] u sedimentu na lokaciji V2A.

Dubina (cm)	0-2	4-6	8-10	12_14	14-16	16_18	22-24	32-34	42-44
Al	23301	24774	32104	38643	53209	44087	58648	52115	51099
As	3.10	3.33	5.31	8.81	9.86	8.40	10.33	8.87	12.39
Ba	74	77	97	138	154	152	173	152	156
Be	0.79	0.80	1.10	1.53	1.76	1.77	1.90	1.73	1.67
Bi	0.15	0.15	0.21	0.26	0.32	0.30	0.30	0.26	0.27
Cd	0.65	0.64	1.03	1.11	0.93	1.46	0.70	0.65	0.60
Co	4.04	4.31	5.70	8.41	9.14	8.94	10.06	8.99	9.22
Cr	31.77	32.59	43.04	57.96	64.77	61.08	67.69	63.49	70.85
Cs	2.80	2.92	3.94	5.10	6.40	5.76	7.04	6.38	6.10
Cu	10.03	10.56	13.37	16.21	20.38	17.72	22.03	19.20	18.63
Fe	9326	9682	12989	20690	21571	22044	23024	20533	20398
K	6715	6782	7886	10427	9529	12164	13400	12500	12800
Li	26.50	27.49	37.47	52.04	62.55	59.87	64.97	59.61	54.46
Mg	5444	5697	7087	10011	11566	11364	12294	10967	10799
Mn	250	240	304	384	515	438	502	444	428
Mo	0.71	0.69	0.88	1.19	1.48	1.31	1.43	1.30	1.23
Ni	16.85	18.62	23.52	36.33	37.63	37.81	39.86	36.29	40.79
Pb	16.29	16.26	20.07	22.46	28.55	24.71	27.79	24.95	23.41
Rb	35.36	36.48	49.33	61.47	81.89	69.26	92.26	82.65	81.34
Sb	0.44	0.42	0.57	0.85	0.94	0.99	0.93	0.88	0.85
Sn	1.92	1.76	1.91	1.88	3.41	2.11	3.01	2.68	2.74
Sr	400	360	366	328	321	296	301	315	336
Ti	1098	1156	1478	2208	2400	2389	2572	2331	2361
Tl	0.40	0.40	0.52	0.73	0.81	0.78	0.84	0.80	0.75
U	1.24	1.25	1.58	2.08	2.18	2.11	2.28	2.07	2.00
V	41.84	43.69	57.68	80.99	96.48	87.62	98.28	91.01	94.24
Zn	68.52	67.68	115.16	150.00	72.07	80.00	64.73	56.95	55.02

Tablica P5. Izmjerene koncentracije [mg kg⁻¹] u sedimentu na lokaciji V3.

Dubina (cm)	0-2	4-6	8-10	12_14	14-16	16_18	20_22	22-24	26_28	32-34	42-44
Al	22461	25977	31688	37255	48232	45611	43339	51447	50846	67267	59649
As	3.37	3.63	5.55	8.44	10.26	8.16	8.28	9.58	9.61	12.28	12.43
Ba	79	87	102	127	150	152	148	160	176	216	187
Be	0.88	1.03	1.25	1.40	1.81	1.68	1.74	1.90	1.92	2.55	2.27
Bi	0.08	0.09	0.15	0.26	0.25	0.28	0.24	0.20	0.26	0.27	0.24
Cd	0.68	0.76	1.02	1.12	1.40	1.34	0.62	0.69	0.67	0.69	0.69
Co	4.61	5.35	6.75	7.47	9.45	8.18	8.11	10.00	9.82	12.53	11.11
Cr	34.49	40.11	49.92	50.17	67.52	61.55	56.88	69.28	71.48	85.79	76.49
Cs	2.94	3.49	4.12	4.99	6.11	6.05	5.86	6.67	6.72	8.23	7.47
Cu	11.06	12.42	15.06	14.08	20.32	16.59	16.30	22.11	20.45	26.03	23.10
Fe	8870	9958	12296	17973	18017	21923	21460	19387	24698	24323	21844
K	5205	6900	7727	10134	11927	11899	11908	14608	14204	17411	15613
Li	28.02	32.98	41.34	50.76	60.80	62.74	60.87	63.14	65.77	76.84	74.14
Mg	6403	6809	8101	8981	11797	9923	10120	13850	11810	15689	13470
Mn	266	274	333	398	456	441	406	480	458	512	485
Mo	0.51	0.53	0.84	0.97	1.30	1.25	1.18	1.30	1.21	1.42	1.35
Ni	16.34	19.02	24.55	31.97	34.45	39.44	36.62	36.17	45.52	42.67	40.22
Pb	16.73	18.35	21.71	20.22	26.81	23.09	21.29	26.22	23.07	29.74	27.88
Rb	35.12	42.44	50.67	60.00	75.15	72.33	71.09	83.94	83.65	106.70	94.17
Sb	0.47	0.35	0.50	0.65	0.76	0.88	0.80	0.78	1.01	0.98	0.88
Sn	2.19	2.22	2.54	1.75	3.08	2.03	1.94	3.31	2.24	3.74	3.42
Sr	401	383	372	295	327	276	275	308	347	282	289
Ti	1172	1410	1663	1863	2444	2243	2123	2568	2536	3384	2902
Tl	0.42	0.47	0.55	0.65	0.76	0.80	0.74	0.79	0.86	0.94	0.90
U	1.37	1.45	1.81	1.75	2.19	1.97	1.92	2.28	2.20	2.75	2.47
V	46.25	53.42	67.16	73.37	97.60	90.63	83.94	101.45	100.87	121.83	115.93
Zn	66.58	81.71	149.72	135.34	101.76	120.99	94.59	62.20	91.95	68.42	66.17

Tablica P6. Izmjerene koncentracije [mg kg⁻¹] u sedimentu na lokaciji V3A.

Dubina (cm)	0-2	4-6	8-10	12_14	14-16	16_18	22-24	32-34	42-44
Al	17903	20816	26889	31939	37191	32081	41581	40772	38805
As	2.62	2.71	4.41	6.56	7.40	5.63	8.00	8.55	7.29
Ba	64	71	86	107	113	108	127	131	122
Be	0.65	0.75	0.95	1.15	1.27	1.18	1.39	1.39	1.34
Bi	0.11	0.14	0.18	0.23	0.27	0.21	0.25	0.24	0.21
Cd	0.61	0.67	0.76	1.11	1.88	1.05	0.63	0.60	0.59
Co	3.30	3.89	4.61	6.68	6.30	6.12	6.60	6.95	6.77
Cr	24.72	29.18	36.41	44.14	47.63	43.80	48.28	49.32	46.58
Cs	2.30	2.72	3.42	4.25	4.82	4.30	5.35	5.24	4.99
Cu	8.51	9.31	11.00	11.34	14.59	11.41	15.16	15.59	13.64
Fe	7760	8470	10753	16629	14990	16574	15734	16001	15019
K	4894	4115	7829	8443	8392	8686	11506	11000	11436
Li	22.09	25.72	32.93	46.31	47.00	45.06	50.99	49.08	46.74
Mg	4450	4750	5605	7693	7685	7414	8446	7875	7878
Mn	216	238	267	471	371	374	419	388	389
Mo	0.62	0.60	0.73	0.95	1.22	0.93	1.18	1.21	1.14
Ni	13.78	15.82	20.05	27.92	26.87	27.05	29.30	34.08	27.64
Pb	14.42	15.84	19.55	24.54	24.25	17.98	23.97	22.17	21.01
Rb	28.53	33.42	41.51	50.33	58.44	51.46	66.85	66.34	62.53
Sb	0.32	0.36	0.53	0.58	0.71	0.65	0.70	0.69	0.68
Sn	1.24	1.36	1.65	1.75	2.14	1.52	2.20	2.13	2.12
Sr	378	378	370	322	310	279	298	314	305
Ti	840	973	1174	1533	1613	1530	1711	1762	1638
Tl	0.35	0.39	0.49	0.58	0.63	0.57	0.71	0.69	0.65
U	1.09	1.28	1.57	1.63	1.83	1.50	1.91	1.88	1.81
V	34.54	39.75	49.73	64.80	69.48	63.38	71.21	72.23	68.42
Zn	66.64	66.76	116.86	100.00	105.94	80.00	51.15	49.45	42.68

Tablica P7. Izmjerene koncentracije [mg kg^{-1}] u sedimentu na lokaciji V4.

Dubina (cm)	0-2	4-6	8-10	12-14	14-16	16-18	22-24	32-34	40-42
Al	13534	16186	19860	28113	30015	28134	31374	36103	36473
As	2.16	2.31	3.74	6.00	5.49	4.77	5.65	7.65	7.28
Ba	51	58	67	89	96	90	98	120	120
Be	0.52	0.61	0.78	0.98	0.98	1.00	1.13	1.30	1.37
Bi	0.02	0.05	0.07	0.18	0.19	0.19	0.10	0.10	0.12
Cd	0.49	0.55	0.67	1.18	1.63	1.04	0.51	0.57	0.56
Co	2.79	3.24	4.41	4.94	5.12	4.88	5.88	7.82	7.90
Cr	21.87	25.55	32.71	38.42	41.50	38.00	45.58	72.39	66.41
Cs	1.70	2.13	2.64	3.53	3.75	3.51	4.16	4.78	5.09
Cu	7.32	8.42	10.65	11.14	12.26	12.17	13.99	23.91	20.29
Fe	5425	5822	7597	13238	13839	13248	11235	13856	13996
K	3333	4189	5543	7674	7224	8126	8741	8885	9619
Li	16.98	20.55	25.67	36.99	38.49	35.64	40.37	47.56	51.07
Mg	4168	4376	5044	6373	6366	6027	7347	7926	7863
Mn	202	220	260	322	340	318	310	300	320
Mo	0.24	0.25	0.49	0.98	0.96	0.81	0.70	1.08	1.06
Ni	9.99	12.09	15.71	22.82	25.33	23.63	23.69	36.28	34.02
Pb	12.19	13.36	15.35	20.59	21.49	19.86	18.57	21.31	20.64
Rb	20.29	25.59	31.69	42.50	45.75	43.32	51.27	62.44	64.31
Sb	0.10	0.16	0.25	0.49	0.54	0.46	0.39	0.53	0.58
Sn	1.64	1.68	1.91	1.63	1.83	1.75	1.92	2.01	2.20
Sr	387	370	368	315	314	304	301	315	315
Ti	656	800	964	1215	1298	1210	1486	2060	1957
Tl	0.24	0.28	0.35	0.48	0.51	0.47	0.51	0.57	0.62
U	0.90	1.05	1.36	1.54	1.54	1.48	1.49	1.73	1.69
V	30.73	34.26	43.49	54.24	57.62	52.74	63.54	87.73	84.41
Zn	56.08	52.89	113.63	125.00	95.00	64.00	36.35	49.10	39.43

Tablica P8. Izmjerene koncentracije [mg kg⁻¹] u sedimentu na lokaciji V5.

Dubina (cm)	0-2	4_6	8-10	12-14	14-16	20_22	22-24	26_28	32-34	34-36	42-44
Al	25170	33296	34135	42555	79796	63872	72215	68278	75531	71902	51003
As	4.47	5.31	5.10	8.30	16.72	12.83	14.19	13.32	15.18	14.12	9.28
Ba	78	98	96	123	227	187.85	191	205.69	211	204	142
Be	0.95	1.25	1.24	1.54	2.92	2.59	2.63	2.76	2.65	2.53	1.86
Bi	0.20	0.24	0.26	0.30	0.45	0.47	0.52	0.43	0.43	0.42	0.40
Cd	0.67	0.81	0.78	1.10	1.48	1.52	1.56	1.42	1.45	1.34	1.09
Co	4.47	5.86	6.09	7.40	13.12	12.12	12.37	12.79	12.34	11.92	9.21
Cr	40.35	52.71	52.34	65.03	114.28	100.79	105.57	103.89	109.82	103.49	76.80
Cs	3.39	4.37	4.44	5.56	10.56	9.10	9.80	9.54	10.04	9.51	7.01
Cu	12.20	15.60	15.89	18.51	29.62	27.38	33.90	25.84	29.00	28.07	22.70
Fe	10873	13431	13546	19127	33292	30715	27057	32892	31318	29826	21444
K	5044	5631	5984	8096	15152	11206	13398	12134	14368	13444	11500
Li	33.78	43.77	45.30	60.09	122.15	108.12	111.25	108.40	114.56	110.37	73.32
Mg	3665	4477	4620	5571	9162	7782	7632	8579	8669	8315	6036
Mn	190	228	222	271	473	419	389	503	453	462	318
Mo	0.88	1.02	1.09	1.40	2.67	2.15	2.79	2.14	2.70	2.35	1.73
Ni	20.60	26.87	26.43	36.45	66.70	60.24	60.60	61.27	64.93	60.45	41.90
Pb	19.01	24.15	24.23	31.82	52.59	41.45	48.75	44.07	50.81	48.66	36.05
Rb	36.94	47.54	49.07	58.95	112.76	92.37	103.93	99.09	106.17	100.46	75.57
Sb	0.52	0.58	0.60	0.75	1.54	1.34	1.56	1.34	1.49	1.47	0.97
Sn	1.92	2.20	2.09	2.21	3.89	2.88	3.76	3.08	3.77	3.40	3.06
Sr	292	329	307	265	244	233	246	297	243	238	264
Ti	1281	1671	1682	2131	3936	3438	3590	3632	3663	3488	2582
Tl	0.55	0.68	0.69	0.86	1.62	1.41	1.54	1.50	1.56	1.47	1.07
U	1.28	1.59	1.71	2.08	3.16	2.56	2.86	2.79	3.03	2.84	2.21
V	53.21	69.87	70.69	85.46	154.83	141.26	150.98	144.07	150.90	142.32	105.56
Zn	51.83	69.90	75.02	110.00	124.00	120.00	116.69	130.00	127.00	123.00	115.69

Tablica P9. Izmjerene koncentracije [mg kg⁻¹] u sedimentu na lokaciji V5A.

Dubina (cm)	0-2	4-6	8-10	12-14	14-16	22-24	32-34	34-36	42-44
Al	17304	20136	20914	32578	50571	69667	69827	59841	58141
As	2.70	2.28	3.79	8.11	8.31	11.04	11.64	9.96	10.58
Ba	56	63	64	87	142	194	190	179	157
Be	0.64	0.70	0.76	1.14	1.77	2.37	2.42	2.10	2.04
Bi	0.12	0.14	0.17	0.21	0.30	0.36	0.39	0.36	0.32
Cd	0.52	0.59	0.76	0.94	1.12	1.27	1.14	1.13	0.89
Co	3.05	3.25	4.36	5.85	7.75	11.33	10.95	9.36	9.23
Cr	26.37	30.93	32.31	44.99	70.52	101.85	97.82	89.04	78.96
Cs	2.19	2.58	2.74	4.20	6.53	9.31	9.46	8.22	7.73
Cu	8.78	10.22	11.28	13.99	19.72	28.08	24.30	21.18	19.40
Fe	6370	6691	7678	12312	19679	24530	25197	23633	20306
K	4010	4658	4789	8729	10445	10338	12489	12817	11500
Li	22.48	26.14	28.62	43.37	72.27	119.74	113.12	105.06	84.07
Mg	3383	3557	3703	4673	6752	8407	8037	7830	6682
Mn	151	147	171	219	266	346	369	327	328
Mo	0.64	0.60	0.85	1.34	1.56	2.81	2.46	2.23	2.02
Ni	13.43	15.73	17.16	25.04	42.01	54.57	54.68	51.14	44.92
Pb	14.11	16.59	19.21	23.42	34.54	44.50	43.30	41.27	34.54
Rb	24.99	29.31	30.65	45.72	70.36	102.48	102.27	88.00	84.37
Sb	0.33	0.39	0.40	0.60	0.98	1.51	1.35	1.29	1.03
Sn	1.80	1.56	1.48	2.21	2.60	3.48	3.46	2.89	2.84
Sr	336	350	343	274	265	298	270	253	256
Ti	795	922	973	1455	2327	3383	3281	2927	2649
Tl	0.35	0.40	0.44	0.66	1.01	1.39	1.44	1.26	1.19
U	1.05	1.21	1.40	1.54	2.21	2.93	2.74	2.71	2.25
V	34.85	41.15	44.77	64.59	99.34	142.35	137.93	120.77	112.24
Zn	44.05	48.37	50.00	56.49	54.00	94.68	91.33	90.00	72.28

Tablica P10. Izmjerene koncentracije [mg kg⁻¹] u sedimentu na lokaciji V6.

Dubina (cm)	0-2	4-6	8-10	14-16	22-24	32-34	38-40
Al	48.83	49.74	56.56	62.34	69.57	80.75	78.87
As	1.49	1.44	1.74	1.76	1.87	2.21	2.17
Ba	50.38	50.67	56.93	60.02	65.58	74.38	76.56
Be	0.96	1.28	1.25	1.39	1.42	1.98	2.01
Bi	1.13	0.99	1.18	1.20	1.29	1.31	1.35
Cd	2.47	2.91	2.57	3.42	3.53	2.96	3.60
Co	4.67	4.77	5.29	5.63	6.15	7.07	7.14
Cr	0.76	0.75	0.81	0.87	0.94	1.09	1.11
Cs	29.50	28.39	32.43	35.45	38.67	42.07	45.05
Cu	0.18	0.18	0.22	0.25	0.29	0.42	0.41
Fe	1.73	1.90	2.09	2.27	2.39	2.55	2.66
K	5205	4883	5627	6053	6505	7245	7270
Li	33978	33310	38584	40525	44593	50712	53284
Mg	2375	2300	2642	2846	3105	3347	3553
Mn	78.19	81.24	88.34	95.28	99.73	122.15	117.80
Mo	72.80	71.98	80.79	86.30	85.78	94.98	95.48
Ni	226	234	264	278	300	353	354
Pb	12839	13533	14525	15356	16070	18715	18564
Rb	7.78	8.08	8.36	8.95	9.71	12.31	11.56
Sb	28.13	28.33	31.51	32.85	34.58	43.27	41.45
Sn	18.69	18.75	20.45	21.92	24.04	27.41	26.85
Sr	50.71	49.82	59.58	59.63	69.89	72.36	74.26
Ti	287	276	272	264	245	231	236
Tl	0.46	0.61	0.72	0.65	0.74	1.08	1.03
U	105	107	117	123	137	158	166
V	6483	5597	6446	7328	7444	8921	9013
Zn	5.16	6.09	6.38	7.97	8.58	9.70	10.61

Tablica P11. Godišnji hidrološki pronos otopljenih elemenata u Visovačkom jezeru.Hidrološki pronosi otopljenih elementa [t god⁻¹]

godina	rijeka Krka (V1, Roški slap)			rijeka Čikola (V6, Ključice)			izlaz iz jezera (V7, Skradinski buk)		
	2013	2014	2015	2013	2014	2015	2013	2014	2015
Ca	115956	128700	80353	25949	23077	15437	207776	218643	165756
Mg	11265	11218	8120	1543	1203	885	16813	16486	13628
Na	2283	2542	2113	1615	441	431	3711	4142	4194
K	717	710	407	194	131	89	978	1217	963
Al	3,27	2,20	0,91	1,24	0,27	0,18	5,48	1,89	2,03
As	0,20	0,17	0,10	0,04	0,03	0,01	0,32	0,32	0,23
Ba	11,2	12,0	7,4	2,32	1,97	1,45	17,84	20,09	15,59
Cd	0,006	0,008	0,008	0,002	0,002	0,002	0,010	0,015	0,012
Co	0,025	0,025	0,013	0,006	0,006	0,004	0,028	0,038	0,030
Cr	0,18	0,27	0,15	0,06	0,06	0,04	0,33	0,43	0,27
Cs	0,002	0,003	0,001	0,001	0,000	0,000	0,003	0,004	0,002
Cu	0,19	0,27	0,15	0,14	0,06	0,09	0,21	0,34	0,32
Fe	3,33	1,85	1,12	1,37	0,32	0,55	4,15	2,63	2,39
Li	0,87	0,90	0,85	0,12	0,07	0,09	1,35	1,33	1,29
Mn	1,37	1,55	0,89	0,65	0,70	0,84	2,13	3,25	1,85
Mo	0,63	0,54	0,58	0,09	0,07	0,05	1,03	0,82	0,81
Ni	0,11	0,09	0,15	0,04	0,01	0,02	0,08	0,12	0,21
Pb	0,012	0,036	0,005	0,004	0,005	0,001	0,02	0,08	0,02
Rb	0,42	0,46	0,28	0,12	0,09	0,06	0,71	0,84	0,58
Sb	0,04	0,04	0,02	0,006	0,006	0,003	0,05	0,06	0,04
Sr	526	518	475	37,9	35,0	34,6	766	726	661
Ti	0,14	0,06	0,03	0,06	0,01	0,01	0,16	0,10	0,06
U	0,66	0,73	0,57	0,16	0,13	0,10	1,30	1,31	1,08
V	0,93	1,04	0,70	0,26	0,24	0,15	1,72	1,92	1,44

Tablica P12. Godišnji hidrološki pronos ukupnih elemenata u Visovačkom jezeruHidrološki pronosi ukupnih elementa [t god⁻¹]

godina	rijeka Krka (V1, Roški slap)			rijeka Čikola (V6, Ključice)			izlaz iz jezera (V7, Skradinski buk)		
	2013	2014	2015	2013	2014	2015	2013	2014	2015
Ca	122155	128472	80626	30819	23906	15437	238143	217919	165937
Mg	12034	11240	8220	1833	1226	885	19159	16233	13650
Na	2268	2445	2158	2010	448	431	4451	4033	4195
K	708	740	404	213	131	89	1151	1226	957
Al	43,0	31,6	7,6	8,31	6,40	2,43	37,0	51,2	7,96
As	0,23	0,19	0,10	0,05	0,03	0,02	0,35	0,38	0,24
Ba	13,0	12,7	7,5	3,02	2,05	1,47	20,4	20,6	15,8
Cd	0,024	0,015	0,009	0,005	0,003	0,002	0,017	0,023	0,012
Co	0,090	0,050	0,015	0,022	0,009	0,006	0,056	0,080	0,033
Cr	0,28	0,26	0,14	0,13	0,07	0,05	0,44	0,50	0,25
Cs	0,018	0,007	0,002	0,004	0,001	0,001	0,007	0,010	0,003
Cu	0,49	0,38	0,16	0,33	0,14	0,12	0,29	0,41	0,29
Fe	76	28	7,1	5,99	5,16	3,28	38,5	77,3	12,1
Li	1,10	0,96	0,86	0,19	0,08	0,09	1,51	1,39	1,31
Mn	8,24	4,80	1,13	2,25	1,11	0,89	7,9	13,9	3,1
Mo	0,67	0,63	0,57	0,10	0,06	0,06	1,12	0,93	0,82
Ni	0,18	0,15	0,20	0,08	0,01	0,02	0,13	0,12	0,22
Pb	0,33	0,13	0,02	0,13	0,03	0,01	0,15	0,19	0,04
Rb	0,59	0,51	0,28	0,19	0,10	0,06	0,86	0,89	0,58
Sb	0,04	0,04	0,02	0,008	0,006	0,003	0,05	0,06	0,04
Sr	557	516	460	44,9	34,5	33,8	826	705	644
Ti	1,43	0,96	0,13	0,46	0,14	0,05	0,96	1,21	0,20
U	0,84	0,79	0,62	0,22	0,13	0,10	1,56	1,38	1,14
V	1,19	1,14	0,69	0,38	0,26	0,15	1,96	2,07	1,43

Tablica P13. PCA analiza sedimenta Visovačkoga jezera, podaci o faktorima opterećenja za prve tri komponente.

	PC1	PC2	PC3
Al	-0,978	0,039	0,121
As	-0,964	-0,089	0,051
Ba	-0,974	-0,146	0,123
Be	-0,984	0,068	0,085
Bi	-0,903	-0,063	-0,282
Cd	-0,556	-0,381	-0,571
Co	-0,969	-0,088	0,087
Cr	-0,948	0,219	-0,056
Cs	-0,978	0,147	0,075
Cu	-0,947	0,063	0,004
Fe	-0,952	-0,121	-0,037
K	-0,833	-0,312	0,272
Li	-0,936	0,286	-0,034
Mg	-0,611	-0,676	0,338
Mn	-0,748	-0,453	0,320
Mo	-0,939	0,120	-0,193
Ni	-0,963	0,076	-0,071
Pb	-0,901	0,299	-0,226
Rb	-0,968	-0,059	0,206
Sb	-0,964	0,024	-0,103
Sn	-0,861	0,058	0,158
Sr	0,647	-0,434	-0,017
Ti	-0,968	-0,005	-0,012
Tl	-0,935	0,293	-0,107
U	-0,969	-0,019	-0,022
V	-0,982	0,135	0,016
Zn	-0,327	-0,643	-0,577
Var	79,6%	7,20%	2,38%

Tablica P14. PCA analiza ukupnih koncentracija elemenata u površinskim uzorcima vode i protoka Krke i Čikole na mjestima ulaska rijeka u Visovačko jezero (lokacije V1 i V6).

	V1					V6			
	PC1	PC2	PC3	PC4		PC1	PC2	PC3	PC4
protok Krka	0,953	-0,208	-0,074	0,058	protok Čikola	-0,839	0,072	0,318	-0,200
Na	-0,627	0,542	-0,353	0,068	Na	-0,659	-0,630	0,161	-0,060
Mg	-0,451	0,819	-0,092	-0,037	Mg	0,573	-0,781	0,141	-0,053
Ca	0,515	0,304	0,565	0,327	Ca	-0,763	-0,222	-0,058	0,485
K	0,566	0,395	0,092	0,612	K	-0,671	-0,166	-0,531	-0,143
Al	0,970	-0,136	-0,064	-0,027	Al	-0,822	0,238	-0,153	-0,374
As	0,025	0,401	-0,877	0,014	As	0,278	-0,675	0,162	-0,488
Ba	0,802	0,330	0,304	0,186	Ba	-0,505	-0,536	-0,437	0,379
Cd	0,889	0,360	0,025	-0,160	Cd	-0,888	-0,103	-0,062	0,121
Co	0,981	0,028	-0,050	-0,131	Co	-0,959	-0,094	0,179	-0,114
Cr	0,855	-0,107	0,302	-0,055	Cr	-0,949	0,205	-0,043	0,184
Cs	0,951	0,137	-0,065	-0,207	Cs	-0,934	-0,209	0,205	-0,112
Cu	0,352	0,279	-0,508	0,085	Cu	-0,311	-0,350	-0,715	-0,259
Fe	0,971	0,097	-0,072	-0,130	Fe	-0,695	0,297	0,079	-0,366
Li	-0,343	0,748	0,336	-0,114	Li	0,353	-0,899	-0,008	0,044
Mn	0,986	0,069	-0,084	-0,016	Mn	-0,843	0,134	0,140	0,273
Mo	-0,653	0,712	-0,038	-0,130	Mo	0,588	-0,780	0,031	-0,023
Ni	-0,069	0,079	0,079	-0,919	Ni	-0,720	-0,493	0,348	0,085
Pb	0,965	0,121	-0,053	-0,163	Pb	-0,896	-0,310	0,240	-0,106
Rb	0,685	0,605	-0,261	0,145	Rb	-0,861	-0,425	-0,217	-0,077
Sb	0,497	0,701	0,013	0,094	Sb	-0,072	-0,824	-0,164	-0,157
Sr	-0,667	0,709	0,003	-0,072	Sr	0,702	-0,694	0,016	-0,074
Ti	0,984	-0,061	-0,070	-0,106	Ti	-0,929	-0,234	0,155	-0,115
U	-0,020	0,681	0,608	-0,213	U	-0,084	-0,794	0,166	0,393
V	0,907	0,147	-0,146	-0,181	V	-0,966	0,131	-0,119	0,056
Var	54,1%	18,9%	9,15%	6,66%	Var	52,5%	24,1%	6,4%	5,6%

Tablica P15. PCA analiza otopljenih koncentracija elemenata u površinskim uzorcima vode i protoka Krke i Čikole na mjestima ulaska rijeka u Visovačko jezero (lokacije V1 i V6).

	V1					V6			
	PC1	PC2	PC3	PC4		PC1	PC2	PC3	PC4
protok Krka	-0,917	0,224	0,153	0,016	protok Čikola	-0,581	0,043	0,649	-0,395
Na	0,844	0,083	0,136	-0,189	Na	0,003	0,763	0,351	-0,318
Mg	0,795	0,292	0,081	-0,223	Mg	0,955	0,196	-0,038	-0,007
Ca	-0,337	0,293	-0,484	-0,070	Ca	-0,367	0,385	-0,565	0,111
K	-0,351	0,735	0,213	-0,239	K	-0,410	0,655	-0,158	-0,370
Al	-0,677	0,531	0,077	-0,040	Al	-0,555	0,245	0,625	-0,348
As	0,478	0,122	0,779	-0,224	As	0,758	0,264	0,305	0,313
Ba	-0,353	0,758	-0,128	0,399	Ba	-0,143	0,475	-0,648	-0,306
Cd	0,430	0,346	-0,681	0,203	Cd	-0,564	0,496	-0,337	0,277
Co	-0,849	0,218	-0,179	-0,190	Co	-0,892	-0,025	0,052	0,187
Cr	-0,491	-0,023	-0,600	0,350	Cr	-0,901	-0,071	-0,292	0,234
Cs	-0,013	0,071	0,359	0,784	Cs	-0,350	0,593	0,099	0,343
Cu	0,197	0,197	0,187	0,265	Cu	0,045	0,618	-0,253	0,091
Fe	-0,692	0,465	0,024	-0,212	Fe	-0,308	0,340	0,502	0,634
Li	0,813	0,358	-0,295	0,119	Li	0,881	0,349	-0,154	0,066
Mn	-0,769	0,101	-0,522	-0,225	Mn	-0,830	-0,118	-0,213	0,385
Mo	0,942	0,275	-0,021	-0,020	Mo	0,931	0,276	-0,055	0,067
Ni	0,409	-0,102	0,040	0,181	Ni	0,147	0,544	0,490	0,626
Pb	-0,382	-0,428	0,032	0,699	Pb	0,216	-0,152	0,401	0,223
Rb	0,410	0,702	0,181	0,130	Rb	-0,351	0,809	-0,188	-0,164
Sb	-0,219	0,654	0,439	0,505	Sb	0,672	0,451	0,059	0,054
Sr	0,904	0,268	-0,100	0,066	Sr	0,967	0,173	-0,123	0,066
Ti	-0,619	0,600	0,254	-0,219	Ti	-0,499	0,470	0,550	-0,357
U	0,723	0,342	-0,463	0,146	U	0,598	0,286	-0,221	-0,142
V	0,653	0,430	-0,314	-0,152	V	-0,915	0,116	-0,249	0,170
Var	38,8 %	16,5 %	11,8 %	8,97 %	Var	39,8 %	17,6 %	13,0 %	8,89 %

Tablica P16. PCA analiza ukupnih i otopljenih koncentracija elemenata, protoka, temperature i otopljenog kisika u vodi Visovačkoga jezera.

	ukupni				otopljeni			
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC1	PC2	PC3	PC4
protok	-0,652	0,059	0,337	-0,408	-0,700	-0,065	0,028	0,418
temp.	0,354	-0,158	-0,079	0,710	0,516	-0,003	-0,044	-0,540
otop. O₂	0,070	0,259	0,703	0,157	-0,182	-0,696	-0,172	-0,132
Na	0,210	-0,427	-0,025	0,447	0,563	0,023	0,403	-0,171
Mg	0,614	-0,666	0,226	-0,031	0,836	-0,235	-0,091	0,320
Ca	-0,292	-0,236	0,368	-0,702	-0,197	-0,226	0,256	0,573
K	-0,456	-0,326	0,105	-0,119	-0,095	0,074	0,678	0,115
Al	-0,845	-0,020	0,062	0,111	-0,608	-0,190	0,013	0,513
As	-0,083	-0,498	-0,679	0,150	0,501	0,721	0,041	0,098
Ba	-0,298	-0,492	-0,361	-0,438	-0,104	-0,459	0,249	0,156
Cd	-0,739	-0,304	0,284	0,100	0,075	-0,215	0,783	-0,126
Co	-0,687	-0,285	-0,538	-0,113	-0,144	0,781	0,139	0,224
Cr	-0,832	0,154	0,268	0,123	-0,547	-0,295	0,470	-0,215
Cs	-0,891	-0,174	0,122	0,189	-0,147	0,211	0,385	-0,176
Cu	-0,321	-0,068	0,097	0,253	-0,077	-0,020	0,310	-0,186
Fe	-0,773	-0,243	-0,194	-0,030	-0,423	0,247	0,175	0,250
Li	0,418	-0,677	0,412	-0,030	0,799	-0,368	0,065	0,285
Mn	-0,127	-0,344	-0,795	-0,227	0,100	0,822	0,070	0,228
Mo	0,585	-0,693	0,270	0,141	0,891	-0,253	0,049	0,136
Ni	-0,248	-0,210	-0,128	0,278	0,267	0,178	0,233	-0,127
Pb	-0,899	-0,177	0,135	0,093	0,190	-0,021	0,245	0,127
Rb	-0,733	-0,486	-0,068	0,199	0,258	0,377	0,742	-0,087
Sb	-0,166	-0,699	0,179	0,081	0,498	-0,096	0,430	0,190
Sr	0,638	-0,698	0,130	0,013	0,904	-0,180	-0,012	0,286
Ti	-0,858	-0,054	0,118	0,217	-0,533	-0,112	0,200	0,502
U	0,065	-0,595	0,416	-0,289	0,629	-0,324	0,149	0,257
V	-0,857	0,125	0,244	0,177	-0,486	-0,418	0,479	-0,374
Var	33,8%	16,2%	11,6%	7,84%	24,5%	13,3%	11,4%	8,41%

10. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

Ime i prezime: Niko Bačić
Datum rođenja: 05.10.1984.
Mjesto rođenja: Pula, Hrvatska

Obrazovanje

2003 – 2010 Dipl. ing. kemije, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilišta u Zagrebu

Radno iskustvo

2017 – danas Viši stručni suradnik, Laboratorij za anorgansku geokemiju okoliša i kemosinamiku nanočestica, Institut Ruđer Bošković.
2011 – 2017 Stručni suradnik, Laboratorij za anorgansku geokemiju okoliša i kemosinamiku nanočestica, Institut Ruđer Bošković.

Znanstveni i pregledni radovi

Lučić, Mavro; Mikac, Nevenka; Vdović, Neda; Bačić, Niko; Nava, Veronica; Vidmar, Janja; Milačić, Radmila,

Spatial and temporal variability and sources of dissolved trace elements in the Sava River (Slovenia, Croatia). // Environmental science and pollution research, 1 (2022), 1; 1, 15 doi:10.1007/s11356-021-17769-9 (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

Filipović Marijić, Vlatka; Mijošek, Tatjana; Dragun, Zrinka; Retzmann, Anika; Zitek, Andreas; Prohaska, Thomas; Bačić, Niko; Redžović, Zuzana; Grgić, Ivana; Krasnići, Nesrete et al.

Application of Calcified Structures in Fish as Indicators of Metal Exposure in Freshwater Ecosystems. // Environments, 9 (2022), 2; 14, 16 doi:10.3390/environments9020014 (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

Knežević, Lucija; Omanović, Dario; Bačić, Niko; Mandić, Jelena; Bura-Nakić, Elvira

Redox Speciation of Vanadium in Estuarine Waters Using Improved Methodology Based on Anion Exchange Chromatography Coupled to HR ICP-MS System. // *Molecules*, 26 (2021), 9; 2436, 15 doi:10.3390/molecules26092436 (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

Lučić, Mavro; Vdović, Neda; Bačić, Niko; Mikac, Nevenka; Dinis, Pedro

Disentangling the influence of lithology and non-provenance factors on the geochemistry of rare earth elements: a study of fine-grained sediments from the Sava River headwaters (Slovenia, Croatia). // *Journal of soils and sediments*, 1 (2021), 1; 1-13 doi:10.1007/s11368-021-03039-1 (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

Bourdineaud, Jean-Paul; Štambuk, Anamaria; Šrut, Maja; Radić Brkanac, Sandra; Ivanković, Dušica; Lisjak, Damir; Sauerborn Klobučar, Roberta; Dragun, Zrinka; Bačić, Niko; Klobučar, Goran

Gold and silver nanoparticles effects to the earthworm *Eisenia fetida* - the importance of tissue over soil concentrations. // *Drug and chemical toxicology*, 44 (2021), 1; 21-29 doi:10.1080/01480545.2019.1567757 (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

Bačić, Niko; Mikac, Nevenka; Lučić, Mavro; Sondi, Ivan

Occurrence and Distribution of Technology-Critical Elements in Recent Freshwater and Marine Pristine Lake Sediments in Croatia: A Case Study. // *Archives of environmental contamination and toxicology*, 81 (2021), 574-588 doi:10.1007/s00244-021-00863-x (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

Vdović, Neda; Lučić, Mavro; Mikac, Nevenka; Bačić, Niko

Partitioning of Metal Contaminants between Bulk and Fine-Grained Fraction in Freshwater Sediments: A Critical Appraisal. // *Minerals*, 11 (2021), 6; 603, 15 doi:10.3390/min11060603 (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

Lučić, Mavro; Vdović, Neda; Bačić, Niko; Mikac, Nevenka

Geochemical Characteristics and Preliminary Assessment of Geochemical Threshold Values of Technology-Critical Elements in Soils Developed on Different Geological Substrata Along the Sava River Headwaters (Slovenia, Croatia). // *Archives of environmental contamination and toxicology*, 1 (2020), 1-12 doi:10.1007/s00244-020-00781-4 (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

Pošćić, Filip; Žanetić, Mirella; Fiket, Željka; Furdek Turk, Martina; Mikac, Nevenka; Bačić, Niko; Lučić, Mavro; Romić, Marija; Bakić, Helena; Jukić Špika, Maja et al.

Accumulation and partitioning of rare earth elements in olive trees and extra virgin olive oil from Adriatic coastal region. // *Plant and soil*, 448 (2020), 133-151 doi:10.1007/s11104-019-04418-x (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

Mijošek, Tatjana; Filipović Marijić, Vlatka; Dragun, Zrinka; Ivanković, Dušica; Krasnići, Nesrete; Redžović, Zuzana; Sertić Perić, Mirela; Vdović, Neda; Bačić, Niko; Dautović, Jelena; Erk, Marijana

The assessment of metal contamination in water and sediments of the lowland Ilova River (Croatia) impacted by anthropogenic activities. // *Environmental science and pollution research*, 27 (2020), 25374-25389 doi:10.1007/s11356-020-08926-7 (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

Furdek Turk, Martina; Ivanić, Maja; Dautović, Jelena; Bačić, Niko; Mikac, Nevenka
Simultaneous analysis of butyltins and total tin in sediments as a tool for the assessment of tributyltin behaviour, long-term persistence and historical contamination in the coastal environment. // *Chemosphere*, 258 (2020), 127307, 11
doi:10.1016/j.chemosphere.2020.127307 (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

Pošćić, Filip; Furdek Turk, Martina; Bačić, Niko; Mikac, Nevenka; Bertoldi, Daniela; Camin, Fedrica; Jukić Špika, Maja; Žanetić, Mirella; Rengel, Zed; Perica, Slavko
Removal of pomace residues is critical in quantification of element concentrations in extra virgin olive oil. // *Journal of food composition and analysis*, 77 (2019), 39-46
doi:10.1016/j.jfca.2019.01.002 (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

Pošćić, Filip; Runjić, Marko; Jukić Špika, Maja; Mikac, Nevenka; Rengel, Zed; Romić, Marija; Urlić, Branimir; Bačić, Niko; Lučić, Mavro; Bakić, Helena et al.
Nutrient deficiencies in olives grown on typical Mediterranean soils (Terra rossa, Rendzina, Lithosol). // *Archives of Agronomy and Soil Science*, 64 (2018), 13; 1777-1790
doi:10.1080/03650340.2018.1457785 (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

Levak, Maja; Burić, Petra; Dutour Sikirić, Maja; Domazet Jurašin, Darija; Mikac, Nevenka; Bačić, Niko; Drexel, Roland; Meier, Florian; Jakšić, Željko; Lyons, Daniel Mark
Effect of protein corona on silver nanoparticle stabilization and ion release kinetics in artificial seawater. // *Environmental science & technology*, 51 (2017), 3; 1259-1266
doi:10.1021/acs.est.6b03161 (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

Ivanković, Dušica; Erk, Marijana; Župan, Ivan; Čulin, Jelena; Dragun, Zrinka; Bačić, Niko; Cindrić, Ana-Marija
Trace metals in Noah's Ark shells (*Arca noae* Linnaeus, 1758) : impact of tourist season and human health risk. // *Archives of environmental contamination and toxicology*, 71 (2016), 3; 394-404 doi:10.1007/s00244-016-0298-0 (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

Babić, Sanja; Dragun, Zrinka; Sauerborn Klobučar, Roberta; Ivanković, Dušica; Bačić, Niko; Fiket, Željka; Barišić, Josip; Krasnići, Nesrete; Strunjak-Perović, Ivančica; Topić Popović, Natalija; Čož-Rakovac, Rozelinda

Indication of metal homeostasis disturbance in earthworm *Eisenia fetida* after exposure to semi- solid depot sludge. // Science of the total environment, 526 (2015), 127-135
doi:10.1016/j.scitotenv.2015.04.056 (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

Pećina-Šlaus, Nives; Zeljko, Martina; Pećina, Hrvoje Ivan; Nikuševa Martić, Tamara; Bačić, Niko; Tomas, Davor; Hrašćan, Reno

Frequency of loss of heterozygosity of the NF2 gene in schwannomas from Croatian patients. // Croatian medical journal, 53 (2012), 4; 321-327 doi:10.3325/cmj.2012.53.321
(međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

Znanstveni radovi u zbornicima skupova

Ciglenečki-Jušić, Irena; Ahel, Marijan; Omanović, Dario; Mikac, Nevenka; Bura Nakić, Elvira; Marguš, Marija, Dautović, Jelena, Caktaš Šagi, Filipa; Čanković, Milan; Bačić, Niko. Eutrofikacijski procesi u ekosustavu rijeke Krke - područje Visovačkog jezera. // Hrvatske vode na investicijskom valu, 6.th Croatian Water Conference with International Participation, Zbornik radova-Proceedings, Opatija May 2015, p.353- 362. / Danko Bionsić, Danko Holjević, Marija Vizner (ur.).

Kraljevica: Neograf d.o.o. Kraljevica, 2015. str. 353-362 (predavanje, domaća recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni)

Sažeci u zbornicima i časopisima

Knežević Lucija; Bačić Niko; Bura-Nakić Elvira

Vanadium speciation in the samples of "Krka River" estuary using ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry. // 1st European NECTAR Conference : Book of abstracts

Beograd, Srbija, 2020. P12, 1 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)

Mijošek, Tatjana; Filipović Marijić, Vlatka; Dragun, Zrinka; Retzmann, Anika; Zitek, Andreas; Prohaska, Thomas; Bačić, Niko; Redžović, Zuzana; Grgić, Ivana; Krasnići, Nesrete et al.

Evaluation of metal levels in soft and hard tissues of brown trout and fish intestinal parasites as indicators of wastewater impact in the karst Krka River. // Book of Abstracts. 3rd Symposium of Freshwater Biology. / Ivković, Marija ; Stanković, Igor ; Matoničkin Kepčija, Renata ; Gračan, Romana (ur.).

Zagreb: Croatian Association of Freshwater Ecologists, 2019. str. 23-23 (predavanje, domaća recenzija, sažetak, znanstveni)

Mikac, Nevenka; Bačić, Niko; Lučić, Mavro; Sondi, Ivan

Distribution of some less studied trace elements (Ga, Ge, Nb, Te, Tl, W) and some rare earth elements (La, Y) in sediment cores from unpolluted marine and freshwater lakes in Croatia.

// COST ACTION TD 1407 Final Meeting: Technology Critical Elements – Sources Chemistry and Toxicology / Filella, Montserrat ; Omanović, Dario ; Dror, Ishai (ur.). Zagreb, 2019. str. 73-73 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)

Kralj, Juran; Duran, George E.; Stupin Polančec, Darija; Bačić, Niko; Sikic, Branimir I.; Brozovic, Anamaria

Concomitant resistance to paclitaxel in an ovarian cancer cell variant selected with carboplatin. // 4th Congress of Croatian Geneticists with international participation : book of abstracts / Šarčević, Hrvoje ; Ugarković, Đurđica ; Vujaklija, Dušica ; Svetec, Ivan Krešimir ; Svetec Miklenić, Marina. (ur.).

Zagreb: Hrvatsko genetičko društvo, 2018. str. 51-51 (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni)

Pošćić, Filip; Furdek Turk, Martina; Bačić, Niko; Mikac, Nevenka; Bertoldi, Daniela; Camin, Federica; Jukić Špika, Maja; Žanetić, Mirella; Rengel, Zed; Perica, Slavko

Influence of pomace residues on multi-element composition of Extra Virgin Olive Oil (EVOO). // 9th International Congress of Food Technologists, Biotechnologists and Nutritionists : Book of abstracts / Kovačević Ganic, Karin ; Dragović-Uzelac, Verica ; Balbino, Sandra (ur.).

Zagreb, Hrvatska: Croatian Society of Food Technologist, Biotechnologist and Nutritionists, 2018. str. 74-74 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)

Urlić, Branimir; Pošćić, Filip; Fiket, Željka; Mikac, Nevenka; Romić, Marija; Bakić, Helena; Bačić, Niko; Lučić, Mavro; Jukić Špika, Maja; Runjić, Marko et al.

Soil plant-available nutrients and olive leaf concentrations in Terra rossa soil from Adriatic coast. // Proceedings Book of XVIII International Plant Nutrition Colloquium / Carstensen, Andreas ; Laursen, Kristian H ; Schjørring, Jan K ; (ur.).

Kopenhagen: University of Copenhagen, 2017. str. 731-732 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)

Vdović, Neda; Lučić, Mavro; Bačić, Niko; Mikac, Nevenka

Sampling and characterization of riverine suspended particulate material (SPM): the Sava River (Croatia). // Third Congress of Geologists of Republic of Macedonia - book of abstracts / Lepitkova, S. ; Boev, B. (ur.).

Struga: Makedonsko geološko društvo, 2016. str. 169-170 (poster, sažetak, ostalo)

Pošćić, Filip; Fiket, Željka; Bačić, Niko; Lučić, Mavro; Mikac, Nevenka; Jukić Špika, Maja; Žanetić, Mirella; Rengel, Zed; Perica, Slavko

Development of method for multielement analysis of olive oil by ICPMS. // Book of Abstracts, 8. International Olive Symposium

Split, 2016. str. 83-83 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)

Runjić, Marko; Mikac, Nevenka; Romić, Marija; Fiket, Fiket, Fiket; Bačić, Niko; Lučić, Mavro; Bakić, Helena; Strikić, Frane; Urlić, Branimir; Klepo, Tatjana et al.
Olive groves soil geochemistry of the island Brač. // Book of Abstracts, 8. International Olive Symposium Split
Split, 2016. str. 106-106 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)

Cvitešić, Ana; Frka, Sanja; Bačić, Niko; Mikac, Nevenka; Ciglencečki, Irena
Characterization of Marine Aerosols at the highly Eutrophic Seawater Ecosystem Rogoznica Lake in Central Dalmatia. // The fifth International WeBiopatr Workshop&Conference Particulate Matter: Research and Management / Milena Jovašević-Stojanović, Alena Bartonova (ur.).
Public Health Institute of Belgrade: Public Health Institute of Belgrade, 2015. str. 39-39
(predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)

Druga sudjelovanja na skupovima

Lučić, Mavro; Vdović, Neda; Mikac, Nevenka; Jurina, Irena; Bačić, Niko
Element geochemistry as a tool for determining the suspended particulate matter (SPM) pollution sources in the Sava River headwaters. // 11th International SedNet Conference
Dubrovnik, Hrvatska: Deltares, 2019. str. 100-100 (poster, međunarodna recenzija, prošireni sažetak, znanstveni)

Furdek, Martina; Dautović, Jelena; Ivanić, Maja; Bačić, Niko; Mikac, Nevenka
Butyltin and total tin contamination in sediments from the eastern Adriatic coast (Croatia). // Book of Abstracts: COST Action ES1302 ; European Network on Ecological Functions of Trace Metals in Anaerobic Biotechnologies
Zagreb, Hrvatska, 2016. (poster, međunarodna recenzija, neobjavljeni rad, znanstveni)

Vdović, Neda; Lučić, Mavro; Bačić, Niko; Mikac, Nevenka
Sampling and characterization of riverine suspended particulate material (SPM): the Sava river (Croatia). // Third Congress of Geologists of Republic of Macedonia
Struga, 2016. str. 169-170 (poster, podatak o recenziji nije dostupan, prošireni sažetak, znanstveni)

Ciglencečki, Irena; Cvitešić, Ana; Orlović-Leko, Palma; Frka, Sanja; Bačić, Niko; Mikac, Nevenka
Trace metals in water soluble fraction of marine aerosols. // COST Action TD1105 - New Sensing Technologies for Air-Pollution Control and Environmental Sustainability - Fifth Scientific Meeting
Sofija, Bugarska, 2015. (predavanje, domaća recenzija, pp prezentacija, znanstveni)