

## Sadržaj:

1. UVOD .....	1
1.1 Morska Jezera na Jadranskoj obali RH .....	5
2. MORSKO JEZERO MIR .....	7
2.2 Temeljne karakteristike sedimenta .....	7
2.2.1 Granulometrijske karakteristike .....	8
2.3 Vertikalne raspodjele fizičko-kemijskih parametara u stupcima vode .....	9
2.3.1 Otopljeni i partikulatna organska tvar .....	11
2.3.2 Ukupna organska tvar .....	12
2.3.3 Raspodjela reduciranih sumpornih vrsta i pojava anoksije .....	13
2.4 Raspodjela elemenata u vodi i sedimentu .....	14
2.4.1 Raspodjela metala u tragovima u vodi .....	14
2.4.2 Raspodjela makro i mikro elemenata u sedimentu .....	18
2.4.3 Analiza glavnih komponenata u sedimentima .....	19
2.5 Zaključci .....	24
3. MLJETSKA MORSKA JEZERA .....	26
3.1 Fizičko-kemijski parametri .....	27
3.1.1 Temperatura vode .....	27
3.1.2 pH .....	28
3.1.3 Salinitet .....	28
3.1.4 Otopljeni kisik .....	28
3.2 Metali u tragovima u stupcima vode .....	29
3.2.1 Bakar .....	29
3.2.2 Cink .....	30
3.2.3 Kadmij .....	30
3.2.4 Olovo .....	31
3.2.5 Živa .....	32
3.3 Metali u sedimentima .....	33
3.3.1 Granulometrijske karakteristike .....	33
3.3.2 Fizičko-kemijski parametri sedimenta .....	33
3.3.3 Raspodjela metala u sedimentima .....	34
3.4 Zaključak .....	37
4. ZAKLJUČAK I PREPORUKE ZA DALJNJA ISTRAŽIVANJA .....	38
5. Literatura: .....	41
6. Prilog 1 .....	43

## 1. UVOD

Morska jezera su rijetki krški geološki i oceanografski fenomeni istočnog dijela jadranske obale u Republici Hrvatskoj. To su većim dijelom relativno male, izolirane cjeline morske vode, odnosno vodna tijela. Morska jezera su nastala uglavnom krajem zadnjeg ledenog doba kada se morska razina podigla za otprilike 120 metara te su se kroz brojne podzemne pukotine i krške depresije u kršu ispunile morem.

Voda morskih jezera razlikuje se od okolnog mora posebno zbog brzih promjena fizikalno-kemijskih svojstava (salinitet, temperatura, otopljeni kisik, pH, nutrijenti i redoks potencijal) kako vodenog stupca tako i sedimenata, pa treba utvrditi razmjere razlika i potrebu izdvajanja morskih jezera iz grupiranog vodnog tijela priobalnih voda. Jedinstvena su po svojim kemijskim, biološkim i geološkim karakteristikama i vrlo osjetljivi ekosustavi zbog relativno male dubine u odnosu na površinu te specifičnih hidrogeoloških i biogeokemijskih karakteristika.

Prema limnološkim karakteristikama morska jezera se dijele na holomiktična i meromiktična jezera (slika 1). Holomiktična morska jezera imaju kontakt (podvodni ili površinski) s otvorenim morem i izmjena vode i cirkulacija ovisi o plimi i oseki. Meromiktična jezera nemaju vidljiv kontakt s otvorenim morem osim kroz pore u krškim stijenkama. Takva jezera su bitno osjetljivija na meteorološke promjene, pa se često tijekom ljetnih mjeseci u pridnenim slojevima bilježe hipoksični/anoksični uvjeti koji bitno utječu na biogeokemijske procese u tim vodnim tijelima (Hanzawa, 2012).



**Slika 1** klasifikacija morskih jezera prema limnološkim karakteristikama

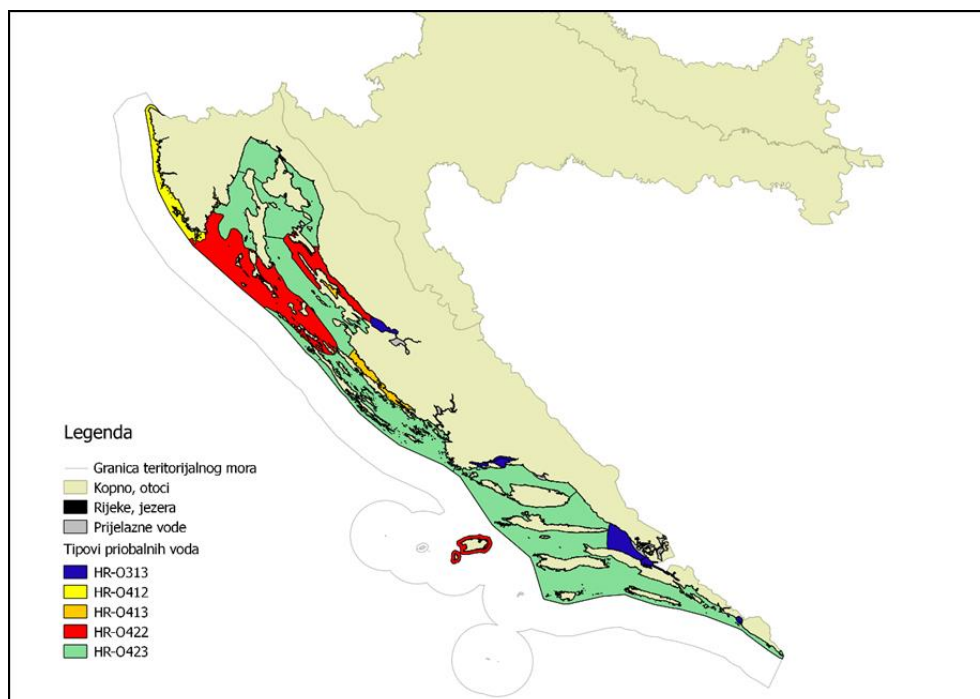
Klasifikaciju jezera općenito vrlo je teško izvršiti prema geomorfologiji i porijeklu, hidrogeologiji i prema primarnog produkciji (oligo/eutrofna jezera). Važna karakteristika morskih jezera je i dinamika miješanja vodenog stupca pa su klasificirana u monomiktična jezera u kojima se vodeni stupac miješa jednom godišnje i polimiktična u kojima se voda miješa cijelu godinu što je posebno karakteristično za plitka morska jezera (Boehrer i Schultze, 2008).

Zašto su važna ispitivanja morskih jezera? Morska jezera su prirodni sustavi koji zbog male površine reagiraju na vanjske utjecaje vrlo brzo. Stoga je u njima vrlo jednostavno u kratkom vremenskom roku

pratiti biogeokemiju metala u tragovima kao i organske tvari, eutrofikaciju zbog prekomjerne produkcije organske tvari i nastajanja hipoksičnih/anoksičnih uvjeta i to u stupcu vode i sedimentima.

Morska jezera nisu uključena u sustavno praćenje stanja voda u RH, već jedino u okviru grupiranih vodnih tijela kojima pripadaju te ne postoje sustavno prikupljeni podaci o fizikalno-kemijskim pokazateljima (salinitet, temperatura, otopljeni kisik, pH) ni koncentracija prioriternih i prioritno-opasnih tvari u vodenom stupcu, sedimentima i/ili bioti.

Najbolji primjeri morskih jezera su Veliko i Malo jezero na otoku Mljetu kao poluotvoreni sustavi i jezero Mir kao zatvoreni sustav. Mljetka jezera se nalaze unutar grupiranog vodnog tijela s oznakom O-HRO423-MOP (uključeno more od Prevlake do Rta Ploče i do Splitskog kanala, uključujući područja Mljetskog, Lastovskog, Korčulanskog, Hvarskog i Viškog kanala) koje pripada tipu s oznakom O423 i predstavlja euhalino priobalno more sitnozrnatog sedimenta (slika 2) (Hrvatske vode, 2013). Navedeno grupirano vodno tijelo sadrži 53 sastavnice s obzirom na vrstu zaštite pojedinog područja, a dijelom se nalazi i u području zaštite Natura 2000. Morsko jezero Mir na Dugom otoku sastavni je dio grupiranog vodnog tijela oznake O-HRO423-KOR (Kornati i šibensko priobalje) koje pripada istom tipu kao O-HR423-MOP, a sadrži čak 110 sastavnica s obzirom na različite vrste zaštite i također je djelomično sastavni dio područja zaštite Natura 2000.



**Slika 2** Prikaz grupiranih vodnih tijela priobalnih voda prema klasifikaciji Hrvatskih voda.

Prikupljanje podataka dosadašnjih istraživanja morskih jezera omogućit će stvaranje baze podataka na jednom mjestu, a njihova analiza kritički pristup prema potrebnim ispitivanjima u budućnosti kao i

prijedlogu monitoringa čija provedba se planira u okviru izrade ovog elaborata. Prikupljene podatke treba usporediti s podacima sustavnog monitoringa priobalnih voda i utvrditi razmjere razlika u stanju priobalnih voda i voda morskih jezera. Na temelju i prethodnih istraživanja i provedenog monitoringa u okviru izrade ovog elaborata treba razdvojiti vodna tijela morskih jezera s točno određenom granicom razdvajanja.

Budući se neke opasne tvari u vodi nalaze u vrlo niskim koncentracijama te se teško ili nikako ne mogu mjeriti zbog ograničenja analitičke opreme u postizanju odgovarajućih granica kvantitativnog određivanja, Uredba daje mogućnost mjerenja u sedimentima ili bioti u kojima su koncentracije više. Da bi se stanje sustava morskih jezera moglo ocijeniti na temelju fizičko-kemijskih parametara i koncentracija metala u sedimenta i/ili bioti treba dati analize postojećih podataka i procijeniti mogućnost propisivanja graničnih vrijednosti za metale u sedimentima i/ili bioti.

Anorganski indikatori antropogenog pritiska u okolišu su metali od kojih su najopasniji su živa, kadmij i olovo. Za te elemente na globalnoj skali utvrđeno je da je antropogeni unos veći od prirodnog, zbog čega dolazi do poremećaja prirodnog biogeokemijskog ciklusa metala pa se akumuliraju u sedimentima i vodenim organizmima, a time ulaze u hranidbeni lanac. Cink i bakar su esencijalni elementi, dakle nužno potrebni za metabolizam organizama, no u povećanim koncentracijama su toksični (Long. et al., 1995).

S obzirom na vrlo promjenjiv i u pojedinim područjima istočne obale Jadrana vrlo visok udio karbonata, zbog boljeg razlučivanja ponašanja pojedinih elemenata u sedimentima, potrebno je njihove koncentracije normalizirati. Normalizacija se temelji na ideji da se sadržaj metala u sedimentima mijenja sukladno promjeni sadržaja elementa litogene komponente (Al, Fe, Li ili Ti) ukoliko nije antropogenog porijekla (Loring, 1991).

Najčešće korišten element za normalizaciju je aluminij iz skupine alumosilikata, minerala najzastupljenijih u finoj frakciji sedimenta. Zbog njegovog uglavno terigenog porijekla, zanemarivog unosa antropogenim djelovanjem te konzervativnog ponašanja u vodenim sustavima, normalizacijom na aluminij uklanjaju se granulometrijske i mineraloške varijabilnosti u sedimentu (Daskalakis i O'Connor, 1995; Covelli i Fontolan, 1997. Herut i Sandler, 2006).

Za ocjenu ekotoksičnih učinaka metala u sedimentima definira se ERL (Effect Range Low) kao donja granica i ERM (Effect Range Medium) kao gornja granica za ocjenu ekotoksičnih efekata koji su dobiveni iscrpnim toksikološkim istraživanjima. Dio kriterija za ocjenu stanja sedimenata koje koristi OSPAR preuzet je iz znanstvene literature (Long i sur., 1995). ERL and ERM trebaju biti uzimane s oprezom jer one nisu granične vrijednosti koje će nedvosmisleno ukazivati da li će doći do ekotoksičnog efekta, s obzirom da je to odnos između ukupnih koncentracija i efekta toksičnosti (O'Connor et al., 2004).

Dodatni razlog zbog koje izračunate ERL i ERM vrijednosti nisu pouzdane je činjenica da nije uzeta u obzir veličina čestica koja igra značajnu ulogu u masenim udjelima onečiđujućih tvari u sedimentima. Naime, uzimajući u obzir te vrijednosti za procjenu zagađenja sedimenata, ERL vrijednosti vrlo često će biti prevelike, posebno kod sitnozrnatih sedimenata.

Tablica 1 Kriteriji za ocjenu stanja okoliša s obzirom na metale u morskim sedimentima (OSPAR, 2004, 2009) i EPA (usvojeno od OSPAR).

Metal	Normalizirano na 5% Al (mg kg <sup>-1</sup> s.t.)		EPA	
	BC	BAC	ERL	ERM
Hg	0,05	0,07	0,15	0,71
Cd	0,20	0,31	1,2	9.6
Pb	25	38	47	218
Cu	20	27	34	270
Cr	60	81	81	370
Zn	90	122	150	410

ERL vrijednost je definirana kao donjih 10 % koncentracija iz kompleta podataka u sedimentu koji su povezani s biološkim učincima. ERM je medijan koncentracija povezanih s biološkim učincima. Važno je napomenuti da vrijednosti ERL i ERM nisu normalizirane na Al, niti na organski ugljik, za razliku od BC i BAC, pozadinske vrijednosti zagađivala, koje su normalizirane na 5 % Al.

Raspodjela koncentracija metala u sedimentima u priobalnim vodama i morskim jezerima hrvatskog dijela Jadrana svakako pružaju uvid u prostornu raspodjelu metala ukazujući na područja pod jačim antropogenim pritiscima (Mlakar i sur, 2014). Međutim, za procjenu pozadinskih koncentracija metala u sedimentima njihovu opterećenost i konačno procjenu stanja okoliša nužno je odrediti i dodatne parametre. Za točno tumačenje koncentracija metala u sedimentima potrebno je uzeti u obzir i granulometrijske karakteristike sedimenta i udio organske tvari, a uz koncentracije metala preporuka je kvantificirati i koncentracije Al ili Li koji su vezani uz litogenu komponentu sedimenta, kao i udio karbonata. Iz navedenog slijedi da većina dostupnih podataka o koncentracijama metala u sedimentu nisu dovoljni za točno tumačenje stanja morskog okoliša zbog nedostatka postupka normalizacije te utvrđivanja pozadinskih koncentracija preuzetih iz OSPAR-a (2009), kako bi se rezultati pravilno tumačili u utvrđivanju stanja okoliša morskih jezera. Normalizacija se temelji na ideji da se sadržaj metala u sedimentima mijenja sukladno promjeni sadržaja elementa litogene komponente (Al, Fe, Li ili Ti), ukoliko nije antropogenog porijekla.

Usporedimo li raspodjelu normaliziranih koncentracija Cd, Cr, Cu, Pb i Zn u sedimentima na području sjevernog, srednjeg i južnog Jadrana proizlazi da se navedeni sedimenti statistički značajno razlikuju ( $p < 0.05$ ) po masenom udjelu Cd ( $p_{Al} = 0.009$ ;  $p_{Li} = 0.015$ ) i Pb ( $p_{Al} = 0.012$ ;  $p_{Li} = 0.044$ ), dok za preostale elemente, Cr, Cu i Zn, nije uočena statistički značajna razlika različitih dijelova hrvatskog priobalja. Rezultati analize upućuju na statistički značajne razlike između sedimenata sjevernog i srednjeg Jadrana s obzirom na udio kadmija te srednjeg i južnog Jadrana s obzirom na udio olova. Najveće obogaćenje ovima metalima uočeno je u oba slučaja za sedimente srednjeg Jadrana što ukazuje na antropogeni doprinos.

### 1.1. Morska Jezera na Jadranskoj obali RH

U ovom elaboratu obradit će se podatci dva tipa morskih jezera na Jadranskoj obali. Morsko jezero Mir na Dugom otoku (slika 3) koje jezero zatvorenog tipa odnosno kontakt s otvorenim morem je samo kroz pukotine u krškim stijenama, a morske mijene su reducirane ali prisutne i pokreću izmjenu vode, te Veliko i Malo jezero na otoku Mljetu koja su zapravo duboki zaljevi koje je ispunilo more, a voda cirkulira kroz uske i plitke kanale i u njima se smjenjuju plima i oseka (slika 4). U morskim jezerima vrlo je česta slojevitost vodenog stupca prema gustoći, temperaturi, salinitetu, koncentraciji kisika i povremenoj anoksiji pri dnu. Slanost voda u morskim jezerima nešto je manja u proljeće i jesen nego u okolnom moru, zbog količine oborina. Ljetna temperatura mora u jezerima je i do 4 °C veća od one na otvorenom moru čime je pojačano isparavanje vode, a time i se povećava i salinitet.



**Slika 3** Morsko jezero Mir u Parku prirode Telašćica na Dugom otoku.



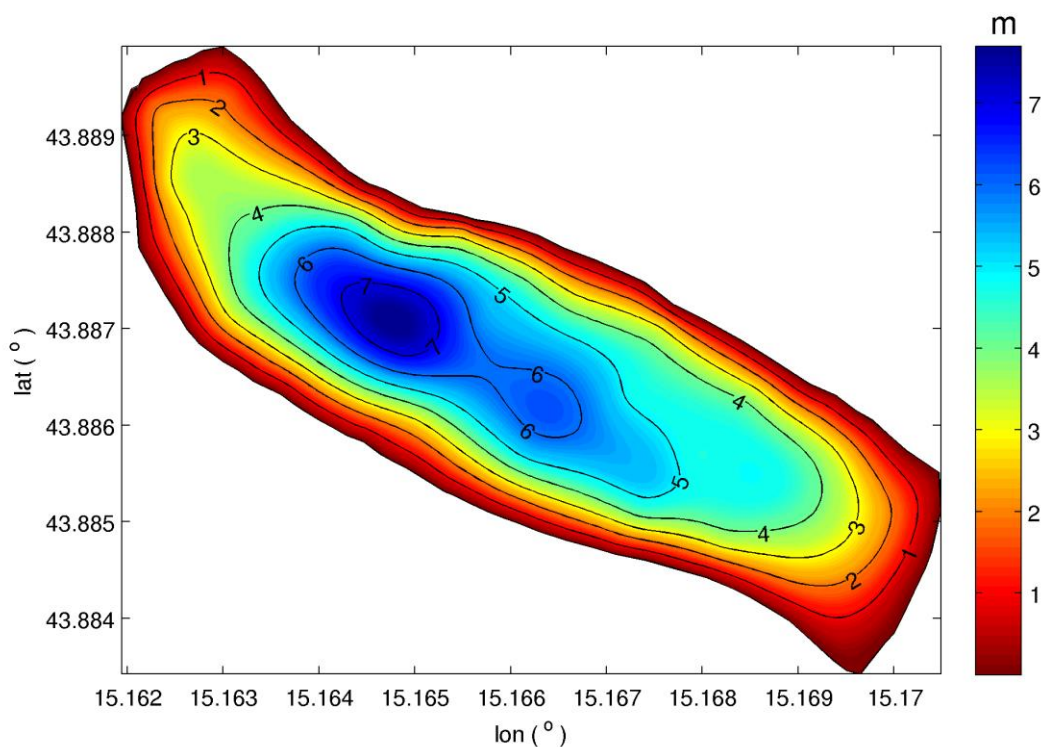
**Slika 4** Morska jezera u Nacionalnom parku Mljet na otoku Mljetu.

## 2. Morsko jezero mir

### 2.1. Batimetrija

Vrijednosti dubina mjerene su na 35 lokacija kako bi se konstruirala batimetrijska mapa (Slika 5). Globalni pozicijski sustav (The Global Positioning System - GPS) daje informaciju o položaju svake mjerne točke kako uz obalu jezera tako i na svim točkama u vodnom tijelu. Tehnika aproksimacije Gridfit korištena je za dobivanje batimetrijskog modela, a Gridfit Matlab potprogram je regresijska metoda (D'Errico 2010). Gridfit izgladivanje parametara korišteno je kako bi smanjila odstupanja od mjerenih podataka.

Fizički parametri jezera Mir procijenjeni su iz dobivenog batimetrijskog modela: prosječna dubina 3.33 m, maksimalna dubina od 7.7 m, duljina obale 2119 m, površina jezera 204155 m<sup>2</sup>, i volumen 679836 m<sup>3</sup>.



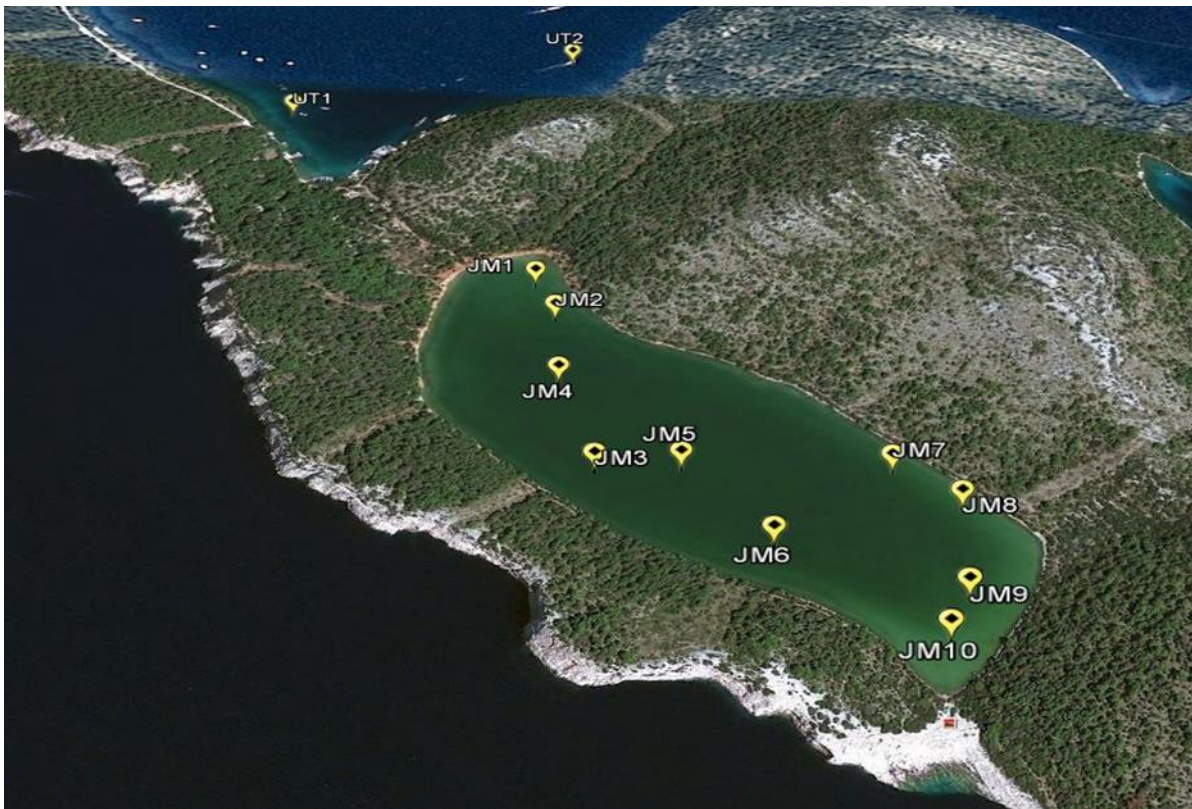
**Slika 5** Batimetrijska mapa jezera Mir

### 2.2. Temeljne karakteristike sedimenta

Odmah nakon uzorkovanja u svibnju i u rujnu u svježim, neobrađenim uzorcima sedimenta s odabranih lokacija (JM2, JM4, JM5, JM6 i JM9), izmjeren je redoks potencijal ( $E_h$ ).  $E_h$  vrijednosti od oko -350 mV u površinskom sloju sedimenta, ukazuje da su na svim lokacijama anoksični uvjeti. Takve vrijednosti redoks potencijala u površinskom sloju sedimenta, odnosno u pornoj vodi, ukazuju na intenzivnu razgradnju organske tvari. Vrijednosti pH u pridненоj vodi iznad sedimenta su sukladne



onima izmjerenim u pridnom sloju vode i iznose oko 7, što također ukazuje na razgradnju organske tvari (Mlakar i sur., 2015).

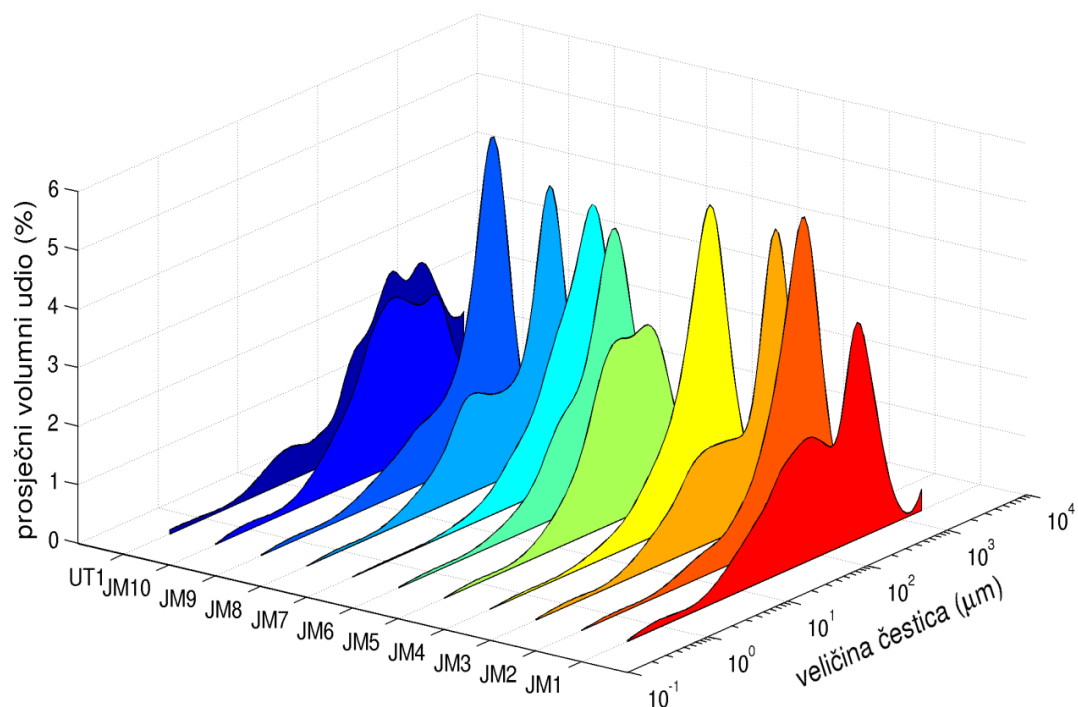


**Slika 6** Satelitska fotografija istraživanog područja jezera Mir u Uvale Telašćica s oznakama mjesta na kojima su uzimani uzorci vode i sedimenata za granulometrijsku analizu.

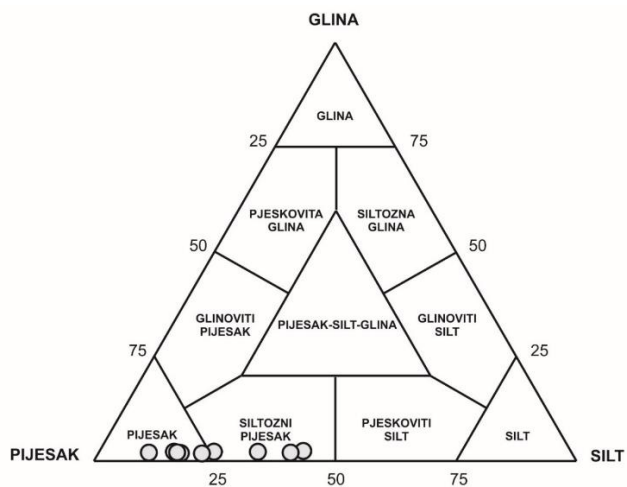
### 2.2.1. Granulometrijske karakteristike

Granulometrijska analiza napravljena je na uzorcima površinskih sedimenata jezera Mir i Uvale Telašćica (Slika 6). Granulometrijske krivulje raspodjele veličine čestica sedimenata duž jezera (Slika 7) pokazuje slične karakteristike između svih postaja. Dva uzorka sedimenta iz jezera koja odskaču od ostalih su JM5 i JM10, zbog povećanog udjela siltne komponente u usporedbi s ostalim sedimentima. Uzorak UT1 bitno je drugačiji od uzoraka uzetih iz jezera Mir zbog velikog udjela krupnih čestica, stoga je prethodno granulometrijskoj analizi prosijan kroz sito od 2 mm.

Volumni udjeli ukazuju tri osnovne granulometrijske klase: gline (čestice  $<4 \mu\text{m}$ ), silta (čestice  $4\text{-}63 \mu\text{m}$ ) i pijeska (čestice  $63\text{-}2000 \mu\text{m}$ ). Granulometrijske karakteristike sedimenata na lokacijama JM1-JM10 i u uvali Telašćica (UT1) pokazuju da se radi o sedimentima u kojem prevladavaju čestice veličine pijeska. Slika 8 prikazuje klasifikaciju analiziranih uzoraka sedimenata prema Shepardu (1954). Prema navedenoj klasifikaciji uzorci JM2, JM4, JM7, JM9 i UT su klasificirani kao pijesak, a uzorci JM1, JM3, JM5, JM6, JM8 i JM10 kao siltozni pijesak.



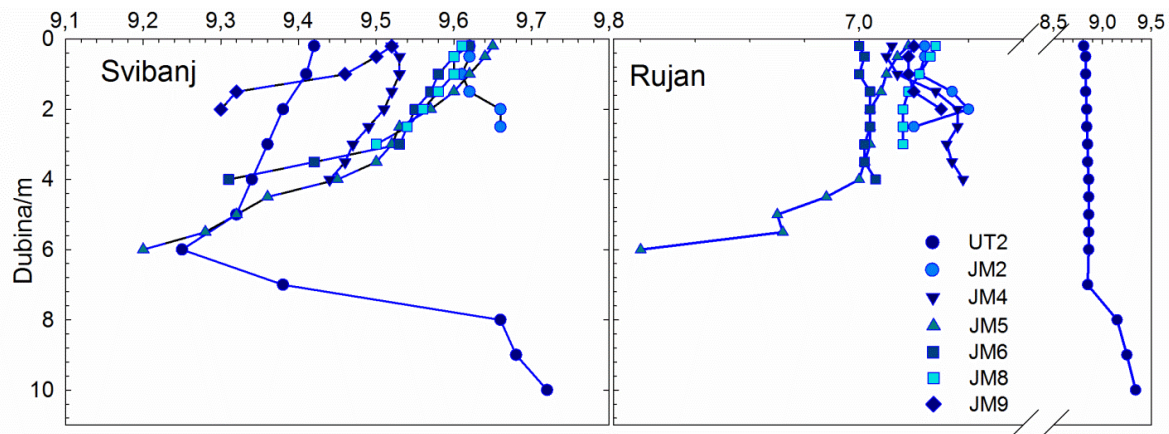
**Slika 7** Granulometrijska raspodjela površinskih uzoraka sedimenata jezera Mir (JM) i Uvale Telašćica (UT).



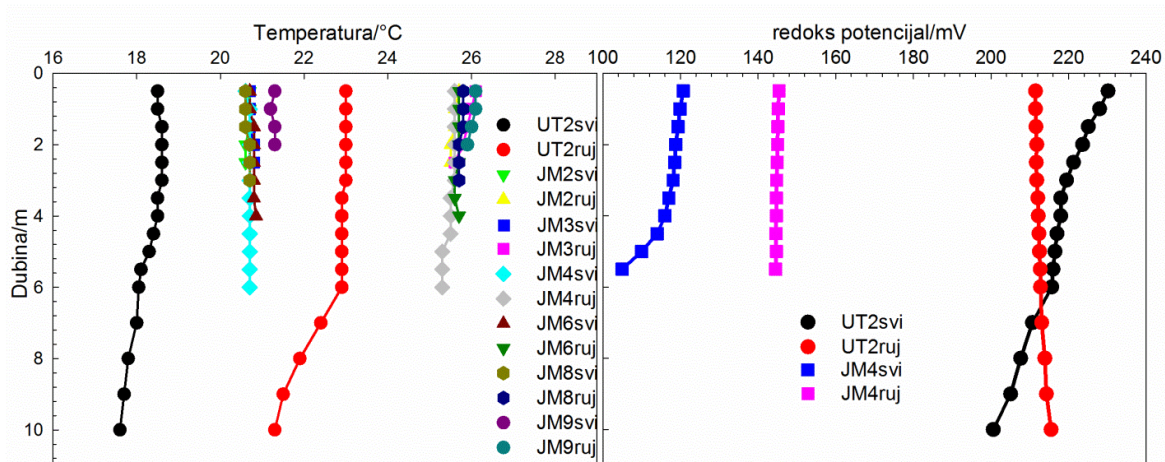
**Slika 8** Shepardova klasifikacija analiziranih sedimenata jezera Mir.

### 2.3. Vertikalne raspodjele fizičko-kemijskih parametara u stupcima vode

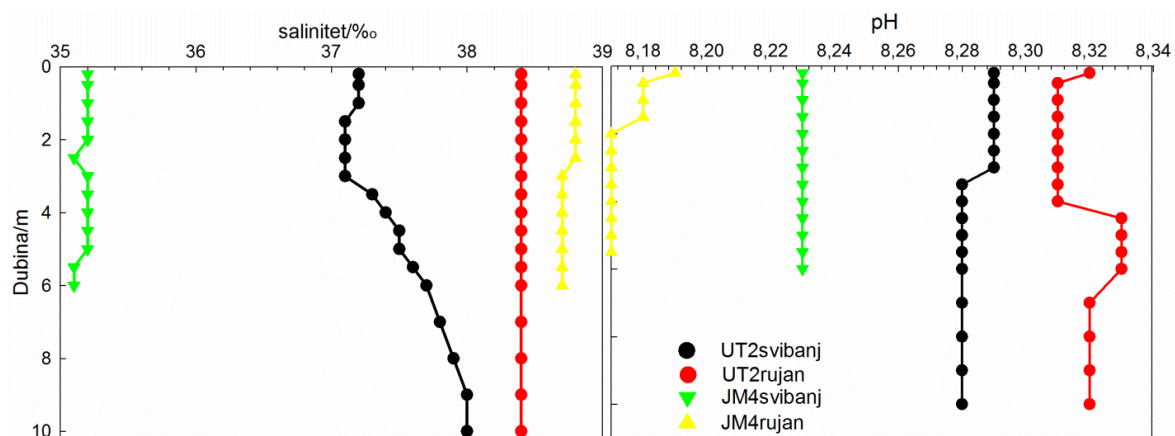
Variranje temeljnih fizičko-kemijskih parametara (temperature, vodljivosti, pH i koncentracije otopljenog kisika) po vertikali morske vode jezera Mir i uvale Telašćica na odabranim postajama, izmjenjenih u svibnju i rujnu 2013. godine, prikazani su na slikama 9a, 9b i 9c, a podatci svih izmjenjenih vrijednosti navedenih parametara nalaze se u Prilogu u Tablicama 1 i 2.



Slika 9a. Raspodjela otopljenog kisika u vodenom stupcu jezera Mir i Uvale Telašćica.



Slika 9b. Raspodjele temperature i redoks potencijala u vodenom stupcu jezera Mir i Uvale Telašćica.



Slika 9c. Raspodjela saliniteta i pH po vodenom stupcu jezera Mir i uvale Telašćica.

**Raspodjele otopljenog kisika** po vodenom stupcu na različitim postajama jezera Mir i u uvali Telašćica u svibnju i rujnu (predsezonsko i sezonsko razdoblje) prikazane su na slici 9a. Otopljeni kisik jedan je od ključnih parametara za procjenu stupnja eutrofikacije i razvoja anoksičnih uvjeta u jezeru Mir. Razgradnjom organske tvari nastale primarnom produkcijom dolazi do pojačane potrošnje kisika i

pojave hipoksičnih uvjeta na dnu jezera. U uvali Telašćica koncentracija otopljenog kisika je podjednaka u svibnju i u rujnu, osim što je u rujnu zbog nižih temperatura na dubinama većim od 10 m koncentracija kisika u pridnenom dijelu jednaka onoj u površinskom dijelu u svibnju. Vodenom stupcu jezera Mir u svibnju koncentracije otopljenog kisika u svibnju gotovo su jednake kao u uvali Telašćica s blagim padom prema dnu, dok su u rujnu manje za više od 20% i podjednake su po vodenom stupcu. Varijacija u koncentracijama kisika u vodenom stupcu zabilježena je na postaji JM4 na kojoj je jezero najdublje, od 7,1 do 6,6 mg/L.

**Temperatura** u vodenim stupcima se na svim mjernima mjestima uglavnom nije mijenjala (Slika 9b). Temperatura u svibnju u uvali Telašćica iznosila je oko 18 °C dok je u jezeru Mir bila oko 21 °C kroz cijeli vodeni stupac. U rujnu je temperatura morske vode u uvali Telašćica iznosila oko 23 °C do 10 m dok se u dubljim slojevima (do dubine od 25 m) spuštala do 18,7 °C. U jezeru Mir na svim mjernim postajama temperatura u stupcu vode iznosila je oko 26 °C.

**Redoks potencijal** u uvali Telašćica u svibnju i u rujnu ima vrijednosti kroz vodeni stupac karakteristične za otvoreno more (oko 220 mV), dok su vrijednosti na postajama u jezeru Mir negativnije i do 100 mV što je karakteristično za zatvorene vodene sustave u kojima prevladavaju reducirajući uvjeti (Slika 9b). Reducirajući uvjeti u vodnom tijelu podrazumijevaju povišene koncentracije hranjivih soli, odnosno organske tvari.

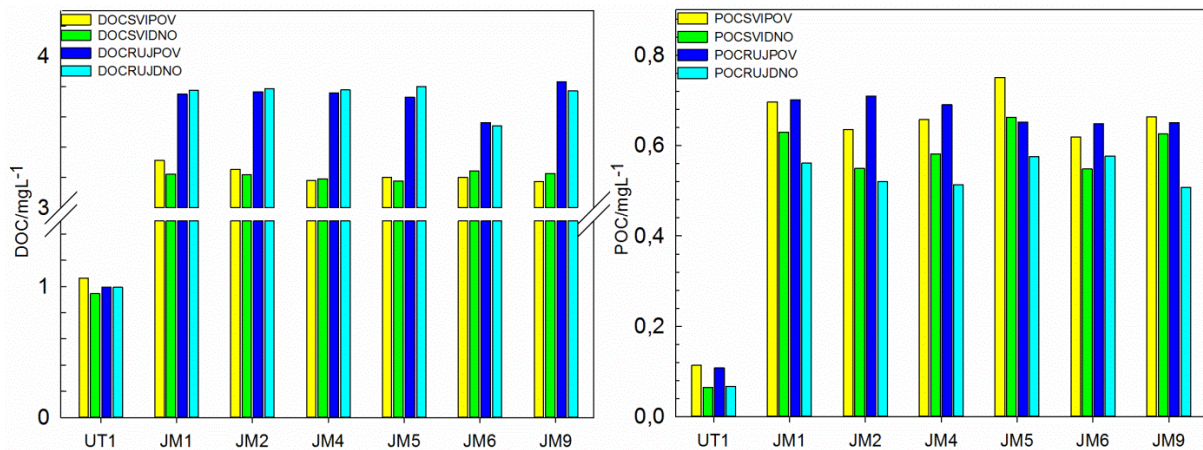
**Salinitet** u morskoj vodi uvale Telašćica u svibnju i rujnu po vodenom stupcu se gotovo ne mijenja (Slika 8c), dok je u jezeru Mir razlika u salinitetu s obzirom na sezonu bitna. Naime, u svibnju salinitet morske vode u jezeru (~ 35 ‰) je manji nego u uvali Telašćica zbog činjenice da izmjene vode s okolnim morem gotovo nema, pa je morska voda razrijeđena kišnicom. U rujnu je salinitet u jezeru viši (~ 39 ‰) nego u okolnom moru zbog sušnog ljetnog razdoblja i isparavanja vode iz jezera.

**pH** vrijednosti izmjerene u vodenim stupcima uvale Telašćica i jezera Mir i u svibnju i u rujnu iznose oko 8,2, što je uobičajena vrijednost za morsku vodu otvorenog mora (Slika 9c).

### 2.3.1. Otopljena i partikulatna organska tvar

Organska tvar u prirodnim vodama izvor je hrane i energetske temelj za opstanak organizama u vodi, važna je komponenta biogeokemijskog sustava i barometar je promjene klime, uglavnom povezane s problemom rasta sadržaja CO<sub>2</sub>. Organska tvar utječe na stanje, raspodjelu i sudbinu drugih tvari u ekosustavu jezera Mir, posebice tragova metala i organskih zagađivala, te je stoga važno odrediti svojstva organskih tvari, a i mogućnost utjecaja na druge tvari i procese. Jedna od najvažnijih informacija o organskoj tvari u vodama dobiva se ispitivanjem sadržaja ugljika u smjesi organskih spojeva raspodijeljenih u otopljenoj (otopljeni organski ugljik-DOC) i suspendiranoj (partikulatni organski ugljik-POC) frakciji. Najveći dio organske tvari u prirodnim vodama površinski je aktivan i ima

važnu ulogu u ciklusu ugljika jer se adsorpcijskim procesima koncentrira na prirodnim granicama faza vode s atmosferom, sedimentom i živom i neživom raspršenom tvari.



**Slika 10** Raspodjela koncentracija otopljene (DOC) i partikulatne (POC) organske tvari u jezera Mir i uvali Telašćica.

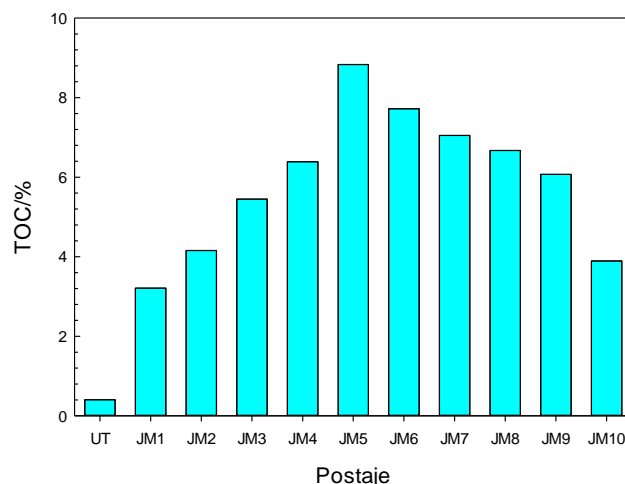
Određene su koncentracije otopljene (DOC) i partikulatne (POC) organske tvari u jezera Mir i uvali Telašćica, koja je referentna postaja. Koncentracije DOC-a u jezera prema onima u Uvali veće su 3 do 4 puta, a POC-a i do 7 puta što je bilo za očekivati s obzirom da je jezero zatvoreni sustav s izraženom anoksijom u pridnenom dijelu jezera. U jezera su koncentracije DOC-a na različitim postajama vrlo su ujednačene s tim da je u svibnju podjednaka koncentracija na površini i na dnu (prosječno 3,2 mg/L), kao i u rujnu kad su koncentracije nešto veće, prosječno 3,75 mg/L što je porast od oko 15% za ljetne mjeseci. Koncentracije POC-a u jezera bitno su više nego u Uvali (oko 7 puta) (Slika 10). Koncentracije POC-a u površinskim i pridnenim uzorcima jezera i u svibnju i u rujnu su vrlo slične i kreću se između 0,619 i 0,709 mg/L u svibnju, odnosno 0,514 i 0,663 mg/L u rujnu. Razlike u koncentracijama POC-a u površinskim i pridnenim uzorcima iznose do 13%. Na temelju tih rezultata može se zaključiti da je zbog zanemarive izmjene voda u jezera prisutna izražena prirodna eutrofikacija. U jezera se stvara organska tvar tijekom cijele godine, bilo u površinskim uzorcima (svježja organska tvar) bilo u pridnenim uzorcima zbog raspadanja mikroorganizama. Više koncentracije otopljene organske tvari u pridnenim uzorcima rezultat je sporih procesa degradacije organske tvari u hipoksičnim/anoksičnim uvjetima.

### 2.3.2. Ukupna organska tvar

Ukupni organski ugljik (TOC-total organic carbon) u sedimentima odnosi se na količinu organske tvari istaložene na dno. Organska tvar ima poseban afinitet prema fino zrnatom sedimentu koji je prisutan u jezera Mir (Slika 11), jer se adsorbira na mineralne čestice. Količina organske tvari koju mjerimo u sedimentima je funkcija količine i brzine taloženja različitih vrsta organske tvari koja nastaje degradacijom u mikrobijalnim procesima. Određivanje ukupnog organskog ugljika je ključna

komponenta u karakterizaciji određenog ekosustava i procjeni korelacije s eutrofikacijskim procesima koji se tamo odvijaju.

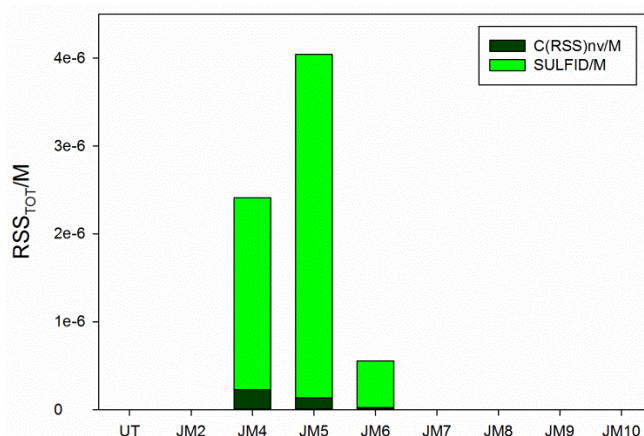
Izmjereni postotni udjeli ukupne organske tvari u sedimentima jezera Mir i uvale Telašćica razlikuju se za 10 do 20 puta. Izmjereni postotni udjeli TOC u sedimentima jezera Mir razlikuju gotovo 100% od obale prema središnjim postajama jezera, odnosno vrijednosti variraju od 4% (JM1, JM10 – priobalni dio jezera) do 8,9% (JM4, sredina jezera na najdubljem dijelu). Isti „otisak“ pokazale su i izmjerene vrijednosti organskog ugljika.



**Slika 11** Raspodjela koncentracija ukupne organske tvari (TOC) u sedimentima jezera Mir i uvale Telašćica.

### 2.3.3. Raspodjela reduciranih sumpornih vrsta i pojava anoksije

Reducirane sumporne vrste (RSS) u pridnenom sloju vodenog stupca jezera Mir detektirane su u značajnijim koncentracijama samo u ljetnim mjesecima i to na postajama JM4, JM5 i JM6 koje se nalaze na sredini jezera, dakle u najdubljim slojevima stupca vodnog tijela - jezera.



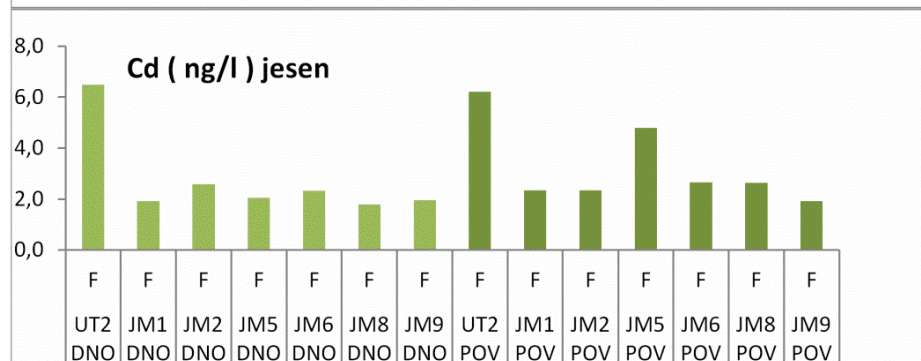
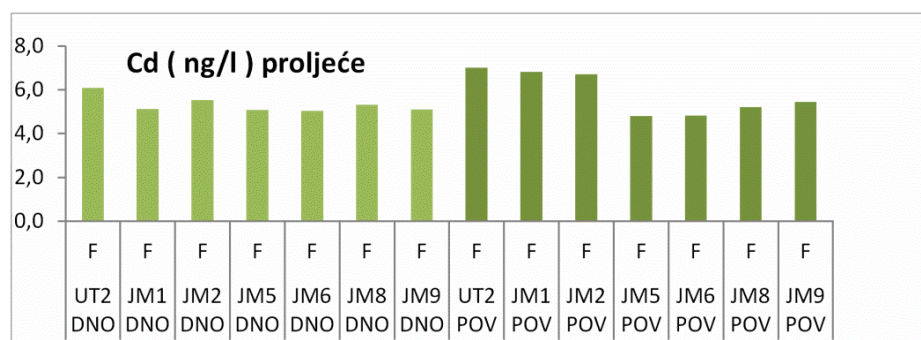
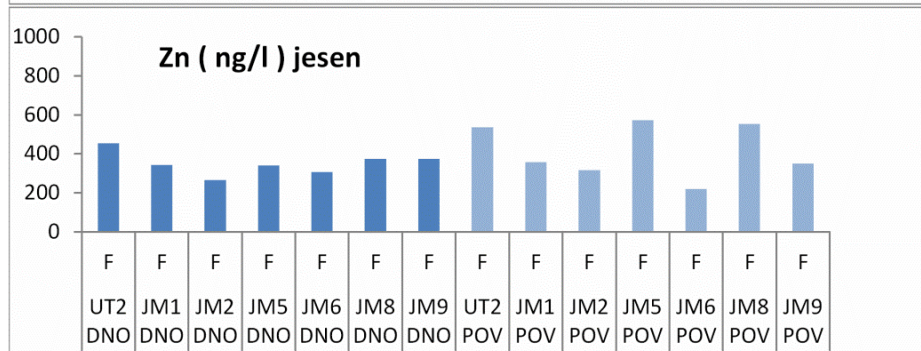
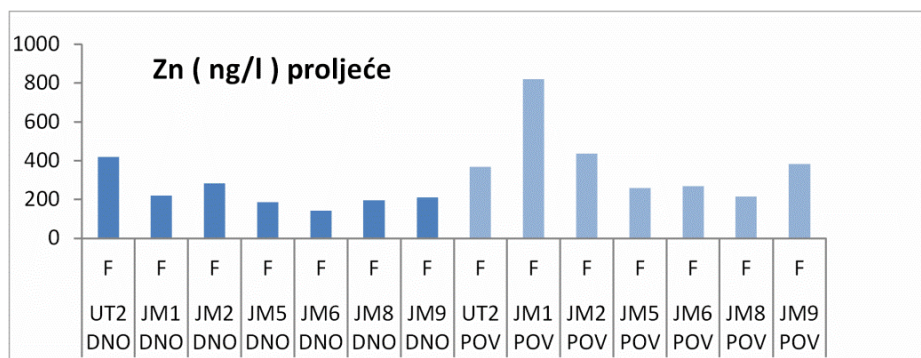
**Slika 12** Raspodjela koncentracija reduciranih sumpornih vrste (RSS)<sub>TOT</sub> u pridnenom sloju vode jezera Mir i uvale Telašćica.

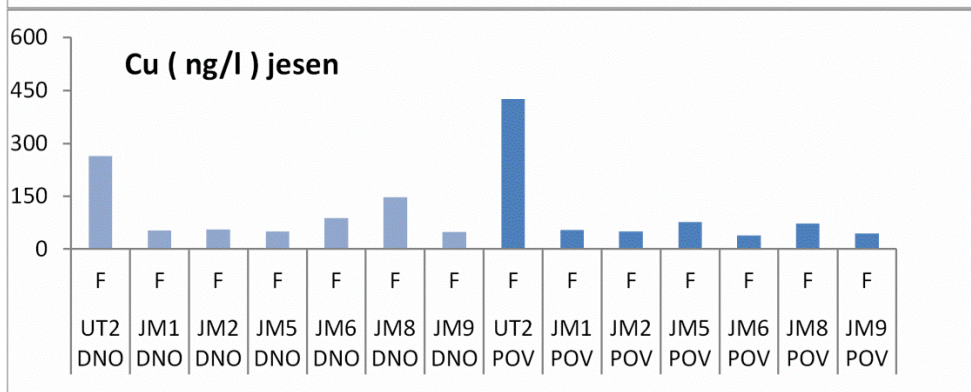
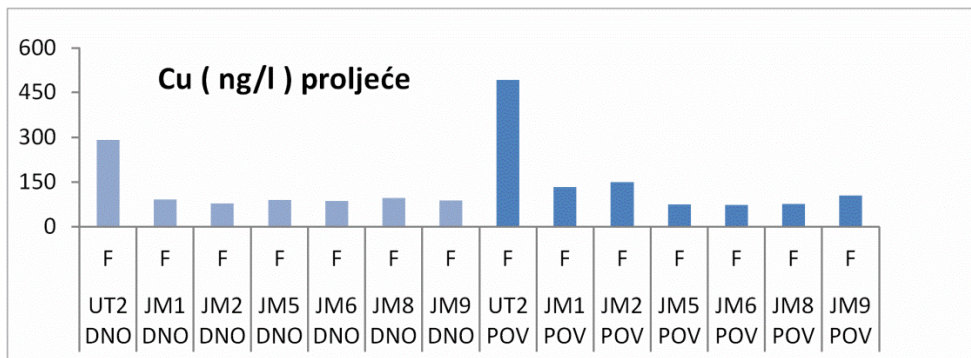
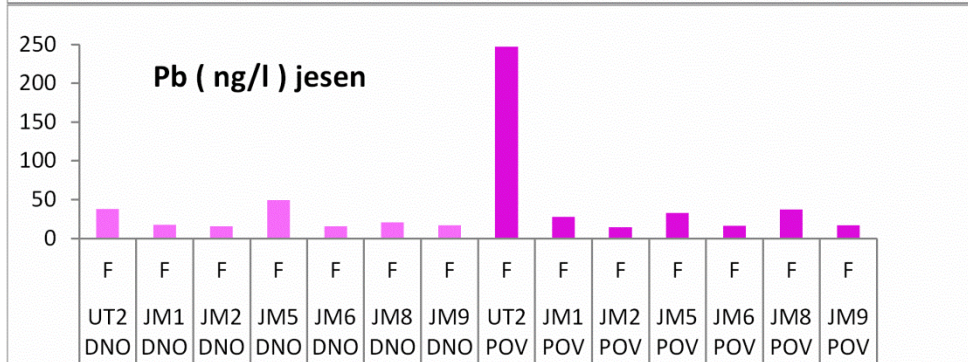
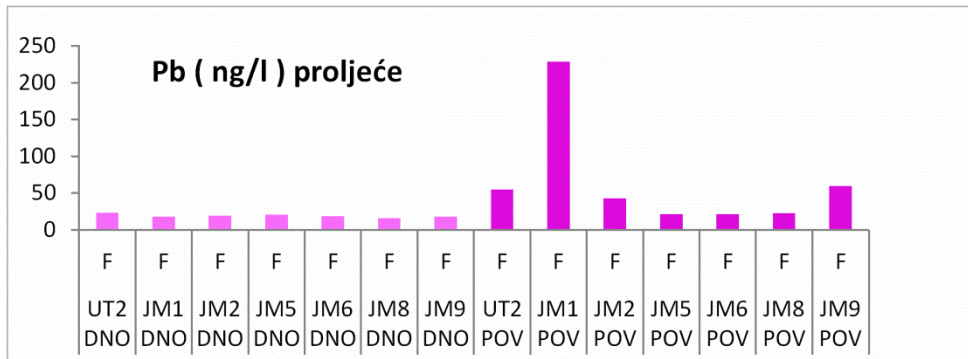
Koncentracija RSS<sub>TOT</sub> je zbroj koncentracija nehlapivih sulfida i elementarnog sumpora koji ostaje nakon zakiseljavanja i dušiciranja uzorka (RSS<sub>nv</sub>) (Slika 12). Ti rezultati su u skladu s izmjerenim

koncentracijama kisika na tim postajma, odnosno pojavom anoksičnih uvjeta u pridnom sloju sredine jezera. Najveća ukupna koncentracija reduciranih sumpornih vrsta, u najvećem postotku sulfida (oko 95%), je izmjerena na postaji JM5 ( $4,04 \times 10^{-6}$  M).  $RSS_{TOT}$  je također detektiran na postajama JM4 –  $2,41 \times 10^{-6}$  M i JM6 –  $5,54 \times 10^{-7}$  M.

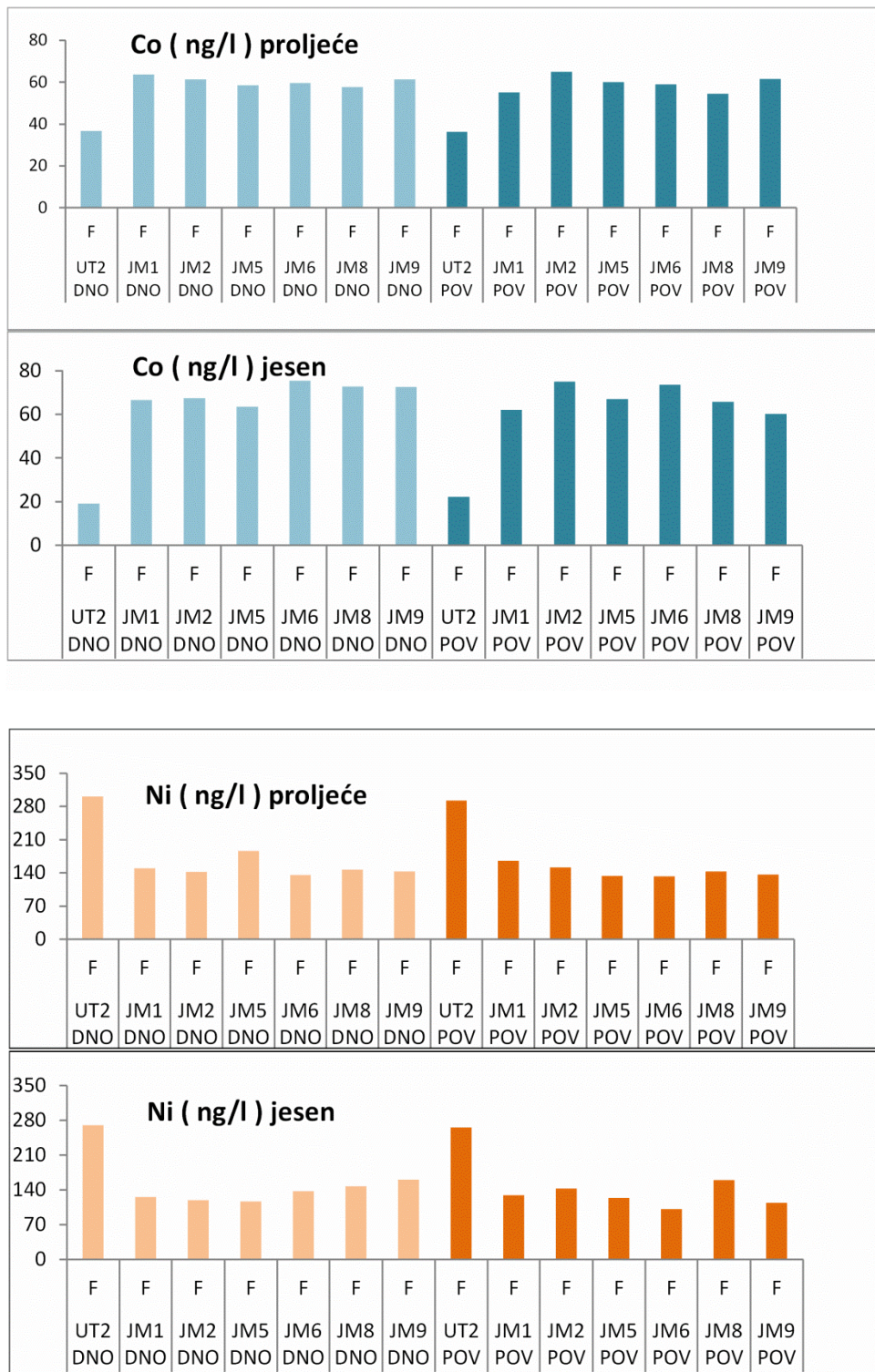
## 2.4. Raspodjela elemenata u vodi i sedimentu

### 2.4.1. Raspodjela metala u tragovima u vodi









**Slika 13.** Raspodjela otopljenih tragova metala u vodenom stupcu jezera Mir i uvale Telašćica u svibnju i rujnu 2013.

Izmjerene koncentracije ukupnih i frakcije otopljenih tragova metala u vodi jezera Mir i uvale Telašćica u svibnju i rujnu (prije i poslije turističke sezone) mogu ukazati na razinu antropogenog opterećenja voda PP Telašćica, utjecaj prirodnih procesa, izvore i načine unosa u taj vodeni sustav. U vodi jezera

Mir mjerene su koncentracije tragova metala (Zn, Cd, Pb, Cu, Ni i Co). Izmjerene su ukupne koncentracije metala i koncentracije otopljenih metala. Analizirane su raspodjele metala u površinskom sloju vode i u pridnenim uzorcima, kako bi se povezao utjecaj fizičko-kemijskih parametara, prisutnost organske tvari i količine suspendirane tvari.

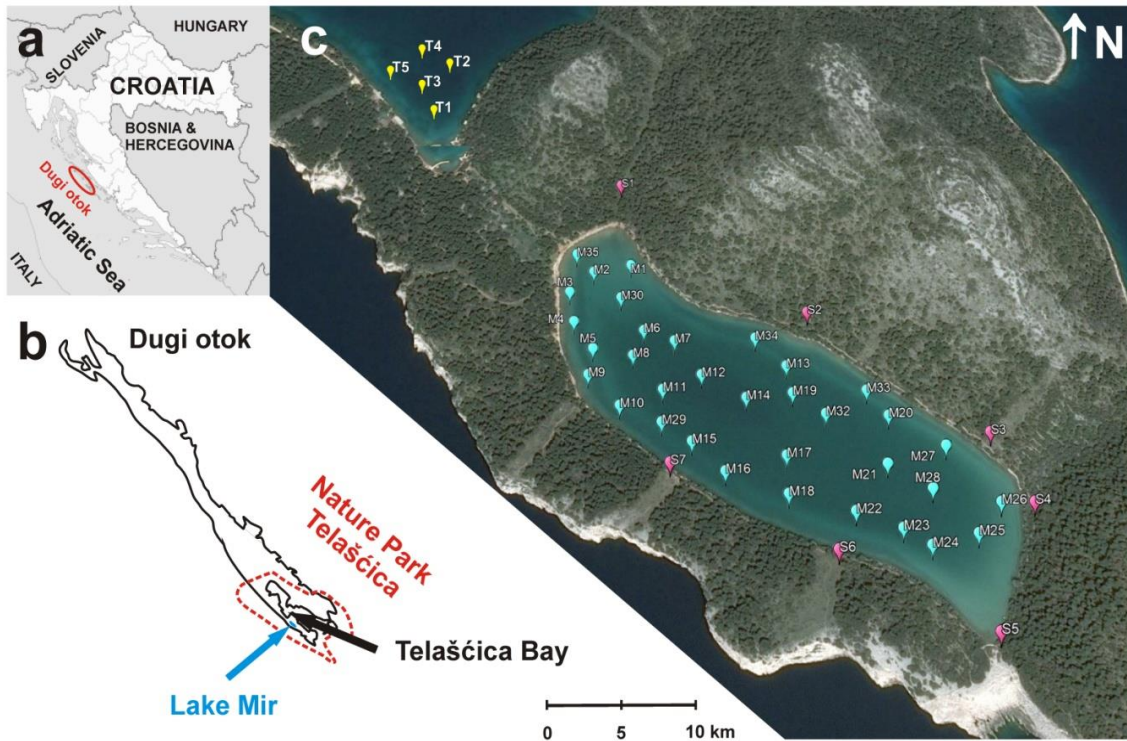
Na Slici 13 prikazane su izmjerene otopljene koncentracije tragova metala Zn, Cd, Pb, Cu, Ni i Co u površinskim i pridnenim uzorcima u svibnju i rujnu 2013. godine. Na postaji UT2 izmjerene koncentracije tragova metala nisu u skladu s koncentracijama nađenim u jezeru Mir koje je, kako je već u uvodnom dijelu napomenuto, poseban ekosustav s obzirom na sve parametre koji su mjereni (fizičko-kemijski, organska tvar). Izmjerene koncentracije otopljenog Cu, Cd i Ni su bitno veće tijekom oba uzrokovanja nego u jezeru, dok su povećane koncentracije Pb izmjerene u površinskoj vodi u rujnu (Slika 13). Koncentracije otopljenog Zn su ujednačene i u uvali Telašćica i u jezeru Mir, dok su koncentracije Co u uvali značajno manje nego u jezeru. Koncentracije otopljenog Cd u jezeru u svibnju pokazuju znatno veće vrijednosti od onih u rujnu i u površinskim i u pridnenim uzorcima. Koncentracije otopljenog Co su tijekom cijele godine povišene na svim postajama u jezeru, nešto više u pridnenim uzorcima zbog većih koncentracija otopljene organske tvari (DOC) i zbog redoks potencijala koji ukazuje na anoksiju čime dolazi do remobilizacije Co iz sedimenta.

Usporedimo li uzorke površinskih i pridnenih voda jezera Mir, možemo primijetiti da su koncentracije svih mjenjenih elemenata usporedive na većini lokacija, uz iznimku lokacije JM1. Na lokaciji JM1 izmjerene su povećane koncentracije Pb i Zn u površinskoj vodi u proljeće u usporedbi s koncentracijama navedenih elemenata na drugim lokacijama u istom razdoblju uzorkovanja.

Usporedimo li koncentracije metala u površinskim i pridnenim vodama u odnosu na razdoblje uzorkovanja možemo primijetiti da za Co, Cu, Pb i Zn nema značajnije razlike. Jedino je kadmij izmjenjen u većim koncentracijama na lokacijama JM1-JM9 u proljeće u odnosu na jesen. Mjereni elementi su prisutni uglavnom u otopljenom obliku (Cd (66-98 %), Co (79-99 %), Cu (61-98 %), Ni (57-98 %) i Zn (46-99 %)). Jedino se Pb u velikom broju uzoraka u većem dijelu nalazi vezano uz partikulatnu fazu (20-79 %). Koeficijenti korelacije ukazuju na visoku pozitivnu korelaciju (c.c. 0,92-0,99,  $p < 0,05$ ) Co, DOC i TOC u površinskim i pridnenim vodama. Visoka korelacija navedenih elemenata uočena je neovisno o razdoblju uzorkovanja. Iz navedenog slijedi da na koncentracije Co u vodi jezera Mir utječe i biološka produkcija. U nefiltriranim uzorcima površinskih i pridnenih voda uzorkovanim u svibnju dobivena je i pozitivna korelacija (0,69-0,86,  $p < 0,05$ ) Cd, Pb i Zn te visoka pozitivna korelacija (c.c. 0,97,  $p < 0,05$ ) Ni i Cu. Istovremeno je dobivena visoka negativna korelacija (c.c. 0,79-0,96,  $p < 0,05$ ) Co, DOC i TOC s Cu i Ni. U nefiltriranim uzorcima površinskih i pridnenih voda uzorkovanim u rujnu dobivena je i pozitivna korelacija (0,60-0,90,  $p < 0,05$ ) Cu, Pb i Ni. Slično kao i za vode uzorkovane u svibnju, koncentracije Co, DOC i TOC pokazuju negativnu korelaciju s Cu i Ni (c.c. 0,83-0,90,  $p < 0,05$ ) te Cd (c.c. 0,79-0,88,  $p < 0,05$ ).

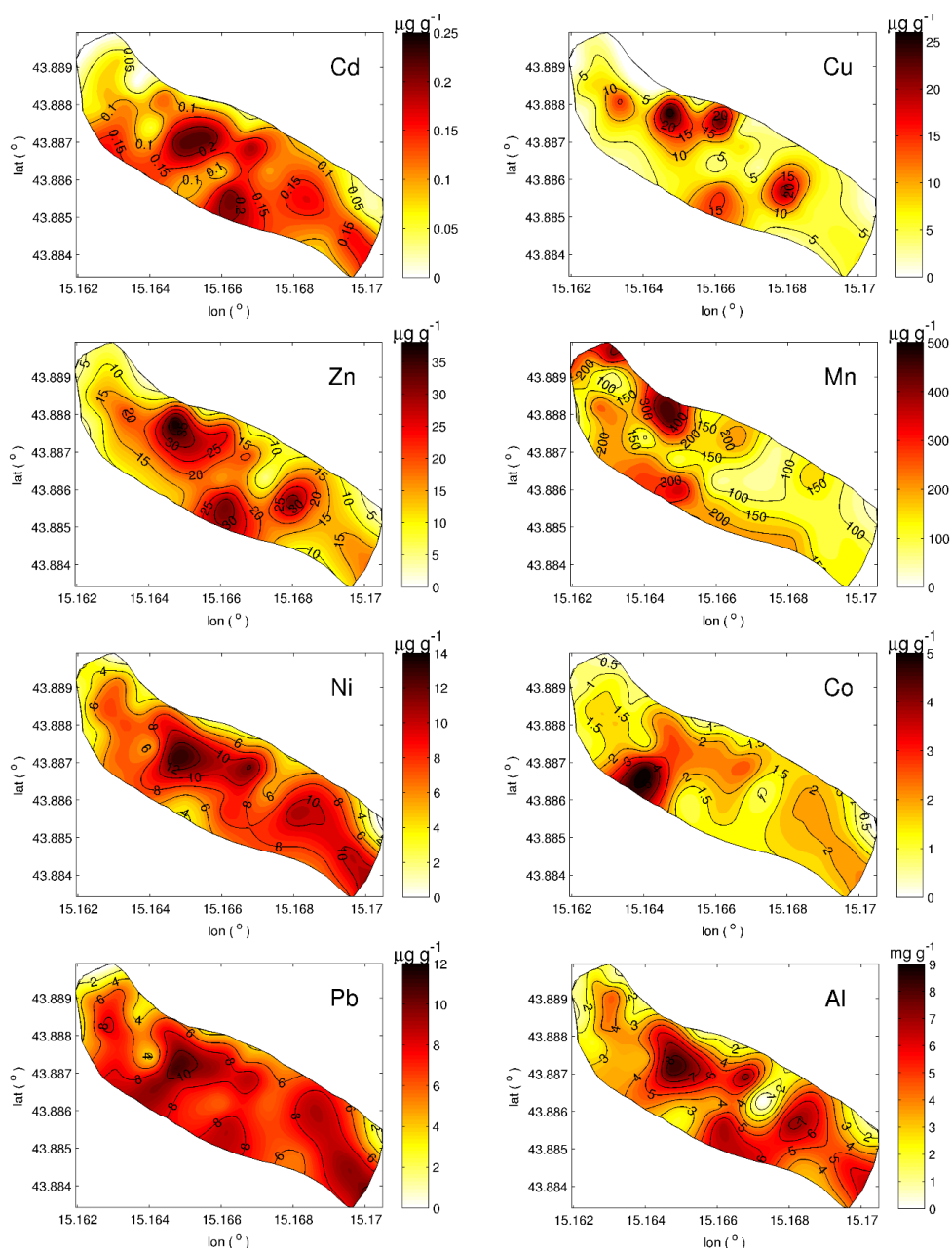
U uvali Telašćica povišene su koncentracije Cd, Cu i Pb što se može pripisati antropogenom utjecaju (Mihelčić et al., 2010).

#### 2.4.2. Raspodjela makro i mikro elemenata u sedimentu



**Slika 14** Prikaz mjesta uzorkovanja sedimenata u jezeru Mir i uvali Telašćica

Izmjerene su vrijednosti koncentracija makro- i mikroelemenata u sedimentu jezera Mir i uvale Telašćica (Prilog 1). Iz dobivenih vrijednosti može se zaključiti da je sediment u jezeru nezagađen, a pojavnost tragova metala povezana je s geološkom podlogom i povećanim koncentracijama ukupne organske tvari (TOC). Raspodjele nekih mikroelemenata u sedimentu jezera Mir prikazane su na slici 15.



**Slika 15** Raspodjele nekih mikroelemenata u sedimentu jezera Mir

### 2.4.3. Analiza glavnih komponenta u sedimentima

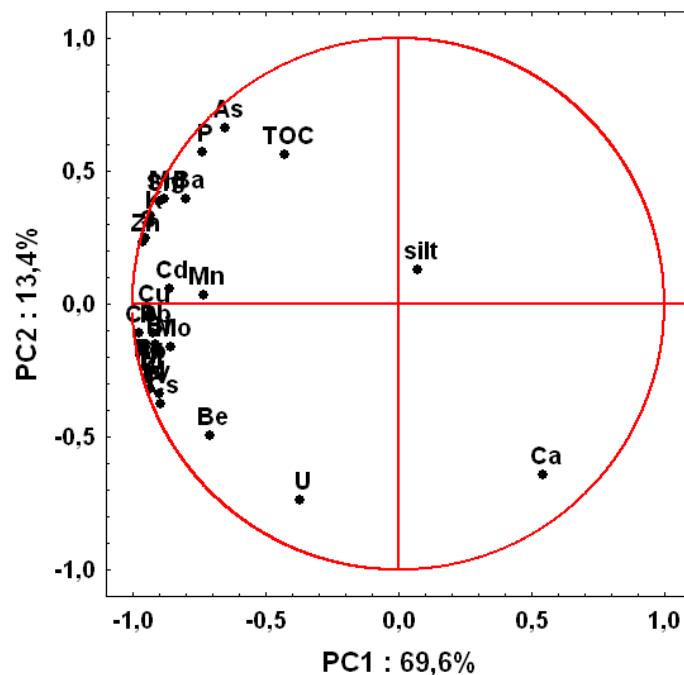
Analiza glavnih komponenta (PCA) je metoda koja kombinira uzorke i traži nekorelirane linearne transformacije zadržavajući maksimalnu varijancu bez unaprijed zadanog modela. Kod PCA prva glavna komponenta je linearna kombinacija s najvećom varijancom i upravo stoga je i najinformativnija. Svaka sljedeća komponenta opisuje sve manji sadržaj informacija u podacima.

Slika 16 prikazuje dijagram ovisnosti komponenti PC1 i PC2. Prve četiri komponente objašnjavaju 96,0 % ukupne varijabilnosti 34 varijable. Prva komponenta opisuje 69,6 % varijance podataka, druga 13,4 %, treća opisuje 7,4 % varijance, dok četvrta komponenta opisuje 5,6 % varijance podataka. Visoke negativne vrijednosti PC1 karakteristične su za Li, Al, K, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb i S. Uzorci se odnose

prema komponenti PC1 na način da njihov utjecaj na PC1 pada s povećanjem dubine na kojoj su uzorci uzimani, odnosno udaljavanjem od obale. Sadržaj elemenata vezanih uz prvu komponentu odražava time geološku podlogu okolnog područja. Visoke negativne vrijednosti PC2 imaju Ca i U, dok visoku pozitivnu vrijednost PC2 ima As.

Najveći utjecaj na PC3 imaju silt i TOC (Slika 17), iako različitog predznaka. Pogledamo li ovisnost faktorskih pokazatelja s obzirom na PC1 i PC3 (Slika 17), možemo primijetiti da su sedimenti prema PC3 poredani s obzirom na granulometrijski sastav, pri čemu sediment s najvećim udjelom siltne komponente (JM5, 42 %) ima najnegativnije PC3 vrijednosti, dok sedimenti s niskim udjelom siltne komponente (JM7, 13 %; JM4, 17 %) imaju pozitivne PC3 vrijednosti.

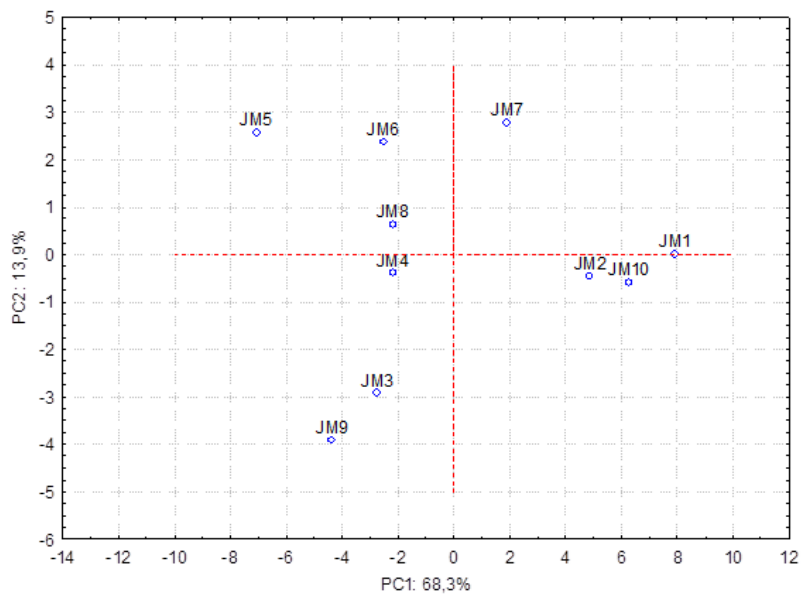
Pozitivne vrijednosti PC4 imaju TOC, Ca i Mn, dok negativne PC4 vrijednosti pokazuju Mo i U (Slika 18). Elementi Mn, U i Mo su osjetljivi na redoks uvjete okoliša te njihovo izdvajanje od ostalih elemenata na dijagramu zajedno s TOC upućuje na istovjetne uvjete/procese koji utječu na njihovu raspodjelu u sedimentu. Pogledamo li ovisnost faktorskih pokazatelja s obzirom na PC2 i PC4 možemo primijetiti da su sedimenti prema PC4 poredani s obzirom na udio organske tvari, pri čemu sediment s najmanjim TOC (JM9 3,2 %) ima najnegativnije PC4 vrijednosti, dok sedimenti s najvećim TOC (JM4, 8,9 %; JM5, 7,1 %) imaju pozitivne PC4 vrijednosti.



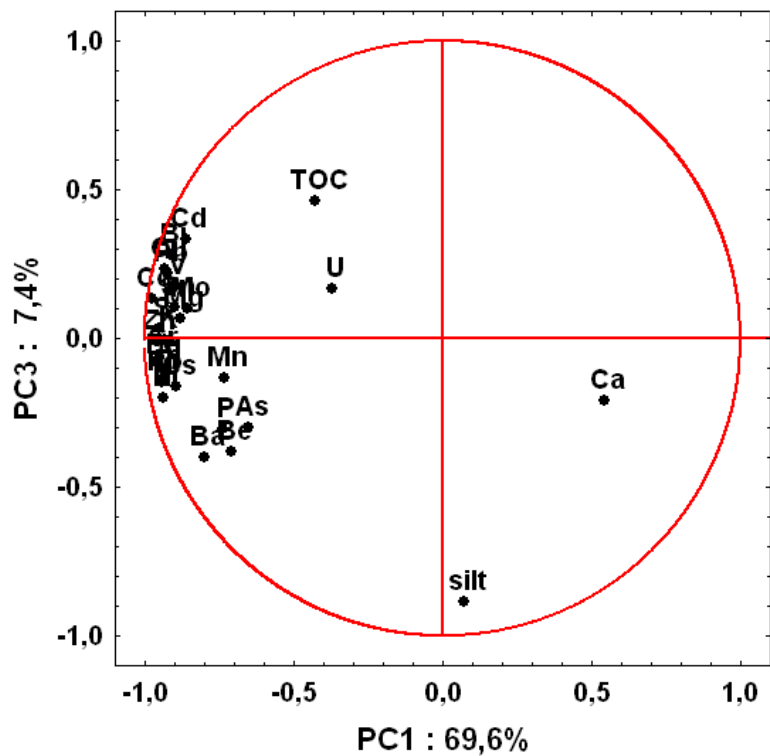
**Slika 16** Dijagram ovisnosti faktora opterećenja s obzirom na PC1 i PC2.

Slika 16a prikazuje dijagram ovisnosti faktorskih rezultata s obzirom na PC1 i PC2. Prve četiri komponente objašnjavaju 89,4 % ukupne varijabilnosti 33 varijable. Prva komponenta opisuje 52,9 % varijance podataka, druga 18,6 %, treća opisuje 10,7 % varijance, dok četvrta komponenta opisuje 7,1 % varijance podataka. Raspodjela uzoraka na temelju faktorskih rezultata ukazuje na postojanje tri

različite grupe uzoraka s obzirom na elementni sastav, pri čemu prvu grupu čine tla, drugu grupu sedimenti jezera Mir i treću grupu sediment uvale Telašćica.

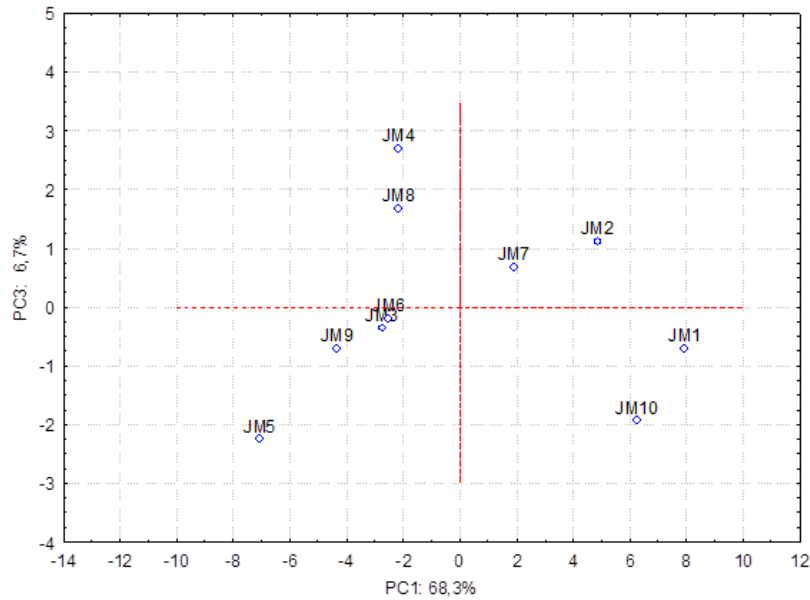


Slika 16a Dijagram ovisnosti faktorskih rezultata s obzirom na PC1 i PC2.

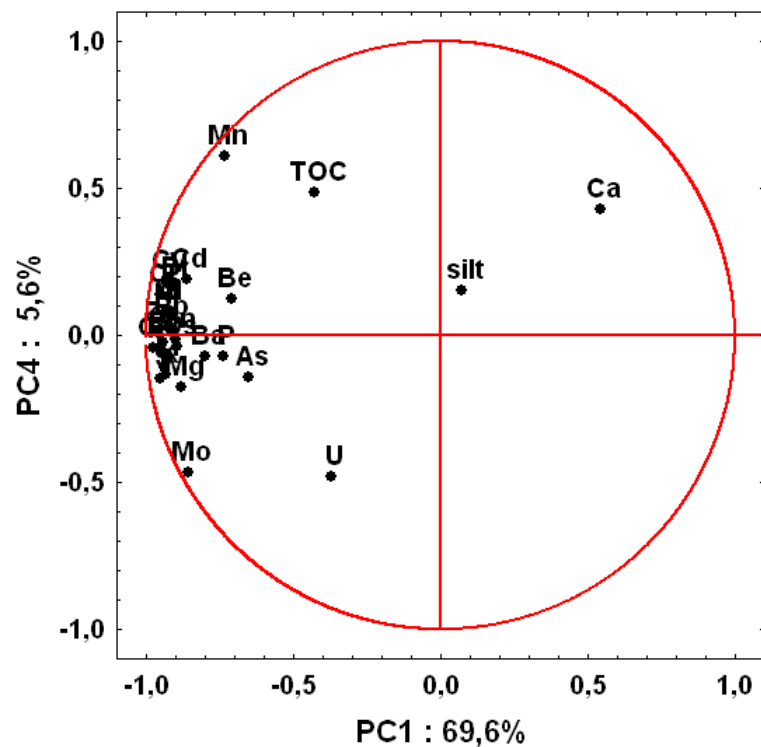


Slika 17 Dijagram ovisnosti faktora opterećenja s obzirom na PC1 i PC3.

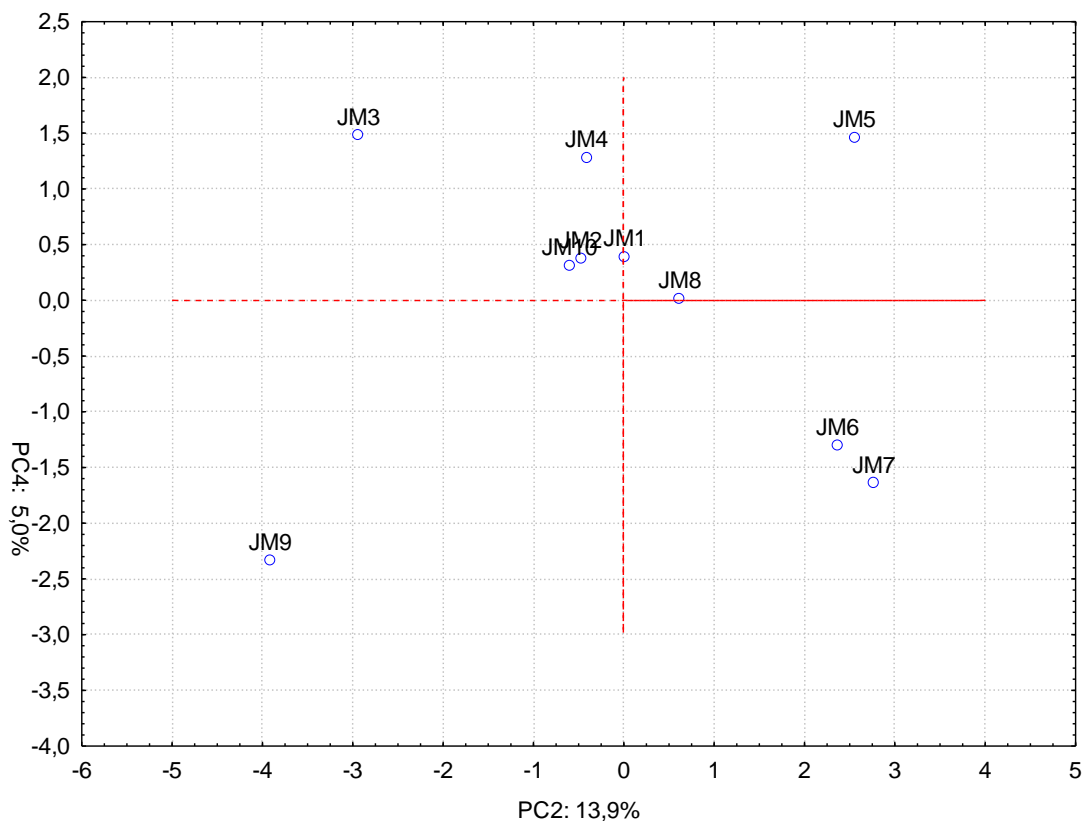
Najveći utjecaj na PC3 imaju silt i TOC, iako različitog predznaka. Pogledamo li ovisnost faktorskih skorova s obzirom na PC1 i PC3 (Slika 17a) možemo primijetiti da su sedimenti prema PC3 poredani s obzirom na granulometrijski sastav, pri čemu sediment s najvećim udjelom siltne komponente (JM5, 42 %) ima najnegativnije PC3 vrijednosti, dok sedimenti s niskim udjelom siltne komponente (JM7, 13 %; JM4, 17 %) imaju pozitivne PC3 vrijednosti.



**Slika 17a** Dijagram ovisnosti faktorskih rezultata s obzirom na PC1 i PC3.



**Slika 18** Dijagram ovisnosti faktora opterećenja s obzirom na PC1 i PC4.



**Slika 18a** Dijagram ovisnosti faktorskih rezultata s obzirom na PC1 i PC4.

Na temelju opisanih rezultata statističke analize može se zaključiti da na sastav sedimenata jezera Mir utječe geološka podloga, granulometrija i biološka produkcija/organska tvar.

Maseni udjeli organskog ugljika (TOC) relativno su visoki u sedimentima jezera Mir i kreću se od 3,2 – 8,9 %. Suprotno tome, sedimenti uvale Telašćica sadrže niske koncentracije TOC (0,4 %). Povišeni udjeli TOC-a u sedimentima jezera Mir najvjerojatnije su posljedica dobrog očuvanja organske tvari zbog izoliranosti tog vodnog tijela unatoč biološkom “siromaštvu” jezera uvjetovanom visokim salinitetom, velikim godišnjim temperaturnim amplitudama, kao i velikim koncentracijama organske tvari koja troši kisik. Pogledamo li ovisnost faktorskih rezultata s obzirom na PC1 i PC4 (Slika 18a) možemo primijetiti da su sedimenti prema PC4 poredani s obzirom na udio organske tvari, pri čemu sediment s najmanjim TOC vrijednostima (JM9, 3,2 %) ima najnegativnije PC4 vrijednosti, dok sedimenti s najvećim TOC vrijednostima (JM4, 8,9 %; JM5, 7,1 %) imaju pozitivne PC4 vrijednosti.



## 2.5 Zaključci

Jezero Mir Parka prirode Telašćica, okarakterizirano je kao malo, izolirano i plitko morsko jezero sa stalnim miješanjem vodenog stupca, i karakteristikama sedimenta koje su odraz prirodnih procesa i biogeokemije vodenog stupca. Krška pozadina područja uz prisutnost crvenice na krškim stijenama pokazala je podlogu bogatu karbonatima. Veliki udio organske tvari (do 9%) koja je uglavnom istaložena u površinskom sloju sedimenta jezera rezultat je njegove izoliranosti i vrlo ograničene komunikacije s otvorenim morem i uvalom Telašćica (slabo strujanje vode kroz pukotine na sjeveroistočnoj strani jezera). Dodatno, povećane količine organske tvari uzorkovane su eutrofikacijom i unosom crvenice koju ispiru kiše s obronaka.

Temeljni fizičko-kemijski parametri definiraju vodno tijelo jezera kao dobro izmješano i nestratificirano s velikim amplitudama u temperaturi i salinitetu. Uočena je povećana potošnja kisika, nizak redoks potencijal i pojava anoksije u pridnenim slojevima uz pojavnost sumpornih vrsta. Rezultati mjerenja ukazuju na povećanu proizvodnju organske tvari u jezeru (eutrofikacija), svježe formiranu u površinskom sloju vodenog stupca i recikliranu u površinskom sloju sedimenta, dakle u pridnenom sloju vodenog stupca što značajno utječe na biogeokemiju elemenata u tragovima u jezeru.

Najveći utjecaj na specijaciju tragova metala uočen je za Cu, Pb and Zn kroz čitav vodeni stupac, što je potvrdilo i model raspodjele tragova metala. Otopljeni Co, Cd and Ni su prisutni uglavnom kao organski kompleksi što je najvjerojatnije vezano na redoks uvjete u vodenom stupcu i interakcijom s organskom tvari istaložene na površini sedimenta, što je posebno izraženo tijekom ljetnih mjeseci kad u jezeru prevladavaju hipoksični uvjeti.

Maseni udjeli organskog ugljika (TOC) relativno su visoki u sedimentima jezera Mir, i kreću se od 3,2 – 8,9 %. Suprotno tome, sedimenti uvale Telašćica sadrže niski TOC (0,4 %). Povišeni udjeli TOC u sedimentima jezera Mir najvjerojatnije su posljedica dobrog očuvanja organske tvari uslijed njegove izoliranosti, unatoč biološkom siromaštvu jezera uvjetovanom visokim salinitetom i velikim godišnjim temperaturnim amplitudama.

Na temelju opisanih rezultata statističke analize može se zaključiti da na sastav sedimenata jezera Mir utječe geološka podloga, granulometrija i biološka produkcija/organska tvar.

Zbog malih dimenzija jezera Mir promjene u njemu su vrlo intenzivne i vrlo brzo se događaju što ukazuje na vrlo osjetljivo vodno tijelo u ekološkom smislu.

Raspodjela navedenih koncentracija metala u sedimentima svakako pruža uvid u prostornu raspodjelu metala u jezeru Mir ukazujući na činjenicu prirodno prisutnih povišenih koncentracija. Osim samih masenih udjela za procjenu opterećenosti sedimenata metalima i općenito procjenu stanja okoliša nužno je odrediti i dodatne parametre. Za ispravnu interpretaciju razine koncentracija metala u sedimentima potrebno je uzeti u obzir i granulometrijske karakteristike sedimenta i udio organske tvari

(TOC), a posebno je važno izmjeriti i koncentracije Al ili Li, tj. elemenata vezanih uz litogenu komponentu sedimenta. S obzirom na karbonatnu podlogu drenažnog područja, udio karbonata je još jedan parametar kojeg je potrebno uzeti u obzir pri interpretaciji razina koncentracija metala u sedimentu.

Lokalni prirodni procesi kao što je geološka varijabilnost vodnom tijelu jezera Mir vrlo često pridonosi različitosti pozadinskih koncentracija metala. Posebno je važno mjerenje Al u sedimentima s obzirom da se masenih udjeli metala normaliziraju na postotak Al i na taj način dobivene vrijednosti usporediti s EAC kako bi se ocijenilo stanje morskog okoliša.

S obzirom na specifičnosti morskog jezera Mir u usporedbi s okolnim morem (uvala Telašćica) i otvorenim morem, vodno tijelo jezera bi trebalo biti izdvojeno iz grupiranih vodnih tijela priobalnih voda, uzimajući u obzir sve prikazane parametre (fizičko-kemijske parametre, koncentracije metala u tragovima u vodenom stupcu i sedimentima, kao i granulometrija sedimenta), a praćenje stanja tog vodnog tijela trebalo bi provoditi dva puta godišnje, u proljeće (svibanj) i na kraju ljeta (rujan), uz mogućnost dodatnog tijekom ljeta u slučaju ekstremnih klimatskih uvjeta prvenstveno vezanih za visoke temperature.

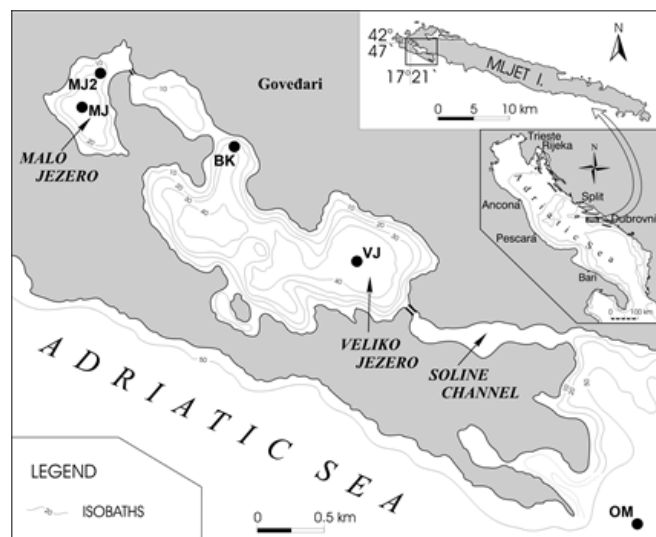
### 3. MLJETSKA MORSKA JEZERA

Otok Mljet, a posebno njegov sjeverozapadni dio s Nacionalnim parkom Mljet svojim specifičnim zemljopisnim položajem i oblikom, nalazi se na putu morskim strujama i vjetrovima iz smjera Otrantskih vrata (Slika 19). To ga čini vrlo izloženim prema prirodnim i atmosferskim procesima. Sustav Velikog i Malog jezera koja su jedinstven geološki i oceanografski fenomen u kršu, značajan u svjetskim razmjerima. Ova dva jedinstvena morska jezera, bila su prvotno, prije oko 10.000 godina, slatkovodna.

Veliko jezero (zapravo, zaljev koji je kod Solina povezan s otvorenim morem) nastalo je potapanjem kraškog polja. Veliko jezero ima površinu od 1,45 km<sup>2</sup>, najveća mu je dužina 2,5 km, a širina 1 km. Najveća dubina Velikog jezera iznosi 46 metara. Veliko se jezero spaja s otvorenim morem dugim i širokim kanalom na mjestu koje se zove Veliki most, a od tog se mjesta širi u Solinski kanal koji ga spaja s otvorenim morem. Veliki je most prije 1958. godine bio plići i uži nego danas što je rezultiralo stvaranjem jake morske struje, a mijenjala se svakih šest sati.

Malo jezero se nalazi na sjeverozapadnom dijelu velikog jezera i sa njime je spojen kanalom dugim 30 metara i dubokim do 0,5 metara, kroz koji također, ovisno o plimi i oseki, teče jaka morska struja. Kanal se nalazi na mjestu koje se zove Mali most. Površina jezera iznosi 0,25 km<sup>2</sup>, a najveća mu je dubina 29 metara. More se u Malom jezeru slabo izmjenjuje pa ima svojstvo lagune.

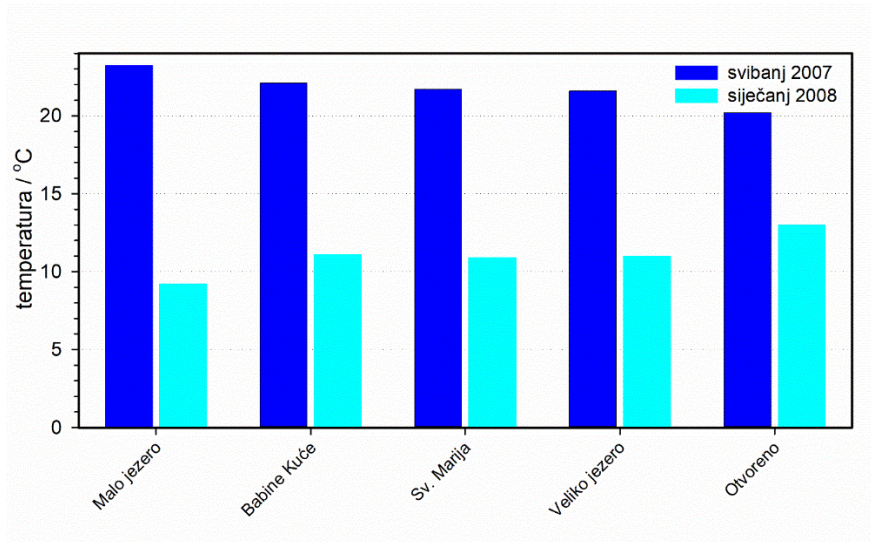
U vodi i sedimentu akvatorija NP „Mljet“ (Malo i Veliko jezero, MJ i VJ) obavljeno 396 određivanja koncentracija metala u vodi, 45 u sedimentima i 5 u stijenama. Uz koncentracije ekotoksičnih metala izmjereni su i fizičko-kemijski parametri: 36 određivanja temperature, 44 saliniteta, 44 pH, 40 koncentracija otopljenog kisika te 44 mjerenja redoks potencijala Slika 18.



**Slika 19** Prikaz NP Mljet s mjestima uzimanja uzoraka vode i sedimenta.

### 3.1. Fizičko-kemijski parametri

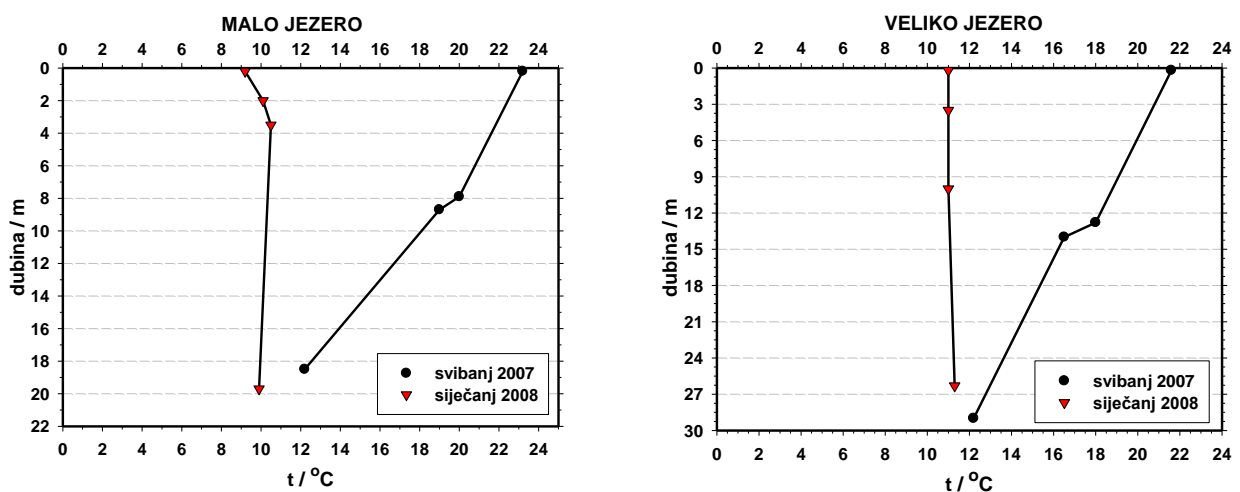
#### 3.1.1. Temperatura vode



**Slika 20** Vrijednosti temperatura u površinskim vodama.

U Mljetskim jezerima uočava se sezonska varijacija površinskih temperatura, gdje su najniže i najviše vrijednosti zabilježene u Malom jezeru, zbog njegovog manjeg volumena. Poluzatvoreni se sustavi (oba jezera, Babine Kuće i Sv. Marija) brže i više ohlade i ugriju od otvorenog morskog sustava (Otvoreno) (Slika 20).

Na slici 21 dane su temperature vode u Malom i Velikom jezeru po dubini. U siječnju (najniže temperature) je prisutan izostanak termokline, tj. relativno dobra promiješanost stupca vode. Termoklina je prisutna u svibnju kad je temperatura vode na površini 23,2 °C te opada na 12,2 °C pri dnu (18,5 m).

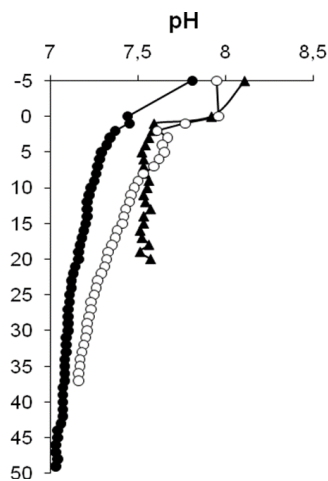


**Slika 21** Sezonske vrijednosti temperatura u vodenom stupcu Malog i Velikog jezera.

Temperatura od 11 °C izmjerena je u siječnju 2008. po cijeloj dubini stupca vode Velikog jezera, što je približno stupanj do dva toplije nego temperature u stupcu vode Malog jezera u istom razdoblju. Mjerenja u svibnju pokazuju termoklinu ispod 12 metara dubine, gdje se temperatura spustila za 5 - 6 °C. Na dnu, temperature u svibnju su iste u oba jezera (12,2 °C).

#### 4.1.2. pH

Na slici 22 su dane izmjerene vrijednosti pH u Malom (▲), Velikom jezeru (○) i otvorenom moru (●). Može se zaključiti da su sve vrijednosti za uzorke morske vode očekivane te prilično ujednačene. Vrijednosti pH su niže u uzorcima uzetim u siječnju od onih uzetih u svibnju, što je vjerojatno rezultat većeg „isplinjavanja“ CO<sub>2</sub> (preraspodjele iz otopljene faze u plinsku fazu iznad vode) iz stupca vode pri višim temperaturama, budući da pH u vodenom stupcu raste sa smanjenjem otopljenog CO<sub>2</sub>.



**Slika 22** pH vrijednosti vodenog stupca Malog i Velikog jezera te otvorenog mora

#### 3.1.3. Salinitet

Vrijednosti saliniteta (38 i 39 ‰) su prostorno i dubinski potpuno izjednačene u akvatoriju NP Mljet. Te vrijednosti su praktično nepromijenjene od 2005. godine (Cuculić i sur. 2009.) i karakteristične su za vrijednosti otvorenog mora južnog Jadrana te otvorenih oceana. Salinitet od 36 ‰ izmjeren u površinskom uzorku u Malom jezeru uzetom u siječnju 2008. rezultat je kiše koja je padala neposredno prije uzorkovanja.

#### 3.1.4. Otopljeni kisik

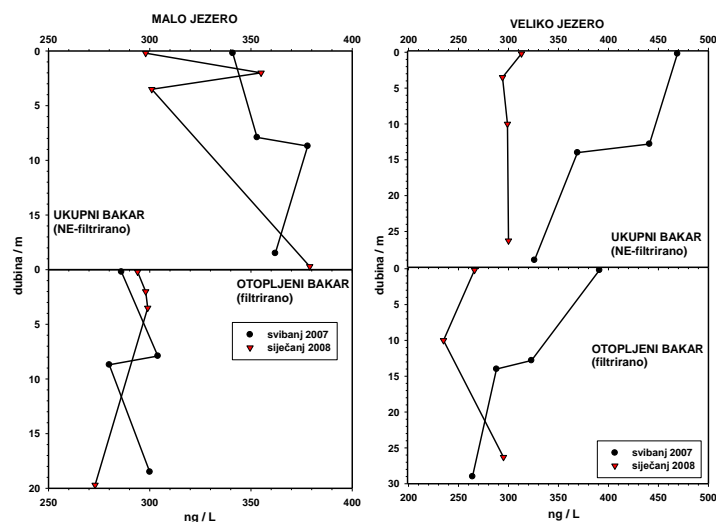
Prema izmjerenim koncentracijama otopljenog kisika važno je napomenuti da nije primijećena anoksija ni u najdubljim ispitivanim uzorcima morske vode jezera te da prema režimu otopljenog kisika njegova koncentracija kisika stalno je blizu zasićenosti ( $[O_2]/\text{mg/L} > 7$ ).

## 3.2. Metali u tragovima u stupcima vode

### 3.2.1. Bakar

Sve izmjerene koncentracije bakra u uzorcima vode dane su u Prilozima. Koncentracije su u granicama koje odgovaraju nezagađenim morskim vodama. Najniže koncentracije (169 - 220 ng/L) zabilježene su u referentnim uzorcima otvorenog mora.

Relativno mala razlika u koncentracijama bakra između otopljenog i ukupnog oblika ukazuje da se veći dio bakra nalazi u otopljenom stanju. Sve prikazane vrijednosti spadaju u karakteristične koncentracije tragova bakra u čistoj morskoj vodi.



**Slika 23** Raspodjela vrijednosti koncentracija bakra po dubini vodenog stupca u Malom i Velikom jezeru.

Slično se može zaključiti i za raspodjelu koncentracija bakra po dubini u vodi Malog jezera koja je prikazana na slici 23. Sve koncentracije su na razini onih u čistoj morskoj vodi. Može se naglasiti da su u svibnju 2007. ukupne koncentracije bakra bile najveće u srednjem sloju vodenog stupca (9 m), dok je u siječnju najviša koncentracija zabilježena u pridnenom uzorku.

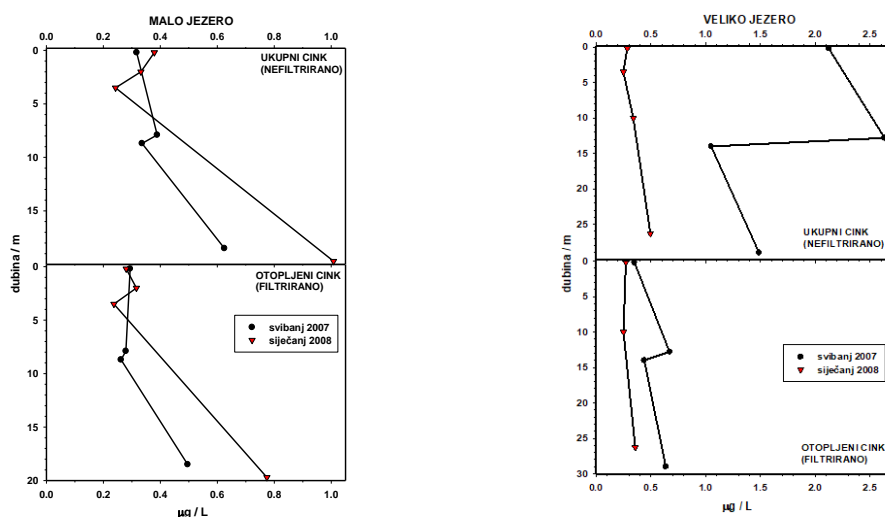
U Velikom jezeru (slika 23) ukupne koncentracije bakra iz svibnja 2007. zamjetno su više od onih uzetih u siječnju 2007. kao vjerojatna posljedica poljoprivrednih aktivnosti. Sadržaj ukupnog bakra je u svibnju znatno povišen u površinskom i srednjem sloju, dok je najmanja razlika u koncentracijama nađena u pridnenim uzorcima.

Razni pripravci koji se koriste u poljoprivredi u najbližoj okolini, kao što je npr. modra galica, mogu dospijevati u jezera slivnim vodama, kao i kroz pukotine u krškim stijenama posebno u kišnim razdobljima kao podzemne vode (vrulje), te ga dodatno opteretiti bakrom.

### 3.2.2. Cink

Sve koncentracije ukupnog i otopljenog cinka u uzorcima morske vode dane su u Prilozima i nalaze se unutar vrijednosti koje odgovaraju nezagađenim vodama Jadranskog mora. Najniže koncentracije cinka (80 - 190 ng/L) izmjerene su u referentnim uzorcima „Otvorenog“ mora. Razlika u koncentracijama otopljenog i ukupnog cinka u uzorcima vode posljedica je adsorpcije dijela cinka u tragovima na čestice raspršene u vodenom stupcu.

Sezonske raspodjele koncentracija cinka po dubini u Malom jezeru dane su na slici 24, gdje je primjetan značajan skok koncentracije ukupnog metala (1 µg/L) u pridnenom uzorku iz siječnja 2008. Cink je u Malom jezeru najveće vrijednosti koncentracija imao u pridnenim uzorcima iz lipnja 2006. (~ 9 µg/L), što je ujedno i najviša zabilježena vrijednost za cink u uzorcima morske vode iz akvatorija NP Mljet. Općenito, povećanje koncentracije u pridnenim slojevima vjerojatno je posljedica slabijeg miješanja, a time i povećane akumulacije tragova cinka.



**Slika 24** Raspodjela vrijednosti koncentracija cinka po dubini u Malom i Velikom jezeru.

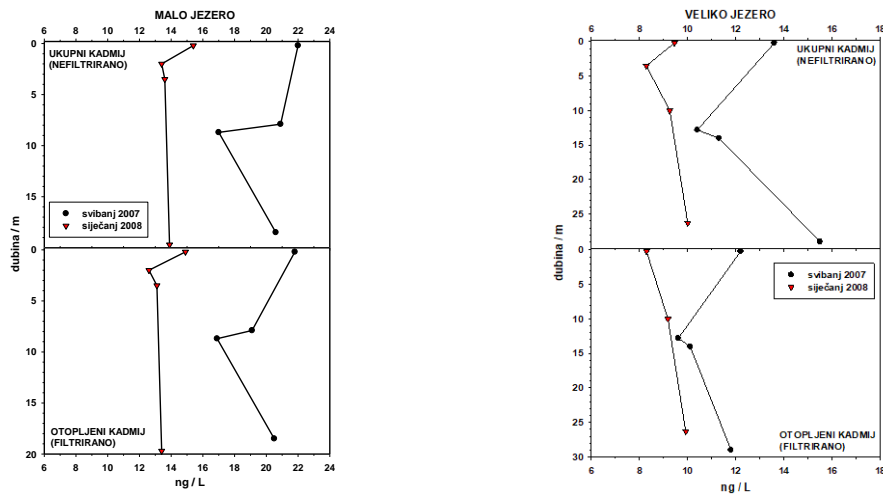
Na slici 24 prikazane su raspodjele koncentracija cinka po dubini u Velikom jezeru. Razlike u ukupnim koncentracijama su značajne i podsjećaju na stanje s bakrom. Najviša koncentracija cinka (2,6 µg/L) je u srednjem sloju vodenog stupca Velikog jezera. Kao i kod bakra, ove više vrijednosti vjerojatno su posljedica dotoka otpadnih voda i povećanih poljoprivrednih aktivnosti u proljetnom razdoblju.

### 3.2.3. Kadmij

Koncentracije kadmija su općenito niske i spadaju u kategoriju koncentracija koje su karakteristične za otvoreno Jadransko more. Razlike između ukupnog i otopljenog kadmija su također neznatne, što

upućuje na činjenicu da je većina kadmija u otopljenom stanju. Najniže koncentracije zabilježene su u referentnim uzorcima „otvorenog“ mora.

Slika 25 prikazuje raspodjele koncentracija kadmija po dubini u Malom i Velikom jezeru. Primjetno je povećanje koncentracije u uzorcima iz svibnja 2007. u Malom, dok su u Velikom jezeru u cijelom stupcu vode koncentracije kadmija u granicama vrijednosti za čiste morske sustave.



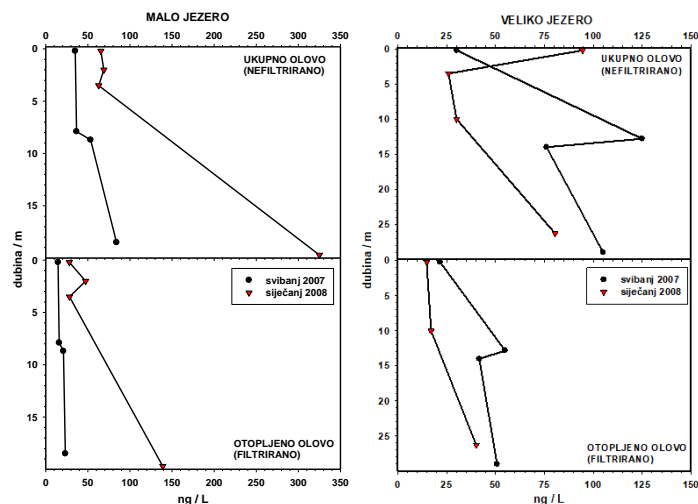
**Slika 25** Raspodjela vrijednosti koncentracija kadmija po dubini u Malom i Velikom jezeru.

### 3.2.4 Olovo

Razlika između otopljenog i ukupnog olova je najveća od svih metala, što govori o njegovoj izraženoj adsorpciji na dispergirane čestice u stupcu morske vode. Sve prikazane koncentracije olova su u granicama za površinski sloj otvorenog Jadranskog mora. Koncentracije olova u referentnom uzorku „Otvoreno“ kreću se od 18,5 do 32,6 ng/L i među najnižim su izmjerenim vrijednostima.

Raspodjele sezonskih koncentracija olova po dubinama u Malom i Velikom jezeru prikazane su na slici 26. Relativno velika razlika između koncentracija ukupnog i otopljenog olova naznačuje da je prisutna izražena adsorpcija olova na raspršene čestice u stupcu morske vode.





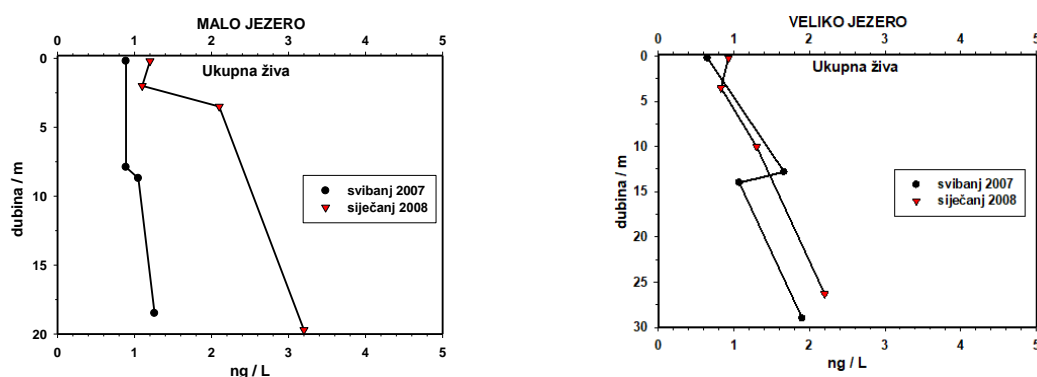
**Slika 26** Raspodjela vrijednosti koncentracija olova po dubini u Malom i Velikom jezeru.

Siječanjski pridneni uzorak iz Malog jezera daje najvišu koncentraciju (325 ng/L) ukupnog olova u oba jezera. Najveća koncentracija u uzorku vode iz svibnja registrirana je u srednjem sloju Velikog jezera (125 ng/L).

### 3.2.5 Živa

Sve koncentracije ukupne žive u uzorcima oba jezera i otvorenog mora su ispod 5 ng/L, a to ih svrstava u I vrstu voda. Najniže koncentracije izmjerene su u referentnim uzorcima „Otvorenog“ mora (0,5 - 0,6 ng/L).

Sezonske raspodjele ukupnih koncentracija žive po dubini u Malom i Velikom jezeru prikazane su na slici 27. Općenit je zaključak da su svi uzorci u oba jezera pokazali uobičajene vrijednosti ukupne žive za čiste morske sustave (Kwokal i Branica, 2000.). Najviša vrijednost ukupne žive izmjerena je u pridnenom uzorku iz siječnja 2008. i iznosi 3,2 ng/L.



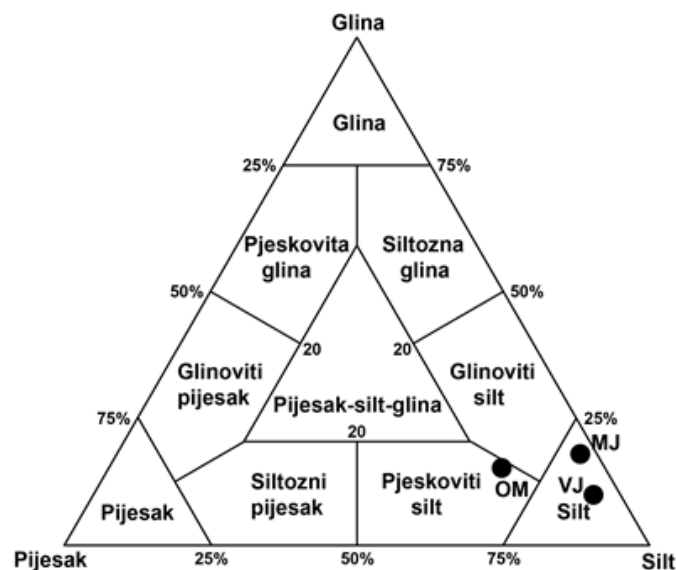
**Slika 27** Raspodjela vrijednosti koncentracija žive po dubini vodenog stupca u Malom i Velikom jezeru. Za Veliko jezero se prema dobivenim rezultatima može zaključiti da je manje opterećeno živom u odnosu na Malo jezero gdje su koncentracije značajno različite od svibnja 2007. i siječnja 2008., te razlike gotovo da i nema u uzorcima voda Velikog jezera.

### 3.3 Metali u sedimentima

#### 3.3.1 Granulometrijske karakteristike

Prosječna brzina sedimentacije, određena pomoću raspodjele radionuklida  $^{137}\text{Cs}$ , iznosi 0,43 cm/god u Malom i 0,28 cm/god u Velikom jezeru, što znači da je uzorkovani materijal taložen u vremenskom periodu od približno 100 godina.

Prema granulometrijskom sastavu uzorci sedimenta klasificirani su kao silt, odnosno pjeskoviti silt (slika 28). Pritom je najsitnozrnatiji sediment nađen u Malom jezeru kao posljedica taloženja aragonita s obzirom na zaštićenost te sedimentacijske lagune.

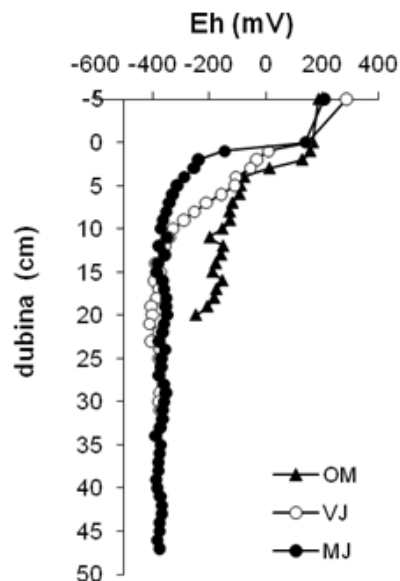


**Slika 28** Shepardova klasifikacija analiziranih sedimenata u Malom i Velikom jezeru te u otvorenom moru.

#### 3.3.2 Fizičko-kemijski parametri sedimenta

Stupanj anoksije istraživanih sedimenata određen je mjerenjem redoks potencijala (Eh profil, slika 29). U jezerskim sedimentima uočene su niže vrijednosti (-400 mV) od onih u sedimentu otvorenog mora (OM) (-200 mV) koji postaje anoksičan tek na dubini od nekoliko centimetara. Najniži redoks potencijal izmjeren je u sedimentu Malog jezera u kojem su ujedno izmjerene i najniže vrijednosti pH, što je vjerojatno posljedica intenzivne razgradnje organske tvari i redukcije sulfata u anoksičnim uvjetima. Vrlo dobri pokazatelji redoks uvjeta u sedimentu su i koncentracije željeza i mangana u pornoj vodi. Dubina sedimenta na kojoj nalazimo Fe otopljen u pornoj vodi ukazuje na nastupanje izrazito anoksičnih uvjeta. Visoka koncentracija Fe u pornoj vodi izdvojenoj iz prva 2 cm sedimenta u Malom jezeru ukazuje na anoksične uvjete već u podpovršinskom sloju. U Velikom jezeru anoksija se javlja na dubini od 3-5 cm, dok u otvorenom moru tek ispod 10 cm dubine. Jezera su poluzatvoreni morski

sustavi u kojima je izmjena vode znatno sporija, a biološka produkcija jača nego u priobalnom moru, što rezultira višim stupnjem anoksije u jezerskim sedimentima.

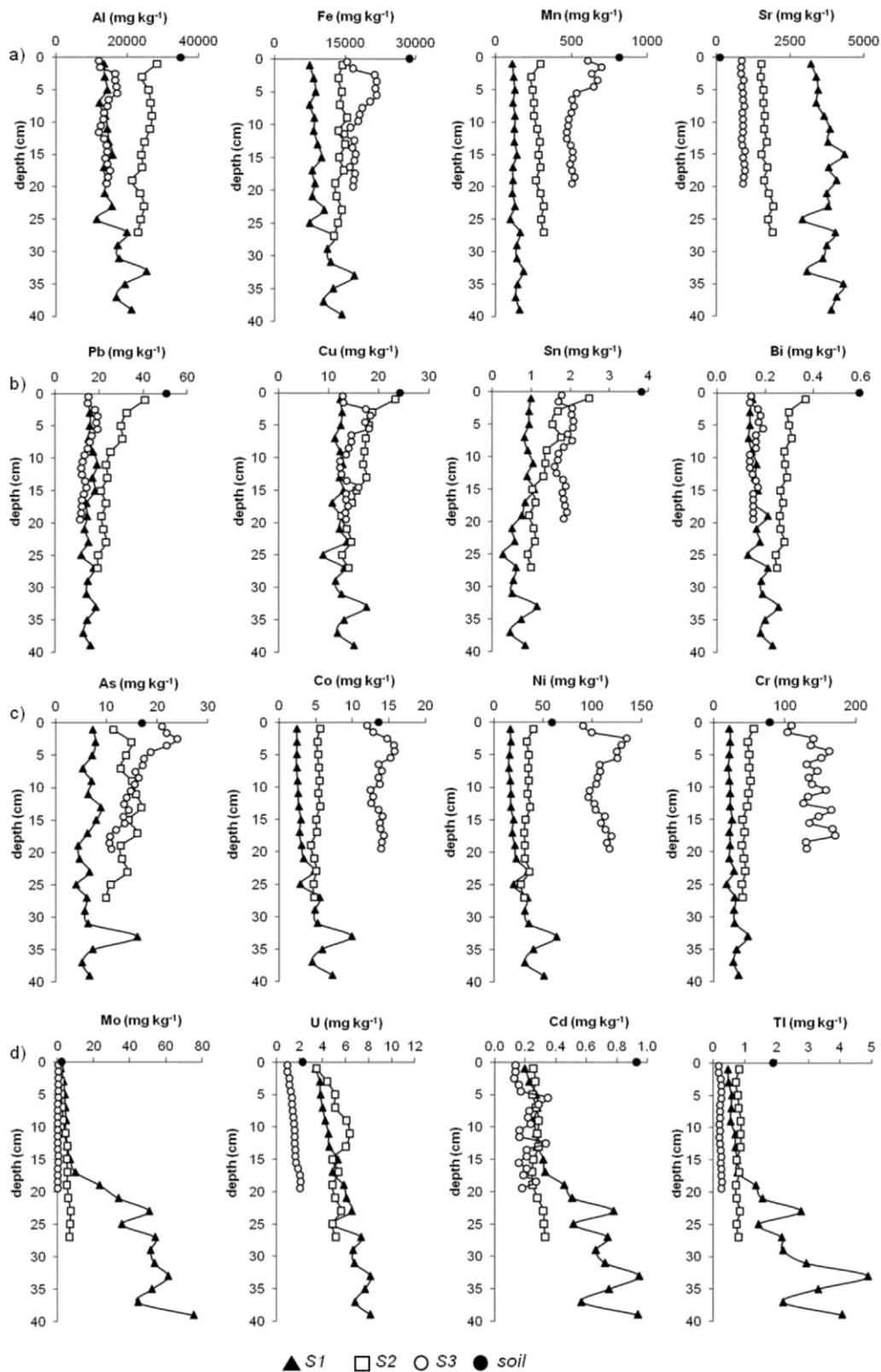


**Slika 29** Redoks potencijal u stupcima sedimenta Malog i Velikog jezera te otvorenog mora.

### 3.3.3 Raspodjela metala u sedimentima

Multielementna analiza omogućava karakterizaciju porijekla sedimenta utvrđivanjem temeljnih komponenti: terigene komponente s kopna, biogene koja nastaje u samom vodenom sustavu taloženjem ljuštura morskih organizama, te autigene koje čine čestice iz vodenog stupca formirane kemijskim procesima. Karakteristični pokazatelji terigenog unosa su elementi sadržani u mineralima glina (Al, Ti, K, Rb, Li), biogene komponente elementi sadržani u karbonatima i silikatima (Ca, Sr, Si, Na), a autigene komponente elementi Fe, Mn i elementi u tragovima koji se sutalože s oksidima npr., Ni, Co, Cu. Uz te elemente postoji niz elemenata koji mogu poslužiti kao pokazatelji različitih biogeokemijskih procesa, kao što je, npr., promjena redoks uvjeta u vodenom stupcu i sedimentu. Slično ponašanje utvrđeno je i za elemente Cr, Cu, Zn i As, za koje je također uočeno obogaćenje u sedimentu otvorenog mora u usporedbi s jezerskim sedimentima i što je uzrokovano antropogenim aktivnostima (Slika 30). Najveće koncentracije su zabilježene u gornjim slojevima sedimenta Velikog jezera, posebno olova. Posebno treba obratiti pažnju na povećanje koncentracija redoks osjetljivih elemenata Mo, U, Cd and Tl s dubinom stupca sedimenta (povećanje od 25 do 40 cm).

Izmjerene koncentracije metala u sedimentnim kolonama ukazuju na dva glavna izvora unosa metala u sediment Mljetskih jezera. Kako bi se odredio izvor istaloženog materijala koncentracije metala u gornjem sloju sedimentnim kolona (0-15 cm) su normalizirane na koncentraciju Al. S obzirom da su koncentracije metala u sedimentima i zemlji oko jezera slične možemo zaključiti da je izvor metala uzrokovan ispiranjem stijena i zemlje.



**Slika 30** Koncentracije Al, Fe, Mn, Sr (a); Pb, Cu, Sn, Bi (b); As, Co, Ni, Cr (c) and Mo, U, Cd and Tl (d) u sedimentnim kolonama Malog (▲S1), Velikog jezera (□S2) i okolnog mora (○S3). (Sondi et al., 2017)

Unos metala iz antropogenih izvora u sustav Mljetskih jezera određen je na temelju elemenata koji su tipično antropogenog porijekla (Pb, Cu, Sn, Zn – slika 30). Za sve navedene metale uočeno je povećanje koncentracija u sedimentima Velikog jezera u posljednjih 30-tak godina. Koncentracije Pb, Cu i Sn povećane su za otprilike faktor 2 u usporedbi s koncentracijama zabilježenima u najdubljim slojevima sedimenta koji odgovaraju vremenskom periodu s početka 20. stoljeća, odnosno, periodu prije proširenja kanala između Velikog jezera i otvorenog mora. U Malom jezeru nađena je malo povišena koncentracija Zn. Povećanje koncentracije tih metala najvjerojatnije je povezano s prometom oko i unutar Velikog jezera. Olovo vjerojatno potječe iz benzina s dodatkom organoolovnih spojeva koji se intenzivno koristio sve do 2000. g. i uzrokovao globalno zagađenje olovom (Mikac i Branica, 1994). Sediment ispred Babinih kuća (Veliko jezero) pokazuje vremensko opterećenje metalima jer koncentracije rastu s donosom sedimenta (najviše koncentracije su u površinskom sedimentu). To je najviše izraženo u slučaju žive, cinka i olova.

Najzanimljiviji rezultati ovog istraživanja dobiveni su praćenjem redoks-osjetljivih elemenata, posebice molibdena, čije su koncentracije u jezerskim sedimentima više od onih u sedimentu otvorenog mora. Posebno je zanimljiva raspodjela koncentracija Mo u sedimentu Malog jezera. U prvih 15 cm sedimenta izmjerene vrijednosti koncentracija Mo ne razlikuju se značajno od onih Velikom jezeru, no ispod te dubine uočen je nagli porast koncentracije u sedimentu. Na dubinama od 25-45 cm koncentracije Mo su oko 10 puta više od onih u površinskom sloju. Sličan je i profil koncentracija uočen je i za Cd i Tl, uz napomenu da je razlika između njihovih koncentracija u gornjem i donjem sloju manja (3-4 puta). Koncentracije urana također su u svim jezerskim sedimentima više od onih u sedimentu otvorenog mora, što pretpostavlja na pojačano taloženje tog metala u anoksičnim uvjetima.

**Tablica 3** Koncentracije metala u uzorcima površinskog sedimenta ( $\mu\text{g/g}$  suhe težine; izmjereno u frakciji ( $< 63 \mu\text{m}$ )).

Uzorak	Hg	Zn	Cd	Pb	Cu
Babine kuće, 0-5 cm, VJ	0,34	53,2 $\pm$ 2,6	0,18 $\pm$ 0,01	82,6 $\pm$ 4,1	18,9 $\pm$ 2,0
Babine kuće, 5-10 cm, VJ	0,29	50,8 $\pm$ 3,5	0,16 $\pm$ 0,01	50,0 $\pm$ 1,9	18,7 $\pm$ 1,4
Babine kuće, 10-15 cm, VJ	0,24	46,5 $\pm$ 3,0	0,21 $\pm$ 0,01	36,4 $\pm$ 2,6	15,5 $\pm$ 0,6
Otvoreno more	0,043	7,79 $\pm$ 0,02	0,059 $\pm$ 0,005	138,1 $\pm$ 7,7	2,44 $\pm$ 0,16
Malo jezero	0,126	57,1 $\pm$ 1,0	0,19 $\pm$ 0,01	52,5 $\pm$ 3,6	22,0 $\pm$ 2,2

Porijeklo Sn i Cu najvjerojatnije je vezano uz korištenje organokositrenih spojeva i bakra u protuobraštajnim bojama za brodove, a izvor Zn neobrađene otpadne vode. Unatoč povišenju koncentracija navedenih metala u jezerskim sedimentima, izmjerene su vrijednosti niske (čak i one u površinskom sloju) i karakteristične za nezagađene morske sedimente, tako da se sedimenti Mljetskih jezera mogu smatrati nezagađenim.

Svi rezultati odnose se na suhu težinu uzorka sedimenta, a izmjereni su u frakciji < 63  $\mu\text{m}$ . Ovim mjerenjima ustanovila se koncentracija metala u sedimentima ispred Babinih kuća, te u Velikom jezeru i uvali Grabova (otvoreno more). U tablici 2 dane su sve izmjerene vrijednosti koncentracije metala u uzorcima površinskih sedimenata.

Procesi koji utječu na sastav sedimenata Mljetskih jezera su unos terigenog materijala, taloženje biogenih karbonata te taloženje autigenog aragonita (dominantan proces u Malom jezeru). Ograničena cirkulacija vode u jezerima uzrokuje anoksiju i prateće dijagenetske promjene u sedimentu. Profili redoks-osjetljivih elementa u sedimentu (posebice molibdena) omogućili su rekonstrukciju redoks uvjeta u Malom jezeru u prošlosti i pokazali da je permanentna anoksija u pridnenoj vodi Malog jezera postojala otprilike do 1960. g., tj. do proširenja kanala između Velikog jezera i otvorenog mora. Premda je koncentracija metala u jezerskim sedimentima niska i karakteristična za nezagađeni morski sediment, antropogeni unos nekih ekotoksičnih metala uočljiv je u zadnjih 30-tak godina u sedimentu Velikog jezera, koje je izloženije antropogenom utjecaju od Malog jezera.

S obzirom na fizičko-kemijske karakteristike Malog i Velikog jezera vode, koncentracije metala u tragovima u vodi i sedimentu, te granulometrijske specifičnosti sedimenta svako jezero bi trebalo biti razdvojeno u posebno vodno tijelo priobalnih voda Jadranskog mora.

### 3.4. Zaključak

Procesi koji utječu na sastav sedimenata Mljetskih jezera su unos terigenog materijala, taloženje biogenih karbonata te taloženje autigenog aragonita (dominantan proces u Malom jezeru). Ograničena cirkulacija vode u jezerima uzrokuje anoksiju i prateće dijagenetske promjene u sedimentu. Profili redoks-osjetljivih elementa u sedimentu omogućili su rekonstrukciju redoks uvjeta u Malom jezeru u prošlosti i pokazali da je permanentna anoksija u pridnenoj vodi Malog jezera postojala otprilike do 1960. g., tj. do proširenja kanala između Velikog jezera i otvorenog mora. Premda je koncentracija metala u jezerskim sedimentima niska i karakteristična za nezagađeni morski sediment, antropogeni unos nekih ekotoksičnih metala uočljiv je u zadnjih 30-tak godina u sedimentu Velikog jezera, koje je izloženije antropogenom utjecaju od Malog jezera.

#### 4. ZAKLJUČAK I PREPORUKE ZA DALJNJA ISTRAŽIVANJA

Jezero Mir je polimiktični sustav kojeg karakterizira često i potpuno miješanjem vodenog tijela, što je evidentno iz pregleda izmjerenih vrijednosti svih fizičko-kemijskih parametara u stupcima jezerske vode (temperatura, salinitet, otopljeni kisik, redoks potencijal) u svibnju i rujnu 2013. godine. Osim toga zbog male propusne moći pukotina kojima je jezero vezano za okolno more, dotok morske vode u jezero je slab, a na to upućuju i morske mijene koje u jezeru variraju u okviru 1 cm. Za jakih plima odnosno oseka na pukotinama uglavnom sa sjeverozapadne i sjeveroistočne strane, može se vidjeti kako voda iz mora u obliku uskih mlazova dotječe u jezero ili istječe iz njega. Morski stupac jezera je potpuno izmiješan (nestratificiran), pa su fizičko-kemijski parametri u svibnju i rujnu po dubini bili ujednačeni. Koncentracije otopljenog kisika u vodenom stupcu jezera su ujednačene osim u pridnenom sloju u kojem je u rujnu zabilježena hipoksija (oko 0.60 mg/L). Izmjerene vrijednosti redoks potencijala u pridnenom dijelu bile su negativne što je karakteristično za hipoksične uvjete ( $E_h \sim -67$  mV). Naime, s dubinom dno postaje želatinozno i muljevito zbog velikih količina organske tvari koja se istaložila.

Granulometrijske karakteristike površinskih uzoraka sedimenata na lokacijama JM1-JM10 prevladavaju čestice veličine pijeska i siltoznog pijeska, dok je Uvali Telašćica (UT1) sediment pretežno pjeskovit. Na površini sedimenta u jezeru izmjerene su i povećane koncentracije ukupne organske tvari (TOC). U sedimentima su izmjerene koncentracije makro i mikroelemenata, te je učinjena statistička obrada i analiza glavnih komponenti (PCA). Kako bi se dobila prava slika o razini opterećenosti sedimenata tragovima metala bez obzira na granulometrijski sastav sedimenta, za normalizaciju koncentracija tragova metala koristio se aluminij (dominantni element u glinama). Dno jezera Mir je zapunjeno muljevitom, želatinoznom tvari koja pridonosi akumulaciji tragova metala u sedimentima, iako su njihove koncentracije u granicama za nezagađene sedimente.

Ukupni efekti koji su utvrđeni ovom studijom ukazuju da je jezero izloženo pojačanoj eutrofikaciji koja rezultira sezonskim pojavama hipoksije i anoksije u pridnenom sloju morske vode. Zbog povećanih koncentracija hranjivih soli, ali i esencijalnih tragova metala (Cu, Co, Fe) tijekom cijele godine, postoje vrlo dobri uvjeti za razvoj fitoplanktona i akumulaciju organske tvari. trajanja hipoksično-anoksičnih uvjeta. Možemo zaključiti da je jezero Mir kao zatvoreni i izolirani vodeni sustav idealan prirodni laboratorij za istraživanje biogeokemijskih procesa tragova metala i organske tvari i trebalo bi biti razdvojeno vodno tijelo od sustavu praćenja stanja priobalnih voda.

Što se pak tiče poluotvorenih Mljetskih jezera, Malo jezero je okarakterizirano kao laguna zbog slabe izmjene vode s okolnim morem, a Veliko u kojem je izmjena vode bitno izraženija kroz kanal koji ga spaja s otvorenim morem, kao zaljev. S obzirom na te karakteristike svako od tih jezera trebalo bi biti razdvojeno vodno tijelo od sustava priobalnih voda i to na način da granica bude po sredini kanala koji

razdvajala Malo i Veliko jezero, te na sredini Solinskog kanala koje odvaja Veliko jezero od otvorenog mora.

Tablica 3 Kriteriji za ocjenu stanja okoliša s obzirom na metale za morski sediment (OSPAR, 2004, 2009) i EPA (usvojeno od OSPAR).

Normalizirano na 5% Al (mg kg <sup>-1</sup> s.t.)		EPA		
Metal	BC	BAC	ERL	ERM
Hg	0,05	0,07	0,15	0,71
Cd	0,20	0,31	1,2	9.6
Pb	25	38	47	218
Cu	20	27	34	270
Cr	60	81	81	370
Zn	90	122	150	410

ERL vrijednost je definirana kao donjih 10 % koncentracija iz kompleta podataka u sedimentu koji su povezani s biološkim učincima. ERM je medijan koncentracija povezanih s biološkim učincima. Važno je napomenuti da vrijednosti ERL i ERM nisu normalizirane na Al, niti na organski ugljik, za razliku od BC i BAC, pozadinske vrijednosti zagađivala, koje su normalizirane na 5 % Al.

Raspodjela koncentracija metala u sedimentima u priobalnim vodama i morskim jezerima hrvatskog dijela Jadrana svakako pružaju uvid u prostornu raspodjelu metala ukazujući na područja pod jačim antropogenim pritiscima (Mlakar i sur, 2014). Međutim, za procjenu pozadinskih koncentracija metala u sedimentima njihovu opterećenost i konačno procjenu stanja okoliša nužno je odrediti i dodatne parametre. Za točno tumačenje koncentracija metala u sedimentima potrebno je uzeti u obzir i granulometrijske karakteristike sedimenta i udio organske tvari, a uz koncentracije metala preporuka je kvantificirati i koncentracije Al ili Li koji su vezani uz litogenu komponentu sedimenta, kao i udio karbonata. Iz navedenog slijedi da dostupni podaci o koncentracijama metala u sedimentu nisu dovoljni za točno tumačenje stanja morskog okoliša zbog nedostatka postupka normalizacije te utvrđivanja pozadinskih koncentracija preuzetih iz OSPAR-a (2009) kako bi se rezultati pravilno tumačili u utvrđivanju stanja okoliša morskih jezera. Normalizacija se temelji na ideji da se sadržaj metala u sedimentima mijenja sukladno promjeni sadržaja elementa litogene komponente (Al, Fe, Li ili Ti) ukoliko nije antropogenog porijekla.

Usporedimo li raspodjelu normaliziranih koncentracija Cd, Cr, Cu, Pb i Zn u sedimentima na području sjevernog, srednjeg i južnog Jadrana proizlazi da se navedeni sedimenti statistički značajno razlikuju ( $p < 0.05$ ) po masenom udjelu Cd ( $p_{Al}=0.009$ ;  $p_{Li}=0.015$ ) i Pb ( $p_{Al}=0.012$ ;  $p_{Li}=0.044$ ), dok za preostale elemente, Cr, Cu i Zn, nije uočena statistički značajna razlika različitih dijelova hrvatskog priobalja.



Rezultati analize upućuju na statistički značajne razlike između sedimenata sjevernog i srednjeg Jadrana s obzirom na udio kadmija te srednjeg i južnog Jadrana s obzirom na udio olova. Najveće obogaćenje ovima metalima uočeno je u oba slučaja za sedimente srednjeg Jadrana što ukazuje na antropogeni doprinos.

Isti princip i granične vrijednosti elemenata u sedimentima trebaju biti korištene za sustave morskih jezera kako je opisano za priobalne sedimente Jadranske obale Republike Hrvatske (Mlakar i sur, 2014), a praćenje stanja jezera trebalo bi biti dva puta godišnje (svibanj, rujan), uz dodatno ukoliko bi dolazilo do ekstremnih klimatskih uvjeta (povišene temperature) koje najviše utječu na sve parametre u morskim jezerima koji su odvojeni sustavi od otvorenog mora.

## 5. Literatura:

- Boehrer B. i Schultze M. (2008), Stratification of lakes, *Reviews of Geophysics*, 46, 1 – 27.
- Bura-Nakić, E., Helz, George R., Ciglenciki, I., Čosović, B. (2009), Seasonal variations in reduced sulfur species in a stratified seawater lake (Rogoznica Lake, Croatia) ; evidence for organic carriers of reactive sulfur. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 73, 13, 3738-3751
- Ciglenciki-Jušić, I., Čosović, B. (1997), Electrochemical Determination of Thiosulfate in Seawater in the Presence of Elemental Sulfur and Sulfide. // *Electroanalysis*. 9, 775-780.
- Covelli S. and Fontolan G. (1997), Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines. *Environmental Geology* 30, 34-45.
- Cuculić, V., Cukrov, N., Kwokal, Ž., Mlakar, M. (2009), Natural and anthropogenic sources of Hg, Cd, Pb, Cu and Zn in seawater and sediment of Mljet National Park, Croatia.// *Estuar.Coast. Shelf Sci.*, 81, 311–320.
- Dasklakis K.D. and O'Connor T.P., (1995), Normalization and elemental sediment contamination in the coastal United States. *Environmental Science and Technology* 29, 470-477.
- D'Errico, John, (2010), Surface fitting using gridt. MATLAB Central File Exchange, 2005, (<http://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/8998>), Retrieved July9, 2010.
- Friday, G.P. (2005): Ecological screening values for surface water, sediment, and soil: update. Savannah River National Laboratory Aiken, South Carolina 29, 803.
- Hanzawa, N., Gotoh, R.O., Sekimoto, H., Goto, T.V., Chiba, S., Kuriwa, K., Tamatehi, H.B. (2012), Genetic Diversity and Evolution of Marine Animals Isolated in Marine Lakes, 121 – 150; u knjizi: *Analysis of Genetic Variation in Animals*.
- Herut. B., Sandler. A. (2006), Normalization methods for pollutants in marine sediments: review and recommendations for the Mediterranean, UNEP/MAP, New York. pp. 23.
- Hrvatske vode, (2013), Plan upravljanja vodnim područjima. Dodatak II. Analiza značajki Jadranskog vodnog područja.
- Kwokal, Ž. i Branica, M. (2000), Determination of dissolved monomethyl mercury in saline, estuarine and fresh waters of Croatia, *Croatica Chemica Acta*. 73, 97-109.
- Long E.R., MacDonald D.D., Smith S.S., Calder F.D. (1995), Incidence of Adverse Biological Effects within Ranges of Chemical Concentrations in Marine and Estuarine Sediments. *Environmental Management* 19, 81-97.
- Loring. D. H., 1991. Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. *ICES J. Mar. Sci.* 48, 101-115.

Mihelčić, G., Barišić, D., Vdović, N., Legović, T, Mihelčić, V. (2010), Impact of Tourism on Trace Metal Concentrations (Pb, Cr, Ni, Cu and Zn) in Sediments of Telaščica Bay (East Adriatic - Croatia). *Croatia Chemica Acta*, 83, 333-339.

Mikac N. i Branica M. (1994), Input of ionic alkyllead compounds to surface waters, *Sci. Total. Environ.*, 154, 39-46.

Mlakar i suradnici, (2014) Elaborat o stanju specifičnih vodnih tijela u obalnom području RH te prijedlog graničnih vrijednosti za tragove metala u sedimentu, *Hrvatske vode*.

Mlakar, M., Fiket, Ž., Geček, S., Cukrov, N., Cuculić, V. (2015), Marine lake as in situ laboratory for studies of organic matter influence on speciation and distribution of trace metals, *Continental shelf research*, 103, 1-11.

O'Connor, Thomas P. (2004), The Sediment Quality Guideline, ERL, Is Not a Chemical Concentration at the Threshold of Sediment Toxicity, *Marine Pollution Bulletin* 49, 383-85.

OSPAR (2009), CEMP assessment report (2008/2009), Assessment of trends and concentrations of selected hazardous substances in sediments and biota. OSPAR commission, London.

OSPAR (2004), OSPAR/ICES Workshop on the evaluation and update of background reference concentrations (B/RCS) and ecotoxicological assessment criteria (EACs) and how these assessment tools should be used in assessing contaminants in water, sediment and biota. Final report, OSPAR commission.

Shepard, F.P. (1954), Nomenclature based on sand-silt-clay ratios, *Journal of Sedimentary Research* 24, 151-158.

Sondi, I., Mikac, N., Vdović, N., Ivanić, M., Furdek, M., Škapin, S.D. (2017), Geochemistry of recent aragonite-rich sediments in Mediterranean karstic marine lakes: Trace elements as pollution and palaeoredox proxies and indicators of authigenic mineral formation, *Chemosphere*. 168, 786-797.

5. Prilog 1 Koncentracije metala u uzorcima površinskog sedimenta i dvije sedimentne kolone (M32, M33)

jezera Mir ( $\mu\text{g/g}$  suhe težine; izmjereno u frakciji ( $< 63 \mu\text{m}$ ).

Postaje	Hg	Li	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Tl	Pb
	$\mu\text{g/kg}$	$\text{mg/kg}$	$\text{g/kg}$	$\text{mg/kg}$	$\text{mg/kg}$	$\text{g/kg}$	$\text{mg/kg}$	$\text{mg/kg}$	$\text{mg/kg}$	$\text{mg/kg}$	$\text{mg/kg}$	$\text{mg/kg}$	$\text{mg/kg}$
M01	21	3,3	1,700	5,6	361	0,25	0,8	3,6	2,93	8,6	0,05	0,06	3,87
M02	9	4,8	3,200	7,5	192	0,31	0,9	4,2	4,59	8,9	0,04	0,07	2,88
M03	17	4	2,000	5	169	0,23	0,9	4,1	3,12	8,4	0,05	0,08	5,3
M04	18	4,8	1,800	9	151	0,49	1,5	5,8	7,37	12,5	0,07	0,09	5,45
M05	32	7,4	3,800	11,5	256	0,79	1,7	7	6,82	14,5	0,09	0,13	8,07
M06	12	4,2	2,100	7,5	151	0,44	1	4,2	3,63	9,6	0,01	0,06	3,5
M07	32	10,4	5,800	13,5	426	0,67	2,2	9	6,17	17,3	0,13	0,13	7,78
M08	50	6,2	3,900	10,5	205	0,54	1,7	7,5	15,1	20,1	0,1	0,12	6,69
M09	18	4	2,400	9,4	185	0,49	1,4	4,7	4,33	9,4	0,08	0,08	6,1
M10	23	6,5	3,500	11,6	215	0,82	1,8	7,1	6,09	13,4	0,15	0,13	7,92
M11	30	8,8	3,700	8	101	0,4	1,5	6,2	8,94	22	0,06	0,17	4
M12	38	11	6,900	16,6	468	1,27	2,7	10,1	25,4	36,8	0,11	0,15	9,04
M13	24	6,4	2,800	9,6	189	0,57	2	7	23,1	24,5	0,12	0,11	7,61
M14	44	12	6,500	15,7	156	0,73	2,4	11,2	10,5	25,8	0,22	0,28	9,48
M15	35	14,1	6,500	14,6	121	0,73	2,5	11,1	10,7	24	0,21	0,32	8,6
M16	24	5,1	2,500	5,9	362	0,29	1,3	5,1	6,99	15,5	0,1	0,08	7,11
M17	27	8,9	3,700	11	80	0,44	1,8	7,9	5,64	17,8	0,09	0,24	6,09
M18	38	11,2	6,600	12,8	154	0,5	1,8	8,9	14,4	30,9	0,2	0,26	8,65
M19	43	$< 0.1$	0,100	$< 0.5$	$< 1$	$< 0.01$	$< 0.1$	$< 0.1$	$< 0.01$	$< 0.1$	$< 0.01$	$< 0.02$	$< 0.01$
M20	27	8,7	4,000	7,7	214	0,4	1,7	7,4	5,22	13,3	0,09	0,11	5,95
M21	39	9,7	5,900	12,1	167	0,77	2	8,7	9,39	18,5	0,12	0,21	8,77

M22	42	13,1	6,900	13,2	104	0,58	1,9	10,6	21,2	32,3	0,16	0,24	7,57
M23	37	11,9	5,700	11,3	168	0,51	1,5	8,6	7,48	18,6	0,14	0,19	6,53
M24	25	9,2	4,300	10,1	187	0,52	1,8	8,2	6,13	13,7	0,13	0,12	5,95
M25	29	7,6	4,100	10,8	113	0,57	1,8	8,5	5,63	12,5	0,11	0,17	8,52
M26	29	10,7	5,800	14,7	131	0,67	2,2	10,3	6,22	16,4	0,16	0,19	9,43
M27	12	5,4	2,900	6,3	71	0,22	0,9	3,9	3	8,1	0,04	0,09	4,64
M28	28	7,3	3,400	9,6	103	0,51	1,7	7,4	5,45	11	0,07	0,13	7,22
M29	36	10,6	6,300	14,3	107	0,63	2	10,1	8,83	19,7	0,17	0,26	8,26
M30	37	10,1	5,100	10,7	230	0,55	5	8,9	5,63	16,5	0,12	0,17	9,06
M31	26	7,7	4,100	9,2	136	0,34	1,3	6,4	3,65	9,6	0,08	0,16	6,29
M32/1	37	14,7	8,200	21,7	168	1,04	3	13,2	13	27,3	0,2	0,38	10,9
M32/2	35	12,7	7,900	14,7	139	0,66	2,3	10,4	17,7	32,5	0,22	0,32	10,2
M32/3	33	7,6	4,900	12,3	100	0,53	1,7	7,9	26,1	42,3	0,18	0,22	12,8
M32/4	36	9,7	6,000	14,3	114	0,55	2,4	8,6	14,3	20,2	0,18	0,3	9,05
M32/5	31	5,2	3,100	8,5	72	0,33	1,3	5,7	7,89	16	0,15	0,17	5,15
M32/6	62	12,1	6,600	22,4	195	1,11	3,5	12,4	12,8	29	0,28	0,37	12
M32/7	45	17	8,800	15,9	201	0,77	2,6	12,7	10,3	28,1	0,25	0,31	11,9
M32/8	48	12,8	8,600	15,1	239	0,65	2,2	10,9	10,4	25	0,23	0,28	11,6
M32/9	102	13,8	8,100	23,8	295	1,98	3	16,5	13,2	27,3	0,19	0,27	11,7
M32/10	60	13,5	7,800	16,8	238	0,94	2,9	14,6	13,3	29,6	0,19	0,26	15,7
M32/11	57	13,5	7,900	13,9	233	0,77	6,9	15	11,2	26,8	0,22	0,28	15,3
M32/12	54	12,1	8,100	15,4	222	0,7	3,6	13,8	16,6	44	0,27	0,3	17,5
M32/13	57	15,1	7,800	15,8	197	0,75	3	13,5	12,2	33,7	0,34	0,36	18,4
M32/14	54	11,8	5,900	17,1	191	0,76	2,5	11,1	10,6	28,6	0,26	0,25	19,7
M32/15	49	11,4	6,000	15,2	186	0,84	4,9	10,1	46,2	32,8	0,25	0,25	18

M33/1	41	12,9	7,200	15,6	151	0,74	2,7	11,9	7,95	20,1	0,19	0,27	8,83
M33/2	53	11,1	4,700	12,4	176	0,7	2,1	9,7	16,7	29,8	0,17	0,18	11,5
M33/3	69	15,4	8,400	15,3	170	0,83	3,2	15,1	8,81	24	0,19	0,3	13,2
M33/4	56	19	9,800	25,5	213	1,62	5,3	19,6	14,8	27,8	0,33	0,33	17,5
M33/5	66	15,5	8,600	18,4	162	0,77	2,9	13,7	9,66	29,4	0,35	0,35	19,4
M33/6	61	15,8	8,900	15,4	154	0,77	2,9	13,7	8,17	27,8	0,29	0,53	19,4
M33/7	52	14,3	5,800	16,1	129	0,82	2,9	12,1	10,7	28,3	0,37	0,43	18,8
M33/8	38	10,9	7,000	11	89	0,52	2,1	8,7	7,68	21,6	0,25	0,31	13,2
M33/9	92	20,1	9,800	23,2	197	1,22	4,1	17,7	11,9	33	0,35	0,56	21,6
M34	20	5,7	2,500	6,5	73	0,26	1,7	5,1	4,3	9,7	0,12	0,2	5,46
M35	16	2,6	1,700	5,1	161	0,28	0,9	4	4,16	9,7	0,07	0,08	4,28
M36	9	3	1,300	4,1	251	0,2	0,8	3,8	1,59	5,1	0,01	0,04	2,37
UT1	10	3	1,600	6,2	36	0,24	0,6	3,9	2,24	6,5	0,03	0,05	3,19
UT2	6	3,1	1,400	6,4	35	0,23	0,5	4,4	2,97	7,6	< 0,01	0,05	3,14
UT3	< 5	1,9	0,700	4,7	23	0,18	0,4	3,1	1,55	3,8	0,01	0,03	1,9
UT4	14	3,6	2,600	8,6	53	0,32	0,7	4,9	2,6	7,8	0,04	0,06	3,87
UT5	13	3,3	1,500	6,4	36	0,23	0,6	4,6	2,97	6,4	0,04	0,05	3,26