

Izotopska sestava sedimentiranega organskega ogljika in dušika kot indikator trofičnega razvoja visokogorskih jezer v Julijskih Alpah

Stable isotopic composition of sedimentary organic carbon and nitrogen as indicator of trophic state changes in high-mountain lakes in the Julian Alps

Polona VREČA¹ & Gregor MURI²

¹ Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana; polona.vreca@ijs.si

² Nacionalni inštitut za biologijo, Večna pot 111, 1000 Ljubljana

Ključne besede: organska snov, stabilni izotopi, ogljik, dušik, jezerski sedimenti, Julijske Alpe, Slovenija

Key words: organic matter, stable isotopes, carbon, nitrogen, lake sediments, Julian Alps, Slovenia

Kratka vsebina

Raziskali smo uporabnost izotopske sestave ogljika in dušika sedimentirane organske snovi pri sledenju sprememb trofičnega stanja štirih visokogorskih jezer na območju Triglavskega narodnega parka. Rezultati kažejo, da so višje vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ povezane z nižjimi vrednostmi $\delta^{15}\text{N}$ in so značilne za oligotrofna jezera, medtem ko so nižje vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ povezane z višjimi vrednostmi $\delta^{15}\text{N}$ in so značilne za evtrofna jezera.

Abstract

In the present study we explore the applicability of carbon and nitrogen stable isotope signatures in sedimentary organic matter to trace changes in lake trophic state in four high-mountain lakes in Triglav National Park (NW Slovenia). Results show higher $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ values associated with lower $\delta^{15}\text{N}$ values that are characteristic of oligotrophic lakes, while lower $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ values are associated with higher $\delta^{15}\text{N}$ values that are characteristic of eutrophic lakes.

Uvod

Jezerja predstavljajo zelo občutljive, z okolico tesno povezane ekosisteme. Geološko gledano so to relativno kratkotrajne oblike, njihov ontogenetski razvoj pa je tesno povezan s procesom evtrofikacije. Ta proces zajema v prvi fazi povečan vnos hranil, predvsem dušikovih in fosforjevih spojin, v jezero. Posledica je povečanje celotne bioprodukcije, predvsem v zgornjem delu vodnega stolpca (epilimniju) ter porušitev ravnotežja med fotosintetsko produkcijo in respiracijo. V epi-

limniju nastala organska snov tone in se razgrajuje s pomočjo akceptorjev elektronov (O_2 , NO_3^- , MnO_2 , Fe_2O_3 , SO_4^{2-} , CO_2 in organske molekule z majhnimi molekulskimi masami) v spodnjem delu vodnega stolpca (hipolimniju). Oksidacija s kisikom je najbolj energetska reakcija in do nje pride najprej. Ko se kisik porabi, pride do denitrifikacije, nato do redukcije manganovih oksidov, nitrata in železovih oksidov, sulfatne redukcije ter nastanka metana. Napredovanje k manj energetskim reakcijam kaže tudi na splošno nižanje Eh v sedimentu in s tem bolj reduk-

cijske pogoje (Froelich et al., 1979, Canfield, 1993, Appelo & Postma, 1994). Pri razgradnji organske snovi nastajajo reducirane kemijske zvrsti (N_2 , Mn^{2+} , NH_4^+ , Fe^{2+} , H_2S in CH_4), kar privede do pojava hipoksičnih ali celo anoksičnih razmer v hipolimniju (Froelich et al., 1979, Furrer & Wehrli, 1996). Slednje je značilno za visoko produktivna jezera, kjer je preskrba akceptorjev elektronov znatno omejena. Tudi v prisotnosti kisika lahko v teh okoljih prevladujejo anaerobni procesi, saj porabljajo kisik mikroorganizmi za oksidacijo CH_4 , H_2S in NH_4^+ , nastalih med razgradnjo organske snovi (Sweerts et al., 1991, Sinke et al., 1992). Pomankanje kisika v hipolimniju tudi upočasni razgradnjo organske snovi, zato se na jezerskem dnu in v sedimentu le ta kopiči. S procesom eutrofikacije je tako povezano spreminjanje fizikalno-kemijskih lastnosti vodnega stolpca, ki določajo trofično stanje jezera in na osnovi katerih ločimo ultra-oligotrofna, oligotrofna, mezotrofna, evtrofna in hiperevtrofna jezera (OECD, 1982). Zaporedje navedenih trofičnih stopenj predstavlja ontogenetski razvoj posameznega jezera.

Ce je vnos hranilnih snovi velik, so spremembe v jezerskem ekosistemu hitre in korenite, prizadetost ekosistema pa se kaže v spremembi števila rastlinskih in živalskih vrst oziroma spremembi trofičnega stanja jezera. Eutrofikacija je torej naravni proces, ki ga človek s svojo intenzivno dejavnostjo v povodju jezer znatno pospešuje. Pomemben vpliv pa ima tudi onesnaženje preko zraka (Lerman, 1979, Lerman et al., 1995). Ker se spremembe v jezeru in ob njem zabeležijo v jezerskem sedimentu nam lahko raziskave jezerskega sedimenta pomagajo pri ugotavljanju okoljskih sprememb in rekonstrukciji pogojev nastanka jezerskih sedimentov (Lerman et al., 1995).

Raziskave so pokazale, da predstavlja izotopska sestava ogljika in dušika ($\delta^{13}C$ in $\delta^{15}N$) sedimentirane organske snovi v kombinaciji s podatki o koncentraciji organskega ogljika (C_{org}) in celotnega dušika (N_{tot}) pomemben indikator okoljskih sprememb povezanih z eutrofikacijo jezer oziroma spremembe trofičnega stanja jezer (Gu et al., 1996, Brenner et al., 1999, Teranes & Bernasconi, 2000, Hollander & Smith, 2001). Poleg tega lahko s pomočjo podatkov o izotopski sestavi organskega ogljika in razmerjem C_{org}/N_{tot} določimo tudi izvor rastlinske organske snovi, ohranjene v sedimentu (Deines, 1980, Fry & Sherr, 1984, Meyers, 1994).

Dosedanje raziskave so pokazale, da so onesnaženju in s tem povezanim pospešenim procesom eutrofikacije izpostavljena tudi visokogorska jezera na zavarovanem območju Triglavskega narodnega parka (Brancelj et al., 2000, Vreča, 2000, Vreča et al., 2001, Brancelj, 2002). Na območju parka se nahaja 14 visokogorskih jezer, ki se med seboj razlikujejo po velikosti, globini in trofičnem stanju. Ker so jezera odmaknjena, njihova povodja pa nenaseljena, ima pomemben vpliv atmosferski vnos onesnaževalcev. Poleg tega vpliva na stanje jezer tudi njihova lega (nad ali pod gozdno mejo) ter dejavnosti v njihovi neposredni bližini (planšarstvo in turizem). Posledica številnih vplivov je pospešen proces eutrofikacije v naših visokogorskih jezerih.

Za raziskave smo izbrali štiri visokogorska jezera in sicer dve oligotrofni (Zgornje Kriško jezero in Jezero v Ledvicah), ki ležita nad gozdno mejo ter dve evtrofni (Krnsko jezero in Jezero na Planini pri Jezru), ki ležita pod gozdno mejo. Glavne karakteristike raziskanih jezer so podane v Tabeli 1. Količina organske snovi v sedimentu jezer je relativno visoka. Najvišje koncentracije C_{org} in N_{tot} so bile izmerjene v zgornjih nekaj

Tabela 1. Glavne karakteristike jezer: nadmorska višina, srednja površina in največja globina (Dobravec & Šiško, 2002) ter trofično stanje (Brancelj et al., 1997).

Jezero	nadmorska višina [m]	srednja površina [ha]	največja globina [m]	trofično stanje
Zgornje Kriško Jezero	2150	0,662	9	oligotrofno
Jezero v Ledvicah	1830	2,187	15	oligotrofno
Krnsko jezero	1383	4,534	18	evtrofno
Jezero na Planini pri Jezru	1430	1,562	11	evtrofno

Tabela 2. Najvišje (max) in najnižje (min) koncentracije C_{org} in N_{tot} ter vrednosti razmerja C_{org}/N_{tot} v sedimentu raziskanih jezer.

Jezero	max C_{org} [%]	min C_{org} [%]	max N_{tot} [%]	min N_{tot} [%]	max C_{org}/N_{tot}	min C_{org}/N_{tot}
Zgornje Kriško jezero	10,1	6,8	1,3	0,8	9	8
Jezero v Ledvicah	15,6	6,6	1,9	0,8	10	7
Krnsko jezero	4,7	1,0	0,4	0,1	20	9
Jezero na Planini pri Jezeru	19,3	9,4	1,7	0,5	21	11

centimetrih sedimenta in z globino sedimenta upadajo, kar kaže na povečanje akumulacije organske snovi v zadnjih nekaj deset letih (Simčič et al., 2002). Tudi razmerja C_{org}/N_{tot} se z globino sedimenta spreminjajo in kažejo na spreminjanje izvora sedimentirane organske snovi v posameznih jezerih (Simčič et al., 2002). Najvišje in najnižje koncentracije C_{org} in N_{tot} ter vrednosti razmerja C_{org}/N_{tot} so podane v Tabeli 2. Ker kažejo zbrani rezultati na znatne spremembe ekosistemov, ki lahko privedejo tudi do ontogenetskih sprememb jezer, je bil namen naših raziskav ugotoviti kako odraža izotopska sestava ogljika in dušika sedimentirane organske snovi trofično stanje naših visokogorskih jezer.

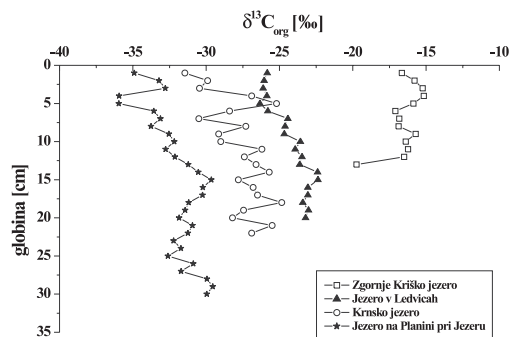
Materiali in metode

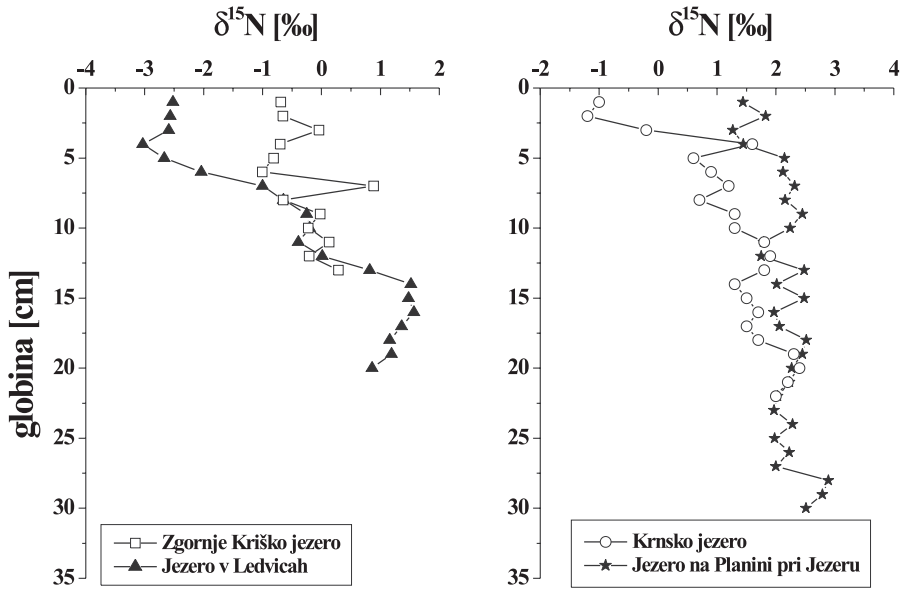
Jedra sedimenta smo odvzeli z gravitacijskim jedernikom Kajak s cevjo iz pleksi stekla in jih razrezali na 1 cm debele segmente. Vzorce sedimenta smo posušili in pripravili za nadaljne izotopske analize. Za določitev izotopske sestave sedimentiranega organskega ogljika ($\delta^{13}C_{org}$) smo vzorcem najprej odstranili anorganski ogljik z 1M HCl, nato smo vzorce prefiltrirali skozi steklene filtre (GF/C Whatman), jih sprali z destilirano vodo in posušili. Za določitev izotopske sestave dušika ($\delta^{15}N$) smo uporabili neobdelane vzorce. Nato smo v kositrove kapsule zatehtali primerno količino vzorca in kapsule sežgali v toku čistega kisika pri 1700°C. Nastalemu plinu smo določili izotopsko sestavo $\delta^{13}C_{org}$ in $\delta^{15}N$ z masnim spektrometrom Europa 20-20 ANCA-SL s preparativnim modulom za trdne in tekoče vzorce. Vsi rezultati meritev izotopske sestave so podani relativno (‰) kot vrednosti δ glede na izbrani standard (V-PDB za ogljik in zrak za dušik).

Rezultati in razprava

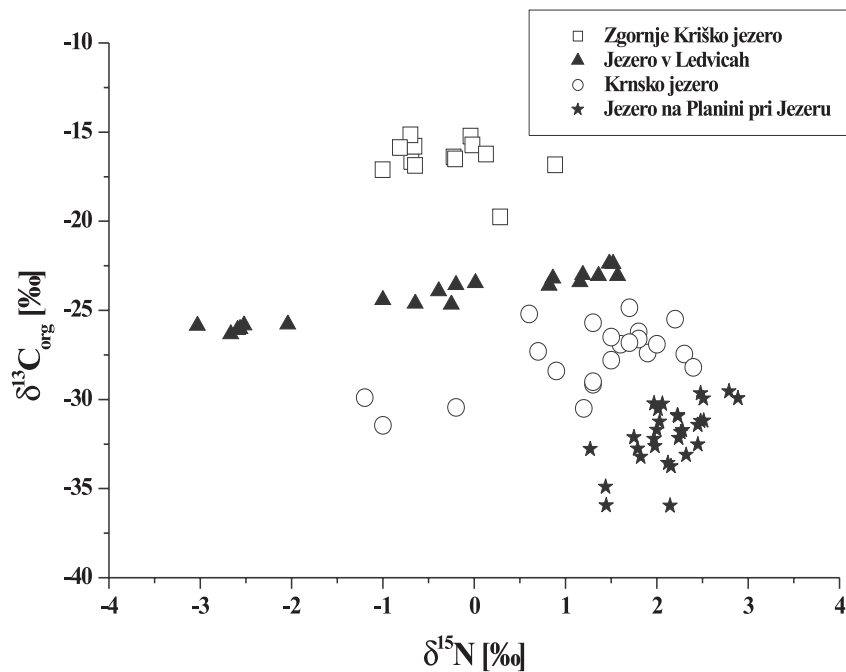
Izotopska sestava sedimentiranega organskega ogljika in dušika se z globino sedimenta spreminja kot je prikazano na slikah 1 in 2. Najvišje vrednosti $\delta^{13}C_{org}$ smo določili v sedimentu oligotrofnega Zgornjega Kriškega jezera in znašajo -19,8 do -15,2‰ (slika 1). Takšne vrednosti $\delta^{13}C_{org}$ in razmerja C_{org}/N_{tot} , ki se gibljejo med 8 in 9 (Tabela 2), kažejo, da predstavlja glavni izvor sedimentirane organske snovi v tem jezeru vodna (avtohtona) komponenta (Meyers, 1994). Ker leži jezero nad gozdno mejo, je prispevek kopenske (alohtone) organske snovi zanemarljivo majhen (Simčič et al., 2002). Vrednosti $\delta^{15}N$ se spreminjajo od -1,0 do +0,9‰ (slika 2). Nizke vrednosti $\delta^{15}N$ lahko pripišemo dejstvu, da predstavljajo glavni vir raztopljenega nitrata dostopnega vodnim rastlinam in fitoplanktonu v tem jezeru, padavine in zračni N_2 , izotopska sestava nastale jezerske biomase pa znaša zato okrog 0‰ (Mayer & Schwark, 1999).

V sedimentu oligotrofnega Jezera v Ledvicah, ki občasno že kaže znake mezotrofnih jezer, smo določili nekoliko bolj negativne

Sl. 1. Spreminjanje izotopske sestave sedimentiranega organskega ogljika ($\delta^{13}C_{org}$) z globino sedimenta.



Sl. 2. Spreminjanje izotopske sestave sedimentiranega dušika ($\delta^{15}\text{N}$) z globino sedimenta.



Sl. 3. Spreminjanje izotopske sestave sedimentiranega organskega ogljika ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) v odvisnosti od izotopske sestave sedimentiranega dušika ($\delta^{15}\text{N}$).

vrednosti izotopske sestave sedimentiranega organskega ogljika. Vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ naraščajo z globino sedimenta od $-26,3$ do $-22,4\text{‰}$ (slika 1). Vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ in razmerja $\text{C}_{\text{org}}/\text{N}_{\text{tot}}$, ki se gibljejo med 7 in 10 (Tabela 2) kažejo, da predstavlja tudi v tem jezeru glavni izvor sedimentirane organske snovi avtohtona komponenta. Z globino sedimenta naraščajo tudi vrednosti $\delta^{15}\text{N}$, ki znašajo od $-3,0$ do $+1,6\text{‰}$ (slika 2). Znatne spremembe v izotopski sestavi dušika lahko pripišemo naraščanju jezerske bioprodukcije in spremembi rastlinskih in živalskih vrst v zadnjih 160 letih.

Še nekoliko bolj negativne vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ smo določili v sedimentu evtrofnega Krnskega jezera, ki leži pod gozdno mejo. Vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ naraščajo z globino sedimenta od $-31,5$ do $-24,9\text{‰}$ (slika 1). Razmerja $\text{C}_{\text{org}}/\text{N}_{\text{tot}}$ se spreminjajo od 9 do 20 (Tabela 2), nižje vrednosti pa so značilne za zgornji del sedimentnega stolpca. V tem jezeru predstavlja zato sedimentirana organska snov mešanico alohtone in avtohtone organske snovi, vendar slednja prevladuje. Tudi vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ z globino sedimenta naraščajo od $-1,2$ do $+2,4\text{‰}$ (slika 2). Negativni trend vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ proti površju sedimenta lahko pojasnimo z zmanjšanjem alohtonega vnosa v jezero oziroma s povečanjem jezerske bioprodukcije v zadnjih desetletjih, pri čemer imajo v takšnih okoljih pomembno vlogo cianobakterije, ki vežejo zračni dušik (Gu et al., 1996).

Najbolj negativne vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ smo določili v sedimentirani organski snovi zelo evtrofnega Jezera na Planini pri Jezeru. Vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ se spreminjajo od $-36,0$ do $-29,6\text{‰}$ in z globino naraščajo (slika 1). Razmerja $\text{C}_{\text{org}}/\text{N}_{\text{tot}}$ se spreminjajo od 11 do 21 (Tabela 2), najnižje vrednosti pa smo opazili na globini 2 do 5 cm (Vreča, 2000), kar ustreza glede na datacijo z radioaktivnim izotopom ^{210}Pb (Brancelj et al., 2000) dogajanju med leti 1987 in 1994. V tem času se je vnos hranil v jezero znatno povečal zaradi neurejenega kanalizacijskega sistema planinske kočje nad jezerom. Jezero je v tem obdobju že doseglo hiperevtrufno stanje. Zaradi znatne bioprodukcije v epilimniju in upočasnitve razgradnje organske snovi v hipolimniju, se je v tem času akumuliralo na jezerskem dnu največ organske snovi. Zelo nizke vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (-36‰) so torej posledica intenzivne bioprodukcije, pomembna pa je tudi prisotnost organizmov, ki pri sintezi

biomase v anoksičnih okoljih porabljajo izotopsko osiromašeni metan (Hollander & Smith, 2001). Posledično je nastala biomasa osiromašena s težjim ogljikovim izotopom (^{13}C). Spreminjanje izotopske sestave dušika z globino sediment ni izrazito, vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ pa se spreminjajo med $+1,3$ in $+2,9\text{‰}$ (slika 2).

Spreminjanje izotopske sestave sedimentiranega organskega ogljika ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) v odvisnosti od dušika ($\delta^{15}\text{N}$) je prikazano na sliki 3. Rezultati kažejo, da so višje vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ povezane z nižjimi vrednostmi $\delta^{15}\text{N}$ in so značilne za obe oligotrofni jezери, medtem ko so nižje vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ povezane z višjimi vrednostmi $\delta^{15}\text{N}$ in so značilne za obe evtrofni jezери.

Sklep

Rezultati opravljenih raziskav kažejo, da lahko z uporabo stabilnih izotopov ogljika in dušika dobro opredelimo trofično stanje naših visokogorskih jezer, sledimo pa lahko tudi vse prehode od najbolj oligotrofnega Zgornje Kriškega jezera, preko oligo do mezotrofnega Jezra v Ledvicah in evtrofnega Krnskega jezera do zelo evtrofnega Jezera na Planini pri Jezeru.

Zahvala

Raziskave so potekale v okviru projektov "Slovenska alpska jezera: paleoekologija in ekologija" in "Biogeokemijsko kroženje ogljika, dušika in žvepla v evtrofnih jezerih" ob finančni podpori Ministrstva za šolstvo, znanost in šport. Avtorja se zahvaljujeta dr. Antonu Brancelju in ostalim sodelavcem za njihovo dragoceno pomoč.

Literatura

- Appelo, C. A. J. & Postma, D. 1994: Geochemistry, groundwater and pollution. – A.A. Balkema, 536 p., Rotterdam.
- Brancelj, A. 2002: Visokogorska jezera v vzhodnem delu Julijskih Alp. – ZRC SAZU, 266 str., Ljubljana.
- Brancelj, A., Šiško, M. & Kosi, G. 1997: Distribution of algae and crustacea (Copepoda & Cladocera) in mountain lakes in Slovenia with different trophic levels. – *Periodicum biologorum*, 99, 87-96.

Brancelj, A., Šiško, M., Rejec Brancelj, I., Jeran, Z. & Jacimović, R. 2000: Effects of land use and fish stocking on a mountain lake – evidence from the sediment. – *Periodicum biologorum*, 102, 259-286.

Brenner, M., Whitmore, T. J., Curtis, J. H., Hodell, D. A. & Schelske, C. 1999: Stable isotope ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) signatures of sedimented organic matter as indicators of historic lake trophic state. – *Journal of Paleolimnology*, 22, 205-221.

Canfield, D. E. 1993: Organic matter oxidation in marine sediments. – In Wollast, R., Mackenzie, F. T. & Chou, L. (eds.), *Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Change*. NATO ASI Series, Series 1: Global Environmental Change, 4, 333-340, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.

Deines, P. 1980: The isotopic composition of reduced organic carbon. – In Fritz, P. & Fontes, J. (eds.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Vol. 1: The Terrestrial Environment, Part A, 329-406, Elsevier, Amsterdam.

Dobravec, J. & Šiško, M. 2002: Geografska lega in opis jezer. – V Brancelj, A. (Urednik), *Visokogorska jezera v vzhodnem delu Julijskih Alp*. ZRC SAZU, 49-76, Ljubljana.

Froelich, P. N., Klinkhammer, G. P., Bender, M. L., Luedtke, N. A., Heath, G. R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B. & Maynard, V. 1979: Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the Eastern Equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 1075-1091.

Fry, B. & Sherr, E. B. 1984: $\delta^{13}\text{C}$ measurements as indicators of carbon flow in marine and freshwater ecosystems. – *Contributions to Marine Science*, 27, 13-47.

Furrer, G. & Wehrli, B. 1996: Microbial reactions, chemical speciation and multicomponent diffusion in porewaters of a eutrophic lake. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 2333-2346.

Gu, B., Schelske, C.L. & Brenner, M. 1996: Relationship between sediment and plankton isotope ratios ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) and primary productivity in Florida lakes. – *Can. J. Fish. Aquat.*, 53, 875-883.

Hollander, D. J. & Smith, M. A. 2001: Microbially mediated carbon cycling as a control on the $\delta^{13}\text{C}$ of sedimentary carbon in eutrophic

Lake Mendota (USA): New models for interpreting isotopic excursions in the sedimentary record. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 4321-4337.

Lerman, A. 1979: *Geochemical processes: Water and Sediment Environments*. – Wiley & Sons, 479 p., New York.

Lerman, A., Imboden, D. & Gat, J. 1995: *Physics and Chemistry of Lakes*. – Springer-Verlag, 334 p., Berlin Heidelberg.

Mayer, B. & Schwark, L. 1999: A 15,000-year stable isotope record from sediments of Lake Steisslingen, Southwest Germany. – *Chemical Geology*, 161, 315-337.

Meyers, P. A. 1994: Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. – *Chemical Geology*, 114, 289-302.

OECD 1982: *Eutrophication of waters, monitoring, assessment and management*, Paris.

Simčič, T., Vreča, P., Muri, G., Lojen, S. & Ogrinc, N. 2002: Izvori in mineralizacija organske snovi v visokogorskih jezerih. – V Brancelj, A. (Urednik), *Visokogorska jezera v vzhodnem delu Julijskih Alp*. ZRC SAZU, 179-198, Ljubljana.

Sinke, A. J. C., Cottaar, F. H. M., Buis, K. & Keizer, P. 1992: Methane oxidation by methanotrophs and its effects on the phosphate flux over the sediment-water interface in an eutrophic lake. – *Microb. Ecol.*, 24, 259-269.

Sweerts, J. P., Bär-Gilissen, M. J., Cornelese, A. A. & Cappenberg, T. E. 1991: Oxygen consuming processes at the profundal and littoral sediment-water interface of a small meso-eutrophic lake (Lake Vechten, The Netherlands). – *Limnology and Oceanography*, 36, 1124-1133.

Teranes, J. L. & Bernasconi, S. 2000: The record of nitrate utilization and productivity limitation provided by $\delta^{15}\text{N}$ values in lake organic matter – A study of sediment trap and core sediments from Baldeggersee, Switzerland. – *Limnology and Oceanography*, 45, 801-813.

Vreča, P. 2000: Kroženje biogenih prvin v evtrofnem visokogorskem Jezeru na Planini pri Jezeru. – *Doktorska disertacija*, Univerza v Ljubljani, 116 str., Ljubljana.

Vreča, P., Jeran, Z., Lojen, S., Jacimović, R., Dolenc, T., Brancelj, A. & Muri, G. 2001: Trace element records in high mountain lake sediments in NW Slovenia dated by ^{210}Pb . – *Book of extended synopses*, IAEA-CN-80, 134-135, Vienna.