

# **Geokemijske i mineraloške značajke holocenskih sedimenata potopljenih ponikvi na otoku Cresu**

---

**Kolar, Tena**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2016**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:427141>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-06-01**



*Repository / Repozitorij:*

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

RUDARSKO–GEOLOŠKO–NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij geološkog inženjerstva

GEOKEMIJSKE I MINERALOŠKE ZNAČAJKE HOLOCENSKIH SEDIMENATA  
POTOPLJENIH PONIKVI NA OTOKU CRESU

Diplomski rad

Tena Kolar

GI 222

Zagreb, 2016.

**GEOKEMIJSKE I MINERALOŠKE ZNAČAJKE HOLOCENSKIH SEDIMENATA  
POTOPLJENIH PONIKVI NA OTOKU CRESU**

TENA KOLAR

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu  
Rudarsko–geološko–naftni fakultet  
Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine  
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

**Sažetak**

Priobalno krško područje južno od Osora na otoku Cresu je jedinstveni krški okoliš sa nizom ponikvi. Te se ponikve nalaze na raznim hipsometrijskim visinama. Neke predstavljaju tipična krška polja, one bliže moru postale su slane močvare, a dio njih je u potpunosti potopljen uslijed podizanja morske razine tijekom zadnjih 11 000 godina (holocen). Istraživanje potopljenih ponikvi predstavlja jedinstven okoliš u kojem je moguće analizom slijeda sedimenta pratiti razvoj priobalja tijekom holocena u slijedu kopneno krško polje, priobalno slano jezero/intertajdalna ravnica te priobalna marinska sedimentacija.

Ključne riječi: holocen, ponikva, Cres

Diplomski rad sadrži: 135 stranica, 9 tablica, 66 slika i 82 reference

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko–geološko–naftnog fakulteta

Voditelj: Doc. dr. sc. Slobodan Miko, HGI

Pomoć pri izradi: Dea Brunović, mag. geol.

Dr. sc. Nikolina Ilijanić

Ocjenjivači: Doc. dr. sc. Slobodan Miko, HGI

Prof. dr. sc. Goran Durn, RGNF

Prof. dr. sc. Zoran Nakić, RGNF

Datum obrane: 19.9.2016.

University of Zagreb  
Faculty of Mining, Geology  
and Petroleum Engineering

Master's Thesis

GEOCHEMICAL AND MINERALOGICAL FEATURES OF HOLOCENE SEDIMENTS  
IN SUBMERGED SINKHOLES ON THE ISLAND OF CRES

TENA KOLAR

Thesis completed at: University of Zagreb  
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering  
Department of Mineralogy, Petrology and Mineral Deposits  
Pierottijeva 6, 10 002 Zagreb

Abstract

The mainland karst area south of Osor on the island of Cres is a unique karst environment with a series of sinkholes. These sinkholes are located at different hypsometric heights. Some of them are typical karst fields, those closer to the sea became salt marshes, and part of them were completely submerged due to rising sea levels over the past 11 000 years (Holocene). The research of the submerged sinkholes presents a unique environment in which, by sequence analysis of sediment, it is possible to monitor the development of the coastal area during the Holocene in the sequence of terrestrial karst field, a coastal saltwater lake/intertidal flats and coastal marine sedimentation.

Keywords: Holocene, Cres, sinkhole

Thesis contains: 135 pages, 9 tables, 66 figures and 82 references

Original in: Croatian

Thesis deposited at: The Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum  
Engineering

Supervisor: Assistant Professor Slobodan Miko, PhD

Technical support and assistance: Dea Brunović, mag. geol.  
Nikolina Ilijanić, PhD

Reviewers: Assistant Professor Slobodan Miko, PhD  
Full Professor Goran Durn, PhD  
Full Professor Zoran Nakić, PhD

Date of defence: September 19, 2016.

## **SADRŽAJ**

|  |    |
|--|----|
| 1. Uvodni dio .....  | 1  |
| 1.1. Cilj i svrha istraživanja .....                                       | 1  |
| 1.2. Klimatske promjene tijekom kasnog pleistocena i holocena.....         | 2  |
| 1.3. Promjene morske razine u Jadranu .....                                | 4  |
| 2. Područje istraživanja.....  | 8  |
| 2.1. Geografski smještaj i klima .....                                     | 8  |
| 2.2. Postanak Jadranskog bazena i hidrografska obilježja.....              | 9  |
| 2.3. Geologija i geomorfologija otoka Cresa.....                           | 13 |
| 3. Metode istraživanja.....  | 20 |
| 3.1. Terenska istraživanja .....   | 20 |
| 3.1.1. Uzorkovanje marinskih sedimenata klipnim korerom.....               | 20 |
| 3.1.2. Uzorkovanje sedimenata marinskih jezera gravitacijskim korerom..... | 21 |
| 3.2. Laboratorijske metode .....   | 23 |
| 3.2.1. Inicijalni opis jezgre .....  | 23 |
| 3.2.2. Analiza magnetskog susceptibiliteta.....                            | 24 |
| 3.2.3. Mjerenje pH sedimenta.....  | 25 |
| 3.2.4. Granulometrijska analiza: određivanje veličine zrna .....           | 25 |
| 3.2.5. Određivanja ukupne gustoće sedimenata volumnom metodom .....        | 26 |
| 3.2.6. Kemijске analize.....   | 28 |
| 3.2.6.1. Geokemijске analize .....   | 29 |
| 3.2.6.2. Određivanje ukupnog organskog ugljika i dušika .....              | 32 |
| 3.2.7. Mineraloške analize .....   | 33 |
| 3.2.7.1. Analiza ukupnih uzoraka.....                                      | 33 |
| 3.2.7.2. Analiza minerala glina .....                                      | 34 |
| 3.2.8. Analiza kemijskog sastava primjenom SEM-a.....                      | 36 |

|  |     |
|--|-----|
| 3.2.9. Mikropaleontološka analiza uzoraka kratkih jezgri.....          | 37  |
| 3.2.10. Datiranje radioaktivnim ugljikom $^{14}\text{C}$ AMS.....      | 37  |
| 3.3. Matematičko-statističke metode .....                              | 39  |
| 4. Rezultati istraživanja .....  | 41  |
| 4.1. Opis jezgara .....  | 41  |
| 4.2. Rezultati analize magnetskog susceptibiliteta .....               | 43  |
| 4.3. Rezultati mjerjenja pH .....                                      | 45  |
| 4.4. Rezultati granulometrijske analize .....                          | 46  |
| 4.5. Rezultati određivanja ukupne gustoće sedimenta.....               | 50  |
| 4.6. Rezultati kemijske analize .....                                  | 55  |
| 4.6.1. Rezultati geokemijske analize .....                             | 55  |
| 4.6.2. Rezultati analize ukupnog organskog ugljika i dušika .....      | 69  |
| 4.7. Rezultati mineraloške analize.....                                | 75  |
| 4.7.1. Rezultati analize ukupnih uzoraka .....                         | 75  |
| 4.7.2. Rezultati minerala glina.....                                   | 85  |
| 4.8. Rezultati analize kemijskog sastava primjenomSEM-a .....          | 90  |
| 4.9. Rezultati analize saliniteta primjenom SEM-a na ostrakodima.....  | 94  |
| 4.10. Rezultati datiranja radioaktivnim ugljikom $^{14}\text{C}$ ..... | 97  |
| 5. Rasprava .....  | 99  |
| 6. Zaključak .....   | 127 |
| 7. Literatura.....   | 129 |

## **POPIS TABLICA**

|   |    |
|---|----|
| Tablica 3.1. Kategorije onečišćenja na temelju faktora obogaćenja .....         | 32 |
| Tablica 4.1. Mineralne faze u uzorkovanim intervalima jezgre LK-2.....          | 76 |
| Tablica 4.2. Mineralne faze u uzorkovanim intervalima jezgara LK-3 i LK-3B..... | 77 |
| Tablica 4.3. Mineralne faze u uzorkovanim intervalima jezgre LK-3.4.....        | 79 |
| Tablica 4.4. Mineralne faze u uzorkovanim intervalima jezgre LK-4.2.....        | 81 |
| Tablica 4.5. Mineralne faze u uzorkovanim intervalima jezgre LK-22.3.....       | 83 |
| Tablica 4.6. Minerali glina u analiziranim uzorcima.....                        | 85 |
| Tablica 4.7. Rezultati datiranja jezgre LK-2.....                               | 98 |
| Tablica 4.8. Rezultati datiranja jezgara LK-3 i LK-3B.....                      | 98 |

## **POPIS SLIKA**

|  |    |
|--|----|
| Slika 1.1. Krivulja razina Jadranskog mora.....                                | 5  |
| Slika 2.1. Područje istraživanja i točne lokacije jezgri.....                  | 8  |
| Slika 2.2. Strukturno-tektonke jedinice Jadranu .....                          | 10 |
| Slika 2.3. Površinsko i dubinsko strujanje u Jadranu .....                     | 13 |
| Slika 2.4.a. Geološka karta otoka Cresa, list Cres 2 .....                     | 16 |
| Slika 2.4.b. Geološka karta otoka Cresa, list Cres 4.....                      | 16 |
| Slika 2.5. Satelitska snimka istraživanog područja i fotografije ponikvi ..... | 19 |
| Slika 3.1. Istraživačka platforma HGI-a „Q2“ .....                             | 21 |
| Slika 3.2. Uzorkovanje gravitacijskim korerom.....                             | 22 |
| Slika 4.1. Fotografija jezgre LK-2 s prikazom boje.....                        | 41 |
| Slika 4.2. Fotografija jezgre LK-3 s prikazom boje.....                        | 42 |
| Slika 4.3. Magnetski susceptibilitet jezgri LK-2 te LK-3 i LK-3B .....         | 44 |
| Slika 4.4. Magnetski susceptibilitet jezgri LK-3.4, LK-4.2 i LK-22.3.....      | 45 |
| Slika 4.5. Rezultati mjerenja pH u jezgrama LK-3.4, LK-4.2 i LK-22.3 .....     | 46 |

|   |    |
|---|----|
| Slika 4.6. Rezultati granulometrijske analize jezgre LK–2.....                            | 47 |
| Slika 4.7. Rezultati granulometrijske analize jezgri LK–3 i LK–3B.....                    | 48 |
| Slika 4.8. Rezultati granulometrijske analize jezgre LK–3.4.....                          | 49 |
| Slika 4.9. Rezultati granulometrijske analize jezgre LK–4.2.....                          | 49 |
| Slika 4.10. Grafički prikaz gustoće i sadržaja vode jezgre LK–2. ....                     | 51 |
| Slika 4.11. Grafički prikaz gustoće i sadržaja vode jezgri LK–3 i LK–3B.....              | 52 |
| Slika 4.12. Grafički prikaz gustoće i sadržaja vode jezgre LK–3.4. ....                   | 53 |
| Slika 4.13. Grafički prikaz gustoće i sadržaja vode jezgre LK–4.2. ....                   | 54 |
| Slika 4.14. Grafički prikaz gustoće i sadržaja vode jezgre LK–22.3. ....                  | 55 |
| Slika 4.15. Raspodjela makro i mikro elemenata za jezgru LK–2. ....                       | 58 |
| Slika 4.16. Promjena elemenata normaliziranih prema Al kroz jezgru LK–2. ....             | 59 |
| Slika 4.17. Raspodjela makro i mikro elemenata za jezgre LK–3 i LK–3B. ....               | 62 |
| Slika 4.18. Promjena elemenata normaliziranih prema Al kroz jezgre LK–3 i LK–3B.....      | 63 |
| Slika 4.19. Raspodjela odabralih mikro elemenata za jezgru LK–3.4.....                    | 64 |
| Slika 4.20. Promjena pojedinih elemenata normaliziranih prema Fe kroz jezgru LK–3.4. .... | 65 |
| Slika 4.21. Raspodjela odabralih mikro elemenata za jezgru LK–4.2.....                    | 66 |
| Slika 4.22. Promjena elemenata normaliziranih prema Fe kroz jezgru LK–4.2. ....           | 67 |
| Slika 4.23. Raspodjela odabralih mikro elemenata za jezgru LK–22.3.....                   | 68 |
| Slika 4.24. Promjena elemenata normaliziranih prema Fe kroz jezgru LK–22.3. ....          | 69 |
| Slika 4.25. Grafički prikaz N, C, TOC, TIC i omjera C/N kroz jezgru LK–2 .....            | 70 |
| Slika 4.26. Grafički prikaz N, C, TOC, TIC i omjera C/N kroz jezgre LK–3 i LK–3B. ....    | 72 |
| Slika 4.27. Grafički prikaz N, C, TOC, TIC i omjera C/N kroz jezgru LK–3.4. ....          | 73 |
| Slika 4.28. Grafički prikaz N, C, TOC, TIC i omjera C/N kroz jezgru LK–4.2. ....          | 74 |
| Slika 4.29. Grafički prikaz N, C, TOC, TIC i omjera C/N kroz jezgru LK–22.3. ....         | 75 |
| Slika 4.30. Pregled svih rendograma jezgre LK–2.....                                      | 76 |
| Slika 4.31. Pregled odabralih rendograma u jezgrama LK–3 i LK–3B.....                     | 78 |
| Slika 4.32. Pregled svih rendograma jezgre LK–3.4.....                                    | 80 |

|  |     |
|--|-----|
| Slika 4.33. Pregled svih rendograma jezgre LK–4.2 .....                                | 82  |
| Slika 4.34. Pregled svih rendograma jezgre LK–22.3 .....                               | 84  |
| Slika 4.35. Minerali glina jezgre LK–2 .....   | 86  |
| Slika 4.36. Minerali glina jezgre LK–3 i LK–3B .....                                   | 87  |
| Slika 4.37. Minerali glina jezgre LK–3.4 .....   | 88  |
| Slika 4.38. Minerali glina jezgre LK–4.2 .....   | 89  |
| Slika 4.39. Minerali glina jezgre LK–22.3 .....  | 90  |
| Slika 4.40. Fotografija sa SEM-a odabradnog dijela uzorka iz jezgre LK–3.4.....        | 91  |
| Slika 4.41. Fotografija sa SEM-a odabradnog dijela uzorka iz jezgre LK–4.2.....        | 92  |
| Slika 4.42. Fotografija sa SEM-a odabradnog dijela uzorka iz jezgre LK–22.3.....       | 93  |
| Slika 4.43. SEM fotografije ostrakodnih vrsta iz jezgre LK–3.4 .....                   | 94  |
| Slika 4.44. SEM fotografije dominantne vrste iz jezgre LK–4.2 .....                    | 95  |
| Slika 4.45. SEM fotografije dominantne vrste iz jezgre LK–22.3 .....                   | 96  |
| Slika 4.46. SEM fotografije kanala pora .....  | 97  |
| Slika 5.1. Raspodjela faktora obogaćenja za Pb, Cu i Zn kroz jezgru LK–2. ....         | 103 |
| Slika 5.2. Model dubina/starost jezgre LK–2 .....                                      | 104 |
| Slika 5.3. Fluks N, organskog C, karbonata te Pb, Cu, Zn i Al kroz jezgru LK–2. ....   | 106 |
| Slika 5.4. Kartografski prikaz uvale Sonte prije 7-8 tisuća godina. ....               | 109 |
| Slika 5.5. Prikaz jezgara u ponikvi i vrste sedimenata u jezgri LK–3 .....             | 110 |
| Slika 5.6. Raspodjela faktora obogaćenja za Pb, Cu i Zn kroz jezgre LK–3 i LK–3B. .... | 113 |
| Slika 5.7. Model dubina/starost jezgri LK–3 i LK–3B .....                              | 114 |
| Slika 5.8. Fluks N, org. C, karbonata te Pb, Cu, Zn i Al kroz jezgre LK–3 i LK–3B..... | 116 |
| Slika 5.9. Raspodjela faktora obogaćenja za Pb, Cu i Zn kroz jezgru LK–3.4. ....       | 119 |
| Slika 5.10. Raspodjela faktora obogaćenja za Pb, Cu i Zn kroz jezgru LK–4.2. ....      | 122 |
| Slika 5.11. Raspodjela faktora obogaćenja za Pb, Cu i Zn kroz jezgru LK–22.3. ....     | 125 |

## **POPIS KRATICA U TEKSTU:**

|        |                                      |   |
|--------|--------------------------------------|---|
| BP     | engl. Before Present                 | godina prije sadašnjosti  |
| cal BP | engl. calendar BP                    | kalendarske godine prije sadašnjosti (sadašnjost je 1950. godina) |
| ka     | lat. kiloanni                        | $\times 10^3$ godina  |
| MIS    | engl. Marine Isotope Stage           | MIS periodi   |
| LGM    | engl. Last Glacial Maximum           | posljednji ledeni maksimum (26 000–19 000 cal BP)                 |
| HO     | engl. Holocene Optimum               | holocenski optimum, centriran na 9 000 BP                         |
| YD     | engl. Younger Dryas                  | mlađi dryas   |
| PBO    | engl. Preboreal Oscillation          | preborealna oscilacija  |
| MCA    | engl. Medivel Climate Anomaly        | srednjovjekovna klimatska anomalija                               |
| MWP    | engl. Medivel Warm Period            | topli period  |
| LIA    | engl. Little Ice Age                 | malo ledeno doba  |
| AD     | lat. Anno Domini                     | godina poslije Krista   |
| LK     |                                      | Lošinjski kanal   |
| HGI    |                                      | Hrvatski geološki institut  |
| d      |                                      | međumrežni razmak   |
| MS     | engl. Magnetic Susceptibility        | magnetski susceptibilitet   |
| MAR    | engl. Mass Accumulation Ratio        | količina taloženja  |
| AAS    | engl. Atomic Absorption Spectroscopy | atomska apsorpcijska spektroskopija                               |
| TOC    | engl. Total Organic Carbon           | ukupni organski ugljik  |
| TIC    | engl. Total Inorganic Carbon         | ukupni anorganski ugljik  |
| PTE    | engl. Potentially Toxic Elements     | potencijalno toksični elementi onečišćujuća tvar                  |
| EF     | engl. Enrichment Factor              | faktor obogaćenja   |
| XRD    | engl. X-ray Diffraction              | rendgenska difraktometrija  |

|      |                                      |                                       |
|------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| AD   | engl. Air Dried                      | sušeni na zraku                       |
| EG   | engl. etilenglicol                   | etilen glikol                         |
| DMSO | engl. Dimethyl sulfoxide             | dimetil sulfoksid                     |
| SEM  | engl. Scanning Electron Microscope   | skenirajući elektronski mikroskop     |
| EDS  | engl. Energy Dispersive Spectroscopy | energetsko disperzivna spektroskopija |
| AMS  | engl. Accelerator Mass Spectrometry  | akceleratorska masena spektroskopija  |

## **1. Uvodni dio**

### **1.1. Cilj i svrha istraživanja**

Priobalno krško područje južno od Osora na otoku Cresu je jedinstveni krški okoliš sa nizom ponikvi. Te se ponikve nalaze na različitim hipsometrijskim visinama. Neke su tipična krška polja, one bliže moru postale su slane močvare, a dio njih je u potpunosti potopljen uslijed podizanja morske razine tijekom zadnjih 11000 godina (holocen). Istraživanjem potopljenih ponikvi, tj. analizom slijeda sedimenta moguće je pratiti razvoj priobalja tijekom holocena u slijedu: kopneno krško polje, priobalno slano jezero/intertajdalna ravnica te priobalna marinska sedimentacija.

Sedimenti su produkti fizičkih, kemijskih i bioloških karakteristika vode i slivnog područja te sadrže zapis prijašnjih okolišnih uvjeta (Ohlendorf et al., 2003). Fizički i kemijski procesi snažno utječu na distribuciju i kvalitetu sedimentnog zapisa u istraživanjima. Većina tih procesa povezana je s klimatskim uvjetima i procesima u slivu.

Za rekonstrukciju promjena u okolišu primjenjuju se multidisciplinarna istraživanja. Ona uključuju mineraloške, sedimentološke, geokemijske i biološke analize jezgri sedimenata.

Minerali su osnovna komponenta sedimenata te je njihovo poznавanje temelj za razumijevanje geneze sedimenata, određivanje transportnih mehanizama i izvođenje zaključaka o prijašnjim limnološkim, hidrološkim i klimatskim uvjetima (Last, 2001). Velik broj informacija može se dobiti analizom minerala u sedimentima. Postoje alogenici ili detritični i autogeni (endogeni) minerali. Minerali koji su doneseni u močvaru ili priobalje površinskim tokovima, obalnom erozijom, poplavama i eolskom aktivnošću su detritični minerali. Oni su odraz interakcije nekoliko faktora: tektonske aktivnosti, različitog postanka sedimenata, vrste i intenziteta procesa trošenja u slivu i transportnih procesa koji donose sediment u močvaru ili more. Autogeni (endogeni) minerali nastaju unutar vodenog stupca. Mogu biti anorganski i biološki inducirani te kao takvi pružaju podatke o neposrednim okolišnim uvjetima u vrijeme formiranja minerala. Karbonati (kalcit, Mg-kalcit, aragonit, dolomit) su najvažniji autogeni minerali. (Dean & Fouch, 1983).

Mineraloške i geokemijske karakteristike sedimenata odražavaju evoluciju bazena, koja je u većini slučajeva kontrolirana klimatskim varijacijama, zapisujući promjene o eroziji, transportu i brzini trošenja. Korištenjem posrednih pokazatelja mogu se utvrditi promjene u sedimentaciji, uzrokovane klimatskim varijacijama i litologijom u slivnom

području, na temelju čega se mogu rekonstruirati paleokolišni uvjeti i utvrditi nagle klimatske promjene tijekom holocena.

Cilj ovog diplomskog rada je istražiti geokemijske, granulometrijske i mineraloške značajke holocenskih marinskih sedimenata potopljenih ponikvi na otoku Cresu od Osora do uvale Laz. Analizirat će se su uzorci iz jezgri holocenskih sedimenata iz dvije potopljene ponikve (uvale Sonte i Laz) u Lošinjskom kanalu te uzorci iz jezgri iz tri slana jezera koja su se razvila u priobalju na južnoj strani otoka Cresa.

Geokemijske karakteristike sedimenata uključit će analize odabranih makro i mikro elemenata, organskog ugljika i dušika. Odrediti će se ukupna gustoća sedimenta volumnom metodom. Za određivanje granulometrijskih značajki sedimenta koristit će se metoda laserske difracije, mineraloški sastav odrediti će se rendgenskom difracijom na prahu, morfološke značajke sedimenta utvrditi će se su primjenom pretražne elektronske mikroskopije. Neporemećeni sediment iz jezgara datirat će se metodom  $^{14}\text{C}$  AMS. Utvrditi će se brzina sedimentacije te utvrditi količina taloženja organske tvari, pojedinih, kemijskih elemenata (Pb, Zn, Cu), te siliciklastičnog detritusa i karbonata. Osim količine taloženja izračunat će se faktori obogaćenja pojedinih potencijalno toksičnih elementa kako bi se utvrdio antropogeni utjecaj na ove priobalne terističko/marinske okoliše. Ove analize omogućiće interpretaciju promjena istraživanih okoliša tijekom holocena kao posljedice dizanja morske razine, promjene klime i antropogenih utjecaja.

Diplomski je rad izrađen na Hrvatskom geološkom institutu, na Zavodu za mineralne sirovine, u sklopu projekta HRZZ br. 9419 "Lost Lake Landscapes of the Eastern Adriatic Shelf (LoLADRIA)".

## 1.2. Klimatske promjene tijekom kasnog pleistocena i holocena

Epohe holocen i pleistocen pripadaju geološkom periodu kvartaru. Kvartar je započeo prije 2,588 milijuna godina, s početkom pleistocena. Opće je prihvaćeno da kvartar počinje s prvim indikacijama zahlađenja na području Mediterana. Prema današnjem modelu određivanja kronostratigrafije na Siciliji je utvrđena granica na 2,588 milijuna godina. Izmjena ledenih i međuledenih doba (glacijala i interglacijala) tijekom pleistocena povezana je s promjenama u orbitalnim elementima Zemlje koje utječu na količinu primljene insolacije (Milanković, 1920). Milankovićeva teorija opisuje periodične klimatske promjene koje su se dogodile u prošlosti. Tri su važna orbitalna ciklusa koji

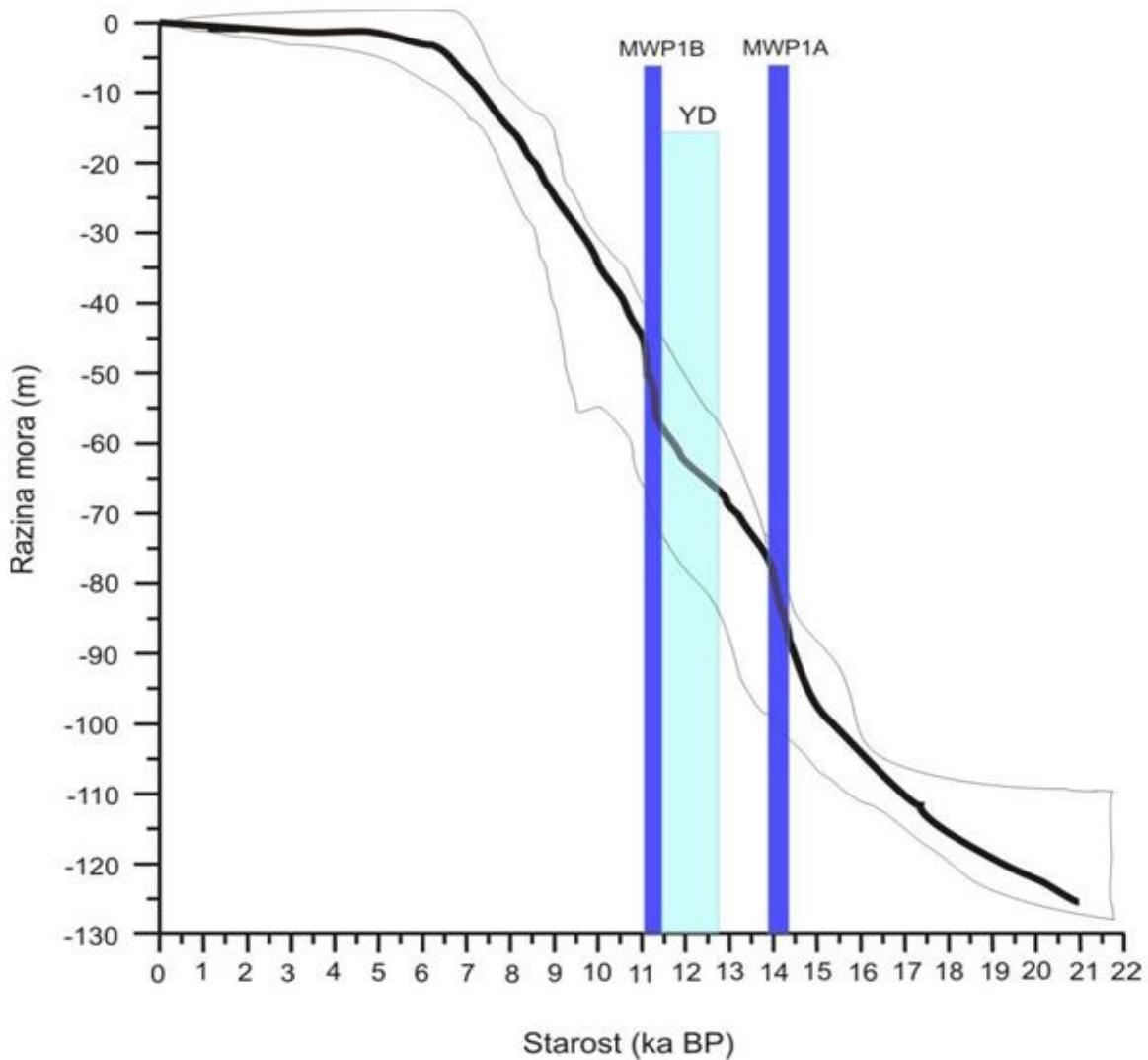
određuju distribuciju solarne topline koja dolazi na Zemlju: ekscentričnost Zemljine orbite oko Sunca, nagib osi rotacije Zemlje i precesija. Što je manji nagib, manji je i sezonski kontrast, što znači blage zime i hladna ljeta tijekom malog nagiba, dok su kod maksimalnog nagiba hladne zime i vruća ljeta. Promjena smjera osi ima utjecaj na položaj Zemlje u ekvinociju (vremena kad se Sunce nalazi direktno iznad ekvatora). To znači da će u nekom trenutku precesijskog ciklusa (za vrijeme ljetnog solsticija) sjeverna hemisfera biti najbliže Suncu, a u istom trenutku će južna hemisfera biti najdalje od Sunca. Takva je situacija bila prije 11 000 godina. Danas je obrnuto, na sjevernoj hemisferi, postoje blage zime i hladna ljeta. Kombinacijom sva tri ciklusa, može se izračunati krivulja insolacije koja daje količinu energije koju Zemlja prima od Sunca na bilo kojoj geografskoj širini. Ledeno doba se vjerojatno dogodilo u situaciji u kojoj je nagib osi bio minimalan, ekscentričnost na maksimumu i Zemlja je bila najdalje od Sunca tijekom ljetnog solsticija. Iako smo danas u toplom, međuledenom periodu (holocenu), današnji trend orbitalnih ciklusa ukazuje da se približavamo novom ledenom dobu na sjevernoj hemisferi (Gibbard, 2007). Na temelju opisane cikličnosti definirane Milankovićevom teorijom, u pleistocenu se izmjenjuju topli i hladni periodi odnosno ledena i međuledena doba. Ona su utvrđena na temelju kisikovih izotopa u sedimentima s dna oceana i nazivaju se MIS periodi (engl. *Marine Isotope Stages*). Skala izotopnog sastava kisika u morskim sedimentima bazira se na činjenici da led koji nastaje u hladnjim razdobljima sadrži manje  $^{18}\text{O}$  nego u morskoj vodi, što rezultira time da voda sadrži više  $^{18}\text{O}$ . Sastav kisikovih izotopa u ljušturama foraminifera i ostalih organizama iz dubokih morskih jezgri variraju proporcionalno u odnosu na sastav u vodi i odražavaju promjene u temperaturi (Gibbard, 2007). Počevši od danas, skala počinje s MIS 1, koji odgovara holocenskom interglaciјalu, MIS 2 od 12-24 ka BP, MIS-3 od 24-60 ka BP, MIS 4 od 60-74 ka BP, MIS 5 od 74-130 ka BP (ka je 1000 godina), i tako dalje (Martinson et al., 1987). Parni brojevi označavaju hladne periode, a neparni tople periode, te isto vrijedi i za izmjene hladnih i toplih perioda unutar svakog MIS-a.

Posljednje ledeno doba u pleistocenu bilo je LGM (engl. *Last Glacial Maximum*), koji je trajao od 26 000 do 19 000 cal BP (cal-kalendarske godine, BP-prije sadašnjosti) (Clark & Mix, 2002). Nakon posljednjeg ledenog maksimuma, od 19 000 god. započelo je povećanje ljetne insolacije na sjevernoj hemisferi što je uzrokovalo povlačenje ledenog pokrova, odnosno topljenje ledenjaka, te se razina mora izdigla za 10-15 m djelomičnim topljenjem ledenih površina (Clark et al., 2004). Globalna morska razina je u doba LGM-a bila oko 120 m niža nego danas (Fairbanks, 1989). Porast morske razine od LGM-a nije

bio kontinuiran i monoton proces, već je karakteriziran s 2 intervala naglog porasta morske razine.

### **1.3. Promjene morske razine u Jadranu**

Prema Correggiari et al. (2006), koji su prikupili dostupne podatke za Jadransko more od posljednjeg ledenog maksimuma (LGM) prije oko 21 000 god., razina Jadranskog mora dobro se poklapa s globalnom krivuljom dizanja razine mora (slika 1.1.) (Fairbanks, 1989). Morska razina se od posljednjeg ledenog maksimuma izdigla za oko 120 m. U doba LGM-a, sjeverni dio i dio srednjeg Jadrana je bilo potpuno suho, do srednjo jadranske depresije (oko 272 m). Dolina rijeke Po protezala se cijelim tim dijelom. Prije oko 10 000 godina razina Jadranskog mora bilo je oko 50-40 m niža nego danas, te je današnju razinu doseglo prije oko 5 000 godina (Asioli et al., 2001; Lambeck et al., 2004; Correggiari et al., 2006). To znači da se od 19 000-5 000 godina razina mora izdigla za 120 m. Današnji rast globalne razine mora očituje se i u Jadranskom moru, te iznosi 2-3,4 mm/god, mjereno na različitim stanicama, s greškom od 1 mm/god. (Tsimplis et al., 2012).



Slika 1.1. Krivulja razina Jadranskog mora od posljednjeg ledenog maksimuma do danas (modificirano prema Correggiari et al., 2006). (Starost je označena u tisućama godina prije sadašnosti (ka BP), YD označava mlađi drijas, MWP1A i B razdoblja naglog porasta morske razine i donosa slatke vode otapanjem ledenjaka.)

Određeno je da je holocen započeo prije 11 700 godina (Walker et al, 2009) i traje sve do danas (holocenski interglacijal). Generalno se smatra da je holocen epoha klimatske stabilnosti, no istraživanja u posljednjih desetak godina pokazala su postojanje klimatske varijabilnosti (Mayewski et al., 2004). Početak holocena karakteriziraju više temperature, te je taj period prozvan holocenski klimatski optimum (HO, engl. *Holocene Optimum*, centriran na 9 000 BP), vrijeme tople i vlažne klime i većih količina padalina (Lionello, 2012). Pluvijalni (poplavni) period na početku holocena identificirali su Wunsam et al. (1999) na dalmatinskoj obali, istražujući Malo i Veliko jezero na otoku Mljetu. Početak pluvijalnog razdoblja oni datiraju na oko 8 800 cal BP u Malom jezeru i 8 400 cal BP u

Velikom jezeru. Taj period odgovara sapropelnoj formaciji S1 na Jadranu, koja se može podijeliti na 2 faze taloženja, prekinutim hladnijim i sušim periodom, odnosno 8,2 događajem. Taloženje sapropela je trajalo: S1a 10 800-8 800 cal BP i S1b 7 800-6 100 cal BP (Rohling et al., 1997; Ariztegui et al., 2000). Njegovo formiranje povezano je s globalnim promjenama u klimi (toplji i vlažniji klimatski uvjeti) i cirkulaciji vode koja potječe od snažnog dotoka slatke vode s nutrijentima, što je rezultiralo povećanom stratifikacijom vodenog stupca i povećanom produktivnosti. Wunsam et al. (1999) su na Mljetu u Malom jezeru utvrdili suši period između 7 200-7 100 cal BP. Na sjevernoj hemisferi, u sjevernom Atlantiku, identificiran je hladan period centriran na 8,2 tisuća godina BP („8,2 događaj“, Alley & Agustsdottir, 2005; Dormoy et al., 2009). Vrijeme prekida taloženja sapropela S1 dobro korelira s tim događajem i sušim uvjetima. No, hladni događaj na početku holocena (preborealna oscilacija, PBO) evidentirana je u zapadnoj i centralnoj Europi te sjeverozapadnom Mediteranu (Björck et al., 1997). U južnom dijelu Jadranskog mora preboreal su utvrdili Favaretto et al. (2008) na temelju analize polena i foraminifera. Tijekom PBO nisu vladali isti klimatski uvjeti u cijeloj Europi, te se razlikuju vlažniji uvjeti u srednjoj Europi, dok u sjevernoj i južnoj Europi prevladavaju suši uvjeti (Magny et al., 2007b). Sličan trend suših klimatskih uvjeta u južnoj Europi karakterističan je i za događaj prije 8 200 godina.

Srednji holocen karakteriziran je malim padom temperature i padalina, dakle hladnijim i sušim uvjetima, od 8 000-4 500 godina (neoglacijal) (Lionello, 2012). Globalno je poznat period suše prije 4 200 godina, kada je došlo do naglog pada temperature i suše u mediteranskom i afričkom području (Eastwood et al., 2007). Poznat je rimski period zatopljenja, kao i srednjovjekovna klimatska anomalija (MCA) ili topli period (MWP). MCA odnosi se na period od 10 do 14. stoljeća (900-1 400 AD, AD-poslije Krista), tijekom kojeg je zabilježeno zatopljenje u Europi, Grenlandu i Aziji (Lionello, 2012). Hladnije razdoblje, u periodu od 16. do 19. stoljeća (1 550-1 850 AD), naziva se malo ledeno doba (LIA). LIA se definira kao hladni period karakteriziran širenjem ledenjaka u alpskoj regiji. Takve klimatske promjene imale su za posljedicu promjene razina pojedinih jezera, koje su istraživane u Italiji. Dosadašnja istraživanja jezerskih sedimenata u Mediteranskom području na temelju izotopnih analiza saželi su Roberts et al. (2008), a u Italiji na temelju jezerskih sedimenata Giraudi et al. (2011).

Holocen se prema posljednjim podacima na temelju spomenutih promjena dijeli na rani (11,7-8,2 ka BP), srednji (8,2-4,2 ka BP) i kasni holocen/neoglacijal (4,2 do danas), a

postupno se uvodi i termin antropocen, za period povećanog utjecaja čovjeka na okoliš, posebno poslije industrijske revolucije (Walker et al., 2012).

Područje istraživanja koje je obuhvaćeno ovim istraživanjem usko je povezano sa Sredozemnim morem, regijom koja nema jedinstvenu klimu. Köppenova klasifikacija klime temelji se na vrijednostima temperature i padalina, te njihovom odnosu prema vegetaciji, koji se u krškim područjima mora promatrati s oprezom, s obzirom na karbonatnu propusnu podlogu i nemogućnošću zadržavanja oborinskih voda, što ne pogoduje bilnjom pokrovu. Prema Köppenovoj klasifikaciji (Köppen, 1990), mediteranska klima definirana je kao umjerena klima srednjih širina sa suhim ljetima, koja mogu biti topla (Csa) ili vruća (Csb). Veliko područje sjevernog dijela Mediterana pripada umjerenoj klimi srednjih širina bez suhih ljeta. U Mediteranskoj regiji postoje i ekstremi – od ledenjaka u alpskom području sjeverno od Sredozemnog mora, do suptropskih pustinjskih područja na afričkoj obali.

Prikupljeni paleoklimatski zapisi upućuju da je klima varirala tijekom geološke prošlosti, kako u dužem vremenskom razdoblju, tako i s godišnjim ili sezonskim varijacijama. Rekonstrukcija klimatske variabilnosti temelji se na zapisu klimatskih parametara (temperatura, padaline i vjetar) što omogućuje poznавanje klime puno dalje u prošlost nego što se može dobiti mjernim instrumentima (oko 150 godina) te za oko 4,5 milijuna godina povijesnog zapisa. Neki klimatski zapisi, kao što su sedimentne sekvencije na površini kontinenata ili plitkih oceanskih područja, omogućuju dobivanje informacija starih milijune godina. Drugi klimatski zapisi, kao što su godovi drveta, jezgre leda, koralji, sige, jezerski sedimenti i dubokomorski sedimenti, omogućuju dobivanje informacija o klimi u razdoblju od prije nekoliko desetaka godina pa do stotina tisuća i milijune godina (Lionello, 2012).

Rekonstrukcije parametara kao što su temperatura, padaline, vjetar, salinitet mogu se načiniti za bilo koje razdoblje u prošlosti upotrebot posrednih pokazatelja. Posredni pokazatelj je bilo koja komponenta klimatskog zapisa čije je porijeklo vezano za klimatsku varijabilnost ili proces i odnosi se na određene paleookoliše. Posredni pokazatelj mogu biti mikroorganizmi, pelud, geokemijske karakteristike, mineralni sastav i drugo. Nesigurnost pri takvoj interpretaciji paleookoliša prevladava se korištenjem kombinacije više posrednih pokazatelja (Ilijanić, 2014).

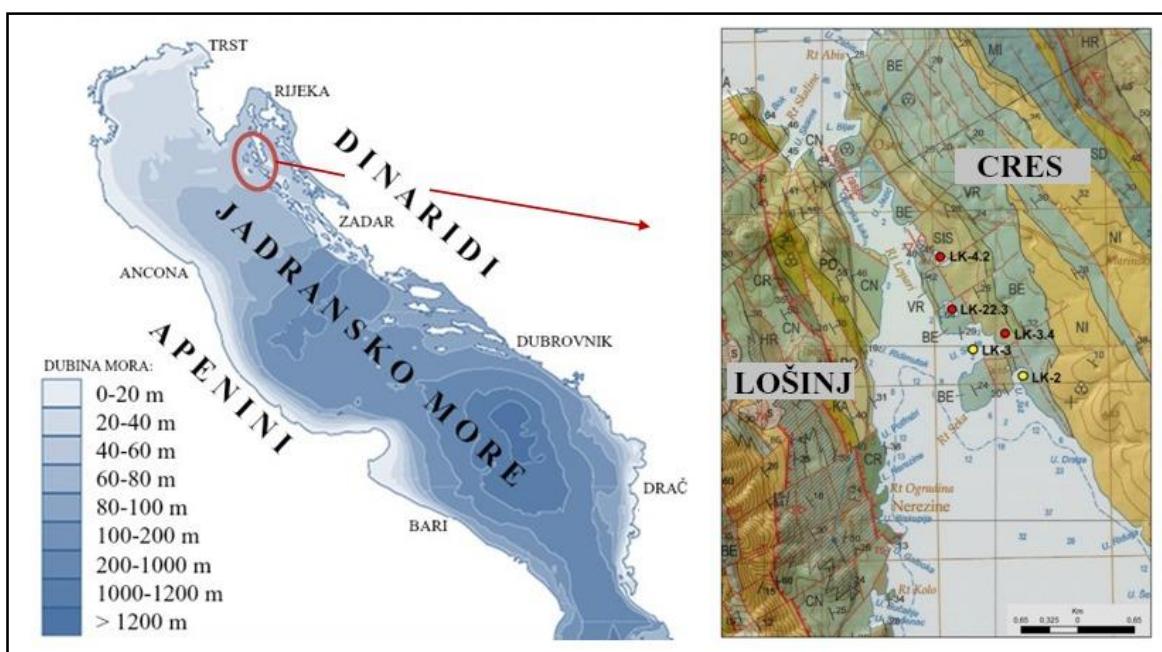
## 2. Područje istraživanja

### 2.1. Geografski smještaj i klima

Otok Cres se nalazi u Kvarnerskom zaljevu, koji je, zajedno s Tršćanskim zaljevom, najdublje u europsko kopno uvučeni dio Mediterana. Otok Cres ima površinu 404,3 km<sup>2</sup>, dužinu 65,5 km i visinu 648 m (Stražićić, 1981).

Zapadno i sjeverozapadno od njega se nalazi poluotok Istra, a na istoku i sjeveroistoku otok Krk. Cres je nekad u povijesti bio povezan s otokom Lošinjem tankom prevlakom, a kasnije je prokopan kanal kojim su otoci odvojeni. Pravac pružanja otoka je sjever–jug.

Duge su jezgre vađene u Lošinjskom kanalu, s jugozapadne strane otoka Cresa, južno od grada Osora. Jezgra LK-2 je vađena u uvali Jaz, jezgra LK-3 u uvali Sonte. Kratke jezgre, LK-3.4, LK-4.2 i LK-22.3, vađene su iz tri slana jezera koja su se razvila u priobalju na jugozapadnoj strani otoka Cresa, oko 200 metara od obalne linije. Lokacije vađenja jezgara prikazane su na slici 2.1.



Slika 2.1. Područje istraživanja i točne lokacije jezgri (modificirano prema Wikimedia i Fuček et al., 2014)

Klimatske značajke otoka Cresa uvjetovane su njegovim položajem u kvarnerskom prostoru, pružanjem i reljefom. Kvarnerski je zaljev duboko uvučen u susjedno kopno između grebena Učke, goranskih brda i velebitskog masiva, a njegov položaj na dodiru sjevernog Jadrana i susjednog visokog kopnenog zaleđa odražava se u križanju

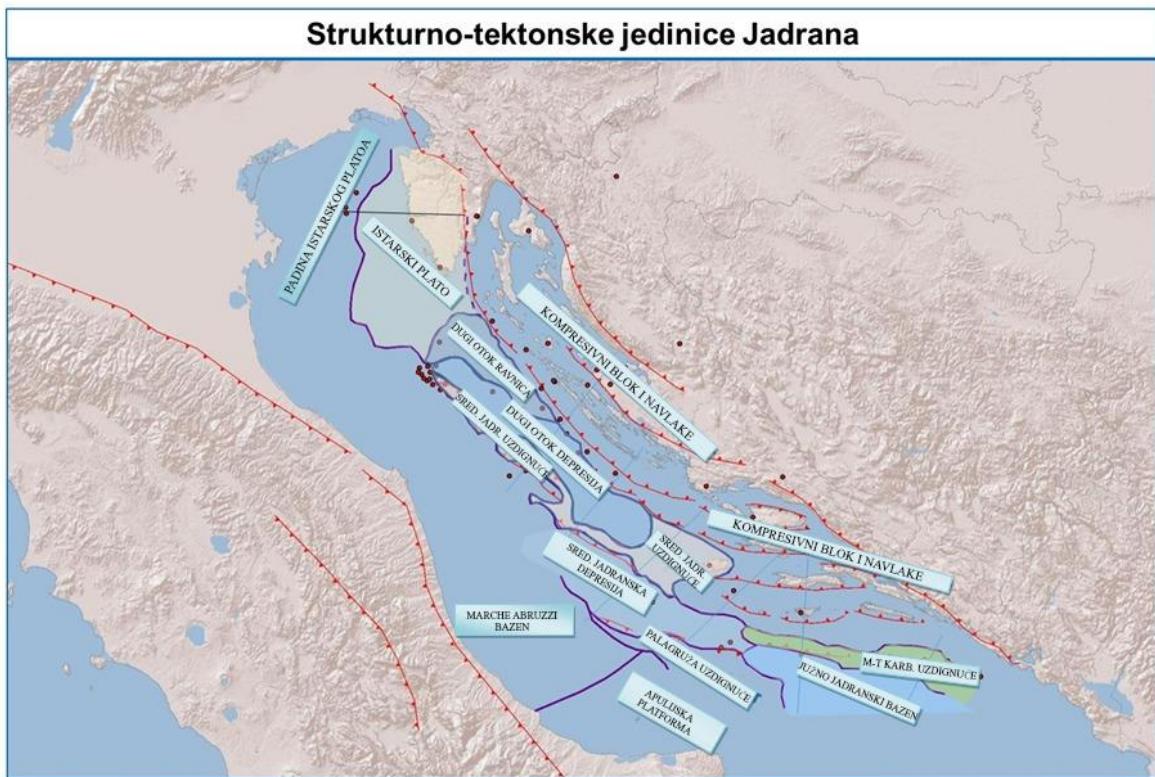
mediteranskih i kontinentalnih klimatskih utjecaja. Posljedica toga su česti prodori hladnih zračnih masa u zimskoj polovici godine i pojava konvencijskih kiša tijekom ljeta, zbog čega nema izrazitog sušnog razdoblja karakterističnog za mediteransku klimu (Šegota, 1975). Do danas nije zabilježen slučaj zaledivanja Vranskog jezera. Najviše oborina padne u listopadu i studenom, a najmanje u kolovozu. Srednja godišnja količina oborina (od 1926. do 1995. godine) je 1063 mm (Ožanić, 1996).

## **2.2. Postanak Jadranskog bazena i hidrografska obilježja**

Jadranski bazen je gotovo u cijelosti okružen gorskim lancima i tek jednom aluvijalnom ravnicom na sjeveru. Apenini se nalaze na zapadu i jugozapadu, Alpe na sjeveru i sjeverozapadu, a Dinaridi se protežu sjeveroistokom. Ti planinski masivi odraz su kompresije i lomova po rubovima mikroploče Adrija uslijed sraza s Europom te sudara Apeninske ploče i Adrike. Upravo ti morfološki oblici daju karakteristična obilježja sedimentnih ispuna Jadranskog bazena. Njihov razmještaj i geološke posebnosti rubnog kopna te geološka obilježja podmorja ključni su elementi za ovo područje.

Do kraja mezozoika, karbonatne platforme perijadranskog područja bile su gurane prema sjeveru i pripojene južnom rubu Europe. Kao posljedica njihovog sudara s Europom došlo je do kompresije i navlačnog rasjedanja te izdizanja Apenina i Alpa te Dinarida. Posljedica regionalnog izdizanja je ujedno i kraj mezozojske Jadranske karbonatne platforme. Taloženje koje se nastavlja u paleogenu, pod snažnim je utjecajem tektonike, a Jadransko more počinje poprimati današnje oblike.

Razmatrajući stratigrafski i tektonski razvoj, cijelo područje Jadrana može se podijeliti na nekoliko geoloških jedinica uvažavajući sve stratigrafske, paleogeografske i tektonske podatke dobivene istražnim bušenjem (slika 2.2.). Područje je podijeljeno na sljedeće strukturne jedinice: padina Istarskog platoa, Istarski plato, Dugi otok ravnica, Dugi otok depresija, Kompresivni blok i navlake, Srednje jadransko uzdignuće, Mezozosjko-tercijano karbonatno uzdignuće, Palagruža uzdignuće, Srednje jadranska depresija i Južno jadranski bazen (AZU, 2016).



Slika 2.2. Strukturno-tektonke jedinice Jadrana (modificirano prema AZU, 2016).

Područje istraživanja pripada strukturnoj jedinici kompresivnog bloka i navlaka. Ova jedinica se proteže duž cijelog Jadrana od sjeverozapada prema jugoistoku i geografski ona predstavlja nastavak vanjskih Dinarida koji se protežu u Jadran. Karakterizirana je izraženom kompresivnom tektonikom. Čeoni navlačni lanac sastoji se od sekvenci antiformi i sinformi koje su presjecane reversnim rasjedima (navlakama) s nagibom prema sjeveroistoku, a smjera pružanja sjeverozapad–jugoistok. Kompresivni stres je glavni mehanizam koji je uzrokovao vertikalne i horizontalne pomake. Intenzitet boranja je puno slabiji u području jugozapadno od Kornatskih otoka te su i rasjedne plohe znatno položenije. Prema jugoistoku strukturni oblici su znatno izraženiji. Karakteriziraju je brojne navlake ili čak grupe paralelnih navlaka. Smjer rasjeda i struktura, u liniji Split-Brač-Vis mijenja se iz smjera sjeverozapad–jugoistok u smjer u istok–zapad. Otoci su uzdignite strukture uzrokovane reversnim rasjedima suprotnih vergencija. Korelacija mezozojskih i kenozojskih stratigrafskih članova pokazuje različitost u litofacijesima između sjeverozapadnog i jugoistočnog područja. Glavne stratigrafske karakteristike sjeverozapadnog dijela su velike debljine krednih karbonata. Jugoistočni dio ove jedinice karakteriziran je kompletним razvojem mezozojskih karbonata i paleogenskih i neogenskih naslaga (AZU, 2016).

Kao što je već opisano, Jadran je duboko uvučen u kontinentalni dio, omeđen planinskim lancima i izdužen u smjeru SZ–JI. Glavna je os Jadrana (orijentirana od JI prema SZ) dužine 800 km i srednje širine 180 km, a morskim tjesnacem širine 74 km Jadran je povezan s Jonskim morem. Bazen pokazuje značajne morfološke razlike, i u uzdužnom i u poprečnom smjeru, te je podijeljen na tri dijela: sjeverni, srednji i južni Jadran. Sjeverni se dio proteže od najsjevernijeg dijela Jadrana do batimetrijske linije koja pokazuje 100 m dubine. Karakteriziran je ekstremno plitkom srednjom dubinom (oko 30 m), vrlo niskim dubinskim gradijentom duž glavne osi i jakim riječnim otjecanjem. Srednji Jadran je prijelazna zona između sjevernog i južnog dijela, gdje južni dio pokazuje obilježja otvorenog mora. Ta središnja zona se proteže od linije koja pokazuje 100 m dubine pa do praga Pelagosa koji pokazuje dubinu od oko 170 m, a nalazi se na liniji koja spaja Vieste i Split. U tom su dijelu prisutne dvije depresije, gdje je depresija Jabuka najdublji dio i iznosi 270 m. Južni se Jadran proteže od praga Pelagosa do praga Otranto, koji ga odvaja od Jonskog mora. I zapadna i istočna obala sastoje se od uskog kontinentalnog šelfa (širine 20-30 km do ruba na kojem je dubina 200 m), strme kontinentalne padine koja doseže do 1000 m te poprilično ravne abisalne ravnice, maksimalne dubine 1270 m (koja se često naziva južnojadranskom depresijom).

Zapadna je obala uglavnom pravilna, pješčana i s blagim nagibom padine, dok je istočna obala nepravilna, sa mnoštvom otoka i stjenovitim, strmim padinama.

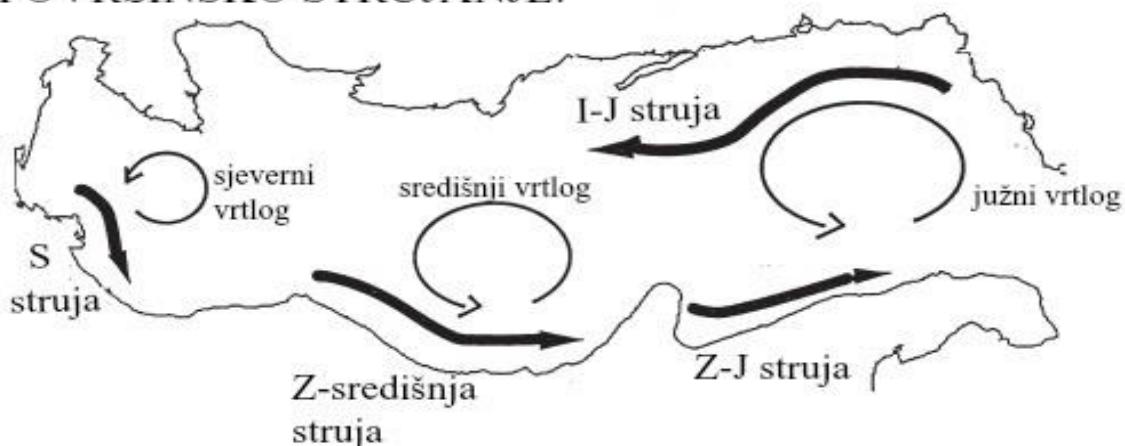
Na cirkulaciju u Jadranskom moru jako utječe vjetar, sa značajnim razlikama između zimskih i ljetnih režima. Tijekom zime, more je izloženo toplomu saharskom zraku te se povećava vlažnost u Mediteranskom moru. Vjetar koji uzrokuje tu pojavu naziva se jugo, puše s JI i uzrokuje promjene razine mora na sjevernom Jadraru (uglavnom je odgovoran za pojave visokih voda u Veneciji). Kako ciklona prolazi, vjetar (bura) mijenja smjer i izlaže Jadransko more polarnim kontinentalnim zračnim masama koje dolaze sa sjevera preko središnje Europe. Bura je suh, hladan i jak vjetar, puše sa S i SI. U ljetnim mjesecima dominantan je maestral, koji puše sa SZ.

Sustav površinskih struja u Jadraru posljedica je razdiobe termohalinskih svojstava (tj. ovisi o termalnom gradijentu i gradijentu saliniteta). Klimatološka toplinska istraživanja pokazuju da se jadranski bazen razrijeduje (jer je količina padalina s riječnim otjecanjem veća od isparavanja), ali se ravnoteža saliniteta i topline održava izmjenom vode kod

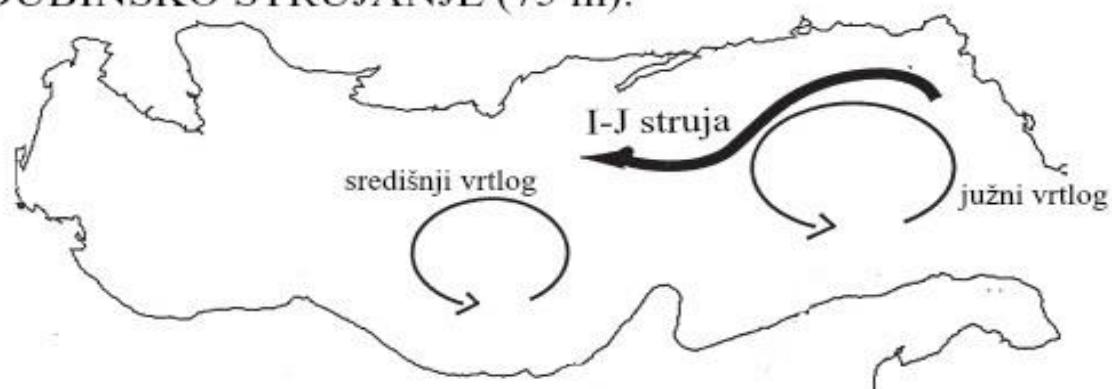
tjesnaca Otranto, gdje slatka i hladna voda izlazi iz Jadrana, a slana voda iz Jonskog mora ulazi u Jadran.

Cirkulacija vode se sastoji od dva dijela: površinske cirkulacije vode te duboke cirkulacije vode (slika 2.3.). Površinska se cirkulacija sastoji od dva dijela, jedna se struja kreće prema sjeveru duž albansko-hrvatske obale, a druga prema jugu duž talijanske obale. Struja duž zapadne (talijanske) obale sastoji se od tri kružna kretanja, tj. vrtloga, jednog za svaki opisani dio jadranskog bazena, koji su povezani samo u jesen. Te struje su promjenjive i cirkuliraju ovisno o cikloni. Tijekom ljeta i u jesen moguće je prepoznati vrtloge u južnom dijelu Jadrana, koje zarobi vodu koja dolazi iz Jonskog mora. U srednjem Jadraru, kružno kretanje struja, ljeti i u jesen, djelomično odvaja sjeverni jadranski sustav od ostatka Jadrana. U sjevernom dijelu vrtlozi su prisutni samo u jesen. Duboka cirkulacija (na 75 m) je slična površinskoj, s dvije iznimke. Prva je da nema struje duž talijanske obale, to znači da otjecanje iz sjevernog Jadrana je ograničeno na usko područje uz talijansku obalu. Druga je iznimka prisutnost kružnog kretanja i u proljeće u južnom dijelu Jadrana (Russ & Artegiani, 1996).

### POVRŠINSKO STRUJANJE:



### DUBINSKO STRUJANJE (75 m):



Slika 2.3. Površinsko (gore) i dubinsko (dolje) strujanje u Jadranu (modificirano prema Russo & Artegiani, 1996).

### 2.3. Geologija i geomorfologija otoka Cresa

Geologija istraživanog te okolnog područja opisana je litostratigrafskim jedinicama. Za opis je korištena Osnovna geološka karta Republike Hrvatske, listovi Cres 2 (slika 2.4.a) (Fuček et al., 2012) i Cres 4 (slika 2.4.b) (Fuček et al., 2014).

Pregled litostratigrafskih i nekonformitetima ograničenih jedinica:

Donja kreda:

- Formacija Dragozetići (DR) (valendis–otriv) – debeloslojeviti svijetlosmeđi mikritni vapnenci s džepovima i tanjim proslojcima peloida i fekalnih peleta tipa Favreina njegensis-dinarica.

- Formacija Cres (CR) (gornji otriv–barem) – nepravilna izmjena emergiranih površina, emerzijskih breča, tanjeslojevitih laminiranih peritajdalnih vapnenaca, madstona i peloidnih pekstona s bentičkim foraminiferama i salpingoporelskim algama te stromatoliti.
- Formacija Veli Lošinj (VL) (donji apt) – tanje do srednje debelo slojeviti vapnenci (vekstoni, pekstoni, grejnstoni i floutstoni) s palorbitolinskim tempestitima, brojnim gastropodima, hamoidnim i rekvijenidnim školjkašima te baćinelskim onkoidima.
- Formacija Kanfanar (KA) (donji apt) – debeloslojeviti mikritni vapnenac s baćinelama, palorbitolinama, rijede rekvijenidnim rudstima, gastropodima i salpingoporelskim algama.
- Formacija Porozina (PO) (gornji apt–donji alb) – emerzijske breče promjenjive debljine i tanje uslojeni peritajdalni vapnenci s ostrakodima, miliolidama, salpingoporelama, laminirane grade i rijetki stromatoliti.
- Formacija Crna (CN) (alb) – dobroslojeviti peritajdalni mikritni i zrnasti vapnenci s miliolidama, orbitolinidnim foraminiferama, gastropodima, hamoidnim i rudistnim školjkašima te rijetkim emerzijskim brečama.
- Formacija Sis (SIS) (gornji alb–donji cenoman) – izmjena debeloslojevitih krupnokristalastih dolomita i kristaličnih vapnenaca s rekristaliziranim i dolomitiziranim stromatolitnim laminitima, peritajdalnim brečama i lateritično-boksičnim ispunama.

➔ Član Hrasta (HR) (gornji alb) – sitnokristalasti i krupnokristalasti dolomit.

Gornja kreda:

- Formacija Belej (BE) (donji–srednji cenoman) – debeloslojeviti pelagički biomikritni vapnenac s kalciferulidama i planktonskim (globotrunkanidnim) foraminiferama te rekristaliziranim bioklastičnim ulošcima i proslojcima.  
➔ Član Vrana (VR) (donji cenoman ?) – tanjeslojeviti i laminirani peritajdalni vapnenci s ostrakodima, miliolidama, gastropodima i cijanobakterijskim laminitima.
- Formacija Milna (MI) (srednji–gornji cenoman) – dobro uslojeni paritajdalni vapnenci s bentičkim foraminiferama, hondrodontima i radiolitidnim rudistima.  
➔ Član Niska (NI) (srednji–gornji cenoman) – masivni do slaboslojeviti rekristalizirani mikritni i bioklastični vapnenci s rudistima i hondrodontama.

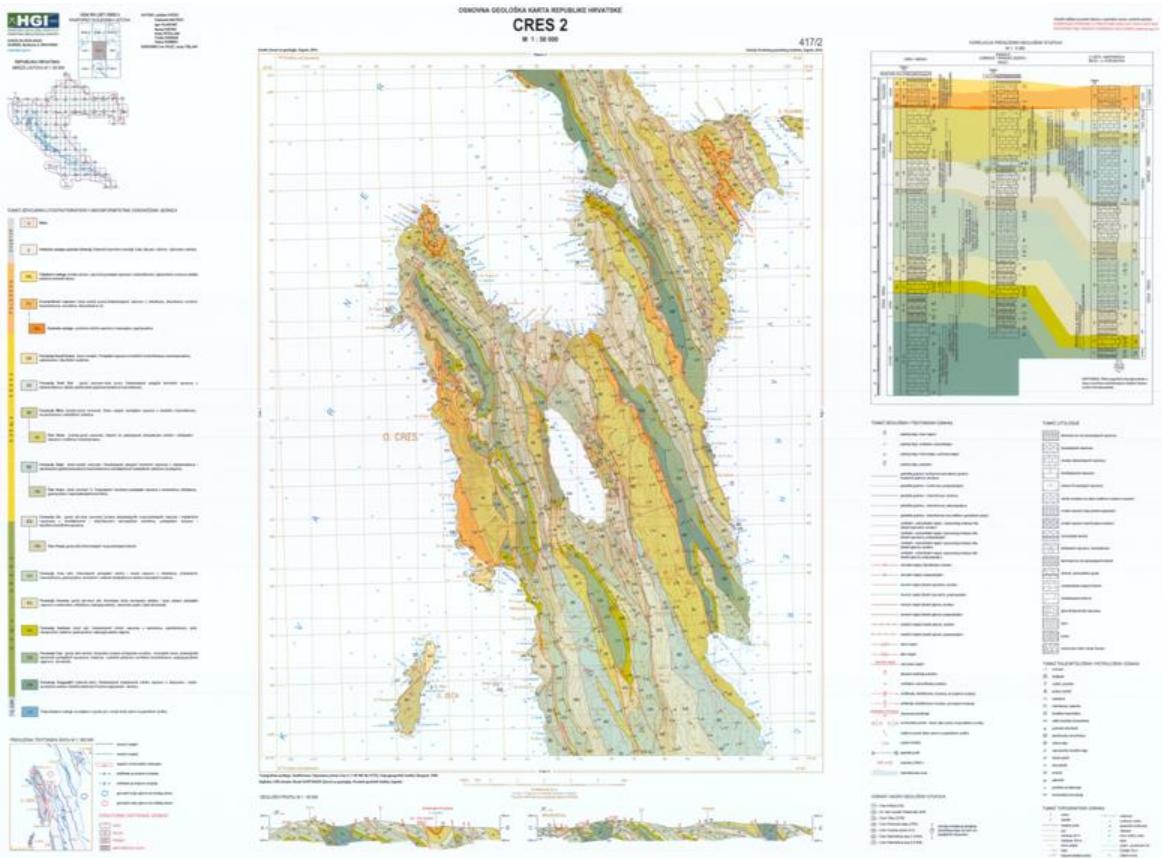
- Formacija Sveti Duh (SD) (gornji cenoman–donji turon) – debeloslojeviti pelagički biomikritni vapnenac s kalciferulidama i rijetkim planktonskim (globotrunkanidnim) foraminiferama.
- Formacija Liski (LI) (?gornji cenoman–konjak) – debeloslojeviti pelagički vaspnenci (vekstoni) s različito debelim rudistno-bioklastičnim ulošcima (floutstoni i radstoni).
- Formacija Gornji Humac (GH) (turon–konjak) – peritajdalni vaspnenci s bentičkim foraminiferama, taumatoporelama, eolisakusima i hipuritidnim rudistima.

Paleogen:

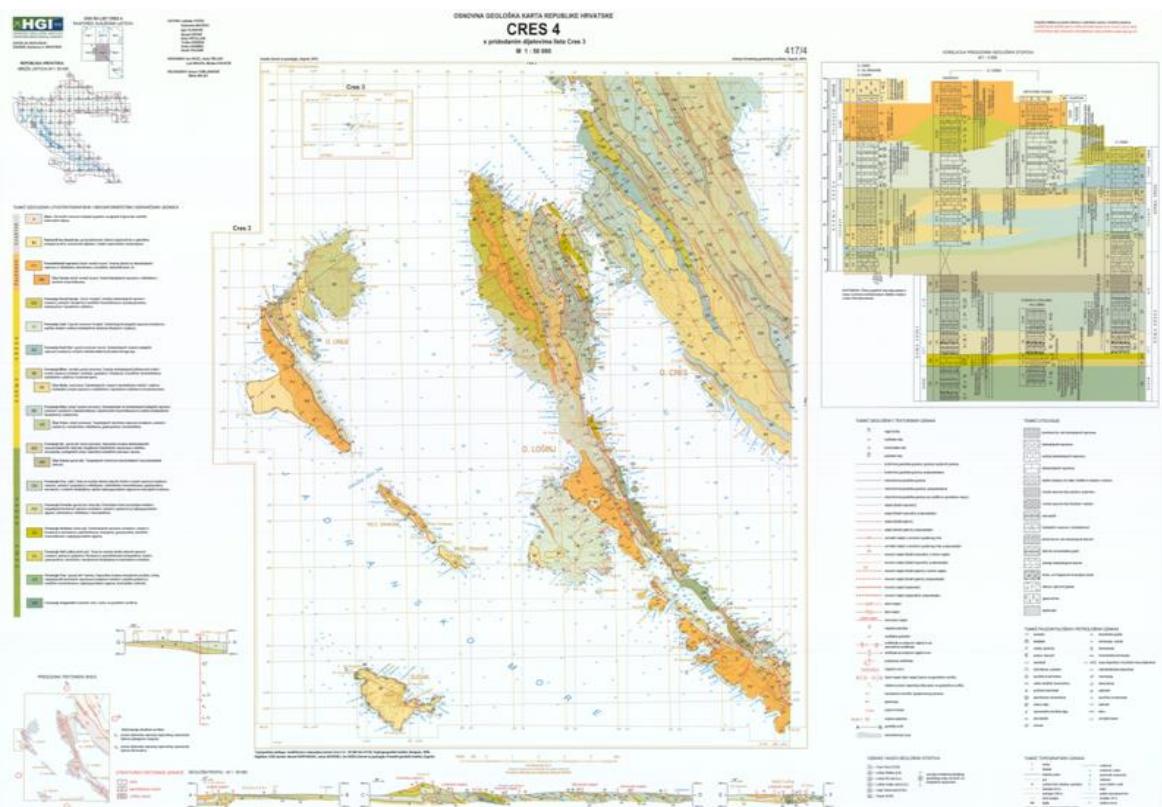
- Foraminiferski vaspnenci (FV) (donji-srednji eocen) – debeloslojeviti vaspnenci s miliolidama, alveolinama, koničnim foraminiferama, numulitima, diskociklinama i dr.
  - ➔ Kozinske naslage (KN) (donji-srednji eocen) – laminirani mikritni vaspnenci s haracejama i gastropodima.
- Prijelazne naslage (PN) (srednji eocen) – laporoviti gomoljasti vaspnenci s diskociklinama i glaukonitnim zrnima te debljim paketima sivkastih laporan.

Kvartar:

- Pjeskoviti les (lpj) (Susak les, gornji pleistocen) – masivni pjeskoviti les s paleotlima, proslojcima tefre, laminiranim pijeskom i čestim vaspnenačkim konkrecijama.
- Padinske naslage općenito (Koluvij) (p) – rastresiti nesortirani materijal, kršje i šljunak u silozno-glinovitom matriksu.
- Sipar (s) – obronački nevezani materijal izgrađen od uglastih fragmenata različitih karbonatnih stijena.



Slika 2.4.a. Geološka karta otoka Cresa, list Cres 2 (Fuček et al., 2012).



Slika 2.4.b. Geološka karta otoka Cresa, list Cres 4 (Fuček et al., 2014).

Otok Cres karakterizira krški reljef koji je najvažnije prirodno-geografsko obilježje otoka i što utječe na druga geografska obilježja.

U geomorfološkom smislu čitavo cresko-lošinjsko otočje je nastavak Učke i Ćićarije čiji su dijelovi potopljeni tijekom posljednje transgresije mora prije oko 10 000 godina. Glavni greben Učke može se slijediti u glavnom grebenu sjevernog Cresa, a južni krak Učke se nastavlja u središnjem dijelu Cresa zapadno od Vranskog jezera i dalje na otoke Lošinj i Ilovik. Cres je zajedno s Lošinjem antiklinala čiju jezgru čine dolomiti koji su u zoni udoline Vranskog jezera na površini te su otvoreni eroziji. To je središte glavne dolomitne zone koja se proteže od Valunskog zaljeva do jugoistočnog kraja otoka. Manja dolomitna zona je i na sjeveroistočnom dijelu otoka između rta Jablanca i Vodica.

Ostatak otoka građen je od vapnenaca koji se od dolomita razlikuju u sastavu i otpornosti što se odražava i u izgledu današnjeg reljefa (slika 2.5.). Tako su depresije (najveće su zavala Vranskog jezera i Valunski zaljev) u lakše trošivim dolomitnim stijenama, a uzvišenja u otpornijim i kompaktnijim vapnenačkim stijenama.

To je vidljivo i u hipsometriji otoka, najviši dijelovi su na sjeveru, a prema jugu je reljefna dinamika sve manja. U petrografском smislu, greben na sjevernom dijelu otoka čine kompaktne vapnenačke stijene pružanja sjever sjeverozapad–jug jugoistok (SSZ–JJ). Sjeverno od grebena je zaravan na 200-300 m nadmorske visine, a zapadno krška zavala koje obilježava ponikvasti krš.

Reljef se dalje snižava prema jugu pa je u središnjem dijelu tek nekoliko vrhova zapadno od Vranskog jezera koji prelaze 400 m nadmorske visine dok većina ne prelazi 350 m. Zavala Vranskog jezera najveća je reljefna depresija na otoku, formirana u dolomitnoj podlozi i vjerojatno nastala prije pleistocenskih oledbi na što upućuje razina jezerske vode ispod morske razine. Ponikve su u ovom dijelu koncentrirane jugoistočno od Vranskog jezera. Južni dio je još zaravnjeniji pa prevladava blago valovita vapnenačka i dolomitna zaravan s brojnim manjim udubljenjima i niskim vapnenačkim bilima. Visine uglavnom ne prelaze 100 m nadmorske visine.

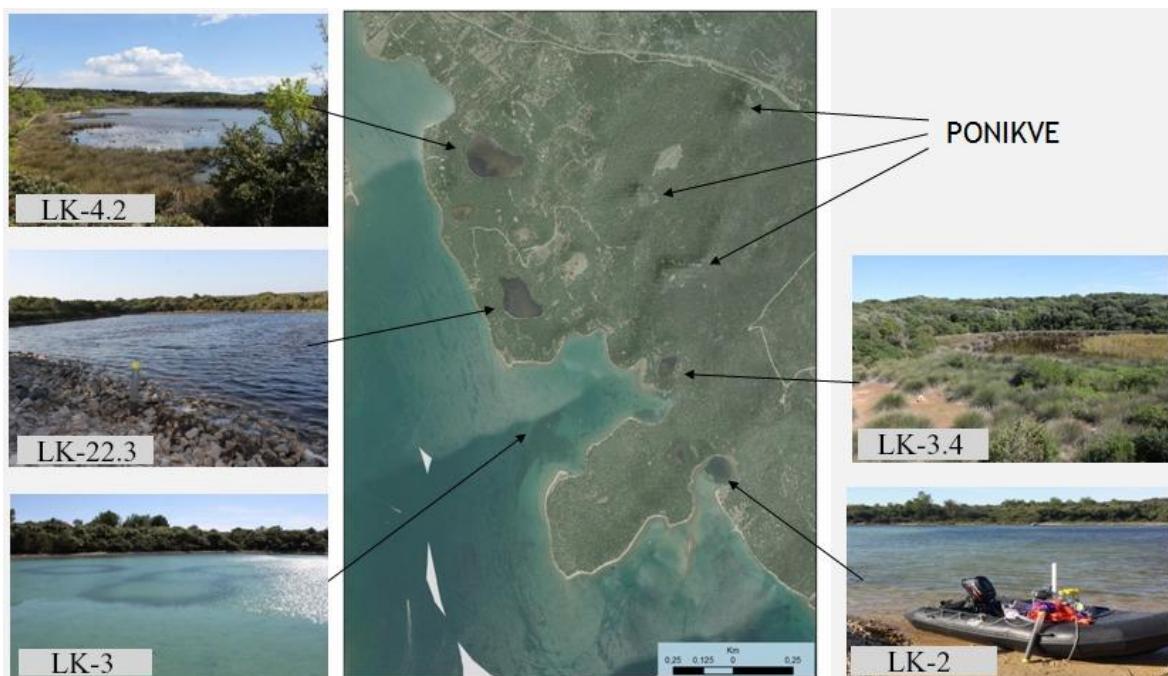
Obalni reljef je većinom mlađeg postanka na što ukazuje odnos otočnog reljefa i obalne raščlanjenosti te mala transformacija abrazijskim djelovanjem. Razlikuju se niske obale nastale destrukcijom i akumulacijom te visoke i strme stjenovite obale na istočnoj strani otoka nastale djelovanjem razornih valova uzrokovanih burom. Otok je pod utjecajem tektonske aktivnosti. Prisutni su rasjedi, većinom reversni, pružanja koje se poklapa sa pružanjem otoka Cresa (Stražičić, 1981).

Ponikve su morfološki oblik krškog reljefa. Krš je naziv za skup morfoloških, hidroloških i hidrogeoloških značajki terena pretežito izgrađenih od karbonatnih stijena; vapnenaca i dolomita. Da bi voda mogla cirkulirati kroz krš, otapati ga i tako stvarati morfološke forme potrebna je tektonska razlomljenošć stijene. Pukotine koje su nastale tektonskim pokretima ili kasnije otapanjem čine sekundarnu poroznost. S vremenom se broj i dimenzije pukotina povećavaju prije svega zbog kemijskog, ali i fizičkog djelovanja vode.

Ponikve se može opisati kao ljevkasta, okrugla ili dugoljasta udubljenja nastala otapanjem pretežito vapnenca, a vrlo rijetko dolomita u tektonski razlomljenim područjima. Prema dnu se sužavaju i dno im je obično pokriveno obradivom zemljom crvenicom. Promjer na vrhu može iznositi od nekoliko metara do preko 100 m. Dubine su također različite, prosječno oko 10 m. Njihovo dno je obično iznad razine podzemne vode (Bačani, 2006).

Cres je zbog ljuskave strukture, uzdužnih rasjeda i pukotinskog sastava dobra podloga za razvoj ponikava i zbog tako jake raspucalosti stijenske mase i intenzivne korozije gustoća i broj ponikava na Cresu su izrazito veliki. Njihov je oblik izravno određen podlogom pa su ponikve u vapnencima uže, ali dublje zbog veće otpornosti vapnenca na mehaničko trošenje dok su ponikve u dolomitima pliće, ali šire zbog jačeg bočnog mehaničkog trošenja (Tandarić, 2011). Mnoge su ponikve ograđene suhozidima.

Na istraživanom terenu ponikve se nalaze na različitim hipsometrijskim visinama (slika 2.5.). One najbliže moru bile su tijekom izdizanja morske razine prve potopljene, a kako se transgresijom obalna crta pomicala prema kopnu tako su i ponikve na višoj nadmorskoj razini bile potopljene. Ponikve koje su na visini višoj od razine mora danas su još nepoplavljenе.



Slika 2.5. Satelitska snimka istraživanog područja te fotografije ponikvi iz kojih su vađene jezgre.

Ponikve iz kojih su vađene jezgre LK-2 te LK-3 i LK-3B potpuno su potopljene morskom vodom uslijed izdizanja morske razine. Na lokaciji jezgre LK-2 dubina mora je oko 0,5 m. Na lokaciji jezgri LK-3 i LK-3B dubina mora je 5 m. Idući prema moru, na jednom mjestu postoji prag visine 2 m kod kojeg se morsko dno nalazi na 3 m dubine, a nakon tog praga dubina mora se ponovo povećava.

Od kratkih jezgri, kod LK-3.4 i LK-4.2 dubina vode je oko 20 cm, a kod LK-22.3 oko 50 cm. Voda je različitog saliniteta, koji ovisi o prođoru slane morske vode i o količini oborina koje razrijeđuju vodu.

### **3. Metode istraživanja**

#### **3.1. Terenska istraživanja**

Terenska istraživanja prilagođena su vrsti sedimenata koji se uzorkuje. Uzorkovane su dvije vrste jezgri: duge (marinske) i kratke (marinska jezera).

##### **3.1.1. Uzorkovanje marinskih sedimenata klipnim korerom**

Duge jezgre sedimenata uzorkovane su pomoću istraživačke platforme HGI-a „Q2“ (slika 3.1.), na koju je postavljen klipni korer.

Klipni korer je 3 m duga i teška cijev, koja je preko sajli i vitla povezana s tronožnim tornjem, koji se nalazi na aluminijskoj pontonskoj platformi. Ovaj tip klipnog korera (Livingstone) omogućuje vađenje dugačkih neporemećenih jezgri sedimenata (Glew et al., 2001). Klipni korer spušta se pomoću sajli do morskog dna kako bi se izvukao sediment. Sastojeći se od klipnog mehanizma. Kad je korer utisnut u sediment, klip zakočen, udaranjem utegom na korer, utiskuje se u sediment i on u njega ulazi, a klip na dnu korera ostaje na mjestu gdje je zakočen i dalnjim bušenjem djeluje kao čep, odnosno stvara se podtlak i na taj način se zadržava sediment u koreru.

U klipni korer je umetnuta plastična cijev u koju ulazi neporemećeni sediment. Cijev ima promjer 60 mm. Dugačka je 3 m kao i korer. Sustav ima 3 sajle s kojima se klipni korer može spustiti do oko 80 m dubine. Na jednu sajlu pričvršćen je klipni korer preko šipke na kojoj se nalazi uteg, na drugoj sajli privezan je uteg s kojim se naizmjeničnim udarcima buši sediment, dok je trećom sajalom pričvršćen klip. Klipni korer može se spojiti sa šipkama, s kojima se može izvaditi do 20 m neporemećenih jezgara sedimenta. Jezgre se prenose i pohranjuju u laboratorij u cijevima duljine do 3 m. (Ilijanić, 2014).



Slika 3.1. Istraživačka platforma HGI-a „Q2“.

Od dugih jezgri uzorkovane su LK-2, duljine 157 cm, te LK-3 i LK-3B, ukupne duljine 366 cm. Uzorkovane su u travnju 2014. godine.

### **3.1.2. Uzorkovanje sedimenata marinskih jezera gravitacijskim korerom**

Kratke jezgre su uzorkovane gravitacijskim korerom (slika 3.2). Cijev jezgre se zabije u rahli sediment pod djelovanjem gravitacije, izvadi i začepi čepom s obje strane. Jezgre se prenose i pohranjuju u laboratorij u cijevima određene duljine.



Slika 3.2. Uzorkovanje gravitacijskim korerom.

Kratke jezgre su LK-3.4 duljine 35 cm, LK-4.2 duljine 34 cm i LK-22.3 duljine 45,5 cm. Uzorkovane su u rujnu 2015. godine.

### **3.2. Laboratorijske metode**

Priprema uzorka za analizu napravljena je prema standardiziranom postupku pripreme jezgri sedimenata dobivenih u cijevima za bušenje.

Kod dugih jezgri cijevi se prvo uzdužno prepile na dva dijela, sediment se odvoji pomoću flaksa debljine oko 0,3 mm, te se potom polovice stavljuju u metarske kalupe. Prvi korak pri istraživanju jezgri sedimenata je vizualni opis jezgre gdje se prerezanu jezgru fotografira. Jedna polovica jezgre prekrije se tankom plastičnom folijom te se mjeri spektralna analiza boje i magnetski susceptibilitet. Potom slijedi uzorkovanje rezolucijom od 1 cm, pri čemu se jedna polovica arhivira, a druga se koristi za detaljan opis jezgre. Kod opisa jezgre utvrđuju se intervali s promjenama boje i određuju se boje prema Munsellu. Odabire se materijal pogodan za datiranje radioaktivnim ugljikom - ljuštture puževa ili školjaka, biljaka, korijena, sjemenki, ugljena. Uzorci se suše na temperaturi od 40°C u sušioniku.

Kratke su jezgre također uzorkovane u centimetarskim intervalima. Cijev se postavlja na određeno postolje pomoću kojeg se iz cijevi istiskuje 1 cm sedimenta, koji se potom prereže rezačem i spremi u vrećice za uzorak. Uz opis svakog centimetra jezgre i fotodokumentiranje, mjerena je i pH sedimenta. Uzorci se spreme u frižider na smrzavanje, a potom u liofilizator na daljne sušenje (24 sata) smrzavanjem.

Uzorci se usitnjuju u ahatnom tarioniku i koriste za daljne analize.

Sve analize učinjene su u Hrvatskom geološkom institutu, osim datiranja dugih jezgri koje je provedeno u laboratoriju Beta Analytic u Miamiju na Floridi (kratke jezgre nisu datirane).

#### **3.2.1. Inicijalni opis jezgre**

Neposredno nakon rezanja jezgre određuje se boja sedimenta kako bi se sprječio nastanak promjena uzrokovanih uslijed izloženosti na zraku. Na dugim je jezgrama rađena spektralna analiza boje i određivanje boje prema Munsellu.

Mjerenje boje se radilo u centimetarskom intervalu pomoću ručnog spektrometra *X-Rite DTP22/Digital Swatchbook*. On radi na temelju mjerenja reflektirane svjetlosti s površine sedimenta u vidljivom dijelu spektra (400 do 700 nm). Prije mjerenja potrebno je kalibrirati uređaj pomoću standarda bijelog opala koji reflektira svjetlost svih valnih

duljina. Boja uzorka se dobije kao rezultat reflektiranog spektra konvertiranog u prostor boje CIE  $L^*a^*b$ . Parametri modela CIE  $L^*a^*b$  opisuju sve boje vidljive ljudskom oku kao trodimenzionalni model. Vrijednost parametra  $L^*$  definira svjetlinu sedimenta u rasponu od 0 (crno) do 100 (bijelo). Parametri  $a^*$  i  $b^*$  definiraju varijaciju boje između crvene i zelene, odnosno žute i plave boje, a vrijednosti se kreću od +60 (crvena/žuta) do -60 (zelena/plava).

Boja je određena i prema Munsellovom atlasu boja (Munsell Color, 1994) na mokrim uzorcima, pri danjem svjetlu. Prilikom određivanja boje promatraju se vrijednosti nijanse boje, svjetlina i saturacija bojom. Ova metoda je korištena kao rezervna za spektralnu analizu boja.

Kod kratkih jezgri, boja sedimenta određena je samo vizualno.

### 3.2.2. Analiza magnetskog susceptibiliteta

Magnetski susceptibilitet je mjera magnetičnosti materijala, koja je inducirana slabim magnetskim poljem (Evans & Heller, 2003). Najveći magnetski susceptibilitet imaju magnetični minerali, kao što je magnetit (ferimagnetičan), dok malo niže vrijednosti imaju hematit (antiferomagnetičan). Slab magnetski susceptibilitet imaju paramagnetični minerali (npr. minerali glina, biotit i pirit). Negativne vrijednosti imaju minerali koji su dijamagnetični i ne sadrže željezo, poput karbonata i kvarca, kao i organske tvari. Većina magnetičnih minerala u jezerskim sedimentima potječe iz sliva, a mogu biti uneseni u jezero rijekama i vjetrom. Atmosferski izvori magnetičnih minerala uključuju vulkanski materijal (tefru) i prašinu nastalu antropogenim aktivnostima (Last & Smol, 2001), te povišen magnetski susceptibilitet može biti indikator tefre i vulkanske aktivnosti u bližem području. Magnetski susceptibilitet u pleistocenskim/holocenskim jezerskim sedimentima varira kako se mijenjaju paleookolišni uvjeti u jezeru i slivu, odnosno karbonatna sedimentacija (nizak MS) ili erozija siliciklastičnog materijala (viši MS), te upućuje na klimatske promjene i ljudske aktivnosti (Dearing et al., 1999; Maher, 2011).

Magnetometrijska analizom mjerjen je magnetski susceptibilitet (MS) pomoću Bartingtonovog MS2 sistema i odgovarajućeg senzora. Svaki senzor stvara slabo magnetsko polje i detektira magnetičnost materijala unutar senzora u odnosu na zrak. Bartingtonov MS2 sistem sastoji se od uređaja na kojeg se može spojiti više senzora, a uređajem upravlja program *Mulitisus2*. U ovom istraživanju korišten je senzor MS2E,

ravni površinski senzor koji mjeri volumni MS na prepiljenoj polovici jezgre sedimenata, pri čemu je bitno da se mjeri kad su senzor i površina jezgre približno iste temperature.

Uzorci jezgri sedimenata mjereni su u centimetarskim intervalima. Kod dugih jezgri, mjerilo se na jezgri prekrivenoj tankom prozirnom plastičnom folijom, a kod kratkih mjerio se sediment u vrećici. Uzorci su mjereni pri sobnoj temperaturi u niskom magnetskom polju (0,1 mT), a trajanje jednog mjerjenja je 12 s za MS2E senzor. Rezultati su bezdimenzionalni, izraženi u CGS (centimetar, gram, sekunda) jedinicama za volumni MS ( $10^{-6}$ ) (Ilijanić, 2014).

### **3.2.3. Mjerenje pH sedimenta**

Mjerenje pH sedimenata učinjeno je na kratkim jezgrama, prilikom rezanja jezgre na centimetarske intervale. Mjerenja su obavljena prijenosnim pH metrom koji mjeri i električnu vodljivost (*H170G H-Series H170G Portable pH & Conductivity Meter*). Uredaj služi za geokemijska istraživanja, ima sposobnost točnog mjerenja pH (ISFET ili staklo), mV, temperature, ORP (okido-reduksijskog potencijala) i ISE (ion-selektivnih mjerjenja) u tlima, sedimentima i vodi. pH je mjerен na svakom centimetru jezgre.

### **3.2.4. Granulometrijska analiza: određivanje veličine zrna laserskom difrakcijom**

Određivanje i interpretacija veličine čestica jedna je od osnovnih metoda pri opisu sedimenata. Granulometrijski sastav je primarni indikator stupnja energije vode u sedimentima. Pomoću granulometrijske analize ukupne (karbonatne) i nekarbonatne frakcije moguće je razlikovati bioinducirani (autogeni) i detritični karbonat u jezerskim sedimentima s tvrdom vodom (Arnaud, 2005).

Granulometrijske analize učinjene su na laserskom difraktometru, *Shimadzu Laser Diffraction Particle Size Analyzer SALD-2300* (program *WingSALD II-2300*) raspona mjerjenja od 17 nm do 2500  $\mu\text{m}$ . Laserski difraktometar temelji se na difraciji svjetlosti na česticama u suspenziji. Za izvor svjetlosti uređaj koristi poluvodički crveni laser, valne duljine 680 nm. Kada se svjetlost sudari s uzorkom, dolazi do apsorpcije i difracije svjetlosti i stvara se mreža refleksa, koja je kontrolirana sastavom materijala i medijem (relativni indeks loma za vodu je 1,33). Veličina čestica određuje kako će se raspršiti svjetlost. Ako je čestica velika, kut raspršenja je manji, a ako je čestica manja tada je kut

raspršenja veći, ali intenzitet je proporcionalan njegovoj veličini. Difrakcijska slika je slabija i šira za manje čestice, intenzivnija i uska za velike čestice. Prema širini se određuje veličina čestica, dok magnituda označava koncentraciju. Uredaj određuje veličinu čestica mjerenjem raspršenja na 32 kuta. Dobivene difrakcijske slike se potom obrađuju računalnim putem.

Vagano je 0,2 g uzorka, kojem se dodalo 4 ml vodikovog perokksida ( $H_2O_2$ ) za uklanjanje organske tvari (ostavljeno preko noći). Za granulometrijske analize netopivog ostatka odnosno nekarbonatne frakcije, u uzorcima se otopio karbonat (s 10% HCl). Prije mjerjenja se uzorci dispergiraju dodavanjem 4 ml otopine natrijevog heksametafosfata i ostave oko pola sata na tresilici. Potom se uzorak prenosi u suspenziji (oko 20 ml, ovisno o uzorku) u čeliju za mjerjenje ispunjenu destiliranom vodom, u kojoj se nalazi pumpa za miješanje uzorka, kojoj se može podešavati brzina. Nakon što se snizi maksimalni intenzitet svjetlosti i ustabili između 35 i 75%, moguće je mjeriti uzorak. Trajanje analize jednog uzorka je oko 5 s. Čelija za mjerjenje uzorka mora se ispirati destiliranom vodom između svakog mjerjenja (Ilijanić, 2014).

Analizirano je 25 uzorka jezgre LK-2, 73 uzorka jezgri LK-3 i LK-3B, 6 uzorka jezgre LK-3.4, 6 uzorka jezgre LK-4.2, a jezgra LK-22.3 nije analizirana zbog nedostatka sedimenta.

### 3.2.5. Određivanja ukupne gustoće sedimenata volumnom metodom

Volumnom metodom određuju se ukupna gustoća mokrog i suhog sedimenta. Vrijednosti gustoće suhih uzoraka određene su uzorkovanjem iz jezgre u intervalima od 2 cm. Uzorci su iz jezgre uzimani pomoću cjevčice poznatog volumena ( $1\text{ cm}^3$ ), vagani i stavljeni u sušionik na  $105^\circ\text{C}$  24 sata. Nakon sušenja, uzorci su ponovo izvagani (Fourqurean et al., 2014).

Na temelju poznatog volumena uzorka i mase izračunati su ukupna gustoća mokrog uzorka, suha gustoća te sadržaj vode prema navedenim formulama.

$$m(\text{mokri uzorak}) = m(\text{kiveta+mokri uzorak}) - m(\text{kiveta}) \quad (3.1.)$$

gdje je:

$m(\text{mokri uzorak})$  – masa uzorka prirodne vlažnosti (g);

$m(\text{kiveta+mokri uzorak})$  – masa kivete s mokrim uzorkom (g);

$m(\text{kiveta})$  – masa prazne kivete (g).

$$m(\text{suhi uzorak}) = m(\text{kiveta} + \text{suhi uzorak}) - m(\text{kiveta}) \quad (3.2.)$$

gdje je:

- $m(\text{suhi uzorak})$  – masa uzorka nakon sušenja (g);
- $m(\text{kiveta} + \text{suhi uzorak})$  – masa kivete sa suhim uzorkom (g);
- $m(\text{kiveta})$  – masa prazne kivete (g).

$$m(\text{vlaga}) = m(\text{mokri uzorak}) - m(\text{suhi uzorak}) \quad (3.3.)$$

gdje je:

- $m(\text{vlaga})$  – masa vlage izašle iz uzorka sušenjem (g);
- $m(\text{mokri uzorak})$  – masa uzorka prirodne vlažnosti (g);
- $m(\text{suhi uzorak})$  – masa uzorka nakon sušenja (g).

$$\text{sadržaj vode} = \frac{m(\text{mokri uzorak}) - m(\text{suhi uzorak})}{m(\text{mokri uzorak})} \times 100 \quad (3.4.)$$

gdje je:

- sadržaj vode – sadržaj vode u uzorku u odnosu na ukupni uzorak (%);
- $m(\text{mokri uzorak})$  – masa uzorka prirodne vlažnosti (g);
- $m(\text{suhi uzorak})$  – masa uzorka nakon sušenja (g).

$$\text{ukupna gustoća mokrog uzorka} = \frac{m(\text{mokri uzorak})}{V(\text{uzorak})} \quad (3.5.)$$

gdje je:

- ukupna gustoća mokrog uzorka – ukupna gustoća uzorka prirodne vlažnosti ( $\text{g/cm}^3$ );
- $m(\text{mokri uzorak})$  – masa uzorka prirodne vlažnosti (g);
- $V(\text{uzorak})$  – početni volumen uzorka ( $\text{cm}^3$ ), iznosi  $1 \text{ cm}^3$ .

$$\text{suha gustoća} = \frac{m(\text{suhi uzorak})}{V(\text{uzorak})} \quad (3.6.)$$

gdje je:

- suha gustoća – ukupna gustoća osušenog uzorka ( $\text{g/cm}^3$ );
- $m(\text{suhi uzorak})$  – masa uzorka nakon sušenja (g);
- $V(\text{uzorak})$  – početni volumen uzorka ( $\text{cm}^3$ ), iznosi  $1 \text{ cm}^3$ .

Ukupno je analizirano 25 uzoraka jezgre LK-2, 44 uzorka jezgre LK-3 i 29 uzoraka jezgre LK-3B, 18 uzoraka jezgre LK-3.4, 17 uzoraka jezgre LK-4.2 i 23 uzoraka jezgre LK-22.3.

Podaci dobiveni volumnom metodom korišteni su za određivanje količine taloženja organske tvari, pojedinih elemenata i karbonata. Količina taloženja tvari se određuje prema formuli 3.7. koju su predložili Sampei et al., (1997):

$$\text{MAR} = \text{WSD} * \text{SR} * (1 - (\text{WC}/100)) \quad (3.7.)$$

gdje je:

MAR – količina taloženja (engl. *Mass Accumulation Ratio*) ( $\text{g}/\text{cm}^2/\text{god}$ );

WSD – ukupna gustoća mokrog uzorka ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );

SR – brzina sedimentacije ( $\text{cm}/\text{god}$ );

WC – sadržaj vode (%).

Fluks N, C, karbonata te Pb, Cu, Zn i Al je dobiven množenjem MAR-a s koncentracijom pojedinog elementa, uz iznimku kod izračuna karbonata koji je dobiven prema jednadžbi 3.8 (Oehlerich et al., 2015).

$$\text{Carb AR} = \text{MAR} * \text{TIC} * 8,33 / 100 \quad (3.8.)$$

gdje je:

Carb AR – fluks karbonata ( $\text{g}/\text{cm}^2/\text{god}$ );

MAR - količina taloženja ( $\text{g}/\text{cm}^2/\text{god}$ );

TIC – ukupni anorganski ugljik (%).

Fluks je određen samo za duge jezgre jer su one datirane pa je za njih mogla biti izračunata brzina sedimentacije.

### 3.2.6. Kemijске analize

Kemijске analize marinskih sedimenata mogu biti dobri indikatori promjena u razvoju priobalnih marinskih sredina. Kemijski sastav marinskih sedimenata ovisi o donosu materijala iz sliva i biogeokemijskih procesa unutar samog bazena. Donos materijala ovisi o tektonici, geološko-litološkoj podlozi, eroziji i načinu trošenja, površinskim i podzemnim vodama i vegetaciji. Vanjske i unutarnje utjecaje na kemijski sastav sedimenta u velikoj

mjeri kontroliraju klimatski faktori, temperatura i padaline, a u posljednjih nekoliko tisuća godina značajan utjecaj ima i čovjek svojim aktivnostima, krčenjem šuma i razvojem poljoprivrede. Promjene u slivnom području reflektiraju se u priobalnim marinskim sedimentima. Kemijski elementi prisutni u bazenu kao indikatori pojedinih procesa u marinskim sedimentima su sljedeći (Last & Smol, 2001):

- glavni litogeni elementi: Si, Al, Ti, K, Na, Mg, Fe, Zr, La, koji su indikatori terigenog donosa materijala iz sliva;
- Ca, Mg, Sr su indikatori taloženja karbonatnih minerala;
- mobilni elementi, Mo, Mn, Fe, V i S, koji su indikatori redoks uvjeta;
- alkalijski elementi: Na, K i Mo, koji su indikatori utjecaja morske vode u sedimentima;
- elementi u tragovima, As, Ba, Co, Cu, Cr, Ag, V, Hg, Cd, Pb, Zn, Ni, Sb i Sn, su metali i teški metali koji su indikatori antropogenog onečišćenja;
- nutritivni elementi (C, N, P), koji su indikatori produktivnosti i stanja trofije vodenih sredina.

### **3.2.6.1. Geokemijske analize**

Analiza ukupne koncentracije glavnih elemenata i elemenata u tragovima ukazuje na promjene paleookolišnih uvjeta u slivu, na povijest taloženja i erozije. Distribucija teških metala i njihove povećane vrijednosti mogu govoriti o onečišćenju sedimenata.

Kemijske analize uzorkovanih sedimenata obavljene su atomskom apsorpcijskom spektroskopijom (AAS). Upotrebu apsorpcijskog spektra plamena u analizi sadržaja mikroelemenata i elemenata u tragovima u raznim materijalima prvi je predložio i razvio Walsh. Atomski apsorpcijski spektri nastaju kada atom, čiji se elektroni nalaze na osnovnim nivoima, apsorbira zračenje određene valne duljine. Apsorpcijom ove energije atomi se pobuđuju i elektroni s osnovnog energetskog nivoa prelaze na više nivoa, a intenzitet apsorpcije ovisi o broju atoma u osnovnom energetskom stanju koji se nalaze na putu snopa zračenja. Intenzitet ulaznog zračenja smanjuje se prema Lambert-Beerovom zakonu, proporcionalan je broju pobuđenih atoma te se koristi kao kvantitativna metoda za određivanje njihove koncentracije.

Atomizacija se može postići na nekoliko načina, a najčešće u plamenoj smjesi oksidansa i gorivog plina. Obično se koriste smjese zrak - acetilen (temp. 2100 °C) ili dušikov suboksid – acetilen (temp. 3000 °C). Uzorak otopine se unosi u plamen preko komore sa sustavom za raspršivanje. Snop zračenja karakteristične valne duljine iz šuplje

katodne cijevi prolazi kroz plamen, a smanjenje intenziteta registrira se preko sustava detekcije i monokromatora. Ovo smanjenje je proporcionalno koncentraciji elemenata u otopini.

Mjerenja apsorpcije izvode se usporedbom uzorka sa standardnim otopinama poznatih koncentracija pojedinih elemenata. Očitanjem vrijednosti apsorbancije standardnih otopina konstruira se kalibracijska krivulja, koja se koristi za očitanje vrijednosti nepoznate koncentracije određenog elementa u uzorku. Apsorpcija i koncentracija su u linearnom odnosu mada često mogu biti lako povijeni u smjeru osi koncentracije zbog varijacije rezonantnog širenja i apsorpcije plamena. Optimalna očitanja su izvedena u linearnom području (Šparica, 2004).

Uzorci su usitnjeni u ahatnom tarioniku (0,5 g). Kod dugih jezgri analizirano je 16 elemenata: Al, Ti, Fe, K, Na, Ca, Mg, Sr, Zr, Cr, Ba, Zn, Cu, Pb, Mn i Mo. Kod kratkih jezgri analizirano je 7 elemenata: Pb, Zn, Cu, Mn, Cr, Ni i Fe.

Ukupno je analizirano 25 uzoraka iz jezgre LK–2, 51 uzorak iz LK–3, 10 uzoraka iz jezgre LK–3.4, 8 uzoraka iz LK–4.2 i 11 uzoraka iz LK–22.3.

Razdvajanje prirodnog i antropogenog udjela onečišćujuće tvari (PTE) načinjeno je normalizacijom na aluminij (Al) i željezo (Fe) koji su sastavni dio frakcija sedimenata. Faktor obogaćenja (EF) je relativni sadržaj kemijskog elementa u recentnom sedimentu u odnosu na starije sedimente koji nisu bili pod antropogenim utjecajem. Identifikacija doprinosa litogenih udjela elemenata je nužno kako bi se u sedimentima utvrdili antropogeni unosi pojedinih elemenata. Normalizaciju geokemijskih podataka, tj. elemenata u tragovima, moguće je izračunati pomoću pojedinih konzervativnih referentnih elemenata ili drugih konzervativnih komponenti na čije koncentracije ne utječu onečišćujuće tvari (PTE), kao npr. Al, Fe, Sc, Ni, Ti, Zr, Li, ukupni organski ugljik ili granulometrijski sastav. Takvim postupcima dobiva se korekcija s obzirom na promjene i razrjeđenja sa  $\text{CaCO}_3$ , kvarcom ili promjenama u količini organske tvari, osobito u površinskim sedimentima recentnih jezerskih i marinskih sedimenata (Förstner & Wittmann, 1981). Tijekom normalizacije određuje se jedan ili nekoliko konzervativnih referentnih elemenata, a najčešće se za sedimente koriste Al, Ti, Sc, Zr, Li ili Co. U ovom je radu za duge jezgre (LK–2, LK–3 i LK–3B) rađena normalizacija na aluminij, a za kratke jezgre (LK–3.4, LK–4.2 i LK–22.3) normalizacija na željezo.

Kao referentne vrijednosti pojedinih elemenata mogu se uzeti prosječne koncentracije elemenata u Zemljinoj kori, te izračunati njihovo obogaćenje u odnosu na tu koncentraciju

ili, što je primijenjeno u ovom slučaju, da se uzmu koncentracije pojedinih elemenata (M) u najstarijem sedimentu pomoću jednadžbe 3.9.:

$$EF = ([M]/[Al])_{\text{recentni sediment}} / ([M]/[Al])_{\text{najstariji sediment}} \quad (3.9.)$$

gdje je:

EF – faktor obogaćenja (-) (isto kao oznaka  $[M]_{\text{ukupno}}$ );

$[M]$  – ukupna koncentracija metala izmjerena u sedimentu (mg/kg);

$[Al]$  – ukupna izmjerena koncentracija aluminija u sedimentu (mg/kg).

EF vrijednosti u rasponu od 0,5 do 2 smatraju se posljedicom prirodne varijacije sadržaja pojedinog elementa, dok vrijednosti veće od 2 upućuju na neki oblik antropogenog obogaćenja (Golchert et al., 1991).

Litogeni udio elementa može se izračunati za pojedini teški metal pomoću jednadžbe (Shotyk et al., 2001):

$$[M]_{\text{litogeni}} = [Al]_{\text{recentni sediment}} \times ([M]/[Al])_{\text{najstariji sediment}} \quad (3.10.)$$

gdje je:

$[M]$  – ukupna koncentracija metala izmjerena u sedimentu (mg/kg);

$[Al]$  – ukupna izmjerena koncentracija aluminija u sedimentu (mg/kg).

$([M]/[Al])_{\text{najstariji horizont}}$  odgovara prosječnom odnosu tih elemenata najdubljih/najstarijih sedimenata. Antropogeni udio teškog metala može se procijeniti pomoću jednadžbe:

$$[M]_{\text{antropogeno}} = [M]_{\text{ukupno}} - [M]_{\text{litogeni}} \quad (3.11.)$$

gdje je:

$[M]$  – ukupna koncentracija metala izmjerena u sedimentu (mg/kg).

Yongming et al., (2006) daju tablicu vrijednosti EF gdje na temelju pregleda literature uzimaju vrijednost od 10 kao indikaciju antropogenog izvora PTE, te razlikuju sljedećih pet kategorija onečišćenja (Tablica 3.1.):

Tablica 3.1. Kategorije onečišćenja na temelju faktora obogaćenja (EF) (Yongming et al., 2006).

|            |                                       |
|------------|---------------------------------------|
| EF < 2     | Osiromašenje ili minimalno obogaćenje |
| EF = 2–5   | Umjereni obogaćenje                   |
| EF = 5–20  | Značajno obogaćenje                   |
| EF = 20–40 | Vrlo visoko obogaćenje                |
| EF > 40    | Ekstremno visoko obogaćenje           |

### 3.2.6.2. Određivanje ukupnog organskog ugljika i dušika

Analiza udjela organskog ugljika i ukupnog dušika važna je u istraživanjima jer može ukazivati na promjene u bazenu - produktivnosti bazena i porijekla organske tvari. Važno je pri tome znati koji su izvori tih nutrijenata i njihovo ponašanje u vodi i sedimentima. Povećani udjeli organskog ugljika i ukupnog dušika u sedimentima ukazuju na povećani donos nutrijenata u bazen i produktivnosti bazena, te su povezani s toplijim klimatskim uvjetima. Koncentracije dušika variraju ovisno o terestičkim, jezerskim ili marinskim biljkama odnosno fitoplanktonu, koji su dva glavna izvora dušika u sedimentima. Terestičke biljke imaju nizak udio dušika, dok su koncentracije dušika u fitoplanktonu mnogo više. Te se varijacije mogu pratiti pomoću odnosa organskog ugljika i ukupnog dušika, C/N. Visok omjer C/N ukazuje na organsku tvar sadržanu u terestičkim biljkama koje mogu biti donesene u bazen erozijom, dok niski omjer C/N pokazuje da dominira organska tvar porijeklom iz fitoplanktona (Meyers & Teranes, 2001).

Analize dušika i ugljika napravljene su na CN analizatoru za tla i sedimente, *Thermo Fischer Scientific, Flash 2000 NC Analyzer* (program *Eager Xperience*). CN analizator radi na principu spaljivanja uzorka na visokim temperaturama, uz nastanak CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O i N<sub>2</sub>. Odvaze se 30 mg usitnjjenog uzorka i pakira u kositrenu zdjelicu, koja se potom savije u kapsulu, te se tako pripremljen uzorak stavlja u automatski nosač uzorka. Uzorak se zajedno s kapsulom spaljuje u prvom reaktoru u čistom kisiku (99,996%) na 900°C, pri čemu se sav ugljik u uzorku oksidira u CO<sub>2</sub> i oslobođa. Također dolazi do oksidacije dušika u uzorku i nastaju dušikovi oksidi (NOx) i molekularni dušik (N<sub>2</sub>). Plin nosioc je helij (He), koji vodi nastale produkte do drugog reaktora, gdje bakar (Cu) reducira nastale

dušikove okside do molekularnog dušika, na  $680^{\circ}\text{C}$ . Nastali plinovi ( $\text{CO}_2$  i  $\text{N}_2$ ) i voda potom prolaze kroz adsorpcijski filter, gdje se uklanja zaostala voda pomoću magnezijevog perklorata, prije nego plinovi odu na plinsko-kromatografsku kolonu pri sobnoj temperaturi. Za određivanje ukupnog organskog ugljika, TOC postoje 2 metode: direktna i indirektna. U ovom istraživanju TOC je dobiven direktnom metodom.

U direktnoj metodi, anorganski ugljik se otapa prije mjerena na CN analizatoru. Uzorak se tretirao s klorovodičnom kiselinom (1 g uzorka + 8 ml 4,2M HCl) (modificirano prema Tanner & Wai Ting Tung, 2003), čime su otopljeni karbonatni minerali (kalcit, aragonit, dolomit), te se nakon toga izmjerio postotak organskog ugljika u netopivom ostatku.

U svim su uzorcima izmjereni ukupni dušik i ugljik. Ukupno je analizirano 25 uzoraka jezgre LK-2, 73 uzoraka jezgara LK-3 i LK-3B, 5 uzoraka iz jezgre LK-3.4, 5 uzoraka iz LK-4.2 i 7 uzoraka iz LK-22.3.

### 3.2.7. Mineraloške analize

Mineraloške analize uključivale su kvalitativne fazne analize praha ukupnih (bulk) uzoraka, netopivih ostataka i orijentiranih uzoraka minerala glina na rendgenskom difraktometru (XRD).

#### 3.2.7.1. Analiza ukupnih uzoraka

Mineraloške analize učinjene su na rendgenskom difraktometru, *PANalytical X'Pert Powder*, opremljenim keramičkom rendgenskom cijevi Cu anode ( $\text{CuK}\alpha_1$  zračenje valne duljine  $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ ) za stvaranje rendgenskog zračenja, vertikalnim goniometrom  $\theta\text{-}\theta$  geometrije i PIXcel detektorom.

Rendgenska difrakcija na prahu temelji se na difrakciji rendgenskih zraka na mrežnim ravninama kristala (Moore & Reynolds, 1997). Rendgenske zrake su dio elektromagnetskog zračenja, s valnim duljinama između 0,01 i 10 nm, koje su slične veličini atoma, te se prema tome koriste pri istraživanju minerala. Stvaraju se u rendgenskoj cijevi naglim usporavanjem brzih elektrona nakon što se sudare s Cu anodom (Klug & Alexander, 1974). Svaka mrežna ravnina daje difrakcijski maksimum (engl. *peak*, pik). Za različite mrežne ravnine, različit je i međumrežni razmak, o kojem ovisi kut  $2\theta$ , te se uzorak ili rendgenska cijev moraju zakretati.

Rendgenogram ili difraktogram je grafički prikaz ovisnosti intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu (Braggov kut). Difrakciju na određenoj mrežnoj ravnini instrument bilježi kao difrakcijski maksimum i bilježi na kojem je stupnju  $\theta$  došlo do difrakcije prema kutu zakretanja detektora,  $^{\circ}2\theta$ , te koji je intenzitet difraktiranog rendgenskog zračenja. Stupanj  $2\theta$  ovisi o međumrežnom razmaku na kojem je došlo do difrakcije, te kompjuter automatski pretvara  $2\theta$  kutove u međumrežne udaljenosti  $d$ , čime je određen položaj difrakcijskih maksimuma (pikova). Intenzitet difraktiranog zračenja ovisi o položaju atoma u strukturi. Konverzijom  $2\theta$  kutova difrakcijskih maksimuma na  $d$ -udaljenosti omogućena je identifikacija minerala, jer svaki mineral ima jedinstvenu difrakcijsku sliku. To je temelj identifikacije mineralnih faza pomoću XRD analize. Njihova identifikacija moguća je usporedbom rendgenograma standardnih podataka koji se nalaze prikupljeni u međunarodnim bazama podataka.

Rendgenski difraktometar je kontroliran pomoću programa *X'Pert Quantify*, dok se difrakcijske slike očitavaju i identificiraju pomoću *X'Pert HighScore Plus*, koji koristi bazu podataka *PDF-4/Minerals (ICDD International Centre for Diffraction Data, Powder Diffraction File)* te ona sadrži 97 % od svih poznatih minerala (39 410 minerala i materijala) (Ilijanić, 2014).

Uzorci su usitnjeni u ahatnom tarioniku i pakirani na aluminijске nosače sa stražnje strane. Snimani su pri sljedećim uvjetima: napon i struja za generiranje zračenja bili su  $U=45$  kV i  $I=40$  mA, veličina koraka iznosila je  $0,02^{\circ}2\theta$ , a vrijeme mjerena po koraku 4 s. Korišteni su 0,04 rad Sollerovi slitovi, pukotina za regulaciju divergencije primarnog snopa  $\frac{1}{4}^{\circ}$  i  $\frac{1}{2}^{\circ}$  primarna i sekundarna pukotina za sprječavanje raspršenja, brzina rotacije uzorka 1 okr/s. Snimalo se u području od  $4-66^{\circ}2\theta$ . Na taj su način snimani ukupni uzorci i uzorci netopivih ostataka.

Ukupno je analizirano 5 uzoraka jezgre LK-2, 5 uzoraka jezgara LK-3 i LK-3B, 4 uzorka iz jezgre LK-3.4, 5 uzoraka iz jezgre LK-4.2 i 9 uzoraka iz jezgre LK-22.3.

### 3.2.7.2. Analiza minerala glina

Za određivanje minerala glina pomoću XRD-a, potrebno je na odgovarajući način pripremiti uzorke. Minerali glina imaju specifičnu strukturu, izgrađenu od međusobno spojenih tetraedarskih ili oktaedarskih listova u TO i TOT slojeve, povezanih s međuslojnim kationima, hidroksidima ili vodom. Ta im struktura daje pločastu morfologiju i kalavost te prema tome jasno izražene bazalne mrežne ravnine, čiji su Millerovi indeksi

00l, a najjači refleksi s njih se nalaze na niskim 2θ kutevima rendgenske difrakcije. To je osjetljivo područje zbog instrumentalnih ograničenja snimanja na tako niskim kutevima, a ostali (hkl) refleksi su im često preklopljeni ili međusobno ili s drugim mineralnim fazama (kvarc i feldspati). Da bi se točno utvrdilo kojem mineralu glina pripadaju određeni difrakcijski maksimumi, potrebno je napraviti orijentirane uzorke, čime se naglašavaju bazalni maksimumi minerala glina, a potrebno je napraviti dodatne testove prema kojima se pojedini minerali razlikuju.

Identifikacija minerala glina utvrdila se snimanjem orijentiranih preparata na rendgenskom difraktometru, nakon provedenih tretmana: 1) prirodni, osušeni na zraku (engl. *air dried*, AD); 2) tretirani s etilen glikolom (EG); 3) žareni na 400°C; 4) žareni na 550°C; 5) tretirani s DMSO (dimetil sulfoksid); 6) saturirani s K i sušeni na zraku (K-AD); 7) saturirani s K i žareni na 350°C (K-350°C). Orijentirani uzorci snimani su u području od 4 do 20 ili 30°2θ.

Nakon što se se orijentirani preparati osušili na zraku, snimali su se na rendgenskom difraktometru. Potom su se tretirali s etilen glikolom tako da su ostavljeni preko noći u eksikatoru s otopinom etilen glikola (minimalno 12 h na 60°C), nakon čega su uzorci opet snimani na XRD-u. Slijedilo je žarenje u peći (*INKO lab*) na 400°C oko pola sata i snimanje na XRD-u nakon što su se ohladili. Nakon toga, snimljeni su i nakon žarenja na 550°C oko pola sata. Uzorci su nakon tih postupaka, ponovno nakapani na stakalca i ostavljeni da se osuše na zraku i stavljeni u eksikator s 99 % otopinom DMSO (dimetil sulfoksid) 2 dana na 50°C, nakon čega su snimani na XRD-u. Slijedio je postupak saturiranja uzorka u suspenziji s kalijem (K). Za tu svrhu odvojilo se pola uzorka u suspenziji u drugu kivetu od 50 ml u koju je dodano 10 ml 4N otopine kalijevog klorida (KCl). Uzorci su ostavljeni na tresilici 24 sata te su nakon toga 3 puta ispirani s destiliranom vodom i centrifuirani da bi se odstranila preostala sol. Nakon toga su napravljeni orijentirani preparati nakapavanjem na stakalca. Ostavljeni su da se suše preko noći i potom snimani. K-saturirani uzorci potom su žareni u peći na 350°C oko sat vremena i, nakon što su se ohladili, snimani na XRD-u.

Ukupno su analizirana 2 uzorka iz jezgre LK-2, 4 uzorka jezgara LK-3 i LK-3B, 3 uzorka iz jezgre LK-3.4, 1 uzorak iz jezgre LK-4.2 i 1 uzorak iz jezgre LK-22.3.

### **3.2.8. Analiza kemijskog sastava primjenom skenirajućeg elektronskog mikroskopa**

Za pročavanje morfologije i kemijskog sastava odabralih uzoraka korišten je skenirajući elektronski mikroskop (SEM).

Svi SEM uređaji sastoje se od elektronske kolone koja stvara snop elektrona, komore za uzorce (gdje snop elektrona pada na uzorak), detektora, koji promatraju varijabilnost signala koji dolaze od interakcije uzorka i snopa, i sustava za gledanje koji pretvara signale u vidljivu sliku. Komora elektronskog topa u kojoj se stvara snop elektrona nalazi se na vrhu kolone. U njoj elektrostatsko polje usmjerava elektrone koji se emitiraju iz vrlo malog dijela površine elektrode, kroz mali otvor na Wehneltovom cilindru. Nakon toga elektronski top ubrzava elektrone niz kolonu prema uzorku s energijama koje se kreću u rasponu od nekoliko stotina do nekoliko desetaka tisuća volti. Ima nekoliko vrsta elektronskih topova – wolfram, LaB<sub>6</sub> (lantan heksaborid) i emisija kroz polje. Obje koriste različite materijale za elektrode i fizičke principe, ali zajedničko im je stvaranje usmjerene zrake elektrona koja je stabilna, dovoljno snažna pri najmanjoj mogućoj površini. Elektroni se emitiraju iz elektronskog topa kao divergentna zraka. Skup magnetskih leća i otvora unutar kolone rekonvergiraju i fokusiraju snop u umanjenu sliku sjecišta zraka. Blizu samog dna kolone nalazi se set skenirajućih elektromagneta koji na specifičan način deflektiraju zraku prema zadnjoj leći, koja fokusira snop u što manju točku na površini uzorka. Snop elektrona izlazi iz kolone u komoru s uzorcima. U komori se nalazi ploča koja omogućuje manipulaciju s uzorkom, vrata, odnosno ladica, koja je ujedno i hermetički zatvorena, a služi za umetanje i uklanjanje uzorka, ulazni konektori za umetanje raznih detektora signala i ostalih dodatnih uređaja. Kako elektroni iz snopa prodiru na uzorak, tako predaju energiju, koja se emitira iz uzorka na nekoliko načina. Svako emitiranje znači i potencijalni signal za detektore, koji iz njih mogu kreirati odgovarajuću sliku (Mršić & Zugaj, 2007).

Energetsko disperzivna X-zračna spektroskopija (EDS) je analitička tehnika koja se koristi za elementarnu analizu ili kemijsku karakterizaciju uzorka. Kao tip spektroskopije, ona se oslanja na istraživanje uzorka kroz interakciju elektromagnetskog zračenja i materije, odnosno analiziranje X-zraka koje su emitirane s materije kao odgovor na stimulans udara nabijenim česticama. Mogućnosti ovih sustava se temelje u velikoj mjeri zahvaljujući temeljnog načelu da svaki element ima jedinstvenu atomsku strukturu, dopuštajući X-zrakama da se karakteristike elementa identificiraju kao jedinstvene između sebe.

EDS sustav se najčešće nalazi u vezi sa skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM-EDS sustav). Detektor se koristi za pretvaranje energije rendgenskog zračenja u naponske signale. Ove informacije se šalju na puls procesor, koji mjeri signale i prenosi ih na analizator za prikaz podataka i analizu (Erić, 2016).

Za analizu skenirajućim elektronskim mikroskopom s EDS sustavom za kemijsku analizu (SEM-EDS) uzorak je stavljen na grafitnu ljepljivu traku na nosač za mikroskop te je naparen s grafitom. Potom se pristupilo pregledavanju uzorka na uređaju Jeol JSM 35-CF.

Analizirani su uzorci kratkih jezgara: 1 uzorak iz LK-3.4 (30-35), 1 uzorak iz LK-4.2 (1-2) i 2 uzorka iz LK-22.3 (15-16 i 33-38).

### **3.2.9. Mikropaleontološka analiza uzorka kratkih jezgri**

Za mikropaleontološku analizu korišteni su ostrakodi. Ljušturice su promatrane pomoću SEM-a. Tipični ostrakodi pokazatelji su određene vodene sredine, pa pomoću njih možemo određivati promjene saliniteta u okolišu. Ostrakodi i ostali očuvani mikrofosili izdvojeni su iz šlemanog materijala i determinirani. Većina ostrakodne faune determinirana je precizno ako su očuvanost ljušturice i stadij razvoja jedinki bili dovoljno dobri za specifičku odredbu, dok je ostala popratna mikrofauna samo navedena ili determinirana na razini roda. Za sistematsku odredbu izdvojenih ostrakodnih vrsta korištena je biološka klasifikacija prema Meischu (2000).

Ukupno je analizirano pet uzoraka: LK-3.4 (1-2), LK-3.4 (10-11), LK-4.2 (1-2), LK-22.3 (1-2) i LK-22.3 (15-16).

Dodatno je načinjena analiza oblika kanala pora izdvojenih ljušturica kako bi se dokazale moguće razlike u salinitetu između jezgri LK-4.2 i LK-22.3.

Mikropaleontološke analize napravila je dr.sc. Valentina Hajek Tadesse iz HGI-a.

### **3.2.10. Datiranje radioaktivnim ugljikom $^{14}\text{C}$ AMS**

Datiranje metodom radioaktivnog ugljika  $^{14}\text{C}$  akceleratorskom masenom spektrometrijom (AMS) učinjeno je u centru *Beta Analytic Radiocarbon Dating*, Miami, SAD. Za mjerjenje vrlo slabih signala ugljika  $^{14}\text{C}$  od drugih izotopa ugljika i dobivanje relativnog broja  $^{14}\text{C}$  atoma u uzorku, potrebno je ubrzati čestice, te se zbog toga koristi

AMS metoda. Za analizu se može koristiti više različitih materijala: materijal organskog porijekla (drvo, ugljen, treset, biljke, organski sediment, kosti, kosa, koža), tekstil, kao i anorganski uzorci karbonata (ljuštura puževa, školjaka i foraminifera, koralji, sige, sedra). Za mjerjenja pomoću AMS-a potrebna je vrlo mala količina uzorka (10-50 miligrama). Metoda se temelji na činjenici da je sav organski materijal u biosferi „obilježen“ radioaktivnim izotopom  $^{14}\text{C}$  (Walker, 2005). Radioaktivni izotop  $^{14}\text{C}$  raspada se na dušik,  $^{14}\text{N}$ , emisijom beta ( $\beta$ ) čestica, jedna  $\beta$  čestica se oslobađa iz svakog atoma  $^{14}\text{C}$ . Koncentracija  $^{14}\text{C}$  u živom organizmu je stalna jer je stalom izmjenom tvari uspostavljena izotopna ravnoteža između gubitka uslijed radioaktivnog raspada i nadoknađivanja  $^{14}\text{C}$  atoma iz atmosfere. Nakon smrti organizma prestaje i izmjena tvari, organizmi ne prihvataju nove izotope  $^{14}\text{C}$ , pa se koncentracija  $^{14}\text{C}$  konstantno smanjuje radioaktivnim raspadom. Mjeranjem količine  $^{14}\text{C}$  koji je ostao u uzorku fosilnog materijala (rezidualni sadržaj  $^{14}\text{C}$ ) i usporedbom s modernim  $^{14}\text{C}$  u standardnom materijalu, moguće je odrediti koliko je vremena proteklo od smrti organizma. Da bi to mogli odrediti, mora se znati vrijeme raspada  $^{14}\text{C}$ . Točna vrijednost poluraspada izotopa  $^{14}\text{C}$  prema najnovijim mjerenjima iznosi 5730 godina (*Cambridge* vrijednost), no međunarodnom konvencijom je dogovoren da se koristi starija vrijednost, tzv. *Libby* vrijednost, 5568 godina (zaokruženo na 5570 godina) (Bradley, 1999). Čak i na maloj količini uzorka moguće je mjeriti starost do 50 000-60 000 godina (Walker, 2005). Važno je naglasiti da se ovom metodom ne dobivaju apsolutne vrijednosti broja  $^{14}\text{C}$  atoma koji se mjeri, jer je zastupljenost  $^{14}\text{C}$  atoma premala i iznimno je teško mjeriti ukupne količine. AMS određuje izotopni udio  $^{14}\text{C}$  relativan prema stabilnim izotopima ( $^{13}\text{C}$  ili  $^{12}\text{C}$ ) te se starost određuje usporedbom ovog udjela sa standardom poznatog sadržaja  $^{14}\text{C}$ . Rutinska laboratorijska priprema ljuštura za  $^{14}\text{C}$  analizu uključuje uklanjanje 20% vanjske strane ljuštura (po težini) pomoću kiseline kako bi se dobio unutarnji materijal za datiranje (Walker, 2005). Prema međunarodnoj konvenciji, rezultati se izražavaju kao mjerena  $^{14}\text{C}$  starost u godinama prije sadašnjosti, BP, pri čemu je kao sadašnjost uzeta 1950. godina (citirano iz Ilijanić, 2014).

Datiranje jezgri provedeno je u laboratoriju Beta Analytic u Miamiju na Floridi. Beta laboratorij koristi kalibracijsku proceduru *Pretoria* (Talma & Vogel, 1993), te su uzorci u ovom istraživanju kalibrirani pomoću kalibracijskih krivulja sjeverne hemisfere IntCal.09 (Heaton et al., 2009; Reimer et al., 2009; Stuiver & Braziunas, 1993).

Datirane su samo duge jezgre. Iz jezgre LK-2 analizirana su 2 uzorka, a iz jezgara LK-3 i LK-3B 3 uzorka.

### **3.3. Matematičko-statističke metode**

Rezultati pojedinih analiza zahtijevali su obradu podataka pomoću specijaliziranih programa za te vrste analiza, kao što je prikazano u nastavku. Podaci su modelirani u C2 programu za analizu i vizualizaciju paleookolišnih podataka (Juggins, 2011), specijaliziranim za obradu limnoloških podataka (Birks et al., 2012), kako bi bili što pregledniji s obzirom da se radilo o velikom broju uzoraka. Time je omogućena i jednostavnija usporedba dobivenih rezultata među jezgrama.

Rezultati granulometrijske analize su statistički obradeni pomoću programa GRADISTAT8 (Blott, 2010), koji se koristi unutar *MS Excel-a*. U program se unose podaci dobiveni mjeranjem na laserskim difraktometru, tj. postotak sedimenta (količina zrna, tj. njihov maseni udio) u svakoj frakciji. Program računa sljedeće statističke parametre: srednju veličinu zrna ili medijan, prosječnu veličinu zrna, mod, sortiranje, asimetričnost raspodjele, zaoštrenost krivulje ili kurtozis. Srednja veličina zrna ili medijan je centralni rezultat koji dijeli distribuciju rezultata na dva jednakna dijela. Mod je najčešća veličina čestica (najveće frekvencije ili učestalosti), on je jednostavno vrh krivulje učestalosti. Sortiranje pokazuje jednoličnost distribucije. Asimetričnost raspodjele pokazuje devijacije u raspodjeli čestica, pozitivne vrijednosti pokazuju da sitne frakcije ima u suvišku, negativna da krupne frakcije ima u suvišku (Blott & Pye, 2001). Zaoštrenost krivulje se odnosi na raspršenost raspodjele, ako je krivulja zaoštrena, materijal je raspoređen oko jedne veličine zrna, a ako je zaravnjena, prisutno je više frakcija. Parametri granulometrijske analize izračunati su aritmetički i geometrijski (u  $\mu\text{m}$ ) te logaritamski (phi-skala,  $\phi$ ) metodom momenata. Linearnom interpolacijom su također izračunati statistički parametri prema Folk i Ward metodi (1957), koja uključuje i fizički opis uzorka. Program također daje fizički opis teksturnih grupa kojima uzorci pripadaju prema Folk-u (1954) te postotke zrna u pojedinim frakcijama modificirano prema Wentworthu (1922). Grafički su distribucije veličine zrna prikazane dijagramima. U GRADISTATu se koristi sljedeća skala veličine zrna: vrlo krupni pijesak (2-1 mm), krupni pijesak (1000-500  $\mu\text{m}$ ), srednji pijesak (500-250  $\mu\text{m}$ ), sitni pijesak (250-125  $\mu\text{m}$ ), vrlo sitni pijesak (125-63  $\mu\text{m}$ ), vrlo krupni silt (63-31  $\mu\text{m}$ ), krupni silt (31-16  $\mu\text{m}$ ), srednji silt (16-8  $\mu\text{m}$ ), sitni silt (8-4  $\mu\text{m}$ ), vrlo sitni silt (4-2  $\mu\text{m}$ ) i glina ( $<2 \mu\text{m}$ ) (Blott & Pye, 2001). Uzorci iz pojedinih jezgri izračunati su simultano.

Rezultati dobiveni datiranjem pomoću AMS  $^{14}\text{C}$  obrađeni su u programu CLAM (Blaauw, 2010) za dobivanje modela dubina-starost. CLAM se sastoji se od 1200 R kodiranih linija, što znači da radi na temelju statističkog programa R (R Core Team, 2013). U program se unose nekalibrirani rezultati starosti, koji se kalibriraju unutar programa pomoću kalibracijskih krivulja za sjevernu hemisferu IntCal13.14C (Reimer et al., 2013). Nekoliko različitih modela mogu se odabrati za procjenu starosti nedatiranih intervala: linearna interpolacija, linearna/polinomna regresija, kubna krivulja, glatke i lokalno ponderirane krivulje. Može se odabrati i koristiti onaj model koji najbolje odgovara određenoj jezgri prema obliku krivulje.

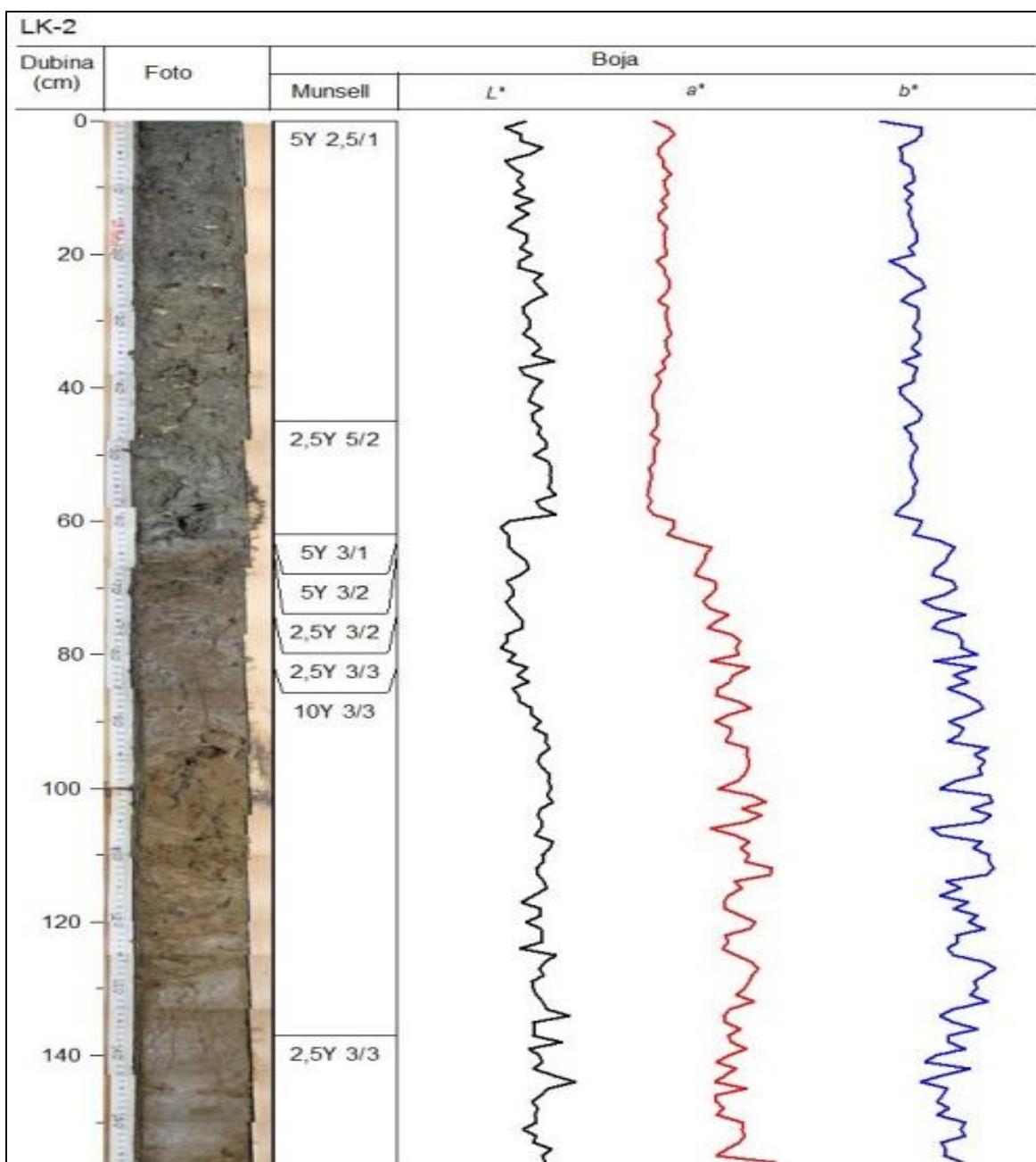
Za analizu rezultata kemijskih analiza upotrijebljene su matematičko-statističke metode pomoću standardnog statističkog programa STATISTICA7 (StatSoft, 2006). Načinjena je deskriptivna statistika za svaku jezgru, grupiranih na temelju koncentracije aluminija (minimum i maksimum vrijednosti, prosječna vrijednost, srednja vrijednost ili medijan, standardna devijacija). Minimum i maksimum označavaju najniži i najvišu vrijednost varijable unutar skupa uzorka. Srednja vrijednost ili medijan dijeli distribuciju rezultata na dva jednakaka dijela. Aritmetička sredina je mjera centralne tendencije, koja se izračunava dijeljenjem sume svih rezultata s brojem rezultata, te ona predstavlja najčešću i najpoznatiju mjeru prosjeka. Varijanca je aritmetička sredina kvadrata odstupanja vrijednosti, tj. veličina koja karakterizira rasipanje vrijednosti oko aritmetičke sredine. Standardna devijacija je standardna mjeru varijabilnosti rezultata koja predstavlja drugi korijen iz varijance, odnosno ona je prosječno odstupanje rezultata od aritmetičke sredine.

## 4. Rezultati istraživanja

### 4.1. Opis jezgara

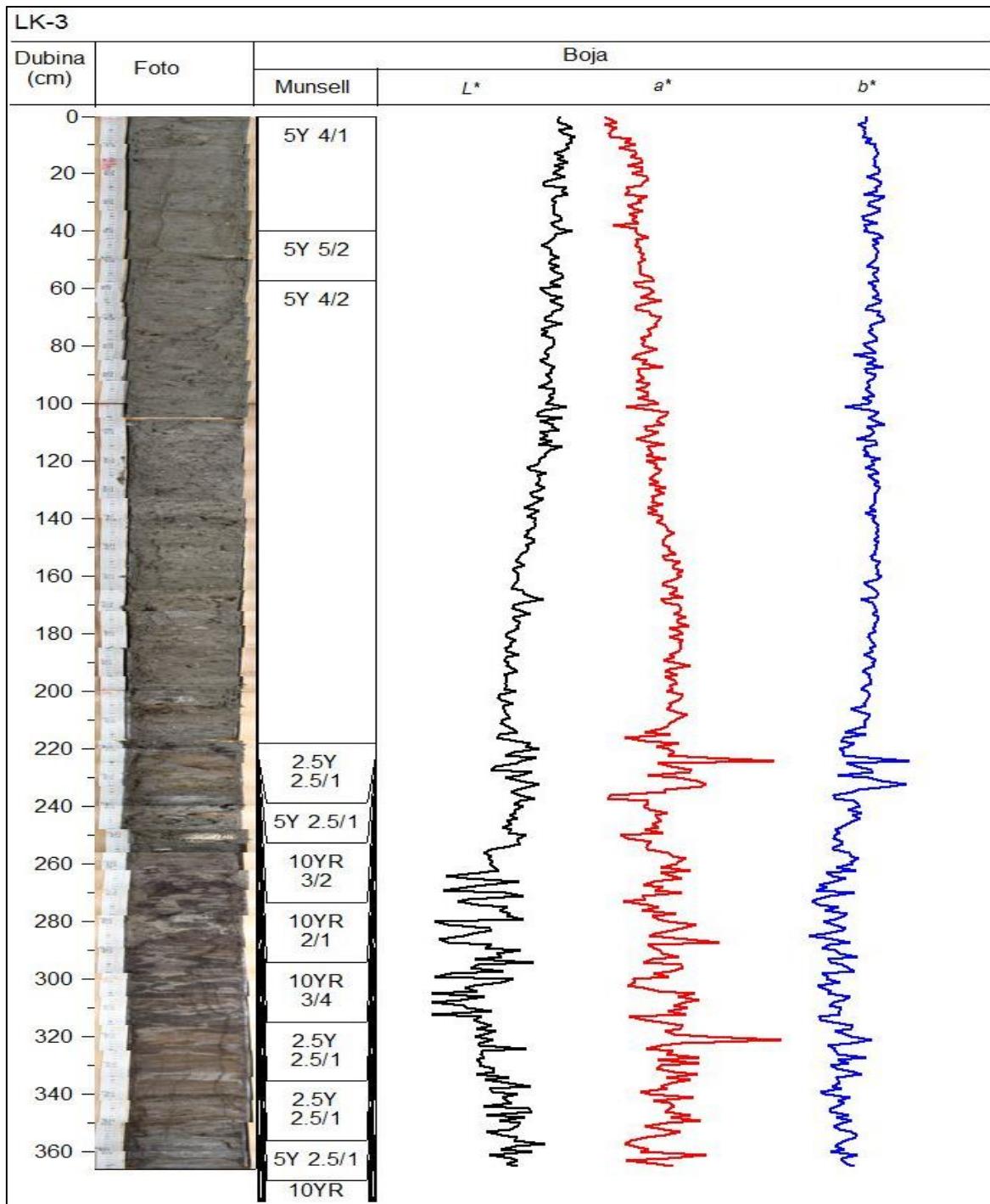
Jezgre su nehomogene s vidljivim promjenama na nekim njihovim dijelovima.

Jezgra LK-2 (slika 4.1.) od nultog do 45-og cm sadrži sedimente tamnosive boje. Od 45-og do 62-og cm sediment je sivkasto-smeđe boje, od 62-og do 66-og cm je tamnosiv. Od 66-og cm do kraja jezgre sediment je smeđe do tamnosmeđe boje. Jezgra sadrži organsku tvar i ljušturice.



Slika 4.1. Fotografija jezgre LK-2 s prikazom boje po Munsellu i rezultata spektralne analize boje.

Jezgra LK-3 (slika 4.2.) sadrži naslage od morskog dna (nulti cm jezgre) do 218-og cm, svjetlosive boje. Jezgra LK-3B sadrži sedimente od 150-og cm do 366-og cm. Od 150-og do 225-og cm sediment je svjetlosive boje, od 225-og do 235-og cm sedimet je tamnosive boje, od 235-og do 260-og cm sediment je svjetlosive boje i od 260-og do 366-og cm sedimet je tamnosive boje i sadrži puno organske tvari i ljušturica.



Slika 4.2. Fotografija jezgre LK-3 s prikazom boje po Munsellu i rezultata spektralne analize boje.

Jezgra LK-3.4 je ukupne duljine 35,5 cm. Od nultog do 10-og cm jezgre sediment je tamnosmeđe boje. Od 10-og do 14-og cm sediment je na rubovima tamnosmeđ, a u sredini svjetlijе smeđe boje. Od 14-og do 27-og cm je sivo-smećkast, a od 27-og cm do kraja jezgre (35,5 cm) sediment je sive boje. Kroz jezgru je pristutno malo organske tvari (korjenčića), ali ne sadrži vidljive fosile.

Jezgra LK-4.2 sadrži 34 cm sedimenta. Od nultog do 8-og cm sediment je tamnosmeđe boje, od 8-og do 13-og cm je smeđe boje, a od 13-og cm do 34-og cm sediment je svijetlo smeđe boje s tamnjim proslojcima. Od početka jezgre do 18-og cm vidljive su ljušturice puževa, a kroz cijelu jezgru vidljiva je prisutnost organske tvari (korijenje).

Jezgra LK-22.3 je ukupne duljine 45,5 cm. Od nultog do 12-og cm sediment je tamno smeđe boje. Od 12-og do 35-og cm sediment je tamno smeđe do crne boje, a od 35-og cm do kraja jezgre je tamno smeđe boje. Jezgra je cijelom dužinom bogata ljušturicama puževa i školjaka te korjenčićima.

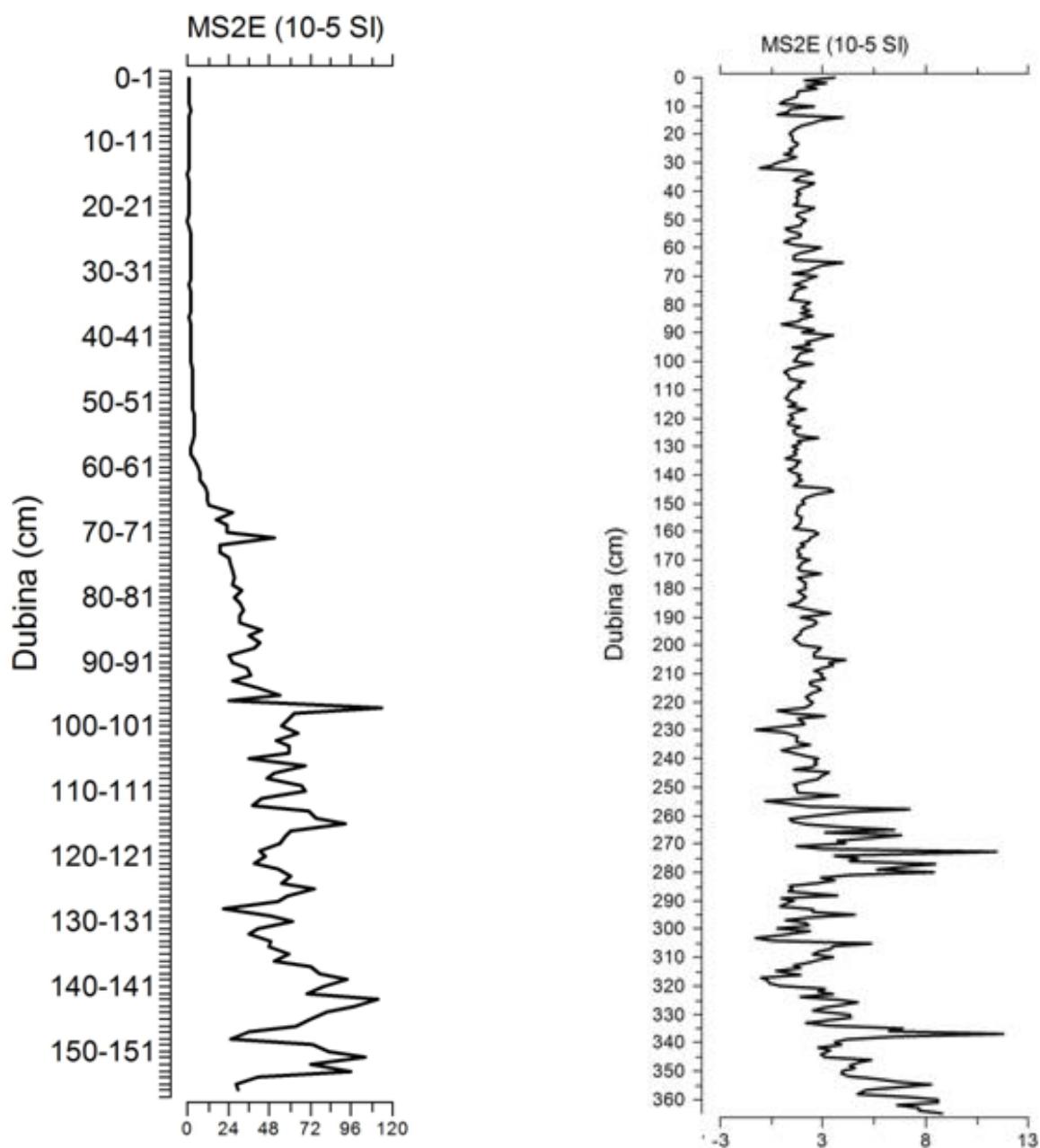
#### **4.2. Rezultati analize magnetskog susceptibiliteta**

Nakon što je jezgra prepiljena na 2 polovice, magnetski susceptibilitet izmjerен je u jednocentimetarskom intervalu pomoću MS2E površinskog senzora.

Rezultati analize magnetskog susceptibiliteta opisani su za pojedinu jezgru i prikazani na pripadajućim dijagramima.

U jezgri LK-2 vrijednosti magnetskog susceptibiliteta su od 0-og do 61-og cm od 0,3 do  $4,7 \times 10^{-5}$  cgs (slika 4.3., lijevo). Od 61-og do 85-og MS je u intervalu  $7,3-33,2 \times 10^{-5}$  cgs s time da je na 71-om cm  $51,1 \times 10^{-5}$  cgs. Od 85-og do 157-og cm vrijednosti MS-a su  $21,4-113,7 \times 10^{-5}$  cgs, s najnižim vrijednostima na 93, 128 i 148 cm, i najvišim vrijednostima na 97, 142 i 151 cm.

Rezultati magnetskog susceptibiliteta za jezgre LK-3 i LK-3B spojeni su u jedan dijagram (slika 4.3., desno). U jezgri LK-3 (0-218) vrijednosti MS-a su  $1-3,5 \times 10^{-5}$  cgs, jedino na oko 30 cm pokazuju nižu vrijednost, oko  $-0,5 \times 10^{-5}$  cgs. Kod jezgre LK-3B (150-366) uočljive su veće razlike u MS-u. Od početka jezgre pa do 225-og cm vrijednosti su od 0,25 do  $5 \times 10^{-5}$  cgs. Od 225-og cm do kraja jezgre vrijednosti variraju od -0,5 do preko  $8 \times 10^{-5}$  cgs. Najveću su vrijednosti na intervalima 260-280 cm i 310-366 cm, a najmanje pri 300 i 310 cm.



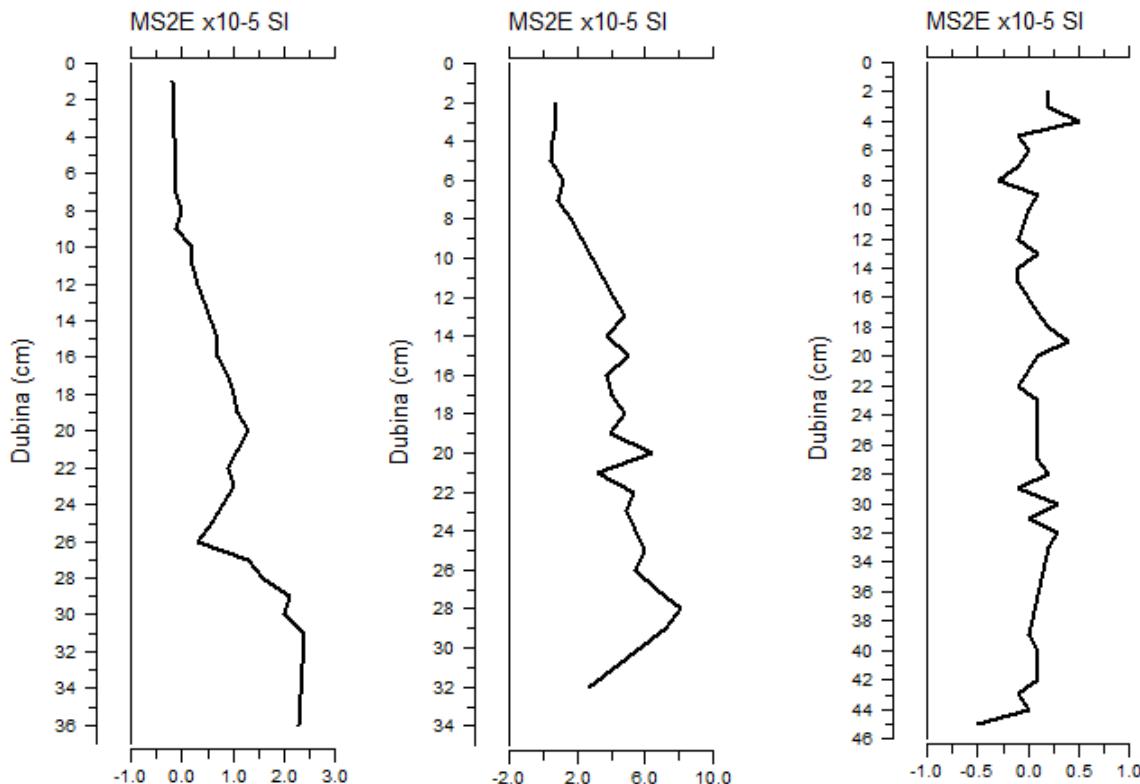
Slika 4.3. Magnetski susceptibilitet jezgri LK-2 (lijevo) te LK-3 i LK-3B (desno).

Kod jezgre LK-3.4 vrijednosti MS-a od početka jezgre do 20 cm rastu od -0,20 do  $1,10 \times 10^{-5}$  cgs, potom do 26 cm opadaju do  $0,30 \times 10^{-5}$  cgs (slika 4.4., lijevo). Od 26 cm do kraja jezgre rastu do vrijednosti  $2,40 \times 10^{-5}$  cgs.

U jezgri LK-4.2 vrijednosti MS-a generalno rastu od početka jezgre gdje je MS  $0,8 \times 10^{-5}$  cgs do 13 cm gdje je MS  $5 \times 10^{-5}$  cgs (slika 4.4., sredina). Od 13 do 28 cm MS varira

od  $3,2$  do  $8,1 \times 10^{-5}$  cgs, na  $28$  cm postiže maksimalnu vrijednost  $8,1 \times 10^{-5}$  cgs i do kraja jezgre opada do  $2,7 \times 10^{-5}$  cgs.

Vrijednosti MS-a u jezgri LK-22.3 variraju od  $-0,5$  do  $0,5 \times 10^{-5}$  cgs (slika 4.4., desno). Maksimalni MS je na  $3$  cm ( $0,5 \times 10^{-5}$  cgs) i  $18$  cm ( $0,4 \times 10^{-5}$  cgs), a minimum postiže na kraju jezgre ( $-0,5 \times 10^{-5}$  cgs).



Slika 4.4. Magnetski susceptibilitet jezgri LK-3.4 (lijevo), LK-4.2 (sredina) i LK-22.3 (desno).

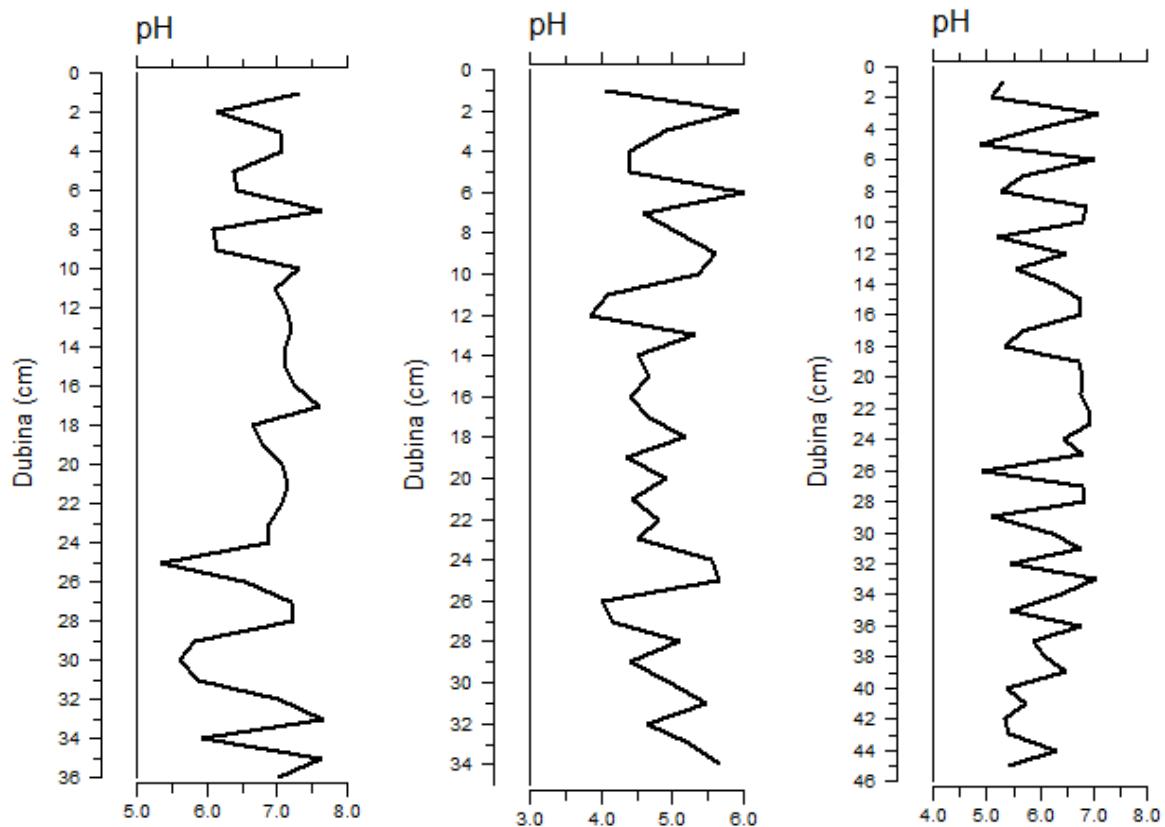
### 4.3. Rezultati mjerena pH

Rezultati mjerena pH na kratkim jezgrama prikazani su grafički na slikama te tablično u prilogu 1. U dugim jezgrama pH nije mjerena.

Vrijednosti pH kroz jezgru LK-3.4 variraju od  $5,35$  do  $7,66$  (slika 4.5., lijevo). Najniže su vrijednosti pri dnu jezgre, na  $25.$ ,  $30.$  i  $34.$  cm, a najviše na  $7.$  i  $33.$  cm.

Vrijednosti pH kroz jezgru LK-4.2 variraju od  $3,86$  do  $6$  (slika 4.5., sredina). Najniže su vrijednosti pH na  $11.$  i  $25.$  cm, a najviše na  $1.$ ,  $5.$  i  $24.$  cm.

Kroz jezgru LK–22.3 vrijednosti pH variraju od 4,87 do 7,08 (slika 4.5., desno). Najniže i najviše vrijednosti pH se izmjenjuju svaka 2-3 cm.



Slika 4.5. Rezultati mjerjenja pH u jezgrama LK–3.4 (lijevo), LK–4.2 (sredina) i LK–22.3 (desno).

#### 4.4. Rezultati granulometrijske analize

Udjeli pojedinih frakcija granulometrijske analize opisani su i prikazani grafički na slici ispod opisa.

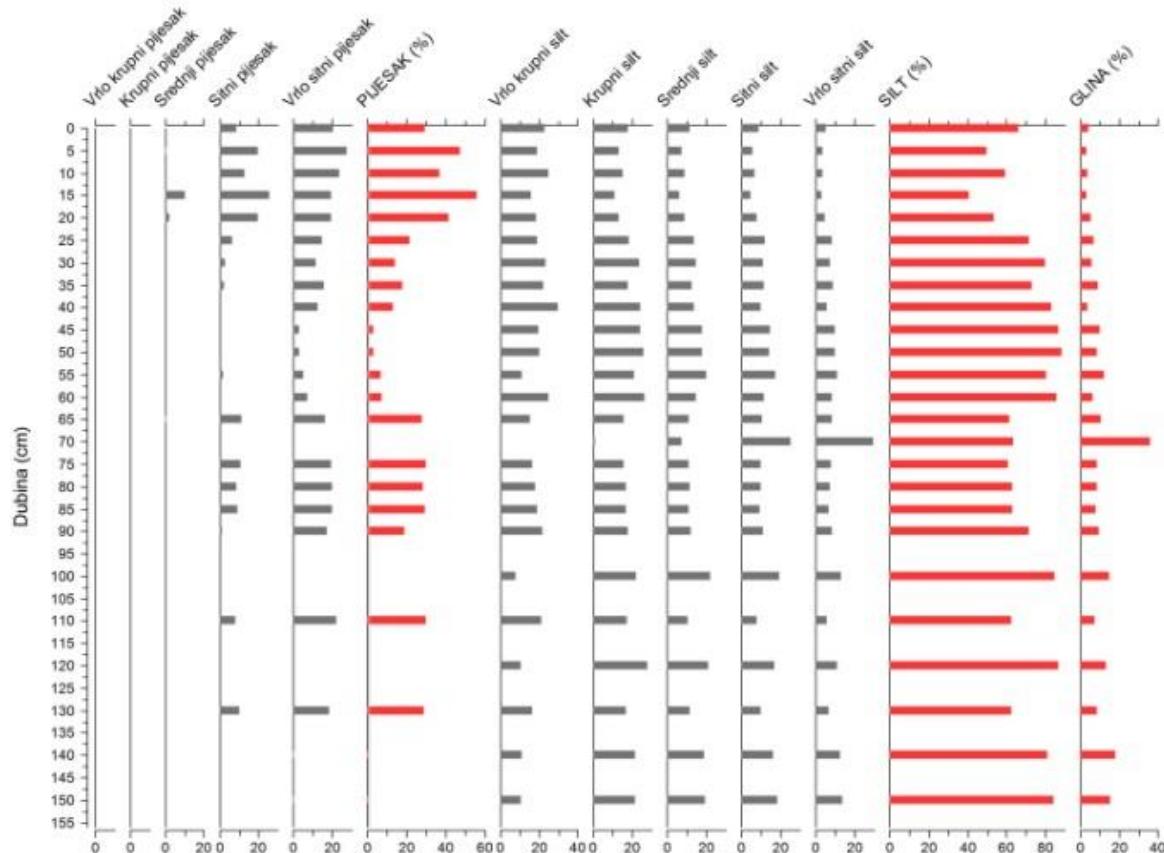
U jezgri LK–2 prevladava silt, a u gornjem i srednjem dijelu jezgre ima i dosta pijeska (slika 4.6.).

Frakcije silta su neravnomjerno raspoređene, uglavnom u rasponu od 60-85%. Prisutne su sve dimenzije silta, od vrlo krupnozrnatog silta kojeg ima najviše do vrlo sitnozrnatog silta kojeg ima najmanje.

Frakcije pijeska neravnomjerno su rasporedene, visoke u gornjem i srednjem dijelu jezgre, dok u donjem dijelu izostaju. Najveći je udio vrlo sitnozrnatog pijeska i nešto

manje sitnozrnatog pjesaka. Srednjezrnatog pjeska ima jako malo, a krupnijih frakcija nema.

Podređeno se javlja glina. Vrijednosti se kreću uglavnom do 20%, s iznimkom na intervalu 70-71 gdje udio gline iznosi 36%.



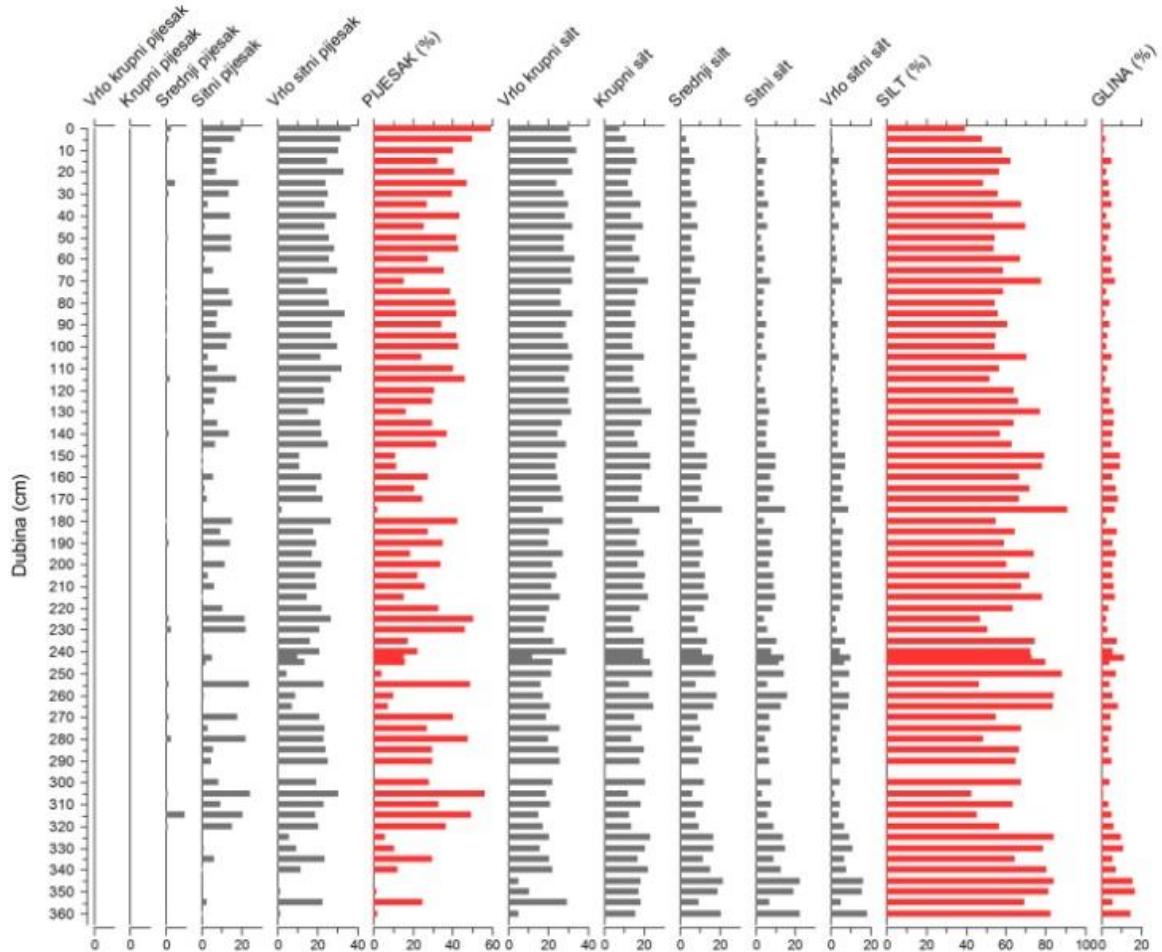
Slika 4.6. Rezultati granulometrijske analize i udio frakcija u sedimentima jezgre LK-2.

U jezgrama LK-3 i LK-3B najveći udio čine silt i pjesak, s time da silt prevladava (slika 4.7.). Udio silta prema udjelu pjeska raste s dubinom jezgre.

Frakcije pjeska donekle su ravnomjerno raspoređene, s najvećim udjelom vrlo sitnozrnatog pjeska i nešto manje sitnozrnatog pjeska. Srednjezrnatog pjeska ima jako malo, a krupnijih frakcija nema.

Frakcije silta su neravnomjerno raspoređene. Prisutne su sve dimenziije silta, od vrlo krupnozrnatog silta kojeg ima najviše do vrlo sitnozrnatog silta kojeg ima najmanje.

Podređeno se javlja glina. Njezine najveće vrijednosti su u uzorcima s malim postotkom pjeska, a najviše je imala na dnu jezgre, ispod 340. cm, do 18%.



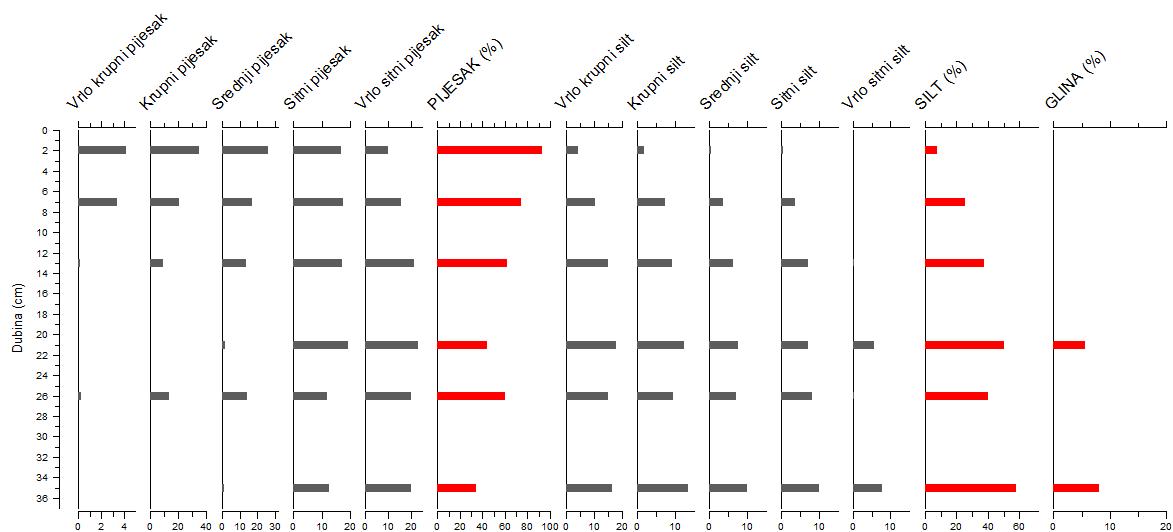
Slika 4.7. Rezultati granulometrijske analize i udio frakcija u sedimentima jezgri LK-3 i LK-3B.

U gornjem dijelu jezgre LK-3.4 (do 20 cm) najveći udio čini pjesak, a u donjem dijelu prevladava silt (slika 4.8.). Udio pjeska s dubinom opada, a udio silta raste. U prvom je uzorku udio pjeska čak 92,6% i opada na 34% na dnu jezgre. Vrijednosti silta rastu od 7,4 do 57,7%.

Frakcije pjeska neravnomjerno su raspoređene, u gornjem dijelu dominira krupniji pjesak, u donjem dijelu sitni i vrlo sitni.

Frakcije silta su neravnomjerno raspoređene. Dominiraju vrlo krupni i krupni silt.

Podređeno se javlja glina. Prisutna je samo u dva uzorka, na 20 cm i na 34 cm gdje je najveća vrijednost 8,2%.



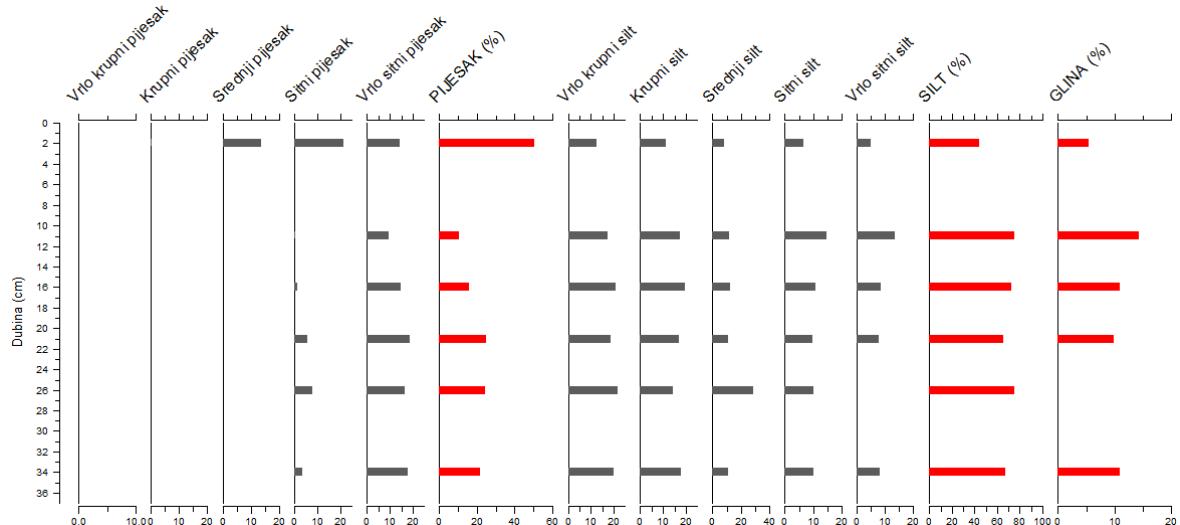
Slika 4.8. Rezultati granulometrijske analize i udio frakcija u sedimentima jezgre LK-3.4.

U prvom uzorku jezgre LK-4.2 dominira pjesak (50,3%), a u ostalim uzorcima dominira silt (65-75%) (slika 4.9.).

Kod pjesaka prevladava vrlo sitni pjesak, a nešto manje ima sitnog pjeska.

Prisutne su sve dimenzije silta, od vrlo krupnog kojeg ima najviše, do vrlo sitnog kojeg ima najmanje.

Podređeno se javlja glina. Maksimalna vrijednost je na 10 cm i iznosi 14,3 %, a u intervalu 25-26 cm je nema.



Slika 4.9. Rezultati granulometrijske analize i udio frakcija u sedimentima jezgre LK-4.2.

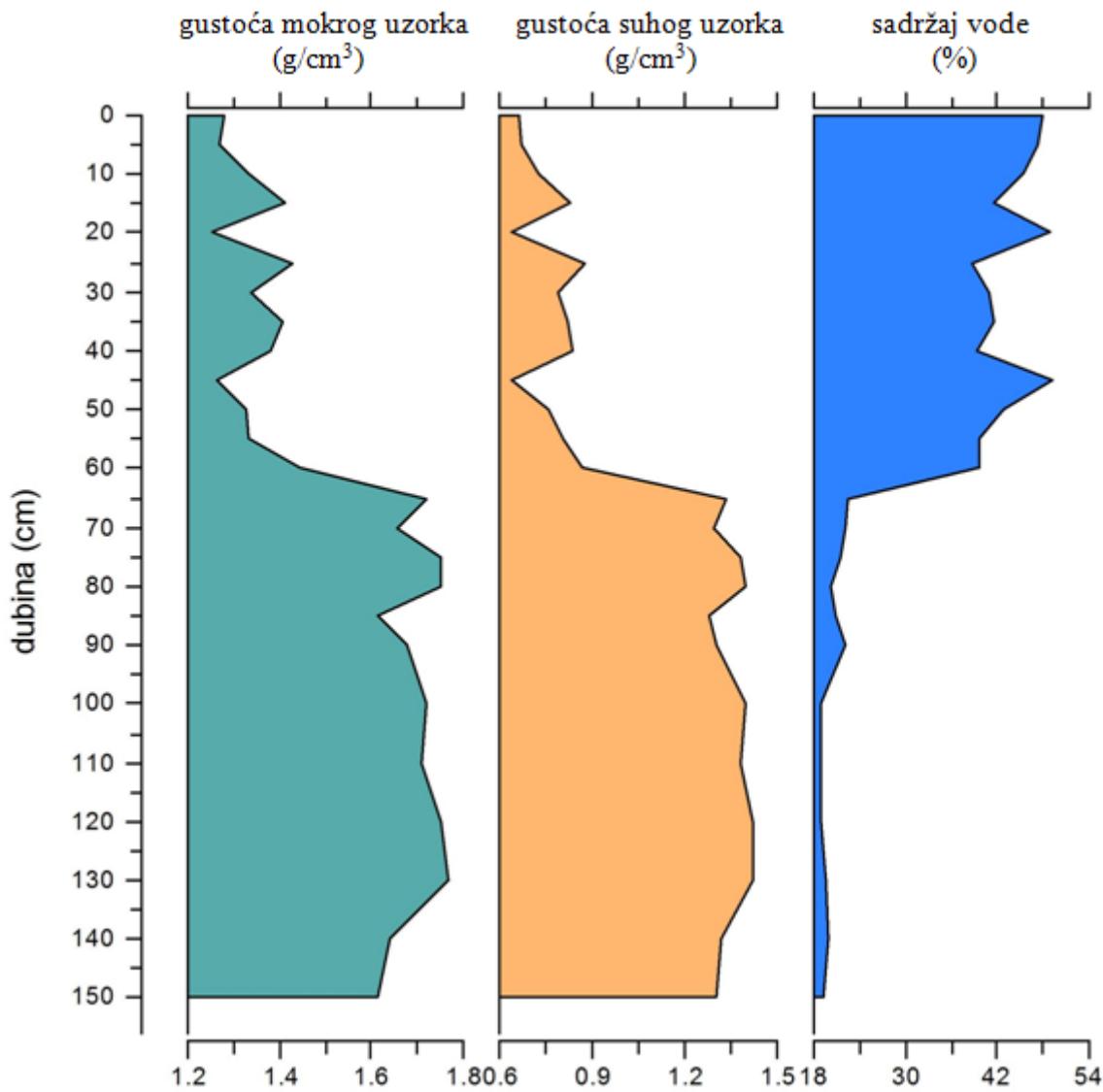
Zbog nedostatka sedimenta, na jezgri LK-22.3 nije rađena granulometrijska analiza.

#### **4.5. Rezultati određivanja ukupne gustoće sedimenta**

Vrijednosti ukupne gustoće mokrog uzorka veće su od vrijednosti suhe gustoće uzorka jer se isparavanjem vode tijekom sušenja uzorka masa uzorka smanjuje pa se smanjuje i vrijednost gustoće uzorka. Sadržaj vode se prema rezultatima gustoće sedimenta odnosi obrnuto proporcionalno, tj. ako je gustoća sedimenta veća, sadržaj vode je manji i obrnuto.

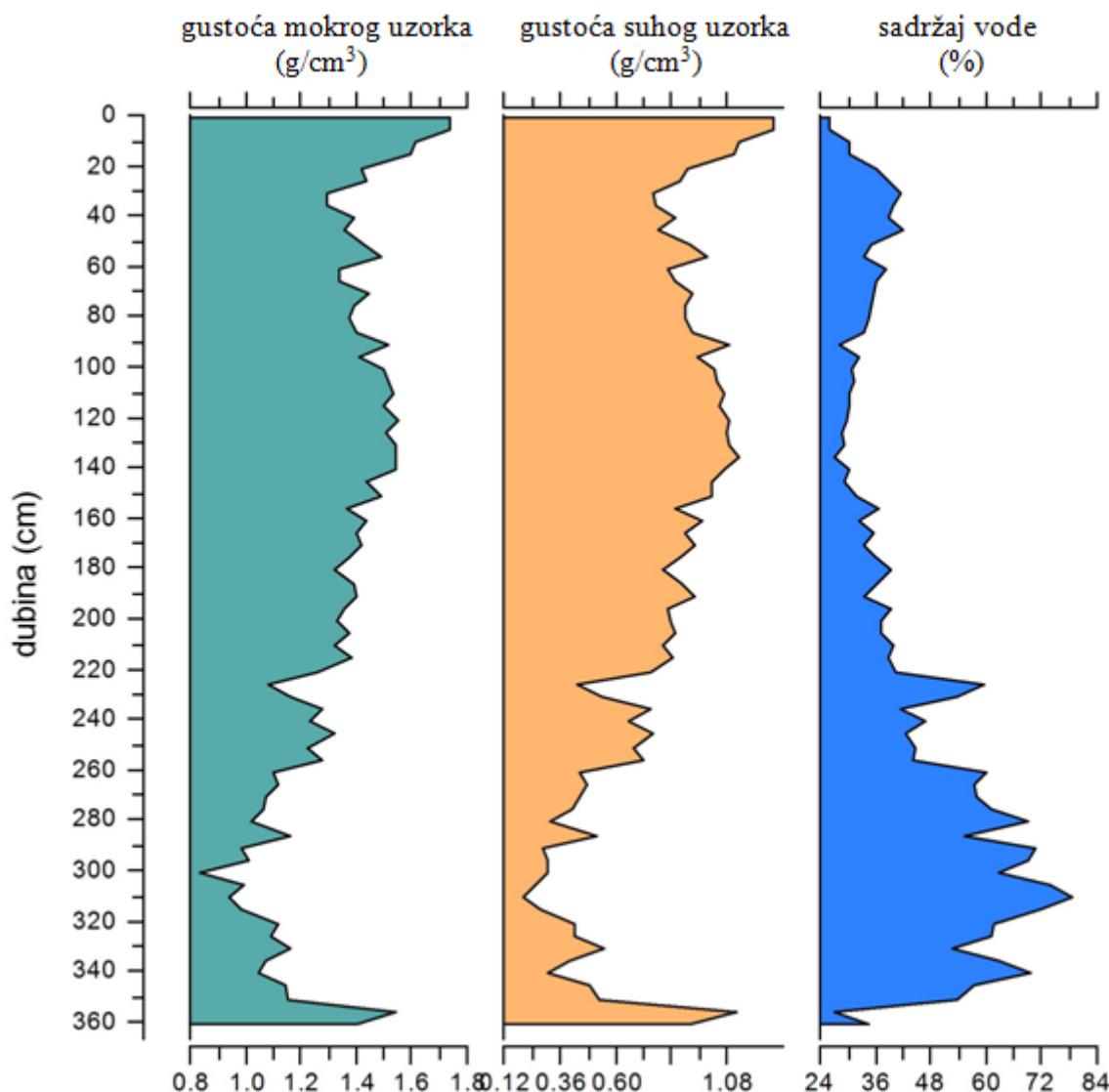
Izračunate vrijednosti gustoće sedimenta i sadržaja vode prikazane su dijagramima na slikama.

U jezgri LK–2 vrijednosti ukupne gustoće mokrog uzorka i suhe gustoće niže su u prvom dijelu jezgre, rastu na 60 cm i ne variraju mnogo do kraja jezgre (slika 4.10.). Ukupna gustoća mokrog uzorka u gornjem dijelu jezgre ima vrijednosti od 1,26 do 1,44 g/cm<sup>3</sup>, a u donjem dijelu od 1,62 do 1,77 g/cm<sup>3</sup>. Suha gustoća u gornjem dijelu iznosi od 0,64 do 0,87 g/cm<sup>3</sup>, a u donjem dijelu jezgre od 1,28 do 1,42 g/cm<sup>3</sup>. Sadržaj vode opada s dubinom. U gornjem dijelu jezgre vrijednosti su 39-48%, na 60 cm padaju na 22% i do kraja jezgre se ne mijenjaju puno.



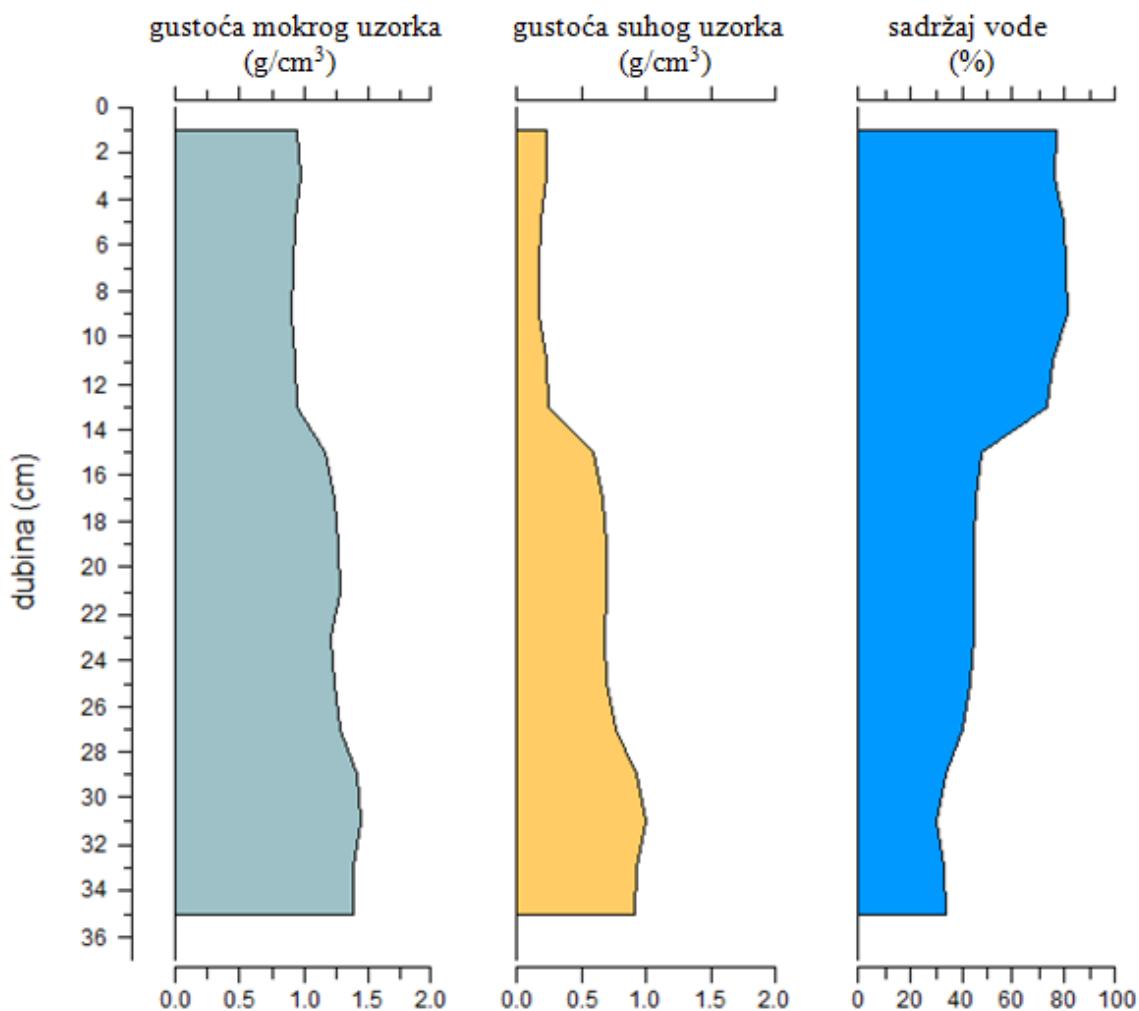
Slika 4.10. Grafički prikaz ukupne gustoće mokrog uzorka, suhe gustoće i sadržaja vode jezgre LK-2.

U jezgrama LK-3 i LK-3B vrijednosti ukupne gustoće mokrog uzorka i suhe gustoće više su u prvom dijelu jezgre, generalno opadaju s dubinom, s iznimkom na 355 cm gdje su vrijednosti nešto više (slika 4.11.). Ukupna gustoća mokrog uzorka u gornjem dijelu je  $1,73 \text{ g}/\text{cm}^3$ , opada s dubinom do 355 cm na  $1,1 \text{ g}/\text{cm}^3$  pa rastu na  $1,54 \text{ g}/\text{cm}^3$ . Suha gustoća u gornjem dijelu iznosi  $1,28 \text{ g}/\text{cm}^3$ , a u donjem dijelu jezgre opada na  $0,54 \text{ g}/\text{cm}^3$ . Sadržaj vode raste s dubinom. U gornjem dijelu jezgre vrijednosti su 26-40%, a u donjem dijelu 53-70%.



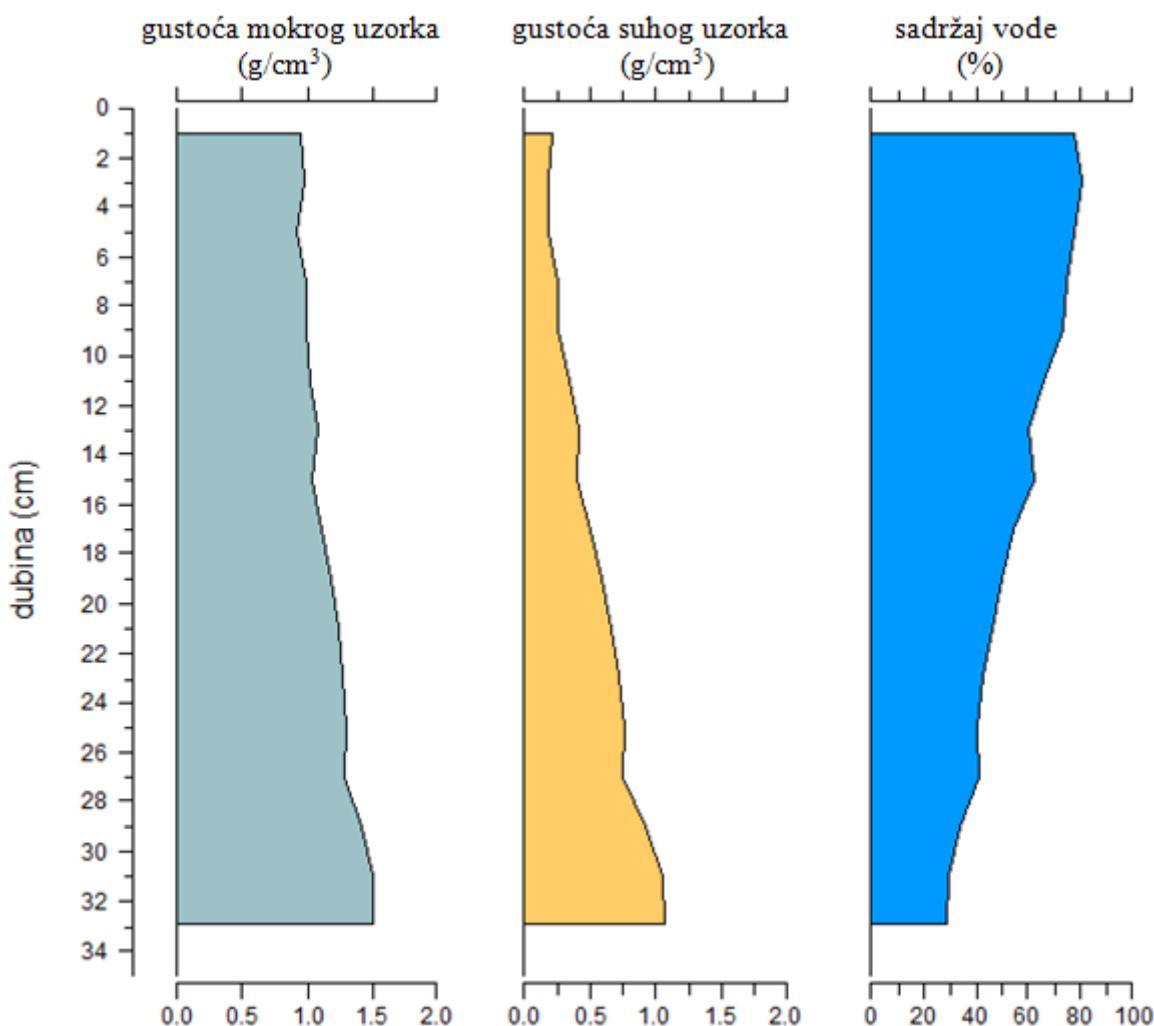
Slika 4.11. Grafički prikaz ukupne gustoće mokrog uzorka, suhe gustoće i sadržaja vode jezgri LK-3 i LK-3B.

U jezgri LK-3.4 vrijednosti ukupne gustoće mokrog uzorka i suhe gustoće generalno rastu s dubinom (slika 4.12.). Veća promjena u vrijednostima je vidljiva na 13 cm. Ukupna gustoća mokrog uzorka u gornjem dijelu jezgre je  $0,96 \text{ g/cm}^3$ , a u donjem dijelu  $1,39 \text{ g/cm}^3$ . Suha gustoća u gornjem dijelu iznosi  $0,22 \text{ g/cm}^3$ , a u donjem dijelu jezgre  $0,91 \text{ g/cm}^3$ . Sadržaj vode opada s dubinom, od 77,07% u gornjem dijelu do 34,27% u donjem dijelu jezgre.



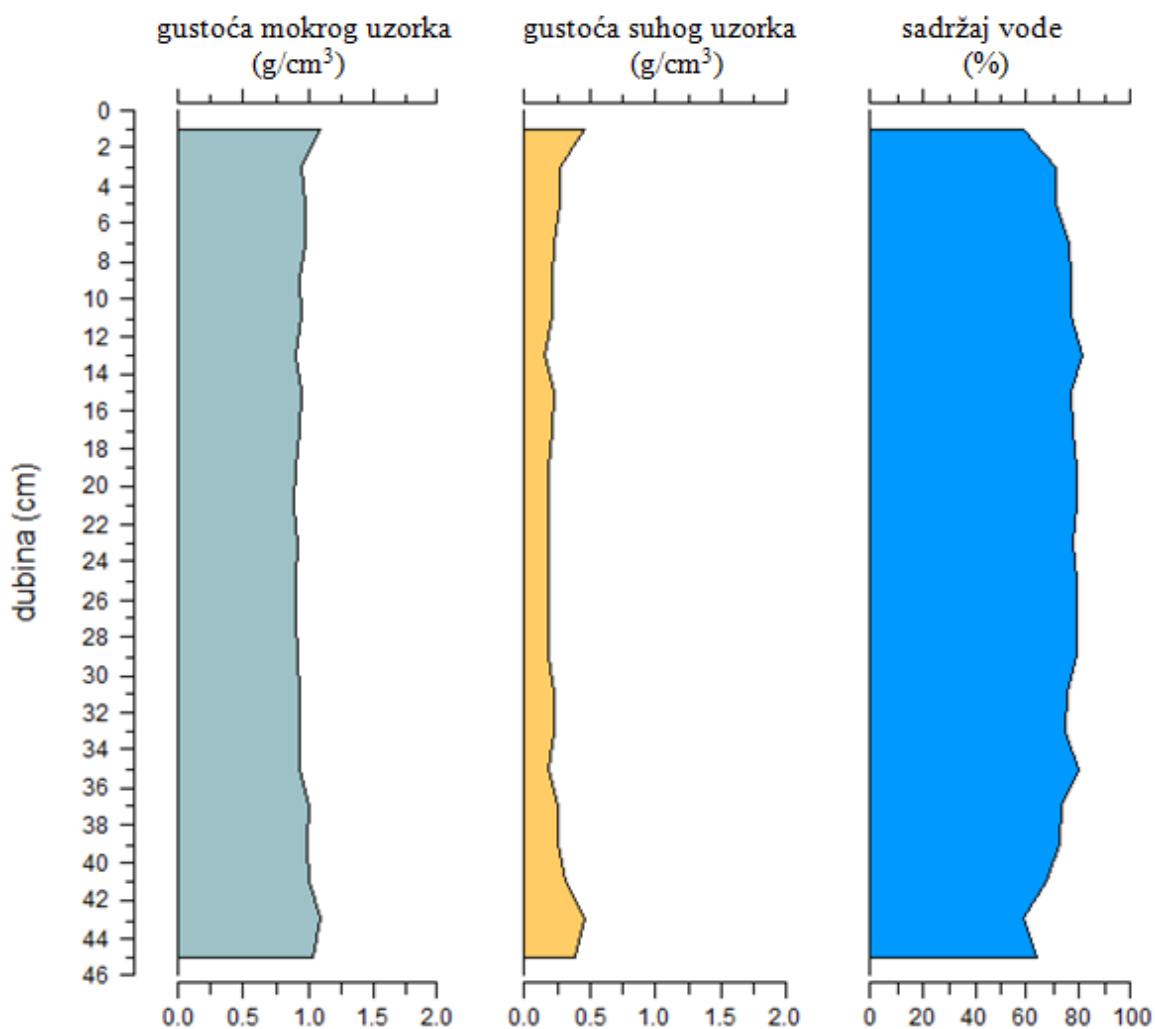
Slika 4.12. Grafički prikaz ukupne gustoće mokrog uzorka, suhe gustoće i sadržaja vode jezgre LK-3.4.

U jezgri LK-4.2 vrijednosti ukupne gustoće mokrog uzorka generalno rastu s dubinom (slika 4.13.), u rasponu od 0,95 do 1,50 g/cm<sup>3</sup>. Suha gustoća također raste s dubinom, od 0,19 do 1,07 g/cm<sup>3</sup>. Sadržaj vode opada s dubinom, u gornjem dijelu iznosi 80,28%, a u donjem pada na 28,70%.



Slika 4.13. Grafički prikaz ukupne gustoće mokrog uzorka, suhe gustoće i sadržaja vode jezgre LK–4.2.

U jezgri LK–22.3 vrijednosti ukupne gustoće mokrog uzorka i suhe gustoće ne variraju znatno kroz jezgru (slika 4.14.). Ukupna gustoća mokrog uzorka je u rasponu 0,89-1,11 g/cm<sup>3</sup>, a suha gustoća u rasponu 0,16-0,46 g/cm<sup>3</sup>. Sadržaj vode također ne varira puno, vrijednosti su od 54,48% do 81,98%, s time da su najniže vrijednosti u prvom (0-1 cm) i u posljednja dva intervala (42-43 cm i 44-45,5 cm) jezgre.



Slika 4.14. Grafički prikaz ukupne gustoće mokrog uzorka, suhe gustoće i sadržaja vode jezgre LK-22.3.

## 4.6. Rezultati kemijske analize

### 4.6.1. Rezultati geokemijske analize

Rezultati geokemijske analize prikazani su kao distribucija određenih elemenata po dubini, odvojenih kao makro (%) i mikro elementi (mg/kg).

Nakon prikaza rezultata geokemijske analize za svaku pojedinu jezgru, prikazani su i opisani rezultati normalizacije na Al (za duge jezgre) i na Fe (za kratke jezgre).

Kod jezgre LK-2 udjeli makro elemenata Al, Ti, Fe i K imaju sličnu raspodjelu po dubini jezgre (slika 4.15.). U gornjem dijelu jezgre (0-35 cm) imaju niže koncentracije, zatim im se koncentracije povećavaju do 90 cm. Od 90 do 100 cm koncentracije opadaju,

pa opet rastu - kod Al i K do kraja jezgre, a kod Ti i Fe posljednjih 10 cm jezgre koncentracije opadaju. U prvom dijelu koncentracije Al su 3,03-3,33%, zatim se povećavaju do 6,34%, pa opadaju na 4,21% i ponovo rastu do kraja jezgre do 9,25%. Što se tiče Ti, njegove su vrijednosti u prvom dijelu jezgre od 0,217 do 0,274%, pa rastu na 0,478%. Vidljivo je smanjenje koncentracije (0,327%) na 60 cm koje nije toliko značajno kod ostalih elemenata. Na 90 cm koncentracije Ti su 0,3%, pa s dubinom ponovo rastu na 0,546% i na zadnjem uzorku se smanjuju na 0,504%. Koncentracije Fe su do 35 cm od 1,96 do 2,29%. U srednjem dijelu koncentracije rastu (najveća je 3,89%), pa na 100 cm iznosi 2,28%, raste do 140 cm 5,22% i na zadnjem uzorku opada na 4,62%. Udio K u prvom dijelu je 0,71-0,86%, pa rastu od 1,1 do 1,61%. Na 100 cm koncentracija K je 0,93%, a dublje raste do 1,96%.

Koncentracije Na su povišene do sredine jezgre (65 cm), zatim su u intervalu 65-100 cm vrlo niske (ispod 1%), pa su povišene od 100 do 120 cm. Na sljedećih 10 cm koncentracije Na su ponovo vrlo niske, pa do kraja jezgre rastu. U prvom dijelu koncentracije Na variraju od 1051 do 1963%, s time da je najveća vrijednost na nultom cm. Slijedi interval s vrijednostima do 1%. Na 110-om cm koncentracija Na je 1148%. Od 120 do 140 cm koncentracija je ispod 1%. Do kraja jezgre koncentracija raste na 1179%.

Od početka jezgre do 60 cm koncentracije Ca su povišene. Od 60 cm do kraja jezgre koncentracije su vrlo niske, uz iznimku na 100 cm gdje su povišene. U gornjem dijelu koncentracija Ca je oko 10% i polako opada na 3,55% na 60-om cm. Zatim su vrijednosti do kraja jezgre ispod 0,5%, osim na 100 cm gdje je koncentracija Ca 10,93%.

Koncentracija Mg ne varira znatno kroz jezgru (0,57-0,81%), viša je na intervalu 40-60 cm (0,93-1,05%), a niža na 100 cm gdje je 0,46%.

Raspodjela koncentracija Sr i Mo je slična. Do polovice jezgre koncentracija je povišena, a zatim opada i do kraja jezgre ima sličnu nižu vrijednost. U gornjem dijelu koncentracije Sr su od 608 do 758 mg/kg, pa se smanjuju na 101 mg/kg na 70-om cm. Od 75 cm do kraja jezgre koncentracija Sr je 71-94 mg/kg. Vrijednosti Mo u prvom dijelu su 8,2-33,1 mg/kg, s time da je maksimalna vrijednost na 45 cm. Na 70 cm koncentracija Mo je 2 mg/kg i do kraja jezgre je niža od 2 mg/kg.

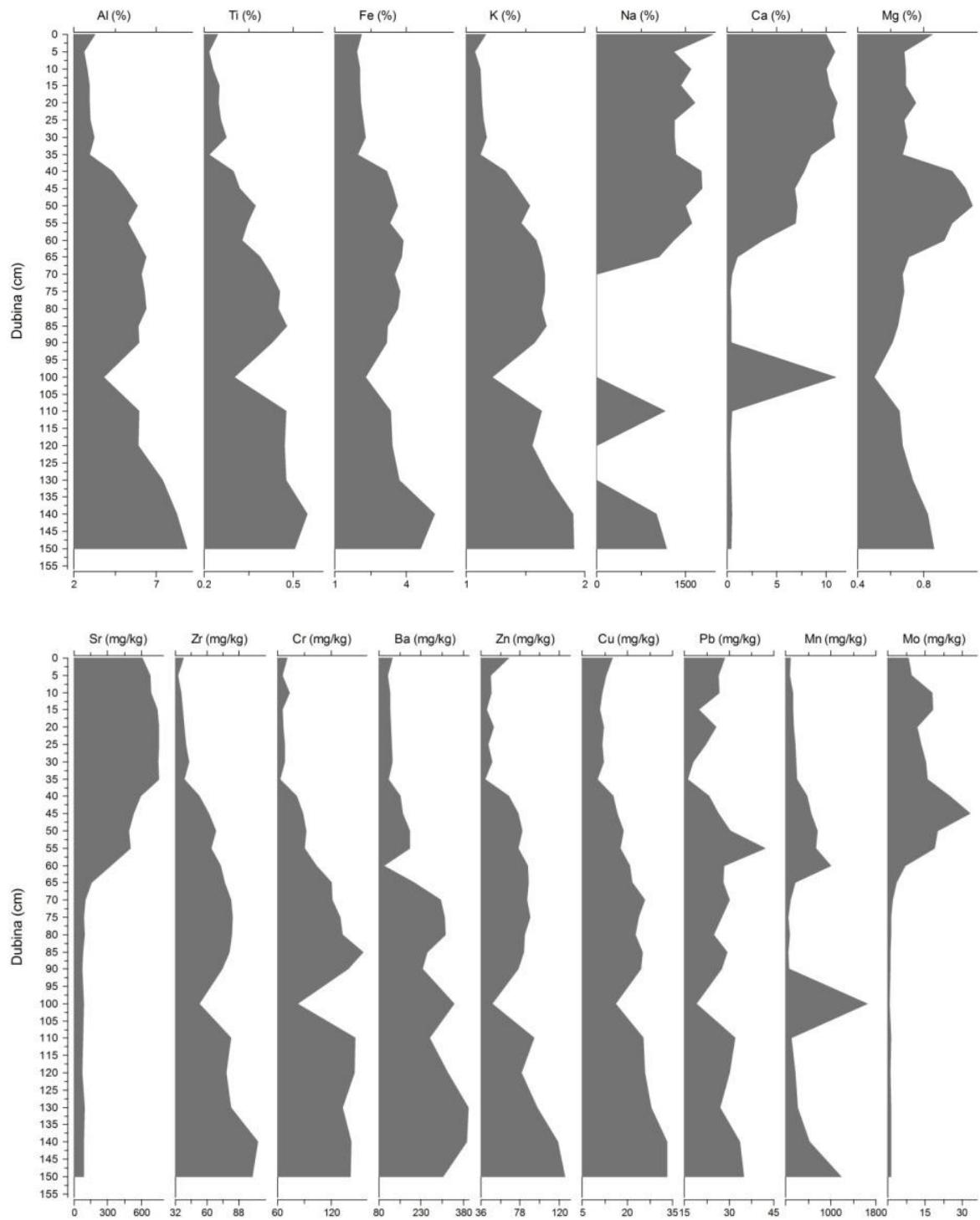
Zr, Cr, Zn i Cu pokazuju sličnu raspodjelu kroz jezgru. U prvih 35 cm koncentracije su niže, pa se povećavaju i ostaju više do kraja jezgre, uz iznimku na 100 cm gdje su vrijednosti slične koncentracijama na početku jezgre. U početnom dijelu koncentracija Zr je 34,3-43,6 mg/kg, pa se povećava i do kraja jezgre varira u rasponu 53,3-105 mg/kg, s najvećim vrijednostima na dnu jezgre. Na 100 cm koncentracija Zr je 53,2 mg/kg.

Koncentracija Cr je u gornjem dijelu 63-73 mg/kg. Dalje su vrijednosti više, 81-156 mg/kg s maksimalnom vrijednosti na 85 cm, a na 100 cm koncentracija Cr je 82 mg/kg. Zn u prvom dijelu jezgre ima koncentracije 42-66 mg/kg, na 35 cm koncentracija mu je 40 mg/kg, a zatim raste. Na 100 cm koncentracija iznosi 48 mg/kg, pa opet raste do kraja jezgre gdje je maksimalna koncentracija (126 mg/kg) na posljednjem mjerrenom cm (150). Koncentracije Cu su u početnom dijelu 10,7-15 mg/kg, na 35-om cm 9,9 mg/kg, a dalje rastu do 33,2 mg/kg na dnu jezgre. Niža je vrijednost na 100-om cm gdje koncentracija Zn iznosi 16,1 mg/kg.

Ba u prvom dijelu jezgre, do 60 cm, pokazuje niže vrijednosti koncentracije, a dalje prema kraju jezgre povišene. Do 60 cm koncentracije Ba su od 110 do 190 mg/kg, na 60 cm koncentracija je 97 mg/kg, što je ujedno i najniža koncentracija u jezgri. Koncentracije zatim rastu i variraju u rasponu od 203 do 397 mg/kg.

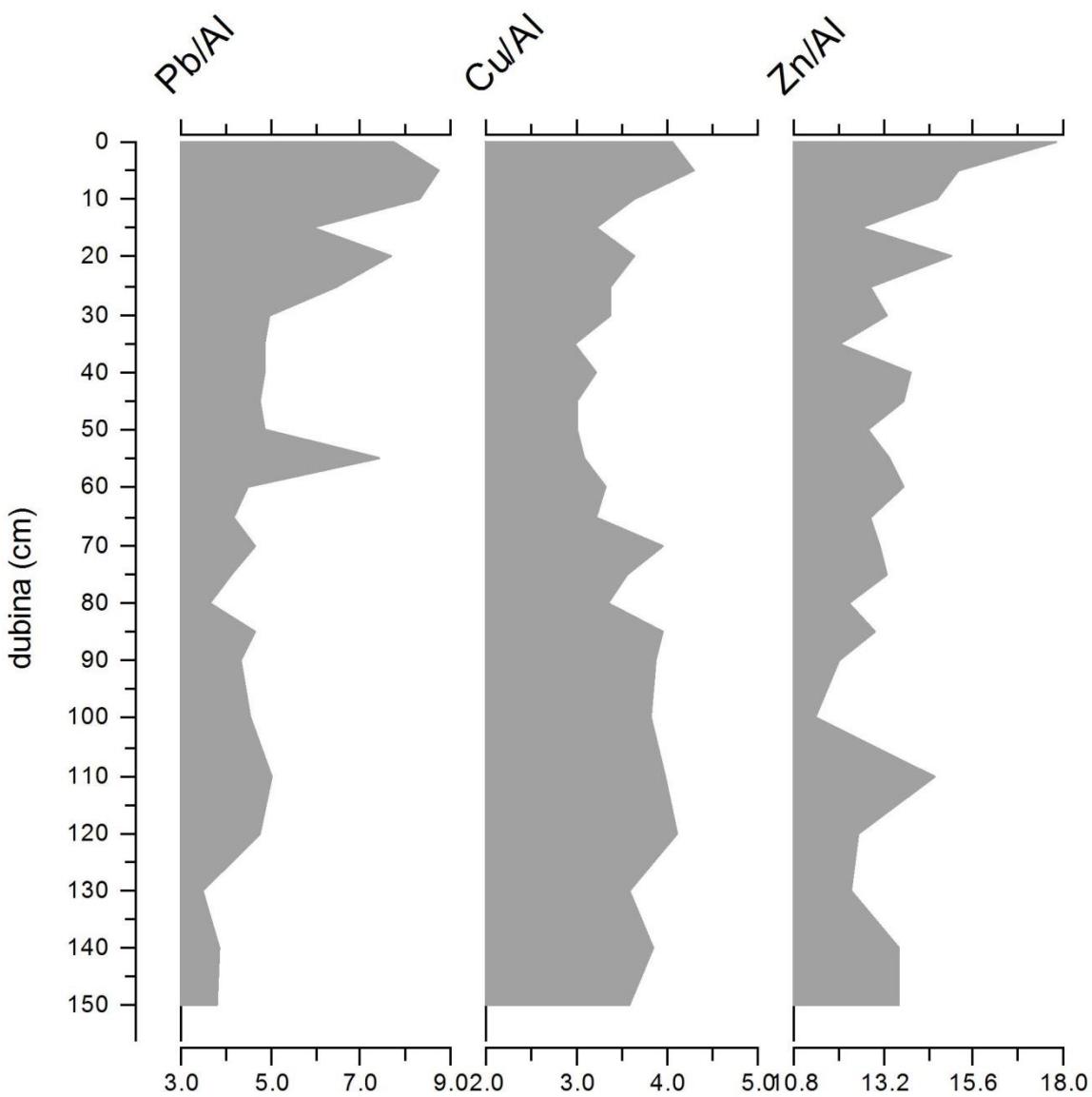
Koncentracije Pb najniže su na 35 i 100 cm, kao što su bile i kod Zr, Cr, Zn i Cu. Na 35 cm koncentracija Pb je 16,1 mg/kg, a na 100 cm je 19,1 mg/kg. U ostalim dijelovima jezgre vrijednosti su od 19,7 do 42 mg/kg, s time da je maksimalna vrijednost na 55 cm.

Koncentracija Mn je povišena na intervalima 40-60 cm gdje iznosi 576-994 mg/kg, na 100 cm koncentracija Mn je 1652 mg/kg što je i najviša vrijednost Mn u jezgri, te od 140 cm do kraja jezgre koncentracija 615-1187 mg/kg. Na svim ostalim dijelovima koncentracija Mn je niža i iznosi 245-416 mg/kg.



Slika 4.15. Grafički prikaz raspodjele odabralih makro elemenata (gore) i mikro elemenata (dolje) za jezgru LK-2.

Koncentracije elemenata Pb, Cu i Zn više su u gornjem dijelu jezgre (do 25 cm) (slika 4.16.). Pb i Zn su koncentracije smanjene idući prema dubljim dijelovima jezgre, dok su za Cu koncentracije i u dubljim dijelovima slične koncentracijama u prvih 25 cm jezgre.



Slika 4.16. Promjena pojedinih elemenata normaliziranih prema Al kroz jezgru LK-2.

U jezgri LK-3 koncentracije Al, Ti, Fe i K pokazuju sličnu raspodjelu (slika 4.17.). Od početka jezgre do 215 cm koncentracije se postupno povećavaju. Od 215 do 315 cm izmjenjuju se niže i više koncentracije, iako nisu velike razlike u vrijednostima. Od 315 cm do kraja jezgre vrijednosti se povećavaju. Koncentracija Al u početnom i srednjem dijelu jezgre (do 215 cm) je 1,19-5,21%. Zatim se vrijednosti koncentracije kreću u rasponu od 3,73-4,9%, a od 315 cm do kraja jezgre vrijednosti rastu do 6,29%. Kod Ti od nultog do 215 cm koncentracije su 0,113-0,291%, pa se smanjuju do 0,227% na 315 cm pa rastu do kraja gdje na 355 cm iznose 0,456%. Koncentracija Fe od 0 do 215 cm su od 0,79 do 2,89%, s time da je maksimalna koncentracija 2,89% na 215 cm. Od 215 cm do kraja

jezgre izmjenjuju se više i niže vrijednosti koncentracije u rasponu od 1,73 do 2,89%. Koncentracija K od 0 do 215 cm raste od 0,31 do 1,05%, od 215 do 315 cm varira od 0,86 do 1,12%. Od 315 cm do kraja jezgre koncentracija raste do 1,45%.

Od početka jezgre do 215 cm izmjenjuju se niske i visoke koncentracije Na od 0,81 do 1680%. Od 215 do 295 cm vrijednosti se povećavaju poprimajući maksimalnu vrijednost od 3210% na 295 cm, zatim koncentracija do kraja jezgre opada na 1346%.

Koncentracija Ca najviša je u gornjem dijelu jezgre i generalno opada s dubinom. Tako je koncentracija Ca u početnom dijelu jezgre 27,15%, a pri dnu jezgre je smanjena na 4,85%.

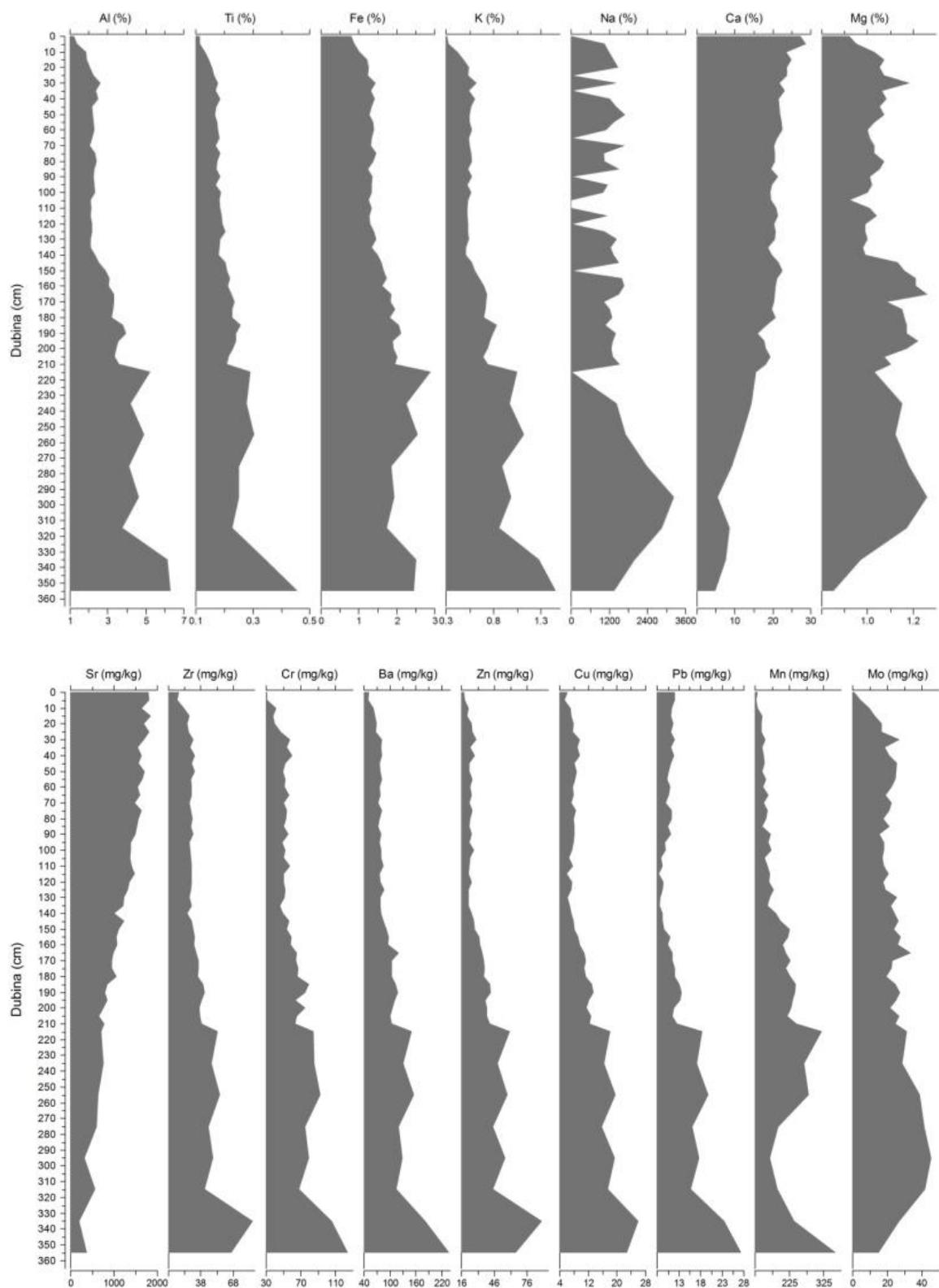
Koncentracija Mg u prvih 215 cm jezgre kreće se od 0,92 do 1,26%, s nižim vrijednostima na 0 i 105 cm, i višim na 30 i 165 cm. Koncentracija se dalje povećava s dubinom, do 295 cm gdje poprima najvišu vrijednost 1,26%, pa se do kraja jezgre smanjuje na 0,85%.

Sr ima sličnu raspodjelu kao Ca. Koncentracija je najviša u gornjem dijelu jezgre i generalno se smanjuje s dubinom. Na prvom intervalu koncentracija je 1784 mg/kg, poprima najvišu vrijednost od 1839 mg/kg na 15 cm, te opada do 373 mg/kg na zadnjem uzorku (355 cm).

Zr, Cr, Ba, Zn, Cu, Pb i Mn imaju sličnu raspodjelu koncentracije kroz jezgru. Na početku jezgre koncentracije su niže i postepeno rastu prema sredini jezgre, uz iznimku Pb koji u prvim intervalima ima povišene vrijednosti. Od 215 cm do kraja jezgre koncentracije su više nego u prvoj polovici jezgre, a po intervalima vrijednosti variraju. Koncentracije Zr su u prvih 215 cm jezgre od 15,8 do 53,3 mg/kg, a do kraja jezgre koncentracije se kreću od 41,2 do 86,2 mg/kg, gdje je najviša vrijednost na 335 cm. Koncentracija Cr raste od 31 mg/kg na 0 cm do 84 mg/kg na 215 cm. Od 215 do 355 cm vrijednosti su 68-124 mg/kg, gdje je najviša koncentracija na 355 cm. U prvoj polovici jezgre koncentracija Ba raste od 49 do 150 mg/kg, od 215 do 315 cm varira od 114 do 155 mg/kg, a od 315 cm do kraja jezgre raste na 236 mg/kg na posljednjem uzorku. Koncentracija Zn raste od 18 mg/kg na 0 cm do 60 mg/kg na 215 cm. U drugoj polovici jezgre koncentracija varira od 45 do 90 mg/kg, s najvišom koncentracijom na 335 cm. U prvom dijelu jezgre koncentracija Cu se povećava od 6,1 do 18 mg/kg, a u drugom dijelu jezgre vrijednosti variraju od 15,6 do 25,9 mg/kg. Koncentracija Pb je u gornjem dijelu jezgre oko 11 mg/kg, smanjuje se do 115 cm gdje iznosi 8,7 mg/kg, pa se povećava do 17,8 mg/kg na 215 cm. Od 215 do 355 cm koncentracije Pb su 15,2-26,8 mg/kg, s najvećom vrijednosti na zadnjem uzorku. Koncentracija Mn generalno raste od 128 do 318 mg/kg u prvoj polovici jezgre. U drugoj

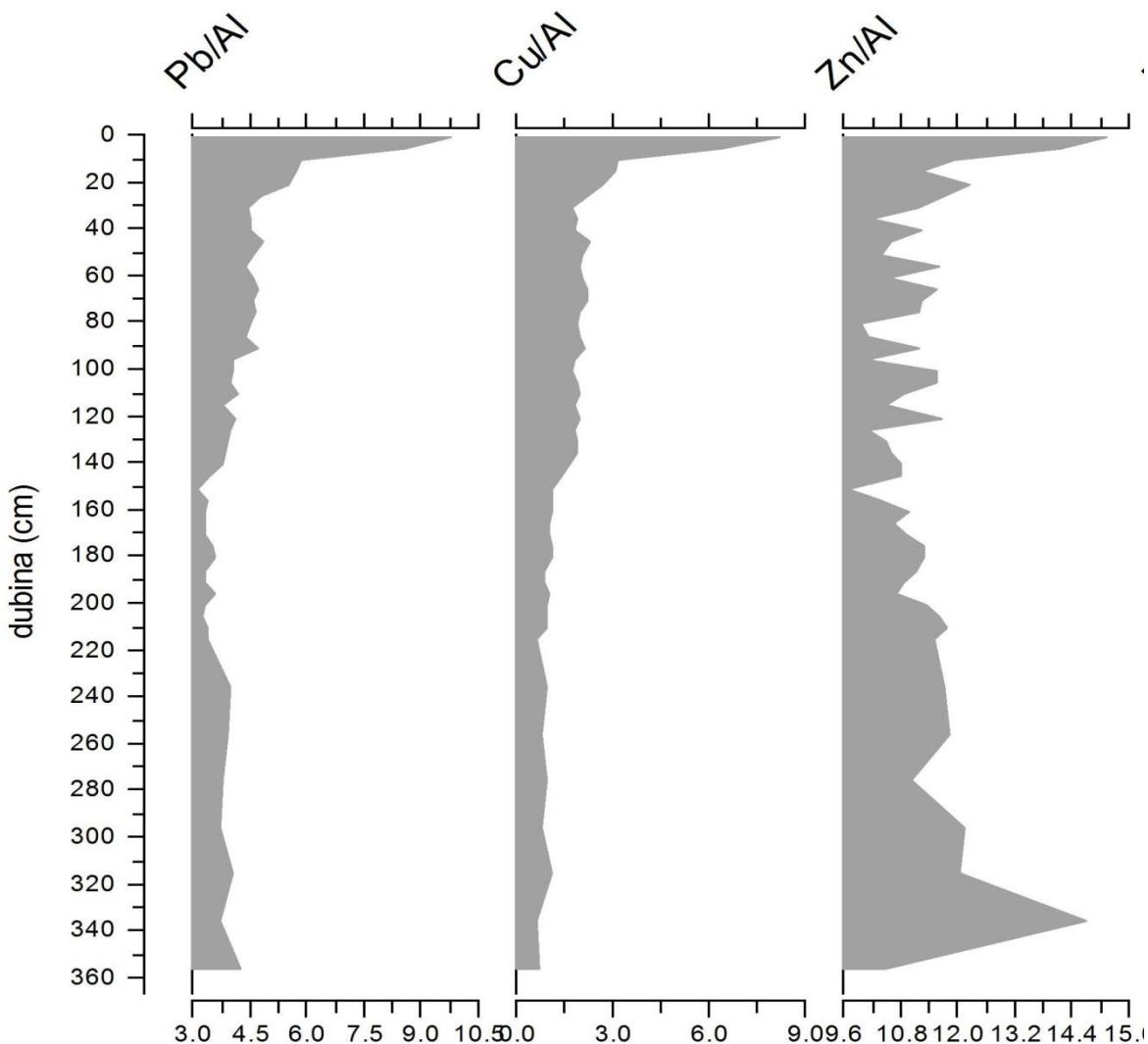
polovici jezgre vrijednosti su 168-358 mg/kg, pri čemu su najniže koncentracije na 295 cm, a najviše na 355 cm.

Koncentracija Mo se povećava s dubinom do 315 cm, pa opada do kraja jegre. Na nultom cm koncentracija Mo je 0,7 mg/kg, raste do 41,5 mg/kg na 315 cm, pa se smanjuje na 15 mg/kg na 355 cm.



Slika 4.17. Grafički prikaz raspodjele odabranih makro elemenata (gore) i mikro elemenata (dolje) za jezgre LK-3 i LK-3B.

Nakon normalizacije, Pb i Cu pokazuju sličnu raspodjelu koncentracija kroz jezgre LK-3 i LK-3B (slika 4.18.). Koncentracije su više u gornjem dijelu jezgre, do 25 cm jezgre, dok su do kraja jezgre smanjene i ne variraju mnogo. Raspodjela Zn je drugačija, koncentracije su povišene u prvih 30 cm jezgre, ali i u donjem dijelu jezgre, od 320 do 350 cm.



Slika 4.18. Promjena pojedinih elemenata normaliziranih prema Al kroz jezgre LK-3 i LK-3B.

U jezgri LK-3.4 koncentracija Pb raste od početka jezgre s 31,45 na 42,3 mg/kg na 7-cm (slika 4.19.). Zatim koncentracija Pb generalno opada do kraja jezgre na vrijednost 18,6 mg/kg.

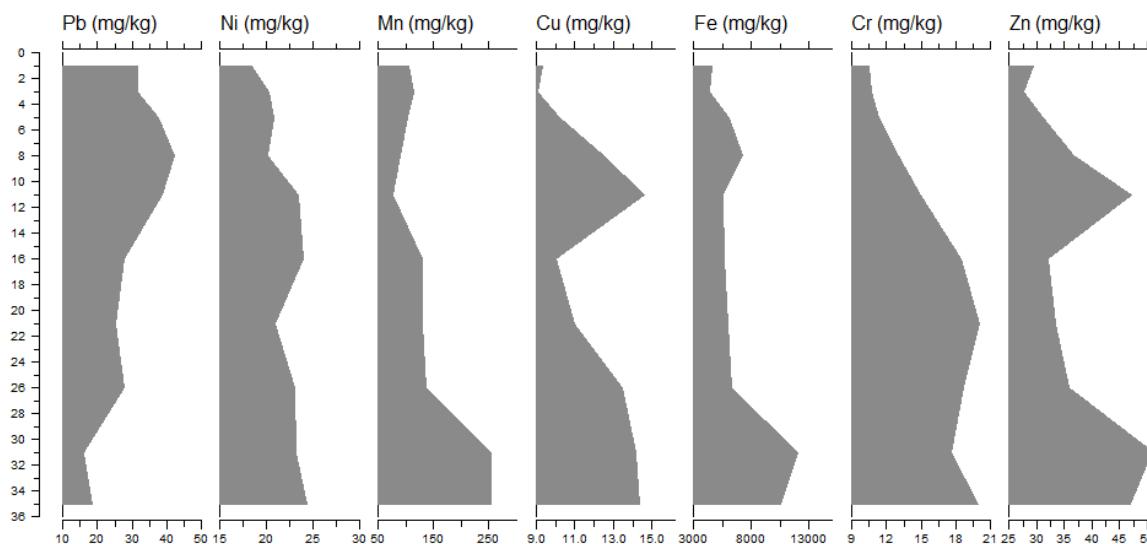
Koncentracija Ni je u rasponu od 18,4 do 24,3 mg/kg, s najvišom vrijednosti na kraju jezgre.

Koncentracija Mn je niža u gornjem dijelu jezgre (104,75 mg/kg) i generalno raste s dubinom do 254,6 mg/kg.

Cu i Zn imaju sličnu raspodjelu koncentracije. Koncentracije rastu od početka jezgre do 10 cm, na 15 cm vrijednosti su niže, pa ponovo rastu prema kraju jezgre. Cu je na nultom uzorku 9,3 mg/kg, raste do 14,6 mg/kg na 10 cm, pa se na 15 cm smanjuje na 10 mg/kg i ponovo raste do 14,35 mg/kg na 34 cm. Koncentracija Zn je u početnom dijelu 29,5 mg/kg, na 10 cm poprima vrijednost od 47,1 mg/kg, pa se smanjuje na 15 cm na 32,15 mg/kg, i ponovo raste poprimajući najvišu vrijednost od 50,85 mg/kg na 30 cm.

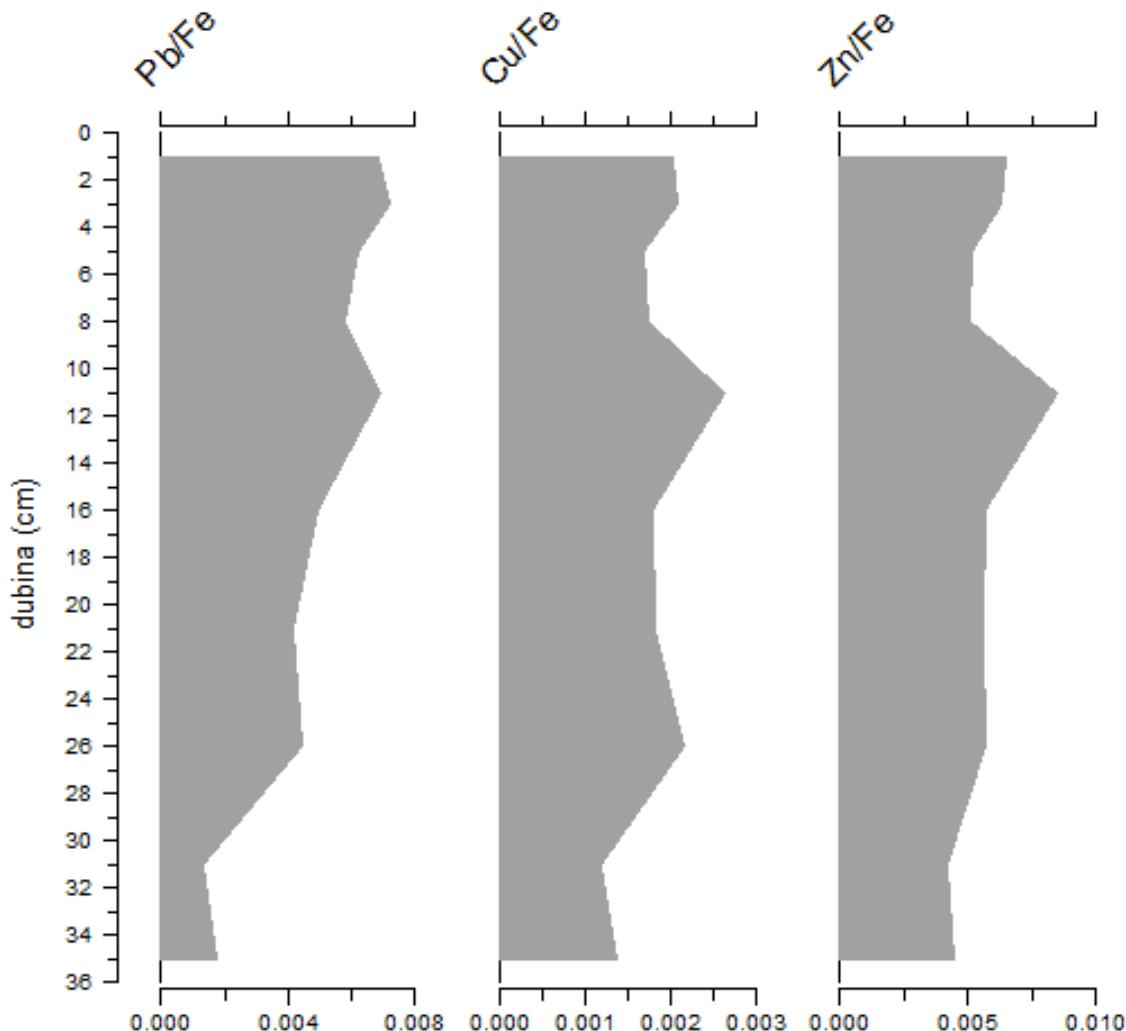
Od nultog do 25 cm koncentracije Fe su niže (4380-7250 mg/kg) nego u donjem dijelu jezgre, gdje je koncentracija Fe na 30 cm 12025 mg/kg.

Koncentracija Cr raste od 0 do 20 cm od 10,45 do 20,05 mg/kg, u sljedeća dva uzorka vrijednosti se smanjuju na 17,55 mg/kg, te su na zadnjem uzorku (34 cm) ponovo više i iznose 19,95 mg/kg.



Slika 4.19. Grafički prikaz raspodjele odabralih mikro elemenata za jezgru LK-3.4.

U jezgri LK-3.4 vrijednosti omjera koncentracija elemenata najviše su u intervalu od 10 do 14 cm, a najniže su pri dnu jezgre (slika 4.20.). Kod Pb je to smanjenje pri dnu jezgre više izraženo nego kod Cu i Zn.



Slika 4.20. Promjena pojedinih elemenata normaliziranih prema Fe kroz jezgru LK–3.4.

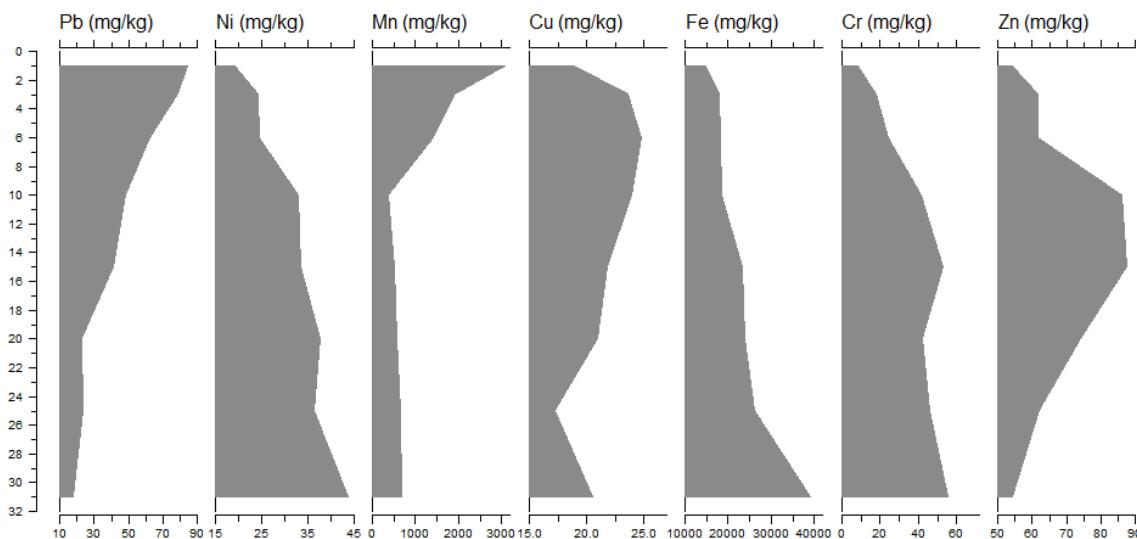
Kod jezgre LK–4.2 (slika 4.21.) koncentracija Pb najviša je u prvom uzorku (0-2 cm) i iznosi 84,4 mg/kg, pa se smanjuje s dubinom i u zadnjem uzorku ima vrijednost 17,85 mg/kg.

Ni, Fe i Cr imaju sličnu raspodjelu koncentracija. Vrijednosti su niže u prvom uzorku i rastu s dubinom. Tako za Ni u intervalu 0-2 cm koncentracija Ni je 19,3 mg/kg, a na 31 cm je 43,8 mg/kg. Koncentracija Fe je u prvom uzorku 14955 mg/kg, a na kraju jezgre vrijednosti rastu na 39240 mg/kg. Kod Cr početna je vrijednost 8 mg/kg, i do kraja jezgre se povećava na 55,75 mg/kg.

Koncentracija Mn je povišena u gornjem dijelu jezgre i iznosi 3084 mg/kg, smanjuje se na vrijednost 377 mg/kg na 10 cm jezgre. Od 10 do 31 cm koncentracija Ni se značajno ne mijenja (519-665,5 mg/kg).

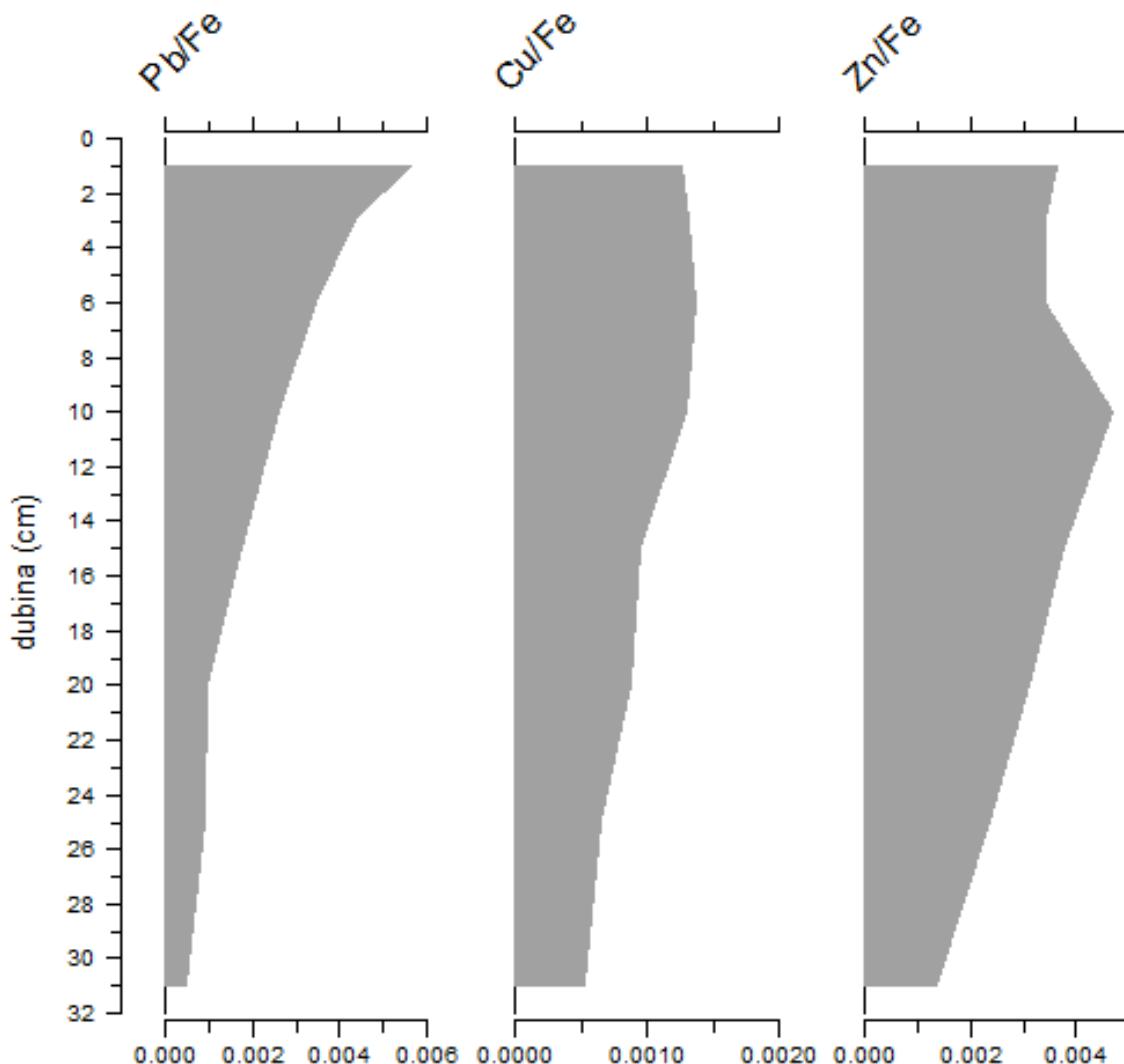
Koncentracija Cu je od 17,2 do 24,8 mg/kg, pri čemu su više vrijednosti u gornjem dijelu jezgre, a najniža je koncentracija na 25 cm.

Kod Zn koncentracije rastu od 54,3 mg/kg na 0 cm do 87,4 mg/kg na 15 cm, a potom se smanjuju do kraja jezgre na 54,15 mg/kg.



Slika 4.21. Grafički prikaz raspodjele odabralih mikro elemenata za jezgru LK-4.2.

Koncentracije Pb su u gornjem dijelu najviše i opadaju s dubinom (slika 4.22.). Slično ponašanje pokazuje i Cu, samo više koncentracije u početku jezgre nisu toliko izražene kao kod Pb. Kod Cu se koncentracije povećavaju do 10 cm, pa zatim do kraja jezgre postepeno opadaju.



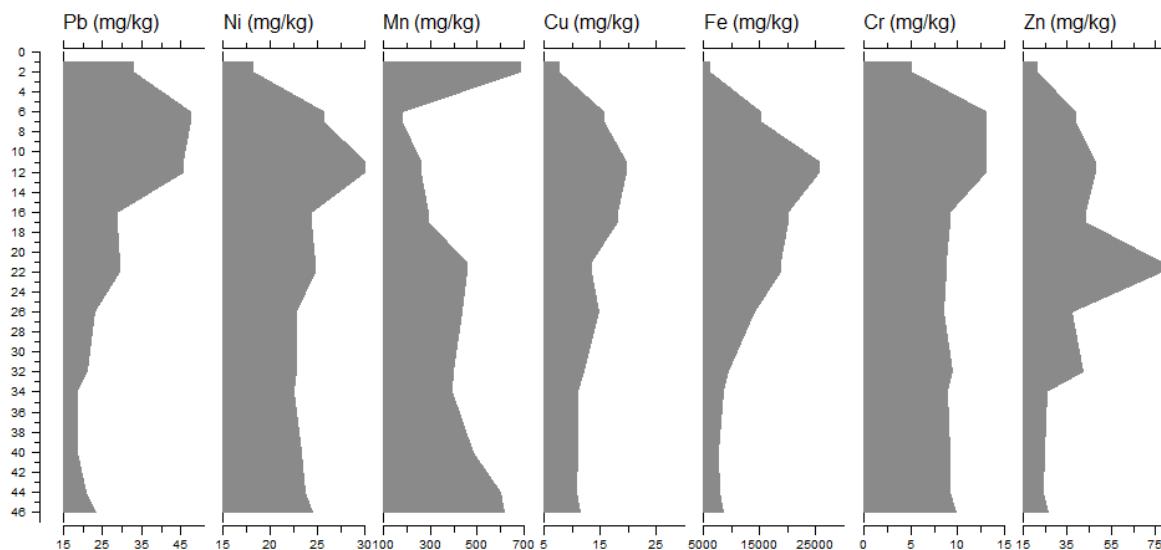
Slika 4.22. Promjena pojedinih elemenata normaliziranih prema Fe kroz jezgru LK–4.2.

U jezgri LK–22.3 Pb, Cu i Fe imaju sličnu raspodjelu koncentracija (slika 4.23.). U prvih 20 cm jezgre koncentracije su više, a potom se smanjuju do kraja jezgre. Kod Pb vrijednosti u gornjem dijelu su 29,35-47,45 mg/kg, s time da je najviša vrijednost na intervalu 5-7 cm. Od 25 cm prema kraju jezgre vrijednosti se smanjuju. Cu u gornjem dijelu ima koncentraciju od 7,6 do 19,5 mg/kg, s najvišom vrijednosti na 10-12 cm. Koncentracije se s dubinom smanjuju na 11,4 mg/kg. Koncentracija Fe je povišena od 0-25 cm. Vrijednosti su od 6045 do 25600 mg/kg, pri čemu je najviša koncentracija na intervalu 10-12 cm. Koncentracija potom opada i na kraju jezgre iznosi 8540 mg/kg.

Sličnu raspodjelu imaju i Ni i Cr. Koncentracije su više u prvih 15 cm, zatim se мало smanjuju i do kraja jezgre se ne mijenjaju mnogo. Koncentracija Ni je u početnom dijelu 18,2-30 mg/kg, a do kraja jezgre vrijednosti su oko 23 mg/kg. Cr u gornjem dijelu ima koncentraciju od 5 do 13,05 mg/kg, a u donjem dijelu oko 9 mg/kg.

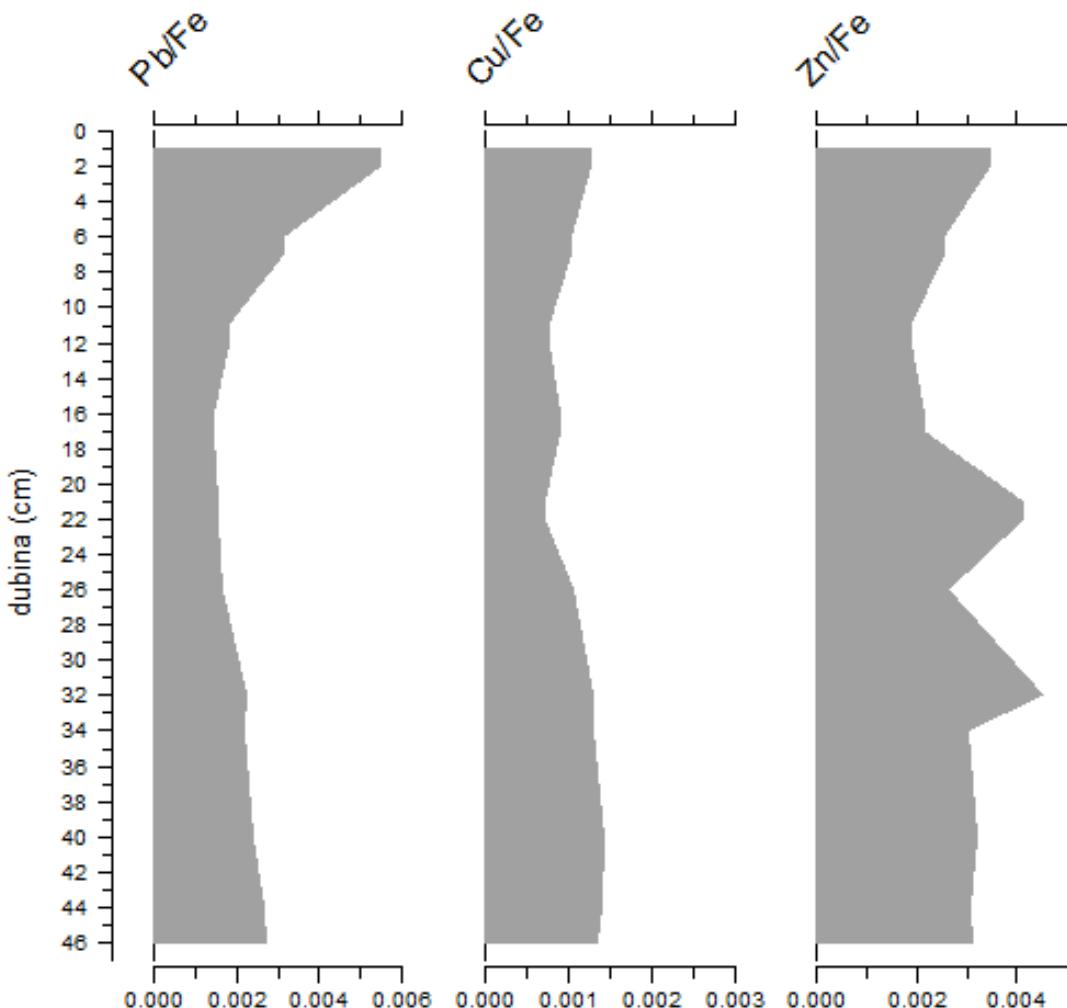
Koncentracija Mn je najviša u gornjem dijelu, gdje u intervalu 0-2 cm ima vrijednost 684 mg/kg. Koncentracija se smanjuje na sljedećem uzorku na 181,2 mg/kg, a potom se vrijednosti povećavaju do kraja jezgre na 615 mg/kg.

Kod Zn koncentracija se povećava od početka jezgre do 20 cm s 21,05 na 77,6 mg/kg, a potom generalno opada do kraja jezgre na vrijednost 26,6 mg/kg.



Slika 4.23. Grafički prikaz raspodjele odabralih mikro elemenata za jezgru LK–22.3.

Koncentracije Pb najviše su u gornjem dijelu jezgre, na prvih 6 cm jezgre, opadaju do 16 cm, pa ponovo polako rastu do kraja jezgre (slika 4.24.). Kod Cu koncentracija ne varira mnogo, blago opada od početka do sredine jezgre, pa do kraja jezgre blago raste. Zn se koncentracije smanjuju do 16 cm jezgre, pa poprimaju maksimalne vrijednosti na 21 i 32 cm, a do dna jezre su vrijednosti kao i u gornjem dijelu jezre.



Slika 4.24. Promjena pojedinih elemenata normaliziranih prema Fe kroz jezgru LK–22.3.

#### 4.6.2. Rezultati analize ukupnog organskog ugljika i dušika

Rezultati analize dušika (N), ukupnog ugljika (C), organskog ugljika (TOC) te anorganskog ugljika (TIC) direktnom metodom prikazani su grafički na slikama.

U jezgri LK–2 udio dušika najviši je u prvom uzorku LK–2 (0-1) gdje iznosi 0,29% (slika 4.25.) i opada s dubinom do 15 cm gdje iznosi 0,17%. Na uzorku LK–2 (20-21) udio dušika je viši nego na prethodnom uzorku (0,21%), a na sljedećem uzorku je 0,13%. Vrijednosti zatim variraju, a od 45 cm do kraja jezgre udio dušika generalno opada s 0,16% na 0,04%. Najniža je vrijednost na intervalu 100-101 gdje iznosi 0,02%.

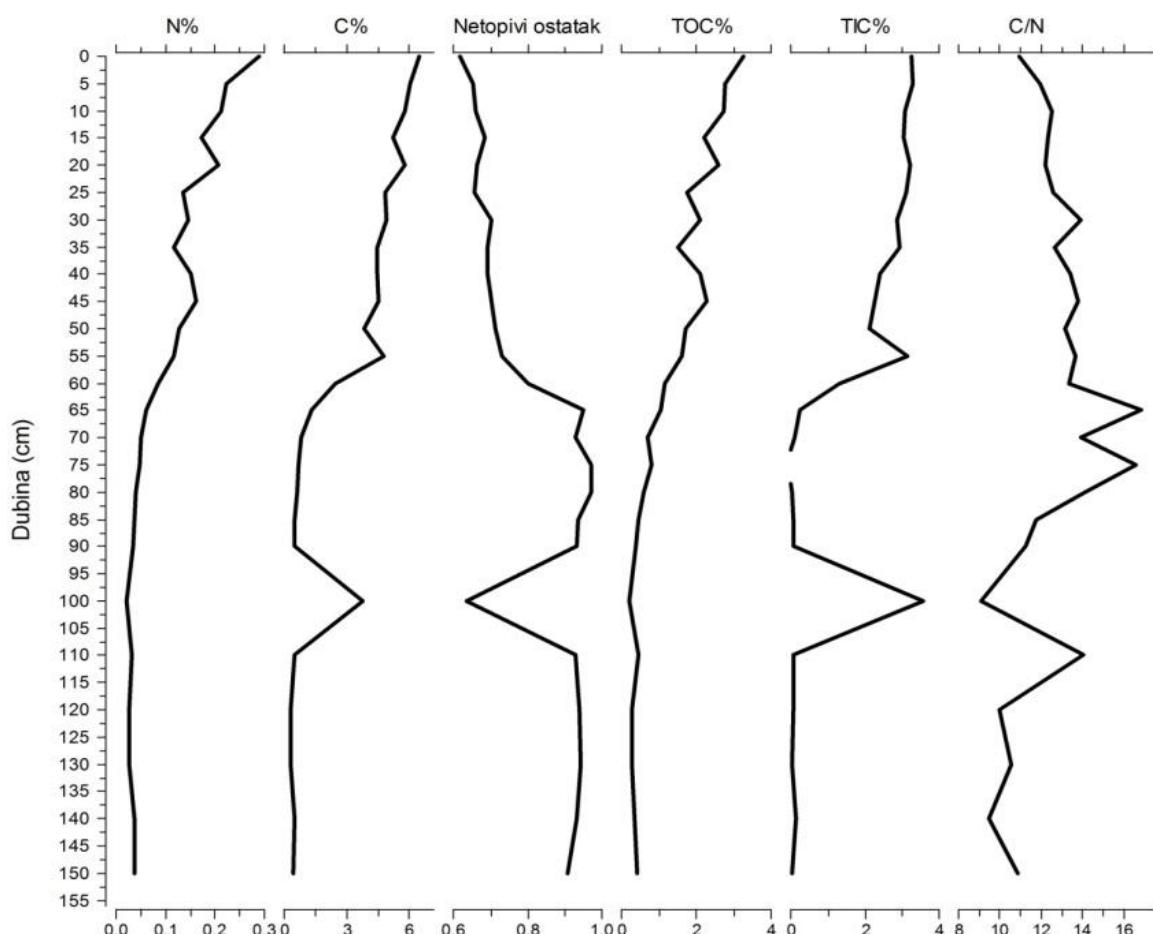
Udio ukupnog ugljika je viši od udjela ukupnog dušika. U prvom uzorku udio ukupnog ugljika je 6,54% što je i najviši udio kroz jezgru. Vrijednosti generalno opadaju do 90 cm gdje iznosi 0,48%. Na intervalu 100-101 cm udio je 3,77%, a zatim se opet

smanjuju do 130 cm gdje je udio ukupnog ugljika 0,33% što je najniža vrijednost u jezgri. U posljednja dva uzorka vrijednosti su malo više, 0,50 i 0,45%.

Udio organskog ugljika (TOC) najviši je na prvom uzorku i iznosi 3,28%. Udio potom generalno opada do 100 cm gdje je 0,21% što je i najniža vrijednost u jezgri. Do kraja jezgre vrijednosti su malo više, do 0,47%.

Udio anorganskog ugljika (TIC) generalno opada s dubinom. Na prvom uzorku iznosi 3,256%, a na posljednjem 0,03%. Iznimke su nešto veće vrijednosti na 55 i 100 cm, gdje je na 55 cm udio TIC 3,16%, a na 100 cm je 3,56%.

Omjer C/N na prvom uzorku iznosi 11,3% i generalno raste do uzorka LK-2 (45-46) gdje je omjer C/N jednak 14,26%. Zatim vrijednosti malo variraju. Na 65 cm omjer C/N je najviši i iznosi 17,25%. Vrijednosti opadaju do 100 cm gdje je omjer C/N najniži i iznosi 9,46%. Na 110 cm omjer je viši i iznosi 14,44%. Do kraja jezgre vrijednosti su oko 10%.



Slika 4.25. Grafički prikaz N, ukupnog C, netopivog ostatka, TOC, TIC te omjera C/N na ispitanim uzorcima jezgre LK-2 .

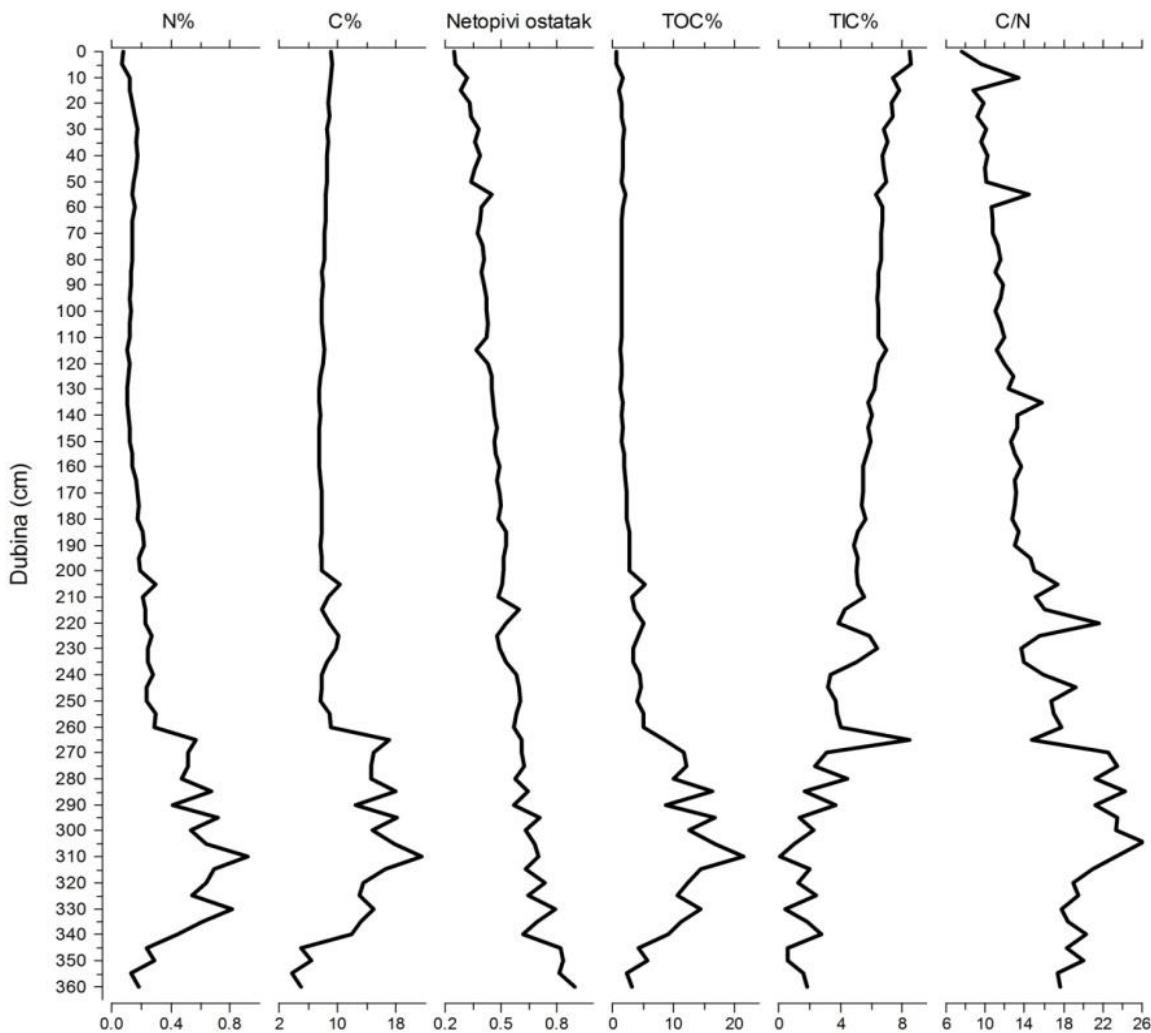
U jezgrama LK-3 i LK-3B udio dušika najniži je u prvom uzorku LK-3 (0-1) gdje iznosi 0,08% (slika 4.26.) i raste s dubinom do uzorka LK-3B (243-244) gdje iznosi 0,29%. Na uzorku LK-3B (243-244) udio dušika niži je nego na prethodnom uzorku i iznosi 0,23%. Na sljedeća dva uzorka, LK-3B (270-271) i LK-3B (300-301) udio dušika ponovo raste, s time da uzorak LK-3B (300-301) sadrži 0,61% dušika što je ujedno i najviši postotak dušika kod analiziranih uzoraka. Na posljednjem uzorku LK-3B (360-361) udio dušika je smanjen i iznosi 0,16%.

Udio ukupnog ugljika je viši od udjela dušika. Do 300 cm jezgre udio ukupnog ugljika se kreće u granicama od 8,26 do 10,31%, na uzorku LK-3B (300-301) poprima maksimalnu vrijednost i iznosi 16,2%, pa na posljednjem uzorku udio ukupnog ugljika pada na 2,56%.

Udio organskog ugljika (TOC) na prvom uzorku iznosi 0,57% i raste s dubinom. Na uzorku LK-3B (300-301) poprima vrijednost 13,11% što je najveća izmjerena vrijednost organskog ugljika pa na posljednjem uzorku pada na 2,35%.

Udio anorganskog ugljika (TIC) opada s dubinom, na prvom uzorku iznosi 8,67%, a na posljednjem 0,21%.

Omjer C/N na prvom uzorku iznosi 7,27% i raste do uzorka LK-3B (225-226) gdje je omjer C/N jednak 15,97%. Na uzorku je LK-3B (243-244) je 14,95% pa opet raste. Na uzorku LK-3B (300-301) ima najveću vrijednost, 21,64% i na posljednjem uzorku opada na 14,95%.



Slika 4.26. Grafički prikaz N, ukupnog C, netopivog ostatka, TOC, TIC te omjera C/N na ispitanim uzorcima jezgara LK-3 i LK-3B.

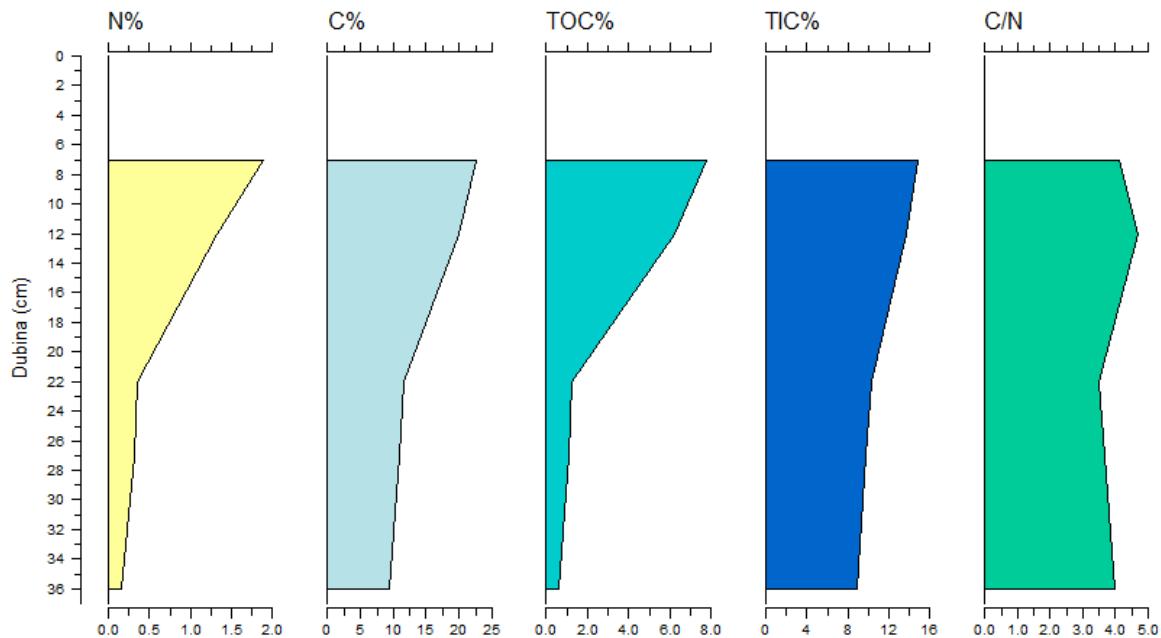
Kod jezgre LK-3.4 udio dušika najviši je u prvom uzorku (slika 4.27.), LK-3.4 (6-7), gdje iznosi 1,89% i opada s dubinom do posljednjeg uzorka, LK-3.4 (35-35,5), gdje iznosi 0,16%.

Udio ukupnog ugljika je viši od udjela dušika. U prvom uzorku udio ukupnog ugljika iznosi 38,59% te opada s dobinom do posljednjeg uzorka gdje je 4,67%.

Udio organskog ugljika (TOC) od prvog uzorka, gdje iznosi 7,81, opada s dubinom do 0,65%.

Udio anorganskog ugljika (TIC) opada s dubinom, na prvom uzorku iznosi 14,81%, a na posljednjem 8,87%.

Omjer C/N na prvom uzorku iznosi 4,13%, na sljedećem je malo viši (4,67%), potom opada na 3,49%. U sljedeća dva uzorka raste do vrijednosti 3,98%.



Slika 4.27. Grafički prikaz N, ukupnog C, TOC, TIC te omjera C/N na ispitanim uzorcima jezgre LK-3.4.

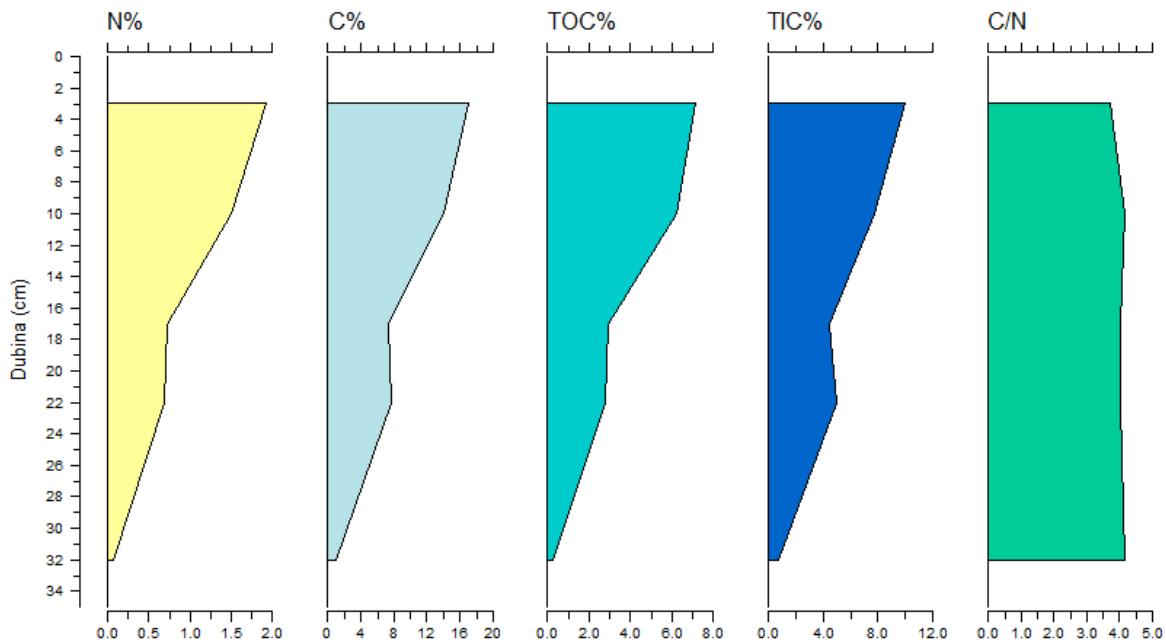
U jezgri LK-4.2 udio dušika najviši je u prvom uzorku (slika 4.28.) gdje iznosi 1,93% i opada s dubinom do posljednjeg uzorka gdje je 0,07%.

Udio ukupnog ugljika je viši od udjela dušika. U prvom uzorku udio ukupnog ugljika je 26,93% te opada s dubinom do posljednjeg uzorka gdje je 0,70%.

Udio organskog ugljika (TOC) u prvom uzorku iznosi 7,13%, opada s dubinom do vrijednosti 0,31%.

Udio anorganskog ugljika (TIC) generalno opada s dubinom. Na prvom uzorku iznosi 9,96%, a na posljednjem 0,74%.

Omjer C/N na prvom uzorku iznosi 3,7%, na sljedećem uzorku je 4,16%, pa opada, a na zadnjem uzorku iznosi 4,13%.



Slika 4.28. Grafički prikaz N, ukupnog C, TOC, TIC te omjera C/N na ispitanim uzorcima jezgre LK-4.2.

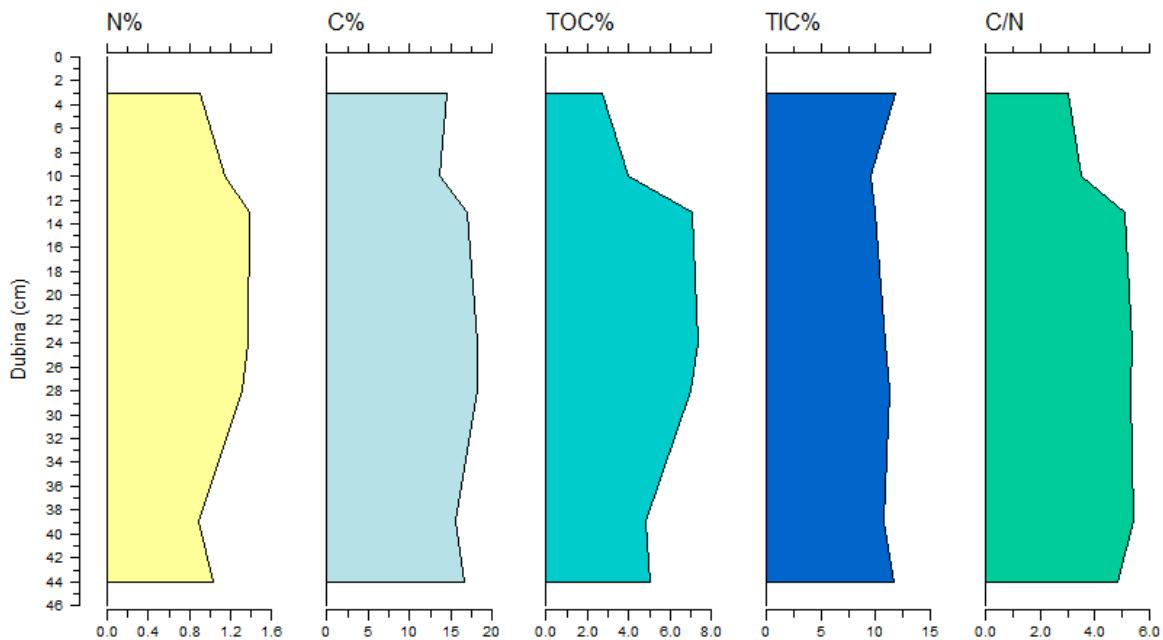
Kod jezgre LK-22.3 udio dušika na intervalu 2-3 cm iznosi 0,91%, u sljedeća dva uzorka raste do vrijednosti 1,39% koja je najviša vrijednost udjela dušika u jezgri (slika 4.29.). Potom udio dušika opada do 38 cm gdje je 0,9% pa opet raste do 1,04% u posljednjem uzorku.

Udio ukupnog ugljika je viši od udjela dušika. Vrijednosti variraju u rasponu od 16,02% na 9 cm jezgre do 28,63% na 23 cm jezgre.

Udio organskog ugljika (TOC) raste od prvog uzorka (2,76%) do 23 cm (7,36%), potom u sljedeća dva uzorka opada na 4,85% i u zadnjem uzorku raste do vrijednosti 5,05%.

Udio anorganskog ugljika (TIC) varira od 9,91% na 12 cm do 11,80% na 2 cm jezgre.

Omjer C/N na prvom uzorku iznosi 3,04%, generalno raste do 38 cm gdje mu je vrijednost 5,40%, a u posljednjem uzorku se smanjuje na 4,86%.



Slika 4.29. Grafički prikaz N, ukupnog C, TOC, TIC te omjera C/N na ispitanim uzorcima jezgre LK-22.3.

## 4.7. Rezultati mineraloške analize

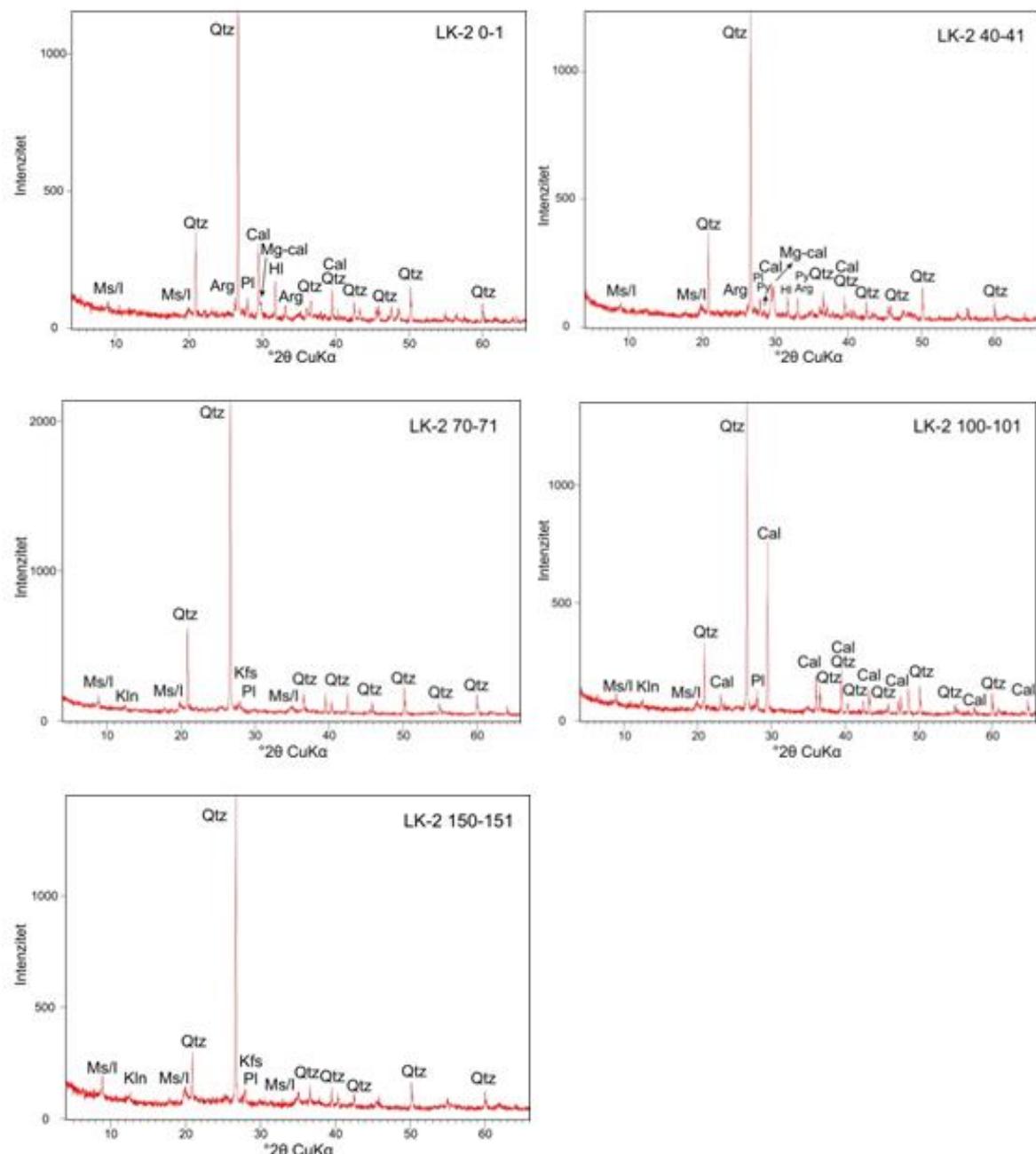
### 4.7.1. Rezultati analize ukupnih uzoraka

Primjenom rengenske difrakcije na prahu, u jezgrama je analiziran mineralni sastav uzoraka. Rezultati su prikazani u tablicama. Minerali su prikazani redom od najzastupljenijeg do minerala kojeg ima najmanje. Također, rezultati analize su prikazani rendgenogramima.

U jezgri LK-2 dominantna faza u svim uzorcima je kvarc (tablica 4.1., slika 4.30.). U prva dva uzorka u manjoj se količini pojavljuju kalcit i Mg-kalcit, a prisutni su i aragonit, halit, plagioklasi te muskovit/illit. U uzorku LK-2 (40-41) ima i prita. U preostalim uzorcima, od LK-2 (70-71) do LK-2 (150-151), uz kvarc prisutni su plagioklasi, muskovit/illit i kaolinit, te kalijski feldspati u intervalu (70-71) i (150-151), dok u intervalu (100-101) ima dosta kalcita.

Tablica 4.1. Mineralne faze prisutne u uzorkovanim intervalima jezgre LK-2. Kratice minerala (prema Kretzu, 1983): Qtz-kvarc, Cal-kalcit, Mg-cal-Mg-kalcit, Hl-halit, Pl-plagioklas, Arg-aragonit, Ms/I-muskovit/illit, Py-pirit, Kfs-kalijski feldspat, Kln-kaolinit.

| Uzorak:        | Mineralni sastav:                       |
|----------------|---|
| LK-2 (0-1)     | Qtz, Cal, Mg-cal, Hl, Pl, Arg, Ms/I     |
| LK-2 (40-41)   | Qtz, Cal, Mg-cal, Arg, Hl, Pl, Py, Ms/I |
| LK-2 (70-71)   | Qtz, Pl, Kfs, Ms/I, Kln                 |
| LK-2 (100-101) | Qtz, Cal, Pl, Ms/I, Kln                 |
| LK-2 (150-151) | Qtz, Pl, Kfs, Ms/I, Kln                 |

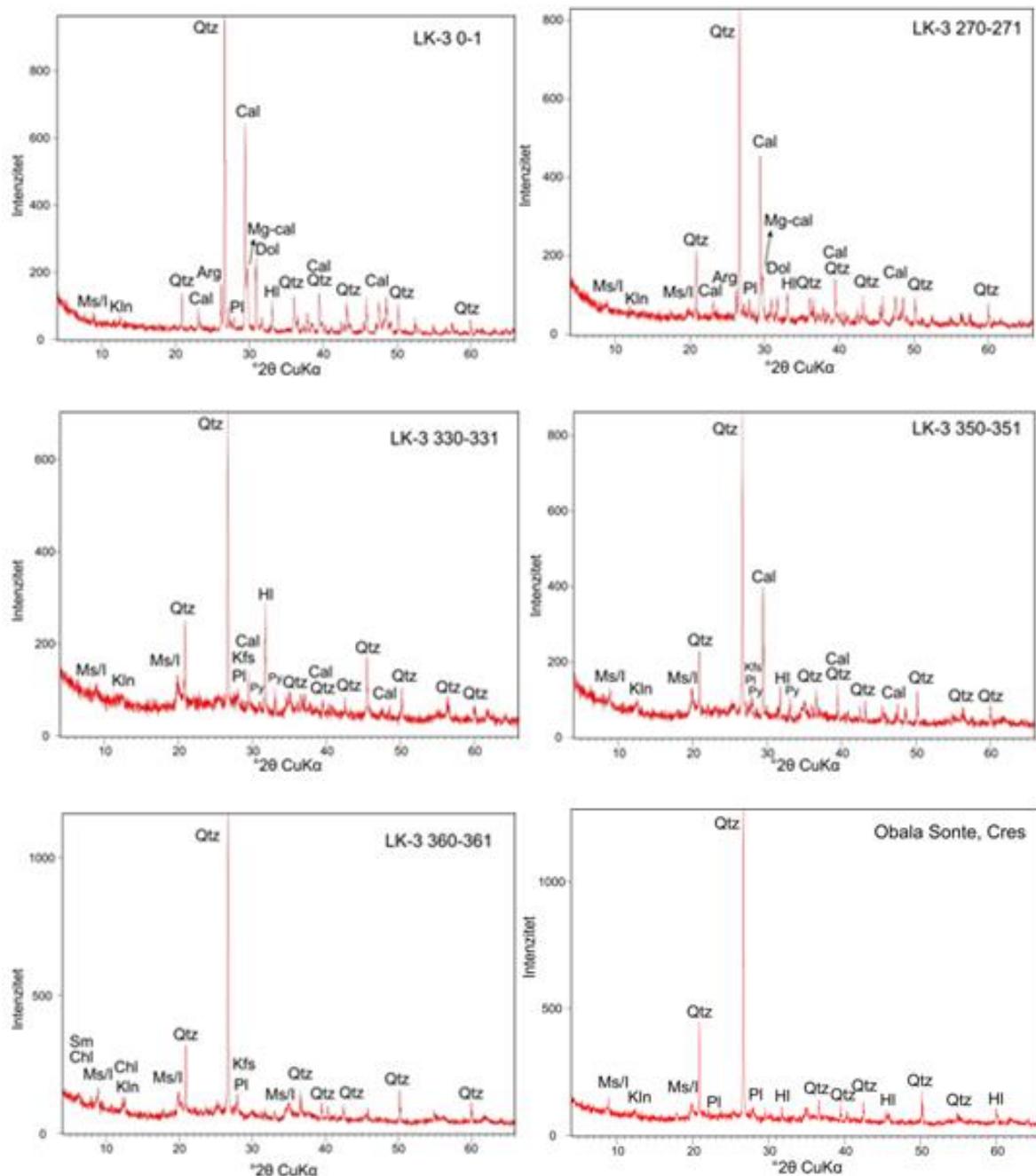


Slika 4.30. Pregled svih rendograma jezgre LK-2.

Kroz jezgre LK-3 i LK-3B dominantna faza u svim uzorcima je kvarc (tablica 4.2., slika 4.31.). Idući odozgora, na prva tri uzorka uz kvarc u manjoj se količini pojavljuju kalcit i Mg-kalcit, a prisutni su još i aragonit, dolomit te muskovit/illit. U uzorcima od LK-3 (210-211) do LK-3B (300-301) prisutna je veća količina kalcita, a u manjoj mjeri ima halita, aragonita, muskovita/illita i plagioklasa. Uzorak LK-3B (270-271) sadrži i kalijski feldspat. Uzorak LK-3B (225-226) sadrži puno kalcita. Uzorak LK-3B (360-361), uz kvarc kao dominantan, sadrži male količine muskovita/illita, klorita ili kaolinita i plagioklasa. Posljednji uzorak je uzorak tla iz uvale Sonte. Također dominantno se javlja kvarc, a ima i halita, plagioklasa, muskovita/illita te kaolinita.

Tablica 4.2. Mineralne faze prisutne u uzorkovanim intervalima jezgara LK-3 i LK-3B. Kratice minerala (prema Kretzu, 1983): Qtz-kvarc, Cal-kalcit, Mg-cal-Mg-kalcit, Arg-aragonit, Dol-dolomit, Ms/I-muskovit/illit, Hl-halit, Pl-plagioklas, Kfs-kalijski feldspat, Chl-klorit, Kln-kaolinit.

| <b>Uzorak:</b>  | <b>Mineralni sastav:</b>         |
|-----------------|----------------------------------|
| LK-3 (0-1)      | Qtz, Cal, Mg-cal, Arg, Dol, Ms/I |
| LK-3 (50-51)    | Qtz, Cal, Mg-cal, Arg, Dol, Ms/I |
| LK-3 (115-116)  | Qtz, Cal, Mg-cal, Arg, Dol       |
| LK-3B (210-211) | Qtz, Cal, Hl, Arg, Ms/I, Pl      |
| LK-3B (225-226) | Qtz, Cal, Hl, Arg, Ms/I, Pl      |
| LK-3B (243-244) | Qtz, Cal, Hl, Arg, Ms/I, Pl      |
| LK-3B (270-271) | Qtz, Cal, Hl, Arg, Ms/I, Pl, Kfs |
| LK-3B (300-301) | Qtz, Cal, Hl, Arg, Ms/I, Pl      |
| LK-3B (360-361) | Qtz, Ms/I, Chl ili Kln, Pl       |
| LK-3B tlo       | Qtz, Hl, Pl, Ms/I, Kln           |

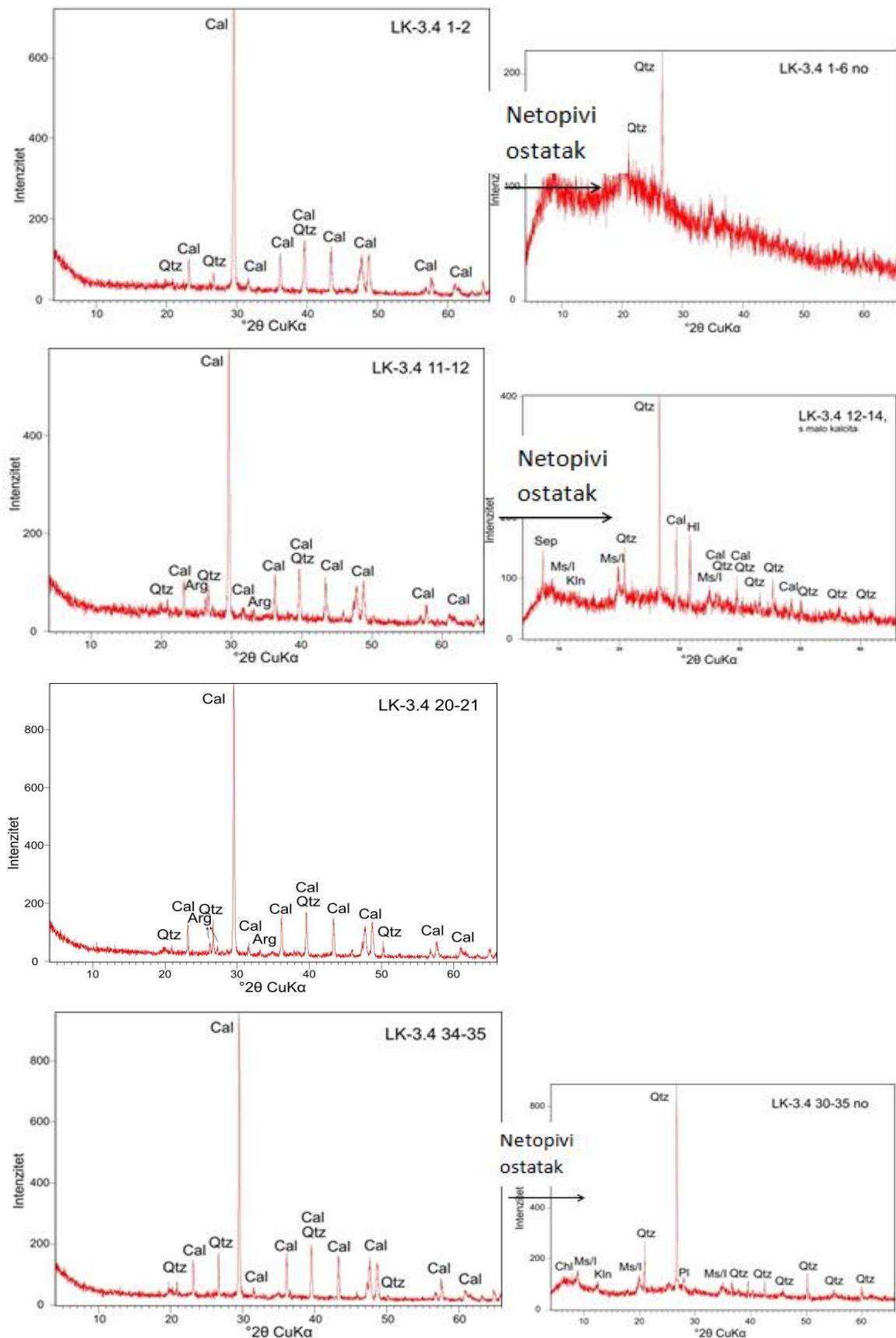


Slika 4.31. Pregled odabranih rendograma u jezgrama LK-3 i LK-3B.

U jezgri LK-3.4 za tri je uzorka napravljen netopivi ostatak (tablica 4.3., slika 4.32.). Dobiveno je da u intervalima 1-2, 11-12 i 34-35 prevladava kvarc, dok za interval 11-12 nije rađen netopivi ostatak i prevladava kalcit. U intervalu 1-2, osim kvarca nema drugih minerala. Kod LK-3.4 (11-12), osim kvarca ima kalcita, halita, sepiolita, muskovita/illita te kaolinita. U intervalu 20-21 cm uz kalcit ima i kvarca te aragonita. U posljednjem uzorkovanom intervalu, 34-35 cm, nađeni su i kalcit, sepiolit, muskovit/illit, kaolinit, a daljnijim otapanjem klorit i plagioklas.

Tablica 4.3. Mineralne faze prisutne u uzorkovanim intervalima jezgre LK-3.4. Kratice minerala (prema Kretzu, 1983): Cal-kalcit, Qtz-kvarc, Arg-aragonit, Hl-halit, Sep-sepiolit, Ms/I-muskovit/illit, Kln-kaolinit, Pl-plagioklas, Chl-klorit.

| <b>Uzorak:</b> | <b>Mineralni sastav:</b>    | <b>n.o.</b>   |
|----------------|-----------------------------|---|
| LK-3.4 (1-2)   | Cal, Qtz                    | Qtz   |
| LK-3.4 (11-12) | Cal, Qtz, Arg               | Qtz, Cal, Hl, Sep, Ms/I, Kln                          |
| LK-3.4 (20-21) | Cal, Qtz, Arg               | -   |
| LK-3.4 (34-35) | Qtz, Cal, Hl, Arg, Ms/I, Pl | Qtz, Cal, Sep, Ms/I, Kln → Qtz,<br>Ms/I, Chl, Pl, Kln |

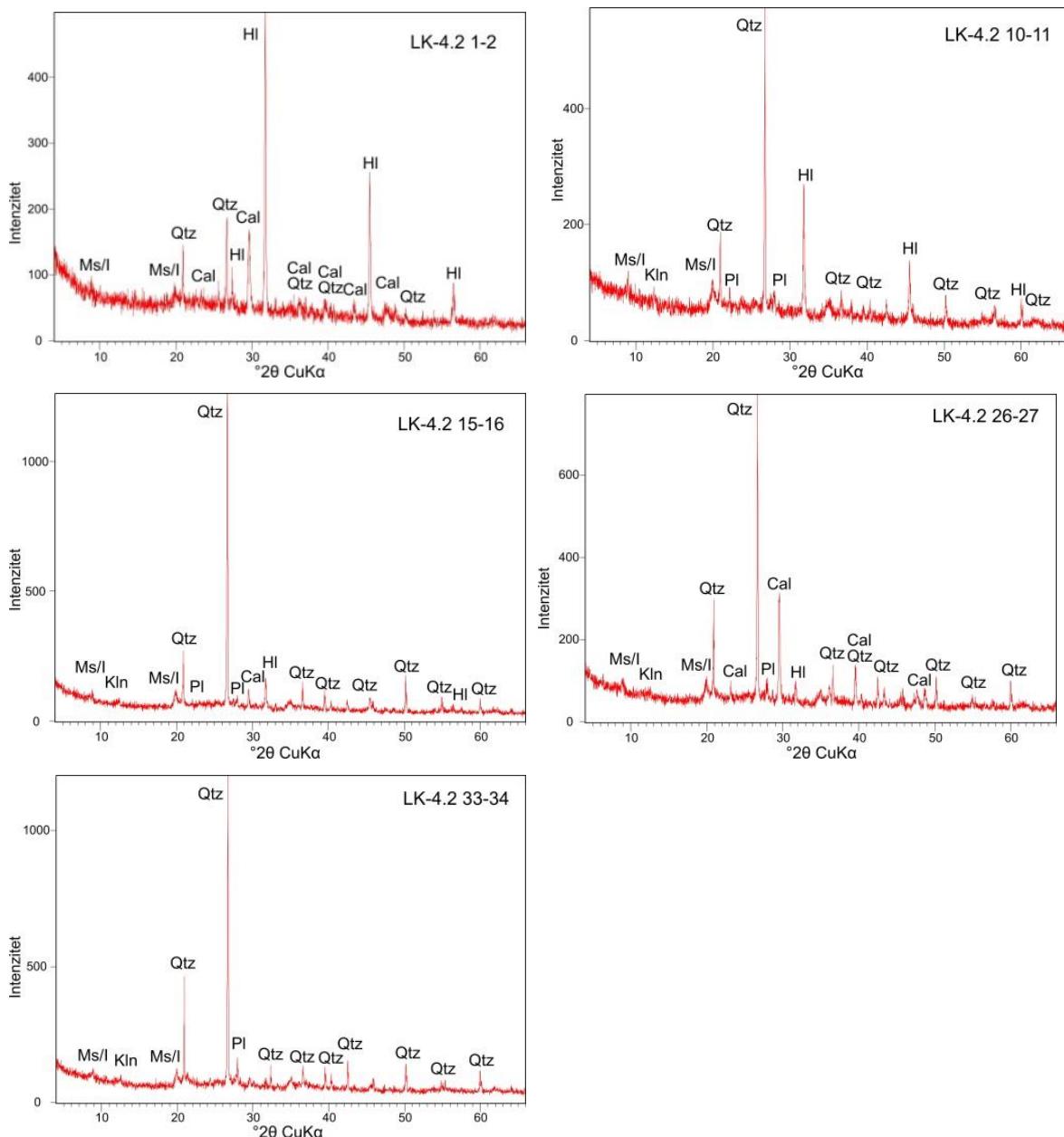


Slika 4.32. Pregled svih rendograma jezgre LK-3.4.

U prvom uzorku jezgre LK-4.2 prevladavaju halit i kvarc, dok u ostalima prevladava kvarc (tablica 4.4., slika 4.33.). U prvom intervalu (1-2 cm) još ima kalcita te muskovita/illita. U sljedeća tri uzorka (10-11, 15-16 i 16-27 cm) ima halita, muskovita/illita, plagioklasa, a intervali 15-16 i 26-27 cm sadrže i kalcit te kaolinit. U zadnjem uzorku uz kvarc se javljaju plagioklasi, muskovit/illit te kaolinit.

Tablica 4.4. Mineralne faze prisutne u uzorkovanim intervalima jezgre LK-4.2. Kratice minerala (prema Kretzu, 1983): Hl-halit, Qtz-kvarc, Cal-kalcit, Ms/I-muskovit/illit, Pl-plagioklas, Kln-kaolinit.

| <b>Uzorak:</b> | <b>Mineralni sastav:</b>    |
|----------------|-----------------------------|
| LK-4.2 (1-2)   | Hl, Qtz, Cal, Ms/I          |
| LK-4.2 (10-11) | Qtz, Hl, Ms/I, Pl           |
| LK-4.2 (15-16) | Qtz, Hl, Cal, Ms/I, Pl, Kln |
| LK-4.2 (26-27) | Qtz, Cal, Pl, Hl, Ms/I, Kln |
| LK-4.2 (33-34) | Qtz, Pl, Ms/I, Kln          |

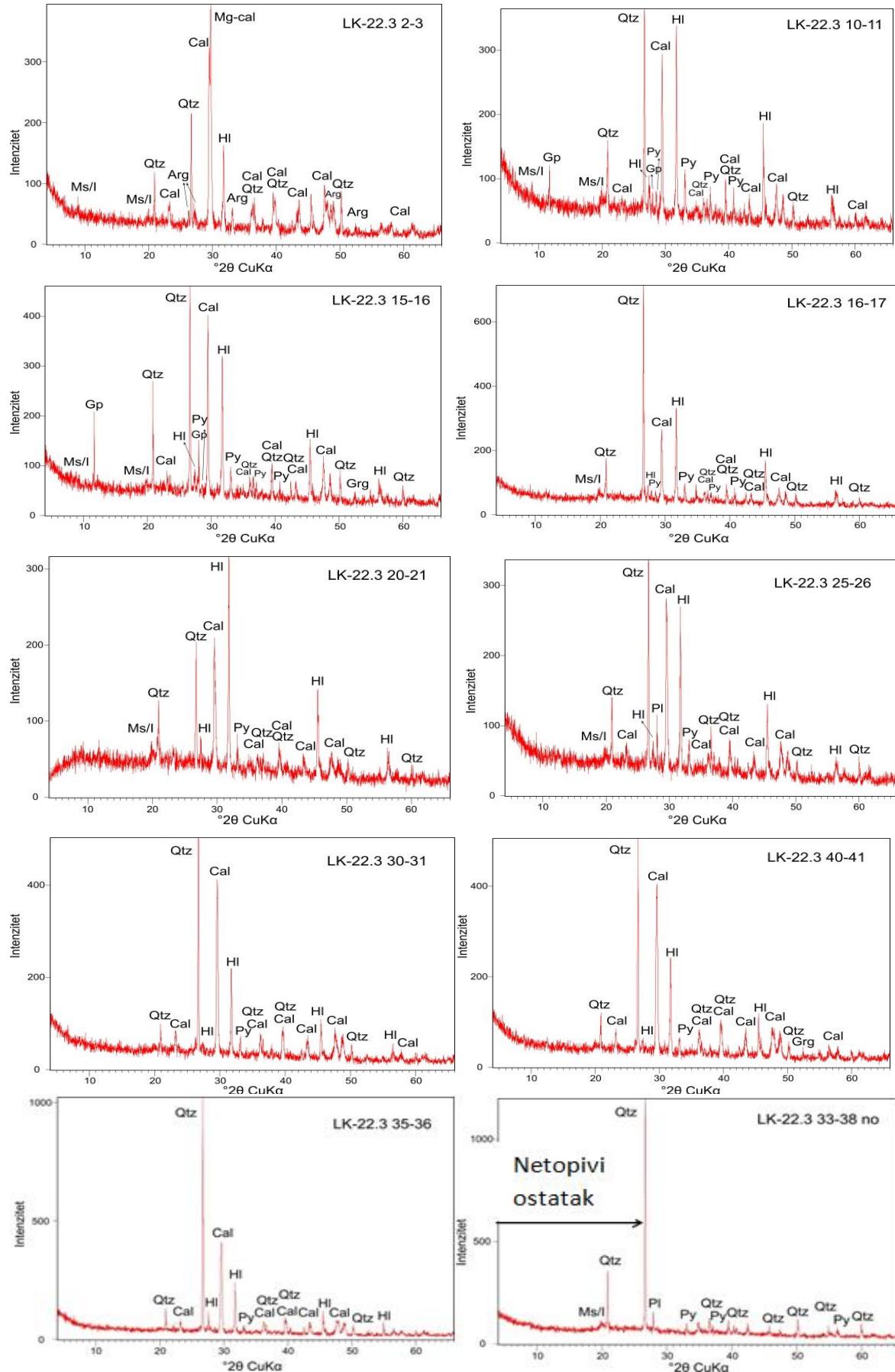


Slika 4.33. Pregled svih rendograma jezgre LK-4.2.

Kod jezgre LK-22.3 u intervalu 2-3 cm dominira Mg-kalcit, na 20-21 cm dominira halit, a u svim ostalim uzorcima kvarc (tablica 4.5., slika 4.34.). Kroz jezgru u svim su intervalima prisutni kvarc, kalcit i halit. U svim uzorcima, osim prvog, pronađen je pirit. U prvom uzorku osim navedenih ima još i aragonita te muskovita/illita. U iduća dva uzorka pronađeni su još i gips i muskovit/illit, a interval 15-16 cm ima i greigita. Muskovita/illita ima od prvog uzorka do intervala 25-26 cm. U intervalima 25-26 i 35-36 ima i malo plagioklasa. U zadnjem uzorku, kao i u intervalu 15-16 cm, pronađen je greigit.

Tablica 4.5. Mineralne faze prisutne u uzorkovanim intervalima jezgre LK-22.3. Kratice minerala (prema Kretzu, 1983): Mg-cal-Mg-kalcit, Cal-kalcit, Qtz-kvarc, Hl-halit, Arg-aragonit, Ms/I-muskovit/illit, Gp-gips, Py-pirit, Grg-greigit, Pl-plagioklas.

| <b>Uzorak:</b>  | <b>Mineralni sastav:</b>        | <b>n.o.</b>       |
|-----------------|---------------------------------|-------------------|
| LK-22.3 (2-3)   | Mg-cal, Cal, Qtz, Hl, Arg, Ms/I | -                 |
| LK-22.3 (10-11) | Qtz, Hl, Cal, Gp, Py, Ms/I      | -                 |
| LK-22.3 (15-16) | Qtz, Cal, Hl, Gp, Py, Ms/I, Grg | -                 |
| LK-22.3 (16-17) | Qtz, Hl, Cal, Py, Ms/I          | -                 |
| LK-22.3 (20-21) | Hl, Cal, Qtz, Py, Ms/I          | -                 |
| LK-22.3 (25-26) | Qtz, Cal, Hl, Pl, Py, Ms/I      | -                 |
| LK-22.3 (30-31) | Qtz, Cal, Hl, Py, Hl            | -                 |
| LK-22.3 (35-36) | Qtz, Cal, Hl, Py                | Qtz, Pl, Py, Ms/I |
| LK-22.3 (40-41) | Qtz, Cal, Hl, Py, Grg           | -                 |



Slika 4.34. Pregled svih rendograma jezgre LK-22.3.

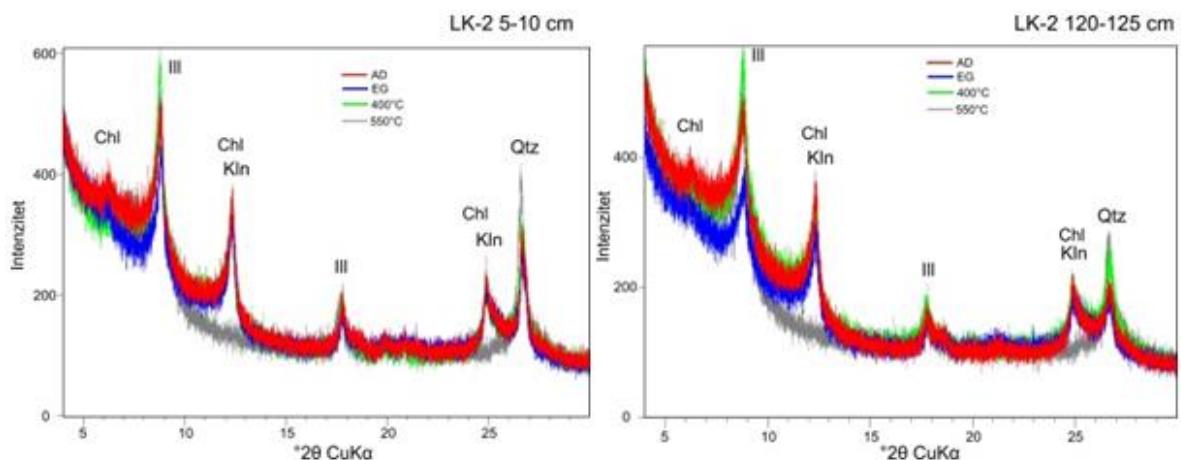
#### 4.7.2. Rezultati minerala glina

Rezultati analize minerala glina svih jezgri prikazani su u tablici 4.6. Navedeni su primijenjeni postupci na pojedinim uzorcima i identificirani minerali glina. U jezgrama se pojavljuju isti minerali glina: klorit, illit i kaolinit. Jedino u jezgri LK-3.4 pojavljuje se još i sepiolit u intervalu 30-35 cm.

Tablica 4.6. Popis analiziranih uzoraka, postupci kojima su podvrgnuti te utvrđeni minerali glina. Oznake: AD-sušen na zraku, EG-tretiran s etilen glikolom, DMSO-dimetil sulfoksid, Ill-illit, Chl-klorit, Kln-kaolinit, Sep-sepiolit.

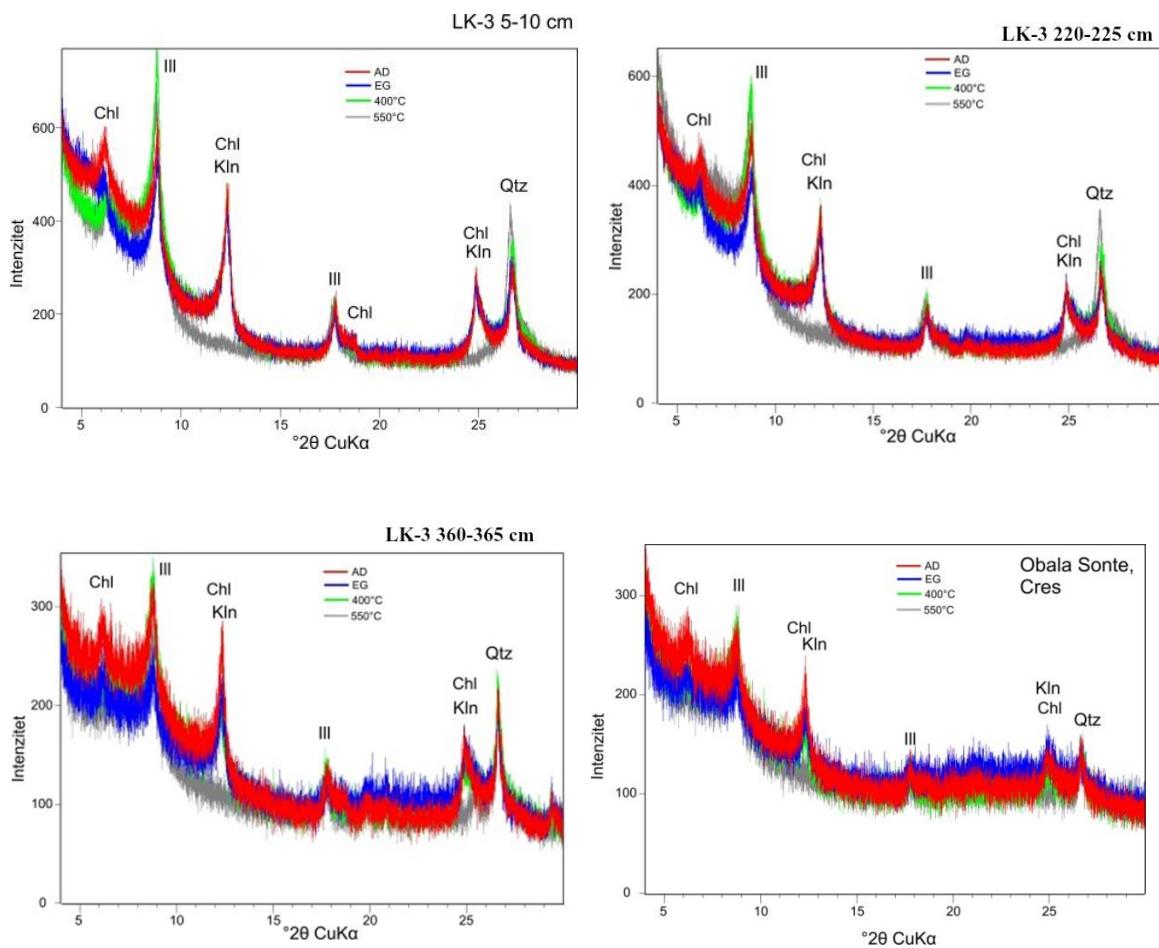
| UZORAK          | AD | EG | 400°C | 550°C | DMSO | K AD | K<br>350°C | MINERALI<br>GLINA     |
|-----------------|----|----|-------|-------|------|------|------------|-----------------------|
| LK-2 (5-10)     | +  | +  | +     | +     | -    | -    | -          | Ill, Chl, Kln         |
| LK-2 (120-125)  | +  | +  | +     | +     | -    | -    | -          | Ill, Chl, Kln         |
| LK-3 (5-10)     | +  | +  | +     | +     | -    | -    | -          | Ill, Chl, Kln         |
| LK-3 (220-225)  | +  | +  | +     | +     | -    | -    | -          | Ill, Chl, Kln         |
| LK-3 (360-365)  | +  | +  | +     | +     | -    | -    | -          | Ill, Chl, Kln         |
| LK-3 (tlo)      | +  | +  | +     | +     | -    | -    | -          | Ill, Chl, Kln         |
| LK-3.4 (1-2)    | +  | +  | +     | +     | -    | -    | -          | Ill, Chl, Kln         |
| LK-3.4 (12-14)  | +  | +  | +     | +     | -    | -    | -          | Ill, Chl, Kln         |
| LK-3.4 (30-35)  | +  | +  | +     | +     | -    | +    | +          | Sep, Ill, Chl,<br>Kln |
| LK-4.2 (29-34)  | +  | +  | +     | +     | +    | +    | +          | Ill, Chl, Kln         |
| LK-22.3 (33-38) | +  | +  | -     | -     | -    | -    | -          | Ill, Chl, Kln         |

U jezgri LK-2 (5-10) prisutni su klorit, kaolinit i illit (slika 4.35.). Maksimumi klorita na 14 Å ostaju na tom mjestu nakon tretiranja etilen glikolom i žarenja na 400 i 550°C. Ostali maksimumi klorita, na 7,1 i 3,5 Å, poklapaju se s maksimumima kaolinita. Njihovi maksimumi ostaju na tom mjestu nakon tretiranja etilen glikolom i žarenja na 400°C, te nestaju nakon žarenja na 550°C. Illit je utvrđen pomoću maksimuma na 9,9 i 5 Å, koji ostaju nepromijenjeni nakon svih postupaka. Na intervalu 120-125 cm minerali glina ponašaju se isto kao i na intervalu 5-10 cm.



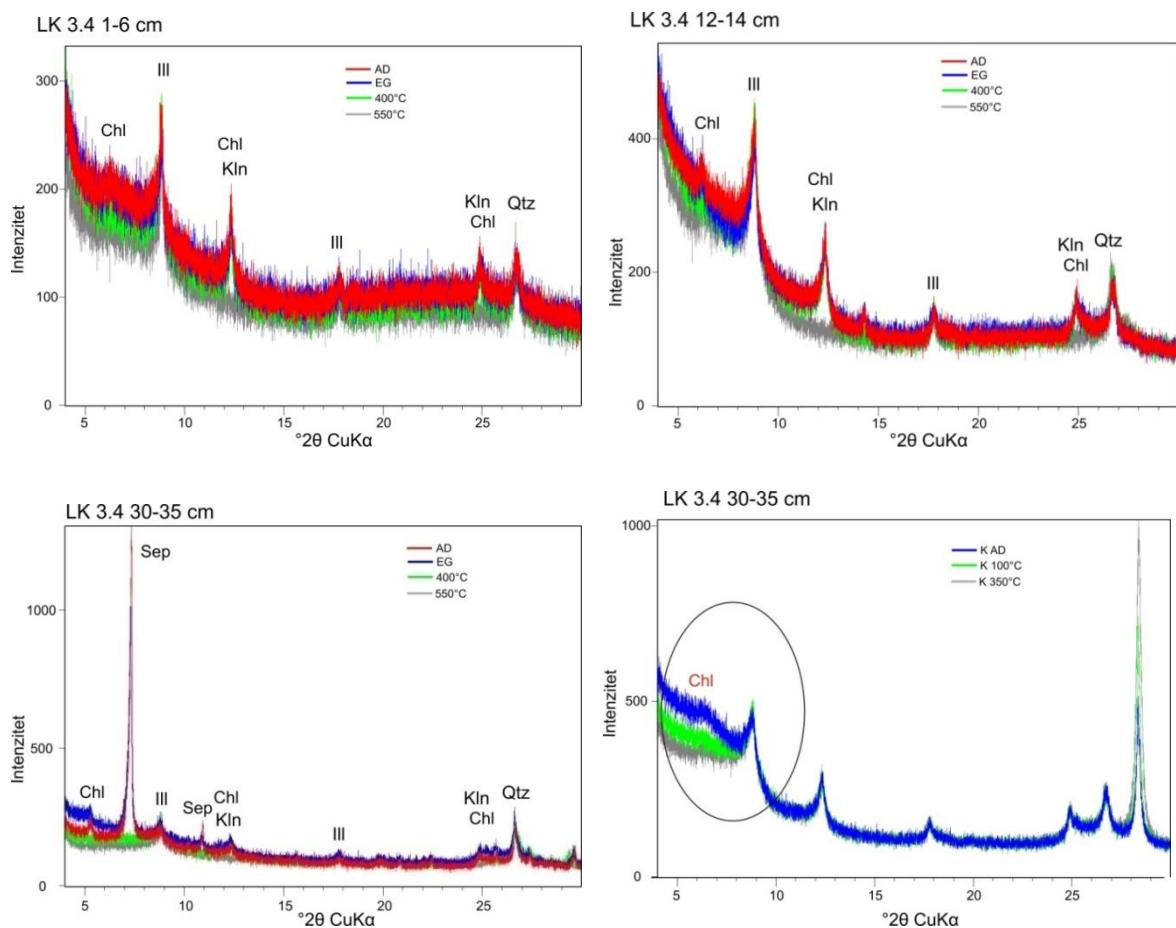
Slika 4.35. Orijentirani uzorci iz jezgre LK-2 i postupci za identifikaciju minerala glina.  
Oznake: AD-sušen na zraku, EG-etilen glikol, Ill-illit, Kln-kaolinit, Chl-klorit.

U uzorcima jezgri LK-3 i LK-3B prisutni su klorit, kaolinit i illit (slika 4.36.). Maksimumi klorita na  $14 \text{ \AA}$  ostaju na tom mjestu nakon tretiranja etilen glikolom i žarenja na  $400$  i  $550^\circ\text{C}$ . Maksimumi klorita na  $7,1$  i  $3,5 \text{ \AA}$  poklapaju se s maksimumima kaolinita i ostaju na tom mjestu nakon tretiranja etilen glikolom i žarenja na  $400^\circ\text{C}$ , te gotovo nestaju nakon žarenja na  $550^\circ\text{C}$ . Na intervalu 5-10 cm prisutan je i klorit s maksimumom na  $4,7 \text{ \AA}$  koji ostaje nakon tretiranja etilen glikolom i žarenja na  $400^\circ\text{C}$ , te gotovo nestaje nakon žarenja na  $550^\circ\text{C}$ . Maksimumi illita na  $9,9$  i  $5 \text{ \AA}$  ostaju nepromijenjeni nakon svih postupaka.



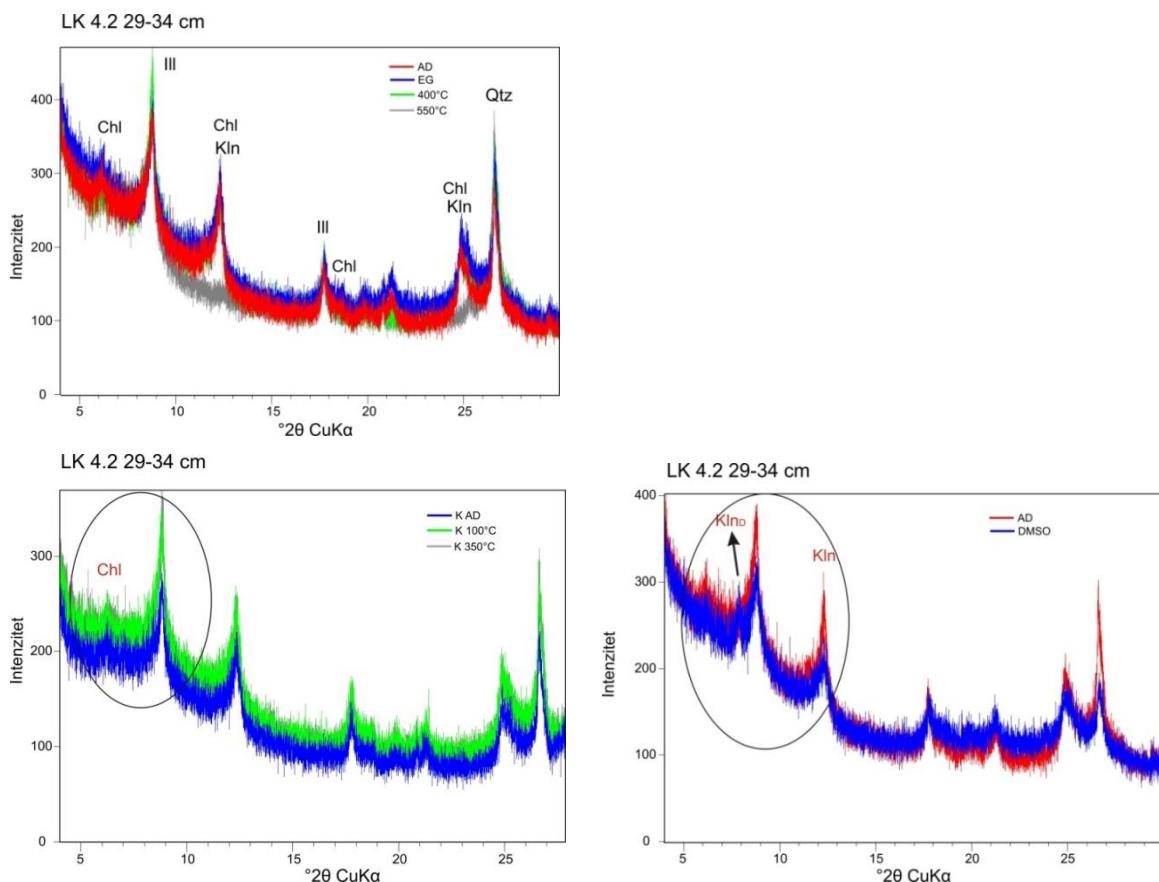
Slika 4.36. Orijentirani uzorci iz jezgre LK-3 i LK-3B i postupci za identifikaciju minerala glina. Oznake: AD-sušen na zraku, EG-etilen glikol, Ill-illit, Kln-kaolinit, Chl-klorit.

U uzorcima jezgre LK-3.4 prisutni su illit, kaolinit i klorit, a u intervalu 30-35 cm ima i sepiolita (slika 4.37.). Maksimumi illita na 9,9 i 5 Å ostaju nepromijenjeni nakon svih postupaka. Maksimumi kaolinita na 7,1 i 3,5 Å nakon tretiranja etilen glikolom i žarenja na 400°C ostaju nepromjenjeni, a nestaju nakon žarenja na 550°C. Maksimumi klorita na 7,1 Å, 3,5 Å i 14 Å ostaju na tom mjestu nakon tretiranja etilen glikolom i žarenja na 400°C, a maksimumi nestaju nakon žarenja na 550°C. Na intervalu 30-35 cm rađena je i saturacija kalijem te žarenje kalijem saturiranog uzorka. Kloritu s maksimumom na 14 Å maksimum opada nakon saturiranja kalijem i žarenja na 350°C. Sepiolit ima maksimume na 12 i 8 Å koji ostaju nakon tretiranja s etilen glikolom, a nestaju nakon žarenja na 400 i 550°C.



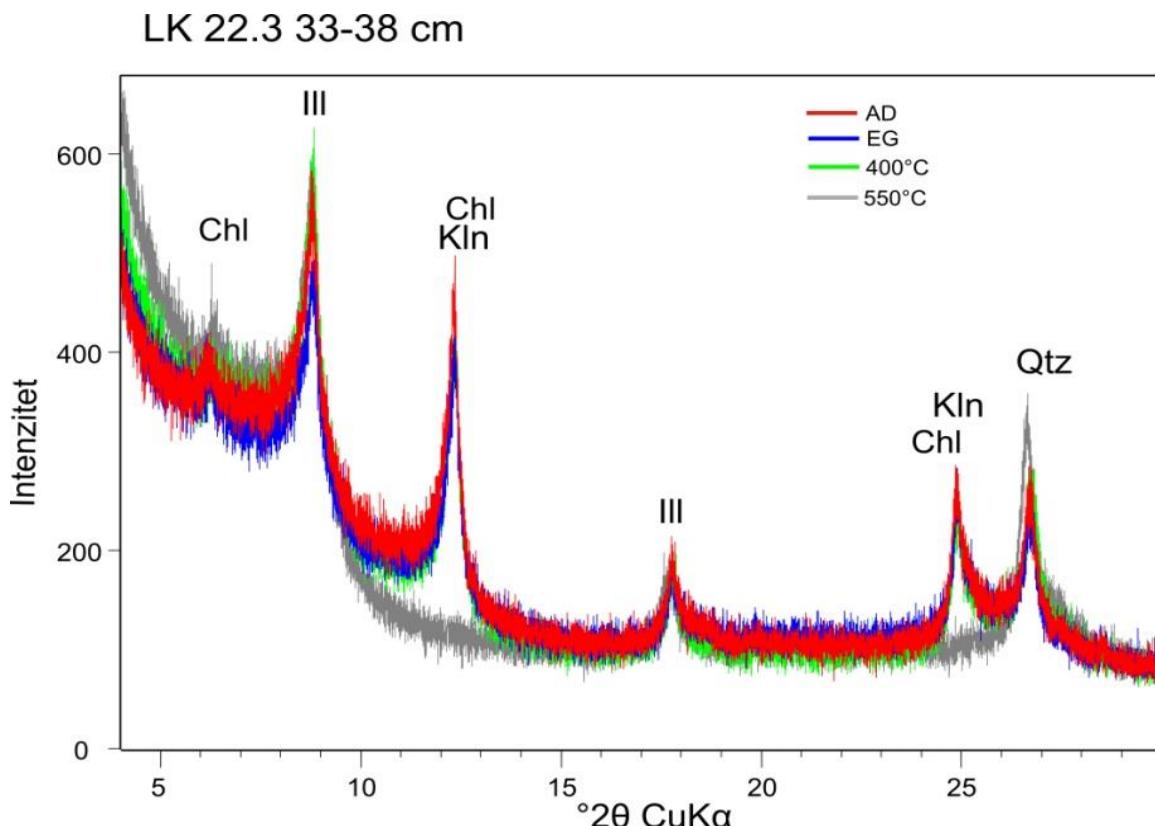
Slika 4.37. Orijentirani uzorak iz jezgre LK-3.4 i postupci za identifikaciju minerala glina. Oznake: AD-sušen na zraku, EG-etilen glikol, Sep-sepiolit, III-illit, Kln-kaolinit, Chl-klorit.

Uzorak jezgre LK-4.2 sadrži illit, klorit i kaolinit (slika 4.38.). Maksimumi illita na 9,9 i 5 Å ostaju nepromijenjeni nakon tretiranja etilen glikolom, te žarenja na 400 i 550°C. Maksimumi klorita na 14 i 4,7 Å ostaju na tom mjestu nakon primjene svih postupaka. Ostali maksimumi klorita, na 7,1 i 3,5 Å, poklapaju se s maksimumima kaolinita. Oni ostaju nepromijenjeni nakon tretiranja etilen glikolom i žarenja na 400°C, a nestaju nakon žarenja na 550°C. Kloritu s maksimumom na 14 Å, nakon saturacije s kalijem i žarenja na 350°C, maksimum ostaje na istom mjestu, s malim povećanjem intenziteta maksimuma. Kaolinit je tretmanom s DMSO određen kao uređen i neuređen, s jasnim maksimumima na 7 (neuređen) i 11,2 Å (uređen).



Slika 4.38. Orijentirani uzorak iz jezgre LK–4.2 i postupci za identifikaciju minerala glina. Oznake: AD-sušen na zraku, EG-etilen glikol, DMSO-dimetil sulfoksid, Ill-illit, Kln-neuređen kaolinit, Kln<sub>D</sub>-uređen kaolinit, Chl-klorit.

Uzorak jezgre LK–22.3 sadrži illit, klorit i kaolinit (slika 4.39.). Maksimumi illita na 9,9 i 5 Å ostaju nepromijenjeni nakon tretiranja etilen glikolom, žarenja na 400 i 550°C. Maksimum klorita na 14 Å ostaje na tom mjestu nakon primjene svih postupaka. Ostali maksimumi klorita, na 7,1 i 3,5 Å, poklapaju se s maksimumima kaolinita, i ostaju nepromjenjeni nakon tretiranja etilen glikolom i žarenja na 400°C, a nestaju nakon žarenja na 550°C.

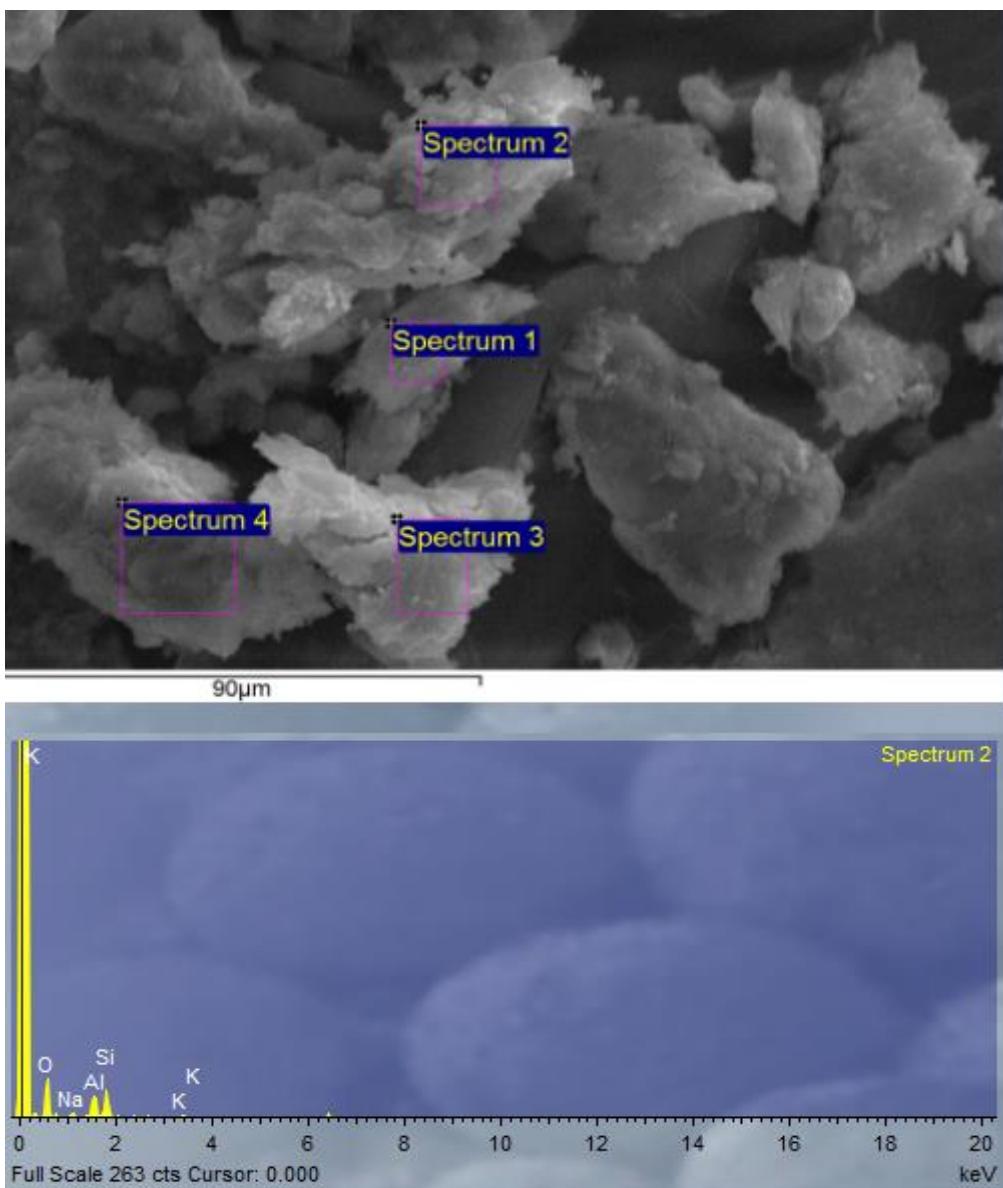


Slika 4.39. Orijentirani uzorak iz jezgre LK-22.3 i postupci za identifikaciju minerala glina. Oznake: AD-sušen na zraku, EG-etilen glikol, Ill-illit, Kln-kaolinit, Chl-klorit.

#### 4.8. Rezultati analize kemijskog sastava primjenom skenirajućeg elektronskog mikroskopa

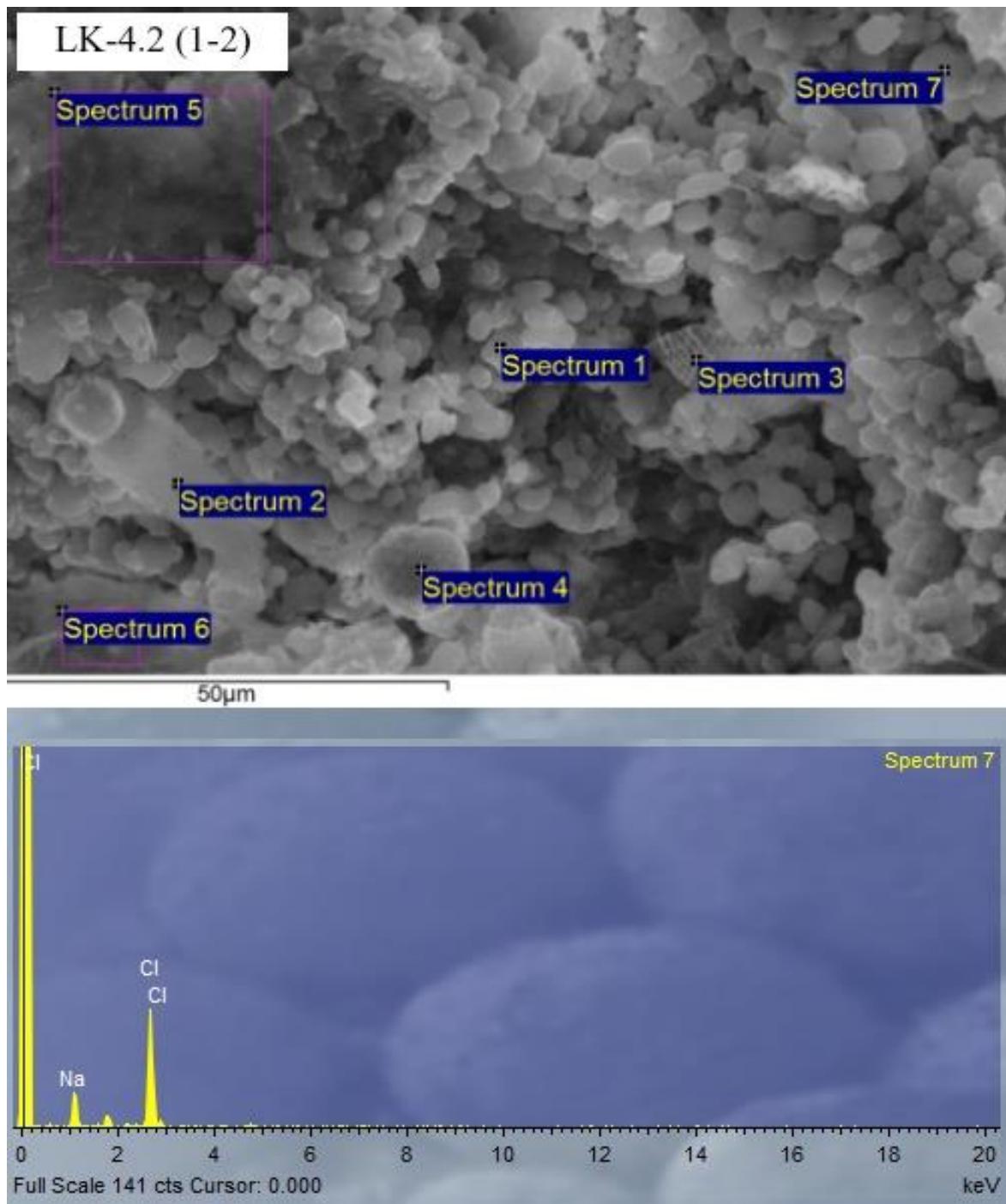
Analizom odabralih uzoraka primjenom SEM-a dobiveno je mnogo podataka o kemijskom sastavu, a ovdje su prikazani neki od zanimljivijih rezultata.

Na slici 4.40. je prikaz rezultata dijela analiziranog uzorka LK-3.4 (30-35). Kao kemijski sastav dobiveno je da analizirani dio sadrži K, Na, Al, O i Si, što bi mogao biti sastav feldspata.



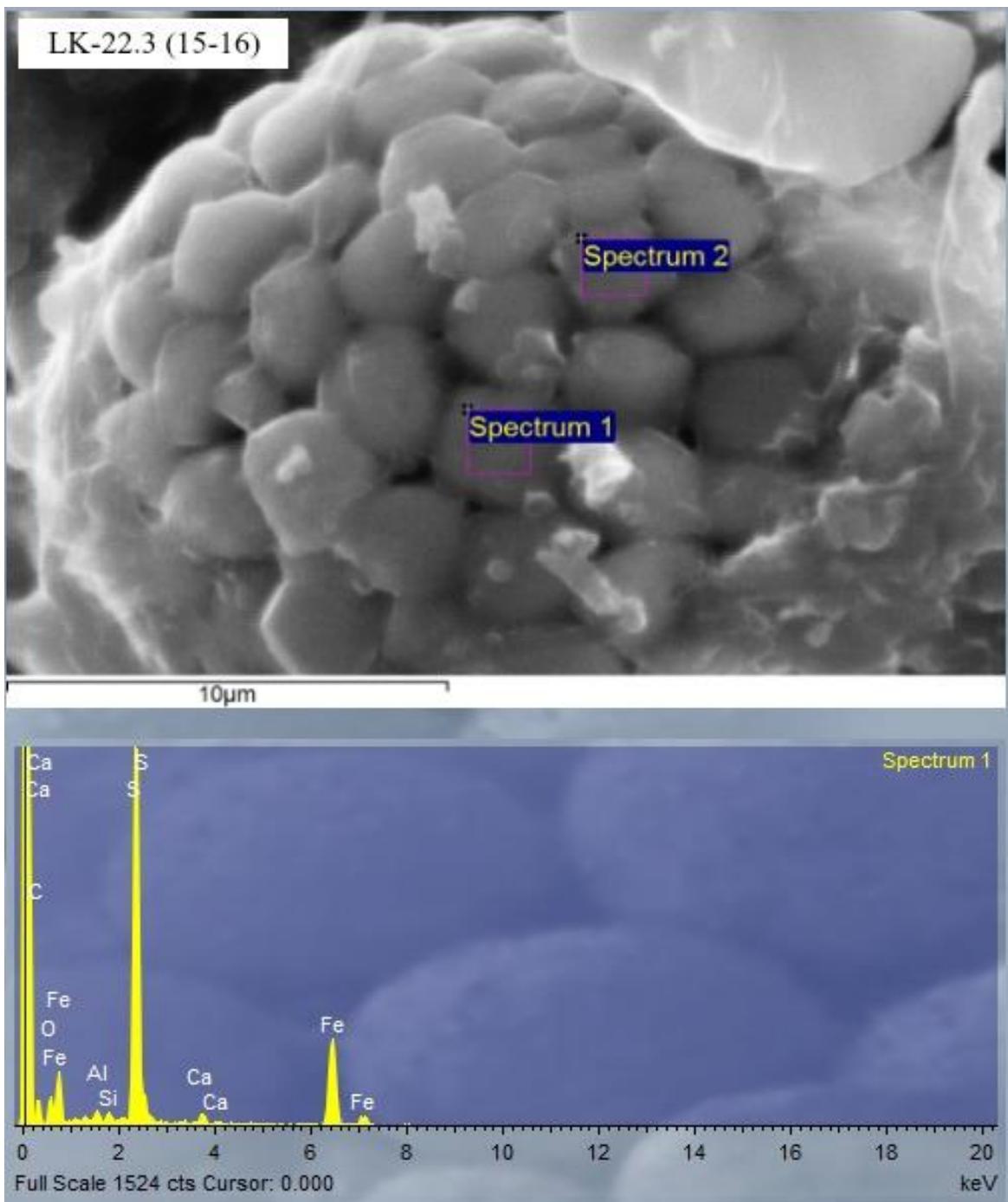
Slika 4.40. Fotografija i grafički prikaz kemijskog sastava odabradnog dijela uzorka iz jezgre LK-3.4.

Na slici 4.41. je prikaz rezultata jednog dijela analiziranog uzorka LK-4.2 (1-2). Napravljeno je 7 mjerjenja i sva su kao kemijski sastav pokazivala prisutnost Na i Cl. Prisutni analizirani mineral je halit.



Slika 4.41. Fotografija i grafički prikaz kemijskog sastava odabradnog dijela uzorka iz jezgre LK-4.2.

Na slici 4.42. je dio analiziranog uzorka LK-22.3 (15-16). Napravljena su 2 mjerena. Analizom kemijskog sastava dobivena je prisutnost S, Fe, Ca, C, O, Al, Si. Kako je prethodno bila napravljena analiza mineraloškog sastava koja je pokazivala prisutnost piritu u jezgri, ovi su rezultati bili očekivani. Određeno je da je mineral na slici pirit ( $\text{FeS}_2$ ). Ostali elementi vjerojatno prikazuju minerale glina koji su prisutni u uzorku.

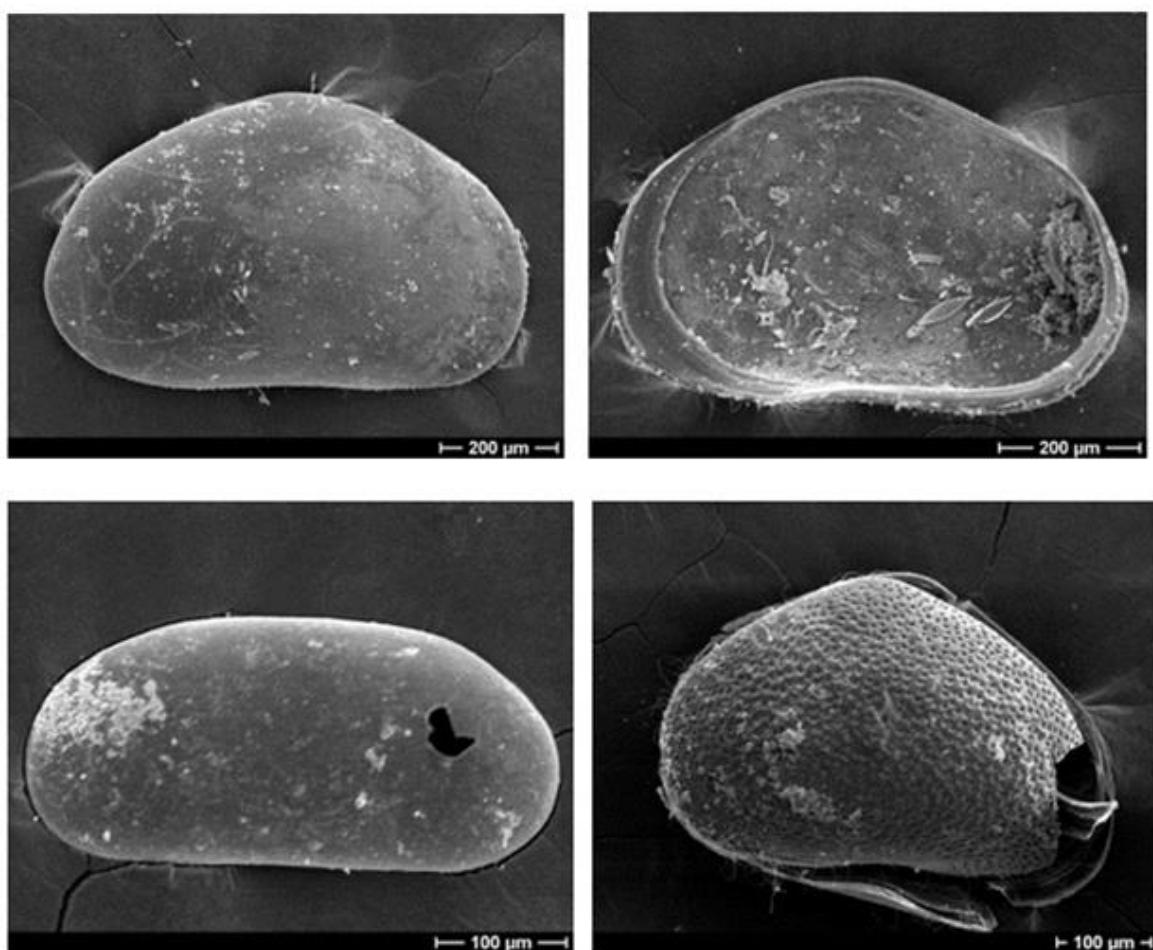


Slika 4.42. Fotografija i grafički prikaz kemijskog sastava odabradnog dijela uzorka iz jezgre LK-22.3.

#### 4.9. Rezultati analize saliniteta primjenom SEM-a na ostrakodima

Iz jezgre LK-3.4 analizirana su dva uzorka: prvi na dubini od 1-2 cm, a drugi na dubini od 10-11 cm. U oba uzorka sastav ostrakodne zajednice je isti, a razlike se uočavaju u brojnosti ostrakodnih jedinki te u sastavu ostale mikrofaune.

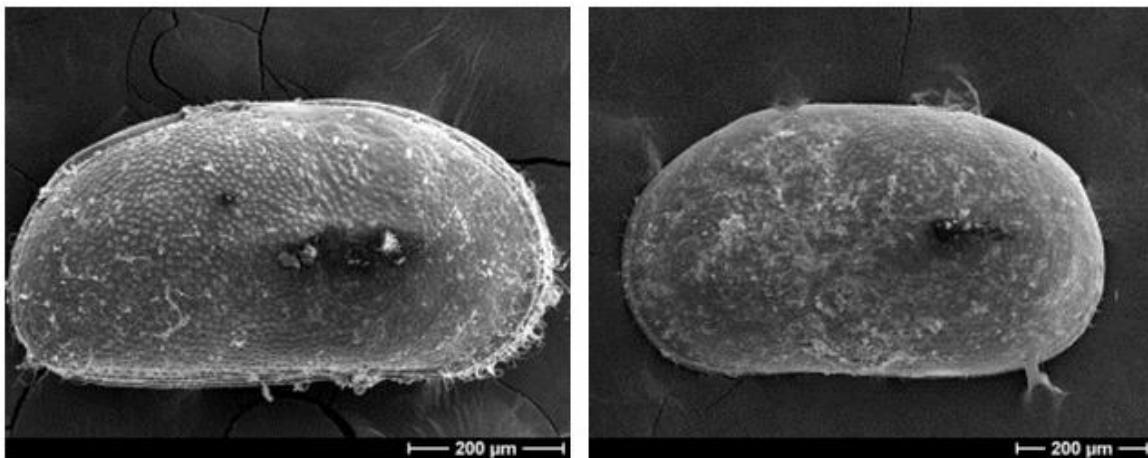
U uzorku LK-3.4 (1-2) ostakodi su brojniji nego u uzorku LK-3.4 (10-11). Najbrojnija je vrsta *Heterocypris salina* (Brady) te se nalaze pokoja *Candona* sp. i *Cypridopsis vidua* (O. F. Müller) (slika 4.43.). Od popratne faune nalaze se dijatomeje, sjemenke, talusi algi i dijelovi bilja. U drugom uzorku na dubini od 10-11 cm najbrojnija je vrsta *Heterocypris salina* (Brady), ali je u odnosu na prvi uzorak ima manje. U uzorku se nalaze gastropodi, nekoliko oogonija hara, talusi algi i dijelovi bilja.



Slika 4.43. SEM fotografije ostrakodnih vrsta iz jezgre LK-3.4. Sl. 1,2 *Heterocypris salina*; 3. *Candona* sp; 4. *Cypridopsis vidua*

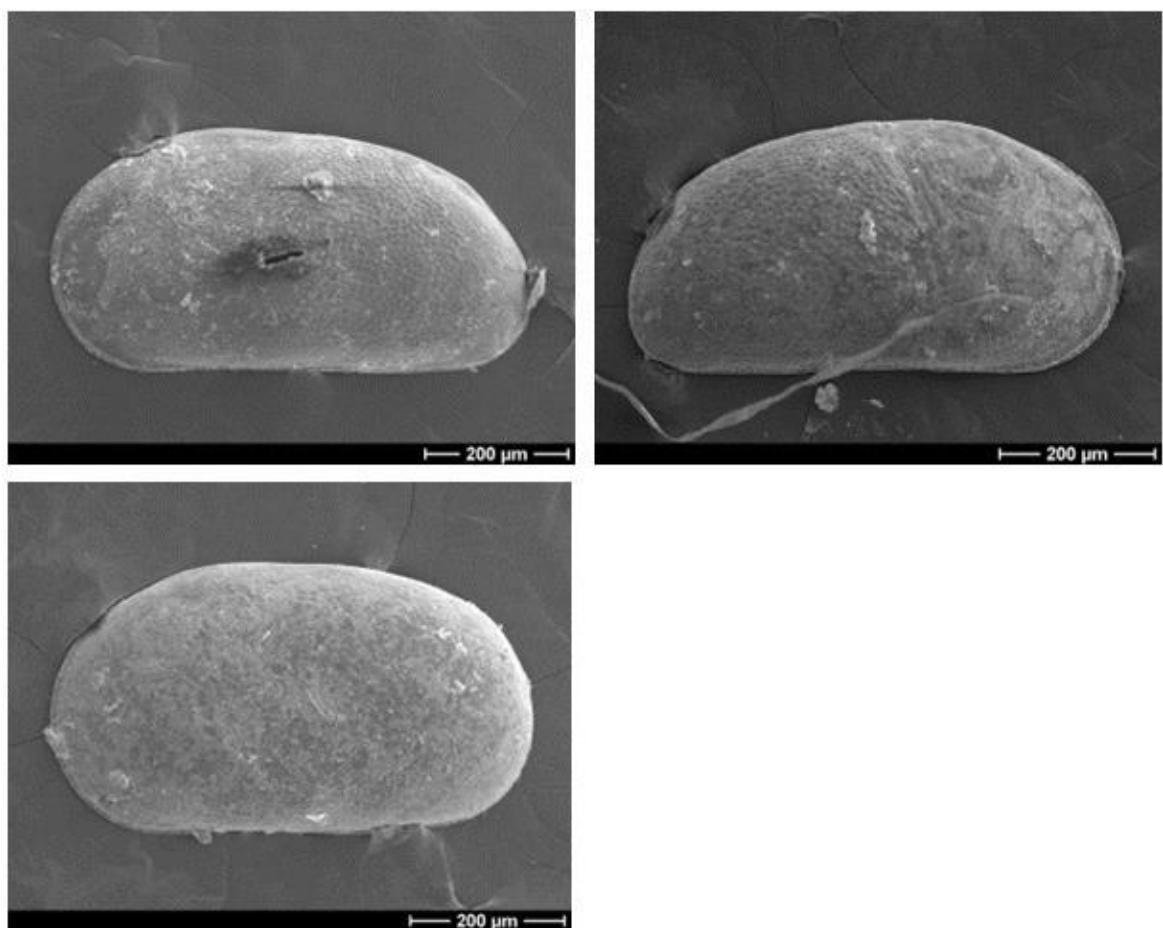
Iz jezgre LK-4.2 analiziran je jedan uzorak LK-4.2 (1-2). U uzorku je nađena bogata ostrakodna zajednica. Dominira vrsta *Cyprideis torosa* (Jones), a nalaze se i vrsta

*Heterocypris* cf. *salina* (Brady) u manjem broju (slika 4.44.). U ostaloj mikrofauni ima dosta gastropoda, dijatomeja, biljnog trunja, sjemenki i nešto rjeđe ogonija hara.



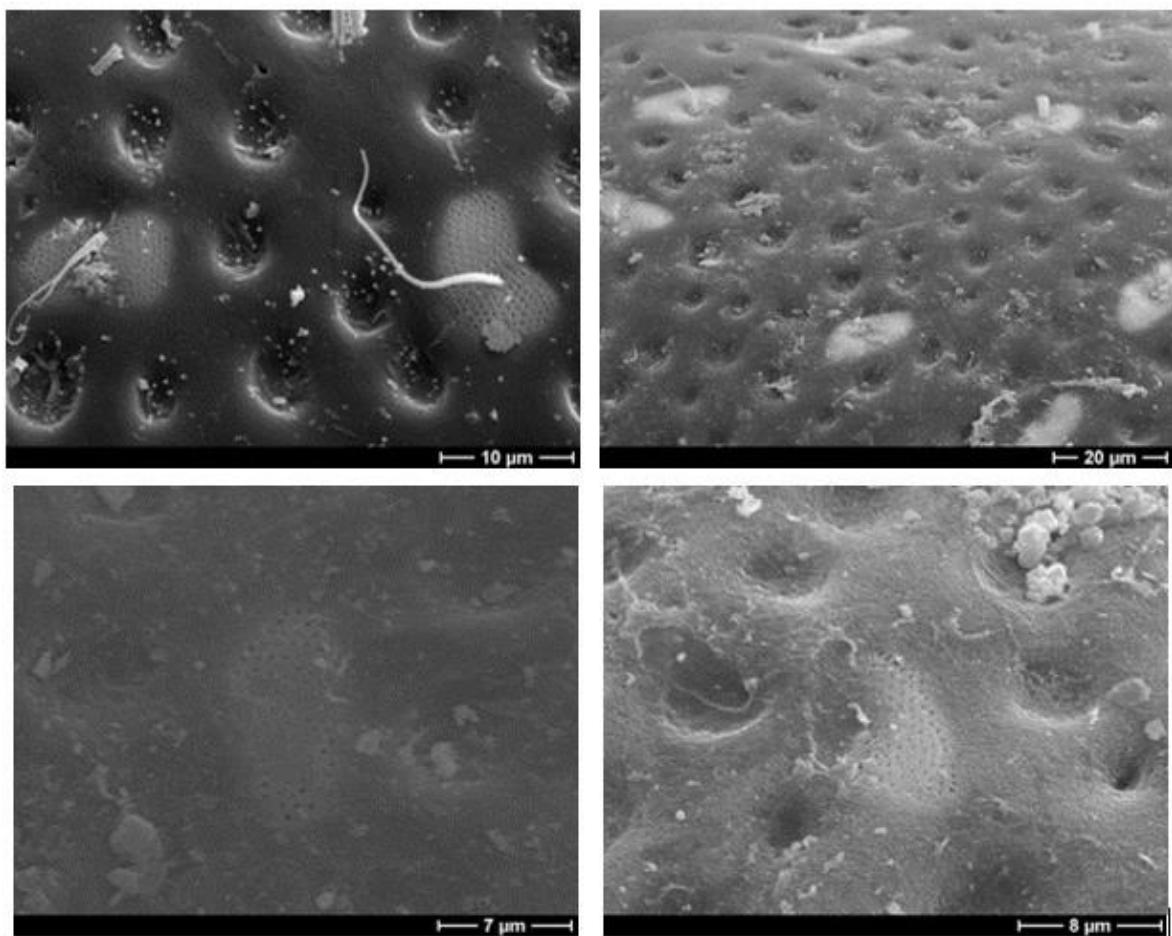
Slika 4.44. SEM fotografije dominantne vrste *Cyprideis torosa* iz jezgre LK-4.2.

Iz jezgre LK-22.3 analizirana su dva uzorka: uzorak LK-22.3 (1-2) i LK-22.3 (15-16). U oba uzorka određena je samo jedna ostrakodna vrsta *Cyprideis torosa* (Jones). Ljušturice su brojne, odlično očuvane, a zastupljene su muške i ženske jedinke u podjednakom broju. U pličem uzorku na dubini od 1-2 cm uz vrstu *Cyprideis torosa* (slika 4.45.) nalaze se brojni gastropodi, dijatomeje, pokoja foraminifera, sjemenke, trunje, dijelovi bilja, oogonije hara i dosta rizolita. U uzorku na dubini od 15-16 cm ima više gastropoda i dijelova bilja, ali nema rizolita (upućuje na nešto dublju vodenu sredinu u odnosu na prvi uzorak).



Slika 4.45. SEM fotografije dominantne vrste *Cyprideis torosa* iz jezgre LK-22.3

Iz uzoraka kratkih jezgri LK-4.2 i LK-22.3 izdvojeno je nekoliko ljušturice *C. torosa* te je načinjena analiza oblika kanala pora kako bi se uočile i dokazale moguće razlike saliniteta između dvije jezgre u kojem je ova indikator vrsta nađena. Ljušturice su promatrane pomoću SEM-a (slika 4.46.).



Slika 4.46. SEM fotografije kanala pora vrste *Cyprideis torosa*. Sl 1,2 jezgra LK-4.2; Sl.3.,4 jezgra LK-22.3.

Morfometrijske analize pokazuju male razlike u obliku kanala pora u analiziranim uzorcima. Sve analizirane ljušturice imaju zaobljene i nepravilne-blago izdužene kanale pora. Razlika je vidljiva jedino u većem broju pravilnijih zaobljenih kanala pora ljušturica *C. torosa* u uzorku LK-4.2 (1-2) u usporedbi s uzorcima LK-22.3 (1-2) i LK-22.3 (15-16).

#### **4.10. Rezultati datiranja radioaktivnim ugljikom $^{14}\text{C}$**

Za kronologiju su datirani uzorci iz jezgre LK-2 na dubinama 42-43 i 58-59 cm (tablica 4.7.) te uzorci iz jezgara LK-3 i LK-3B na dubinama 93-95, 217 i 252 cm (tablica 4.8.). Materijal za datiranje bile su ljušturi.

Tablica 4.7. Rezultati datiranja metodom AMS  $^{14}\text{C}$  (Beta Analytics) uzoraka iz jezgre LK-2.

| <b>Uzorak</b> | <b>Laboratorijski broj</b> | <b>Materijal</b> | <b>Mjereni <math>^{14}\text{C}</math> datum</b> | <b>Kalendarski datum (<math>2\sigma</math> kalibracija)</b>                                |
|---------------|----------------------------|------------------|---|--|
| LK-2 (42-43)  | Beta – 387747              | Ljuštura         | 1000 +/- 30 BP                                  | Cal AD 1250 do 1350<br>(Cal BP 700 do 600) i<br>Cal AD 1375 do 1380<br>(Cal BP 575 do 570) |
| LK-2 (58-59)  | Beta – 387748              | Ljuštura         | 1200 +/- 30 BP                                  | Cal AD 1035 do 1220<br>(Cal BP 915 do 730)   |

Tablica 4.8. Rezultati datiranja metodom AMS  $^{14}\text{C}$  (Beta Analytics) uzoraka iz jezgara LK-3 i LK-3B.

| <b>Uzorak</b> | <b>Laboratorijski broj</b> | <b>Materijal</b> | <b>Mjereni <math>^{14}\text{C}</math> datum</b> | <b>Kalendarski datum (<math>2\sigma</math> kalibracija)</b> |
|---------------|----------------------------|------------------|---|---|
| LK-3 (93-95)  | Beta – 387749              | Ljuštura         | 2510 +/- 30 BP                                  | Cal BC 395 do 200<br>(Cal BP 2345 do 2150)                  |
| LK-3 (217)    | Beta – 387750              | Ljuštura         | 5550 +/- 30 BP                                  | Cal BC 4215 do 3970<br>(Cal BP 6165 do 5920)                |
| LK-3 (252)    | Beta – 387751              | Ljuštura         | 6260 +/- 30 BP                                  | Cal BC 4960 do 4760<br>(Cal BP 6910 do 6710)                |

## **5. Rasprava**

Otok Cres nalazi se u Kvarnerskom zaljevu, na samom sjeveru Jadrana, koji je duboko uvučen u europsko kopno. Jezgre su vađene u uvalama Sonte i Jaz koje su dio Lošinjskog kanala, te u priobalnom području.

Otok karakterizira krški reljef, tj. vapnenci i dolomiti. Depresije se nalaze u lakše trošivim dolomitnim stijenama, a uzvišenja u otpornijim i kompaktnijim vapnenačkim stijenama. Cres je zbog ljudskave strukture, uzdužnih rasjeda i pukotinskog sastava dobra podloga za razvoj ponikava i zbog tako jake raspucalosti stijenske mase i intenzivne korozije gustoća i broj ponikava na Cresu su izrazito veliki. Njihov je oblik izravno određen podlogom pa su ponikve u vapnencima uže, ali dublje zbog veće otpornosti vapnenca na mehaničko trošenje dok su ponikve u dolomitima pliće, ali šire zbog jačeg bočnog mehaničkog trošenja. Istraživane kratke ponikve pripadaju donjokrednoj formaciji Sis (SIS) te gornjokrednoj formaciji Belej (BE). Formaciju Sis čini izmjena debeloslojevitih krupnokristalastih dolomita i kristaličnih vapnenaca s rekristaliziranim i dolomitiziranim stromatolitnim laminitima, peritajdalnim brečama i lateritično-boksitičnim ispunama. Formacija Belej su debeloslojeviti pelagički biomikritni vapnenci s kalcisferulidama i planktonskim foraminiferama te rekristaliziranim bioklastičnim ulošcima i proslojcima.

Posljednje ledeno doba (LGM) u pleistocenu trajalo je od 26 000 do 19 000 cal BP. Nakon posljednjeg ledenog maksimuma, od 19 000 god. započelo je povećanje ljetne insolacije na sjevernoj hemisferi što je uzrokovalo topljenje ledenjaka i izdizanje razine mora za 10-15 m djelomičnim topljenjem ledenih površina. Porast morske razine od LGM-a nije bio kontinuiran i monoton proces, već je karakteriziran s 2 intervala naglog porasta morske razine.

Razina Jadranskog mora dobro se poklapa s globalnom krivuljom dizanja razine mora. U doba LGM-a, sjeverni dio i dio srednjeg Jadrana je bio potpuno suh, do srednjo jadranske depresije (oko 272 m). Dolina rijeke Po protezala se cijelim tim dijelom. Prije oko 10 000 godina razina Jadranskog mora bilo je oko 50-40 m niža nego danas, te je današnju razinu doseglo prije oko 5 000 godina. To znači da se od 19 000-5 000 godina razina mora izdigla za 120 m. Današnji rast globalne razine mora očituje se i u Jadranskom moru, te iznosi 2-3,4 mm/god, mjereno na različitim stanicama, s greškom od 1 mm/god.

Holocenski je interglacial započeo prije 11 700 godina i traje sve do danas. Generalno se smatra da je holocen epoha klimatske stabilnosti, ali novija istraživanja pokazuju

postojanje klimatske varijabilnosti. Početak holocena karakteriziraju više temperature (holocenski klimatski optimum, centriran na 9 000 BP), vrijeme tople i vlažne klime i većih količina padalina. Pluvijalni (poplavni) period na početku holocena određen je prema položenju sapropela. Srednji holocen karakteriziran je malim padom temperature i padalina, dakle hladnjim i sušim uvjetima, od 8 000 do 4 500 godina (neoglacijal). Prije 4 200 godina bio je period suše, kada je došlo do naglog pada temperature i suše u mediteranskom i afričkom području.

Prikupljeni paleoklimatski zapisi upućuju da je klima varirala tijekom geološke prošlosti, kako u dužem vremenskom razdoblju, tako i s godišnjim ili sezonskim varijacijama. Rekonstrukcija klimatske varijabilnosti temelji se na zapisu klimatskih parametara što omogućuje poznavanje klime puno dalje u prošlost nego što se može dobiti mjernim instrumentima. Rekonstrukcije parametara kao što su temperatura, padaline, vjetar, salinitet mogu se načiniti za bilo koje razdoblje u prošlosti upotrebom posrednih pokazatelja. Posredni pokazatelj je bilo koja komponenta klimatskog zapisa čije je porijeklo vezano za klimatsku varijabilnost ili proces i odnosi se na određene paleookoliše. Posredni pokazatelj mogu biti mikroorganizmi, pelud, geokemijske karakteristike, mineralni sastav i drugo. Nesigurnost pri takvoj interpretaciji paleookoliša prevladava se korištenjem kombinacije više posrednih pokazatelja.

### Jezgra LK-2

Jezgra LK-2 uzorkovana je u uvali Jaz. Sadrži ukupno 157 cm sedimenta. Ponikva iz koje je vađena jezgra potpuno je potopljena morskom vodom uslijed izdizanja morske razine. Dubina mora na lokaciji uzorkovanja je oko 0,5 m.

U jezgri je prisutna jedna zona položenja, gdje je sav položeni sediment marinski.

Datiranjem ljušturica se utvrdilo da uzorku LK-2 (42-43) pripada starost 580 +/- 30 BP, a uzorku LK-2 (58-59) 810 +/- 30 BP. Godine analiziranih školjaka se podudaraju s dizanjem morske razine u Jadranu, tj. 810 BP ponikva je već bila preplavljenja morem i već je bilo prisutna marinska sedimentacija koja je prisutna kroz cijelu jezgru.

Magnetski susceptibilitet u holocenskim sedimentima varira kako se mijenjaju paleookolišni uvjeti u vodenoj sredini, odnosno karbonatna sedimentacija (nizak MS) ili erozija siliciklastičnog materijala (viši MS), te upućuje na klimatske promjene i ljudske aktivnosti. U jezgri LK-2 vrijednosti MS-a su od 0-og do 61-og cm od 0,3 do  $4,7 \times 10^{-5}$  cgs pa imamo paramagnetične minerale koji pokazuju slab MS i ukazuju na karbonatnu

sedimentaciju. Od 61-og do kraja jezgre MS je u intervalu  $7,3\text{-}113,7 \times 10^{-5}$  cgs, što je visoki MS kakvog imaju magnetični minerali, i to upućuje na sve veću eroziju siliciklastičnog materijala s dubinom.

Granulometrijski je sastav indikator stupnja energije vode u sedimentima. U jezgri prevladava silt, a u gornjem i srednjem dijelu jezgre ima i dosta pjeska. Frakcije silta su neravnomjerno raspoređene, uglavnom u rasponu od 60-85%. Prisutne su sve dimenzije silta, od vrlo krupnozrnatog silta kojeg ima najviše do vrlo sitnozrnatog silta kojeg ima najmanje. Frakcije pjeska neravnomjerno su raspoređene, visoke u gornjem i srednjem dijelu jezgre, dok u donjem dijelu izostaju. Najveći je udio vrlo sitnozrnatog pjeska i nešto manje sitnozrnatog pjeska. Srednjezrnatog pjeska ima jako malo, a krupnijih frakcija nema. Podređeno se javlja glina. Vrijednosti se kreću uglavnom do 20%, s iznimkom na intervalu 70-71 cm gdje udio gline iznosi 36%. U gornjim uzorcima ima manje gline, a više silta i pjeska. Znači da je energija vode bila veća, taloženje je bilo u nemirnijim uvjetima. U donjem dijelu ima više gline, energija vode bila je slabija, tj. taloženje je bilo u mirnijim uvjetima. Kroz jezgru je vidljivo da nema linearног smanjenja veličine zrna, već postoje varijacije. To znači da smanjenje energije nije bilo linearно, već da je dolazilo do izmjena razdoblja s većom energijom i s manjom energijom vode, tj. klima je bila promjenjiva tijekom vremena taloženja.

Kemijske analize jezerskih sedimenata govore o promjenama u razvoju jezera. Kemijski sastav jezerskih sedimenata ovisi o donosu materijala iz sliva i biogeokemijskih procesa unutar samog jezera. Vanjske i unutarnje utjecaje na kemijski sastav sedimenta u velikoj mjeri kontroliraju klimatski faktori, temperatura i padaline te čovjek svojim aktivnostima, krčenjem šuma i razvojem poljoprivrede. Al, Ti, K, Na, Mg, Fe i Zr su su indikatori terigenog donosa materijala iz sliva. Kod jezgre LK-2 koncentracije Al, Ti, Fe i K su više u intervalima od 35 do 90 cm te 100 cm, pa gotovo do kraja jezgre što ukazuje na veću količinu terigenog donosa iz sliva. Koncentracije Na su povišene do sredine jezgre (65 cm), u intervalu 65-100 cm su vrlo niske (ispod 1%), pa su povišene od 100 do 120 cm. Na sljedećih 10 cm koncentracije Na su ponovo vrlo niske, pa do kraja jezgre rastu. Povećane količine Na u jezgri govore o većem donosu terigenog materijala iz sliva, ali i utjecaju morske vode u sedimentima. Koncentracija Mg ne varira znatno kroz jezgru, viša je na intervalu 40-60 cm, a niža na 100 cm. Te su koncentracije niske, a povišene bi mogle

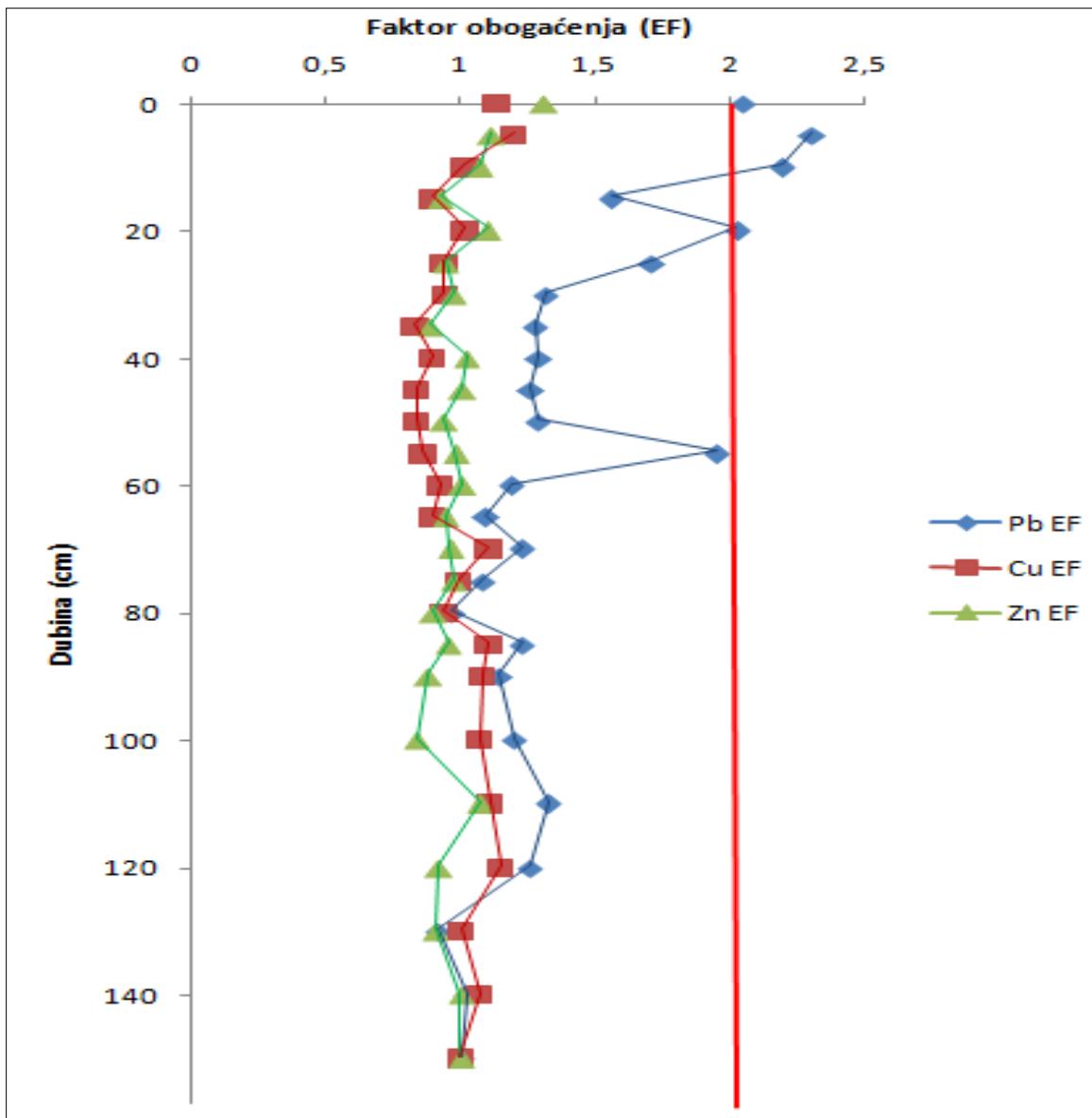
ukazivati na donos materijala iz sliva ili taloženje karbonatnih minerala. Koncentracije Zr u prvih 35 cm su niže, pa se povećavaju i ostaju generalno više do kraja jezgre.

Ca, Mg, Sr su indikatori taloženja karbonatnih minerala. Od početka jezgre do 60 cm koncentracije Ca su povišene. Od 60 cm do kraja jezgre koncentracije su vrlo niske, uz iznimku na 100 cm gdje su povišene. Koncentracija Mg ne varira znatno kroz jezgru, viša je na intervalu 40-60 cm, a niža na 100 cm. Kod Sr koncentracije su do polovice jezgre povišene, a zatim opadaju i do kraja jezgre imaju sličnu nižu vrijednost. Više koncentracije govore o većoj mogućnosti taloženja karbonata u jezgri.

Mo, Mn, Fe koji su indikatori redoks uvjeta. Kod Mo koncentracije su do polovice jezgre povišene, a zatim opadaju i do kraja jezgre imaju sličnu nižu vrijednost. Koncentracija Mn je povišena na intervalima 40-60 cm, najviša je koncentracija na 100 cm, a kroz ostatak jezgre su vrijednosti niže. Koncentracije Fe su više u intervalima od 35 do 90 cm te od 100 cm do kraja jezgre.

Elementi u tragovima, Cu, Cr, Pb, Zn, Ni i Ba su metali i teški metali koji su indikatori antropogenog onečišćenja. Kod Cr, Zn i Cu u prvih 35 cm koncentracije su niže, pa se povećavaju i ostaju više do kraja jezgre, uz iznimku na 100 cm gdje su vrijednosti slične koncentracijama na početku jezgre. U prvom dijelu jezgre koncentracije Pb i Ba su niže, a u donjem dijelu se povećavaju.

Razdvajanje prirodnog i antropogenog udjela onečišćujuće tvari načinjeno je normalizacijom na aluminij (Al) i željezo (Fe) te su prema jednadžbi 3.9. izračunate vrijednosti EF kroz jezgru. EF vrijednosti u rasponu od 0,5 do 2 smatraju se posljedicom prirodne varijacije sadržaja pojedinog elementa, dok vrijednosti veće od 2 upućuju na neki oblik antropogenog obogaćenja. Prema Yongming et al., (2006) (tablica 3.1.) vrijednosti EF od 10 se uzima kao indikaciju antropogenog izvora PTE. Raspodjela faktora obogaćenja (EF) za Pb, Cu i Zn kroz jezgru LK-2 prikazana je na slici 5.1. Vrijednosti EF su više od 2 samo kod Pb i to u gornjem dijelu jezgre, u intervalu 0-10 cm te na 20 cm te ukazuju na antropogeni utjecaj na ovom području. Cu i Zn ne pokazuju antropogeni utjecaj u jezgri.



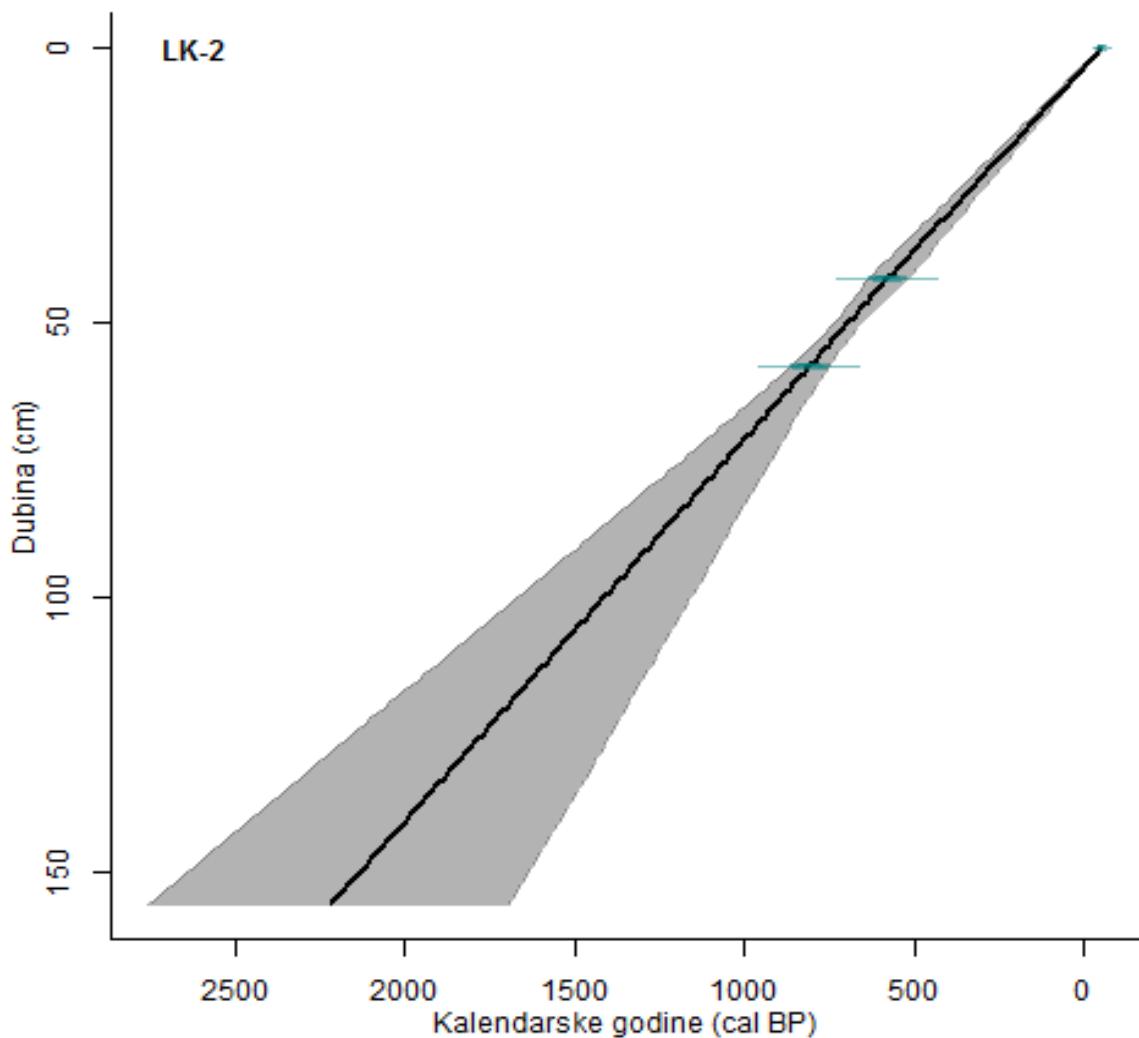
Slika 5.1. Raspodjela faktora obogaćenja (EF) za Pb, Cu i Zn kroz jezgru LK-2.

Analiza udjela organskog ugljika i ukupnog dušika ukazuje na promjene u bazenu, odnosno na produktivnosti bazena i porijekla organske tvari. Povećani udjeli organskog ugljika i ukupnog dušika u sedimentima ukazuju na povećan donos nutrijenata u bazen i produktivnosti bazena, te su povezani s toplijim klimatskim uvjetima. Koncentracije dušika variraju ovisno o terestičkim, jezerskim ili marinskim biljkama odnosno fitoplanktonu, koji su dva glavna izvora dušika u sedimentima. Terestičke biljke imaju nizak udio dušika, dok su koncentracije N u fitoplanktonu mnogo više. Te se varijacije mogu pratiti pomoću odnosa organskog ugljika i ukupnog dušika, C/N. Visok omjer C/N ukazuje na organsku tvar sadržanu u terestičkim biljkama koje mogu biti donesene u bazen erozijom, dok niski omjer C/N pokazuje da dominira organska tvar porijeklom iz fitoplanktona. Omjer C/N u

jezgri LK-2 generalno raste do intervala 45-46 cm, što znači da naslage prema sredini jezgre sadrže organsku tvar koju čine terestičke biljke donesene u bazen erozijom. Zatim vrijednosti malo variraju. Na sredini jezgre (65 cm) omjer C/N je najviši (17,25%), mnogo je terestičkih biljaka doneseno erozijom u bazen, te su tada vladali topliji klimatski uvjeti. Do kraja jezgre vrijednosti omjera C/N su niže što govori o organskoj tvari porijeklom iz fitoplanktona.

Na temelju datiranja sedimenata jezgre LK-2 napravljen je model dubina/starost i pretpostavljene su brzine sedimentacije.

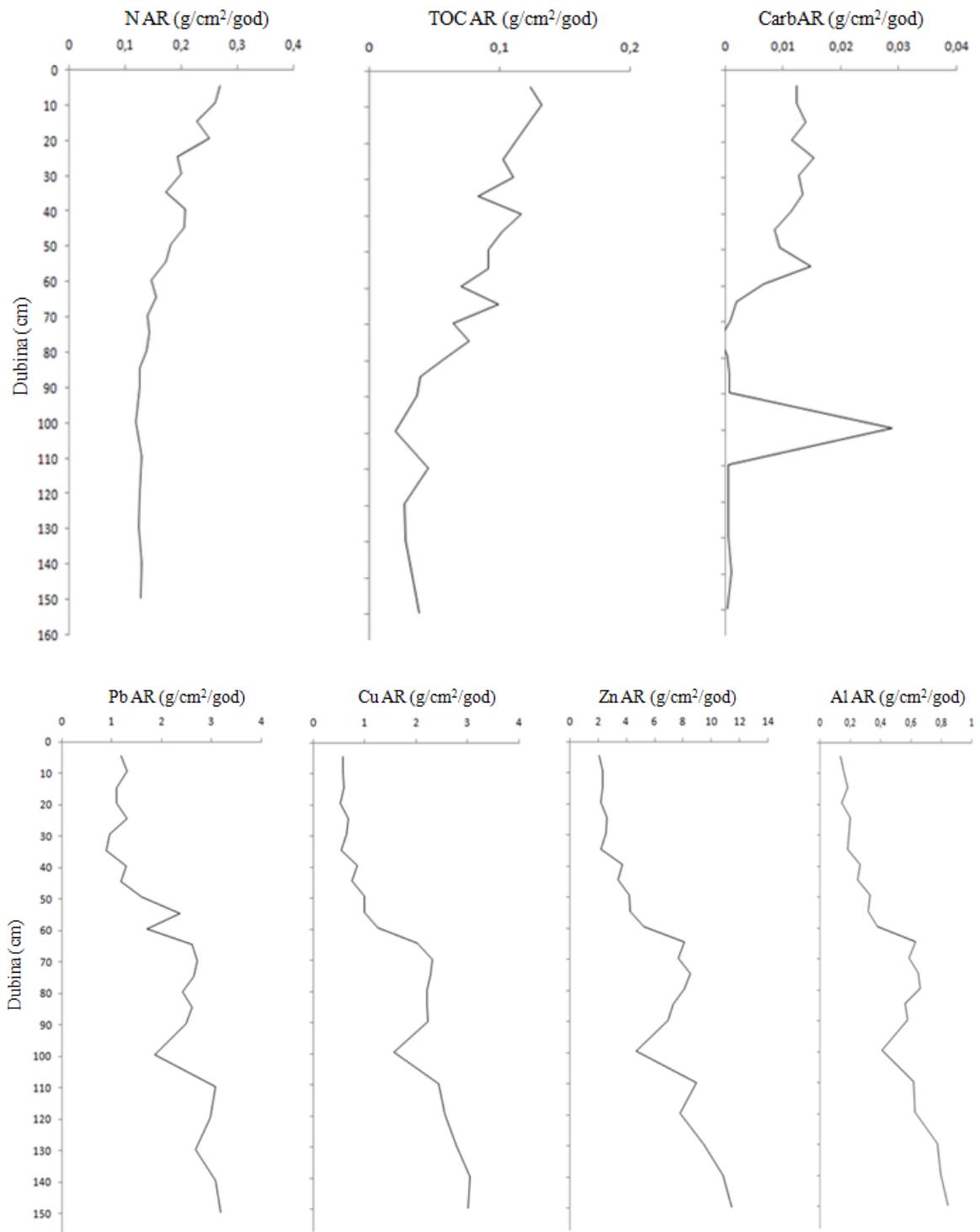
U jezgri LK-2 brzina sedimentacije je slična kroz cijelu jezgru (slika 5.2.). U gornjem dijelu jezgre, od 0 do 42 cm, iznosi 0,067 cm/god, a od 42 do 157 cm je malo viša i iznosi 0,07 cm/god.



Slika 5.2. Model dubina/starost jezgre LK-2. Starost je izražena kalendarskim godinama BP ovisno o dubini jezgre (program CLAM).

Podaci o gustoći i sadržaju vode u uzorcima dobiveni volumnom metodom, podaci o brzini sedimentacije te podaci o koncentracijama elemenata korišteni su za određivanje fluksa organske tvari, pojedinih elemenata i karbonata. Fluks N, organskog C, karbonata te Pb, Cu, Zn i Al kroz jezgru prikazana je na slici 5.3.

Fluks N generalno opada s dubinom od početka jezgre gdje iznosi  $0,33 \text{ g/cm}^2/\text{god}$  do kraja jezgre gdje iznosi  $0,13 \text{ g/cm}^2/\text{god}$ . Kod organskog C vrijednosti fluksa generalno opadaju s dubinom. U gornjem dijelu jezgre su  $0,15 \text{ g/cm}^2/\text{god}$ , a u donjem dijelu  $0,04 \text{ g/cm}^2/\text{god}$ . U gornjem dijelu jezgre karbonatni fluks je viši, i generalno opada s dubinom, uz iznimku na 100 cm gdje su vrijednosti maksimalne. Karbonatni fluks je u gornjem dijelu jezgre  $0,01 \text{ g/cm}^2/\text{god}$ , na 100 cm  $0,02 \text{ g/cm}^2/\text{god}$ , a na kraju jezgre  $0,00 \text{ g/cm}^2/\text{god}$ . Pb, Cu, Zn i Al imaju sličnu raspodjelu fluksa kroz jezgru. Vrijednosti generalno rastu s dubinom, uz iznimku na 100 cm gdje su nešto niže od prethodnih. Fluks Pb se kreće od  $1,27 \text{ g/cm}^2/\text{god}$  na prvom uzorku, do  $3,18 \text{ g/cm}^2/\text{god}$  na posljednjem uzorku. Fluks Cu je u gornjem dijelu jezgre  $0,67 \text{ g/cm}^2/\text{god}$ , a na dnu jezgre iznosi  $3,01 \text{ g/cm}^2/\text{god}$ . Kod Zn fluks se povećava od  $2,93 \text{ g/cm}^2/\text{god}$  na prvom uzorku do  $11,44 \text{ g/cm}^2/\text{god}$  na posljednjem uzorku. Fluks Al se povećava od  $0,16 \text{ g/cm}^2/\text{god}$  u gornjem dijelu jezgre do  $0,84 \text{ g/cm}^2/\text{god}$  u donjem dijelu jezgre.



Slika 5.3. Fluks N, organskog C, karbonata (gore) te Pb, Cu, Zn i Al (dolje) kroz jezgru LK-2.

Raznolikost minerala u sedimentima ovisi o sastavu vode i utjecaju lokalne geološke građe sliva i sastava tla. Alogenici minerali (detritični minerali) su doneseni iz sliva, rijekama, obalnom erozijom ili vjetrom. To mogu biti kvarc, feldspati, tinjci, amfiboli,

pirokseni, Fe-Mn oksidi, karbonati, minerali glina. Silikatni minerali generalno se mogu smatrati alogenim mineralima, iako neki mogu biti autigeni, npr. zeoliti ili neki minerali glina (uglavnom Mg-minerali glina, većinom u hipersalinskim jezerima). Ne mijenjaju se u vodenim okolišima i talože se kao čestice različitih veličina, ali većinom kao silt i pijesak (kvarc i feldspati). U sitnijoj frakciji manjoj od 2  $\mu\text{m}$ , javljaju se minerali glina. Minerali glina nastaju iz drugih silikata hidrotermalnim procesima ili procesima trošenja. Erozija i trošenje stijena su procesi koji im omogućuju da budu transportirani.

Endogeni (autigeni) minerali mogu nastati direktnim taloženjem iz vodenog stupca (hidrogeni) ili djelovanjem organizama (biogeni), unutar vodene mase i na dnu jezera. Tipični endogeni minerali su kvarc, nastao djelovanjem dijatomeja, koje izlučuju biogeni silicijev oksid, te karbonati, koji se talože iz vode koja je saturirana s kalcijevim karbonatom otapanjem vapnenaca u slivu.

Većina je minerala u sedimentima alogena ili endogena, a neki minerali, kao što je kalcit, može biti alogen i autigen. U krškim područjima, karbonati su najvažnije komponente sedimenta i čine dominantnu frakciju. Glavi dio karbonatnih vrsta potječe od erozije stijena u slivu. Najčešći alogeni karbonatni minerali su kalcit i dolomit. U krškim područjima, karbonati mogu nastati i endogenim procesima-primarni karbonati. Većina endogenog karbonata se taloži u obliku karbonatnog mulja.

U jezgri LK-2 dominantna faza u svim uzorcima je kvarc, većinom donesen iz sliva (rijekama, obalnom erozijom ili vjetrom). U manjoj se količini pojavljuju kalcit i Mg-kalcit, a prisutni su i aragonit, halit, plagioklasi te muskovit/illit. Karbonati mogu biti doneseni iz sliva, a mogu i nastati taloženjem iz vode saturirane kalcijevim karbonatom. Minerali glina su većinom detritični materijal. Ima i prita koji je autigeni mineral. U dubljim uzorcima uz kvarc ima plagioklasa, muskovita/illita i kaolinita, te kalijskih feldspata koji su alogeni minerali. Znači da u ovoj jezgri prevladavaju alogeni minerali doneseni u sliv različitim procesima.

Dominantni alogeni minerali u sedimentima marinskih jezera su detritični minerali glina. Minerali glina nastaju tijekom procesa trošenja i pedogeneze na površini Zemlje. Mineralni sastav ishodišne stijene i klimatski uvjeti su glavni faktori koji određuju sastav minerala glina. Minerali glina prema tome izražavaju vrstu i intenzitet trošenja. Pojedine grupe minerala glina imaju različiti nastanak, ovisno o vrsti i intenzitetu trošenja, te se općenito smatra da su illit i klorit rezultat fizičkog trošenja i najveća im je rasprostranjenost u tlima i sedimentima visokih geografskih širina. Nasuprot tome,

kemijsko trošenje prevladava u tropskim i subtropskim okolišima, s povećanom količinom padalina i višom temperaturom, gdje nastaju kaoliniti i smektit. Udio kaolinita/klorita u morskim sedimentima pouzdan je indikator odnosa između kemijskog i fizičkog trošenja (Chamley, 1989). Hidroliza i kemijsko trošenje prevladava u interglacijskim periodima tople i vlažne klime (kaolinit i smektit), za razliku od hladnih i suhih perioda karakteriziranih formiranjem illita i klorita. Kemijsko trošenje kontinentskih masa pojačano je tijekom interglacijskih perioda, i rezultira povećanom relativnom zastupljenosti smektita i kaolinita. Glacijski sedimenti sadrže relativno više illita i klorita, kao posljedicu dominantnog fizičkog trošenja tijekom hladnjih perioda. U jezgri LK-2 u svim analiziranim uzorcima imamo prisutnost illita, klorita i kaolinita koji nam ukazuju i na fizičko trošenje tijekom hladnjeg perioda i na kemijsko trošenje tijekom interglacijskog razdoblja.

### LK-3 i LK-3B

Jezgre LK-3 i LK-3B uzorkovane u uvali Sonte ukupno sadrže 366 cm sedimenta. Današnja dubina mora na lokaciji uzorkovanja je oko 5 m. Jezgra LK-3 sadrži sedimente od morskog dna (nulti cm) do 218-og cm, a jezgra LK-3B sadrži sedimente od 150-og do 366-og cm.

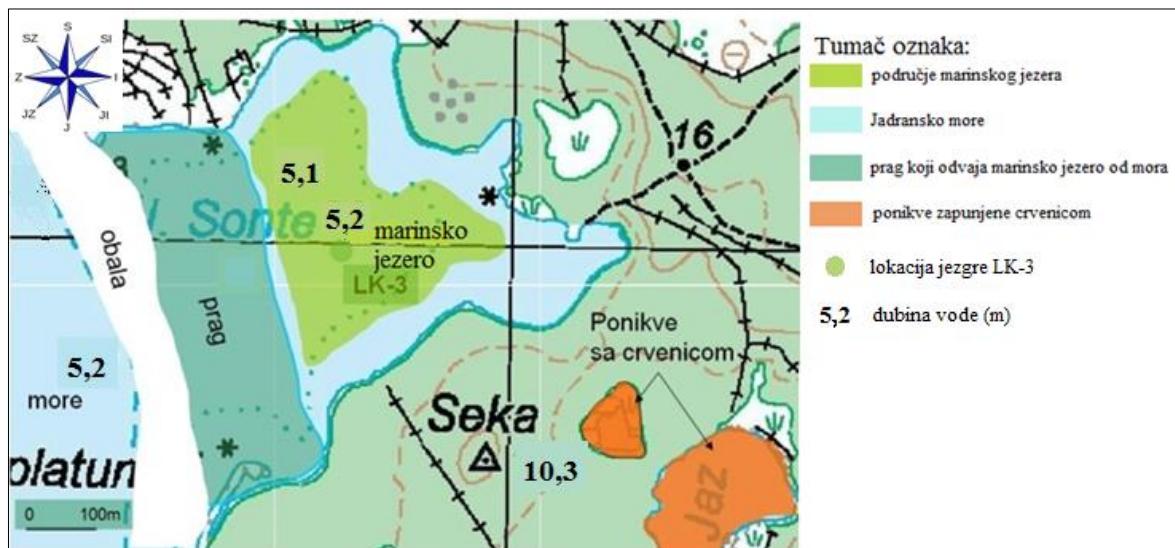
Na temelju promjena boje i vrste sedimenata u jezgri određene su 4 zone taloženja. Prvu zonu, od 0 do 225 cm, čine marinske naslage. Drugu zonu, od 225 do 235 cm, čine naslage marinskih jezera. Treću zonu, od 235 do 260 cm, čine marinske naslage. Četvrtu zonu, od 260 do 366 cm, čine naslage marinskih jezera.

Uzorci uzeti za datiranje bile su ljuštture uzete iz marinskog dijela nasлага. Datiranjem se utvrdilo da uzorku LK-3 (93) pripada starost  $2\ 060\ +/-\ 30\ BP$ , uzorak LK-3B (217) pokazuje starost  $5\ 170\ +/-\ 30\ BP$ , a uzorak LK-3B (252)  $5\ 900\ +/-\ 30\ BP$ .

U jezgri LK-3B smo prvi kontakt marinskog jezera i mora odredili da čini 260-i cm. Datiranjem je utvrđeno da je na 252 cm, 8 cm iznad granice marinsko jezero-more, starost nasлага  $5\ 900\ +/-\ 30\ BP$ . Uz pomoć izračunate brzine sedimentacije na tom području, možemo odrediti da je kontakt marinsko jezero-more star  $6\ 067$  godina BP. To nam govori da je jezersko područje uvale Sonte bilo preplavljeni morskom vodom prije otprilike  $6\ 067$  BP, tj. da je tada na području uvale nastupila transgresija.

Ponikva iz koje su vadene jezgre potpuno je potopljena morskom vodom uslijed izdizanja morske razine. Na toj je lokaciji razina mora 5 m. Idući prema moru, na jednom mjestu postoji prag kod kojeg se morsko dno nalazi na 3 m dubine, a nakon tog praga

dubina mora se ponovo povećava. Na slici 5.4. je prikazana današnja razina mora u uvali Sonte. Na slici je prikazano kako je to izgledalo prije 7-8 tisuća godina, prije nego što je u tom dijelu Jadrana nastupila transgresija. Tada je u uvali bilo jezero, odvojeno od mora pragom.



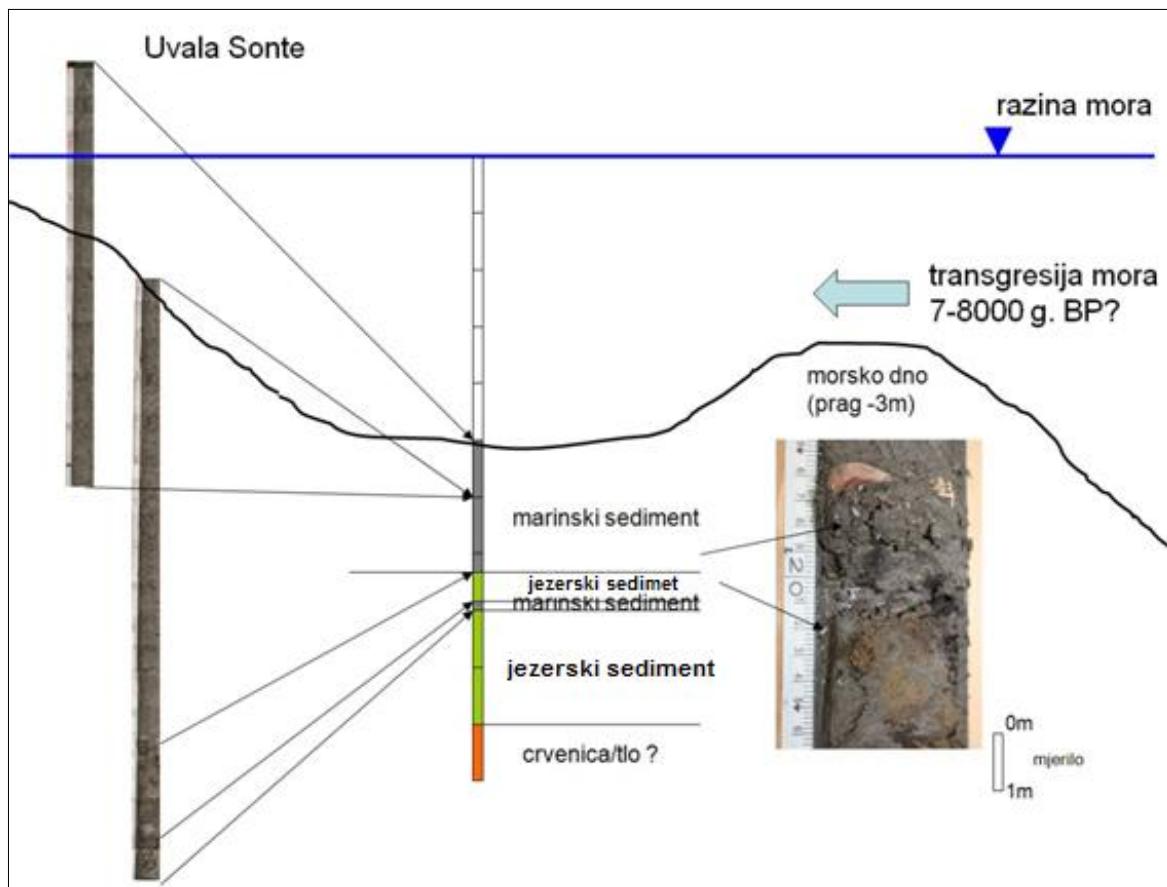
Slika 5.4. Kartografski prikaz uvale Sonte prije 7-8 tisuća godina.

U slijedu jezgre vidimo da, nakon morskih naslaga, od 225 do 235 cm ponovo imamo jezerske naslage. Za taj događaj moguća su dva objašnjenja.

Prvi uzrok moglo bi biti sniženje morske razine. U tom bi se slučaju razina morske vode snizila na razinu nižu od praga koji bi spriječavao dovod morske vode u uvalu, te bi to dovelo do ponovnog uspostavljanja jezerskog taloženja. Nakon nekog vremena, razina morske vode bi daljnjom transgresijom rasla do visine više od praga, i ponovo preplavila uvalu.

Drugi uzrok bi moglo biti izdizanje kopna uslijed djelovanja tektonike. Globalne promjene morske razine, koje obuhvaćaju cijelu Zemlju, mogu se rekonstruirati samo na tektonski relativno stabilnim područjima. U ostalim, tektonski aktivnim područjima, gdje se obalna crta mijenja ili pomacima kopna ili razine mora, te se promjene nazivaju relativnim promjenama morske razine - promjenama položaja razine mora u odnosu na kopno. Hrvatska se obala smatra tektonski aktivnim područjem (Prelogović i dr., 2003), te je moguće rekonstruirati jedino krivulju relativne promjene morske razine, a usporedbom s globalnom krivuljom morske razine mogu se razlučiti lokalni ili regionalni tektonski pomaci.

Tektonskim se djelovanjem kopno vjerojatno izdiglo i na taj način zatvorilo kontakt s morem. Tako je došlo do taloženja jezerskih naslaga koje čine 10 cm jezgre, od 225 do 235 cm, starosti od 5 337 do 5 546+/-30 BP. Dalnjim djelovanjem transgresije more se ponovo izdiglo na razinu višu od praga i tako preplavilo jezero i uzrokovalo taloženje marinskih naslaga. Današnji izgled ponikve i praga prikazan je na profilu na slici 5.5. Slika sadrži i prikaz jezgre i podjelu na marinske jezerske i marinske naslage.



Slika 5.5. Prikaz jezgara u ponikvi i vrste sedimenata u jezgri, morske razine te praga.

U jezgri LK-3 vrijednosti MS variraju u intervalu  $1-3,5 \times 10^{-5}$  cgs pa možemo zaključiti da imamo paramagnetične minerale koji pokazuju slab MS i ukazuju na karbonatnu sedimentaciju. Na 30 cm prve jezgre vrijednost MS-a je negativna (oko  $-0,5 \times 10^{-5}$  cgs) i ukazuje na dijamagnetične minerale (karbonate, kvarc) i na povećanu organsku tvar. U jezgri LK-3B su uočljive veće razlike u MS-u. Od početka jezgre pa do 225-og cm vrijednosti variraju od 0,25 do  $5 \times 10^{-5}$  cgs. Od 225-og cm do kraja jezgre vrijednosti variraju od -0,5 do preko  $8 \times 10^{-5}$  cgs. To upućuje na sve veću eroziju siliciklastičnog materijala.

Najveći udio jezgre čine silt i pijesak. U intervalima 0-1 i 225-226 cm prevladava pijesak, a u svim ostalim uzorcima prevladava silt. Udio silta prema udjelu pijeska raste s dubinom jezgre. Podređeno se javlja glina. Udio gline raste s dubinom, pa tako u posljednjem uzorku iznosi 15,0%. Granulometrijski je sastav indikator stupnja energije vode u sedimentima. Prema tome, u starijim naslagama, gdje imamo više gline, energija vode bila je slabija, tj. taloženje je bilo u mirnijim uvjetima. Dalnjim taloženjem energija vode se povećavala jer je u uzorcima sve manje gline, a sve više silta i pijeska. Idući kroz jezgru, vidimo da povećanje energije nije bilo linearne, već da je dolazilo do izmjena razdoblja s većom energijom i s manjom energijom vode. To nam govori da je klima bila promjenjiva kroz cijelo vremensko razdoblje. Frakcije pijeska donekle su ravnomjerno raspoređene, s najvećim udjelom vrlo sitnozrnatog pijeska i nešto manje sitnozrnatog pijeska. Srednjezrnatog pijeska ima jako malo, a krupnijih frakcija nema. Frakcije silta su neravnomjerno raspoređene. Prisutne su sve dimenzije silta, od vrlo krupnozrnatog silta kojeg ima najviše do vrlo sitnozrnatog silta kojeg ima najmanje.

U jezgrama LK-3 i LK-3B koncentracije Al, Ti, Fe i K se od početka jezgre do 215 cm postupno povećavaju. Od 215 do 315 cm izmjenjuju se niže i više koncentracije, a od 315 cm do kraja jezgre vrijednosti se povećavaju. Raspodjela koncentracije Mg u prvih 215 cm jezgre je slična, s nižim vrijednostima na 0 i 105 cm, i višim na 30 i 165 cm. Koncentracija se dalje povećava s dubinom, do 295 cm gdje poprima najvišu vrijednost, pa se do kraja jezgre smanjuje. Kod Zr na početku jezgre koncentracije su niže i postepeno rastu prema sredini jezgre. Od 215 cm do kraja jezgre koncentracije su više nego u prvoj polovici jezgre, a po intervalima vrijednosti variraju. Od početka jezgre do 215 cm izmjenjuju se niske i visoke koncentracije Na. Od 215 do 295 cm vrijednosti se povećavaju poprimajući maksimalnu vrijednost na 295 cm, zatim koncentracija do kraja jezgre opada. Povećane koncentracije govore o terigenom donosu materijala iz sliva, a generalno su više vrijednosti u donjoj polovici jezgre (od 215 cm).

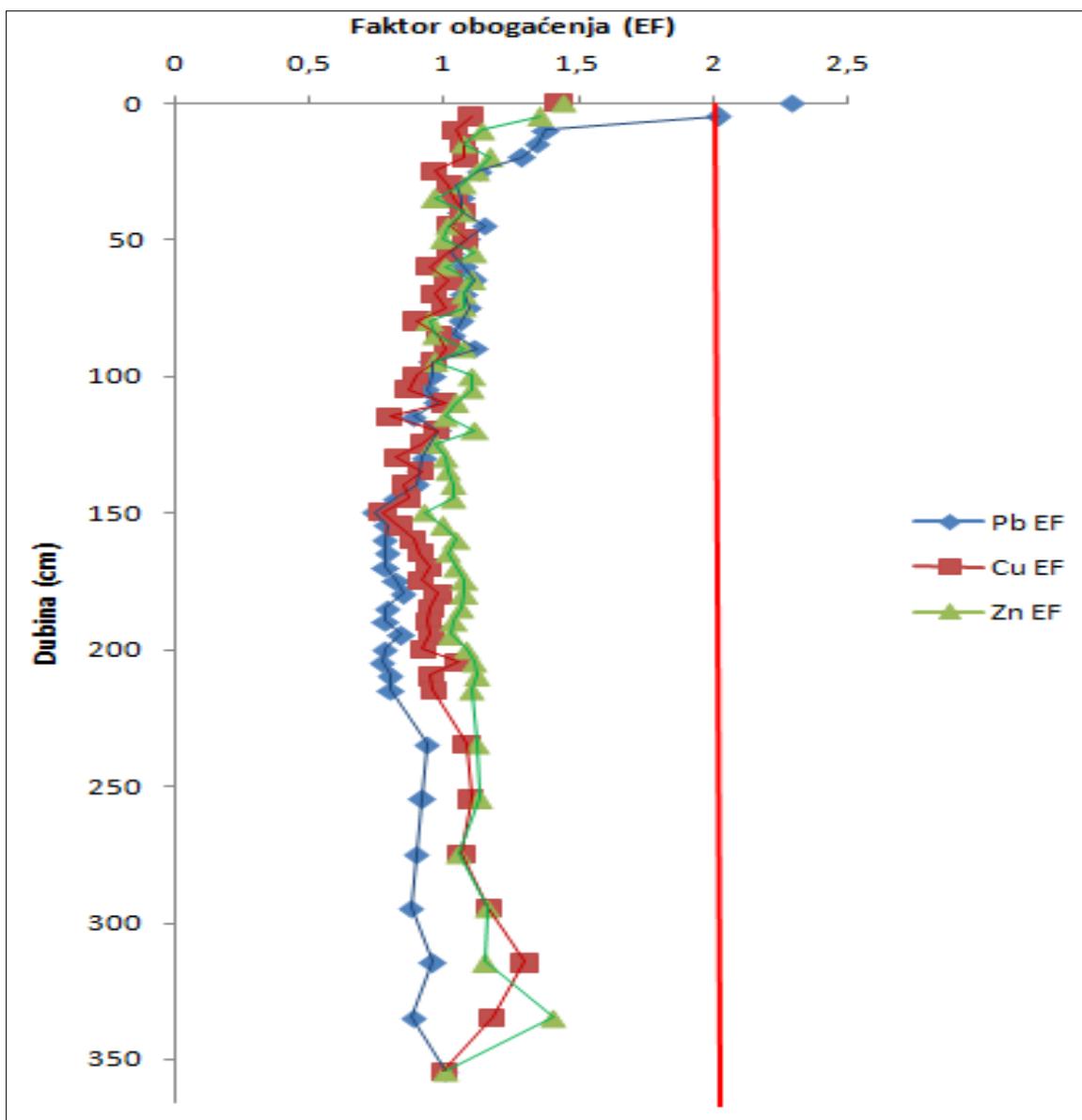
Više koncentracije Ca, Mg, Sr nam ukazuju na veću mogućnost taloženja karbonatnih minerala. Koncentracija Ca najviša je u gornjem dijelu jezgre i generalno opada s dubinom. Kod Mg su više vrijednosti od 215 do 295 cm. Koncentracija Sr je najviša u gornjem dijelu jezgre i generalno se smanjuje s dubinom.

Mobilni elementi, Mo, Mn, Fe, su indikatori redoks uvjeta. Koncentracija Mo se povećava s dubinom do 315 cm, pa opada do kraja jegre. Kod Mn se koncentracije povećavaju od nultog cm prema sredini jezgre. Od 215 cm do kraja jezgre koncentracije su

više nego u prvoj polovici jezgre, a po intervalima vrijednosti variraju. Fe se koncentracije povećavaju od početka jezgre do 215 cm. Od 215 do 315 cm izmjenjuju se niže i više koncentracije, a od 315 cm do kraja jezgre vrijednosti se povećavaju.

Elementi u tragovima, Ba, Cu, Cr, Pb i Zn su metali i teški metali koji su indikatori antropogenog onečišćenja. Kod Ba, Cr, Zn, Cu i Pb na početku jezgre koncentracije su niže i postepeno rastu prema sredini jezgre, uz iznimku Pb koji u prvim intervalima ima povišene vrijednosti. Od 215 cm do kraja jezgre koncentracije su više nego u prvoj polovici jezgre, a po intervalima vrijednosti variraju.

U jezgrama LK–3 i LK–3B vrijednosti EF su više od 2 samo kod Pb i to u gornjem dijelu jezgre (slika 5.6.), u intervalu 0-6 cm te ukazuju na antropogeni utjecaj na ovom području. Cu i Zn ne pokazuju antropogeni utjecaj u jezgri.

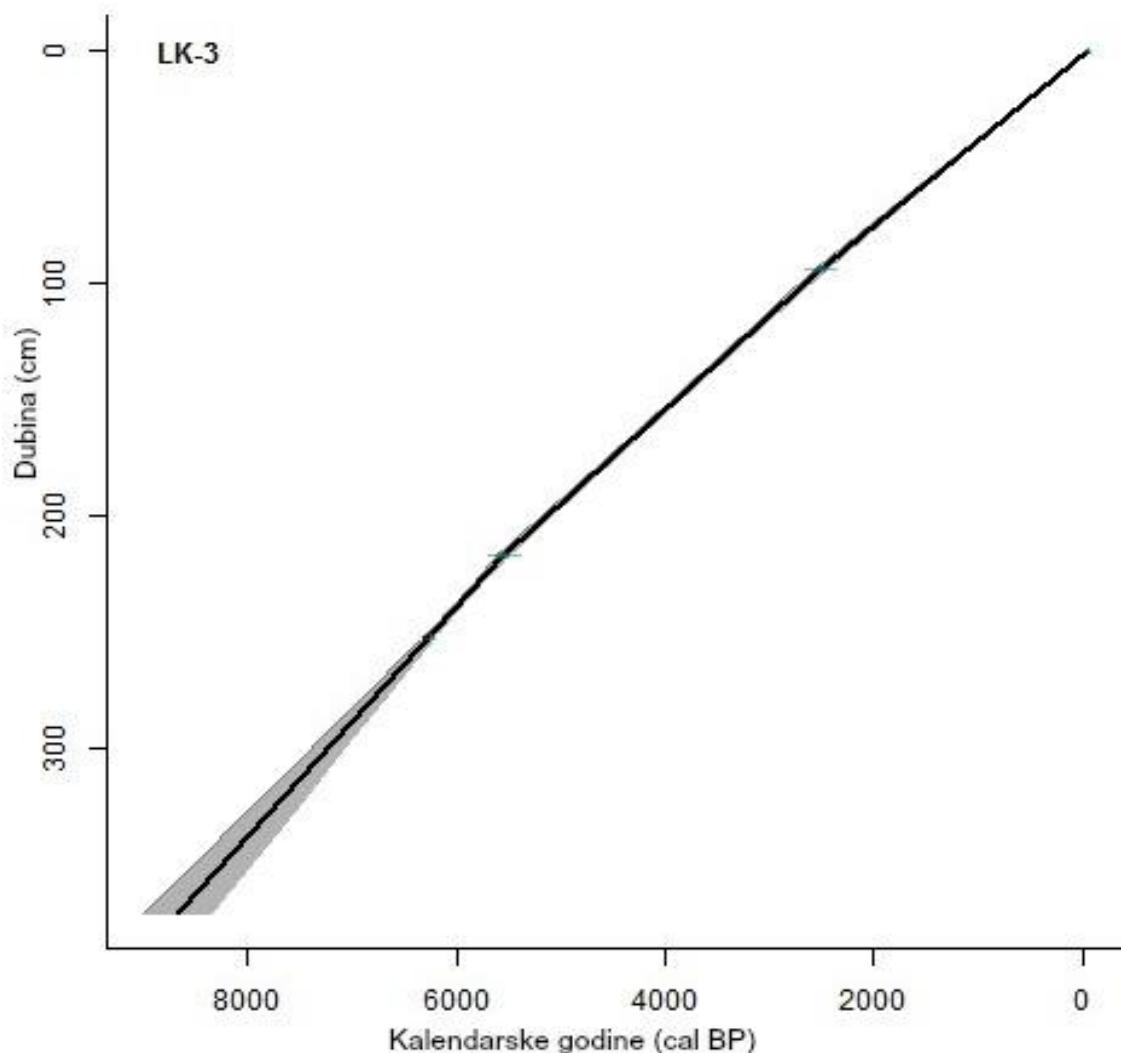


Slika 5.6. Raspodjela faktora obogaćenja (EF) za Pb, Cu i Zn kroz jezgre LK-3 i LK-3B.

Rezultati su pokazali da se omjer C/N povećava s dubinom. To znači da naslage koje se nalaze dublje u jezgri i koje su bile prije taložene sadrže organsku tvar koju čine terestičke biljke donesene u bazen erozijom. U tom su dijelu udjeli organskog ugljika i dušika veći, pa možemo zaključiti da su tada vladali topliji klimatski uvjeti. Dalnjim taloženjem nasлага omjer C/N opada, i uzorci koju su plići sadrže sve više organske tvari koja je porijeklom iz fitoplanktona, a sve manje terestičkih biljaka donesenih erozijom.

U jezgrama LK-3 i LK-3B brzina sedimentacije je dosta slična kroz cijelu jezgru (slika 5.7.). U gornjem dijelu jezgre, od 0 do 93 cm, brzina sedimentacije iznosi 0,044

cm/god, od 93 do 217 cm je malo niža i iznosi 0,04 cm/god, a od 217 do 366 cm brzina sedimentacije je 0,048 cm/god.

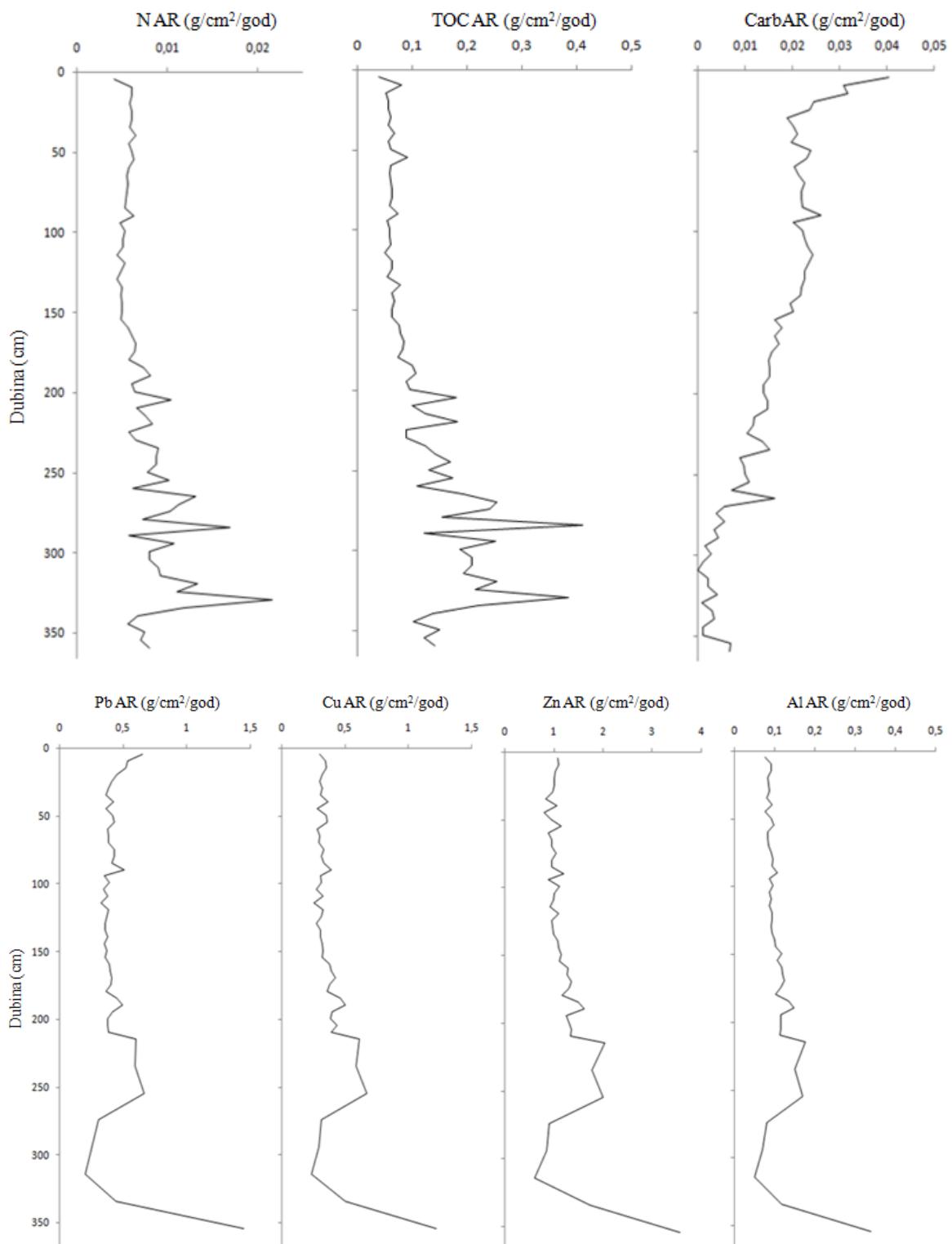


Slika 5.7. Model dubina/starost jezgri LK-3 i LK-3B. Starost je izražena kalendarskim godinama BP ovisno o dubini jezgre (program CLAM).

Podaci o gustoći i sadržaju vode u uzorcima dobiveni volumnom metodom, podaci o brzini sedimentacije te podaci o koncentracijama elemenata korišteni su za određivanje količine taloženja organske tvari, pojedinih elemenata i karbonata. Količina taloženja N, organskog C, karbonata te Pb, Cu, Zn i Al kroz jezgru prikazana je na slici 5.8.

Fluks N generalno raste s dubinom od početka jezgre gdje iznosi  $0,004 \text{ g/cm}^2/\text{god}$  do kraja jezgre gdje iznosi  $0,008 \text{ g/cm}^2/\text{god}$ , s time da vrijednosti variraju od 200 do 366 cm i maksimalna je vrijednost fluksa N na 335 cm gdje iznosi  $0,02 \text{ g/cm}^2/\text{god}$ . Organski C i ima sličnu raspodjelu kao i fluks N, generalno raste s dubinom. Fluks organskog C u gonjem

dijelu jezgre je  $0,03 \text{ g/cm}^2/\text{god}$ , raste s dubinom te postiže dva maksimuma, prvi na 285 cm gdje je fluks  $0,41 \text{ g/cm}^2/\text{god}$ , a drugi na 330 cm gdje je fluks  $0,38 \text{ g/cm}^2/\text{god}$ . Kod karbonatnog fluksa u gornjem dijelu jezgre fluks je viši i generalno opada s dubinom. Karbonatni fluks je u gornjem dijelu jezgre  $0,04 \text{ g/cm}^2/\text{god}$ , a na kraju jezgre  $0,001 \text{ g/cm}^2/\text{god}$ . Pb, Cu, Zn i Al imaju sličnu raspodjelu fluksa kroz jezgru. Vrijednosti fluksa polako rastu do 255 cm, zatim opadaju do 315 cm, pa opet rastu do kraja jezgre i na kraju jezgre imaju maksimalne vrijednosti. Fluks Pb se kreće od  $0,66 \text{ g/cm}^2/\text{god}$  na prvom uzorku, na 315 cm opada na  $0,20 \text{ g/cm}^2/\text{god}$ , a na dnu jezre je  $1,45 \text{ g/cm}^2/\text{god}$ . Fluks Cu je u gornjem dijelu jezgre  $0,34 \text{ g/cm}^2/\text{god}$ , minimum na 315 cm je  $0,23 \text{ g/cm}^2/\text{god}$ , a u zadnjem uzorku fluks Cu je  $1,22 \text{ g/cm}^2/\text{god}$ . Kod Zn fluks u prvom uzorku iznosi  $1,02 \text{ g/cm}^2/\text{god}$ , na 315 opada na  $0,6 \text{ g/cm}^2/\text{god}$ , te raste do  $3,56 \text{ g/cm}^2/\text{god}$  na posljednjem uzorku. Fluks Al je u gornjem dijelu jezgre  $0,07 \text{ g/cm}^2/\text{god}$ , na 315 cm je  $0,05 \text{ g/cm}^2/\text{god}$ , pa fluks Al raste i iznosi  $0,34 \text{ g/cm}^2/\text{god}$  u donjem dijelu jezgre.



Slika 5.8. Fluks N, organskog C, karbonata (gore) te Pb, Cu, Zn i Al (dolje) kroz jezgre LK-3 i LK-3B.

Dominantna faza u svim uzorcima jezgara je kvarc. Kvarc je alogen mineral, donesen iz sliva, rijekama, obalnom erozijom ili vjetrom. Idući odozgora, na prva tri uzorka uz kvarc u manjoj se količini pojavljuju kalcit i Mg-kalcit, a prisutni su još i aragonit, dolomit te muskovit/ilit. Karbonati u ovom području mogu nastati direktnim taloženjem iz vodenog stupca ili djelovanjem organizama, a također mogu biti doneseni iz sliva. Minerali glina su alogen minerali, doneseni iz sliva. U sljedećih 5 uzoraka prisutna je veća količina kalcita, a u manjoj količini ima halita, aragonita, muskovita/ilita i plagioklasa. Posljednji uzorak, uz kvarc kao dominantan, sadrži male količine muskovita/ilita, klorita ili kaolinita i plagioklasa. Znači imamo i alogene i autogene minerale, gdje prevladava materijal donesen iz sliva.

Analizom jezgara LK-3 i LK-3B, dobiveno je da jezgra sadrži kaolinit, illit i klorit. Kao što je već objašnjeno, kemijsko trošenje kontinentskih masa pojačano je tijekom interglacijskih perioda te je tada povećana prisutnost kaolinita. Glacijski sedimenti sadrže relativno više illita i klorita, kao posljedicu dominantnog fizičkog trošenja tijekom hladnijih perioda.

#### LK-3.4

Jezgra LK-3.4 je ukupne duljine 35,5 cm. Boja sedimenta se mijenja s dubinom, od tamnosmeđe u gornjem dijelu, preko sivo-smeđkaste, do sive na dnu jezgre. Vizualno je određena prisutnost organske tvari (korjenčića), koja je analiziranjem, kao i fosilni sadržaj, dokazana u jezgri.

Dubina vode u vrijeme uzorkovanja ove jezgre bila je oko 20 cm. Salinitet ovisi o donosu slatke vode (oborinama) te o prodoru morske vode.

Kod jezgre LK-3.4 vrijednosti MS-a od početka jezgre do 20 cm rastu od -0,20 do  $1,10 \times 10^{-5}$  cgs, potom do 26 cm opadaju do  $0,30 \times 10^{-5}$  cgs. Od 26 cm do kraja jezgre rastu do vrijednosti  $2,40 \times 10^{-5}$  cgs. Negativne vrijednosti MS-a ukazuju na dijamagnetične minerale kao što su karbonati, kvarc te organska tvar. Kroz ostatak jezgre MS je slab i ukazuje na karbonatnu sedimentaciju.

U gornjem dijelu jezgre LK-3.4 (do 20 cm) najveći udio čini pijesak, a u donjem dijelu prevladava silt. Udio pijeska s dubinom opada, a udio silta raste. U prvom je uzorku udio pijeska čak 92,6% i opada na 34% na dnu jezgre. Vrijednosti silta rastu do 57,7%.

Energija vode bila je naveća u prvom dijelu jezgre gdje imamo visoke udjele pijeska, a s dubinom se energija vode smanjuje. Glina je prisutna na dva uzorka (20 i 34 cm), s najvećom vrijednosti 8,2%. Niska prisutnost gline kroz cijelu jezgru govori o visokoj energiji vode tijekom sedimentacije.

Fe je indikator terigenog donosa materijala iz sliva. Od nultog do 25 cm koncentracije Fe su niže nego u donjem dijelu jezgre.

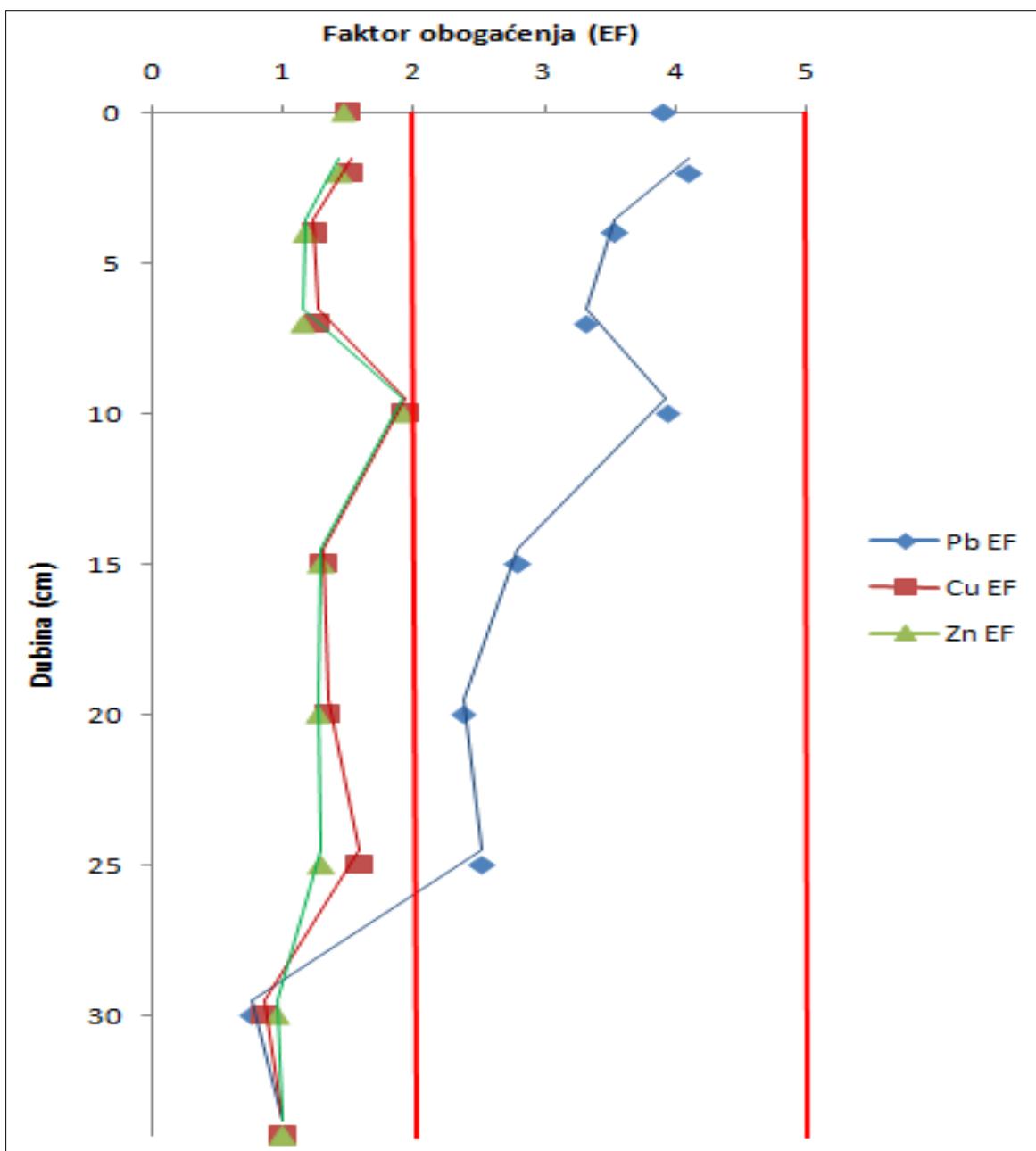
Mn je indikator redoks uvjeta. Koncentracija Mn je niža u gornjem dijelu jezgre i generalno raste s dubinom.

Cu, Cr, Pb, Zn, Ni su indikatori antropogenog onečišćenja. Cu i Zn imaju sličnu raspodjelu koncentracije. Koncentracije rastu od početka jezgre do 10 cm, na 15 cm vrijednosti su niže, pa ponovo rastu prema kraju jezgre. Koncentracija Cr raste od 0 do 20 cm, u sljedeća dva uzorka vrijednosti se smanjuju, te su na zadnjem uzorku (34 cm) ponovo više. Koncentracija Pb raste od početka jezgre do 7 cm. Zatim koncentracija Pb generalno opada do kraja jezgre. Koncentracija Ni ne varira mnogo i generalno se malo povećava s dubinom.

Kod jezgre LK-3.4 omjer C/N je niski kroz cijelu jezgru i varira u malom rasponu. Niski omjer C/N pokazuje da dominira organska tvar porijeklom iz fitoplanktona te da nije bilo nekih značajnih varijacija klime ni nekih izuzetnije toplijih razdoblja.

U jezgri LK-3.4 vrijednosti EF su više od 2 samo kod Pb kroz gotovo cijelu jezgru (slika 5.9.), od 0 do 25 cm te ukazuju na antropogeni utjecaj na ovom području.

Maksimalna vrijednost EF je na 2 cm gdje iznosi 4,10. Cu i Zn ne pokazuju antropogeni utjecaj u ovoj jezgri.



Slika 5.9. Raspodjela faktora obogaćenja (EF) za Pb, Cu i Zn kroz jezgru LK-3.4.

U jezgri u intervalima 1-2, 11-12 i 34-35 cm prevladava kvarc, dok u 11-12 cm prevladava kalcit. Kvarc može biti i alogen mineral, donesen iz sliva, rijekama, obalnom erozijom ili vjetrom, i autigeni mineral, nastao djelovanjem organizama. Kalcit također može biti i alogen i autigeni mineral, tj. donesen iz sliva ili taloženjem iz vode koja je saturirana kalcijevim karbonatom uslijed otapanja vapnenaca iz sliva. U intervalu 1-2, osim kvarca nema drugih minerala. Kod 11-12 cm, osim kvarca ima kalcita, halita, sepiolita, muskovita/illita te kaolinita. Halit je autigeni mineral, nastao taloženjem u vodenom stupcu. U intervalu 20-21 cm uz kalcit ima i kvarca te aragonita. Aragonit je

autigeni mineral, nastao taloženjem iz vode. U posljednjem uzorkovanom intervalu, 34-35 cm, nađeni su i kalcit, sepiolit, muskovit/illit, kaolinit, a daljnjim otapanjem klorit i plagioklas. Tinjci, feldspati i minerali glina su alogenih minerali doneseni iz sliva, rijekama, obalnom erozijom ili vjetrom.

U uzorcima jezgre LK-3.4 prisutni su illit, kaolinit i klorit, a u intervalu 30-35 cm ima i sepiolita. Općenito se smatra da su illit i klorit rezultat fizičkog trošenja tijekom hladnijih perioda i najveća im je rasprostranjenost u tlima i sedimentima visokih geografskih širina. Nasuprot tome, kemijsko trošenje prevladava u tropskim i subtropskim okolišima, s povećanom količinom padalina i višom temperaturom, gdje nastaju kaolini.

### Sepiolit

Sepiolit je vlaknasta glina bogata magnezijem, s formulom  $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ . Nastaje na rubnim djelovima kontinenata, taloženjem u alkalnim evaporitnim jezersko-marinskim okolišima koji su bogati magnezijem i silicijem. Da bi nastao, potrebno je zadovoljiti određene uvjete, od kojih je jedan od važnijih prisutnost visoke količine isparavanja i plitka sredina u kojoj nema donosa detritusa i mehaničke aktivnosti. Također, važan je i omjer Mg/Si, salinitet, pH i prisutnost Al (tj. detritičnog materijala), o čemu i ovisi koji će Mg-silikat nastati. Sepiolit nastaje ako je omjer Mg/Si 0,67-1, salinitet  $NaCl=0,46$  mol/kg te ph 8,7-9,0 (Tosca & Wright, 2014). Prisutnost sepiolita u sedimentu ukazuje na posebne uvjete taloženja, plitku sredinu i toplige klimatske uvjete.

U uzorcima jezgre određene su tri ostrakodne vrste: *Heterocypris salina*, *Candona* sp. i *Cypridopsis vidua*. Navedena ostrakodna zajednica tipična je za plitku, slabo zaslanjenu obalnu ili kopnenu vodenu sredinu. Marinsko jezero u kojem se odvijala sedimentacija jezgre LK-3.4 je određeno kao bočato marinsko jezero.

### LK-4.2

Jezgra LK-4.2 sadrži 34 cm sedimenta. U gornjem je dijelu sediment tamnosmeđe boje, pa s dubinom prelazi u svjetlo smeđu boju s tamnjim proslojcima. Od početka jezgre do 18-og cm vidljive su ljušturice puževa, a kroz cijelu jezgru vidljiva je prisutnost organske tvari (korijenje), što je analizama i dokazano.

Dubina vode u vrijeme uzorkovanja bila je oko 20 cm. Njezin salinitet ovisi o prođoru slane vode iz mora te o padalima koje razrijeđuju vodu i smanjuju salinitet.

U jezgri LK-4.2 vrijednosti MS-a od početka jezgre gdje je MS  $0,8 \times 10^{-5}$  cgs generalno rastu do 13 cm gdje je MS  $5 \times 10^{-5}$  cgs, zatim malo variraju, a na 28 cm postiže maksimalnu vrijednost  $8,1 \times 10^{-5}$  cgs i do kraja jezgre opada. Zbog niskih vrijednosti MS-a, kroz jezgru dominira karbonatna sedimentacija.

U prvom uzorku jezgre LK-4.2 dominira pjesak (50,3%), a u ostalim uzorcima dominira silt (65-75%). Podređeno se javlja glina. Maksimalna vrijednost je na 10 cm i iznosi 14,3 %, a u intervalu 25-26 cm je nema. Zbog prisutnosti sitnijih zrna u dubljem dijelu jezgre možemo zaključiti da je energija vode bila slabija nego u gornjem dijelu gdje imamo dominantno taloženje pjeska.

Kod pjeska prevladava vrlo sitni pjesak, a nešto manje ima sitnog pjeska.

Prisutne su sve dimenzije silta, od vrlo krupnog kojeg ima najviše, do vrlo sitnog kojeg ima najmanje.

Elementi u tragovima Cu, Cr, Pb, Zn, Ni ukazuju na antropogeno onečišćenje. Kod Cu više vrijednosti su u gornjem dijelu jezgre, a najniža je koncentracija na 25 cm. Cr i Ni imaju sličnu raspodjelu, rijednosti su niže u prvom uzorku i rastu s dubinom. Koncentracija Pb najviša je u prvom uzorku (0-2 cm), pa se smanjuje s dubinom. Kod Zn koncentracije rastu do 15 cm, a potom se smanjuju do kraja jezgre.

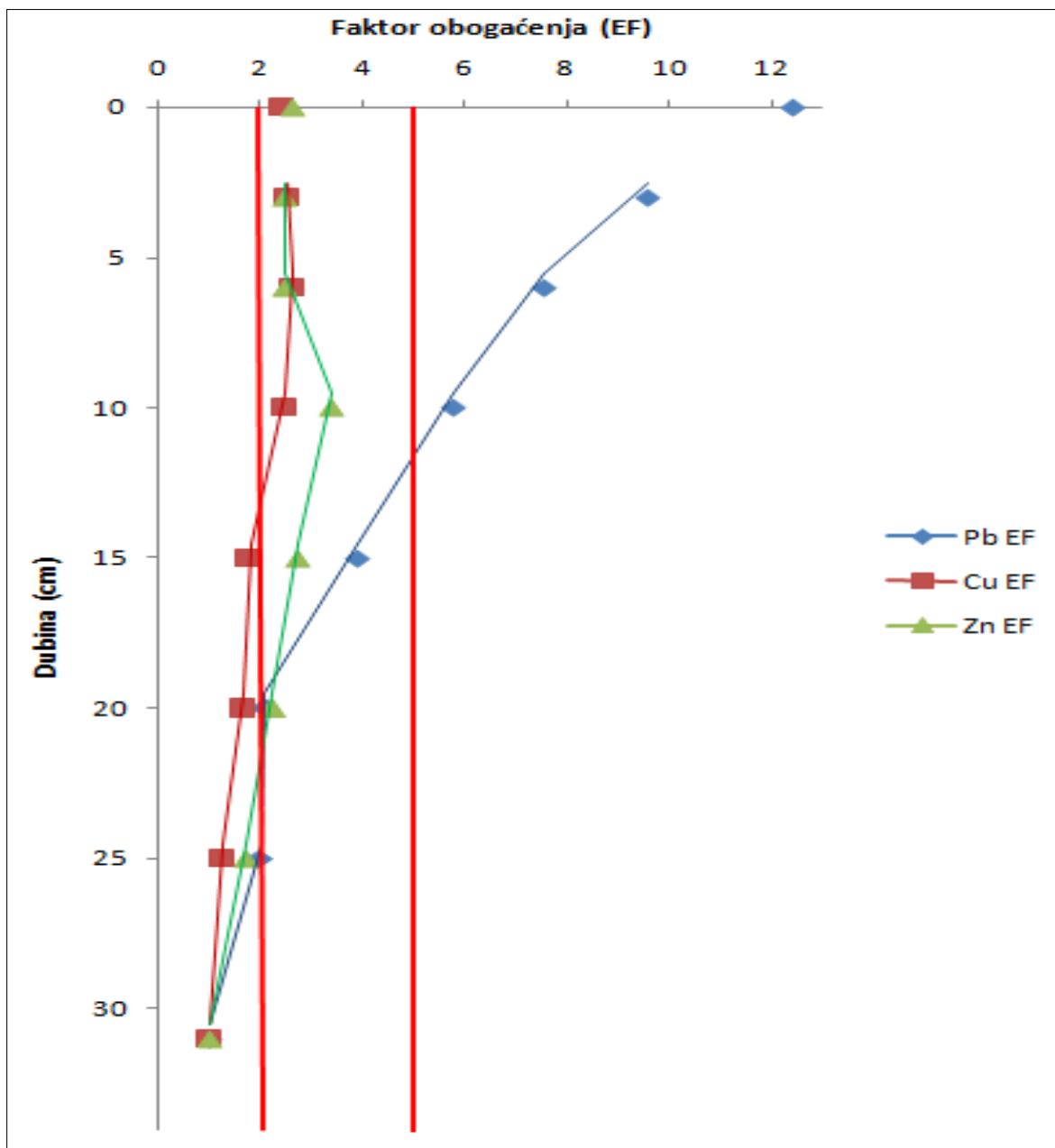
Kod Fe vrijednosti su niže u prvom uzorku i rastu s dubinom. Kako je Fe indikator terigenog donosa materijala iz sliva, tako povišene vrijednosti pri dnu jezgre mogu ukazivati na terigeni donos.

Koncentracija Mn je povišena u gornjem dijelu jezgre, pa se smanjuje na 10 cm jezgre. Od 10 do 31 cm koncentracija Ni se značajno ne mijenja. Mn u gornjem dijelu jezgre ukazuje na reduktivne uvjete.

Omjer C/N je niski i ne varira značajno (3,7-4,16%). Niski omjer C/N (<10) ukazuje na organsku tvar dominantno iz fitoplanktona. Jezgra ne pokazuje varijacije u omjeru C/N što znači da tijekom taloženja nije bilo značajnijih promjena u klimi.

U jezgri LK-4.2 vrijednosti EF su povišene za sva tri elementa (Pb, Cu i Zn) (slika 5.10.). Kod Pb EF je više od 2 sve do 25 cm jezgre, s time da u prvih 10 cm jezgre ima vrijednosti veće od 5 što je prema tablici 3.1. značajno obogaćenje Pb. Prvi uzorak ima vrijednost EF 12,4 što je prema Yongming et al., (2006) indikacija antropogenog izvora

PTE (uzimaju vrijednosti veće od 10 kao indikaciju antropogenog izvora PTE). Cu ima vrijednosti EF više od 2 u gornjem dijelu jezgre, na intervalu 0-10 cm, s maksimalnom vrijednosti EF=2,6 na 6 cm. Vrijednosti EF iznad 2 kod Zn su od 0 do 20 cm, s najvišom vrijednosti na 10 cm gdje iznosi 3,4. U ovoj je jezgri vidljiv izražen antropogeni utjecaj na velikom dijelu jezgre.



Slika 5.10. Raspodjela faktora obogaćenja (EF) za Pb, Cu i Zn kroz jezgru LK-4.2.

U prvom uzorku jezgre LK-4.2 prevladavaju halit i kvarc, dok u ostalima prevladava kvarc. Kvarc može biti i alogen mineral, donesen iz sliva, rijekama, obalnom erozijom ili vjetrom, i autigeni mineral, nastao djelovanjem organizama. Halit je autigeni mineral,

nastao taloženjem u vodenom stupcu. U prvom intervalu (1-2 cm) još ima kalcita te muskovita/illita. Kalcit može nastati erozijom iz sliva, ali i taloženjem iz vode koja je saturirana kalcijevim karbonatom uslijed otapanja vapnenaca iz sliva. U sljedeća tri uzorka ima halita, muskovita/illita, plagioklasa, a intervali 15-16 i 26-27 cm sadrže i kalcit te kaolinit. U zadnjem uzorku uz kvarc se javljaju plagioklasi, muskovit/illit te kaolinit. Tinjci, feldspati i minerali glina su alogeni minerali doneseni iz sliva, rijekama, obalnom erozijom ili vjetrom.

Uzorak jezgre LK-4.2 sadrži illit, klorit i kaolinit. Hidroliza i kemijsko trošenje prevladava u interglacijskim periodima tople i vlažne klime i tada se stvara kaolinit, za razliku od hladnih i suhih perioda koji su karakterizirani formiranjem illita i klorita fizičkim trošenjem.

U jezgri dominira ostrakodna vrsta *Cyprideis torosa*. To je vrsta tipična za marinske bočate vode s varirajućim salinitetom. Dominacija ove vrste u uzorcima ukazuje na povećanje saliniteta do onih vrijednosti u kojima slatkovodno-bočate vrste slatkovodnog porijekla ne mogu preživjeti. Kanali pora živućih i fosilnih jedinki variraju u obliku od ovalnih da nepravilnih. Postotak zaobljenih pora smanjuje se s povećanjem saliniteta.

Morfometrijske analize pokazuju male razlike u obliku kanala pora. Sve analizirane ljušturice imaju zaobljene i nepravilne-blago izdužene kanale pora. Razlika je vidljiva jedino u većem broju pravilnijih zaobljenih kanala pora ljušturica *C. torosa* u uzorku LK-4.2 (1-2) u usporedbi s uzorcima LK-22.3 (1-2) i LK-22.3 (15-16) što može ukazivati na nešto slaniji voden okoliš. Marinsko jezero u kojem je bila taložena jezgra LK-4.2 je određeno kao hipersalino marinsko jezero.

### LK-22.3

Vrijednosti MS-a u jezgri LK-22.3 variraju od -0,5 do  $0,5 \times 10^{-5}$  cgs. Maksimalni MS je na 3 cm i 18 cm, a minimum postiže na kraju jezgre. Negativne vrijednosti MS-a ukazuju na prisutnost minerala kao što su karbonati, kvarc i organska tvar. Slab MS kroz jezgru ukazuje na karbonatnu sedimentaciju.

Elementi u tragovima, Cu, Cr, Pb, Zn, Ni su metali i teški metali koji su indikatori antropogenog onečišćenja. Cu i Pb imaju sličnu raspodjelu koncentracija, u prvih 20 cm jezgre koncentracije su više, a potom se smanjuju do kraja jezgre. Kod Ni i Cr

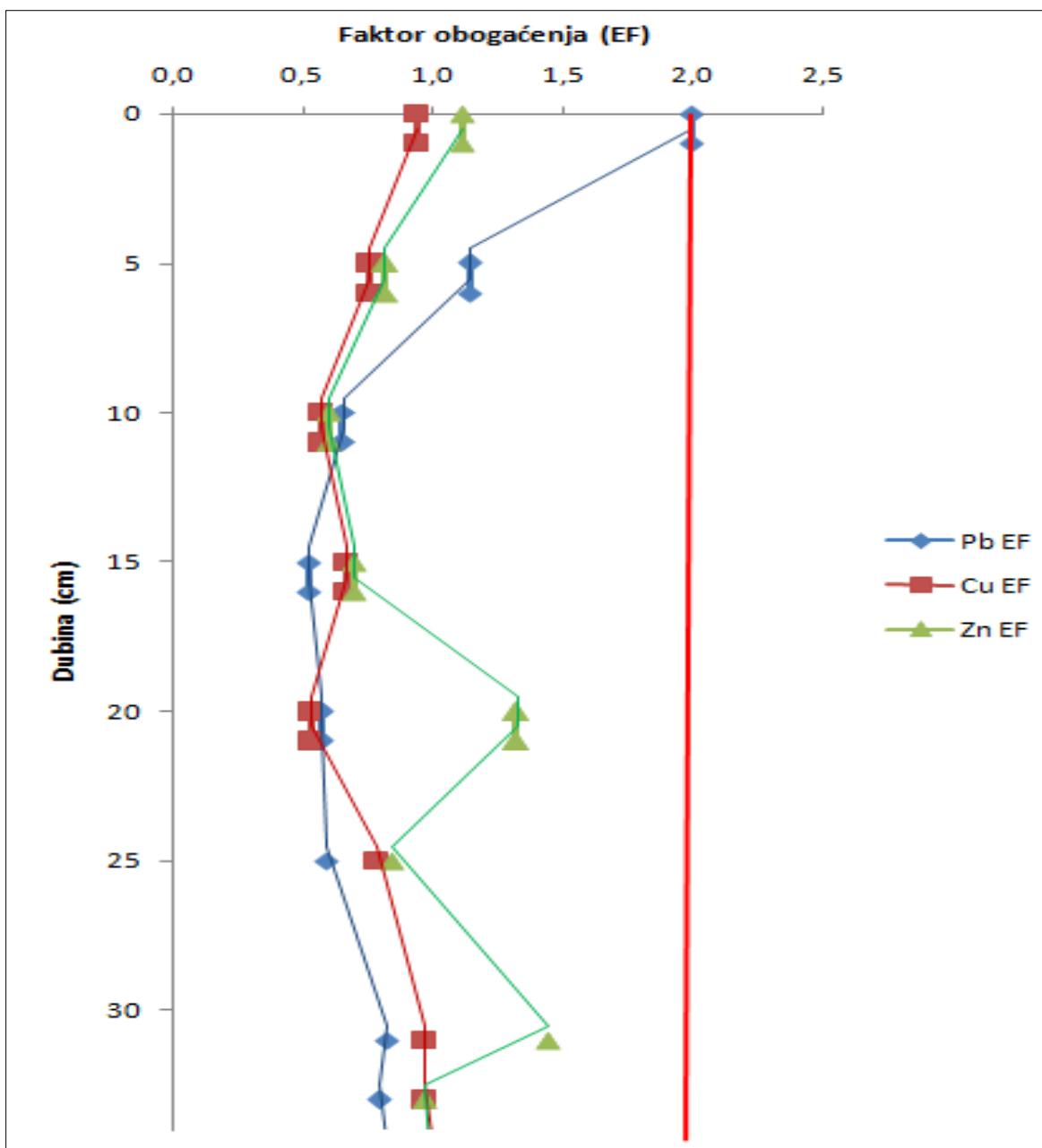
koncentracije su više u prvih 15 cm, zatim se malo smanjuju i do kraja jezgre se ne mijenjaju mnogo. Kod Zn koncentracija se povećava od početka jezgre do 20 cm, a potom generalno opada do kraja jezgre.

Fe je indikator terigenog donosa materijala iz sliva. Koncentracije Fe u prvih 20 cm jezgre koncentracije su više, a potom se smanjuju do kraja jezgre.

Mn je indikator redoks uvjeta tijekom taloženja. Koncentracija Mn je najviša u gornjem dijelu jezgre, pa koncentraciju malo opadaj, a potom opet povećavaju do kraja jezgre.

Kroz jezgru omjer C/N ne varira značajno, s malo višom vrijednosti na 38 cm. Vrijednosti C/N su ispod 10. Taj omjer pokazuje da je organska tvar koja se taložila porijeklom dominantno iz jezera. Temperature se nisu značajno mijenjale, jedino su bile malo više u razdoblju taloženja 38-og cm.

Kod jezgre LK–22.3 vrijednosti EF su povišene samo za Pb (slika 5.11.) i u dijelu 0-2 cm EF iznosi 2. Cu i Zn ne pokazuju povišene vrijednosti EF.



Slika 5.11. Raspodjela faktora obogaćenja (EF) za Pb, Cu i Zn kroz jezgru LK-22.3.

U intervalu 2-3 cm dominira Mg-kalcit, na 20-21 cm dominira halit, a u svim ostalim uzorcima kvarc. Kroz jezgru u svim su intervalima prisutni kvarc, kalcit i halit. Kvarc je alogeni minerali donesen iz sliva, rijekama, obalnom erozijom ili vjetrom. Kalcit i Mg-kalcit su alogeni karbonatni minerali i većinom potječe od erozije stijena u slivu, ali može nastati i taloženjem iz vode koja otapa vapnenca u slivu. U svim uzorcima, osim prvog, pronađen je pirit. Pirit je autigeni mineral koji u sedimentnim reduktivnim uvjetima nastaje djelovanjem bakterija. U prvom uzorku osim navedenih ima još i aragonita te muskovita/illita. U iduća dva uzorka pronađeni su još i gips i muskovit/illit, a interval 15-

16 cm ima i greigita. Halit, gips i anhidrit su evaporiti koji nastaju isparavanjem vode i pripadaju autigenim mineralima. Greigit je također autigeni mineral. Muskovita/illita ima od prvog uzorka do intervala 25-26 cm. U intervalima 25-26 i 35-36 ima i malo plagioklasa. Silikatni minerali (plagioklasi, minerali glina) generalno se mogu smatrati alogenim mineralima. Minerali glina nastaju iz drugih silikata hidrotermalnim procesima ili procesima trošenja. U zadnjem uzorku, kao i u intervalu 15-16 cm, pronađen je greigit. U jezgri uz alogene minerale, ima puno autigenih komponenti.

Uzorak jezgre LK-22.3 sadrži illit, klorit i kaolinit. Ti nam minerali glina ukazuju na fizičko trošenje tijekom hladnijeg i sušeg perioda (illit i klorit) i na kemijsko trošenje tijekom interglacijskog razdoblja gdje je klima topla i vlažna (kaolinit).

U jezgri dominira ostrakodna vrsta *Cyprideis torosa*. To je vrsta tipična za marinske bočate vode s varirajućim salinitetom. Dominacija ove vrste u uzorcima ukazuje na povećanje saliniteta do onih vrijednosti u kojima slatkovodno-bočate vrste slatkovodnog porijekla ne mogu preživjeti. Kanali pora živućih i fosilnih jedinki variraju u obliku od ovalnih da nepravilnih. Postotak zaobljenih pora smanjuje se s povećanjem saliniteta.

Morfometrijske analize pokazuju male razlike u obliku kanala pora. Sve analizirane ljušturice imaju zaobljene i nepravilne-blago izdužene kanale pora. Razlika je vidljiva jedino u većem broju pravilnijih zaobljenih kanala pora ljušturica *C. torosa* u uzorku LK-4.2 (1-2) u usporedbi s uzorcima LK-22.3 (1-2) i LK-22.3 (15-16) što može ukazivati na nešto slaniji vodenim okolišem jezgre LK-4.2. Marinsko jezero u kojem je bila sedimentacija jezgre LK-22.3 određeno je kao marinsko jezero normalnog saliniteta.

## **6. Zaključak**

Priobalno krško područje južno od Osora na otoku Cresu je jedinstveni krški okoliš sa nizom ponikvi. Te se ponikve nalaze na različitim hipsometrijskim visinama. Neke su tipična krška polja, one bliže moru postale su slane močvare, a dio njih je u potpunosti potopljen uslijed podizanja morske razine tijekom zadnjih 11000 godina (holocen). U okviru diplomskog rada analizirani su uzorci iz jezgri holocenskih sedimenata iz dvije potopljene ponikve (uvale Sonte i Laz) u Lošinjskom kanalu te uzorci iz jezgri iz tri slana jezera koja su se razvila u priobalju na južnoj strani otoka Cresa. Istraživanjem potopljenih ponikvi, tj. analizom slijeda sedimenta moguće je pratiti razvoj priobalja tijekom holocena u slijedu: kopneno krško polje, priobalno slano jezero/intertajdalna ravnica te priobalna marinska sedimentacija.

Datiranjem jezgri LK-3 i LK-3B koje su uzorkovane u uvali Sonte i na kojima se jasno vide promjene marinskih i slanojezerskih nasлага, određeno je da je područje uvale Sonte bilo preplavljeni morskom vodom prije otprilike 6 067 BP, tj. da je tada na području uvale nastupila transgresija. U slijedu jezgre utvrđen je prekid taloženja marinskih nasлага slanojezerskim naslagama. Do toga je došlo ili sniženjem morske razine ili izdizanjem kopna tektonskom aktivnošću. Ponovno taloženje marinskih nasлага uzrokovano je dalnjim izdizanjem morske razine gdje je morska voda ponovno prerasla visinu praga i ušla u uvalu.

Najveći udio jezgara čine silt i pijesak, a podređeno se javlja glina. Veličine zrna variraju kroz jezgru i ukazuju na različitu energiju vode tijekom taloženja, tj. govore o promjenjivosti klime. Krupnija zrna govore o većoj energiji vode i o taloženju u nemirnijim klimatskim uvjetima, dok uzorci s povišenim sadržajem sitnijih frakcija (naročito gline) ukazuju na slabiju energiju vode, tj. taloženje u mirnijim klimatskim uvjetima.

Povećani udjeli organskog ugljika i ukupnog dušika u sedimentima ukazuju na povećan donos nutrijenata u bazen i produktivnosti bazena, te su povezani s toplijim klimatskim uvjetima. Iako ima dosta varijacija kroz jezgre, generalno se omjer C/N polako povećava s dubinom. To znači da mlađi sedimenti sadrže više organske tvari porijeklom iz fitoplanktona, a uzorci na većoj dubini više terestičkih biljaka donesenih erozijom.

Dominantne mineralne faze u uzorcima su kvarc i kalcit, a podređeno se javljaju tinjci, minerali glina, halit, gips, anhidrit, feldspati i greigit. Dominantni alogen minerali u sedimentima marinskih jezera su minerali glina. Prisutni su gotovo u svim analiziranim

uzorcima. Nastaju tijekom procesa trošenja i pedogeneze na površini Zemlje. U svim uzorcima utvrđeni su illit, klorit i kaolinit. Sepiolit, vlaknasta glina bogata magnezijem utvrđena u jezgri LK-3.4 vjerojatno je autigena mineralna faza. Prisutnost sepiolita u sedimentu ukazuje na posebne uvjete taloženja, plitku sredinu i toplije klimatske uvjete.

Magnetski se susceptibilitet kroz jezgre generalno povećava s dubinom, iako se mogu primijetiti znatna variranja što govori o izmjenama mirnijih razdoblja u kojima je prisutna sedimentacija, i burnijih razdoblja u kojima imamo eroziju i donos siliciklastičnog materijala u bazen.

U gornjem dijelu kod svih jezgri imamo antropogeno obogaćenje olovom, dok jezgra LK-4.2 sadrži i antropogeno obogaćenje bakrom i cinkom. U jezgri LK-22.3 vrijednosti faktora obogaćenja za Pb više su od 10, što se prema nekim autorima uzima kao indikacija antropogenog izvora onečišćujuće tvari.

Na temelju prikupljenih paleoklimatskih zapisa i analiza jezgara može se zaključiti da je klima varirala tijekom geološke prošlosti, kako u dužem vremenskom razdoblju, tako i s godišnjim varijacijama. Također, potvrđen je i antropogeni utjecaj na ove priobalne terističko/marinske okoliše.

## 7. Literatura

- ❖ **Alley, R.B. & Agustsdottir, A.M.** (2005): The 8k event: cause and consequences of a major Holocene abrupt change, *Quaternary Science Reviews* 24, 1123–1149.
- ❖ **Ariztegui, D., Asioli, A., Lowe, J.J., Trincardi, F., Vigliotti, L. & Tamburini, F.** (2000): Palaeoclimatic reconstructions and formation of sapropel S1: inferences from Late Quaternary lacustrine and marine sequences in the Central Mediterranean region. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology* 158, 215–240.
- ❖ **Arnaud, F.** (2005): Discriminating bio-induced and detrital sedimentary processes from particle size distribution of carbonates and non-carbonates in hard water lake sediment, *Journal of Paleolimnology* 34, 519-526.
- ❖ **Asioli, A., Trincardi, F., Lowe, J.J., Ariztegui, D., Langone, L. & Oldfield, F.** (2001): Submillennial scale climatic oscillations in the central Adriatic during the Lateglacial: palaeoceanographic implications, *Quaternary Science Reviews* 20 (11), 1201–1221.
- ❖ **Baćani, A.** (2006): Hidrogeologija 1, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 153-155.
- ❖ **Birks, H.J.B., Lotter, A.F., Juggins, J. & Smol, J.P.** (2012): Tracking Environmental Change Using Lake Sediments: Dana Handling and Numerical Techniques, *Developments in Paleoenvironmental Research* Vol. 5, Springer, 745.
- ❖ **Björck, S., Rundgren, M., Ingolfsson, O. & Funder, S.** (1997): The Preboreal oscillation around the Nordic Seas: terrestrial and lacustrine responses, *Journal of Quaternary Science* 12, 455-465.
- ❖ **Blaauw, M.** (2010): Methods and code for „classical“ age-modelling of radiocarbon sequences, *Quaternary Geochronology* 5, 512-518.
- ❖ **Blott, S. J.** (2010): GRADISTAT Version 8.0 A Grain Size Distribution and Statistics Package for the Analysis of Unconsolidated Sediments by Sieving or Laser Granulometer.
- ❖ **Blott, S. J. & Pye, K.** (2001): Gradistat: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments, *Earth Surface Processes and Landforms* 26, 1237-1248.
- ❖ **Chamley, H.** (1989): Clay sedimentology, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, str. 623.
- ❖ **Clark, P.U. & Mix, A.C.** (2002): Ice sheets and sea level of the Last Glacial Maximum, *Quaternary Science Reviews* 21, 1-7.

- ❖ **Clark, P.U., Marshall, A., McCabe, A.M., Mix, A.C. & Weaver, A.J.** (2004): Rapid rise of sea level 19,000 years ago and its global implications, *Science* 304, 1141–1144.
- ❖ **Correggiari, A., Roveri, M. & Trincardi, F.** (2006): Late Pleistocene and Holocene evolution of the North Adriatic Sea, *II Quaternario, Italian Journal of Quaternary Sciences* 9, 697-704.
- ❖ **Dean, W. E. & Fouch, T.D.** (1983): Chapter 2: Lacustrine. In Scholle, P.A., Bebout, D.G., Moore, C.H. (eds.) *Carbonate Depositional Environments*. Amer. Assoc. Petrol. Geol. Memoir 33, 98-130.
- ❖ **Dearing, J.A.** (1999): Holocene environmental change from magnetic proxies in lake sediments. In Maher, B.A. & Thompson, R. (eds.) *Quaternary Climates, Environments and Magnetism*. Cambridge University Press, 231-278.
- ❖ **Dormoy, I., Peyron, O., Combouieu-Neboutb, N., Goring, S., Kotthoff, U., Magny, M. & Pross, J.** (2009): Terrestrial climate variability and seasonality changes in the Mediterranean region between 15 000 and 4000 years BP deduced from marine pollen records, *Climate of the Past* 5, 615-632.
- ❖ **Erić, S.** (2016): Besplatna SEM-EDS radionica s temom aplikacije i primjene skenirajuće elektronske mikroskopije, energo-disperzivne spektrometrije te valno-disperzivne spektrometrije. Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološkog fakultet, Beograd.
- ❖ **Evans, M.E. & Heller, F.** (2003): *Environmental Magnetism: Principles and Applications of Enviromagnetics*. Academic Press, San Diego, CA, SAD, str. 299.
- ❖ **Fairbanks, R. G.** (1989): A 17,000-year glacio-eustatic sea level record: influence of glacial melting rates on the Younger Dryas event and deep-ocean circulation, *Nature* 342, 637-642.
- ❖ **Favaretto, S., Asioli, A., Miola, A. & Piva, A.** (2008): Preboreal climatic oscillations recorded by pollen and foraminifera in the southern Adriatic Sea, *Quaternary International* 190, 89-102.
- ❖ **Folk, R.L. & Ward, W.C.** (1957): Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters, *Journal of Sedimentary Petrology*, 27, 3-26.
- ❖ **Förstner, U., & Wittmann, G.T.W.** (1981): *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 486 p.
- ❖ **Fourqurean, J., Johnson, B., Kauffman, J.B., Kennedy, H. & Lovelock, C.** (2014): Field Sampling of Soil Carbon Pools in Coastal Ecosystems, *Conservation*

International, Intergovernmental Oceanographic Commission of UNESCO, International Union for Conservation of Nature, 39-66.

- ❖ **Fuček, L., Matičec, D., Vlahović, I., Oštrić, N., Prtoljan, B., Korbar, T. & Husinec, A.**, (2012): Osnovna geološka karta Republike Hrvatske, list Cres 2, M 1:50 000. Izdanje Hrvatskog geološkog instituta, Zagreb.
- ❖ **Fuček, L., Matičec, D., Vlahović, I., Oštrić, N., Prtoljan, B., Korbar, T., Husinec, A. & Palenik, D.** (2014): Osnovna geološka karta Republike Hrvatske, list Cres 4, M 1:50 000. Izdanje Hrvatskog geološkog instituta, Zagreb.
- ❖ **Gibbard, P.L.** (2007): Climatostratigraphy, In: Elias, S.A. (ed.) Encyclopedia of Quaternary Science. Elsevier, Amsterdam, 2819-2825.
- ❖ **Giraudi, C., Magny, M., Zanchetta, G. & Drysdale, R.N.** (2011): The Holocene climatic evolution of Mediterranean Italy: A review of the continental geological data, The Holocene 21, 105-115.
- ❖ **Glew, J.R., Smol, J.P. & Last, W.M.** (2001): Sediment core collection and extrusion. In: Last, W.M. & Smol, J.P. (Eds.), Tracking Environmental Change Using Lake Sediments: Basin Analysis, Coring and Chronological Techniques, Developments in Paleoenvironmental Research Vol. 1, Springer, 73-105.
- ❖ **Golchert, B., Landsberger, S. & Hopke, P.K.** (1991): Determination of heavy metals in the Rock River (Illinois) through the analysis of sediments. - J Radion Nucl Ch Ar, 148, 2, 319-337.
- ❖ **Heaton, T.J., Blackwell P.G. & Buck C.E.** (2009): A Bayesian approach to the estimation of radiocarbon calibration curves: the IntCal09 methodology, Radiocarbon 51(4), 1151-1164.
- ❖ **Ilijanić, N.** (2014): Minerali glina u jezerskim sedimentima istočno jadranske obale kao pokazatelji promjena okoliša tijekom kasnog pleistocena i holocena, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet.
- ❖ **Juggins, S.** (2011): C2 data analysis, version 1.7.4., software for ecological and palaeoecological data analysis and visualisation, Newcastle University, Newcastle upon Tyne, UK.
- ❖ **Klug, H.P. & Alexander, L.E.** (1974): X-ray diffracton procedures for polycrystalline and amorphous materials, John Wiley & Sons, New York, str. 966.
- ❖ **Köppen, W.** (1900): Versuch einer klassifikation der klimate, vorzugsweise nach ihren beziehungen zur pflanzenwelt. Geogr. Z. 6, 593–611.

- ❖ **Krumm, S.** (1994): Centrifuge: Calculates settling times for grain-size separation by centrifuge methods.
- ❖ **Lambeck, K., Antonioli, F., Purcell, A. & Silenzi, S.** (2004): Sea-level change along the Italian coast for the past 10,000 yr, Quaternary Science Reviews 23, 1567-1598.
- ❖ **Last, W.M.** (2001): Mineralogical analysis of lake sediments. In: Last, W.M. & Smol, J.P. (Eds.), Tracking Environmental Change Using Lake Sediments: Physical and Geochemical Methods, Developments in Paleoenvironmental Research Vol. 2, Springer, 143–187.
- ❖ **Last, W.M. & Smol, J.P.** (2001): Tracking Environmental Change Using Lake Sediments: Physical and Geochemical Methods, Developments in Paleoenvironmental Research Vol. 2, Springer, str. 504.
- ❖ **Lionello, P.** (2012): The climate of the Mediterranean region: From past to the future. Elsevier insights, 1st edition, str. 502.
- ❖ **Magny, M., Vanniere, B., de Beaulieu, J.L., Begeot C., Heiri, O., Millet, L., Peyron, O. & Walter- Simonnet, A.V.** (2007b): Early-Holocene climatic oscillations recorded by lake-level fluctuations in west-central Europe and in central Italy, Quaternary Science Reviews 26, 1951-1964.
- ❖ **Maher, B.A.** (2011): The magnetic properties of Quaternary Aeolian dusts and sediments, and their palaeoclimatic significance, Aeolian Research 3 (2), 87-144.
- ❖ **Martinson, D.G., Pisias, N.G., Hays, J.D., Imbrie, J.D., Moore, T.C. & Shackleton, N.J.** (1987): Age Dating and the orbital theory of the ice ages: development of a high-resolution 0 to 300,000-year chronostratigraphy, Quaternary Research 27, 1-29.
- ❖ **Mayewski, P.A., Rohling, E.E., Stager, J.C., Karlen, W. & Maasch, K.A.** (2004): Holocene climate variability, Quaternary Research 62/3, 243–255.
- ❖ **Meisch, C.** (2000): Freshwater Ostracoda of Western and Central Europe. Spektrum Akademisher Verlag. 1-515.
- ❖ **Meunier, A.** (2005): Clays, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, str. 472.
- ❖ **Meunier, A. & Velde, B.** (2010): Illite, Springer, str. 286.
- ❖ **Meyers, P.A. & Teranes, J.L.** (2001): Sediment organic matter. In: Last, W.M., Smol, J.P. (Eds.), Tracking Environmental Change Using Lake Sediments: Physical and Geochemical Methods, Developments in Paleoenvironmental Research Vol. 2, Springer, 239-269.
- ❖ **Milanković, M.** (1920): Theorie Mathematique des Phenomenes Thermiques produits par la radiation Solaire, Gauthier-Villars, Paris, str. 338.

- ❖ **Moore, D.M. & Reynolds, R.C.** (1997): X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, Second edition, Oxford Univ. Press, Oxford, str. 378.
- ❖ **Mršić G. & Žugaj S.** (2007): Analiza GSR čestica. Polic. sigur. (Zagreb), godina 16., broj 3-4, str. 179-200.
- ❖ **Munsell Color** (1994): Munsell Soil Color Charts Revised Edition, Munsell Color, GretagMacbeth, New Windsor, NY.
- ❖ **Oehlerich, M., Mayr, C., Hahn & A. Zalitschka** (2015): Lateglacial and Holocene climatic changes in south-eastern Patagonia inferred from carbonate isotope records of Laguna Potrok Aike (Argentina), Quaternary science reviews 114, 189-202.
- ❖ **Ohlendorf C., Sturm M. & Hausmann S.** (2003): Natural environmental changes and human impact reflected in sediments of a high alpine lake in Switzerland, Journal of Paleolimnology 30, 297–306.
- ❖ **Ožanić, N.** (1996): Hidrogeološki model funkciranja Vranskog jezera na otoku Cresu. Disertacija, Građevinski fakultet Sveučilišta u Splitu, str. 139.
- ❖ **Prelogović, E., Pribičević, B., Ivković, Ž., Dragičević, I., Buljan, R. & Tomljenović, B.** (2003): Recent structural fabric of the Dinarides and tectonically active zones important for petroleum-geological exploration in Croatia, Nafta 55 (4), 155-161.
- ❖ **R Core Team** (2013): R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Ver 3.0.1, Vienna, Austria.
- ❖ **Reimer, P.J., Baillie, M.G.L., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Blackwell, P.G., Bronk Ramsey, C., Buck, C.E., Burr, G.S., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P.M., Guilderson, T.P., Hajdas, I., Heaton, T.J., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kaiser, K.F., Kromer, B., McCormac, F.G., Manning, S.W., Reimer, R.W., Richards, D.A., Southon, J.R., Talamo, S., Turney, C.S.M., van der Plicht, J. & Weyhenmeyer, C.E.** (2009): IntCal09 and Marine09 radiocarbon age calibration curves, 0-500,000 years Cal BP, Radiocarbon 51 (4), 1111-1150.
- ❖ **Reimer, P.J., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Blackwell, P.G., Bronk Ramsey, C., Buck, C.E., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P.M., Guilderson, T.P., Haflidason, H., Hajdas, I., Hatté, C., Heaton, T.J., Hoffmann, D.L., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kaiser, K.F., Kromer, B., Manning, S.W., Niu, M., Reimer, R.W., Richards, D.A., Scott, E.M., Southon, J.R., Turney, C.S.M., van der Plicht, J.** (2013): IntCal13 and Marine13 radiocarbon age calibration curves, 0-50,000 years cal BP. Radiocarbon 55: 1869-1887.

- ❖ **Roberts, N., Jones, M.D., Benkaddour, A., Eastwood, W.J., Filippi, M.L., Frogley, M.R., Lamb, H.F., Leng, M.J., Reed, J.M., Stein, M., Stevens, L., Valero-Garcés, B., Zanchetta, G.** (2008): Stable isotope records of Late Quaternary climate and hydrology from Mediterranean lakes: the ISOMED synthesis. *Quaternary Science Reviews* 27, 2426-2441.
- ❖ **Rohling, E.J., Jorissen, F.J. & De Stigter, H.C.** (1997): 200 year interruption of Holocene sapropel formation in the Adriatic Sea, *Journal of Micropalaeontology* 16, 97–108.
- ❖ **Russo, A. & Artegiani, A.** (1996): Adriatic Sea hydrography. *Scientia Maria, br. 60, 2. dio*, 33-43.
- ❖ **Sampei, Y., Matsumoto, E., Tokuoka, T. & Inoue, D.** (1997): Changes in accumulation rate of organic carbon during the last 8 000 years in sediments of Nakaumi Lagoon, Japan. *Marine Chemistry* 58, 39-50.
- ❖ **Shotyk, W., Weiss, D.J., Kramers, J. D., Frei, R., Cheburkin, A. K., Gloor, M. & Reese, S.** (2001): Geochemistry of the peat bog at Etang de la Gruere, jura Mountains, Switzerland, and its record of atmospheric Pb and lithogenic trace elements (Sc, Ti, Y, Zr, and REE) since 12,370  $^{14}\text{C}$  yr BP. - *Geochim Cosmochim Ac*, 65, 2337-2360.
- ❖ **StatSoft, Inc.** (2006): STATISTICA (data analysis software system), version 7.1, Tulsa, SAD.
- ❖ **Stuiver, M. & Braziunas, T.F.** (1993): Modeling atmospheric  $^{14}\text{C}$  influences and  $^{14}\text{C}$  ages of marine samples to 10,000 BC, *Radiocarbon* 35(1), 137-189.
- ❖ **Stražičić, N.** (1981): Otok Cres. Otočki ljetopis Cres-Lošinj 4, str. 344.
- ❖ **Šegota, T.**, (1975): Klima. Sjeverno Hrvatsko primorje. *Geografija SR Hrvatske*, 5, Zagreb.
- ❖ **Šparica, M.**, (2004): Geokemijsko frakcioniranje i mobilnost olova(II) u onečišćenim tlima. Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, magistarski rad, Zagreb.
- ❖ **Talma, A.S. & Vogel, J.C.** (1993): A simplified approach to calibrating  $^{14}\text{C}$  dates, *Radiocarbon*, 35, 2, 317-322.
- ❖ **Tandarić, N.**, (2011): Geomorfološka obilježja ponikava na otoku Cresu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Geografski odsjek.
- ❖ **Tanner, P.A. & Wai Ting Tung, J.** (2003): Instrumental determination of organic carbon in marine sediments, *Marine Chemistry* 80, 161-170.

- ❖ **Tosca, N.J. & Wright,V.P.** (2014): The Formation and Diagenesis of Mg-Clay Minerals in Lacustrine Carbonate Reservoirs. Adapted from oral presentation given at 2014 AAPG Annual Convention and Exhibition, Houston, Texas, April 6-9, 2014.
- ❖ **Tsimplis, M.N., Raicich, F., Fenoglio-Marc, L., Shaw, A.G.P, Marcos, M., Somot & S., Bergamasco, A.** (2012): Recent developments in understanding sea level rise at the Adriatic coasts, Physics and Chemistry of the Earth 40-41, 59-71.
- ❖ **Walker, M.** (2005): Quaternary Dating Methods, John Wiley & Sons, str. 286.
- ❖ **Walker, M.**, Johnsen, S., Olander Rasmussen, S., Popp, T., Steffense, J.P., Gibbard, P., Hoek, W., Lowe, J., Andrews, J., Björck, S., Cwynar, L.C., Hughen, K., Kershaw, P., Kromer, B., Litt, T., Lowe, D.J., Nakagawa, T., Newnham, R., Schwander, J. (2009): Formal definition and dating of the GSSP (Global Stratotype Section and Point) for the base of the Holocene using the Greenland NGRIP ice core, and selected auxiliary records, Journal of Quaternary Science 24 (1), 3-17.
- ❖ **Walker, M.J.C., Berkelhammer, M., Björck, S., Cwynar, L.C., Fisher, D.A., Long, A.J., Lowe, J.J., Newnham, R.M., Rasmussen, S.O., Weiss, H.** (2012): Formal subdivision of the Holocene Series/Epoch: a Discussion Paper by a Working Group of INTIMATE (Integration of ice-core, marine and terrestrial record) and the Subcommission on Quaternary Stratigraphy (International Commission on Stratigraphy), Journal of Quaternary Science 27/7, 649-659.
- ❖ **Wentworth, C.K.** (1922): A scale of grade and class terms for clastic sediments, Journal of Geology, 30, 377-392.
- ❖ **Wunsam, S., Schmidt, R. & Muller, J.** (1999): Holocene lake development of two Dalmatian lagoons (Malo and Veliko jezero, Isle of Mljet) in respect to changes in Adriatic sea level and climate. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 146, 251-281.
- ❖ **Yongming, H., Peixuan, D., Junji, C. & Posmentier, E.S.** (2006): Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China. - Sci Total Environ, 355, 176-186.

Web izvori:

- AZU (2016): Agencija za ugljikovodike, <http://www.azu.hr/hr-hr/E-P/Geolo%C5%A1ki-pregled-mora>, (10. kolovoza 2016., 18:00h)

➤ izvor za sliku 1:

[https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/5c/Adriatic\\_Sea\\_Bathymetry.svg](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/5c/Adriatic_Sea_Bathymetry.svg)

(10. kolovoza 2016., 20:00h)