

**PRIMJENA PRIRODNIH STABILNIH I
RADIOAKTIVNIH IZOTOPA U
ISTRAŽIVANJU PODZEMNIH TOKOVA
U KRŠU**

**THE APPLICATION OF STABLE AND
RADIOACTIVE ISOTOPES IN KARST
WATER RESEARCH**

Dušan SRDOČ, Ines KRAJCAR BRONIĆ, Institut "Roder Bošković",
Zagreb

Sažetak

Primjenom stabilnih izotopa vodika i kisika pokazali smo da prihranjivanju izvora na području Plitvičkih jezera doprinose u podjednakoj mjeri zimske i ljetne oborine, te da postoji dobro miješanje dotoka s već postojećom vodom u akviferu. Praćenjem koncentracije aktivnosti tricija na krškim izvorima izračunali smo srednje vrijeme zadržavanja vode u pojedinim propusnim područjima. Mjerenjem starosti sedre metodom radioaktivnog ugljika ^{14}C ustanovili smo da se rast sedre poklapa s toplijim geološkim razdobljima. Sediment Prošćanskog jezera nastao je jednolikim taloženjem kalcij karbonata u posljednjih 8000 godina. U okolini jezera Kozjak opažen je tektonski pokret pred 2000 godina.

Uvod

U hidrogeologiji se uz klasične metode sve više koriste prirodni i umjetni izotopi. Izotopna hidrogeologija je u svijetu vrlo raširena metoda istraživanja o čemu svjedoči mnoštvo članaka, kako teorijskih, tako i opisa praktičnih primjera u stručnim časopisima, te brojna savjetovanja u posljednjih tri-desetak godina. U našoj zemlji hidrogeolozi

Abstract

By applying stable isotopes of oxygen and hydrogen we showed that karst springs in Plitvice Lakes area are fed by both winter and summer seepage, and that recharge water is well mixed with water body in aquifer. By measuring tritium activities of karst springs, we calculated mean residence time of groundwater.

The geochronology of tufa and lake sediments was determined by radio-carbon dating method. It turned out that periods of tufa buildup coincide with warm and humid interglacials. Lake Prošće sediment has been uniformly precipitated during the last 8000 years. In the Lake Kozjak area we identified tectonic movements approx. 2000 years ago.

Introduction

The application of natural isotopes has helped to solve many problems in hydrology. Combining physico-chemical data and classical hydrogeological methods it is possible to find out the area and season of recharge, mean residence time, infiltration of precipitation water, mixing of surface and ground waters, leakage from lakes and reservoirs, connections between aquifers, evaporation of surface water, etc. Isotope methods

nisu još u dovoljnoj mjeri upoznati s mogućnostima primjene izotopnih metoda.

U kombinaciji s praćenjem fizičko-kemijskih parametara i s klasičnim hidrogeološkim metodama mogu se pomoću izotopnih metoda dobiti odgovori na različita pitanja, kao što su: vrijeme i područje prihranjivanja vodonosnih slojeva, srednje vrijeme zadržavanja vode, infiltracija oborinske vode, utjecaj površinskih (rječnih i jezerskih) voda na podzemne vode, međuslojno procjeđivanje, isparavanje površinskih voda i slično.

Izotopne metode mogu se primijeniti i na proučavanje sedimenata, te se mogu dobiti podaci o porijeklu i starosti sedimenata, načinu sedimentacije, te uvjetima stvaranja sedre i sigla.

Najčešće se primjenjuju radioaktivni izotopi tricij, ^{14}C i omjer izotopa $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, te stabilni izotopi ^2H , ^{18}O i ^{13}C .

Stabilni izotopi vodika i kisika

Određivanje omjera stabilnih izotopa vodika ($^2\text{H}/^1\text{H}$) i kisika ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) u oborinama, površinskim i podzemnim vodama važno je za određivanje porijekla voda. Koncentracija ovih izotopa u prirodnim uvjetima fluktuiraju zbog temperaturne ovisnosti procesa frakcioniranja pri faznim prijelazima vode. Ova ovisnost uzrokom je nekoliko karakterističnih efekata za oborine, od kojih su za regionalna istraživanja najvažniji efekt godišnjih doba i visinski efekt. Koncentracija stabilnih izotopa u oborinama mijenja se tokom godine tako da su ljetne oborine bogatije težim izotopima od zimskih, što omogućava određivanje razdoblja prihranjivanja pojedinih vodonosnih slojeva. Na većim nadmorskim visinama u oborinama ima manje teških izotopa i ova činjenica omogućava određivanje područja prihranjivanja pojedinih podzemnih tokova. Ovisnost koncentracije stabilnih izotopa o temperaturi i o nadmorskoj visini različita je za razne geografske uvjete i potrebno je poznavati regionalnu raspodjelu koncentracije stabilnih izotopa prilikom hidrogeoloških studija.

can be applied also in investigation of lake sediments and tufa (travertine). The age and origin of sediment as well as conditions of precipitation and tufa formation can be determined.

The most frequently used are radioactive isotopes of hydrogen (tritium, ^3H), carbon (^{14}C) and ratio of uranium series isotope ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$). Stable isotopes of hydrogen (^2H), oxygen (^{18}O) and carbon (^{13}C) have also found widespread application in hydrology.

Stable Isotopes of Hydrogen and Oxygen

Ratios of stable isotopes of hydrogen ($^2\text{H}/^1\text{H}$) and oxygen ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) in precipitation, surface and ground waters have great importance in determination of origin of water. Natural concentration of these isotopes fluctuates due to temperature dependent fractionation processes. Stable isotope composition of precipitation depends on the location of the sampling station relative to the ocean, its latitude and altitude, and the mean monthly temperature. The most important variations which are of practical significance for hydrogeological applications are seasonal and altitude effect.

The seasonal variations in stable isotope content correspond closely to those in mean monthly temperature. Summer precipitation contain more ^2H and ^{18}O than winter precipitation, that enables one to determine the season of groundwater recharge. In a given region the precipitation at higher altitudes are depleted in heavy isotopes. This fact helps to identify recharge areas of aquifers. The magnitude of these effects depends on local climate and topography, and these should be known for each hydrogeological study.

The concentration of stable isotopes is usually expressed as the relative difference in the ratio of the heavy isotope to the more abundant light isotope ($R = ^2\text{H}/^1\text{H}$ or $R = ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) in the sample, R_{sample} , with respect to a reference, R_{standard} :

Koncentracija stabilnih izotopa izražava se kao relativno odstupanje omjera težeg izotopa prema lakšem ($R=^2\text{H}/^1\text{H}$, odnosno $R=^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) u uzorku (R_{uz}) od omjera tih izotopa u standardu (R_{stand}):

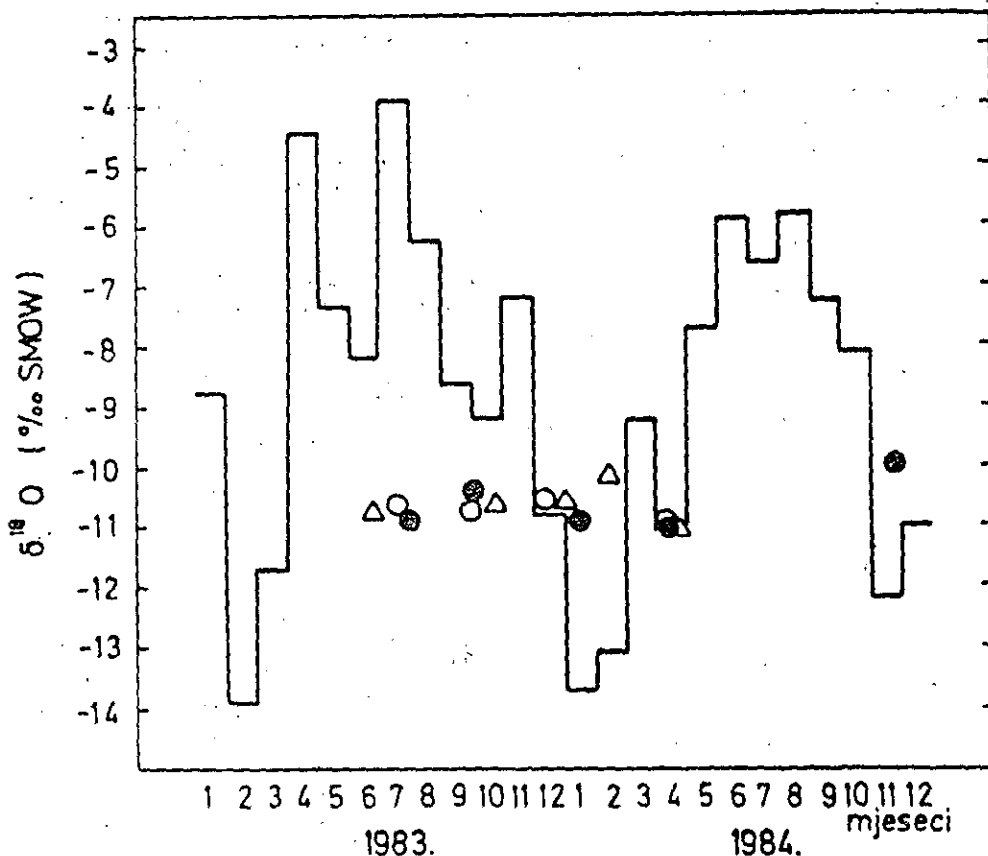
$$\delta = \frac{R_{uz} - R_{stand}}{R_{stand}} \cdot 1000 (\text{‰})$$

Kao standard za mjerenje koncentracije stabilnih izotopa vodika i kisika u vodama služi oceanska voda sa dubine veće od 500 m, gdje je ujednačenog izotopnog sastava (SMOW, Standard Mean Ocean Water) /1/. Koncen-

$$\delta = \frac{R_{sample} - R_{stand}}{R_{stand}} \cdot 1000\text{‰}$$

As the differences are small, it is convenient to express the δ - values in per mil. Positive δ - values indicate samples enriched with heavy-isotope species with respect to the reference. The SMOW (Standard Mean Ocean Water) is used as a standard for oxygen and deuterium stable-isotope variations in natural waters (1).

Stable isotope composition of precipitation at Zagreb has been measured



Slika 1. Koncentracija stabilnog izotopa kisika ^{18}O u oborinama Zagreba i na izvorima Crne rijeke, Bijele rijeke i Plitvice tokom 1983. i 1984. godine

Fig. 1. Concentration of stable isotope ^{18}O in precipitation at Zagreb (—) and karst springs of Crna rijeka (●), Bijela rijeka (○) and Plitvice (Δ) during 1983 and 1984.

tracija stabilnih izotopa u oborinama Zagreba mjeri se redovno od 1980. godine, a povremeno na izvorima Crne rijeke, Bijele rijeke i Plitvice na području Nacionalnog parka Plitvička jezera. Godišnje varijacije u oborinama su znatno veće nego u izvorskim vodama (slika 1.), što uz vrlo ujednačene kemijske i fizičke parametre (temperatura, pH vrijednost, koncentracije HCO_3^- , Ca^{2+} i Mg^{2+} iona) /3/, pokazuje da postoji vrlo dobro miješanje dotoka i podzemne vode. Srednja godišnja koncentracija stabilnih izotopa u oborinama Zagreba iznosi $\delta^{18}\text{O} = (-8,5 \pm 0,8)\text{‰}$ i $\delta^2\text{H} = (-59,5 \pm 6,5)\text{‰}$, a u izvorskim vodama $\delta^{18}\text{O} = (-10,8 \pm 0,05)\text{‰}$ i $\delta^2\text{H} = (-75,6 \pm 0,6)\text{‰}$. Na osnovu globalnih promjena koncentracije izotopa s visinom ($\Delta\delta^{18}\text{O} = -0,3 \text{‰}/100 \text{ m}$, $\Delta\delta^2\text{H} = -2,5 \text{‰}/100 \text{ m}$) /1,2/, te razlike nadmorske visine između Zagreba i izvora, moglo se izračunati da prihranjivanju doprinose u podjednakoj mjeri zimske i ljetne oborine.

Tricij

Radioaktivni izotop vodika tricij (^3H) s vremenom poluraspada od 12,35 godina je kao sastavni dio molekule vode idealan obilježivač za vode s kratkim vremenom zadržavanja (do 40 godina). Prirodna koncentracija aktivnosti tricija u atmosferskoj vlazi i oborinama je oko 0,6 Bq/l, a povišena koncentracija aktivnosti nakon 1950. godine uzrokovana je termonuklearnim eksplozijama u atmosferi. Maksimalna koncentracija aktivnosti tricija u oborinama od 700 Bq/l zabilježena je 1963. godine. Današnje vrijednosti u oborinama su u prosjeku oko 3 Bq/l. Koncentracija aktivnosti tricija u oborinama ima maksimalnu vrijednost u kasno proljeće, a minimalnu u kasnu jesen zbog izmjene zračnih masa između stratosfere, koja je glavni rezervoar tricija, i troposfere.

Za interpretaciju izmjerenih koncentracija aktivnosti tricija u uzorcima površinskih i podzemnih voda potrebno je poznavati podatke o koncentraciji aktivnosti tricija u oborinama na istraživanom području. Naš Laboratorij redovno prati koncentraciju aktivnosti tricija u oborinama Zagreba od 1976

continuously since 1980, and temporarily at karst springs Crna rijeka, Bijela rijeka and Plitvice in the Plitvice National Park. Yearly variations of stable isotope content of precipitation are much higher than that of spring waters (fig. 1). These springs are characterized by a very constant temperature and chemical composition (3), that – combined with isotopic data – indicates a thorough mixing of water in the karst aquifers. The mean annual δ – values in precipitation at Zagreb are $\delta^{18}\text{O} = (-8.5 \pm 0.8) \text{‰}$ and $\delta^2\text{H} = (-59.5 \pm 6.5) \text{‰}$, and those of karst spring waters are $\delta^{18}\text{O} = (-10.8 \pm 0.05) \text{‰}$ and $\delta^2\text{H} = (-75.6 \pm 0.6) \text{‰}$.

Considering typical gradients of $-3.3\text{‰}/100 \text{ m}$ and $-2.5\text{‰}/100 \text{ m}$ (1,2) for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ changes with altitude, respectively, and the mean altitude difference between Zagreb and Plitvice National Park, we calculated that the karst springs are fed by both, winter and summer precipitation.

Tritium, the Radioactive Isotope of Hydrogen (^3H)

The radioactive isotope of hydrogen, tritium (^3H) with half-life of 12.3 years, is an almost ideal tracer for waters with short mean residence time up to 40 years. The natural tritium activity in atmospheric moisture is about 0.6 Bq/l. An increased activity after 1950 is a consequence of thermonuclear explosions in the atmosphere. The highest tritium activity equal to 700 Bq/l in precipitation was measured in 1963. The present tritium activity in precipitation is about 3 Bq/l and shows marked seasonal variations with highest values in the summer. The tritium activity of precipitation at investigated area must be always known for interpretation of measured tritium activities in surface and ground water samples.

The tritium activity of precipitation at Zagreb has been continuously measured since 1976 (fig. 2) in collaboration with the IAEA and the WMO. Results have been regularly published in the IAEA World

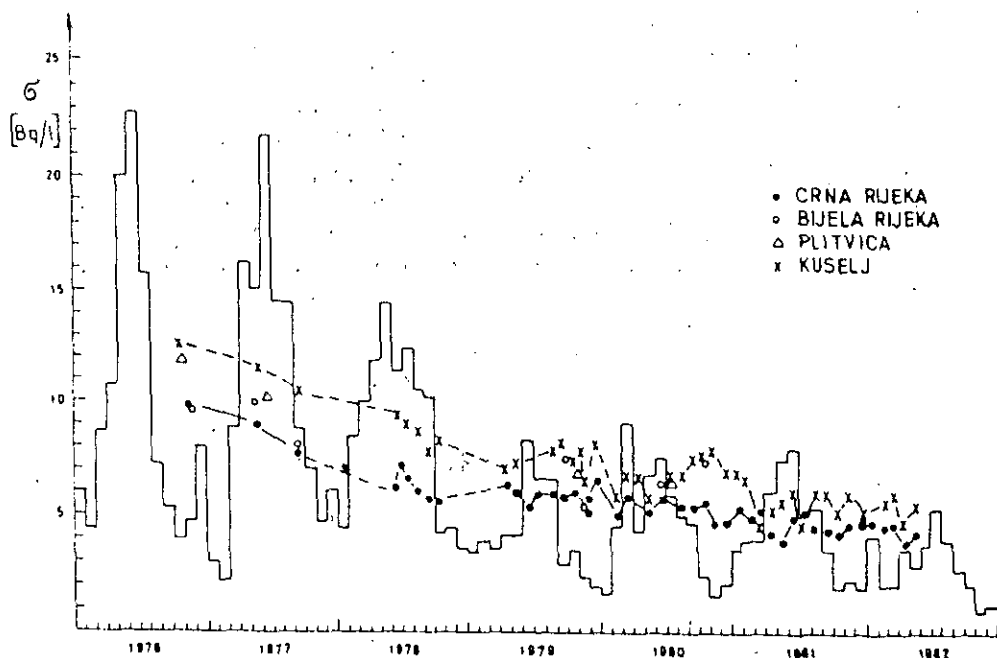
godine (slika 2.) u suradnji sa Svjetskom meteorološkom organizacijom (WMO) i Međunarodnom agencijom za atomsku energiju (IAEA), a rezultati se objavljuju u publikaciji IAEA.

Srednje vrijeme zadržavanja vode u propusnim područjima određuje se iz poznate koncentracije aktivnosti tricija u oborinama i prećenjem koncentracije aktivnosti tricija na izvorima kroz duže vrijeme (tokom jedne do dvije godine), te uz poznavanje dinamike gibanja podzemne vode. Dva modela koji daju granične vrijednosti srednjeg vremena zadržavanja vode u podzemlju su "piston flow" model i "eksponencijalni" model.

Piston flow model predstavlja gibanje vode kroz propusnu sredinu pri čemu ne dolazi do miješanja dotoka. Slučaj potpunog miješanja dotoka s već postojećom podzemnom vodom opisan je ekponencijalnim mo-

Survey of Isotope Concentration in Precipitation.

The mean residence time of groundwater can be calculated from known tritium activities in precipitation (input data) and measured tritium activities at springs over a long period (1 to 2 years). The dynamics of groundwater movement should be also known. There are two extreme models which give limiting values of MRT: the piston flow and the exponential model. The piston flow model describes groundwater movement without any mixing. In the case of exponential model it is supposed that the new recharge is completely mixed with the already existing water in the aquifer (4,5). For hydrological systems such as groundwater in karst aquifers the exponential model has proved to be satisfactory, although the water is not practically well mixed (1). The mean residence time was



Slika 2. Koncentracija aktivnosti tricija u oborinama Zagreba, te na izvorima Crne rijeke, Bijele rijeke, Plitvice i Kuselja (1976–1982)

Fig. 2. Tritium activity of precipitation at Zagreb and at karst springs in Plitvice Lakes area (1976–1982).

delom /4,5/. Za krške terene ekspanencijalni model daje zadovoljavajuće rezultate, iako u samom sistemu voda nije fizički "dobro pomiješana" /3/.

Srednje vrijeme zadržavanja vode primjenom ekspanencijalnog modela određivali smo na izvorima Crne rijeke, Bijele rijeke, Plitvice i Kuselja na području Nacionalnog parka Plitvička jezera, kao i na nekoliko drugih krških izvora. Na slici 2. prikazani su rezultati dugotrajnog mjerenja koncentracije aktivnosti tricija na izvorima s područja Plitvičkih jezera u cilju određivanja srednjeg vremena zadržavanja vode. Različiti izvori pokazuju različita srednja vremena zadržavanja od 2 godine (Crna rijeka) do 4 godine (Bijela rijeka).

Posebno su zanimljivi rezultati iz druge polovice 1983. i početka 1984. godine. Ljeto i jesen 1983. bili su izrazito sušni, te se vodonosni horizonti nisu obnovili oborinskom vodom. Iz sva tri izvora je počela teći starija voda s višom koncentracijom aktivnosti tricija, što se očitovalo i dužim izračunatim srednjim vremenom zadržavanja (4 godine za Crnu rijeku, 8 godina za Bijelu rijeku).

Nakon jesenskih, a naročito obilnih zimskih oborina s nižom koncentracijom aktivnosti tricija, opažen je i pad koncentracije aktivnosti tricija u izvorskim vodama. Najniža koncentracija aktivnosti tricija izmjerena je na svim izvorima u travnju 1984. godine (slika 3.), što je posljedica naglog otapanja snijega.

Poznavajući koncentraciju aktivnosti tricija u oborinama i u izvorima možemo izračunati stupanj miješanja dotoka s podzemnom vodom. Izvorska voda Crne rijeke se u travnju 1984. godine sastojala od 90% nove oborinske vode, a samo 10% od starijih podzemnih voda, dok se izvorska voda Bijele rijeke sastojala od 50% oborinske i 50% starije podzemne vode.

U Tabeli 1. dan je pregled mjerenja koncentracije aktivnosti tricija i na nekim drugim krškim izvorima, kao i izračunato srednje vrijeme zadržavanja vode na osnovu ekspanencijalnog modela.

determined using the exponential model for karst springs Crna rijeka, Bijela rijeka and Plitvica in Plitvice National Park, as well as for several other karst springs. The MRT of karst springs is very short, ranging between 1 and 4 years on the average. The results of tritium activity measurements and the calculated MRT for several karst springs are listed in Table 1. The measured tritium activities of springs from Plitvice Lakes area are presented in fig. 2.

The MRT of water in the Plitvice National Park area in the period between the fall 1983 and spring 1984 are of special interest. Summer and fall of 1983 were extremely dry, so the aquifers were not completely recharged. As a result, the older water with higher tritium content appeared at the springs. The calculated MRT has doubled: 4 years for Crna rijeka, and 8 years for Bijela rijeka.

A drop of tritium concentration at springs was observed after abundant autumn and winter precipitation with low tritium activity. The lowest activity at all of three springs was measured in April 1984 (fig. 3) after intensive snow melting.

If tritium activities in precipitation and in spring waters are known, we can calculate the ratio of mixing of inflow and groundwater. Spring water of Crna rijeka consisted in April 1984 od 90% of new water and only 10% of older groundwater, while the mixing ratio of Bijela rijeka spring water was 50:50.

Carbon Isotope ^{14}C

The most suitable isotope for age determination of waters which have the MRT of several thousand years or more is radiocarbon (^{14}C). Its half is 5730 years, so the ages up to 40000 years can be determined. As the mean residence time of karst waters is very short, the ^{14}C is not suitable for age determination in such aquifers. The measurement of ^{14}C activity of karst waters is important and interesting for several reasons. The initial ^{14}C activity is important

Tabela 1: Koncentracija aktivnosti tricija (δ) i srednje vrijeme zadržavanja (T) za nekoliko krških izvora

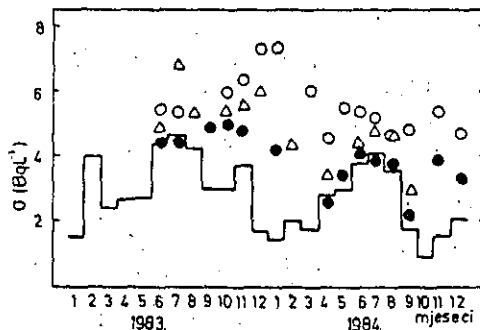
Table 1: Tritium activity (σ) and the mean residence time (T) for several karst springs

izvor Spring	datum uzorkovanja Sampling date	σ (Bq/l)	T (god) T (years)
Štirovača	20 July 1982	3.1 ± 0.2	1
Štirovača	06 August 1984	1.7 ± 0.2	<1
Pliva	27 July 1984	3.2 ± 0.2	3
Gacka	26 July 1984	3.8 ± 0.2	4
Savica	31 October 1984	2.0 ± 0.2	<1
Savica	14 August 1983	2.5 ± 0.2	<1
Soča	31 October 1984	3.0 ± 0.2	2
Krupa	21 June 1984	2.4 ± 0.2	1
Zrmanja	21 June 1984	2.8 ± 0.2	2
Una	21 June 1984	1.6 ± 0.2	<1
Cetina	23 May 1984	1.7 ± 0.2	<1
Crna rijeka			2
Bijela rijeka			4
Plitvica			3

Izotop ugljika ^{14}C

Za određivanje starosti voda kojima je srednje vrijeme zadržavanja u vodonosnim slojevima nekoliko tisuća godina ili više najprikladniji je radioaktivni izotop ugljika ^{14}C . Vrijeme poluraspada izotopa ^{14}C je 5730 godina, pa se njegovom primjenom mogu odrediti starosti do 40000 godina. Kako je u krškim područjima srednje vrijeme zadržavanja vode vrlo kratko, to je izotop ^{14}C neprikladan za određivanje starosti voda u takvim propusnim sredinama. Mjerenja specifične aktivnosti izotopa ^{14}C u krškim vodama su potrebna i zanimljiva iz drugih razloga. Ona daju odgovor na pitanje o početnoj aktivnosti izotopa ^{14}C kod određivanja starosti sedri, jezerskih sedimenata ili drugih karbonatnih sedimenata. Početna specifična aktivnost sedimenta definirana je kao aktivnost sedimenta u trenutku njegovog nastanka, a jednaka je specifičnoj aktivnosti ukupno otopljenog anorganskog ugljika (karbonat i otopljeni ugljični dioksid) u vodi iz koje se sediment taloži.

for dating of lake sediments or tufa. It can be found out from ^{14}C activity measurements of total dissolved inorganic carbon in water from which the sediment was precipitated.



Slika 3. Koncentracija aktivnosti tricija u oborinama Zagreba, te na izvorima Crne rijeke, Bijele rijeke i Plitvice tokom 1983. i 1984. godine

Fig. 3. Tritium activity of precipitation at Zagreb and at karst springs in Plitvice Lakes area during 1983 and 1984.

Slika 4. Profil sedimenata iz jezera Prošće i Kozjak: starost sedimenata određena je metodom radioaktivnog ugljika ^{14}C

Fig. 4. Age of the lake sediments determined by radiocarbon method.

Na području Plitvičkih jezera izvađeno je nekoliko jezgara sedimenata iz jezera Prošće i Kozjak. Duljina jezgara je oko 12 m i one su temeljito proučene /6/. Rendgenska strukturna analiza /7/ pokazala je da se sediment iz oba jezera sastoji iz kalcita s dolomitom u tragovima, što pokazuje da je proces taloženja kalcij karbonata iz voda dominantan u odnosu na taloženje vodom donešenih rastrošenih minerala, što su potvrdila i mjerenja koncentracije stabilnog izotopa ugljika ^{13}C /6/. Takvo porijeklo sedimenata omogućilo je primjenu radioaktivnog izotopa ^{14}C za određivanje njihove starosti (slika 4.). Ustanovljeno je da je sediment Proščanskog jezera nastao jednolikim taloženjem u posljednjih 8000 godina. Prosječna brzina taloženja iznosi 1,4 mm godišnje.

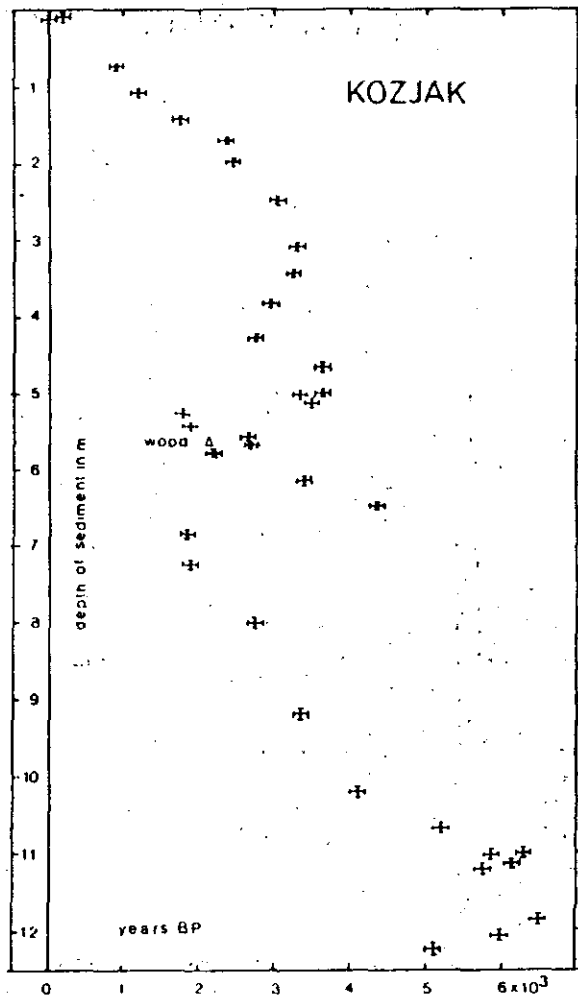
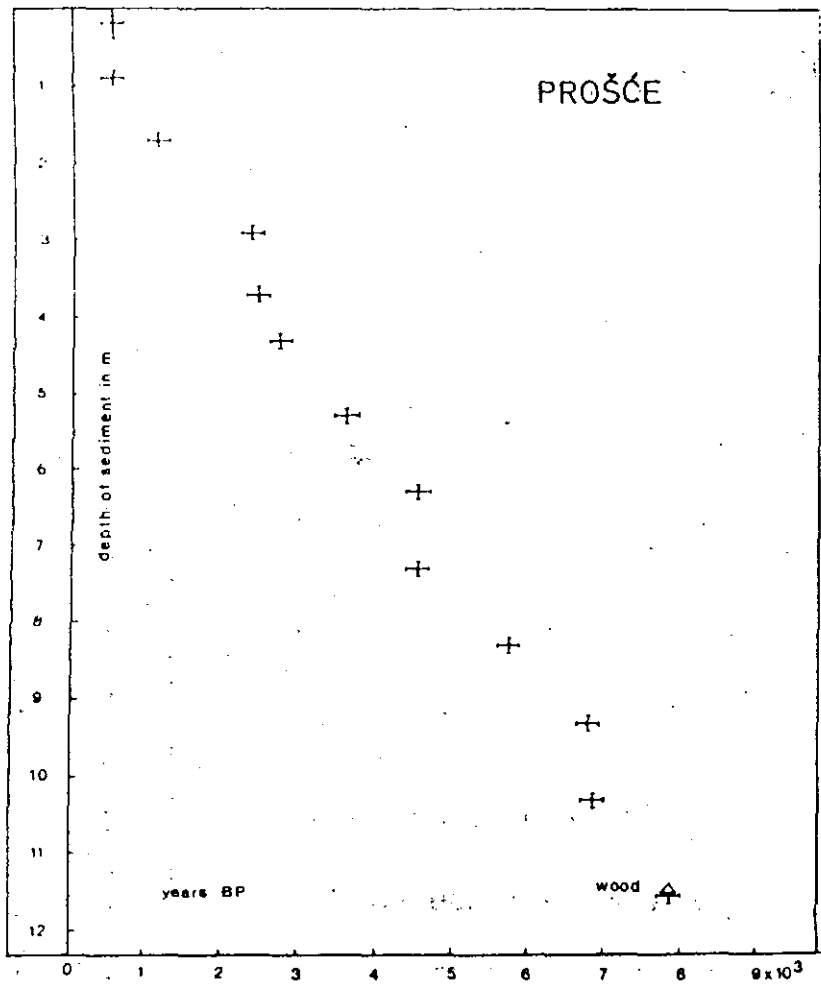
Sediment Kozjačkog jezera taložio se jednolikom brzinom na dubinama između 0 i 2 m (0,85 mm godišnje), te ispod 7 m (1,1 mm godišnje). Opažen je znatni tektonski pokret u okolini jezera pred 2000 godina, što se odrazilo na sastavu i starosti sedimenata na dubinama između 2 i 7 m.

Apsolutno datiranje sedre metodom radioaktivnog ugljika ^{14}C razvijeno je u našem Laboratoriju /8/ i pokriva period do oko 40000 godina starosti. Mjerenjem starosti sedre na području Plitvičkih jezera ustanovljeno je da veći dio površinskih naslaga pripada razdoblju holocena. Na osnovu učestalosti broja uzoraka u pojedinim "dobnim skupinama" izrađen je histogram (slika 5.) koji prikazuje rasprostranjenost sedrenih naslaga iz pojedinih razdoblja /9/. Ustanovljeno je da se rast sedre poklapa s toplijim geološkim razdobljima. Zahlađenje koje je zahvatilo Evropu početkom naše ere odrazilo se i na rast sedri na Plitvičkim jezerima, te je tako nastao pad učestalosti nalaza sedre u okolišu dobne grupe od 2000 godina starosti. Naslage stare sedre potiču iz predvirmkog razdoblja. Njihova starost nadilazi granicu datiranja me-

Several sediment cores were retrieved from Lake Prošće and Lake Kozjak, Plitvice National Park. Sediment cores were approx. 12 m long. The following analyses were performed (6): /1/ Radiocarbon dating of sediment layers; /2/ Stable isotope analysis (^{13}C , ^{18}O); /3/ Grain size distribution; /4/ Sedimentology; /5/ Trace element analysis by x-ray fluorescence; /6/ X-ray diffraction analysis; /7/ Pollen analysis; /8/ Diatom population and species analysis.

It was shown by x-ray diffraction method (7) that sediments from both lakes consist of calcite with traces of dolomite and quartz. This fact confirms that process of calcium carbonate precipitation from water is dominant, without significant detrital contribution. This statement was also supported by measurement of stable isotope ratio, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (6). The biogenic origin of the lake sediment made possible the determination of the age of sediments (fig. 4). It turned out that Lake Prošće sediment was uniformly precipitated during the last 8000 years, with an average sedimentation rate of 1.4 mm/year. The radiocarbon analyses have shown an uniform sedimentation rate in Lake Kozjak from 0 to 2 m and from 7 to 12 m depth equal to 0.85 mm/a and 1.1 mm/a, respectively. Between 2 and 7 m depth, large variations in age have been observed. The turbidites consisting of older material are of the same origin as the rest of the sediment as proved by x-ray diffraction and stable isotope ratio $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. We concluded that a tectonic movement occurred in the vicinity of Lake Kozjak approx. 2000 years ago which cause redeposition of fine powdered sediment from paleo-lake Gradinsko into Lake Kozjak.

The absolute dating of tufa by radiocarbon method was developed in our Laboratory (8). The age of most of the tufa samples from Plitvice National Park area



Slika 5. Učestalost nalaza sedre na području Pliivičkih jezera datiranih metodom radioak-
tivnog ugljika ^{14}C

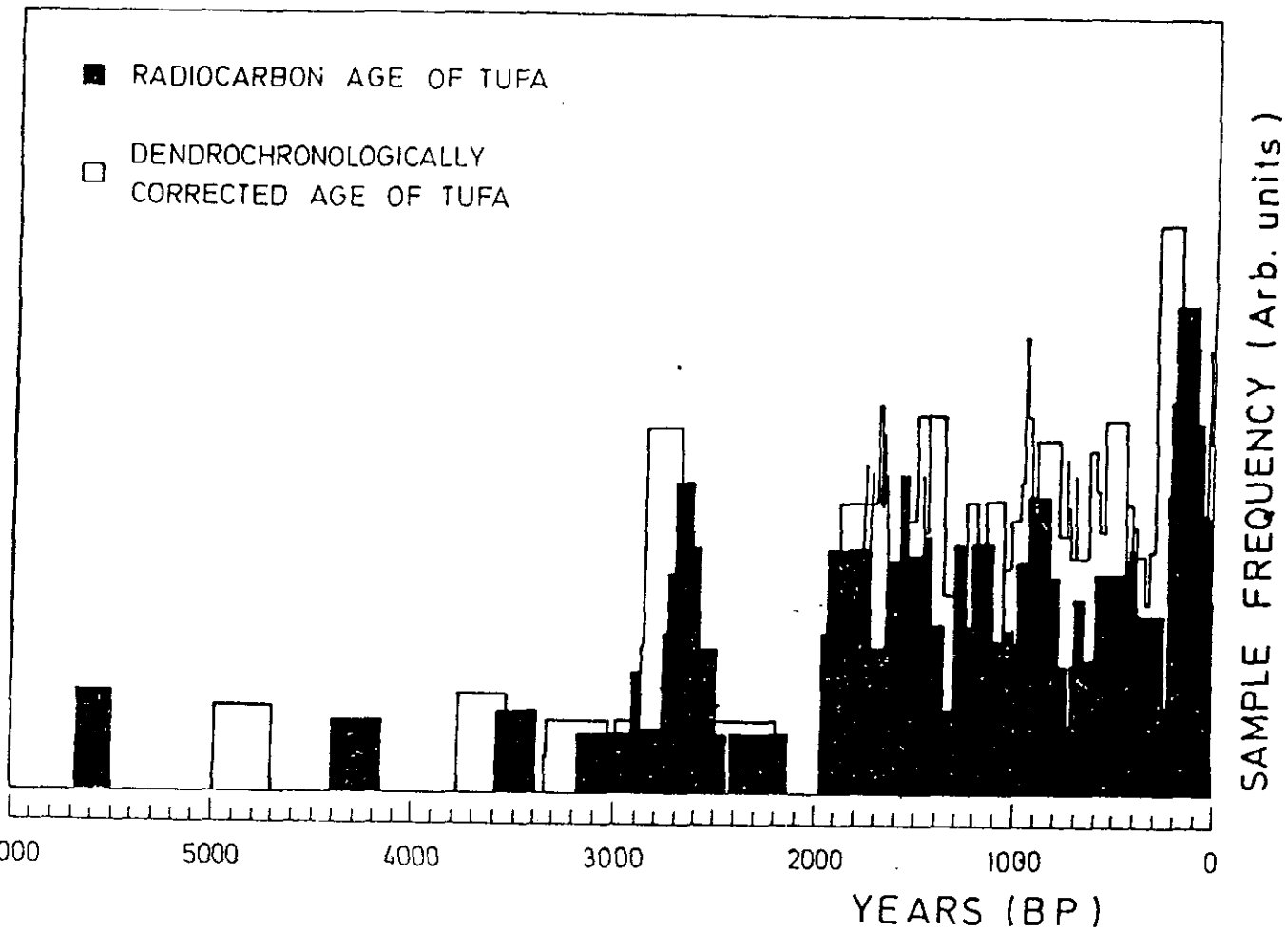


Fig. 5. Frequency of randomly collected tufa samples vs ^{14}C age for Holocene.
46

todom ^{14}C , te se stoga pristupilo određivanju starosti izotopima uranovog niza, konkretno mjerenju omjera aktivnosti $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ /10/, čime se granica datiranja proširila do približno 400 000 godina. Starost nekoliko uzoraka sedri poklapa se s Riss/Wurm interglacijalom.

Literatura

References

***, 1983: Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology, Technical Reports Series, No 91, IAEA, Vienna.

***, 1981: Stable Isotope Hydrology: (2) Deuterium and Oxygen-18 in Water Cycle, Technical Reports Series, No 210, IAEA, Vienna.

SRDOČ D., HORVATINČIĆ N., OBELIĆ B., KRAJCAR I., SLIEPČEVIĆ A.: (3) Procesi taloženja kalcita u krškim vodama s posebnim osvrtom na Plitvička jezera, *Carsus Jugoslaviae* 11/4-6, p. 101-204.

GEYH M.A., 1972: On the determination of the initial ^{14}C content in groundwater; (4) 8th International Conf. on Radiocarbon dating, New Zealand, Proc. of, p. D58-D69.

GRGIĆ S., OBELIĆ B., KRAJCAR-BRONIĆ I.: (5) Određivanje srednjeg vremena zadržavanja vode u propusnim sredinama Jugoslavensko savjetovanje Zaštita izvorišta voda za vodoopskrbu, Split Zbornik radova, p. 161-168.

SRDOČ D., OBELIĆ B., HORVATINČIĆ N., KRAJCAR-BRONIĆ I., MARČENKO E., MERKT J., HOW KIN WONG, SLIEPČEVIĆ A., 1986: Radiocarbon dating of lake sediments from two karst lakes in Yugoslavia, *Radiocarbon* 28 p. 495-502.

POPOVIĆ S., SRDOČ D., GRGIĆ S., 1986: Investigation of lake sediments and tufa

range from recent to ca. 6000 years BP, i.e. tufa was deposited in Holocene. According to our ^{14}C data we constructed a histogram showing the frequency of randomly collected tufa samples vs ^{14}C age (9).

It has been noticed that changes in paleoclimate do affect the precipitation of tufa and lake sediments. The climate in Europe was cooler approx. 2000 years ago and this caused lowering of frequency of tufa samples of this age (fig. 5).

Several outcroppings of old tufa were also found in the investigated area. They gave the radiocarbon age close to the lower limit of the method. It was shown by measurements of several fractions of the old tufa samples that most of the samples were contaminated with recent carbonate. The true age of old tufa samples was determined by the $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ method (10) which has a lower limit of 400 000 years. It turned out that the periods of tufa growth coincided with warm and humid interglacials, mostly Riss/Wurm and Mindel/Riss.

(7) in the National park Plitvice by X-ray diffraction and optical microscopy, V Skup sedimentologa Jugoslavije, Brioni, Zbornik radova, p. 140-142.

SRDOČ D., OBELIĆ B., HORVATINČIĆ N., SLIEPČEVIĆ A., 1980: Radiocarbon dating of calcareous tufa: How reliable data can we expect? *Radiocarbon* 22, p. 858-862.

SRDOČ D., HORVATINČIĆ N., OBELIĆ B., SLIEPČEVIĆ A., 1983: Radiocarbon dating of tufa in paleoclimatic studies, *Radiocarbon* 25, p. 421-427.

SRDOČ D., HORVATINČIĆ N., OBELIĆ N., KRAJCAR-BRONIĆ I., 1986: (10) The effects of contamination of calcareous sediments on their radiocarbon ages, *Radiocarbon* 28, p. 510-514.